亜鉛の容量分析について

本 上 孝 夫*

Takao Honjo: On the Volumetric Estimation of Zinc. The potassium ferrocyanide method for titrating zinc using ferrous sulphate or diphenylamine as an internal indicator requires much experience before an operator becomes skilled in its use. The author is frequently bothered to judge the end point in the titration with potassium ferrocyanide. Studying the titration of zinc, the author proposes a simple and convenient method for the titration of zinc.

The method consists in precipitating zinc as sulphide with H_2S using monochloroacetic acid and sodium monochloroacetate as a buffer solution at about pH 2.4. Zinc sulphide, thus obtained is sandy precipitate and can easily be filtered. After washing several times with water zinc sulphide is transferred to a flask with a filter paper, and it is dissolved in a definite amount of about 0.35 N HCl, followed by boiling for about 5 minutes to expel H_2S . The acid solution is then cooled and diluted to about 200 cc, and the excess acid is successfully titrated with standard NaOH (about 0.35 N) using methyl orange as an indicator.

The NaOH solution is standardized against pure ZnO dissolved in HCl as previously explained. Phenolphthalein cannot be used, for $Zn(OH)_2$ begins to precipitate at about pH 6, as is shown in Fig. 1. The method is proved to be useful in analysing alloys containing zinc, such as brass and zinc duralumin.

(Received November 10, 1951)

I. 緒 言

Zn の容量分析法としては内部指示薬として $FeSO_4$ あるいはデフェニールアミンを用いる黄血鹽による滴定が一般に知られている⁽¹⁾。著者の経験によればこの滴定は熟練を要し終点を判定するのにしばしば苦しみ場合があり、滴定に萬全を期し難いので何か便利な方法がないかと種々考究した結果、極めて簡便な定量方法を案出したからその結果を報告する。本研究による方法は合金中の Zn を適当な操作によつて ZnS として沈澱せしめ、これを濃度既知の HCl の一定量に煮沸溶解せしめ冷却後メチルオレンジを指示薬として（フェノールフタレンは不可）標準 NaOH 溶液にて過剰の HCl を逆滴定して Zn 量を決定するのを骨子としたものである。これは強酸-強アルカリの滴定であるから終点も明瞭であり、測定結果も通常金属分析には充分使用し得られることを知った。

* 茨城大学工学部

(1) F. P. Treadwell, W. T. Hall, Anal. Chem., **2** (1939), 671; W. H. Cone, L. C. Cady, J. Amer. Chem. Soc., **49** (1927), 356; I. M. Kolthoff, Volumetric Analysis, **2** (1929), 251; 255; 柿田, 本誌, **8** (1944), 456.

II. 實驗方法および結果

標準 HCl および NaOH 溶液は各約 0.35 N のものを使用した。これが Zn に對する力價は次の如くして求めた。すなわち ZnO (化學用最純品を灼熱處理せるもの) の一定量を秤取して、これを標準 HCl 溶液の一定量に溶解

Table 1 Standardization of NaOH Soln.

ZnO taken g	Standard HCl Soln. added mL	Standard NaOH Soln. required in Back Titration. mL	Milli-equivalent Wt. of NaOH Soln. for Zn g	Remarks
0.1245	20.00	12.50	0.01205	HCl Soln. 20.00 mL NaOH Soln. 20.80 mL
"	"	12.50	0.01205	"
0.3736	30.00	6.20	0.01200	"
"	"	6.20	0.01200	"
0.6226	50.00	10.30	0.01190	"
Mean			0.01200	

しメチルオレンジを指示薬として標準 NaOH 溶液で滴定して Table 1 の如き結果を得た。これによれば標準 Na

OH 溶液 1 cc は 0.120 g の Zn に相當する。この滴定においてはメチルオレンジが黄變するまでは $Zn(OH)_2$ の沈澱は認められず、過剰の酸のみが滴定し得られて終點も明瞭であり、こゝまでは強酸-強アルカリの滴定と異なるところはない。さらにメチルオレンジの變色點を越えてアルカリを滴加するときには $Zn(OH)_2$ が沈澱しはじめるため、フェノールフタレンによつて過剰の酸のみを滴定することはできない。

1. 硫酸亜鉛中の亜鉛の定量

試料として $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ を用いて Zn の定量を試みた。標準 $ZnSO_4$ 溶液 ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 6.5790 g を水に溶解して 100 cc とした。1 cc $\equiv$ 0.0150 g Zn) を用いて Zn を硫化物として沈澱せしめ前述の如くして滴定を行つた。本研究では Zn を硫化物として分離する際の液の酸性度は pH 2.4 程度⁽²⁾ が最も理想的である故、メチルオレンジを指示薬として CH_3COONa および枸橼にて酸度を調節しこれに 3 N $CH_3ClCOOH$ 15 cc および 3 N $CH_3ClCOONa$ 10 cc を加えて緩衝液とし、常温で H_2S を充分に通ずれば ZnS の沈澱は凝結して砂狀沈澱となり、濾過が容易であるから本報告では専らこの方法によつた。かくして得た ZnS の沈澱を濾過水洗し標準 HCl 溶液 50 cc 中に濾紙とともに入れ約 5 分間煮沸溶解し H_2S を驅逐した後冷却し、約 200 cc に稀釋して滴定した結果は Table 2 に示す如

Table 2 Determination Zn in $ZnSO_4$ Soln.
(1 mL 0.0150 g Zn)

$ZnSO_4$ Soln. taken mL	Standard HCl Soln. added mL	Standard NaOH Soln. required in Back Titration mL	Zn Found g	Diff	Remarks
5.00	50.00	45.75	0.0750	0.0000	HCl Soln. 50.00 mL $\equiv$ NaOH Soln. 52.00 mL $\equiv$ 0.0120 g Zn
10.00	50.00	39.50	0.1500	0.0000	"
20.00	70.00	47.50	0.3036	+0.0036	"
15.00	50.00	33.50	0.2257	+0.0007	HCl Soln. 50.00 mL $\equiv$ NaOH Soln. 52.00 mL NaOH Soln. 1 mL $\equiv$ 0.01220 g Zn
10.00	50.00	39.70	0.1500	0.0000	"

く満足すべき結果を得た。この場合 ZnS を標準 HCl 溶液に煮沸溶解せしめる必要があるので、煮沸時間による標準 HCl 溶液中の鹽化水素の逃散の有無を検した結果 Table 3 に示す如く 10 分以内の煮沸では何ら影響のないことを知つた。なお標準 HCl 溶液の代りに同濃度の標準 H_2SO_4 溶液を使用することもできるが、 ZnS の煮沸溶解に長時間を要する欠點がある。

2. 銅合金中の亜鉛の定量

この方法を黄銅中の Zn 定量に試みてみた。用いた黄銅

(2) 加藤, 日本化學會誌, 54 (1933), 867.

は四六黄銅で豫めオキシ法によつて Zn 量を決定して 40.23 % なる結果を得たからこれと本方法とを比較してみた。この黄銅 3.00 g を秤量し、これを HNO_3 (1:1) 30 cc に加熱溶解し、濃 H_2SO_4 20 cc を加え白煙處理後冷却し

Table 3 Effect of Boiling upon HCl Content in Standard Acid Solution.

Standard HCl Soln. taken mL	Time of Boiling min	Standard NaOH Soln. required in Titration mL	Diff mL	Remarks
40.00	5	41.60	0.00	HCl Soln. 40.00 mL $\equiv$ NaOH Soln. 41.60 mL
"	10	41.60	0.00	"
"	15	41.50	-0.10	"
"	20	41.40	-0.20	"

メスフラスコに入れ 500 cc となし、この 50 cc を分取したものを試料として次の如く操作した。

試料溶液 50 cc 分取 (合金 0.30 g に相當)

電解鐵を投入して加熱し大部分の Cu を金屬 Cu として沈澱除去する。
液の酸度を稀 HCl にて約 0.5 N に調整し、 H_2S を通じて殘餘の Cu を CuS として除去する。
濾過

沈澱 (Cu, CuS) 濾液 煮沸して H_2S を驅逐後冷却する。
溶液の酸性度を pH 2.4 程度に調節するため指示薬としてメチルオレンジ數滴を加え、結晶 CH_3COONa を投入して黄色となし、液の色が再び赤くなるまで 1 N 枸橼酸を少量づつ加える。3 N $CH_3ClCOOH$ 15 cc および 3 N $CH_3ClCOONa$ 10 cc を加え常温で激しく H_2S を充分通ずる。
濾過
濾液 沈澱 (ZnS) 洗液がメチルオレンジにて酸性を呈しなくなるまで水洗する。
沈澱を濾紙とともにビーカーに入れ標準 HCl 溶液の一定量を加え、約 5 分間煮沸溶解せしめ H_2S を驅逐する。冷却して約 200 cc に稀釋する。
滴定 標準 NaOH 溶液にてメチルオレンジ指示薬として、本報告による滴定を行う。

實驗結果は Table 4 に示す如く満足すべき結果を得た。

3. アルミニウム合金中の亜鉛の定量

この方法をアルミニウム合金中の Zn 定量に試みた。用いた合金は亜鉛デューラルミンの一種である ESD を用いた。この合金は大略次の如き成分を有する。

Cu 2 %, Zn 8 %, Mg 1.5 %, Mn 0.6 %, Cr 0.25 %, Al bal. 豫めオキシ法によつて Zn 量を決定して 8.21 % なる結果を得たから、これと本方法とを比較してみた。合

金 6.00 g を秤量しこれを HCl (1:1) に溶解して 500 cc となし、その 1/4 量を分取して試料とし (合金 1.50 g に相當)、液の酸度を稀 HCl にて約 0.5 N に調整し加温し

Table 4 Determination of Zn in Cu-Alloy (Brass) (Zn found by Oxine Method 40.23 %).

Weight of Sample taken g	Standard HCl Soln. added mL	Standard NaOH Soln. required in Back Titration mL	Zn Found %	Remarks
0.30	50.00	41.90	40.40	HCl Soln. 50.00 mL = NaOH Soln. 52.00 mL NaOH Soln. 1 mL = 0.0120 g Zn
"	"	42.00	40.00	"
0.20	"	45.40	40.26	HCl Soln. 50.00 mL = NaOH Soln. 52.00 mL NaOH Soln. 1 mL = 0.01220 g Zn
0.30	"	42.10	40.26	"
"	"	42.10	40.26	"
Mean			40.24	Diff. +0.01 %

て H₂S を通じ Cu を CuS として沈澱除去し濾過した後、濾液を銅合金中の Zn 定量法と同様に操作した。實驗結果は Table 5 に示す如く満足すべき結果を得た。

Table 5 Determination of Zn in al-alloy (Zinc, Duralumin, E. S. D.) (Zn found by Oxine method 8.21 %)

Weight of Sample taken g	Standard HCl Soln. added mL	Standard NaOH Soln. required in Back Titration mL	Zn Found %	Remarks
1.50	50.00	41.80	8.16	HCl Soln. 50.00 mL = NaOH Soln. 52.00 mL NaOH Soln. 1 mL = 0.0120 g Zn
"	"	41.75	8.20	"
"	"	41.70	8.24	"
"	"	41.90	8.21	HCl Soln. 50.00 mL = NaOH Soln. 52.00 mL NaOH Soln. 1 mL = 0.01220 g Zn
"	"	41.90	8.21	"
Mean			8.20	Diff. -0.01 %

III. 實驗結果の考察

既述の如く ZnS を溶解した HCl 溶液を標準 NaOH 溶液にて滴定して行くときにはメチルオレンジが黄變するまでは、強酸-強アルカリの滴定とほとんど異なる。著者はそれ以後において加えたる標準 NaOH 溶液の cc 数と溶液の pH との関係の大略を pH 試験紙を用いて検して

みた。結果は Fig. 1 の如くである。圖に示す如く標準 NaOH 溶液を滴加して pH 6 附近になると Zn(OH)₂ が沈澱しはじめその後は pH の變化は極めて緩慢になる。これは明らかに Zn⁺⁺ のために OH⁻ が消費されるのに

Fig. 1 The Course of pH during the Titration of HCl Containing ZnCl₂ with NaOH Solution.

よる。従つて Zn⁺⁺ は OH⁻ に對して緩衝作用をする。pH 6~7 の範圍ではこの作用は著明である。圖に見られる如くフェノールフタレンの變色域では pH 曲線は比較的緩かに變化するため、その變色は不明瞭であるとともに Zn⁺⁺ にも OH⁻ が作用するためフェノールフタレンは使用できない。しかるにメチルオレンジを指示薬とすれば、その變色域 (pH 3~4) の關係から過剰の酸のみが滴定し得られて Zn⁺⁺ はこれに關與しないことになり逆滴定によつて Zn が定量し得られる。これらの事實は Zn(OH)₂ の溶解積⁽³⁾からこれを裏付けることができる。

$S = [Zn^{++}] \times [OH^-]^2 = 1.0 \times 10^{-18}$ であるから Zn(OH)₂ の沈澱が現われはじめるときの OH⁻ の濃度は、 $[OH^-] = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-18}}{[Zn^{++}]}}$ で求められる。本實驗における $[Zn^{++}]$ は大略 $0.6 \text{ g/L} \div 10^{-2} \text{ mol/L}$ であるから、 $[OH^-] = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-18}}{10^{-2}}} = 10^{-8}$ すなわち pH=6

従つて大約 pH 6 附近から Zn(OH)₂ が沈澱することになる。これは Zn のみに限らず金屬を分離せしめるときその陰根の種類およびその水酸化物の溶解積の値によつては應用の途があるかと思われる。

IV. 結 論

(1) ZnS を標準 HCl 溶液の一定量に溶解して、過剰の酸を標準 NaOH 溶液にてメチルオレンジを指示薬として滴定して Zn を定量する方法を提案した。

(2) 本方法を用いて銅およびアルミニウム合金中の Zn の定量を試みた。

終りに本實驗に當り種々御懇切なる御指導御鞭撻を賜りました高橋越二教授に衷心感謝致します。

(3) F. P. Treadwell, W. T. Hall, Analytical Chemistry, 1 (1940), 23.