し温湯 50 ml を加えたのち 0.25 N $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 10 ml を加え 1~2 分間煮沸した後ろ過し、温湯で洗浄し、ろ液と洗液と合し、 H_2SO_4 (1+1) 10 ml を加え、液温を約 80°C とし N/5 KMnO_4 標準液で滴定し HF 量を求める。

なお酸洗液中にスケールなどの沈殿がある場合はろ過するか、上澄液を使用する。また HF の定量の際 Fe, Cr を少量しか含んでいない試料では $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 (0.056 g Fe/ml) 1 ml を加え本文操作にしたがって定量すればよい。

4 結 言

フッ硝酸タ洗液中の遊離酸, Fe, Cr, HF の諸量の管理をおこなうため上記成分の現場迅速分析法の研究をおこなった。

(1) 遊離酸の定量は Fe などをフッ化物錯塩としてマスクしたのち混合指示薬を用いて中和滴定する方法について試薬の添加量, Fe, Cr の影響を調べ、最適操作条件を定めた。

(2) 鉄は HCl とともに加熱蒸発して HF, HNO_3 を除去したのち常法により KMnO_4 滴定法で、Cr は HClO_4 とともに加熱蒸発し、 HClO_4 の白煙を発生させて HF, HNO_3 を除去すると同時に Cr^{3+} を $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ まで酸化し、酸化還元滴定法で定量してもよかったが、これらの方法では HF によるガラス器具の腐蝕が著しかったので新たに H_3BO_3 を加えてこの腐蝕を防ぐようにして好結果を得た。

(3) フッ硝酸タ洗液中の HF の現場で迅速に定量する方法を研究し、HF を CaF_2 として Fe などの水酸化物とともに沈殿させ、残りの Ca を $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ — KMnO_4 容量法で定量する方法を確立し、約 15~20 分間で $\pm 2\%$ 以内の精度で定量できた。

終りにのぞみ本研究を行うにあたり終始御鞭撻と御指導を賜り発表を許可された須永社長、中島、黒田両常務をはじめ、上司の方々、ならびに種々御援助を賜った八幡製鉄所技術研究所分析研究課長池上卓穂博士、神森技師に深甚の感謝を表します。

文 献

- 1) 著者：本誌，5，446 (1956)。
- 2) S. A. Long : *Anal. Chem.*, 26, 1988 (1954)。
- 3) 池上，松尾，山口：鉄と鋼，36，26 (1950)。

Studies on the Rapid and Routine Analyses of Free Acid, Iron, Chromium, and Hydrogen Fluoride in the Hydrofluoric-Nitric Acid Pickle Liquor. Kimio MUKAEWAKI (Nippon Tokushu Steel Tube Co., Ltd.)

The preceeding report¹⁾ indicated that a simple and rapid titration of free acid, ferrous and ferric iron in a sulfuric acid pickling liquor was possible. Further experiment has been carried out on a rapid analysis of free acid, iron, chromium and hydrogen fluoride in Hydrofluoric-nitric acid pickling liquors. The free acid was estimated by titrimetric method as in the preceeding report by masking the iron, etc. as fluorides. The iron was estimated by Reinhardt method after driving off the hydrogen fluoride and nitric acid. The chromium was heated with perchloric acid to give off a white fume for driving off the hydrogen fluoride and nitric acid, and it and for oxidation of chromium to chromic acid was determined by an oxidation-reduction titrimetric method. This method, however, had a defect of corrosion of glass wall by the hydrogen fluoride in the determination of iron and chromium. The corrosion was prevented by adding boric acid. Also, the hydrogen fluoride was treated with calcium chloride to precipitate it as calcium fluoride as well as the coprecipitation of hydroxides, the precipitate filtered, the excess calcium was determined by NH_4 oxalate- KMnO_4 method with in $\pm 2\%$ error. The time required for analysis was about 15~20 min.

(Received July 19, 1956)

ベリリウムの分析化学的研究 (第18報)

佐賀県杉山産緑柱石よりベリリウムの抽出および分離

秋 山 知 行*

緑柱石の分析化学的研究は 1922~1923 年に柴田、植村¹⁾によっておこなわれている。1939~1940 年に石橋教授ならびに協力者は朝鮮産の緑柱石よりベリリウムを抽出された²⁾。柴田、植村によれば苗木産のものは BeO の含量は 11.10% であり、石川産のものは 19.31% に達している。外国産において BeO の含量は最少 8% より最高 17% におよぶものがある³⁾。著者は前報において詳述し

た基本法を、新試料として入手した杉山産の緑柱石に適用してベリリウムを抽出、分離定量した結果を述べることにした。

1 実験の部

1.1 分析試料

佐賀県小城郡杉山産緑柱石を用いた。本研究に供した鉱石は淡青色をなす半透明の大方晶系に属する細柱で長さ約 1 cm の結晶である。

1.2 試料の処理

* 京都薬科大学分析化学教室：京都市 東山区 山科御陵中内町。

分析を行う前に試料を鉄製乳鉢中で碎き稀塩酸で数回洗滌し附着した微量鉄分を溶解除去したのち、水洗し空気浴において $100^{\circ}\sim 105^{\circ}\text{C}$ にて乾燥、メノール乳鉢で細末として分析に供した。

1.3 分析方法 (その1)

著者は分析の方法として前報において述べたところにしたがっておこなった。その大略を記すとつぎのごとくである。まず緑柱石粉末 0.3372 g を採り常法にしたが

って熱灼しその際の熱灼減量を計ったのち、これをニッケルルツボ内で水酸化カリウム 2 g, 硝酸カリウム 1 g 無水炭酸ナトリウム 2.8 g をそれぞれ添加してから電気ルツボ炉中で 35 分～40 分間加熱熔融する。ここで得た融成物を冷却してからつぎのごとく処理する。ただし緑柱石中のベリリウム以外の成分元素の定量に関しては前報 (II) の場合を少し改めた。つぎにこれを表示することにした。

表に示した Al_2O_3 はその全部の合計をもってその含量とし、 BeO はこれをフッ酸と濃硫酸をもって加熱処理し共存する珪酸を揮散させその減量から定めた。またこの場合の減量に相当する SiO_2 はその量をさきに得た SiO_2 量に加え全量とした。以上の実験よりその結果を示すとつぎのごとくである。

SiO_2	57.86
BeO	12.01
Fe_2O_3	0.98
Al_2O_3	22.45
CaO	1.12

MgO	1.45
熱灼減量	1.82
合計	97.69(%) (アルカリを除く)

1.4 分析方法 (その2)

試料の緑柱石粉末を 0.3382 g を採り分析方法 (その1) と同様にして水酸化カリウム 2 g + 硝酸カリウム 1 g + 無水炭酸ナトリウム 2.8 g を加えて熔融後、 $\text{Be}^{60^\circ\text{H}_2\text{SO}_4}$ にて熱時処理する。これは前回の操作と同じであるが以後の操作は第 17 報 II にしたがって大体つぎのごとくおこなった。

沈殿 2 の処理によって BeO 量を定量し得る。つぎに

濾液 2 を処理して CaO , MgO をそれぞれ定量する。

以上の実験よりその結果を示すとつぎのごとくである。

SiO_2	57.89
BeO	11.98
Fe_2O_3	1.02
Al_2O_3	22.43
CaO	1.18
MgO	1.48
熱灼減量	1.82

合 計 97.80 (アルカリを除く)

1.5 アルカリ金属の定量

緑柱石粉末 0.3567 g に化学的純粋な塩化アンモンと炭酸カルシウムのおおの 2.5 g を用い十分に混和しニッケルツボ中で熱灼した後温湯で処理し、残渣が HCl に溶解したなら濾液を合併して水酸化アンモンと炭酸アンモンをもってカルシウムを除き、ついでこれを蒸発乾固し硝酸少量に溶解、水を加えて微酸性液とし酢酸アンモンの結晶を飽和させてから 2 N- CH_3COOH 30 ml + 2 N- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 70 ml の混液の適当量を加え H_2S によって液性 pH 5.0 で NiS を沈殿除去する。濾液は蒸発乾固し少量の水に溶解させ、ふたたび水酸化アンモンと炭酸アンモンを添加して加温して濾過する。濾液は蒸発乾固し、残渣は注意して加熱しアンモニウム塩を除去し、数滴の塩酸を加え乾固し弱く熱灼し秤量する。残渣は少量の水で処理し熱灼秤量する。前後の秤量の差分は全アルカリの総量である。これより主としてナトリウムの定量をおこなった。すなわちアルカリの含量は Na_2O 2.26 % である。したがって著者は二つの分析結果よりつぎの

ごとく示すことにした。

SiO_2	57.89 %	BeO	11.98 %	Fe_2O_3	1.02 %
Al_2O_3	22.43 %	CaO	1.18 %	MgO	1.48 %

熱灼減量 1.82 %, Na_2O 2.26 %, 合計 100.06 %

緑柱石の組成は産地により異なるが基準とみられるのは Rammelsberg⁴⁾ によるものである。同氏によればその組成は 3 BeO , Al_2O_3 , 6 SiO_2 として示される。著者の実験せる緑柱石はその分析結果は近似しているが少し相違する。これが組成を直ちに断定するには他の方面よりも検討を要するので参考とする程度に止めた。いまかりに Na_2O , CaO , MgO 量を BeO に加えたものと、 SiO_2 ならびに Al_2O_3 の各量に対する各分子比を求めるとつぎのごとくである。

BeO	11.98
Na_2O	2.26
CaO	1.18
MgO	1.48
	16.90
Al_2O_3	22.43
SiO_2	57.89

これより $\text{BeO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 3 : 1 : 4$ となる。したがって組成式は 3 $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ になる。

1.6 緑柱石よりベリリウムの抽出分離精製について

既報のごとく、第17報のII項の(1)ならびに(2)にしたがって操作法をおこなって緑柱石よりベリリウムを酸化物として抽出処理ののち、これを $\text{Be}/60^\circ\text{H}_2\text{SO}_4$ で加熱処理といったん温湯に溶解のうへ、再結晶して純粋の $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を得る。

ベリリウムの分離精製法(1)

沈殿 2 (FeS, NiS) (棄却)

ベリリウムの分離精製法(2)

緑柱石粉末を KOH , Na_2CO_3 , KNO_3 で熔融
 Be 60° H_2SO_4 で加熱処理す

本実験より二方法の実用性を確認した。第二の方法はとくにベリリウムの分離採取に適すると考えられる。

終りにのぞみ御指導下さった京都大学石橋雅義教授に深謝し、御激励下さった京都薬科大学藤井学長に御礼申上げる。なお試料の提供を辱うした益富寿之助氏に感謝する。

(附記。この報文は都合によつて第18報に短縮発表した。)

文 献

- 1) 柴田, 植村: 日化, 43 帙, 48 (1922).
植村: 日化, 44 帙, 269 (1923).
- 2) 石橋雅義, 石原俊夫: 未発表.
- 3) C. Doelter: "Handbuch der Mineralchemie", Bd. II, 2 Teil, 583 (1917).
- 4) C. F. Rammelsberg: *Min. Chem. Erg.*, Heft II 278 (1895).

Analysis of Beryllium. XVIII. Tomoyuki AKIYAMA (Analytical Department, Kyoto College of Pharmacy)

The residue after estimation of loss of ignition of a beryl sample collected in Sugiyama district of Saga Pref. was fused with KOH-Na₂CO₃-HNO₃ mixture, treated with 80 % H₂SO₄, the H₂SiO₃

removed, the solution was neutralized with NaOH, the FeS and NiS were removed by treating the solution with H₂S in acetate buffer solution, the filtrate was treated with NH₄NO₂ for precipitation of hydroxides of Al, Be and Fe (III), and for separation from Ca, Mg and Na. The precipitate was treated with ether-HCl mixture for removal of Fe, the Al was precipitated as Al oxinate, the filtrate was treated with conc H₂SO₄-HNO₃ mixture for decomposition of the excess oxine, the solution was neutralized with NaOH, Be(OH)₂ was separated as a precipitate with NH₄OH. Since the precipitate contained a small amount of H₂SiO₃, it was heated with HF and conc H₂SO₄ for removal of SiF₄, the residue was heated to obtain a pure BeO, the BeO was treated with 80% H₂SO₄, concentrated and the residue recrystallized from hot water to give BeSO₄·4 H₂O. The beryl contained SiO₂ 57.89, BeO 11.98, Fe₂O₃, 1.02, Al₂O₃ 22.43, CaO 1.18, Na₂O 2.26, and MgO 1.48%, with loss on ignition 1.82%. The structure of beryl was close to 3 BeO · Al₂O₃ · 4 SiO₂.

(Received July 26, 1956)