部は、昭和 26 年度文部省科学研究費によって行なった。

文 献

- 1) B. E. Saltzman : *Anal. Chem.*, **25**, 493 (1953).
- 2) 橋本鹿雄, 田中礼次 : 本誌, **8**, 564 (1959).
- 3) J. E. Dunabin, H. Mason, A. P. Seyfang, F. J. Woodman : *Nature*, **164**, 916 (1949).
- 4) E. B. Sandell : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 364 (1939).
- 5) 芦沢 峻 : 本誌, **10**, 350 (1961).

☆

Determination of trace cadmium by dithizone photometry. Takashi ASHIZAWA (Dept. of Analytical Chemistry, Tokyo Institute of Technology)

Conditions were described for the determination of extremely minute amounts of cadmium by a dithizone extraction method. The factors investigated included the concentrations of dithizone,

hydrogen ion, ammonium hydroxide, sodium hydroxide, zinc and cyanide ion, the volumes of organic and aqueous phase, and the sorts of solvent.

The selected and recommended conditions were as follows : The cadmium was extracted with twice 10 ml of dithizone ($1 \times 10^{-4} M$) in chloroform from 50 ml of the sample solution containing 3 ml of 0.1 M potassium cyanide adjusted at pH 10 with ammonium hydroxide, the chloroform extract washed with 10 ml of water and stripped with 20 ml of 0.1 N hydrochloric acid, the aqueous phase washed with chloroform, and the cadmium dithizonate extracted with 2~5 ml of dithizone ($2 \times 10^{-5} M$) in chloroform from 70 ml of 1 N sodium hydroxide solution containing 0.5 ml of 20% ammonium citrate and 0.5 ml of 0.1 M potassium cyanide. The absorbance was measured at 518 m μ . 0.06 ppm of cadmium was found in a sample of lava from Mihara, volcano, Japan, using 2 g rock samples.

(Received Sept. 29, 1960)

2-ベンゾチアゾリールアルデヒド-2-ベンゾチアゾリールヒドラゾン および2- α -ナフトチアゾリールアルデヒド-2-ベンゾチアゾリールヒ ドラゾンによる銅, コバルト, ニッケルの比色定量*

宇野 豊三, 秋浜 澄行**

2-ベンゾチアゾリールアルデヒド-2-ベンゾチアゾリールヒドラゾン (B. B. T. H.) および 2- α -ナフトチアゾリールアルデヒド-2-ベンゾチアゾリールヒドラゾン (N. B. T. H.) は Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} と反応し橙~赤橙色を呈する。検液 [$\text{Cu}^{2+} = \text{pH } 4.00$ (B. B. T. H.), $\text{pH } 5.42$ (N. B. T. H.), $\text{Co}^{2+} = \text{pH } 8.00$, $\text{Ni}^{2+} = \text{pH } 5.42$] 2 cc に 0.075% B. B. T. H. あるいは 0.05% N. B. T. H. ジオキサン溶液 2 cc, ジオキサン 1 cc を加えて全量を 5 cc とし Cu^{2+} は発色後 10 分以内に, Co^{2+} , Ni^{2+} は 10 分間放置後吸収極大波長 (B. B. T. H. = Cu^{2+} : 464 m μ , Co^{2+} : 462 m μ , Ni^{2+} : 468 m μ , N. B. T. H. = Cu^{2+} : 476 m μ , Co^{2+} : 475 m μ , Ni^{2+} : 474 m μ) の吸光度を測定する定量法を考案した。この方法により 0.25~5.05 γ/cc 間の Cu^{2+} , 0.1~5.2 γ/cc 間の Co^{2+} , 0.1~2.9 γ/cc 間の Ni^{2+} を比色定量できる。 Zn^{2+} , Pd^{2+} はこの定量に障害を起す。

1 緒 言

著者らは今までに新化合物 101 種を含む 129 種のチアゾール誘導体を合成し、金属イオンとの反応ならびに確認限度を検討し、有機試薬として利用できると考えられ

る数種の優秀な試薬を見出すことができた。すでに著者らは第 2 報¹⁾において優秀な試薬の一つである 1-*p*-クロルフェニル-3-(4-メチル-2-チアゾール)-チオ尿素によるパラジウムの比色定量法について報告した。今回はパラジウム, 銅, コバルト, ニッケル, カドミウム, 銀, 金, 水銀と鋭敏に反応する 2-ベンゾチアゾリールアルデヒド-2-ベンゾチアゾリールヒドラゾン (B. B. T. H.) および 2- α -ナフトチアゾリールアルデヒド-2-ベンゾチ

* 有機試薬としてのチアゾール誘導体に関する研究 (第 8 報)

** 京都大学薬学部 : 京都市左京区吉田近衛町

アゾリールヒドラゾン (N. B. T. H.)²⁾を試薬として用いて銅, コバルト, ニッケルの比色定量法を検討した結果, 高感度の比色定量試薬として利用できることを知った。

2 装置ならびに試薬

2.1 装 置

吸収曲線は日立自記式分光光度計, 吸光度はベックマン DU 型分光光度計, pH は堀場 pH メーターを使用。

2.2 試 薬

0.075% B. B. T. H. 溶液: B. B. T. H. 75 mg をジオキサンに溶かして 100 cc とする。

0.05% N. B. T. H. 溶液: N. B. T. H. 50 mg をジオキサンに溶かして 100 cc とする。

銅, コバルト, ニッケル標準液: 試薬特級硫酸銅, 硝酸コバルト, 硝酸ニッケルを用いて金属イオン約 1 mg/cc を含む溶液をつくり EDTA 滴定法で標定し標準溶液とした。

3 定量操作法

3.1 B. B. T. H. による銅の比色定量法

あらかじめ酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液で pH 4.00 に調整した銅 0.25~5.05 γ /cc を含む検液 2 cc を 5 cc メスフラスコに正確に取り, 0.075% 試薬ジオキサン溶液 2 cc, ジオキサン 1 cc を加えて全量を 5 cc とし, 発色後 10 分以内に同量の試薬ならびに緩衝液を含む 60% ジオキサン溶液を対照として 464 m μ の吸光度を測定する。

3.2 B. B. T. H. によるニッケルの比色定量法

あらかじめ酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液で pH 5.42 に調整したニッケル 0.1~2.9 γ /cc を含む検液 2 cc を用い, ほかは銅の場合と同様に操作し, 10 分間放置後 468 m μ の吸光度を測定する。

3.3 B. B. T. H. によるコバルトの比色定量法

あらかじめアンモニア-塩化アンモニウム緩衝液で pH 8.00 に調整したコバルト 0.1~5.2 γ /cc を含む検液 2 cc を用い, ほかは銅の場合と同様に操作し, 5 分間放置後 462 m μ の吸光度を測定する。

3.4 N. B. T. H. による銅の比色定量法

あらかじめ酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液で pH 5.42 に調整した銅 0.25~5.05 γ /cc を含む検液 2 cc を 5 cc メスフラスコに正確に取り, 0.05% 試薬ジオキサン溶液 2 cc, ジオキサン 1 cc を加えて全量を 5 cc とし, 発

色後 10 分以内に同量の試薬ならびに緩衝液を含む 60% ジオキサン溶液を対照として 476 m μ の吸光度を測定する。

3.5 N. B. T. H. によるニッケルの比色定量法

あらかじめ酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液で pH 5.42 に調整したニッケル 0.1~2.9 γ /cc を含む検液 2 cc を用い, ほかは銅の場合と同様に操作し, 10 分間放置後 474 m μ の吸光度を測定する。

3.6 N. B. T. H. によるコバルトの比色定量法

あらかじめアンモニア-塩化アンモニウム緩衝液で pH 8.00 に調整したコバルト 0.1~2.6 γ /cc を含む検液 2 cc を用い, ほかは銅の場合と同様に操作し, 10 分間放置後 475 m μ の吸光度を測定する。

この定量法により Fig. 1, 2 に示すごとく, ベールの法則に従う検量線が得られ, 分子吸光係数は B. B. T. H.=銅: 3.251×10^4 , コバルト: 5.799×10^4 , ニッケル: 6.024×10^4 , N. B. T. H.=銅: 4.126×10^4 , コバルト: 5.533×10^4 , ニッケル: 6.395×10^4 であった。

Fig. 1 Calibration curve

1: Nickel 2: Cobalt 3: Copper
Reagent: B. B. T. H.

4 定量法に対する検討

4.1 溶 媒

試薬は水に不溶, エタノールにはわずかに溶け, ジオキサンには約 0.5% 程溶ける. 試薬と反応して生じた銅, コバルト, ニッケルキレートは水に不溶, エタノー

Fig. 2 Calibration curve

1: Nickel 2: Cobalt 3: Copper
Reagent: N. B. T. H.

ルに難溶, ジオキサンにはよく溶けるのでジオキサンを溶媒として用いた。

4.2 吸収曲線

Fig. 3, 4 は試薬ならびにキレート の可視部吸収曲線である。試薬 B. B. T. H. は $390\text{ m}\mu$ に, B. B. T. H.-銅キレートは $464\text{ m}\mu$ に, B. B. T. H.-コバルトキレートは $462\text{ m}\mu$ に, B. B. T. H.-ニッケルキレートは $468\text{ m}\mu$ に, また試薬 N. B. T. H. は $400\text{ m}\mu$ に, N. B. T. H.-銅キレートは $476\text{ m}\mu$ に, N. B. T. H.-コバルトキレートは $475\text{ m}\mu$ に, N. B. T. H.-ニッケルキレートは $474\text{ m}\mu$ に吸収極大を示すのでこれらの波長を用いて定量を行なった。

4.3 液性の影響

銅 $2.52\text{ }\gamma/\text{cc}$, コバルト $1.61\text{ }\gamma/\text{cc}$, ニッケル $1.45\text{ }\gamma/\text{cc}$ 標準液を用い塩酸-酢酸ナトリウム, 酢酸-酢酸ナトリウム, アンモニア-塩化アンモニウム緩衝液で pH を 2.50, 3.50, 4.00, 4.65, 5.00, 5.42, 6.12, 8.00, 9.00 と変化させ, ほかは定量法に準じて操作し, 吸光度を測定して液性による影響を調べた (Fig. 5, 6). B. B. T. H., N. B. T. H. いずれの場合でも銅, ニッケルは pH 5.42, コバルトは pH 8.00 が最高の吸光度を示す。

Fig. 3 Absorption spectra of copper, cobalt, and nickel chelates and the reagent (B. B. T. H.)

1: Reagent 2: Nickel chelate
3: Cobalt chelate 4: Copper chelate

Fig. 4 Absorption spectra of copper, cobalt and nickel chelates and the reagent (N. B. T. H.)

1: Reagent 2: Nickel chelate
3: Cobalt chelate 4: Copper chelate

4.4 退色変化

銅 $2.52\text{ }\gamma/\text{cc}$ (pH 3.50, 4.00, 4.50, 5.42), ニッケル $1.45\text{ }\gamma/\text{cc}$ (pH 5.42), コバルト $1.61\text{ }\gamma/\text{cc}$ (pH 8.00) 標準液を用い, ほかは定量法に準じて操作し, 発

Fig. 5 Effect of pH on the absorbance of copper, cobalt, and nickel chelates (Reagent: B. B. T. H.)

- 1: Nickel chelate (1.45 γ /cc)
2: Cobalt chelate (1.61 γ /cc)
3: Copper chelate (2.52 γ /cc)

Fig. 6 Effect of pH on the absorbance of copper, cobalt, and nickel chelates (Reagent: N. B. T. H.)

- 1: Nickel chelate (1.45 γ /cc)
2: Cobalt chelate (1.61 γ /cc)
3: Copper chelate (2.52 γ /cc)

色後 0~45 分時の吸光度を測定して退色変化を調べた (Fig. 7, 8). B. B. T. H. による銅の比色定量の場合, 最高の吸光度を示す pH 5.42 における退色は急激に起り, 比色定量にこの pH を用いることはできない. pH 4.00 では発色後 10 分間は吸光度に変化が認められないので, 著者らは B. B. T. H. による銅の比色定量では pH を 4.00 とし発色後 10 分以内に吸光度を測定することとした. N. B. T. H. を試薬として用いた時は発色後 10 分以内では一定の吸光度を示すので, pH を 5.42

とし発色後 10 分以内に吸光度を測定することとした. B. B. T. H.-コバルトは発色後 5~20 分間は最高で, かつ一定の吸光度を示すので pH は 8.00, 5 分間放置後測定することとし, また B. B. T. H.-ニッケル, N. B. T. H.-コバルト, ニッケルは発色 10 分後少なくとも 45 分までは一定の吸光度を示すのでニッケルは pH 5.42, コバルトは pH 8.00 とし, 10 分間放置後吸光度を測定することとした.

Fig. 7 Stability of copper, cobalt and nickel chelates (Reagent: B. B. T. H.)

- 1: Nickel chelate (1.45 γ /cc)
2: Cobalt chelate (1.61 γ /cc)
3: Copper chelate (pH 5.42) (2.52 γ /cc)
4: Copper chelate (pH 4.50) (2.52 γ /cc)
5: Copper chelate (pH 4.00) (2.52 γ /cc)
6: Copper chelate (pH 3.50) (2.52 γ /cc)

Fig. 8 Stability of copper, cobalt, and nickel chelates (Reagent: N. B. T. H.)

- 1: Copper chelate (2.52 γ /cc)
2: Nickel chelate (1.45 γ /cc)
3: Cobalt chelate (1.61 γ /cc)

4.5 試薬量

銅 2.52 γ /cc, コバルト 1.61 γ /cc, ニッケル 1.45 γ /cc 標準液を用い, 0.075% B. B. T. H. ジオキサン溶液, 0.05% N. B. T. H. ジオキサン溶液を 0.25~2.00 cc と変化させ, ほかは定量法に準じて操作し試薬量の影響を調べた (Fig. 9, 10). コバルトは B. B. T. H. 0.75 cc, N. B. T. H. 1.00 cc, ニッケルは B. B. T. H., N. B. T. H. いずれも 0.75 cc, 銅は 1.00 cc で吸光度は最高となり, 2 cc まで一定の値を示すので試薬量は 2 cc とした.

以上の結果から著者らは前記の定量法を考案した.

5 共存イオンの影響

試薬は感度の高い N. B. T. H. を用いチアゾール誘導体の有機試薬と反応性を有する金属イオン, 銀, 鉄, 鉛, ビスマス, 水銀, 金, 白金, カドミウム, 亜鉛, パラジウムなどが共存する銅, コバルト, ニッケルの検液をつくり, 定量法に従って操作し, 銅, コバルトあるいはニッケルの量を求め共存イオンの影響を調べた (Table I).

Table I Effect of metal ions

Metals	Added (γ)	Co ²⁺ (γ)		Ni ²⁺ (γ)		Cu ²⁺ (γ)	
		added	found	added	found	added	found
Bi ³⁺	20.0	1.33	1.32	1.30	1.29	2.52	2.51
Pb ²⁺	20.0	1.33	1.35	1.30	1.31	2.52	2.54
Fe ³⁺	19.6	1.33	1.25	1.30	1.29	2.52	2.51
Ag ⁺	23.6	1.33	1.34	1.30	1.46	2.52	2.93
Hg ²⁺	8.5	1.33	1.28	1.30	1.49	2.52	3.00
Au ³⁺	20.0	1.33	1.18	1.30	1.14	2.52	2.02
Pt ⁴⁺	20.0	1.33	1.31	1.30	1.27	2.52	2.51
Cd ²⁺	7.2	1.33	1.54	1.30	1.56	2.52	2.92
Zn ²⁺	4.7	1.33	1.84	1.30	1.79	2.52	3.34
Pd ²⁺	5.0	1.33	1.43	1.30	1.83	2.52	3.49

コバルトの定量にはビスマス, 鉛, 銀, 白金が, 銅, ニッケルの定量にはビスマス, 鉛, 鉄, 白金などはほとんど障害を起さない. パラジウムの共存は銅, ニッケルに, 亜鉛は銅, コバルト, ニッケルの定量にいちじるしく障害を起す. ほかの金属イオンでは共存量が銅, コバルトあるいはニッケルと同量以下の場合にはコバルトの比色定量におよぼす誤差は3%以下, ニッケルでは4%以下, 銅では5%以下となる.

6 考 察

これら2種の試薬による分子吸光係数, 特に N. B. T. H. による銅, コバルト, ニッケルの分子吸光係数は非常に高く現在知られている銅, コバルトあるいはニ

Fig. 9 Absorbance of chelates and volume of 0.075% reagent (B. B. T. H.) solution

1: Nickel chelate (1.45 γ /cc, $9.879 \times 10^{-3} \text{mM}$)
2: Cobalt chelate (1.61 γ /cc, $1.092 \times 10^{-2} \text{mM}$)
3: Copper chelate (2.52 γ /cc, $1.589 \times 10^{-2} \text{mM}$)
Reagent = 2.417 mM

Fig. 10 Relation between absorbance of chelates and volume of 0.05% reagent (N. B. T. H.) solution

1: Copper chelate (2.52 γ /cc, $1.589 \times 10^{-2} \text{mM}$)
2: Nickel chelate (1.45 γ /cc, $9.879 \times 10^{-3} \text{mM}$)
3: Cobalt chelate (1.61 γ /cc, $1.092 \times 10^{-2} \text{mM}$)
Reagent = 1.387 mM

ケルの比色定量試薬である ジエチル ジチオカルバメート³⁾, *o*-フェナントロリン誘導体⁴⁾, ニトロソ R 塩⁵⁾, *o*-ニトロソレゾルシン-モノメチルエーテル⁶⁾, ジメチルグリオキシム⁷⁾, ベンジルジオキシム⁸⁾, ジチザン⁹⁾ などよりも高く優れた試薬である.

銅, コバルトおよびニッケルキレート¹⁰⁾の吸収極大波長は非常に接近しているため, 極大波長を用いて分別定量

を行なうことはできない。それゆえ著者らは試薬として感度の高い N. B. T. H. を用い, 銅, コバルト, ニッケルキレートの大吸収の中間波長 $475\text{ m}\mu$ と銅, コバルトあるいはニッケルキレートの吸光度差が大きく, かつ吸光度が比較的高い $550\text{ m}\mu$ のショルダーを用いて 2 成分の分割定量を行なった。定量法は銅, ニッケルの場合と同様に操作し, 10 分間放置後直ちに $475\text{ m}\mu$ および $550\text{ m}\mu$ の吸光度を測定し, のち常法の計算により銅, コバルトあるいはニッケル量を求める方法である。

Table II Determination of Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} in the presence of one another

Metals	Added (γ)	Found (γ)	Error (%)
A { Co^{2+} Ni^{2+}	0.7675	0.7858	2.38
	0.6195	0.6148	0.75
B { Co^{2+} Ni^{2+}	1.5350	1.5654	1.98
	0.6195	0.6243	0.77
C { Cu^{2+} Co^{2+}	0.3879	0.3891	0.30
	0.7675	0.7708	0.42
D { Cu^{2+} Co^{2+}	0.7758	0.7668	1.78
	0.7675	0.7812	1.21
E { Cu^{2+} Ni^{2+}	0.3879	0.3878	0.02
	0.6195	0.6196	0.01
F { Cu^{2+} Ni^{2+}	0.7758	0.7757	0.01
	0.6195	0.6196	0.01

Table II に示すごとくコバルト, ニッケルの分別定量では誤差が 2.4%, 銅, コバルトでは 1.8% であり, また銅, ニッケルの分別定量では $550\text{ m}\mu$ における吸光度差が大きいため誤差が 0.02% と非常によい値が得られ, この方法により 2 成分の分別定量が可能であることを知った。

試薬と金属イオンとの結合比はモル比法, 連続変化法により検討した結果, B. B. T. H., N. B. T. H. : 銅 = 1.5 : 1, B. B. T. H., N. B. T. H. : コバルト, ニッケル = 3 : 1 であった。

終りに臨み終始御助言をいただいた京都大学薬学部田中 久助教授, 広瀬信吾氏に心から深謝する。

(昭和 35 年 11 月 6 日, 本会第 9 年会で発表)

文 献

- 1) 宇野豊三, 秋浜澄行 : 薬誌, 80, 1021 (1960).
- 2) 宇野豊三, 秋浜澄行 : 本誌, 10, 750 (1961).

宇野豊三, 秋浜澄行 : 薬誌, 投稿中.

- 3) J. M. Chilton : *Anal. Chem.*, 25, 1274 (1953).
- 4) D. H. Wilkins, A. A. Schilt, F. Smith : *ibid.*, 27, 1574 (1955).
- 5) 岡 好良, 宮本正俊 : 本誌, 2, 322 (1953).
- 6) 鳥井鉄也 : 日化, 76, 328 (1955).
- 7) 山崎堅一郎, 松本忠也 : 同上, 78, 833 (1957). 北川 公, 柴田則夫 : 本誌, 7, 284 (1958).
- 8) Y. Uzumasa, S. Washizuka : *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 29, 403 (1956).
- 9) H. A. Liebhafsky, E. H. Winslow : *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1966 (1937).

☆

Colorimetric determination of copper, cobalt, and nickel with 2-benzothiazolylaldehyde-2-benzothiazolylhydrazone or 2- α -naphthothiazolylaldehyde-2-benzothiazolylhydrazone. (Studies on thiazole derivatives as analytical reagent. VIII.) Toyozo UNO and Sumiyuki AKIHAMA (Faculty of Pharmacy, Kyoto University)

2-Benzothiazolylaldehyde-2-benzothiazolylhydrazone (B. B. T. H.) and 2- α -naphthothiazolylaldehyde-2-benzothiazolylhydrazone (N. B. T. H.) gave orange~red orange coloration with Cu^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} . Two cc of sample solution [Cu^{2+} = pH 4.00 (B. B. T. H.), pH 5.42 (N. B. T. H.); Co^{2+} = pH 8.00; Ni^{2+} = pH 5.42] were treated with 0.075% B. B. T. H. or 2 cc of 0.05% N. B. T. H. dioxane solution, and 1 cc dioxane was added to make up the whole volume to 5 cc.

Quantitative determination was applied by the estimation of light absorbancy at λ_{max} of each complex ($464\text{ m}\mu$ for Cu^{2+} , $462\text{ m}\mu$ for Co^{2+} , and $468\text{ m}\mu$ for Ni^{2+} with B. B. T. H.; $476\text{ m}\mu$ for Cu^{2+} , $475\text{ m}\mu$ for Co^{2+} , and $474\text{ m}\mu$ for Ni^{2+} with N. B. T. H.). The measurement should be made for Cu within 10 min after the reaction, and for Co and Ni after 10 min or more of standing. By this method, colorimetric determinations of 0.25~5.05 γ/cc of Cu^{2+} , 0.1~5.2 γ/cc of Co^{2+} , and 0.1~2.9 γ/cc of Ni^{2+} was possible. Zn^{2+} and Pd^{2+} interfered with the determinations.

The molecular absorption coefficient of Cu^{2+} with B. B. T. H. = 3.251×10^4 , Co^{2+} with B. B. T. H. = 5.799×10^4 , and Ni^{2+} with B. B. T. H. = 6.024×10^4 , that of Cu^{2+} with N. B. T. H. = 4.126×10^4 , Co^{2+} with N. B. T. H. = 5.533×10^4 , and Ni^{2+} with N. B. T. H. = 6.395×10^4 , with the indication that these are very sensitive reagents.

(Received Mar. 16, 1961)