エチルキサントゲン酸塩を用いるマンガン(II)の メチルイソブチルケトン抽出

林 謙次郎, 佐々木義明, 田頭 昭二, 山手エリ子*

(1978年3月20日受理)

マンガン(II)は大過剰のエチルキサントゲン酸カリウム(Ketx)存在下でメチルイソブチルケトン(MIBK)に抽出される。マンガンの分配比、 D に及ぼす水相の pH, etx^- 濃度及び共存陽イオンの種類や濃度の影響について調べた。水相の pH (8.0~9.2), etx^- 濃度 0.60 mol dm^{-3} 以上の条件で $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度のマンガンは定量的に MIBK に抽出される。log[etx $^-$] と log D との関係から抽出化学種においては $\text{Mn} : \text{etx}^- = 1 : 3$ である。分配比に及ぼす陽イオンの影響と合わせ考え、抽出化学種として $\text{K}[\text{Mn}(\text{etx})_3]$ が推定された。

ともに高濃度の硫酸マンガ溶液と Ketx 溶液とを用いて Mn-etx 錯体を合成した。得られた黄色の結晶はかなりよく水に溶ける。又、MIBK にもよく溶けるのでその可視部における吸収スペクトルを求めた。そのスペクトルは溶媒抽出して得られるものとよく一致した。更に、合成、単離した錯体の結晶は $\text{K} : \text{Mn} : \text{etx}^- = 1 : 1 : 3$ の組成比を示し、推定抽出化学種と同一の組成を与えた。

1 緒 言

エチルキサントゲン酸カリウム(ジチオ炭酸 O -エチルカリウム, 以下 Ketx と略記)が水やアルコールによく溶け、多くの金属イオンと反応して水に難溶の錯体を生成することはよく知られている¹⁾。又、この難溶性錯体がある種の有機溶媒に可溶であることを利用した金属イオンの溶媒抽出法が多数報告されている²⁾。他方、大過剰の etx^- の共存下で、カドミウム(II)や亜鉛(II)が、 $[\text{M}(\text{etx})_{2+n}]^{n-}$ という組成の可溶性錯体を生成することも報告されている³⁾⁴⁾。

マンガン-エチルキサントゲン酸錯体については、既に、 $[\text{Mn}(\text{etx})_2]$ の組成であるとしてその溶解度積が求められている⁵⁾。又、相原ら⁶⁾は Mn-etx 錯体のメチルイソブチルケトン(以下 MIBK)抽出-原子吸光光度法による微量マンガンの定量について検討している。しかし、抽出化学種や抽出機構などについての検討はなされていない。本報では、水、MIBK 両相へのマンガンの分配に及ぼす etx^- 濃度、pH、共存陽イオンの影響などについて調べ、抽出化学種の組成を推定した。更に、水溶液中から Mn-etx 錯体を沈殿分離し、その組成を求めた。それらの結果、抽出化学種は沈殿と同一の組成の $\text{K}[\text{Mn}(\text{etx})_3]$ であることが推定された。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

Ketx 及び Naetx: Price らの方法⁷⁾で合成し、エチルアルコール中での再結晶により精製した。保存には冷蔵庫を用いたが、1 か月を経たものは改めて再結晶により精製した。溶液は使用時に調製した。

マンガン(II)溶液: 特級硫酸マンガ約 4.7 g を 3.6 N 硫酸溶液 100 cm^3 に溶解した後水で 1 dm^3 に希釈した。濃度は PV 指示薬を用いる edta 法によって標定した ($2.020 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)。使用に際しては水で適当に希釈した。

他の試薬及び MIBK は市販特級品をそのまま使用した。

2.2 装 置

吸光度測定には 1 cm 石英セルつき島津 UV-200 形分光光度計を、又、溶液の pH 測定には東亜電波 HM-5A 形ガラス電極 pH メーターを用いた。液温を 25°C に保つため、田葉井 TS-1 形恒温水そうを用いた。

3 実験結果及び考察

3.1 抽出操作とマンガンの定量

50 cm^3 容共せん付きメスシリンダー(最小目盛 0.5 cm^3)に、最終濃度が $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ になるよう硫酸マンガ溶液を採り、これに所定濃度になるよう Ketx 溶液を加える。更に、硫酸カリウム溶液を加えて

* 山口大学理学部: 山口県山口市吉田 1677-1

イオン強度を 1.0 mol dm^{-3} に調節した後, 硫酸又は水酸化カリウム溶液を用いて抽出平衡時における水相の pH が所定の値を示すように調節し, 最後に水で全容を 20.0 cm^3 にする. MIBK 20.0 cm^3 を加えマンガンを抽出する. ただし, マンガンの分配比が 10 を越える場合には MIBK の量を 10.0 cm^3 に減らす.

用いた各水溶液及び MIBK はあらかじめ恒温水そう中に保ち, 液温を 25°C としておく. 又, 抽出操作後もメスシリンダーを恒温水そう中に 30 分間浸し, その間, 時々振り混ぜて, 25°C で抽出平衡に達するようにする.

抽出分離後の有機相中のマンガンは次のようにして定量した. すなわち, ホールピペットを用いて有機相の 10 cm^3 (MIBK の全容が 10 cm^3 のときは 7 cm^3) を 100 cm^3 容分液漏斗に分取し, 3.6 N 硫酸溶液 10 cm^3 を用いてマンガン逆抽出する. 逆抽出には 20 分間の振とうで十分である. 逆抽出後, 水相をガラス製蒸発皿に移す. 更に, 10 cm^3 の水で有機相並びに分液漏斗を洗浄する. この洗液も先の蒸発皿に移し, 水相を蒸発乾固する. 蒸発残さを 7 N 硫酸溶液 25 cm^3 を用いて溶解し, これを三角フラスコに移す. 10 cm^3 の水で 2 回蒸発皿を洗い, これらの洗液も三角フラスコに移す. 過ヨウ素酸カリウム 0.3 g と硫酸銀 20 mg とを加えて常法によりマンガン酸化化する. 酸化後, 全容を水で 50.0 cm^3 にし, 525 nm における吸光度からマンガンを定量する.

他方, 水相中のマンガンの定量は, 水相 10.0 cm^3 を蒸発皿に分取し, これに 3.6 N 硫酸溶液 10 cm^3 を加えて蒸発乾固し, 以下, 有機相の場合と同様に操作する.

3.2 マンガンの分配比に及ぼす水相の pH の影響

Ketx の濃度を 0.60 mol dm^{-3} に固定し, 抽出平衡後の水相の pH 値を 7 から 10.5 の間の各種値に変化させ, 3.1 の操作に従ってマンガン抽出した. 抽出後, 両相のマンガンを定量して分配比の pH 依存性を調べたところ, pH (8.0~9.2) で最大かつ一定の分配比を与えることが分かった. なお, pH 測定の際, pH メーターの指針の安定性が悪く, 特に低 pH 領域では時間とともに徐々に高い値を示す傾向が見られた. このため, 電極そう入数分後の pH メーターの読みをその溶液の pH 値とした.

3.3 分配比に及ぼす etx^- 濃度の影響

抽出平衡時における水相の pH が 8.6 ± 0.3 の間の値になるように調節し, 水相中の Ketx 濃度を (0.020

~ 1.0) mol dm^{-3} の間で変化させて, マンガンの分配比 (D) に及ぼす etx^- 濃度の影響を調べた (Fig. 1).

Fig. 1 Effect of $[\text{etx}^-]$ on distribution ratio (D) of manganese

Volume of aq. phase: 20 cm^3 ; Volume of MIBK: 20 cm^3 ($D < 10$) or 10 cm^3 ($D \geq 10$); $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{total}}$: $5.05 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; Final pH: 8.6 ± 0.3 ; Temp.: 25°C

Hetx の酸解離定数 K_a は, $\text{p}K_a$ ($c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) として $1.70^{(8)}$ あるいは $1.34^{(9)}$ の値が報告されている. 又, Iwasaki ら⁸⁾ の結果によれば, pH 8.6 付近で (1~2) 時間の間に分解する etx^- の量は無視しうる. 更に, 用いたマンガンの量は Ketx のそれに比べて著しく少ないので錯形成により消費される etx^- の量も無視しうる. 従って, 本実験条件下では加えた Ketx はすべて遊離の etx^- として存在しているとした.

Fig. 1 において etx^- 濃度が 0.30 mol dm^{-3} 以下の領域で, $\log [\text{etx}^-] \sim \log D$ の間に図 3 の直線関係がよく成立している. このことは, 抽出化学種におけるマンガンと etx^- との組成比が 1:3 であることを示している.

又, etx^- 濃度が 0.60 mol dm^{-3} 以上の領域では, 分配比が 100 を越えておりマンガンは定量的に抽出される.

3.4 分配比に及ぼす Na^+ , K^+ 及び Et_4N^+ の影響

抽出化学種におけるマンガンと etx^- との組成比が 1:3 であることが推定されたが, これに対応する化学種としては, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{etx})_3]^-$ と陽イオンとのイオン会合体あるいは $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{etx})_3]$ が考えられる. もし, イオン会合体であるならばマンガンの抽出は共存陽イオンの

Table 1 Effects of Na^+ , K^+ , and Et_4N^+ on the distribution ratio (D) of manganese

Sample No.	$[\text{etx}]/\text{mol dm}^{-3}$	$[\text{Na}^+]/\text{mol dm}^{-3}$	$[\text{K}^+]/\text{mol dm}^{-3}$	$[\text{Et}_4\text{N}]/\text{mol dm}^{-3}$	Ionic strength/mol dm^{-3}	$\log D$
1	0.20	0.72	0	0	1.0	0.69
2	0.20	0.71	0.01	0	1.0	0.66
3	0.20	0.70	0.02	0	1.0	0.65
4	0.20	0.67	0.05	0	1.0	0.68
5	0.20	0.62	0.10	0	1.0	0.65
6	0.20	0.51	0.21	0	1.0	0.68
7	0.040	0.55	0	0.00080	0.8	-1.19
8	0.040	0.55	0	0.0020	0.8	-1.14
9	0.040	0.55	0	0.0080	0.8	-1.07
10	0.040	0.55	0	0.020	0.8	-1.00
11	0.050	0.059	0	0	0.059	-0.69
12	0.050	0.16	0	0	0.22	-0.90
13	0.050	0.27	0	0	0.37	-0.87
14	0.050	0.059	0	0.0015	0.060	-0.60
15	0.050	0.059	0	0.0050	0.064	-0.44
16	0.050	0.059	0	0.015	0.074	-0.26
17	0.050	0.059	0	0.050	0.11	-0.15

影響を受けるはずである。そこで、 Naetx 、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム及び Et_4NClO_4 を用いて Na^+ 、 K^+ 及び Et_4N^+ の濃度が各種組み合わせになるようにし、マンガンの分配比に及ぼすこれら陽イオンの影響を調べた (Table 1)。

Na^+ 濃度と K^+ 濃度との和を一定にし、その割合を変化させても分配比は変化しない (Sample No. 1~6)。つまり、 Na^+ と K^+ の影響はあっても同程度である。

大過剰の Na^+ が存在しても Et_4N^+ が添加されると、 Et_4N^+ 濃度の増大とともに分配比は増加する (Sample No. 7~10)。 Et_4N^+ の影響は Na^+ 濃度の低いときにいっそう顕著である (Sample No. 14~17)。ただし、この場合には溶液のイオン強度も同時に変化している。イオン強度の増加は分配比を減少させると期待されるが、実験結果は逆に分配比の増加を示している。このことは、イオン強度の影響を上回る Et_4N^+ と錯陰イオンとの相互作用の存在を示している。

Na^+ との相互作用は Et_4N^+ に比較して弱く、そのため、 Na^+ 濃度の低いときにはイオン強度の影響のほうが強く現れ、 Na^+ 濃度が高くなると Na^+ と錯陰イオンとの相互作用のほうがより強く現れるものと考えられる (Sample No. 11~13)。

以上のことから、生成する錯体は $[\text{Mn}(\text{etx})_3]^-$ であり、 K^+ が大過剰に共存している 3.2 及び 3.3 の抽出においては $\text{K}[\text{Mn}(\text{etx})_3]$ というイオン会合体として抽出されるものと考えられる。

3.5 マンガン-エチルキサントゲン酸錯体の合成

約 4 mol dm^{-3} の Ketx 溶液 35 cm^3 をビーカーに採り、ビーカーを氷水浴に浸し液温を 5°C 以下にする。

これにあらかじめ 5°C 以下に冷やした 3 mol dm^{-3} の硫酸マンガン溶液 15 cm^3 を加えてよくかくはんする。最初、溶液はかっ色になり、硫酸カリウムの白色沈殿が生ずる。次いで、数十秒から数分後に黄色の沈殿が析出しはじめる。30 分以上放置し、黄色沈殿を十分析出させた後、吸引ろ過して沈殿を分離する。

分離した沈殿約 20 g にエタノール-ジエチルエーテル (1:1) 混合溶媒 10 cm^3 を加え、弱く加温しながら黄色沈殿を溶解する。遠心分離によりかっ色の上澄液を取り出す。この上澄液を 5°C 以下に冷却しながら乾燥窒素ガスの通気により溶媒を蒸発濃縮すると、黄色針状の結晶が析出する。同様な方法で更に 3 回再結晶を行う。結晶は濃硫酸を入れた真空デシケーター中で 12 時間乾燥する。

上記の方法で得られた結晶はかなりよく水に溶ける。この水溶液に硝酸バリウムを加えたが、硫酸バリウムの白濁は生じなかった。又、この結晶を MIBK に溶かし可視部の吸収スペクトルを求めたところ、3.3 の抽出における MIBK 相のスペクトルと同一であった。結晶は大気中ではかなり不安定である。なお、硫酸浴中でこの結晶の融点を測定しようとしたが、 120°C 付近で不可逆的に赤変し、その後、 250°C まで加熱しても融点は観測されなかった。

3.6 錯体の組成

Mn-etx 錯体は酸性溶液中では不安定であり、解離して etx^- を遊離する。遊離した etx^- は水素イオンと会合し Hetx となる。 Hetx は不安定であり、二硫化炭素とエタノールとに分解していく⁸⁾。

そこで、この性質を利用し、錯体の組成は次のような

方法により決定した。すなわち, 3.5 で得た結晶約 500 mg を精ひょう採取し, この試料に 1.00 mol dm^{-3} 硫酸溶液 5.00 cm^3 を加えて錯体を分解し, 生じた二硫化炭素とエタノールを約 100°C , 1 時間の加熱で蒸発除去する。放冷後, 残った溶液をメスフラスコに移し, 水で全容を 50.0 cm^3 とする。この溶液を適量用いて, edta によるマンガンの容量分析及びカリボルを用いるカリウムの重量分析を行った。又, 未反応の水素イオンをメチルオレンジを指示薬として炭酸ナトリウム溶液を用い容量分析し, この値から始めに存在した etx^- を定量した。

こうして求めた錯体中のカリウム, マンガン, 及び etx^- の含有率を Table 2 に示す。

Table 2 から分かるように, 合成した錯体の組成は, $\text{K}[\text{Mn}(\text{etx})_3]$ である。この組成は MIBK 抽出のデータから推定された抽出化学種に一致しており, 両者は同一の錯体と思われる。

Table 2 Contents of potassium, manganese, and etx^- in the Mn-etx complex

Sample No. (weight)	K wt. (%)	Mn wt. (%)	etx^- wt. (%)	Total wt. (%)
1 (505.5 mg)	9.0	11.4	79.0	99.4
2 (364.9 mg)	8.5	12.5	80.7	101.7
3 (531.8 mg)	8.8	11.8	80.0	100.6
Mean	8.8	11.9	79.9	100.6
$\text{K}[\text{Mn}(\text{etx})_3]\dagger$	8.5	12.0	79.5	100.0
$[\text{Mn}(\text{etx})_3]\dagger$	0	13.1	86.9	100.0

† Calculated values

4 結 論

マンガン(II) は大過剰の Ketx 存在下で MIBK に抽出される。マンガンの分配比に及ぼす水相の pH, etx^- 濃度及び共存陽イオンの種類や濃度の影響について調べた。その結果, 水相の pH (8.0~9.2), Ketx 濃度 0.60 mol dm^{-3} 以上の条件で $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度のマンガンは定量的に MIBK に抽出されることが分かった。又, $\log[\text{etx}^-]$ と $\log D$ との関係から抽出化学種におけるマンガンと etx^- とのモル比を求めたところ 1:3 であった。モル比が 1:3 である錯体としては $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{etx})_3]$ 及び $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{etx})_3]^-$ が考えられるが, 分配比に及ぼす陽イオンの影響から生成する錯体は後者であり, これと K^+ などとのイオン会合体が MIBK に抽出されていることが推定された。

ともに高濃度の硫酸マンガン溶液と Ketx 溶液とを低温で混合すると硫酸カリウムの沈殿とともに黄色沈殿が得られる。エタノール-ジエチルエーテル混合溶媒を用

いてこの黄色沈殿を単離, 精製した。得られた結晶はかなりよく水に溶ける。又, MIBK にもよく溶け, その可視部における吸収スペクトルは, 溶媒抽出における MIBK 相の吸収スペクトルに一致した。結晶中のカリウム, マンガン及び etx^- 含量を測定した結果, 得られた結晶は $\text{K}[\text{Mn}(\text{etx})_3]$ という錯体であることが分かった。これは先に推定した抽出化学種の組成と一致し, 両者は同一の錯体と思われる。単離された錯体は空気中において不安定である。

溶媒抽出においても, 錯体の単離においても, 本実験条件下では $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{etx})_2]$ という化学種は認められなかった。

文 献

- 1) S. R. Rao: "Xanthates and Related Compounds", p. 89 (1971), (Marcel Dekker Inc., New York).
- 2) E. M. Donaldson: *Talanta*, **23**, 417 (1976).
- 3) H. Kodama, K. Hayashi: *J. Electroanal. Chem.*, **14**, 209 (1967).
- 4) T. Yamasaki, M. Nanjo: *Chem. Ind. (London)*, **1966**, 1530.
- 5) A. T. Pilipenko, T. P. Varchenko: *Zh. Anal. Khim.*, **12**, 457 (1957).
- 6) 相原将人, 木ト光夫: 本誌, **23**, 505 (1974).
- 7) C. C. Price, G. W. Stancy: "Organic Synthesis", **28**, 82 (1948).
- 8) I. Iwasaki, S. R. B. Cooke: *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 285 (1958).
- 9) B. Toernell: *Sens. Papperstidn*, **69**, 658 (1966); *CA*, **66**, 37303.

☆

Methyl isobutyl ketone extraction of manganese(II) with ethylxanthate. Kenjiro HAYASHI, Yoshiaki SASAKI, Shoji TAGASHIRA and Eriko YAMATE (Faculty of Science, Yamaguchi University, 1677-1, Yoshida, Yamaguchi-shi, Yamaguchi)

Manganese(II) ion could be extracted with methyl isobutyl ketone (MIBK) in the presence of a large excess of potassium ethylxanthate (potassium O-ethyl dithiocarbonate, Ketx). The distribution ratio of manganese, D , was affected by the factors of pH, the concentration of etx^- , and the kinds and/or concentrations of coexisting cations in the aqueous phase. Manganese(II) was extracted quantitatively under the following conditions: pH of (8.0~9.2), $[\text{Ketx}]$ of 0.6 mol dm^{-3} or above. The relationship between $\log[\text{etx}^-]$ and $\log D$, gave a straight line with the slope equal to 3. Consequently, the extracted species contains manganese(II) and etx^- in the mole ratio of 1:3. The solid yellow Mn-etx complex was synthesized by the addition of a 3 mol dm^{-3} solution of manganese sulfate into a 4 mol dm^{-3} solution of Ketx at the temperature below 5°C . The crystal of this complex, which was recrystallized with a mixed solvent of ethanol and diethylether (1:1) had the

composition of $K[Mn(etc)_3]$, being modelately soluble in water and very soluble in MIBK. The solid complex was unstable in air. The visible absorption spectra of the MIBK solution of the synthesized complex coincided with that of the MIBK extract from the aqueous solution. From these results, the extracted species with MIBK is expected to be $K[Mn(etc)_3]$.

(Received Mar. 20, 1978)

Keywords

O-Ethyl dithiocarbonate

Ethylxanthate

Manganese(II)

Methyl isobutyl ketone extraction

炎光光度検出器付きガスクロマトグラフィーによる水、 底質中の 2-メルカプトベンゾチアゾールの微量分析法

篠原 純子，篠原 亮太，衛藤 修一，堀 悌二*

(1978 年 4 月 7 日受理)

水、底質中に存在する微量の 2-メルカプトベンゾチアゾール (2-MBT) を炎光光度検出器 (FPD) 付きガスクロマトグラフィーで定量する方法を検討した。水試料 (1 l) から 2-MBT を抽出する場合は pH を 3~4 に調整し、ジクロロメタン 50 ml で 2 回抽出した。底質試料からの抽出は底質 20 g に精製水 200 ml を加え、pH 10~11 に調整して振とうし、濾過した。濾液はジクロロメタンで抽出し、中性及び塩基性物質を除去した。次に、水層を pH 3~4 に調整して水試料と同様の方法で抽出した。ジクロロメタン抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱水後、クデルナ・ダニッシュ (KD) 濃縮器で 1 ml まで常圧濃縮した後、更に、窒素ガスで 0.1 ml まで濃縮した。これにメチル化剤としてジメチルホルムアミド-ジアセタール 400 μ l を加えて 60°C、15 分間の反応条件でメチル化した。生成する主なメチル誘導体は $-S-CH_3$ 体の 2-メチルメルカプトベンゾチアゾールであり、わずかに $=N-CH_3$ 体が生成するが、その比は 95:5 であった。全操作を通しての回収率は水試料の場合、100 μ g 添加、1 μ g 添加でそれぞれ 75%、40% であった。又、底質試料ではそれぞれ 61%、34% であった。メチル化物の定量方法はジベンゾチオフェンを使用した内部標準法で行った。検出限界は水試料 (1 l) の場合、0.04 ppb、底質試料 (20 g) では 2 ppb である。本法を用いて実際試料を分析したところ、水試料及び海域底質試料からは不検出で、河川底質から (4.6~44) ppb の範囲で検出された。

1 緒 言

2-MBT はチアゾール系加硫促進剤の一つとして各種ゴム製品に広く用いられ、近年特に普及の著しい自動車のタイヤにも使用されている¹⁾ことからその環境中への拡散が考えられる。

環境科学的立場から 2-MBT の環境試料中の濃度レベルを明らかにするためには、その微量分析法が要求されるが、既報の紫外吸光度法²⁾、電流滴定法³⁾はいずれも mg 以上の 2-MBT を定量するものであり、微量

の 2-MBT を含む環境試料の分析には適用できない。

今回、著者らは μ g オーダーの 2-MBT の分析法を検討し、環境試料への応用を試み、幾つかの知見を得た。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

2-MBT: 和光純薬工業製の特級試薬をエーテルで再結晶して得られた mp (184~186)°C の黄色針状結晶を使用した。これをアセトンに溶解し標準液とした。このアセトン標準液をしゃ光せずに室温に放置すると徐々に白濁し、2-MBT の濃度が減少するが、かっ色びんに入れ冷暗所に保存すれば、1 か月間は使用可能であることが分かった。

* 北九州市環境衛生研究所：福岡県北九州市戸畑区新池 1-2-1