

日本化学会編

実験化学講座

16

有機化合物の分析

日本化学会編

実験化学講座

16

有機化合物の分析

丸善株式会社

実験化学講座 16
有機化合物の分析

¥ 800

昭和 34 年 2 月 25 日 発行

©1959

編 著 日 本 化 学 会

発 行 者 丸 善 株 式 会 社

代 表 者 司 思

東京都中央区日本橋通 2 丁目 6 番地

印 刷 者 中 内 佐 光

東京都千代田区飯田町 1 丁目 23 番地

発 行 所 丸 善 株 式 会 社

東京都中央区日本橋通 2 丁目 6 番地

印刷 曉印刷株式会社・製本 株式会社松岳社

序

昔から戦争のたびごとに文化は躍進するといわれておる。しかも、その躍進の度合はひと戦争ごとに激しさを加えてきており、今度の戦争では言葉にも想像にも絶しておる。しかるに科学のこの激しい飛躍の十数年を、私どもは三猿主義の遵奉に等しい生き方をしてきたのであって、平和の折ですらその追隨がやっとであったわが国の科学は、今では一躍奈落の底におち込んだと同じような破目になり、研究の片手間にこの間の進歩の跡を調べて整理するなどということは、ほとんど不可能にちかい有様である。ましてや、それをいちいちためして、その特徴を自分の研究の中にとりいれ、世界の科学と肩をならべてというようなことは、どんなに努力をしてみてもとうてい個人の力ではなしとげられる業ではない。日本化学会はこの事実直面して、私どもが遭遇するこの困惑と焦慮とを少しでも軽減し、日本の化学の急速の再建にいくらかでも役立つようと、その会員の総力を結集して、それぞれの専門の分野を担当した新実験法の編集に着手したのである。

幸いに敗戦を契機として、わが国の化学界にも従来の独善主義が弱まり協力への精神が勃興してきたので、各人が真しに全力を傾倒してこの極めて困難な事業に当っておるので、予定通りに順調に進捗しておるばかりか、今ではこれによって私どもが過去十年余り味わってきた混迷から脱却することができるとさえ深く信ずるに至っておる。

しかし、何をいっても一定の予定のもとに進めて行くために起るいろいろの障害と、前にも述べたような化学の急激な進展のために、若干の誤りや記載洩れなども避けがたいことと思う。諸賢の協力によって一層改善され後進のひとびとの役に立てば、これはひとり編集委員だけではなく日本の化学全般の幸せでもある。お力添えを心からお願いする次第である。

昭和 31 年 4 月

編集委員長

小 竹 無 二 雄

実験化学講座編集委員会

委員長	小竹無二雄	大阪大学名誉教授，大阪市立 大学名誉教授，理学博士
委員	赤堀四郎	大阪大学教授，理学博士
	赤松秀雄	東京大学教授，理学博士
	岩崎岩次	東京工業大学教授，理学博士
	岡宗次郎	東京大学教授，工学博士
	奥野久輝*	立教大学教授，理学博士
	久保田尚志*	大阪市立大学教授，理学博士
	小泉正夫	東北大学教授，理学博士
	小寺明	東京教育大学教授，理学博士
	後藤良造	京都大学教授，理学博士
	斎藤信房	東京大学教授，理学博士
	島内武彦	東京大学助教授，理学博士
	島村修	東京大学教授，理学博士
	立花太郎*	お茶の水女子大学教授，理学博士
	中井敏夫	日本原子力研究所 主任研究員，理学博士
	舟橋三郎	東京大学教授，農学博士
	山崎一雄	名古屋大学教授，理学博士

(五十音順，*印は常務委員)

序

本巻は、“有機化合物の反応”および“合成”のシリーズ篇であって、“微量物質取扱い法”、“有機元素分析法”、“官能基 (OH, CO, COOH) の定性的確認法”の3章からなり、これらを“有機化合物の分析”と銘してまとめあげたものである。もちろん、“有機化合物の分析”は、わずか3章の中におさめられるような範囲のせまいものではない。

編集にあたっては、与えられた紙数と執筆期間とに制限があったため、数多い有機化合物の分析事項の中から、最近著しい発達をとげつつある微量分析に重点を置いて、最も必要な、しかも興味をよぶ上記3事項を選び出したのである。

各章とも“有機化合物の分析”としては、権威のある内容を持ち、その中に執筆者の豊富な、しかも独創的な知識が長年月にわたる貴重な体験とともに細かく織りこまれている。この点は、他に類の見られないものであろう。それだけに、本巻は諸賢の研究に、直接間接、強い推進力を与えることと思う。

編集者の不注意による各章にわたっての誤りや見落しの点については、深くお詫びするとともに、諸賢の御教示を切望する。今後機会あるごとに補訂に改篇を加え、広範囲にわたる有機化合物の分析事項を、充実させて行きたいと念じている。

おわりに、編集にあたって、熱意あふるる協力となみなみな努力とを惜しまなかった丸善出版部の諸氏、特に小川政也氏に対して満腔の感謝を捧げる。

昭和34年2月

後 藤 良 造

16. 有機化合物の分析

執筆担当者

久保田 尚志 大阪市立大学理工学部 教授，理学博士

松浦 輝 男 大阪市立大学理工学部化学教室，理学博士

三井 哲 夫 京都大学農学部 教授，農学博士

(五十音順)

装幀 原 弘

目 次

1. 微量物質取扱い法	1
1.1 まえがき	1
1.2 一般操作器具	4
1.3 一般操作法	9
1.4 微量有機反応実験例	61
1.5 物理定数の測定	64
2. 有機元素分析法	87
2.1 緒 言	87
2.2 元素分析室	89
2.3 微量てんびん取扱い法	93
2.4 分析試料取扱い法	132
2.5 元素分析用備品、試薬類および各装置共通部分品	136
2.6 炭水素分析	179
2.7 窒素分析	201
2.8 ハロゲン、イオウ分析	229
2.9 酸素分析	242
2.10 リン、ヒ素分析	257
2.11 その他の金属元素の分析	259
2.12 標準試料	260
3. 官能基 (OH, CO, COOH) の定性的確認法	267
3.1 アルコール性水酸基	271
3.2 フェノール性水酸基	315

3・3	エノール性水酸基.....	333
3・4	カルボニル基.....	339
3・5	カルボキシル基.....	390

微量物質取扱法

松 浦 輝 男

1・1 まえがき

1・1・1 一般的注意

微量物質の取扱いは今世紀のはじめ Pregl の有機微量分析法の創始以来発展してきたもので、その後 Emich, Gorbach, Cheronis らをはじめとして多数の研究者によって種々の方法が工夫されてきた。分析法を除いては微量物質の取扱法は系統的に研究されたものは少なく、多くの著書に集められた以外に個々の場合にあって工夫された方法や装置が各種の報文中に現われる。そのほか報文に現われない幾多の考察が、実際微量物質を取扱うにあたってなされていることと思われる。本章においては微量物質取扱法のうち普通の実験室で比較的容易に用いると思われる基本的な操作や装置について述べることにし、特殊な方法については文献あるいは成書（1・1・3 参照）を参考にされたい。

微量物質を扱う場合に一般のマクロの操作をその物質にに合わせてマイクロ化した方法ではうまくゆかないことが多く、特別の操作や器具を必要とする。これらの方法を習得することによって貴重な物質を有効に利用し、物質、時間、労力などを節約することができる。以外に、実験に対して細心の注意を払う気持を養うことができる。また爆発などの不時の災害に際しても危険を最小限度にとどめることができる。取扱いの注意としては、用いる物質の量に応じて最も適当であると思われる器具あるいは方法を選び、貴重な物質を扱う

には器具や操作がその物質の量や性質に合うかを予備実験を行って確かめるようにする。さらに微量物質の操作では、試料の移し変えや重複した操作などは損失が多いので、手順をよく考えて無駄のない操作を行うように注意する。

1.1.2 用語について

化学文献に微量、小量、普通量 (micro, semimicro, macro) といった言葉がしばしば用いられているが、これらの概念にははっきりした基準がなく、その場合場合によってきまってくるようである。たとえばいつも大量を扱っている人にとっては 10 g でも小量であり、逆の場合には 1 g 以下でも大量と感じるであろう。これらの用語の定義についてさまざまな提唱がなされている。微量分析 (microanalysis) は普通 2~10 mg, 小量分析 (semimicroanalysis) では 10~25 mg の物質を対象として行われる。アメリカ化学会の規定によると¹⁾, macro に 100 mg 以上, semimicro に 10~100 mg, micro に 0.1~10 mg, ultramicro に 0.1 mg 以下の量を与えている。また Benedetti-Pichler²⁾ は微量物質の化学操作を行う単位として centigram (10 mg 単位), milligram (1 mg 単位), gamma (γ , 1/1000 mg 単位) を用いている。Cheronis はこれらの量を分析に用いるときと反応や合成に用いるときとに区別して考えて、表 1.1 のような規定を用いている³⁾。

表 1.1

	micro	semimicro	macro
分 析	10 mg 以下	10~25 mg	100 mg 以上
反応, 合成*	50 mg 以下	100~2000 mg	2000 mg 以上

* 数段階をへる合成の場合は最終生成物を目標として考える。

本章では主に数 mg から数 100 mg まで、ときには数 g の物質を対象とした操作法について述べる。

1.1.3 参考書籍

単行本は大別して操作法に関するものと定性および定量分析に関するものに分けられる。

- 1) Division of Analysis, Am. Chem. Soc., *Anal. Chem.*, **24**, 1348 (1952).
- 2) Benedetti-Pichler, A., "Microtechnique of Inorganic Analysis", John Wiley & Sons, New York (1942).
- 3) Cheronis, N.D., "Micro and Semimicro Methods" (Technique of Organic Chemistry, Vol. VI, p. 8, Interscience, New York (1954).

後者は分析が主であるが、微量物質の取扱いに有用な操作が書かれている。その他 1939～1949 年の微量物化学に関する文献の集めたものがある。

A. 操作法に関するもの

- 1) Emich, E., "Mikrochemisches Praktikum", Bergmann, München (1931).
- 2) Benedetti-Pichler, A., "Microtechnique of Inorganic Analysis", John Wiley & Sons, New York (1942).
- 3) Cheronis, N. D., "Micro and Semimicro Methods" (Technique of Organic Chemistry, Vol. VI), Interscience, New York (1954).
- 4) Lieb, H., Schöniger, W., "Präparative Mikromethoden in der organischen Chemie" (Handbuch der mikrochemischen Methoden, Bd. I. Teil. I), Springer-Verlag, Wien (1954).
- 5) Kofler, L., Kofler, A., "Mikroskopische Methoden" (Handbuch der mikrochemischen Methoden, Bd. I, Teil. I), Springer-Verlag, Wien (1954).
- 6) Lieb, H., Schöniger, W., "Anteilung zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen", Springer-Verlag, Wien (1950).

B. 定性および定量分析に関するもの

- 1) Pregl, F., Grant, J., "Quantitative Organic Microanalysis", Churchill, London & Philadelphia (1946).
- 2) Kirk, P. L., "Quantitative Ultramicroanalysis", John Wiley & Sons, New York (1942).
- 3) 落合英二, 津田恭介, "有機微量小量定量分析法", 南山堂 (1948).
- 4) 落合英二, 津田恭介, 阪本秀策, "有機定量分析法, 微量篇", 南山堂 (1956).
- 5) Schneider, F., "Qualitative Organic Microanalysis", John Wiley & Sons, New York (1946).
- 6) Feigl, F., "Spot Tests II, Organic Applications", Elsevier, New York (1954).
- 7) Cheronis, N. D., Entrikin, J. B., "Semimicro Qualitative Organic Analysis", Crowell, New York (1947).
- 8) 杉山 登, "有機化合物の微量確認法", 培風館 (1957).

C. 文献集

- 1) Steinmann, R., List of Microchemical Publications, 1939～1949, *Mikrochim. Acta*, 1953, 455.

一般の報文は主に *Mikrochim. Acta* に掲載されており、その他の分析専門雑誌にも数多くの報文がみられる。

1.2 一般操作器具

1.2.1 容器および支持台

特殊なガラス器具については以下の各項で述べるが、簡単な操作を行う場合つぎの容器が便利である。ガラス器具は破損を防ぐためにパイレックス製のものを用いるのが望ましく、またクロム酸混液などでよく洗って乾燥して用いなければならない。試験管は普通の形で



図 1.1



図 1.2

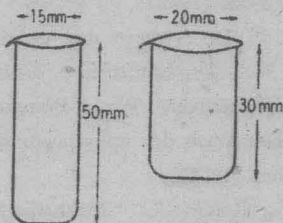


図 1.3

長さ5~10 cm, 径0.6~1.2 cm のいろいろのものを用意する。そのほか図 1.1 のような尖形試験管、図 1.2 の突起をつけた試験管あるいは内径2 mm 前後の毛細試験管などが用いられる。フラスコ、ビーカー類は5 ml が最低限度で、それ以下の量は試験管を用いる。丸底フラスコは操作上の不便のためにあまり用いられない。エルレンマイヤーフラ

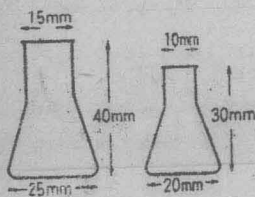


図 1.4

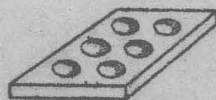


図 1.5

スコはやや口径の広いのが便利である。図 1.3, 図 1.4 にこれらの例を示してある。そのほかいろいろの大きさの時計ざら、顕微鏡用のスライドガラス、カバーガラスは特

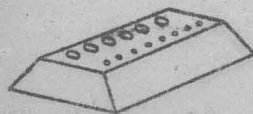


図 1.6

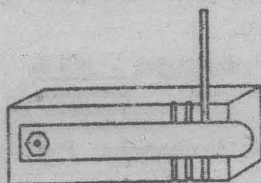


図 1.7

に役に立つ。定性反応用として図 1.5 の径1 cm くらいのくぼみをつけた磁製板が用いられる。

試験管立ては在来の木製のものを小型にしたものが用いられる。図 1.6 のように木製ブロックにいろいろの大きさの穴をあけてマイクロビーカー、試験管、毛管立てに用いる。毛管専用の支持台として

は図 1.7 のようなもの¹⁾がある (改良型²⁾。

洗浄びん、試薬や溶媒用の滴びんも普通の化学実験と同じく欠くことのできないもので、ガラス製以外にポリエチレン製の容器 (図 1.8) がすすめられる。ガラス製品では



図 1.8



(a)³⁾



(b)



(c)⁴⁾

図 1.9

図 1.9 の滴びんがよい。(a) のゴムキャップをつけた管の先は 2.5~3mm の径に引きのばして使用する³⁾。(b)、(c) はすり合わせになっていて、(b) は指先で調節し、(c) は容器を傾けて 1 滴ずつ出せるようになっている⁴⁾。

1.2.2 採取器具

固体物質を扱うには主に金属製のスパチュラを用いる。ステンレスまたはニッケル製のミクロスパチュラにはいろいろの工夫や製品があるが (図 1.10)、要は各人の手なれたもので長さ 15 cm くらいの先端を 3~5 mm の幅に平たくしたもので充分で、径 2~3 mm のニッケル棒を圧延して手製することもできる。微量の固体物質を集めたりまぜ合わせるにはしぎの羽毛を図 1.11 のようにガラス管にセメント付けしたものが用いられる。白金

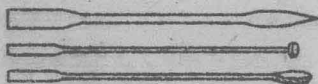


図 1.10



図 1.11

1) Emich-Schneider, "Microchemical Laboratory Manual", p. 92, John Wiley & Sons, New York (1932).

2) Alber, H.K., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10, 346 (1938).

3) Feigl, F., "Spot Tests II, Organic Applications", p. 25, Elsevier, New York (1954).

4) 落合英二, 津田恭介, "有機微量小量定量分析法", p. 261, 南山堂 (1948).

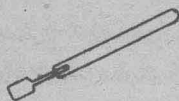


図 1-12

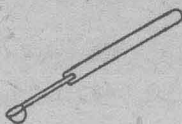


図 1-13



図 1-14

の板を図 1-12 のように平たくしてガラス管に封じたものや図 1-13 の白金のさじは物質の採取や燃焼試験によい。

液体の採取や移しかえに用いる図 1-14 のようなガラスピペットは微量実験には欠くべからざるもので、ガラス管を用いて簡単につくることができる¹⁾。4~8 mm の外径のガラス管を 15~20 cm の長さに切りクロム酸混液で洗い、よく水洗し、乾燥して紙につ



図 1-15

んでおく。用いるときにバーナーで引きのばして約 1 mm のキャピラリー (10 cm くらい) とし、切断して注意して先端をバーナーでやく。そのまま用いる

かあるいは他端をすこしひろげてゴムキャップを付けて用いる。またよく洗い乾燥したガラス管を図 1-15 のように引きのばし、両端をとじたまま保存しておき、用いるときにアンプルカッターで両端を切断する。そのほか液体の採取については次項を参照されたい。

ピンセットはろ紙片を扱ったりするために必要で、先端のよく合ったギザギザのないものがよく、特に歯科医の用いる先端の曲がったものが便利である。

1.2.3 ひょう量器具

a. てんびんによるひょう量 一般の微量物の取扱いには微量てんびんを用いるほどの精度が必要なことは少なく、0.1 mg まではかる化学てんびんで充分である。迅速にはかるためには数 mg~1 g 程度が簡単にはかる上ざら式のとてんびんがあると便利である。たとえば 50 mg くらいまでの固体のひょう量にはガラスまたは石英線を用いた Salvioni 型のとてんびんを自製することができる²⁾。これは図 1-16 のように木製の支持台に垂直にとりつけた 15×25 cm のガラス板に長さ 2 cm のガラスまたは石英棒の先端を細く引伸したものをつけたクランプ (A) をとりつけ、引きのばして (B) のようにまげて、5×5 mm のアルミニウムはくを折りまげて作ったさらを細い針金でつりさげる。目

1) Benedetti-Pichler, A., "Microtechnique of Inorganic Analysis", John Wiley & Sons, New York (1942).

2) Friedrich, A., *Mikrochemie*, 15, 35 (1934)

盛は既知量ではかって印を入れる。ガラスなどの代りに鋼スプリングを用いた改良型¹⁾がある。そのほか迅速ひょう量用に水晶のらせんを用いたばかり (500 mg まで) が考案されている²⁾。γ 単位までの精密なひょう量やひょう量容器については微量分析の成書を参照されたい。

固体物質のひょう量は普通に時計ざら、薬包紙、金属はくの上で行う。移し変えるのが好ましくないときは容器とともにひょう量すればよい。吸湿性物質用として図 1・17 のマイクロひょう量びんがある。ひょう量後直ちに

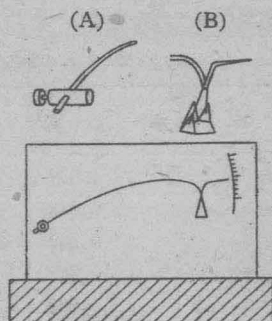


図 1・16



(実物の 9/10)
図 1・17



径 1.5 cm
長さ 4 cm
図 1・18

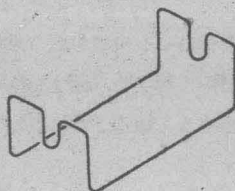


図 1・19

溶液にする場合には図 1・18 の底の平らなひょう量管が便利である。液体のひょう量にはあらかじめ重さをはかった毛管を液体の表面に軽くふれ、あるいは吸上げて図 1・19 のように針金をまげてつくった台にのせて行う。

b. 液体のひょう量およびひょう容 エーゼ (Öse, ループ loop ともいう) は径 0.2~0.4 mm の白金線を図 1・20 のように平らにまいて金づけし、ガラス管に封入したもので液体の採取に用いる。先端の直径の大きさによってきまった液体では保持量が大体一定しているので、前もって測定しておくとか半定量的に用いることができる。これはガラス線を用いてつくったもので代用できる。また先を丸くやいた径 3 mm のガラス棒は約 0.05 ml の液体を保持する。

図 1・9 の滴びんより液体を採取するとき、滴下管の滴下口からの各 1 滴の容量または重量をあらかじめきまった液体で測定しておくとか便利である。細管 図 1・20 より落ちる液滴の量は管口の外径、液体の表面張力および比重によってきまってくる。表



1) Cheronis, N.D., Entrikin, J.B., "Semimicro Qualitative Organic Analysis", p. 75, Crowell, New York (1947).

2) Kirk, P.L., "Quantitative Ultramicroanalysis", p. 85, John Wiley & Sons, New York (1950).

1・2 はその一例を示す¹⁾。図 1・14 のようにしてつくったビベットも用いる液体に分けて

表 1・2 1g の液体に対する滴数

0.01, 0.02, ……0.1 ml のよう

溶 媒	比 重	管口の外径 [mm]			
		2.4	2.8	3.0	4.0
水	1.000	25	23	22	17
メタノール	0.792	75	70	65	50
エタノール	0.816	75	70	65	48
エチルエーテル	0.708	100	90	88	64
アセトン	0.792	70	63	60	48
ベンゼン	0.879	60	57	55	40
クロロホルム	1.495	50	47	45	34

に目盛を入れて用いることができる。

正確なひょう容が必要なときは目盛付きのビベットを用いる。これは大は数 10 ml から小は 0.1 ml までが市販されている。1 ml 以下のビベットでは液体を吸上げて指頭で調節して

必要な目盛に合わせるのはかなり熟練を要するので、つぎに述べるマイクロビベットのよう

に注射筒を用いて行うか、図 1・21 のゴム球を用いる*。A, B, C は空気の通る弁で両側

から指先で屈すると開くようになっている。D の球を圧して A を開いて D の空気を出

し、つぎに C を開いてビベットに液

体を吸上げ最後に B を開いて調節

する。目盛に合わせてから B を開

いて液をビベットから出す。マイクロ

ビベットは Pregl の考案によるもの

で²⁾、Kirk らが改良した型のもの³⁾。

1~500 λ ($\lambda=0.001$ ml) の容量のも

のが市販されている(図 1・22)。用

いるときはビニル管で小さな注射筒

と連結し先を液体につけて取手を回すようにして徐々に吸上げる。目盛を越えたときは先

をきれいなカバーガラスかうすい紙片にふれて液体をしみ出させて調節する。図 1・23

は液体にひたすだけで一定量(数 λ のものに用いられる)の液体を吸上げるようになった

ビベットである⁴⁾。そのほか自動的に操作のできるものもある⁴⁾。

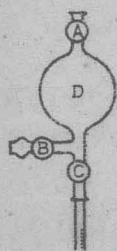


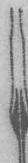
図 1・21



図 1・22



図 1・23



1) Cheronis, N.D., "Micro and Semimicro Methods" (Technique of Organic Chemistry, Vol. VI), p. 111, Interscience, New York (1954).

2) Pregl, F., Grant, J., "Quantitative Organic Microanalysis", 5th Ed., Blakistons, Philadelphia (1951).

3) Sisco, R., Cunningham, B., Kirk, P.L., *J. Biol. Chem.*, 139, 1 (1941).

4) Steinmann, R., *Mikrochim. Acta*, 1953, 490.

* Scientific Glass Apparatus Co. Inc., Bloomfield, N.J., U.S.A. より市販されている。