UDC 547.789-438 : 543.43[546.656]

213. 宇野豊三, 秋浜澄行: 有機試薬としてのチアゾール誘導体に関する研究 (第2報^{*1})1-*p*-Chlorophenyl-3-(4-methyl-2-thiazolyl)thiourea による Pd^{2+} の比色定量

Toyozo Uno and Sumiyuki Akihama: Studies on Thiazole Derivatives as Analytical Reagent. II. Colorimetric Determination of Palladium with 1-*p*-Chlorophenyl-3-(4-methyl-2-thiazolyl)thiourea.

(Faculty of Pharmacy, Kyoto University^{*2})

1-*p*-Chlorophenyl-3-(4-methyl-2-thiazolyl)thiourea reacts sensitively with palladium in hydrochloric acid solution to form an orange-colored solution and can be utilized as the colorimetric reagent for palladium. The procedure for this determination is as follows: One cc. of palladium test solution (containing 0~50 γ /cc. of Pd) is accurately measured into a 5 cc. measuring flask, 0.5 cc. of 10% hydrochloric acid solution, 0.5 cc. of distilled water, 2 cc. of 0.2% acetone solution of the reagent, and 1 cc. of acetone are added to bring the whole volume to 5 cc. The solution is allowed to stand for 10 minutes and the absorbance of the solution is measured at 460 m μ . By this procedure, palladium in the concentration of 0~50 γ /cc. can be determined colorimetrically. Presence of platinum is a source of error for determination of palladium but the presence of less than 20% of platinum against palladium enables determination of palladium within 1% accuracy. In the absence of platinum, palladium can be determined with high sensitivity by using absorbance at 430 m μ .

(Received November 5, 1959)

著者等は前報^{*1}でチアゾールチオ尿素誘導体の合成ならびに金属イオンとの反応について報告した。チアゾールチオ尿素誘導体は一般に塩酸酸性で Pd^{2+} と鋭敏に反応し黄~橙色を呈する。著者等はこれら誘導体の中で Pd^{2+} と鋭敏に反応し、かつ安定な呈色を起こす 1-*p*-chlorophenyl-3-(4-methyl-2-thiazolyl)thiourea を用いてパラジウムの比色定量を行なった。

1-*p*-chlorophenyl-3-(4-methyl-2-thiazolyl)thiourea と呈色する金属イオンとしては Pd^{2+} のほかに, Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} , および Pt^{4+} がある。アンモニアアルカリ性~弱酸性では Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , および Ag^+ は本試薬により呈色するが塩酸酸性では呈色しない。また Hg^{2+} , Au^{3+} , Pt^{4+} は塩酸酸性で黄色を呈するが、その呈色は Pd^{2+} に比して極めて弱い。この試薬のパラジウムキレート化合物は結合比 試薬: Pd^{2+} = 2:1 の組成を有する水に難溶、有機溶媒特にアセトンに溶け易く安定な橙色を呈する。この呈色は特に可視部に吸収極大を有しないが、430~500 m μ の間でなだらかなパラジウムキレートの吸収曲線をえがいている。460 m μ におけるパラジウムキレートの吸光度に比し同濃度の白金キレートは 6.0%, 金キレートは 4.4%, 水銀キレートは 2.1%の吸光度を有するに過ぎない。よつて塩酸酸性で本試薬を用いて Pd^{2+} の比色定量を行なう際には金、水銀、白金等が少量混在していても障害とはならない。

従来パラジウムの比色定量法として臭化カリウム法¹⁾, 沃化カリウム法²⁾, *p*-nitrosodiphenylamine 法³⁾, *p*-nitrosodimethylaniline 法⁴⁾, α -furildioxime 法⁵⁾, rubeanic acid 法⁶⁾ 等が報告されているが、著者等は本試薬のアセトン溶液を用いてパラジウムの比色定量を試みた結果、感度の良い優れた有機試薬であることを見出した。

定量法 試薬: 1) 0.2%試薬溶液; 0.2 g 1-*p*-chlorophenyl-3-(4-methyl-2-thiazolyl)thiourea を精製ア

*1) 第1報: 本誌 80, 1015(1960).

*2) Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) G. H. Ayres, B. L. Tuffly: Anal. Chem. 24, 949(1952).

2) J. G. Fraser, F. E. Beanish, W. A. E. McBryde: Ibid. 23, 495(1954).

3) J. H. Yoe, L. G. Overholser: J. Am. Chem. Soc. 61, 2058(1939).

4) J. H. Yoe, J. J. Kirkland: Anal. Chem. 26, 1335(1954).

5) O. Menis, T. C. Rains: Ibid. 27, 1932(1955).

6) J. Xavier, P. Ráy: Science and Culture 20, 609(1955) (C. A. 49, 15617(1955)).

セトンに溶解して 100 cc とする. 2) 標準パラジウム溶液; 試薬特級塩化パラジウム 0.2011 g を濃塩酸 3 cc に溶解後蒸留水を加えて 100 cc とする. この溶液は 1 cc 中にパラジウム 1 mg を含有する. この溶液一定量を取り蒸留水で希釈して標準溶液を作る.

定量操作: Pd^{2+} 検液 1 cc (5~50 γ Pd^{2+} 含有) を正確に 5 cc のメスフラスコにとり, 10% 塩酸 0.5 cc, 蒸留水 0.5 cc, 0.2% 試薬アセトン溶液 2 cc, アセトン 1 cc を加えて 5 cc とし 10 分間放置後, 460 m μ の吸光度を測定し, あらかじめ作成した検量線に照合して定量する. 検液中に白金が共存しないときは 430 m μ の吸光度を測定することができる. 対照液として同量の試薬を含有する 60% アセトン溶液を用いる.

検量線 5~50 γ /cc 標準パラジウム溶液を用い上法によって操作し吸光度を測定し, Table I に示す結果を得た. 430, 460 m μ 共に良く Beer の法則にしたがう (Beckman DU 型分光光度計, セル 1 cm) (Fig. 1).

Table I. Absorbance of Various Concentration of Palladium and Absorbance Index of Palladium-1-*p*-chlorophenyl-3-(4-methyl-2-thiazolyl)thiourea chelate

Pd^{2+} (γ /cc.)	5.0	10.0	20.0	25.0	37.5	40.0	50.0
Absorbance	{	0.129	0.262	0.512	0.652	0.960	1.050
Absorbance	{	0.168	0.332			0.680	0.855
Absorbance	{	129	131	128	130	128	130
Index (x)	{	84	83			85	85.5

Av., $\bar{x}$ 129.5 (430 m μ), 84.4 (460 m μ)

Coefficient of variation, V 1.2% (430 m μ), 1.5% (460 m μ)

Fig. 1.
Calibration Curve

1 = 430 m μ

2 = 460 m μ

Fig. 2.
Absorption Spectra of Palladium,
Platinum, Mercury, and Gold Chelates
and Reagent

1 = Reagent

2 = Palladium chelate (Pd^{2+} 10 γ /cc.)

3 = Platinum chelate (Pt^{4+} 10 γ /cc.)

4 = Gold chelate (Au^{3+} 10 γ /cc.)

5 = Mercury chelate (Hg^{2+} 10 γ /cc.)

定量法に対する検討 パラジウム, 白金, 金, および水銀の吸収スペクトル: Pd^{2+} 10 γ /cc 水溶液 1 cc を正確にとり定量法にしたがつて操作したものの吸収スペクトルは Fig. 2 に示すように可視部領域に吸収極大を持たず, λ が大きくなるにしたがつて吸光度は徐々に減少する. 本試薬の水銀, 金キレートは 410 m μ 以上の可視部領域では吸収が極めて小さく, パラジウムの定量に影響を与えない. 白金キレートは 430 m μ では同濃度の

パラジウムキレートによる吸収の 10% 程度の吸収が現われ, パラジウム定量に誤差を生ずるが, 460 m μ では 6% に減少する. このことから白金がパラジウムに対して 20% 以下共存している場合には 460 m μ の吸収を利用してパラジウムを比色定量すれば白金による誤差は 1% 以下となる. 白金が共存しない場合は, 460 m μ におけるよりも 430 m μ で測定する方が吸光度高く良好な結果を得る. 試薬の吸収は 430 m μ から長波長部では極めてわずかで実際に試薬量の差によつても吸光度に影響を起こさない.

液性の影響: パラジウムの試薬による呈色は液性により可なりいちじるしい影響を受ける. 酸性が強くなるにしたがつて吸光度は上昇するが, 10% 塩酸 0.5 cc 添加を最高としそれ以上の添加では下降する. この結果から最適液性は 10% 塩酸 0.5 cc/5 cc のときと考えた (Table II).

Table II. Effect of pH and Concentration of Hydrochloric Acid on the Absorbance of Palladium-Reagent Chelate

Pd ²⁺ (γ)		Added		Absorbance (430 m μ)
		pH	(cc.)	
10.0	HCl-KCl buffer	2.5	0.5	0.110
10.0	" "	2.0	0.5	0.155
10.0	" "	1.5	0.5	0.175
10.0	" "	1.1	0.5	0.207
10.0	10% HCl		0.5	0.262
10.0	" "		1.0	0.232
10.0	" "		1.5	0.200

呈色の安定度: 本定量法にしたがつて呈色させた後室温に放置し 1~120 分にわたつて吸光度を測定した結果, 反応後 5 分で吸光度は最大となり後 25 分まで一定な値を示すが, 30 分後から褪色がみられた. したがつて吸光度の測定は反応後 10 分に行なうこととした.

白金共存時のパラジウムの定量 Pd²⁺ (10 γ /cc), Pt⁴⁺ (1~20 γ /cc) を含有する検液を作成し, このものについて定量法によりパラジウムを比色定量した結果を Table III に示す. この結果から明かなように白金がパラジウムに対し 20% 以下の場合には, 460 m μ の吸光度を利用することにより白金による誤差を 1% 以下にとどめることができる.

Table III. Effect of Platinum on Determination of Palladium

Pd ²⁺ (γ)	Pt ⁴⁺ (γ)	430 m μ		460 m μ	
		Pd ²⁺ found (γ)	Difference (%)	Pd ²⁺ found (γ)	Difference (%)
10.00	1.00	10.06	0.6	10.04	0.4
10.00	2.00	10.15	1.5	10.10	1.0
10.00	5.00	10.34	3.4	10.25	2.5
10.00	10.00	10.64	6.4	10.49	4.9
10.00	20.00	11.54	15.4	10.98	9.8

考察と総括 1-*p*-chlorophenyl-3-(4-methyl-2-thiazolyl)thiourea はパラジウムの比色定量試薬として有用である. 430 m μ の吸光度を利用し, 発色に影響をおよぼすと考えられる種々の因子について実験により検討を加えて適切な定量操作方法を見出し, この定量法にしたがつて種々の濃度のパラジウム検液を用いて検量線を作製した結果, 0~50 γ /cc の濃度内で Beer の法則を満足する検量線を得ることができた. このときの absorbance index は 129.5 で α -furildioxime 法よりも小さいが, 臭化カリウム法および沃化カリウム法よりも高く, 吸光度の変動は 2 m μ で ± 0.0005 E (Pd²⁺ 10 γ /cc) である.

本試薬によるパラジウム比色定量法は, 本試薬と反応してパラジウムと同じ色調を呈する金, 水銀を始め中性および弱酸性溶液中で呈色を起こす銅, コバルト, ニッケル等はんら影響を与えずにパラジウムのみを定量することができる. 白金の共存は最大な誤差の因子となる. この場合は 460 m μ の吸光度をパラジウムの比色定量に利用すれば定量感度は減少するが白金による誤差を少なくすることができ, 大量に白金が共存しないかぎり定量の障害とはならない. これらのことから本試薬はパラジウムの比色定量試薬として優れていると考えられる.

終りに臨み終始御鞭撻を戴いた高木誠司先生, 田中 久助教授に感謝します.