from hydrochloric acid media had been reported to be successful, experiments have indicated that the extraction from sulfuric acid media is better in respect to the stability of the colored system.

Several extracting agents such as *n*-butyl alcohol, *iso*-amylalcohol, chloroform, amyl acetate, butyl acetate, benzene, *n*-hexyl alcohol, toluene, methyl isobutyl ketone and carbon tetrachloride have been tested, among which chloroform has proved most favorable though the sensitivity is somewhat lower in comparison to the extraction from hydrochloric acid media.

Considerable increase in sensitivity can be obtained when a mixture of ethyl alcohol and chloroform (2 : 8) is used as the extractant, instead of chloroform alone. The sensitivity is

about $0.013 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ in Sandell's expression.

Iron, titanium, molybdenum and tungsten interfere with the determination of vanadium by this method but it has been found to be applicable to the analysis of petroleum products and some of steels without difficulties when phosphoric acid is added prior to the extraction.

The outline of the method is as follows :

To a sample solution, which contains 5 to 150 μg of vanadium(V) and is about 1.5*N* in sulfuric acid, add 2 to 5 ml of phosphoric acid and water to bring the volume to 50 ml. Extract with 10 ml of 0.2% *N*-benzoylphenylhydroxylamine in the mixed solvent. Measure the absorbance of the extract at 440 m μ .

(Received Dec. 17, 1962)

鉄のチオシアン酸発色，酢酸エチル抽出による定量法の検討

大 倉 与 三 郎*

硝酸酸性溶液中でチオシアン酸第二鉄を発色させ，これを酢酸エチルで抽出してから，酢酸エチル相中の鉄およびチオシアン酸の両成分を定量し，同相中での両成分の見かけのモル比を求め，これより種種の方法で両成分の真のモル比を求めた。また，抽出前後における水溶液および酢酸エチル両相の pH も測定した。その結果，この錯体は抽出後も水溶液中におけると同様， $\text{Fe}(\text{SCN})_n$ (n は 3 およびその前後の整数) という組成をなし，また，必ずしも中性であるとはかぎらないことがわかった。

1 緒 言

少量の鉄の吸光光度定量法として古くから知られているチオシアン酸第二鉄の呈色は， Fe SCN^{2+} ¹⁾⁴⁾⁶⁾ その他いろいろの形をとり，一般に $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ であるとされているが，必ずしもこのような単純な形のみとはかぎらぬように^{1)5)9)~12)}，実際定量に際しては，Fe に対して少なくとも数十倍当量の SCN^- の存在が必要で，この点では他の多くの元素の場合に，呈色錯塩の組成に近いモル比の発色試薬の存在で十分であるのと比べると著しい違いがある。のみならず同一濃度の鉄に対しても，呈色は，酸の種類や濃度，チオシアン酸の濃度などの影響を受けやすく，発色条件を厳密に規定する必要がある。

また，この水溶液中での呈色錯塩を，エーテル³⁾，エーテルとイソアミルアルコールの混合溶媒²⁾，またはブチルホスフェート⁷⁾などに抽出することも試みられてい

る。最近では他の元素の定量の際の，妨害元素としての鉄の除去にも用いられている⁷⁾⁸⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾。これらの文献でみても，チオシアン酸第二鉄については，水溶液中では，組成，その他の挙動についてかなり詳細に論じられているにもかかわらず，溶媒に抽出された状態ではあまり知られていない。

著者はこの呈色錯塩を酢酸エチルに抽出したものについて種々検討し，溶媒中でも $\text{SCN} : \text{Fe}$ は見かけ上は数十であるが，真のモル比は水溶液中におけると同様であることを確かめたので，ここに報告する。

2 実験の部

ここではチオシアン酸第二鉄を発色させる原水溶液の酸性は硝酸によることとした。これは塩酸の場合鉄を 3 価に保つのに別に酸化剤を要し，しかも過酸化水素や過塩素酸を酸化剤として用いることは好ましくないとされ²⁾，また硫酸，過塩素酸，塩酸および他のハロゲンなどは，鉄と安定な錯塩を形成して定量的な呈色を妨害す

* 富士製鉄株式会社釜石製鉄所研究所：釜石市鈴子町

るとされているからで¹⁵⁾⁹⁾¹⁰⁾, それ自身酸化剤であり, 鉄との錯塩生成の最も少ないと考えられる硝酸²⁾⁹⁾を選んだ.

2.1 試薬および装置

鉄溶液: 電解鉄を硝酸 (1:1) にとかし, 適宜希釈する.

硝酸溶液: $N/10$ および 1:1 を用いる.

硝酸銀溶液: 10% 水溶液.

チオシアン酸カリウム溶液: 特級品を水にとかし, 20% として用いる.

酢酸エチル: 特級品をそのままか, またはガロンかん入り一級品を蒸留して用いる.

日立 EPU 2 型分光光度計 (10mm セル).

日立 EPS 2 型自記分光光度計 (10mm セル).

柳本 41A 型 pH メーター.

2.2 鉄およびチオシアン酸の定量法

2.2.1 酢酸エチル相中の鉄の定量

酢酸エチル相中での鉄の量は一般に重量法や容量法で定量できない程度の小量であるから, そのまま吸光度定量する. 検量線は $N/10$ 硝酸 35 ml, 20% チオシアン酸カリウム 5 ml, 所要量の鉄を含む水溶液 10 ml を混合し, 全量 50 ml とし, 等量の酢酸エチルで抽出したものの呈色を, 10mmセルにとって測定し, 作成した.

また鉄が多量の場合は, 酢酸エチル相に直接水酸化アンモニウムと塩化アンモニウムを加えて生じた水酸化第二鉄をろ過, 洗浄後, 塩酸にとかし, 塩化第一スズで還元したのち, 過マンガン酸カリウム滴定容量法によった.

2.2.2 酢酸エチル相中のチオシアン酸の定量

Table I に示す組成の原水溶液をそれぞれ等量の酢酸エチルで抽出し, 水相約 55 ml を水で 100 ml とし, これより 10 ml を分取する. また, 酢酸エチル相約 45 ml (両相をメスシリンダー中で混合し, 平衡後容量を比べると, 25~30°C の液温で, 酢酸エチルは塩酸水溶液と振った場合¹³⁾と同様, 約 10% が水相にとける) から

直接 20 ml を分取する. それぞれに 10% 硝酸銀溶液を過剰に加えてチオシアン酸銀を沈殿させ (両相ともチオシアン酸第二鉄による微紅色または紅色が, たちまち消失し, いずれも無色透明の溶液中にチオシアン酸銀の白色沈殿が生ずる), ガラスフィルターでろ過し, 水で洗浄し, 130°C に 30min 乾燥後ひょう量し, その結果を, 水相については $0.585 \times 100/10$ を乗じ, 酢酸エチル相については $0.585 \times 45/20$ を乗じて, それぞれの相中の KSCN の全量を求めた. Table I でみると, 両相の KSCN の合計値は, 原水溶液中に鉄を含まない場合 (No. 1) も, 鉄をいろいろに加えてから抽出した場合 (No. 2~4) も, 20% チオシアン酸カリウム水溶液 5 ml のみを同様の操作で直接定量した場合 (No. 0, これを標準値とする) に対して, $-0.3 \sim -3.7\%$ 程度の相対誤差に過ぎず, かなり精度は高い. よって以後 SCN 定量はすべてこの方法で行なう.

2.3 階差による酢酸エチル相中のモル比

チオシアン酸第二鉄は水溶液中で $\text{SCN} : \text{Fe}$ のモル比 $r=1 \sim 6$ で呈色錯体をなしていると考えられているが, しかし, このモル比のまま混合しても決して定量的に発色しないし, これを抽出してもやはり定量的に抽出されることがない. 鉄に対して大過剰のチオシアン酸を必要とするこの傾向は, 鉄の濃度が低くなるにつれてはなはだしくなる. すなわち微量の鉄を定量的に抽出するには, 原水溶液中での両成分の存在のモル比を数百倍以上にしておく必要がある. このように SCN を大過剰に加えてある硝酸水溶液から, 等量の酢酸エチルで抽出すると, 条件が適当であれば 1 回で鉄を定量的に抽出できる.

そこで, チオシアン酸カリウム濃度を 20% 10 ml の一定とし, 硝酸で pH 0.5~0.6 とし, 種々量の鉄を加えてから水で 50 ml とした原水溶液を, 等量の酢酸エチルで抽出し, 抽出相中について前節の操作で両成分を定量した (Table II). 結果は, 酢酸エチル相中でも,

Table I Accuracies of gravimetric determination of SCN with silver nitrate in aqueous and ethyl-acetate phases

No.	Constituent of original aqueous solution			After extraction, KSCN g/50ml			
	$N/10 \text{ HNO}_3 (\text{ml})$	20% KSCN (ml)	0.1mg/ml Fe (ml)	Aq. phase	EA phase	Sum	Error (%)†
0	—	5	—	—	—	1.0434	—
1	46	5	0	0.8506	0.1629	1.0135	-2.9
2	44	5	1	0.8356	0.1692	1.0048	-3.7
3	42	5	3	0.8718	0.1682	1.0400	-0.3 ₃
4	40	5	5	0.8697	0.1706	1.0403	-0.3 ₀

† Error against the standard value (the sum of No. 0)

SCN: Fe の見かけのモル比は 314~27 となっている。それで i) 空値を差引いた後のモル比，および ii) SCN, Fe とともに階差をとって計算した場合と，2 様の試算を行なうと，前者では 4~7，後者では 3~4 の範囲におさまっている。しかし，鉄の濃度が 0.4~1.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の微量となると，これらの計算値は 50 以上になり，しかも負値さえ生ずるほどバラツキが出る。これは両成分の分析値が数千倍に開き，誤差が大きく影響するからである。したがって，この場合は分析精度からみて，鉄は mg オーダーの濃度で加えることが必要である。

2.4 逆抽出による酢酸エチル中のモル比

上記同様の目的で，いったん抽出した酢酸エチル相を種々の組成の水溶液で逆抽出し，酢酸エチル相中に残留するモル比を求めた。すなわち，原水溶液は鉄を含有する 103 ml および鉄を含まぬ 100 ml の 2 種類とし，それぞれを 100 ml ずつの酢酸エチルで抽出し，これより 20 ml ずつを分取し，これらを水のみないしチオシアン酸カリウムを含む硝酸溶液などの 20 ml ずつで，それぞれ逆抽出し，結果の酢酸エチル相中に残留する両成分の

モル比をそのまま求め (Table III の A/B)，また空値 (鉄を含まない原液から出発した場合，No. に ' をつけてある) を差引いた結果のモル比も計算した (Table III の A'/B)。

A/B は見かけのモル比であるが，これは 229 (No. 1, 水で逆抽出) ないし 1555 (No. 4, 逆抽出水溶液中のチオシアン酸の濃度最大) ときわめて高いが，A'/B ではモル比は 8~13 となっている。これは前節の階差によるよりも高いが，真のモル比に近いことを思わせる。

2.5 抽出後の水相と酢酸エチル相の乾固，それらの酢酸エチルによる抽解

抽出後の水相と酢酸エチル相をそれぞれ水浴上で乾固し，これを酢酸エチルで抽解し，これについての両成分のモル比を求めた。この場合はこれまでのようにモル比が数十倍になることなく，低い値をとるので，鉄もチオシアン酸と変わらず多量になり，あらかじめ作製してある検量線を用いての吸光光度定量はできない。したがって，この場合は鉄も容量分析によることとした。

まず電解鉄 0.5 g を 1:1 硝酸 8 ml にとかし，チオ

Table II SCN/Fe mole ratio calculated as stepwise difference in ethyl-acetate phase

No.	Constituent of original aqueous solution				EA phase after extraction			SCN/Fe mole ratio		
	N/10 HNO ₃ (ml)	20% KSCN (ml)	1mg/ml Fe (ml)	pH	SCN (mg/20ml)	Fe (mg/20ml)	Absorption maximum($\mu\mu$)	Visible	Blank subtracted	Stepwise difference
1	40	10	0	0.6	63.8	tr.				
2	39	10	1		65.3	0.17 ₅	516	357	(2-1) 8.3	
3	38	10	2		66.1	0.33 ₅	523	189	(3-1) 6.7	(3-2) 0.5
4	37	10	3		68.7	1.02	527	64	(4-1) 4.1	(4-3) 2.1
5	35	10	5	0.7	72.7	1.80	528	39.1	(5-1) 4.8	(5-4) 4.0
6	33	10	7		74.6	2.3	527	31.1	(6-1) 4.5	(6-5) 3.5

Table III SCN/Fe mole ratio in the ethyl-acetate phase after reversely extracted with various aqueous solutions

No.	Aqueous solutions for reverse extraction		Ethyl-acetate phase after reverse extraction					
			SCN		B Fe(mg/10ml)	SCN/Fe mole ratio		Absorption maximum (m μ)
			A(mg/10ml)	A'(mg/10ml)		A/B(visible)	A'/B	
1	Water	20ml	5.72	0.19	0.021	229	8.4	518
1†	"	"	5.53		nil			
2	N/10 HNO ₃	20ml	12.3	-0.12	0.022	543	—	520
2†	"	"	12.4		tr.			
3	{ N/10 HNO ₃ 18ml 20% KSCN 2ml }		42.8	0.45	0.028	1406	15.5	518
3†	{ " " " "		42.4		tr.			
4	{ N/10 HNO ₃ 16ml 20% KSCN 4ml }		55.1	0.41	0.030	1555	5.8	520
4†	{ " " " "		54.7		nil			

† No. 1'~4' are reverse extraction from original aqueous solutions not containing iron, i. e. blank extraction.

Original aq. solutions { N/10 HNO₃ 80ml } 100ml → EA 100ml } From each ethyl acetate, approx. 90ml, portions of 20ml are pipetted out, and reversely extracted with various aq. solutions in the table.
{ 20% KSCN 20ml } (103ml) → EA 100ml }

シアン酸カリウム 10 g を加えてとかし、水で 60 ml としたものを酢酸エチル 100 ml で抽出し、両相をそれぞれ水浴で蒸発し、乾固後直ちにおろして冷却する。それぞれ酢酸エチル 200 ml ずつで抽解し、不溶物(カリウム塩と水酸化鉄)を乾燥口紙で口過し、口液より 10 ml ずつ分取し、両成分について 2 回ずつ定量した (Table IV)。

次に、更に鉄濃度を大にし、しかも前抽出を行わず、原水溶液を直接乾固して行なった。すなわち、電解鉄 0.5 g を 1:1 硝酸 5 ml にとかし、チオシアン酸カリウム 10 g を加えてとかしたままの濃厚水溶液をそのまま水浴上で乾固し、酢酸エチル 50 ml で抽解し、以下、前記同様両成分を定量した (Table V)。

Table IV Re-extraction with ethyl acetate from the aqueous and ethyl acetate phases after evaporated to dryness

Solution before evaporation	Ethyl-acetate phase after re-extraction			
	SCN	Fe	SCN/Fe mole ratio	Absorption maximum (m μ)
Ethyl-acetate phase	{76.2mg/10ml 93.5mg/10ml}	{24.8mg/10ml 25.0mg/10ml}	2.9 3.5	515
Aqueous phase	{50.1mg/ 5ml 96.9mg/10ml}	{12.9mg/ 5ml 25.9mg/10ml}	3.7 3.6	515

Table V Extraction with ethyl acetate directly from the original aqueous solution after evaporated to dryness

Ethyl-acetate phase after direct extraction			
SCN	Fe	SCN/Fe mole ratio	Absorption maximum(m μ)
160.3 mg/10ml	31.3 mg/10ml	4.9	508†
326.1 ₅ mg/20ml	62.7 mg/20ml	5.2	

† The position of maximum was unchanged after the solution was diluted by an equal volume of ethyl acetate

Table IV, V でみると、乾固時液相が水溶液でも酢酸エチルでも、抽解後の酢酸エチル相では、SCN: Fe のモル比は、存在量のままで、なんら計算操作によることなく、3 または 4 となっている。またそれらの吸収極大は、モル比 3 の場合 515 m μ 、4 の場合 508 m μ を示している。

2.6 水相および酢酸エチル相の pH 測定

チオシアン酸カリウム濃度は同じで、鉄および硝酸濃度の異なる 2 種類の、50 ml ずつの原水溶液に、酢酸エチル 50 ml ずつを加えて振り、静止平衡に至らしめる。これらについて、原水溶液をそのまま混合し平衡してからの水相および酢酸エチル相についてそれぞれ pH を測定した (液温 30~31°C)。結果は Table VI に示すよ

うに、原水溶液の硝酸濃度が高い場合 (No. 1) は、平衡後も原水溶液と pH はあまり変化がなく、硝酸濃度の低い場合 (No. 2) は比較的变化が大きい。しかし、いずれも原水溶液単独の場合より pH は高くなっており、しかも平衡して接している両相の間では、pH は全く同じ (No. 1) か、またはほとんど同じ (No. 2) で、いずれもきわめて安定した指度を示している。

Table VI pH measurement

No.	Constituent of original aqueous solution				pH† after equilibrium		
	N/10 HNO ₃ (ml)	20% KSCN (ml)	Fe	Water (ml)	pH†	Aq. phase	EA phase††
1	40	5	1mg/ml Fe 5ml	0	1.3 ₈	1.6 ₂	1.6 ₂
2	5	5	0.1mg/ml Fe 5ml	35	2.2 ₇	3.2 ₀	3.0 ₀

† Temperature of each solution was 30~31°C.

†† The pH of R. G. ethyl acetate was 5.1₅ at 30.5°C.

3 考 察

以上の実験から、酢酸エチル相中のチオシアン酸第二鉄呈色体の真のモル比を推定するのであるが、Table II, III の階差および逆抽出による方法は、いずれも計算によるもので分析誤差に左右されやすいので、厳密に適用することはできないが、定量的に発色する際に必要な過剰の試薬量を計算によって除いたという意味で、原理的には正しく、したがって、大体の傾向を見ることはできよう。また Table IV, V の結果では、鉄およびチオシアン酸のみ存在する酢酸エチル相中で、508 m μ および 515 m μ に吸収極大を有する呈色錯体の、両成分の存在量そのものの分析値から直接 (計算によらず) 得られたモル比であるから、これらはわれわれの求める、さまざまな組成をもって実在すると考えられる呈色錯体のうちの 2 種であろう。

次に Table V の pH の実測値からみて、酢酸エチル中でも水溶液中におけると同様、水素イオンをはじめいろいろのイオンが存在していることがわかるのであるから、呈色錯体もまたイオンとして存在すると思われる。したがって、平衡している水溶液相中におけると同様、[Fe(SCN)_n]³⁻ⁿ というイオン形として存在していると考えてよいであろう。ただし、ここで明らかなのは SCN: Fe のモル比についてであって、この錯体に更に水合ないし溶媒和しているかどうかを明らかにするためには、なお今後の研究に待たねばならない。

また Table III において、いったん抽出された酢酸エチル相を各種水溶液で逆抽出する場合、逆抽出効果の最大なのは水のみによる場合で、逆抽出液が硝酸酸性となり、チオシアン酸カリウム濃度が増すにつれて減少し、

酢酸エチル相中に残留する SCN:Fe の見かけのモル比も増大する。このことからみて、本抽出操作を鉄の吸光度定量に適用する場合、酢酸エチル抽出後、分液前または後に、酢酸エチル相を水または水溶液で洗浄することは、負誤差を生ずる危険が大きいことがわかる。

終りに、本研究の実験に多大の協力された田中昭男君に謝意を表します。

(昭和37年7月、本会第11年会で講演)

文 献

- 1) H. E. Bent, C. L. French : *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 568 (1941).
- 2) J. T. Woods, M. G. Mellon : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 551 (1941).
- 3) Ch. A. Peters, Ch. L. Peters : *ibid.*, **13**, 604 (1941).
- 4) S. M. Edmonds, N. Birnbaum : *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1471 (1941).
- 5) E. Rabinowich, W. H. Stockmayer : *ibid.*, **64**, 335 (1942).
- 6) H. S. Frank, R. L. Oswalt : *ibid.*, **69**, 1321 (1947).
- 7) M. Aven, H. Freiser : *Anal. Chim. Acta*, **6**, 412 (1952).
- 8) L. Melnik, H. Freiser : *Anal. Chem.*, **25**, 856 (1953).
- 9) 岩崎岩次, 下島 光 : 日化, **76**, 749 (1955).
- 10) M. W. Lister, D. E. Rivingston : *Chem. Abstr.*, **50**, 16519 (1956).
- 11) 尾島平次郎 : 日化, **78**, 1331 (1957).
- 12) M. Bobtelsky, A. H. I. Ben-Bassat : *Anal. Chim. Acta*, **21**, 411 (1959).
- 13) 藤貫 正 : 本誌, **8**, 34 (1959).
- 14) 墓目清一郎, 吉田仁志, 太秦康光 : 同上, **8**, 538 (1959).
- 15) 墓目清一郎, 吉田仁志 : 同上, **8**, 756 (1959).

☆

Study on the photometric determination of iron extracted as thiocyanate into ethyl acetate.
Yosaburo OKURA (Laboratory of Kamaishi Works, Fuji Iron and Steel Co., Kamaishi, Iwate)

Ferric thiocyanate formed with ferric iron and potassium thiocyanate in dilute nitric acid solution was extracted into an equal volume of ethyl acetate, and the real mole ratio of SCN and Fe in the complex in ethyl acetate phase was estimated as 3 and 4, the absorption maxima of the corresponding compounds being 515 and 508 $\text{m}\mu$, respectively, in the organic phase. Calculations from the empirical mole ratio showed also the presence of those complexes having mole ratios of neighboring integers.

The results of pH measurements on the original aqueous solution as well as on both aqueous and ethyl acetate phase after the equilibrium indicated that diverse ions had migrated into the organic phase, and the author concluded that ferric thiocyanate complex in ethyl acetate possibly had an approximately same composition as that in the aqueous phase in equilibrium. The presence of several ionized complexes was expected.

(Received Sept. 26, 1962)

エレクトログラフ法による鉄合金中の鉄 およびマンガン合金中のマンガンの定量

塩 原 ヤ イ*

合金のエレクトログラムを顕色後、分光光電光度計にかけ、合金成分を事実上非破壊的に、かつ迅速に定量することが目的である。

方法は支持電解質溶液を含むロ紙上に鉄合金およびマンガン合金のエレクトログラムをつくったのち特定成分を発色させ、特定波長における吸光度をロ紙を対照として測定し、合金成分を光度定量する。この場合、均一なエレクトログラムをつくることと、安定な呈色条件を見いだすことがもっとも重要な因子である。このため、支持電解質溶液および電解時間、発色試薬などの検討を行ない、最適条件を探した。

一般に純金属をもちいて、一定条件下でエレクトログラムを顕色し、特定波長の吸光度を測定すれば、溶出量と吸光度の間には直線性がみられる。鉄合金中の鉄定量には、ゼラチンを含む1M硝酸ナトリウム、マンガン合金中のマンガンの定量には1M炭酸ナトリウムを支持電解質溶液とし、東洋ロ紙No.50を用い、圧力 0.34 kg/cm^2 をかけ、電流 10 mA で鉄合金 30 秒、マンガン合金 60 秒間電解したのち、それぞれ黄血塩、ベンジジンによって発色させて吸光度を測定すれば、きわめて迅速(約15分)にそれぞれの合金の主成分である鉄、マンガンをかなりの精度(標準偏差 Fe 3.3%, Mn 1.8%)で定量することができる。

* 東京教育大学理学部：東京都文京区大塚窪町