

Keywords
Amines
Chemiluminescent nitrogen detector

Gas chromatography
Nitrogen compounds
Nitrogen monoxide

N,N-ジメチルホルムアミド中における 無機有機硫黄化合物のヨウ素滴定

吉村 長蔵, 宮本 清茂*[Ⓐ]

(1979年6月25日受理)

N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) は、塩基性の極性溶媒であるため、二酸化硫黄や硫化水素の溶解度は水溶液よりはるかに大きい。

本報では、DMF 中に溶解した二酸化硫黄と硫化水素並びに二、三の有機硫黄化合物 (チオフェノール、プロピルメルカプタン) のヨウ素による伝導度滴定を検討した。その結果、これらの硫黄化合物はヨウ素により酸化され、伝導度滴定曲線から定量できる。

1 緒 言

N,N-ジメチルホルムアミド (以下 DMF と略記) 中において、硫黄化合物をアミノポリカルボン酸により伝導度滴定することは既報した¹⁾²⁾。本報では、二酸化硫黄や硫化水素のような酸性ガスが、塩基性非水溶媒の DMF には水溶液よりはるかによく溶解するので、これらのガスを DMF に吸収させ、ヨウ素の DMF 溶液により酸化滴定を行った。ヨウ素の DMF 溶液は既報³⁾のように調製が簡単で、長時間放置しても力価は変化しない。又、ヨウ素溶液により酸化されるチオフェノールやメルカプタンの滴定も併せて検討した。滴定は伝導度滴定と電位差滴定の両方を行い、終点での電位変化と伝導度変化との関係を調べた。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

DMF: 市販品 {関東化学(株)製} を無水硫酸ナトリウムとともに振り混ぜ、脱水後減圧蒸留を行った。カールフィッシャー法により定量した共存水分は、0.03% であった。

ヨウ素: 市販特級品を昇華精製して用いた。

二酸化硫黄は、亜硫酸ナトリウムに硫酸を作用させ、硫化水素は硫化カルシウムに塩酸を作用させて発生させた。チオフェノール、プロピルメルカプタン及びブチルメルカプタンは、市販特級品を用い、純度はガスクロマトグラフィーにより調べ純品とみなした。

2.2 供試液の調製法

ヨウ素の DMF 溶液の調製方法は既報³⁾に従った。本報で使用したヨウ素溶液の濃度は (0.1~0.01) mol/l 程度に調製した。チオフェノール、プロピルメルカプタン及びブチルメルカプタンは、ひょう量ビュレットで一定量を DMF に溶解させた。濃度は大量の水で希釈後、ヨウ素法で決定した。

2.3 二酸化硫黄及び硫化水素の調製と溶解度の測定

2.1 の方法により発生させた二酸化硫黄と硫化水素を濃硫酸で乾燥後、DMF に吸収させた。ガスの流速を 30 ml/min 程度に保ち、DMF に数分間吸収させた。溶解度を測定する場合には、DMF を 25°C に保ちながら更にガスを吸収させて飽和溶液を調製し、1 時間程度放置後、硫化水素は酢酸鉛による重量法で、二酸化硫黄はヨウ素法でそれぞれ濃度を決定して大約の溶解度を求めた。

* 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

供試液は, ガスを数分間吸収させたものを上記の方法により濃度決定した後, DMF で (0.1~0.01) mol/l に希釈して使用した.

2.4 装置

電気伝導度測定装置は東亜電波製 (CM-2A 型) 及び電位差滴定装置は柳本製作所製 (KY-5 型) で, 白金-銀双金属電極によるゼロ電流滴定法を行った. 滴定セルは, 空気中の水分の混入を避けるように工夫したセルを用いた⁴⁾.

3 実験方法

ヨウ素溶液による硫黄化合物の伝導度及び電位差滴定は, 滴定速度や供試液の濃度を変化させて行い, 終点での電位変化と伝導度変化との関係並びに定量限界を検討した.

4 実験結果及び考察

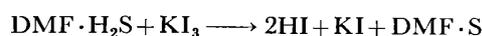
4.1 二酸化硫黄及び硫化水素の滴定

水溶液に比較して二酸化硫黄や硫化水素が DMF によく溶解し, 25°C における大約の溶解度の測定結果は, 4.35 mol/l (27.8 g/100 g) 及び 0.34 mol/l (1.16g/100 g) であり, 水溶液中の文献値 {1.47 mol/l (9.4 g/100 g) や 0.098 mol/l (0.334 g/100 g)} よりもはるかに大きい.

DMF 中での硫化水素は, 1:1 の DMF-硫化水素を, 二酸化硫黄は, DMF 2 分子との脱水付加物 [(CH₃)₂N-CO]₂·SO を生成し, それが過剰の DMF に溶解しているものと思われる. 又, いずれも過飽和の溶液を放置しておくとも硫黄が遊離することが認められた.

硫化水素の DMF 溶液のヨウ素による伝導度滴定曲線を Fig. 1 に示した. 又, 比較のために電位差滴定曲線も併記した. 滴定の結果, 硫化水素とヨウ素とは 1:1 で反応する. 又, Fig. 1 に示したように, 酸化還元反応の終点での伝導度変化と電位差滴定での電位飛躍とがおおむね一致することも認められた. 従って, 硫化水素とヨウ素との酸化還元反応の終点は, 既報³⁾と同様に伝導度滴定法でも決定ができる.

DMF 中での硫化水素とヨウ素との反応式を次のように推定した.



伝導度の上昇するのは, 生成するヨウ化水素酸によるものである.

次に滴定速度や供試液濃度の影響について, 滴定速度を (0.5~5.0) ml/min に変化させても, 同一点に終点

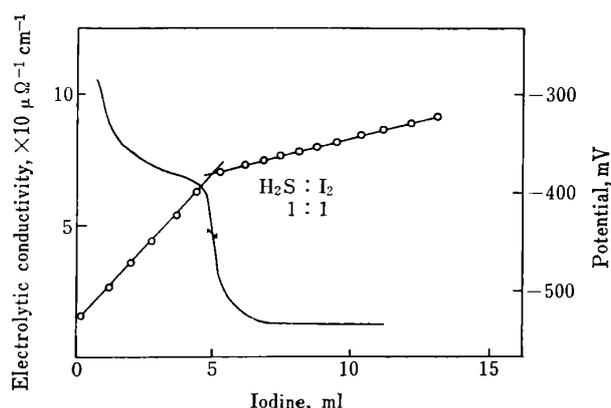


Fig. 1 Conductimetric and potentiometric titration curves of H₂S with iodine in DMF solution

Sample: H₂S, 9.8 × 10⁻³ mol/l, 5 ml; Titrant: Iodine, 1 × 10⁻² mol/l; Electrodes: Pt-Ag

が得られた. 又, 硫化水素の濃度を (10⁻¹~10⁻⁵) mol/l に変化させて伝導度滴定を行ったが, 10⁻⁴ mol/l 程度までは明確な変曲点が得られ, 電位差滴定の結果とはほぼ一致した. 定量限界は 5 × 10⁻⁵ mol/l 程度であった.

Fig. 2 に二酸化硫黄の滴定曲線を示した. 二酸化硫黄の DMF 溶液は, ヨウ素による直接滴定ができないので, ヨウ素が二酸化硫黄に対して過剰となるように加え, 室温で 30 分間ほど反応させた後に過剰のヨウ素を, 塩化スズ(II) の DMF 溶液で伝導度滴定を行った³⁾. 二酸化硫黄とヨウ素との反応は 30 分間程度で完全に進むことが認められた. 又, 塩化スズ(II) とヨウ素とは 1:1 で反応する³⁾ ので, 伝導度滴定の変曲点より二酸化硫黄とヨウ素との反応比を求めた結果, 2:1 の比を得た. このことから二酸化硫黄とヨウ素との反応式を次の

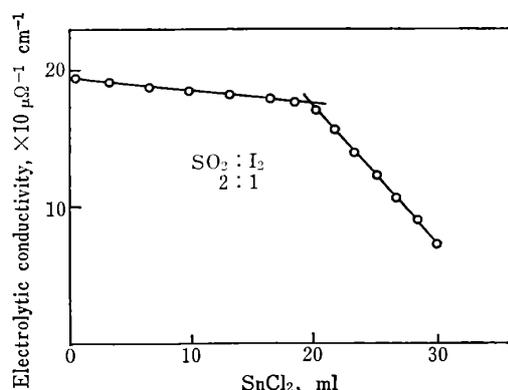


Fig. 2 Conductimetric titration curve of excess iodine with SnCl₂ after reacted with SO₂ in DMF

Sample: SO₂, 1 × 10⁻² mol/l, 10 ml + Iodine, 1 × 10⁻² mol/l, 10 ml; Titrant: SnCl₂, 2.5 × 10⁻³ mol/l

ように推定した。

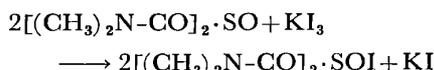


Table 1 は、硫化水素と二酸化硫黄の定量結果を示したものである。

Table 1 Oxidimetric determination of H_2S and SO_2

Sample	Taken (mg)	Found (mg)
H_2S	3.4	3.4 ₆
	6.8	6.7 ₉
	10.2	10.1 ₈
SO_2	6.4	6.3 ₅
	9.6	9.5 ₂
	12.8	12.8 ₄

4.2 有機硫黄化合物の滴定

有機硫黄化合物のチオフェノール、プロピルメルカプタン及びブチルメルカプタンのヨウ素による酸化還元滴定を検討した。これらの化合物は塩基性の非プロトン溶媒である DMF にはよく溶解して付加化合物を生成する。Fig. 3 には、ヨウ素によるチオフェノールの伝導度及び電位差滴定曲線を示した。ヨウ素により滴定すると伝導度は急激に上昇するが、当量点を過ぎると上昇が緩やかになる。これは当量点まではヨウ化水素酸が生成するためであり、当量点以後は過剰のヨウ素自体の伝導度によるものである。

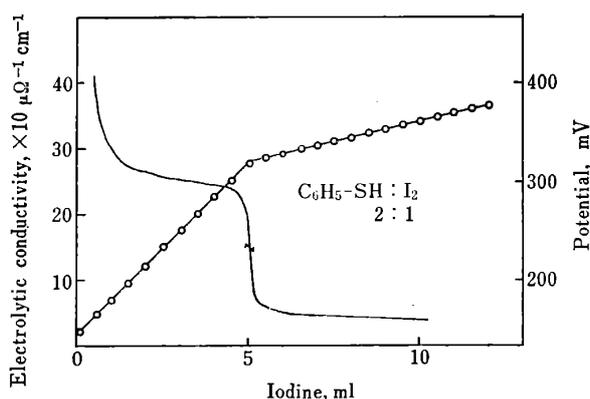


Fig. 3 Conductimetric and potentiometric titration curves of thiophenol with iodine in DMF solution

Sample : Thiophenol, 1×10^{-2} mol/l, 10 ml; Titrant : Iodine, 1×10^{-2} mol/l; Electrodes : Pt-Ag

白金-銀双金属極を用いるゼロ電流電位差滴定による終点と伝導度法の終点とを比較したが、硫化水素や二酸化硫黄と同様に終点はおおむね一致した。反応比は変曲

点より 2 : 1 を得た。

Fig. 4 はプロピルメルカプタン、ブチルメルカプタンの滴定結果を示したもので、チオフェノールと同様の 2 : 1 の反応比が得られた。これらの結果よりメルカプト基とヨウ素とは 2 : 1 で反応するものと思われる。従って、チオフェノールやメルカプタンとヨウ素との反応を次式のように推定した。

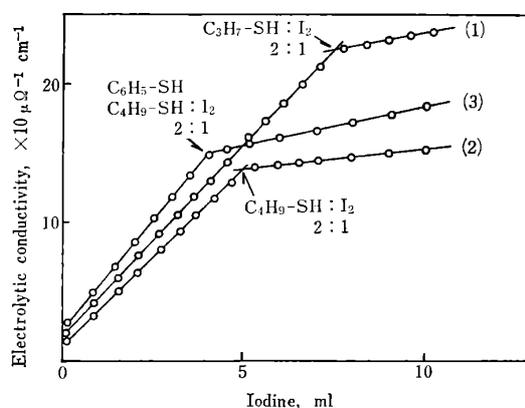
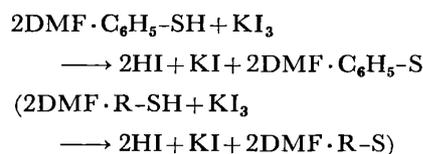


Fig. 4 Conductimetric titration curves of propyl mercaptan, butyl mercaptan and mixed thiophenol and propyl mercaptan with iodine in DMF solution

Sample : (1) Propyl mercaptan, 3×10^{-2} mol/l, 5 ml, (2) butyl mercaptan, 1×10^{-2} mol/l, 10 ml, (3) thiophenol, 1×10^{-2} mol/l, 4 ml + butyl mercaptan, 1×10^{-2} mol/l, 4 ml; Titrant : Iodine, 1×10^{-2} mol/l

滴定終了後、多量の水を加えると硫黄が遊離する。Fig. 4 の (3) はチオフェノールとブチルメルカプタンの混合溶液を滴定した曲線であるが、メルカプト基とヨウ素とが反応したところに終点を得られた。従って、混合物中の全メルカプト基の定量が本法でできる。

チオフェンなど環状有機硫黄化合物のヨウ素による滴定を検討したが、DMF 中では反応は認められなかった。メルカプタンの定量限界は 6×10^{-5} mol/l であり、定量結果の 1 例を Table 2 に示した。

5 結 論

二酸化硫黄や硫化水素の定量方法の研究は多数報告されているが、水溶液よりもはるかに溶解度の大きい DMF などの非水溶媒中における、ヨウ素による伝導度滴定法は全く行われていない。電位差滴定は化学反応の

Table 2 Oxidimetric determination of propyl mercaptan, butyl mercaptan and thiophenol

Sample	Taken (mg)	Found (mg)
Thiophenol	11.0	10.9 ₅
	22.0	21.9 ₆
	33.0	32.9 ₈
Propyl mercaptan	3.8	3.7 ₆
	7.6	7.5 ₈
	11.4	11.4 ₀
Butyl mercaptan	4.5	4.4 ₅
	9.0	8.9 ₈
	13.5	13.4 ₉

追跡にはよく用いられるが, 主反応の終点検出には伝導度滴定法が明りょうである. 又, 伝導度滴定法では電極を選択する必要がないのが利点と言える.

EDTA の DMF 溶液による硫黄化合物の伝導度滴定を既報¹⁾²⁾したが, EDTA は DMF には 5×10^{-2} mol/l 以下しか溶解しない. しかし, 本法ではヨウ素の DMF 溶液はいくらでも高濃度の溶液の調製ができるので, 広範囲の濃度の試料の滴定ができる.

メルカプタンなどの有機硫黄化合物は DMF にはよく溶解する. 通常メルカプタンの分析は, ガスクロマトグラフィー以外には水溶液をヨウ素により目視滴定をするが, 試料中に水に不溶性の物質が共存する場合には操作が繁雑となる. 本法では試料を DMF に溶解させ, 直接伝導度滴定を行う簡便さがある.

(1974 年 10 月, 日本化学会第
31 秋季年会において一部発表)

文 献

- 1) 吉村長蔵, 田村邦彦: 分化, **18**, 689 (1969).
- 2) 吉村長蔵, 田村邦彦: 分化, **20**, 957 (1971).
- 3) 吉村長蔵, 宮本清茂: 日化, **1979**, 76.
- 4) 吉村長蔵, 田村邦彦: 分化, **20**, 953 (1971).

☆

Iodometry of inorganic and organic sulfides in *N,N*-dimethylformamide by conductimetry and potentiometry. Chozo YOSHIMURA and Kiyoshige MIYAMOTO (Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka-shi, Osaka)

The iodometry of inorganic and organic sulfides in *N,N*-dimethylformamide by conductimetric and potentiometric titration was investigated. Iodine and hydrogen sulfide react in the ratio of 1:1 and the endpoint found in the conductimetric titration curve was agreed with that in the potentiometric titration. On the other hand, a reaction ratio between iodine and sulfur dioxide was 2:1. The reaction ratio of mercapto group (-SH) in butyl mercaptan, propyl mercaptan and thiophenol with iodine was also 2:1. The titration rate was uninfluenced in a range from 0.5 ml/min to 5.0 ml/min. The sensitivity limit was about 5×10^{-5} mol/l.

(Received June 25, 1979)

Keywords

Conductimetry

N,N-Dimethylformamide

Inorganic sulfides

Iodometry

Organic sulfides