

温泉研究所報告

第 5 号

昭和 26 年 8 月 発行

有機試薬による金属クロマトグラフ分析法 ごその応用 (第 1 報)

岡山大学温泉研究所化学部

芦 沢 峻

内 容 目 次

研究目的	河川水の銅, 亜鉛, ニッケル, コバルト含有量
分析法の概要, 特徴及び欠点	植物体の銅, 亜鉛, ニッケル, コバルト含有量
チチゾン法	家兎臓器の銅, 亜鉛, ニッケル, コバルト含有量
定性分析法	岩石の水銀含有量
銅, 亜鉛, ニッケル, コバルト定量法	岩石のカドミウム含有量
試薬, 比色法の検討, 検出限量, 比色用標準色列調製法, 一般的操作, 従来のチチゾン法の検討,	岩石の蒼鉛含有量
鉛共存時の亜鉛の分析法	その他応用例
岩石中の銅, 亜鉛, ニッケル, コバルトの分析法	エチルキサントゲン酸カリウムによる金属クロマトグラフ分析法
植物中の銅, 亜鉛, ニッケル, コバルトの分析法	ジエチルジチオカルバミン酸による金属クロマトグラフ分析法
尿中亚鉛の分析法, 生体試料処理法	ジフェニルカルバゾンによる金属クロマトグラフ分析法
水銀の分析法	オキシシンによる金属クロマトグラフ分析法
蒼鉛の分析法	ニトロソナフトールによる金属クロマトグラフ分析法
銀の分析法	α -インドールカルボン酸による金属クロマトグラフ分析法
カドミウムの分析法	
タリウム, 白金属及び金に就て	
岩石の銅, 亜鉛, ニッケル及びコバルト含有量	

研究目的

(1) クロマトグラフを応用した実用的な分析法を確立し、それを地球化学、生物化学、工業試験に応用する。

(2) 新しい有機試薬を探究し、合せて分子内錯塩の理論的研究を行う。

分析方法の概要

試料を溶液とした後、目的の金属に適した有機試薬を加えて、無極性溶媒で抽出する。次に適当な吸着剤を使用してクロマトグラフ法によつて分別し、後適当な比色法によつて測定する。即ち、濃縮、クロマトグラフによる分離、比色の三段階になつている。

分析方法の特徴

(1) 微量元素の濃縮の手段を含んでいる。一般分析では、蒸発又は共同沈澱に依らねばならないので、稀薄溶液の処理は困難である。

(2) 無極性溶媒でのクロマトグラフは極性溶媒の時より一般に分離が優れている。

(3) 有機溶媒による抽出は溶解積に基づく沈澱反応より一般に鋭敏であり、実用上微量の沈澱を処理するのは困難である。

(4) クロマトグラフに用いる試料液及び無極性溶媒による抽出液の容積は、筆者のクロマトグラフ法に於いて無関係である。併しペーパークロマトグラフ法では試料液は少量でなければならない。そのために実用的でない。

(5) 有機試薬の撰択によつて共存金属の影響が避けられる。ペーパークロマトグラフでは塩類の影響を避けるために一般法で分族して置かねばならない。

(6) ペーパークロマトグラフは展開後各種の方法で顕色せねばならないが、筆者の方法では、金属は最初から着色化合物にしているので展開の適当な範囲が自由に使用される。

(7) 試料が溶液なら以後の操作に普通は熱源を要しないので野外の測定に用いられる。

(8) 濃縮手段と鋭敏な有機試薬を選定しているので、鋭敏度は従来の1000倍であり、試料は少量でよい。

(9) 装置は小型で廉価で携帶的である。スペクトロスコープ、ポーラログラフの様に大型でなく、又高価でない。又鋭敏度はスペクトル法の検出限度も金属によつては得られ、ポーラログラフより鋭敏である。スペクトルによる法は検出であるが、筆者の法は定量が行える。スペクトルは稀薄溶液は濃縮せねばならぬし、大量の試料は用いられない。

(10) 斑点分析法の検出限度は、共存金属のために実際の分析には無意味である。筆者の方法に於て、金属の適当した有機試薬によれば、共存金属に左右されない。

(11) クロマトグラムの色及び吸着順位、展開溶媒の拡散能等は金属分子内錯塩及び溶媒の理論的研究に關與する。

欠 点

(1) 一般に共通した欠点であるが、同一系統の反応の元素が多量に共存する時は適当な前処理が必要である。

(2) 目的とする金属が、実際には、最大量0.1mgを超過すると操作困難になるので、微量分析にしか用いられない。

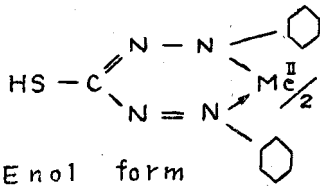
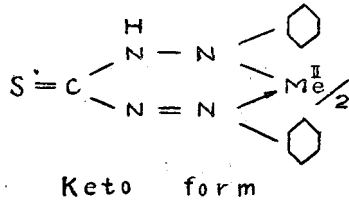
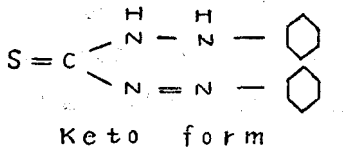
(3) スペクトルの様に同時に多数の元素を検出する事は、実用的には現在不可能であるが、グループに適した有機試薬によつて、数種以上が同時に検出される。又検出に用いる帯はスペクトルの様に多数ではなく、着色しているので検出が容易である。

(4) アルカリ金属、アルカリ土類に関しては可能性が無い。

現在の状態

本法によつて検出又は定量の行われる元素は未だ次の20種に過ぎない。

銅, 亜鉛, ニッケル, コバルト, ビスマス, カドミウム, タリウム, 水銀, 銀, 金, 白金, パラジウム, モリブデン, バナジウム, 鉛, 鉄, セリウム, 錫, ラジウムB, トリウムB, ラジウムEである。近き将来に可能なものは, 白

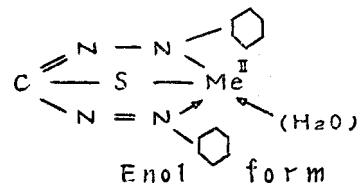
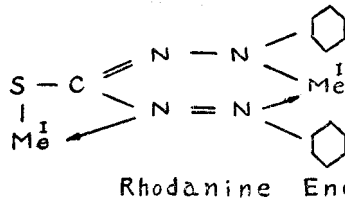
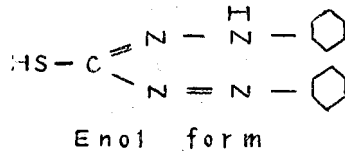


黒緑色粉末で, 水, 稀酸に殆ど不溶, ベンゼン, クロロホルム, 二硫化炭素, 四塩化炭素, アルコール等の有機溶媒に溶解する。それらはケト型で溶液は典型的な緑色である。アルカリ溶液にはエノール型(スルフィド型)を作り橙赤色に溶解する。ヂチゾンのケト型はPhSでCu, Zn, Ni, Co, Cd, Bi, Ag, Pb, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Sn, Tl, Hg, Au, Fe等と反応するといわれている。そしてそれらの分子内錯塩は各々特長ある色をもっている。又一般には無極性溶媒に溶解する。この試薬を用いた分析方法はH, FischerとG, Leopoldi¹⁾によつて殆んど確立された。其後極めて多数の研究者により追試され, 応用された。本邦に於ても, 黒田和夫博士²⁾は温泉中の銅,

金属, 稀土類, ポロニウム, トリウムC, ラジウムD, インジウム, ガリウム, アンチモン, 砒素等である。

ヂチゾン法

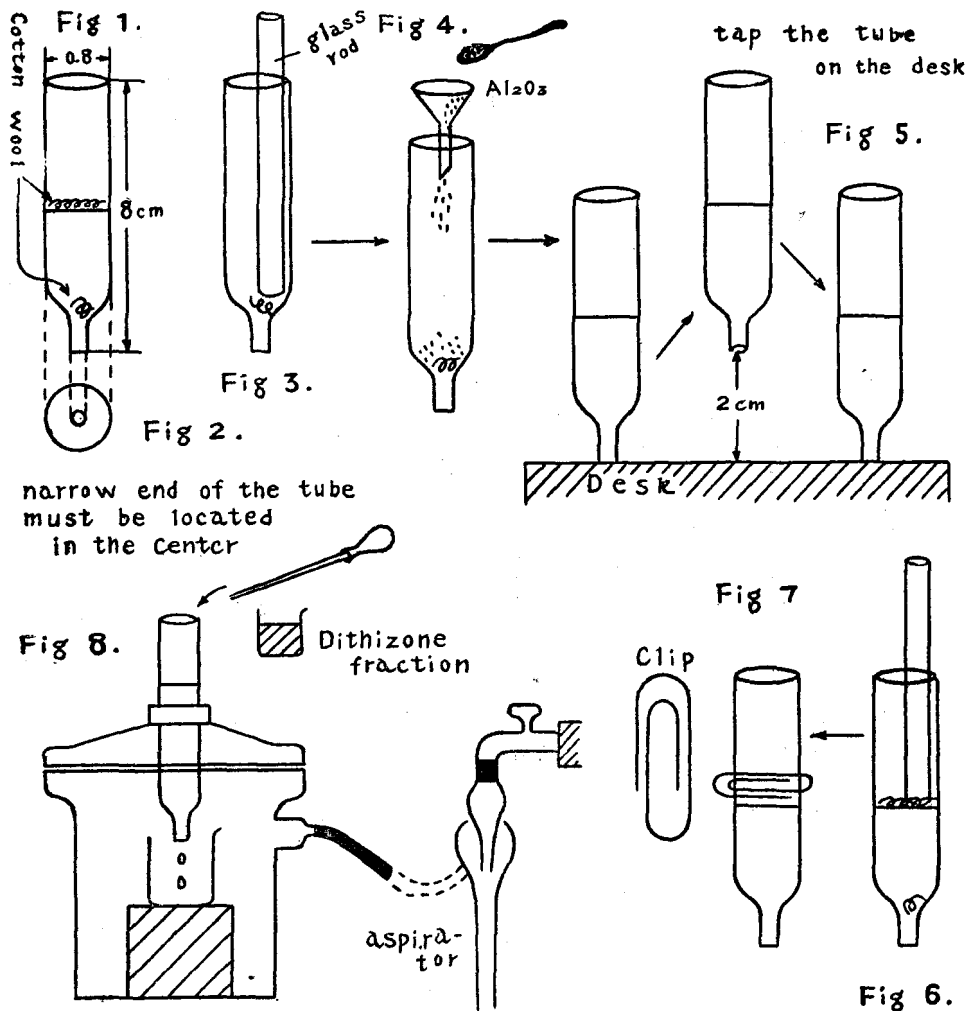
Dithizone は Diphenylthiocarbazon の略であつて, 下記の如き構造式を持つた, 最も優れた典型的な有機試薬である。



亜鉛, ニッケル, コバルト, 銀等の測定に際し, 直接又は間接にポーラログラフ法と結びつけて用いられた。最近森田良美氏は岩石等の銅及び亜鉛に, 桂敬氏は岩石のニッケル濃縮に, 田中信行博士はコバルトの濃縮に, E, B, Sandellは岩石の銅, 亜鉛の定量及び, ニッケル, コバルトの濃縮に用いている。其他銅, 亜鉛に関しては本邦に於いてもあらゆる分野で用いられている。併しながら, ヂチゾンが極めて多数の殆ど硫化物をつくる金属全部と反応するために, 一元素の特殊試薬としては不適當なため, 専ら銅, 亜鉛その他二三の元素を除いては濃縮手段に用いられている現状である。従来のヂチゾン分析法では, 多数の元素から目的の元素を抽出するに際して, 溶液の

水素イオン濃度が金属とチチゾンの錯塩生成を支配するという事に主として依存している。従つて同一反応の妨害元素が多量の際は微量の目的元素は測定出来ないし、最適水素イオン濃度の接近したものは確実に分離されない欠点がある。例えば銅と銀、銅とビスマス、銅と水銀、水銀と銀、ニッケルとコバルト、亜鉛とコバルト又はそれらの中の一つの多量の存在等である。そのために現在チチゾン濃縮手段としてでなく使用する元素は限定され又試料は選択的になるのである。鉛、水銀、銀、ビスマス、カドミウム等に関して

も研究が行われているが、その応用は少数の試料に限定されている。チチゾンによる各元素の単独の検出限度は化学的な検出法の中で、最も鋭敏であるにかゝらず、主として銅、亜鉛の普遍的な存在による妨害のため、実際には意味をなさなかつた。筆者はチチゾンの鋭敏性と多数元素と反応する事と、有機溶媒に抽出される特長を利用して、ボーリングにより分子蒸溜と共に最も優れた分離法として紹介されたクロマトグラフ法を結びつけて各金属の分離定量を試み、実用的な極めて満足すべき結果を得た。



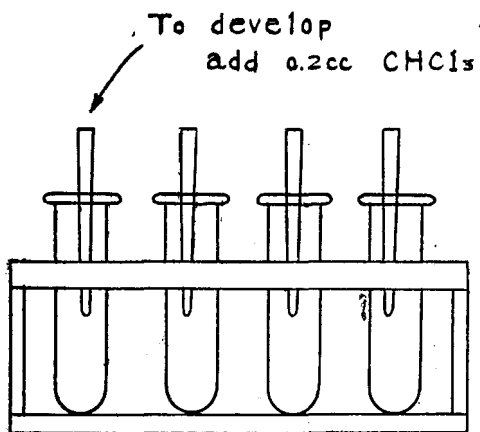


Fig 9.

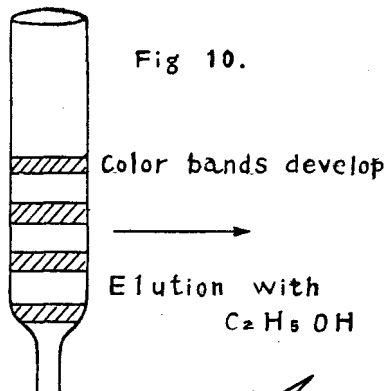
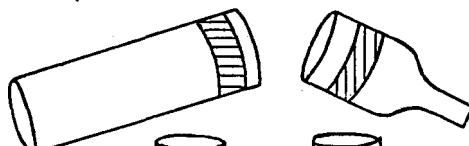
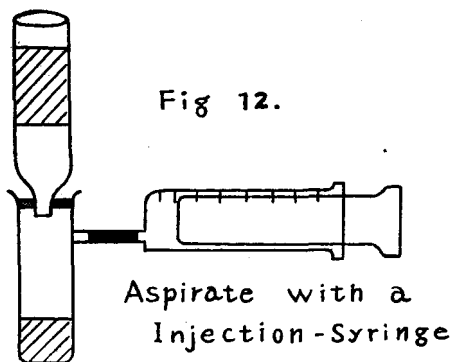
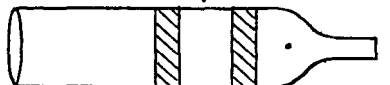
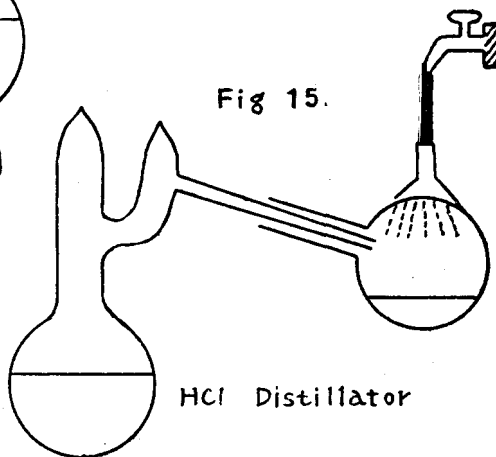
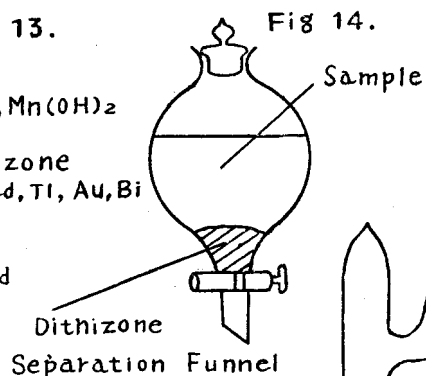
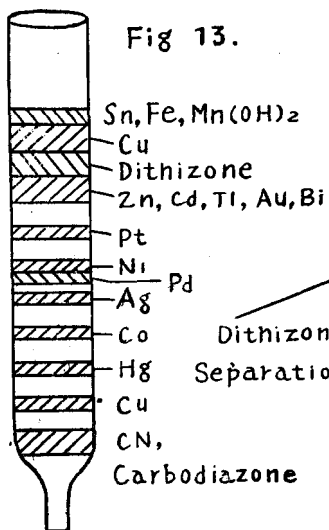
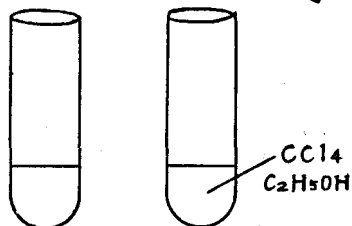


Fig 11.

Cut with file



Adsorption order
 Al_2O_3 , Developed with CHCl_3



(第一表)

Table I.
Adsorption color.

Metal	Munsell Sign	Japan color Sign	Color Name	和名(普通)
Fe, Mn, Sn	6.5YR $\frac{5.3}{5.9}$	5—16—4	light brown	褐
Cu	8.0R $\frac{4.0}{5.6}$	2—14—5	moderate reddish brown	褐紫
Dz	3.5YR $\frac{3.9}{5.7}$	4—14—5	moderate brown	茶
Zn, Pb, Cd,	4.2R $\frac{4.6}{10.7}$	1—15—9	strong red	赤
Pt*	8.0YR $\frac{4.5}{5.5}$	6—15—4	moderate brown	黄褐
Ni	4.2YR $\frac{4.5}{4.6}$	4—15—4	light brown	褐
Ag*	8.0YR $\frac{4.5}{5.5}$	6—15—4	moderate brown	黄褐
Co	1.4RP $\frac{5.1}{7.7}$	23—16—5	moderate reddish purple	堇
Hg	8.6R $\frac{5.8}{11.8}$	3—16—8	strong reddish orange	赤橙
Cu	4.8YR $\frac{5.3}{7.2}$	5—16—5	dark orange	黄褐
Cz, CN	9.0YR $\frac{7.1}{7.7}$	6—18—5	moderate yellowish orange	黄

定性分析法

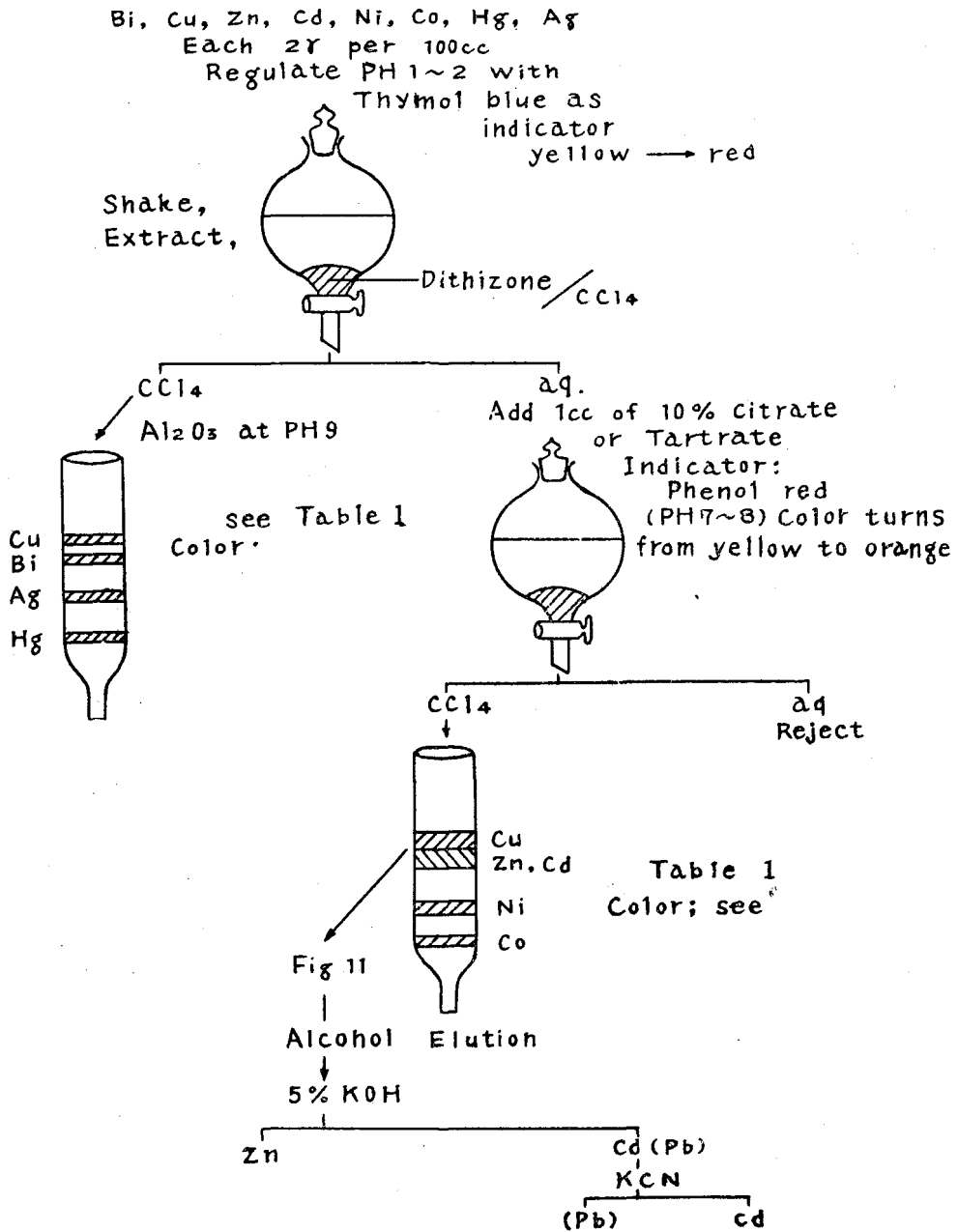
系統的な方法によつて定性分析を行う際には、同一反応を行う金属の多少に従つて検出限量には大きい差が生じて来るが、各々の金属が100cc中2 γ 存在すれば確実に検出される。これに使用される金属含量では硫化水素法では沈澱を操作する事は不可能である。この方法で検出される元素は現在Bi, Cd, Ni, Co, Cu, Zn, Hg, Ag, Pdである。各々の金属の合計が0.3mgを越える時は、多量に存在する元素を前處理で除去しておく必要がある。例えば硫酸銅を多量に含む緑礬泉中の微量のニッケル、コバルトの定量の際等である。それらの分析方法は第二図の如し。試料液はチモール青で酸性とする。ヂチゾン四塩化炭素液を加えて振盪し抽出すると、Bi, Ag, HgとCuの一部が抽出される。抽出液は0.01n塩酸で洗滌後アンモニアで過剰のヂチゾンを除いた後

PH9のアルミナをつめた吸着管を吸引濾過する。これらの操作は第1~8図の如し。銀、水銀は容易に確認される。ビスマスが亜鉛と判別困難な際は、PH3の塩酸処理アルミナでビスマスと亜鉛を分離する。(後述ビスマスの項参照) 水層は10%クエン酸塩又は酒石酸塩を加えて、アンモニアでフェノール赤が橙赤色になる迄中和する。ヂチゾン溶液で抽出後0.01nNH₄OHで過剰のヂチゾンを除く。又はそのままPH9のアルミナでクロマトグラフを行い、銅、ニッケル、コバルトを検出する。赤色帯は一般には亜鉛であるが、カドミウムを含む時は第11図の様に切断分離し、乾燥した試験管にとる。それに四塩化炭素1ccと無水アルコール0.1cc加えて振り放置し、亜鉛とカドミウムを溶離する。多量に鉛が存在すると亜鉛中に含まれるが大部分は溶離の際アルミナに吸着して残る。(後述鉛の影響参照)

次に水を数cc加えてアルコールを除去する。5%苛性カリ2ccを加えて四塩化炭素層を振ると、カドミウムが存在すれば四塩化炭素層は、輝いた橙赤色を呈すが、亜鉛のみなら四塩化炭素層は無色である。亜鉛は多分エノール型となり、水を配位してアルカリに溶解するの

であろう。カドミウムに鉛を含む恐れのある際は、シアン化カリで振る。四塩化炭素層が無色又は黄色ならカドミウムのみである。又はシアン化カリ液を酸で再び中和し抽出し、アルカリで亜鉛を除いてカドミウムを確認する。(後述カドミウムの定量法参照)

Fig 16.



銅、亜鉛、ニッケル、コバルト定量法

各元素の最適量は数 γ であり、最大量は数十 γ である。これらの中の一つの金属を0.5mg以上含有する時は、適当な前処理を行う。一般的な方法の原理は試料溶液に酒石酸塩又はクエン酸塩を加えて、鉄、アルミニウム等の沈澱するのを防ぎ合せて緩衝剤となし、フェノール赤を指示薬として橙赤色に中和する。デチゾンの四塩化炭素液を加えて振盪、抽出後アルミナの吸着管に吸引濾過し、後クロロホルム及びアルコール等の展開溶媒を使用して各元素を分離後、1 γ 以下なら吸着管中にて吸着帯の中と着色濃度で、それ以上なら溶液として適当な方法で比色する。

試 薬

- (1) **デチゾン溶液**……市販品を粉末として四塩化炭素に加え、加温して一夜放置し溶解後、亜硫酸ソーダと塩酸で振り、酸化物を還元する。次に四塩化炭素溶液を稀アンモニア水と振り、デチヂンを水層に移す。又はデチゾンを直接稀アンモニア水に加温溶解後、四塩化炭素と振つて、銅、亜鉛、酸化物等を除く。後アンモニア性液に蒸溜塩酸を加えて強酸性にして四塩化炭素で抽出する。
- (2) **四塩化炭素**……市販品をそのまま使用してもよいが、蒸溜するのがよい。クロマトグラフ法に使用した四塩化炭素の3分の1は回収される。
- (3) **クロロホルム**……市販品をアルカリ処理後、蒸溜して暗所に貯える。水層の下に貯えると或る時には便利である。
- (4) **アルコール類**……メチルアルコール、エチルアルコールのどちらでもよい。無水アルコールが最適である。消泡剤としてはオクチルアルコールが用いられる。
- (5) **酸 類**……通常は蒸溜容易な稀塩酸を使用する。第15図の如くクライゼンフラスコの口を封じて用いる。又蒸溜した硝酸も用いる。蓚酸は再結晶して用いる。硫酸、弗化水素酸は成可く使用しない。
- (6) **アルカリ類**……アンモニアは受器を氷冷して蒸溜する。熔融合剤や炭酸ソーダはデチゾン四塩化炭素液で重金属を除去し精製する。
- (7) **緩 衝 剤**……クエン酸ソーダ、酒石酸ソーダ、醋酸アンモン等は必ずデチゾンで重金属を除去して使用する。
- (8) **他の塩類**……シアン化カリは注意して塩酸で中性に近くし、デチゾンで抽出後アンモニアでアルカリ性にする。酸化剤の硝酸アンモン、硝酸マグネシウム等はデチゾンで重金属を抽出しておく。
- (9) **指 示 薬**……フェノール赤、チモール青、メタクレゾール紫、ブロムクレゾール緑、メチルオレンジ等である。
- (10) **吸着用アルミナ**……主として日本アルミ製BM9を使用した。これは約70メツシでアルミナと同容の水を加えて放置後、指示薬によつて呈する酸度はPH8~9である。アルミナ10gに遊離アルカリを苛性ソーダに換算して66mg含有した。放置すると水を2日間で10%、3日後には14%吸収した。吸着剤として重要な点はアルカリ含有量と粒子の大きさである。これを基本的なアルミナとして酸処理を行つて各種の分析に用いた。
- (11) **金属標準溶液**
 - (A) 銅……純粹な硫酸銅 $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の一定量を溶解し、約1mg/ccにする。蒸溜塩酸数滴加えて保存する。
 - (B) 亜鉛……硫酸亜鉛 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 又は醋酸

亜鉛 $ZnAc_2 \cdot 3H_2O$ を溶解し約 $1mg/cc$ にする。オキシ法で標定し酸性として保存する。

(C) ニツケル……硫酸ニツケルアンモニウム $NiSO_4 (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6H_2O$ を精製し、又はデメチルグリオキシムで標定したものを使用する。

(D) コバルト……硫酸コバルト $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ の一定量を使用する。又はエトロナフトールで標定する。精製にはブルブレオ塩 $Co[(NH_3)_5 Cl] Cl_2$ を使用する。ローゼオ塩として三価のコバルトとして用いても、二価と同様に反応する。

分析方法の検討

抽出方法はヂチゾン法として既に完成している。クロマトグラフ法で特に考慮すべき点は、吸着剤によつて金属ヂチゾン塩が分解しないか、吸着剤からの溶離は完全か、展開は完全か、吸着剤からの不純物の導入は無いか

という点等である。以下これらについて検討した結果を述べる。

(1) 銅、亜鉛、ニツケル、コバルトのヂチゾン塩はPH 8~9のアルミナによつては分解されない。しかしアルカリ性のアルミナでは過剰のヂチゾンは橙褐色であるが、酸性のアルミナではケト型の緑色を呈する。PH5のアルミナによつてもそれらの金属のヂチゾン塩は分解しない。シアン化カリで処理したアルミナは分解する。アルカリ性アルミナでPH11以上のものは、コバルト、亜鉛の色を明るくする又ニツケル錯塩は分解する。アルカリ性アルミナの或るものは銅のケト型をエノール型の錯塩に変えて、そのために銅の吸着順位はコバルトとカルボヂアゾンの間にくる。PH3のアルミナでは銅の錯塩は紫色に吸着するが、PH8のアルミナでは褐紫色である。それらは第17図の如し。

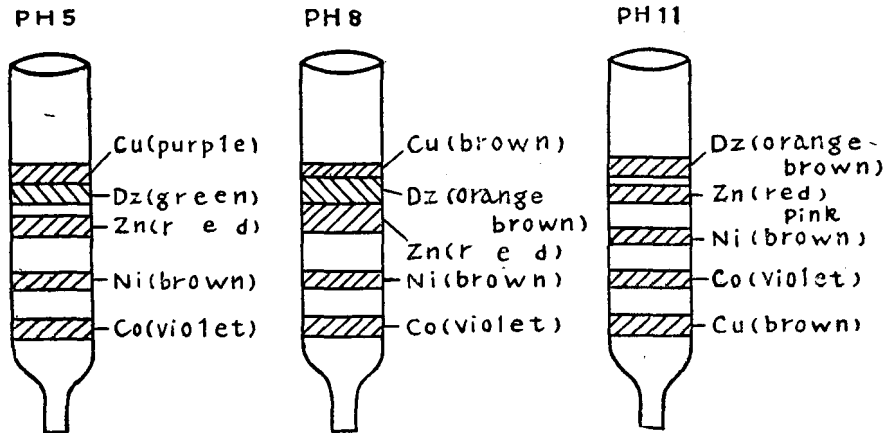


Fig 17.

(2) 吸着能について

アルミナの同一重量に吸着される金属のモル比が分析に於いては重要であり、又金属の一定量を吸着するには如何程のアルミナが必要かという事も重要である。筆者の使用したPH8~9のアルミナを $100^{\circ}C$ で乾燥したもの25

$0mg$ は銅、亜鉛、ニツケル、コバルト、水銀の約 $0.1mg$ をヂチゾン塩として吸着した。アルミナによつても金属が完全に吸着されるかどうかをみるために、ラジウムC、ラジウムB、トリウムB、トリウムC等を含む鉛のヂチゾン塩で試みるに、数十%の鉛が約 $0.1g$ 以下

のアルミナに完全に吸着し、ガイガーミューラー計数管で濾液を検するにベータ放射能は認められなかつた。又金属として100 γ を含むヂチゾン鹽の25%四鹽化炭素又はクロロホルム液の脱色に要するアルミナは第2表の如し。又1マイクロモルを吸着するに要するアルミナ

Table 2

	100 γ Metal in keto form complex, color in soln.	Al ₂ O ₃ (g)	
		CCl ₄ soln.	CHCl ₃ soln.
Cu	reddish purple	0.83	1.63
Zn	pink red	0.46	2.03
Ni	purplish brown	0.40	4.35
Co	violet	0.51	not
Hg	orange	0.93	not

マグネシウムを吸着剤に用いた際に認められる。炭酸マグネシウムによつて銅とニッケルは強く吸着し、コバルトと亜鉛は同時に濾過される。(後述)ヂチゾン錯鹽は極めて強く吸

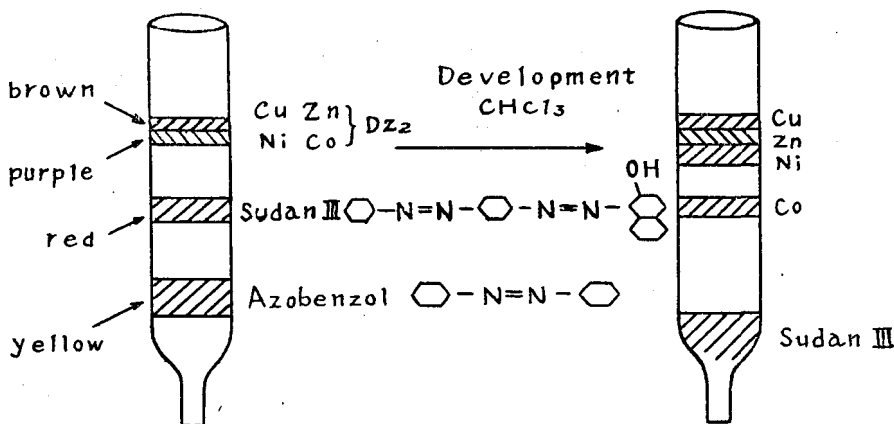
の量は第3表の如し。クロロホルムでよく拡散されるもの程吸着には多量のアルミナを必要とする。コバルト、水銀等は極性溶媒中の吸着平衡の様な状態になり、この方法では完全に行えない。深色的な錯鹽は吸着され易い。銅とニッケル、亜鉛とコバルトの類似は炭酸

Table 3

1micromol Metal	Al ₂ O ₃ g	
	CCl ₄ soln.	CHCl ₃ soln.
Cu	0.24	1.03
Zn	0.30	1.32
Ni	0.24	2.58
Co	0.30	—
Hg	1.86	—

着される。最も吸着の強いSudan IIIよりも強い。この際にも色と吸着の順位の関係が認められる。これらは分子構造の研究に役立つ。吸着順位は第18図の如し。

Fig 18.



金属ヂチゾネートを吸着して、着色しているアルミナをアルコールで溶離すると、アルミナは完全に脱色するので溶離は完全な事を示す。但し例外として鉛は一部分分解して、

アルミナに強固に結合して溶離しないので、鉛の存在する時は、アルミナは着色する。この事はTh B, Ra B等の放射性同位元素を用いて確めた。(後述)溶離の際に水をアルコール

又はクロロホルムの前に接触させると溶離は不完全になる。吸着剤からの金属の導入は筆者の使用したアルミナは微量の亜鉛を含むが、それは純粋なヂチゾン四鹽化炭素液を通じても、亜鉛の色帯は作らないので、この目的には充分であつた。又金属ヂチゾネートを形成して居れば、亜鉛とヂチゾン塩との交換反応は弱くなるだろう。

(3) 吸着剤に沸石類を使用した場合

- 輝沸石 (Heulandite).....静岡県伊豆大仁
- 東沸石 (Desmine)神奈川県湯河原
- モルデン沸石 (Mordenite).....岩手県荒澤村
- 菱沸石 (Chabazite).....東京都青梅

使用した沸石は以上の四種で、筆者によつて採取された。一部のものの組成及び性質は、第4表、5表、6表の如し。東沸石について実験するに、アルカリ処理をしない時はクロマトグラフに適当したものは700°Cに灼熱したものであつた。これは他の吸着剤と異なると思われる。熱したものの水没PHはモルデン沸石は強いアルカリ性であり、他のものは僅か

Table 4

	Desmine	Mordenite	Chabazite
SiO ₂	58.5	67.0	49.9
Al ₂ O ₃	16.0	11.7	19.2
CaO	7.5	3.2	8.0
Na ₂ O	1.5	3.4	K ₂ O
H ₂ O	16.4	14.2	21.2
	99.9	99.5	—

Table 5

脱水量	
Desmine	
110°C	%
	6.25
150	9.1
700	16.4

Table 6

灼熱減量	
Mordenite	10.39
Heulandite	17.45*
*外国のより多い	

にアルカリ性である。これはモルデン沸石の Na₂O:Al₂O₃ が 1:5.5 であるに対して、他のものは 1:10 であるのによると思われる。これらによる吸着帯はモルデン沸石では PH10 のアルミナに、輝沸石と菱沸石は PH6 のアルミナに東沸石は PH7~8 のアルミナに相当する吸着帯を示す。吸着順位は四鹽化炭素で拡散すると、銅、コバルト、ニッケル、亜鉛の順になるらしい。この事はアルミナの場合と異なる(第19図) 銅のヂチゾン錯鹽は他のものと根本的に性質を異にしている。この事は炭酸マグネシウムの際にも認められる。水硝子と鹽化アンモンから作ったシリカゲルは吸着力は強いが、分散能が悪く色帯に分離しない。

Fig 19.

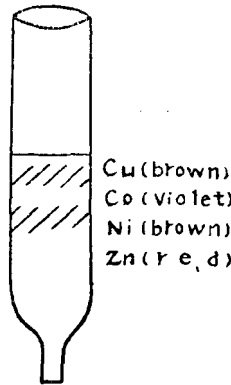
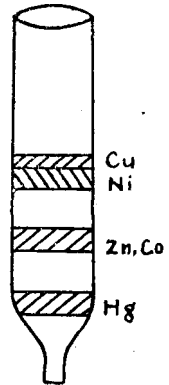


Fig 20.



(4) 炭酸マグネシウムを吸着剤に使用した場合

鹽化マグネシウム又は硫酸マグネシウムの約 100g をとり、500cc に溶解してヂチゾンで重金属を抽出して除去する。冷時炭酸アンモンの過剰を加え、水浴上に攪拌しつつ保温し粒子を生長させる。約2時間後こ吸引濾過する。120°Cで乾燥して、吸着剤として使用した。このものはアルカリ性を示すので明るいクロマトグラムを作る。銅、亜鉛、ニッケル、

コバルト、水銀のヂチゾン塩の四塩化炭素液を通常の方法で濾過し、クロロホルムで展開すると水銀は最も吸着力弱く、直ちに濾過される。次いでコバルトと亜鉛は紅色と堇色が分離されずに濾過される。銅とニッケルは褐色である。この際色と吸着の関係が認められる。次ぎにコバルトと亜鉛、及び銅とニッケル

を再び四塩化炭素液にして、アルミナでクロマトグラムを作ると、それぞれの2元素の吸着順位は非常に異なるので、極めてよく分離される。又銅、亜鉛、ニッケル、コバルトは炭酸マグネシウムとアルミナを同一の管に填めたもので検出される。それらは第21、22、23、24図に示した。

Fig 21.

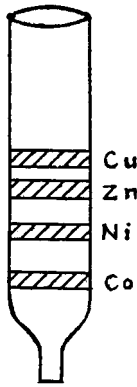


Fig 22.

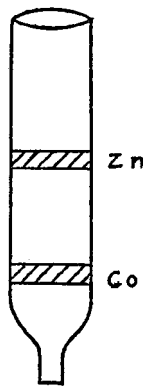


Fig 23.

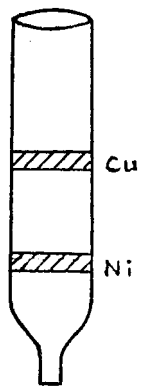
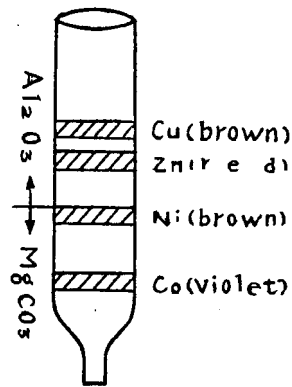


Fig 24.



(5) 吸着用アルミナの試製

ヂチゾンクロマトグラフに用いるアルミナの主要な点は粒子が60乃至80メツシの間にある事と、アルカリ又は酸の含有量が適当な事である。濾過容易なアルミナを作るにはアルミン酸ソーダに結晶核を入れて放置するのがよいが、実験室の条件では困難である。従つてアルミナの性能は市販品より粒子が細かくて劣るが、アルミン酸ソーダに炭酸ガスを通じたものが実用であつた。これによる際は定性的の検出には充分であるが、定量分析には未だ不満足であつた。併し水銀の定量には充分満足に使用された。約5gのアルミニウムを含む溶液に苛性ソーダを加えて、水酸化アルミニウムを溶解し、全容約500ccとする。約90°Cに熱し、放冷しつつ炭酸ガスを通ずる。フェノールフタレンが紅色にならなくなつて

からガラスフィルターで吸引濾過し、水洗する。100°Cで乾燥する。乾燥したものを10gに対して苛性ソーダ50mgに相当する水溶液を加えて蒸発乾涸する。粉末として後250~300°Cに熱して適当に脱水する。苛性ソーダの添加量はこれより少くてもよい。篩別して70メツシ程度の部分を集め、粉末は再び水を加えて乾涸し熱し脱水する。このアルミナは市販のものより柔かいので軽く充填する。

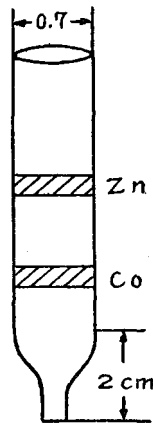
(6) 他の吸着剤としては珪藻土にアルミン酸ソーダを加え熱したもの及び吸着用アルミナを尿素ホルマリン樹脂と混合して吸着力を稀釈したもの等使用した。

銅 亜鉛・ニッケル・コバルトの比色法の検討

亜鉛 1γとコバルト 1γを含む5ccの溶液をフェノール赤でPH 8にしてヂチゾン溶液で抽出し、0.01%アンモニアで過剰のヂチゾン

除去する。抽出液の全容は2.0ccであつた。第25

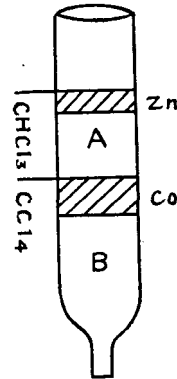
Fig 25.



図の如き硝子管にアルミナを填めて、クロロホルム0.3ccで展開した。亜鉛の赤色帯と表面の間隔は0.2cm、亜鉛とコバルトの莖色帯の間隔は0.5cm、亜鉛の色帯の中は0.1cm、コバルトの色帯の中は0.2cmであつた。亜鉛3γ、コバルト3γを含む液から抽出し、四塩化炭素とクロロホルムの等容混合液の0.3ccで展開したものは亜鉛の中は0.2cm、白色の中間帯は0.25cm、コバルトの色帯は0.5cmであつた。亜鉛1γ、コバルト1γで行つた際は亜鉛の色帯0.08cm、白色の中間帯は0.3cm、コバルトの色帯は0.2cmであつた。亜鉛2γ、コバルト2γでは表面と亜鉛の色帯の間は0.1cm、亜鉛の色帯0.2cm、白色の中間帯は0.25cm、コバルトの色帯は0.3cmであつた。亜鉛5γ、コバルト5γなら表面から亜鉛色帯迄0.1cm、亜鉛の色帯の中0.2cm、白色中間帯は0.25cm、コバルトの色帯は0.3cmであつた。2倍の拡散剤によつて白色中間帯は0.5cm、コバルトの色帯は0.6cmになつた。これから解る様に拡散剤に混合溶媒を使用した際には亜鉛、コバルトの帯の中を一定条件にする事は困難になる。その理由としては、一定比率の

四塩化炭素とクロロホルムが吸着剤に作用する事の困難と、一定量の混合溶媒をとる事が實際上困難なことによる。例えば0.05ccの相異でも、吸着帯の中は異なつてくる。それはコバルトのヂチゾン塩のクロロホルムに対する拡散能が極めて大きいからである。今もしコバルトヂチゾン塩が四塩化炭素溶液中で完全にアルミナによつて吸着し、クロロホルム溶液中では全く吸着しないとすると、又亜鉛のヂチゾン塩が四塩化炭素及びクロロホルム中でも完全に吸着すると簡単に考えると、混合溶媒又は単にクロロホルムを拡散剤に使用した時は、第26図の如き結果となる。Aはクロロホルム吸着層、Bは四塩化炭素吸着層である。

Fig 26.



この場合には亜鉛の帯の中は亜鉛の含量に比例しコバルトの帯の中はコバルトの含有量と函数関係になる。吸着する金属が少数の際にはこの様な関係になる。それ故にコバルトヂチゾン塩を拡散して比色する際には、クロロホルムと四塩化炭素を用いた時、その境界ではコバルトヂチゾン帯の上部は濃色に、下部は四塩化炭素中に拡散して淡色である。それで帯の中をコバルト含量を測定する事は實際上困難になる。それで同時に同様の吸着色列

を作つてその標準と比較する。この方法によると5 γ 以下なら1 γ の差で、10 γ 乃至5 γ なら2 γ 程度の差で吸着管中で目測する事は容易である。拡散に四塩化炭素のみ用いる時は長時間を要し、実用的でない。クロロホルム拡散後アルコールで拡散すれば銅、亜鉛も降下する。エーテルは酸化するので双極子能率又は透電恒数は拡散に都合のよい値であるが用いられない。醋酸エチルも分解する。クロロホルム、四塩化炭素、アルコールの混液を Triple Solvent として用いる事もあるが一般的ではない。その割合は $C_2H_5OH:CHCl_2:CCl_4$ 1:4:5が適當であつた。ニッケルとコバルトの拡散にはクロロホルムのみ、亜鉛の検出のみ目的の際は四塩化炭素とアルコールの10:1の混液が適し、銅にはアルコールのみが適當していた。

検出限量について

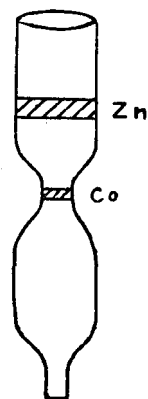
銅……銅ヂチゾン塩はアルミナに強く吸着するので、表面にある鉄、マンガンの酸化物と判別が困難なため鋭敏でなく、0.01 γ Cuである。しかしアルカリで処理してエノール型に変えて吸着順位を水銀の下位にすると検出は容易になる。10ccの溶液から0.01 γ を検出出来る。

亜鉛……亜鉛0.001 γ を含む10ccの水溶液を中性にして、過剰のヂチゾン四塩化炭素液0.5ccを加えて、1分間以上強く振盪して抽出する。抽出液は亜鉛が微量なために緑色であるが、クロマトグラフを行うと明瞭な赤色帯を示す。検出限量は0.001 γ Zn以下である。

ニッケル、コバルト……10ccの溶液中各々0.001 γ である。これはこれらの金属の検出法中最も鋭敏と考えられる。実際の分析に於いては、常に銅と亜鉛が共存している。これらの

共存で検出を試みたが殆どその共存物は検出限量に影響を及ぼさなかつた。この事は今迄の單なるヂチゾン法では不可能であつた。Co 50 γ でZn0.01 γ , Ni35 γ でCo0.01 γ , Cu50 γ でZn0.01 γ , Zn50 γ でCo0.01 γ がそれぞれ検出可能である。又第27図の如き吸着管も使用される。斑点分析に用いる検出限量は実際には余り意味を持たない。ペーパークロマトグラフ法では到底この鋭敏さは求められない。

Fig 27.



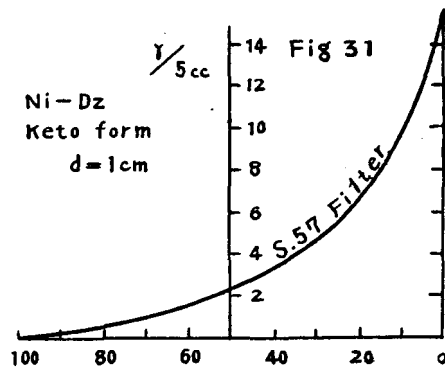
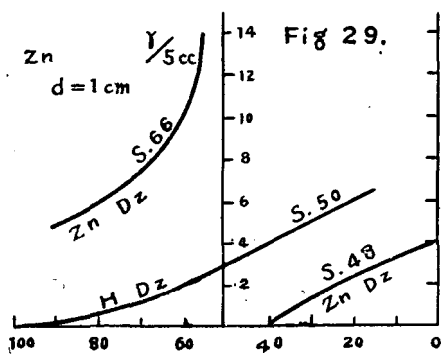
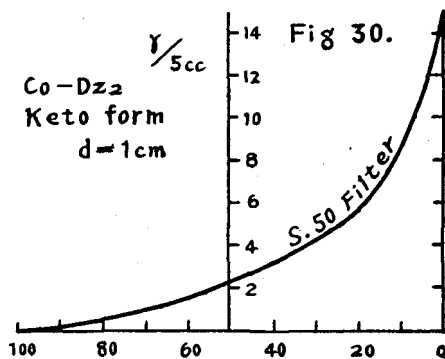
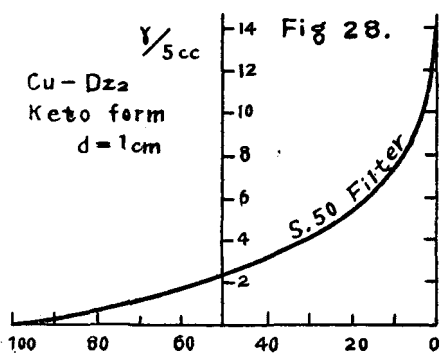
比色用標準色列調製法

銅……濃厚な硫酸銅標準溶液を稀釈して、1ccに10 γ 含む標準液を作る。この稀薄溶液は3日以内に使用する。以下の他の標準液も同様である。10 γ 銅を分液ロートにとりPH3~4に調節して、ヂチゾン四塩化炭素液で抽出する。抽出液は0.01nアンモニアで洗滌して、過剰のヂチゾンを除き、0.01n塩酸で亜鉛を除去し、再び少量のアンモニアで洗滌、酸洗滌を行つて、この溶液をメスピペットでとり、2cc中に1 γ 間隔で5 γ 迄含む色列を作製する。又は5ccに稀釈し、液厚1cmで、S50のフィルターを用いて、プルフリツヒフォトメーターで測定する。その対比曲線は28図の如し。携帯用代用色列は銅のテトラアンミン塩とローゼオ

コバルト塩を混合し作る。
 亜鉛……硫酸銅と同様に稀薄な標準液をつくる。中性で亜鉛を抽出し、アンモニアでヂチゾンを除く。次に1n塩酸を加えて振ると、亜鉛ヂチゾン塩は分解してヂチゾンを生じ、液は緑色となる。この緑色を比色する。亜鉛ヂチゾンの赤色は僅かな条件によつて色調が変化し、酸に不安定である。標準色列は2cc中1γから5γ迄含むものを、亜鉛ヂチゾン又はヂチゾンの緑色液で適宜に作製する。亜鉛ヂチゾンの代用液にはサフラエン其他が用いられる。携帯用代用液は銅と同様にして作る。又亜鉛が多量ならプルフリツヒフォトメーターで測定する。それには酸処理して、ヂチゾンの形にした四塩化炭素液を5ccに稀釈し、液厚1cmで、S50のフィルターで測定される。又亜鉛ヂチゾンの形でS66, S48のフィルターを用いて測定される。それらの対比曲線は29図に示した。

ニツケル……銅と同様にして稀薄な標準液をつくる。中性で抽出し、0.5γ, 1γ, 2γ……と5γ迄とり出し、吸着管にアルミナを約1cmの厚さに填めたものを通して微量の亜鉛を除き、濾液を2ccに稀釈して、標準液とする。この操作を行はないと、ニツケルの褐色は常に亜鉛の赤色に影響される。プルフリツヒで測定する際は、ヂチゾンの過剰をアンモニアで除去し、0.01n塩酸で洗つて、銅と同様にして、S57のフィルターで測定する。その対比曲線は第30図の如し。代用色列としては、ビスマルクブラウン、ニグロシン等用いられるが満足すべきものではない。

コバルト……ニツケルと全く同様にして作製する。プルフリツヒで測定する際はS50のフィルターを用いる。その対比曲線は第31図の如し。携帯用代用液にはコバルトローゼオ塩と銅のテトラアミン塩を用いた。



一般的操作

鉄及びアルミニウムの沈澱を防ぐためと酸度調節の目的で、クエン酸塩又は酒石酸塩を加えて、フェノール赤でPH8に調節し、ヂチゾン四塩化炭素液で抽出する。過剰のヂチゾンは定量の際には、一般にアンモニアで除去しない方がよい。0.1g乃至0.2gのアルミナを充填した吸着管を吸引装置にとりつけて、最初0.1cc位の四塩化炭素で湿す。次に抽出した金属ヂチゾン液をスポイトで間断なく注入しつつ吸引濾過する。この際四塩化炭素の抽出液の容積は数十ccに達しても影響はない。この事はペーパークロマトグラフと異り本法の実用的な条件である。しかし小容積が操作が簡単な故に、金属含有量の多い時には、濃厚なヂチゾン液を用いる。全部濾過後、クリップで留めて、試験管に立てる。一系列の試料を同時に処理し、又金属が0.5 γ 以下なら、2 γ の標準液を抽出し、0.01 γ 、0.05 γ 、0.1 γ 等と数本に分けて標準として、試料と同様クリップで試験管に立てる。四塩化炭素液のみ濾過したそれらの吸着管に、同時に0.5cc以下の適当量のクロロホルムを注入して降下の状態を観察する。0.5 γ 以下なら、それぞれの管中で吸着色帯によつて比色する。0.5 γ 以上ならば、コバルトヂチゾンが濾液に濾過される迄クロロホルムで拡散する。酸化性物質が試料に存在していると、カルボジアゾンの黄色が最初に濾過されるので棄てる。濾過法の便利な事わかつた試料なら、アルミナを約1cm以下に充填すると操作は迅速になる。黄色のコバルトヂチゾン液を比色管に受ける。ニツケルは次に濾過されてくるので別の比色管に受ける。それ等を一定容積例へば2ccに稀釈して比色する。ニツケルヂチゾン塩は分解

し易いので、次の様にしても比色される。常法によつてクロマトグラムを作り、ニツケルの褐色帯のみ切断して分離、着色したアルミナを乾燥した試験管にとる。次ぎに四塩化炭素とアルコールでニツケルを溶離する。水を加えアルコールを除く。ニツケルを含む四塩化炭素液に0.1n塩酸と臭素水を加え振ると、ニツケルは完全に水層に移る。臭素は適当に水層と四塩化炭素層に分配する。臭素を含む水溶液にアンモニアを加え、微アルカリ性とした後、ヂメチルグリオキシムのアルコール又はアセトン液を加え生成する赤色を比色する。この方法は蛇紋岩の様に多量のニツケルを含む際又は、数 γ 以上のニツケルを測定する際には適当であつた。この方法でコバルトをニトロソナフトールを用いて比色する事を試みたが、操作が複雑になり、実用的でなかつた。銅と亜鉛はクロロホルムで拡散する事が少ないので次の三つの方法で測定する。亜鉛が微量なら、湿つた状態又は一夜放置して乾燥させ他の分解し易い物質を分解後、亜鉛の赤色帯の中を測定して比色する。又1 γ 以上なら過剰のヂチゾンの茶色の吸着帯の中間にヤスリの傷を入れて切断し、乾燥した二本の試験管に着色したアルミナを硝子棒の先で取り出す。それによつて銅と亜鉛は分離する。四塩化炭素1ccを先に加え次に無水アルコール2滴加える。又は無水アルコールのみ2cc加える。この際水を先に接触させると失敗する。これによつて完全に溶離させる。通常3回で脱色する。着色したアルコール液は四塩化炭素を加え、水3ccを加え、軽く混合するとアルコール及びヂチゾンの一部は水層に移る。2回行つてアルコールを完全に除く。水の代りに0.01nアンモニアを使用してもよい。四

塩化炭素層はアンモニア洗滌後、亜鉛はそのまま、銅の方は0.01n塩酸で洗滌後比色する。今一つの方法は銅、亜鉛、過剰のデチゾンに吸着している吸着管を再び吸引装置にとりつけ、受器を置き、アルコールを0.5cc乃至1cc注加し、吸引濾過すると完全に脱着し、濾液に銅、亜鉛が来る。前述の方法で、アルコールのみでクロロホルムを用いず脱着すると、迅速ではあるが、水分が存在したりすると、アルミナが完全に白色にならず着色する事もあるが、この方法による時は着色する事がない。濾液に四塩化炭素2ccを加え、水3ccを加えてアルコールを除去後、0.01n塩酸で洗滌後銅を比色する。亜鉛は水層を中和し再びデチゾンで抽出し、アンモニアで洗滌して比色する。併しこの方法は前述の方法と異なり、銅と亜鉛の含量の比が大きい時は不可能になる。妨害元素としては、これらの反応する元素の中の一つのものが多量に存在する事が最も多い。例へば銅、亜鉛、ニッケル、コバルト等の地金の場合である。これらは本法で最も困難を来す唯一のものであり、それぞれの場合に最適な前処理を行わなければならない。地金以外の試料ならば、硫化水素、クツペロン、デメチルグリオキシム、ニトロソナフトール、等を組合せて除去出来る。鉄及びアルミニウムの多量が除去の必要ある際は、塩基性醋酸塩法が簡便である。アンモニア又は炭酸アンモンによる方法は、ニッケル、コバルトには不適當であるが、銅、亜鉛にはよい。

従來のデチゾン法の検討

銅と亜鉛が、各々10 γ 位づつの混合試料の際は、溶液の酸度をPH2~3に調節して、デチゾンで抽出することによつて、銅のみ抽出

し、定量し、後水層は中和後亜鉛を抽出して定量している。併しこの方法は、亜鉛が銅よりも多量の際、例へば亜鉛50 γ で銅5 γ の様な際は極めて不正確である。亜鉛の抽出を避けるために酸性にすると銅の抽出は不完全になる。デチオカルバメート法を組合せて銅を定量する事もあるが、變法故に省略する。酸性側から中性側にデチゾンと錯塩を作る金属は、銅、コバルト、ニッケル、亜鉛であり、そのため比較的銅と亜鉛の分離は満足であるが、しかし隣り合つた所の銅とコバルト、コバルトニッケルと亜鉛、コバルトとニッケルの分離等は現在不正確なために、煩雜な方法をとつている。現在屢々行われるコバルトの存在で、PH3で銅を抽出する方法を検討した結果は、第7表の如くであつた。

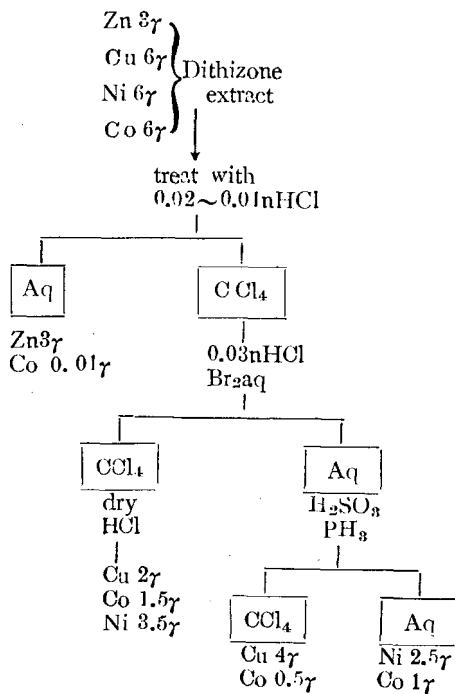
Table 7

Co 1 γ	P H	1.5~2	2.5~3	3~3.5	4~5
Cu 5 γ	Co%	10	10	30~50	100
10ccSoln.	Extract				

即ち充分振盪すると、この様な微量のコバルトの際でも抽出される事がわかる。又銅はPH3以下では抽出不完全であつた。徒來コバルトはPH3で抽出されない事になつているが、それは困難な爲である。この一度抽出されたコバルトデチゾンは、In塩酸と振盪しても、亜鉛等と異なり、分解しない事からみても、コバルトデチゾン塩が酸に安定な事が示されている。銅、亜鉛、ニッケル、コバルトを定量する際に、PH3で同時に抽出後、0.01n塩酸で振盪すると、亜鉛及び少量のニッケルは、水溶液に移る。又少量の亜鉛は四塩化炭素層に残る。この方法は実用的には充分満足である。しかしコバルトが亜鉛より多量の

際はこの方法は不完全となる。コバルトの少量が0.01n塩酸で充分振盪すると抽出される事がある。銅とコバルトの分離には臭素水で分解後、銅を再びPH₃で抽出する方法があるが、コバルトの多い時は不完全である。ニツケルとコバルトのヂチゾンエートの分離には、0.5n塩酸が用いられるが、ニツケルは完全に抽出されるが一部分コバルトもニツケルと共に水層に抽出される。次に第32図に検討した結果の一例を示す。

Fig 32



以上の結果は簡単な操作ではニツケル、コバルトの完全な分離が困難であることを示している。そのため現在コバルト、ニツケルはそれぞれの試薬を用い、ただヂチゾンは濃縮の手段に用いているに過ぎない。

鉛共存時の亜鉛の分析法

鉛が試料に共存する時は測定の際亜鉛のみに影響する。鉛5γと亜鉛2γでクロマトグラフ法を行うに、亜鉛と共に鉛は検出されなかつ

た。過剰のヂチゾンで抽出後、抽出液 2cc をアルミナ0.5gの吸着管を濾過し、後アルコール 1cc で濾過する。液に四塩化炭素 2cc を加え水を加えてアルコールを除き、アンモニアで洗滌し亜鉛を測定した。亜鉛を比色後10%シアン化カリ 3滴加えて亜鉛を分解するも、鉛は検出されなかつた。これに空試験として鉛の 1γを加えると明瞭に赤色を呈した。10γの鉛と 2γの亜鉛では、鉛が約1γ検出された。多量の鉛は再びクロマトグラフ法を行うと除かれる。鉛と亜鉛を含む抽出液に10%シアン化カリを数滴加えアンモニア性として振盪すれば、亜鉛は水層に移る。水層にフェノール赤色を加えて橙色にして、ヂチゾンで再び亜鉛を抽出して、アンモニアで洗滌後亜鉛を比色する。Ra Bを含む数十γの鉛でクロマトグラフを行い、亜鉛を測定するに、亜鉛の中には放射能は認められなかつた。アルコール抽出残渣のアルミナに30%、銅ヂチゾンの部分に30%、そのアルミナの部分に40%見出された。これらの測定にはガイガーミューラー計数管を使用し、温泉中のRa Bを用いた。

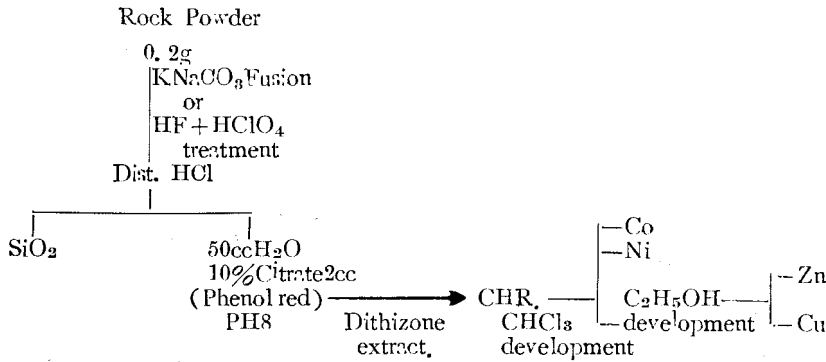
岩石中の銅、亜鉛、ニツケル、コバルトの分析法

岩石0.1g以上をとり熔融合剤又は炭酸ソーダの2倍を加える。これらの融剤はヂチゾンで予め重金属を除去し、精製しておく。白金ルツボで80分間熔融する。又は弗化水素処理を行う。蒸溜塩酸でアルカリ熔融の際は珪酸を除去する。濾液は50ccに調節し、10%クエン酸ソーダ又は酒石酸ソーダを 2cc加え、フェノール赤を加えて、蒸溜アンモニアで、橙色に中和する。ヂチゾン四塩化炭素液を加えて抽出し、クロマトグラフ法を行う。0.5ccのクロロホルムで展開し、コバルト、ニツ

ケルは濾液で比色し、銅、亜鉛はアルコール 1ccを加え吸引濾過し、0.01N塩酸で分離して、銅と亜鉛を定量する。空試験を行い差引

く。操作法は第33図の如し。応用例は後述する。

Fig 33



植物葉中の鉄、銅、亜鉛、ニツケル、コバルトの分析法

新鮮葉 10g以下で充分である。それ以上になると処理が困難になる。磁製ルツボ中で灰化する。約 0.2gの灰を得る。蒸溜塩酸 2cc 又は、塩酸と硝酸アンモン又は、蒸溜硝酸 0.5cc を加えて、加温後、20cc に稀釈して、濾過する。濾過する必要のない事もある。それに 10%クエン酸塩 2cc を加えてフェノール赤で PH7~8 にする。濁濁する際には、塩酸を加え再び溶解後クエン酸塩を追加し再び中和する。僅かの濁濁は妨害しない。泡立つ際にはオクチルアルコールの 1滴を加えるとよい事がある。ヂチゾン液で抽出し、クロマトグラフ法を行う。この際には数十γの銅、亜鉛に対して、1γ以下のニツケル、コバルトであるので、吸着管中で標準と比色する。銅及び亜鉛は多量なので、切断分離、乾燥試験管にとり、前述の方法でアルコールと四塩化炭素で溶離し、各々をプルフリツヒフオトメーターで比色する。又は銅、亜鉛に対して、ニツケル、コバルトが微量なために、次の様にも行える。試料液の少量をとり、PH8で銅を抽出

滴定し、残液を中和後亜鉛を抽出滴定する。亜鉛の際には実験値を標準液の因数として採用する。抽出滴定液でクロマトグラフを行つて、ニツケル、コバルトを検査する。又鉄を同一試料で測定する際は、溶液に 5%サリチル酸の中性液 0.5cc を加え、中和して、黄色にした後、20%醋酸 2cc を加え、20cc に調節後、鉄による紫色をプルフリツヒフオトメーターを用いて、S50又はS69のフィルターで比色する。鉄を測定後アンモニアを加えて紫色を黄色にする。この液をそのまま又は10%クエン酸ソーダ 1cc を加え中和後、銅、亜鉛、ニツケル、コバルトをヂチゾンで抽出し測定する。この方法によれば、少量の試料で測定される。それらによる成果及び応用例は後述する。

尿中亜鉛の検出法

尿 5cc 又は 10cc を灰化して、塩酸に溶解後中和し、濾過する。又は尿にモリブデン酸アンモン又はタングステン酸ソーダを硫酸性で加えて、除蛋白し、濾過後、中和してヂチゾンで抽出して検出する。後者の方法は定量的条件は検討してない。一例として、前者の方

法によつて、アドルム心中を試みた男女の尿の銅、亜鉛の含有量の測定値を示す。男32才、銀滴定による塩素、0.64g/dl、銅73 γ /dl、亜鉛69 γ /dl、女22才、塩素0.61g/dl、銅42 γ /dl、亜鉛110 γ /dlであつた。

生物体試料の処理法

乾燥後 600°C位で灰化する。困難な時は、重金屬を除去した硝酸アンモン、又は硝酸マグネシウム液を加えて、灰化する。灰は塩酸のみ、又は硝酸を加えた混液で処理して、殆ど水浴上で乾涸し、酸を除去し、中和に要するアンモニアの量を少くして、誤差の導入を避ける。溶液は前述の方法でクロマトグラフ法を行う。それらの応用例は後述する。

水銀の分析法

水銀のデチゾンによる抽出滴定法は H. Fisher, G. Leopoldiによつて報告されている。現在微量の水銀の分析に用いられる方法は Stockの方法である。それは試料を水銀を逃がさぬ様にして溶液にした後、銅を加えて、硫化水素で銅と共沈後、溶解し、白金電極に電着させ、封管中で水銀を蒸溜後、王水に溶解し、デフェニルカルバゾンで比色する方法である。これらは煩雑な方法であるが、クロマトグラフ法によると簡単な操作で水銀を分析出来る事を確めた。

基本的分析法

試料溶液にチモール青を加え僅かに赤色にし PH1に調節する。亜硝酸の存在する時は過マンガン酸カリ又は臭素水を加えて、酸化後亜硫酸で脱色する。分液ロートにとつて、共存する銅、銀、ビスマス等と共に水銀を抽出する。亜鉛、コバルト、ニッケルが多量に存在すると水銀と共に抽出される事もあるが、これらは妨害しない。抽出液は銅、亜鉛、ニッ

ケル、コバルトの際と全く同様に操作して、クロマトグラムを作る。クロロホルムで拡散する。水銀分析に用いるデチゾン試薬は、酸化を防ぐために亜硫酸で覆つて保存するのがよい。クロロホルム拡散を続け、濾過される赤橙色の水銀デチゾン塩を比色管にとつて 2cc又は 0.5ccに稀釈して比色する。標準色列は 1 γ から 5 γ 迄を同様に作製して用いる。水銀の際は試薬デチゾンが古くなつて酸化物を多量に含む時は新しい溶液を調製する必要がある。

銅の共存に於ける水銀の分析法

銅 20 γ 共存で水銀の 0.05 γ が 50ccの溶液から検出される。これは実用的な検出限量で最も鋭敏な値と思われる。

銅は普遍的に存在するために、常に銅について考慮せねばならない。銅 5mg、水銀 50 γ 以下を含む酸性溶液 50ccをとり、10%醋酸ソーダ 1ccを加え、メチルオレンジで黄色にし、約 PH4~5に調節する。醋酸酸性で銅の計算量より少し加剰のオキシンのアルコール溶液を 60°Cで滴下して沈澱を作らせる。銅 1mgに対してオキシン約 6mgを使用する。銅含有量の不定の時は濾液にオキシンを加えて、沈澱が生じなければよい。直ちに冷却し濾過する。水洗し、濾液は塩酸を加えて PH1に調節して、分液ロートに移し、四塩化炭素 1ccと振つて四塩化炭素に溶解する物質を除去し、後デチゾン溶液を加えて、水銀とオキシンでも沈澱しない程度の微量の銅を抽出し、クロマトグラフ法で分離し定量する。50 γ 以上の水銀の際には 10%程度オキシン銅に含まれるので、再沈澱せねばならない。Bergによると 10cc中醋酸性で沈澱の認められる量は銅 9 γ 水銀 730 γ である。

多量の鉄亜鉛ニツケルコバルト共存時

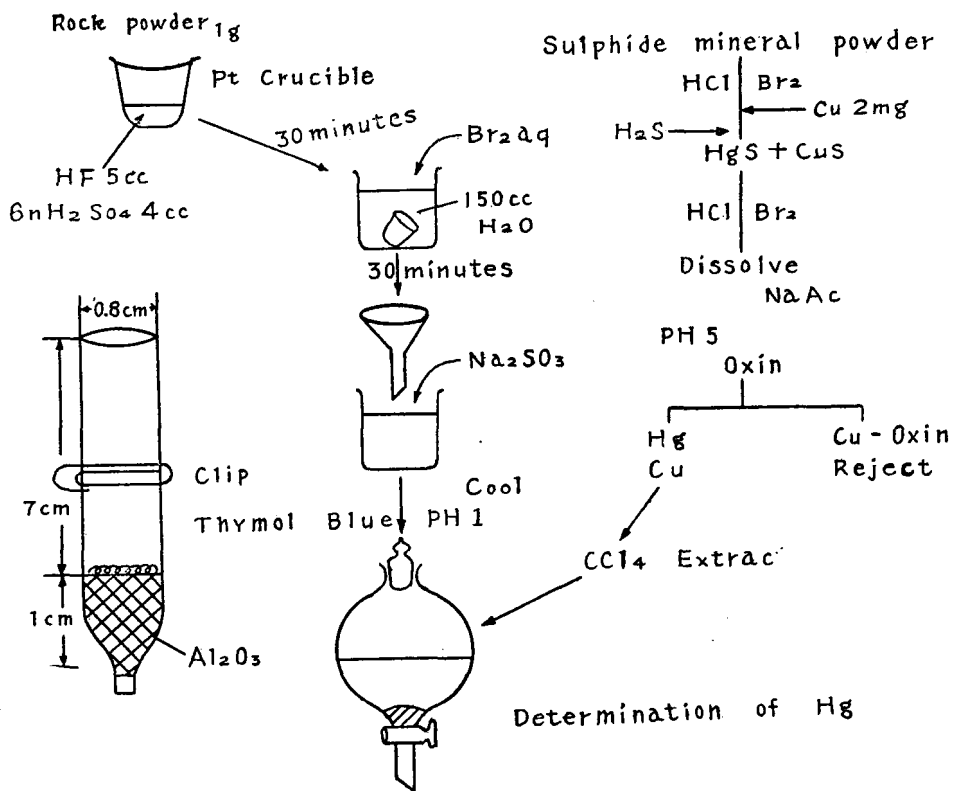
酸性溶液では鉄が多量に存在するとヂチゾンによる抽出は困難である。溶液をPH1又は2%硫酸を含有する様に調節し、銅を2mg加え、温時硫化水素を通じて濾過する。沈澱は稀塩酸と臭素水の混液又は王水で処理する。

亜硫酸を加えて脱色後、オキシソで銅を除き水銀を抽出する。

岩石及び鉱物中の水銀の分析法

岩石中の水銀を簡単に、正確に分析する方法は従来見出されていない。筆者は次の(第34図)様に行つて満足すべき結果を得た。

Fig 34.



岩石の粉末約1gを白金ルツボにとり、稀硫酸5ccと、弗化水素酸5cc加え、時々加温しつつ50°C位に30分間保つ。約150ccの冷水中に注加し、臭素水10ccを加えて、水銀を溶解させる。此の際加温の必要は無かつた。30分間放置後濾過する。濾液に亜硫酸ソーダを加えて、臭素を還元する。冷却後チモール青を加えて、PH1に調節し、分液ロートに入れ、ヂチゾン四塩化炭素液で抽出する。前述の方法でクロマトグラフ法を行つて測定する。弗化水

素の作用を弱めるために弗化カリを加えてもよいが、稀釈すればその必要はない。又硼酸を加える必要も無かつた。これらに使用した空試験によつて最高3γの水銀を検出した。市販の酸類は100cc中数γの水銀を含む。合成酸も蒸溜したものには100cc中0.5γ以下であつた。

硫化鉱物は低温で臭素水と塩酸又は王水で分解する。溶液に銅2mgを加えて酸度を弱め、硫化水素で硫化銅と共沈させ、オキシソ

で処理して水銀を定量する。

興味ある結果の一例を示すと、朽木県上都賀郡上滝鉾山に産する。黄鉄鉱と閃亜鉛鉱の接触して共生するものの水銀含有量は、閃亜鉛鉱は0.01%であり、黄鉄鉱は0.0004%であつて、前者の1/20に過ぎなかつた。この事は水銀が亜鉛に類似した性質をもつて行動する事を示している。

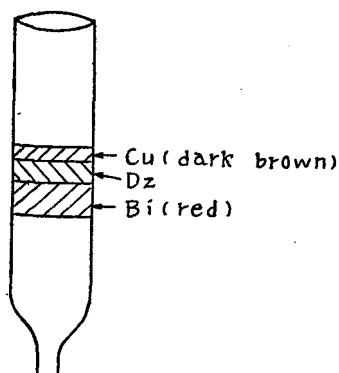
その他の応用例は後述する。

ビスマスの分析法

ビスマスはPH2の溶液からヂチゾン四塩化炭素液で橙赤色に抽出される。銅と共存するビスマスの分離は従来法では簡単に行えない。クロマトグラフ法で分離は正確に行えるが、稀薄溶液から微量のビスマスをヂチゾンで抽出することは相当困難である。分析方法としては次の二通りの方法が満足すべき結果を與えた。

(1) ビスマス5 γ 、銅 γ を含む溶液20ccを、PH2に調節し、過剰のヂチゾンで抽出する。抽出液は0.01n塩酸で洗滌して、亜鉛を除去する。PH8のアルミナ0.2gを、径0.8cmの管につめ、常法によつてクロマトグラフ法を行う。クロロホルム0.5ccで拡散させると第35図

Fig 35



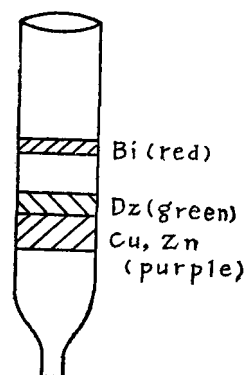
の如く、上部に褐紫乃至褐黑色の銅と、次に橙褐色の過剰のヂチゾンが、次ぎに赤色乃至橙赤色のビスマスの吸着帯を生ずる。展開したらヂチゾン帯の個処から、切断して二分し乾燥した試験管にとり出し、アルコールと四塩化炭素で溶離する。水を加えてアルコールを除き、アンモニア、0.01n塩酸と洗滌して比色する。分離の程度は第8表の如し。誤差は抽出後は、比色を含めて、20%とみるのが安全である。

Table 第8表

	Cu	Bi	Cu	Bi
Used	5	5	7	7
Found	4	5	7	6

(2) 上記1の方法は亜鉛、カドミウムと同じ吸着順位である。アルミナを酸処理して満足すべき結果を得た。アルミナを約1n塩酸と30分間処理し、アルカリを除き、数回傾瀉洗滌する。PH3位になつたら蒸発皿で乾涸し、脱水し、冷却する。アルミナと同容の水を加えてPHを測定するに2.5-3を示した。硝酸で処理したものも用いられるが銀の際より劣る。醋酸処理のものは充分でなかつた。このPH3のアルミナによると、亜鉛及び銅のヂチ

Fig 36.



ゾン塩及びヂチゾンは、ビスマスヂチゾン塩よりも吸着力が弱い。第36圖の様に吸着する。四塩化炭素溶液を吸引濾過し、0.5ccのクロロホルムで2分間擴散する。ビスマスは紅赤色を示し、過剰のヂチゾンはケト型で青緑色で、銅、亜鉛は紫色を呈する。ビスマス1 γ を含む溶液100ccをPH3に調節し、(プロモフェノール青で黄色、メタクレゾール紫で黄色)ヂチゾンで抽出し、銀による紫色が抽出されて緑色になつてから、3~5分間振つて抽出する。抽出は充分に行う。銅が常に存在するので銅との分離が最も重要である。

これによつて100cc中1 γ のビスマスが抽出された。定量分析法としては、試料と同容積にして、標準液から抽出する。抽出の不完全が誤差の原因になる。抽出後試料と同様にクロマトグラムを作り比色する。1 γ の差が明瞭に区別される。

岩石中のビスマスの分析法

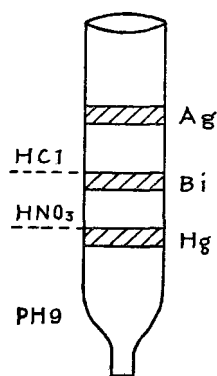
岩石の粉末2gを、白金ルツボ中で、アルカリ熔融し、塩酸で処理して、珪酸を除去する。濾液に亜硫酸ソーダを加えて、沈澱が生じない程度に、アンモニアで中和する。PHは約2である。約50cc又は100ccに調節し、ヂチゾンで抽出する。沈澱が生じている際は濾過する。PH3のアルミナを用いてクロマトグラムを作り、前記の方法で比色する。この分析法は抽出条件、比色法等から考へて、充分満足すべきものではないが、少量の試料で迅速に分析する目的には適当していると思われる。それらの応用例は後述する。

銀の分析法

銀は酸性液からのヂチゾンによる抽出滴定法が行われているが、銅が共存する際は終点を紫色の銅錯塩の生成としている。銀が微

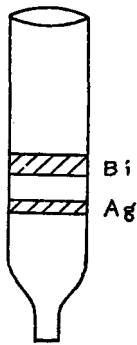
量で銅が多量なら、反応は不完全となる。実際には銀を含む物質は銅を含有している事が多い。筆者は土壌及び鉱泉の分析にこの抽出滴定法を試みたが、満足な結果は得られなかつた又抽出される黄色が果してヂチゾン銀であるか、カルボヂアゾンであるか疑わしい場合も生じた。以下に述べるクロマトグラフ法も定量法として充分満足ではないが、銀の検出及び確認には充分用いられた。PH3のアルミナに銀ヂチゾネートは黄橙色に吸着しクロロホルムで擴散する。PH9のアルミナによつて銀と水銀を極めてよく分離する事が出来る。酸性溶液で銀と水銀は同時に抽出される。橙色の銀ヂチゾン塩はクロロホルムで擴散すると強く吸着し紅紫色になる。これはロダニン型であろう。クロロホルムで完全に擴散され脱色しないので、コロイド状の沈澱と思はれる。硝酸処理のアルミナによつてビスマスと銀が検出される。上層に紅色のビスマス、下層に橙色の銀の色帯が生じる。これらはクロロホルムで余り擴散されない。アルコールで擴散し、赤橙色乃至褐色を示す。塩酸処理、硝酸処理、PH9等のアルミナを同一の管に填めてクロマトグラフを行うと、銀、ビスマス、水

Fig 37.



銀は第37図のようになる。四塩化炭素のみで展開すると、銀が表面に吸着し、硝酸処理のアルミナの表面にビスマスが吸着し、PH9のアルミナの表面に水銀が吸着する。硝酸処理のアルミナは水銀を紫赤色に少し吸着するので、少し不明瞭になる。PH9のアルミナでは銀とビスマスは僅かに分離するに過ぎない。それは第38圖の如し。ビスマスの色帯は黄褐色の分解物を生ずる事がある。

Fig 38.



銀の定量法

試料液のPHを硝酸を加えてチモール青でよりも酸性にして、ヂチゾン液で緑色又は銅の紫色になる迄抽出する。この抽出液を稀アンモニア液で洗滌する。洗滌を行わないと失

敗する事がある。水洗後PH9のアルミナでクロマトグラムを作る。クロロホルム1ccを加えて拡散すると、銀は褐色乃至血赤色を呈して、クロロホルムで容易に降下する。溶液は銀が少量の時は黄色、多くなると橙色になる。この色を標準色列と比較する。吸着管のアルミナは約1cm位の高さに填めれば充分であり、濾過も容易になる。水銀が存在すると銀よりも速かに濾過される。少量の塩素イオンは鹽化銀が100ccに0.1γ以上溶解するので、又ヂチゾン銀の反応が強いために妨害しない。多量の際は重硫酸カリ熔融を行う。分離の程度は第39, 40圖の如し。

Fig 39.

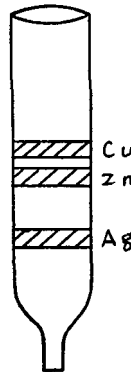


Fig 40.

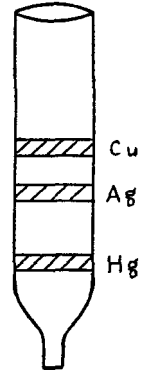
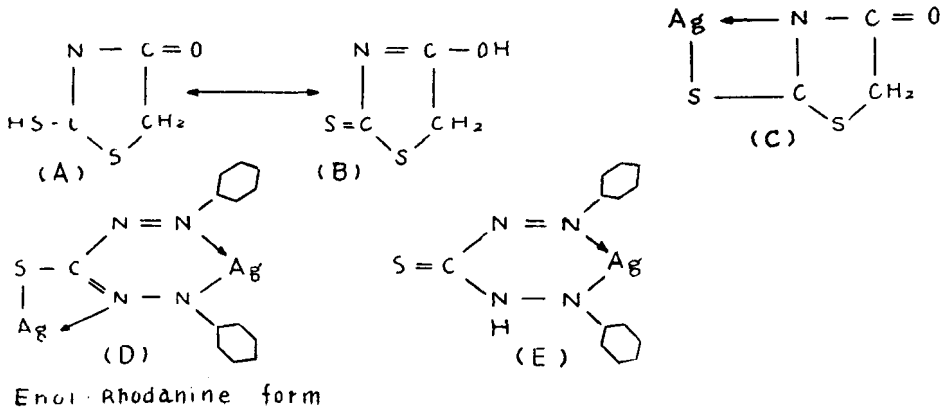


Fig 41.



銀のロダニン型錯塩について

酸性溶液で銀は黄橙色デチゾン塩を作る。それはケト型であるけれども、一価のために、他の金属の二価のものエノル型に相当した弱い吸着を示すと考えられる。アルカリ性溶液からは赤紫色の沈澱を作り有機溶媒に溶解しない。この事実はただ銀のみに存在する。又ケト型のものがアルカリ性のアルミナによつて吸着して赤紫色になり、アルコールでも完全に脱着しない事も、真の溶液ではないと思われる。これらの赤紫色の銀錯塩は、デチゾンの反応基の一つの部分(A)に示すロダニン型として反応し、四員環のキレート化合物を作ると思われる。オキシソ、クフェロン、キナルジン酸、ニトロソナフトール等の様に空素と水酸基とに配位するキレート化合物が高原子価の金属と反応して有機溶媒に抽出されるのに対して、デチゾンは逆に低原子価のものとは反応する。例えば白金、コバルト、鉄等である。ロダニン型の銀塩は、銀に対して空素が配位すると思われる。PH5附近に銀のケトロダニン型が存在するかもしれない。このものは四塩化炭素に橙色に溶解する。

鉱泉、土壌及び植物葉の銀について

島根県邇摩郡五十猛村五十猛鉱泉(仮称)は酸性緑礬泉で、1l中全鉄1.1g²、第一鉄0.235gを含有する。この泉水500ccをとり、6N硝酸2ccを加え、デチゾンで抽出し、クロマトグラフで分析した。抽出液は多量の銅を含み、抽出滴定法は不可能であつた。1l中銀3 γ 乃至7 γ が検出された。又水銀は2 γ 以下である。附近の土壌100gをとり、アンモニア水で抽出し、硝酸で中和し、抽出し、クロマトグラフ法を行つて、銀を検出した。その土壌から黒色又は緑色の径1mm位の結晶性の角銀鉍(Cerargyrite) AgClを発見した。附近の植物『ひさかき』の葉20gの灰からも銀を検出した。

カドミウムの分析法

カドミウムの分析法

カドミウムは常に亜鉛と共存して行動している。カドミウムのデチゾン塩は亜鉛と同様に赤色で、中性乃至アルカリ性でデチゾンと反応する。PH9のアルミナによる吸着順位は亜鉛と殆ど同じであるが、亜鉛より僅かに吸着力が弱い。この分離は接続しているために、不正確で定量分析にも又定性分析にも同じ赤色であるために用いられない。PH11以上のアルカリ性アルミナでは橙色乃至赤紅色又は桃色で、ビスマスと同じ行動をとり、アルコールでよく拡散される。ビスマスとカドミウムのデチゾン塩は、硝酸処理のアルミナでは、紅紫色に吸着し、クロロホルムで拡散すると、紅色と黄色に分離するが、アルコールを加えると同時に赤橙色になつて降下する。重色の部分はカドミウムである。この方法によつてはカドミウムとビスマスの分離は行えない。PH9のアルミナではビスマスより少しカドミウムは吸着力は弱いと同じに行動する。

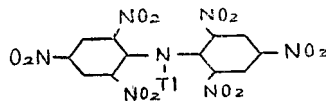
カドミウムの定量法

この際に問題になる点は、亜鉛と鉛の共存である。常法によつて中性で、デチゾンで抽出し、亜鉛に相当する赤色の吸着色帯を切断し、アルコールと四塩化炭素で溶離し、四塩化炭素溶液とする。大部分は亜鉛として計算し、2%苛性カリで、水層が橙色を呈しなくなる迄洗滌する。亜鉛は苛性カリによつて、多分エノール型になつて水を配位して、水に溶解すると考えられる。四塩化炭素層のカドミウムによる赤色を標準液と比色する。苛性カリ中の鉛は予め除去しておくか、又はカドミウムと鉛を含む赤色の四塩化炭素液に水を5cc

と10%KCN¹滴加えて振ると、カドミウムは水層に移る。もし四塩化炭素層が赤色なら鉛を含む。しかしここに鉛は殆ど見出されなかつた。シアンカリ性水溶液は、フェノール赤で中和後ヂチゾンで抽出し、アンモニアで洗滌後、苛性カリで亜鉛を除去して比色する。この方法によつて100ccに存在する0.1γのカドミウムが検出された。又50γの亜鉛の存在で0.5γのカドミウムが検出された。銅5mg、カドミウム10γを含む、100ccの溶液に、濃硫酸2cc加え、温時硫化水素を通じ、40°Cに冷却後濾別するに、濾液には全くカドミウムが検出されなかつた。銅2mg、カドミウム0.5γを含む100ccの溶液について、PHを調節して、オキシシンによる分離を試みたが、水銀とは異なり成功しなかつた。多量の亜鉛の中の微量のカドミウムを分析する際には、硫酸性で硫化銅と共沈させカドミウムを濃縮した。硫化アンチモンによる方法も用いられた。多量の銅と微量のカドミウムの分離法としては次の方法が良好であつた。銅2mgとカドミウム10γを含む、6N塩酸溶液50ccに温時硫化水素を通じる。2回煮沸する。煮沸後70°Cに冷却し直ちに濾過する。濾液を中和し銅、亜鉛等と共にカドミウムを抽出する。一回の操作で30%以上が濾液に現れる。銅が非常に多いので、0.02N塩酸と振盪して、カドミウムと亜鉛を水層に移し、再びヂチゾンで抽出後クロマトグラフ法で、カドミウムと亜鉛の層を取り、苛性カリで分離して比色する。この方法によつて閃亜鉛礦中のカドミウムが検出された。朽木県上都賀郡入粟野産の軟マンガン鉱のカドミウム含有量は $1 \times 10^{-5}\%$ であつた。又このものは水銀を $3.4 \times 10^{-4}\%$ 含有した。モル比で多い順序はMn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hgであつた。其他の応用例は後述する。

タリウムについて

タリウムの標準液は次の様にして調製した。硫酸タリウムに HexanitrodiPhenylamine のマグネシウム塩を加えて、タリウム塩を沈澱させ、再結晶後乾燥して、一定量を秤取りし、水に溶解した。タリウムは亜鉛と同一の行動をとる。種々試みたが、タリウムが鉛、



亜鉛と似ているために微量の際は分析法は不十分である。三価のタリウムにして、第二鉄と濃縮後又は一価の状態で硫化物として濃縮する事はタリウムの検出によかつたが、鉛との識別は不可能であつた。

白金について

化学用の塩化白金酸には、白金40mgに對して、ニッケル0.07γ、コバルト0.05γが検出された。塩化白金酸に亜硫酸又はアンモニア性でヒドロキシラミンを加えてからヂチゾンで抽出した。白金及びイリジウムについて試験したがこれらの属の明確なる行動は完全に試験されなかつた。白金はニッケルと亜鉛の中間に褐色の色帯を作る。又或る条件で反応したものはヂチゾン金屬塩で見出されていない青色の吸着帯を生じた。これはいかなるものか不明である。佐賀県天徳鑛泉はニッケルを約10mg含有するが。この鑛泉を処理した際にも青色帯が見出された。秩父産蛇紋岩から白金と思はれる帯が検出された。

金について

金とヂチゾンとの反応は緩慢である。亜鉛と大体同じ位置に吸着するが、定量的条件は未だ検討してない。

岩石のCu, Zn, Ni, Co 含有量

この分析に使用した岩石は大部分関東地方

のものであり、殆ど全部が筆者の採集したものであるために、採取法や岩石名に誤りもある事と思われる。森田良美氏及びサンデル教授等の値は筆者の得た銅の値より低いが、筆者は得た値をそのまま記載した。この誤差はアルカリ熔融から来ていると考えられる。筆者も最近この銅の値は多すぎるように思うが、クロマトグラフ分析法の応用例として記載した。

(1) 筑波山塊 (茨城県)

黒雲母花崗岩 (Biotite granite)

Table 9 Cu, Zn, Ni
and Co content of rocks

Cu	Zn	Ni	Co	SiO ₂
0.0046	0.0050	0.00002	0.0002	76.75
0.0033	0.0045	0.00001	0.0001	76.25
0.0016	0.0050	0.00001	0.0001	73.62
0.0042	0.0056	0.00002	0.0002	71.75
0.0060	0.0030	0.00005	0.0001	71.69
平均0.0039	0.0046	0.000022	0.00014	74.01

銅が多くなると、ニッケルも多くなる。亜鉛はいづれも平均している。

(2) 甘利山 (山梨県)

黒雲母花崗岩 (Biotite granite)

Cu	Zn	Ni	Co	SiO ₂
0.0018	0.0043	0.0001	0.00025	70.08
0.0025	0.0012	0.0000	0.00003	70.01
平均0.0021	0.0027	0.00005	0.00014	70.05

(3) 甘利山

石英閃緑岩 (Quartz diorite)

Cu	Zn	Ni	Co	SiO ₂
0.0020	0.0047	0.0001	0.00033	67.05
0.0016	0.0035	0.0000	0.0002	71.19
0.0020	0.009	0.0000	0.0016	63.71

0.0028	0.007	0.0003	0.0004	66.70
0.0030	0.0047	0.0002	0.0014	69.75
0.0041	0.0038	0.0004	0.0007	68.39
平均0.0026	0.0064	0.00017	0.00075	67.78

身延山 (静岡県)

Cu	Zn	Ni	Co	SiO ₂
0.0024	0.0066	0.0002	0.0015	64.32

(4) 筑波山塊

閃緑岩 (Diorite)

Cu	Zn	Ni	Co	SiO ₂
0.0024	0.010	0.0002	0.0016	55.08
0.0021	0.012	0.0002	0.0021	56.12
0.0056	0.015	0.0002	0.0020	47.49
0.0093	0.018	0.0004	0.005	43.29
平均0.0049	0.014	0.00025	0.0026	

(5) 足尾山塊 (栃木県)

黒雲母花崗岩 (Biotite granite)

Cu	Zn	Ni	Co	SiO ₂
0.0027	0.0018	0.0007	0.0018	69.26
0.0026	0.0014	0.0009	0.0021	68.79
0.0046	0.0018	0.0009	0.0018	68.96
平均0.0033	0.0016	0.0008	0.0019	69.03

(6) 足尾山塊

石英斑岩 (Quartz porphyry)

Cu	Zn	Ni	Co	SiO ₂
0.0048	0.0031	0.0006	0.00058	70.11
0.0046	0.017	0.0003	0.0002	72.77
0.0057	0.013	0.00016	0.0003	74.69
0.0044	0.0069	0.00024	0.0001	77.53
平均0.0049	0.0075	0.00033	0.0003	73.78

花崗岩に対して閃緑岩は銅は僅かに、亜鉛・ニッケル、コバルトは数倍以上多量に含有する。足尾山塊はニッケルが多い。ニッケルとコバルトの比率は下表の様である。

Co/Ni	筑波	甘利	足尾
	7~10	3~4	1~2

(7) 其の他の岩石類, 0.00X%

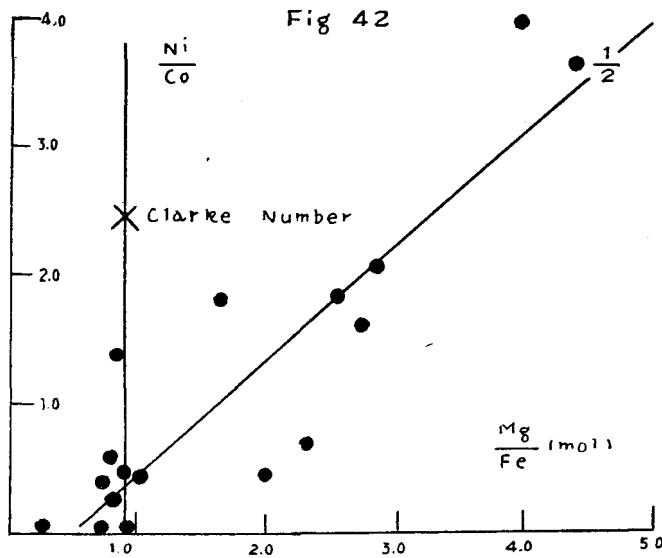
岩石名	<Cu	Zn	Ni	Co	産地
花崗岩	3.2	3.2	0.2	0.1	岐阜 苗木
花崗岩	8.	4.	1.	1.	福島 石川
閃緑岩	7.3	5.1	0.7	1.1	岩手 久慈
閃緑岩	8.5	5.0	0.5	2.8	全 上
石英粗面岩	3.5	4.5	0.5	0.9	長野 稲荷山
流紋岩	1.5	3.7	0.0	0.3	岩手 荒澤
全 上	2.5	2.7	1.0	0.1	山形 大澤
石英安山岩	3.9	2.6	0.6	1.3	静岡 沼津
全 上	6.4	1.7	0.3	3.5	静岡 田中
輝石安山岩	5.5	4.5	0.2	4.3	神奈川 箱根
全 上	12.	7.4	0.0	4.5	全 上
全 上	15.6	7.7	0.0	2.2	長野 諏訪
全 上	8.0	4.3	0.0	1.2	群馬 榛名山
角閃安山岩	16.	5.3	0.0	2.1	長野 野境
全 上	4.5	7.0	0.0	1.7	群馬 榛名山
粒狀安山岩	9.6	4.0	0.0	0.8	群馬 水上
安山岩	9.9	6.3	0.1	2.1	群馬 榛名山
全 上	9.0	4.5	0.0	0.5	岩手 岩手山
全 上	9.2	9.2	4.0	6.	栃木 日光
全 上	7.6	11.	3.3	2.2	全 上
石英斑岩	14.	6.8	2.5	1.3	全 上
全 上	8.2	5.7	1.	1.	全 上
凝灰岩	5.8	3.8	0.0	0.2	宮城 秋保
全 上	12.	6.	0.8	1.8	静岡 岡大仁
黒曜石	15.	4.7	2.3	1.6	神奈川 箱根
斑 礫 岩	3.6	3.3	7.8	4.7	千葉 鴨川
玄武岩	8.	9.	5.	3.8	兵庫 玄武洞
全 上	12.	7.	3.	6.2	静岡 岡三島
熔 攪 岩	10.	5.	3.5	4.5	栃木 日光
全 上	11.	5.7	150.	17.	愛知 豊川
全 上	7.2	5.3	100.	12.	群馬 鬼石
全 上	12.	8.3	250.	10.	鳥取 稻積
蛇紋岩	5.6	6.6	6.6	3.3	埼玉 秩父
全 上	6.5	6.7	150.	3.0	全 上
全 上	34.	17.	54.	8.	茨城 町屋
火山灰岩	17.	11.	8.3	8.3	長野 浅間山
頁 岩	20.	8.4	1.4	1.9	東京 小佛
緑泥千枚岩	9.	7.	5.	4.	埼玉 秩父
石 墨 片 岩	12.	4.	2.	2.5	全 上
絹雲母片岩	3.5	3.0	1.	1.5	全 上
紅 簾 片 岩	6.5	4.	0.2	0.9	全 上

〔考 察〕 Table 11

平均値	<Cu	Zn	Ni	Co	Ni/Co
橄欖岩類	0.014	0.0086	0.12	0.010	10.
玄武岩類	0.012	0.008	0.0050	0.0057	1.
安山岩類	0.0094	0.0057	0.0007	0.0024	0.3
閃緑岩類	0.007	0.005	0.0005	0.0024	0.2
花崗岩類	0.005	0.004	0.0003	0.001	0.1
クラーク数	0.01	0.004	0.01	0.004	2.5

クラーク数との関係をこれだけの値で決定的には検討出来ないが、銅は同じか、より少く、亜鉛は多くなり、ニッケルは1/10程度に、コバルトは同程度と思われるが、特に考慮される値はニッケルとコバルトであるので以下にそれを述べる。ニッケルの値としては、Vogtの0.005%、Fersmannの0.0029%とこれよ

り多い Clarke, Washingtonの0.02%, Bergの0.018%, Vernadskyの0.01%の二派が見られる。筆者は輝石、各種岩石等のニッケルとコバルトの比率と、マグネシウムと鉄のモル比の比較をして図の様な関係のある事を見出した。イオン半径が、マグネシウムとニッケルは類似しているために、早くから、それにつ



いてのカムフラージュ現象が見出されている。コバルトと鉄については、イオン半径は類似しているが、余りカムフラージュ現象は見出されていない。岩漿分化過程に於いて、初期には硫化物が關聯して来るが、中期以後に晶出した珪酸塩に於いては、カムフラージュ現象が

比例的に存在している。岩石についてみるに、岩漿分化過程によつて、ニッケル、コバルトの絶対量が變るだけでなく、その比率が変化して来る。クラーク数のニッケルとコバルトの比率は2.5であるが、これは分化過程の超塩基性岩のものに相当している。しかる

にクラーク数を決定する因子は、超塩基性岩は1%以下であり、主として、安山岩、花崗岩に依つている。クラーク数のマグネシウムと鉄の比率は、安山岩、花崗岩に依存するものであるのに、ニッケルのみ超塩基性岩の比率であるはずはないと考えられる。筆者の値は0.003%位と想定される。外国の報告値にも少ない値を示してゐる派のある事、マグネシ

ウムと鉄、ニッケルとコバルトの岩漿分化に於ける規則性の発見及び筆者の得た値の小さい事の3点よりして、現在のニッケルのクラーク数0.01%は多過ぎると思われる。又コバルトは0.003%位と思われるので、ニッケルとコバルトの順は逆転すると考えられる。

(昭和23年8月 日本化学会にて報告)

鉱物中の銅、亜鉛、ニッケル、コバルトの含有量 0.00X% Table 12

鑛物名	Cu	Zn	Ni	Co	産地
斜長石	4.4	5.8	0.0	0.15	東京三宅島
長石	3.1	3.7	0.03	0.06	福島石川
赤い長石	2.7	3.4	0.5	0.15	全上
長石	2.5	2.5	0.3	0.13	長野穂高
長石	2.1	2.8	0.3	0.11	茨城山尾
輝石	2.7	3.6	3.6	6.4	山梨大林
全上	7.5	7.5	19.	4.9	佐賀山城
全上	11.	6.6	12.	6.6	静岡熱海
紫蘇輝石	48.	30.	0.0	9.0	神奈川小田原
電気石	15.	13.	0.2	2.5	福島県産
コロンバイト	20.	12.	0.1	4.5	
褐簾石	17.	60.	1.	2.	
ザクロ石	16.	14.	0.00	0.02	
紅柱石	3.0	2.4	0.000	0.01	
緑柱石(色)					
(青緑)	11.	17.	0.00	0.03	佐賀杉山
(青緑)	13.	14.	0.00	0.01	福島石川
(黄緑)	18.	4.	0.01	0.01	茨城山尾
(黄)	9.5	4.7	0.5	0.15	茨城小桜
(淡緑)	13.	11.	0.02	0.4	岐阜苗木

(昭和23年8月 日本化学会にて講演)

〔河川水のCu, Zn, Ni, Co 含有量〕

関東地方を流れる主要河川について測定した。

普通は試水 300ccを用いた、三つの鑛泉についても試みた。測定は昭和23年2月13日から23日迄の間であつた、測定結果は第13表の

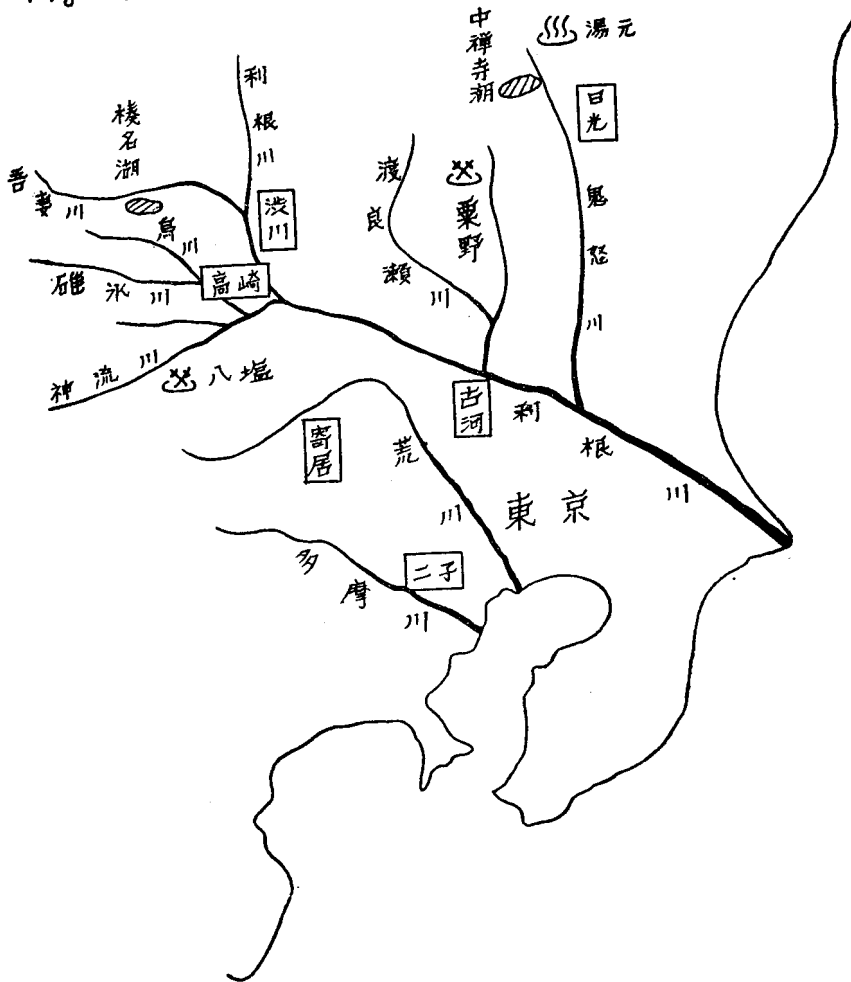
如し。

考察: ニッケルを含む蛇紋岩や變成岩地帯を流れてくる荒川及び神流川はPHがアルカリ性で、ニッケルを含有しなかつた、神流川及び八塩鑛泉の附近の鬼石からはニッケル鑛を産する。鑛泉中にもニッケルは見出されな

かつた。この鑛泉は食塩泉で古代の化石海水と考えられる、河川の中で銅、亜鉛の多量なものが存在する。澁川を流れる水には多量に含まれ、特にニツテル、コバルトは顕著である。これは上流に淺間山火山灰地や多数の酸性泉が存在するためと考えられる。渡良瀬川

及び利根川も上流の鉾山等の影響と考えられる。これらは合流点で測定して、両者の相違を見た。亜鉛が銅より多い結果となつている。河川水のニツテル及びコバルトの含有量の測定は本邦では行われていない。外国でも稀と思われる。

Fig 43.



(昭和23年8月 日本化学会にて発表)

Table 13

河 川	位 置	PH	mg/l				
			Mg	Cu	Zn	Ni	Co
多摩川	東京二子	7.2	3.0	2~3	12	0.4	
荒川	埼玉寄居	7.5	1.5	4~5	7.5		
八塩鉱泉	群馬鬼石	6.6		600.	800.		
神流川	全 上	7.7	2.0	7.5	12		
烏川	群馬高崎	7.3	1.0	2.	8.		
碓氷川	全 上	7.3	1.0	35.	72.	?	?
吾妻川	群馬渋川	5.5	1.0	9.5	20.	3~5	1~2
利根川	全 上	7.3	1.0	0.5	3		
榛名湖	群 馬	7.2	1.0	1	4	0.1~0.5	?
粟野鑛泉	栃 木	6.2		200	170		0.1~1.0
大谷川	栃木日光	7.3	0.5	1	4.	?	?
中禪寺湖	栃木日光	7.3	0.5	0.5	2	?	
湯元温泉	全 上	6.4		7	15		
渡良瀬川	埼玉古河	6.8		5	7	0.5~1.0	1~1.5
利根川	全 上	6.8		2	5	0.1~0.5	0.1~0.5

Cu, Zn, Ni and Co content of River waters

〔植物体のCu, Zn, Ni, Co, 含有量〕

〔目的〕(1) 生物体のコバルト, ニッケルについては殆ど研究されていない。そのため存在量と存在状態を研究する予備的段階として検索した。(2) 有機試薬によるクロマトグラフの応用として行つた。(3) ニッケル, コバルトの地球化学的分布と輪廻に意義づける事及び化学探鉱の基礎を求めるため行つた,

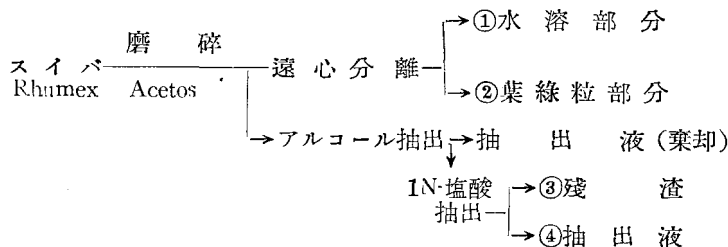
〔概要〕植物体の銅, 亜鉛含有量, その意義については報告がある。それらによると緑葉

は淡色部より濃色部に, 鉄, 銅, 亜鉛, マンガンが多いという程度であり実験データは少ない。亜鉛が発育の旺盛な部分に多いという報告もある。筆者の結果では亜鉛及びニッケルが多いという事が見出された。

〔実験方法〕試料は灰化後溶液にする。鉄はロダン法又はサリチル酸法で比色し, 銅, 亜鉛, ニッケル, コバルトはクエン酸塩を加えて, PH 7~8 に調節後, デチゾンクロマトグラフ法を行つた。

〔研究結果〕 (1) 溶媒による抽出

Table 14



各部分含有量%

Table 15

	Fe	Cu	Zn	Ni	Co
1	8.7	35.	31	20	20
2	35.0	21.	17	3	10
3	39.0	9.	4	7	20
4	17.3	35.	48	70	50

鉄は大部分葉緑粒に存在するが、極性溶媒に抽出されない。酸にも溶解しない。これに反して、銅、亜鉛、ニッケル、コバルトは全く逆である。酸により大部分抽出される。蛋白質との結合状態に関係するかもしれない。

(2) 緑葉をアセトン、メタノール、エタノールで抽出しても大部分は残渣に残る。

(3) 葉と葉柄では、同一灰分について、葉に重金属が多い。

オモト 灰分に対する%

Table 18

	Mg	Fe	Mg/Fe	Cu	Zn	Ni	Co
白	0.87	0.33	2.3	0.075	0.075	0.015	0.001
緑	1.2	0.6	2.0	0.07	0.07	0.017	0.0006
比率	1.5	1.6	1	1	1	1	1

同一面積の重量比は、1:1.5である。しかし、銅、亜鉛、ニッケル、コバルトは同一である。これらの事から、これらの重金属が葉緑粒の形成及び同化作用に直接又は間接に関係していないかもしれない。単に土壌から吸収したに過ぎぬのかもしれないと考えられる。鉄は緑色部に多い。

(5) 土壌との関係

火山灰土壌である、関東ロームに生育して

新鮮物100gの含有量 (スイバ)

Table 16

	灰分	Fe	mg Cu	mg Zn	mg Ni	mg Co
1	1.32g	3.3mg	0.066	0.37	0.003	0.003
2	1.06g	.27mg	0.026	0.10	0.001	0.003

(1) 主脈を除いた部分 (2) 葉柄

(4) 白色葉と緑色葉の相違

ヨード染色を行うに、白色葉からは澱粉を検出しなかつた。使用した葉は一枚の左右が病的に異なるものであつた。

ギンギシ 新鮮物 100g含有量 mg

Table 17

	Mg	Fe	Zn	Ni	Co
緑	0.85	0.17	0.007	0.0005	0.00005
白	0.65	0.20	0.009	0.001	0.0001

ギンギシでは、白と緑で同じである。又同一面積の重量比も同じであつた。この植物は病的であるが、毎年白色と緑色の葉を生ずる。野生に生育したものである。

いる植物について、その緑葉と土壌の関係を見た。ロームは多量の重金属を他の土壌より含む。これらの結果から、植物はマグネシウムとニッケルを濃縮するが、鉄とコバルトは濃縮しない。亜鉛を濃縮する事が認められる。これは亜鉛の化合物は殆ど酸に易溶であり、マグネシウムとニッケル及び、鉄とコバルトはイオン半径の類似から、同じ様に植物に対して行動するとも考えられる。

ロームは100°Cで乾燥した値である。

Table 19

%	Mg	Fe	Mg/Fe	Cu	Zn	Ni	Co	Ni/Co	Zn/Cu
ローム	2.31	5.85	0.4	0.021	0.011	0.001	0.0035	0.3	0.5
茶	7.25	0.15	48	0.032	0.060	0.0015	0.0005	3	2
桜	2.2	0.2	11	0.03	0.03	0.007	0.0007	10	1
柿	1.0	0.1	10	0.02	0.02	0.006	0.0005	2	1

(6) 植物葉の含有量

花崗岩に主に生育した植物約30種の平均含有量は次の如し。(灰分に対する%)

Fe	Cu	Zn	Ni	Co
0.17	0.022	0.031	0.0027	0.0003

(7) 松葉について

約40種の植物葉中で松のみ特異的で、重金属を多量に含有した。細胞液はPH2を示し、デチゾンで染色すると、染色されるものとしからざる顆粒とが存在する。その含有量は次の如し。

Table 20

	Fe	Cu	Zn	Ni	Co	土 質
東京 世田谷	0.24	0.040	0.36	0.006	0.001	ローム
栃木 栗野	0.08	0.016	0.15	0.0015	0.003	水成岩
和歌山 勝浦	0.09	0.018	0.18	0.003	0.001	水成岩
神奈川 江の島	1.1	0.030	0.075	0.002	0.003	火山岩
島根 池田	0.21	0.02	0.10	0.003	0.002	花崗岩
島根 五十猛	0.18	0.023	0.065	0.002	0.002	全上
鳥取 三朝	0.16	0.030	0.065	0.004	0.002	全上
鳥取 三朝*	0.16	0.030	0.035	0.004	0.002	全上
大阪 生駒	0.50	0.067	0.075	0.002	0.002	全上
平均	0.30	0.030	0.13	0.003	0.002	*黄色葉

(8) 酸による抽出

胃液酸度と同程度の0.1N塩酸で、緑葉を処理すると、銅、亜鉛、ニッケル、コバルトは殆ど抽出される。5gの松葉から、亜鉛6γ、ニッケル0.4γ、コバルト0.1γを検出し、水浸のみにても同程度検出した。アンモニア水で

は抽出されなかつた。松の新芽10gを磨碎し、水浸すると、亜鉛30γ、ニッケル10γ、コバルト0.5γの多量を抽出する。水浸のみでこれらが抽出される事は、細胞内で弱く結合して、補助的作用をするか、又は土壌から単に吸収されてしまつたに過ぎず、水溶性の形で

存在するとも考えられる。土壤に約0.1gの硫 あるのに、亜鉛のみ、灰分に対して 0.006%
酸亜鉛を加えた植物は鉄其他の成分が同一で 増加していた。

(9) 若葉と老葉の相違

Table 21

	Fe	Cu	Zn	Ni	Co
桜 (A)	0.02		0.06	0.0002	0.0005
(B)	0.02		0.04	0.0001	0.0005
椿 (A)	0.02	0.008	0.04	0.0004	0.0006
(B)	0.04	0.005	0.02	0.0003	0.0002
つつじ(A)	0.02		0.04	0.010	0.0002
(B)	0.06		0.03	0.007	0.0002
茶 (A)	0.02	0.008	0.05	0.01	0.0004
(B)	0.05	0.004	0.025	0.0001	0.0002
柿 (A)	0.008		0.032	0.006	0.001
(B)	0.40		0.012	0.001	0.0007
松 (A)	0.12		0.11	0.025	0.003
(B)	0.66		0.042	0.007	0.002

(A) 若葉, (B) 老葉

亜鉛について、差の検定を行ふと、 $F_0 = 1$
 0.95 , $n_1 = 1$ $n_2 = 5$ $\alpha = 0.05$ $F = 6.61$ 故
に $F_0 > F$, 従つて幼葉と老葉の亜鉛の差は危
険率0.05で有意である。ニッケルについて検
定すると、 $F_0 = 4.54$ $n_1 = 1$, $n_2 = 5$, $\alpha = 0.05$
 $F = 6.61$ $F_0 < F$ 故に危険率 0.05では有意
の差は認められないが、亜鉛と同様に、ニ
ッケルは常に生育旺んな部分に多く含まれる
事が認められた。鉄は逆に老葉に常に多い。

=ツケルの特に多いものは、松とつつじで、
松ではニッケル0.025%, つつじで 0.01%又
亜鉛を0.10%含む松が存在した。(灰分の%)

結論: 植物葉の成育旺盛な部分は亜鉛、ニ
ッケルを多量に含む。鉄はその逆である。

マグネシウムとニッケルは土壤に対して、濃縮
されるが、コバルトと鉄は濃縮されない。

(昭和25年8月 日本化学会近畿常会にて発表)

家兎臓器の銅, 亜鉛, ニッケル, コバルト含有量

Table 22

	全重量(g) (1g中の%)	Cu _r	Zn _r	Ni _r	Co _r	Zu/Cu
肝 臓	50.	300. (6)	2200. (44)	20 (0.4)	3 (0.06)	7
脾 臓	1.6	4 (2.5)	22 (14)	0.1 (0.06)	0.1 (0.06)	5
腎臓 2個	16.7	12 (0.7)	110 (6.5)	2 (0.1)	2 (0.1)	9
脾 臓	2.4	8 (3)	50 (20)	0.4 (0.2)	0.2 (0.1)	6
心 臓	5.1	25 (5)	80 (16)	0.6 (0.1)	0.2 (0.04)	3

副腎 2個	0.43	4 (10)	12 (24)	0.2 (0.4)	0.1 (0.2)	3
肺臓 一部	8.6	30 (4)	110 (12)	2 (0.2)	0.3 (0.04)	3
胃 一部	5.0	15 (3)	80 (16)	3 (0.6)	0.2 (0.04)	5
筋 肉		(1)	(10)	(0.2)	(0.03)	10
脳	7.1	5 (0.7)	25 (3)	4 (0.4)	0.2 (0.03)	5
尿	10cc	6	5	0.7	0.2	0.3
糞	5粒	3	16	0.3	0.7	5
飼料灰分	0.16	11	46	2	1	4

脳にニツテルが多い。脾臓に特に亜鉛が多くはない。肝臓の銅等も別に多くはない。肝臓全体で脾臓の50倍の亜鉛を持っている。

岩石の水銀含有量

鉱床に關係しない岩石の水銀含有量については、報告が見当らなかつた。前述した分析方法によつて得た値は次の様であつた。

Hg content of rocks

Table 23

Hg %

黒雲花崗岩	0.0005	茨城筑波山
閃雲花崗岩	0.0003	山梨甘利山
閃雲花崗岩	0.0003	栃木粟野
全 上	0.0002	全 上
閃雲花崗岩	0.0003	茨城町屋
石英閃綠岩	0.0003	山梨甘利山
閃綠岩	0.0005	茨城羽黒
閃綠岩	0.0003	茨城町屋
石英斑岩	0.0009	栃木入粟野
石英斑岩	0.002	栃木日光
角閃花崗岩	0.0007	福島石川
黒雲花崗岩	0.0005	茨城稲田
輝石安山岩	0.002	神奈川真鶴
輝石安山岩	0.0007	長野諏訪

輝石安山岩	0.0005	神奈川箱根
安山岩	0.0009	神奈川箱根
安山岩	0.0005	群馬榛名山
全 上	0.0004	全 上
安山岩	0.0009	岩手岩手山
石英安山岩	0.0005	静岡修善寺
石英安山岩	0.0007	静岡静岡
熔岩	0.001	栃木日光
玄武岩	0.0005	兵庫玄武洞
玄武岩	0.003	静岡三島
橄欖岩	0.001	茨城町屋
橄欖岩	0.001	鳥取稻積
蛇紋岩	0.002	埼玉秩父
蛇紋岩	0.0008	茨城町屋
石灰岩	0.001	栃木葛生
全 上	0.001	東京青梅
全 上	0.0001	—
大理石	0.0001	茨城世矢
方解石	0.0001	岐阜神岡
鶏冠石	0.004	群馬西牧
雄 黄	0.003	全 上
雄 黄	0.0002	岐阜地獄谷
軟マンガン鉱	0.00034	栃木入粟野
イネス石	0.0013	静岡蓮台寺

輝安鈹	0.0001	埼玉 秩父
輝安鈹	0.0001	栃木入粟野
輝安鈹	0.0001	愛媛市の川
緑柱石	0.001	茨城 山尾
正長石	0.0000	福島 石川
硫黄鈹		
	存在する	大分九重山
	痕跡	岩手 松尾
	無し	山形 藏王
	存在する	北海道跡佐登

水銀の現在のクラーク数は65番で0.00002%であるが、筆者の少数の値から推定すると、40乃至50番で0.00005となり、現在の10倍以上と思はれる。

岩石のカドミウム含有量

Noddack夫妻によれば、カドミウムはVeruvioの火山岩中にも検出出来なかつたといわれている。筆者の行つた少数例でも殆どの岩石は筆者の方法では検出出来なかつたので、クラーク数は現在の62番、0.00005%又はそれ以下と思はれる。

Table 24 Cd%

安山岩	0.000005	静岡修善寺
玄武岩	0.000005	静岡 三島
蛇紋岩	0.00001	埼玉 秩父
軟マンガン鈹	0.00001	栃木入粟野
輝石安山岩	0.00002	神奈川真鶴

Cd. content of rocks

岩石のビスマス含有量

Noddack夫妻によりドイツの玄武岩にビスマスの0.0001%が、Veruvioの火山岩に0.0002%認められている。又G. ForehammerもBiを岩石から検出している。筆者は岩石約3g採取して前述の方法で測定した。現在のクラーク数は67番で、0.00002%である。筆者

の値から推定すると、同程度か又はそれ以下と思はれる。筆者の分析によつては、検出されない岩石も多かつた。含有量は次の如し。

Table 25 Bi% Bismuth. content of Rocks

玄武岩	0.0001~0.00003	静岡三島
蛇紋岩	0.0003~0.00005	埼玉秩父
黒雲母花崗岩	0.00005~0.00001	茨城稲田
安山岩	0.00005~0.00001	神奈川箱根
熔岩	0.00005~0.00001	栃木日光
安山岩	0.0000~0.0002	群馬榛名山
安山岩	0.00005~0.00001	静岡修善寺
石英斑岩	0.00005~0.00001	栃木日光

其他の應用例

硫酸鉄をPH3にして稀釈し煮沸すると、殆ど定量的に鉄は塩基性硫酸鉄として沈澱する。その際銅、亜鉛、ニツケル、コバルト、マンガンは全く沈澱しない事を認めた。アンモニアで鉄及びアルミニウムと銅等を分離する際塩化アンモンの多量で沈澱を繰返せば銅と亜鉛は濾液に来るが、ニツケル、コバルトは分離されない事を認めた。三朝温泉、池田鈹泉其他の温泉沈澱物中鉄を含むものには常に銅、亜鉛、ニツケル、コバルトが測定された。人間の血液1cc中の銅は1.5γ乃至1.8γ、亜鉛は2.5γ乃至5γであつた。着色ガラス、真空管ガラス及び部品、アンプルガラスの重金属の鑑定に便利であつた。放射能泉中のラジウムB、トリウムB、ラジウムEの抽出及び測定等の研究に本法が便利に用いられた。酸化モリブデン其他多数の工業製品の分析を行つた。佐賀県天徳鈹泉はニツケル12mg (デメチルグリオキシム 9.5mg)、コバルト 6mg、銅 12mg、亜鉛 16mgであつた。分析試水は 0.5ccを用い、デメチルグリオキシムでニツケルを測定する際は 200cc 使用した。岡山県藤野鈹

泉は銅5mg, 亜鉛7mg, ニツケル 0.5mg, コバルト5mgを含有した。これらの泉水0.01ccで充分コバルトが検出できた。ニツケル, コバルトを飲用すると, 飲用した量よりも多量のニツケル, コバルトが血液及び尿に見出されるので, 一時的に肝臓等から放出されると思われる。各種の顕微鏡的微結晶鉍物の判定に便利であつた。鉄製品のニツケルとコバルトの比率は出所, 来歴の推定に役立つ。

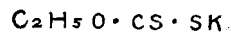
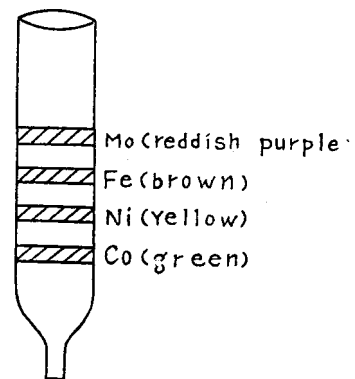
エチルキサントゲン酸カリウムによる金属クロマトグラフ分析法

エチルキサントゲン酸カリは黄色の結晶性粉末で, 水に可溶, アルコールに僅かに可溶である。これは銅と反応して, 黄色の錯塩を作る。この反応は銅の検出ではなく, 空気中の二硫化炭素の測定に用いられている。このものはコバルト, 銅, 鉄, 鉛, マンガン, ニツケル, 亜鉛, モリブデンと結合すると云われている。特にモリブデンとの反応は特異的でその検出法として用いられる。モリブデンとは弱酸性溶液で赤色乃至赤紫色を呈し, クロロホルムに抽出される。

筆者はモリブデン, 鉄, ニツケル, コバルトが着色錯塩を作り, 有機溶媒によつて抽出され, クロマトグラフ法で検出出来る事を認めた。モリブデンザンテートはベンゾールに抽出される。醋酸でアルカリを除いたアルミナでは赤紫色(22-15-8)に吸着される。クロロホルムで展開すると, 途中で分解して褪色する。硝酸処理アルミナでは, 一様に吸着され, 吸着は弱く, クロロホルムで速かに濾過される。銅ザンテートは黄色沈澱で, ベンゾールに溶解せず, ブタールには溶解する。ニツケルザンテートは橙褐色(4-15-6)の沈澱であつて, ベンゾールに抽出され, 黄

橙色を呈す。硝酸処理アルミナにはモリブデンと同様に吸着されない。醋酸処理アルミナには吸着され, クロロホルムで展開する。コバルトザンテートは緑黒色でベンゾールに緑色に溶解する, この緑色の錯塩は興味あるものと思われる。硝酸処理アルミナには吸着しない。醋酸処理アルミナには弱く吸着する。ウラニル塩は醋酸性で橙色溶液を生成するが, ベンゾールに抽出されない。鉄ザンテートは醋酸性で褐色沈澱を作り, ベンゾールによつて褐色に抽出される。硝酸処理アルミナには吸着しない。醋酸処理アルミナに吸着し, ベンゾールで僅かに展開する。色は紫褐色(4-14-1)である。鉛, マンガン, 亜鉛は着色錯塩をつくらない。鉄, モリブデン, コバルト, ニツケル, 銅のザンテートは無極性溶媒の四塩化炭素に溶解しない。モリブデン, 鉄, ニツケル, コバルトの四金属はクロマトグラフによつて検出される。その吸着順位は第44圖

Fig 44



の様である。モリブデンの標準液は $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を使用した。醋酸性溶液10ccからベンゾール1ccで抽出し, ベ

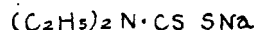
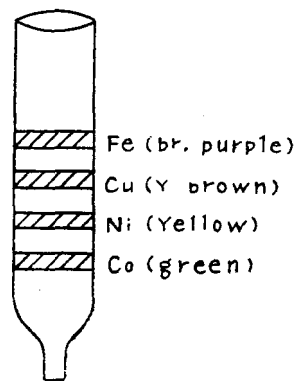
ンゾールで展開して 0.5 γ Mo を検出する事が出来る。極めて微小な結晶のクロム酸鉛鉍(紅鉛鉍Crocoite)とモリブデン酸鉛鉍(黄鉛鉍Wulfenite)を区別した。

ジエチルジチオカルバミン酸による金属クロマトグラフ分析法

ジエチルジチオカルバミン酸ソーダは $N(C_2H_5)_2 \cdot CS \cdot SNa$ なる式で、白色結晶性で、水、アルコールに溶解する。その構造はキサントゲン酸と類似している。種々の金属と反応するが、特に銅とは稀薄溶液で反応し黄色を呈するので、銅の定量法として非常によく用いられている。其他鉄、ニッケル、マンガン、コバルト、ビスマス等も着色錯塩をつくり、鉛、銀、水銀、錫、アンチモン、カドミウム等も反応する。そのために銅の定量法としては、ジチゾンの抽出液が屢々用いられている。この試薬をモリブデンの検出に用いた報告はない様であるが、筆者はモリブデンとの醋酸性反応物が赤紫色で四塩化炭素に抽出されない事を認めた。又ベンゾール、クロロホルムも溶解しない。アミルアルコール、ブタノールは溶解する。モリブデンの検出限量は 5cc 中で 1 γ であり溶液は桃色であ

る。銅の錯塩は黄褐色に四塩化炭素、ベンゾールに溶解する。当然アミルアルコール等には溶解する。コバルト錯塩はベンゾールに緑色に溶解し、ニッケルは黄色である。鉄は褐紫色に溶解する。ベンゾール抽出物を醋酸処理アルミナでクロマトグラムを作つた吸着順位は上層から鉄、銅、ニッケル、コバルトで第45図の様である。又有機溶媒に抽出される

Fig 45



態度をキサントゲン酸を対照すると次表の如し。

Table 26 醋酸性溶液から抽出。 ○溶 ×不溶

	キサントゲン酸				ジエチルカルバミン酸			
	AMYL.	CCl ₄	C ₆ H ₆	CHCl ₃	AMYL.	CCl ₄	C ₆ H ₆	CHCl ₃
Mo	○	×	○	○	○	×	×	×
Cu	○	×	×	×	○	○	○	○
溶媒	AMYL.	CCl ₄	C ₆ H ₆	CHCl ₃	AMYL.	CCl ₄	C ₆ H ₆	CHCl ₃

ジフェニルカルバゾンによる金属クロマトグラフ分析法

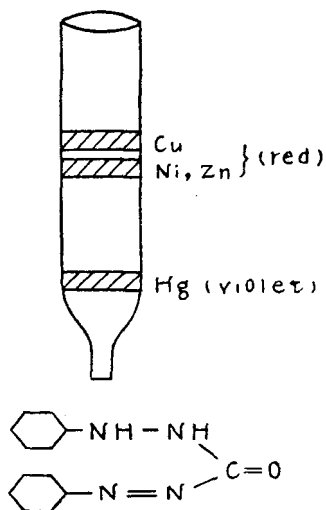
ジフェニルカルバゾンは $C_6H_5NH \cdot NH \cdot C \cdot O \cdot N : N \cdot C_6H_5$ なる式で橙色結晶粉末である。これは水銀と反応して、紫色乃至青色を

呈するので、水銀の検出又は定量に用いられている。併しアンモニウム塩、アンチモン、砒素、カドミウム、クロム、コバルト、銅、鉄、鉛、マンガン、銀、亜鉛其他によつて妨害されるので、常に水銀のみを昇華して分離

後測定せねばならない。筆者は次の様な実験を試み満足すべき結果を得た。

水銀錯塩は莖色である。ヂフェニルカルバゾンは一アンモニア性では橙赤色の水溶液である。これは四塩化炭素に抽出されないが、水銀を加えれば莖色の錯塩は抽出される。ブタノール、アミルアルコールには極めてよく溶解する。10cc中 0.2 γ Hgが四塩化炭素で抽出検出される。銅錯塩は中性で赤色に四塩化炭素に抽出され、PH9のアルミナに吸着し、クロロホルムで展開する。鉛は抽出されない。コバルト錯塩は赤色沈澱で中性乃至アルカリ性で四塩化炭素に抽出されない。ニツケル及び亜鉛錯塩は赤色に抽出される。ニツケルとコバルトは相違している。PH9のアルミナによる吸着順位は第46図の様である。四塩化炭素で抽出し、クロロホルムで展開した。銅錯塩の色は赤色(23-41-7)で水銀は莖色(20-14-5)である。水銀の実用的な検出法として非常に優れていると思われる。

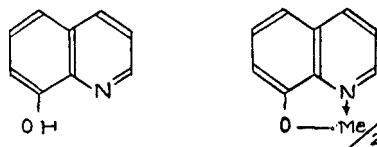
Fig 46.



オキシシンによる金属クロマト

グラフ分析法

オキシシン C_9H_6NOH は非常に一般的な有機試薬である。オキシシンと金属とは多様な形の

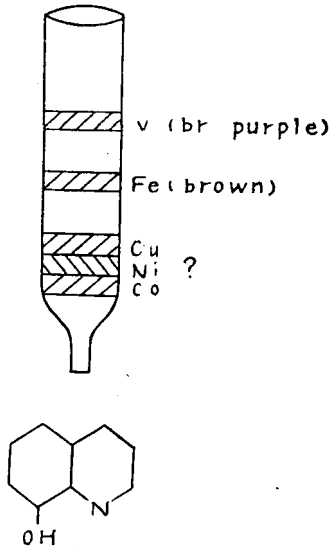


錯塩を作るが最も普通には $-OH$ の水素が金属と置換し、窒素を配位した安定な五員環のキレート化合物を生成すると考えられる。この際水溶液からの沈澱は殆ど全部が $100^\circ C$ で脱水しない2分子以上の結合水をもっている。これは配位した水とも考えられるが二価金属の配位数は普通4で考えねばならぬ。この水を配位したオキシシン金属錯塩は無極性溶媒に殆ど溶解しないので、筆者のクロマトグラフ法に用いられない。無極性溶媒に抽出される元素はヂチゾンとは逆に高原子価の金属であつて実際に検出法に応用されるのはバナジンと鉄に過ぎなかつた。セリウムについては確定的な結論を得ていない。次にバナジンと鉄についての結果を報告する。

バナジンの標準溶液は V_2O_5 から調製した。バナジンのオキシシン塩には種々な式が呈出されている。醋酸性で反応させた青黒色の塩はクロロホルムに易溶、四塩化炭素に不溶、ベンゾールに可溶であつた。ベンゾール抽出液をPH9のアルミナ吸着管に通すと、黄色に分解して吸着される。硝酸処理のアルミナを用いると青黒色に強く吸着される。クロロホルムで殆ど拡散しない。エチルアルコールを添加すると展開し、紫褐色を呈して降下する。アルミナは完全に脱色される。クロロホルム抽出液を吸着させると、吸着帯の巾が広くな

る。アルコール拡散は同じである。クロロホルムの鉄、バナジン抽出液を吸着させ、アルコールで展開すると同時に降下して分離しない。ベンゾール抽出液を硝酸処理アルミナで吸着させ、クロロホルム 0.5cc で展開したものは第47図の如し。

Fig 47.

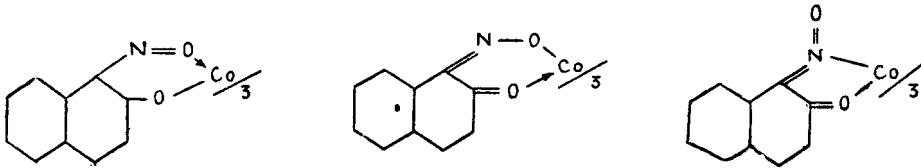


バナジンの色は 8—14—15—1~3 で鉄は 12—14—15—1~2 である。色相—明度—彩度を示す。過剰のオキシンは黄色乃至黄緑色を示す。鉄よりもバナジンの方が黄褐色を帯びている。バナジンのアルコール展開の最終の色は 2—14—2~4, 鉄は 6—14—2~4 である。バナジンの検出限量は 5cc の水溶液から 0.1 γ である。鉄 200 γ 共存にてバナジン 1 γ が検出された。其他については鉄, 銅, コバルト, ニッケルの順になるがこれらは溶解度等から検出法としては望みなく又はたして溶液として抽出されるかも疑わしい。吸着実験中紫外線に照射された方は変色する。鉄とニッケルの際アセトンで展開すると青色になる。

ニトロソナフトールによる
金属クロマトグラフ分析法

α 又は β =ニトロソ β 又は α ナフトールがコバルトの試薬として用いられている。

コバルトは 3 価に酸化後反応して安定な次の様な化合物のいずれかを作る。



ニトロソナフトールはビスマス, 銅, 鉄, コバルト, 銀, 錫, チタン, ジルコニウム, ウラン其他の元素と反応するが, 反応生成物が無極性溶媒に抽出される元素は鉄とコバルト, パラジウムに過ぎなかつた。

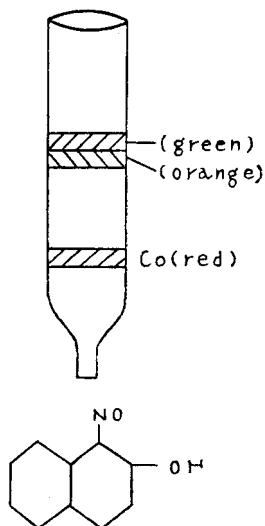
コバルトの分析法

微量のコバルトを検出する際には試薬の過剰の黄色はコバルト錯塩の赤色の検出を妨げる。クロマトグラフを行い従来よりも正確な検出法が得られた。鉄を含まない試料を中和

後醋酸性とし, 試薬の醋酸溶液を加え, 四塩化炭素で抽出し, 脱脂綿で濾過した後, PH9 のアルミナでクロマトグラフを行う。クロロホルムで拡散するとよくコバルト錯塩は展開する。過剰の試薬は上層に緑色及び橙色で強く吸着する。それは第48図の様になる。コバルトを定量する際には濾液の赤色を比色管にとつて比色する。プルフリツヒのS53のフィルターを用いる。本法によるコバルトの検出限量は 0.5 γ Co/100cc 水溶液である。鉄は全く

同様に反応する。鉄が数mg以下ならクツペ

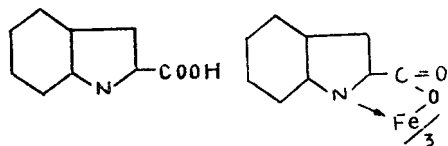
Fig 48.



ロンで酸性で除去する。鉄10mgに対してクツペロン0.1gを加えれば充分である。クツペロンの過剰はコバルトの検出法の妨害にならない。銅を含有するなら、鉄を塩基性醋酸鉄として濾別後、クツペロンで銅を除く。銅が数mg以上なら硫化水素で除く。鉄が微量なら α -インドールカルボン酸の四塩化炭素液で抽出除去出来る。オキシンは用いられない。

α -インドールカルボン酸による金属クロマトグラフ分析法

本試薬は下記の様な化学式を持つ殆ど白色の結晶性粉末で、有機溶媒に溶解する。この試薬による分析法は従来見当たらない。銅、コ



バルト、ニツケル、鉄、セリウム等と微酸性乃至中性液で白色乃至着色沈澱を作る。その

中で三価の鉄と四價のセリウムの錯塩は四塩化炭素に溶解する。三価のセリウムは溶解しないらしい。PH9のアルミナでクロマトグラフ法を行うとセリウムの次ぎに鉄が吸着される。両元素とも赤色を呈する。セリウムとネオジウム等の3価稀土類元素と分離出来る。鉄は稀薄溶液を成可く少量の醋酸でPH5に調節してインドールカルボン酸を加え、四塩化炭素で抽出される。醋酸塩を多量に加えると抽出が不完全となる。抽出液は2n 塩酸と振盪すると鉄は塩酸層に溶解する。塩酸溶液にロダン塩を加えてロダン鉄の赤色を定量する。コバルト3.5 mg, 銅5 mg, ウラン6mg, 鉄66.6 γ 含む100ccの溶液を醋酸でPH5位に調節する。試薬のクロロホルム溶液を加えて抽出後クロロホルムの赤色溶液を比色するに約30 γ であつた。この方法で200 γ 迄の鉄が比色される。正確を要する際は塩酸と振りロダン法で比色する。22 γ の鉄で行いロダン法で測定するに19 γ が検出された。PH5.5~6になると試薬自身が沈澱する。その条件で行うに22 γ の鉄を加えて22 γ が回収された。コバルト7mgと鉄22 γ を混合し、醋酸ソーダを加えず、PH5で抽出してロダン法で比色するに空試験と同様であつた。コバルトとロダン塩が反応して鉄の検出を妨害する時に本法は適用される。インドールカルボン酸は多量のコバルト中の微量の鉄の分離定量に適している。これはヂチゾンの逆に相当している。

稿を終るにのぞみ御指導と御鞭撻を賜つた東大黒田和夫博士、岡大大島良雄博士、東工大田中実講師、東工大植村琢博士、東大木村健二郎博士、田代三郎氏、御校閲を賜つた岡大梅本春次助教授其他精神的援助を与えられた多数の方々へ心から感謝致します本研

CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF METALS BY ORGANIC REAGENTS (Ist Report)

BY Takashi ASHIZAWA.

The principle of this method is to combine the metals with organic reagents, then extract them with non-polar solvents, and determine them by making chromatograph with adequate adsorbents.

Dithizone is used to determine Hg, Cd, Bi, Ag, Cu, Zn, Ni, Co, Tl, Pb, Pd and its isotopes, Pt group, Au, etc.

Diphenylcarbazone is applicable to determine Hg, Cu, Zn, Ni, etc.

Xanthate is useful to determine Mo, Cu, Ni, Co, etc.

α -or β - Nitroso β - or α -naphthol is used to determine Fe, Co, earthy acids, etc.

Diethyldithiocarbamate is used to determine Mo, Cu, Ni, Co, Fe, etc.

Oxine series are useful to determine Cu, Ni, Fe, V, rare earth etc.

α -indolcarbonic acid is applied to determine Fe, Co, rare earth etc.

Acethyl acetone is used to determine Th, Fe, etc. Some other organic reagents were used moreover.

There are some elements of which necessary condition for quantitative determination is still not decided or the order of adsorption is indefinite.

As adsorbents alkaline, neutral or acid alumina, diatom earth and aluminate, magnesium carbonate, calcium carbonate, urea formaline resin, heulandite, mordenite, desmine, chabazite etc were used.

With this method the author tried several determinations on rocks, minerals, mineral springs, organisms etc.

The contents of Cu, Zn, Ni and Co in rocks were 0.007, 0.008, 0.002 and 0.004% respectively. Cobalt content proved to be more than that of nickel.

The mercury content of rocks was proved to be 10 times more to Clarke number, bismuth and cadmium content as same as or less than Clarke number. Silver in plants, soil and mineral waters, platinum in serpentine; mercury, cadmium, bismuth etc in mineral waters, trace heavy metals in organism, etc were determined. Radium B and Thorium B in hot spring waters were used as tracer.

As organic solvents: methyl-, ethyl-, butyl-, amyl-, octyl alcohol, dioxan, benzol, toluene, xylol, petroleum ether, ether, ethylacetate, chloloform, carbon tetrachloride, carbon disulfide etc were applied.

究は文部省科学研究費の補助を受けて行つて いる事を附記し当局に感謝致します。

COLORIMETRIC DETERMINATION OF MAGNESIUM IN BLOOD TAKASHI ASHIZAWA.

The usual methods for the determination of Magnesium were phosphate or oxin method. But these methods proved both unsatisfactory, because their principle was based on precipitation method and excess reagent must be washed away. The author's method eliminates most part of these faults. 1) 0.1—0.3cc of blood is used. So this method is applicable to small animals. 2) Excess reagent need not be removed. 3) As the author's method is not based on precipitation reaction, risk of incomplete precipitation excluded. 4) The existence of calcium does not interrupt the reaction. 5) Forty minutes are enough for the whole determination.

Procedure: Take 0.1—0.3cc of blood in a crucible. Ignite it by burner or in electric muffle, then cool and dissolve the ignited ash in 0.2cc of distilled hydrochloric acid with the aid of heat. Transfer the sample solution into a centrifuge tube, make alkaline by adding 0.2cc of ammonia, heat it at 70°C for 2minutes, then centrifuge.

Transfer supernatant ammoniac soln., containing about 0.001-0.01mg of Mg in to a colorimetric tube with capacity of 10cc. Adjust the volume of solution to 5cc. Add 0.1cc of 0.01% P-Nitrobenzen-azo- α -naphtol in 2N NaOH soln., Then compare the resultant bluish violet color with standard Mg solution prepared similarly and simultaneously.

When exact determination is necessary, ammonium chloride must be removed by sublimation. The other dye reagents useful as a substitute are P-Nitrobenzene-azo-resorcinol, I-Hydroxy-2,4-dinitrobenzen-azo-naphtol.

P-Nitrobenzeneazo 8-hydroxyquinoline, etc. (July 15, 1950)
