- 23, 35 (1952).
- 16) G. Spacu, J. Dick : *Bull. Soc. stiinte cluj*, 4, 23 (1928).
- 17) P. Spacu : *Bull. Soc. Chim.*, [5] 3, 1061 (1936).
- 18) K.W. Nance : *Anal. Chem.*, 23, 1034 (1951).
- 19) I. Sajo; *Bányász Kohász Lapok.*, 5, (83), 707 (1950).
- 20) A.M. Zan'ko, G.A. Butenko : *Zavodskaya Lab.*, 6, 545 (1937).
- 21) A.M. Zan'ko, A.Ya. Bursuk : *Zavodskaya Lab.*, 6, 675 (1937).
- 22) E. Stegel : *Tech. Mitt. Krupp. Forsch. Ber.*, 2, 87 (1939).
- 23) M. Jean : *Bull. Soc. Chim.*, 12, 437 (1945).
- 24) F. B. Clordy, J. C. Edward, J. I. Leavitt : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17, 791 (1945).
- 25) I. V. Tananaev, E. N. Deichman : *Zavodskaya Lab.*, 12, 30 (1946).
- 26) 北原三郎 : 科研 (化学), 24, 161 (1948).
- 27) A. K. Al-Mahdi, C. L. Wilson : *Mikrochemie ver Mikrochim Acta.*, 36/37 218 (1951).
- 28) D. I. Ryabchikov, V. E. Bukhtiarov : *Zhur. Anal. Khim.*, 7, 377 (1952).
- 29) R. V. Riley : *Spectrochim Acta*, 4, 93 (1950).
- 30) E. R. Vance : *Ohio. J. Sci.*, 52, No. 3, 114 (1952).
- 31) A. G. Stromberg, R. V. Diyatkovskaya : *Zavodskaya Lab.*, 14, 919 (1948).
- 32) N. V. Tananaev, K. A. Matueeva, A. B. Dyukov : *Zavodskaya Lab.*, 16, 1003 (1950).
- 33) F. W. Haywood : *Analyst*, 68, 206 (1943).
- 34) A. Thomas : *Proc. Am. Soc. Testing. Materials.*, 44, 769 (1944).
- 35) N. V. Tanaev, M. I. Dubova : *Zavodskaya Lab.*, 16, 231 (1950).
- 36) W. L. Miller, I. Geld, M. Quatinetz : *Anal. Chem.*, 22, 1572 (1950).
- 37) J. M. Bach : *Rev. obras sanit nacion*, 14, 140 (1950).
- 38) W. D. Brown : U.S., 2360644, Oct. 17, (1944).
- 39) F. Sierra, E. Monllow : *Anales. real. Soc. españ fis quim.*, 239 (1952).
- 40) O. Brunck : *Ann.*, 327, 243 (1903).
- 41) 小牧 (小倉製鋼) : 学振 19 委 [2808].
- 42) 関口, 木村 (三菱鋼材) : 学振 19 委 [2812].
- 43) 守田 (八幡製鉄) : 学振 19 委 [3105].

(三菱化成工業株式会社黒崎工場開発部*) (昭和 22 年 12 月 2 日受理)

工業用無水フタル酸中の無水マレイン酸と α -ナフトキノンの同時定量

倉 田 正 也・久 保 田 貢

Simultaneous Determination of Maleic Anhydride and α -Naphthoquinone in Crude Phthalic Anhydride by Polarographic Method

MASAYA KURATA and MITSUGU KUBOTA

(Kurosaki Factory, Mitsubishi Chemical Industries Limited)

A rapid and simple method of simultaneous determination of maleic anhydride and α -naphthoquinone in commercial phthalic anhydride by polarographic method has been investigated. It was found that these substances showed good waves in acidic medium and in well separated form. Since the waves had enough room to add that of the fourth substance, simultaneous determination was possible from an only series of polarogram including the wave of lead as an internal standard. In the determination, a mixture of an aqueous solution of phthalic anhydride and a solution of lead nitrate in 0.1 N nitric acid was made. A straight calibration line for the mixture of pure substances was obtained with a precision of 0.01% to total amount of sample. (Received December 2, 1954)

工業用無水フタル酸中の無水マレイン酸および α -ナフトキノンは屢々問題となりこれらの定量について種々の提案がなされて来ている¹⁾²⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾。しかし或いは操作が煩雑であり、或いは共存成分の影響をうけ、或いは精度が不足し、或いは正確さが疑わしい。筆者等はこれら 2 成分のいずれもが酸性水溶液でポーラログラフにより

* 八幡市黒崎

定量できることを見、同時定量を試みたが、 α -ナフトキノンの拡散電流部分が長くなお第 4 物質の波を容れる余地があることを知った。そこで濃度既知の標準物質を酸と共に加えることにした。これはすなわち機器による分析でしばしば用いられる内部標準の手法であって、ひと続きのポーラログラムの中に対照を含んでしまうため、操作は簡単となり精度は高くなる筈である。鉛イオンを

用い、硝酸酸性溶液で実験してこれを確かめることができたのでここに報告する。

I 同時定量の可能性について

1. 硫酸酸性溶液での予備実験

マレイン酸はポーラログラフ的挙動の比較的簡単な物質であって、適当に酸性にした水溶液で再現性のよい、形のきれいなポーラログラフ波が得られる。0.1 N 硫酸酸性で行ったところ濃度と波高とがよく比例したので、同じ条件で α -ナフトキノンのポーラログラムを見た。第1図に示すようによく分離した波を示す。条件は、温度 30°C、無水フタル酸濃度 2.98 mg/ml、硫酸濃度 0.1 N 硫酸第一水銀陽極である。なおこの場合、また以下にのべるすべての場合についても、ポーラログラフ法条件として濃度をいうときはすべて電解液についてである。

第1図 0.1 N 硫酸酸性溶液でのポーラログラム

上の結果に基づいて次にそれぞれの濃度をかけて測定した。条件は上と同一である。結果を第1表に示す。

この表から次のことがいえる。(i) ひと続きのポーラログラムで無水マレイン酸と α -ナフトキノンの波高を測定できる。(ii) これらは互いに独立な値である。(iii) 波高と濃度とはよく比例する。

2. 標準の問題

定量法として取上げる場合、標準が問題となる。波高値は非常に多くの因子の函数であるので、検量線を引い

第1表
(a) 無水マレイン酸の波高値 (mm)

α -ナフトキン (mg/ml)	無水マレイン酸 (mg/ml)			
	0.00923	0.01845	0.03690	0.04613
0	18.8	35.0		89.6
0.01068		37.3		
0.02135	19.3	37.9	36.5	73.3
0.04270	18.1	35.0	37.4	73.2
0.05338		38.1		89.8

(b) α -ナフトキノンの波高値 (mm)

α -ナフトキン (mg/ml)	無水マレイン酸 (mg/ml)			
	0.00923	0.01845	0.03690	0.04613
0.01068		12.8		
0.02135	25.9	25.4	25.7	26.0
0.04270	51.2	48.4	53.2	50.0
0.05338		65.4		49.5

て原点を通る比例性をたしかめた後、この検量線は捨て毎回標準と比較するのが望ましい。無水マレイン酸については困難はなく、標準溶液の保存中フマル酸になっても酸性で実験する限りポーラログラフ的には同一である⁸⁾。ところが α -ナフトキノンの水溶液は液性の如何に拘らず安定に保つことが出来ない。そこでひと続きのポーラログラム内の他物質の波との比で見ることが本質的に必要である。この場合には無水マレイン酸の波をこの目的に用いても良い。ところで第1図で明かなように、 α -ナフトキノンの拡散電流部分が甚だ長い。筆者等はここに波をもつ濃度既知の第4物質を加え、マレイン酸をも内部標準の手法で処理してしまうことを企てた。

内部標準物質は次の条件を満足しなければならない。

- (i) マレイン酸および α -ナフトキノンの反応せず、またこれらのポーラログラフ波を全く妨害しないこと。
- (ii) 精製しやすく、酸性溶液で安定に貯えられること。

(iii) $10^{-8}M$ 程度の酸性溶液が作れること。

(iv) 波が単純明瞭な形であること。

無機イオンの中から探するのが妥当であろうと思い、これらの条件を満足しそうなものとしてカドミウム、銅、および鉛を選んだ。第2図にこれらを加えたときのポーラログラムを示す。同図Aに見られるように、カドミウムはマレイン酸と区別できない。銅は α -ナフトキノ

第2図 各種イオンを加えたときのポーラログラム

A: カドミウム (硫酸 0.1 N); B: 銅 (II) (硫酸 0.1 N); C: 鉛 (II) (塩酸 0.1 N); D: 鉛 (II) (硝酸 0.1 N)

に近すぎる (B)。鉛については、硫酸鉛の溶解度が小さすぎるので硫酸酸性では行えない。そこで塩酸酸性溶液でのポーラログラムを見たところ (C)、分離はよかったが、 α -ナフトキノンの前放電部分が切立ってしまった。そこで硝酸酸性にしたところ、Dで明かなように極めて扱いやすいポーラログラムが得られた。

3. 硝酸酸性溶液での α -ナフトキノンの安定性

α -ナフトキノンの硝酸酸性溶液で安定であるかどうかを見るため、第3図のDポーラログラムを測定した原液を更に 0.5, 1, および 3 時間後に測定したが、波高は変

第5表 温度と水銀柱の高さとの影響
(鉛に対する波高比)

H (cm)	Θ (°C)	物 質			
		無水マレイン酸		α -ナフトキノ	
		25	30	25	30
50		1.22	1.22	1.27	1.26
55		1.24	1.25	1.27	1.24
		1.02	1.00	1.03	1.05
		1.03	1.01	1.03	1.00

通り恒温槽を使えばよいわけである。

3. 波高比対濃度比の関係

実際の操作を考えると、鉛の標準溶液を1種類用意し、これを常時使うわけであって検量線はこれについて定めればよい。しかし鉛の濃度に関係なく波高比と濃度比とが常に一定の比を示すならば更に便利である。これをたしかめるため次のような条件で実験を行った。

無水フタル酸の濃度：2.90 mg/ml. 硝酸：0.05 N, 無水マレイン酸：0.00964 mg/ml $\times$ 1, 2, 3, 4 および 5, α -ナフトキノ：0.0118 mg/ml $\times$ 1, 2, 3 および 5, 硝酸鉛：0.0222 mg/ml $\times$ 1, 2, 3, および 4, また温度は 30°C. 濃度の組合せは鉛の各濃度段階に應じそれに近い濃度で無水マレイン酸および α -ナフトキノを2段階とるようにした。ただし鉛の濃度段階3に対し5段階を対応させた。結果を第4図に示す。

いくらかのばらつきは見られるが明かに原点を通る直線と考えてよい。従って濃度の絶対値にかかわらず比例定数が存在するといえるわけである。なおこのデータは鉛の各段階ごとに分類できるので、わけて見るとそれぞれが原点を通る直線を与えることがわかる。

4. 検量線および分析の精度

無水マレイン酸および α -ナフトキノが0.5ないし1%含まれる場合の検量線を次の条件下に定めた。無水フタル酸の濃度：2.98 mg/ml, 硝酸：0.05 N, 硝酸鉛：0.08568 mg/ml, 無水マレイン酸：0.0973 から 0.03892

第4図 濃度比対波高比のグラフ

第6表
無水マレイン酸の検量線

濃度 (mg/ml)	波高 (mm)	鉛の波高 (mm)	波高比
0.00973	16.5	43.8	0.377
"	16.5	43.3	0.381
"	17.0	43.5	0.391
0.01946	33.2	43.0	0.762
"	34.2	43.5	0.782
"	34.3	44.0	0.780
0.02916	50.0	43.0	1.162
"	52.6	44.5	1.182
"	53.3	45.0	1.185
0.03892	70.5	44.0	1.591
"	70.0	44.0	1.603
"	69.5	43.2	1.609

 α -ナフトキノンの検量線

濃度 (mg/ml)	波高 (mm)	鉛の波高 (mm)	波高比
0.01104	11.9	43.8	0.272
"	11.8	43.3	0.273
"	11.9	43.5	0.274
0.02207	24.3	43.0	0.566
"	24.2	43.5	0.556
"	24.0	44.0	0.546
0.03310	35.5	43.0	0.826
"	35.8	44.5	0.805
"	36.0	45.0	0.800
0.04414	48.0	44.0	1.091
"	47.3	44.0	1.075
"	47.0	43.2	1.088

mg/ml まで4点, α -ナフトキノは 0.01104 から 0.04414 mg/ml まで4点, また温度は 30°C, 繰返しを各3回行った。データを第6表に示す。最小自乗法で直線を定め、原点を通ることを見て後、分散不偏推定値 (s^2) を求めた。無水マレイン酸について $s=0.00039$ (mg/ml), α -ナフトキノについて $s=0.00031$ (mg/ml) であった。無水フタル酸が約 3 mg/ml なので供試総量に対し 0.01% の桁がばらつくにすぎない。これをもって 0.33~1.3% の無水マレイン酸および 0.37~1.48% の α -ナフトキノが十分な精度で同時定量しうることをたしかめたわけである。

IV 分析操作法

試料を 6 mg/ml の濃度に溶かした液 (無水マレイン酸ないし α -ナフトキノが1%前後になるようにする)。を 5 ml とり 0.17 mg/ml の濃度に硝酸鉛を 0.1 N 硝酸に溶かした液 5 ml と混ぜて電解液とする。30°C の恒温槽内で窒素を約 10 分間通した後、硫酸第一水銀陽極を用い、この極に対して 0 から -1.4 V までのポーラログラムを作る。波高を測定し、鉛に対するそれぞれの波高比を計算し、予め求めてある係数により定量する。

V 要約

内部標準法を用い、工業用無水フタル酸中の無水マレイン酸および α -ナフトキノを同時定量する方法を確立した。硝酸鉛を標準物質とし、0.05 N 硝酸酸性溶液で

電解する。供試総量の 0.01 % 程度の精度が確められた。

発表を許可された会社当局と、終始御懇篤な御指導を賜った開発部検定課長荒木久一氏、同課石川孟氏および中村力男氏に厚く御礼申上げる。

（日本化学会九州支部昭和 29 年度第 8 回常会発表）

文 献

- 1) M. C. Boswell: *J. Am. Chem. Soc.*, **29**, 230. (1907).
- 2) I. I. Ioffe: *Z. anal. Chem.* **139**, 140 (1953).
- 3) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane: "*Polarogra-*

phy" 2nd Ed., p. 717, Interscience Publishers, New York. (1952).

- 4) 嶋田, 石川, 森田: 分析化学, **1**, 17 (1952).
- 5) 嶋田, 佐久山, 大伏, 森田: 日本化学第 7 年會講演 No. 15096.
- 6) R. N. Shreve, R. W. Webborn: *Ind. Eng. Chem. Ind. Ed.*, **35**, 279 (1943).
- 7) B. G. Simek, F. Majer, F. Sebor: *Chem. Abst.*, **46**, 11040 h (1952).

（京大大学院理学部化学教室*）（昭和 29 年 12 月 4 日受理）

定 電 位 電 解 法 の 研 究（第 7 報）

亜鉛共存時のニッケルの電解重量分析

石橋 雅義・藤永太一郎・辰 己 隆**・広瀬 清

Studies on the Controlled Potential Electrolysis. VII. Electrolytic Determination of Nickel in the Presence of Zinc

MASAYOSHI ISHIBASHI, TAITIRO FUJINAGA, TAKASHI TATSUMI, and KIYOSHI HIROSE
(College of Science, University of Kyoto)

A suitable condition for the determination of nickel in ammonical solution by automatically controlled potential deposition onto a nickel or copper plated platinum cathode has been established. The effects of such variables as the concentration of ammonium salt and ammonia, temperature, cathode potential and electrode material have been investigated by the polarographic method. In this method, the nickel containing below 150 mg of zinc in 300 ml sample solution has been determined quantitatively by use of an electrolyte composed of 1 M NH_4OH , 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and 0.1 M Na_2SO_4 at $80\sim 90^\circ\text{C}$ with nickel or copper gauze cathode at -0.95 V vs. S. C. E. (Received December 4, 1954)

筆者等は先に銅、ビスマス、鉛の定電位電解による逐次分離重量分析とポーログラフ分析を報告すると共に、更に新しく考案した自動定電位装置について述べた¹⁾。

今回、亜鉛共存時のニッケルの定電位電解重量分析を行うに当って、予め微小金属回転電極を用いるポーログラフ的解析を行い、その電解条件を決定すると共に、前報と同じ電解装置を使用してほぼ満足すべき結果を得たので以下に報告する。

ポーログラフの知見よりすれば、ニッケルの半波電位はアンモニア性溶媒中において最も亜鉛の半波電位と離れ、正電位側にある²⁾。従って電解分析にはアンモニア性の溶媒を選択する事とし、更に細い電解条件を決定するには白金、銅、ニッケル等の微小電極を指示電極とするポーログラムを比較検討した。一方、ニッケルの電解重量分析の研究において、電解液温が低いと正誤差を与える事が知られている³⁾。従ってこれ等を参照しつつ電解液組成、電解液温、陰極電位等を決定し、それに基づいて両者の定電位電解を行ったのであるが、結果はかような予備検討が極めて有効である事を示した。

ポーログラフ的研究

電解瓶としては第 1 図に示すような H 型のものを用い、

* 京都市左京区吉田本町

**現在、信州大学文理学部

第 1 図 微小回転電極によるポーログラフ用電解装置

M: 小型シリスマーター H₂: 水素ガス導入口 (測定記録中は下方の口より流入させておく)