

第 1 圖 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸性度の鐵定量値と金屬銅析出量に及ぼす影響

即ち硫酸々性度が大きくなるに従つて鐵定量値は良好なる結果を得るが、銅析出量は反対に低下する。而して實際には鐵定量値の良好な範囲内で金屬銅の析出が最も大なる条件を選択する事が必要であるが、金屬亜鉛では金屬銅の析出量はその最高で 90% であつた。

それに比して固体亜鉛アマルガムを使用すれば最適条件では溶液中の銅の 99.8% は金屬銅として析出し且つその時の鐵定量値の正確度も極めて良好である。即ち硫酸 (1:1) 添加量 5~10cc の範囲内に於いては鐵定量値は良好であり金屬銅の析出量も 99~99.8% であり満足すべき結果を得た。

次に液温及び還元時間に就いて煮沸した時と煮沸せざる場合に就いて比較検討した結果は 2~3 分間煮沸した時が最も良好であつた。

固体亜鉛アマルガムの添加量に就いては、若し不充分であれば鐵定量値及び金屬銅析出量が低下し、又多量に過ぎれば反応が激烈すぎる難点があるので検討した結果、2g を使用した場合が合理的で最も良好なる結果を得た。

### III. 最適分析操作の決定

以上の基礎実験の結果より分析操作を次の如く規定した。

### 分析操作

試料 0.5g を秤取し硝酸 (1:1) 20cc に溶解したる後、過塩素酸 10cc を加えて濃縮し濃厚なる白煙を発生せしめる。冷却後温湯 100cc を加えて溶解し稀硫酸 (1:1) 5cc を加え煮沸し始める迄加熱したる後、固体亜鉛アマルガム 2g を加え約 2 分間煮沸する。冷却後濾過し温稀硫酸溶液 (2:100) にて洗滌し直ちに N/10 過マンガン酸カリ標準液で滴定し次式により鉄量を求める。

$$\frac{N/10 \text{ 過マンガン酸カリ使用量 (cc)} \times 0.005584}{\text{試料 (g)}} \times 100 = \text{鉄 (\%)}$$

### IV. 總 括

銅合金中の鐵定量法に就いて固体亜鉛アマルガムにより溶液中の銅を金屬銅として析出せしめると同時に、鉄を第一鉄として還元し直ちに過マンガン酸カリ標準液で滴定する方法に就いて検討した結果、硫酸々性度と銅析出量及び鐵還元量との間には相対的な関係のある事を見出し最適の分析操作を規定し日常分析に應用して迅速正確に銅合金中の鉄を定量する事が可能となり作業能率を向上し得た。

### (95) 鐵鋼中窒素の簡易蒸溜法

(Simple Method of Distillation of Nitrogen in Iron and Steel)

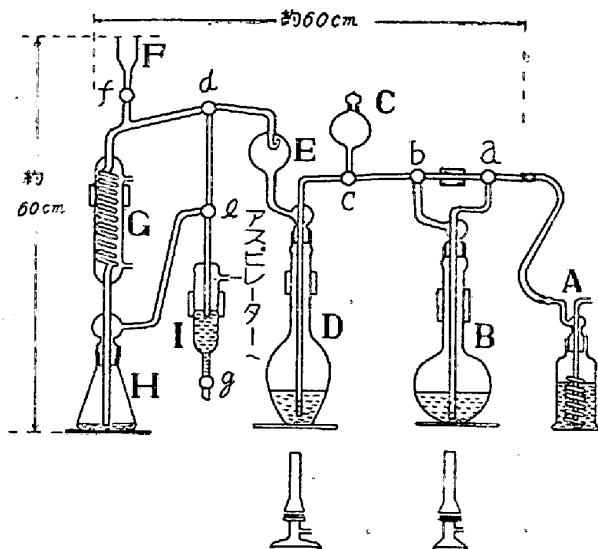
富士製鐵株式會社釜石製鐵所 大倉與三郎

鐵鋼中の窒素の蒸溜法により分析する場合には、學法で決定した標準法でも亦はそれを變形した迅速法でも、常に必らず、試料を予め酸で加熱分解する分解装置と、分解された試料溶液をアルカリ性にして蒸溜する蒸溜装置との 2 つの装置から成り立っている。もしこの場合に、分解と蒸溜とが同一の装置で連続して行えるものであれば手数が省けて非常に簡便になるのではあるまいかと考えて、その装置を考案した。

装置の全体は図の通りである。

### I. 分 解 操 作

試料 2~5gr をキェルダールフラスコ D に秤取し装置を組立てる、漏斗 C より 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20~50cc 注加し、三方コック c を閉じる。三方コック d 及び e を廻して D-E-e-I-外氣を連通せしめておき、D を加熱する。



- A: 窒素よりアンモニア蒸気を遮断する爲の洗气瓶 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).  
 B: 水蒸気発生用丸底フラスコ (500cc).  
 C: 注入漏斗.  
 D: 分解用兼蒸溜用ケールダールフラスコ (500cc).  
 E: 球室. F: 洗滌用漏斗兼空気抜き.  
 G: 蛇管冷縮器. H: 受器 (300cc).  
 I: 蒸気溜め. 内管の先端が軽く浸る程度に 6N-NaOH を入れて窒素よりアンモニア蒸気を遮断する.  
 a, b, c, d, e: 三方コック. f, g: 二方コック.

## II. 酸蒸気の吸引操作

分解終了したならば、そのままの状態にCより水を注加し次で 6N-NaOH 最後に亦水を加える。(試料 3gr を秤取した場合には 6N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  30cc, 6N-NaOH 45cc, 水を加えて全体を 150cc 程度とする, 亦試料 5gr を秤取した場合には 6N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  50cc, 6N-NaOH 70cc, 水を加えて全体を 200cc とする等.) コック d 及び e はそのまま、コック a, b 及び c を廻して、外気-A-a-b-c-D-E-d-e-アスピレーターを連通せしめ 2~3 分間吸引し、分解操作の間にコック c より I に至る径路に滞留する酸の蒸気を D 亦は I のアルカリ中に吸引させる。

## III. 蒸留操作

吸引操作を終れば直ちにコックを廻して、外気-A-a-B-b-c--D-E-d-G-H-e-I-アスピレーターの径路を通じ(二方コック f は閉じる)、アスピレーターを吸引しつつ D 及び B を加熱して水蒸気蒸溜を行う。受器 H に溜出液が 150cc 程溜出したならば、二方コック f を開いてから B, D 共加熱を止め、アスピレーターも止める。受器を下り、F より少量の水を注いで冷縮管の下端内壁を洗う等の後 N/100 NaOH で逆滴定を行う。

## IV. 酸分解蒸気の妨害に関する試験

上記の分析操作から、最初の酸による分解で C-D-E-d-e-I の間に滞留した酸の蒸気が、蒸溜操作の際に幾分でも受器に入れば結果は低値を与えるわけである。このことが完全に防止出来なければこの装置は無意味なものになるから、上記の「酸蒸気の吸引操作」によつて防止出来るかどうかについて就いて次の様な実験を行なつた。即ち

(1) N/100  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20cc に対する N/100 NaOH の中和当量を acc とする。

(2) 試料適当量をフラスコ D に取り分解操作を行ない。次で水と 6N-NaOH で D の内容をアルカリ性にして吸引操作を行う。次に、こゝでフラスコ D を取り外し内容物を捨て去りよく洗滌してから水を入れて装置を組み立て、然る後蒸溜操作を行う。かくしてから受器の N/100  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を中和するに要する N/100 NaOH の量を bcc とする。

以上 (1) 及び (2) による試験を各種の銅及び鉄試料について 4 人の人員で数 10 回繰り返したが、6N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  で分解した限り常に acc=bcc なる結果が得られ、滞留する酸の蒸気は吸引操作によつて無害なものになることが確認された。但し 6N-HCl で分解した場合、試料が多量で分解が永びくと、吸引操作を 5 分以上続けた後でも往々にして誤差範囲を超えて acc < bcc 或いは稀に acc > bcc などの結果を生じ、酸の蒸気によつて妨害を受けることがあつたから、分解用酸としては HCl の使用は避けた方が無難であると思ふ。

この場合、滞留する酸の蒸気が影響を与えないと言うことは、三方コック d の位置をその両側の管より高くしてあるので、D-E-d の間のガラス内壁に凝縮している酸が蒸溜の初期に D から昇つて来るアンモニアを含む蒸気を結合し凝縮して、先ず一旦傾斜に従つて D の中へ滴下し中和されてしまう為と考えられる。

## V. 學振法との比較分析

数種の銅及び鉄に就いて學振型標準装置と分析値を比較してみた。

本装置による分析も學振型装置によるものも、いずれも分解に用いる酸は 6N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  であり、亦後分解で生じたグラファイトを主とする残渣は濾別せず溶液と共に蒸溜している。結果は次表の通りである。

### 備考

(1) 分解に当つては泉流冷縮器を有しないので酸は稍々多量 (1g 当り 10cc 程度) に使い、亦試料は出来

試料	本装置による分析値			學振法による分析値		
	試料 gr	N gr	空値 gr	試料 gr	N gr	空値 gr
鋼 No. 1	2.010 2.000	0.00010 0.00011	0.000012	10.000	0.00050	0.000026
鋼 No. 2	2.012	0.00007	0.000010	10.001	0.00037	0.000023
鋼 No. 3	2.000	0.00009	—	10.011	0.00043	0.000025
高爐銑	2.000 2.014	0.00015 0.00014	0.000009	10.010	0.00068	0.000025

註: Ngr はいずれもも夫々右隣りの空値を差引いた結果の値.

る限り細粉して分解加熱時間を短かくすることが望ましい。

(2) この装置では残渣処理を主液と別に行うに適しないので、特殊鋼の様な試料には用い難い。

(3) 試料採取量は 2~3gr が適当であるから 5gr 乃至 10gr も採らねばならぬ様な、N含有量の少ない試料には不適當であろう。



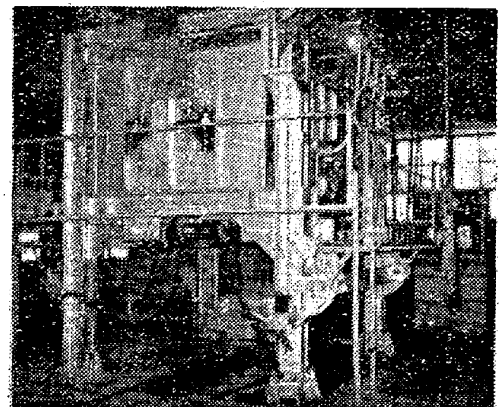
計装に就いては豊富な経験を  
持つて居ります。  
是非御用命下さる。

米國ミネアポリス  
ハネウエル  
レギュレーター會社  
(ブラウン計器部)  
總代理・製造權所有者

**山武計器株式會社**

東京都中央区日本橋室町3の3  
電話 日本橋 (24) 2286~90番  
出張所名古屋・小倉 工場東京

- ◎ 雰圍氣ガス發生裝置  
(光輝燒鈍及ガス滲炭用)
- ◎ 空氣(ガス)豫熱器



昇降型光輝燒鈍爐

- ◎ 各種工業用爐
- ◎ 重油(ガス)バーナー

**仙波興業株式會社**

東京都千代田区神田小川町三の四  
電話 神田 (25) 2307番