made by calculating the count rates from the known amounts of the former.

From the study of the absorption edge of cerium group rare earth elements, it is expected that Sm and Eu will emit the fluorescent radiation from La, La will absorb the radiation from Sm and Eu, and La, Ce, Pr and Nd will not effect to each other. Fig. 2 shows the linear working curve obtained from synthetic standard samples of the composition shown in Table II. The straight line indicates that there is no inter-element effect as expected previously.

The absorption and/or enhancement effect was found in the La-Sm system. In order to overcome the difficulty described above, the addition of strontium carbonate to the sample was tried. It will tend to reduce the absorption and/or enhancement effects on the elements to be analyzed by providing a constant absorbing matrix. Figs. 3 and 4 show the addition of strontium carbonate was very effective.

Preliminary attempts with the mixture of the rare earth oxides were unsuccessful, because of matrix effect and problems of handling the small amounts of the sample. The oxide was fused with the mixture

of lithium tetraborate and strontium carbonate in order to get homogeneous and enough sample for X-ray fluorescence analysis.

The following procedure is recommended. After the separation of the rare earth elements from the base metals by the conventional wet-chemical method, e.g. sebacate-oxalate method, the compound of rare earth elements obtained was finally converted to the oxide. The mixture of one part of the oxide, 20 parts of lithium tetraborate and 6 parts of strontium carbonate was fused in a graphite crucible at 1050°C for 20 minutes. The cooled bead was ground and pressed at 60 t into a pellet 33 mm in diameter. The standard samples were prepared from pure chemicals. X-ray fluorescence measurements of these samples yielded a linear working curve.

The curve shows a linear relationship between the intensity ratio and the weight ratio of the oxide of rare earth elements over the whole range investigated. The standard error of estimate from regression was 0.75%.

(Received Mar. 10, 1972)

2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノールおよび 2-(2-チアゾリルアゾ)-4,6-ジメチルフェノールによるニッケルの抽出

藤原 純, 川瀬 晃*

(1972 年 3 月 10 日受理)

2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノールと 2-(2-チアゾリルアゾ)-4,6-ジメチルフェノールは、ニッケルと着色したキレートを生じ、有機溶媒に抽出される。これをニッケルの抽出分離-吸光光度法による定量法に利用するため、その抽出平衡の定量的取り扱いについて検討した。

これら試薬は水に溶けないため、種々の割合のジオキサン-水混合溶媒中で酸解離定数を測定し、水中における値を外そう値として求めた。

ベンゼンに抽出されたニッケルキレートの組成を条件をいろいろ変えて検討した。

試薬のベンゼンへの分配係数や、ニッケルキレートの抽出定数を求めた。

1 緒 言

2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノール (TAC) は銅、コバルト、ニッケルの鋭敏な金属指示薬として使用され^{1)~3)}、またこれらキレートは有機溶媒に抽出されるので、金属の吸光光度定量に利用されている⁴⁾。また TAC のジメチル誘導体の一つである 2-(2-チアゾリル

アゾ)-4,6-ジメチルフェノール (DMT) もよく似た性質を示す³⁾⁵⁾。しかしこれら化合物を金属の抽出分離に利用する場合に必要である、抽出平衡に関する基礎的、定量的なデータはあまりない。本報文では標記試薬を分析試薬として利用する場合、分析方法を計画し、その結果を予測するための参考として、試薬の酸解離定数、ベンゼンとの分配、抽出されたニッケルキレートの組成、抽出定数などについて検討した結果を報告する。

* 金属材料技術研究所: 東京都目黒区中目黒 2 丁目

2 試薬および装置

2.1 試薬

ニッケルイオン溶液は過塩素酸塩（小宗化学製）を使用し、 $10^{-2}M$ の水溶液を原液とした。この濃度は Cu-PAN を指示薬として EDTA で滴定して決定した。TAC（同仁薬化学製）はアルコールから再結晶させて精製し、DMT はさきに報告した方法により合成し³⁾、いずれも純度 100% として用いた。これら試薬はジオキサンまたはベンゼンに溶解して用いた。溶液は非常に安定で、約 1 か月放置しても分解は認められなかった。ジオキサンはアルカリ溶液で処理後、さきに報告した方法で精留したものを用いた⁶⁾。その他薬品類は JIS 特級品またはそれと同等品を用いた。水はイオン交換水を使用した。

2.2 装置

抽出には 50 ml または 70 ml の試験管型抽出管を用い、ポリエチレン製の内ぶたをし、プラスチック製のねじぶたをしたものを用いた。抽出管は $30 \pm 0.1^\circ C$ の恒温そう内で毎分 200 回転倒して混合し、抽出を行なった。

pH の測定にはデジタル pH 計（電気化学計器製 DH-1 型）を使用し、ガラス電極-カロメル電極（スリーブ型）対を用い、pH 4 と 7 の標準溶液を用いて調整した。ジオキサンによる pH 計の読みの補正値はさきに報告した値を用いた⁷⁾。吸光度の測定にはケリー 14 型および島津 QV-50 型分光光度計を用いた。計算には NEAC 3100 小型電子計算機を使用した。

3 実験結果および考察

3.1 酸解離定数

TAC, DMT はその他の多くの類似体と同様に、2 段の酸解離を行ない、低い pH ではチアゾールの核素素にプロトンが付加し、高い pH でフェノールの水酸基のプロトンが解離する。中性付近では黄色であるが、強酸性で黄赤色、アルカリ性で赤紫色になるので、光度法で酸解離定数を測定することができる。しかし試薬は水に溶解しないため、ジオキサンなどを加えた系を用いて測定する必要がある。50 v/v% ジオキサン中における試薬の吸収スペクトルを Table I に示した。

3M 塩酸中ではまだ完全にプロトンが付加しておらず、純粋なプロトンの付加した試薬のスペクトルではない。この酸解離定数 pK_{a1} は、50 v/v% ジオキサン中では 1 以下であり正確な測定はできなかった。 pK_{a2} の測定には 0.005M ホウ酸-ホウ酸ナトリウム溶液を用いて pH を調節し、イオン強度は過塩素酸ナトリウムで 0.1 に保った。測定は $30 \pm 0.1^\circ C$ で行なった。各種濃度のジオキサン溶液中における pK_{a2} の値を Table II に示した。

Table I Absorption maxima and molar absorptivities of reagents in 50 v/v% dioxane and benzene

		50 v/v% dioxane			Benzene
		Acidic (3N HCl)	Neutral (pH ≈ 7)	Basic (0.1N NaOH)	
TAC	$\lambda_{max} 1, nm$	381	373	369	373
	$\lambda_{max} 2, nm$	492		544	440
	$\log \epsilon_1$	4.15	4.08	3.91	4.10
	$\log \epsilon_2$	3.97		4.18	4.00
DMT	$\lambda_{max} 1, nm$	401	379	380	379
	$\lambda_{max} 2, nm$	508		554	455
	$\log \epsilon_1$	4.23	4.18	3.96	4.18
	$\log \epsilon_2$	3.91		4.21	3.95

Table II Acid dissociation constants of reagents in aqueous dioxane

Dioxane (v/v %)	pK_{a2}	
	TAC	DMT
0	$8.36 \pm 0.02^\dagger$	$8.82 \pm 0.01^\dagger$
10	8.50 ± 0.03	—
20	8.78	9.15 ± 0.01
30	9.01 ± 0.05	9.47 ± 0.01
40	—	9.85 ± 0.02
50	9.68 ± 0.03	10.23 ± 0.01
60	—	10.66 ± 0.01
70	10.92 ± 0.03	—

† Extrapolated values; The errors quoted are the standard deviation.

水中のジオキサンのモル分率と pK_{a2} との関係を求めるため、最小二乗法により実験値のあてはめを行なった結果、ジオキサンのモル分率 n_2 の一次式で表わされることが明らかとなった。これを Fig. 1 に示した。実験式は TAC については $pK_{a2} = 8.36 + 7.77n_2$ 、DMT については $pK_{a2} = 8.82 + 7.90n_2$ であった。抽出定数や、水溶液中における試薬の挙動を知るには水溶液中における試薬の酸解離定数を知る必要があるが、この値としてジオキサン濃度 0 に外そうした推定値、TAC については 8.36、DMT については 8.82 を用いることにした⁷⁾。

3.2 試薬の分配

TAC, DMT の有機溶媒と水との間の分配係数 K_{Dr} は定義により有機溶媒中の試薬の濃度 $[HA]_o$ 、水中の濃度 $[HA]$ の比として示される。

$$K_{Dr} = \frac{[HA]_o}{[HA]} \dots\dots\dots (1)$$

試薬はほとんど水に溶解しないため、分配係数はかなり大きな値となり、中性分子の分配を求めて、直接測定

Fig. 1 Relationships of mole fraction of dioxane and pK_{a2} values

Ionic strength: 0.1 (NaClO₄); Temperature: 30±0.1°C;
○ TAC; ● DMT

することは困難であることが予想されるため、試薬の酸解離を利用して測定を行なった。分配比 D_r は水中における試薬のアニオン濃度 $[A^-]$, カチオンの濃度 $[H_2A^+]$ および中性分子の濃度 $[HA]$ により式 (2) に示すように表わすことができる。

$$D_r = \frac{[HA]_0}{[H_2A^+] + [HA] + [A^-]} \quad \text{..... (2)}$$

これは酸解離定数 K_{a1} , および K_{a2} を用いて書き直すと

$$D_r = K_{D_r} \cdot \frac{1}{\frac{[H^+]}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{[H^+]} + 1} \quad \text{..... (3)}$$

となる。ここで、水溶液の pH が第 2 段の酸解離定数の逆数の対数 pK_{a2} より大略 2 以上大きければ、 $[A^-]$ は $[H_2A^+]$ および $[HA]$ に比較してじゅうぶん大きくなるので、アニオンのみ考慮すればよく、式 (3) は簡単になり、式 (4) で示される。

$$\log K_{D_r} = \log D_r + pH - pK_{a2} \quad \text{..... (4)}$$

$\log D_r$ と pH とをプロットすればその傾斜は -1 となり、 pK_{a2} の値から $\log K_{D_r}$ を計算することができる。

ベンゼン, クロロホルム, 四塩化炭素に溶解した濃度既知の試薬溶液 10 ml と, 種々の pH に調製された溶

液 10 ml とを 30 分間振り混ぜた。水溶液の pH は 0.1M 水酸化ナトリウム溶液, または 0.1M 水酸化ナトリウム溶液と 0.1M ホウ酸ナトリウム溶液を混合して調製した。TAC, DMT の $\log D_r$ と pH との関係を Fig. 2 に示した。最小二乗法を用いて回帰直線を求めた。その結果 TAC については, それぞれの溶媒について

$$\begin{aligned} \log D_r &= 11.77 - 0.96pH \quad (CHCl_3) \\ &= 11.45 - 0.93pH \quad (C_6H_6) \\ &= 12.06 - 1.02pH \quad (CCl_4) \end{aligned}$$

Fig. 2 pH dependence of extraction of TAC and DMT with solvents

Temperature: 30°C; TAC: ○ Benzene, □ Chloroform, △ Carbon tetrachloride; DMT: ● Benzene

また DMT については, ベンゼンを溶媒とすると

$$\log D_r = 12.46 - 0.93pH \quad (C_6H_6)$$

という関係式が求められた。

それぞれの関係式で, 係数は -1 に近い値を示している。この係数を -1 と考えた場合に危険率 5% で有意差が認められるかどうかを t 検定した結果, いずれも有意差は認められず式 (4) の成立することが確認された。これらの値から求めた K_{D_r} の値を Table III に示した。

ベンゼン, クロロホルムは同程度であるが, 四塩化炭素では低くなっている。また TAC と DMT とを比較すると, メチル基 1 個増加に対して対数で 0.64 増加し

Table III Partition coefficients of reagents

Reagent	Organic phase	$\log K_{Dr}$
TAC	Carbon tetrachloride	3.51 ± 0.01
TAC	Chloroform	3.83 ± 0.04
TAC	Benzene	3.84 ± 0.05
DMT	Benzene	4.48 ± 0.04

The errors quoted are the standard deviation.

ている。

3.3 ニッケルキレート

3.3.1 吸収スペクトル TAC と DMT はともにニッケルイオンと反応して緑色のキレートを生成し、有機溶媒に抽出される。抽出溶媒としてベンゼンを用いたとき、水相の pH およびニッケルイオン濃度を変えた場合の吸収スペクトルの変化を測定した。

全酢酸濃度 または 全リン酸濃度を $5 \times 10^{-5} M$ とし、過塩素酸を加えて pH を 4.14 から 7.15 まで変化させ、過塩素酸ナトリウムでイオン強度を 0.1 に調節した $5 \times 10^{-5} M$ ニッケル溶液 10 ml に $5 \times 10^{-5} M$ の試薬のベンゼン溶液 10 ml を $30 \pm 0.1^\circ C$ で 48 時間振り混ぜ、遠心分離後ベンゼン相の吸収スペクトルを測定した。TAC についての実験結果を Fig. 3A に示した。これより明らかなように、395 nm 付近および 499 nm に等吸収点があり、2 種またはそれ以上のキレートは生成せず、ただ 1 種のキレート化合物が抽出されていることを示している。

pH を 7.0 に一定にし、ニッケルイオン濃度を $0.2 \sim 5 \times 10^{-4} M$ に変化させ、 $5 \times 10^{-5} M$ の試薬で、前と同様に抽出した結果を Fig. 3B に示した。この場合にも、pH を変化した場合と同様にただ 1 種のキレートの生成、抽出を示しており、さらに吸収スペクトルの形が pH 変化の場合のそれと同じであるため、pH の変化、ニッケル濃度の変化にもかかわらずただ 1 種のキレートが抽出されていることを示している。なお、DMT について同様な実験を行なった結果、やはり、ただ 1 種のキレートが抽出されていることが確認できた。

3.3.2 組成 3.3.1 の実験で広い範囲の実験条件内で、ニッケルは 1 種のキレートが生成していることが確かめられたので、キレートの組成を連続変化法を用いて決定した。

ニッケル溶液および試薬溶液の合計の濃度を $5 \times 10^{-4} M$ となるようにそれぞれ 10 ml とり、 $30 \pm 0.1^\circ C$ で 48 時間振り混ぜ、ベンゼン相の吸収スペクトルを測定した。この結果試薬とニッケルの量の割合に関係なく、吸収スペクトルには 2 種またはそれ以上のキレートの生

Fig. 3 Absorption spectra of the extracted nickel-TAC chelate into benzene

(A) Organic phase (Benzene): TAC, $5 \times 10^{-5} M$, Aqueous phase: Ni, $5 \times 10^{-5} M$; pH: (1) 4.14, (2) 5.81, (3) 6.11, (4) 6.42, (5) 7.15; (B) Organic phase: TAC, $5 \times 10^{-5} M$, Aqueous phase: pH, 7.0; Ni: (1) $10^{-5} M$, (2) $2.5 \times 10^{-5} M$, (3) $5 \times 10^{-5} M$, (4) $5 \times 10^{-4} M$, (5) $5 \times 10^{-3} M$

成は認められず、Fig. 3 と同じ形の吸収スペクトルを示した。適当な波長における溶液組成と吸光度差の関係を求め、その一部を Fig. 4 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。

3.3.3 抽出定数 水相中にニッケルと錯体を生成しない、または無視しうるくらいすい緩衝溶液その他を含む溶液からのニッケルの抽出を検討した。

3.3.1, 3.3.2 までの実験で明らかなように、ニッケルと試薬の結合比が 1:2 のキレートが抽出されていることが明らかであるので、反応は式 (5) で示される。

キレートの抽出定数 K_{ex} は、分配比 D を用いて式 (6) のように表わされる。

$$K_{ex} = \frac{[NiA_2]_o [H^+]^2}{[Ni^{2+}] [HA]_o^2} = D \cdot \frac{[H^+]^2}{[HA]_o^2} \quad \cdots \cdots (6)$$

対数をとれば

$$\log D [H^+]^2 = \log K_{ex} + 2 \log [HA]_o \quad \cdots \cdots (7)$$

Fig. 4 The method of continuous variations for extracted nickel chelates in benzene

$[\text{Ni}^{2+}] + [\text{HA}] = 5 \times 10^{-4} M$; Wavelength : 620 nm;
○ TAC, pH 6.9; ● DMT, pH 6.7

または

$$\log \frac{D}{[\text{HA}]_0^2} = \log K_{\text{ex}} + 2\text{pH} \quad \dots\dots\dots (8)$$

したがって $\log D[\text{H}^+]^2$ と $\log [\text{HA}]_0$, $\log D/[\text{HA}]_0^2$ と pH との関係プロットすれば, いずれもこう配 2 の直線となり, 抽出定数 K_{ex} も計算できる.

濃度既知の試薬ベンゼン溶液 10 ml と, 各種 pH に調節された濃度既知のニッケル溶液 10 ml とを $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で 48 時間振り混ぜて抽出を行なった. 全酢酸濃度が $5 \times 10^{-4} M$ となるように酢酸-酢酸ナトリウムを混合して pH を調節し, イオン強度は過塩素酸ナトリウムで 0.1 とした.

振り混ぜたあと遠心分離をし, ベンゼン相の吸光度からニッケルキレート濃度を求め, これから水相中のニッケル濃度を算出した. この結果を Fig. 5, 6 に示した.

各プロットにつき, 最小二乗法を用いて回帰係数を求め, 係数を 2 とした場合, 危険率 5% で有意差が認められるかどうか t 検定を行なったが, いずれも有意差は認められなかった. したがってニッケルを抽出するとき, プロトンは 2 個放出され, 試薬が 2 分子結合し, 中性のキレートとして抽出されていることが明らかであり, PAN-ニッケルキレートの場合⁸⁾ と異なり明確な組成を

Fig. 5 pH dependence of extraction of nickel with TAC and DMT

Ionic strength : 0.1 (NaClO_4); Temperature : $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$; ○ TAC; ● DMT

Fig. 6 Ligand dependence of extraction of nickel with TAC and DMT

Ionic strength : 0.1 (NaClO_4); Temperature : $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$; ○ TAC; ● DMT

示している。

これらの実験から抽出定数 K_{ex} を求めた結果を Table IV に示した。また 3 における実験の結果より計算したニッケルキレートの本ゼン中の極大吸収波長、およびその波長におけるモル吸光係数を付記した。

Table IV Equilibrium constants and absorption characteristics of the nickel chelates

Reagent	$\log K_{ex}$	$\log \beta_2 K_D$	$\lambda_{max}, nm (\log \epsilon_{max})$
TAC	-4.97 ± 0.05	19.43 ± 0.12	392 (4.26) 617 (4.48)
DMT	-4.32 ± 0.03	22.28 ± 0.08	395 (4.31) 624 (4.52)

The errors quoted are the standard deviation.

TAC の水中での生成定数は求められないが、20% ジオキサン中では 15°C で $\log \beta_2$ は 15.3¹⁾、50 v/v% ジオキサン中では 16.19、DMT は 17.39 と測定されているので⁷⁾、ニッケルキレートの分配係数は $10^3 \sim 10^5$ 程度と考えられ、メチル基の多い DMT のほうが分配係数が大きいことが推定できる。

以上のように、TAC に比較して DMT はモル吸光係数、キレート生成定数、抽出定数、分配係数ともに大きくなりより安定なキレートの生成、より確実なニッケルの抽出が期待できることが明らかとなった。しかし、実験にもみられるように、ニッケルの安全な抽出にはかなりの時間が必要であり、この点反応速度からの検討が必要であるが、水相中に反応を促進させる第三のイオン¹⁰⁾、たとえば酢酸イオン¹¹⁾を加えることがかなり効果のあることと考えられ、これらのことに対する詳細な検討を現在行なっている。

文 献

- 1) 中川元吉, 和田弘子: 日化, **85**, 202 (1964).
- 2) 粕谷英雄, 綿抜邦彦: 本誌, **19**, 845 (1970).
- 3) 川瀬 晃: 本誌, **11**, 621 (1962).
- 4) 川瀬 晃: 同上, **11**, 628 (1962).
- 5) 川瀬 晃: 同上, **12**, 810, 817 (1963).
- 6) 藤原 純, 川瀬 晃: 同上, **19**, 407 (1970).
- 7) 清川政義, 川瀬 晃: 同上, **21**, 244 (1972).
- 8) D. Betteridge, Q. Fernando, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **35**, 294 (1963).
- 9) 川瀬 晃: 本誌, **13**, 553 (1964).
- 10) P. R. Subbaraman, Sr. M. Cordes, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **41**, 1878 (1969).
- 11) 清川政義, 川瀬 晃: 未発表.

☆

Extraction of nickel by 2-(2-thiazolylazo)-4-methyl phenol and 2-(2-thiazolylazo)-4,6-dimethyl phenol. Jun FUJIWARA and Akira KAWASE (National Research Institute for Metals, Meguro-ku, Tokyo)

2-(2-Thiazolylazo)-4-methyl phenol (TAC) and 2-(2-thiazolylazo)-4,6-dimethyl phenol (DMT) have been used as metal indicators in the titrimetric determination of metal ions in the aqueous solution. The metal chelates were extracted into organic solvents from aqueous solution and the reagents have been used to determine metal ion by extraction-photometry, but the data and the explanation of the basis of a quantitative study of extraction equilibria of these chelate compounds have not yet been adequate. Therefore, this report made a part of these problems clearer.

The reagents were acid-base indicators which were present in the three forms in the solution. The dissociation constants in aqueous dioxane solution of various concentrations were determined spectrophotometrically. The acid dissociation constants at zero dioxane mole fraction were estimated by extrapolation of the linear pK_{a2} values vs. mole fraction of dioxane plot to the intercept. The pK_{a2} values of TAC and DMT in aqueous solution were 8.36 ± 0.02 and 8.82 ± 0.01 , respectively.

The distribution coefficient of reagent between aqueous and various organic phase at 30°C were determined spectrophotometrically. Partition coefficients of the reagents $\log K_D$ were 3.51 ± 0.01 (CCl_4), 3.83 ± 0.04 ($CHCl_3$), 3.84 ± 0.05 (C_6H_6) for TAC and 4.84 ± 0.04 (C_6H_6) for DMT, respectively.

The extraction of nickel chelates of TAC and DMT into benzene was investigated by keeping the ionic strength 0.1 by sodium perchlorate at 30°C. The absorption spectra of nickel chelates at various concentrations of hydrogen ion and metal ion in aqueous phase were measured. It was found that only one species of the chelate was formed. The composition of nickel chelate extracted was determined by the continuous variation method and was found in the metal to reagent ratio of 1 to 2. Following results were obtained through the analysis of the relationships between distribution ratio of nickel chelate and hydrogen ion concentration of aqueous phase or reagent concentration in organic phase; two reagent molecules are involved in chelation and two protons are released which indicates the formation of 1 to 2 neutral chelate. Logarithmic extraction constants of nickel chelates of TAC and DMT were determined to be -4.97 ± 0.05 and -4.32 ± 0.03 , respectively.

The molar absorptivity, stability constant, and distribution coefficient of DMT-nickel chelate were larger than those of TAC and from these results the formation of more stable chelate and more secure extraction can be expected for DMT, but the slow rate of extraction of the chelate was disadvantage.

(Received Mar. 10, 1972)