

硫酸ヴァナデルによる鐵鋼中のマンガンの迅速定量法

椿

勇*

RAPID DETERMINATION OF MANGANESE IN IRON AND STEEL BY VANADYL SULPHATE

Isamu Tsubaki

Synopsis : The author had stued on the successive determination of manganese, chromium and vanadium in iron and steel by vanadyl sulphate (Tetsu to Hagane 34, 4~6, 2. 1947) and this time, resumed the study of the rapid determination of manganese.

This vanadyl method is superior to arsenious method as follows:

- (1) Reaction of titration is quantitative.
- (2) End point of titration is sharper than that of aresenious method.

It takes only less than ten minutes to get accurate results.

The vanadyl sulphate standard solution is prepared by reducing ammonium vanadate with hydrogen sulphide or zinc amalgame, and is standarized by titration with potassium permanganate.

I. 緒 言

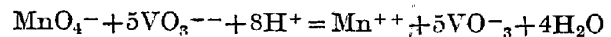
著者は先に硫酸ヴァナデルがクロム酸及び過硫酸を還元せず、過マンガン酸のみを定量的に還元する性質を有することを述べて、硫酸ヴァナデルによる鐵鋼中のマンガン、クロム及びヴァナヂンの連続定量法を論じた。しかしその時は専ら連続法として主眼をおいたけれども、僅か 15 分位でマンガン、クロム及びヴァナヂンを定量し得るから迅速法としても採用し得ることは當然考えられるが、今回は更にマンガンの迅速定量法として再びとりあげて、従来一般に行われ又日本學術振興會法としても採用されて居る亞砒酸法と比較して本法の優秀なる點を述べたい。

II. 亞砒酸法との比較

先ずマンガンを過硫酸アンモニウムと硝酸銀により過マンガン酸として後、還元滴定するに際し、亞砒酸によつては定量的に進行しないに反し硫酸ヴァナデルによつては定量的に進行することが優秀な點である。即ち亞砒酸法は試料と殆ど同一組成の鋼によつて標準液を標定するからマンガンの値の高低なるものを同一力價で計算することの困難なるに反し、硫酸ヴァナデルによれば何の差支えもない。又滴定に於ても亞硫酸によつては紫→紅→黄色に變化し、紅色から黄色への變化は必ずしも鮮明でない。これに對して硫酸ヴァナデルによれば紫→紅→殆ど無色に變化して終點は頗る鮮明である。

今 3, 4 の鐵, 鋼及び合金鐵について見るに第 1 表から第 4 表に示す如くよく標準値と一致した結果を得た。

滴定に於ける反應式は次の通りである。



硫酸ヴァナデル標準溶液は先にはヴァナヂン酸アンモニウムを硫化水素で還元して得たが¹⁾今回はその 2N 硫酸溶液を還元器により亞鉛アマルガムで還元後煮沸して 4

第 1 表
日本鐵鋼標準試料, 第 1 號 (b) 炭素鋼, 0.5g

實驗 番號	N/30 VOSO ₄ (f=0.8527)(cc)	定 量 Mn (%)	標準定 Mn (%)
1	6.25	0.42	0.41
2	6.40	0.43	〃
3	6.25	0.42	〃
4	6.20	0.41	〃
5	6.20	0.41	〃

第 2 表
日本鐵鋼標準試料, 第 6 號鼠銑鐵, 0.2g

實驗 番號	N/30 VOSO ₄ (f=0.8527)(cc)	定 量 Mn (%)	標準値 Mn (%)
6	10.60	1.66	1.65
7	10.50	1.64	〃
8	10.50	1.64	〃
9	10.55	1.65	〃
10	10.60	1.66	〃

* 通商産業省大阪工業試験所

第 3 表

日本鐵鋼標準試料, 第 14 號, 珪素鐵 0.5g

實驗 番號	N/30 VOSO ₄ (f=0.7483)(cc)	定 量 Mn (%)	標準値 Mn (%)
11	4.40	0.24	0.22
12	4.30	0.24	"
13	4.20	0.23	"
14	4.40	0.24	"
15	4.20	0.23	"

第 4 表

日本鐵鋼標準試料, 第 20 號, 磷鐵, 0.5g

實驗 番號	N/30 VOSO ₄ (f=0.5474)(cc)	定 量 Mn (%)	標準値 Mn (%)
16	6.50	0.26	0.26
17	6.50	0.26	"
18	6.30	0.25	"
19	6.70	0.27	"
20	6.64	0.27	"

價以下のものは4價に酸化して調製した。その標定は過マンガン酸カリウムで酸化滴定して行つた。

又マンガン鐵については亞砒酸法は試料と殆ど同組成の標準マンガン鐵と比較せねばならないが、反應が定量的に進行する本法ではその必要なく正確な結果が得られた。

第 5 表

日本鐵鋼標準試料, 第 13 號, マンガン鐵
0.01g (0.5g をとり分液)

實驗 番號	N/30 VOSO ₄ (f=0.8772)(cc)	定 量 Mn (%)	標準値 Mn (%)
21	23.45	75.30	75.34
22	23.55	75.62	"
23	23.47	75.36	"
24	23.38	75.07	"
25	23.45	75.30	"

次にこれを分析所要時間から迅速法としての價値を検討するに試料が直ちに酸に溶解するものに於ては次の如く約 10 分間で完了する。マンガン鐵の場合も本法は分液に約 2 分を要するが、これを従來の一方法たる過鹽素酸法²⁾に比して同法が鹽素驅除に要する約 2 分間は本法に於ては省略し得るから所要時間は大約同一となる。

以上本法は鐵、鋼及びマンガン鐵何れについても最も迅速な而も正確な方法であり、亞砒酸法の如く常に標準鋼により標準溶液を標定する必要もなく又滴定の終點もはるかに鮮明である。従つて迅速分析法として亞砒酸法に代るべきものと考えられる。

第 6 表

操 作	所要時間(分)
試料秤量	1
溶解添加	4
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , AgNO ₃ 添加, 加熱	1
煮沸	1
冷却	1
滴 定	1
計 算	1
合 計	10

III. 分 析 操 作

試料を硫酸 (1:4) 約 30cc と加熱溶解し 0.1N 硝酸銀 5cc と過硫酸アムモニウム結晶 2g を加え, 1 分間煮沸してマンガンを過マンガン酸に酸化後液量を約 100cc とし更に冷れで冷却する。これを直ちに N/30 硫酸ヴァナデルで滴定してマンガンを算出する。

御指導を賜つた京都大學教授石橋雅義先生に感謝の意を表す。

(昭和 25 年 2 月寄稿)

文 献

- 1) 椿 勇: 鐵と鋼, **33**, 4~6 號, 2 (1947)
- 2) 前川靜彌, 菊地安藏: 鐵と鋼, **35**, 215 (1949)