

ペーパークロマトグラフ法による有機化合物中に  
含まれるハロゲン類の確認<sup>1)</sup>

安藤 鋭郎, 石井 信一

Identification of Halogens in Organic Compounds  
by Means of Paper Chromatography.

Toshio ANDô and Shin-ichi ISHII.

**ABSTRACT:** Paper chromatograms of sodium halides such as chloride, bromide, and iodide dissolved in water or in aqueous caustic soda of various concentrations, were studied with butanol-picoline, butanol-propanol, or butanol-ammonia as a developing solvent, in order to identify such halides surely by their  $R_F$  values on chromatograms, and further to apply the result for the identification of halogens contained in organic substances. The spots of halides after development were revealed by their brown coloration of silver sulfide through silver halides. Iodide was rather better identified by means of a characteristic starch method.

It was found that butanol-picoline was a suitable solvent to separate spots of the three halides completely, and that these suffered little influence on  $R_F$  value or on shape from caustic soda contained in solutions, so far its concentration being within ca. 1.5 N. Sodium cyanide and sulfide, and potassium rhodanate were also chromatographed and found that they located quite separated from halides and gave no disturbance for identification of the latter.

On chromatographing a few drops of the decomposition solution with sodium (the alkaline concentration being within the limit quoted above) of various organic substances, which, in addition to halogen, may sometimes contain either nitrogen or sulfur, or both together, halogens contained were identified quite satisfactorily based on the results obtained above. (Received November 17, 1951)

有機化合物中に含まれるハロゲンの検出確認には、これを適当な方法でハロゲンイオンの形に分解した後通常の無機陰イオン定性分析に従って判別確認する方法が広く採られている。この場合ハロゲンの有無のみならば試料に直接 Beilstein の銅線反応を行うか、または上記の分解液で硝酸銀による沈澱の生成を見れば直ちに判るので簡単であるが、そのハロゲンの種類を判定するための分

析操作はやや煩雑であり、そのためかなり多くの試料が必要ともなる。又窒素や硫黄が試料中に共存している場合は予めこれを除去する操作を加えねばならない。

筆者等はここにハロゲンの有無と種類の判別確認の簡便な手段としてペーパークロマトグラフを利用することに着目した。ペーパークロマトグラフを使うとして第一に問題になるのは  $Cl'$ ,  $Br'$ ,

及び I' のそれぞれを能率よく分離する溶媒系を探し出すことである。若しこの目的に叶う溶媒系が幾つか見つかったとしてもハロゲンを含む有機物の分解液にそれを適用する際には第二の問題が起る。即ち有機化合物を分解するには普通金属ナトリウム片と熔融分解して水に溶かす Lassaigne 法とか、発煙硝酸と加熱分解する Carius 法とかを使うので、生成した分解溶液は前者の場合は濃い苛性ソーダを含んで居り、後者の場合は発煙硝酸を含む訳で、このような濃厚なアルカリ又は酸中のハライドが単純な水溶液中のハライドとどの程度違つたクロマトグラムを与えるかということである。こういう場合にもよい分離能と安定した  $R_f$  値とを得るためには初めの分解条件及び必要ならばその後の処理をどう選ぶべきか、又どの溶媒系が最も適当かという問題である。

第一の溶媒系の問題に就ては既に最近 Lederer<sup>2)</sup> が簡単に手をつけた報告がある。彼はブタノールアンモニア系を溶媒としているが、この際の各ハライドの動きは概して小さく、殊に Cl' と Br' の分離能は充分ではなく、又この溶媒はアンモニアの揮発により組成が変り易いなどの欠点も手伝つて、このままでは今の目的にはそい難い。筆者等は彼の用いた溶媒の他に尙幾つかの溶媒系を試みた結果、ブタノールピコリン系及びブタノールプロパノール系を選出した。

第二の有機化合物の分析に實用化の問題については、本方法では操作の簡便化ということが主眼の一つとなつて居るので分解液をそのまま前処理を加えずにクロマトグラフにかけることが出来れば最も望ましい。Carius 法分解液でできる発煙硝酸溶液に含まれるハライドをそのまま或いは単に水で少し稀めただけで満足に分離検出できるような展開溶媒はまだ見だせなかつたが、Lassaigne 法の苛性ソーダを含む分解液は適当な考慮を払いさえすれば、そのままの形で数滴を用いてその中のハライドを確實にペーパークロマトグラフ分析をすることができ、且つその有機化合物試料中にハロゲンの他に尙窒素、硫黄などが共存していても何等差支えないことが実験の結果判明した。

### 実験方法

**試料** NaCl, NaBr, NaI などの水または 0.5N,

1.0N, 1.5N, 3.0N 等の各濃度の苛性ソーダ液中への 0.1 モル溶液。又  $\text{Na}_2\text{S}$  及び  $\text{KCNS}$  などの各 0.1 モル水溶液も使用。ハロゲンを含有する有機化合物試料としては、六塩化ベンゼン (B. H. C.), クロロニトロフェノール及び塩酸アニリン (共に Cl と N を含有), デブロムコレスタンヂオン, ブロムフェノールブルー及びブロムチモールブルー (Br と S), ブロムカンファースルフォン酸アンモン (Br, N 及び S), 及びヨードチロシン (I と N) 等及びこれらの数種の組合せを使用。

**有機試料の分解法** 有機化合物試料の少量をその 3~5 倍量の金属ナトリウム片と共に小試験管又は毛管中で加熱熔融分解させた後、上のナトリウムの 30~40 倍量の蒸留水中に投ずる。この Lassaigne 分解液から 1/100~1/200 cc を使用。

**濾紙** 東洋濾紙 No. 131 の  $1.8 \times 22$  cm 片を使用。初め No. 2 を使用したが紙中に含まれる Cl' のために現像したクロマトグラムがよごされ、斑点の識別を不利にするのでこれはやめた。No. 131 ではこのよごれは目立たない。

**展開溶媒** 次の 3 種を使用。(a) ブタノールピコリン-水 (1:1:0.8 V/V) 系。(ピコリン系と略称)。この場合のピコリンはピリジン塩基を単蒸溜の際の 120~155°C の溜分。(b) ブタノールプロパノール-水 (1:1.1:1 V/V) 系(プロパノール系と略称)。(c) ブタノール-1.5N アンモニア水 (5:1 V/V) 系(アンモニア系と略称)。

**展開法** 太い試験管 (2.5×25 cm) の底に溶媒を入れ、濾紙片を上からたらしで行う一次元上昇法。温度はその時の各室温で、各表に記載した。展開所要時間は溶媒や温度によつて異なるが大体 5~6 時間。

**現像法** 展開後のクロマトグラムは乾燥後、0.2N  $\text{AgNO}_3$  水溶液を吹付けてから 0.1N  $\text{HNO}_3$  水溶液中に浸して過剰の  $\text{AgNO}_3$  を 2 回洗滌、次いで 0.2 モル  $\text{Na}_2\text{S}$  水溶液を吹付けるか、または  $\text{H}_2\text{S}$  ガス中に露出する。これにより紙上のハライドの存在個所が褐色の  $\text{Ag}_2\text{S}$  の斑点となつて現像される。I' の場合にはまた 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液を吹付けた後更に 0.2% 澱粉水溶液を吹付けてヨード澱粉の青紫色の斑点として現像することもできる。この現像法による方が  $\text{Ag}_2\text{S}$  とするより

もむしろ感度がよかつた。

### 実験結果と考察

#### 無機ハロゲン塩の水溶液のクロマトグラフ

NaCl, NaBr, NaI などの各 0.1 モル水溶液をそれぞれ試料として各溶媒系でクロマトグラフにかけた時測定された  $R_F$  値を第 1~3 表に示した。

第 1 表 ピコリン系溶媒\* で展開したときの  
ハライドの  $R_F$  値 (室温 5~10°C)

試料 (0.1 モル) 溶媒	NaCl	NaBr	NaI
蒸 溜 水	0.22	0.31	0.59
0.5 N NaOH 水溶液	0.19	—	—
1 N " "	0.18	0.28	0.56
1.5 N " "	0.15	—	—
3 N " "	0.10	—	—

\* ブタノール-ピコリン-水 (1 : 1 : 0.8 V/V). 但しピコリンはピリヂン塩基の 120~155°C 単蒸溜溜分。

ピコリン系溶媒 (第 1 表) の分離能 (特に  $Cl'$  と  $Br'$ ) が最も優れていることが知られる。尙この溶媒系では温度の上昇により各  $R_F$  値が減少し、又試料の濃度が稀くなると  $R_F$  値が増大する傾向が認められた。

試料として紙片の原点に適用する量は大体 0.1 モルのハライドを含む溶液の 1/200 cc 程度が最適である。尙 0.01 モルの試料 1/200 cc 程度でも確認は可能である。

各ハライドはナトリウム塩の形のまま移動すると思われる。唯ピコリン系溶媒では各斑点の上方に薄い「かげ」が、殊に水溶液試料の時に常に見られるので、ごく一部のハライドは  $Na^+$  から離れてピコリン塩を作つて動くのではないかと考えている。

ナトリウム以外の陽イオンと結合したハロゲン塩として例えば KCl 及び  $CaCl_2$  も水溶液としてピコリン系溶媒で展開を行つたが  $R_F$  はそれぞれ 0.22 及び 0.23 で NaCl の場合と変らない。然し  $CuCl_2$  と HCl との場合には  $R_F$  値はそれぞれ約 0.38 及び 0.40 で幾分大きく、これはこれらがピコリンと複塩または塩を作つて動くもの

らしく思われる。ピコリン系溶媒ではまた  $I'$  の斑点がややぼけて出る傾向もあるのでこの点必要の場合には他の二つの溶媒系のどちらかで補うことも望ましいことがある。

プロパノール系溶媒 (第 2 表) もピコリン系に次いで使用はできようが、各ハライド間の  $R_F$  値の差が小さくなり殊に  $Cl'$  と  $Br'$  との分離能はよいとはいえなくなる。アンモニア系溶媒 (第 3 表) に至つては  $R_F$  値が果していずれも小さく分離判別は難かしい。

第 2 表 プロパノール系溶媒† で展開したときの  
ハライドの  $R_F$  値 (室温 ca. 25°C)

試料 (0.1 モル) 溶媒	NaCl	NaBr	NaI
蒸 溜 水	0.28	0.32	0.40
0.5 N NaOH 水溶液	0.27	—	—
1 N " "	0.23	0.26	0.34
1.5 N " "	0.21	—	—
3 N " "	0.18	—	—

† ブタノール-プロパノール-水 (1 : 1.1 : 1 V/V)

第 3 表 アンモニア系溶媒§ で展開したときの  
ハライドの  $R_F$  値 (室温 ca. 28°C)

試料 (0.1 モル) 溶媒	NaCl	NaBr	NaI
蒸 溜 水	0.05	0.08	0.14
1 N NaOH 水溶液	0.05	0.07	0.13 <sub>5</sub>

§ ブタノール-1.5N-アンモニア水 (5 : 1 V/V)

**苛性ソーダの影響** 有機化合物試料の分解液がアルカリ性となるから予めこの影響の程度を調べた。数種の濃度の NaOH 水溶液 (0.5 N, 1 N, 1.5 N, 3 N) に NaCl を各 0.1 モルとなるように溶かし、これについてそれぞれ展開して  $R_F$  を測定して NaOH の影響をみた (第 1 及び 2 表参照)。ピコリン系及びプロパノール系の各溶媒とも NaOH の濃度が増すにつれて僅かづつ  $R_F$  値の減少が見られるが、1.5 N 程度より稀ければ各斑点は殆ど影響をこうむらないきれいな形で現われている。NaBr 及び NaI については 1 N

NaOH 溶液についてのみ調べた。やはり  $R_F$  は若干減少はしているが斑点の形には変化がない。アンモニア系溶媒では NaOH は 1N では影響はまず見られない。

上記の結果からみて、ハライドの溶液中に 1.5N 程度以下の NaOH が含まれていてもそのクロマトグラフは  $R_F$  値に若干の影響が見える程度でこれを考慮に入れておけばハライドの定性分析に充分實用できることが判る。

**有機試料分解液のクロマトグラフ** 先に有機試料の分解法の項で記した処方に従えば分解液は NaOH の濃度が大体この 1~1.5N 程度になる。前記のような種々の有機試料の分解液についてピコリン系溶媒で展開したクロマトグラムは  $R_F$  値はすべて第 4 表に掲げた値の範囲内にきれいに

第 4 表 有機試料分解液中のハライドの  $R_F$  値  
(展開溶媒ピコリン系, 室温 5~10°C)

NaCl	NaBr	NaI
0.19±0.02	0.27±0.02	0.56±0.03

おさまる。第 1 表に示した無機ハロゲン塩類の対照実験値によく一致する。各斑点のまとまり、安定性及び分離能は満足すべきもので、窒素及び硫黄などが共存する試料があるにも拘らず NaOH 以外のものの影響或いは妨害は現われては来ない。

尙念のためには有機試料分解液と、問題になるハロゲン化ナトリウムの標準品とを混合して展開させた混合クロマトグラムを作るか、又は両者を並行展開させた並行クロマトグラムなどをも作つて確かめれば、種々な影響を償却して比較することができて一層確実となることはいうまでもない。

先に無機ハロゲン塩の対照実験から知つた確認の限度を基礎にすると、有機試料では分子量 1,000 当り 1 原子以上のハロゲンを含有するものならば本法で識別できる筈である。

このクロマトグラフ法は Lassaigne 法による分解液にのみでなく、微量の有機試料を Mg 粉末と無水  $K_2CO_3$  の混合物と共に加熱分解する Foulke-Schneider の微量分解法<sup>3)</sup> の分解液にもそのまま適用できると思われる。

**シアン化塩、硫化塩、及びロダン塩などのクロマトグラフ** 有機化合物試料中に N 又は S が含ま

れていると Lassaigne 法による分解でこれらはそれぞれ  $CN'$  及び  $S'$ 、同時にあれば時には  $CNS'$  となつて分解液中に含まれることになる。そこで NaCN,  $Na_2S$ , 及び KCNS などの各 0.1 モル水溶液を各溶媒系でしらべてみた。

$CN'$  は  $AgNO_3$  吹付後の通常の稀硝酸洗滌を唯の水洗に代えたのみで他は同じ現象を行うと、どの展開溶媒の時にも原点の附近にごく薄い斑点として現われるのみで確実な検出はできなかつた。

$S'$  の斑点は展開後に 0.2N  $AgNO_3$  水溶液の吹付けだけで現像される。各溶媒系での  $R_F$  値は第 5 表に示したように原点に近い。ハライド

第 5 表 硫化塩及びロダン塩の  $R_F$  値

試料水溶液 (0.1 モル)	$Na_2S$	KCNS
展開溶媒		
ピコリン系 (5~10°C)	0.03	0.64
プロパノール系 (ca. 25°C)	0.14	0.48
アンモニア系 (ca. 28°C)	0.00 <sub>6</sub>	0.20

の検出にはこれら  $CN'$  や  $S'$  が共存していても  $R_F$  値や現像法にも相違があるので少しも差支えがないことが判る。

又  $CNS'$  の  $R_F$  値はやはり第 5 表に示したが、各溶媒系とも  $I'$  よりも高い所に現われている。事実有機試料中に N, S とともに含まれるとき分解液のクロマトグラムにこのような  $I'$  の上方に斑点がしばしば認められ、これはハライドの検出には妨害とはならない。

これらの結果から上記の塩類が分解液中に共存してもハライドの斑点の  $R_F$  値及び形状には影響を与えるようなことはないことが確かめられた。

## 撮 要

有機化合物中に含まれるハロゲンをペーパークロマトグラフ法で確認する方法を確立するため、まず塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、沃化ナトリウムなどの水溶液又は各種濃度の苛性ソーダへの溶液を、ブタノール-ピコリン-水、ブタノール-プロパノール-水、またはブタノール-アンモニアなどの溶媒系で展開した。展開後のハライドの斑点はハロゲン化銀を経て硫化銀の褐色として現象

した。沃化物のみは澱粉法もよい。

ブタノール-ピコリン-水系の溶媒は上記の各ハライドの分離確認に最適であり、また 1.5N 程度以下の苛性ソーダ濃度ならば各ハライドとも  $R_F$  値及び斑点の形に判別を妨げるような影響は何等こうむらない。

有機物にハロゲン以外に窒素、硫黄なども含まれる場合を考慮してシアン化ナトリウム、硫化ナトリウム、及びロダンカリウム等のクロマトグラムもしらべたが、これらはハライドの確認には全く妨害とならない。

上記の諸結果を基礎にして、数種の含ハロゲン有機化合物試料、殊に窒素、硫黄などをも共に含

む試料について、これをナトリウムで分解したアルカリ性溶液（丁度 1~1.5N になるように処方）をクロマトグラフ法で、含まれるハロゲンを確実に識別することができた。

この研究の費用の一部は文部省科学研究費によつた。

#### 文 献

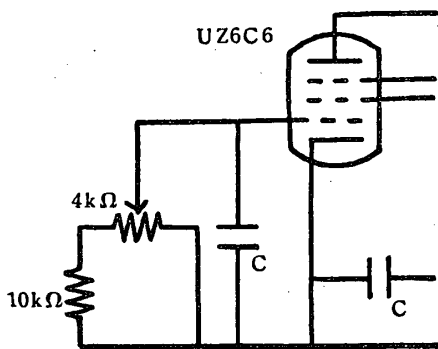
- (1) 東大理工研第7回定期講演会（昭. 25. 11. 9）及び日本化学会第4年会（昭. 26. 4. 7）で講演。
- (2) M. Lederer: *Science*, 110 (1949), 115.
- (3) D. G. Foulke and F. Schneider: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10 (1938), 104.

(1951年11月17日受理)

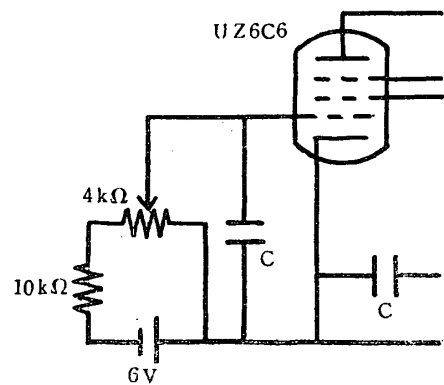
## 正 誤

卷	號	頁	左 右	行*	誤	正
4	9~10	243	○	12	(本表 a 圖) 第 1 圖左下部	本表 b 圖
4	9~10	243	○	7'	(1) 式右邊第 2 項 $\frac{\epsilon_0+1}{\epsilon_0+2} \cdot (v+\beta)$	$\frac{\epsilon_0-1}{\epsilon_0+2} \cdot (v_0+\beta)$
5	1~2	58	○	12	縮む	縮む
5	5	175	○	第 9 圖	0005 Mg	0.05 Mg
5	5	175	○	第 9 圖	10 Mg	1.0 Mg
5	5	177	○	28	効果	効果
5	5	185	○	5'	$\cos \mu y$	$\cos 2\mu y$
5	5	187	○	7	Q	Q'
5	6	218	○	31	分解液	分解
5	6	230	○	第 1 表	Gu 20, 22	Cu 20, 22

\* 行數に ' を附したものは下より数えたもの。



誤  
(a 圖)



正  
(b 圖)