○ Clfree の溶液についての結果
△ HgCl₂を用いた時の結果
(第7図) 参照

第 9 図

は pH 5 および 9.5 においてなら差異を認めず、本報における実験法ではなら結論は下し得ない。

結 論

1. 水銀法電解ソーダ工業における水銀損失を探索する方法などを対象として、多量の Cl⁻ 共存下における Hg²⁺ のジチゾンによる定量法を検討し、EDTA および Cy DTA が隠蔽剤として有用であること、および酸性物質の除去には NaHSO₃ を用い得ることを認めた。

2. Cl⁻ および I⁻ 共存下における Hg²⁺ のジチゾンによる抽出結果より Hg(HDz)₂ の抽出係数を求め、log K = 26.79 なる値を得た。

3. Hg²⁺-ジチゾン塩のいわゆるエノル型錯塩の平衡関係を検討し、いわゆるエノル型錯塩が pH 5~7 の間において著しく安定化されることを認めた。

文 献

- 1) 児島 et. al.: 塩素とソーダ (1953) No. 12.
- 2) H. Friedeberg: *Anal. Chem.*, **27**, 305 (1955).
- 3) H. Irving et. al.: *J. Chem. Soc.*, 541 (1949).
- 4) V. Savak et. al.: *Collection. Czech. Chem. Commun.*, **15**, 1077 (1950).
- 5) J. L. Walter: *Anal. Chem.*, **25**, 127 (1953).
- 6) H. Cowling & E. J. Miller: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, 145 (1941).
- 7) S. S. Cooper & S. M. L. Sullivan: *Anal. Chem.*, **23**, 613 (1951).
- 8) 水町, 本田: 化学の領域 **9**, 223 (1955).
- 9) I. M. Kolthoff & E. B. Sandell: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1906 (1941).
- 10) H. Irving & R. J. P. Williams: *J. Chem. Soc.*, 356 (1952).
- 11) R. A. Robinson & R. H. Stokes: "Electrolyte Solutions" p. 419. Butterworths Scientific Publications, London 1955.
- 12) 太泰, 宮下: 日化 **72**, 38 (1951).

(東北大学工学部応用化学科教室*) (昭和 31 年 7 月 19 日受理)

ジチゾン誘導体の合成とその分析化学的研究 (第 1 報)

p, p'-ジチメルジチゾンについて

武井 信典・渋谷 邦子

Syntheses of Derivatives of Dithizone and Their Application to Analytical Chemistry. I. On p, p'-Dimethyldithizone

Shinsuke TAKEI and Kuniko SHIBUYA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tohoku University)

In order to investigate the effect of introduction of other groups to the phenyl groups of dithizone, methyl groups are introduced to its p- and p'-positions to give p, p'-dimethyldithizone and its properties have been investigated. The product showed a property of decreased acidity than dithizone and its maximum absorption wave lengths in carbon tetrachloride were at 456 mμ (450 mμ) and at 628 mμ (620 mμ), with presumed molecular extinction coefficient of 46.4 × 10³ (34.6 × 10³) at 628 mμ, λ_{max} and molecular extinction coefficient, ε, at λ_{max} of each metal complex salt in carbon tetrachloride solution was as follows. Zn²⁺: λ_{max} 546 mμ (540 mμ), ε, 98.4 × 10³ (92.6 × 10³); Cd²⁺: λ_{max} 530 mμ (518 mμ), ε, 99.3 × 10³ (84.2 × 10³); Pb²⁺: λ_{max} 530 mμ (520 mμ), ε, 69.7 × 10³ (68.6 × 10³); Hg²⁺: λ_{max} 502 mμ (490 mμ), ε, 80.3 × 10³ (70 × 10³). The values given in parentheses are those of dithizone. Examination of pH-extraction curve of each metal complex salt indicated that each metal complex salt showed lower stability than that of dithizone.

(Received July 19, 1956)

緒 言

微量金属の比色定量用試薬として現在広く用いられて

* 仙台市桜小路

いるジチゾンはその金属錯塩が水に不溶のクロロホルム、四塩化炭素などの有機溶媒に抽出可能であり、感度も高いなど極めて優れた性質を有するものであるが、金属イ

オンとの反応は反応時の pH において僅かに異なるのみで選択性にとぼしい。ために定量に当っては共存金属イオンの妨害除去に種種の手段を構じつつあるのが現状である。このジチゾンの欠点を除くためにはジチゾン自体の性質を改善することも一つの方法であるが、この方面では現在までには *di-β-naphthyl-thiocarbazon*¹⁾ につき若干の研究が行われているのみである。

本研究の目的はジチゾンのフェニル基に種種の基を導入してその反応への影響を検討し、その結果より選択性を有ししかも感度の高いジチゾン誘導体を得んとするものである。本報においては *p*-位にメチル基を導入した *p, p'*-ジメチルジチゾンにつき報告する。なお、ジチゾン誘導体の合成については研究^{2,3)}が行われているが、その目的がジチゾン自体の性質の探索あるいは砒素化合物への反応性に止まり、金属イオンとの反応性を検討した分析化学的研究は少ない。

1. 装置および試薬

a) 装置

吸光度測定には島津製作所製分光光電比色計 QB-50 型、10 mm ガラス製セルを用い、pH 測定には島津製作所製ガラス電極 pH メーター GU-1 型を用いた。

b) 試薬

金属イオン標準溶液

Zn^{2+} : 特級金属亜鉛より $2.30 \times 10^{-2} \text{ M/l}$ の Zn^{2+} (塩化物) 原液を調製。

Cd^{2+} : $\text{CdCl}_2 \cdot 5/2 \text{ H}_2\text{O}$ より $0.998 \times 10^{-2} \text{ M/l}$ の Cd^{2+} 原液を調製。

Hg^{2+} : HgCl_2 より $0.513 \times 10^{-2} \text{ M/l}$ の Hg^{2+} 原液を調製。

Pb^{2+} : $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ より $0.490 \times 10^{-2} \text{ M/l}$ の微硝酸酸性原液を調製。

何れも 100 倍に希釈して使用した。

緩衝溶液

本実験に使用した緩衝溶液は HAcO-NaOH , $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$, グエン酸-苛性ソーダで各酸根の濃度は 0.1 M である。いずれもジチゾンまたは *p, p'*-ジメチルジチゾン四塩化炭素溶液で振って金属イオンを除き、ポリエチレン製試薬瓶に保存し、容器からの金属イオンの混入を防いだ。

四塩化炭素

市販錫入品を濃硫酸および水で数回振盪洗滌後生石灰を加へ脱水、二度蒸留して後用いた。使用後の廃液も同

様の処理を加へて後再度使用に供した。

p, p'-ジメチルジチゾン

p, p'-ジメチルジチゾン (*p*-ditolyl-thiocarbazon)

は *P*-トルイジンより *p*-tolylhydrazine を合成し、これを用いてジチゾン合成法に準じて合成した。下表にその概略を示す。

(I) — (III) はフェニルヒドラジン合成法⁴⁾に準じて行い帯黄色板状結晶 mp. $65 \sim 66^\circ\text{C}$ の *p*-tolylhydrazine を得た。

(III) — (IV) はジチゾン合成法⁵⁾に準じて行った。

di-p-tolyl-thiocarbazonate (IV) は白色鱗片状結晶で mp. $100 \sim 103^\circ\text{C}$ (分解)。従って (IV) $\rightarrow$ *di-p*-tolylthiocarbazonide (V) は (IV) をピーカーにとり沸騰水上で加熱熔融せしめ、充分に攪拌し、 H_2S の発生が止み NH_3 臭がした時直に加熱を止め氷水上で冷却して行った。

(V) $\rightarrow$ (VI) はジチゾン合成法⁵⁾と全く同様にして行った。得られた *p, p'*-ジメチルジチゾン (VI) は緑黒色の粉末で mp. $153 \sim 156^\circ\text{C}$ である。

II 実験結果

a) *p, p'*-ジメチルジチゾン四塩化炭素溶液

ジチゾン四塩化炭素溶液調製法⁶⁾に準じ *p, p'*-ジメチルジチゾン (以下 P. M. ジチゾンと略記) 50 mg/l 四塩化炭素の原液を調製適宜希釈して使用した。調製に当りジチゾンと異った点は、稀 NH_4OH を加えて P. M. ジチゾンを四塩化炭素層より水層に移す際に、完全に水層には移らず、四塩化炭素層が相当に濃厚な緑色を呈していることである。この現象は NH_4OH の濃度を相当に大にしても余り変化はない。これは P. M. ジチゾンの酸としての性質が^{7)~10)} ジチゾンに比し弱められて居ることを示すものと思われる。P. M. ジチゾン四塩化炭素溶液の吸収スペクトルは第 1 図 (I) に示す如くで、極大吸収波長は $456 \text{ m}\mu$ および $628 \text{ m}\mu$ にありジチゾン四塩化炭素溶液の極大吸収波長 $450 \text{ m}\mu$, $620 \text{ m}\mu$ に比しそれぞれ $6 \text{ m}\mu$, および $8 \text{ m}\mu$ 長波長側にずれている。ただし極大吸収波長附近における測定は本実験を通じすべてスリット巾 0.01 mm 附近において行った。

b) 金属イオンとの反応に就て

1) Zn^{2+}

Zn-P. M. -ジチゾン錯塩四塩化炭素溶液の吸収スペクトルは第 1 図 (II) に示すごとくで、その極大吸収波長は $546 \text{ m}\mu$ にあり、ジチゾンの場合の $535 \text{ m}\mu$ ¹¹⁾ に比し約 $10 \text{ m}\mu$ 長波長側にずれている。

第 1 図

- (I) P.M.-Dittizone
(II) Zn^{2+} -P.M.-Dithizonate
(III) Cd^{2+} -P.M.-Dithizonate

1) -a 抽出率におよぼす pH および共存塩の影響

ジチゾンによる各種金属イオンの抽出は pH および共存塩の種類により異った結果を示すことはすでに指摘されているところである^{12)~15)}。本実験においては HAcO-NaOH , $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$, クエン酸- NaOH 各系の緩衝溶液を用い、各系における pH と抽出率の関係を求めた。なを本実験を通じ反応は室温において行わしめた。

Zn^{2+} については pH 5.40 の HAcO-NaOH , pH 6.30 の $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$, pH 8.34 の $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_4\text{OH}$ の各緩衝溶液を用い、 Zn^{2+} P.M. ジチゾンのそれぞれ一定量を用いて振盪機を用いて 5 分間振盪反応せしめ、546 mμ において吸光度を測定した所、同一の値を示したのでこの時 Zn^{2+} は 100 % 抽出されたものとみなし、 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_4\text{OH}$ の緩衝溶液を用いて混色法により 546 mμ で検量線を作製し、これを用いて抽出率を測定した。その結果を第 2 図に示す

第 2 図

- P.M.-Dithizone
- - - Dithizone¹⁵⁾
—○— NaAcO-HAcO
—□— citrate-citric acid
—●— $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$

酢酸系緩衝溶液を用いる時は小川¹⁵⁾の測定によるジチゾンの場合と全く同様であり pH 5.4 において 100 % 抽出されたものと考えられるが、クエン酸も緩衝溶液の場合は酢酸系よりもまたジチゾンの場合よりの抽出率は低くなっており、 Zn^{2+} -クエン酸錯塩と Zn^{2+} P.M. ジチゾン錯塩の間に競争反応の行われていること、および Zn^{2+} -P.M. ジチゾン錯塩の抽出係数¹⁴⁾¹⁶⁾が Zn^{2+} -ジチ

ゾン錯塩のそれに比し低められていることを示す。

I) -b Zn^{2+} -P.M. ジチゾン錯塩の分子吸光係数

ジチゾンと Zn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^{+} の錯塩の四塩化炭素溶液の分子吸光係数は S. S. Cooper ら¹¹⁾ により測定されているので、P.M.-ジチゾンの場合の値を求め比較検討することとした。

ジチゾンを用い単色法により Zn^{2+} を定量する時は過剰のジチゾンは硫化ナトリウム水溶液により洗滌除去しているが、P.M.-ジチゾンの場合も 0.001~0.0025 N の硫化ナトリウム水溶液洗滌により Zn^{2+} 錯塩を分解することなく過剰の試薬を除去し得ることを認めた。(結果省略)

そこで一定量の Zn^{2+} と P.M.-ジチゾン四塩化炭素溶液を 100 % 抽出の行われる pH 5.40 の酢酸系緩衝溶液中で 5 分間振盪機による振盪で反応せしめ、硫化ナトリウム 0.001 N 水溶液洗浄により試薬の過剰を除去した後、546 mμ で吸光度を測定し、 Zn^{2+} 濃度より分子吸光係数を求めた。更に他の一部をとり 1 N HCl を加えて錯塩を分解し、P.M.-ジチゾンの吸光度を 628 mμ で測定し、錯塩がモル比 1:2 の所謂ケト型をなしているものと仮定して¹⁴⁾ P.M.-ジチゾンの 628 mμ における分子吸光係数を求めた。その結果を第 1 表に示す。

第 1 表 Zn^{2+} -P.M.-ジチゾン錯塩および P.M.-ジチゾンの分子吸光係数

反応系濃度 M/L $\times 10^5$		$\epsilon \times 10^{-8}$	
Zn^{2+}	P.M.-ジチゾン	Zn^{2+} 錯塩	P.M.-ジチゾン
0.957	1.91	98.1	46.9
"	"	99.8	46.4
"	"	100.0	46.4
0.638	1.28	96.7	43.4
"	"	98.5	46.3
"	"	97.4	44.8
		平均	98.4
		標準偏差	1.3
			1.4

S. S. Cooper¹¹⁾ らの測定による Zn^{2+} -ジチゾン錯塩の分子吸光係数 $(92.6 \pm 2.8) \times 10^3$ (535 mμ) に比し 6.3 % 増加している。なお L. P. Biefeld¹³⁾ などによれば抽出率は試薬の過剰量により異なるが、本実験においては Zn^{2+} 濃度が変化しても分子吸光係数は一定値を示すので試薬は十分過剰に加えられているものと考えられる。

II) Cd^{2+}

Cd^{2+} -P.M.-ジチゾン錯塩四塩化炭素溶液の吸収スペクトルは第 1 図 (III) に示すごとくで、その極大吸収波長は 530 mμ にあり Cd^{2+} -ジチゾン錯塩の 518 mμ¹⁷⁾ に比し 12 mμ 長波長側にずれている。

II) -a 抽出率におよぼす pH および共存塩の影響

Zn^{2+} の場合と同様にして pH 共存塩の抽出率におよぼす影響を検討した。 Cd^{2+} -ジチゾン錯塩については H. J. Wichmann の報告があるが詳細が不明なので P.M.-ジチゾンと同一条件で抽出を行い、 Cd^{2+} のジチゾンによる定量法¹⁷⁾を参照して単色法により測定し抽出率を求めた。その結果を第 3 図に示す。

第 3 図

—○— P. M. -Dithizone
 - - - - Dithizone
 —○— NaAcO-HAcO
 —□— citrate-citric acid
 —△— KH₂PO₄-NaOH

第3図の結果からはジチゾンと P. M.-ジチゾンとでは余り差は認められないが、この結果だけではメチル基導入の影響は結論できない。次項に示すごとく、Cd²⁺-P. M.-ジチゾン錯塩が 0.2 N NaOH により分解されることより Zb²⁺ 同様の導入は錯塩の安定性を低下せしめているものと考えられる。

II) -b Cd²⁺-P. M.-ジチゾン錯塩の分子吸光係数

ジチズンをうい単色法により Cd²⁺ を定量する時は 1N 前後の NaOH 水溶液を用いているのが通常である。P. M.-ジチゾンについても同様にして検討して見たが一定値を与えず、Cd²⁺-P. M.-ジチゾン錯塩四塩化炭素溶液を 0.2N で振ったところその分解が認められた。ただし 0.0025 N NaOH を用いる時は過剰の試薬のみ除去し得ることを知った。(結果省略) よって、一定量の Cd²⁺-P. M.-ジチゾン四塩化炭素溶液を pH 6.30 の磷酸系緩衝溶液中で Zn²⁺ の場合と同様にして反応せしめて後、0.0025 N NaOH で過剰の試薬を除去し、530 mμ における吸光度を測定し Cd²⁺ 濃度より分子吸光係数を求め、同時に Zn²⁺ の場合と同様の仮定のもとに P. M.-ジチゾンの分子吸光係数を求めた。なお、現在までに Cd²⁺-ジチゾン錯塩の分子吸光係数を測定した報告が見当たらないので B. E. Saltzman¹⁷⁾ の Cd²⁺-定量法に準じて 518 mμ における Cd²⁺-ジチゾン錯塩の分子吸光係数を測定し、さらに 1 N HCl で分解後 620 mμ におけるジチゾンの分子吸光係数を測定した。以上の結果を第2表および第3表に示す。

第2表 Cd²⁺-P. M.-ジチゾン錯塩および P. M.-ジチゾンの分子吸光係数

反応系濃度 M/l × 10 ⁵		ε × 10 ⁻³	
Cd ²⁺	P. M.-ジチゾン	Cd ²⁺ 錯塩	P. M.-ジチゾン
0.499	0.998	98.8	44.1
"	"	100.6	46.8
"	"	96.6	48.8
"	"	99.6	48.6
"	"	99.8	48.8
"	"	100.4	47.0
		平均	47.4
		標準偏差	1.1

第3表 Cd²⁺-ジチゾン錯塩およびジチゾンの分子吸光係数

反応系濃度 M/l × 10 ⁵		ε × 10 ⁻³	
Cd ²⁺	ジチゾン	Cd ²⁺ 錯塩	ジチゾン
0.499	0.998	82.6	30.6
"	"	85.8	30.6
"	"	84.0	31.0
"	"	82.6	30.3
"	"	86.2	31.8
		平均	30.9
		標準偏差	0.2

ジチゾン四塩化炭素溶液の 620 mμ における分子吸光係数は H. A. Liebhafsky¹⁸⁾, P. A. Clifford¹⁹⁾, S. S. Cooper¹¹⁾ ら, R. W. Geiger¹⁰⁾ らがそれぞれ 30.4 × 10³ (31.1 ~ 29.7) × 10³ (34.6 ± 0.84) × 10³, 31.0 × 10³ なる値を報告しており、本実験による値もこれらに近い。したがって Cd²⁺-ジチゾン錯塩の値も信頼すべきものと考えられ、この値に比し Cd²⁺-P. M.-ジチゾン錯塩の値は 17.4 % 増加している。

III) Hg²⁺

Hg²⁺-P. M.-ジチゾン錯塩四塩化炭素溶液の吸収スペクトルは第4図(I)に示すごとくその極大吸収波長は 502 mμ にあり、Hg²⁺-ジチゾン錯塩の 490 mμ に比し 12 mμ 長波長側にずれている。

第 4 図

(I) Hg²⁺-P. M.-Dithizonate
 (II) Pb²⁺-P. M.-Dithizonate

III) -a Hg²⁺-P. M.-ジチゾン錯塩の分子吸光係数

Hg²⁺ はジチゾンと極めて安定な錯塩を作ることが知られており、P. M.-ジチゾンとも pH 2~5 の測定範囲内で同様の反応を示す。Hg²⁺ に対する両試薬の反応性の比較はおこなわず、分子吸光係数のみ測定した。S. S. Cooper¹¹⁾ らは pH 2.4~4.0 で Hg²⁺ とジチズンを反応せしめ、過剰の試薬は 1:100 の NH₄OH で除去している。P. M.-ジチゾンに対しても同様に 1:100 の NH₄OH で振ったところ、過剰の試薬のみ除去し得ることを認めた。(結果省略) よって pH 4.10 の酢酸系緩衝溶液中で一定量の Hg²⁺ と P. M.-ジチゾンとを反応せしめて後、1:100 の NH₄OH で過剰の試薬を除去し、502 mμ における吸光度より分子吸光係数を求め、さらに他の一部を採り 2 N HCl で分解し、628 mμ における

P. M. -ジチゾンの吸光度より Zn^{2+} 同様の仮定にしたがいその分子吸光係数を求めた。その結果を第4表に示す。

第4表 Hg^{2+} -P. M. -ジチゾン錯塩および
P. M. -ジチゾンの分子吸光係数

反応系濃度 $\text{M/L} \times 10^5$		$\epsilon \times 10^{-3}$	
Hg^{2+}	P. M. -ジチゾン	Hg^{2+} 錯塩	P. M. -ジチゾン
0.513	1.03	80.6	45.4
"	"	78.3	46.9
"	"	79.4	46.0
0.341	0.682	79.6	45.4
"	"	82.8	46.7
"	"	81.0	46.2
平均		80.3	46.1
標準偏差		1.6	0.6

Hg^{2+} -ジチゾン錯塩の $490 \text{ m}\mu$ における分子吸光係数 70×10^{11} に比し約 15 %増加している。なお、 Zn^{2+} の場合同様 Hg^{2+} 濃度に関することなく一定の値を示すことより試薬過剰率の影響はないものと考えられる。

IV) Pb^{2+}

Pb^{2+} -P. M. -ジチゾン錯塩の吸収スペクトルは第4図(II)に示すごとくでその極大吸収波長は $530 \text{ m}\mu$ 附近にあり、 Pb^{2+} -ジチゾン錯塩の $520 \text{ m}\mu^{11)}$ に比し約 $10 \text{ m}\mu$ 長波長側にずれている。

IV)-a 抽出率におよぼす pH および共存塩の影響

Zn^{2+} の場合と同様にて各緩衝溶液における pH と抽出率の関係を求めた。その結果を第5図に示す。

第 5 図

- NaAcO-HAcO
- citrate-citric acid
- △- KH_2PO_4 -NaOH
- NH_4AcO -HAcO (Dithizone)¹²⁾

これらの結果と比較すべき Pb^{2+} -ジチゾン錯塩の結果がないので L. P. Biefeld¹²⁾ による NH_4AcO -HAcO (NH_4AcO 10 %) 溶液中における結果のみ示した。L. P. Biefeld¹²⁾ および小川¹³⁾ の指摘しているごとく、同一 pH でも水溶液層の塩類の濃度により抽出率は異なるので、この図からは両試薬による Pb^{2+} 錯塩の安定性の比較はできないが、次項における結果より Pb^{2+} の場合も錯塩の安定性は低下したものと考えられる。

IV)-b Pb^{2+} -P. M. -ジチゾン錯塩の分子吸光係数

ジチゾンをうい、 Pb^{2+} を単色法により定量する時は 1 %前後の KCN または 0.05 N 前後の NH_4OH で過剰の

試薬を除いて後測定するのが通常である。P. M. -ジチゾンに対しても同様にして検討してみたが結果は第6図に示すごとくでいずれも Pb^{2+} 錯塩を分解するようであり、過剰の試薬のみ除去すべき適当な溶液は見当たらない。

第 6 図

よって Pb^{2+} 錯塩に対しては次のごとき簡便法によりその分子吸光係数を求めた。すなわち pH 6.30 の磷酸系緩衝溶液中において一定量の Pb^{2+} と P. M. -ジチゾンとを反応せしめて後、0.05 % KCN 水溶液で振り過剰の試薬を除く。この時洗浄の 1 回毎に $628 \text{ m}\mu$ における過剰の P. M. -ジチゾンの吸収を測定し、そのピークが認められなくなったところで洗浄を止め、 $530 \text{ m}\mu$ における吸光度を測定し、また 1 N HCl で分解後 $628 \text{ m}\mu$ で P. M. -ジチゾンの吸光度を測定し、おのおのの分子吸光係数を求める。以上のごとくにして得られた結果は第5表に示すごとくである。

第5表 Pb^{2+} -P. M. -ジチゾン錯塩および
P. M. -ジチゾンの分子吸光係数

反応系濃度 $\text{M/L} \times 10^5$		$\epsilon \times 10^{-3}$	
Pb^{2+}	P. M. -ジチゾン	Pb^{2+} -錯塩	P. M. -ジチゾン
0.446	0.892	69.8	46.1
"	"	70.2	46.0
"	"	69.2	47.0
平均		69.7	46.4

この結果によれば Pb^{2+} -ジチゾン錯塩の $68.6 \times 10^3^{11)}$ ($520 \text{ m}\mu$) に比し 1.6 %増加している。

v) P. M.-ジチゾンの分子吸光係数

Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} の各錯塩が $\text{M}(\text{HDz})_2$ のいわゆるケト型をとるものとして求めた P. M. -ジチゾン四塩化炭素溶液の $628 \text{ m}\mu$ における分子吸光係数はそれぞれ 45.7×10^3 , 47.4×10^3 , 46.1×10^3 , 46.4×10^3 でよく一致した値を示し、その平均値 46.4×10^3 は S. S. Cooper¹¹⁾ のジチゾンの $620 \text{ m}\mu$ における測定値 34.6×10^3 に比し 34.1 %増加している。

考 察

ジチゾンのフェニル基の *o*-位にメチル基を導入したためにジチゾンに表われた変化としては酸性度が低下したと思われること、極大吸収波長が長波長側にずれたこと、その分子吸光係数が増加したことがあげられる。ジ

チゾンが如何にして酸としての性質を示すかについてはまだ明確にはされていないが、I 効果を有する基は一般に酸性度を低下する²⁰⁾ことよりして、メチル基のI 効果酸性を示す部分と考えられる -NH または -SH におよんでいるものと考えられる。極大吸収波長の長波長側への移行もまたメチル基の深色効果によるものと考えられる。色の強度については定説もなく明らかになし得ない。次に金属錯塩については Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} の各錯塩の安定性が低下したこと、それぞれの分子吸収係数が増加したことおよびその極大吸収波長が長波長側に移行したなどが特徴としてあげられる。まづ極大吸収波長のずれはジチゾンのそれに伴ったものであらうと考えられる。安定性の低下については、金属イオンと反応すべき -SH または -NH の水素の解離性、および金属イオンと $\text{--}\overset{\text{N}}{\parallel}\text{--}$ との配位結合の影響が考えられる。

p-位へのメチル基の導入は -NH または -SH の水素を非解離性として金属イオンとの反応性を低下せしむるであろうが、上図における $\text{--}\overset{\text{N}}{\parallel}\text{--}\text{M}^{2+}$ の配位結合は窒素の電子密度の増加によりその結合度を増すものと考えられる。実験結果から見ると前者の方がより支配的であると考えられる。次に分子吸収係数については第6表に総括して示したごとく、いずれもジチゾン錯塩のそれより増加しているが、増加率は一様でなく最大の増加率を示

第6表 総括

試 薬		金属錯塩四塩化炭素溶液					
		Cd^{2+}	Hg^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}		
λ_{max}	ジチゾン	450	620	518	490	535	520
($m\mu$)	P.Mジチゾン	456	628	530	502	546	530
$\epsilon \times 10^{-3}$	ジチゾン	34.6	84.2	70	92.6	68.6	
	P.Mジチゾン	46.4	99.3	80.3	98.4	69.7	
ϵ 増加率 (%)		34.1	17.4	15	6.3	1.6	

す Cd^{2+} 錯塩でも試薬自身の増加率の半分程度であり、最少の Pb^{2+} に至っては試薬のそれの5%程度である。かかる現象が P.M. ジチゾン特有のものであるか、また如何なる理由に基づくものであるかまだ明らかになし得ないが、極めて興味あることである。以上のごとく、*p*-位へのメチル基の導入は予期したごとく感度の上昇は認められたがジチゾンの酸性度の若干の変化では選択性は得られなかった。選択性に対してはその性質以外に導入基の立体的な影響も大いに考慮する必要があると考えられる。

結 論

ジチゾンのフェニル基の位にメチル基を導入した *p*-*p*-ジメチルジチゾンを合成し、その Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} の各錯塩につき、反応性、分子吸収係数、吸収スペクトルを測定し、ジチゾンのそれに比し、各錯塩の安定性は低下し、分子吸収係数は増加し、極大吸収波長は長波長側にずれていることを認めた。

本研究に対し御指導を戴いた東北大学加藤多喜雄教授に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) D. M. Hubbard : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **12**, 768 (1940).
J. Cholak et. al. : *ibid.*, **15**, 754 (1943), **16**, 333 (1946).
S. S. Cooper & U. K. Kofron : *Anal. Chem.*, **21**, 1135 (1949).
- 2) D. M. Hubbard & E. W. Scott : *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2390 (1943).
D. S. Tarbell et. al. : *ibid.*, **69**, 263 (1947), **70**, 1381 (1948).
H. Irving & C. F. Bell : *Nature.*, **169**, 756 (1952). H. Irving and C. F. Bell : *J. Chem. Soc.*, 3538 (1953).
- 3) I. B. Suprunovich & D. L. Shomshin : *Zhur. Anal. Khimii.*, **1**, 198 (1946); *Chem. Abst.*, **41**, 4116 (1947).
L. S. Pupko & P. S. Pel'kis : *Zhur. Obshche. Khim.*, **24**, 1640 (1954); *Chem. Abst.*, **49**, 13141 (1955).
P. S. Pel'kis : *Deklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **88**, 999 (1953); *Chem. Abst.*, **48**, 9943 (1954).
- 4) L. Gattermann "Die Praxis des Organischen Chemikers" p. 256 (1952).
- 5) Organic Synthesis vol. 25, p. 38.
- 6) H. Cowling & E. J. Miller : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, 145 (1941).
- 7) H. Irving et al : *J. Chem. Soc.*, 1847 (1949).
- 8) E. B. Sandell : *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4660 (1950).
- 9) H. Irving & C. F. Bell : *J. Chem. Soc.*, 1216 (1952).
- 10) R. W. Geiger & E. B. Sandell : *Anal. Chim. Acta.*, **8**, 197 (1953).
- 11) S. S. Cooper & S. M. L. Sullivan : *Anal. Chem.*, **23**, 613 (1951).
- 12) L. P. Biefeld & T. M. Patrick : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **14**, 275 (1942).
- 13) H. Irving et. al. : *J. Chem. Soc.*, 541 (1949).

- (京都薬科大学分析化学教室*) (昭和31年7月21日受理)

秋山 知行・藤田三樹三郎・藤原 光雄・川嶋 啓明

(Analytical Department, Kyoto College of Pharmacy)

(Received July 21 1956)

を生ずる。HgCl₂ の場合も同様であっていづれの場合も絮状の白色沈殿を作る。それゆゑに Hg²⁺ を I. N. A. H. によって検出することができる。すなわち弱酸性において I. N. A. H. 溶液を用いて Hg²⁺ 1.8 γ /ml の検出がで