(東京工業大学分析化学教室*) (昭和30年12月17日受理)

金属チタン中の塩化物の光度定量

岩崎 岩次・田代 岬・小沢竹二郎

Photometric Determination of Chloride in Metallic Titanium

IWAJI IWASAKI, TAKASHI TASHIRO, and TAKEJIRO OZAWA

(Department of Analytical Chemistry, Tokyo Institute of Technology)

Many reports have been published on the quantitative determination of chloride in metallic titanium but no report has been found on a quantitative determination of a minute amount of chloride in titanium metal samples suitable for rapid analysis. The authors applied a photometric method of using ferric alum and mercuric thiocyanate reagents for the determination of chloride in titanium metal and the decomposition of the sample is effected by use of a fusion method with sodium or potassium hydroxide, or a solution method with the use of hydrogen fluoride. The results of quantitative determination of samples containing above 0.01 % chloride by fusion method with the use of sodium hydroxide or solution method with the use of hydrogen fluoride were satisfactory and the time required for the analysis was 60~80 minutes. In general, the fusion method with the use of potassium hydroxide gave lower value with larger errors and it was somewhat less accurate than those of the fusion method with the use of sodium hydroxide or the solution method with hydrogen fluoride.

(Received, December 17, 1955)

緒言

これまで報告された金属チタン中の Cl^- の定量法では、試料の分解は H_2SO_4 , HF またはこれらの混合物等が使用されている。また定量法は得られた溶液に AgNO_3 溶液を加えて Cl^- を AgCl として沈澱させ、その重量よりする直接重量法¹⁾のほか AgCl の沈澱を KCN 溶液に溶解し、その中の Ag を電解定量する間接重量法²⁾, あるいは AgCl の沈澱を NH_4OH に溶解し、これに KI 溶液を加えて AgI の沈澱に変じて後この沈澱が溶解し終るまで KCN 標準溶液で滴定する間接滴定法³⁾, Cl^- 多量の場合には Volhard 法等が用いられている。そのほか AgCl による直接比濁法⁴⁾, AgCl の沈澱を NH_4OH に溶解し、これに Na_2S 等を加えて Ag_2S の懸濁液に変じて比色する間接比色法^{5,6)} 等もある。これらの中で最後の方法は極めて低濃度 (金属チタン中 0.001 % Cl^-) でも正確に定量し得る優れた方法とされている。しかしこの方法は一度 AgCl の沈澱をこし分けるのであるから、微量の Cl^- の場合には AgCl の沈澱の熟成に長時間放置する必要があり、迅速法には適しない。迅速法として利用し得る Volhard 法は微量の Cl^- には適せず、 AgCl 比濁法は再現性に問題がある。

著者等は金属チタン中の Cl^- を迅速に定量するためにまづ試料の分解には従来の HF 分解法のほか NaOH または KOH による熔融法を試み、定量には Cl^- を AgCl に変ずることなく、鉄明パンとロダン水銀試薬を用いて直ちに定量する直接光度定量法^{8,9)} を応用した。その結果 HF 分解法, NaOH 熔融法では金属チタン中の Cl^- (0.01 % Cl^- 以上) を約 60~80 分間で ± 5 % 程度の正確さで定量することが出来た。これらに比較して KOH 熔融法は幾分劣っている。

* 東京都目黒区大岡山

NaOH 熔融法

装置および試薬

遠心沈澱器 (3000 rpm), 日立信電光度計

粒状 NaOH (特級), 70 % HClO_4 (特級), TiO_2 , 最純 TiO_2 を精製した Cl^- を含まぬもの, 鉄明パン試薬, 特級 $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ 6 g を 100 cc の特級 70 % HClO_4 に溶解する^{8,9)}, ロダン水銀試薬 0.3 g の $\text{Hg}(\text{NCS})_2$ を特級品を蒸溜精製した $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 100 cc に溶解する。 KCl 標準溶液, 特級 KCl 2.1026 g を溶解して 1 l とし 1 mg Cl^-/cc の原液を調製し、適当にうすめて用いる。なお蒸溜水は普通の蒸溜水にアルカリを加えて硬質ガラス蒸溜器で再蒸溜したものを使用する。

操作 試料 0.1 g をニッケルルツボに採りこれに粒状 NaOH 1.0 g を手早く上皿天秤ではかって加え、ふたをした後注意して徐々に加熱熔融し、最後にルツボの底部が暗赤熱となる程度に加熱する。分解完了後 (気泡の発生のやむ点, 約 15 分) 冷却し、内容物に水 5 cc を加えて溶解し、小型遠心沈澱管に移し、遠心沈澱して上澄液を傾瀉して保存する。沈澱管中の残渣にさらに水 2 cc を加えてよくかきまぜ、再度遠心沈澱させて上澄液を前に保存しておいた上澄液に加える。これに 70 % HClO_4 2.7 cc (1 g の NaOH と当量) を加えて中和し、水で全容を 10 cc とする。(このとき濁を生じたら次の鉄明パン試薬を加えてから湯浴中で温めて溶解する) これに鉄明パン試薬 2.0 cc とロダン水銀試薬 1.0 cc を加えてよくふりまぜて発色させ、10 分後に濾光板 c を用い約 460 m μ の波長で吸光度を測定する。この操作中の主な反応は

で FeNCS^{2+} による橙色の吸光度を測定し、あらかじめ作製した検量線を用いて Cl^- の量を求める。所要時間は約 60 分である。

実験 1. NaOH 中の Cl^- の含有量

NaOH 中には Cl^- の存在が予想される。本法では NaOH は固体のまま使用するから各粒によって Cl^- の含有量に差があれば使用出来ない。また NaOH は吸湿性が強いから 1.0 g を手早く上皿天秤ではかりとる必要がある。従って 1.0 g ずつとっても、その各々に多少の重量差があるから塩素含有量の多いものではこの採取量の差が実験結果に大きく影響する。このようなことからなるべく塩素含有量の少ないものでなくてはならぬ。このことは塩素含有量の多い試料の場合特に重要である。

NaOH 中の Cl^- 量を決定するため、先ず Cl^- を含まぬ NaClO_4 を作り、これに既知量の Cl^- を加えて検量線を作り、これを用いて NaOH 中の Cl^- を求めた。その方法は NaOH (特級) 10 g を少量の水に溶解し、冷却後 70% HClO_4 約 30 cc を加えて十分酸性とし、これを蒸発して白煙を発生させて存在する可能性のある Cl^- を HCl として完全に除去した後 50 cc にうすめる。この溶液を 5 cc (1.0 g NaOH 相当量) ずつ採り、この各々に KCl 標準溶液を用いて既知量の Cl^- (0~150 γ) を加えて後水で 10 cc にうすめ、上に記した操作によって発色させて、これを 10 mm の吸収セルに採り吸光度を測定して検量線を作製する(第 1 図)。第 1 図の検量線は $\text{Cl}^- = 0$ で吸光度 = 0.36 であるがこれは試薬中の Cl^- とこの方法のブランクの色である⁸⁾。

第 1 図 過塩素ナトリウムの存在における Cl^- の検量線

つぎに NaOH 1.0 g を上皿天秤ではかり、70% HClO_4 2.7 cc と水を加えて 10 cc とし検量線作製の時と同様にして発色させて吸光度を測定して第 1 図の検量線によって 1.0 g の NaOH 中の Cl^- 含有量を求めた結果は第 1 表の如くである。

この結果には多少のばらつきはあるが、これは NaOH の秤量の誤差もかなりあるから、各試薬瓶についてはその中の各粒の Cl^- 含有率はほぼ一定と見なしてよい。

第 1 表 NaOH 中の Cl^- 量

NaOH 試薬 A $\gamma\text{Cl}/\text{g}$	NaOH 試薬 B $\gamma\text{Cl}/\text{g}$
16	36
17	35
16	36
18	36
16	37
平均 16.5 (0.0017%)	36.0 (0.0036%)

上の A, B は製造所の異なる特級品であるが、製造所の異なるものではかなり差があるようである。適当な特級品を選べば Cl^- 含有率は規格の許容量よりもはるかに低く、チタン中の 0.01 %程度以上の Cl^- の定量に対しては特に精製の必要を認めないが、使用前に定量することは必要である。

実験 2. 検量線の作製

定量に使用する粒状 NaOH を 1.0 g ずつ採り、これに KCl 標準溶液を加え(0~250 γCl^-)、更に 70% HClO_4 2.7 cc を加え水で全容を 10 cc とする。これを前記の操作に従って発色させ、10°C、20°C、および 30°C で吸光度を測定した結果を第 2 図に示す。曲線に見られるように温度の上昇と共に吸光度は僅かずつ増加するから、なるべく温度を一定にして測定する必要がある。

第 2 図 NaOH 熔融法による Cl^- 定量の場合の検量線

実験 3. 合成試料中の Cl^- の定量

精製した Cl^- を含まぬ TiO_2 0.17 g (0.1 g Ti 相当量) に KCl 標準溶液の一定量 (0~250 γCl^-) を添加し、これを蒸発乾涸した後、NaOH 1.0 g を加えて前記の操作に従って処理し 30°C で測定した吸光度および第 2 図の検量線を用いて Cl^- 量 (ブランクの値を差引いたもの) を求め第 2 表の結果を得た。

実験 4. 金属チタン中の Cl^- の定量

スポンジチタンおよびインゴットチタン各 2 種の試料につき前記の操作に従って処理し 20°C で測定した吸光度 (実験番号 4, 5 は 10°C) および第 2 図の検量線を用いて求めた Cl^- 量を第 3 表に示す。

これらのうち実験番号 3 および 14 では試料 0.50 g を

第2表 合成試料中の Cl^- の定量結果

Cl ⁻ 添加量 (γ)	吸光度 (30°C)			Cl ⁻ 定量値 (γ)		
	実 測 値	平 均	定 量 値	平 均	定 量 値	平 均
0(NaOH だけ)	0.088	0.089	0.089	0	1	1
0(NaOH + TiO_2)	0.090	0.090	0.090	1	1	1
5	0.108	0.103	0.106	6	4.5	5
10	0.115	0.115	0.115	10	10	10
20	0.144	0.139	0.142	21	20	21
50	0.198	0.199	0.199	49	50	50
100	0.256	0.259	0.258	95	98	97
150	0.314	0.320	0.317	147	152	150
200	0.359	0.366	0.363	198	204	201
250	0.399	0.395	0.397	248	244	246

第3表 金属チタン中の Cl^- の定量結果

試 料	実験 番号	試 料 採取量 (g)	吸光度	Cl ⁻ 量		
				(γ) 実測値	(%) 平均	(%) 平均
No. 1 スポンジ (約 20 メッシュ)	1	0.100	0.254	86	0.086	
	2	0.100	0.257	88	0.088	0.088
	3	0.50	0.257	440	0.088	
No. 2 スポンジ (約 60 メッシュ)	4	0.101	*0.275	110	0.109	
	5	0.104	*0.284	117	0.112	
	6	0.100	0.291	110	0.110	0.111
	7	0.100	0.294	112	0.112	
	8	0.100	0.295	113	0.113	
No. 3 インゴッ ト	9	0.101	0.131	25	0.025	
	10	0.100	0.131	25	0.025	0.025
	11	0.100	0.130	24	0.024	
No. 4 インゴッ ト	12	0.100	0.112	12	0.012	
	13	0.100	0.115	13	0.013	0.012
	14	0.50	0.113	60	0.012	

採り、NaOH 5g を加えて熔融し 70% HClO_4 13.5cc で中和後その 1/5 を分取して前記の操作に従って発色させたものであり、このように試料を多く採ると所要時間は幾分長くなる。また試料 No. 1, No. 2 ではその 0.5g に水 10cc を加えて 10 分間放置したとき溶出した Cl^- 量は No. 1. では 66 γ Cl^- , No. 2 では 110 γ Cl^- でそれぞれ全 Cl^- 量の約 15%, 20% に当る。

この方法では試料採取量は 0.1g で足りるから、スポンジチタンのように部位によって Cl^- 含有率に差のある試料の各部における Cl^- の分布状態等を知る必要がある場合等に應用するには好都合であろうと考える。また平均の Cl^- 含有率を求める場合は試料を多くとり、これを 10 倍量の NaOH と熔融し、遠心洗浄回数を多くして得られた上澄液を一定容として後分取して定量すればよい。

KOH 熔融法

熔融剤として NaOH 1.0g の代りに 1.4g の KOH を加えて前と同様に熔融する。熔融物は NaOH の場合は灰色であるが KOH の場合は褐色となり、水で抽出して HClO_4 で中和すると KClO_4 と大部分の $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を沈澱するが上澄液は橙色となり Ti の一部分が過チタン酸に変じていることが認められる。 KClO_4 および $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を遠心分離して得られた橙色の溶液は湯浴中で加温しても、その退色に長時間を要するが鉄明バン試薬を

加えてのち加温すると比較的短時間で分解する。もちろんこの時に $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を生ずるから再び遠心分離する必要がある。この $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の残渣は水で遠心洗浄を行いその上澄液を前の上澄液に加え全容を 12cc とし、これにロダン水銀試薬 1.0cc を加えて発色させて吸光度を測定する。

実験 5. 検量線の作製

KOH (33 γ Cl^- /g) を 1.4g 宛採り、少量の水で溶解し、これに KCl 標準溶液の一定量 (0~250 γ Cl^-) および 70% HClO_4 2.7cc を加えて冷却し、生成した KClO_4 の沈澱を遠心分離、洗浄して得られた上澄液を 10cc にうすめ、鉄明バン試薬 2.0cc とロダン水銀試薬 1.0cc を加えて発色させ吸光度を測定して検量線を作る。その結果は第 3 図の如くである。

第3図 KOH 熔融による Cl^- 定量の場合の検量線

実験 6. 合成試料中の Cl^- の定量

NaOH 熔融法の場合と同様にして精製した TiO_2 0.17g をニッケルツボにとり、これに KCl 標準溶液一定量 (0.250 γ Cl^-) を加えて蒸発し、更に 1.4g の KOH を加えて熔融し、上記の操作に従って発色させた後吸光度を測定し第 3 図の検量線を用いて Cl^- の量を求めた結果は第 4 表の如くである。

この結果は何れも添加した Cl^- 量に対して定量値が低く、ばらつきも甚だしい。低値を与える原因は過チタン酸を加温分解する際生ずる $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ によって鉄明バ

第4表 合成試料中の Cl^- 定量結果

Cl ⁻ 添加量 (γ)	吸光度 (17°C)			Cl ⁻ 定量値 (γ)		
	実 測 値	平 均	定 量 値	平 均	定 量 値	平 均
0(KOH だけ)	0.088	0.087	0.088	—	—	—
0(KOH + TiO_2)	0.085	0.088	0.087	—	—	—
10	0.099	0.106	0.103	5	8	7
20	0.120	0.125	0.123	16	18	17
50	0.166	0.156	0.161	48	40	44
100	0.200	0.205	0.203	83	88	86
150	0.243	0.249	0.246	139	146	143
200	0.266	0.275	0.271	173	186	180
250	0.295	0.304	0.300	217	230	223

ン試薬が吸着される結果起る Fe^{3+} の濃度の低下ではないかと考えられる。またばらつきの多くなる原因は熔融の仕方により過チタン酸の生成量に差違があり、従ってこれの加温分解によって生ずる $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の量に差があるため、これに吸着される鉄明パン試薬の量に差を生ずることではないかと考えられる。また NaOH 熔融法の場合と比較すると KClO_4 の生成のみならず、水で抽出した時に残渣として残る $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ は容積が大きい。(これは恐らく熔融した時に K_2TiO_3 , K_2TiO_4 の如き化合物が生じ、水で抽出する時に加水分解して $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を生ずるためであろう) そのため Cl^- の吸着量も多くなるように思われる。これらの理由により KOH 熔融法は NaOH 熔融法と比較して好結果は得られない。

HF 溶解法

装置および試薬

ポリエチレンビーカーまたはポリエチレン試薬瓶(250 cc), 日立光電光度計, 46% HF (特級), 30% H_2O_2 (特級), H_3BO_3 , 1 N KMnO_4 溶液, 濃鉄明パン試薬, $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (特級) 60 g に 70% HClO_4 67 cc を加えて溶解し, この時に生成する NH_4ClO_4 を遠心分離して除いた後 100 cc にうすめる。この溶液は放置すると徐々に鉄塩を晶出するが2週間位の使用にはたえる。ロダン水銀試薬: $\text{Hg}(\text{NCS})_2$ 0.3 g を蒸溜精製した $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 100 cc に溶解する。

操作 試料 1 g をポリエチレンビーカーまたは試薬瓶(250 cc) に採り, 水 15 cc と 46% HF 5 cc を加え放置して溶解する。もしこのとき激しい反応のために温度が上昇して容器が軟化する場合は流水で冷却する。溶解完了後 H_3BO_3 1.0 g を加えふりまぜて溶解し, 30% H_2O_2 を滴下して溶液が過チタン酸の生成により微黄色となるまで酸化し, 次に 1 N KMnO_4 溶液で黄色を消し, 過剰の KMnO_4 で微紅色となる程度とする。過チタン酸の残存は妨害となる。この溶液を 100 cc にうすめ, その 10 cc (0.1 g Ti 相当量) を分取し, これに濃鉄明パン試薬 2.0 cc とロダン水銀試薬 1.0 cc を加え, よくふりまぜて発色させ 10 分後に 10 mm の吸収セルを用い約 460 m μ の波長で吸光度を測定する。全操作に要する時間は 60~80 分である。

この方法では溶解に用いた HF は H_3BO_3 を加えて一応マスクしているが, なお加えた鉄明パン試薬の Fe^{3+} はかなり F^- と錯イオンを生ずるために, NaOH 熔融法で使いたうすい鉄明パン試薬では発色は極めてうすいので, この場合には濃厚な鉄明パン試薬を用いることが必要である。またこの方法で使用する H_2O_2 , KMnO_4 溶液については予め Cl^- 含有量を決定しておいて, 使用量に依りこれを差引く必要がある。著者等の使用した 30% H_2O_2 では 2 $\gamma\text{Cl}/\text{cc}$, 1 N KMnO_4 溶液では 1.5 $\gamma\text{Cl}/\text{cc}$ であった。

実験 7. 検量線の作製

精製した TiO_2 と KCl 標準溶液を用いる。一度灼熱した TiO_2 は HF には溶け難いので次の方法で HF に容易に溶解する $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を調製する。すなわち Cl^- を除去した TiO_2 (実験 3 で用いたもの) 1.7 g を白金ルツ

ボ中で 10~15 g の特級 Na_2CO_3 と熔融し, 冷却後水 50 cc で浸出し, 残渣となった $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を遠心沈澱させ, 上澄液を棄て, 更に水で遠心沈澱, 傾瀉を繰り返して後, 得られた $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ は全部白金皿に移し水 10 cc と HF 50 cc を加えて溶解した後 H_3BO_3 1.0 g を加えて溶解後水で 50 cc にうすめる。この溶液を 5 cc (0.17 g TiO_2 , 0.1 g Ti 相当量) づつとり, それぞれに KCl 標準溶液の一定量 (0~250 γCl^-) を加え後水で 10 cc にうすめる。これに更に濃鉄明パン試薬 2.0 cc とロダン水銀試薬 1.0 cc を加えよくふりまぜて発色させ, 10 分後に 10 mm の吸収セルを用い約 460 m μ の波長で吸光度を測定する。その結果を第 4 図に示す。

第 4 図 HF 溶解法による Cl^- 定量の場合の検量線

実験 8. 合成試料中の Cl^- の定量

金属チタン (0.012% Cl^-) 2.0 g を水 30 cc と HF 10 cc で溶解し, これに 2 g の H_3BO_3 を加えて溶解後, H_2O_2 (1.8 cc) と 1 N KMnO_4 溶液 (0.6 cc) で処理した後, 全容 100 cc とする。この溶液 5 cc (0.1 g Ti 相当量) を分取し, これに KCl 標準溶液一定量 (0~200 γCl^-) を加え 10 cc にうすめて後上記の操作に従って処理して発色させ, 吸光度を測定し, Cl^- 量を求めた結果を第 5 表に示す。

第 5 表 合成試料中の Cl^- の定量結果

Cl ⁻ 添加量 (γ)	吸光度 (19°C)			Cl ⁻ 定量値 (γ)			Cl ⁻ 回収量 (γ)
	実測値	平均値	平均値	定量値	平均	平均	
0	0.096	0.098	0.097	11	12	12	—
10	0.121	0.122	0.122	21	22	22	10
25	0.155	0.156	0.156	37	37	37	25
50	0.207	0.210	0.209	65	66	66	54
75	0.240	0.246	0.243	85	89	87	75
100	0.279	0.279	0.279	113	113	113	101
150	0.333	—	—	163	—	—	151
200	0.385	—	—	215	—	—	203

この結果は NaOH 熔融法と同様満足すべきものと考ええる。

実験 9. 金属チタン中の Cl^- の定量

NaOH 熔融法(実験 4)に使用したものと同一の試料を用い、上記の HF 溶解法によって処理して得られた結果を第 6 表に示す。

第 6 表 金属チタン中の Cl^- の定量結果

試 料	試 料 採取量 (g)	吸光度 (20°C)	Cl ⁻ 定 量 値		
			(γ)	(%)	平均
No1. スポンジ (約 20 メッシュ)	1.00	0.240	860	0.086	0.088
	1.00	0.245	890	0.089	
No2. スポンジ (約 60 メッシュ)	1.00	0.282	1150	0.115	0.112
	1.00	0.275	1100	0.110	
	1.00	0.275	1100	0.110	
No3. インゴッ ト	1.00	0.127	230	0.023	0.024
	1.00	0.130	240	0.024	
No4. インゴッ ト	1.00	0.100	110	0.011	0.012
	1.00	0.102	120	0.012	

この結果は同一試料について比較的ばらつきも少なく、また第 3 表の結果ともよく一致して満足し得られるものと考えられる。

総 括

鉄目パンとロダン水銀試薬による Cl^- の光度定量法を NaOH 熔融で分解した金属チタンの試料溶液、および

HF で分解した試料溶液中の Cl^- の定量に応用して迅速法として満足すべき結果を得た。この方法により金属チタン中 0.01% 以上の Cl^- を 60~80 分で定量することが出来、従来の方法と比較してかなり時間が短縮され、定量結果も満足すべきものと信ずる。KOH 熔融法は調製した試料溶液では一般に低い値を与え、ばらつきも大きく幾分劣っている。

附記。本研究の一部は日本分析化学会第 3 年会(昭和 29 年 10 月)および金属チタニウム工業に関する分析化学討論会(昭和 30 年 5 月)にて講演。

文 献

- 1) J. M. Thompson: *Anal. Chem.*, **25**, 1231(1953)
- 2) J. A. Corbett: *Metallurgia*, **49**, 206 (1954).
- 3) チタニウム No. 12, p5 (昭和 29 年 3 月).
- 4) 北村: 本誌 **3**, 254 (1954).
- 5) チタニウム No. 10, p11 (昭和 29 年 1 月).
- 6) M. Codell, J. J. Mikula: *Anal. Chem.*, **24**, 1972 (1952).
- 7) 三井, 西田: 日本金属学会誌 **17**, A-142 (1953).
- 8) 内海: 日化 **73**, 835 (1952).
- 9) 岩崎, 内海, 小沢: 日本分析化学会第 3 年会講演(昭和 29 年 10 月).

(京都大学理学部*, 大阪府立大学工学部**) (昭和 31 年 1 月 6 日受理)

硫酸錯塩による鉄の吸光光度分析法

モリブデンおよびバナジウムの共存する場合について

石橋 雅義*・重松恒信*・山本勇麓*・田伏正之*・北川豊吉**

Absorption Spectrophotometric Analysis of a Complex Sulfate

Iron as Sulfate complex in the Presence of Molybdenum and Vanadium

MASAYOSHI ISHIBASHI*, TSUNENOBU SHIGEMATSU*, YUROKU YAMAMOTO*,
MASAYUKI TABUSHI*, and TOYOKICHI KITAGAWA**

(*Faculty of Science, Univ, Kyoto, and **Faculty of Eng., Naniwa Univ.)

Fe^{3+} gives a sulfate complex but Mo^{6+} and V^{5+} do not. That the increase in light absorbancy at $300\text{ m}\mu$ by the addition of Na_2SO_4 is attributed to the formation of a complex sulfate of Fe^{3+} and the increase of the light absorbancy is directly proportional to the concentration of Fe^{3+} , provided that the amount of addition of Na_2SO_4 is definite. By applying these facts, the determination of 1~15 p. p. m. of iron is possible when the concentration of coexisting Mo^{6+} or V^{5+} is below 50 p. p. m. or 30 p. p. m. respectively. The determination of iron in Fe-Mo and Fe-V alloys was made by application of differential method but the precision was not very high. The light absorbancy by Mo^{6+} and V^{5+} at $300\text{ m}\mu$ showed a lower value. Accordingly, the estimation of the iron at longer wave length would give better result.

(Received January 6, 1956)

緒 言

先に硫酸酸性溶液における第二鉄の $300\text{ m}\mu$ 附近の吸収帯を利用する鉄の吸光光度分析法について報告した¹⁾。その場合、 Ti^{4+} , Cu^{2+} の外に Mo^{6+} および V^{5+} が $300\text{ m}\mu$ 附近に吸収を示し鉄の定量を妨害した。

* 京都市左京区吉田本町 ** 大阪府堺市百舌鳥東町

Bastian²⁾ は Mo^{6+} , V^{5+} の吸収が H_2SO_4 の添加によってもほとんど変化しないことを利用し, “difference method” によって, これらの妨害から免がれた。我々はその方法を詳細に検討した結果, H_2SO_4 添加によって Mo^{6+} , V^{5+} の吸収スペクトルは少しく変化し, それによる誤差は, これらの元素が多量共存する場合または示差