cis-ビス(トリフルオロアセタト)-ビス(エチレンジアミン)-コバルト(III)

過塩素酸塩による酢酸イオンの定性分析

(昭和40年7月9日受理)

黒田 甲子郎・中 川 久 子†

cis-ビス(トリフルオロアセタト)-ビス(エチレンジアミン)-コバルト(III)錯イオン, $cis-[Co(CF_3CO_2)_2(en)_2]^+$, が酢酸イオンと選択的に沈殿反応を行なうことを利用して, 陰イオン定性分析において, この錯イオンの過塩素酸塩を, 酢酸イオンの検出試薬として用いることについて検討した。その結果, 他種陰イオンが共存しない場合には, 1.5 mg/ml の酢酸イオンの検出が可能であった。他種陰イオンが共存する場合には, 沈殿反応が起りにくくなるが, この場合には, 試料溶液を硫酸酸性にして蒸留を行ない, 留出液を濃縮したのち, この試薬によって酢酸イオンの検出を行えば, 原試料溶液中の酢酸イオンの濃度が 1 mg/ml 程度でも検出可能であることがわかった。これらの結果から, 陰イオン定性分析における酢酸イオンの新しい検出法を創案した。

1 緒 言

陰イオンの定性分析において, 酢酸イオンは検出がもっとも困難なイオンであり, 現在行なわれている検出法^{*)}はいずれも他種イオンの検出法にくらべて鋭敏度が劣るのみならず, 共存イオン, 溶液の pH, さらに実験室の状況や個人差などにも影響され満足な方法であるとはいえない。その理由は, 在来法が主として臭の検出や色の変化の観察によっており, よい沈殿試薬が知られていなかったためである。著者の1人は, *cis*-ビス(トリフルオロアセタト)-ビス(エチレンジアミン)-コバルト(III)錯イオン, $cis-[Co(CF_3CO_2)_2(en)_2]^+$, が酢酸イオンと選択的に沈殿反応を行ない, この反応を酢酸イオンの検出に利用し得る可能性があることについてすでに報告した¹⁾。しかし, 他の陰イオンが共存する場合には, この沈殿反応が妨害されるのでそのような場合についての検出限度と妨害の除去法についての検討を行なった。その結果, 試料溶液を硫酸酸性にして蒸留し, 留出液に水酸化ナトリウムを加えて濃縮し, さらにエチルアルコールを添加したのち, $cis-[Co(CF_3CO_2)_2(en)_2]ClO_4$ 溶液を加えて沈殿の有無を観察すると酢酸イオンの検出を存来法にくらべていっそう鋭敏かつ客観的にし得ることが明らかになった。

2 実 験

2.1 試薬の合成および性質

$cis-[Co(CF_3CO_2)_2(en)_2]ClO_4$ の合成法およびその二, 三の性質についてはすでに報告した¹⁾。

2.2 酢酸イオンとの反応の選択性

以下の実験において, 錯塩溶液の濃度はとくに指示した場合を除き, すべて 0.025 g/ml である。この錯塩の室温における飽和濃度は, 約 0.06 g/ml であり, 沈殿試薬としてはなるべく高濃度で用いる方が有利であるが, 溶解度の温度による変化がやや大きく, 低温期にはこの濃度の溶液をつくり, または維持することがむずかしい。また以下にするように, 沈殿の生成を促すために試料溶液に加えたのち氷水中で冷却するので, 試薬溶液が飽

和に近いと冷却によって試薬自身が析出するおそれがある。これらの点を考慮して, 錯塩溶液は上記の濃度に一定して使用することにした。なお, 一般にジアシド-ビス(エチレンジアミン)-コバルト(III)錯イオンは, 水溶液中でアコ化しやすいから, 試薬は使用の都度溶解しただけに使用した^{*)}。

さて, つぎの溶液のそれぞれ 1 ml に錯塩溶液 1 ml を加え, 氷水中で 10~20 分放置したが, 酢酸ナトリウムを除いて沈殿を生じなかった。

HCl(6N), NH₄Cl(2N), HNO₃(6N), NH₄NO₃(2N), H₂SO₄(6N), (NH₄)₂SO₄(2N), NaBr(2N), KI(2N), KCN(1N), KSCN(1N), NaClO₃(1N), NaNO₂(1N), Na₂SO₃(1N), Na₂S₂O₃(1N), Na₂HPO₄(sat.), Na₂CO₃(1N), Na₂C₂O₄(sat.), K₂CrO₄(1N), K₂Cr₂O₇(sat.), CH₃CO₂Na(1N)。

酢酸ナトリウムの場合には, 液相にわずかに錯イオンの赤色が残存する程度である。したがってこの沈殿反応は特性的で, かつほとんど完全であることがわかる。

2.3 酢酸イオンの検出限界

2.3.1 異種陰イオンが共存しない場合: 種々の濃度の酢酸ナトリウムおよび酢酸アンモニウム溶液 1 ml に, 錯塩溶液 1 ml を加えて氷水中で 10~20 分間冷却し, 沈殿の有無を検したら, いずれの場合も酢酸イオンの濃度が 6 mg/ml^{*)} 以上のときには明らかに沈殿が認められた。また, 0.05 g/ml の濃度の錯塩溶液を用いると, 3 mg/ml^{*)} 以上において沈殿が認められた。

2.3.2 pH の影響: 溶液が酸性の場合には沈殿を生じない。アルカリ性であれば, アルカリ濃度に無関係に沈殿反応が起る。これは, この反応が起るためには, 酢酸がイオンとして存在していなければならないことを示している。

2.3.3 有機溶媒添加の効果: 溶液の誘電率を低下させて, 沈殿反応をさらに完全にす目的で水と混合する数種の有機溶媒添加の効果を調べた結果を表 1, 2 に示した。はなはだしく有効な溶媒は見あたらなかったが, エチルアルコールがかなり有効であり, 試料溶液 1 ml にエチルアルコール 1 ml を加えることにより, 限界検出濃度を 1.5 mg/ml にまで低下させることがわかった。

† Kashiro KURODA, Hisako NAKAGAWA 京都学芸大学化学教室, 京都市伏見区岸草薙町

^{*)} 硫酸を加えて熱し酢酸塩によって検出する方法, 硫酸とエチルアルコールを加えて熱し酢酸エチル塩によって検出する方法, 無水亜硫酸を加えて熱し酸化カコジル臭によって検出する方法, 塩化鉄(III)により赤色溶液の生成を検する方法など。

1) 黒田, 日化 85, 515(1964)。

^{*)} 定性的観察によれば, 溶解後1時間を経過した溶液は, 酢酸イオン沈殿能をほとんど減じていない。

^{*)} この濃度では沈殿の生成はやや緩慢である。ガラス棒で試験管壁をこすると析出がはい。

表 1 有機溶媒添加の効果

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 溶液 ($\text{CCH}_3\text{CO}_2^- = 3 \text{ mg/ml}$): 1 ml,
有機溶媒: a ml, 錯塩溶液: 1 ml
を混合したときの沈殿の有無. なお有機溶媒無添加では
沈殿を認めない

有機溶媒添加量(a ml)	1	2
メチルアルコール	±	—
エチルアルコール	++	+
<i>n</i> -プロピルアルコール	—	—
<i>iso</i> -プロピルアルコール	±	—
アセトン	—	—
ジオキサン	±	—

表 2 エチルアルコール添加の効果

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 溶液 ($\text{CCH}_3\text{CO}_2^- = x \text{ mg/ml}$): 1 ml,
エチルアルコール: 1 ml, 錯塩溶液: 1 ml
を混合したときの沈殿の有無.

酢酸イオン濃度 $x(\text{mg/ml})$	3.0	2.4	1.8	1.5	1.2	0.6
沈殿の有無	++	++	+	+	—	—

2.3.4 異種陰イオン共存の影響: 陰イオンの定性分析において, 第5属陰イオン検液は, 硝酸イオン, 亜硝酸イオン, 塩素酸イオンおよび硫酸イオン, 塩素イオンを含むことが多い。これらのうちとくに硝酸イオンは, 前処理によって除くことができないから, 硝酸イオンの共存がこの沈殿反応におよぼす影響を調べた結果を表3に示した。この結果から, 酢酸イオンの濃度にもよるが, 硝酸イオンが酢酸イオンとほぼ同量以上共存するときには, そのままの状態ではこの反応によって酢酸イオンの検出を行なうことができないことがわかる。他の陰イオンの共存も硝酸イオンと同程度の妨害を示すが, 大部分の陰イオンは容易に気体とし, または硝酸銀および硝酸バリウムによって除去することができる。したがって, 硝酸イオンおよび塩素酸イオンの妨害の除去が解決されなければならない問題点である。

表 3 硝酸イオンの影響

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, NaNO_3 混合溶液: 1 ml
錯塩溶液: 1 ml

を混合したときの沈殿の有無.

$\text{CCH}_3\text{CO}_2^- \setminus \text{CNO}_3^-$ (mg/ml) \ (mg/ml)	5	10	20	50	100	600
10	+	—	—	—	—	—
20	+	+	+	—	—	—
30	+	+	+	+	+	+

2.3.5 試料溶液蒸留の効果: 硝酸イオンおよび塩素酸イオンの妨害を除くために, 試料溶液を硫酸酸性にして蒸留し, 留出液について酢酸イオンを検出する方法の可否を検討した。小さな枝付フラスコに試料溶液 50 ml をとり, 6N硫酸を溶液が明らかに酸性を示すまで加えたのち蒸留を行ない, 約半量(〜25 ml)を留出させる。留出液に水酸化ナトリウム溶液をアルカリ性になるまで加え, 3 ml まで蒸発濃縮を行なったのちその 1 ml をとり, エチルアルコール 1 ml を加えたのち, 試薬 1 ml を加えたときの沈殿の有無を調べた結果を表4に示した。この結果から, 原試料溶

表 4 蒸留の効果(操作は本文参照)

$\text{CCH}_3\text{CO}_2^- \setminus \text{CNO}_3^-$ または (mg/ml) \ CClO_3^- (mg/ml)	10	100	300	600
NaNO_3 共存の場合				
1	+	+	+	+
5			+	+
10			+	+
NaClO_3 共存の場合				
1	+		+	+

液中にきわめて多量の硝酸イオンまたは塩素酸イオンが存在しても, 酢酸イオンの濃度が 1 mg/ml 以上であれば, 明瞭に検出されることがわかった。

3 考察および酢酸イオンの新定性分析法

以上の実験結果を基礎にして, 酢酸イオンの新定性分析法として, 表5に示すような過程を創案した。陰イオンの定性分析を行なうに際して, 検液中の各イオンの濃度はもちろん試料の種類によってさまざまであるが, 多くの実験書²⁾によれば, 一応, 各イオンについて 5〜10 mg/ml が基準になっている。そして大部分の陰イオンについては, この程度の濃度で存在すれば, それぞれの検出反応によって比較的容易に確認し得るものである。しかしながら酢酸イオンについては在来法にしたがえば, この程度の濃度での存在を判定することがかなり困難であり, とくに初学者においてむずかしいことはしばしば経験されている。ここに創案した分析法にしたがえば, 原試料溶液中の酢酸イオン濃度が 1 mg/ml 程度の場合でも存在を確認することができ, さらに有臭ガスの充満などにより, 実験室の状況が悪い場合にもそれに無関係に客観的な結果を得ることができる。この方法の欠点としては, 酢酸イオンの濃度が小さいと予想される場合には, 比較的多量の試料溶液を蒸留しなければならない点であると考えられるが, 上記の基準濃度程度での存在を問題にする場合には, 少量の試料溶液の処理で十分であり, したがって蒸留操作をフラスコを用いずに, 大型試験管と曲管を利用して簡易に行なうこともできる。ここに提案した方法は, 多くの点において在来法よりすぐれているものと考えられる。

表 5 酢酸イオンの検出法

〔第5属陰イオン〕 試料溶液の	
↓	6N H_2SO_4 を酸性になるまで加え, 50 ml をとって蒸留し, 約 25 ml を留出させる。
〔留出液〕 HAc	
↓	NaOH をアルカリ性になるまで加え, 3 ml まで蒸発濃縮する。
〔濃縮液〕 Ac ⁻	
↓	その 1 ml をとり, エチルアルコール 1 ml を加えたのち, 新たに溶解した $\text{cis}[\text{Co}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{en})_2]\text{ClO}_4$ 溶液 (0.025 g/ml) 1 ml を加え, 氷水中で 10 分間冷却する。その間, ときどきガラス棒で試験管内壁をこする。
〔赤色沈殿〕 $[\text{cis}-[\text{Co}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{en})_2]\text{Ac}]$	

注 a) AgNO_3 および $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ によって第1〜4属陰イオンを除いた中性溶液。

b) AgNO_3 が飛沫となって留出液に混入し, NaOH によって濁りを生ずるときにはろ過する。

2) 日本化学会編, “化学便覧” 丸善(1958)p. 1066; その他多数の分析化学書参照。