

HClO₄ によるフェロマンガンのマンガン 迅速定量法

前川 静彌* 菊地 安藏*

RAPID ANALYSIS OF MANGANESE IN FERRO-MANGANESE BY UTILIZATION OF HClO₄

Sizuya Maekawa & Yasuzo Kikuchi.

Synopsis:— As the methods of utilizing HClO₄ in rapid analysis of iron and steel, we have studied on the determination of Mn in Ferro-Manganese.

Outlines of the procedure are as follows:—

- (1) Sample (0.2g) is dissolved in hot HClO₄ (10c.c.).
- (2) H₃PO₄ (10c.c.) is added to it and heating is continued.
- (3) 30c.c. of H₂SO₄ (1:1) is added to it.
- (4) The solution is diluted by adding about 250c.c. of H₂O
- (5) After cooling, it is titrated by N/10 Fe^{II}-N/10 KMnO₄ sol.

The characteristics of this method are as follows:—

- (1) The rapidity of dissolving samples with HClO₄ and the violent oxidation of it are utilized.
- (2) Mn^{II} is oxidized into Mn^{III} by HClO₄ under the existence of H₃PO₄ and yet Mn^{III} is stable in H₂SO₄ acidic solution.
- (3) And also, as it is titrated by Fe^{II}-KMnO₄ method, the end point can be clearly recognized.
- (4) Accurate results are obtained within 12~18 minutes because of the simplicity of procedure.

〔1〕 緒 言

フェロマンガンのマンガン定量法に就ては既に多数の良法が案出せられ、特にボルハード氏法、亜硫酸法、KClO₃酸化法及び蒼鉛酸法が最も良く知られてゐる。これ等諸法中、ボルハード氏法は迅速法として良法であるが、その終點を見出すに熟練を要し、初心者には往々にして終點を誤認する場合があるので尙研究の餘地ありと考へられる。亜硫酸法はマンガン含量の多いフェロマンガ人には不適當である。KClO₃酸化法は迅速法として最も優れてゐるが濾過操作による繁雑さは免れない。蒼鉛酸法は結果良好にして正確な値を得られるが迅速法としては全く不適當である。以上の諸法は全て Mn^{II}を Mn^{IV} 或ひは Mn^{VII}に酸化しこれを還元滴定する事によつて行はれ單に酸化剤を異にするのみである。

筆者等は酸化剤として HClO₄ を選び H₃PO₄ の共存に於て Mn^{II}を Mn^{III}に酸化し Fe^{II}-KMnO₄ 法により

還元滴定する方法に就て研究を行つた結果迅速性を増し良好な成績を得たのでその實驗結果に就て報告する。

II. 實 驗 結 果

H₃PO₄ の存在に於て HClO₄ により Mn^{II} が Mn^{III} に酸化されることは良く知られた事實であるが、これによるマンガンの定量に就ては殆んど行はれてゐない。筆者等はこの反應をフェロマンガンのマンガン迅速定量法に應用し以下の檢索實驗を行つた。

(1) 實驗に供したる試料

マエロマンガ	C%	Si%	Mn%
	6.40	1.28	73.98

(2) 實驗に用ひたる試薬

HClO ₄	60~65%濃度
H ₃ PO ₄	90%
N/10 Fe (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ Sol.	
N/10 KMnO ₄ Sol.	

* 日本製鋼所室蘭製作所研究部

(2) 鹽素の影響 (白試験値)

試料溶解時使用せる HClO₄ の熱分解によつて Cl₂ を生じこれが爾後の滴定に際し Fe^{II} を消費し高値を示す原因となる爲その影響に付き白試験を行つた、即ち温 HClO₄ 10cc をフラスコに取り約 5 分加熱後 H₃PO₄ 10cc を加へ更に約 5 分加熱し添加する。H₂SO₄ の濃度を變じ、加熱時間による鹽素の影響を調査した。その結果は第 1 表に示す如く H₂SO₄ 添加後約 2 分加熱すれば Cl₂ 発生によつて高値を示す虞れはない。

第 1 表 鹽素イオンの影響

加熱時間 (分)	N/10 Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ Sol. (cc)			
	添加せる H ₂ SO ₄			
	0	(1:2)30cc	(1:1)30cc	(2:1)30cc
0	0.5~1.000	0.4~1.00	0.4~1.5	0.3~1.00
1	0.3~0.7	0~0.2	0~0.2	0
2	—	0	0	0
3	0~0.1	0	0	—
4	0	—	—	—

(4) Mn^{III} に酸化後添加する H₂SO₄ の濃度

HClO₄ 及び H₃PO₄ によつて酸化してこれに種々の濃度の H₂SO₄ を添加し、2 分加熱した後稀釋冷却して滴定を行ひ定量値に及ぼす H₂SO₄ 濃度の影響を調べた。その結果は第 2 表に示す如く (1:1) 30cc が適當で (1:2) 30cc 以下の濃度に於ては加熱中、MnO₂ を生じて定量不能になるか或ひは高値を示し (2:1) 30cc に於ては低値を示した。

第 2 表 添加する H₂SO₄ の濃度の影響

添加した H ₂ SO ₄	實驗番號	Mn %	誤差 %	備考
(1:5)30cc	1	—	—	加熱中に MnO ₂ を生じ定量不能。
(1:3)30cc	2	—	—	〃
(1:2)30cc	3	74.18	+0.20	MnO ₂ を認められず
	4	74.46	+0.48	
	5	74.60	+0.62	
	6	75.24	+1.26	
(1:1)30cc	7	73.88	-0.10	〃
	8	73.88	-0.10	
	9	73.88	-0.10	
	10	74.16	+0.18	
(2:1)30cc	11	72.51	-1.47	〃
	12	72.78	-1.20	

(5) H₂SO₄ 添加後の加熱時間

上記の如く H₂SO₄ (1:1) の添加量は 30cc が適當であるが H₂SO₄ (2:1) 30cc では甚だ低値を與へた。これは H₂SO₄ 濃度が大となるに従つて Mn^{III} の分解

速度を増進する爲で H₂SO₄ 添加後の加熱時間は甚だ重大なる影響を與へるものと考へられる。そこで H₂SO₄ (1:1) 30cc を添加した場合の加熱時間の影響に就て實驗した。第 3 表に示す如く加熱時間 1 分迄は鹽素の影響を受けて高値を示し、5 分以上の加熱に於ては次第に Mn^{III} の分解を起して低値を示した。従つて H₂SO₄ 添加後は鹽素の驅除に止め長時間の加熱は避ける必要がある。

第 3 表 H₂SO₄ 添加後の加熱時間の影響

實驗番號	H ₂ SO ₄ (1:1) 30cc 添加後の加熱時間 (分)		Mn %	誤差 %	備考
	0	1			
13	0	1	76.40	+2.42	鹽素臭を甚しく感ず殆んど感ぜず鹽素臭なし
14	1	2	74.43	+0.45	
15	2	3	73.88	-0.10	
16	3	4	73.88	-0.10	
17	4	5	73.61	-0.37	〃
18	5	7	72.78	-1.20	〃
19	7	10	71.68	-2.30	〃
20	10	15	70.86	-3.08	〃
21	15	—	55.48	-18.50	〃

(6) HClO₄ の添加量及び加熱時間

H₃PO₄ を常に 10cc 添加し約 5 分加熱して濃紫色を發現せしめたる後直ちに熱源を去り以下同様に處理してこの際單に HClO₄ の添加量及び加熱時間のみを變化させて Mn^{III} への酸化に及ぼす影響に就いて實驗した。

第 4 表 HClO₄ の添加量及び加熱時間の影響

添加せる温 HClO ₄ (cc)	加熱時間 (分)	實驗番號	N/10 Fe ^{II} Sol (cc)	Mn %	誤差 %	
HClO ₄ と同時に H ₃ PO ₄ を添加す	2	22	26.40	72.50	-1.84	
		23	26.50	72.78		
		24	26.60	73.06	-0.78	
		25	26.70	73.33		
		10	26	26.90	73.88	-0.10
			27	26.90	73.88	
			28	26.90	73.88	-0.10
			29	26.90	73.88	
		15	30	26.90	73.88	-0.21
			31	26.80	73.66	
			32	26.60	73.06	-0.92
33	26.90		73.88	-0.10		
34	26.90		73.88	-0.10		

第 4 表に示す如く HClO₄ 10~15cc を添加し 3~5 分加熱することによつて溶解及び酸化は充分に行はれる。

尙 HClO₄ 5cc の添加では溶解不充分であり、HClO₄ 10cc、H₃PO₄ 10cc の混酸使用では酸化は充分に行はれない。

(7) H₃PO₄ の添加量

HClO₄ 10cc を一定にして試料を溶解し H₃PO₄ の添加量のみ變化せしめて以下同様に處理し Mn^{III} の酸化に及ぼす H₃PO₄ の量的影響及び酸化時間に就て實驗

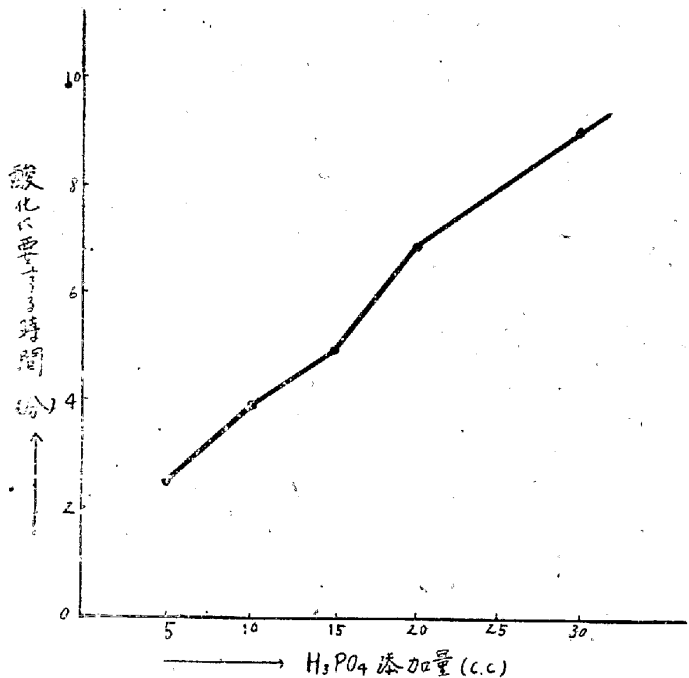
した結果を第5表に示した。

第5表 H₃PO₄ の添加量の影響

実験番号	H ₃ PO ₄ 添加量 (cc)	N/10 Fe ^{II} Sol. (cc)	Mn %	誤差%
35	5	26.90	73.88	-0.10
36	10	26.90	73.88	-0.10
37	15	27.00	74.16	+0.18
38	20	26.90	73.88	-0.10
39	30	26.80	73.66	-0.21

H₃PO₄ 添加量の變化による影響は餘り認められないが H₃PO₄ 30cc になると滴定後微量の沈澱を生成し低値の傾向が伺はれる。又第1圖に示す如く H₃PO₄ の添加量が増すに従ひ酸化に長時間を要し迅速に定量する場合に適當ではない。

第1圖 H₃PO₄ 添加量と酸化時間との關係



(8) H₃PO₄ 添加後の加熱時間

HClO₄ 10~15cc を用ひて試料を溶解、酸化後 H₃PO₄

10cc を加へ加熱時間の變化による定量値の偏差に就て實驗した。その結果は第6表に示す如く H₃PO₄ 添加後加熱を繼續して溶液が濃紫色を呈してより1~2分で充分であり、これ以上の加熱は前記 H₂SO₄ 添加後の加熱と同様に Mn^{III} の分解を招き低値を導く原因となる。

(III) Mn^{III} の安定度について

以上の實驗結果から HClO₄ と共に H₃PO₄ を添加して MnPO₄ となすことによつて Mn^{III} への酸化が行はれるものと考へられる。H₃PO₄ はこの場合絶対に必要にして且つ H₂SO₄ 溶液中に於ては割合に安定に存在し得る。然し Mn^{III} は常により安定なる Mn^{II} 或は Mn^{IV} に變化せんとする傾向を示し、加熱によつて著しく促進されることは H₃PO₄ 添加後及び H₂SO₄ 添加後の加熱時間の長短によつて定量値に差を生ずることから充分伺はれる。

そこで温溶液及び冷溶液に於ける Mn^{III} の安定度に就て實驗した。

(1) 加熱温度及び時間による Mn^{III} の分解

Mn^{III} は熱溶液中に於ては著しく不安定にして Mn^{II} へ變化せんとする傾向を示し、使用せる熱源の温度及び時間によつて著しく安定度に差を生ずる。今熱源に 550~600°C, 380~400°C 及び 250°C の三種類を選び加熱時間による Mn^{III} の安定度に就て實驗した結果 H₂SO₄ 添加後を第3圖に、H₂SO₄ 添加後を第4圖に示した。圖に示す如く Mn^{III} は加熱に對し甚だ不安定であつて特に H₂SO₄ 添加後は強熱を避け出來得るだけ短時間に止めるべきである。

(2) 冷溶液に於ける Mn^{III} の安定度

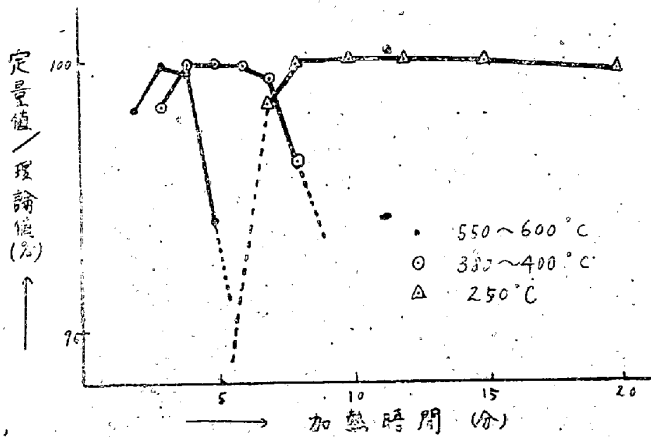
温溶液に於て Mn^{III} は Mn^{II} に分解還元されその速度は加熱温度及び時間に左右されることを知つたが次に冷溶液に於る Mn^{III} の安定度に就て實驗した結果を

第6表 H₃PO₄ 添加後の加熱時間

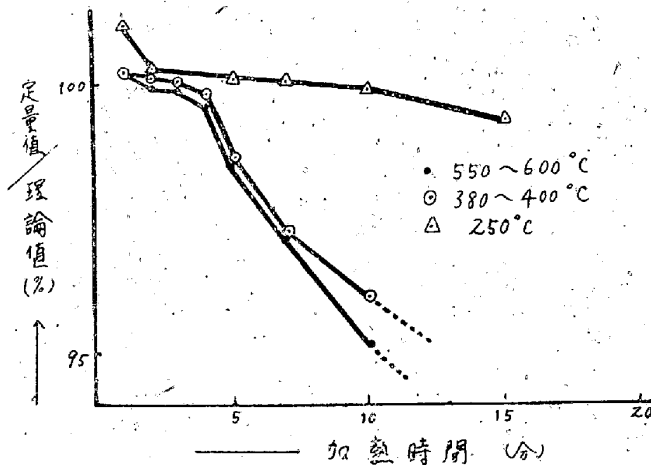
HClO ₄ 温 (cc)	實驗番号	加熱時間 (分)	N/10Fe ^{II} Sol(cc)	Mn %	誤差 %	備考
10	45	3	26.70	73.33	-0.65	濃紫になる
	46	4	26.90	73.88	-0.10	〃
	47	5	26.90	73.88	-0.10	〃
	48	6	26.90	73.88	-0.10	〃
	49	7	26.80	73.66	-0.32	〃
	50	8	26.40	72.50	-1.48	滴定後沈澱物を認む
15	51	3	26.60	73.06	-0.92	濃紫色を呈し始む
	52	4	26.90	73.88	-0.10	濃紫色になる
	53	5	26.90	73.88	-0.10	〃
	54	6	27.00	74.16	+0.18	〃
	55	7	26.90	73.88	-0.10	〃
	56	8	26.80	73.66	-0.32	〃
	57	10	26.10	71.68	-2.30	滴定後沈澱物を認む

第4圖に示す。

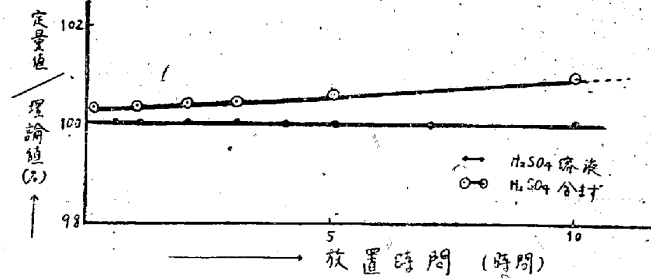
第2圖 H₃PO₄ 添加後の加熱時間の影響



第3圖 H₂SO₄ 添加後の加熱時間の影響



第4圖 冷溶液中に於ける Mn^{III} の安定度



即ち HClO₄ 及び H₃PO₄ にて処理後 H₂SO₄ (1:1) 30cc を加へ鹽素を驅除後水 250cc にて稀釋冷却したる場合は 10 時間放置しても尙安定である。然し H₂SO₄ を加へず直ちに稀釋冷却したる場合は最初より高値を示し放置時間と共に漸次その度を増し溶液中に於る Mn^{III} の不安定なることを示した。これは Mn^{III} が次第に Mn^{IV} に變化せんとする傾向がある爲と考へられ H₂SO₄ 溶液中では斯る傾向は認められない。以上のことより H₃PO₄ 及び H₂SO₄ 添加後の加熱温度及び時間のみに留意して操作すれば Mn^{III} の安定度に関しては何等顧慮する必要はなく迅速法として充分目的

を達することが出来る。

〔IV.〕 分析操作及び所要時間

以上の検索實驗結果に準據してフェロマンガンのマンガン迅速定量法を次の如く定めた。

(1) 要旨

試料を HClO₄ に溶解し、H₃PO₄ を加へて完全に MnPO₄ に酸化したる後、H₂SO₄ を加へ少しく加熱して Cl₂ を驅除する。水を加へて稀釋し、良く冷却して規定 Fe^{II} 溶液の過剰を加へて Mn^{III} を Mn^{II} に還元し、過剰の Fe^I は規定 KMnO₄ 溶液を用ひて逆滴定し、Mn^{III} を還元するに要したる Fe^{II} 溶液より Mn 量を算出する。

(2) 分析操作

試料 0.2g を 500cc 三角フラスコに秤取し温 HClO₄ 10cc を加へて加熱分解したる後引續き加熱して白煙を發生せしめ、直ちに H₃PO₄ 10cc を加へ尙加熱を繼續して濃厚な白煙を發生せしめて溶液を濃紫色となしたる後少しく冷却して H₂SO₄ (1:1) 約 30cc を加へ再び加熱して鹽素を驅除する。少しく冷却して水約 250cc を加へて稀釋冷却したる後 N/10 Fe^{II} 溶液の過剰を加へて Mn^{III} を Mn^{II} に還元し過剰の Fe^{II} 溶液を N/10KMnO₄ 溶液を以て滴定し最後の 1 滴にて溶液が微紅色を呈する點を以て終點とし次式により、Mn 量を算出する。

$$\frac{\{N/10 \text{ AmFe}^{II} (\text{cc}) - N/10 \text{ KMnO}_4 (\text{cc})\} \times 0.5493}{\text{試料 (g)}} = \text{Mn \%}$$

- 備考 (i) HClO₄ は豫め加温せる温酸を使用する。
 (ii) H₃PO₄ 添加後加熱して濃厚な白煙を發生せしめて溶液が濃紫色を呈してより強熱を避け 1~2 分加熱する。
 (iii) H₂SO₄ 添加後も同様に強熱を避け靜かに約 2 分加熱する。

(3) 所要時間

本操作に要する時間は大略第7表に示す如くである。

第7表 所要時間

操	業	時	間
秤 溶 燒 硫 加 稀 滴 計 合	酸 添 加 添 釋 冷	量 解 熱 加 熱 却 定 算 計	1
			3~5
			3~5
			1
			1~2
			2~4
			1
1			
			12~18

〔V〕 本法の正確度

本定量法により得られたる値を標準法による Na-BiO₃ 法と比較して本法の正確度を検した結果を第 8 表に示す。

第 8 表 本定量法による結果

試料	実験番号	滴定に要した N/10 Fe ^{II} 溶液 (c.c)	Mn%	誤差%	
フェロマンガ A	112	26.90	73.88	-0.04	
	C. 6.40	113	26.90		73.88
	Si. 1.28	114	26.90		73.88
		115	27.00		74.16
	Mn. 73.98	116	26.90		73.83
フェロマンガ B	117	27.70	76.08	+0.02	
	C. 2.20	118	27.50		75.54
	Si. 1.55	119	27.70		76.08
		120	27.60		75.80
	Mn. 75.84	121	27.60		75.80
フェロマンガ C	122	24.60	67.56	-0.02	
	C. 4.55	123	24.60		67.56
	Si. 5.84	124	25.50		67.29
		125	24.60		67.56
	Mn. 67.53	126	24.60		67.56
金属マンガ	127	35.30	96.95	-0.06	
	128	35.30	96.95		
	Mn 97.10	129	35.40		97.23

〔VI〕 結 論

フェロマンガンのマンガン定量法としては多数の

鐵鋼ガス分析法の改良に就いて

(昭和 22 年 10 月日本鐵鋼協會講演大會講演於東京)

不 破 祐

IMPROVED METHOD OF THE GAS ANALYSIS OF IRON AND STEEL

Tasuku Fuwa*

Synopsis :—

The vacuum fusion method for determination of gaseous elements in iron and steel consists in melting a sample in vacuum reaction tube, collecting gases evolved, analyzing them. It is described about collecting and analyzing of gases. Especially P₂O₅ is used for the absorbent of water vapour, instead of modified "Rydor" methods, i. e. selectively freezing out different gaseous constituents. The agreeable results ensued, the gas mixture of CO₂, CO and H₂ having been analysed.

§ I. 緒 言

鋼のガス成分がその性質に及ぼす影響、操業工程と鋼のガス成分の種類及量的關係は従来から問題になつ

方法があるが何れも迅速法として採用し難い點が多く、僅かに KClO₃ 酸化法のみが優れてゐる。然しながらこの方法も濾過洗滌等の操作を要し未だ完全とは云ひ得ない。本定量法は全く異なつた觀點より研究を行ひ、迅速法として適當なることを認めた。以上のことを要約すれば次の如くである。

(1) HClO₄ による試料溶解の迅速性及び強度の酸化性を利用した。

(2) H₃PO₄ の存在に於て Mn^{II} は HClO₄ によつて Mn^{III} に酸化され H₂SO₄ 酸性溶液中に於ては全く安定である。即ち温溶液に於る Mn^{III} の Mn^{II} への分解程度及び冷溶液に於る H₂SO₄ の必要性を確認した。

(3) 滴定には最も優れたる Fe^{II} - KMnO₄ 法を用ひ終點は明瞭に識別出来る。

(4) H₂SO₄ 酸性溶液になし少しく加熱することにより鹽素は驅除されるので滴定の妨害とはならない。

(5) 酸化操作及び Mn^{III} の安定度に留意して操作せば簡単にして然も迅速に正確な結果が得られる。

終りに本研究の發表を許可せられたる株式會社日本製鋼所に敬意を表すると共に種々御指導を賜つた室蘭製作所長兼研究部長小林佐三郎博士に感謝する。又日本學術振興會第 19 小委員會第 1 分科會委員各位の御助言に對し厚く御禮申上げる。(昭. 23. 12 月寄稿)

てゐるが、未だ一般的な定説はない。之は内外の多くの人々により研究されて來たにも拘らず、ガス分析法が確立されてゐない爲である。

*東北大學工學部金屬工學科