

2-0-ヒドロキシフェニルベンゾオキサゾール を用いたコバルトの重量分析法

伊 勢 国 男

A new Method for the Gravimetric Determination of
Cobalt with 2-(0-Hydroxyphenyl) -benzoxazole

KUNIO ISE

1. 緒 言

2-0-ヒドロキシフェニルベンゾオキサゾール* はカドミウム、銅とそれぞれ水に難溶性の錯化合物を形成してカドミウム、銅の重量分析試薬として用いられることが walter¹⁾²⁾ らによって報告されている。さらに堀内³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾** らの研究によればオキサゾールは、ニッケルの重量分析およびカドミウムの容量分析法にも応用できることが報告されている。これらの分析法において、共存する他金属イオンについては、walterらによれば、カドミウムの定量にさいしてコバルトの共存量 20mg 以下においてはその影響はほとんどないとされている。また堀内らはニッケルの重量分析においてコバルトは妨害金属イオンの1つとしてのべているが、ともにコバルトとオキサゾールの反応の定量的な検討はなされてはいない。著者はコバルトがアルカリ性においてオキサゾールと反応して水およびエタノールに難溶性の錯塩を生じ、コバルトの定量が可能であることを知ったのでその結果を報告する。なおこの定量法は従来のコバルトの標準重量分析法とも言うべき α -ニトロソ β -ナフトール法⁷⁾ と比較するとき、操作が簡易でありその上妨害金属イオンの種類も少なくかつ重量分析係数が小さくしたがって精度も高いと言う特長をもつものである。

2. 実験および考察

2. 1 試薬および装置

オキサゾールは研究室において合成したものをを使用した。即ち 0-アミノフェノールとサリチルアミドの各 1 モルを混和しオイルバス上で 200°C \pm 5°C で 4 時間反応させたのち蒸溜して得られた粗結晶をエタノールで数回再結晶したもの*** をエタノールにとかし 1% 溶液として用いた。

コバルト標準溶液は、分析用金属コバルトの一定量を希硝酸にとかしその溶液の 1ml が 1mg のコバルトをふくむ濃度のもを用いた。コバルトの実在値は EDTA 法⁸⁾ によって決定した。

純水はイオン交換樹脂で処理した水をガラス蒸溜器で蒸溜して用いた。

試薬はすべて特級品を用い、エタノールは再蒸溜して使用した。

P^H の測定は東亜電波製 HM-5A ガラス電極 P^H 計を用いた。

* 以下オキサゾールと略称する。

** オキサゾールを著者が合成して提供したものである。

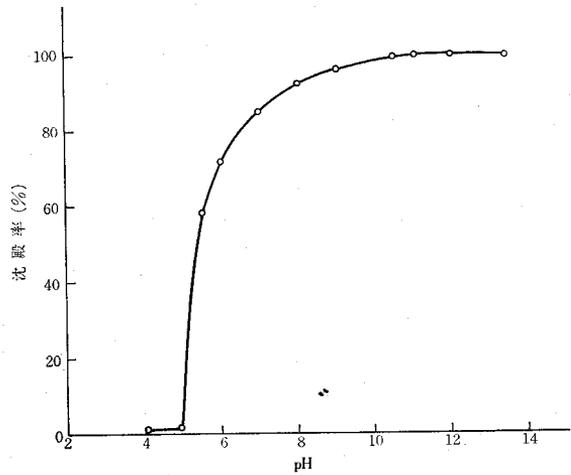
*** 淡黄色針状結晶で融点は 124~5°C である。

2, 2 実 験

2. 2. 1 沈澱生成のための p^H

一般的に有機試薬と金属の反応において溶液の P^H が大きく影響する。コバルトとオキサゾールの反応について溶液の P^H の影響をしらべるために次のごとき方法をとった。コバルト溶液の一定量を秤取し、10%塩酸と10%水酸化ナトリウムとを用いて溶液の P^H を所望の値としたのち、オキサゾール溶液を加えて生じた沈澱を1G-4 グラスフィルターを使ってろ過し、乾燥後、沈澱重量を推定理論* と比較し、さらに溶液の P^H との関係をあらかわしてみた。これを第1図に示す。

第1図であきらかなようにコバルトとオキサゾールの沈澱は $P^H 5.0$ 以下ではほとんど析出せず、 $P^H 5.5$ から沈澱しはじめ $P^H 6.0$ で70%、 $P^H 8.0$ で93%を示し、 $P^H 10.5$ 以上では完全にキレート沈澱を生ずるものと考えられる。



第1図 溶液の P^H と沈澱生成率

2, 2, 2 P^H 調整の場合の金属の錯化剤

コバルト-オキサゾール沈澱が $P^H 10.5$ 以上の塩基性溶液中で完全に生成することより、溶液の P^H 調整のさいあらかじめ溶液中に錯化剤の添加を必要とする。錯化剤としては、クエン酸、酒石酸、およびそれぞれの塩が考えられるが、クエン酸アンモン、クエン酸、酒石酸カリナトリ

第 1 表

錯 化 剤	コバルト秤取量 (mg)	沈澱の理論値 (mg)	沈澱の実験値 (mg)	コバルト定量値 (mg)	差 (mg)
酒石酸カリナトリウム	19.1	155.3	155.3	19.1	0.0
同 上	18.6	150.4	151.6	18.6	0.0
同 上	18.6	150.4	151.9	18.7	+0.1
ク エ ン 酸	19.1	155.3	142.7	17.5	-1.6
ク エ ン 酸 アンモン	19.1	155.3	144.9	17.8	-1.3
EDTA+酒石酸 カリナトリウム	18.6	150.4	82.0	10.1	-8.5
EDTA+クエン酸アンモン	18.6	150.4	75.9	9.3	-9.3

ウムについて検討した結果を第1表に示す。

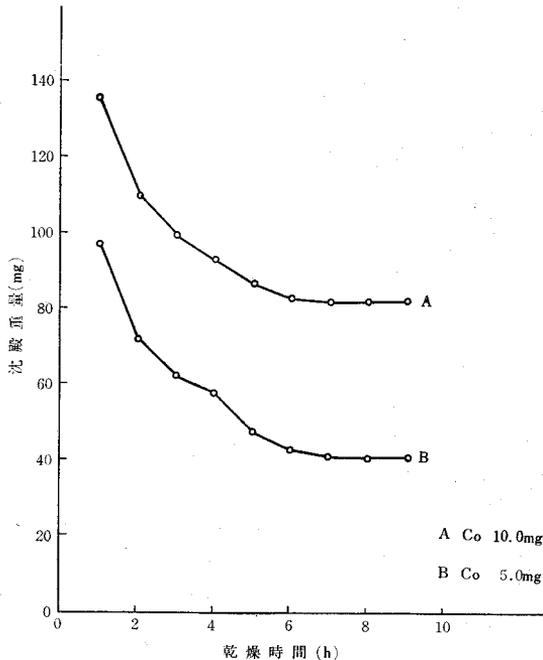
即ちコバルト一定量を取り、20%の錯化剤溶液 20ml を加え p^H を11.0としてオキサゾールを加えて生じた沈澱を乾燥後秤量して、コバルト量を求めた。クエン酸およびクエン酸アンモンを用いた場合は、誤差が 1.6mg となりコバルト自身オキサゾールとの反応に対してこれら

* コバルトとオキサゾールの比を1:2とした値である。

の錯化剤によって若干マスクされるものと考えられる。EDTA* を少量用いた場合はさらにコバルトのマスクングがおりコバルトの定量値は用いたコバルト量の50%を示している。酒石酸カリナトリウムを用いた場合にはコバルトの定量になんらの影響もおよぼさず上記の錯化剤中では最適と考えられる。

2. 2. 3 沈殿の乾燥時間

コバルト-オキサゾール沈殿の乾燥において、加熱時間と沈殿重量の変化との関係を第2図に示す。図で示したごとく乾燥温度140~150°Cで恒量値に達する時間は7時間を必要とする。コバルトの沈殿生成過程においてオキサゾールを理論量の10~15%過剰に加えるが当然沈殿口過のさい未反応の試薬は金属キレートとともにグラスフィルター上に残存するが、7時間の加熱乾燥によって析出した未反応の試薬は完全に揮散し去りコバルトの定量になんら支障をおよぼさないものである。



第2図 加熱時間と沈殿重量変化

2. 2. 4 沈殿の完全性ならびに組成

乾燥したコバルト-オキサゾール沈殿の一定量を取り、シュウ酸を加えて電気炉中で800°C±10°Cに強熱し四三酸化コバルトとして沈殿中のコバルト重量を求め、沈殿成生に秤取したコバルト使用量からの差を求めた。第2表に示すごとく理論値と実験値との差は最大-0.02mgであり、溶液中のコバルトは完全にオキサゾールとキレートを生成しているものである。なおコバルト沈殿が800°Cにおいて酸化され四三酸化コバルトとして得られることを確認するために第3表に示す実験を行なった。即ちコバルト16.2mgを秤取し、 α -ニトロソ- β -ナフトールを用いて沈殿をつくり、さらにシュウ酸を加えたのち800°Cに強熱してえた重量から四三酸化コバルトとしてコバルト重量を計算するとほぼ理論値と等しい値を示し、コバルトは800°Cで四三酸化物となっている。

* EDTA は5%溶液を5 ml 加えた。

第 2 表

Co 秤量値 (mg)	コバルト-オキサゾール量 (mg)	Co ₃ O ₄ (mg)	Co (mg)	差 (mg)
14.0	113.0	18.8	13.8	-0.2
18.4	147.8	24.5	18.0	-0.4
23.6	192.0	32.0	23.5	-0.1

第 3 表

Co 秤取量 (mg)	Co ₃ O ₄ (mg)	Co (mg)	差 (mg)
16.2	22.3	16.4	+0.2
16.2	21.9	16.1	-0.1

第 4 表

Co 秤取量 (mg)	沈殿重量 (mg)	Co (%)	沈殿中のCo (mg) (沈殿重量×0.1229)
14.0	113.0	12.38	13.9
18.4	147.8	12.44	18.2
23.6	192.0	12.29	23.6

コバルト-オキサゾールは第4表に示すごとく、オキサゾールとコバルトのモル比は2:1を示し、組成式は $\text{Co}(\text{C}_{13}\text{H}_3\text{O}_2\text{N})_2$ をもつものであり、コバルトの重量係数は0.1229である。

2, 2, 5 コバルトの定量法

コバルトの一定量を秤取し、20%酒石酸カリナトリウム溶液 20ml 加えたのち、10%水酸化ナトリウムで P^{H} を11.0にする。ついで十分に攪拌しながら1%オキサゾールのアルコール溶

第 5 表

コバルト秤取量 (mg)	沈殿重量 (mg)	コバルト定量値 (mg)	差 (mg)
0.95	7.8	0.96	+0.01
0.95	7.9	0.97	+0.02
0.95	7.9	0.97	+0.02
4.77	38.8	4.77	0.00
4.77	38.8	4.77	0.00
4.77	39.0	4.80	+0.03
9.54	77.7	9.56	+0.02
9.54	77.9	9.58	+0.04
9.54	78.0	9.59	+0.05
10.52	85.9	10.57	+0.05
10.52	86.0	10.58	+0.06
18.54	149.4	18.38	-0.16
18.54	149.8	18.43	-0.09
18.54	150.5	18.51	-0.03
47.72	387.5	47.60	-0.06

液を理論量より10~15%過剰に加える。水に難溶性のオキサゾールおよびコバルト-オキサゾールキレート沈殿が生ずる、ウオターバス上で約30分間加温したのち放冷後1 G-4のガラスフィルターを用いて吸引口過し、沈殿を温湯で数回洗浄したのち電気乾燥器中で乾燥して恒量値を求める。コバルト-オキサゾール沈殿は淡黄色を示し 270°C 以下では熱に対して安定である。1~50mg のコバルトについておこなった実験結果を第5表にあげる。

2. 2. 6 共存イオンの影響

コバルトの定量にさいして共存する金属イオンの影響を検討した。第6表に主要金属イオンの P^H11 におけるオキサゾールとの反応を、コバルトの沈殿生成と同一条件でおこなった結果を示す。第6表に示すごとくオキサゾールと反応して沈殿を生成する金属イオンは、銅、カドミウム、ニッケル、亜鉛、および水銀等である。したがってこれらの金属イオンが共存する場合には前処理が必要となる。他の金属イオンについては第7表に示すごとく、コバルト量の2

第 6 表

金属イオン	秤取量 (mg)	pH	沈殿重量 (mg)
Mg ²⁺	20.00	11.1	0.1
Al ³⁺	20.00	12.0	0.1
Cr ³⁺	20.33	12.0	0.0
Mn ²⁺	21.15	11.6	0.1
Fe ³⁺	20.20	11.5	0.0
Ni ²⁺	19.88	11.7	160.4
Cu ²⁺	19.88	11.2	152.4
Zn ²⁺	20.14	11.3	134.7
As ³⁺	20.48	11.8	0.0
Sr ²⁺	20.02	11.4	0.0
Cd ²⁺	21.45	11.5	100.9
Sn ²⁺	19.08	11.8	0.2
Sb ³⁺	19.96	11.9	0.0
Ba ²⁺	20.03	11.8	0.1
Hg ²⁺	20.31	11.4	25.5
Pb ²⁺	20.70	11.6	0.0
Bi ³⁺	19.94	11.8	0.3

第 7 表

Co 秤取量 (mg)	共存イオン (mg)	沈殿重量 (mg)	Co 量 (mg)	差 (mg)	
10.52	Mg ²⁺	20.00	85.9	10.56	+0.04
	Al ³⁺	20.00	85.8	10.54	+0.02
	Cr ³⁺	20.33	85.2	10.47	-0.05
	Mn ²⁺	21.15	84.8	10.42	-0.10
	Fe ³⁺	20.20	84.6	10.40	-0.12
	As ³⁺	20.48	86.0	10.57	+0.05
	Sr ²⁺	20.02	85.9	10.56	+0.04
	Sn ²⁺	19.08	86.2	10.59	+0.07
	Sb ³⁺	19.96	86.5	10.63	+0.11
	Ba ²⁺	20.03	86.1	10.58	+0.06
	Pb ²⁺	20.70	84.6	10.40	-0.12
	Bi ³⁺	19.94	85.4	10.50	-0.02

倍量の存在では分析結果にほとんど影響をあたえない。

3. 結 論

オキサゾールを用いたコバルトの定量法の検討を行なった結果をまとめると次のようになる。

(1) コバルト-オキサゾールのキレート沈殿は $P^H 10.5$ 以上で定量的に生成し、 $1 \sim 50\text{mg}$ のコバルトの重量分析が $\pm 0.2\text{mg}$ の誤差で可能である。

(2) 溶液の P^H 調整のさいの金属の錯化剤は酒石酸カリナトリウムが最適である。

(3) コバルト-オキサゾールの組成は $\text{Co}(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2\text{N})_2$ で示され、コバルトの重量係数は 0.1229 である。

(4) この定量法における妨害金属イオンは、銅、カドミウム、ニッケル、亜鉛、および水銀であり、これらの金属イオンが共存する場合には分離操作が必要となるが、この点については今後の研究課題である。

(5) コバルトの重量分析試薬である、 α -ニトロソ- β -ナフトールと比較するとき、操作が簡単であり、妨害金属イオンも少なく精度も高い方法である。

最後に本研究にあたって終始実験に協力して下さった湊恵幸氏に深く感謝するものである。

参 考 文 献

- 1) J. L. Walter, H. Freiser, Anal. Chem., 24, 984 (1952).
- 2) J. L. walter, H. Freiser, ibid, 24, 1985 (1952).
- 3) 堀内・斎藤, 日化, 77, 1340 (1956).
- 4) 堀内・斎藤, 日化, 78, 607 (1957).
- 5) 堀内・小野寺, 岩手大学工学部研究報告, 16~1, 39 (1963).
- 6) 堀内・四戸・高橋, 岩手大学工学部研究報告, 17~1, 37 (1964).
- 7) 日本分析化学会編, 分析化学便覧, p. 351 (1961).
- 8) 上野景平著, キレート滴定法, p. 245 (1965).