

鐵及鋼中滿俺の比色定量法に就て（過沃度酸加里法）

（東京帝國大學工學部鐵冶金學實驗室報告第九）

井 上 克 己

從來鐵若くは鋼中の滿俺を比色法に依りて定量するは炭素鋼中の炭素を分析するエッゲルド氏炭素比色定量法の如く分析操作の簡單にして短時間内に比較的正確なる結果を知り得らるゝと同様に有効なる迅速定量法として行はれつゝあり。

在來の比色法に依り含有滿俺分を定量せんとする方法は

第一、試料を硝酸に依りて熔解し得たる硝酸滿俺の溶液に對して二酸化鉛を以て滿俺を過滿俺酸鹽に酸化し之を一定の容量に稀釋したる後その色相を既知滿俺分の標準液と比較するもの。

第二、第一の方法と同様に試料を硝酸にて溶解し該溶液に硝酸銀を加へカタライザーとして働かしめつゝ過硫酸アンモニアを以て前同様滿俺を過滿俺酸鹽に酸化するもの（以後の處理法は第一と同様なり）

第二の方法はマーシャル及ワルター氏の比色法（Marshall u. Wallers' Kolorimetrische Manganbestimmung）として第一の方法に比し酸化劑たる二酸化鉛を濾過するの煩を避け得べき事、従つて一層迅速に定量し得べき事及び過硫酸アンモニアは二酸化鉛に比し一層容易に滿俺を含有せざる様精製し得らるゝ等の點に於て優れりとなす。従つて第二の方法か今日に於ては一般的のものとなりたる有様なり。試験の方法としては試料〇・二瓦を一〇〇cc、目盛フラスコに秤量し比重一・二の硝酸一五乃至二

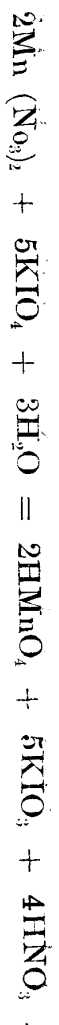
40

○c、cを以て完全に溶解して冷却後一○c、c硝酸銀溶液(N/10)を加へ水を以て目盛まで稀釋し振盪し該溶液よりピペットにて一○c、cを比色管にとり之に一○%過硫酸アンモニア液を注入してよく振盪したる後八〇度乃至九〇度の熱湯中にて加熱せしむる時は過滿俺酸イオンの美麗なる色を呈するを以て直ちに冷却後既知滿俺分の標準液とその色相を比較しエッゲルド氏炭素比色定量法の場合の如く簡單なる計算に依りて定量するものとす。(Die praxis des Eisenhüttenchemikers S 107)

如上の過硫酸アンモニア法に依る酸化は特に加熱時間及び用ゆる酸の濃度及び含有滿俺分の多寡に就て充分周到なる注意を拂はされは正確なる結果を得るは至難の事に屬す、要は滿俺を酸化して過滿俺酸鹽になすものなれとその酸化か上述の三つの條件に依り常に完全に行はるゝものに非ず即ち眞の過滿俺酸イオンの色相を表し難し。猶得たる過滿俺酸イオンの色相も暫時の後には漸次變色し行くを以てその色相比較に際しては充分迅速に行ふを必要とす、是等の關係に就ては已に(Ind. Eng. Chem.; 4,522; Chemical Analyst, No. 17, 22.)に詳細報告されたるを以て分析家の一讀せられん事を希望す。

過硫酸アンモニアの酸化作用に對し一層安定なる試薬として蒼鉛酸曹達を使用すること現今盛んとなれり該試薬を使用して分析せんとするには前述と略々同一の方法を用ひ得へきも加熱を要せず且つ酸化の完全に行はるゝ等便益多けれども色相の比較を行はんとする際には過剩の試薬を濾過するの要あり。

最近過沃度酸鹽を酸化劑として用ひ滿俺を過滿俺酸鹽に完全に酸化し滿俺の比色定量法として最も有効なるへき事ウイラード及グレットハウス兩氏により發表せられたり。(J. Amer. chem. Soc. 1917, 39)即ち該試薬に依り鐵中の滿俺は酸性液中に於て次の如き反應に依り過滿俺酸鹽に酸化せらるゝと同時に過沃度酸加里は沃度酸加里に還元せらるゝものとす。



即ち實驗の方法としては左の如く進行するものとす。

試料を硝酸溶液(濃硝酸二〇c、c水八〇c、c)に溶解し(又は試料を濃硫酸一五c、c或は磷酸五乃至一〇c、cを水にて稀解して一〇〇c、cとなせるものに溶解しても可なり、或は酸類は二種又は夫以上を含有するも可なり)得たる溶液に〇・二乃至〇・四瓦の過沃度酸加里若くは過沃度酸曹達を加へて二分間加熱沸騰せしめたる後十分位溫所に放置し次に冷却し、適當なる容量に稀釋し既知滿俺分の標準液と其色相を比較するものとす。

如上の主旨に基き此の過沃度酸加里に依る比色法に於て該試藥の量各種酸類の濃度加熱時間等か如何に分析結果に影響するものなるか猶又他の滿俺定量法に依りて得たる結果と實際上果して相一致するものなるや否やに就て比較研究を行ひたり。

使用したる試料 實驗に使用したる試料は炭素鋼にして次の如き化學成分を有す。

炭素 〇・三二

硅素 〇・一五

滿俺 〇・四五

(鹽素酸加里法に依りて定量したるもの)

磷 〇・〇八

硫黃 〇・〇七

銅 〇・二%

一、酸の濃度の影響 (イ)硫酸溶液を用ひ其濃度を變化し一定量の試料(〇・二瓦)を溶解し之に一定量の過沃度酸加里 〇・二五瓦を加へて一分間加熱沸煮せしめたる後砂浴上にて放置したる時溶液内に過滿俺酸イオンの顯はるゝ迄の時間を記録せり、酸化中の溶液は五〇c、cにして前記の試料

を溶解せる場合硫酸満俺として〇・〇〇二五瓦を含有す、過満俺イオンの完全に顯はれたる後は該溶液を何れも二五〇 c.c. に稀釋せり。

酸の濃度(一〇〇 c.c. 中濃硫酸の量 c.c.)

五 一〇 一五 二〇 二五 三〇

過満俺酸イオンの完全に顯る迄の時間(分)

一二 一〇 八 六 四 三

比色管に於ける目盛數

三〇 二九・五 三〇 二九 二九 三〇

試料中満俺分(%)

〇・四五 〇・四四八 〇・四五 〇・四四五 〇・四四五 〇・四五

(ロ) 次に溶解劑として硝酸を使用し其の濃度を變化し前同様の試験を施したり。

一〇〇 c.c. 中濃硝酸比重一・四二の量(c.c.)

五 一〇 一五 二〇 三〇 五〇

過満俺酸イオンの完全に顯る迄の時間(分)

七 六 六 五・七 六 三

比色管に於ける目盛數

三〇 二九 二九 三〇 三〇 二九

要之如上の實驗に依り液中酸の濃度を増加する時は單に満俺の酸化速度を増進せしむるに止ることを知る、比色を行ふ場合液中三價の鐵イオン存在する場合には磷酸を加へ磷酸鐵として其の黄褐色を消し得べく又二價の鐵イオンの如き還元に働くもの存在する場合には加へたる過沃度酸加里か遊離の沃度に還元せらるゝを以て色相を與へ比色を不可能ならしむるを以て斯る種類のもは硝酸を以て煮沸し酸化し置くを要す。

一、磷酸の影響 次に磷酸の量を變化せしめたるか之に依り結果に何等の影響あるを見す過満俺酸イオンの着色は二三分間にて發達したり。

一〇〇 c.c. 中磷酸(比重一・七〇)の量(c.c.)

一 五 一〇 一五 三〇 四〇

比色管の目盛數

三〇 三〇 二九 二九 三〇 三〇

二、過沃度酸加里の濃度の影響 第一の場合に行ひたると同様酸化中の液の量は五〇 c.c. に保ち

酸の濃度を一定として酸化劑たる過沃度酸加里の量を變化せしめたるに次の結果を得たり、加
熱後過滿俺酸イオンの顯はるゝは二、三分間にして之を溫所に二十分間放置したり。

過沃度酸加里の量(瓦) 〇・一〇 〇・一五 〇・二〇 〇・二五 〇・三〇 〇・四〇 〇・五〇 〇・六〇

比色管に於ける目盛 二八 二九 三〇 三〇 三〇 三〇 三〇 三〇

即ち酸化劑は〇・一瓦の如き少量を用ふるも完全に色相を發達せしめ得べく其の量を増加するに
從ひ酸化速度は増進せらるゝは確かなれと至つて微なり其の比色管に顯はるゝ目盛度數も其の量
に依り影響する所なし。

三、アンモニア鹽類の影響 鐵材を酸類に溶解せし時炭化鐵の溶解に依り溶液に褐色の着色を與
へ色相の比較を不正確に陥らしむべき事あるを以て豫め斯る物質を分解せしめ置くを要す、之には
後述するか如く過硫酸アンモニアの少量を加へ煮沸せしめその目的を達し得るものとす、斯るアン
モニア鹽類か比色管中に於ける色相の比較に何等の影響を及ぼさるや否やを検査せり、第一の場
合と同様硫酸の溶液を用ひ過沃度加里は〇・二五瓦を加へ二十分間加熱したる後冷却し稀釋したる
ものを比較せしか何等の影響なし。

五〇 c.c 中硫酸アンモニアの量(瓦) 〇・〇 一・〇 二・〇 三・〇 五・〇 六・〇 八・〇 九・〇 一〇・〇

比色管に於ける目盛數 三〇 三〇 三〇 三〇 二九 三〇 二九 二九 三〇 二九

四、鹽酸の影響 過沃度酸は鹽酸の存在に依り之を鹽素に酸化する事は次式に依りて明かなり。



從つて過沃度酸加里に依る滿俺の酸化に當りて鹽酸の如き鹽化物の存在を許さず、只極少量の存
在に於ては過剩の試薬を用ひ之を完全に除去する事を得るのみ。

酸化に使用せしは第一の場合と同様とし含有鹽酸の量を變化せしめたり。

鹽酸の量(c.c)

過沃度酸加里(瓦)

過滿俺酸イオン發生迄の時間(分)

比色管に於ける目盛數

〇・〇	〇・一	〇・二	〇・三	〇・五	一・〇	三・〇	五・〇	一〇・〇
〇・三	〇・三	〇・三	〇・三	〇・三	〇・三	〇・三	〇・五	〇・五
二・〇	二・〇	二・五	二・五	三・〇	三・〇	三・〇	三・五	三・五
三・〇	三・〇	二九	二八	二七五	二七	二七	二七	

鹽酸の量増加するに伴ひ多量の過沃度酸加里を要すべく比色管に於ける目盛數は本實驗に依りては幾分低く表はれたるも左迄甚しき相違ありとは考へられず、煮沸中鹽素瓦斯の臭氣を認むべく之は多時間に亘る加熱に依り驅除し得らるへし、要するに鹽酸の少量ありとも該試藥さへ相當使用せは容易に除去し結果に左迄の影響を及ぼさゝるは又本方法の一特點と考らる。

結論

上述の實驗に依り次の結論を得へし。

- 一、過沃度酸加里は滿俺を過滿俺酸に酸化するに適當なる試藥にして鐵中滿俺の比色定量試験には好適のものなり、即ち遊離酸の存在に於て該試験藥に依る酸化は完全安定にして彼の過硫酸アンモニア及硝酸銀を用ふる方法に比較し安定なる眞の色相を與ふるもなり。
- 二、遊離酸の量過剰なる場合、アンモニア鹽類の存在及加熱時間の長さに至る事等は其の試験結果に影響する處なし、又鹽酸の如きも微量は又影響する事少し、只多量の存在は之を許さず、過剰の試藥を加へて煮沸する事に依り僅かに其難を免るへし。
- 三、過沃度酸加里に依る酸化法簡單にしてカタライザー等を要せず生したる過滿俺酸色は安定なるを以て長時間に亘るも色相に變化する事なし。
- 四、試料を溶解せる場合還元鹽の如き存在は濃硝酸にて酸化すべく又多量の鐵の存在する場合には硫酸又磷酸を充分加へて過沃度酸鐵の沈澱を防止すへし、磷酸は又第二鐵鹽の黃赤色を消去する

に有力なると同時に満俺鹽の沈澱を妨くるに有效なる試薬なり。

五、前頁に述べたる如く鋼材を酸に溶解したる場合特に硝酸にて處理せる時鐵中の炭化鐵か硝酸溶液に與ふる褐色(エツゲルト氏炭素比色法の場合の如し)か色相の比較に困難を與ふる一原因をなす、特に硬鋼の場合に於て然りとす、斯の如き物質は之を過剰の過沃度酸を以て處理するも酸化困難なるを以て過沃度酸加里を加ふる以前に之を分解し置くを要す、之には種々の方法あるへしと雖も余は硝酸及磷酸の混合液を以て試料を溶解したる後過硫酸アンモニアを加へ三四分加熱煮沸して其目的を達するを得たり。

終に臨み過沃度酸加里を分與せられたる理學部化學科教室柴田博士の好意を深謝す。

製鐵業回復曙光

昨年度に於ける本邦銑鐵の生産額は六十八萬四千噸消費額九十萬五千四百噸にして其差額二十二萬一千六百噸は之を輸入に仰ぎたるが、本年に於ける消費額も亦九十萬噸を算すべく、之が供給は全部本邦生産に依りて充當せらるべしとの豫想あり、即ち製鐵所三十萬噸日本製鋼十萬噸、釜石八萬噸、東洋製鐵七萬噸、鞍山站三萬噸、本溪湖十三萬噸、合計九十萬噸の生産を見得へしとせるも、我國製鐵界の現狀より觀る時は其實際消費額は約八十四萬五千噸を超過せざるべく、其供給は内地生産の六十四萬五千噸、海外より輸入の二十萬噸を以て充當せらるゝものと觀るを可とすべし、蓋し昨年末以來金融業者の警戒より資金逼迫甚しく爲に市場に現出するに及んで市價の低落は勢ひ製鐵業者の採算を不利ならしめたる結果事業を中止したるもの尠らず、加ふるに本年度に於ては再製作業を殆ど廢止せる狀態なるを以て生産額の減少は免れざるべく、特に輸入に至りては頗る減少すべき狀態にあり、蓋し米國に於ては生産の減殺せる事情にあるを以て海外に輸出するの餘裕を存せざるへし、又英國にありても爲替關係等輸入者に取りて不利なる現狀にあるを以て或は前記の輸入豫想額に達せざるなきを保せず、從て現下釜石百五十圓、本溪湖百六十圓見當を唱ふるも漸次輸入品減退の聲濃厚の度を加へ來らば市況強調を呈し價格の昂上を來すは逆睹するに難からず、而して現在の市價を以てしては生産費膨脹製鐵一噸の生産費戰前二十三圓強なりしもの昨今四倍以上の今日製鐵業者の利益は寡少なるも、向後市價昂騰の氣勢にして持續せば休戦以來極度に悲觀せられし製鐵事業も漸次回復の曙光を見るに至りたるは喜ぶべきことなり。