金属(II)アミン錯体ジチオン酸塩の塩化ナトリウム

水溶液に対する溶解度¹⁾²⁾

(1980 年 8 月 28 日 受理)

佐藤 次雄*・加藤 旨彦・岡部 泰二郎

金属(II)アミン錯体ジチオン酸塩 ($[M^{\text{II}}(\text{amine})_n]S_2O_6$; $M = \text{Ni, Cu, Zn, Cd}$; $\text{amine} = \text{en, pn, dien}$; $n = 2, 3$) の塩化ナトリウム水溶液 ($0 \sim 1.552 \text{ mol/kg-H}_2\text{O}$) に対する溶解度を $0.4 \sim 70^\circ\text{C}$ の温度域において測定した。 $[Cu^{\text{II}}(\text{dien})_2]S_2O_6$ と $[Cd^{\text{II}}(\text{dien})_2]S_2O_6$ 以外の $[M^{\text{II}}(\text{amine})_n]S_2O_6$ 錯塩は難水溶性であり, これらの溶解度は温度の上昇および共存する塩化ナトリウム濃度の増加によりいくぶん増加した。なおこれらの錯塩の溶解度は溶液 pH が低下するといちじるしく増加したが, 亜鉛(II)錯塩のみは高 pH 側でも溶解度が増加した。一般に塩の水溶液に対する溶解度におよぼすイオン強度と温度の影響は (1) および (2) 式で示され, 各錯塩について (1) および (2) 式のパラメーター A_{sp} , a , b , c および d を算出した。

$$\log K_{\text{sp}} = \log K_{\text{sp}}^0 + 8 S \sqrt{I} / (1 + A_{\text{sp}} \sqrt{I}) \quad (1)$$

$$\log K_{\text{sp}}^0 = a + b \log T + c/T + dT \quad (2)$$

1 緒 言

本研究はジチオン酸の生成と分解に関する一連の研究の一つとして, 難水溶性金属(II)アミン錯体ジチオン酸塩の塩化ナトリウム水溶液に対する溶解度について調べたものである。

大気汚染防止の立場から, 火力発電所や工場施設におけるボイラーなどから排出される燃焼排ガスに含まれる SO_x を除去するため, わが国ではすでに種々の排煙脱硫法が実用化されており, そのおもなものは湿式法である。また NO_x 対策としてはおもに乾式のアンモニア接触還元法が実用化されているが, NO_x と SO_x を同時に除去する湿式同時脱硫脱硝法も提案されている。しかし湿式排煙処理法では亜硫酸イオンの酸化反応や不均化反応により, 吸収液中に種々の硫黄オキシ酸イオンが蓄積し, 長時間の連続運転が困難になることから, 吸収液の一部を排出し, あらたに液を補充することが必要である。

なお, 上記硫黄オキシ酸イオンのうち, チオ硫酸イオン ($S_2O_4^{2-}$), ポリチオン酸イオン ($S_nO_6^{2-}$, $n \geq 3$) およびジチオン酸イオン ($S_2O_6^{2-}$) などは還元性硫黄化合物であり, COD 源となる³⁾ことからそのまま廃棄することはできず分解処理しなければならない。しかしチオ硫酸イオンやポリチオン酸イオンについてはオゾン⁴⁾, 過酸化水素⁵⁾, 次亜塩素酸⁵⁾などにより容易に酸化分

解できるが, ジチオン酸イオンについては, このような方法では分解できず, あらたな処理方法の確立が求められている。

これまでジチオン酸イオンの分解方法として, (1) 酸加水分解⁶⁾⁷⁾, (2) アルカリ加水分解⁷⁾, (3) 晶析-熱分解⁸⁾, (4) 電解酸化⁹⁾, が提案されているが, (1) および (2) は溶液全体を強酸性または強アルカリ性とし, 高温で反応させる必要があり, 酸およびアルカリ消費量が多く, 装置腐食がはげしい, (3) は排煙脱硫排水に含まれるジチオン酸塩の溶解度が低温でもかなり大きく, ジチオン酸塩の除去効率が悪い, (4) は電流効率が悪く, 電極の消耗がはげしいなどが問題となっている。

近年, Várhelyi ら¹⁰⁾は, 金属(II)ジアミン錯体ジチオン酸塩 ($[M^{\text{II}}(\text{diamine})_n]S_2O_6$, $M = \text{Ni, Cu, Zn, Cd}$; $\text{diamine} = 1, 2$ -エタンジアミン ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 以後 en と略記), $1, 2$ -プロパンジアミン ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$, 以後 pn と略記); $n = 2, 3$) が比較的難水溶性であることを見だし, これをジチオン酸の重量分析に応用することを提案しているが, 複分解反応により水溶液中のジチオン酸イオンのみを選択的に結晶分離したのち, 熱分解, 酸加水分解, アルカリ加水分解などによりジチオン酸を分解

5) 横須賀太志, 倉井敏磨, 奥脇昭嗣, 岡部泰二郎, 日化, 1975, 1901.

6) 宮崎 輝, 特開, 昭 51-69485.

7) 佐藤次雄, 相田浩輔, 小松原 正, 岡部泰二郎, 日化, 1978, 1221.

8) 鳥養栄一, 前田英子, 川見洋二, 大阪工業技術試験所季報, 22, 173(1971).

9) (株)日立製作所, 日立プラント建設(株), 特開, 昭 53-14672, 14673, 14674.

10) G. Marcu, M. Somay, C. Várhelyi, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, 23, 3(1978).

東北大学工学部応用化学科, 980 仙台市荒巻字青葉

1) この報文を“ジチオン酸の生成と分解に関する研究(第6報)”とする。

2) 前報(第5報), 佐藤次雄, 横島孝雄, 岡部泰二郎, 日化, 1980, 181.

3) 佐藤次雄, 相田浩輔, 硫酸と工業, 29, 69(1976).

4) M. Takizawa, A. Okuwaki, T. Okabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 70(1976).

し、薬剤を回収することができれば、ジチオン酸の除去分解法として有効と思われる。

そこで、あらためて難水溶性ジチオン酸塩の探索を行なったところ上記ジアミン錯塩のほか、2,2'-ジアミノジエチルアミン($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 以後 dien と略記) 錯塩なども難水溶性であることがわかった。Várhelyi らは前記論文の中でジチオン酸塩が難水溶性であるとのみ記して溶解度の値を示しておらず、また熱分解などの化学挙動についても明らかにしていない。そこで本研究では水溶液中のジチオン酸イオンの結晶分離に関する基礎資料を得ることを目的として以下の実験を行なった。

2 実 験

2.1 試 薬

2.1.1 金属(II)アミン錯体ジチオン酸塩の調製：過剰量の en, pn あるいは dien 溶液に所定量のニッケル(II)塩化物、銅(II)塩化物、亜鉛(II)塩化物あるいはカドミウム(II)塩化物水溶液を加えたのち、所定量のジチオン酸ナトリウム水溶液を加え、生成した沈殿を濾別し、水洗したのちシリカゲルデシケーター中で乾燥した。

2.1.2 金属(II)アミン錯体硫酸塩の調製：過剰量の en, pn あるいは dien 溶液に所定量のニッケル(II)硫酸塩、銅(II)硫酸塩、亜鉛(II)硫酸塩あるいはカドミウム(II)硫酸塩水溶液を加えたのち、メタノールあるいはアセトンを加え、生成した沈殿を濾別し、メタノールあるいはアセトンで洗浄後シリカゲルデシケーター中で乾燥した。

なおジチオン酸ナトリウムは Pfanstiel の方法¹¹⁾により調製したもので、dien は東京化成工業(株)製試薬であり、他はすべて和光純薬(株)製特級試薬である。

2.2 実験装置および方法

恒温槽に設置した内容積 500 ml の三口フラスコに 70~500 ml の蒸留水または所定濃度の塩化ナトリウム水溶液と 2.1 の方法により調製した金属(II)アミン錯塩結晶を過剰量加え、テフロン製かきまぜ棒により毎分 300~500 回転の速度で1時間以上かきまぜたのち、ボール形ガラス濾過器を通し、所定量の試料液を採取し、重量測定後溶液中の金属イオン濃度を定量した。なお溶解度におよぼす溶液 pH の影響は、0.2 mol/l 塩化ナトリウム水溶液に金属(II)アミン錯体ジチオン酸塩結晶を投入したのち、所定量の 0.2 mol/l 水酸化ナトリウム溶液または 0.2 mol/l 塩酸溶液を加え、溶液 pH を調節することにより検討した。

2.3 分析方法

2.3.1 銅(II)イオンの定量：銅-PAN を指示薬として EDTA 水溶液により直接滴定した。

2.3.2 ニッケル(II)イオン、亜鉛(II)イオンおよびカドミウム(II)イオンの定量：試料液に過剰量の EDTA 水溶液を加えたのち、残存する EDTA を BET 指示薬を用いて、亜鉛(II)塩化物水溶液で逆滴定した。

2.3.3 en, pn および dien の定量：試料に過剰量の塩酸溶液を加えたのち、残存する塩酸を水酸化ナトリウム溶液により、pH 3 を終点として中和滴定した。

11) R. Pfanstiel, "Inorganic Synthesis", Vol. 2, p. 167 (1946).

3 結果および考察

3.1 25°C における金属(II)アミン錯体ジチオン酸塩および金属(II)アミン錯体硫酸塩の水に対する溶解度

2.1 で調製した錯塩の組成分析結果およびこれらの水に対する溶解度を表 1 に示す。表 1 に示すジチオン酸塩の溶解度はいずれも 0.01 mol/kg- H_2O 以下であり、とくに $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pn})_2]\text{S}_2\text{O}_6$ と $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dien})_2]\text{S}_2\text{O}_6$ の溶解度がいちじるしく小さいことがわかった。なお $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dien})_2]\text{S}_2\text{O}_6$ および $[\text{Cd}^{\text{II}}(\text{dien})_2]\text{S}_2\text{O}_6$ は 2.1 の方法では調製できなかった。これはこれら錯塩が高い溶解度をもつことによると思われた。

また排煙脱硫排水中にも含まれているジチオン酸塩の溶解度は 20°C においてジチオン酸カルシウムが 1.013 mol/kg- H_2O ¹²⁾、ジチオン酸ナトリウムが 0.650 mol/kg- H_2O ¹³⁾ であることと比較すると、表 1 の金属(II)アミン錯体ジチオン酸塩の溶解度がいちじるしく小さいことがわかる。また、金属(II)アミン錯体硫酸塩の溶解度はいずれも金属(II)アミン錯体ジチオン酸塩の溶解度よりいちじるしく大きいことから、ジチオン酸イオンと硫酸イオンの混合液から複分解反応によりジチオン酸イオンのみを選択的に結晶分離することが可能と考えられる。

3.2 温度および共存塩の影響

錯塩の溶解度におよぼすイオン強度の影響を明らかにするため、0.4~70°C の温度域において蒸留水および所定濃度の塩化ナトリウム水溶液に過剰量の金属(II)アミン錯体ジチオン酸塩結晶を加え溶解させたときの結果を表 2 に示す¹⁴⁾。いずれの場合も温度の上昇および共存塩濃度の増加により錯塩の溶解度が増加したが、温度の上昇による溶解度の増加はニッケル錯塩がもっとも小さかった。また共存塩濃度の増加による溶解度の増加は、アミンの配位数 3 の錯塩に比較し、配位数 2 の錯塩の方が大きかった。

錯塩の溶解反応を(1)式で表わすと溶解度におよぼすイオン強度の影響は一般に(2)式で示される。

$$\log K_{\text{sp}} = \log K_{\text{sp}}^0 + 8 S \sqrt{I} / (1 + A_{\text{sp}} \sqrt{I}) \quad (2)$$

ただし、

$$\text{A}^{2+} = [\text{M}^{\text{II}}(\text{amine})_n]^{2+}$$

$$\text{B}^{2-} = \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$$

K_{sp}^0 : イオン強度 0 における溶解度積

K_{sp} : 濃度で表示した溶解度積

I : イオン強度

S : Debye-Hückel limiting slope $\times \sqrt{d_{\text{H}_2\text{O}}}$ ¹⁵⁾

d : 密度

A_{sp} : 塩の種類と温度により定まる定数

- 12) W. F. Linke, "Solubility of Inorganic and Metal Organic Compounds", van Norstand, Princeton (1965) Vol. 1, p. 689.
- 13) 文献 12) の Vol. 2, p. 1156.
- 14) 塩化ナトリウム濃度 0, 25°C における値は表 1 に記載の値と同一のものである。
- 15) P. Debye, E. Hückel, Z. Phys., 24, 185 (1923).
- 16) W. L. Marshall, E. V. Jones, J. Phys. Chem., 70, 4028 (1966).

Table 1 Compositions of $[M^{II}(\text{amine})_n]S_2O_6$ and $[M^{II}(\text{amine})_n]SO_4$ prepared and the solubility in water at 25°C

Compound	M ^{II} (wt%)		N (wt%)		S (wt%) ^{a)}		Solubility (mol/kg-H ₂ O)
	Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.	
$[Ni^{II}(\text{en})_3]S_2O_6$	14.6	14.7	20.5	21.1	16.4	16.1	0.00376
$[Cu^{II}(\text{en})_2]S_2O_6$	18.6	18.5	14.6	16.3	19.4	18.7	0.00336
$[Zn^{II}(\text{en})_3]S_2O_6$	16.1	16.1	20.2	20.7	16.3	15.8	0.0106
$[Cd^{II}(\text{en})_3]S_2O_6$	24.6	24.8	18.0	18.6	15.2	14.2	0.00585
$[Ni^{II}(\text{pn})_3]S_2O_6 \cdot 0.5 H_2O$	15.0	13.0	19.6	18.7	16.5	14.2	0.00136
$[Cu^{II}(\text{pn})_2]S_2O_6$	17.0	17.1	14.7	15.0	16.9	17.1	0.000835
$[Zn^{II}(\text{pn})_3]S_2O_6$	14.1	14.6	18.4	18.8	15.0	14.3	0.00356
$[Cd^{II}(\text{pn})_3]S_2O_6$	21.9	22.7	16.5	17.0	13.6	12.9	0.00546
$[Ni^{II}(\text{dien})_2]S_2O_6$	12.6	13.8	19.2	19.8	16.2	15.1	0.000210
$[Zn^{II}(\text{dien})_2]S_2O_6$	13.3	15.2	18.8	19.5	15.6	14.8	0.00302
$[Ni^{II}(\text{en})_3]SO_4$	16.9	17.5	24.6	25.1	9.69	9.55	0.0485
$[Cu^{II}(\text{en})_2]SO_4$	20.0	22.7	19.8	20.0	11.7	11.4	3.86
$[Zn^{II}(\text{en})_3]SO_4$	18.4	19.1	24.5	24.6	9.71	9.36	0.198
$[Cd^{II}(\text{en})_3]SO_4 \cdot 0.5 H_2O$	28.3	28.3	21.3	21.1	8.06	8.05	1.17
$[Ni^{II}(\text{pn})_3]SO_4 \cdot 2 H_2O$	13.7	14.0	20.2	20.3	7.74	7.75	2.36
$[Cu^{II}(\text{pn})_2]SO_4 \cdot H_2O$	16.5	19.5	16.9	17.2	9.91	9.82	2.38
$[Zn^{II}(\text{pn})_3]SO_4 \cdot 4 H_2O$	14.1	14.4	20.2	18.4	7.23	7.02	2.62
$[Cd^{II}(\text{pn})_3]SO_4 \cdot 2 H_2O$	26.1	24.1	17.1	18.0	7.79	6.86	4.51
$[Ni^{II}(\text{dien})_2]SO_4 \cdot 2 H_2O$	14.7	14.8	20.7	21.7	8.24	8.06	1.81
$[Zn^{II}(\text{dien})_2]SO_4 \cdot 3 H_2O$	15.3	15.5	19.3	19.9	7.75	7.59	2.85

a) Determined gravimetrically as barium sulfate⁷⁾.Table 2 The molal solubility of $[M^{II}(\text{amine})_n]S_2O_6$ in NaCl-H₂O solutions at 0.4~70°C

Compound	Concn. of NaCl (mol/kg-H ₂ O)	Solubility (mmol/kg-H ₂ O)				
		0.4°C	25°C	40°C	55°C	70°C
$[Ni^{II}(\text{en})_3]S_2O_6$	0	2.38	3.76	5.55	7.66	11.1
	1.552	18.3	27.2	35.7	46.7	60.5
$[Cu^{II}(\text{en})_2]S_2O_6$	0	1.09	3.36	5.96	9.79	16.1
	1.552	15.3	32.1	48.8	71.6	102
$[Zn^{II}(\text{en})_3]S_2O_6$	0	3.69	10.6	18.6	31.1	49.8
	1.552	20.3	39.9	61.2	90.6	125
$[Cd^{II}(\text{en})_3]S_2O_6$	0	2.94	5.85	9.16	14.7	22.6
	1.552	16.2	26.4	39.6	58.8	86.7
$[Ni^{II}(\text{pn})_3]S_2O_6 \cdot 0.5 H_2O$	0	1.00	1.36	1.91	2.72	—
	1.552	8.15	11.8	16.1	21.5	—
$[Cu^{II}(\text{pn})_2]S_2O_6$	0	0.371	0.835	1.39	2.38	—
	1.552	5.80	10.6	16.1	23.8	—
$[Zn^{II}(\text{pn})_3]S_2O_6$	0	1.28	3.00	5.46	9.96	—
	1.552	5.67	11.4	18.5	30.4	—
$[Cd^{II}(\text{pn})_3]S_2O_6$	0	2.80	5.46	8.75	14.5	—
	1.552	17.2	28.2	39.8	58.0	—
$[Ni^{II}(\text{dien})_2]S_2O_6$	0	0.100	0.210	0.358	0.546	0.854
	1.552	1.67	3.20	4.39	6.47	9.64
$[Zn^{II}(\text{dien})_2]S_2O_6$	0	1.15	3.02	5.01	9.00	16.0
	0.100	3.31	6.26	9.99	15.8	25.8
	0.201	3.99	8.07	12.5	20.3	31.8
	0.501	5.79	12.2	19.0	29.6	46.6
	1.021	10.3	19.4	29.2	43.9	67.2
	1.545	13.6	25.0	36.9	55.1	81.5

表2の塩化ナトリウム濃度 0~1.545 mol/kg-H₂O における $[Zn^{II}(\text{dien})_2]S_2O_6$ の溶解度につき A_{sp} 値を任意に仮定し, $\log K_{sp}$ 対 $8\sqrt{I}/(1+A_{sp}\sqrt{I})$ をプロットした結果を図1に示す。いずれの温度における実験値もほぼ直線になることから, 本実験条件範囲では(2)式の関係が満足されることがわかる。

なお他の錯塩については, $[Zn^{II}(\text{dien})_2]S_2O_6$ 錯塩と同様に(2)式の直線性が成立するものと仮定して表2の塩化ナトリウム

濃度 0 と 1.552 mol/kg-H₂O における二つの溶解度の値を用い(2)式から A_{sp} 値を算出した。結果を図2に示す。 A_{sp} 値はイオン径パラメーターを含む定数であり¹⁵⁾, アミンの配位数2の錯塩の A_{sp} 値が配位数3のものの A_{sp} 値より小さく, イオン径の小さいものほど A_{sp} 値が小さい傾向が認められる。なお亜鉛(II)錯塩の A_{sp} 値が他の金属錯塩の A_{sp} 値よりいじりしく大きい値となったが, この理由は明らかではない。

Table 3 The parameters in Equation (6) for $[M^{II}(\text{amine})_n]S_2O_6$

Compound	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
$[Ni^{II}(\text{en})_3]S_2O_6$	4795.413	-1914.480	-134327.22	1.29830
$[Cu^{II}(\text{en})_2]S_2O_6$	3250.020	-1292.470	-93481.42	0.85956
$[Zn^{II}(\text{en})_3]S_2O_6$	71.851	-23.376	-5330.10	-0.00241
$[Cd^{II}(\text{en})_3]S_2O_6$	-2520.852	1007.851	67744.42	-0.68826
$[Ni^{II}(\text{pn})_3]S_2O_6 \cdot 0.5 H_2O$	-2369.988	945.313	64242.23	-0.63930
$[Cu^{II}(\text{pn})_2]S_2O_6$	105.021	-47.453	-3292.90	0.05723
$[Zn^{II}(\text{pn})_3]S_2O_6$	-1811.071	724.368	47662.45	-0.49171
$[Cd^{II}(\text{pn})_3]S_2O_6$	-698.158	276.134	18493.55	-0.17498
$[Ni^{II}(\text{dien})_2]S_2O_6$	6441.111	-2569.237	-181473.89	1.73568
$[Zn^{II}(\text{dien})_2]S_2O_6$	-4525.171	1803.890	124291.54	-1.20998

Fig. 1 $\log K_{sp}$ of $[Zn^{II}(\text{dien})_2]S_2O_6$ in NaCl- H_2O solutions vs. $8S\sqrt{T}/(1+A_{sp}\sqrt{T})$ at 0.4~70°CTemperature ($^{\circ}C$) —

● : 0.4, ○ : 25, ● : 40, ○ : 55, ● : 70

S —

● : 0.4855, ○ : 0.5080, ● : 0.5229, ○ : 0.5393

● : 0.5561

 A_{sp} assumed —

● : 0.836, ○ : 1.040, ● : 1.093, ○ : 1.179

● : 1.234

また溶解反応の熱容量変化 ΔC_p^0 の温度変化を(3)式で表わすと、(4)および(5)式から(6)式が得られ、溶解度積 K_{sp}^0 は温度の関数として表わされる。表2の各錯塩の水に対する溶解度と図2の A_{sp} 値を用いて算出した(6)式のパラメーター、 a , b , c および d を表3に示す。

$$\Delta C_p^0 = A + BT \quad (3)$$

$$\Delta H^0 = C + \int_0^T \Delta C_p^0 dT \quad (4)$$

$$d \ln K_{sp}^0 / d(1/T) = -\Delta H^0 / R \quad (5)$$

$$\log K_{sp}^0 = a + (A/R) \log T - C/2.303RT + (B/4.606)T \\ = a + b \log T + c/T + dT \quad (6)$$

3.3 pH の影響

0.2mol/l 塩化ナトリウム水溶液に過剰量の $[M^{II}(\text{en})_n]S_2O_6$ 錯塩結晶を加えたのち、0.2mol/l 水酸化ナトリウム溶液または0.2mol/l 塩酸溶液を加え溶液 pH を 4.2~12.6 に変えたときの各錯塩の溶解度を図3に示す。なお図中における矢印は、pH 調整をしなかったときの値である。pH が低下するといずれの錯塩

Fig. 2 Variation of the parameter A_{sp} in $8S\sqrt{T}/(1+A_{sp}\sqrt{T})$ with temperature

○ : $[Ni^{II}(\text{en})_3]S_2O_6$, △ : $[Ni^{II}(\text{pn})_3]S_2O_6$,
 ▽ : $[Ni^{II}(\text{dien})_2]S_2O_6$, ● : $[Cu^{II}(\text{en})_2]S_2O_6$,
 ▲ : $[Cu^{II}(\text{pn})_2]S_2O_6$, ● : $[Zn^{II}(\text{en})_3]S_2O_6$,
 ▲ : $[Zn^{II}(\text{pn})_3]S_2O_6$, ▽ : $[Zn^{II}(\text{dien})_2]S_2O_6$,
 ● : $[Cd^{II}(\text{en})_3]S_2O_6$, ▲ : $[Cd^{II}(\text{pn})_3]S_2O_6$

Fig. 3 Solubility of $[M^{II}(\text{en})_n]S_2O_6$ in 0.2mol/l sodium chloride solution of various pH at 25°C

○ : $[Ni^{II}(\text{en})_3]S_2O_6$, ● : $[Cu^{II}(\text{en})_2]S_2O_6$,
 ● : $[Zn^{II}(\text{en})_3]S_2O_6$, ● : $[Cd^{II}(\text{en})_3]S_2O_6$

の溶解度も増加したが, $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_6$ 錯塩のみは高 pH 側でも溶解度が増した。低 pH 側における各錯塩の溶解度の増加は en と水素イオンの反応が起こるためであり, 高 pH 側における $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_6$ 錯塩の溶解度の増加は, 亜鉛(II)イオンと水酸化物イオンの反応による亜鉛(II)酸イオンの生成が起こるためと考えられる。

4 結 言

ある種の金属(II)アミン錯体ジチオン酸塩の水に対する溶解度

は小さく水溶液中のジチオン酸イオンを複分解により結晶分離することが可能と思われる。なお Várhellyi ら¹⁰⁾は, $[\text{M}^{\text{II}}(\text{en})_n]\text{S}_2\text{O}_6$ および $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pn})_n]\text{S}_2\text{O}_6$ 錯塩形成反応をジチオン酸の重量分析に應用することを提案しており, $[\text{Cd}^{\text{II}}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_6$ および $[\text{Cd}^{\text{II}}(\text{pn})_3]\text{S}_2\text{O}_6$ として分離定量したとき, もっともよい結果が得られたと報告しているが, 溶解度の面からは $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dien})_2]\text{S}_2\text{O}_6$ または $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pn})_2]\text{S}_2\text{O}_6$ 錯塩として分離定量する方がよりすぐれていると思われる。

The Solubility of Dithionates of Metal(II) Amine Complexes in Aqueous Sodium Chloride Solutions†

Tsugio SATO*, Munehiko KATO and Taijiro OKABE

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Tohoku University; Aramaki, Sendai-shi 980 Japan

The solubility of dithionates of metal(II) amine complexes ($[\text{M}^{\text{II}}(\text{amine})_n]\text{S}_2\text{O}_6$; $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$; amine=en, pn, dien; $n=2, 3$) in aqueous sodium chloride solutions (0~1.552 mol/kg- H_2O) was measured at the temperature range of 0~70°C. The complexes $[\text{M}^{\text{II}}(\text{amine})_n]\text{S}_2\text{O}_6$ were slightly soluble in aqueous solution. The solubility of these complexes increased to some extent with the increase of solution temperature and concentration of coexisting sodium chloride, and with decreasing pH values. The solubility of the complex salt $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_6$, however, gave only a minimum value at pH 10.3. The parameters of A_{sp} , a , b , c and d in the equations (1) and (2) were determined for the individual complex salt

$$\log K_{\text{sp}} = \log K_{\text{sp}}^0 + 8 S \sqrt{T} / (1 + A_{\text{sp}} \sqrt{T}) \quad (1)$$

$$\log K_{\text{sp}}^0 = a + b \log T + c/T + dT \quad (2)$$

† Studies on the Formation and Decomposition of Dithionate. VI.