

鐵と鋼

第參年 第六號

大正六年六月廿五日發行

鋼中クロミウム定量法(特にタングステンの存在に於ける)に就て

井 上 克 巳

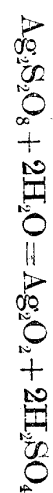
クロームはクローム鋼としての他タングステン、ヴァナヂウム、モリブデナムと共に特殊の鋼として夫々特殊の部分に應用せらるゝものなるかその分析に就ても單にクローム鋼として存在する場合には簡單なるへしと雖も以上各種の稀金屬と鋼中に共存せる場合には夫々クロームの定量法に於て他元素が影響を及ぼさる方法を考究する事必要なるへし。

單にクローム鋼中のクローム定量法に關しては種々あれとも最も簡單にして迅速然も正確なるはクローム鋼を硫酸(一：三)に溶解せしめたる後過硫酸アンモニアを以て全部クロームをクローム酸に酸化せしめ冷却後規定強度の第一硫酸鐵を以て還元し過剰の第一硫酸鐵を規定標準過滿俺酸加里液を以て逆に滴定する方法なりとす(Ledebur, Leitfaden für Eisenhütten Laboratrien, p. 139)

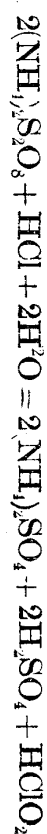
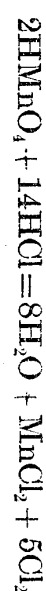
フイリップ氏(Philip)は過硫酸アンモニア液を以て前記溶液を酸化せしむるに當り之に硝酸銀液を注入して酸化を促進せしむる方法を呈出せられ大に酸化に要する時間を短縮するを得るに至れり(Stahl to Eisen 1907, p. 1164°)

硝酸銀の存立に於て過硫酸アンモニアか如何に滿俺及クロミウムに對し酸化作用を及ぼすかを

2 考ふるに次の如き反應が生ずるものと見做すを得へし、即ち



成生せる過滿俺酸は直ちに稀鹽酸を以て還元するを得へく同時に又過剰の過硫酸アンモニアを長時間の加熱を要して分解せしむる煩を避け得へく極めて短時間に且つ確實に稀鹽酸の作用により分解するものなり、即ち



同時に前に成生せる硫酸銀は鹽酸に逢ひ白色の鹽化銀の沈澱を生すへく此者は爾後の反應には何等作用せざるを以て之を濾過するの必要なく又滴加せる鹽酸は大部分以上の反應を起さしむるに有利に使用せらるゝを以て煮沸によりて遊離の鹽酸を驅除する時間も短少せらるゝ事となるへし。

以上の如く鹽酸を以て過滿俺酸を還元し、及び過硫酸アンモニアを分解するに當り成生する鹽素並ひに次鹽素酸 ($HClO_2$) のためクローム酸が犯さるゝ事なさかと云ふに實際如上の方法を以て鋼を分析したる結果を炭酸バリウムを用ふる (Baryumkarbonatmethode nach Galbraith) に依り得たる結果と比較するに殆ど全く一致するを見れば此等の鹽素化合物が實際上何等結果を誤まらしむるか如き作用を及ぼさるものと見らるへし。左に余はニツケル含有量三、五三% 及四、一〇% を有するニツケルクローム鋼をとり前記フイリップ氏の方法により得たる結果が常によく一致し且つ炭酸バリウム

法によるものとよく合致せるを示さん。

ニツケル(%)

クローム(容量法)

同(炭酸バリウム法)

三、五三

〇、六八一

〇、六九〇

同

〇、六八〇

〇、六九三

同

〇、六七八

四、二〇

一、五四〇

一、五五一

同

一、五三八

猶實驗的に行ひたる場合を舉げんに重クロム酸加里液を作り(溶液の濃度は後頁に説明せり)此の二五ccを取り稀硫酸を以て酸性にしたる後十分一ノルマルの硝酸銀を加へ水を以て稀釋し煮沸しつゝ二五cc過硫酸アンモニアを加へ斯くて數分後稀鹽酸約一〇ccを滴加したる後は煮沸を繼續し鹽素の驅除せらるゝ迄に至らしむ、此際鹽化銀は沈澱し來るも之は濾過分離するもせざるも可なり、茲に於て液を充分冷却し二五ccの第一硫酸鐵を加へたる後過剰の硫酸鐵を規定過滿俺酸加里液を以て滴定したるに二九、六ccを要したり、一方前同様二五ccの重クロム酸加里液を取り直ちに第一硫酸鐵を加へたるものに就て實驗したるに過滿俺酸加里液の量は全く前と同様二九、六ccを要したり、更に又過硫酸アンモニア液五〇cc七五cc、一〇〇cc加へて鹽酸は同量用ひたる場合に就て實驗するに過滿俺酸加里液の消費量は二九、五五cc乃至二九、六ccを要したり。

以上の實驗に依りクローム酸は全く鹽酸並びに過硫酸アンモニアの分解に依りて生成する鹽素化合物のため影響せられざるを知るへし。

斯の如く單にクローム鋼としての場合には簡單に僅々一時間未滿の時間を以て迅速に定量し得へしと雖もクロームと同時にタングステン或はヴァナヂウム等と共存せる鋼に於ては直ちに前記

の方法は適用し得ざるなり、即ちクローム定量に當りては必ずタングステン若くはヴァナヂウムの存在に於ては豫めクロームと分離せざるへからざるなり。

ヴァナヂウムの共存せる場合は他日に譲り茲には只タングステンを含有する高速度工具鋼中に於けるクロームの定量に就てのみ論ぜんとす。

クロームタングステン鋼を稀硫酸(一：二)に溶解せしむる時はタングステンは不溶解の黑色金屬狀態として殘留すべく、クロームは大部分硫酸クローム $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$ の形となり溶液となるも極一部のクロームは硫酸に不溶解なるカーバイドとして殘留する事あれど此物は硫酸アンモニアを以て酸化するに當り直ちに酸化せられ溶液となるステッド氏は此カーバイドは別に濾過し酸化熔融せしむへしと述へられたり(Stahl und Eisen 1895 p. 110.)

タングステンは斯く硫酸に不溶解なる黑色沈澱となり殘留すべしと雖も濃硝酸を以て第一鐵を第二鐵鹽に酸化するに當り全部黄色のタングステン酸 $(\text{WO}_3 + \text{OH})$ に酸化せられて沈澱となるを以て此に於て普通はタングステン酸を溶液より分離し濾紙上の殘渣よりタングステンを定量し溶液よりクロームを定量するが今日諸工場に行はるゝ一般の方法なるが如し、タングステン酸とクロームとを分離するには猶鹽化ベンチデン溶液を用ひてタングステンをベンチデンタングステンとしてクローム酸より別つ方法あり(Stahl und Eisen 1906 p. 1489 Verfahren nach G.V. Knoke)

斯の如くしてタングステン酸とクローム酸とは分離し得る時は單に前述の如く過硫酸アンモニア液により酸化するを得へしと雖も濾過に注意を要し、且つ時間を要する上にクノレ氏によるベンチデンタングステンの沈澱は常に必ずクロームの少量を含有するを以て正確なる結果は望むへからず、如上の缺點を補ふべくタングステン酸が磷酸曹達により溶解性の磷酸とタングステン酸との複雑なる化合物を成生し此物は酸の溶液中に於ては煮沸せらるゝも決して沈澱せざる性あるを利

用シタングステン酸をクローム酸より分離せすしてクロームを定量する方法としてクノレ氏か始めて雑誌 *Stahl und Eisen* 1907 p 1254 に發表せられたり。

今左に同雑誌(又 *Lehrbuch: Leitfaden für Eisenfüllenlaboratorien* p 140)に表はれたる分析方法を見るに先づ試料を一乃至五瓦を秤量し四五乃至五〇プロセントの硫酸に溶解せしめ加熱により水素瓦斯の發生止むに至るに及び徐々に五〇ccの濃硝酸(比重一二)を滴加し充分強熱せしめ第一硫酸鐵を第二硫酸鐵にタングステンを全部黄色のタングステン酸に酸化せしむ、於此タングステン酸を溶液中に送るべく二〇ccの磷酸曹達液($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$)を水一〇に溶解せしものを加ふ、此際溶液は充分鹽基性なるを要するを以て磷酸曹達を加ふる前若くは同時に濃苛性加里若くは苛性曹達を加へ赤褐色の水酸化鐵の沈澱せらるゝ程度に充分鹽基性となすへし。

アルカリ性となりたる溶液は少量の稀硫酸を滴加しつゝ遂に溶液は僅に酸性となり水酸化鐵が完全に溶解するの程度とし決して過剰の硫酸は存在せしむへからず、之れ次て過硫酸アンモニアを以て酸化するに當りその酸化力を殺すかためなり、硫酸を以て酸性となしたる場合にタングステン酸は已に磷酸と共に麟—タングステン (Phosphorvolframsäure) 酸として液中に溶解し溶液は全く透明なるへし、茲に於て過硫酸アンモニア(一二〇瓦を一〇〇〇ccに溶解せるもの三〇乃至五〇cc若くは五瓦の固體試薬)を加へ水を以て四〇〇乃至五〇〇ccに稀釋せる後加熱煮沸せしめてクロームを充分酸化せしめたる後は第一硫酸鐵を以て還元し規定強度の過滿俺酸加里液を以て滴定する事普通クローム鋼を分析すると同様なり。

以上の方法はクノレ氏方法としてタングステン酸を濾過分離するの勞を避け極めて簡単に短時間内に行はるゝものなるか此際前述せるか如く硝酸銀をカタライザーとして作用せしむる時は一層酸化に要する時間を節約するを得へし。

余か實驗に用ひたる試料は左の二種の試料にしてタングステン及クローム含有量は最も正確なりと稱せらるゝ硝酸水銀を用ふる Hinrichsen 氏方法 (Leitfaden für Eisenhütten Laboratorien p. 141) により分析したるものと以上述べたる方法に依り得たるクロームの結果を比較し見るに常に全く同一なる能はすして

Hinrichsen 氏方法(%)

試料番號(一) タングステン 一六七三 クローム 三・三一

同 三・三三

同 三・三三

試料番號(二) タングステン 一六四一 クローム 三・五八

同 三・六〇

同 三・五八五

Knowe 氏方法

試料番號(一) タングステン 一六七三%のもの クローム 三・四一七

同 三・四二〇

同 三・四二三

同 三・四三一

試料番號(二) タングステン 一六四一のもの クローム 三・七〇二

同 三・六九五

同 三・七一五

同 三・七五三

以上の如き差違は實際に當り左程迄重要視するの必要はなく工場の分析に於ては何れの方法を應用するも可なるべく特に Knowe 氏方法は Hinrichsen 氏方法に比較して時間の節約せらるゝ上取扱の簡單に行はるゝを以て至極便利なるへしと雖も一方右の如く何故に斯く結果の稍大に生ずるやの原因に就て考究し置くの必要あるへし。

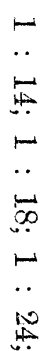
扱て本方法に於て結果の高きに過るは必ず規定第一硫酸鐵を以てクローム酸を還元する場合クローム酸以外に極少量の或る物質が同時に第一硫酸鐵により還元せられ従つて規定過滿俺酸加里の消費量に影響するに原因すべく、之かため余は燐タングステン酸か第一硫酸鐵に依り還元せらるるに非らざるやとの考を以て左の實驗を行ひたり。

純重クローム酸加里 (Kalium bichromate $K_2Cr_2O_7$) 〇・四一瓦を五〇〇 cc の水に溶解し此中實驗に際し溶液一〇 cc を取り之に燐タングステン酸 (Phosphor wolfram säure 獨乙製溶液を加え稀硫酸を以て酸性にしたる後第一硫酸鐵二五 cc を加へ還元し次て規定過滿俺酸加里液を以て滴定したり、工科大學鐵冶金學實驗室にて使用したる過滿俺酸加里一〇 cc は 〇・〇〇八七四五瓦の鐵に相當し従つて $0.008745 \times 0.3109 = 0.002711$ 瓦のクロームに相當する強度のものにして該溶液の二九・五五 cc を要し又一方第一硫酸鐵二五 cc を酸化するに三〇・五 cc の該溶液を要す、従つて $30.5 - 29.55 = 0.95$ cc はクローム酸に相當するものにして即ち使用したる試料中のクローム含有量は $0.95 \times 0.002711 = 0.00257$ 瓦なり。

又公式 $K_2Cr_2O_7$ より計算して得る (一〇 cc の溶液より) クローム含有量は $\frac{0.41}{500} \times 10 \times \frac{104}{294.2} = 0.00287$ 瓦となり兩者の數を比較するに殆ど全く同一と見做し得へし。

次に此の燐タングステン酸溶液を混ぜさる一〇 cc クローム酸溶液に就て之に第一硫酸鐵を以て實驗を行ひたるに前頁に述しか如く過滿俺酸消費量二九・六 cc を要したり。

然るに又今二五ccタングステン曹達液($\text{WO}_3 \equiv 0.4423\text{gr}$)及二〇cc磷酸曹達液(1.10)を加へたるものは過満俺酸液二九.三ccを要し、更に隣酸曹達液は同一として又五〇ccタングステン曹達液($\text{WO}_3 \equiv 0.8846\text{gr}$)及び一〇〇ccタングステン曹達液($\text{WO}_3 \equiv 1.7692\text{gr}$)を入れたる場合に就て夫々實驗したるに過満俺酸加里液は同様二九.三を要し前者と〇.三ccの差違を見たり、以上過満俺酸加里液の消費量か〇.三cc少なくなりしは實際實驗に際し生成せる隣タングステン酸か第一硫酸鐵を以て還元せられし證にして然も此の還元力は極めて微弱にして或る點まで還元せば其れ以上還元を進まざるを知るへし。今タングステン酸か如何なる状態に隣酸と結合せるかを見るに極めて複雑なるものにして



の如き多くの組合あり(Browning:—Introduction to the Rare Elements. Werner:—New Ideas on Inorganic Chemistry)此の中最も普通にして然も安定なるは $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 \equiv 1 : 12$ 即ち $\text{H}_3\text{PO}_4 : 12\text{WO}_3$ のものなり前頁獨乙製固體のPhosphor wolfram saure は此の種のものにして實驗に際し常にすへてのタングステン酸か隣酸曹達により此の種のものを生成する能はすして他種の結合状態をなす時は又夫々第一硫酸鐵に因り還元せらるる作用に相違を生ずるなるべく、特に加ふる隣酸曹達の量か少量に過くる場合時としてクロムムの量か意外に多量に過くるか如き事あるは奈邊の消息を語るものには非るや。