

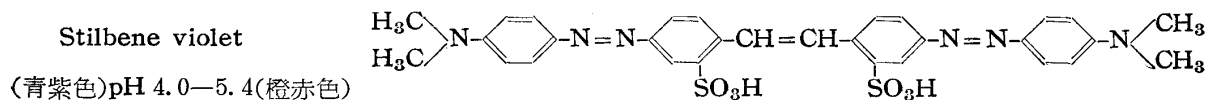
長瀬雄三, 松本 潮 : スチルベン系アゾ色素によるマグネシウムの検出について

Yûzô Nagase and Ushiho Matsumoto : Detection of Magnesium with  
Stilbene-disazo Dyestuffs.

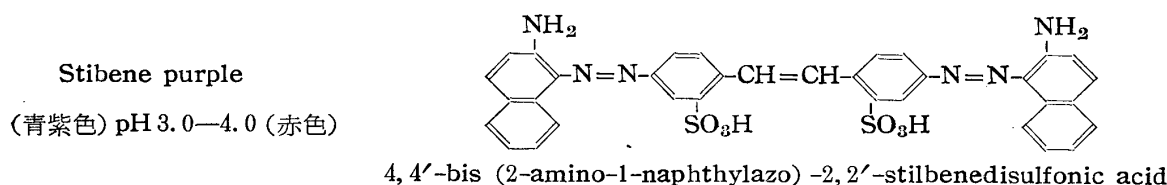
先に Koltthoff<sup>1)</sup> は数種の色素をマグネシウムの検出試薬として検討し, 又 Quinalizarine (Alizarine Bordeaux), Magneson, Titan yellow の反応を追試した結果, Brilliant yellow が  $Mg(OH)_2$  を赤色に染色し, かつ Hahn のマグネシウム試薬即ち Quinalizarine に比し撰択性に富んでいる事を報告した. 後 Taras<sup>2)</sup> は Brilliant yellow により生成する赤色レーキを保護コロイドで安定化し, 水中の微量マグネシウムを比色定量している.

著者等は Brilliant yellow と類似の構造を有するスチルベン系アゾ色素 Stilbene violet, Stilbene purple (Hessian purple N), Stilbene blue (Hessian bordeaux) を Brilliant yellow と比較しつつマグネシウム検出試薬として検討したので報告する.

これ等三種の色素は比較的最近にトリアゼノスチルベン系色素と共に新しい酸-塩基指示薬として利用し得る事が発表せられた<sup>3)4)5)</sup> ものであり, 酸化還元指示薬にも適当であるとの報告もある.<sup>6)</sup> その構造式を変色範囲と共に示すと次の如くである.



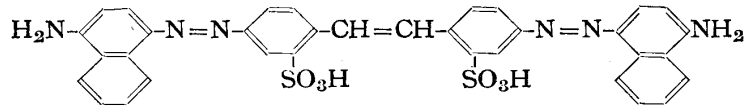
4,4'-bis (*p*-dimethylaminophenylazo)-2,2'-stilbenedisulfonic acid



4,4'-bis (2-amino-1-naphthylazo) -2,2'-stilbenedisulfonic acid

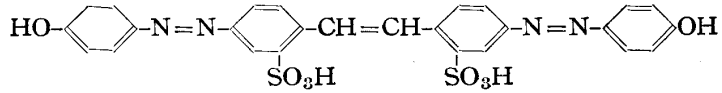
- 1) I. M. Koltthoff: Mikrochemie, Emich Festschrift 180 (1930); C. A. 25, 3267 (1931); Chem. Zentr. 1931, II, 1032.
- 2) M. Taras: Anal. Chem. 20, 1156 (1948).
- 3) M. Taras: Anal. Chem. 19, 339 (1947); C. A. 41, 6002 (1947); J. Am. Water Works Assoc. 40, 468 (1948); C. A. 42, 4865 (1948).
- 4) M. Taras: Anal. Chem. 20, 680 (1948); C. A. 42, 6699 (1948).
- 5) M. Taras: J. Am. Water Works Assoc. 41, 527 (1949); C. A. 43, 5519 (1949).
- 6) 松尾, 岩瀬: 分析化学 2, 360 (1953).

Stilbene blue  
(青色) pH 7.6—8.2 (赤色)



4,4'-bis (4-amino-1-naphthylazo)-2,2'-stilbenedisulfonic acid

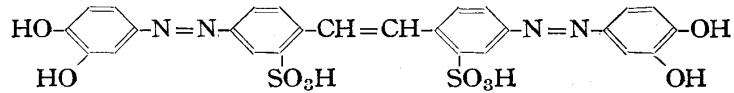
Brilliant yellow  
(黄色) pH 5.6—7.9 (赤色)



4,4'-bis (*p*-hydroxyphenylazo)-2,2'-stilbenedisulfonic acid

なおこれ等と同様にスチルベン・ジスアゾ系色素である

Stilbazo



4,4'-bis (3,4-dihydroxyphenylazo)-2,2'-stilbenedisulfonic acid

が pH 5.4 で Al<sup>+++</sup> と呈色し、比色反応に用い得る事が報告された。<sup>7)</sup>

Stilbene violet, Stilbene purple, Stilbene blue は著者等の検討の結果予期の如くいずれも Mg(OH)<sub>2</sub> を強く着色し、後二者は Brilliant yellow 同様にマグネシウムの検出に適用出来る事、鋭敏度は Brilliant yellow よりも勝れている事を知った。この反応はマグネシウム塩の水溶液に色素のナトリウム塩溶液を加え、次いで NaOH 又は KOH でアルカリ性になると生成する Mg(OH)<sub>2</sub> が色素を吸着して堅固に染色された吸着化合物 (マグネシウム・スチルベン・ジスアゾ色素レーキ) を形成する事に基いている。レーキ (有色レーキ, color lake; 金属有色レーキ) とは織物の染色において金属無機化合物 (媒染剤) によって凝固した媒染々料を指したが、現在では織物繊維が無くとも色素 (媒染々料) により着色した媒染剤が生ずる生成物に対しても用いている。レーキは金属水酸化物、水和酸化物が適当な pH で主として酸性色素の不可逆的吸着の結果生ずる無機—有機混合吸着化合物<sup>※※</sup>で、ヒドロゾルやゲルとして溶液や沈殿中に存在する。その沈殿の組成は一定せず反応条件に左右されるが、色素分子に比べて遙かに多くの被沈殿物質分子を含む。マグネシウムは典型元素であつ

7) V. J. Kuzecov, G. G. Karanovič, D. A. Drapkina: Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) 1950, H. 7, 787; Z. anal. Chem. 139, 128 (1953).

※ 塩基性塩、少数の炭酸塩その他の例も知られている。金属レーキについては F. Feigl: "Chemistry of specific, selective and sensitive Reactions", 530—546 (1949); F. J. Welcher: "Organic Analytical Reagents", Vol. 4, Chaps. 14, 15 (1948) 等を参照されたい。

※※ 吸着の本質に関しては単なる吸着であるとか、分子内錯塩形成であるとか云われたが、Feigl は金属水酸化物 (酸化物) 膠質粒子表面の金属原子が分子内錯結合或は配位結合によつて色素化された吸着化合物であると考へた。

て錯化合物を生成する傾向乏しく、厳密な意味で分子内錯塩を生ずる有機試薬はオキシニ誘導体、EDTA 類縁化合物、Eriochrome Black T<sup>8)</sup> のほか見当たらない様である。この為  $Mg(OH)_2$  が或る種の色素を非常に良く吸着する性質と相俟つてマグネシウム検出、定量に供せられた有機試薬は殆ど有色レーキ形成試薬であり、実用されている Quinalizarine, Magneson, Titan yellow, Diphenylcarbazide 並びに Brilliant yellow は総てこの範疇に属する。 $Mg(OH)_2$  のレーキ形成によるマグネシウム検出は全く染色によつて  $Mg(OH)_2$  が認め易くなる為であり、一層難溶性の吸着化合物が生成するのに基づくのではない事に注意を要する。

**試薬** Stilbene violet (以下 SV と略記す、他も同じ)、Stilbene purple (SP)、Stilbene blue (SB) は伊勢久商店、Brilliant yellow (BY) は東京化成工業製造のものを使用した。夫々ジナトリウム塩の 0.1% 水溶液を調製する為、各 0.1 g に SV は  $N/10$  NaOH 3.1 cc, SP と SB は 2.9 cc を加え、乳鉢中で研和しつつ蒸留水を加えて 100 cc とし暫時加温して溶解、必要あらば濾過し、BY はジナトリウム塩になつていたので蒸留水に溶解して試液とした。試液は SV, SB 暗赤色, SP 濃紅赤色, BY 赤橙色。

#### マグネシウム検出反応の吟味

弱酸性乃至中性のマグネシウム塩水溶液に SV, SP, SB 試液を夫々加えると液性の如何により青色から紫色、赤色に至る呈色を示す。これを NaOH 又は KOH でアルカリ性になると、レーキを形成して夫々紫赤、赤、紅赤色に着色したゲル状沈澱を生ずる。

I) 反応の鋭敏度 色々の濃度のマグネシウム標準液 1 cc を小試験管に採り、試液 1 滴、4 N NaOH 2 滴を加えた場合、並びに標準液 0.05 cc (1 滴) を滴板に点滴し、試液 1 滴  $N/10$  NaOH 1 滴を加えた場合の鋭敏度を、比較の為 BY を用いて同様に行つた結果と共に第一表に示す。ただこの検討中に SV はナトリウム塩が加水分解される為か対照液中でも微量の紫色沈澱を生じ、低濃度での反応確認を困難にする事が判つたので以下の吟味は行なわなかつた。

マグネシウム標準液： 磷酸アンモニウム法で定量した濃度既知の貯蔵液 ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  の水溶液) の一定量から 1 cc 中に  $Mg^{++} 1 mg$  を含む溶液を調製し、これを更に所要濃度に稀釈して用いた。

第 一 表

試 薬	方 法	レーキ(沈澱)の 色	対照*(溶液)の 色	確認限度**、 $\gamma$	限 界 濃 度
SP	試験管中 滴板中	紅 赤 赤	桃 赤 "	1cc中 2.5	1 : 400,000
				0.05cc中 0.18	1 : 280,000
SB	試験管中 滴板中	紅 赤 紫 赤	桃 赤 "	1cc中 7.5	1 : 130,000
				0.05cc中 0.13	1 : 400,000
BY	試験管中 滴板中	橙 赤 "	赤 橙 "	1cc中 5 ***	1 : 200,000 ***
				0.05cc中 0.25	1 : 200,000

\* 対照とは  $Mg^{++}$  溶液の代りに蒸留水を用い、後は同様に試液、NaOH 溶液を加えたもの(溶液)を指す。

\*\* 反応直後に求めた値である。

\*\*\* Kolthoff によれば 5 cc 中 20  $\gamma$ , 1 : 250,000.<sup>1)</sup>

8) G. Schwarzenbach, W. Biedermann: Helv. Chim. Acta 31, 678 (1948); A. E. Harvey, JR., J. M. Komarmy, G. M. Wyatt: Anal. Chem. 25, 498 (1953); W. Chefurka: Analyst 80, 482 (1955).

ここに示した SP, SB の鋭敏度を, レーキ形成に基く他の主なるマグネシウム検出試薬のそれと比較すると, **Magneson, Quinalizarine, Magneson II** に稍勝り, **Titan yellow** に稍劣っている様である. 滴板中では **SB** が, 試験管中では **SP** がより鋭敏であり, いずれも **BY** に勝っている. 又 **BY** に比較して優れているのは,  $Mg^{2+}$  が極めて低濃度の場合に **BY** では反応液が緋色を帯びた橙色なので, この中の微量の橙赤色沈澱を識別する事は仲々困難であるに反し, **SP, SB** ではいずれも上澄液が殆ど無色となり紅赤色の沈澱が非常に認め易い点である. この事はこれ等のレーキが **BY** のそれよりもゲルとして沈澱し易く,  $Mg^{2+}$  低濃度の時に **Quinalizarine** や **Magneson** が形成するレーキの様にヒドロゾルとして溶液状に保たれ難い事と関連する. 又は **SP, SB** の反応は遷色性 (対照溶液と顕色したレーキとの間の色相変化) に乏しく, 濃色化は顕著であるが深色的傾向は僅かである. この事は, 滴板中, 試験管中での反応の陰陽識別は前記の如く容易であるが, 濾紙を用いる滴色反応の行い難い事を示す. 事実 **SP, SB** 試液では対照試験を行つても反応の陰陽判別が困難であつた. 又 **SP** は濾紙に試液を点滴するだけで隈を生ずる (但し **Magneson II** の如く 試薬が吸着される為に 濾紙のみと反応陽性を示す事はなかつた). **Quinalizarine** の紫色→青色, **Magneson** の紫赤色→青色, **Titan yellow** の黄褐色→輝赤色なる遷色は比較的顕著であり, **BY** の赤橙色→橙赤色の変色は余り著明でないが, 対照試験を併行すれば濾紙上での滴色反応による  $Mg(OH)_2$  の検出を行ひ得た. なお前記 **SP, SB** のマグネシウムレーキのコロイド性分散能が小なる事は遷色性乏しき事と共に, 保護コロイドを使用しても比色計によるマグネシウム定量を困難ならしめると考えられる.

以上の結果から共存イオン無き場合の  $Mg^{2+}$  検出法を述べると

検液 1 滴を滴板に, 又は約 1 cc を小試験管に採り試液 1~2 滴を加え, 4 N NaOH を滴下してアルカリ性とした時<sup>\*</sup> **SP** 試液では赤~紅赤色の, **SB** 試液では紫赤~紅赤色の沈澱を生ずる. 検液の酸性が強ければ青~青紫色を呈して色素を遊離するから, NaOH の添加量を増して充分アルカリ性を保たせる事が必要である.

II) 反応の撰択性 Co, Ni, Ca, Ba, Sr,  $Mn^{II}$ , Zn, Al, Cd,  $Fe^{III}$ ,  $Cr^{III}$ ,  $Cu^{II}$ , Bi, Pb,  $Sn^{II,IV}$ ,  $Hg^{II}$ , Ag の各イオン溶液について上記  $Mg^{2+}$  検出法を適用し反応の有無を検した. 因みに **Kolthoff**<sup>1)</sup> によれば **BY** の場合  $Ca^{2+}$  が  $Mg^{2+}$  と同様のレーキを生じ, Co, Ni,  $Mn^{II}$ , Zn の各イオンは反応を障害するから共存を許さないとし, 又検討に供した色素でマグネシウムとレーキを生ずるものは総てコバルト, ニッケルと反応し, 大部分のものがマンガンとも反応して類似のレーキを生ずると云つている. **SP, SB** の場合も亦特に  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  と顕著にレーキを形成した. その鋭敏度を **BY** と共に求めた結果を第二表に示す.

第 二 表

試 薬	被検イオン	レーキ(沈澱)の 色	対照(溶液)の 色	確認限度* 1cc中 $\gamma$	限 界 濃 度
SP	$Ni^{2+}$	桃 赤	桃 赤	1	1 : 1,000,000
	$Co^{2+}$	〃	〃	7	1 : 140,000
SB	$Ni^{2+}$	紫 紅	桃 赤	8	1 : 130,000
	$Co^{2+}$	紅 紫	〃	20	1 : 50,000
BY	$Ni^{2+}$	赤	赤 橙	10	1 : 100,000
	$Co^{2+}$	〃	〃	20	1 : 50,000

\* 小試験管中で行い, 反応直後に求めた値である.

※ 遊離の色素を 2 N NaOH に溶かしたものを試液としても良い. この場合は通常試液を加えるだけでレーキを生じ, 別に NaOH を添加する必要はない. 但し検液の酸性が強い時はこの限りでない.

これによれば三種の色素共  $Mg(OH)_2$  と程ではないが (SP と  $Ni^{2+}$  の反応は例外) 夫々  $Ni(OH)_2$ ,  $Co(OH)_2$  と相当鋭敏にレーキを生じ、その色も互に類似している。<sup>\*</sup> 同様に SP, SB は  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  と、SP は  $Bi^{3+}$  とともレーキを生じ、一方 BY は  $Mn^{2+}$  と放置により褐変するレーキを生じた。又 SP, SB は濃度の高い場合  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  ととも赤色、紫赤色のレーキを生ずるが  $Ca^{2+}$  とは反応せず、BY は  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  共反応しなかつた。(夫々水酸化物の沈澱を生じてても染色されない。なお BY が  $Ca^{2+}$  と反応しない点は Kolthoff の結果と異つている)。次に水酸化物を生ずる液性では SP, SB, BY 共  $Al^{3+}$  を強く、 $Cr^{3+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  (SB, BY は陰性),  $Zn^{2+}$  (SB は陰性) を軽度に染色するが、これ等は両性水酸化物故 NaOH アルカリ性で溶消する。例えばアルミニウムレーキが生成するのは約 pH 4—8 の範囲であるので、 $Mg^{2+}$  検出の液性では沈澱を生じない。同様にして他の両性水酸化物を生ずる金属もマグネシウムレーキ生成の条件下その識別を妨げないが、鋭敏度を低下する。これはアルミン酸塩、スズ酸塩、亜鉛酸塩等が  $Mg(OH)_2$  に吸着されて色素の吸着を妨げる為と考えられる。NaOH により着色した沈澱を生ずる Fe, Cu, Ag, Hg の各イオンは、 $Mg^{2+}$  に多量共存する時マグネシウムレーキの識別を困難にした。以上の如く、SP, SB は BY の反応しない Ba, Sr, Cd, Bi の各イオンと反応するので撰択性の点で劣つている。なお多量の  $NH_4$  塩、 $PO_4^{3-}$ , F<sup>-</sup>, クエン酸、酒石酸は、反応を障害するか鋭敏度を減ずる。実験に用いた金属イオン溶液は  $Fe^{III}$ ,  $Sn^{II,IV}$ , Co は塩化物、 $Mn^{II}$  は硫酸塩、その他は硝酸塩の水溶液について行つた。

III) 障害イオン共存下のマグネシウム検出法の検討 上述の如き障害イオンが明らかになつたので、それ等が  $Mg^{2+}$  と共存する場合夫々について適当な分離、陰蔽を施さなければならない。

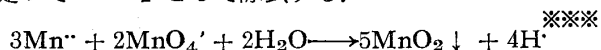
検液が常法により分離され第6族金属イオンのみを含有しかつ多量の  $NH_4$  塩が存在する場合：蒸発乾固後熱灼して  $NH_4$  塩を除き、残査を水に溶解、(必要あれば可及的少量の  $HNO_3$  又は  $HCl$  を加え) 前記の検出法を適用。

$Ni$ ,  $Co$ ,  $Cd$ ,  $Cu$ ,  $Hg^{II}$ ,  $Ag$ ,  $Zn$  ( $Fe^{III}$ ,  $Bi$ ,  $Pb$ ) の共存する場合：これ等の内  $Fe^{III}$ ,  $Bi$ ,  $Pb$  以外の金属は安定なシアン錯塩を形成し NaOH で沈澱しないから、検液に過剰の KCN 溶液を加えてから SB 試液で検出する。SP は KCN の存在で緋橙色の沈澱を生ずるから、この陰蔽法には使用出来なかつた。この原因は未だ検討していない。 $Mn^{II}$  は陰蔽が不完全で適用出来なかつた。

$Fe^{III}$ ,  $Bi$  は KCN により  $Fe(OH)_3$ ,  $Bi(OH)_3$  を沈澱し、 $Pb$  は  $Pb(CN)_2$  を沈澱するから、検液に KCN を加え沈澱を生ずる時これを濾去又は遠心分離すれば、上記の金属は総て陰蔽、分離出来た。

$Fe^{III}$ ,  $Cr^{III}$ ,  $Al$ ,  $Sn^{II,IV}$  の共存する場合：<sup>9)</sup> Feigl の方法に従い  $NaNO_2$  を加え加熱、水酸化物として沈澱せしめ分離する。<sup>\*\*</sup> この際  $Mn^{II}$  共存せば  $Mn^{III}$  となる。

$Mn^{II}$  の共存する場合：<sup>9)</sup> Feigl の  $(NH_4)_2S$  により  $MnS$  として分離する方法がある(若し  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Zn$  が共存せば同時に除去される)が、著者等は又次の方法も試みて好結果を得た。即ち  $Mn^{2+}$  に  $MnO_4^-$  を作用させ次式に従つて  $MnO_2$  として除去する。



※ SP, SB, BY のマグネシウムレーキが濃アンモニア水に不溶なのに対して、各色素のニッケル、コバルトレーキは溶解して夫々桃、黄色に溶解する点を異にする。これはアンミン錯塩形成によるものと考えられる。

9) F. Feigl: "Spot Tests," 213 (1954).

※※  $Cr^{3+}$  のみは単独ではこの条件で  $Cr(OH)_3$  を沈澱しない。 $Fe^{III}$ ,  $Al$ ,  $Sn^{II,IV}$  イオンのいずれかとの組合せにおいて初めて  $Cr(OH)_3$  として沈澱するから、他の水酸化物の誘発に基く共沈作用によるものと考えられる。

※※※ Volhard 法によるマンガン定量の原理である。

この方法は可及的中性で行うのが好ましく, HCl, 塩化物の存在を避ける事が必要である. 小過剰に加わつた  $\text{MnO}_4'$  は続いて行う  $\text{Mg}^{2+}$  検出を妨げないが, これは亦  $\text{MnO}_2$  を濾去する時濾紙によつて  $\text{MnO}_2$  となり完全に脱色除去される. 又この反応で  $\text{MnO}_2$  が沈殿する時, 共存する Sn, Bi 各イオンをも完全に誘発沈殿する事が知られている<sup>10)</sup> ので本方法は  $\text{Mn}^{2+}$  と共存する  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  を同時に分離除去出来る利点を有する. Feigl の方法は  $\text{NH}_4$  塩が反応の鋭敏度を下げる点が, 又著者等の方法は検液の液性,  $\text{Cl}^-$  の存否に注意を要する点が欠点である. 実施法は次の通りである.

中性又は微弱酸性 ( $\text{HNO}_3$  又は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性なるを要す) の検液を水浴中に加温しながら  $N/10$   $\text{KMnO}_4$  を 1 滴 1 滴と滴加し, 消失せざる  $\text{MnO}_4'$  の色を呈するに至らしめる. 濾紙を用いて  $\text{MnO}_2$  を濾去すれば濾液は無色になるから, これについて前記マグネシウム検出法を適用. 検液微量の場合は過剰の  $\text{MnO}_4'$  の呈色を可及的僅かにとどめ, 濾過する事なく  $\text{MnO}_2$  を遠心分離して検液としても確認を妨げない.

Ba, Sr の共存する場合:  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  は染色性稍弱く, かつ溶解度が高いから検液を稀釈するか, 稀 NaOH を 1 滴づつ加えて行き, これ等の水酸化物が沈殿し始めた所で確認すれば  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  は既に生成しているのだから検出出来る. 過剰の NaOH を加えた場合は  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  をも染色し又若し  $\text{Ca}^{2+}$  も共存すれば  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の白沈がマグネシウムレーキの確認を困難にするから避ける必要がある. 予め可及的小過剰の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で硫酸塩として除いておくか, 常法 (第 5 族と第 6 族の分離法) により  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  で第 6 族金属イオンのみにしておけば分離は確実である. 後者によれば同時に  $\text{Mn}^{2+}$  を初め Ca, Bi, Pb, Al,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{1,2}$  各イオンが共存する場合にも総てを沈殿除去出来た. 濾液について検出を試み, 若し反応陰性なら NaOH を追加して加熱するか, 前述の方法に従つて  $\text{NH}_4$  塩を除去してから再度検出を行う事が必要である. 次に著者等は Ba, Sr, Ca のみが共存する場合沈殿, 分離等を必要としない陰蔽法について検討した. 即ちマンニット類はアルカリ土類水酸化物を溶解し, 又塩基により水酸化物が沈殿する事を防ぐ弱い陰蔽剤である事が知られている<sup>11)</sup> ので, SP, SB によるマグネシウム検出におけるマンニット並びにソルビットでの Ba, Sr, Ca 各イオンの陰蔽を試みた. その結果はいずれも  $\text{Ca}^{2+}$  は完全に,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  は存在量の殆ど大部分を陰蔽されるが微量が試薬と反応する事を認めた. 勿論  $\text{Mg}^{2+}$  は全く陰蔽されない. この方法は検液を稀釈して検出する事と併用すれば目的を達し得られ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  共存下の検出に好適である. 実施法としては, マンニット又はソルビットの飽和水溶液を添加してから SP, SB 試液, NaOH を加える順序が良かった. なお第 3 族元素 Al, Fe, Cr, Mn の各イオンも若し共存すれば同時に陰蔽出来る.

EDTA を用いる共存イオンの陰蔽について: EDTA はアルカリ金属, Ag, Sn, Be, Nb 以外の金属とは殆ど全部安定な錯イオンを生成する事が知られている. しかも金属によつて錯イオンを形成し始める pH を異にするから, 適当な pH を撰べば特定金属のみを完全に陰蔽出来るわけである. EDTA と金属との錯生成定数と, その金属が 100% EDTA 錯イオンになる pH との間には一定の関係が認められる. 錯生成定数 (K) 大なる金属 (即ち安定な錯イオンを形成する金属) 程, 低い pH から EDTA と錯イオンを形成し始める様である. 例えば通常金属イオンの内,  $\log K (=25.1)$  最も大なる  $\text{Fe}^{3+}$  は pH1.5 から,  $\log K=10.7$  の  $\text{Ca}^{2+}$  は pH 7.5 から夫々 100% が EDTA 錯イオンとなる. 今目的とする  $\text{Mg}^{2+}$  は  $\log K=8.7$  で pH10.2 以上で 100% 錯イオンになる. 従つてこの pH 以下では  $\text{Mg}^{2+}$  として存在し, Ca から  $\text{Fe}^{3+}$  に至る金属は錯イオン

10) H. Blumenthal: Z. anal. Chem. 74, 33 (1928).

11) 例えば W. M. Hazel, W. K. Egloff: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 759 (1946).

として存在する。一方 Mg が水酸化物として沈殿する pH は 11 とされている。故に pH として 10 辺りを撰べば Ca<sup>2+</sup> 以下の金属イオンは EDTA 錯イオンの形で溶液中にとどまり、Mg は一部 Mg<sup>2+</sup> として溶液中にとどまり他は Mg(OH)<sub>2</sub> として沈殿を開始しているべきである。この上に Mg(OH)<sub>2</sub> とレーキを生ずる有機試薬を加えれば、EDTA と錯イオンを形成し、かつ log K 10.7 以下の共存金属を同時に陰蔽しつつ Mg を検出し得ると考えた。事実 pH 10.0 の緩衝液中各種金属イオンの共存下 SP, SB 試液を用い Mg の検出を試みた所予期の如く好結果を得た。ただ Mg(OH)<sub>2</sub> の析出不完全な pH で行う為反応の鋭敏度が低下する難点があるが、平衡移動或は誘発の為か可成著明にマグネシウムレーキを認め得た。以上の方法により Fe<sup>III</sup>, Hg<sup>II</sup>, Bi, Cu<sup>II</sup>, Ni, Pb, Al, Cd, Zn, Co, Fe<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup>, Ca の各イオンを陰蔽出来た。Ag, Sn は EDTA 錯イオンを形成しない為、Sr, Ba はその log K が 8.6, 7.8 で Mg のそれより小なる為陰蔽出来なかつた。EDTA はジナトリウム塩の M/5 水溶液を、緩衝液は pH 10.0 の Sørensen 緩衝液を用いた。

### 中性乃至弱酸性で生成する化合物について

今迄述べて来た反応は NaOH アルカリ性におけるレーキ形成反応であるが SP, SB は中性乃至弱酸性においても Mg<sup>2+</sup> と着色した沈殿を生ずる。又 Ni, Co 及び他のイオン数種も同様の条件で着色した沈殿を生ずる。BY が Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> と中性で比較的鋭敏に、着色した沈殿を生成する事は Koltzoff が報告している<sup>1)</sup>が、Mg<sup>2+</sup> とは生じない。反応が顕著である Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> と SP, SB との反応について、沈殿の色と鋭敏度を示すと第三表の通りである。

第 三 表

試 薬	被検イオン	沈 殿 の 色	対照(溶液)の 色	確 認 限 度* lcc中 γ	限 界 濃 度
SP	Mg <sup>2+</sup>	紅橙～暗紫	桃 赤	50	1 : 20,000
	Ni <sup>2+</sup>	桃	〃	40	1 : 25,000
	Co <sup>2+</sup>	桃 赤	〃	25	1 : 40,000
SB	Mg <sup>2+</sup>	紫 青	紅 紫	80	1 : 13,000
	Ni <sup>2+</sup>	紫	〃	> 250	—
	Co <sup>2+</sup>	褐 紫	〃	> 100	—

\* 小試験管中で行い、沈殿直後に求めた値である。

これ等の反応は鋭敏度悪く検出反応としての適用は考えられないが、中性乃至弱酸性で反応するマグネシウムの有機試薬は Anilin yellow S<sup>1)</sup> 以外に見当たらないので若干の興味がある。稀 HAc 酸性で Mg<sup>2+</sup> と SP, SB とから作り乾燥した青黒色の粉末についてマグネシウム含量を定量した所、試料の異なる毎に含量を変動し、一定の組成のものを得る事が出来なかつた。

本研究にあたり御便宜を賜わつた学長宮道悦男博士に謹謝する。又 Stilbene violet, Stilbene purple, Stilbene blue を御提供下さつた株式会社伊勢久商店の神戸正雄、井戸田裕両氏に厚く御礼申しあげる。