態から復極型腐蝕を生ずるまでの過度状態と思はれる。

(iii) 第二の部分は恐らく復極型腐蝕機構によるものであるが硫酸では30%以上、磷酸及び錯酸では40%以上の腐蝕は単純な復極型腐蝕ではないようである。

(iv) 第三の部分は鹽酸では水素発生型腐蝕となり、硫酸では SO_4^{2-} の分解が起り、磷酸では醋鹽を生ずる。いずれも腐蝕増加作用があり、腐蝕機構は簡單でない。醋酸中の腐蝕増加は何によるか不明である。

(v) 硝酸中でも第一部分は他の酸と同様に約0.01~3%で見られるがそれ以後は他の酸よりかなり複雑で簡単に論じられない。また濃硝酸中では不動態現象もある。

(vi) アルカリ溶液中では0.5%NaOHで腐蝕の極大があり、腐蝕は溶解酸素によつて著しい影響を受けるようである。

(vii) 鹽類溶液の中腐蝕性の最も強いのは貴金屬イオン、 Hg^{++} , Cu^{++} , Ag^{++} 等を含むものであり、また硫黄を含むものも比較的腐蝕性が強い。次に溶液が酸性を呈するもの、鹽酸性を呈するもの、次が中性の強電解質溶液、中性の酸化劑溶液の順序になつて居り、豫期される所である。

以上の様にして各種の腐蝕劑に對する錫の腐蝕性は概ね分類された。従つて次には各個の場合についての腐蝕機構を詳細に調べて行くべき段階に來た。これらについては現在研究中で錫合金については豫備的研究と共に漸次推進してゆくつもりである。

終りに第1報以來本研究を援助された立田愛子、鈴木幸子及び綿引君子の三嬢並びに研究費を援助された學術振興會第五(腐蝕防止)小委員會に深く深謝する。

鐵鋼中の窒素の簡易迅速定量法(第2報)

フェノール及び次亜鹽素酸による比色定量法(その1)

柿 田 八 千 代*

Yachiyo Kakita : Rapid Determination of Nitrogen in Iron and Steel. Part II. Studies on the Colorimetric Determination with Phenol and Hypochlorous Acid(I).

A suitable condition for the blue coloration of ammonia in alkali solution with phenol and hypochlorite was studied by using Pulfrich's photometer. Applying this coloration, a colorimetric determination of nitrogen in iron and steels has been studied after iron and other metals were separated by using sodium hydroxide, and accurate results for several kinds of steels were obtained. The time required for this analysis is about 26-52 minutes.

(Received January 21, 1949)

I. 緒 言

前報においてフェノール及びクロラミンによるアンモニアの青色の呈色を用ひ、ウケナ比色計による窒素の迅速定量法を報告した。この方法は幾分鋭敏度が低いためと色調に黄色をおびるため比色がやや行ひにくい欠點があつた。本報においては、アルカリ性溶液におけるフェノール溶液及び次亜鹽素酸溶液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾によるアンモニアの青色の呈色を用ひ、プルフリッヒ光度計及びウケナ比色計による窒素の定量を行つた。鐵その他の金屬との分離は前報⁽⁴⁾と同様に苛性ソーダを使用した。これ等の結果を報告する。

II. 基礎實驗

弱アルカリ性溶液において NH_3 のフェノール及び次亜

鹽素酸による青色の呈色は既に數多く報告せられてゐる⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。著者はこの方法につきプルフリッヒ光度計を使用して檢計を行ひ、適當な條件を定めた。 NH_4Cl 溶液をとりフェノール溶液及び次亜鹽素酸溶液を加へ全量25ccとして湯浴中に浸し、加熱し發色せしめる。次に水で冷却後プルフリッヒ光度計を用ひ吸光係數を測定する。

1. 試藥

NH_4Cl 溶液: NH_4Cl 0.0832g を水に溶解して1Lとする。本溶液 1cc は 0.01mg の N を含有する。

フェノール溶液: 精製フェノール 25g を 40% NaOH 50cc に溶解し、水にて稀釋して 100cc にする。

次亜鹽素酸溶液: 強力晒粉 50g を温水 500cc に溶解し、これに K_2CO_3 50g を冷水 200cc に溶解したものを加へ Ca を沈澱せしめ、濾過して後 1L とする。

2. 使用する濾光板の決定

實驗に使用する濾光板を決定するために各濾光板につき透光率を求める。N 0.03mg (NH_4Cl 溶液 3cc) をとりフェノール溶液 3cc、次亜鹽素酸溶液 10cc を加へ全量 25cc となし、70° にて約 10 分間加熱して發色せしめ、これを光度

*東北大學金屬材料研究所

- (1) A.L. Bernoulli, Hevr. Chem. Acta., **9**(1926)834.
- (2) D.D. Van Slyk, A. Hiller, J. Biol. Chem., **102** (1933)499.
- (3) H. Borsook, J. Biol. Chem., **110** (1935)481.
- (4) 柿田, 本誌, **9**, No. 11(1947)35.

計の 3cm の液槽に入れ光源は白熱電燈を用ひて透光率を測定する。得た結果を Table 1 に示す。

Table 1

Filter	Wave Length m μ	Transmittance %
S ₁₃	434	68.5
S ₁₇	463	66.9
S ₅₀	494	63.6
S ₅₃	530	48.0
S ₅₇	572	35.0
S ₆₁	619	27.0
S ₆₆	666	40.0
S ₇₂	729	85.0
S ₇₅	750	90.0

Table 1 に示すやうに S₆₁ 赤色濾光板が最も透光率が少いため、この濾光板を使用して実験を行ふ。

3. アルカリ濃度と色調との関係

N 0.02mg, フェノール溶液 1cc, 次亜塩素酸溶液 5cc を加へ全量 25cc にて、70° に約 10 分間加熱して発色せしめ、色調を肉眼的に観察した後、吸光係数を測定した。得た結果を Table 2 に示す。以下吸光係数は 2 回測定の平均値を示す。

Table 2

IN H ₂ SO ₄ cc	Extinction Coefficient	Coloration
0	0.224	Blue
1	0.291	Green-Blue
2	0.340	Blue-Green
3	0.289	Green
4	0.154	Green-Yellow

Table 2 に示

すやうに、1N

H₂SO₄を加へ

アルカリを弱

めることによ

り色調は黄色

をおびること

がみとめられ

る。なほ 1N H₂SO₄の代りに 1N HCl を加へた結果も同様な色調を示す。吸光係数は青緑色を示す部分が最大である。これは青と黄の中間の色であり、僅かのアルカリの濃度の差により色調が変化しやすいため迅速法には不便である。なお吸光係数の大きいことは濾光板の赤色の性質上、この部分がよく吸収されるものとも考へられる。この部分の色は青色の部分より安定である。青色の部分は更に強いアルカリ性にも色調の變化なく肉眼的に比色しやすいことも考へ、この色調の部分を用ひることとする。

4. フェノール溶液の量

N 0.02mg, 次亜塩素酸溶液 5cc, 全量 25cc にて、フェノール溶液の量を變化して実験を行った。結果を Table 3 に示す。

Table 3

Phenol Sol. cc	Extinction Coefficient	Coloration
1	0.240	Blue
2	0.315	"
3	0.341	"
4	0.340	"

Table 3 に示す

やうにフェノール

溶液 3cc 以上

加へた時一定の

色を示す。なお

色調はいずれも

殆んど同様な青

色であるが、フェノール溶液の多い時幾分紫色をおびる傾向がある。また空実験値はフェノール溶液 2cc 及び 4cc の

時いずれも 0.020 を示している。以上の結果よりフェノール溶液 3cc を使用する。

5. 次亜塩素酸溶液の量

N 0.02mg, フェノール溶液 3cc, 全量 25cc にて次亜塩

Table 4

Hypochlorite Sol. cc	Extinction Coefficient	Coloration
5	0.340	Blue
7.5	0.391	"
10	0.441	"
15	0.402	"
20	0.386	"

素酸の量を變

化して実験を

行つた。結果を

Table 4 に示

す。

Table 4 に示

すやうに 10cc

を加へた時最も強い呈色を示す。

6. 加熱温度及び加熱時間

Table 5

Temp. of Heating °C	Time of Heating min	Extinction Coefficient
70	1	0.320
"	3	0.371
"	5	0.420
"	7	0.424
"	10	0.424
"	12	0.422
"	15	0.410
"	17	0.409
"	20	0.391
80	1	0.409
"	3	0.400
"	5	0.407
"	7	0.406
"	10	0.384
"	13	0.371
60	5	0.311
"	10	0.341
"	15	0.365
"	20	0.390
"	25	0.371
"	30	0.370
"	40	0.370
"	60	0.368

N 0.02mg, フ

エノール溶液 3

cc, 次亜塩素酸

溶液 10cc, 全量

25cc にて実験

を行ひ、加熱温

度をそれぞれ

70°, 80° 及び 60°

とし、種々な

時間の加熱を

試みた。結果を

Table 5 に示

す。

Table 5 に示

すやうに 70° に

て 7~12 分加熱

した時、最も充

分に発色する。

60° 及び 80° に

ては、いずれも

低い値を示している。

7. 発色後の色の安定度

N 0.02mg, フェノール溶液 3cc, 次亜塩素酸溶液 10cc,

Table 6

Time of Cooling min.	Extinction Coefficient
2	0.442
5	0.443
10	0.442
15	0.442
20	0.442
30	0.442
40	0.440
50	0.431
60	0.425

全量 25cc にて 70° に 10 分

間加熱して発色せしめ、直

ちに水にて冷却して後、吸

光係数を測定した。結果を

Table 6 に示す。

Table 6 に示すやうに、

発色後 30 分間は安定であ

り、その後徐々に褪色す

る。

8. N 量と吸光係数との関

係

N 量を種々に變化して呈色が定量的に行はれるかどうか

実験を試みた。フェノール溶液 3cc, 次亜塩素酸溶液 10cc,

全量 25cc, 70° にて10分間加熱, 冷却して吸光係数を測定した. 結果を Table 7, Table 8 及び Fig. 1 に示す.

Table 7

N mg	Extinction Coefficient Found	Extinction Coefficient
0.010	0.271	0.231
0.015	0.382	0.342
0.020	0.442	0.402
0.025	0.536	0.496
0.030	0.613	0.573

(Use 3cm Cell, Blank Test 0.040)

Table 8

N mg	Extinction Coefficient Found	Extinction Coefficient
0.002	0.142	0.072
0.004	0.211	0.141
0.006	0.279	0.209
0.008	0.351	0.281
0.010	0.416	0.346
0.012	0.481	0.411

(Use 5cm Cell, Blank Test 0.070)

Fig. 1 I Use 3cm Cell
II Use 5cm Cell

Fig. 1 に示すやうにいずれも直線をなし定量的に發色することを示している.

9. 實驗操作

以上の實驗結果からフェノール及び次亜鹽素酸による N の比色定量操作を次のように決定した. すなはち NH_4Cl 溶液

をとり中和後, フェノール溶液 3cc, 次亜鹽素酸溶液 10cc, 全量 25cc とし, 湯浴中に浸し, 溶液の温度が 70° になつてから, 70° に約 10 分間保ち, 次に水で冷却し, 發色後 30 分以内に, ブルフリッヒ光度計を使用して比色を行ふ. 光源には白熱電燈を使用し, S_{61} 赤色濾光板を使用する. 液槽は N 量の多少に應じて適當なものを用ひる.

10. 他種金屬の影響

アルミニウム, タングステン, ヴァナデウム, モリブデン, 亜鉛の添加を行つた. N 0.02mg, フェノール溶液 3cc, 次亜鹽素酸溶液 10cc, 全量 25cc にてアルミニウム(硫酸アルミニウム), タングステン(タングステン酸ソーダ), ヴァナデウム(ヴァナヂン酸ソーダ), モリブデン(モリブデン酸ソーダ), 亜鉛(酸化亜鉛の苛性ソーダ溶液を中和したもの)を, それぞれ加へ 70° にて 10 分間加温して發色せしめ吸光係数を測定し, 結果を Table 9 に示す. なほ添加金屬中にも N を含有するため空實驗を行つた. またヴァナゲン酸アンモンの黄色は加熱中に無色に変化するため測定を妨害しない.

Table 9 に示すやうに, 鋼中に含まれ, 且アルカリにより分離出来ないこれ等の全屬の添加は N の發色に何等影響

Table 9

Metal Added	Amount of Metal Added mg	Extinction Coefficient Found	Blank Test	Extinction Coefficient
—	—	0.440	0.040	0.400
Al	1	0.531	0.135	0.396
	2	0.634	0.240	0.394
W	2	0.459	0.060	0.399
	5	0.474	0.081	0.393
V	1	0.539	0.140	0.399
	2	0.592	0.192	0.400
Mo	1	0.471	0.071	0.400
	2	0.511	0.112	0.399
Zn	1	0.529	0.131	0.398
	2	0.625	0.228	0.397

をあたへない. 次に銅, マンガン, クローム, コバルト, ニッケル, チタン, 珪素等アルカリにより殆んど分離出来る金屬につき, アルカリ分離を行つた後に, なほ溶液に残ると思はれる微量のものにつき實驗を行つた. すなはち銅(硫酸銅), マンガン(硫酸マンガン), クローム(硫酸クローム), コバルト(硫酸コバルト), ニッケル(硫酸ニッケル), チタン(硫酸チタン), 珪酸(珪酸ソーダ)をそれぞれとり, 硫酸酸性にて 3% H_2O_2 5cc を加へて酸化した後煮沸して過剰の H_2O_2 を分解し, NaOH にて微アルカリ性となした後全量 50cc とする. 上澄液 5cc をとり, これに N 0.02mg を加へ以下前實驗と同様にして發色せしめ測定を行つた. これ等の金屬中クロームは H_2O_2 酸化により一部分クローム酸になり, チタンは過酸化チタンとなり, いづれも苛性ソーダ分離が不可能のため, H_2O_2 を加熱分解した後, 濃鹽酸約 1cc を加へ煮沸してクローム酸又はチタンの過酸化チタンを分解した後苛性ソーダ分離を行ふ. 結果を Table 10 に示す.

Table 10

Metal Added	Amount of Metal Added mg	Extinction Coefficient Found	Blank Test	Extinction Coefficient
Cu	0.2	0.426	0.031	0.395
		0.428	0.032	0.396
Mn	0.2	0.829	0.441	0.388
		0.838	0.440	0.398
Cr	0.2	0.641	0.243	0.398
		0.647	0.250	0.397
Co	0.2	0.834	0.436	0.398
		0.834	0.437	0.397
Ni	0.2	0.655	0.258	0.397
		0.658	0.259	0.399
Ti	0.1	0.510	0.116	0.394
		0.514	0.117	0.397
Si	0.1	0.552	0.152	0.400
		0.553	0.154	0.399

Table 10 に示すやうに, これ等の金屬は NaOH により N の發色に影響を及ぼさない程度に分離され, その濾液を用ひれば何等影響をみとめない.

III. 鐵鋼中の窒素の迅速定量法

以上の基礎實驗及び前報に報告した苛性ソーダによる分離法を用ひ鐵鋼中の窒素の定量を試みた.

1. 分析操作

試料 0.1~0.5g を $6\text{NH}_2\text{SO}_4$ 10cc に加熱溶解し、少量の水にて稀釋後、3% H_2O_2 約 5cc (30% 1cc) を少量づつ加へて酸化し、次に加熱煮沸して過剰の H_2O_2 を除去する。水にて稀釋後 6N NaOH にて中和し、リトマス試験紙にて微に青色を呈し始めるに至らしめる。これを 50cc とし静置する(又は遠心分離)。上澄液 5cc をビベットにてとり、これにフェノール溶液 3cc、次亜鹽素酸溶液 10cc を加へ全量 25cc とし、湯浴中にて 70° にて約 10 分間加温し發色せしめる(溶液が 70° になつてから 70° に 10 分間保つ)。次に水にて冷却後、20 分間以内に比色を行ふ。空實驗は必ず行ひ、これをさしひく

2. 試薬

基礎實驗の時と同様のものを用ひる。

3. 比色の方法

プルフリッヒ光度計使用：標準 NH_4Cl 溶液 (0.01mg N in 1cc- NH_4Cl 0.0382g を水に溶解し 1L とする) を一定の差にて種々とり、(例へば 1cc, 1.5cc, 2.0cc, 2.5cc, 3.0cc 等) フェノール溶液 3cc、次亜鹽素酸溶液 10cc を加へ全量 25cc とし、 70° にて約 10 分間加熱して發色せしめる。冷却して 20 分間以内にプルフリッヒ光度計を用ひて吸光係数を測定する。使用する濾光板は S_{61} ($619\text{m}\mu$)、液槽は 2 cm, 3cm または 5cm を用ひる。なお NH_4Cl 溶液を加へず試薬のみにて空實驗を行ひ、空實驗値を求める。先に測定した吸光係数より空實驗値をひき、これより吸光係数と N 量との關係圖表を作製する。試料につき測定した吸光係数から試料と同様に操作して得た空實驗値をひいて得た吸光係数より上の圖表を用ひて N 量を求める。

ウケナ比色計使用：

永久標準液

2% クローム明礬溶液 10cc
0.002% メチレン青溶液 1cc
0.002% クリスタル紫溶液 1cc

いずれも水溶液で各々別々に保存し使用の際上の割合にビベットを用ひて混合する。この混合液 1cc は N 0.005mg in 25cc に相當する。ウケナ比色計の比色管に、この混合液を一定の差にて種々の量にとり、(例へば 1cc, 2cc, 6cc, 7cc) 全量 25cc とし、これを發色した試料液と比色する。

〔註〕 1. この N 定量法は試薬の空實驗値の少いものを用ひることが出来ればよい結果が得られるが、現在使用出来る試薬はいずれも空實驗値が大きく、N 量の低い試料の定量を行ふことが困難である。殊に過酸化水素水の空實驗値が大である。なおこの實驗にて 30% H_2O_2 が入手出来なかつたため 3% のものを使用した。なるべく 30% のものを用ひることが望ましい。空實驗値の少い試薬を用ひれば 50 cc 中より 10cc をとり發色し比色することも出来るし、また光度計の 5cm 液槽を使用することも出来る。そしてこれ等により更に低い N の定量が可能である。2. 試料より NaOH にて鐵等を洗滌せしめる時遠心分離器を使用すれば分析所要時間を短縮出来る。

4. 分析所要時間

上の方法によつて分析を行ふのに要する時間は Table 11 に示す通りである。

Table 11

Procedure	Time (min)
Sampling, Dissolving	3-10
Oxidation	1
Cooling	1
Neutralization	1
Standing	5-20
Separation of Solution and Addition of Reagent	1-2
Heating, Coloration	12-15
Cooling	1
Colorimetry, Calculation	1
Total	26-52

5. 分析結果

上述の方法によつて數種の試料について分析を行つた結果を Table 12 に示す。

Table 12

Sample	Distillation Method N%	Rapid Method N%		Sample Taken g
		Use Pulfrich's Photometer	Use Ukena's Colorimeter	
Steel A	0.048	0.051	0.06	0.2500
Steel B	0.059	0.059	0.06	0.2500
Steel C	0.058	0.056	0.06	0.2500
Nitrideu Steel	0.234	0.244	0.25	0.1000

Table 12 に示すやうにこの迅速法による結果は、蒸溜後、滴定を行ふ精密法に比し、光度計を使用した時はよく一致した結果を示してゐる。またウケナ比色計を用ひた時は精密度はおちるが簡単に行ひ得る。またこの青色は肉眼的には非常に觀察しやすいやうに思はれる。いずれも迅速法として使用出来るものと思はれる。

IV. 總括

(1) アンモニアのフェノール及び次亜鹽素酸による青色の呈色について基礎實驗を行ひ、アルカリ濃度と色調との關係、必要な試薬量を研究し、全量 25cc につきフェノール溶液 3cc、次亜鹽素酸溶液 10cc が必要である。

(2) 發色に必要な加熱は 70° にて 7~12 分である。またこの色は室温に於て 30 分間安定である。

(3) 窒素量と吸光係数との關係は直線關係を示し、定量的に發色することを示してゐる。

(4) 他種金屬の發色に及ぼす影響を試みアルミニウム、タングステン、ヴァナヂウム、モリブデン、亜鉛は影響なく、銅、マンガン、クローム、コバルト、ニッケル、チタン、元素はアルカリ分離法により除去され、發色に影響をあたへない。

(5) 鐵鋼中の窒素の定量に以上の結果を應用し、その分

析操作を記述した。

(6) 二、三の試料について分析を行つた結果及び分析所要時間を報告した。

終りに終始御懇切な御指導を賜つた後藤秀弘先生に厚く感謝致します。

鐵鋼中の窒素の簡易迅速定量法(第3報) フェノール及び次亜鹽素酸による比色定量法(その2)

柿 田 八 千 代*

Yachiyo Kakita Rapid Determination of Nitrogen in Iron and Steel.
Part III. Studies on the Colorimetric Determination with Phenol and Hypochlorous Acid (II). The blue color of ammonia in alkalis solution with phenol and hypochlorite gives the maximum coloration in the concentration of 0.3N sodium hydroxide solution. This color reaction was applied to the determination of nitrogen in iron and steels, and accurate results were obtained.

(Received January 21, 1949)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾においてアルカリ性溶液におけるフェノール及び次亜鹽素酸によるアンモニアの青色の呈色につき、そのアルカリ濃度により色調及び強さに差異のあることを簡単に述べ、色の強さが幾分弱くとも色調が緑色をおびぬ青色の部分について實驗を行つた。本報においては色の最も強い部分、すなはち緑青色の部分につき實驗を試み、それを用ひて二、三の試料につき分析を行つた結果を報告する。なほ、この方法は非常に鋭敏度は高いが、アルカリ濃度により變化しやすいので、アルカリの強さをいつも一定にしなければならぬ。

II. 基礎實驗

前報⁽¹⁾と同様に NH_4Cl 溶液をとり、 $2\text{NH}_2\text{SO}_4$ を加へ必要の濃度にアルカリを弱め、フェノール溶液及び次亜鹽素酸溶液を加へ全量 25cc として、湯浴中に浸し、70° に 10 分間加熱し發色せしめ、冷却後プルブリッヒ光度計を用ひ (S₆₁ 赤色濾光板、3cm 液槽使用) 吸光係数を測定する。試薬は前報と同様でフェノール溶液 3cc、次亜鹽素酸溶液 10cc を用ひる。

1. アルカリ濃度と色調との關係

・N 0.02mg をとり、フェノール溶液 3cc、次亜鹽素酸溶液 10cc、全量 25cc にて、 $2\text{NH}_2\text{SO}_4$ の添加量を増減してア

ルカリ濃度を變化し實驗を行つた。試薬の添加にはメスピベットを用ひた。結果を Table 1 に示す。

Table 1

2N H_2SO_4 cc	Coloration	Extinction Coefficient	Extinction coefficient after a night
0	Blue	0.349	0.271
1	Greenish blue	0.556	0.351
2	Greenish blue	0.686	0.423
3	Green-blue	0.722	0.586
3.5	Green-blue	0.739	0.682
4	Blue-green	0.758	0.746
4.5	Blue-green	0.746	0.720
5	Bluish-green	0.699	0.678
6	Green	0.561	0.573
7	Pale green	0.309	0.331
8	Pale yellow	—	—

Table 1 に示すやうに、アルカリ濃度の減少により色調は黄色をおびて緑色に變化する。又 $2\text{NH}_2\text{SO}_4$ 4cc を加へた時 (アルカリ濃度約 0.3N) 最大の吸光係数を示している。なほ發色液中のアルカリは $2\text{NH}_2\text{SO}_4$ 7.7cc にて中和する。

2. 色の安定度

上の發色した溶液を 1 夜放置後同様に吸光係数を測定して、1 夜放置後の色の強さを求めその安定性を求めた。結果を Table 1 に合せて示す。Table 1 に示すやうに、アルカリ濃度 0.3N 以上においては不安定で多く褪色するが、0.3N 以下では安定であり褪色することが少い。

*東北大學金屬材料研究所

(1) 柿田, 本誌, 39.