フェロモリブデン中のアルミニウムおよび硫黄の定量**

柿田八千代* 須藤恵美子* 並木美智子*

Yachiyo Kakita, Emiko Sudo, Michiko Namiki : Determination of Aluminum and Sulfur in Ferro-Molybdenum, In determining aluminum and sulfur in ferro-molybdenum, iron and molybdenum were removed by using methyl-isobutyl ketone extraction method. After the removal of iron and molybdenum, aluminum was determined gravimetrically or volumetrically by using oxine, by which 0.1~1 per cent aluminum in ferro-molybdenum was determined. By using methyl-iso-butyl keton for ether, the danger of explosion caused by organic vapour and the disturbance of molybdenum were avoided. Sulfur was determined gravimetrically as barium sulfate down to 0.005 per cent content of it. The present procedure is superior in its simplicity and in being free of the obstruction by molybdenum trioxide to the usual combustion method for sulfur.

(Received November 23, 1959)

I. ま え が き

フェロモリブデン中のアルミニウムと硫黄を定量するとき、まずメチルイソブチルケトン抽出法により鉄およびモリブデンを分離除去する方法を用いた。

フェロモリブデン中のアルミニウムを定量するのに JIS 法⁽¹⁾では鉄とモリブデンの大部分をエーテル分離する方法を行っているが、これをメチルイソブチルケトン抽出にできれば簡易かつ安全であり、しかも満足な値を得たからここに報告する。

また、フェロモリブデン中の硫黄の定量は燃焼法⁽¹⁾によれば短時間に出来るが、飛来してくるモリブデン酸が吸収液中に入り高値を示すから、酸素の流量を加減したりキャ

ップの脚部にガラス線をつめるなど種々の注意を要する。また燃焼法に酸化還元滴定法を組合せて定量する法もあるが繁雑となりあまり簡便な方法でない。

本法においては燃焼法を行わず試料を酸に溶解した後モリブデンと鉄をメチルイソブチルケトン抽出法により分離除去してから重量法により硫黄を定量する方法を試みた。この方法によると時間が長くかゝる欠点があるが、なれば簡単に行われ満足な値を得るからここに報告する。

II. アルミニウムの定量

1. 試料

硫 酸：一級品

硝 酸：一級品

フッ化水素酸：一級品

メチルイソブチルケトン：一級品

鉄：電解鉄

* 東北大学金属材料研究所

** 1959 年 4 月本会東京大会に発表

(1) JIS G 1317(1953)フェロモリブデン分析方法

モリブデン：モリブデン酸ナトリウム一級品

2. 実験方法

試料を硝酸、フッ化水素酸および硫酸で分解したのち加熱蒸発してフッ化水素を除去し、塩酸酸性としメチルイソブチルケトンを用いて鉄とモリブデンの大部分を分離し、酒石酸を加えアンモニア水で微アルカリ性としたのち、シアン化カリウムと亜硫酸ナトリウムを加えて第二鉄を還元し、オキシソでアルミニウムを沈澱させて濾過し重量法または容量法で定量する。

3. 抽出条件

合成試料 (Fe 0.4g, Mo 0.6g) を用いて抽出の回数および抽出液の洗浄につき実験を行った。その結果を Table 1 に示す。この表からわかるように抽出は 2 回で充分である。なおこの場合に白金皿を用いてフッ酸を加える操作はやめて、ビーカー中に硝酸と硫酸を加えて硫酸白煙とした。その他の操作は試料の場合と全く同じである。

Table 1 Time of extraction.

Al added (mg)	Al found (mg) (%)	Error (mg) (%)	Remark
5.96	5.92 0.592 5.93 0.593 5.97 0.597	-0.04 -0.004 -0.03 -0.003 +0.01 +0.001	once extra- ction
	5.96 0.596 5.96 0.596 5.93 0.593	0.00 0.00 0.00 0.00 -0.03 -0.003	twice extra- ction
	6.00 0.600 6.02 0.602 5.95 0.595	+0.04 +0.004 +0.06 +0.006 -0.01 -0.001	twice extra- ction washing with 8 NHCl 10 mL

(Fe taken 0.4g, Mo taken 0.6g)

次にこの方法でアルミニウムの添加量をかえて実験を行った。なおフェロモリブデン中には銅が 1% 程度含むものがあるから試料に銅を 20mg 添加して行った結果も Table 2 に示す。

これらの結果よりアルミニウムは 0.1~1% 間において定量可能なことを確めた。

Table 2 Results of determination of Al in synthetic sample.

Al added (mg)	Al found (mg) (%)	Error (mg) (%)	Remark
1.19	1.18 0.118 1.24 0.124	-0.01 +0.001 +0.05 +0.005	
8.93	8.96 0.896 8.97 0.897	+0.03 +0.003 +0.04 +0.004	
5.96	5.95 0.595 5.89 0.589	-0.01 -0.001 -0.06 -0.006	Cu 20 mg added

(Fe taken 0.4g, Mo taken 0.6g)

4. 定量操作

試料 1g を白金皿にとり硝酸 (1+1) 20 mL を加え、フッ化水素を数滴ずつ滴加して分解させ、硫酸 (1+1) 5 mL を加え加熱蒸発し白煙を発生させフッ酸をおい出す。蒸発はフッ酸を完全におい出せばよい。硫酸の存在はメチルイ

ソブチルケトンによる抽出を妨害しないからエーテル法のように完全に硫酸をおい出す必要はない。残渣に水 13mL を加えて分液ロートにうつす。もし少量の水で移すことが困難なときは残渣に適量の水を加えて一度ビーカーに移しこれを加熱蒸発して 10 mL 以下とし予め 40 mL に標線をつけた分液ロートにうつす。ビーカーは塩酸 27 mL を用いて洗って分液ロートにうつす。次に少量の水を加え 40 mL とする (なお白金皿中で硝酸、フッ酸処理し硫酸白煙とした後塩酸で処理すると、時には白金がわずかに溶解して、あとでアルミニウムオキシソ塩の沈澱がよごれることがあるから塩酸を用いず水で溶解する注意がある)。塩酸 27mL を加え (これで 8N 塩酸の全量 40mL となる)、これにメチルイソブチルケトン 40mL を加え 30sec~1 min 間振りまぜ静置し、2 層に分離した後下層を他の分液ロートにとり、これをさらに 1 回メチルイソブチルケトン 20mL で同様に抽出し、下層の酸溶液はビーカーにとり加熱蒸発して白煙を発生させる。これに硝酸少量を加えて残った有機物などを完全に分解するためさらに加熱し白煙とする。これに水 50mL を加え加熱し、硝酸 2mL を加えて鉄を酸化する。同液に酒石酸溶液 (20%) 5mL を加え、アンモニア水を滴加し中和したのち、その過剰約 10 滴を加え弱アルカリ性とし、室温まで冷却しシアン化カリウム溶液 (20%) 2.5 mL を加え、さらに亜硫酸ナトリウム溶液 (10%) 5 mL を加え十分にふりまぜ約 70° に加温して第二鉄を第一鉄塩に還元する。これにオキシソ溶液を加えて引きつづき加温しアルミニウムのオキシソ化合物を沈澱させる。この沈澱より重量法、または容量法によりアルミニウムの定量を行う。

5. 分析結果

フェロモリブデンについて上述の分析操作法で定量した結果を Table 3 に示す。なおアルミニウム含量既知の適当な試料がなかったから、さらにアルミニウムを添加し実験を行った。

Table 3 Results of determination of Al in ferro-molybdenum.

Sam- ple taken (g)	Al ad- ded (mg)	Al found (mg) (%)	Al calcu- lated (mg) (%)	Error (mg) (%)
1.00	0	0.828 0.083 0 0.886 0.039 0 0.845 0.085 0 0.810 0.031 0 0.875 0.088	0.085	
1.00	5.96	6.891 0.689 6.900 0.690 6.800 0.680	6.04 0.604 6.05 0.605 5.95 0.595	+0.08 +0.008 +0.09 +0.009 -0.01 -0.001

III. 硫黄の定量

1. 試薬

硝酸：一級品

塩素酸カリウム：一級品

塩 酸：一級品

メチルイソブチルケトン：一級品

鉄：電解鉄

モリブデン：モリブデン酸ナトリウム，一級品

亜鉛：一級品

塩化バリウム (10% 水溶液)：一級品

2. 実験方法

試料を硝酸および塩素酸カリウムで処理分解し，さらに塩酸を加えメチルイソブチルケトンで鉄とモリブデンを抽出分離し水層を蒸発し，さらに塩酸を加え蒸発乾固しケイ素を分離し，蒸発乾固し，水および塩酸で溶解する．これに亜鉛を加え微量の第二鉄を第一鉄に還元した後塩化バリウム溶液を加え硫酸バリウムを沈澱させ硫黄を定量する．

3. 抽出条件

合成試料 (Fe 0.4g, Mo 0.6g)1g を採取しこれに硫黄の既知量を硫酸のかたちで加え，メチルイソブチルケトン抽

Table 4 Time of extraction.

S added (g)	S found (g)	Error (g)	Remark
0.0015	0.0013 0.0014 0.0014	-0.0002 -0.0001 -0.0001	three times extraction
0.0015	0.0018 0.0019 0.0017	+0.0003 +0.0004 +0.0002	twice extraction

出を行つた．結果を Table 4 に示す通り 3 回の抽出で完全でしかも抽出による硫黄の損失がほとんどないことを確めた．次に銑鉄にモリブデンを加え抽出法によつて定量した結果を Table 5 に示す．この場合も同様に抽出による損失

Table 5 Determination of cast iron.

Sample	Sample taken (g)	Mo added (g)	S found (%)
Castiron	1.0034	0	0.0012 ₂
	1.0073	0	0.0012 ₃
	1.0012	0.600	0.0012 ₂
	1.0037	0.600	0.0012 ₅
	1.0026	1.000	0.0012 ₃

Table 6 Determination of silico-molybdenum and pig iron.

Sample	Sample taken (g)	Mo added (g)	S in sample (g)	S added (g)	Total S (g)	Calculated (g)
Si-Mo	0.5081	0.50	0.0000 ₂			
	0.5042	0.50	0.0000 ₂	0.0012	0.0012	0.0011 ₈
	0.5036	0.50	0.0000 ₂	0.0012	0.0012	0.0011 ₈
Pig iron	1.0001	0.60	0.0006 ₈			
	1.0004	0.60	0.0006 ₃	0.0006 ₅		
	1.0003	0.60	0.0006 ₅	0.0012	0.0018	0.0011 ₉
	1.0008	0.60	0.0006 ₅	0.0012	0.0018	0.0011 ₃

は認められない．次に Si-Mo, 白銑鉄にモリブデンおよび硫黄を添加し，添加量の硫黄の定量を行つた．その結果を Table 6 に示す．この表より添加量の硫黄が検出された．

4. 定量操作

試料 2~5g を 500mL のビーカーにとり塩素酸カリウム 1g および硝酸 75mL (試料 5g につき) を徐々に加え，時計皿でおおい加熱分解する．この時冷水で冷却しながら加えないと反応が急激におこる．引続き蒸発しモリブデン酸の沈澱が生成したら塩酸 20 mL を加えて溶解し，冷後分液ロートに移し塩酸の濃度を 8N 以上にしこれにメチルイソブチルケトンの同量を加え抽出する．水層は別の分液ロートに移し同様にメチルイソブチルケトンによる抽出を 3 回繰返し鉄とモリブデンを抽出除去する．水溶液はビーカーに移して蒸発し塩酸 10 mL を加え，さらに蒸発乾固したのち 110° で 30 min 加熱し，冷却後塩酸 (1+1) 60 mL を加えて加熱し残渣中の可溶性物を溶解し水 50 mL を加え後 5 min 間煮沸する．これを濾過し塩酸 (2+100) で十分洗浄する．もしもフェロモリブデン中の硫黄が多くケイ素が少い試料の時は試料秤取量が少なくてすむからこの場合は試料を溶解してメチルイソブチルケトンで抽出する前にケイ酸の分離を行つたほうが簡単であるが，試料秤取量の多い時はどうしても乾固にする時モリブデン酸の沈澱が多く出来てこれがはねてやつかいなので抽出操作をさきに行う．

この濾液を蒸発濃縮しシロップ状になったら塩酸 15mL および水 30mL を加え，硫黄を含まない細粒亜鉛片約 2~5g を加え静かに加熱し微量の第二鉄を第一鉄に還元し，ただちに残渣を濾過し塩酸 (2+100) で十分洗浄する．溶液を約 250 mL にうすめ液温を 70° とし，10 % 塩酸バリウム溶液 10 mL を徐々に加え十分にかきまぜ一夜静置し濾過し塩酸 (2+100) で洗浄する．

沈澱を白金ルツボに移し灰化灼熱し硫酸バリウムとして秤量し，硫黄を算出する

$$\text{硫黄}(\%) = \frac{\text{硫酸バリウム}(\text{g}) \times 13.74}{\text{試料}(\text{g})}$$

備考：なおケイ素の量が多い時はケイモリブデン酸のかたちになつてゐるものは完全に抽出されないからケイ素を分離した後，今一度 8N 塩酸酸性にしてメチルイソブチルケトンで抽出するか，または最後に硫酸バリウムの沈澱を再沈澱させるかを必要とする．

Table 7 Determination of ferro-molybdenum.

Sample	Sample taken (g)	S found (%)
Fe-Mo (H)	5.0010**	0.005 ₄
	5.0033	0.006 ₈
Fe-Mo (M)	2.0006	0.155 ₃
	2.0012	0.154 ₉
	2.0030	0.153 ₁
	2.0008	0.158 ₀
Fe-Mo (L)	2.0006	0.033 ₁
	2.0014	0.031 ₃
	2.0003	0.038 ₅
	2.0021	0.033 ₈

5. 分析結果

フェロモリブデン試料について硫黄の量を定量した結果を Table 7 に示す。なおこれらの試料はフェロアロイ協会より御提供いただいたものである。

IV. 総 括

(1) フェロモリブデン中のアルミニウムを定量するのにエーテルを用いて、鉄およびモリブデンの抽出分離を行うかわりにメチルイソブチルケトンによる抽出法を行った。

(2) 主成分の鉄およびモリブデンをメチルイソブチルケトンで抽出し除去したのち常法によりオキシソル酸とし重量法または容量法でアルミニウムを定量する。

(3) この方法によるとエーテル抽出法より簡易でしかも安全でフェロモリブデン中のアルミニウムを 0.1~1% ま

で定量することが出来た。

(4) フェロモリブデン中の硫黄の定量するには主成分である鉄およびモリブデンを 8N の塩酸酸性で抽出、除去したのち常法により重量法で硫酸バリウムより硫黄を定量する。

(5) この方法によれば燃焼法によるモリブデン酸から来る誤差をさけることが出来、また特別装置も必要とせず比較的簡単に定量できる。

(6) 各種のフェロモリブデンについて測定した結果満足な結果を得、0.005% までの硫黄定量が本法によつて可能である。

終りに本実験を行うにあたり、終始御指導を賜つた後藤秀弘先生に厚く感謝致します。