アルミニウム合金の熔接に用いるフラックス 中のナトリウムおよびリチウムの定量(第2報)*

重松 恒信** 木村 啓造** 安丸 正雄***

Tsunenobu Shigematsu, Hirozo Kimura and Masao Yasumaru : Determination of Sodium and Lithium in Welding Flux for Aluminum Alloys. A new differential method for analysis of sodium and lithium in welding flux for aluminum alloys has been developed. Generally, welding flux for aluminum alloys contains sodium, lithium and potassium as chloride and fluoride. When sodium was determined gravimetrically, precipitating as triple salt by a nickel-uranyl-acetate or zinc-uranyl-acetate reagent, lithium and potassium was coprecipitated, and the results obtained were found to be of too high value. The magnesium-uranyl-acetate reagent was less sensitive to lithium and potassium, and by the choice of suitable conditions, sodium was precipitated without coprecipitation of lithium and potassium. The zinc-uranyl-acetate-(lithium) reagent was less sensitive to potassium than the nickel-uranyl-acetate reagent. By using the zinc-uranyl-acetate-(lithium) reagent, sodium and lithium were precipitated as triple acetate, without any interference of potassium. Consequently, the amount of lithium was given by the difference of the two results.

(Received October 18, 1951)

I. 緒 言

アルミニウム合金の熔接に用いるフラックスは主として Li, Na および K の鹽化物を主體とし、これに少量の弗化物、重硫酸鹽、氷晶石およびその他を配合したものが多く用いられている。これらの成分中 Li, Na などを分析するにはそれぞれを分離し、各々について定量を行つている。鹽化物および弗化物などの混合試料よりこれらを定量的に分離することは比較的困難である。二重醋酸ウラニール試薬による Na および Li の定量の際に共存する他の元素の影響は沈殿条件、すなわち試薬組成、試料溶体量、反應時間、反應温度および攪拌条件などに支配されることが大である。Na に対しては醋酸ニッケルウラニール試薬⁽¹⁾ (以下この種の試薬を $\text{Ni-UO}_2\text{-Ac}$ の如く略記す) は最も鋭敏であるが、共存する Li および K もまた Na と共沈して比較的大なる正誤差を示し、 $\text{Zn-UO}_2\text{-Ac}$ ⁽²⁾ もほゞ

同様の傾向を持つている。 $\text{Mg-UO}_2\text{-Ac}$ ⁽³⁾ は共存する Li および K の影響を受けることが少ない⁽⁴⁾。

Li に対しては $\text{Ni-UO}_2\text{-Ac-(Li)}$ ⁽⁵⁾ は沈殿の洗滌、乾燥などに優れた長所を持つているが、K の共存により影響を受けることが大であり、 $\text{Zn-UO}_2\text{-Ac-(Li)}$ ⁽⁵⁾ は K の共存による影響がほとんどなく、Al 合金に用いるフラックスの如く多量の K が含有されている場合にも應用し得る。共存する Na については何れの場合にも Na は Li よりもウラニール試薬に對し鋭敏で、Li の沈殿する条件では Na は完全に沈殿する。

各種の二重醋酸ウラニール試薬のアルカリに對する沈殿条件を検討して、Na, Li および K などの混合試料より分離を行わずに Na および Li を定量し得る方法について研究し、簡単かつ正確にそれらを求め得た。

II. 実験試料および試薬

Na 標準溶液 メルク製の最純 NaCl を約 500° に乾燥

** 京都大學工學部 *** 京都大學工學研究所

* 1951 年 10 月本會神戸大會に發表

(1) 重松, 木村, 日本化學會誌, 73(1952), 117.

(2) Barber and Kolthoff, J. A. C. S., 50(1928), 1625.

(3) Caley and Fovlk, J. A. C. S., 51(1929), 1664.

(4) 木村, 水曜會誌, 10(1951), 5.

(5) 重松, 木村, 日本化學會誌, 73(1952), 掲載豫定.

したものを用いて調製した。

Li 標準溶液 カールバウム製の最純 LiCl を抽出精製し、分光分析的に純品を白金ルツボ中に熔融したものをういて調製した。

Mg- UO_2 -Ac Caley等⁽³⁾の用いたものを使用した。醋酸ウランは石橋、原田⁽⁶⁾の方法により精製し、醋酸マグネシウムは再結晶した純品を用いた。

醋酸ウラン $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	85 g	A 液
氷醋酸.....	60 g	
水を加え加温溶解して全液量を1 L とす。		
醋酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500g	B 液
氷醋酸.....	60 g	
水を加え加温溶解して全液量を1 L とする。		

A および B 液を温時に混和し 1 晝夜以上放置し、使用の都度乾燥濾紙を通じて取り出す。

Zn- UO_2 -Ac-(Li)⁽⁶⁾ 著者等の用いたものを使用した。

醋酸ウラン $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21.5 g	A 液
氷醋酸	5 g	
水を加え加温溶解して全液量を 100 mL とす。		
醋酸亜鉛 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	64 g	B 液
氷醋酸	5 g	
水を加え、加温溶解して全液量を 100 mL とす。		
塩化リチウム LiCl	0.02~0.03 g	C 液
H_2O	0.2~0.3 mL	

A 液および B 液を温時に混和し、さらに C 液を加えた後さらに混和し 48 時間以上室温に放置し、使用の都度乾燥濾紙を通じて取り出す。

III. 分 析 操 作

Al 合金の熔接に用いるフラックスは通常 Li 2~8%, Na 10~20%, K 15~25% 程度を含むものが最も多く用いられている。130° に 2~3 時間乾燥せる試料を 1 g 前後、秤量壺を用いて採り水に溶解してメスフラスコを用いて 500 mL とする。若しこの時溶解しない残渣があれば濾別する。これは氷晶石などを含むことがあり別に処理する。溶液は Li, Na および K などを含み、分液して 1/100 量を採れば通常 Li 0.2~0.8 mg, Na 1~2 mg, K 1.5~2.5 mg を含んでいる。

Na の定量 分液せる試料を蒸発乾固した後 H_2O を正しく 1 mL 加え、Mg- UO_2 -Ac 15~20 mL を加え暫時振盪後、5~7 時間室温に放置して Na の三重醋酸鹽の沈澱を完成せしめる。沈澱はガラスフィルター (IG3 または IG4) を用いて吸引濾過し、容器に残存する沈澱は母液または試薬を用いて完全に洗い込み、なお吸引を続けなるべく完全に母液を除去する。エチルアルコールを用いて吸引洗滌し完全に母液を除いた後引き続き数分吸引し可及的完全にアルコールを除いた後、100~105° に 30~45 分乾燥し冷却後秤量する。得られた沈澱は $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ であり次式により Na を求める。

$$\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \times 0.0153 = \text{Na}$$

(6) 石橋、原田、日本化学會誌, 56 (1934), 1234.

Li の定量 同様に分液せる試料を一旦蒸発乾固し、湿度 100% の容器* 中に暫時放置して完全に潮解させる。これに Zn- UO_2 -Ac-(Li) を 10~20 mL 加え、振盪後長時間放置による單鹽その他の析出を防ぐために上記容器中に入れ、24 時間以上放置して Li-Na の三重醋酸鹽の沈澱を完成せしめ、ガラスフィルターを用いて常法の如く吸引濾別する。乾燥は 90~95° で 30~45 分行うか、大氣中で 1 夜風乾する。この際得られた沈澱は $(\text{Na Li})\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ である。前項により Mg- UO_2 -Ac を用いて得た Na の値より $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を算出し、混合物より減じ、次式により Li を求める。

$$\frac{\text{Na}}{0.01495} = \text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$$

$$(\text{Li-Na})\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{LiZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{LiZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot n\text{H}_2\text{O} \times 0.00456 = \text{Li}$$

なお Na および Li の分析には必ずしも石英ビーカーなどを用いる必要はない。硬質ビーカーをクロム混酸で長時間 (10 日) 処理したもので充分であり、これらのビーカーを用いて蒸留水、鹽酸その他を蒸発乾固してもその間にガラスより溶出する Na の量は 100 mL につき数 γ 程度であつて實用上問題はない。新品ガラスビーカーはこれらに比較すればやゝ高い値を示すが通常 ($n \times 10$) γ であつて問題にならない場合が多い。

Li とウラニール試薬との沈澱反應は、他の種類の沈澱反應に比べて非常に速度が遅く、通常沈澱完成に 24 時間以上を必要とする。このために本操作を大氣中で処理すれば器壁が乾燥して單鹽その他が析出して定量の操作を妨害する。著者等は下部に水を入れたデシケーターを用いてこれらの缺點を除き Li を三重醋酸鹽として定量することに成功した。

IV. 実験ならびに考察

1. Na の定量におよぼす試料溶液量の影響

Mg- UO_2 -Ac により Na を定量する時の沈澱条件としては Na 1 mg につき試薬 10 mL が必要で、試薬添加後激しく振盪または攪拌を続ける場合は約 30 分⁽³⁾、静置する場合は 5~7 時間⁽⁴⁾で沈澱が完結する。試料中に Na のみが存在する場合は試料溶液はなるべく濃縮した方が沈澱が完全であるが、一方共存する Li その他による正誤差は稀薄な溶液による方が少であり、ある程度以上稀釋されると Li はほとんど共沈しない。しかし稀釋し過ぎると試薬濃度不足のために Na の沈澱が不完全となる。

Na として 1~2 mg を含む如く試料を採り、それぞれ一定の試料溶液量として Na の定量操作を行い試料溶液量の變化による影響を調べた。Table 1 はこの結果を示し、試薬必要量は存在する Na のみならず、試料溶液量にも關

* デシケーターの乾燥劑の代りに水を入れたものを使用する。

† 重松、木村、日本化学會に講演 (1952)。

係し、試料溶液量の約 10~15 倍量以上の試薬が必要である。この程度より試薬が稀釋される時は、試薬組成濃度の不足となり、ために沈澱生成が不完全となつて負誤差を生ずる。

Table 1 Effect of the Volume of Sample.

Na Present mg	Volume of Sample mL	Volume of Reagent mL	Triple Salt of Na, mg	Na Found mg	Error mg
1.012	0.5	10	65.8	1.007	-0.005
"	1.0	"	65.0	0.995	-0.017
"	1.5	"	62.1	0.950	-0.062
"	2.0	"	61.3	0.938	-0.074
2.025	0.5	20	131.0	2.006	-0.019
"	1.0	"	132.3	2.024	-0.001
"	1.5	"	132.0	2.020	-0.005
"	2.0	"	115.9	1.774	-0.251

2. Mg- UO_2 -Ac による Li の沈澱におよぼす

試料溶液量の影響

Li として 0.3~0.9 mg を採り、それぞれ一定の試料溶液量となし、Mg- UO_2 -Ac を 10 mL 添加し 5 時間放置したが、試料溶液量が 0.5 mL 以上の場合にはこれらの条件の下では Li は單獨に Mg- UO_2 -Ac と沈澱を生じなかつた。

3. Mg- UO_2 -Ac による Na の定量におよぼす

Li および K の影響

前項により Mg- UO_2 -Ac を用いて Na を定量する際、試薬必要量は Na 1 mg につき 10 mL、試料溶液量の 10~15 倍程度で、試料溶液量を 0.5 mL 以上にする時は單獨に存在する 0.3~0.9 mg の Li は沈澱を生じない。Table 2 はこれらの条件の下に Na および Li が共存する場合について検討した結果を示す。Na として 1 mg および 2 mg 含む試料に Li をそれぞれ一定量共存させ、試料溶液量をそれぞれ 0.6 および 1.2 mL とし、試薬をその 15 倍程度加えて Na を定量した。1 mg Na/0.6 mL 程度稀釋すれば Li は Na に對し等モル比まで共存するも結果に影響がなく、それ以上共存する場合は共沈して若干の正誤差が認められる。試料溶液量をさらに少にすれば共存する Li による正誤差は大となる。これは Li-Mg- UO_2 の三重鹵

Table 2 Effect of Lithium.

Na Present mg	Li Present mg	Mol Ratio Na:Li	Volume of Sample mL	Volume of Reagent mL	Weight of ppt. mg	Na Found mg	Error mg
1.012	0.055	1:1/6	0.6	10	65.4	1.001	-0.011
"	0.100	1:1/3	"	"	65.4	1.001	-0.011
"	0.152	1:1/2	"	"	65.2	0.998	-0.014
"	0.303	1:1	"	"	67.5	1.032	+0.020
"	0.505	1:1.5	"	"	70.3	1.075	+0.063
2.024	0.055	1:1/12	1.2	20	130.6	1.999	-0.025
"	0.152	1:1/4	"	"	131.9	2.019	-0.005
"	0.303	1:1/2	"	"	132.6	2.027	+0.005
"	0.607	1:1	"	"	133.3	2.038	+0.104
"	0.910	1:1.5	"	"	136.4	2.072	+0.048

酸鹽が稀釋された試薬に對してある程度の溶解度を持つたものと考えられる。

Mg- UO_2 -Ac による時は Na は鹽化物のみならず、弗化物⁽¹⁾、硫酸鹽⁽²⁾などからも同様に沈澱が得られ、共存する他の元素についても相當多量の共存も差支えない。K については多數の研究があり⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾、Na に對し 10~20 倍量までは分離を行うことなく本法が用いられ、その他相當多量の Fe, Ca, Ba, Mg, Al, Cr などは何れも妨害しない。

K および Li が共存する場合について上記の沈澱条件で検討した結果 Table 3 に示す如くで、アルミニウム合金

Table 3 Recovery of Sodium from the Mixture of Na, Li and K.

Na Present mg	Li Present mg	K Present mg	Volume of Sample mL	Volume of Mg- UO_2 -Ac mL	Weight of ppt. mg	Na Found mg	Error mg
1.012	0.101	2.032	0.5	10	66.9	1.023	+0.011
"	0.202	"	"	"	66.5	1.017	+0.005
"	0.304	"	"	"	68.4	1.046	+0.034
2.024	0.202	2.032	1.0	20	131.3	2.010	-0.014
"	0.404	"	"	"	134.1	2.051	+0.027

用フラックスの一般組成範囲では Na は Li および K などの共存による影響を受けることなく定量し得る。

4. Na および K と共存する Li の定量

Zn- UO_2 -Ac-(Li) を用いる時は K は Li に對して約

Table 4 Recovery of Lithium from the Mixture of Na, Li and K.

Na Present mg	Li Present mg	K Present mg	Volume of Sample mL	Volume of Zn- UO_2 -Ac mL	(Na-Li)-Zn- UO_2 -Ac mg	Calculated Na-Zn- UO_2 from Table 3 mg	Weight of Li-Zn- UO_2 mg	Corrected Value (by washing) mg	Li Found mg	Error mg
1.012	0.101	2.032	Moistened Mith H_2O	10	91.6	68.2	23.4	23.8	0.108	+0.007
"	0.202	"	"	"	109.8	67.8	41.8	42.7	0.195	-0.007
"	0.304	"	Vapor	"	133.1	69.7	63.4	64.4	0.294	-0.010
2.024	0.202	2.032	"	15	179.7	133.9	45.8	46.5	0.212	+0.012
"	0.404	"	"	"	218.5	136.7	81.8	83.1	0.379	-0.025

(7) Caley and Sickman, J. A. C. S., 52 (1930), 4247.

(8) 石橋 岸, 日本化學會誌, 56 (1935), 357.

(9) 永海, 田代, 日本化學會誌, 53 (1932), 1141.

10 倍量までは共存していても差支なく⁽⁶⁾、Na, Li および K の 3 種類の共存する場合には Na および Li のみを三重鹵酸鹽として沈澱する。Table 3 に用いたと同一の試料

を採り、蒸發乾涸後潮解せしめて溶液とし、 $\text{Zn-UO}_2\text{-Ac-(Li)}$ を加え約 24 時間室温に放置して Na および Li の三重醋酸鹽を完全に沈澱せしめ、濾過、洗滌、乾燥、秤量した。Table 3 の結果およびこれらの結果の差より Li を計算すれば Table 4 の如く、Li は約 10 倍量程度の Na および K の共存においても、 $\pm 0.01 \text{ mg}$ 程度の誤差範囲で求め得た。

V. 結 言

Li 10 % 以下、Na 10~25 %, K 10~30 % 程度を含む如

き一般に廣く用いられている Al 合金熔接用 フラックス中の Na および Li を定量するに當り、それぞれを分離することなく、適當な條件の下に $\text{Mg-UO}_2\text{-Ac}$ により Na を、 $\text{Zn-UO}_2\text{-Ac-(Li)}$ により Na と Li の和を求め、それぞれの結果の差より Li を算出した。

本法は Na および Li を分離する場合に比べ、迅速であるのみならず正確であり、また極めて微量の試料からも Na および Li を求め得る。

終りに臨み本研究に終始御懇篤なる御指導を賜りし西村秀雄教授に謹みて感謝の意を表する。