

The separation of homologous compounds of aliphatic monoalcohols and glycols was investigated by high performance liquid chromatography as their 3,5-dinitrobenzoates. The aliphatic alcohols were quantitatively converted to corresponding 3,5-dinitrobenzoates in a pyridine solution. The molar absorbance of the derivatives at 254 nm, 1.0×10^4 for monoalcohols and 2.08×10^4 for glycols, facilitated the use of UV detection. The mixtures of alcohols of carbon numbers of C_1 to C_6 were chromatographed by an ODS-column (RP-18, 25 cm) with methanol-water (55/45) as a mobile phase. The mixtures of alcohols of C_1 to C_{12} were completely separated by a gradient elution technique. Glycols such as poly-methylene, poly-ethylene glycol were separated according to the corresponding

methylene unit by a polymer column with methanol-2,2,4-trimethylpentane(95/5) as a mobile phase. This method was applied to clarify the molecular distribution in the commercially available PEG-200, PEG-400 and PEG-600, and could be applicable for the determination of trace amount of alcohols.

(Received Sept. 11, 1980)

Keyword phrases

high performance liquid chromatography of aliphatic alcohols; derivatization, 3,5-dinitrobenzoates; quantitative analysis, response factor, UV-detector (254 nm); glycols, PEG-200, PEG-400, PEG-600.

アゾ系陽イオン染料を用いる鉄(II)-2-ニトロソ-1-ナフトール-4-スルホン酸キレート陰イオンの溶媒抽出

本水 昌二[®], 桐栄 恭二*

(1980 年 11 月 28 日受理)

鉄(II) イオンは 2-ニトロソ-1-ナフトール-4-スルホン酸 (H_2R) と 1:3 の比で反応し 4 価キレート陰イオン (FeR_3^{4-}) を生成する. このキレート陰イオンは 1-アルキル-4-(4-ジエチルアミノフェニルアゾ)-ピリジニウムイオン (C^+) とイオン会合体を生成しクロロホルムに抽出される. C^+ としてエチル及びプロピル誘導体を用いたときの抽出定数 ($\log K_E$) はそれぞれ 17.83, 19.44 であった. 過剰の試薬が R_2^- 型として存在する pH 領域 ($pH > 8.2$) で抽出すればキレート陰イオンのみを定量的に抽出することができる. FeR_3^{4-} の抽出にはプロピル誘導体が最適であり, クロロホルム中での吸収極大波長は 555 nm, この波長でのモル吸光係数は $2.1 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった.

1 緒 言

一般にスルホン基を持つキレート試薬はそれ自身水溶性であり, 又水溶性キレート陰イオンを生成するので吸光光度定量用試薬として重要なものが多い. 1950 年代後半にかけて Ziegler ら¹⁾²⁾ はこのようなスルホン基を持つキレート陰イオンもトリブチルアンモニウムイオンやテトラフェニルアルソニウムイオン, テトラフェニルホスホニウムイオンなどを用いてクロロホルムなどに抽出できることを示し, 金属イオンの吸光光度定量に応用した. これ以後対陽イオンとしてジフェニルグアニジニ

ウムイオン³⁾, 長鎖アルキルアンモニウムイオン⁴⁾ などを用いる抽出-吸光光度法が多数開発された. 著者らは長鎖アルキルアンモニウムイオンを用いる抽出-吸光光度法においてしばしば遭遇する陰イオンによる影響及び大きな試薬空試験値による影響の低減化による改良法について考察し, 種々の応用例について報告した^{5)~12)}. しかし, 既報の抽出-吸光光度法はすべて無色の対陽イオンを用いる抽出系のため, 着色キレートの吸収を利用するものであり, あまり高感度化は期待されない. そこでキレート陰イオンの抽出に有色の対陽イオンを用い, その対陽イオンの吸収を利用する高感度化について検討した. その結果, アゾ系陽イオン染料がこの目的に最も好適であることが分かった. この種の陽イオン染料は著者

* 岡山大学理学部化学教室: 岡山県岡山市津島中 3-1-1

らにより既に洗剤の定量にも応用されている¹³⁾¹⁴⁾。又、無機・有機陰イオンとの会合体の抽出挙動及びイオン会合性試薬としての若干の実例についても既に著者らにより報告されている¹⁵⁾。

本報告は鉄(II)イオンと2-ニトロソ-1-ナフトール-4-スルホン酸(ニトロソ-NW酸, H_2R と略記)とのキレート陰イオン, FeR_3^{4-} 、の有色アゾ系陽イオン染料による溶媒抽出についての検討結果及び鉄(II)の高感度吸光光度法開発の可能性について述べたものである。

2 試薬及び装置

2.1 試薬

ハロゲン化1-アルキル-4-(4-ジエチルアミノフェニルアゾ)-ピリジニウム(アゾ系陽イオン染料, アルキル-DEPAP・X と略記): Faessiger ら¹⁶⁾の方法に従い, 4-(4-ジエチルアミノフェニルアゾ)-ピリジンを合成し, 水-エタノール混合溶媒から再結晶する。再結晶生成物をベンゼンに溶解し, ハロゲン化アルキル(ヨウ化メチル, ヨウ化エチル, ヨウ化プロピル, 臭化ブチル及び臭化ベンジル)の共存下(5~8)時間還流し, *N*-アルキルピリジニウム塩を合成する。結晶生成物を濾紙で濾過し, 十分にベンゼンで洗い, 減圧下デシケーター中で乾燥する。

アルキル-DEPAP・Cl 水溶液: 乾燥したアルキル-DEPAP・X を水に溶解し, 陰イオン交換樹脂(Dowex SBR-P, Cl^- 型)カラム(直径約2cm, 長さ約20cm)に通す。流出液をメスフラスコに集め, 標線まで水を加える。なお, 陽イオン染料の正確な濃度が必要な場合には陽イオン染料のモル吸光係数より求める。すなわち, 過剰のアゾ陽イオン存在下濃度既知の1価陰イオン(スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルイオン又は過塩素酸イオン)をクロロホルムに完全に抽出し, 吸収極大波長の吸光度よりモル吸光係数(ϵ)を求める。次に, 過剰の1価陰イオンの存在下, 適宜希釈した陽イオン染料水溶液をクロロホルムと振り混ぜ, アゾ陽イオンを完全に抽出する。有機相の吸光度を前述の波長において測定し, 見掛けのモル吸光係数(ϵ_{app})を求める。 $(\epsilon_{app}/\epsilon) = f$ がアゾ陽イオン溶液の濃度のファクターである。

2-ニトロソ-1-ナフトール-4-スルホン酸(ニトロソ-NW酸, H_2R と略記): 市販品は不純物をかなり含み, 試薬空試験値が高くなる場合があるので, 塩酸酸性水溶液から再結晶する必要がある。この研究においては1-ナフトール-4-スルホン酸を亜硝酸ナトリウムでニトロソ化し¹⁷⁾, 2回再結晶を繰り返したものを水に溶解して用いた。なお, 再結晶後減圧デシケーター中で乾燥したものは4分子の結晶水を含むことがカルフィッシャー法で確認されている⁶⁾。

鉄(II)標準溶液: 市販特級品のモール塩 $\{FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O\}$ を少量の硫酸(約0.2M)と硫酸ヒドロキシルアンモニウム(1%)を含む水溶液に溶解し, $1 \times 10^{-2} M$ 溶液を調製する。使用に際し正確に希釈して用いた。

緩衝溶液: 酢酸-酢酸ナトリウム($pH=6$, 1M), リン酸塩(K_2HPO_4 , 0.5M, $pH=8.6$)及びアンモニア-硫酸アンモニウム($pH=9.3$, 1M)緩衝溶液を用いた。

その他の試薬はすべて市販特級品をそのまま用いた。

2.2 装置

分光光度計: 島津 QV-50 分光光度計及び島津 UV-300 自記分光光度計を用い, 光路長 10mm のガラス製吸収セルで測定した。

振り混ぜ機: イワキ製 KM 式万能シェーカーを用い, 水平に振り混ぜた。

3 実験結果

3.1 鉄(II)イオンとニトロソ-NW酸のキレート生成反応

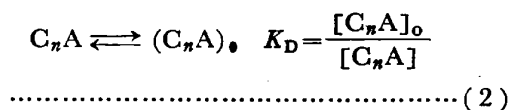
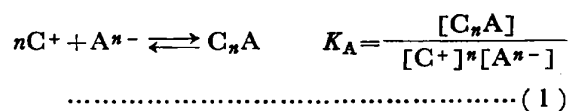
既報¹⁸⁾で検討したように, 鉄(II)イオンは pH 4~8.5 の水溶液中でニトロソ-NW酸(H_2R)と1:3の比で反応する。従って生成錯体は FeR_3^{4-} となる。いったん生成した錯体は安定であり, 少量の EDTA の添加あるいは 8.5~10 付近の pH においても安定に存在する。

3.2 鉄(II)-ニトロソ-NW酸キレート陰イオンの溶媒抽出

既報¹⁸⁾のように, 鉄(II)-ニトロソ-NW酸キレート陰イオンは対陽イオンとして第4級アンモニウムイオンのゼフィラミンを用いれば1:4の比の会合体を形成し, クロロホルムに抽出される。しかし, 市販の有色の陽イオン(マラカイトグリーン, ブリリアントグリーン, クリスタルバイオレット, エチルバイオレット, ローダミン B, メチレングリーン及びメチレンブルー)を用いる場合には鉄キレート陰イオンはほとんど抽出されなかった。なお, 抽出溶媒としてはニトロベンゼン, 1,2-ジクロロエタン, クロロホルム, クロロベンゼン, MIBK, ベンゼン及び四塩化炭素について検討した。対イオンとしてアゾ系染料陽イオンを用いると, 鉄キレート陰イオンは1,2-ジクロロエタン, クロロホルムによく抽出される。なかでもクロロホルムはキレート陰イオンを最も良く抽出し, かつ試薬空試験液の吸光度が小さいので最適の抽出溶媒といえる。従って, 本実験ではクロロホルムを用いることにした。

3.3 鉄(II)-ニトロソ-NW酸キレート陰イオンとアゾ系染料陽イオンのイオン会合体の抽出定数

陽イオン(C^+)と陰イオン(A^{n-})とのイオン会合体の最も単純な抽出機構は式(1)と式(2)で表される。



ここで ()_o 及び []_o は有機相の会合体及びその濃度を示す。又抽出定数 K_E は式 (3) で定義される。

$$K_E = \frac{[C_nA]_o}{[C^{+}]^n [A^{n-}]} = K_A \times K_D \quad (3)$$

1価-1価イオン会合体の場合には、既報¹⁵⁾ のように陽イオンの両相間の分配比 D の逆数 D^{-1} を水相中の対陰イオンの濃度の逆数 $[A^{-}]^{-1}$ に対してプロットすることにより、その切片及び傾きから K_D , K_E を求めることができるが、 n が2以上の陰イオンに対してはこの手法は適用できない。そこで、 $n=4$ の鉄-ニトロソ-NW酸キレート陰イオンの場合には式 (1) の水相中の会合体の濃度 $[C_4FeR_3]$ がキレートイオンの濃度 $[FeR_3^{4-}]$ に対して無視でき、更に陽イオン濃度 $[C^{+}]$ に対しても無視できるものとして抽出定数を求めた。なお、用いたキレート濃度は 10^{-6} M オーダーであり、又陽イオン濃度も 10^{-4} M オーダーであるので、両相における多量体生成も無視できるものとした。実験は次のように行った。

鉄(II) イオン (5×10^{-6} M) 50 ml を分液漏斗に採り、これに硫酸ヒドロキシルアンモニウム溶液 (0.5 %) 5 ml, ニトロソ-NW 酸 (10^{-3} M) 5 ml 及びリン酸塩緩衝液 (pH=8.6) 5 ml を加えて混合し 10 分間放置する。これにエチル-DEPAP·Cl (2×10^{-3} M) 5 ml {又はプロピル-DEPAP·Cl (1×10^{-3} M) 5 ml} を加え、クロロホルム 50 ml と 15 分間振り混ぜる。水相を捨て、有機相をエチル-DEPAP·Cl (2×10^{-4} M) 水溶液 (pH=8.6) 50 ml {又はプロピル-DEPAP·Cl (1×10^{-4} M) 水溶液 (pH=8.6) 50 ml} と振り混ぜて過剰のニトロソ-NW 酸を除く。両相分離後、有機相の吸光度を 556 nm (又は 555 nm) で測定しておく (A_{in} とする)。この有機相 5 ml を共せん付き試験管に採り、これに濃度既知のエチル-DEPAP·Cl (又はプロピル-DEPAP·Cl) を含むイオン強度 0.1 (リン酸水素ニカリウムで調整) の水溶液 5 ml を加え、15 分間振り混ぜて抽出平衡に到達させる。両相分離後有機相の吸光度を 556 nm (又は 555 nm) で測定する (この吸光度を A とする)。同様な操作を鉄を含まない溶液についても行い、これらの吸光度を試薬空試験値として前述の A_{in} 及び A から差し引

き補正する。補正された A_{in} と A 及び抽出平衡後の水相中の陽イオン染料の濃度を用いて抽出定数を計算する。Table 1 にエチル-DEPAP 及びプロピル-DEPAP について得られた結果を示す。Table 1 には参考までにニトロソ-NW 酸 (H₂R) の HR⁻, R²⁻ 型の抽出定数¹⁵⁾ も示している。

Table 1 Extraction constants, $\log K_E(A^{n-})$, for iron(II)-nitroso-NW acid complex anion with ethyl- and propyl-DEPAP cations

Azo-dye cation	A ⁿ⁻		
	FeR ₃ ⁴⁻	R ²⁻	HR ⁻
ethyl-DEPAP	17.83±0.22	5.14±0.25	3.26±0.11
propyl-DEPAP	19.44±0.31	5.99±0.27	3.86±0.08

H₂R: 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid (Nitroso-NW acid);
Aqueous phase: pH=8.6, $\mu=0.1$; Organic phase: Chloroform

Fig. 1 は横軸にエチル-DEPAP と各種陰イオンとの会合体の抽出定数 ($\log K_E(A^{n-})/n$) の値を取り、縦軸に各種陽イオン (メチル-DEPAP, プロピル-DEPAP, ブチル-DEPAP, ベンジル-DEPAP 及びゼフィラミン) に対する抽出定数値をプロットしたものである。いずれも良い直線関係を示し、この直線上にキレートイオン及びニトロソ-NW 酸イオンの値もほぼのっている。この直線関係を利用すれば、抽出定数未知の陰イオンに対する $\log K_E$ の値も予測することが可能である。

3.4 鉄(II) イオンの抽出-吸光度定量

Fig. 2 はアルキル-DEPAP の濃度に対する鉄キレート陰イオン、ニトロソ-NW 酸の HR⁻ 及び R²⁻ 型イオンの抽出率を Table 1 の抽出定数を用いて計算しプロットしたものである。各曲線において、抽出率 50 % を与える $\log [C^{+}]$ の値が $\{\log K_E(A^{n-})/n\}$ の値となる。Fig. 2 よりエチル-DEPAP の場合 $\log [C^{+}] = -3.7$ ($[C^{+}] = 2 \times 10^{-4}$ M) 付近とすれば鉄キレート陰イオンはほぼ 100 % 抽出されるが、R₂⁻ 型のニトロソ-NW 酸はほとんど抽出されないことが分かる。プロピル-DEPAP の場合には $\log [C^{+}] = -4$ ($[C^{+}] = 10^{-4}$ M) 付近でキレートはほぼ 100 % 抽出されるが、R²⁻ はほとんど抽出されない。しかし、いずれのアルキル-DEPAP においても HR⁻ 型のニトロソ-NW 酸の抽出率をほぼ 0 % とし、キレートイオンの抽出率を 100 % にするような濃度範囲は存在しない。すなわち、過剰のニトロソ-NW 酸は R²⁻ 型で存在させなければならない。ニトロソ-NW 酸の水酸基のプロトン解離定数 (pK_a) は 6.16¹⁵⁾ であるので、抽出時の pH は約 8.2

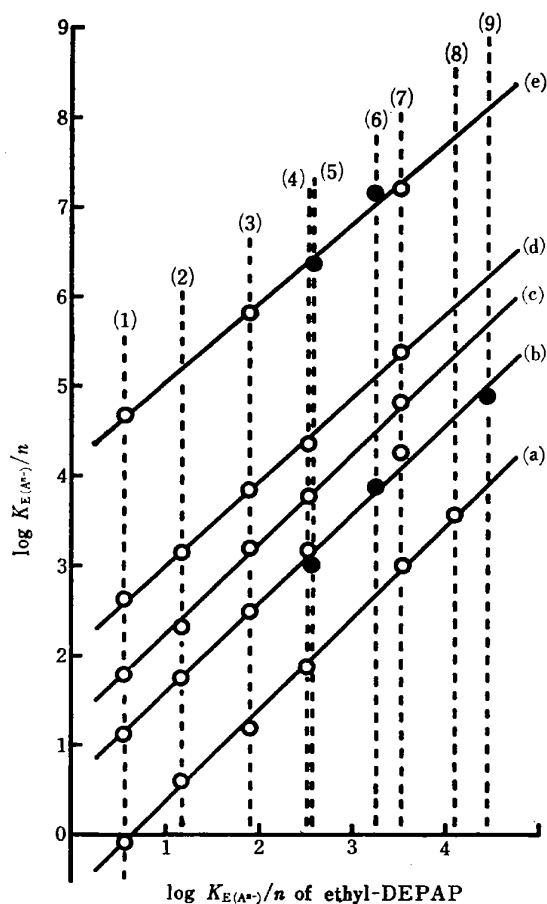


Fig. 1 Plots of $\log K_E(A^{n-})/n$ against $\log K_E(A^{n-})/n$ of ethyl-DEPAP

Cations : (a) Methyl-DEPAP, (b) propyl-DEPAP, (c) butyl-DEPAP, (d) benzyl-DEPAP, (e) Zephiramine; Anions : (1) Cl^- , (2) benzoate, (3) Br^- , (4) benzene sulfonate, (5) nitroso-NW acid (R^{2-}), (6) nitroso-NW acid (HR^-), (7) I^- , (8) ReO_4^- , (9) FeR_3^{4-} ; The values of $\log K_E$ for anions (1~8) were obtained in the previous work¹⁵⁾

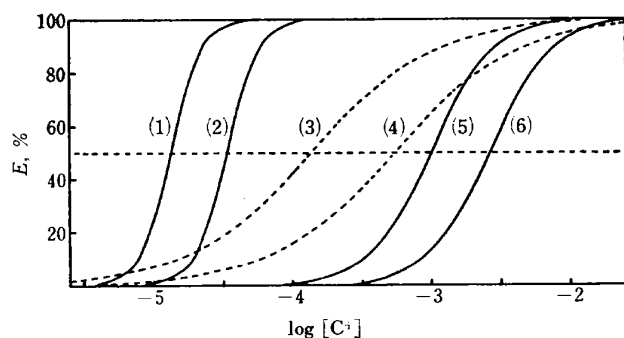


Fig. 2 Percentage extraction of FeR_3^{4-} , HR^- and R^{2-} against the concentration of dye cation

H_2R : Nitroso-NW acid; (1), (2) FeR_3^{4-} ; (3), (4) HR^- ; (5), (6) R^{2-} ; (1), (3), (5) Propyl-DEPAP; (2), (4), (6) Ethyl-DEPAP

以上で行えばよい。そこで、この実験では試薬空試験液の吸光度をできるだけ小さくするために、キレート生成後アンモニア-硫酸アンモニウム緩衝液で pH を約 9 付近にまで上げて抽出を行うこととした。

実際の抽出-吸光度法の操作は次のように行った。

鉄イオンを含む試料溶液 5 ml を共せん付き試験管 (容量約 25 ml) に採り、硫酸ヒドロキシルアンモニウム溶液 (0.5%) 0.5 ml, ニトロソ-NW 酸水溶液 (10^{-3} M) 0.5 ml, 酢酸塩緩衝液 (pH=6) 0.5 ml を加え室温で約 10 分間放置し反応させる。これに適量の陽イオン染料水溶液を加え、アンモニア緩衝液 (pH=9.3) 0.5 ml 及びクロロホルム 5 ml を加えて 15 分間振り混ぜる。両相分離後有機相の吸光度を吸収極大波長において測定する。

Table 2 には前述の操作法により得られた最適陽イオン染料濃度、キレート陰イオン抽出種のモル吸光係数及び試薬空試験液の吸光度を示す。検量線はいずれの陽イオン染料においても良い直線性を示す。ベンジル-DEPAP 及びブチル-DEPAP は抽出性が良すぎるので試薬空試験値が高くなり好ましくない。反対にメチル-DEPAP は抽出性が悪いいため多量添加する必要がある。実用分析的にはモル吸光係数が大きく、しかも試薬空試験値の小さいプロピル-DEPAP を用いるのが最も良い。Fig. 3 にはプロピル-DEPAP を用いたときの吸収曲線を示す。吸収極大波長 555 nm における試薬空試験液の吸光度は約 0.1 であるが、この吸光度の一部はニトロソ-NW 酸 (あるいは不純物) の会合体によるものであり、一部は使用した薬品中の微量の鉄によるものである¹⁹⁾。

Table 2 The molar absorptivities (ϵ) of the iron complexes in chloroform

Cation	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ ($\times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Absorbance of reagent blank	Cation added
Methyl-DEPAP	557	19	0.130	2 ml of 2×10^{-3} M
Ethyl-DEPAP	556	21	0.134	1 ml of 2×10^{-3} M
Propyl-DEPAP	555	21	0.109	0.5 ml of 10^{-3} M
Butyl-DEPAP	556	18	0.190	1 ml of 2×10^{-4} M
Benzyl-DEPAP	562	19	0.233	1 ml of 2×10^{-4} M

Aqueous phase : 5 ml of iron soln. + 0.5 ml of $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ (0.5%) + 0.5 ml of nitroso-NW acid soln. (10^{-3} M) + 0.5 ml of buffer soln. (pH=6) + 0.5 ml of buffer soln. (pH=9.3) + alkyl-DEPAP soln. listed in the last column; Organic phase : 5 ml of chloroform

4 結 語

スルホン基を持つキレート試薬と染料陽イオンを用いる金属イオンの高感度吸光度法開発を目的として、鉄

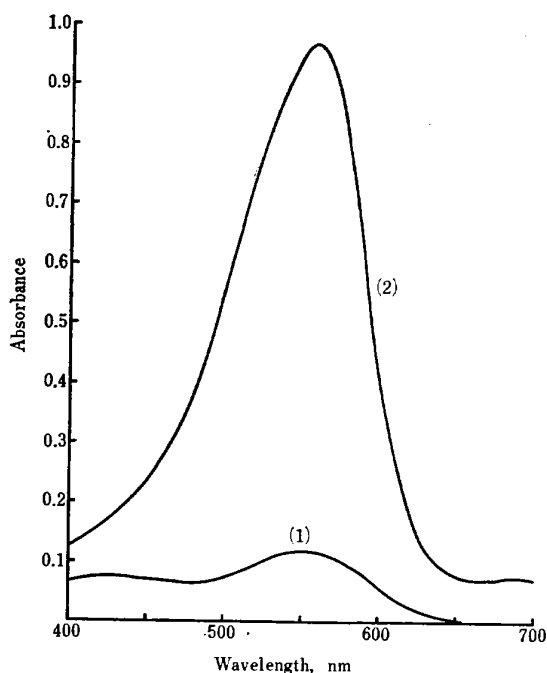


Fig. 3 Absorption spectra of the ion associate of iron(II)-nitroso-NW acid complex anion with propyl-DEPAP and the reagent blank in chloroform

Nitroso-NW acid: 1×10^{-4} M; Propyl-DEPAP: 1×10^{-4} M; (1) Reagent blank; (2) $[Fe(II)] = 4 \times 10^{-6}$ M

(II) イオンと安定なキレートを生成するニトロソ-NW 酸について検討した。結果は次のとおりである。

(1) スルホン基を持つキレート陰イオンの抽出に好適な陽イオン染料としてはアゾ系陽イオン染料しか見当たらなかった。今回用いたアゾ系陽イオン染料は比較的感受度が高いということと、アルキル基を変えることにより種々の抽出性のものを容易に合成することができることも大きなメリットである。

(2) 抽出溶媒としてはクロロホルムが最適である。

(3) 鉄-ニトロソ-NW 酸キレート陰イオンの抽出にはプロピル-DEPAP が試薬空試験値が小さく、かつモル吸光係数が $2.1 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と大きく好適な対陽イオンである。

(4) 各種陰イオンの抽出性は次の順序で小さくなる。 $FeR_3^{4-} > HR^- > R^{2-}$ 。従って過剰のニトロソ-NW 酸 (H_2R) が R^{2-} 型で存在する pH において抽出すればキレート陰イオンのみをほぼ選択的に抽出できる。このような抽出性の違いは、一般に金属に配位する水酸基と、配位に関与しないスルホン基を持つ $HO-R-SO_3H$ 型のキレート試薬においてみられるものであり、応用性は極めて大きいと思われる。

文 献

- 1) M. Ziegler, O. Glemser, N. Petri: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **153**, 415 (1956), **154**, 170 (1957).
- 2) M. Ziegler, O. Glemser: *Angew. Chem.*, **68**, 522 (1956).
- 3) ドーজনニュース, No. 14, p. 6 (1979).
- 4) 上野景平: 分化, **20**, 739 (1971).
- 5) S. Motomizu, K. Tôei: *Anal. Chim. Acta*, **89**, 167 (1977).
- 6) S. Motomizu, K. Tôei: *Anal. Chim. Acta*, **97**, 335 (1978).
- 7) 本水昌二, 桐栄恭二: 分化, **27**, 213 (1978).
- 8) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Tôei: *Analyst (London)*, **103**, 745 (1978).
- 9) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Tôei: *Anal. Chim. Acta*, **104**, 369 (1979).
- 10) 桐栄恭二, 本水昌二: ぶんせき, **1979**, 65.
- 11) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Tôei: *Talanta*, **27**, 33 (1980).
- 12) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Tôei: *Analyst (London)*, **105**, 955 (1980).
- 13) 樋口慶郎, 門家重治, 下石靖昭, 宮田晴夫, 桐栄恭二: 分化, **29**, 180 (1980).
- 14) K. Higuchi, Y. Shimoishi, H. Miyata, K. Tôei, T. Hayami: *Analyst (London)*, **105**, 768 (1980).
- 15) S. Motomizu, K. Tôei: *Anal. Chim. Acta*, **120**, 267 (1980).
- 16) R. W. Faessiger, E. V. Brown: *Trans. Kentucky Acad. Sci.*, **24**, 106 (1963). (Chem. Abstr., **60**, 14465).
- 17) 桐栄恭二, 本水昌二: 日化, **92**, 92 (1971).
- 18) K. Tôei, S. Motomizu, T. Korenaga: *Analyst (London)*, **100**, 629 (1975).
- 19) K. Tôei, S. Motomizu, T. Korenaga: *Analyst (London)*, **101**, 974 (1976).

☆

Solvent extraction of chelate anion of iron(II)-2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid with azo-dye cation. Shoji Motomizu and Kyoji Tôei (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi, Okayama)

A highly sensitive spectrophotometric method was developed for the determination of iron(II), by using a chelating agent containing sulfonic acid group and a cationic dye (C^+) and measuring the absorbance of the dye in the ion associate formed. The chelate anion of iron(II) with 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid (nitroso-NW acid, H_2R) could be extracted into chloroform in the presence of 1-alkyl-4-(4-diethylaminophenylazo)pyridinium ion as a counter ion. The alkyl groups examined were methyl, ethyl, propyl, butyl and benzyl. The extraction constants, $\log K_E$, for the chelate anions with the ethyl and propyl derivatives of the azo-dye cation were 17.83 and 19.44, respectively. The extractability of the iron(II) chelate, FeR_3^{4-} , and the deprotonated forms of nitroso-NW acid, HR^- and R^{2-} , into an organic solvent decreased

in this order. For instance, R^{2-} was hardly extracted into chloroform but FeR_3^{4-} was very easily extracted. When propyl derivative was used at a concentration of 10^{-4} M, iron(II) ion was selectively and quantitatively extracted into chloroform from a solution adjusted to $pH > 8.2$. The molar absorptivity of the extracted species (C_4FeR_3) was $2.1 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 555 nm.

(Received Nov. 28, 1980)

Keyword phrases

solvent extraction of chelate anion with dye cation; iron(II)-2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid chelate; 1-propyl-4-(4-diethylaminophenylazo)-pyridinium ion; spectrophotometry.

☆

☆

☆

☆