- 7) A. Corsini, I. M. Yih, Q. Fernando, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **34**, 1090 (1962).
8) M. Tanaka, G. Nakagawa: *Anal. Chim. Acta*, 印刷中.

☆

Some *o*-(2-thiazolylazo)-phenol derivatives as metal indicators for copper. Hiroko WADA and Genkichi NAKAGAWA (Nagoya Institute of Technology, Showa-ku, Nagoya)

Copper forms red chelates with 4-(2-thiazolylazo)-resorcinol (TAR) or with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol (TAN). These dyes are employed as metal indicators in the chelatometric titrations. The nature and stability of copper chelates of these dyes are studied by spectrophotometric method. Some theoretical considerations and photometric titrations are made to appraise

indicator performances.

TAR gives CuHA^+ chelate at $\text{pH} < 2.5$ with an absorption maximum at $560 \text{ m}\mu$. CuHA^+ dissociates to CuA with increasing pH of the solution and the absorption maximum shifts to $520 \text{ m}\mu$. The stability constants for CuHA^+ and CuA are determined to be $10^{8.4}$ and $10^{13.9}$, respectively. TAN forms CuA^+ chelate with an absorption maximum at $578 \text{ m}\mu$, and the stability constant is $10^{11.9}$. In the chelatometric titration of copper with EDTA, TAR or TAN gives a sharp color change from red to yellow at equivalence point in the pH range between 3 and 8. TAR and TAN are excellent metal indicators for copper, and especially, the color transition of TAR is very rapid even in the titration at room temperature.

(Received Aug. 10, 1964)

アルカリ金属塩処理ロ紙による希土類元素の ペーパークロマトグラフィー

永井 英夫, 加茂 睦和*

希土類元素をアルカリ金属塩で処理したロ紙上で展開し, 従来のペーパークロマトグラフ法よりも, えい尾性の少ない, 分離性のよいクロマトグラムが得られた. 試料は硝酸塩水溶液の形とし, ロ紙は塩化ナトリウムまたは塩化カリウムの $40 \sim 50 \text{ mg/ml}$ 溶液で処理し, 展開剤に水で飽和した *n*-ブタノール 200 ml , 氷酢酸 20 ml , オキシシン 10 g の溶液を用いた場合に, 各イオンの相互分離に最良の結果が得られた.

1 緒 言

希土類元素のペーパークロマトグラフィーまたはセルロースカラムクロマトグラフィーで各帯域の分離が十分でないのは, それらの R_f 値が近接していることのほかに, えい尾性の著しいことがあげられる. そのえい尾性を少なくする対策として, 温度をあげて展開を行ったり, 展開剤中に錯化剤を混入する方法¹⁻⁴などが試みられているが, まだ十分な効果が得られていない. 著者らは, ロ紙を展開剤および試料と, なるべく反応しない塩類によって処理することにより, えい尾性を減少させることを試み, その効果がかなり大きいことを認めたので報告する.

2 実 験

2.1 装 置

通常のペーパークロマトグラフィーの装置を用い, 上昇法と下降法とによって実験した. 実験中展開剤の液温は $10 \sim 20^\circ\text{C}$ であった.

2.2 試料の調製

イットリウム, ランタン, プラセオジウム, ネオジウム, エルビウムおよびイッテルビウムはそれらの酸化物を別別に $2N$ 硝酸に溶かし, 水浴上で2回蒸発乾固をくり返したのち, 蒸留水を加えて各金属イオンあたり, 10 mg/ml になるようにした. セリウム(III)はその硝酸塩を蒸留水に溶かして, 他のイオンと同濃度にした. それらの原液から等量ずつを混合して, 下記の21種類の試料

* 熊本大学理学部化学教室: 熊本市黒髪町

溶液をつくった。

Y-La, La-Ce, Ce-Pr, Pr-Nd, Nd-Er, Er-Yb, Y-Ce, La-Pr, Ce-Nd, Pr-Yb, Y-Pr, Er-Y, La-Nd, Ce-Er, Pr-Er, Nd-Yb, Nd-Y, Er-La, Yb-Y, La-Yb, Yb-Ce.

2.3 展開剤

展開剤としては、*n*-ブタノール-水-酢酸-オキシシン系²⁾³⁾の中から次の3種類のものを用いた。

Table I 展開剤の組成

	水を飽和した <i>n</i> -ブタノール(ml)	オキシシン (g)	氷 酢 酸 (ml)
A	200	10	20
B	200	10	28
C	200	10	40

2.4 ロ紙の処理

塩化ナトリウムまたは塩化カリウムの 40 mg/ml と 50 mg/ml の2種類の溶液に、東洋汙紙 No.5B, 1.5×30 cm のものを約10分間浸し、取り出して室内で風乾したのち、電気乾燥器中で約 90°C で完全にかわかした。

2.5 展開と顕色

上述の塩化ナトリウムまたは塩化カリウム処理ロ紙の下端から約 4 cm のところに試料溶液を点滴し、通常のペーパークロマトグラフィーの要領で展開前端が原点から約 20 cm 進むまで展開する。展開完了後、ロ紙をアンモニア蒸気にさらせば、セリウムは紫色に、それ以外のイオンは黄色に呈色し、背景のオキシシンによる黄色は消失するので、各イオンの帯域が明確になる。

3 結果と考察

無処理ロ紙、塩化カリウム 40 mg/ml 処理、塩化カリウム 50 mg/ml 処理、塩化ナトリウム 40 mg/ml および塩化ナトリウム 50 mg/ml 処理ロ紙上で各イオンを単独に展開した場合の R_f 値を Table II に、そのえい尾状態を Fig. 1-A から 1-E に示す。

Fig. 1-A 無処理ロ紙を用いた場合の展開剤による R_f 値とえい尾性の変化

Fig. 1-B 塩化カリウム 40 mg/ml 溶液を含ませたロ紙を用いた場合の展開剤による R_f 値とえい尾性の変化

Table II 無処理ロ紙および塩類処理ロ紙による R_f 値の変化

イオン	ロ 紙 処 理 液											
	塩化カリウム (40mg/ml)						塩化カリウム (50mg/ml)					
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
La	{ 0.17 0.20	{ 0.23 0.27	{ 0.33 0.43	{ 0.17 0.19	{ 0.23 0.26	{ 0.35 0.40	{ 0.18 0.22	{ 0.27 0.30	{ 0.38 0.42	{ 0.22 0.26	{ 0.29 0.32	{ 0.41 0.42
Ce	{ 0.21 0.26	{ 0.27 0.31	{ 0.38 0.43	{ 0.21 0.25	{ 0.29 0.32	{ 0.40 0.47	{ 0.25 0.29	{ 0.33 0.38	{ 0.45 0.43	{ 0.30 0.35	{ 0.35 0.38	{ 0.43 0.46
Pr	{ 0.21 0.29	{ 0.27 0.33	{ 0.39 0.45	{ 0.24 0.27	{ 0.30 0.33	{ 0.40 0.47	{ 0.26 0.32	{ 0.33 0.40	{ 0.46 0.44	{ 0.30 0.35	{ 0.35 0.42	{ 0.45 0.47
Nd	{ 0.24 0.28	{ 0.28 0.33	{ 0.37 0.46	{ 0.22 0.28	{ 0.29 0.31	{ 0.38 0.41	{ 0.28 0.33	{ 0.31 0.36	{ 0.45 0.42	{ 0.34 0.35	{ 0.35 0.36	{ 0.44 0.47
Y	{ 0.37 0.41	{ 0.36 0.39	{ 0.39 0.49	{ 0.37 0.40	{ 0.37 0.41	{ 0.43 0.47	{ 0.37 0.44	{ 0.39 0.49	{ 0.48 0.49	{ 0.43 0.46	{ 0.40 0.44	{ 0.47 0.47
Er	{ 0.54 0.56	{ 0.47 0.54	{ 0.41 0.52	{ 0.57 0.60	{ 0.47 0.51	{ 0.47 0.58	{ 0.50 0.59	{ 0.50 0.59	{ 0.53 0.56	{ 0.57 0.61	{ 0.51 0.56	{ 0.50 0.58
Yb	{ 0.68 0.71	{ 0.57 0.63	{ 0.50 0.60	{ 0.71 0.71	{ 0.59 0.65	{ 0.53 0.65	{ 0.64 0.77	{ 0.60 0.68	{ 0.57 0.62	{ 0.72 0.76	{ 0.64 0.67	{ 0.55 0.64

上欄数値が上昇法、下欄数値が下降法による R_f 値。

Fig. 1-C 塩化カリウム 50 mg/ml 溶液を含浸させたロ紙を用いた場合の展開剤による R_f 値とえい尾性の変化

Fig. 1-D 塩化ナトリウム 40 mg/ml 溶液を含浸させたロ紙を用いた場合の展開剤による R_f 値とえい尾性の変化

Table II および Fig. 1 の結果からみて, 塩類処理を行なったロ紙を使えば, 無処理の場合に比べて, 各イオンの R_f 値の差にはあまり変化はなく, そのえい尾性

Fig. 1-E 塩化ナトリウム 50 mg/ml 溶液を含浸させたロ紙を用いた場合の展開剤による R_f 値とえい尾性の変化

Fig. 2 無処理ロ紙と塩類処理ロ紙との帯域えい尾状態 (展開剤A)

Table III 上昇法による各イオン帯域の分離状態

イオン	口 紙 処 理 液														
	無 処 理			塩化カリウム (40mg/ml)			塩化カリウム (50mg/ml)			塩化ナトリウム (40mg/ml)			塩化ナトリウム (50mg/ml)		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Y-La	≡	≡	±	≡	≡	≡	≡	≡	+	≡	≡	+	≡	≡	—
La-Ce	—	—	—	±	—	—	±	—	—	±	±	—	±	±	—
Ce-Pr	—	—	—	—	—	—	±	±	—	±	—	—	±	—	—
Pr-Nd	—	—	—	+	—	—	±	±	—	±	—	—	±	±	—
Nd-Er	≡	≡	±	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
Er-Yb	×	+	—	+	+	+	+	≡	+	≡	≡	+	+	+	+
Y-Ce	+	±	±	≡	+	±	≡	≡	+	≡	+	+	≡	+	±
La-Pr	+	±	—	+	±	±	+	±	±	+	±	—	+	+	±
Ce-Nd	—	—	—	—	—	—	—	±	—	±	—	—	—	—	—
Pr-Yb	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
Y-Pr	+	±	—	≡	≡	—	≡	≡	+	≡	±	—	≡	±	—
Er-Y	+	+	±	≡	≡	+	≡	≡	≡	+	≡	+	+	≡	+
La-Nd	+	±	—	+	+	+	≡	+	±	+	+	±	+	+	±
Ce-Er	≡	≡	+	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
Pr-Er	≡	≡	+	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
Nd-Yb	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
Nd-Y	+	±	—	+	+	±	≡	+	±	≡	±	—	+	±	±
Er-La	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
Yb-Y	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
Yb-La	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
Yb-Ce	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡

≡ 完全に分離, ≡ かなりよく分離, + 帯域の一部が重り合う, ± 帯域がほとんど重り合う, — 全く重り合う, × 著しくえい尾する。

Table IV 下降法による各イオン帯域の分離状態

イオン	ろ紙処理液														
	無処理			塩化カリウム (40mg/ml)			塩化カリウム (50mg/ml)			塩化ナトリウム (40mg/ml)			塩化ナトリウム (50mg/ml)		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Y-La	×	×	+	≡	≡	≡	≡	≡	±	≡	≡	≡	≡	≡	+
La-Ce	×	×	-	-	±	-	±	±	-	+	-	±	±	±	-
Ce-Pr	×	×	-	±	±	±	±	±	-	-	±	-	±	±	-
Pr-Nd	×	×	-	+	±	±	+	±	-	+	+	-	+	±	-
Nd-Er	×	±	+	×	≡	≡	≡	+	≡	×	≡	≡	×	≡	≡
Er-Yb	×	×	-	×	≡	+	×	+	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
Y-Ce	+	±	±	≡	+	+	≡	+	+	≡	≡	+	≡	≡	±
La-Pr	±	±	-	+	+	+	+	+	±	-	±	±	+	+	±
Ce-Nd	-	-	-	-	-	-	-	-	±	-	-	-	-	+	-
Pr-Yb	≡	≡	+	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
Y-Pr	±	±	-	+	≡	±	+	+	±	≡	≡	-	≡	±	±
Er-Y	±	±	±	≡	≡	+	≡	+	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
La-Nd	±	±	-	≡	≡	±	≡	+	±	+	+	±	≡	≡	±
Ce-Er	≡	+	+	+	+	≡	≡	≡	≡	+	≡	≡	≡	≡	≡
Pr-Er	≡	+	+	×	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
Nd-Yb	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
Nd-Y	±	±	-	+	+	-	≡	+	-	+	±	-	≡	-	-
Er-La	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
Yb-Y	≡	+	+	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
Yb-La	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡
Yb-Ce	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡

≡ 完全に分離, ≡ かなりよく分離, + 帯域の一部が重り合う, ± 帯域がほとんど重り合う, - 全く重り合う, × 著しくえい尾する。

はかなり減少しているので、分離のわるい原因が R_f 値の近接にはなく、帯域のえい尾性にある場合には相当の効果が期待される。

展開剤 A, B および C についてみれば、A は帯域のえい尾性は大きい、各イオンの R_f 値の差が大きく、B, C と進むに従って帯域のえい尾性は減少する代わりに、 R_f 値の差が少なくなっている。したがって、本研究は展開剤 A を使用した場合の分離性の向上に最も効果があると予期されるが、実験結果もそれを裏書きしている。

Table III および IV に既述した 21 種類の混合試料の分離状態を示した。なお、本表での分離状態の判定は、白色光下および紫外線下の観察によって行なった。Fig. 2 は塩類処理ろ紙によって帯域のえい尾性が減少する有様を模式的に描いたものである。

ろ紙を処理する塩類の種類と量について述べれば、本研究に用いた 4 種の塩類処理ろ紙での結果はかなり似ているが、それらに少しの長短があることは、Table III および IV からわかる。一般にナトリウム塩とカリウム塩には本質的な差はなく、それらの量についてのほうが問題になる。塩類の量が本研究の場合よりも少なくなると、えい尾性の改善が不十分になり、したがって各帯域の分離度もわるくなる。塩類の量が多くなる場合には、

100 mg/ml 溶液によって処理したろ紙と本研究の結果とを比べてみれば、えい尾性の改善ではほとんど差が見いだされないが、混合溶液を分離する場合にわずかに結果が劣るくらいである。

上昇法と下降法では上昇法のほうが一般に良好な結果が得られた。

温度は 10~20°C の間では、ほとんど結果に影響はなかった。

文 献

- 1) M. Lederer : *Compt. rend.*, **236**, 1557 (1953).
- 2) F. H. Pollard, J. F. W. McOmie, H. M. Stevens : *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4730.
- 3) F. H. Pollard, J. F. W. McOmie, H. M. Stevens : *ibid.*, **1954**, 3435.
- 4) M. Lederer : *Anal. Chim. Acta*, **15**, 122 (1956).

☆

Paper chromatography of rare earth elements with alkali metal salt-impregnated filter paper. Hideo NAGAI and Mutsukazu KAMO (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kumamoto University, Kumamoto)

Nitrates of some rare earth elements {Y, La, Ce(III), Pr, Nd, Er and Yb} were chromato-

graphically developed on filter paper strips impregnated with alkali metal salts. The separabilities were examined on any couples of the above elements, and the chromatograms obtained showed less tailings and better separations than those by the conventional chromatography.

The filter paper was impregnated with 40~50

mg/ml solution of sodium chloride or potassium chloride and dried thereafter. The best result of mutual separation of rare earths ions was obtained when they were developed with a mixture of 200 ml of water-saturated *n*-butyl alcohol, 20 ml of glacial acetic acid and 10 g of oxine.

(Received Aug. 10, 1964)

固体触媒上炭素質のDTA迅速定量法の反応操作への応用

白崎 高保*, 岡田 正秀, 中林 哲夫**

固体触媒炭素質のDTAによる迅速定量法を, 前報¹⁾とは生成条件および性状が異なる炭素質の分析に適用した結果, 本定量法の普遍性が検証された. 一方本定量法の触媒工学への応用を試み, シリカアルミナ触媒充てん式固定床流通反応器を用いるトルエン不均化反応において次の結果が得られた.

(1) 床内炭素質生成量分布は床入口部がやや多量のようなものである. (2) 炭素質生成反応の速度は, 炭素質がもしその反応の活性座を被毒するものとすれば, 見掛け上活性座表面濃度に零次(無関係)となる. 炭素質生成の活性化エネルギーは 37.6 kcal/mol と求められる. (3) 新鮮なシリカアルミナ触媒と, それに炭素質が生成した劣化触媒および触媒固体酸点を Na^+ で交換した被毒触媒の三つについて, トルエン不均化能と炭素質生成能を比較した結果, 析出炭素質は表面活性点を全くつぶすものではなく, 軽度²⁾に被毒するものと推定された. (4) 前報¹⁾の炭素質生成量と $\int_0^m (b-x) dm$ との比例関係は本報の結果では成立しなかった. ただし b, x : それぞれトルエンのベンゼンおよびキシレンへの反応率, m : 原料トルエンの積算通油モル数である. (5) 炭素質生成量と触媒活性の劣化程度との相関関係は触媒の種類と反応条件によって異なった.

1 緒 言

前報¹⁾でシリカアルミナ触媒上の析出炭素質のDTAによる定量法を研究した. その結果, 特に精度を要求しないならば簡易定量法として役立つことがわかった. 本報では, 前報¹⁾のと析出条件および性状が異なる触媒炭素質を用いてDTA定量法の普遍性を検討し, またその簡易性を利用して触媒工学への応用を試みた.

2 実 験

2.1 定量装置と操作

前報¹⁾と全く同様にした.

2.2 試料と反応方法

前報¹⁾とほぼ同様である. すなわち, 市販シリカアルミナ固体酸触媒(Sのみ使用)を600°C, 2時間焼成

し, その20gを通常の常圧流通反応器に充てんし, トルエンの接触不均化反応に使用して炭素質付着触媒試料を得た. 前報¹⁾とのちがいは, 触媒粒をアルミニウム製のカゴ(直径2.6cm, 高さ13cm)に入れて反応器内に充てんし, 反応終了後に損失なくとり出せるように改良した点と, 反応温度を下げて550°Cにした点と, さらに分析用試料を固定触媒床の上・中・下三層からとった点である. 原料トルエン通油量は10, 20, 30, 40および50mlに変化させて炭素質析出量の異なる5段階の試料を得た. また600°C, 2時間焼成した同じ触媒の水中全酸量(0.66 meq/g)の0.54 meq/g相当分をナトリウムイオンで交換した被毒触媒も同様に用いた(末尾のAppendix参照).

なお前報¹⁾と同様に, 使用前後の触媒の重量差***から重量法炭素質量を求めた.

*** 使用前触媒重量は新鮮触媒を窒素気流中で反応に用いる場合と同温度長時間加熱し, 指定条件で乾燥しよう量して求めた. 600°C, 2時間焼成触媒を550°Cに保持してもなおさらに減量があった.

* 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山
現在 室蘭工業大学: 室蘭市水元町

** 千葉工業大学: 千葉県習志野市谷津町