

JAERI-M

5 4 2 6

吸光光度法によるトリウム-クロロホスホ
ナゾIII 錯体の組成決定

1973年10月

山 本 忠 史

日 本 原 子 力 研 究 所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

吸光光度法によるトリウム-クロロホスホナゾIII錯体の組成決定

日本原子力研究所原子炉化学部

山本 忠史

(1973年9月27日受理)

トリウムはクロロホスホナゾIIIと1M塩酸溶液で錯体をつくり光度定量に利用できる。モル吸光係数は 4.6×10^4 ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) (690nm)である。錯体は3-メチル-1-ブタノールに抽出されると吸収極大波長が移動しモル吸光係数 1.3×10^4 (670nm)に増加する。モル比法, 傾斜比法, 連続変化法を適用してトリウム錯体の水相および有機相における組成を求めた。用いたクロロホスホナゾIIIの純度は60%と推定された。金属:試薬の比は水相では1:1, 有機相では1:2と推定される。

錯体の構造としてはすでにSavvinがアルセナゾIII錯体について提案した形と同様に試薬の対称形の官能基のうち一方のアゾ基, ホスホン基, フェノール基がトリウムに配位した形をとると考えられる。吸収曲線と構造の関係はキノンヒドラゾ型共鳴系で説明される。

Spectrophotometric Study of the Reaction
between Thorium and Chlorophosponazo III

Tadashi YAMAMOTO

Chemistry Division, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received September 27, 1973)

Thorium forms a colored complex with Chlorophosponazo III in 1 M hydrochloric acid. The molar absorption coefficient of the complex is 4.6×10^4 ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) at 690 nm. When the complex is extracted with 3-methyl-1-butanol, the absorption peak shifts to the shorter wavelength and the molar absorption coefficient in the organic phase becomes 13×10^4 at 690 nm. The composition of the thorium - Chlorophosponazo III complexes in both aqueous and organic phases was estimated by mole ratio method, slope ratio method and continuous variation method. The purity of the reagent used was estimated as 60 %. The ratio of metal to the reagent is likely to be 1 : 1 in 1 M hydrochloric acid and 1 : 2 in 3-methyl-1-butanol.

The structure of the complexes is probably similar to that proposed for the Arsenazo III complexes by Savvin. Thorium combines with one of the two symmetrical functional groups of the reagent. Azo, phosphonic and phenol groups coordinate the central metal ion and form stable six-membered rings.

目 次

| | | |
|-----|---------------|----|
| 1 | 序 論 | 1 |
| 2 | 実 験 | 3 |
| 2.1 | 器具および試薬 | 3 |
| 2.2 | 実験操作 | 3 |
| 3 | 結果および考察 | 4 |
| 3.1 | 試薬について | 4 |
| 3.2 | 水溶液系における錯体の組成 | 5 |
| 3.3 | 有機相における錯体の組成 | 6 |
| 3.4 | 混合溶媒における錯体の挙動 | 7 |
| 3.5 | 錯体の構造について | 8 |
| 4 | 結 語 | 10 |

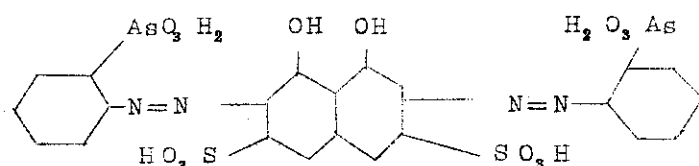
Contents

| | | |
|-----|--|----|
| 1 | Introduction | 1 |
| 2 | Experimental | 3 |
| 2.1 | Instruments and Reagents | 3 |
| 2.2 | Procedure | 3 |
| 3 | Results and Discussion | 4 |
| 3.1 | Reagent Chlorophosphonazo III | 4 |
| 3.2 | Composition of the Complex in Aqueous Solution | 5 |
| 3.3 | Composition of the Complex in Organic phase | 6 |
| 3.4 | Behavior of the Complex in mixed Solvents | 7 |
| 3.5 | Structure of the Complex | 8 |
| 4 | Conclusion | 10 |

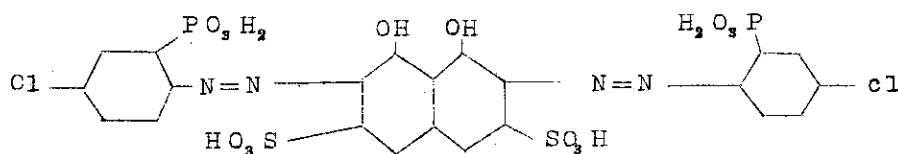
1. 序 論

トリウム，ウラン，プルトニウムなどのアクチノイド元素の吸光光度定量にはクロモトローブ酸のアゾ誘導体が広く用いられている。その中でもアルセナゾⅢ (2, 7-bis-(2-arsenobenzeneazo)-1, 8-dihydroxynaphthalene-3, 6-disulfonic acid) は選択性の良いことおよびモル吸光係数が 10^5 を越える感度の高いことで代表的な発色試薬であり，各種の試料の分析への応用のほか，錯体の組成・構造の研究が行われている。¹⁾

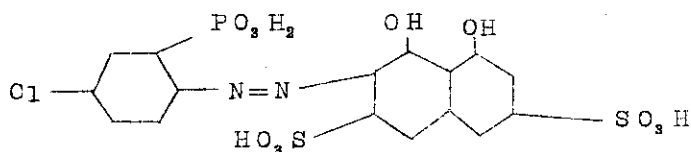
クロロホスホナゾⅢ (2, 7-bis-(4-chloro-2-phosphonobenzeneazo)-1, 8-dihydroxynaphthalene-3, 6-disulfonic acid) はアルセナゾⅢのアルソノベンゼン基の代わりに4-クロロ-2-ホスホノベンゼン基を官能基とした試薬で，これまでにトリウム，²⁾ プロトアクチニウム，³⁾ ウラン⁴⁾ ネプツニウム，⁵⁾ プルトニウム⁶⁾ などのアクチノイド元素のほかランタノイド，⁷⁾ カルシウムおよびマグネシウム⁸⁾ などについて光度定量法が報告されている。しかし錯形成反応に関する研究報告は少ない。



アルセナゾⅢ



クロロホスホナゾⅢ



クロロホスホナゾⅠ

クロロホスホナゾⅢ錯体の抽出について：上に列挙した各元素の定量方法は、いずれもが水溶液で発色させるものである。抽出光度法としては Buděšínskýら⁹⁾によってクロロホスホナゾ D A L - クロロホスホナゾⅢのスルホン酸基にアニリノ基を結合させたものを用いるランタノイドの定量法のみがこれまでに報告されている。

筆者は、さきにクロロホスホナゾⅢ錯体が水に難溶性のアルコールによって抽出されることを見出し、トリウム¹⁰⁾およびウラン(Ⅳ)¹¹⁾の抽出光度定量法を確立した。抽出光度法では濃縮操作を兼ねるため高感度となるなどの利点があるほか、本例ではアルコールに抽出した場合にモル吸光係数が塩酸系に比べて表1に示すように著るしく増大した。

本報告の目的：水溶液相および有機相におけるトリウム-クロロホスホナゾⅢ錯体の組成を求め、モル吸光係数が増大する原因について考察を行なう。組成決定には純品の試薬を用いるか、純度が知られている必要がある。しかしアルセナゾⅢをはじめこの種のビスアゾ試薬では現在の時点において有効な分離法が確立されておらず、合成過程からの不純成分の混入が避け難たい。従ってまず純度未知のまま水溶液系において種々の検討を行ない、従来アルセナゾⅢなどについて知られている事実および理論を援用して、用いたクロロホスホナゾⅢの純度を推定した。次いで有機相における錯体について組成を求める実験を行なった。

2. 実 験

2.1 器具および試薬

2.1.1 器具

吸光度および吸収曲線の測定には島津製作所製分光光度計 QV50 および日立製作所 124 形ダブルビーム分光光度計を使用した。吸収測定セルは光路長 1 cm のガラス製セルを用いた。

抽出振とう機はイワキ製 KM シェーカーを使用した。

2.1.2 試薬

(1) トリウム標準溶液 硝酸トリウム $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.20 g を 0.2 M 塩酸 500 mL に溶かし、その一部をとり、キシレノールオレンジを指示薬として標準 EDTA 溶液で滴定した。200 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ の溶液は、原液の一定量を取り、塩酸を加えて砂浴上で蒸発乾固させ、0.2 M 塩酸で一定量に希釈して調製した。

(2) クロロホスホナゾ III 同仁薬化学研究所製 D-タイトクロロホスホナゾ III (2 ナトリウム塩) 製造番号 B702513 を水に溶解して用いた。なお純度その他の問題点については 3.1 に述べる。

(3) その他の試薬 3-メチル-1-ブタノール (イソアミルアルコール) およびその他の試薬はいずれも市販特級試薬を使用した。

2.2 実験操作

水溶液系の検討—メスフラスコ (10 または 20 mL) にトリウム、塩酸、クロロホスホナゾ III 水溶液の所定の量を取り、水でうすめる。

有機相の検討—分液漏斗 (100 mL) にトリウム、塩酸、クロロホスホナゾ III 水溶液の所定の量を取り、水で 50 mL にする。3-メチル-1-ブタノールを正確に 10 mL 加え、約 5 分間振りまぜる。水相を捨て、有機相を、あらかじめ無水硫酸ナトリウム 1 g を入れた栓付三角フラスコにとり、軽く振りまぜて混入した水を除く。水を対照として吸光度を測定する。

3. 結果および考察

3.1 試薬について

クロロホスホナゾⅢは Nemodrukら¹²⁾によって、最初に合成された。しかし Fergusonら⁸⁾は Nemodrukらの方法では合成できなかったので新たな方法を提案した。その後 Buděšinský¹³⁾も同様の指摘を行ない、Fergusonらによる方法を推奨している。方法の概略は、2-アミノ-5-クロロベンゼンホスホン酸をジアゾ化し、次いで酸化カルシウム、ビリジン存在下でクロモトローブ酸とカップリングさせ、塩酸溶液中で析出させるものである。精製は水酸化ナトリウム溶液に溶解し、塩酸溶液に析出させる再結晶法とカルシウムを除くために陽イオン交換分離法である。本実験で使用したクロロホスホナゾⅢも同様の方法で調製されたものである。黒紫色粉末で、水溶液は赤紫色澄明である。水溶液の吸収曲線は前報¹⁴⁾に図示したように、Fergusonらの報告したもの⁸⁾とよく一致している。

合成法および精製法から予測される不純物には次のものがある。

- (a) カップリングの時にビスアゾ化合物とならずにモノアゾでとどまったもの(クロホスホナゾⅠに相当)
- (b) 2-アミノ-5-ベンゼンホスホン酸に混在し得る異性体から合成されるもの、すなわちホスホン酸基がアゾ基に対してオルトの位置ではなくてメタあるいはパラの位置にあるもの
- (c) クロモトローブ酸(1,8-dihydroxy naphthalene-3,6-disulfonic acid)の4,5の位置にカップリングしたもの
- (d) 塩化ナトリウム

Buděšinský¹³⁾によればクロロホスホナゾⅢの場合、上記の製法では2,7-ビスアゾ化合物が65%、モノアゾ誘導体が30%、その他副反応物が5%のものが得られている。3.2に述べるように本研究で使用したクロロホスホナゾⅢの純度は60%と推定された。残りの不純物のモノアゾ化合物が主としてクロロホスホナゾⅠならば現在までに知られている次の点から、本報告で検討した諸条件において錯形成反応に関与しないものと考えられる。

1) クロロホスホナゾⅠと金属イオンの錯形成反応はPH領域で起り、本報告で取り扱う塩酸濃度1M以上のような領域では反応しない。¹³⁾

2) クロロホスホナゾⅠ錯体の吸収は580~605nmに吸収極大があり、¹³⁾クロロホスホナゾⅢ錯体について本報告で測定した波長(670nm以上)における寄与は小さい。

この2点と全く同様のことが、アルセナゾⅢとアルセナゾⅠの場合において確かめられている。不純成分の(b)に相当するものは立体構造的に考えて反応性が劣り、¹⁵⁾(c)は合成される収率が小さいといわれている。なおFig.5および10を除くFig.1~11においては、クロロホスホナゾⅢの濃度は純度が100%として表示してある。

3.2 水溶液系における錯体の組成

3.2.1 反応の概略と吸収曲線

トリウムは 0.5 ~ 2 M 塩酸溶液中でクロロホスホナゾ III と反応し、緑色の錯体をつくる。630 および 688 nm に吸収極大を示し、688 nm におけるモル吸光係数 (ϵ) は 4.6×10^4 ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) である。

Beer の法則が成立つので定量分析に利用することができる。¹⁶⁾ なお Fadeeva ら²⁾ は ϵ を 4.31×10^4 (690 nm) と報告している。

吸収曲線を Fig. 1 に示した。0.5 ~ 2 M 塩酸溶液で試薬自身は 545 nm に吸収極大があり、630 ~ 640 nm に肩状の吸収を示す。トリウムを加えるにつれて 630 および 684 ~ 688 nm の吸収が増大し、545 nm の吸光度が減少する。以後の検討には 545 と 688 nm の吸光度を測定した。

3.2.2 組成決定実験

(a) モル比法 試薬量を一定にしてトリウム量を増加した場合 (Fig. 2) には 545 nm の吸光度は減少し、688 nm の吸光度は増加するが、やがて一定値を示す。折点はともにクロロホスホナゾ III の量に対してトリウムの量が 0.58 倍の点に現われる。なお 598 および 480 nm に等吸収点が認められた。598 nm に等吸収点が存在することは 3.1 で述べた仮定の正しさを裏付けている。また錯体がただ一種類であることがわかる。

トリウム量を一定にしてクロロホスホナゾ III 量を増加させると (Fig. 3), 545 および 688 nm ともにトリウムに対してクロロホスホナゾ III が 1.7 倍に相当する所に折点が現われる。

両方の結果ともに、試薬の純度を無視すれば、金属 (M) 対試薬 (R) が 1.7 になる。アルセナゾ III またはクロロホスホナゾ III と各種イオンの錯体については M : R が 1 : 1 あるいは 1 : 2 の組成になると考えられている。こゝで得た結果 M : R = 1 : 1.7 から水溶液中ではトリウム-クロロホスホナゾ III 錯体は 1 : 2 ではありえない。1 : 1 錯体であるとすれば逆に試薬の純度が計算され、60% となる。この値は Buděšinský¹³⁾ が報告している値 (65%) とほぼ一致する。

(B) 傾斜比法 結果を Fig. 4 に示した。この場合でも試薬の純度を無視すれば、直線の勾配から錯体の組成は M : R は 1 : 1.7 となりモル比法で得られた値とよく一致する。

(C) 連続変化法 この方法ではあらかじめ正確に試薬濃度を知らねばならない。上記の (a) および (b) で得た値から純度 60% として実験を行なった。Fig. 5 に示されるように、M / M + R が 0.48 の点で錯体の吸光度は極大値となる。

結果のまとめ：1 M 塩酸溶液中ではトリウムはクロロホスホナゾ III と組成比 1 : 1 の錯体を生成すると考えられる。Fadeeva ら²⁾ は連続変化法によって調べた結果、トリウムは 1 ~ 2 M 塩酸中で 1 : 2 の錯体が生成すると報告しているが、試薬の純度その他の条件については述べていない。また同報告でジルコニウムも 2 M 塩酸中で 1 : 2 錯体を生成するとしているが、筆者らがジルコニウムについて、¹⁷⁾ 先に述べたトリウムと同様の検討を行なった結果では 1 : 1 錯体になると考えられた。なおその場合には試薬の純度は 62% の値が得られた。

3.3 有機相における錯体の組成

3.3.1 抽出挙動の概略と吸収曲線

トリウム-クロロホスホナゾIII錯体は、塩酸溶液から3-メチル-1-ブタノールに抽出され、水相の塩酸濃度が2.0~3.0 Mの範囲で、吸光度は一定となる。0~1.5 ppmの範囲でBeerの法則が成立するので定量分析に利用することができる。¹⁰⁾水相50 mlから、有機相10 mlで抽出した場合のみかけのモル吸光係数は、 $1.3.2 \times 10^4$ ($\ell \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)であるが、溶媒の溶解による容積変化(22°Cにおける平衡時の有機相の容積は9.25 mlとなる)を補正すれば $1.2.2 \times 10^4$ となる。

クロロホスホナゾIIIおよび錯体は容易に有機相に抽出される。振りませ時間が20秒間でも直ちに平衡に達する。また、あらかじめクロロホスホナゾIIIを溶解した3-メチル-1-ブタノールをもちいて、トリウムの塩酸溶液と振りませた場合でも40秒間振りませると平衡に達した。錯体の吸光度は安定で、少なくとも2時間以内では変化しない。抽出後の水相に残存するトリウムの定量を行なったが、20 μg のトリウムを抽出した場合水相には検出できなかった。抽出率98%以上といえる。

吸収曲線をFig. 6に示す。600 nm以下では1 M塩酸中とほとんど変化はない。試薬ブランクは545 nmのほか570 nmに極大が現われ、650 nm以上では吸光度が減少する。錯体の吸収極大は620と670 nmとなり、1 M塩酸の場合よりも短波長へ移る。

3.3.2 組成の決定

溶媒抽出される錯体の組成比を吸光光度法で求める場合、関与する種の二相間の分配を考慮しなければならないので一般的には単相系に比べて複雑となる。モル比法、傾斜比法、連続変化法を二相系に適用する場合の理論的根拠についてはPierceら¹⁸⁾によって研究され、錯体の解離定数が小さい場合には、単相系と同様に上の三つの方法を用い得ることが示された。

トリウム-クロロホスホナゾIIIの抽出系では次のような特性がある。

- i) 錯体、試薬ともに水相、有機相両方に溶解しうる。
- ii) 錯形成反応が速く、錯体の相の移動も含めて平衡に達するのが速い。
- iii) 錯体の安定度定数はかなり大きい。
- iv) トリウムイオンは有機相に存在しないが、3.3.1に述べたように有機相のクロロホスホナゾIIIと容易に錯形成し容易に抽出される。

以上の点に基づいて水溶液系に用いた三つの方法を抽出系に適用を試みた。

(a) モル比法 トリウム量を一定にしてクロロホスホナゾIII量を増加させると、670 nmの吸光度は増加しトリウムに対してクロロホスホナゾIII量が3.7倍の所に明確な折点が現われる(Fig. 7)。3.2で求めた試薬純度の値をもちいて補正すればM:R比は1:2.2となる。

試薬量を一定にしてトリウム量を変化させると、Fig. 8に示す結果が得られた。クロロホスホナゾIII濃度が 1.25×10^{-8} M(補正值 7.5×10^{-9} M)に対してトリウム濃度が 5.2×10^{-9} Mまでは670 nmの吸光度が増加するが、それ以上ではトリウム量が増加するにつれてやゝ減少する。試薬自身の吸収の寄与が大きい545 nmでは吸光度はトリウム量の増加につれて単調に減少し、M:Rが1:2.7(補正值1.6)に相当する点に折点が現われた。

またトリウム濃度が 3.4×10^{-9} M までは 475 nm および 598 nm に等吸収点が認められたがそれ以上では 598 nm の吸光度は低くずれる。クロロホスホナゾⅢに比べてトリウムの量が少ない場合にはただ一種の錯体が生成するが、トリウムが過剰になると化学量論的な錯形成反応ではなく二種以上の錯体が存在すると考えられる。

(b) 傾斜比法 結果を Fig. 9 に示した。直線の勾配比は M : R が 1 : 4.1 (上記と同様に補正すれば 1 : 2.5) に相当する。しかし(a)で述べたように金属が過剰の場合には化学量論的でない可能性があり、金属 1 モルに対して試薬のモル比が高い値となる。

(c) 連続変化法 この系に連続変化法を適用するには試薬濃度の問題の他に(a)に述べた逐次錯形成の可能性があるため、得られた結果は吟味を要する。抽出系において水相中で逐次錯形成がある場合には連続変化法を一般に適用できないが、2種以上の錯体がともに抽出される場合は必要な条件が満たされれば組成比に対する知見が得られる。¹⁹⁾ トリウム-クロロホスホナゾⅢの抽出系では(a)および(b)の結果によるとトリウムに比べて試薬量が少くない場合には二種以上の錯体が存在する可能性があるが、M : R が 1 : 2 錯体が存在しその安定度定数がかかり大きいことが推定される。

試薬純度を 3.2 で求めた値 (60%) をもちいて、670 nm の吸光度を測定した結果を Fig. 10 に示す。M / (M + R) が 0.31 の点で錯体の吸光度は極大値になる。

結果のまとめ： トリウムは 3-メチル-1-ブタノール相中でクロロホスホナゾⅢが十分な量存在すれば M : R 比が 1 : 2 の錯体を生成すると考えられる。アルセナゾⅢ類似体についてこれまでに 1 : 3 あるいは 1 : 4 の組成比になると報告された例²⁰⁾があるが、試薬の純度について配慮されておらず、また配位子の大きさを考えると金属イオンのまわりに 3 個以上配位することは無理であり、現在ではほとんど顧みられていない。

3.4 混合溶媒における錯体の挙動

水溶液系において塩酸濃度を 1 M に保ちながら、アセトン、エタノール、2-プロパノールの影響を調べた。いずれの溶媒でも同様の挙動をする。トリウムに対してクロロホスホナゾⅢの量が十分に存在する時は、エタノールの量が増えるにつれて吸収極大は 690 nm から徐々に短波長へ移動する。また極大における吸光度は増加しエタノールが 40% 存在すると約 1.7 倍、90% では 2.9 倍となりほぼ 3-メチル-1-ブタノール相の場合と同じ吸光度となる。しかしクロロホスホナゾⅢに対してトリウムが過剰の場合には 40% エタノールに対して約 1.5 倍にまで増加するが、90% エタノールにおいても約 1.6 倍程度にとどまる。

エタノール等の影響については溶媒の誘電率の変化が錯体の構造に変化を与えるためであると考えられる。しかし今回の実験では光度法による検討にとどめ、今後の課題とした。なお Savvin²¹⁾ によってアルカリ土類元素-ビスアゾ試薬錯体の混合溶媒系における発色反応の研究が行われたのをはじめとしてこの分野の研究が注目されて来ている。

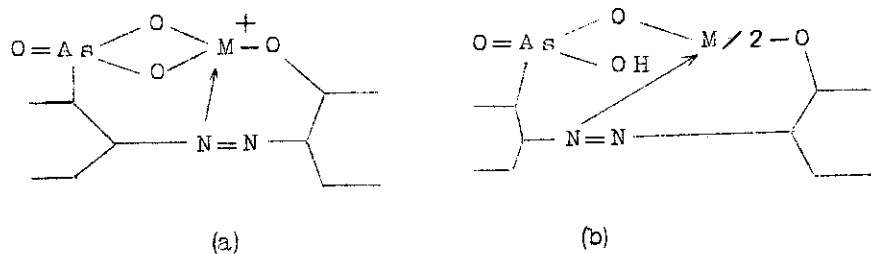
3.5 錯体の構造について

クロロホスホナゾⅢのプロトン錯体の解離定数が Buděšinský らによって報告されている²²⁾ $pK_1 \sim pK_{10}$ の値はそれぞれ 1.4, 6, 11.1, 9.4, 7.0, 4.2, 1.5, 0.6, 0.3, -0.4, -1.9 が与えられている。 pK_1, pK_2 はナフタレン核のフェノール基, $pK_3 \sim pK_6$ はホスホン基, pK_7, pK_8 はスルホン基のプロトンの解離に対応し, pK_9, pK_{10} は硫酸溶液で生成するプロトン錯体の解離定数である。

クロロホスホナゾⅢ錯体は水溶液中ではスルホン基が解離した陰イオンであるが, アルコールに抽出される場合にはスルホン基の解離がおさえられた形であると考えられる。塩酸濃度が 1 M 以上では定量的に有機相に移るが, それ以下の酸濃度では水相に分配される。

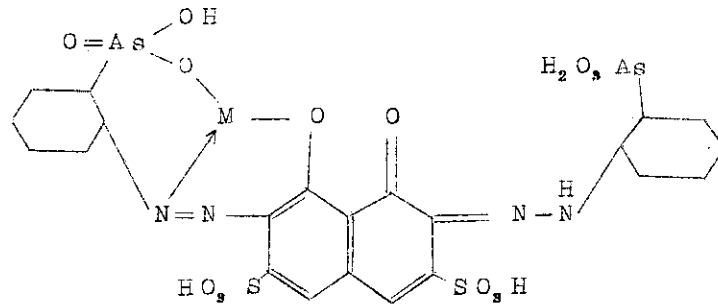
アルセナゾⅢ類似体の錯体構造についてはこれまでに各種の提案がなされた。Buděšinský²³⁾ は 1 : 1 錯体では試薬のナフタレン核の 2 個のナフタレン核と 2 つのアルソン酸基それぞれのプロトンがとれて, 中心金属の 4 つの配位座を占める構造になり, 1 : 2 錯体ではまったく同様にして試薬 2 分子が金属の 8 個の配位座を直交するように占める構造を提案している。根拠として金属酸化物の金属と酸素の結合距離がアルセナゾⅢ類似体について上記の構造を考えたときの酸素と金属の結合距離が一致することを挙げている。しかし一般には配位しやすいと考えられているアゾ基について考慮されていないことと, 吸収曲線との対応が説明されていない点に疑問がある。

一方 Savvin²⁴⁾ はトリウム-アルセナゾⅢ錯体の生成時に放出される水素イオン数を高周波滴定で測定し, 1 : 1 錯体では下図の(a), 1 : 2 錯体では下図の(b)の結合形を考えた。



筆者は Savvin の構造が正しいと考える。その直接的な証明とはなり得ないが傍証として次に述べる実験結果を挙げる。さきにトリウムとカルボキシアリセナゾ(2-(2-arsono-benzeneazo)-7-(2-carboxybenzeneazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid)の錯形成を利用する光度法について報告した。²⁵⁾ その定量条件(0.3 N 硝酸)においてトリウム-カルボキシアリセナゾ錯体はアルセナゾⅢあるいはクロロホスホナゾⅢ錯体と同様の 630 および 675 nm に二つの極大のある吸収曲線を示す。その場合に鉄(Ⅲ)が存在すると正の妨害となるが, 吸光度の加成性がなく異常に吸光度が増大した。²⁶⁾ その場合の吸収曲線の変化を Fig. 11 に示した。原因として鉄(Ⅲ)がトリウム錯体に結合した Bimetallic ternary complex が生成しているものと考え。トリウム錯体が Buděšinský の提案する構造をとるならば, このような現象はまったく起り得ないはずである。

アルセナゾⅢ錯体の構造と吸収曲線の関係については Nemodruk²⁷⁾ によって説明されている。試薬のみではクロモトローブ酸の 2, 7 の位置にあるアゾ基を中心とした二つの対称的な吸収帯が同一の吸収スペクトルとなってあらわれて 550 nm に極大を示す。金属錯体を形成すると 620 付近および 670 nm に二つの吸収極大があらわれるのは片方の官能基だけが金属イオンと結合して対称性が乱されることを示している。金属イオンはナフタレン核の OH 基のプロトンに代わり、アゾ基とアルソン酸基とで二つの六員環を形成する。その影響を受けてナフタレン核の別の OH 基のプロトンが逆側のアゾ基に押しやられてキノンヒドラゾの構造になり錯体は安定となる。



中心になる金属イオンの半径が大きく、荷電の高いもの程安定で強い吸収を示すことを指摘している。

トリウム-クロロホスホナゾⅢ錯体においても同様の構造をとっていると考えられる。水溶液中に比べて、3-メチル-1-ブタノール相においてモル吸光係数が著るしく増大するのは、

i) 水相中では M : R 比が 1 : 1 であるが、有機相では 1 : 2 の錯体となる。

ii) 水溶液中では中心金属イオンに配位していた水分子、水酸イオン、塩化物イオンの結合が弱まって六員環の形成がより強固となり、キノンヒドラゾ構造がより安定になる。

理由の i) についてはすでに述べた。ii) については表 1 に示すように 1 M 塩酸中ではモル吸光係数の異なる錯体が抽出されるとほとんど同じモル吸光係数になることから推定される。

表 1. クロロホスホナゾⅢ錯体のモル吸光係数

| 金属イオン | 1 M 塩酸 (波長) | 3-メチル-1-ブタノール (波長) |
|--------|--|---|
| Th(IV) | 4.6×10^4 (690) ¹⁶⁾ | 12.2×10^4 (670) ¹⁰⁾ |
| U(IV) | 3.7×10^4 (690) ¹⁶⁾ | 12.1×10^4 (670) ¹¹⁾ |
| U(V) | 6.7×10^4 (670) ¹⁶⁾ | 抽出不完全 |
| Pu(IV) | 3.8×10^4 (690) ¹⁴⁾ | |
| Zr(IV) | 2.3×10^4 (690) ¹⁷⁾ | 1.3×10^4 (670) ¹⁷⁾ |

4. 結 語

吸光度法によってトリウム-クロロホスホナゾIII錯体の組成比を調べ、有機相に抽出された場合のモル吸光係数が増大する原因について考察を行なった。

取り扱ったクロロホスホナゾIIIの属するこの種のビスアゾ試薬については、実用面への応用、新しい試薬の合成、種々の実験方法による錯体の構造の研究、分子軌道法を適用した理論的考察など、きわめて多岐にわたる研究が進められている。しかし最も基本的な試薬精製法の開発が遅れているために、多くの問題が疑問のままあるいは未解決のままに残されている。本報告では现阶段において可能と考えられる範囲の検討を行なったが、さらに試薬の精製、光度法以外の実験法による錯体組成の確認が望ましい。

有益な助言をいただいた本島健次、大西 寛両博士および京都大学藤永太一郎教授に感謝します。

参 考 文 献

- (1) Savvin S.B.: "Arsenazo III, Metody Fotometricheskogo Opredeleeniya Redkikh i Aktinidnykh Elementov," Atomizdat, Moscow (1966)
- (2) Fadeeva V.I., Alimarin I.P.: Zh. Anal. Khim., 17, 1020 (1962)
- (3) Chudinov E.G., Yakovlev G.N.: Radiokhimiya, 4, 605 (1962)
- (4) Luk'yanov V.F., Lukin A.M., Duderova E.P., Barabanova T.E.: Zh. Anal. Khim., 26, 772 (1971)
- (5) Chudinov E.G., Yakovlev G.N.: Radiokhimiya, 4, 601 (1962)
- (6) Nemodruk A.A., Palei P.N., Kochetkova N.E.: ibid., 5, 335 (1963)
- (7) O'Laughlin J.W., Jensen D.F.: Talanta, 17, 329 (1970)
- (8) Ferguson J.W., Richard J.J., O'Laughlin J.W., Banks C.W.: Anal. Chem., 36, 796 (1964)
- (9) Buděšínský B., Menclová B.: Talanta, 14, 688 (1967)
- (10) Yamamoto T.: Anal. Chim. Acta, 63, 65 (1973)
- (11) Idem.: ibid., 65, 329 (1973)

- (12) Nemodruk A.A., Novikov Yu.P., Lukin A.M., Kalinina I.D.:Zh.Anal.Khim., 16, 180 (1961)
- (13) Buděšínský B.: "Chelates in Analytical Chemistry," Vol.2, Dekker, New York (1969)
- (14) Yamamoto T.:Mikrochim.Acta. 印刷中.
- (15) Petrova T.V., Savvin S.B.:Zh.Anal.Khim., 24, 490 (1969)
- (16) Yamamoto T., Motojima K.:Abstr.IUPAC Int.Congr.Anal.Chem., Kyoto, P. 1 (1972)
- (17) 山本忠史, 武藤 博, 加藤義春:分化第22年会講演予定(福岡, 1973)
- (18) Pierce T.B., Peck P.F.:ABRE-R 4187 (1962)
- (19) ヴロトフ Yu.A. (田中元治他訳): "キレート化合物の抽出" 培風館 (1972)
- (20) Nemodruk A.A., Kochetkova N.E.:Zh.Anal.Khim., 17, 330 (1962)
- (21) Savvin S.B., Petrova T.V., Khakimkhodzhaev N.:ibid., 24, 1460 (1969)
- (22) Buděšínský B., Haas K., Bezděková:Collect.Czech.Chem.Comm., 32, 1528 (1967)
- (23) Buděšínský B.:Talanta, 15, 1063 (1968)
- (24) Savvin S.B.:ibid., 11, 7 (1964)
- (25) 本島健次, 山本忠史, 武藤 博, 加藤義春:分化, 19, 935 (1970)
- (26) 山本忠史, 武藤 博, 加藤義春, 木原壮林, 本島健次:日化第24年会要旨集 1303 (1971)
- (27) Nemodruk A.A.:Zh.Anal.Khim., 19, 790 (1964)

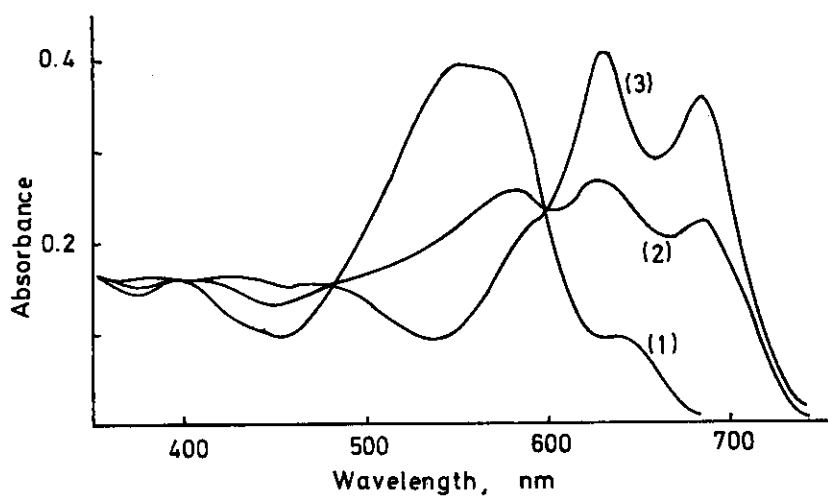


Fig. 1. Absorption Spectra of Thorium Chlorophosphonazo III Complex

1 M hydrochloric acid, 0.001 % Chlorophosphonazo III,
 (1) Reagent blank, (2) Thorium $1 \mu\text{g ml}^{-1}$,
 (3) Thorium $2 \mu\text{g ml}^{-1}$

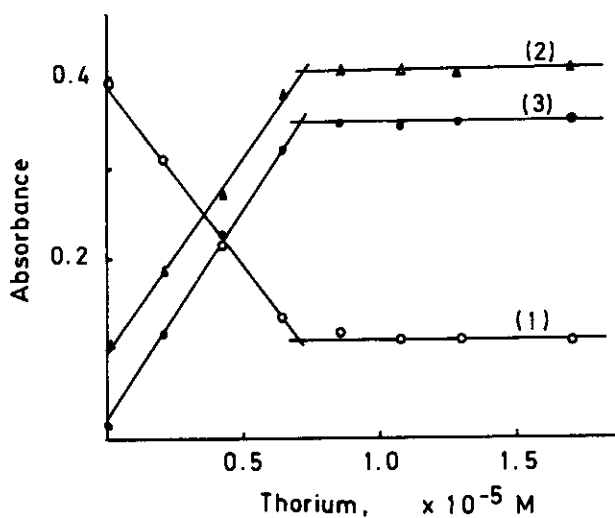


Fig. 2. Mole Ratio Method for Aqueous Solution

1.25×10^{-5} M chlorophosphonazo III, 1 M hydrochloric acid.
 (1) 545 nm, (2) 630 nm, (3) 688 nm vs. water.

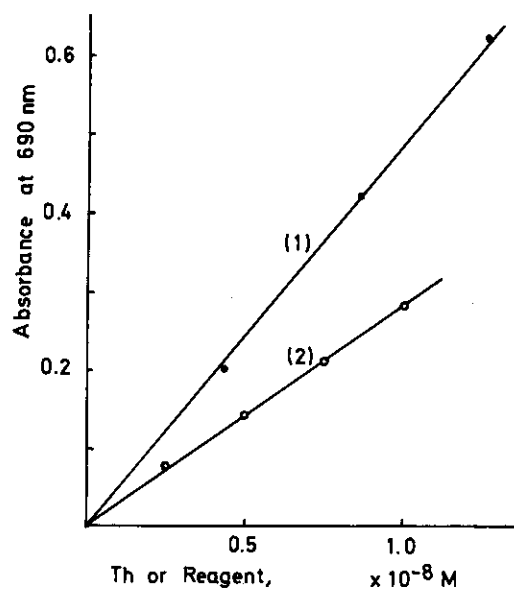


Fig. 4. Slope Ratio Method for Aqueous Solution

1 M Hydrochloric acid,

(1) 6.3×10^{-8} M Chlorophosphonazo III, Th: variable vs. reagent blank,

(2) 8.6×10^{-8} M Th, Chlorophosphonazo III: variable vs. water.

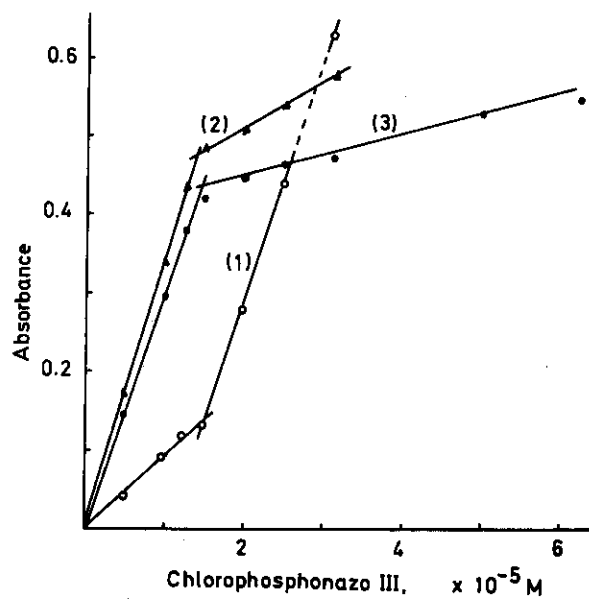


Fig. 3. Mole Ratio Method for Aqueous Solution

0.86×10^{-5} M Thorium, 1 M hydrochloric acid,

(1) 545 nm, (2) 630 nm, (3) 688 nm vs. water.

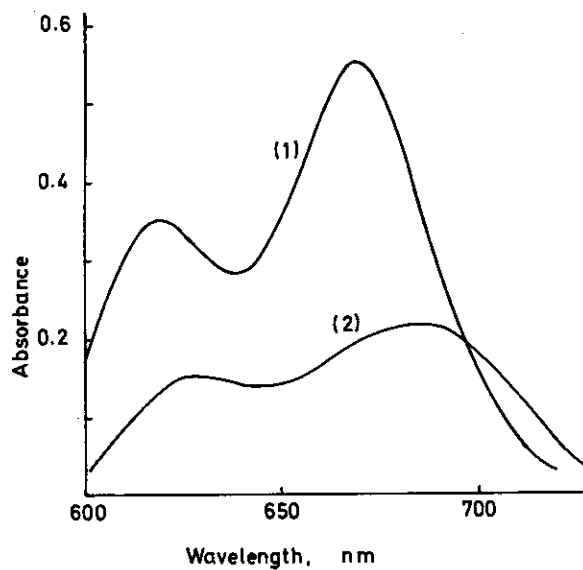


Fig. 6. Absorption Spectra of Thorium Chlorophosphonazo III Complexes

Thorium $1 \mu\text{g ml}^{-1}$ vs. reagent blank,
 (1) 3-methyl-1-butanol, (2) 1 M hydrochloric acid.

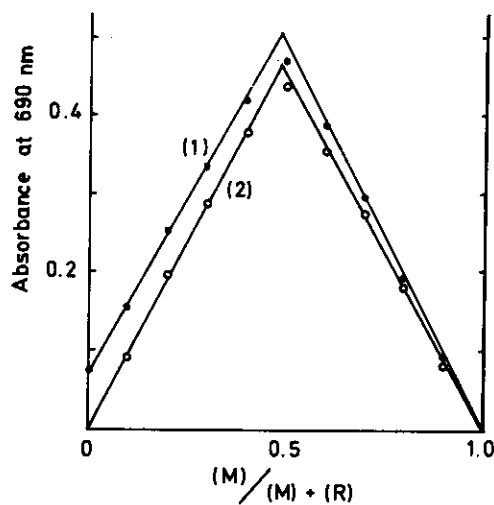


Fig. 5. Continuous Variation Method for Aqueous Solution

1 M Hydrochloric acid, total $M + R: 2 \times 10^{-8} \text{ M}$
 (1) 690 nm vs. water, (2) 690 nm vs. reagent blank.

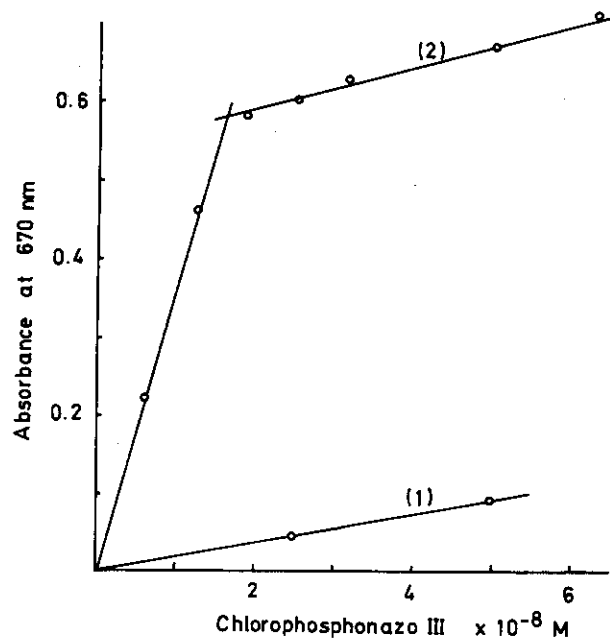


Fig. 7. Mole Ratio Method for Organic Phase

Extractions were made with 10 ml of 3-methyl-1-butanol from 50 ml of 2.5 M hydrochloric acid.
 (1) Reagent blank, (2) 4.3×10^{-9} M Th vs. water.

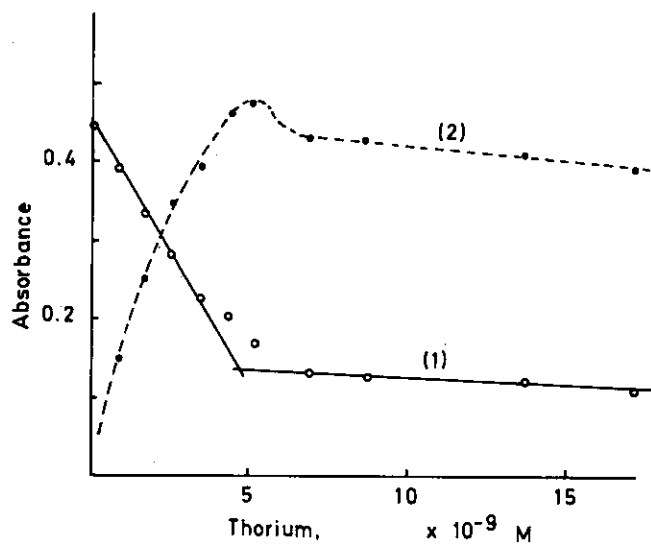


Fig. 8. Mole Ratio Method for Organic Phase

Extractions were made with 10 ml of 3-methyl-1-butanol from 50 ml of 2.5 M hydrochloric acid.
 1.25×10^{-8} M Chlorophosphonazo III.
 (1) 545 nm, (2) 670 nm vs water.

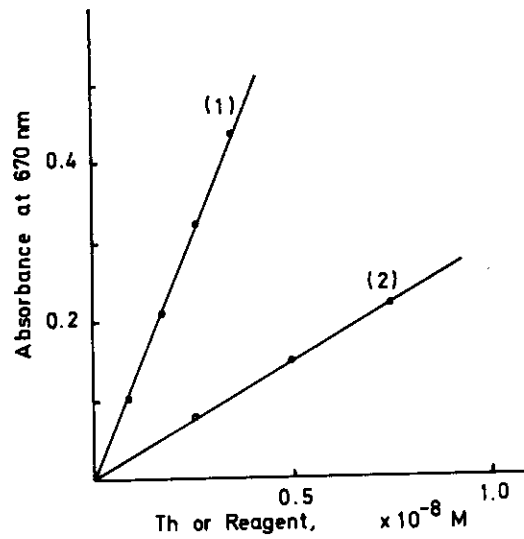


Fig. 9. Slope Ratio Method for Organic Phase

Extractions were made from 50 ml of 2.5 M hydrochloric acid.

- (1) 6.3×10^{-8} M Chlorophosphonazo III, Th: variable, vs. reagent blank,
- (2) Th added the aqueous phase: equivalent to 8.6×10^{-8} M in the organic phase. Chlorophosphonazo III: variable, vs. water.

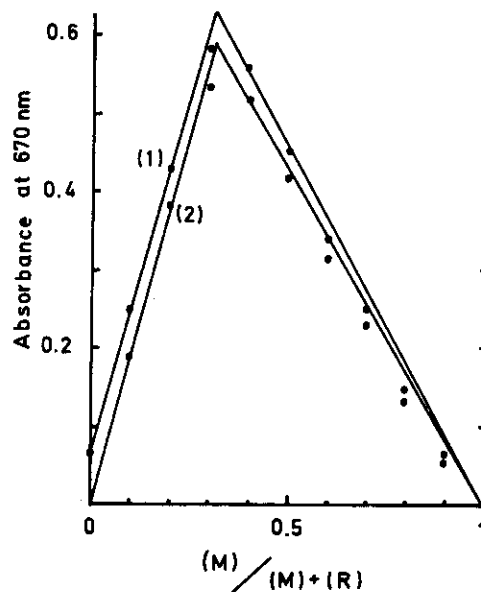


Fig. 10. Continuous Variation Method for Organic Phase

Extractions were made from 50 ml of 2.5 M hydrochloric acid with 10 ml of 3-methyl-1-butanol.

Total $M + R : 1.5 \times 10^{-8}$ M.

- (1) vs. water, (2) vs. reagent blank.

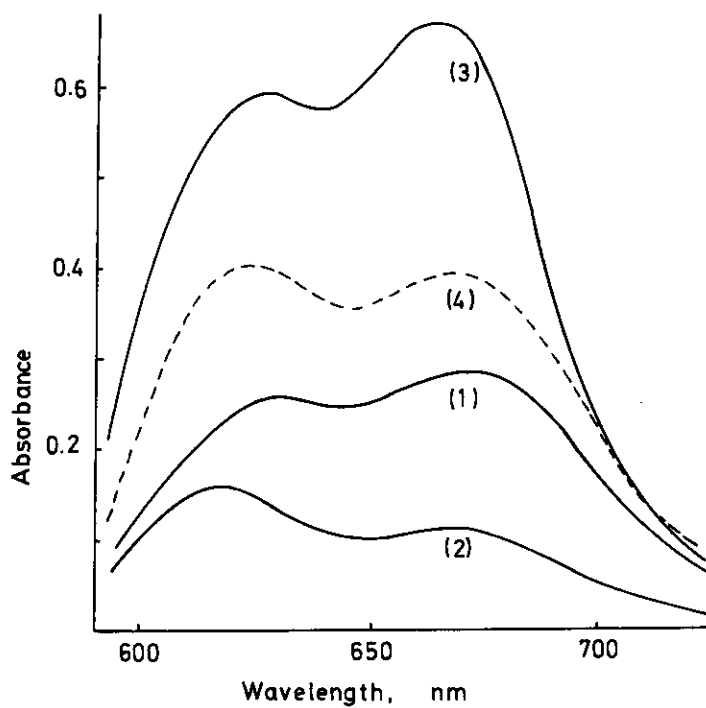


Fig. 11. Absorption Spectra of Thorium and Iron Carboxyarsenazo Complexes

0.3 M Perchloric acid, 0.008 % Carboxyarsenazo,,

(1) Th $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ (2) Fe(III) $10 \mu\text{g ml}^{-1}$

(3) Th $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ + Fe(III) $10 \mu\text{g ml}^{-1}$

(4) Calculated sum of (1) and (2),

vs. reagent blank.