

ビンドシェドラーグリーンの酸化とイオン対

坪内 正弘

(化学)

Oxidation and Ion - pair of Bindschedler Green

Masahiro TSUBOUCHI

Chemistry

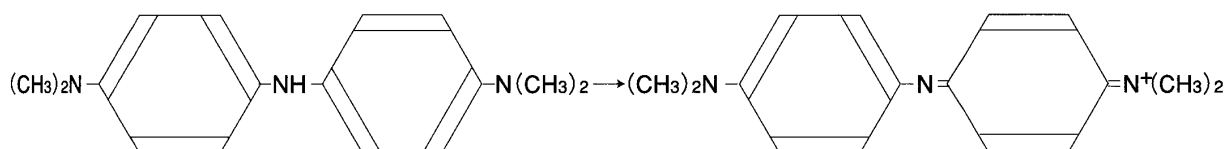
Abstract. Bindschedler green is oxidized to form a blue dyestuff cation. The tribromo - mercury (II) complex anion can be extracted into nitrobenzene with the dyestuff cation. This system was studied in detail to confirm the structure of this colored complex. The presence of mercury (II) in the aqueous phase leads to a considerable increase in the absorbance of the extracts. The absorption spectra has a maximum value at 740nm. In aqueous solution the tribromo - mercury (II) complex anion is in equilibrium with the mercury bromide and tetrabromo - mercury (II) complex anion. The distribution of the tribromo - mercury (II) concentration is about 60% from the formation constant. The overall molar ratio of the mercury (II) : bromide : dye is 1 : 3 : 1, and its formula can be suggested as $\text{Dye}^+ \cdot [\text{HgBr}_3]^-$.

陽イオンの分析手段にくらべて、陰イオンの分析法は比較的少ない。現在までに開発された微量化学分析の測定手段の中では、比色分析法、原子吸光分析法、ポーラログラフ法、発光分光分析法などが特に多く用いられている。これらのどの分析法をとってみても、対称とするものは陽イオンが多い。金属元素、非金属元素を問わず、対照とする成分の比較的多い比色分析法ですら、陰イオンに関するものは少なかった。しかし、近年溶媒抽出法を従来の各種分析法に導入することによって、対照とするイオンの種類も多くなり、それにともなって、いままでどうしようもなかった陰イオンも間接的に分析できるようになりつつある。溶媒抽出法は、水と混合しない有機溶媒と、分析しようとする成分をふくむ水溶液とをふり混ぜることによって、目的とする成分を定量的に有機溶媒中へ移動させる操作である。そもそも陽イオンにせよ陰イオンにせよ、イオンが水にとけているということは、イオン自体が正または負の荷電をも

っているからであり、これを有機溶媒に移動させるためには、電氣的に中性の化学種にかえる必要がある。通常、金属イオンの場合には、いろいろの種類の有機試薬と反応させて、金属イオンの荷電をなくして、電氣的に中性の化合物にかえると、多くの場合、有機溶媒にとけるようになり抽出できるようになる。一方、陰イオンの場合には、金属イオンのように有機試薬と反応する可能性は少なく、中性のキレートも生成しない。そこで、メチレンブルーやクリスタルバイオレットのような陽イオン性色素を加えることによって、陽イオンと陰イオンとのイオン対を形成させ、陰イオンの負の荷電を電氣的に中和して有機溶媒にとかし出す方法がとられている。無色の陰イオンでも、色の濃い陽イオン色素とイオン対を形成して、有機溶媒に抽出すると、その色素のために有機相が強く着色する。この色の強さを測定すれば、水溶液中に在った陰イオンの量を測定することができる。したがって、色の強い色素の方が感度が高いであろう。感度の尺度である吸光係数は、電子遷移の確率と光吸収を営む化学種の吸収断面積に比例する。そうすると、できるかぎり大きな芳香族有機色素を抽出剤として用いることが、色素を用いる溶媒抽出比色分析法の感度向上の必要条件であることがわかる。しかし有機色素の大きさにも限界があり、モル吸光係数は溶媒抽出による濃縮効果を加味したとしても $10^5 \sim 10^6$ くらいが最高であり、このような有機色素による比色分析法の感度の限界はほぼ $10^{-5} \sim 10^{-6}$ モルであるといってもさしつかえない。ところでさらに呈色強度の大きい色素として、ビンドシェドラグリーンの酸化体とそのイオン対について調べた。ビンドシェドラグリーンは酸化還元指示薬でもあり、その酸化体とプロモ水銀(II)錯イオンのイオン会合体抽出系では、分析感度は $10^{-6} \sim 10^{-7}$ モルに達することがわかった。

ビンドシェドラグリーンの酸化

今までの分析法と溶媒抽出法をくみ合わせるとき、抽出液のもついろいろの物性を測定することによって、抽出挙動についての知見が得られる。水銀(II)のハロゲン錯体は無色であるが、その電荷を中和するために用いている有機試薬が色素のように強い呈色をもっておれば、抽出液の吸光度を測定することができる。ビンドシェドラグリーンは無色の有機化合物であり、中性の無電荷分子であるが、酸化することによって、1価陽イオンの色素になる¹⁾。



塩化第二水銀の水溶液に過剰の臭化カリウム溶液を加え、つぎにジクロロエタン、ビンドシェドラグリーンの溶液、過硫酸アンモニウム溶液およびクエン酸塩緩衝溶液(pH 2)を添加してふり混ぜると、ジクロロエタン相が濃い青緑色を示し、色素が抽出されたことを示す。し

かし水銀 (II) のかわりに、塩化ナトリウムや硫酸マグネシウム、あるいは塩化バリウムを添加しても有機相は着色しない。また、塩化第二水銀を加えても、臭化カリウムを加えなかったり、あるいは酸化剤としての過硫酸アンモニウムを添加しない場合には、ジクロロエタン相は着色せず、ビンドシェドラーグリーンが抽出されていないことを示している。ビンドシェドラーグリーンを酸化する試薬として過硫酸アンモニウムのほかに、硫酸第二鉄、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、硫酸セリウム、重クロム酸カリウム、硫酸マンガン、臭素酸カリウム、ヨウ素酸カリウム、クロラミン T、過塩素酸カリウム、塩素酸カリウム、次亜塩素酸カリウム、サラシ粉、ヨウ素などが考えられる。これらの中で、ビンドシェドラーグリーンを酸化した酸化剤は還元されるわけであり、その還元された分子が無色でしかもイオン会合反応を起こしにくいものという点からみると、過硫酸アンモニウムが最も適当のようである。 1×10^{-3} モルのビンドシェドラーグリーン溶液 1 ml を酸化するためには、 1×10^{-3} モルの過硫酸アンモニウム溶液 5 ml を必要とした。ビンドシェドラーグリーンに対して過硫酸アンモニウムが5倍モル以上必要なわけである。ビンドシェドラーグリーンは 1×10^{-3} モル溶液を 1 ml 使用するとして、これに対する過硫酸アンモニウムの量は、 0.01 モルの溶液の 2 ml 、すなわちビンドシェドラーグリーンに対して過硫酸アンモニウムは20倍モル程度が適当なようである。水相中の水銀 (II) の濃度が 2×10^{-6} モルのとき、臭化カリウムの濃度が 2×10^{-4} モル以下になると、ジクロロエタン相の青緑色がややうすくなり、 8×10^{-4} から 4×10^{-3} モルの間ではほぼ一定の色調を示した。また、ビンドシェドラーグリーンの量が水銀 (II) に対して5倍モル以下になると、ジクロロエタン相の呈色強度はややうすくなり、少なくとも10倍モル程度必要である。 2×10^{-6} モルの臭化水銀錯イオンを抽出するとき、 1×10^{-3} モルのビンドシェドラーグリーン 1 ml 程度添加するのが適当のようである。これは、水銀 (II) に対して20倍モルのビンドシェドラーグリーンを加えたことになる。

ビンドシェドラーグリーン酸化体抽出液の吸収スペクトル

市販されているビンドシェドラーグリーンは、無色の還元型であり、 0.01 モルの希硫酸にかきして使用する。これを酸化すると青緑色の色素陽イオンとなり、臭化水銀 (II) 錯陰イオンとイオン会合体を形成して有機溶媒相へ移行する。この有機相の吸収スペクトルを測定することによって、ビンドシェドラーグリーン酸化体のイオン会合挙動を推定することができる。

1×10^{-5} モルの塩化第二水銀溶液 5 ml 、 0.05 モルの臭化カリウム溶液 1 ml 、 $\text{pH } 2$ のクエン酸緩衝溶液 (0.5 モル) 5 ml 、 1×10^{-3} モルのビンドシェドラーグリーン溶液 1 ml 、そして 0.01 モルの過硫酸アンモニウム溶液 2 ml の混合溶液を 25 ml にうすめ、これにジクロロエタンの 10 ml を加えて、分液ロートを使ってふり混ぜる。抽出したジクロロエタン相は青緑色で、その吸収極大波長はジクロロエタン対照で 740 nm である。もし塩化水銀 (II) 溶液を加えなければ

ば、ふり混ぜたあとのジクロロエタン相はほとんど無色であり、色素酸化体は有機相へ移動していないことを示している。ビンドシェドラーグリーンは、バリアミンブルー B^{2,3})と化学構造はにているが、この点において抽出挙動はまったく異なっている。

水溶液の酸性度は、ビンドシェドラーグリーンの過硫酸アンモニウムとの反応にも、色素酸化体と臭化水銀(II)のイオン会合体の形成にも、そして水相からジクロロエタン相へのイオン対の移動過程にも影響を与える。クエン酸緩衝溶液によって、水溶液の酸性度を pH 1~6 までかえて抽出液のスペクトルを調べると、最も高い吸収は pH 1.6~2.6 の間である。酸性が強すぎても、また中性に近づいてもジクロロエタン相の青緑色はうすくなり吸光度はひくくなる。このことは、臭化水銀(II)錯陰イオンとビンドシェドラーグリーンの酸化体とのイオン対が満足に形成されていないことを示している。イオン対の抽出過程か、ビンドシェドラーグリーンの酸化反応か、臭化水銀(II)錯イオンの形成反応か、あるいはイオン対の形成そのものが pH によって影響を受けているのか不明であるが、これらの総合として適当な酸性度の領域があることは確かなようである。クエン酸ナトリウムとクエン酸との緩衝溶液は、pH 1.6~2.6 程度に調整するのに適しているのみならず、金属イオンのマスクングにも有用に作用している。しかし水銀第二イオンを臭化物錯陰イオンに変えて抽出するこの系では、pH 1.6~2.6 におけるクエン酸と水銀(II)との錯塩体の形成はほとんどあらわれていない。さらにクエン酸ナトリウムの濃度が低下すると、ふり混ぜたあとの水相とジクロロエタン相の分離が遅くなる。水相と有機相の分離は、抽出溶液の種類によってもかわる。高級アルコールやニトロベンゼンは比較的分離しにくく、トルエンや四塩化炭素はす早く相が別れる。しかし水相と有機相の分離がよいからといって、よく抽出されるとは限らない。ベンゼン、酢酸ブチル、四塩化炭素、ジクロロエタン、クロロホルム、エーテル、酢酸エチル、ヘキサン、イソアミルアルコール、メチルイソブチルケトン、モノクロルベンゼン、ニトロベンゼン、そして、トルエンなどについて抽出挙動を調べた。臭化物イオン、水銀第二イオン、そしてビンドシェドラーグリーンの酸化体からなる三元錯体が水相からよく抽出される有機溶媒はジクロロエタンであった。ニトロベンゼンには、水銀(II)がなくてもビンドシェドラーグリーンの酸化体が抽出されて、試薬ブランクの値が高く有機相は緑色である。その他の有機溶媒では、ふり混ぜたあと水相と有機相との間に青緑色の沈殿物があらわれる。これは、ビンドシェドラーグリーンの酸化体と臭化水銀(II)錯陰イオンとのイオン会合体が、有機相へ移行しきれずにたまってしまったものと推定される。

化合物が水相と有機溶媒との間に分配するとき、大きな影響を与える試薬の効果としては、置換基の疎水性または親水性、そして増量効果がある。ビンドシェドラーグリーンの酸化体は、バリアミンブルー B の酸化体と化学構造は似ているが、疎水性のメチル基が多く、増量効果と合わせて、水和構造性がかなりおさえられていると推定される。だからバリアミンブルー B の酸化体のイオン対が誘電率の高いニトロベンゼンに抽出されるのに対して、ビンドシェド

ラグリーンでは、特別にイオン対を形成しなくても色素の酸化体そのものがニトロベンゼン相へ移行する。そして、臭化水銀(Ⅱ)とイオン対を形成すると、もっと誘電率の低いジクロロエタンに抽出される。一方金属錯イオンの生成に関しては、水銀第二イオンが 10^{-6} モルオーダーで抽出されてジクロロエタン相が青緑色になるのに対して、銀(Ⅰ)、アルミニウム(Ⅲ)、バリウム(Ⅱ)、ベリリウム(Ⅱ)、カルシウム(Ⅱ)、コバルト(Ⅱ)、クロム(Ⅲ)、銅(Ⅱ)、鉄(Ⅲ)、マグネシウム(Ⅱ)、ニッケル(Ⅱ)、鉛(Ⅱ)、マンガン(Ⅱ)、などの金属イオンは、水銀(Ⅱ)の100倍モル程度、すなわち 10^{-4} モルオーダーでも抽出されない。このことは、金属イオンと臭化物イオンとの錯形成能のみならず、緩衝溶液として添加されているクエン酸による影響も加わっているものと推定される。クエン酸による金属イオンのマスク作用である。

ビンドシェドラグリーン酸化体による臭化第二水銀錯陰イオンの抽出速度は速く、10秒程度ふり混ぜるとすぐジクロロエタン相は青緑色になる。さらに5分間つづけてふり混ぜても、ジクロロエタン相の青緑色の吸光度はかわらない。そしてこのようにして抽出したジクロロエタンの吸光度は、1時間程度は安定であり青緑色の強さはかわらない。また、温度がかわっても、通常の室温程度の変化 $10\sim 26^{\circ}\text{C}$ による吸光度の変化は認められなかった。このように、バリアミンブルーB酸化体よりもビンドシェドラグリーン酸化体がより安定な色素のようである。

ビンドシェドラグリーン酸化体と臭化水銀(Ⅱ)錯陰イオンとのイオン対の組成

第二水銀イオンは、水溶液中で臭化物イオンとさまざまな種類の錯イオンを形成する。モノ臭化水銀(Ⅱ)、臭化水銀(Ⅱ)、トリ臭化水銀(Ⅱ)、そしてテトラ臭化水銀(Ⅱ)が水溶液中で平衡状態にある。水溶液中における水銀(Ⅱ)と臭化物イオンとの間の錯生成定数は、 $\log\beta_1: 9.05$, $\log\beta_2: 17.3$, $\log\beta_3: 19.7$, $\log\beta_4: 21.0$, である。この値から、 2×10^{-3} モルの臭化カリウム共存下におけるトリ臭化水銀(Ⅱ)の存在比を計算すると、およそ60%程度と推定される。水溶液中の塩化水銀(Ⅱ)の濃度を 2×10^{-6} モルにして、臭化カリウムの濃度を 1×10^{-3} モルから 1×10^{-2} モルまでかえて、ビンドシェドラグリーン酸化体による抽出によって得られたジクロロエタン相の吸光度を測定すると、ほとんど一定の値になった。このことは、臭化カリウムの濃度をかえても平衡移動によって、水銀(Ⅱ)はトリ臭化水銀(Ⅱ)一価陰イオンとして抽出されているようだ。水銀(Ⅱ)が臭化カリウムと反応して一価陰イオンとして抽出されていることは、ジクロロエタン相の青緑色の連続変化法によっても確かめられた。水溶液中の塩化水銀(Ⅱ)の濃度とビンドシェドラグリーンの濃度の合計を 1.6×10^{-5} モルとして、ジクロロエタン相の吸光度を700nmと740nmにおいて連続的に測定したところ、塩化水銀(Ⅱ)とビンドシェドラグリーンのモル比が1:1のところでも最大の吸光度を示し

た。このことから、水銀（Ⅱ）とビンドシエドラグリーンは1：1のモル比で反応してイオン対を形成していることになる。ところで、ビンドシエドラグリーンは酸化されて一価の陽イオンになるから、1：1のモル比でこの陽電荷を中和するためには水銀（Ⅱ）も一価の陰イオンにならなければならない。したがって、水銀（Ⅱ）：臭化物イオン：ビンドシエドラグリーンの比は1：3：1ということになる。このことから、ジクロロエタン相に抽出された青緑色のイオン対の組成は、[ビンドシエドラグリーン酸化体]⁺・[トリ臭化水銀（Ⅱ）]⁻ということになる。

ビンドシエドラグリーンをを用いるこのような抽出系では、水溶液中の水銀（Ⅱ）の濃度に比例してジクロロエタン相の青緑色の強さすなわち吸光度も増大する。水相25mlからジクロロエタン10mlへ抽出するとして、水相の濃度が、臭化カリウム： 2×10^{-3} モル，pH 2の緩衝溶液としてのクエン酸：0.4モル，ビンドシエドラグリーン： 4×10^{-5} モル，酸化剤の過硫酸アンモニウム： 8×10^{-4} モルという条件のもとで、試薬ブランクを対照として吸光度を測定すると、水銀（Ⅱ）の濃度が 8×10^{-7} モルから 4×10^{-6} モルまでバール則にしたがう。そして、740nmにおける水銀（Ⅱ）のモル吸光係数は $1.7 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \ell$ である。水銀（Ⅱ）の濃度が 2×10^{-6} モルの溶液について10回同じ操作をして抽出するとき、平均吸光度は0.340であり標準偏差は0.005であった。また1回の抽出によって、大部分の水銀（Ⅱ）は抽出されて、水相中に残っている水銀（Ⅱ）はほんのわずかのようである。 2×10^{-6} モルの水銀（Ⅱ）を含む水相から抽出して得られたジクロロエタン相の吸光度は、試薬ブランクを対照として0.340である。この同じ水相から、もう一度ジクロロエタンの10mlを加えて抽出したところ、このジクロロエタン相の吸光度は0.002であった。このことから、10mlのジクロロエタンによる抽出率は少なくとも95%以上であると推定される。

文 献

- P. Wehber, *Z. Anal. Chem.*, 149, 161 (1956), 150, 186 (1956).
L. Erdey and G. Rady, *Z. Anal. Chem.*, 149, 250 (1956).
L. Erdey, *Chemist Analyst*, 48, 106 (1959).

(2000年9月30日受理)