

報 文

ジメチルスルホキシド中における水素化リチウムによる
ニトロベンゼンの比色定量吉村 長蔵, 宮本 清茂*[®]

(1978 年 4 月 14 日受理)

本報では、水素化リチウムのジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液 (DMSO·Li と略記) を用いる、DMSO 中におけるニトロベンゼンの比色定量を検討した。

ニトロベンゼンと DMSO·Li は、アセトン (1%) 共存下において、ニトロベンゼン : DMSO·Li = 1 : 2 の反応比で、540 nm に極大吸収を持つ赤紫色の溶液となる。この溶液は、発色後 6 時間を経過しても、吸光度の変化はなく安定であるので、これを利用してニトロベンゼンの比色定量を行った。

その結果、 2×10^{-5} M 程度までのニトロベンゼンの定量ができた。

1 緒 言

水素化リチウムは、DMSO に溶解して安定な溶液となる。この溶液は水やカルボン酸類と定量的に反応し、既報¹⁾ のように有機溶媒中の水分の定量に使用できる。

本報では、微量 $\{(2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}) \text{ M}\}$ のニトロベンゼンが、DMSO·Li とアセトン共存下において、赤紫色に呈色することに着目し、微量のニトロベンゼンの比色定量及びアニリン共存下でのニトロベンゼンの定量を検討した。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

DMSO : 市販品をモレキュラーシーブス 4A で脱水後、蒸留を行い 189°C の留分を使用した。共存水分はカールフィッシャー法によると、0.01% であった。

アセトン、アニリン、水素化リチウム及びニトロベンゼンは、市販の特級品を使用した。

2.2 供試液の調製法

DMSO·Li : 脱水蒸留した DMSO (500 ml) に、水素化リチウム $\{(2 \sim 3) \text{ g}\}$ を加え、エバポレーターを用いて (60~70)°C で溶解させた。濃度決定は、既知濃度の水を含む DMSO で伝導度滴定を行った。

アニリン、ニトロベンゼンの DMSO 溶液 : 各々一定量を DMSO に溶解させ、約 0.1 M 溶液を調製後、ガスクロマトグラフィーにより濃度決定を行い、使用時にそれぞれ DMSO で希釈して、供試液とした。

2.3 装 置

電気伝導度測定装置 : 東亜電波(株)製 (CM-2A 型)
カールフィッシャー水分測定装置 : 柳本製作所製 (KY-100 型)

自記分光光度計 : 日立製作所製 (323 型)

3 実験方法

DMSO 中におけるニトロベンゼンと DMSO·Li との発色条件を検討するために、温度 $\{(10 \sim 40)^\circ\text{C}\}$ 、放置時間 $\{(20 \sim 60) \text{ 分}\}$ 、アセトン添加量 (0~20%) について、吸光度の面より最適条件を調べ、ニトロベンゼンの検量線を作成した。又、ニトロベンゼンと DMSO·Li との反応比を、伝導度滴定や光度滴定により検討した。一方、ニトロベンゼン以外の二、三のニトロ化合物やニトロソ化合物との呈色反応についても調べた。

4 実験結果及び考察

4.1 発色液の吸収スペクトル

DMSO 中において、ニトロベンゼンはアセトン共存下で、DMSO·Li を添加すると、Fig. 1 に示すように 540 nm に極大吸収を持つ赤紫色の溶液となる。

* 近畿大学理工学部応用化学科 : 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

この溶液は、DMSO 中においては発色後、(40~60)分で吸光度が一定となり、6時間まではほとんど吸光度は変化しない。

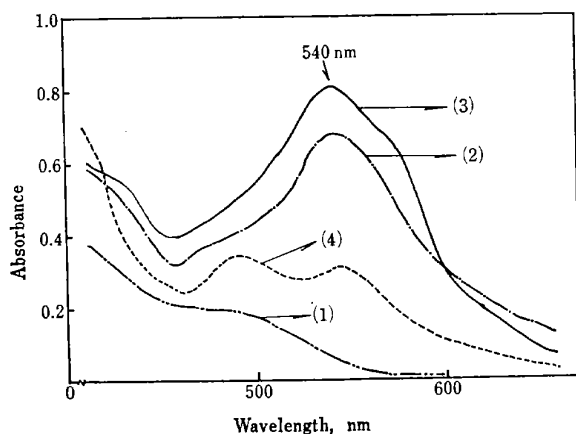


Fig. 1 Effects of added acetone on absorption spectra of nitrobenzene reacted with lithium hydride in DMSO

Acetone : (1) 0%, (2) 0.1%, (3) 1.0%, (4) 10%;
Nitrobenzene : 5×10^{-5} M; Elapsed time : 60 min;
Temperature : 25°C

Fig. 1 には、アセトンの添加量を種々に変化させた場合の吸収スペクトルを示したが、アセトン濃度が 10% 以上や 0.1% 以下では発色は起こらない。しかし (0.1~5)%, アセトンを添加すると、赤紫色に呈色が起こり特に約 1% 添加した場合が、最大の吸光度を示し経時変化も少なかった。

一方、アセトンの代わりに他のケトン (メチルイソブチルケトン, メチルエチルケトン) につき検討したが、発色は起こるが、アセトンと比較して吸光度は低い。

次に、ニトロベンゼンの濃度を変化させて、発色限界を調べた結果、約 2×10^{-5} M までは発色した。ただし、この場合の放置温度は 25°C とし、アセトン添加量は 1% とした。

4.2 放置時間の影響

次に放置時間の影響を検討した結果を Fig. 2 に示す。アセトン添加量を一定として、放置時間を (20~60) 分まで変化させ、540 nm における吸光度を測定した。

その結果、いずれの場合も 40 分までは、急激に吸光度の増加が起こるが、(40~60) 分で一定値となる。この呈色液は、6 時間放置しても吸光度は変化しない。又、アセトンの添加量の少ない場合 (0.1% 以下) や過剰の場合 (10% 以上) には、吸光度は時間とともに増加はするが、退色が速くなる。

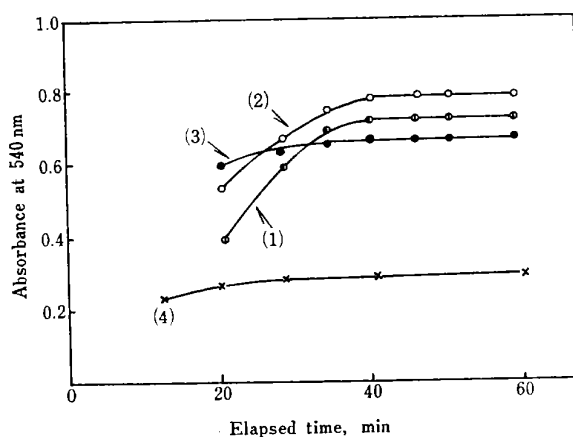


Fig. 2 Effects of elapsed time and added amount of acetone on absorbance

Acetone : (1) 0.1%, (2) 1.0%, (3) 5%, (4) 20%;
Nitrobenzene : 5×10^{-5} M; Temperature : 25°C

4.3 温度の影響

結果を Fig. 3 に示した。アセトン添加量を 1%, 放置温度を 10, 20, 30, 40°C とし、吸光度の測定を行った。その結果、温度が高いほど速く吸光度は一定となるが、30°C 以上では退色が速く起こり、器具の容量誤差を伴うおそれもあり、(20~30)°C が最適温度と思われる。

従って、本法では 4.1, 4.2, 4.3 の結果より、アセトン添加量 1%, 放置温度 25°C, 放置時間 50 分とした。

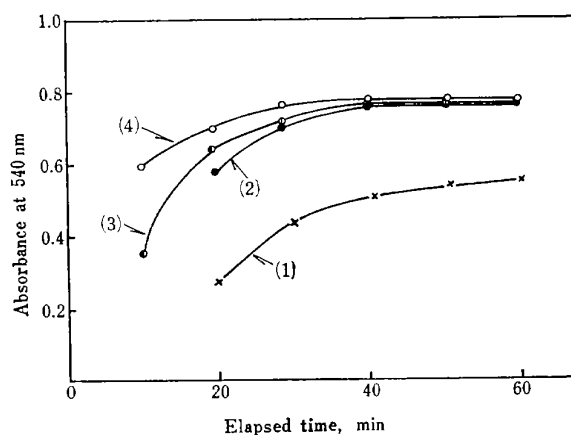


Fig. 3 Effects of temperature and elapsed time on absorbance

Temp. : (1) 10°C, (2) 20°C, (3) 30°C, (4) 40°C;
Nitrobenzene : 5×10^{-5} M; Acetone : 1.0%

4.4 DMSO·Li の添加量

DMSO·Li は安定な溶液であるが、微量の水分やアルコール及びカルボン酸類とはよく反応するので、DMSO の精製、特に水分を除くことが必要である。

Fig. 4 には, ニトロベンゼンの DMSO·Li による伝導度滴定並びに光度滴定の各曲線を示した。

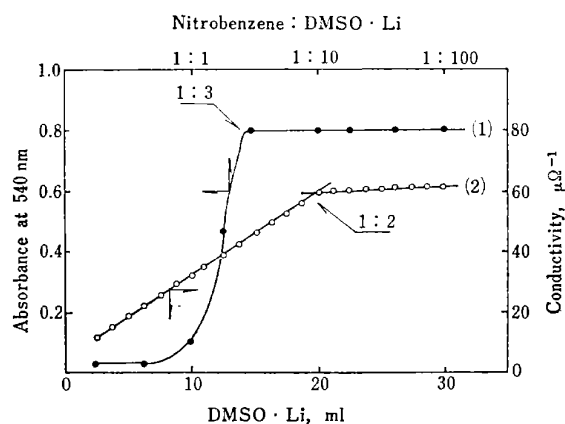


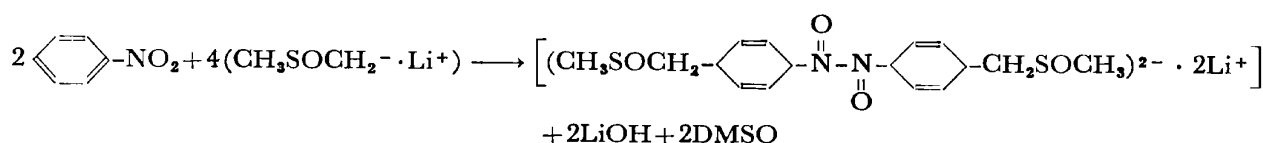
Fig. 4 Conductimetric and photometric titration curves of nitrobenzene with DMSO·Li in DMSO

(1) Photometric titration curve (Nitrobenzene: 5×10^{-5} M, DMSO·Li: 1×10^{-3} M); (2) Conductimetric titration curve (Nitrobenzene: 1×10^{-2} M, DMSO·Li: 1×10^{-2} M)

伝導度滴定の場合には, 1×10^{-2} M 程度のニトロベンゼン及び DMSO·Li を使用した。一方, 光度滴定の場合には, ニトロベンゼンは 5×10^{-5} M, DMSO·Li は 1×10^{-3} M 程度の DMSO 溶液を使用した。

伝導度滴定によりニトロベンゼンと DMSO·Li との反応比を調べた結果, ニトロベンゼン:DMSO·Li = 1:2 の反応比で変曲点が得られた。しかし, 光度滴定の場合には 1:3 の反応比が得られた。これは, 使用した DMSO·Li の力価が, DMSO 中の水分 (0.01%) と反応して減少したためで, 使用した DMSO·Li は, 最初, 1×10^{-2} M 程度の DMSO 溶液を調製後, DMSO で希釈して 1×10^{-3} M としたためである。従って, $(10^{-4} \sim 10^{-5})$ M の DMSO·Li の調製は実際上できないが, Fig. 4 の結果より, DMSO·Li をニトロベンゼンの量の 100 倍程度添加しても, 吸光度には全く影響しないので, 微量のニトロベンゼンの定量には都合がよい。

又, 呈色溶液の体積を少なくすることや, DMSO·Li の添加量を多くすることにより, 水分の影響を防止することができる。反応式を次のように推定した。



共存するアセトンは, 添加量を変化させることにより吸光度が変化するので, 反応には直接関係はなく, 混合溶媒効果のような作用をするものと思われる。又, この発色液は, 多量の水や塩酸を添加すると無色となる。

一方, DMSO 以外の DMF, ベンゼン, 四塩化炭素中で同様の実験を行ったが, 反応は認められなかった。しかし, DMSO を多量に添加すると発色したので, DMSO·Li とニトロベンゼンとの呈色反応は, DMSO 中だけで起こるものと推定される。

次にニトロベンゼン以外のニトロ化合物やニトロソ化合物と DMSO·Li との反応を調べた結果, α -ニトロナフタレン, 1-ニトロプロパン, ニトロソベンゼンとは呈色反応を起こさなかった。

4.5 検量線

ニトロベンゼンの DMSO 溶液 10 ml を採り, 次いで DMSO·Li (1×10^{-3} M) を 5 ml 加えて, 更に 1% となるようにアセトンを加え, 全量を 25 ml とした。放置温度は 25°C とし, 50 分放置した後に 540 nm の吸光度を測定した。

Fig. 5 に検量線を示した。定量限界は 2×10^{-5} M で

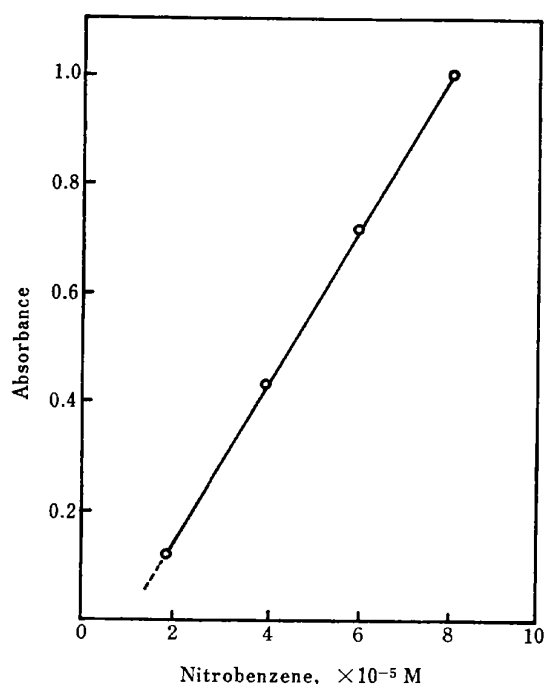


Fig. 5 Calibration curve of nitrobenzene

Wavelength: 540 nm; Acetone: 1.0%; Elapsed time: 50 min; Temperature: 25°C

あり, $(2 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-5})$ M の範囲で直線関係が成立する。

又, アニリンと共存するニトロベンゼンの定量を検討した。アニリンは DMSO $\cdot$ Li とは反応せず, 副生する水酸化リチウムとも反応しない。

Table 1 には, ニトロベンゼン単独の場合及びアニリンが共存する場合につき, 定量した結果を示した。

Table 1 Colorimetric determination of nitrobenzene

Sample	Taken (ng)	Absorbance†	Found (ng)
Nitrobenzene	30.8	0.510	28.6
	30.8	0.537	30.1
	30.8	0.523	29.3
	49.2	0.962	48.3
	49.2	0.964	48.9
	49.2	0.944	47.4
Nitrobenzene	30.8	0.528	29.5
Aniline	50	—	—
Nitrobenzene	30.8	0.523	29.3
Aniline	100	—	—
Nitrobenzene	30.8	0.548	30.8
Aniline	500	—	—
Nitrobenzene	30.8	0.568	31.8
Aniline	1000	—	—

† At 540 nm

5 結 論

微量 $\{(10^{-5} \sim 10^{-4})$ M $\}$ のニトロベンゼンが, DMSO 中において, アセトン共存下, DMSO $\cdot$ Li と赤紫色に呈色することを利用して, ニトロベンゼンの比色定量を行った。

その結果, ニトロベンゼンと DMSO $\cdot$ Li とは 1:2 で反応し, 呈色液は 540 nm に極大吸収があり, 6 時間放置しても吸光度の変化がなかった。

DMSO $\cdot$ Li の添加量については, ニトロベンゼンの量の 100 倍程度添加しても吸光度には変化はなかった。

定量限界は, 2×10^{-5} M であった。

(1977 年 10 月, 本会第 26 年会において一部発表)

文 献

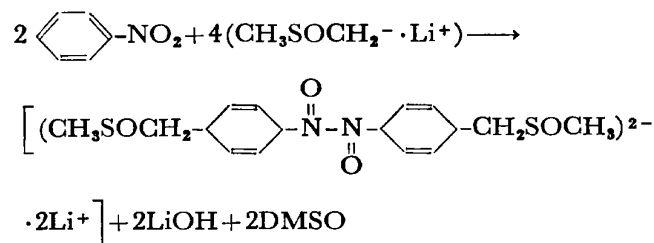
- 1) 吉村長蔵, 宮本清茂, 田村邦彦: 本誌, **27**, 310

(1978).

☆

Colorimetric determination of nitrobenzene with lithium hydride in dimethylsulfoxide. Chozo YOSHIMURA and Kiyoshige MIYAMOTO (Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka-shi, Osaka)

Colorimetric determination of nitrobenzene with lithium hydride in dimethylsulfoxide was studied. Lithium hydride reacts with nitrobenzene in dimethylsulfoxide to form reddish violet solution in the presence of acetone (about 1%) and the colored compound has an absorption maximum at 540 nm. The molar ratio of nitrobenzene and lithium hydride was found to be 1:2 by colorimetry. An absorbance of the solution did not change after 6 h elapsed. The sensitivity limit of this determination was as low as 2×10^{-5} M. The reaction was assumed to proceed as follows:



The determination procedure is following; take 10 ml of DMSO solution of nitrobenzene. Add 5 ml of DMSO-lithium hydride (1×10^{-3} M) and acetone to yield 1.0 v/v% final concentration and dilute to 25 ml with DMSO. Measure the absorbance at 540 nm after 50 min at 25°C. Calibration curve of nitrobenzene was linear from 2×10^{-5} M to 8×10^{-5} M. An absorbance was not affected by coexistence of a large amount of aniline because it did not react with lithium hydride, but water, inorganic acids and carboxylic acids interfered with the determination.

(Received Apr. 14, 1978)

Keywords

Dimethylsulfoxide
Lithium hydride
Nitrobenzene