

川瀬法に依る有機硫黄分析に就て

須田圭二・山本三六郎・艸川豊久

(昭和26年12月10日受理)

Keiji SUDA, Samuro YAMAMOTO AND Toyohisa KUSAGAWA : ON THE ANALYSIS OF ORGANIC SULPHUR BY THE KAWASE METHOD

緒 言

硫黄を含む物質には種々重要な物質がある。例えばシスチン・システイン・メチオニン・ランチオニン・コリオニン・タウリン・サッカリン・ビタミンB₁・グルタチオン・チオ尿素・オリザニン・テラポール・アルバジール・各種のスルホンアミド剤・ゴム・エポナイト・或る種の染料等には沢山の硫黄が含まれて居る。

一般に硫黄は動物体中に多く主として蛋白質中に含まれて居るが、特にアルブミンノイド中には多い。例えば毛髪・角・爪・蹄・鳥の羽根・羊毛・兎毛・家蚕卵殻・蛾の跡内等には多い。絹の中には少ないながらも存在する事を知つた。

須田及び山本は嘗て(1)上田蚕糸専門学校に於て川瀬惣次郎氏指導の下に有機硫黄の定量法に就いて研究し、川瀬法が最も合理的で実用的である事を知り、其の結果は駒場、東京帝大農学部農芸化学教室、川瀬先生に送つて置いたが先生には御病気の故を以て発表するに到らなかつた。各種硫黄定量法の比較は其の頃の報告控に依つて須田がまとめたものである。

其後須田及び艸川は川瀬法が果して理論数と同じ実験結果をもたらすものであるか否かに就き再吟味し次に川瀬法により種々な材料につき分析した。

以上の実験を爲すに当り御指導を受けた故川瀬惣次郎氏に対し、又種々便宜を與えられた信州大学繊維学部長、伊藤武男氏に深く感謝の意を表する。

川瀬法の説明及論議

A. 川 瀬 法

(1) 原理。有機物を先づ NaOH の濃厚溶液に溶解し更に熔融状態に於て酸化剤 KClO₃ を加えて酸化して硫黄を硫酸塩となし、次に之を水に溶解し NH₄OH にて中和し、更に一定量の HCl 及び BaCl₂ を加えて BaSO₄ の沈澱を作り之から硫黄を算出するのである。

(2) 操作。銀又はニッケルの坩堝の中に NaOH 5g を入れ之に 20cc の水を加えて溶解しこの中に材料 0.1~1.0g を加えアスベスト金網上にて銀又はニッケルの攪拌棒にて時々攪拌しながら沸騰しない程度で蒸発乾固させると、内容物は始め乳白色となり次に全体が褐色となる。次にアスベスト金網を去り直火にて稍々強く熱すれば直に溶解し内容物は煙を出す事無く橙黄色となり、更に加熱を続行すれば黄色から漸次淡黄色となる。放冷後水にて内容物を中央に集め水を蒸発せしめた後之に KClO₃ 1g を加え再び徐々に灼熱する。

銀皿中の内容物は水を以て 800cc 入のビーカーに洗い込み水 400cc を加え稀塩酸を加えて強酸性となし、靜かに煮沸して炭酸ガスを去り濾過した後 NH₄OH にて中和し更に 4cc の濃塩酸を加えたものに就き、常法に従い BaCl₂ を加えて BaSO₄ の沈澱を作り其の量から硫黄を算出する。

$$S = BaSO_4 \times 0.1374$$

B. 理論値の比較

須田及び艸川は明確なる分子構造を有する物質に就て川瀬法に依つて硫黄を定量した場合に正し

い数字が得られるか否かに就いて再検討した。

各種有機硫黄定量法の比較検討

川瀬法に依る硫黄定量法を従来
の OSBORNE 法⁽²⁾ LIEBIG 法⁽³⁾ DE
UIS BENEDICT 法⁽⁴⁾ 及び CARIUS
法と実験的に比較検討すれば次の
通りである。

A. 牛角ケラチンに就いて

牛角は細かに削り黒色部と白色
部とに分け先づ 0.125% KOH に

て 30 分間煮沸し次に水洗後 1.25% H₂SO₄ にて 30 分間煮沸し良く水洗し蒸気浴中にて乾燥し分析材
料とした。

B. Cystin に就いて

分析材料 I は東京帝大農学部松山助教
授が寄與せられたもので NaCl を含有し
水分は 1.25% であつた。分析材料 II は
以上の Cystin を充分水洗して NaCl を
除き直に真空硫酸上にて 12 時間乾燥し
たものである。

因に Cystin を精製するには 10% HCl

に溶かし骨炭にて脱色し NaOH にて中和し沈澱させ沈澱物は充分水洗し乾燥すればよい。

Cystin 中の硫黄の理論数は C₆H₁₂O₄N₂S₂ より 26.69% である。

有機物中硫黄の各種の定量法に就て実
験的に比較検討した処に依れば CARIUS
法は最も理想的な方法である。次に
OSBORNE 法と川瀬法とが CARIUS 法と略
近い結果が得られた。然るに川瀬法に使用
する酸化剤たる KClO₃ は潮解性が無く
中性の物質であるが OSBORNE 法の酸化
剤 Na₂O₂ は潮解性が大で水とは激しく反
応して強アルカリ性を呈するものである

から KClO₃ は Na₂O₂ よりも取扱いに便利である。又 KClO₃ を使用する場合には酸化の速度も加減す
ることが出来るので実用的には川瀬法に依るのが最も便利である。

種々なる物質中の硫黄に就いて

以上の外硫黄を含む種々なる有機物質中の硫黄の量を川瀬法に依つて分析を行つたが其の結果は次
の如くであつた。

A. 動物質材料

第 1 表

物 質	構 造 式	硫黄の含量 理論数	乾物百分中 硫黄, 実験数
1-Cystin 武田製	$\begin{array}{c} \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \\ \\ \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \end{array}$	26.69	26.49
HCl-Cystain 武田製	$\begin{array}{c} \text{HSCHCH}(\text{NH}_2) \\ \\ \text{COOH}\cdot\text{HCl} \end{array}$	18.79	18.94
Taurin	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$	25.63	25.60
Saccharin	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \end{array} \text{NNa}$	15.55	14.77
Flower S			96.30
Thio Urea	$\text{CS} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	42.12	40.25

分析結果

第 2 表

分析法	牛角の部分	
	黒 色 部	白 色 部
Osborne 法	4.33	3.61
Kawase 法	4.63	4.00
Liebig 法	4.38	3.75
Denis Benedict 法	3.98	3.18
Carius 法	4.62	3.34

分析結果

第 3 表

分析法	試 料	乾 物 百 分 中	
		シ ス チ ン I	シ ス チ ン II
Osborne 法		25.95	26.10
Kawase 法		26.46	26.97
Liebig 法		25.88	27.47
Denis Benedict 法		24.75	24.23
Carius 法		26.76	26.33

第 4 表

物 質		現物百分中		乾物百分中
		H ₂ O	S	
アンゴラ兔毛		2.42	3.32	3.41
カゼイン		13.58	0.90	1.04
卵蛋白粉末		17.30	1.62	1.96
ヘモグロビン	メルク製	11.40	0.55	0.62
ヒブリン		12.50	1.03	1.18
脱脂家蚕卵殻				4.40
柞蚕卵殻				2.28
蕎麦	蒸焼製	9.95	0.80	0.89
沢蟹の肉				0.60
川蟻の肉				0.57
蟬(ひぐらし)	羽根を除く			0.79
蛸				0.76

0.25% Fibroin 中 0.22% であつた。因に繭層を金属ナトリウムと共に熔融分解し其の水溶液に就き硫黄の反応を試みたがニトロプルシッドナトリウムに対する反応は明瞭であつたが醋酸鉛の反応は稍々微弱であつた。

生蛹を除いた繭層中には硫黄の含量は少いが、製糸した生糸の中には却つて硫黄の含量が多いかも知れない。之は蛹の中の硫黄が生糸に吸着されるからであろう。

C. 植物質材料

第 5 表

物 質	新鮮物百分中		乾物百分中	灰分百分中
	水分	硫黄		
芥子粉	12.72	1.68	1.91	
煙草の吸殻(バット)				2.12
茗荷	94.34	0.03	0.53	
葱		0.13		
玉ネギ	85.79	0.14	1.01	
トーガラシ	91.14	0.06	0.68	

B. 家蚕繭層中の硫黄

生蛹を除いた歐洲種の繭層 10g を 500cc 入のビーカーに採り水 300cc を加えて 1 時間煮沸し稍子濾過器 (1G2) にて濾過し其の残渣に再び水を加えて 1 時間煮沸して吸引濾過した。濾液は合一して湯浴上にて蒸発乾固し膠狀物質 1.3120g を得た。之をセリシンの部分とした。

次にセリシンの部分を除いた繭層の部分は 10°C に乾燥し収量 7.394g を得た。之はヒプロインのみでは無いが、仮りにヒプロインの部分とし各部分に就き硫黄の量を川瀬法に依つて定量したが乾物百分中、Sericin 中

(C) の様な植物体中の硫黄は主としてエーテルの形となつて居り辛味を有するものの中に多い。エーテル態の硫黄は乾燥する際に空中に飛散する心配があるから新鮮物に就いて定量する事が必要で、それには川瀬法に依るのが最も便利である。

摘 要

- (1) 有機物中硫黄の各種定量法に就て実檢的に比較検討した処に依れば川瀬法は最も実用的である事を知つた。
- (2) Denis Benedict 法は幾分小なる価を示した。
- (3) 種々の有機物中の硫黄含量に就いては
 - a. 牛角の黒色部は白色部よりも硫黄の含量が多かつた。
- (4) 動物体は植物体よりも一般に蛋白の含量が多い。従つて硫黄の含量も多い。

文 献

- (1) 須田圭二・山本三六郎—有機硫黄の定量法に就て 未発表
- (2) I. B. OSBORNE The Annual Report for 1900 of the Coun. Agric. Exp. Station, New Haven, U.S.A. 443 (1901)
- (3) TREADWELL HALL—Analytical Chemistry Vol. 2. 337 (1935)

- (4) 東京大学—農芸化学分析書 下巻 391—392 (1950)
(5) 後藤格次—有機化学 13—14 (1946)

Summary

- (1) According to experimental comparisons of various kinds of determinations of organic sulphur, the CARIUS method is the most ideal one. Both the OSBORNE and the KAWASE methods have given nearly the same results as the CARIUS method. Potassium chlorate, an oxidizing agent used in the KAWASE method, is not deliquescent and is a neutral matter, while sodium peroxide, an oxidizing agent used in the OSBORNE method, is highly deliquescent and reacts sharply with water to show strong alkalinity. Therefore, the former is easier to handle than the latter and is possible of regulating the speed of oxidation; consequently the KAWASE method is the most convenient for practice. The DENIS BENEDICT method showed somewhat lower value.
- (2) The sulphur contents of various kinds of organic matters as determined are as follows.
- The black part of a cattle's horn contains more sulphur than the white part.
 - An animal body generally contains more protein than a plant does, and so contains more sulphur.
 - Sulphur in a plant is principally in the form of ether, and is a great deal contained in pungent vegetable food. Sulphur in the ether state is liable to fly in the air in drying. Therefore, it is necessary to determine it as fresh materials are taking fresh materials as a sample. For this purpose, the KAWASE method is the most convenient one.
- (3) The following is the KAWASE method.

Melt 5 grams of sodium hydroxide in a silver or nickel crucible of 300 cc with the addition of 20 cc of water. Add 1 g. of the substance and heat the contents of the crucible on an asbestos-net at less than boiling point, frequently stirring the mixture with a silver or nickel wire, until the contents are evaporated to dry state and become milky-white at first and then brownish in colour on the whole.

Next, remove the asbestos-net and heat the contents of the crucible a little stronger on a direct fire and they are melted immediately and become orange in colour without smoking. Further heating makes the colour from yellow gradually to white. After natural cooling, wash the contents with water, collect them centrally, evaporate, and add 1 g. of KClO_3 .

Pour with water the contents in the crucible into a beaker of 800 cc and add 400 cc. of water and then add some dilute HCl to make their acidity strong, and boil it gently to expel CO_2 and after filtrating neutralize with NH_4OH and add 4 cc of conc. HCl . In accordance with ordinary procedure, add BaCl_2 to form a precipitate of BaSO_4 , from which the amount of sulphur is determined.

(Laboratory of Chemistry, The Faculty of Textiles and Sericulture,
Shinshū University, Ueda, Japan.)