

$$h=0.1 \text{ mm の場合 } \Delta D \div \frac{0.1^2}{5} = 0.002 \text{ mm}$$

$$h=0.05 \text{ mm の場合 } \Delta D \div \frac{(0.05)^2}{5} = 0.0005 \text{ mm}$$

となる。横滑動台は大きいのでHを正しく作る事は小物で研磨や琢磨の容易な載板や双型を正しく仕上げるよりも困難であろうが、 h がさほど小さくなくて済むから、H、 p 、 k に適当に公差を振りあてれば互換性工作は容易である。

6. 結 語

以上第 1, 第 2, 第 3 の問題について互換性製作の難易を述べたのであるが、自分としては次のような結論となる。

型板、双型、同載板はすべて適當の公差内に製作し何れの器械にも共通にすべきである。

型板と双型の互換性は是非とも確保すべくそこまで技術を進めなければならない。

センタの尖端連結線と横滑動台の運動方向の平行は極度に厳格な事を要求されるが、仕上技術の向上で切抜けるか、或は設計に新しい考案を採用して工作を容易にするかは製作者に與えられた問題であると考える。

分子内錯塩を生成する有機試薬

大 井 信 一

I. 緒 言

水に難溶の分子内錯塩 (Inner complex Salts) の形成が種々の金属イオンの定性並に定量分析に利用せられる事は衆知の事であり今日知られている 所謂有機沈澱剤なるものゝ中分子内錯塩を作るものゝ種類もかなりの数に及び又年々新しい試薬が推奨せられている有様である。

かゝる場合に於ける有機成分は 分子内錯塩形成に都合よき官能基 (Functional group) を有せねばならぬがそれは單に原子團の種類の上に依つて試薬としての適否を定めるわけにゆかぬ。即ち或る原子團の存在が或る特種の金属と特に他の金属とよりも多少特別に分子内錯塩を作る性質を附與すること、即ち他の金属が造る分子内錯塩よりもその安定度によつて區別されること、その溶解度の小なることが分析化学に大に貢獻するのである。

II. 有 機 試 薬

その反應型式により有機試薬を分類すれば

1. 分子内錯塩を形成するもの

普通に用いられる有機試薬には分子内錯塩を形成するものが最も多い。ニツケルの試薬として用いられる Dimethylglyoxime¹⁾ コバルトの試薬として用いられる α -Nitroso- β -Naphthol²⁾ 鉛銅の試薬として用いられる Dithizon³⁾ 等その例は甚だ多い。

2. 普通の塩を形成するもの

此の最もよい例は銀の試薬として用いられる Rhodanin である。

3. 錯塩中の中性成分となる場合

鉍酸々性溶液に於てモリブデン酸塩にエチルキサントゲン酸カリウム (Potassiumxanthogenate) CS(SK)(OC₂H₅) を加えると赤青色の着色或はモリブデンの量が多い場合には殆んど黒色油状と

なり $M_6O_8[SC(SH)(OC_2H_5)]_2$ なる錯塩を生ずる⁴⁾。

4. 吸着化合物を生ずる場合

種々の染料による水酸化マグネシウムの着色は一種の吸着現象と考えられるがこの反応は微量のマグネシウムの分析に用いられる。

5. 有機合成反応が行われる場合

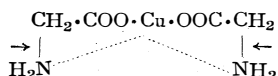
ヒドラゼン (Hydrazin) の検出反応はベンズアルデヒド (Benzaldehyde) 或はサルチルアルデヒド (Salicylaldehyde) との縮合によつて難溶性のアルダジン (Ardazin) $C_6H_5-CH=N=N-CH-C_6H_5$ を生ずることに基く。此の沈澱は直接秤量することも出来る。無機物質の酸化或いは還元作用の爲に有機化合物の合成反応が起り、これが分析に應用される場合もある。然して之等の特殊試薬が理想的な有機沈澱剤として持つべき性質は次の如く考えられる。

1. その作用が特殊的 (Specific) であるか、或は少くとも選択的 (Selective) なること。
2. 生ずる沈澱が難溶なること。
3. 沈澱の組成が一定で乾燥しても安定で空気中の湿気に対しても影響されないこと。
4. 沈澱の分子量が大で沈澱中の金属の含量が小であること。
5. 沈澱が強く着色していること。
6. 容量分析にも用いべきこと。

現在之等の諸條件を全部満足する有機試薬は未だ知られていない。Dimethylglyoxime はほぼ満足すべき試薬である。然しながら條件の選定法により實際上特殊試薬に近い性質を有する様になる試薬は最近になつて沢山見出された。

III. 分子内錯塩を生成する有機試薬

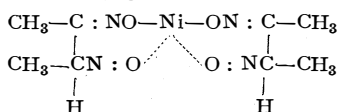
有機試薬中最も重要なもので定性及び定量に使用する有機試薬は此の分子内錯化合物を造るものが大多数を占めている。有機試薬でカルボキシル基、水酸基、オキシム基、イミド基等の水素原子は金属原子で置換して造塩するが此の様な塩に於て其の金属原子の副原子價 (Subvalency Nebenvalenz) が同じ分子中の他の原子の副原子價と結合して環を構成することがある。即ち塩を造る時その主原子價 (Principal valency. Hauptvalenz) を飽和した金属原子がその塩の酸基中の或る一つの原子と尙側價で結びつき此処に内錯塩を形成する。例えばアミノ醋酸銅に於て銅原子は更にアミノ基 (Amino group) の窒素原子と結びつく。



此の特徴は正式の分子量を持ち、極めて小なる電気傳導度を示し、分析反應も之に應じて異常である。例えば此の種の重金属塩には苛性ソーダは働かない又屢々硫化水素も作用しない。又内錯塩はその金属の普通の塩の有する色と可成りかけ違つた色を呈する。又難溶性である。従つて分析に應用せられる。二三の例を示せば

a) 赤色デメチルグリオキシムニッケル⁵⁾

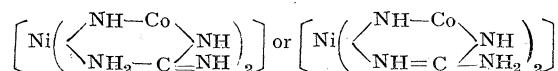
(Dimethylglyoxime-Nickel)



稀薄アモニア性又は醋酸々性のニッケル塩溶液に 1% の Dimethylglyoxime のアルコール溶液を加えると沈澱する。

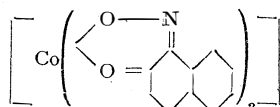
b) 黄色デシアンジアミデンの Ni 塩

(Nickel Salt of dicyandiamidine)



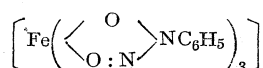
稀に Ni 塩溶液に多量のアムモニアと苛性加里水溶液と Amidin $\left(\begin{array}{c} \text{HN}:\text{C}-\text{NHC}:\text{O} \\ | \quad | \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array} \right)$ の硫酸塩を加えると沈澱する。

c) 赤紫色 β -ナフトキノンオキシムのコバルト塩 (Cobaltic Salt of β -Naphthoquinonoxime)



極めて稀薄な 醋酸々性コバルト溶液に β -Naphthoquinonoxime, Nitroso- β -Naphthol の醋酸溶液を加えると沈澱する。

d) 赤色クフェロン第二鉄 (Ferric salt of Cupferon)



第二鉄塩の無機酸或は醋酸々性溶液に過量の 6% のクフェロン (Phenyl nitroso-hydroxylamine ammonium) 水溶液を加えると沈澱する。同様に銅塩の醋酸々性溶液から灰白色の銅錯塩が沈澱する⁹⁾。

IV. 特定原子團及び側價環形成機能

これらの有機試薬中最も古く発見され現今に至るまで使用せられている Dimethylglyoxime は Ni⁺⁺ と鮮紅色の沈澱を生じ上記の如き構造を有する分子内錯塩を造る。之は独り Dimethylglyoxime のみの特性ではなく一般に 1, 2-Diketone の Antidioxime の特性なのである。例えば

1. Dimethylglyoxime $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$
2. Diphenylglyoxime (α -Benzildioxime) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
3. 0-Cyclohexandion-dioxime $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}:\text{NOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}:\text{NOH} \end{array}$
4. Oximes of diosphenol & homologous compounds
5. Dicarbamidoglyoxime $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$
6. α -Furildioxime $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}$

等は何れも優秀な内錯塩生成試薬である。此の基の分子内錯塩を作る能力は主として附属分子の

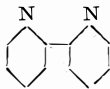
構造によるもので $\begin{array}{c} \text{=NOH} \\ | \\ \text{=NOH} \end{array}$ 又は $\begin{array}{c} \text{NOH} \\ || \\ \text{=NOH} \end{array}$ 型の Dioxime に於ては上記の原子團の特異

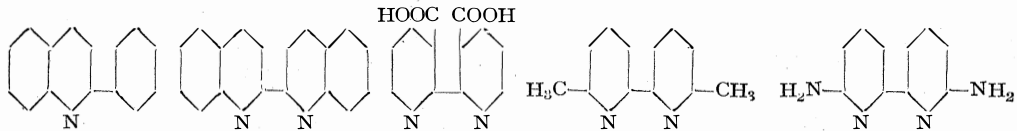
作用はない⁷⁾。例えば Naphthochinondioxime は殆んど総ての金属と二塩基酸の塩と見做される黄褐色沈澱を與えるのみであるが芳香環の二重結合が水素添加により消失すると再び Dioxime

の特異作用が現われるのである⁸⁾。即ち 0-Cyclohexandiondioxime $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ | \\ \text{H}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{H}_2 \\ | \quad | \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ | \quad | \\ \text{=NOH} \quad \text{=NOH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$ は Ni に対する

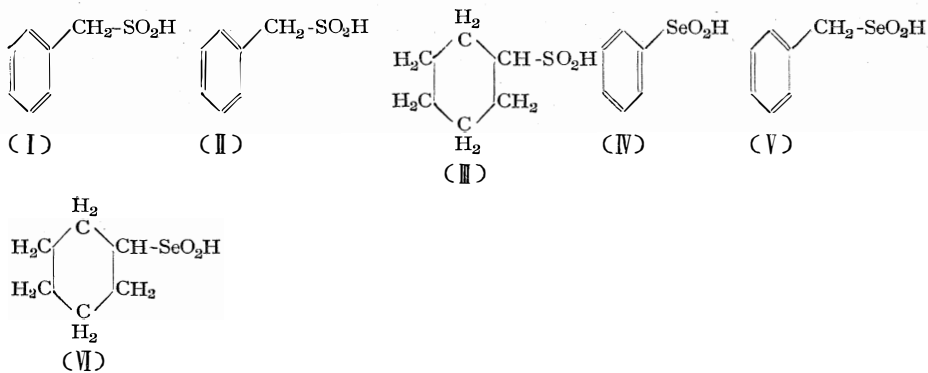
優れた特殊試薬である。

- α - α' Dipyridyl, α - α' phenanthroline 並に α - α' -dipiperidyl は水可溶性の濃赤色の酸に対して

安定な鉄 (II) 塩を生ずる又 α - α' - α' -Tripyridyl も同様の反応をすることから  なる原子団が赤色の鉄 (II) の内錯イオン生成に必要なことがわかるが、 α - α' -Dipyridyl の誘導体とみなされる諸化合物は予期に反して二価の鉄と反応しない。



Benzensulphinic acid (ベンゾールスルフィン酸) 或はそのアルカリ塩は鉄 (III) と鉍酸にも難溶性のベンゾールスルフィン酸鉄の橙黄色の沈澱を生ずる。セレン酸も同様である。ベンゾールスルフィン酸 (I), ベンジルスルフィン酸 (II), シクロヘキシルスルフィン酸 (III), ベンゾールセレン酸 (IV), ベンジルセレン酸 (V), 及びシクロヘキシルセレン酸 (VI) の中でベンゾールスルフィン酸 (I) とベンゾールセレン酸 (IV) のみが難溶性沈澱を生ずることから $-\text{SO}_2\text{H}$ 基或は $-\text{SeO}_2\text{H}$ 基が直接 Benzen ring につく事が必要らしい。



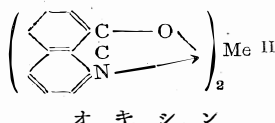
同様なことが $>\text{C}(\text{OH})-\text{C}(=\text{NOH})-$ 原子団と銅, $-\text{As}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ 原子団と Zr. オキシアントラキノン類と Zr. S_n . B. Al 等の特定原子団と金属との反応についても考えられる。

然して此等特定原子団を有する多くの有機試薬は金属原子と夫々 1~2 個の配位原子價及電子原子價 (Electron Valency) により結合して環状構造を有するキレート化合物 (Chelate Compounds) を生ずる。金属原子は一般に N. O. or S 原子に結合し、

a) 6 個の原子により環を形成し 0~1 個の二重結合を有するもの。

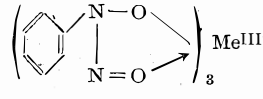
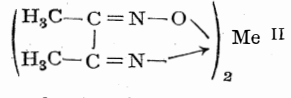
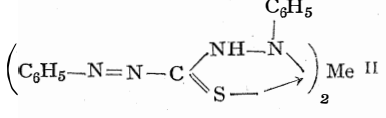
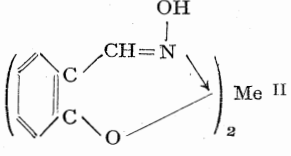
b) 5 個の原子により環を形成し 0~1 個の二重結合を有するものが大部分を占め之等の環状化合物は一般に安定で水に不溶無極性溶媒に可溶で着色しているものが多い。之等環構成基とその代表試薬について Haendler & Geyer の分類表を示せば次の如し。

右記の原子団によるキレート環構造の二三例を示せば



キレート化合物形成原子団

環 構 成 基	代 表 試 薬
C-N, SH	メルカプトベンズチアゾール
C-NH, SH	ルビアン酸
C-NOH, OH	ベンゾヒドロキシラミン酸
N-NONH ₂ , O	クツペロン
C, C-N, NOH	フェニル α -ピリデルケトキシム

 <p>クツペロン</p>	C, C-N, OH	8-オキシキノリン (オキシシ)
 <p>デメチルグリオキシム</p>	C, C-NH, SH	チオナリド
 <p>デチゾン</p>	C, C-NH ₂ , OH	グリコール
 <p>サリチルアルドオキシム</p>	C, C-NOH, NOH	デメチルグリオキシム
	C, C-O, OH	酸
	C, C-OH, OH	カテコール
	C, C-O, SH	チオグリコール酸
	C, C-OH, S	チオヒダントイン酸
	C, N-NH, NOH	ニトロソグアニジン
	C, N-NH ₂ , OH	ヒドラデルカルボキシル酸
	C, N-NH ₂ , SH	デチゾン
	C, C, C-N, NH	クロロフィル型
	C, C, C-NOH, OH	サリチルアルドキシム
	C, C, C-O, OH	アリザリン
	C, C, N-N, NH	フタロシアニン
	C, C, N-NH, NH	ビグアニジン
	C, C, N-NH, NH ₂	ビウレット
	C, C, N-NH, O	デシアンデアミジン

V. 結 語

以上考察し來つた如く分子内錯塩を生成する有機試薬の研究は興味ある問題であると共に分析化学上重要な課題である。有機化合物の特定原子団と金属原子の興味ある特殊反應を追究することにより今後多数の有機試薬が見出されるのではなからうか。又既知の選択的試薬についてそれらに反應する数種の金属原子の反應を遮蔽する遮蔽剤 (Masking reagent) を見出すことにより或金属の該試薬に対する反應の特殊性を著るしく増大することも可能であると思われる。一元素にのみ作用する特殊試薬が多数発見されたならば化学分析を実に簡単に而も確實に行うことが出来る筈である。又逆に有機成分の單離精製を目的とする場合にも大いに利用できるのではないかと思う。

参 照 文 献

- ①⑤ P. Pfeiffer : Ber., 63 (1930) 1811.
- ② C. Mayer, F. Feigl : Z. anal. chem., 90 (1932) 15, 98 (1934) 402.
- ③ H. Fischer : Mikrochemie, 8 319 (1930) : Angew. chem., 42 1025 (1929).
- ④ Dorothy Hall : Am., 44 1462 (1922).
- ⑥ H. Biltz, O. Hödike : Z. anorg. allgem. 66 426 (1910).
- ⑦ F. Feigl : "Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen," 3. Aufl., 80 Leipzig (1938).
- ⑧ O. Wallach : Ann, 437 (1924) 148.