しても妨害しない。

(1971 年 10 月, 本会第 20 年会において発表)

文 献

- 1) H. Onishi, V. Banks : *Anal. Chem.*, **35**, 1887 (1963).
- 2) H. Onishi, Y. Toita : *Talanta*, **11**, 1357 (1964).
- 3) H. Onishi, Y. Toita : *Anal. Chem.*, **36**, 1867 (1964).
- 4) 後藤秀弘, 柿田八千代 : 日化, **79**, 1524 (1958).
- 5) A. K. De, M. S. Rahaman : *Anal. Chem.*, **35**, 159 (1963).
- 6) 大西 寛, 樋田行雄 : 本誌, **14**, 462 (1965).

☆

Separation and spectrophotometric determination of cerium and manganese by TTA extraction. Hiroshi ONISHI and Yukio TOITA (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken)

Spectrophotometric methods were previously described for the determination of cerium (references 1,3) and manganese (reference 2) with TTA (thenoyltrifluoroacetone). In these methods, cerium and manganese interfered each other, and absorbances were measured before and after back-extraction of cerium. The purpose of the present work is to develop a method for the separation of cerium and manganese by TTA extraction prior to their spectrophotometric determination with TTA.

The scheme of the proposed separation method is shown in Fig. 1. First, cerium(III) is extracted with

0.5 M TTA in xylene at $pH\ 4.3 \pm 0.2$ (acetate solution). Manganese (initially II) is then extracted with TTA-acetone-xylene at $pH\ 6$ to 7. The cerium and manganese are back-extracted with 1 M nitric acid. The back-extracts are evaporated to dryness, and the residues are treated with nitric and perchloric acids. After oxidation with sodium bromate, cerium (IV) and manganese (III) are extracted with 0.5 M TTA in xylene from 0.5 M sulfuric acid solutions. The absorbance of each extract is measured at 440 nm.

The recoveries of cerium (III) and manganese (initially II) after single extraction with 0.5 M TTA in xylene as a function of pH are shown in Fig. 2. About 95% of cerium is extracted at $pH\ 4.1$ to 4.5. Manganese begins to be extracted at $pH\ 4.6$, and about 80% of manganese is extracted at pH about 6. The extraction of manganese with TTA-acetone-xylene, which has been described by De and Rahaman (reference 5), gives satisfactory recoveries.

By the procedure described herein, 50 μg of cerium can be determined in the presence of up to 1 mg of manganese. Ten μg of manganese can be determined in the presence of up to 100 μg of cerium (Table I). Mixtures containing 100 μg each of cerium and manganese were analyzed six times, and the relative standard deviations were 1.0% for cerium and 3.7% for manganese.

Effects of foreign ions on the analysis for cerium and manganese are summarized in Table II. One half mg of iron (III) does not interfere. Sulfates and phosphates are tolerated up to 0.2 and 0.05 mmol, respectively. One mmol each of chloride, perchlorate, fluoride, and nitrate do not interfere.

(Received Dec. 18, 1971)

$L-L_mX-L_nY$ 系へのコンプレメンタリートリスティミュラス法の応用

広瀬 信吾, 池内 勲*

(1971 年 12 月 21 日受理)

2 種の金属イオン X, Y と配位子 L とが反応して L_mX および L_nY のみが生成する錯形成反応系にコンプレメンタリートリスティミュラス法 (CTS 法) を応用した。グラフによる CTS 法は, 共存する化学種の挙動をよく表わす利点があるためこれを利用し上記の錯形成反応系での共存する化学種や安定度定数を測定する方法を作成した。さらに実際のニッケル-コバルト-ピリジルアゾクロモトローブ酸 (PACH) 系にこのグラフ法を適用し, $(PACH)_3Ni$ および $(PACH)_3Co$ の安定度定数の測定とニッケル, コバルトの同時定量が可能であることがわかった。またこの方法によって得られた $(PACH)_3Ni$ および $(PACH)_3Co$ の見かけの安定度定数はそれぞれ $10^{13.0 \pm 0.4}$ および $10^{13.5 \pm 0.4}$ であった。

* 京都薬科大学: 京都市東山区山科御陵中内町

1 緒 言

吸光分析法で複雑な系の化学種の挙動を検討する際には、従来の方法より complementary tristimulus 法^{1)~4)} (以下 CTS 法と略記) が一段とすぐれた方法であることが報告されている。

本報においては 3 成分よりなる錯形成反応にこの CTS 法を応用することを試みた。錯形成反応は解離平衡系とみなしうることが多い。このような場合には特定の化学種を純粋に取り出しにくく、したがって CTS 法の重要なパラメーターである純粋な化学種の Q_r や E を直接測定できないので平衡系に適した CTS 法について考察を行なった。またグラフを用いた CTS 法を検討し、実用的な各化学種の定量法を考案した。さらにこの方法を 2-ピリジルアゾクロモトロープ酸 (以下 PACH と略記)-ニッケル-コバルトの系に応用し、その有用性を確かめた。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

2-ピリジルアゾクロモトロープ酸 (PACH) 溶液: 2-(2-ピリジルアゾ)1,8-ジヒドロキシナフタレン 3,6-ジスルホン酸ナトリウム、市販品をセルロースカラムクロマトグラフで処理し、1 スポットになるまで精製した。この際展開溶媒として *n*-ブタノール-酢酸-水 (4:1:5) を使用した。この精製 PACH 86.1 mg をはかりとり 50 ml の水に溶解し、 $4.25 \times 10^{-4} M$ とした。

ニッケルおよびコバルト標準溶液: 試薬特級塩化ニッケル 1.188 g および試薬特級塩化コバルト 1.190 g をはかりとり、それぞれ純水を用いて $10^{-2} M$ の溶液を調製し、さらにこの溶液を希釈し、 $10^{-4} M$ の溶液として使用した。このニッケル溶液およびコバルト溶液の濃度はムレキシンドを指示薬として EDTA 標準溶液で滴定して定めた。

アンモニア-塩化アンモニウム緩衝液: $0.1 N$ アンモニアと $0.1 M$ 塩化アンモニウムを混合し pH 9 の緩衝液として用いた。

2.2 装 置

分光光度計: 吸収スペクトルおよび吸光度の測定には島津 マルチパーパス 分光光度計 50 L 型、または島津 QV-50 型を用いた。

3 定 量 法

3.1 3 成分系の Q_r プロット

一般に錯形成反応では多くの化学種が共存する場合が多いので、この目的に適した CTS 法^{1)~4)} を用いることにした。

CTS 法では吸収スペクトルを三つのレンジに分け、

それぞれのレンジはそれら三つのレンジの総和に対して占める割合 Q_r で表わされ、 Q_r の変化と移動から化合物の挙動を考察するものである。既報⁵⁾ に記したように Q_r は式 (1)~(3) より求めることができ、さらに式 (4) になりたつ。

$$R_r = \sum_{i=1}^n A_{ri} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$Q_r = \frac{R_r}{\sum_{r=u,v,w} R_r} = \frac{R_r}{J} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$J = \sum_r^{u,v,w} R_r = \sum_r^{u,v,w} \sum_{i=1}^n A_{ri} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$J = E \cdot C \cdot L \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 R_r : r -レンジ* の吸光度の和、 A_{ri} : r -レンジ* における i 番め波長の吸光度、 Q_r : 三刺激値のうち r -レンジ* の値、 J : 三つのレンジの吸光度の総和、 E : 全吸光係数、 C : モル濃度、 L : 光路長。

式 (1)~(3) より算出された Q_r は Q_u , Q_v および Q_w のうちその二つを用いた直交座標上で表わされる。この表わし方では同一化合物では、 Q_r は濃度、光路長に左右されない定まった値をとり一点で表わされる。また、2 種の化合物の混合物の Q_r はその両成分の Q_r 値を両端とする直線上に存在する。

さらに反応しない異なる 3 成分 A, B, C からなる混合物 M の Q_r は、一般に Fig. 1 に示すような Q_r プロット図で示される。すなわち Fig. 1 に示された Q_u - Q_v プロット図は、3 成分 A, B, C のそれぞれの $Q(Q_u, Q_v)$ を頂点とする三角形となり、その 3 成分混合物 M の $Q(Q_u, Q_v)$ はその三角形のなかに必ず存在する。なお M' のように三角形の一辺上に存在するときは、 Q_r の性質から 3 成分の混合物ではなく、その辺上の両端成分 B と C のみの混合物であると考えることができる。

3.2 Q_r プロットを用いた定量法

このようにして得られた混合物 M の $Q(Q_u, Q_v)$ より各成分を定量するには、各頂点 a, b, c より M を通る直線を引き対辺の交点を M_1, M_2, M_3 とする。 M_3 は混合物 M の A 成分と B 成分の割合を ab 線上に示した点であり、両成分の割合は式 (5), (6) より容易に求めることができる。すなわち、

$$q_a = \frac{C_a}{C_a + C_b} \quad \dots\dots\dots (5)$$

* r -レンジは三つのレンジ (u, v および w) の総称で、そのうちの一つを表わす。

Fig. 1 Q_u - Q_v plot for A, B, C components and their mixtures

a : A component; b : B component; c : C component; M : Mixture of A, B and C components; M' : Mixture of B and C components

とすると, 式 (5) は Q_r と E によって.

$$q_a = \frac{E_b(Q_{rb} - Q_{rM_3})}{E_a(Q_{rM_3} - Q_{ra}) + E_b(Q_{rb} - Q_{rM_3})} \quad \dots (6)$$

となる.

ただし, C_a : A成分のモル濃度, C_b : B成分のモル濃度.

Q_{ra} , Q_{rb} および Q_{rM_3} は A, B および M_3 の Q_r を示す.

同じように M_1 , M_2 はそれぞれ成分 B, C と成分 A, C の割合を示している点である. これらの関係については Fig. 2 に示した.

したがって, 混合物 M における各成分の組成比は M_2 , M_3 より次のようにして求めることができる. すなわち

$$M_3 \text{ より } C_a : C_b = q_a : 1 - q_a \quad \dots (7)$$

$$M_2 \text{ より } C_a : C_c = q_a' : 1 - q_a' \quad \dots (8)$$

式 (7), (8) より

$$C_a : C_b : C_c = q_a q_a' : (1 - q_a) q_a' : (1 - q_a') q_a \quad \dots (9)$$

となる.

したがって, 混合物 M の成分の総濃度が既知であるか, あるいは3成分のうち一つの成分の濃度が既知であるときには, 各成分の濃度を求めることができる.

Fig. 2 Determination of molar concentration from the mixture M by the graphical method

C_a : Molar concentration of A component in their mixture, $C_a = q_a q_a' C_M / (q_a + q_a' - q_a q_a')$; C_b : Molar concentration of B component in their mixture, $C_b = (1 - q_a) q_a' C_M / (q_a + q_a' - q_a q_a')$; C_c : Molar concentration of C component in their mixture, $C_c = (1 - q_a') q_a C_M / (q_a + q_a' - q_a q_a')$; q_a, q_a' : Molar fraction of A component to B component and C component respectively; C_M : Molar concentration of the mixture M

3.3 錯形成反応と Q_r プロット

この CTS 法の Q_r プロットは化学種に対しすぐれた特異性を持っていることとグラフによる反応全体のは握しやすさなどの特長があるので, この方法を錯形成反応に利用し, 比較的複雑な系の分析に応用した.

今, 一つの配位子 L に異なる二つの金属イオン X および Y が配位してそれぞれ L_mX および L_nY の吸収帯の異なった錯体のみを形成する系について Q_r プロット図を描くと, Fig. 2 の Q_r 図と同じようなことになる. すなわち, Fig. 2 の a が L , b が L_mX , c が L_nY を表わすものとする, M は L , L_mX および L_nY の混合物を表わすことになる. ただし遊離の金属イオンは一般に有機金属試薬およびその錯体に比べ分子吸光係数が著しく小さいため, 微量の遊離金属イオンの Q_r に及ぼす影響はほとんどなく無視してさしつかえない場合が多い.

そこで混合物 M 点における各成分の割合は式 (7), (8) と同じように次のように表わすことができる.

$$M_3 \text{ より } [L] : [L_mX] = q_L : 1 - q_L \quad \dots (10)$$

$$M_2 \text{ より } [L] : [L_nY] = q_L' : 1 - q_L' \quad \dots (11)$$

ここで q_L および q_L' は $q_L = C_L / (C_L + C_{LmX})$, $q_L' = C_L / (C_L + C_{LnY})$ とする. C_L , C_{LmX} および C_{LnY} はそれぞれ遊離の配位子, L_mX および L_nY の錯体のモル濃度を示す.

したがって, 式 (9) は式 (12) となる.

$$[L] : [L_mX] : [L_nY] \\ = q_L q_L' : (1 - q_L) q_L' : (1 - q_L') q_L \quad \cdots (12)$$

また配位子の総濃度は

$$\sum L = [L] + m[L_mX] + n[L_nY] \quad \cdots (13)$$

配位子の総量が既知であるなら遊離の配位子は式 (12), (13) より式 (14) で表わされる.

$$[L] = \frac{q_L q_L' \sum L}{m q_L' + n q_L - (m + n - 1) q_L q_L'} \quad \cdots (14)$$

したがって生成した錯体 L_mX および L_nY の濃度はそれぞれ式 (15), (16) で示すことができる.

$$[L_mX] = \frac{(1 - q_L) q_L' \sum L}{m q_L' + n q_L - (m + n - 1) q_L q_L'} \quad \cdots (15)$$

$$[L_nY] = \frac{(1 - q_L') q_L \sum L}{m q_L' + n q_L - (m + n - 1) q_L q_L'} \quad \cdots (16)$$

さらに式 (15), (16) は, 式 (14) と Fig. 2 の M_1 の点を利用し, $q'' = C_{LmX} / (C_{LmX} + C_{LnY})$ とすると, それぞれ式 (17), (18) となる.

$$[L_mX] = \frac{\{\sum L - [L]\} q''}{m q'' + n (1 - q'')} \quad \cdots (17)$$

$$[L_nY] = \frac{\{\sum L - [L]\} (1 - q'')}{m q'' + n (1 - q'')} \quad \cdots (18)$$

今, 金属イオン X, Y の総濃度を $\sum X$, $\sum Y$ で表わすと $\sum X$, $\sum Y$ はそれぞれ

$$\sum X = [L_mX] + [X] \quad \cdots (19)$$

$$\sum Y = [L_nY] + [Y] \quad \cdots (20)$$

で表わすことができる. 配位能力の強い配位子と金属イオンが共存する系では, 配位子が金属イオンの当量以下に共存する場合を除いては遊離の金属イオンの濃度は無視できる場合が多い. このときには式 (19), (20) は

$$\sum X = [L_mX] \quad \cdots (21)$$

$$\sum Y = [L_nY] \quad \cdots (22)$$

とみなすことができる.

したがって配位に配位している金属イオン X および Y の濃度は式 (19), (20) から式 (21), (22) となり求

められる.

Q_r のプロット図では L_mY および L_nY の Q_r を結ぶ線上またはその付近を除いてはほとんどの領域において式 (21), (22) が成立すると考えてよい. したがって, 金属イオン X および Y の定量も可能である.

この方法の有用性を検討するため PACH-コバルト-ニッケル系について定量を行なった.

4 定量条件の検討

4.1 定量操作法

$4.25 \times 10^{-4} M$ PACH 1 ml を 10 ml のメスフラスコに正確にとり, コバルトおよびニッケルを含む溶液 ($5 \times 10^{-6} \sim 1.25 \times 10^{-5} M$) を加え, これにアンモニア-塩化アンモニウム緩衝液 3 ml を加えたのち水で一定量とする.

PACH を除いて同様に処理したものをブランクとして可視部吸収スペクトルを測定する. CTS 法の三つのレンジ u, v, w レンジをそれぞれ u レンジ 455~500 m μ , v レンジ 500~545 m μ および w レンジ 550~595 m μ に設定し, 式 (1)~(3) から Q_r を算出する.

三つのレンジの Q_r のうち 2 個を軸とする直交座標をとり, PACH とコバルトおよび PACH とニッケルの Q_r をプロットする. これを Fig. 6 に示す. 次に測定しようとする PACH-コバルト-ニッケル系の溶液の Q_r を式 (1)~(3) から求め, 図上にプロットしこれを M とする. Fig. 2 の操作により M_1 , M_2 および M_3 を求め, 各錯体の濃度を式 (15), (16) もしくは式 (17), (18) から, またニッケルとコバルトの濃度を式 (21), (22) から求める.

4.2 吸収曲線

アンモニア-塩化アンモニウム緩衝液を用いて pH 9 に調整したのち, 緩衝液をブランクとして PACH, コバルト-PACH 錯体およびニッケル-PACH 錯体の可視部吸収スペクトルを測定した. これを Fig. 3 に示す.

Fig. 3 からわかるように, PACH は 495 m μ に極大吸収があるのに対し, ニッケル錯体およびコバルト錯体はそれぞれ 570 m μ , 640 m μ に極大吸収がある. したがって, ニッケル錯体およびコバルト錯体の測定波長を 570 m μ および 640 m μ と定めた. また CTS 法の三つのレンジは PACH, ニッケル錯体 およびコバルト錯体を含むようにそれぞれ u -レンジ 455~500 m μ , v -レンジ 500~545 m μ および w -レンジ 550~595 m μ に設定した.

Fig. 3 Absorption spectra of PACH, Ni-PACH complex and Co-PACH complex

(1) PACH $4.25 \times 10^{-5} M$; (2) PACH $4.25 \times 10^{-5} M$ + Ni $1.5 \times 10^{-5} M$; (3) PACH $4.25 \times 10^{-5} M$ + Co $1.5 \times 10^{-5} M$; Blank: NH_3-NH_4Cl buffer (pH 9.0)

4.3 pH の影響

錯形成反応に適切な pH を知るため, 一定量の PACH にコバルトを加え溶液の pH を 6.5~10 の間で変化させ, pH と吸光度の関係を求めた. pH 6.5~7 の間では錯体の吸光度が小さく測定には不適當であったが, pH 8~10 の間ではほぼ同一の吸光度が得られたので測定にあたっては液性を pH 9 に保った.

ニッケル錯体についても同じような結果を得た. この際 pH の変化による極大吸収の変化は認められなかった.

4.4 錯体の安定性

液性を pH 9 に調整した溶液中でのコバルト錯体の安定性について測定した結果, 調整後 20 分まで吸光度はわずかず増加し約 25 分後で一定となり平衡に達し, 少なくとも 3 時間は一定の吸光度を示した.

また, ニッケル錯体についてもコバルト錯体と同じような結果を示したので, 調整 50 分後に測定を行なった.

4.5 錯体の組成比

コバルト錯体およびニッケル錯体の組成比をモル比法, 連続変化法で求めた. その結果をそれぞれ Fig. 4 および Fig. 5 に示した. これによればコバルト錯体およびニッケル錯体の組成比はいずれも 3:1 であることが判明した.

さらにコバルト錯体およびニッケル錯体の組成比を

Fig. 4 Mole ratio method applied to the Ni-PACH and Co-PACH complexes

PACH: $4.25 \times 10^{-5} M$; pH 9.0; (1) Ni-PACH complex; (2) Co-PACH complex; Measured wavelength: (1) 570 mμ, (2) 640 mμ

Fig. 5 Continuous variation method to the Ni-PACH and Co-PACH complexes

$[PACH] + [Me] = 4.5 \times 10^{-5} M$; pH 9.0; (1) Ni-PACH complex; (2) Co-PACH complex; Measured wavelength: (1) 570 mμ, (2) 640 mμ

CTS 法によって求めた. すなわち PACH 一定量にコバルトイオンを徐々に増加し吸収スペクトルを測定し, Q_r を算出しグラフ上にプロットする. その Q_r を u - w レンジについて描いたのが Fig. 6 の I である. Fig. 6 の直線 I からわかるように, コバルト錯体の $Q(Q_w, Q_u)$ は直線 I 上を移動し, PACH とコバルトイオンの混合

比が 3 : 1 付近でほぼ一点を示し、それより過剰のコバルトを加えてもその $Q(Q_w, Q_u)$ は移動しない。このことは PACH のほとんどが $(\text{PACH})_3\text{Co}$ 錯体を形成しているためと考えられる。また過剰のコバルトイオンは PACH およびそのコバルト錯体に比べ分子吸光係数が著しく小さいため、それらの $Q(Q_w, Q_u)$ に及ぼす影響は無視しうることを示している。

Fig. 6 Q_w - Q_u plot for Co-PACH complex and Ni-PACH complex systems at pH 9.0

I : Co-PACH complex system; II : Ni-PACH complex system; a : Q_w - Q_u point of PACH; Ratio of $[\text{Me}]/[\text{PACH}]$ —1, 1' : 0.05, 2, 2' : 0.1, 3, 3' : 0.15, 4, 4' : 0.2, 5, 5' : 0.25, 6, 6' : 0.3, 7, 7' : 0.35

ニッケル錯体についてもコバルト錯体と同じように測定し Fig. 6 の直線 II に示した。これら CTS 法の Q_w - Q_u プロット図は連続変化法およびモル比法といずれも同じ結果を示し、その組成比もコバルト錯体およびニッケル錯体のいずれも 3 : 1 である。

4・6 錯体の安定度定数

Fig. 6 の Q_w - Q_u プロット図からコバルト錯体およびニッケル錯体の見かけの安定度定数を求めた。

コバルト錯体では、Fig. 6 の I の 2, 3 および 4 の各点について式 (4), (6) から遊離の PACH とコバルト錯体のモル分率すなわち q_{PACH} および $q_{\text{Co}(\text{PACH})_3}$ を求め、 $\Sigma \text{PACH} = 4.25 \times 10^{-5} M$ および 2, 3, 4 の各点の加えたコバルトの総量が既知であることから、遊離の PACH, コバルト錯体および遊離のコバルトの各分量を求めることができる。それらを式 (23) に代入し、pH 9.0 における PACH-コバルト錯体の見かけの安定度定数を求めた。

$$K = \frac{[(\text{PACH})_3\text{Co}]}{[\text{PACH}]^3[\text{Co}]} \dots\dots\dots (23)$$

その結果を Table I に示した。

Table I Apparent stability constant of Co-PACH complex by CTS method (Ionic strength 0.1, 25°C)

No.†	2		3		4	
	u	w	u	w	u	w
Q_r	0.430	0.173	0.385	0.242	0.327	0.346
$q_{\text{PACH}}^{\dagger\dagger}$	0.870	0.879	0.769	0.780	0.591	0.608
$[\text{PACH}] (\times 10^{-5} M)$	3.70	3.74	3.27	3.31	2.51	2.58
$[(\text{PACH})_3\text{Co}] (\times 10^{-6} M)$	1.83	1.70	3.27	3.13	5.80	5.57
$[\text{Co}] (\times 10^{-6} M)$	3.17	3.30	4.24	4.37	4.20	4.43
$\log K$	13.1	13.0	13.9	13.8	13.9	13.9

† No. of $Q(Q_w, Q_u)$ in Fig. 6; †† Molar fraction of PACH to $(\text{PACH})_3\text{Co}$

なお、PACH のように純粋にその成分だけの吸収スペクトルを測定できるときは式 (4) より E_{PACH} は容易に求めることができるが、PACH と金属イオンが共存する場合は錯体だけの吸収スペクトルを正しく測定することは困難であったため、近似法によって求めた。すなわち PACH-コバルト錯体については大過剰の PACH に対し微量のコバルトイオンを加えると、その $Q(Q_w, Q_u)$ はコバルト錯体の $Q(Q_w, Q_u)$ に向かってわずかに移動する。この際加えたコバルトイオンは完全に錯体を形成しているものと考えられるので q は容易に求められ、式 (6) から $E_{(\text{PACH})_3\text{Co}}$ が求められる。

またニッケル錯体についてもコバルト錯体と同じようにして求めた。その結果を Table II に示す。

Table II Apparent stability constant of Ni-PACH complex by CTS method (Ionic strength 0.1, 25°C)

No.†	2'		3'		4'	
	u	w	u	w	u	w
Q_r	0.449	0.115	0.382	0.186	0.316	0.254
$q_{\text{PACH}}^{\dagger\dagger}$	0.956	0.962	0.881	0.883	0.747	0.742
$[\text{PACH}] (\times 10^{-5} M)$	4.06	4.09	3.74	3.75	3.18	3.15
$[(\text{PACH})_3\text{Ni}] (\times 10^{-6} M)$	0.62	0.54	1.69	1.66	3.58	3.65
$[\text{Ni}] (\times 10^{-6} M)$	1.88	1.96	3.31	3.34	3.92	3.85
$\log K$	12.7	12.6	13.0	13.0	13.4	13.0

† No. of $Q(Q_w, Q_u)$ in Fig. 6; †† Molar fraction of PACH to $(\text{PACH})_3\text{Ni}$

これらコバルト錯体およびニッケル錯体の見かけの安定度定数は、Majumder⁹⁾ の結果とほぼ一致した。

Table III Analytical results† of nickel and cobalt by CTS method

No.††	Cobalt			Nickel		
	Taken ($\times 10^{-6}M$)	Found ($\times 10^{-6}M$)	Error ($\times 10^{-6}M$)	Taken ($\times 10^{-6}M$)	Found ($\times 10^{-6}M$)	Error ($\times 10^{-6}M$)
(2)	1.00	1.11	+0.11	5.0	4.77	-0.23
(3)	2.50	2.41	-0.09	5.0	5.10	+0.10
(4)	5.00	5.10	+0.10	5.0	5.32	+0.32
(5)	7.50	7.85	+0.35	5.0	5.19	+0.19

$E_a = 2.65 \times 10^5$, $E_b = 1.48 \times 10^6$, $E_c = 6.82 \times 10^5$; † From the equations (17), (18); †† No. of $Q(Q_w, Q_u)$ in Fig. 7

5 結果と考察

5.1 Q_r プロットと定量条件

5.1.1 PACH に対して金属量 (コバルトおよびニッケルイオンの総量) が少ない場合 $4.25 \times 10^{-5}M$
PACH にニッケルイオン $5 \times 10^{-6}M$ を加え, さらにコバルトイオンを $1 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-5}M$ まで加えたときの $Q(Q_w, Q_u)$ の移動を求めた. それを Fig. 7 の (1) ~ (7) に示す.

Fig. 7 Q_w - Q_u plot for PACH, $(PACH)_3Ni$, $(PACH)_3Co$ and their mixtures at pH 9.0

a : PACH; b : $(PACH)_3Ni$; c : $(PACH)_3Co$;
PACH : $4.25 \times 10^{-5}M$; (1) PACH+Ni $5.0 \times 10^{-6}M$;
(2) PACH+Ni $5.0 \times 10^{-6}M$ +Co $1.0 \times 10^{-6}M$; (3)
PACH+Ni $5.0 \times 10^{-6}M$ +Co $2.5 \times 10^{-6}M$; (4) PACH
+Ni $5.0 \times 10^{-6}M$ +Co $5.0 \times 10^{-6}M$; (5) PACH+Ni
 $5.0 \times 10^{-6}M$ +Co $7.5 \times 10^{-6}M$; (6) PACH+Ni $5.0 \times$
 $10^{-6}M$ +Co $1.0 \times 10^{-5}M$; (7) PACH+Ni $5.0 \times 10^{-6}M$
+Co $1.2 \times 10^{-5}M$; (8) PACH+Ni $1.0 \times 10^{-5}M$ +
Co $5.0 \times 10^{-6}M$; (9) PACH+Ni $7.5 \times 10^{-6}M$ +Co
 $7.5 \times 10^{-6}M$; (10) PACH+Ni $5.0 \times 10^{-6}M$ +Co 1.0
 $\times 10^{-5}M$

これら混合物の $Q(Q_w, Q_u)$ はその組成に応じてニッケル錯体およびコバルト錯体の $Q(Q_w, Q_u)$ の方向に移動する.

Fig. 7 の Q_w - Q_u プロット図上の (2)~(5) の各点から 3.3 および 4.1 に記したように, それぞれの各成分

を定量する. Fig. 7 の (2)~(5) の各点から PACH に配位しているニッケルおよびコバルトを求め, その結果を Table III に示した. これらの計算にはすべて w -レンジを使用した.

なお, この際 Fig. 7 の (6) のように, 混合物のプロットがその成分のみを示す三角形の各頂点, あるいは三辺の一辺にきわめて近くに存在する場合, すなわち 3 成分のうち 1 成分が他の 2 成分に比べ非常に少ない状態にあるとき, あるいは他の 2 成分に比べ 1 成分が非常に多く存在するときには M_1 , M_2 および M_3 の Q_r が正しく読み取れない場合が多く定量にはふつどうとなる.

5.1.2 PACH に対して金属量 (コバルトおよびニッケルイオンの総量) が過剰の場合 $4.25 \times 10^{-5}M$
PACH に対応する量より過剰の金属量を加えたときの Q_w - Q_u プロットを Fig. 7 の (8)~(10) として示した.

Fig. 7 からわかるように, (8)~(10) はニッケル錯体を示す b 点とコバルト錯体を示す c 点を結ぶ線上にある. この線上の $Q(Q_w, Q_u)$ は遊離の PACH がなく, PACH はニッケル錯体およびコバルト錯体のいずれかを形成しているとみなしてよい. この状態にある錯体の $Q(Q_w, Q_u)$ はニッケル錯体とコバルト錯体のモル分率 q とそれぞれの E によって位置づけられる. ニッケル錯体とコバルト錯体の見かけの安定度定数がほぼ同一であるので, これら (8)~(10) の点から式 (6) を使って混合金属イオン中のコバルトとニッケルの割合がわかる. その結果を Table IV に示した. 計算には w -レンジを使用した. なお u -レンジは Q_u の変化が小さいためよい結果が得られなかった.

また過剰の遊離金属イオンのコバルトおよびニッケル

Table IV Analytical results of molar fraction of cobalt to nickel by CTS method

No.†	Q_w	Taken [Co]/[Ni+Co]	Found [Co]/[Ni+Co]	Error
(8)	0.416	0.333	0.342	+0.009
(9)	0.500	0.498	0.498	-0.002
(10)	0.378	0.667	0.668	+0.001

$E_b = 1.48 \times 10^6$, $E_c = 6.82 \times 10^5$; † No. of $Q(Q_w, Q_u)$ in Fig. 7

の E_{Co} , E_{Ni} は, PACH, ニッケル錯体およびコバルト錯体の E に比べ著しく小さいため, Fig. 7 の (8)~(10) の $Q(Q_w, Q_n)$ に影響を与えていない。

6 結 語

金属イオン X , Y と配位子 L の 3 成分を反応させて, L_mX および L_nY のみが生成する錯形成反応系についてコンプレメンタリートリスティミュラス法を利用して, 共存する化学種や安定度定数を測定する方法を作成した。この際操作を容易にするためグラフ法を用いることを検討した。

この方法をニッケル-コバルト-PACH 系に利用し, $(PACH)_3Ni$ および $(PACH)_3Co$ の安定度定数の測定およびニッケルとコバルトの同時定量が可能であり, また同じような系に応用できることが判明した。この方法によって得られた $(PACH)_3Ni$ および $(PACH)_3Co$ の見かけの安定度定数はそれぞれ $10^{13.0 \pm 0.4}$ および $10^{13.5 \pm 0.4}$ であった。

終わりに, 本実験に協力された黒田和子, 川中朝子, 佐竹弘子の三氏に深謝します。

文 献

- 1) C. N. Reilly, H. A. Flaschka : *Anal. Chem.*, **32**, 1218 (1960).
- 2) C. N. Reilly, E. M. Smith : *ibid.*, **32**, 1233 (1960).
- 3) H. Flaschka : *Talanta*, **7**, 90 (1960).
- 4) H. Flaschka : *ibid.*, **8**, 342 (1961).
- 5) 広瀬信吾, 池内 勲, 榊原公枝 : 本誌, **21**, 183 (1972).
- 6) A. K. Majumdar, A. B. Chatterjee : *Talanta*, **13**, 821 (1966).

☆

Application of complementary tristimulus method to the L - L_mX - L_nY system. Shingo HIROSE and Isao IKEUCHI (Kyoto College of Pharmacy, Higashiyama-ku, Kyoto-shi)

For the investigation of a complex formation, it is often necessary to isolate individual chemical species. A procedure for the determination of such chemical species and their formation constants is carried out effectively by applying the complementary tristimulus method (CTS method) which is more preferable to represent the character of each of the species than ordinary colorimetry.

Applying the method, a simultaneous determination was performed and the stability constants were evaluated in X - Y - L system in which L , L_mX and L_nY were present as colored components. Here, X , Y and L represent two kind of metal ions and ligand respectively. m and n are integer.

In CTS method, absorption spectra are divided into three portions which are named "range". A series of absorbances are measured at a regular wavelength interval in each range and its sum is represented by U , V or W , respectively, and the total sum of U , V and W is represented by J . Q_r is the generic name of Q_u , Q_v and Q_w , and corresponding to U/J , V/J and W/J , respectively.

If there are only three species, that is L , L_mX and L_nY , present in the system as colored components, the each Q_r is corresponding to a , b or c in Fig. 2 respectively and their mixture is shown M in Fig. 2.

Then, if the composition of L_mX and L_nY and the total amount of ligand added to the solution are known previously, the concentration of L , L_mX and L_nY can be determined from the equations.

$$[L] = \frac{q_L q_L' \sum L}{m q_L' + n q_L - (m+n-1) q_L q_L'}$$

$$[L_mX] = \frac{\{\sum L - [L]\} q''}{m q'' + n(1 - q'')}$$

$$[L_nY] = \frac{\{\sum L - [L]\} (1 - q'')}{m q'' + n(1 - q'')}$$

q , q_L' and q'' represent $q_L = C_L / (C_L + C_{L_mX})$, $q_L' = C_L / (C_L + C_{L_nY})$ and $q'' = C_{L_mX} / (C_{L_mX} + C_{L_nY})$ respectively. Here, C_L , C_{L_mX} and C_{L_nY} represent molar concentration of free ligand and two kind of complexes L_mX and L_nY , respectively. q_L , q_L' and q'' can be evaluated by the graphical method of CTS method which is shown in Fig. 2.

When the amount of ligand is in excess to that of metal ion, the following equations have been found to hold.

$$\sum X = [L_mX]$$

$$\sum Y = [L_nY]$$

Applying this method to nickel-cobalt-pyridyl-azochromotropic acid (PACH) system in which PACH, $(PACH)_3Ni$ and $(PACH)_3Co$ are present as colored components, the apparent stability constant of $(PACH)_3Ni$ is $10^{13.0 \pm 0.4}$, and that of $(PACH)_3Co$ is $10^{13.5 \pm 0.4}$.

The simultaneous determination of nickel and cobalt could be performed in the samples which contain $1.0 \sim 7.5 \times 10^{-6} M$ of cobalt and $5.0 \times 10^{-6} M$ of nickel in various proportions.

(Received Dec. 21, 1971)

☆

☆