スマス、ガドミウム、鉄、ニッケル、コバルトおよびマンガンは沈殿を生ずるので電解定量を行なうことはできない。また、スズ、セレンおよびクロムはこの電解液では白金陰極上に析出させることはできない。ヒ素およびテルルも電解液中に単体のヒ素およびテルルを析出するが、白金陰極上に電着させることはできない。残った5種の金属は Table I に示すとおり析出電位を与える。

この電解液では金および亜鉛は 30°C で定量的に電着する。パラジウムは電着物が黒色となり、一部は陽極に析出する。鉛の陽極への酸化物の析出は復極剤として塩酸ヒドロキシルアミン 2g を添加することにより防止できるが、30°C での電解では電着物が灰黒色粉状となる。ただし、60~80°C で電解すれば定量的な結果が得られる。アンチモンは、30°C では電着物が灰黒色粉状となり、高温では電着状態はかなりよくなるが、完全に電着させることはできない。

この電解液を用い、陰極電位限定法を採用することにより、金-亜鉛、鉛-亜鉛をそれぞれ同一の電解液から相互に分離定量することができる。

終りに、本研究を行なうにあたり御指導を賜った恩師金沢大学石橋雅義学長ならびに御助言をいただいた京

都大学藤永太郎教授に深謝するとともに、実験に協力していただいた白川彰一氏に厚く謝意を表する。

文 献

- 1) 田中正雄：本誌，6，341，344，409，413，477，482，617 (1957)；8，501，508 (1959)。
- 2) Böttiger：Z. angew. Chem.，22，1548 (1909)。
- 3) A. Fischer：“Elektroanalytische Schnellmethoden”，von A. Schleicher, Dritte Aufl. S. 117 (1947)，(Ferdinand Enke Verlage, Stuttgart)。
- 4) 田中正雄：本誌，12，631 (1963)。
- 5) 田中正雄：同上，6，341 (1957)。

☆

Electrolytic analysis of metals in sodium hydroxide solution. (Studies on controlled potential electrolysis. XV.) Masao TANAKA (Bessi Mine Office, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., Niihama)

Electrodeposition of various metals on platinum electrode in 0.5N sodium hydroxide has been investigated. The deposition potentials of metals were 0.00 V (vs. S. C. E.) for Au, -0.35 V for Pd, -0.80 V for Pb, -1.00 V for Sb and -1.50 V for Zn. Among these metals, electrolytic determination of Au, Pb and Zn at the controlled potential was possible. Au-Zn and Pb-Zn were separately determined.

(Received Sept. 3, 1962)

o-(2-チアゾリルアゾ)フェノール誘導体によるニッケルの定量*

川 瀬 晃**

標記化合物はニッケルと鋭敏に反応して赤紫色ないし青色の水に難溶性のキレート化合物を生成する。このキレート化合物はクロロホルムで抽出できる。

モル吸光係数は $3 \sim 5 \times 10^4$ 程度で感度のよい試薬である。金属と試薬の結合比は 1:2 である。

この試薬は吸光光度法に用いられるばかりでなく、金属指示薬としてもきわめて有用である。ニッケルの吸光光度定量には NT, HMT が適しており、金属指示薬としては SNT, MT, DMT がすぐれている。

1 緒 言

著者はさきに *o*-(2-チアゾリルアゾ)フェノール誘導体と金属イオンとの反応について報告したが^{1,2)}、これらの検討の結果、金属イオンに適当と考えられる 10 種の化合物を選び、それらによるニッケルの定量を試みた。

これらの試薬はニッケルと鋭敏に反応し、橙色から赤紫または青色に変化し、クロロホルム¹⁾²⁾、イソアミルアルコール¹⁾に抽出されるキレート化合物を生成する。また、スルホン基や水酸基を有する化合物は水に易溶性のキレートを生ずる^{1,3)}。

キレート化合物は $3 \sim 5 \times 10^4$ 程度のモル吸光係数を有し、非常に鋭敏な試薬と考えられる。ニッケルの定量にはクロロホルムで抽出し、吸光光度法で定量する方法がよく、また、PAN などとは異なりかなりの水溶性を有し、生成定数も適当であるので EDTA などによる滴定

* *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 (第3報)

** 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

の際の金属指示薬としてもきわめて有効である。

本報告では試薬としての特徴を比較検討した結果について述べる。なお、妨害元素およびその除去などの応用に関する検討結果は後で報告する。

2 試薬および装置

標準ニッケル溶液：高純度ニッケル粉末 0.5871 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蒸発したのち、水に溶解し 1 l とする。この溶液を適当に水でうすめて使用する。

クロロホルム：市販特級品を使用前に蒸留して精製する。

緩衝溶液：酢酸ナトリウム 3 水塩 34 g とホウ砂 12 g を水に溶解して 1 l とする。この溶液に塩酸 (1+1) を加えて、適当な pH とする。

試薬溶液： $10^{-3}M$ メチルアルコールまたはジオキサン溶液 (HNT, PNT) または水溶液 (SNT) を用いた。

試薬の略記号は前報²⁾と同じである。

吸光度の測定にはケリー分光光度計 14 型に 10 mm のシリカセルをつけて行ない、pH の測定には堀場製作所製ガラス電極 pH メーター M3 型を用いた。

3 抽出溶媒の選択

o-(2-チアゾリルアゾ)フェノール化合物はニッケルと鋭敏に反応して RT は赤色、NT 系は赤紫色、その他の試薬は青色に変化し、濃度が高いと沈殿を生ずる。

生成したキレート化合物をイソアミルアルコール、クロロホルムなどで抽出し、抽出性を検討した結果を Table I に示した。

Table I キレートの抽出

試 薬	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	メチルイソブチルケトン
NT	+	+	+	+	+
MNT	+	+	+	+	+
HNT	+	+	+	+	+
PNT	+	+	+	+	+
MT	+	+	+	+	+
HMT	+	+	+	+	+
HCT	+	+	+	+	+
DMT	+	+	+	+	+
RT	-	-	-	-	-
SNT	-	-	-	-	-

- 抽出されない + 抽出される ++ 非常によく抽出される

ベンゼン、四塩化炭素、メチルイソブチルケトンには抽出されにくいキレートも存在するが、クロロホルム、イソアミルアルコールは RT, SNT を除いてはよい抽出溶媒である。

イソアミルアルコールは抽出性が非常によいが、水に対する溶解度が高いこと、粘度も比較的高く、臭気も強

いので、あまり適当と考えられない。

銅キレート³⁾の場合のように 1:1 のキレートが安定に生成する場合にはイソアミルアルコールが適しているが、ニッケルキレートのように 1:2 のキレートが安定に存在するときにはクロロホルムのほうがすぐれた溶媒である。また、pH が高くなると試薬のプロトンが解離するが、イソアミルアルコールを用いた場合には解離した試薬の一部がイソアミルアルコール層にはいり、測定誤差を与える。

クロロホルムを用いればこの点は心配ないのでクロロホルムを抽出溶媒に選んだ。RT, SNT キレートは水に溶解し、抽出されないので定量には水を溶媒とした。NT 系, HMT, HCT のニッケルキレートは MT, DMT に比して水に難溶性であり、抽出性は前者のほうが良好である。また、金属指示薬としては水溶性が比較的大きく、かつ PAN などとは異なり鋭い変化点を示すので、よい試薬である。

4 ニッケルキレートの吸収曲線

4.1 ニッケル過剰の場合の吸収曲線

銅キレートの場合³⁾のように、試薬と金属イオンとの相対的量および pH により組成の異なったキレート化合物が生成することも考えられるので、ニッケルが試薬に対して大過剰に存在する場合と、その逆の場合について吸収スペクトルを測定した。

試薬溶液 1 ml, 緩衝溶液 10 ml にニッケル 1 mg を添加して約 10 分間水浴上で加熱し、放冷したのち、クロロホルムで抽出を繰返し、クロロホルム相は正確に 25 ml とし、クロロホルムを対照液として吸収スペクトルを測定した。

ニッケルキレートは生成がおそいので、加熱して反応させるとよい。

RT 溶液 0.5 ml, SNT 溶液 1.0 ml をそれぞれ緩衝溶液 10 ml およびニッケル 1 mg を含む溶液に加え、水で RT は 20 ml, SNT は 25 ml にうすめ、同様な組成を有し試薬のみを含まない溶液を対照溶液として吸収スペクトルを測定した。同時に、ニッケルの代わりに $M/100$ EDTA 1 ml を含む溶液について、同様な条件で試薬の吸収曲線を水を対照溶液として測定した。

クロロホルム中における試薬の吸収は試薬溶液 1 ml をクロロホルムに加え、正確に 25 ml とし吸収スペクトルを測定した。

測定条件、結果は Fig. 1~4 および Table II, III に示した。

試薬の吸収は NT 系ではチアゾールの置換基が大きく

Fig. 1 試薬の吸収曲線

$4 \times 10^{-5} M$ クロロホルム溶液
SNT のみ水溶液 (pH 5.39)

Fig. 2 試薬の吸収曲線

$4 \times 10^{-5} M$ クロロホルム溶液
RT のみ水溶液 (pH 5.98)

Fig. 3 ニッケルキレート (ニッケル過剰) の吸収曲線

Fig. 4 ニッケルキレートの吸収曲線 (ニッケル過剰)

Table II 試薬の吸収曲線

試薬	極大吸収(mμ)	モル吸収係数, $\times 10^{-4}$
NT	485	1.67
MNT	493	1.75
HNT	502	2.02
PNT	500	1.81
MT	481, 365	0.825, 1.17
HMT	485, 402	1.33, 1.12
HCT	454, 432	1.47, 1.47
DMT	455, 373	0.850, 1.60
RT	445 (pH 5.98)	2.14
SNT	489 (pH 5.39)	1.63

Table III ニッケルキレートの吸収曲線, 定量条件

試 薬	吸 收 曲 線		定 量 条 件		
	極大吸収(mμ)	pH†	定量波長(mμ)	pH	加熱の有無
NT	596, 552, 412	5.99	596	7.0	常溫
MNT	602, 585, 558, 451	8.50	602	7.0	加熱
HNT	597, 571, 419	8.01	597	7.0	加熱
PNT	557, 412	9.30	570~600	—	—
MT	625, 389	6.94	625	7.0	常溫
HMT	682, 638, 399	6.94	638	7.0	常溫
HCT	625, 403	7.49	625	7.0	常溫
DMT	622, 392	7.49	622	7.0	常溫
RT	513	5.89	550~570	6.0	常溫
SNT	545	5.39	580~600	6.0	常溫

† 測定時の緩衝溶液の pH

なると、長波長側に移動すると同時にモル吸収係数も大きくなる傾向を示している。これらの吸収はいずれもイソアミルアルコール中での吸収とほとんど一致する。

ニッケルキレートの吸収は NT 系では特徴ある分裂を示している。反応を完全に進めるためには混合後少時加熱することが必要であるが、MNT においては加熱しない場合には 602 mμ における吸収が明瞭に表われず吸収の肩を示すにすぎないが、この理由については明らかではない。

4.2 試薬過剰の場合の吸収曲線

試薬が過剰に存在するときの吸収曲線は試薬が妨害となるため正確な吸収曲線は測定できないが、ニッケルキレート生成定数は十分大きいので($\log \beta_2 = 16 \sim 17$)⁴⁾、試薬過剰のときにはキレートは完全に生成していると考えられる。従って、ニッケルと試薬が 1:2 の比で結合したと仮定したとき、残存する試薬と同濃度の試薬を対照液として吸収スペクトルを測定し、キレートの吸収曲線を測定した。ニッケル $10^{-4}M$ 溶液 1 ml, 緩衝液 10 ml に試薬溶液 1 ml を加え、10 ml のクロロホルムで抽出する。

対照液として試薬溶液 0.8 ml を緩衝溶液 10 ml に加えて同様に抽出した溶液を用いる。吸収曲線の測定結果は、Fig. 5 に示すようにニッケル過剰の場合の吸収曲線と全く同一で、1:1 と仮定した場合には吸収曲線の一部分が負になり、吸収の大きさからいずれの場合でも 1:2 のキレートが生成しているものと考えられる。SNT の場合は後述 (6.2) する。Fig. 5 にはその一部を示した。この吸収曲線の最大吸収を示す波長は $SNT < NT < PNT \leq MNT < HNT$, $RT < DMT < HCT$, $MT < HMT$ で、この序列は試薬の吸収波長のそれと同一である。

Fig. 5 ニッケルキレートの吸収曲線 (試薬過剰)

5 pH の影響

定量に適切な pH を求めるために、クロロホルム抽出および水溶液におけるキレート化合物の生成と pH との関係求めた。 $10^{-4}M$ ニッケル溶液 1 ml を適当な pH の緩衝溶液 10 ml および試薬溶液 1 ml に加え、加熱するか、または約 10 分間放置後 10 ml クロロホルムで抽出を行ない、クロロホルムを対照液として 550~700 mμ の吸収曲線を測定した。同様にニッケルを含まない溶液についても抽出し、さきの吸収曲線との差を求め試薬および不純物による吸収を差し引いて pH による吸収曲線の

変化、吸光度の変化を測定し、定量に適当な波長および pH を選んだ。pH の変化による吸収曲線の変化は、いずれのキレートの場合にも認められず、おそらくただ一種のキレートが生成しているものと考えられる。

加熱の影響は NT 系に著しく、pH の低い場合においては特に大きい。加熱しない場合には低い吸光度を与える。これは NT 系は水に比較的難溶であること、ニッケルとの反応が他の金属イオンとは異なりおそいためと考えられる。これは、ジオキサン混合溶媒を用いて均一系で反応させても、反応が完成するには 10 分程度必要なことから明らかで、この条件のように不均一系になる場合には一層著しく表われるものと考えられる。

MNT, HNT は加熱しなければ反応は完全には進行せず、特に PNT では加熱しても反応は完全ではない。これはおそらく立体障害のためであると考えられるが明らかでない。MNT について pH と吸収曲線の関係および加熱の影響を Fig. 6 に示した。

Fig. 6 ニッケル-MNT キレートの吸収曲線

pH—1; 3.99, 2; 4.72, 3; 5.39, 4; 5.98, 5; 6.50, 6; 6.95, 7; 7.49, 8; 8.01, 9; 8.50, 10; 9.30
A: 加熱後抽出 B: 常温抽出

MNT の場合には特別で、加熱および pH により吸収曲線が変化する。加熱した場合には 602 mμ の吸収は 585 mμ の吸収よりいずれの pH においても大きい。常温において反応させた場合には 602 mμ における吸収は小さくなり、明らかな極大を示さなくなっている。しかし、常温においても pH が高くなり、pH 9.30 では常温のいずれよりも高い吸収を示している。これらのことを総合すると、MNT においては常温と加熱した場合に生成するキレートが異なっているのではないかと考えられる。後者の場合には 1:2 のキレートが生成しており、後で述べる SNT の場合と同様、常温で低い pH で生成するキレートは 1:1 のキレートではないかと考えられる。

RT, SNT はクロロホルムで抽出されないで、水溶液として測定した。試薬溶液 2ml, $10^{-4}M$ ニッケル溶液 2ml および適当な pH の緩衝溶液 10ml を混合し、正確に 20ml に水でうすめて吸収曲線を水を対照液として測定し、同様にしてニッケルを含まない溶液について試薬および不純物による吸収曲線を求めた。水溶液中で測定するために試薬の吸収の変化が大きく、従って、キレートによる吸光度の変化は正確には求められないが、キレートの極大吸収波長で測定する場合には、試薬による吸収が大きく定量には適しないので適当な波長を選ぶ必要がある。

以上の検討の結果、定量に適當と考えられる波長を決定した。この波長で測定したニッケルキレートの吸光度と試薬および不純物による吸光度の差と pH との関係、

Fig. 7 抽出曲線

○ 加熱後抽出 × 常温抽出 ● 常温、水溶液
NT 596 $m\mu$, MNT 602 $m\mu$, HNT 597 $m\mu$,
PNT 600 $m\mu$, SNT 580 $m\mu$

Fig. 8 抽出曲線

○ 加熱後抽出 × 常温抽出 ● 常温、水溶液
HMT 638 $m\mu$, DMT 622 $m\mu$, MT 625 $m\mu$,
RT 570 $m\mu$, HCT 625 $m\mu$

加熱の影響を Fig. 7, 8 に示した。

RT, SNT は pH の変化は吸光度に大きく影響するが、これは測定波長での試薬の吸光度が大きく、反応に使用された試薬による吸収が無視できなくなり、高い pH では余分に差引かれているためであって、一定の吸収を示さない。

1:2 のキレートが生成すると仮定して、試薬の吸収を差引くと SNT では 6.5 以上では一定の吸収を示すことが明らかになった。しかし、実際の定量にはこのような方法はとれないので試薬による吸収はなるべく小さい、キレートの吸光度の大きくて pH の影響の少ない pH を選んだ。このように決定した定量条件を Table III に示した。ただし、PNT は安全な定量条件が求められなかったので以後の実験からは除外した。

RT, SNT は試薬自身における吸収が大きく、水溶液中で測定するために pH の影響を受けやすく、吸光度定量には適當でなく、金属指示薬として用いたほうがよい。

6 キレートの組成

6-1 連続変化法

$2 \times 10^{-4}M$ の試薬およびニッケル溶液を合計 3ml になるように採取し、pH 7.0 の緩衝溶液 10ml に添加する。約 10 分間放置後 (MNT, HNT は加熱する) クロロホルム 10ml で抽出し、それぞれ 550~700 $m\mu$ の吸収曲線を測定した。

吸収曲線は 4 に述べた吸収曲線と同様で、試薬とニッケルの量の割合に関係なく、従って、一定の組成を有するキレートが生成していることが予想できる。適当な波長における溶液組成と吸光度との関係を求め組成を決定した。その一例を Fig. 9, 10 に示した。いずれの場合にも 1:2 のキレートを生成していることを示している。

Fig. 9 連続変化法

NT 596 $m\mu$, MT 625 $m\mu$, MNT 602 $m\mu$,
HMT 638 $m\mu$, HNT 597 $m\mu$, DMT 622 $m\mu$

Fig. 10 連続変化法

RT 530 mμ } 水溶液 HCT 625 mμ
SNT 580 mμ }

水溶性の RT, SNT は適当な pH の緩衝溶液 10 ml に $2 \times 10^{-4} M$ 試薬およびニッケル溶液を合計 6 ml になるように加えて 20 ml とし, 水を対照溶液として吸収曲線を測定した. この結果は Fig. 10 に示したが, RT は正確に 1:2 の組成を有していることを示しているが, SNT は 1:1 と 1:2 のキレートが混合して存在していることを示している.

SNT において pH を変化させて測定した結果では pH が低いときは 1:1, 高いときは 1:2 のキレートを生成していることを示している. pH 5.0 付近ではほとんど 1:1 であるが, pH 7.0 ぐらいになると 1:2 のキレートがほとんど生成していることが明らかである. これは Fig. 7 の結果がこれを裏付けている.

6.2 光度滴定法, 吸収曲線

各種 pH において $10^{-3} M$ SNT 溶液を $10^{-3} M$ ニッケル溶液で光度滴定した場合, Fig. 11 に示すように連続変化法の場合と同様に低い pH では 1:1 の, 高い pH では 1:2 のキレートが生成していることを示している.

試薬が過剰に存在する場合, 通常定量条件ではキレートはどのような組成をもっているかを吸収曲線より検討した. 4.2 ですでに述べたとおり, ニッケルと結合した残りの試薬と同濃度の溶液を対照として試薬の吸収を差し引けば, キレート自体の吸収曲線が求められる. この方法で pH による吸収曲線の変化を測定した.

各種の pH の緩衝溶液 10 ml に $10^{-4} M$ ニッケル溶液 2 ml, SNT 溶液 2 ml を加え, 20 ml にうすめる. 同様に緩衝溶液に 1:1 または 1:2 のキレートを生成したと仮定し, SNT 溶液 1.8 ml または 1.6 ml を加え, 20 ml にうすめた溶液を対照液として吸収曲線を測定した. 測定結果は Fig. 12 に示した.

Fig. 11 SNT の光度滴定

測定波長 600 mμ, 容量 200 ml,
 $10^{-3} M$ SNT 10 ml

Fig. 12 ニッケル-SNT キレートの吸収曲線

1:1 のキレートが生成すると仮定した場合には pH 5 以外では 500 mμ 付近で吸収が負になる. 連続変化法においてみられるようにキレートの解離は他に比較して大きいので, なおさら 1:2 のキレートが生成していることを示している.

1:2 のキレートが生成していると考えた場合, 吸収曲線は pH 7~9 でほとんど同一で, この曲線は 1:2 のキレートによるものであると考えられる.

ニッケルが 10 倍量存在する条件で, pH 5~9 で生成するキレートの吸収曲線はほとんど一致する. pH 5 においては連続変化法に示すように, 1:1 のキレートが生成していると考えられ, ニッケルが大過剰に存在しているので, これらはいずれも 1:1 のキレートによる吸収曲線と考えられる. この 1:1 と 1:2 のキレートの吸収曲線を比較すると, 1:2 のキレートでは全体が長波長側に吸収が移動し, 590 mμ 付近の吸収が大きくなっている.

6.3 等吸収点

pH 7.0 に調節した緩衝溶液 10 ml に試薬 $2 \times 10^{-4} M$ 2 ml を加え、 $2 \times 10^{-4} M$ ニッケル溶液を 0~0.8 ml をそれぞれ添加し 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 550~700 m μ の吸収曲線を測定した。

RT, SNT では pH 6.0 の緩衝溶液 10 ml に試薬 $2 \times 10^{-4} M$ 4 ml, ニッケル溶液 $2 \times 10^{-4} M$ 0~1.6 ml を加え 20 ml とする。水を対照液として 550~700 m μ の吸収曲線を測定した。この結果は Table IV に示すようにただ一点に吸収曲線が集まり、この条件ではただ一種のキレートが生成していることを示している。

Table IV 等 吸 収 点

試 薬	等吸収点 (m μ)	備 考
NT	515	常 温
MNT	522	加 熱
HNT	531	加 熱
MT	528	常 温
HMT	539	"
HCT	515	"
DMT	507	"
RT	473	"
SNT	515	"

7 試薬濃度, モル吸光係数

試薬濃度が吸光度に与える影響をみるために試薬の濃度を変えてキレート抽出した。

試薬溶液 0.5~4.0 ml, $10^{-4} M$ のニッケル溶液 1 ml を pH 7.0 の緩衝溶液 10 ml に加え、クロロホルムで抽出を行ない、クロロホルムでうすめて 10 ml とし、それぞれ Table V に示した波長で吸光度を測定した。ニッケルを含まない溶液を抽出し、試薬および不純物による吸光度を求め、差し引いてキレートによる吸光度を求める。試薬による吸収は少ないので、ニッケルと結合する

ことによって減少する吸収は無視できる。

試薬による吸光度は $10^{-3} M$ 1 ml について上と同様に処理し、不純物の吸収を差し引いて計算した。この結果を Table V に示した。

この結果よりキレートのモル吸光係数を測定した。

この結果、 $10^{-4} M$ ニッケル 1 ml に対しては $10^{-3} M$ 試薬溶液 1 ml で十分である。ただし、SNT は 2 ml を必要とする。

試薬自体の吸収は SNT を除いては十分小さいので、実用上すぐれている。

モル吸光係数は $3 \sim 4 \times 10^4$ ぐらいで感度⁵⁾としては 0.0013~0.0019 $\mu g/cm^2/0.001$ であるので、現在では最も感度のよい試薬といえる。

8 結 果

以上の実験の結果ニッケルの定量に最も適している試薬を選んだ。抽出は NT 系, HMT, HCT がすぐれており MT, DMT は他に比してわるいが、金属指示薬には、むしろ適当で、NT 系よりその他の試薬のほうが変化は明瞭である。また、キレート化による吸収帯の移動は、HMT, MT, HCT, DMT が大きく、RT, NT 系は小さい。RT, SNT は吸光光度に適当な極大吸収がない。

pH の影響は少なく、完全抽出の範囲はいずれも大きく、よい試薬であるが、NT 系は NT を除いては加熱による影響が大きく、MNT, HNT は反応には加熱が必要である。

SNT, RT は水溶液で反応させるために pH の影響が大きく、吸光光度定量には他の試薬に比して不適当であるが、金属指示薬としてはすぐれている。

試薬自体の吸収は SNT, HNT が大きく、RT も比較的大きい。以上の結果、ニッケルの吸光光度定量には NT, HMT が適しており、金属指示薬としては SNT,

Table V 試 薬 濃 度, モ ル 吸 光 係 数

試 薬 (ml)	吸 光 度								
	NT 596 m μ	MNT 602 m μ	HNT 597 m μ	MT 625 m μ	HMT 638 m μ	HCT 625 m μ	DMT 622 m μ	SNT 580 m μ	RT 570 m μ
0.5	0.440	0.431	0.448	0.355	0.400	0.343	0.302	0.294†	0.240
1.0	0.433	0.438	0.444	0.354	0.400	0.345	0.304	0.333	0.244
2.0	0.441	0.441	0.440	0.349	0.401	0.344	0.304	0.355	0.249
3.0	0.435	0.442	0.438	0.350	0.402	0.343	0.303	0.354	0.244
4.0	0.440	0.443	0.442	0.351	0.401	0.339	0.302	0.353	0.239
モル吸光係数 ($\times 10^{-4}$)	4.38	4.39	4.42	3.52	4.01	3.43	3.03	3.55	2.35
試薬の吸収	0.003	0.005	0.032	0.005	0.006	<0.001	<0.001	0.155	0.016

† モル吸光係数の計算に加えない。

MT, DMT がすぐれていると考えられる。

(昭和 34 年 9 月, 本会第 8 年会にて一部発表)

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 (1962).
- 2) 中川元吉, 和田弘子: 日化, 83, 1185 (1962).
- 3) 川瀬 晃: 本誌, 11, 628 (1962).
- 4) 川瀬 晃: 未発表.
- 5) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 80 (1959), (Interscience Pub., New York).

☆

Determination of nickel with o-(2-thiazolylazo) phenol derivatives. Akira KAWASE (National Research Institute for Metals, Meguro-ku, Tokyo)
The reaction of o-(2-thiazolylazo)phenol com-

pounds¹⁾ and nickel gives products with red-purple or blue coloration, and the chelates can be extracted with chloroform. Their molecular extinction coefficient at their maximum absorption wavelengths around 600~700 mμ are $3\sim5\times 10^4$ (Table VI) and they can be applied for determination of trace nickel.

The combining ratio of the metal to the reagent was 1:2 (Fig. 9 and 10), and the presence of 1:1 chelate in an aqueous medium at low pH (Fig. 10 and 11) was also recognized.

The conditions for determination of nickel by these reagents were established (Table IV). NT and HMT²⁾ were suitable for the photometric determination, and SNT, RT, MT, and DMT³⁾ were superior as metal indicators. p. 80 (1959), (Interscience). (Received May 6, 1963)

o-(2-チアゾリルアゾ)フェノール誘導体によるコバルト(II)の定量*

川 瀬 晃**

標記化合物はコバルトと鋭敏に反応して赤紫または青色を呈する。このキレート化合物はクロロホルムによく抽出される。極大波長でのモル吸光係数は $2\sim5\times 10^4$ 程度で感度のよい試薬である。

抽出されたキレート化合物は金属と試薬が 1:2 の比で結合している。抽出法を用いれば微量のコバルトを感度よく定量することができる。これら化合物のうちでは NT, HMT が抽出試薬としてすぐれており、金属指示薬としては SNT, MT, DMT, RT などがよい。

1 緒 言

o-(2-チアゾリルアゾ)フェノール化合物は^{1)~3)} コバルト(II)と鋭敏に反応し、赤紫または青色の呈色を示す。この反応を用いて微量の金属のオンの定量を試みた。銅⁴⁾およびニッケル⁵⁾の定量についてはすでに報告したが、その検討の結果、適当と思われる試薬 10 種を選んでコバルト(II)の定量を試みた。

2 試薬および装置

標準コバルト溶液: 高純度コバルト粉末 0.5893 g を硝酸に溶解し 1 l とする。この溶液を適当に水でうすめて使用する。その他の試薬、機器は前報³⁾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 (第 4 報)

** 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 溶媒の選択

o-(2-チアゾリルアゾ)フェノール化合物はコバルト(II)と反応し、赤紫色または青色に変化するが、このキレートは水に難溶性で、濃度が高いときには沈殿となる。

キレート化合物を抽出、吸光光度法でコバルト(II)を定量するために適当な溶媒を選んだ。

クロロホルム、イソアミルアルコール、MIBK にはよく抽出される。ベンゼン、四塩化炭素による抽出は前三者によるほどよくはない。MIBK は条件によってはエマルジョンになりやすく、分相性がわるい。イソアミルアルコールは水との相互溶解度が大きく、臭気もつよいのであまり適当でない。

クロロホルムは分相性もよく、水との相互溶解度も少なく、よい抽出溶媒である。ただし SNT, RT はクロロホルムに抽出されないので水溶液中で定量することに