



|                  |   |
|------------------|---|
| Title            | 海藻成分の分析方法に関する研究：第1報 沃素の定量法に就て，第2報 加里の定量法に就て，第3報 マンニットの定量法に就て                    |
| Author(s)        | 鈴木, 昇   |
| Citation         | 北海道大學水産學部研究彙報, 3(1), 58-67  |
| Issue Date       | 1952-05   |
| Doc URL          | <a href="http://hdl.handle.net/2115/22736">http://hdl.handle.net/2115/22736</a> |
| Type             | bulletin (article)  |
| File Information | 3(1)_P58-67.pdf   |



[Instructions for use](#)

# 海藻成分の分析方法に関する研究

第 1 報 沃素の定量法に就て

第 2 報 加里の定量法に就て

第 3 報 マンニツトの定量法に就て

鈴木 昇 (無機化学, 海藻化学教室)

## STUDIES ON THE METHODS FOR ANALYZING THE CHEMICAL COMPONENTS OF SEAWEEDS.

Noboru SUZUKI

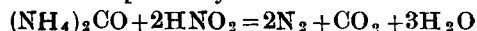
(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

### PART I. ON THE DETERMINATION OF IODINE.

Two methods for determining iodine are given as follows:

I) Each 5c.c. of 10%  $H_2SO_4$  and 0.5%  $NaNO_2$  solution are added to 25c.c. of sample solution (1~10mg iodine is contained) in the Erlenmeyer flask and the mixture is allowed to stand for 30min., 5% KI solution is added. Liberated iodine is determined through iodometry with 0.01 N  $Na_2S_2O_3$  solution.

Principle of above mentioned process is based on the following reaction where excess of  $NO_2^-$  is decomposed by urea.



II) Each 5c.c. of 8% NaOH and 2%  $KMnO_4$  solution are added to 10~25c.c. sample solution (0.2~2mg iodine is contained) and the mixture is boiled for 1~2min., several drops of ethanol are added to it. After liberating ethanol by boiling, the solution is filtered carefully and washed several times with hot water. The filtrate is acidified with 10c.c. of 25%  $H_2SO_4$  solution and 10c.c. of 5% KI solution is added to it. Finally, the solution is titrated with 0.01 N  $Na_2S_2O_3$  solution, where 1 mol  $Na_2S_2O_3$  corresponds to 6 mol of iodine in sample solution.

### PART II. ON THE DETERMINATION OF POTASSIUM.

Potassium is determined by the following method. Ten c.c. of 1N tartaric acid solution and 5c.c. of 0.5 N sodium acetate solution are added to 10c.c. of sample solution. After mixing the solution, 12c.c. of 95% ethanol is added over a period of 3 min. with gentle shaking. Produced KH  $(CHOHCOO)_2$  crystals are filtered under reduced pressure and washed with 10~15c.c. of 67% ethanol several times. The separated crystals are dissolved in hot water and titrated with 0.1 N NaOH solution.

Potassium is calculated by the following equations:

$$\text{as } K_2O \% = \frac{a \times 0.471}{m}$$

$$\text{as } KCl \% = \frac{a \times 0.746}{m}$$

$$\text{as } K_2SO_4 \% = \frac{a \times 0.871}{m}$$

where  $a$  is volume (c.c.) of titrated 0.1 N NaOH solution and  $m$  is weight (g) of the sample solution.

### PART III. ON THE DETERMINATION OF MANNIT.

To prevent interference of  $Fe^{+++}$ , Smit's method is improved as follows: Each 25 c.c. of 4 N NaOH solution and 12.5%  $CuSO_4$  solution are added to 50 c.c. of sample solution and the mixture is shaken up for several min. After standing for 15 hrs., 5 c.c. of 6 N  $CH_3COOH$  solution and 5 c.c. of 5% KI solution are added to 25 c.c. of the filtrate. The liberated iodine is determined with 0.01 N  $Na_2S_2O_3$  solution, and the amount of mannit is calculated from Smit's table.

## 緒 言

海藻成分の分析に當つて、殊に褐藻類の特有成分である沃素、加里及びマンニットの簡易迅速で、而も正確な分析方法の必要性は、その實際に與る者のひとしく痛感している所である。著者は是等の成分の分析法に就て、略々此の目的に適つた方法を得るに至つたので茲に纏めて報告する次第である。尙本研究は文部省科學研究費に負う所が多いので深謝する次第である。更に實驗は田村正平君にやつて頂いた事を併せ記して感謝の意を表する。

### 第 1 報 沃素の定量法に就て

前に海水のハロゲンの定量に就て述べた如く<sup>(1)</sup>他のハロゲンに比較して沃素の定量は容易であり各種の方法も報ぜられているが、著者は次に示す如き方法によつて、正確且つ簡易に沃素を定量する事が出来たので茲に之を報告する。

#### I. 亞硝酸—尿素法

I-は酸性溶液に於て亞硝酸によつて $I_2$ を遊離せしめられる事は周知の事であるが、過剰の亞硝酸を除去する適當な方法が考えられなかつた爲め、之を沃素の定量に用うる事は未だ行はれていない。著者は尿素を用い、過剰に残存する亞硝酸を次の式に示す如き反應によつて除去する事によつて、 $NaNO_2$ の如き亞硝酸塩を用いて沃素を直接滴定する方法を考案した。

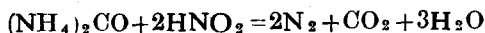


Table. 1

| Decomposition time (min) | Normality of $Na_2S_2O_3$ | Observed value c.c. |
|--------------------------|---------------------------|---------------------|
| 0                        | N/10                      | 37.6                |
| 1                        | "                         | 6.8                 |
| 5                        | N/100                     | 4.7                 |
| 10                       | "                         | 3.0                 |
| 15                       | "                         | 1.4                 |
| 20                       | "                         | 0.3                 |
| 30                       | "                         | 0.0                 |

實驗：亞硝酸の尿素によつて分解せられる條件を知るために次の實驗を行つた。

三角フラスコに0.5%  $NaNO_2$  溶液 5.0 c.c. をとり 25%  $H_2SO_4$  5.0 c.c. 及び水 25.0 c.c. を加えた後、之に10% 尿素溶液 10.0 c.c. を加えて放置し一定時間經過後5% KI 溶液 5.0 c.c. を加えN/10 又は N/100  $Na_2S_2O_3$  溶液で滴定した結果は第1表に示す通りである。

即ち30分間以上分解せしめれば、亞硝酸は完全に分解せられる事が判る。

Table. 2

| Time in min.        | 30   | 40   | 50   |
|---------------------|------|------|------|
| Observed value c.c. | 0.80 | 0.80 | 0.80 |

Theoretical value 0.79c.c.

Table. 3

| No. | Observed value c.c.                       |                          |
|-----|---|--------------------------|
|     | By means of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | By means of Nitrite-Urea |
| 1   | 0.80                                      | 0.75                     |
| 2   | 0.10                                      | 0.10                     |
| 3   | 0.10                                      | 0.10                     |
| 4   | 3.30                                      | 3.30                     |
| 5   | 3.00                                      | 3.00                     |
| 6   | 0.10                                      | 0.10                     |
| 7   | 0.95                                      | 0.95                     |
| 8   | 0.75                                      | 0.70                     |
| 9   | 1.05                                      | 1.05                     |
| 10  | 1.10                                      | 1.10                     |

Table. 4

|                     | Using CCl <sub>4</sub> | Without CCl <sub>4</sub> |
|---------------------|------------------------|--------------------------|
| Observed value c.c. | 0.80                   | 0.80                     |

Theoretical value 0.79c.c.

液を用いた。其の結果は第3表に示す通りである。

第3表に見られる如く兩法の値は満足すべき一致を示した。

次いで、亜硝酸—尿素法に於て、CCl<sub>4</sub>を添加しないで定量し得るかどうかを知るために、上記の方法に則り、CCl<sub>4</sub>を添加したものと、添加しないものと就て比較を行つた。その結果は第4表に示す通りである。

即ち、第4表で明らかな如く、CCl<sub>4</sub>を添加しなくても、沃素は逸失しない事が判つた。

## II. 過マンガン酸加里—酒精法

I-はアルカリ性に於ては、KMnO<sub>4</sub>によつて、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>に迄酸化せられる。即ち、

Table. 5

| Observed value c.c. | Theoretical value c.c. |
|---------------------|------------------------|
| 4.57                | 4.55                   |

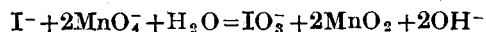
Table. 6

| Observed value c.c. | Theoretical value c.c. |
|---------------------|------------------------|
| 0.88                | 0.91                   |

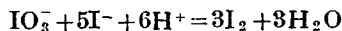
次に0.005%KI溶液 25c.c(約1mgI)をとり、之に10%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>5.0c.c., CCl<sub>4</sub>10c.c.及び0.5%NaNO<sub>2</sub>溶液 5.0c.c.を三角フラスコにとり密栓を施し、5分間放置した後、之に10%尿素溶液 10.0c.c.を加え、夫々30, 40及び50分間放置した後、5%KI 5.0c.c.を加えて、N/100Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で滴定した結果は第2表に示す通りである。

第2表より30分間で亜硝酸は分解せられる事が判る。

次に、過酸化水素を用いる常法と比較するために次の実験を行つた。亜硝酸—尿素法は前實驗と同じ條件で、尿素を加えてからの時間は30分間とした。過酸化水素法は、供試液 25.0c.c.を分液漏斗にとり、之に10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>5.0c.c., 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>5.0c.c.及びCCl<sub>4</sub>10c.c.を加えて、遊離せしめられた沃素は、CCl<sub>4</sub>層に移行せしめ、更に新しいCCl<sub>4</sub>を加え數回反覆して沃素を完全にCCl<sub>4</sub>層に移行せしめ、之を濾紙上(東洋濾紙No.2)に集め、水を以てH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の反應の完全に消失する迄洗滌した後三角フラスコに移し5%KI溶液 5.0c.c.を加えてN/100Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で滴定する。尚供試液としては各種海藻灰の浸出



茲に生成せられたIO<sub>3</sub><sup>-</sup>は酸性溶液に於て、5倍のKIと反應して供試液の沃素の6倍に相當する沃素を遊離する。即ち、



従つて他の方法に比べて6倍の鋭敏さで沃素が定量せられるわけである。此の際過剰のKMnO<sub>4</sub>は酒精を添加してMnO<sub>2</sub>に變化せしめて濾別除去する事とした。供

試液は25c.c.中に約 1mgのIを含むものを用いた。

**實驗：** 供試液 25.0c.c.をとり之に2N-NaOH溶液 5.0c.c.及び 2%KMnO<sub>4</sub>溶液5.0c.c.を加え1~2分間煮沸する。煮沸後之に酒精數滴を滴下振盪して液を褐色に變ぜしめ煮沸して酒精を除き熱時に濾過する。此の濾液は此の場合無色透明である。殘渣は數回熱湯で洗滌後、濾液に25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>10.0c.c.を加えて酸性となし、之に5%KI溶液 10.0c.c.を加えてN/100-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で滴定した。其の結果は第5表に示す通りである。

次いで、供試液の量を少くして、即ち5c.c.として同様の實驗を行つた結果は第6表に示す通りである。

Table. 7

| Observed value c.c. | Theoretical value c.c. |
|---------------------|------------------------|
| 4.55                | 4.55                   |

即ち之も理論値とよく一致する。次に此の方法に於けるCl<sup>-</sup>及びBr<sup>-</sup>の混在による影響を検するため、供試液25.0c.c.に7.5%KCl 5c.c., 0.2%KBr 5c.c.を加えたものに就て前と同様實驗した結果は第7表に示す通りである。

即ち、多量のCl<sup>-</sup>及びBr<sup>-</sup>が混在してもよく定量する事が出来る事を知つた。

### Ⅱ. 兩法と過酸化水素法との比較

Table. 8

| No. | By means of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | By means of Nitrite-Urea |                          | By means of KMnO <sub>4</sub> -Ethanol |
|-----|---|--------------------------|--------------------------|--|
|     |   | Using CCl <sub>4</sub>   | Without CCl <sub>4</sub> |  |
| 1   | 1.25                                      | 1.20                     | 1.20                     | 7.25                                   |
| 2   | 4.35                                      | 4.35                     | 4.25                     | 26.05                                  |
| 3   | 0.55                                      | 0.55                     | 0.55                     | 3.30                                   |
| 4   | 3.10                                      | 3.20                     | 3.10                     | 19.10                                  |
| 5   | 0.40                                      | 0.40                     | 0.40                     | 2.40                                   |

海藻灰浸出液に就て、亞硝酸一尿素法、過マンガン酸加里一酒精法を過酸化水素法と比較した結果は第8表に示す通りである。尙、過マンガン酸加里一酒精法に於ける滴定値は他法の滴定値の6倍になる筈である。

### Ⅳ. 定 量 法

**亞硝酸一尿素法：** 沃素として1~10mgの沃化物を含有する試料 25.0c.c.を共栓付三角フラスコにとり、之に10%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>5.0c.c.及び 0.5%NaNO<sub>2</sub>溶液 5.0c.c.を加え、密栓を施して5分間放置し、次いで之に10%尿素溶液 10.0c.c.を加え靜かに混合せる後、30分間靜置し(此の場合要すれば、Griess 試薬によつてNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の消失を確める)、5%KI溶液 5.0c.c.を加えて N/100 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液で滴定する。

**過マンガン酸加里一酒精法：** 沃素として0.2~2mgの沃化物を含有する試料 10~25c.c.に8%NaOH溶液 5.0c.c.及び 2%KMnO<sub>4</sub>溶液 5.0c.c.を加えて1~2分間煮沸した後(此の場合溶液は猶ほ赤紫色である事を要する)、酒精數滴を加え(此の時溶液の色は赤紫色から綠色を経て褐色の微細な沈澱を生じて無色となる)、煮沸して過剰の酒精を驅逐した後、注意して濾過し、數回熱湯で洗滌し、濾液に25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>10.0c.c.を加えて酸性となし、之に5% KI溶液 10.0c.c.を加えて N/100 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて滴定する。此の場合の滴定に用いた Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の1 molは供試液中のI<sup>-</sup>6molに相當する。

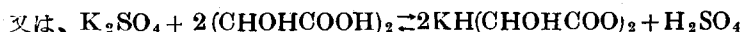
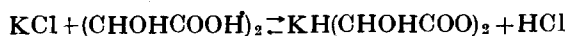
是等兩法の中、亞硝酸一尿素法は操作が極めて簡單で、煮沸や濾過等を要せず、且つ四塩化炭素をも用いないので便利な方法であると考えられる。過マンガン酸加里一酒精法も操作が比

較的簡單であり、且つ、滴定値が6倍に得られるから微量の沃素の定量に適していると思はれる。

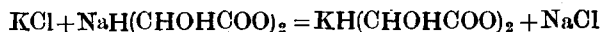
## 第 2 報 加里の定量法に就て

海藻中の加里の定量法としては、従來、塩化白金法、亞硝酸コバルトソーダ法、過塩素酸法等が廣く用いられている。此の外に加里を難溶性の重酒石酸加里として容量法で定量する方法<sup>(2)(3)</sup>（爾後酒石酸法と呼ぶ事とする）も發表せられているが未だ余り廣くは用いられていない様である。著者は此の酒石酸法に就て検討を加え實用に供し得る成果を収め得たので、茲に之を報告する次第である。

本法の概要は、供試液中の加里を不溶性の重酒石酸加里として沈澱せしめ、此の沈澱物の酸度をNaOH溶液を用いて容量法に従つて定量し、此の値より供試液中の加里の量を算出するのである。此の方法に關しては古くから知られているが Loyal Clark 等<sup>(2)</sup>が初めて實用價值のある方法を發表し、次で吉井等<sup>(3)</sup>の海藻中の加里の定量に應用した報告がある。兩者共、酒石酸々性下に於て、重酒石酸曹達を用いて加里を重酒石酸加里として沈澱せしめ、更に此の沈澱を完全ならしめるために、酒精を添加した後、濾過洗滌し、濾紙上の沈澱を熱湯で溶解せしめ、その酸度をアルカリで滴定する方法を用いている。元來重酒石酸加里は、酒石酸々性下に於て、加里塩と酒石酸とが反應する事によつて生成せられるものである。即ち、



此の反應に際して副成する HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等の強酸は主反應を妨害するので、之を防止するため、従來は酒石酸々性下で重酒石酸曹達を用いたのである。即ち、その反應は、



然し、此の方法に於ては、相當濃度の高い重酒石酸曹達の酒石酸溶液を用いるため、やゝもすると加里の含量の著しく少量なる場合等に於て、酒精の添加によつて、試薬中の重酒石酸曹達が沈澱し、そのため過大の結果を興える惧れがある。そこで著者は、酒石酸と醋酸曹達を用いることとし、種々條件を検討した結果、重酒石酸曹達の沈澱を防止し、満足すべき結果が得られた。

### 實驗：

(1). 先づ比較のために吉井等の方法を検討した。試薬は次の通りである。

- (a) 酒石酸 5g及び重酒石酸曹達 4gを100c.c.の水に溶解したものだ。
- (b) 95%酒精。
- (c) 67%酒精。

供試液（1%のKClを含む）の種々量を取り水を加えて10c.c.となし、之にa液 10c.c.を加え3分間振盪した後b液 25c.c.を振盪して乍ら6分間に加え、更に3分間振盪を繼續して後直ちに濾過する。ピーカーに附着した沈澱は少量のc液で3回充分に洗滌した後、熱湯約 100c.c.で、前に使用したピーカー中に沈澱を完全に溶解し込み、之をフェノールフタレインを指示薬としてN/10 NaOHで滴定する。實驗結果は第9表に示す通りである。

之によつて見れば、KClの濃度高く1%に近い時は理論値と一致するが、低濃度では、重酒石酸曹達の沈澱を招來し、そのために、却つて過大な値が得られる。

Table. 9

| Sample c.c. | Observed value c.c. | Theoretical value c.c. |
|-------------|---------------------|------------------------|
| 10          | 14.50               | 14.44                  |
| 8           | 11.90               | 11.55                  |
| 6           | 24.10               | 8.66                   |
| 4           | 21.60               | 5.78                   |
| 2           | 12.55               | 2.89                   |
| 0           | 14.45               | 0                      |

Table. 10

| Sample c.c. | Observed value c.c. | Theoretical value c.c. |
|-------------|---------------------|------------------------|
| 10          | 14.45               | 14.44                  |
| 8           | 11.60               | 11.55                  |
| 6           | 8.80                | 8.66                   |
| 4           | 6.00                | 5.78                   |
| 2           | 3.20                | 2.89                   |
| 0           | 6.10                | 0                      |

Table. 11

| Sample c.c. | Observed value c.c.                        |                                       | Theoretical value c.c. |
|-------------|--|---------------------------------------|------------------------|
|             | By means of $\text{NaH}(\text{CHOHCOO})_2$ | By means of $\text{CH}_3\text{COONa}$ |                        |
| 10          | 14.80                                      | 14.50                                 | 14.44                  |
| 8           | 11.95                                      | 11.55                                 | 11.55                  |
| 6           | 8.90                                       | 8.65                                  | 8.66                   |
| 4           | 6.00                                       | 5.60                                  | 5.78                   |
| 2           | 2.90                                       | 2.80                                  | 2.89                   |
| 0           | 0.10                                       | 0.05                                  | 0                      |

Table. 12

| Sample c.c. | Observed value c.c. |       | Theoretical value c.c. |
|-------------|---------------------|-------|------------------------|
|             | A                   | B     |                        |
| 10          | 14.35               | 14.35 | 14.35                  |
| 8           | 11.25               | 11.55 | 11.48                  |
| 6           | 8.20                | 8.60  | 8.61                   |
| 4           | 5.40                | 5.70  | 5.74                   |
| 2           | 2.60                | 2.85  | 2.87                   |
| 0           | 0.00                | 0.00  | 0                      |

(2). 著者は前に記した觀點に基いて、酒石酸と醋酸曹達を用いて實驗を進めた。之には次の如き試薬を用いた。

(a) 1N 酒石酸 (c) 95% 酒精

(b) N/2 醋酸曹達 (d) 67% 酒精

上記供試液の種々量を取り之に水を加えて10c.c.となし、之にa及びb液を夫々5.0c.c.宛加えて之に前實驗と同様條件で95%酒精を加えて沈澱を完成せしめ、67%酒精で洗滌し濾液はN/10 NaOHで滴定した。但し濾過にはグラスフィルターを用いた。其の結果は第10表に示す通りである。

此の實驗に於ては、前實驗に比較しては少々低濃度に於ても定量し得るが、極めて低濃度の場合に於ては矢張り過大な値を示す。此の事は95%酒精の量に關係するのではないかと考えたので、此の量を減少して次の實驗を行つた。

(3). (1)の方法(重酒石酸曹達法と呼ぶ事とする)及び(2)の方法(醋酸曹達法と呼ぶ事とする)に準じ、沈澱劑を添加した後振盪する事なく直ちに95%酒精を12c.c.加え又添加に要する時間も3分間となし、添加し終つたら直ちにグラスフィルターを用いて濾過した。其の結果は第11表に示す通りである。

第11表に示す如く95%酒精の量を半減し、之を沈澱劑添加の後直ちに加える事とし急いで濾過すれば相當に満足すべき値が得られる事を知つた。

(4). 更に、従來の方法に於ては、動々もすれば重酒石酸曹達の沈澱する惧れがあるばかりでなく且つ、曹達塩による影響も大きいと考えられるので醋酸曹達法に就て二、三の實驗を行つた。

前述の如きKClの供試液を用い之にNaCl 0.1g,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05gを溶解せしめて之を本實驗の供試液となした。尙酒石酸の量を5.0c.c.用いたもの(表中A)及び10.0c.c.を用いたもの(表中B)の二通りに就て實驗を行つた。其他は凡て前實驗に準じて行つた。その結果は第12表に示す通りである。

第12表に示す様に酒石酸溶液を5c.c.用いた場合は、曹達塩の多量な時は、少々少い値を示す傾向があるが10c.c.用いる時は満足すべき値を示す。

(5). 曹達塩の外に、海藻中に多量に存在する石灰塩の影響を調べるために

CaCl<sub>2</sub> 0.05gmを加えて実験した。尙此の程度の石灰の量は海藻中にある石灰塩の加里塩に對する量としては著しく大なるものに相當する。實驗結果は第13表に示す通りである。

Table. 13

| Sample<br>c.c. | Observed value c.c. |       | Theoretical<br>value<br>c.c. |
|----------------|---------------------|-------|------------------------------|
|                | A                   | B     |                              |
| 10             | 14.30               | 14.30 | 14.35                        |
| 8              | 11.30               | 11.30 | 11.48                        |
| 6              | 7.90                | 8.55  | 8.61                         |
| 4              | 4.90                | 5.65  | 5.74                         |
| 2              | 1.90                | 2.60  | 2.67                         |
| 0              | 0.00                | 0.00  | 0                            |

此の場合に於ても、曹達塩の場合と同様に酒石酸の量が 5c.c. の時には、滴定値が小さく得られる。

(6). 既に述べた様に、強酸の存在する時は重酒石酸加里の生成反應が妨害せられるが、その限度を知るために、1% KCl 5.0c.c.をとり、之に HCl 又は CH<sub>3</sub>COOH及び水を加えて全量を 10c.c.とし夫々酸の濃度が0.6, 0.3, 及び0.1Nとならしめ、酸無添加の場合と比較した。尙酒石酸の量は10.0c.c.として實驗した。結果は第14表に示す通りである。

Table. 14

| Added Acid<br>Acid conc. N | Observed value c.c. |                      |
|----------------------------|---------------------|----------------------|
|                            | HCl                 | CH <sub>3</sub> COOH |
| 0.6                        | no ppt.             | 6.95                 |
| 0.3                        | "                   | 6.95                 |
| 0.1                        | 6.20                | 7.00                 |
| 0                          | 6.98                | 6.98                 |

第14表にも見られる様に強酸の影響は大であるから、若し強酸々性の場合には之を中和して試料に供する必要がある。

(7). 本法を海藻の分析の際に應用すべく、次の如き實驗を行つた。即ち生海藻(まこんぶ) 200gを水又はN/50 HCl 夫々 600c.c.を用いて重湯煎上で 10 分間抽出を行つた。抽出液 10.0c.c.をとり、之をHCl使用の場合には、NaHCO<sub>3</sub>で弱アルカリ性となし次いで稀醋酸を用いて微酸性となしたるものと、中和せずその儘のもの

を供試液とした。水を用いた場合はそのまま供試液となした。塩酸を用いた場合も水を用いた場合も共に之を炭化して熱湯で塩素の反應の消失するに至るまで反覆抽出を行つたものと比較した結果は第15表に示す通りである。

Table. 15

| Extraction<br>Agent | Observed value c.c. |                        |                       |
|---------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|
|                     | Original<br>extract | Neutralized<br>extract | Carbonized<br>extract |
| Water               | 24.9                | —                      | 24.7                  |
| N/50 HCl            | 26.1                | 26.1                   | 26.4                  |

第15表に於ては、水を用いて抽出した場合と塩酸を用いた場合とでは、加里の抽出率が異なる故、兩者の間に滴定値に差異がある事は止むを得ないけれども、何れの場合に於ても、抽出液と炭化したものとがよく一致した値を得ている。従つて、本法に於ては、海藻から炭化、若しくは灰化する事なく直接水又は N/50 程度の

HClによる抽出液を用いて加里の定量を行う事が出来るものである。

定量法： 以上の結果から次に示す如き定量法が得られた。

風乾海藻10gmを炭化したもの又は海藻灰 3gmをとり、之を少量宛の熱湯を用いて塩素の反應の消失するに至る迄反覆抽出を行い、抽出液を 200c.c. の定容となし、その10.0c.c.をコニカルビーカーにとり、之に1Nの酒石酸 10.0c.c.及びN/2醋酸曹達 5.0c.c.を加へ次いで直ちに攪拌し乍ら 3分間に 12c.c. の95%酒精を滴加した後、急いで、出来得ればグラスフィルターを用いて減壓濾過し10~15c.c.の67%酒精で 3~4 回洗滌した後、グラスフィルター上の沈澱を熱湯を



用いて元の锥形ビーカーに溶解し込み、之をフェノールフタレインを指示薬として N/10 NaOH で滴定して、次式に従つて加里量を算定する。

$$\text{K}_2\text{O} \text{ としての } \% = \frac{a \times 0.471}{m}$$

$$\text{KCl} \text{ としての } \% = \frac{a \times 0.746}{m}$$

$$\text{K}_2\text{SO}_4 \text{ としての } \% = \frac{a \times 0.871}{m}$$

但し  $a$  は滴定に要した N/10 NaOH の耗數、 $m$  は供試液 10c.c. 中の試料の瓦數を示す。

### 第 3 報 マンニツトの定量法に就て

マンニツトの定量法としては Smit<sup>(4)</sup> の方法が最も普通に用いられている。Smit の方法の外にアルカリ性で  $\text{KMnO}_4$  で酸化して、過剰の  $\text{KMnO}_4$  を定量して間接的にマンニツトを定量する Griefenhagen 等<sup>(5)</sup> の方法もあるが、海藻の抽出液の様に他の還元性物質の存在する場合には適用し難い。

Smit の方法は、マンニツトがアルカリ性下に於て  $\text{Cu}^{++}$  と可溶性の醋塩を生成する性質を利用して、此の醋塩中の銅を硫酸 $\times$ 性にしてから KI を加えて沃素滴定法によつて定量せんとするものである。此の場合試料中に共存する  $\text{Fe}^{+++}$ 、 $\text{AsO}_4^{---}$  等の妨害が考えられるので、此の妨害を避けるために二、三の研究者によつて種々の酸性條件が定められている。即ち、Smit は硫酸 $\times$ 性を、Low<sup>(6)</sup> は醋酸 $\times$ 性を、又 Crowell<sup>(7)</sup> は醋酸緩衝溶液 (pH 3.2~4.0) を選んでいる。又海藻に於ては可成り多量の  $\text{Fe}^{+++}$  を含んでいるので、普通は海藻のメタノール抽出液を用い、その妨害を排除しようとしている。此の  $\text{Fe}^{+++}$  の妨害を除去し得れば海藻の熱湯抽出液をも試料に供する事が出来ると考えられる。又 Smit 法に比して KI の量を減ずる事が出来れば好都合であると考えられる。

#### 實 験：

本實驗に用いたマンニツトは著者が、昆布よりメタノール抽出によつて得られたものをメタノールにて再結晶を反覆して得たものであつて融點  $165^\circ\text{C}$  (762mm. Hg)、灰分 0.000% のものである。此のマンニツトを溶解して、次の濃、稀兩溶液を作成し之を供試液とした。

A). 1.00c.c. 中に 5.0mg のマンニツトを含む。

B). 1.00c.c. 中に 25.0mg のマンニツトを含む。

先づ予備實驗として、0.01 N- $\text{CuSO}_4$  溶液をとり、之に 0.5mg のマンニツトを加えて種々の酸性となし、更に水を加えて 50c.c. としたものに 5% KI 溶液 5.0c.c. を加えて反應せしめ、5 分間後に N/100  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液で滴定した。尙、 $\text{Fe}^{+++}$  が存在する時の影響を見るために、同じ條件で 0.05mol  $\text{FeCl}_3$  5.0c.c. を添加して同様滴定した。その結果は第 16 表に示す通りである。尙、滴定の終點に於て放置後の青色の再現の有無をも併記した。

此の  $\text{CuSO}_4$  を  $\text{CuO}$  として重量法に従つて、濃度を檢するに第 16 表の滴定の理論値は 9.74c.c. である。第 16 表で明らかな様に硫酸 $\times$ 性下に於ては  $\text{Fe}^{+++}$  が共存する時は、マンニツトの共存下に於ても  $\text{Cu}^{++}$  の定量は困難である。又硫酸 $\times$ 性下に於ては、滴定に際して終點が不明瞭で暫時放置する時は青色が再現する。之に反して醋酸 $\times$ 性では殆ど  $\text{Fe}^{+++}$  の影響は防ぐ事が出来

Table. 16

| Acid addition<br>c.c.                                      | Fe <sup>+++</sup> containing soln. |                                   | Without Fe <sup>+++</sup> |                                   |
|--|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
|  | Observed<br>value c.c.             | Reappearance<br>of<br>blue colour | Observed<br>value c.c.    | Reappearance<br>of<br>blue colour |
| 6N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>5.0                   | 30.50                              | +                                 | 9.79                      | +                                 |
| 6N-CH <sub>3</sub> COOH<br>5.0                             | 9.74                               | -                                 | 9.74                      | -                                 |
| 6N-CH <sub>3</sub> COOH5.0<br>+1N-CH <sub>3</sub> COONa5.0 | 9.74                               | -                                 | 9.74                      | -                                 |

Table. 17

| Acid addition<br>c.c.                                      | Fe <sup>+++</sup> containing soln. |                                   | Without Fe <sup>+++</sup> |                                   |
|--|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
|  | Observed<br>value c.c.             | Reappearance<br>of<br>blue colour | Observed<br>value c.c.    | Reappearance<br>of<br>blue colour |
| 6N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>5.0                   | 4.15                               | +                                 | 3.51                      | +                                 |
| 6N-CH <sub>3</sub> COOH<br>5.0                             | 3.55                               | -                                 | 3.50                      | -                                 |
| 6N-CH <sub>3</sub> COOH5.0<br>+1N-CH <sub>3</sub> COONa5.0 | 3.50                               | -                                 | 3.50                      | -                                 |

その結果は第17表に示す通りである。

第17表に見られる様にFe<sup>+++</sup>の存在する時は硫酸<sup>\*</sup>性ではその妨害が見られるが醋酸<sup>\*</sup>性では殆ど妨害は見られない。

次にマンニット供試液Bを稀釋して、種々の濃度のマンニット溶液を作製して、その50.0c.c.をとり、之に4N-NaOH 25.0c.c., 12.5% CuSO<sub>4</sub>25.0c.c.を加えて前と同様處理してN/100 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>で滴定した結果は第18表に示す通りである。

Table. 18

| Used acid (c.c.)<br>Fe <sup>+++</sup> | 6N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5.0 |       | 6N-CH <sub>3</sub> COOH 5.0 |       | 6N-CH <sub>3</sub> COOH 5.0<br>+1N-CH <sub>3</sub> COOH 5.0 |       |
|---------------------------------------|---------------------------------------|-------|-----------------------------|-------|---|-------|
|                                       | +                                     | -     | +                           | -     | +   | -     |
| Mannit (mg)                           |                                       |       |                             |       |   |       |
| 25.0                                  | 1.65                                  | 0.95  | 0.95                        | 0.95  | 0.95  | 0.95  |
| 50.0                                  | 2.30                                  | 1.54  | 1.54                        | 1.54  | 1.55  | 1.55  |
| 75.0                                  | 3.00                                  | 2.20  | 2.21                        | 2.20  | 2.22  | 2.20  |
| 100.0                                 | 3.48                                  | 2.80  | 2.80                        | 2.80  | 2.80  | 2.82  |
| 125.0                                 | 4.10                                  | 3.50  | 3.51                        | 3.50  | 3.52  | 3.51  |
| 150.0                                 | 4.85                                  | 4.20  | 4.20                        | 4.20  | 4.20  | 4.21  |
| 175.0                                 | 5.60                                  | 4.95  | 4.93                        | 4.93  | 4.93  | 4.95  |
| 200.0                                 | 6.52                                  | 5.70  | 5.66                        | 5.68  | 5.70  | 5.70  |
| 225.0                                 | 7.21                                  | 6.50  | 6.45                        | 6.45  | 6.50  | 6.45  |
| 250.0                                 | 7.93                                  | 7.20  | 7.20                        | 7.17  | 7.20  | 7.20  |
| 300.0                                 | 9.45                                  | 8.70  | —                           | 8.67  | —   | 8.70  |
| 350.0                                 | 11.10                                 | 10.25 | 10.25                       | 10.20 | 10.25   | 10.20 |
| 400.0                                 | 12.80                                 | 11.70 | 11.70                       | 11.65 | 11.70   | 11.70 |
| 450.0                                 | 13.80                                 | 13.30 | —                           | 13.30 | —   | 13.30 |
| 500.0                                 | 14.73                                 | 14.90 | 14.91                       | 14.90 | 14.93   | 14.90 |
| 625.0                                 | 19.91                                 | 18.95 | —                           | 18.90 | —   | 18.90 |
| 750.0                                 | 24.00                                 | 22.90 | 22.83                       | 22.80 | 22.83   | 22.80 |

るし、且つ滴定の終點も明瞭である。

次にマンニット供試液Aを50.0c.c.とり、之にSmit 法に従つて4N NaOH 25.0c.c., 12.5% CuSO<sub>4</sub>25.0c.c.を加へて振盪し、15時間靜置した後濾過し、此の濾液 25.0c.c.を250c.c.の定容となし、此の中より25.0c.c.宛をとつて、之に5% KI 溶液 5.0c.c.を加え種々の酸性條件に於てN/100 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>で滴定した。

此の方法では何れも Smit 法に比して著しく KI 溶液の量を減じて即ち 5% KI 溶液 5.0c.c. 用いたのであるが、何れの酸性下に於てもよく一致した値を示し且つ之は Smit の表から得られる理論値とよく一致した値が得られる。Fe<sup>+++</sup>の共存の影響は、硫酸々性下では妨害が見られるが、醋酸々性では殆ど妨害が見られない。

更に、此の方法に就て試料及び試薬の量を減じて実験を行つた。即ち、前記マンニット供試液 B を稀釋して種々の濃度の溶液をつくり、その 10.0c.c. をとつて之に 4N-NaOH 5.0c.c., 12.5% CuSO<sub>4</sub> 5.0c.c. を加えて 10 分間激しく振盪し、30 分間静置後濾過して、此の濾液 1.0c.c. をとつて種々の酸性下に於て 5% KI 5.0c.c. を加えて、5 分間後に N/100 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で滴定した。尙 Fe<sup>+++</sup> の共存による影響を見るために、各試料には 0.05mol FeCl<sub>3</sub> 1.0c.c. を含有せしめた。その結果は第 19 表に示す通りである。尙表に記してある理論値は Smit の表から計算したものである。

Table. 19

| Used acid (c.c.)<br>Mannit (mg) | 6N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>5.0 | 6N-CH <sub>3</sub> COOH<br>5.0 | 6N-CH <sub>3</sub> COOH 5.0<br>+<br>1N-CH <sub>3</sub> COONa 5.0 | Theoretical<br>value c.c. |
|---------------------------------|--|--------------------------------|--|---------------------------|
| 25.0                            | 1.79                                     | 1.53                           | 1.50   | 1.52                      |
| 50.0                            | 3.19                                     | 3.04                           | 3.05   | 3.04                      |
| 75.0                            | 4.80                                     | 4.57                           | 4.60   | 4.58                      |
| 100.0                           | 6.31                                     | 6.10                           | 6.05   | 6.10                      |
| 125.0                           | 7.82                                     | 7.62                           | 7.65   | 7.60                      |
| 150.0                           | 9.30                                     | 9.14                           | 9.10   | 9.15                      |
| 175.0                           | 10.95                                    | 10.70                          | 10.60  | 10.61                     |
| 200.0                           | 12.43                                    | 12.15                          | 12.15  | 12.13                     |
| 225.0                           | 14.05                                    | 13.70                          | 13.70  | 13.60                     |
| 250.0                           | 15.60                                    | 15.25                          | 15.25  | 15.21                     |

第 19 表によつ

て見れば、硫酸々性下では Fe<sup>+++</sup> の共存による妨害が見られるが、醋酸々性に於ては Smit の表をその儘用いて試料及び試薬を少量に減じても定量出来る事を知つた。

定量法：以上の実験の結果、従来普通に廣く行はれている Smit 法は Fe<sup>+++</sup> の共存によつて過大値が得られる事が判つた。此の欠点を除くために次の加き改良法を提唱する。

I). 供試液を 50.0c.c. とりに 4N-NaOH 溶液 25.0c.c., 12.5% CuSO<sub>4</sub> 溶液 25.0c.c. を加えて激しく振盪し、15 分間放置した後濾過し、此の濾液 25.0c.c. をとり、之に 6N-CH<sub>3</sub>COOH 5.0c.c. 及び 5% KI 溶液 5.0c.c. を加えて N/100 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液で滴定して Smit の表に従つてマンニットの量を算出する。

II). 供試液 10.0c.c. をとり、之に 4N-NaOH 溶液 5.0c.c., 12.5% CuSO<sub>4</sub> 溶液 5.0c.c. を加えて激しく 10 分間振盪し、30 分間静置した後、濾過して、その濾液 1.0c.c. をとり、之に 6N-CH<sub>3</sub>-COOH 5.0c.c. 及び 5% KI 溶液 5.0c.c. を加えて 5 分間後に N/100 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で滴定してマンニットの値を Smit の表に従つて算出する。

#### 文 献

- (1) 鈴木 (1951) : 本誌. 2. 69
- (2) Loyal Clark, Davidson (1931) : Ind. Eng. Chem. anal. Ed., 324~5
- (3) 吉井、大宅 (1936) : 北工試報, 53. 5~10
- (4) Smit (1914) : Z. Anal. Chem., 53, 473~90
- (5) Griefenhagen, König, Scholl (1911) : Biochem. Z., 35. 176
- (6) Low (1895) : Chem. Ztg., 54. 174
- (7) Crowell (1939) : J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11. 159

(水産科學研究所業績 第 106 號)