報 文

(名古屋大学工学部工業分析化学教室*) (昭和28年7月1日受理)

光電光度計による乾電池用亜鉛板中のマグネシウムの定量方法

鈴 木 正 巳

Photometric Determination of Minute Amounts of Magnesium in Zinc

MASAMI SUZUKI

(Institute of Techno-Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, University of Nagoya)

Zinc plate to be used for dry electrical cells is treated by adding a small amounts of magnesium for its easy workability; however, larger addition of it is said to cause the shortening of the life of the cell. The author investigated on a simple photo-metric method to obtain the following result. In this method, the sample is decomposed with acid, treated with sodium hydroxide solution in large excess in order to precipitate the magnesium with iron hydroxide, and a small amount of lead remaining in the precipitate is separated with iron hydroxide by making it ammonia alkaline. The solution containing magnesium and

copper is treated with potassium cyanide and oxin solutions to precipitate the magnesium with oxin. The precipitate is dissolved in acid, treated with sulfanilic acid and sodium nitrite, made alkaline with sodium hydroxide, the oxin is converted into azo dye and the concentration of its orange red color is determined by use of electrophotometer. The conditions for development of azo dye are investigated and found that the reaction in sodium hydroxide at the concentration of 0.2~0.3N is the best.

(Received, July 1, 1953)

乾電池用亜鉛板には加工を容易にするため微量のマグネシウムを添加するが、その量が多すぎると電池の寿命を短くするといわれている。従って操業上からその量を知る必要があるにも拘らずこれまで適当な定量方法が報告されていない。著者はこの定量方法を研究し、比色的方法によるのが適当であると考え、種々の方法を検討した結果マグネシウムをオキシソル鉛塩として分離し、沈澱したオキシソルの量を測定して間接にマグネシウム量を決定するのが適当なことを知った。オキシソル量を比色的に測定する方法には種々あるが、著者はオキシソルをアゾ色素に変化する方法¹⁾を採った。

1. 試薬及び装置

マグネシウム標準液 メルク社製炭酸マグネシウムを約 800°C に長時間加熱して酸化マグネシウムに変え、その 0.1740g を精秤して蒸溜精製した塩酸 2cc に溶解し、メスフラスコを用いて水で 1l に希釈した。この溶液中のマグネシウム量は念のためオキシソル重量法で検定した。この溶液 1cc は 0.1053mg のマグネシウムを含んでいた。これを原液とし適当に希釈して標準液をつくった。

オキシソル溶液 オキシソル(特級品)を氷醋酸 4cc に溶解し、沸騰水 100cc 中に注ぎ込み、冷却後濾過して実験に用いた。

スルファニル酸溶液 スルファニル酸(化学用最純品) 4.3g を醋酸(3%) 500cc に溶解した。

亜硝酸ナトリウム溶液 棒状亜硝酸ナトリウムの 0.3

*名古屋市中千種区不老町

%水溶液を用いた。

水酸化ナトリウム溶液 (1:1) 水酸化ナトリウム 100g を水 100g に溶解し長期間放置してその上澄液を使用した。

水酸化ナトリウム溶液 (2N 及び 1%) それぞれ上記水酸化ナトリウム溶液を水で希釈して作製した。

塩化第 2 鉄溶液 メルク社製品の 1% 水溶液を用いた。

シアン化カリウム溶液 特級品の 40% 水溶液を作製し濾過して使用した。

酒石酸溶液 20% 水溶液を用いた。

塩化アンモニウム溶液 特級品を 1% 水溶液とした。塩酸及びアンモニアは蒸溜精製したものを用いた。

使用した光電光度計は平間理化研究所製の光電管式のもので光電管はアンチモンセシウム型を、フィルターは緑色(東芝 VG1B)、キューベットは幅 0.5cm のものを用いた。

2. 基礎実験

1) 比色方法の検討 オキシソルを用いるマグネシウムの間接定量方法として、沈澱したオキシソルをアゾ色素に変える方法¹⁾²⁾³⁾についてその発色条件を検討するために次の実験を行った。

操作 マグネシウム 177γ のオキシソル沈澱をつくり、これを濾別して温塩酸 (0.2N) 10cc に溶解し、これをメスフラスコ中で水で 100cc に希釈した。この 5cc をビュレットで別の 100cc メスフラスコ中に採り、スルファニル酸溶液 1cc 及び亜硝酸ナトリウム溶液 1cc を加えて 10分間放置した後水酸化ナトリウム溶液でアルカリ性と

なし、水で標線まで稀釈した。これを幅0.5cmのキューベットに移し、橙赤色の吸光度を光電光度計で測定した。

発色の際のアルカリ度の影響 種々のアルカリ度で発色させた結果を第1図に示した。この図に見る如くアルカリ性の低い場合には勿論完全に発色しないが、アルカリ度が高くなると再び吸光度の減少が認められた。その最適範囲は水酸化ナトリウム溶液の濃度約0.2~0.3Nであった。なお、Fogel'son 等⁴⁾はアンモニアアルカリ性で発色を行ったが、この場合には生成した色素の外に濃い黄色が混じってくる故好適とは考えられなかった。

第1図 アルカリ度と吸光度との関係

スルファニール酸溶液及び亜硝酸ナトリウム溶液の所要量 発色に要するスルファニール酸溶液及び亜硝酸ナトリウム溶液はそれぞれ1ccを使用すれば十分であるが、これ以上多く使用しても殆んど悪影響はなかった。

呈色の安定度 この呈色の安定度については日光を絶って保存すれば長時間変化がない⁵⁾と報告されているが、著者が発色後4~90分間に亘って調べた結果も十分安定なことがわかった。

マグネシウム量と呈色との関係 種々のマグネシウム量を取り、前記の如く操作し、0.2Nの水酸化ナトリウム溶液中で発色させて呈色とマグネシウム量との関係を調べた。結果は第2図の如く500 γ 附近まではLambert-Beerの法則に従うものと考えられた。

2) マグネシウムの分離定量方法の検討 乾電池用亜鉛板中のマグネシウムをオキシニにより分離する場合、亜鉛、カドミウム、ニッケル、コバルト、鉄はそれぞれシアン化カリウムの存在の下では沈澱せず⁶⁾、水銀も第

第2図 マグネシウム量と呈色との関係

1表の如くオキシニ塩を沈澱しないけれども鉛はマグネ

シウムと共に沈澱する。従って鉛は予め分離しておかねばならなかった。著者は分離を簡便に行うため次の諸方法を検討した。

硫化水素を用いる鉛の分離 硫化水素を用いて鉛単独を完全に沈澱させるのは困難であるが⁷⁾、乾電池用亜鉛

第1表 水銀と共存するマグネシウムの定量*

Mg採取量 γ	Hg添加量 mg	Mg実測値 γ	差 γ
177	1.50	184	-7
"	"	177	± 0
"	6.00	174	-3
"	"	170	-7

*オキシニ試薬を加える前にシアン化カリウム溶液(40%) 1cc を添加

板中には鉛と同時に沈澱する金属が多いため鉛は殆んど完全に沈澱したが、硫化物沈澱の多い場合鉛を完全に沈澱させる条件ではマグネシウムが低値となり勝ちであった。

液状亜鉛アマルガムにより金属状に還元し、アマルガムとする鉛の分離 液状アマルガムと振盪し、鉛を金属に還元してアマルガム化除去しようと試みたが、数分間の振盪では鉛を完全にアマルガムとすることが出来なかった。

水酸化鉄との共沈による鉛の分離 水酸化鉄が鉛を吸蔵する性質を利用するもので⁸⁾、微量の鉛はアンモニア性で水酸化鉄により沈澱させることが出来たが、乾電池用亜鉛板の如く多量の鉛を含む場合には水酸化鉄量を多くする必要があった。しかし水酸化鉄の沈澱が多すぎるとマグネシウムは低値となった。

水酸化ナトリウム溶液を用いてマグネシウムを沈澱分離し、マグネシウム沈澱中に混入して来た微量の部分水酸化鉄と共に除去する鉛の分離 先ず大部分の鉛は水酸化ナトリウム溶液を用いてマグネシウムと分離し、マグネシウム沈澱中に残留した微量の鉛はアンモニアアルカリ性で水酸化鉄と共にマグネシウムから沈澱分離した。この方法によれば鉛と共に大部分の亜鉛等も分離しうる故操作が簡便となる利点があった。第2表はこの方法によった場合の結果である。即ち、マグネシウム及び鉛を含む溶液 50cc に塩化第二鉄溶液 (1%) 1cc を添加し、水酸化ナトリウム溶液 (1:1) を稍過剰に加え数分間煮沸後温水 50cc を加えて直ちに濾過し、水酸化ナトリウム溶液 (1%) で洗滌した。濾紙上の沈澱を熱塩酸 (1:2) に溶解し、濾紙は湯で洗滌、溶液をアンモニア水 (1:1) で中和し、なおその過剰 2~3cc を加え数分間煮沸、濾過して温アンモニア水 (1:100) で沈澱を洗滌した。溶液は煮沸して全容積を 25cc にまで濃縮し、塩酸で酸性となした後、前項に示した如くオキシニ沈澱をつくりマグネシウムを定量した。

第2表 鉛と共存するマグネシウムの分離

Mg採取量 γ	Pb添加量 mg	Mg実測値 γ	差 γ
177	7.38	177	± 0
"	"	177	± 0
"	36.90	168	-9
"	"	183	+6
444	7.38	448	+4
"	"	444	± 0

なお、マンガンが存在する場合にはアンモニア性となした後、少量の過硫酸アンモニウムを添加し煮沸すればマンガンをも分離することが出来た。過硫酸アンモニウムの過剰は、次いで水酸化鉄沈澱の除去後溶液を酸性化し単に煮沸することにより、後の操作に於て加えるオキシ試薬を酸化し得ない範囲に迄、これを分解することも容易である。

3. 乾電池用亜鉛板中のマグネシウムの定量方法

以上検討した基礎実験の結果を基として次の定量方法を得た。

試料 0.5g を秤取し、塩酸 (6N) 10cc を加え、必要ならば加熱して分解、硝酸数滴を加えて加熱を続け、塩化第2鉄溶液 (1%) 1cc を添加、水酸化ナトリウム溶液 (1:1) を最初に生じた水酸化亜鉛の沈澱が溶解するまで加え、なおその少過剰を追加し、2~3分間煮沸した後温水 100cc を加えて直ちに濾過、水酸化ナトリウム溶液 (1%) で洗滌した。

濾紙上の沈澱は熱塩酸 (1:2) に溶解し、濾紙は温湯で洗滌した。溶液をアンモニア水 (1:1) で中和し、なおその過剰 2~3cc を加え、次に過硫酸アンモニウム溶液 (10%) 約 2cc を添加、数分間煮沸、沈澱は濾過して温アンモニア水 (1:100) で洗滌し、濾液は塩酸で中和、その少量を過剰に加えて酸性となし、数分間煮沸して過剰の過硫酸アンモニウムを分解すると共に全容積約 25cc に迄蒸発した。溶液に酒石酸溶液 (20%) 1cc を添加、アンモニア水 (1:1) で微アルカリ性とし、シアン化カリウム溶液 (40%) 1cc を加え、溶液を 70~80°C に加熱した後、オキシゲン溶液 1cc を注加して濁濁が現れるまで激しく振盪し、室温に 1 時間放置した。沈澱は濾過して温水で洗滌し、塩酸 (0.2N) 約 10cc に溶解、濾紙を温水で洗滌、冷却後メスフラスコを用いて 100cc に稀釈し、振盪混和後その 5cc をピペットにより別の 100cc メスフラスコに採り、スルファニール酸溶液 1cc 及び亜硝酸ナトリウム溶液 1cc を加えて約 10 分間放置した後水酸化ナトリウム溶液 (2N) 10cc を加え、水で標線まで稀釈した。これを幅 0.5cm のキューベットに移し光電光度計で吸光度を測定した。比較液には蒸留水を使用した。

検量線 種々のマグネシウム量を含む溶液 25cc に塩化アンモニウム溶液 (1%) 1cc 及び酒石酸溶液 (20%)

1cc を添加、アンモニア水 (1:1) で微アルカリ性とし、70~80°C に温めた後オキシゲン沈澱をつくり以下上記の如く操作して吸光度を測定し、マグネシウム量と吸光度を両軸としてその関係を図示した。

4. 実験結果

上記の実験方法を検討するため純粋な電気亜鉛に一定量のマグネシウムを溶液として加え、上記の如く操作してマグネシウムを定量した。結果は第3表の如くであり工業分析法として十分使用しうるものと考えられた。この場合添加マグネシウムの回収率は 94.3~109.4%であった。

第4表は実際の亜鉛板中のマグネシウムの定量結果である。

第5表にはこの方法を用いた亜鉛基ダイキャスト合金中のマグネシウムの定量結果を示した。

第3表 亜鉛中のマグネシウム定量結果

電気亜鉛 採取量 g	Mg添加量 γ	Mg実測値 γ	差 γ	%
0.5	53	58	+5	+9.5
"	"	50	-3	-5.7
"	177	169	-8	-4.5
"	"	179	+2	+1.1
"	444	429	-15	-3.4
"	"	468	+24	+5.4

第4表 亜鉛板中のマグネシウムの定量結果

試料	試料採取量 g	Mg実測値 γ	%
亜鉛板 I (Pb: 1.04%; Fe: 0.039%; Cd: 0.12%)	0.499	36	0.007 ₂
	0.501	42	0.008 ₄
亜鉛板 II (Pb: 0.01%; Fe: 0.021%; Cd: 0.01%)	0.511	45	0.008 ₃
	0.511	42	0.008 ₂
亜鉛板 III (亜鉛板 II の表面 をアマルガム化したもの)	0.502	36	0.007 ₂
	0.502	38	0.007 ₆

第5表 亜鉛ダイキャスト合金中のマグネシウムの定量結果

試料	試料採取量 g	Mg実測値 γ	%
亜鉛ダイキャスト合金 I	0.501	329	0.065 ₈
	0.501	320	0.063 ₉
	0.501	339	0.067 ₆
	0.501	318	0.063 ₂
亜鉛ダイキャスト合金 II	0.501	247	0.049 ₉
	0.501	257	0.051 ₂
	0.501	257	0.051 ₂

第4~5表に見る如く結果の繰返し精度は良好であった。なお、これらの場合には空実験を行ってマグネシウ

ム量を補正した。空実験値はマグネシウムとして17 γ であった。

微量のマグネシウムをオキシソルとして沈澱させる場合の条件については、Willson⁹⁾, Miller 及び McLennan⁹⁾等の研究がある。著者の実験によれば微量のマグネシウムを完全に沈澱させるためには、沈澱生成後少くとも1時間の静置が必要であった。この場合全容積は出来るだけ小さい方が沈澱の生成が速いであるが、余り小さすぎると塩類が析出するため20~25 cc 程度が好適であった。ここに応用したアゾ色素の方法は呈色が極めて強い故多量のマグネシウムの場合には適当でなかった。その適用範囲は50~500 γ でそれ以上では Lambert-Beer の法則より偏倚する傾向があった。なおこの色素の吸収帯は吸収極大が500 m μ 附近にあるものと考えられる。

本法による実験所要時間は約90分間であるが、その大部分は沈澱の熟成に要するものであった。

5. 総 括

1) 乾電池用亜鉛板中のマグネシウムの定量方法としてオキシソルを用いる間接比色方法を応用した。

2) 亜鉛板中のマグネシウムをオキシソルにより分離する場合、亜鉛、カドミウム、水銀等はシアン化カリウムの存在においては沈澱を生じないが、鉛は妨害する故水酸化ナトリウム溶液を用いて大部分の鉛を除き、残留す

る少量の鉛はアンモニア性で水酸化鉄と共に分離した。

3) オキシソルをスルファニール酸及び亜硝酸ナトリウムにより、アゾ色素に変化せしめ発色させる際のアルカリ度を検討した結果、水酸化ナトリウム溶液0.2~0.3 N が適当であった。

4) 本法を実験試料に応用した結果は良好であった。終りに、御指導を賜った平野四蔵、佐々木熊三両先生に感謝する。本研究は文部省科学研究費によった。

文 献

- 1) F. Alten, H. Weiland, H. Loofmann: *Angew. Chem.*, **46**, 668 (1933).
- 2) 平野四蔵, 横内成人; 未発表
- 3) A. E. Willson: *Anal. Chem.*, **23**, 754 (1951).
- 4) E. I. Fogel'son, N. V. Kalmykova: *Zavodskaya Lab.*, **13**, 114 (1947); *Chem. Abst.*, **41**, 6835 (1947).
- 5) R. Berg: "Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin und seiner Derivate", S. 87 (1938).
- 6) T. Heczko: *Chem.-Ztg.*, **58**, 1032 (1934); *Chem. Abst.*, **29**, 1736 (1935).
- 7) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals," p. 153 (1950).
- 8) J. M. Wilkie: *Chem. News*, **99**, 311 (1909); W. W. Scott: "Standard Methods of Chemical Analysis", p. 516 (1938).
- 9) C. C. Miller, I. C. McLennan: *J. Chem. Soc.*, 656, (1940).

(京都大学理学部化学教室*)

(昭和28年5月6日受理)

定電位解法の研究(第6報) 高感度自動定電位装置

石橋 雅 義・藤永 太 一 郎

Studies on the Controlled Potential Electrolysis (Part 6) Construction of Sensitive Automatic Instrument.

MASAYOSHI ISHIBASHI and TAITIRO FUJINAGA

(Chemistry Institute, Faculty of Science, University of Kyoto)

In the preceeding paper (this journal **2**, 345 (1953)) these authors described an apparatus of regulating circuit consisting of galvanometer switch-amplifier-electromagnetic relay-reversible motor, which used direct current as an electrolysis source. In the present paper, a new sensitive potentiostat employing galvanometer switch-A. C. amplifier-reversible motor is described and also some results of using it are given. This instrument is completely line-operated from 110 volts

alternating current source except one 1.5 volts dry battery as a supplement for cathode potential; no regulation is necessary before use and the potential of working electrode is kept automatically definite during the electrolysis. The working capacity for electrolysis is 30V and 3A, and the sensitivity to the change in electrolysis is about ± 7 mV.

(Received, May 6, 1953)

緒 言

自働定電位電解装置については種々の考案が既に発表されており¹⁾ 筆者等も既にガルヴァノメーター・リレーを用い直流電源を調節する装置を報告した²⁾ 更に今回交流110ボルトを電源に用い、高感度にして信頼度の高い装置を設計製作したので茲に報告する。該装置は陰極電位の対償に

1.5 ボルト乾電池を使用する他はすべて110 ボルト交流のみを用い、予め何等の調節を行う事なく自動的に作用電極電位を一定に保ち得る。許容し得る出力は30 ボルト3 アンペアであって、極電位変化に対する感度は略々 ± 7 ミリボルトである。

装 置

全配線図とその構造を第1図と第2図に示す。

* 京都市左京区吉田