

側鎖置換ハロゲンの新簡易 定量法について

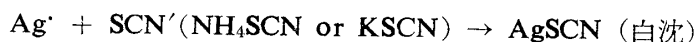
村 田 淳

カリウス氏法では全ハロゲンが定量出来るが、側鎖置換ハロゲンと核置換ハロゲンを区別して定量出来れば構造決定上非常に好都合である。Carl George Schleuderberg¹⁾はアルコール性硝酸銀にて側鎖ハロゲンが定量出来ることを述べているに過ぎず、濃度の記載もなく詳しい記録がないので核或は側鎖ハロゲン置換体について完全に適用出来る新簡易定量法を考案した。

カリウス氏法は封管中にて硝酸銀の存在下発煙硝酸と 200~300°C に数時間加熱し試料を酸化分解せしめ生じたハロゲン化銀を定量してハロゲン含有量を決める方法であるが、著者などの考案した側鎖置換ハロゲンの新定量法は硝酸酸性下、1~5%硝酸銀のアルコール溶液と湯浴上に約1~3hr加熱し、ハロゲン化銀を生ぜしめ、重量分析或は過剰の硝酸銀を Volhards 法により定量するもので非常に簡便である。

1. 装置ならびに操作



分解装置は100cc内容の三角フラスコに塩化カルシウム保護管を付した還流冷却器を取り付けた簡単なもので、試料0.05~0.10gを精秤し100cc三角フラスコに入れ、1~5%硝酸銀の95%アルコール溶液 25cc, 6N硝酸1ccをピペットにて加え約1~3hr湯浴上に加熱しハロゲン化銀の沈澱の完結するを待ち重量分析或は Fe⁺⁺⁺ を指示薬として NH₄SCN 或は KSCN の規定液にて過剰の硝酸銀を滴定する。一方空試験を行い側鎖ハロゲンに消費された硝酸銀液からハロゲンを算出する。

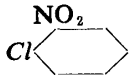
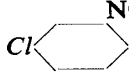

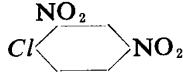
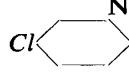
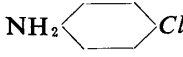
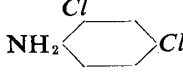
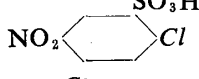
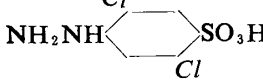
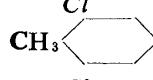
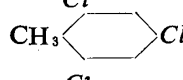
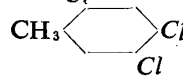
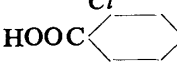
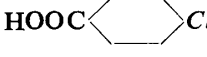
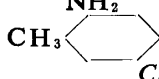
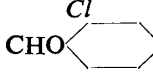
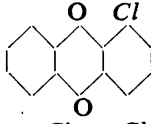
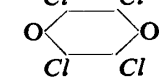



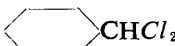
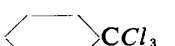
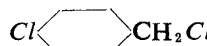
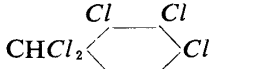
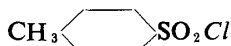
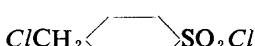

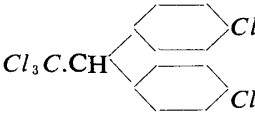
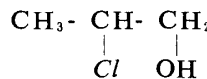
0.1N NH₄SCN 或は 0.1N AgNO₃ 溶液の 1 cc は 0.003546 g Cl, 0.007992 g Br, 0.012692 g I, に相当する。鉄明礬 3.5 g, H₂O 10cc, 6N 硝酸 2 cc の割合にて調製した溶液 2 cc を指示薬として使用する。

2. 測定結果

表1 アルコール硝酸銀法による各種ハロゲン化合物中のハロゲンの測定値

化 合 物	理論値 全Cl% (側鎖%)	5%AgNO ₃ + 6N-HNO ₃ 1 cc			1%AgNO ₃ + 6N-HNO ₃ 1 cc			1%AgNO ₃ HNO ₃ 0	
		Cl 測 定値%	濾液 Cl%	計	Cl 測 定値%	濾液 Cl%	計	Cl 測 定値%	6N-HNO ₃ 洗滌後Cl%
 Cl	31.50	—			—			0.94	0.31
Cl  Cl	48.24	—			—			0.76	0.22

B H C	73.14	—			—	1.23	0.58	0.06
	22.50	—			—		1.18	0.39
	22.50	—			—		0.81	0.15
	22.50	—			—		0.55	0.15
	17.51	1.36			—		0.40	0.12
	27.79	2.40			—		0.81	0.39
	27.79	0.30	0.35	0.65	—	0.59	0.59	
	43.77	2.60	3.23	5.83	—	0.77	0.77	
	14.92	—	2.02	2.02	—	0.30	0.30	
	27.58	—	5.45	5.45	—	5.05	5.05	
	28.01	—	0.38	0.38	—	0.15	0.15	
	44.04	1.34	0.29	1.63	—	1.23	1.23	
	54.01	—	—	—	—	—	—	
	22.65	—	—	—	—	—	—	
	22.65	—	—	—	—	—	—	
	25.04	—	0.22	0.22	—	0.13	0.13	
	25.22	5.26	0.60	5.86	—	4.21	4.21	
$C_1Cl_6H_2(NO_2)_3$	14.32	—			—			
Poly chloro-naphthalene	—	—	0.53	0.53	—	0.25	0.25	
	14.61	—	0.54	0.54	—	0.39	0.39	
	57.68				—	1.91	1.91	

	28.01	28.54			28.10			30.03	29.93
	44.04	44.09			44.29			45.29	44.99
	54.41	54.02			53.94			55.14	54.31
	44.04 (22.02)	22.27							
	67.06 (26.82)	25.14	1.37	26.51	23.61	1.20	24.81		
	18.60	18.64			18.87				
	31.50	31.62							
	25.22	23.44			23.39				
	50.01 (30.01)				2.49	2.73	5.22		
CH ₃ I	89.40	89.58							
CH ₃ CH ₂ Br	73.33	73.44							
	37.50	9.43	8.28	17.71	1.43	3.16	459		
CH ₂ (Cl) COOH	37.52	4.48	3.75	8.23	0.97	2.33	3.30		
CH Cl ₃	89.10				0.66				
CCl ₄	92.19	1.63	1.10	2.73	0.60	0.49	1.09		
(CH ₂ =CHCl) _n	56.73	25.33	4.84	30.17	—	29.54	29.54		
なし	—				—			—	痕跡

濾液Cl%は濾液を更に30hr加熱して測定したもの

3. 結 論

硝酸々性1~5%硝酸銀では核置換ハロゲンはほとんど反応せず定量されないが、側鎖置換ハロゲンは実用的に十分定量できることが判明した。但し脂肪族ハロゲン化合物は反応に長時間を要するものが多く一般的には定量に利用されない。

硝酸々性にしないときは酸化銀その他ハロゲン化銀以外の沈澱物を生じ、理論値以上の大きな測定値を与えるので硝酸々性となすことは絶対に必要である。

本研究は昭和27年5月7日、日本化学会中国四国支部常会にて講演発表したものである。実験に協力された藤崎静男氏に感謝する。

引 用 文 献

- 1) Carl George Schleuderberg : J.P.C., 12, 605(1908)