

# 鐵 と 鋼 第十一年 第一號

大正十四年一月二十五日發行

## 論 說

### 銑鐵の硫黄を定量する方法に就て

(大正十三年九月二十四日講演)

和田 猪 三 郎

鐵や鋼に關して専門に研究しておゐでになる皆様の前で、さういふ事に素人である私が、御話申上げる程の材料を持つとは思ひませんが、過般理化學研究所長から、何か申上げる様にとのお話がありましたので、嘗て發生法について試みた事や、文献を見て考へた事や、又現に私の研究室で北島理學士の實驗して居ります結果等から、多少秩序を立て、申上げることに致しました。

私は申上げやうと思ふ事柄の順序を此の表にかいて參りました。正確に硫黄の定量をしたいと思ふ私共は、第一に硫黄がどういふ具合になつて鐵に含まれて居るかを知りたく思ふのであります。高い溫度に於て硫黄の金屬に對する化學性や、鐵冶金の徑路などを考へますと、硫黄は金屬の硫化物となつて含まれて居ると考へて、不當でない様に思はれまするし、鐵がマンガンを含んで居る場合には、硫黄は硫化鐵としてよりも硫化マンガンとして割合に多く存在するといふて居る者さへあります。硫黄のあるため質のよくない鐵にマンガンを加へて改善することの出来るのは、鐵の質を不良にする硫化鐵から、其の硫黄をマンガンが奪つて硫化マンガンが成生し、結局硫化鐵としての量が減ずるからであるといふて居る者もあります。又硫化鐵や硫化マンガンは、フェライトの普通状態である $\alpha$ ・ $\beta$ に溶けないから、金相學的に此等硫化物の存在を知ることが出来るといふ者もあります。又鑛石に在つた少量のチタンが、製鐵の際入り來つて、これが鐵・炭素・硫黄の存在に於て結合して居るといふて居る者もあり、チタンと硫黄等の化合物に  $C-Fe-TiS$  なる化學式を與へた者もあります。

さて硫黄を定量するために鐵を溶して跡に残る物は、試薬や處理法で必しも一定でないにしても、炭素の全部と珪素の全部又は一部であつて、之と共に硫黄も若干残つて居るので、どうも硫黄の全量を簡易に測定することが出来ないのであります。これは多くの人の經驗して居るところでありますし、従來の文献にも見えて居ります。又セメント中には炭素・硫黄を含んで居る揮發性化合物があつてそれが實驗に際して逃逸することがある、といふことも能く知られた事實であります。分析に

供する試料をこまかにして直に發生法で定量した結果と、其細かにしておいたものを久しく放置して同法で定量した結果が著るしく違ひ、前の場合の方が値が高く、然かもフラスコ内に残つて居る溶液の中に存在する硫黄の量は後の場合の方が多といふ事實は、鐵に含まれて居る硫黄も其の鐵の保存の状況に従つて、或る測定法例へば發生法では測定出来ない形に變り得るといふことを示すものであります。斯様な次第で硫黄は種々なる形態となつて、然かも同じ形態であつても、或は獨立の粒子として或は固溶體として其の存在の有様にも必ずしも一様であるまいと想定せしむるのであります。

第二には試料の調製といふ事でありませぬ。これも定量の結果に影響のある事は申上ぐるまでもありません。文献にもいろいろのことが書いてあるのであります。銑鐵の場合に表面の砂や滓を取り去る事や其の他の鐵の場合に表面の鏽を取り去る事や、鑽孔の爲め油や塵の入らないやうにする事や、一樣に薄く削る事や、適當の方法で粒の揃つたやうにする事に注意するのはいふまでもない事でありませぬが、粒の大小に由つて定量の結果に著しい差異のある事は事實でありませぬして、文献にも見えて居ります。又發生法で定量する場合に、粉末試料を生ますといふと、發生法の缺陷である揮發性硫黄化合物に基く損失を防ぐことが出來ると主張した人もありますし、同じく生ますにも、唯熱して靜にまさして好結果を得たといふ人もあり、酒石酸カリウム水素とか黄血鹽とか特殊の藥品と共に熱してよい結果を得たといふ報文のあります一方に於て、生ます事の功果について異論を述べて居るものもありません。

第三に申上げますことは定量の方法についてであります。報文を見ますと、實に多種多様と申してよい程であります。其の方法の基となる反應は、硫黄を硫酸に化して定量する酸化法と、硫黄を硫化水素として發生させて定量する還元法との二種に歸着すると見て差支ないと存じます。

酸化する方法に在りませぬしては、試料を直接に燃焼する方法があります。試料を硝酸又は王水或は臭素で處理する方法があります。或は試料を炭酸ナトリウム・炭酸カリウム・過酸化ナトリウム・苛性加里等で熔融する方法があります。又かやうに酸化法を行ふ前に、銅鹽や其の他の鹽の溶液で試料を處理いたしまして、先づ多量の鐵を溶かし去りませぬして、あとに炭素・珪素と共に残つて居ります硫黄を酸化する方法を行つたのもあります。右のうちで直接に試料を燃焼する法は、銑鐵・鑄鐵の場合には用ひられた報文は寡聞にしてまだ見當りませぬ。鋼や特殊の鐵合金の硫黄定量の場合に用ひられませぬして、多くは同時に炭素の定量を行ふのであります。其の方法について立ち入つて申上げませぬと、あまり長くなりますから茲には省きませぬして、いづれ理化學研究所の彙報に載せたいと存じて居ります。

酸やアルカリで處理する方法は、能く御承知の通りであります。之に關する報文が頗る多くありませぬして、唯今申上げた酸のほかに鹽素酸で酸化することが優良な方法だと報告して居る者もあり、固體鹽素酸カリウムを酸化劑に用ひた人もあります。然し乍ら、此等の酸等で試料を處理致しますると、いつも多少の不溶物が残つて居りませぬして、其の不溶物のうちに、尙ほ硫酸に變らなかつた硫黄が少しも

残つて居らないと受合ふことは出来ません。又アルカリ熔融だけ行ふのは處理容易でない不便があります。此の双方の缺陷を補ふために、試料を酸にとかすことゝアルカリで熔融することゝ併用したのがバムバーであります。

銅・銀・アンチモン・鉛・錫などの鹽の溶液に金屬の鐵を加へますと、鐵が溶けますことは能く知られた事實でありまして、鐵の硫黄を定量するに當つて、妨げとなる多量の鐵を此の方法で溶かし去つてしまつて、炭素・珪素と共に残つて居る硫黄を酸化して硫酸にし、硫酸バリウムとして秤量する方法は、ほんとうに硫黄がよくのこされて、溶液の方に行かないならば處理簡便で結構であります、さううまくは参りません。此の方法をはじめて試みたのはベルツェリウスで、鹽化第二銅鹽を用いたのであります、其の後マイネケは  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$  を用ひ、爾來いろいろ別な鹽溶液を用ひて見た人があります。

酸化法で鐵の硫黄を定最する場合には、結局硫酸バリウムとして秤量するのである事は勿論であります、此の硫酸バリウムを沈澱さす方法の如何に由りまして、値が多くなりすぎたり、或は少きに失することになりますので、從來數多の人が之に關して報告して居ります。今酸類で鐵を處理して硫黄を硫酸に化した場合を考へて見ますに、いよいよ鹽化バリウム溶液を加へて硫酸を沈澱させやうとする其の時に、液は薄い鹽酸酸性であり、鐵は第二鐵鹽となつて夥しく存在するのでありますから、此の鐵の存在するまゝで鹽化バリウムを加へますならば、生じて來る硫酸バリウムの沈澱が第二鐵を連れて居ないと保證することは出来ません。燒灼後硫酸バリウムの白色であるべきのが、鐵の爲に色を呈して居ることは實際に遭遇することがあります。之を秤量したのでは正しい値でないことは勿論であります。之を炭酸アルカリで熔融して溶液に化し、今一度硫酸バリウムとして沈澱させれば、鐵は除かれますし、其の手數の煩はしい事は忍び得るとしても、其の値といふものは十分に信を置くことが出来るであります。硫酸バリウムの負ふ酸化鐵の量は略一定の割合に在るやうにいふて居る報文もありますが、容易に首肯することは出来ないと存じます。それ故、硫酸バリウムの沈澱を生ぜしむるに當つて、存在する鐵をどうしたらよいかと考慮するのであります。之に關する報文は澤山ありますが、大別して二様にすることが出来ます。其の一は鐵を除いておいて硫酸バリウムを沈澱さす方法であります。

そのうちでアルカリ熔融で酸化した場合には、硫黄が硫酸になると同時に鐵は酸化第二鐵になりますから、冷却後水又はアルカリ性液で處理すれば鐵は溶けないで居り、硫酸はアルカリ鹽となつて溶液中に在りますから世話がありません、單に濾過して厄介な鐵を除くことが出来ます。乍然酸を用ひて硫黄の酸化を行つた場合には、鐵が鹽となつて硫酸と共に溶液中に在りますから、鐵を除かうとするには、先づ酸の過剰を蒸發し去つて、液をアルカリ性にして鐵を沈澱させなくてはならぬのであります。此の際アムモニアを用ひて居る者も澤山ありますが、さうすると成生する水酸化第二鐵が鹽基性硫酸第二鐵を連れ去るから、其の水酸化第二鐵を鹽酸にとかして、鹽化バリウムを加へ、少量の硫

酸を回収しなくてはいけない、と主張して居る報文もありますし、そんな必要は無いといふ報文もあります。アムモニアの過量と共に鹽化バリウムを加へまして、水酸化第二鐵と共に硫酸バリウムを沈澱させ、そして其の沈澱を鹽酸で處理して鐵だけ溶かし去つてしまへばよいといふ報文或はそれは巧妙の様であるがよくないといふ者や、生澱劑に炭酸曹達を用ふる者、或は之に由つて多量の鹽化ナトリウムが液中に生ずるのを除くにはどうしたらよいかと工夫した報文等澤山ありますが、長くなりますから略します。

鐵が存在するまゝで硫酸バリウムを沈澱させるのが其二であります。いろいろ報文がありますが、既に第二鐵鹽に爲つて居るのを亞鉛と鹽酸で第一鐵鹽に變じまして、加水分解の起りにくいやうにした方法と、鐵の沈澱して來ないやうに、酒石酸とか蓚酸のやうなものを加へて加水分解を防いだといふやうな仕方があります。又一寸變つて居るのは、先づ硫酸バリウムを鐵のあるまゝで完全に沈澱させて後に、之に硝酸銀を加へて濾し取りまして、濾紙上に在る沈澱をアムモニア水で良く洗つて、そして常法の如く秤量するのであります。硫酸バリウムに連れられた鐵は硝酸銀と作用して硝酸鐵となつて濾液の方へ移りまして、濾紙上に残る硫酸バリウムと鹽化銀はアムモニア水に由つて後者のみが洗ひ去らるゝといふのであります。鐵の存在のまゝ或は除いて置いて硫酸バリウムを沈澱するいづれにしても、尙種々注意すべき事が報文にあり、沈澱焼灼についてもいろいろありますが略します。

硫黄定量の酸化法について以上申上げましたが、次ぎには還元法について申上げます。これは通常發生法 (Evolution method) と稱して居りますが、呈色に由る定量法も亦還元法のうちに分類して差支ないと存じます。

御承知のやうに發生法は短時間に定量實驗をすませることが出来まして、便利でありますから盛に用ひられて居ります。即ち然るべく用意した適量の試料を、適宜の發生壺に入れ、之に酸を加へて酸化水素を發生させ、此の氣體が適宜の吸収劑に入り、吸収劑の種類に由つて、或は硫酸となり、或は硫化物と爲り、此等は比色法、秤量法或は滴定法に由りまして、其の硫黄の量が決定されるのであります。

此の發生法に於て考ふべきことは種々ありませうが、第一は鹽酸の濃さであります。第二は還元補助劑であります。それから發生法では到底測定に現はれない硫黄の問題、それから硫化水素として一旦發生したならばそれが酸化しないやうに用意する事、従つて其の装置の如何、それから發生した硫化水素を測定する方便として、呈色法とするならどういふ硫化金屬にしたら鋭敏に迅速に出来るか、滴定法でやるならば、硫化カドミウムにしておいて沃素滴定にするのがよいか、硫化亞鉛にして置いて硫酸第二鐵と過マンガン酸カリで滴定するのがよいか、重量法ではどうしたらよいかといふやうな事柄を考へます。此等に關してまことに澤山報文があります。理研彙報にまとめて記載することにしたしまして茲に略します。

以上極めて大體の事を申上げました次第で御座いますが、私共のさがしました文献の一九〇〇年以

降の分だけでも八十を超えて居ります。私共は各方法の内容について考察いたしまして、しかじかの方法こそ實驗に訴へて見るべきものであらうといふことを見定めまして、種々の方法を撰びまして、正當な理由に基いて若干の改正を施すことに致しまして、斯く定めました各種の方法を、産地の異なる六種の銑鐵に施して定量分析を行つて見たのであります。此の實驗は理研の和田研究室の北島理學士が主として行つたのでありまして、同學士の名で近く彙報に出すことになつて居りますから、くはしい事はそれで御覽を願ふことにいたしまして、茲には成るべく手短に申上げて結論とも申すべきものに達したいと存じます。

試料は唯今申上げました通り六種で、鑽屑にして壘に入つたものを、私は研究所内の方からもらいました。英國ヘマタイト HHN・瑞典銑鐵 lulea・クリーヴランド銑鐵・漢陽銑鐵・本溪湖銑鐵二號・印度タタ銑鐵（鑄物用）と記した紙が、それぞれ壘に貼りつけてあります。それを瑪瑙乳鉢でこまかにし、直徑〇・五耗の圓孔の澤山ある板が造つてある土壤分析用篩で皆通過させて用ひたのであります。用ひた酸は日本純藥研究所製のもので、他はすべてカールバウム分析用の品、唯臭素と粒状亞鉛だけメルク製品のものであります。毎實驗にプランクテストを行つて試藥等から來る誤を入れないやうにしたのであります。行つた分析法は、臭素に由る酸化法・バムバーの方法・マイネケ法及び發生法沃素滴定であります。

臭素に由る方法では、二乃至五・瓦の試料を共栓のエーレンマイアフラスコに秤り取りまして、飽和臭素水の約一〇〇・耗乃至二〇〇・耗を加へ、フラスコを氷水で冷し乍ら反應させたのであります。臭素は水一〇〇・耗に約一・耗とけますから、臭素の反應の終りに近づく毎に、新に臭素を加へて補つたのであります。反應終りましてから、一夜室温で放置してカセロールに移し、硝酸を加へて湯浴上で臭素を驅逐し、硝酸鹽の殘留物を鹽酸で蒸發して鹽化物に變へ、一度濾して炭素等の不純物を去り、更に蒸發乾涸して珪酸の脱水を行ひ、之を去つた濾液にアムモニア水を加へて、沈澱した鐵を去り、此の鐵の沈澱を鹽酸にとかして今一度アムモニアで沈澱させて、二濾液の合液を少しく鹽酸酸性にし、鹽化バリウムで硫酸バリウムを沈澱させて常法で秤量したのであります。

バムバー法では試料の一乃至三・瓦を水で冷して居るカセロールに取り、硝酸を加へて蓋を施し反應の完了後、湯浴上で蒸發し、ネバネバになつた時、粉末の炭酸曹達を加へて混和し、乾かして白金坩堝に移し、熔融を行つて、溫湯で處理し、傾瀉濾過を行ひ、不溶物を炭酸曹達の五%溶液で煮て濾し、濾液すべてを蒸發乾固し、脱水して珪酸を分けた後硫酸バリウムとして秤量しました。

マイネケ法では試料二乃至三瓦を共栓のエーレンマイアフラスコに秤り取りまして、フランクリンの行ひましたやうに、之に鹽化銅カリウムバリウム溶液を加へて、振盪器を用ひて十分に攪拌し、銅の析出がないやうになつて黒い殘留物を濾して取りまして、よく乾かして後に、炭酸曹達と過酸化曹達でニツケル坩堝で熔融後、溫湯で坩堝から溶し出し、之を鹽酸酸性にして蒸發乾涸し、珪酸を除いてから硫酸バリウムを沈澱させたのであります。

發生法が硫黃の定量に適するかどうかの問題について、文献には多くは發生した硫化水素を吸収して定量する點に力が入つて居るのを見るのであります。然し乍ら能く考へて見ますと、發生壘中には行はれる還元作用・硫化水素發生の十分不十分といふ事が、まことに重要な事でありますから、鹽酸の濃度をかへて實驗して見たり。又還元補助劑として亞鉛アマルガムを加へ用ひての實驗も致しました。又發生した氣體を灼熱管中を通すことは文献に於ても吾々の曾て報告した實驗でも良好でありますから、さう致したのであります。發生壘内の空氣は豫め水素で置きかへまして、發生瓦斯は一旦空壘を通つて灼熱管に進みそれから吸収壘の液中に導かれ、生じた硫化カドミウム沈澱を百分一規定沃素溶液と同規定のチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定致したのであります。

鐵の含んで居る硫黃の全量を精密に測定するといふ事が唯一の目的であつて、時間・勞力・煩簡といふやうな事を不問におきますならば、問題はさうありますまいが、處理法の成るべく容易で、時間も成るべく掛らないで、成るべく正確に求めたいといふことになると六ヶしいのであります。此の意味で唯今申上げました實驗に基づいて所見を申上げますならば次のやうであります。

一、酸化法のうちで處理の一番容易なのはマイネケ法であります。唯溶融劑を吟味しないと、それが含んで居る硫黃をも込めた結果を得ることになります。過酸化曹達を用ひますから、それ相當の注意が入用であります。本來鐵の含んで居つた硫黃の全部が其の形態の如何にかゝらず鹽溶液の處理で溶かされなくて殘溜物の方へ來るかどうかが保證出來ません。

二、臭素に由る酸化法は處理が容易ではありません、然し乍ら鐵は先づ臭素で取扱はれ、それから硝酸で蒸發され更に鹽酸が加へられますから、唯硝酸だけ又は王水丈でするよりも酸化が完全に行はれるわけであります。

三、バムバー法は最も煩はしくあります。時間も多く掛ります。炭酸曹達溶融のプランクテストは是非行はねばなりません。

四、發生法では薄い酸を使ふ方が濃い酸を使ふよりも氣安く出來ますが、濃厚な酸を（比重一・一九乃至一・二〇）を使つても亞鉛アマルガムを併せ用ゆれば處理し易いのであります。亞鉛アマルガムを用ひた方が高い値が出るかといふと夫は鐵のたちに由ります。必ずしも用ひない場合よりも高い値が出るときありません。鹽酸の濃薄も同じやうなところがありまして、鐵の品種によつては薄い酸（濃酸を等容の水でうすめた）でも濃い酸でも結果が同様であります、或る鐵は濃い酸でないと駄目であります。

五、發生法での結果は酸化法での結果の約半にも達しないのがあります。數回同一實驗を繰り返しても常に同じ値を得て居ります。即ち發生法では試料に含む硫黃の全量を測定し得ないのであります。

此の測定に現れない硫黃は氣體として逃けたのか、或は發生壘の中に殘つて居るかであります。逃けたのは致し方ありません。殘つて居る方は検査の仕様があります。壘内には不溶物と溶液と混じて居りますから濾し分けまして各について前に申上げた臭素に由る酸化法と同じ様に取扱ひまして硫酸パ

リウムとして秤量してわかりました。此の結果は、發生法の結果と合一して見べきものでありますから、さう致しまして、臭素酸化法で得た全量と比較して見ますと第一表で御覽のやうであります。これは北島學士の實驗の結果であります。値の端數のところを私がすてたのもあります。

第 一 表

	發生法での 値(%)	溶液から (%)	不溶物から (%)	左三欄合計 (%)	臭素法での 値(%)
英國ヘマタイトHHN	0.009	0.025	0.004	0.038	0.042
瑞典銑鐵 Lulea	0.005	0.016	0.005	0.026	0.041
クリーヴランド銑鐵	0.030	0.036	0.015	0.081	0.061
漢陽銑鐵	0.028	0.070	0.012	0.110	0.129
本溪湖銑鐵二號	0.119	0.051	0.051	0.221	0.228
タタ銑鐵鑄物用	0.041	0.037	0.006	0.084	0.097

上の表では發生法の結果と臭素で酸化する方法の結果との比較を見ることが出来るのでありますが、第二表の方ではバムバー法、マイネケ法の結果、それから發生法で酸の濃いのと薄いのと、濃い酸を用ひて亞鉛アマルガムを併せ用ひた場合と皆見ることが出来ます。

第 二 表

	英國ヘマタイトHHN	瑞典銑鐵 Lulea	クリーヴランド銑鐵	漢陽銑鐵	本溪湖銑鐵二號	タタ銑鐵 (鑄物用)
酸 臭素酸化法	0.042	0.041	0.061	0.129	0.228	0.097
化 { バムバー法	0.038	0.035	0.088	0.160	0.234	0.111
法 { マイネケ法	0.014	0.015	0.011	0.024	0.164	0.038
發 濃鹽酸を用ひた時	0.009	0.005	0.030	0.028	0.119	0.041
生 { 薄い酸を用ひた時	0.008	0.003	0.021	0.024	0.118	0.030
法 { 濃酸と亞鉛アマルガムを用ひた時	0.007	0.005	0.031	0.024	0.116	0.035

實驗について以上所見を申し上げましたが、其の實驗の結果即ち得た値について見ますと、第一、臭素に由る酸化法とバムバー法とのが最も高い値を得まして爾餘の方法では値が遙に低いのであります。第二に、同一試料を同一方法で何回もくりかへして實驗して見ても常に同様の値が出ますのに、第三、同じ方法を異なる試料に施して見ると、他の方法の結果との間に一定の関係があるといふ程でなく或る試料では高く或る試料では低くあるので、結局各試料の硫黄の含まれて居る其の状況の相異に基くのであると考ふる外ないのであります。酸化して全部を硫酸に爲し得る場合には其の状況の如何に關係のない事は勿論であります。

以上で文献についてと實驗につきました概ね申し上げましたやうに心得ます。之をまとめて結論とも申すべきことを述べて終りと致さうと存じます。

(甲)文献について (一)文献を通覽する時は甲の人が良好なりとして採用した方法が乙の人に由つて爲さるゝ時良好ならざることがあり、唯各自が其の實驗に基く事實を根據として主張して居ります。(二)其の主張の強い時は、互に他の人と論難して相譲らない事もあります。F. Bischoff と

T. Naske 或は J. O. Arnold と J. J. Morgan の應答の如きは著しいものであります。(三)第三者から此等の報文を見ますと、其の實驗の仕方に於ても又實驗の反應も首肯し能はざるものでないのであります。試料の點に於て疑問を持たざるを得ないのであります。即ち此等幾多の人の用ひた試料が各自任意に取つたものであつて、必しも同一試料ではありません。既に試料が違ひますならば、ひとしく銑鐵と申しても、原料たる鑛石の差異、製鐵の狀況に由つて不純物の種類と量と含まれる狀況に差異が在り得るのであります。此の狀況と測定法との關係について研究した報文の稀なるを遺憾に思ふのであります。

(乙)實驗からも 同じ觀を得るのであります。英國へマタイトを臭素法で定量すれば何回行つても常に同様に $0.042\%$ であるのに、バムパー法でやれば $0.038\%$ 、マイネケ法では $0.014\%$ 、而して發生法では $0.008\%$ であります。そこに意味があると思ひます即ち含まれて居る硫黃の狀況・状態であります。發生法で測定にあらはれる硫黃は、鹽酸で硫化水素を生ずる状態で存在したと考へてよいのであります。硫黃の單體として存在したり、或は硫酸として存在したのであるならば、鹽酸に由つて硫化水素になりません。従つて發生法では測定にあらはれないのが當然であります。硫化物となつて居つたとしても、鐵やマンガンの硫化物でありましたなら、硫化水素を生じ得ましても、硫化銅のやうなものでありましたなら、鹽酸に浸され難くなるとも考へられるのであります。

唯或る一種の鐵の場合でありまして、いつも同じ原料で同じ製鐵法で造られたすべて事情を等しうするものでありますならば、發生法の値を何倍かして、略其の全量となすことが出來ると考へられます。英國へマタイトの場合を例にとれば、發生法の結果を五倍して、それが臭素法やバムパー法での結果に等しくなると考へられるやうなわけであります。

(丙)今工業的實用の方面から見ますと 仕事が簡單で迅速に出來ますから發生法が廣く用ひられて居ります。然も大多數の場合に其の結果は全量を示しませぬ。乍然、硫黃の鐵に與へる害が、此の測定値に比例するのであるならば、全量を示さなくても、それで實際の目的には澤山でありませう。これは極端な場合を假想して申上げたのであります。ところが従來は成るべく硫黃の全量を求めやうとして居ります。全量すべてが鐵の性質に惡影響を及ぼすのであるならば、ぜひさうしなくてはなりません。或る状態で存在する硫黃は鐵の性質に惡影響を及ぼさない、といふことが研究されてわかつたなら、それは大に測定法の上に利益であります。即ちどういふ方法で測定すればどういふ状態の硫黃を見ることが出來、又どういふ状態の硫黃が、どういふ風に鐵の性質に影響するか、といふ相互關聯した關係を明かにすることが出來ましたならば、之よりして實際用ひて簡易で正確な方法が得られるわけであります。私共は右の様に考へましてから、其の方面に目あてをおいて、少しづつ實驗いたして居ります。長く清聽を煩して恐縮に存じます。

## 質 疑 應 答

○會長(河村曉君) 何か御質問がございますか。

○今泉嘉一郎君 私はこちらつとつまらぬことを御尋いたしますが、唯今の御説明に依るとサルファーがどう云ふ状態にあるかと云ふことに依つて大變影響がある、又分析の方法に依つても色々の注意すべき點があると云ふことの詳しいことを承つて、非常に有益に感じましたのでありますが、唯私は此分析法に付て斯う云ふ考を持つて居ります、あなた方専門家は如何に御考へになつて居りますか、分析の信頼し得べき程度と云ふものが、コンマ以下何がしと云ふものになつたならば大變薄まつて來るのではないかと思ふ、今こゝに表はされて居る結果……例へば第一の臭素酸化法に依りますと、〇・〇四二と云ふものに對して仕舞のジंक・アマルガム法の〇・〇〇七と云ふものは殆ど六分一の差がある、併ながら之を百位に進めて見れば、上の方の四・二パーセントに對して下の方は〇・七パーセントになる筈であるが、さう云ふ高い相違は絶対に起るべき筈のものであるまい逆もそこに六倍の差は生じまいと思ふ、然るにコンマ以下二位三位となるに依つて六倍の差があると云ふやうなことであれば、〇・〇〇幾つと云ふやうなものにあつては……分析上の色々な關係もありませうし、又秤量器そのもの、アツキュラシーと云ふものが段々薄弱になつて來るか、或は温度とか氣壓とか色々の關係が強く這入つて來るのではないか、さう云ふ感じを持つて居ります、又此考を別と致しましても〇・〇〇七と云ふものは〇・〇四二と云ふものに對しては餘り少いのでありますから、是は御説の如く或は測定に洩れたものがあると云ふやうにも考へるのであります、併ながら〇・〇四二と云ふものも、是は一番信用すべきバリューかと云ふと、是亦サルファー以外に這入つたものがあるかも知れないと云ふやうな考も起つて仕方が無いのであります、其邊に付てはどんな風な御考でありますか、實はそれを御尋する所以のものは、私共も工業分析を書生の時から随分やつて居りますが、工業分析などでは秤量の前にサンプルを充分冷ましてやるべき處を仕事を急ぐ爲めに多少暖いものを量つたりすることもないとは云はれぬ、斯様な場合には量つて居る内にもドンドン目方が變つて行きますことは御承知の通りで、こんな風で微量の計量になると誠にアツキュラシーが實際保つて行けないのであります、夫れ故此コンマ以下三位など、云ふ微量になつては多少の差があつても今日の秤量器や今日の技術で問題にすべきものであるかどうかを疑ふのであります、一寸、つまらぬ御質問をして見ます。

○和田猪三郎君 御話のやうに定量しやうとして居る目的物の量の少い場合程響きは餘計になつて參り、目的物の量の澤山である場合には響きはどうしても少いのであります。くわしく申しますと、目的物(甲)を鐵から分けたとして、此の目的物でない不純物(乙)の甚だ少量が尙ほ混じて居る場合であつても、或は實驗中に目的物が甚だ少量ではあるが失はれた場合であつても、其の結果に於ける響きかたは、目的物の量の少い時程ひどいことは當然であります。いつれに致しましても、目的物を失はないこと、不純物の入り込まないこと、皆出来るだけの注意を致して居るのであります。それから實例の「〇・〇〇七%といふのは測定に洩れたものがあるといふやうに考へる」との御考へは、其の通りでありまして、あの方法では、全硫黄のうち、一部分だけ測定に現はれるにすぎない。他の方法でやれば〇・〇四二%といふ値を得るのにあの方法では僅に〇・〇〇七%ほか得ないといふことを事實上に知ることが出来るのであります。即ちあの方法は不完全だといふことを見る事が出来且つどの程度に不完全と云ふ事もわかつたのであります。それから「〇・〇四二%といふ者も一番信用すべき値かといふに硫黄以外にはいつたものがあるかも知れないといふやうな考へも起つて仕方が無い」といふお言葉でありましたが、私は此の〇・〇四二%といふ値は信用して居る値であると御答へ申します。不純物の入つて居るために此のやうな高い値が出たなどいふやうな心配は毛頭ありません。そんな心配のある程度のものなら、分析結果として發表など致しません。われわれ化學分析を行ふに當りましては、手数が掛り時間を要しましても正確と云ふことを趣意として注意すべき點は注意して處理を致して居り

ます。秤量に當つて暖い中に秤らないと云ふやうなことは申すまでもないことで天秤のセンシビリティーも十分にしらべデジケーターの中に入れて置きましたのを必しも直に秤量しません、又することもあります。それはデジケーターの中と天秤函の中の温度の相異なるをも顧慮して居るのであります。適當の状況の下で秤量をするのであります。分銅の校正も顧慮して居ります。天秤の兩臂の検査も等閑に附しません。それですから相當に時間もかゝります。畢竟出来るだけの注意をして餘計なものが這入らないやうにし目的物をば少しも逃がさないやうにすると云ふことは萬々注意して居る積りでございますから、もう出来るだけの精密さを以てやつたと云ふことに付ては、是でいかないと云ふことならば何とも致し方が無いと云ふやうに思つて居ります。工業分析の方で御覽になるとわれわれの致しますのがたいぶひまのかゝるので幾日もかゝつて何をして居るのだらうかと云ふやうに或は御考へになることもあらうとおもはれないでもないのであります。がそれだけ面倒を見てやつて居るのであります。それから、測定の結果として得た値のコンマ以下いくつといふことに就て、信頼出来るかどうか、といふやうな意味のお言葉でありましたが、他の事は措いて、測定値といふことについて、御話の實例について 申せば、 $0.042\%$ に於て、小數點以下二位の四は十分に信用いたします。その次ぎの二は四程に信用を置きません。二が三であつても一であつても、たいした事にならぬのは勿論であります。けれども $0.007\%$ の七が小數點以下三位であるから、前例の二と同じ程度に考へるかといふとそれは參りません。測定結果の計算に於て、普通に考へられて居ることですから、くどく申し上げません。

○今泉嘉一郎君 もう一つ伺ひますが、日本のパイライトにはコバルトが $0.3$ 又は $0.4$ パーセントあると云ふことが屢々ありますが、斯う云ふ鐵鑛が銍鑛爐に使はれる時には銍鐵の中にコバルトが這入つて來ることでありませう、カドミウムなども同様に這入つて來ると思はれます。それが唯今御話のあつたサルファーの分析中に色々妙なものが出て來ると云ふ内の物には何の交渉もないのでありませうか。

○和田猪三郎君 コバルトがありますとすると、酸處理の後に、アムモニアで鐵を沈澱し去る場合には濾液の方のこるわけであります。ナトリウム・カリウムのやうなアルカリを使つて鐵と一緒に 除くと云ふやうな場合には闇から闇に葬られてしまふのであります。それからしてコバルトがございましても發生法の結果に何にも影響がないと思はれます。揮發して管中に溜まつたものとコバルトが交渉ありとは思はれません。併し銅がございましてと云ふと發生法の方には影響がある譯であると考へられます、其外に滿俺も硫化物になつて居ればそれは發生法で大丈夫であると存じます。要するに硫黄と此等の種々なる物質がどう云ふ風な状態になつて居るか云ふことが問題でありますから色々な場合を想像して温度などを色々變へまして種々の金屬……カーボン、シリコン……鐵の中に有り得るものを調べまして、發生法でどう、王水でどうと云ふやうに色々實驗して其の結果を見たならばそれに由つて種々の根據を得て方法の上にも益することがあると存じます。

○今泉嘉一郎君 此機會にもう一つ伺つて置きたいのですが、此鐵の分析と云ふものを統一しやうと云ふ案が鐵鋼協會にもございます、殊に最近に至りまして工業品規格統一會などにも多少其考が出て來たやうであります、なかなか重要な問題と思ひます、例へば鐵の中の燐、硫黄と云ふやうな物に對して其分析法を統一して置かうと云ふのであります。然もあなたの方から御覽になつて、果して今こゝで方法を統一すると言つた所で、例へば鋼鐵の中の硫黄を檢定する場合にバンパー法ならバンパー法と云ふことに決めてしまひました處で、分析上の注意、不注意、熟練不熟練等の關係だけでも結果に大なる相違を生ずるから方法だけ統一規定してもだめであるか其邊の御考を一つ承りたいと思ひます。

○和田猪三郎君 若し何れかの方法に御決めになりましたならば其方法は……丁度農業の方にはさう云ふことがありますやうでございます、試薬の調製の法や試料の作り方、分析法に於けるすべての取扱ひ方等をキチンと定めます。

それに由つたらよいと思ひます。方法がきまつて居ないと段々申上げました様に結果には大なる差異が在ります。同じ方法でも若干の相異は若し論争が御言葉の通り有りまして、方法上の差異によつて起りたる差異程大なるものでありますまい。又一定の方法にきめて分析者の不注意とか不慣によつて、生じた値は注意して行ふ人、慣れた人によつて訂正されます。おきめになります場合には相當に詳に規定される方がよからうと思はれます。

○會長(河村曉君) 色々と面白い御質問がございますやうでございますが、門限の時刻も過ぎました様でありますから、失禮ながら極めて概括的なことを申上げまして、一言御禮を申したいと存じます、總て化學分析が冶金工業、其他總ての工業に非常に重要なものであつて、學術的にも又工業的にも、又取引上に於ても總て此分析の結果を本として色々な計算が行はれて居る、其點から言ひますと分析者の責任と云ふものは非常に重大なものと考えますが、兎角分析の重要なことは誰も知りながら、遡つて分析のメソッドを深く研究すると云ふことが、閉却されて居る様に思ひます、之は或は分析と云ふことが極く地味な仕事であつて、人の眼に餘り着かぬと云ふやうなこともあるかも知れませぬが、兎角深く分析の方まで遡つて研究すると云ふことが等閑に附せられて居る遺憾があるやうに考へます、此點に付きまして博士の御研究は非常な刺撃を與へることと考へます、尙ほ唯今今泉博士から御話がありました通りに、本協會でもどうか一つ鐵や鋼の分析のメソッドのみならず、其メソッドのデテールを日本の分析法として統一して見たいふ云ふやうな考もございまして、成るべく早い機會を以て此事を始めたいと考へて居ります、それに對しましては今夕の御講演は非常に参考になるのみならず、此事業を行ひますに付て博士の御盡力御指導を仰ぐ點も澤山あると存じます、其點は今から御依頼申上げて置きます、今夕は御多用中の所を御繰合せ下さいまして、興味ある有益なる御講演を下さいまして、感謝の至りに堪へぬ次第でございます、一同を代表致しまして深く御禮を申し上げます。

(一同拍手)

## 鐵鑛の還元に就て

(大正十三年九月二十四日講演)

嘉 村 平 八

本題目と同じ題目に就て既に本會誌昨年第七月號に(其一)として掲載しました故其續稿を掲載すべきではありませんが、茲に本講演筆記を載せましたので自然其必要がない様になりました、従て著者の御希望もありました故、前掲載に對する續稿は載せないことに致しました、左様御諒承を願ひます。(編輯係)

講演者曰はく「本會誌大正十三年七月號の「鐵鑛の還元に就て」の續稿は本講演と重複する所がありますから掲載する事を止めます、然し研究に對する詳細なる結果は昨年十一月に明治専門學校學報第三卷第一號として出版しましたから、御希望の御方は同校へ御照會になれば送附します」。

今夕此席上に於きまして私の研究した大體の事を講演する機會を與へて貰ひまして、大變光榮に存する次第であります。

表題は鐵鑛の還元に就てと云ふことに致しましたですが、還元と申しても主として一酸化炭素の還元に就て御話したいと考へて居ります、夫れは茲に印刷にしたやうな事柄に就て極く大體の御話を申したいと思つて居るのであります、詰り私が此一酸化炭素を使つて鐵の鑛石を還元した結果から見