鐵鋼中のタングステンの定量(第1報)* 過鹽素酸法の研究

後 藤 秀 弘** 柿 田 八 千 代**

Hidehiro Gotô and Yachiyo Kakita : On the Determination of Tungsten in Iron and Steel (Ist Report). Investigations on the Perchloric Acid Method. The conditions for the determination of tungsten in iron and steel have been studied by the use of perchloric acid. Tungsten can be precipitated quantitatively with a single fuming of perchloric acid by the following treatment : the sample is dissolved in aqua regia and evaporated to white fume after addition of 50 c.c. of perchloric acid ; after cooling, dilute hydrochloric acid is added and its total volume is made up to 150 c.c. so as to adjust the concentration of hydrochloric acid between 1~1.5 N. The solution issued is Warmed at 70~80° for an hour and then filtered. Applying this method also to the rapid determination, we have found that tungsten would be determined in about 20 minutes.

(Received April 11, 1942)

I. 緒 言

最近實驗室に於てタングステンの定量試薬なるシンコムの入手不可能となつたので鐵鋼中のタングステン定量法を變化することが必要になつた。されば如何なる方法によれば最も正確且つ迅速に定量可能なるかその定量法を研究せんと企てた。先づ最初從來行はれた過鹽素酸法⁽¹⁾を考ふるにこの方法は珪素も同時に定量可能なるのみならず濾液よりクロム、マンガン等の定量が出来るから大變便利なる方法なれど1回のHClO₄白煙にては往々50~70%のタングステンが析出するのみで完全なる定量が不可能にして濾液を更に白煙にすることにより多量のタングステンが析出し來たり2回のHClO₄白煙は必ず必要にして時としては3回の白煙が必要と云はれる。これ等の原因を探究してタングステンの簡単に定量可能なる條件を求めた。その結果をここに報告する。

II. 實 驗 結 果

(1) 諸種の酸のタングステン定量に及ぼす影響

從來充分にHClO₄の白煙にすればWO₃は酸に不溶性になると考へられたが、タングステン鋼を王水に溶解後HClO₄を添加加熱白煙にするか試料を直接HClO₄に溶解加熱白煙になし何れも15分白煙に保ちたる後水のみで稀釋溶解するかHCl(6N), H₂SO₄(6N), HNO₃(6N)をそれぞれ加へて溶解し水にて稀釋してそれ等の影響を實驗した。即ちHClO₄で15分白煙に保ちたる後暫時冷却直ちに水か或は6Nの酸50ccを加へて5分間弱く加熱後水80ccを加へて70~80°に1時間保ち冷却後細密濾紙で濾過、普通通り灼きSiO₂を除去後WO₃を秤量

後Na₂CO₃で熔融して吸着して居るFe₂O₃を定量して純WO₃の量を求めた。試料は日本鐵鋼標準試料No. 11にして各實驗に2g宛を使用した。その組成は(C=0.58%, Si=0.25%, Mn=0.35%, P=0.017%, S=0.011%, Cu=0.29%, Ni=0.06%, Cr=0.12%, W=2.03%)である。得たる結果を第1表に纏めた。

第 1 表

溶解した酸及び白煙後の處理	沈澱の洗液	得たるW%	平均値%	誤差%
HClO ₄ 50 ccに溶解白煙後水100ccに溶解70~80°1時間	3% HClO ₄	1.30 1.09 1.19	1.19	-0.84
王水 50 ccに溶解HClO ₄ 50cc添加白煙後水100ccに溶解70~80°1時間	3% HClO ₄	1.91 1.91 1.91	1.91	-0.12
HClO ₄ 50 ccに溶解白煙6N H ₂ SO ₄ 50 cc 水 80 ccに溶解, 70~80°1時間	0.5 N H ₂ SO ₄	1.42 1.42 1.42	1.42	-0.61
王水 50 ccに溶解HClO ₄ 50 cc白煙, 6N H ₂ SO ₄ 50 cc 水 80 ccに溶解, 70~80°1時間	0.5 N H ₂ SO ₄	1.75 1.75 1.75	1.75	-0.28
HClO ₄ 50 ccに溶解白煙6N HNO ₃ 50 cc 水 80 ccに溶解, 70~80°1時間	0.5 N HNO ₃	1.75 1.75 1.75	1.75	-0.28
王水 50 ccに溶解, HClO ₄ 50 cc白煙, 6N HNO ₃ 50 cc 水 80 ccに溶解, 70~80°1時間	0.5 N HNO ₃	1.93 1.94 1.93	1.93	-0.10
HClO ₄ 50 ccに溶解, 白煙6N HCl 50 cc, 水 80 ccに溶解70~80°1時間	0.5 N HCl	2.03 2.03 2.03	2.03	0.00
王水 50 ccに溶解HClO ₄ 50 cc白煙, 6N HCl 50 cc, 水 80 ccに溶解70~80°1時間	0.5 N HCl	2.04 2.03 2.03	2.03	0.00

表の結果を検討するに他の操作が同一ならば試料を直ちにHClO₄で溶解したものは王水で溶解した場合より

** 東北帝國大學金屬材料研究所

* 本研究は昭和17年4月本會第11回東京大會に發表した。

(1) A. Clanberg, P. Behmenburg, Z. anal. Chem., **104** (1936), 245.

沈澱量は少くなり濾液へ多量行くことが明瞭に認められる。次に HClO_4 の白煙になした後の処理に於ける影響は 6N HCl 50cc を加へ水 80cc を添加後加温したるものが最も完全に近く、酸を加へず水のみで稀釋して加温したるもの及び H_2SO_4 使用の結果は不良である。 HNO_3 使用のものは結果稍良好なれども HCl 使用のものに劣る。HCl 使用の結果が最も良く試料に附したる分析値と一致する。これより考ふるに從來濾液へ多量の WO_3 が行くのは HClO_4 白煙處理にて酸に不溶解となるがその後の処理が餘り注意を拂はれざりし爲起れるものと考へられる。

(2) 鹽酸の濃度の影響

HClO_4 白煙後 HCl を加へて水で稀釋加温するのであるがこの場合やはり HCl の濃度に影響せらるるものであるか實驗した。試料は前實驗のタングステン銅を取り王水 30cc に溶解、 HClO_4 50cc を加へて加熱白煙に 30 分間保ちたる後 HCl (6N) 50cc を加へ 5 分間アスベスト板上で加熱後 1 時間 70~80° に温めて冷却後濾過定量した。この場合 HCl は大約 3.5N である。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

試料 g	得たる不純 WO_3 量 mg	附着した Fe_2O_3 量 mg	WO_3 量 mg	W %
2.0000	46.2	3.0	43.2	1.713
	46.3	3.0	43.3	1.717
	44.8	2.2	42.6	1.688

表の結果より 6N HCl を加へてその儘温めれば WO_3 を溶解して沈澱が減少する故に HCl を加へたる後水を加へて稀釋後加温溶解することが必要である。然してその場合の水の量即ち HCl の濃度の影響を求めた。先づ試料を王水に溶解後 HClO_4 50cc を加へて 30 分間弱く白煙に保ちたる後種々の量の HCl (6N) を加へて水にて 150cc になし 70~80° で 1 時間温めて前實驗と同様に定量した。次に HClO_4 を減少して 25cc を使用せし時やはり HCl を増減して影響を求めた。結果を第 3 表に示す。(第 3 表 日本鐵鋼標準試料 No. 11 (W=2.03%) 2g 宛使用した)。

第 3 表に示さるる如く HClO_4 50cc を使用したる時は HCl 1.8N より 0.5N の範圍にては殆んど完全に沈澱し 1.5~1N に於て全く完全に 1 回の白煙にて沈澱し濾液より WO_3 を得ることが出来ない。 HClO_4 25cc を使用した時は 1 回の白煙にては HCl 1N より 2.5N の範圍にては殆んど完全に沈澱するがやはり濾液より WO_3 は定量し得られる。されば HClO_4 は大約 50cc 位を使用し弱く白煙に 30 分位保つことが必要である。この白煙の時の加熱程度により多少は HClO_4 の残量に差異あると

第 3 表

HClO_4 (60%) cc	HCl (6N) cc	全容 cc (HCl の 濃度)	得たる WO_3 量 mg	W %	濾液より 得たる WO_3 量 mg	濾液の W %
50	75	150 (3N)	47.1	1.868		
			47.2	1.872		
			47.3	1.875		
50	50	150 (2N)	50.9	2.018	1.4	0.055
			51.0	2.022	1.0	0.039
			50.8	2.015	1.3	0.051
50	50	165 (1.8N)	51.1	2.026	1.3	0.051
			51.2	2.030	0.9	0.035
			51.3	2.034	1.1	0.043
50	37.5	150 (1.5N)	51.7	2.050	濾液より 沈澱生ぜ ず	
			51.6	2.046		
			51.7	2.050		
50	25	150 (1N)	51.6	2.046	濾液より 沈澱生ぜ ず	
			51.5	2.042		
			51.7	2.050		
50	12.5	150 (0.5N)	51.2	2.030	0.6	0.024
			51.1	2.026	0.5	0.020
			50.9	2.018	1.0	0.039
25	62.5	150 (2.5N)	50.6	2.006	1.1	0.043
			50.6	2.006	1.0	0.039
			50.5	2.002	1.2	0.047
25	50	150 (2N)	51.1	2.026	0.8	0.031
			51.3	2.034	0.7	0.027
			51.2	2.030	0.7	0.027
25	37.5	150 (1.5N)	51.1	2.026	1.1	0.043
			51.0	2.022	1.0	0.039
			51.2	2.030	1.0	0.039
25	25	150 (1N)	50.9	2.018	1.1	0.043
			51.1	2.026	1.1	0.043
			51.0	2.022	1.0	0.039
25	12.5	150 (0.5N)	48.3	1.920	3.3	0.130
			47.9	1.899	4.0	0.159
			48.2	1.916	3.5	0.138

は云へ 50cc を用ふる時は餘り影響なきものと考へられる。依つて試料を王水に溶解、 HClO_4 50cc を使用して白煙にした後 HCl 1~1.5N にて全容 150cc 位にて處理すれば 1 回の白煙にて完全なる WO_3 の定量が可能である。

附記：簡略に鋼中のタングステン定量法を次に記述す。試料 0.5~2g を取り王水 15~30cc に溶解 HClO_4 (60%) 50cc を加へ加熱白煙にして弱く白煙に 30 分間保つ。冷却後 HCl (6N) 30cc を加へ直ちに水にて 150cc になし 70~80° に 1 時間保つ。冷却後細密濾紙にて濾過 0.5N HCl で充分洗滌したる後白金坩堝にて出来るだけ低温灼熱にて灰化し秤量、次に $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 處理にて SiO_2 を除去秤量して不純 WO_3 を得ると同時に SiO_2 を定量する。 WO_3 を Na_2CO_3 熔融により附着した Fe_2O_3 及び Cr_2O_3 を定量して WO_3 の眞の量を普通の定量法

と同様に求める。先の濾液を白煙にして HCl を追ひ出して Mn, Cr を定量し、或は直接他の元素を定量し得られる。

(3) 諸種試料の分析結果

前實驗で得た最良の條件にて他の試料即ち日本標準鐵鋼試料 No. 9 高速度鋼, ステライト及び日本鐵鋼標準試料 No. 16 フェロタングステンの定量を行つた。結果を第4表に示す。

第 4 表

試料の種類 (シンコニン法 に依るタング ステン含有量)	試料の量 g	得たる量 WO ₃ mg	W %	濾液より 得たる量 WO ₃ mg	濾液中の W %
高速度鋼 J. S. S. No. 9 W = 19.33 %	0.2000	48.9	19.39	なし	—
		49.0	19.43		
		48.9	19.39		
	0.5000	122.2	19.38	0.1	0.02
		122.3	19.40	0.1	0.02
		122.1	19.37	0.2	0.03
ステライト W = 15.41 %	0.3000	58.2	15.39	0.1	0.03
		58.0	15.33	0.2	0.05
		58.2	15.39	0.1	0.03
フェロタング ステン J. S. S. No. 16 W = 76.67 %	0.5000	484.0	76.77	なし	—
		484.1	76.79		
		484.3	76.82		

第4表に示さる如く高速度鋼は試料を多く取ると濾液を再白煙にすることにより微量の WO₃ を検出し得るとは云へ充分に1回の白煙にて正確なる結果を得、規格法によるシンコニン使用の結果よりも少し大である。ステライトは (Co = 54.17%, Cr = 27.00%, Mo = 0.42%, C = 2.92%) なる組成を有し鐵が存在しないものであるが1回の白煙にて完全に定量可能と稱し得られる。次にフェロタングステンを試料として HF 及び HNO₃ 溶解後 HClO₄ 白煙にして HF と HNO₃ を追ひ出したる後普通のビーカーに移し他の實驗と同様に行つた。この場合は濾液より W は検出されず結果はシンコニン法より高い値を與へた。

(4) クロムの定量に就て

HClO₄ 法の特徴は Si が同時に定量可能なるのみならず濾液より Mn, Cr 等の定量可能なことである。然し HClO₄ 白煙になした後 HCl を加へると CrO₂Cl₂ を少量生ずる懸念がある。殊に熱い時に HClO₄ 中へ HCl (6N) を加へるとその發生は明瞭である。又王水に溶解する故 HClO₄ を加へて白煙となす場合も Cr が揮散しないか確かめるため實驗を試みた。試料は W = 0.73%, Cr = 14.21% 含有する耐熱鋼を使用した。先づ HCl 又は H₂SO₄ と HNO₃ に溶解常法により Cr を定量したる後 HClO₄ 又は王水に溶解 HClO₄ 白煙にして30分間保ちたる後加熱を中止して直ちに HCl (6N) 30cc を加へて水で稀釋したるもの及び冷却後 HCl (6N) を加へて水で

稀釋したものに就て實驗を試みた。結果を第5表に示す。試料 1g を取り WO₃ を濾過した濾液を 250cc になし 50cc 即ち 0.2g に相當する試料で定量した。WO₃ に

第 5 表

處理法	H ₂ SO ₄ 溶解 HNO ₃ 添加	HCl 溶解 HNO ₃ 添加 H ₂ SO ₄ 白煙	HClO ₄ 溶解 白煙冷却 HCl 添加	HClO ₄ 溶解白煙 白煙中止後 直ちに HCl 添加
得たる Cr %	16.21 16.19 16.22	16.18 16.22 16.18	16.24 16.22 16.17	16.00 15.98 15.97
Cr の平均値 %	16.21	16.19	16.21	15.98

吸着された Cr₂O₃ は Na₂CO₃ で熔融し比色して定量し濾液を酸化して常法により定量したクロム量に加へた。

第5表の結果の如く HClO₄ を使用せざる常法で定量した Cr 値と HClO₄ 白煙で WO₃ を除去した濾液にて定量した結果と比較すれば HClO₄ 白煙後冷却してから HCl (6N) を加へたる場合は僅かに惡臭あるガスの發生が認めらるも Cr 量は一致した値を與へる。HClO₄ 白煙後熱い間に直ちに HCl (6N) を加へた場合は HCl 添加の時褐色ガスの發生が認められ Cr の量は低き値を與へる。されば濾液より Cr を定量する場合は冷却後 HCl を加へる様注意することが肝要である。

(5) 迅速定量法

HClO₄ 白煙にてタングステン酸が析出し、これは單純なるものなる故に容易に NaOH に溶解する。今次の如き操作により一定量の NaOH に溶解、過剰の NaOH を HCl 標準溶液にて滴定することにより W 量を迅速に求め得られた。大略の操作を次に記述する。

操 作 細く削りたる試料 0.5~2g を圓錐ビーカーに入れ豫め 70~80° に温めた HClO₄ 50cc を加へ (HClO₄ に不溶解の試料は王水に溶解後 HClO₄ を加へる) 加熱溶解白煙になし約3分間白煙に保つ。HCl (6N) 25cc 及び温湯 80cc を加へる。細密濾紙を用ひて吸引濾過する。(白金コーンを使用する)。HCl (0.1N) にて5回、水で1回洗滌する。沈澱及び濾紙を元のビーカーに戻し 0.1N NaOH 20cc を加へ濾紙をほどしつゝ温めて溶解フェノールフタレインを指示薬として 0.1N HCl で滴定する。計算は次式に依つて行ふ。

$$0.1N \text{ NaOH の使用 cc 数} - 0.1N \text{ HCl の使用 cc 数} \\ \text{試料の瓦數}$$

$$\times 0.9196 = W \%$$

この全操作に要する時間は大約 19~25 分である。

實驗の結果 二三の特殊鋼中の W の定量を上記方法にて行つた。結果を第6表に示す。この結果より迅速法として充分なるものと認められる (第6表 試料: 2g)。

猶各操作の所要時間の大概を第7表に示す

第 6 表

試 料	0.1N NaOH 添 加 量 (F=0.9285) cc	0.1N HCl 滴 定 量 (F=1.0638) cc	0.1N NaOH 消 費 量 (F=1.000) cc	W %
J.S.S.第13號 W=2.03 %	20	13.25	4.47	2.06
		13.30	4.42	2.03
		13.22	4.51	2.07
		13.31	4.41	2.03
		13.22	4.51	2.07
工 具 鋼 W=0.74 %	20	15.89	1.67	0.77
		16.00	1.59	0.73
		15.95	1.66	0.76
Cr-W 鋼 W=1.37 %	20	14.60	3.04	1.40
		14.66	2.98	1.33
		14.57	3.07	1.41
Cr-W 鋼 W=1.80 %	20	13.62	4.08	1.88
		13.63	4.07	1.87
		13.60	4.10	1.89

第 7 表

操 作	所要時間 分
秤 量	1~1
溶 解 白 煙	5~7
HCl 及び 温湯 添加	1~1
濾 過 洗 滌	9~12
溶解 及び 滴 定	3~4
計	19~25

(6) WO₃の灼熱温度

WO₃は強く灼熱すると少し宛であるが揮發して重量は減少する。されば定量する場合は出来るだけ低温で濾紙を灰化せねばなら

ない。この WO₃の加熱温度範囲は他日理學部小林教授の下で熱天秤により詳しく研究發表せられることと思ふ。が此處に WO₃を加熱する場合の注意すべき點としてガス灯で熱する程度を變化して減量する有様を實驗して結果を第8表に示す

この結果より沈澱は弱きブンゼン灯にて白金坩堝の底が僅かに暗赤色になる程度にて灰化すれば時間を長くかけても影響は少い。

第 8 表

	WO ₃ 量 mg	減量 mg	WO ₃ 量 mg	減量 mg	WO ₃ 量 mg	減量 mg
暗赤熱にて灰化後の WO ₃ 量	50		50.1		49.8	0.0
ブンゼン灯にて弱く30分加熱後	50	0.0	50.0	0.1	49.8	0.6
ブンゼン灯にて強く30分加熱後	49.4	0.6	49.4	0.6	49.2	0.4
ブンゼン灯で更に30分強く加熱後	49.1	0.3	49.0	0.4	48.8	0.4
メツケル灯で30分加熱後	48.7	0.4	48.5	0.5	48.4	0.4
メツケル灯で更に30分加熱後	48.4	0.3	48.2	0.3	48.0	0.4
減量の合計		1.6		1.8		1.8

III. 概 括

1. HClO₄白煙法によるタングステン定量の適當なる條件を研究した。

2. HClO₄白煙の前後に於ける操作の影響を探究し試料は王水に溶解し白煙後は適當なる濃度の HCl 處理に依ると唯一回の白煙にて完全に沈澱定量が可能である。

3. HClO₄は約 50cc を用ひ白煙 30 分後冷却稀 HCl 及び水を加へて全容 150cc にて HCl 1~1.5N になし 70~80° に 1 時間保てば沈澱完全である。

4. 諸種の試料にこの方法を試み結果良好にして同時に SiO₂が定量可能なるのみならず濾液より Cr, Mn 等が定量可能である。

5. この方法を迅速法に應用し大約 20 分にて定量可能なる指針を與へた。

6. WO₃の加熱による減量を示し定量に誤差を起し易き一因なることを示した。

終りに御親切なる御指導を賜りたる東北帝國大學理學部小林松助教授に謹んで感謝す。猶この研究費の一部は學術振興會第 19 小委員會の御援助に負ふ、茲に御禮を申し上げます

第 II 回 大 會 講 演 概 要 (IV)

(18) 熔融アルミニウム及びその合金の流動性に就て(補遺)

京都帝國大學教授 工學博士 澤 村 宏

京都帝國大學助教授 工學士 森 田 志 郎

著者等は曩に本學會第 9 回講演大會に於て熔融アルミニウムの流動性と過熱温度との關係, Si, Cu, Mg, Zn, Mn, Ni 等のそれに及ぼす影響に就ての研究結果を發表した。今回は更に Fe 2%迄の影響に就て述べる。又前回はアルミニウムの最高加熱温度を 850° と一定したが、更に最高加熱温度 750°, 800° 及び 900°

の場合に於ける熔融アルミニウムの流動性と過熱温度との關係に就て行へる研究結果を述べる。

(19) アルミニウム鑄物に現はれるピンホールの成因に就きて

愛知時計電機株式會社 工學士 高 橋 越 二

愛知時計電機株式會社 工學士 岩 村 霽 郎

Al 鑄物に於けるピンホールの原因は金屬が凝固に近づきたる際放出する瓦斯によるものであり、その氣體成分は殆んど水素より成り、水素の給源は水分で、これが熔融金屬と接觸して生成