銅-亜鉛フェライト中の遊離酸化亜鉛および 酸化銅の同時定量*

北 川 公** 柴 田 則 夫**

Hiroshi Kitagawa and Norio Shibata: Simultaneous Determination of Free Zinc Oxide and Free Copper Oxide in Copper-Zinc Ferrite (Determination of Free Oxide in Ferrite, Part II).

In an earlier work, the determination of free zinc oxide in manganese-zinc ferrite was studied by the authors. The present work has been done in order to establish an optimum simultaneous determination condition of free zinc oxide and free copper oxide in copper-zinc ferrite. Experiments of selection of suitable extracting agent for simultaneous extraction of free zinc oxide and free copper oxide, extracting condition, and rapid volumetric determination of zinc and copper in the extract with disodium ethylenediamine tetraacetate in the presence of potassium cyanide as a masking agent were carried out, with the following findings: (1) Extraction is nearly complete in 1 hour or more for free zinc oxide in ferrite at 90°C in 12% ammonium acetate solution, or in 8 hours or more for free copper oxide under the same conditions. (2) The temperature at which free zinc oxide in copper-zinc ferrite disappears differs appreciably from that for free copper oxide. (3) When the sample of ferrite described above is treated for 1 hour or more at 90°C in 10% sodium hydroxide solution, free zinc oxide only can be extracted. (4) There is a good agreement between the results of estimation of free zinc oxide in ferrite obtained by the ammonium acetate extraction method and the sodium hydroxide extraction method.

(Received December 13, 1961)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾において酢酸アンモニウム溶液を用いてフェライト中の遊離酸化亜鉛を抽出、定量するための基礎条件およ

びそのマンガン-亜鉛フェライトへの適用について報告したが、これを銅-亜鉛フェライト中の遊離酸化亜鉛の定量に応用できるか否かを試みた。銅フェライト中の遊離酸化物の抽出に 1N 硫酸を用いる方法が発表されているが⁽²⁾、銅-亜鉛フェライトは比較的酸に侵されやすく、実験によると常温、0.1% 硫酸中に 2 時間浸漬してみたところかな

** 日立製作所中央研究所 (Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Tokyo)

* 1959 年 11 月大阪大会に発表; フェライト中の遊離酸化物の定量 (第 2 報)

(1) 北川, 柴田: 本誌, **26**(1962), 182.

(2) 久島, 天沼: 日本鉱業会誌, **68**(1952), 267.

りの鉄の溶出が認められた。しかし、酢酸アンモニウムではかかる鉄の溶出は認められないので、前報の方法をこれに応用し、遊離酸化亜鉛と同時に酸化銅を抽出定量できれば好都合であるので、このような試みが可能かどうかを明らかにし、定量法を確立するため本研究を行なった。

II. 試薬および装置ならびに試料

1. 試薬

酢酸アンモニウム、アンモニア水、シアン化カリウムおよび EDTA (エチレンジアミン・4・酢酸・2・ナトリウム) などすべて試薬特級またはそれに相当するものを用いた。

2. 装置

酸化亜鉛の抽出は試料および抽出試薬を入れた容器を湯浴中に種々の温度に保ちながら磁気かくはん器を使用して行なった。吸光度の測定は日立製作所製 EPB-U 型分光光電光度計 (10 mm セル) を、pH の調整はガラス電極 pH メータを用いて行なった。また、試料の磨砕はメノウ乳鉢付播潰機を用いた。

3. 試料

酸化亜鉛：空气中で 1100°C に 3 時間加熱しメノウ乳鉢中で 3 時間磨砕した。

フェライト試料：Table 1 に示す組成のものをメノウ乳鉢中で 3 時間磨砕して用いた。

Table 1 Chemical composition of ferrites used.

Specimens	Composition			Firing temp. (a) (°C)	Firing time (hr)	Atmosphere
	ZnO (%)	CuO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)			
A	15.8	16.8	68.9	450, 550, 650, 800, 900, 950, 1000, 1100.	3	Oxygene
B	20.8	12.4	67.5	450, 550, 650, 700, 800, 900, 950, 1000, 1100.	3	Oxygene

(a) Specimens fired above 800°C were preheated at 700°C.

III. 実験結果および考察

1. 酢酸アンモニウム溶液による銅-亜鉛フェライト中の遊離酸化亜鉛の抽出と亜鉛の定量

前報⁽¹⁾において述べたように、酸化銅も一部酢酸アンモニウム溶液により抽出され EDTA 滴定の際妨害となるが、銅をシアン化カリウムをもつてマスクし、ホルマリンを加えて亜鉛を遊離せしめ EDTA 溶液で滴定することが可能である。

すなわち、マンガン-亜鉛系フェライトと同じく酢酸アンモニウム抽出液に塩酸ヒドロキシルアミン、アスコルビン酸、およびアンモニア水を加え、20% シアン化カリウム溶液を銅アンミン錯イオンの色が消失してから 2 mL 以上過剰に加え EDTA 溶液で滴定することができる。

2. 銅-亜鉛フェライト中の遊離酸化亜鉛の定量

前述のように銅-亜鉛フェライトは比較的酸に溶解しや

すいが、12% 酢酸アンモニウム溶液中において加熱しても鉄は溶出せず、かかる処理により侵されぬことがわかった。そこで、試料 (B) 450°C 焼成のもの 500 mg を前報⁽¹⁾と同様に 12% 酢酸アンモニウム溶液 50 mL をもつて 90°C において一定時間処理し、濾過後温水で洗浄し液量を一定量となし適量を分取し前述の操作に従い亜鉛を定量した。その結果を Table 2 に示す。

Table 2 Effect of the treating time on the extraction of free Zinc oxide.

Specimen	Treating time (hr)	(a) Free Zinc oxide found (%)	(b) Free Zinc oxide extracted (%)
Specimen (B) fired at 450°C	1	19.94	95.9
	2	19.96	96.0
	4	19.94	95.9
	6	19.96	96.0
	8	19.96	96.0

(a) Versus specimen; (b) Versus total zinc oxide in specimen.

Table 2 に示すように 1~8 時間のすべての定量値は一定値を示し、1 時間の抽出ですでに完全に遊離酸化亜鉛が抽出されていることがわかる。

Fig. 1 は銅-亜鉛フェライト 500 mg を 12% 酢酸アンモニウム溶液 50 mL 中において 90°C に保つて 2 時間 (後述酸化銅の抽出参照) 抽出し、濾過後 100 mL とし、その

Fig. 1 Relation between firing temperature and amounts of the free oxides found.

50 mL 中の亜鉛量を前述にしたがつて定量したものである。同図に示すように、遊離の酸化亜鉛は約 650°C までに急激に減少し、800°C 付近からほぼ一定となり、この傾向は 650°C 付近でスピネルの回折像が認められる X 線回折の結果と一致している。

3. 酢酸アンモニウムによる酸化銅の抽出

酸化銅を抽出するために酸を用いると、かなりの濃度のものを使用しないと酸化銅を完全に抽出することはできない。しかし、酸の濃度が大きいとフェライトが溶解するためその分だけ正の誤差となる。

酸化銅の抽出にはアモニア水、硫酸など^{(2)~(5)}が用いられているが、前述の酢酸アンモニウム溶液によると酸化亜鉛の抽出の際酸化銅は同時に溶出するので酸化亜鉛との同時定量を行える可能性がある。そこでその定量条件を決定するためつぎのような実験を試みた。

4. 銅-亜鉛フェライト中の遊離酸化銅の抽出

遊離酸化銅の抽出が、前述の遊離酸化亜鉛の抽出に使用した 12% 酢酸アンモニウム溶液を用いて、90°C において何時間処理すれば完全に行われるかを確かめるため、比較的低温度において焼成した試料 500 mg を 12% 酢酸アンモニウム溶液 50 mL をもって 90°C において 1~8 時間抽出した後濾過し、100 mL とし、通常のヨウ素法により滴定した。その結果を Table 3 に示す。同表に示すよう

Table 3 Extraction of free copper oxide for various treating time.

Specimen	Treating time (hr)	Free copper oxide	
		(a) Found (%)	(b) Extracted (%)
Specimen (B) fired at 450°C	1	6.70	54.0
	2	7.98	64.4
	4	11.20	90.3
	6	12.08	97.4
	8	12.33	99.4

(a) Versus specimen; (b) Versus total copper oxide in the specimen.

に、酸化銅の抽出量は 6~8 時間においてほぼ一定となり、ほとんど完全に抽出されたことを示している。これを確かめるため X 線回折法により調べた結果、2 時間処理では酸化銅が認められるが、6 および 8 時間処理したものはそれが認められなかった。上述のように遊離酸化銅は 8 時間以上抽出することによりほぼ完全に抽出できることがわかったが、実際にこれを応用する場合に 8 時間にわたって抽出を行なうことは困難である場合が多い。

そこで正確に遊離酸化銅量を求める場合は、8 時間抽出を行なう必要があるが、Table 3 に示すように 4 時間で 90% 溶出しているので通常は 4 時間抽出して補正し、傾向

を知る目的には抽出時間を短縮し 2 時間に限定し補正しても支障はないものと思われる。

すなわち、各温度で焼成せる試料を 12% 酢酸アンモニウム溶液をもって 90°C で 2 時間抽出後濾過し、濾液を 2 分し、その一つで酸化亜鉛を、他を酸化銅の定量に供した。その結果を Table 4 に示す。つぎに、Table 3 に示

Table 4 Results of determination of free copper oxide.

Firing temp. (°C)	Free copper oxide found (%) ^(a)	
	Specimens (A)	Specimens (B)
450	11.67	7.98
550	8.88	8.21
650	6.81	8.05
700	4.89	6.59
800	4.42	4.10
900	1.31	1.17
950	0.48	0.83
1000	0.55	1.07
1100	0.73	1.64

(a) These are obtained by treating the specimens with the acetate solution at 90°C for 2 hours.

ように 8 時間抽出を行なえばほとんど完全に酸化銅を抽出しうると考えられるので、3 種の試料についてその値を求め、Table 4 に示す値との比を求め補正することとした。かく行なつて得た結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 に示すように、酸化亜鉛は約 650°C 付近において消滅しており、酸化銅は約 950°C 付近でほとんど消失することがわかった。銅-亜鉛フェライトの生成は、この 950°C 付近で完結するものと思われ、この結果は磁気特性などの測定結果とはほぼ一致している。

フェライトの生成過程は一般に複雑なものであり、物理的、電気的および磁気的または熱的測定などの総合結果より判断せねばならぬが、上述の遊離酸化物量の測定も有力な手掛りを与えるものである。

5. 亜酸化銅の挙動

銅-フェライトを焼成する際温度を高めると亜酸化銅を生成することが知られている⁽⁵⁾。上述の本実験に使用したフェライト試料は X 線回折の結果、亜酸化銅を認めることができなかった。もしも、亜酸化銅が存在する場合、これを上述の操作により分別することが可能であれば好都合であるが、もしも部分的に溶出するような場合には酸化銅の定量値に大きな影響を与える可能性がある。そこで合成亜酸化銅について 12% 酢酸アンモニウム溶液をもって 90°C に 2 時間処理を行なつてみた結果、亜酸化銅は 1 時間の処理で完全に溶解することがわかった。したがって、上述の操作により酸化銅を定量する場合に、亜酸化銅が存在していると酸化銅と共に定量されることとなる。

6. 酸化物相互の固溶による影響

上述のように行なつて、遊離酸化銅と酸化亜鉛の同時定量ができることがわかったが、ここに若干問題とすべき点がある。それは、酸化銅に酸化亜鉛が固溶するような場合は、遊離して存在する酸化亜鉛と酸化銅に固溶した酸化亜

(3) H. Neubert: *Chemist Analyst*, **27** (1938), 15.

(4) H. Hoffman, E. Haas: *Mit. Ver. Grosskesselbesitzer*, (1951) 381, *Chem. Zentr.*, (1952), 6422.

(5) 久島, 天沼: 本誌, **20** (1956), 473.

鉛とを明確に区別することはできないことである。

上述のような、固溶量がきわめて僅かな場合は無視してもさしつかえないであろうが、もしも、その量がかなり大きい場合は本法を応用し得なくなる。

上述の酢酸アンモニウム溶液を用いて抽出する場合は、酸化亜鉛および酸化銅のいずれも同抽出液に溶解するが、酸化銅を溶解せしめず酸化亜鉛のみを溶解させることができれば、上記のものを区別することができることになり、上述の方法の適用範囲を明らかにすることができる。この目的のために、各種の試薬に対する酸化銅および酸化亜鉛の溶解度を参考とした結果、水酸化ナトリウムが酸化亜鉛の抽出剤として適していると思われたので、これを用いて実験することとした。

酸化銅の水酸化ナトリウム溶液に対する溶解度はかなり小さく、室温で 0.15 mili mol/L であるという⁽⁶⁾。

そこで、10% および 15% 水酸化ナトリウム溶液を用い、温度および時間を変えて酸化亜鉛の溶解性をしらべてみた。酸化亜鉛は 1100°C に加熱したものをを用いた。その結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から明かなように、10% およ

Fig. 2 Dissolution of zinc oxide into sodium hydroxide solutions under various conditions.

び 15% の水酸化ナトリウム溶液を用い、60°C 以上で抽出を行えば酸化亜鉛は完全に溶出されることがわかる。この結果から 10% 水酸化ナトリウム溶液を用い 90°C において抽出を行うこととした。つぎに、問題となるのは酸化銅およびフェライトの上述の条件における溶解度であるが、その溶解度はかなり小さな値であると思われる。すなわち、銅-亜鉛フェライト (B) 1100°C 焼成試料を 10% 水酸化ナトリウム溶液に 90°C で 8 時間浸漬し、濾液中の鉄および銅量を測定した結果、 Fe_2O_3 および CuO としてそれぞれ 0.06% および 0.19% となった。また、酸化銅の溶解度は前述のように⁽⁶⁾かなり小さく、比較的短時間の処理では問

題ではないものと思われる。

そこで、銅-亜鉛フェライト (B) を試料として抽出時間を変えて抽出量を測定し、Table 5 に示す結果を得た。同表に示すように、1 時間の抽出ですでに遊離酸化亜鉛はほ

Table 5 Extraction of free Zinc oxide in specimens (B) fired at 450°C with 10% Sodium hydroxide solution at 90°C.

Treating time (hr)	Free Zinc oxide found (%)
1	20.0
2	20.4
4	20.5
6	20.3
8	20.1

ぼ完全に抽出できることがわかつたので、以下の実験においては 1 時間抽出を行うこととした。

上述から、各温度で焼成した銅-亜鉛フェライトを 10% 水酸化ナトリウム溶液を用い、1 時間 90°C に保つて酸化亜鉛を抽出した結果を Table 6 に示す。Table 6 に示すよ

Table 6 Results of determination of free Zinc oxide in Copper-Zinc ferrites (B)

Firing temp. (°C)	Free Zinc oxide found (%)		CuO(a) found in the 10% NaOH extracts (%)
	Extracted with 10% NaOH solution	Extracted with 12% ammonium acetate solution	
450	20.01	19.92	0.04
550	9.44	9.48	—
650	0.68	0.72	—
700	0.65	0.71	0.06
800	0.18	0.17	0.05
900	0.12	0.16	0.05
1000	0.14	0.17	—
1100	0.18	0.14	0.13

(a) Quantities of Copper in 10% NaOH extracts are represented as CuO and are estimated photometrically by Cupprizon method.

うに 10% 水酸化ナトリウムを用いた場合と、12% 酢酸アンモニウム溶液を用いて抽出した結果を比較してみると、両者はよく一致し差異はみられない。もしも、酸化銅中に酸化亜鉛がかなり固溶しているならば、水酸化ナトリウム抽出による測定値はかなり低い値を示すはずである。したがって、この場合は上述のような原因による誤差を考慮する必要がないことがわかる。

7. 粒度の影響

前報において述べたように、粒度が異なると遊離酸化物の抽出量は異なるが、充分微細に磨砕すればその懸念はなくなる⁽⁷⁾。本研究においては、試料はすべて動力によりメノウ乳鉢中で 3 時間磨砕し平均粒径を 1μ 以下とした。

IV. 総 括

銅-亜鉛フェライト中の遊離酸化亜鉛および酸化銅の定

(6) Gmelins Handbuch. [Cu]. Teil B, S 92, (1958); Verlag Chemie, G. M. B. H. Weinheim Bergstrasse.

量を試みつぎのことを明らかにした。

(1) 銅 - 亜鉛フェライトより遊離酸化亜鉛を抽出するには 12% 酢酸アンモニウム溶液をもつて、90°C で 1 時間以上、酸化銅を抽出するには同条件において 8 時間以上処理すればよい。

(2) 銅 - 亜鉛フェライトでは焼成温度により遊離酸化亜鉛および酸化銅が消失する温度に差異がみられた。

(3) 10% 水酸化ナトリウム溶液を用い 90°C で 1 時間以

上処理すれば酸化亜鉛のみを抽出することができる。

(4) 酢酸アンモニウム法および水酸化ナトリウム法による遊離酸化亜鉛測定値はよく一致し、酸化亜鉛および酸化銅の相互の固溶を考慮する必要はない。

終りに本研究遂行にあたり御援助を賜わつた日立製作所中央研究所長星合正治博士ならびに御指導を賜わつた北海道大学理学部太泰康光教授、同工学部吉井周雄教授に深謝します。