



第二部 第一三編

# 地質調查所報告



第七十二號

昭和十七年十二月廿日

「チタニウム」、「ジルコニウム」及之ト鐵、  
滿俺トノ分離試驗報文

「チタニウム」「チルコニウム」及之ト鐵滿俺トノ分離試驗報文

目次

第一章	「チタニウム」及「チルコニウム」ノ分離定量試験	二頁
一	過酸化水素ニ據ル方法	三頁
二	磷酸曹達ニ據ル方法	一〇頁
三	「ウンデル」及「ヂェアンチレット」氏ノ「チルコニウム」ト鐵及「アルミニウム」トノ分離法ノ應用	一六頁
四	「ガロ」氏ノ容量定量法	二二頁
五	「サリチル」酸「アンモニウム」或ハ「サリチル」酸ニ據ル方法	二七頁
六	炭酸「アンモニウム」ニ據ル方法	三五頁
七	結章	四二頁

第二章

「チタニウム」及「チルコニウム」ト鐵及滿俺ト  
ノ分離試験……………

四四頁

「チタニウム」「チルコニウム」及之ト鐵、滿俺トノ分離試驗報文

農商務技師 清水省吾

本所ニ於テ施行スル分析試驗ハ殆ント岩石、鑛物及鑛石ニ限ラル、而シテ之カ分析ハ學術ノ進歩ト共ニ益精緻ヲ要シ往時殆ント顧ラレサリシ元素ニシテ今日其檢定ノ必要ナルモノ少ナカラズ、「チタニウム」「チルコニウム」ノ如キ蓋シ其一ナリ、然ルニ此兩元素及之ト他元素トノ分離ニ關スル從來ノ方法ハ極メテ複雑ニシテ手數及時間ヲ要スルコト甚シク若シ簡易ニ之ヲ施行スルヲ得ハ獨リ本所ノ便益ノ甚大ナルノミニアラサルナリ、本官昨年來分析ノ傍ラ之ニ關スル研究ニ從事シ技手大橋敏男ノ實驗ト相待テ漸ク良法ヲ得ルニ至レリ、茲ニ其結果ヲ報告ス

## 第二章 「チタニウム」及「ジルコニウム」ノ分離定量試験

「チタニウム」及「ジルコニウム」ハ殆ント凡テノ岩石中ニ存在シ其量ハ「チタニウム」百分中一以下、「ジルコニウム」〇・〇五以下ヲ普通トシ稀ニハ「チタニウム」百分中五、「ジルコニウム」〇・二ヲ含有スルモノアリ、兩者ハ同時ニ定量シ得ヘキ量ニ、或ハ其一ノ殆ント定量シ得ヘカラサル量ニ存在スルコトアリ、其一ノミノ場合ニハ分析甚タ容易ニシテ最モ精確ニ定量シ得ヘシト雖モ兩者ノ同時ニ存在スル場合ニハ其分析甚タ困難ニ、其分離ニ關スル研究モ多カラスシテ直ニ取テ凡テノ場合ニ應用シ得ヘキモノナキカ如シ、蓋シ兩元素同時ニ存在スル時ハ各元素ノ特性ハ一部破壊セラレ一元素ノミ存在セル場合ノ如キ反應起ラス、例ヘハ硫酸「チタニウム」ノ稀溶液ヲ煮沸スル時ハ「チタニウム」ハ水酸化物トナリテ完全ニ沈澱スヘキモ之ニ「ジルコニウム」ノ伴フ場合ニハ「チタニウム」ノ沈澱完カラス或ハ完ク之ヲ生セサル場合アリテ恰モ水酸化「アルミニウム」ノ炭酸「アンモニウム」溶液ニ殆ント溶解セサルモ之ニ水酸化「ベ

リ、ウム」ノ伴フ時其一部分ノ溶解スルカ如キ現象生ス  
茲ニ「チタニウム」及「チルコニウム」ノ分離定量ニ關シ廣ク記載セラル、  
方法及諸化學者ノ提案ニ係ル方法ニ就キ實驗セル結果ヲ記述シ終リ  
ニ研究ノ結果最モ優良ナリト認ムル方法ヲ記載スヘシ

### 一 過酸化水素ニ據ル方法

「チタニウム」及「チルコニウム」ノ兩金屬殊ニ「チタニウム」ノ少量ナル場合  
ニハ之ヲ溶解シ硫酸性トナシ一定容量トナシテ其内ノ「チタニウム」ヲ  
過酸化水素ニテ三酸化「チタニウム」( $\text{TiO}_3$ )ニ酸化シ、同シク過酸化水素  
ニテ酸化シタル硫酸「チタニウム」ノ標準液ト比色シテ「チタニウム」ヲ算  
出シ之ヲ兩金屬ノ含量ヨリ減シテ「チルコニウム」トナス  
本方法ハ甚タ簡便ニシテ岩石、粘土、土壤中ノ「チタニウム」ノ定量(含量百  
分中三或ハ四以内ノ場合)ニ好適ス、而シテ結果ノ精確ヲ期センニハ試  
料或ハ試藥中ニ弗素ノ存在セサルヲ要ス、若シ弗素存在スルトキハ「チ  
タニウム」ノ生スル橙黃色ヲ漂白シ從テ其含量ヲ低下セシム、此場合ニ

過剰ノ硫酸存在スル時ハ弗素ノ漂白作用ヲ多少緩和スルモ其呈スル色ハ弗素ノ存在セサル時ニ現出スルモノト少シク異ナリテ綠色ヲ帶ヒ比較液トノ比色ニ困難アリ、硫酸加里、磷酸モ亦漂白作用ヲ呈スルモ過剰ノ硫酸存在スル時ハ殆ント其影響ナシ、且ツ試料溶液中ニ百分中五以上ノ硫酸存在スル時ハ橙黃色ヲ呈セサル「メタチタン」酸ノ生成ヲモ防止シ得ルヲ以テ試料溶液中ニハ成ルヘク多量ノ硫酸ヲ加フルヲ安全トス

弗素、硫酸加里及磷酸ノ「チタニウム」ニ對スル影響ニ就テハ既ニ「ウヰレル」(A. Weller)、「バスキアビル」(C. Baskerville)、「メルウヰン」(E. H. Merwin)氏等ノ研究アレトモ今回實驗セル結果ヲ掲ケ參考ニ供ス

(一) 弗素存在ノ場合

試料 $\text{TiO}_2$ (%)	全容量(珪)	遊離硫酸(珪)	弗化水素(珪)	標準液ト比色ノ結果 $\text{TiO}_2$ (%)	備考
0.001	110	微量	0.0001	0.00087	

同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
○・一二〇〇	○・〇三〇〇	○・〇二二五	○・〇一五〇	○・〇一二〇	○・〇一〇〇	○・〇〇七五	○・〇〇四五	○・〇〇三〇	○・〇〇一五	○・〇〇一〇
殆ント無色	○・〇〇〇一六	○・〇〇〇一七	○・〇〇〇一九	○・〇〇〇二〇	○・〇〇〇二〇	○・〇〇〇二三	○・〇〇〇二九	○・〇〇〇五三	○・〇〇〇八〇	○・〇〇〇八四
以下弗化水素ノ増加 ニ從ヒ綠色亦増加シ 比色困難ナリ										

同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
九 ○ ○ ○	八 ○ ○ ○	七 ○ ○ ○	二 ○ ○ ○	同	同	一 ○ ○ ○	同	同	○ ○ ○ ○	同
同	同	○ ○ 一四 ○ ○	○ ○ ○ ○ 一	○ ○ 一 ○ ○	○ ○ ○ ○ 一	○ ○ ○ ○ 一	○ ○ 一 ○ ○	○ ○ ○ ○ 一	○ ○ ○ ○ 一	○ ○ 一四 ○ ○
○ ○ ○ 四 六	○ ○ ○ 四 ○		○ ○ ○ 九 八	○ ○ ○ 六 三	○ ○ ○ 八 七	○ ○ ○ 八 九	○ ○ ○ 五 四	○ ○ ○ 六 七	○ ○ ○ 八 九	無 色
同	リ 綠色著シク比色困難ナ	ス 綠色強ク比色スルヲ得		リ 綠色著シク比色困難ナ			同	リ 綠色著シク比色困難ナ		

同	同	一五〇〇〇	同	〇〇〇〇五〇	同
---	---	-------	---	--------	---

(二) 硫酸加里存在ノ場合

試料 $\text{TiO}_2$ (瓦)	全容量 (瓦)	遊離硫酸 (瓦)	硫酸加里 (瓦)	標準液卜比色ノ結果 $\text{TiO}_2$ (瓦)
〇〇〇一	二二	微量	〇・五	〇〇〇一〇〇
同	同	同	一〇	〇〇〇〇九八
同	同	同	二〇	〇〇〇〇九七
同	同	〇・一	〇・五	〇〇〇一〇〇
同	同	同	一〇	〇〇〇一〇〇
同	同	同	二〇	〇〇〇〇九七
同	同	一〇	〇・五	〇〇〇一〇〇
同	同	同	一〇	〇〇〇一〇〇

同	同	同	二・〇	〇・〇〇一〇〇
---	---	---	-----	---------

(三) 磷酸存在ノ場合

試料 $\text{TiO}_2$ (瓦)	全容量 (瓩)	遊離硫酸 (瓩)	磷酸曹達 (瓦)	標準液卜比色ノ結果 $\text{TiO}_2$ (瓦)
〇・〇〇一	三三	微量	〇・一	〇・〇〇〇三七
同	同	同	〇・五	〇・〇〇〇一八
同	同	同	二・〇	〇・〇〇〇一八
同	同	〇・一	〇・一	〇・〇〇〇九九
同	同	同	〇・五	〇・〇〇〇五七
同	同	同	二・〇	〇・〇〇〇二五
同	同	一・〇	〇・一	〇・〇〇〇九九
同	同	同	〇・五	〇・〇〇〇九六

同	同	同	二〇〇	二〇〇	〇〇〇〇九四
同	同	同	二〇	〇・五	〇〇〇〇九六

本方法ハ先ツ兩金屬酸化物ヲ其十倍乃至二十倍ノ重硫酸加里ト共ニ白金坩堝中ニ熔融シ冷却後之ヲ冷水ニ溶解シ不溶殘滓アレハ濾過シ之ヲ再ヒ重硫酸加里ニテ處理シ冷水ニ溶解スルコト前ノ如クス、斯クシテ得タル「チタニウム」及「チルコニウム」ノ硫酸鹽溶液ヲ目盛瓶ニ注入シ其容量ニ對シ百分ノ五以上ノ硫酸ヲ加ヘ一定容量トナシ之ヲ一定量ノ「チタン」酸含有液ト比色ス、此比較液ハ弗化「チタン、カリウム」ヲ數回再結晶セシメ攝氏百五度ニ熱シ其〇・六〇〇三瓦ヲ白金皿ニ入レ強硫酸ヲ加ヘテ數回蒸發シ弗素ヲ去レル後數瓦ノ重硫酸加里ト共ニ熱シ冷却後冷水ニ溶解シ之ニ六瓦乃至八瓦ノ強硫酸ヲ加ヘ二百瓦ノ容量トナセルモノヲ用フ、即チ其一瓦ハ〇・〇〇一瓦ノ  $\text{TiO}_2$  ヲ含有スル計算トナルヘク使用ニ際シテハ其十瓦ヲ取リ之ニ強度百分ノ三ノ過酸化

水素溶液ヲ加ヘ百瓦容量トナシ、之ヲ試料溶液ト比色スルニハ比較溶液或ハ試料溶液ニ一定量ノ水ヲ加ヘ兩液ノ色度同一ナルニ至ラシム、然ル後其濃度ヨリ「チタニウム」ヲ算出シ之ヲ兩金屬ノ含量ヨリ減シテ「チルコニウム」ノ量ヲ得、以上ノ方法ハ本所ニ於テモ常ニ岩石、粘土其他「チタニウム」ノ含量多カラサルモノ、分析ニ使用シ結果常ニ良好ナリ

### 二 磷酸曹達ニ據ル方法

「チタニウム」及「チルコニウム」兩金屬ノ硫酸性溶液ニ過酸化水素ノ濃溶液ヲ加ヘテ之ヲ黄色トナシ磷酸曹達ノ飽和溶液ヲ注加シ冷所ニ二十四時間乃至四十八時間放置ス、其間ニ黄色ノ消ユルコトアラハ尙ホ過酸化水素ヲ加ヘ「チタニウム」ヲ溶解狀ニ保持ス、此間ニ生スル沈澱ハ即チ膠狀磷酸「チルコニウム」ニシテ之ニ少量ノ磷酸「チタニウム」ノ隨伴スルヲ常トス、之ヲ數滴ノ稀硫酸ヲ含有セル水ニテ洗滌シ濾紙ト共ニ燒キ炭酸曹達ト共ニ熔融シ水ニテ處理シ其殘滓ヲ重硫酸加里ト共ニ熔融シ再ヒ前ノ如ク硫酸性トナシ過酸化水素及磷酸曹達ニテ處理シ沈

澱ヲ熱灼ス、即チ  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$  ヲ得ヘク之ニ  $0.5014$  ヲ乘シ  $\text{ZrO}_2$  ト  
 ナス、之ヲ兩金屬酸化物ノ含量ヨリ減スル時ハ  $\text{TiO}_2$  ヲ得  
 之ニ則リテ兩金屬ノ酸化物ヲ其重量ノ十倍内外ノ重硫酸加里ト共ニ  
 熔融シ冷水ヲ加ヘテ溶解シ過酸化水素ヲ加ヘ濃硫酸及磷酸曹達溶液  
 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  五九・五瓦ヲ一立ノ水ニ溶解セルモノ即チ攝氏十四度ニ  
 於ケル飽和溶液) ヲ種々ノ割合ニ注加シ全容量ヲ百瓦乃至三百瓦ニ保  
 持シ約二十四時間放置後生スル沈澱ヲ濾過秤量セリ、其結果ヲ左ニ表  
 示ス

硫酸曹達溶液 (瓦)	硫酸(瓦)	試料	
		$\text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2$
一	一〇	$0.01104$	$0.0080$
二・五	同	同	同
五	三〇	同	同
同	二〇	同	同
五	一〇	同	同
一〇	同	同	同
二〇	同	同	同





試料 (五)	硫酸(珪)		磷酸曹達溶液 (珪)	液ノ全 容量 (珪)	沈澱シタル ZnO <sub>2</sub> (五)	同上チ同一狀況ノ 下ニ再沈澱セシメ タルZnO <sub>2</sub> (五)
	ZnO <sub>2</sub>	TI <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	0.0000	0.0100	10	200	0.0113	0.0111
	同	同	同	同	0.0100	0.0111
	同	同	同	同	0.0085	0.0100
	0.0081	同	同	同	0.0085	0.0100
	同	0.0080	30	同	0.0085	0.0100
	同	0.0150	同	同	0.0081	0.0111
	同	0.0250	同	同	0.0111	0.0085
	同	0.1500	同	同	0.0111	0.0111
	0.0000	0.1500	同	同	0.0000	0.0111
	0.0010	0.0100	同	同	0.0010	0.0111
	0.0091	0.0350	同	100	0.0081	0.0111
	同	0.0150	同	同	0.0081	0.0111
	同	0.0350	同	同	0.0111	0.0111
	同	0.1500	同	同	0.0111	0.0111

前表ニ比シ尙ホ硫酸ヲ増加セルモ「チタニウム」ノ多量ナル場合ニハ二回ノ沈澱反復ニテハ之ト「チルコニウム」トハ分離シ難シ  
 以上實驗ノ結果ニヨレハ一回或ハ二回ノ沈澱作用ニヨリ「チルコニウム」及「チタニウム」ヲ分離セント欲セハ兩金屬ノ量、割合及其溶液ノ濃度ニ應シテ極メテ適量ノ硫酸及磷酸曹達ヲ使用セサルヘカラス、是レ甚

タ困難ノコトニ屬スルヲ以テ「ヂルコニウム」ノ沈澱ヲ防止セサル程度ニ於テ少量ノ硫酸ヲ加ヘ次テ其量ノ數倍ノ磷酸曹達飽和液ヲ加ヘ沈澱作用ヲ再三反復シ遂ニ「チタニウム」ノ反應ノ存セサルニ至ラシムヘシ、硫酸ノ量ハ「ヂルコニウム」及「チタニウム」ノ量ニ依テ異ナルヘキモ其過少ナル場合ニハ沈澱作用ノ反復回數ヲ増加セサルヘカラスシテ實行ニ少ナカラサル手數ヲ要シ且ツ結果不精確ナリ、本方法ハ Hillebrand's "Some Principles and Methods of Rock Analysis" p. 76. (1900) ニ記載セラレ岩石中ノ兩金屬定量ノ場合ニハ其量常ニ少ナキヲ以テ二回ノ沈澱ヲ以テ足レリトナスモ、兩金屬稍多量ノ場合ニハ始メニ之ニ加フル硫酸ノ量ハ一大考慮ヲ要スヘク、Mellor's "A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis" p. 497-498 所載ノ如ク容易ニ之ヲ以テ兩金屬ヲ分離スルヲ得ス、故ニ本方法ヲ施行スル場合ニハ先ツ幾回カノ豫備試驗ニヨリテ「ヂルコニウム」及「チタニウム」ノ概量ヲ知ラサルヘカラス、斯クノ如キ不便アルヲ以テ兩金屬甚タ少量ノ場合ノ外ハ本方法ノ適用ハ困難ナリトス

### 三 「ウンデル」及「ヂェアンネレット」氏ノ「チルコニウム」ト鐵及「アルミニウム」トノ分離法ノ應用

「ウンデル」及「ヂェアンネレット」(M. Wunder & B. Jaaneret) 氏ノ「チルコニウム」ト鐵及「アルミニウム」トノ分離法(Z. Analy. Ch., 1911, p.733-735)ヲ「チルコニウム」ト「チタニウム」トノ分離ニ應用セント欲シ次ノ實驗ヲ施行セリ、兩氏ニ據レハ「チルコニウム」及鐵、「アルミニウム」ノ酸化物ヲ炭酸曹達ト共ニ熱シ熔融物ニ炭酸曹達溶液ヲ加ヘテ煮沸シ(殘滓ヲ濾過シ易カラシムルヲ目的トス)殘滓ヲ濾過シ洗滌シ鹽酸一及水一ノ溶液ト共ニ數分間煮沸スル時ハ鐵及「アルミニウム」ハ全部溶解シ酸化「チルコニウム」ハ毫モ作用ヲ受ケスト云フ

以上ヲ「チルコニウム」及「チタニウム」ノ分離ニ應用スルニ先チ其各金屬酸化物ノ炭酸アルカリヲ熔融後如何ナル濃度ノ酸ニ溶解スルヤ否ヤヲ檢スルノ要アリ、依テ始メニ是等ヲ炭酸曹達或ハ之ト炭酸加里トノ混合物ト共ニ熔融シ水ニテ處理セル時「チタニウム」或ハ「チルコニウム」ノ

溶解スルモノアルヤ及其殘滓ニ鹽酸ヲ加ヘ常温ニ於テ放置シ或ハ煮沸シ之ニ對スル「チタニウム」或ハ「チルコニウム」ノ溶解スルモノアルヤヲ檢セリ、其結果ハ左ノ如シ

番号	炭酸曹達	炭酸加里一分	炭酸加里五分	炭酸加里
一	炭酸曹達九分	炭酸加里一分	炭酸加里五分	炭酸加里
二	炭酸曹達五分	炭酸加里五分	炭酸加里五分	炭酸加里
三	炭酸曹達五分	炭酸加里五分	炭酸加里五分	炭酸加里
四	炭酸曹達五分	炭酸加里五分	炭酸加里五分	炭酸加里

  

チ	タ	ニ	ウ	ム
水ニテ浸出セル濾液	鹽酸百分中〇・三七	同	同	同
ナ	少量溶解ス	同	同	同
シ	少量溶解ス	同	同	同
ナ	少量溶解ス	全部溶解ス	同	同
シ	少量溶解ス	全部溶解ス	同	同
ナ	少量溶解ス	全部溶解ス	同	同
シ	少量溶解ス	全部溶解ス	同	同
ナ	少量溶解ス	全部溶解ス	同	同
シ	少量溶解ス	全部溶解ス	同	同

  

焙劑	使用量ハ金	約十倍トス
炭酸曹達	炭酸加里	炭酸加里

  

溶解物ヲ冷水ニテ浸出シ其殘渣ヲ處理セル酸及其強サ	常温ニ於テ	十分間煮沸	常温ニ於テ	十分間煮沸	常温ニ於テ	十分間煮沸
水ニテ浸出セル濾液	放置ス	放置ス	放置ス	放置ス	放置ス	放置ス



備考	不溶解分中ニ 「チターム」 ノ反應アリ	不溶解分 $\text{CO}_2$ ニ 相當スルモノ (瓦)	溶解分 $\text{CO}_2$ ニ相 當スルモノ (瓦)	處理セル時ノ溫 度	處理セル酸及其 強度	熔劑 (瓦)		試料 (瓦)		番 號
						炭酸賈達	炭酸加里 合計	合計	$\text{TiO}_2$ $\text{FeO}_2$	
		〇・〇四三五	〇・〇三三〇	常溫	鹽酸 百分中三	〇・七〇 〇・〇三	〇・〇三〇	〇・〇七五 〇・〇七五	〇・〇三九 〇・〇三九	一
同		〇・〇九八七	〇・〇〇六〇	同	同 同 同	〇・〇三 〇・一〇	一・〇〇	〇・一〇七 〇・一〇七	〇・〇八四 〇・〇八四	二
同		〇・〇〇九〇	〇・〇六〇四	煮沸溫度	同 同 同	〇・〇三 〇・〇三	〇・〇三〇	〇・〇六八 〇・〇六八	〇・〇三六 〇・〇三六	三
同		〇・〇六一一	〇・〇一四六	常溫	同 同 同	〇・七〇 〇・〇六	〇・一八	〇・〇七九 〇・〇七九	〇・〇三八 〇・〇三八	四
同		〇・〇三三三	〇・〇三五〇	同	同 同 同	〇・〇三 〇・〇三	〇・一〇	〇・〇六六 〇・〇六六	〇・〇六七 〇・〇六七	五
同		〇・〇一三一	〇・〇五五二	同	同 同 同	〇・〇七 〇・〇一	〇・一〇	〇・〇六九 〇・〇六九	〇・〇六七 〇・〇六七	六
同		〇・〇一三三	〇・〇四一〇	同	同 同 同	〇・〇五 〇・〇五	〇・一〇	〇・〇四四 〇・〇四四	〇・〇五九 〇・〇五九	七
同		〇・〇一九八	〇・〇四四九	同	同 同 同	〇・〇五 〇・〇五	〇・一六	〇・〇四七 〇・〇四七	〇・〇五五 〇・〇五五	八

是ニ由テ之ヲ觀ル時ハ結果ハ時ニ實用ニ供シ得ヘキモノ例ヘハ表中  
(一)ノ如キモノアリト雖モ酸化「チタニウム」及「ヂルコニウム」共ニ存在ス  
ル時ハ酸化「チタニウム」ハ概シテ全部冷稀鹽酸ニ溶解セス、煮沸鹽酸ヲ  
使用スレハ「ヂルコニウム」ノ溶解量益増大ス、加之酸化「チタニウム」及「ヂ  
ルコニウム」ハ熔融後鹽酸ニテ處理シ濾過スル時ハ極メテ微細ノ狀態  
トナリ濾紙ヲ通過スル傾向アリテ濾過ニ少ナカラサル困難アリ、斯ノ  
如クナルヲ以テ本方法ハ尙ホ研究ノ餘地アリテ兩元素ノ分離ニ應用  
シ得ヘシトスルモ決シテ良方法ニアラサルナリ

以上ハ本方法ヲ「チタニウム」及「ヂルコニウム」ノ分離ニ應用セルモノナ  
ルモ之ヲ「ウンデル」氏等ノ說ニ從ヒ「ヂルコニウム」ト鐵及「アルミニウム」  
トノ分離ニ使用スルモ「ヂルコニウム」溶解ノ爲メ結果精確ナラス、即チ  
是等三元素ノ酸化物ニ六倍乃至七倍ノ炭酸曹達ヲ混和シ熱シテ熔融  
シ炭酸曹達ノ稀溶液ヲ加ヘ之ヲ五六分間煮沸狀態ニ保持セル後濾過  
シ炭酸曹達稀溶液ニテ洗滌シ殘滓ヲ鹽酸一及水一ノ熱溶液ニテ處理

シ不溶解物即チ酸化「ヂルコニウム」ヲ秤量セリ、其結果次ノ如シ

試料 (瓦)		不溶解物 ( $ZrO_2$ ニ相當スルモノ)	更ニ操作ヲ反復シ秤量セル不溶解物 ( $ZrO_2$ ニ相當スルモノ)
$ZrO_2$	$Fe_2O_3$		
〇・〇四七四	〇・一〇二〇	〇・〇四六九 (少量ノ鐵アリ)	〇・〇四一〇 (鐵ナシ)
〇・〇四〇三	〇・一三三三	〇・〇五二二 (多量ノ鐵アリ)	〇・〇三五一 (同)
〇・〇四二二	〇・一三三三	〇・〇四〇〇 (鐵ナシ)	
〇・〇四四三	〇・〇七四五	〇・〇六四二	〇・〇四二二 (同)

#### 四 「ガロ」氏ノ容量定量法

本方法ハ「ヂルコニウム」及「チタニウム」ノ分離ニ關スル容量定量法 (Chem. Zentr., 1907, p. 1600-1601)ニ係リ「チタン」酸及其鹽ノ溶液ニ硫酸(其割合ハ溶液百珩ニ付比重一・三ノ硫酸十珩トス)ヲ加ヘ金屬亞鉛ニヨリ之ヲ三二酸化物ニ還元セシムルニ基ツク、即チ試料溶液ヲ「ブンゼン」弁ヲ具フル瓶ニ入レ之ヲ攝氏十度以下ノ溫度ニ保持シ之ニ炭酸瓦斯ヲ通シツ、徐

々ニ亞鉛ヲ加ヘ十二時間後ニ硝子綿ヲ用キテ液ヲ瓶中ニ濾過シ(濾過  
 間瓶中ニモ炭酸瓦斯ヲ通ス)、殘滓ハ炭酸瓦斯ヲ飽和セル煮沸冷水ニテ  
 洗滌ス、而シテ濾液ニハ硫酸加里ノ飽和溶液三託ヲ注加シ熱セスシ  
 テ硫酸第二鐵溶液ニヨリ滴定ス、其反應ハ左ノ如シ



試料中ニ鐵ノ存在スル場合ニハ濾液ヲ二分シ其一半ヨリ上記方法ニ  
 ヨリテ「チタニウム」ヲ、他半ヨリ過滿俺酸加里ニヨリテ兩金屬ヲ滴定ス、  
 試料ノ硫酸鹽ナル場合ニハ硫酸ヲ去レル溶液ニ鹽化「アンモニウム」及  
 「アンモニア」ヲ加ヘテ鐵、「アルミニウム」、「チタニウム」ヲ沈澱セシメ洗滌  
 シ熱灼シ秤量シ、次テ之ヲ其四五倍量ノ重硫酸加里ト共ニ熔融シ水ニ  
 溶解シ上記セル方法ニヨリテ鐵及「チタニウム」ヲ定量ス、若シ「チルコニ  
 ウム」ノ存在スル場合ニハ「アンモニア」ノ注加ニヨリテ生スル沈澱ニ過  
 剩ノ苛性加里溶液ヲ加ヘテ煮沸シ濾過シ殘滓ヲ鹽酸ニ溶解シ之ニ「ア  
 ンモニア」ヲ加ヘテ鐵、「チタニウム」及「チルコニウム」ヲ再沈澱セシメ、洗滌

後熱灼シ秤量シ更ニ重硫酸加里ト共ニ熔融シ前法ニヨリテ鐵及「チタニウム」ヲ定量シ其差ヨリ「チルコニウム」ヲ算出ス、是レ「チルコニウム」ハ亞鉛ノ作用ヲ受ケサルニ由ル

本方法ノ果シテ「チタニウム」及「チルコニウム」ノ分離ニ供用シ得ルヤ否ヤハ一ニ「チタン」酸及其化合物ノ亞鉛ニヨリテ完全ニ還元セラル、ヤ否ヤニアリ、依テ「チタニウム」ノミヲ含有セル溶液ニ「ガロ」(G. Gallo)氏ノ方法ニ基ツケル分量ニ硫酸ヲ注加シ亞鉛末ヲ加ヘ攝氏十度以下或ハ常溫ニ於テ一時間乃至二十四時間還元作用ヲ繼續シ之ヲ第二鹽化鐵規定溶液(一珵ハ  $\text{TiO}_2 \cdot 0.0074$  瓦ニ相當ス)ヲ以テ滴定シタリ、即チ左ノ如シ

試料 (五)	還元時間	還元時ノ溫度	滴定ニ要シタル第二鐵溶液(珵)	同上ヨリ計算シタル $\text{TiO}_2$ (瓦)	同上下試料中ノ $\text{TiO}_2$ 差(瓦)	還元作用中炭酸瓦斯使用ノ有無	備考		
								ナ	シ
〇・〇四三八	ナ	シ	一	常溫	四・四	〇・〇三二六	〇・〇一一二	使用セス	備考

同	同	同	○●三三七	○●四三八	同	○●三三七	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	二	同
同	加熱ス	同	同	攝氏十度下	同	同	同	同	同	同
四・三	三・九	四・三	四・三	四・三	四・三	四・三	五・〇	四・三	三・〇	四・六
○●三一八	○●二八九	○●三一八	○●三一八	○●三一八	○●三一八	○●三一八	○●三七〇	○●三一八	○●二二三	○●三四〇
○●〇一九	○●〇四八	○●〇一九	○●〇一九	○●〇二〇	○●〇一九	○●〇一九	○●〇六八	○●〇二〇	○●〇二六	○●〇九八
同	使用セス	同	同	使用ス	同	同	同	同	同	同
				粒狀亞鉛ヲ使用ス					粒狀亞鉛ヲ使用ス	

同	同	○●三三七	同	同	同	同	同	同	○●四三八	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	四	同	同	同	三	同	同
常 温	同	同	以攝氏 十度 下度	同	常 温	以攝氏 十度 下度	同	同	同	同	常 温
四・三	四・三	四・一	五・一	五・二	五・〇	五・二	四・七	五・一	四・五	四・三	四・三
○●三一八	○●三一八	○●三三三	○●三七七	○●三八五	○●三七〇	○●三八五	○●三四八	○●三七七	○●三三三	○●三一八	○●三一八
○●〇一九	○●〇一九	○●〇三四	○●〇六一	○●〇五三	○●〇六八	○●〇五三	○●〇九〇	○●〇六一	○●〇四〇	○●〇一九	○●〇一九
使用セス	同	同	同	同	同	使用ス	同	同	同	同	同
同	同	甚々多量ノ硫酸 ヲ使用ス									甚々多量ノ硫酸 ヲ使用ス

同	同	同	○●○三三七	同	同	同	同	同	○●○四三八	同
同	ニ「ザ ウル ム」コ	同	ナ シ	同	鐵	同	ニ「ザ ウル ム」コ	同	同	同
同	同	同	二四	同	同	同	同	同	五・五・五	同
同	常 溫	同	同	同	同	同	同	同	同	同
四・二	四・〇	四・三	四・三	五・五	五・五	五・五	五・七	五・四	五・二	四・三
○●○三一一	○●○二九六	○●○三一八	○●○三一八	○●○四〇七	○●○四〇七	○●○四〇七	○●○四二二	○●○四〇〇	○●○三八五	○●○三一八
○●○二六	○●○四一	○●○一九	○●○一九	○●○三一	○●○三一	○●○三一	○●○一六	○●○三八	○●○五三	○●○一九
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
										同



「チットリッヒ」及「フロイシンド」(M. Dittich & S. Freund)氏ハ「チタニウム」ト「チルコニウム」或ハ「ソリウム」トノ「サリチル」酸「アンモニウム」ニ據ル分離法ニ關シ下ノ如ク述ヘタリ (Z. Anorg. Chem., 1907, 56, 344-347)

「チタニウム」及「チルコニウム」鹽ノ中性溶液ニ「サリチル」酸「アンモニウム」ヲ加フル時ハ是等金屬ハ其鹽基性「サリチル」酸鹽トナリ冷却スル時沈澱ス、然レトモ之ヲ熱スル時ハ鹽基性「サリチル」酸「チタニウム」ノミ溶解シ且ツ其稀溶液ハ煮沸スルモ沈澱ヲ生スルコトナク、之ニ反シ「チルコニウム」鹽ハ煮沸スル時ハ「サリチル」酸「チルコニウム」、アンモニウム」トナリテ沈澱スルノ性質アリ、故ニ「サリチル」酸「アンモニウム」十瓦ヲ水五十瓦ニ溶解セル煮沸溶液中ニ「チタニウム」及「チルコニウム」ノ硝酸鹽ノ中性溶液ヲ滴下シ尙ホ煮沸シ、冷却ヲ防キツ、濾過シ沈澱ヲ「サリチル」酸「アンモニウム」ノ煮沸濃溶液ニテ洗滌液ノ殆ント黄綠色ヲ呈セサルニ至ル迄洗滌シ乾燥シ鼓風燈ニテ熱シ秤量スル時ハ  $\text{ZrO}_2$  ヲ得ヘク、沈澱ニ「チタニウム」ノ附着スル場合ニハ硝酸ニテ溶解シ前記作用ヲ反復ス、

而シテ濾液ニハ過剩ノ「アンモニア」ヲ加ヘ煮沸シ「チタニウム」ヲ水酸化物トシテ沈澱セシメ熱灼シ秤量ス、「ソリウム」モ亦「チルコニウム」ト同シク其中性硝酸鹽ヲ稀釋シ煮沸シ之ニ「サリチル」酸「アンモニウム」ヲ加フル時沈澱ス

又「ミチーレル」(J. H. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 1911, 33, 1506-1511)氏ニ依レハ「ニオブ」酸及「タンタル」酸ノ「ソチウム」鹽及「オルソチタン」酸ニ「サリチル」酸ヲ加フル時ハ「ニオブ」酸ハ黃色、「タンタル」酸ハ無色ノ沈澱トナリ「オルソチタン」酸ハ甚タ黃色ヲナシテ溶解スルノ性アリ、又「チルコニウム」及「ソリウム」ノ水酸化物ハ實用上「サリチル」酸ノ水溶液ニ不溶性ナリ、故ニ是等ヲ含有セル溶液ニ「サリチル」酸ヲ加ヘ數時間煮沸溫度ニ熱シタル後沈澱ヲ濾過シ濾液ニ「アンモニア」ヲ加フル時ハ「チタニウム」沈澱ス、之ニヨリテ「チタニウム」ヲ以上ノ四金屬ヨリ分離スルコトヲ得、即チ以上金屬ノ酸化物ヲ炭酸加里ト共ニ熔融シ水ニ溶解シ煮沸溫度ニ於テ「サリチル」酸溶液中ニ注加シ濾過シ沈澱ヲ熱灼スル時ハ酸化「ニオブ」等ヲ得ヘク、濾液

ヲ「アンモニア」ニテ處理スル時ハ「チタン」酸ノ沈澱ヲ得ルト云フ  
以上三氏ノ研究ニヨレハ「チタニウム」ハ「サリチル」酸或ハ其「アンモニウ  
ム」鹽ニ完全ニ溶解シ「チルコニウム」ハ之ニ殆ント不溶性ナリト云フ  
モ其果シテ精密ナル定量分析ニ應用シ得ヘキ程度ナリヤ、及兩金屬ノ  
割合如何ニヨリテ其溶解性及不溶性ニ變化ヲ來タスコトナキヤ、是  
等ヲ實驗スルノ要アリ

始メニ「チトリッヒ」及「フロインド」氏ノ法ニ基ツキ「チタニウム」及「チルコニ  
ウム」ノ酸化物ノ一定量ヲ重硫酸加里ト共ニ熔融シ其水溶液ニ「アンモ  
ニア」ヲ注加シテ中性トナシ之ニ「サリチル」酸「アンモニウム」ヲ加ヘ煮沸  
シ濾過シ殘滓ヲ熱湯或ハ「サリチル」酸「アンモニウム」ノ煮沸濃溶液ニテ  
濾液ノ「チタニウム」ヲ含有セサルニ至ルマテ洗滌シ熱灼シ、熱灼物中ヨ  
リハ更ニ「チタニウム」ヲ定量シ「チルコニウム」ノ沈澱量及其溶解量ヲ算  
出セリ、其結果ハ左ノ如シ

(一)「サリチル」酸「アンモニウム」ニ據ル沈澱ヲ煮沸濃「サリチル」酸「アンモ

ニウム「溶液」(強アンモニウム三水、二百五十錠)ニテ洗滌セル場合

試料	TiO <sub>2</sub>		ZrO <sub>2</sub>	
	沈澱(瓦)	一回 〇〇一六三	二回 〇〇一一〇	三回 〇〇〇二五
沈澱中ノTiO <sub>2</sub> (瓦)	〇〇一〇一	〇〇〇二一	痕跡	痕跡
溶解セルZrO <sub>2</sub> (瓦)	〇〇〇三八	〇〇〇一一	〇〇〇七五	(一)〇〇〇〇一

沈澱作用ハ一回ニテハ「チタニウム」ヲ「チルコニウム」ヨリ完全ニ分離スルコト難ク而モ「チルコニウム」ハ完全ニ沈澱セス、而シテ沈澱ヲ二回或ハ三回重ヌル時ハ「チタニウム」ヲ分離シ得ルモ同時ニ「チルコニウム」ノ多量ノ溶解ヲ免レス

(二)「サリチル」酸「アンモニウム」ニ據ル沈澱ヲ熱湯ニテ洗滌セル場合

試料	TiO <sub>2</sub>	同	同	〇〇二〇〇	同	同	〇〇四〇〇
	〇〇一二〇	同	同	〇〇二〇〇	同	同	〇〇四〇〇

溶解セル (瓦)	濃度(%)		沈澱中ノ ZnO <sub>2</sub> (瓦)	沈澱(瓦)	濃度(%)	ZnO <sub>2</sub> (瓦)
	一回	二回				
○	○・〇〇〇四	○・〇〇〇四	○・〇〇一七	○・〇〇二七	○・〇〇二七	○・〇〇一〇〇
○・〇〇七八	○・〇〇〇四	○・〇〇〇四	痕跡	○・〇〇二七	○・〇〇二七	同
○・〇〇〇四	○・〇〇〇四	○・〇〇〇四	○・〇〇二五	○・〇〇二七	○・〇〇二七	○・〇〇一〇〇
○・〇〇三四	○・〇〇三四	○・〇〇三四	○・〇〇一〇	○・〇〇七六	○・〇〇七六	同
				○・〇〇二九	○・〇〇二九	○・〇〇一〇〇

結果ニ於テハ(一)ト大差ナシ

(三)「サリチル」酸「アンモニウム」ニ據ル沈澱ヲ「サリチル」酸ニテ洗滌セル場合

試料 (瓦)	濃度(%)		ZnO <sub>2</sub>	ZnO <sub>2</sub>	濃度(%)	ZnO <sub>2</sub>
	一回	二回				
同	同	同	○・〇〇一〇	○・〇〇一〇	五	○・〇〇一〇
同	同	同	同	同	一〇	同
同	同	同	同	同	二〇	同
同	同	同	同	同	五	同
同	同	同	同	同	一〇	同
同	同	同	同	同	二〇	同
同	同	同	同	同	五	同
同	同	同	同	同	一〇	同
同	同	同	同	同	二〇	同

沈澱中ノ $\text{TiO}_2$ (%)	溶解セル $\text{Na}_2\text{O}_2$ (%)								
0.001%	0.001%	○							
0.001%	0.001%								
0.001%	0.001%								
0.001%	0.001%								
0.001%	0.001%								
0.001%	0.001%								
0.001%	0.001%								
0.001%	0.001%								
0.001%	0.001%								

洗滌液ニ「サリチル」酸溶液ヲ以テシタル時モ「チタニウム」ノ完全ニ溶去セサルコトハ前ノ場合ト異ナル處ナシ

「チタニウム」ノ溶解「チルコニウム」ノ沈澱ニ或ハ硫酸鹽ノ有害作用ヲ呈スヘキヲ思ヒ兩金屬ノ溶液ニ「アンモニア」ヲ加ヘテ其水酸化物ヲ作り濾過シ硝酸ニテ溶解シ「アンモニア」ヲ加ヘテ中性トナシ之ニ「サリチル」酸「アンモニウム」ヲ加ヘ煮沸シ沈澱ヲ尙ホ「サリチル」酸「アンモニウム」ノ煮沸溶液ニテ洗滌セル場合ニモ結果ハ殆ント以上ニ異ナラス、結果表ハ之ヲ略ス

次ニ「ミューレル」氏ノ法ニ從ヒ「チタニウム」及「チルコニウム」ノ兩酸化物ヲ炭酸加里曹達或ハ炭酸加里ト共ニ熔融シ熱湯ニテ處理シ不溶殘滓ニ「サリチル」酸ヲ加ヘ二時間内外煮沸シ濾過シ殘滓ヲ再三同様ニ處理シ

タリ、其結果ハ左ノ如シ

試料 (瓦)		熔劑	第一回沈澱量 (瓦)	第二回沈澱量 (瓦)	第三回沈澱量 (瓦)	第四回沈澱量 (瓦)	第四回沈澱中「チタニウム」ノ有無
TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>						
〇・〇三三七	〇・〇〇八〇	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	〇・〇三三七	〇・〇二三一	〇・〇一七五	〇・〇〇九五	アリ
同	同	同	〇・〇二九五	〇・〇二二三	〇・〇一六九	〇・〇〇九三	同
同	同	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	〇・〇二二七	〇・〇二〇八	〇・〇〇九三	〇・〇〇八一	同
同	同	同	〇・〇一〇五	〇・〇〇九〇	〇・〇〇八二	〇・〇〇八〇	同

同一試料ニアリテ第一回、第二回等ノ沈澱量ノ異ナルハ「サリチル」酸溶液ノ濃度、煮沸時間ノ長短ノ結果ナルヘク、熔劑ニ炭酸加里ヲ使用シタル場合ニハ炭酸加里曹達ヲ使用シタル場合ニ比シ結果良好ナルモ第四回ノ沈澱中ニ尙ホ「チタニウム」ノ存在ヲ免レス、斯ノ如ク沈澱作用ヲ反復スル時ハ「チタニウム」ヲ分離スルニ先チ「チルコニウム」ノ損失ハ決シテ少ナカラサルヘシ

以上實驗ノ結果ニ徴スルニ本方法ハ到底實用ニ適セサルヘシ

## 六 炭酸アンモニウムニ據ル方法

「チタニウム」溶液ニ炭酸「アルカリ」ヲ加フル時ハ「チタニウム」ハ沈澱シ「チルコニウム」溶液ニ炭酸「アンモニウム」ヲ加フル時ハ狀況ニヨリテ「チルコニウム」ノ沈澱セサルコトアリ、千八百六十六年「ヘルマン」(Hermann)氏ハ兩金屬ノ稀鹽酸溶液ニ「碳酸」アンモニウム「及炭酸」アンモニウムヲ加ヘ煮沸シテ「チタニウム」ノ大部分ヲ沈澱セシメ其濾液ニ鹽酸ヲ加ヘ蒸發シテ「酸鹽化」チルコニウムヲ結晶セシメ之ニヨリテ「チルコニウム」ト尙ホ溶解セル「チタニウム」トヲ分離スルノ研究ヲ發表シタリ(J. Prakt. Chem. 97-332-330-337-1866)。本方法ハ極メテ不完全ニシテ今日取テ用フヘカラスト雖モ兩金屬ノ分離ニ炭酸「アンモニウム」ヲ使用セル氏ノ考案ハ沒却スヘカラス、其後之ニ就キ研究セルモノナキカ如シ、實驗ニヨレハ「チルコニウム」溶液ニ炭酸「アンモニウム」ヲ加フルニ當リ其量多カラサル時若クハ之ヲ加ヘテ甚タ長時間ニ亘ル時ハ「チルコニウム」ハ一般ニ沈澱

スルノ傾向アリ、炭酸アンモニウムヲ稍多量ニ使用シ後文記載ノ方法ニ據ル時ハ必スシモ碳酸鹽ノ使用又ハ鹽酸ノ存在ニ於ケル蒸發等ノ手數ヲ要セスシテ殆ント完全ニチルコニウム及チタニウム兩金屬ヲ分離シ得ヘキカ如シ、之ニ就キ施行セル試驗ノ結果ヲ左ニ掲ク

試料 (瓦)	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	沈澱劑注加後ノ時間	結果 (瓦) (溶液ニ常ヲ加ヘ蒸留シタルモノヲZrO <sub>2</sub> トナス)		試料中ノ各酸化物ニ對スル誤差 (百分率)	
				TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
〇〇〇五六	〇〇〇四五	二五〇	沈澱劑注加後一夜ヲ經テ過ス (常溫)	〇〇〇一七	〇〇〇八八	(-) 六九・六四	(+) 九五・五六
同	〇〇一二〇	同	同	〇〇〇〇四	〇〇一七一	(-) 九二・八六	(+) 四二・五〇
同	〇〇二三〇	同	同	〇〇〇〇三	〇〇二八〇	(-) 九四・六四	(+) 二一・七四
同	〇〇四五〇	同	同	〇〇〇〇六	〇〇五〇三	(-) 八九・二九	(+) 一一・七八
同	〇〇〇四五	同	沈澱劑注加後三日ヲ經テ過ス (常溫)	〇〇〇三二	〇〇〇七一	(-) 四二・八六	(+) 五七・七八
同	〇〇一二〇	同	同	〇〇〇三三	〇〇一四五	(-) 四一・〇七	(+) 二〇・八三

同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
〇〇二二三〇	〇〇二二〇〇	〇〇〇四五〇	〇〇四五〇〇	〇〇二二三〇	〇〇一二〇〇	〇〇四五〇〇	〇〇二二三〇	〇〇二二八〇	〇〇二二三〇	〇〇二二三〇
同	同	同	同	同	同	同	同	一〇〇〇	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	五〇 (約百分 ノ三三)	同	同
同	同	沈澱劑注加後 四日ヲ經テ 過ス(常溫)	同	同	沈澱劑注加後 一夜ヲ經テ 過ス(常溫)	同	同	沈澱劑注加後 直ニ濾過ス (常溫)	同	同
〇〇二五五〇	〇〇二七〇〇	〇〇二四五〇	〇〇二九二〇	〇〇二二三〇	〇〇一七一〇	〇〇二九〇〇	〇〇二二〇〇	〇〇一七一〇	〇〇〇三九〇	〇〇〇二九〇
〇〇二五三〇	〇〇一〇八〇	〇〇〇八〇〇	〇〇四三六〇	〇〇二九四〇	〇〇二二五〇	〇〇四四〇〇	〇〇三二五〇	〇〇二二六〇	〇〇四六〇〇	〇〇二六二〇
(一)	(一)	(一)	(十)	(一)	(一)	(十)	(一)	(一)	(一)	(一)
八・九三	三・五七	一二・五〇	四・二九	一七・八六	三八・九三	三・五七	二八・五七	三八・九三	三〇・三六	四八・二一
(十)	(十)	(十)	(一)	(十)	(十)	(一)	(十)	(十)	(十)	(十)
一〇〇〇〇	六・六七	七七・七八	三・一一	二七・八三	八七・五〇	二・二二	四一・三四	八八・三三	二・二二	一三・九一

同	〇〇四五〇	同	同	同	〇〇二八五	〇〇四四七	(+)	一・七九	(-)	〇・六七
---	-------	---	---	---	-------	-------	-----	------	-----	------

以上ノ結果ヲ見ルニ炭酸アンモニウム溶液ノ濃厚ナル時及放置時間ノ長キ時ニ「チタニウム」ノ溶解量減シ殊ニ放置時間ノ長キニ從ヒ結果益良好ナルモノ、如キヲ以テ放置時間ノ短縮ヲ計ラント欲シ溶液ヲ煮沸シタリ、其結果ハ次ノ如シ

試料 (瓦)	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	未だ炭酸アンモニウムヲ加ヘサル時ノ含量 (%)	炭酸アンモニウム溶液ニ添テ中和後更ニ加ヘタル其溶液ニ對スル其割合ヲ示ス (%)	沈澱劑注加後十分間煮沸シ濾過ス	結果 (瓦)		試料中ノ各酸化物ニ對スル誤差 (百分率)			
						TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>		
同	〇〇二八〇	〇〇〇四五	二五〇	七五 (約百分ノ二三)	同	〇〇二八二	〇〇〇四八	(+)	〇・七一	(+)	六・六七
同	〇〇四五〇	同	同	同	同	〇〇二九一	〇〇四〇八	(+)	三・九三	(-)	九・三三
同	〇〇〇四五	二〇〇	同	同 (約百分ノ二七)	同	〇〇三一〇	〇〇〇二一	(+)	一〇・七一	(-)	五三・三三
同	〇〇四五〇	同	同	同	同	〇〇五四二	〇〇〇二三	(+)	九三・五七	(-)	七二・六七
同	〇〇一二〇	一〇〇	五〇 (約百分ノ三三)	同	同	〇〇二八〇	〇〇〇一一	(+)	〇	(+)	〇・八三

同	〇・〇一七〇	同	同	同	同	同	〇・〇二九〇	〇・〇一五八	三・五七	七・〇六
同	〇・〇二三〇	同	同	同	同	同	〇・〇二八九	〇・〇二二〇	三・二一	四・三五
同	〇・〇〇四五	同	七五(約百分ノ四二)	同	同	同	〇・〇三〇五	〇・〇〇一九	八・九三	五七・七八
同	〇・〇四五〇	同	同	同	同	同	〇・〇四八八	〇・〇一六〇	七四・二九	六四・四四
同	〇・〇〇四五	五〇	同(約百分ノ五〇)	同	同	同	〇・〇二八七	〇・〇〇四二	二・五〇	六・六七

沈澱劑注加後煮沸スルノ方法ニヨル時ハ前ノ場合ト異ナリ「チタニウム」ハ常ニ多少ノ「ヂルコニウム」ヲ伴ヒテ沈澱シ溶液中ニ残留スルコトナシ、而シテ結果ハ區々ニシテ「チタニウム」ト「ヂルコニウム」トノ關係及沈澱劑ノ濃度ニ比例ヲナサ、ルモノ、如シ、然レトモ煮沸スル時ハ「チタニウム」ノ溶液中ニ残留スルコトナキノ故ヲ以テ其沈澱ヲ溶解シ再三沈澱作用ヲ反復スル時ハ或ハ「チタニウム」及「ヂルコニウム」ヲ精確ニ分離シ得ルヤ計ルヘカラス、依テ試料溶液ニ炭酸「アンモニウム」ヲ過剩







個ニ定量スルニアルヲ以テ一金屬ニ於ケル誤差ノ他金屬ニ影響ヲ及  
ホサ、ルノ利便ヲ有ス、普通分析書ニ記載セラル、磷酸曹達及過酸化  
水素ニ據ル方法ハ兩金屬ノ極メテ少量ナル場合以外ニハ使用シテ結  
果ノ不精確ナルコト論ヲ須タス、是レ一ハ「チルコニウム」ヲ定量シテ「チ  
タニウム」ヲ兩金屬酸化物ノ含量ヨリ、一ハ「チタニウム」ヲ比色定量シテ  
「チルコニウム」ヲ兩金屬酸化物ノ含量ヨリ算出スルニアルヲ以テ一金  
屬定量ニ於ケル誤差ノ他金屬ニ伴フヲ免レサレハナリ、其他ノ方法ハ  
定量分析法トシテハ何等ノ價值ナキモノ、如シ

又「ターレー」(G. H. Bailey)氏ノ過酸化水素ノ濃溶液ニ據ル分離及定量法  
(J. of Chem. Soc. Trans., 1886, 481-485)アリ、此方法ハ「チタニウム」ハ過酸化水素溶  
液ノ稀濃如何ニ拘ラス溶液中ヨリ沈澱ヲ生スルコトナク、「チルコニウ  
ム」ハ其溶液ノ極メテ濃厚ナル過酸化水素溶液ニ遇ヒタル時始メテ沈  
澱ヲ生スルト云フニ基ツク、氏ノ實驗ニヨレハ一容積ヨリ百二十容積  
ノ酸素ヲ發生スヘキ濃度「チナル」(Thénard)氏ノ最濃溶液ハ四百七十五

容積ヲ發生スノ過酸化水素溶液ハ「ヂルコニウム」ヲ其硫酸溶液(過剩ノ硫酸ヲ含有ス)ヨリ  $N_2O_5$  トシテ直ニ且完全ニ沈澱セシメ二十容積ヲ發生スヘキ濃度ノモノヲ「ヂルコニウム」溶液ニ加ヘタル場合ニハ沈澱ハ數秒ニシテ生スルモ完全ナラス、然レトモ之ヲ閉器中ニ長時間放置スル時ハ遂ニ全部現出スルニ至ルト云フ、之ニヨリテ「ヂルコニウム」及「ヂタニウム」兩金屬ハ分離シ得ラルトスルモ過酸化水素溶液ノ甚々濃厚ナルモノハ容易ニ得難ク從テ實行ヲ困難トス

## 第二章 「ヂタニウム」及「ヂルコニウム」ト

### 鐵及滿俺トノ分離試驗

「ヂタニウム」及「ヂルコニウム」ト鐵及滿俺トノ分離ハ「ヂタニウム」ト「ヂルコニウム」トノ場合ニ於ケル如ク困難ナラサルモ複雑ナル手數及時間ヲ要シ之ヲ簡易ナラシムルヲ本試驗ノ目的トス

是等金屬ノ分離ニ關シ一般ニ良法ト認メラル、モノハ金屬化合物ノ重硫酸加里熔融後其酸性溶液ニ硫化水素瓦斯ヲ飽和セシメ遊離硫黃

ノ沈降ヲ待チテ、大形「フラスコ」ニ濾過シ冷水ニテ洗滌シ濾液ニ試料中ノ酸化物ノ重量ノ三倍以上ニ相當スル量ニ酒石酸ヲ加ヘ次テ「アンモニア」ヲ加ヘテ之ヲ弱「アルカリ」性トナスニアリ、即チ鐵及滿俺ハ硫化物ノ状態ニテ沈澱スヘク尙ホ數滴ノ無色「硫化」アンモニウムヲ加ヘ沈澱ヲ生スルモノアルヤ否ヤヲ檢シ其生セサルヲ見レハ水ヲ加ヘテ稀釋シ少時ノ後之ヲ濾過シ「硫化」アンモニウムヲ含有セル冷水ニテ洗滌ス、是ニ於テ鐵及滿俺ハ全ク「チタニウム」及「チルコニウム」ト分離シ後者ハ全部其濾液中ニアリ

「チタニウム」及「チルコニウム」ハ溶液中ノ酒石酸ヲ分解セル後ニアラサレハ定量スルヲ得サルヲ以テ濾液ヲ白金皿ニ移シ蒸發乾涸シ終リニ裸火ニヨリテ徐熱シ酒石酸ヲ燒盡シ更ニ重硫酸加里ト共ニ熔融シ冷水ニ溶解シ熱シ「アンモニウム」ヲ加ヘテ兩金屬ヲ沈澱セシメ、或ハ蒸發殘滓ニ稀硫酸ヲ加ヘ過硫酸加里ノ濃溶液ヲ少量宛數回ニ注加シ加温シテ酒石酸ヲ全ク分解セル後再ヒ蒸發シ硫酸ノ大半ノ蒸發シ去レルヲ

見テ冷却シ殘滓ヲ冷水ニテ處理シ不燃炭素質物ヲ濾過シ濾液ヲ熱シ之ニ過剩ノ「アンモニア」ヲ加ヘテ兩金屬ヲ沈澱セシム、其他類似ノ方法ヲ用キテ酒石酸ヲ分解スルコトアリ

酒石酸分解ニ當リ前記セル如ク溶液ヲ蒸發乾涸シ徐々ニ熱灼スル場合ヲ考フルニ乾涸迄ニハ短カラサル時間ヲ要シ且ツ熱灼ニ當リテハ瓦斯ノ多量ヲ發生シ之ト共ニ「チタニウム」等ノ飛散スル患アリ、若シ乾涸及熱灼ノ何レカヲ省クヲ得ハ「チタニウム」及「チルコニウム」ハ以上ノ方法ニヨリ尙ホ短時間ニ且ツ精密ニ定量シ得ヘシ

又酒石酸溶液ノ蒸發殘滓ニ硫酸及過硫酸加里ヲ加フル法ハ作用ノ強烈ナル爲メ液ノ飛散ヲ免カル、能ハスシテ決シテ良法ニアラサルナリ

以上ノ理由ニヨリ溶液中ニ於テ酒石酸ノ分解ヲ起サシメント欲シ沃化水素ヲ用キテ之ヲ林檎酸、次テ琥珀酸ニ變スルノ試験ヲ施行シタレトモ分解ニ長時間ヲ要シ且ツ完全ナラス、依テ之ヲ沈澱セシメテ其「チ

タニウム」等ノ沈澱ニ對スル有害作用ヲ除去セント欲シ之ニ關スル實驗ヲ施行セリ

一、酒石酸ニ過剩ノ「アンモニア」ヲ加ヘ「アルカリ」性トナセル溶液ニ可溶性鉛鹽ヲ加ヘ煮沸スル時ハ  $C_2H_4O_2Pb(CO_3)_2Pb + H_2O$  ナル結晶性ノ沈澱生シ此モノ、水、醋酸及「アンモニウム」鹽ノ溶液ニ不溶性ニシテ苛性加里溶液ニ可溶性ナルコトヲ利用シ、酒石酸ヲ含有セル「チタニウム」及「ヂルコニウム」溶液ニ鉛鹽ヲ加ヘ酒石酸ヲ沈澱セシメ、濾過シ殘滓ヲ苛性加里溶液ニテ處理セリ、此際酒石酸及鉛ハ溶解シ「チタニウム」及「ヂルコニウム」ハ水酸化物ノ狀態ニテ殘留スルヤ否ヤ

酸化「チタニウム」( $TiO_2$ )及酸化「ヂルコニウム」( $ZnO$ )ノ含量〇・〇三八〇瓦ヲ重硫酸加里ト共ニ熔融シ之ヲ冷水ニ溶解シ酒石酸一瓦及硫化「アンモニウム」ノ濃溶液十五瓦ヲ加ヘテ恰モ酒石酸含有液ニ硫化水素ヲ飽和セシメ「アンモニア」ヲ加ヘテ鐵及滿俺ヲ沈澱セシメタル後ノ如キ狀態トナシ次テ鹽酸或ハ硝酸ヲ加ヘテ煮沸シ硫化水素ヲ驅除分解セル後

「アンモニア」ヲ加ヘテ弱アルカリ性トナシ硝酸鉛五瓦ヲ加ヘ熱シ、生スル沈澱ヲ濾過シ水洗シ更ニ之ヲ苛性加里溶液ニテ溶解シ濾過シ、殘滓ヲ洗滌セル後硫酸ニテ處理シ附着セル鉛ヲ硫酸鹽トシテ沈澱セシメ濾過シ、濾液ニ「アンモニア」ヲ加ヘ「チタニウム」及「チルコニウム」ヲ沈澱セシメ秤量シタリ、其結果左ノ如シ

試料 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ (瓦)	實驗結果 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ (瓦)	誤差 (瓦)	同上ノ試料ニ對スル百分率
〇〇三八〇	〇〇三二〇	〇〇〇六〇	一五・八
同	〇〇三二二	〇〇〇五八	一五・三
同	〇〇三六七	〇〇〇一三	三・四
同	〇〇三二三	〇〇〇五七	一五・〇
同	〇〇三一七	〇〇〇六三	一六・六
同	〇〇三二二	〇〇〇五八	一五・三

是ニ由テ之ヲ觀レハ一旦沈澱シタル「チタニウム」及「チルコニウム」ノ水酸化物ハ酒石酸ノ溶解ト共ニ一部溶解スルモノ、如シ、而シテ硝酸鉛ニヨリテ生シタル沈澱ヲ長時間放置シ後苛性加里ニヨリテ之ヲ溶解スルモ猶ホ「チタニウム」及「チルコニウム」一部ノ溶解ハ免レサルモノ、如シ、且ツ本方法ノ不便トスル所ハ酒石酸鉛ノ沈澱ノ濾過ニ長時間ヲ要シ實行ノ困難ナルコトニアリ

二、重酒石酸加里ハ其水溶液ニ或ル鹽類ノ加ハル時著シク其溶解度ヲ減シ沈澱スルヲ以テ之ヲ「チタニウム」及「チルコニウム」溶液中ノ酒石酸ノ分離ニ應用セントス

「ワリントン」(Warrington)氏ノ實驗ニヨレハ重酒石酸加里ノ冷飽和溶液ニ加里ノ鹽化物、硫酸鹽、硝酸鹽或ハ「ロシエル」鹽ヲ加フル時ハ速カニ多量ノ沈澱ヲ生シ醋酸加里、枸橼酸加里及鹽化「ソヂウム」ノ場合ニハ之ヲ見

ス、鹽化加里一・八六瓦ヲ重酒石酸加里ノ冷飽和溶液五十瓦ニ加フル時  
ハ重酒石酸加里ノ溶解度ハ二十四時間後ニ於テ二千九百八十六分ノ  
一トナリ硫酸加里ノ時ニハ二千十九分ノ一、硝酸加里ノ時ニハ一千七  
百二十八分ノ一、「ロシエル」鹽ノ時ニハ一千六十三分ノ一トナリ溶解度ハ  
著シク減少ス、之ニ反シ硫酸、硝酸、鹽酸ハ其溶解度ヲ増加セシムト云フ  
「グロスヂェヤン」(Grossman)氏ノ實驗ニヨレハ重酒石酸加里ノ溶解度ハ攝氏  
十二度ニ於テハ二百六十二分ノ一ナルモ鹽化加里ノ百分ノ五溶液中  
ニ於テハ三千二百十三分ノ一、百分ノ十溶液中ニ於テハ四千四百〇一  
分ノ一ニ減スト云フ

斯ノ如ク酒石酸ノ溶液中ヨリ其含量ヲ鹽化加里ニヨリ甚タ減少セシ  
メ得ヘシト雖モ其痕跡迄ヲ沈澱セシムルコト難シ、酒石酸ノ微量ハ「チ  
タニウム」及「チルコニウム」ニ對シ幾何ノ溶解作用ヲ呈スヘキヤ、實驗ノ  
結果ハ左ノ如シ

試料 $\text{TiO}_2 + \text{ZnO}_2$ (瓦)	重酒石酸加里濃度	沈澱セル $\text{TiO}_2 + \text{ZnO}_2$ (瓦)	濾液 中	
			$\text{TiO}_2$ (瓦) 比色ニヨリ檢ス	$\text{ZnO}_2$ (瓦) 差ニヨリ算出ス
〇・〇二〇六	二百六十分一	〇・〇一八九	ア リ	ア リ
〇・〇四一二	同	〇・〇三九四	同	同
〇・〇二〇六	一千分一	〇・〇一八四	同	同
〇・〇四一二	同	〇・〇三九二	同	同
〇・〇二〇六	二千分一	〇・〇一九三	〇・〇〇〇六	〇・〇〇〇七
〇・〇四一二	同	〇・〇三九五	〇・〇〇一一	〇・〇〇〇六
〇・〇二〇六	三千分一	〇・〇一九〇	〇・〇〇〇九	〇・〇〇〇七
〇・〇四一二	同	〇・〇四〇二	〇・〇〇〇四	〇・〇〇〇六
〇・〇二〇六	五千分一	〇・〇二〇〇	〇・〇〇〇四	〇・〇〇〇二
〇・〇四一二	同	〇・〇四〇一	〇・〇〇〇七	〇・〇〇〇四

但シ微量ニテモ酒石酸ノ存在スル時ニハ「チタニウム」及「チルコニウム」ハ「アンモニア」ニテ沈澱セシムルヲ得ス、此場合ニ苛性加里ハ好ク之ヲ沈澱セシム、本實驗ニ於テハ兩金屬ノ溶液ニ苛性加里ノ稀溶液ヲ加ヘテ少時間煮沸シ一夜放置後沈澱ヲ濾過シ酸ニテ溶解シ「アンモニア」ヲ加ヘテ再沈澱セシメ秤量シ及濾液中ヨリ「チタニウム」ヲ比色檢定セリ、實驗ノ結果ニヨレハ溶液中ニ重酒石酸加里五千分ノ一存在スルモ「チタニウム」及「チルコニウム」ノ全部ヲ沈澱セシムルヲ得ス、其微量ハ尙ホ少量ニ液中ニアリ、終リニ重酒石酸加里溶液ニ鹽化加里ヲ飽和セシメ濾過シ濾液ニ苛性加里ヲ加ヘテ「チタニウム」及「チルコニウム」ヲ沈澱セシメタルニ其量試料ト等シク且ツ濾液中ニ其存在ヲ認メサリシヲ以テ之ヲ本實驗ノ基礎トナシ左ノ方法ヲ案出セリ

鐵、滿俺、「チタニウム」及「チルコニウム」ノ酸化物ヲ重硫酸加里ト共ニ熔融シ稀硫酸ニテ處理シタル濾液ニ硫化水素瓦斯ヲ飽和セシメ酒石酸ヲ加ヘ「アンモニア」ニテ「アルカリ」性トナシ鐵及滿俺ヲ沈澱セシメ濾過シ

其濾液ニ苛性加里ヲ加ヘ熱シテ「アンモニア」ヲ逃出セシム（「アンモニア」ニ代ヘ苛性加里ヲ使用スル時ハ後ニ「アンモニア」ヲ驅出スルノ手數ヲ省キ得ヘキカ如シト雖モ此場合ニハ少量ノ「チタニウム」及「チルコニウム」ノ鐵及滿俺ニ伴フヲ免レス）、蓋シ「アンモニウム」鹽存在ノ場合ニハ後ニ苛性加里ヲ加フル際「チタニウム」及「チルコニウム」ノ沈澱完カラサルヲ以テナリ、次テ溶液ニ鹽酸ヲ加ヘテ之ヲ酸性トナシ蒸發シテ成ルヘク小容量例ヘハ百珪乃至百五十珪トナシ苛性加里ヲ以テ中和シ次テ鹽酸ヲ始メニ用キタル酒石酸ニ相當セル量ノ半丈ケ注加ス、然ル時ハ酒石酸ハ全部重酒石酸加里トナルヘク、是ニ於テ鹽化加里ノ結晶十瓦内外ヲ加フ、溶液中ニハ多量ノ硫酸加里、鹽化加里等アリテ此際加フル鹽化加里ハ此量ヨリ少ナクシテ足り且ツ少ナキ時ハ後ノ處理ニ便利多キモ其量ヲ定ムルニ困難ナルヲ以テ前記セル量ヲ用フ、然ル時ハ重酒石酸加里ハ殆ント全部沈澱スヘク之ヲ濾過シ數回鹽化加里ノ飽和液ニテ洗滌ス、沈澱ニハ常ニ少量ノ「チタニウム」及「チルコニウム」附着ス

ルヲ以テ之ヲ乾燥シ白金皿ニ移シ灼熱シ徐々ニ酒石酸ヲ分解シ遂ニ炭素質物ノ消失スルニ至ラシメ殘滓ヲ重硫酸加里ト共ニ熔融シ冷水ニ溶解ス、而シテ重酒石酸加里ノ殆ント全部ヲ去リタル濾液中ニハ苛性加里溶液ヲ加ヘ熱シ生スル沈澱即チ「チタニウム」及「ヂルコニウム」ノ水酸化物ヲ濾過シ附着セル苛性加里ヲ去ル爲メ再ヒ之ヲ鹽酸ニ溶解シ之ニ酒石酸分解後重硫酸加里次テ水ニテ處理シタル溶液ヲ混シ熱シ「アンモニア」ヲ加フ、其際生スル沈澱ハ即チ何者ヲモ伴ハサル「チタニウム」及「ヂルコニウム」ノ水酸化物全部ニシテ灼熱シ秤量ス

本方法施行中「チタニウム」及「ヂルコニウム」ノ少量ハ鹽化加里ヲ加ヘテ生シタル重酒石酸加里ノ沈澱ニ伴フヲ免レサルヲ以テ其沈澱ハ完全ニ鹽化加里溶液ニテ洗滌スルノ要ナク只其漏斗等ニ附着スルヲ濾液ニ移セハ可ナリ、而シテ其重酒石酸加里ニ伴フ量ハ僅少ニシテ之ト濾液中ノ金屬酸化物トノ割合ハ左ノ如シ

試料 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ (瓦)	重酒石酸加里沈澱中	濾液中	重酒石酸加里沈澱中	濾液中
〇〇一七六	〇〇〇二六	〇〇一五〇	〇〇〇三〇	〇〇一四六

本方法ニテハ從來ノ酒石酸含有溶液ヲ蒸發乾涸シ酒石酸ヲ燒盡スル法ニ比シ乾涸マテ蒸發スルノ勞ヲ省キ得ヘク又沈澱セル重酒石酸加里ヲ乾燥スルニハ之ヲ濾紙ニ包ミタル儘ニ於テスルヲ得ヘク且ツ之ヲ燒盡スルニ當リテモ之ニ伴フ「チタニウム」等ハ僅カニ全量ノ五分一以下ナルヲ以テ其時飛散セルモノアリトスルモ其全量ヲ酒石酸ト共ニ燒盡スル從來ノ法ニ比シ其損失ハ極メテ少ナシトス、本方法ニヨリ實驗セル結果左ノ如シ

試料 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ (瓦)	酒石酸(瓦)	蒸發シタル後ノ容量(瓦)	鹽化加里(瓦)	結果 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ (瓦)
〇〇一五六	一	一〇〇	八	〇〇一五三
同	同	同	一〇	〇〇一五八



大正七年十一月二十日印刷  
大正七年十一月廿三日發行

# 著作權所有

# 農 商 務 省

印刷者 吾妻菊三郎  
東京市神田區通新石町三番地

印刷所 東陽堂  
東京市神田區通新石町三番地  
合資社

發賣所 東陽堂  
東京市神田區通新石町三番地  
合資社

電話 本局九二九番  
振替口座東京二三四三六番