

アジ化物の微量定量法

(昭和31年5月15日受理)

水島容二郎・長山征悦

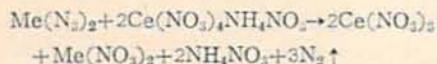
(東京工業試験所 第六部)

1. 緒 言

重金属のアジ化物は、起爆薬に適した性質を具へ、アジ化鉛は実用に供されている。そして、アジ化物の分析法も種々提案されているが、水に難溶の重金属アジ化物の操作が容易で、精度の良い分析法はみあたらない様である。今進行はれた方法では、T. Curtius, J. Rissom¹⁾は Dumas の窒素分析法により分析をしているが、重金属塩は危険であると述べており、Dennis, Isham²⁾らは、銀塩として沈澱せしめ、これを塩化銀に変へて重量法を用いて定量出来る事を記述しているが、アジ化銀はかなり水溶性を有するので、操作の複雑さの割に精度は得られない様である。

滴定法としては、Curtius, Rissom らが、アジ化物を硫酸で分解し、遊離のアジ化水素をアルカリ規定液中に蒸留し、逆滴定する方法を記している。これはかなり優れた方法であるが、アジ化水素酸は弱酸でしかも猛爆発生を有し、且つ、極めて有毒であるので熟練を要する。J. Martin³⁾らは酸化還元滴定を行っており、Rashig⁴⁾及び Copeman⁵⁾らは、ガス容量分析法を記録している。

今回、著者らの行った定量法は Copeman の方法と同様に、アジ化物を硝酸第二セリウムアンモン溶液で酸化分解し、その際、定量的に発生する窒素ガスを捕集して定量を行うガス容量分析法で、その反応は下記の通りである。



著者らは、分析中の安全及び精度向上のため、微量分析法を採用し、他成分たとえば塩素酸塩、炭酸塩の妨害をのぞくために窒素ガス測定には微量窒素計を使用する事にした。又、操作簡易化のため、第1図に示した様な装置を組立てた。この装置は W. N. Carson⁶⁾が Sulfamate の定量に使用した装置からヒントを得たものである。

2. 試 薬

NaN_3 : 市販品を水+アルコールより2回再結晶し、更に水より1回再結晶し110°Cに2時間乾燥した。
 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ 試薬一級
 $\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{COO}$ 試薬一級を2回蒸溜したもの

3. 装置及び操作法

装置は、キップの炭酸ガス発生器、反応容器(内容15cc)、反応試薬タンク及び窒素計(全量5cc)よりなる。発生器からの炭酸ガスは、まず、硫酸によつて水滴が除かれ、次に乾燥筒下部の炭酸ソーダで塩酸ガスの除去をうけ、更に上部の塩化カルシウムで脱水されて反応容器に至る。反応試薬である硝酸セリウムアンモン溶液中に溶存する空気は、予め炭酸ガスを通して除去する。反応容器は着脱可能にしてある。

操 作 法

第1図Aの様に炭酸ガスを通して、この部分の空気を予め炭酸ガスで置換しておく。

次に反応容器中に試料を7~10mg 秤りこみ密着したのち図Bの様に炭酸ガスで容器中の空気を置換する。置換完了は窒素計を接続し気泡の様子から判定されるが普通5分程度を要した。

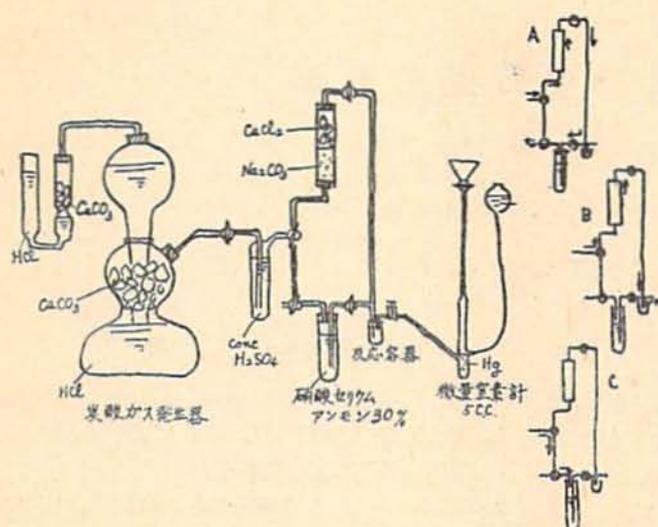
ついで図Cの如くに炭酸ガスの圧力で反応容器中に硝酸セリウムアンモン30%溶液を約3cc 注入する。反応は直ちに始まり、内部の圧力が高まるから逆流を防ぎつつ図Aの状態にもどし、反応で発生した窒素ガスを完全に窒素計中に送入する。この操作には約20分要した。結果は窒素計の読みに気温、気圧の補正、空試験の補正を施し、下式によつて試料中の窒素百分率として算出した。

$$\text{N}\% = \frac{(V-C)}{S} (1.2505) \left(\frac{p}{760} \right) \left(\frac{273.2}{273.2+t} \right) \times 100$$

V: 窒素の量 (ml) t: °C S: 試料 (mg)

C: 空試験及び窒素計の補正 (ml) p: mmHg

なお窒素計の補正には、使用状態に出来るだけ近



第1図 分析装置

い状態で補正するために、微量計中に少量の吸取用 KOH 50% 液を入れ、これと既知量の水銀を加えて行つて、目盛の変化をよみとり、これより補正値を算出した。この方法によれば微量計内壁の KOH 液による濡れ調整をも含めた補正値を得る事が出来た。

4. 実験結果

(a) NaN_3 (ソーダアザイド) の場合 (第1表)

ここで用いた NaN_3 は、予め銀電極を用い硝酸銀規定液で滴定を行い、レコーダーに描かれた滴定曲線から、純度 98.70% の値を得たものである。

第1表

試料: アジ化ソーダー ($\text{NaN}_3=98.70\%$)		
採取量 (mg)	N %	$\text{NaN}_3\%$
4.960	64.08	99.13
4.377	63.71	98.56
7.647	63.79	98.60
3.062	63.60	98.40
3.937	63.94	98.93
3.900	63.77	98.66
4.760	63.90	98.86
4.706	64.16	99.26
平均	63.86	98.80 ± 0.26

当微量ガス容量分析による平均の N% は 63.86% となつて居るが、 NaN_3 としては 98.80% に相当する。この結果より当方法が、実用可能である事が判つたので、以下アジ化銅、アジ化鉛について分析を適用した。

(b) アジ化銅の場合 (第2表)

アジ化銅の試料としては、ポリビニールアルコールで Coating 処理を行つたものを用いた。

ポリビニール又は、ゼラチンを含有する場合には硝酸セリウムアンモン溶液にとけにくく、且つ溶解するにつれて、消えにくい泡が発生して、分析操作に支障をきたすおそれがあつたが、氷酢酸を約 5% 添加する事でこの発泡を防ぎうる事が判つた。かくして得られた結果が第2表である。

なお、シリコン性消泡剤はかなりよい効果を示した。

(c) アジ化鉛の場合 (第3表)
アジ化鉛の試料にはゼラチンが混合して居たので、氷酢酸 5% 添加した硝酸セリウムアンモン溶液を使用した。ア

第2表

試料: アジ化銅		
採取量 (mg)	N %	
9.462	36.40	± 0.00
15.373	36.50	+ 0.10
16.831	36.46	+ 0.06
16.469	36.39	- 0.01
16.750	36.38	- 0.02
14.476	36.21	- 0.19
12.937	36.16	- 0.24
15.680	36.42	+ 0.02
13.629	36.64	+ 0.24
平均	36.40	± 0.10

第3表

試料: アジ化鉛		試料: アジ化銅 ($\text{Ce}^{+15}\%$)	
採取量 (mg)	N %	採取量 (mg)	N %
17.006	25.41	9.271	36.55
17.156	25.58	9.586	36.47
16.741	25.37	9.258	36.06
16.792	25.44	8.271	36.52
10.267	25.87	12.539	36.25
平均		平均	36.37

ジ化ソーダーの場合に比べ、アジ化鉛の結果がよく一致するのは、分子量が大である為と考えられる。

(d) 硝酸セリウムアンモン溶液の濃度の影響

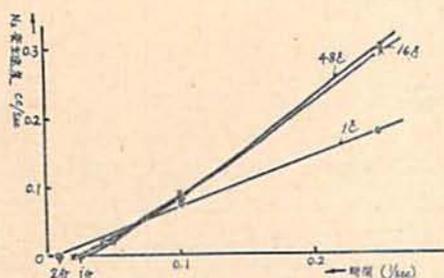
30% 硝酸セリウムアンモン溶液 3cc は、アジ化銅 130mg に相当する。それ故、アジ化銅の試料 17mg 用いるとすれば約 8 倍の反応試薬を使用する事になる。

硝酸セリウムアンモン溶液の濃度を 15% にして、前に

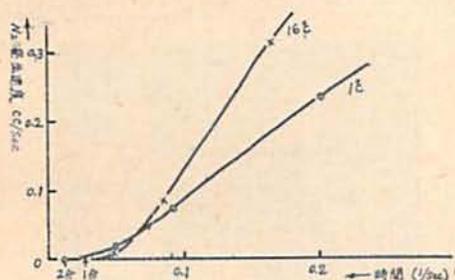
用いたと同じアジ化銅の試料について分析を行つてみた所、30%の場合と所要時間等も変化なく、第4表の様な結果が得られた。

(e) 温度の影響

1°C, 16°C, 48°C の各温度に於けるアジ化銅と硝酸セリウムアンモン溶液 (15%, 30%) との反応速度



第2図 $Ce^{+4}=15\%$ の場合



第3図 $Ce^{+4}=30\%$ の場合

を、窒素ガス発生速度として測定した結果が第2, 3図である。

これは、各温度に調整された恒温槽中に、硝酸セリウムアンモン溶液を入れた反応容器を浸漬し、この中

に一定量のアジ化銅の試料を落下せしめ、5秒毎の窒素発生量をピューレットでよみとり温度、圧力の補を行つたものである。これから、1°C~48°C では硝酸セリウム15%の場合にも2分以内に反応は完結する事が判つた。温度が高い程、反応速度が大きくなるわけであるが、60°C 以上では硝酸セリウムアンモン溶液は急激に分解し反応能力を失う事が知られている。

5. 総括

1) 第1図に示した装置を用い、硝酸セリウムアンモン溶液による当微量ガス容量分析法は、水にとけにくいアジ化銅、アジ化鉛の安全且つ手軽な方法として良い結果を与えた。

2) アジ化銅と硝酸セリウムアンモン溶液の反応は相当に反応速度大でアジ化鉛、アジ化銅 15mg に対し 30%溶液又は15%溶液を 3cc 加えるという条件では、1°C 以上の場合、2分以内には反応が完了する事がわかつた。

文 献

- 1) T. Curtius, J. Rissom: J. Prakt. Chem. (2) 58 (1898) 268.
- 2) L. M. Dennis, H. Isham: J. Am. Chem. Soc. 29 (1907) 24.
- 3) J. Martin: J. Am. Chem. Soc. 49 (1927) 2133.
- 4) F. Raschig: Chem.-Ztg. 32 (1908) 1203, Ber. 48 (1915) 2088.
- 5) D. A. Copeman: J. South African Chem. Inst. 10, No. 2 (1927) 18.
- 6) W. N. Carson Jr: Anal. Chem. 23 1016~19 (1951).

Micro-determination of Azides

by Yojiro Mizushima and Seietsu Nagayama

A micro-gasometric determination of small quantity of insoluble azides as copper or lead salts has been performed.

About 10mg of azide is mixed with 3cc of 30% percent of ceric ammonium nitrate under the carbon dioxide atmosphere and nitrogen gas evolved by the reaction is measured by an azotometer which is used for organic analysis and of 5cc volume.

The entire procedure requires 30 minutes and the accuracy of the analysis is within ± 0.1 percent for copper and lead azides and ± 0.3 percent for sodium azides.

The method permits us a rapid and safe determination of azides with minimum manipulation.

(Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo 6th Division)