

アリザリン S を用いる La, Ce の分光光度法同時定量

山 本 作 次[※]・奥 谷 克 伸^{※※}

(1970. 9.14受理)

On the Electrophotometric Co-measurements of La and Ce with
Alizarin-S.

Sakujirô YAMAMOTO and Nobukatsu OKUTANI

Summery

The each quantitative determinations of La and Ce are difficult. It is recommended to measure the quantities of La and Ce from their mixed solutions with the method of co-measurement by using electro photometer, giving the $\pm 4\%$ error in the region of 0 ~ 4000 γ La³⁺ or Ce³⁺. And the treatment to remove the disturbance by Al³⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺ are given. The mathematical generaligation of Job's continuous variation method is also tried.

稀土類元素の相互分離は困難であると共に極微量も困難である。ここにはセリウムとランタンが共存する場合、各分離することなくアリザリン S を指示薬として分光光度法で同時定量が可能なることを示した。同時に二三の妨害金属イオンの除去も行った。

尚ランタンの分析法には、発光分析法、吸光光度法、放射化分析法、蛍光分析法、及び容量法等⁽¹⁾があり、すでに La, Ce がアリザリン S と着色化合物を作る⁽²⁾ことを利用した吸光光度法が発表されている。

また La の吸光光度法に使用される有機試薬には、ヘマトキシリン、ネオトロン、アルミノン、アリザリン、キナリザリン、アリザリン S 等がある。

本研究に用いたアリザリン S は他の有機試薬の数十倍の分析感度を有するけれども、特異性がなく他の多くの金属とも同様の化合物を作る欠点があることが指摘されている。⁽³⁾例えばジルコニウムは Zr (Aliz) なる組成のレーキを形成し、⁽⁴⁾ハフニウムは Hf (Aliz) を形成し何れもそれらの定量に利用される。スカンジウム、セリウムも其の他の稀土類元素と同様にアリザリン S で定量可能であると云う。⁽⁵⁾⁽⁷⁾

アリザリン S はアリザリンの 3 の位置にスルホン酸基が入ったもののナトリウム塩で、諸反応には差異はない。スルホン酸基は水への溶解度を増すだけである。⁽⁶⁾

※文理学部化学教室
※※東京電気化学工業株式会社

実 験

〔1〕 試薬及器機

La(NO₃)₃·6H₂O M. W. = 433.04 関東化・特級

Alizarin S (Sodium Alizarinsulphonate)

C₁₄H₅O₂(OH)₂SO₂Na·H₂O [1:2:3] M. W. = 360 和光・特級

酢酸アンモニウム NH₄C₂H₃O₂ M. W. = 77.08 和光・特級

酢酸 CH₃COOH M. W. = 60.05 関東・特級

Phenol Red C₁₄H₁₉O₅S M. W. = 299 東京化学・特級

PH 6.8~8.4

塩酸 HCl M. W. = 36.46 和光・特級

アンモニア水 NH₄OH M. W. = 35.05 比重=0.90 和光・特級

過酸化水素水 H₂O₂ M. W. = 34.02 30% 関東・特級

イソアミールアルコール(CH₃)₂CHCH₂CH₂OH M. W. = 88.15 関東・特級

n-ブチルアルコール CH₃(CH₂)₃CH₂OH M. W. = 74.12 関東・特級

カ性ソーダ NaOH M. W. = 40.00 関東・特級

硝酸セリウム Ce(NO₃)₃·6H₂O 99.00% 磯崎・単留

分光分析の結果ランタンその他の稀土類を含む。

試薬の作製：

0.1% アリザン S 水溶液

0.2130 g の C₁₄H₅O₂(OH)₂SO₃Na·H₂O を 200 ml の水にとかす。

100ガンマー La³⁺ 水溶液

1000ガンマー水溶液 20 ml をとり、水で 200 ml とす。

90, 80, 70, 60……20, 10ガンマー La₃⁺ 水溶液

100ガンマー La³⁺ をうすめて所定のものとする。

Phenol Red 水溶液

フェノールレッド 0.3 g を 100 ml の水にとかす。

0.2M カ性ソーダ水溶液

前記のカ性ソーダを秤量して水にとかし所定の濃度とする。

0.3M 塩酸水溶液

前記の塩酸をうすめて所定の濃度とす。

緩衝溶液

(1) PH = 4.6 緩衝液

5.78規定の酢酸の 135.4 ml と酢酸アンモニウム 61.664 g を混合し、これに水を加えて 400 ml とする。

(ロ) PH = 6.6 緩衝液

80g の酢酸アンモニウムと8.4mlの酢酸を混合し、これに水を加えて350mlとす。

0.5規定のアンモニア水

前出の濃アンモニア水をうすめて所定のものとする。

分光光度計：島津製Q-B50型

分光器：QF-60型

(イ) ランタン-アリザリンSの検量線作成の最適条件

追跡実験：ベールの法則から $A = abc$ 。

今光の透過する媒質の厚さ b は一定 (1 cmセル使用) であるから $A = ac$ となる。溶液の濃度 c を mg/l で表わすので、 $a = \text{吸光度} \times 10^3$ になる。 a は試薬の量、反応条件、測定時間等によって変わる。

$A = a[(S)(NaOH)(HCl)]$ (緩衝溶液)(波長)(温度)(フェノールレッド)(発色より測定までの時間)) $[La^{3+}]$

$$\frac{\partial A}{\partial [La^{3+}]} = a[(S)(NaOH)(HCl)(緩衝溶液)(波長)(温度)(フェノールレッド)(時間)]$$

この方法の分析感度は $\partial A/\partial [La^{3+}]$ で与えられる。感度をあげるためには $\partial A/\partial [La^{3+}]$ を大きくすべきである。即ち上式の右辺の値を最大ならしめるように試薬の量、測定条件を定めればよい。

(実験法) a の大きさを規制する要因の中、一つだけを変化せしめ、他を一定にして a を

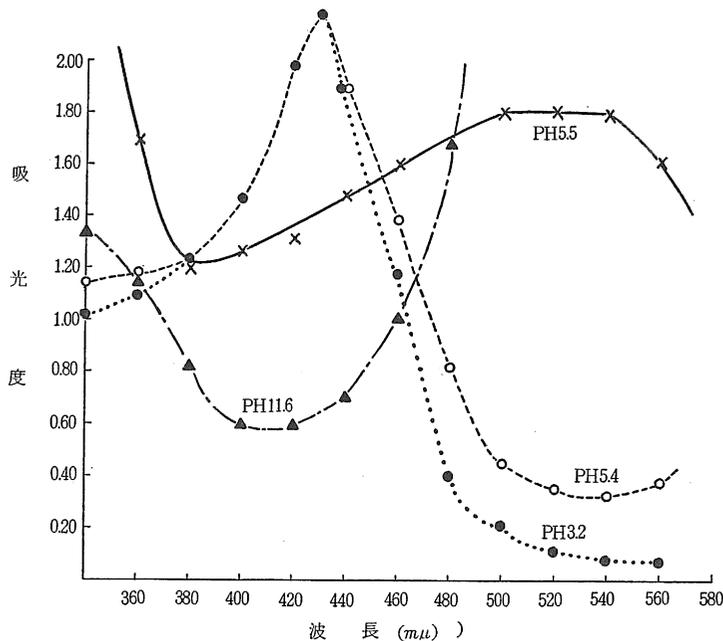


Fig. 1 PH によるアリザリンSの吸光曲線

極大ならしめる値を求める。例えば上式の各条件を一定にして、波長だけを連続的に変えると、或る特定の波長で a が極大値をもつ。この波長を以後使用する。他の要因についても同様のことを行う。

(1) (実験操作) La^{3+} の 10γ 溶液 2ml を取り、これに試薬を加えて発色せしめて諸条件下に吸光度を測定する。その際対象は蒸留水又は蒸留水に上と同様の操作を施したものをを用いる。使用した石英セルは各 1cm セルであるが予めそれ自体の吸光度差は ± 0.002 の範囲内の差であるので無視してよい。

(アリザリン S の PH による吸光度) : 0.1% アリザリン S を 2ml 取り、これに NaOH , HCl を加えて 10ml とし、20分後に波長 (340~570) に対して各々の吸光度を測定した。(Fig. 1)

Fig. 1 より La^{3+} の比色は PH が 5.4 以下で行われるべきことを示す。

(2) (La^{3+} , アリザリン S に対する PH の決定)

La^{3+} の 10γ の溶液を 2ml 取り、これに NaOH , HCl を加えた後、アリザリン S 2ml を加え、次に蒸留水で 10ml とし吸光度を測定する。加える NaOH/HCl の比を変えて PH を変える。

第1表

PH \ 波長	4.2	1.6	3.8	5.4	9.4	8.6	12.6
480	0.93	0.85	0.88	0.94	2<	2<	1.80
490	0.75	0.58	0.63	0.70	"	"	2<
500	0.61	0.41	0.48	0.58	"	"	"
510	0.54	0.30	0.39	0.50	"	"	"
520	0.50	0.20	0.33	0.45	"	"	"
530	0.48	0.125	0.30	0.43	"	"	"
540	0.45	0.090	0.29	0.41	"	"	"
550	0.44	0.070	0.27	0.38	"	"	"
560	0.43	0.068	0.26	0.37	"	"	"
570	0.38	0.066	0.25	0.34	"	"	"
580		0.065	0.24	0.32	"	"	"

上の(2)で得た吸光度から(1)で得た吸光度を差引けば (PH は同一)、その時得られた値は 10γ La^{3+} とアリザリン S との錯塩による吸光度の増加量が明かになる。この値が大きいほど感度がよいわけであるから、この差を大ならしめる PH と波長を見出す。

即ち $540\text{m}\mu$, PH 4.6 で吸光度の増加量が最大となるので、 La^{3+} の定量は一応 $540\text{m}\mu$, PH 4.6 で行うべきことになる。

然し強酸性ではこの錯塩は分解して次のような状態をとると考えられている。(Fig. 2)

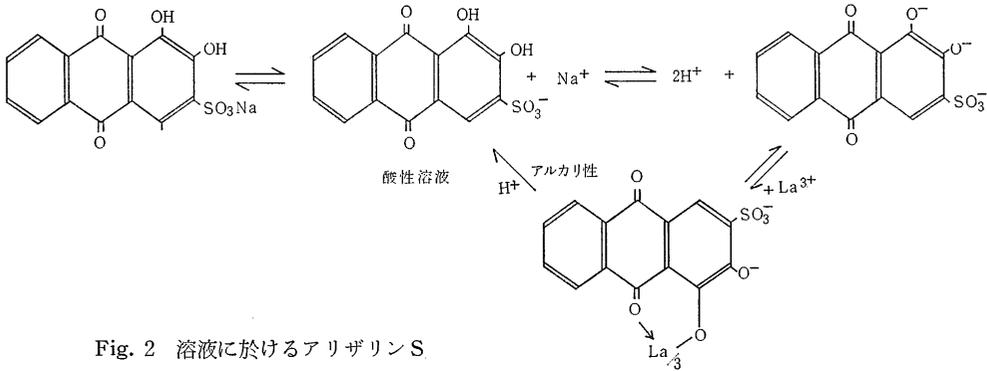


Fig. 2 溶液中に於けるアリザリンS

(3) フェノールレッドが吸光度 a に及ぼす影響

フェノールレッド0.05mlに任意量の NaOH と HCl を加え蒸留水で10mlにし PH と吸光度の関係をしらべる。

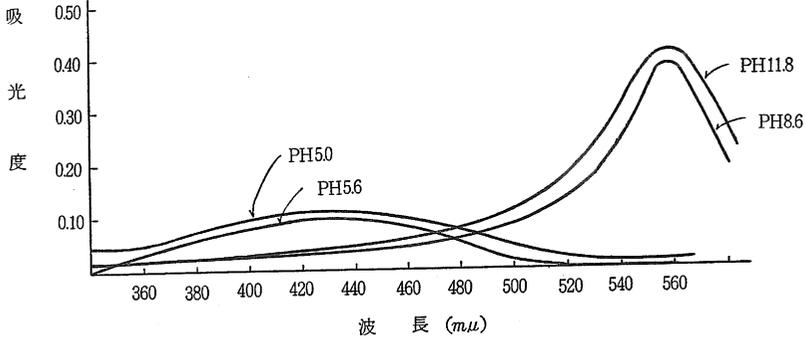


Fig. 3 フェノールレッドの PH と吸光度

La^{3+} の定量波長 $540m\mu$ に於ては, PH 5.0 ではフェノールレッドの吸光係数には影響のないことが明らかになった。(Fig. 3)

(4) 緩衝溶液量が吸光係数 a に及ぼす影響

試料 (0 γ , 10 γ , 20 γ , 50 γ , 80 γ) 2 ml + (フェノールレッド) 0.05ml

+NaOH+0.03 M-HCl + 緩衝液 (0~1.5ml) + 1 ml 0.1%アリザリンS

20分後吸光度測定 (540m μ , PH 4.6) (Fig. 4)

Fig. 4 から知られるように $\partial A / \partial B$ (直線勾配) は La^{3+} の濃度が大いほど急傾斜である。

0 γ では緩衝液の添加による吸光度の変化が殆どない。

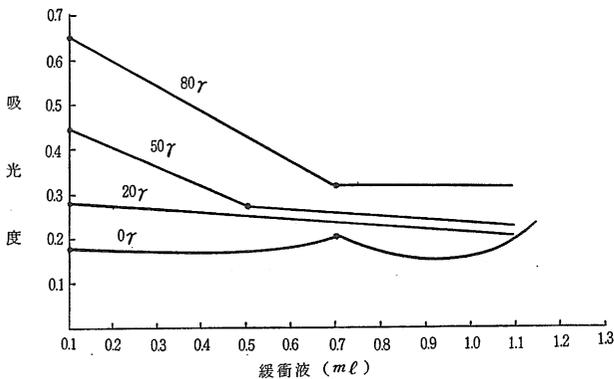


Fig. 4 緩衝液の影響

このことから緩衝液の添加は感度 a を低下しめるので、以後 0.3ml を使用することにした。

(5) 試料液調製から吸光測定までの経時変化。

試液 2ml + (フェノールレッド) + NaOH + HCl + 0.3ml 緩衝液 +

(アリザリン S) 2ml (PH 4.6)

試液を作ってから10分, 15分, 20分, 20分, 40分………120分。 $540\text{m}\mu$ で吸光測定 (Fig.

5)

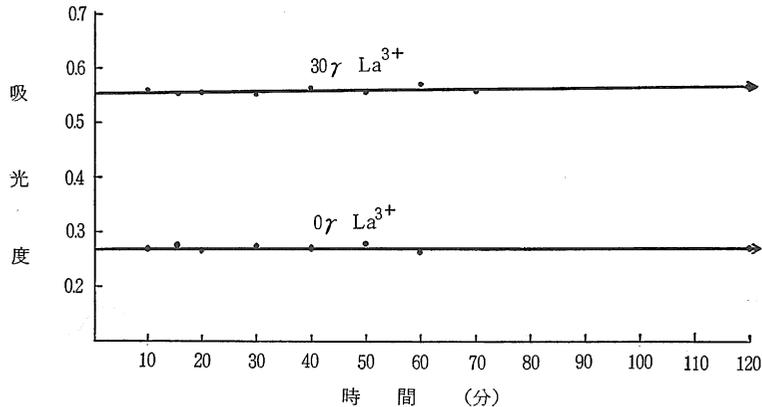


Fig. 5 吸光度の経時変化

経時変化がないので以降の測定には発色後10分にして測定することにした。

(6) 温度と吸光度の関係 (第2表) (Fig. 5)

試液 2ml + (フェノールレッド) 0.05ml + NaOH + HCl + 緩衝液 0.3ml + (アリザリン S)

($540\text{m}\mu$, PH 4.6, 発色後10分)

試液は $20\gamma\text{ La}^{3+}$ を用いた。

第2表

Alz. s 温度	0.1ml	0.2ml	0.5ml	0.8ml	1.0ml	1.5ml	1.8ml	2.0ml
10°~15°C	0.020	0.045	0.117	0.188	0.225	0.320	0.378	0.450
15°~20°C	0.028	0.047	0.125	0.196	0.242	0.323	0.388	0.417
20°~25°C	0.029	0.061	0.133	0.208	0.239	0.344	0.413	0.433

上表より温度上昇と共に吸光度が増大することを知る。故に検量線を作製し、ランタンの吸光測定する時は恒温で行うべきもので、何れにせよ温度を明記すべきである。

(7) $0\sim 100\gamma$ の La^{3+} を定量するには何 ml のアリザリン S 水溶液を加えるべきか。

試液 2ml + (フェノールレッド) 0.05ml + 0.2MNaOH (1滴) + 0.03MHCl

+ 緩衝液 0.3ml + アリザリン S) 任意量 ($540\text{m}\mu$, PH 4.6)

発色後10分して吸光測定。(Fig. 6)

Fig. 7 の横軸のアリザリン S の量を La^{3+} に対するモル数に換算してみる。

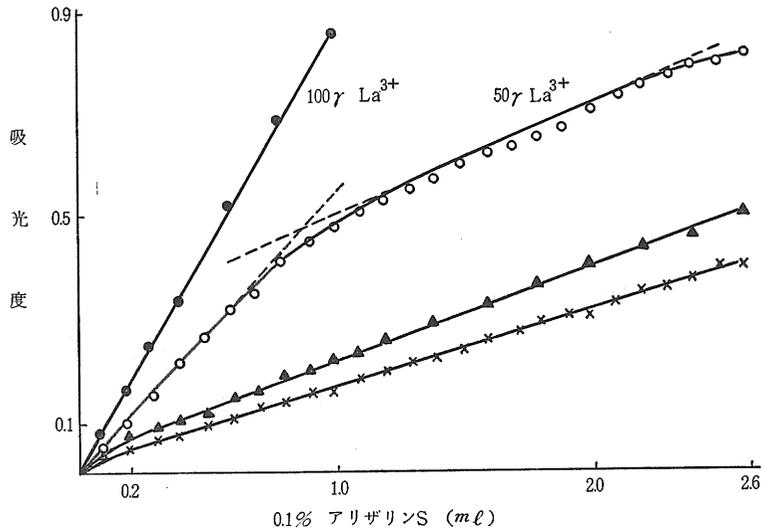
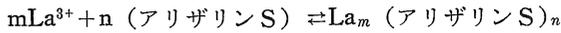


Fig. 6 0.1%アリザリンS添加, La³⁺濃度の吸光度変化

即ち溶液中では



なる反応が起きるものとして, n/m を横軸に目盛って吸光度曲線を, $50\gamma \text{La}^{3+}$ の場合に適応してみると, Fig. 7 の如くなる。

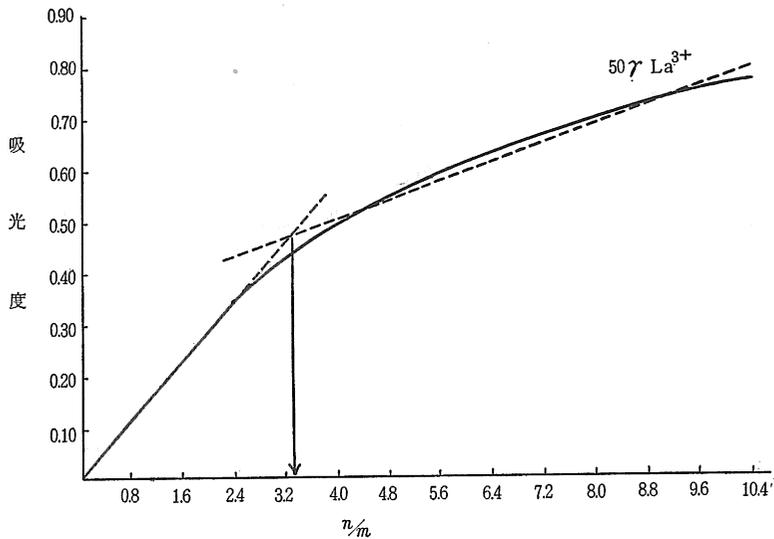


Fig. 7 n/m と吸光度

即ち溶液中で一個の La の囲りに 3 モルのアリザリンSが配位しているものと考えられる。このものの構造は後に検討する。

一応 3 モル配位であるとして, $100\gamma \text{La}^{3+}$ の 2 ml を完全に発色させるに要する 0.1% アリザ

リンSの必要量を計算すると1.5mlとなる。

即ち x を La のまわりに配位しているアリザリンSの分子数とし、 a を添加する0.1%アリザリンSのml量、 b を試液中の La^{3+} の濃度を 10γ で割ったもの (例えば 10γ ならば $b=1$, 20γ ならば $b=2$, ……) とすれば、 $x \cdot a \cdot b$ の間には次の関係式が成立する。

$$x = 20.33 \times \frac{a}{b}$$

ここで $x=3$, $b=10$ とおけば

$$a = \frac{30}{20.33} = 1.477 \div 1.5(\text{ml})$$

即ち1.5mlの0.1%アリザリンS溶液を加えればよいことになるが、実際には理論値より少し多く加える。100 γ La^{3+} を完全に発色させるためには0.1%アリザリンS溶液の2mlを加えることが望ましい。

以上の実験からアリザリンSで La^{3+} を完全に発色させて、その吸光度測定により La^{3+} (0 γ -100 γ)を定量するための最良条件は次のようになる。

PH: 4.6

吸光波長: 540m μ

緩衝液量: 0.3ml

試液を発色させてから10分後に吸光度測定すること。

加えるべき0.1%アリザリンSの量は2ml NaOH, HClの使用は出来るだけ微量とす。

以上の条件で検量線を作れば最高感度で La^{3+} が定量出来る。

〔III〕ランタンの検量線 (25°C)

(1) 0 γ ~70 γ La^{3+} の標準液2mlを10mlのメスフラスコに取り、これにフェノールレッドを0.05ml加え、次に0.2MNaOHを滴下し、フェノールレッドが赤色となったから、更に0.03MHClを滴下し、フェノールレッドが黄色となるところで止める。酢酸—酢酸アンモニウム緩衝液0.3mlを加え、更にアリザリンS2mlを加える。蒸留水で10mlとしよく攪拌する。10分後540m μ で吸光度を測定する。試薬の加える順序を誤ると吸光度は異なった値を示す。

第3表

回数	La^{3+}	0 γ	10 γ	15 γ	20 γ	25 γ	30 γ	40 γ	50 γ	60 γ	70 γ
I		0.477	0.594	0.649	0.699	0.753	0.808	0.923	1.03	1.14	1.23
II		0.477	0.592	0.647	0.708	0.754	0.805	0.935	1.04	1.17	1.25
III		0.479	0.594	0.637	0.789	0.757	0.808	0.916	1.02	1.14	1.24
IV		0.487	0.596	0.639	0.690	0.761	0.814	0.916	1.02	1.16	1.25
V		0.473	0.591							1.17	1.23
VI		0.468	0.592							1.14	1.23
VII		0.467								1.13	1.24

第三表の数値を最小自乗法で処理して

$$y = 1.15/100 x + 0.463x \dots\dots(A)$$

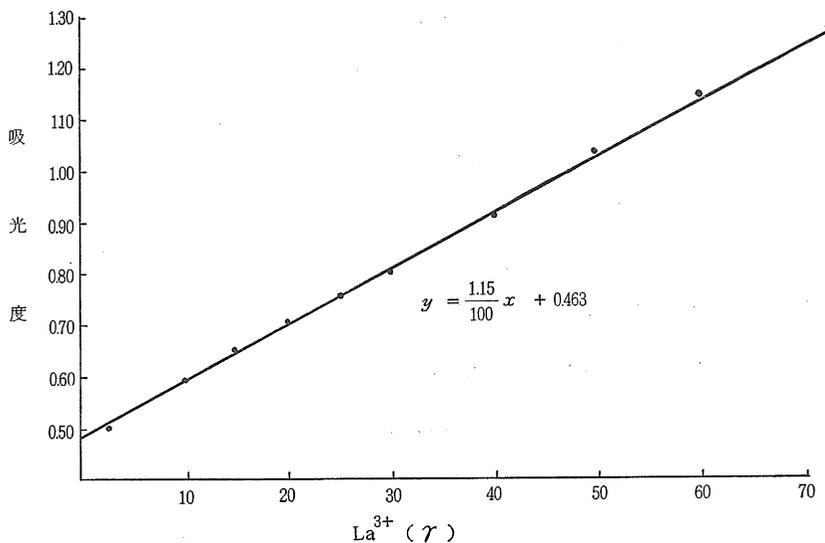


Fig. 8 ランタン溶液の無対照検量線

を得た。但し、 x は標準液の濃度(γ)、 y は吸光度。分子吸光度は7640である。

次に Fig. 8 の検量線の信頼度を検討してみる。

各濃度に於ける標準偏差及び絶対誤差を、検量線上の吸光度値を最確値として算出する。

(Fig. 8)

第4表

$La^{3+}(\gamma)$	0	10	15	20	25	30	40	50	60	70
最 確 値	0.463	0.578	0.636	0.693	0.751	0.808	0.923	1.040	1.150	1.270
標 準 偏 差	0.0201	0.0160	0.0100	0.0098	0.0071	0.0039	0.0090	0.0153	0.0153	0.033
絶 対 誤 差 (%)	4.3	2.90	1.6	1.4	0.9	0.2	1.0	1.4	1.3	2.6
※ $La^{3+}(\gamma)$ で表わした絶対誤差(γ)	—	± 1.45	± 0.9	± 0.9	± 0.6	± 0.3	± 0.8	± 1.3	± 1.3	± 2.9

※ $\sigma = \frac{1.15}{100}\delta$, σ は標準偏差

δ は La^{3+} の濃度 (γ) で表わした絶対誤差

例えば $\sigma = 0.0167$ の場合には $\delta = \frac{100}{1.15} \times 0.0167 = 1.45 (\gamma)$

このようにこの検量線は $\pm 1.5\gamma$ の誤差以内で未知試料のランタンを定量出来る可能性を示す。元来分光光度計の相対誤差は1~2%であるからこの定量法に伴う誤差は無視してよいもので優れた定量法であることを示している。

(2) 蒸留水対称に La^{3+} の検量線を作る。(9°C)

試液の作り方は(1)と同じ。蒸留水を対称に測定する。(第5表)

第5表

La ³⁺ (γ)	0	20	30	40	50	60
吸光度	0	0.253	0.351	0.459	0.561	0.658
	0	0.252	0.352	0.459	0.563	0.659
	0	0.251	0.352	0.458	0.562	0.659
	0	0.250	0.349	0.459	0.561	0.660

上表の数値を最小自乗法で処理して、検量線の勾配 $a = 1.13 \times 10^{-2}$, $b = 0$ を得るので

$$y = \frac{1.13}{100} x \dots\dots(B) \text{ (Fig. 9)}$$

第6表

La ³⁺ (γ)	0	20	30	40	50	60
最 確 値	0	0.226	0.339	0.452	0.565	0.678
標 準 偏 差	0	0.0295	0.0139	0.0061	0.0039	0.0220
相 対 誤 差(%)	$\pm\infty$	13.0	4.1	1.4	0.7	3.2
La ³⁺ (γ) で表わした絶対誤差(γ)	0	± 2.6	± 1.2	± 0.5	± 0.3	± 1.9

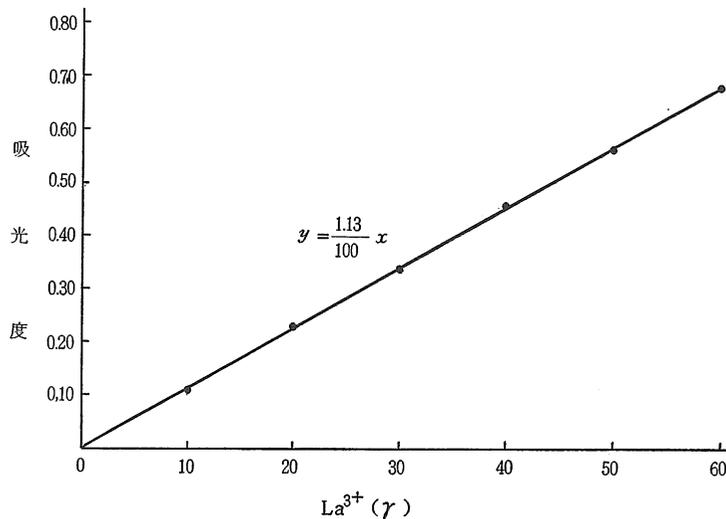


Fig. 9 ランタンの蒸留水対検照量

(3) La 標準液をアリザリン S で発色せしめる過程で酸化剤 (H_2O_2) の添加を含む際のランタンの検量線を作ること。

10ml のメスフラスコにランタンの標準液 2 ml を取り、これに PH 5.6 の緩衝溶液 (前出) 0.1 ml を添加する。次に 0.03M-HCl を 8 滴々下し、次で 0.1 ml の H_2O_2 (30%) を加える。その後 0.5N アンモニア液 0.08 ml 加えて、よく振り 15 分放置してから、PH 4.6 の緩衝溶液

0.3mlを加え、それに0.1%アリザリンSを2ml加える。蒸留水で10mlとしよく振って放置する。10分後に 540m μ で 0 γ 対照に吸光度を測定する。水温 9°C。(第7表) (Fig. 11)

第7表

La ³⁺ (γ)	0	20	30	40	50	60
吸光度	0	0.257	0.353	0.447	0.543	0.638

最小自乗処理によって

$$a = \frac{99.04}{9000} = 1.10 \times 10^{-2} \quad y = \frac{1.10}{100} x \dots\dots\dots (C)$$

以上(1)(2)(3)の実験結果から三本の検量線を得たが、特に注目すべきは(b)式と(c)式とが殆ど同じ勾配を有することであって、この事実に基いてランタン・セリウムの混合物から各の量を同時定量が可能になることは後に示す。Fig. 10

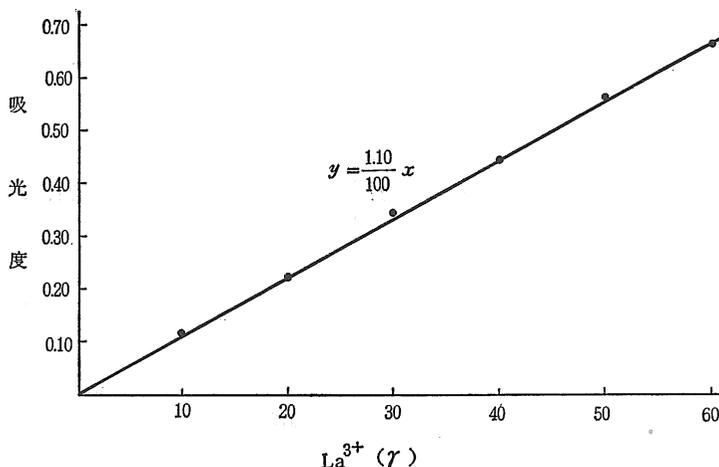


Fig. 10 ランタンの酸化剤含有溶液対照検量線

〔IV〕 La³⁺ の場合と同様にして Ce³⁺ の検量線を作ること。(20°C)

(1) La³⁺ 標準液と同様にして Ce³⁺ の標準液 (0 γ ~7 γ) を用いる。操作はすべて同じ。(第8表)

第8表

Ce ³⁺ (γ)	0	10	20	30	40	50	60	70
吸	0.477	0.590	0.697	0.819	0.932	1.02	1.12	1.25
	0.477	0.591	0.696	0.818	0.920	1.03	1.13	1.25
光	0.469	0.596	0.711	0.812	0.924	1.03	1.12	1.26
	0.477	0.588	0.706	0.814	0.927	1.04	1.10	1.23
度		0.591	0.711	0.820	0.924	1.03		
		0.589	0.707	0.820				

上表の数値を用いて最小自乗法により $y = ax + b$ の a, b を求めると

$$y = \frac{1.09}{100}x + 0.484 \dots \dots (d)$$

(d) 式はランタンの(a)式に相当するものである。(Fig. 11)

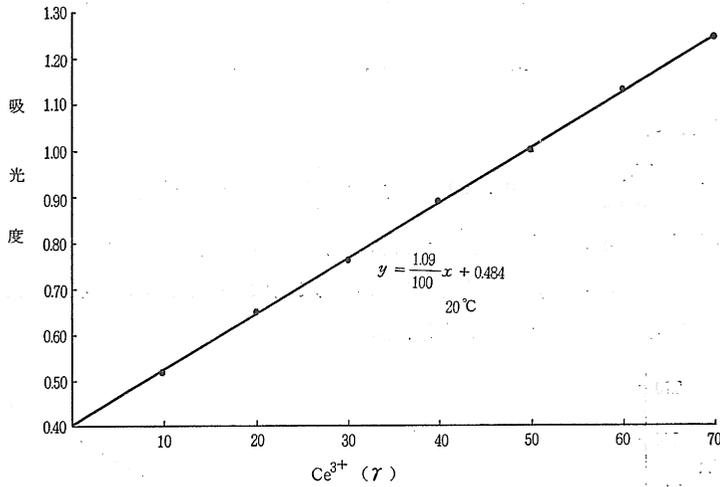


Fig. 11 セリウム溶液の無対照検量線

(2) ランタンの(2)に準じ Ce^{3+} ($0\gamma \sim 50\gamma$) を用いて蒸留水対照に検量線を作ること。(9°C)
(第8表) (Fig. 12)

第8表

Ce^{3+} (γ)	0	20	30	40	50
吸光度	0	0.233	0.336	0.431	0.564
	0	0.223	0.337	0.471	0.563
	0	0.234	0.344	0.439	0.562

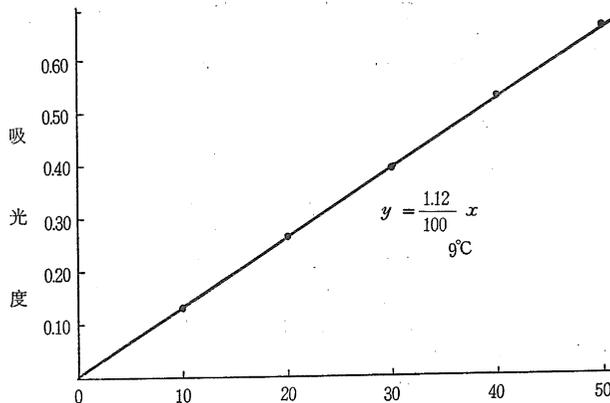


Fig. 12 セリウム溶液の蒸留水対照検量線

上表の数値を最小自乗法で処理して

$$y = \frac{1.12}{100} x \dots\dots(e)$$

この(e)式はランタンの(b)式に相当する。

(3) ランタンの(3)に準じ Ce^{3+} の標準溶液についてアリザリンSで発色せしめる過程で酸化剤 (H_2O_2 30%) の添加を含む溶液を対照とした検量線を作る。(第9表) (Fig. 13)

第9表

Ce^{3+} (γ)	0	20	30	40	50
吸	0	0.137	0.176	0.198	0.242
光	0	0.138	0.177	0.198	0.244
度	0	0.136	0.179	0.199	0.243

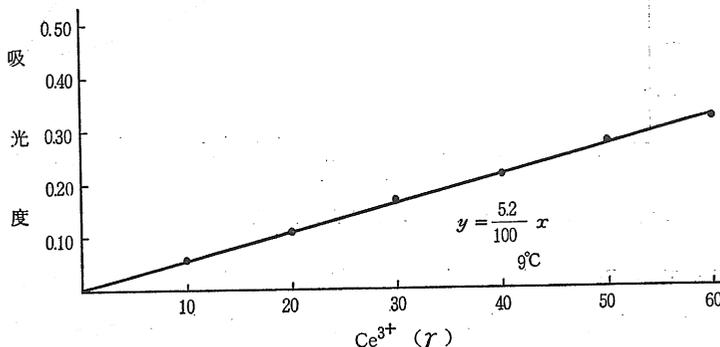


Fig. 13 セリウムの酸化剤含有溶液対照検量線

上表の数値を最小自乗法で処理して

$$y = \frac{5.2}{100} x \dots\dots(f)$$

(f) 式はランタンの(c)式に相当するものである。

以上(d)(e)(f)の三本の検量線のうち、第三番目 (f)式は (d)(e) に比して極めて勾配が小さい。このことは La と Ce の同時定量の可能性を示すものである。

〔V〕 ランタン・セリウム混合物の検量線。

Fig. 8 と Fig. 11, Fig. 9 と Fig. 12 の二組の検量線を比較すれば明かであるが、各溶液中に酸化剤がない場合にはセリウム及びランタンの検量線は一致することを知る。

上のことから次の事項が予想される。

- i) La^{3+} と Ce^{3+} のアリザリンS化合物は同一吸収曲線を示す。
- ii) $La^{3+}(a\gamma)$ と $Ce^{3+}(b\gamma)$ の混液に発色操作 (酸化剤の添加を含まぬ) を行った際の吸光度は $(a+b)\gamma$ の La^{3+} を発色させた時の吸光度に等しいだろう。
- iii) $La^{3+}(a\gamma)$ と $Ce^{3+}(b\gamma)$ の混液に発色操作 (酸化剤の添加を含まぬ) を行った際の吸光度

は $(a+b)\gamma$ の Ce^{3+} の発色した時の吸光度と等しいだろう。

これら i) ii) iii) は以下の実験で確認された。

(1) La^{3+} を発色せしめたものの吸収曲線と Ce^{3+} を発色せしめたものの曲線を同一グラフ上に点描して比較してみることに。

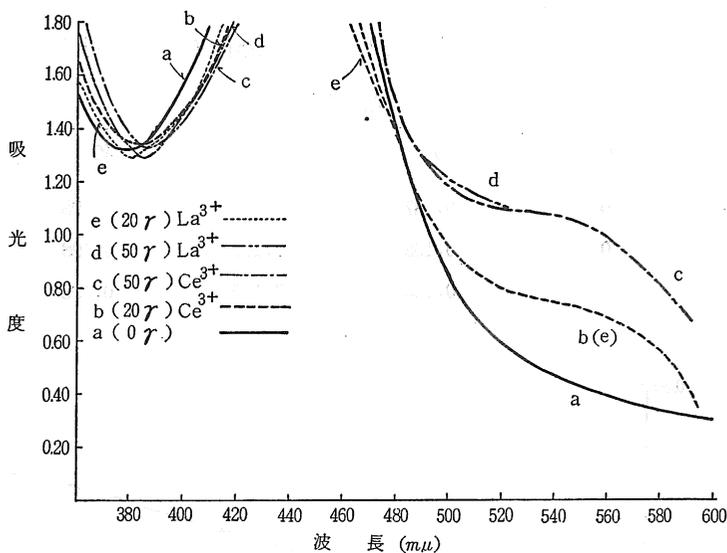


Fig. 14 ランタン・セリウムのアリザリンS化合物の吸収曲線

実験操作は La 及び Ce の無対照吸光曲線作製の操作と同じ。測定値は Fig. 14 で示した。

次に $50\gamma\text{La}^{3+}$ の吸光度から $0\gamma\text{La}^{3+}$ の吸光度を引いたものと、 $50\gamma\text{Ce}^{3+}$ の吸光度から $0\gamma\text{Ce}^{3+}$ の吸光度を引いたものとも同じグラフ上に目盛ってみると Fig. 15 が得られる。

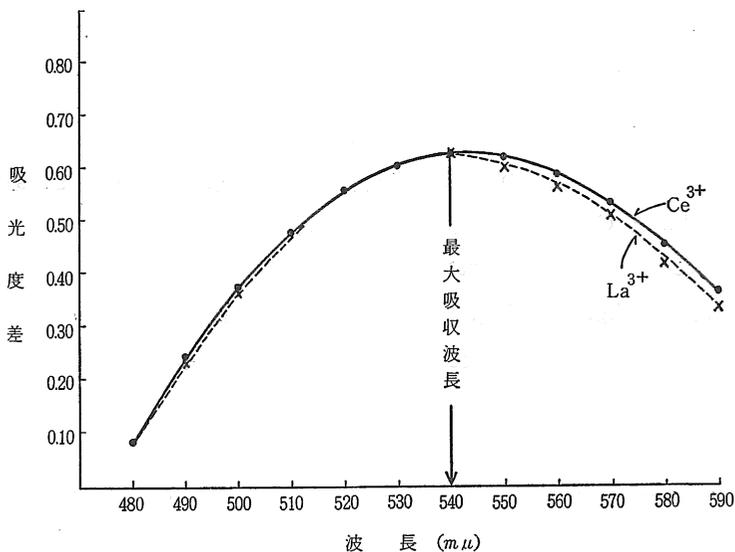


Fig. 15 La, Ce のアリザリンS化合物の最大吸収波長

Fig. 15 により La, Ce をアリザリンSで発色せしめたものの吸光度曲線は、波長が 480m μ ~590m μ の間で殆ど一致する。540m μ では両者は完全に一致する。同時に 540m μ は La-アリザリンS及び Ce-アリザリンS化合物の共通な最大吸収波長である。

(2) La³⁺, Ce³⁺ の混合溶液をアリザリンSで発色せしめて吸光度を測定し、加成性の有無を検べること。

実験操作は〔II〕の(1)にひとしく、標準溶液として La³⁺, Ce³⁺ 混液を用いる点が異なっている。

第10表 (20°C)

系 列	系 列	a	b	c	d	e	f
		$\text{La}^{3+}(\gamma)$ $\text{Ce}^{3+}(\gamma)$	0	10	20	30	40
a'	0	0.477	0.605	0.698	0.804	0.906	1.02
		0.479	0.597	0.702	0.814	0.930	1.03
		0.404	0.592	0.703	0.808	0.920	1.03
b'	10	0.594	0.716	0.792	0.910	1.00	1.12
		0.596	0.707	0.795	0.914※	1.01	1.13
		0.592	0.709	0.800	0.910	1.02	1.12
c'	20	0.699	0.812	0.922	1.04	1.12	1.27
		0.708	0.814	0.904	1.06	1.12	1.26
		0.610	0.810	0.925	1.04	1.13	1.26
d'	30	0.805		1.03		1.26	1.37
		0.814		1.03		1.27	1.36
e'	40	0.923	1.03	1.13		1.36	
		0.966	1.04	1.14		1.34	
		0.916	1.02	1.12		1.37	
f'	50	1.03	1.15	1.26	1.36	1.48	
		1.04	1.16	1.24	1.36	1.46	
		1.02	1.13	1.23	1.35		

上表の見方の一例を示すと、※印の0.914は La³⁺30 γ と Ce³⁺10 γ の混合溶液を発色せしめた時の吸光度である。

(第10表の測定値を系統的処理により a, b, c, d, e, f, a', b', c', d', e', f' の12系列に分類して考える。

そして各系列に関して最小自乗法処理によって一般式 $y = ax + b$ を求める。

A) 系列 a は先に求めた Ce³⁺ の検量線である。その一般式は

$$y = \frac{1.09}{1000} x_1 + 0.484 \quad \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

但し x_1 は Ce³⁺ の濃度(γ)である。

B) 系列 b では

$$y = \frac{1.09}{100}x^1 + 0.598$$

書き換えれば $y = \frac{1.09}{100}(x_1 - 10) + 0.489$ ②

C) 系列 c では

$$y = \frac{1.09}{100}x_1 + 0.697$$

書き換えて $y = \frac{1.09}{100}(x_1 - 20) + 0.479$ ③

D) 系列 d では

$$y = \frac{1.10}{100}x_1 + 0.812$$

書き換えて $y = \frac{1.10}{100}(x_1 - 30) + 0.482$ ④

E) 系列 e では

$$y = \frac{1.11}{100}x_1 + 0.913$$

変換して $y = \frac{1.11}{100}(x_1 - 40) + 0.469$ ⑤

F) 系列 f では

$$y = \frac{1.16}{100}x + 1.020$$

変換して $y = \frac{1.16}{100}(x_1 - 50) + 0.440$ ⑥

G) 系列 a' は先に求めた La^{3+} 検量線である。その一般式は

$$y = \frac{1.15}{100}x_2 + 0.463$$
⑦

但し x_2 は混液中の La^{3+} の濃度(γ)を示す。

H) 系列 b' では

$$y = \frac{1.04}{100}x_2 + 0.597$$

変換して $y = \frac{1.04}{100}(x_2 - 10) + 0.493$ ⑧

I) 系列 c' では

$$y = \frac{1.11}{100}x_2 + 0.701$$

$$y = \frac{1.11}{100}(x_2 - 20) + 0.479$$
⑨

J) d' 系列では

$$y = \frac{1.09}{100}x_2 + 0.917$$

変換して $y = \frac{1.09}{100} (x_2 - 40) + 0.483$ ⑩

L) e' 系列では

$$y = \frac{1.09}{100} x_2 + 1.03$$

変換して $y = \frac{1.09}{100} (x_2 - 50) + 0.485$ ⑪

以上をまとめると,

$$y = ax_1 + b$$

に於ては

$$a = \frac{1.09}{100}, \frac{1.09}{100}, \frac{1.09}{100}, \frac{1.10}{100}, \frac{1.11}{100}, \frac{1.16}{100} \quad \text{平均 } \frac{1.11}{100}$$

$$b = 0.484, 0.489, 0.479, 0.482, 0.469, 0.440 \quad \text{平均 } 0.476$$

$$\therefore y = \frac{1.11}{100} x_1 + 0.476 \quad \text{.....⑫}$$

$y_2 = ax_2 + b$ に於ては

$$a = \frac{1.15}{100}, \frac{1.00}{100}, \frac{1.11}{100}, \frac{1.09}{100}, \frac{1.09}{100} \quad \text{平均 } \frac{1.10}{100}$$

$$b = 0.463, 0.493, 0.479, 0.483, 0.485 \quad \text{平均 } 0.481$$

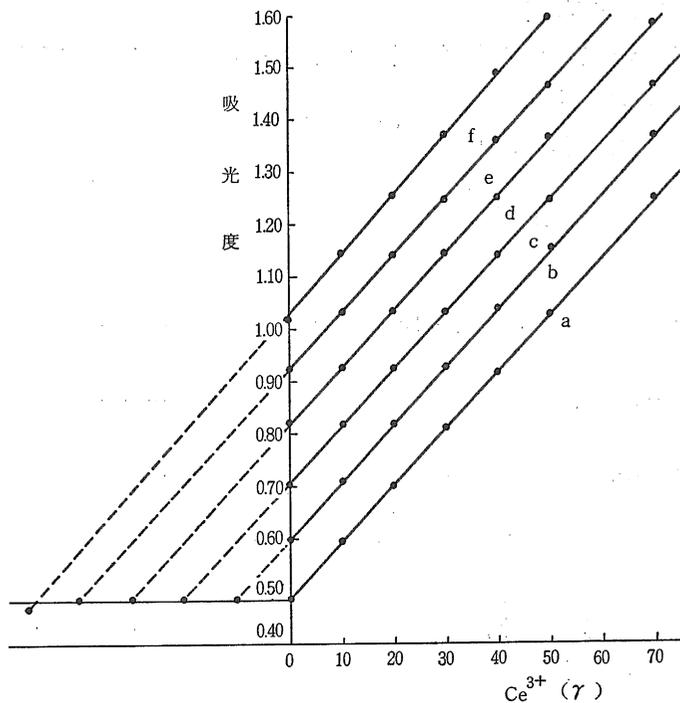


Fig. 16 La³⁺・Ce³⁺ の混合溶液の検量線

$$\therefore y = \frac{1.10}{100} x_2 + 0.481 \quad \dots\dots\dots(13)$$

a, b, c, d, e, f , 各 La·Ce 混合溶液の検量線は Fig. 16 となる。

右のグラフから分るように, a, b, c, d, e, f , の各系列は平行移動により重ね合わせる事が出来る。

このことは La^{3+} , Ce^{3+} が各単独にある場合の, 吸光係数も, 両者が混合している際の吸光係数も同一であることを示し, 溶液中では La^{3+} も Ce^{3+} もアリザリン S に対しては同等であることを示すものである。

次に第十表の数値を別の処理法で取り扱ってみる。今吸光度 (z) は

$$z = ax + by + c \quad \dots\dots\dots(14)$$

であたえられるものとする。但し x は $\text{La}^{3+}(\gamma)$, y は $\text{Ce}^{3+}(\gamma)$, $a \cdot b \cdot c$ は各定数である。

第十表を最もよく満足する a, b, c を定める。 x_i, y_i に対応する吸光度を z_i とすれば (但し $i = 1, \dots, n$)

$$z_i = ax_i + by_i + c$$

$$\text{今} \quad v_i = z_i - (ax_i + by_i + c)$$

とおけば

$$\begin{aligned} S &= \sum_{i=1}^n v_i^2 = \sum_{i=1}^n \{z_i - ax_i - by_i - c\}^2 = \sum_{i=1}^n (z_i^2 + a^2x_i^2 + by_i^2 + c^2 - 2az_ix_i - 2bz_iy_i - 2cz_i + \\ &\quad 2abx_iy_i + 2acx_i + 2bcy_i) \\ &= \sum z_i^2 + a^2 \sum x_i^2 + b^2 \sum y_i^2 + c^2 \sum (= n) - 2a \sum z_ix_i - 2b \sum z_iy_i - 2c \sum z_i + 2ab \sum x_iy_i + \\ &\quad 2ac \sum x_i + 2bc \sum y_i \end{aligned}$$

が a, b, c に対して極小なる時は

$$\frac{\partial S}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial b} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial c} = 0$$

よって

$$\frac{\partial S}{\partial a} = 2a \sum x_i^2 - 2 \sum z_ix_i + 2b \sum x_iy_i + 2c \sum x_i = 0 \quad \dots\dots\dots(15)$$

$$\frac{\partial S}{\partial b} = 2b \sum y_i^2 - 2 \sum z_iy_i + 2a \sum x_iy_i + 2c \sum y_i = 0 \quad \dots\dots\dots(16)$$

$$\frac{\partial S}{\partial c} = 2cn - 2 \sum z_i + 2a \sum x_i + 2b \sum y_i \quad \dots\dots\dots(17)$$

よって (15), (16), (17) の各式は次のようになる。

$$a \sum x_i^2 + b \sum x_iy_i + c \sum x_i = \sum x_ix_i \quad \dots\dots\dots(18)$$

$$a \sum x_iy_i + b \sum y_i^2 + c \sum y_i = \sum z_iy_i \quad \dots\dots\dots(19)$$

$$a \sum x_i + b \sum y_i + cn = \sum z_i \quad \dots\dots\dots(20)$$

この連立方程式を次の如く解く。

$$\Delta = \begin{vmatrix} \sum x_i^2 & \sum x_i y_i & \sum x_i \\ \sum x_i y_i & \sum y_i^2 & \sum y_i \\ \sum x_i & \sum y_i & n \end{vmatrix}$$

$$= n \sum x_i^2 \sum y_i^2 + 2 \sum x_i y_i \sum x_i y_i - \sum y_i^2 (\sum x_i)^2 - \sum x_i^2 (\sum y_i)^2 - n (\sum x_i y_i)^2$$

$$a = \frac{\begin{vmatrix} \sum z_i x_i & \sum x_i y_i & \sum x_i \\ \sum z_i y_i & \sum y_i^2 & \sum y_i \\ \sum z_i & \sum y_i & n \end{vmatrix} = \Delta_a}{\Delta}$$

$$b = \frac{\begin{vmatrix} \sum x_i^2 & \sum z_i x_i & \sum x_i \\ \sum x_i y_i & \sum z_i y_i & \sum y_i \\ \sum x_i & \sum z_i & n \end{vmatrix} = \Delta_b}{\Delta}$$

$$c = \frac{\begin{vmatrix} \sum x_i^2 & \sum x_i y_i & \sum z_i x_i \\ \sum x_i y_i & \sum y_i^2 & \sum z_i y_i \\ \sum x_i & \sum y_i & \sum z_i \end{vmatrix} = \Delta_c}{\Delta}$$

上式から a, b, c を求めるためには $\sum x_i, \sum y_i, \sum z_i, \sum x_i y_i, \sum x_i^2, \sum y_i^2, \sum z_i x_i, \sum z_i y_i, n$ を $x_i = 0\gamma \sim 50\gamma, y_i = 0\gamma \sim 50\gamma$ の範囲の組合せから算出すると (算出一覧表略)

$$\sum x_i x_i = 2040, \sum y_i = 1960, \sum z_i = 86.15, \sum x_i^2 = 72200, \sum y^2 = 70400, \sum x_i y_i = 41500,$$

$$\sum z_i x_i = 2225.9, \sum z_i y_i = 2170.6, n = 88$$

となるので,

$$\Delta = 88 \times 72200 \times 70400 + 2 \times 41500 \times 2040 \times 1960 - 70400 \times (2040)^2 - 72200 \times (1960)^2 - 88 \times (41500)^2 = 5726 \times 10^7$$

$$\Delta_a = 88 \times 70400 \times 2225.9 + 86.15 \times 1960 \times 41500 + 2170.6 \times 2040 \times 1960 - 88 \times 41500 \times 2170.6 - 2225.9 \times (1960)^2 - 70400 \times 2040 \times 86.15 = 62570 \times 10^5$$

$$\Delta_b = 88 \times 72200 \times 2170.6 + 41500 \times 86.15 \times 2040 + 2040 \times 1960 \times 2225.9 - (2040)^2 \times 2170.6 - 41500 \times 88 \times 2225.9 - 72200 \times 1960 \times 86.15 = 63122 \times 10^5$$

$$\Delta_c = 72200 \times 70400 \times 86.15 + 2040 \times 41500 \times 2170.6 + 2225.9 \times 1960 \times 41500 - 2040 \times 70400 \times 2225.9 - 72200 \times 1960 \times 2170.6 - 86.15 \times (41500)^2 = 2749.5 \times 10^7$$

よって

$$a = \frac{\Delta_a}{\Delta} = \frac{6.2570}{5.7262} \times 10^{-2} \div 1.09 \times 10^{-2}$$

$$b = \frac{\Delta_b}{\Delta} = \frac{6.3122}{5.7262} \times 10^{-2} \div 1.10 \times 10^{-2}$$

$$c = \frac{\Delta_c}{\Delta} = \frac{2.7495}{5.7262} \times 10^{-1} \div 4.80 \times 10^{-1}$$

$$\therefore z = \frac{1.09}{100} x + \frac{1.10}{100} y + 0.480$$

上式で x, y の各係数は等しいとしてよいので

$$z_i = a(x_i + y_i) + c \quad \dots\dots\dots (A)$$

ここに, $a \doteq \frac{1.09}{100} \sim \frac{1.10}{100}$, $c \doteq 0.480$ なる定数である。

今 (A) 式に第十表の数値を用いて最小自乗法で a, c を定めると (数式略), $a \doteq \frac{1.10}{100}$ 及び $c \doteq 0.480$ となる。

$$\text{故に} \quad z = \frac{1.10}{100}(x+y) + 0.480 \quad \dots\dots(B)$$

但し, z は吸光度, x 及び y は各 La^{3+} , Ce^{3+} の濃度 (γ) である。

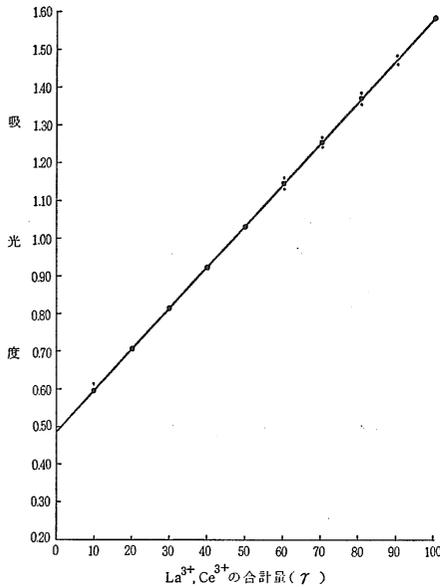


Fig. 17 La^{3+} , Ce^{3+} の混合溶液の検量線

(B) 式は Fig. 17 に示した。このグラフから La^{3+} , Ce^{3+} 混合溶液中の La^{3+} , Ce^{3+} 合計量が求められる。

尚上表の検量線の誤差を検討してみると La^{3+} , Ce^{3+} の混合量 (0~90) γ , 最確値 (0.480~1.47) γ , 標準偏差 (0.005~0.014) γ , γ 単位による絶対誤差 ($\pm 0.5 \sim \pm 1.3$) γ から算出して相対誤差は (0~90) γ の全域に於て 1.5 γ 以内である。

結論的には

i) 水溶液中では, La^{3+} と Ce^{3+} はアリザリン S に対して全く等価である (但しこの反応条件下に於て)

ii) 吸光度は完全な加成性がある。

iii) よって Ce^{3+} 及び La^{3+} は同時混在の時にアリザリン S では定量出来ない。

iv) 但し Ce^{3+} は容易に酸化されて Ce^{4+} となる筈であるので, 適当な酸化剤を以て酸化すればの最大吸収光度が La^{3+} のそれと異なるので同時定量も可能になるう。

〔V〕 ランタンとセリウムの同時定量。

La^{3+} , Ce^{3+} 混合溶液の検量で両者の合計量はそれらの加成性により Fig. 16 で得られた。これによって $\text{La}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ を知ることが出来れば両者各濃度を知ることが出来る。また一方 La^{3+} と Ce^{3+} の完全分離定量は水溶液に於て不可能に近い。よって Ce^{3+} は適当な酸化剤の存在により Ce^{4+} となし, La^{3+} は酸化されず Ce^{3+} を定量し得る可能を探ることにした。

(1) Ce^{3+} を Ce^{4+} に酸化するための酸化剤。

そのためには発色操作に於て妨害となるようれイオンを生じない必要がある。

(操作): Ce^{3+} の標準液に酸化剤を加え, これを蒸発乾涸し, 蒸留水を加えてもとの体積にもどす。この 2 ml を取り実験〔II〕の (2) にならって発色させる。

同様の操作を La^{3+} 及び蒸留水について行い三者を比較する。

結果として HClO_4 よりも H_2O_2 が有効であるので、(V) の (1) 以下により Ce^{3+} を定量し得るのである。

尚酸化剤を加えたものは常に加えないものよりも吸光度は小さくなる結果を得た。

(2) Ce^{3+} を H_2O_2 で酸化した際の発色の状態。

(操作) Ce^{3+} 標準溶液 5ml に NaOH と H_2O_2 を数滴ずつ加え、殆ど蒸発乾涸する。(完全乾涸は不可)。これに蒸留水を加えてもとの体積とする。これの 2ml を取り〔III〕の(1)と同様にして発色吸光度測定を行う。

- i) Ce^{3+} , La^{3+} の各を 50γ づゝ使用したが上の操作を行った後発色させたものは、その吸光度が蒸留水と殆ど肉眼的にひとしい。
- ii) 発色したものを放置する、吸光度は徐々に増加する。その増加速度は La^{3+} の方が大きい。
- iii) 殆ど蒸発乾涸し、これに蒸留水を加えてもとの体積にした所で、一夜放置したものを発色せしめたものは、その吸光度が蒸留水のそれと殆ど同一であった。
- iv) Ce^{3+} の酸化したものは黄色の Ce^{4+} となる。

上記の3個の観察事項を考察してみると、

- i) 蒸発乾涸、再溶解の段階では La^{3+} , Ce^{3+} 共に $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Ce}(\text{OH})_4$ となっている。
- ii) $\text{Ce}(\text{OH})_4$, $\text{La}(\text{OH})_3$ はアリザリンSと化合物を作らない。即ち勿論アルカリ性では $\text{Ce}(\text{OH})_4$, $\text{La}(\text{OH})_3$ は Ce-アリザリンS, La-アリザリンS よりも安定である。
- iii) 発色したものを放置しておく、その色が次第に濃くなるのは、酸により分解されて La^{3+} , Ce^{4+} が出来るものと考えられる。

iv) この際 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ よりも $\text{La}(\text{OH})_3$ の方が早く分解されると思われる。

v) 以上の事実より Ce^{4+} の定量には次2つの方法が考えられる。

- (イ) Ce^{4+} の黄色で定量する。(すでに文献に出ている)。
- (ロ) 次に新しく検討すべきものである。

(3) $\text{Ce}(\text{OH})_3$ と $\text{La}(\text{OH})_3$ の沈澱と PH の関係

Ce^{3+} , La^{3+} を別々にとり、これに NaOH と H_2O_2 を数滴ずつ加える。その後 $0.5\text{N-NH}_4\text{OH}$ 及び 0.5N-HCl を添加して希望の PH とする。

その結果は、 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ は PH 5.5~5.8 で略完全に沈澱する。 $\text{La}(\text{OH})_3$ は 5.6~6.0 で略完全に沈澱する。

i) もし PH を 5.6 に保てば $\text{Ce}(\text{OH})_4$ を沈澱せしめ、 $\text{La}(\text{OH})_3$ は溶液にしておくことが可能である。

ii) この際 Ce^{3+} は完全には $\text{Ce}(\text{OH})_4$ に移行していないと考えられ、 La^{3+} は完全にイオン状態に保っておくことが出来る。

(4) Ce^{3+} を Ce^{4+} に酸化する時に使用する H_2O_2 の量及び酸化時間の酸化反応に及ぼす影響。

(操作) Ce^{3+} の標準液 2 ml を取り, これに H_2O_2 NH_4OH を数滴加え $400\text{ m}\mu$ で吸光度を測定する。 H_2O_2 の量を変え吸光度の時間的变化を検す。

第11表

時間(分) H_2O_2 (ml)	7	9	11	13	16
0.05	0.655	0.697	0.707	0.728	0.720
0.75	0.705	0.722	0.728	0.737	0.736
0.10	0.755	0.757	0.762	0.764	0.776

- i) 加える H_2O_2 の量の増大と共に吸光係数が大となり Ce^{3+} の量の大きくなることを示す。
- ii) 時間の経過と共に吸光係数は大となる。15分の場合のみ一定である。
- iii) 約15分経過すると吸光度が減少するのは分散していた $Ce(OH)_4$ が綿状黄色沈澱となるためである。

故に 0.10 ml H_2O_2 , 15分間放置がよいことになる。

(5) H_2O_2 の量と吸光係数の関係

発色した溶液に H_2O_2 を加えると a (吸光係数) が変わることが考えられる。

(操作) 50γ La^{3+} 溶液 2 ml に 0.1 ml , $PH\ 5.1$ の緩衝溶液及び 0.03 N-HCl を数滴加える。これに 30% H_2O_2 を 0 ml , 0.05 ml 及び 0.10 ml を加えた後 0.5 N-NH_4OH を 0.08 ml 加える。15分間放置した後 $PH\ 4.6$ の緩衝溶液 0.3 ml , 0.1% アリザリン S 2 ml を加える。蒸留水で全体を 10 ml とし, 10分後に $540\text{ m}\mu$ で吸光度を測定する。

30% H_2O_2 の添加量(ml)	吸光度
0	0.591
0.05	0.580
0.10	0.561

- i) H_2O_2 が増大と共に吸光係数は減少する。従って吸光度も減少する。
- ii) La^{3+} , Ce^{3+} の混液中の Ce^{3+} を定量するためには H_2O_2 の添加により La -アリザリン S, Ce -アリザリン S の吸光係数が変化しないことが望ましいが, 上の結果からして不可避である。
- iii) 従って La^{3+} -アリザリン S の吸光係数を H_2O_2 の添加によって不変に保つためには, その発色操作上に多少の変更を行う必要がある。
- iv) すでに〔II〕の (4) で認められたように, 緩衝溶液の添加量が増大すれば吸光係数も減少する。

〔V〕 H_2O_2 を添加しない発色操作を行う場合には緩衝溶液の一定量を増加すれば吸光係数が減少して La -アリザリン化合物の吸光係数が H_2O_2 の添加によって変わらなくなるだろう。この仮想の下に次の実験を行った。

(6) 実験(5)で行った発色操作で 0.01ml の H_2O_2 を使用した場合の吸光度と同じ吸光度を H_2O_2 を添加しないもので得るためには何 ml の PH 4.6 の緩衝溶液を加えるべきかを検討する。(操作) 上に同じ。

第12表

緩衝溶液(ml) La ³⁺ (γ)	0.40	0.50	0.55	0.60	H ₂ O ₂ 添加 後の吸光度
10					0.093
20	0.198	0.215	0.192	0.161	0.196
30	0.314	0.306	0.286	0.247	0.284
40	0.409	0.410	0.381	0.354	0.378
50	0.509	0.500	0.493	0.453	0.480

上表から知られるように約 0.55ml の緩衝溶液を加えればよい。

また、 H_2O_2 を加えない場合に次の如く操作すれば 0.10ml の H_2O_2 を使用した時の吸光度に一致することが知られる。

その操作は La³⁺ の標準液の 2ml にフェノールレッドを加え、これに NaOH, HCl を加え、 0.1ml の PH 4.6 の緩衝溶液、次で 0.1% アリザリン S 2ml 添加し全体を 10ml とし、 $540\text{m}\mu$ で吸光度測定する。

〔VI〕 La³⁺, Ce³⁺ 混液中の La³⁺, Ce³⁺ の各量を定量するのに次の如き操作が最もよいと思われる。

(操作 I) La³⁺, Ce³⁺ の混液 2ml をピペットで 10ml のメスフラスコに取り、これに 0.05ml のフェノールレッドを添加す。次に 0.2M の NaOH 水溶液をフェノールレッドが赤変するまで加え、次に 0.03M -HCl 水溶液を再びフェノールレッドが黄変するまで滴下する。其の後、 0.3ml の PH 4.6 の緩衝溶液 (酢酸-酢酸アンモニウムの 2M 溶液) を添加し、 2.0ml の 0.1% アリザリン S 水溶液を加える。10分後に $540\text{m}\mu$ で溶液の吸光度を、上と同じ操作を施した蒸溜水対照に吸光度を測定する。

(操作 2) 上と同一の混液 2ml をピペットで 10ml のメスフラスコに取り、この中へ 0.1ml の PH 5.6 の緩衝溶液を加える。次に 0.03M -HCl を数滴加え、次に 0.10ml の 30% H_2O_2 を加える。次に 0.5N - NH_4OH を 0.08ml 加えて溶液をよく振り、15分間放置する。PH 4.6 の緩衝溶液 0.3ml 、次で 0.1% アリザリン S 2.0ml を加える。蒸溜水で全体を正確に 10ml とする。10分後、 $540\text{m}\mu$ で溶液の吸光度を上と同じ操作を施した蒸溜水を対照として測定する。

これらの操作を La³⁺ 及び Ce³⁺ に対して行った時に得られる検量線は、先の「La の検量線」「Ce の検量線」の所に記した。

次に Fig. 18 にこれらの二つの検量線の合成グラフを示した。

〔Fig. 18 の見方〕 今もし操作〔1〕による吸光度が 0.330 であり、操作〔2〕による吸光度

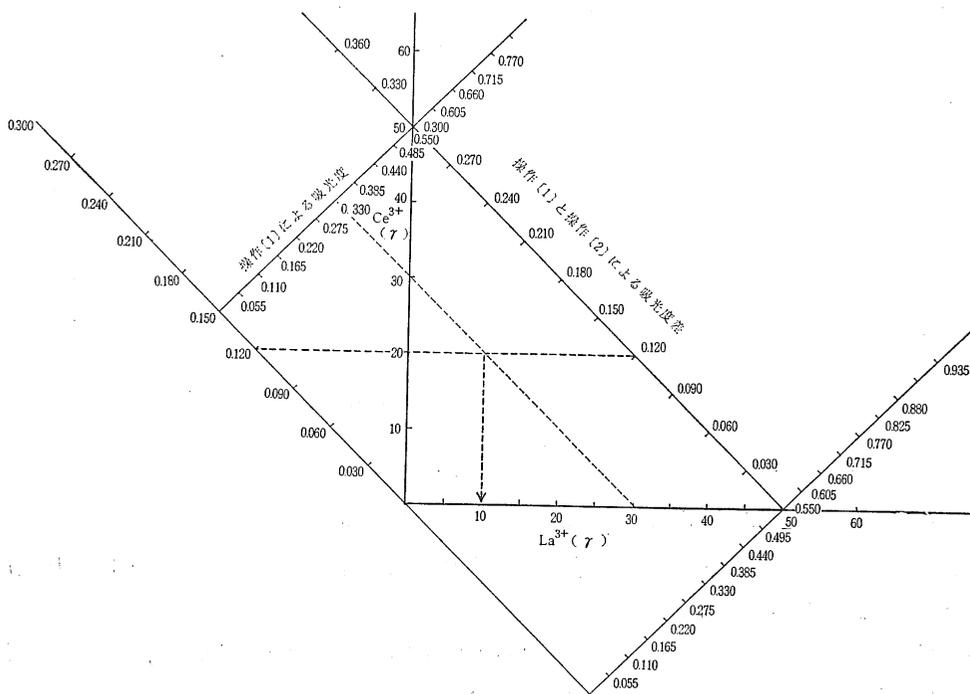


Fig.18 La³⁺, Ce³⁺ 混合溶液中の La³⁺ 及び Ce³⁺ の定量用グラフ

が0.210であったとする。試料中の La³⁺ 及び C³⁺ の量を知るには次のようにする。

先ず操作〔1〕による吸光度が目盛ってある軸上に0.330を見出し、この点から向いの0.330と直線で結ぶ。次に、操作〔1〕と操作〔2〕による吸光度の差、を目盛ってある軸上に0.120(0.330-0.210)を見出し、向いの0.120と結ぶ。これらの二線の交点から“La³(γ)”を目盛ってある軸に垂線を下す。この点が試料溶液中の La³⁺ の濃度である。Ce³⁺ の濃度も同様にして示される。(γ/ml)

〔Fig. 18 を使用した定量の一例〕

第13表

混液中の La ³⁺ , Ce ³⁺ (γ)	35(La ³⁺) 50(Ce ³⁺)	25(Ce ³⁺) 25(La ³⁺)	0(Ce ³⁺) 0(La ³⁺)
操作(1)による吸光度	0.922		0
操作(2)による吸光度	0.593		0
操作(1)と操作(2)の吸光度	0.329	0.174	0
Fig. 18 を使って求めた La ³⁺ , Ce ³⁺ (γ)	54.0(Ce ³⁺) 31.0(La ³⁺)	29.0(Ce ³⁺) 21.0(La ³⁺)	0(La ³⁺) 0(Ce ³⁺)
誤差(γ)	± 4.0	± 4.0	± ∞

次の三つの La^{3+} , Ce^{3+} の混液を作り, [操作(1)] 及び [操作(2)] に従ってそれらの吸光度を測定し, これらの実測値から Fig. 18 を用いて, Ce^{3+} , La^{3+} の含有量を定量した。これらの値と実際に混合した Ce^{3+} , La^{3+} の量と比較し, この定量法の感度を出した。

即ちこの定量法に伴う誤差は $\pm 4\gamma$ 程度で La^{3+} , Ce^{3+} 何れも 40γ 程度の混合溶液で約10% 誤差となる。

〔VII〕 この定量法の数式による表現。

今 [操作(1)] によって得た吸光度を A_s , La^{3+} の吸光係数を a_1 , Ce^{3+} のそれを a_2 とし, [操作(2)] によって得た吸光度を $A_{s'}$, La^{3+} の吸光係数を a_1' , Ce^{3+} のそれを a_2' とすれば, ベア-則により (セルの長さは 1 cm)

$$A_s = \frac{2a_1'}{10^4} x + \frac{2a_2}{10^4} y \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$A_{s'} = \frac{2a_1'}{10^4} x + \frac{2a_2'}{10^4} y \quad \dots\dots\dots(2)$$

但し, x, y は各 γ で表わされた La^{3+} , Ce^{3+} の各濃度である。

さて [操作(1)] と [操作(2)] との吸光度差は

$$\begin{aligned} A_s - A_{s'} &= \frac{2a_1}{10^4} x + \frac{2a_2}{10^4} y - \left(\frac{2a_1'}{10^4} x + \frac{2a_2'}{10^4} y \right) \\ &= x \left(\frac{2a_1}{10^4} - \frac{2a_1'}{10^4} \right) + y \left(\frac{2a_2}{10^4} - \frac{2a_2'}{10^4} \right) \quad \dots\dots\dots(3) \end{aligned}$$

定量条件として, $a_1 = a_1'$ となるような発色操作を溶液に施したのであるから, ③式は

$$A_s - A_{s'} = y \left(\frac{2a_2}{10^4} - \frac{2a_2'}{10^4} \right) \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$y = (A_s - A_{s'}) \frac{10^4}{2a_2 - 2a_2'} \quad \dots\dots\dots(5)$$

a_2 及び a_2' は一定であるから⑤式は

$$y = k(A_s - A_{s'}) \quad \dots\dots\dots(6)$$

となる。結局, Ce^{3+} の濃度は [操作(1)] と [操作(2)] の吸光度の差から求めうることになる。〔IV〕の(2)及び(3)から分るように $\frac{2a_2}{10^4} = \frac{11.2}{10^3}$, $\frac{2a_2'}{10^4} = \frac{5.2}{10^3}$ (単位 A_s/g)

$$\text{故に } y = \frac{1000}{11.2 - 5.2} (A_s - A_{s'}) = \frac{1000}{6.0} (A_s - A_{s'}) \quad \dots\dots\dots(7)$$

他方, [操作(1)] に於ては La^{3+} 及び Ce^{3+} は同一吸光係数を有するので, $a_1 = a_2$ である。故に①式は次の如く書き換えられる。

$$A_s = \frac{2a_1}{10^4} (x + y) \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$x + y = \frac{A_s}{2a_1} \times 10^4 \quad \dots\dots\dots(9)$$

$$\frac{2x_1}{10^4} = \frac{11.2}{10^3} \text{を代入して}$$

$$x + y = \frac{1000}{11.2} As \quad \dots\dots\dots \textcircled{10}$$

⑦, ⑩の連立方程式を解くと

$$y = \frac{1000}{6.0} (As - As'), \quad x = \frac{1000}{11.2} As - \frac{1000}{6.0} (As - As')$$

となる。

これらの x, y をグラフで求められるようにしたのが Fig. 18 に外ならない。

また、定量条件としては、 $a_1 = a_1'$ は必要欠くべからざるものであるが、 $a_1 = a_2$ は本質的には必要でない。

今 $a_1 = a_1', a_2 \neq a_1$ なる場合

$$As = \frac{2a_1}{10^4} x + \frac{2a_2}{10^4} y$$

$$y = \frac{10^4}{2} \times \frac{As - As'}{(a_2 - a_2')}$$

これから x を求めると

$$\begin{aligned} x &= \frac{10^4}{2a_1} As - \frac{10^4}{2a_1} \times \frac{2a_2}{10^4} \times \frac{10^4}{2} \times \frac{As - As'}{a_2 - a_2'} \\ &= \frac{10^4}{2a_1} As - \frac{10^4 a_2}{2a_1} \times \frac{As - As'}{a_2 - a_2'} \end{aligned}$$

ここに a_1, a_2, a_2' 及び As, As' は実験値として求められるので x, y を算出し得ることになる。

〔VII〕 妨害イオンの影響とその除去

(1) アルミニウム、鉄、クロームもアリザリンSと錯化物を作り着色する。

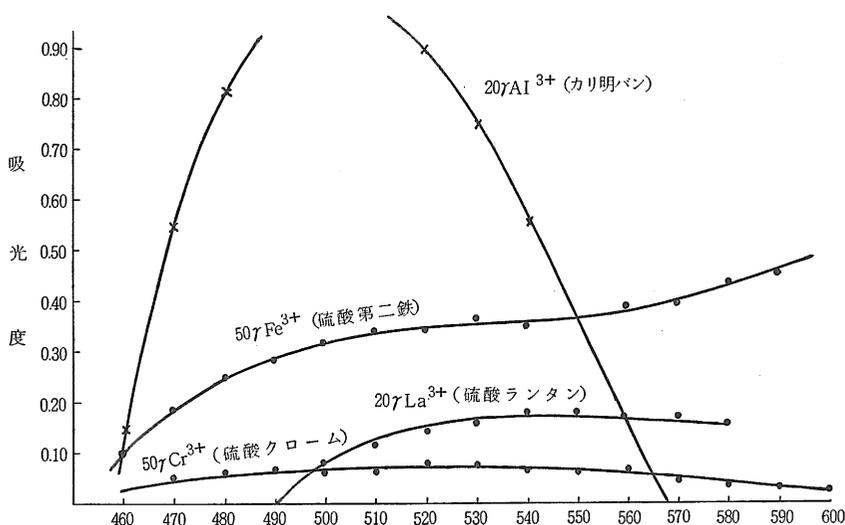


Fig. 19 $Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}$ の吸収曲線

よってそれ等の錯化物の最大吸収波長を検討してみた。(Fig. 19)

(操作) La の場合と同じ。Fig. 19にみる如く

- i) Cr^{3+} の妨害は Al^{3+} , Fe^{3+} より小さい。
- ii) Al^{3+} の妨害は大きく, La^{3+} の定量波長である $3540\text{m}\mu$ 大きな吸光度を示す。
- iii) Fe^{3+} も妨害する。
- iv) 故に Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} は除去されねばならず, 殊に Al^{3+} はしかり。
- v) Al-アリザリンS錯化物の吸収は $600\text{m}\mu$ 附近で殆ど起らないので, 適当な波長を選べば Al^{3+} の妨害をなくすことが出来る。(570 $\text{m}\mu$)

(2) Fe^{3+} の妨害除去 (La^{3+} , Ce^{3+} から)

La^{3+} と Fe^{3+} の混液 20ml を取り, これに濃塩酸 2ml を加えて蒸発乾涸する。これに 5.75N-HCl を加えて 20ml とする。これを分液漏斗中で 20ml の酢酸ブチル・エーテル (1 : 4) 混合抽出液を加えてはげしく振った後放置し水層を取り出す。取り出した水層は 1ml まで濃縮し, 再び水を加えて 20ml とする。100 γ 位の Fe^{3+} が共存する時でもこの抽出操作をくり返すと殆ど完全に Fe^{3+} が除去される。この中の 2ml を取り発色操作を施し ([III] の (2) に同じ) 吸光度を測定する。(第14表)

第14表

使用した標準液中の La^{3+} , Fe^{3+} 濃度(γ)	0(Fe^{3+}) 0(La^{3+})	0(Fe^{3+}) 50(La^{3+})	112(Fe^{3+}) 0(La^{3+})	28(Fe^{3+}) 0(La^{3+})	28(Fe^{3+}) 50(La^{3+})
抽出前の吸光度	0	0.564	0.807	0.075	0.675
	0	0.569	0.817	0.082	0.655
	0	0.565	0.820	0.080	0.656
抽出後の吸光度	0	0.578	0.251	- 0.035	0.575
	0	0.581	0.251	- 0.035	0.572
	0	0.581	0.249	- 0.037	0.576

- i) Fig. 9 によると 50 γ の La^{3+} を使用した場合の吸光度は 0.565 となる。このことを上表と対照してみると La^{3+} は酢酸ブチル・エーテル (1 : 4) の混合抽出剤で抽出されないことがわかる。
- ii) Fe^{3+} が抽出除去されたことがわかる。
- iii) Ce^{3+} から同様に Fe^{3+} と分離除去される。

(3) Al^{3+} の妨害をさけるための吸収波長。

Al^{3+} の標準試料 2ml を取り, La^{3+} に準じて発色せしめ, 吸光度を測定する。(Fig. 20) グラフから $590\text{m}\mu$ に最大吸収波長あり, $450\text{m}\mu$ 及び $590\text{m}\mu$ には殆ど吸収がない。

故に Al^{3+} の妨害を除くためには $590\sim 600\text{m}\mu$ で吸光度測定をすればよいことが知られる。

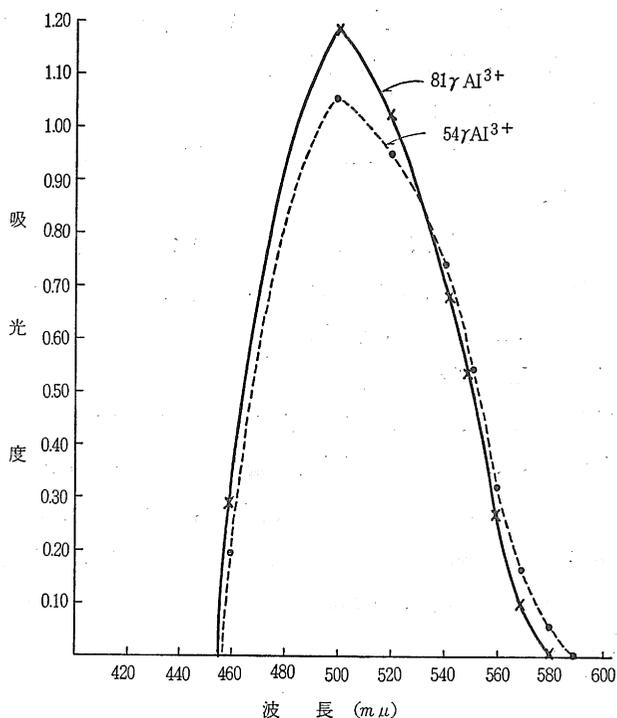


Fig. 20 Al-アリザリンSの吸光曲線

〔IX〕 ランタンの抽出

(1) (操作) 0.5%アリザリンS水溶液と種々の有機抽出溶媒5 mlを試験管に取り, これにHCl, NaOHを加えて混液のPHを調節し, 後はげしく振る。10分間放置してアリザリンSが溶媒中にどの程度移行するかを定性的にしらべた。(第15表)

第15表

有機抽出溶媒	HCl酸性	中性	NaOHアルカリ性
エチルエーテル $C_2H_5OC_2H_5$	×	×	×
クロロホルム $CHCl_3$	×	×	×
四塩化炭素 CCl_4	×	×	×
酢酸アミル $CH_3COOC_5H_{11}$	×	×	×
酢酸ブチル $CH_3COO C_4H_9$	×	×	×
n-ブチルアルコール $CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	○	×	×
ニトロベンゼン $C_6H_5NO_2$	×	×	×
イソアミルアルコール $i-C_5H_{11}OH$	○	×	×
二硫化炭素 CS_2	×	×	×
n-ヘキサン $CH_3(CH_2)_4CH_3$	×	×	×
トルエン $C_6H_5CH_3$	×	×	×

i) 水層中のアリザリンSの i- アミルアルコールによる抽出と PH の関係。

第16表

振 る 前			振 っ た 後			水層中残存 アリザリンS量 (%)
水層 PH	水 層 色	アルコール層色	水層 PH	水 層 色	アルコール層色	
4.6	赤 褐・透 明	無 色・透 明	5.0	赤・透 明	黄・透 明	40
4.6	淡赤褐・透明	〃	〃	淡 赤・透 明	〃	30
4.4	茶 褐・透 明	〃	(4.6)	淡 褐・透 明	〃	30
4.2	淡茶褐・透明	〃	4.4	淡黄褐・透明	〃	25
3.8	〃	〃	4.2	〃	〃	25
3.2	黄・透 明	〃	3.8	〃	〃	25
2.4	〃	〃	2.6	黄・透 明	〃	25
2.0	淡 黄・透 明	〃	2.6	淡 黄・透 明	〃	19
1.8	〃	〃	1.8	淡黄・不透明	〃	15
1.6	〃	〃	1.6	〃	〃	7
1.4	〃	〃	1.4	〃	〃	6
1.2	〃	〃	1.2	微黄・不透明	〃	4
1.0~0	〃	〃	1.0~0	無色・不透明	〃	3
0	〃	〃	0	〃	黄・不透明	3

上表から La^{3+} の検量線を作った PH 4.6 では25%のアリザリンSが水層中に残存する。

以上の試験管テストを i-アミルアルコールについても行って見たが、同一 PH では n-ブチルアルコールの方が抽出能力大である。

ii) n-ブチルアルコールによる、 La^{3+} 、 Ce^{3+} の抽出。

(a) 30γ La^{3+} 、 Ce^{3+} の各の 2 ml を 10 ml メスフラスコに取り、これにフェノールレッド、NaOH、HCl 0.3 ml の緩衝液 (PH 4.6)、次で 0.1% アリザリン S 2 ml を加え、これに 5 ml の n-ブチルアルコールを加え、蒸留水で 10 ml として、激しく振った後、分液漏斗で水層とアルコール層を分離し、各を同様に処理した水対照に比色する。

(b) La^{3+} 、 Ce^{3+} 各 30γ 水溶液 2 ml を各 10 ml のメスフラスコに取り、これにフェノールレッド、

第17表

色		水 層	アルコール層	PH
(a)	水 相	黄 褐		4.8
	30γ (La^{3+}) 30γ (Ce^{3+})	紫 〃		
(b)	水 相	黄		3.0
	30γ (La^{3+}) 30γ (Ce^{3+})	二層に分離せず 褐	褐	
(c)	水 相	無	黄	1>
	30γ (La^{3+}) 30γ (Ce^{3+})	〃 〃	〃 〃	

NaOH, HC, 0.3mlの 2M-酢酸水溶液, 次で0.1%アリザリン S 水溶液 2 ml を加える。これに 5 ml の n-ブチルアルコールを加え, 蒸留水で正確に10mlとした後, はげしく振る。同様の処理をした水対照に比色する。

(c) (b)の処理したものに 3 N の HCl 5 滴加えた後振り, 同様の処理をした水対照に比色する。(第17表)

PH が小さく強酸性では La-アリザリン S 錯化物は分解するので低 PH では La^{3+} は n-ブチルアルコールに抽出されない。

ii) PH 4.8 では Ce^{3+} , La^{3+} の一部は両層に分配される。

iii) PH を更に上げると La, Ce-アリザリン S 錯化物の抽出率が下がる。結局よい抽出剤を発見出来なかった。

〔X〕 La-アリザリン S, Ce-アリザリン S の錯化物の構造。

両者の組成構造は同一であることは明かであるが, その組成を決定せんとす。

i) 100 γ La^{3+} 溶液を二本の試験管に各 2 ml づつ取り, これらに各 0.05 ml のフェノールレッドを加え, 0.2M-NaOH でフェノールレッドを赤変せしめた後, 0.03M-HCl で黄変せしめる。PH 4.6 の緩衝液 0.3 ml を加えた後, 0.1%アリザリン S 水溶液の 0.5 ml 及び 2 ml を各に加える。蒸留水で各 10 ml とする。10分後に諸波長についての吸光度を, 同一処理した水対照に吸光度を

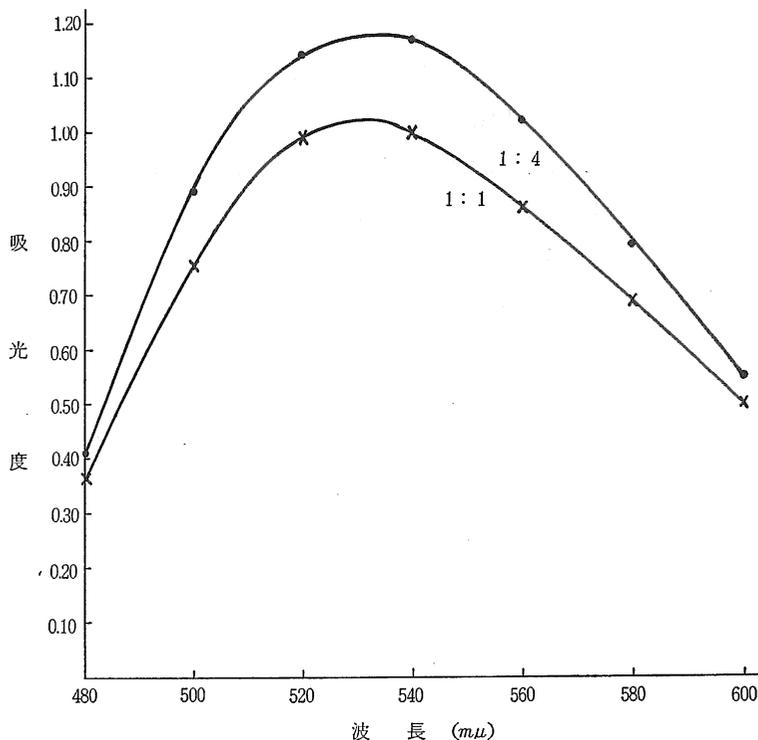


Fig. 21. La-アリザリン S の組成

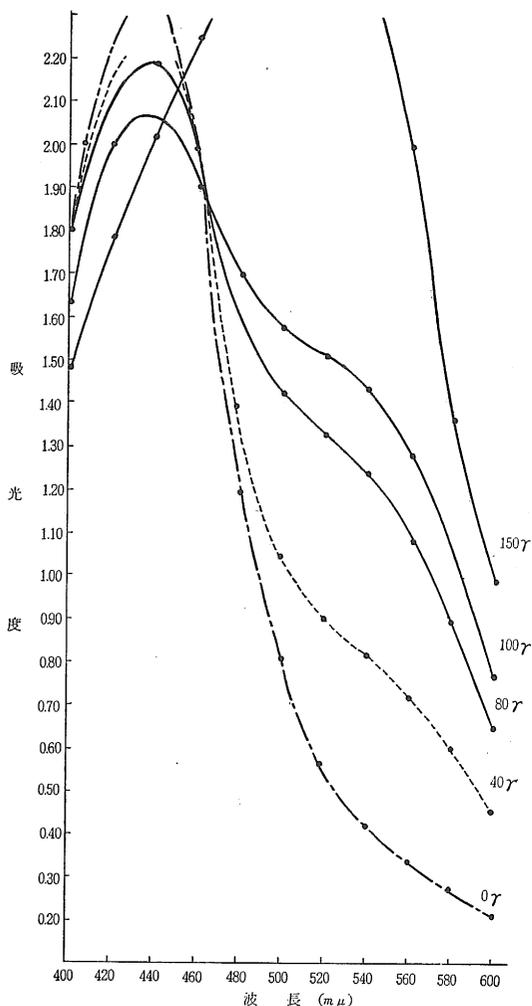


Fig. 22 (0~150) γ La³⁺ の吸光曲線

測定する。

尚 100 γ La³⁺ に0.1% アリザリンS水溶液を0.5ml加えれば La³⁺/アリザリンS = 1/1, 100 γ La³⁺ に0.1%アリザリンS水溶液を2ml加えれば La³⁺/アリザリンS = 1/4 となる。

Fig. 21 より知られるように二つの吸収曲線は同形であり交叉しない。

故に溶液中に存在する錯化物の組成は唯一種である。また連続変化法にはどの波長を使用してもよいことになる。

i) La-アリザリンS錯化物の組成を決定するための基礎実験

La³⁺ の標準液 2mlをピペットでメスフラスコに取り、これに0.05mlのフェノールレッドを加え、0.2M-NaOHでフェノールレッドを赤変させた後再び0.03M-HClで黄変せしめ、PH 4.6の緩衝液0.3mlを添加した後、2mlの0.1%アリザリンS水溶液を加える。蒸留水で10mlとし、10分後に各波長についての吸光度を測定する。

Fig. 22 から各波長に於ける吸光度、

第18表

La ³⁺ (γ)	0	20	40	60	80	100	150	200	250
波長(m μ)									
400	2<	1.9	1.8	1.9	1.8	1.64	1.49	1.47	1.45
420	"	2<	2<	2<	2<	2.0	1.78	1.71	1.63
440	"	"	"	"	"	2<	2<	2<	2<
460	2.00	1.78	2.00	1.970	1.970	1.900	"	"	"
480	1.250	1.190	1.410	1.470	1.600	1.700	"	"	"
500	0.703	0.824	1.040	1.200	1.420	1.580	"	"	"
520	0.460	0.665	0.893	1.080	1.330	1.520	"	"	"
540	0.372	0.618	0.828	0.996	1.250	1.440	"	"	"
560	0.327	0.539	0.723	0.878	1.080	1.280	2.000	"	"
580	0.273	0.459	0.603	0.717	0.900	1.070	1.370	1.850	"
600	0.212	0.348	0.453	0.528	0.655	0.760	0.990	1.360	1.540

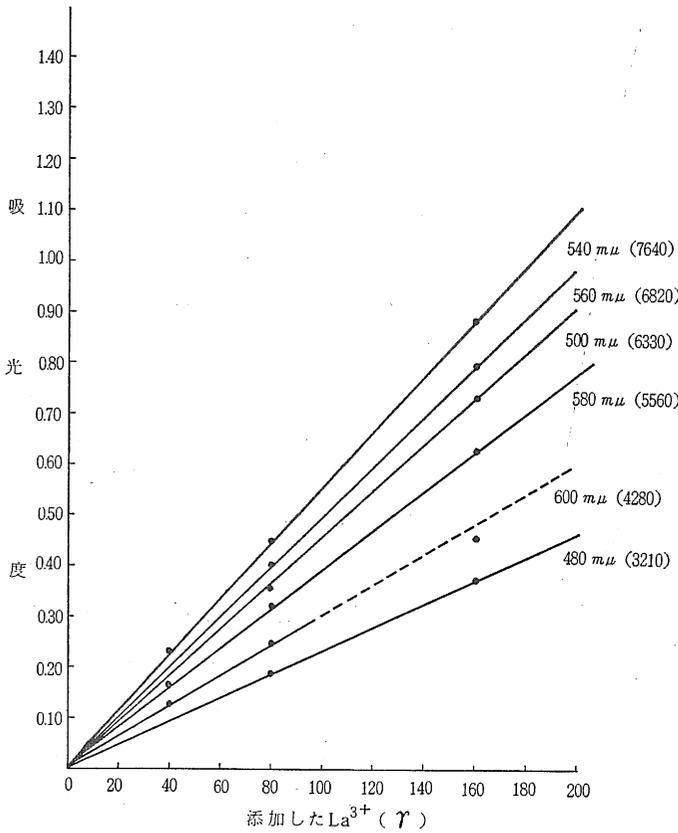


Fig. 23 前グラフのベール則線

La³⁺(γ) の関係を Fig. 23 に示した。

上の実験では, aγ の La³⁺ 溶液を常に 2 ml 使用し全容は 10 ml だから, 結局 La³⁺ の (モル/l) 濃度は $\frac{a \times 10^{-3}}{5 \times 138.9}$ モルである。

よって, この時のベール則は

$$A_s = \epsilon_2 \times 100 \frac{a \times 10^{-3}}{5 \times 138.9}$$

$$= a \epsilon_2 \times 1.44 \times 10^{-6}$$

ここに ε₂ は錯化物の分子吸光係数で

$$\epsilon_2 = \frac{A_s \times 138.9 \times 5}{a \times 10^{-3}}$$

Fig. 23 の () 内の数字は ε₂ である。

ii) 上の i) と異なるところは 0.5 ml のアリザリン S を用いたことである。(第18表, Fig. 24)

第18表

波長(mμ)	400	420	440	460	480	500	520	540	560	580	600
La ³⁺ (γ)											
0	0.774	0.956	0.940	0.742	0.461	0.248	0.146	0.108	0.090	0.074	0.057
20	0.730	0.876	0.894	0.720	0.494	0.326	0.237	0.203	0.175	0.146	0.107
40	0.666	0.816	0.832	0.713	0.573	0.400	0.333	0.308	0.265	0.215	0.155
60	0.678	0.848	0.898	0.795	0.625	0.514	0.437	0.400	0.350	0.288	0.206
80	0.578	0.715	0.770	0.710	0.606	0.540	0.498	0.466	0.407	0.338	0.234
100	0.587	0.723	0.786	0.757	0.670	0.624	0.594	0.568	0.505	0.424	0.314
120	0.568	0.690	0.763	0.744	0.686	0.638	0.623	0.601	0.526	0.448	0.323
150	0.575	0.693	0.769	0.760	0.710	0.671	0.656	0.631	0.559	0.481	0.343
200	0.570	0.682	0.760	0.770	0.734	0.713	0.703	0.683	0.608	0.526	0.382
300	0.540	0.658	0.747	0.760	0.739	0.730	0.727	0.713	0.640	0.543	0.391
1000	0.545	0.654	0.738	0.782	0.783	0.803	0.810	0.801	0.720	0.622	0.446
2000	0.542	0.648	0.740	0.790	0.800	0.820	0.842	0.843	0.744	0.626	0.446
3000	0.512	0.622	0.710	0.765	0.790	0.830	0.846	0.844	0.753	0.628	0.428
4000	0.515	0.628	0.722	0.784	0.808	0.849	0.866	0.863	0.770	0.636	0.424
フェノールレッドのみ	0.287	0.337	0.409	0.336	0.209	0.036	0.026	0.004	0.001	0.000	0.000

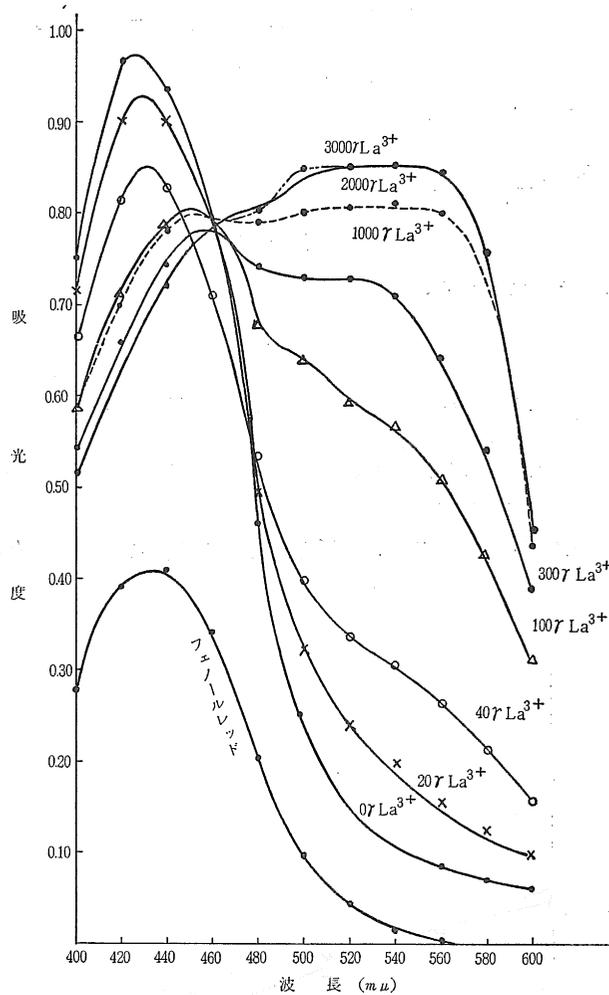


Fig. 24 2 ml La^{3+} 標準液に0.1アリザリンSを加えた溶液各濃度の吸光曲線

後に示すところの Fig. 24 より知られるように、一定量の発色剤に対して La^{3+} を次第に加えて行くと、その吸光度は一定値に限りなく集中する。

このことは溶液中のアリザリンSが完全に錯化物を形成したためと考えられ、この時の吸光曲線は錯化物自体のものと考えてよい。

Fig. 24 の500, 520, 540 及び 600 $\text{m}\mu$ に於ける吸光曲線の吸光度を Fig. 23 から求めると、 11.06×10^{-7} モル ($76.8\gamma \text{ La}^{3+}$) である。

この 2 ml La^{3+} と0.1%アリザリンS水溶液の0.5 ml (14.6×10^{-7} モル) がレーキを形成していることになるから

$$\frac{n}{m} = \frac{14.6 \times 10^{-7}}{11.06 \times 10^{-7}} = 1.32$$

他方錯化物の濃度は $\frac{11.06 \times 10^{-7}}{m \times 10^{-2}}$ (\because 全体を 10ml とした) ベール則より

$$As = \varepsilon_2 \times 1.00 \times \frac{11.06 \times 10^{-7}}{m \times 10^{-2}}$$

$$\therefore \frac{\varepsilon_2}{m} = \frac{As}{11.06} \times 10^5$$

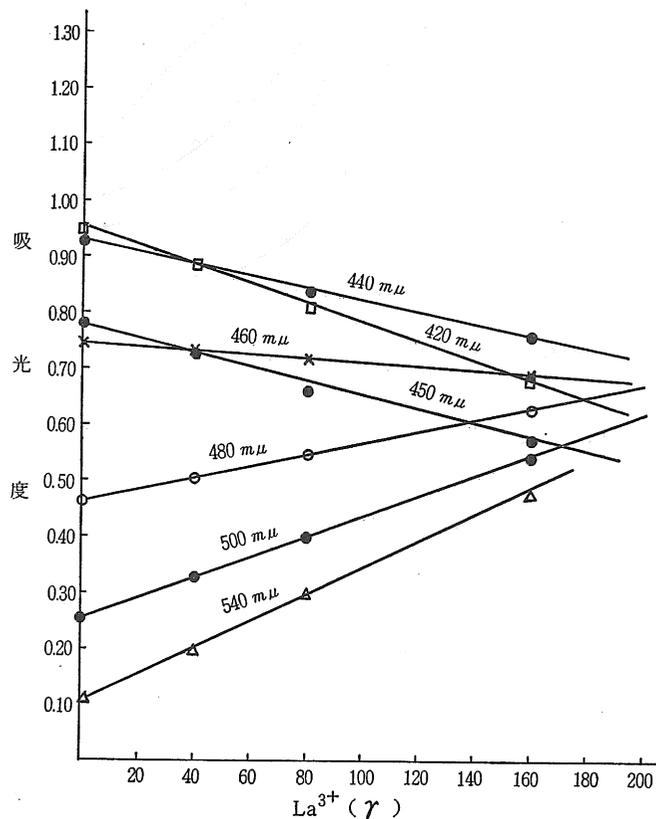
$3000\gamma \text{La}^{3+}$ を使用した時には発色剤は完全に錯化物を形成していると考えられるから、この曲線を用いて ε_2/m を次に求める。

第19表

波長(m μ)	400	420	440	460	480	500	520	540	560	600
ε^2/m	2040	2130	2740	3880	5270	6640	7420	7590	6820	3980

次に第18表から $\text{La}^{3+} (\gamma)$ と吸光度の関係を求めてみる。これから n/m を算出する。

(Fig. 25)

Fig. 25 $\text{La}^{3+} (\gamma)$ と吸光度

iii) La-アリザリンS錯化物組成の決定のための基礎実験

(操作) 蒸留水 2 ml を 10 ml メスフラスコに取り, これは 0.05 ml のフェノールレッドを加える。NaOH, HCl で前記の如く変色せしめた後, 0.3 ml の緩衝液を加える。よく振りまぜてから 0.1 % アリザリン S を加える。

このアリザリン S の量を種々変えて, 吸光度曲線を多数得る。測定は発色後 10 分後。(Fig. 26)

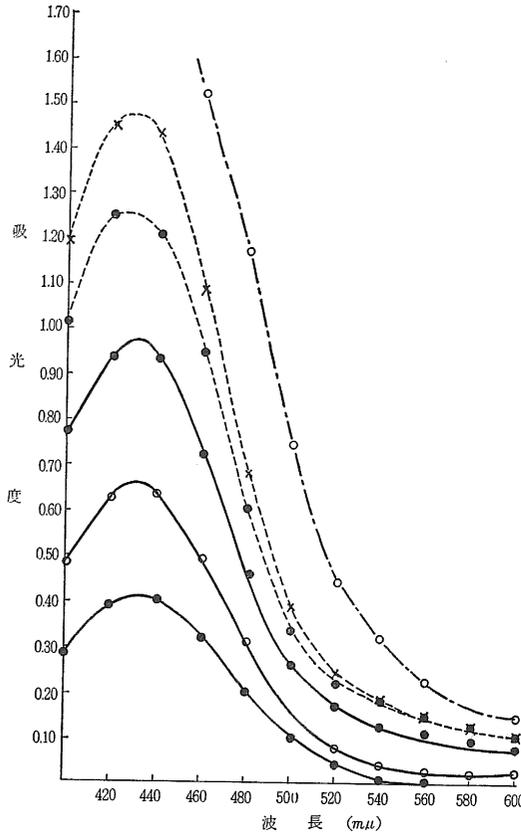


Fig. 26 アリザリンSの吸光曲線

iii) の操作では x ml のアリザリン S が常に 10 ml にうすめられるので, x ml の 0.1% アリザリン S 水溶液を使用した際には, その濃度は $x100 \times 10^{-3}/342$ (モル/l) である。

よってこの時のベール則は

$$A_s = \epsilon_1 \times 1.00 \times \frac{x}{10} \times \frac{1}{342} \times 10^{-3}$$

$$\therefore \epsilon_1 = \frac{342 A_s}{x} \times 10$$

但し, A_s は x ml のアリザリン S を加えた時の吸光度からアリザリン S を加えなかった時の吸光度を差し引いたものである。

i) 曲線の型は何れも非常によく似てい
る。

ii) 最大吸収波長は 430 mμ。

iii) このグラフを用いて各波長に於ける
吸光係数を求めうる。

アリザリン S の添加がゼロであるにも拘
らず吸光度がゼロでないのは, 加えたフ
ェノールレッドによるものである。

iv) Fig. 24 を用いて分子吸光係数 (ϵ_1)
を算出する。

(方法) Fig. 24 の吸光度を特定波長につ
いて考える。この吸光度と加えたアリザ
リン S の量と対照させたグラフを作り, この
グラフの勾配から ϵ_1 を求める。

(方法) Fig. 21 の吸光度を特定波長に
ついて考えてみる。この吸光度と加えたア
リザリン S の量と対照せしめたグラフを作
り, その勾配度から ϵ_1 を求める。

$$A_s = 1.00 \times \frac{1 \times 10^{-3}}{342} \times \frac{x}{10} \times \epsilon_1$$

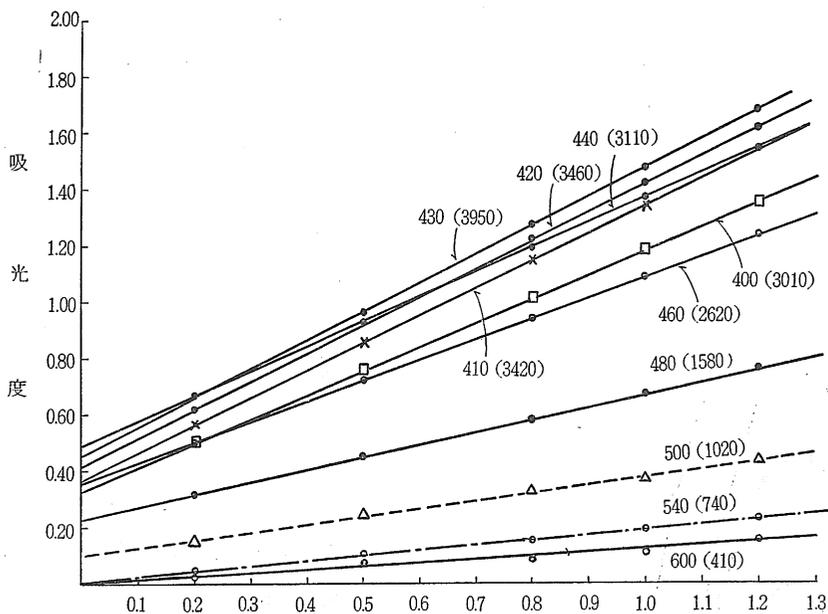


Fig. 27 1 ml中に0.1%アリザリンS0.001g含有溶液のベール則性

上式から各波長について分子吸光係数 (ϵ_1) を算出し、グラフ上の括弧中に数値を記した。

(Fig. 27)

アリザリンSを加えない時にも吸光度がゼロでないのは、指示薬としてフェノールレッドを使用したためであって、 ϵ_1 は直線の平行移動を行なうことによって変化を受けるものでないから、フェノールレッドによる吸光度は ϵ_1 の算出に影響はない。

v) n/m を求める。

$d[As]/d[mM]$, ϵ_2 , ϵ_1 , n/m , m の間には次のような関係がある。

$$\frac{d[As]}{d[mM]} = -\epsilon_1 \frac{n}{m} + \frac{\epsilon_2}{m}$$

$\frac{\epsilon_2}{m}$ は第19表, ϵ_1 は Fig. 27, $\frac{d[As]}{d[mM]}$ は Fig. 25 から各求めらねる。

この時
$$\frac{n}{m} = \frac{1}{\epsilon_1} \left(\frac{\epsilon_2}{m} - \frac{d[As]}{d[mM]} \right)$$

この式から n/m を算出すると第20表が得られる。

第20表

波長(m μ)	400	420	440	460	480	500	540	560	580	600
n/m	1.27	1.31	1.37	1.62	1.82	4.0	—	—	—	—

錯化物の組成は、 $MA_{1.2\sim 1.8}$ (La-アリザリンS) と考えられる。

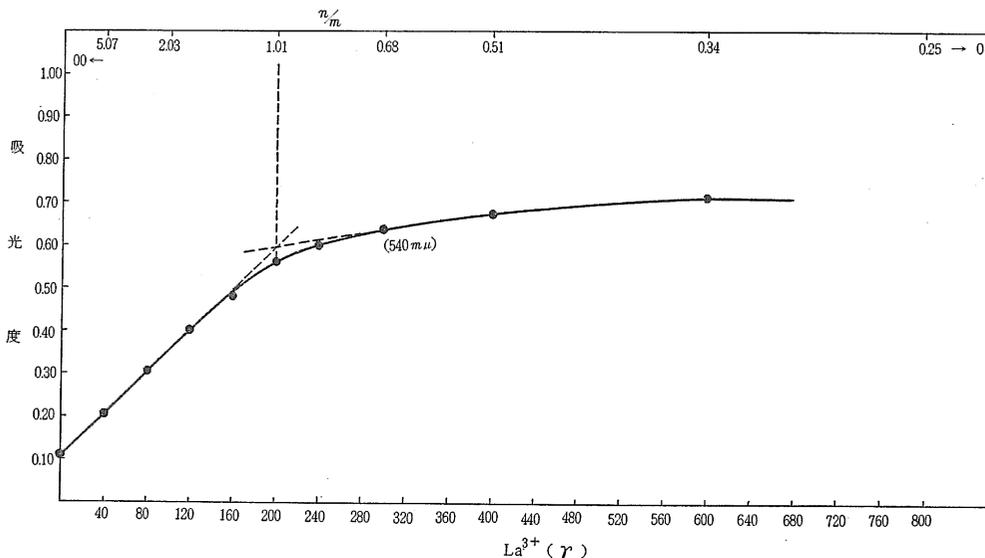


Fig. 28 La^{3+} のアリザリンSによる光度滴定

第18表から $540m\mu$ に於ける La^{3+} の量と吸光度との関係をグラフに示すと Fig. 28 が得られる。

Fig. 24 より $n/m=1$ である。故に錯化物は La (アリザリンS) なる組成を有す。

vi) 連続変化法によって n/m を決定する。

即ち今度は $80\gamma La^{3+}$ を一定として $2ml$ をとり、これにフェノールレッド, NaOH, HCl, 緩衝溶液を加えた後、 0.1% アリザリンS水溶液を $0.01, 0.2, 0.3, \dots, 2.0ml$ を各加え、 $540m\mu$ で10分後に吸光度を測定しグラフを作り折点より n/m を決定する。(Fig. 25)

その結果, Fig. 28 からは $n/m=1$ であるのに, Fig. 29 から算出すると $n/m \div 2$ となる。

この矛盾は Fig. 28 を得た時の実験条件では生成した錯化物は発色剤を吸着していない。始めからフェノールレッドを加えていないからである。ところが Fig. 29 の場合はフェノールレ

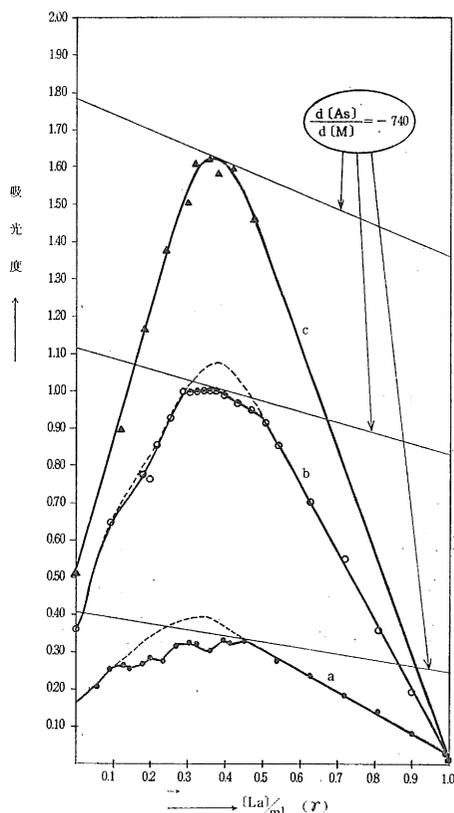


Fig. 29 連続変化法

ッドが加えてあって La-アリザリン S 錯化物がこの発色剤を吸着するのである。溶液中の遊離状の発色剤のために滴定曲線は終点を過ぎても、フェノールレッド吸収曲線と平行にはならぬ。従って Fig. 30 から求めた n/m は実際の値より大きい。

故に La^{3+} とアリザリン S 間錯化物の組成は La (アリザリン S) と考えられ、発色剤を加えた検量線作製段階では $n/m \doteq 1.5$ と考えてよい。

vi) La^{3+} と同様に Ce^{3+} についても連続変化法を用いて Ce-Aliz. S 錯化物の $n/m \doteq 1$ なることを知りうる。 Ce^{3+} とアリザリン S の合計量が 4×10^{-4} モル/l のものについて吸光度を測定した結果を第21表に示し、詳細は La^{3+} の場合に準じるので省略する。

第21表

b	a	$[\text{Ce}]_{ml}$	吸光度	b	a	$[\text{c}]_{ml}$	吸光度
1.2	1.075	0.216	0.756	2.4	0.781	0.432	0.998
1.4	1.026	0.252	0.840	2.6	0.733	0.468	0.964
1.6	0.977	0.288	0.894	2.8	0.684	0.504	0.926
1.8	0.929	0.324	0.942	3.0	0.634	0.540	0.890
2.0	0.879	0.360	0.968				
2.2	0.830	0.396	0.998				

a : 使用した 0.1% アリザリン S の量 (ml)

b : 使用した 100 γ Ce^{3+} 標準溶液の量 (ml)

(結論) ランタン及びセリウムのアリザリン S による定量条件及び操作は次の如くする。

a) 2 ml の La 又は Ce の標準液に 0.05 ml のフェノールレッドを加え、赤変するまで 0.2 M NaOH を滴下しフェノールレッドが黄変するまで加える。その後 0.3 ml の緩衝溶液 (PH 4.6) を加え攪拌後 0.1% アリザリン S 水溶液 2 ml を加えた後、蒸留水で全体を 10 ml にする。10 分後 0 γ La^{3+} を対照に 540 m μ で吸光度を測定する。

b) La と Ce の混合物中の La 及び Ce の定量は [V] の操作条件で同時定量が $\pm 4\gamma$ で測定される。

c) Fe, Al, Cr の妨害防止については

i) Fe^{3+} は (酢酸ブチール) : (エチルエーテル) = 1 : 4 で抽出除去される。

ii) Al^{3+} , Cr^{3+} の大部分は PH 調整で除去し微量の Al^{3+} , Cr^{3+} による妨害は吸光波長を 540 m μ から 600 m μ に変えればよい。

d) La 及び Ce の錯化合物の組成は La (Aliz. S), Ce (Aliz. S) であり、Aliz. S が過剰に存在する時は吸着現象により La (Aliz. S)_{1~2}, Ce (Aliz. S)_{1~2} まで変化する。

(附記)

(a) Job の連続変化法を La-Alizarin S 錯化物の組成決定に使用するに際し以下の考察を行う。

i) 条件 La^{3+} の濃度と Alizarin S のその和が常に一定になるようにする。そして吸光曲線を描く。最大吸収波長より配位数 n を求める。ここで注意すべきは遊離状態にあるアリザリンSのために最大吸収波長がずれて出ることである。

ii) 試料溶液

0.1%アリザリンS $a\text{ml}$ と $P \times 10\gamma \text{La}^{3+}$ の $b\text{ml}$ で発色操作を行うものとする。全体は 10ml にうすめる。然る時次式が成立する。

$$\frac{a}{10} \cdot \frac{1}{M_{\text{Aliz}}} + \frac{b}{10} \cdot \frac{P}{100M_{\text{La}}} = c \quad (\text{ベールの積分定数}) \quad \text{.....①}$$

ここに $M_{\text{Aliz.S}} = 342(\text{g/モル})$, $M_{\text{La}} = 138.9(\text{g/モル})$

$$\frac{a}{M_{\text{Aliz.S}}} + \frac{bp}{100M_{\text{La}}} = 10c \quad \text{.....②}$$

②の両辺に 10^4 を乗じて

$$\frac{10^4 a}{M_{\text{Aliz.S}}} + \frac{10^2}{M_{\text{La}}} \times bp = 10^5 c \quad \text{.....③}$$

③式に於て c の値を種々に変えて吸光曲線を描けばよい。

iii) この実験の溶液中には着色した発色剤と有色の錯化物 $[MmBn]$ のみが存するものとする。この時はこの溶液の吸光度は過剰遊離の発色剤と着色錯化物の濃度の関数として示される。

遊離発色剤の分子吸先係数を, ϵ_1 錯化物のそれを ϵ_2 とすれば

$$A_s = \epsilon_1(\Sigma[A] - n[L]) + \epsilon_2[L]$$

$[L]$ は溶液の濃度で次の如く示される。

$$k_s = [MmA_n]/[A]^n[M]^m$$

これを代入して

$$A_s = \epsilon_1([A] - nk_s[M]^m[A]^n) + \epsilon_2 k_s [M]^m [A]^n$$

これを $[M]$ につき微分して

$$\begin{aligned} \frac{d[A_s]}{d[M]} &= \epsilon_1 \left\{ \frac{d[A]}{d[M]} - nk_1 \left(m[M]^{m-1}[A]^n + [M]^m n[A]^{n-1} \frac{d[A]}{d[M]} \right) \right. \\ &\quad \left. + \epsilon_2 k_2 \left(m[M]^{m-1}[A]^n + [M]^m n[A]^{n-1} \frac{d[A]}{d[M]} \right) \right. \\ &= \epsilon_1 \frac{d[A]}{d[M]} - k_3 [M]^{m-1} [A]^{n-1} \left\{ \epsilon_2 (m[A] + n[M]) \frac{d[A]}{d[M]} \right. \\ &\quad \left. - \epsilon_1 (m[A] + n[M]) \frac{d[A]}{d[M]} \right\} \end{aligned}$$

$$= \varepsilon_1 \frac{d[A]}{d[M]} - k_s [M]^{m-1} [A]^{n-1} (m[A] + n[M]) \frac{d[A]}{d[M]} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$

ここで $[M] + [A] = c$ とすれば

$$\frac{d[A]}{d[M]} = 1$$

これを上式に代入して

$$\frac{d[A_s]}{d[M]} = -\varepsilon_1 - k_s [M]^{m-1} [A]^{n-1} (m[A] - n[M]) (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$

$$\frac{d[A_s]}{d[M]} + \varepsilon_1 = -k_s [M]^{m-1} [A]^{n-1} (m[A] - n[M]) (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$

$$\frac{d[A_s]}{d[M]} + \frac{\varepsilon_1}{m} = -k_s [M]^{m-1} [A]^{n-1} ([A] - n/m[M]) (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \quad \dots\dots\dots (A)$$

$k_s, \varepsilon_1, \varepsilon_2, m, n, [M], [A]$ は共に正であるから、

$$\frac{d[A_s]}{d[mM]} + \frac{\varepsilon_1}{m} = 0 \text{ の時は}$$

$$[A] - \frac{n}{m}[M] = 0, \quad \frac{n}{m} = \frac{[A]}{[M]}$$

今もし $\frac{[M]}{c} = x$ とすれば

$$\frac{n}{m} = \frac{c(1-x)}{[M]} = \frac{1}{x}(1-x) = \frac{1}{x} - 1$$

$$\frac{1}{x} = \frac{n}{m} + 1 = \frac{m+n}{m}$$

$$x = \frac{m}{m+n}$$

540m μ に於ては、アリザリンSの分子吸光係数 ε_1 は Fig. 27 より 740 であるから

$$\frac{d[A_s]}{d[M]} = -740$$

然るに $d[M] = 1.8 \times 10^{-4}$ モル/l (100 γ La⁺³ を 2.5ml した時に同じ) とすれば

$$d[A_s] = 0.133$$

尚(A)式は Job の連続変化法の一般化したものに外ならない。

(b) n/m の決定について

今溶液中で



なる反応が起っているものとする。

平衡恒数を k_s とすると

$$k_s = \frac{[MmAn]}{[M]^m [A]^n} \quad \dots\dots\dots (2)$$

上式に於て M は金属を, A は発色剤を示す。〔 〕はその物質のモル濃度を示す。

i) 常に発色剤を過剰に加えるような実験条件の下では

a) 金属を含みぬ時の吸光度は次式で与えられる。

$$A_s = \varepsilon_1 \alpha \quad \dots\dots\dots ③$$

ε_1 : 発色剤の分子吸光係数

α : 溶液中の発色剤の濃度

b) 金属を含む時の吸光度は次式で与えられる。

$$A_s' = \varepsilon_1 \beta + \varepsilon_2 \gamma \quad \dots\dots\dots ④$$

ε_2 : 錯化物の分子吸光係数

β : 溶液中に存在する遊離の発色剤の濃度

γ : 液中の錯化物の濃度とす。

(a)(b)の発色操作で加える発色剤の量を等しくすれば錯化物の形成により液中に存在する遊離の発色剤のは減少する。

よって α, β, γ の間には次のような関係がある。

$$\beta + n\gamma = \alpha \quad \dots\dots\dots ⑤$$

γ 量の錯化物を生成するには $n\gamma$ 量なる発色剤を必要とする。

$$④ - ③ \quad \Delta A_s = A_s' - A_s = \varepsilon_1 \beta + \varepsilon_2 \gamma - \varepsilon_1 \alpha = \varepsilon_1 (\beta - \alpha) + \varepsilon_2 \gamma$$

これに⑤式を代入して

$$\Delta A_s = \varepsilon_1 (\beta - \beta - n\gamma) + \varepsilon_2 \gamma$$

$$\Delta A_s = \gamma (\varepsilon_2 - n\varepsilon_1) \quad \dots\dots\dots ⑥$$

加えた金属イオン量の濃度を a とすれば, 溶液中に残存する遊離の金属イオン濃度 C は

$$C + m\gamma = a \quad \dots\dots\dots ⑦$$

③式に $[MmAn] = \gamma, [M] = a - m\gamma, [A] = \alpha - n\gamma$ を代入すれば

$$k_s = \frac{l}{[a - m\gamma]^m [\alpha - n\gamma]^n} \quad \dots\dots\dots ⑧$$

⑥式から

$$n = \frac{1}{\varepsilon_1} \left[\varepsilon_2 - \frac{\Delta A_s}{\gamma} \right] \quad \dots\dots\dots ⑨$$

⑥式に於てもし $\Delta A_s = 0$ ならば

$$\gamma = 0 \quad \text{又は} \quad n = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad \dots\dots\dots ⑩$$

Fig. 20 を一般化して Fig. 29 の如く再現してみる。

α モルの発色剤に大過剰の金属イオンを加えた時に吸光度 $(x+y)$ になったとする。 α モルの発色剤は完全に錯化物を作っていると考えられるから, $(x+y)$ が α/n モルの錯化物が示す吸光度となる。

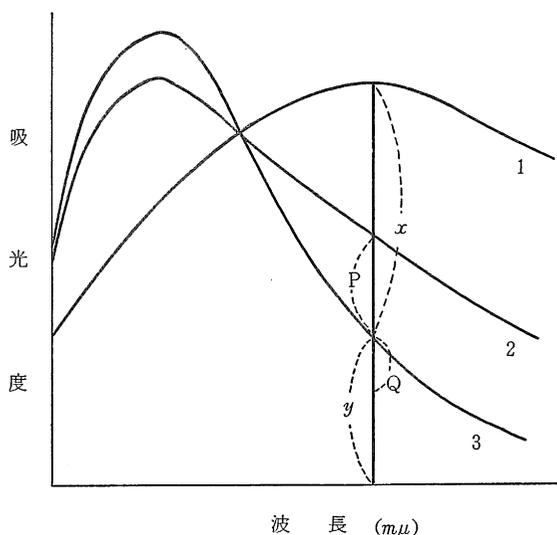


Fig. 29: Fig. 24の一般化吸収曲線
 1: α モルの発色剤に大過剰の金属イオンを加えた時
 2: α モルの金属イオンを含む時
 3: a モルの有機試薬のみの時

次に a モルの金属イオンを含む時の吸光度を $(y+p)$ とする。 a モルの金属イオン $(p+Q)$ が完全に錯化物を生成しているものとせば a/m モルのレーキ錯化物の示す吸光度となる。但し、 x, y, p, Q の間には次の関係がある。

$$Q = \frac{y}{x} p \quad \dots\dots\dots \textcircled{11}$$

一方、 $(p+Q), (x+y), a/m, \alpha/n$ の間には次の関係がある。

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{n} : (x+y) &= \frac{a}{m} : (p+Q) \\ (x+y) \times \frac{a}{m} &= (p+Q) \times \frac{\alpha}{m} \\ \therefore \frac{n}{m} &= \frac{\alpha}{a} \times \frac{p+Q}{(x+y)} \quad \dots\dots\dots \textcircled{12} \end{aligned}$$

⑪を⑫に代入して

$$\begin{aligned} \frac{n}{m} &= \frac{\alpha}{a} \times \frac{p + \frac{y}{x} p}{x+y} = \frac{\alpha}{a} \cdot \frac{p(1 + \frac{y}{x})}{x+y} \\ &= \frac{\alpha}{a} \times \frac{p}{x} \frac{(x+y)}{x+y} = \frac{\alpha}{a} \times \frac{p}{x} \quad \dots\dots\dots \textcircled{13} \end{aligned}$$

$$x = As'_{M=\infty} - As_{M=0} = \Delta As_{M=\infty}$$

$$p = As'_{M=a} - As_{M=0} = \Delta As_{M=a}$$

故に⑬式は

$$\frac{n}{m} = \frac{\alpha}{a} \times \frac{\Delta As_{M=a}}{\Delta As_{M=\infty}} \quad \dots\dots\dots(14)$$

この⑭式の導出には次の2つの仮定を必要とした。

i) α モルの発色剤に大過剰の金属を加えた場合に出来る化合物も、 a モルの金属イオンを加えた時に出来る錯化物も共に同一の組成 $MmAn$ を有する。

ii) a モルの金属イオンは完全に錯化物を生成する。実際には遊離の状態で残存する金属イオンがあることが考えられるが、これも発色剤の量の増大と共に小さくなり、⑭式によって求めた n/m は真の値に近づく。但し吸着が起る場合は発色剤を加えすぎると却って真の値から離れたものとなる。

⑭式を書し換えると

$$\frac{n}{m} = \frac{\alpha}{\Delta As_{M=\infty}} \times \frac{\Delta As_{M=a}}{a} \quad \dots\dots\dots(15)$$

$\frac{\alpha}{\Delta As_{M=\infty}}$ は発色剤によって定まる定数である。これを k で表わせば⑮式は次のようになる。

$$\frac{n}{m} = k \cdot \frac{\Delta As_{M=v}}{a} \quad \dots\dots\dots(16)$$

(c) ⑮式によって n/m を算出するためのデーターを求める。

(操作) La^{3+} 標準溶液 2 ml にフェノールレッド, NaOH, HCl, 緩衝溶液を加えて PH を調整し (実験Ⅲの(2)), これに0.1%アリザリン S を加えて, $0\gamma La^{3+}$ を対照に吸光度を測る。加えるアリザリン S の量を0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0とする。

$25\gamma La^{3+}$ の 2 ml を使用した時 (La^{3+} 濃度は 3.6×10^{-5} モル/l) の測定値は第 22 表に示した。

第22表

アリザリン S (ml)	2	3	4	5	6
波長 (m μ)					
460	- 0.017	0.007	0.052	-	-
480	0.097	0.119	0.129	0.168	-
500	0.188	0.228	0.249	0.291	-
520	0.253	0.307	0.344	0.367	-
540	0.286	0.333	0.383	0.409	0.36
560	0.263	0.302	0.352	0.380	0.37
580	0.218	0.247	0.279	0.304	0.28
600	0.164	0.182	0.216	0.232	0.229

$40\gamma La^{3+}$ を 2 ml 使用した (La^{3+} の濃度は 5.76×10^{-5} モル/l) 時の測定値は第23表に示した。

第23表

アリザリン S (ml)	0.5	1.0	2.0
波長(m μ)			
400	- 0.108	- 0.169	—
420	- 0.140	- 0.115	—
440	- 0.108	- 0.120	—
460	- 0.029	- 0.010	0
480	0.072	0.153	0.180
500	0.152	0.275	0.337
520	0.187	0.339	0.433
540	0.200	0.349	0.456
560	0.175	0.310	0.396
580	0.141	0.250	0.330
600	0.098	0.175	0.241

4000 γ La³⁺ の 2 ml に 1 ml のアリザリン S を加えた時の各波長に於る $\Delta A_{S_M=\infty}$ の数値を第24表に示した。

第24表

波 長 (m μ)	400	420	440	460	480	500	520	540	560	580	600
吸 光 度	- 0.444	- 0.488	- 0.359	0.104	0.528	1.16	1.40	1.46	1.42	1.11	0.885

(n/m の算出) 第18表及び第24表から⑬式に於ける $k \left(\frac{\alpha}{\Delta A_{S_M=\infty}} \right)$ 波長について算出すると次の第25表となる。

第25表

波 長 (m μ)	400	420	440	460	480	500	520	540	560	580	600
$k \times 10^7$	-6.12	-5.23	-7.43	3.15	4.88	2.48	2.06	1.97	2.11	2.62	3.00

第22表, 第23表, 第25表を使用して各波長及び各アリザリン S 量に対応する n/m を各を⑬式から算出すると次の第26表となる。

第26表

アリザリンS (ml)	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
波長(m μ)							
400	—	—	—	—	—	—	—
420	—	—	—	—	—	—	—
440	—	—	—	—	—	—	—
460	—	—	—	—	—	—	—
480	0.61	1.30	1.52, 1.32	1.59	1.72	2.28	—
500	0.65	1.18	1.45, 1.30	1.57	1.72	1.87	—
520	0.67	1.21	1.55, 1.45	1.76	1.97	2.10	—
540	0.68	1.19	1.51, 1.57	1.82	2.10	2.24	1.97
560	0.64	1.13	1.45, 1.54	1.77	2.06	2.23	2.17
580	0.64	1.14	1.50, 1.59	1.80	2.03	2.21	2.04
600	0.61	1.09	1.51, 1.64	1.82	2.16	2.32	2.29
平均	0.64	1.18	1.49	1.73	1.97	2.18	2.12

文 献

- 1) J. A. C. S., **71**, 3630 (1949)
- 2) J. A. C. S., **69**, 1130 (1947)
- 3) Anal. Chem., **27**, 1551 (1955)
- 4) J. A. C. S., **71**, 3257 (1949)
- 5) Bulletin of the Chemical Society of Japan, **30**, 715 (1960)
- 6) Chemical Abstract, 50, 4702, e.
- 7) Bulletin of the Chemical Society of Japan, **35**, 1683 (1962)
- 8) Anal. Chem., **27**, 1050 (1955)
- 9) J. A. C. S., **60**, 1776 (1938)
- 10) J. A. C. S., **70**, 3047 (1949)
- 11) J. A. C. S., **64**, 1630~1649 (1942)
- 12) J. A. C. S., **63**, 437 (1941)
- 13) Bull. of the Ihem. Soc. of Japan, **30**, 587, 761 (1960)
- 14) Bull. of the Chem. Soc. of Japan, **35**, 7 (1962)
- 15) Anal. Chem., **30**, 636, 958 (1958)
- 16) Anal. Chem., **27**, 1129, 1389 (1955)
- 17) 山本, 日化, **74**, 294 (1943)