ジブロモオキシシ $C_9H_6NOBr_2$ はオキシシより合成した。濃塩酸に可溶、稀塩酸に難溶である。

オキシシ、ジクロロオキシシの場合と全く同一の操作により $Sb(C_9H_4NOBr_2)_2Cl_3$ を得る。性質はジクロロオキシシ錯塩によく似ている。黄色針状結晶である。

分析 計算値 Sb% 14.63 C% 25.98 H% 0.97
N% 3.37
Sb% 14.50 C% 25.88 H% 1.10
N% 3.31

ジブロモオキシシによっても V 価アンチモンは定量的に沈澱し、濃塩酸に溶解しないから、アンチモンの分離は容易である。ジクロロオキシシの場合と同じく結晶性沈澱でろ過および乾燥が容易であって充分定量の実際目的にも使用し得るものである。

試料……Sbとして……………0.0410 g

沈澱重量……………0.2797 g

同 $Sb(C_9H_6NOBr_2)_2Cl_3$ として計算した Sb

重量……………0.0409 g

(6) アンチモンの定量にはコバルト錯塩、例えばトラ

ンス- $[Coen_2Cl_2]Cl$ によるすぐれた定量法があるが、オキシシおよびジクロロオキシシあるいはジブロモオキシシによる方法と比較するとつぎのようになる。

A どちらもアンチモンを V 価として濃塩酸中で沈澱をつくり定量する。

B コバルト錯塩による沈澱は加熱乾燥出来るがオキシシ等による場合は加熱乾燥が出来ない。それで減圧乾燥によらねばならないので恒量となるのに時間が多くかかる不便がある。

C オキシシ等による方法では妨害イオンが全くない。他イオンが如何に大量にあっても差支えない。その点はコバルト錯塩による方法は大多数のイオンは妨害とならないがアンチモンに類縁のイオン例えば Bi, As 等の多量の存在は妨害となる

D 精度およびその係数ではさほど差がないと思われる。

以上 V 価アンチモンのオキシシ、ジクロ・オキシシおよびジブロモオキシシの各錯塩について製法、性質並びにアンチモンの定量の可能性について述べた。

(東京大学医学部薬学科*)

(昭和 31 年 5 月 18 日受理)

スズの焰色反応について

田村 善蔵・河原 和子

Flame Color Test for Tin

Zenzo TAMURA and Kazuko KAWAHARA

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Tokyo)

Meissner's flame color test for tin¹⁻³⁾ has been investigated. The test is carried out as follows: The sample is mixed with concentrated hydrochloric acid and zinc, a test tube filled with water is dipped in this solution and the tube is held over the flame of a Bunsen burner to give a characteristic blue flame.

The addition of zinc is found unnecessary in this case but the presence of hydrochloric acid is essential for this flame color reaction. The Sn^{4+} (0.01~0.05%) is distilled with hydrochloric acid vapor by heating the hydrochloric acid solution at about 150°C and the vapor gives a characteristic blue color in the Bunsen flame. Although Sn^{2+} is not distilled with hydrochloric acid, it gives colored flame by heating the hydrochloric acid solution in the Bunsen flame as it is rapidly oxidized to Sn^{4+} .

The above results confirmed that the flame color reaction for tin depends chiefly upon the volatility of $SnCl_4$ (bp 114°C) and the reduction to SnH_4 as reported by Meissner¹⁾ is unnecessary.

(Received May 18, 1956)

I 緒言

Hervert Meissner¹⁾は亜鉛と濃塩酸で発生させた水素に点火してヒ素鏡をつくる実験をしていたとき、ときどき水素の焰が青く輝くことに気付いた。彼はこの原因をつきとめるために多くの物質について試験し、試料にスズが含まれる場合だけこの焰色が現われることを発見した。ついで、この焰色反応を利用してスズの特異的で鋭敏な検出法をつくり上げたが、これが現在行われているいわゆるスズの青焰反応である²⁾。その操作法は試料を濃塩酸と混ぜ、金属亜鉛の断片を加え、これを水を入れ

た試験管で手早くかきまぜ、ただちにこの試験管の底をブンゼン燈の無色焰中に挿入する。そうすると試料にスズが含まれる場合は、試験管が青色の焰で包まれる。

Meissner¹⁾は以上の反応条件、すなわち発生機の水素の存在と、焰色が試験管のごく近傍にしか現われないことから、不安定な SnH_4 の発生がこの発光の原因であると考えたが、同時に塩酸の共存が必要なることも述べている。一方 F. L. Hahn³⁾ はこの反応を追試し、さらに塩化第一スズの塩酸溶液でぬらした試験管が酸水素焰を青色にそめる事実をつかみ、Meissner の説に疑義をとなえており、いまだに発光の機構については定説がな

* 東京都文京区本富士町

い²⁾。

著者は偶然 Sn^{4+} の塩酸溶液が亜鉛で還元しなくても全く同様の焰色を示すことを見出したので、この発光の機構に興味を覚え、これを解明するために種々の実験を行い、青焰反応がむしろ SnCl_4 の揮発性に起因すると考えざるを得なくなったので、以下にその経過をのべる。

II Sn^{2+} と Sn^{4+} の塩酸溶液の焰色反応

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ 10% 塩酸にとかし、スズイオンについて約 0.1% の溶液をつくり、亜鉛で還元せずに焰色反応を行うと、両者共ほとんど同様の焰色反応を示した。この青い焰は滴の附着部の周囲から発生して試験管の表面をおおうように見える(第1図)。滴が蒸発し去ったあとには少量の残渣が認められた(V 参照)。なおこの焰色のスペクトルは巾の広い帯スペクトルであることを確かめた。

第1図 スズの焰色反応

つぎにこの溶液を濃塩酸および 10% 塩酸、水で稀釈して行き焰色反応の限界をしらべた結果、第1表に示すように塩酸でうすめた場合は感度がよいが、水でうすめた場合は焰色が抑えられることがわかった。この場合は水でスズの揮発が抑えられるらしく、滴が蒸発した後に多くの残渣がのこり、これに塩酸を滴加して再び焰の中に入れると焰色が現われる。

第1表 稀釈剤による焰色反応の感度
原液: 0.1% Sn^{2+} または Sn^{4+} 溶液 (10% HCl)

稀 釈 度	10	25	100	500	1,000
Sn 濃 度	10^{-4}	4×10^{-5}	10^{-5}	2×10^{-6}	10^{-6}
稀 濃 塩 酸	+	+	+	(+)	-
積 10% 塩 酸	+	+	+	(+)	-
剤 水	+	(+)	-	-	-

+ : 明らかに陽性
(+) : 僅かに陽性
- : 陰性

以上の実験で Sn^{2+} と Sn^{4+} の焰色反応に差異がなく、塩酸が必要ことが明らかになった。なお、スズの濃度が小さくなると加熱の初期には青焰が現われず、滴が濃縮されてから現われてくる (IV 参照)。

III Sn^{2+} と Sn^{4+} を亜鉛と濃塩酸で還元した場合の焰色反応

Meissner¹⁾ の操作法にならって、II と同じスズの溶液 1 滴を滴板にとり、濃塩酸 1 滴と亜鉛粒数 mg を加えてかきまぜ、この液について焰色反応を繰返し試みた。その結果は Sn^{2+} も Sn^{4+} もほぼ同様に、還元の初期には明らかに青焰が見られるが、時間がたつに従って弱くなり、

ついに陰性になってしまう。焰色の現われなくなった液はカコテリンによる Sn^{2+} の反応も消失している。この液に濃塩酸を追加すると再び焰色が現われるようになり、亜鉛がとけきった後は空気酸化によって Sn^{2+} がなくなっても焰色反応は依然として陽性であった。

この実験により、Meissner の方法では「還元してただちに」行われなければならないことが明らかになると同時に、スズの焰色反応に対して亜鉛による還元が全く不必要ばかりでなく妨害にさえなることが判明した。以上の現象は第2表の反応式によって説明される。

第2表 Meissner 法の検討

反 応 式	カコテリン反応	焰 色
$\text{Sn}^{4+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$	+	+
$\text{Sn}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Sn} + \text{Zn}^{2+}$	-	-
$\text{Sn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2$	+	+
$\text{Sn}^{2+} + \text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$	-	+

IV Sn^{2+} と Sn^{4+} の塩酸溶液の蒸留試験

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ約 10 倍量の濃塩酸にとかし、第2図のように頸部を引きのばした試験管にいれ、金属ブロック中で約 150°C に加熱し、頸部にブンゼン燈の無色焰を近づけると、前者からは塩酸の蒸気が発生するだけで、焰色はほとんど認められなかったが、 Sn^{4+} の方から発生するガスは明らかに青く輝いた。この事実は SnCl_4 が揮発性 (bp 114°C) であることとよく符合しており、塩酸は SnCl_4 の加水分解を防ぐために必要であることを考えることができる。

第2図 Sn^{4+} 塩酸溶液の加熱による焰色反応

つぎに加熱によって何が留出するかをしらべるために、共通磨合器具を用いて蒸留を行った。 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10g に 20% 塩酸 80 cc を加えて蒸留し、留液約 10 cc ずつをとって、種々の定性反応およびスズの重量分析を行った結果、 Sn^{4+} が 20% 塩酸の留出に伴われて 0.01~0.05% 程度までの濃度で出てくることがわかり、これが焰色の原因であると推定されるに至った。なお浴温を 170°C 以上に上げるとフラスコの内容物が分解固化し、同時に Sn^{4+} 28% を含む塩酸が留出することもわかった (第3図)。

これに反し、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を同様に 20% 塩酸にとかし蒸留した場合は、全体を通じて Sn^{4+} の極微量 (濃度 0.001% 程度) が留出したにすぎず、これはおそらく不純物として含まれた Sn^{4+} が留出したものと考えられる。

V Sn^{2+} と Sn^{4+} の塩酸溶液の石炭ガス焰による変化

IV の実験でスズの焰色反応が SnCl_4 の揮発性によることが分ったが、 Sn^{2+} の塩酸溶液が Sn^{4+} のそれと全く同様の焰色を与える II の実験事実を説明するためには、ガスの焰の中ですみやかに $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ の変化が行われることを証明しなければならない。しかるに Meissner¹⁾ はスズの塩が焰の中で金属スズにまで還元される事実を

第3図 Sn⁴⁺ 塩酸溶液の蒸留試験

論拠として、ガスの焰の還元性を強調している。そこでこれらの疑問をとくために次の実験を行った。

IIと同じSn²⁺とSn⁴⁺の0.1%溶液1滴を水を入れた試験管の底につけ、ガスの焰中に保って焰色反応を行いながら、第3表に示す色々な段階において焰からとり出し、その滴の酸化還元性をKI-I₂澱粉溶液*で試験し、同時にSn²⁺をカコチリンでしらべた。その結果、Sn²⁺溶液も焰の中で容易にSn⁴⁺に酸化され、乾固した後はじめて金属スズにまで還元されることがわかった。

Meissnerはこの最後の段階だけを観察したために誤りをおかしたものと思われる。

第3表 スズ塩酸溶液のガス焰中の変化

溶液の状態	0.1% Sn ²⁺ (10% HCl) KI-I ₂ カコチ 澱粉* リン	0.1% Sn ⁴⁺ (10% HCl) KI-I ₂ カコチ 澱粉* リン
加 熱 前	無色 +	青 -
加 熱 の 初 期	無色 +	青 -
半量まで濃縮	青 -	青 -
ほとんど乾固	青 -	青 -
乾固+10% HCl	無色 +	無色 +

* KI-I₂ 澱粉溶液は試料溶液の酸化還元性をしらべるために著者が考案した試液。1%澱粉溶液100ccにKI 1gとHgCl₂ 1mgをとかし、0.1N I₂溶液2~3滴を加えて淡青色にした液。試料溶液が還元性の時は無色になり、酸化性のときは青色になる。

VI ヒ素の妨害

スズの焰色反応はスズと同量以上のヒ素が共存すると陰性になることが知られている。そこで同量のヒ素を含むスズの塩酸溶液について以上と同様の実験を試みた。その結果判明したことは次の通りである。蒸留試験でAs³⁺またはAs⁵⁺が入るとSn⁴⁺は留出せずに残るが、As³⁺はほとんど完全に留出する。ガスの焰の中ではAs³⁺溶液は酸化されてAs⁵⁺になり、乾固してからスズの場合より高温で金属ヒ素にまで還元される。混液をガス焰の中で乾固してさらに加熱し、塩酸の滴をつけて再び焰の中におく操作をくり返すと、ヒ素がAsCl₃として先に揮発し、少しずつスズの焰色が現われるようになる。従って最後にのべた方法を用いればヒ素の妨害を防ぐことも可能である。

以上の事実からAs³⁺およびAs⁵⁺がSnCl₄の揮発を何らかの機構において妨げることは明らかである。

VII 結 論

以上の実験から、スズの焰色反応に亜鉛による還元は全く不必要であり、Sn²⁺であれSn⁴⁺であれそれが塩酸に溶けてさえいれば必ず焰色反応が現われることが明らかになった。従って操作法としては、スズ化合物の塩酸(10~35%)溶液を、水の入った試験管につけてブンゼン燈の無色焰中に保てばよい。これにより10⁻⁵程度の濃度のスズを明らかに確認でき、滴をつけては加熱する操作をくり返すことによって10⁻⁶程度まで感度を上げることもしえる。

焰色反応の機構はまだ完全に解明されたとはいえないが、Sn⁴⁺が塩酸に伴われて揮発し発光することは確かである。SnH₄の生成によるとする説は不合理である。またこの焰色がMeissnerものべているように一過性のものであり、巾の広い帯スペクトルを与えることから、不安定な化合物の生成とその安定化が発光の原因であると考える次第である。

終りに臨んで御指導を賜った石館守三先生に深謝します。

文 献

- 1) H. Meissner: Z. anal. Chem., 80, 247(1930).
- 2) F. Feigl: "Spot Tests" Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 105 (1954);
石橋雅義: 定性分析化学上巻(裳華房) 429(1941)
高木誠司: 定性分析化学(日本薬報社) 204(1942)
石館守三: 微量定性分析(南山堂) 176 (1954).
- 3) F. L. Hahn: Z. anal. Chem., 82, 113 (1930).