MnOやCu₂Oであつてこの場合にはこの膜に向つて内部からAgイオンの移動が起るべく、従つてMnやCuを含むAg合金は變色抵抗性が少いと考へられるのである。後者、即ち陽イオン原子が過剰にある如き酸化膜、例へばZnOやSnO₂の如きものでは陽性なAg原子が内部より外部へ移動せんとしてもその侵出は困難となる。かかる場合は耐變色性は改良を見るべく前記實驗で明らかな如くZnOはそうした効果の著しいものである。

(d) 酸化物の安定度と陽性原子の半徑 Ag合金が變色に對して安定であるためには合金表面に生ずる酸化物が硫化物よりも安定であることを要する。AlやBeの酸化物はその硫化物よりも遙かに安定である。又陽イオン半徑の小さいものは他の條件を一定にとると、Ag上に良好な保護膜をつくるであらう。何となればAgイオンには合金された陽性原子の存在する表面膜に侵出する餘地が少いとみられるからである。

Be, Al, Si, Sn, Zn, 等のイオン半徑は小であつて保護被膜をつくるに好都合である。

VI. 總 括

0.05~2.0%のMn, Sn, Zn, Al, Ni, Pt, Fe, Be或はSiを含むAg基二元合金を調製して、その $\frac{1}{10}$ NのNa₂S水溶液に對する

變色抵抗性を比較した。合金表面を琢磨した後250°(30分間)まで空中で豫め加熱したものは斯様な處理を施さぬものに比べて變色抵抗性が可成り増加する温度が250°でも30分間の加熱であれば加熱により合金の、色澤に殆ど變化を來たさない。この方法はZnを1%以上含む合金で特に有効である。恐らく透明にして陽イオン原子過剰型のZnOの薄膜の形成が合金に變色抵抗性を附與するものと考えらる。

Beを含有する合金は空中加熱處理で却つて變色抵抗性が改惡せられた。BeO被膜のAg₂Oによる不純化もその原因であらう。變色抵抗試驗前に豫め減壓加熱(0.5mmHg)することは大いに効果がある。500°(10分間)の加熱は1%Zn, 2%Znの合金でAgの變色抵抗性の約16倍の抵抗性をもつようになる。0.3%Si或は0.2%Beを含む合金はAgの約12倍の抵抗性を示した。0.5%Alを含むものは約8倍であつて豫想した程の好結果は得られなかつた。恐らくAl含量が更に高いところで變色抵抗を増すであらう。減壓による變色抵抗効果は合金表面の選擇的酸化による高純被膜の生成に依るものである。Znが1~2%含有された合金はかかる處理に適當してゐて最も變色抵抗性が高まる結果を得た。

誘發酸化法によるMnの定量について

齋 藤 謙*

Ken Saitō : On the Studies for the Determination of Manganese by means of the so-called "Induced Oxidation". On the determination of manganese in iron and steels, the method based on the induced oxidizing reaction using K₂Cr₂O₇-NaAsO₂ investigated by Lang-Kurtz, were studied in order to extend its applicability to the field of actual metallurgical analysis.

Clarification of influences by various kinds of acid radicals in the sample solution and of a safety range of their concentration in which the reaction goes to completion is desirable.

In this paper, the results on the range of concentration of acid radicals introduced, adaptable for the complete oxidation of Mn^{II} in the state of Mn^{III}, and about suitable quantitative relation between K₂Cr₂O₇ and NaAsO₂ in which the induced oxidation proceeds to completion, are given. The analytical procedure using HClO₄ was then proposed, especially for the sample containing chromium. The satisfactory results were obtained.

(Received October 28, 1948)

I. 緒 言

鐵鋼中Mnの定量に關し、さきにLang-Kurtz⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾は、その機構に於ても亦實際の應用に於ても誠に興味ある所謂誘發酸化法を發表した⁽¹⁾。Lang-Kurtzの本法に採擇

* 名古屋大學工學部工業分析化學教室

(1) R. Lang u. F. Kurtz, Z. anorg. allg. chem., 181 (1929) 111.

(2) R. Lang, Z. anal. Chem., 170(1928), 387.

(3) R. Lang, u. J. Zwerine, Z. anal. Chem., 170(1928), 389.

(4) R. Lang, u. F. Kurtz, Z. anal. Chem., 102(1935), 18.

せる應用酸種は鹽酸を主體とし⁽¹⁾、これに更に硫酸を許してゐる⁽¹⁾。周知の如く、鐵礦石分析並びに合金分析の分野に於ける過鹽素酸の利用は近來特に活潑である。この酸の本法に與ふる影響を検討することは、工業分析の現狀に鑑み重要であると云はねばならぬ。又利用酸種並びにその濃度の安全範圍についても亦この方法をして各種試料の分析處理に附帶せしめる目的上更にその詳細なる研究が望ましい。

著者は本法の基礎的機構とする重クロム酸-亞砷酸の酸

化還元的行爲に關しての好適量並びに量的比率の問題を一層明らかにし、その上に立つて上記の諸問題を鮮明ならしめんと計畫し、一應の結果を得たのでここに報告することとしたのである。この種分析への参考的一助ともなれば幸いである。

II. 實 験 そ の 1

$K_2Cr_2O_7$ - $NaAsO_2$ の量的問題

(i) $K_2Cr_2O_7$ 量の變化による誘發反應の限界 今鐵鋼試料中に 0.5% Mn を含むものとし、試料を毎回 1g 宛採取するものとすれば、5mg の Mn を毎回處理することとなるを以て、 $MnSO_4$ 溶液を作りこの一定量を採り毎回 5mg の Mn を含む如くして先づ實驗を行つた。使用各溶液の濃

とを知つた。従つて實驗値はここには省略する。

(ii) $NaAsO_2$ 量の變化による誘發反應の限界 次に逆

に $K_2Cr_2O_7$ 溶液 ($\frac{N}{3}$) の量を上に求め得た最低値 20ml なる一定値に定めこれに對し $NaAsO_2$ の注加量を變化せしめ安全所要量の範圍を求めた。この際 $K_2Cr_2O_7$ ($N/3$) 20ml に對し注加すべき $NaAsO_2$ 溶液 ($N/3$) 量は 20ml 以上なるべきは當然である。Table 2 はこれに關する實驗結果であり、Fe 共存の場合は (i) と同様結果に影響はなかつた。以上の結果に見る如く $NaAsO_2$ 溶液 ($N/3$) の一定量 35ml に對し $K_2Cr_2O_7$ 溶液 ($N/3$) は 20ml の注加を要し、又逆に $K_2Cr_2O_7$ 溶液 ($N/3$) の一定量 20ml に對し $NaAsO_2$ 溶液 ($N/3$) 25ml

Table 1

No. of Experiment	Sample Taken Mn ($MnSO_4$ Standard Solution Used) mg	$NaAsO_2$ (N/3) Solution Added ml.	$K_2Cr_2O_7$ Solution (N/3) Added ml.	FeSO ₄ Solution (N/40)		Amount of Mn Found %
				Required Volume ml.	Theoretical Volume ml.	
1	4.6 ₄	35	5	2.2 ₁	3.3 ₂	66.48
2	"	"	10	3.0 ₁	"	90.53
3	"	"	15	3.2 ₉	"	98.84
4	"	"	20	3.3 ₃	"	100.16
5	"	"	25	3.3 ₃	"	100.15
6	"	"	30	3.3 ₃	"	100.16

Exp. No. 1-6..... FeSO₄ solution : N/40 × 1.018

度は Lang-Kurtz の實驗指針⁽¹⁾のそれに倣つた。但、使用 FeSO₄ 溶液は N/40、又 $NaAsO_2$ 溶液 ($\frac{N}{3}$) の注加量は一定とし毎回 35cc を使用し $K_2Cr_2O_7$ 溶液 ($\frac{N}{3}$) の量を變化せしめて酸化反應を行はせ Mn の酸化率を定めたに Table 1 の如くなる。即ち 5mg Mn の誘發酸化を行はせるためには少くとも $K_2Cr_2O_7$ (N/3) 溶液 20ml を要することを知る。

鐵共存の場合として Mn: 4.6mg に對し Fe: 1.1475g を含ませて同様に實驗し、結果を求めたが何等影響のないこ

を要することとなる。即ち、本反應に於ては 5mg の Mn に對し $K_2Cr_2O_7$ 溶液 (N/3) 20ml、 $NaAsO_2$ 溶液 (N/3) 25ml が反應誘發の最低限なることがわかる。

(iii) 鐵鋼試料についての實施 上の結果を約 0.5% Mn を含有する炭素鋼試料について實施し Table 3 の如き結果を得た。即ち $K_2Cr_2O_7$ 溶液 (N/3)、20ml、 $NaAsO_2$ 溶液 (N/3) 25ml を注加することにより完全 $Mn^{++} \rightarrow Mn^{+++}$ に反應は進行することを見る。

Table 2

No. of Experiment	Sample Taken Mn ($MnSO_4$ Standard Solution Used) mg	$K_2Cr_2O_7$ Solution (N/3) Added ml	$NaAsO_2$ Solution (N/3) Added ml	FeSO ₄ Solution		Amount of Mn Found %
				Required Volume ml	Theoretical Volume ml	
7	4.6 ₄	20	24	3.0 ₁	3.1 ₃	95.70
8	"	"	25	3.1 ₃	"	100.07
9	"	"	30	3.1 ₃	"	100.07
10	"	"	35	3.1 ₃	"	100.07
11	"	"	40	3.1 ₄	"	100.30
12	"	"	45	3.1 ₄	"	100.30

Exp. No. 7-34..... FeSO₄ solution: N/40 × 1.082

Table 3

No. of Experiment	Sample Taken g	$K_2Cr_2O_7$ Solution (N/3) Added ml	$NaAsO_2$ Solution (N/3) Added ml	FeSO ₄ Solution (N/40) Required Volume ml	Mn Found %	Mn Standard %
13	0.9963	20	25	3.1 ₀	0.46 ₃	0.46 ₃
14	0.9942	"	"	3.1 ₀	0.46 ₃	
15	0.9948	"	"	3.1 ₀	0.46 ₃	
16	0.9879	"	"	3.1 ₁	0.46 ₄	
17	1.0571	"	"	3.1 ₉	0.46	
18	1.0467	"	"	3.2 ₅	0.46 ₅	
19	1.0141	"	"	3.1 ₈	0.46 ₅	

考へた。Table 6 は試料溶解に HClO_4 單獨及び他種酸と共同に使用する場合に關連しての實驗結果である。使用酸種に關連して、誘發反應直前に於ける酸根の好適なる濃度を示すと一括次の如くである。

- (a) NaClO_4 約0.2N (〜約0.3N).
 (b) 混酸: NaClO_4 , 約0.2N + NaCl , 約0.4N + Na_2SO_4 , 約0.2N
 (c) 混酸: NaClO_4 , 約0.2N + NaCl , 約0.4N
 (d) 混酸: NaClO_4 , 約0.2N + Na_2SO_4 , 約0.2N
 (e) 混酸: NaClO_4 , 0.2N + NaNO_3 , 0.2N

過鹽素酸處理により含有 Cr は試料溶解と共に、最高 99.5% $\text{CrO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ となる⁽⁵⁾⁽⁶⁾。この際 Mn は著量の磷酸が存在せぬ限り酸化は受けない。従つて、この處理後の状態では Cr^{VI} と Mn^{II} の存在することとなり、この Cr^{VI} を利用して誘發酸化により Mn を定量し得る筈である。含有 Mn 量に對し $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - NaAsO_2 の量的關係に於て Cr^{VI} 量充分ならば、試薬としては NaAsO_2 のみを以て事足ることとなり、若し不足ならば、不足量だけを補足すれば結果を

V. 實際試料への應用

以上の結果をクロム鋼試料に應用せんとして次の指針をたて實驗を試みた。

〔試料
(Mn: 0.5%)
約 g〕

HClO_4 (1:1) 20ml に溶解、加熱白煙状態に至らしめ、
 Cr を六價に迄酸化、
 冷却後水約 50ml を加へ Na_2CO_3 にて過剰の酸を中和、
 HF (40%) 5ml を添加、
 H_3PO_4 (D1.7) 5ml を添加、水を加へ全容を約 350ml に調節す、
 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液適量を注加、⁽⁷⁾ (Cr : 10.6% 未満の場合)、
 NaAsO_2 溶液⁽⁸⁾ 25ml を分割して徐々に注加、
 (Cr : 10.6% 以上では $(5+a \times 1.89)$ ml の NaAsO_2 溶液を用ふ、但 $a = \dots \text{Cr}\%$ 、
 Diphenylamine- H_3PO_4 溶液 (1%) 3 滴を加へ、
 3~5 分間放置、
 FeSO_4 標準溶液 (N/40) にて滴定

結果算出

Table 6

No. of Experiment	Sample Taken Mn (MnCl_2 Standard Solution Used) mg	HClO_4 (9N) Added ml	Volume of Acid Radical (6N) Added			Total Concentration of Acid Radical Introduced				Amount of Mn Found	
			Cl ⁻ as NaCl ml	SO_4^{--} as Na_2SO_4 ml	NO_3^- as NaNO_3 ml	ClO_4^- N	Cl ⁻ N	SO_4^{--} (N)	NO_3^- N	mg	%
50	5.0 ₀	20	—	—	—	0.8	—	—	—	4.5 ₁	90.2 ₀
51	"	10	—	—	—	0.4	—	—	—	4.6 ₇	93.4 ₀
52	"	5	—	—	—	0.2	—	—	—	5.0 ₀	100.0 ₀
53	"	"	15	—	—	"	0.4	—	—	5.0 ₀	100.0 ₄
54	"	"	20	—	—	"	0.5	—	—	4.4 ₃	88.6 ₀
55	"	"	—	7.5	—	"	—	0.2	—	5.0 ₀	100.0 ₀
56	"	"	—	40	—	"	—	0.25	—	4.5 ₄	90.8 ₀
57	"	"	—	—	7.5	"	—	—	0.2	5.0 ₀	100.0 ₀
58	"	"	—	—	10	"	—	—	0.25	4.4 ₉	89.8 ₀
59	"	"	15	7.5	—	"	0.4	0.2	—	5.0 ₀	100.0 ₀

Total vol. of the Solution after neutralizing with Na_2CO_3 : about 225 ml.

得る事となるべく、Table 7 は Cr 鋼を基準にとりて組立てたる混合試料溶液に對し、この考へを導入して得たる實驗結果である。

これ等の結果は、Table 8 に見る如く、試料溶解に HClO_4 を用ひ何等支障のないことを示す。この事實は工業分析の立場に於て甚だ重要であると云はねば

Table 7

No. of Experiment	Sample Taken Mn (MnCl_2 Standard Solution Used) mg	Cr+++ Added Kinds of Salt	Amount as Cr Added mg	HClO_4 4.5N Added ml	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Solution (N/3) Added ml	NaAsO_2 Solution (N/3) Added ml	Amount of Mn Found	
							mg	%
60	5.0 ₀	CrCl_3	10.0	2	18	25	5.0 ₀	100.0 ₀
61	"	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	"	"	"	"	5.0 ₀	100.0 ₀
62	"	CrCl_3	50.0	3	10	"	5.0 ₀	100.0 ₀
63	"	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	"	"	"	"	5.0 ₀	100.0 ₀
64	"	CrCl_3	100.0	7	—	"	5.0 ₀	100.0 ₀
65	"	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	"	"	—	"	4.9 ₀	99.8 ₀
66	"	CrCl_3	150.0	10	—	37	4.9 ₉	99.8 ₈
67	"	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	"	"	—	"	4.9 ₉	99.8 ₈
68	"	CrCl_3	200.0	12	—	50	4.9 ₉	99.8 ₈
69	"	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	"	"	—	"	4.9 ₉	99.8 ₈
70	"	CrCl_3	300.0	15	—	75	4.9 ₉	99.8 ₈
71	"	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	"	"	—	"	4.9 ₉	99.8 ₈

Total vol. of the solution after neutralizing with Na_2CO_3 : about 340 ml.

- (5) Lundell, Hoffman, Bright, "Chemical Analysis of Iron and Steel" P. 298, (1931) New York.
 (6) H. H. Willard, R. C. Gibson, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 3(1931), 88.

- (7) $(20 - a \times 1.89)$ ml により注加適量を算出す。但、 a は試料中 Cr%。又使用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液の濃度は、鹽 15g を溶液 1L 中に含ませたものである。
 (8) 15g, As_2O_3 10g, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の濃溶液に溶解し、後 1L に稀釋して作る。

ならぬ。例へば W 及び Si の定量に HClO_4 を應用することとは⁽⁹⁾迅速分析の立場に於て必要であるが、その濾液について Mn の定量は直ちに可能なるを知るのである。

果の得られることを確めた。

(4) 本研究に關し御指導を賜つた石丸教授に深謝する。又本研究は昭和20年研究室が藤來製造所に疎開中に實施し

Table 8 (30)

No. of Experiment	Kinds of Sample	Sample Taken g	Acid Used to dissolve the Sample		$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Solution (N/3) Added ml	Na_2AsO_3 Solution (N/3) Added ml	Mn	
			Kinds	ml			Found %	Standard %
72	Chromium Steel (Cr:1.7%)	1.0088	$\text{HClO}_4(4.5\text{N})$	20	16.8	25	0.46 ₅	0.46 ₃
73		1.0012	"	"	"	"	0.46 ₅	
74		1.0043	"	"	"	"	0.46 ₆	
75		1.0002	"	"	"	"	0.46 ₄	
76		1.0050	"	"	"	"	0.46 ₆	
77	18-8 Stainless-Steel	1.0006	$\text{HClO}_4(4.5\text{N})$	20		39	0.48 ₁	0.47 ₃
78		1.0012	$\text{HNO}_3(6\text{N})$	5		"	0.48 ₁	
79		1.0005	"	"		"	0.48 ₀	
80		0.9993	"	"		"	0.48 ₀	
81		0.9998	"	"		"	0.48 ₀	

VI. 總 括

(1) Lang-Kurtz誘發酸化Mn定量法について應用酸種並びにそれ等酸根の好適なる濃度の範圍を決定した。試料溶解に當り HClO_4 の使用は何等の影響なく、 HNO_3 ともその量に制限を置けば、用ひて良好なる結果を見る。

(2) 誘發反應に與かる $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - Na_2AsO_3 の量的關係を明らかにした。

(3) 實際試料として炭素鋼並びにクロム鋼を採り、好結

たもので野村元所長並びに岡本元課長の厚意に感謝の意を表する。

(9) A. Clauberg, P. Behmenberg. Z. anal. Chem., - 104(1936), 245.

(10) 表中、實驗77~81. は HClO_4 と HNO_3 との混酸を試料溶解に用ひた。この實驗に HNO_3 を使用することは、その量に好適を得れば、差支ないことは前に述べたところである。

銅の定量に關する研究(第1報) 輕合金中の銅及び鐵の定量

鈴木 正 巳*

Masami Suzuki : Studies on the Determination of Copper. (I) Determination of Cu and Fe in Light-Alloys.

A rapid method for determination of Cu and Fe in the duralmin type-light alloys is the analytical procedures using liquid zinc amalgam.

The analytical mechanism adopted are as follows:

Dissolving the sample in H_2SO_4 and HClO_4 , Cu and Fe are determined in the aliquot portion of the solution respectively. As for Cu, the solution is treated with an excessive amount of Ti^{+++} solution prepared by the liquid Zn-Hg, the deposited Cu is removed by the addition of metallic Hg, and then, titrating the residual amount of Ti^{+++} with KMnO_4 solution, Cu is calculated indirectly. And for Fe, the solution is reduced with liquid Zn-Hg in the usual way, where by Cu is dissolved in the liquid amalgam used and Fe is changed into Fe^{++} state, the Fe^{++} thus formed is titrated directly with KMnO_4 solution.

Extensive experience with this method in comparison with others has shown it to be unquestionably the more accurate and most speedy.

(Received August 30, 1948)

I. 緒 言

輕合金中銅並びに鐵の定量方法として最も廣く採擇されてゐるものは、前者に沃化物還元法、後者に硫化水素還元-過マンガン酸カリ滴定法と見て大差はなからう。更に前者

は一旦分離せる CuS を處理し、後者は CuS 分離後の濾液について操作するを普通とする。ここに液狀アマルガム法を應用すれば、如上の分離操作を要せず、一層簡單なる操作のもとに、一層迅速に結果の得らるゝことを想ひ本研究に着手した。採擇せる分析機構を次の如く要約し得る。

* 名古屋大學工學部工業分析化學教室