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 m μ 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

した。

4 コバルト(II) キレート の吸収曲線

4.1 コバルト過剰のときの吸収曲線

コバルトが試薬に対して大過剰に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。

適当な pH の緩衝溶液 10 ml に $10^{-2}M$ コバルト溶液 1 ml および試薬溶液 1 ml を加えてクロロホルムで抽出し、抽出相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 350~750 m μ の吸収曲線を測定した。RT, SNT は同様の組成の水溶液を水に対照液として吸収曲線を測定した。測定結果は Fig. 1, 2, Table I に示した。

Table I 吸 収 曲 線

試 薬	極大吸収 (m μ)		pH
NT	555	417	7.49
MNT	557	418	7.49
HNT	566	416	8.50
PNT	559	434	8.50
MT	612	398	7.49
HMT	624	411	7.49
HCT	601	413	8.01
DMT	591	410	8.01
RT	509		5.98
SNT	542	394	5.98

RT を除く他の吸収曲線は 420 m μ および NT 系では 560 m μ 付近、その他では 620 m μ 付近に単調極大を有し、ニッケルキレートの場合とは異なり微細な吸収はなく、銅キレートと似ている。

SNT は pH 5 では 538 m μ に極大吸収がある。pH 6 以上では 542 m μ に吸収が移動する。

4.2 試薬過剰の場合の吸収曲線

試薬が過剰に存在しているとき生成しているキレートの吸収曲線を求め、コバルト過剰の場合のキレートの吸収曲線と比較した。試薬の吸収が大きいため正確な吸収曲線の測定は困難であるが、ニッケルキレート³⁾の場合と同様に一定の組成のキレートが生成しているとし、残存する試薬の量を計算し、その濃度の対照液を用いて吸収曲線を測定した。

試薬溶液 1 ml に pH 8.0 の緩衝液 10 ml を加え、 $10^{-4}M$ コバルト溶液 1 ml を加え、10 ml のクロロホルムで抽出する。抽出液は 1:2 のキレートが生成していると仮定し、0.8 ml の試薬溶液を緩衝溶液 10 ml に加えて抽出した溶液を対照液として 350~750 m μ の間の

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)

Fig. 3 コバルトキレートの吸収曲線 (試薬過剰)

吸収曲線を測定した。ただし、RT, SNT は緩衝溶液 (pH 6.0) 5 ml を用い、他は同量の溶液を用い、水溶液として測定した。この結果の一部を Fig. 3 に示した。

SNT を除いては、いずれもコバルト過剰の場合に生成し、抽出されたキレートと同一であり、吸収の大きさから 1:2 のキレートが生成していることを示している。

1:1 のキレートが生成しているとする場合には吸収曲線が負になるので、1:1 ではないと考えられる。

SNT は pH 6 ではほとんどコバルト過剰の場合と一致した吸収曲線を与えている。

極大吸収波長は $NT < MNT < PNT < HNT$, $RT < DMT < HCT < MT < HMT$ で試薬の極大吸収波長の大ききの順序と同じである。

極大波長の移動の大ききは NT 系は $60 \sim 70 \text{ m}\mu$, その他の試薬では $130 \sim 150 \text{ m}\mu$ ぐらいである。

NT 系は移動が少ないので、極大吸収波長では試薬による吸収が大きく測定には用いられない。

その他の試薬では RT を除いて極大波長は相互に十分離れているので、測定には極大波長を用いられるので、感度の点ではすぐれている。

試薬の極大波長とキレートのそれとは、銅キレートの場合と同様に比例関係が成り立つ。全体として銅キレートよりはコバルトキレートは短波長側にある。また、これらのキレートは RT を除いて容易に酸化され、緑色のキレートに変化するので、抽出に用いるクロロホルムの品質には注意を要する。

5 pH の 影 響

種々の pH の溶液のなかで生成したコバルトキレートをクロロホルムで抽出し、吸収曲線を測定し、定量に適當な pH と波長を求めた。また、反応時の温度についても同時に検討した。

$10^{-4} M$ コバルト溶液 1 ml を種々の pH の緩衝溶液 10 ml に加え、試薬溶液 1 ml を添加して常温または水浴上で 10 分間加熱、放冷した溶液を 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 $550 \sim 700 \text{ m}\mu$ 間の吸収曲線を測定した。同様にコバルトを含まない試薬のみの吸収曲線を測定した。 RT , SNT は水溶液中で測定した。このときの吸収曲線の変化、吸光度の変化を検討した。測定の結果、pH の変化による吸収曲線の変化は認められず、同一のキレートが生成していることを示している。また、加熱の影響はニッケルの場合と異なり、少なく、コバルトは反応がすみやかであることを示している。

PNT は特に加熱の影響が大きく、試薬の溶解度が少ないためと考えられる。加熱操作は煩雑なので常温に抽出できる条件として、高い pH を用いることにした。

測定波長も試薬の吸収の少ない波長を選び、Table II の条件で pH と吸光度の関係を求め Fig. 4, 5 に示した。

コバルトが完全に抽出される範囲の広いものは NT , MNT , HMT であり、 MT , DMT , HCT は安定度がわるいため抽出範囲はせまく、 HNT , PNT は溶解度がわるいために抽出範囲はせまい。 SNT は pH-吸光度曲線はピークを示し、適當な pH はない。 RT は一定の吸

光度を与える pH は広いが、いずれの場合にも水溶液中で測定するために試薬の吸光度は pH とともに大きく変化するので、吸光光度法のための試薬としてはあまり適當でなく、むしろ金属指示薬として適當である。

定量に適當と考えられる pH と波長を Table II に示した。

Fig. 4 pH と 吸 光 度

Fig. 5 pH と 吸 光 度

6 組成の検討

6-1 連続変化法

さきの吸収曲線の測定結果では $1:2$ のキレートが生成していることを示しているが、連続変化法を用いてコバルトキレートの組成を検討した。

$2 \times 10^{-4} M$ 試薬またはコバルト溶液を合計 3 ml になるように混合して pH 8.0 に調節した緩衝溶液 10 ml に加え、約 10 分間放置したのち 10 ml のクロロホルムで抽出し、 $550 \sim 700 \text{ m}\mu$ 間の吸収曲線をクロロホルムを対照液として測定した。

RT , SNT は緩衝溶液 5 ml に上記試薬、コバルト溶液を合計 3 ml になるように添加、全容を 10 ml として、水を対照液として測定した。この結果、 SNT を除いては吸収曲線の型から同一のキレートが生成していること

がわかった。

吸収曲線を一定の波長で切って組成を検討した結果は Fig. 6 に示すように、いずれも 1:2 のキレートが生成していることを示している。

SNT では pH 5 および 6 ではキレートの解離が大きく、ピークの位置から 1:1 と 1:2 のキレートが混合して生成していることがわかり、pH 7 以上ではほとんど 1:2 のキレートであることを示している。

この傾向はニッケルの場合にも認められ³⁾、水溶液中では SNT は比較的安定に 1:1 のキレートを生成することがわかった。

6.2 等吸収点

吸収曲線の測定および連続変化法の結果、試薬とコバルトの量に関係なく、1:2 のキレートを生成していることがわかった。従って等吸収点を示すはずである。

$2 \times 10^{-4} M$ 試薬 2 ml と $2 \times 10^{-4} M$ コバルト溶液 0~0.8 ml を緩衝溶液 10 ml (RT, SNT は 5 ml) に添加し、10 ml のクロロホルムで抽出し (RT, SNT は水で正確に 10 ml にうすめる)、クロロホルム (RT, SNT は水) を対照液として 550~700 m μ 間の吸収スペクトルを測定し、等吸収点の有無を検討した。この結果を Table II に示した。

いずれも等吸収点を有し、1:2 のキレートが生成し

ていることを示している。SNT では正確でないが 518 m μ に集まる。これはこの pH では 1:1 のキレートも生成しているためと考えられる。

Table II コバルト定量条件、等吸収点

試薬	測定 pH	測定波長(m μ)	等吸収点(m μ)
NT	8.0	600	508
MNT	8.0	600	516
HNT	8.0	600	527
PNT	8.0	600	535
MT	8.0	612	515
HMT	8.0	624	529
HCT	8.0	601	505
DMT	8.0	591	494
RT	6.0	580	470
SNT	6.0	600	518

7 試薬の濃度、モル吸光係数

完全にキレートを生成させるためにどれだけの試薬が必要であるかを検討し、あわせてキレートのモル吸光係数および測定波長における試薬自身の吸光度を測定した。緩衝溶液 10 ml に試薬溶液 0.5~4 ml とコバルト溶液($10^{-4} M$) 1 ml とを添加し、クロロホルムで抽出を繰返して抽出液を 10 ml のフラスコに移し、クロロホルムで正確に 10 ml とし、それぞれの波長における吸光度を測定し、同様にして、コバルトのみ含まない溶液につい

Fig. 6 連続変化法
緩衝溶液 pH 8.0 (ただし RT 6.0)

Table III 試薬濃度，モル吸光係数

試薬 (ml)	吸 光 度									
	NT 600 m μ	MNT 600 m μ	HNT 600 m μ	PNT 600 m μ	MT 612 m μ	HMT 624 m μ	HCT 601 m μ	DMT 591 m μ	SNT 600 m μ	RT 580 m μ
0.5	0.231	0.323	0.277	0.144†	0.275†	0.332	0.295	0.210†	0.137	0.225
1.0	0.230	0.321	0.332	0.218†	0.284	0.330	0.294	0.236	0.166	0.224
2.0	0.231	0.320	0.337	0.234	0.287	0.330	0.294	0.237	0.188	0.221
3.0	0.234	0.323	0.329	0.235	0.285	0.337	0.291	0.235	0.191	0.218
4.0	0.236	0.323	0.326	0.235	0.286	0.334	0.287	0.236	0.195	0.215
モル吸光係数 ($\times 10^{-4}$)	2.34	3.22	3.31	2.35	2.86	3.33	2.93	2.36	—	2.21
極大吸収波長におけるモル吸光係数 ($\times 10^{-4}$)	3.87	4.56	3.50	2.80	2.86	3.33	2.93	2.36	—	5.11
試薬の吸収	0.002	0.010	0.032	0.034	0.008	0.002	0.001	<0.001	0.039	0.006

† モル吸光係数の計算より除いた。

て吸光度を測定し，試薬および不純物による吸光度を求めて差引いた。

RT, SNT は緩衝溶液のみ 5 ml とし，10 ml の水溶液として測定した。これらの結果により，モル吸光係数を測定した。また，同時に試薬溶液 1 ml に対する測定波長における試薬自身の吸光度を計算した。

NT 系および RT では極大吸収で試薬の吸収が大きいためそれより長波長側の吸収を用いている。従って，極大吸収波長におけるモル吸光係数は求められないが，吸収曲線より間接的に算出できるのでこの結果を Table III に示した。

試薬の量は PNT, SNT を除いては $10^{-4}M$ コバルト溶液 1 ml に対し 10 倍の試薬で十分であるが，PNT は 2 ml 必要である。SNT は 4 ml を用いても一定の吸収を示さない。あまり試薬濃度を高くすることは空実験値の増加をまねくので，2 ml を用いることにした。

極大吸収波長におけるモル吸光係数は $2 \sim 5 \times 10^4$ 程度で高い感度をもっている。モル吸光係数の大きさの序列は試薬のモル吸光係数のそれとほぼ一致する。

定量測定波長におけるモル吸光係数は HMT, MNT, HNT が大きく，HCT, MT は比較的小さい。

試薬自身の吸収は PNT, HNT, SNT では定量に選んだ波長においても多少あるが，この程度では定量にはさしつかえがないと考えられる。

8 結 果

以上実験の結果，コバルト定量に最も適している試薬を検討する。抽出性の点では NT 系や HMT がすぐれており，MT, DMT は他に比してわるいようである。従って，抽出して吸光度定量するには NT 系の試薬や HMT がよく，金属指示薬としては MT, DMT, SNT, RT がすぐれており，特に MT は変色の明瞭な点では推奨できる。

キレート吸収帯の移動の大きさは RT, NT 系では小

さいため吸収帯の分離が十分でなく，極大吸収波長における試薬の吸収は大きいので，感度をぎせいにしより長波長側の吸収を用いなければならない。

この点その他の試薬は波長の移動が大きく，吸収帯は十分分離している。PNT, HNT などでは水に対する溶解度が小さいため低い pH ではコバルトの反応には時間を要するが，NT やその他の試薬ではすみやかに反応する。

NT 系以外の試薬ではキレートの安定度が小さいため抽出範囲がせまい。

これらを総合すると，HMT と NT が抽出試薬としては最もすぐれており，金属指示薬としては SNT, MT, DMT, RT などがすすめられると考える。

(昭和 34 年 9 月，本会第 8 年會に一部発表)

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)。
中川元吉，和田弘子：日化，83，1185 (1962)。
- 2) 川瀬 晃：本誌，11，628 (1962)。
- 3) 川瀬 晃：同上，12，810 (1963)。

☆

Determination of cobalt(II) with o-(2-thiazolylo-azo)phenol derivatives. Akira KAWASE (National Research Institute for Metals, Meguro-ku, Tokyo)

The reaction of o-(2-thiazolylo-azo)phenol compounds¹⁾ with cobalt gives products with red-purple or blue coloration and the chelates can be extracted with chloroform. Since they have molecular extinction coefficients of $2 \sim 5 \times 10^4$ at their maximum absorption wavelengths of 550~600 m μ (Table I and Fig. 1 and 2), the determination of a small amount of cobalt by them may be possible.

The combining ratio of the metal to the reagent was found to be 1:2 (Fig. 6).

The conditions for determination of cobalt by these reagents have been investigated. NT and HMT were suitable as reagents for extraction and SNT, MT, DMT and RT were excellent as metal indicators.

(Received May 6, 1963)