o-(2-チアゾリルアゾ)フェノール誘導体によるコバルト(III)の定量*

川 瀬 晃**

標記化合物は過ヨウ素酸カリウムなどの酸化剤の共存のもとでコバルトと反応して緑色のキレート化合物を生成する。このキレート化合物は水にかなり溶解するが、クロロホルムにはよく抽出される。

クロロホルム溶液は、600~700 m μ 、および 400 m μ 付近に極大吸収を有し、長波長側の波長におけるモル吸光係数は $1.5\sim 2.5\times 10^4$ 程度である。コバルト(II)キレートより感度は劣るが、極大吸収波長の移動が大きく、他の金属イオンによる妨害が少ない。

NT系の試薬ではコバルト(III)として定量したほうがよい。

1 緒 言

著者ら¹⁾はさきに *o*-(2-チアゾリルアゾ)フェノール類のキレート化合物の分析化学的应用について発表した²⁾が、その検討結果よりコバルト(III)の定量に相当であると考えられる9種類の試薬について定量方法を検討した結果を報告する。

MMT, NT, MT, CT などについては、イソアミルアルコールで抽出する方法をすでに発表した³⁾が、ここでは抽出溶媒にはクロロホルムを用いた。これらの試薬はコバルト(III)と緑色の水溶性のキレート化合物を生成する。これらのキレート化合物はSNTを除いてクロロホルム、イソアミルアルコールによく抽出される。クロロホルム溶液は 600~700, 400 m μ 付近に極大を有する吸収曲線を示し、長波長側の極大吸収におけるモル吸光係数は $1.5\sim 2.5\times 10^4$ で、コバルト(II)よりは若干吸光係数は小さいが極大吸収波長の移動は大きく、他の金属による妨害も少ない。検討に使用した試薬は9種類で、略記号は第1報¹⁾に示したものをを用いた。

2 試薬および装置

標準コバルト溶液：高純度コバルト 0.5893 g を硝酸(1+1)に溶解し、過塩素酸 10 ml を加えて白煙の発生するまで加熱蒸発し、水に溶解して 1 l とする。

この溶液 10 ml を 1 g の過ヨウ素酸カリウムを含む水でうすめ、正確に 1 l として使用する。この溶液は正確に $10^{-4}M$ である。使用した試薬、装置は第3報¹⁾と同じである。

* *o*-(2-チアゾリルアゾ)フェノール誘導体の分析化学的研究(V)

** 科学技術庁金属材料技術研究所：東京都目黒区中目黒2丁目

3 溶媒の選定

o-(2-チアゾリルアゾ)フェノール化合物はコバルト(III)と反応して緑色となる。緑色となる金属はパラジウムがあるのみで特徴のある呈色反応である。

このキレート化合物はニッケル、コバルト(II)、亜鉛などのキレート化合物と異なり、かなり水に溶解する。

コバルトキレートは陽イオンの形で存在していると考えられるので当然無極性溶媒には抽出されにくく、アルコール類、クロロホルムなどがよいと考えられる。

検討の結果は Table I に示した。

ベンゼン、四塩化炭素にはほとんど溶解しないキレートも存在するので溶媒としては不相当である。MIBK、クロロホルム、イソアミルアルコールなどにはよく抽出される。特にイソアミルアルコールにはよく抽出されるが、イソアミルアルコールは水との相互溶解度が大きく、MIBKは条件によってはエマルジョンを生成しやすいので、これらの欠点の少ないクロロホルムを溶媒とした。

Table I キレートの抽出

試 薬	溶 媒			
	ベンゼン	クロロホルム	四塩化炭素	イソアミルアルコール
NT	—	+	—	++
MNT	++	+	+	++
HNT	+	+	+	++
PNT	++	++	+	++
MT	+	++	—	++
HMT	+	+	+	++
HCT	++	++	++	++
DMT	+	+	+	++
SNT	—	—	—	—

— 抽出されない + 抽出される ++ よく抽出される

SNT はスルホン基を有しているためにいずれの溶媒にも抽出されない。なお、RT は Co^{2+} とは反応するが、これを過ヨウ素酸カリウムで酸化してもコバルト(III)のキレートと考えられるものは生成しない。

4 コバルト(III) キレートの吸収曲線

試薬は過ヨウ素酸カリウムの共存時にコバルトと反応するとまず赤紫色になり、直ちにあざやかな緑色に変化する。これは、おそらくコバルト(II)キレートが先に生成し、それが酸化されて緑色のコバルト(III)キレートになるためと考えられる。

このキレート化合物の吸収曲線をコバルト過剰の場合と、試薬過剰の場合について測定した。

4.1 コバルト過剰の場合の吸収曲線

コバルトが試薬に対して5倍量存在するとき生成するキレート化合物の吸収曲線を測定した。

Table II に示す pH をもつ緩衝溶液 (HNT 5.98, PNT 8.01) 10 ml に $10^{-2}M$ コバルト溶液 0.5 ml, 試薬 1 ml, 過ヨウ素酸カリウム飽和溶液 1 ml を加え、生成したキレート化合物をクロロホルムで抽出する。

抽出液はクロロホルムで正確に 25 ml にうすめ、クロロホルムを対照液として 350~800 m μ の吸収曲線を測定した。

HNT, PNT のキレートは酸化が困難で HNT は加熱してやる必要がある。PNT は加熱しても反応は完全でなく、コバルト(II)のキレートが生成している。PNT-Co(II) を酸化するにはいったん抽出し、有機層を過ヨウ素酸カリウム溶液と数分間振りまぜれば、酸化反応は完全に進んで緑色を示すようになった。吸収曲線の測定結果を Fig. 1, 2 に示した。

4.2 試薬過剰の場合の吸収曲線

実際の定量条件では試薬は金属に対して大過剰に加えられるので、この場合に生成しているコバルト(III)キレートの吸収曲線を測定した。

試薬が過剰に存在しているためにキレートによる吸収のみを正確に測定することは困難であるが、第3報¹⁾と同様に、キレート生成に使用された残りの試薬と同じ濃度の試薬を対照液として吸収曲線を測定する方法をとった。コバルトと試薬とは 1:2 の比で結合していると仮定したとき、残存する試薬の量を計算して対照液とした。

試薬 1 ml と適当な緩衝溶液 10 ml および $10^{-4}M$ コバルト(III)溶液 1 ml または 2 ml を添加する。10 ml

Fig. 1 コバルトキレートの吸収曲線
(コバルト過剰)

Fig. 2 コバルトキレートの吸収曲線
(コバルト過剰)

のクロロホルムで抽出する。対照液は試薬 0.8 ml または 0.6 ml を緩衝溶液 10 ml に加えて、10 ml のクロロホルムで抽出を行なったものを使用する。SNT は水溶液中で次のようにして測定を行なった。

緩衝溶液 10 ml に試薬 2 ml および $10^{-4}M$ コバルト(III)溶液 2 ml を加えて水で正確に 25 ml にうすめた。対照溶液は緩衝溶液 10 ml に試薬 1.6 ml を加えて水で 25 ml としたものを用いた。このように試薬および緩衝溶液などに含まれている不純物による吸収を補償した結果を Fig. 3 に示した。いずれの吸収曲線も 4.1 で測定したコバルト過剰において生成しているキレート化合物の吸収曲線と一致し、吸収の大きさから 1:2 のキレートが試薬とコバルトとの相対的な割合に関係なく生成していることが推定できる。

なお、PNT, HNT は定量的に抽出できる条件がみつからないので、試薬過剰の場合の吸収曲線は測定できなかった。NT 系の 680 m μ 付近の吸収帯は HNT, MNT, PNT では NT のように極大とはならず、ゆるやかな吸収の肩を示している。620 m μ 付近の吸収ではその極大吸収波長は HNT > MNT > PNT > NT, HMT > MT > DMT > HCT でほぼ試薬自体の極大吸収波長と同一の序列を示している。

極大吸収波長の移動は試薬に対して 100~220 m μ も

長波長側に移動している。この移動は非常に大きく、他の金属のキレート化合物の極大吸収波長よりも 30~100 $m\mu$ も長波長側にあるので、定量には他の金属による妨害も少なく好都合である。

NT 系ではコバルト(II) キレートの極大吸収波長の移動は少なく、試薬のそれと重なって測定には感度をぎせいにしなければならなかったが、コバルト(III) キレートにするとこの点は非常に有利である。Table II に吸収曲線の極大吸収波長を示した。

Fig. 3 コバルトキレートの吸収曲線 (試薬過剰)

Table II キレート化合物の極大吸収波長

試薬	極大吸収波長 ($m\mu$)			測定時の pH	備考
NT	665	618	459	5.98	
MNT	680	625	456	4.72	加熱
PNT	670(肩)	621	457	(8.01)	{コバルト(II)抽出後、過ヨウ素カリウムで酸化}
HNT	680(肩)	636	454	5.98	加熱
HMT	760(肩)	706, 420, 407		4.72	
MT	697	402		5.98	
HCT	682	415		4.72	
DMT	687	406		4.72	
SNT	610	437		5.00	水溶液

5 pH の影響

種々の pH の緩衝溶液中で生成したコバルト(III) キレートをクロロホルムで抽出し、吸収曲線を測定し、pH による吸収曲線の変化、吸光度の変化を測定し、定量に適当な pH と測定波長を求めるため検討を行なった。

pH 3.4~9.0 の緩衝溶液 10 ml に試薬 1 ml および $10^{-4}M$ コバルト(III) 溶液 1 ml または 2 ml を加えてしばらく放置するかまたは水浴上で加温したのち、10 ml のクロロホルムで抽出する。クロロホルムを対照液として 550~750 $m\mu$ の吸収曲線を測定する。同様にしてコバルトを含まない混合溶液を抽出して、試薬および不純物による吸収曲線を求めて差引く。SNT は緩衝溶液 5 ml に試薬 1 ml 、 $10^{-4}M$ コバルト溶液 1 ml を加えて

水で 10 ml とし、水を対照液として吸収曲線を測定した。測定の結果、NT 系の試薬では、吸収の大きさが変化しても、吸収曲線の形にはほとんど変化がなく、同一のキレートによる吸収と認められた。

HMT, HCT では明らかに吸収曲線の形が変化している。Fig. 4, 5 に NT および HMT の pH 変化による吸収曲線の変化を示した。HMT では pH が高くなると 706~760 $m\mu$ 付近の吸収帯がしだいに小さくなり、625 $m\mu$ 付近に吸収を有する曲線に移行する。さらに高い pH になると、この吸収帯も小さくなり、試薬のみによる吸収を示すようになった。このとき生成している 625 $m\mu$ 付近に極大吸収を有するキレートはコバルト(II) キレートと考えられるので、後でさらに詳しく検討した。

これらを検討の結果、最も適当と考えられる一定の波長で求めた吸光度と pH との関係を Fig. 6, 7 に示した。HNT, PNT では溶液を加熱しなければならない。PNT では加熱しても反応は完全には進行せず、定量的に抽出する条件はみつからなかった。

NT, SNT, HMT, MT は一定の吸光度を示す範囲が広く、HCT, MNT, DMT は pH が高くなると多少吸光度が減少する傾向が表われる。加熱による影響は HNT, PNT, MNT に認められるが、その他の試薬では認められない。

加熱の影響は pH の低い所で大きく現われる。

これらの結果より PNT, HNT は試薬として用いられず、NT, SNT, MT は試薬としてすぐれている。HMT は Fig. 4 に示すように極大吸収波長を用いれば、変化は大きいので等吸収点となる 700 $m\mu$ 付近を用いた

Fig. 4 コバルト-HMT キレートと pH

pH—1; 3.50, 2; 3.99, 3; 4.72, 4; 5.39, 5; 5.98, 6; 6.50, 7; 6.99, 8; 7.50, 9; 8.01, 10; 8.50
試薬溶液 1 ml , $10^{-4}M$ コバルト 2 ml

Fig. 5 コバルト-NT キレートと pH

pH—1; 3.50, 2; 3.99, 3; 4.72, 4; 5.39, 5; 5.98, 6; 6.50, 7; 6.99, 8; 7.50, 9; 8.01, 10; 8.50
試薬溶液 1 ml, $10^{-4}M$ コバルト 1 ml

Fig. 6 抽出曲線

— DMT (687 mμ) — SNT (610 mμ)
--- MT (697 mμ) - - - HMT (700 mμ)
..... HCT (682 mμ)
● 水溶液 × 常温
試薬溶液 1 ml, $10^{-4}M$ コバルト 2 ml,
SNT 溶液 2 ml/20 ml, $10^{-4}M$ コバルト 1 ml/20 ml

Fig. 7 抽出曲線

— NT (618 mμ) - - - HNT (636 mμ)
--- MNT (625 mμ) PNT (621 mμ)
○ 加熱 × 常温
試薬溶液 1 ml, $10^{-4}M$ コバルト 2 ml (NT は 1 ml)

ほうがよいと考えられる。加熱操作はめんどうなので冷時反応する条件を選び Table III のような条件を選んだ。

Table III 定量条件

試薬	pH	測定波長 (mμ)
NT	5.0	618
MNT	6.0	625
MT	5.0	697
HMT	5.0	700
HCT	6.0	682
DMT	5.0	687
SNT	5.0	610

6 組成の検討

6.1 連続変化法

吸収曲線の測定の結果では、1:2のキレートが生成していることが推定されたが、連続変化法で組成を検討した。 2×10^{-4} 試薬およびコバルト(III) 溶液を合計 3 ml となるように採取し緩衝溶液 10 ml に添加する。少し放置したのち 10 ml のクロロホルムで抽出する。SNT の場合には緩衝溶液を 5 ml とし、水を加えて正確に 10 ml とする。これらの溶液の 550~750 mμ 間の吸収曲線をクロロホルムまたは水を対照溶液として測定する。

測定した pH においてはコバルトと試薬の混合比が 1:14~5:1 に変化しても長波長側の吸収曲線には変化がなく、同一キレート化合物が生成していることを示している。適当な波長において測定した吸光度により連続変化法のグラフを書くと、Fig. 8 に示すようにいずれも 1:2 の所にピークを有し、1:2 の組成を有していることを示している。

Fig. 8 連続変化法

NT 618 mμ, MNT 625 mμ, MT 697 mμ,
HMT 706 mμ, HCT 682 mμ, DMT 687 mμ,
SNT 610 mμ (水溶液)

HMT は特に他の試薬と異なり、試薬が多い場合には $625\text{ m}\mu$ の吸収帯が $700\text{ m}\mu$ 付近の吸収より大きい、試薬の比が小さくなるにつれて吸収の極大が $700\text{ m}\mu$ 付近の吸収より $625\text{ m}\mu$ の吸収が小さくなり、異なったキレートが生成していると考えられるが、やはり 1:2 のキレートを生成している。

6.2 モル比法

NT, SNT, HMT についてさらにモル比法を用いて組成の検討を行なった。イソamilアルコールを抽出、溶媒とした場合には NT, MT, CT については 1:2 の組成を示していることはすでに報告したが、クロロホルムで抽出した場合について検討を行なった。NT, SNT については次のようにして実験を行なった。Table III に示す条件で、試薬とコバルト (III) の混合比を変化させた。試薬を $2 \times 10^{-4}M$ 2 ml に固定し、コバルト (III) を $2 \times 10^{-4}M$ 0~4.0 ml まで変化させ、ついでコバルト (III) を $2 \times 10^{-4}M$ 1 ml に固定し、試薬を 0~5.0 ml まで変化させて混合し、クロロホルム抽出または水溶液とし、容量を 10 ml として 450~750 $\text{m}\mu$ の間の吸収曲線を測定した。

この結果、いずれの場合にも吸収曲線の型は変化せず一定の組成のキレート化合物が生成していることを示している。一定の波長で混合比と吸光度との関係を示したのが Fig. 9 で、いずれも 1:2 に鋭い折点を有している。この条件では連続変化法と同様に 1:2 のキレートが生成していることを示している。

HMT は特に変わった現象が起っている。高い pH においては $625\text{ m}\mu$ 付近に極大吸収を有する吸収曲線を示し、これはコバルト (II) キレートとよく似ていることはすでに述べた。pH 7.5 における試薬過剰の場合の吸収について、このときキレートが 1:1, 1:2 または 1:3 の組成を有するものとして残存する試薬の量を計算し、それと同濃度の試薬を対照液として吸収曲線を測定した。この結果を Fig. 10 に示した。1:1 (A) と仮定した場合 $500\text{ m}\mu$ 付近で吸収が負になり、1:2 または 1:3 (C) のキレートが生成しているものと考えられる。1:2 (B) と仮定した場合の吸収曲線は Fig. 10 の (D) に示すコバルト (II) キレートの吸収と酷似している。また、pH 7.5 における連続変化法の結果も、モル比法による組成の検討結果も 1:2 のキレートの生成を示している。

モル比の場合にも試薬が増加すると、しだいに $625\text{ m}\mu$ 付近の吸収が $700\text{ m}\mu$ 付近の吸収より大きくなって来る。逆にコバルトの量が多くなると $700\text{ m}\mu$ 付近の吸収が大きくなる。以上の結果を総合すると、HMT のコバ

ルト (III) キレートは高い pH では不安定で、コバルト (II) キレートが一部安定に存在しているものと考えられる。

過ヨウ素酸カリウム共存下に試薬を加えた場合の変色の様子は、まずコバルト (II) キレートを生成し、さらに過ヨウ素酸カリウムに酸化されて緑色のコバルト (III) になるものと考えられる。このことは PNT のコバルト (III) キレートは水溶液中では生成しにくく、いったんコバルト (II) キレートとなり、有機層を過ヨウ素酸カリウム溶液で振ってはいじめてコバルト (III) となるのは、このこととも関係していると考えられる。

これらの結果から、おそらく HMT の場合にもはじめにコバルト (II) キレートが生成し、さらにコバルト (III) キレートに酸化されるが、pH が高いとコバルト (III) が不安定になるため、一部コバルト (II) キレートが生成したままで存在しているものと考えられる。

Fig. 9 モル比法

- ×— $2 \times 10^{-4}M$ コバルト 1 ml } 固定 $618\text{ m}\mu$
- $2 \times 10^{-4}M$ NT 2 ml }
- $2 \times 10^{-4}M$ SNT 2 ml } 固定 $610\text{ m}\mu$
- $2 \times 10^{-4}M$ コバルト 1 ml }
- △— $2 \times 10^{-4}M$ HMT 2 ml } 固定 $706\text{ m}\mu$
- $2 \times 10^{-4}M$ コバルト 0.5 ml }

Fig. 10 コバルト (III)-HMT キレートの吸収曲線

- $10^{-3}M$ HMT 1 ml } 10 ml で抽出
- $10^{-4}M$ コバルト 1 ml }
- 対照溶液 { A: HMT 溶液 0.9 ml
- B: " 0.8 ml
- C: " 0.7 ml
- D: コバルト (II)-HMT キレート

6.3 等吸収点

$2 \times 10^{-4}M$ 試薬 2 ml に $2 \times 10^{-4}M$ コバルト(III) 溶液 0~0.8 ml および緩衝溶液 10 ml に加え、それぞれ 10 ml のクロロホルムで抽出し、クロロホルムを対照液として 450~750 m μ 間の吸収曲線を測定した。SNT は緩衝溶液を 5 ml とし、その他の成分は上記の場合と同様にして混合し、水で正確に 10 ml にうすめ、水を対照液として吸収曲線を測定した。この結果は Table IV に示すようにそれぞれ等吸収点を有し、この条件ではただ 1 種のキレートが生成しており、4.2, 6.1, 6.2 の結果から 1:2 のキレートがただ 1 種生成していることを示している。

Table IV 等 吸 収 点

試 薬	測定時の pH	等吸収点 (m μ)
NT	5.0	536
MNT	6.0	546
MT	5.0	553
HMT	5.0	554
DMT	5.0	525
HCT	6.0	521
SNT	5.0	543

7 試薬の濃度, モル吸光係数

実際に吸光度法でコバルトを定量する場合、どれだけ試薬を添加しなければならないかが問題となるので、その濃度の吸光度に対する影響を求め、同時にキレートのモル吸光係数を測定した。適当な pH (Table III) で $10^{-4}M$ コバルト(III) 溶液 1 ml に対し試薬溶液 0.5~4.0 ml を加えてクロロホルムで抽出し、正確に 10 ml とし、吸光度を測定し (SNT は水溶液)、試薬の吸光度および不純物による吸光度を差引いてキレートによる吸光度を求め、モル吸光係数を測定した。この結果を Table V に示した。

Table V モル吸光係数, 試薬濃度の影響

10 ⁻³ M 試 薬 (ml)	吸 光 度						
	NT 618m μ	MNT 625m μ	MT 697m μ	HMT 706m μ	DMT 687m μ	HCT 682m μ	SNT 610m μ
0.5	0.225	0.218	0.147	0.175	0.146	0.165	0.254
1.0	0.229	0.213	0.152	0.176	0.146	0.170	0.253
2.0	0.233	0.211	0.150	0.175	0.147	0.165	0.251
3.0	0.234	0.217	0.148	0.183	0.145	0.160	0.256
4.0	0.229	0.220	0.150	0.185	0.147	0.158	0.253
モル吸光係 数($\times 10^{-4}$)	2.30	2.25	1.49	1.79	1.46	1.64	2.53
試薬の吸収 ($10^{-4}M$)	0.003	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.024

いずれの場合にも、 $10^{-3}M$ 試薬 1 ml を用いれば $10^{-4}M$ コバルト 1 ml に対して完全にキレート化していることを示している。SNT 自体の吸収は他に比して大きい、十分実用できるものと考えられる。

Table V には試薬 $10^{-4}M$ の吸光度を同時に記載した。モル吸光係数は $1.5 \sim 2.5 \times 10^4$ 程度で他のキレートに比して小さい。

8 結 果

以上、コバルト(III) キレート定量分析に用いるための基礎的実験の結果について述べたが、総括すると次のようなことがいえる。NT 系ではコバルト(II) キレートに比して長波長側の移動が大きいのでコバルト(II) キレートの場合と異なり、極大吸収波長を測定に使用できるので波長の誤差による吸光度の変化は少ない。その他の試薬ではコバルト(II) キレートでも十分移動が大きいので特徴とはならない。

測定波長が相当長波長側にあるので、他の金属イオンによる妨害が少なく、試薬自体の吸収も少ないので非常に有利である。しかし、pH の影響はコバルト(II) キレートに比して大きく、NT, SNT, MT を除くとその影響は比較的大きく、完全抽出範囲も狭くなっている。また感度も多少小さくなっている。従って、NT 系の試薬ではコバルト(II) キレートでは赤遷移が小さいのでコバルト(III) として定量したほうが便利であり、妨害元素の点を考慮するとコバルト(III) キレートのほうがよいと考えられる。

(昭和 34 年 9 月, 本会第 8 年會にて一部発表)

文 献

- 1) 柳原 正, 俣野宣久, 川瀬 晃: 本誌, 7, 496, 500 (1958); 8, 10, 14 (1959); 9, 344 (1960).
川瀬 晃: 同上, 11, 621, 628 (1962); 12, 810, 817 (1963).
中川元吉, 和田弘子: 日化, 83, 1185 (1962).
- 2) 柳原 正, 俣野宣久, 川瀬 晃: 本会第 8 年會予講集, p. 48 (1959).

☆

Determination of cobalt(III) with o-(2-thiazolylazo) phenol derivatives. Akira KAWASE (National Research Institute for Metals, Meguro-ku, Tokyo)
o-(2-Thiazolylazo)phenol derivatives reacts with cobalt and form green chelates in the presence of potassium periodate. They have limited solubilities in water but can be extracted readily with chloroform.

Their chloroform solutions showed maximum absorptions at 600~700 m μ (Fig. 1 and 2, and Table II), and their molar extinction coefficients were $1.5 \sim 2.5 \times 10^4$ (Table V).

As the maximum absorption of the cobalt (III) chelate is shifted to the longer wavelength from those of the other chelates, there is less disturbance by the presence of other metal ions.

The constitutions of chelates (Fig. 8 and 9)

and the effects of pH (Fig. 4~7) have been investigated and the conditions for determination of cobalt have been established.

(Received May 6, 1963)

高分子量アミンによる金属の臭化水素酸溶液からの抽出

鈴木 俊雄，外 林 武*

N-ドデセニルトリアルキルメチルアミン(Amberlite LA-1)の10%キシレン溶液を用いて臭化水素酸溶液からの鉄(II, III), コバルト, ニッケル, 亜鉛, 鉛, スズ(IV), カドミウム, ビスマス, ガリウムおよびインジウムの抽出について研究した。これら金属イオンのうち鉄(III), コバルト, ニッケル, 亜鉛およびスズ(IV)の抽出性は塩酸系と類似性を示すが, 鉄(II)は塩酸系よりも抽出率が全体的に低く, 逆に鉛とカドミウムは抽出率ははるかに高く, 特にカドミウムは塩酸系に比べて非常に低い酸濃度まで抽出が完全である。ガリウムは塩酸系より高い酸濃度で抽出が始まり, 低い酸濃度($<2.5N$)ではほとんど抽出されない。一方, インジウムは塩酸系と異なり, 比較的低い酸濃度からも高い抽出率を示し, 高い酸濃度でも抽出率は減少しない。この抽出性の差を利用してガリウムとインジウムの相互分離を試みたところ, 非常に良好な結果を得た。

1 緒 言

液状陰イオン交換体とも考えられる高分子量アミンによる金属錯陰イオンのイオン交換抽出について多数の研究が行なわれ, 特に最近金属イオンを塩素錯イオンとし塩酸溶液から抽出する報告が多い^{1)~8)}。著者らは, 第二アミンであるN-ドデセニルトリアルキルメチルアミン(Amberlite LA-1)を用いて, 主な金属イオンを臭素錯イオンとし, 臭化水素酸溶液から抽出した結果を塩酸溶液からの抽出性と比較検討してみた。その結果, 分析化学的に二, 三の興味ある結果が得られたのでここに報告する。

2 実 験

2.1 試薬と装置

アミン溶液: Amberlite LA-1 をキシレンに溶かし10 vol % 溶液としたのち, 水で十分洗って水溶性の不純物を除いておく。なお, アミン溶液を使用する前に1N 臭化水素酸と振ってアミンの臭化水素酸塩溶液として用いる。

鉄(II)標準溶液: 特級硫酸第一鉄アンモニウム一定量を希臭化水素酸に溶かし, 鉄として3.24 mg/ml とする。なお使用の際, あらかじめアスコルビン酸を少量加え, 完全に鉄(II)に還元してから使用する。

鉄(III), 鉛, ビスマス, スズ(IV), ガリウムおよびインジウム標準溶液: 硫酸第二鉄アンモニウム, 硝酸鉛, 硝酸ビスマス, 塩化第二スズ, 金属ガリウムおよび塩化インジウムをそれぞれ水または酸に溶かし金属塩溶液とし, これに希アンモニアを加えそれぞれの水酸化物沈殿をつくる。沈殿をろ過, 洗浄したのち, これを希臭化水素酸に溶かし, それぞれの標準溶液とする。なお, それぞれの金属イオン濃度をEDTA標準溶液で滴定して, 鉄 3.81 mg/ml, 鉛 10.24 mg/ml, ビスマス 14.42 mg/ml, スズ 4.26 mg/ml, ガリウム 3.46 mg/ml, インジウム 2.61 mg/ml となった。

ニッケル, コバルト, 銅, カドミウムおよび亜鉛標準溶液: 硫酸ニッケル, 硝酸コバルト, 硫酸銅, 硝酸カドミウムおよび金属亜鉛をそれぞれ水または酸に溶かし, これに水酸化ナトリウム溶液を加え(亜鉛溶液には過剰に加えないこと), それぞれの水酸化物を沈殿させる。沈殿をろ過, 洗浄したのち, これを希臭化水素酸に溶かし標準溶液とする。なおEDTA滴定により, ニッケル 3.93 mg/ml, コバルト 3.78 mg/ml, 銅 3.67 mg/ml, カドミウム 5.60 mg/ml, 亜鉛 3.67 mg/ml の金属イオン濃度となった。

臭化水素酸: 関東化学特級臭化水素酸($d=1.48$)を使用した。

その他の試薬はなるべく特級品を使用した。

分液ロートは容量80 mlの細型のものを使った。

2.2 実験法

金属標準溶液1~2 mlを分液ロートにとり, これに一

* 新潟大学理学部化学教室: 新潟市西大畑町