分析化学におけるオニウム化合物の適用に関する研究 (第9報)

トリフェニルスルフォニウムクロライドの数種金属イオン

に対するポーラログラフ的挙動

品川 睦明・松尾 博・真木 伸文

Studies on the Analytical Application of Onium Compounds. IX.

Polarographic Behaviors of Triphenyl-sulfonium-chloride

for Several Kinds of Metal Ions

MUTSUAKI SHINAGAWA, HIROSHI MATSUO and NOBUFUMI MAKI

(Chem. Institute, Faculty of Science, Hiroshima University)

Triphenylsulfonium chloride, $(C_6H_5)_3SCl$, is synthesized and its polarographic behaviors have been investigated in this experiment. The reagent showed one-step reducing wave having a maximum wave at about $-1.5V$ (vs. S. C. E.), but it turned a two-step reducing wave by the addition of an maximum suppressor. The authors explained the mechanism of reaction at the electrode surface as follows:

Electrode reaction in the first wave; $(C_6H_5)_3SCl + 2e \rightarrow (C_6H_5)_2S + C_6H_5Cl$

Electrode reaction at the second wave; $(C_6H_5)_2S + 2e + 2H^+ \rightarrow S + 2C_6H_6$

The reagent is tested for precipitation reaction of several metal complex ions, among which Bi^{3+} and Hg^{2+} are especially sensitive and give a complete precipitation polarographically. Successful result is shown for amperometric titration of Bi^{3+} and Hg^{2+} and quantitative determination can be carried out within the error of $\pm 1\%$.

(Received August 24, 1955)

緒言

本研究はオニウム化合物の一種たるトリフェニルスルフォニウムクロライド $(C_6H_5)_3SCl$ について、そのポーラログラフ的挙動および数種金属イオンに対する反応に関し実験を行ったものである。従来スルフォニウム化合物に関するポーラログラフ的研究¹⁾は微々たるものであり、中でも分析化学に利用された例は稀である²⁾。

実験および結果

〔1〕 合成法

トリフェニル・スルフォニウム・クロライドの合成過程は次の2つの段階よりなる。

(a) ベンゾールおよびチオニル・クロライドよりジフェニル・スルフォキシドの合成³⁾

(b) ベンゾールとジフェニル・スルフォキシドよりトリフェニル・スルフォニウム・クロライドの合成⁴⁾

かくして生成したものをクロロホルム、エーテルを用い

て精製すると融点 $142\sim 143^\circ C$ の白色針状結晶のトリフェニル・スルフォニウム・クロライドが得られる。

〔2〕 トリフェニル・スルフォニウム・クロライドのポーラログラフ的研究

トリフェニル・スルフォニウム・クロライドは〔1〕の如き方法により合成したものを使用した。またポーラログラフは島津製作所製 SH 型および RP 型自記ポーラロを併用し pH メーターも同社のガラス電極 GU 型を使用した。

(a) トリフェニル・スルフォニウム・クロライドのポーラログラムとその極大抑制について。

トリフェニル・スルフォニウム・クロライド溶液 ($1.0 \times 10^{-3} M/l$) の $0.1 N$ 塩化カリウム溶液を支持塩とし、窒素ガスを通気して溶存酸素を除去し、飽和甘汞電極を対極として得られたポーラログラムは第1図(a)に示す如く、 $-1.5V$ 附近に極大を伴う還元波を示す。同じ条件下で上記溶液に極大抑制剤としてゼラチンを添加した場合、ゼラチン濃度として 0.1% になっても(b)に示す如くその極大波は完全に抑制出来ないで1段波として現れる。しかるに抑制剤として Triton X-100** は 0.02% 、Tween-80*** も 0.02% 、塩基性フクシンは 0.04% 、Dodecyl Trimethyl Ammonium Chloride (D. T. A. C.) では 0.007% を使用するとそれぞれ第1図(c), (d), (e), (f) に示す如く極大波は完全に抑制され、いずれの場合にもトリフェニル・スルフォニウム・クロライドの還元波は二段となる。

ただし D. T. A. C. を抑制剤に使用した場合には抑制能は他の物に比して非常に良好であるが、トリフェニル・

* 広島市東千田町

**Triton X-100 は alkylated aryl polyether alcohol で非イオン性表面活性剤として有名である。Triton X-100 は Rohm & Haas Co. (U. S. A.) より発売されている商品名。

***Tween 80 は Polyoxyethylene Sorbitan monooleate なる非イオン性表面活性剤であり、Atlas Powder (U. S. A.) より発売されているものの商品名である。

第1図：トリフェニル・スルフォニウム・クロライドのポーラログラム 感度：1/20

- a: 抑制剤のない場合
 b: 抑制剤添加 (ゼラチン濃度 0.1%)
 c: " (Triton X-100 0.02%)
 d: " (Tween 80 0.02%)
 e: " (塩基性フクシン 0.04%)
 f: " (D. T. A. C. 0.007%)

スルフォニウム・クロライドの波形が不明瞭になり，その上抑制剤自身が多くの金属イオンと反応するため⁶⁾不適当であることを認めた。

(b) トリフェニル・スルフォニウム・クロライドのポーラログラムに及ぼす pH の影響。

基礎液としては緩衝液を用い，その中 pH 2.25, 3.10, 4.13, 5.15, 6.10, 6.90, 8.00 は Mac Ilvain の緩衝液⁶⁾，pH 9.20, 10.01 は Kolthoff の緩衝液⁷⁾を使用した。各緩衝液中のトリフェニル・スルフォニウム・クロライドの濃度は $1.0 \times 10^{-3} M/l$ で，その各々 10 ml に Triton X-100 溶液を添加 (0.02%)，窒素ガスを通気，飽和甘汞電極を対極として得たポーラログラムを示すと第2図の如くである。

(c) トリフェニル・スルフォニウム・クロライドの濃度と波高との関係。

第2図：緩衝液中におけるトリフェニル・スルフォニウム・クロライドのポーラログラム 感度：1/20
 基礎液として 0.1 N 塩化カリウム溶液を用い，トリ

フェニル・スルフォニウム・クロライドの濃度 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2} M/l$ までの間のものにつき各々溶液 10 ml に Triton X-100 を添加 (0.02%)，窒素ガス通気，飽和甘汞電極を対極としてポーラログラムを撮り，これにつきトリフェニル・スルフォニウム・クロライドの濃度とそれぞれ第1波および第2波の後定常部までの波高との関係を図示すると第3図の如くである。ここにおいて a は第1波の波高，b は第1波と第2波の和の波高を示し，いずれも直線的関係が認められる (但し $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4} M/l$ は自記ポーラの Full Scale 10 μA で撮ったが作図の上では 20 μA に換算した値を示した)。しかし試薬濃度が $5 \times 10^{-3} M/l$ 以上になると波型が歪み易く，従って波高の測定が著しく困難となる。

第3図：トリフェニル・スルフォニウム・クロライドの濃度と波高との関係
 (島津製作所製 RP 型自記ポーラロ 感度：Full Scale 20 μA)

a: 第1波 b: 第1波+第2波

〔3〕トリフェニル・スルフォニウム・クロライドの各種金属イオンに対する反応。

各種金属塩の試料溶液 (0.1 M) に錯化剤として沃化カリ，ロダンカリ，青化カリの各 0.1 M 水溶液を添加し，これに 0.1 M/l のトリフェニル・スルフォニウム・クロライド水溶液を試薬として用いた。その際特異的な洗滌反応を行うものを列記すると表の如くである。

ここで Hg^{II} は $HgCl_2$ ， Sb^{III} は $SbCl_3$ ， Bi^{III} は $BiCl_3$ ，他はすべて硝酸塩を使用した。又 Sb^{III} ， Bi^{III} ， Sn^{II} は 0.5 N 塩酸酸性溶液，他はすべて単なる水溶液である。

〔4〕トリフェニル・スルフォニウム・クロライドの各種金属イオンに対するポーラログラムの挙動。

以後の実験に使用したトリフェニル・スルフォニウム・クロライド溶液の濃度はすべて $1.0 \times 10^{-2} M/l$ の水溶液である。

(a) 蒼鉛

塩化蒼鉛溶液：濃度 $1.06 \times 10^{-3} M/l$ で 0.5 N 塩酸酸性溶液

沃化カリ溶液：濃度 $1.0 \times 10^{-1} M/l$ の水溶液

トリフェニル・スルフォニウム・クロライドの各種金属イオンに対する反応中，沃素イオン共存時における蒼

試 薬 金属イオン	(C ₆ H ₅) ₃ SCl	KI	KI + (C ₆ H ₅) ₃ SCl	KSCN	KSCN + (C ₆ H ₅) ₃ SCl	KCN	KCN + (C ₆ H ₅) ₃ SCl
Hg ^{II}	—	朱色 P excess 無色	白色 P	—	白色 P	—	—
Bi ^{III}	白色 P	黄色 S	橙色 P	黄色 S	白 濁	—	白 濁
Cd ^{II}	—	—	白色 P	—	—	白色 P	白色 P
Sb ^{III}	白色 P	黄色 S	黄褐色 P	白色 P	白色 P	—	白色 P
Sn ^{II}	白色 P	—	白色 P	微ピンク色 S	白色 P	—	白色 P
Co ^{II}	—	—	—	桃 色 S	青色 P	淡桃色 P	淡桃色 P
Zn ^{II}	—	—	—	—	白色 P	桃 色 P	白色 P

P: 沈澱

S: 溶液

鉛イオンに対する反応は非常に鋭敏で鮮明な橙色の沈澱を生ずる。従ってこれら三者共存時の沈澱状態をポーラログラフ的に調べた。即ち、塩化蒼鉛溶液 20ml に沃化カリウム溶液 2ml 加え、これにゼラチン溶液添加 (0.02 %), 窒素ガス通気後飽和甘汞電極を対極としてトリフェニル・スルフォニウム・クロライド溶液を 0.5 ml づつ加えていった場合のポーラログラムを第 4 図に示す。

第 4 図：沃素イオン共存時における蒼鉛溶液にトリフェニル・スルフォニウム・クロライドを添加していった場合のポーラログラム 感度：1/100

- (a): BiCl₃ の 0.5 N HCl Soln.
 (b): (a) + KI Soln.
 (c): (b) + (C₆H₅)₃SCl Soln. 0.5 ml
 (d): " 1.0 ml
 (e): " 1.5 ml
 (f): " 2.0 ml
 (g): " 2.5 ml

第 4 図より明かな如く (g) にいたればもはや Bi^{III} の波は消失し、Bi^{III} は完全に沈澱していることを示している。但し -0.3 V (vs. S. C. E.) 附近に現れる小さな還元波は沃素イオン共存のために、その半波電位が負電位にずれた微少な溶存酸素の波である。これに関してはすでに報告した³⁾。次に蒼鉛溶液と沃化カリウム溶液との混合溶液をトリフェニル・スルフォニウム・クロライド溶液にて電流滴定を行った結果は第 5 図の如くである。すなわち滴定条件は蒼鉛溶液 20 ml に沃化カリ溶液 2 ml 加えておき、ゼラチン溶液添加 (0.02 %), 窒素ガス通気後飽和甘汞電極を対極とし、固定電位 -0.7 V にてトリ

フェニル・スルフォニウム・クロライド溶液を 0.25 ml づつ加えてゆきその都度沈澱を完成させるため 5 分間放置し、これらの電流値をポーラログラムと同様に印画紙上に記録させた。第 5 図に示した電流値はすべて容量補正を行った値を示す。

第 5 図：トリフェニル・スルフォニウム・クロライド溶液による蒼鉛の電流滴定

(b) 水 銀

塩化第 2 水銀溶液：濃度 $1.0 \times 10^{-3} M/l$ の水溶液

沃化カリウム溶液：濃度 $1.0 \times 10^{-1} M/l$ の水溶液

蒼鉛溶液の場合と全く同様に塩化第 2 水銀溶液に沃化カリウム溶液を加え、それにトリフェニル・スルフォニウム・クロライドを加えると蒼鉛溶液の場合よりも沈澱生成の反応速度はやゝ遅いがポーラログラフ的に完全沈澱することを認めた。従って試薬添加後その都度 10 分間放置し、その他の条件はすべて蒼鉛の場合と同様にして電流滴定を行った結果を第 6 図に示す。

(c) 錫, アンチモン, コバルト.

トリフェニル・スルフォニウム・クロライドと各種金属イオンとの反応中 Bi^{III}, Hg^{II} については以上の如く定量的に沈澱反応を行うことを認めたが、これらと同様見掛上良好なる沈澱反応を行う錫, アンチモン, コバルトなどについてもその沈澱状態をポーラログラフ的に調べた所完全沈澱しないため、これらの定量にトリフェニル・スルフォニウム・クロライドを使用することは不適当なることを認めた。

結果の考察

一般に極大抑制剤の添加により物質の還元波の半波電

第6図：トリフェニル・スルフォニウム・クロライド溶液による水銀の電流滴定

位は負電位にずれる場合が多いが第1図よりわかる如く、トリフェニル・スルフォニウム・クロライドの半波電位は逆に正電位に移行し、また抑制剤の種類により第2波の波形が多少変化していることが認められる。これは極大抑制機構と密接な関係があるがこれについては別の機会に検討したい。

次に第2図より明かな如く、pH の変化により第1波は移動しないが第2波は変化することが認められる。すなわち第2波の半波電位は pH が小になるにつれて正電位に移行し、しかも波の上昇勾配は大となる：このことより電極反応においては第1波は水素イオンが反応に関与していないが第2波には関与していることが認められる。また全波高は水素イオン濃度により変化なく、しかも第1波、第2波の波高比が 1:1 であることより、両波の電極反応過程には各々同電子数の出入が行われていることを考慮に入れ電極反応を次の如く考えた。

第1波の電極反応

第2波の電極反応

これは著者達が先に報告したトリフェニル・セレンニウム・クロライドの場合⁹⁾の電極反応と同様である。

次にトリフェニル・スルフォニウム・クロライドの濃度と波高との関係は第3図に示す如く $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ M/l}$ の間においては比例的関係がある。従ってこの範囲内においてはトリフェニル・スルフォニウム・クロライドの定量をポーラログラフ法によって行い得る。

また、第4図に示す如く蒼鉛の沃度錯塩溶液にトリフェニル・スルフォニウム・クロライド溶液を一定量ずつ添加すると蒼鉛のポーラログラフ波は次第に減少し遂に消失する。すなわち、試薬添加量の増加と共に沈澱生成量も増加し遂にポーラログラフ的に完全沈澱することを示す。この関係を更に電流滴定により調べた結果を第5図に示した。ここにおいて曲線の曲折部以降においてもなほ僅かの電流値を示すのは残余電流によるものである。

いま作図上の曲折部を滴定の終点とすれば使用した溶液の濃度および使用容量の関係から $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+$ と蒼鉛の沃度錯陰イオン BiI_4^- との結合比は丁度 1:1 になり、この沈澱の組成式は $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S} \cdot \text{BiI}_4$ に相当する。本滴定において沈澱の組成式をこのように考えた時の理論値と実験値との誤差は約 $\pm 1\%$ であり良好なる結果を得ることが出来る。

水銀イオンの場合も蒼鉛イオンの場合と全く同様であり、電流滴定（第6図）の結果使用した溶液の濃度および使用容量の関係から、この沈澱においては $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+$ と水銀の沃度錯陰イオンとの比は丁度 1:1 となる。しかるに一般に Hg^{II} の沃度錯塩は 4 配位の HgI_4^{2-} なる型が考えられているが¹⁰⁾、もしこの型で $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+$ と結合するとすれば $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+ : \text{HgI}_4^{2-} = 2:1$ となり実験値と矛盾することとなる。従って実験結果より考えられる沈澱組成は $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}]^+ [\text{HgI}_3]^-$ なるイオンの結合によるものか、または $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SI} \cdot \text{HgI}_2$ なる附加化合物のいずれかが考えられる。 HgI_3^- なる錯陰イオンを考えるのは多少不適當でもあり、更にこの沈澱生成の反応速度が蒼鉛の場合に比してはるかに遅いことなどより考えあわせ、著者達はむしろ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SI} \cdot \text{HgI}_2$ なる附加化合物であろうと推察しているが、この組成式に関しては今後の検討に待ちたいと思う。なお本滴定における誤差は蒼鉛イオンの場合と同様に約 $\pm 1\%$ 程度であることを認めた。

結 論

オニウム化合物であるトリフェニル・スルフォニウム・クロライドを合成し、そのポーラログラフ的研究を行い、その波形が2段波なることを認めた。また、pH の変化により第1波は変化しないが第2波は変化することよりこの場合の電極反応機構を考えた。

本試薬と各種金属イオンとの沈澱反応状態をポーラログラフ的に調べ、その中蒼鉛イオン、水銀イオンに対する電流滴定を行った結果約 $\pm 1\%$ の誤差内で滴定可能なことを認めた。

終りに臨み本研究は文部省科学研究費の補助によって行ったものであり、ここに記して感謝する。

文 献

- 1) E. L. Colichman, D. L. Love : *J. Org. Chem.*, **18**, 40 (1953).
- 2) H. A. Potratz, J. M. Rosen : *Anal. Chem.*, **21**, 1276 (1949).
- 3) C. E. Colby, C. S. Mc. Loughlin : *Ber.*, **20**, 197 (1887).
- 4) M. Courtot et T. Tung : *Compt. rendus.*, **197**, 227 (1933).
- 5) 品川, 松尾 : 本誌, **4**, 213 (1955).
- 6) 品川 : “ポーラログラフ分析法” 共立出版, p. 244 (1952).
- 7) 古賀 : “pH 概説” 共立出版 p. 97 (1953).
- 8) 品川, 松尾 : 電気化学 (投稿中).
- 9) 品川, 松尾, 一色 : 本誌, **3**, 199 (1954).
- 10) F. P. Treadwell, W. T. Hall : “*Analytical Chemistry*”, Vol. I p. 210 (1942).