

各種合金及鐵類分析法 (承前)

川上義弘
白倉貞熹

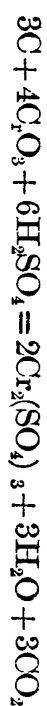
第二章 鐵類分析法

第一節 炭素定量法

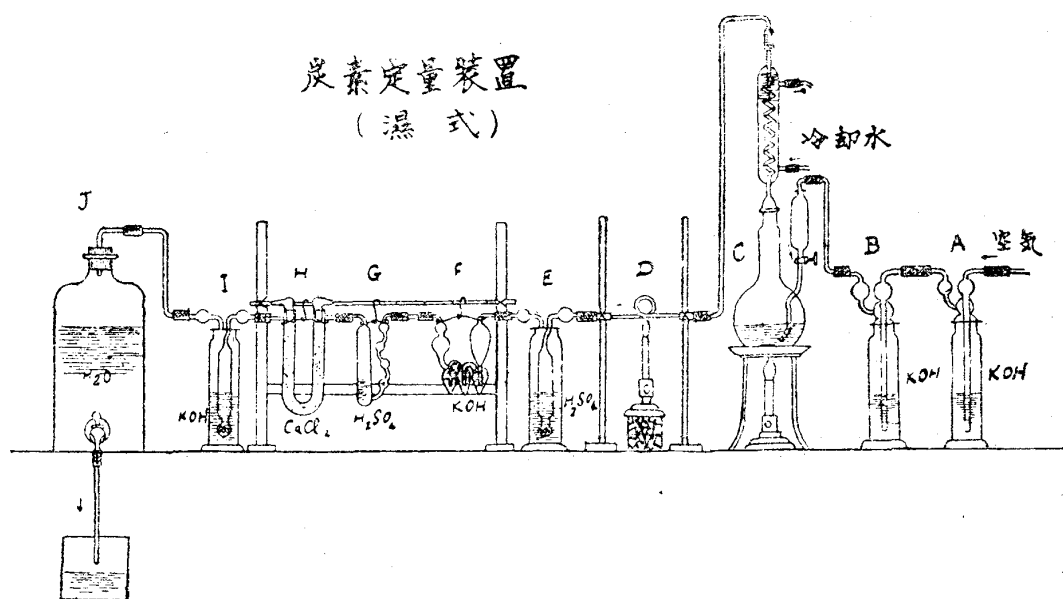
其一 濕式法に依る炭素の定量

1 分析法 所要時間約三時間

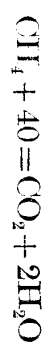
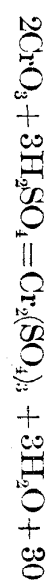
試料二乃至三瓦例へは二・七二七三瓦をフラスコCに入れ圖の如く裝置しCの活栓を閉ちJなる空氣吸引裝置によりて外果と遮斷せられあるか否やを試験すへし次にF、Gの加里球及硫酸球を秤量し圖の如く連結す斯く吸引裝置に依りて全く外界と遮斷せられたる後Cにクローム酸二〇立方糎を入れ尙附着せしクローム酸を少量の水を以て流下せしめたる後硫酸二〇〇立方糎を加へ同時に吸引裝置に依り加里瓶A、Bを経て無水炭酸瓦斯を含有させる空氣を吸引せしめフラスコを加熱せは約三〇分にして沸騰を生すへし(此際B、Aの方向に逆流を生するの恐あるを以て注意すへし)沸騰を始めてより約一時間を経は試料は全く溶解せられ次の反應に因り無水炭酸瓦斯を發生し此瓦斯はFに於て吸收せらる



15 又一方に於て次の反應によりメタン瓦斯を發生すへし

炭素定量装置
(濕式)

茲に生ぜしメタン瓦斯はDなる白金燃燒管中に於て次の反應により酸素と化合し無水炭酸瓦斯に變化すへし



上記兩作用により發生したる無水炭酸瓦斯はEに於て瓦斯中の水分を脱取せられFに於て次式により加里球に吸収せらるへし



尙茲に生ぜし水分の一部はG中の硫酸に吸収せることあり此際誤て外氣の逆流することあるもI及Hに於て無水炭酸瓦斯及水を吸収し何等F及Gに影響を及ぼすことなし

消火後尙三〇分間現狀を維持せしめ然る後F及Gを秤量し其増量を以て無水炭酸瓦斯の量とし次式に依り炭素の量を計算し得へし今無水炭酸瓦斯の量をX瓦とせば

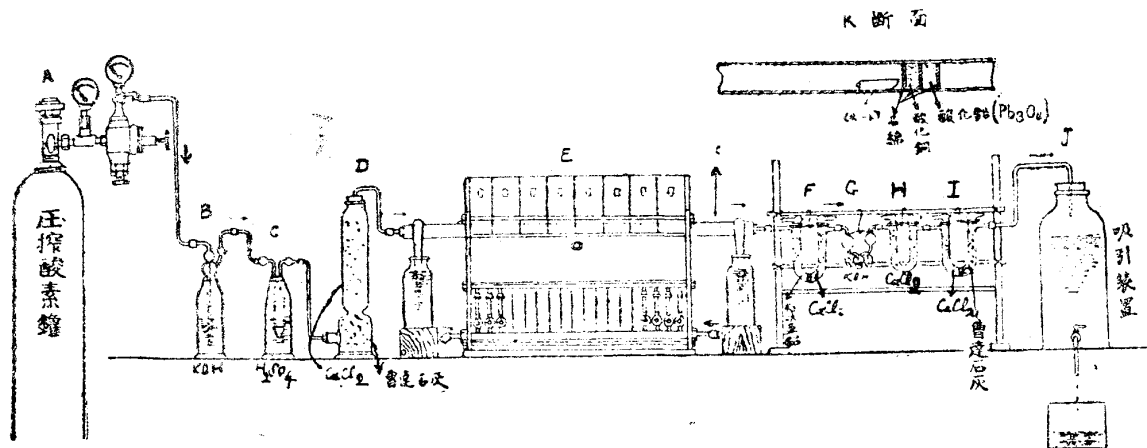
$$\frac{x \times 0.27273 \times 100}{2.7273} = (\text{炭素の量})\%$$

2 分析實施上の注意

(1) 特種鋼の場合に於ては試料の分解困難なるべきを以てクローム酸及硫酸の量を僅に増加し且つ加熱時間をも増加し強熱すへし

- (2) 硫酸は有機物を含まざる事を必要とす故に少量のクローム酸を加へ加熱せる後冷却して使用するべきものとす
- (3) 鹽化カルシウム中に酸化カルシウムを含有せは無水炭酸瓦斯を吸収すべきを以て若し加里球前に鹽化カルシウム装置を備へんとする如き場合にありては其中に酸化カルシウムを含有せざる事に注意すへし
- (4) 苛性加里溶液は無水炭酸瓦斯を吸収すれとも瓦斯の速度大なれば其吸収完全ならざるを以て吸引装置による吸氣の速度は加里球中一秒時間に二乃至三氣泡以上通過せざる如く注意すへし
- (5) 苛性加里は往々亞硝酸化合物を含有し且つ殆んど常に第一水酸化鐵 $\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}$ の痕跡を含有するものとす是れかため吸入する空氣中の酸素に依り第二水酸化鐵 $\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}$ の沈澱を生し其重量を増加する恐あり故に使用の際溶液を沸騰し過滿俺酸加里の少量を加へ以て第二水酸化鐵を沈澱せしめ以て生ぜし其清澄液のみを使用するを要す勿論純苛性加里なる時は如斯手数を要せざるものとす
- (6) クローム酸溶液が護謨管に接觸することある時は無水炭酸瓦斯を生ずるの恐あり又同一の理由により空氣と遮斷するため鑛油及鑛蠟等を使用する事を避くへし尙硝子管を連結するには成るべく短き護謨管を以てするを可とす
- (7) 加里球及硫酸球は秤量等の際護謨管に硝子棒の小片を附したるものを以て外界と連絡を斷ち置く如く注意すへし
- (8) 溶解用硫酸溶液の配合次の如し
強硫酸(一・八四)一及水一の割合に混合し之にクローム酸の少量を加へ約二時間沸騰せる溶液を使用すへし

乾式法に依る炭素定量装置



(10) クローム酸約一八〇瓦を水一〇〇立方糎に溶解せるものを用ふ
 吸収劑用苛性加里溶液

苛性加里二及水三の割合に溶解せるものを使用す(此際(5)に注意す
 へし)

(11) 吸収劑用硫酸

強硫酸(比重一・八四)を使用す

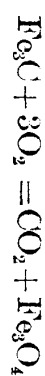
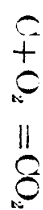
其二 乾式法に依る炭素の定量

1 分析法 所要時間約一時間

圖に示すか如く装置せは空氣吸引裝置を開き全裝置か外界と全く連絡を絶ち密閉しあるや否やを検知すへし然る後瓦斯爐Eを加熱し壓搾酸素A酸素より瓦斯を徐々に送り裝置内の空氣を排除す次て此操作を中止し加里球G、U字管Hを秤量し前同様連絡し再び密閉の確實なるや否やを検すへし

上記準備を終らは粉狀試料二乃至三瓦(例へは二七二七三瓦)を秤量し之を白金ポート或は磁製ポート(豫め其底に三〇メツシ篩を通過せる粉狀硅砂を敷き置くものとす)中に入る(此際試料は磁製ポートの壁に觸れざる如くすへし)次に此ポートを瓦斯爐E内の燃燒管K中に裝入す此際同燃燒管内はK断面圖に示すか如く爐の右方に近き處に石棉酸化鉛(Pb_3O_4)、石棉、酸化銅及石棉の順次に層をなさしめ圖の如き位

置にボートを装入するものとす然る後空氣吸引裝置を開き壓搾酸素罐より酸素瓦斯を送入せは其速度加里球内に於て一秒間に四乃至五氣泡を生するか如く瓦斯中の炭酸瓦斯(若し存生せは)はB及Dの兩瓶に於て吸収せられ水分はC及Dにて吸収せらるべく送入せし酸素瓦斯は燃燒管内の試料と作用して次の如き反應を生起すへし



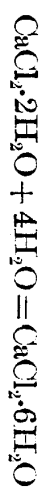
上記の反應によりて生したる炭素瓦斯(CO)は苛性加里溶液に溶解し得れとも一酸化炭素瓦斯(CO)は溶解せざるを以て更に燃燒管中の酸化銅及酸化鉛(PbO)によりて酸化せしむること次の如し



斯くの如くして生成せる炭酸瓦斯はU字管Fを通過する際尙存在する水分は酸化カルシウムにて吸収せられ試料より出づる氣狀硫黃又は瓦斯中に存在し得る鹽素及氣狀酸化鉛等は粒狀亞鉛に依りて除去せられ前法の如く加里球Gに於て次の反應により吸収せらる



尙ほ加里球Gより運はれたる水分はU字管Hに於て吸収せらる



右炭酸瓦斯を吸収したる瓦斯はU字管Iを経て吸引裝置Jに至る

斯くの如く酸素を通して試料中の炭素を燃燒せしむること約三〇分間にして尙一五分間酸素の

20 送人を繼續し然る後加里球G及U字管Hを上記裝置より分離し秤量す此重量より燃燒前の重量を減せは以て炭酸瓦斯の重量を得べく從て次の算式により試料中の炭素量を算出し得へし但しxは炭酸瓦斯の重量とす

$$\frac{x \times 0.27273 \times 100}{2.7273} = (\text{炭素の量})\%$$

2 分析實施上の注意

- (1) 試料は成る可く微細なるを要するを以て二〇メッシュ篩にて之を處理し同篩を通過したるものを用ふへし最も爐の溫度を約一〇五〇度至高むることを得は稍々大なる粒の試料にても可なり
 - (2) 燃燒管の兩端に於ける護謨栓に近き處に圖の如く含水綿を置き燃燒管を冷却せしめ以て護謨栓を保護するを可とす
 - (3) 硅砂及酸化鉛は使用前炭素を除去するかため煨焼するの必要あり同時にボートに於ても然りとす
 - (4) 酸化銅及酸化鉛は之を石綿紙にて包み燃燒管内に裝入せは以て其壁を害することを防止し得へし
 - (5) 爐の溫度は九五〇度より大なるを要す若し之より低き溫度なる時は試料の酸化不充分なるの虞あり通常約一〇五〇度を以て適當なりとす
 - (6) 右の如き高溫を與ふる爲めには電氣爐を以て瓦斯爐に代ふるを可とす
- (6) 吸収劑として使用する苛性加里溶液及硫酸其他の注意事項に就きては濕式法に依る炭素定量に於ける分析實施上の注意の部を參照すへし

其三 比色法に依る炭素の定量

1 分析法 所要時間約三十分

試料及標準鐵〇・二瓦を各々試験管に入れ次の標準に應し一定量の硝酸(比重一・二)を加へ反應の終る迄若干時間靜置すへし

含炭量 〇・二%以下のもの 四立方糎

含炭量 〇・二%乃至〇・五%のもの 六立方糎

含炭量 〇・五%乃至一・〇%のもの 八立方糎

含炭量 一・〇%以上のもの 一〇立方糎

然る後試料の含炭量に應し一〇乃至二〇分間試験管を沸騰水中に挿入し試料をして充分溶解せしむ次に得たる溶液を比色試験管に移し注意して其色を標準のものと比較し同一の色相を得る如く水を以て加減し若し所望の結果を得は次の如くして炭素量を計算すへし
今標準鐵の炭素量〇・三八%なりとし之を稀釋して一九立方糎とし又一方供試液一六立方糎を得たりとせば試料中の炭素量X%は次の如し

$$19:0.38=16:X$$

$$X=\frac{0.38 \times 16}{19}=0.32\%$$

2 分析實施上の注意

(2) 標準鐵は試料と略ほ類似の金質及成分たるを要す尙其含炭量は重量法により正確に決定し置くを要す

(3) 硝酸は比重一・二にして鹽素を含有するを許さす之れ鹽素存在すれば溶液をして黄色となすの
恐あれはなり

22

(3) 比色試験管は全く着色せず目盛は一〇分の一立方糲のものにして各部等しき中徑を有するものたるへし

(4) 本法に於て着色を明瞭ならしめんかため通常硝酸一〇立方糲を用ひ試料は適量を取るものとす即ち試料〇・五瓦を硝酸一〇立方糲に溶解するか如し但し極軟鋼(〇・二% C 以下)に於ては試料一瓦及硝酸二〇立方糲となすを可とす

(5) 本法は銑の場合にも應用する事を得而して此の際驗せらるゝ炭素は唯カーバイト炭素なるを以て試料を硝酸にて溶解しだる溶液は濾過洗滌し比色すへし但し此際標準鐵は同しく銑を使用すへきなり又含有せる黑鉛は第二節の方法に依り定量し得へし

(6) タングステン、クローム等の如く其着色度に影響する元素を含有する時は本法の應用困難なり殊に其含有量大なる時に於て然りとす故に正確なる結果を得んとせば其一其二の方法を應用すへきなり

第二節 黑鉛定量法

1 分析法 所要時間約五時間

試料二瓦に鹽酸(比重一・一二五)〇立方糲を加へ約三〇分間沸騰せしめ稀釋後石綿を以て濾過し得たる黑鉛は之を溫水にて洗滌し鐵の鹽類を驅逐し尙少量の鹽酸を注ぎ再ひ水にて洗滌すへし次に三〇%苛性曹達水、酒精、エーテル冷水の順序を以て洗滌し最後に溫水を用ゐエーテルの全部を驅除すへく上記得たる黑鉛は濕式或は乾式炭素定量法に依り炭素の定量を行ふべきものとす(第一節炭素定量法其一其二參照)

2 分析實施上の注意

(1) 本分析法の如く複雑に洗滌する所以は水に不溶解性の固體及液狀の炭水化物を完全に驅除す

るかためなるを以て充分に之か洗滌を行ふを要す

- (2) エーテルにて洗滌せは次の洗滌には冷水を以てすへし若し温水を用ふればエーテルの沸騰に依り炭素を濾液中に逸出せしむるの恐れあり注意すへし

- (3) 最初鐵を溶解せる際少量の弗化水素を加ふれば膠狀硅酸の現出を防ぎ濾過洗滌をして迅速ならしむるを得へし

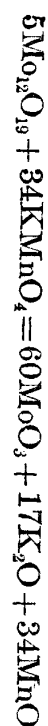
第三節 燐定量法

2 分析法 所要時間約五時間

試料一乃至三瓦をカセロールに取り強硝酸(比重一・二五乃至七五立方糎を加へ蒸發乾固したる後之に鹽酸二〇乃至四〇立方糎を加へ酸化鐵か溶解する迄加熱すへし再ひ蒸發乾固せる後鹽酸二〇乃至四〇立方糎を以て之を溶解し蒸發して一五立方糎となす次に硝酸二〇乃至四〇立方糎を加へ且つ時計皿にて蓋を施し更に蒸發して一五立方糎とし冷却後水四〇立方糎を加へ濾過し濾液は約七〇立方糎となし之に過剰のアンモニアを加へ第二水酸化鐵か溶解する迄強硝酸を加ふへし此際橙黄色の溶液を得へきを以て此溶液は七〇度に加熱しモリブデン酸アンモニウム溶液五〇立方糎を加へ護謨栓をなし一〇分間烈しく振盪し湯煎上に靜置せは黄色の燐モリブデン酸アンモニウム $\{(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3\}$ を得へし

得たる沈澱はモリブデン酸アンモニウム溶液(五倍の水に稀釋したるもの)にて數度洗滌し次に蒸溜水を以て之を洗滌す此際濾液は酸性の反應を呈せざるものとす上記沈澱は之をアンモニア(一・二)三〇立方糎に溶解し洗滌水及アンモニアにて洗滌し最後に水を以てすへし次に硫酸(一・四)約八〇立方糎を加へ濾過し粉狀亞鉛一〇瓦を投し溶液か沸騰する迄加熱し尙一〇分間徐々に加熱する時は三酸化モリブデン(MoO_3)は還元せられて Mo_2O_3 となる此還元を終らは急速に之を濾過し可及的速

かに定規液過滿俺酸加里にて滴定し最後の一滴か紫紅色を呈すれば滴定は終りたるものとす此際生すべき反應を示せば次の如し



今得たる滴定數をx立方糎とし過滿俺加里一立方糎か磷y瓦に相當するものとすれば次の關係を得へし

$$\frac{x \times y \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{磷の量})\%$$

1 分析實施上の注意

(1) 試料たる鐵材にして鹽酸に對し不溶解物を生ぜざる限り濾過及第二の蒸發作業を省略するを得へし

(2) 粉狀亞鉛は二〇メツシ篩を通過せるものにして鐵分を含有せざることを必要なり而して此目的に使用する純亞鉛は時として反應緩徐なるを以て其反應を迅速ならしめんか爲次の如く白金鍍金を必要とす即ち硫酸を以て酸性となし鹽化白金(PtCl_4)溶液の數滴を加へたる溶液にて亞鉛を處理す數分間後に反應終れば亞鉛を水にて洗滌すへし之を乾燥しガラス瓶中に保存すべきものとす

斯くして亞鉛に沈澱せしめたる極少量の白金は水素の發生を迅速ならしめ以て三酸化モリブデンを還元するに適す

(3) 市販の亞鉛には或量の不純物あり故に此種亞鉛は其約一〇瓦を取りアンモニア三〇立方糎及硫酸一・四八〇立方糎を以て處理する時は少量の過滿俺酸加里を消費すへし故に其量を決定し置き定規液過滿俺酸加里の滴定數より減せざるへからす

(4) 定規液過滿俺酸加里の強度

滴定に當り黄色沈澱は還元せられて Mo_2O_5 となる又過滿俺酸加里は還元前に存在する三酸化モリブデンに對し Mo_2O_5 を三酸化モリブデンに酸化する爲三酸化モリブデン一二に對し酸素一七原子を供給するを要す黄色沈澱は無水磷酸 (P_2O_5) 一に對し三酸化モリブデン二四を含み或は磷一に付三酸化モリブデン一二を含むか故に過滿俺酸加里は沈澱中に存在する磷の各原子に對し酸素一七原子を供給するを要す

滴定に於て消費したる過滿俺酸加里は鐵を滴定するに用ゐられ或は磷を決定するに用ひらる磷の場合に於ける過滿俺酸加里の値は次の如し

酸素一原子は第一鐵二原子を第二鐵に酸化する事を得然る時黄色沈澱の還元力は第一鐵の $\frac{1}{2} \times 2 = 34$ 原子に等し

故に 磷1原子:鐵34原子 = y :過滿俺酸加里の鐵の値

或は 31:1898.9 = y :過滿俺酸加里の鐵の値

$$y = \frac{31 \times (\text{過滿俺酸加里の鐵の値})}{1898.9} = 0.016346 \times (\text{過滿俺酸加里の鐵の値})$$

故に過滿俺酸加里の鐵の値に 0.016346 を乗るときは過滿俺酸加里の磷の値となるへし又定規液過滿俺酸加里一立方糎は試料一瓦中の磷 0.01% に等しく作らんとするには次の如くすへし

過滿俺酸加里二分子は次の反應により酸素五原子を發生すへし



故に生したる黄色沈澱一分子を酸化するに要する量即ち酸素一七原子(磷一原子に相當す)を發

生するには過滿俺酸加里は $17 \times \frac{1}{100} = 0.17$ 分子を必要とす

故に $6\frac{4}{5} \text{KMnO}_4 = 1P = x:0.0001$

或は $1074.6:31.04 = x:0.0001$

$x = 0.003462 = 3.462$ 瓦の過滿俺酸加里を一立に溶解す

故に過滿俺酸加里三・四六二瓦を一立に溶解し次の如く強度を定むれば可なり即ちアンモニウム鐵明礬 $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ○・八五八九瓦を水二〇〇立方糎及硫酸五立方糎に溶解し過滿俺酸加里を以て滴定す此鐵鹽類は鐵○・一二二四瓦を含み $0.1224 \times 0.016346 = 0.002$ 瓦の磷に相當す此場合滴定數は二〇立方糎を要する筈なるも實際には n 立方糎要したりとし過滿俺酸加里一立方糎は磷 y 瓦に相當するものとす

$n:20 = 0.0001:y$

〔附記〕 定規液過滿俺酸加里の鐵に對する強度を定むる別法として次の方法あり

過滿俺酸加里五瓦を一立に溶解すへし次に蓆酸曹達 $(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ ○・三瓦を水二五〇立方糎硫酸一〇立方糎に溶解せしめ溫度を攝氏七〇度に保ち定規液過滿俺酸加里を以て徐々に滴定せは次の反應を生起すへし



而して過滿俺酸加里か硫酸第一鐵に作用せは次の如き反應を生すへし



故に次の算式によりて定規液過滿俺酸加里の鐵に對する強度を定むることを得へし

$$\frac{10\text{FeSO}_4}{5\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{2\{255.84 + 32.07 + 4 + 16\}}{2 \times 23 + 2 \times 12 + 4 \times 16} = \frac{303.82}{134} = 2.2673$$

然るとき

$$\frac{\text{Fe}}{\text{FeSO}_4} = \frac{55.84}{55.84 + 32.07 + 4 \times 16} = \frac{55.84}{151.91} = 0.3676$$

故に

$$2.2673 \times 0.3674 = 0.833$$

即ち蓚酸曹達一瓦は〇・八三三瓦鐵に相當す

今定規液過滿俺酸加里の滴定數二八立方糎を要したりとせば次の關係を得へし

$$\frac{0.833 \times 0.3}{28} = 0.0089 \text{ 瓦鐵}$$

故に定規液過滿俺酸加里一立方糎は鐵〇・〇〇八九瓦に相當す

次に參考として定規液過滿俺酸加里一立方糎はクローム滿俺、磷に對し次の如き強度を有すへし

$$0.0089 \times 0.3103 = 0.00276 \text{ 瓦 } \text{クローム}$$

$$0.0089 \times 0.501 = 0.00446 \text{ 瓦 } \text{鐵}$$

$$0.0089 \times 0.2946 = 0.00262 \text{ 瓦 } \text{滿俺(ボレンハーバ法)}$$

$$0.0089 \times 0.1635 = 0.00146 \text{ 瓦 } \text{磷}$$

第四節 滿俺定量法

其一 ヴォルハード法

本分析法は滿俺の含有量多き場合に適當するものにして其含有量少きものに對しては其二着鉛砒素法を採用するを可とす

1 分析法 所要時間約一時間半

試料二瓦を強硝酸二〇立方糎に溶解し充分に蒸發乾固すへし然る後強鹽酸一〇立方糎を加へ全く溶液となる迄之を加熱し更に強硫酸一〇立方糎を加へ蓋を施して加熱し無水硫酸の白煙を發するに及び之を冷却し水五〇立方糎に溶解せしむ然る後之を五〇〇立方糎フラスコに入れ前章合金分析法中に記載せしヴォルハート法と同一に處理すべきものとす

2 分析實施上の注意

合金分析法中のヴォルハート法分析實施上の注意の部を參照すへし

其二 蒼鉛砒素法

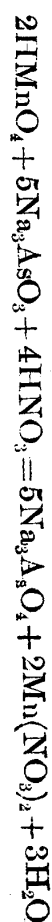
分析法は滿俺の含有量極めて少なき場合に適當なる方法とす

1 分析法 所要時間約一時間

試料〇五乃至一瓦を強硝酸四五立方糎及水一五立方糎に溶解したる後溶液を沸騰して酸化窒素を驅逐す然る後四、二酸化蒼鉛 (Bi_2O_3) 四分の一瓦を加へ攪拌し少時間沸騰後紫紅色を認むる迄四、二酸化蒼鉛四分の一瓦を加ふへし尙之を沸騰せは過滿俺酸は分解して二酸化滿俺となる次に之に二酸化滿俺を溶解するため結晶亞硝酸加里 (KNO_3) の少許を加へ數分間加熱し以て酸化窒素を驅逐すへし此際之に少量の炭酸曹達を附加せは酸化窒素の除去をして一層容易ならしむるを得へし次に之を稀釋して冷却し四、二酸化蒼鉛二分の一瓦を加へて攪拌し水二〇立方糎を加ふへし然るときは次の反應を生ず



濾過洗滌後其濾液の紫紅色を呈せざるに至る迄滴定液亞砒酸曹達を加へ以て滴定を行ふへし然る時は次の反應を生ずへし



今其滴定數をx立方糎とすれば次式により滿俺の量を得べきなり

$$\frac{x \times y \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{滿俺の量})\%$$

但しyは規定液亞砒酸曹達($\text{N}\text{a}_3\text{A}\text{sO}_3$)一立方糎中の滿俺の量とす

2 分析實施上の注意

- (1) 本滴定法に於て鹽酸は結果を不良ならしむるを以て其存在を許さず
- (2) 滿俺は硝酸冷却溶液に於て四、二酸化蒼鉛のため過滿俺酸に酸化せられ此過滿俺酸は冷却せる硝酸比重一・一四中に於ては安定なれとも溫溶液にありては四、二酸化蒼鉛の過剰は分解し且つ溶解す然る時硝酸は過滿俺酸を分解するに至るへきことに注意すへし
- (3) 炭素硫黃ある時は滿俺と同じく酸化する迄硝酸の溫溶液に四、二酸化蒼鉛を加ふる必要あり是等炭素、硫黃、等か完全に酸化したるを認むるには過滿俺酸(HMnO_4)が沸騰によりて分解し二酸化滿俺となり尙熱するも何等影響なきを以て知るを得へし
- (4) クロームは一部又ヴァナヂウムは完全に冷溶液に於て四、二酸化蒼鉛のためクローム酸(H_2CrO_4)及ヴァナヂウム酸(H_2VO_4)に酸化せらるるも上記滴定には何等妨害を與ふることなし然れとも亞砒酸曹達($\text{N}\text{a}_3\text{A}\text{sO}_3$)の過剰を過滿俺酸加里にて滴定する時クロームヴァナヂウムかクローム酸或はヴァナヂウム酸にて存在すれば亞砒酸曹達にて還元せらるゝを以て結果正しからず故に滴定は紫紅色消失する瞬間にて止むるを可とす

- (5) 灰銑を分析する時黒鉛は濾過し去り白銑の場合にありては四、二酸化蒼鉛にて處理し化合炭素の大部を酸化するを要す此際其溶液は冷却後殆んど無色となるへし

(6) 定規液亞砷酸曹達

無水亞砷酸(As_2O_3)〇・九〇八瓦を炭酸曹達溶液に溶解し以て一立となす又亞砷酸曹達を用ふる時は其一・七四七四瓦を一立に溶解せは可なり然るとき定規液亞砷酸曹達一立方糎は滿俺〇・〇〇二瓦に相當す強度を定むるには既知滿俺の鋼を處理すへし或は一立に過滿俺酸加里〇・五七五四瓦を溶解しビベットにて其二五立方糎を採取し試料の如く處理するも可なり此際過滿俺酸加里は三四・七六%の滿俺を含むを以て二五立方糎中には〇・〇〇五瓦の滿俺を含有すへく從て之か滴定には亞砷酸曹達二五立方糎を要すへき筈なり

(7) 尙本分析法の別法とも見るへき次の分析法あり

試料〇・二乃至〇・五瓦を強硝酸二五立方糎に溶解し約二〇〇立方糎に稀釋し硝酸銀溶液一五立方糎を加へて沸騰し一〇%過硫酸アンモニウム溶液を初め一滴宛加へ約一〇立方糎を加へたる後二〇分間沸騰す然る時滿俺特有の紫紅色を呈すへく之を可及的早く冷却し定規液亞砷酸曹達にて紫紅色の消ゆる迄滴定するものとす

〔附記〕 鑽石の分析

試料一瓦を鹽酸二〇立方糎に溶解し硫酸四立方糎を加へ無水硫酸の白煙を發する迄加熱す後之を冷却して水四五立方糎及硝酸一五立方糎を加へ濾過して前同様に處理すへし

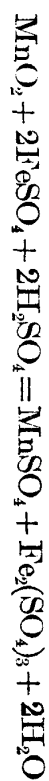
其三 フォードウィリアム法

本分析法は其一と同じく滿俺の含有量多き場合に適當なる方法とす

1 分析法 所要時間約一時間半

試料一瓦を硝酸(比重一・二六)〇立方糎に溶解し煮沸して約二五立方糎となすへし更に硝酸五〇立方糎を加へ鹽酸加里或は鹽酸曹達約八瓦を入れ徐々に加熱し蒸發乾固して完全に酸化せしめ冷却

後水約三〇〇立方糎を加へ二酸化滿俺の沈澱を得無色の強硝酸約一五立方糎を用ゐて濾過洗滌し次に冷水を以て充分に洗滌すへし此際二酸化滿俺は石棉と共にビーカーに移し定規液硫酸第一鐵の一定量を加へ沈澱を完全に溶解せしむ此際生すへき反應次の如し



而して過剰の硫酸第一鐵を定規液過滿俺酸加里を用ゐて其紅色を呈するを限度とし滴定を終る今此際生起すへき反應を記すれば次の如し



今得たる滴定數を x とし尙別に上記使用せし硫酸第一鐵の一定量を取り之を過滿俺酸加里にて滴定し其滴定數を y 立方糎とすれば次式により滿俺の量を算定し得へし

$$\frac{(y-x) \times z \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{滿俺の量})\%$$

但し z は定規液過滿俺酸加里一立方糎に對する滿俺の含有量とす

2 分析實施上の注意

- (1) 鹽酸加里は少量つゝ之を加へ硝酸は多量に存在するを必要とす又鹽酸は存在するを許さず又鹽酸加里の過剰は溶液中の硝酸の強さを減するか故に注意を要す
- (2) 二酸化滿俺は無色の冷却せる強硝酸には溶解せず若し有色なる時は二酸化滿俺を溶解するの恐あり又二酸化滿俺の洗滌は濾液か酸を含まざる程度とす
- (3) 二酸化滿俺の沈澱には少量の鐵を含有する事あるを以て注意すへし然れとも他の不純物は存在せざるを通常とす
- (4) 試料中に硅酸の少量ある時は糊狀となり二酸化滿俺を濾過する際操作を遅延せしむるを以て

二酸化滿俺の沈澱に弗化水素の數滴を加ふへし此際尙鹽酸加里一瓦を入れ強硝酸二〇立方糲を加へ二〇分間以上沸騰するを可とす

(5) 銑の分析

試料五瓦を強硝酸六〇立方糲に溶解し強鹽酸二〇立方糲を加へ充分蒸發乾固し更に鹽酸に溶解し濾過して硅酸を除去す濾液に弗化水素の數滴を滴下し硝酸五〇立方糲を加へ濃縮し尙硝酸一〇〇立方糲を加へて前同様に處理すへきものとす

(6) 滿俺鐵の分析

試料一瓦を強硝酸一五立方糲に溶解し一〇立方糲に蒸發し更に硝酸三五立方糲を加へ前同様に處理すへきものとす

(7) 定規液硫酸第一鐵は硫酸第一鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)一〇・一八瓦を水五〇〇立方糲に溶解し強硫酸二五立方糲を加へ一立とせるものを使用す

〔附記〕 鑛石の分析

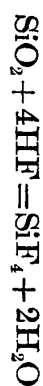
試料五瓦強を鹽酸五〇立方糲に溶解し一〇〇度以下に於て蒸發乾固し更に鹽酸二〇立方糲及水を加ふへし溶解せは濾過して強硝酸五〇立方糲を加へ蒸發乾固し更に強硝酸一〇〇立方糲を加へ前同様に處理すへきものとす

第五節 硅素定量法

1 分析法 所要時間約四時間

所要試料として銑は一瓦、鋼は五瓦を用ひ之を磁製蒸發皿に入れ硫硝酸銑の場合には一〇〇立方糲又鋼の場合には四〇立方糲を加へ且つ時計皿にて蓋を施し徐々に加熱せば硫酸第二鐵 $\{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\}$ の白色沈澱を生すへし次て無水硫酸の白煙の生する迄蒸發し然る後冷却して鹽酸一〇立方糲を加

へ尙五分間加熱せは濾過を容易なりしむ次に暫時靜置せる後灰分少なき濾紙を以て濾過洗滌し濾液中に於ける鹽酸の有無を検すへし茲に得たる沈澱は濾紙と共に白金坩堝に入れ初めに徐々に加熱し最後に遊離炭素が燃燒し白色の硅酸となる迄高温度に灼熱し然る後冷却秤量す次に硫酸の一滴と弗化水素水の數滴を加へ低温度に加熱せは硅酸は弗化硅素(SiF_4)となり揮發すること次式の如し



更に灼熱秤量し其重量の差に係數〇・四六九三を乘し次式により試料中の硅素の量を得べきなり今硅酸の重量をXとせば

$$\frac{X \times 0.4693 \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{硅素の量})\%$$

2 分析實施上の注意

- (1) 鐵を溶解するに鹽酸或は王水を使用する事あれとも硫硝酸に比し其反應迅速ならず又硫硝酸は完全に硅酸として分離するに適當なるものとす
- (2) 硅酸の沈澱を洗滌するに當り鹽酸は充分驅逐するを要す若し鹽酸殘留せは硅酸を灼熱するに當り硅化水素(SiH_4)を生するの恐あり

(3) 次の諸件に注意すへし

- a 蒸發皿より完全に硅酸を濾紙上に移すこと
- b 鹽酸を加へ加熱するも硅酸が尙溶解し易き傾向を有するを以て注意すること
- c 濾紙を灼熱し又は水分を取る時機的消失を生することを顧慮すへし
- d 長時間加熱せは坩堝自身も其重量を減することあり

(4) 弗化水素は不揮發性の不純物を含有せざるを要す又弗化水素を注下する時硅酸の表面にて盛んに燃ゆることあるを以て注意すへし

(5) 洗滌の時温水を用ふれば鐵のアルカリ性鹽化物を硅酸と共に沈澱す即ち多量のアルカリ性鹽類の存在に於ては弱酸性溶液を煮沸せは上記の沈澱を生すへきなり此際灼熱せる硅酸は白色にあらすして褐色を呈す故に洗滌の際には冷水を以てするを可とす

(6) 硫硝酸は鋼に對して次の配合を適當とす

硝酸 三五

硫酸 一五

水 五〇

又銑に對しては次の配合を可とす

硝酸 八

硫酸 五

水 一七

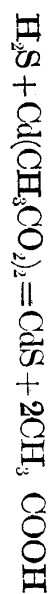
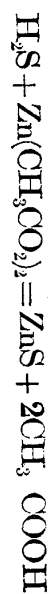
第六節 硫黃定量法

1 分析法 所要時間約二時間半

試料五乃至一〇瓦を秤量しCフラスコ(次圖參照以下同し)に入れAより無水炭酸瓦斯を通しCフラスコ内の空氣を驅逐せしむ而して硫酸(一〇)五〇立方糎を入れ約五分間加熱す次に鹽酸(一〇)五〇立方糎を加へ沸騰すへし然るときは次の反應あり



茲に發生せし硫化水素は之を豫め約三〇立方糎亞鉛及カドミウムの醋酸混合液を收容せるD、E兩フラスコ中に導くへし然る時は次の反應によりて硫化亞鉛及硫化カドミウムを生すへし

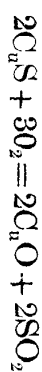


今試料充分に溶解せりとせば之か加熱を止め尙三〇分間無水炭酸瓦斯を通し以てフラスコ内の瓦斯と置換し且逆流を防ぐへきものとす

上記得たる硫化亞鉛及硫化カドミウムの沈澱に硫酸銅溶液六立方糎を加ふれば次式により硫化銅を生すへし

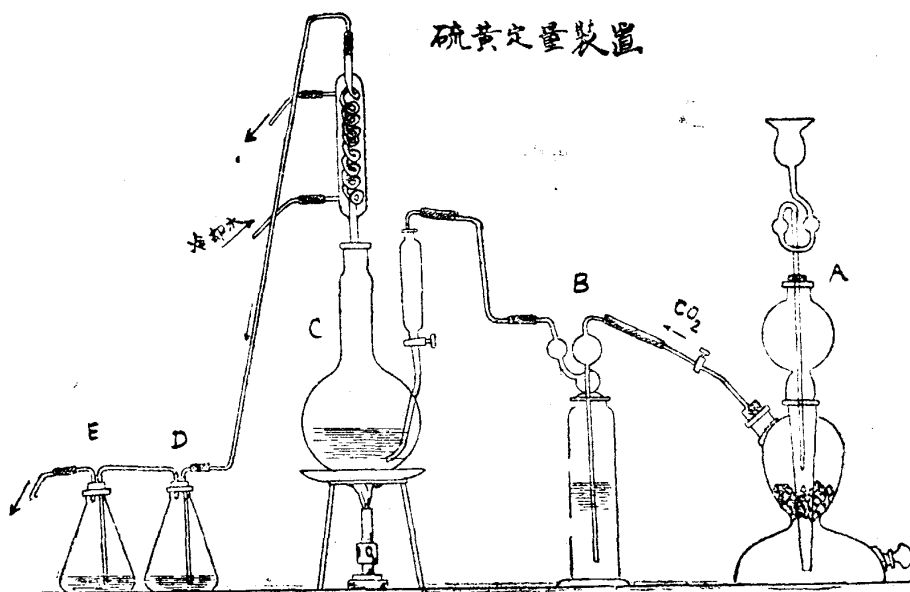


茲に沈澱せし硫化銅は濾過洗滌すべく其洗滌には其濾液か硫化水素にて銅の反應を認めざる程度に充分温水を以て行ふ如く注意すへし此沈澱は直ちに白金坩堝に入れ徐々に加熱し濾紙か灰化するに至りて止め尙三〇分間灼熱すへきものとす



上記得たる酸化銅の重量をxとすれば之に $\frac{x}{\text{Cu}_2\text{O}} = 0.4028$ を乗し次式により硫黄の量を求め得へきなり

硫黄定量装置



$$\frac{x \times 0.4028 \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{硫黄の量})\%$$

2 分析實施上の注意

(1) 本法は化合炭素の多量を含有せる白銑鐵、含炭量多き鋼及硫黃を多く含有せる珪素鐵等に對しては硫黃は硫化水素とならずして多少 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ の如き化合物となりて失はる傾向あるを以て不適當なり之を以て含炭量多き鋼、銑鐵、合金鋼、高速度鋼及ニッケル、クロム鋼等にありては秤量後之を軟過しマルテンサイトの如き容易に分解し難き組織を變化して分析操作を實施するを適當とす

(2) 硫化水素の發生の外にメタン (CH_4) 氣狀磷化水素 (PH_3) 砒化水素 (AsH_3) 等を發生し多少硫化水素と共に吸收せらるゝの恐あれとも滴定によらざる時は何等影響なし

(3) 硫化銅の沈澱を灼熱する際酸化銅か還元して銅を生ずる事あるを以て之れか加熱に注意するを要す

(4) カドミウム及亜鉛の醋酸混合溶液

醋酸カドミウム溶液の配合次の如し

醋酸カドミウム 一二・五瓦

水 四〇〇立方糎

醋酸 一〇〇立方糎

醋酸亞鉛溶液の配合次の如し

醋酸亞鉛 三五瓦

水 一〇〇〇立方糎

前記の二溶液を混合して使用すへきものとす

(5) 硫酸銅溶液

次の如く配合せる溶液を用ふ

硫酸銅

六〇瓦

硫酸
水

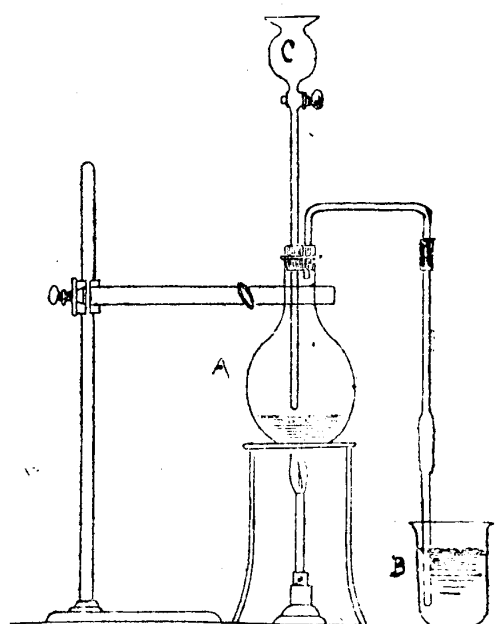
六〇立方糎

四四〇立方糎

第七節 砒素定量法

1 分析法 所要時間約二時間半

試料一〇瓦を硝酸(比重一・二)に溶解し之に硫酸二五立方糎を加へ無水硫酸の發生する迄加熱すへし次に之を冷却し水五〇立方糎を加へ過剰の硫酸を驅逐する爲蒸發せしむ然る後溶液をAフラス



コ中に移し粉狀硫酸第一鐵を加へ且つ強鹽酸約一五〇立方糎を漏斗より注入すへし尙Bビーカーには豫め其半高に至るまで蒸溜水を満し置き且つ硝子管を以てAと連絡せしむ然る時Aフラスコを加熱せば硫酸第一鐵の爲溶液中の砒酸は還元せられ三鹽化砒素(As_2Cl_3)となりて蒸溜しBに至りて再ひ溶解せらる蒸溜を終らばB中に少量の鹽酸を加へ約七〇度に加熱し硫化水素を通すへし然るときは次の反應により黄色の三硫化砒素(As_2S_3)を得へし



次に無水炭酸瓦斯を通して過剰の硫化水素を驅除し得たる三硫化砒素は之を濾過し水にて洗滌せる後尙酒精にて洗滌し最後に二硫化炭素を用ひて之を洗滌すへし次に同沈澱を攝氏一〇〇度に乾燥し三硫化砒素として秤量せば次式により砒素の量を得へきなり

$$\frac{x \times 0.6091 \times 100}{(\text{試料の重量})} = (\text{砒素の量})\%$$

2 分析實施上の注意

滴定に依り砒素を定量せんには三鹽化砒素溶液にフェノール、フタレイン二乃至三滴を加へ且つ苛性曹達にて弱アルカリ性とし次に稀鹽酸にて弱酸性となし尙重炭酸曹達三乃至四瓦を加へ澱粉を標示藥として $\frac{1}{50}$ 沃度を定規液として滴定を行ふへし此際生する反應を示せは次の如し



定規液 $\frac{1}{50}$ 沃度一立方糎は砒素〇・〇〇〇六九瓦に相當す

第八節 ニッケル定量法

1 分析法 所要時間約三時間

試料はニッケルの含有量に應じ適量を取り之を稀硝酸に溶解し硅酸等の沈澱物を除去するため濾過洗滌し濾液を約三〇〇立方糎となし酒石酸約五瓦を加へアンモニアを以て弱アルカリ性とし次に數滴の醋酸を加へ弱酸性となし沸騰せしめデメチール、グリオキシム酒精溶液を加へ定量すること第一章各種合金分析法第三節ニッケル定量法に記述したるか如し(同節參照の事)

2 分析實施上の注意

- (1) 試料を硝酸にて溶解せる際分離し來る硅酸は濾過分離するか或は弗化水素數滴を滴下して硅酸を除去し又タンゲスト等は濾過に依り分離すべきものとす
- (2) 酒石酸を添加すればアンモニアにて弱アルカリ性となしたる際鐵の沈澱を防止し其溶液は透明なるへく若し沈澱の生成する事あれば酒石酸の不足に起因するを以て沈澱は鹽酸に溶解したる後酒石酸を加へ然る後アルカリ性となすへし
- (3) 試料中にクロームを含有するもクロームは其溶液に於て酒石酸存在せばアンモニアに依り沈澱せざるものとすクロームと同しく銅、滿俺及ヴァナデウムの存在する場合もニッケルの定量に

影響する事なし銅は硫化銅として分離する場合あり

(4) 上記の外第一章各種合金分析法第三節ニッケル定量法分析實施上の注意の部を参照すへし

第九節 モリブデン定量法

1 分析法 所要時間約六時間

試料二瓦を秤量し之に強鹽酸五〇立方糎を加へ加熱し尙硝酸數滴を加へ鐵分をして酸化せしむ次に溶液を蒸發乾固し水五〇立方糎及鹽酸一〇立方糎を加へたる後數分間加熱し若しタングステンの存在するあれば之を分離すへきなり次て濾過洗滌の後鹽酸含有水濾液を振盪しつゝ苛性曹達を加へ中和すへく其黑色を呈せざるを以て程度とす尙此際生起すへき反應を示せは次の如し



茲に得たる溶液は殆んど沸騰せる苛性曹達(六%)五〇立方糎を收容しあるフラスコ(容量五〇〇立方糎)に移して之を振盪すへし然るとき鐵分は次の反應に依り水酸化鐵として沈澱すへし



上記溶液は之を五〇〇立方糎に稀釋し二五〇立方糎フラスコ中に濾過すへし其濾液は之をビーカーに移し標示藥としてメチールオレンジを加へ鹽酸にて弱酸性とし尙鹽酸(比重一・一九)四立方糎を過剰に加へ且つ硫酸數滴を加へて沸騰し以て普通に少量存在するクロム酸を還元すへし最後に醋酸アンモニウム溶液四〇立方糎を加へ之に一%醋酸鉛四〇立方糎を加へ濾過洗滌し灼熱してモリブデン酸鉛(PbMoO_4)となし秤量す

今得たるモリブデン酸鉛の重量をx瓦とせば次の計算により試料中にあるモリブデンの量を知ることを得へし

$$\frac{x \times 0.2616 \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{モリブデンの量})\%$$

(2) 分析實施上の注意

(1) 試料を溶解し硝酸を以て酸化すれば少量のモリブデン酸は沈澱すへきを以て過剰の硝酸は之を避くるを要す

(2) 溶解性のモリブデン酸曹達 (Na_2MoO_4) を得んかため苛性曹達を以て處理せんに鐵分は水酸化鐵 $\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}$ の沈澱となりて分離すへし若し酸性溶液を徐々に加へすして急激に加ふるときは水酸化第二鐵は少量のモリブデン酸と共に沈澱すへし之を以て徐々に酸性溶液を加ふること必要なり

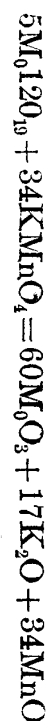
(3) 試料中に多量のタングステン存在せは操作中に生じたる三酸化タングステン (WO_3) は苛性曹達に溶解すへし之を五〇立方糲に稀釋し其溶液か酸性となる迄鹽酸を加へ尙過剰に鹽酸二〇立方糲を加へて蒸發し一〇立方糲となす次に之を五〇立方糲に稀釋し沸騰せしめて三酸化タングステンとなし濾過洗滌し以て之を除去し濾液は他の濾液と合して定量するを要す

(4) 醋酸アンモニウム溶液を作るには三〇%醋酸溶液に之を中和するに必要なアンモニアを加へたる溶液を使用すへし

(5) 若しモリブデンを容量法に依り定量せんとせば次の如くすへし

試料中のモリブデン含有量に應し適當量例へは一瓦の試料を取り硝酸一五立方糲に溶解(溶解困難なれば王水を以てす)して乾固の後殘渣を鹽酸二〇立方糲に溶解して再ひ之を乾固し更に鹽酸八立方糲に溶解せしむ此溶液は五〇〇立方糲量フラスコに入れ之に苛性加里溶液の適量を徐々に注加し充分振盪すへし而て乾燥濾紙を用ひて濾過し濾液一〇〇立方糲を精確に取り之に稀硝酸八〇立方糲及粉狀純亞鉛約一〇瓦を加へ約半時間煮沸する事なく時々振盪てしモリブデン酸を還元する迄加熱し急速に濾過洗滌し定規液過滿俺酸加里を用ひて滴定すへし此際生すへき

反應次の如し



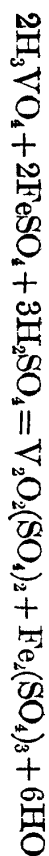
モリブデン酸を還元せる場合は黒綠色又は黑色を呈するも滴定に於て無色となるへし而して定規液過滿俺酸加里一立方糲は鐵Ⅹ瓦に相當するものとせば定規液過滿俺酸加里一立方糲はⅩⅩⅦ 0.605 = ⅩⅩⅦモリブデンに相當するを以て茲に滴定數をⅩとすれば次の式によりモリブデンの量を知るを得へし

$$\frac{Y \times Z \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{モリブデン})\%$$

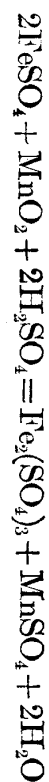
第十節 ヲアナヂウム定量法

1 分析法 所要時間約二時間

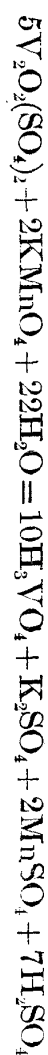
試料二瓦を取り水五〇立方糲及強硫酸一二立方糲を如へ加熱し尙含有鐵分を酸化するため強硝酸(一二)一立方糲を如へ且つ溶液を沸騰し酸化窒素を驅逐すへし次に水三〇立方糲を加へて溶液を稀釋し尙磷酸(H_3PO_4)五立方糲及強過滿俺酸加里溶液を加へて之を沸騰し炭素等を完全に酸化せしむ此際若し過滿俺酸加里の色か消失せば過滿俺酸加里の量充分ならざるを以て尙過滿俺酸加里を加ふるものとす而して二酸化滿俺、過滿俺酸(HMnO_4)、クローム酸(H_2O_7)及ヲアナヂウム酸(H_3VO_4)等を還元するため硫酸第一鐵を加へ尙溶液は酸化窒素を驅逐するため沸騰すへし然る後水を用ひ二五〇立方糲に稀釋し溶液か紫紅色を呈する迄¹⁰過滿俺酸加里溶液を加へたる後冷却す而してクローム酸ヲアナヂウム酸等の化合物を全く還元する爲硫酸第一鐵を過剰に加ふれば次の如き反應を生ずへし



次に粉狀二酸化滿俺約二瓦を加へ溶液を充分に振盪し鐵が完全に酸化せられたるや否やを知るため磁製板上に溶液の一滴を取り赤色血滴鹽を以て試験す而して此場合次の反應あり



右式に示す如く二酸化滿俺は硫酸第一鐵を硫酸第二鐵に變化すへき溶液中の $\text{V}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2$ を酸化せす次に二酸化滿俺は石綿を以て濾過洗滌し得たる濾液は定規液過滿俺酸加里にて滴定し過剰の過滿俺酸加里は定規液亞砒酸曹達を以て滴定す此際過滿俺酸加里にて滴定すれば次の反應あり



今過滿俺酸加里の滴定數を x 立方糎とし過剰の過滿俺酸加酸を定規液亞砒酸曹達にて滴定し之を過滿俺酸加里に換算したる滴定數を y 立方糎とすれば次の計算により試料中に含有せるヴァナヂウムの量を知ることが得へし

$$\frac{(x-y) \times z \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{ヴァナヂウムの量})\%$$

但し z は次の關係により定規液過滿俺酸加里一立方糎はヴァナヂウム z 瓦に相當することを知り得るものとす

定規液過滿俺酸加里一立方糎は鐵 0.001 瓦に相當す

定規液過滿俺酸加里一立方糎はヴァナヂウム 0.000914 瓦に相當す

2 分析實施上の注意

(1) 磷酸を加ふれば鐵の色を消し滴定の際其反應を明瞭ならしむると同時に酸性溶液中の不純物を酸化し得へし試料中のヴァナヂウムが少量なるときは尙多量の試料を秤量することを必要とす従て磷酸の量も亦増大すへし

(2) 粉狀二酸化滿俺は一二〇メツシの篩を通過し一五秒間に水中に沈澱したる二酸化滿俺を用するを可とす微細なる二酸化滿俺は $\text{V}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2$ を酸化するの恐あるのみならず硫酸第一鐵の酸化迅速ならず又二酸化滿俺は之を徐々に加ふべきものとす

(3) 二酸化滿俺を加へ第一鐵の反應起らざる迄充分振盪すること肝要にして茲に注意すべき事は $\text{V}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2$ の存在に於て赤色血滴鹽溶液にて試験せは數秒にて青色となる故に試験の結了は直ちに青色が出てされは足れりとす數秒にて青色となる所以は $\text{V}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2$ のため赤色血滴鹽は黄色血滴鹽に還元せられたるに起因するか如し

(4) 赤色血滴鹽溶液は鹽酸一〇%を含むものを使用す

(5) 滴定か不確實なれば過剰の亞砒酸曹達は過滿俺酸加里にて酸化し硫酸第一鐵を再ひ加へ二酸化滿俺を以て酸化し滴定を再度行ふものとす

(6) 定規液過滿俺酸加里及亞砒酸曹達は其強度等しき時は便利なり約定規液過滿俺酸加里一立方糎は鐵〇・〇〇一瓦に相當する如く定規液を作り亞砒酸曹達溶液は炭酸曹達及無水亞砒酸 As_2O_3 〇・八九瓦を一〇〇〇立方糎に溶解すへし

(7) ヴアナヂウムの容量法として次の別法あり

試料五瓦を強硝酸五〇立方糎に溶解せしめ蒸發乾固して褐色の蒸氣が發生せざるに至らしむ而して冷却後残渣を強鹽酸五〇立方糎に溶解し少量の鹽酸加里を加へてヴアナヂウム酸を完全に酸化せしむへし次に煮沸して鹽素を驅逐するを要す鹽素の發生なきに至れば水にて稀釋し尙存在せる鹽素を驅逐するか爲めアンモニアを過剰に加へ硫酸を以て酸性となし此冷溶液を五〇〇立方糎量フラスコに入れ稀釋して正しく五〇〇立方糎に至らしめ充分に混合したる後其一〇〇立方糎をビーカーに取り定規液硫酸第一鐵を以て滴定す本滴定に於て弱硫酸冷溶液中のヴアナヂウム酸 $\text{V}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2$

○は硫酸第一鐵に依り還元せられて V_2O_5 に變化すると同時に硫酸第一鐵は硫酸第二鐵に酸化せらるを以て滴定の終點は溶液の一滴を磁製板上の黃色滴鹽にて試し青色を呈するに至るを以て認めらるものとす

茲に滴定したる硫酸第一鐵の量を別のビーカーに取り之を定規液過酸俺酸加里にて滴定し過滿俺酸加里の滴定數に換算して前掲の如くヴァナヂウムの量を知り得へし

第十一節 タングステン定量法

本分析法はタングステンと同時に硅素及クロムを定量し得るものとす

1 分析法 所要時間約五時間

試料二瓦をカセロールに取り強鹽酸(一二四〇立方糲を加へ沸騰せしむ反應終らは試料を完全に分解するため硝酸數滴を加ふへし斯の如くすれば三酸化タングステン(WO_3)を分離することなく溶解するを得へく溶解終らは更に硝酸五立方糲を加へ溶液か約一〇立方糲となる迄蒸發し約五〇立方糲に稀釋し數分間沸騰の後濾過洗滌(五%鹽酸を含む溫水)すへし濾液は蒸發乾固し強鹽酸一五立方糲を加へ鐵の鹽類全く溶解するに至る迄加熱し約五〇立方糲に稀釋し尙沸騰し濾過洗滌し鐵分を充分に除去すへし是等二枚の濾紙は其上に殘留せし物と共に白金坩堝中にて灼熱すへし(此際暗紅色より高く三酸化タングステン(WO_3)を灼熱すへからす)次に之をデシケータ中にて冷却し後秤量す、秤量を終れば之に硫酸三滴と弗化水素五立方糲とを加へ次て之を蒸發せしめ尙坩堝を加熱し硫酸を驅逐し更に暗紅色に灼熱し冷却後秤量す此際生ぜし重量の減少は硅酸の量にして之に係數〇・四六九三を乘して試料中の硅素の量を得へきなり

殘留せし三酸化タングステンは少量の酸化第二鐵と極少量の酸化クロムを含有す故に三酸化タングステンは炭酸曹達と混して三酸化タングステンか溶解する迄加熱し冷却の後溫水を以て溶

解し濾過洗滌により酸化第二鐵と分ち濾紙を燃焼して鐵分の量を知り此重量を先に秤量せる不純三酸化タングステンの重量より減したる量は三酸化タングステンの量なりとす今之を $\times$ 瓦とし係數〇・七九三一を乗せは次の算式により試料中のタングステンの量を得べきなり

$$\frac{x \times 0.7931 \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{タングステンの量}\%)$$

2 分析實施上の注意

(1) 試料を酸に溶解するに當り空氣に觸れざる時は黑色金屬狀タングステンを殘留せしむれとも空氣に觸れしむれば直ちにタングステンに酸化せらるへし

(2) 試料に多量のタングステンを含有すれば分離せる三酸化タングステン酸か酸の作用を妨け從つて溶解困難となり其分解に長時間を要すれとも最初極微細なる試料に水を注ぎ之に少量の臭素水を加へ然る後硝酸を以て處理せは可なり

(3) クロームを定量するには最後の殘査と先に得たる數回の濾液を合し硫酸一五立方糲及硝酸一五立方糲を加へ硫酸の白煙の生する迄蒸發し鹽酸を驅逐すへし更に硝酸二五立方糲を加へ約二〇〇立方糲に稀釋し鹽類か溶解する迄沸騰す次に紫紅色を呈する迄過滿俺酸加里溶液を加へ過剩の過滿俺酸加里を分離する爲め約二〇分間沸騰すへし茲に生したる二酸滿俺の沈澱は石綿を以て濾過洗滌し濾液は約三〇〇立方糲に稀釋し冷却後滴定すへし滴定は定規液硫酸第一鐵を以てクローム酸或はヴァアナヂウム酸の黃色か消ゆる迄之を加へ尙過剩に一〇立方糲加ふればクロームが多量に存在せは溶液は綠色を呈す而して定規液過滿俺酸加里溶液を加へ僅に紫紅色を呈する迄滴定すれば可なり而して此紫紅色は約一分間の攪拌後にも後ほ認め得るを適度とす此場合其色消滅せは尙過滿俺酸加里を加ふべきなり

- 定規液硫酸第一鐵及過滿俺酸加里か $\frac{1}{10}$ なる場合は使用したる硫酸第一鐵の量より過滿俺酸加里の量を減したるものに 0.001733 を乗すれば試料中のクローム量を得或は硫酸第一鐵の鐵の量より過滿俺酸加里の鐵の量を減したるものに 0.31 を乗すればクロームの量を得へし
- (4) クロームを滴定したる後にヴァナヂウム存在すればヴァナヂウム定量法を參照し之を定量すへし

- (5) 試料中のタングステンは硝酸及鹽酸の混合酸に溶解す此溶液を蒸發乾固し殘留物を鹽酸にて處理せは三酸化タングステンは硅酸と共に殘留す而して三酸化タングステンを不溶解性とするには蒸發乾固を一回以上行ふを必要とす此殘留物を硫酸及弗化水素を以て處理すれば硅酸は驅逐せられ三酸化タングステンを殘すへきを以て硅素の定量を要せざる時は其秤量を略し直ちに三酸化タングステンを處理すへし尙三酸化タングステンは常に酸化第二鐵と混して存在するの恐れあるを以て注意すへし

- (6) 試料を鹽酸にて溶解する時タングステン酸は試料が全く溶解する迄は分離せず其沈澱は鐵を多量混合するの恐なし然し濾液には少量のタングステン酸及硅酸あるを以て不溶解性の三酸化タングステン及硅酸とするかため蒸發乾固の必要あり然れとも通常三酸化タングステンの定量には此操作を略す事あるへし

- (7) 三酸化タングステンを灼熱する場合に暗紅色より溫度を高むるときは三酸化タングステンを發散せしむる恐れあるを以て注意するを要す

- (8) 試料を溶解する際ビーカー或はカセロールに三酸化タングステン附着し除去するに困難なることあり此場合にありては濾紙の小片を取り之にアンモニアを注ぎ之を以て容器の内面を拭ひ三酸化タングステンを採取し濾紙と共に灼熱すべきなり

(9) 若し濾液中のクロームを定量せずして唯單にタングステンのみを定量せんと欲せば三酸化タングステンを取りたる濾液を蒸發乾固するの必要なし即ち濾液にシンコニン(Cinchonine)〇・五瓦を含む鹽酸(二)二〇立方糎を加ふ然る時シンコニンは完全にタングステンを沈澱せしむべく之を三酸化タングステンと合し灼熱秤量すへし

(10) 三酸化タングステンよりの濾液を無水硫酸の白煙を發生する迄蒸發すれば鹽酸は驅除せらるへしこはクロームを定量するに當り是非必要とするところなり又硫酸鹽は溶解すること徐々なるかクロームをクローム酸に酸化するため過滿俺酸加里を加ふるに於ては必ずしも溶解しあることを必要とせず

(11) 鋼は必ず硅素を含有するか故に秤量せる三酸化タングステン酸は硅酸を含有す故に弗化水素數滴を之に加へ乾固せしめ更に弗化水素を加へて乾固せされはタングステンの多き時は充分に硅酸を弗化硅素として除去する事困難なり斯くするも硅酸を充分除去する事困難なりと認められたる場合には黄色の沈澱は溫きアンモニアを以て溶解し濾過し溶液は秤量せる白金坩堝に入れ濾紙はアンモニアを以て洗滌すへし殘渣より硅酸を定量し其濾液は蓋を取りたるまゝ徐々に乾固したる後灼熱し冷却後秤量すへし

(12) 若しモリブデン、クローム及ヴァナヂウムの存在する恐ある時は三酸化タングステンを炭酸曹達と共に燒き之を濾過したる溶液に就て分析するを要す

第十二節 クローム定量法

本分析法はクロームと同時にヴァナヂウムを定量し得るものとす

1 分析法 所要時間約二時間

試料の適量を秤量し之に水五〇立方糎硫酸一二立方糎及硝酸一五立方糎を加へて溶解すへし次

に之を蒸發し酸化窒素を驅逐せしむ然る後水五〇立方糎と過滿俺酸加里溶液の過剰を加ふ此溶液を約二〇分間以上沸騰せは二酸化滿俺の沈澱を生すへし斯の如く過滿俺酸加里を加ふるは炭素等を酸化せしむるためにして長時間沸騰せは過滿俺酸加里の過剰を分解し得へし若し過滿俺酸加里の過剰か沸騰のため分解せざる時はクロームの量として過高なる結果を得へきなり

過滿俺酸加里の分解を終らは溶液を稍々冷却し石綿を以て濾過洗滌し濾液は約三〇〇立方糎に稀釋し硫酸(二・三)立方糎を加へ定規液硫酸第一鐵を以て滴定す滴定に當り赤褐色の消失しクローム酸及ヴァナヂウム酸が完全に還元しクローム及ヴァナヂウムの硫酸鹽となる迄硫酸第一鐵を加へ尙數立方糎過剰に之を加ふへきなり次に約一分間振盪するも紫紅色を失はざる程度に過滿俺酸加里を加へ尙一立方糎過剰に過滿酸加里を加へ其過剰の過滿俺酸加里を亞砒酸曹達溶液を以て滴定すへし

使用せられたる過滿俺酸に相當せる鐵の値を硫酸第一鐵及亞砒酸曹達に相當せる鐵の値より引きたるものに係數〇・三一を乗すれば試料中のクローム量を得へきなり

クロームの量を計算するに別法として定規液過滿俺酸加里一立方糎はクローム五瓦なる事を知れば溶液中のクローム酸を硫酸鹽となすに要したる規定液硫酸第一鐵の滴定數を定規液過滿俺酸加里の滴定數に換算し y 立方糎を得は次の計算により試料中のクローム量を得へきものとす

$$\frac{x \times y \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{クロームの量})\%$$

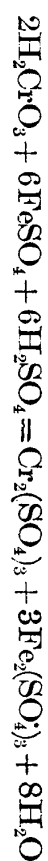
2 分析實施上の注意

- (1) 本分析中ヴァナヂウムをも定量する場合にはクロームを定量したる後に充分なる硫酸第一鐵を加へ之に粉狀二酸化滿俺の二瓦を附加しヴァナヂウム定量の時と同様に處理すへし
- (2) 溶液を過滿俺酸加里を以て酸化するに際し二酸化滿俺或は之より高き酸化物を生し之を濾過

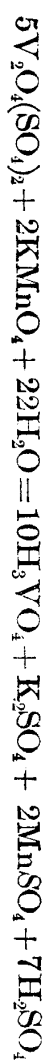
すれとも尙濾液中に少量のものが存在する場合にはクロームを硫酸第一鐵にて滴定する際之を還元するの恐あり故に濾過に注意すへし

- (3) 本滴定法に於て過滿俺酸加里の過剰を加へす従つて定規液亞砒酸曹達を以て滴定せず過滿俺酸加里を以て其滴定を終る場合多し何んとなれば過滿俺酸加里の過剰を亞砒酸曹達にて滴定すれとも最後の一滴を明瞭ならしむる事困難なればなり

- (4) 溶液に硫酸第一鐵を加ふれば次の反應を生すへし



而して之に過滿俺酸加里を加ふれば $\text{V}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2$ のみ次の反應を生すへし



之を以て硫酸第一鐵及亞砒酸曹達溶液の強度か過滿俺酸加里溶液の強度と相等しき時は次の關係を得へし

(硫酸第一鐵の滴定數 + 亞砒酸曹達の滴定數) - (ヴァナヂウムを酸化するに要したる過滿俺酸加里の滴定數) = (クロームを還元するに要したる硫酸第一鐵の滴定數)

而してクロームの一原子を還元するため鐵の三原子を要するを以て硫酸第一鐵に相應する鐵の値に $\frac{52}{3 \times 55.84} = 0.3103$ を乗すればクロームの量を得べきなり又ヴァナヂウムは過滿俺酸加里のた

め一價を變化するのみなるを以て消費せられたる過滿酸加里の値に $\frac{51.06}{55.84} = 0.915$ を乗すればヴァナヂウムの量を得へし若し用ひられたる溶液が $\frac{N}{50}$ 溶液なる時は是等の値は次の如くなるへ

し

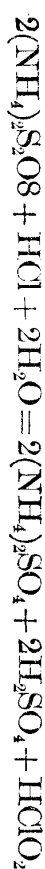
過滿俺酸加里一立方糎はクローム $\frac{52}{3 \times 50 \times 1000} = 0.0003466$ 瓦に相當す

過滿俺酸加里一立方糎はヴァナヂウム $\frac{51.06}{50 \times 1000} = 0.001021$ 瓦に相當す

(5) 過滿俺酸加里溶液を加へてクロームをクローム酸に酸化し沈澱したる二酸化滿俺を濾過するの繁雜を避けんか爲め過硫酸アンモニウム(過硫酸アンモニウム六〇瓦を水一立に溶解す)及硝酸銀(〇・五%)を用ひ其目的を達する事を得へし其方法次の如し試料を溶解して硫酸鹽とせは硝酸銀溶液一〇立方糎及過硫酸アンモニウム溶液一〇〇立方糎を加へ約二〇〇立方糎に稀釋し然る後煮沸せは次の反應に依りてクロームはクローム酸に酸化せられ且つ溶液は滿俺酸の赤色を呈するに至るへし



茲に於て稀鹽酸一〇立方糎を加へ煮沸し滿俺酸を鹽化滿俺に還元し尙ほ過剰の過硫酸アンモニウムを分解する事次の如し

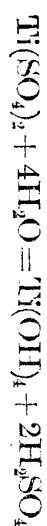


而して煮沸に依り鹽素瓦斯を驅逐し冷却後硫酸第一鐵溶液の一定量を加へ磷酸溶液五立方糎を加へ以て定規液過滿俺酸加里にて溶解するものとす

第十三節 チタニウム定量法

1 分析法 所要時間約十時間

檢體の種類に應し適當量の試料を秤量し硫酸 (H_2SO_4) 四〇立方糎を加へ反應を生ぜざる迄沸騰を繼續し(此際未だ溶解せざる物あるも差支なし)水を以て約二五〇立方糎に稀釋し僅に沈澱を認むる迄アンモニアを加へ然る後次亞硫酸曹達數瓦及硫酸數滴を加ふへし次に溶液中に於ける鐵が完全に還元せらるゝ迄加熱し其還元せられしや否やを硫青化加里 (KON_2) にて試験すへし而して此溶液に水約二五立方糎アンモニア約一五立方糎及青化加里約一〇瓦を含有する溶液を加へ數十分間沸騰せしむ然る後鐵の酸化を防止せんかため可及的迅速に濾過洗滌し乾燥す斯くして得たる沈澱及濾紙は白金皿に移し其沈澱の重量に對し約二〇倍の炭酸曹達及少量の硝酸加里を加へ約三〇分間熔融を繼續せは冷却後溫水を以て溶解し不溶性の酸化鐵と分離せんかため更に五%炭酸曹達溶液を以て充分に濾過洗滌の後乾燥すへし此際硅酸曹達、磷酸曹達及アルミニウム酸曹達等は濾液と共に在存すへくチタニウム酸曹達の沈澱は濾紙と共に之を白金皿に入れ其重さの約二〇倍の硫酸加里 (KHSO_4) を添加し之を徐々に加熱し最後に赤熱に至らしめ以て充分熔融せし後冷却し硫酸を含有する熱湯を以て溶解すへし茲に於て得たる溶液はアンモニアにてアルカリ性に近からしめ溶液中に少量存在し得る鐵を還元するかため少量の次亞硫酸曹達を加へ次に水約二五立方糎アンモニア約一五立方糎及青化加里約一瓦を加へ沸騰せは次の反應によりチタン酸 (Ti(OH)_3) を得へし



茲に得たる沈澱は可及的速かに濾過洗滌しアルカリ性鹽類を驅逐すへし若し試料中にチタニウムの量少なれば乾燥後直に灼熱し酸化チタニウム (TiO_2) として秤量す然れともチタニウム鐵の如く其量大なる場合には生起せる沈澱はアルカリ性鹽類を包含することあるを以て之を硫酸 (H_2SO_4) に溶解し再びアンモニアを以て沈澱せしめ然る後濾過洗滌後乾燥灼熱し酸化チタニウムとして秤量す

52

へし今酸化チタニウムの量 x 瓦ありとすれば係數〇・六〇〇五を乗し次の關係により試料中のチタニウム量を得へし

$$\frac{x \times 0.6005 \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{チタニウムの量})\%$$

2 分析實施上の注意

(1) 試料を硫酸に溶解せしは鐵は第一鐵として存在すへきを以て次亞硫酸曹達を多量に用ふる必要なし

(2) 水酸化チタニウムは硝子に附着するの性あるか故に此沈澱を得る爲めには常に同一フラスコを使用すべく最後に少量の硫酸を加へ加熱溶解せしめ再びアンモニアにて沈澱を生せしむへし

(3) 青化加里は有毒なること留意すへし殊に青化加里を含有する溶液をして酸性たらしむるには大なる注意を要す

(4) チタン酸は灼熱後微量の硝化物を含有し褐色を呈す此場合には再び炭酸曹達を以て熔融し然る後アンモニアにて弱アルカリ性となし沈澱を生せしむるを可とす(完)