

UDC545.2 : 546.13 : 546.14 : 547.22 : 66.017

液安法による有機塩素，臭素の定量について

高	木	利	治
生	重	哲	男
田	原	茂	男

Determination of Organically-bound Chlorine or Bromine
Using Sodium and Liquid Anhydrous Ammonia

Toshiharu Takagi
Tetsuo Ikushige
Shigeo Tahara

Our experiments showed that the use of Sodium and liquid anhydrous ammonia to detect chlorine or bromine enables to obtain the result more rapidly as well as a good reappearance.

The experiments also showed that this method is more convenient to employ in cases where it is difficult to decompose by the usual methods or when the usual methods show a lower value than actual due to an intermediate product.

1 ま え が き

有機ハロゲン化合物中のハロゲンの定量法としては古くからカリウス法，ナトリウム還元法，亜鉛末還元法，迅速法として白金触媒燃焼法等がある。従来法では分解しにくいものとか，中間分解物ができて定量値（銀滴定）が低く出るような有機ハロゲン化合物の分解は，液安中において金属ナトリウムにより脱ハロゲンして定量すると便利である。

たとえば 1, 2-Di-Chloropropane のごとく，亜鉛末還元法では約10%程度しか分解されず，ナトリウム還元法による場合分解率約60%（白金を触媒にして約70~75%の分解率）で，Baubigny-Chavanne の定量法では中間分解物等のため分析が定量的に行われず，また非常に揮発性で迅速な白金触媒燃焼法は試料採取の点で適用されない。このように従来の分析法では思わしくない場合，液安を用うる分析法は容易にかつ定量的に分解できる。

有機化合物中のハロゲンは液安溶液中で，ナトリウムと反応してきわめて容易にかつ定量的に脱ハロゲンされて，定量分析に利用できることは液安特有の反応と称してよい。

液安を用うる有機化合物中のハロゲンの定量は1914年 Chablay が提唱したが，その後，Danis,

Vaughn, Janny 等満足すべき結果を得ている。Clifford, Danis, Brewster などは低級脂肪族のハロゲン化合物のごとき特殊の化合物は，液安溶液中でナトリウムによってシアナイドを生成しハロゲン定量（銀滴定）に際して結果を過大にすると提唱した。Vaughn, Nieuwland はシアナイドの生成は1個の炭素に2個以上のハロゲンが結合せる特別の場合，アミンを経てシアナイドを生ずるが，迅速に脱ハロゲンを行えばシアナイドの生成はほとんど認められず，数十種類のハロゲン化合物にこの迅速法を適用して，1件の分析所要時間20~40分できわめて正確な分析値をだしている。

1, 2-Di-Chloropropane, EDB, BHC, 塩化パラフィンなどに液安によるナトリウム還元法を適用した。結果は操作が簡単であり実用に供すると思う。

2 実 験 方 法

[1] 使用した器具及び試薬

- (1) ドライアイス入りジャー
- (2) 試験管およびカキマゼボウ
- (3) 液安および金属ナトリウム
- (4) エチルエーテル

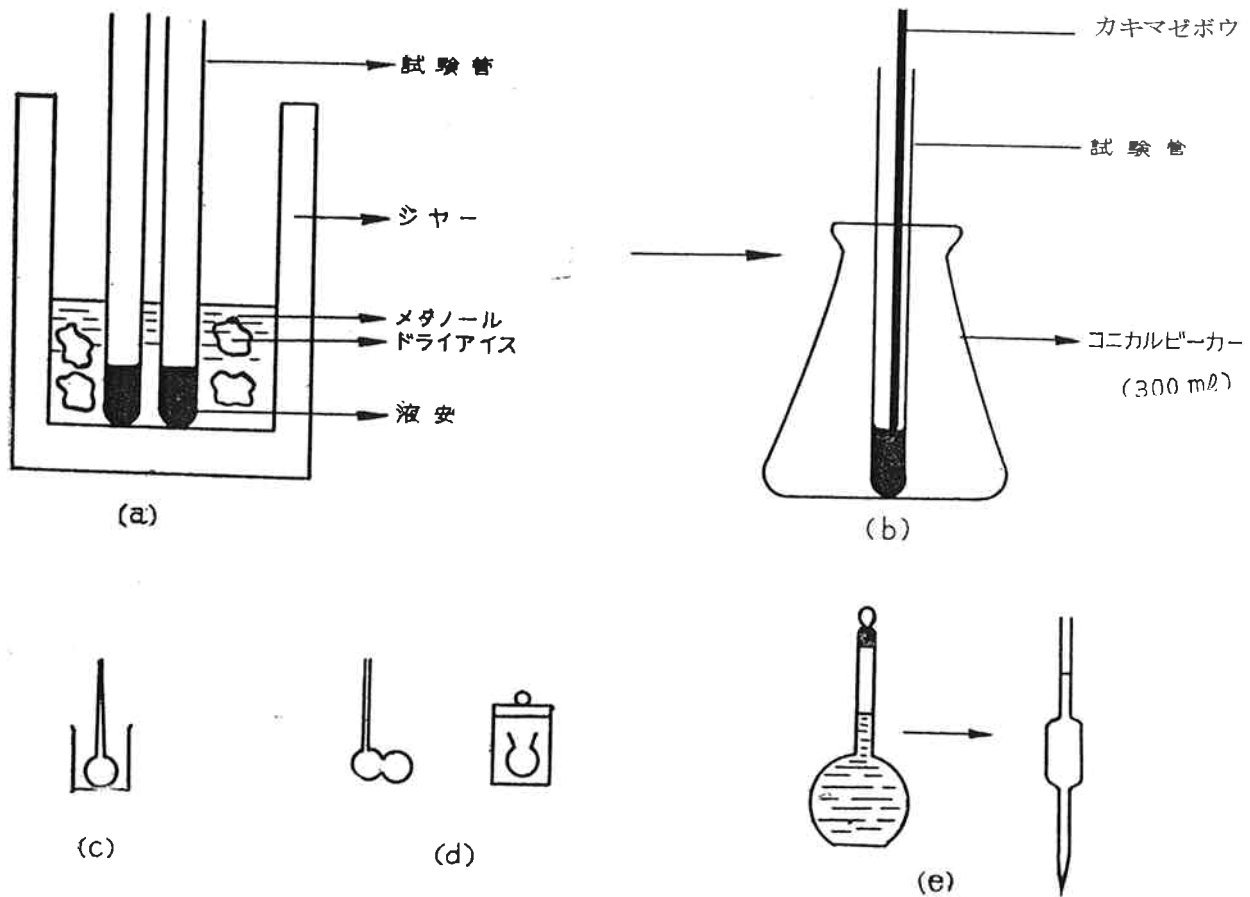


図 1 使用した器具

[2] 実験操作

図1 (a)のごとくメタノールとドライアイスの入ったジャーに試験管数本を挿入し、液安をそれぞれ30~50cc採取する。試料が粘度の低い液体ならば、図1 (c)のごとく薄肉の硝子球に、塩化パラフィンのごとく粘度の大きいものは、(d)のごとくヒョウタン型の薄肉のガラス球を割って作った受器に、また固体、粉末は(e)のごとく25~50ccのメスフラスコに溶媒で希釈することにした。試料は1回の分析に0.05~0.1g(固体の場合は5~10倍メスフラスコに採取し分取する)精秤し、おのおのの試験管に投入する。試験管中のガラス球を注意しながらカキマゼボウでくいだいた後、エチルエーテルを3~5cc加え試料が溶解したままで存在することをたしかめる。金属ナトリウム約1gを数個に切って加え、数分たって図1 (b)のごとく試験管をコニカルビーカーに取出し、カキマゼボウでよくカキマゼする。(この場合金属ナトリウムを加えた後はドライアイス入りジャー中ではカキマゼしない。破損の折危険である。)

コニカルビーカーはある程度外気との断熱空間的な役割をはたし、反応終了に十分な時間だけはアンモニアの急激な蒸発を防ぎ便利である。ナトリウムは過剰

に存在しなければならないが、反応終了(通常30秒~2分で反応終了)後も試験管内の液安溶液が青色を保持しておればナトリウムが過剰に存在していることを示す。大気中の湿気で冷却のため水滴となって試験管の内外壁にたまり、アンモニア、エチルエーテルの蒸発と同時に過剰の金属ナトリウムを水和する。

アンモニア、エチルエーテルを追い出し過剰の金属ナトリウムを水和した後試験管内面の付着物を蒸留水で洗い落とし、あらかじめ洗浄した300ccコニカルビーカーに内容物を移す。側面を冷却しながら硝酸(1:2)で中和し約5cc過剰に加える。N/20 AgNO_3 N/20 NH_4SCN 溶液を使用してVolhard法により塩素または臭素を定量する。硫黄が存在するときは SO_4 への酸化の操作を加え、フッ素は脱フッ素した後フッ化カルシウムとして定量する。また常に空試験を並行して行う。

3 実験結果

2. [2]のごとき実験方法により1, 2-Di-Chloropropane, EDB, BHC, 塩化パラフィンを分析した結果は表1のとおりである。

液安法による有機塩素、臭素の定量について

表 1 分析結果

No.	試料名	試料採取量	分析結果	他の分析法による分析結果
1	1, 2-Di-Chloropropane	0.03330 (g)	98.26% (Cl)	99.64% (マイクロカリウス法)
2	"	0.03020 "	98.42 "	"
3	"	0.03382 "	98.18 "	"
4	EDB (A)	0.04345 "	97.56% (Br)	97.61% (亜鉛末還元法)
5	"	0.04768 "	97.86 "	"
6	"	0.10070 "	97.76 "	"
7	EDB (B)	0.07034 "	88.28 "	87.59% (")
8	EDB (C)	0.05660 "	82.32 "	82.44% (")
9	"	0.05710 "	82.17 "	"
10	EDB (D)	0.04640 "	77.20 "	77.35% (")
11	"	0.05970 "	77.86 "	"
12	"	0.12510 "	77.71 "	"
13	EDB (E)	0.04660 "	68.21 "	66.61% (")
14	"	0.04880 "	68.72 "	"
15	EDB (F)	0.06050 "	47.61 "	46.69% (")
16	EDB (G)	0.03255 "	53.15 "	未知
17	"	0.03606 "	53.01 "	"
18	EDB (H)	0.08944 "	60.04 "	"
19	"	0.02768 "	59.94 "	"
20	BHC 原末 (A)	0.4555g/50cc→5cc	71.72% (Cl)	72.15% (白金触媒燃焼法)
21	"	"	71.79 "	" (")
22	BHC 原末 (B)	0.4015g/50cc→5cc	71.79 "	71.60% (")
23	塩パラ H3-24	0.04770 "	41.72 "	41.60% (")
24	塩パラ H3-1	0.04561 "	41.12 "	41.80% (")

4 むすび

分析精度についてはチェックした従来法がマイクロカリウス法、亜鉛末還元法、白金触媒燃焼法など変わっているのでそのまま検定するのは危険である。白金触媒燃焼法に本法を比較した場合、金属ナトリウムや液安など危険性や経費の点でおとることはまぬがれないが、今後有機塩素、有機臭素化合物で揮発性、低沸点

などのため燃焼法が適用できない化合物の分析には役立つと思う。

文 献

- 1) Chemical and Engineering News 34, April (1959)
- 2) 液安有機化学 下光太郎