☆

Determination of nickel and cobalt with 2-(2-hydroxy-5-methoxyphenylazo)-4-methylthiazole.
[Studies on 2-(2-hydroxy-5-methoxyphenylazo)-4-methylthiazole as an analytical reagent. ·IV.]
Tadasi YANAGIHARA, Nobuhisa MATANO, and Akira KAWASE (National Research Institute for Metals)

Nickel and cobalt gave blue chelate compounds with the reagent at pH 7~9 and these were slightly soluble in water. However, these were easily soluble in organic solvents such as *iso*-amyl alcohol and extraction of these from the

aqueous phase was possible. The results from a continuous variation method (Fig. 3) and a slope ratio method (Fig. 4) showed that metal to reagent ratio of chelate was 1 to 2. The solutions of these chelate compounds in *iso*-amyl alcohol showed the maximum absorption at 620 $m\mu$ for nickel and at 607 $m\mu$ for cobalt which are convenient for estimation. By use of those wave lengths, determinations of trace-amounts of nickel with the sensitivity of 0.0014 γ/cm^2 and that of cobalt with 0.0018 γ/cc were possible.

(Received June 20, 1958)

誘発反応機構の一般的考察および $KMnO_4$ -Fe(II)-Cl⁻ 系の誘発反応と Zimmermann-Reinhardt 試薬の抑制機構について*

石橋 雅義**, 重松 恒信***, 柴田 正三****

酸化還元滴定における誘発反応機構およびその抑制法を検討する。本報においては、誘発反応機構の一般的考察を行い、作用子 (actor), 誘発子 (inductor), 受働子 (acceptor) のほかに、新たに誘発作用子 (inductive actor) を定義した。誘発反応における最も重要な支配子はこの誘発作用子の生成であって、これが作用子から生成される場合を自己誘発 (self induction), 誘発子に起因する場合を相互誘発 (mutual induction) と区別する。

$KMnO_4$ -Fe(II)-Cl⁻ 系の誘発反応は連結反応の自己誘発に属し、作用子は Mn(VII), 誘発子は Fe(II), 受働子は Cl⁻ であり誘発作用子は Mn(VI)[★], Mn(V)[★] である。本誘発反応速度または誘発係数 Fi は、受働子/誘発子の濃度比の減少および酸濃度の減少とともに小さくなる。Zimmermann-Reinhardt 試薬中 Mn(II) の効果は局部的に生ずる誘発作用子 Mn(VI)[★] と反応してすみやかに消失せしめるためである。

1 緒 言

誘発反応は、とくに酸化還元反応にもとづく容量分析または比色分析においてしばしば大きな誤差をあたえる。著者らは、酸化還元滴定における誘発反応について検討し、その誘発反応機構を明らかにしその抑制法を確

立する目的で研究した。本報では、誘発反応機構の一般的考察およびすでに報告したり塩酸溶液における鉄の過マンガン酸容量法における数種の誘発抑制試薬に関連して、 $KMnO_4$ -Fe(II)-Cl⁻ 系の誘発反応について報告する。

2 誘発反応機構の一般的考察

分析化学における誘発反応を連結反応および鎖状誘発反応の二つに大別することができ、酸化還元誘発反応は前者に属する。いま A+B の反応の進行によって、単

* 分析化学における誘発反応の研究 (第1報)

** 京都大学理学部化学教室: 京都市左京区吉田本町

*** 現在京都大学化学研究所: //

**** 名古屋工業試験所: 名古屋市北区平手町

独では反応しないか、またはわずかに反応する $A + C$ の反応が進行したとき、 $A + B$ の反応が主反応であり、 $A + C$ の反応を誘発反応という。この誘発反応機構を明確に理解するために、著者らの新しい定義を含んだ誘発機構にたいする一般式を示す。

まず主反応 $A + B$ によって活性な中間体 $X_{A \cdot B}^{\star}$ が生成し、この中間体が A より活性であって C を誘発酸化化する*。

このように誘発反応において最も重要なことは、主反応における活性中間体の生成である。この活性中間体は一般に遊離基のような性質をもつか、異常原子価を有する金属イオンである。活性中間体すなわち誘発作用子の生成は主反応における A, B の荷電状態の差が大きいほど、換言すれば反応にあずかる電子移動の大きいほど可能性が大きく、従って誘発反応をおこしやすいことになり、反対に一電子移行反応の Ce^{4+}/Ce^{3+} 系ではおこりにくいことになる。事実、本系と $Fe(II)$ の反応は Cl^- を誘発酸化しない。しかし $Ce(IV)-Fe(II)-H_2C_2O_4$ 系は誘発反応を示し、これについては Gopala Rao の報告³⁾がある。本系は受働体 $H_2C_2O_4$ の作用が少し面倒になっているものと思われる。

誘発反応の大きさを示すには通常誘発係数 Fi を用いる。

$$Fi = \frac{\text{equivalent of induced reaction}}{\text{equivalent of primary reaction}}$$

そのほか、必要の場合には主反応と誘発反応を連結して取扱ひ、連結係数 Fc 、連結指数 $C.I.$ を用いる²⁾。

$$Fc = \frac{\text{equivalents of coupled reaction taking place}}{\text{equivalents of primary reaction taking place}}$$

$$C.I. = \frac{\text{equivalents of acceptor reacting in coupled reaction}}{\text{equivalents of inductor reacting in coupled reaction}}$$

* 反応式中 A を作用子 (actor), B を誘発子 (inductor), C を受働子 (acceptor), $X_{A \cdot B}^{\star}$ を誘発作用子 (inductive actor) と名づける。 $X^{\star}$ に $A \cdot B$ のサフィクスをつけたのはこの活性中間体が、作用子および誘発子のいずれからも生成されると考えられるので A あるいは B という意味からである。著者らは $X^{\star}$ が作用子から生成される場合を自己誘発 (self induction), 誘発子から生成される場合を相互誘発 (mutual induction) として区別する。

Fi を決定した条件で滴定を行って実際に得た値 A と Fi の間には、真の値を A° とすると

$$A^{\circ} = \frac{A}{(1 + Fi)}$$

の関係が成立つ。

以上の考え方を例を挙げて示すとよく知られる $Cr(VI)-Fe(II)-I^-$ 系の誘発反応は、

(1)~(3) が主反応で、(1) において生成された誘発作用子 $Cr(V)^{\star}$ は受働子が存在しないときは (2)~(3) と主反応にのみ進行するが、受働子 I^- が存在するとこれを誘発酸化する。本系ではそれぞれ $Cr(VI)$ が作用子、 $Fe(II)$ が誘発子、 I^- が受働子、 $Cr(V)^{\star}$ が誘発作用子であり、連結反応における自己誘発である。

3 誘発反応速度

酸化還元滴定法の実際において一つの消極的な誘発反応の防止は、他の力を借りずに誘発反応速度を減少させることである。そこで主反応速度と誘発反応速度との関係を考察する。

すでに述べたように、誘発反応に実際重要なものは作用子ではなく誘発作用子であり、この $X^{\star}$ の両反応の寄与の大きさがその反応速度の差を決定する。いま両反応の反応速度をそれぞれ v_P, v_I とすると、

B, C はそれぞれ誘発子および受働子で、以後簡略のため見かけの反応速度を考えると、主反応について

$$v_P = k[X^{\star}][B] \cdots \cdots (1)$$

$[X^{\star}]$ および $[B]$ の初期濃度をそれぞれ a, b モルとすると

$$v_P = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \cdots \cdots (2)$$

同様に誘発反応について $[C]$ の初期濃度を c モルとすると

$$v_I = k'[X^{\star}][c] \cdots \cdots (3)$$

$$v_I = \frac{dx}{dt} = k'(a-x)(c-x) \dots\dots\dots (4)$$

上式を変形して

$$v_I = kk'v_P \frac{(c-x)}{(b-x)} \dots\dots\dots (5)$$

一定条件において, $kk'v_P$ は K とおくことができる.

$$v_I = K \frac{(c-x)}{(b-x)} \dots\dots\dots (6)$$

すなわち, 誘発反応速度は誘発子の濃度が大になるほど, いい換えれば, 受働子/誘発子の濃度比が小になるほどおそくなる.

4 $\text{KMnO}_4\text{-Fe(II)-Cl}^-$ 系の誘発反応

本系の誘発反応は古くから知られ Zimmermann⁴⁾ および Reinhardt⁵⁾ の抑制試薬が提出されて以後多くの報がなされた. しかし, 現在にいたるもその抑制作用に関して一致した説明がなされていない. 現在提出されている説明の一つは, ごく平易に反応系の酸化還元電位から解釈する立場で, 他は誘発抑制作用を考えるものである. リン酸の作用は問題ないが, 前者は Mn(II) の添加による過マンガン酸の酸化電位が塩素イオンを酸化不能にまで低下するのであるが, 酸濃度の充分高いときはこれでは説明できない. 後者の立場の定性的な説明は Kolthoff および Sandell⁶⁾ の著書にみられる.

4.1 実験結果

Fig. 1 に受働子/誘発子の値と Fi の関係を示す.

Fig. 1 から明らかなように本系の誘発係数は受働子/誘発子の濃度比の増加とともにまじっており, これは3で誘導した式と一致している.

Fig. 1 Effect of $\text{Cl}^-/\text{Fe(II)}$ on Fi

Fig. 2 Effect of acid concentration on Fi

Fig. 2 には酸濃度と Fi との関係を示した. ただし $\text{Cl}^-/\text{Fe(II)}=5$ のときの結果である.

Fig. 2 から明らかなように, Fi は酸濃度の増加とともにまじっており, その傾斜は Fig. 1 よりもはるかに大きい. この場合, 酸濃度の増加とともに作用子自身の自己分解速度が重なってくることも考えられる.

つぎに Table 1 に著者らの提出した抑制試薬をかかげる.

Table 1 Some preventing reagents of induced reaction in $\text{KMnO}_4\text{-Fe(II)-Cl}^-$ system¹⁾

No.	Preventing reagent/150 ml	Max. concn. of HCl (N)
1	1N MnSO_4 2 ml + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ satn. soln. 10 ml	5.8
2	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1 g	5.0
3	1N MnSO_4 2 ml + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 g	5.0
4	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 4 g	5.0
5	10% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 10 ml + 5% NaF 5 ml	3.8
6	1N MnSO_4 2 ml + $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 1 g	5.0
7	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 1 g	5.0
8	CH_3COONa 4 g	5.0

4.2 考察

$\text{KMnO}_4\text{-Fe(II)-Cl}^-$ 系の誘発反応機構および抑制機構はつぎの反応式に従うと考えられる.

— primary reaction

Cl^- が存在しないときは, さらに反応は進み

— induced reaction

Cl^- が存在すると

Fe(II) と $\text{Mn(V)}^\star$ の反応の結果生成する Mn(V) も活性であると思われ、 $\text{Mn(V)}^\star + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Mn(VI)} + \text{ClO}^-$ の誘発過程も、本誘発反応の厳密な取扱いの場合には考慮すべきである。

— prevented reaction

このとき多量の Mn(II) を添加すると

により $\text{Mn(V)}^\star$ がすみやかに消失する。

(1)~(8) の反応式中、それぞれ Mn(VI) は作用子、 Fe(II) は誘発子、 Cl^- は受働子、 $\text{Mn(V)}^\star$ 、 $\text{Mn(V)}^\star$ は誘発作用子である。すなわち、本系は連結反応の自己誘発に属し、抑制試薬中 Mn(II) の抑制作用は、局部的に生じた誘発作用子 $\text{Mn(V)}^\star$ をすみやかに消失することに起因する。リン酸の作用はいうまでもなく Fe(III) との錯形成である。

つぎに Table 1 に示した抑制試薬についてみると、 F^- 、 $\text{P}_2\text{O}_4^{4-}$ などほリン酸と同じ効果を有する。しかし Mn(II) またはリン酸などの併用なしに硼砂、ピロリン酸など単独でも有効である。これは実験からも明らかのように、酸濃度の減少、すなわち、pHの上昇が誘発係数 Fi を減少せしめる結果である。それゆえ、そのような抑制試薬は数 g の多量を添加することが必要である。

5 結 言

(1) 誘発反応機構の明確な理解のために、作用子、誘発子、受働子のほかに誘発作用子を新しく定義した。このものは誘発反応に当って最も重要な支配子となる。そしてこの誘発作用子が作用子自身から生成される場合を自己誘発、誘発子に起因する場合を相互誘発と区別する。

(2) 誘発反応速度 v_I は、受働子/誘発子の濃度比が小さくなるほど減少する。

(3) $\text{KMnO}_4\text{-Fe(II)-Cl}^-$ 系の誘発反応は連結反応の自己誘発に属し、作用子は Mn(VI) 、誘発子は Fe(II) 、受働子は Cl^- 、誘発作用子は $\text{Mn(V)}^\star$ 、 $\text{Mn(V)}^\star$ である。

(4) $\text{KMnO}_4\text{-Fe(II)-Cl}^-$ 系の誘発係数 Fi は、受働子/誘発子の濃度比の減少とともに小さく、また pH の高いほど小さくなる。

(5) 抑制試薬中の Mn(II) の作用は主反応において生成した誘発作用子 $\text{Mn(V)}^\star$ をすみやかに消失することに起因する。

(日本分析化学会第 6 年会講演)

文 献

- 1) 石橋雅義, 重松恒信, 柴田正三: 本誌, 5, 636 (1956).
- 2) A. E. Medalia: *Anal. Chem.*, 27, 1678 (1955).
- 3) G. Gopala Rao, P. J. Mohan: *Z. anal. Chem.*, 156, 428 (1957).
- 4) K. Zimmermann: *Ber.*, 14, 779 (1881); *Annalen*, 213, 302 (1882).
- 5) C. Reinholdt: *Chem. Ztg.*, 13, 323 (1889).
- 6) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell: "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 3rd Ed., p. 479.

☆

General discussion of induced reaction, induced mechanism of $\text{KMnO}_4\text{-Fe(II)-Cl}^-$ systems, and suppressing mechanism of Zimmermann-Reinholdt reagent. (Study on the induced reaction in analytical chemistry. I.) Masayoshi ISHIBASHI*, Tsunenobu SHIGEMATSU*, and Shozo SHIBATA** (*Chemical Institute, Faculty of Science, University of Kyoto, and **Government Industrial Research Institute, Nagoya)

The mechanism of induced reaction and of its suppressing action in oxidation-reduction titration have been investigated. This report is a general discussion of induced mechanism and the following general formula are proposed:

where A=Actor, B=Inductor, and C=Acceptor the authors define $\text{X}_{\text{A},\text{B}}^\star$ as the "Inductive actor".

The most important controlling factor is the formation of this inductive actor, and its formation from the actor is regarded as self-induction as distinguished from mutual induction caused by inductor.

An induced reaction of the $\text{KMnO}_4\text{-Fe(II)-Cl}^-$ system falls into the category of self-induction of a coupled reaction, in which the actor is Mn(VI) , the inductor is Fe(II) , the acceptor is Cl^- , and the inductive actors are $\text{Mn(V)}^\star$ and $\text{Mn(V)}^\star$. The velocity of this induced reaction and the inductive coefficient Fi are decreased by a decrease in the concentration of acceptor/inductor ratio and by a decrease in the concentration of acid.

The effect of Mn(II) in Zimmermann-Reinholdt reagent is to cause the rapid disappearance of partially formed inductive actor $\text{Mn(V)}^\star$ by reacting with it. (Received Aug. 29, 1958)