液で逆滴定する。赤色が現われ始める点が終点である。次式によりライムを算出する。

$$\text{CaO}(\%) = \frac{\{N/20 \text{ EDTA 添加量 (ml)} - M/20 \text{ Ca}^{2+} \text{ 消費量 (ml)}\} \times 0.2804}{\text{試料 (g)}}$$

もちろんこの方法では全カルシウムが定量されるので、フッ化カルシウムなどが多量で分別定量する必要がある場合は別に定量して差引かねばならない。

3.2 分析結果

3.1 にしたがって実際試料 5 種を分析した結果を Table VI に示す。

Table VI 実際試料分析結果

試料 No.	CaO (%)		同平均値	同シウ酸石灰法	誤差 (%)
1	31.2	31.2	31.2	31.4	-0.2
2	27.3	27.1	27.2	27.4	-0.2
3	30.2	30.2	30.2	30.6	-0.4
4	40.6	40.5	40.6	40.6	0
5	41.1	41.1	41.1	41.0	+0.1

終りに本実験にあたり種々御指導下さった当社 長田部長に厚く感謝します。

(昭和 34 年 3 月 30 日, 第 78 回学振
第 19 委員会第 1 分科会にて審議決定)

文 献

- 1) 同仁薬化学研究所 : ドータイト試薬解説資料, No. 105.

☆

Rapid determination of lime in the basic open-hearth furnace slag by EDTA titration. Hidetaro TANIHARA (Kawasaki Steel Corp., Fukiai Works)
A direct titrimetric determination of CaO in the basic open-hearth furnace slag by use of EDTA has been investigated.

The sample (0.1g) is dissolved in 5ml 3% H₂O₂ and 5ml HCl, 100ml water and 10ml 4% MgCl₂ are added, and 15ml 20% NaOH is added at a time to adjust the solution to about pH 12.5. 1-(2-Hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxy-3-naphthoic acid (NN) being used as an indicator, M/20 EDTA is added in a slight excess and the solution is back-titrated with M/20 Ca²⁺. The time required for an analysis was 5~6min. and the accuracy was found to be good.

(Received Feb. 13, 1960)

ベンゼンによるヒ素(III)塩化物, 臭化物およびヨウ化物の抽出*

田 中 克**

ヒ素(III)の塩化物, 臭化物およびヨウ化物をベンゼンで抽出し抽出率を求めた。方法としては水による逆抽出後モリブデン青を発色させる比色法を検討して用いた。常温(20°C)のもとに両相の比率 1:1 で実験してつぎの諸結果をえた。(1) 塩酸, 臭化水素酸系ではそれぞれ 6M, 4M 付近より抽出がはじまり, 以後酸濃度の増すごとに上昇し, 塩酸では 10~12M で 94~95%, 臭化水素酸では 7M で 94% であった。ヨウ化水素酸系では最大抽出率を示す酸濃度が存在し, 3.0~3.7M ではほぼ 98%, 最高は 3.2M で 98.5% であった。(2) ほとんど抽出を示さない 6M 塩酸中に無水塩化アルミニウムの 1.5 mol/l, マンガン, カルシウムの無水塩化物の 3 mol/l 添加すると抽出率を 94~95% に上げることができた。(3) ヨウ化物, たとえばヨウ化カリウムの 0.1, 0.5, 1.0 mol/l 添加はそれぞれ約 7M, 5.5M, 5M 以上の塩酸, 6M, 4M, 3.5M 以上の臭化水素酸, また 9.5M, 7M, 6M 以上の硫酸中からはほぼ 100% (99.7% 以上) 抽出された。(4) ヒ素濃度 10⁻⁵~10⁻⁷ mol/l では抽出率に変化は認められなかった。

1 緒 言

ヒ素の化学分析ではまず試料中から, あるいは酸, 塩類, 妨害物質などから有効に分離することが重要であ

る。有機溶媒による抽出法の進歩にともなう, ヘテロポリ酸やジエチルジチオカルバミン酸塩などの抽出はすでによく利用されている。またヒ素ハロゲン化物のイオン合系抽出についても数多くの研究があり, たとえば四塩化炭素によるヒ素(III)塩化物の抽出¹⁾ばかりでなく M. Green ら²⁾はベンゼンを用いてゲルマニウム(IV)とヒ素(V)を塩酸中で分離しおのおの分配を求めた。

* ベンゼン抽出分離法によるヒ素の分析化学的研究 (第 1 報)

** 神奈川県工業試験所: 横浜市金沢区富岡町

また G. O. Brink ら³⁾は ^{74}As をトレーサーとして用い、塩酸、ヨウ化水素酸を水相としてベンゼンその他の溶媒で抽出してヒ素(III)の分配比を決定した。

著者はこのヒ素(III)ハロゲン化物のベンゼンによる抽出を実際にヒ素の化学分析に拡張すべく塩化物、臭化物およびヨウ化物をベンゼンで抽出した。そして抽出率を決定するにあたってベンゼン中に移行したヒ素を水で逆抽出し、それについてただちにモリブデン青を発色させて比色定量する方法をとった。

種々抽出定量実験をおこなったところ、とくにヒ素(III)ヨウ化物が塩酸、臭化水素酸や硫酸中からでも少量のヨウ化物、たとえばヨウ化カリウムなどの添加によって非常によく抽出され、これらの酸とヨウ化物の広範囲な相互濃度条件において抽出率ほぼ 100% であることを見出した。

おこなった一連の実験はほとんどそのままただちにヒ素の化学分析に応用しうるものが明らかになったので報告する。

2 抽出および定量法

2.1 試薬および装置

(1) 精製ベンゼン：濃硫酸および水酸化ナトリウム溶液とふりまぜ、蒸留水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水使用。

(2) 5*N* 硫酸性 1% モリブデン酸アンモニウム溶液。

(3) 0.1% 硫酸ヒドラジン水溶液。

(4) 無水亜硫酸ナトリウム結晶。

(5) ヒ素(III)標準液：無水亜ヒ酸を水酸化ナトリウム溶液に加熱溶解、硫酸で中和して 20, 200, 2000 および 5000 $\mu\text{g}/\text{cc}$ を作成して使用。

(6) 塩酸 ($d=1.18$)、臭化水素酸 ($d=1.38$)、ヨウ化水素酸 ($d=1.7$)、いずれも試薬特級。

(7) 無水塩化アルミニウム (試薬一級) およびマンガ、ニッケル、カルシウムの無水塩化物 (それぞれ水加物をマンガ、ニッケル塩は 200~220°C、カルシウム塩は約 500°C に加熱脱水)。

(8) ヨウ化カリウム、ヨウ化カルシウムその他は試薬一級品を使用。

装置は平間理化研究所製光電比色計を使用。

2.2 ヒ・モリブデン青の検量線作成

0~10 $\mu\text{g}/50\text{ cc}$ (2 cm セル), 10~100 $\mu\text{g}/50\text{ cc}$ (1 cm セル) の検量線を 750 $\text{m}\mu$ フィルターを用いて作成した。モリブデン青の発色は各種の方法が採用されているが、本実験では常用されている方法⁶⁾、すなわち 0.5*N*

硫酸、0.1% モリブデン酸アンモニウム、0.002% 硫酸ヒドラジンの存在で 15 分間沸とう浴中で加熱発色させる方法によった。

2.3 抽出および定量操作

水相とベンゼンの容積比 1:1 (各相 10 cc) で、ヒ素濃度は分配の変化を考慮して 20~2000 μg (特別の場合には 5000 μg) を含むようにした。

酸、塩類、ヒ素を所定の濃度を含む分液ロート中の 10 cc の水相にベンゼンを乾いた 5 cc のピペットで正確に 2 回、計 10 cc を加えて 2 分間ふりまぜ、静置して両相が分離してから下部の水相を流出させる。前に使用した 5 cc のピペット (乾かしておく) をベンゼン中にさし入れて正確に 5 cc (結局 1/2 量) をとって別の分液ロートに移し適量の蒸留水と 1 分間ふりまぜてヒ素を水中に移す。さらに少量の蒸留水で 2 回洗浄し、これらの液を合してヒ素を定量する。この洗浄液中のヒ素は 3 価の状態にあるのでこれを酸化する必要がある。この目的のために新しく作成した臭素水を滴々加えた。過剰の臭素はヒ素を発色させるときに加える硫酸ヒドラジンの添加量を不明にするので亜硫酸ナトリウム結晶の薄片を加えて還元した (このとき臭素の還元はその脱色によって容易に識別できる)。少量の亜硫酸ナトリウムの存在による発色の妨害は検討した結果全く認められなかった。

3 実験とその結果

3.1 ヒ素(III)塩化物、臭化物、ヨウ化物の抽出

種々濃度の塩酸、臭化水素酸およびヨウ化水素酸から抽出をおこなった。臭化水素酸ではあらかじめ少量の硫酸ヒドラジン結晶を加えて遊離臭素が存在しないようにした。また使用した臭化水素酸とヨウ化水素酸は少なからずヒ素で汚染されていたので抽出率の大きい部分では同様の空試験をおこなって補正した。

Fig. 1 は塩酸、臭化水素酸およびヨウ化水素酸中から水相とベンゼンの容積比 1:1 で抽出した結果である。

塩酸、臭化水素酸では 6*M* および 4*M* 付近の濃度から抽出がはじまり、以後酸濃度の増加とともに急に上昇し、塩酸では 10~12*M* で 94~95%、臭化水素酸では 7*M* で 94% である。ヨウ化水素酸では様子が異なり、最大抽出率を示す酸濃度が存在し、ほぼ 3.0~3.7*M* で最高値を示して 98~99% である。

ヒ素濃度による分配の変化は 20, 200, 2000 $\mu\text{g}/10\text{ cc}$ (10^{-5} ~ 10^{-7} mol/l) の間で検討した。抽出のはじまる部分、すなわち 6*M* 塩酸、4.2*M* 臭化水素酸、2.4*M* ヨウ化水素酸ではヒ素濃度が増加すると抽出率の減少する

傾向が認められた。しかしこの付近では酸濃度の微小変化に対する抽出率の増減がいちじるしいので差異を正確に知ることは困難であった。抽出率の大きい部分ではこの程度のヒ素濃度による抽出率の変化は全く認められなかった。またヨウ化水素酸は通常自己分解あるいは空気酸化をうけて多少ヨウ素を遊離しており、これが一部ヒ素と同時にベンゼンに抽出される。この原因による抽出率の変化の有無につきヨウ素をそれぞれ $0.14M$, $0.03M$ 程度遊離しているヨウ化水素酸を用いて実際に抽出したところ、ほとんど差異は認められなかった。

なおヨウ化水素酸の場合、後述するようにして抽出率の極大と思われる点、すなわち $3.0M$, $3.2M$, $3.3M$ および $3.7M$ で分配比を求めたところそれぞれ約 41, 64, 62, 47 で、この値を水相とベンゼン相の容積比 1:1 のときの抽出率にすれば 97.6, 98.5, 98.4, 97.9% である。

以上塩酸とヨウ化水素酸についてえられた結果はさきに G. O. Brink ら³⁾ によって求められた値とよく一致する。なおヨウ化水素酸の場合、ある濃度以上で抽出率が逆に減少するが、この原因についてかれらは AsI_3 の水相における溶解度に関係すると述べているがヒ素(III)ヨウ化物の錯塩 HMX_4 とも考え合わせてこの点興味が残されている。

Fig. 1 Extractability of arsenic trihalides by benzene

3.2 塩化物塩析剤の効果

イオン会合系抽出では塩析剤の作用のいちじるしい場合がある。そこでアルミニウム、マンガン、ニッケル、カルシウムの無水塩化物を添加してその効果を検討した。

Fig. 2 は Fig. 1 に示すようにほとんどヒ素を抽出せしめない $6M$ 塩酸中に上記塩化物を添加した場合の抽出率の変化を示したものである。

無水塩化アルミニウムの $1.5 mol/l$ 、マンガン、カルシウムの無水塩化物の $3 mol/l$ 添加によっていちじるしく抽出率は増加し、 $10M$ かそれ以上の濃度の塩酸中からおこなう場合と同じ値をうることができる。この塩析効果は種々の作用が考えられるが主としてこれらの塩が水と結合して間接的に酸濃度を増大させるためであると考えられる。しかしこれらの塩類は塩酸中で溶解度が比較的小さく、また抽出曲線から推定してさらに抽出率を増大させることは困難であろう。

Fig. 2 Effect of salting out agents on the extractability

—○— $AlCl_3$ —●— $NiCl_2$
—×— $CaCl_2$ —△— $MnCl_2$

3.3 ヒ素(III)ヨウ化物の抽出

塩酸、臭化水素酸および硫酸中にヨウ化物を添加してヒ素(III)ヨウ化物の抽出を試みた。

Fig. 3~7 はヨウ化物としてヨウ化カリウム、ヨウ化水素酸、ヨウ化カルシウムを添加した結果である。

以上の実験で、これらのヨウ化物の比較的少量添加できわめて抽出率を増大させ、ヨウ化物と酸濃度の広範囲な抽出条件でもほぼ 100% 抽出しうることが明らかになった。たとえばヨウ化カリウムのそれぞれ 0.1 , 0.5 , $1.0 mol/l$ 添加することによって、塩酸ではそれぞれほぼ $7M$, $5.5M$, $4.5M$ 以上の、また硫酸では $9.5M$, $7M$, $6M$ 以上の濃度であれば事実上完全に抽出される。このことは実際にヒ素をベンゼンで抽出分離するのにきわめて有用である。

このほぼ 100% 抽出される部分について正確な分配比 D を求めておくことはこの方法を応用するにあたって重要である。抽出された部分のみからでは実験誤差のため

に正確な値をうることはできない。それで抽出されなかった残部のヒ素もともに知る必要がある。しかしこの水相に残った微量ヒ素を正確に定量することは既存の方法では不便である。そこで本抽出系の場合、ヒ素の分配が $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{ mol/l}$ 程度の濃度範囲で変化しないものと仮定して一度抽出した母液からさらに新しいベンゼンで再抽出し残存するヒ素を求めることにした。再抽出量が

あまり少ないと比色定量が正確にできないので、はじめ $5000 \mu\text{g}$ のヒ素を系に加えた。抽出条件、各回の定量値、再抽出定量値をもとにして計算によって求めた抽出率と分配比Dの値を Table I に示す。なお実験3・1でヨウ化水素酸系抽出についておこなった際の、抽出率の大きい部分の値をも付記した。

Fig. 3 Extractability of arsenic triiodide as a function of the hydrochloric acid and potassium iodide concentration

—□— KI 1.0M, —×— KI 0.5M, —○— KI 0.1M

Fig. 5 Extractability of arsenic triiodide as a function of the hydrochloric acid and calcium iodide concentration

—□— CaI_2 1.0M, —×— CaI_2 0.5M, —○— CaI_2 0.1M

Fig. 4 Extractability of arsenic triiodide as a function of the hydrochloric and hydroiodic acids concentration

—□— HI 1.0M, —×— HI 0.5M, —○— HI 0.1M

Fig. 6 Extractability of arsenic triiodide as a function of the hydrobromic acid and potassium iodide concentration

—□— KI 1.0M, —×— KI 0.5M, —○— KI 0.1M

Fig. 7 Extractability of arsenic triiodide as a function of the sulfuric acid and potassium iodide concentration

—□— KI 1.0M, —×— KI 0.5M, —○— KI 0.1M

Table I Per cent extraction and distribution ratio

	Component of liquid phase	As extracted (μg)			% $V_w/V_o=1$	D
		1st	2nd	total		
HI	{ 3.0 <i>M</i>	48 ₇₀	122	50 ₀₀	97.6	41
	{ 3.2	49 ₀₀	76	49 ₈₀	98.5	64
	{ 3.3	49 ₅₀	80	50 ₃₀	98.4	62
	{ 3.7	48 ₄₀	106	49 ₅₀	97.9	47
HCl	{ 7.2 <i>M</i> -KI 0.1mol/l	50 ₁₀	10	50 ₂₀	99.8	5 ₀₀
	{ 6.0" - " 0.5 "	49 ₉₀	14	50 ₀₀	99.7	3 ₆₀
	{ " -HI 0.5 "	50 ₃₀	7	50 ₄₀	99.9	7 ₁₀
	{ 9.1" - " 1.0 "	50 ₁₀	12	50 ₂₀	99.8	4 ₂₀
	{ 6.0" -CaI ₂ 0.5 "	50 ₂₀	8	50 ₃₀	99.8	6 ₂₀
HBr	5.0" -KI 1.0 "	49 ₉₀	18	50 ₁₀	99.6	2 ₈₀
H ₂ SO ₄	{ 6.0" - " 1.0 "	50 ₁₀	7	50 ₂₀	99.9	7 ₁₀
	{ 10 " - " 0.1 "	50 ₀₀	10	50 ₁₀	99.8	5 ₀₀

なお表示した抽出率の値は満足すべき厳密なものではないかも知れない。それは水相とベンゼンの分離が不完全で、ヒ素を高濃度に溶解しているベンゼンのごく少量が水相にけん濁しており、これを再抽出する関係で2回目定量値は多少大きくなる傾向がある。いずれにしてもこれらの酸とヨウ化物混合水相系の場合の抽出率の大きい部分では分配比は300から500にも達する大きな値となり、抽出率は大体99.7%以上であるとみてよい。

ヨウ化物と酸の濃度をさらに大きくすると Fig. 1 でヨウ化水素酸と同じ現象、すなわちある濃度以上では抽出率が逆に減少するかどうかを検討するため塩酸 ($d=1.18$, 約12N) とヨウ化水素酸 ($d=1.7$, 約7.3N) を使用して種々の濃度に混合し、抽出率を求めた。その結果を Table II に示す。

Table II Per cent extraction at various HCl-HI concentration

HI concentration (M)	HCl concentration (M)	Percent extraction
1.0	9.1	99.8
2.0	2.0	99.4
"	4.0	99.4
"	7.4	99.0
3.2	0	98.5
"	1.0	98.5
"	3.0	98.1
"	4.0	97.1
"	5.5	97.0
5.5	1.8	91.5
5.8	1.2	91.0
6.2	0.6	88.6

† At <3.2M of HI, determined by reextraction of the residual arsenic in the liquid phase.

以上の実験によって酸の濃度が増大すると抽出率の減少が認められる。傾向としては塩酸よりもヨウ化水素酸の濃度に影響されやすい。しかしその程度は比較的小さく、ヨウ化水素酸濃度が3.2Mまでなら97%の抽出率をうることができる。

3.4 抽出平衡に達する時間

ベンゼンによる抽出および水による逆抽出に要する振とう時間は実験の結果前者は1~2分、後者は30秒で十分であった。

4 誤 差

まずヒ素のモリブデン青比色定量法の精度であるが、本実験2.2, 2.3のように操作して発色させる場合にはきわめて安定した呈色が見られ、ヒ素100 $\mu\text{g}/50\text{cc}$ の呈色につき $\pm 0.3\%$ 程度の誤差で定量することができる。つぎに水相とベンゼンとの相互溶解度について本法の場合ではベンゼン中に溶解あるいはけん濁する水相の量は非常に少なく分離も良好である。このことはさきに塩析剤を多量に使用したが、これらの塩類はヒ素の発色液中に全く移行しなかったことからわかる。以上のほか温度、ベンゼンの蒸発などが考えられるが僅少である。Table Iにおける1回目抽出量値からもわかるように全操作を通じて誤差は $\pm 0.5\%$ 前後であると考えられる。

おわりに本研究につき適切な御教示を賜った本試験所の斎藤無機化学部長、ならびに金沢大学理学部の木羽教授に厚く御礼申しあげます。

(昭和34年10月、学協会連合秋季研究発表大会講演)

文 献

- 1) W. Fischer, W. Harre: *Angew. Chem.*, **66**, 165 (1954).
- 2) M. Green, J. A. Kafalas: *J. Chem. Phys.*, **22**, 760 (1954).
- 3) G. O. Brink, P. Kafalas, R. A. Sharp, E. L. Weiss, J. W. Irvin, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1303 (1957).
- 4) G. H. Morrison, H. Freiser: "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", p. 193 (1957), (John Wiley & Sons, Inc. New York).
- 5) J. A. Sultzaberger: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 408 (1943).
- 6) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 285 (1959), (Interscience Publishers, Inc., New York).

☆

Extractability of arsenic (III) chloride, bromide and iodide to benzene. (Analytical studies on arsenic by extraction procedure with benzene. I.) Katu TANAKA (Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture)

Extraction of arsenic (III) halides, except fluoride, has been investigated on the view point of analytical practice. The extractabilities were

measured chemically by estimation of arsenic as molybdenum heteropoly blue compound after transferring the arsenic from benzene into water by back extraction.

As for arsenic (III) in hydrochloric or hydrobromic acid, the greater extractions as about 94~95% were obtained at larger concentrations of the acids, i. e. at 10~12*M* hydrochloric acid and at 7*M* hydrobromic acid. On hydroiodic acid, on the other hand, the distribution ratios of arsenic are 41~64 at 3.0~3.7*M* of the acid concentration and the maximum 64 was obtained at 3.2*M*.

Arsenic (III) iodide is the most extractable species to benzene. The arsenic is completely extracted from aqueous hydrochloric, hydrobromic and even sulfuric acid, containing certain quantities of iodides, such as potassium iodide. In such cases, the distribution ratios reach 300 to 500 in a wide range of these acids and iodide concentrations. The ratios are converted into the percentage extraction in equal volume of the phases as 99.7% up.

The effect of salting out agents, such as anhydrous chlorides of aluminum, manganese, nickel and calcium, are remarkable in hydrochloric acid-benzene system.

(Received Feb. 15, 1960)

還元滴定法による可溶性ケイ酸の定量

高橋 武雄， 三宅 信牛*

本研究は水中可溶性ケイ酸の電位差法による直接還元滴定に関するものである。ケイモリブデン酸を還元する際の還元剤の必要量を比色法ならびに電位差滴定法によって検討した結果、シュウ酸酸性中第一鉄塩で、あるいは硫酸酸性中第一スズ塩で還元するとき、還元剤の量がケイ酸量によく比例することを確認した。得られた結果はいずれもきわめてよく一致し、ケイモリブデン酸が4電子反応によって還元されることを示した。あわせて、硫酸酸性中で、ケイモリブデン酸が第一スズ塩により、電位差法によって直接還元滴定しうることを明らかにし、この方法を水道水中の可溶性ケイ酸の定量に応用して満足すべき結果を得た。

1 緒 言

ケイモリブデン酸の黄色、あるいはその還元生成物であるヘテロポリブルーの青色を利用する比色分析法は可溶性ケイ酸の定量法として一般に用いられる方法である。しかしながら、ケイモリブデン酸の被還元性を直接分析に利用しようとする試みはあまり多くおこなわれて

いない。すなわち、従来の文献からこれを求めると、わずかに、Boltz¹⁾、Strickland²⁾、DeSesa³⁾およびRecsok⁴⁾などによるボーラグラフ的研究が見られるに過ぎない。また、Veitsman⁵⁾はケイモリブデン酸をヨウ化カリウムで還元し、還元によって遊離したヨウ素をイソブチル・アルコールで抽出し、比色または滴定によってヨウ素を求めケイ酸を定量する方法を述べている。しかしながら、ケイモリブデン酸を直接還元滴定

* 東京大学生産技術研究所：千葉市弥生町