Iso and Mitsuo ITO (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-Research Establishment, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki)

Thermal behavior of mixtures of amorphous carbon and sulfates (K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $CaSO_4$, and $BaSO_4$) was investigated by differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA). Samples for DTA and TGA were prepared by mixing amorphous carbon (1% of the mixture) with one of these sulfates, and the curves were recorded for these samples under an atmosphere of helium. The DTA curves for the mixtures of the carbon and one of the sulfates are shown in Fig. 1 where endothermic peaks occur at 940, 980, 1000, and 980°C. These peaks correspond to those by the reaction of amorphous carbon with potassium, sodium, calcium, and barium sulfates, respectively. During these experiments, evolution of carbon dioxide, carbon monoxide, and a small amount of sulfur dioxide was observed at a temperature of the endothermic peak mentioned above. From the result of X-ray diffraction analysis of the mixture of carbon and barium sulfate, which had been heated at 1200°C, it was found that barium sulfide was formed. An applicability of this fact to determine carbon was investigated. Barium sulfate was selected as an oxidizing flux for the determination of carbon, because barium sulfate and

its reaction product, barium sulfide, were stable at a temperature as high as 1300°C. Factors which affect the determination of carbon were studied, such as extraction time of carbon, extraction temperature, and a ratio of barium sulfate to carbon. Extraction curves of carbon from elemental- and carbide carbons with barium sulfate are shown in Figs. 3 and 4.

The recommended procedure is as follows: mix 0.1 g of elemental carbon with 2 g of barium sulfate, transfer 0.1 to 0.2 g of the mixture to a porcelain combustion boat, ignite the mixture under an atmosphere of helium (150 ml/min) at a temperature of 1200°C for 15 min, and determine the carbon dioxide coulometrically. In the case of carbides, mix 1 g of uranium carbide with 1 g of barium sulfate and for titanium carbide with 4 g of barium sulfate. Then continue the procedure described above.

Analytical results of carbon in amorphous carbon, charcoal, active carbon, graphite, uranium dicarbide, uranium monocarbide, titanium carbide, and chromium carbide are listed in Table II. Except for the results of graphite and chromium carbide, the results obtained by the proposed method are in good agreement with those obtained by the combustion method in a stream of oxygen.

(Received Apr. 10, 1973)

銅(II)-ジンコンキレート陰イオンのゼフィラミンによる抽出

菅原 正雄, 新山 和人, 神原 富民*

(1973 年 4 月 11 日受理)

ジンコン (2-カルボキシ-2'-ヒドロキシ-5'-スルホホルマジルベンゼン) と銅(II) とのキレート陰イオンは、ゼフィラミン (ZCl, 塩化テトラデシルジメチルベンジルアンモニウム) の存在で、三元錯体としてクロロホルムに抽出される。銅(II) の比色定量のための基礎的条件, および生成する錯体の組成を検討した。青色の抽出液は 625 nm に吸収極大を示す。最適抽出 pH 範囲は pH 7.5~9.5 である。有機層中の銅(II) 濃度が 1.60~16.0 $\mu\text{g}/10\text{ ml}$ の範囲でベールの法則に従う。モル吸光係数は $(2.27 \pm 0.09) \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$ である。抽出された三元錯体の組成は $[\text{Cu}^{2+} \cdot \text{Zincon}^{4-} \cdot (\text{Z}^+)_2]$ である。

1 緒 言

ジンコンは、ホルマザン¹⁾ といわれる一群の化合物の一つで、亜鉛(II), 銅(II) の試薬として、Rush ら^{2,3)} により導入され、その後多くの実用分析に利用されてい

る^{4,5)}。著者らは、スルホン基をもつ有機試薬の金属キレートとゼフィラミンとのイオン対抽出を利用した金属イオンの比色定量法として、オキシンのスルホン酸誘導体についてはすでに報告した⁶⁾。今回、銅(II) とジンコンのキレート陰イオンがゼフィラミンの存在でイオン対としてクロロホルムに抽出されることを見いだしたので、比色定量のための基礎的条件および抽出種の組成に

* 北海道大学理学部化学教室: 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

ついて検討した。

2 試薬および装置

2.1 試薬

銅(II)標準溶液：特級硝酸銅 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に少量の硝酸を加え、水に溶かして $1 \times 10^{-2} M$ 溶液とした。この溶液は、EDTA 法により標定した結果 $643 \mu\text{g}/\text{ml}$ の銅(II)を含むことがわかった。使用に際して適宜希釈した。

ジンコン溶液：ジンコン（同仁薬化学） 0.0462 g を $1 N$ 水酸化ナトリウム 1 ml に溶かし、水で正確に 100 ml とした。ジンコンの純度は、後述する方法により推定した結果 65% であった。したがって、この溶液は $6.5 \times 10^{-4} M$ となる。また、ジンコンのアルカリ性溶液は、1 週間は安定とされている²⁾が、いくぶん分解する⁴⁾。使用に際しては、そのつど新しく調製した。

ゼフィラミン溶液：ゼフィラミン（同仁薬化学）を水に溶かして $5 \times 10^{-3} M$ 溶液とした。

緩衝溶液： $1/15 M$ リン酸水素二ナトリウム-リン酸二水素カリウム溶液 (pH 5.0~6.0), $1/15 M$ リン酸二水素カリウム- $0.2 N$ 水酸化ナトリウム溶液 (pH 6.5~9.5), $0.05 M$ ほう砂- $0.1 N$ 塩酸溶液 (pH 8.3~8.5), $0.05 M$ ほう砂- $0.1 N$ 水酸化ナトリウム溶液 (pH 10.0~11.5) を用いた。

クロホルムは半井化学製試薬 1 級を用い、その他の試薬は市販の特級品を用いた。

水は脱イオン水を用いた。

2.2 装置

吸光度の測定：島津・ボッシュ分光光度計スペクトロニック 88 型, 10 mm のガラスセルを用いた。

pH の測定：日立-堀場ガラス電極 pH メーター F-5 型を用いた。

振り混ぜ機：イワキ製 KM 型シェーカーを用いた。

3 実験および結果

3.1 吸収曲線

有機層中の銅(II)-ジンコン-ゼフィラミンの三元錯体の吸収曲線を Fig. 1 に示す。三元錯体は 625 nm に吸収極大をもち、吸収曲線の形は pH が変化しても変わらない。また、水層中の銅(II)-ジンコン錯体の吸収極大は 610 nm であり、Rush ら²⁾による結果と一致した。

3.2 pH の影響

銅(II) $6.43 \mu\text{g}$ にジンコン、ゼフィラミンを一定過剰に加えて、pH を 2.5 から 11.5 まで変化させ、クロホルムに抽出した。Fig. 2 に示すように、pH 7.5 から 9.5 の範囲で吸光度が最大一定の値を示した。以後の実験は、ほう砂-塩酸緩衝溶液を用い pH 8.3 から 8.5 の範囲で行なった。

Fig. 1 Absorption spectra of the ternary complex Cu-zincon-Z in chloroform extract

$[\text{Cu}]_w = 2 \times 10^{-6} M$; $[\text{Zincon}]_w = 1.3 \times 10^{-5} M$; $[\text{Z}]_w = 2 \times 10^{-4} M$; Volume of aq. layer $V_w = 50 \text{ ml}$; Volume of org. layer $V_o = 10 \text{ ml}$; pH: 8.0; 1: Reagent blank vs. chloroform; 2: vs. chloroform; 3: vs. reagent blank

Fig. 2 Effect of pH

$[\text{Cu}]_w = 2 \times 10^{-6} M$; $[\text{Zincon}]_w = 1.3 \times 10^{-5} M$; $[\text{Z}]_w = 2 \times 10^{-4} M$; $[\text{KCl}]_w = 0.1 M$; $V_w = 50 \text{ ml}$; $V_o = 10 \text{ ml}$

3.3 試薬濃度の影響

抽出液の吸光度とジンコンおよびゼフィラミン濃度との関係をそれぞれ Fig. 3, 4 に示す。銅(II)に対してジンコン濃度が 2 倍以上、ゼフィラミン濃度が 150 倍以上で、最大一定の吸光度が得られた。Fig. 4 の階段状になる部分についての理由は、現在のところ不明である。

Fig. 3 Effect of zincon concn.

$[\text{Cu}]_w = 2 \times 10^{-6} M$; $[\text{Z}]_w = 2 \times 10^{-4} M$; $[\text{KCl}]_w = 0.1 M$;
 $V_w = 50 \text{ ml}$; $V_o = 10 \text{ ml}$; $\text{pH} : 8.4$

Fig. 4 Effect of zephiramine concn.

$[\text{Cu}]_w = 2 \times 10^{-6} M$; $[\text{Zincon}]_w = 1.3 \times 10^{-5} M$; $[\text{KCl}]_w = 0.1 M$;
 $V_w = 50 \text{ ml}$; $V_o = 10 \text{ ml}$; $\text{pH} : 8.4$

3.4 振り混ぜ時間および錯体の安定度

錯体の抽出の際における振り混ぜ時間の影響を調べた結果, 250 rpm において6分間以上振り混ぜを行なうことにより, 抽出液は一定の吸光度を示すことがわかった。また, 抽出液の吸光度は, 少なくとも2時間までは変わらないことがわかったので, 測定は10分間振り混ぜ10分間静置したのちに行なった。

3.5 検量線

3.4 までに検討した結果より, 定量操作を定めた。銅(II) $1.61 \sim 16.1 \mu\text{g}$ に, ほう砂-塩酸緩衝溶液を 10 ml 加え $\text{pH} 8.3 \sim 8.5$ に調整する。これに, ジンコン溶液 1 ml , ゼフィラミン溶液 3.5 ml 加え, イオン強度を一定とするために $1 M$ 塩化カリウム溶液 5 ml を加え, 脱イオン水で全量を 50 ml とする。クロロホルム 10 ml を加え, 10分間振り混ぜ, 10分間静置する。有機層を分離し, 無水硫酸ナトリウムで脱水後, 試薬ブランクを対照として 625 nm において吸光度を測定する。この結果, 上記の範囲で良好な直線が得られた。

抽出率を検討した結果, 1回の抽出によりほぼ完全に (99.6%) 抽出されることがわかった。モル吸光係数は $(2.27 \pm 0.09) \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$ である。また, Sandell 感度は $(2.81 \pm 0.085) \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ である。

3.6 ジンコンの純度の決定

Rush ら²⁾ により, 水層中銅(II)-ジンコン 錯体の組成比は $1:1$ であることが知られている。モル比法を応用して, ジンコンの純度を決定した。Fig. 5 に示したように, 銅(II) に対してジンコンが 1.5 倍の点で折れ曲がりが生ずることから, ジンコンの純度は 65% と推定された。この結果によりジンコン濃度を補正して, 水層中銅(II)-ジンコンの連続変化法を行なった結果, 銅(II):ジンコン $= 1:1$ となった。したがって, 純度の推定値は正しいと思われる。なお, 純度の値はロットの違いにより多少変化する。

Fig. 5 Purity of zincon

$[\text{Cu}]_w = 2 \times 10^{-5} M$; $\text{pH} : 8.2$; Purity of zincon : 65% ;
 Continuous variation method : $[\text{Cu}]_w + [\text{Zincon}]_w = 4 \times 10^{-5} M$; $\text{pH} : 8.5$

3.7 錯体の組成

ゼフィラミン濃度を一定大過剰に保ち, 銅(II) とジ

ンコンについて連続変化法を行なった結果を Fig. 6 に示す。銅(II):ジンコン=1:1 において、吸光度が極大を示した。また、銅(II) とジンコンの濃度比を 1:1 に保ち、ゼフィラミン濃度を変えて抽出を行なった。Fig. 7 に示すように、銅(II):ゼフィラミン=1:2 の点で折れ曲がりを生じた。さらに、連続変化法によっても同じ結果が得られた。したがって、銅(II):ジンコ

Fig. 6 Continuous variation method (Cu-zincon system in chloroform extract)

$[Z]_w = 3.5 \times 10^{-4} M$; $[Cu]_w + [Zincon]_w = 10^{-5} M$; pH: 8.5; vs. reagent blank

Fig. 7 Mole ratio method (Cu-Z system in chloroform extract)

$[Cu]_w = 6 \times 10^{-6} M$; $[Zincon]_w = 6 \times 10^{-6} M$; pH: 8.5; vs. chloroform

ン:ゼフィラミン=1:1:2 の結合比であり、有機層中の三元錯体の組成は、 $[Cu^{2+} \cdot Zincon^{4-} \cdot (Z^+)_2]$ と推定された。

4 結 語

- (1) 銅(II)-ジンコン-ゼフィラミンの三元錯体は、クロロホルムに抽出される。
- (2) この三元錯体は、有機層および水層中において、625 nm に吸収極大を示す。
- (3) 最適抽出 pH 範囲は pH 7.5~9.5 である。
- (4) 有機層中の銅(II) 濃度 1.60~16.0 $\mu g/10 ml$ の範囲でベールの法則に従う。
- (5) 抽出種の組成は、銅(II):ジンコン:ゼフィラミン=1:1:2 である。
- (6) 有機層中における感度は、水層のそれとほぼ同じであるが、濃縮が可能である。
- (7) 妨害イオンの影響およびいんべいについてはさらに検討する必要がある。

(1973 年 2 月 4 日, 本会北海道支部)
(1973 年冬季研究発表会において発表)

文 献

- 1) 川瀬 晃: 本誌, **21**, 578 (1972).
- 2) R. M. Rush, J. H. Yoe: *Anal. Chem.*, **26**, 1345 (1954).
- 3) J. H. Yoe, R. M. Rush: *Anal. Chim. Acta*, **6**, 526 (1952).
- 4) 丹野和夫: 工化, **67**, 1200 (1964).
- 5) 水野直治, 緒方敏夫, 高尾欽弥: 本誌, **18**, 1077 (1969).
- 6) T. Kambara, M. Sugawara: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 500 (1973).

☆

Spectrophotometric study on extraction of the copper(II)-zincon chelate anion with zephiramine. Masao SUGAWARA, Kazuhito NIYAMA and Tomihito KAMBARA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Nishi 8-chome, Kita 10-jo, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

Zincon (2-carboxy-2'-hydroxy-5'-sulfoformazylbenzene) reacts with copper(II) in the presence of zephiramine (Z^+Cl^- , benzyldimethyltetradecylammonium chloride) and the ternary complex is extractable in chloroform. Conditions for the determination of copper(II) and the composition of the extracted species were investigated. The ternary complex having blue coloration shows the maximum absorbance at 625 nm in both chloroform and aqueous layers. The blue Cu-(II)-zincon chelate anion in aqueous layer had an absorption maximum at 610 nm, and the reagent to metal ratio of the complex was 1 to 1. The result agrees with the result by Rush and Yoe²⁾. The absorbance of the extract was found to be constant and maximum when the amounts of zincon and zephiramine were

larger than two times and 150 times, respectively, that of copper(II). The pH range for the optimum extraction was 7.5~9.5.

The procedure for determination of copper(II) has been established as follows. To 1.61~16.1 μg of copper(II) in a 100-ml separatory funnel, 1 ml of $6.5 \times 10^{-4} M$ zincon and 3.5 ml of $5 \times 10^{-3} M$ zephiramine are added. The pH of the aqueous layer is adjusted to 8.3~8.5 with borate-hydrochloric acid buffer solution, and the aqueous layer is diluted to 50 ml with deionized water. After being shaken for 10 minutes with 10 ml of chloroform, the mixture is let stand for 10 minutes. The chloroform layer is transferred into a beaker containing anhydrous sodium sulfate, and the dehydrated chloroform solution is placed in a cell.

The absorbance at 625 nm is measured against the reagent blank.

The chloroform extract obtained by the above procedure was found to follow Beer's law in the range of 1.61~16.1 μg Cu(II). The molar absorptivity was $(2.27 \pm 0.09) \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$, and Sandell's sensitivity was $(2.81 \pm 0.085) \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$. The sensitivity obtained with the ternary complex in chloroform layer was almost the same as that of the Cu(II)-zincon complex in aqueous layer. The composition of the extracted species was estimated to be $[\text{Cu}^{2+}(\text{Zincon}^{4-})-(\text{Z}^+)_2]_0$ by means of the continuous variation method and by the mole ratio method as well.

(Received Apr. 11, 1973)

インドフェニン反応を利用したベンゼン中の チオフェンの改良定量法

日原 五郎, 田中 亜輝夫, 永田 暁*

(1973 年 4 月 18 日受理)

インドフェニン反応を利用したベンゼン中のチオフェンの比色定量の再現性を向上させるための研究を行ない, 呈色反応を一定温度に保って比較的ゆるやかに振とうしながら行なうと再現性を改良でき, またイサチン溶液に試料を加えてから振とうを開始するまでの接触時間を一定にすることも有効であることが認められた。反応容器として, なし型フラスコを使用し, 市販の振とう器付き恒温そうで 10 分間振とうして反応を行なえるので, 定量操作は手軽で迅速に行なうことができる。

4.8~64 $\mu\text{l/l}$ の濃度のチオフェンの検量線を, 調整後 3 週間以内のイサチン溶液を使用して作成した際の変動係数は 1% 以内で, 従来の定量法に比べ再現性はかなり向上できた。

1 緒 言

ベンゼン中に溶けているチオフェンを濃硫酸中でイサチンと反応させて, インドフェニンの呈色により比色定量する方法については, 古くは Schwalbe¹⁾, Wray²⁾ らの報告があり, 硫酸水銀法³⁾, 酢酸水銀法⁴⁾ の重量分析法に比べて, 操作が簡単で迅速なため広く利用されてきたが, 再現性の点では劣っている。反応の呈色条件を詳しく検討した安井⁵⁾, 武内⁶⁾, 磯部⁷⁾ らの最近の研究により, 再現性はかなり向上した。安井ら⁵⁾ の特殊な振り混ぜ容器を使った研究では, イサチン溶液とベンゼン試料

とを振とう前に接触させておく時間を長くするほど発色の度合が減少するから, 試料を加え終わると同時に振とうを開始しなければならないと指摘し, 0.01~0.0005% の濃度範囲で再現性が 10% 以内であったと報告している。武内ら⁶⁾ はチオフェンの濃度範囲を三つに分け, その区分に応じてイサチン溶液の使用量を変えて検量線を作成することにより, 0.02~0.00001% の広い範囲で定量しているが, 再現性についてはふれていない。

一方, Snell ら⁸⁾ はその呈色状態は反応時の温度に依存すると指摘しており, さらに磯部ら⁷⁾ は振とう前後で反応液の温度を測り, 両者の平均を分析温度とし, 吸光度とこの分析温度とが 1 次的関係にあることを見だし, 2 者の間の回帰方程式を使って相対誤差 3.5% 以

* 城西大学理学部化学科: 埼玉県入間郡坂戸町多和田 1076