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年研究室が瀧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

即ち、試料溶液の適量を 2 回とり、それぞれについて(1)及び(2)の操作を探れば、鐵を直接に、銅を間接に定量しうることとなる。

II. 試薬及び装置

實驗に使用した試薬は次の通りである。

硫酸チタン溶液：市販化學用純品約 40g をピロ硫酸カリ 100g と共に熔融し、粉碎して $\text{H}_2\text{SO}_4 7\text{N}$ に溶解、水で倍量に稀釋し、 30° 以下に暫く温めたる後、不溶解物を濾過する。標定は Zn-Hg-KMnO₄ 法による。濃度はチタンにつき約 N/10、遊離硫酸につき約 3.5N。

過マンガン酸カリ標準溶液：普通の如く、調製及び標定を行った。

過鹽素酸：片山化學藥品店製保證付(60%)

金屬水銀：充分なる通氣處理及び硝酸-硝酸水銀洗滌を 4 回以上なしたるものを使用した。

金屬亞鉛：化學用純品(無砒素)亞鉛アマルガム：飽和亞鉛アマルガム中の亞鉛の減少著しきたため、常に固體アマルガムと接觸保存し飽和せるものを使用した。

裝置 普通型還元器を使用し得るも Fig. 1 の如きアマルガム受器 2 個を具備する還元器を使用すれば一層便利で

(Cu)

操作 I

普通の如く、還元器を組立て
 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 一定量(25cc)をとる
 Na_2SO_4 (又は K_2SO_4) 5% 5cc 添加。
 H_2SO_4 酸度約 2N、全容約 50cc (又は 100cc) に調節。
 CO_2 氣中に、普通の如く還元後、アマルガムを 3 段に切る。
 Hg の適量(例へば 100g)を加へ、振盪(3~5 分) Hg をきり、直ちに KMnO_4 (N/10) 滴定に移る、所要量を Acc とす。

操作 II

普通の如く還元器を組立て、
 操作 I の如く、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 及び Na_2SO_4 の同量を加う。
 酸度、全容を同一にして還元し、アマルガムを分離す。
 試料溶液適量を注加、1~2 分振盪 Hg の同量を加へ、前の場合の如く處理し、 Hg 除去後、直ちに KMnO_4 (N/10) 滴定に移る。
 所要量を Bcc とす

(Fe)

操作 III

①第 II 操作後の溶液に再び Zn-Hg を加へて還元し、 KMnO_4 (N/10) 滴定を行い、(所要量を Ccc) 添加 Ti に相當する KMnO_4 の量(Dcc)を差引けば Fe に相當する KMnO_4 量となる。
 ②原試料の一定量を Zn-Hg にて處理し、直ちに KMnO_4 (N/10) 滴定に移るも差支へない。

結果の算出は次式による、但し式中 N.f. は標準溶液のノルマル係數

$(A-B) \times N.f. \times 0.003179 = \text{Cug.}$; $(C-D) \times N.f. \times 0.005584 = \text{Feg.}$ 低酸化状態のイオンと反應して生ずる金屬銅の分離について吉田氏⁽³⁾は(1)加熱して凝結し濾過する法、(2)エーテルを加へて、沈澱をエーテル層に移し、濾過して除去する法を行った。然るに新たに生成せる金屬銅を金屬水銀と振盪すれば、容易に銅をアマルガムとして除

ある。

即ち一方を Zn-Hg、他方を Cu-Hg 除去に用ふる。

III. 實驗

(1) 共存する銅及び鐵の定量・本機構應用の基礎的實驗として、組立溶液について検討を試みた。

Fig. 1

試料溶液は硫酸鹽として用い、各溶液の濃度は、銅に對してはオキシシ重量法⁽¹⁾により、鐵に對しては Zn-Hg-KMnO₄ 法⁽²⁾により定めた。

實驗指針

去することが出来る。勿論銅量によりそのアマルガム化に要する時間に差異はあるが、50mg 以下の存在に於ては 5 分以内の振盪で充分であつた。尙水銀の 2 段注加を行へば一層好適なるは言ふまでもない。

又 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ を CO_2 氣中で金屬 Hg と振盪する場合、水銀の影響を見るに Table 1 の如くチタン溶液の力價は表面上増大せる如くであつた。従つて實驗に際しては、溶液の狀態並びに操作に即應する白試験値を加味することが望ましい。尙滴定に際し、銅アマルガムの少量が底に残留す

(1) R. Berg, Z. anal. Chem., 70 (1927), 341.

(2) 中園, 日本化學會誌, 42(1921), 526.

(3) 吉田, 日本化學會誌, 59 (1938), 49.

る場合も、普通常量分析の範囲に於て結果に差異は認められなかつた。

Table 1

Ti(SO ₄) ₂ Taken cc	Required Vol. of KMnO ₄ Soln. (N/10)	
	After the reduction with liq. Zn-Hg cc	After the reduction with Zn-Hg followed by the treatment with Hg. (for 5 min) cc
25.01	28.88	28.97 28.96 28.97

Hg used : about 100g.

この指針による実験結果を Table 2 に示す。

KMnO₄ 溶液所要量に徴し、採取量は銅、鉄共に 100mg 以下で、銅は出来得れば 50~70mg が好適である。又最低 5mg 程度ならば、この方法は採用しうる結果を與へる。本実験を行うに當つて特に注意した事項をあげると次の通

Table 2

No. of Exp.	Sample Taken		Acidity (H ₂ SO ₄) of Solution	Req. Vol. of KMnO ₄ Soln. (N/10)		Exp. Value Found		Difference	
	Cu mg	Fe mg		for Cu (A-B)cc	for Fe (C-D)cc	Cu mg	Fe mg	Cu mg	Fe mg
1	3.3	53.5	2N	0.97	8.72	3.4	53.3	+0.1	-0.2
2	"	"	"	1.02	8.77	3.6	53.6	+0.3	+0.1
3	"	"	"	0.99	8.81	3.5	53.9	+0.2	+0.4
4	5.2	98.1	"	1.44	16.20	5.0	98.0	-0.2	-0.1
5	"	"	"	1.48	16.16	5.1	97.8	-0.1	-0.3
6	"	"	"	1.35	16.19	4.7	98.0	-0.5	-0.1
7	9.9	50.0	3N	2.77	8.30	9.5	49.9	-0.4	-0.1
8	"	"	"	2.91	8.23	9.9	49.4	±0.0	-0.6
9	"	"	"	2.81	8.35	9.6	50.1	-0.3	+0.1
10	64.9	9.8	"	18.94	1.65	64.6	9.9	-0.3	+0.1
11	"	"	"	19.01	1.65	64.9	9.9	±0.0	+0.1
12	"	"	"	19.02	1.64	64.9	9.8	±0.0	±0.0
13	97.8	4.9	"	28.41	0.84	97.9	5.1	+0.1	+0.2
14	"	"	"	28.33	0.80	97.6	4.8	-0.2	-0.1
15	"	"	"	28.48	0.84	98.1	5.1	+0.3	+0.2

Normality of KMnO₄ soln. : 1~3, N/10×1.0948 ; 4~6 and 13~15, N/10×1.0834 ; 7~12, N/10×1.0741

Table 3

No. of Exp.	Ti (SO ₄) ₂ Soln. Taken cc	Acidity of the Free HClO ₄ (Total Vol. 100cc)	Req. Vol. of N/10 KMnO ₄ Soln. (f : 1.0565)	Difference cc	Remarks
16	25	0	20.63	20.64	ppt. appeared
17	"	0	20.65		
18	"	0.2	20.65	+ 0.01	
19	"	0.3	20.61	- 0.03	
20	"	0.5	20.58	- 0.06	
21	"	1.0	20.49	- 0.15	
22	"	1.5	20.21	- 0.43	

(3) 輕合金の分析 以上の諸注意を考慮に入れ、この方法をデュラルミン中銅並びに鐵の定量に應用した。

實驗指針

Table 4~7 に實際試料の分析結果を示す。但し、Cu 簡單である。

及び Fe 値は、別個に秤取せる試料につき得たるもので

(3) HClO_4 も量的制限を設けるならば、試料溶解に當り HNO_3 に代用可能である。

Table 4

No. of Exp.	Kinds of Material	Sample Taken g	Req. Vol. of N/10 KMnO_4 Soln. (N/10 $\times 1.056_0$)		Req. Vol. Corresponds to Cu (A-B) cc	Cu Value	
			A _{cc}	B _{cc}		Exp. Value Found by this Method %	Exp. Value Found by Iodide Method %
23	Duralmin I (チ221)	0.5056	28.97	22.88	6.09	4.08 ₅	4.11 ₅
24		0.5099	28.97	22.86	6.11	4.06 ₄	
25		0.4969	28.97	22.91	6.06	4.13 ₀	
26		0.4995	28.97	22.91	6.06	4.11 ₅	
27		0.4933	28.97	22.90	6.07	4.17 ₄	

Table 5

No. of Exp.	Kinds of Material	Sample Taken g	Req. Vol. of KMnO_4 Soln. (N/10 $\times 1.056_0$)		Req. Vol. Corresponds to Cu (A-B) cc	Cu Value	
			A _{cc}	B _{cc}		Exp. Value Found by this Method %	Exp. Value Found by Iodide Method %
28	Duralmin II (チ222)	0.4759	20.78	14.63	6.15	4.34 ₀	4.28 ₉
29		0.4951	20.80	14.45	6.33	4.29 ₄	
30		0.5186	20.78	14.24	6.54	4.23 ₅	
31		0.4970	20.80	14.45	6.35	4.29 ₁	
32		0.4979	20.80	14.45	6.35	4.28 ₃	

Table 6

No. of Exp.	Kinds of Material	Sample Taken g	Req. Vol. of KMnO_4 Soln. (N/30 $\times 0.982_4$)			Fe Value		Remarks
			Req. Vol. cc	Correction cc	True Req. Vol. cc	Exp. Value Found by this Method %	Exp. Value Found by $\text{H}_2\text{S-KMnO}_4$ Method %	
33	Duralmin I (チ221)	2.9484	2.75	- 0.08	2.67	0.41 ₄	0.42 ₇	After dissolving the sample, the solution thus obtained was diluted to 250cc, and 100 cc of this soln. was used for the analysis
34		2.8526	2.74	- 0.08	2.66	0.42 ₆		
35		2.9069	2.79	- 0.08	2.71	0.42 ₆		
36		2.8965	2.78	- 0.08	2.70	0.42 ₆		
37		2.8139	2.71	- 0.08	2.63	0.42 ₇		

Table 7

No. of Exp.	Kinds of Material	Sample Taken g	Req. Vol. of KMnO_4 Soln. (N/10 $\times 1.082_7$)			Fe Value		Remarks
			Req. Vol. cc	Correction cc	True Req. Vol. cc	Exp. Value Found by this Method %	Exp. Value Found by $\text{H}_2\text{S-KMnO}_4$ Method %	
38	Duralmin II (チ222)	2.9823	0.94	- 0.04	0.90	0.45 ₆	0.45 ₁	After dissolving the sample, the solution thus obtained was diluted to 250cc and 100cc of this soln. was used for the analysis
39		2.9823	0.92	- 0.04	0.88	0.44 ₆		
40		2.8097	0.87	- 0.04	0.83	0.44 ₇		
41		2.8802	0.88	- 0.04	0.84	0.44 ₁		
42		2.8702	0.89	- 0.04	0.85	0.44 ₃		

Table 8 Constituents of the Sample.

	Mn%	Mg%	Si%
Duralmin I (チ221)	0.51	0.48	0.46
Duralmin II (チ222)	0.58	1.31	0.18

IV. 總 括

(1) Fe に対して液状アマルガムによる直接還元, Cu に対して Ti^{+++} による還元を用いる示差滴定を機構とする本定量法による結果は満足である。

(2) 従来法に比し迅速に兩成分を定量しうる外、操作が

(4) Cu-Hg 除去處理に際し、Hg の Ti^{+++} 液の力價に與うる影響を求めた。

(5) 銅及び鐵以外に3價チタンに影響するイオンを含まざる試料はすべてこの定量法を應用しうる。

終りに著者は本研究に關し、石丸三郎教授の懇切なる御指導を深謝する。

(5) "A.S.T.M. Methods of Chemical Analysis of Metals" (1939), P. 95.

(6) "A.S.T.M. Methods of Chemical Analysis of Metals" (1939), P. 100.