

水溶液中の水銀(Ⅱ)の定量分析

河 合 逸 朗

Quantitative Analysis of Mercury (Ⅱ) in an Aqueous Solution

Itsuro KAWAI

It has been well known that the mercuric ion in aqueous solution can be made to react with olefin to form π -complexes. However, the author have found that the absorption and evolution of propylene in the reaction between the mercuric ion and propylene take place reversibly and quantitatively under proper conditions. On the basis of this phenomenon, a new method for the indirect determination of mercury(Ⅱ) in an aqueous solution has been established, in which the propylene in the π -complexes is displaced with complexing agents, such as chloride, bromide, iodide and EDTA, and the quantity of the propylene evolved is measured manometrically. By the present method, up to 70 mg mercury(Ⅱ) can be estimated within ± 0.08 mg in about 15 min. Common cations and anions do not interfere. Though silver(Ⅰ) and palladium ions interfere, their interferences are removed by suitable procedures. By improving the apparatus, it should be possible to estimate much smaller amounts of mercury(Ⅱ) than the above value.

1 緒 言

プロピレンと水銀(Ⅱ)の反応において、プロピレン水銀(Ⅱ)錯体が形成される¹⁾⁻¹⁰⁾。この反応におけるプロピレンの吸着と脱離が、適当な反応条件のもとで、可逆的かつ定量的に進行することを見いだしたので、このことを利用して、水溶液中の水銀(Ⅱ)を定量する新しい方法を試みた。

本法においては、プロピレン水銀(Ⅱ)錯体に塩化物、臭化物、ヨウ化物および EDTA のような錯化剤を添加し、発生するプロピレン量を測定することにより、間接的に水銀(Ⅱ)を定量する方法である。その結果、プロピレンを定量的に放出させる条件を見だし、良い分析値を得たので、これらの定量における種々の要因について報告する。

2 実 験

2・1 試 薬

試薬はすべて JIS Special Grade を用いた。

2・1・1 標準水銀(Ⅱ)溶液

1M-過塩素酸溶液 100 ml に酸化水銀(Ⅱ) 21.66 g を溶かして過塩素酸水銀(Ⅱ)溶液とし、このものを試料に用いた。水銀(Ⅱ)濃度は、キレート滴定により決めた。

2・1・2 錯化剤

塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウムおよび EDTA を用いた。

2・1・3 プロピレン

丸善石油株式会社千葉精油所より、提供されたものを用いた。

プロピレン組成分析値

メタン	0.22	mole%
エタン	0.13	〃
プロパン	5.99	〃
プロピレン	93.41	〃
その他	0.25	〃

2・2 試料溶液の調製

錯化剤に塩化ナトリウム、臭化ナトリウムおよびヨウ化ナトリウムを用いる時は 0.7N-過塩素酸溶液中に、EDTA を用いる時は酢酸塩緩衝溶液(pH=5)中に、それぞれ、0.85M-硫酸ナトリウムを含む溶液に調製する。

2・3 錯化剤溶液の調製

2M-硫酸ナトリウム溶液中に、0.2M-塩化ナトリウム、0.2M-臭化ナトリウム、0.2M-ヨウ化ナトリウムおよび 0.12M-EDTA などを、それぞれ、含む溶液に調製する。

2・4 定量操作

実験装置は、定圧恒温ガス吸収装置（日本分析化学会第17年會に発表したもの）を用いた。先づ、反応容器に入れた試料溶液 7 ml を攪拌させ、プロピレンを吸収させる。次に、反応終了後（系が平衡に達した後）、試料溶液に錯化剤溶液 7 ml を滴下し、放出するプロピレン量を、マンメータを介してガスビュレットにより定量した。

反応は、すべて 25°C、1気圧において、反応溶液とプロピレンの平衡系で、かつ、攪拌操作のもとで行ない、溶液のイオン強度は常に 0.8 の一定とした。

3 結果および考察

3・1 プロピレンの吸収平衡時間

この実験における測定範囲の酸濃度(1 N~pH = 6) には無関係に、約 5 分で平衡に達した。Fig. 1 は、酸濃度 0.7N において、水銀(Ⅱ) 40 mg に対するプロピレンの吸収曲線を示したもの

のである。平衡後の吸収量が、この水銀(Ⅱ)の理論吸収量 4.89 ml に一致することを見いだした。このことにより、酸性域において、次の反応のように 1 : 1 のプロピレン水銀(Ⅱ) π 錯体が、短時間に形成されるものと考えられた。

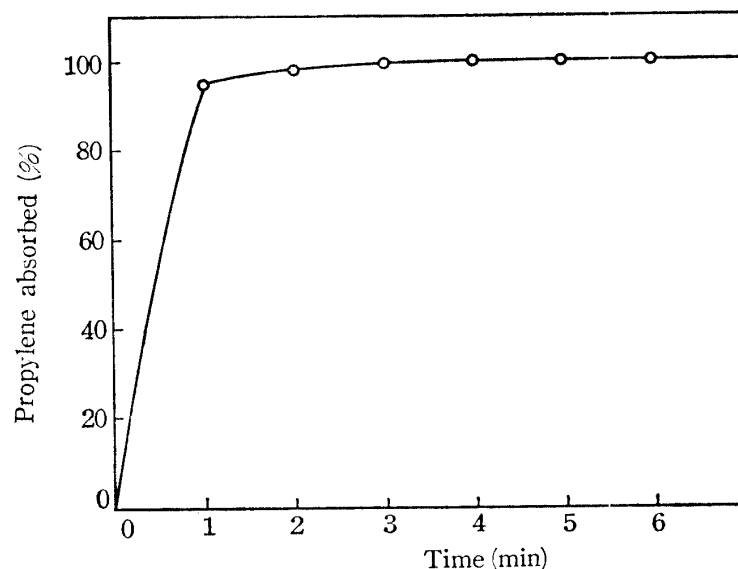
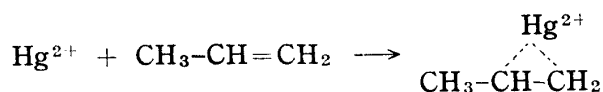


Fig. 1. Absorption of propylene.
 $t=25^\circ\text{C}$, $P_{\text{tot}}=1\text{ atm}$, $\mu=0.8$, $[\text{HClO}_4]=0.7\text{N}$,
 Hg^{2+} taken : 40.00mg

3・2 プロピレンの放出平衡時間

錯化剤溶液添加後いずれも10分内で平衡に達した。Fig. 2 は、 $[\text{Ligand}]/[\text{Hg}^{2+}]=3$ のモル比

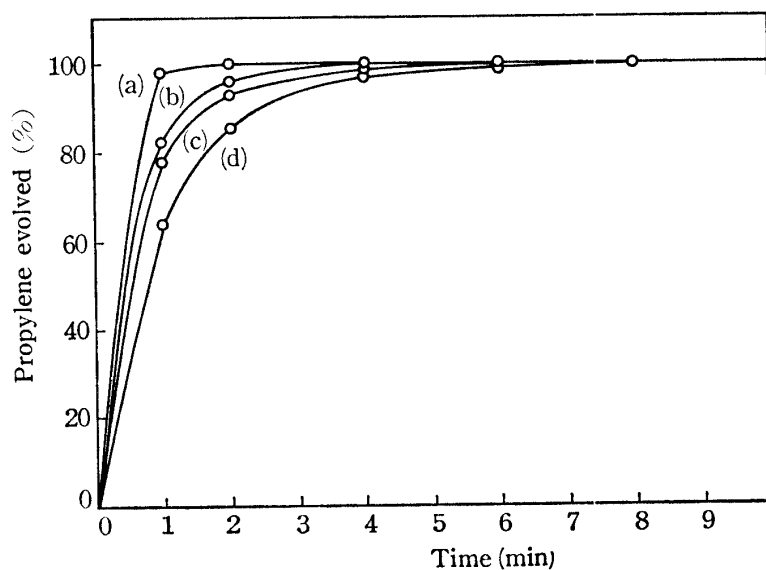


Fig. 2. Evolution of propylene with chloride, bromide, iodide and EDTA.
 $t=25^\circ\text{C}$, $P_{\text{tot}}=1\text{ atm}$, $\mu=0.8$, $[\text{HClO}_4]=0.7\text{N}$ (on the addition of halide),
 $\text{pH}=5$ (on the addition of EDTA), Hg^{2+} taken : 40.00mg, (a) Iodide,
 (b) EDTA, (c) Bromide, (d) Chloride

において、配位子にハロゲンおよび EDTA を用いた時のプロピレンの放出曲線を示したものである。ハロゲンをういた時は $I^- > Br^- > Cl^-$ なる傾向が見られる。これは水銀(II)ハロゲン錯体の安定性に起因する現象と考えられた。

3・3 酸濃度（または pH）およびモル比の影響

Table 1 は、 $[Ligand]/[Hg^{2+}] = 3$ のモル比において、配位子にハロゲンおよび EDTA を用いた時のプロピレンの定量放出条件を示したものである。ハロゲンをういた時は、pH 域が低く、EDTA を用いた時は、pH 域が高いほど、それぞれ、プロピレンを放出しやすいことがわかる。この原因については、分光光度法や pH 滴定法等により解析し、さらに、平衡定数を求めることにより解明できた。

Table 1. Conditions necessary for the quantitative evolution of propylene at $[Ligand]/[Hg^{2+}] = 3$
 $t = 25^\circ C$, $P_{tot} = 1 \text{ atm}$, $\mu = 0.8$

Ligand	Acidity (or pH)
Cl^-	$[HClO_4] \geq 0.7N$
Br^-	$pH \leq 2.1$
I^-	$pH \leq 4.0$
EDTA	$pH \geq 5.0$

Table 2. Conditions necessary for the quantitative evolution of propylene at the constant acidities (or pH)
 $t = 25^\circ C$, $P_{tot} = 1 \text{ atm}$, $\mu = 0.8$, $[HClO_4] = 0.7N$ (on the addition of halide), $pH = 5$ (on the addition of EDTA)

Ligand	Mole ratio $[Ligand]/[Hg^{2+}]$
Cl^-	3.0
Br^-	2.5
I^-	2.0
EDTA	3.0

Table 2 は、酸濃度 0.7N または $pH = 5$ において、配位子にハロゲンおよび EDTA を用いた時のプロピレンの定量放出条件を示したものである。これらのモル比に等しいか、または、大きい場合に放出量が理論値に達した。

3・4 検量線

実験に用いた装置により、 $25^\circ C$ 、1 気圧のもとで検量線を作成した。Fig. 3 は、横軸に水銀(II)の濃度を、縦軸にプロピレンの放出量をプロットすることにより作成したものである。その結果、70 mg までの水銀(II)が良好な検量線を与えた。これを用いて測定できる水銀(II)の実測値は、理論値によく一致することが確認できた。

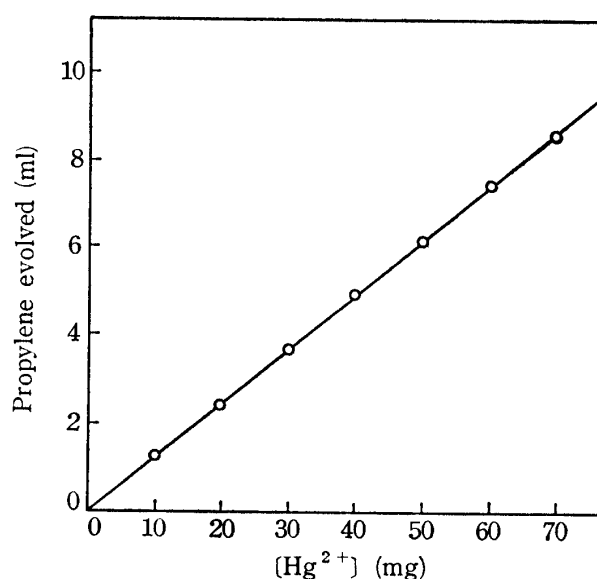


Fig. 3. Calibration curves.
 $t = 25^\circ C$, $P_{tot} = 1 \text{ atm}$

3・5 共存イオンの影響

水銀(Ⅱ) 40.26 mg を含む溶液について測定を行った。

Table 3 は、カチオンについて示したものである。Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ および Cr³⁺ は [ion]/[Hg²⁺] ≤ 10 のモル比において、いずれも妨害はなかった。しかし、Ag⁺ および Pd²⁺ は大きな誤差を与えたので、原因を考察した。一般に、d 軌道に 8 あるいは 10 個の電子をもつ金属イオンは、オレフィンに対して親和力をもつといわれている¹⁰⁾。その中で、Zn²⁺ (d¹⁰), Ni²⁺ (d⁸) および Cd²⁺ (d¹⁰) が誤差を与えなかったことは、これらの金属イオンとプロピレンとの結合力が、この反応条件のもとでは、非常に弱いものと考えられた。一方、Ag⁺ (d¹⁰) および Pd²⁺ (d¹⁰) による誤差の原因は、Ag⁺ に対しては、次の反応が進行し錯体を形成するためであると考えられる^{3), 10)}。



また、Pd²⁺ に対しては、プロピレンと反応し、さらに、Hg²⁺ の共存のもとでは次の反応が進行するものと考えられた¹¹⁾。

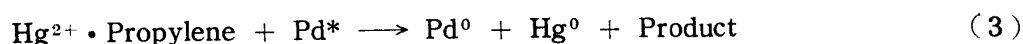
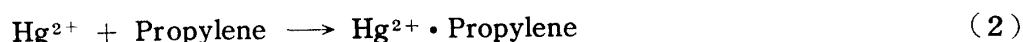
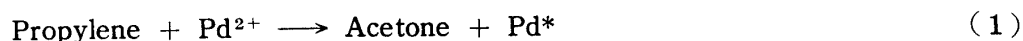


Table 3. Effects of diverse cations as nitrates
t=25°C, P_{tot}=1 atm, [HClO₄]=0.7N,
Hg²⁺ taken : 40.26mg

Ion	Mole ratio [ion]/[Hg ²⁺]	Propylene evolved ml	Hg ²⁺ found mg	Relative error %
Na ⁺	10.0	4.92	40.34	0.20
K ⁺	10.0	4.92	40.34	0.20
Mg ²⁺	10.0	4.94	40.50	0.61
Co ²⁺	10.0	4.94	40.50	0.61
Mn ²⁺	10.0	4.92	40.34	0.20
Cu ²⁺	10.0	4.92	40.34	0.20
Zn ²⁺	10.0	4.94	40.50	0.61
Pb ²⁺	10.0	4.92	40.34	0.20
Cd ²⁺	10.0	4.90	40.18	-0.20
Ni ²⁺	10.0	4.94	40.50	0.61
Al ³⁺	10.0	4.92	40.34	0.20
Fe ³⁺	10.0	4.88	40.02	-0.61
Cr ³⁺	10.0	4.94	40.50	0.61
Ag ⁺	1.0	5.68	46.34	15.68
Pd ²⁺	0.5	2.46	20.66	-49.89
Pd ²⁺	1.0	0.02	1.14	-99.59
Pd ²⁺	3.0	0.00	0.00	-100.00

この実験条件のもとでは、(1)の反応は非常に速く形成される。その間、(2)の反応において生じたプロピレン水銀(II)錯体は、 Pd^{2+} が存在しない時には安定であり、存在する時には(1)の反応において生じた Pd^* (活性金属パラジウム) により、プロピレン水銀(II)錯体が加水解離を起すため、(3)の反応に従うことが確認できた。また、この現象は Table 3 に示す結果を明確に説明することができた。

Table 4. Effects of diverse ions
 $t=25^\circ\text{C}$, $P_{\text{tot}}=1 \text{ atm}$, $[\text{HClO}_4]=0.7\text{N}$,
 Hg^{2+} taken : 40.26mg

Mole ratio				Propylene evolved ml	Hg^{2+} found mg	Relative error %
Hg^{2+}	Pd^{2+}	Ag^+	Na^+			
1	1		100	4.92	40.34	0.20
1		1	100	4.56	37.46	-7.12
1	1	1	100	4.52	37.14	-7.94

Mole ratio									Propylene evolved ml	Hg^{2+} found mg	Relative error %
Hg^{2+}	Cu^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Na^+			
1	10	10	10	10	10	10	10	100	4.94	40.50	0.61

Ag^+ の妨害除去については、適量の塩化ナトリウムを加えて沈殿物を除き、過剰の Cl^- を留去することにより、 Pd^{2+} の妨害除去については、ジメチルグリオキシムアルコール溶液を加えることにより、また、両イオンが共存する時には、それぞれの妨害除去法を共用することにより、Table 4 に示すようにそれぞれの目的を達成することができた。

Table 5 は、アニオンについて示したもので、 SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- および H_2PO_4^- は $[\text{ion}]/[\text{Hg}^{2+}] \leq 35$ のモル比において、いずれも妨害は

Table 5. Effects of diverse anions as sodium salts
 $t=25^\circ\text{C}$, $P_{\text{tot}}=1 \text{ atm}$, $[\text{HClO}_4]=0.7\text{N}$,
 Hg^{2+} taken : 40.26mg

Ion	Mole ratio $[\text{ion}]/[\text{Hg}^{2+}]$	Blank ml	Hg^{2+} ml	Relative error %
SO_4^{2-}	1	0.68	40.12	
SO_4^{2-}	10	0.52	39.96	-0.39
SO_4^{2-}	35	0.10	40.12	
NO_3^-	1	0.70	40.12	
NO_3^-	10	0.64	40.28	0.39
NO_3^-	35	0.56	40.12	
ClO_4^-	1	0.68	40.12	
ClO_4^-	10	0.58	40.12	
ClO_4^-	35	0.50	39.96	-0.39
CH_3COO^-	1	0.68	40.12	
CH_3COO^-	10	0.64	40.12	
CH_3COO^-	35	0.52	39.96	-0.39
H_2PO_4^-	1	0.76	40.28	0.39
H_2PO_4^-	10	0.66	40.12	
H_2PO_4^-	35	0.38	39.96	-0.39

なかった。 SO_4^{2-} は、そのブランク値がモル比の増加にともなって、他のアニオンに見られない減少を示したので、この現象を応用して、水銀(Ⅱ)の定量に硫酸ナトリウムを用いた。この方法を用いることにより、反応系の温度変化による誤差や、試料溶液中のイオン強度変化(不純物と水銀(Ⅱ)濃度に起因するもの)による誤差を、それぞれ、最小にすることができた。

4 結 言

水溶液中の水銀(Ⅱ)の間接定量が、配位子交換反応の応用例として確立できた。この方法により 70 mg までの水銀(Ⅱ)が良好な検良線を与え、これを用いて測定できる水銀(Ⅱ)の実測値は、理論値によく一致した。また、酸濃度とモル比の関係により、プロピレンの定量放出条件を見いだすことができた。さらに、これらの反応系における平衡定数を求めた結果、プロピレン水銀(Ⅱ)錯体は、pH の高領域において安定であることがわかり、配位子にハロゲンを用いた時は、pH の高領域において加水解離したハロゲンプロピレン水銀(Ⅱ)錯体が増し、この錯体中の水酸基が、プロピレンに対してかなりの親和力を示すため、プロピレンの放出量が減少する結論がえられた。共存イオンについては、 Ag^+ および Pd^{2+} が大きな誤差を与えたが、これらの妨害イオンについては除去法を、また、 SO_4^{2-} のブランク値減少の応用として、反応系における種々の妨害変化の除去法を、それぞれ、見だし目的を達成することができた。なお、測定装置の改良により、さらに、低濃度の水銀(Ⅱ)の定量が可能である。

おわりに、本研究を行なうにあたり、プロピレンをご提供下さいました丸善石油株式会社、ならびに、実験について種々ご指導下さいました同志社大学工学部原正教授に厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) M. A. Bennett, Chem. Revs., 63, 611 (1962).
- 2) K. Ichikawa, K. Fujita and O. Itoh, J. Am. Chem. Soc., 84, 2632 (1962).
- 3) F. A. Cotton and J. R. Leto, *ibid.*, 80, 4824 (1958).
- 4) J. Chatt, Chem. Revs., 48, 7 (1951).
- 5) C. W. Whitehead and J. J. Traverso, J. Am. Chem. Soc., 80, 2182 (1958).
- 6) M. M. Kreevoy and F. R. Kowitt, *ibid.*, 82, 739 (1960).
- 7) K. Ichikawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 66, 1037 (1963).
- 8) Y. Saito, Catalyst, 9, 100 (1967).
- 9) P. M. Henry, J. Am. Chem. Soc., 88, 1595 (1966).
- 10) F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions," John Wiley & Sons, New York (1965), p. 351.
- 11) T. Hara, T. Koga and H. Takeda, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1634 (1967).

(著者 一般教養 昭和45年12月21日受理)