アルカリハライド錠剤法による紫外可視部スペクトルの変化

戸田 昭三, 小島 幸夫*

固体状態でのスペクトル測定に用いられるアルカリハライド錠剤法は試料が少量でよいなどすぐれた点があるが、錠剤成型の条件によってスペクトルが変化する。とくにマトリックスと試料を混合する際のエネルギーの違いは紫外可視部吸収スペクトルをも変化させた。

しかし、極性基を持たない化合物では、混合条件の違いはほとんどスペクトルに変化を与えなかった。弱い水素結合をする極性基を持つ化合物では、変化したスペクトルは加熱すると元へもどったが、複雑な水素結合をしている極性基を持つ化合物では、加熱しても変化したスペクトルは元へもどらなかった。

1 緒 言

有機化合物の結晶状態での構造を推定したり、溶媒に不溶の顔料などの色調を研究するため、顕微鏡による微細結晶の吸収スペクトル測定^{1)~3)}や反射スペクトル測定などが用いられているが、アルカリハライド中に試料を分散させて錠剤となし、これの吸収スペクトルを測定する方法がしばしば用いられている⁴⁾⁵⁾。しかし、この錠剤法はマトリックスとして用いるアルカリハライドの種類や試料の粒度など錠剤の成型条件によりスペクトル変化が起ることが知られている。とくに赤外線吸収スペクトルではよく研究⁶⁾⁷⁾されているが、紫外、可視部においてはあまり知られていない。そこで、著者らは塩化カリウムを用いた錠剤で実験した結果、試料の化学構造の違いによってスペクトルの変化が異なり、紫外、可視部では赤外線吸収スペクトルにおけるよりも著しい場合があったのでここに報告する。

2 実験方法

2.1 マトリックス

実験に使用した塩化カリウムは市販の特級品で、これをそのまま錠剤とした場合の赤外線吸収スペクトルでは硝酸根、硫酸根および炭酸根は全く認められなかった。この塩化カリウムをメノー乳鉢で粉碎し、250 メッシュのフルイを通過した粉末を約 300°C で5時間乾燥したものを使用した。

2.2 試 料

実験に使用した化合物は東京大学工学部総合試験所赤

外分光室および保土谷化学工業(株)研究所よりいただいたものである。

2.3 錠剤成型法

試料約 3 mg をヒョウ量し、塩化カリウム粉末 600 mg 中に入れ、メノー乳鉢で約 10 分間混合したのち、 $\phi 1.5$ cm $\times$ 3.0 cm のヒョウ量ビンに移し、径 9 mm と 6 mm のガラス球 2 コを入れて 10 分間バイブレーターに掛けた。このもののなかから約 5 mg を取り、さらに新しい塩化カリウム粉末 600 mg と混合し、前と同様の操作を繰返した。この 605 mg の粉末を日本分光工業(株)製の錠剤成型器に入れ、真空中で 15 t/cm² の圧力をかけ、10分間で錠剤とし、この錠剤のスペクトルを測定した。

試料の結晶型に変化を与えないよう上述の操作を行なわず、600 mg の塩化カリウム粉末に約 1 mg の試料を入れ、乳鉢で軽くまぜただけで錠剤を成型したもののスペクトルを測定した。

2.4 錠剤の加熱

乳鉢混合とバイブレーター混合の操作を2回行なったものでは、試料の結晶型に変化が起ったと考えられるので、一度測定した錠剤を 100°C で5時間加熱したのちスペクトルを測定した。また、ものによっては、さらに 100°C で5時間再加熱したものも測定した。

染料の場合には2度目の加熱を 140°C で5時間行なった。

2.5 分光光度計

ベックマン-DU型を使用した。

* 神奈川県工業試験所：横浜市金沢区富岡町

3 結 果

3.1 ナフタリン

上述のような操作により激しく混合した場合、試料は昇華してしまい、できた錠剤はいずれも吸収を示さなかった。

3.2 フェナントレン

極性基を持たない化合物の代表として選んだ。そのスペクトルは Fig. 1 に示すとおりである。

これ以下の図で、縦軸の吸光度は比較しやすいようにずらして書いてある。また、この錠剤法は試料物質の粒子の大きさと分散のしかたで吸光度が変わる^{8)~10)}ので、図に示されている吸光度は相対的なものである。

Fig. 1 Spectra of phenanthrene

I: KCl pellet prepared with an extremely vigorous grinding. The pellet heated for 5 hours at 100°C.
KCl pellet prepared with a mere mixing by hand
II: Cyclohexane solution

Fig. 1 で I は激しく混合したのち、錠剤としたもののスペクトルであり、II はシクロヘキサン溶液中のスペクトルである。固体のスペクトルは溶液のものとは多少異なっている。この錠剤を 100°C で 5 時間加熱した場合は吸光係数が小さくなるが、スペクトルは同じであった。吸光係数が小さくなることは、加熱により分散していた結晶が成長して大きくなったためと思われる*。また、I のスペクトルは、乳鉢だけで軽く混合した場合とも同じであった。

* 分散した試料の粒度が大きいほど吸光度は小さくなる^{8)~10)}。

3.3 β-ナフトール

極性基を持ち弱い水素結合をしていると思われる化合物として β-ナフトールを選んだ。Fig. 2 がそのスペクトルで、I は激しく混合したのち錠剤としたもの、II はその錠剤を 100°C で 5 時間加熱したものおよび乳鉢のみで軽く混合したのち錠剤としたもの、III の実線はシクロヘキサン溶液中、III の点線は 95% アルコール溶液中のそれぞれのスペクトルである。

I と II を比較すると、同じ錠剤でも加熱により吸光度が減少していることと、最大吸収波長が 222 mμ から 230 mμ に移動していることがわかる。すなわち、激しく混合して成型した錠剤のスペクトルは影響をうけており、この影響が加熱により除かれて、軽く混合した場合の状態にもどると考えられる。吸光度の変化は結晶の成長によるためと思われ、波長の移動は、シクロヘキサン溶液中 ($\nu_{\max}=225 \text{ m}\mu$) とアルコール溶液中 ($\nu_{\max}=228 \text{ m}\mu$) で変わるように、周囲の極性基の影響によると思われる。すなわち、加熱によって個々の分子の配列がよくなり、OH 基の会合が密になったためであろう。

したがって、β-ナフトールでは激しい混合によりスペクトルが変化を受けていたことになる。

Fig. 2 Spectra of β-naphthol

I: KCl pellet prepared with an extremely vigorous grinding
II: The pellet heated for 5 hours at 100°C. KCl pellet prepared with a mere mixing by hand
III¹¹⁾: Cyclohexane solution (full line). 95% Ethanol solution (dotted line)

3.4 オルトニトロフェノール

前の化合物よりも強く水素結合をしていると思われるものとしてニトロフェノールを選んだ。

Fig. 3 が *o*-ニトロフェノールのスペクトルで, I は激しく混合したのちに錠剤としたもの, II はその錠剤を 100°C で 5 時間加熱したものおよび乳鉢のみで軽く混合したのち錠剤としたもの, III は溶液中のそれぞれスペクトルである。

この化合物のスペクトルでは変化はほとんど見られない。このことは *o*-位置のニトロ基と水酸基の結合が強く, 周囲の他分子の影響が少ないため, 結晶状態でも溶液状態でも変化がないためと考えられる。

Fig. 3 Spectra of *o*-nitrophenol

- I : KCl pellet prepared with an extremely vigorous grinding
 II : The pellet heated for 5 hours at 100°C. KCl pellet prepared with a mere mixing by hand
 III⁽¹²⁾ : 0.1N HClO₄ aqueous solution (full line). 0.1N NaOH aqueous solution (dotted line)

3.5 パラニトロフェノール

Fig. 4 で I は激しく混合したのち錠剤としたもの, II はその錠剤を 100°C で 5 時間加熱したもの, III は乳鉢のみで軽く混合ののち錠剤としたもの, IV が溶液中のそれぞれのスペクトルである。

この化合物では激しく混合しても, 軽く混合したもの比べて最大吸収波長はわずかに数 mμ しか変わっていないのに, 加熱することでスペクトルが変化してしまう。このことは加圧下の錠剤中での再結晶が起ると, 前の結

晶型と異なったものになってしまうためによるのではないかと考えられる。

Fig. 4 Spectra of *p*-nitrophenol

- I : KCl pellet prepared with an extremely vigorous grinding
 II : The pellet heated for 5 hours at 100°C
 III : KCl pellet prepared with a mere mixing by hand
 IV⁽¹²⁾ : 0.1N HClO₄ aqueous solution (full line). 0.1N NaOH aqueous solution (dotted line)

3.6 安息香酸

強い水素結合をしているうに, マトリックスのアルカリ成分の影響を受けやすいものと予想して安息香酸を選んだ。そのスペクトルは Fig. 5 に示すとおりである。

激しく混合したのち錠剤とした I の場合は, 吸収の極大値がほとんどないようなスペクトルであったのが, 100°C で 5 時間の加熱により II のように極大値ができてきて, さらに 100°C で 5 時間再加熱することにより III のように変わり, 軽く混合したのち錠剤とした IV や, シクロヘキサン溶液中の V のスペクトルに近くなってきた。初めに考えられたようなマトリックスと反応して安息香酸のアルカリ塩ができたような傾向はあまりない (0.1N NaOH 水溶液で $\nu_{\max} = 220 \text{ m}\mu$ と $272 \text{ m}\mu$ であるので, もしアルカリ塩ができていれば $220 \text{ m}\mu$ に吸収があるはずである)。

しかし激しい混合操作で, この化合物はかなりスペクトルが変化を受けていたことになる。

3.7 サリチル酸

安息香酸と同じような傾向の予想されるサリチル酸でのスペクトルは Fig. 6 に示したとおりである。

Fig. 5 Spectra of benzoic acid

- I : KCl pellet prepared with an extremely vigorous grinding
 II : The pellet heated for 5 hours at 100°C
 III : The pellet heated again for 5 hours at 100°C
 IV : KCl pellet prepared with a mere mixing by hand
 V¹²⁾ : Cyclohexane solution

Fig. 6 Spectra of salicylic acid

- I : KCl pellet prepared with an extremely vigorous grinding
 II : The pellet heated for 5 hours at 100°C. The pellet heated again for 5 hours at 100°C
 III : KCl pellet prepared with a mere mixing by hand
 IV¹³⁾ : 1*N* HClO₄ aqueous solution (full line). 0.01*N* NaOH aqueous solution (dotted line)

Iでは安息香酸の時と同じく吸収の極大値があまりはっきりしないが、加熱により II のように明瞭となった。しかし、安息香酸の場合と異なることは、激しい混合と加熱により、III では見られない極大値 295 mμ が現われたことである。これは IV の点線の吸収の極大値に相当し、マトリックスと反応してアルカリ塩ができてきたことを示している。

3・8 1-フェニル-3-メチル-4-(4'-塩化フェノール-2'-アゾ)-5-ピラゾロン

可視部で測定した例として、Fig. 7 に示すような構造の染料を選んだ。

I は激しく混合したのち錠剤としたもの、II は I の錠剤を 100°C で 5 時間加熱したもので、酢酸酸性アルコール溶液中や四塩化炭素溶液中のスペクトルと同じである。III はこの錠剤をさらに 140°C で 5 時間加熱したもので、乳鉢だけで軽く混合したのち錠剤としたものと同じスペクトルである。

この染料では同じ錠剤であるにもかかわらず、I の激しい混合操作を受けた場合は吸光強度が小さいが、加熱された II のスペクトルでは増加している。III の場合は再加熱により結晶がさらに成長して粒度が大きくなり、

Fig. 7 Spectra of 4-chlorophenol-2-azopyrazolone dye

- I : KCl pellet prepared with an extremely vigorous grinding
 II : The pellet heated for 5 hours at 100°C ($\nu_{\max}=420$ mμ). The spectrum is equal to those of alcoholic solution and carbon tetrachloride solution
 III : The pellet heated again for 5 hours at 140°C ($\nu_{\max}=408$ mμ). The spectrum is equal to that of the pellet prepared with a mere mixing by hand

再び吸光度が減少しているものと考えられる。

したがって、激しい混合操作は、結晶型にかなりの変化を及ぼし、吸収位置も吸収強度も変化を受け、加熱により元へもどすことができたといえる。

3.9 1-フェニル-3-メチル-4-(4',6'-二塩化フェノール-2'-アゾ)-5-ピラゾロン

Fig. 8 に示したような染料では、加熱により変化を受けたスペクトルを元へもどすことができなかった。

I は激しく混合したのち錠剤としたもの、II は 100°C で 5 時間加熱したものおよび 140°C で 5 時間再加熱したもののスペクトルである。III は乳鉢で軽く混合したのち錠剤としたもので、最大吸収波長が 410 m μ である。このスペクトルは酢酸酸性アルコール溶液 ($\nu_{\max}=412$) や四塩化炭素溶液 ($\nu_{\max}=405$) と似ている。

吸収強度はこの染料も 3.8 の染料と同じく激しい混合でかなり減少しているが、加熱により増加する。しかし、吸収位置は元にもどすことができなかった。

Fig. 8 Spectra of 4,6-dichlorophenol-2-azopyrazolone dye

I : KCl pellet prepared with an extremely vigorous grinding

II : The pellet heated for 5 hours at 100°C ($\nu_{\max}=430$ m μ). The spectrum is equal to that of the pellet heated again for 5 hours at 140°C

III : KCl pellet prepared with a mere mixing by hand. The spectrum is similar to those of alcoholic solution ($\nu_{\max}=412$ m μ) and carbon tetrachloride solution ($\nu_{\max}=405$ m μ)

4 結 論

前節の結果を総合して次のような結論を下すことができる。

アルカリハライド錠剤法による固体の紫外可視部スペクトルでは

1. 極性基を持たない物質は激しい混合操作をして、スペクトルはあまり変化を受けない。
2. 弱い簡単な水素結合をしている極性基を持つ物質においては、混合操作により受けたスペクトルの変化は、加熱により取り除くことができる。
3. 複雑な水素結合をしている極性基を持つ物質は、混合操作により受けたスペクトルの変化も大きく、加熱しても、変化を受けない時のスペクトルにもどすことはできない。

しかし、上の実験は OH 基を持つものについて行なわれたが、その他の極性基についても、もっと実験を行なう必要があると思われる。

終りに、発表を御許可された当試験所長北島三省博士、試料を提供され御指導下さった東京大学工学部の田中誠之博士、保土谷化学工業(株)研究所の鈴木三男博士、吉原健博士に厚く感謝いたします。

(昭和 36 年 6 月、分析化学討論会にて発表)

文 献

- 1) 植田竜太郎: 科学, **25**, 450 (1955).
- 2) 植田竜太郎, 小林正久: 日化, **60**, 769 (1939).
- 3) 植田竜太郎, 小林正久: “金属化合物の色と構造”, p. 177 (1944), (大阪増進堂).
- 4) M. M. Stimson, M. J. O'Donnell: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1805 (1952).
- 5) D. Hadzi: *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2144.
- 6) A. W. Baker: *J. Phys. Chem.*, **61**, 450 (1957).
- 7) 小川雅之, 田中誠之: “赤外線吸収スペクトル”, 第 8 集, p. 143 (1959).
- 8) R. Lejeune, G. Duyckaerts: *Spectrochimica Acta*, **6**, 194 (1954).
- 9) G. Duyckaerts: *ibid.*, **7**, 25 (1955).
- 10) M. J. Bonhomme: *ibid.*, **7**, 32 (1955).
- 11) R. A. Friedel, M. Orchin: “Ultraviolet Spectra of Aromatic Compound”, (John Wiley & Sons Inc., New York), (1951).
- 12) A. Eucken, K. H. Hellwege: “Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Geophysik und Technik”, 6 Aufl., Band I, Teil 3 (Springer-Verlag), (1951).
- 13) H. G. C. Bates, N. Uri: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2754 (1953).

☆

Variation of ultraviolet and visible spectra of organic compounds in alkali halide pellet. Shozo TODA and Yukio KOJIMA (Industrial Research

Institute of Kanagawa Prefecture)

Ultraviolet and visible absorption spectra of solids in KCl pellet prepared with an extremely vigorous grinding by hand and by a vibrator often showed a remarkable difference from those in the pellet prepared after a mere mixing by hand.

Compounds lacking polar groups in them did

not give such a difference of the spectrum between both pellets, and the distortion of spectra in compounds with only weak hydrogen bondings was removed by heating the pellet. In compounds in which the types of the hydrogen bondings are complicated, however, the distortion of spectra could not be removed by heating.

(Received Dec. 20, 1961)

ローダミン B でアンチモンを定量するときの吸光度の安定性

今 井 弘*

ローダミン B でアンチモンを吸光度定量する際、酸化剤としてセリウム(IV)を用いてアンチモン(V)とし、過剰のセリウム(IV)をヒドロキシルアミン塩酸塩で還元してから抽出するが、過剰のセリウム(IV)の還元から抽出までの放置時間によって吸光度が変化し、再現性を得ることができなかった。

これに対して、6*N* 塩酸性溶液に 0.6~1.5*N* 亜硝酸ナトリウム 3 滴 (約 0.05 ml) を加えてアンチモン(V)にすると、還元剤を加える必要はなく、抽出までの放置時間による吸光度の変化も認められず、しかもブチルセロソルブ (1+2) の添加によって安定性、再現性とも改善され、また、吸光度はセリウム(IV)で得た値よりも高く、したがって微量のアンチモンの定量に対して良好である。

1 緒 言

ローダミン B (以下 R. B.) とアンチモン(V)が反応して生成した R. B.-Sb 錯塩は、ベンゼンで抽出できることが Eegriwe¹⁾によって見だされてから吸光度定量に用いられるようになった。この錯塩はベンゼンのほかにイソプロピルエーテルによっても抽出^{2)~5)}されるが、吸光度が不安定である。そこで田中、河原⁶⁾は後者で抽出したときの吸光度が不安定になる原因を調べて改良を行った。著者はアンチモンをセリウム(IV)で酸化し、その過剰を還元してからベンゼンで抽出して吸光度を測定したが、満足な結果が得られなかった。アンチモン(V)に酸化する既知の酸化剤としては過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、臭素、過塩素酸、過臭素酸、過ヨウ素酸、硫酸第二セリウムなどがある⁷⁾。

これらのなかでセリウム(IV)のみが室温で完全に酸化するとの報告がある⁸⁾⁹⁾。一般にアンチモンの酸化によく用いられるものはセリウム(IV)で^{3)6)10)~12)}、そのほかに混酸⁵⁾¹³⁾、ヨウ素¹⁴⁾¹⁵⁾、亜硝酸ナトリウム¹⁶⁾がある。そこでこれらの酸化剤のうち数種類についてアンチモン(V)への酸化傾向を調べ、ベンゼン抽出における吸

光度の安定性について検討した。

2 試薬ならびに実験方法

試薬は八洲薬品 K. K. の 1 級品を用いた。ベンゼンは濃硫酸で着色しなくなるまで洗浄し、次に希水酸化ナトリウム、水の順に洗浄し、金属ナトリウムを加えて脱水してから蒸留したものを用いた。アンチモンの標準溶液は吐酒石を 0.2742 g 精ヒョウして塩酸に溶かし、6*N* 塩酸で全容を 250 ml にした。この溶液は 1 mg Sb(III)/1 ml であって、適当にうすめて用いた。R. B. 溶液は 0.1, 0.2, 0.3% 水溶液を用いた。また、ブチルセロソルブ溶液は (1+2) にうすめて用いた。

実験方法を 2 種類に分け、次の順序で試薬を加えた。

(1) 試料→濃塩酸少量添加→酸化剤(常温酸化)→R. B.→必要なればブチルセロソルブを添加→塩酸で 25 ml→検液 25 ml にベンゼン 10 ml 添加抽出(6*N* 塩酸溶液から抽出を行なう)。

(2) 試料→酸化剤(残液 1~2 ml まで水浴上で加熱)→以下(1)と同じ。

抽出は約 2 分間強く振り、着色ベンゼン層は約 3 分間遠心分離によって完全に水分を除き、光路長 1 cm のガラス製セルに移し、日立製 FPW-4 型光電光度計で吸光度を測定した。測定には 550 mμ (簡易な FPW-4 型はフィルター式で; ベンゼン溶液における R. B.-Sb 錯塩の最大吸収波長 564 mμ にもっとも近いのは 550 mμ のフィルターである)を使用した。

* 関西大学工学部：大阪市大淀区長柄中通