(堺化学工業株式会社*) (昭和31年1月31日受理)

掩蔽作用に関する分析化学的研究 (第3~4報)

田 中 工

Analytical Studies on Masking Reactions. III~IV.

III. The Masking of Cd^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} by Means of Sulfosalicylic Acid

Takumi TANAKA

(Sakai Chemical Industry Co., Ltd.)

Fundamental requirements for masking Cd^{2+} , Zn^{2+} , and Ni^{2+} by sulfosalicylic acid in an alkaline solution and the separation of metallic ions from the masking solution have been investigated. Sufficient masking of Cd^{2+} was obtained by using more than 2 moles against the Cd^{2+} , provided that the masking solution had pH below 8. The Cd^{2+} was incompletely demasked by boiling. The Zn^{2+} sulfosalicylate complex was comparatively unstable in alkaline solution and the masking was possible only below pH 7, although it was possible at pH 8 by adding 30 times as much more of the agent as was added in the case of acidic pH. It was incompletely demasked by heating. The liberation of ions was made by the following methods, irrespective of the amount of sulfosalicylic acid used: Cd^{2+} by the oxine, carbonate, and sulfide methods; Zn^{2+} by the sulfide, oxine, phosphate, and ferrocyanide titration methods; and Ni^{2+} by the dimethylglyoxime, oxine, and sulfide methods.

(Received December 7, 1955)

IV. The Masking of Co^{2+} , Cr^{3+} and In^{3+} by Means of Sulfosalicylic Acid

Fundamental requirements for the separation of Co^{2+} , Cr^{3+} , and In^{3+} from their masking solution prepared by treating Co^{2+} , Cr^{3+} , and In^{3+} with an alkaline solution of sulfosalicylic acid have been investigated. The necessary amount of sulfosalicylic acid for masking Co^{2+} , Cr^{3+} , and In^{3+} was 5, 30, and 5 times, respectively. Masking of Cr^{3+} was possible only in the presence of NH_4 salt; therefore, masking of Cr^{3+} by sulfosalicylic acid was difficult. Since Co^{2+} and In^{3+} were demasked by boiling, due care with respect to temperature was necessary in this case. Co^{2+} was demasked by standing for a long time in a strongly alkaline solution (above pH 10). The masking solution of In^{3+} was stable up to pH 12. Separation of Co^{2+} from the masking solution was effected by the α -nitroso- β -naphthol, oxine and sulfide methods, and that of In^{3+} by the oxine and sulfide methods.

(Received January 31, 1956)

(第3報) スルホサリチル酸による Cd^{2+} , Zn^{2+} および Ni^{2+}

の掩蔽作用について

1. 緒 言

アルカリ性溶液中においてスルホサリチル酸によって Cd^{2+} , Zn^{2+} および Ni^{2+} を掩蔽する基礎条件ならびにその掩蔽溶液より Cd^{2+} , Zn^{2+} および Ni^{2+} を分離回収する方法について検討した。

2. 実験方法および材料

(イ) 材料: Cd^{2+} , Zn^{2+} および Ni^{2+} 試料液はそれぞれ特級硫酸カドミウム, 特級酸化亜鉛(硫酸に溶解)および特級硫酸ニッケルを溶解し, Cd^{2+} はオキシソ法¹⁾,

* 堺市戎島

Ni^{2+} はデメチルグリオキシム法によった。また黄血塩溶液は特級品を溶解し, Zn 試料液で標定した。その他の試薬は既報²⁾と同一である。

(ロ) 実験方法: 掩蔽作用の基礎条件を検討する実験方法は第1報²⁾に示した方法に準ずる。

3. 実験結果ならびに考察

(a) スルホサリチル酸の添加量および pH の変化と掩蔽作用について。

(イ) Cd^{2+} の掩蔽: Cd^{2+} をスルホサリチル酸によって掩蔽するには濃度に関係なく大体モル比で2倍量加え

れば十分である。また pH によって掩蔽状態が変わるので脱掩蔽が起る pH を検討した結果を第 1 表に示す。

第 1 表

[Cd ²⁺] M/l	[スルホサリチル酸] [Cd] モル比	掩 蔽 状 態
9.0×10 ⁻³	50	pH 8.8 で沈殿
1.0×10 ⁻²	40	pH 8.2 で沈殿
1.4× "	30	pH 8.0 で沈殿
3.0× "	10	"
4.0× "	5	pH 7.8 で沈殿

すなわち、pH 8 以上において脱掩蔽される。ゆえに Cd-スルホサリチル酸錯塩は pH 8 以下において形成され、それ以上では分解すると考えられる。

(ロ) Zn²⁺ の掩蔽：種々の Zn²⁺ 濃度の溶液について、掩蔽に必要なスルホサリチル酸の量および掩蔽可能な pH 範囲を検討した結果の一例を第 2 表に示す。

第 2 表

[Zn ²⁺] M/l	[スルホサリチル酸] [Zn] モル比	沈 殿 生 成 の pH
1.5×10 ⁻²	3	6.4
"	5	6.8
"	10	7.4
"	20	7.6
"	30	8.0
"	40	9.0
"	50	9.0

第 2 表のように苛性アルカリ溶液中では比較的大過剰加える必要があり、かつ pH 7 以上で掩蔽することが困難なようである。ただし、たとえばモル比で 30 倍のスルホサリチル酸を加えると、pH 8 位迄掩蔽可能である。Zn²⁺スルホサリチル酸錯塩はアルカリ性で弱いと考えられる。

(ハ) Ni²⁺ の掩蔽：掩蔽するのに必要なスルホサリチル酸の添加量を検討した結果を第 3 表に示す。

第 3 表

[Ni ²⁺] M/l	[スルホサリチル酸] [Ni] モル比	掩 蔽 状 態
5.0×10 ⁻³	7	常 温 時 掩 蔽
"	15	煮 沸 時 掩 蔽
1.0×10 ⁻²	3	常 温 時 掩 蔽
"	7	煮 沸 時 掩 蔽
3.0×10 ⁻²	3	常 温 時 掩 蔽
"	5	煮 沸 時 掩 蔽
5.0×10 ⁻²	3	常 温・煮 沸 時 掩 蔽
7.0×10 ⁻²	2	常 温 時 掩 蔽
"	3	煮 沸 時 掩 蔽
1.0×10 ⁻¹	2	常 温 時 掩 蔽
"	3	煮 沸 時 掩 蔽

常温において大体 2~3 倍で十分である。また pH の変化によって溶液の色調はほとんど変化しないが、アル

カリ性が強くなるに従い緑色が鮮かになってくる。それらの錯塩については後報する。

(d) 温度と掩蔽作用

Cd²⁺, Zn²⁺ および Ni²⁺ 三者共にそれらの掩蔽溶液は加温に対して弱く、何れも熱によって脱掩蔽される。pH を上げて煮沸した場合スルホサリチル酸錯塩が分解し、水酸化物が沈殿するが、その沈殿率を求め第 4 表のような結果を得た。

第 4 表

金属イ オンの 種類	金属イ オンの添 加 量 g	[スルホサリチル酸] [金属イオン] モル比	金属イ オンの回 収 量 g	沈 殿 率 %
Cd ²⁺	0.0436	0	0.0436	100.0
	"	10	0.0436	100.0
	"	20	0.0432	99.1
	"	30	0.0418	95.9
	"	40	0.0392	89.1
	"	50	0.0402	92.3
Zn ²⁺	0.1000	0	0.1005	100.5
	"	5	0.0913	91.3
	"	10	0.0856	85.6
	"	20	0.0753	75.3
	"	30	0.0464	46.4
	"	40	0.0224	22.4
Ni ²⁺	0.0512	2	0.0509	99.5
	"	5	0.0413	80.7
	"	10	0.0260	50.8
	0.1024	3	0.0035	3.41
	0.2048	3	Mask	—

なお本実験において沈殿率は次の方法によって決定した。Cd²⁺ および Zn²⁺ は濾液中の Cd²⁺ および Zn²⁺ をオキシム法により定量した。また Ni²⁺ は同じく濾液中の Ni²⁺ をデメチルグリオキシム法により定量した。

結局スルホサリチル酸の添加量を増加させれば、Cd²⁺, Zn²⁺ においては煮沸によって分離が十分にできないから、温度上昇により脱掩蔽するのは不可能である。また Ni²⁺ も普通煮沸により分解するのは困難である、しかし、温度により分解するから加熱は避けなければならない。

(c) アンモニア性溶液中における挙動

アンモニア性溶液の場合について考察した結果を述べる。Cd²⁺, Zn²⁺ および Ni²⁺ はそれぞれアンモニア性溶液中において Cd(NH₃)₄²⁺, Zn(NH₃)₄²⁺ および Ni(NH₃)₆²⁺ が生成し、それによってスルホサリチル酸錯塩の形成が妨害されるものと考えられる。すなわち、J. Bejerrum³⁾によれば Cd(NH₃)₄²⁺ の解離恒数は約 10⁻³ であるから、Cd²⁺ の場合大体そのスルホサリチル酸錯塩もそれとはほぼ同様と推定されるので両者の混合による掩蔽状態が存在すると推考される。そして Zn-スルホサリチル酸錯塩より Zn(NH₃)₄²⁺ の方が安定と考えられるから、ほとんど Zn(NH₃)₄²⁺ になっていると思われる。またこれは Zn 錯塩が非常に弱くアルカリ性で掩蔽することが困難であることから合せて考えられる。そして Ni の場合は Ni(NH₃)₆²⁺ および NH₃ 基などの混合した錯

を形成して存在すると考えられる。それに関してはポーラログラフイーのおよび分光吸収的に検討した結果を後報において示す。

4. 掩蔽溶液よりの分離回収

Cd^{2+} , Zn^{2+} および Ni^{2+} の掩蔽溶液よりの分離回収については第5表に示す方法によりスルホサリチル酸添加量による影響を検討した。

第 5 表

金属イオンの種類	分離方法
Cd^{2+}	オキシソ法, 炭酸塩法, 硫化物法
Zn^{2+}	硫化物法, リン酸塩法, オキシソ法, 黄血塩滴定法
Ni^{2+}	デメチルグリオキシム法, オキシソ法, 硫化物法

(a) Cd^{2+} の分離

(i) オキシソ法による分離¹⁾： Cd^{2+} 掩蔽溶液を酢酸および酢酸ナトリウムによって pH 約6 とし、後約 60°C に加温して 2% オキシソアルコール溶液を加え、沈殿を熱成させ、後濾過洗浄、130°C で乾燥し $\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ として回収 Cd 量を求めた。その一例を第6表に示す。

第 6 表

添加 Cd の量 g	[スルホサリチル酸] [Cd] モル比	回収 Cd の量 g	回収率 %
0.0436	0	0.0437	100.2
"	10	0.0434	99.5
"	20	0.0436	100.0
"	30	0.0434	99.5
"	40	0.0437	100.2
"	50	0.0433	99.3

上表によれば本法により分離するのは適当である。すなわち、スルホサリチル酸添加量に影響されないことを認めた。

(ii) 炭酸塩法による分離： Cd^{2+} 掩蔽アルカリ溶液を塩酸で大体中和し、過剰の炭酸カリウム溶液を加えて加熱する。後沈殿を濾過洗浄し、これを温稀硝酸に溶解して蒸発乾固後、灼熱し CdO として Cd を定量する。本法によった結果の一例を第7表に示す。

第 7 表

添加 Cd の量 g	[スルホサリチル酸] [Cd] モル比	回収 Cd の量 g	回収率 %
0.0436	0	0.0438	100.5
"	5	0.0436	100.0
"	10	0.0438	100.5
"	20	0.0440	100.8
"	30	0.0438	100.5
"	40	0.0440	100.8
"	50	0.0439	100.7

すなわち、アルカリの吸着による幾分正誤差があるがスルホサリチル酸の添加量による影響はないと考えられる。

(ii) 硫化物による分離： Cd 掩蔽溶液を pH 5 にし、加温して硫化水素を十分通じ沈殿を熱成後、濾過洗浄、稀塩酸に溶解し、後やや過剰の硫酸を加え、蒸発乾固後灼熱（約 600°C）して CdSO_4 として定量する。その結果を第8表に示す。

第 8 表

添加 Cd の量 g	[スルホサリチル酸] [Cd] モル比	回収 Cd の量 g	回収率 %
0.0436	0	0.0439	100.7
"	5	0.0440	100.8
"	10	0.0445	102.1
"	20	0.0437	100.2
"	30	0.0439	100.7
"	40	0.0435	99.8
"	50	0.0442	101.4

第8表の結果微酸性で硫化水素により他金属と分離可能であり、スルホサリチル酸添加量は無影響である。

(b) Zn^{2+} の分離

(i) 硫化物法による分離： Zn^{2+} アルカリ性掩蔽溶液を塩酸で中和し、pH 約2 とした後室温で硫化水素を通じ、約 30 分間放置後、濾過洗浄、少量の稀硝酸であらかじめ秤量した坩堝中にとかし入れ、蒸発乾固後灼熱して ZnO として秤量し、回収 Zn^{2+} 量を求めた。その結果を第9表に示す。

第 9 表

添加 Zn の量 g	[スルホサリチル酸] [Zn] モル比	回収 Zn の量 g	回収率 %
0.1000	0	0.0998	99.8
"	3	0.1003	100.3
"	5	0.0998	99.8
"	10	0.1007	100.7
"	20	0.0997	99.7
"	30	0.1003	100.3

すなわち、本法によって分離回収する際、スルホサリチル酸の添加量によって妨害されないことが明らかである。またアンモニア共存において ZnS を沈殿させても同一の結果を得た。

(ii) リン酸塩法による分離： Zn^{2+} 掩蔽溶液を pH 5.5 ~ 6.5 とし、過剰のリン酸アンモニウムを加え、更に約30分間加温し静置沈殿熱成後、濾過洗浄、乾燥後灼熱して $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_7$ として定量する。その結果を第10表に示す。

第 10 表

添加 Zn の量 g	[スルホサリチル酸] [Zn] モル比	回収 Zn の量 g	回収率 %
0.1000	0	0.1003	100.3
"	3	0.0998	99.8
"	5	0.1005	100.5
"	10	0.1002	100.2
"	20	0.1007	100.7
"	30	0.1000	100.0

本法によるとスルホサリチル酸の添加量は影響しない。

(c) オキシシ塩法による分離：Zn²⁺ 掩蔽溶液に冷状態において3%アルコールオキシシ溶液を加え、沈殿を作り、約60°Cに加温し沈殿熟成後濾過して130°C以上で乾燥し、Zn(C₆H₅ON)₂として定量した。その一例を第11表に示す。

第 11 表

添加 Zn の量 g	[スルホサリチル酸] [Zn] モル比	回収 Zn の量 g	回収率 %	定量法
0.1000	0	0.1008	100.8	重量法
"	0	0.1007	100.7	容量法
"	3	0.1005	100.5	重量法
"	5	0.1005	100.5	"
"	10	0.1007	100.7	容量法
"	20	0.1004	100.4	重量法
"	30	0.1008	100.8	容量法

本法によるのも適当である。

(c) 黄血塩滴定法による定量；Zn 掩蔽溶液を塩酸で酸性となし、黄血塩標準溶液によって滴定し、終点は酢酸ウラニルを使用し決定した。その結果を第12表に示す。

第 12 表

添加 Zn の量 g	[スルホサリチル酸] [Zn] モル比	回収 Zn の量 g	回収率 %
0.1000	0	0.0999	99.90
"	5	0.0997	99.70
"	10	0.0999	99.90
"	20	0.0998	99.80
"	30	0.0997	99.70
"	40	0.0999	99.90

第12表に示すようにスルホサリチル酸添加による影響は認められないが、指示薬としてモリブデン酸アンモニウムを使用した場合は、スルホサリチル酸で黄色を呈し、終点決定が不明瞭になる。

(c) Ni²⁺ の分離。

(d) ゼメチルグリオキシム法による分離：Ni²⁺ 掩蔽溶液に10%ゼメチルグリオキシムアルコール溶液を加え沈殿させ、熟成後濾過洗浄、110°~120°Cで乾燥して定量する。その結果を第13表に示す。

第 13 表

Ni 添加 の量 g	[スルホサリチル酸] [Ni] モル比	Niの回 収量 g	回 収 率 %
0.0512	0	0.0510	99.60
"	5	0.0510	99.60
"	10	0.0509	99.41
"	15	0.0504	98.43
"	20	0.0511	99.61
"	30	0.0509	99.41

第13表によれば幾らか負誤差を与えるが大過剰スル

ホサリチル酸添加による影響はないと考えられる。

(d) オキシシ塩法による分離：Ni 掩蔽溶液を酢酸および酢酸ナトリウムでpH約6とし、それを約70°Cにしてオキシシ溶液を加え、沈殿熟成後、濾過洗浄して130°Cで乾燥し定量する。その結果の一例を第14表に示す。

第 14 表

Ni の添 加量 g	[スルホサリチル酸] [Ni] モル比	Niの回 収量 g	回 収 率 %
0.0512	0	0.0514	100.4
"	5	0.0511	99.8
"	10	0.0510	99.6
"	15	0.0513	100.2
"	20	0.0509	99.42
"	30	0.0509	99.42

本法によるのは他イオンのオキシシ塩法と同様適当である。

(c) 硫化物法による分離：アルカリ性 Ni²⁺ 掩蔽溶液(pH約9)に硫化水素を通じ、硫化ニッケルを沈澱させ、濾過洗浄後、濾過中の Ni²⁺ の存否をヂメチルグリオキシムにより検して、Ni²⁺ の分離回収法を検討した。その結果スルホサリチル酸の大過剰、たとえば30倍(モル比)添加した掩蔽溶液から NiS として完全に分離することが可能であることを認めた。従って添加スルホサリチル酸による影響はないと考えられる。

5. 結 語

アルカリ性溶液中に掩蔽するための基礎条件、ならびにその掩蔽溶液より分離回収する方法の検討に当って、Cd²⁺、Zn²⁺ および Ni²⁺ についてそれらの条件を検討した結果を要約すれば次のようになった。

a) Cd²⁺ においては掩蔽溶液は pH 8 以下にすること。それ以上では掩蔽されない。Zn²⁺ は pH 7 以下で可能であり、大過剰スルホサリチル酸(30倍)の添加の際は pH 8 まで可能である。

b) Cd²⁺ および Zn²⁺ は加温によって脱掩蔽される。また Ni²⁺ の場合はスルホサリチル酸の添加が十分であれば煮沸しても掩蔽状態に保ち得る。

c) スルホサリチル酸の添加量は Cd²⁺ は2倍、Zn²⁺ は大過剰、Ni²⁺ は3倍加えればよい。

d) 分離回収する方法は次のいずれによっても適当である。

Cd²⁺：オキシシ法、炭酸塩法、硫化物法。

Zn²⁺：硫化物法、オキシシ法、リン酸塩法、黄血塩滴定法。

Ni²⁺：ヂメチルグリオキシム法、オキシシ法、硫化物法。終りに本研究に種々御教示を賜った京大理、石橋雅義教授に感謝すると共に、実験に御助力下さった河合保氏に厚く謝意を表する。

文 献

- 1) R. Berg 著、宇野昌平訳：オキシシによる金属分析法、(共立) p 51.
- 2) 石橋雅義、田中工、河合保：本誌、5, 609 (1956).
- 3) J. Bejerrum : Chem. Rev., 46, 381 (1950).

(第4報) スルホサリチル酸による Co^{2+} , Cr^{3+} および In^{3+} の掩蔽作用について

1. 緒 言

前報迄に引続きアルカリ性溶液中における Co^{2+} , Cr^{3+} および In^{3+} のスルホサリチル酸による掩蔽作用を検討し、それらを掩蔽するのに必要な基礎条件、ならびにその掩蔽溶液よりそれら金属イオンを分離回収する方法について述べる。

2. 実験方法および材料

(a) 材料: Co^{2+} , Cr^{3+} および In^{3+} 試料液はそれぞれ特級硫酸コバルト, 特級硫酸クロムおよび酸化インヂウム (In_2O_3 を塩酸に溶解) を用い調製した。またそれらの試料液の定量法は Co^{2+} は α -ニトロソ- β -ナフトール法, Cr^{3+} はクロム酸鉛法および In^{3+} はオキシシ法¹⁾ を用いた。 α -ニトロソ- β -ナフトール, 安息香酸, ビリジン, 酢酸鉛, 修酸アンモニウムなどの試薬は何れも特級試薬を用いた。なおその他の試薬は既報²⁾と同様である。

(b) 実験方法: 掩蔽作用の基礎条件を検討するための実験方法は第1報²⁾に示した方法に準じた。

3. 実験結果および考察

(a) スルホサリチル酸の添加量および温度の影響について。

アルカリ性にした溶液中において掩蔽するのに必要なスルホサリチル酸の添加量を検討した結果を第1表に示す。

第 1 表

金属イオンの種類	金属イオンの濃度 M/l	[スルホサリチル酸] [金属イオン] モル比	掩蔽状態
Co^{2+}	5.0×10^{-3}	50	煮沸時掩蔽
"	8.0×10^{-3}	45	"
"	1.4×10^{-2}	40	"
"	2.8×10^{-2}	20	"
"	4.0×10^{-2}	10	常温時掩蔽
"	6.4×10^{-2}	5	"
"	9.8×10^{-2}	5	"
Cr^{3+}	7.4×10^{-2}	50	不完全掩蔽
In^{3+}	9.7×10^{-3}	10	煮沸時掩蔽
"	4.9×10^{-2}	7	"
"	6.1×10^{-2}	5	"
"	9.7×10^{-2}	5	"
"	2.5×10^{-1}	4	"

前報迄の種々のイオンと異り非常に大過剰のスルホサリチル酸を掩蔽するのに必要とすることが明らかである。特に Cr^{3+} の場合は約50倍の大過剰においても完全にアルカリ性溶液中で掩蔽することができず一部 pH 6.2 以上において $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の沈殿を見た。しかしもちろんアルカリ大過剰においては CrO_4^{2-} となり溶解する。ただし, In^{3+} においては常温で掩蔽する場合はモル比で3倍以上でよい。

いずれもこれら錯塩は比較的安定で解離し易く、温度変化に影響され易く、長時間放置によって掩蔽される。

特に温度に対する影響として, Co^{2+} および Cr^{3+} に対して煮沸時脱掩蔽される量を検討した結果を第2表に示す。

第 2 表

金属イオンの種類	金属イオンの添加量 g	[スルホサリチル酸] [金属イオン] モル比	金属イオンの回収量 g	回収率 %
Co^{2+}	0.0979	10	0.0987	100.4
	"	15	0.0943	96.3
	"	20	0.0612	62.5
	"	30	0.0207	21.1
	"	40	0.0022	2.24
	"	45	0.0008	0.82
Cr^{3+}	0.0739	3	0.0591	79.8
	"	15	0.0556	75.1
	"	30	0.0504	68.1
	"	40	0.0409	55.2
	"	50	0.0152	20.6

Co^{2+} の場合は脱掩蔽して沈殿した水酸化物を溶解し、水酸化ナトリウム、臭素で再沈殿して Co_3O_4 として回収率を決定した。

これらの場合はスルホサリチル酸の添加量が多くなると、完全に分離回収することは困難になる。

上述のことより Cr^{3+} はアルカリ性溶液中に掩蔽することは不可能である。強い掩蔽する場合はアンモニウム塩の共存によれば良い。それについては次に述べる。

(b) pH と掩蔽作用。

(i) Co^{2+} : Co^{2+} の掩蔽溶液の pH を変化させると色調の変化がある。すなわち、酸性 (pH 8.4 以下) においては紅色であるが、それ以上においては紫色となり、pH が増加するに従って色は濃くなり 13 以上になると青色を帯びてくる。これは Co-錯塩の色の变化のみでなく、 Co^{2+} の水加物の色の变化にもよっていると考えられる。ただし、pH 10 以上では長時間放置すれば徐々に空気酸化されて赤褐色の沈殿 $\text{Co}(\text{OH})_3$ を生成する。

(ii) Cr^{3+} : NH_4 塩を加えない場合は pH 6.2 で加水分解する。 NH_4 塩を加えると pH の増加に伴い、緑色から紫色を経て赤色へと変化する。これは Cr-錯塩の構造変化によるのみでなく Cr^{3+} の NH_3 錯塩或は CrO_2^- などの形成によると考えられる。

(iii) In^{3+} : pH による色調変化は見られず、pH 12.5 においてはスルホサリチル酸をモル比で約 20 倍添加していても 1~2 時間で白濁し、破蔽される。すなわち、強アルカリでは分解される。

(c) アンモニア性溶液中における挙動。

Co^{2+} の場合は $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ の共存あるいは混合錯塩の存在が推考される。特に Ni^{2+} の場合と比較し、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ の方が $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ より錯度が小さいから³⁾ Ni の場合より複雑になるように考えられる。 Cr^{3+} の場合は NH_4 塩の共存が特に必要である。すなわち、 NH_4

塩の存在においてはスルホサリチル酸の大過剰を添加することによって、 Cr^{3+} を掩蔽することができることを認めた。これは $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ の形成により、スルホサリチル酸- Cr 錯塩との共存によって掩蔽状態に保つことができると考えられる。 NH_4 塩としては塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、酢酸アンモニウムあるいは修酸アンモニウムを添加したが、酢酸および修酸アンモニウムの場合は比較的少いモル比、たとえば 10 倍で掩蔽可能となった。それは酢酸あるいは修酸錯塩の形成によるものと考えられる。

4. 掩蔽溶液よりの分離回収

Co^{2+} , Cr^{3+} および In^{3+} の掩蔽溶液より分離回収する方法として第 3 表に示す方法についてスルホサリチル酸添加による影響を検討した。

第 3 表

金属イオンの種類	分離回収法
Co^{2+}	α -ニトロソ- β -ナフトール法、オキシシ法、硫化物法、 $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 法
Cr^{3+}	安息香酸・アンモニウム法、ピリジンロダンアンモニウム法
In^{3+}	オキシシ法、硫化物法

(a) Co^{2+} の分離

(i) α -ニトロソ- β -ナフトール法による分離： Co^{2+} 掩蔽アルカリ性溶液に塩酸を加えて pH 4 とし、これに 50 % 酢酸に溶解した α -ニトロソ- β -ナフトールの温溶液を加えて、加熱後沈殿を熟成させ、濾過洗浄し Co_3O_4 として秤量して回収率を決定した。その一例を第 4 表に示す。

第 4 表

Co^{2+} の添加量 g	[スルホサリチル酸] [Co] モル比	Co^{2+} の回収量 g	回収率 %
0.0490	0	0.0493	100.6
"	10	0.0495	101.2
"	20	0.0495	101.2
"	30	0.0492	100.4
"	40	0.0495	101.2

本法によれば添加スルホサリチル酸の過剰量による影響は全く認められない。

(ii) オキシシ法による分離⁴⁾： Co^{2+} 掩蔽溶液に酢酸、酢酸ナトリウムを加え pH 約 6 の微酸性となし、オキシシ溶液を加え沈殿を作り、後 15 % 塩酸で溶解し、臭素酸カリ滴定法によって定量し、 Co^{2+} の回収率を決定した。

第 5 表

Co^{2+} の添加量 g	[スルホサリチル酸] [Co] モル比	Co^{2+} の回収量 g	回収率 %
0.0490	0	0.0495	101.2
"	10	0.0493	100.6
"	20	0.0494	100.8
"	30	0.0490	100.0
"	40	0.0497	101.4

結果の一例を第 5 表に示す。

重量法は乾燥時の形が不定のため行なわなかった。本法によるスルホサリチル酸添加による影響は認められなかった。

(ii) 硫化物法による分離：アルカリ性掩蔽溶液に硫化水素を通じ、 CoS を沈殿させ、その濾液中の Co^{2+} を確認した結果モル比 50 倍の大過剰においても、なお Co の存在を認めなかった。従って本法によって分離することが可能であることを認めた。

(iii) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 法による分離⁶⁾：掩蔽溶液に酢酸を加えて僅かに酸性となし、これに亜硝酸カリウムを加えてしばらく煮沸し一夜放置する。沈殿は酢酸酸性 5 % 亜硝酸カリウム溶液で洗浄し、後硫酸に溶解、 NO_2 を駆出し、更に蒸発させ SO_3 の白煙を発生させる。冷後希釈して苛性カリ、臭素を加えて $\text{Co}(\text{OH})_3$ を沈殿させ Co_3O_4 として定量した。その一例を第 6 表に示す。

第 6 表

Co^{2+} の添加量 g	[スルホサリチル酸] [Co] モル比	Co^{2+} の回収量 g	回収率 %
0.0490	0	0.0497	101.4
"	10	0.0311	63.4
"	20	0.0229	46.7
"	30	0.0119	24.3
"	40	0.0095	19.4

第 6 表によればスルホサリチル酸の添加量の増加に伴っての Co 回収率は減少し完全に脱掩蔽されない。ゆえに本法によって Co を分離回収することは不可能である。また $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ の 0.1 M スルホサリチル酸に対する溶解度を検討した結果 pH 6 付近では 20°C で 1.4 g/l という結果を得た。錯度の差のみではなく生成 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 沈殿をも溶解していると考えられる。

(b) Cr^{3+} の分離

大過剰のスルホサリチル酸添加による掩蔽溶液から Cr を分離回収する方法として、第 3 表に示した方法があるが、いずれの方法によっても完全に脱掩蔽することができないことを認めた。

(c) In^{3+} の分離

(i) オキシシ法による分離：実験法は大体 Geilman などの方法¹⁾ によったが検討の結果沈殿生成の pH 領域を以下のように訂正した。すなわち、 In^{3+} のアルカリ性掩蔽溶液をほぼ中和し、その溶液に酢酸アンモニウム 2 g および氷酢酸 2 ml を加えて、pH を約 5 とし、少し加温して後 $70^\circ\sim 80^\circ\text{C}$ で稍過剰のオキシシ酢酸酸性溶液をよく攪拌しながら滴加して沈殿を生成させ、これを 2~3 時間放置してガラス濾過器 (No. 4) によって濾過し、冷水で洗浄後乾燥 (120°C) 秤量した。本法により、スルホサリチル酸添加による影響を検討した結果を第 7 表に示す。

すなわち、スルホサリチル酸を加えて In^{3+} を掩蔽した溶液よりオキシシ法によって In^{3+} を分離回収することは適当であると考えられる。ただし、スルホサリチル酸の添加量が大過剰の場合は不適当である。なお検討の

第 7 表

In ³⁺ の 添加量 g	In ³⁺ の 回収量 g	誤差 mg	[スルホサリチル酸] [In] モル比	沈殿生 成時の pH
0.0500	0.0497	-0.3	—	4.90
"	0.0495	-0.5	3	4.93
"	0.0496	-0.4	5	5.10
"	0.0493	-0.7	10	5.50
"	0.0497	-0.3	30	5.50
"	0.0478	-2.2	50	"
"	0.0455	-4.5	100	"
"	0.0493	-0.7	20	7.10
"	0.0495	-0.5	30	"
"	0.0487	-1.3	50	"
"	0.0452	-4.8	100	"
0.0250	0.0250	+0.0	—	5.50
"	0.0250	-0.0	3	"
"	0.0247	-0.3	5	"
"	0.0248	-0.2	10	"
"	0.0231	-1.9	100	"

結果一般に In³⁺ のオキシ塩は非常にせまい pH 領域 (pH 4.5~5.5) で完全沈殿することを認めたが、スルホサリチル酸の添加によってその pH 領域が大きくなり、4.5 以上 7.1 でも定量的に沈殿することを第7表の結果より認めた。

そして他イオンとの分離においては Mg²⁺ または Pb²⁺ との分離は本法によって可能と考えられるが、Al³⁺ または Ga³⁺ との分離は困難と考えられる。

(D) 硫化物法による分離：アルカリ性掩蔽溶液に酢酸

第 8 表

In ³⁺ の 添加量 g	In ³⁺ の 回収量 g	誤差 mg	[スルホサリチル酸] [In] モル比	沈殿生 成時の pH
0.1000	0.1000	-0.0	—	3.5
"	0.1002	+0.2	3	4.2
"	0.0998	-0.2	5	4.5
"	0.0989	-1.1	10	4.6
"	0.0996	-0.4	20	4.5
"	0.0987	-1.3	50	4.8
0.0700	0.0708	+0.8	—	4.0
"	0.0693	-0.7	5	4.7
"	0.0691	-0.9	10	4.0
"	0.0690	-1.0	30	4.5

アンモニウム 2g および氷酢酸を加えて pH を約 4~5 となし、硫化水素をその溶液に通ずれば In₂S₃ の黄色沈殿を生成する。その沈殿を約 2~3 時間熟成し、冷水洗浄後 2N 塩酸で溶解して硫化水素を追い出した後、塩化アンモニウム・アンモニア溶液を加えて In(OH)₃ として沈殿させ、In₂O₃ として定量する。本法によってスルホサリチル酸の添加量の分離回収におよぼす影響を検討した結果を第8表に示す。

すなわち、第8表より明らかなように pH 4~5 において、In₂S₃ として In³⁺ を掩蔽溶液より分離回収することは適当と考えられるが、スルホサリチル酸の添加量が比較的多い場合は負誤差を生ずる傾向があることを認めた。

5. 結 語

掩蔽条件ならびに掩蔽溶液より分離回収する方法の検討に当り、Co²⁺, Cr³⁺ および In³⁺ についてそれらの条件を検討した結果を要約すれば次の如くなる。

a) 掩蔽に必要なスルホサリチル酸の添加量は Co²⁺ はモル比で5倍以上、Cr³⁺ は大過剰 30 倍以上かつ NH₄ 塩の共存を必要とする。なお In³⁺ は5倍以上を必要とする。また金属イオン濃度が小になるに従いさらに大過剰の添加を必要とする。

b) 三者共に温度変化に鋭敏であるから特に注意を要する。

c) Co²⁺ は強アルカリ (pH 10.0 以上) で長時間放置すれば脱掩蔽される。In³⁺ は pH 約 12 までである。

d) 掩蔽溶液より分離回収する方法は次のとおりである。Co²⁺: α・ニトロソ-β・ナフトール法オキシ法および硫化物法。In³⁺: オキシ法および硫化物法。

終りに本研究に種々御教示を賜った京大理、石橋雅義教授に感謝するとともに、実験に御助力下さった河合保氏に厚く謝意を表する。

文 献

- 1) H. Geilmann and F. W. Wrigge: *Z. anorg. allgem. Chem.*, **209**, 29 (1932).
- 2) 石橋雅義, 田中工, 河合保: 本誌, **5**, 609 (1956).
- 3) J. Bjerrum: *Chem. Rev.*, **46**, 381 (1950).
- 4) R. Berg 著, 宇野昌平訳: オキシによる金属分析法, p. 95.
- 5) W. F. Hillebrand and G. E. F. Lundell: *Applied Inorganic Analysis*, p. 324.

近く本誌の報文の体裁を変え、報文の最初に日本語の要旨をつけることを編集委員会において決定致しました。この要旨は報文を読まなくても、どのようなものであるかがわかるように書いて戴くことを希望します。

長さは、原稿用紙1枚位にお願いします。なお、この外にも体裁を変更する予定ですが、近く投稿注意を本誌に載せますから、これにそって投稿されることを希望します。