ギ酸-過酸化水素を用いる均一溶液からの鉄の沈殿

太 秦 康 光 , 林 謙 次 郎 , 斉 藤 節 , 栄 花 正 吉*

鉄(III) およびギ酸アンモニウムを含む溶液を pH 3 に調節後, ギ酸, 過酸化水素水を加えて加熱することにより鉄(III) を均一沈殿させることができる. pH 3 付近で鉄は定量的に沈殿する. 得られた沈殿はち密で口過, 洗浄が容易であるが, X線回折図は示さない. 硫酸イオンの共存は沈殿の見かけの性状を著しくよくする. 尿素を用いる均一沈殿法では沈殿生成中に鉄(III) の一部が還元される欠点があるが, 本法ではこのような還元は起らない. また, ガラス容器壁への沈殿の固着もほとんど認められない. 硫酸イオン, 塩素イオン, ニッケルイオン, 銅イオン, マンガンイオンの共沈殿を調べた結果, いずれも次式の関係が成立することがわかった.

$$X = K \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

ここに C は目的イオンの溶液中の濃度, X はその共沈殿量 (mol/1 g Fe) を示す. K, n は実験条件によってきまる定数.

カチオンの共沈殿量は pH 上昇とともに増し, また, pH 一定の場合は塩化アンモニウムの共存量の増加に伴って減少する. カチオンの共沈殿率 y と溶液中の水素イオン濃度 $[H_3O^+]$ または塩化アンモニウムの共存量 $[NH_4Cl]$ との間には次式の関係が成立する.

$$K_1 = \frac{y}{1-y} [H_3O^+]^{\alpha}, \quad K_2 = \frac{y}{1-y} [NH_4Cl]^{\beta}$$

ここに K_1, K_2, α, β は定数.

アニオンは pH 3.1~3.2 で最大共沈量を示す.

1 緒 言

鉄(III) の均一沈殿法については既にいくつかの研究がなされている^{1)~4)}. それらのうち, ギ酸, 尿素を用いる沈殿法はよく研究されており²⁾, 沈殿の口過のしやすさはもちろん, 共存他元素との分離についても良好な結果が得られている. しかし, この方法には二つの欠点がある. 一つは沈殿生成中に鉄(III) の一部が鉄(II) に還元されることであり, 他は沈殿の一部がガラス容器壁に固着して, 物理的方法ではそれを完全に取ることができないことである³⁾.

著者らはこれらの欠点を除く目的でギ酸, 過酸化水素を用いる均一沈殿を検討し, よい結果を得たので報告する.

2 試 薬

鉄溶液: 特級塩化第二鉄を 0.05*N* 塩酸に溶解し, その濃度は重量法により決定した.

ギ酸アンモニウム溶液: 特級品を用いて 15% 溶液を調製した.

過酸化水素水: 1 級品 30% のものを使用.

ニッケル溶液: 特級硫酸ニッケルを用いて貯蔵液を調製し, 濃度はジメチルグリオキシムによる重量法で決定した.

マンガン溶液: 特級硫酸マンガンを用い, Mn_3O_4 として重量法で濃度を決定した.

銅溶液: 特級硫酸銅を用い, 濃度は CuO として重量法で求めた.

その他の試薬はすべて特級品をそのまま用いた.

3 操 作

鉄(III) を含む試料溶液の一定量を 300 ml のビーカーにとり, これにギ酸アンモニウム溶液 10 ml を加え, さらに蒸留水を用いて約 150 ml にしたのち, 塩酸または水酸化ナトリウム溶液で溶液の pH を 3 に調節する. これにギ酸および過酸化水素水の適当量を加えたのち, 全容が 200 ml になるように蒸留水を加える. これをスチームバス中で一定時間加熱する. また, 鉄と共沈殿した塩素イオンの量は, 沈殿を硝酸で溶解し, 水酸化ナトリウムを用いて再沈殿により鉄と分離したのち Volhard 改良法⁵⁾により求めた. 共沈殿した硫酸イオンの量は, 沈殿を塩酸で溶解し 酢酸エチルを用いて鉄を抽出分離後の EDTA 法⁶⁾により定量した. 共沈殿したニッケルイオンは, 同様に鉄を抽出分離したのち, ジメチルグリ

* 北海道大学理学部化学教室: 札幌市北10条西8丁目

オキシムを用いて $520 \text{ m}\mu$ で比色定量した. 銅イオンは 20% クエン酸ナトリウム溶液を用いて鉄をマスクし, ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを用いて四塩化炭素層に抽出して $440 \text{ m}\mu$ で比色定量した. また, 共沈殿マンガニオンの量は, 沈殿を硫酸で溶解後過ヨウ素酸銀を用いて酸化し, $525 \text{ m}\mu$ で比色定量した.

共沈殿の研究に用いた鉄の量はすべて 64.0 mg である.

4 実験および結果

4.1 沈殿の生成

4.1.1 溶液の最終 pH と鉄の沈殿率との関係

ギ酸および過酸化水素水中の量をいろいろに変えて調製した試料溶液を, スチームバス中で 80 分間加熱をつづけた場合の溶液の最終 pH と, ロ液中の鉄イオンの量およびそれから計算により求めた鉄の沈殿率との関係を Table I に示す.

Table I 溶液の最終 pH と鉄の沈殿率との関係

鉄採取量 (mg)	ギ酸 (ml)	過酸化水素水 (ml)	最終 pH	ロ液中の全鉄 (mg)	沈殿率 (%)
40.0	2	10	3.60	nil	100
"	2	10	3.65	"	"
"	2	15	4.90	"	"
"	2	15	5.10	"	"
"	2	20	7.80	"	"
"	2	20	7.80	"	"
"	4	10	2.60	0.48	98.8
"	4	10	2.60	0.48	98.8
"	4	15	3.00	0.22	99.3
"	4	15	3.00	0.20	99.5
"	4	20	3.60	nil	100
"	4	20	3.60	"	100
200	4	10	2.40	0.55	99.7
"	4	10	2.45	0.54	99.7
"	4	15	2.65	0.25	99.9
"	4	15	2.60	0.30	99.8
"	4	20	3.00	nil	100
"	4	20	2.85	"	100
500	4	10	2.05	2.16	99.6
"	4	10	2.00	3.60	99.3
"	4	15	2.10	1.64	99.7
"	4	15	2.10	2.07	99.6
"	4	20	2.20	1.33	99.7
"	4	20	2.30	0.87	99.8
"	4	25	2.85	0.09	99.9 _s
"	4	30	3.20	0.01 _s	100

東洋汙紙 No. 5 C でロ別後のロ液中の鉄はスルホサリチル酸を用いて比色定量した. また鉄 500 mg 採取した場合, 上記の操作ではギ酸アンモニウム溶液の添加によって生成する沈殿がギ酸を加えても容易に溶けないので, この場合に限りギ酸, ギ酸アンモニウム溶液の順に

添加したのち, 溶液の pH を塩酸で 2.40 に調節し, 前と同様に操作した.

4.1.2 加熱時間と溶液の pH 変化ならびに鉄の沈殿率との関係 同じように調製した試料をスチームバス中で加熱し, 一定時間ごとにこの試料をとり出して溶液の pH およびロ液中の鉄含量を測定して求めた鉄の沈殿率を Table II に示す.

Table II 加熱時間による溶液の pH および鉄沈殿率の変化

鉄採取量 (mg)	加熱時間 (min)	ギ酸 (ml)	過酸化水素水 (ml)	pH	ロ液中の鉄 (mg)	鉄の沈殿率 (%)
40.0	30	4	10	2.60	1.21	96.9
"	40	4	10	2.60	1.11	97.2
"	50	4	10	2.60	0.84	97.9
"	60	4	10	2.60	0.48	98.8
"	90	4	10	2.65	0.31	99.2
"	120	4	10	2.65	0.25	99.4
"	30	4	15	3.05	0.36	99.0
"	40	4	15	3.05	0.25	99.4
"	50	4	15	3.05	0.25	99.4
"	60	4	15	3.05	0.21	99.5
"	90	4	15	3.05	0.10	99.8
"	120	4	15	3.05	0.19	99.5
200	30	4	10	2.40	1.55	99.2
"	45	4	10	2.45	1.15	99.4
"	60	4	10	2.45	0.73	99.6
"	75	4	10	2.40	0.71	99.6
"	110	4	10	2.40	0.51	99.7
"	270	4	10	2.40	0.34	99.8
"	30	4	15	2.55	0.92	99.5
"	45	4	15	2.55	0.49	99.7 _s
"	60	4	15	2.55	0.36	99.8
"	75	4	15	2.45	0.30	99.8
"	90	4	15	2.45	0.13	99.9
"	120	4	15	2.50	0.22	99.9
500	30	4	20	2.05	9.7	98.1
"	60	4	20	1.90	7.7	98.5
"	90	4	20	1.85	3.5	99.3
"	120	4	20	1.95	2.1	99.6
"	150	4	20	2.00	1.5	99.7
"	270	4	20	2.00	1.0 _s	99.8

500 mg 鉄存在の場合は, 4.1.1 の場合と同様にはじめの溶液の pH を 2.40 に調節して行なったときの結果である. また, 鉄 38.4 mg , ギ酸 4 ml , 過酸化水素水 15 ml を用いたときの加熱時間と溶液の pH 変化との関係は次のとおりで, 加熱後約 5~10 分で pH はほぼ一定値になる.

時間 (分)	0	2	3	5	10	15	30	60
pH	2.1	2.3 _s	2.7	3.1 _s	3.1	3.1	3.1	3.1

4.1.3 沈殿の見かけの体積におよぼす共存塩の影響 共存塩類の沈殿の見かけの体積におよぼす影響を知る

Fig. 1 沈殿の見かけの体積によぼす共存塩の影響

1, 2, 3, 4 は各塩をそれぞれ 3, 10, 50, 100m mol 共存させた場合

Fig. 2 最終 pH と見かけの体積 (Fe^{3+} : 50.0 mg)

Fig. 3 pH 上昇速度の沈殿体積によぼす影響 (最終 pH 3.0)

目的で、ナトリウムおよびアンモニウムの硝酸塩、塩酸塩および硫酸塩について調べた。鉄 50.0 mg をとり、3~100 ミリグラム分子の塩類を共存させ、加熱時間 90 分、溶液の最終 pH を 3.1 ± 0.05 とした場合の結果を Fig. 1 に示す。

ナトリウム塩を共存させた場合はその量の増加とともに溶液の最終 pH が増加する傾向を示すので、過酸化水素水の量を適宜加減して所定の pH に保った。硝酸塩および塩酸塩共存の場合は、その量の増加とともに見かけの体積が減少する傾向を示すが、硫酸塩共存の場合は逆にその共存量の増加とともに体積も増加する。硫酸塩の共存量が 10 ミリグラム分子の場合と 50 ミリグラム分子の場合とでは、沈殿の色調にも黄橙色からレンガ色へと明確な差が認められた。なお、いずれの場合も X 線回折図を示さない。

4.1.4 pH 上昇速度の沈殿の見かけの体積によぼす影響 鉄 50.0 mg に対し過酸化水素水 15 ml を加え、ギ酸をそれぞれ 8, 4, 2 ml 加えて溶液の最終 pH を 2.5, 3.0, 4.9 にした

ときの沈殿体積は Fig. 2 (A) に示すとおりである。また、ギ酸の量を 4 ml にして加える過酸化水素水の量をそれぞれ 10, 15, 20 ml と変えて溶液の最終 pH を 2.6, 3.05, 5.2 にする以外は、同様に操作したときの結果が同図 (B) である。pH 2.6 で 99% の鉄が沈殿することから Fig. 2 の結果は最終 pH が高いほど沈殿の体積が増すことを示す。しかし、ギ酸、過酸化水素水を用いる pH 漸昇法では、加熱後 5~10 分でほぼ一定の pH 値が得られるので、沈殿の体積が果して最終 pH のみに依存するかどうかは疑問である。これを調べる目的で次の実験を試みた。

鉄 50.0 mg と硫酸アンモニウム 480 mg を含む試料溶液にギ酸 4 ml を加えたのち、過酸化水素水 15 ml を加える方法を次のように変えてみた。

i) 最初 5 ml 加えて加熱し、さらに 30 分および 60 分後にそれぞれ 5 ml ずつ加えた場合。

ii) 最初 10 ml 加えて加熱し、30 分後残りの 5 ml を加えた場合。

iii) はじめ一度に 15 ml 加えた場合。

加熱時間 90 分で溶液最終 pH はいずれも 3.0 であるにもかかわらず, 見かけの体積は Fig. 3 に示すように, i), ii), iii) の順に増している. 硫酸アンモニウムの代わりに硝酸アンモニウム 620 mg を共存させて同様に操作したときの結果は同図に示すとおりで, 硫酸アンモニウムの場合と全く同様の傾向を示す. このように最終 pH が同じでも過酸化水素水を分割して加えて溶液の pH を漸昇させる方が沈殿の体積が小さくなること. pH 上昇速度は 4.1・2 で示したようになりすみやかであることなどから, 沈殿の体積が溶液の最終 pH の高いものほど大きいことを示す Fig. 2 の結果は, 溶液の最終 pH に依存すると考えるよりは, むしろ pH 上昇速度によるものと解すべきであろう. もちろん, 共存アニオンの共沈殿量そのほかの影響も考えられるが, Fig. 1 や後述する Fig. 4 の結果と, 硝酸塩の共存でも硫酸塩の共存でも過酸化水素水を分割して加えた方が沈殿体積が減少する Fig. 3 の結果と合わせ考えた場合, Fig. 2 の現象を pH 上昇速度以外の原因にもとづくとして説明することは困難である*.

4.1.5 母液中の鉄含量の時間変化 鉄 500 mg をとり 4.1・2 で述べた方法に従って試薬を加え, 加熱時間のみを変えて鉄を沈殿させたのち, 流水中で試料溶液を急冷し, その一部をとって東洋濾紙 No. 5 C でろ別してろ液中の鉄を定量した. さらに残りの沈殿を含む試料溶液を室温で 6 時間および 12 時間放置したのち, 同様にして母液中の鉄を定量した. その結果を Table III に示す.

溶液の pH がほぼ同じであっても母液中の鉄含量は

Fig. 4 pH とアニオン共沈量との関係

* 尿素を用いる鉄の均一溶液からの沈殿法でも硝酸アンモニウムの共存で, はじめの溶液の pH を約 1 ~ 1.6 にして pH を漸昇させれば, ギ酸-尿素法で得られる沈殿¹¹⁾と同様の沈殿を得ることができる¹³⁾.

Table III 母液中の鉄含量の放置時間による変化

加熱時間 (min)	最終 pH†	母液中の鉄含量 (mg/200ml)		
		冷却直後	6 時間後	12 時間後
30	2.05	9.7	13.7	43.7
60	1.90	7.7	10.7	34.5
90	1.85	3.5	7.8	28.5
120	1.95	2.1	4.8	17.7
150	2.00	1.5	4.1	17.6
180	2.00	1.0 ₆	4.1	14.5

† 冷却直後の溶液の pH 値

加熱時間が短いほど, また, 放置時間が長いほど増加する傾向を示す.

4.2 共存イオンの共沈殿

4.2.1 アニオンの共沈殿におよぼす pH の影響

鉄 64.0 mg に塩化アンモニウムを加えて全塩素イオンの量を 842 mg あるいは硫酸アンモニウムを硫酸イオンとして 262 mg 共存させ, 溶液の最終 pH がいろいろになるよう試薬の量を適宜調節し, 90 分加熱したときの溶液の pH と鉄 64 mg 当りのそれらアニオンの共沈殿量との関係を Fig. 4 に示す. いずれも pH 3.1 付近に共沈殿量の極大が認められる.

4.2.2 アニオンの共存量と共沈殿量との関係 溶液の最終 pH が 3.1 になるような条件のもとで, 塩素イオンと硫酸イオンについて共存量と共沈殿量との関係を求めた結果が Fig. 5 である. いずれもフロイントリッヒの等温吸着式が適用できるような共沈殿を示す.

Fig. 5 アニオンの共存量と共沈量との関係

C: 溶液中の濃度(M) X: アニオン共沈量(mol/1g Fe)

4.2.3 カチオン共沈殿量におよぼす pH の影響

マンガン、ニッケル、銅のそれぞれの硫酸塩を共存させて、アニオンの場合と同様に最終 pH をいくつか変えてカチオンの共沈殿量の変化を調べた結果が Fig. 6 で、いずれの場合も pH 上昇とともに共沈殿量も増加する。

Fig. 6 カチオンの共沈量におよぼす pH の影響
添加量: Mn^{2+} 194mg, Cu 8.74mg, Ni 6.54mg

カチオン共沈殿量の添加量に対する比（共沈殿率）を y として、 $\log y/(1-y) \sim \text{pH}$ の関係を求めた結果が Fig. 7 である。いずれの場合も両者の間に直接関係が成り立つことを示す。

Fig. 7 $\log y/(1-y) \sim \text{pH}$ の関係

4.2.4 カチオンの共存量と共沈殿量との関係

溶液の最終 pH が 3.2 になるような条件のもとで、カチオンの共存量をいくつか変えてその共沈殿量を求めた結果が Fig. 8 である。

アニオンの場合と同様、いずれも $\log C \sim \log X$ の間には直線関係が成立する。

Fig. 8 カチオンの共存量と共沈量との関係
 C : 溶液中のカチオン濃度(M) X : 共沈量(mol/lg Fe)

4.2.5 カチオン共沈殿量におよぼす共存塩化アンモニウムの影響

前記 3 種のカチオンについて、それらの鉄沈殿に対する共沈殿量が共存する塩化アンモニウムの量によってどのような影響をうけるかについて調べた。溶液の最終 pH は銅イオンの場合 2.9, マンガンイオンおよびニッケルイオンの場合 3.7 である。カチオンの共沈殿率を y として、 $\log y/(1-y) - \log [\text{NH}_4\text{Cl}]$ の関係を求めた結果が Fig. 9 である。ここに $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ は塩化アンモニウムの添加量を示す。この場合も両者の間に直線関係が成り立ち、塩化アンモニウムの添加量の増加に伴ってカチオンの共沈殿量が減少することがわかった。

5 検 討

ギ酸、過酸化水素水を用いて鉄を均一沈殿させると、見かけの体積が小さく、口過、洗浄の容易な沈殿がかなり低い pH で定量的に得られる。尿素を用いる均一沈

Fig. 9 $\text{Log } y/(1-y) \sim \text{Log } [\text{NH}_4\text{Cl}]$ の関係

殿法では沈殿生成中鉄(III)の一部が鉄(II)に還元されるが¹¹⁾, 著者らの方法ではこのような還元が全く起らないことを *o*-phenanthroline を用いて確かめた。

硫酸イオン共存はごくわずかでも (30 mg 程度) 沈殿の体積を著しく減少させる好結果を与えるが, 尿素法の場合と同様に沈殿の一部がガラス容器壁に固着しやすくなる傾向が認められた。しかし, 硝酸塩, 塩酸塩の場合は容器壁への固着がほとんど認められない。鉄の採取量が多い場合には, Table II に示すように沈殿生成後の母液の pH がはじめの溶液の pH より低くなることがある。これは過酸化水素水によるギ酸の分解にもとづく pH 上昇効果に比べて, オール橋ないしはオキソ橋による鉄の多核錯塩の生成にもとづく pH 降下の効果の方が大きく寄与してくるためであろう。母液中の鉄含量は沈殿生成後の放置時間が長いほど増加し, また, その増加の割合は沈殿生成の際の加熱時間が短いほど著しい (Table III)。また, 母液の pH が放置時間とともに徐々に上昇することも観察された。これらの現象は, 高温で生じた鉄の多核錯塩が室温で徐々に逆反応を起してこわれていくこと, オキソ化は pH 一定の場合, 加熱時間が短いほど起りにくいことなど¹²⁾から容易に理解できよう。

数種のイオンについて, それらの共沈殿を調べた結果いずれもフロイントリッヒの等温吸着式が適用できるような共沈殿を示した。ただし, マンガンイオンのみヘンリーの法則に従う。各イオンについて求めた n の値は次のとおりである。

イオン	Cl^-	SO_4^{2-}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
n	1.73	1.87	1.00	1.73	1.77

一定量の鉄沈殿に対するカチオンの共沈殿率を y とするとき, 次式の関係が成立する。ただし, (1) 式は溶

液の pH 以外の条件を, また, (2) 式は塩化アンモニウムの共存量以外の条件をそれぞれ同一に保った場合である。

$$K_1 = \frac{y}{1-y} [\text{H}_3\text{O}^+]^\alpha \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$K_2 = \frac{y}{1-y} [\text{NH}_4\text{Cl}]^\beta \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに K_1 , K_2 , α , β は実験条件によってきまる定数, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ は母液の水素イオン濃度, $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ は塩化アンモニウムの濃度を示す*。

アニオンの共沈殿量が pH によって極大値を示す現象が認められた。この原因はギ酸イオン, 水酸イオンおよび共存アニオンの三者の相互作用によるものと考えられるが, はっきりしたことは今後の研究にまたなければならぬ。

ギ酸, 過酸化水素水を用いて鉄を均一沈殿させるとき,

i) 低い pH で定量的かつろ過, 洗浄の容易な沈殿が得られる。

ii) 沈殿生成中に鉄の一部が還元されるようなことはない。

iii) ガラス容器壁への沈殿の固着はほとんど認められない。

iv) 共存イオンの共沈殿量がわずかである。

v) 鉄の採取量が多いほど, 定量的な沈殿をする pH が低くなる。

vi) 塩化アンモニウムの添加でカチオンの共沈殿量をある程度減少させることができ, しかも沈殿は一層ち密になるなどの利点があり, 本法は鉄の分離, 定量に適しているものと信ずる。

文 献

- 1) I. M. Kolthoff, V. A. Stenger, B. Moskovity: *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 812 (1934).
- 2) L. Ginsburg: Dissertation, Syracuse Univ. (1955).
- 3) L. Ginsburg, K. Millar, L. Gordon: *Anal. Chem.*, **29**, 38 (1957).
- 4) L. Gordon, L. Ginsburg: *ibid.*, **29**, 46 (1957).
- 5) W. M. MacNevin, M. L. Dunton: *ibid.*, **26**, 1246 (1954).
- 6) H. H. Willard, J. L. Sheldon: *ibid.*, **22**, 1162 (1950).
- 7) H. H. Willard: *ibid.*, **22**, 1373 (1950).
- 8) 太秦康光: “分析化学”, p. 240 (1950), (産業図書)。
- 9) 藤貫 正: 本誌, **8**, 34 (1959).
- 10) 上野景平: “キレート滴定法”, p. 202 (1958),

* これらの理論的考察については別に報告する予定である。

- (南江堂).
- 11) L. Gordon, M. L. Salutsky, H. H. Willard: "Precipitation from Homogeneous Solution, p. 30 (1959), (John Wiley & Son N. Y.).
 - 12) J. C. Bailar, Jr., D. H. Busch: "The Chemistry of the Coordination Compounds", p. 448 (1956), (Am. Chem. Soc. Monograph Series).
 - 13) 太秦康光, 林謙次郎: 日本分析化学会北海道支部第6回研究発表会講演 (昭 35. 11. 25)

☆

Precipitation of ferric iron from homogeneous solution with formic acid-hydrogen peroxide.
Yasumitsu UZUMASA, Kenjiro HAYASHI, Makoto SAITO and Shokichi EIGA (Faculty of Science, Hokkaido University)

Ferric iron can be precipitated as a dense basic formate by heating Fe^{3+} solution with ammonium formate, formic acid and hydrogen peroxide. The pH range for quantitative precipitation is lowered with increasing concentration of ferric iron in the solution, e. g., at a concentration of 40 mg per 200 ml. of the final solution, ferric iron is precipitated quantitatively at pH 3.6, while for 500 mg of ferric iron the precipitation completes at pH 2.8. Rising gas bubbles during the reaction provide sufficient stirring of

the solution. The X-ray diffraction pattern of this dense precipitate shows no reflection.

In the urea hydrolysis method, ferric ion is reduced partially to ferrous ion during the reaction and escapes the complete precipitation, while there happens no reduction of Fe^{3+} in the proposed method. Moreover, undesirable adhesion of the precipitate on the glass vessel wall is not recognized in the formate-hydrogen peroxide method.

The amount of other cations (Mn^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+}) coprecipitated increases with increasing pH, and there is a linear relationship between $\log y/(1-y)$ and pH, where y is the fraction of the cations coprecipitated. The amount of anion coprecipitated reaches the maximum at approximately pH 3, where the relationship between $C(\text{mol/l})$, the concentration of ion in mother liquor, and $X(\text{mol/lg of Fe})$, the coprecipitated amount, is given as follows:

$$X = KC^{\frac{1}{n}}$$

in which K and n are constants. The amount of the cations coprecipitated decreases with increasing concentration of ammonium chloride at any constant pH, where $\log y/(1-y)$ changes linearly with NH_4Cl concentration.

(Received Aug. 23, 1961)

高純度ビスマス中のホウ素の吸光光度定量

大西 寛, 永井 斉, 樋田 行雄*

ビスマスを冷却材とする平均質炉の研究開発が現在日本原子力研究所において進められている。これに伴ないビスマス中のコン跡のホウ素の定量法が必要となった。

ビスマス粉末試料を塩酸と臭素により溶解後過剰の臭素を加熱により除く。つぎにメタノールを加え、ホウ素をホウ酸メチルとして蒸留分離する。留出液は水酸化カルシウム懸濁液に捕集したのち蒸発乾固する。残分に一定量の塩酸と水を加えてからクルクミン法による吸光光度定量を行なう。

0.1~1 ppm のホウ素に対して回収率は少し低く、+10% の補正が必要である。この補正を行なえば、誤差は $\pm 0.1 \text{ ppm B}$ 以内と考えられる。

1 緒 言

日本原子力研究所において現在平均質炉の研究開発が行なわれていて、冷却材としてビスマスの使用が検討されている。ホウ素は熱中性子を非常によく吸収するので、冷却材としてのビスマス中のホウ素は 0.2 ppm 以下であることが要求される。著者らの調べたところでは、このようなコン跡のホウ素の化学分析法は見当らな

いので、本研究を行なった。

ベリリウム、ジルコニウム、トリウム、ウラン中のコン跡のホウ素を定量するために、試料を臭素-メタノールに溶解後ホウ素をホウ酸メチルとして蒸留し、diaminonochrysazin を用いて光度定量する方法が Eberle と Lerner¹⁾ によって報告されている。著者らはこの方法をビスマスに適用してみたが、試料を臭素-メタノールに溶解後過剰の臭素を除くためにベリリウムを加える上記の方法では、制御できないほどはげしい反応が起きて、

* 日本原子力研究所：茨城県那珂郡東海村