あって、試料を 5g 採取すれば大体 0.2 ppm 程度が定量下限である。

分析所要時間は 10~12 時間である。

Table VIII 実際試料の分析結果と ビスマス 添加試験

試料採取 量 (g)	Bi 添加 量 (g)	Bi 測定 量 (g)	Bi 検出 量 (g)	Bi 再現 量 (g)	再現率 (%)	試料中の Bi (ppm)
0	0	0.4}	—	—	—	—
0	0	0.7}	0.6	—	—	—
5	0	8.1	7.5}	—	—	1.5
5	0	7.8	7.2}	—	—	1.4
5	5	13.1	12.5	5.1	102	—
5	5	12.5	11.9	4.5	90	—

7 総 括

高純度鉛中の微量ビスマスの定量法として、鉛の硝酸酸性溶液からビスマスをクペロン錯塩としてクロロホルムに抽出し鉛と分離したのち、希硫酸で逆抽出して、ジチゾン法により光度定量する方法を確立した。ビスマスを pH 1 の硝酸酸性溶液からクペロンで抽出するとき、ごく少量の鉄を添加するとビスマスが抽出されやすいこと、クペロン抽出をくりかえすことにより鉛は完全に分離されることなどを確認した。試料採取量を 5g とすれば、本法により 0.2 ppm 程度までのビスマスが定量できる。

終りに臨み、本研究に際し御指導を賜った京都大学工学部舟阪渡教授、また R. I. の使用につき御援助をいただいた東京大学理学部齊藤信房教授に深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) J. H. Thompson, B. W. Peters : *Analyst*, 84, 180 (1959).
- 2) H. Lilie : *Z. anal. Chem.*, 159, 196 (1957-8).
- 3) D. T. Englis, B. B. Burnett : *Anal. Chim.*

Acta, 13, 574 (1955).

- 4) JIS H 1121, “鉛地金分析法” (1957).
- 5) N. W. Fletcher, R. Wordle : *Analyst*, 82, 747 (1957).
- 6) K. L. Cheng, R. H. Bray, S. W. Melsted : *Anal. Chem.*, 27, 24 (1955).
- 7) S. J. Fiander : *Analyst*, 80, 476 (1955).
- 8) W. Nielsch, G. Böltz : *Metall*, 9, 856 (1955).
- 9) E. B. Sandell : “Colorimetric Determination of Traces of Metals”, 3rd Ed., p. 331, 342, 347 (1959), (Interscience Publishers, Inc., New York).
- 10) G. Iwantscheff : “Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse”, p. 134 (1958), (Verlag Chemie, GmbH. Weinheim/Bergstr).
- 11) D. M. Hubbard : *Anal. Chem.*, 20, 363 (1948).
- 12) T. Ishimori : *Bull. Chem. Soc. Japan*, 28, 432 (1955).
- 13) H. Bode, G. Heinrich : *Z. anal. Chem.*, 135, 98 (1952).

☆

Spectrophotometric determination of micro-amount of bismuth in high purity lead. Yoshihiro ISHIHARA, Kiyoshi SHIBATA, Hazime KISHI and Tōru HORI (Mitsubishi Mining and Metallurgical Laboratory)

A method for the determination of bismuth in high purity lead was presented, in which bismuth was separated from lead by cupferron extraction and determined by dithizone spectrophotometry. The extraction of bismuth from its nitric acid solution of pH 1 was found to be imperfect, while an addition of a small amount of iron as a carrier was effective for extracting trace of bismuth. After two runs of such an extraction with the collector, lead was removed almost completely so as to be harmless in dithizone method for bismuth. A method of analysis has been established, by which micro-amount of bismuth as low as 0.2 ppm in lead can be estimated.

(Received Aug. 24, 1961)

チオアセトアミドをもちいる水銀、銅、ビスマスおよびカドミウムの沈殿ペーパークロマトグラフィー*

永 井 英 夫**

チオアセトアミドを用いて、第二水銀、第二銅、ビスマスおよびカドミウムイオンを、その硫化物として、ろ紙上にその安定度の大ききの順序に、同心円的な帯域を作らせる、沈殿ペーパークロマトグラフィーについて研究した。チオアセトアミド 2g をもちいて、東洋汙紙 No. 5B, 径 9 cm のもの 100 枚を処理し、1.5M 酢酸アンモニウム水溶液に微量の酢酸を加えたもので展開すれば、上述の 4 種のイオンは完全には分離しないが、定性分析には実用になる程度の展開図をうる事ができる。

* チオアセトアミドをもちいる金属硫化物の沈殿ペーパークロマトグラフィー (第 1 報)

** 熊本大学理学部化学教室：熊本市黒髪町

1 緒 言

沈殿反応は、分析化学においては、物質の分離や定量などに広く利用され、したがってよく研究されている分野であるが、これのクロマトグラフの領域への応用は、あまり多くはない。これは沈殿反応が、クロマトグラフの現象に本質的に不適当なためではなく、適当な方法によって構成した沈殿クロマトグラフは、従来の可溶型クロマトグラフに劣るものではなく、むしろ、いろいろの場合に独特の利点さえも有するものであることは、著者の既に報告した沈殿クロマトグラフィー^{1)~9)}および類似の低溶解度クロマトグラフィー¹¹⁾の場合にも明らかである。本研究は従来定性分析において、金属イオンの分属の場合によく利用されている金属硫化物の沈殿反応を、ペーパークロマトグラフの分野に応用しようとするところみである。ここでは第二水銀、第二銅、ビスマスおよびカドミウムイオンの分離をこころみだが、この種の研究ではすでにカドミウムの硫化物が上述のほかの金属硫化物よりも不安定なことを利用して、カドミウムの検出を行なうクロマトグラフィー¹⁰⁾が発表されている。本研究は、その場合に行なわれなかった、ほかの3種の金属イオンの間の相互分離も同時に行なおうとするものである。

2 実 験

実験の方法は、沈殿剤チオアセトアミドを含浸させた円形口紙の中央部に試料溶液を点滴し、適当な展開剤で展開するものである。その要領を Fig. 1 に示す。以下実験操作の細部について説明する。

Fig. 1

- a : Filter paper impregnated with thioacetamide
 b : Strip of untreated filter paper
 c : Small Petri dish d : Developing solvent
 e : Large Petri dish

2.1 チオアセトアミドによる口紙の処理

チオアセトアミド 2g を 100ml の蒸留水にとかし、東洋汙紙 No. 5B, 径 9 cm のもの 100 枚をそのなかに浸し、数分後に取り出して大気中で乾燥する。乾燥した後の口紙は、特別に気密にして貯えなくても、相当長期間安定した性質を示し、実験上支障なく使用できる。

2.2 試 料

第二銅、ビスマスおよびカドミウムはそれらの硝酸塩を、それぞれ蒸留水（ビスマスだけは 6N 硝酸）に溶解して、金属イオンの濃度を約 100 mg/ml にし、第二水銀はその塩化物を蒸留水にとかし、約 50 mg/ml の濃度にして原液とする。実験のときは、これらの原液から、各金属イオンが試料水溶液中に約 5 mg/ml ずつ含まれるようにし、その水素イオン濃度を硝酸で約 0.6N にする。

2.3 展 開

上述の試料溶液を 1 滴チオアセトアミドで処理した円形口紙の中央部に点滴する。できた斑点の中心部にカミソリの刃で切れ目を入れ、そこに幅約 1mm の無処理の口紙小片を挿入し、その先端部が展開剤のなかに浸るようにし、通常の円形口紙クロマトグラフの要領で展開する。展開剤による結果の相違を以下に述べる。

Fig. 2

2.3.1 水 普通の蒸留水をそのまま展開剤として使用すれば、展開の途中でその位置がわかるのは、上述の4種の金属イオンのなかで Bi^{3+} だけで、その位置は Fig. 2 の B のところにあたる。ほかの3種のイオンは、展開完了後に硫化アンモニウム溶液 (6N 黄色硫化アンモニウムを等量の 6N アンモニア水でうすめたもの) を噴霧した時はじめてその位置が判明し、 Hg^{2+} が A 部に、 Cu^{2+} が C 部に、 Cd^{2+} が D 部にあらわれるが、帯域相互の分離状態はやっと判別が可能な程度である。

2.3.2 酢酸ナトリウム水溶液 蒸留水で展開した結果では、金属硫化物が安定に生ずるには展開剤の pH

値が低すぎると判断したので、酢酸ナトリウム水溶液を用いて比較的高い pH 領域での展開を試みた。そのなかで $0.5M$, $1.0M$, $1.5M$ および $2.0M$ の場合について述べる。 $0.5M$ の場合には、展開中に Fig. 2 の B 部に Cu^{2+} が、C 部に Bi^{3+} がその硫化物としての色調であられるが、他のイオンは硫化アンモニウム溶液の噴霧まではその位置がわからない。噴霧後には A 部に Hg^{2+} が、最外周 (E 部) に Cd^{2+} があらわれるが、 Bi^{3+} の外周 (D 部) にも銅硫化物の着色帯があらわれる。各帯域の分離状態は、蒸留水展開の場合よりも向上しているが、まだかなり相互に混合している。 $1.0M$ になると上述の D 部の銅硫化物帯域が相当減少するかわりに、A 部に Bi^{3+} の混入が目立つようになる。 $1.5M$ では A 部への Bi^{3+} の混合の増加は、 $1.0M$ の場合よりもわずかに増えるが D 部の銅硫化物帯域はほとんどなくなり、 Cd^{2+} はほかの帯域とよく分離する。 Cu^{2+} 帯域 (B 部) とその隣接帯域との分離も完全ではないが相当によく、この溶媒系のうちでは最良の結果といってよいと思う。 $2.0M$ になると A 部に混入する Bi^{3+} の量が増大し、ほかの帯域の分離状態も $1.5M$ の場合よりもわずかに劣る。

2-3-3 酢酸アンモニウム水溶液 この場合も前の酢酸ナトリウム水溶液による展開と同じように、濃度のうすいところでは Bi^{3+} 帯域の外周部 (D 部) に硫化アンモニウム噴霧後、銅の硫化物の発色が見られ、濃度の大きいところでは、 Hg^{2+} 帯域に Bi^{3+} の混入がある。最良の結果と判断されるのは $1.5M$ の場合であるが、やはり上述の欠点はわずかながらあらわれ、各帯域の分離も完全とはいえない。しかし一般的に見れば、既述のどの場合よりも分離はよく、定性目的にはかなりの実用性があるものと判断する。

なお、 $1.5M$ 酢酸アンモニウム水溶液に、その容積の $1/10 \sim 3/20$ の $0.2M$ 酢酸を加えて展開剤とすれば、各イオン帯域の純度はさらに向上するが、 Cd^{2+} 帯域以外は、まだ不純物の混在が認められる。Fig. 3-A および 3-B は 3 種イオンの混合試料を展開した結果であり、Fig. 3-C は本研究で取扱った 4 種イオン全部を含んだ試料の展開した結果である。これを見れば、Fig. 3-A と 3-B を重ね合わせたものが Fig. 3-C と同一性質のものであることがわかる。これらの場合に各帯域は硫化アンモニウムの噴霧を行わなくてもそれぞれの硫化物の発色を示す。ただし、硫化カドミウムの発色は展開完了後かなりおくれるので、特別の要求がなければ展開完了後直ちに硫化アンモニウムの噴霧を行えば、その位置を確認できるので便利である。本研究に使用した展開剤の液温は $15 \sim 20^\circ C$ であった。

Fig. 3-A

Fig. 3-B

Fig. 3-C

2.4 考 察

上述の展開結果は、展開剤の pH 値が適当な範囲の場合は Table I に示された金属硫化物の溶解度積の小さな順序と一致して内側から各イオンの帯域をつくる。またその順序は同表の金属硫化物が生成され始める時の塩

Table I Solubility products of metal sulphides and hydrochloric acid concentrations at which the precipitation just begins¹²⁾ (The column "order of bands" was written by the author)

Metal sulphide	Solubility product	Concentration of hydrochloric acid at which precipitation begins	Order of bands
HgS	4.0×10^{-53} (18°C)	7.5N	1
CuS	8.5×10^{-45} (18°C)	7.5N	2
Bi ₂ S ₃	5.0×10^{-33} (room temp.)	2.5N	3
CdS	3.6×10^{-29} (18°C)	0.7N	4

Table II Equilibrium constants of metal hydroxides¹³⁾

Metal ion	Equilibrium constant (pK)
Hg ²⁺	$\text{HgO} \downarrow + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- \cdots \cdots 25.5$
Bi ³⁺	$\text{Bi}(\text{OH})_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + 3\text{OH}^- \cdots \cdots 30$
Cu ²⁺	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \cdots \cdots 17.7 \sim 20.0$
Cd ²⁺	$\text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- \cdots \cdots 13.7 \sim 14.2$

酸の濃度の順序とも一致するが、これは前にオキシ塩の沈殿クロマトグラフィーの場合に述べた考察⁴⁾⁵⁾とも一致する。この適当な pH 領域から pH 値の高い方に行けば金属水酸物のなかで最も pK 値の大きな (Table II) Bi(OH)₃ が中央部に析出して来るのは当然と思われる。したがって金属硫化物の生成に十分の安定性がある限りできるだけ低い pH 領域での展開が望ましく、本研究においても 1.5M 酢酸アンモニウム水溶液に少量の酢酸を加えて pM 値を低めた展開剤が最良の結果を示している。

また Table I と II とを比較すれば、pH 値の相違によって帯域の順序が逆転する可能性のあるイオンは、Cu²⁺ と Bi³⁺ である。蒸留水による展開ではこの可能

性を実現していて、帯域の順序は内側から Hg²⁺-Bi³⁺-Cu²⁺-Cd²⁺ となっている。

(昭和 35 年 11 月、本会第 9 年会講演)

文 献

- 1) 永井英夫：日化, 76, 1246 (1955).
- 2) 永井英夫：同上, 77, 1267 (1956).
- 3) 永井英夫：同上, 77, 1794 (1956).
- 4) 永井英夫：同上, 78, 285 (1957).
- 5) 永井英夫：同上, 78, 840 (1957).
- 6) 永井英夫：同上, 78, 1334 (1957).
- 7) 永井英夫, 菊池 健：同上, 81, 1271 (1960).
- 8) H. Nagai: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 715 (1960).
- 9) 永井英夫, 西山琢也：日化, 82, 349 (1961).
- 10) M. Ziegler, H. Winkler: *Z. anal. Chem.*, 166, 241 (1959).
- 11) 永井英夫：日化, 80, 617 (1959).
- 12) 阿藤 質：“分析化学”, p. 35 (1960), (培風館).
- 13) 曾根興三：田中元治訳 (G. Charlot 著)：“定性分析化学” (1958), (共立出版).

☆

Paper precipitation chromatography of mercury, copper, bismuth and cadmium with thioacetamide. Hideo NAGAI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kumamoto University)

A modification of chromatography was presented in which mercuric, cupric, bismuth and cadmium ions were separated into four concentric precipitate zones of their sulfides on a filter paper disk by use of thioacetamide. Sheets of Toyo filter paper No. 5B having a diameter of 9 cm were treated with a 2% solution of thioacetamide. A drop of nitric acid solution of the sample was spotted on the center of the paper and it was developed immediately.

The best result was obtained by the development with 1.5M ammonium acetate containing a trace amount of acetic acid. Although this was not entirely satisfactory for a complete isolation of four of the above ions, it was quite useful for a qualitative test. The precipitate zones were, from the center, Hg²⁺, Cu²⁺, Bi³⁺, and Cd²⁺, and the distribution was assumed to be in order of the stability of their sulfides. The temperature of developing solution was 15~20°C.

(Received May 9, 1961)