素溶液で抽出する。同じ実験を3回くりかえしたが、回収率は 92.5, 92.3, 92.2% とおおむね良好であった。

本研究に対し御指導を賜った箱守新一郎教授に厚く感謝の意を表する。

(昭和30年10月, 日本分析化学会第4年会および昭和31年4月, 日本化学会第9年会において講演)

文 献

- 1) H. Fischer: *Wiss. Veröff. Siemens-Konz.*, **4**, 158 (1925); *C. A.*, **20**, 3660 (1926).
- 2) H. Fischer, G. Leopoldi, H. Uslar: *Z. anal. Chem.*, **101**, 1 (1935).
- 3) H. Cowling, E. J. Miller: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 145 (1941).
- 4) H. J. Wichmann: *ibid.*, **11**, 66 (1939).
- 5) H. Irving, R. J. P. Williams: *J. Chem. Soc.*, **1949**, 1841.
- 6) P. A. Clifford, H. J. Wichmann: *J. Assoc. Official Agr. Chem.*, **19**, 130 (1936).
- 7) H. Irving, G. Andrew, E. J. Risdon: *J. Chem. Soc.*, **1949**, 541.
- 8) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1906 (1941).
- 9) I. M. Koreman: *J. Gen. Chem.*, (U. S. S. R.), **16**, 157 (1946); *C. A.*, **40**, 7034 (1946).
- 10) J. H. Jonte, D. S. Martin, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2052 (1952).
- 11) B. Tremillon: *Bull. soc. chim. France*, **1954**, 1156.
- 12) L. P. Biefeld, T. M. Patrick: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 275 (1942).
- 13) H. Irving, C. F. Bell, R. J. P. Williams: *J. Chem. Soc.*, **1952**, 356.
- 14) 小川欣也: 日化, **77**, 144 (1956); **78**, 438 (1957).
- 15) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 2nd Ed., p. 106 (1950), (Intersci. Pub. Inc., N. Y.).
- 16) E. C. Dawson: *Analyst*, **73**, 618 (1948).
- 17) 黒田和夫: 日化, **64**, 186 (1943).

- 18) 木村健二郎, 池田長生, 馬淵久夫: *Radioisotopes*, **3**, No. 2, 74 (1954).
- 19) L. Erdey, G. Rady, V. Fleps: *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, **5**, 133 (1954); *C. A.*, **49**, 8733 (1955).
- 20) H. Friedeberg: *Anal. Chem.*, **27**, 305 (1955).

☆

Studies on the solvent extraction of silver dithizonate using radioactive silver. (Studies on the solvent extraction using radioactive isotope. I.) Nobuo SUZUKI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University)

The extraction of silver by dithizone-carbon tetrachloride in sulfuric acid acidity is improved by the use of an excess of reagent; and the range of extraction is increased towards the acidic side. In the case of using dithizone-chloroform solution, the range of extraction is shifted towards still lower acidity. With nitric acid and perchloric acid, the rate of extraction is lowered with an increase in acidity. The effect of the presence of Cl^- , Br^- , and I^- in 0.5N sulfuric acid acidity is great, but the disturbing influence of Cl^- can be avoided by raising the pH. The presence of salts such as borax, disodium hydrogenphosphate, sodium acetate, potassium citrate, and sodium tartrate causes practically no interference. However, the presence of sodium and potassium salts (as nitrates) in a comparatively higher concentration has an unfavorable effect on the extraction. Copper also interferes, but it can be masked with EDTA. The recovery of silver from a synthetic solution of plant ash was 92%.

From the rate of extraction in the presence of Cl^- of complex chloride salt as a competitive complex the value of the extraction constant of silver dithizonate, was found to be 2.1×10^7 .

(Received Sept. 1, 1958)

チオシアン酸塩によるコバルトの溶媒抽出法の検討*

鈴木 信男**, 室井 俊一郎***

酢酸エチル5容とイソアミルアルコール1容の混合溶媒を用いた場合, チオシアン酸塩による微量のコバルトの抽出率は pH 1~7 にわたりほとんど変わらない。また抽出にはチオシアン酸塩の大過剰を必要とする。単一溶媒として酢酸エチルを用いた場合も抽出の様子はほぼ同様であるが抽出率は幾分わるい。イソアミルアルコール, エチルエーテルなどを用いた時は, この順で抽出率はいちじるしく悪化する。また水相にアセトンを添加した場合は単一溶媒による抽出率は増大する。また共存塩類として塩化カリウム添加の場合も抽出率はよくなる。これらの点について若干の考察を加え, とくに混合溶媒の作用が錯塩生成と分配の過程に効果的であるために単一溶媒よりもすぐれているものと推察した。

* 放射性同位元素を用いる抽出法の研究 (第2報)

** 東北大学理学部化学教室: 仙台市片平丁

*** 現在 東邦電化 K. K.: 福島県日和田町

1 緒 言

1875年に H. W. Vogel¹⁾は、コバルトの水溶液にアセトンとチオシアン酸塩を加えると美しい青色をあたえる鋭敏な定性反応を見出した。その後 E. S. Tomula²⁾はこの方法をコバルトの定量に用いた。さらにこの錯塩の有機溶媒による抽出を試みたのは F. P. Treadwell³⁾で、かれはイソアミルアルコール単独またはエチルエーテルとの混合溶媒を用いた。その後 R. S. Young⁴⁾は抽出後比色定量をおこない好結果を得ている。

しかし一方、微量コバルトの濃縮という立場から抽出法そのものの検討が望まれておりながら、いつも微量コバルトを簡便に定量する方法がなかったためにあまり多くを期待できなかった。近年、放射性同位元素が抽出法の検討にも便利に用いられはじめ、R. A. Sharp⁵⁾はニッケルとコバルトの分離を目的とした研究を報告しているが、著者らも ^{60}Co をトレーサーとしていくつかの基礎検討をおこなった。

2 試 薬

放射性コバルト：担体を含む ^{60}Co の塩化物の稀塩酸酸性溶液である。放射化学的純度は満足できるものであると思われるが、念のためもっとも混在のおそれのある放射性鉄の有無を検した。すなわち、 ^{60}Co 溶液に非放射性鉄を担体として加えた後、エーテル抽出をおこない、その抽出液の放射能を調べたがほとんど検出されなかった。よって放射化学的純度は満足できるものと認め、これ以上の精製はおこなわなかった。

コバルト標準溶液：特級硫酸コバルトを硫酸アンモニウムとの複塩の形で再結晶したものより $\text{Co } 0.5 \text{ mg/ml}$ の溶液を調製した。

^{60}Co でラベルしたコバルト溶液： ^{60}Co は無担体ではないが実験のつごう上、さらに上記コバルト標準溶液を担体として加えた。毎回の実験にはこれを適当に希釈しその $1\sim 2 \text{ ml}$ (Co として $5\sim 10 \mu\text{g}$) を用いた。

チオシアン酸アンモニウムおよびチオシアン酸カリウム：特級品を用いた。

塩化カリウム：特級品を再結晶した。

緩衝溶液：試薬類はすべて特級品を再結晶再蒸留したものより Clark-Lubs の処法にしたがって調製した。

有機溶媒：酢酸エチル、イソアミルアルコール、エチルエーテルおよびアセトンはいずれも市販 1 級品を 2 回蒸留して使用、とくに脱水はしていない。

水：蒸留水をさらに再蒸留して用いた。

3 測定器および測定法

放射能測定には Nuclear Instrument & Chemical Corp. 製シンチレーションカウンタ Model 172 を用いた。

試料溶液を径 $1.73\pm 0.01 \text{ cm}$ の試験管に移し、水または有機溶媒を加えて正確に 5 ml とし測定する。

このような γ 線測定法においては測定の誤差は少なく再現性もすぐれている。念のため ^{60}Co でラベルしたコバルト溶液を種々の量とり計数値の比例性について調べたが、Fig. 1 のとおりできわめて良好である。また試料溶液の密度の変動が計数値に影響する可能性についても調べた。すなわち、エチルアルコールを種々の量加えて密度を小にした場合と、チオシアン酸アンモニウムを加えて大にした場合について調べたが、いずれも計数値への影響はみとめられなかった。そのうちチオシアン酸塩添加の場合についていくつかの結果を示すと Table 1 のとおりで、計数値の誤差範囲内の変動しかないし再現性もすぐれている。

Table 1 測定値の再現性

^{60}Co 採取量 (ml)	4M NH_4SCN 添加量 (ml)	水 添加量 (ml)	測定値 (cpm)
2.0	0	3.0	1158
2.0	0	3.0	1125
1.0	0	4.0	575
1.0	0.5	3.5	576
1.0	1.0	3.0	568
1.0	2.0	2.0	561
1.0	4.0	0	564

Fig. 1

4 実験および結果

4.1 実験操作

^{60}Co でラベルしたコバルト溶液(コバルトについて $10\ \mu\text{g}$) およびチオシアン酸塩溶液, 場合によってはその他の溶液を分液ロートにとり, さらに水を加えて全容 $10\ \text{ml}$ としよく混和してから有機溶媒を加えて 200 回振りまぜる. 静置し液相の分離を待って有機相を分け放射能を測定する. なお実験はすべて室温 $15\sim 16^\circ\text{C}$ でおこなった.

4.2 pH の影響

相当高濃度のチオシアン酸塩を添加するため緩衝溶液はその本来の pH 値よりかなりの変動を示す. そこでチオシアン酸アンモニウムの濃度が水相について 1.3M の条件で, 緩衝溶液 $5\ \text{ml}$ とし水を加え容積を整えて混合溶媒で抽出し, 分液後水相の pH を島津製ガラス電極 pH メーター GU 1 型で測定した.

混合溶媒としては, 種々の組合せが用いられているが⁽⁴⁾, もっともよいといわれるイソamilアルコール 1 容と酢酸エチル 5 容の混合溶媒 $5\ \text{ml}$ を用いた. 結果は Fig. 2 のとおりで pH $1\sim 7$ の範囲にわたり抽出率に差はない.

Fig. 2 pH の影響

4.3 チオシアン酸塩の濃度の影響 (混合溶媒)

チオシアン酸塩の濃度が大になると水相に対する有機溶媒の溶解度も大になってきて, ある濃度以上では両相はまじわりあってしまっ分離不可能となる.

チオシアン酸塩の種々の濃度で, 予備実験にしたがって混合溶媒の添加量を加減して抽出後有機相が常に $3\ \text{ml}$ であるような条件でおこなった. 水相の pH は厳密に求めなかったが, さきの実験よりみて pH にはとくに考慮を必要としない. チオシアン酸カリウムとチオシ

ン酸アンモニウムについておこなったが Fig. 3 のとおりである.

Fig. 3 チオシアン酸塩濃度の影響 (混合溶媒)

○—○ チオシアン酸アンモニウム
×---× チオシアン酸カリウム

4.4 チオシアン酸アンモニウムの濃度の影響 (酢酸エチル)

ここでは単一溶媒として酢酸エチルを用いた. なおこの場合も抽出時の有機相の容積は $3\ \text{ml}$ である. 結果は Fig. 4 のとおりである.

Fig. 4 チオシアン酸アンモニウム濃度の影響 (単一溶媒)

4.5 無関係塩の影響

いわゆる無関係塩とみなされる塩化カリウムの飽和溶液を種々の量加え, チオシアン酸カリウム 1.3M の条件で混合溶媒 $4\ \text{ml}$ を用いて抽出したが, 結果は Table 2 のとおりである.

Table 2 塩化カリ添加の影響

KCl 濃度 (M)	抽出率 (%)
0	69.9
0.28	77.3
0.57	80.5
1.13	93.2

4.6 二、三の単一溶媒による抽出

単一溶媒として酢酸エチル、イソアミルアルコールおよびエチルエーテルをえらび、抽出時の有機相が 2ml になるような量を用いて抽出をおこなった。なおこの実験では水相は 3ml、チオシアン酸アンモニウムの濃度は 1.6M である。結果は Table 3 のとおりである。

Table 3 単一溶媒による抽出

溶 媒	抽出率 (%)
酢 酸 エ チ ル	74.6
イソアミルアルコール	43.6
エチルエーテル	5.1

4.7 アセトン添加の影響

アセトンの添加で青色のコバルトチオシアン錯塩の発色がみられることはよく知られている。そこでチオシアン酸カリウムの濃度 1.7M で、種々の量のアセトンを添加した水溶液より、単一溶媒としてイソアミルアルコール 3ml を用いて抽出した結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 アセトン添加の影響

4.8 エチルエーテル-イソアミルアルコール系混合溶媒による抽出

R. S. Young ら⁴⁾ はこの系の 1:3 容の混合溶媒を

用いているが、池田⁵⁾ によれば、この系の溶媒による抽出相の分子吸光係数は他の系のそれよりも大分低い価を示している。そこでチオシアン酸カリウムの濃度を 2.2 M とし、エチルエーテルとイソアミルアルコールの混合比の異なる混合溶媒 5ml で抽出したのが Fig. 6 である。

Fig. 6 混合比の異なるエチルエーテル-イソアミルアルコール混合溶媒による抽出

4.9 コバルトの量

以上の実験においてコバルトは常に 10 μg 用いておこなったが、より微量ないし比較的に多量のコバルトの抽出が本法により良好にできるかどうかを調べた。チオシアン酸カリウムの濃度 1.68M の条件でイソアミルアルコールと酢酸エチル 1:5 容の混合溶媒 5ml を用い抽出したが、結果は Table 4 のとおりで 0.6 μg~1 mg の範囲ではいずれも抽出率はほぼ 90% であった。

Table 4

Co (μg)	抽出率 (%)
0.6	92.5
10	91.3
110	88.0
1010	89.7

5 考 察

Fig. 2 のとおり pH のかなり広い範囲にわたり抽出率の変化はない。N. S. Bayliss ら⁷⁾ によれば pH 3.4 で最大抽出率を示し pH により差異ありとしている。実験条件が異なるから直接比較はできないが、本抽出法ではチオシアン酸塩の濃度は相当大でなければならないから、それは同時に緩衝作用も呈して別に厳密に pH を調節する必要はない。

コバルトチオシアン錯塩の生成反応は段階的にすすむが、チオシアン酸塩があまり過剰でない条件では、まず

の反応がおこり, 大過剰のチオシアン酸塩の存在で

ができる^{8)~11)}。

著者らは別にこのような反応について分光学的に調べ k_1 として大略 9 を得た¹²⁾。 k_2 の計算はしておらないがかなり小さな値であろう。しかるに抽出相の吸収スペクトルを調べてみると, この $\text{Co}(\text{SCN})^+$ は抽出されておらず, $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ で代表されるような種が抽出されるということもわかった¹²⁾。

そこで当然抽出率を大にするためには大過剰のチオシアン酸塩を用いなければならない。実際に Fig. 3, 4 のとおりで予想どおり相当高濃度にチオシアン酸塩を用いなければならないことがわかる。しかし, ある程度以上の濃度になると抽出率はかえって低下し, さらに濃度が増大すれば液相の分離は不完全となり抽出不可能となる。このような現象よりみて, チオシアン酸塩が高濃度になるほど二相間の相互溶解度も増大し, 二相の性質が似通ってくるということと抽出率の低下は関連があるようにみえる。

いちおう無関係塩と考えられる塩化カリウムを加えた場合には添加量とともに抽出率は顕著に増大する (Table 2)。そしてチオシアン酸塩のみを大量に用いた時に得られる最大抽出率と等しい良好な抽出率が得られる。この際チオシアン酸カリウムの濃度は 1.3M といった比較的低い濃度であるから, チオシアン酸塩単独では高濃度が必要であったということは, チオシアン酸塩自身で塩析と同じ役目も果していると考えられる。

コバルトの水溶液にチオシアン酸塩を加え, これに水に易溶の有機極性溶媒であるエステル, エーテル, アルコールやケトン類を加えると, いずれも青色を呈しチオシアン錯塩の生成が認められる。これらの事実にもとづいて A. K. Babko ら⁹⁾ は $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ の生成定数の逆対数が水溶液の透電定数に逆比例することを報告し, P. W. West ら¹³⁾ も同じような関係を認めている。

単一溶媒による抽出率は Table 3 のとおり酢酸エチル, イソアミルアルコール, エチルエーテルの順でしかも大きな違いがある。これら 3 種の溶媒の透電定数は大約 6, 8, 4 で大差なく, 水の溶解度はイソアミルアルコールが幾分小さいが大差はない。であるから Babko らの関係にしたがえば, これら 3 種の溶媒の存在ではチオシアン錯塩の生成にはあまり大きな差はないであろう。

したがってもし錯塩の分配率に差がないとするならば, これら 3 種の単一溶媒による抽出率はほとんどどれも同じ程度でなければならない。しかし実際には抽出率に大差があらわれたが, このことは錯塩の分配率すなわち, 溶媒の抽出能が異なることを示している。

Fig. 5 はアセトンを加えて水溶液の透電定数を変えた上で, 水に難溶のイソアミルアルコールによる抽出率がどう変るかを示したものである。当然アセトンを加えれば錯塩生成は容易になり, その結果イソアミルアルコールによる抽出率が上昇する。

エチルエーテル-イソアミル系混合溶媒では (Fig. 6) エチルエーテルだけの場合は抽出率は低く, イソアミルアルコールが加わるにしたがって上昇し, ある極大の抽出率を経る。ここでエチルエーテルは錯塩生成を促す作用は大きいが単独での抽出能は低い。これに反しイソアミルアルコールは水への溶解度も小さく, 水溶液の透電定数を変え錯塩生成を助長する作用が弱いであろうが, 抽出能は比較的大きいゆえと考える。

いろいろな組合せの混合溶媒が試みられ, これが単一溶媒よりすぐれていることが経験的に知られているが, 実は混合溶媒の内容は, 錯塩生成作用の強い溶媒と抽出能の大きい溶媒との組合せにより, 全体としての抽出率を大にしていることであろう。

本研究に対し御指導を賜わった箱守新一郎教授に厚く感謝の意を表する。

(昭和31年11月, 日本分析化学会第5年会において講演)

文 献

- 1) H. W. Vogel: *Ber.*, 8, 1533 (1875).
- 2) E. S. Tomula: *Z. anorg. Chem.*, 83, 6 (1931).
- 3) F. P. Treadwell: *ibid.*, 26, 108 (1901).
- 4) R. S. Young, J. A. Hall: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 264 (1947).
- 5) R. A. Sharp, G. Wilkinson: *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6519 (1955).
- 6) 油田重良: 本誌, 2, 218 (1953).
- 7) N. S. Bayliss, R. W. Pickering: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 446 (1946).
- 8) A. K. Babko, O. F. Drako: *Zhur. Obshchei Khim.*, 19, 1809 (1949); *C. A.*, 44, 1355 (1950).
- 9) A. K. Babko, O. F. Drako: *ibid.*, 20, 228 (1950); *C. A.*, 44, 5684 (1950).
- 10) A. Kiss, P. Csokan: *Z. Phys. Chem.*, A 186, 239 (1940).
- 11) M. Lehne: *Bull. soc. chim. France*, 1951, 76.
- 12) 室井俊一郎, 鈴木信男: 本誌投稿中.
- 13) P. W. West, C. G. de Vries: *Anal. Chem.*, 23, 334 (1951).

Studies on the solvent extraction of cobalt thiocyanate complex using radioactive cobalt. (Studies on the solvent extraction using radioactive isotope. II.) Nobuo SUZUKI and Shunichiro MUROI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University)

Extraction of cobalt as thiocyanate has been investigated using ^{60}Co tracer. There is practically no effect of pH in the range 1~7. Although it is necessary to use thiocyanate in large excess for extraction, the rate of extraction is decreased above a certain limit of concentration. The presence of coexisting salts gives an increased rate of extraction. An addition of

acetone to an aqueous solution gives an increase in the rate of extraction by *iso*-amyl alcohol. The extraction with a mixed solvent composed of various ratios of *iso*-amyl alcohol and ethyl ether is better than using a single solvent; in particular, a mixed solvent in the ratio of 3:1 is good. These various problems are discussed and the conclusion reached that the use of this kind of mixed solvent is superior as an extraction solvent, since using the mixed solvent is effective for two processes, that of complex salt formation and also of partition.

(Received Sept. 1, 1958)

ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム吸光光度法 によるバナジウム定量方法の応用に関する研究

(鉄鉱石, 鋼滓, 二酸化マンガンの, チタン工業原料)
およびその中間品のバナジウムの定量

深 沢 力, 高林 良和*, 平野 四蔵**

鉄鉱石はリン酸溶解法により, 鋼滓, セメント, 二酸化マンガンの試料を溶解後バナジウムを水酸化第二鉄と共沈させて妨害元素から分離捕集し, またイルメナイト, チタン滓は炭酸アルカリで溶融分解して熱水で抽出したものを汙別し, その汙液から, 炭素質物質は炭酸ナトリウムと混合して燃焼後鋼滓と同様な方法により, 四塩化チタン, 金属チタンは硫酸に溶かしたのち硫酸白煙を発生させて塩酸を除き, あるいはチタンを酸化したのち, それぞれジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム吸光光度法によりバナジウムを定量した。分析方法とともに実際試料を分析した結果について報告する。

緒 言

著者らは微量のバナジウムの定量にジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを用いよい結果をえ, 砂鉄¹⁾, 食塩水²⁾, 鉄鋼, フェロアロイ³⁾, 粘土類⁴⁾などに含まれる微量のバナジウムの定量に応用した。その後この方法は少し操作を変えると簡単に種々の試料に応用できることがわかったので二, 三応用した結果をまとめて報告する。

試薬および装置

ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液(0.05%):
メルク製品を水溶液として用いた。

バナジウム標準溶液: バナジン酸アンモニウムを水に溶解し, バナジウム含有量は過マンガン酸滴定法によ

* 名古屋大学工学部工業分析化学教室: 名古屋市千種区不老町

** 現在 東京大学工学部工業分析化学教室

て標準した。1 ml 中に 103 γ または 98 γ を含有している溶液を使用した。

硫酸第二鉄溶液: 試薬特級鉄明バン 86g を硫酸(1+1) 2 ml および水に溶解し 250 ml にし, 1 ml 中に鉄(Fe) 約 0.04 g を含むものを使用した。

その他塩化アンモニウム, リン酸, 硫酸, アンモニア水, 炭酸ナトリウムなどは試薬一級を用いた。

吸光度の測定には平間光電管式光電光度計を用いた。

1 鉄鉱石および滓中のバナジウムの定量

1.1 鉄鉱石中のバナジウムの定量

鉄鉱石中のバナジウムの定量は砂鉄¹⁾の場合に準じて操作すればよかった。ただしこの場合は砂鉄のようにチタン含有量が大きくなく, 試料も溶けやすいので試料採取量は 0.2 g にした。本法によって国産鉄鉱石中のバナジウムを定量した結果を Table 1 に示した。なお通常成分の分析値も付記した。