ベリリウムの分析化学的研究（第11報）

亜セレン酸に依る定量法

（昭和27年7月29日受理）

秋 山 知 行

Chemical Analysis of Beryllium. XI.
Determination by Selenous Acid

TOMOYUKI AKIYAMA

Determination of beryllium with selenous acid gives better results than with ammonia water. By this method, the writer obtained a basic salt of the composition, $\text{BeO} \cdot 2\text{BeSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The separation of beryllium from other metals was effected by the use of a mixture of acetic acid and ammonium acetate, adjusting the reaction of the solution to pH 4.2-5.5, by which Hg, Cu, Ag, Cd, Al, Mn, Ni, Co, Fe, Zn, Pb, Cr, Bi, and Ti pre-

cipitated. From the point of solubility, the separation of beryllium was possible from Cu, Mn, Bi, Ti, and Hg, but rather incomplete from Al and Ni. If a large amount of ammonium salt is present during the determination of beryllium with selenous acid, the value obtained will be far smaller. The experimental error by the present method is within $\pm 0.3\%$ as BeO .

（Received, July 29, 1952）

亜セレン酸による金属の定量分析は Ag に就ては R. Berg 等¹⁾ 並に成井芳男氏²⁾ があり, Pb に就ては成井芳男氏の詳細な研究がある³⁾. 其外 Be に関しては J. Kota 等の報告がある⁴⁾. 著者は新たに亜セレン酸によるベリリウムの定量法を再検討したので, その詳細を実験之部に於て記述することにした.

実験之部

I 基本法

ベリリウム塩水溶液は酸性特に醋酸性液で亜セレン酸によって沈澱しないが沸騰弱アルカリ性溶液からは沈澱すると云われてゐる. 著者は J. Kota⁴⁾ の方法を少しく変更し次の如く実験した. $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ 液 10cc (BeO として 0.0562g に当る) を水を以て 80cc とし NH_4NO_3 の一定量を加え, フェノールフタレインを指示薬として加え 5% NH_4OH で僅かに紅色となし. 煮沸する迄重湯煎上加熱し 5% 亜セレン酸 10cc を加え 15 分間更に加熱し, 暫時静置し生ずる塩基性亜セレン酸ベリリウムを濾別し熱湯で充分洗滌し, 150°C で 1 時間乾燥し恒量に達する迄電気炉中で 30 分間熱灼して BeO として定量する. 本定量法に於て Kota は何等沈澱の組成には言及しないが, 著者の研究によればこれは L. F. Nils⁵⁾ の云う $\text{BeSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が得られず, 塩基性塩たる $\text{BeO} \cdot 2\text{BeSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に近いものが得られた.

沈澱の組成に就て

結 晶 水……試料 0.2g を 115°C で恒量に達する迄乾燥する. $\text{BeO} \cdot 2\text{BeSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ として

理論値 26.63%

実験値 26.58%

Be の 定 量……試料 0.2g を熱灼して BeO として定量し Be 量を求める. $\text{BeO} \cdot 2\text{BeSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ としての Be 理論値 6.67%

実験値 6.62%

SeO_2 の定量……試料 0.1g を温稀 H_2SO_4 (1:3) 40cc に溶解し, 水を以て 300cc とし Gosch 等⁶⁾ の方法により生じた亜セレン酸を KI に作用せしめ, $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{HI} = \text{Se} + 2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ の如く沃素を生ぜしめる. 然し此者は揮散し易いから, H_3AsO_4 の共存で加えられた沃化物を分解し, 生じた I_2 を揮散せしめてから一旦液性を冷時アルカリ性に保って, 液性を pH 3.3 附近となし 0.1N- I_2 で滴定する.

以上から SeO_2 を定量するに次の如くである. $\text{BeO} \cdot 2\text{BeSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ として

SeO 含量……理論値 54.85%

実験値 54.65%

即ち沈澱の組成は塩基性亜セレン酸ベリリウムと推定される.

第 1 表

回 数	理論値 BeO (g)	実験値 BeO (g)	誤 差 (g)	備 考
1	0.0562	0.0560	-0.0002	H_4NO_3 0.8g
2	0.0562	0.0561	-0.0001	" "
3	"	0.0562	± 0.0000	" 1.2g
4	"	0.0561	-0.0001	" "
5	"	0.0563	+0.0001	" 3.0g
6	"	0.0558	-0.0004	" 5.0g
7	"	0.0554	-0.0008	" 10.0g

本定量法の場合は $\pm 0.3\%$ の誤差を生ずる場合があったが, 一般にアムモニウム塩の多量を加うるはベリリウムの亜セレン酸塩の析出を障碍する. 一般に亜セレン酸塩がアルカリに分解し易く, 且つ塩基性塩の一部が溶解

する傾向がある故注意を要する。

II 他金属とベリリウムとの分離定量

本問題に関しては W. Roebing 等⁴⁾ は Ti, Zr, Th の各混液より夫々 Be を分離し, Berg は液性如何により Ag, Hg, Th, Fe^{III} を多少難溶性亜セレン酸塩を得るならんと発表した⁴⁾。著者は別箇に Be と他金属の分離を試みた。

a. 醋酸—醋酸アムモニウム溶液 (2N-CH₃COOH30cc + 2N-NH₄AC700cc) を用いて pH4.0~6.0 の範囲で各金属イオンの亜セレン酸塩の生成有無を見るに, Hg, Cu, Ag, Cd, Al, Mn, Ni, Co, Fe^{II}, Zn, Pb, Cr, Bi 等は沈澱し, Ca, Mg, Be は沈澱しない。

b. アムモニウム塩を含有するアムモニア性溶液から Al, Mn, Pb, Fe^{III}, Bi, Cr が沈澱し加熱すれば Ca, Be 等は沈澱する。上記の場合から Kota⁴⁾ の方法は Be を Ca の共存に於ては b の場合よりはその分離は困難である。一般には Al, Fe^{III} の場合は加熱に伴う塩基性醋酸塩を生ずる場合があって Be との分離が困難である。Ni 共存では NiSeO₃·2H₂O が溶解度が大きて誤差が多い。次に b の場合の数例を挙げて見る。

(イ) Cu と Be との分離定量

Cu(NO₃)₂ 液 10cc(CuO として 0.0528g に当る) と Be(NO₃)₂ 液 10cc(BeO として 0.0562g に当る) を水で 80cc に稀釈しメチルオレンジを指示薬とし 5%NH₄OH で中和し 10%HAc を滴加して微赤色となし, 20%NH₄Ac と 5%NH₄OH を追加し黄色となし煮沸する迄加熱し, 5%H₂SeO₃10cc を加えて 5分加熱し暫時静置するに CuSeO₃·2H₂O の緑色沈澱を生ずる。一旦之を濾別し滲水で洗滌し 130~150°C で 1時間乾燥してから恒量に対する迄加熱して CuO として定量する。前述の CuSeO₃·2H₂O の濾液は重湯煎上で濃縮し全容を 80cc とし NH₄-NO₃1g を加えフェノールフタレイン液を指示薬として加え 5%NH₄OH により僅かに紅色となし煮沸する迄加熱してから 5%H₂SeO₃10cc 加え 5分間加熱後暫時放置し生ずる塩基性亜セレン酸ベリリウムを濾別し熱湯で充分洗滌し 150°C で 1時間乾燥し熱灼して BeO とする。

第 2 表

回数	CuO 実験値 (g)	誤差 (g)	BeO 実験値 (g)	誤差 (g)
1	0.0526	-0.0002	0.0564	+0.0002
2	0.0525	-0.0003	0.0559	-0.0003
3	0.0530	+0.0002	0.0563	+0.0001
4	0.0524	-0.0004	0.0560	-0.0002
5	0.0525	-0.0003	0.0560	-0.0002

本定量法は液性を pH 値 4.2~5.5 の範囲で行なったが pH 値 7.0 附近になると Be は一部共沈すると考えられる。時に CuO が 80mg 程度含有する検液は再沈澱の

要がある。

(ロ) Hg と Be との分離定量

Hg(NO₃)₂ 液 10cc(HgO として 0.0587g に当る) と Be(NO₃)₂ 液 10cc(BeO として 0.0562g に当る) の混液を水で 100cc としメチルオレンジを指示薬として加え 5% NH₄OH で中和し, 10%HAc で微酸性になし 20%NH₄Ac 並に 5%NH₄OH を加えて黄色に変ぜしめ, 5%H₂SeO₃10cc を加え 70°C に於て 15分間加温する。生じた HgSeO₃ を濾別し水洗したる後少量の温稀 HCl(1:1)10cc に溶解し, 更に 12N-NCl50cc を加え 20%塩酸ヒドロキシラミン液 20cc を加え Se を還元析出させて濾別する。濾液に H₂S を導入して HgS を沈澱させ之を 12N-HNO₃ 50cc に溶解させ硫シアン酸塩滴定法により Hg を定量し HgO として求めた⁵⁾。他方 HgSeO₃ の濾液は(イ)の場合に準じて BeO を定量する。

第 3 表

回数	HgO 実験値 (g)	誤差 (g)	BeO 実験値 (g)	誤差 (g)
1	0.0582	-0.0005	0.0563	+0.0001
2	0.0584	-0.0003	0.0564	+0.0002
3	0.0585	-0.0002	0.0560	-0.0002
4	0.0583	-0.0004	0.0559	-0.0003
5	0.0585	-0.0002	0.0560	-0.0002
6	0.0585	-0.0002	0.0565	+0.0003
7	0.0589	+0.0002	0.0563	+0.0001
8	0.0588	+0.0001	0.0562	-0.0002

再沈澱

本定量法は良好なるとは考えられない。

(ハ) Mn と Be との分離定量

Mn(NO₃)₂10cc(MnO として 0.0528g に当る) と既述の Be(NO₃)₂10cc の各混液を水で 80cc とし(イ)の場合と全く同様に処理し白色無晶形の MnSeO₃·2H₂O を生ぜしめ之を濾別する。沈澱は温稀 HCl(1:1) 少量に溶解し更に 12N-HCl 50cc と 20%塩酸ヒドロキシラミン液

第 4 表

回数	MnO 実験値 (g)	誤差 (g)	BeO 実験値 (g)	誤差 (g)
1	0.0525	-0.0003	0.0560	-0.0002
2	0.0522	-0.0006	0.0563	+0.0001
3	0.0526	-0.0002	0.0559	-0.0003
4	0.0529	+0.0001	0.0560	-0.0002
5	0.0526	-0.0002	0.0564	+0.0002
6	0.0530	+0.0002	0.0561	-0.0001

20cc を加えて Se を還元して濾過する。濾液より MnS を弱酸性 (2N-HAc30cc + 2N-NH₄Ac70cc を加う) より沈澱させ之を MnO として求める。濾液は(イ)の場合に準じて BeO を定量する。

(ニ) Ti と Be の分離定量

Ti(SO₄)₂ 溶液 10cc(TiO₂ として 0.0428g に当る) と

既述の $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 10cc を水で 80cc となし、(イ)の場合の如くメチルオレンジを指示薬とし 5% NH_4OH で中和し、10% HAc で酸性となし 20% NaAc 30cc 並に 5% NH_4OH を加えて、溶液をアルカリ性となし、更に 10% H_2SeO_3 10cc を加えて、60°C 附近で暫時加熱し生ずる $\text{TiO}_2 \cdot \text{SeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を濾別し、水洗後、160°C で 1 時間乾燥後電気坩堝炉中で 30 分熱灼してから一旦乾燥器中に放冷後、 TiO_2 として定量する。濾液より既述の如く(イ)に準じて BeO を定量する。

第 5 表

回数	TiO_2 実験値 (g)	誤差 (g)	BeO 実験値 (g)	誤差 (g)
1	0.0425	-0.0003	0.0559	-0.0003
2	0.0424	-0.0004	0.0560	-0.0002
3	0.0430	+0.0002	0.0564	+0.0002
4	0.0429	+0.0001	0.0565	+0.0002
5	0.0430	+0.0002	0.0560	-0.0002

本定量法に於て試薬としての H_2SeO_3 液を加うる際は滴加して行ふとよい。Berg 等¹⁾ は 0.2N-HCl 酸性で行ったが醋酸性で行うがよい。

(ホ) Bi と Be の分離定量

BiCl_3 液 10cc (Bi_2O_3 として 0.06264g に当る) と $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ 液 10cc (BeO として 0.0682g に当る) の混液を水で 100cc となしメチルオレンジに対して中和するために 5% NH_4OH を加え 10% HAc で酸性とし、20% NaAc 並に 5% NH_4OH を以てアルカリ性となし、5% H_2SeO_3 10cc を加え沸騰する迄加熱する。3・5 分間静置し $\text{Bi}_2(\text{SeO}_3)_3$ の結晶性沈澱を濾別し水洗後 160°C で 1 時間乾燥してから熱灼して Bi_2O_3 として定量する。 $\text{Bi}_2(\text{SeO}_3)_3$ の濾液を濃縮し全容を 80cc となし(イ)の場合の如く処理し BeO として定量する。

III 定量法に就いての考察

1) 基本定量法は第 2 報に於て述べたアムモニア水より行ふ場合より良好である。亜セレン酸ベリリウムに代

第 6 表

回数	Bi_2O_3 実験値 (g)	誤差 (g)	BeO 実験値 (g)	誤差 (g)
1	0.0622	-0.0002	0.0630	-0.0002
2	0.0623	-0.0001	0.0632	±0.0000
3	0.0620	-0.0004	0.0631	-0.0001
4	0.0622	-0.0002	0.0633	+0.0001
5	0.0625	+0.0001	0.0634	+0.0002

り著者は塩基性塩 $\text{BeO} \cdot 2\text{BeSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を得た。

2) 他金属とベリリウムの分離は醋酸、醋酸アムモニウム混液により pH4.2~5.5 に調節して Cu, Mn, Bi, Ti, Hg 等より Be を分離し得る。弱酸性液より長時間加熱すると Mg, Ca の加水分解を来たしよくない Be と分離するには之等を予め分離する必要である。

3) ベリリウムを定量の際アムモニウム塩多量共存すれば定量結果過少となる傾向がある。

4) 本定量法に於ける BeO としての実験誤差は大体 ±0.3% 前後である。

本研究を行ふに當って御指導下されし京都大学石橋教授に深謝する。

文 献

- 1) R. Berg, M. Teitelbaum: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **189**, 101 (1930).
- 2) 成井芳男: 日化 **63** 巻, 611 (1942).
- 3) 成井芳男: 日化 **63** 巻, 71 (1942).
" " 605 (1942).
- 4) J. Kota: *Chem. Zent.*, **104**, II 254 (1933).
W. Roebbing, H. W. Trömnau: *Zbl. Min. Geol.-paläont. Abt. A*, 134 (1935).
- 5) L. F. Nils: (*Mellor: Inorganic & theoretical Chemistry, Vol X* 参照)
- 6) Gosch, Psiece: *Z. Anorg. Chem.*, **11**, 249 (1896).
- 7) 1) を参照
- 8) C. T. Simpson, G. C. Chanblee: *Ind. Eng. Chem. Anal. Edit.*, **10**, 642 (1938).
- 9) Simpson, Schumb: *Am. Soc.*, **46**, 2375 (1924).