

- 用”, p. 102 (1974), (南山堂).
- 8) S. Hara, M. Miyaki : *Chem. Pharm. Bull.*, **15**, 1032 (1967).
 - 9) S. Hara, K. Mibe : *Chem. Pharm. Bull.*, **15**, 1036 (1967).
 - 10) 原 昭二 : 日化, **86**, 1344 (1965).
 - 11) 原 昭二 : 分化, **12**, 202 (1963).
 - 12) 糸川秀治 : 分化, **19**, 1598 (1970).
 - 13) E. Stahl, U. Kaltenbach : *J. Chromatogr.*, **5**, 351 (1961).

☆

Condition for preparation of aluminum hydroxide film on aluminum foil for thin-layer chromatography. Kazuo IMAEDA, Keiko OHSAWA and Fumiko SHIRAIISHI (Hoshi College of Pharmacy, 2-4-41, Ebara, Shinagawa-ku, Tokyo)

Previously we reported an improved method of preparing an adsorbent layer for aluminum foil thin-layer chromatography. The present experiment was carried out to determine the optimum temperature and humidity for preparation of aluminum hydroxide

film. Aluminum foil (40 μ in thickness) was treated twice with 2N NaOH solution and air-dried at temperatures of 5°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C and (40~50)°C and humidity of (40~50)%, 60%, 70% and 80%. The thickest uniform aluminum film was obtained at temperatures of (25~30)°C and humidity of (70~80)%. Almost film was not formed at the lower temperatures and lower humidity, and a film with most suitable thickness obtained only when the temperature and humidity were at both their optima. Water-soluble dyes (Amaranth etc.), oil-soluble dyes (Azobenzene etc.), alkaloids (Quinine etc.), steroids (Estradiol etc.) and sugars {D(+)-xylose etc.} were satisfactorily separated with this foil.

(Received Feb. 24, 1979)

Keywords

Surface treated aluminum foil

Thin-layer chromatography

VIB 族元素の水酸化アルミニウム, 水酸化鉄(III) への共沈殿山崎 秀夫, 合田 四郎[®], 西川 泰治*

(1979 年 8 月 3 日受理)

種々の塩類共存下における水酸化アルミニウム, 水酸化鉄(III) に対するクロム(III), (VI), モリブデン(VI), タングステン(VI) の共沈挙動を検討した。クロム(III) は種々の無機塩が共存する溶液から pH 5~9 で定量的に共沈するが, 有機酸共存下では影響を受ける。クロム(VI) は pH 5~6 で最大共沈率を示し, 塩基性溶液で共沈率は急激に減少した。アルミニウム(III), 鉄(III) イオンに対する配位能の大きい陰イオンほどクロム(VI) の共沈率を低下させた。クロム酸, モリブデン酸, タングステン酸の pK 値と共沈挙動から, これら金属水酸化物に共沈する VIB 族オキソ酸イオン種は HMO_4^- 形イオンであると推定した。水酸化アルミニウム, 水酸化鉄(III) の各種 pH におけるゼータ電位を測定し, VIB 族オキソ酸イオンの共沈が水酸化物表面の荷電に基づく共沈よりもむしろ錯形成による共沈の可能性の大きいことを見いだした。

1 緒 言

水中における微量元素の溶存状態と固相への分配を明らかにすることは分析化学的, 地球化学的立場から極めて重要である。特にオキソ酸イオンの水溶液中における溶存状態, 液相-固相の分配については分析化学的, 錯体化学的に多数の研究が行われている^{1)~14)}。

一般に, 周期表 VIB 族元素は天然水中でクロム(III),

* 近畿大学理工学部: 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

(VI), モリブデン(VI), タングステン(VI) として存在することが指摘されている。天然水中でクロム(III) は種々のヒドロキソ錯体又は有機錯体を形成していると考えられている^{15)~17)}。一方, 天然水中で VIB 族オキソ酸イオンは HMO_4^- 又は MO_4^{2-} として存在することが認められている。

これら元素の天然水中における存在量は極めて少なく, 従って, その分離濃縮法として水酸化アルミニウム, 水酸化鉄(III) を担体とする共沈濃縮法がしばしば

用いられている^{6)~12)18)}. しかし, これら金属水酸化物に共沈するオキソ酸イオンの化学種及びその共沈機構については明らかではない.

一般にアルミニウム(III), 鉄(III) は天然水中での微量元素の除掃担体としての役割も大きい. 従って, VIB 族元素の溶存形と水酸化物の相互作用, 共沈現象を詳細に検討した. 又, 水酸化アルミニウム, 水酸化鉄(III) への VIB 族元素のオキソ酸イオンの共沈挙動がその化学形に支配されることを見いだした.

2 実 験

2.1 試 薬

クロム-51 溶液: 日本アイソトープ協会から購入した 1 mCi の Cr-51 ($\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$, 95.9 mCi/mgCr) を適当に希釈して使用した. ^{51}Cr (III) 及び ^{51}Cr (VI) は酸性又はアルカリ性溶液中で過酸化水素水で処理して $1 \mu\text{Ci cm}^{-3}$ 溶液を調製した.

過塩素酸アルミニウム, 過塩素酸鉄(III) は純アルミニウム, 純鉄から既報¹⁹⁾の方法により合成し, 過塩素酸水溶液として使用した.

クロム酸カリウム, モリブデン酸ナトリウムは市販特級品を水に解かし, 再結晶法により精製し, 0.1 mol dm^{-3} 溶液を調製して使用した.

2.2 装 置

ゼータメーター: 米国 T. M. Riddick 社製ゼータメーターを使用した.

pH メーター: 日立-堀場製 M-5 型 pH メーターを使用した.

シンチレーションカウンター: 富士電機製 NHS-2 型計数装置に井戸型 [$2'' \times 2''$] ヨウ化ナトリウム(タリウム)シンチレーションプローブ NDP-22 を接続して使用した.

2.3 実験操作法

2.3.1 水酸化アルミニウム, 水酸化鉄(III) に対するクロム(III), (VI) の共沈 再蒸留水約 180 cm^3 に種類の塩類溶液, あらかじめ 3 価又は 6 価に調製した ^{51}Cr の一定量及びアルミニウム(III) 又は鉄(III) のそれぞれ一定量を加えた後, 過塩素酸又は水酸化ナトリウム溶液で所定の pH に調節する. 1 夜放置後, 再び溶液の pH を測定した後メンブランフィルター(MFHA)で濾過する. 沈殿は 10 cm^3 の濃塩酸に溶解する. この溶液及び濾液からそれぞれ 2 cm^3 を試験管に採り, 放射能を測定してクロムの共沈率を求めた.

2.3.2 水酸化鉄(III) に対するモリブデン(VI) の共沈 海水中のモリブデンの濃縮定量に関連して種々の塩類を含む人工海水を用いて実験を行った.

モリブデン(VI) $20 \mu\text{g}$ を含む人工海水 500 cm^3 に 5 mg の鉄(III), 5 g のヘキサメチレンテトラミン [$(\text{CH}_2)_6\text{N}$] を加えた後, pH を調節するために硝酸(1:5)を $(5\sim 10) \text{ cm}^3$ 加え 1 夜放置して沈殿を完成させる. 濾過し洗浄することなく, 沈殿をできるだけ少量の塩酸に溶解する. 過剰のアモンニア水中に振り混ぜながら注加し, 生成する水酸化鉄を濾別し十分洗浄する. 濾液は塩酸で中和し, 要すれば $(30\sim 50) \text{ cm}^3$ に濃縮する. (1:1) 塩酸 5 cm^3 で酸性とし 20% チオシアン酸アンモニウム溶液 5 cm^3 を加えて混合し, 次いで 10% 塩化スズ(II) 溶液 5 cm^3 を加える. 新たに蒸留した酢酸ブチル 10 cm^3 で抽出し, 460 nm の吸光度を測定してモリブデンを定量, 水酸化鉄(III) への共沈率を求めた.

3 結果及び考察

3.1 クロム(III) の水酸化アルミニウム, 水酸化鉄(III) への共沈殿

種々の塩類を含む溶液中で水酸化アルミニウム, 水酸化鉄(III) を生成させる際のクロム(III) の共沈挙動を調査した.

種々の塩類共存下でのクロム(III) の水酸化アルミニウム, 水酸化鉄(III) に対する共沈挙動を Fig. 1(A), (C)に示し, それぞれに対応する水酸化アルミニウム, 水酸化鉄(III) の沈殿曲線を Fig. 1(B), (D)に示した. $1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ の過塩素酸ナトリウム, 塩化ナトリウム, 硫酸ナトリウム, リン酸ナトリウム及びグリシン溶液ではクロム(III) は水酸化アルミニウム, 水酸化鉄(III) 沈殿の生成量の増加に伴って共沈率は増加し, いずれの水酸化物に対しても pH 5~9 で定量的に共沈した. 又, クロム(III) の共沈挙動はこれら共存塩類に余り影響されなかった. しかし, フミン酸共存下では塩基性溶液でクロム(III) の共沈率が低下した. フミン酸がアルミニウム(III), 鉄(III) イオンと可溶性錯体を形成するためと考えられる.

3.2 クロム(VI) の水酸化アルミニウム, 水酸化鉄(III) への共沈殿

金属イオンに対し配位能の小さい過塩素酸ナトリウムの $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ 溶液からアルミニウム(III), 鉄(III) の水酸化物を沈殿させる際のクロム(VI) の共沈挙動と水酸化アルミニウム, 水酸化鉄(III) の生成率について検討した結果を Fig. 2 に示した. クロム(VI) はアルミニウム(III), 鉄(III) の水酸化物の生成に伴って共沈率が増加し, pH 6 付近で最大共沈率を示した後

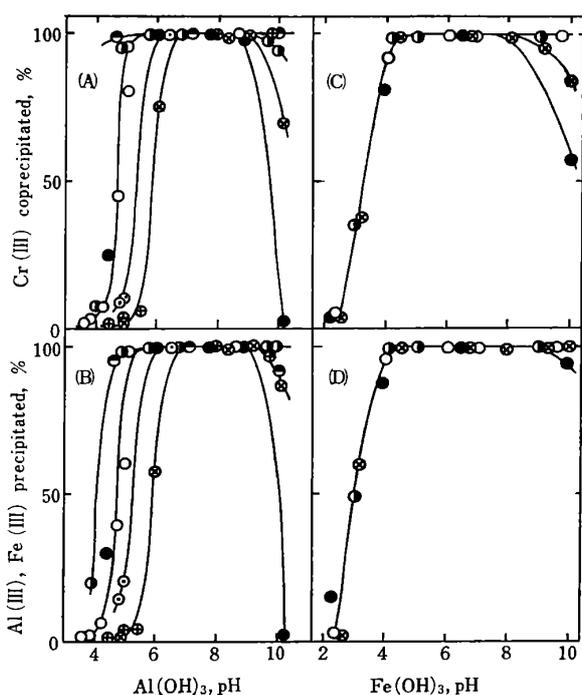


Fig. 1 Coprecipitation behavior of chromium(III) with aluminum and iron(III) hydroxides in various salt solutions

[Al(III)]: 2.1×10^{-3} mol l⁻¹; [Fe(III)]: 1.5×10^{-3} mol l⁻¹; [Cr(III)]: 1.0×10^{-5} mol l⁻¹; Salt solutions: —○— NaClO₄, —●— Na₂SO₄, —●— Na₃PO₄, —⊕— CH₃COONa, —○— Na₂CO₃ (10^{-3} mol l⁻¹), —⊗— glycine (10^{-3} mol l⁻¹), —●— Humic acid (10 ppm); (A) Coprecipitation of Cr(III) with Al(OH)₃; (B) Precipitation of Al(III); (C) Coprecipitation of Cr(III) with Fe(OH)₃; (D) Precipitation of Fe(III)

pH の上昇に伴って共沈率は著しく減少した。又、Fig. 2 に示したように担体水酸化アルミニウム量によりその共沈率は増減した。

一般に金属イオンの加水分解生成物の荷電は溶液の pH、共存イオンの組成によって異なる。従って、過塩素酸アルミニウム、過塩素酸鉄(III)を用い、各種 pH で調製した水酸化アルミニウム、水酸化鉄(III)のゼータ電位を電気泳動移動度から測定した結果も Fig. 2 に示した。Fig. 2 から明らかなように、クロム(VI)の共沈曲線とゼータ電位曲線はよく似た変化を示した。この曲線から水酸化アルミニウム及び水酸化鉄(III)の零荷電 pH はそれぞれ 9.5, 8.2 であった。これらの値は文献値(含水アルミナ: pH 9.3, 含水鉄コロイド: pH 8.5)^{20)~22)}とよく一致した。

3.3 種々の塩類溶液からのクロム(VI)の共沈殿

0.1 mol l⁻¹の種々の塩類溶液から水酸化アルミニウムを沈殿させる際のクロム(VI)の共沈挙動を Fig. 3

に示した。リン酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム存在下ではクロム(VI)は水酸化アルミニウムに対しほとんど共沈しない。酢酸ナトリウム共存下では pH 6.5 以下で水酸化アルミニウム沈殿は生成しないが、pH 7 以上でのクロム(VI)の共沈挙動は過塩素酸ナトリウム、硝酸ナトリウム溶液の場合に類似の傾向を示した。

クロム(VI)の水酸化物への共沈に著しく影響を及ぼしたリン酸塩、硫酸塩、炭酸塩の (10^{-4} ~ 10^{-3}) mol l⁻¹ 溶液からのクロム(VI)の共沈挙動を Fig. 4 に示した。いずれの場合も pH 6 付近でクロム(VI)の最大共沈率を示し、塩類濃度の減少に伴ってクロム(VI)の共沈率は増大した。このような傾向は藤永らの水酸化鉄を用いるクロム(VI)の共沈に関する研究でも認められている¹¹⁾。

本実験で共存陰イオンがクロム(VI)の共沈率に及ぼす影響の大きさの順位はこれら陰イオンのアルミニウム(III)、鉄(III)イオンに対する安定度定数の大きさの順位と一致する²³⁾。このことから、水和金属酸化物表面での NO₃⁻, ClO₄⁻の作用は純粋にイオン性であることが指摘されているが、クロム(VI)の水酸化物への共沈に大きな影響を与えた共存陰イオンはアルミニウム(III)、鉄(III)イオンに対し配位子として作用しているものと考えられる²¹⁾。

次に担体アルミニウム濃度を一定 (1.3×10^{-3} mol l⁻¹)として溶液中のクロム(VI)濃度を変化させ、pH 6におけるクロム(VI)の共沈挙動を検討した。クロム(VI)の水酸化アルミニウムへの共沈は Fig. 5 に示したように Freundlich の等温吸着式 $\log(x/m) = \log a + n \log c$ に適合した。ただし x は吸着量 (mol), m は担体量 (mol), C は吸着平衡にある溶液中に残存するクロム(VI)濃度 (mol 200 cm⁻³), a , n は定数である。Fig. 5 より $n=0.49$ という値を得た。

又、pH 6 でクロム(VI)を水酸化アルミニウムに共沈させ、その沈殿を pH 6 に調節した種々塩類溶液で洗浄した場合のクロム(VI)の溶出を検討した結果を Fig. 6 に示した。Fig. 6 から明らかなように、アルミニウム(III)に対して配位能の小さい過塩素酸ナトリウム溶液ではクロム(VI)の溶出効果は小さい。しかし、リン酸ナトリウム、硫酸ナトリウム溶液ではクロム(VI)は容易に溶出された。

3.4 クロム(VI)、モリブデン(VI)、タングステン(VI)の水酸化アルミニウム、水酸化鉄(III)への共沈殿
著者らは先に VIB 族オキソ酸イオンの HMO₄⁻ ⇌

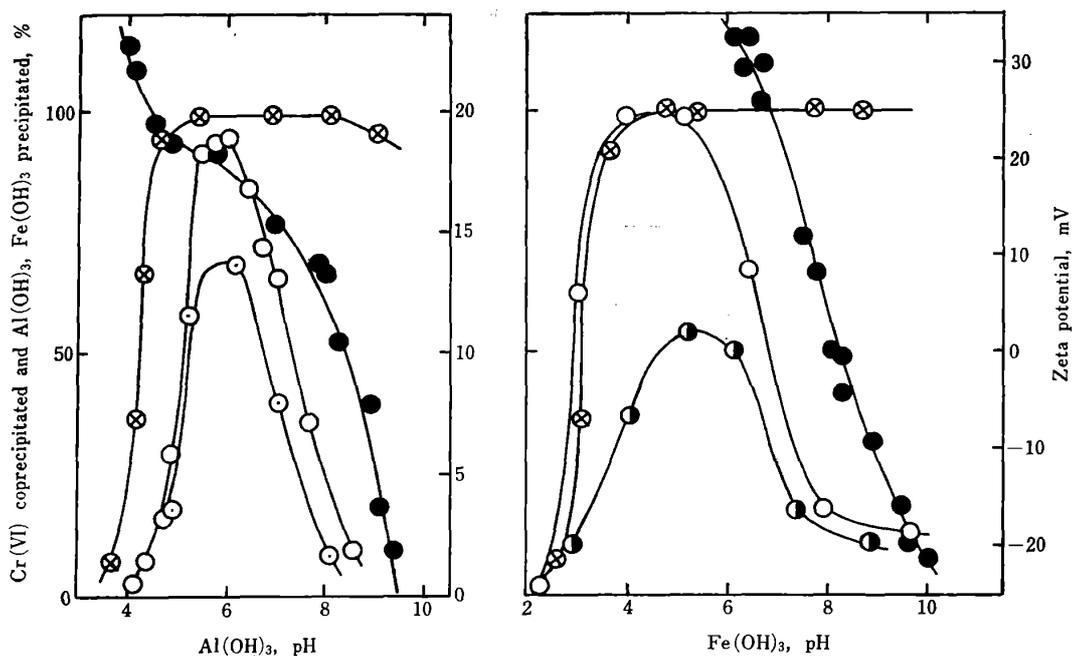


Fig. 2 Relation between coprecipitation behavior of chromium(VI) and zeta potential of aluminum and iron(III) hydroxides

—●— Zeta potential; —⊗— Precipitation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ or $\text{Fe}(\text{OH})_3$; —○— Coprecipitation of $\text{Cr}(\text{VI})$ [$0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ solution, $\text{Al}(\text{III}) 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ or $\text{Fe}(\text{III}) 7.5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$]; —○— Coprecipitation of $\text{Cr}(\text{VI})$ [$0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ solution, $\text{Al}(\text{III}) 3.2 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$]; —●— Coprecipitation of $\text{Cr}(\text{VI})$ [$0.005 \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ solution, $\text{Fe}(\text{III}) 7.5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$]

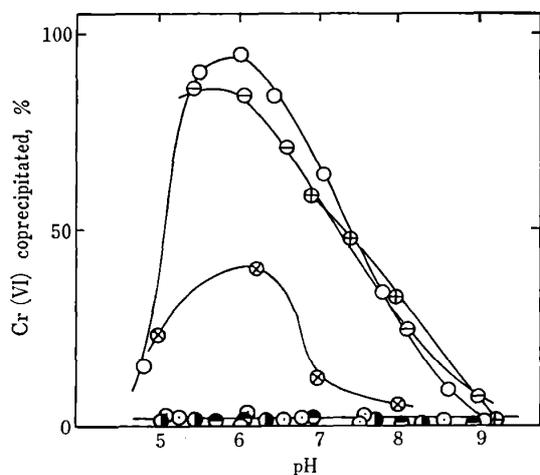


Fig. 3 Coprecipitation behavior of chromium(VI) with aluminum hydroxide in various salt solutions

[$\text{Al}(\text{III})$]: $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; [$\text{Cr}(\text{VI})$]: $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; Salt solutions: —○— NaClO_4 , —○— NaNO_3 , —⊗— NaCl , —●— Na_2SO_4 , —●— Na_3PO_4 , —○— Na_2CO_3 (0.1 mol l^{-1}), —⊕— CH_3COONa (0.01 mol l^{-1})

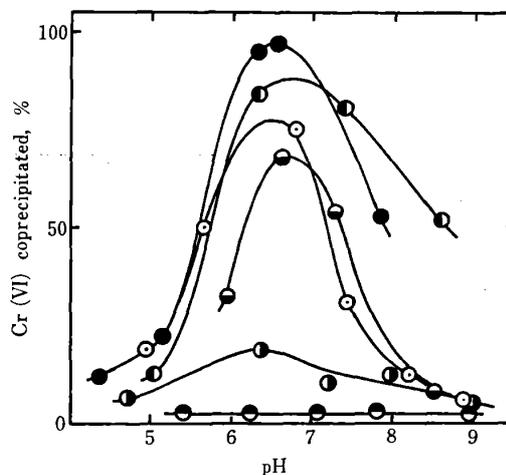


Fig. 4 Coprecipitation behavior of chromium(VI) with aluminum hydroxide in various salt solutions

[$\text{Al}(\text{III})$]: $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; [$\text{Cr}(\text{VI})$]: $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; Salt solutions: —●— Na_2SO_4 , —●— Na_3PO_4 , —○— Na_2CO_3 ($10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$), —●— Na_2SO_4 , —○— Na_3PO_4 , —●— Na_2CO_3 ($10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$)

$\text{MO}_4^{2-} + \text{H}^+$ の酸解離定数を電気泳動法により求める方法を確立し, クロム(VI), モリブデン(VI), タングステン(VI) の pK 値としてそれぞれ 6.5, 5.1, 10.1 と

いう値を報告した¹⁴⁾. これらの pK 値から pH 8.2 の海水中ではクロム(VI) は CrO_4^{2-} , モリブデン(VI) は MoO_4^{2-} , タングステン(VI) は HWO_4^- の溶存種が優

勢であると考えられる。そこで VIB 族オキソ酸イオンの化学種とそれらの水酸化物に対する共沈挙動の関係を Fig. 7 に示した。なお Fig. 7 の曲線 (A), (B) には石橋ら⁶⁾⁷⁾ の共沈実験結果を参考のために引用した。

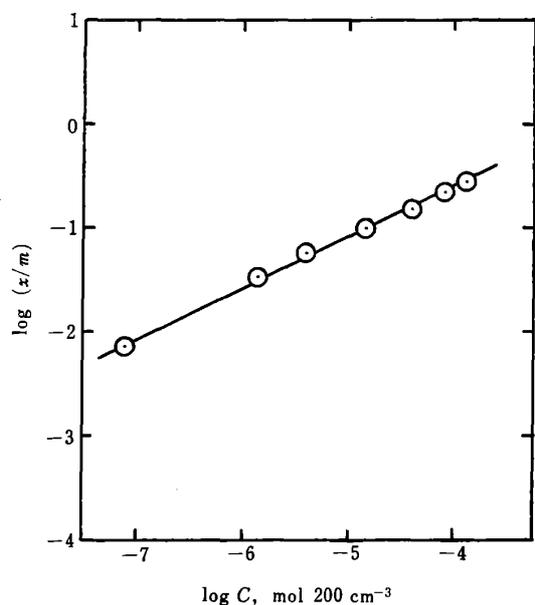


Fig. 5 Relation between amount of coprecipitated chromium(VI) and chromium(VI) concentration in the solution

[Al(III)] : 1.3×10^{-3} mol l⁻¹; [NaClO₄] : 0.1 mol l⁻¹; pH=6.0

Fig. 7 より明らかなように、水酸化アルミニウム、水酸化鉄(III) に対してクロム(VI) は pH 5~6 で最大共沈率を示し、モリブデン(VI)、タングステン(VI) は水酸化鉄に対しそれぞれ pH 4~5, pH 6~8 で定量的に共沈する。これらのことから、水酸化アルミニウム、水酸化鉄(III) に共沈する VIB 族オキソ酸イオン種は一水素オキソ酸イオン HMO₄⁻ であり、MO₄²⁻ オキソ酸イオンは共沈しにくいことが分かる。

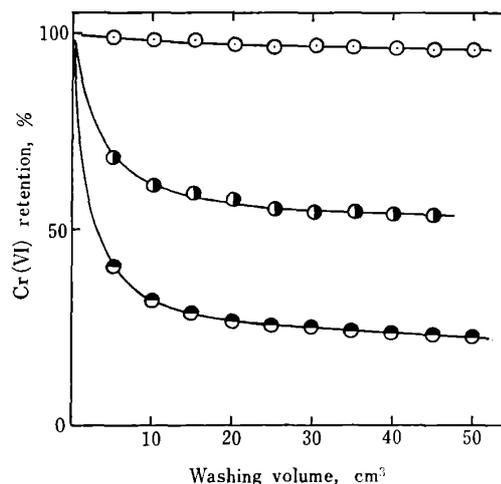


Fig. 6 Release of coprecipitated chromium(VI) with salt solutions

Salt solutions : 10⁻³ mol l⁻¹; —○— NaClO₄; —●— Na₂SO₄; —●— Na₃PO₄

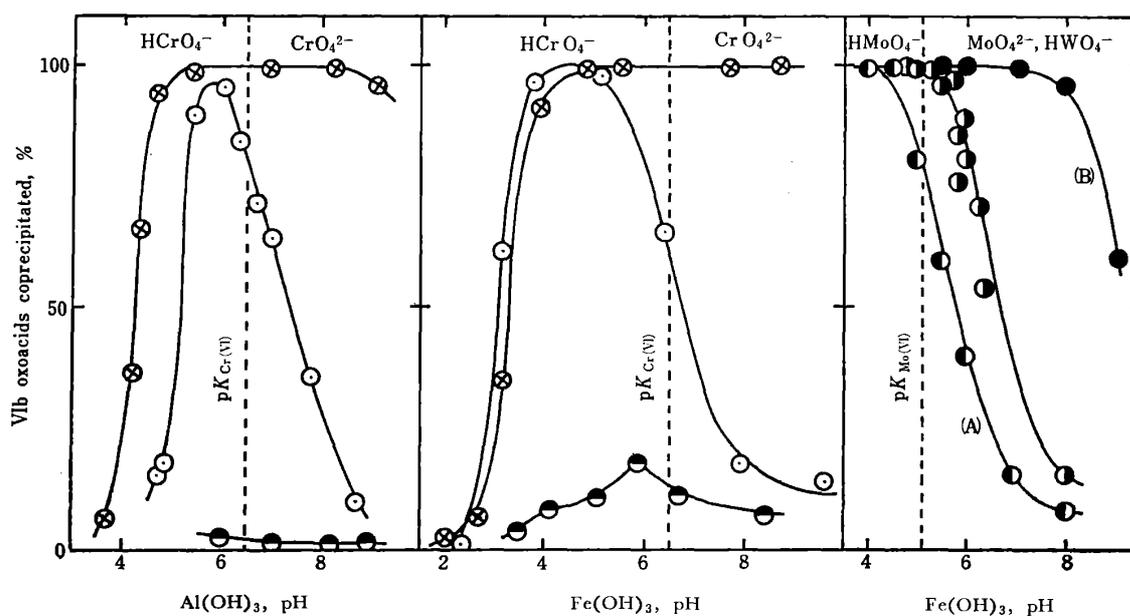


Fig. 7 Relation between coprecipitation of the group VIB oxoacids and their pK values

—⊗— Precipitation curves of Al(OH)₃ or Fe(OH)₃; —○— Coprecipitation of Cr(VI); —●— Coprecipitation of Cr(VI) in sea water; —●— Coprecipitation of Mo(VI) [by authors]; —●— Coprecipitation of Mo(VI) [Ishibashi, *et al.*⁶⁾]; —●— Coprecipitation of W(VI) [Ishibashi, *et al.*⁷⁾]

従来, クロム(VI) 及び他の VIB 族オキソ酸イオンの金属水酸化物への共沈は含水酸化物表面の荷電に基づく吸着現象として説明されている場合が多い. 藤永ら¹¹⁾, 石橋ら⁶⁾ はクロム(VI), モリブデン(VI), タングステン(VI) を含む水溶液にあらかじめ調製した水酸化鉄(III) 沈殿の一定量を加え, それぞれの共沈挙動を検討した. その結果, これらオキソ酸イオンの共沈が Freundlich の等温吸着式に従うことから酸性領域で正に荷電した水酸化鉄(III) 沈殿にオキソ酸陰イオンが吸着するのだろうと報告している. しかし, Fig. 2 に示した水酸化アルミニウムの pH- ζ potential 曲線, 水酸化鉄(III) の pH- ζ potential 曲線を Fig. 7 に対比させると水酸化物表面の荷電に基因するオキソ酸イオンの吸着だけではタングステン(VI) の共沈は説明できない. 著者らは先に鉄(III) イオンの加水分解反応の初期過程における反応機構について報告した. その際 (10^{-4} ~ 10^{-1})M の過塩素酸ナトリウム, 硝酸ナトリウム, 塩化ナトリウムの共存は鉄(III) イオンの二量化の反応速度に影響を及ぼさないが, 鉄(III) イオンに対して配位能の大きい硫酸ナトリウム, フッ化ナトリウムの共存は著しく影響することを報告した¹⁹⁾. 又, Stumm ら²¹⁾²²⁾ はアルミニウム(III), 鉄(III) の水酸化物表面で種々の陰イオンが配位することを指摘している. 本実験で得られた結果, すなわち, HMO_4^- 形オキソ酸イオンは水酸化物に共沈されやすく, MO_4^{2-} が共沈しにくいこと, クロム(VI) の共沈が共存する陰イオンの種類, 濃度によって著しい影響を受け, しかもその影響の程度が共存陰イオンのアルミニウム(III), 鉄(III) イオンに対する配位能の大きさの順位と一致することから, 水酸化アルミニウム, 水酸化鉄(III) の生成過程でオキソ酸イオン HMO_4^- がアルミニウム(III), 鉄(III) のヒドロキソ錯体に配位する錯形成による共沈であると考えられる. 従って, 金属ヒドロキソ錯体に対するタングステン(VI) の共沈は高 pH 領域で HWO_4^- が OH^- と置換し共沈率が減少すると考えることができる.

以上のことから海水中ではクロム(VI), モリブデン(VI), タングステン(VI) はそれぞれ CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , HWO_4^- として存在する. 従って, タングステン(VI) はアルミニウム(III), 鉄(III) の水酸化物により容易に除掃されるが, クロム(VI), モリブデン(VI) は除掃されにくいことが予想される. なお, 有機物を多量に含む天然水中ではクロム(III) はアルミニウム(III), 鉄(III) とともに可溶性イオン種を形成する可能性があり, その除掃機構は簡単に評価できないと考えられる. クロム(III) の有機錯体の形成については改めて報告する.

終わりに, 本研究は文部省科学研究費並びに近畿大学研究助成費の援助によるものであり, ここに謝意を表します.

文 献

- 1) G. Schwarzenbach, J. Meier : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 302 (1958).
- 2) Y. Sasaki, I. Lindqvist, L. G. Sill'en : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 93 (1959).
- 3) Y. Sasaki : *Acta Chem. Scand.*, **15**, 175 (1961).
- 4) N. Bailey, A. Carrington, K. A. K. Lott, M. C. R. Symons : *J. Chem. Soc.*, **1960**, 290.
- 5) G. Jander, D. Mojert, T. Aden : *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **180**, 129 (1929).
- 6) 石橋雅義, 藤永太一郎, 桑本 融 : 日化, **79**, 1496 (1958).
- 7) 石橋雅義, 藤永太一郎, 桑本 融, 小山睦夫, 杉林進治 : 日化, **81**, 392 (1960).
- 8) V. I. Platnikov, V. L. Kochetkov, E. G. Gibova : *Zh. Anal. Khim.*, **22**, 86 (1967).
- 9) L. Chuecus, J. P. Riley : *Anal. Chim. Acta*, **35**, 240 (1966).
- 10) R. Fukai, D. Vas : *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **23**, 298 (1967).
- 11) 藤永太一郎, 桑本 融, 村井重夫, 木原壮林, 中山英一郎 : 日化, **92**, 339 (1971).
- 12) T. Shigematsu, S. Gohda, H. Yamazaki, Y. Nishikawa : *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **55**, 429 (1977).
- 13) H. Elderfield : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **9**, 10 (1970).
- 14) 山崎秀夫, 辻本憲一, 合田四郎, 平木敬三, 西川泰治 : 分化, **28**, 424 (1979).
- 15) P. Beneš, E. Steinnes : *Wat. Res.*, **9**, 741 (1975).
- 16) L. W. Canter, E. F. Gloyne : *Eng. Bull. Purdue Univ., Eng. Ext. Ser.*, No. 132 (Pt. 1), 374 (1968).
- 17) R. J. Lovett, G. F. Lee : *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 67 (1976).
- 18) M. Ishibashi, T. Shigematsu, Y. Nakagawa : *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **32**, 199 (1954).
- 19) 西川泰治, 平木敬三, 合田四郎, 中川和実, 玉俣宗夫 : 日化, **1975**, 1479.
- 20) 運 精 : “界面とコロイド”, 新実験化学講座 18 巻, p. 324 (1978), (丸善).
- 21) W. Stumm, J. J. Morgan : “*Aquatic Chemistry*”, p. 474 (1970), (John Wiley and Sons, Inc., New York).
- 22) W. Stumm, J. J. Morgan : *J. Am. Water Works Assoc.*, **54**, 971 (1962).
- 23) L. G. Sillén, A. E. Martell : “*Stability Constant of Metal-Ion Complexes*”, (1964), (The Chemical Society, London).

☆

Coprecipitation of the group VIB elements with aluminum and ferric hydroxides. Hideo

YAMAZAKI, Shiro GOHDA and Yasuharu NISHIKAWA (Faculty of Science and Technology, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka-shi, Osaka)

Coprecipitation behaviors of chromium(III), (VI), molybdenum(VI), and tungsten(VI) were investigated with aluminum and iron(III) hydroxides in various salt solutions. Chromium(III) was quantitatively coprecipitated with these hydroxides above pH 5, but in some organic acids coprecipitation behavior of chromium(III) were strongly influenced. Coprecipitation of chromium(VI) with aluminum and iron(III) hydroxides began at about pH 4, showing a maximum near pH 6, and then decreased. Coprecipitation of chromium(VI) was affected by the concentration, the kind of coexisting anions, and the complexation affinity of anions with metal hydroxides. Molybdenum(VI) and tungsten(VI) were almost completely coprecipitated at pH 4~5 and pH 6~8, respectively. On the other hand, the zero point of charge of aluminum and iron(III) hydroxides could be estimated as pH 9.3 and pH 8.5, respectively, which were obtained by elec-

trophoretic mobility measurement. From pH-zeta potential curves, it is difficult to explain the coprecipitation phenomena of oxoanions with these hydroxides as only coulombic interaction. However, coprecipitation of the group VIB oxoacids may be caused by the complex-formation of oxoanions with aluminum or iron(III) hydroxo complexes. From the relation between the pK values of chromium(VI), molybdenum(VI), and tungsten(VI) and the coprecipitation behaviors of these oxoacids, it can be estimated that chemical form of coprecipitated these oxoacids is monohydrogen oxoanion HMO_4^- .

(Received Aug. 3, 1979)

Keywords

Aluminum hydroxide

Coprecipitation

Ferric hydroxide

Group VIB elements

水素-空気-アルゴン炎におけるナトリウムの 原子化効率の直接測定

夫道寺 英弘*

(1979年7月2日受理)

水素-空気-アルゴン炎中のナトリウムの原子化効率を求めるとともに、炎中の全ナトリウムに対する NaOH, NaCl の割合を実験により求めた。測定方法は従来の方法によるのではなく、12 mg Na/ml のナトリウム塩を炎中に噴霧して原子吸光によりナトリウム原子を分子吸収により NaOH や NaCl の吸収を測定した。この結果炎中で化合物は水素により還元されて原子状態となることが分かった。原子化効率 β 値は炎の条件でいろいろな値となるが、最も大きい β 値 0.94 は化学方程式から計算で求められている値と一致する。炎中の NaOH, NaCl の割合は水素流量が少ない条件で 0.87, 0.74 と大きい、 β 値 0.86 の炎中ではそれぞれ 0.08, 0.05 であった。

1 緒 言

炎光法, 原子吸光法, 原子けい光法など炎を原子化の手段として使用する方法では, 炎中に導入した塩から原子の生成機構について考えることは重要で多くの研究者により報告されている。これらの報告の中に化合物の熱解離で原子が生成するという報告^{1)~8)}, 炎中の還元性ラジカルにより化合物が還元されて原子が生成するという

報告がある^{1)3)4)8)~17)}。炎中で生成する自由原子の割合は原子化効率 β 値として定義されている¹⁸⁾¹⁹⁾が, β 値を直接測定した報告は Koirtyohann ら²⁰⁾の希土類元素についての報告以外にない。Koirtyohann らは炎中の酸化物を分子スペクトルの発光強度により, 原子を原子吸光により測定して β 値を求めた。Sugden ら²⁾は水素-酸素-窒素炎中のアルカリ金属の発光強度から原子化された割合を求めたが, 他にも発光強度から求めた報告がある^{1)12)13)21)~23)}。Galan¹⁸⁾のようにアセチレン-一酸

* 東京大学物性研究所: 東京都港区六本木 7-22-1