Table IV からわかるように、誤差 $\pm 2\%$ 以内で定量することができた。

終りに原稿の校閲と有益な御批判を賜った東京大学平野四蔵教授に厚く感謝致します。また、本研究の発表を許可された会社に感謝致します。

文 献

- 1) JIS M 8401.
- 2) J. Clinch, E. A. Simpson : *Analyst*, 82, 258 (1958).
- 3) 上野景平：“キレート滴定法”，p. 169 (1956)，(南江堂)。
- 4) K. Y. Bril, S. Holzer, B. Réthy : *Anal. Chem.*, 31, 1353 (1959).
- 5) G. Brunisholz, R. Cahen : *Helv. Chim. Acta*, 39, 324 (1956).
- 6) C. V. Banks, J. A. Thompson, J. W. O'Laughlin : *Anal. Chem.*, 30, 1792 (1958).
- 7) D. C. Stewart, D. Kato : *ibid.*, 30, 164 (1958).
- 8) 日本原子力研究所調査報告 No. 13 (1959).

☆

Rapid determination of rare earths by the titration with EDTA. Shigeru KATSUMATA (Research Dept. Asahi Electro-chemical Co.)

A method for the determination of rare earths in monazite sand by the titration with EDTA has been established. The investigation has been pointed to the selection of indicator and the effect of interfering ions.

Neothorin which has not been known as an indicator is superior to Eriochrome Black T in a point of less interference by diverse ions. Th more than 10% of rare earths and Al or Fe more than 5% of them interfere.

After the sample is decomposed by sulfuric acid, Al, Fe and other interfering ions are separated by precipitating rare earths with oxalic acid. Th is separated by the extraction with TBP. Rare earths are determined by the titration with an EDTA standard solution using Neothorin as an indicator.

By this procedure, rare earths in monazite sand can be determined rapidly with good result.

(Received May 31, 1961)

金属チタン中の全イオウの定量法および チタンによるイオウ化合物の分解

小田 伸彬，久保 正二*

(I) 金属チタン試料を塩酸で分解し、分解ガスの捕集液(アンモニア性塩化カドミウム溶液)の沈殿とロ液および試料溶液中のイオウを別々に定量し、それらの和から全イオウを求める方法を確立した。本法の添加実験の回収率は約 100%，分析の精度は変動係数で約 10% (S 0.003% 水準)，下限は 0.001% である。

(II) 前項の研究過程で、チタンの塩酸溶解の際に共存の亜硫酸塩が H_2S に、硫酸塩が H_2S と SO_2 にそれぞれ還元される現象をみとめたので、各種のイオウ化合物の還元に寄与するチタンの状態や還元に関与する主なる因子の水準などにつき検討し、上記の現象を明確にした。なお、このイオウ化合物の還元現象は金属チタンの特性であり、他の金属ではほとんどおこらないこと、およびチタンを濃硫酸と加熱すると SO_2 ，希硫酸と加熱すると H_2S を生成することをそれぞれ知見した。

1 緒 言

金属チタンはその精練過程においてイオウを混入する機会が多く、このものは他の非金属性不純元素と同様にその諸性質に悪影響をおよぼすことが考えられるので、製品の品質および工程管理上金属チタン中のイオウの定量が要望された。

金属チタン中のイオウの定量法としては、既に燃焼法¹⁾と湿式法^{2,3)}について報ぜられているが、いずれもイオウが硫化物で存在するものと仮定している方法である。しかし、酸リーチやデスケリングなどの処理を施せる金属チタンには硫化物以外のイオウ化合物の存在も考えられるので、著者らは金属チタン中の全イオウをその存在形態に関係なく定量する目的で、チタン中に硫化物、亜硫酸塩および硫酸塩として存在するそれぞれのイ

* 日本曹達株式会社高岡工場：高岡市向野本町

オウの定量法につき研究をおこなった。その結果, 試料の塩酸分解ガスの捕集液(アンモニア性塩化カドミウム溶液)の沈殿とロ液および試料溶液のイオウを, それぞれ求めることを骨子とする全イオウの定量法を明らかにした。

なお, 金属チタン中のイオウ化合物の分別定量法に対する本法の適用性についても検討し, 捕集液の沈殿以外にイオウ化合物をみとめない場合にはイオウは硫化物として存在するものと推定されるが, その他の場合にはイオウ化合物の分別定量は困難であることをみとめた。後者の主なる理由として, 金属チタンと共存のイオウ化合物が塩酸溶解の際に, チタンによって複雑な分解現象をおこすことをみとめたのでそれらにつき検討し, その機構や条件などをかなり明らかにすることができた。

2 使用した材料および器具

2.1 試 料

金属チタンは全チタン 99.5% の粉末チタン(300メッシュ程度)を使用。

2.2 試 薬

アンモニア性塩化カドミウム溶液: 結晶塩化カドミウム($\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) 55 g を水 500 ml にとかし, 濃アンモニア水 1200 ml を加え水で 2.5 l とする。使用時さらに水で倍量にうすめる。

1/50N ヨウ素溶液および1/50N チオ硫酸ナトリウム溶液: ヨウ素滴定に用いるヨウ素とチオ硫酸ナトリウムの濃度は従来²⁾1/20N が採用されているが, 1/50N でも明確な終点の判定ができるので, 感度の見地から1/50N を用いることとし, その調製および標定は常法によった。

その他の試薬は断わりない限り特級品を用いた。

2.3 器 具

水素発生器, 試料溶解容器および分解ガス捕集器には Fig. 1 のごとき全すり合せガラス装置を用いた。

3 金属チタン中の全イオウの定量条件の検討

金属チタン中の全イオウの定量の見地から, 従来の硫化物のみを対象とする硫化水素発生法^{2,3)} およびその硫酸バリウム重量法⁴⁾との組合せにつき以下の実験をおこなった。

3.1 試料溶解

従来, 金属チタン中のイオウの定量用の試料溶解剤は塩酸に少量の塩化第一スズ²⁾またはフッ化水素酸³⁾を加えたものが用いられている。著者らはこの両者を比較し, 結果, 後者は前者よりも溶解時間の点で有利であるが,

Fig. 1 Apparatus for determination of sulfur in the evolved-gas during the dissolution of titanium

A: H_2 generator containing zinc and $\text{HCl}(2+1)$

B: Sample dissolution vessel containing sample and $\text{HCl}(2+1)$

C: Gas collector containing ammoniacal cadmium chloride solution

ガラス容器のふ食などの点では実用性に乏しいことをみとめた。しかし, 前者は塩酸単独による溶解に比べ溶解時間や溶解状況などにおいて有利な点をほとんどみとめないで, 塩酸のみによる溶解を採用した。実験の結果, 試料 10 g に対し塩酸 (2+1) 150 ml を適当とみとめた。

このような塩酸のみによる溶解は, 通常の工業用金属チタンでは不溶残渣を生ずることなく適当であることをみとめたが, 特殊なチタン試料には適用できない場合がある。たとえば, 金属チタン利用の目的でおこなわれた亜硫酸ガスによるふ食実験後のチタン試料⁵⁾の場合には塩酸, フッ化水素酸のいずれを用いてもほとんど不溶である。検討の結果, このような特殊試料の場合には, 試料 0.5 g に炭酸ナトリウムと過酸化ナトリウムの等量混合融剤⁶⁾ 5 g を混和し, ニッケルルツボ中で融解後, 15%塩酸で浸出することにより試料は完全に溶解し, 溶液中のイオウは後述(3.3)の方法で求められることをみとめた。

3.2 塩酸分解ガス中のイオウの定量

従来の硫化水素発生法では, 金属チタンを酸溶解した際に生成する分解ガス中のイオウ化合物を硫化水素とみなしてイオウを求めているが, イオウが種々の形態で存在する場合には硫化水素以外に亜硫酸ガスの発生も考えられる。それでアンモニア性塩化カドミウム溶液が硫化水素によって硫化カドミウムの黄色沈殿を生ずるのに対し, 亜硫酸ガスでは沈殿を生成しないことに着目し, これらの金属チタンの酸分解ガス中の硫化水素と亜硫酸ガ

スの分別定量への適用につき実験した。すなわち、金属チタン 10g に対し種々のイオウ化合物(硫化ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸チタンなど)をそれぞれイオウとして 0.5 mg, 1.0 mg の 2 水準を水溶液として共存せしめた各試料の塩酸分解ガスをアンモニア性塩化カドミウム溶液に捕集し、ろ過後、沈殿およびろ液中のイオウをそれぞれヨウ素滴定で求めた。この場合沈殿のイオウは硫化水素、ろ液のそれは亜硫酸ガスにそれぞれよるものと考えられ、前者のイオウ量 (mg) を S_1 、後者のそれを S_2 として結果の一例を示せば Table I のとおりである。

Table I Sulfur recoveries on synthetic samples†

Substances added	Sulfur present (mg)	Sulfur found (mg)					Recovery of total sulfur (%)
		S_1 ††	S_2 ††	S_3 ††	T.S.††		
Na_2S	0.5	0.461	—	—	0.461	92.2	100.0
	1.0	1.000	—	—	1.000	100.0	
Na_2SO_3	0.5	0.299	0.179	—	0.478	95.6	99.6
	1.0	0.650	0.346	—	0.996	99.6	
K_2SO_4	0.5	0.158	0.041	0.266	0.465	93.0	100.7
	1.0	0.256	0.064	0.687	1.007	100.7	
$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	0.5	0.136	0.048	0.302	0.486	97.2	95.0
	1.0	0.187	0.056	0.707	0.950	95.0	

† Determinations were carried out on synthetic samples prepared by hydrochloric acid dissolution of mixtures containing each sulfur compound and 10 g of commercial pure titanium powder.

†† S_1 : sulfur as H_2S , S_2 : sulfur as SO_2 , S_3 : sulfur as sulfate, T.S.: total sulfur

Table I から硫化ナトリウムの場合には硫化水素のみが生成され、イオウは S_1 として約 100% 回収されるのに対し、亜硫酸ナトリウムの場合には硫化水素と亜硫酸ガスが生成され、イオウの回収率は S_1 と S_2 の和で約 100% を示した。また硫酸カリウムと硫酸チタンの場合には、それらのイオウの一部 (30~40%) から硫化水素と亜硫酸ガスが生成されていることをみとめた。以上の結果から、分解ガス中の硫化水素と亜硫酸ガスはアンモニア性塩化カドミウム溶液により分別定量できることをみとめた。しかし、金属チタンと共存する硫化物以外のイオウ化合物の酸分解は後述(5・1) のようになり複雑であることから、その分解ガスで分別定量される S_1 と S_2 から原試料中におけるイオウ化合物の形態の判定または分別定量は困難のようである。しかし、 S_1 しかみとめない場合には S_1 から原試料中の硫化物を定量することができる。

3-3 塩酸溶液中のイオウの定量

金属チタンを塩酸溶解した場合、溶液に残存するイ

オウはその溶解過程から、ほとんど硫酸塩の形態をとるものと推定されるが、 SO_4^{2-} の一部 (<0.1%) と Ti^{4+} から硫酸バリウムの沈殿を生成しにくい錯イオン $\{[\text{Ti}(\text{SO}_4)_3]^{2-}\}$ を形成することが知られている³⁾。それでチタン共存下における硫酸塩を定量的に硫酸バリウムにかえるには、あらかじめチタンの除去を要するものと考え、金属チタンの塩酸溶液を硝酸で酸化したのち、四塩化チタン⁷⁾でおこなわれているようにアンモニア水でチタンをあらかじめ除去する方法につき実験した。すなわち、硫酸塩を添加した金属チタン試料 (Table I) の塩酸溶液を用い、後述(4・2)のように、チタンをあらかじめアンモニア水で水酸化チタンにして除去した溶液中のイオウ量 (mg) (S_3) を硫酸バリウム重量法で求めた (Table I)。

Table I から硫酸塩の場合には、そのイオウの一部から硫化水素と亜硫酸ガスが生成し塩酸分解ガス中へ移行することがわかる。したがって、上述の方法では金属チタン中の硫酸塩の分別定量は困難であるものと考えられる。しかし、金属チタンに硫酸塩が共存する場合、その塩酸分解ガスと塩酸溶液中のイオウ量の和 ($S_1 + S_2 + S_3$) が約 100% の回収率を示すことから、金属チタン中の全イオウの定量には試料の塩酸溶液中のイオウをも定量することが必要であること、およびこの溶液中のイオウは上述のように、チタンをあらかじめ分離することにより硫酸バリウム重量法が適用できることをみとめた。

Table I の添加実験結果から金属チタンと共存する硫化物、亜硫酸塩および硫酸塩のおおの全イオウは S_1 , S_2 , S_3 の含量で求められることがわかったが、本実験でとりあげなかった他の形態のイオウ化合物の全イオウも、本法の S_1 , S_2 , S_3 の和で求めうるものと考えられるので、金属チタン中の全イオウは 3・2 と 3・3 を組み合わせることにより定量できるものと考えられる。

4 本法による金属チタン中の全イオウの定量法

以上の研究成果を総合して得た金属チタン中の全イオウの定量法は次のごとくである。

4-1 操 作

水素発生器 [Fig. 1(A)] に純金属亜鉛の切屑約 50 g と水 30 ml, 分解容器 [Fig. 1(B)] に試料* 10 g, 分

* 供試料よりの試料採取は粉末チタンの場合は縮分、スポンジチタンの場合はコンパクトドリリング、金属板あるいは塊はドリリングまたは旋盤切屑などによりそれぞれおこなう。

解ガス捕集器 [Fig. 1(C)] にアンモニア性塩化カドミウム溶液 100 ml をそれぞれ入れ, 装置全体を Fig. 1のごとく連結する. 水素ガスが毎秒 1 気泡ずつ発生するように Fig. 1(A) の分液ロートから塩酸 (1+2) を滴下しつつ, Fig. 1(B) の分液ロートから塩酸 (2+1) 150 ml を添加する. のち Fig. 1(B) のフラスコを徐々に加熱し, 試料が水素を発生しはじめたら Fig. 1(A) の塩酸滴下をやめる. 試料が完全にとけたのち, ふたたび Fig. 1(A) より塩酸を前と同様に滴下しながら内容物を 5 分間沸騰させる (不溶物をみとめた場合には口別し, 3・1 に記載の炭酸ナトリウムと過酸化ナトリウムの混合融剤で融解し, その溶解液を主液に合する). のち Fig. 1(C) をとりはずして連結管を水洗し, 捕集液を No. 5C のロ紙を用いて口過する*. 沈殿をアンモニア水 (1+50) で洗浄し, 沈殿 (ロ紙共) およびロ液のおのに 1/50N ヨウ素溶液 10 ml を加え, 塩酸 (1+1) で酸性となし, 冷後 0.25% デンプン溶液 5 ml を加え, 1/50N チオ硫酸ナトリウム溶液でそれぞれ青紫色の消失する点まで滴定する. 沈殿およびロ液に消費した 1/50N チオ硫酸ナトリウム溶液の ml 数をそれぞれ A, B, 空試験のそれらを C, D とすると $S_1\%$ および $S_2\%$ は次式によって求められる.

$$S_1\% = \frac{(C-A) \times F_1 \times 0.032}{\text{試料量 (g)}}$$

$$S_2\% = \frac{(D-B) \times F_1 \times 0.032}{\text{試料量 (g)}}$$

F_1 は 1/50N チオ硫酸ナトリウム溶液の力価を示す.

つぎに試料の塩酸溶液に濃硝酸 40 ml を徐々に加え, 全量を約 100 ml まで濃縮する. 水で 150 ml に希釈し, アンモニア水 (1+1) でアルカリ性にして 5 分間沸騰させ, 冷後内容物を遠心分離 (3000 rpm, 250 ml カップ) し, 上澄液をこしわける. 沈殿に水を加えてよく混和しふたたび遠心分離する. 2 回の上澄液を合し水酸化ナトリウム 2~3 粒を加え, ほとんど乾固するまで加熱する. つぎに濃塩酸 10 ml を加えて蒸発乾固をおこなう. この操作を硝酸ガスが発生しなくなるまでくりかえす. のち乾固物を水にとかし, アンモニア水 (1+1) でアルカリ性として口過する. ロ液を水で約 200 ml とし, ついで塩酸 (1+1) で中和し, 更にその 2 ml を過剰に加えて加熱する. ほとんど沸騰しはじめたら, かきまぜな

がら 10% 塩化バリウム溶液 10 ml を滴下し, 沸騰水浴上で数時間加熱後一夜放置し, No. 5C のロ紙を用いて口過する. ビーカーの底部に固着した沈殿を清浄な筆で落したのちロ紙上の沈殿を温湯で洗浄し, 以下常法どおりに沈殿を強熱して硫酸バリウムの重量 (A g) を求める. 同様にして空試験の硫酸バリウムの重量 (B g) を求め, 次式によって $S_3\%$ を算出する.

$$S_3\% = \frac{(A-B) \times 13.7}{\text{試料量 (g)}}$$

$S_1, S_2, S_3(\%)$ の和を全イオウ % とする.

4.2 本法の実用性

本法による分析精度の一例を, スポンジチタンおよび粉末チタンの各 7 回くりかえしの分析結果から求めた変動係数 ($\sigma\%$) で示せば, S 0.003% 水準で約 10% である. また, Table I のごとく金属チタンに硫化ナトリウム, 亜硫酸ナトリウム, 硫酸カリウムおよび硫酸チタンの各既知量を単独に添加した場合のイオウの回収率がいずれも約 100% を示すことから, 本法の正確度はかなり満足できるものと思われる. つぎに本法で求めた工業用スポンジチタン (20~30 メッシュ) および粉末チタン (300 メッシュ以下) 中のイオウ % の一例を, Table II に示す.

Table II Analytical results

Sample	Sulfur (%)			
	S_1	S_2	S_3	T.S.
Titanium sponge	A 0.0032	—	—	0.0032
	B 0.0026	—	—	0.0026
	B 0.0024	—	—	0.0024
Titanium powder	0.0021	—	0.0012	0.0033

Table II より通常の工業用スポンジチタン中のイオウは硫化物として存在し, 酸リーチ粉末チタンではイオウは硫化物のほかに硫酸塩としても存在していることがわかる. なお, 同表で S_2 がみられないのはその含量が感度以下になっていることによるものと思う.

つぎに本法の定量下限は約 0.001% と推定され, 分析所要時間は 1 試料につき S_1 と S_2 で約 3 時間, S_1, S_2 および S_3 で約 12 時間 (硫酸バリウムの一夜放置を含まず) である.

5 チタンによるイオウ化合物の分解現象の検討

金属チタンの塩酸溶液に際し, 共存の亜硫酸塩の全部および硫酸塩の一部分からそれぞれ前述 (3・2) のように

* 本法では S_1, S_2, S_3 の中 S_1 しか検出されない場合には, 原試料中のイオウは硫化物として存在することが推定されるが, もし全イオウのみを目的とする場合には直ちに捕集液を塩酸で酸性となし, ヨウ素滴定により S_1 と S_2 の含量を求めることができる.

硫化水素と亜硫酸ガスが生成される現象は従来知られていないようである。それでそれらの生成の機構や条件などにつき若干の検討をこころみた。また、金属チタンにみられるこのような現象が従来還元剤として使われている他の金属においても、おこるかどうかなどについても実験した。

5.1 分解機構

前述(3.2)のように、亜硫酸塩または硫酸塩を共存する金属チタンを塩酸溶解すると硫化水素と亜硫酸ガスが生成するのは、亜硫酸塩から生成される亜硫酸ガスを除けば明らかにそれらのイオウがチタンによって還元されていることを示すので、これらのイオウ化合物の還元に寄与するチタンの状態を明らかにするため以下の実験をこころみた。すなわち、Fig. 1 の装置を用いて前述(4.2)と同様な条件で、イオウとして1mgに相当する亜硫酸ナトリウムまたは硫酸カリウムの水溶液を、(I) 塩酸(2+1) 150mlに添加して加熱、(II) 塩酸(2+1) 150mlで加熱溶解した直後の金属チタン(10g)溶液に添加、(III) 金属チタン(10g)に添加したのち塩酸(2+1) 150mlで加熱溶解、のおのおのにつき生成する酸分解ガス中の硫化水素と亜硫酸ガスに対するイオウ S_1 , S_2 をそれぞれ前述(4.2)の定量法によって求めた。結果は Table III のとおりである。

Table III Conditions of titanium dissolution and the efficiency of the reduction of sulfite or sulfate

Conditions of dissolution	Sulfur compound added†	Sulfur recovered(mg)	
		S_1	S_2
(I) The sulfur compound only was dissolved into HCl(2+1) 150ml	$\begin{cases} \text{Na}_2\text{SO}_3 \\ \text{K}_2\text{SO}_4 \end{cases}$	—	0.98
(II) The sulfur compound was added after Ti(10g) had been dissolved in HCl(2+1) 150ml	$\begin{cases} \text{Na}_2\text{SO}_3 \\ \text{K}_2\text{SO}_4 \end{cases}$	0.71	0.27
(III) The sulfur compound was added before Ti (10g) was dissolved in HCl(2+1) 150ml	$\begin{cases} \text{Na}_2\text{SO}_3 \\ \text{K}_2\text{SO}_4 \end{cases}$	0.68	0.31
		0.19	0.06

† The amount corresponded to 1mg of sulfur in each experiment.

Table III より、(I) のようにチタンを共存しない場合には酸を加えても硫酸カリウムは分解しないし、亜硫酸ナトリウムも単に亜硫酸ガスを定量的に生成することから、硫酸カリウムや亜硫酸ナトリウムのイオウは酸単独では還元をうけないことがわかる。つぎに (II) のように金属チタンを水素気流中で塩酸溶解し、 Ti^{3+} としたのちイオウ化合物を添加した場合には硫酸カリウム

は (I) と同様に分解しないが、亜硫酸ナトリウムから硫化水素と亜硫酸ガスを生成している。このことから Ti^{3+} は硫酸を還元しないが、亜硫酸塩(亜硫酸ガス)は硫化水素に還元されることがわかる。また、(III) のように金属チタンの塩酸溶解前から共存する硫酸カリウムは硫化水素と亜硫酸ガスをそれぞれ生成することから、硫酸塩が亜硫酸塩(亜硫酸ガス)に還元されるのは、金属チタンが Ti^{3+} になる過程においておこなわれるものと考えられる。

以上の結果に対し亜硫酸塩と硫酸塩の還元の難易性を考慮に入れると、金属チタンと共存する亜硫酸塩または硫酸塩が酸溶解において、硫化水素と亜硫酸ガスを生成することに寄与するチタンの状態は次のように推定される。すなわち、いずれの場合も金属チタンが Ti^{4+} に至る過程のある領域であるが、硫酸塩の場合には特に金属 Ti が Ti^{3+} になる過程の状態が必要である。

つぎに上述のような現象がチタン以外の金属においてもおこるかどうかを確かめるために、Table IV に示す各種の還元用金属の各 5g にイオウ 100mg に相当する硫酸カリウム溶液をそれぞれ共存させたものを塩酸(金属ジルコニウムのみは塩酸とフッ化水素酸)で完全に加熱溶解し、既述(4.2)のようにして求めた S_1 , S_2 の含量からイオウの分解率を求めた (Table IV)。

Table IV Decomposition ratio(%)† of potassium sulfate†† coexisting with various metals††

Metal	Acid for dissolution	Decomposition ratio (%)
Ti	HCl (1+1) 200ml	2.0
Zr	HCl (1+1) 100ml+HF (1+4) 50ml	—
Mg	HCl (1+2) 150ml	—
Zn	HCl (1+1) 200ml	—
Al	HCl (1+1) 200ml	—
Sn	HCl (Conc.) 200ml	0.1
Cr	HCl (1+1) 200ml	—
Fe	HCl (1+1) 200ml	—
Mn	HCl (1+2) 150ml	—

† $(S_1+S_2)/\text{sulfur added} \times 100$

†† 5g of metal were mixed with potassium sulfate corresponding to 100mg of sulfur in each experiment.

Table IV から明らかなように、金属チタン以外の金属はいずれもほとんど分解しないことを示した。したがって、金属と共存の硫酸塩の一部分が酸溶解の際に、硫化水素と亜硫酸ガスに還元されるのはチタンの特性であるといえよう。

5.2 分解条件

前項から亜硫酸塩や硫酸塩を共存させ金属チタンを塩

酸で溶解する際には, 通常の金属 (鉄, マグネシウムなど) と共存する場合よりも還元過程の進行したイオウ化合物を生成することを推定した. それで更に分解機構の複雑な硫酸塩につき, チタンによるその硫化水素と亜硫酸ガスへの分解率 (%) と溶解に関する主なる因子との関係の概略を推定するためにつぎの実験をおこなった. すなわち, 金属チタン, 濃塩酸, 水および硫酸カリウムの各量をそれぞれ Table V の 3 水準にえらび, 2 回くりかえしの (3×3) グレコラテン方格で実験をおこない, Table VI のごとき分解率 (添加イオウ量に対する硫化水素と亜硫酸ガス中のイオウ含量を % で表示) をえた.

Table V Source of variation and level of conditions in (3×3) Graeco-Latin square experiment

Source of variation	Level of conditions				
A) Quantity of titanium powder(g)	A ₁	3	A ₂	5	A ₃ 10
B) Quantity of sulfur in K ₂ SO ₄ solution (mg)	B ₁	1	B ₂	10	B ₃ 100
C) Quantity of conc. HCl (ml)	C ₁	100	C ₂	150	C ₃ 200
D) Quantity of H ₂ O (ml)	D ₁	0	D ₂	50	D ₃ 100

Table VI Decomposition ratio (%) of potassium sulfate coexisting with titanium in the (3×3) Graeco-Latin square experiment

A ₁		A ₂		A ₃	
B ₁	C ₁ D ₁ 5.8, 8.4	C ₂ D ₂ 25.2, 29.4	C ₃ D ₃ 17.0, 15.3		
B ₂	C ₂ D ₃ 4.3, 3.7	C ₃ D ₁ 2.6, 2.7	C ₁ D ₂ 10.7, 12.0		
B ₃	C ₃ D ₂ 0.8, 0.8	C ₁ D ₃ 2.7, 2.7	C ₂ D ₁ 1.8, 1.8		

Table VI の結果を分散分析すると, とりあげた因子はいずれも分解率に対して有意となったので, 各因子の各水準における分解率を算出した. その結果から, Table V の 4 因子の組合せのなかで最高の分解率 (約 30%) を示す各因子と水準は, イオウとして 1 mg に相当する硫酸カリウムを共存させた場合, 金属チタン 5 g, 濃塩酸 150 ml, 水 50 ml であることを知見した.

5.3 チタンによる硫酸の分解

硫酸塩にみられた上述のチタンの還元作用が硫酸においてもおこるかどうかを確かめるために, Table VII に示す硫酸の濃度および量の各水準において金属チタンを共存させて加熱し, それぞれの分解ガス中の硫化水素と亜硫酸ガスに対するイオウを前述 (4.2) と同様に S₁, S₂ として求めた (Table VII).

Table VII Decomposition of sulfuric acid by titanium†

Concentration of H ₂ SO ₄	Quantity of H ₂ SO ₄ (ml)	Sulfur found (mg)		
		S ₁	S ₂	Remarks
H ₂ SO ₄ (conc.)	100	—	2.6	slightly dissolved
H ₂ SO ₄ (100+1)	100	0.3	1.3	"
H ₂ SO ₄ (1+4)	250	103	—	completely dissolved

† 10 g of titanium powder were used in each case.

Table VII からチタンの共存により濃硫酸の場合には亜硫酸ガス, 希硫酸の場合には硫化水素をそれぞれ生成することを知見した. 後者の結果は金属チタンを硫酸で溶解する際に, 若干の硫化水素を生成することを定性的に指摘された既往の記述⁹⁾と一致する.

終りに本研究に対し種々御討議下さいました東京大学平野四蔵教授, 東北大学後藤秀弘教授ならびに終始御鞭撻を賜りました日本曹達株式会社社長大和田悌二氏を始め上司各位に対し謹んで敬意を表する. また実験に協力された山岸忠彦君に感謝する.

(昭和 32 年 4 月, 電気化学協会年会にて講演)

文 献

- 1) M. Codell *et al.*: *Anal. Chem.*, **29**, 1496 (1957).
- 2) P. R. Perry *et al.*: "Method for Analyzing Titanium Sponge and Intermediated Products", U. S. Bur. Mines Rept. Invest. No. 5168, 12 (1955).
- 3) M. Codell: "Analytical Chemistry of Titanium Metals and Compounds", p. 280 (1959), (Interscience Publ. Inc., New York).
- 4) W. H. Treadwell: "Analytical Chemistry", Vol. 2, p. 393 (1951), (John Wiley & Sons, New York).
- 5) 武井 武, 平山和夫: チタニウム, No. 53, 231 (1957).
- 6) W. Fresenius, G. Jander: "Handbuch der Analytischen Chemie", Teil III, Bd. IV b, 15 (1950), (Springer Verlag, Ger.).
- 7) M. Codell: "Analytical Chemistry of Titanium Metals and Compounds", p. 293 (1959), (Interscience Publ. Inc., New York).

☆

Determination of total sulfur in titanium metal and decomposition of sulfur compounds by titanium. Nakaaki ODA and Masaji KUBO (Nippon Soda Company Ltd., Takaoka Plant)

(I) A method for determination of total S in titanium metal has been presented as follows: The sample was decomposed with hydrochloric acid (2:1), the evolved gaseous product was introduced in ammoniac cadmium chloride solution, and the resulted precipitate was filtered. The S as sulfide (S₁) from the precipitate and

the S as sulfite (S_2) from the filtrate, respectively, were determined by iodometric titration. The remaining hydrochloric acid solution of the sample was oxidized with nitric acid, Ti was separated by precipitation with aqueous ammonia and the S as sulfate (S_3) was determined by the usual $BaSO_4$ gravimetric method. The total S was calculated from the sum of S_1 , S_2 and S_3 . The recovery was almost 100% (Table I) with analytical precision in terms of coefficient of variation around 10% for 0.003% S in the metal, and the lower limit of determination was 0.001%.

(II) In the preceding operations, reduction of sulfite or sulfate to H_2S or SO_2 was observed in the dissolution of Ti with hydrochloric acid. The mechanism and the condition of the reduc-

tion have been investigated, obtaining the following results: (1) Although the reduction of sulfite and sulfate was effectuated at the same region of conversion stage of metallic Ti to Ti^{4+} , the conversion stage to Ti^{3+} was required in case of sulfate reduction (Table III). (2) There was little or no reduction of S-compounds by dissolution of the other metals (8 kinds) in acid (Table IV). (3) In the presence of K_2SO_4 equivalent to 1 mg S, the max. rate of decomposition (about 30%) was obtained by the combination of 5 g Ti, 150 ml conc. HCl and 50 ml H_2O (Table V and VI). (4) SO_2 was formed by heating Ti with conc. H_2SO_4 while H_2S was formed with dil. H_2SO_4 .

(Received June 7, 1961)

酸素ポンプ法によるポリエチレン灰分の調製ならびに 鉄、アルミニウムおよびチタンの比色定量

藤原 鎮男, 檜崎 久武*

発熱量測定に用いる酸素ポンプを利用して、ポリエチレン中の鉄 (1,10-フェナントロリンによる)、アルミニウム (スチルバゾによる) およびチタン (タイロンによる) の比色定量をおこなった。この方法の要点は、酸素のなかに微量に含まれる窒素の酸化生成物によって、試料が簡単に試料溶液にかえられることであって、高圧ないし中圧法ポリエチレンなど、試料の種類にかかわらず、分析することができる。分析の結果、高圧および中圧法ポリエチレンでは鉄がやや多く、アルミニウムおよびチタンは非常に少ない。低圧法では、どの試料についても鉄はほぼ一定であり、アルミニウムとチタンはそれよりも多く、しかも両者の割合はほぼ同じ程度である。これらの元素は灰分の多いものに多いが、厳密には両者の相関は得られない。

1 緒 言

前報¹⁾において、著者らはポリエチレン中の灰分の定量ならびにその定性分光分析について報告したが、今回は酸素ポンプを用いることによって、鉄、アルミニウムおよびチタンの比色定量をおこなったので、その操作ならびに結果について報告する。

高分子の分析について顧みるに、従来、その主成分の分析については、たとえば赤外線吸収スペクトル、X線回折、核磁気共鳴吸収法などの分析機器を駆使して、多くの研究がおこなわれており²⁾、また微量成分についても、主として有機成分については質量分析、ポーラログラフ、ガスクロマトグラフ、紫外線吸収スペクトル法などによって多くの研究がなされているが、特に無機成分

の分析については、あまりおこなわれていない。したがって、高分子中の微量無機成分の研究は、まずその分析法を確立し、さらに反応機構の解明、品質の改善などに進むべきもので、重要な意義を有するものと考えられる。

従来の研究について主なものあげると、Anduze³⁾はParr式酸素ポンプを用いてポリエチレンを灰化し、その灰分を少量の硫酸水素カリウムとともに融解し、ヒ酸ジルコニウムを担体としてチタンを分離し、過酸化水素法によって、チタンの定量をおこなっている。

Fratkina⁴⁾は、低圧法ポリエチレンを炭素末および酸化銅と混合することにより、アルミニウム (2660.39 Å) およびチタン (2646.64 Å) の定量分光分析をおこなっている。Bolleter⁵⁾は、(1) 試料を少量の硫酸カリウムと硝酸カリウムの混合物 (3:1) とともに燃焼させる乾式

* 東京大学理学部化学教室：東京都文京区本富士町