solvent extraction. Fumio UEHARA* and Akiyoshi FURUNO** (*Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo, Shibuya-ku, Tokyo; **Machine and Metal Industrial Direction Institute of Shiga Prefecture, Hikone-shi, Shiga-ken)

A selective spectrophotometric method has been proposed for the determination of molybdenum in tungsten-bearing steels, and the recommended procedure is as follows.

After adding tartaric acid and sodium hydroxide to a sample solution, it is made to contain 10% sulfuric acid.

To it are added 5 ml of 5% sodium thiocyanate and 5 ml of 35% stannous chloride solution, and the colored molybdenum complex is extracted by shaking

for 5 min. with 25 ml of butyl acetate.

The absorbance is measured at wavelength about $470\text{ m}\mu$ (filter). Tungsten(VI) hundred times as much as molybdenum does not interfere. Also Cr(VI), V(V), Ni(II), Co(II) and Cu(II) are not influencing.

The Beer's law is obeyed over the range $0.03\sim 3.2\text{ }\mu\text{g Mo/ml}$, and apparent molar extinction coefficient is 18,700.

The proposed method was applied to the determination of molybdenum in chromium steels and high speed steels.

The results agreed with standard values, the relative error being less than 3%.

(Received May 15, 1969)

スズ (II)-強リン酸によるアルミナ中のイオウの還元定量

山 崎 豊*

(1969 年 6 月 17 日受理)

アルミナ中のイオウをスズ (II)-強リン酸を用いて還元し定量を行なった。

アルミナ試料 0.5 g にスズ (II)-強リン酸 10 ml を加え、反応管内で $280\sim 300^\circ\text{C}$ で分解反応させ、アルミナ試料の解砕とイオウの還元を同時に行なう。発生した硫化水素を酢酸亜鉛液に吸収させヨウ素滴定法で求める。

各種アルミナ試料についてイオウを定量し、添加法によると 99% 以上の回収率を得た。また共存物質による影響をクレイ中のイオウ定量によって検討した。

1 緒 言

アルミナは各種の用途に広く利用されているが、その含有する微量の不純物が使用目的に対し、影響を与えることが多い。特に微量イオウの定量は各方面から要望されるところである。一般に不溶性酸化物中に含まれる微量イオウを定量するには炭酸ナトリウムを用いる融解を行なったのち、一応硫酸バリウムの沈殿として分離する方法がとられ、操作と所要時間の点からも問題が多い。

いわゆる強リン酸を使用する分析法^{1)~4)}の還元試薬として調製されたスズ (II)-強リン酸は強力な解砕力と還元力をあわせ持つため固体試料を直接処理でき、含有イオウ成分を硫化水素として発生させ、これを酢酸亜鉛溶液に吸収したのち、ヨウ素滴定法により、迅速にイオウ

の定量が可能である。この方法はすでに各種試料中のイオウの定量に用いられ、容量分析のみならず比色法にも発展されている^{5)~9)}。アルミナ中のイオウについては著者の講演発表¹⁰⁾があるが、再現性、試料処理量などの検討を重ね、ここに最も確実な方法を確立したので、その結果を報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

2.1.1 スズ (II)-強リン酸 試薬 1 級リン酸 300 g をコニカルビーカーに取り、500W 電熱器上で加熱し、同時にアスピレーターに接続したガラス管で液面に発生してくる水蒸気を吸引しつつ、 300°C まで加熱濃縮する。ビーカーの口は開放されているから濃縮は常圧において行なわれる。冷後、試薬 1 級塩化スズ (II), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 約 30 g を上記濃縮されたリン酸に加え、ふたたび同じ操作で 300°C まで加熱し、水蒸気および塩化水

* 金沢大学教育学部化学教室：金沢市丸の内 1 丁目

素ガスを吸引除去する。このようにして生成したスズ(II)-強リン酸試薬をデシケーター中で放冷し、保存する。

2.1.2 酢酸亜鉛吸収溶液 試薬特級酢酸亜鉛 40 g と試薬特級水酢酸 30 ml に水を加えて全容 1 l とする。

2.1.3 ヨウ素標準溶液 昇華により精製したヨウ素 2.54 g を試薬特級ヨウ化カリウム 20 g を含む水 15 ml に溶解し、さらに水を加えて 1 l とする。その溶液の濃度は 0.01M 酸化ヒ素(III) 標準溶液を用いて標定する。0.01M ヨウ素標準溶液を得る(かっ色びんにたくわえ暗所に保存する)。

2.1.4 チオ硫酸ナトリウム標準溶液 試薬特級チオ硫酸ナトリウム、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g を水 1 l に溶解し、これに炭酸水素ナトリウム 0.1 g を加えて、保存溶液とする。その濃度はヨウ素標準溶液を用いて標定する。0.02M 溶液を得る。

2.2 装置

定量操作を最も簡単に実施するため、アルミナ試料の解砕ならびにイオウ成分の還元には硬質ガラス製のたて型反応管を用いた。反応管内の構成および吸収びんとの接続を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Apparatus

3 実験と結果

3.1 定量操作

Fig. 1 の筒型反応管 a にアルミナ試料 0.5 g をはかりとり、スズ(II)-強リン酸 10 ml を加え、二酸化炭素ガス導入管、温度計を入れた硬質ガラス管などを装着し、さらに酢酸亜鉛吸収溶液を入れた吸収びんを連結する。二酸化炭素を通じ、全容器内の空気を置換してから、ガス流速を弱め 10 気ほう/min 程度とする。反応管の底

部を電熱器で加熱し、280~300°C で 25~30 分反応させる。

アルミナはその間に完全に溶解し、還元により発生した硫化水素は送気されている二酸化炭素にともなわれて、吸収びんに至り、酢酸亜鉛と反応して白色の硫化亜鉛を生成する。

反応管中での発ぼうがやめば(10~15 分後)反応がほぼ終わったとみてよい。しばらくして加熱をやめ、吸収びんを取りはずして、内容をそのままにして、0.01M ヨウ素標準溶液をピペットでよく振り混ぜながら加える。ヨウ素の着色が残るよう過剰量を加える。これを別のビーカーに洗液とともに移し、ついで 0.02M チオ硫酸ナトリウム溶液ででん粉を指示薬として、過剰のヨウ素を逆滴定する。0.01M ヨウ素標準溶液 1 ml は 0.3206 mg のイオウ、0.3408 mg の硫化水素に相当する。分析のための全所要時間は約 40 分である。

3.2 反応温度と反応時間

反応を行なわせるための適当な温度範囲と反応完結に要する反応時間を求めるため、硫酸ナトリウムのみを反応させた場合とアルミナに硫酸ナトリウムを加えた場合について、加熱開始時からの反応管中の温度変化を記録し、また 5 分ごとに吸収びんをかえてその間に発生した硫化水素の量を測定した。Fig. 2 はその結果を図示したものである。曲線 1 は硫酸ナトリウムのみの場合で、スズ(II)-強リン酸のみを静かに沸騰させたときに得られる温度変化と同じで、最高温度はほぼ 300°C となる。これにアルミナが加わると曲線 2 のように、同じ加熱条件で行なっても最終温度は 300°C よりかなり低くなる。

このように両者の温度には差があっても硫化水素の発生はアルミナ存在の場合やや遅延するが約 30 分の加熱により完全に行なわれる。反応温度が低い場合は反応完結に要する時間が必要であって、0.5 g のアルミナ試料を用いるときは 25~30 分の加熱が適当である。

3.3 スズ(II)-強リン酸中のスズ(II)の量

スズ(II)-強リン酸に含まれるスズ(II)の量は 2.1 に示した調製法において塩化スズ(II)の量を変えることによって任意に変えられる。アルミナに対する解砕力とイオウへの還元力の最も適したものを選ぶため、種々の組成のものを用いて実験したが強リン酸 100 g に対して塩化スズ(II)を 15~25 g 加えて調製したものが満足すべき結果を示した。スズ含有率の低いものは還元力、解砕力ともに劣り、上記より含有率が高いと粘りすぎ、取り扱いが不便になる。

Fig. 2 Temperature and liberation of hydrogen sulfide during the reaction

1: 12.5 mg Na_2SO_4 without alumina; 2: Alumina 0.5 g + 12.5 mg Na_2SO_4 ; Each area shows the amount of H_2S liberated every 5 minutes.

3・4 化学用アルミナ中のイオウ分の定量

試薬 2 級酸化アルミニウム (古い試薬で、強熱減量 4.7%) で 200 メッシュのふるいを通過したものを分析試料として使用した。含有イオウ分は試料をあらかじめ強熱してあるのでほとんどが硫酸根となっているとみてよい。3・1 の定量操作によって分析した結果を Table I に示す。また試料に一定量の硫酸ナトリウムを加えて同じ操作で分析した場合の数値も掲げてあるが回収率は良好である。

Table I Determination of sulfur in alumina for chemical use

	Alumina taken (g)	Sulfur in alumina (mg)	Sulfur added (mg)	Sulfur found (mg)	Sulfur content (%)	Recovery (%)
(A)	0.37		0	0.14 ₅	0.039	
	0.54		0	0.20 ₅	0.038	
	0.67		0	0.24 ₁	0.036	
	0.89		0	0.30 ₉	0.036	
(B)	0.56	0.21	3.47	3.69		100.6
	0.48	0.18	3.14	3.22		97.6
	0.65	0.24	3.11	3.32		99.1
	0.58	0.21	5.33	3.50		99.3

この方法で処理しうるアルミナ量の限界は試料採取量を増してゆくと、これに比例したイオウ含有量が測定されうる範囲であるとする、スズ (II)-強リン酸 10 ml に対して、アルミナ試料の 0.2~1.5 g について実験

した場合 Fig. 3 に示すように 0.7 g が限界になる。ただし高純度のアルミナにあってはこの採取量とイオウ定量値の直線関係はさらに多量の採取量の場合にもなりなち、かなり不純な試料にあってはより低い範囲でしかなりたない。

Fig. 3 Effect of amount of sample alumina on amount of hydrogen sulfide liberated

このことはアルミナに一定量の硫酸ナトリウムを加えた試料について実験した場合にもみられる。Fig. 4 はアルミナを 0, 0.5, 1.0, 2.0 g ずつ採取し、これに硫酸ナトリウムの添加量を変えて実験した結果を図示したも

Fig. 4 Effect of amount of containing sulfur on hydrogen sulfide liberation

1: No alumina; 2: Alumina 0.5 g; 3: Alumina 1 g; 4: Alumina 2 g

のである。還元により発生する硫化水素量は加えてある硫酸ナトリウムの量に比例して定量的に発生するが、アルミナが 1.0 g および 2.0 g の場合には硫酸ナトリウム添加量から計算した値より低くでている。これらのことから、アルミナ採取量を 0.5 g 以下にするならばいずれの場合にも満足すべき結果を得られる。

3.5 活性アルミナ中のイオウの定量

和光純薬製クロマトグラフ用特級アルミナを試料として 3.1 の操作により定量したが本法ではイオウは定量されなかった。また硫酸ナトリウム添加法を試み、良好な回収率を得た。結果は Table II に示す。

3.6 クレイ中のイオウの定量

スズ (II)-強リン酸を用いる硫酸塩の還元について共存物の影響はすでに多く報告されている^{8)~9)}。クレイを試料としてケイ酸存在下にアルミナの分解ならびにイオウの定量の能否を調べた。製紙充てん用クレイで 200 メッシュのふるいを通したものについて、150°C に乾燥後分析試料とした。3.1 の操作に従って実施したが、試料採取量が小さいときはほぼ定量的に反応が進むが、完全解砕には約 40 分を要する。定量結果および硫酸ナト

リウム添加の場合の実験値を Table III に示す。

4 結 語

従来複雑な操作と時間を要したアルミナ中のイオウの定量をスズ (II)-強リン酸を用いる還元発生法により、簡単に短時間に行なうことができた。試料 0.5 g について 1 mg のイオウを相対誤差 1% 以下の精度で定量できた。

終わりに臨み、本研究に対しご指導を賜った金沢大学理学部長木羽敏泰教授に深謝いたします。

文 献

- 1) N. H. Furman, Ed.: "Standard Method of Chemical Analysis", Vol. 1, 6th Ed., p. 1006 (1962), (D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, N. J.).
- 2) 木羽敏泰: 化工, **11**, 730 (1958).
- 3) 木羽敏泰: 本誌, **9**, 651 (1960).
- 4) 木羽敏泰: 化学の領域, **12**, 677 (1958).
- 5) K. Tanaka: *J. Research Inst. for Catalysis, Hokkaido Univ.*, **7**, 87 (1959).
- 6) T. Kiba, T. Takagi, Y. Yoshimura, I. Kishi (Akaza): *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 641 (1955).
- 7) T. Kiba, I. Akaza, N. Sugishita: *ibid.*, **30**, 44 (1957).
- 8) T. Kiba, I. Kishi (Akaza): *ibid.*, **30**, 44 (1957).
- 9) 山崎 豊: 日本化学会第 9 年会講演要旨集, p. 162 (1956).

Determination of sulfur in alumina by reduction with tin(II)-strong phosphoric acid.
Yutaka YAMAZAKI (Department of Chemistry, Faculty of Education, Kanazawa University, Marunouchi, Kanazawa-shi)

A rapid method is developed for the determination of sulfur in alumina by the reduction method with tin(II)-strong phosphoric acid {Sn(II)-SPA}. With 10 ml of Sn(II)-SPA, 0.5 g of alumina sample is decomposed in a simple glass tube at 280~300°C in 25~30 minutes. Alumina is resolved completely and sulfur in alumina is reduced to hydrogen sulfide. The liberated hydrogen sulfide is introduced into zinc acetate solution in absorption bottles, then the solution is titrated with 0.01M iodine standard solution.

Experiments on various alumina samples show above 99% recoveries in each sulfur determination. Optimum condition of the reaction and influence of coexisting materials are examined.

(Received June 17, 1969)

Table II Determination of sulfur in alumina for chromatography

Alumina taken (g)	Sulfur in alumina (mg)	Sulfur added (mg)	Sulfur found (mg)	Recovery (%)
0.50		0	0	
0.50		0	0	
0.50		0	0	
0.50	0	2.75	2.73	99.3
0.50	0	2.75	2.75	100.0
0.50	0	2.75	2.74	99.6

Table III Determination of sulfur in clay

Sample taken (g)	Sulfur in sample (mg)	Sulfur added (mg)	Sulfur found (mg)	Sulfur content (%)	Recovery (%)
0.39		0	0.35 ₉	0.090	
0.41		0	0.36 ₅	0.089	
0.48		0	0.42 ₂	0.087	
0.52	0.46	2.75	3.10		96.6
0.57	0.51	2.75	3.10		95.1
0.66	0.58	2.75	3.12		93.7