

第 12 圖 各試料の 650°C に於ける焼戻軟化抵抗率及び高温に於ける軟化抵抗率との関係

### VI. 結 論

上述の研究結果を要約すると次の通りである。

- (1) 各種特殊鋼の焼戻軟化抵抗度及び高温に於ける軟化抵抗率を求め比較をなした。
- (2) Cr 及び W 含有量高き自硬性大なる鋼種は焼戻軟化抵抗大にして又高温に於ける軟化抵抗度も大きい。
- (3) 熱間工具鋼の焼戻軟化及び高温に於ける軟化抵抗

に及ぼす C, Cr, W, V 及び Co の影響を調べた。

- (4) 熱間工具鋼の場合焼戻軟化抵抗度と高温に於ける軟化抵抗度とは必ずしも比例的関係をなすとは限らない。
  - (5) 熱間工具鋼としては焼戻軟化抵抗度大で且つ高温硬度高く尚高温に於ける軟化抵抗度の大ききことが望しい。
- (昭和 24 年 12 月寄稿)

## 過硫酸アンモン—亜砒酸ソーダ法による 鉄鋼中の Mn 迅速定量法に就て (1)

(昭和 22 年 4 月本會講演大會にて講演)

細 田 薫\* 川 村 弘 一\*

### ON THE RAPID DETERMINATION OF Mn IN IRON AND STEEL BY (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> METHOD (I)

Kaoru Hosoda & Koichi Kawamura

Synopsis: Comparing with other methods of determination of Mn in iron and steel, the estimation by means of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solution is not only, quicker and economical, but also yields rather good results, so it is widely adopted as routine analysis in numerous plants. Though rapid and simple, it has, on the other hand, several defects as causing analytical errors, and there remain many points still to be cleared, in consequence of incompleteness in the theoretical explanation and the method of confirming the mechanism of reaction. In the present investigation, therefore, every condition of operation is carefully studied, and the best ones found are as follows.

- (1) The time of boiling after adding (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> shall be limited to a minute.
- (2) The temperature of the solution at the time of titration shall be below 30°C.
- (3) The shorter the time required for titration is, the better is the result, but ordinary titrating velocity will do too.
- (4) As regards the concentration of acid for dissolution, 30 c.c. of HNO<sub>3</sub> (1 : 1) will do as shown in

\* 扶桑金屬工業製鋼所

Gakushin Method, but the use of  $H_2SO_4$  at the same time is more rational for certain kinds of samples in view of the sluggishness of dissolution velocity thereof. (5) The most suitable amount of  $AgNO_3$  to be added is 10 c.c. of 1% solution, and (6) that of  $(NH_4)_2S_2O_8$  is 10c.c. of 25% solution just as in customary practice.

## I. 緒 言

鐵鋼中のマンガンを迅速定量法として知られている過硫酸アンモン—亜硫酸ソーダ法は他のマンガンを定量法即ち蒼鉛酸法、ボルハート氏法等に比し、迅速且經濟的であるも比較的良好的な結果が得られるので工場分析法として廣くその應用を見、特に鐵鋼中のマンガンを定量法としては殆んど一般化され本邦學振迅速法としても採用されている處である。然し乍ら從來この方法に於ては迅速且簡便である代りに誤差の原因となるべき幾多の缺點即ち反應確認の手段の不完全或は反應機構が理論的に解明せられざる箇所等が考慮せられ、尙研究の餘地が残されてゐると云はねばならない。かゝる現狀に鑑み著者等は此の事に関し從來の各操作に従つて遂次その不備なる點、或はそれによる誤差の範圍を究明し、本法の最適條件を見出し常に合理的にして一層容易なる操作のもとに一層信頼のおける確實な結果を得る分析方法の得られん事を冀望し此處に機構内容の検討に着手した。

先づ第 I 報に於てはマンガンを一定の同一試料に就て各操作に於ける最適條件を見出し定量操作の確立を圖つた。併し其後の實驗により當第 I 報の實驗にては未だ不完全にして不備なる缺點即ち亜硫酸ソーダ標準液の係數決定に使用する標準鋼の選び方(マンガンを量異なる鋼)によつて係數に變化を來すという事、其爲に試料と可及的に近似なる標準鋼を選ばねばならぬという不備な事を知り、又この是正法をも考究し  $NaCl$ ,  $KCl$  等の鹽化物添加の必要性を認め、之等鹽化物の  $MnO_4^-$  に及ぼす影響、或は當定量法の Mn 定量可能範圍の決定、或は妨害元素の影響等に就ては第 II 報、第 III 報として引き続き報告する事とした。

## II. 從來からの分析法

試料 0.2g を 500cc 圓錐フラスコに秤取し混酸 ( $H_2SO_4$  100cc  $HNO_3$  250cc を  $H_2O$  にて 1l とす) 30cc に溶解煮沸して亜硝酸ガスを完全に驅逐し液量を約 150cc に稀釋せる後 1%  $AgNO_3$  溶液 10cc を添加煮沸し始むる迄加熱し過硫酸アンモン 25% 溶液 10cc を添加暫時煮沸して  $Mn^{+2}$  を  $Mn^{+7}$  とす。次に冷水にて室溫になる迄冷却直ちに亜硫酸ソーダ標準液にて速かに滴

定し Mn 量を算出す。

## III. 實驗項目

- 實驗 1 過硫酸アンモン添加後の煮沸時間の影響並びに混酸中に磷酸を用いた場合の同影響に就て
- 實驗 2 滴定時の液温の影響に就て
- 實驗 3 滴定に要する時間の影響に就て
- 實驗 4 溶解液中の酸の濃度の影響に就て
- 實驗 5 硝酸銀の添加量の影響に就て
- 實驗 6 過硫酸アンモンの添加量の影響に就て

## IV. 實驗方法

(1) 分析操作 從來の分析法に準ず

(2) 實驗供試料 當所標準試料 No 2 成分は第 1 表の通り

第 1 表 實驗供試料の化學成分

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%
0.38	0.24	0.66	0.033	0.031	0.19

(3) 準備試薬

- (イ) 亜硫酸ソーダ標準液 (約 N/100)
- (ロ) 混酸 ( $H_2SO_4$  100cc  $HNO_3$  250cc を  $H_2O$  にて稀釋 1l とす)
- (ハ)  $AgNO_3$  1% 溶液
- (ニ)  $(NH_4)_2S_2O_8$  25% 溶液
- (ホ)  $KCl$  1% 溶液

## V. 實驗結果並びに考察

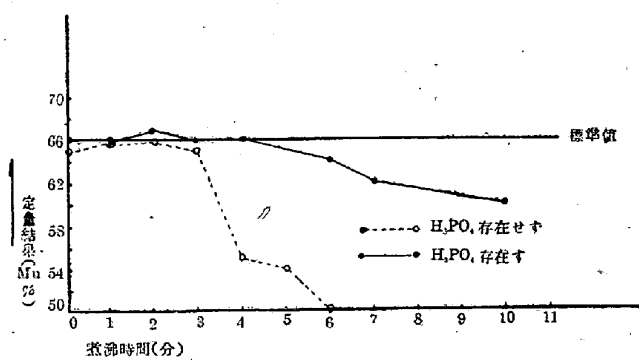
實驗 1 過硫酸アンモン添加後の煮沸時間の影響並びに混酸中に磷酸を用いた場合の同影響に就て

本定量法の所謂「コツ」は過硫酸アンモン添加後の煮沸時間にあると考えられる。即ち煮沸時間不足による残留過硫酸アンモンの影響、又は煮沸時間過剰による  $MnO_4^-$  の熱分解が考えられるのでその検討を行つた。尙 Mn の安定劑磷酸使用の場合との比較検討も行つた。その結果は第 1 圖に示す。

(備考 I) 磷酸使用の場合の混酸の混合割合

$H_2SO_4$  100cc  $HNO_3$  250cc  $H_3PO_4$  125cc を  $H_2O$  にて 1l とす。

(備考2) 學振法によれば煮沸時間は1分間となつて  
いるが何處から煮沸時間と見做すべきか不明瞭であり、  
これが本法に於ける誤差導入の原因をなすものと考えら  
れるので、この點を明確にする爲に本實驗に於ては煮沸  
迄溶液を加熱し、フラスコを加熱板より下し、徐々に過  
硫酸アンモン溶液を添加して以後の煮沸時間を限定して  
實驗を行つた。



第1圖 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 添加後の煮沸時間の影響

即ち第1圖によれば磷酸存在せざる場合には0~3分  
迄は影響を及ぼさないが3分以上になれば遂次結果は低  
下する事が分る。又磷酸が存在する場合には幾分過満飽  
酸は安定性を増し煮沸時間5分迄は結果に影響を及ぼさ  
ない。併し工場分析に於ては入手困難な磷酸は使用せず  
とも、煮沸時間を1分間と規定する事により充分満足す  
る結果を得られる事を知つた。

#### 實驗2. 滴定時の液温の影響に就て

溶液が高温であつて硝酸銀が存在する時は、その接觸  
作用の爲に、亜硫酸ソーダにて還元されたるマンガンは  
残留せる過剰の過硫酸アンモンにより酸化せられ、直ち  
に再び過満飽酸となる事が考えられ、冷却は絶対必要で  
ある。然らばどの程度迄の冷却が必要かそれに就て檢  
討を試みた。その結果を第2表に示す。

第2表 滴定時の液温の影響

液温 (°C)	定量結果 (%)	標準値 (%)
25°	0.65	0.66
30°	0.64	//
35°	0.66	//
40°	0.67	//
45°	0.67	//
50°	0.67	//

上表より液温の影響は比較的少い様に思はれるが、  
35°C 以上になると終點が非常に見難くなり、55°C 以  
上になると過満飽酸の色が常に残存し終點を見出すに困  
難となる。故に 30°C 以下に冷却するのが安全である。

#### 實驗3. 滴定に要する時間の影響に就て

規定液の滴下速度を遅くして終點迄の滴下時間を各々  
1~5分として AgNO<sub>3</sub> と (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> による複色の影  
響を檢討したが、第3表の如く殆んど影響は見られなかつた。

第3表 滴定に要する時間の影響

滴定所要時間(分)	定量結果 (%)	標準値 (%)
1	0.66	0.66
2	0.66	//
3	0.65	//
4	0.66	//
5	0.67	//

#### 實驗4. 溶解液中の酸の濃度の影響に就て

HNO<sub>3</sub> による MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> の分解作用が考えられるので、  
HNO<sub>3</sub> 濃度の變化に就てその影響を檢討した。學振法に  
よると HNO<sub>3</sub>(1:1)30cc に試料を溶解しているが、特  
殊鋼 Cr, W, を多量含有のもの) 鑄鐵等の溶解には不  
適當であり、又試料分解促進の爲濃硫酸 3cc を併用し  
た。結果は第4表の如くである。

第4表 HNO<sub>3</sub> 酸度の影響

HNO <sub>3</sub> (1:1) 添加量	10cc	15cc	20cc	30cc	40cc	50cc
定量結果 (%)	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63	0.60

以上の結果より見て學振法の HNO<sub>3</sub> (1:1) 30cc 使  
用にては影響はないが、此附近を限度として多少の減少  
を見る。迅速性を必要とする本分析法としては、影響の  
ない範圍で最大量を使用する事は溶解に有利であり、又  
安全性を保たしめるとせば、HNO<sub>3</sub> (1:1) 量を減じて  
その代りに H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を併用する事が必要であり、これに  
より何等差支えない事を知つた。

#### 實驗5. 硝酸銀の添加量の影響に就て

接觸劑としての AgNO<sub>3</sub> 添加量の影響を檢討した。

第5表 AgNO<sub>3</sub> の添加量の影響

AgNO <sub>3</sub> の添加量 (cc)	定量結果 (%)	標準値 (%)
1	0.21	0.66
2	0.63	//
3	0.66	//
5	0.67	//
10	0.66	//
20	0.66	//

[第5表の結果から見て、1%AgNO<sub>3</sub> 2cc 以上を必要と  
する事が知られる。現行法では硝酸銀 10cc を使用する  
事になつてゐるから非常に安全であると云う事が出來

る。

實驗 6 過硫酸アンモンの添加量の影響に就て

$\text{AgNO}_3$  存在の場合酸化剤たる過硫酸アンモン量の影響を検討した。

第 6 表  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  の添加量の影響

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の添加量 (cc)	定量結果 (%)	標準値 (%)
1	0.50	0.66
2	0.56	//
3	0.65	//
5	0.66	//
10	0.67	//
20	0.67	//

第 6 表の如く 25% 過硫酸アンモン 3cc 以上を必要とする事が知られる。現行法では過硫酸アンモン 10cc を使用している故非常に安全であると云う事が出来る。

以上の實驗に於ける各検討結果を綜合して各操作の最も安全性のある最適条件を取纏めると次の様になる。

- (1) 過硫酸アンモン添加後の煮沸時間は 1 分間と限定する。
- (2) 滴定時の液温は  $30^\circ\text{C}$  以下とする。
- (3) 滴定に要する時間はなるべく迅速を旨とするが普

通の滴定速度にて差支えない。

(4) 溶解液の酸の濃度は學振法の示す如く  $\text{HNO}_3(1:1)$  30cc 使用にて可なるも、試料の種類或は溶解速度の短縮の意味に於て、硫酸の併用は更に合理的である。

(5) 硝酸銀の使用量は従來法と同様 1% 溶液 10cc を最適とする。

(6) 過硫酸アンモンの使用量は従來法と同様 25% 溶液 10cc を最適とする。

## VI 結 言

マンガン迅速定量法としての過硫酸アンモン—亜硫酸ソーダ法に就て細部に渉る検討の結果以上の様な最適条件を見出したが、各操作中特に注意を必要とする點は、過硫酸アンモン添加後の煮沸時間であつて、添加後の煮沸時間を 1 分間と限定する事により、反應確認の手段とし當定量法の安定性と正確度を一層強化せしめ、工場分析法としての確立を圖つた。併し緒言にも述べた如くこの第 1 報の實驗のみにては未だ完全は期し難いが、各操作の最適条件を見出した事に關し報告したのである。

(昭和 24 年 12 月寄稿)