報 文

(京都薬科大学分析教室*) (昭和29年2月4日受理)

ベリリウムの分析化学的研究 (第15報)

秋 山 知 行

Chemical Analysis of Beryllium. XV

TOMOYUKI AKIYAMA

(Department of Analytical Chemistry, Kyoto College of Pharmacy)

The beryllium in beryllium salt solution is precipitated as $\text{BeNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, this is dissolved in nitric acid, the phosphoric acid thus liberated is precipitated as ammonium phosphomolybdate, the precipitate is dissolved in a standard alkali solution and the excess alkali is titrated back with a standard sulfuric acid solution, and the amount of beryllium equivalent to the consumed alkali is calculated. Also, the sample precipitated as $\text{BeNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ is taken up in hydrochloric acid, it is converted into oxine phosphomolybdate, it is dissolved in acid and the liberated oxine is estimated by bromatometry for indirect quantitative estimation of beryllium. The sample solution containing Ti, Al, Fe^{+++} and Mn is treated with ammonium nitrate solution and methanol, and the hydroxides of Al, Fe^{+++} , Be and Ti are separated while hot, the precipitate is taken up in hydrochloric acid, adjusted to pH 4.2, boiled with potassium sulfate and potassium bromate for separation and deposition of titanium oxide-hydrate, the iron in the filtrate is separated as sulfide, the filtrate from iron precipitate is utilized for estimation of aluminium by oxine method, then the filtrate is used for estimation of beryllium by usual method. There was some error in this method, but it was better than Moser's method (Monat. 43, 663, 1922). In case of using sodium sulfide method, the sample solution containing Fe, Al, Mn, Ca and Mg is heated with sodium carbonate, caustic soda and sodium sulfide, the precipitates of FeS , MnS , CaCO_3 and MgCO_3 are filtered off, the filtrate containing beryllate and aluminate are hydrolyzed with NH_4Cl for deposition of $\text{Be}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$, these are taken up in hydrochloric acid, combined with the filtrate, the iron is removed by Rothe's method, the aluminum is separated by oxine method, then the beryllium is determined by usual method. However, this is not very promising method.

(Received February 4, 1954)

I 磷酸定量によるベリリウムの間接容量分析法

ベリリウムの容量分析法の内, 中和法はBleyer等法¹⁾があり, 沃素法はIwanow法²⁾ 並にEvans法³⁾ がある。著者は前報の如くベリリウムをその塩溶液より $\text{BeNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ として沈澱させ, 一旦稀 HNO_3 に溶解し, 生じた H_3PO_4 を常法⁴⁾ によって $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ となし, これを苛性アルカリ標準液を用いて H_3PO_4 を求め, これと当量なる BeO 量を求めた。著者の検討により 2.8 mg 乃至 5.8 mg の BeO 量に相当するベリリウムを定量し得た。本定量法における結果は何れも低く, 各測定値は平均 0.2% 前後過少の誤差を生じた。実験法は次の如くである。 $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ 液 10 cc (BeO として 5.8 mg に相当する) に 2% HNO_3 20 cc 並に 2.5% NH_4OH 30 cc を加え, メチールレッドに対してアルカリ性となし, 重湯煎上で 10% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 10 cc を添加後, 沸騰状態で 2.5 時間加熱し, 生ずる $\text{BeNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ を濾取し, 中性となせる 2% NH_4NO_3 で洗滌し 2% HNO_3 20 cc に溶解する。次で 5 N- HNO_3 5 滴を加え強酸性となし NH_4NO_3 結晶 0.5 g を加え重湯煎上で 60°C で加熱し乍ら 10% $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 液を加え, 生ずる $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

を濾取してから, 中性の 1% KNO_3 で洗滌する。このものを N/10-NaOH ($F=1.005$) 60 cc に溶解しフェノールフタレイン液 5 滴を加えて指示薬として N/10- H_2SO_4 ($F=0.968$) で還測し, 両液の差に相当する N/10-NaOH 量から対応する BeO 量を求める。此際の当量関係式を示すと次の如くである。

1. $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 3\text{NH}_4\text{OH} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BeNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_4\text{NO}_3$
2. $\text{BeNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + 3\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Be}(\text{NO}_3)_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
3. $\text{H}_3\text{PO}_4 + 12(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 21\text{HNO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 + 21\text{NH}_4\text{NO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$
4. $2(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 + 46\text{NaOH} \rightarrow 2(\text{NH}_4)_3\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 23\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 22\text{H}_2\text{O}$

此の四つの関係式から当量関係を求めるに, 46 分子の NaOH は 1 分子の P_2O_5 に相当し, 更にこれが 2 分子の BeO に対応する。即ち NaOH 1 分子は P_2O_5 の 1/46 分子又は 1/23 分子 BeO に当量関係が求められる, しかるに N/10-NaOH 1 cc に対応する P_2O_5 は理論的には 0.3088 mg であるが実験的には 0.303 mg を用いる⁵⁾。従って著者は P_2O_5 の対応量と当量である BeO 量を示

* 京都市東山区山科御陵中内町

すのに $N/10$ -NaOH 1 cc の対応量を 0.1097 mg の理論値によらず実験値 0.107 g を採用した。

実 験 例

回数	使用した BeO (mg)	$N/10$ NaOH (cc)	$N/10$ H_2SO_4 (cc)	求めた BeO (mg)
1	5.8	60	6.36	5.79
2	5.8	60	6.35	5.79
3	2.9	30	3.20	2.89
4	2.9	30	3.19	2.89
5	2.9	30	3.18	2.89

注意 1. Be と共存する Fe^{3+} , Al, Ni, Co, Mn 等は第 10 報のエーテル法併用の H_2S 法で分離後間接分析法を行う必要がある。

2 一旦生じた $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12 MoO_3 \cdot HNO_3 \cdot 2H_2O$ は中性の 1% KNO_3 でよく洗滌し誤差の根源を除去することが肝要である。

II オキシシ定量によるベリリウムの間接容量分析法

第 14 報 IV の如くベリリウムを $BeNH_4PO_4 \cdot 4H_2O$ となし、これを稀 HNO_3 に溶解させ、更に Berg⁶⁾ に従って $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 液とオキシシ塩酸液より熱時 (70°C) オキシシ-隣-モリブデン酸塩 $[3(C_6H_7ON) \cdot H_7(Mo_2O_7)_6 \cdot 2H_2O]$ となし、これを HCl 溶解液に溶解し、生じたオキシシを KBr 添加の許に標準 $KBrO_3$ を加え、更に KI の添加の後生ずる沃素を標準 $Na_2S_2O_3$ で滴定する⁷⁾。間接法によったが、各測定値は平均 0.3~0.5% 過少の誤差を生じた。BeO として 10 mg 以上含有試料液は誤差が 4%~7% と増大し間接法は利用し得ない。実験法は次の如くである。Be(NO_3)₂ 液 10 cc (BeO として 9.8 mg に相当する) に 2% HNO_3 30 cc 並に 10%(NH_4)₂ HPO_4 20 cc を加えメチルオレンジ液 5 滴を加え指示薬とし 2.5% NH_4OH を以てアルカリ性となし重湯煎上で沸騰状態で 2 時間加熱し、生じた $BeNH_4PO_4 \cdot 4H_2O$ を濾取してから中性の 2% NH_4NO_3 で洗滌し、これを塩酸溶解液 (比重 1.17 の HCl 20 cc 及び 96% アルコール 40 cc 並に水 40 cc の混液) を以て溶解する。次で 10%(NH_4)₆ Mo_7O_{24} 16 cc 並にオキシシ塩酸液 (6 g オキシシを濃 HCl 10 cc に溶解し水で 100 cc とする) の 30 cc を加え重湯煎上に 70°C で 30 分加熱し、生ずるオキシシ-隣-モリブデン酸塩 $[3(C_6H_7ON) \cdot H_7(Mo_2O_7)_6] \cdot 2H_2O$ を 1 時間放置して濾別する。此際濾液の pH 値は 6.5~6.7 である。洗滌は NH_4OH で中和した 1% NH_4NO_3 の 6 cc 以内で洗滌し、塩酸溶解液 60 cc を加え 80°C で溶解し、1% インジゴカーミン水溶液 5 滴を加え 1.5 g KBr を添加後、 $N/10$ $KBrO_3$ ($F=0.9845$) 52 cc を加え溶液が微黄色を呈するに至らしめ、次で KI 1 g を添加暫時放置するにオキシシの沃素添加体と推定される赤褐色沈澱を生ずる故、 $N/10$ - $Na_2S_2O_3$ ($F=1.003$) を加えて一旦溶解せしめてから澱粉を指示薬として更に滴定する。此際の当量を次の関係式で示す。

- $Be(NO_3)_2 + 2HNO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + 3NH_4OH + 1\frac{1}{2}H_2O \rightarrow BeNH_4PO_4 \cdot 4H_2O + 4NH_4NO_3$
- $BeNH_4PO_4 \cdot 4H_2O + 3H^+ \rightarrow H_3PO_4 + NH_4^+ + Be^{2+} + 4H_2O$
- $3C_6H_7ON + H_3PO_4 + 12MoO_4^{2-} + 16H^+ + 4H_2O \rightarrow$

此等の関係式からオキシシ 3 分子は隣酸 I 分子に対応し、更に BeO 1 分子に対応する。従って $Na_2S_2O_3$ 1 分子は $KBrO_3$ 1 分子に対応し、更に 1/4 分子のオキシシ又は 1/12 分子の BeO に対応する。それ故 $N/10$ $KBrO_3$ 1 cc = 0.208 mg BeO となる。

実 験 例

回数	検液 (cc)	$N/10$ $KBrO_3$ (cc)	$N/10$ $Na_2S_2O_3$ (cc)	求めた BeO (mg)	誤 差 (mg)
1	10	52	4.38	9.77	-0.03
2	10	52	4.41	9.77	-0.03
3	10	52	4.44	9.77	-0.05
4	10	52	4.46	9.76	-0.04
5	10	52	4.48	9.75	-0.05

注意 1. オキシシ-隣-モリブデン酸塩の洗滌は多量の NH_4NO_3 液を用いてはならぬ。然らざれば洗滌を損失し易い。

2. 珪酸も同様オキシシ-珪素-モリブデン酸塩となり誤差を増大するから共存は避ける必要がある。

III 塩化物、プロム酸塩によるチタンとベリリウムの分離定量法

既に 1922 年において L. Moser, J. Irányi⁸⁾ は Al, Fe, Be 塩を含有する溶液より本法を利用してチタンを $TiO(OH)_2$ として他金属より分離出来るとなし、後これが進展をはかった⁹⁾。著者はこれを検討せる結果、大体において文献記載の如くに運営されることを知ったが Mn 共存においては加水分解を受ける際に多少 $Mn(OH)_2$ を生じこれが $TiO(OH)_2$ 中に吸着されて来るがため、 TiO_3 としてチタンを定量する際はこれが過大値を取って完全分離が困難である。その詳細は実験の部に述べることにした。

実 験 の 部

硫酸チタン溶液 10 cc (TiO_3 として 0.0623 g に当る) を試料となし、これに硝酸ベリリウム液 10 cc (BeO として 0.0482 g に当る) と加里明礬液 10 cc (Al_2O_3 として 0.0546 g に当る) 並に $Ni(NO_3)_2$ 液 10 cc (NiO として 0.0516 g に当る)、 $FeCl_3$ 液 10 cc (Fe_2O_3 として 0.0632 g に当る) 及び $MnSO_4$ 液 10 cc (MnO として 0.0432 g に当る) を合併した溶液に 10% Na_2CO_3 を溶液が僅かに濁濁を生ずる程度に加えて殆んど中和し、次で 10% HCl を滴加して再び溶解させ 1.5 mol NH_4NO_3 60 cc 並にメタノール 40 cc を加え沸騰する迄溶液を加熱する。此間 30 分乃至 45 分間を要する。此処に生じた $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Be(OH)_2$, $TiO(OH)_2$ を濾取する。 $Fe(OH)_3$ 中に $Mn(OH)_2$ を吸着する恐れがあるから沈澱物を一旦 HCl に溶解し、念のために再沈澱法を行なって、溶液中に溶存させる¹⁰⁾。かくして精製した Al,

Fe³⁺, Be, Ti の水酸化物の沈澱は 3 N-HCl 少量に溶解せしめる, 次でメチルオレンジ液 5 滴を加え 3 N-NaOH を滴加して中和し溶液が黄色を呈するに至らしめる。此時の液性は大約 pH 値 4.2 附近である。此際 K₂SO₄ を 1.5 g, KBrO₃ 2.3 g を加え水を以て全容を 250 cc となし, 時計皿を以て蓋をなし 25 分間沸騰状態で加熱するに加水分解作用によって TiO(OH)₃ が沈澱する。濾液に Al, Fe, Be が移行する。濾別した TiO(OH)₃ は熱湯で分離後洗滌して 120°C で 1.5 時間乾燥して電気戸で 20 分間強熱して TiO₂ として定量する。既述の TiO(OH)₃ の濾液に洗液は合併し一旦濃縮して全容を 10 cc となし 3 N-NaOH を沈澱を生じない程度に加えてから更に 3 N-HCl を滴加しメチルオレンジに対して酸性とする。この溶液に常温で H₂S を 20 分間導入してから NH₄Ac の結晶を 3.5 g 加え次で 2 N-HAc 30 cc + 2 N-NH₄Ac 70 cc の混液を全溶液量の約 1/3 加えて液性を pH 値 5.0 附近に調節し, 更に H₂S を導入して FeS を沈澱させ, 一旦濾過し前記 HAc と NH₄Ac の混液少量で洗滌する。濾液に洗液を合併し重湯煎上でブロム水を少量加えて H₂S を駆逐するため 30 分間加熱する。次で溶液を濃縮する目的と残存するブロムを除去するために更に加熱を続け蒸発し溶液を 80 cc 程度にする。次に此溶液について先づオキシシ法¹²⁾によって Al を分別し, その濾液より Be を定量した。即ちこの溶液に 0.05% ブロムクレゾールパープル液 5 滴を加え更に 2 N-NH₄Ac 45 cc と 1.5 N-NH₄OH を溶液が紫色を呈する迄加える。次で 3% オキシシ溶液 (2 N-HAc に溶解する) 25 cc を加え 60°C で重湯煎上で 15 分間加温し, 此間 2 N-NH₄Ac 35 cc を加え更に沸騰状態で 10 分間静置し, 生ずる Al(C₆H₅NO)₃ を濾別し, これを中性 1% NH₄NO₃ で洗滌する。濾液並びに洗液を合併して一旦蒸発乾燥し, 濃 H₂SO₄ 10 cc と濃 HNO₃ 10 cc を加えて加熱し SO₃ の白煙を生ずるに至らしめる。此処に得た蒸発残渣を水 60 cc に溶解させ NH₄NO₃ 3.5 g を加え重湯煎上において 10 分間加温してから溶液の温度が 40°C 附近になる迄冷却し, ブロムチモールブリュウ液 3 滴を加え 1.5 N-NH₄OH を溶液が青変する迄加え析出する Be(OH)₂ を濾別後前述の NH₄NO₃ 洗液で洗滌し 110°C で 2 時間乾燥し熱灼して BeO として定量する。

回数	TiO ₂ 実験値 (g)	誤 差 (g)	BeO 実験値 (g)	誤 差 (g)
1	0.0620	-0.0003	0.0480	-0.0002
2	0.0624	+0.0001	0.0479	-0.0003
3	0.0619	-0.0004	0.0478	-0.0004
4	0.0620	-0.0003	0.0484	+0.0002
5	0.0621	-0.0002	0.0485	+0.0003
6	0.0625	+0.0002	0.0480	-0.0002

本定量法においては TiO₂ として ±0.4%, BeO として ±0.8% の誤差がある。原報⁹⁾ は Mn の影響を論じているが著者は Moser 及び Singer¹⁰⁾ によって行われた NH₄NO₃ 法によって Al, Fe³⁺, Be, Ti から Mn を分別する方法によりこれが影響を避けた。

IV 硫化重湯法による Al と Be の相互分離法

金属を硫化物として沈澱せしめベリリウムより分離し得ることは文献にその数例が示されている^{12, 13, 14)}。著者は Be の定量に此方法を採用したが, その難点は, 一旦ベリリウムを錯陰イオンとして溶存せしめて NH₄Cl より水酸化物として析出せしめるのに不完全であることと鉄含有の場合, 生ずる FeS がコロイドとなり溶存しエーテル法で除去する手段を必要とする等のため実用性ありとは考えられない。

実験の部

1. Fe, Al 共存時の分離定量

Be(NO₃)₂ 液 10 cc (BeO として 0.0562 g に当る) と Fe₂(SO₄)₃ 液 10 cc (Fe₂O₃ として 0.0516 g に当る) 及び Al₂(SO₄)₃ 液 10 cc (Al₂O₃ として 0.0634 g に当る) の混液に 5 N-Na₂S 25 cc 並びに 5 N-NaOH 35 cc 乃至 40 cc を加え重湯煎上で 15 分間加温後, 生じた FeS を濾別する。濾液に NH₄Cl の結晶を充分飽和させベリリウム酸塩並びにアルミン酸塩を熱時 Al(OH)₃ と Be(OH)₂ として析出させる。然るに溶液中になおコロイドとなつて Be 並びに Fe が逸出するから溶液に 5 N-HCl を加え加熱して溶液を濃縮する。一方 Al(OH)₃ 並びに Be(OH)₂ を同様にして HCl 処理して前述の塩酸溶液に合併し Rothe¹⁵⁾ により Fe 分を除去する操作を 5 回行なつてエーテル層を分取する。塩酸酸性水溶液は加温してエーテルを除き, 溶液を濃縮後 5 N-NaOH で中和し pH 6.8 附近となし, オキシシ液 (2 N-HAc に溶解せるもの) より飽和 NH₄Ac 液添加の下で 60°C に加温して Al(C₆H₅ON)₃ を析出させて濾別し, 濾液より得たる Be(OH)₂ は第 1 報の如く中性 1% NH₄NO₃ で洗滌してから 115°C 附近で 2.5 時間乾燥し熱灼して BeO として定量する。

回数	BeO 実験値 (g)	誤 差 (g)	Al ₂ O ₃ 実験値 (g)	誤 差 (g)
1	0.00560	-0.0002	0.636	+0.0002
2	0.00558	-0.0004	0.637	+0.0003
3	0.00558	-0.0004	0.638	+0.0004
4	0.00559	-0.0003	0.635	+0.0001
5	0.00557	-0.0005	0.637	+0.0003

本定量操作では誤差は BeO として平均 -0.4% であり, Al₂O₃ においては +0.4% である。即ち Be は過少の結果を示した。

2. Fe, Mn, Al, Ca, Mg 共存時の分離定量

Be(NO₃)₂ 液, Fe₂(SO₄)₃ 液並びに Al₂(SO₄)₃ 液各 10 cc (何れも既述のもの) と Mn(NO₃)₂ 液 10 cc (MnO として 0.0428 g に当る) 並びに CaCl₂ 液 10 cc (CaO として 0.0482 g に当る) 及び MgSO₄ 液 10 cc (MgO として 0.0528 g に当る) の混液に結晶 Na₂CO₃ 4.5 g を加え更に 5 N-NaOH 45 cc, 5 N-Na₂S 40 cc を加えて重湯煎上で 15 分間加温する。此際 FeS, MnS, CaCO₃, MgCO₃ を沈澱として捕捉し, 溶液中にベリリウム酸塩及びアルミン酸塩が止まる。此等沈澱物を濾別し, 少量の Na₂S を含む水で洗滌する。濾液並びに洗液を合併し NH₄Cl を飽和させ重湯煎上で 30 分間加熱し Be(OH)₂ と Al(OH)₃ を析出させる。然し溶液中に微量の Fe 分

回数	BeO 実験値 (g)	誤 差 (g)	Al ₂ O ₃ 実験値 (g)	誤 差 (g)
1	0.0559	-0.0003	0.0637	+0.0003
2	0.0560	-0.0002	0.0637	+0.0003
3	0.0558	-0.0004	0.0636	+0.0002
4	0.0558	-0.0004	0.0636	+0.0002
5	0.0559	-0.0003	0.0638	+0.0004
6	0.0557	-0.0005	0.0637	+0.0003

と Be が残存するから溶液を 6 N-HCl で酸性にして濃縮し、これに前記 Al(OH)₃, Be(OH)₂ を 6 N-HCl に溶解せるものを加え、更に加熱濃縮してから分液漏斗に分取し、Rothe法¹³⁾により塩酸、エーテル混液で鉄分を除去しその分離液について第1節の方法により Al 並びに Be を夫々定量した。

本定量法は、Mn は硫化物として分離出来るが Fe は不完全でエーテル法併用の必要がある。BeO としては誤差は大約 -0.5% であり、Al₂O₃ は +0.4% 弱である。本定量法について考察するに Na₂S 法による方法は定性分析法には用いられる余地があるが定量分析には都合よく行かない。これは FeS が溶液中に移行するのとベリリウム酸塩が NH₄Cl によって Be(OH)₂ となるのが不完全であることに基づくと推察され、従って本法は種々の分離法を併用する手速な操作法を採択するの止むなきに至った。

終りに臨み御指導下されし京都大学、石橋雅義教授に深謝し、御激励下された京都薬科大学藤井学長に御礼申

上げる。

文 献

- 1) B. Bleyer, A. Moormann : *Z. Anal. Chem.*, **51**, 360 (1921).
- 2) W. Iwanow : *J. Russ. Phys. Chem. Ges.* **46**, 419 (1914).
- 3) B. S. Evans : *Analyst*, **60**, 291 (1935).
- 4) 石橋雅義 : 定性分析実験法, 134 (1949). 富山房
- 5) 石橋雅義 : 基礎容量分析法, 上巻 208 (1949) 富山房
- 6) R. Berg : *Z. Angew. Chem.*, **41**, 619 (1928).
- 7) K. Scharrer : *Biochem. Z.*, **211**, 444 (1933).
- 8) L. Moser, J. Irányi : *Monats Chem.*, **43**, 663, (1923).
- 9) L. Moser, K. Neumyer, K. Winter : *Monats Chem.*, **55**, 85 (1930).
- 10) L. Moser, J. Singer : *Monats Chem.*, **48**, 673 (1927).
- 11) H. B. Knowles : *Bur. Stand. J. Res.*, **15**, 87 (1935).
- 12) G. Vortmann, A. Metzl : *Z. Anal. Chem.*, **44**, 525 (1905).
- 13) Moser, List : *Monats. Chem.*, **51**, 181 (1929).
- 14) R. Lieber : *Qualitative Chemische Analyse*.
- 15) J. Rothe : *Stahl Eisen* 1910, 640.

(岐阜大学工学部*, 名古屋大学工学部**) (昭和29年2月17日受理)

ジチゾンによる快削鋼中の鉛の定量方法

吉 森 孝 良・平 野 四 蔵

Determination of Lead in Steel by the Dithizone Method

TAKAYOSHI YOSHIMORI and SHIZO HIRANO

(Faculty of Engineering, Gifu Univ.; Faculty of Engineering, Nagoya Univ.)

Simplified procedures for colorimetric and volumetric determination of lead in steel were investigated by use of dithizone method. The separation of lead in large amount of iron was effected by the following procedure: 0.1~0.3 g sample was decomposed with HCl-H₂O₂ or H₂SO₄-HNO₃ mixture, the oxidizing agent was boiled off, NH₄OH added until the solution remained slightly acid, reduced with NH₂OH-HCl, Rochelle salt added, made alkaline with NH₄OH, then treated with KCN to convert the iron as a complex salt, in which all the Fe⁺⁺⁺ was converted to Fe⁺⁺, the solution was heated on a water bath until it turned clear yellow, cooled to room temperature, the lead was extracted with dithizone-CCl₄ solution and the lead in CCl₄ layer was estimated by colorimetric or extractive titrimetric method. The estimation of lead in steel by this method could be made in 20 to 40 minutes.

(Received February 17, 1954)

快削鋼中に含有される少量の鉛の定量方法としてすでに種々の方法が研究されている¹⁾。それらはいずれも鉛を硫化鉛或いは硫酸鉛として大量の鉄から分離した後各種の方法で鉛を定量しているが、どの方法によっても定量には長時間を要し、操作も複雑である。

微量の鉛の定量法としては、ジチゾン法が甚だよく研究され²⁾、よい方法であると考えられるが、この方法によるときは、第2鉄イオンのジチゾン酸化作用を防ぐために、塩酸ヒドロキシルアミンとシアン化カリウムとを用いて鉄をフェロシアン錯塩とするか、クペロンを用いて鉄を沈澱させ、これをクロロホルムに溶解して抽出分離する方法等が用いられている。前者によると、約 130

* 岐阜県稲葉郡那加町 ** 名古屋市中種区