掩蔽作用に関する分析化学的研究(第5~6報)

田 中 工*

(第5報) その1. スルホサリチル酸を利用した Al^{3+} と Ti^{4+} の分離について

1 緒 言

スルホサリチル酸をもちいアルカリ性溶液中における Al^{3+} , Fe^{3+} および Ti^{4+} などの掩蔽溶液を検討した結果、各イオンとスルホサリチル酸とのあいだに形成される錯塩の錯度に差があることを知り、これを利用して各イオンの分離をおこなった。

2 実験方法および材料

Al^{3+} および Ti^{4+} の混合溶液に 3 M-塩化アンモニウム 15 ml およびスルホサリチル酸を加え 6 N-アンモニウム溶液で pH 9.4 以上のアルカリ性となし、全容積を約 100 ml とする。この溶液を10分間煮沸して Ti^{4+} を加水分解させ暫時放置後濾過する。沈殿は約 20 %硫酸で溶解し、この溶液に 3 M-塩化アンモニウム溶液 15 ml およびスルホサリチル酸約 2.0~3.0 g を加え 6 N-アンモニウム溶液で pH 9.4 以上のアルカリ性にし 10 分間煮沸後濾過する。濾液は先の濾液に加える。沈殿は強熱し TiO_2 として Ti を定量する。 Al^{3+} は濾液に 2 N-酢酸ナトリウム溶液 20 ml を加え約 60°C に加温し、3 %のオキシソ酢酸水溶液を加え、さらに 6 N-アンモニウム溶液を加えて pH 8.5 となし、 Al -オキシソ塩として定量する。ただし、 Al^{3+} が Ti^{4+} より多量存在する場合以外は Ti^{4+} の再沈殿は不要である。

Al^{3+} および Ti^{4+} 試料液ならびにその他の試薬は第1報¹⁾と同様である。

3 実験結果ならびに考察

3.1 Ti の再沈殿をおこなわない場合

上記実験方法に基づいて分離をおこなうにあたって、 Ti の再沈殿をおこなわなかった場合の結果を Tab. 1 および Tab. 2 に示す。すなわち、Tab. 1 においては $Al^{3+} > Ti^{4+}$ の場合、Tab. 2 においては $Al^{3+} < Ti^{4+}$ の場合を示す。

Tab. 1 で明らかなように $Al^{3+} > Ti^{4+}$ の場合は Ti^{4+} の加水分解のときに、 Al^{3+} が Ti^{4+} の沈殿に吸着されて誤差が大きくなり、再沈殿の必要を認めるが、逆の場合すなわち Tab. 2 の場合はこの必要はないことを認めた。

3.2 Ti^{4+} の再沈殿を行う場合

以上の欠点を除くため、 Ti の加水分解物の再沈殿をおこなった結果は Tab. 3 に示すように満足な結果を得た。

3.3 洗滌液の検討

なお再沈殿をおこなわないで洗滌のみで $Ti(OH)_4$ に吸着されている Al^{3+} -錯塩を除去しようと試みたが効果なかった。Tab. 4 にその結果を示す。

Tab. 1

Al			Ti			スルホサリチル酸の量 g
添加量 g	回収量 g	誤差 mg	添加量 g	回収量 g	誤差 mg	
0.0099	0.0100	+ 0.1	0.0098	0.0102	+ 0.4	1.5
0.0792	0.0793	+ 0.1	0.0781	0.0783	+ 0.2	4.0
0.0994	0.0992	- 0.2	0.0976	0.0979	+ 0.3	4.5
0.1491	0.1488	- 0.3	0.1464	0.1468	+ 0.4	6.0
0.0198	0.0186	- 0.2	0.0099	0.0108	+ 0.9	4.0
0.0792	0.0722	- 7.0	0.0400	0.0472	+ 7.2	3.0
0.1197	0.1169	- 2.8	0.0602	0.0627	+ 2.5	4.7
0.0497	0.0470	- 2.7	0.0100	0.0122	+ 2.2	4.5
0.1510	0.1312	-19.8	0.0300	0.0496	+19.6	4.5
0.0994	0.0980	- 1.4	0.0100	0.0118	+ 1.8	6.5
0.1988	0.1835	-15.3	0.0200	0.0355	+15.5	6.5
0.2983	0.2843	-14.0	0.0200	0.0342	+14.2	9.0
0.9941	0.9664	-27.7	0.1972	0.2240	+26.8	6.0
0.9941	0.9690	-25.1	0.0101	0.0362	+26.2	9.0

Tab. 2

Al			Ti			スルホサリチル酸の量 g
添加量 g	回収量 g	誤差 mg	添加量 g	回収量 g	誤差 mg	
0.0099	0.0097	-0.2	0.0198	0.0201	+ 0.3	3.0
0.0397	0.0397	0.0	0.0800	0.0798	- 0.2	3.0
0.0497	0.0493	-0.4	0.0992	0.0996	+ 0.4	3.0
0.0099	0.0098	-0.1	0.0500	0.0498	- 0.2	4.5
0.0198	0.0198	0.0	0.1000	0.0998	- 0.2	4.5
0.0159	0.0154	-0.5	0.1500	0.1507	+ 0.7	4.1
0.0198	0.0192	-0.6	0.1990	0.1996	+ 0.6	3.0
0.0099	0.0100	+0.1	0.1500	0.1494	- 0.6	5.3
0.0198	0.0193	-0.5	0.3043	0.3049	+ 0.6	6.0
0.0099	0.0102	+0.3	0.4959	0.4962	+ 0.3	7.0
0.0099	0.0101	+0.2	0.9918	0.9910	- 0.8	12.0

Tab. 3

Al			Ti			スルホサリチル酸の量 g
添加量 g	回収量 g	誤差 mg	添加量 g	回収量 g	誤差 mg	
0.0994	0.0993	-0.1	0.0492	0.0492	0.0	4.0
0.1197	0.1198	+0.1	0.0602	0.0600	- 0.2	4.7
0.0994	0.0994	0.0	0.0202	0.0204	+ 0.2	4.5
0.1510	0.1508	-0.2	0.0303	0.0301	+ 0.2	"
0.0994	0.0994	0.0	0.0101	0.0104	+ 0.3	5.0
0.1988	0.1990	+0.2	0.0202	0.0200	- 0.2	"
0.1491	0.1488	-0.3	0.0101	0.0100	- 0.1	"
0.9941	0.9950	+0.9	0.1972	0.1968	- 0.4	6.0

* 堺化学工業株式会社：堺市戎島5丁目

Tab. 4

Al			Ti			スルホサリチル酸 の量 g	洗 滌 液
添 加 量 g	回 収 量 g	誤 差 mg	添 加 量 g	回 収 量 g	誤 差 mg		
0.0729	0.0724	-0.5	0.0404	0.0464	+6.0	4.0	熱湯 60 ml
"	0.0701	-2.8	"	0.0424	+2.0	"	5%NH ₄ NO ₃ 同上
"	0.0669	-6.0	"	0.0449	+4.5	"	5%HAc 同上
0.0492	0.0464	-2.8	0.0101	0.0130	+2.9	4.5	熱湯 50 ml
"	0.0453	-2.6	"	0.0132	+3.1	"	5%NH ₄ NO ₃ 同上
"	0.0476	-1.6	"	0.0125	+2.4	"	5%HAc 同上

また Al-スルホサリチル酸錯塩が非常に稀薄になると加水分解するが、それを防ぐために洗滌液に2%スルホサリチル酸溶液を使用すると Ti 沈殿は溶解する。

Tab. 5 にその結果を示す。

Tab. 5

Ti 添加量 g	Ti 回収量 g	誤差 mg	洗 滌 液	スルホサリチル酸 の量 g
0.0496	0.0492	-0.4	熱 湯 100 ml	2.0
0.0189	0.0188	-0.1	同 上	"
0.0496	0.0453	-4.3	2%スルホサリチル酸 100 ml	"
0.0189	0.0177	-1.2	同 上	"
"	0.0187	-0.2	同 上	0.0

よってスルホサリチル酸溶液を洗滌液に使用することはできない。

3・4 Ti 加水分解物に対する検討

スルホサリチル酸を加えることによって Ti⁴⁺ の分解

生成物の性質に、加えない場合と差異を生ずることは興味がある。すなわち、掩蔽されていない Ti⁴⁺ の加水分解物（加熱時）は弱酸にもスルホサリチル酸にも溶解しないが掩蔽溶液からの分解生成物は弱酸に溶解する。後者の沈殿生成物を 110°C で乾燥し（約 25 時間）、これを TiO₂・nH₂O と考え、灼熱して n を測定した結果はほぼ n=2 であることを認めた。ゆえに加熱による加水分解物は TiO₂・2H₂O すなわち、Ti(OH)₄ と考えられる。

4 結 論

Al³⁺ と Ti⁴⁺ との共存溶液をスルホサリチル酸によってアルカリ性時掩蔽した溶液より、それらを分離回収する方法を検討した結果、掩蔽溶液を pH 9.4 以上として煮沸し Ti⁴⁺ を加水分解させて TiO₂・2H₂O として Ti を回収し、その濾液よりオキシソルとして Al³⁺ を回収することによって満足な結果を得た。この際に Al³⁺ が Ti⁴⁺ に比して多量存在するときは Ti⁴⁺ の加水分解を再度繰返せば十分である。

その 2. スルホサリチル酸を利用した Ti⁴⁺ と Fe³⁺ との分離

1 緒 言

その 1. に引続きスルホサリチル酸を利用して Ti⁴⁺ と Fe³⁺ の分離を試みた。掩蔽試薬使用によって Ti⁴⁺ と Fe³⁺ を分離する方法としては従来主に酒石酸法が用いられているが、この方法では酒石酸を破壊したあとでなければ Ti⁴⁺ を定量することができない欠点があるので、Fe³⁺ および Ti⁴⁺ のスルホサリチル酸錯塩を検討することにより迅速な分離方法を確立する目的をもって以下の実験、考察をおこなった。

2 実験方法および材料

Fe³⁺ および Ti⁴⁺ 溶液をそれぞれ 0.1 g 以下含むように加え、その混合溶液に 3 M-塩化アンモニウム 15 ml およびスルホサリチル酸を加え攪拌しながら 6 N-アンモニウム溶液を滴下し、溶液を橙赤色にする。(pH 8.0~9.0)。つぎに室温で硫化アンモニウム溶液を添加し、硫化鉄を沈殿させガラス濾過器 (No. 4) で濾過する。沈殿を稀硫化アンモニウム溶液で数回洗滌し、1 N-硝酸温溶液に溶解する。さらに温湯で洗滌後、この溶解溶液およびその洗液を煮沸して硫化水素を分解逐逐する。溶液が

澄明になれば放冷し、6 N-アンモニウム溶液でアルカリ性となし、Fe³⁺ を Fe(OH)₃ として沈殿させ、以下常法により Fe₂O₃ として定量する。一方硫化鉄を濾別した、Ti⁴⁺ を含む溶液はさらに 6 N-アンモニウム溶液を添加し pH 9 以上にして煮沸し、Ti(OH)₄ を沈殿させ、TiO₂ として定量する。ただし、Ti⁴⁺-スルホサリチル酸錯塩は不安定なため Fe³⁺ を分離する以前において約 30°~40°C 以下に保つ必要がある。

Fe³⁺ および Ti⁴⁺ の試料液は第 1 報¹⁾ と同様である。また硫化アンモニウム溶液は濃アンモニア水 150 ml を水冷しながら硫化水素を飽和させ、さらに 150 ml の濃アンモニア水を加え水で 1000 ml に稀釈する。その他の試薬は前報¹⁾ と同様である。

3. 実験結果ならびに考察

3・1 Ti⁴⁺ 分離時における S²⁻ の影響

Fe³⁺ と Ti⁴⁺ の分離実験をおこなうに当って、まず Ti⁴⁺ 掩蔽溶液を煮沸することによって TiO₂ として回収する際における S²⁻ の障害について硫化水素および硫化アンモニウムを加え、アンモニア性として (pH 8.0~

9.0) 煮沸回収し検討した結果, Tab. 1 に示すようにほとんど影響のないことを認めた.

Tab. 1

添加 の量 g	Ti [スルホサリチル酸] [Ti] モル比	回収 の量 g	誤差 mg	摘 要
0.0438	5	0.0442	+0.4	H ₂ S
0.0876	5	0.0875	-0.1	"
0.0438	5	0.0435	-0.3	(NH ₄) ₂ S
0.0876	5	0.0871	-0.5	"

3.2 Fe³⁺ と Ti⁴⁺ の分離

同一モル濃度の Fe³⁺ と Ti⁴⁺ の共存する混合溶液よりの分離について検討した結果を Tab. 2 に示す.

Tab. 2

Fe			Ti			スルホサ リチル酸 の量 g
添加量 g	回収量 g	誤差 mg	添加量 g	回収量 g	誤差 mg	
0.0091	0.0089	-0.2	0.0088	0.0087	-0.1	1.0
0.0228	0.0231	+0.3	0.0219	0.0222	+0.3	1.0
0.0456	0.0461	+0.5	0.0438	0.0434	-0.4	2.0
0.0684	0.0681	-0.3	0.0657	0.0648	-0.9	3.0
0.0912	0.0931	+1.9	0.0876	0.0848	-2.8	4.0
0.1140	0.1154	+1.4	0.1095	0.1077	-1.8	5.0

硫化鉄は空気酸化されるおそれがあるので濃度が大になるほど誤差が増加するのは当然で、水洗または再沈殿を行わねばならない。再沈殿法は上述の実験法において得た硫化鉄を温 4 N 硫酸に溶解し、煮沸して硫化水素を駆逐し、冷後スルホサリチル酸、塩化アンモニウムを添加してアンモニア水で pH 8.0~9.0 とし、さらに硫化アンモニウムを加え硫化鉄を再沈殿させる。それをガラス濾過器で濾過し、濾液は Ti 回収用溶液に合する。その他の操作は前述のとおりである。再沈殿法によつて得た値を Tab. 3 に示す.

Tab. 3

Fe			Ti			スルホサ リチル酸 の量 g
添加量 g	回収量 g	誤差 mg	添加量 g	回収量 g	誤差 mg	
0.0684	0.0686	+0.2	0.0657	0.0661	+0.4	3.0
0.0912	0.0922	+1.0	0.0876	0.0865	-1.1	4.0
0.1140	0.1148	+0.8	0.1095	0.1098	+0.3	5.0
0.1368	0.1364	-0.4	0.1314	0.1322	+0.8	6.0

うゑに示すように Tab. 2 の値よりは良い値を得たが、比較的誤差が大である。また再沈殿の回数を増すことは溶液の容積が大となり避けねばならないが、その方法により硫化鉄に吸着された Ti を除去する必要がある。一般に Fe³⁺ と Ti⁴⁺ の分離を良くするには試料中の各含有量を 0.1 g 以下に調節することが望ましい。

Tab. 4

Fe			Ti			スルホサ リチル酸 の量 g
添加量 g	回収量 g	誤差 mg	添加量 g	回収量 g	誤差 mg	
0.0456	0.0455	-0.1	0.0219	0.0222	+0.3	1.5
0.0912	0.0920	+0.8	0.0438	0.0443	+0.5	3.0
0.1368	0.1387	+1.9	0.0657	0.0669	+1.2	4.5
0.0228	0.0238	+1.0	0.0438	0.0433	-0.5	1.5
0.0456	0.0466	+1.0	0.0876	0.0874	-0.2	3.0
*0.0684	0.0687	+0.3	0.1314	0.1307	-0.7	4.5
0.0456	0.0474	+1.8	0.0088	0.0090	+0.2	1.5
0.0912	0.0927	+1.5	0.0175	0.0177	+0.2	2.5
0.1368	0.1385	+1.7	0.0263	0.0266	+0.3	3.5
0.0091	0.0095	+0.4	0.0438	0.0427	-1.1	1.5
0.0182	0.0193	+1.1	0.0876	0.0858	-1.8	2.5
*0.0274	0.0275	+0.1	0.1314	0.1304	-1.0	3.5
0.0912	0.0913	+0.1	0.0088	0.0089	+0.1	2.5
0.1368	0.1364	-0.4	0.0131	0.0125	-0.6	3.5
0.0091	0.0091	0.0	0.0876	0.0841	-3.5	2.5
*0.0137	0.0136	-0.1	0.1314	0.1305	-0.9	3.5

Tab. 5

Fe			Ti			スルホサ リチル酸 の量 g	洗 滌 液
添加量 g	回収量 g	誤差 mg	添加量 g	回収量 g	誤差 mg		
0.0912	0.0928	+1.6	0.0876	0.0855	-2.1	4.0	{ (NH ₄) ₂ S 10 ml + H ₂ O 90 ml
0.1140	0.1171	+3.1	0.1095	0.1081	-1.4	5.0	
0.1368	0.1350	-1.8	0.1314	0.1280	-3.4	6.0	
0.0912	0.0913	+0.1	0.0876	0.0879	+0.3	4.0	{ (NH ₄) ₂ S 10 ml + 1M-スルホサリチル酸 + 10 ml H ₂ O 80 ml
0.1140	0.1134	-0.6	0.1095	0.1111	+1.6	5.0	
0.1368	0.1363	-0.5	0.1314	0.1322	+0.8	6.0	
0.0912	0.0907	-0.5	0.0876	0.0888	+1.2	4.0	{ 1M-スルホサリチル酸 + 10 ml NH ₄ OH (pH 8~9) + H ₂ O 90 ml
0.1140	0.1132	-0.8	0.1095	0.1104	+0.9	5.0	
0.1368	0.1350	-1.8	0.1314	0.1329	+1.5	6.0	

Tab. 6

Fe			Ti			スルホサ リチル酸 の量 g	沈 澱 剤	洗 滌 液
添 加 量 g	回 収 量 g	誤 差 mg	添 加 量 g	回 収 量 g	誤 差 mg			
0.0456	0.0471	+1.5	0.0438	0.0419	-1.9	2.0	H ₂ S	H ₂ S 水
0.0912	0.0931	+1.9	0.0876	0.0852	-2.4	4.0	"	"
0.0456	0.0456	+0.9	0.0439	0.0428	-1.0	2.0	"	(NH ₄) ₂ S 水
0.0912	0.0920	+0.8	0.0876	0.0863	-1.3	4.0	"	"
0.0456	0.0475	+1.9	0.0438	0.0464	+2.6	2.0	Na ₂ S	Na ₂ S 水
0.0912	0.0929	+1.7	0.0876	0.0940	+6.4	4.0	"	"
0.0456	0.0483	+2.7	0.0438	0.0492	+5.4	2.0	"	(NH ₄) ₂ S 水
0.0912	0.0941	+2.9	0.0876	0.0965	+8.9	4.0	"	"

つぎに Fe³⁺, Ti⁴⁺ の重量比が異なる場合の実験結果を Tab. 4 に示す。

Tab. 4 によれば (i) Fe³⁺ に比して Ti⁴⁺ の少い場合は Fe³⁺ に多少の正誤差をあたえるが良好な結果を得た。しかし、(ii) Fe³⁺ に比して Ti³⁺ の多い場合は Ti⁴⁺ は硫化鉄と共沈しかなりの負誤差となるため再沈殿をおこなう必要があることを認めた。Tab. 4 において*印は再沈殿法を適用した例である。

3・3 洗滌液の検討

硫化鉄の沈殿洗滌の場合洗滌液の種類による洗滌効果を検討した。その結果は Tab. 5 に示す。

洗滌液にスルホサリチル酸を添加した場合は Fe³⁺ の回収値に負誤差を生ずるが、硫化アンモニウムのみの場合より全体として良好結果であった。

3・4 硫化鉄沈殿剤について

硫化鉄の沈殿剤として硫化アンモニウムのかわりに硫化水素および硫化ナトリウムを使用したが良い結果を得なかつた。Tab. 6 にその結果を示す。

Fe³⁺ のみ存在する場合においては硫化水素による

Fe³⁺ の回収は好成績であつたが、Ti⁴⁺ と共存する場合は Ti⁴⁺ 錯塩の吸着が大きく、良い結果を得なかつた。また硫化ナトリウムをもちいた場合は Na⁺ の吸着が大であるためと考えられる。

4 結 論

アルカリ性溶液中に掩蔽された Ti⁴⁺ および Fe³⁺-スルホサリチル酸錯塩を脱掩蔽して分離回収する方法を検討した結果、掩蔽溶液に常温で硫化アンモニウムを添加し硫化鉄を沈殿させ、濾過により Fe³⁺ を分離したのち常法によつて Fe₂O₃ として Fe を回収する。そして濾液中の Ti⁴⁺-錯塩は煮沸して加水分解し TiO₂ として Ti⁴⁺ を分離回収することにより満足な結果を得た。この際 Fe³⁺, Ti⁴⁺ がともに 0.1g/100 ml 以下が望ましく、Ti⁴⁺ が Fe³⁺ に比し多量存在する場合は再沈殿をおこなうことにより良好結果を得ることができる。

終りに本研究に種々御教示を賜った京大理、石橋雅義教授に感謝するとともに、実験に御助力下さった河合保氏に厚く謝意を表する。

(第 6 報) その1. スルホサリチル酸を利用した Fe³⁺ と Al³⁺ の分離について

1 緒 言

掩蔽作用を利用して Fe³⁺ と Al³⁺ の分離をおこなうことは既報¹⁾ の実験より容易に推測されるが、Al³⁺-錯塩の硫化鉄沈殿への吸着および S²⁻ 共存時におけるオキシソ法による Al³⁺ の分離回収率などについて検討し、Fe³⁺ と Al³⁺ の分離方法を確立するため以下の実験をおこなった。

2 実験方法および材料

Fe³⁺ および Al³⁺ 共存溶液をスルホサリチル酸によつてアルカリ性時掩蔽した溶液に 0.2M スルホサリチル酸溶液、3M 塩化アンモニウム、6N アンモニウム溶液を添加してアルカリ性 (pH 9.0 以上) となし、これに硫化アンモニウム溶液を加えて硫化鉄を沈殿させる。暫時静置または加温したのちガラス濾過器で濾過し、稀硫化アンモニウム溶液で充分洗滌する。沈殿は 6N 塩酸に溶解し S²⁻ を煮沸して分離駆逐したのちアンモニア水で Fe³⁺ を分離し、常法により Fe₂O₃ として Fe³⁺ を定量

する。つぎに Al³⁺ を含む濾液は酢酸ナトリウムを加え pH 約 8.0 となし、2% オキシソアルコール溶液を加え Al-オキシソ塩として Al³⁺ を定量する。

なお本実験に使用の Fe³⁺, Al³⁺ の試料液は既報¹⁾ のとおりであり、かつその他の試薬についても同様である。

3 実験結果ならびに考察

3・1 S²⁻ 共存時における Al³⁺ の掩蔽作用ならびに分離回収について

Al³⁺ 溶液に 3M 塩化アンモニウム溶液 10 ml および 0.2M スルホサリチル酸溶液を加え、アンモニウム溶液でアルカリ性 (約 pH 9.0) としたのち、硫化水素または硫化アンモニウム溶液を加えて常温で静置もしくは加熱して沈殿生成し、すなわち脱掩蔽の可否を検討した。その結果は沈殿生成を認めず、掩蔽作用は妨害を受けなかつた。しかるのち、酢酸により pH を調節し、Al³⁺ のオキシソ塩を沈殿させ Al³⁺ の分離回収率を検討した。その結果は Tab. 1 に示す。

Tab. 1

Al			Al-オキ シン塩生 成時の pH	〔スルホサ リチル酸〕 〔Al〕 モル比	備 考
添加量 g	回収量 g	回収率 %			
0.0184	0.0147	99.33	9.0	5	H ₂ S
0.0247	0.0245	99.19	"	5	"
0.0148	0.0149	100.7	5.5	5	"
0.0247	0.0252	101.2	"	5	"
0.0148	0.0150	101.4	9.0	5	(NH ₄) ₂ S
0.0247	0.0246	99.99	"	5	"
0.0148	0.0150	101.4	5.5	5	"
0.0247	0.0252	102.0	"	5	"

Tab.1 に示すようになら S^{2-} の影響を受けないと考えられる。ただし、酸性側において Al^{3+} を回収する場合は多少の S の析出のために正誤差を与えたものと考えられる。よって Al^{3+} をオキシソ法により掩蔽溶液より分離する際は、スルホサリチル酸および S^{2-} によって影響を受けないことを認めた。

3.2 Fe^{3+} と Al^{3+} の分離

上述の実験法によって Fe^{3+} と Al^{3+} の分離をおこなった結果を Tab.2 に示す。

Tab. 2

Fe			Al			スル ホサ リチ ル酸 の量 g	備考
添加量 g	回収量 g	誤 差 mg	添加量 g	回収量 g	誤 差 mg		
0.0226	0.0232	+0.6	0.0244	0.0229	-1.5	1.5	
0.0113	0.0118	+0.5	0.0122	0.0112	-1.0	1.0	
0.0564	0.0571	+0.7	0.0122	0.0120	-0.2	1.6	
0.0226	0.0229	+0.3	0.0049	0.0046	-0.3	1.0	
0.0056	0.0058	+0.2	0.0244	0.0241	-0.3	1.0	

0.0028	0.0029	+0.1	0.0122	0.0121	-0.1	0.8	
0.0564	0.0566	+0.2	0.0122	0.0121	-0.1	1.6	再沈殿
0.0056	0.0058	+0.2	0.0244	0.0243	-0.1	0.8	"
0.0226	0.0226	0.0	0.0244	0.0242	-0.2	1.5	"
0.0113	0.0114	+0.1	0.0122	0.0120	-0.2	1.0	"
0.0226	0.0234	+0.8	0.0244	0.0231	-1.3	"	加 熱
0.0113	0.0119	+0.6	0.0122	0.0113	-0.9	"	"

Tab.2 によって明らかなように Fe^{3+} の回収率に正誤差、 Al^{3+} の回収率に負誤差をあたえるが、これは硫化鉄に Al^{3+} -錯塩が吸着されることに基づく誤差と考えられ、また Tab.2 に示すように硫化鉄を再沈殿することによってその誤差は小にすることができる。しかし、硫化鉄を加温して沈殿を凝結させ、濾過した際もその吸着による誤差を小にすることはできないことを認めた。

よって Al^{3+} , Fe^{3+} を掩蔽溶液より分離回収する際は Al^{3+} に比し Fe^{3+} の濃度が小さい場合を除き、一般に硫化鉄の再沈殿法を適用することが望ましい。

3.3 その他

Fe の分離回収について硫化鉄の沈殿洗滌液および硫化鉄の沈殿剤などについては前報²⁾と同様である。

4 結 論

Fe^{3+} と Al^{3+} との共存溶液をスルホサリチル酸によってアルカリ性時掩蔽した溶液より、それらを分離回収する方法を検討した結果、掩蔽溶液に硫化アンモニウムを添加し硫化鉄を沈殿させ、 Al^{3+} 溶液より分離する。のち Fe^{3+} は常法により Fe_2O_3 として回収する。濾液および洗滌液より Al^{3+} をオキシソ法として回収する。この場合に留意すべき点は Al^{3+} 錯塩の硫化鉄による吸着であり、これがためにはとくに Al^{3+} に比し Fe^{3+} が多い場合は再沈殿法をおこなうことにより満足な結果を得た。なお Al^{3+} 掩蔽溶液よりオキシソ法で Al^{3+} を回収する際 S^{2-} の存在によって影響を受けないことを認めた。

その 2. スルホサリチル酸を利用した Mg^{2+} と Al^{3+} の分離

1 緒 言

Mg^{2+} と Al^{3+} の共存掩蔽溶液よりそれらを分離回収することを試みた。すなわち、リン酸塩法およびオキシソ法によって Mg^{2+} と Al^{3+} の分離をおこなったが、それぞれスルホサリチル酸添加の分離回収率におよぼす影響を検討した。

2 Mg^{2+} と Al^{3+} の分離

2.1 リン酸塩法による分離

2.1.1 実験方法および材料 Mg^{2+} および Al^{3+} の共存アルカリ性掩蔽溶液より pH 9.0 以上においてリン酸塩を加え $MgNH_4PO_4$ を沈殿させ、常法により $Mg_2P_2O_7$ として Mg を定量する。濾液および洗滌液は合して酢酸酸性となり $AlPO_4$ を沈殿させ Al を定量する。

本実験使用の試薬および試料液は既報¹⁾²⁾と同様である。

2.1.2 実験結果ならびに考察 上記実験方法によって Al^{3+} , Mg^{2+} 共存溶液より分離回収した結果を Tab.1 に示す。

Tab. 1

Mg^{2+} (mg)			Al^{3+} (mg)			スルホサ リチル酸 の量 (g)
添加量	回収量	誤差	添加量	回収量	誤差	
25.1	26.4	+1.3	24.7	23.3	-1.4	3.0
50.2	51.7	+1.5	49.7	47.7	-2.0	"
75.3	77.2	+1.9	74.1	72.4	-1.7	"
35.1	36.2	+1.5	17.3	15.5	-1.8	"
50.2	52.1	+1.9	24.7	22.8	-1.9	"
15.1	17.6	+2.5	29.7	27.6	-2.1	"
25.1	28.0	+2.9	49.7	47.3	-2.4	"

さきに Al^{3+} の掩蔽作用について報告¹⁾したように、リ

ン酸塩によって掩蔽溶液より Al^{3+} を分離回収する際はつねに負誤差の結果をあたえ沈殿剤としては不適当である。しかし本実験においては Al^{3+} 共存時における Mg^{2+} の分離を目的としたが Tab. 1 のように Al^{3+} は Mg^{2+} 塩に吸着共沈し Mg^{2+} 回収値は正誤差を与える。そこでこの場合はじめに掩蔽溶液より Al^{3+} を酢酸々性でリン酸塩として沈殿させ濾液および洗液を合してアンモニアアルカリ性となし Mg^{2+} をリン酸塩として分離回収すると Tab. 2 に示したように負誤差の回収値となり、すなわちアルミニウム塩に吸着する。また Al^{3+} に比し Mg^{2+} が多い場合はやや良い結果を与えるが一般に満足すべき結果は得られなかった。

よってリン酸塩法によって Mg^{2+} と Al^{3+} を分離回収することは吸着共沈などによる誤差が大となり不適当であると考えられる。

Tab. 2

Mg^{2+} (mg)			Al^{3+} (mg)			スルホサリチル酸の量 (g)
添加量	回収量	誤差	添加量	回収量	誤差	
25.1	24.6	-0.5	24.7	24.0	-0.7	3.0
50.2	48.4	-1.8	49.4	47.9	-1.5	"
75.3	72.5	-2.8	74.1	72.1	-2.0	"
30.1	30.0	-0.1	14.8	14.5	-0.3	"
50.2	49.9	-0.3	24.7	24.1	-0.6	"
15.6	14.7	-0.9	29.6	28.8	-0.8	"
25.1	24.1	-1.0	49.4	47.8	-1.6	"

2・2 オキシソ法による分離

2・2・1 実験方法および材料 Al^{3+} および Mg^{2+} の混合溶液にスルホサリチル酸を加え、さらに 3 M 塩化アンモニウム溶液 20 ml および 6 N アンモニア水で弱アルカリ性 (pH 約 9.0) として掩蔽する。つぎに 6 M 酢酸で酸性にし 2 % オキシソ酢酸溶液と 2 M 酢酸ナトリウム溶液を加えて Al -オキシソ塩を沈殿させ、 Al^{3+} を定量する。(ただし、pH 4.2~6.7)。つぎに濾液および洗滌液を合して Mg オキシソ塩を沈殿させ臭素酸カリウム法により滴定して Mg^{2+} を定量する。

本実験に使用した標準溶液および試薬は既報^{1) 3)} と同様である。

2・2・2 実験結果ならびに考察 上記実験方法にもとずいて Al^{3+} と Mg^{2+} の分離を試みた結果 Tab. 3 をに示す。

Tab. 3

Al^{3+} (mg)			Mg^{2+} (mg)			スルホサリチル酸の量 (g)
添加量	回収量	誤差	添加量	回収量	誤差	
14.8	14.9	+0.1	15.0	15.1	+0.1	4.0
24.7	24.6	-0.1	25.1	25.2	+0.1	"
49.4	49.3	-0.1	50.2	50.3	+0.1	"
74.1	73.9	-0.2	75.3	75.2	-0.1	10.0
9.9	9.9	-0.0	5.0	5.0	+0.0	4.0
19.8	19.6	-0.2	10.0	10.1	+0.1	"

49.4	49.3	-0.1	25.1	25.2	+0.1	"
4.9	4.9	+0.0	10.0	10.1	+0.1	"
14.8	14.7	-0.1	30.1	30.1	0.0	"
24.7	24.7	+0.0	50.2	50.3	+0.1	10.0
24.7	24.6	-0.1	5.0	5.0	+0.0	4.0
49.4	49.3	-0.1	25.1	25.2	+0.1	"
4.9	5.0	+0.0	25.1	25.2	+0.1	10.0
9.9	9.8	-0.1	50.2	50.3	+0.1	4.0
49.4	47.5	-1.9	5.2	5.0	+0.2	5.0
98.8	98.5	-0.3	10.0	10.1	+0.1	"
4.9	4.9	0.0	52.2	50.6	+0.4	"
9.9	9.9	-0.0	100.4	99.7	-0.7	10.0

一般にオキシソ法によって Al^{3+} と Mg^{2+} を分離回収するのと同様に上述実験方法によっておこなった結果は Tab. 3 に示すように良好な結果を得た。また Mg^{2+} の回収値に正誤差を生じたのは容量法を適用したためと考えられる。よって当法によって Al^{3+} と Mg^{2+} の分離を試みることは適当であると考えられる。

3 結 論

アルカリ性溶液中に掩蔽されている Mg^{2+} 、 Al^{3+} を分離回収する方法について検討した結果、オキシソ法によってスルホサリチル酸掩蔽溶液より分離回収することが適当であることを認めた。すなわち、それらの共存掩蔽溶液の弱酸性溶液より Al オキシソ塩を沈殿させ、濾液より Mg^{2+} をそのオキシソ塩として分離回収する。このさい添加のスルホサリチル酸の量には無関係であることを認めた。ゆえに当法によって分離することは適当である。

またリン酸塩法により Mg^{2+} と Al^{3+} の分離を試みたが、適当な結果を得なかった。

終りに本研究に種々御教示を賜った京大理、石橋雅義教授に感謝するとともに、実験に御助力下さった河合保氏に厚く謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 石橋雅義, 田中工, 河合保: 本誌, **5**, 609 (1956).
- 2) 田中工: 本誌, 投稿中.
- 3) 田中工: 本誌, **5**, 613 (1956).

文 献

- 1) 石橋雅義, 田中工, 河合保: 本誌, **5**, 609 (1956).

Analytical Studies on Masking Reactions. V. (A). Separation of Al^{3+} from Ti^{4+} by the Use of Sulfosalicylic Acid (B). Separation of Fe^{3+} from Ti^{4+} by the Use of Sulfosalicylic Acid. Takumi TANAKA (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.)

Fundamental requirements for masking Al^{3+} and Ti^{4+} in an alkaline solution of sulfosalicylic acid and the separation of each ion from the masking solution have been investigated. A satisfactory result was obtained by boiling a masking solution

of pH above 9.4 to hydrolyze, Ti^{4+} , and then recovering the Ti^{4+} as $TiO_2 \cdot 2H_2O$ and the Al^{3+} in the filtrate as an oxinate. In the case of a large amount of Ti^{4+} as compared with Al^{3+} , it was necessary to repeat the hydrolysis of Ti^{4+} . In the separation of Ti^{4+} and Fe^{3+} by the use of sulfosalicylic acid, masking of these ions was effected by the use of alkaline sulfosalicylic acid, solution, and the difference in the propensity for forming complex salt possessed by these ions was utilized for their analysis. A satisfactory result was obtained by treating the masking solution with $(NH_4)_2S$ for separating and recovering Fe^{3+} as an iron sulfide, and then by boiling the filtrate containing Ti^{4+} complex salt for the separation of Ti^{4+} . In the case of a large amount of Ti^{4+} as compared with Fe^{3+} , good results were obtained by reprecipitation.

(Received June 22, 1956)

Analytical Studies on Masking Reactions. VI.

(A). Separation of Fe^{3+} from Al^{3+} by the Use of Sulfosalicylic Acid (B). Separation of Mg^{2+} from

Al^{3+} by the Use of Sulfosalicylic Acid.

Separation of Al^{3+} and Fe^{3+} masked by the use of an alkaline solution of sulfosalicylic acid has been investigated, and good results were obtained by treating the solution with $(NH_4)_2S$ for separating and recovering Fe^{3+} as iron sulfide. The Al^{3+} in the filtrate was then separated as an oxinate. In the case of a large amount of Fe^{3+} as compared with Al^{3+} , good results were obtained by reprecipitation. Also, it was found that the presence of S^{2-} had no effect on the separation of Al^{3+} by the oxin method. In the separation of Mg^{2+} and Al^{3+} on an alkaline masking solution, the oxin method was applied to the masking solution of sulfosalicylic acid. The masking solution was made weakly acid, Al^{3+} was precipitated as an oxinate, and Mg oxinate was recovered from the filtrate. The amount of sulfosalicylic acid used in this separation had no relation to the percentage recovery of these ions. The phosphate method was also tested for the separation, but the result was not satisfactory. (Received June 22, 1956)

容量法によるバナジウムの迅速定量法

若 松 茂 雄*

容量法によるバナジウムの定量方法としては一般にバナジウム (V) を硫酸第一鉄アンモニウム標準液で滴定するか、バナジウム (IV) を過マンガン酸カリウム標準液で滴定する方法が用いられている。いずれの方法を採用にしてもバナジウムをあらかじめ所定の原子価に酸化あるいは還元しておくことが必要なのはいうまでもない。しかし実際の試料中のバナジウムを定量する場合は共存成分を分離せず行うのが原則であるから、妨害となる諸成分のあるさいは、これらを妨害しないかたちにとどめ、バナジウムのみを所定の原子価に調整しなくてはならない。従来方法ではこのために種々複雑な操作を規定している^{1,2)}が、筆者がすでに指摘³⁾したように、いずれも完全には目的を達していないようである。

筆者は迅速分析の立場から、こうした問題のある予備的な操作を省略し、誤差の生ずる原因を除くとともに操作を迅速化する方法について研究した。そしてさきに鉄鋼中のバナジウムを定量する方法として、試料を過塩素酸で分解しききつづき加熱してバナジウムを酸化し、硫酸

第一鉄アンモニウム標準液で滴定する簡易な定量方法を発表³⁾した。今回は鉄鋼、鉄鉱石(主として砂鉄)およびフェロバナジウムについて、これらの試料を硫酸、リン酸などの非酸化性の酸で分解し試料中のバナジウムをバナジウム (IV) として存在させ、共存する鉄 (II) のみ過硫酸アンモニウムによって酸化し、ただちに過マンガン酸カリウム標準液で滴定する方法を得た。これによって各種試料中のバナジウムを定量したところ良好な結果が得られたので報告する。

1 試 薬

(1) 0.1 N バナジウム (V) 標準液：特級メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 11.7 g を温水中に溶解し冷却後水を加えて 1 l とする。バナジウム含有量は既報³⁾と同様過マンガン酸滴定法によって標定した。

(2) バナジウム (II) 溶液：上記 0.1 N バナジウム (V) 標準液一定量を探り硫酸を加え 2 N 硫酸溶液として液状亜鉛アマルガムで還元して調製する。これは使用の都度 1 回の必要量ずつ調製した。

(3) 0.1 N 硫酸第一鉄アンモニウム標準液：調製方法

*東都製鋼株式会社：東京都江東区南砂町 5 の 1985