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: 小型シリコンモーター 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)

検液中の溶存酸素の除去には、実際の電解の場合と同様、亜硫酸ナトリウムを用いるかまたは水素ガスの通気によった。何れの場合にも回転電極の使用を便ならしめるため図示するように密閉は行わず、その代りに常時表面に水素ガスの通気を行い酸素の溶解を防いだ。指示電極たる回転電極は市販のシリスマーターの軸に硝子管を挿入したものであって、管の先端から約1 mmの白金線が直角に突出しているものであり、研究上の必要に応じて、予めその表面に銅またはニッケルの鍍金を施した。回転数は略々毎分1200回転に保ち、殊に電極軸と導線の間の接触を良好ならしめるよう注意した。対極としては常に飽和甘汞電極を使用した。両極間のセル抵抗は約500オームであった。なお電解瓶は恒温槽中に保ち、外部から電熱器により加熱調節した。ポーログラフは通常の写真記録式のものをを用いた。

〔実験結果〕

種々の組成の電解液を調製し、各種の電極を用いたポーログラムを撮影、検討した後次の結果を得た。

- (1) アンモニア性溶液、80~90°Cにおいてニッケル・イオンはニッケルまたは銅の指示電極上において良好なる拡散電流を示すが、白金電極上では析離電位が負に移りかつ水素波を伴う。
- (2) ニッケル電極の場合には、ニッケルの拡散抑制電流が生じた後水素の析離が行われる。
- (3) ニッケル電極の場合亜鉛の析離は上記水素析離より負電位で行われるから亜鉛の析出を防止するに役立っている。ただし一度亜鉛が析出すると亜鉛は水素過電圧を大にするから以後の分離が悪くなると考えられる。
- (4) ニッケルの亜鉛よりの分離には、1 N NH_4OH 、0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ なる組成が最適であり、80°Cにおける両者の析離電位（切線の交点の電位）はNi: -0.77 V 対 S.C.E., Zn: -1.08 V 対 S.C.E. である。而して -0.95 V 対 S.C.E. ではニッケルの還元電流は明かに拡散抑制を受けているからこの陰極電位を用いれば、充分速かな電解が可能であり、一方亜鉛の析離は未だ行われないから、それから分離する事が可能である。

これ等の実験の詳細は省略し、第2図には最適条件におけるニッケルおよび亜鉛のポーログラムを示した。

電解分析法

以上のポーログラフの結果に基づき、亜鉛共存時のニッケルの電解重量分析は次の操作法に従うのが最適である。

電解液 硫酸ニッケル (Ni として約 150 mg) の試料溶液に硫酸ナトリウム 5 g を加え、濃アンモニア水 30 cc を加えたのち亜硫酸ナトリウム 3 g を添加し、電解用のトル・ビーカー中に移し蒸留水を加えて約 300 cc とする。電解液は調節器のついた電熱器により加温する。

電極 白金網状電極(または JIS 規定の電極)を陰極とし白金螺旋電極を陽極とし、上方より硝子棒攪拌器によって電解中攪拌する。なお陰極は最初銅鍍金を施して使用し、次回からはニッケルが電着した儘重ねて使用する

第2図 Ni^{2+} 及び Zn^{2+} のポーログラム
(1 N- NH_4OH , 0.1 M- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 性溶液) 80°C
曲線 I : Ni 微小電極による Ni^{2+} (10^{-3} M 濃度) のポーログラム
曲線 II : 同 Zn^{2+} (10^{-3} M 濃度) のポーログラム
曲線 III : 曲線 I と同じ (但し Pt 微小電極による)

(予めニッケル鍍金を行ってもよい。)参照電極たる飽和甘汞電極は前報¹⁾したものと同様、内部抵抗が小さくかつ極面積の広いものを用いる。

操作 電解液が調製されたならば、両極、温度計を挿入すると共に攪拌器を回転せしめ加温を開始する。80°C をこえたならば、参照電極を挿入すると共に定電位電解装置を適当に調節作動させる。すなわち自動定電位電解装置の陰極電位補償電圧を 0.95 V になるようボルト・メーターにより設置し、調節スライダックの接点を 0 端に置いて主回路スイッチを入れれば、自発的に接点は上昇し、陰極電位が飽和甘汞電極に対して -0.95 V なる値で停止し、以後その変動に応じて動作する。電流は最初数 100 ミリアンペアから初まり約 20 分後には 100 ミリアンペア以下の一定値を保つようになり、ジメチルグリオキシムによる点滴反応に対して赤色を示さなくなるから、更に 10 分間電解し、陰極を洗浄しつつ液面を下げ、陰極をアルコールにて洗い、常法に従い乾燥、秤量する。

なお、電解液温度は沸騰直前 (80~90°C) に保つから、アンモニアの蒸発が無視し得ないのみならず、また液量も減少する。殊に前者の方が大きいから、ニッケル・イオンの還元電位が下り電解の終了が不明確になり勝であるので、ビュレット状の容器から毎分 1 cc 位の速度を以て濃アンモニア水を滴下せしめておくこと更に結果が良好である。

実験結果

上記方法によって分析を行った結果は第1表に示す通りである。硫酸ニッケルの標準溶液はジメチルグリオキ

第1表 亜鉛共存時のニッケルの分析結果

採取量 (mg)	Ni		Zn 添加量 (mg)	電解 時間 (分)	電 極
	析出量 (mg)	誤 差 (%)			
162.2	162.0	-0.13	60	35	Pt
"	162.5	+0.12	"	25	Cu 鍍 Pt
"	162.1	-0.06	"	"	"
"	162.3	+0.06	"	"	Ni 鍍 Pt
"	162.2	0.00	"	"	"
"	163.7	+0.92	120	"	"
"	167.2	+3.82	300	"	"
81.1	81.3	+0.24	60	25	"
"	81.3	+0.24	"	"	"
"	81.5	+0.49	120	"	"
"	81.2	+0.12	"	"	"

シムによる重量分析と単独溶液の電解重量分析によってその濃度を決定した³⁾。いずれも良好な一致を示し、第1表採取量はその計算値である。同表より明かなる如く、電解液 300 cc につき共存亜鉛量が 150 mg をこえなければニッケルは定量的に分離分析し得る事が示される。

(本報告は昭和28年11月、分析化学会討論会(京都)において発表した)

文 献

- 1) 石橋、藤永：本誌，**2**，342，344，345 (1953)；同 **3**，96 (1954)；日化誌，**75**，13 (1954)。
- 2) 例えば Kolthoff, Lingane: *Polarography*, Vol. **2**, p. 487 (1952)。
- 3) 石橋：重量分析実験指針，p. 142 (1941)；斯波：東工試報，第27回1 (1932)；Foerster: *Z. Elektrochem.*, **13**, 564 (1907)；その他。

(東大工学部総合試験所 三菱レイヨン株式会社本社*) (昭和29年12月26日受理)

ポリメチルメタアクリレート中の残存モノマーの定量法

高 山 雄 二

Determination of Monomer in Polymethyl Methacrylate

YUJI TAKAYAMA

(The Institute of Industrial Science, University of Tokyo and Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)

The presence of an unpolymerized monomer is found to be one of an important factor in determining the properties polymethyl methacrylate, especially, quantitative determination of residual monomer in polymerized product became important for studies in the progress of polymerization. Though there are many reports on the determination of the monomer, these methods are not applicable for those containing the monomer less than several percent, therefore, studies are made for estimation of less than one percent of the monomer in polymerized product. Remarkable difference in this method from other known methods is that the double bond is not an object of the test but it is based on the fact of coloration of a complex salt of unsubstituted aliphatic acid ester and Fe^{3+} , in which selection of solvent, conditions for development of color and its colorimetry, and the effect of the presence of B. P. O. are investigated, and a superior method of determination as low as 0.05% monomer in theopolymerized product in 25 minutes is established. (Received December 26, 1954)

1. 緒 言

重合物中の残存モノマーの分析法としてはこの種脂肪族系ではスチロール等の場合¹⁾とは異り紫外線吸収スペクトル法は見込がなく、従来から広く用いられて来た残存モノマーの定量法である溶解再沈澱乾燥による方法は多大な時間と手間、薬品を要し、かつ数%以下の残存モノマーが測定出来ない。

また丸山・高山が先に発表した方法²⁾は高重合度サンプルの扱いが困難であり、更にその方法は使用した B. P. O. がある場合は致命的な欠陥がある事が解った³⁾。

最近に至り C. E. Albertson⁴⁾等はヨウ素法の拡張を、Stephen⁵⁾等は二重結合を KMnO_4 で酸化し過ヨウ素酸を作用させる方法、Snell⁶⁾等はそれを更に改良して比色による方法を発表しているがいずれも数%以下のものを分析する事は困難である。

以上はいずれも二重結合に着目した方法であるが、筆者は全く別途でエステルタイプに着目して文献⁴⁾⁵⁾を参考になし脂肪族エステルが Fe^{3+} により発色する事を利用し比色法に研究方針を定めた。先ずポリメチルメタクリレート (P. M. M.) 中の残存モノマー (M. M.) の分析法を研究し、本実験に望ましい溶剤を選択の行い、発色のための条件を検討し、満足に分析出来る事を知った。更に B. P. O. が存在する場合、並にその重合物が熱処理されている場合についても検討を行った。

発色の機構については文献⁴⁾より推定して次の如くなるものと思われる。

* 東京都中央区京橋