Table 1 Titration of 10^{-2}M Na_2SO_4 with 10^{-2}M BaCl_2

Method	Indicator	Volume of titrant reagent for 10-ml sample and 95% confidence interval (ml)	Number of titration	<i>F</i> - and <i>t</i> -tests against visual method
Stalagmom. method	Arsenazo III	$9.68_8 \pm 0.03_4$	4	$F_0 = 3.22 < F(3, 4, 0.025) = 9.98$ $t_0 = 0.98 < t(7, 0.05) = 2.37$
	Sulfonazo III	$9.67_8 \pm 0.02_2$	4	$F_0 = 1.29 < F(3, 4, 0.025) = 9.98$ $t_0 = 2.02 < t(7, 0.05) = 2.37$
	Alizarin red S	$9.79_0 \pm 0.07_8$	5	$F_0 = 21.05 > F(4, 4, 0.025) = 9.60$
Visual method	Arsenazo III	$9.70_8 \pm 0.01_7$	5	

った。

(1974年1月, 本会及び日本化学会北海道支部共催冬季研究発表会において発表)

文 献

- 1) 神原富民, 木場知恵, 斎藤紘一, 大島昌行: 本誌, **20**, 365 (1971).
- 2) T. Kambara, T. Kiba: *Talanta*, **19**, 399 (1972).
- 3) T. Kiba, T. Kambara: *J. Electroanal. Chem.*, **44**, 129 (1973).
- 4) 木場知恵, 奥山悦男, 神原富民: 本誌, **23**, 81 (1974).
- 5) 大崎知恵, 神原富民: 同上, **23**, 664 (1974).
- 6) 善木道雄: 同上, **22**, 1013 (1973).
- 7) JIS K 0103 (1971).
- 8) 木場知恵: 学位論文 (北大理), p. 62.
- 9) 小島次雄: “分析化学における推計学”, 基礎分析化学講座 5巻, p. 55 (1965), (共立出版).

☆

Determination of sulfate ion by stalagmometric titration. Etsuo OKUYAMA and Tomihito KAMBARA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Kita 10-jo, Nishi 8-chome, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

The end point of the precipitation titration of sulfate ion with a standard barium chloride solution was detected satisfactorily by using surface-active substances as an indicator in the stalagmometric measurement of the surface tension between mercury and the solution. All experiments were carried out at a room temperature under an atmospheric condition. The capillary characteristics at $h=50$ cm were: $m=1.122$ mg s^{-1} in pure water and $t_d=6.46$ s at open circuit in 0.1 M NaCl in 1:2 H_2O -methanol mixture. Arsenazo III, sulfonazo III, neo-thorin, alizarin red S and dodecylbenzenesulfonate (DBS) were examined as an indicator. In order to enhance the precipitation of barium sulfate, the titration was carried out in a H_2O -methanol mixture. The change of drop time near the equivalent point became larger with increasing amount of methanol. All indicators except DBS showed a distinct surface-activity in the 1:2 H_2O -methanol mixture. The drop time of a polarographic dropping mercury electrode at 0 volt vs. SCE was plotted against the volume of titrant. This method was compared statistically with the ordinary visual method using arsenazo III indicator. In the case of arsenazo III and sulfonazo III, the *F*- and *t*-tests showed that the variances and means of the stalagmometrical results did not differ significantly from those of the visual method.

In the case of alizarin red S, there was a significant difference in the variances. The Welch method revealed that there was no deviation from the mean obtained by the visual method. The titration was unsuccessful with neo-thorin and DBS as an indicator.

(Received Aug. 12, 1974)

Keywords

Stalagmometric titration

Sulfate ion

Arsenazo III

Surface-active indicator

コバルト(II), ニッケル(II)及び銅(II)

-TTA 錯体抽出におけるカプリコート

の効果

川本 博, 赤岩英夫*

(1974年8月28日受理)

1 緒 言

第4級アンモニウム塩はミセル界面で高次錯体の生成を促進することが知られている¹⁾。例えばゼフィラミン(Zeph)存在下で α -(サリシリデン-アミノ)フェノールはニッケル(II)または亜鉛(II)と M(L)_2 (Zeph)₂を生成して1,2-ジクロロエタンに抽出されることがNishimuraらによって報告されている²⁾。一方油性の界面活性剤であるカプリコート(トリオクチルメチルアンモニウムクロライド)は金属イオンの分離³⁾, 金属キ

* 群馬大学工学部応用化学科: 群馬県桐生市天神町 1-5-1

レート三元錯体としての抽出⁴⁾、及び抽出速度の増大効果⁵⁾などの目的に使用され、その応用例についてはまとめて紹介されている⁶⁾。2-テノイルトリフルオロアセトン (TTA=Htta) は金属イオンの分離及び抽出比色試薬として費用され、分析化学的にも重要なキレート剤であることが広く認められている⁷⁾。しかし TTA によるコバルト(II) やニッケル(II) の無極性有機溶媒への定量的な抽出は困難であるばかりでなく、特に後者については協同効果を用いても抽出速度が小さい⁸⁾。そこで著者らはこれら金属イオンの抽出率及び抽出速度に対するカプリコートの効果について検討したので、銅(II) の場合と併せて報告する。

2 実験

2.1 装置

有機相の吸光度は日立 181 型分光光度計 (1 cm ガラスセル) を用いて測定した。抽出にはイワキ KM 型振り混ぜ機を用いた。

2.2 試薬

TTA 溶液：同仁薬化学社製の TTA をベンゼン (特級品) に溶解して所定濃度の溶液を調製した。

カプリコート溶液：同仁薬化学社製のカプリコートをベンゼンに溶解して使用した。

金属イオン溶液：特級硫酸ニッケル(II) アンモニウム $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、特級硝酸コバルト(II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び特級硫酸銅(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を水に溶解してそれぞれの金属イオン溶液を調製した。その他の薬品は特級品をそのまま使用した。

2.3 実験方法

目的金属イオンを含む水溶液を分液漏斗にとり、その pH を酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (0.1 M) により 4.75 に調節した後、水相の体積を 10.0 ml とした。同体積の TTA 及びカプリコートのベンゼン溶液を加えて所定時間振り混ぜた後静置した。有機相は遠心分離した後吸光度 (A) を波長 420 nm でベンゼンを対照に測定した。また水相の金属イオン濃度 C_{aq} はニッケル(II) についてジメチルグリオキシム、コバルト(II) についてニトロソ-R 塩による吸光光度法で定量した。

3 結果及び考察

3.1 抽出錯体の組成

TTA 及びカプリコートの混合試薬でベンゼンに抽出される化学種が 1 種類の場合、その分子吸光係数を ϵ とすれば $A = \epsilon C_{\text{org}}$ が成立するので、分配比の尺度として

$$\frac{A}{C_{\text{aq}}} = \epsilon D \quad (1)$$

が得られる。ただし C_{org} 及び C_{aq} はそれぞれ有機相及び水相の金属濃度を示す。抽出平衡時に水相中で $[\text{M}^{2+}] \gg \sum_{i=1}^n [\text{M}(\text{tta})_i^{2-i}]$ が成立するような理想的な場合、 $\log A/C_{\text{aq}} (= \log \epsilon + \log D)$ を TTA 濃度の対数に対してプロットした直線の傾きは抽出錯体の組成のうち金属元素と TTA の結合モル比に相当する。

Fig. 1 Effect of TTA concentration on the extraction

a : Ni(II)- 1.0×10^{-3} M, Capriquat- 1.2×10^{-3} M; b : Ni(II)- 1.0×10^{-3} M, Capriquat- 2.3×10^{-3} M; c : Co(II)- 1.0×10^{-3} M, Capriquat- 2.3×10^{-3} M

ニッケル(II) の場合、カプリコート濃度が高い条件で $\log A/C_{\text{aq}} - \log [\text{TTA}]_{\text{org}}$ プロットの直線の傾きは 3.0 を示し (Fig. 1 のプロット b)、抽出錯体の組成は 1 : 3 で $\text{Ni}(\text{tta})_3^-$ が第 4 級アンモニウム塩であるカプリコートとイオン会合体を生成していることを示唆している。一方カプリコート濃度が低い場合には Fig. 1 のプロット a にみられるように傾きは 2.0 を示し、電気的に中性の錯体 $\text{Ni}(\text{tta})_2$ が抽出されていることが推定される。プロット a は TTA 濃度を増加すると傾きは 2.0 から 3.0 に変化した後ゼロになる。すなわち TTA 濃度に対応して抽出錯体は $\text{Ni}(\text{tta})_2$ から $\text{Ni}(\text{tta})_3^-$ に変化した後、カプリコートが不足するため分配比は増加しなくなる。コバルト(II) についてもニッケル(II) の場合と同様

な傾向が認められ (Fig. 1 のプロット c), $\text{Co}(\text{tta})_2$ 及び $\text{Co}(\text{tta})_3^-$ が抽出されると推定される. このように抽出錯体の組成は TTA 及びカプリコート濃度によって変化し見掛け上配位不飽和の錯体 $\text{Ni}(\text{tta})_2$ 及び $\text{Co}(\text{tta})_2$ の抽出が可能であることが分かった. この結果を確認する目的で測定したニッケル(II)-TTA 錯体の可視吸収スペクトルは, d-d 遷移に帰属される吸収帯がカプリコート濃度に応じて変化している (Fig. 2) すなわちカプリコート濃度が低い場合には極大吸収波長 950nm 及び 650nm の相対強度が減少し, 520nm 及び 850nm 付近の吸

Fig. 2 Absorption spectra

$\text{Ni}(\text{II}) : 5.0 \times 10^{-3} \text{M}$, $\text{TTA} : 2.0 \times 10^{-2} \text{M}$; Capriquat :
a- $8.2 \times 10^{-3} \text{M}$; b- 4.9×10^{-3} ; c- $1.6 \times 10^{-3} \text{M}$

Fig. 3 Absorption spectra

$\text{Cu}(\text{II}) : 5.0 \times 10^{-3} \text{M}$; $\text{TTA} : 2.0 \times 10^{-2} \text{M}$; Capriquat :
a-0M, b- $8.2 \times 10^{-4} \text{M}$, c- $8.2 \times 10^{-3} \text{M}$

光度は逆に増加している. Fig. 2 にみられるこれらの結果はカプリコート濃度の変化に対応して 2 種類の錯体が抽出されることを裏付けている.

銅 (II)-TTA 錯体はカプリコートが存在しない場合でも $\text{Cu}(\text{tta})_2$ として pH 4.7 から定量的に抽出される. 抽出錯体の可視吸収スペクトルを Fig. 3 に示した. この系にカプリコートを加えた場合, その濃度に応じて d-d 吸収帯が変化し, 等吸収点が 515nm 及び 695nm 付近に現れる. すなわち $\text{Cu}(\text{tta})_2$ 及び $\text{Cu}(\text{tta})_3^-$ の 2 種類の組成の錯体が抽出されることを示しており, これらの組成は連続変化法によって検討した結果とも一致した.

3.2 カプリコートによる抽出速度増大効果

鉄(III)-TTA 錯体 $\text{Fe}(\text{tta})_3$ の抽出速度がカプリコートによって増大することはすでに報告したが⁵⁾, この効果を本報の抽出系について検討した. 抽出速度は有機相の吸光度を振り混ぜ時間の関数として測定し, 吸光度が一定になる時間を平衡達成時間とした.

ニッケル(II) の場合, $\text{Ni}(\text{tta})_2$ が抽出される条件 ($\text{TTA} : 5.0 \times 10^{-3} \text{M}$, カプリコート : $2.3 \times 10^{-4} \text{M}$, pH : 4.75, 15°C) では, 3 分間で一定の吸光度を示した. さきに報告したニッケル(II)-TTA 錯体のピリジンによる協同抽出の速度と比較して⁸⁾, 平衡達成時間が短縮されていることが分かった. しかし $\text{Ni}(\text{tta})_3^-$ が生成する場合 ($\text{TTA} : 5.0 \times 10^{-3} \text{M}$, カプリコート : $1.2 \times 10^{-3} \text{M}$, pH : 4.75, 15°C) の平衡達成時間は 45 分間の振り混ぜを必要としたことから, $\text{Ni}(\text{tta})_3^-$ の生成は $\text{Ni}(\text{tta})_2$ と TTA の反応が律速段階であることを示している.

コバルト(II) の場合についてはニッケル(II) の抽出挙動と類似していた. しかしニッケル(II)-TTA 錯体の抽出に比較して平衡達成時間は著しく短いことが分かった. また銅(II)-TTA 錯体の抽出は本報告の実験条件で $\text{Cu}(\text{tta})_2$, $\text{Cu}(\text{tta})_3^-$ とともに 10 秒間の振り混ぜで平衡に達した.

3.3 結 言

カプリコートは高次錯体 $\text{Ni}(\text{tta})_3^-$, $\text{Co}(\text{tta})_3^-$ 及び $\text{Cu}(\text{tta})_3^-$ の生成を促進して有機相に抽出するばかりでなく, 電気的に中性の配位不飽和錯体の抽出にも有効である. またカプリコートによって $\text{Ni}(\text{tta})_2$ 及び $\text{Co}(\text{tta})_2$ の抽出は増速されるが, 高次錯体の生成は比較的遅いことが分かった.

終わりに, 本研究を行うにあたり実験に協力された小此木強平氏に感謝致します.

(1974 年 4 月, 日本化学会第 30 春季年会において講演)

文 献

- 1) 上野景平: 本誌, **20**, 736 (1971).
- 2) M. Nishimura, S. Noriki, S. Muramoto: *Anal. Chim. Acta*, **70**, 121 (1974).
- 3) R. Pribil, V. Veseley: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **37**, 13 (1972).
- 4) J. Adam, R. Pribil: *Talanta*, **18**, 733 (1971).
- 5) 川本 博, 赤岩英夫: 本誌, **23**, 495 (1974).
- 6) 今村寿明: *Doite News Letter*, **21**, 71-15 (1973).
- 7) J. Stary: "The Solvent Extraction of Metal Chelate", p. 70 (1964), (Pergamon Press, London).
- 8) H. Akaiwa, H. Kawamoto, T. Ishii: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 2077 (1974).

☆

Effect of Capriquat on the extraction of cobalt (II)-, nickel (II)- and copper(II)-2-thenoyltrifluoroacetone complexes. Hiroshi KAWAMOTO and Hideo AKAIWA (Department of Applied Chemistry, Faculty of Technology, Gunma University, 376, Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma)

Effect of Capriquat (trioctylmethylammonium chloride) on the extraction of Co(II), Ni(II) and Cu(II) with 2-thenoyltrifluoroacetone (TTA = Htta) was studied. The experimental procedure was as follows: An aqueous solution (10.0 ml) containing metal ion (M^{2+}) and acetate buffer solution (pH=4.75) was taken in a separatory funnel. An equal volume of the extractant solution which is a mixture of TTA and Capriquat in benzene was added. The mixture was then shaken, and the absorbance of the organic phase was measured. Concentrations of the remaining nickel(II) and cobalt(II) in the aqueous phase were determined by spectrophotometry.

Both of the valence-saturated chelate $M(tta)_2$ and the co-ordination-saturated complex $M(tta)_3^-$ could be formed and extracted into benzene in the presence of Capriquat. The extraction of the former chelate was observed to occur in lower concentration region of TTA or Capriquat, and the extraction rates for $Co(tta)_2$ and $Ni(tta)_2$ were accelerated by the addition of Capriquat. However, the formation of $Co(tta)_3^-$ and $Ni(tta)_3^-$ from $M(tta)_2$ was found to be very slow. In contrast, the rates of extraction for $Cu(tta)_2$ and $Cu(tta)_3^-$ were very high, and the above equilibria were reached within 10 seconds.

(Received Aug. 28, 1974)

Keywords

Capriquat
Cobalt(II)
Nickel(II)
Copper(II)
2-Thenoyltrifluoroacetone (TTA)
Solvent extraction
Synergism

次亜塩素酸第三ブチルを用いるアミド基, イミド基, あるいはアミノ基を有する医薬品の薄層クロマトグラム上における微量検出法

木下俊夫, 飯沼文夫, 辻 章夫*

(1974 年 8 月 13 日受理)

1 緒 言

医薬品として用いられる化合物には, アミド基, イミド基, あるいはアミノ基をもつものが多い。特にバルビツール酸系, あるいはヒダントイン系化合物は N-H 基以外に反応性に富む基をもつことが比較的少ないので, 薄層クロマトグラム上でこの化合物を検出するためには N-H 基の反応を用いなければならない場合が多い。バルビツール酸系の化合物の検出試薬としては従来, 硝酸水銀 (第一及び第二)¹⁾²⁾ あるいは酸化剤 (過マンガン酸カリウム¹⁾²⁾ または硝酸銀-重クロム酸²⁾ が用いられてきたが, 前者は感度が十分でなく, 後者は特異性に乏しかった。最近 Broich ら³⁾ は, バルビツール酸類の検出試薬として N, 2, 6-トリクロロベンゾキノニンイミンを用い, 検出感度を増大させたが, この試薬によっても, 1 µg 以下の試料の検出には困難が伴う。今回の実験では, ペプチドの検出試薬として用いられている次亜塩素酸第三ブチル (*tert*-butylhypochlorite, TBHC)⁴⁾⁵⁾ を, アミド基, イミド基及びアミノ基を有する医薬品の検出に応用したところ, 簡単な操作で高感度の検出が可能であることが示された。

2 実 験

2.1 プレーートの作成

プレート a: シリカゲル G (Merck 社製) を用い, 水の代わりに 1.5% 可溶性でんぷん液⁵⁾ で懸濁させ, あとは常法に従って 10 cm × 10 cm のプレートを作成する。プレートは 90°C の乾燥箱中で 1 h 乾燥する。

プレート b: 1.5% 可溶性でんぷんと 0.5% *p*-トルエンスルホン酸ナトリウムを含む水溶液を用い, プレート A と同様にして作成する。

* 昭和大学薬学部: 東京都品川区旗の台 1-5-8