of sulfuric acid solution after the extraction. Diphenyldisulfide is estimated from the difference of these two values. Accurate determinations of diphenyldisulfide as little as $4 \times 10^{-5}M$ and of

thianthrene as little as $6 \times 10^{-5}M$ were made by the proposed method. Permissible mutual ratio for the determination is from 9:1 to 1:7.

(Received Aug. 22, 1962)

硝酸第一タリウムによるモリブデン、 タングステンおよびバナジウムの定量

吉村 長蔵， 宇野 進， 野口 駿雄*

第一タリウム塩は種々のイオンと沈殿反応や呈色反応を行ない，鏡検分析にも用いられている。

本報は第一タリウム塩を標準剤として用いる分析法を検討しているが，特に，モリブデン(VI)，タングステン(VI)およびバナジウムの各酸素酸根につき，電流滴定および電圧滴定を行ない，定量の可否を検討した。

モリブデン(VI)，タングステン(VI)，バナジウム(V)のタリウム塩は，鉛塩と類似し，相当溶解度も高いので，これらタリウム塩の完全沈殿 pH 範囲を決定した。決定法はアセトン添加溶液について行ない，生じた沈殿を酸に溶解し，液状アマルガム法を適用して，沈殿量を測定した。次に，決定した完全沈殿 pH 範囲内において，電流滴定および電位差滴定を行なった。

電流滴定においては，滴水水銀電極を指示電極として，対極に飽和甘汞電極を用いた。また，電位差滴定においては，種々の双金属電極を用いて検討したが，モリブデンおよびバナジウムの場合は，白金-鉛アマルガム，タングステンの場合は，タングステン-鉛アマルガム電極が最適であり，良好な結果を得た。

1 緒 言

第一タリウム塩は各種イオンと沈殿および呈色反応を行ない，鏡検分析に関する研究も多種見受けられる。

本研究は第一タリウム塩を標準剤として用いる分析法につき検討したもので，モリブデン(VI)，タングステン(VI)およびバナジウム(V)の三元素につき，溶解度を低下させる意味で，アルコールなどの添加を行ない，電流滴定および電位差滴定を行なった。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

(1) タリウム標準液：硝酸第一タリウムを水に溶解して調製し，濃度は重量法により決定した。

(2) モリブデン(VI)，タングステン(VI)およびバナジウム(V)溶液：モリブデン酸ナトリウム，タングステン酸ナトリウムおよびバナジン酸ナトリウムをおののの水に溶解して調製し，濃度はアマルガム法により決定した。

(3) 酸化標準液：常法により調製した 0.1N 過マンガン酸カリウム標準液を使用した。

(4) その他の試薬：Reinhardt 溶液，酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液，ゼラチン，アルコールおよびアセトン。

2.2 装 置

- (1) 自作手動式ポーラログラフ¹⁾
- (2) 堀場製 pH メーター

3 実験法および結果

3.1 完全沈殿 pH 範囲

第一タリウム塩による，モリブデン，タングステン，およびバナジウムの電流滴定および電位差滴定を行なうに際し，まず，これらのタリウム塩の完全沈殿 pH 範囲を決定した。

3.1.1 モリブデン酸タリウムの場合 モリブデン酸ナトリウム溶液一定量を取り，これに硝酸タリウム溶液一定過剰量を加え，各 pH にて生じるモリブデン酸タリウムをろ過後，6N 硫酸に溶解し，アマルガム還元器を用いて，炭酸ガス気流中で，飽和亜鉛アマルガムにより還元し，過マンガン酸カリウム標準液でモリブデン

* 近畿大学理工学部応用化学教室：大阪府布施市小若江

Fig. 1

(a) Thallous molybdate

(b) Thallous tungstate

(c) Thallous vanadate

(VI) を滴定した。

結果は Fig. 1(a) に示すように、モリブデン酸タリウムの完全沈殿 pH 範囲は 3.5~7.2 であった。

3.1.2 タングステン酸タリウムの場合 操作は 3.1.1 の場合と同様に行ない、生じたタングステン酸タリウムをろ過後、濃塩酸に溶解し、炭酸ガス気流中で、飽和ビスマスマルガムを用いて還元し、アマルガム分離後、Reinhardt 溶液を加え、過マンガン酸カリウム標準液で、タングステン (VI) を滴定した。

結果は、Fig. 1(b) で示すように、タングステン酸タリウムの完全沈殿 pH 範囲は 4.8~6.5 であった。

3.1.3 バナジン酸タリウムの場合 操作は 3.1.1 の場合と同様に行なった。

結果は Fig. 1(c) に示すように、バナジン酸タリウムの完全沈殿 pH 範囲は 3.8~9.4 であった。

以上の実験では、すべて 50% アセトン溶液とした。また、以上の実験により決定した完全沈殿 pH 範囲内で、電流滴定および電位差滴定を検討した。

3.2 電流滴定

本実験は滴下水銀電極を使用して滴定電位を設定するため、タングステン、モリブデンおよびバナジウムのポーログラムを電流滴定を行なう際と同様の液組成にて求めた。その結果、モリブデンでは $E_{1/2} = -0.31 \text{ V}$ と -0.81 V に、バナジウムではアルカリ性の場合、 $E_{1/2} =$

-1.21 V と -1.43 V に二段波を得たが、タングステンおよびバナジウム（酸性の場合）は還元波が現われなかった。また、タリウムでは、 $E_{1/2} = -0.47 \text{ V}$ に還元波が得られた。ゆえに、タリウム-タングステンおよびタリウム-バナジウム（酸性時）の場合は、タリウムの後定常部分に相当する -0.8 V に、タリウム-モリブデンの場合は、モリブデンの後定常部分に相当する -1.2 V に、タリウム-バナジウムの場合（アルカリ性時）は -1.7 V に電位を設定し、被滴定液を、40~50% アルコール溶液とし、窒素ガスにて溶存酸素の除去を行なった。

3.2.1 モリブデン (VI) の定量 0.01% ゼラチンおよび 0.1M 硝酸カリウムを含む、イオン強度 0.2 の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 5.4) を調製し、モリブデン溶液の濃度を変え、硝酸タリウムを滴定試薬とし、滴定電位を -1.2 V に設定して、電流滴定を行なった。なお、被滴定液を 50% アルコール溶液とした。

滴定曲線を Fig. 2 に示し、モリブデン溶液の濃度変化による滴定結果を Table I に示す。

図示曲線はすべて試薬の添加量による容積補正を行なったものであり、終点は理論当量点と一致し、電流滴定による定量が可能であることがわかった。

なお、Table I~VI の測定結果は、3 回の平均値である。

3.2.2 タングステン (VI) の定量 操作および液性は 3.2.1 と同様であり、滴定電位を -0.8 V に設定し、被滴定液を 50% アルコール溶液として、硝酸タリウム

* vs. S. C. E., 以下省略

Fig. 2 Titration of 2.50 mM Na_2MoO_4 soln. (50 ml) with 0.05M TiNO_3 soln.

Table I 硝酸タリウムによるモリブデン (50 ml) の電流滴定結果

モリブデン溶液の濃度 ($M \times 10^3$)	タリウム溶液の濃度 ($M \times 10$)	タリウムの 当量点(ml)	測定値 (ml)
2.25	0.50	4.50	4.50
3.00	0.50	6.00	6.01
2.50	0.50	5.00	5.00

Fig. 3 Titration of 2.72mM Na_2WO_4 soln. (50 ml) with 0.05M TiNO_3 soln.

Table II 硝酸タリウムによるタングステン(50 ml) の電流滴定結果

タングステン溶液の濃度 ($M \times 10^3$)	タリウム溶液の濃度 ($M \times 10$)	タリウムの 当量点(ml)	測定値 (ml)
1.99	0.50	3.98	4.00
2.72	0.50	5.47	5.47
2.98	0.50	5.97	5.98

標準液により電流滴定を行なった。

滴定曲線を Fig. 3 に示し、タングステン溶液の濃度変化による滴定結果を Table II に示す。

3-2-3 バナジウム (V) の定量 バナジン酸タリウムの沈殿型は Mellor によっても種々の型が述べられており、 Ti_3VO_4 , $\text{Ti}_4\text{V}_2\text{O}_7$, TiVO_3 などが発表されている。したがって、酸性とアルカリ性では、その沈殿型を異にすると考えられるので、おのおの場合について検討した。

(i) アルカリ性の場合：0.01%ゼラチンおよび0.1 M硝酸カリウムを含むイオン強度 0.2 の塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液(pH 9.5)を調製し、硝酸タリウムの濃度を変え、滴定電位を -1.7V に設定し、別に標準したバナジン酸ナトリウム標準液により滴定した。滴定曲線を Fig. 4(a) に示し、硝酸タリウムの濃度変化による滴定結果を Table III に示す。

Fig. 4

- (a) Titration of 4mM TiNO_3 soln. (50 ml) with 0.0251M NaVO_3 soln. in alkaline media
(b) Titration of 6mM TiNO_3 soln. (50 ml) with 0.0501M NaVO_3 soln. in acid media

Table III バナジン酸ナトリウムによるタリウム (50 ml) の電流滴定結果

	タリウム溶液の濃度 ($M \times 10^3$)	バナジウム溶液の濃度 ($M \times 10^2$)	バナジウムの 当量点 (ml)	測定値 (ml)
アルカリ性	5.00	2.51	4.99	5.00
	6.00	2.51	5.98	6.00
	4.00	2.51	3.99	4.00
酸性	5.00	5.01	4.99	5.00
	6.00	5.01	5.99	6.00
	4.00	4.19	4.77	4.75

(ii) 酸性の場合: 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液により液性を pH 5.8 に調節し, 滴定電位を $-0.8V$ に設定して行ない, 操作および他の溶液の調製は(i)の場合と同様に行なった. 滴定曲線を Fig. 4(b) に示し, 濃度変化による滴定結果を Table III に示す.

3.3 電位差滴定

電位差滴定では電極の選択性がむずかしいが, タリウムと鉛の類似性より, タリウム-モリブデンおよびタリウム-バナジウムの場合は, 白金-鉛アマルガム, タリウム-タングステンの場合は, タングステン-鉛アマルガム電極を使用した.

3.3.1 モリブデン(VI)の定量 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH 5.8)に, モリブデン酸ナトリウム溶液の濃度を変えて加え, 50%アルコール溶液となし, 全容 50ml として, 白金-鉛アマルガム電極を用い, 硝酸タリウム標準液により電位差滴定を行なった.

滴定曲線を Fig. 5 に示し, 濃度変化による滴定結果を Table IV に示す.

Fig. 5 Titration of 2.5 mM Na_2MoO_4 soln. (50 ml) with 0.05M $TlNO_3$ soln.

Table IV 硝酸タリウムによるモリブデン(50 ml)の電位差滴定結果

モリブデン溶液の濃度 ($M \times 10^3$)	タリウム溶液の濃度 ($M \times 10$)	タリウムの 当量点(ml)	測定値 (ml)
2.50	0.50	5.00	5.00
3.00	0.50	6.00	6.00
2.00	0.50	4.00	4.00

電流滴定および電位差滴定結果より, タリウムとモリブデンの当量関係は, $Tl: Mo=2:1$ であり, その沈殿型は Tl_2MoO_4 であると考えられる.

3.3.2 タングステン(VI)の定量 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液により pH 6.0 に調節し, 50% アセトン溶液として硝酸タリウム一定量を採取し, 別に標定したタングステン酸ナトリウム標準液により電位差滴定を行なった. また, 電極にはタングステン-鉛アマルガムを使用した. 滴定曲線を Fig. 6 に示し, 濃度変化による滴定結果を Table V に示す.

Fig. 6 Titration of 5 mM $TlNO_3$ soln. (50 ml) with 0.0249M Na_2WO_4 soln.

Table V タングステンによるタリウム (50 ml)の電位差滴定結果

タリウム溶液の濃度 ($M \times 10^3$)	タングステン溶液の濃度 ($M \times 10^2$)	タングステンの 当量点(ml)	測定値 (ml)
5.00	2.49	5.35	5.35
6.00	2.49	6.42	6.40
4.00	2.49	4.28	4.30

電流滴定および電位差滴定の結果より, タリウムとタングステンの当量関係は $Tl: W=2:1$ となり, その沈殿型は Tl_2WO_4 であると考えられる.

3.3.3 バナジウム(V)の定量 電流滴定の場合と同様, アルカリ性および酸性のおのおのについて検討した.

(i) アルカリ性の場合: 炭酸ナトリウムにて液性を pH 9.2 となし, バナジン酸ナトリウム溶液の濃度を変

えて加え、40%アルコール溶液となし、全容 50 ml として、白金-鉛アマルガム電極を用い、硝酸タリウム標準液で、電位差滴定を行なった。滴定曲線を Fig. 7 (a) に示し、バナジウム溶液の濃度変化による滴定結果を Table VI に示す。実験結果より、酸性の場合に比べ、アルカリ性の場合には 2 倍の滴定値をもって大きな飛躍が起り、明瞭な終点を得られた。また、タリウムとバナジウムの当量関係は $Tl:V=2:1$ であり、その沈殿型は $Tl_4V_2O_7$ であると考えられる。

(ii) 酸性の場合：酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液により液性を pH 5.8 とし、溶液調製および操作は (i) の場合と同様に行なった。滴定曲線を Fig. 7 (b) に示し、各濃度変化による滴定結果を Table VI に示す。

電流滴定および電位差滴定結果より、酸性におけるタリウムとバナジウムの当量関係は $Tl:V=1:1$ であり、その沈殿型は $TlVO_3$ であると考えられる。

Fig. 7

- (a) Titration of 2.5 mM $NaVO_3$ soln. (50 ml) with 0.05M $TlNO_3$ soln. in alkaline media
 (b) Titration of 5.03 mM $NaVO_3$ soln. (50 ml) with 0.04M $TlNO_3$ soln. in acid media

Table VI 硝酸タリウムによるバナジウム (50 ml) の電位差滴定結果

	バナジウム 溶液の濃度 ($M \times 10^3$)	タリウム溶 液の濃度 ($M \times 10$)	タリウムの 当量点 (ml)	測定値 (ml)
アルカリ性	2.50	0.50	5.01	5.00
	2.09	0.40	5.24	5.25
	2.51	0.40	6.28	6.30
酸性	5.01	0.50	5.01	5.00
	4.19	0.40	5.23	5.20
	5.03	0.40	6.28	6.28

4 結 論

タリウム(I)によるモリブデン、タングステン、バナジウムの完全沈殿 pH 範囲は反応温度、時間、溶媒の種類などによって多少異なるが、バナジン酸タリウムの場合が最も広く、タングステン酸タリウムの場合が最も狭い。すなわち、前述のように、モリブデン酸タリウムが pH 3.5~7.2、タングステン酸タリウムが pH 4.8~6.5、バナジン酸タリウムが pH 3.8~9.4 であった。これらの第一タリウム塩は溶解度が高いので、完全沈殿 pH 範囲を決定するに際し、50%アセトン溶液として行ない、電流滴定および電位差滴定は 40~50% アルコール溶液により前述の pH 範囲内で行なった。

滴下水銀電極使用の電流滴定においては、タリウム-タングステンの場合は $-0.8V$ 、タリウム-モリブデンの場合は $-1.2V$ 、タリウム-バナジウムの場合、アルカリ性では $-1.7V$ 、酸性では $-0.8V$ に滴定電位を設定し滴定したところ、タリウムによる定量が可能であった。また、一方、双金属電極による電位差滴定においては、タリウム-モリブデンおよびタリウム-バナジウムの場合は白金-鉛アマルガムを、タリウム-タングステンの場合はタングステン-鉛アマルガムを電極として用いたときが最も誤差が少なく、タリウム(I)により、モリブデン(VI)、タングステン(VI)、バナジウム(V)を電位差滴定により、十分定量できることがわかった。

文 献

- 1) 玉虫伶太：化学の領域，11，No. 8，22 (1957)。
- 2) J. W. Mellor："A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry"，Vol. 9。

☆

Determination of molybdenum, tungsten and vanadium with thallous nitrate. Chozo YOSHIMURA, Susumu UNO and Hayao NOGUCHI (Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University, Fuse, Osaka)

Thallous salt gives precipitation and coloration with various ions and it has been used as a reagent for microscopic analysis.

This report deals with investigations on the volumetric method with thallous salt as the standard solution, especially suitable for determinations of molybdenum(VI), tungsten(VI), and vanadium(V) by amperometric or potentiometric titration.

Since thallous salts of molybdenum, vanadium, and tungsten had innegligible solubilities in water, the pH ranges for complete precipitation of these thallous salts were determined. Each determina-

tion was made on the acetone-containing solution, the precipitate was taken up in acid and the amount was determined by a liquid amalgam method.

For the amperometric titration, a dropping mercury electrode was used as an indicating electrode and a saturated calomel electrode as an opposite electrode.

Potentiometric titrations using various bimetal electrodes were tried, and it was found that platinum-lead amalgam for molybdenum and vanadium, and tungsten-lead amalgam for tungsten were most preferable giving satisfactory results.

(Received Sept. 5, 1962)

比色分析によるセメント中の無水硫酸の迅速定量

林 田 弘, 永 長 久彦*

ホウ酸トリウム-アマランス化合物が、硫酸イオンにより定量的にアマランス分子を放出する反応を利用して、セメント中の無水硫酸を迅速に定量する方法を検討した結果、試料を直接塩酸で溶解したのち、妨害イオンの影響を除き、ホウ酸トリウム-アマランス化合物を加えて振りまぜることにより溶出するアマランスの濃度を、弱酸性溶液中、532 m μ で比色定量する方法を確立した。

この場合、セメント中妨害元素としてはアルミニウム、鉄、カルシウムおよびマグネシウムが影響するが、アルミニウムと鉄は水酸化物として除き、カルシウムとマグネシウムはマレイン酸を用いてマスクすることにより影響を除いた。所要時間は約 30 分で非常に速く、精度、再現性ともに良好である。

1 緒 言

セメント製造工程において適当量のセッコウを均一に添加することは、品質管理上重要な問題であるが、このためにはセメント中の無水硫酸の迅速分析方法がぜひとも必要となる。JIS セメント化学分析方法による重量法では、定量するためには5~6時間を必要とするため、従来迅速分析方法^{1)~5)}として、容量法(塩酸ベンジジン法、ロジゾン酸ナトリウム法、EDTA法など)、イオン交換法、比濁法、比容法などの種々の方法が提案研究されてきた。

これらの多くはJIS法に比べて操作が煩雑であるうえに、精度に関しても考慮されるべき点があり、また、セメント中の妨害イオンを除去したり、水溶性硫酸塩のみを抽出したりするもので、所要時間も1時間程度を要し、あるいは水では抽出されにくい硫酸塩を含めて定量できないなどのため、あまり採用されていない現状である。できれば試料を塩酸で分解後、直接定量することにより所要時間30分以内で行なわれうることを望ましい。

著者らはホウ酸トリウム-アマランス染料化合物が、弱酸性溶液中で塩素イオンの影響を受けず、硫酸イオンにより定量的に反応を受けること⁶⁾⁷⁾を利用して、セメント中の無水硫酸の定量方法について検討したところ、迅速かつ精度よく定量することができたのでここに報告する。なお、分析所要時間は約30分である。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

ホウ酸トリウム-アマランス試薬⁷⁾: 硝酸トリウム(試薬一級)4.14gを容量1lのビーカー中にはかり取り、水500mlを加えて溶解する。別にホウ酸ナトリウム(試薬一級)9.54gを同じく水500mlに溶解し、前者をかきまぜつつ、後者を分液ロートより滴下する。生じたホウ酸トリウムの沈殿は白色ゲル状である。数分間放置して沈降させたのち、上ずみ液をデカンテーションにより除く。沈降したホウ酸トリウムを容量60mlの遠心沈殿機用フタ付き容器2個に等分して入れ、遠心沈殿機を用いて毎回40mlの水で5回洗浄する。引きつづき各容器に0.3%アマランス**水溶液を30mlずつ入れ、2分間激しく振り動かして沈殿を完全に分散させたのち、20~30°Cの温度で1時間放置する。放置後遠心沈殿機

* 小野田セメント株式会社中央研究所: 東京都江東区深川豊洲町1丁目

** Amaranth: Trisodium salt of 1-(4-sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonic acid