

# 銀塩を用いたザンセートの吸光光度定量法

藤 井 雄 二 郎

## 1. 緒 言

浮選法における捕収剤として使われるザンセートの水溶液は可視部でほとんど吸光しないが、 $225\text{m}\mu$  附近および  $300\sim 303\text{m}\mu$  の紫外部に吸収の最大が存在している。後者は水溶液中の微量ザンセートの定量<sup>1)~5)</sup>にすでに用いられている。この近紫外部における吸収を直接測定しザンセートを定量するには、石英プリズムを使用した分光光電光度計を必要とするが、現状ではいまだ設備できない。さきに、著者はポーラログラフ法によるザンセートの定量について報告<sup>6) 7)</sup>したが、浮選法の基礎的研究を行なうに当って、さらに微量のザンセートの定量を行なうことが必要であったので、ザンセートを銀錯塩となし、ガラスプリズムをもった光電光度計によって可視部で定量できる方法を考えた。本研究ではその定量条件について検討を加えた。

## 2. エチル・ザンセート・カリウムと金属イオンとの反応

第1表 K・Et・Xと金属イオンとの反応

金属イオン	塩の形	添加後10分の状態
Ag <sup>+</sup>	硝酸塩	黄色透明
Pb <sup>2+</sup>	〃	白色半透明
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	〃	白色半透明
Hg <sup>2+</sup>	〃	白色半透明
Bi <sup>3+</sup>	〃	無色透明
Cu <sup>2+</sup>	硫酸塩	黄緑色半透明
Cd <sup>2+</sup>	硝酸塩	無色透明
Ni <sup>2+</sup>	〃	黄緑色半透明
Zn <sup>2+</sup>	〃	無色透明
Cr <sup>2+</sup>	〃	無色透明
Fe <sup>3+</sup>	〃	黄色半透明
Co <sup>2+</sup>	〃	白桃色半透明
Ba <sup>2+</sup>	〃	無色透明
Ca <sup>2+</sup>	〃	無色透明
Sr <sup>2+</sup>	〃	無色透明
Mg <sup>2+</sup>	〃	無色透明
Na <sup>+</sup>	〃	無色透明
K <sup>+</sup>	〃	無色透明

ザンセートは各種の金属イオンと反応し、たいいてい特有な色の不溶性錯塩を生成する。

定性的な予備実験として、エチル・ザンセート・カリウム（以下 K・Et・X と略記）50mg/l の溶液 5ml に定性分析用金属イオンの原液として準備された溶液を約 0.5ml 添加して観察した。10分後の結果を第1表に示す。第1表によると、定性分析における分族で第1～4族に属する陽イオンはザンセートと何らかの反応を示すが、第5族および第6族に属する陽イオンは肉眼観察による変化を認めなかった。

すでに、K・Et・X を呈色試薬とする銅、コバルト、モリブデンなどの比色定量法<sup>8)</sup>が発表されているが、これと反対に、ザンセートを金属イオンによって呈色させた水溶液を直接比色定量できれば、操作も簡単であるから第1表のうち沈澱生成の遅い銀塩を用いるザンセートの定量方法を調べた。

なお、第1表で半透明を呈するものは沈澱の生成によるもので、沈澱を懸濁状態として比濁法による定量、あるいは有機溶媒による抽出ののち比色定量する方法が考えられ、沈澱生成反応が速くしかも完全ならザンセートの定量に適したものが得られると思われる。

## 3. 装置および試薬

吸光度の測定は東京光電 K.K. 製二重分光光度計を使用し、18mmφの円型セルで測定した。K・Et・X は常法により実験室で合成し、アセトン—石油エーテルで精製し、褐色瓶に入れデシケーター中に保存した。K・Et・X の標準溶液は 50mg/l とし毎日調製した。

呈色試薬として用いた銀塩は、硝酸銀を 110°C で乾燥後、蒸留水で 4.8g/l の溶液とし、褐色瓶に保存した。

#### 4. 実験結果と考察

##### (1) エチル・ザンセート・銀の吸収曲線

50mg/l K・Et・X 溶液 50ml に硝酸銀溶液 2ml を加えると黄色を呈する。全量を 100ml とし、蒸留水を対照液とし、銀塩溶液添加後 5 分における吸光度を各波長において測定した結果を第 1 図に示す。波長 370mμ に吸収の最大が現われ、その裾は近紫外部に及ぶが装置の測定範囲外となるため 350mμ 以下の波長では測定できなかった。また、第 1 図に示さなかった 500~800mμ における吸収はわずかで、350~800mμ の波長範囲における最大の吸収は 1 個であった。

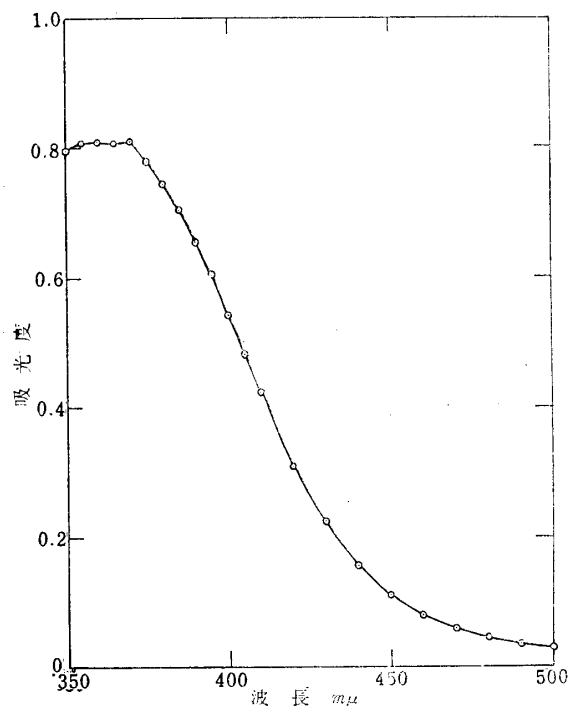
このように 370mμ の波長では定量に十分な感度を有していることを確かめたので、吸光度測定波長として 370mμ を選んだ。

##### (2) 呈色試薬添加量の影響

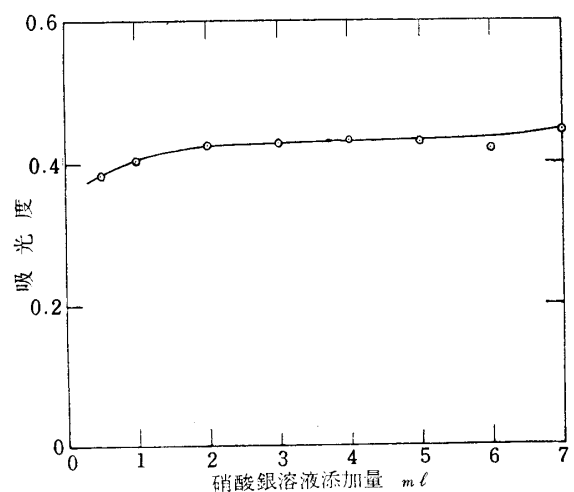
50mg/l K・Et・X 溶液 25ml に対し、呈色試薬硝酸銀溶液の添加量を変え、全量を 100ml とし、5 分後の吸光度を 370mμ で測定した結果を第 2 図に示す。この結果から硝酸銀溶液の添加量の少ない間は添加量の増加とともに吸光度をわずかに増すが、2ml 以上の硝酸銀溶液の添加量における吸光度は、添加量に関係せずほぼ一定であった。したがって、硝酸銀溶液の添加量は 2ml で十分だと思われる。この条件では、K・Et・X と銀塩が 1:1 のモル比で反応するとしたとき、K・Et・X の約 7.7 倍の銀塩が過剰に加えられたことになる。

##### (3) エチル・ザンセート・銀の安定度

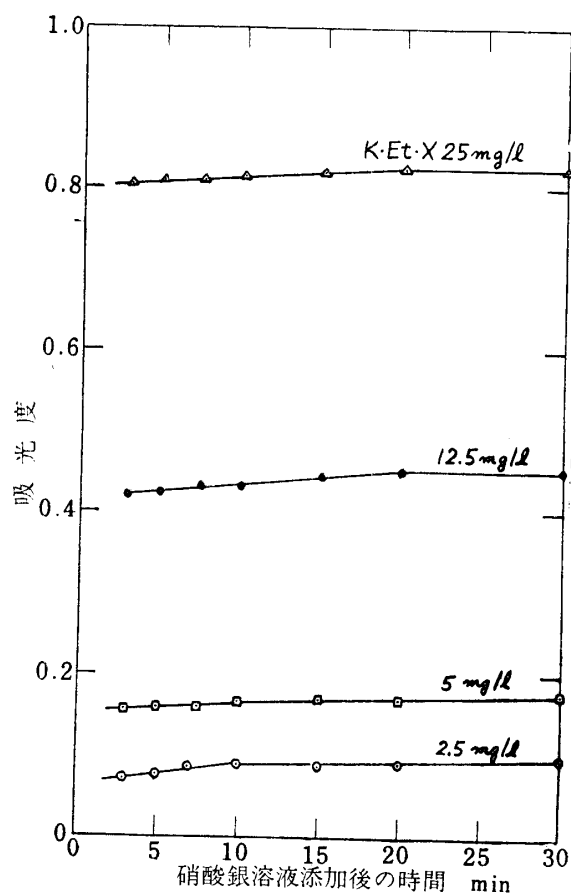
いろいろな濃度の K・Et・X 溶液につき、硝酸銀溶液添加後の吸光度の時間的変化を第 3 図に示した。いずれの濃度においても、銀塩添加後の時間とともに吸光度がわずかに



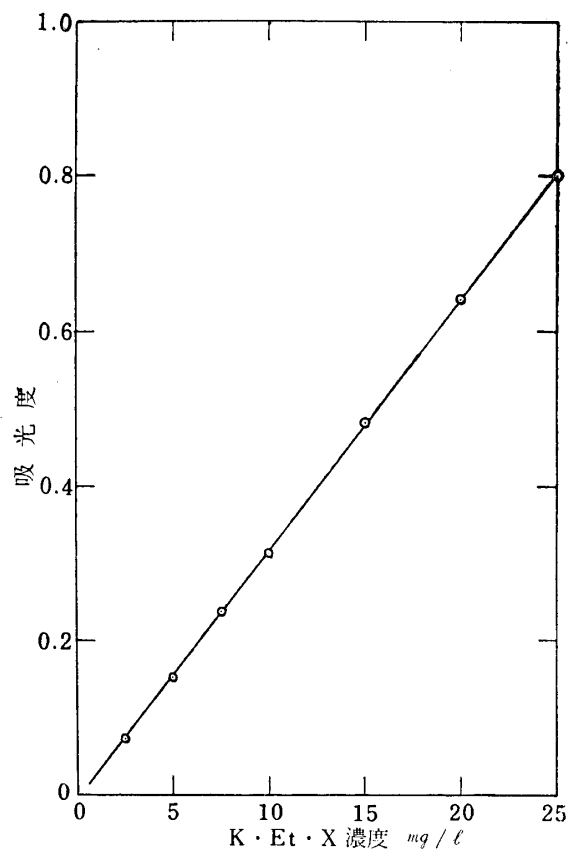
第 1 図 エチル・ザンセート・銀の吸収曲線



第 2 図 呈色試薬添加量の影響



第3図 吸光度の時間的变化



第4図 K·Et·Xの検量線

増加した。これはエチル・ザンセート・銀錯塩の生成速度に関与し、さらに、長時間放置すれば褐黒色の沈澱を生成するにいたる。このような吸光度の時間的变化は比色定量に好ましくないが、再現性が比較的よいから、硝酸銀溶液添加後の時間を指定すれば、K·Et·Xの比色定量に用いることがわかった。なお、第1～3図の測定におけるスリット幅は広く（目盛4）であった。

#### (4) K·Et·Xの検量線

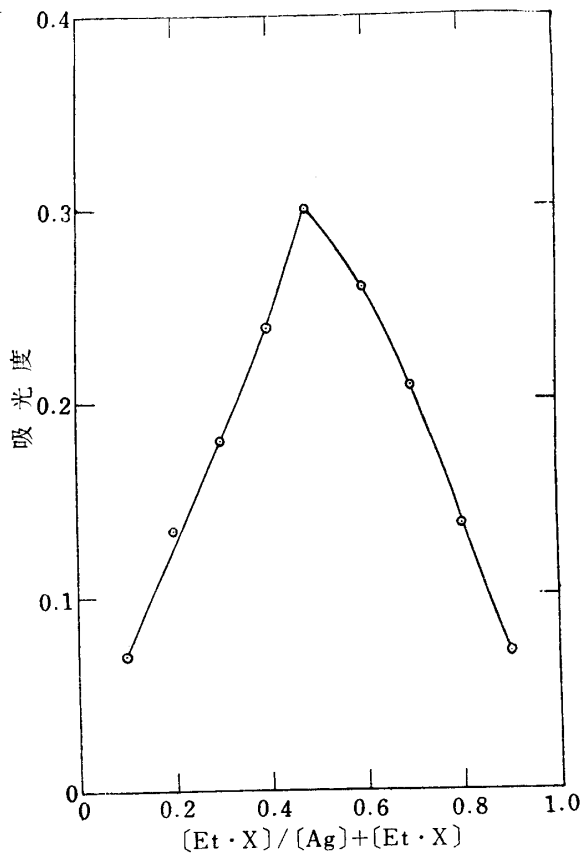
K·Et·X溶液の一定量に硝酸銀溶液2ml添加後5分における吸光度を波長370m $\mu$ 、スリット幅の目盛1で測定し、検量線を求めると第4図に示すように、座標原点付近を通る直線が得られ、Beerの法則に従うので、あらかじめ作製した検量線からK·Et·Xを定量する目的に使用することが明らかになった。特に、呈色試薬そのものの吸収が非常に小さいので、おそらく、より長いセルを使えばさらに低濃度のザンセートを定量できることが予想される。

#### (5) 呈色錯塩の組成

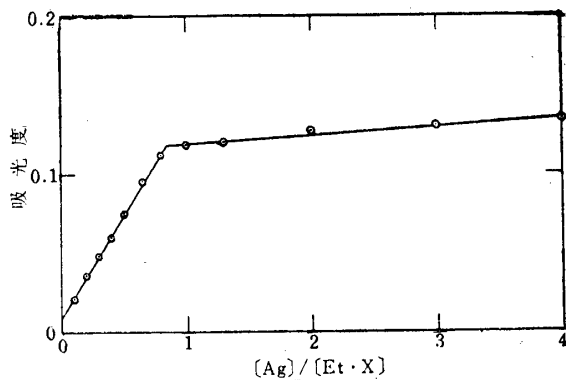
K·Et·X溶液に銀塩を加えたときに呈する黄色溶液は錯塩の生成によると考えられるので、その組成を決定するため次の3方法<sup>9)</sup>により、波長370m $\mu$ で検討を加えた。

K·Et·Xおよび硝酸銀溶液の濃度をともに $1 \times 10^{-4}$  mol/lとし、全量を50mlとしたとき連続変化法で調べた結果を第5図に示す。吸光度の最大は $[\text{Et}\cdot\text{X}]/([\text{Ag}] + [\text{Et}\cdot\text{X}]) = 0.5$ に現われ、Ag:Et·X=1:1の結合比の錯塩の生成を示している。

K·Et·X溶液 $1 \times 10^{-4}$  mol/l, 10mlを一定とし、硝酸銀溶液 $1 \times 10^{-4}$  mol/lの添加量を変え、



第5図 連続変化法



第6図 モル比法

全量を 50ml とし、モル比法で求めた結果を第6図に示す。吸光度は  $[\text{Ag}] / [\text{Et}\cdot\text{X}]$  が約0.8 まで直線的に増加するが、それ以上の増加はわずかであった。

次に、 $\text{K}\cdot\text{Et}\cdot\text{X}$  溶液および硝酸銀溶液ともに  $1\times 10^{-4}\text{mol/l}$  とし、いずれか一方を25ml の一定とし、他方を 0~20ml の範囲で変化させ、全量を 50ml とし、傾斜比法で得た結果を第7図に示す。ザンセート過剰と銀塩過剰との両直線の傾斜比は1.17となつた。

以上の3方法で求めた結果、比色定量に用いた黄色溶液は  $\text{Ag}:\text{Et}\cdot\text{X}=1:1$  のエチル・ザンセート・銀錯塩の生成によるものであることが明らかになった。

#### (6) 褐黒色沈澱の組成

前記比色条件のように、呈色試薬として加えた銀塩が  $\text{K}\cdot\text{Et}\cdot\text{X}$  に対して過剰に加えられた場合は黄色の  $\text{AgEtX}$  なる組成の錯塩が生成し定量に用いたが、長時間放置すれば褐黒色の沈澱を生成する。沈澱の組成を決定するため、濾別後真空乾燥し、硝酸と塩素酸カリウムで分解し銀を塩化銀として、また硫黄分を硫酸バリウムとして、いずれも重量法で分析した。得られた結果は  $\text{Ag}=67.8\%$ ,  $\text{S}=13.8\%$  で、硫化銀とエチル・ザンセート・銀の複塩すなわち  $\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{AgC}_2\text{H}_5\text{OCS}_2$  の理論値  $\text{Ag}=67.9\%$ ,  $\text{S}=13.5\%$  と比較的良好一致した。

一方、 $\text{K}\cdot\text{Et}\cdot\text{X}$  が銀塩に対して過剰に加えられた場合はすみやかに鮮黄色の沈澱を生成し、濾過後真空乾燥すれば、黄緑色の固体を得、 $\text{AgC}_2\text{H}_5\text{OCS}_2$  なる組成であった。

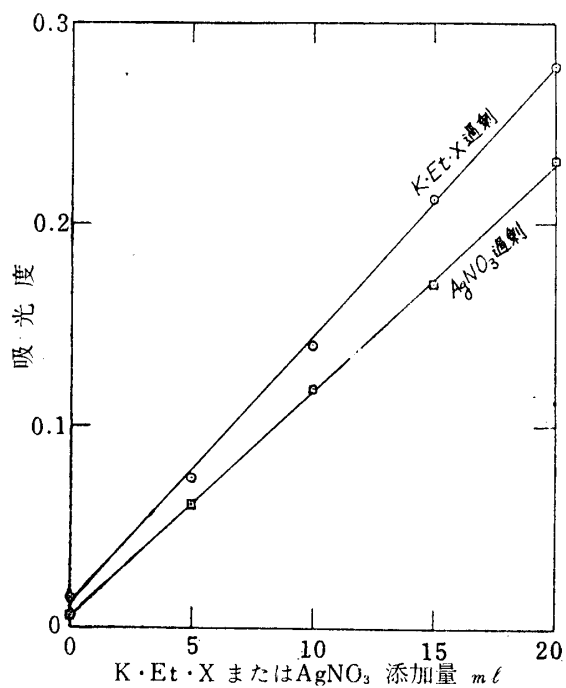
このように  $\text{K}\cdot\text{Et}\cdot\text{X}$  と銀塩との反応においては、溶液条件によって2種の異なる組成の沈澱が生成することがわかった。

## 5. 総括

可視部において微量のエチル・ザンセート・カリウムを定量するため、銀塩を呈色試薬とする吸光度定量法について検討した。

銀塩を2ml 添加し、5分後、波長  $370\text{m}\mu$  で蒸留水を対照液として黄色溶液の吸光度を測定すれば、Beer の法則に従い良好に吸光度定量できることを示した。

また、呈色した黄色溶液は  $\text{Ag}:\text{Et}\cdot\text{X}=1:1$  の組成をもった錯塩で、放置後生成する黒色沈澱の組成は  $\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{AgC}_2\text{H}_5\text{OCS}_2$  であることを明らかにした。



第7図 傾斜比法

### 参考文献

- 1) 萩原仁：小林理研報告，4 (1954) 30
- 2) 向井滋：九大生研報告，No. 17 (1955) 47
- 3) C. H. G. Bushell and M. Malnarich: Min. Eng., 8 (1956) 734.
- 4) 和田正美他5名：東北大選研彙報，13 (1957) 31
- 5) I. Iwasaki and S. R. B. Cooke: J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) 285
- 6) 藤井雄二郎：日本鉱業会誌，70 (1954) 99
- 7) 藤井雄二郎：水曜会誌，12 (1954) 313
- 8) N. A. Lange: Handbook of Chemistry, (1939) 931, 932, 941
- 9) 重松恒信：比色分析法I，分析化学講座 1-B, 36