と Fig. 4 の空気中の放電での検量線とを比較した。感度の点で良好である。しかしながら実際に結果のうえに現われていないが試料がディスクの場合、アルゴン中では試料表面の小さな欠陥などにより拡散放電になりやすい。この点に関しては鉄鋼分析より注意を払う必要がある。しかし、消耗量の実験の際に経験したことによると、試料が棒状の場合、拡散放電になるようなことはなく、すべて濃縮放電であった。

文 献

- 1) 老田久弥, 藤田晃三, 高橋 勇: 本誌, **11**, 1136 (1962).
- 2) 高橋 務, 吉野耕一, 松井 浩: 分光研究, **15**, 23 (1966).
- 3) 吉野耕一, 高橋 務: 同上, **14**, 113 (1965).
- 4) 高橋 務: 同上, **15**, 164 (1966).
- 5) A. N. Zidel, V. K. Prokofev, S. M. Raikii: Table of spectrum lines (1961).

☆

Spectrochemical analysis of iron, copper and silicon in high purity aluminum. Tsutomu TAKAHASHI (National Research Institute for Metals, Meguro-ku, Tokyo)

For improvement of analytical sensitivity using quantrecorder or vacuum quantrecorder, iron, copper and silicon in high purity aluminum were analyzed under argon atmosphere by low voltage spark discharge.

The electrode erosion rate under argon atmosphere is higher than under nitrogen or oxygen atmosphere. The electrode erosion rate has a linear relation with the integrated value of discharge current $\int idt$. Spectral line intensity depends mainly on the electrode erosion rate. Therefore, 50 μ F, 50 μ H, 10 Ω , 900 V and argon atmosphere may be better analytical condition rather than the now routine work conditions.

(Received Sept. 8, 1971)

硫酸マンガンの遊離イオウの検出

椿 勇, 浪越 宏治*

(1971年9月10日受理)

1 緒 言

今まで遊離イオウの検出は試料の二硫化炭素などの溶液を硫化タリウム試験紙に滴加する方法¹⁾, 固体試料を水酸化ナトリウムと加熱し多硫化物に変え, ついでシア

ン化カリウムで処理してチオシアン酸塩とし, それを鉄(III)で検出する方法²⁾, 二硫化炭素溶液を蒸発乾固し亜硫酸ナトリウムと反応させチオ硫酸イオンとし, これをアジ化ナトリウムとヨウ素との反応触媒とする方法³⁾, ベンゾインと反応させて硫化水素を発生させる方法⁴⁾および*N*-ビス(*p*-メトキシフェニル)メチレンベンジルアミンと加熱反応させる方法⁵⁾がある。この研究ではイオウを二酸化マンガンの反応させて硫酸マンガンの遊離イオウを検出しようとするものである。従来の方法が遊離イオウから生成されたイオウ化合物をそれぞれの特性によって検出するのに対し, 本法はマンガンを過マンガン酸イオンにするというごく普通のしかも鋭敏な方法を利用した。

2 イオウと二酸化マンガンの生成 硫酸マンガンの生成

遊離イオウは空気中で加熱すれば亜硫酸となるが, 二酸化マンガンの共存すると, それにより硫酸に酸化されると同時にマンガンを化合し硫酸マンガンの生成することがわかった。硫酸マンガンは約 790°C で分解するので, これ以上の温度まで加熱するとイオウを硫酸マンガンの遊離イオウとして捕そくするのが不完全になる。

ここに生成された硫酸マンガンをビスマス酸ナトリウム, 二酸化鉛または過ヨウ素酸などで酸化すれば過マンガン酸となりマンガンの検出され, それが同時にイオウの検出となる。なお薬品の二酸化マンガンは約 600°C に加熱すると微量のマンガンの可溶性になるのを認めたので, その代わりに二酸化マンガンの遊離イオウを使用した。

3 実 験

微粉の二酸化マンガンの遊離イオウを調べるつばにとり, 電気炉内で 600°C に約 1 時間加熱し, 冷却水で抽出してもマンガンの検出されないことを確かめた。

この二酸化マンガン 1g と遊離イオウ試料を混合し, 600°C に 5 分間加熱し, 冷却後生成した硫酸マンガンを水で抽出した。試薬の二酸化マンガンの検出には注意して 1M 過ヨウ素酸 1ml を加えると紅色を示した。

検出限界を求める場合はイオウをアルコールに溶解し, りんごのつば内で二酸化マンガンの遊離イオウを混合し, ついで加熱してアルコールを蒸発させたのち同様に行なった。

検出限界 1 μ g

* 大阪電気通信大学: 大阪府寝屋川市初町

限界比 1:50,000

試薬 二酸化マンガニル, 1M 過ヨウ素酸

4 考 察

この方法は試料を二酸化マンガニルとともに加熱してマンガニルを可溶性にする方法であるから、単体イオウのほかには硫化鉄⁹⁾など一部の硫化物やチオ硫酸塩のような一部のイオウ化合物の共存は許されない。また硫酸鉄など一部の硫酸塩についても同様である。それゆえ、各イオウ化合物のうち二酸化マンガニルと反応する物質が共存する場合は、二硫化炭素、ピリジンなどで単体イオウを溶解分離することが必要である。

さきに述べた従来法でもしばしば二硫化炭素が使用されているが、イオウ化合物が存在するときの遊離イオウの検出法としてはやむを得ないであろう。さらに従来法は硫化タリウムや亜硫酸ナトリウムのようなイオウ化合物が使用されているので、そのから試験は特に厳密に行なわなければならないが、本法では単に使用する二酸化マンガニルの可溶性マンガニルから試験を行なうだけでよいという利点がある。

文 献

- 1) F. Feigl: "Spot Tests in Inorganic Analysis", p. 372 (1958).
- 2) F. Feigl: *ibid.*, p. 373 (1958).
- 3) F. Feigl: *ibid.*, p. 374 (1958).
- 4) F. Feigl: *ibid.*, p. 375 (1958).
- 5) 分析化学辞典編集委員会編: "分析化学辞典", p. 94 (1971), (共立出版).
- 6) 椿 勇: 硫酸, **13**, 250 (1960).

☆

Detection of free sulfur as manganese sulfate.

Isamu TSUBAKI and Koji NAMIKOSHI (Osaka Electro-Communication University, Hatsu-machi, Neyagawashi, Osaka-fu)

Hitherto the detection of free sulfur has been made by changing it into sulfide, thiocyanic acid, thiosulfuric acid or others and utilizing their characteristics. In this study, sulfur was subjected to react with manganese oxide(IV) on heating, in order to change it into manganese sulfate, and then the manganese was oxidized into permanganic acid. By doing this, manganese was sharply detected, and consequently sulfur could be sharply detected indirectly. However, part of sulfide and part of sulfate also react similarly with manganese oxide(IV) and produce manganese sulfate, it is necessary to separate them by carbon disulfide, if they are present. Since manganese dioxide reagents sometimes give a positive result for this test, it is better to use manganese dioxide ore instead. In this case, however, a blank test is indispensable.

(Received Sept. 10, 1971)

窒化ホウ素の状態分析

—酸化ホウ素の定量—

合 志 陽 一*

(1971 年 10 月 30 日受理)

1 緒 言

窒化ホウ素は特殊絶縁材料あるいは固体潤滑剤などとして用いられている。合成された窒化ホウ素中に存在する酸化ホウ素は焼結性により影響を与える。しかし、電気的性質には必ずしも好ましくない効果をもつ。したがって、窒化ホウ素中の酸化ホウ素の定量が必要となるが、その分析法には確立されたものがない。酸化ホウ素が多量に存在するときは、酸や水などに溶かし出して中和滴定をすればよく問題はない。しかし含有量が低くなると困難が生ずる。窒化ホウ素は水分に対してやや不安定で、分解してアンモニアとホウ酸になる傾向がある。

そこで、試料を硫酸と加温して溶出したホウ酸を中和滴定により定量(全酸化ホウ素)し、同時に窒化ホウ素の分解で生じたホウ酸はアンモニア分を比色定量することにより、その相当量(分解生成酸化ホウ素)を知り、両者の差から最初に含まれていた酸化ホウ素を求める方法を試みたところ、好結果を得たので報告する。

2 分析方法

粉末にした試料約 1 g を正確にはかりとり、200 ml トールビーカーに入れ、少量の水でよく練り(窒化ホウ素は水になじみにくいので、粉末に水や酸を注いだけでは浮遊してしまいうまいかない)、硫酸(約 1/10N) 5 ml を加え、水で全量を約 50 ml にし、時計ざらでふたをして加温する。煮沸近い温度で 2 時間加熱してから汙過し、汙液を約 5:1 の割合に分け、それぞれの重量をはかる。前者は全酸化ホウ素の定量に、後者は分解生成酸化ホウ素の定量に用いる。

2.1 全酸化ホウ素の定量

液量を 100 ml にし、1/10N 水酸化ナトリウム標準液で pH 6.3 まで中和し、マンニット 10 g を加える。

* 東芝総合研究所: 神奈川県川崎市小向東芝町 1 丁目