HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	モノアルミニウムイオンの定量法
Author(s)	永山, 政一; 後藤, 克己; 四ツ柳, 隆夫
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 495-509
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40733
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_495-510.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

モノアルミニウムイオンの定量法

永山政一
後藤克己
四ツ柳隆夫

Determination of Mono-Aluminum Ions

Masaichi NAGAYAMA
Katsumi GOTO
Takao YOTSUYANAGI

Abstract

Studies were made of the accurate determination of monoaluminum ions in solution in the presence of high concentrations of polynuclear aluminum ions and some modifications were made to the 8-quinolinolate extraction method presented in an eariler paper.

The previous method was not successfuly applied to this kind of system, since the depolymerization of polynuclear ions was too fast to be ignored and the formation of emulsion of water in the solvent layer during extraction strongly disturbed the persuit of experiment.

It was found that the emulsion can be completely destroyed within a few seconds by an addition of a suitable amount of anionic surfactants such as sodium laurylsulfate. The rate of depolymerization of the polynuclear species was examined in solutions of 8-quinolinol buffered with NaOAc and HOAc and the result showed that the reaction proceed linearly with time in the initial period, so that the concontration of the 8-quinolinolate, C_T, extracted at any reaction time, t, can be given by the equation:

$$C_T = C_M + k_2 t$$

where C_M is the concentration of the 8-quinolinolate produced from the mononuclear species intitially present in solution and k_2 is a constant depending on the concentrations of the polynuclear species, acetate, hydrogen ion and 8-quinolinol.

Thus, if $C_T - t$ plots are made for different conditions of depolymerization i. e, for different k_2 values, straight lines having different slopes are obtained and the value of C_M can be determined from the point of intercept of the extrapolations of these stright lines. An Arrhenius polt of k_2 gave an activation energy of about 15 Kcal.

It is thus demonstrated that this method of determining monoaluminum ions provides a new method of studying the hydrolysis of aluminum ions in solution.

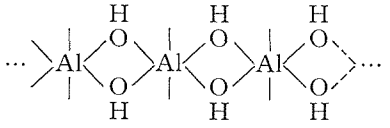
目　　次

1. 緒　　論 …… 2
2. 定量法の原理 …… 3
3. 試薬および分析操作 …… 4
4. 実験結果および考察 …… 5
4·1 エマルジョンの破壊法 …… 5
4·2 時間的因子の検討 …… 6
4·3 ポリマーの解重合反応に関する検討 …… 7
4·3·1 温度因子の影響 …… 8
4·3·2 ポリマーの濃度による影響 …… 8
4·3·3 8-キノリノールおよび酢酸イオンの影響 …… 11
4·3·4 pH の 影 響 …… 11
4·4 分析例および反応時間について …… 13
5. 総　　括 …… 13

1. 緒　　論

アルミニウムイオンが水溶液中において，加水分解反応を起すと，水酸化物の沈澱する以前に，次に示すような μ-ヒドロオキソ橋によって結合した多核錯体（ポリマー）を生ずる。

$$n\,Al(OH_2)_6^{3+} + mOH^- \rightleftharpoons Al_n(OH)_m(OH_2)_{6n-m}^{(3n-m)+} + m\,H_2O$$



（結合様式）

このことについては，かなり古くから多くの研究者によって報告されてきたが[1)~4)]，多核錯体の生成機構や平衡関係についての知見は，大部分推定の域を出ないものであった。このような問題を解明することは，水処理において，アルミニウム塩を凝集剤として使用する場合など，一般に，アルミニウム塩の加水分解反応が問題となるような工業操作に対し，極めて重要である。

加水分解平衡にある系の中から，ある特定の形態のイオンを他から区別して定量する方法の確立は，平衡状態を解明するうえで重要なものであるにもかかわらず，今までに，このような試みがなされた例は非常に少ない。アルミニウム塩に関しては，イオン交換樹脂に対する反応性の差異を利用して，重合の進行したコロイド状アルミニウムとイオン状アルミニウムとを分離した田中[5)]および，Al^{3+} イオンを，ポリマーの共存する溶液の中からミョウバンとして析出させて分離した田部の報告があるだけである。田部の方法は相当濃度の高い所でしか利用できないばかりか，解重合反応による誤差を含むおそれがあり，また，田中の方法は，一応の分離は可能であっても，分離した錯体の形態が明らかとならなければ，それ以上の解析は困難である。

水溶液中のアルミニウムイオンの定量法[7]には，8-キノリノール塩法，アルミノン法，ヘマトキシリン法などの多くの実用化されている方法があるが，その方法によって実際に定量されるイオンの形が明らかになっているものはごくまれである。後藤ら[8]は，Gentryら[9]やWibeleyら[10]が開発した8-キノリノール塩（オキシン塩）抽出法を改良して，コロイド状アルミニウムの共存する溶液中のイオン状アルミニウムを定量する方法を発表した。次いで，大蔵ら[11]は，前述の定量法によって定量されるイオン状アルミニウムの形態について，先に，Jahrら[12]によって報告された，KNO_3–H_2O 系の共晶点降下を利用する塩-氷点法を用いて研究し，比色定量されるイオンの重合度はほとんど1であることを明らかにした。

しかし，$[Al]_{Total}>5\times10^{-4}$ M，pH>4.5～5 のような溶液に，前述の定量法を適用すると，多量に溶存するポリマーのために，有機溶媒層がエマルジョンとなって抽出分離が全く不可能となり，また，なんらかの方法によって溶媒層を分離できた場合でも，ポリマーの解重合によってモノマー（Al^{3+}, $Al(OH)^{2+}$ など）が生じ，これがかなりの誤差となって，正確な定量はできなかった。

本報においては，抽出時に生ずる安定なエマルジョンをすみやかに破壊する方法を見いだし，次に，ポリマーと8-キノリノールおよびその他の試薬との反応，温度の影響などについて検討を加え，ポリマーの解重合によって生ずる誤差を消去する方法を決定し，多量のポリマーが共存する溶液中のモノマーの定量法を確立した。

2. 定量法の原理

ポリマーとモノマーが平衡状態にある溶液に，8-キノリノール（オキシン；HOX で表わす）を添加して，一定時間（t）反応させたのちに生ずるアルミニウム8-キノリノール塩（$Al(OX)_3$）の濃度（C_T）は次に示す(3)式によって与えられる。

$$Al^{+3}+3\,OX^- \rightleftharpoons Al(OX)_3 \tag{1}$$

$$Al_n \rightleftharpoons n\,Al^{3+} \tag{2}$$

$$C_T = C_M + C_P \tag{3}$$

ただし，C_M はポリマーと平衡に存在していたモノマーから生じた8-キノリノール塩の濃度，C_P は時間（t）までに解重合して生じたモノマーによる8-キノリノール塩の濃度，また，Al_n は重合度 n のポリマー（配位水および OH^- 基を省略）である。また，この解重合反応は，酢酸—酢酸ナトリウム緩衝溶液を使用して pH を一定とした場合，あとに述べるように，アルミニウム濃度，酢酸イオンおよび8-キノリノールの濃度に依存する。通常の定量条件においては，(1) の反応は (2) に比べて非常に速い反応である。したがって，C_P の生ずる反応速度は次式で与えられる。

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1\,[Al_n]^{x_1}[OX^-]^{x_2}[OAc^-]^{x_3} \tag{4}$$

ただし，x_1, x_2, x_3 は各々の次数であり，k_1 は速度恒数である。

解重合反応は比較的遅い反応であるから，そのごく初期の場合を考えると，反応に関与する各化学種の濃度が初濃度からほとんど変化しないと見なせるので (5) 式のように，見かけ上は 0 次反応となる。

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 [\mathrm{Al}_n]_0^{x_1} [\mathrm{OX}^-]_0^{x_2} [\mathrm{OAc}^-]_0^{x_3} = k_2 \tag{5}$$

すなわち，(5) を積分して，$t=0$ では $C_P=0$, を代入すると，$C_P=k_2t$ となる。これを (3) に代入して，

$$C_T = C_M + k_2t \tag{6}$$

したがって，C_T は反応時間の一次関数となるから，原理的には，2 点 (C_{T_1}, t_1), (C_{T_2}, t_2) の測定値から C_M を求めることができる。また，$[\mathrm{OAc}^-]$, $[\mathrm{OX}^-]$ などのような解重合反応の条件が変っても，一定の試料溶液を用いる限り，C_M は一定であり，k_2 が変化するだけである。したがって，反応条件を変えて行なった実験によって得られる直線群は，$t=0$ において，一点 $(C_M, 0)$ を通る。

以上のように，速度論的方法によって，ポリマーの解重合による誤差を消去することができる。

3. 試薬および分析操作

3·1 試　　薬

1) 8-キノリノール溶液： 8-キノリノール 2.0 gr を 5.0 mℓ の氷酢酸に溶解し，蒸溜水を加えて 200 mℓ とする。

2) 酢酸ナトリウム溶液： 2.0 M。

3) ラウリル硫酸ナトリウム溶液： 2% 水溶液。

4) クロロホルム。

5) 硫酸ナトリウム (無水)： 結晶のまま脱水剤として使用。

6) 粉末ろ紙。

7) 硝酸アルミニウム溶液： 1.0 M, $([NO_3^-]/[Al^{3+}])=3$; 市販の硝酸アルミニウム $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ は一般に $[NO_3^-]/[Al^{3+}]<3$ であるから，不足分を HNO_3 を用いて補なった。

8) 塩基性硝酸アルミニウム溶液： 硝酸アルミニウム溶液を適当に希釈して，はげしくかきまぜながら 0.1 N または 1 N の KOH もしくは NaOH を添加して $[Al]=2\times10^{-4}$ M～10^{-2} M, pH＝4.5～6.0 の塩基性溶液を調製し，試料とした。この塩基性塩溶液は安定であり，長期間放置しても沈澱を生じなかった。なお，使用した試薬はすべて特級品である。

3·2 分 析 操 作

蒸溜水 10 mℓ, 8-キノリノール溶液 2～5 mℓ, 酢酸ナトリウム溶液 1～4 mℓ を分液ろ斗に

入れてよく振りまぜる。8-キノリノール溶液の添加量は試料溶液中の全アルミニウム濃度によって加減し，同時に，抽出 pH を一定に保つために酢酸ナトリウム溶液の添加量も加減する。たとえば，2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mℓ の 8-キノリノール溶液を加える場合に酢酸ナトリウム溶液をそれぞれ 1.4, 2.0, 2.6, 3.35 mℓ 添加する (pH≒5.2)。クロロホルム 10 mℓ を静かに加え，直ちに，0.06 mg 以下のモノアルミニウムイオンを含む適当量 (5～20 mℓ) の試料溶液を加える。クロロホルム層と混合しないように注意して，水層をゆっくりとかきまぜながら一定時間，8-キノリノールとアルミニウム錯体を反応させる。次に 5 秒間，はげしく振りまぜて，反応によって生じた 8-キノリノール塩を抽出し，すばやく，二層に分離する。安定なエマルジョンが生じて分離できない場合には，直ちに，数 mℓ のラウリル硫酸ナトリウム (S. L. S.) 溶液を添加し，分液ろ斗をゆすってエマルジョンを破壊する。クロロホルム層を，まえもって，少量の粉末ろ紙を入れておいた試験管にとり，ふりまぜたのち，混合液を東洋ろ紙 No. 5 A を用いてろ過する。クロロホルム層中の水滴は無水硫酸ナトリウムを添加して除き，波長 390～420 mμ において，クロロホルム層の吸光度 (O. D.) を測定する

上述の操作を 2, 3 の反応条件 (k_2 が異なる) について反応時間を変えて行ない，(3) 式の "C_T–t_1" プロットをとり，その外挿線の交点からモノマーより生じた 8-キノリノール塩の濃度 C_M を求める。k_2 を変えるには，上述の操作に示した [OX^-] と [OAc^-] の組合せを用いるのが便利であろう。

4. 実験結果および考察

4·1 エマルジョンの破壊法

ポリマーの存在によって生ずるエマルジョンは非常に安定であり，ある場合には 24 時間以上放置しても破れなかった。また，ガラス棒によるかきまぜや，大量の中性塩による塩析に対しても安定であった。これはポリマーの存在によって生じた非常に界面活性の高い錯体によるものと考えられる。エマルジョンの持っている電荷と反対の電荷を持っている界面活性剤に消泡作用のあることを利用して，このエマルジョンの破壊を試みた。その結果アニオン系の界面活性剤の有効なことがわかった。

本定量法においては，ラウリル硫酸ナトリウム (S.L.S.) を使用したが，これは純物質を入手する都合によるものであった。Table 1 に示すように，S.L.S. には最適添加量があり，適量を添加した場合には 2～3 秒以内にエマルジョンを破壊できた。なお，最

Table 1. Effect of the amount of Sodium Laurylsulfate on the destruction of emulsion.

2%-SLS. (ml.)	Time elapsed before the destruction of emulsion (sec.)
0.1	Stable
0.3	10～15
0.4	2～ 3
0.5	2～ 3
0.7	20～30
0.9	60>
1.1	Stable

Stock solution; $[Al]_T = 1.0\times10^{-2}$ M, pH=5.26. 2 M-NaOAc Soution (2 m.), 8-quinorinol solution (2.0 ml.), stock solution (20 ml.). Experiments were carried out at room temperature (20°C).

適添加量は溶存するポリマーの濃度にほぼ比例している。

エマルジョンが破壊されても，S. L. S. とポリマーの反応によって生じたと思われるフロック状の沈澱によってクロロホルム層が濁ることがある。この濁りは，東洋ろ紙 No. 5 A によってろ別できるが，アルミニウム濃度の高い場合などにはろ過に 10 分間以上かかることがある。これは時間の損失であるばかりか，クロロホルムの蒸発による誤差や，解重合反応による誤差の原因ともなる。ろ過の遅い原因が，クロロホルム層中の水滴によるものと考えられるので粉末ろ紙を少量添加してろ過する方法を試みた。この結果，ろ過に要する時間を 30 秒以内におさえることができた。なお，粉末ろ紙による吸着や不純物による誤差についても検討したが，いずれの原因による誤差も全く認められなかった。

4·2 時間的因子の検討

分析操作中において，再現性および精度に重大な影響を及ぼす時間的因子は，(1) 分液ろ斗中の 8-キノリノール溶液に試料溶液を添加してから，抽出のためのふりまぜを開始するまで

Table 2. Effect of time factors on the result of determination.

t_2=6 sec. t_3=20 sec.		t_1=20 sec. t_3=20 sec.		t_1=20 sec. t_2=6 sec.	
t_1 (sec.)	*O. D*	t_2 (sec.)	*O. D*	t_3 (sec.)	*O. D*
20	0.178	6	0.178	20	0.178
35	0.221	20	0.190	35	0.178
60	0.271	40	0.194	55	0.180
		60	0.210		

Stock solution; $[Al]_T = 2.0 \times 10^{-3}$ M, pH = 4.96.
Reaction mixtures contained 2 N-NaOAc solution (2.6 ml.) and 2%-8-quinolinol solution (4.0 ml.), 10 ml. of stock solution was added. Temperature; 25°C.
t_1 = Time elapsed after the addition of sample to the separating funnel containing 8-qinilinol until the shaking of the funnel is started to extract the reaction products.
t_2 = Shaking time for the extraction.
t_3 = Time requierd for breaking the emulsion.

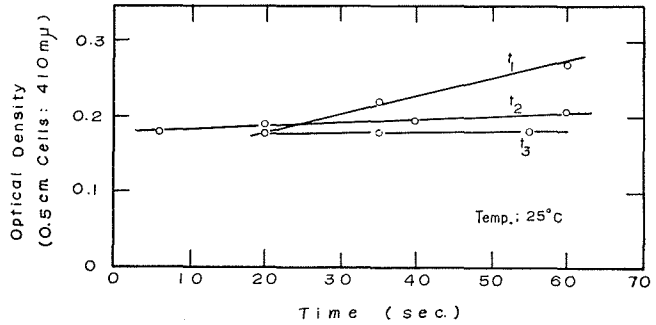


Fig. 1. Effect of time factors on the determination. (c.f. the data shown in Table 2)

の時間 (反応時間 : t_1), (2) 抽出のためのふりまぜ時間 (t_2), (3) 生じたエマルジョンを破壊するのに要する時間 (t_3) の 3 つである。t_1, t_2, t_3 の影響を同一の条件において比較した実験結果を Table 2 と Fig. 1 に示す。

Fig. 1 より，反応時間 (t_1) が最も大きな因子であり，t_2, t_3 については，もしも 5 秒以内におさえることができれば，その影響は t_1 に比べてほとんど無視できることがわかった。t_3 については，すでに前項 (4·1) において 2～3 秒で破壊できることがわかっているので問題はない。しかし，抽出時間 t_2 については，完全に抽出平衡に達するのに要する時間を求めなければならない。クロロホルム層がエマルジョンとならない場合については，5 秒間のふりまぜで抽出平衡に到達することが報告されているが[8]，エマルジョンとなる場合には，界面の状態が異なるので検討しなければならない。実験操作を次に示す。

アルミニウムイオンの大半がポリマーとなっている溶液を試料とする。濃度既知のモノマー (pH＝3.18, $[Al]_T=5\times10^{-5}$ M ; このような条件下では $[Al]_T=[Al]_{モノマー}$ である。) を加えた場合と，加えない場合について，同一の条件で 8-キノリノールを反応させ，生じた 8-キノリノール塩を抽出する。両者の差をとって，モノマーの回収率を求めた。貯蔵溶液の pH および $[Al]_T$

Table 3. Effect of shaking time on the amount of extraction of aluminum 8-quinolinolate form the emulsified system.

Stock solution		Shaking time for the extraction, t_2	Monoaluminum ions extracted
$[Al]_T\times10^{-3}$ M	pH	(sec.)	(%)
1.0	4.44	10	98.0
		30	98 0
1.0	5.53	6	101.6
		10	100.4
2.0	5.16	5	99.3
		10	100.1
2.5	5.37	10	101.3
		20	99.3

の異なる 4 例について行なった実験結果を Table 3 に示す。すなわち，5～6 秒以内に平衡に達することがわかった。

4·3 ポリマーの解重合反応に関する検討

酢酸緩衝溶液中における 8-キノリノールによるポリマーの解重合反応の初期においては，以下に示す各図表より明らかなように，"C_T-t_1" プロット* が直線となり，(3) が成立している。次に，k_2 の内容，すなわち，$[Al_n]^{x_1}$, $[OAc^-]^{x_3}$, $[OX^-]^{x_2}$ などについてそれぞれ検討を加え，

* 以下の Fig. においては，C_T の代りに，C_T と比例関係にある吸光度 ($O.D$) またはアルミニウム濃度 [(Al); ppm] を用い，それぞれ "$O.D-t_1$" および "(Al)$-t_1$" プロットとして示した。

定量の条件を決定する。

4·3·1 温度因子の影響

解重合反応の見かけの速度恒数 k_2 の温度依存性について実験した。実験条件および実験結果を Table 4 に示す。

Table 4 のデータから，"C_T-t_1" をプロットして k_2 を求め，アルレニウスプロットをとり活性化エネルギー約 15 Kcal を得た (Fig. 2)。これは，酢酸イオンの存在下において，8-キノリ

Table 4. Effect of temperature on the rate of depolymerization reaction.

Reaction time (sec.)	Reaction temperature (℃) 15.0°C O. D	20.0°C O. D	25.0°C O. D
20	0.057	0.080	0.104
40	0.060	0.102	0.103
60	0.085	0.126	0.161

Stock solution; $[Al]_T=3.0\times10^{-3}$ M, pH=5.44.
The reaction mixture contained 8.56×10^{-4} M of Al total.
2 M-NaOAc solution (2 ml.) and 2%-8-quinolinol solution (3 ml.).

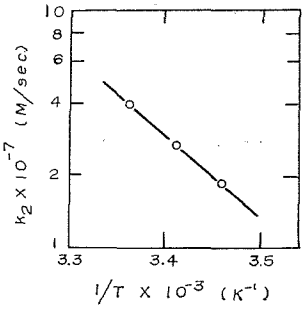


Fig. 2. Arrhenius plot of k_2.

ノールがポリマーを解重合させる反応に対応するものであり，ポリマーはかなり安定な錯合体であることがわかる。しかし，温度の影響が大きいので，定量に際しては温度条件に気をつけなければならない。また，温度の高いほど，k_2 の値が大きくなるので，外挿線のこう配が急になり定量の精度は悪くなる。したがって，なるべく低い一定温度において分析操作を行なうことが望ましい。

4·3·2 ポリマーの濃度による影響

(5) 式において，$[OX^-]_0$, $[OAc^-]_0$ をアルミニウムに対して大過剰とし，$[Al_n]$ を変えた場合，k_2 は次式で与えられる。

$$k_2 = k_3[Al_n]_0^{x_1} \tag{7}$$

また，ポリマーの重合度を n とし，重合平衡を簡単に (2) 式で表わされるものとすれば，全アルミニウムのほとんどがポリマーとなっている溶液においては，ポリマーの濃度 ($[Al_n]$) は次式で表わされる。

$$[Al_n] = \frac{1}{n}\left\{[Al]_T-[Al]_{Monomer}\right\} \fallingdotseq \frac{1}{n}[Al]_T \tag{8}$$

(8) を (7) に代入して両辺の対数をとると，

$$\log k_2 = x_1 \log [Al]_{T_0} + \log \frac{k_3}{n^{x_1}} \tag{9}$$

したがって，"$\log k_2-\log [Al]_{T_0}$" プロットの勾配から次数 x_1 を求めることができる。

Table 5 a. Effect of the concentration of polynuclear aluminum ions on the constant, k_2.

Reaction time. t_1. (sec.)	Total Aluminum concentration $[Al]_T \times 10^{-4}$ M		
	3.79	6.85	13.7
	O. D	*O. D*	*O. D*
10	—	—	0.172
25	0.110	0.170	0.265
40	0.130	0.243	0.366
55	0.169	0.310	0.462
$k_2 \times 10^{-6}$ (M/sec.)	0.616	1.26	2.08

Stock solution; $[Al]_T = 5.0 \times 10^{-3}$ M, pH = 5.84.
Reaction mixtures contained 2 M-NaOAc Solution (2.6 ml.) and 2%-8-quinolinol solution (4.0 ml). Temperature; 25.0°C.

Table 5 b. Effect of the concentration of polynuclear aluminum ions on the constant, k_2.

$[Al]_T$(M)	2.61×10^{-4}		5.23×10^{-4}		7.84×10^{-4}		13.1×10^{-4}	
	t_1	*O. D*	t_1	*O. D*	t_1	*O. D*	t_1	*O. D*
Reaction time, t_1, (sec.) and *O. D*	16	0.080	20	0.160	15	0.160	11	0.208
	30	0.125	30	0.220	20	0.200	13	0.230
	39	0.170	40	0.278	30	0.302	17	0.285
$k_2 \times 10^{-6}$ (M/sec.)	0.945		1.67		2.50		3.26	

Stock Solution; $[Al]_T = 1.0 \times 10^{-2}$ M, pH = 5.62.
Reaction mixture contained 2 M-NaOAc Solution (3.35 ml.) and 2%-8-quinolinol (5.0 ml.). Temperature; 25.0°C.

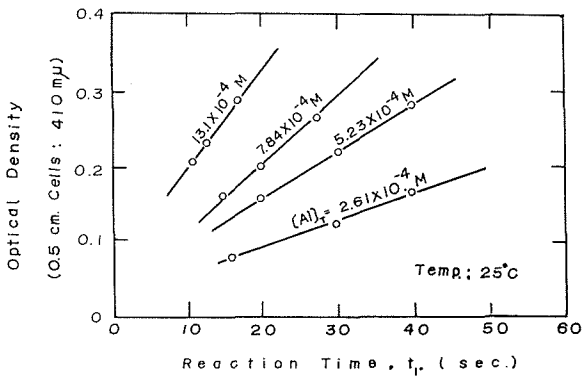


Fig. 3. Effect of the concentration of polynuclear aluminum ions on the constant, k_2.

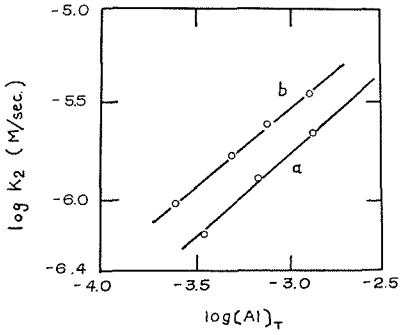


Fig. 4. Determination of the order of depolymerization reaction with respect to the concentration of polynuclear aluminum ions.
a: c.f. Table 5 a. b: c.f. Table 5 b.

pH および $[Al]_T$ の異なる2つの塩基性塩溶液について行なった実験の条件と結果を Table 5 a, 5 b に示す。Table 5 b のデータから "C_T-t_1" プロット (Fig. 3) をとり k_2 を求め, (10) 式にしたがって "$\log k_2-\log [Al]_{T_0}$" をプロットした (Fig. 4)。Fig. 4 のこう配より x_1 を計算すると $x_1=0.95$, 0.89 となった。以上の結果から, アルミニウムポリマーの解重合反応の初期速度はポリマー濃度の1次に比例すると見なすことができよう。

なお, Lepin ら[13] は, 0.1 N-HCl による解重合反応の次数はアルミニウム濃度に関して1次であると報告しているが, Linnell[14] は, NH_4OAc-HOAc 系の緩衝溶液中における 8-キノリノールによる解重合反応を研究した結果, "$\log [Al]_{未反応}-t$" プロットは直線とならなかったと報告している。Lepin の実験の詳細は明らかでないが, Linnell の結果は, 解重合反応の結果生ずる 8-キノリノール塩を重量法によって測定したものであり, そのため, 反応開始後少なくと

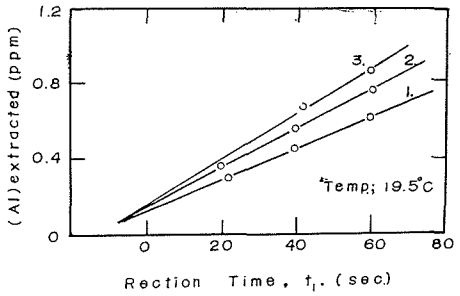


Fig. 5. Effect of the concentration of acetate ion on the constant, k_2.
Stock solution; $[Al]_T=3\times10^{-3}$ M, pH = 5.17.
2%-8-quinolinol solution (3 ml.), 2 N-KNO_3 solution (20 ml.), distilled water (10 ml.) and 7 ml. of acetate buffer solution [(1), 0.40 M, (2), 0.55 M and (3), 0.74 M] were mixed. pH of each mixture was 5.19. 10 ml. of stock solution was added into the mixtures at 19.5°C.

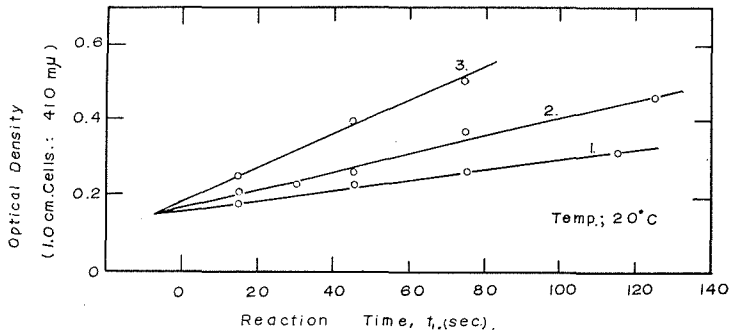


Fig. 6. Effect of the concentration of 8-quinolinol on the constant, k_2.
Stock solution; $[Al]_T=2.0\times10^{-3}$ M, pH = 5.60.
2%-8-quinolinol solution [(1), 7 ml., (2), 5 ml., (3), 3 ml.], and 2 M-acetate buffer solution (pH = 5.10), (5 ml.) was added into the 50 ml.-volumetric flask and diluted to the mark. Whole of the mixture was poured into a separating funnel (100 ml.) and 5 ml. of stock solution was added.

も30分間以後のデータしか正確に取り得ず，本法によって測定可能となった初期反応とは同一に論じられないであろう。

4·3·3 8-キノリノールおよび酢酸イオンの影響

酢酸イオンおよび8-キノリノールの影響について，それぞれ，他の条件をすべて一定として検討した。実験条件および実験結果をFig.5および6に示す。

速度恒数 k_2 の値は，Fig.5および6に示したように $[OAc^-]$ および $[OX^-]$ によって大きく変化する。Fig.5の k_2 と $[OAc^-]$ の間には，大略比例関係があるが*，反応系が複雑であるので，反応の機構を明らかにするためには，さらに多くの検討を要する。酢酸イオンおよび8-キノリノールイオンは，共に Al^{3+} と反応して単核錯体を作り，その結果，アルミニウムの加水分解平衡をポリマーの解重合する方向へ移す働らきがある。しかし，このような作用と共に8-キノリノールイオンにはポリマーと結合していると考えなければ説明できない実験結果[15]があり，また，酢酸—アルミニウムイオン系においては，Orgel[16]が $[Al_3O(OAc)_6 \cdot R_3]^{n\pm}$ ($R=OH^-$, OH_2, OAc^- など) の構造を持つ3核体の存在を鉄塩やクロム (III) 塩などとの類似性から推定していることなどもあり，反応は非常に複雑である。このように，OAc^- や OX^- の存在する系のポリマーの解重合反応は，単に，分析法の検討にとって必要であるばかりでなく，ポリマーの反応性や構造を研究するための有力な手がかりを与えるものである。本報は，モノマーの定量法を確立するためのものであるから，このような反応の詳細については別の機会に稿をあらためて報告したい。

本定量法においては，さきに述べたように，k_2 を変えて "$C-t_1$" プロットを2本以上とって C_M を求めることにした。この理由については分析例の項において述べるが，この k_2 を変える手段としては，pHを一定として $[OAc^-]$ と $[OX^-]$ の組合せを変えるのが最も好都合である。すなわち，操作も簡単であり，上に示したように，k_2 を大きく変えることができる。なお OX^- も OAc^- も，溶存する全アルミニウム量に対して過剰に添加しなければならない。

4·3·4 pHの影響

アルミニウムイオンの加水分解平衡は，緒論の反応式から直ちにわかるように，酸塩基平衡と見なすことができる。したがって，溶液のpHはその平衡を支配する最も重要な要素である。解重合反応に対するpHの影響を知るために，すべての他の反応条件，すなわち，$[Al]_T$, $[OAc^-]$, $[OX^-]$ 温度，時間的因子などを一定とし，硝酸を用いてpHを変えて実験した。実験条件および結果をFig.7に示す。

pH<6の領域において，アルミニウムの解重合反応は，pHの低いほど早く進行するはずである。ところが，Fig.7の結果はpHの低い方がより解重合しにくいことを示している。し

* H_2O-$CHCl_3$ 系の相互溶解度は酢酸濃度の関数である。したがって，pHを一定として $[OAc^-]$ を変えた場合の定量に対する相互溶解度の変化の影響を検討する必要がある。モノマーだけを含む試料 (pH=2.91, $[Al]_T=5.4\times10^{-5}$ M) を用いて，Fig.5と同じ条件で抽出平衡を測定したが (抽出pH≒5.2)，7×10^{-7} M 以内の差で一致した結果を得た。したがって，この程度の酢酸濃度の変化は影響ない。

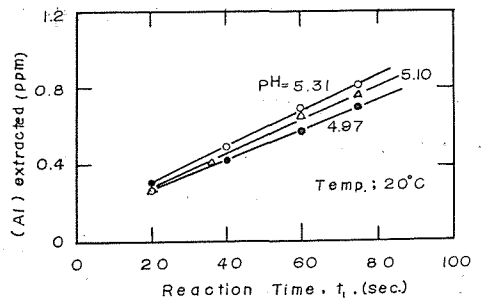


Fig. 7. Effect of pH on the rate of depolymerization reaction.
Stock solution; $[Al]_T = 2.0 \times 10^{-3}$ M, pH = 5.51.
2%-8-quinolinol solution (2.0 ml.), 2 M-NaOAc solution (3.0 ml.), 2 N-KNO_3 solution (20 ml.) and x ml. of 0.4 N-HNO_3 were mixed and diluted to 30 ml.. 10 ml. of stock solution was added to the mixtuers.

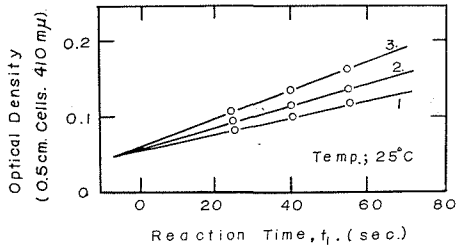


Fig. 8. Example of the determination (1).
Stock solution; $[Al]_T = 2.0 \times 10^{-3}$ M, pH = 5.17, aged for 4 days at room temperature.
4 ml. of stock solution was added to the reaction mixtures containing (1) 2 M-NaOAc 2 ml., 2%-HOX 3.0 ml., (2) 2 M-NaOAc 2.6 ml., 2%-HOX 4.0 ml., (3) 2 M-NaOAc 3.35 ml., 2%-HOX 5.0 ml.

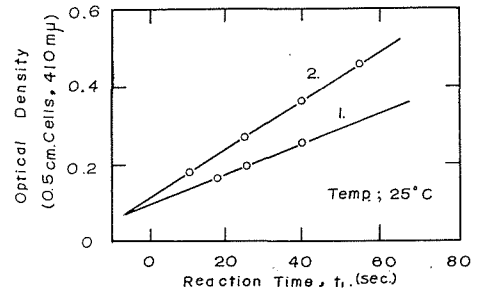


Fig. 9. Example of the determination (2).
Stock solution; $[Al]_T = 5.0 \times 10^{-3}$ M, pH = 5.48, aged for 7 days at room temperature.
10 ml. of stock solution was added to the reaction mixtures containing (1) 2 M-NaOAc 2.0 ml., 2%-HOX 3.0 ml., (2) 2 M-NaOAc 2.6 ml., 2%-HOX (8-quinolinol) 4.0 ml..

たがって，Fig. 7 の結果は pH によって変化した他の要素の作用が，H^+ や OH^- の作用を上まわったためとして理解しなければならない。すなわち，今問題にしている反応系において，pH によって変化する反応は，アルミニウム錯体を除けば，酢酸 (pK＝4.75) および 8-キノリノール (pK_2＝5.05, pK_3＝9.85) の解離反応だけであって，pH の高いほど HOAc および HOX の解離は大きくなり [OAc^-], [OX^-] が高くなることと，[OAc^-], [OX^-] の高いほど k_2 が大きくなること（前項を参照されたい。）を考え合わせると，Fig. 7 の結果をうまく説明できるであろう。

8-キノリノール塩抽出法の理論によれば[17]，pH＝4.75～10.00 の間で定量的な抽出が可能である。本法においては，反応および抽出 pH として 5.2 を選んだが，これは使用した酢酸ナトリウム溶液 (2 N) および 8-キノリノール溶液 (2%) (酢酸酸性) の組合せの都合によるものであり，他の条件，例えば，8-キノリノールの解離状態と溶解度を考慮に入れると，pH＝4.9～5.3 が適当であろう。

4・4 分析例および反応時間について

塩基性硝酸アルミニウム溶液を分析した例を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。

Fig. 8 および 9 において，"C_T－t_1" プロットは t_1＝0 の所で集まらず，t_1 より以前で交わっている。これは，真の反応時間は t_1 よりも大きいことを示す。すなわち，主として，C_T に対する試料溶液添加中の反応時間の寄与によるものであって，これに，微少の t_2, t_3 の寄与も相加わったものと考えられる。

これらの，正確に測定できない反応時間 (t') は，分析操作を規格化することによって一定とすることができる。したがって，

$$C_T = C_M + k_2(t_1 + t') = (C_M + k_2 t') + k_2 t_1 \qquad (10)$$

となり，未知の定数項が 2 つになる。本法においては，2 つ以上の k_2 において "C_T－t_1" プロットをとり，$t_1 \to 0$ 方向への外挿線の交点が C_M を与えることを利用してモノマーの定量を行なうことにした。

5. 総　　括

アルミニウム塩の加水分解機構および生成する中間錯体（ポリマーイオン）の性質を明らかにするためには，まず，その平衡状態を知る必要がある。本報においては，多量の多核錯体 (ポリマーイオン) の存在する条件下において，単核錯体 (モノマーイオン) を定量する方法の開発を試みた。

前報において，8-キノリノール（オキシン）塩抽出法によって定量されるアルミニウム錯体の形は本質的にはモノマーであることを明らかにした。しかし，この方法をポリマー濃度の高い溶液に適用すると，クロロホルム層がエマルジョンとなって抽出分離が不可能となり，また，なんらかの方法によって分離できた場合でも，ポリマーの解重合によってかなりの誤差を生ずることなどの欠点があった。

ポリマーの存在によって生ずるエマルジョンの性質を検討した結果，アニオン性の界面活性剤を適量加えることによって数秒以内にエマルジョンを完全に破壊してクロロホルム層を分離できることがわかった。本法においては，2% ラウリル硫酸ナトリウム溶液を使用することにした。

酢酸緩衝溶液中における 8-キノリノールによるポリマーの解重合反応について検討した。反応の初期において，ある時間 (t_1) に抽出される 8-キノリノール塩濃度 (C_T) は，

$$C_T = k_2 t_1 + C_M$$

によって与えられる。ここで，C_M はポリマーと平衡に存在していたモノマーから生じたアルミニウム 8-キノリノール塩の濃度であり，k_2 は定数である。k_2 はポリマー濃度に比例し，また $[OAc^-]$ および $[OX^-]$ の関数である。k_2 の値を 15～25°C において測定しその温度依存性から活性化エネルギーを求めると約 15 Kcal であった。温度の影響がかなり大きいので，なるべく低い一定の温度において分析操作を行なうことが望ましい。

また，反応および抽出操作に関する時間的因子について検討した結果，分析操作中の時間による誤差はほとんど無視できるが，反応時間として t_1 をプロットすることに問題があり，単に $t_1 \to 0$ へ "$C_T - t_1$" プロットを外挿するだけでは正確な結果を得ることはできない。本法においては，2つ以上の k_2 について "$C_T - t_1$" プロットをとり，$t_1 \to 0$ 方向への外挿線の交点が C_M を与えることを利用してモノマーを測定した。

本法はアルミニウム塩の加水分解平衡を解明するための有力な方法となろう。また，この方法を応用することによって，酢酸イオンや 8-キノリノールイオン，その他の無機および有機イオンとアルミニウムポリマーの反応に関する多くの知見を得ることができるであろう。

謝　　辞

本研究に当り，御指導いただいた岡本剛教授に心から感謝の意を表します。また，有益な御助言をいただいた小松剛氏に感謝します。

文　　献

1)～4) については，1920 年代から報文があるが，比較的最近のものをあげる。

1) C. Brosset, G. Biederman and L. G. Sillén: Acta Chem. Scand., **8**, 1917 (1954).
2) E. Matijević, K. G. Mathai, R. H. Ottewill and M. Kerker: J. Phys. Chem., **65**, 826 (1961).
3) 後藤克己・四ツ柳隆夫: 工業用水, No. 47, 18 (1962).
4) C. R. Frink and M. Peech: Inorg. Chem. **2**, 473 (1963).
5) M. Tanaka: Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 98 (1954).
6) 田部日出夫: 薬学誌, **74**, 253 (1954).
7) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 3rd Ed. 226 (1959), (Interscience Publishers), (New York).
8) K. Goto, H. Ochi and T. Okura: Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 783 (1958).
9) C. H. R. Gentry and L. G. Sherrington: Analyst, **71**, 432 (1946).

10) S. E. Wiberley and A. G. Basselt: Anal. Chem., **21**, 609 (1951).
11) T. Okura, K. Goto and T. Yotsuyanagi: Anal. Chem., **34**, 581 (1962).
12) K. F. Jahr and A. Brechlin: Z. anorg. allgem. Chem., **270**, 257 (1951).
13) M. E. Shishniasshuili and A. L. Batrandzl: Trudy Inst. Khim. im. P. G. Melikishvili, Akad. Nauk Gruzin. S.S.R. **13**, 61 (1957); C.A. **53**, 4871-a.
14) R. H. Linnell: 投稿中 (私信).
15) 永山政一・後藤克巳・四ツ柳隆夫: (未発表).
16) L. E. Orgel: Nature **187**, 504 (1960).
17) T. Kambara and H. Hashitani: Anal Chem., **31**, 567 (1959).