- 4) Unterzaucher : *Chem. Ind. Tech.* **22**, 123(1950).
- 5) 阪本秀策, 平井通博 : 薬誌, **72**, 1363 (1952).
- 6) 三井哲夫 : 京大食研報告, **11**, 24 (1953).
- 7) 小田伸彬, 加治有恒, 久保正二 : 薬誌 **72**, 1076 (1952).
- 8) Gysel : *Helv.* **35**, 802 (1952).
- 9) 河野哲郎, 下河辺節子, 中山道子, 緒方美津子, 三井武子 : 分化, **3**, 224 (1954).
- 10) 平井通博 : 薬誌, **72**, 515 (1952).
- 11) Gysel : *Helv.* **22**, 1088 (1941).
- 12) Colson : *Analyst*, **75**, 264 (1950) ; C. A., 6341 a (1950).
- 13) 三井哲夫, 田中穰 : 農化 **24**, 188(1951).
- 14) 河野哲郎, 山本節子, 中山道子 : 分化, **1**, 126 (1952).
- 15) 河野哲郎, 下河辺節子, 中山道子, 緒方美津子, 分化, **2**, 137 (1953).

(岡山大学理学部化学教室*) (昭和28年12月21日受理)

蓆酸を用いる分析化学的研究 (第4報)

マグネシウムとコバルトの定量について

松 本 保

Analytical Chemistry by Means of Oxalic Acid. IV. On the Quantitative Analysis of Magnesium and Cobalt

TAMOTSU MATSUMOTO

(Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University)

A method of quantitative estimation of magnesium and cobalt, respectively, as their oxalate dihydrate was investigated and a satisfactory result was obtained. These metals were precipitated completely, in the presence of acetic acid, by use of ammonium oxalate or potassium oxalate as a precipitating agent in case of magnesium and oxalic acid was used in case of cobalt. In each case, 50% alcohol was used for washing of the precipitate and the precipitate was dried at below 120°C in case of magnesium and that of cobalt at below 105°C. Negative errors were accompanied in the estimation of magnesium by the presence of sodium salt, but the presence of the other alkali salts did not give any affect on the quantitative estimation by this method. (Received December 21, 1953)

金属を蓆酸塩として重量分析することに関しては、著者は既にストロンチウム¹⁾, バリウム²⁾, 亜鉛³⁾, カドミウム⁴⁾ の諸金属について行ってきたが、この方法は他の分析法に比べて、簡単に入手し得る蓆酸又は蓆酸アルカリを沈澱剤として用いること、操作が簡便であってしかも結果が正確であること等の利点があるので、他の諸金属にもできるだけ広く応用すべく、マグネシウムとコバルトについて行った結果をここに報告する。

Souchay と Lenssen⁵⁾ は蓆酸マグネシウムが濃酢酸溶液に不溶性であることを認め、Classen⁶⁾ がこの性質をマグネシウムの定量分析に応用し得ることを発表して以来、蓆酸法によるマグネシウムの定量に関する多くの研究^{7), 8)} が発表されている。然しそれらはいずれも蓆酸マグネシウムの沈澱を更に強熱して酸化物に変えているので著者は蓆酸マグネシウムのままで簡易に定量し得るように試みた。

次にコバルトに関しては、Classen⁹⁾ は酢酸の共存の下で蓆酸コバルトの沈澱を作り、これを強熱して酸化コバルトにし更に水素で還元して金属コバルトにして定量している。又 Pearce と Moore¹⁰⁾ はピリジンの共存下で、Ledrut と Hauss¹¹⁾ は蟻酸の共存下で夫々蓆酸コバルトを沈澱させ、いずれの場合でも之を硫酸で分解して得た蓆酸を過マンガン酸カリで滴定する間接法によっている。著者は従来の例にならって蓆酸コバルトのままで

定量する簡便法をとり $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として定量し得ることを知った。

I マグネシウム

1. 重量法

関東化学製特級品(鹿印)の硫酸マグネシウムから 0.1M 水溶液を作り之を以下の実験試料にした。尚あらかじめその中のマグネシウムをピロリン酸マグネシウムとして定量¹²⁾して 2.45mg/ml の値を得たので之を理論値とした。

マグネシウムを蓆酸マグネシウムとして重量分析する場合に問題になることは、

(1) 試料溶液中のマグネシウムを蓆酸マグネシウムの沈澱として完全に捕捉すること。

(2) その沈澱を洗滌する際溶解による損失を抑制し得るような洗滌液を用いること。

(3) その洗滌が一定の組成になるに適当な温度で乾燥すること。
の三点である。

第一の問題については、試料溶液を蒸発乾涸し之に少量の水を加えて濃厚溶液にし、更に酢酸を共存させて沈澱を作った。第1表 1~4 はかような処置をほどこした場合とそうでない場合との結果を比較したものである。尚その際に用いる酢酸の濃度は、Elving と Caley³⁾ によれば 85% 位の高濃度のものでなければならぬと報じているが、著者の実験結果によると少量の酢酸で充分であ

* 岡山市津島

第1表 用いた Mg=0.0312 g

実験 番号	処 置	得られた MgC ₂ O ₄ · 2H ₂ O (g)	Mg (g)	誤 差 (mg)
1	試料0.1M-25mlの まま酢酸を加えない	0.3543	0.0581	-3.1
2	試料0.1M-25mlに 酢酸 25 ml を加える	0.3589	0.0588	-2.4
3	試料0.1M-25mlを 乾涸し水 5 ml を加 える。 酢酸を加えない。	0.3689	0.0605	-0.7
4	試料0.1M-25mlを 乾涸し水 5 ml と酢 酸 5 ml を加える。	0.3740 0.3731 0.3735	0.0613 0.0612 0.0612	+0.1 ±0.0 ±0.0
5	洗滌に水を用いる	0.3445	0.0567	-4.5

第2表 用いた Mg=0.0612 g

実験 番号	酢 酸 (%)	得 れ た MgC ₂ O ₄ ·2H ₂ O (g)	Mg (g)	誤 差 (mg)
1	用いず	0.3689	0.0605	-0.7
2	10	0.3733	0.0612	±0.0
3	25	0.3735	0.0612	±0.0
4	50	0.3731	0.0612	±0.0
5	80	0.3693	0.0605	-0.7
6	85	0.3380	0.0554	-5.8

ることがわかった(第2表)。

第二の洗滌液についてであるが、蓆酸マグネシウムは
かなり水に溶けるので(著者の測定では 472 mg/l、之を
マグネシウムに換算して 77.4 mg/l)50% アルコール水
溶液を用いた。第1表の 1~4 はいずれもアルコールを、
5 は水を用いて洗滌した場合である。

第三の点に関しては、川垣氏¹⁵⁾によれば蓆酸マグネシ
ウムは常温から 125° までは二水化物として存在し、こ
れ以上の高温度では結晶水を失うとあるので、著者もこ
れ以下の色々な温度で乾燥させたところ 120°C 以下なら
ば安全に一定重量となり二水化物の形で秤量し得るこ
とを知った。

【一般操作法】

以上の結果に基づいて蓆酸法による マグネシウムの定
量を次のように行うことにした。0.1 M 蓆酸マグネシ
ウムの試料溶液 25 ml (マグネシウムの含有量は 0.0612 g)
について記すと、まずこれを蒸発乾涸しその残渣に水 5
ml を加えて溶かし酢酸 5 ml (この量は沈澱生成時の溶
液中では 25% 濃度に相当する)を共存させる。この熱溶
液に 5% の蓆酸アンモニウム熱溶液 10 ml をよく攪拌
しながら加えて蓆酸マグネシウムの沈澱を生成し、湯煎
中で約 30 分間加熱してから一夜放置する。沈澱は 50%
アルコールで充分洗滌して濾液中に蓆酸が全々認められ
ないようにし、ガラス濾過器で濾過する。次に空気乾燥
器中で 115°~120°C で乾燥し、放冷後直ちに秤量する。

$$\text{Mg/MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0.1639$$

2. マグネシウムの量

以上はマグネシウム 0.0612 g について行ったものでは
あるが、更にその量を変えた場合にこの方法で正確に定
量し得るかどうかを調べてみた。操作は上の場合に準じ
て行った。第3表の結果からわかるように、マグネシウ

第 3 表

実験 番号	用いた Mg (g)	MgC ₂ O ₄ ·2H ₂ O (g)	Mg (g)	誤 差 (mg)
1	0.2448	1.4697	0.2409	-3.9
2	0.1224	0.7338	0.1203	-2.1
3	0.0612	0.3735	0.0612	±0.0
4	0.0245	0.1493	0.0245	±0.0
5	0.0123	0.0745	0.0122	-0.1
6	0.0025	0.0146	0.0024	-0.1

ムが約 0.1 g 以下であれば満足すべき結果が得られる。

3. 沈 澱 剤

次にこの沈澱の生成に使う 5% 蓆酸アンモニウムの量
の影響を調べた。第4表に示されるように少しく過剰に
加えるのがよく、余りに過剰である場合はかなりの負の
誤差を生ずるが之は多分溶解性の蓆酸アンモニウム・マ
グネシウムの錯塩ができたためと考えられる。

又蓆酸アンモニウムの代わりに蓆酸、蓆酸ソーダ、蓆
酸カリを使ってみた。蓆酸の場合は沈澱がコロイド状に
なって濾過が困難であり、蓆酸ソーダではマグネシウム
と溶解性の錯塩を生成するためか著しく負の誤差になり
いずれも不適當であった。然し蓆酸カリでは満足すべき
結果が得られた(第4表)。

第4表 用いた Mg=0.0612 g

沈 澱 剤	得られた MgC ₂ O ₄ · 2H ₂ O (g)	Mg (g)	誤 差 (mg)
5% 蓆酸ア ンモニウム	10	0.3735	0.0612 ±0.0
"	20	0.3704	0.0607 -0.5
"	40	0.3443	0.0564 -4.8
0.5M- 蓆酸カリ	10	0.3736	0.0612 ±0.0

4. 共存塩の影響

次に蓆酸と沈澱を作らないアルカリ塩を共存させてそ
の影響を調べ

第5表 用いた Mg=0.0612 g

共 存 塩	得られたMg	誤 差
(g)	(g)	(mg)
NaCl 0.5	0.0603	-0.9
" 1.0	0.0598	-1.4
NaNO ₃ 0.5	0.0603	-0.9
" 1.0	0.0602	-1.0
KCl 0.5	0.0612	±0.0
" 1.0	0.0611	-0.1
KNO ₃ 0.5	0.0613	+0.1
" 1.0	0.0612	±0.0
NH ₄ Cl 0.5	0.0612	±0.0
" 1.0	0.0612	±0.0
NH ₄ NO ₃ 0.5	0.0611	-0.1
" 1.0	0.0610	-0.2
(NH ₄) ₂ SO ₄ 0.5	0.0610	-0.2

た。操作は上
と同様で、マ
グネシウム
0.0612gを含
む 5 ml の溶
液に各種の塩
類を溶かし酢
酸 5 ml と 5
% 蓆酸アンモ
ニウム 10ml
を加えた。結
果は第5表に

みられるようにカリウム塩やアンモニウム塩の共存は差
支えないがナトリウム塩ではかなりの負の誤差を生ずる。

5. 容 量 法

マグネシウムを蓆酸マグネシウムとし、これを稀蓆酸
で分解して生ずる蓆酸を過マンガン酸カリで滴定する間
接法については、既に J. Haslam⁷⁾ や Elving, Caley⁸⁾
等の研究があるが、著者は上の方法で一旦重量分析に供
した MgC₂O₄·2H₂O を用いて同様のことを試みた。第
6表に示されるように重量法の場合と同じくマグネシウ

μ 0.1 g 以下では満足すべき結果が得られた。

0.1N-KMnO₄1ml≡Mg1.216mg

第6表 0.09809N-KMnO₄1ml≡Mg1.193mg

用いたMg (g)	0.09809N- KMnO ₄ 所要量(ml)	得られた Mg (g)	誤差 (mg)	重量法に よる誤差 (mg)
0.2448	200.2	0.2388	-6.0	-3.9
0.1224	100.3	0.1196	-2.8	-2.1
0.0612	51.25	0.0611	-0.1	±0.0
0.0245	20.75	0.0247	+0.2	±0.0
0.0123	10.21	0.0122	-0.1	-0.1
0.0025	2.07	0.0025	±0.0	-0.1

II コ バ ル ト

1. 重 量 法

コバルトの試料は関東化学製特級品（鹿印）の硫酸コバルトを使って0.1M溶液にし、之をあらかじめα-ニトロソ-β-ナフトール法¹⁴⁾で定量して5.92mg/mlの値を得たので之を理論値とした。

コバルトを蓆酸コバルトとして重量分析する際に問題になることはマグネシウムの場合にあげたことと同じであり、而もそれらの解決法も類似している。第一の問題に関しては Classen⁹⁾が行ったように酢酸を共存させて蓆酸コバルトの沈澱を作った。第二については蓆酸コバルトが僅かながら水に溶ける（18°Cで21.1mg/l¹⁵⁾、Coとして8.46mg/l¹⁶⁾）ので50%アルコールを用いた。第三の沈澱の乾燥温度又はその組成については、Scholder等^{15), 16), 17)}が溶液の沸騰状態で生成された蓆酸コバルトは2分子の結晶水をもち、又川垣氏¹⁸⁾によれば75°~130°Cでは2水化物として存在するとあるので、著者はこれについて検討した結果蓆酸コバルトの沈澱を105°以下で乾燥すればCoC₂O₄・2H₂Oとして安全に秤量し得ることを知った。

〔一般操作法〕

0.1M試料溶液10ml（コバルトの含有量0.0592g）に酢酸を加えて殆ど沸騰するまで加熱し、之に0.5Mの蓆酸熱溶液4mlを充分に攪拌しながら加えると桃色の蓆酸コバルトの沈澱ができる。これを湯煎中で約30分間加熱してから一夜放置する。沈澱をガラス濾過器で濾過し50%アルコールで洗滌し100°~105°Cで乾燥して一定重量にし秤量する。

第7表

実験 番号	用いた Co (g)	酢酸の 濃度	CoC ₂ O ₄ ・ 2H ₂ O (g)	Co (g)	誤差 (mg)	濾液中 のCo
1	0.0592	0%	0.1813	0.0584	-0.8	僅かにあり
2	0.0592	10	0.1816	0.0585	-0.7	僅かにあり
3	0.0592	20	0.1820	0.0586	-0.6	僅かにあり
4	0.0592	40	0.1835	0.0591	-0.1	なし
5	0.0592	50	0.1842	0.0593	+0.1	なし
6	0.0592	60	0.1840	0.0593	+0.1	なし
7	0.0592	80	0.1845	0.0594	+0.2	なし

2. 酢 酸 の 濃 度

コバルトを蓆酸コバルトとして完全に沈澱させるのに酢酸の共存が必要であるが、その量が如何程であればよいかを検討してみた。第7表にその結果を示す。いずれの場合にも0.1Mコバルト溶液10ml（Co 0.0592g）。

0.5M蓆酸4mlを用いた。酢酸の濃度が40%（酢酸10ml）以下の場合には濾液中にコバルトが検出され定量の結果も負の誤差になるが40%以上では良い結果が得られる。然し60%（酢酸20ml）以上の高濃度では、試料溶液に酢酸を加えた時に硫酸コバルトの結晶が析出するので、酢酸と蓆酸との混合溶液を用いたが蓆酸コバルトの沈澱はコロイド状になり濾過や乾燥に長時間を要した。それ故酢酸は40~50%位の濃度になるように用いるのが適当である。

3. 沈 澱 剤

次にコバルトの沈澱に用いる蓆酸の量を検討した。コバルトの使用量は0.0592g、酢酸の濃度は40%とした。その結果を第8表に示す。0.5M濃度の蓆酸溶液を用いた場合はかなり過剰に加えても殆ど誤差はみとめられないが、蓆酸の結晶を用いた時は僅かながら負の誤差を生じた。蓆酸の代わりに蓆酸アンモニウムや蓆酸カリウムを使ったが、いずれも正の誤差を生じ沈澱物中にアンモニア又はカリウムが認められた。又蓆酸ソーダでは沈澱が著しくコロイド状になり濾過が困難であった。結局コバルトの沈澱剤は蓆酸溶液が最も適当している。

第8表

用いた Co (g)	蓆 酸 (モル比)	Co (g)	誤 差 (mg)	濾液中の Co
0.0592	4ml (2)	0.0591	-0.1	なし
0.0592	8ml (4)	0.0590	-0.2	なし
0.0592	16ml (8)	0.0591	-0.1	なし
0.0592	0.5 g (4)	0.0590	-0.2	なし
0.0592	1.0 g (8)	0.0589	-0.3	なし
0.0592	2.0 g (16)	0.0588	-0.4	なし

4. コバルトの濃度と量の影響並びに容量法

次にコバルトの試料溶液の濃度を色々変えてみた。コバルト0.0592gを含む0.1M溶液10mlに水を加えて稀釈し、之に酢酸と0.5M蓆酸4mlを加え、全容積中の酢酸の濃度を常に40%にした。第9表にみられるようにコバルトの濃度が約0.02M以上であればよいことがわかった。

第9表

用いたCo (g)	加えた水 (ml)	Co (濃度, M)	Co (g)	誤 差 (mg)	濾液中 のCo
0.0592	0	(0.10)	0.0591	-0.1	なし
0.0592	10	(0.05)	0.0591	-0.1	なし
0.0592	40	(0.02)	0.0588	-0.4	なし
0.0592	90	(0.01)	0.0586	-0.6	僅かにあり

又蓆酸法による定量に好都合なコバルトの量を調べた。コバルト溶液は常に0.1M濃度のものを使用し、酢酸は40%濃度にし、蓆酸はモル比にしてコバルトの2倍量加えた。結果は第10表の左方に示す。いずれの場合にも濾液中にコバルトは認められなかったが、0.15g以上では沈澱の乾燥に長時間を要するので実際にはこれ以下の量が望ましい。

次に上のようにして作って重量分析に供した蓆酸コバルトを、従来試みてきた他の諸金属の場合と同じように容量分析に使ってみた。すなわちガラス濾過器中の蓆酸コバルトに温めた稀硫酸を加えて溶かし、遊離した蓆酸

第10表 0.09809N-KMnO₄1ml = Co2. 89 mg

用いた 重量法			容 量 法		
Co (g)	Co (g)	誤 差 (mg)	0.09809 N-KMnO ₄ (ml)	Co (g)	誤 差 (mg)
0.5920	0.5912	-0.8	204.00	0.5898	-2.2
0.2960	0.2957	-0.3	102.25	0.2956	-0.4
0.1480	0.1479	-0.1	51.15	0.1479	-0.1
0.0592	0.0593	+0.1	20.50	0.0593	+0.1
0.0296	0.0295	-0.1	10.25	0.0297	+0.1
0.0059	0.0057	-0.2	2.15	0.0062	+0.3

を過マンガン酸カリの標準溶液で滴定してその所要容積から元のコバルトの量を算出した。

0.1N-KMnO₄1ml ≡ Co2. 95mg

結果は第 10 表の右方に示されるように満足すべき結果が得られたが、多量のコバルトでは負の誤差が大きくなった。

5. 共存 塩 の 影 響

次にこの定量法に及ぼす共存塩の影響を調べた。いずれの場合も 0.1 M 硫酸コバルト溶液 10 ml (コバルト 0.0592 g) に各種のアルカリ塩 1 g ずつを溶かし、之に酢酸を加えてその濃度を 40% とし、0.5 M の酢酸 4 ml を使って沈澱を作った。第 11 表の結果からわかるように酢酸ソーダと硫酸アンモニウムでは正、その他の塩の共存では負の誤差を生ずるが、いずれも僅かな値であって濾液中にコバルトを認めなかった。ただ酢酸ソーダを共存させた時は沈澱がコロイド状になり濾過や乾燥に長時間を要した。

第 11 表

用いた Co (g)	共存 塩 (1g)	Co (g)	誤 差 (mg)
0.0592	NaCl	0.0588	-0.4
"	NaNO ₃	0.0588	-0.4
"	Na ₂ SO ₄	0.0588	-0.4
"	CH ₃ COONa	0.0594	+0.2
"	KCl	0.0588	-0.4
"	KNO ₃	0.0588	-0.4
"	NH ₄ Cl	0.0590	-0.2
"	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.0596	+0.4

又塩類ではないが酢酸の代わりに硫酸、塩酸、硝酸等の酸を加えた場合の影響を調べたが、いずれの場合も酸が 0.05 N の濃度に存在しておれば既に沈澱が溶解して著しい負の誤差を伴うことを知ったので、酢酸以外の酸の共存は許されない。

III 結 論

金属を酢酸塩として簡易に定量分析する方法については、既に Ca, Sr, Ba, Zn, Cd の諸金属について成功しているのに更に進んで Mg や Co について試みたところ、夫々 MgC₂O₄・2H₂O と CoC₂O₄・2H₂O として定量し得ることを知った。

(1) マグネシウム又はコバルトの溶液に酢酸を共存させればこれらの金属を酢酸塩の沈澱として完全に捕捉することができる。鉍酸の共存は不可である。

(2) 試料金属の量は Mg では 0.1 g 以下、Co では 0.15 g 以下が望ましい。

(3) 沈澱剤は Mg では酢酸アンモニウム又は酢酸カリウム、Co では酢酸が最も適当している。

(4) 酢酸マグネシウム又は酢酸コバルトの沈澱はいずれも多少水に溶けるので、これらの沈澱の洗浄には 50% アルコールを用いた。

(5) 沈澱の乾燥温度は酢酸マグネシウムでは 120° 以下、酢酸コバルトは 105°C 以下であればいずれも 2 水化物として秤量し得る。

(6) 共存アルカリ塩類の影響については、マグネシウムではカリウム塩やアンモニウム塩は差支ないがナトリウム塩はかなりの負の誤差を生ずる。又コバルトでは一般に極く僅かに影響する程度である。

(7) 以上のようにして作った酢酸塩を稀硫酸で分解し過マンガン酸カリで滴定する容量法も満足すべき結果が得られた。

終りに本研究に終始御懇篤な御指導を賜った恩師京大教授石橋雅義先生ならびに科学研究費を戴いた文部省に深甚の謝意を表する。なおこの研究はマグネシウムについては昭和 27 年 1 月第 6 回日本化学会中国四国支部常会で、又コバルトについては昭和 28 年 11 月分析化学討論会で講演発表した。

文 献

- 1) T. Matsu moto : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 242 (1952).
- 2) T. Matsumoto : *ibid.*, **25**, 361 (1952).
- 3) 松本 : 分析化学, **3**, 221 (1954).
- 4) A. Souchay, E. Lenssen : *Ann.*, **99**, 39 (1856).
- 5) A. Classen : *Z. anal. Chem.*, **18**, 373 (1879).
- 6) G. Mass : *Z. angew. Chem.*, **7**, 501 (1894).
- 7) J. Haslam : *Analyst*, **60**, 668 (1935).
- 8) P. J. Elving, E. R. Caley : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **9**, 558 (1937).
- 9) A. Classen : *Z. anal. Chem.*, **16**, 470 (1877); **18**, 189, 373. (1879).
- 10) J. N. Pearce, P. E. Moore : *Am. Chem. J.*, **50**, 22 (1913).
- 11) J. Ledrut, L. Hauss : *Bull. Soc. chim.*, **41**, 104 (1932).
- 12) E. P. Treadwell, W. T. Hall : *Analytical Chemistry Vol. II*, 79 (1935).
- 13) 川垣恭三 : 日化, **72**, 1079 (1951).
- 14) C. Mayer, F. Feigl : *Z. anal. Chem.*, **90**, 15 (1932).
- 15) R. Scholder, E. Gadenne, H. Niemann : *Ber.*, **60**, 1512 (1927).
- 16) K. P. Chatterjee, N. R. Dhar : *J. phys. Chem.*, **28**, 1010 (1924).
- 17) F. Ephraim : *Ber.*, **42**, 3854 (1909).