有機酸素直接定量について

Direct Determination of Oxygen in Organic Compounds

笠 木 求*

Motomu Kasagi

まえがき

有機化学の研究上酸素の直接定量の必要性は誰でも認めるところであろう。即ち未知化合物の確認の如き元素分析の立場からも、又重合及び縮合反應の限度の測定の立場からも、その重要性は近年益々増大しつつある。しかるに現在のところ我が國に於ては、實際には酸素の直接定量は行われていないようである。それは従來行われていた酸素を水に變えて定量することがミクロのスケールでは可成困難であつたからである。この方法の缺陷は Elving and Ligett²⁾ に依り明白に強調されているが、有機化合物中の酸素を全部水に變えることは仲々むずかしく、16 量の酸素をわずか 18 量の水にして重量分析する

ことも測定精度からいつて具合の悪いことであり、又我が國の如き濕氣の多い土地では水分の定量はどうしても誤差を伴ひ譯である。ところで最近の文献^{3,4)}によれば外國に於ては既にこの方法とは全く異なる所謂 Unterzancher 法なる方式によつて、ミクロ又はセミミクロのスケールで直接定量を行つて好結果を得ているのである。そして Elving and Ligett²⁾ もこの方法の原理は酸素の直接定量法として最適であることを述べている。今この Unterzancher 法に依る定量結果が通常他元素差引より求める間接的な酸素分析値と較べて(いずれもミクロ)如何に優れているかを文献が記載しているので此處に上げてみよう。其は次の如く測定値の範圍の比較である。

Oxygen Results Calculated by Difference vs. Directly Determined

Constituent	Methyl Dehydroabietate	Benzoic Acid	Acetanilide
	Range	Range	Range
	%	%	%
Carbon	79.90—80.53	68.51—69.26	70.88—71.47
Hydrogen	9.48—9.74	4.88—5.26	6.56—7.00
Nitrogen			10.24—10.49
Carbon, hydrogen, and nitrogen, total	89.38—90.27	73.39—74.52	87.68—88.96
Oxygen			
By difference	10.62—9.73	26.61—25.48	12.32—11.04
Found	10.45—10.40	20.57—25.84	12.24—12.06
Theoretical	10.18	26.20	11.84

この結果の良否を明確にする爲に筆者は之等の値を用いて直接法及び間接法の分析精度の尺度となる測定値の母分散 σ_0^2 を推定してみた。(但し範圍を表わす數値は 3

ケのデータより出したものとした)すると間接法では $\sigma_0^2 \approx 0.4$ であるのに直接法では $\sigma_0^2 \approx 0.04$ となり 10 倍程 σ_0^2 に違いがあり、直接法の方が遙かにすぐれていることを裏付けてくれたのである。では次にこのすぐれた Unterzancher 法の解説をすることにしよう。

*東京大學第一工學部工業分析化學教室

定量原理

Unterzaucher 法の根本原理は先ず有機化合物を熱分解し高温の炭素上にて次の如き反応により酸素をすべて一酸化炭素にすることである。

これは炭素の温度を 1120°C に保てば完全に行われる反応で、この温度以下では不完全であることが実験的に確かめられている。要するに完全反応の行われる最低の温度なのである。かくて酸素をすべて一酸化炭素に変えることがこの方法の第一の特徴である。次にこの一酸化炭素は五酸化沃度 (I_2O_5) と反応させて炭酸ガスを変えるのであるが、この際定量的に遊離する沃度を適当な方法により捕えて滴定にもつて行くのである。この定量的に遊離する沃度を滴定により測定して酸素の含量を求めるといことが本法の第2の特徴なのである。以上の定量原理に基く實際の定量手順を説明すると、先ず窒素氣流中にて試料を熱分解し、その分解生成物を高温 (1120°C) の炭素上に送つて酸素をすべて一酸化炭素となし、これを更に 120°C 位に熱した五酸化沃度上に送つて酸化させ炭酸ガスに変える。そしてこの際定量的に遊離する沃度を苛性ソーダ溶液に吸収させて滴定にもつて行くのである。酸素を一旦すべて一酸化炭素に変えることもアイデアとして優秀であることは勿論であるが、最後の測定を沃度滴定にもつて行つたことは何と云つても素晴らしい考えと云わねばならない。即ち微量天秤の操作を試料の採取のみにとめて、最後の測定は取扱い困難な微量天秤の代りに取扱い容易でしかも同程度の精度をもつ沃度滴定を採用しているからである。次に文献に従つて Unterzaucher 法に依る微量定量装置の説明をしてみよう。

定量装置

装置の大略を下圖に示す。これにより大體の説明をし

て行くことにする。精しい模様を知りたいれば文献を参照されたい。Aは窒素ポンプ、Bはニクロム電氣爐にて温度を 500°C に保ち中に還元銅をつめた石英又はパイレックスガラス管が入っている。C、Eは一方に五酸化磷を他方にアスカライトをつめた管である。Dは硫酸を入れた計泡器で窒素ガスの流量を知る目安となる。Fはエレマ電氣爐にて 1120°C に保ち中に石英の燃焼管があり、 $30\sim 80$ メッシュの炭素粒がつめてある。Hは苛性カリの小粒をつめた管、Iは $120\sim 124^\circ\text{C}$ に保つたアルミのブロックであり、中に小粒の五酸化沃度を入れた硬質ガラス管が入っている。Jは表面積の大なるよう工夫された硬質ガラス管でこれは一端が管Iと磨合せになっている。この管の内壁に 20% 苛性ソーダ溶液をウェットさせてある。さて先ずポンプAからシステムに入つた窒素ガスはBに於てその中の遊離酸素を除かれ、C、D、Eと経て水と炭酸ガスが除かれる。かくて酸素を有する不純物のなくなつた窒素ガスが燃焼管の中に送られ、その後の反応ガスを運んでJから外へ出る。試料數mgをボートに秤取して燃焼管の口Gから挿入し、窒素ガスを管内に逆流させて混入空氣を追いつてからバーナーで熱する。この熱分解生成物中の酸素は炭素と反応して一酸化炭素となりHに送られるが、こゝで試料中のハロゲンや硫黄より形成された妨害物が除去される。かくて酸化管Iに入つた一酸化炭素は炭酸ガスとなり、沃度が遊離してくる。この沃度は氣體のままJに入つて苛性ソーダ溶液に吸収される。反応ガスの送りが全部終了したなら管Jをはずして中の液を洗い下し、これを化學處理して沃度を折出させ 2/100N チオ硫酸ソーダ溶液にて滴定するのである。

むすび

以上最近の有機酸素直接定量法として Unterzaucher 法を紹介した。大變雑な報文であるが、大體のところはお解り下されたことと思ふ。筆者は2年程前からこの方法に依る微量分析装置を組立て、既に好結果を得ている。これについては近日中に工業化學雜誌に發表の豫定であるが、從來の装置の各所に種々な改良をほどこしたものである。大體本法には重要な3つの難點がある。その第1は窒素ガスの精製である。第2は炭素の

精製であり、第3は五酸化沃度が完全に定量的に反應するような純品であることである。第1、第2の問題は空試験の大きさに利いてくるし、第3の問題は測定値の精度に大きくひいてくる譯である。筆者は窒素ガスの精製に最も苦心を拂つた。これは我が國のボンベの窒素の品質が外國のそれに較べて甚だ劣る爲である。そして第2、第3の問題に對しても出来るだけの努力を拂つた結果、公差 $\pm 0.3\%$ 程度の外國文献の定量精度に略々等しい結果を得ることが出来たのである。即ち現在の國情に於て國產の薬品を用いても筆者の改良装置を以てすれば一應満足すべき結果の出ることを知つた譯である。

有機化學研究上酸素分析という手段が非常に役に立つであろうことは想像に難くない。既にその用途はまがきにも一寸述べておいたが、具體的には色々面白い問題があろう。例えば石炭タール溜分中の酸素の分布状態の

調査とか、石炭タール精溜分中のクマロンの如き酸素を持つ化合物が他の酸素を持たぬ化合物と共存している場合に於ける定量とか、或は又酸素の数が解れば簡単に未知化合物の實驗式が決定出来るといった場合にも適切に應用されるであろう。要するに酸素の直接定量が有機化學の進歩に貢献すること大なるものあるを信じてそのあらましの紹介をした譯である。

(昭和26年3月26日受理)

文 献

- 1) 森川, 木本, 阿部, 日化, **62**, 143 (1941)
- 2) Elving and Ligett, *Chem. Revs.*, **34**, 129 (1944)
- 3) Aluisse, Hall, Staats and Becker, *Anal. Chem.*, **19**, 347 (1947)
- 4) Dinerstein and Klipp, *Anal. Chem.*, **21**, 545 (1949)

有機化合物の螢光分析

Fluorescent Analysis of Organic Compounds

藤 森 榮 二*

Eiji Fujimori

有機化合物の光學的分析法として近時紫外線及赤外線吸収による分析が發展して來たが、螢光を利用した分析も螢光の物理化學の進歩と共に有利になつてきた。古くは螢光による物質の定性的觀察に止まつていたが、螢光の強度及スペクトル分布の様な定量的研究と相俟つて特異な定量分析が可能となつた。これらについて述べる前に螢光の機構について簡単に説明する。説明に便のため分子の代表的な原子間距離で分子内原子の配置を示す座

標(配位座標)を横軸に、分子エネルギーを縦軸にとつて示すと第1圖の様に、分子内の電子がすべて最低の軌道にある基底状態 E_1 から一光子 $h\nu$ を吸収すると、電子が高いエネルギー軌道に上げられた勵起状態 E_2 に達する(夫々の曲線の極小値に於て分子は安定にな

るが分子の振動エネルギーが加わつて、0, 1, 2, 3……等の振動準位がある)。こゝで $E_2 - E_1 = h\nu$ である。この時、電子勵起は迅速で勵起前後の分子内原子の配置は不變と見なされる(Frank-Condonの原理)。こゝで、そのまゝ基底状態に戻れば螢光は吸収光と同波長で出るわけであるが、振動構造を持たないHg, Naのような單原子氣體で見られ一般に共鳴螢光と呼んでいる。一般に分子では、勵起状態のエネルギー曲線に沿つて最低状態に達し、そこから基底状態に戻る。即ち分子内の原子振動

に消費されて螢光波長は吸収光より長波長に出る(Stokesの法則)。しかし、第2圖のように E_2 が E_1 と交叉し、 E_2 の安定状態に達する前に基底状態の高い振動状態に内部轉換してしまえば、それは温度相當の振動状態に落ちついて螢光は見られない。これが非螢光分

第1圖 螢光分子のエネルギー曲線

第2圖 非螢光分子のエネルギー曲線

*東京大學生産技術研究所