

Title	温度滴定法によるスルファニルアミド類の定量
Sub Title	Determinations of sulfanilamides by thermometric titrations
Author	藤江, 忠雄(Fujie, Tadao) 小川, 真知子(Ogawa, Machiko)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1974
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.19 (1974.) ,p.84- 85
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	抄録
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000019-0084

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

温度滴定法によるスルファニルアミド類の定量*

藤江忠雄, 小川真知子

Determinations of Sulfanilamides by Thermometric Titrations

TADAO FUJIE and MACHIKO OGAWA

温度滴定法は、測定系の温度変化を時間もしくは滴定液の容積の関数として測定する方法で、定量の手段としては、濃度変化に対する温度変化 (ΔT), または滴定液変化 (ΔV) のいずれをも用いることができるのみならず、その温度変化から反応系の反応熱を求めることができる。さらに熱の出入を伴う反応系すべてに適用でき、溶媒のいかなを問わない利点を有する。

サルファ剤は、通常塩酸酸性溶液で 15° 以下に冷却しながら亜硝酸ナトリウムを滴下するジアゾ化法で定量が行なわれている。この方法は滴定終点の判定に時間と技術を必要とする定量法である。著者らは温度滴定法により、指示薬を用いず、また室温条件でサルファ剤のジアゾ化を検討するとともに、両性物質であるサルファ剤を弱酸とみなして強塩基で中和滴定も試みた。

定量に用いた試料は、スルファニルアミド、スルファジアジン、スルフィソミジン、スルファグアニジン、スルファフェナゾール、スルフィソメゾール、スルファジメトキシシン、スルファチアゾール、スルファメトミジン、スルファメトキシピリダジン、スルファメチゾール、スルフィソキサゾール、キシロイルスルファミンの13種のサルファ剤である。

実験は2つの方法で行なった。その1は普通の温度滴定法で、デュワー瓶に 30ml の試料液を入れ、スターラで十分かきまぜ、溶液中に温度検出用のサーミスターを挿入し、自動ビュレットを用いて定速で滴定液を滴下し、生じた温度変化をコブル自動熱分析器 201 型で検出(読取1/100 $^\circ\text{C}$)し、記録計で記録させる方法である。その2は示差温度滴定法で、この場合には、反応用と比較用の2つのデュワー瓶を用い、同じ特性のサーミスターをそれぞれに挿入して、比較用は溶媒のみを、反応用には試料液を入れ、同条件で滴定液を滴下して、両者の間に生じた温度差を宝工業製温度差電圧変換器で検出、記録させる方法である。後者は双子型であるため、反応系以外の熱収支、たとえば希釈熱や装置の熱損失など、を補償することができる利点がある。

温度滴定の条件設定のために問題となる点は滴下速度である。まず、スルファニルアミドでこれを検討した結果、1.2ml/min の速度では終点判定が不満足で誤差が7%以上であるが、0.23 ml/min の場合には明瞭な終点が決定され、誤差が1%以下になることが判明した。ジアゾ化反応は、室温においても強酸強塩基反応にくらべておそいことがわかる。反応促進剤として6%臭化カリウムを添加すると滴下速度を速めることが可能であった。

ジアゾ化の酸性条件として8% (v/v) 塩酸酸性溶媒を用いたが、スルファジアジンのみ12%塩酸溶媒とした。スルファフェナゾールは12%、スルフィソキサゾールは20%、キシロイルスルファミンは58%のエタノール-水混合溶媒系に溶解し、溶液中に8%塩酸が含有されるように調整して滴定を行ない、滴定誤差は最高で3%以内であった。スルファグアニジンとスルファメトキシピリダジンは滴定曲線の終点がやや丸味を帯びたが前者は誤差1.5%以内、後者が3.9%(最も悪い場合)であった。反応熱は17.6~19.7Kcal/mol の発熱を示した。なお、スルフィソキサゾ

* 本報告は薬誌 94, 593 (1974) に発表

ールは分解反応をおこして定量は不可能であった。

一方、中和滴定法では、50%アセトン-水の混合溶媒にサルファ剤を溶解して2 N水酸化ナトリウムで滴定を行なった。滴下速度は0.142ml/minである。スルファチアゾール、スルフィソキサゾールは誤差1%以内で滴定される。スルファメチゾール、スルファフェナゾール、スルフィソメゾール、キシロイルスルファミンは誤差ほぼ2%でこれにつぎ、スルファジメトキシシン、スルファメトミジンは2.2~3.6%の誤差を示した。なおスルファグアニジンは滴定が困難であり、スルファメトキシピリダジン、スルフィソミジンはアセトンに難溶のため良い結果が得られなかった。サルファ剤の中和熱はスルファチアゾールの10.1Kcal/moleからスルフィソキサゾールの13.5kcal/moleの間の値が得られた。

温度滴定法と示差温度滴定法の両者の差異は、 ΔV で終点を求める限りにおいては誤差もほとんど同程度であるが、 ΔT すなわち反応熱の信頼性は後者の方が大であると思われる。