

分析化学の学生実習に関する考察 (第2報)

パラアミノサリチル酸の臭素滴定

小林恵子, 河合 聡, 窪田種一

(岐阜薬科大学薬品分析化学教室)

Discussion on Experiments of Analytical Chemistry for Students. II.

Bromimetry of p-Aminosalicylic Acid

KEIKO KOBAYASHI, SATOSHI KAWAI, TANEKAZU KUBOTA

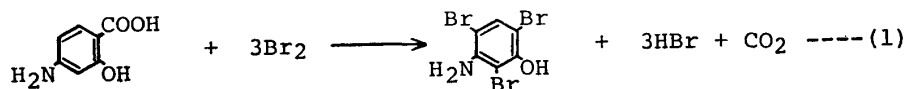
Department of Pharmaceutical Analyses, Gifu College of Pharmacy

(Received July 11, 1981)

Quantitative analysis of p-aminosalicylic acid is accepted as one of the good examples for the student experiments in the course of analytical chemistry. The revised J. P. X. describes this assay method, in which the use of quite a large amount of KBr and mixed solution composed of glacial acetic acid (5 part) and HCl (about 12N, 2 part) was emphasized. In this report we have reexamined this revised assay method in detail. The result indicated that the experimental conditions where the precipitation of the reaction product does not completely occur in all the reaction processes are the most important for obtaining the reasonable results. For this purpose, the use of the mixed solution mentioned above is very effective. However, if these conditions are satisfied the addition of quite a large amount of KBr may not be necessary unless the sample itself consumes the KBr extraordinarily.

1. ま え が き

パラアミノサリチル酸は臭素と次のように反応する。



反応後ヨウ化カリウムを加えて過剰の臭素をヨウ素に変え, チオ硫酸ナトリウム液で滴定することによってパラアミノサリチル酸を定量することができる。この定量法は臭素滴定法の実例として学生実習のテーマに広く取り上げられている。

第十改正日本薬局方 (JPX) におけるパラアミノサリチル酸カルシウムの定量法は次のように規定されている。

「本品約 0.4 g を精密に量り, 水 120 ml および希塩酸 1.5 ml を加え, 水浴上で加温して溶かし, 冷後, 水を加えて正確に 200 ml とし, 試料溶液とする。試料溶液 30 ml を正確に量り, ヨウ素びんに入れ, 正確に 0.1 N 臭素液 25 ml を加え, 次に臭化カリウム溶液 (1 → 4) 20 ml を加え, 更に氷酢酸・塩酸混液 (5 : 2) 14 ml を速やかに加えて直ちに密せんし, 時々振り混ぜ 10 分間放置する。これにヨウ化カリウム試液 6 ml を注意して加え, 穏やかに振り混ぜ 5 分間後, 0.1 N チオ硫酸ナトリウム液で滴定する (指示薬: デンプン試液 1 ml)。」

この定量法は第七改正日本薬局方 (JPVII) の定量法が追補により改正されたものであり, その根拠は, 辻, 中村ら

の検討資料¹⁾に基いている。

JPⅦ 記載のパラアミノサリチル酸カルシウムの定量法は次のようである。

「……………試料溶液 30ml を正確に量り、ヨウ素びんに入れ、正確に 0.1N 臭素液 25ml を加え、つぎに塩酸 4 ml をすみやかに加えて直ちに密せんし、5 分間振り混ぜたのち 30 分間放置する。これにヨウ化カリウム試液 6 ml を注意して加え……………(以下 JPX に同じ)。」

下線を附した「塩酸 4 ml」が「臭化カリウム溶液 (1→4) 20ml および氷酢酸・塩酸混液 (5:2) 14ml」に改正され、放置時間も 30 分から 10 分に短縮された。しかし、その理由は必ずしも明確ではない。

辻らは「第七改正日本薬局方収載のパラアミノサリチル酸類の定量法は種々の点で不完全であるので、氷酢酸・塩酸の混液によってトリブROM体の沈殿の生成を抑え、臭化カリウム液を加えることによって終末点における青色のもどりをとり除くことに成功した。この方法によると、終末点の判定は極めて容易になり、定量値もほぼ 100% に近づきバラツキも小さくなった」と述べている。

2. 実 験

パラアミノサリチル酸の臭素化条件について種々検討を加え、表 1 のような実験結果が得られた。

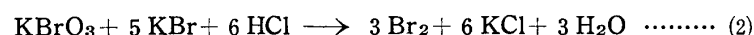
表 1 パラアミノサリチル酸の臭素滴定における臭素化条件の検討

臭 素 化 条 件	試料溶液 30ml 中の 検体量 (mg)	沈有 殿 の無	0.1N 臭 素液の消 費量 (ml)	定 量 値 (%)	終末点にお ける青色の もどり (min)
パラアミノサリチル酸ナトリウム					
A JPX 法	60	—	16.97	100.06	2 — 3
	60	—	16.97	100.06	2 — 3
	60	—	16.97	100.06	2 — 3
B JPX 法で KBr 溶液 (1→4) 20ml の代りに水 20ml 加える	60	—	16.97	100.06	2 — 3
	60	—	16.96	100.00	2 — 3
	60	—	16.97	100.06	2 — 3
C JPⅦ 法で塩酸 4 ml の代りに水 50ml と塩酸 10ml を加える (放置時間 10 分)	60	—	16.95	99.94	1 — 2
	60	—	16.86	99.41	1 — 2
	60	—	16.91	99.71	1 — 2
D JPⅦ 法	30	—	8.71	102.71	0.4
	30	—	8.59	101.30	0.4
	30	—	8.53	100.59	0.4
パラアミノサリチル酸カルシウム					
E JPX 法	30	—	6.95	100.14	1 — 2
	30	—	6.92	99.71	1 — 2
	30	—	6.92	99.71	1 — 2
F JPX 法で KBr 溶液 (1→4) 20ml の代りに水 20ml 加える	30	—	6.92	99.71	1 — 2
	30	—	6.92	99.71	1 — 2
	30	—	6.91	99.57	1 — 2
G JPⅦ 法	30	—	6.93	99.86	0.2
	30	—	6.92	99.71	0.2
	30	—	6.98	100.58	0.2
	60	+	13.92	100.29	0.2
	60	+	13.90	100.14	0.2
	60	+	13.90	100.14	0.2
H JPⅦ 法で塩酸 4 ml の代りに水 50ml と塩酸 10ml を加える (放置時間 10 分)	30	—	6.99	100.72	1 — 2
	30	—	6.95	100.14	1 — 2
	30	—	6.91	99.57	1 — 2

3. 考 察

JPⅦの改良法(すなわち JPⅩ 法)の利点は滴定の終末点における青色のもどりとトリブロム体の沈殿生成を除くことであると報告されている。JPⅦ 法を追試した結果綿状の沈殿生成が観察され終末点における青色のもどりはげしく(数秒)滴定値は安定しなかった。JPⅩ 法では沈殿の生成はみられず(注意深くみると細かい浮遊物がわずかにある), 終末点の判定も明瞭で測定値のバラツキもなかった。しかし, この場合も2~3分たつと青色のもどりが観察された。ヨウ素滴定の終末点における青色のもどりは溶液中のヨウ化物イオンが空気酸化によりヨウ素を生成することに基づく¹⁾と説明されている。しかし辻らが JPⅦ 法で指摘した青色の急速なもどりはこうしたことが原因ではない。まず考えられることは溶液中の水素イオン濃度の不足である。例えば, 0.1N 臭素液の標定には塩酸(35~38%, 約12N) 5 ml を加えることになっているが, 学生達が間違えて希塩酸(約 2.8N) 5 ml を加えて滴定を行うと, 青色のもどりは数秒にしてあらわれ, 終末点の判定が困難であった。規定通り塩酸を使用すればこうした復色現象は抑えられ安定した滴定値が得られた。この違いの原因は次のように考えられる。

²⁾ 臭素液に塩酸を加えると次の反応が起って臭素を発生する。



反応(2)の平衡系の考察より臭素の発生は水素イオン濃度によって大きく左右される。希塩酸を用いた場合には反応(2)が充分進行せず, 残存する臭素酸カリウムが終末点における青色のもどりの誘因となっていると推定される。反応(2)は臭化カリウムによっても促進されるから, 辻らは大量の臭化カリウムを加えることによって青色のもどりを抑えようとしたものと考えられる。臭化カリウム溶液(1→4) 20ml の添加は, 使用した臭素液 25ml 中に含まれる臭化カリウムの実に13倍に相当する。

ところが, 表2に示したように, JPⅦ 法の酸濃度は決して不足しているとはいえない。¹⁾したがって辻らが考えた大量の臭化カリウムの添加によって青色のもどりを抑えようとしたことにも理論的根拠がすくない。ゆえに JPⅦ 法

表2 臭素発生条件下における水素イオン濃度(N)

0.1N 臭素液の標定	塩酸 5 ml 加えた場合	0.40
	希塩酸 5 ml 加えた場合	0.09
パラアミノサリチル酸の定量	JPⅦ 法 Ca 塩	0.81
	Na 塩	0.98
	JPⅩ 法(辻らの改良法) Ca 塩	0.54
	Na 塩	0.61

で青色のもどりがはげしい理由は他にあると考えられる。その1つとして反応過程で生成する沈殿が復色現象に影響を及している可能性が考えられるのでこれについて検討した。次に反応溶液中の沈殿が復色現象に及す影響について検討した。

表1に種々の臭素化条件における実験結果を示した。パラアミノサリチル酸を臭素化する際に生成する綿状沈殿はトリブロム体であると考えられるが, 辻らの改正法通り氷酢酸・塩酸混液を加えると沈殿は析出しない(A)。そして予想した通り混液を加えて沈殿の生成を防げば(B), 臭化カリウム溶液(1→4) 20mlを加える必要は全くなく, 青色のもどりも抑えられ, 満足すべき安定した滴定値が得られた。参考のため, 混液を加えず, 塩酸 5 ml と臭化カリウム溶液(1→4) 20mlを加えた場合も検討したが, 青色のもどりは改善されなかった。また, トリブロム体は混液の代り

に 20~50ml の水と塩酸を加えると、最初析出する沈殿も次第に消失することを見出した(C)が、この場合は青色のもどりがやや早く、滴定値のバラツキがみられた。試料溶液中のパラミノサリチル酸量を2分の1にした場合(D)にもトリブロム体の沈殿は析出しないが、青色のもどりは早い。この場合氷酢酸・塩酸混液を加えてないから、この混液を加えることは沈殿の生成を防ぐと同時に青色のもどり現象も改善していると考えられる。パラミノサリチル酸カルシウムについても同様な実験結果(E~H)が得られた。

以上の実験結果からパラミノサリチル酸の臭素滴定法として JPX 法はすぐれた方法であるが、パラミノサリチル酸を含む試料が定量操作中に余分の臭化カリウムを消費することがなければ臭化カリウム溶液(1→4) 20ml を改めて加える必要はない。

文 献

- 1) 辻 章夫, 中村晃忠; 衛生試験所報告, 81 (1963) 44。
- 2) 0.1N 臭素液(第十改正日本薬局方): 臭素酸カリウム 2.8g および臭化カリウム 15g に水を加えて溶かし 1,000ml とする。