The Japan Society for Analytical Chemistry

ピリジン過塩素酸付加物による亜硝酸塩，過酸化水素の非水滴定

吉村　長蔵，　西口　年彦®*

(1983 年 12 月 19 日受理)

ピリジン過塩素酸付加物を用いる還元性物質の非水酸化滴定を検討した．本報では，塩基性非プロトン溶媒である *N, N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中におけるナトリウム，カルシウム，バリウムなどの無機亜硝酸塩及び過酸化水素とピリジン過塩素酸付加物との反応を電導度滴定法及び電位差滴定法により追跡し，亜硝酸塩及び過酸化水素のピリジン過塩素酸付加物による非水酸化滴定を行った．又，更に滴定時における金属イオン，試料溶液の見掛けの pH 及び共存水分の影響も調べた．その結果，滴定に対して共存する金属の影響は認められず，又，共存水分も 1 v/v % 以下であれば影響は認められなかったが，試料溶液の見掛けの pH は，反応の進行を左右し見掛けの pH が 9 よりも小さな値を示す試料溶液では滴定は不可能であった．

1　緒　　言

亜硝酸塩の定量方法としては，吸光光度法[1] 及び過マンガン酸カリウム法[2]，ヨウ素法[2]，硫酸セリウム法[2]などの酸化還元滴定法が常用されている．しかし，吸光光度法においてはアルミニウム，鉄，銅，マグネシウムなどの金属イオンが妨害するため，これらが共存する場合にはマスキングする必要があり，容量法においてもいずれの方法とも試料溶液を酸性とするため亜硝酸イオンが不安定となり直接滴定では低値を与える場合が多く，間接滴定法が工夫されている．又，過酸化水素の定量[3] においても過酸化水素中に安定剤として 8-キノリノール，アセトアニリドなどの有機化合物を含む場合には，過マンガン酸カリウム法による滴定はできずヨウ素法による間接滴定法[3] などが用いられている．

本報では，塩基性非プロトン溶媒である *N, N*-ジメチルホルムアミド（以下，DMF と略記）中においてピリジン過塩素酸付加物による亜硝酸塩及び過酸化水素の直接滴定を行い良好な結果を得た．DMF 中において亜硝酸カルシウム及び亜硝酸バリウムをピリジン過塩素酸付加物で電導度及び電位差滴定を行うとモル比で 1 : 2 の点に，又，亜硝酸ナトリウムでは 1 : 1 の点にそれぞれ明りょうな終点が認められた．又，過酸化水素の場合では，電位差滴定法により過酸化水素に対しピリジン過塩素酸付加物がモル比で 4 : 1 の点に終点が得られた．しかし，いずれの反応も試料溶液の見掛けの pH が 9 よりも小さな値を示す場合には認められないので，塩基性溶媒中における酸化反応であると考えられる．

* 近畿大学理工学部応用化学科：577　大阪府東大阪市小若江 3-4-1

2　試薬及び装置

2•1　試　薬

DMF は，市販特級品を無水硫酸ナトリウムで脱水後，再蒸留して使用した．含有水分のカールフィシャー法による測定結果は，約 0.02～0.03 v/v % であった．

ナトリウム，バリウム，カルシウムなどの亜硝酸塩及び過酸化水素は，いずれも市販特級品をそのまま用いた．

濃度は，1×10^{-2} mol dm^{-3} 程度に調製した後，一定量を採り水で希釈したものを過マンガン酸カリウム法，ヨウ素法及び重量法で決定した．なお，図表中はすべて $f=1.000$ に換算して統一した．

2•2　ピリジン過塩素酸付加物の調製法及び組成

ピリジン過塩素酸付加物は，ピリジンを冷却しつつ市販濃過塩素酸を添加した後，多量のエーテルを加えると白色の結晶性個体として析出する．これを沪過分離し，更にエーテルで洗浄した後，乾燥して用いた[4]．この白色結晶性固体中のピリジンと過塩素酸の結合比を決定するために元素分析を行った．その結果をピリジンと過塩素酸との結合比を 1 : 1 と仮定した場合の計算値と比較して Table 1 に示す．

窒素は，付加物 (0.3～0.5 g) を酸化水銀(II) を触媒として硫酸水素ナトリウムと少量の濃硫酸により融解し，更に硫酸ナトリウムを加えて無色になるまで完全に分解した後，ケルダール法[5)~7)] に従い決定した．塩素

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 1 Analytical results of pyridine-perchloric acid adduct (Py-$HClO_4$)

$C_5H_5N \cdot HClO_4$ (Py-$HClO_4$)	N/%	Cl/%
Calcd.	7.8	19.7
Found	7.7	19.3

は，付加物 (0.3～0.5 g) をアルカリ（水酸化ナトリウム）融解後，遊離した塩素を硝酸銀の標準溶液で滴定した．以上の結果と IR 測定によるピリジン骨格の同定，及び水溶液中の過塩素酸イオンの検出などから，この反応生成物は，ピリジンと過塩素酸とが 1：1 の比で結合した付加物であると推定した．

このピリジン過塩素酸付加物は，融点 287 °C を示し潮解性はなく，これを精ひょう後 DMF に溶解し滴定標準溶液とした．

2•3 装 置

電導度滴定装置：東亜電波工業社製 CM-2A

電位差滴定装置：京都電子工業社製 PT-02

カールフィシャー水分測定装置：三菱化成工業社製デジタル自動水分測定装置 KF-01

pH メーター：堀場製作所社製 pH Analyzer F-80

3 実験及び考察

3•1 試料溶液

DMF 中においては，亜硝酸塩は安定であり約 20 日程度の間，力価の変化は認められなかった．又，常温における DMF に対する溶解度は，亜硝酸カルシウムでは約 9×10^{-1} mol dm^{-3} 程度，亜硝酸ナトリウムでは約 6×10^{-1} mol dm^{-3} 程度であった．

過酸化水素の試料溶液は，約 0.1 cm^3 の市販特級品 (34 v/v % 水溶液) を DMF で希釈して 100 cm^3 とした後，濃度をヨウ素法による間接滴定法で決定した．この過酸化水素の DMF 溶液の安定性は，亜硝酸塩と同様に約 20 日以上も力価の変化は認められなかった．又，本実験で使用した過酸化水素の DMF 溶液中の水分量は，約 0.07～0.1 v/v % 程度であった．

3•2 電導度及び電位差滴定

3•2•1 滴定方法 滴定用セルに試料溶液の一定量を採取した後，約同量の DMF を加えピリジン過塩素酸付加物の DMF 溶液にて 0.5～1.0 cm^3 min^{-1} の滴定速度で滴定した．又，電位差滴定の場合には，白金を指示電極とし銅アマルガムを参照電極に用いた．参照電極としては，銅アマルガム以外に銅，銀，鉛なども試みたが，銅アマルガムが電位飛躍の明りょうさと大きさの点で最適であった．

3•2•2 亜硝酸塩の滴定 亜硝酸ナトリウム，亜硝酸カルシウム，亜硝酸バリウムなどの亜硝酸塩を DMF 中においてピリジン過塩素酸付加物を用いて電導度及び電位差滴定を行うと，亜硝酸塩とピリジン過塩素酸付加物との間に一定の反応比が得られた．その結果を亜硝酸カルシウムを対象にして Fig. 1 に示す．この結果は，外の亜硝酸バリウム，亜硝酸ナトリウムなどの亜硝酸塩についても同様に認められた．

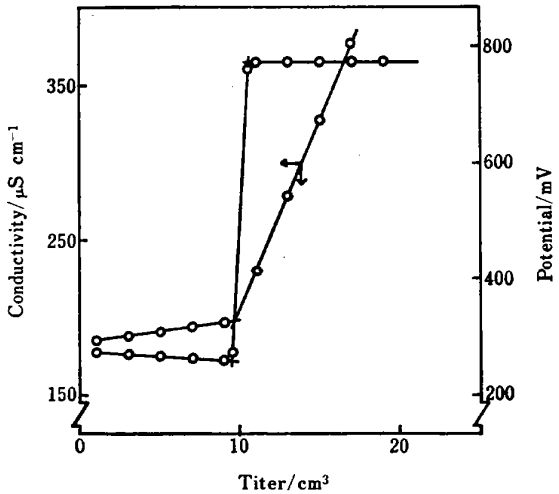

Fig. 1 Conductimetric and potentiometric titration curves of calcium nitrite with Py-perchloric acid in dimethylformamide (DMF)

Sample : $Ca(NO_2)_2$ 1×10^{-2} mol dm^{-3}, 5 cm^3; Titrant : Py-$HClO_4$ 1×10^{-2} mol dm^{-3}

又，バリウム，カルシウムの硝酸塩及び塩化物の DMF 中におけるピリジン過塩素酸付加物との反応，及び亜硝酸塩に対しての硝酸塩又は塩化物の共存の影響について調べた．その結果をバリウム塩を対象にして Fig. 2 に示す．曲線 3）のように硝酸バリウムは，DMF 中ピリジン過塩素酸付加物とは反応せず，これは塩化バリウムについても同様であった．又，硝酸バリウムを亜硝酸バリウムに対し等モル程度添加し，これをピリジン過塩素酸付加物により電導度滴定した場合には 3) のようにその終点は，亜硝酸バリウム単独の場合 1) と一致する．すなわち，亜硝酸バリウムとピリジン過塩素酸付加物との反応に対するバリウムイオン及び硝酸イオンの影響は認められなかった．このことは，塩化物を添加した場合においても同様であり，又，電位差滴定による結果も同様であった．

以上のことからピリジン過塩素酸付加物と亜硝酸塩との反応は，亜硝酸イオンを対象として起こり，終点の位

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

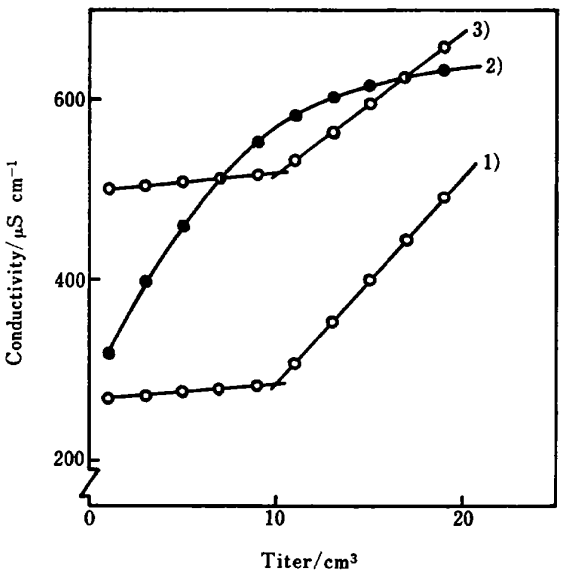

Fig. 2 Conductimetric titration curves of barium nitrite, barium nitrate and their mixture with Py-perchloric acid in DMF

Sample : 1) $Ba(NO_2)_2$ 1×10^{-2} mol dm^{-3}, 5 cm^3 ; 2) $Ba(NO_3)_2$ 1×10^{-2} mol dm^{-3}, 5 cm^3; 3) Mixture of 1) and 2); Titrant : Py-$HClO_4$ 1×10^{-2} mol dm^{-3}

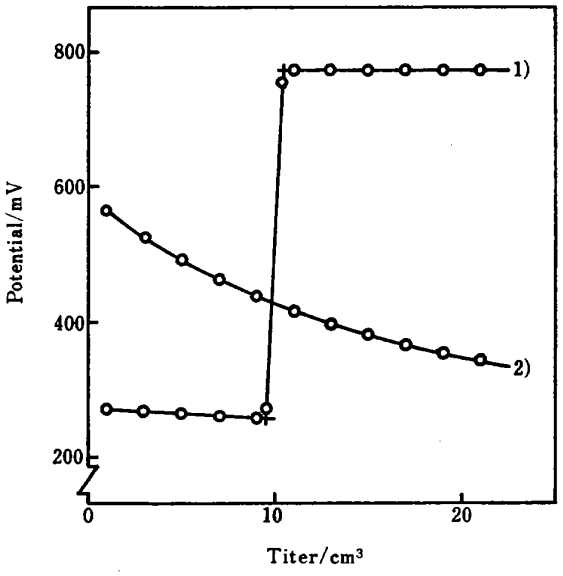

Fig. 3 Influence of acidity of sample solution on potentiometric titration curve of calcium nitrite with Py-perchloric acid in DMF

Sample : $Ca(NO_2)_2$ 2×10^{-3} mol dm^{-3}, 25 cm^3; Observed pH of sample solutin : 1) 10.5, 2) 2.0; Titrant : Py-$HClO_4$ 1×10^{-2} mol dm^{-3}

置は亜硝酸イオンの量に比例し，金属イオンの量には無関係である．又，アルミニウム，鉄，銅，マグネシウムなどの金属イオンの共存も調べた．これらの金属イオンは，亜硝酸イオンの吸光光度定量における妨害イオンであるが本法では，これらの金属イオンがピリジン過塩素酸付加物と反応しないため影響は認められなかった．

従って，両者の反応は次式のように推察される．

$$Ba(NO_2)_2+4\,OH^- \longrightarrow Ba(NO_3)_2+2\,H_2O+4e \quad \cdots\cdots(1)$$

$$2\,HClO_4+2\,H_2O+4\,e \longrightarrow 2\,HClO_3+4\,OH^- \quad \cdots\cdots(2)$$

式(1) と式(2) より

$$Ba(NO_2)_2+2\,HClO_4 \longrightarrow Ba(NO_3)_2+2\,HClO_3$$

以上のように亜硝酸塩とピリジン過塩素酸付加物との反応は，DMF のような塩基性溶媒中において進行すると考えられる．次に溶液の見掛けの pH の影響について調べた結果を Fig. 3 に示す．DMF の比誘電率は $\varepsilon=36.7$ でありこのような大きな比誘電率を示す溶媒中では，非水溶媒の pH は，ほぼ水溶液の場合と同様に取り扱うことができる[8]．しかし，溶媒によって溶媒和された水素イオンの活量係数の定義の相違により水溶液中の pH とは直接比較できない．そこで本報では，DMF 溶液の酸度を通常のガラス電極で測定した電位，すなわち pH メーターの読みを見掛けの pH として比較した．Fig. 3 において亜硝酸カルシウムをピリジン過塩素酸付加物で電位差滴定をした場合の電位変化を示したものである．2×10^{-3} mol dm^{-3} の亜硝酸カルシウムの DMF 溶液の見掛けの pH は約 10.5 程度であり，ピリジン過塩素酸付加物で滴定すると曲線 1）のように明りょうな電位飛躍が認められる．しかし，硝酸，硫酸などを用いて溶液の見掛けの pH を約 2.0 程度にした場合では，曲線 2）のように電位飛躍は認められない．これは，反応の途中で生成していると考えられる塩基が酸により消費されるためと考えられ，見掛けの pH が 2 程度を示す溶液中では酸化還元反応は起こらない．この結果は，電導度滴定法においても同様であった．又，この滴定における試料溶液の適当な見掛けの pH は，約 9.0 以上であった．

3•2•3 過酸化水素の滴定　亜硝酸塩と同様に DMF 中において過酸化水素をピリジン過塩素酸付加物により電位差滴定を行うとモル比で 4：1 の点に明りょうな電位飛躍が認められるが，電導度滴定法では終点を求めることはできなかった．この結果を Fig. 4 に示す．このことは，過酸化水素とピリジン過塩素酸付加物との反応を次式のように考えると，

$$4\,H_2O_2+HClO_4 \longrightarrow 4\,H_2O+HCl+4\,O_2$$

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

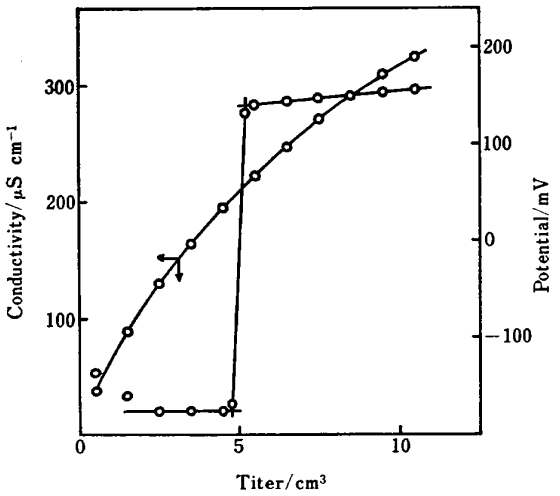

Fig. 4 Conductimetric and potentiometric titration curves of hydrogen peroxide with Py-perchloric acid in DMF

Sample : H_2O_2 1×10^{-2} mol dm^{-3}, 20 cm^3; Titrant : Py-$HClO_4$ 1×10^{-2} mol dm^{-3}

反応生成物のために電導度が上昇し続け，電導度滴定曲線上に屈曲点を検出することができないものと考えられる．

又，滴定に際して試料溶液の見掛けの pH の影響を調べた結果，亜硝酸塩の滴定の場合と同様であった．

3•2•4 水の影響 亜硝酸カルシウムを対象にして共存水分の影響を調べた．その結果を Fig. 5 に示す．

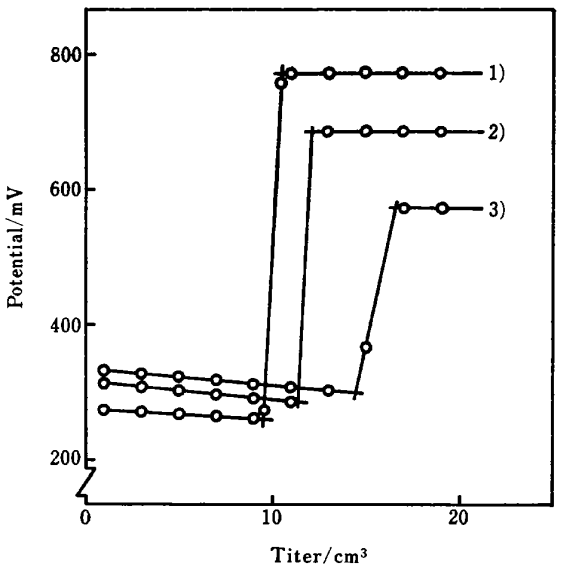

Fig. 5 Influence of water on potentiometric titration curve of calcium nitrite with Py-perchloric acid in DMF

Sample : $Ca(NO_2)_2$ 2.5×10^{-3} mol dm^{-3}, 20 cm^3 ; Water concentration : 1) 1 v/v %, 2) 2 v/v %, 3) 5 v/v %; Titrant : Py-$HClO_4$ 1×10^{-2} mol dm^{-3}

過塩素酸は，無水の状態においては極めて活性であるが水溶液の状態では逆に極めて安定化するため酸化力は低下し，強酸としての性質が大きくなる．従って，亜硝酸カルシウムをピリジン過塩素酸付加物により滴定する場合も試料溶液中の共存水分が増大するほどピリジン過塩素酸付加物の力価は低下し，終点が正の方向にずれることが予想される．

Fig. 5 において曲線 1）は，試料溶液中の共存水分が体積比で 1 v/v %， 2）は 2 v/v %， 3）は 5 v/v % の場合である．滴定の結果，共存水分量が 1 v/v % 以下であれば滴定終点の位置に影響は認められなかったが，共存水分量が 2 v/v % 以上になるとしだいに電位飛躍は小さくなり，又，終点は正の方向にずれる．

3•3 定量下限と分析例

本法による亜硝酸塩及び過酸化水素の定量は，亜硝酸カルシウムでは 2.5×10^{-4} mol dm^{-3}，亜硝酸バリウムでは 1×10^{-4} mol dm^{-3}，亜硝酸ナトリウムでは 2.5×10^{-4} mol dm^{-3}，過酸化水素では 5×10^{-4} mol dm^{-3} 程度まで可能であった．又，Table 2 に本法による亜硝酸塩及び過酸化水素の定量結果の一例を示す．

Table 2 Determination results of inorganic nitrites and hydrogen peroxide by present method

Sample	Taken/mg	Found/mg	Relative error/%
$Ca(NO_2)_2$	5.2_3	5.2_9	1.1_5
	10.4_5	10.5_9	1.2_4
$Ba(NO_2)_2$	5.5_5	5.6_2	1.2_6
	11.1_0	11.2_5	1.3_5
H_2O_2	3.3_9	3.4_3	1.1_8
	6.7_8	6.8_7	1.3_3

文　献

1) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1981). 無機応用比色分析編集委員会編 : "無機応用比色分析", 4巻, p. 425 (1975), (共立出版).
2) 日本分析化学会編 : "分析化学便覧", 改訂三版, p. 161 (1982), (丸善).
3) F. O. Treadwell, W. T. Hall : "*Analytical Chemistry*", Vol. 2, 8th ed., p. 570 (1935), (John Wiley, New York). JIS K 8230, 過酸化水素 (1978). J. Bassett, "*Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*", p. 315, 369, 381 (1978), (Longman, New York).
4) 吉村長蔵, 西口年彦 : 日本分析化学会第 30 年会講演要旨集, p. 246 (1981).
5) F. Pilch : *Monatshefte f chem.*, **32**, 21 (1911).
6) H. Roth : *Mikrochem.*, **31**, 287 (1944).
7) 穂積啓一郎 : "基礎分析化学講座", 11 巻, 日本分析化学会編, (1965), (共立出版).

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

8) 大滝仁志，田中元治，舟橋重信："溶液反応の化学"，(1977)，(学会出版センター).

☆

Nonaqueous redox titration of inorganic nitrites and hydrogen peroxide with pyridine-perchloric acid adduct. Chozo YOSHIMURA and Toshihiko NISHIGUCHI (Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University; 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka, 577)

The reactions between inorganic nitrites or hydrogen peroxide and pyridine-perchloric acid adduct were investigated by conductimetric and potentiometric titration in *N,N*-dimethylformamide (DMF). DMF was used as an excellent solvent on account of having high solubilities for inorganic nitrites and adduct. The sample solutions were prepared by dissolving required quantity of inorganic nitrites, hydrogen peroxide in DMF, and standardizations were carried out with permanganate method and iodometry. The used inorganic nitrites were sodium(I) nitrite, calcium(II) nitrite and barium(II) nitrite. On titration of the inorganic nitrites with pyridine-perchloric acid adduct by conductimetry or potentiometry, the combination ratios of 1 : 1 or 1 : 2 on titration curves. The end point of reaction between hydrogen peroxide and the adduct could be detected by potentiometry, but not be obtained a inflection point by conductimetry. And the combination ratio was obtained at the molar ratio of 4 : 1 by potentiometric titration. From the results, it was considered that the reactions between nitrite ions or hydrogen peroxide and the adduct were redox reaction in basic solvents, and these reactions did not proceed by increasing acidity of the sample solutions. Less than 1 v/v % of water gave no influence on the obtained end points. The limiting concentration of the determination were different owing to sort of inorganic nitrites, but were about from 1×10^{-4} mol dm^{-3} to 5×10^{-4} mol dm^{-3}.

(Received December 19, 1983)

Keyword phrases

nonaqueous redox titration; determination of inorganic nitrites and hydrogen peroxide in *N,N*-dimethylformamide; conductimetric and potentiometric end-point detection.

ジフェニルカルバゾン試薬の高速液体クロマトグラフィーによる品質検定及びその精製法

長島　潜®*，町田　彌**，内海　喩***

(1983 年 12 月 28 日受理)

ハロゲン化物の水銀(II) 塩滴定の指示薬であるジフェニルカルバゾン (DPCO) の高速液体クロマトグラフィーによる品質検定法を確立した．μ Bondapak C_{18} カラムと UV (254 nm) 検出器を付けた装置に試料溶液を注入し，メタノール・1 M 酢酸 (40 : 60) を用いて，1.0 ml/min の流速で溶離した．市販 DPCO 試薬の純度は 11～15 % と大きなばらつきを示し，純度が低いと分析精度に影響を及ぼすことが明らかにされた．試薬の精製を試み，ジフェニルカルバジド (DPCI) のアルカリ性エタノール溶液を 50 °C で空気酸化することにより高品質の DPCO を収率よく，簡便に得ることができた．又，DPCO 溶液は極めて不安定であるが，DPCI (30～50 %) の存在により分解は抑制され，約 2 か月間にわたり使用することができた．

* 三共(株)分析代謝研究所：140　東京都品川区広町 1-2-58
** 日本大学生産工学部工業化学科：275　千葉県習志野市泉町 1-2-1
*** 日本大学理工学部工業化学科：101　東京都千代田区神田駿河台 1-8-14

NII-Electronic Library Service