報 文

テトラフェニール・アルソニウム・クロライド (TPAC)
の合成とその錫分析への応用*

石橋 雅義, 藤永 太一郎, 佐藤 昌憲**

ポーログラフ法で Sn^{IV} を定量する場合, 微量の TPAC が共存すると, その触媒的作用によって Sn^{IV} の波形が良好になり定量が容易になる. 著者らは TPAC の合成を試み, それを使用して錫の定量条件を検討し, その結果, 錫の定量に最適なる支持塩の組成は $3.5N \text{ HCl}$, $5 \times 10^{-4}M$ TPAC, 10% エチルアルコールであることを知った. 定量可能な範囲は $10^{-3} \sim 10^{-5}M$ であり, 波高測定は $-0.45V$ (対 S. C. E.) で残余電流値を差引いて求めた.

さらに本方法を鉄中の微量錫の定量に応用した. 鉄と錫の共存する比の少ない場合は, 試料溶液にアスコルビン酸を添加して鉄を還元し, 錫を定量するが, 鉄が多量の場合はあらかじめ試料溶液より二酸化マンガンを共沈法で錫を捕集した.

1 緒 言

通常錫のポーログラフ分析には Sn^{IV} の還元波が得難いために Sn^{II} として定量する. ただ Sn^{IV} は強酸性かつ濃塩化物共存下では比較的良好な波形が得られることが知られている. さらに Kolthoff¹⁾ らは Sn^{IV} のテトラフェニールアルソニウムクロライド (TPAC) による電流滴定の研究において, 微量の TPAC 共存が Sn^{IV} の還元波の波形を良好にすることを見出し, これによって $\text{Sn}^{\text{IV}} \sim \text{Sn}^{\text{II}}$ の還元波が錫のポーログラフ分析に用いられることを明らかにした (Fig. 1). TPAC を添加すると SnCl_6^{2-} は錯塩をつくり, 単なる SnCl_6^{2-} より易還元性になるため波形が良好になるのであり, またその錯イオンの形成速度はきわめてすみやかであると考えられ, 次式のような反応が考えられている.

TPAC は現在国内に市販品がないため, 著者らはこれを合成し, Sn^{IV} の定量に用いる条件などを検討し, さらにこの方法を多量鉄中の錫の分析に応用することを試みた.

* ポーログラフ法による分析化学的研究 (第 28 報)

** 京都大学理学部化学教室: 京都市左京区吉田本町

Fig. 1 Polarogrammes of Sn

	$\text{Sn}^{\text{IV}}(M)$	$\text{HCl}(N)$	TPAC(M)
①	—	4.8	10^{-4}
②	10^{-3}	4.8	10^{-4}
③	10^{-3}	4.8	—

2 TPAC の合成

次に示すような順序にしたがって合成した²⁾.

ベンゼン溶媒中に微粒子状金属 Na を入れたものに,

AsCl_3 と $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ を混合した液を滴下しつつ蒸気浴上で反応させ、終了後蒸溜してベンゼンを分離し、エチルアルコール中で氷冷して $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ を得る。次にこれをアセトンに溶解し H_2O_2 を加えて反応させ、蒸溜してアセトンを分離し、氷冷して $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{AsO}$ を得る。次に $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ のエーテル溶液に、ベンゼンに溶解した $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{AsO}$ を滴下し蒸気浴上で加熱反応させる。終了後ベンゼンは傾斜法で分離し残液に濃塩酸を加えて加水分解し氷冷後、生成物を濾過して塩酸およびエーテルで洗滌し、再結晶をくりかえして白色針状結晶 (204~208°C で分解) を得る。

3 錫の定量条件の検討

3.1 装置および試薬

3.1.1 装置 ポーラログラフは島津 RP-2 型ペン記録式装置を、電解瓶は H 型セル (S. C. E. 対極) を使用した。実験は $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽中で行い、除酸素には H_2 ガスを 15~30 分間通気した。滴水水銀電極の特性は $m = 3.185 \text{ mg/sec}$, $t = 3.2 \text{ sec/drop}$ (-0.45V 対 S. C. E., 3.5N HCl , 10% エチルアルコール溶液中で測定)。

3.1.2 試薬

塩化第二錫溶液：金属錫を塩酸に加熱溶解し 10^{-2}M 標準溶液 (約 6N HCl 酸性) を調製。

TPAC 溶液：蒸溜水に溶解し、 10^{-2}M 溶液を調製。

アルコール：純エチルアルコールを再蒸溜して使用。

3.2 実験および結果

3.2.1 TPAC の濃度 Sn^{IV} 10^{-3}M , HCl 4.5N , エチルアルコール 20% (エチルアルコールは TPAC と Sn^{IV} の錯塩の沈澱生成を防止する) なる組成の試料中で TPAC の濃度を $10^{-4} \sim 10^{-3}\text{M}$ の間に変えて Sn^{IV} の波高、半波電位の変化を検討して Table 1 の結果を得た。これによると TPAC の濃度が増加するほど半波電位は正方向に移るが TPAC $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 以上ではいちじるしい変化はなく、波高も減少するので TPAC の適当な濃度は $5 \times 10^{-4}\text{M}$ とした。

3.2.2 塩酸の濃度 Sn^{IV} 10^{-3}M , TPAC $5 \times 10^{-4}\text{M}$, エチルアルコール 20% なる組成の試料中で HCl の濃度を $2.4 \sim 5.5\text{N}$ の間に変化させると Sn^{IV} の波高、半波電位は Table 2 のごとく変化する。すなわち HCl 濃度の増加とともに半波電位は負方向に移り、波高は漸次増加する。以後の実験では HCl 3.5N を使用した。

3.2.3 エチルアルコールの濃度 エチルアルコールは TPAC と Sn^{IV} の錯塩の沈澱生成を防ぐために添

加するのであるが、 10^{-3}M 程度の Sn^{IV} に対しては約 10% 添加でなんら沈澱を生じないので 3.2.2 項の実験と同様に、 Sn^{IV} 10^{-3}M , TPAC $5 \times 10^{-4}\text{M}$, エチルアルコール 10% として HCl の濃度を変えて Table 3 に示すとき結果を得た。したがって TPAC と沈澱を生成するような妨害物質が多量に共存しない場合はエチルアルコール 10% 共存で適当であると考えられる。

Table 1 Effects of the concentrations of TPAC on Sn^{IV} waves

TPAC (M)	10^{-4}	3×10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-3}
$\text{Sn}^{\text{IV}} E_{1/2} (-V \text{ vs. S. C. E.})$	0.26	0.23	0.22	0.22
Diffusion currents† (μA)	5.02	5.09	5.21	5.06

N.B. Sn^{IV} 10^{-3}M , HCl 4.5N , ethyl alcohol 20%.

† Measured at -0.45V (vs. S. C. E.).

Table 2 Effects of the concentrations of HCl on Sn^{IV} waves

HCl (N)	2.4	3.0	3.6	4.5	5.5
$\text{Sn}^{\text{IV}} E_{1/2} (-V \text{ vs. S. C. E.})$	0.19	0.20	0.20	0.22	0.24
Diffusion currents† (μA)	4.36	4.66	4.91	5.21	5.30

N.B. Sn^{IV} 10^{-3}M , TPAC $5 \times 10^{-4}\text{M}$, ethyl alcohol 20%.

† Measured at -0.45V (vs. S. C. E.).

Table 3 Effects of the concentrations of HCl on Sn^{IV} waves

HCl (N)	2.4	3.0	3.6	4.5	5.5
$\text{Sn}^{\text{IV}} E_{1/2} (-V \text{ vs. S. C. E.})$	0.15	0.17	0.19	0.22	0.24
Diffusion currents† (μA)	4.11	4.88	5.35	5.64	5.71

N.B. Sn^{IV} 10^{-3}M , TPAC $5 \times 10^{-4}\text{M}$, ethyl alcohol 10%.

† Measured at -0.45V (vs. S. C. E.).

3.2.4 Sn の検量線 以上の検討により 3.5N HCl , $5 \times 10^{-4}\text{M}$ TPAC, 10% エチルアルコールという組成の基礎液が Sn^{IV} の定量に適当であることがわかったので、本基礎液に Sn^{IV} の標準溶液を用いて検量線を作った。Fig. 2 に示すように Sn^{IV} の $10^{-3} \sim 10^{-5}\text{M}$ の範囲で濃度と拡散電流値の間に比例関係が成立する。波高は -0.45V (対 S. C. E.) で測定し残余電流を差引いて求めた。

3.2.5 妨害イオンの影響 通常塩酸酸性溶液で Sn^{IV} と接近した還元波を示すイオンおよび TPAC と反応し沈澱を生じるイオン (10^{-3}M) について本基礎液中での半波電位を測定して Table 4 の結果を得た。すなわち Cu , Sb , Bi は Sn^{IV} と重なり、 As は漸次電流が上昇する緩徐な波で Sn^{IV} の波形を悪くする。また

Fig. 2 Calibration curve

TPAC と沈澱する Cd, Zn は $10^{-3}M$ 程度でも本基礎液では沈澱は生成せず Sn^{IV} の定量を妨害しない. Pb の挙動は特異的であり³⁾, Sn^{IV} と共存する場合, 後放電者である Pb の濃度の増加とともに Sn^{IV} の半波電位が漸次負方向に移る. この現象はとくに Pb の濃度が $5 \times 10^{-3}M$ 以上でいちじるしいが Sn の拡散電流値にはなら影響しない. またこの現象は Kolthoff も述べているごとく TPAC が存在しなくても同様に起きる. アニオンでは Br^- , F^- は Sn^{IV} に影響しないが WO_4^{2-} , ClO_4^- は $10^{-3}M$ 程度共存すると沈澱を生じ Sn の波形が悪くなる.

4 鉄中の錫の分析

4.1 アスコルビン酸による鉄の還元

Fe^{III} は塩酸酸性では加電圧 0 において拡散電流を示すので, 通常電解除去または塩酸ヒドロキシルアミンによる還元で Fe の妨害を除去するのであるが, Sn^{IV} はアスコルビン酸によってはなら作用を受けず³⁾, また Fe は溶液を加熱するなどの操作なしですみやかに還元されるので, この場合アスコルビン酸を使用した. ただしアスコルビン酸は水溶液として保存すると分解しやすいので固体のまま試料溶液に加えた. まず硝酸第二鉄溶液にアスコルビン酸を添加するに, Fe として 0.3 g の試料

は, アスコルビン酸約 1 g の使用によって 2~3 分以内に Fe^{III} は還元され全く還元波を示さないことがわかった.

4.2 合成試料についての検討

実試料として鉄鋼中の錫 (約 0.01~0.03%) を定量する場合の予備実験として電解鉄に Sn^{IV} の標準溶液を種類の量添加して試料を作った. ただし実試料では Cu, As などが共存して 3.2.5 項で検討したごとく, Sn^{IV} の定量を妨害すると考えられるので二酸化マンガンを Sn^{IV} を共沈させる方法⁴⁾をとった.

4.2.1 試薬

鉄: 電解鉄.

Sn^{IV} : 3.1.2 項と同じ第二錫標準試料 ($10^{-2}M$) を使用.

$MnSO_4$ 溶液: 20% 溶液を調製.

$KMnO_4$ 溶液: 3% 溶液を調製.

H_2O_2 : 30% 試薬を使用.

アスコルビン酸: 武田薬品製, 純結晶を使用.

4.2.2 操作法 電解鉄 1 g を秤量し, Sn^{IV} 標準試料各種量および 1:2 の硝酸 60 ml を添加し加熱溶解後, 水 30 ml, 硫酸マンガ溶液 4 ml を加えて煮沸し, 過マンガ酸カリ溶液 2 ml を徐々に滴下し, 生じた二酸化マンガンの沈澱を約 5 分間放置後ろ過し, 沈澱を温水で洗滌したのち, これを 3N HCl 5 ml および 2, 3 滴の過酸化水素を用いて溶解する. 溶液を煮沸して H_2O_2 を分解させ, 濃縮して約 2 ml とし, 冷却後少量の水を加え, アスコルビン酸をやや過剰の固体が残る程度 (約 2 g) に添加して, 二酸化マンガに共沈した Fe を還元する. ついで濃塩酸, TPAC エチルアルコールを 3.2.4 項で記した濃度になるよう添加して, 計 20 ml とする. 一部分を電解瓶にとり除酸素後ポーラログラムを記録し, $-0.45V$ (対 S.C.E.) で拡散電流値を測定する.

4.2.3 結果 Table 5 に示すごとく Sn 0.5 g 以下では定量的に共沈することがわかった. また定量の場合, 溶液中に $MnCl_2$ が多量共存しても Sn の定量には差支えない. なお実試料と同程度の Cu (約 $10^{-3}M$), As (約 $5 \times 10^{-4}M$) を Sn を含まない試料について電解鉄とともに上記の共沈操作を行ったが, ポーラログラム

Table 4 Half-wave potentials of diverse ions

Ions	Cu	Bi	Sb	Pb	Cd	Zn	As ^{III}	WO ₄ ²⁻	ClO ₄ ⁻	Br ⁻	F ⁻
$E_{1/2}(-V \text{ vs. S.C.E.})$	0.09 0.39	0.24	0.25	0.59	0.89	NR	0.12†	NR	NR	NR	NR

N.B. NR: Not reduced.

† Tangent potential.

上で Sn^{IV} の定量を妨害するほど二酸化マンガんに共沈しないことがわかった。またアスコルビン酸はやや過剰に溶液中に微量固体が残る程度に加えた方が Fe^{II} の酸化を防ぐのによい。

4.3 実試料の分析

2種類の鉄鋼試料を用い 4.2.2 項と同様に試料 1g を秤量し、溶解後二酸化マンガんに共沈させた Sn を定量し、Table 6 の結果を得た。

Table 5
Recovery of Sn
(Fe 1 g)

Sn added(mg)	found(mg)
1.00	0.94
0.50	0.49
0.25	0.25
0.10	0.11
0.075	0.076

Table 6
Determination of Sn
in steel (Sample 1 g)

	Polaro. (%)	Chem. method††(%)
Steel(A)†	0.022	0.024
Steel(B)†	0.034 _s	0.036

† B. O. H. steel.

†† Iodometric determination.

5 結 言

Sn^{IV} の還元に接触的に作用して波形を良好にし Sn^{IV} の定量を可能にする TPAC を合成し、これを用いて Sn の定量条件について検討し、最適なる基礎液の組成として、3.5N HCl, $5 \times 10^{-4}M$ TPAC, 10% エチルアルコールを選んだ。また本基礎液を用いれば、鉄鋼中の 0.01~0.03% 程度の Sn を二酸化マンガんと共沈させたのち、定量しうることを明らかにした。

本研究に使用した鉄鋼試料は富士製鉄株式会社広畑製鉄所から提供されたものであり、ここに厚く謝意を表する。なお本研究の主試薬 TPAC は米国に市販品があるがきわめて高価であり、かねて各方面からその合成が要望されていたものである。昭和 30 年、われわれの研究室ではこれが合成法を種々検討したのち、前記のように成功したものであって、これが合成にあたっては大学院生、石田孝信君らの協力に負うところが多い²⁾。ここにこれら協力者諸君に謝意を表するとともに、合成し得た試薬の一部は、比較のために三菱金属鉱業株式会社が輸入し

た TPAC と交換し、また当時、広島大学理学部分析化学研究室²⁾には、懇望により本製法の詳細を伝授するとともに、一部を供与したことを附記する。

(日化第 9 年会において講演、1956 年 4 月)

文 献

- 1) I. M. Kolthoff, R. A. Johnson : *Anal. Chem.*, **23**, 574 (1951).
- 2) 石橋雅義, 藤永太一郎 : ポーラログラフイーの研究, **3**, 101 (1955).
- 3) M. Susic, I. Gal, E. Cuker : *Anal. Chim. Acta*, **6**, 586 (1954).
- 4) 後藤秀弘, 池田重良, 渡辺四郎 : 本誌, **3**, 320 (1954).
- 5) 品川睦明, 松尾博, 中島史登 : 工化, **60**, 1409 (1957).

Synthesis of tetraphenyl-arsonium chloride and its application to the determination of tin. (Studies on the polarographic method of analysis. XXVIII.) Masayoshi ISHIBASHI, Taitiro FUJINAGA, and Masanori SATO (Chemistry Institute, Faculty of Science, University of Kyoto)

In the polarographic analysis of micro quantities of tin (IV), the reduction wave of $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ is better defined by the addition of traces of tetraphenyl-arsonium chloride (TPAC) to the sample solution.

The authors synthesized TPAC starting from $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ and AsCl_3 ; and the optimum conditions for the quantitative analysis of tin were investigated. It was found that a supporting electrolyte composed of 3.5N HCl, $5 \times 10^{-4}M$ TPAC and 10% ethyl alcohol was the most suitable for the present purpose. The diffusion current of tin was measured at -0.45 volt vs. S.C.E., and $10^{-3} \sim 10^{-5}M$ tin could be analysed quantitatively.

The method can be applied to the analysis of tin in iron and steel samples: trace amounts of tin in iron are coprecipitated with manganese dioxide as carrier, and the contaminated ferric ion is reduced to the ferrous state by ascorbic acid; and the remaining tin in the solution is determined polarographically according to the recommended procedure described. 0.02~0.04% tin in iron and in steel was analysed, and the results are reported.

(Received Mar. 9 1958)