イ線

ジチゾン錯塩の吸収スペクトル*

芦 沢 峻**

微量の金属をジチゾン錯塩として四塩化炭素を用いて抽出し、クロロホルムを溶離剤とし、アルミナクロマトグラフ法により、水銀、白金、パラジウム、ニッケル、コバルト、銅、カドミウム、亜鉛を分離し吸光度法により定量する方法を確立するために、ジチゾンおよび金属ジチゾン錯塩等の 39 種の化合物の吸収スペクトルを測定し、そのなかの 22 種の化合物については分子吸光係数を求めた。

白金(II)はもっとも長波長側 (720 m μ) に吸収極大を示す。パラジウム(II)は試薬のジチゾンと同じ緑色錯塩を生成する。水酸化ナトリウム溶液からコバルト、ニッケルは褐色錯塩を生成し抽出される。ヒ素(III)は黄色錯塩 (420 m μ) を生成し四塩化炭素で抽出されるがクロロホルムでは抽出されない。

1 緒 言

最近ペーパークロマトグラフ分析法への有機試薬の応用がいくつか報告されている。アセチルアセトンによる銅、ニッケル、コバルトの分離¹⁾、ジチゾンによる銅、カドミウム、水銀、鉛、ビスマスの分離²⁾などであるが、これらは定性的種類のものであった。ペーパークロマトグラフ法は斑点の測定の困難さと、試料溶液の採取量に限界があるため化学分析への実用性を減少させている。田中らにより報告された無機クロマトグラフ分析法³⁾のうちでジチゾンクロマトグラフ法の工業分析への有用性が強調されている。ジフェニルカルバゾン、ニトロソナフトール、オキシシン、ジエチルジチオカルバミン酸、キサントゲン酸、ジチゾンなどのクロマトグラフ分析法が著者により研究され、とくにジチゾンクロマトグラフ法の応用例のいくつかは報告された⁴⁾。ジエチルジチオカルバミン酸による銅、コバルトのクロマトグラフ法が Smith ら⁵⁾により報告されている。服部ら⁶⁾はジチゾンクロマトグラフ法により黄銅中の 0.5 ppm 以下の水銀を定量している。

ジチゾンクロマトグラフ法(カラム法)は次のような点で普通のペーパークロマトグラフ法よりすぐれている。(1) 溶液として比色定量するので分析精度がよい。(2) クロマトグラフ操作に要する時間はきわめて短く約 10 分間である。(3) はじめから金属は着色錯塩として存在するので顕色する必要がない。(4) 多量の試料が処理できるので微量成分の定量が可能である。ジチゾンクロ

マトグラフ法はまた次のような点で従来のジチゾン抽出比色法よりもすぐれている。(1) 有機溶媒の抽出液量に関係しないので抽出率の悪い条件からでも定量的に目的元素を抽出し定量できる。(2) 比色溶液の体積を 2 ml 程度に小さくできるので感度が大きくなる。(3) クロマトグラム吸着順位と色調から微量成分の定性分析ができる。(4) クロマトグラフ法の装置はきわめて単純で、試薬はまた安価に市販品が入手できるものである。(5) 試料が溶液なら以後の操作に熱源を必要としないので野外分析に用いられる。

イオン交換樹脂による分離と比較すると、分離に要する時間が短いこと、はじめから着色化合物として用いているので溶離操作が容易になり、溶離液の体積がきわめて小さいなどの点ですぐれている。

以上のような種々な特長を有するので将来多くの金属に対して着色キレート化合物、吸着剤、溶離剤を研究することで、すぐれた分析法を見出すことが可能と考えられる。本報においては金属ジチゾン錯塩の吸収スペクトルについて報告し、第 2 報以下でクロマトグラフ分離の条件、水銀、白金、パラジウム、ニッケル、コバルト、銅、カドミウムなどの定量法岩石中の銅、亜鉛、ニッケル、コバルトを 0.1 g 以下の試料を用いて系統的に同一試料で分析する方法の順序で報告する予定である。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

アルミナ：メルクブロックマン吸着分析用、ふるいわけした 100~300 メッシュのアルミナ粉末を 200~400°C に 2~4 時間加熱乾燥後、水を 10% の割合で加え、はげしくふりまぜたのち、数時間以上放置して使用した。四塩化炭素：市販特級試薬。

* 微量金属のジチゾンクロマトグラフ分析法(第 1 報)

** 東京工業大学分析化学教室：東京都目黒区大岡山
現在 原子燃料公社：茨城県那珂郡東海村

クロロホルム：市販特級試薬。

ジチゾン：市販特級試薬。

2.2 装 置

クロマトグラフ吸着管：Fig. 1 のように内径 0.8 cm, 長さ 15 cm のガラス管の一端を引きのばす。上端から約 1 cm のところに長さ約 2 cm の側管をつける。管の下端に少量 (約 10 mg) の脱脂綿をつめたのち、アルミナ 2~3 g を数 cm の高さにつめる。詰め方はジチゾンクロマトグラフ法においてもっとも重要な点であり、その方法としては種々考えられるが経験上次の操作法が最良であった。所要量のアルミナを数等分して、その一部を小型のロートを用いて注入する。実験台に厚紙を敷き、右手で吸着管を高さ約 2 cm に持ち上げ自然に厚紙上に落下させる。回転させながら数回おこなったのち、アルミナの表面を、吸着管を軽く動揺させて平らにしたのち、次のアルミナを注入し、前と同様に操作し全部のアルミナをつめる。最後に脱脂綿をつめ平滑なガラス棒で軽くおさえ試験管たてに立てておく。

分光光度計：日立 EPU-2 型。

Fig. 1 Adsorption tube for chromatography

3 ジチゾンおよび関連化合物の吸収スペクトル

ジチゾンの四塩化炭素、クロロホルム、エチルアルコール、含酢酸アルコール、アンモニア水溶液などの吸収スペクトルを測定した。ジチゾン約 10 mg をクロロホルム約 20 ml に溶解し、分液ロート (500 ml) に移し入れ、300 ml のアンモニア水 (1+100) を加えて振り、水層にジチゾンを抽出後、クロロホルム層を捨て、10 ml のクロロホルムと振り、洗浄、10 ml の四塩化炭素と振り水層に残っているクロロホルムを除去する。約 20 ml の塩酸 (1+1) を加え、酸性とし、100 ml の四塩化炭

素でジチゾンを抽出、亜硫酸溶液〔亜硫酸ナトリウム溶液 (1%) 1 ml と硫酸 (0.5N) 20 ml を混合したもの〕でおおって保存した。ジチゾンのクロロホルム溶液は上記同様に処理して 100 ml のクロロホルムで抽出した。

これらの溶液を四塩化炭素またはクロロホルムで希釈して吸収スペクトルを測定した。ジチゾンのアンモニア水溶液をクロロホルムと振って不純物を除去後、酸性にして析出したジチゾンをガラスろ過器でろ過し、少量のアルコールおよびエーテルで洗浄、乾燥し精製した。このジチゾンを無水エチルアルコール、無水エチルアルコール+氷酢酸 (200+1)、アンモニア水 (1N) に溶解し吸収スペクトルを測定した。同時にこれらのジチゾン溶液を約 100 ml の水で希釈し、塩酸を加え酸性にし、クロロホルムで抽出してジチゾン濃度を測定した。これらのジチゾン溶液の濃度測定の基準としては、クロロホルム溶液中の 606 m μ の分子吸光係数 4.06×10^4 を用いた^{7,8)}。酸化生成物は硝酸 (8N) とジチゾン四塩化炭素溶液を振って酸化し、吸収スペクトルを測定した。シアンによる黄色化合物は水酸化ナトリウム溶液 (1N) とシアン化カリウム溶液 (1N) の混合溶液とジチゾン四塩化炭素溶液を振ったのち、クロマトグラフ吸着管に通し、クロロホルムで黄色化合物のみを分離しクロロホルムで希釈して吸収スペクトルを測定した。これらの化合物の吸収極大波長および分子吸光係数を Table I に示した。吸収スペクトルを Fig. 2 に分子吸光係数を用いて示した。

Fig. 2 Absorption spectra for dithizone systems

I: CCl_4 II: CHCl_3 III: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
IV: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ V: NH_4OH
VI: Cyanide product (figured absorbance)

Table I Approximate wavelengths of maximum absorption (λ) and molecular extinction coefficients (ϵ) of dithizone

Solvent	λ , m μ	$\epsilon \times 10^{-4}$	λ , m μ	$\epsilon \times 10^{-4}$
Carbon tetrachloride	452	2.03	618	3.33
Chloroform	442	1.64	606	4.06 ^{7,8)}
Ethyl alcohol	460	4.89	600	2.33
Ethyl alcohol and acetic acid	435	3.93	600	5.62
Ammonium hydroxide	472	2.1		
Oxidation product of dithizone	420			
Cyanide product of dithizone	430			

4 金属ジチゾン錯塩の吸収スペクトル

亜鉛, 銅, 銀, 鉛, カドミウム, ビスマス, 水銀などのジチゾン錯塩の吸収スペクトルはすでに報告されている⁹⁾¹⁰⁾。しかしながら同時比色定量法の発展にともない種々のジチゾン錯塩の吸収スペクトルが必要となってきたので次の 16 元素, 鉄, コバルト, ニッケル, 亜鉛, 銅, ヒ素, パラジウム, 銀, カドミウム, スズ, 白金, 金, 水銀, タリウム, 鉛, ビスマスなどについてジチゾン錯塩のクロロホルム, 四塩化炭素, アルコール溶液中の吸収スペクトルを測定した。亜鉛, カドミウム, 鉛, タリウム, スズなどの分子吸光係数はジチゾン錯塩を塩酸 (1N) と振って分解し, 遊離したジチゾン濃度を測定し求めた。その他の元素はジチゾン四塩化炭素溶液で抽出しクロマトグラフ吸着管に注入しその後クロロホルムで溶離して測定した。これらの化合物の吸収極大波長, 分子吸光係数および溶液の肉眼での色を Table II に示した。また吸収スペクトルを Fig. 3~6 に示した。これらの結果はすでに報告されている金属については 2 m μ 以内で一致している。

Fig. 3 Absorption spectra of dithizonates

Table II Approximate wavelengths of maximum absorption (λ) and molecular extinction coefficients of metal dithizonates (ϵ)

Complex	Solvent	Color	λ , m μ	$\epsilon \times 10^4$	λ , m μ	$\epsilon \times 10^4$
AuD*	A	Red	550	—	570	—
AuD*	B	Yellow	460	—	—	—
AsD*	B	Yellow	305	—	420	—
SnD ₂	B	Red	—	—	522	5.4
BiD ₃	B	Red	—	—	490	8.0
FeD ₂	B	Violet	—	—	530	3.8
CoD ₂	A, B	Violet	275	3.7	555	3.2
CoD	B	Brown	445	3.4	610	2.1
NiD ₂	A	Brown	485	2.7	670	1.7
NiD	B	Brown	410	2.3	680	0.65
PdD ₂	A	Green	450	6.3	640	5.7
PdD ₂	A	Violet	470	2.6	510	2.7
PtD ₂	A	Brown	490	2.6	720	2.7
TiD	B	Red	—	—	518	3.5
PbD ₂	B	Red	—	—	520	6.9
InD ₃	A	Red	—	—	520	—
ZnD ₂	A, B	Red	283	3.3	532	9.6
CdD ₂	A, B	Red	278	3.7	518	8.5
HgD ₂	A	Orange	273	3.9	490	7.0
AgD	B	Yellow	—	—	465	2.7
CuD ₂	B	Violet	—	—	545	3.4
CuD	A	Brown	445	0.69	560	0.25

Solvent A=Chloroform B=Carbon tetrachloride

Fig. 4 Absorption spectra of dithizonates

Fig. 5 Absorption spectra of dithizonates

(E) so-called enol form (K) so-called keto form (V) violet form (G) green form

Fig. 6 Absorption spectra of dithizonates
(E) so-called enol form (K) so-called keto form

ジチゾンの無水アルコール溶液中に少量の水に溶解した金属の塩化物または硝酸塩の1滴を加え、無水酢酸アンモニウムの無水アルコールおよびアンモニアガスを使用してpHを金属ジチゾン錯塩が生成するように調節し発色させ、吸光度測定が可能なまで無水アルコールで希釈し吸収スペクトルを測定した。これらの吸収極大波長をTable IIIに示した。

これらの結果からわかるようにアルコール溶液中での吸収は四塩化炭素またはクロロホルム溶液中の吸収とは非常に異なっていることが認められる。

Table III Approximate wavelengths of maximum absorption by metal dithizonates in ethyl alcohol

Metal	Valence	Color	λ , m μ	λ , m μ
Pd	2	Red	500	530
Ni	2	Brown	475	680
Co	2	Violet	450	580
Fe	2	Orange	490	
Sn	2	Orange	490	
Bi	3	Orange	495	
Tl	1	Orange	495	
Pb	2	Orange	490	
Zn	2	Red	512	
Cd	2	Orange	495	
Hg	2	Orange	490	
Cu	2	Yellow	440	
Ag	1	Red	510	

5 結 言

ヒ素(III)はジチゾン錯塩を生成せず硫化物を生成すると報告されている⁹⁾が、塩酸(6*N*)溶液からジチゾン四塩化炭素溶液で黄色化合物が抽出され、この化合物は420 m μ に吸収極大をもち、クロロホルムを添加すると

緑色となる。この緑色溶液は606 m μ に吸収極大を示すのでジチゾンと考えられる。この事実から黄色化合物はヒ素のジチゾン錯塩と考えられる。パラジウムはジチゾンと同じ緑色錯塩を生成する。吸収極大は450 m μ と640 m μ にありパラジウムの定量に用いられる。

白金錯塩の存在は疑問とされている⁹⁾が、クロマトグラフ法で単離された褐色錯塩は490 m μ , 720 m μ に吸収極大を示し白金の定量に用いられる。白金はジチゾン錯塩中でもっとも長波長側に吸収を示す。コバルトおよびニッケルのアルカリ性溶液から抽出される褐色化合物はジチゾン錯塩ではなくジチゾンの分解生成物であろうと報告されている⁹⁾が、しかしこれらの化合物は酸性側から抽出される錯塩と同程度のクロマトグラフ吸着順位を示しジチゾンの酸化生成物とは容易に分離される。これらの化合物は3個の吸収極大を可視部に示し、コバルト化合物は酸性側から抽出されるニッケル錯塩のような吸収スペクトルを示す。またアルコール溶液中のこれら金属の吸収スペクトルとの類似性および1モルのニッケル化合物がシアニオンで1モルのジチゾンを遊離することなどから推定して、アルカリ性側から抽出されるニッケル、コバルトの化合物はジチゾン錯塩と考えられる。

おわりに、本研究をおこなうにあたり、種々御指導を戴いた東京工業大学岩崎岩次、田中実阿教授、原子燃料公社森本良雄主任研究員に感謝の意を表します。実験の一部は原子燃料公社でおこなった。なお、この研究の一部は昭和26年度文部省科学研究費によっておこなった。

文 献

- 1) E. W. Berg, J. E. Strassner: *Anal. Chem.*, **27**, 127 (1955).
- 2) 永井英夫: 日化, **80**, 617 (1959).
- 3) 田中 実, 芦沢 峻, 柴田村治: 化学の研究, **5**, 35 (1949).
- 4) 芦沢 峻: 岡山大学温研報, **5**, 1 (1951).
- 5) D. M. Smith, J. R. Hayes: *Anal. Chem.*, **31**, 898 (1959).
- 6) 服部只雄, 旭 保則: 古河電工時報, No. 18 (1958).
- 7) S. S. Cooper, S. L. Sullivan: *Anal. Chem.*, **23**, 613 (1951).
- 8) A. S. Landry, S. F. Redondo: *ibid.*, **26**, 732 (1954).
- 9) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", p. 165 (1959), (Interscience Publishers Inc., New York).

☆

Absorption spectra of metal dithizonates. Takashi ASHIZAWA (Dept. of Analytical Chemistry, Tokyo Institute of Technology)

Dithizone was selected for study because its availability and low cost made it an available reagent for alumina column chromatographic se-

parations. Several new metal dithizonates were separated in pure state by the chromatographic method using chloroform as an eluant. The absorption maxima of the dithizonates are shown as follows in $m\mu$; cobalt (violet) 275, 555, (brown) 445, 610; iron (violet) 530; nickel (brown) 485, 670; (brown) 410, 680; palladium (green) 450, 640, (violet) 470, 510; platinum (brown) 490, 720; gold (yellow) 460, (red) 550, 570; arsenic (yellow)

305, 420; copper (brown) 445, 560. The platinum dithizonate has the absorption maxima at 490 $m\mu$ and 720 $m\mu$ (the longest in dithizonates), with molar absorptivities of 2.6×10^4 and 2.7×10^4 , respectively. The palladium dithizonate shows green color and has absorption maxima at 450 $m\mu$ and 640 $m\mu$, with molar absorptivities of 6.3×10^4 and 5.7×10^4 , respectively.

(Received Sept. 29, 1960)

ジチゾン錯塩のクロマトグラフ分離*

芦 沢 峻**

ジチゾンクロマトグラフ分析に適当なアルミナの粒子の大きさは、100~145, 145~200, 200~325 μ シュであった。含水量は5~10%でアルミナ柱の高さは4~8 cmであった。金属ジチゾン錯塩の吸着順位は強いものから銅(A), ヒ素, 金(A), 一ジチゾン, 一ビスマス, インジウム, 鉛, 亜鉛, タリウム-カドミウム-水銀(A), 銀, 一白金-ニッケル(A)-ニッケル(B), 一ポロニウム, 一パラジウム, 一水銀(B), 金(B), 一銅(B)-コバルト(A), 一コバルト(B), 一シアン生成物, 一酸化生成物, の順序であった。(A), (B)は異なる化合物を示す。溶離曲線を亜鉛, ニッケル, コバルト, 水銀, パラジウムについて検討した。

1 緒 言

ジチゾンはもっとも代表的な有機試薬であるが、試薬自身が緑色で強く着色していること、多くの金属と反応した反応がきわめて鋭敏で、日常取扱う試料や試薬中に含まれる程度の微量の銅、亜鉛でもしばしば妨害となるためにジチゾンを使用する定量分析の操作は非常に注意を払う必要があった¹⁾。また妨害元素の除去には試料溶液の酸性度を調節することと錯化剤を用いてマスクする方法によっているが、これらは十分満足すべきものでないために、ジチゾンによる反応生成物の着色が目的金属のみのものであるかという点で信頼性に欠け応用が限定されていた。そのためジチゾンのきわめて感度のよいという特長が十分利用できなかった。ジチゾンの特長をいかすためにクロマトグラフ法を適用し、アルミナクロマトグラフ法について検討した結果を報告する。

2 試薬および装置

第1報に記述したものをを使用した。

* 微量金属のジチゾンクロマトグラフ分析法(第2報)

** 東京工業大学分析化学教室：東京都目黒区大岡山
現在 原子燃料公社：茨城県那珂郡東海村

3 クロマトグラフ

3.1 吸着剤

吸着剤としては輝沸石、束沸石、モルデン沸石、菱沸石、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸水素ナトリウム、シリカゲル、アルミナなどを用いて、銅、亜鉛、ニッケル、コバルトのジチゾンクロマトグラフ分離を検討したが、アルミナを除いては分離能の悪いこと、適当に粗い粒子の得がたいこと、などのために定性分析の目的には使用されても微量金属の定量分析には用いられないと判断されたので、容易に市販品として入手できるアルミナについて検討した。市販のクロマトグラフ用アルミナとしてはドイツメルク製ブロックマン、科学研究所(現、理化学研究所)製KK-1, 日本アルミ製BM-9, BL-6, 武田薬品製、和光純薬製などの数種類を使用した。現在市販されているアルミナではブロックマンアルミナがジチゾンクロマトグラフ用としては最適であった。メルク製および和光純薬製の2種のアルミナについてそれらのX線回折分析の結果、これらは少量の無定形アルミナおよびギブサイト($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)を含むベーマイト[$AlO(OH)$]であった。メルク製ブロックマンアルミナを吸着管に充てんした際の見掛けの比重は1.14であっ