

鐵及鋼中硫黃の定量分析

— 規定過滿俺酸加里溶液に依る滴定法

井 上 克 巳

鐵及鋼中に於ける硫黃は主として硫化滿俺(MnS)硫化鐵(FeS)の狀態となりて存在し熔融せる鐵の流動性を減して鑄造作業を困難ならしめ更に之がため鑄物中に瓦斯を生し氣泡多き鑄物を生せしめ或は可鍛鐵又は鋼に對しては其の可鍛性を害し、赤熱脆性を與ふる等工業材料に有害なる影響を及ぼす所燐素に讓らす、されは鐵材の製造者並ひに其使用者は硫黃の含有量に就ては多大の注意を拂ひサルフアー、プリント(Sulphur Print)により簡便に其の分布の有様含有量を檢查し一方定量分析によりて精確なる試験を行ふ。

現今諸外國並ひに我國諸工場に於て普通行はるゝ硫黃分の定量分析法としては概ね左の方法に依る即ち

(一)試料を鹽酸(比重一・一九)に溶解し發生せる硫化水素を強酸化劑によりて硫酸に酸化したる後硫黃を硫酸バリウムとして沈澱し其の量を秤量して硫黃の含有量を算出する所謂重量法、

(二)試料を硝酸(比重一・四)にて處理し(一)と同様硫黃を硫酸バリウムとして沈澱し秤量する重量法

(三)鹽酸に依り發生する硫化水素を沈澱劑(吸收劑)により金屬硫化物の形となし之に硫酸銅を加へて硫化銅に置換へたる後更に灼熱により酸化銅となし秤量して含有量を算出する所謂シユルテ氏

の(Gewichtsanalytische Bestimmung nach Schulte)重量法、

(四)第三法により得たる金屬硫化物を最後に規定次亞硫酸曹達溶液にて滴定し規定液に對する銅

の當價量よりして硫黃の含有量に換算する容量法。

(五)第三法により得たる金屬硫化物を最後に規定次亞硫酸曹達溶液及規定沃度溶液にて滴定し直接硫黃の含有量を算出する容量法。

(六)ウイボール氏比色法(Kolorimetrische Bestimmung nach Wiborgh)

第二の重量法は他に比し稍々精確なる結果を與ふものなり、鹽酸により試料を處理する他の方法にては試料中の硫黃分を完全に硫化水素として發生せしめ能はすして一部分の硫黃は硫化メチル(CH_3)₂として發生し此者は臭素、過酸化水素又は過滿俺酸加里の如き強酸化劑に逢ふも容易に酸化せず、從つて前述の吸收劑にも吸收せられざるなり、茲に吸收劑としては普通醋酸性醋酸亞鉛又はカドミウム溶液或はアンモニア性鹽化カドミウム溶液を用ふ。

フイリツプ氏は此の少部分の硫化メチル瓦斯は炭酸瓦斯及水素氣の氣中に於て之を赤熱狀態に加熱する時は硫化水素に變化するを認め此理よりして分析をなすに當り試料の分解フラスコと酸化用フラスコ及び吸收用フラスコとの間に硫化メチルの燃燒裝置を設けたり。

然るにキンデル氏(Dr. Kinder, in Duisburg-Meiderich)は鐵及鋼中の硫黃分定量に就き研究を積みたる結果其の硫黃分が鹽酸により完全に硫化水素に變するか否やは全く試藥たる鹽酸の強度如何にある事を認め爾後鐵及鋼中の硫黃の定量分析には必ず比重一・一九の濃鹽酸を使用する事とせり、此實驗に關する同氏の詳細なる説明は雜誌 *Stahl und Eisen* 19. Febr. 1908 p. 249 に掲げられたり。

即ち比重一・一九の鹽酸を試料の溶解に用ふる時は全部硫黃は硫化水素として發生し此かため中途發生し來る瓦斯を赤熱するか如き煩を避け得へしとなせり。

要之試料の分解フラスコ中に於て發生せる硫化水素は盡く裝置内に生ずる水蒸氣又は水素瓦斯のために驅逐せられて洗滌フラスコに入り次てカドミウム液に入りて沈澱を生ずるものなるか

試料中銅分を含有するものに於ては如上の鹽酸を使用するも極く微量の硫黄は硫化銅の形に於て不溶解のまゝ殘留すべしと云ふ(Krug: Die Praxis des Eisen hütten chemikers s. 113)

故に實際極めて正確なる結果を得んとする如き精密を要する實驗を試みんとするには硫黄分を硫化水素として發生せしむる方法は至當ならず、此際には第二法として掲けたる試料を比重一、四の硝酸によりて處理し、硫黄を直に硫酸に酸化したる後エーテル溶液にて鐵を分離したる上硫酸バリウムとして沈澱せしめ此を定量して硫黄分を定量するを適當とす(Krug: Stahl und Eisen 1905 s. 887)同雜誌中に記述せられたる所に依れば普通硝酸を以て鐵を溶解せしむれば試料中の硫黄は硫化水素として一部發生するか如く考へらるれと比重一、四の硝酸を使用する時は決して硫化水素瓦斯として發生する事なく、全部の硫黄分は皆硫酸に酸化せらるゝと云ふ。

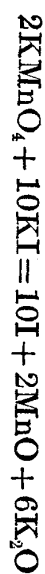
重量法は其の精確なる結果を與ふるを以て他方法に比し優れりと云へとも然も其の煩にして時間を要するの點に至れば吾人多數の試料を處理し然も迅速を第一とする工場の定量分析に於ては到底實用に適せざるなり、況や前述の如き鹽酸を使用する事に依り簡易に然も迅速に正確なる結果を得るに於てをや。

第三の方法中に述べたる硫化カドミウムを硫化銅に置換へ更に酸化銅として秤量する方法はシユルテ氏方法として廣く行わるゝ所なれとも其の時間を要する點より見れば到底次亞硫酸曹達溶液又は沃度溶液を以て滴定する容量法の簡便なるに及ばず、之れ多數の試料を處理せざるへからざるか如き工場にありては専ら第二に述べたる容量法に依れる所以なれとも、唯前記の二規定溶液は短少の時間を経ると雖も其の強度に變化を及ぼす不便ありて之かため時々其の滴定價に就て試験を行ひ精確なる規定溶液となしたる上に使用せざるへからざるなり。

反之規定過滿俺酸溶液は沃度溶液の如きに比し其の強度を變ずる事著しからざるを以てキンデ

ル氏は硫黄の定量分析を行ふに該試薬を用ふる方法を呈出せられたり。

過満俺酸加里溶液か沃度メトリに於て廣く使用せらるゝは沃度か該試薬のため硫酸々性液に於て遊離せらるゝかためにして



本方法にては沃度を次亜硫酸曹達溶液を以て滴定し終點近くに澱粉溶液を加へ最後に規定過満俺酸加里液を以て滴定し、其の消費量により直接に硫黄の含有量を知るものにして其分析方法左の如し。

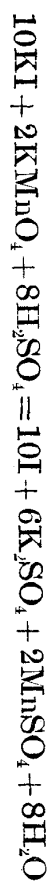
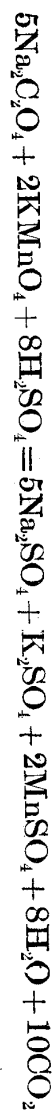
分析装置は全くシュルテ氏の装置を使用し得へく試料五瓦を秤量し漏斗より分解フラスコに装入し比重一・一九の鹽酸一〇〇ccを注ぎ徐々に加熱しつゝ試料を溶解し、發生する瓦斯を吸收フラスコ(五〇ccのアンモニア性鹽化カドミウム溶液 *Stahl und Eisen* 1908 19 Feb. s. 254 — 鹽化カドミウム二〇瓦に其溜水四〇〇cc之に六〇〇ccの比重〇・九六なるアンモニア液を加へて作る)に至らしめ硫黄を全部硫化カドミウムとして沈澱せしむ、該沈澱は迅速に濾別し水にて數回洗滌したる後、沈澱は濾紙と共に五〇〇cc入りの豫て一〇ccの沃度加里溶液($\text{KI}30\text{grs} + \text{NaHCO}_3 10\text{grs}$)を一・一に稀釋せるものを入れたるビーカー内に移したる後二五ccの稀硫酸(一・三)を加へて酸性となし能く振盪し次にビュレットより過満俺酸加里溶液を滴下し全部の硫化カドミウムか分離せる沃度のため分解せられ $10\text{KI} + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 10\text{I} + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2$ $\text{CdS} + 2\text{I} = \text{CdI}_2 + \text{S}$ 次亜硫酸曹達溶液にて遊離せる沃素を滴定し終點近くに澱粉溶液二ccを加へ終點を明確ならしむ、青色の消滅するに及び直ちに規定過満俺酸加里溶液を以て再び青色のあらわる點まで滴定し其の過満俺酸加里液の消費量より直ちに含有硫黄分を算出するを得へし。

上述の如くその分析装置並ひに装置の取扱法等は全くシュルテ氏方法又は第四第五に掲げたる

方法と同一にして然も時間の節約上多大の便宜を得らるべく一度硫黄に對する規定過滿俺酸加里溶液を準備し置く時は第二法に述べたる沃度による滴定法に比し遙に優れりと思考せらる。

今硫黄に對する過滿俺酸加里溶液の滴定價を定むるに左の如くせば可なり。

即ち上の容量法は全く硫酸々性液に於ける過滿俺酸加里液の滴定法なるか故に普通過滿俺酸加里液の規定液を作るに用ふる蓆酸曹達の場合と同様にして決定し得へし。即ち



此の三式よりして硫黄一に對し沃素二に相當すべく、即ち

$$\text{S}:\text{I}=1:2 = 32.07^\circ : 253.84^\circ = 1^\circ : 0.126^\circ$$

$$\text{S}:\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4=1:1 = 32.07^\circ : 134.001288^\circ = 1^\circ : 4.1784^\circ$$

$$\text{S}:\text{Fe}=1:2 = 32.07^\circ : 112.00^\circ = 1^\circ : 3.483^\circ$$

即ち一瓦の鐵は $\frac{1}{3.483}$ 瓦の硫黄に相當する事となるべく本實驗に對しては一ccの過滿俺酸加里液か○○○一瓦の硫黄に相當する強度のものを準備せば最も便利なるへし、工科大學鐵冶金學科に於て使用する規定過滿俺酸加里溶液の強度はその一ccか○○○八七七六瓦の鐵に相當するものなるを以て硫黄に對しては

$$1\text{c.c. KMnO}_4 \# 0.008776^\circ \text{Fe}$$

$$\# 0.008776 \times \frac{1}{3.483} \text{gr. S}$$

$$\# 0.00252^\circ \text{S}$$

の強度を有するものを使用したり。

本實驗に於て用ふる次亞硫酸曹達溶液の強度は滴定に用ふる過滿俺酸加里溶液の強度に相當する様即ち一ccの次亞硫酸曹達が一〇ccの過滿俺酸加里に相當するものを使用するを可とす。

即ち五〇〇ccのフラスコに前述の沃度加里液一〇ccを加へて硫酸(一：三)二五ccを注ぎて酸性となし次にビュレットより規定過滿俺酸加里溶液一〇ccを精確に計入れて二〇〇ccの水にて稀釋し遊離せる沃素を直ちにスターチを指示藥として次亞硫酸曹達溶液を以て滴定し、次に過滿俺酸加里溶液を以て再び青色のあらわる迄滴定し、斯く次亞硫酸曹達及過滿俺酸加里の兩者を以て互に滴定を行ひ結局一ccの次亞硫酸曹達が一ccの過滿俺酸加里に相當するものを準備せば便利なり。

余か本法に依りて實驗を行ひたる結果を見るに常によく第二法又は第三方法に依りて得たる結果と一致し、實際の諸工場に於ける硫黃の分析方法として其の短時間内に行ひ得らるゝと強力不變なる過滿俺酸加里溶液を以て滴定し得らるゝの點を以て廣く應用せらるゝに至るべく唯普通の諸元素の滴定に用ふる過滿俺酸加里の強度はあまり強きに過ぐるを以て瑞典銑鐵其他硫黃含有量の極めて少量なるものに對しては別に強度の弱き即ち一ccの過滿俺酸加里液か〇・〇〇一瓦の硫黃に相當するものを準備し置を要す。

實驗に供したる試料は八幡釜石、輪西諸製鐵所產の銑鐵三號四號にして過滿俺酸加里の強度は前記の如く該試藥一ccか〇・〇〇二五二瓦の硫黃に相當するものを用ひ左の結果を得たり。

規定過滿俺酸加里消費量

硫黃含有量%

第三法に依りて得たる結果%

試料

五瓦

二・八〇cc

〇・二四一

同

二・六〇cc

〇・一三一

〇・一三三

同

二・六五cc

〇・一三三

〇・一三六

同

二・四〇cc

〇・一二〇

〇・一二五

同 同 同 同

鐵
と
鋼
第 參 年 第 拾 號

二五二
一八〇
一五〇
一六五

〇一二七
〇〇九〇
〇〇七五
〇〇八三

〇一二七
〇〇九二
〇〇七八
〇〇八〇

一〇八四