ジエチルジチオカルバミン酸錯塩の酸およびアルカリによる逆抽出

黒羽 敏明， 渋谷 晟二*

(1972 年 6 月 21 日受理)

ジエチルジチオカルバミン酸錯塩について，抽出後の選択性を高める方法として，酸およびアルカリによる逆抽出を検討した。

20 元素のジエチルジチオカルバミン酸錯塩をクロロホルムで抽出したのち，有機相を 0.5~4*N* 硝酸，1~6*N* 塩酸および 0.5~5*N* 水酸化ナトリウム溶液で逆抽出し，このときの各成分の挙動を調べた。各成分の逆抽出率は，吸光度を直接測定するか，銅置換法およびビスマス置換法によるか，有機相を蒸発したのち定量するなどしてそれぞれ有機相中の残存量として求めた。

逆抽出されない元素には，硝酸逆抽出の場合は，コバルト (4*N*)，水銀およびインジウム (0.5*N*) が，塩酸の場合は，コバルト，銅，ニッケル (6*N*)，鉄 (3*N*)，水銀，インジウム，鉛 (2*N*) が，水酸化ナトリウム溶液の場合は，銀，コバルト，銅，水銀，ニッケル (5*N*) およびテルル (1*N*) などがあつた。

鉄カルバメートは塩酸逆抽出により吸収の変化が起こり，色が暗かっ色から緑色に変わった。

1 緒 言

ジエチルジチオカルバミン酸 (DDC) を用いた吸光光度法では選択性を高めるために，シアン化カリウム，EDTA，クエン酸，酒石酸などのマスキング剤が用いられたり，あるいはキレート生成定数の差を利用した置換抽出などが用いられている。これらは目的元素を選択的に抽出するための方法であるが，このほかに共存してきた妨害元素を抽出後に取り除く方法としてシアン化カリウムによる洗浄法なども用いられている。

著者らは，すでに有機溶媒に抽出された DDC 錯塩の酸およびアルカリによる逆抽出において，成分により挙動を異にするのを利用して，銅，ニッケルおよびコバルトが共存する場合の 3 成分の逐次定量法¹⁾，ビスマス，銅およびテルルが共存する場合の逐次定量法²⁾，ビスマス中の銅の定量法³⁾を報告したが，これらはいずれも有色錯塩を対象としたものであつた。本報では対象元素を広げて，銀，ヒ素，金，ビスマス，カドミウム，コバルト，銅，鉄，水銀，インジウム，マンガン，ニッケル，鉛，アンチモン，セレン，スズ，テルル，タリウム，バナジウム，亜鉛の 20 元素について，クロロホルム中に含まれたそれぞれの DDC 錯塩の酸およびアルカリに

よる逆抽出時の挙動を検討した。逆抽出液としては，0.5~4*N* の硝酸，1~6*N* の塩酸，0.5~5*N* の水酸化ナトリウム溶液を用いた。逆抽出率の測定はクロロホルム中に残存した元素量を求める方法によつたが，定量は (1) 有色錯塩は直接，(2) 銀および水銀は，ビスマスシアン化カリウム溶液による置換発色，(3) その他の無色錯塩は，銅溶液による置換発色，によつた。

鉄の DDC 錯塩は，塩酸の洗浄により吸収に変化が生じ，かっ色から緑色に変わったが，錯塩の組成はいずれも $\text{Fe}(\text{DDC})_3$ であつた。この吸収の変化は 6*N* 硫酸洗浄によつても同様な結果を示した。

2 試 薬

標準金属溶液 (1 mg/1 ml)：銀，金，ビスマス，カドミウム，コバルト，銅，鉄，インジウム，マンガン，ニッケル，鉛，アンチモン，セレン，スズ，テルル，タリウムおよび亜鉛は，それぞれの金属を硝酸，塩酸，王水または硫酸を適当に使い分けて分解し，標準金属溶液を調製した。ヒ素は亜ヒ酸を水酸化ナトリウム溶液に溶解後，硝酸酸性とした。水銀は塩化第二水銀を希塩酸に溶解した。バナジウムはメタバナジン酸アンモニウムを水に溶解した。

銅溶液：金属銅 1 g を硝酸 (1+1) 15 ml で分解する。50 w/v% クエン酸溶液 15 ml を加え，アンモニア水 (1+1) を用いて pH を 8.0~8.5 に調節したのち水を用いて 1000 ml とする。

* 古河電気工業(株)中央研究所：東京都品川区二葉 2 丁目

ビスマス-シアン化カリウム溶液：金属ビスマス 0.2g を硝酸 (1+1) 10 ml で分解する。50 w/v% クエン酸溶液 5 ml を加え、アンモニア水 (1+1) を用いて pH を 9 にしたのち、20 w/v% シアン化カリウム溶液 20 ml を加え、水を用いて 200 ml とする。

3 実験方法

3.1 抽出操作

各成分ごとに標準金属溶液 2 ml をとる。銀、金、ビスマス、カドミウム、コバルト、銅、鉄、水銀、インジウム、マンガン、ニッケル、鉛、アンチモン、テルルおよびタリウムの場合、50 w/v% クエン酸溶液 1 ml を加えたのち、アンモニア水 (1+1) を用いて pH を 8.0~8.2 に調節し、0.05% ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (Na-DDC) 溶液 1 ml (金およびアンチモンの場合は 2 ml) を加える。分液漏斗に移し入れたのち、クロロホルム 200 ml を用いてそれぞれの金属カルバメートを抽出する。ヒ素、セレン、スズ、バナジウムおよび亜鉛の場合は、20 w/v% 酢酸ナトリウム溶液を用いて pH を 5 に調節し 0.05% Na-DDC 溶液 1 ml を加える。分液漏斗に移し入れたのち、クロロホルム 200 ml を用いてそれぞれの金属カルバメートを抽出する。

3.2 酸およびアルカリによる逆抽出操作

前項で得られたそれぞれの金属カルバメートを含むクロロホルム溶液を 10 ml ずつ分液漏斗に分取する。逆抽出液として、0.5, 1, 2, 3, 4N の硝酸、1, 2, 3, 4, 5, 6N の塩酸および 0.5, 1, 2, 3, 4, 5N の水酸化ナトリウム溶液をそれぞれ 20 ml ずつ加え、2 分間激しく振り混ぜる。静置後次の定量操作によりクロロホルム相に残存したそれぞれの金属量を求める。

3.3 定量操作

3.2 で得られた逆抽出後の有機相および逆抽出操作を受けない元のクロロホルム溶液に含まれている各金属を以下により定量する。

(1) 有色錯塩のうち、ビスマス (370 nm)、コバルト (325 nm)、銅 (435 nm)、ニッケル (375 nm) およびテルル (425 nm) については、有機相の吸光度を直接測定し、それぞれの残存量を求める。

(2) ヒ素、金、カドミウム、インジウム、マンガン、鉛、アンチモン、セレン、スズ、タリウム、バナジウムおよび亜鉛については、有機相を分液漏斗に移し入れたのち銅溶液 10 ml を加え、約 1 分間激しく振り混

ぜ、それぞれの金属カルバメートを銅で置換し、銅カルバメートを生成させる。静置後有機相の一部を光度計のセルに移し入れ、波長 435 nm の吸光度を測定し間接的にそれぞれの残存量を求める。

(3) 銀および水銀については有機相を分液漏斗に移し入れたのち、ビスマス-シアン化カリウム溶液 10 ml を加え約 1 分間激しく振り混ぜ銀および水銀をシアン錯塩とすると同時に銀および水銀と当量含まれている DDC をビスマスと反応させてビスマスカルバメートを生成させる。静置後有機相の一部を光度計のセルに移し入れ、波長 370 nm の吸光度を測定し間接的に銀および水銀量を求める。

(4) 鉄については、後述の 5 によった。

4 逆抽出における各成分の挙動

逆抽出における各成分の挙動をそれぞれの逆抽出液別に、硝酸の場合を Fig. 1~4 に、塩酸を Fig. 5~8 に、水酸化ナトリウム溶液を Fig. 9~12 に示した。この結果はいずれも固定した条件（液量、逆抽出時間）での逆抽出によったので実際的な応用にあたっては、さらに詳細な検討が必要であるが^{1)~3)}、ここでは得られた結果をもとに、逆抽出液別に各成分の分離の可否を中心に整理した。分離の判定は

(1) 90% 以上の逆抽出率を示した場合を“分離する”とした。これは通常の分析操作において容器内の洗浄を行なうと仮定した場合、この操作を単なる洗浄ではなく、逆抽出洗浄することとして考慮した。

(2) 逆抽出率 2% 以下の場合を“分離しない”とした。

(3) 逆抽出率が 2~90% の場合を“一部分離する”とした。

4.1 硝酸による逆抽出

硝酸による逆抽出は、塩酸に比べて低い酸濃度で逆抽出される傾向がある。分離される成分は、0.5N の逆抽出でヒ素、ビスマス、亜鉛、1N で銀、金、カドミウム、銅、マンガン、ニッケル、鉛、アンチモン、セレン、タリウム、テルルの 11 元素、2N でインジウム、4N で水銀がある。一方分離されない成分は 4N でコバルト、0.5N で水銀、インジウムがある。上記以外の鉄、スズ、バナジウムは 0.5~4N の間でいずれも一部分離した。硝酸逆抽出における特長は、コバルトが非常に安定で、4N の逆抽出により他の大部分の成分から分離されることであった。

Fig. 1 Back-extraction of each DDC-complex with nitric acid

○ Ag; ● As; △ Au; × Bi; □ Co

Fig. 4 Back-extraction of each DDC-complex with nitric acid

○ Sn; ● Te; △ Tl; × V; □ Zn

Fig. 2 Back-extraction of each DDC-complex with nitric acid

○ Cd; ● Cu; △ Fe; × Hg; □ In

Fig. 5 Back-extraction of each DDC-complex with hydrochloric acid

○ Ag; ● As; △ Au; × Bi; □ Co

Fig. 3 Back-extraction of each DDC-complex with nitric acid

○ Mn; ● Ni; △ Pb; × Sb; □ Se

Fig. 6 Back-extraction of each DDC-complex with hydrochloric acid

○ Cd; ● Cu; △ Fe; × Hg; □ In

4.2 塩酸による逆抽出

塩酸による逆抽出は、硝酸に比べて全般に逆抽出率が低く、広い酸濃度にわたって濃度の増大とともに徐々に逆抽出率が増加する傾向がある。分離される成分は、4N でビスマス、マンガン、亜鉛が、5N でヒ素、カドミウム、鉛、アンチモン、セレンが、6N で銀、金、水銀、インジウム、タリウムがある。一方分離されない

成分には、6N でコバルト、銅、ニッケルが、3N で鉄が、2N では水銀、インジウム、鉛がある。テルルとバナジウムは 1~6N 全般にわたって、一部分離されることが示された。塩酸逆抽出における特長は、コバルト、銅およびニッケルが 6N の逆抽出により他の大部分の成分から分離されることと、鉄の逆抽出において塩酸濃度が 3N 以下の場合に鉄カルバメートの吸収曲線が顕著に

Fig. 7 Back-extraction of each DDC-complex with hydrochloric acid

○ Mn; ● Ni; △ Pb; × Sb; □ Se

Fig. 8 Back-extraction of each DDC-complex with hydrochloric acid

○ Sn; ● Te; △ Tl; × V; □ Zn

Fig. 9 Back-extraction of each DDC-complex with sodium hydroxide solution

○ Ag; ● As; △ Au; × Bi; □ Co

Fig. 10 Back-extraction of each DDC-complex with sodium hydroxide solution

○ Cd; ● Cu; △ Fe; × Hg; □ In

Fig. 11 Back-extraction of each DDC-complex with sodium hydroxide solution

○ Mn; ● Ni; △ Pb; × Sb; □ Se

Fig. 12 Back-extraction of each DDC-complex with sodium hydroxide solution

○ Sn; ● Te; △ Tl; × V; □ Zn

変化することであった (5 参照)。

4.3 水酸化ナトリウム溶液による逆抽出

硝酸および塩酸の場合に比べて、逆抽出されやすいものとされにくいものが比較的是っきり区分された。分離される成分は、0.5N でヒ素、ビスマス、インジウム、セレン、スズ、亜鉛が、1N でマンガン、アンチモン

が、3N で鉛、バナジウムがある。分離されない成分には、5N で銀、コバルト、銅、水銀、ニッケルが、1N でテルルがある。金、カドミウム、鉄、タリウムは、0.5~5N の間で、テルルは 2~5N の間で一部分離されることが示された。

Table I Relation between Fe and DDC in chloroform

Fe-carbamate in CHCl_3	Fe[A] (μg)	Fe[B] $\dagger$ (μg)	Fe[A-B] (μg)	Cu $\dagger$ (μg)	Weight ratio (Cu/Fe[A-B])	Mole ratio (DDC/Fe)
No treatment	28.7	7.6	21.1	36.0	1.71	3.0 ₀
2N HCl washing	28.7	6.1	22.6	40.7	1.80	3.1 ₆
2N HNO_3 washing	26.7	8.7	18.0	31.0	1.75	3.0 ₇

 $\dagger$ After substitution extraction with copper solution

5 ジエチルジチオカルバミン酸鉄の吸収変化

塩酸による逆抽出の際, ジエチルジチオカルバミン酸鉄は色調の変化を生じた. 水溶液 {鉄(II), 鉄(III) と} から抽出した鉄錯塩は 345, 360, 380, 600 nm に吸収極大を有する暗かっ色の錯体であるが, これを希塩酸で洗浄すると 360 nm の吸収が減少し, 一方 345, 375, 440, 620 nm に吸収極大を有する錯塩となり色は緑色に変わった. 希硝酸で洗浄した場合は 360 nm の吸収は増加するが, 希塩酸洗浄によって強められた吸収は逆に消滅し, 色は暗かっ色から淡かっ色に変化した. 希塩酸洗浄による吸収変化の現象は希硫酸によっても再現された (Fig. 13).

Fig. 13 Absorption spectra of Fe-carbamate in chloroform

---- No treatment, — Washing with HCl (2N) or H_2SO_4 (6N); — — Washing with HNO_3 (2N);
Fe taken: 150 $\mu\text{g}/20\text{ ml CHCl}_3$.

吸収変化の原因を確認するために, 未洗浄, 塩酸洗浄, 硝酸洗浄処理後の鉄カルバメートを含むクロロホルム溶液について鉄とジエチルジチオカルバミン酸のモル比を

求めたが (鉄はクロロホルム溶液を蒸発後, 残さを硝酸と硫酸で分解したのちオルトフェナントリン吸光光度法によって求めた. 鉄の逆抽出率の測定もこれによった. ジエチルジチオカルバミン酸は, 銅置換法により鉄カルバメートを銅カルバメートにしたのち有機相中の銅分と水溶液中に置換された鉄分との関係から求めた), いずれも Table I より $\text{Fe}(\text{DDC})_3$ で存在しているものと判断された.

鉄のカルバメートは銅溶液によって完全に置換されないため, Table I のような測定結果から鉄と DDC とのモル比を求めたが, これは置換された鉄と当量の DDC が銅のカルバメート $\{\text{Cu}(\text{DDC})_2\}$ としてクロロホルム中に存在するものとして, 銅量から DDC 量を求め, この DDC が置換した鉄に対応するものとして計算した. すなわち $3[\text{Cu}(\text{DDC})_2]$ が $2[\text{Fe}(\text{DDC})_3]$ に対応した場合, 重量比で鉄/銅は 1.71 となる.

6 結 言

20 元素のジエチルジチオカルバミン酸錯塩について, 抽出後の選択性を高めるための一手段として酸およびアルカリによる逆抽出における挙動を検討した. コバルトはいずれの逆抽出液にも作用されなかったが, 他の元素は逆抽出操作のみで一元素を分離することはできなかった. しかしそれぞれの逆抽出液による分離の挙動は多種多様であり, 従来の分離法, たとえば抽出前の液性を調節 (EDTA の利用, シアン化カリウムの添加, pH の選択など) することと併用すればさらに選択性の高い分離法が考えられる.

塩酸による逆抽出において, 鉄カルバメートの吸収が変化したが, 硫酸の場合も同様な吸収変化を示し, かつカルバメートの組成は逆抽出前後に変化せず, いずれも $\text{Fe}(\text{DDC})_3$ であり, 吸収変化の原因を知るには至らなかった.

文 献

- 1) 黒羽敏明: 本誌, **20**, 1565 (1971).
- 2) 黒羽敏明, 渋谷晟二: 同上, **21**, 1197 (1972).
- 3) 黒羽敏明, 渋谷晟二: 同上, **21**, 1240 (1972).

☆

Back-extraction of metal carbamates in chloroform with acid and alkaline solutions.

Toshiaki KUROHA and Seiji SHIBUYA (The Central Research Laboratory, The Furukawa Electric Co., Ltd., Shinagawa-ku, Tokyo)

Back-extraction of 20 metal carbamates in chloroform with nitric acid, hydrochloric acid and sodium hydroxide solutions has been presented. The metal carbamates, Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl, V and Zn, were investigated. Solutions of 0.5~4 *N* nitric acid, 1~6 *N* hydrochloric acid and 0.5~5 *N* sodium hydroxide were used for the back-extraction.

In the case of the back-extraction with nitric acid solutions, As, Bi and Zn at 0.5 *N*, Ag, Au, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl and Te at 1 *N*, In at 2 *N*, and Hg at 4 *N* are extracted into the solution from the solvent containing these diethyldithiocarbamates, while Co at 4 *N*, and Hg and In at 0.5 *N* are not extracted. In the hydrochloric acid solutions, Bi, Mn and Zn at 4 *N*, As, Cd, Pb, Sb and Se at 5 *N*, and Ag, Au, Hg, In and Tl at 6 *N* are extracted, while Co, Cu and Ni at 6 *N*, Fe at 3 *N*, and Hg, In and Pb at 2 *N* are not extracted. In the sodium hydroxide solutions, As, Bi, In, Se, Sn and Zn at 0.5 *N*, Mn and Sb at 1 *N*, and Pb and V at 3 *N* are extracted, while Ag, Co, Cu, Hg and Ni at 5 *N*, and Te at 1 *N* are not extracted. In all the cases, other metal chelates are partially extracted into each back-

extraction solution.

Absorption spectrum of the original solvent containing iron diethyldithiocarbamate is changed after the back-extraction with nitric acid and with hydrochloric acid, especially with hydrochloric acid, the absorbance at 620 nm is increased and the color is changed from dark brown to green.

The back-extraction ratio were measured by the following procedure. (1) Bismuth(370 nm), Co (325 nm), Cu(435 nm), Ni(375 nm) and Te(425 nm) were directly determined from the each absorbance of the chloroform layer.

(2) Arsenic, Au, Cd, In, Mn, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V and Zn were determined by the substitution extraction with copper solution. The organic layer containing each carbamate was transferred into a separatory funnel, and was shaken vigorously with 10 ml of copper solution for 1 min. The amount of each element was obtained from the absorbance of the chloroform layer at 435 nm.

(3) Silver and Hg were determined by the substitution extraction with bismuth potassium cyanide solution instead of the copper solution in (2), and the absorbance was measured at 370 nm.

(4) Iron was determined by the photometric method with 1, 10-phenanthroline after evaporating the solvent.

(Received June 21, 1972)

コロイド滴定試剤の検討*

桐 栄 恭二, 河 田 清**

(1972 年 6 月 23 日受理)

コロイド滴定法は電解質コロイドを滴定する方法である。合成および天然高分子コロイドは主として負コロイドであるが、これに過剰の正コロイドのメチルグリコールキトサン (MGch) またはグリコールキトサン (Gch) を加えてその過剰分を負コロイドのポリビニル硫酸カリウム (PVSK) で滴定するのであるが、MGch または Gch よりもすぐれた正コロイド試薬として Cat-Floc を見いだした。また PVSK の力価を定める標準物質としてゼフィラミンを見いだした。正コロイド試薬として Cat-Floc, 負コロイド滴定試薬として PVSK, 指示薬としてトルイジンブルーを用いて多くの正コロイド, 負コロイド溶液を正確に滴定できることを示した。

1 緒 言

コロイド滴定法は 1948 年寺山¹⁾により創案され、千手²⁾の努力により発展してきた方法である。コロイド滴

定法はコロイド粒子間の反応を利用し、電解質コロイドを定量する滴定法である。正コロイドに対しては、負コロイドである *N*/400 ポリビニル硫酸カリウム (PVSK) を滴定試薬とし、また負コロイドに対しては正コロイドである *N*/200 グリコールキトサン (Gch), あるいは *N*/200 メチルグリコールキトサン (MGch) を過剰に加

* コロイド滴定法の基礎的研究 (第 1 報)

** 岡山大学理学部化学教室：岡山市津島