

過硫酸アンモン-亜砒酸ソーダ法による 鐵鋼中の Mn 迅速定量法に就て (II)

(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 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-As}_2\text{O}_3$ METHOD (II)*

Kaoru Hosoda and Koichi Kawamura

Synopsis: Experiments performed after the publication of the 1st report reveal the fact that the Mn titer of one and the same As_2O_3 solution varies according to Mn content in the standard steels used for standardization. It signifies that standard steels containing approximately the same amount of Mn as actual samples must be chosen as accurately as possible on principle in order to prevent errors. The above-mentioned method, however, is too inconvenient to be adopted as routine analysis in plants where many sample pieces are dealt with. The experiments, carried out with a view to eliminating such a defect, point to the conclusion that satisfactory and concordant results are always obtainable by adding a chloride such as KCl or NaCl before the titration.

I. 緒 言

著者等は曩にマンガン迅速定量法の第1報として過硫酸アンモン-亜砒酸ソーダ法の各操作に於ける誤差導入原因を探究し分析操作の確立に就て報告しマンガン迅速法の所謂「コツ」は過硫酸アンモン添加後の煮沸時間にある事を明らかにし、溶液を煮沸迄加熱し、過硫酸アンモン添加後1分間煮沸する事により分析誤差を最少にとめる事が出来ると述べた。

この事はこの方法が Mn^{II} を Mn^{VII} にあげ、次いで之を亜砒酸ソーダで下す事に基因する問題即ち、 Mn^{II} を酸化し Mn^{VII} とする凡ての條件は、亜砒酸ソーダ滴定に際して凡て逆に働く事の矛盾の解決であり、これの主役は過硫酸アンモンの使用如何によると考える事が出来るからである。

其後の研究實驗により、マンガン量の種々異なる試料に就ての検討の結果、亜砒酸ソーダ標準液の係数を決定する際、標準鋼中のマンガン量の變化によつて係数が逐次變化をする事、従つて誤差を少くする爲には、原則として可及的に近似なる標準鋼を選び係数を決定する事の必要なる事實を知つた。この事實は分析結果を著しく不安定ならしめ誤差導入の原因となり、更にこの事の解決せざる限り誤差原因探究は全く混亂に陥る。猶この事は工

場分析の如き日常多數の試料を扱ふ處に於ては非常に不便であり又不可能とされる處である。故にこの是正に就ては早急に検討すべき必要を認め、探究實驗を試みたのである。その結果、滴定前に KCl, NaCl 等の鹽化物を添加する事によりその最大缺點を是正する事が出来た。

以上の事に關しその實驗方法並びに結果に就て報告する。

II. 實驗方法

(1) 分析操作は第1報に準ず

(2) 實驗供試料

(1) 當所鐵鋼標準試料 No.1 No.2 No.3 成分は第1表の通り

第1表 當所鐵鋼標準試料の化學成分

成分	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%
試料						
No. 1	0.17	0.14	0.37	0.010	0.029	0.20
No. 2	0.38	0.24	0.66	0.030	0.031	0.19
No. 3	0.72	0.25	0.79	0.034	0.032	0.15

(2) 合成試料

純鐵 (Mn Trace) とフェロマンガン 當所標準試料 Mn 80.67%) を硝酸に溶解、同溶液 1cc は Mn 0.00124g に相當

* 新扶桑金屬工業製鋼所

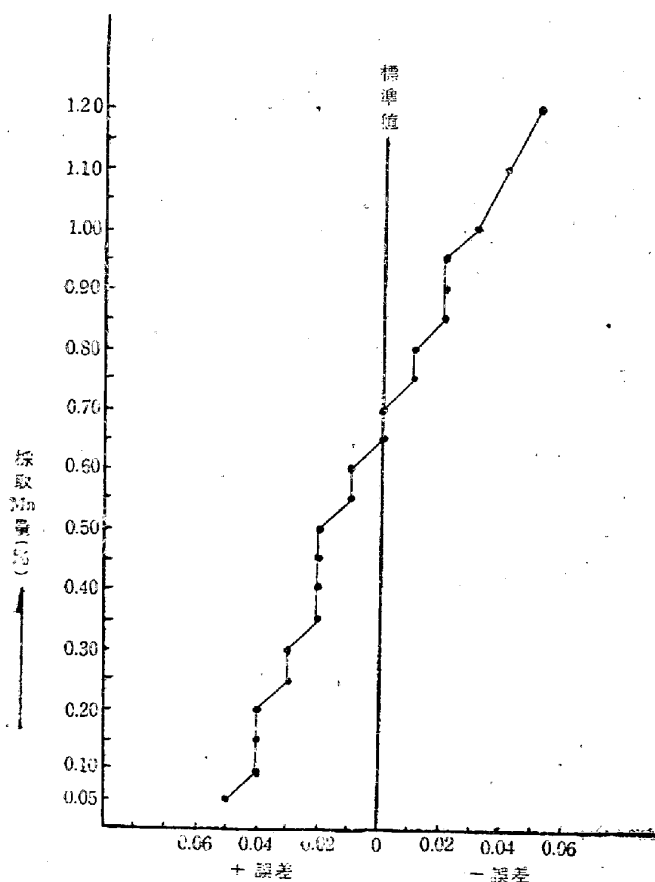
(3) 準備試薬

- (イ) N/100 KMnO_4
- (ロ) N/100 亜砒酸ソーダ標準液
- (ハ) 混酸 (H_2SO_4 100cc NH_4O_3 250cc を H_2O にて 11 に稀釋)
- (ニ) AgNO_3 1% 溶液
- (ホ) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 25% 溶液
- (ヘ) KCl 1% 溶液

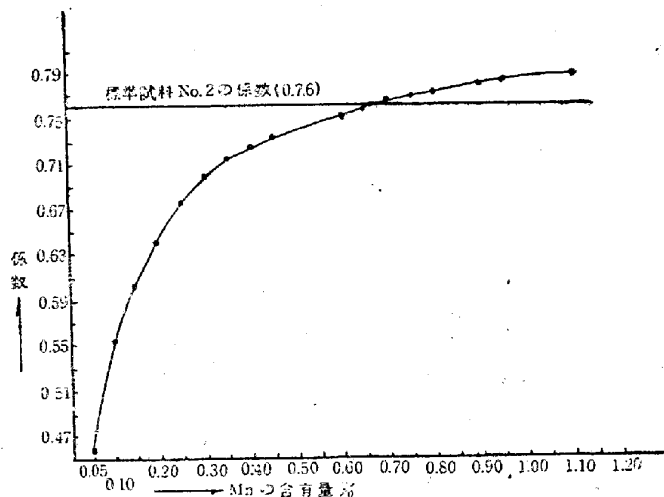
III. 實驗結果並に考察

實驗 1. 亜砒酸ソーダ標準液のマンガン含有量變化に對する反應に就て、即ち MnO_4^- が亜砒酸ソーダによつて如何に反應するか、且マンガン量の變化に依る反應量を檢討し、これにより反應機構の究明を圖らんとした。

その實驗要領は標準試料 No.2 を用いて亜砒酸ソーダ標準液の係数を決定し、これによりマンガン含有量の異なる色々の試料即ちマンガン量 0.05~1.20% 含有の合成試料に就き分析値を求めた。それ等の理論値に對する誤差に就ての實驗結果を第 1 圖及び第 2 圖に示した。



第 1 圖 標準試料 No.2 (Mn 0.66%) による係数を用いたる場合の各 Mn 量に對する定量誤差



第 2 圖 各 Mn 含有量に應ずる As_2O_3 標準液の係数

第 1 圖は標準試料 No.2 による係数を用いて各異なるマンガン量に應じて生ずる誤差の變化を示した。第 2 圖はマンガン量の變化に應ずるそれぞれのマンガン量に對する係数を求めてその變化を示した。即ち第 1 圖によれば、亜砒酸ソーダ標準液の係数を決定した時の標準鋼より高き結果を得られるが如き試料に就てはマンガン分析値は低値を取り、標準鋼より低き結果を得られるが如き試料に就ては高値を取る事が分る。而もこの事は迅速法によりマンガンを定量する場合相當大きな誤差導入の原因となるので、特に注意すべきであり、尙第 2 圖は第 1 圖の結果より標準鋼の係数がマンガン含有量の異なる試料により如何に變化して行くかを圖示したもので、標準鋼より低き結果を得られるが如き試料に就ては小さく、高き結果を得られるが如き試料に就ては係数は大きく變化して行くのが解る。而して係数の變化は前者に於て急激である。これ等の事實より考察するに本定量法の根本問題である MnO_4^- と As_2O_3 の反應狀態即ち As_2O_3 の MnO_4^- に對する還元に於てマンガンは完全に 2 價迄還元されずに途中に止る爲と見る事が出来る。以上の事より本分析法に於ては、原則としてマンガン含有量が試料と可及的近似なる標準鋼を選び係数を決定して、それを使用して行くべきであるが、これは工場分析に於ては非常に不便な事であり、又實際には殆んど此様な方法は不可能と云はざるを得ない。即ち我々は日常各種マンガン量の異なる試料に就て同時に分析を實施し常に同一に正確なる結果を得る事が必要であり、この爲には $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ に常に還元される事が望ましく、かくする事によつてのみ分析法の確立を圖る事が出来ると思はれる。

以上の不合理な問題を解決すべく以下に續く實驗を行つた。即ち Mn は As_2O_3 によつて先づどの程度迄還元

されるものかその點に就て基礎的に實驗を試み、その間に AgNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を介在せしめその Valency の變化を實測しこの問題を解決せんとした。

實驗 2. N/100 KMnO_4 溶液の一定量を N/100 亜硫酸ソーダ標準液にて滴定した場合の結果及び係數に就て純鐵 0.2g を混酸 30cc に溶解し、亜硝酸ガスを驅逐した後液量を約 150cc に稀釋、次に N/100 KMnO_4 溶液の各 5cc を、10cc, 15cc, 20cc 取りこれに加え、N/100 亜硫酸ソーダにて滴定する。その結果並びに係數は第 2 表の如くであつた。

第 2 表

N/100 KMnO_4 (cc)	5	10	15	20
N/100 As_2O_3 (cc)	3.7	7.4	11.1	14.8
係 數	0.743	0.743	0.743	0.743

第 2 表の如くマンガ量には關係なく係數は常に一定した。

實驗 3. AgNO_3 を存在させる場合の影響

實驗 2 と同様に操作し液量を約 150cc に稀釋の後 AgNO_3 (1%) 10cc を加え 1 分間煮沸の後室温迄冷却 N/100 KMnO_4 溶液の一定量を加え、亜硫酸ソーダ標準液にて滴定する。その結果並びに係數は第 3 表の如くであつた。

第 3 表

N/100 KMnO_4 (cc)	5	10	15	20
N/100 As_2O_3 (cc)	3.25	6.5	9.7	13.0
係 數	0.846	0.846	0.850	0.846

上表の如く當實驗に於てもマンガ量には關係なく係數は一定した。

實驗 4. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を存在させる場合の影響

前實驗と同様に操作し液量を稀釋後 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (25%) 10cc を加え 1 分間煮沸後室温迄冷却し次に N/100 KMnO_4 溶液の一定量を加え亜硫酸ソーダ標準液にて滴定する。その結果並びに係數は第 4 表の如くである。

第 4 表

N/100 KMnO_4 (cc)	5	10	15	20
N/100 As_2O_3 (cc)	3.8	7.6	11.4	15.2
係 數	0.724	0.724	0.724	0.724

第 4 表の如く當實驗に於てもマンガ量には關係なく係數は常に一定した。

實驗 5. AgNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を共存させる場合の影響

前實驗の如く操作し液量を稀釋の後 AgNO_3 (1%) 10cc を加え、煮沸直前に $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (25%) 10cc を注加し、1 分間煮沸の後室温迄冷却、次に N/100 KMnO_4 溶液の一定量を加え、亜硫酸ソーダ標準液にて滴定する。その結果並びに係數は第 5 表の如くである。

第 5 表

N/100 KMnO_4 (cc)	5	10	15	20
N/100 As_2O_3 (cc)	3.8	7.2	10.3	13.3
係 數	0.724	0.764	0.801	0.827

以上の結果を見るに此處に於て始めて係數の變化を生じた。この理由は詳でないが、 AgNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の共存による影響と考える事が出来る。

實驗 6. 實驗 5 に於て滴定時 AgNO_3 を KCl にて除いた場合の影響

前實驗の如く操作し KMnO_4 の一定量を加えた後、 AgNO_3 を捕捉する爲に * KCl を加えて實驗を行つた。その結果は第 6 表の如くである。* KCl (1%) 溶液 10cc を添加 (NaCl にても可)

第 6 表

N/100 KMnO_4 (cc)	5	10	15	20
N/100 As_2O_3 (cc)	4.0	8.0	11.95	16.0
係 數	0.687	0.687	0.691	0.687

上表の如く係數は一定した。即ち Ag を AgCl として沈澱せしめ Ag の共存を防いだ結果であると考えられる。

實驗 7. 實驗 5, 6, の結果を確認する爲實際の分析操作と同一條件下に當實驗を行い、結果及び係數を比較検討した。

純鐵 0.2g を混酸にて溶解し亜硝酸ガスを驅逐の後、フェロマンガンの合成試料の一定量を注加、温湯にて稀釋次に AgNO_3 を注加し、加温の後 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を注加、1 分間煮沸の後冷却し、實驗 5, 6 に従つてそれぞれ之を滴定した。その結果並びに係數は第 7 表の如くである。

第 7 表

既知 Mn 量 (%)	N/100 As ₂ O ₃ (cc)		係 數	
	KCl なし	KCl 添加	KCl なし	KCl 添加
0.10	2.1	1.4	0.476	0.714
0.20	3.3	2.8	0.606	〃
0.30	4.5	4.2	0.666	〃
0.40	5.7	5.6	0.702	〃
0.50	6.9	7.0	0.725	〃
0.60	8.1	8.4	0.741	〃
0.70	9.3	9.8	0.753	〃
0.80	10.5	11.2	0.762	〃
0.90	11.7	12.6	0.769	〃
1.00	12.9	14.0	0.775	〃

備考 既知 Mn 量とは添加した Fe~Mn 相當量

上表の如く當實驗に於ても、KCl の添加により係數はマンガン量の多少に關係なく一定したものを得た。

實驗 8. 實際試料に於ける實驗結果

即ち當所標準試料 No.1 No.2 No.3 に就て實驗を行った。その結果は第 8 表の如くである。

第 8 表

試 料 名		No.1	No.2	No.3
N/100 As ₂ O ₃ (cc)	KCl なし	5.2	8.2	10.1
	KCl 添加	5.1	9.0	11.0
係 數	KCl なし	0.712	0.75	0.782
	KCl 添加	0.725	0.725	0.725

以上の如く、實際試料に於ても KCl の添加により、係數の變化と云う不合理な缺點を防止する事が出来た。

備考 1 實驗 8 に於ける KCl を使用せざる場合の各標準試料の係數を用いて求めたマンガン結果 (%) は第 9 表の如くである。

第 9 表

試料名	No.1	No.2	No.3
係數	(Mn 0.37%)	(Mn 0.66%)	(Mn 0.79%)
0.712 (No.1)	0.37	0.63	0.72
0.75 (No.2)	0.39	0.66	0.76
0.782 (No.3)	0.41	0.69	0.79

第 9 表に見る如く KCl を使用しない場合、標準試料の選び方により生ずる誤差と云ふものは非常に大きいものであり、KCl 又は NaCl の添加は缺くべからざるものである事が分る。

備考 2. 各實驗中亜砒酸ソーダ標準液にて滴定後のマンガンは何價迄還元されているかを計算したるに第 10 表の如き價を得た。

以上の實驗結果より考察するにマンガン迅速分析法に於て、標準鋼の選擇によるマンガン係數の變化に於ては滴定前に KCl, NaCl の如き鹽化物を加え硝酸銀を AgCl として Ag⁺ を除去すればこれを防ぎ得る事を知つた。即ち本實驗に於て普通炭素鋼の場合にはマンガンは 3.15 價附近迄還元され、係數も標準鋼の選擇には關係なく一定した良い結果を得る事が出来た。之は Ag (AgNO₃) が (NH₄)₂S₂O₈ と共存せる場合の影響を除去せる結果と考える事が出来る。

従來のマンガン迅速法では、その都度標準鋼を以て亜砒酸ソーダの係數を定めて居つた事及び取扱う試料は、その含有マンガン量に大差のないものばかりが多く取扱れて來た關係上、標準鋼の選擇仕方により、求むるマンガン値に高低の誤差が生ずると云う事は、今迄全然知られて居らなかつた様である。又獨逸に於ては既に (NaCl) を加えて試験していると云うことであるが、それが如何なる意義の下に行はれて居つたものか、文献上明瞭ではない。この事は本法の誤差研究上最も重要な事柄であり、これが完全に解決せられざる限り本法の適用は許さるべきでない。我々はこの方法を一步前進せしめ、實用上は何等差支えない方法となす事が出来た。併し乍ら各々の實驗に於て示された如く、マンガンの還元に就てはマンガンは大體 3 價から 3.3 價迄の間に Valency の變化を示して居り、完全なる 2 價のマンガン又は 3 價のマンガンとはならないのであり、この定量法の根本問題を解決するには至つていない。MnO₄⁻ と As₂O₃ との反應機構に就ては今後の研究に待たねばならない。然し乍ら現在使用すべき方法としては、既に第 1 報に於て述

第 10 表

實驗番號	2	3	4	6	7	8
[註]	KMnO ₄ を As ₂ O ₃ にて滴定した場合	KMnO ₄ を AgNO ₃ の存在のもとに As ₂ O ₃ にて滴定した場合	KMnO ₄ を (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ の存在のもとに As ₂ O ₃ にて滴定した場合	KMnO ₄ に AgNO ₃ ・(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ を共存せしめ KCl 添加後 As ₂ O ₃ にて滴定した場合	合成試料に就て實際操作の後 KCl 添加 As ₂ O ₃ にて滴定した場合	實際試料に就て實際操作の後 KCl 添加 As ₂ O ₃ にて滴定した場合
原子價	3.3	3.7	3.2	3.0	3.15	3.25

べた各操作の最適條件と本報の實驗結果を綜括して次の様な改良分析法を案ずる事が出来一應の合理的分析法とする事が出来るであろう。

IV. 改良分析法の概略

第 . 11 表

試料採取	0.2g	
↓		
溶解	HNO ₃ (1:1) 又は混酸使用 加熱分解, 温度 50cc 添加	試料の種類に應じ HNO ₃ (1:1) のみ又は混酸 (H ₂ SO ₄ 100cc·HNO ₃ 250cc·H ₂ O 650cc) に溶解す. 何れの場合も 30cc 使用
↓		
酸化	AgNO ₃ (1%) 10cc 添加 (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (25%) 10cc 添加 加熱, 過満飽酸に酸化	{煮沸し始むる迄加熱直ちに (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 添加引き續き加熱煮沸す, 煮沸時間は1分間に限定す
↓		
冷却	冷水を添加 150cc に稀釋室温 以下に急冷す	
↓		
滴定	滴定直前に KCl (1%) 10cc を添加 As ₂ O ₃ にて滴定 一標準銅により同様操作 し係数を決定	係數 [As ₂ O ₃ 標準液 1cc の Mn 相當量(g)] 算出法 標準銅 Mn 含有量(%) } × {標準銅 採取量 (g) } = 係數
↓		
結果	As ₂ O ₃ 使用量 (cc) × 100.	

せねばならぬと云う不便な事實を發見した。

(2) 然るに滴定前に KCl NaCl の如き鹽化物を添加して硝酸銀を AgCl とし銀イオンを除去せる後滴定する事により, 避ぶべき標準銅に關係なく正しい分析結果を得られる事が分つた。

V. 緒 言

マンガン量の異なる各試料に就て検討の結果

(1) 當定量法に於て選ぶべき標準銅のマンガン量により, 求むるマンガン値に高低の誤差を生ずるので試料と可及的近似なる標準銅を選び係数を決定してそれを使用

以上の實驗により本法の反應機構に關する根本的な問題は向後の研究問題としてまだ餘地が多分にあるとしても従來の迅速分析法を改良して標準法 (J.E.S) と同様に工場分析として採用し常に正確なる結果を得る事の出来る方法を確認する事が出来た。

(昭和 24 年 12 月寄稿)