諸種地金中の微量アンチモンの新しき定量法*

後 藤 秀 弘** 柿 田 八千代**

Hidehiro Gotô and Yachiyo Kakita: New Microdetermination of Antimony in Metals.

The determination of a very small amount of antimony in various kinds of metals was studied. Antimony was extracted by amylacetate after reaction with methyl violet in hydrochloric acid solution and then determined with photometric method.

Antimony in copper, lead, zinc, cadmium, bismuth, nickel and iron was determined with this method after one or two separations by which antimony was coprecipitated with manganic acid in acid solution. Antimony in tin was reduced by iron at first and separated with above method, and then determined.

(Received June 11, 1952)

I. 緒 言

種々なる地金中の極めて微量のアンチモンの定量を行う目的にて研究を行つた。著者等がかつて日本化学會分析化学討論會において報告⁽¹⁾した方法、すなわちアンチモンの

メチル紫による沈澱を醋酸アルミにて抽出して得る紫色を比色するアンチモンの微量定量法を應用して種々なる地金中の微量アンチモンの定量を行つた。各種の地金中よりアンチモンを分離する方法を研究し銅、鉛、亜鉛、カドミウム、蒼鉛、ニッケル、鐵、錫等について實驗を行い、満足すべき結果を得た

** 東北大學金屬材料研究所

* 1952 年 4 月本會東京大會に講演。

(1) 1951 年 11 月 9 日、日本化学會分析化学討論會。

II. 實驗および結果

1. 實驗方法

アンチモンのメチル紫による沈澱⁽²⁾⁽³⁾を醋酸アミルにて抽出⁽⁴⁾して得る紫色を比色する方法を定量法に用い、地金中の微量アンチモンの分離の方法を研究した。

(1) 定量操作

Sb の HCl 溶液 (Sb 1~10 γ , HCl, 約 6 N) 5 mL をとり、2% Ce(SO₄)₂ 0.3 mL にて酸化し 1% 硫酸ヒドラゼン 5 mL を加えて過剰の Ce(SO₄)₂ を分解し、0.2% メチル紫 1 mL, 30% クエン酸ソーダ 10 mL を加え混合する。この時溶液が青緑色~緑色ならばそのまま、紫色、青色の時は 6 N HCl 少量を加え青緑色~緑色になるように調節する。もし黄色の時はクエン酸ソーダを更に加え同様に青緑色~緑色になるようにする。これに水を加え、全量 25 mL とし、次に醋酸アミル 5 mL を加えて約 30 秒間激しく振盪し、次に静置して二液層が分離した後抽出液をとり、プルフリツヒ光度計で測定する。光源には白熱電燈を用い、S 57 の濾光板、1 cm 液槽を用いる。

(2) 検量曲線の作製

含量既知のアンチモン溶液 (0~10 γ 程度) をとり (1) と同様に操作して抽出液を分離し、プルフリツヒ光度計にて各々吸光係数を求め、Sb 量と吸光係数の関係圖表を作製し、これを定量に用いる。結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1

これに Sb を吸着せしめて沈澱分離する方法⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾を検討した。先づ報告⁽⁵⁾の通り HNO₃ を NH₄OH にて中和點近くまで酸を弱めて後 MnSO₄ を加え煮沸しつゝ KMnO₄ を加えると、Cu 等が附着しやすいのでさらに強い HNO₃ 酸性にて實驗を試みた。すなわち次のようにして行つた。

分離操作: 試料を HNO₃ (1:1) 20 mL に加熱溶解後水約 80 mL を加え 5% MnSO₄ 5 mL を加え加熱煮沸する。煮沸しながら 1 N KMnO₄ 3 mL を滴加し、よく振盪、煮沸を續ける。MnO₂ の沈澱がよく凝結した後、これを濾紙にて濾過し熱湯にて洗滌する。1 回の沈澱にては地

金金属が附着するので、完全な地金金属の除去の必要なものはさらに再沈澱を行う。すなわち沈澱を 2N H₂SO₄ 10 mL および H₂O₂ 少量に溶解し、加熱して H₂O₂ を出来るだけ分解した後水約 50 mL を加え煮沸し、1NKMnO₄ 5 mL を同様に加えて沈澱せしめる。このようにして得た濾紙上の Sb を含む MnO₂ の沈澱は出来るだけもとのビーカーに移し、次に濾紙上より 1:1HCl 20mL および少量の H₂O₂ を加えて溶解して、ビーカーへ入れ濾紙は少量の 1:1 HCl および水にて洗滌し、ビーカー中の沈澱も溶解する。これを加熱、蒸發し、乾涸近くなつた時さらに Conc HCl 20 mL を加え再び加熱し、數分間加熱をつづけた後、冷却し、HCl を加えて約 30 mL とした後、水を加えて正確に 50 mL とする。この 5 mL をとり比色する。以上の操作により、純銅 (99.99%) を用い、Sb の種々の量を加えて實驗を行つた結果を Table 1 に示す。なお純銅 1 g における空實驗値は吸光係数 0.070, 0.071, 0.070 平均 0.070 を示し、發色試薬のみの空實驗値は平均 0.050 を示すため、0.070~0.050 なら 0.020 は純銅の實際の空實驗値である。Table 1 中吸光係数より 0.020 を引いた吸光係数は Fig. 1 に示す検量線を用いて定量出来るものであり、勿論發色試薬の空實驗を含んだ數値である。

Table 1 に示すように、Cu を加えたものも加えないもの

Table 1

Cu Added (g)	Sb Taken (g)	Extinction Coefficient Measured	Extinction Coefficient	Sb Found (γ)
0	2.5	0.230	0.230	2.53
0	2.5	0.232	0.232	2.54
0	2.5	0.231	0.231	2.53
0	5.0	0.415	0.415	5.05
0	5.0	0.418	0.418	5.06
0	5.0	0.417	0.417	5.06
1	1.25	0.155	0.135	1.30
1	1.25	0.160	0.140	1.36
1	1.25	0.157	0.137	1.32
1	2.5	0.256	0.236	2.57
1	2.5	0.250	0.230	2.53
1	2.5	0.252	0.232	2.54
1	5.0	0.440	0.420	5.08
1	5.0	0.435	0.415	5.05
1	5.0	0.438	0.418	5.06
1	7.5	0.630	0.610	7.60
1	7.5	0.627	0.607	7.57
1	7.5	0.629	0.609	7.59
1	10.0	0.808	0.788	10.02
1	10.0	0.810	0.790	10.04
1	10.0	0.803	0.793	10.00

のも得た Sb 量が添加量にほとんど一致している。なお Cu は Sb の發色を妨害することが大であるので、Cu を完全に除去するため何れも再沈澱を行つた。

以上の實驗により Sb は MnO₂ に定量的に吸着せられ沈澱することを示すもので、地金金属がこの沈澱操作を行う際に沈澱しないものであれば、この分離操作を用いることが出来ると思はれる。この際地金金属の少量は MnO₂ に吸着されて沈澱にくことはかまはず、特に Sb の發色抽出に妨害をおよぼすものである時は、再沈澱を行えば除去することが出来るものである。

- (2) M. A. Popov, Zavodskaya Lab. **14** (1948), 178; Chem. abst. **42** (1948), 8699.
- (3) V. I. Knznetsoy, Zhur. Anal. Khim. **2** (1947), 179; Chem. abst., **43** (1949), 6937.
- (4) H. Blumenthal, Z. Anal. Chem., **74** (1928), 33.
- (5) 牧島, 工業化學會誌, **34** (1931), 878.
- (6) Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **15** (1943), 625.
- (7) 日本標準規格, 錫地金分析法, アンチモン定量法, 斯波道野金屬材料分析法, (河出書房) 270 頁.

(2) Sn 地金の際、(b) の操作のように HNO_3 酸性にては Sn も沈澱するためにはちめ HCl 酸性にて CO_2 気流中にて還元鐵を加え、Sb を金屬狀として Fe と共に Sn より分離のした後 (1) の方法により Sb を Fe より分離することを研究した。先づ JES 法を基礎として実験を行い、錫地金に Sb を添加し、Fe を加えて Sb を析出させる条件を検討した。Fe は 0.2 g 用いた。結果を Table 2 に示す。表中に示す HCl 濃度は Fe 添加の時のもので

Table 2

Sn Added (g)	Sb Added (γ)	Concentration of HCl	Time of Standing	Extinction Coefficient Measured	Extinction Coefficient	Sb Found (γ)
0	2.0	12	20 min	0.188	0.188	2.00
0	2.0	12	20	0.186	0.186	1.98
0	2.0	12	20	0.189	0.189	2.00
0	3.5	12	20	0.298	0.298	3.49
0	3.5	12	20	0.300	0.300	3.50
0	3.5	12	20	0.299	0.299	3.50
0	7.0	12	20	0.560	0.560	7.00
0	7.0	12	20	0.562	0.562	7.01
0	7.0	12	20	0.559	0.559	7.00
2	3.5	12	20	0.410	0.297	3.49
2	3.5	12	20	0.411	0.298	3.49
2	3.5	12	20	0.409	0.296	3.48
2	3.5	3	20	0.270	0.157	1.60
2	3.5	3	20	0.271	0.158	1.60
2	3.5	3	20	0.268	0.155	1.58
2	3.5	3	over night	0.410	0.297	3.49
2	3.5	3	"	0.408	0.295	3.48
2	3.5	3	"	0.410	0.297	3.49
2	7.0	12	20 min	0.673	0.560	7.00
2	7.0	12	20	0.670	0.557	6.99
2	7.0	12	20	0.671	0.558	6.99
2	2.0	12	20	0.301	0.188	2.00
2	2.0	12	20	0.299	0.186	1.99
2	2.0	12	20	0.300	0.187	2.00

放置時間は Fe 添加後の放置時間を示す。なお Sn 2 g における空実験値は吸光係数は平均 0.163 で発色試薬のみの空実験値は平均 0.050 であるから $0.163 - 0.050 = 0.113$ は Sn 2 g における眞の空実験値である。故に Sn 2 g を添加した実験にては、測定値よりこれを差引いた吸光係数より Sb 量を求める。

Table 2 に示すように JES 法のように、Conc HCl では Fe 添加後約 20 分放置することにより分離出来る。3 N HCl にては、20 分程度では非常に低値を示し、1 夜放置すれば完全に分離出来る。但し conc HCl の時 Fe 添加後あまり長時間放置すると Fe が溶解するにしたいが Sb も再び溶解する傾向がある。以上の実験により、規格の操作を次のように一部分改めると分離定量が容易である。

試料 1~3 g を約 200 mL の有栓三角フラスコにとり、 HCl 20 mL および HNO_3 1 mL の溶液に弱く加熱して溶解する。溶解後水で冷却し、室温程度になった時、 CO_2 にて空気を置換する。次に還元鐵 0.2 g を加え、 CO_2 を通じつゝさらに水で冷却する。 CO_2 を通ずるのをやめ、密栓し、Fe を加えてから約 2 分後 (はちめ Fe の反応がかなり行われるが、ほとんど反応しなくなる程度) 冷水約 60 mL を加え、稀釋し、再び CO_2 を通し、 CO_2 をみだした

後、密栓し、約 1 時間放置した後濾紙にて濾過する。沈澱ははちめ冷水にて次に熱湯にてよく洗滌する。これを濾紙のまゝもとの三角フラスコに移し 1:1 HNO_3 20 mL を加え加熱して沈澱を溶解する。濾紙はよく振盪して破壊した後約 20 mL の温湯を加えて稀釋し、濾紙にて濾過し、

Table 3

Sample	Sample Taken (g)	Extinction Coefficient	Sb Found (γ)	Mean Value of Sb (γ)	Sb (%)
Cadmium Metal, Dog Brand, Pure	3.0000 3.0000 3.0000	0.080 0.080 0.084	0.55 0.55 0.58	0.56	0.00019
Cadmium Oxyd, Dog Brand	2.0000 2.0000 2.0000	0.642 0.640 0.644	8.07 8.05 8.08	8.07	0.004
Cadmium Nitrate, Crystal, "Kahlbaum"	10.0000 10.0000 10.0000	0.178 0.180 0.182	1.88 1.90 1.92	1.90	0.00019

Table 4

Sample	Sample Taken (g)	Extinction Coefficient	Sb Found (γ)	Mean Value of Sb (γ)	Sb (%)
Copper Metal A	2.0000 2.0000 2.0000	0.205 0.202 0.201	2.25 2.22 2.20	2.22	0.0011
Copper Metal B	2.0000 2.0000 2.0000	0.410 0.412 0.414	4.88 4.90 4.98	4.92	0.0025
Copper Metal, Powder, Dog Brand	2.0000 2.0000 2.0000	0.500 0.502 0.501	6.20 6.22 6.21	6.21	0.0031
Copper Sulphate Crystal, Sphinx Brand	10.0000 10.0000 10.0000	0.388 0.391 0.390	4.70 4.73 4.72	4.72	0.00047
Lead Metal, Granul, Dog Brand	3.0000 3.0000 3.0000	0.210 0.212 0.218	2.30 2.31 2.38	2.33	0.00078
Lead Metal, Granul, Cica Brand Extra Pure	3.0000 3.0000 3.0000	0.085 0.080 0.082	0.65 0.60 0.62	0.62	0.00002
Lead Metal, Ribbon "Merk"	3.0000 3.0000 3.0000	0.330 0.332 0.331	3.90 3.92 3.91	3.91	0.0013
Bismuth Metal, Granul, "Merk" Pure	2.0000 2.0000 2.0000	0.390 0.393 0.391	4.71 4.74 4.71	4.72	0.0024
Bismuth Metal, Crystal "Merk" Extra Pure	2.0000 2.0000 2.0000	0.121 0.123 0.121	1.10 1.12 1.10	1.11	0.00055
Bismuth Nitrate, "Kahlbaum" D. A. B. 6	5.0000 5.0000 5.0000	0.531 0.530 0.530	6.62 6.60 6.60	6.61	0.00132

熱湯にて十分に洗滌する。濾液は温湯を加えて約 100 mL とした後加熱し、5% MnSO_4 約 5 mL を加えて煮沸し、

1 N KMnO_4 約 3 mL を少量づゝ加えて煮沸し、 MnO_2 を沈澱させる。以下前法と同様である。

2. 實驗結果

以上述べた方法により數種の試料について分析を行つ

Table 5

Sample	Sample Taken (g)	Extinction Coefficient	Sb Found (γ)	Mean Value of Sb (γ)	Sb (%)
Tinfoil No. 1	2.0000	0.160	1.65	1.68	0.00084
	2.0000	0.162	1.67		
	2.0000	0.163	1.68		
Tinfoil No. 2	0.2000	0.595	7.45	7.41	0.037
	0.2000	0.590	7.40		
	0.2000	0.588	7.38		
Tinfoil No. 3	0.2000	0.670	8.45	8.44	0.042
	0.2000	0.665	8.40		
	0.2000	0.672	8.47		
Tin Metal, Granul Dog Brand	2.0000	0.407	4.97	4.98	0.0025
	2.0000	0.411	5.00		
	2.0000	0.409	4.98		
Tin Metal, Granul " Merk "	2.0000	0.115	1.04	1.06	0.00053
	2.0000	0.120	1.10		
	2.0000	0.117	1.08		
Stannous Chloride, Dog Brand, Extra Pure	5.0000	0.175	1.85	1.85	0.00037
	5.0000	0.173	1.83		
	5.0000	0.176	1.86		

た。

(i) Sn 以外の金屬について

(a) 1 回の分離に可なるもの: Zn, Cd, Ni について行つた。Zn は亜鉛粒 (スフィンクス印, 化學用保證付), 華狀

亜鉛 (大印 2 級品) 亜鉛華 (化學用純) について試料 3 g をとり定量を行つたが、何れも無く、吸光係数は試薬のみの空實驗値も大差なく Sb をみとめなかつた。Ni は球狀ニッケル (製造元不明), 小粒狀ニッケル (カールバウム), 硝酸ニッケル (カールバウム) について行つたが同様に Sb をみとめなかつた。Cd について得た結果を Table 3 に示す。

(b) 再沈澱を要するもの: Cu, Pb, Fe, Bi について行つた。Cu は Sb の發色抽出に對して妨害が大きいため、Pb, Fe, Bi は 1 回の分析操作では不十分なため再沈澱を行う必要がある。Cu, Pb, Bi についての結果を Table 4 に示す。Fe は還元鐵 (トリキ印, 局方) 電解鐵について行つたが、Sb をみとめなかつた。

(2) Sn について行つた結果を Table 5 に示す。

III. 總 括

(1) 種々なる地金中の極めて微量の Sb の定量に Sb のメチル紫による沈澱を醋酸アミルにて抽出して得る紫色を比色する方法を應用し研究を行つた。

(2) 地金中より Sb を分離する方法を研究し、Cu, Pb, Zn, Cd, Bi, Ni, Fe, Sn 等について實驗を行い、Sn 以外のものについては HNO_3 酸性にて MnSO_4 を添加し、 KMnO_4 にて MnO_2 と共に Sb を吸着沈澱せしめて分離した。

(3) Sn については、HCl 溶液中にて Fe を添加して Sb 金屬として析出せしめ、次に HNO_3 酸性にて上と同様に MnO_2 に吸着せしめて分離する方法を研究した。

(4) これらの方法により、Cu, Pb, Zn, Cd, Bi, Ni, Fe, Sn 地金その他について Sb を定量した結果を示した。