Spectrophotometric determination of phosphorus by phosphovanadomolybdate-methyl *iso*-butyl ketone extraction. Hiroshi KITAGAWA and Norio SHIBATA (Hitachi Central Research Laboratory, Kokubunji, Tokyo)

Phosphate is reacted with ammonium vanadate and ammonium molybdate to form yellow-colored phosphovanadomolybdate; and this is extracted with methyl *iso*-butyl ketone, and its quantitative determination by the spectrophotometric method has been carried out with the following results:

(1) Methyl *iso*-butyl ketone is suitable for the extraction of phosphovanadomolybdate. As for the concentration of perchloric acid at the time of extraction, 1.2~1.6 *N* is good. Also, extraction in hydrochloric, nitric, or sulfuric acid can be accomplished in a similar manner.

(2) The light absorbancy is measured at 400 *mμ*; but when the content of phosphorus is

high, 490 *mμ* is used.

(3) The extracted solution is stable, and the effect of temperature on the extraction and the coloration is slight.

(4) The effect of coexisting elements can be minimized by an addition of citric acid solution after development of the coloration of phosphorus and by extracting immediately with methyl *iso*-butyl ketone. By such a procedure the presence of 1 g of Ni, Co, Mn, Cu, Al, Mg, Zn or Fe(II) for 0.10 mg P had no effect. The presence of Cr(VI) up to 100 mg, if reduced to Cr(III) by NaNO₂; Ti(IV) up to 50 mg; Bi less than 500 mg; Sb(V) and Sn(IV) less than 10 mg; or As(V) and Si less than 0.5 mg also had practically no effect. The above findings were also applied to the determination of phosphorus in non-ferrous alloys, and good results were obtained.

(Received Dec. 8, 1958)

メチルレッドを指示薬とする亜鉛の新定量法

那須 高之助, 熊谷 玲子*

亜鉛イオンを含有する塩酸酸性溶液を pH=1~2 に調節し、これを 70°C に加温し、0.1*N* 黄血塩の一定過剰量を加え、この過剰の黄血塩にメチルレッドの数滴を加えた後、濃度既知の塩化亜鉛溶液にて逆滴定して亜鉛を定量することができる。亜鉛にその当量よりも過剰の黄血塩が加えられた時には液の色は淡黄色であるが、過剰の黄血塩が塩化亜鉛で逆滴定される時には終点の液の色は青色である。色の変化は至って顕著で識別容易である。メチルレッドはこの際吸着指示薬として作用する。溶液の滴定前後においては pH は 1.2~1.6 の間に变化する。亜鉛イオンを含有する中性溶液においてはこの逆滴定方法ばうまくおこなわれにくい。

1 緒 言

亜鉛を黄血塩を用いて定量する方法はすでに古くよりおこなわれ、それに関する研究がいろいろ数多くなされている¹⁾。亜鉛を含有する溶液に直接黄血塩溶液を滴下して亜鉛を定量せんとする直接滴定法^{2,3)}と、亜鉛を含有する試料溶液に一定量の過剰の黄血塩溶液を加え、亜鉛に当量せしよりも過剰の黄血塩を濃度既知の亜鉛溶液(塩化亜鉛または硫酸亜鉛など)を用いて逆滴定して、それより亜鉛の量を定める逆滴定法⁴⁾との二種類がある。いずれの滴定方法でも滴定終了を指示する指示薬を用いる⁵⁾。この指示薬も外部指示薬と内部指示薬とがある。後者には酸化還元指示薬が使用されることが多く、ジフェニルアミンの濃硫酸溶液と少量の赤血塩溶液が広く使

用されている⁷⁾。

いずれの滴定方法を採用⁸⁾、指示薬として何を用いるとも、滴定条件を一定にし、空試験をおこない、適当な補正を加えざる限り、結果が不揃になることが多い。またその滴定に習熟しない限り終点の識別はやや面倒である。

古い研究であるが、1936 年 I. Tananaew ら⁹⁾がメチルレッド溶液を吸着指示薬として使用して、亜鉛を黄血塩溶液で直接滴定する方法を発表している。著者はこの方法を再検討し、種々研究の結果一つの逆滴定法による新しい亜鉛定量法を求めることができた。この定量法はメチルレッドを指示薬とするところは Tananaew らとなんら異ならないが、滴定方法が逆であることと、色変化が全然異なり、その終点識別がきわめて容易なところが特長であって、ここにその大要を報告する。

* 東北大学工学部金属工学科：仙台市桜小路

2 Tananaew-Georgobiani 法

亜鉛イオンを含有する試料溶液を中和して、これを 60～70°C に加温し、メチルレッドの 10 滴を加える。これに黄血塩を滴下して直接滴定をおこなう。この時まず沈澱するものは $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ である。このものはメチルレッドを吸着してバラ色を呈する。滴定が進行して行くとともにこの着色が段々濃くなる。終点において黄血塩がまさに過剰に加わると、この黄血塩がすでに沈澱しているバラ色着色物と作用してこの沈澱を解膠する。その結果沈澱のバラ色は消えて無色になる。このバラ色の消失するところをもって終点とする。このときメチルレッドが吸着し尽されて液中に不足をきたしたために、終点以前でもバラ色に着色するにいたっていないことがあるかも知れない。これを補うために滴定の終点において、さらにメチルレッドの数滴を追加する。この時沈澱がバラ色にふたたび着色したら、この色を消すためにさらに黄血塩を滴下して終点を求める。念のためメチルレッドの 2～3 滴を追加し、最早沈澱がバラ色に着色することが無いならば、ここが真の終点であるとするのである。

上のごとき方法により真の終点を見つけることはある程度面倒であり、かつ着色したものの消色する点を認識することは、着色していないものが着色するところを見つけることよりも困難であると著者は思ったので、この逆の方法が、もしうまくゆくならば好都合であると考えた。しかるに Tananaew らは逆方向の滴定は不可能であると述べていた。著者はこの現象を詳細に検討したところつぎに記すごとき結果に到達した。

3 著者の方法

Tananaew らが述べたように、中性溶液における逆滴定方法はうまくおこなわれにくかった（目下このことについては、なお検討中であって、条件によればあるいは遂行できる可能性は充分にあると思われる）。しかしながら酸性度を適当に制御するならば、微酸性溶液で逆滴定法は可能である。しかもその時の着色の変化はきわめて顕著である。すなわち亜鉛の沈澱が黄血塩の過剰によって解膠している溶液の色は淡灰黄色であって、これを亜鉛イオンで逆滴定して到達する終点の色（沈澱の色）は濃青色である。またこの着色の変化にともなう液の pH 変化を検討したところ $\text{pH}=1.2$ 前後において ± 0.5 付近の増減のあることが判明した。この大要をつぎに述べる。

4 微酸性 ($\text{pH}=1$) 附近での逆滴定

4.1 使用試薬

(1) 黄血塩溶液: 0.1M 溶液, 黄血塩結晶 $\{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ 42.24 g を蒸留水 1 l に溶解する。

(2) 塩化亜鉛溶液: 0.15M 溶液, 純亜鉛 ($\text{Zn}=65.38$) 9.807 g を濃塩酸 25 ml に溶解, 蒸留水にて 1 l に稀釈する。ZnCl₂ 以外に遊離塩酸をわずかに含有する。

(3) 指示薬溶液: メチルレッドの 0.1% アルコール溶液。

4.2 実験

4.2.1 溶液の酸度の影響 塩化亜鉛を含有する溶液 10 ml をとり水 90 ml を加えて全容積を 100 ml にする。この液は微酸性を呈する。これを 70°C に熱し、メチルレッド溶液 10 滴を加える。黄血塩溶液 25 ml を徐々に塩化亜鉛の稀溶液中へ滴下する。沈澱が徐々に生じてくる。沈澱の白色(極微々たる青味を帯びる)とメチルレッドの紅色との合色でやや燦んだ紫赤色になったフェロシアン化亜鉛を沈澱する。当量点を過ぎると急に解膠して白色の幾分クリーム色を帯びた溶液状となる。それが過剰のメチルレッドの紅色のあせた色との合色で橙黄色を帯びた薄茶色となる。この場合にまず沈澱するものはつぎの方程式に示すごとくフェロシアン化亜鉛である。

この沈澱はさらに過剰の黄血塩と反応してフェロシアン化加里亜鉛を沈澱する。

つぎにこの過剰の黄血塩を塩化亜鉛溶液により逆滴定する。塩化亜鉛溶液を滴下すると液滴の落下したところがまず青味がかかる。攪拌するとこの色はただちに消える。攪拌しながら滴下をつづける。攪拌してももはやこの青色が消えずに、あたかも液全体が青色になるところが滴定の終点である。この時膠状溶液から青色沈澱が沈降して上澄液がやや黄味がかった透明になる。終点の直前の溶液と終点を過ぎた溶液とを別々にとって、それらをよく攪拌して静置させると、前者においては沈澱の沈降がいたって遅々としているに反し、後者においてはただちに沈降し、かつその沈澱はいちじるしく濃青色に着色されており、かつ上澄液はやや薄黄味を帯びて透明で

あることが観察される。

つぎに滴定終点付近における溶液の pH 変化をしらべて見た。また逆滴定において、その終点を通り越した溶液に逆に黄血塩を加えて見た。そのときには濃青色の沈澱の色はたちまち消えて、また元の茶黄白色に戻った。これに今度はまた塩化亜鉛を滴下すると青色沈澱を生じ、またこれに黄血塩を加えるとこれが再度うす茶黄色に返った。すなわち、かくのごとく外観的にこの沈澱の青色は、可逆的なことを確認することができた。しかしこの可逆現象をたびたびくりかえしていると、回を重ねるにつれて、青色の消え方が段々悪くなる。つまり残色があって鋭敏度が段々落ちることがわかった。当量点付近で3回の可逆現象をおこなわせ、その時の状態を図示すると Fig. 1 のごとくになった。なお、また pH メ

Fig. 1 pH change which is observed at the just before and after of the end point

State a: Colorless (slight yellow white)

b: Blue

a: Just before end point i. e. potassium ferrocyanide is excess.

b: Just over the end point, i. e. zinc ion exist in excess.

ーターによって、液性を測定したところつぎに示すごとくになった。

$$\text{pH} \rightleftharpoons \text{pH}$$

$$1.32 \quad 1.20$$

薄茶がかったクリーム色 青色
(brown cream yellow) (blue)

実験数値例を示すと Table 1 のごとである。

4.2.2 電圧滴定の結果と着色との関係 Fig. 2 に示すとき配線を用いて電圧滴定をおこなった。

Fig. 2 Schematic diagram of circuit used for titration

さきに述べたとき順序により、塩化亜鉛で過剰の黄血塩を逆滴定した。この時加えていく塩化亜鉛の容積に應ずる μA の読みを点綴した。Fig. 3 にその結果の一例を示す。

この実験は塩化亜鉛溶液の 10 ml を採り、温度を 70°C となし、メチルレッドの 10 滴を加え、これに黄血塩溶液の 15 ml を加え、これを同じ塩化亜鉛溶液で逆滴定した場合の図である。

今までの実験結果より塩化亜鉛の 24.57 ml が黄血塩の 25.00 ml に相当することが定められていた。今回は

Table 1 Some of experimental data

Exp. No.	ZnCl ₂ taken (ml)	K ₄ Fe(CN) ₆ added (ml)	Titre of ZnCl ₂ used for back titration (ml)	K ₄ Fe(CN) ₆ ml equivalent to 10 ml of ZnCl ₂ (ml)	Drops of indicator (drops)
1	10.00	12.00	2.70	9.45	4
2	10.00	20.00	10.20	9.90	2
3	10.00	20.00	10.20	9.90	10
4	10.00	15.00	5.30	9.80	2
5	10.00	20.00	10.20	9.90	3
6	10.00	25.00	15.25	9.90	10
7	10.00	15.00	4.74	10.17	10

Exp. temperature is 70°C .

To each 10 ml of ZnCl₂ solution, potassium ferrocyanide solution is added in excess, and the excess potassium ferrocyanide is back titrated by zinc chloride solution.

Indicator: 0.1% methyred alcohol solution.

黄血塩 15.00 ml に応ずべき塩化亜鉛の容積は、計算上 14.74 ml となる。最初 10.00 ml の塩化亜鉛を用いたので逆滴定に要すべき量は 4.74 ml になるべきはずである。図上よりこの容積に相当するところは曲線のたち上ったおわりのところに相当する。すなわち充分に沈澱が青色に着色して、攪拌してももはや色の変化しないところが終点であることがわかる。Fig. 3 において A 点は青色がつきはじまるが攪拌するとそれが消えるところである。B 点で濃い青色を呈する。一滴の過剰によって急に曲線がたち上り終点となる。ここを終点とすると、4.08 ml であった。4.74-4.08=0.66 の差を見た。つまり滴定の曲線の立ち上りと、曲線の終末とで 0.6 ml の差が見られた。この差は少し大きすぎるが今後の滴定条件を詳細に探求すれば、必ずよりせめられることができると思われる。とにかく滴定終点の変色は顕著であり操作も容易である。

Fig. 3 Back titration curve of $K_4Fe(CN)_6$ (excess) by $ZnCl_2$

4.2.3 終点の pH と操作中の pH 変化 塩化亜鉛溶液 10 ml を採り、これに水 40 ml を加えたもの、または塩化亜鉛 10 ml を採り、これに緩衝溶液 (conc HCl+醋酸ソーダよりなる) を加えたものなど No. 1 より No. 7 にいたる pH をそれぞれ異にしているが、亜鉛イオンの含有量は皆相等しい 7 種類の溶液をつくった。その容積は皆おのおの 50 ml になるようにした。このおのおのに 25 ml の黄血塩溶液を加え、これを 60°C に加温し、つぎにこれを塩化亜鉛で逆滴定をおこない、その滴定値を求めるとともに、終点における pH 値を測定した。滴定値は 14.90 ml と 14.30 ml との間にばらついたが pH の変化を表示すればつぎの Fig. 4 のごとくになった。

pH=1.8 と pH=0.8 との間に最終の pH 値がおさまることが判明した。Fig. 4 において ①, ②, ③, ……

Fig. 4 The pH change of the solution in the course of analysis

A : Original solution.
B : When potassium ferrocyanide is added.
C : At the end point of back titration.

⑦ の線は各採取試料液ごとに測定した試料溶液の pH の値の変化を示したもので、A の縦線上の pH 値は最初の試料溶液のものであって、黄血塩 25 ml を加えた時の pH 値は B 線上で表わし、塩化亜鉛を滴下して終点に達した時の pH 値はこれを C 線上に表わした。最後の色の变化したところの pH 値は 0.8 と 1.8 との間におさまっている。

4.2.4 温度の影響 60~70°C がもっともよかった。70°C が最適である。60°C よりも低いと変色に時間がかかることを知った。

4.2.5 指示薬の量 溶液 100 ml に対して数滴がよいようである。つぎの Table 2 に示すとき実験結果が得られた。

Table 2 Effect of indicator which is added to the sample solution

Drops of indicator solution used for 100 ml solution		Results observed
1	1 drop	visible
2	5 drops	very visible
3	10 drops	very visible
4	1 ml	no visible
5	2 ml	no visible

4.2.6 亜鉛の濃度 滴定されるべき溶液中に溶存する亜鉛の適量はほぼ 1~0.1 mg/ml である。滴定に

際して生ずる沈澱は嵩の大きい沈澱であるから、あまり亜鉛イオン濃度の濃いときには稀釈するのがよい。

4.2.7 共存イオンの影響 塩化亜鉛溶液の 10 ml をとり水を加えて 100 ml とし、pH=1.2 に調節して、これに黄血塩の過剰を加え、(25.00 ml を加えた) この溶液のなかに可溶性塩の約 2 g ずつを加えて、温度を 70°C となし、これに塩化亜鉛溶液を滴下して逆滴定をおこなった。Table 3 はその結果を表わしたものである。

Table 3 Effects of ions which coexist in the sample solution

Salts added	Titres. (ml)	Effect of the salts added positive(+), negative(-)	Remarks
NaCl 2g	14.48	-	visible end point
KCl 2g	14.90	+	ditto
NH ₄ Cl 2g	14.67	+	ditto
CaCl ₂ 2g	14.58	+	ditto
MgCl ₂ 2g	14.38	-	unvisible
SrCl ₂ 2g	14.00	-	very unvisible
None	14.58	exact.	visible

5 中性溶液にての逆滴定

さきにも記したごとく、終点が明瞭に認められない。Fig. 5 はちょうど当量点を挟んで亜鉛イオンの過剰の時と黄血塩イオンの過剰の時との沈澱の着色の有様を示したものである。沈澱が無色で解膠しているときには pH 値は高いが沈澱が生成してメチルレッドを吸着してバラ色を呈するときには pH 値はより低いことを知る。

Fig. 5 The pH changes which are observed just before or just over of the end point

State a: Colorless (just before end point)
b: Rose (color of precipitates)
just after end point.

このところの可逆現象をくりかえしておこなっているところのごとく漸次全体として pH の値が小さくなっていくのを見る。

6 総括

(1) メチルレッドを指示薬として亜鉛イオンに黄血塩を過剰に加え、その過剰の黄血塩を塩化亜鉛溶液にて逆滴定することによって亜鉛を定量することができる。その時の色の変化は薄黄色より急に濃青色となる。ただし温度は 70°C、液性は微酸性液 (pH=1) とする。

(2) 同じ指示薬を使用して、中性溶液での逆滴定法により亜鉛イオンを定量せんとする方法は今のところではまだうまくいかない。

御懇篤なる御指導を賜りました加藤多喜雄教授に感謝申し上げるとともに、本実験遂行上種々御好意を寄せられた鉱山工学科下飯坂潤三博士および同研究室の各位に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) Y. Oka, T. Kanno: *Science Report of the Research Institute of Tohoku Univ.*, A-Vol. 2, No. 5 (1950).
- 2) W. C. Blasdale: "*The Fundamentals of Quantitative Analysis*", 4th Ed., p. 297 (1936).
- 3) Treadwell, Hall: "*Analytical Chemistry Vol. II. Quantitative Analysis*", 5th Ed., p. 672 (1935).
- 4) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell: "*Text Book of Quantitative Inorganic Analysis*", 3rd Ed., p. 550 (1952).
- 5) I. Tananaew, Georgobiani: *Z. anal. Chem.*, 107, 92 (1936).
- 6) 加藤多喜雄: 電化, 6, 58 (1927).
- 7) 柿田八千代: 金属誌, 8, 456 (1944).
- 8) 鎌田仁, 芹沢繁, 俵田輝子: 本誌, 6, 733 (1957).

☆

A new back-titrimetric method for the determination of zinc using methyl red as an adsorption indicator. Takanosuke NASU, Reiko KUMAGAI (Metal Engineering Department, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

A new back-titrimetric method for the determination of zinc, using methyl red as an indicator is described.

A sample solution containing zinc ions can be back-titrated by zinc chloride solution after an excess of potassium ferrocyanide solution has been added to the sample solution. Many kinds of indicators have been proposed for this titration.

The authors propose methyl red as an indicator for this titration. The color change at the end point is sharp, and this can be used to advantage.

After the sample solution containing the zinc has been neutralized to slight acidity by proper alkali or ammonia, the solution is heated to about 70°C, and 0.1 M potassium ferrocyanide solution is added beyond the equivalent point corresponding to the quantity of zinc in the solution. Then a few drops of methyl red solution are added as an end-point indicator. The

excess of potassium ferrocyanide is back-titrated by 0.15 M zinc chloride solution.

At the end point of the back titration, the color of the solution changes from white cream yellow to blue quite sharply. The titration curve, the pH changes in the process, and a schematic diagram of the circuit used for this titration are presented. (Received Apr. 23, 1958)

二、三の金属イオンの交流ポーラログラム に対する溶存酸素の影響

白井 ひで子*

交流ポーラログラフにおいては、適当な支持塩を使用することにより、被還元イオンの濃度と波高とが、酸素溶存においてもよく比例することがわかった。たとえば、 Cd^{2+} についてはアンモニウム塩を支持塩として使用することにより溶存酸素の影響がさけられ、その検量線は直線となる。また Pb^{2+} および Zn^{2+} は溶存酸素の影響をうけて、その還元電位の変化、あるいは二段の還元波を示すことが認められた。

1 緒 言

交流ポーラログラフのもっとも長所とするところは、数種の被還元イオンの共存において、前放電イオンの除去をおこなう必要がなく、被高の測定も比較的簡単であることなどであるが、さらに酸素溶存試料中においても定量分析がおこなえることがわかった。溶存酸素は水銀滴下電極において還元され、その還元波を生ずると同時に水酸イオンを生成する。そのとき支持塩が中性、非緩衝性のものであれば、電極付近においてその濃度が増大し、重金属イオンは不溶性の水酸化物となり、その濃度を減少する。

交流ポーラログラフにおいては、支持電解質を適当にえらぶことにより、溶存酸素の影響をうけないので、酸素除去の手数をはぶくことができる。以下に酸素溶存

下における二、三の被還元イオンのポーラログラムについて述べる。

2 実 験

2.1 装 置

本実験に使用した交流ポーラログラフは当研究所において試作完成した交流ブリッジ式微分ポーラログラフである。その詳細については仁木¹⁾の論文および別報²⁾を参照されたい。直流加電圧に重畳する交流電圧は10mV、標準抵抗 0.5 k Ω 、標準コンデンサー 0.2 μF とした。

2.2 カリウム塩およびアンモニウム塩の支持塩中の溶存酸素の影響

0.5N 塩化カリウムおよび塩化アンモニウム支持塩中のカドミウムのポーラログラムを Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Cd の波高に対する溶存酸素の影響 (Cd, M/10000)

(a) 酸素溶存 (0.5N KCl) (b) 酸素除去 (0.5N KCl)
(c) 酸素溶存 (0.5N NH_4Cl) (d) 酸素除去 (0.5N NH_4Cl)

* 東京大学生産技術研究所：千葉市弥生町