臭素法による金属チタンおよび金属ジルコニウム 中の酸素の定量法の研究*

大 竹 康 元*

Study on determination of oxygen in titanium and zirconium
by bromination-carbon reduction method.

(UDC:545.81:546.21:669.296)

OTAKE Yasumoto**

The determination of oxygen in titanium and zirconium has been investigated using modified macro bromination-carbon reduction method.

The sample is mixed with carbon and treated with bromine at 825°C (titanium), 925°C (zirconium), using argon a carrier gas. The oxygen in the sample is converted carbon monoxide, which is then oxidized to carbon dioxide with hot copper oxide. The carbon dioxide is absorbed into a weighed bulb containing a sodium hydroxide. The bromine and titanium tetrabromide (or zirconium tetrabromide) are removed by the use of three cooling traps of dry ice and water bath, dry ice and alcohol bath and dry ice bath. To remove the last traces of bromine compounds, the gases are passed through sodium hydroxide. Analytical results for various samples of the material by bromination-carbon reduction method and vacuum fusion method show a good agreement.

As macro bromination-carbon reduction method is of simple apparatus and does not require skilled operation, it can satisfactorily be applied to the routine analysis of oxygen in titanium and zirconium.

(Received July 24, 1958)

1. 緒 言

金属チタンおよび金属ジルコニウム中の酸素の定量法としては、真空溶融法が標準とされ、その定量装置および定量条件に関しては著者もすでに詳しく報告した。^{1) 2)}

最近、臭素法（臭素—炭素還元法の略）は、装置および操作が簡単であり、定量値の精度も真空溶融法と同程度であると報告されている。^{3) 4) 5)}

著者は、工業的に臭素法の金属チタンおよび金属ジルコニウム中の酸素の定量法としての実用性を検討し、作業分析用としての適用および真空溶融法による定量値の精度を確認するために、2, 3 の実験を行い、良好な結果が得られたので報告する。

2. 臭素法の原理

この方法は G. P. Baxter⁶⁾ や J. C. Oelsen⁷⁾ さら
に最近 G. V. Samsonov⁸⁾ 等が研究した $\text{TiO}_2 + 2\text{C} +$

$2\text{Br}_2 \rightarrow \text{TiBr}_4 + 2\text{CO}$ で表わされる反応を利用して、金属チタン中の酸素をCOに変化させ、更に $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ の形で秤量して定量するものである。同時に生成する TiBr_4 および過剰の Br_2 は途中で除くようにする。なお前述の反応式は、次の組合せよりなるものと考えられる。

すなわち、臭素により金属チタンを除去し、炭素により酸化チタンを還元し、その生成物COを秤量することとなる。

金属ジルコニウムの場合も金属チタンと全く同じ反応によりCOが生成され、酸素が定量される。

3. 定量装置

** 住友金属工業株式会社伸銅所 ** Sumitomo Metal Ind., Ltd. Copper Works.

* 軽金属研究会第13回秋期大会（昭和32年11月）に一部発表

1. Argon bomb 8. Reaction tube 15. CuO (400°C)
 2. Argon valve 9. Electrical resistance heating furnace 16. P₂O₅
 3. Capillary flow meter 10. Silica boat 17. CO₂ absorption tube
 4. Gas flow adjustment 11. Dry ice and water trap 18. CO₂ absorption tube (NaOH+P₂O₅)
 5. Copper (500°C) 12. Dry ice and alcohol trap 19. H₂SO₄
 6. P₂O₅/NaOH/P₂O₅ 13. Dry ice trap C-1, C-2, C-3
 7. Bromine bottle (250 cc capacity Br₂ 150 cc H₂SO₄ 60 cc) 14. Three-way cock
 15. NaOH

Fig. 1 Apparatus for determination of oxygen in titanium and zirconium by the bromination-carbon reduction method.

臭素法の装置としては、河根、高橋等のマイクロ定量装置⁴⁾および M. Codell G. Norwitz 等のマクロ定量装置³⁾が報告されている。著者は、後者のマクロ定量装置を一部改良した定量装置を使用した。以下この **Fig. 1** の定量装置について説明する。

3.1 アルゴン清浄装置

臭素の反応管への送入および反応生成物 CO の吸収装置への移動には、アルゴンを用いる。このアルゴンの清浄装置としては、市販の溶接用アルゴンボンベ(1)を用い、アルゴン流量調節弁(2)、流量計(3)をへて、銅屑の加熱炉(500°C)にてアルゴン中の酸素を除去、次に五酸化リン、か性カリおよび五酸化リンの乾燥剤を充填した乾燥管(6)を通して清浄にした。(4)は、アルゴン流量微量調整用のトラップ付き硫酸管である。

3.2 臭素瓶

臭素瓶(7)の寸法図は、**Fig. 2** の如くである。初め臭素 150cc と硫酸 60cc を入れる。硫酸は、臭素の脱水剤として使用する。この臭素瓶の中へアルゴンを通すことにより、臭素がアルゴンと共に反応管(8)に導入される。なお **Fig. 1** の装置では、臭素瓶を 2 ヶ取付け、反応管の取換え時の装置のセッティングの簡単化を図った。

3.3 反応管

透明石英管の反応管(8)の寸法図は、**Fig. 3** の如くである。反応管と臭素瓶の接続管には、石英一硝子の普通ジ

Fig. 2 Bromine bottle.

Fig. 3 Reaction tube

Fig. 4 Temperature distribution in electrical resistance-heating furnace.

Fig. 5 Cooling traps.

ョイントおよび硝子一硝子の球面ジョイントを使用し反応管取り換えの便を計ったが、共通すり合わせジョイントが得られなかつたので、前述の如く臭素瓶を 2 ヶ用い、従つて反応管も 2 組交互に使用した。反応管の試料挿入口は、この部分に臭素がたまらない程度に水を通す水冷キャップとした。反応管の加熱に使用する電気炉(9)は、上下開閉式のニクロム線加熱電気炉で、その温度分布は、**Fig. 4** の如くであり、温度の上昇および降下の迅速化に便利であつた。試料と黒鉛粉末を入れる透明石英ボート(10)の大きさは、長さ 80mm、幅 10mm、高さ 10mm である。

3.4 冷却トラップ

冷却トラップ(11)、(12)および(13)の寸法図は **Fig. 5** の如くである。これらのトラップはすべて硝子で接合し、(13)

のあとには、三方コック (c-1) がある。これらの冷却トラップは、それぞれ 500cc の円筒型ジューア瓶を使用し、 H_2 はドライアイス-水 ($^{\circ}\text{C}$)、 H_2 はドライアイス-アルコール (-78°C)、 H_2 はドライアイス (-70°C) で冷却し、試料と臭素との反応後の過剰の臭素および反応生成物 TiBr_4 (あるいは ZrBr_4) のほとんどが全部が、 H_2 および H_2 の冷却トラップで除かれ、微量の臭素が H_2 の冷却トラップに凝縮する。

3.5 吸収装置

冷却トラップ (H_2 および H_2) を通つて、試料と臭素との反応後の過剰の臭素および反応生成物 TiBr_4 (あるいは ZrBr_4) の除かれたアルゴンと反応生成ガス CO は硫酸瓶 (H_2) を通り、か性カリ (H_2) で再び微量の臭素を除去したのち、酸化銅 (400°C) (H_2) により反応生成ガス CO を CO_2 に酸化させる。次に五酸化リン管 (H_2) で水分を除き、三方コック (c-2) および (c-3) を通り、か性カリと五酸化リンの CO_2 吸収用 U 字管 (H_2 、 H_2) に生成 CO_2 を吸収させ、残りのアルゴンは、硫酸瓶 (H_2) を通り大気中に放出させる。三方コック (c-1) 以後の部分はゴム管で接続した。

3.6 試験

本装置に使用した試薬類は次の如くである。

3.6.1. アルゴン

市販溶接用アルゴン ($\text{Ar} > 99.99\%$, $\text{O}_2 < 0.001\%$, $\text{N}_2 < 0.007\%$, $\text{H}_2 < 0.001\%$, 水分 $< 0.001\%$) を前述のアルゴン清浄装置により、清浄にして使用した。

3.6.2. 臭素

市販特級品を Fig. 2 の臭素瓶にいれ、濃硫酸で脱水処理して使用した。

3.6.3. 黒鉛粉末

真空溶融法によるガス分析用の灰分 $< 0.05\%$ の黒鉛坩堝より作った $-100 \sim +150$ mesh の黒鉛粉末を使用した。

3.6.4. 炭酸ガス吸収剤

特級か性カリ ($-10 \sim +20$ mesh) を少量の五酸化リンと一緒に充てんした約 32g 重量の U 字管を使用した。

3.6.5. 酸化銅

Merk あるいは Baker 製の特級酸化銅 (直径 1mm, 長さ 10mm) を使用し、適宜、Fig. 1 の c-1 と c-2 の間に空気を通し、酸化処理を行つた。

3.6.6. グリース

臭素および臭素化合物の接する部分のすり合わせ部は、大阪金属 K.K. 製 Daifloil #50 (弗素樹脂グリース) を使用し、その他の部分は市販の真空用グリースを使用した。

4. 分析操作

Fig. 1 の定量装置を用い、分析操作を次の如くきめた。初め銅屑 (H_2) および 酸化銅 (H_2) の加熱炉の温度をそれぞれ 500°C および 400°C に上昇させ、冷却トラップ (H_2 および H_2) には、ドライアイス-水、ドライアイス-アルコールおよびドライアイスをいれたジューア瓶をつける。この間アルゴンは、臭素瓶 (H_2) の中通さずに、三方コック (c-1) より外気に流量 50cc/min の割合で流しておく。加熱炉の温度および冷却トラップの冷却が得られたら反応管に試料を挿入する。すなわち試料 0.5g (註1) と黒鉛粉末 0.4g をいれた透明石英ボート (H_2) は、(註2) 三方コック (c-1) を閉じ、反応管のキャップを離し、アルゴンを反応管の試料挿入口から外気に流しながら、反応管の中央部に挿入する。反応管のキャップをつけ、三方コック (c-1) を外気に通じ、反応管内をアルゴンで充分置換した後、三方コック (c-1) を閉じ、三方コック (c-3) を開いてアルゴンを通じておく。反応管の加熱を開始し、 925°C の反応温度 (註3) に達せしめる (約 20 分を要する)。次に三方コック (c-3) を吸収装置に通じ、 CO_2 吸収用 U 字管 (H_2 , H_2) をとりつけ、アルゴンを 50cc/min の流量で 10 分通した後 U 字管 (H_2 , H_2) を装置より取り離し、その重量を秤量する。この重量増加が一定となるまで秤量を繰返し重量増加が一定となつた時、臭素瓶 (H_2) のコックを開閉する事により、アルゴンを臭素瓶の中に通すと (註4) 反応管に臭素がアルゴンと共に送入され、試料と臭素との反応が急激に進み、 TiBr_4 (ZrBr_4) は白い煙 (黄色い煙) となつて、過剰の臭素と共に冷却トラップへ送られる。反応管の出口の縦の部分に TiBr_4 (ZrBr_4) の白い煙 (黄色い煙) がなくなつてからも充分臭素を通した後 (20 分) (註5) 反応管の加熱をやめ、ニクロム線加熱電気炉 (H_2) の上部を開き、反応管を冷却すると共に、臭素瓶のコックを開閉し、臭素を反応管に通す事をやめ、アルゴンのみを

(註-1) 試料の大きさ、は出来るだけ細片 (< 20 mesh) とし、 CCl_4 で洗滌した物を用い、試料重量はその酸素含有量により 0.5~2g の範囲に変化せしめる。

(註-2) 透明石英ボートへは、まず半量の黒鉛粉末をいれ、その上に試料をのせ軽く押しつけ、その上に半量の黒鉛粉末をのせて、再び軽く表面を押しつける。試料と黒鉛粉末の重量比は、5 : 4 とする。

(註-3) 金属チタンの反応温度は、 600°C 以上、金属ジルコニウムの反応温度は、 900°C 以上が必要である。

(註-4) アルゴン流量は常に一定 (50cc/min) とし、臭素送入量を一定とすることが必要である。臭素瓶の温度の変化 (室温の変化) が臭素送入量に影響するので臭素瓶の温度を一定とする事が望ましい。

(註-5) 試料と臭素との反応にて、反応管の出口縦の部分に初め反応生成物 TiBr_4 (ZrBr_4) の白い煙 (黄色い煙) が多く、過剰の臭素は少ないが、反応が終りに近づくにつれ、反対に多くなり、これが反応の終結の判定となる。

Table 1 Added bromine amount

Argon flow rate (cc/min)	Added bromine amount(cc) Bromine bottle temperature (°C)	
	20	30
100	7.5	13.0
50	2.5	7.4
25	1.5	4.6

Remarks:

reaction tube temperature 825°C time 120min.

20分通し、反応生成物 CO を吸収装置に完全に追い出してから、(註6) CO₂ 吸収用 U 字管 (8), (9) を装置より取り離し、その重量を秤量する。試料の酸素量は、その重量増加から次式により求める。

$$O_2\% = 36.36(W - BT) / \text{試料重量(g)}$$

W : CO₂ の重量(g)B : 1 量時間当りの CO₂ の空試験値(g)

T : 反応時間 (hr)

5. 実験結果

5.1 空実験値

Fig. 1 の装置は、マクロ定量装置であるので、空実験値は、0.3~0.5 mg/hr の範囲にあり、ミクロ定量装置の河根、高橋等⁴⁾の 0.12 mg/hr、宮本等⁵⁾の 0.1 mg/hr、高尾等の 0.2mg/hr に比較すれば大であるが、冷却トラップの状態およびアルゴン流量の調整に充分注意すれば、0.3 mg/hr の空実験値は容易に得られ、反応温度の差による大きな影響は認められなかった。使用した黒鉛粉末、透明石英等の反応管および透明石英ボートよりの大きな空実験値は認められず空実験値の主たるものは、使用する臭素の純度および反応後の過剰の臭素の冷却トラップによる除去の不完全にあつた。なおアルゴン流量と反応管への臭素送入力との関係は、**Table 1** の如くであり、アルゴン流量の増加とともに臭素送入量は、大となっているが、臭素瓶の温度、すなわち室温の影響が大きいことがわかつた。この臭素送入力と空実験値の間には、関係は認められなかった。

反応管および冷却トラップの取り換えた直後の空実験値は 1.6~0.8mg/hr であり、装置の Conditioning のおちは、<0.5 mg/hr の空実験値が得られ、反応管および冷却トラップのセッティング後の装置の Conditioning は、必ず必要であることが認められた。

(註-6) 酸化銅は、常に再活性化処理を行い、その CO→CO₂ の触媒作用の低下を防止する事が必要である。

Fig. 6 Effect of temperature on reaction of bromine and titanium. **Fig. 7** Effect of time on reaction of bromine and titanium. **Fig. 8** Effect of sample weight on reaction of bromine and titanium.

Fig. 9 Effect of argon flow rate on reaction of bromine and titanium.

Fig. 10 Effect of temperature on reaction of carbon and titanium oxide.

なお、空実験値を酸素量に換算して比較すると、真空溶融法の場合¹⁾の0.021%O₂/0.2g試料重量、前後と比較して、臭素-炭素還元法の場合は、0.022~0.036%O₂/0.5g試料重量、であり空実験値は真空溶融法の場合と同程度であることが認められた。

5.2 金属チタン中の酸素の定量

5.2.1 金属チタンと臭素との反応

金属チタン(−10~+20 mesh)の切削片)と臭素とを種々の条件で反応させ、その金属チタンの重量減量より反応率を求めた。すなわち、反応率を重量減量/試料重量×100%で表した実験結果は、**Fig. 6~9**の如くである。

反応温度の影響は、**Fig. 6**の如く、600°Cより反応率の増加が認められ、これ以上の温度では、大きな反応率の差は認められない。

反応時間の影響は、**Fig. 7**の如く、試料重量0.5g, アルゴン流量50 cc/min. 反応温度800°Cでは、90minではほぼ100%の反応率を示している。

試料重量の影響は、**Fig. 8**の如く、試料重量が小さい方が反応率が大である。

臭素送入量の影響すなわち、アルゴン流量の反応率へおよぼす影響は、**Fig. 9**の如くであり、臭素量の供給が大であれば、反応率が大となる。

5.2.2 酸化チタンと炭素との反応

臭素法では、金属チタンを臭化物として除去し、残渣の酸化チタンと炭素との反応より、その酸素量を定量するのであるから、酸化チタンと炭素との反応について、その反応率を求め、酸素定量の迅速化のために反応条件を知る必要がある。

金属チタンと臭素との反応条件と組合されるものとして、重要な反応条件は、反応温度であるので、この点を検討することとした。

すなわち、特級試薬酸化チタン粉末(−100mesh)0.5gと真究溶融法ガス分析用に使用する高純度黒鉛坩堝(灰分0.01%)より作った黒鉛粉末(−100mesh)1gをアル

Table 2 Determination of oxygen in titanium by bromination-carbon reduction method.

Sample	Run	Sample taken (g)	Reaction temperature (°C)	Reaction time (min)				O ₂ found (%)
				(1)	(2)	(2)'	(3)	
A	1	0.5	625	60	20		80	0.132
	2	0.5	725	60	20		80	0.131
	3	0.5	825	60	20		80	0.138
	4	0.5	925	60	20		80	0.131
B	5	0.5	625	60	20		80	0.229
	6	0.5	725	60	20		80	0.225
	7	0.5	825	60	20		80	0.239
	8	0.5	925	60	20		80	0.239
C	9	0.5	825	70			70	0.225
	10	0.5	825	70	20		90	0.271
	11	0.5	825	70	20		90	0.258
	12	0.5	825	70		20	90	0.262
	13	0.5	825	70		20	90	0.276
	14	0.5	825	70		20	90	0.262
	15	1	825	100	20		120	0.255
	16	1	825	120	30		150	0.258
	17	1	825	120		30	150	0.270
	18	1	825	150	30		180	0.259
D	19	0.5	825	100	20		120	0.159
	20	1	825	130	30		160	0.153
E	21	0.5	825	90	30		120	0.080
	22	1	825	140	20		160	0.079
	23	2	825	280	30		310	0.085

Remarks: Reaction time

- (1) time of white cloud in the vertical portion of reaction tube.
- (2) time from the disappearance of white cloud in the vertical portion of reaction tube to stop of argon gas containing bromine.
- (2)' time from the disappearance of white cloud in the vertical portion of reaction tube to stop of argon gas not containing bromine.
- (3) total reaction time.

ゴン(50cc/min) 中で加熱し、生成する CO を CO₂ として定量した。実験の簡単化のため、反応時間は 30min とした。

反応温度と生成 CO₂ 量との関係は Fig. 10 の如くであり、これらの実験条件では、600~800°C で反応率の差はなく、900°C~950°C の反応温度でやや低い生成 CO₂ 量を示している。

5.2.3. 金属チタン中の酸素の定量

前項の金属チタンと臭素および酸化チタンと炭素との反応の実験結果より、臭素法による金属チタン中の酸素の定量条件は、反応温度は 600°C 以上、試料重量はできるだけ少なく、臭素送入量を大とすべきことがわかった。これらの結果を考慮して、金属チタン中の酸素の定量に関して行つた実験結果は Table 2 の如くである。

(1) 反応温度

試料 A および B について反応温度を変化させ、その他の条件を一定として行つた実験結果は Run 1~8 の如くである。Fig. 6 および Fig. 10 の結果と同じく、反応温度 625~925°C の間で同一の酸素定量値が得られ、反応温度 625°C 以上で得られる酸素定量値に大差のないことがわかった。

(2) 反応時間

Run 9 以下の実験結果は、試料重量により、臭素流通時間、すなわち反応管の出口の縦の部分に、TiBr₄ の白い煙が認められなくなるまでの時間が変化し、その後の反応生成物 CO の吸収装置への追い出し時に、おのおの臭素およびアルゴンを使用した場合、その定量値がよく一致していることは、 $\text{TiO}_2 + 2\text{Br}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{TiBr}_4 + 2\text{CO}$ の反応は、 $\text{Ti} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{TiBr}_4$ の反応と同時に起り、TiBr₄ の白い煙の生成の有無による反応終結の判定が正しいことを示している。また、試料重量一定のとき、反応時間に対して、アルゴン流量よりも、臭素瓶の温度の変化による臭素濃度すなわち臭素送込量の増加が、金属ジルコニウムの場合のように大きくはないが、Run 1~8 の室温 30°C の夏季と Run 9 以下の室温 20°C の冬季との実験結果を比較すると、その間に差が認められるであろう。

(3) 試料重量

Fig. 8 の実験結果より知られる如く、試料重量が反応時間に大きく影響し、空実験値が低い限り、試料重量の小さい方が、反応が短時間で終り、分析の迅速化が得られる。得られる空実験値および反応時間を考慮すると Fig. 1 の装置では、試料重量を 0.5g とするのが適当と認められる。この試料重量の反応時間への影響は、Run 9 以下の実験結果の比較より明らかである。

(4) アルゴン流量

Fig. 9 の実験結果よりすれば、反応時間の短縮には、

Table 3 Effect of argon flow amount.

Sample	Run	Sample taken (g)	Reaction temperature (°C)	Reaction time (min)	Argon flow amount cc/min	O ₂ found (%)
F	1	1	825	80	30	0.149
	2	0.5	825	80	50	0.160
	3	1	825	80	50	0.169
	4	0.5	825	80	80	0.109
	5	1	825	80	80	0.127
	6	1	825	80	100	0.095

アルゴンの流量を大とすれば良いようである。アルゴン流量の変化の実験結果は、Table 3 の如くであり、アルゴン流量の増加で、低い酸素定量値が得られた。この原因は金属チタンと臭素との反応は早められるが、酸化チタンと炭素との反応が不完全となるためであろう。

従つて、反応時間の短縮のためには、アルゴン流量の増加による臭素送込量の増加よりも、臭素瓶の温度を上昇せしめてアルゴン中の臭素の濃度を高め、臭素送込量を大とすることが有効であり、河根、高橋等の装置⁴⁾の如く、臭素瓶を 60~70°C の一定温度に加熱して、臭素送込量を増加せしめることが望ましいことが明らかとなった。

5.3 金属ジルコニウム中の酸素の定量

5.3.1. 金属ジルコニウムと臭素との反応

金属ジルコニウム (-10~+20mesh の切削片) と臭素との反応におよぼす反応温度の影響を実験した結果は Fig. 11 の如くである。金属チタンと臭素との反応の実験の場合と同じく、反応後の金属ジルコニウムの重量減量より反応率を求めた。この結果から金属ジルコニウム

Fig. 11 Effect of temperature on reaction of bromine and zirconium.

Fig. 12 Effect of temperature on reaction of carbon and zirconium oxide.

と臭素との反応は700°Cまでは反応温度の上昇とともに急激に進み、800°C以上でさらに少し進むことが認められる。

反応時間、試料重量および臭素送入手量の影響については、金属チタンの場合と同じ傾向が認められるであろうと推察されるので実験は行わなかつた。

5.3.2. 酸化ジルコニウムと炭素との反応

特級試薬酸化ジルコニウム粉末(-100mesh) 0.5gと真空溶融法ガス分析用に使用する高純度黒鉛坩堝(灰分0.01%)より作った黒鉛粉末(-100mesh) 1gをアルゴン(50cc/min)中で加熱し、生成するCOをCO₂として定量した。実験の簡単化のため、反応時間は30minとした。

反応温度と生成CO₂量との関係は、Fig. 12の如くであり、これらの実験条件では、反応温度の上昇とともに、反応率の増加することが示され、このことは、金属チタンの場合と異なっている。

5.3.3. 金属ジルコニウム中の酸素の定量

前項の金属ジルコニウムと臭素、酸化ジルコニウムと炭素との反応の実験結果より臭素法による金属ジルコニウム中の酸素の定量条件は、反応温度を金属チタンの場合よりも高温としなければならぬことがわかつた。金属ジルコニウム中の酸素の定量に関して行つた実験結果はTable 4の如くである。反応温度を925°C以上とすることおよび反応終結の判定に困難が感じられることが金属チタンの場合と異なる。すなわち、金属チタンの場合、Table 2の如く、反応管の出口の縦の部分に白煙が消えてから、反応生成物COの追い出し時間が20minで充分であるのと比較して、金属ジルコニウムの場合は、反応生成物ZrBr₄の黄色い煙がなくなつてから、120min

Table 4 Determination of oxygen in Zirconium by bromination-carbon reduction method.

Sample	Run	Sample taken (g)	Reaction temperature (°C)	Reaction time(min)			O ₂ found (%)
				(1)	(2)	(3)	
G	1	0.5	625	80	20	100	0.213
	2	0.5	725	80	20	100	0.188
	3	0.5	825	80	20	100	0.189
	4	0.5	925	20	20	100	0.250
H	5	0.5	925	60	30	90	0.029
	6	0.5	925	60	30	90	0.073
	7	0.5	925	70	60	130	0.022
	8	0.5	925	70	90	160	0.116
	9	0.5	925	70	90	160	0.124
	10	0.5	925	70	110	180	0.182
	11	0.5	925	90	120	210	0.178
	12	0.5	925	85	150	235	0.182
	13	0.5	925	90	180	275	0.175

Remarks: Reaction time

- (1) time of yellow cloud in the vertical portion of reaction tube.
- (2) time from the disappearance of yellow cloud in the vertical portion of reaction tube to stop of argon gas containing bromine.
- (3) total reaction time.

の臭素の通過が必要の場合もあつたことが指摘されなければならない。このことは、臭素瓶の温度の変化による臭素送入手量の変化および黒鉛粉末の還元能力の差のためであろう。この使用する黒鉛粉末の種類に関しては、特に検討しなかつたが宮本等⁵⁾によると、黒鉛粉末の種類により、還元反応の速度が異なることが確かめられている。その他試料重量、アルゴン流量の影響に関しては、金属チタンの場合と全く同様であつた。

5.4 定量値の再現性および精度

同一試料の真空溶融法(鉄-錫溶法)¹⁾による定量値と、臭素法による金属チタンおよび金属ジルコニウム中の酸素の定量値を比較するとTable 5およびTable 6の如くである。これらの結果より、定量値の再現性は、真空溶融法の場合と同程度、あるいはそれ以上であり、定量値の比較も良く一致しておりその精度が確認された。

5.5 定量所要時間および臭素法の工業的実用性

Fig. 1の装置およびFig. 4の分析操作により、試料重量0.5gにての臭素法による酸素の定量所要時間はTable 7の如くである。空試験ののち初めの分析操作が終れば、続けて試料を挿入し、分析を行つている。

マイクロ定量装置による臭素法の金属チタン中の酸素定量法の工業的実用性に関しては、高尾の詳細な報告がある。⁹⁾ それによれば、装置は、金属チタン試料を連続分析するには、少しく冷却トラップの容量が不足で、定量

Table 5 Analytical results of various titanium samples.

Sample	Run	Analytical results					
		Vacuum fusion method			Bromination method		
		O ₂ %	Mean (O ₂ %)	Deviation (O ₂ %)	O ₂ %	Mean (O ₂ %)	Deviation (O ₂ %)
I	1	0.245		+0.004 ₇	0.276		+0.028 ₂
	2	0.236		-0.004 ₃	0.262		+0.014 ₂
	3	0.279		+0.038 ₇	0.255		+0.008 ₂
	4	0.225	0.240 ₃	-0.015 ₃	0.262	0.247 ₈	+0.014 ₂
	5	0.212		-0.028 ₃	0.258		+0.010 ₂
	6	0.221		-0.019 ₃	0.236		-0.024 ₂
	7	0.266		+0.015 ₇	0.220		-0.025 ₃
	8	0.248		+0.007 ₇	0.214		-0.033 ₈
J	1	0.220		-0.008 ₃	0.225		-0.002 ₆
	2	0.226	0.228 ₃	-0.002 ₃	0.225	0.227 ₆	-0.002 ₆
	3	0.239		+0.010 ₇	0.233		+0.005 ₄
K	1	0.153	0.154	-0.001	0.159	0.156	+0.003
	2	0.155		+0.001	0.153		-0.003
L	1	0.086	0.084	+0.002	0.085	0.083	+0.002
	2	0.082		-0.002	0.081		-0.002

Table 6 Analytical results of various zirconium samples.

Sample	Run	Analytical results					
		Vacuum fusion method			Bromination method		
		(O ₂ %)	Mean (O ₂ %)	Deviation (O ₂ %)	(O ₂ %)	Mean (O ₂ %)	Deviation (O ₂ %)
M	1	0.143		+0.003 ₄	0.144		+0.001 ₆
	2	0.141		+0.001 ₄	0.143		+0.000 ₆
	3	0.130	0.139 ₆	-0.009 ₆	0.143	0.142 ₄	+0.000 ₆
	4	0.141		+0.001 ₄	0.141		-0.001 ₄
	5	0.138		-0.001 ₆	0.141		-0.001 ₄
N	1	0.183		+0.003	0.183		+0.001
	2	0.175		-0.005	0.180		-0.002
	3	0.178	0.180	-0.002	0.181	0.182	-0.001
	4	0.182		+0.002	0.185		+0.003
	5	0.182		+0.002	0.180		-0.001
O	1	0.134	0.128	+0.006	0.135	0.129	+0.006
	2	0.122		-0.006	0.123		-0.006
P	1	0.020	0.019	+0.001	0.017	0.016	+0.001
	2	0.018		-0.001	0.015		-0.001

所要時間は、平均 2.5~3hr/試料 1 ケであり、通常の作業時間で、1 日の分析個数は 2 ケであるとされ、作業能率の点で改良すべきであるとのことである。著者のマクロ定量装置では、空試験値を 1 回とり、金属チタンの場合 3 ケ、金属ジルコニウムの場合 2 ケが 1 日の分析個数である。これは、真空溶融法の高価な装置と熟練せる作業者を必要とし、白金浴法¹⁰⁾ 11) の場合は、試料の分析個数は増加するも、通常の錫浴法、鉄-錫浴法の場合、普通の作業時間では、1 日の分析個数は 3 ケが通例であるのと比較すると、臭素法は定量所要時間に関して、工業

Table 7 Time required for the analysis of one sample.

Analytical process	Titanium	Zirconium
Sample set and air removed	1	1
Temperature rise	15	20
Reaction	60	80
Co removed	20	20
Weighing of the absorbed tube	5	5
Total time (min)	101	126

的実用性は充分である。特に Fig. 1 の装置では、冷却トラップの容量が大きくなっているの、反応管と冷却トラップのセッティング後、連続 3~6 日の使用が可能であり、マイクロ定量装置に比べ、装置の保守の安全性、微量化学天秤使用の不必要が長所である。短所は、空実験値が高いこと、反応時間がやや長いことである。工業的にマイクロ定量装置を操作するには、ある程度の熟練を要し、装置の保守に細かい注意を要する点よりすれば、マクロ定量装置での分析作業は容易である。

空実験値は、5.1. で述べた如く、マイクロ定量装置の場合に比して高いが、容易に毎回一定した空実験値が得られている。

マクロ臭素法は、空実験値と、反応時間の短縮を可能ならしめることが残された問題であろうが、以上の諸点より、一応その日常作業分析用としての工業的実用性は充分であると考える。

6. 総 括

臭素法による金属チタンおよび金属ジルコニウム中の酸素の定量法について、Fig. 1 のマクロ定量装置により、その定量条件を検討した。

得られた結果は次の如くである。

1) 金属チタン中の酸素の標準の定量条件は、試料重量 0.5 g, 黒鉛粉末 0.4 g, アルゴン流量 50cc/min, 反応温度 825°C, 反応時間 60 min, 反応生成物 CO の追い出し時間 20 min である。

2) 金属ジルコニウム中の酸素の標準の定量条件は、試料重量 0.5 g, 黒鉛粉末 0.4 g, アルゴン流量 50cc/min 反応温度 925°C, 反応時間 80 min, 反応生成物 CO の追い出し時間 20 min である。

3) 定量値の再現性および精度に関しては真空溶融法による定量値と比較すると、同程度あるいはそれ以上である。

4) 本法の工業的実用性に関しては、真空溶融法およびマイクロ臭素法と比較すると、その装置および分析操作が簡単で容易であり、日常作業分析用としての工業的実

- 2) アルミニウム年鑑 (1937). 210
- 3) 森永; 鑄造用アルミニウム合金, 128.
- 4) 岩村; 金属学会誌, **7**, (1943), 508.
- 5) 岩村、鈴木; 金属学会誌, **14**, (1950), 11.
- 6) M. A. Courty; Rev. de Metallurg. **28** (1931) 194.
- 7) Krynitzky; Metal Ind. **46** (1935), 119.
- 8) 柳原; 金属学会誌, **11** (1946), 277.
- 9) O. Menge; Zeit. anorg. chem. **72**, (1911), 162.
- 10) K. Scholich; Neues Jahrb. Min. B. B. **43** (1920), 251.
- 11) A. B. Poggiale; Compt. Rend. **20**, (1845), 1180.
- 12) A. de Schulten; Bull. Soc. Chim. **27** (1897), 169.
- 13) C. Schröder; Liebig's Ann. **123** (1862), 265.
- 14) A. J. Balard; Journ. prakt. Chem. **35** (1845), 331.
- 15) H. Reinsch; Neues. Jahrb. Phorm. **16** (1862), 306.
- 16) C. J. B. Karsten, Lehrbuch der Solinenkunde, Berlin. **2**, (1847), 296.
- 17) J. N. Von Fuchs, Kastner's Arch. **7**, (1926), 407.
- 18) J. Valentin; Compt. Rend. **175** (1922), 1061.
- 19) 江上、細田; 軽金属 No. 2 (1952), 28.
- 20) 森永、池野; 金属学会誌, **15** (1951), 72.
- 21) 菅本; 特許公報 (1956)、5205号.

(30頁より)

2) 99.99%Al-0.02%Mg でも同様な傾向があるが、500°軟化で最高を示し、(例 9.8→12.0 μ F/dm²) それ以上の高温軟化ではあまり変らない。

3) 加熱時間は箔自体が同温になつてから 正味 2 hrs は必要である。

4) 空気酸化皮膜を除去するかあるいは真空加熱したものは低温(350°)軟化のものと同程度の低い静電容量である。

5) 高温軟化で静電容量の大なるものが得られるのは空気酸化皮膜の構造の相違、欠陥、熱歪等に基因するものと思われる。

5. 結 語

(73頁より)

用性は充分である。

終りに、本文の発表を御許可いただいた会社上司各位に感謝の意を表するとともに、島津製作所製のマイクロ分析装置のマイクロ臭素法とマクロ臭素法との比較に関し、種々御討議下さった名古屋工業技術試験所宮本乙次郎技官の御好意に厚く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 大竹: 住友金属 **10** (1958) No. 2.
- 2) 大竹: 日本金属学会誌 **21**(1958)No. 7.
- 3) M. Codell & G. Norwitz: Anal. Chem. **27** (1955) 1083.
- : **28**(1956)2006.
- 4) 河根、高橋: チタニウム 懇話会 分析 分科会 資料 No. **121**(1956).
- チタニウム No. **56**(1957)22.

電解コンデンサー陽極用高純度アルミニウム箔の 500~600° の高温加熱は確かに化成後の静電容量にとって効果的である。なお、その内でも 99.99%Al より99.99%Al-0.02%Mg の方がやや低目の温度でその効果が上る。

参 考 文 献

- 1) T. E. Turner and N. Mass: US Patent 2,755, 237 (July 17, 1956) to Sprague Elec. Co.
- 2) T. E. Turner and N. Mass. US Patent 2,755, 237 (July 17, 1956) to Sprague Elec. Co.
- 3) 中村、西坂 日本金属学会誌 **19** (1955) 539.
- 4) E. A. Gulbransen and W. S. Wysong, J. Phys. and Colloid Chem., **51** (1947), 1087.
- 5) R. A. Harrington and H. R. Nelson, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Engrs., **137**(1940)62.
- 島津製作所 Cat. No. 6111.
- 5) 宮本、中島、石黒、奥村: 名工試所報 **7** (1958) No. 5, 322.
- 6) G. P. Baxter & A. Q. Butler: J. Am. Chem. Soc. **54**(1928) 408.
- 7) J. C. Oelsen & E. P. Ryan: J. Am. Chem. Soc. **54**(1932) 2215.
- 8) G. V. Samsonov: J. Applied Chem. **28** (1955) 1018.
- 9) 高尾: チタニウム懇話会分析分科会資料 No. **131** (1957).
- 10) E. Booth, F. J. Bryant & A. Parker: Analyst **82** (1957) 50.
- 11) S. J. Bennett & L. C. Covington: Anal Chem. **30** (1958) 363.