

ヴァナヂンによる鐵鋼中の銅の定量

椿

勇*

DETERMINATION OF COPPER IN STEEL BY MEANS OF VANADIUM

Isamu Tsubaki

Synopsis:— Sample of steel is dissolved by HCl keeping iron in bivalent state and after filtered residue, the solution is transferred to the VOSO_4 solution which is previously prepared in the reductor by amalgamated zinc, then metallic copper will be deposited.

This copper together the residue which previously filtered are dissolved by HNO_3 , H_2SO_4 is added then evaporated to dryness until HNO_3 is gone, and iron and copper are filtered off after precipitated with NH_4OH , then copper is determined by the KI method.

I 緒 言

鐵鋼中の銅の定量法としては銅を硫化水素又はチオ硫酸ナトリウムによつて硫化銅として分離する方法、チオシヤン酸カリウムによつてチオシヤン酸銅として分離する方法及び電解又はアルミニウム片によつて金屬銅として分離する方法があるが最も一般的に行はれる方法は硫化水素による方法であつて、日本標準規格にもこの方法が採用されて居る。

しかし硫化水素は單に人體に有毒であり、分析器具類を腐蝕するのみならず、鐵鋼分析室に於ては鐵鋼に最も有害なる硫黄の定量に影響してその分析値を恐しく過大にし易い。

慎重の注意を拂つても尙且附近の室で硫化水素を使用すると硫黄の値が高く出て、如何に分析者をなやますかは經驗者なら痛感するところであらう。

かゝる故に鐵鋼分析室に於ては硫化水素を使用することは極力避けたいと考へられるものである。

然るに二價の硫酸ヴァナヂンは強還元力を有し、銀水銀及び銅等をそのイオン状態から金屬状態に析出せしめるから、この方法を鐵鋼中の銅の分離定量に應用することを研究した。金屬銅として析出分離せしめる方法としては他に電解法及び金屬アルミニウムによる方法があるが前者は短時間に行ふは困難であり、後

者は銅不含のアルミニウムが得られ難い。

II 二價の硫酸ヴァナヂンによる鐵より銅の分離

二價の硫酸ヴァナヂンは強還元力を有し、銀、水銀及び銅等を溶液から金屬状態に析出せしめる。一方鐵に對しては第二鐵を第一鐵に還元する作用を有するのみであるから、これによつて鐵と銅とを分離することが出来る。即ち還元器内に調製されたる二價の硫酸ヴァナヂン溶液に銅と鐵との混合液を加へて數分間振盪せば赤褐色の銅が析出するから、その酸化されて溶解するを防止するため手早く濾過し、洗滌は省略しても大部分の鐵は除去することが出来る。次に濾紙上の金屬銅と還元器内に附着せる鐵及びヴァナヂン溶液を合して硝酸に溶解し蒸發乾涸せば鐵は第二鐵に、空氣中で四價まで酸化されたるヴァナヂンは更に五價のヴァナヂン酸に酸化される。次に硫酸を加へて白煙を生ぜしめて、アモニヤで中和しその過剰を加へれば、鐵とヴァナヂンはヴァナヂン酸鐵及び水酸化鐵となり沈澱する。この場合過剰の鐵が存在しないとヴァナヂン酸は銅と共に濾液に入り、後に銅と同様に沃度カリウムを酸化するから沃度滴定法は行はれない。更に鐵鋼の場合、クロム、アルミニウムが存在せば鐵と同様の作用によつてヴァナヂン酸を沈澱せしめる。かゝる理由により金屬銅の濾過に際しては還元器内及び濾紙上の

* 商工省大阪工業試験所

金屬銅の洗滌を行はずして、一には銅の酸化溶液を防止し一には相當量の鐵を残留せるヴァナヂンと共存せしめおくことが必要である。

III 鐵鋼中の銅の分離定量

(1) 試料に硫酸(1:4) 50 cc を加へて鐵をなるべく第二鐵に酸化せざる様に静かに加温して溶解し殆ど完了せば冷却して不溶物を濾過したる後、これを(2)によつて調製せる二價の硫酸ヴァナヂンを貯へた還元器に空氣の入らざる様に注意して入れる。

(2) ヴァナヂンとして N/10, 硫酸として 2N のヴァナヂン酸アムモニウムの硫酸溶液 200cc を炭酸ガスを充填せる還元器内で液状アマルガム約 20 cc と數分間振盪してヴァナヂン酸を二價に還元後アマルガムのみを流出して二價の硫酸ヴァナヂン溶液を調製する。

(3) (1) の試料液を還元器内で二價の硫酸ヴァナヂン溶液と數分間振盪すると赤褐色の金屬銅が析出するから還元器を温水浴により外部より加温して銅を凝縮せしめて手早く濾過する。この時濾紙上の金屬銅及び還元器内部は洗滌しない。次に(1)の硫酸に不溶物と析出、濾過せる金屬銅とを破酸(1:1) 約 30 cc に溶解し、硫酸(1:1) 5 cc を加へ加熱して白煙を生ぜしめる。冷却後アムモニヤで中和し、その過剰を加へて鐵、クロム、アルミニウム及びヴァナヂンを沈澱せしめて銅から分離する。

(4) 濾液は醋酸で弱酸性とし、その液量約 10 cc につき沃度カリウム約 2 g を加へて遊離せる沃度をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。

(5) 炭素鋼の場合

この場合は前述の通り行つて第 1 表及び第 2 表の如く満足すべき結果を得た。

第 1 表

試料 日本鐵鋼標準試料第 3 號, 炭素鋼 5g			
No	Na ₂ S ₂ O ₃ (1 cc = 0.00122g Cu)(cc)	定 量 Cu (%)	標準値 Cu (%)
1	4.02	0.098	0.10
2	4.36	0.106	〃
3	4.12	0.101	〃
4	4.16	0.105	〃
5	4.40	0.107	〃

第 2 表

試料 日本鐵鋼標準試料第 5 號, 炭素鋼 5g			
No	Na ₂ S ₂ O ₃ (1 cc = 0.00122g Cu)(cc)	定 量 Cu (%)	標準値 Cu (%)
1	6.01	0.146	0.14
2	5.90	0.144	〃
3	5.72	0.139	〃
4	5.42	0.132	〃
5	5.60	0.136	〃

(6) ニッケルクロム鋼の場合

この場合(1)に於ける硫酸による不溶残渣中のクロムは第 II 節に述べた如く、ヴァナヂン酸を沈澱せしめる作用を有するものである。

第 3 表

試料 日本鐵鋼標準試料第 10 號, ニッケルクロム鋼 5g			
No	Na ₂ S ₂ O ₃ (1 cc = 0.00122g Cu)(cc)	定 量 Cu (%)	標準値 Cu (%)
1	9.16	0.224	0.22
2	9.00	0.219	〃
3	8.93	0.218	〃
4	8.75	0.214	〃
5	8.65	0.211	〃

(7) クロム鐵の場合

ニッケルクロム鋼の場合と同様に、クロムは鐵と同様にヴァナヂン酸を沈澱せしめる作用を有するものであり、クロム鐵の如く多量のクロムの存在に於ても満足すべき結果を得た。

第 4 表

試料 日本鐵鋼標準試料第 15 號, クロム鐵 2g			
No	Na ₂ S ₂ O ₃ (1 cc = 0.00122g Cu)(cc)	定 量 Cu (%)	標準値 Cu (%)
1	2.00	0.122	0.12
2	2.00	0.122	〃
3	1.81	0.111	〃
4	1.82	0.112	〃
5	1.92	0.117	〃

終りに臨み御指導を賜つた京都大學教授石橋雅義博士に對し深甚なる感謝の意を表す。(昭. 22. 9 月寄稿)