

# 鐵 と 鋼 第十一年 第十二號

大正十四年十二月二十五日發行

## 論 說

### 鐵鋼中硫黃定量分析法に就て

長 谷 川 熊 彦  
石 賀 亮 教  
内 藤 達

#### 目 次

#### 緒 論

#### 第一章 試料の種類

#### 第二章 酸化法(重量分析法)に関する実験

##### 1. 試料の溶解及び酸化

イ、濃硝酸

ロ、發煙硝酸

ハ、王水

ニ、臭素水

##### 2. 硫酸バリウムの沈澱生成に関する実験

イ、鹽酸濃度の影響

ロ、第二鐵鹽の影響

ハ、鐵鋼中に含有する他元素の影響

ニ、加熱用瓦斯の影響

##### 3. 遊離鹽酸及び第二鐵鹽に對する處理法

イ、亞鉛還元法

ロ、炭酸曹達及び安母尼亞法

ハ、エーテル分液法

ニ、鹽化第二鐵の存在に於て限定されたる鹽酸濃度の溶液より沈澱せしむる方法

##### 4. 硫酸バリウム沈澱處理法

#### 第三章 還元法(發生法又は容量分析法)に関する実験

##### 1. 溶解操作

イ、溶解酸

ロ、洗滌液

ハ、還元劑及び置換瓦斯の影響

##### 2. 吸收液

イ、吸收液の種類と其の吸收力

ロ、鐵鋼中に含有する他元素によりて生ずる還元性瓦斯の吸收液に及ぼす影響

##### 3. 滴定法

A カドミウム及び含カドミウム亞鉛を吸收液とせし場合の滴定法

イ、沃度法

ロ、銅溶液の置換法

B 苛性加里並に曹達を吸收液とせし場合の滴定法

イ、沃度法

ロ、過滿掩酸加里法

##### 4. 硫化水素以外の發生硫黃化合物に関する実験

##### 5. 燒鈍處理の影響

#### 第四章 折衷法

#### 第五章 特殊鋼の定量法

#### 第六章 規定液

#### 第七章 新裝置

#### 結 論

以 上

## 緒 論

鐵及び鋼中の硫黄定量分析方法に關する論文再三發表せられ本邦技術界並に化學及び冶金學會を賑はしたることは化學分析技術の進歩を促進せるものにして、又吾人斯道に従事せるものをして多大の興味を感じしむるものなり。

本問題は本溪湖銑鐵中不純物特に磷並に硫黄の分析結果に關して、大倉、川崎繫争を惹起し終に銑鐵の分析方法分析結果の精密度等に關して世間の注目を引けるに起源を發せり。由來銑鐵中硫黄の分析は操作複雑にして技倆を要せらるゝこと多きが故に該訴訟の有無に關せず。古來斯道大家によりて論議されたる問題にして偶々此の事件により問題を通俗化せるに過ぎず。著者等は檢定分析に従事し賣買品分析結果の不服異議申請等に遭遇せること珍らしからず。勿論之等異議の生ずるは需要者又は供給者が經濟界の悲況に際會せるか或は自家經濟の擁護に基くは勿論なりと雖も之を檢定分析の立場より考ふる時は次の諸點につき嚴正を守らざる可らず。

1. 分析試料の採取及び其の取扱方法を合理的とすること。
2. 分析者の技倆の優れ人格高潔なること。
3. 最善の分析方法及び分析設備を採用すること。
4. 分析檢定に關する契約をなすこと。

第三項は學問的方面にして再々論ぜられたる點なれども其の他の各項に關しては論ぜられたるもの少し、分析の技術は人爲的誤差の機會多きものなるが故に分析方法の如何によらず分析者の技倆人格に重きを置くは重要なり。試料採取に於ては試料の材質特點を了解し嚴正なる平均を採取せざるべからず。試料完全に分析者は優秀なる熟練家にして最善分析法による時は理論として絶對値を得らるべきものなれども實際は至難なり。米國標準局は此の意味にて一流の多數分析者により繰返して分析し得られたる結果を證明し標準試料として販賣せり此種標準分析は本邦に在りても不可能にあらざるが故に米國同様の標準分析を得可し。之等最善の分析結果と雖も絶對値なるや否やは尙且つ疑問なる場合あり。之等最善の分析結果と雖も分析に合格するものと然らざるものとを生じたる場合之れを如何なる方法にて平均す可きか。又何人の分析を平均す可きかは議論の餘地を残すものにして賣買兩者間の協定契約により確定するの外學問的に絶對値として論じ得ざる場合あり。又工場當事者は物品の檢定分析としてかくの如き煩雜なる手數をかくるは實行不可能なるが故に檢定分析は賣買者何れにより施行す可きか、仲裁分析を指定するか否を契約中に加へ置かざれば如何なる方法によるも檢定分析の結果に關する疑議は根絶し能はざるものなり。

分析者は分析化學の原理を基礎として嚴正に操作し其の間私心を挟む可らざるは勿論にして他方學術の進歩と共に自己の研鑽に努力せざるべからず。又分析の設備を完備し最善の方法により分析能率を發揮せしむるは檢定分析當時者の要件にして吾人常に思を此方面に致し尙完璧せざるを憾むものなり。

上述の趣旨により著者等は鐵鋼中硫黃定量分析法の比較研究に注目し過去一ケ年半多數の實驗を繰返し本編報告を得たり。本編記載の報告中不備の點は普く讀者諸賢の垂教を仰がんとし又研究の完了せざる部分は他日機會を得て報告せんとす。

硫黃分析方法に關する既往報告を見るに酸化法に對して異說少なきも還元法に關して多數の學說あり。理化學研究所に於ては學理的研究を繰返され特に有益なる多數文献を發表されたるは後學者をして裨益する所多し。理化學研究所最近發表に詳述さるゝが如く分析方法の正否を論ずる場合には試料其の物中に存在する硫黃の状態如何を解決して後に主張せざるべからず。即ち硫黃—鐵—滿俺の金相學的關係及び硫黃の冶金化學的關係等を明瞭にし試料中の硫黃存在状態を判然したる後適當の分析法を斷定せざるべからず。之れ大體に於て著者等の研究と一致する所にして特に著者等は之等實驗に當り分析者の技倆熟練等をも加味せんとす。從て既往主張されたるが如き還元法(發生法)に於て發生硫化水素を暗赤色に加熱するの主張、亞鉛アマルカムを溶解瓶(1)中に加ふる必要如何。水素瓦斯を溶解瓶(2)に通ずることの必要如何、硫化水素捕收用金屬溶液の種類或は曹達液にて捕收せんとする方法(3)沃度規定液により直接滴定する方法又は硫酸銅液を用ひて置換する方法等は各研究者の實驗せる試料につき或は實驗者の技倆に於ては正確なる可きも別個の試料及び別人に於ては別種の主張を生ずるに至るべし。分析操作方法等に缺陷あるを認め慎重詮議する時は獨り還元法のみならず酸化法に有ても種々の疑を生ずるに至る。即ち試薬の種別酸の濃度瓦斯の影響鐵鹽存在又は除去の下に硫酸バリウムの沈澱或は發生法にて有機硫黃化合物の生成發生装置の優劣等多方面の推理を得らるゝに至る。此に於て多種の分析方法が各所に採用され何れも自説を固守せんとする傾を生ずるに至るものなるべし。又分析は一技術なるが故に之が熟練經驗者は操作に對し自信を有し些小の方法の差異につき躊躇せずその得意とする方法に依り臨機の所置を取り最善の結果を擧げ得るため自説を固守するに至る場合あり。從て現在採用せる各所の分析方法を單純に比較批評するが如きは當を得ざる場合なしとせず。

著者等の實驗結果に依れば製鐵所に於て從來採用し來れる還元法は鉄鐵の場合には酸化法に比し若干低き結果を表はせり。而して鋼にあつては殆んど同様の結果を得らる。鉄鐵に有つても自製鉄鐵に於ては其の差微少にして實際上問題とならざるも滿俺含有量少なき特殊鉄鐵 (Mn 0.5%) に有ては相當の差異を認めたり。之れ既往報告者の實驗と大同小異にして鉄鐵中に於ける硫黃が容易に酸に溶解し難き化合状態として發生瓶中に残り又は硫化水素に變化し難き鹽類或は瓦斯體として逸するがためなるべし。試料中に存在する硫黃が或は遊離状態(4)なるため、或は硫化銅の形態にあるため、或はC—Fe—TiS(5)の如き形態にあるため或は化合状態により溶解瓶中にて $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ として發生するがために從來の發生法に於て定量し得ざるものと説を立てらるゝも著者等の實驗に有ては尙首肯しがたき點あり將來の研究問題として興味あるものなり。而して酸化法に依る結果と還元法による結果とは一定の割合にあるが如く。推理されたるものあるも之れ又頗る危險にして檢定分析として價值なきが如し。鐵中の有害なる硫黃は還元法により決定され酸化法は全硫黃を決定するのみなるが故に還元法による結果を實用

せんとさるゝ提言ありと雖も著者等の實驗結果によるに前述せるが如く鋼中の硫黄は還元法により實用上差支なき全量を決定し得るが故に全々問題にあらざるも銑鐵中製鋼用銑鐵にありては全硫黄として檢定せざる可らず又鑄造用としても熔銑爐に於ける作業上全硫黄として檢定すること安全にして必要なり。之等の諸點より著者等は銑鐵中の硫黄は酸化法に依り決定し鋼中の硫黄は還元法に依り決定することを提言せんとす。然るに分析作業の實際に有て酸化法は理論的なりと雖も優秀なる分析者を要し長時間を要し理想的操作によらざる限りは誤差の機會甚だ多し。還元法は比較的操作用易にして同時に大量分析を短時間に報告し得、類似の試料に對しては良結果を得るの便宜あり。之等の實際的觀察により著者等は酸化法の諸説を比較研究すると雖も從來採用し來れる還元法を幾分改良し一層良成績を得る手段を講ぜり。従て製鐵所銑鐵並に鋼鐵は改良されたる還元法に依り。定量することに歩調を進め外部より購入する銑鐵に對しては凡て酸化法に依ることに定めんとす。此のため還元法用發生裝置を考案し既往の方法を根本より改善し得たりと信す。

本研究の道程に於て低滿俺銑鐵試料を分析前に一回燒鈍し次に還元法を施行する時は殆んど酸化法と同一の結果を得らるゝことを確めたり、此方法に關し硫黄の存在状態の理論は尙的確し能はざれども還元法の適用範圍を擴張し得たるを信す。即ち假りに未知の銑鐵試料あるときは燒鈍試料及び並試料を同一還元法により硫黄定量を行ひ其の間著しき差異を生ずる場合には特殊試料なるが故に更に酸化法により全硫黄を決定する必要前述せるが如く普通鋼中硫黄定量法は簡單にして全部硫化物として存在し其の鋼に及す影響も亦明瞭なりと雖も銑鐵中硫黄はかくの如く存在状態に於て不明瞭の點多く又鑄鐵として硫黄判然せざるものあるは銑鐵中硫黄分析法の完全せざるも一原因なるべし幸に諸大家の論難により分析法進歩するとせば銑鐵需要者並に供給者双方の技術の向上は期して俟つ可し。

以上報告卷頭に當り本研究の趣旨及び梗概を記載して緒論とす。

## 文 献

1. 和田猪三郎氏 北島三省氏 銑鐵の硫黄を定量する方法に就て 理化學研究所彙報
2. 和田猪三郎氏 銑鋼の硫黄を定量する方法に就て 鐵と鋼、第十一年第一號
3. Teruo, Ashida Use of Zinc Amalgam in the Evolution Method for Determination of Sulphur in Iron and Steel. Reprinted from the Memories of the College of Science, Kyoto Imperial University Series A. Vol. VII No. 1923.
4. 田村宜武氏 硫黄の定量法に就て 造兵彙報 三卷六號
5. 荒井浩氏 鐵及び鋼分析方法に就きて 大阪工業試験所報告第四號第五號
6. 近重眞澄氏 足田氏の考案による鐵材中の硫黄定量法の効加に就て 採鑛冶金月報、第三年第一號
7. Blair and Shimer Trans. Am. Inst. Mining Eng. 1901.
8. 茂木武雄氏 眞野惣次郎氏 銑鐵及び鋼中の硫黄定量法 鐵と鋼、第十七年第七號
9. Sisco. Technical Analysis of Steel and Steel Works Materials.
10. Hall and Williams, The Chemical and Metallographic Examination of Iron, Steel, and Brass.

11. A. S. T. M. Standards. Published by American Society for Testing Materials.
12. Bauer and Deiss. The Sampling and Chemical Analysis of Iron and Steel.
13. Arnold and Ibbotson Steel Works Analysis.
14. Ibbotson. The Chemical Analysis of Steel Works Materials.
15. Blair. The Chemical Analysis of Iron.
16. Brearly and Ibbotson. The Analysis of Steel Works Materials.
17. Pickard Modern Steel Analysis.
18. Johnson. Rapid Method for the Chemical Analysis of Special Steels. Steel making Alloys.
19. Krng. Praxis des Eisenhüttenchemikers.
20. Griffin. Technical Method of Analysis.
21. Scott. Standard Methods of Chemical Analysis.
22. Tread Well. Analytical Chemistry. Volume I
23. Tread Well. Analytical Chemistry. Volume II.
24. Schimpf. Quantitative Chemical Analysis.
25. Molim Quantitative Analysis
26. Primrose The Practical Metallography of Iron and Steel.
27. Hotfield. Cast Iron in the Light of Recent Research.
28. 俵國一氏著 鐵と鋼
29. 宮崎茂三氏著 鐵及び鋼の組織並に其の應用
30. Roscae and Schorlemmer. Treatise on Chemistry. Vol. 1.
31. Roscae., and Schorlemmer Treatise on Chemistry. Vol. II. Part I. II.
32. Ostwald. Grundlinien der Anorganischen Chemie.
33. Bergstrat H. Pinsl in Amberg. 17. Jan. 1924.
34. Holthans, St. u. Ei. 27. Nov. 1924.
35. L. Moser. & P. Kohn; ztanarg. U. allg Chem. 122-299.
36. Lingi Losana; Giorn. Di. Chem, ind. ed-uppl. 4. 204.-6 (1922)
37. D. Balarff; Z. Anal, Chem. 123 69-82 (1922)

### 第一章 試料の種類

鐵及び鋼中諸元素の影響如何を考慮するの必要あるを以て他元素を含有せざる試料を得る目的の爲めに鐵及び鋼中の硫黃含有量を斟酌して次の二種類の標準試料を作り諸實驗を行へり。

A.	$\text{CaS} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	}	No 1	0.015	% S
			No 2	0.030	"
			No 3	0.060	"
			No 4	0.120	"

調製法、醋酸カドミウムの醋酸々性者沸溶液に硫化水素を通じ沈澱せる硫化カドミウムを數回温湯を以て洗滌し蒸氣乾燥器中にて乾燥せしめ乾燥せる無水炭酸曹達を混じ瑪瑙乳鉢にて磨粉せるものなり。

B.	$\text{Zn S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	}	No 1	0.015	% S
			No 2	0.030	"
			No 3	0.060	"
			No 4	0.120	"

調製法、醋酸亞鉛の醋酸々性煮沸溶液に硫化水素を通じ沈澱せる硫化亞鉛を上法と同様に處理したるものなり。

實驗に使用せる鐵及び鋼試料を第一表及び第二表に示す。

第一表 鐵 試 料

成 分		T.C	G.C	C.C	Si	Mn	P	Ti	Cu	As	V	Ni	Cr
試料種別及記事													
製鐵所製	G.A	3.83	1.77	2.06	2.709	1.09	0.098	0.074	0.120	—	—	—	—
"	G.B	—	—	—	2.151	2.01	0.094	—	0.095	—	—	—	—
"	G.C	—	—	—	1.560	0.69	0.079	0.092	0.184	—	—	—	—
"	G.D	—	—	—	1.540	1.46	0.068	0.081	0.100	—	—	—	—
米國標準局	G.E	2.54	1.95	0.59	1.840	0.83	0.231	0.079	0.090	0.028	0.018	0.020	0.013
大暮製	G.F	3.85	—	—	1.750	—	0.317	—	—	—	—	—	—
本溪湖製	G.G	3.86	2.68	1.18	—	0.29	0.049	0.005	—	—	—	—	—
"	G.H	3.59	2.85	0.74	—	0.24	0.069	0.003	0.092	—	—	—	—
"	G.I	3.71	2.50	1.21	—	0.25	0.053	—	—	—	—	—	—
"	G.J	3.33	2.30	1.03	2.37	0.30	0.060	—	—	—	—	—	—
"	G.K	—	—	—	1.65	—	0.081	—	—	—	—	—	—
"	G.L	3.34	1.61	1.73	1.40	—	0.054	0.010	—	—	—	—	—
製鐵所砂鐵銑	G.M	4.84	3.44	1.40	0.875	0.37	0.055	0.216	—	—	—	—	—
"	G.N	5.05	3.97	1.08	1.198	0.49	0.014	1.950	—	—	—	—	—
本溪湖製	G.O	3.67	2.75	0.94	2.726	0.29	0.054	—	—	—	—	—	—
"	G.P	4.08	3.58	0.50	1.654	0.82	0.048	—	—	—	—	—	—
"	G.Q	3.66	2.72	0.94	1.688	0.18	0.050	—	—	—	—	—	—
"	G.R	3.58	1.91	1.67	1.014	0.18	—	—	—	—	—	—	—
瑞典製	G.S	4.74	—	—	0.67	0.19	0.015	—	0.015	—	—	—	—
漢陽製	G.T	3.83	—	—	1.085	0.953	0.238	—	0.717	—	—	—	—
"	G.U	3.80	—	—	0.985	0.880	0.201	—	0.704	—	—	—	—
製鐵所製	W.A	4.72	0.69	4.03	0.132	0.52	0.016	—	—	—	—	—	—
"	W.B	4.17	0.34	3.83	0.028	0.11	0.037	—	—	—	—	—	—
"	W.C	3.77	—	—	0.150	—	0.115	—	—	—	—	—	—
"	W.D	3.65	0.38	3.27	1.061	0.439	0.080	—	—	—	—	—	—
"	W.E	3.16	0.36	2.80	1.240	0.329	—	—	—	—	—	—	—
"	W.F	3.58	0.32	3.26	1.110	0.501	—	—	—	—	—	—	—
"	W.G	3.64	0.50	3.14	2.000	0.453	—	—	—	—	—	—	—
"	W.H	3.24	0.34	2.90	1.250	0.601	—	—	—	—	—	—	—
"	W.I	3.80	0.38	3.42	0.890	0.324	—	—	—	—	—	—	—
"	W.J	3.54	0.39	3.15	1.232	0.80	—	—	—	—	—	—	—

表中Gは鼠銑Wは白銑なり、

第二表 鋼 試 料

成 分		C	Si	Mn	P	V	Cr	W	Mo	Co
試料種別及記號										
製鐵所製	M.A	0.36	0.085	0.73	0.025	—	—	—	—	—

"	M.B	0.30	0.131	0.99	0.022	—	—	—	—	—	—
"	M.C	0.29	0.141	0.91	0.019	—	—	—	—	—	—
"	M.D	0.61	0.188	0.57	0.013	—	—	—	—	—	—
"	M.E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
"	B.A	0.40	0.202	0.75	0.135	—	—	—	—	—	—
"	B.B	0.17	0.021	0.26	0.032	—	—	—	—	—	—
"	B.C	0.43	0.141	0.72	0.079	—	—	—	—	—	—
"	B.D	0.42	0.137	0.75	0.110	—	—	—	—	—	—
"	B.E	0.41	0.139	0.69	0	—	—	—	—	—	—
"	C.A	0.50	0.261	0.61	0.007	—	—	—	—	—	—
"	C.B	0.48	0.329	0.67	0.010	—	—	—	—	—	—
"	C.C	0.51	0.268	0.56	0.006	—	—	—	—	—	—
"	E.A	0.03	0.033	0.11	0.003	—	—	—	—	—	—
"	E.B	0.04	0.035	0.11	0.003	—	—	—	—	—	—
"	E.C	0.05	0.033	0.10	0.005	—	—	—	—	—	—
"	F.A	0.27	0.235	0.75	0.047	—	—	—	—	—	—
"	F.B	0.16	0.039	0.35	0.224	—	—	—	—	—	—
"	F.C	0.18	0.022	0.35	0.229	—	—	—	—	—	—
"	S.A	0.65	1.095	0.14	0.005	—	—	15.77	—	—	—
"	S.B	0.31	0.503	0.62	0.026	—	3.72	—	—	—	—
"	S.C	0.63	0.343	0.34	0.016	—	—	—	2.05	—	—
"	S.D	1.36	0.371	0.46	0.022	—	—	3.493	6.25	—	—
"	S.E	0.70	0.324	0.54	0.028	1.100	—	6.793	16.41	2.130	4.210
"	S.F	0.48	0.251	0.61	0.010	—	28.88	—	—	—	—
"	S.G	0.43	0.224	0.38	0.019	0.381	—	—	—	—	—
"	S.H	0.56	0.380	0.86	0.007	—	—	0.845	0.840	—	—
"	S.I	0.61	0.578	0.11	0.006	0.353	—	4.005	15.434	—	—

表中 M は平爐鋼、B は轉爐鋼、C は坩堝鋼、E. は電氣鋼、F は鑄鋼、S は特殊鋼なり

## 第二章 酸化法に關する實驗

### 1. 試料の溶解及び酸化

本操作の要點は試料の完全なる分解と硫黃化合物の完全なる酸化にあり。即ち溶解操作中發生する硫化水素を酸化せしむるには如何なる程度の酸化力を有する酸を必要とするか、又熔融法を行はざるべからざるものにおいて如何なる種類の熔融劑を適當とするか或は如何にして熔融を行ふかゞ實驗の要點なり。然れども酸による試料の分解に於ては試料の性質により溶解速度に著しき差異あるを以て同一の酸化力を有するものにおいて其の效果必ずしも同一ならず。又熔融劑に於ても同様なれば一概に何れを適當と定め難し。

酸による試料の分解に於て發生する硫化水素の酸化程度を確むるために行へる實驗は次の如し。稀硝酸は溶解酸として使用せらるゝこと稀なれども、比較の便宜上稀硝酸及濃硝酸を同一溫度に於て作用せしめ夫々其儘普通法として定量せるもの及び發生する瓦斯を炭酸瓦斯にて置換し臭素鹽酸溶液に

吸收せしめ過剰の酸及び臭素を驅逐し稀釋酸鹽化バリウムを加へ沈澱の有無を検し兩者を對照せり。

其の結果は第三表に示す如し。

第三表 溶解酸酸化比較實驗結果

試料名	稀硝酸 (比重 1.22)	濃硝酸 (比重 1.38)	發生瓦斯の臭素鹽酸溶液による酸化			
			稀硝酸	濃硝酸	痕跡	量
G.A	0.0545	0.0631	微	量	痕	跡
	0.0558	0.0624	痕	跡	〃	
	0.0550	0.0629	微	量	微	量
平均	0.0551	0.0628	〃		痕	跡
G.E	0.0410	0.0490	〃		微	量
	0.0428	0.0496	〃		痕	跡
	0.0428	0.0493	〃		〃	
平均	0.0422	0.0493	〃		〃	
W.B	0.0148	0.0222	痕	跡	〃	
	0.0214	0.0218	〃		〃	
	0.0238	0.0220	〃		〃	
平均	0.0200	0.0220	〃		〃	
M.B	0.0245	0.0320	〃		〃	
	0.0262	0.0320	〃		〃	
	0.0276	0.0326	〃		〃	
平均	0.0261	0.0322	〃		〃	
B.C	0.0379	0.0466	微	量	〃	
	0.0388	0.0471	痕	跡	〃	
	0.0398	0.0467	微	量	〃	
平均	0.0385	0.0468	〃		〃	
F.A	0.0392	0.0478	〃		〃	
	0.0403	0.0469	〃		〃	
	0.0408	0.0478	〃		〃	
平均	0.0401	0.0475	〃		〃	

上記結果によれば濃硝酸は稀硝酸に比し幾分高き結果を見ると共に發生する瓦斯の臭素鹽酸による酸化液に於ける沈澱は稀硝酸の方稍多し。

本實驗に使用せし試料は概して強硝酸に比し稀硝酸に對する溶解度大なりしを以て前述の理由により上記結果が必ずしも酸化程度を意味するものとは信ぜられざれども少くとも溶解操作の行程に於て充分なる注意をなすにあらざれば其の結果に及ぼす影響も相當大なるものたるは明かなり依て現今一般に使用せられつゝある溶解酸並に熔融劑につき實驗を進めたり。

(イ)、濃硝酸 (比重 1.38)

該酸に濃鹽酸の少許を加へて溶解を補足する方法は最も一般に行はるゝものなるを以て本實驗に於ても鐵及び鋼の各種類につき比較的多數の實驗を行ひたり。

銑鐵にありては溶解度餘りに大ならず従つて溶解速度比較的緩漫なるを以て低温度に於て徐々に溶



解する時は酸化充分なるを認めたり。然れども普通鋼に於ては概して溶解度大なるが爲め急激なる溶解を起し到底充分なる酸化を期すること能はざるを以て冷却装置を使用し充分注意して溶解速度を調節するを要す。鍊鐵の如く其の性質鋼に類似するものにおいてはその溶解も亦殆んど同一なるを以て充分なる注意を必要とす。即ち試料の性質に依り溶解速度に幾分の遅速を生ずるを以て反覆操作を施し適當の注意を拂へば特殊鐵及び鋼中ニツケル、クローム、モリブデン、タングステン、チタン、等を比較的多量に含有せるものを除けば溶解酸として充分なるを認む。

(ロ) 發煙硝酸 (比重 1.45)

理論上酸化力に於て硝酸に優るは勿論なるを以て只溶解操作の行程に就き實驗せしに一般に鐵及び鋼に於ては溶解極めて緩漫なれども長時間徐々に加熱するときは鐵及び鋼の何れに於ても溶解充分なれども時間を省くためにこれに王水(硝酸3鹽酸1)を加へて溶解を促進せしに極めて良好なる結果を得たり。

(ハ) 王水 (硝酸3鹽酸1) 及び (硝酸1鹽酸3)

上記二種の酸液を作製し實驗に供せり。兩液共鐵及び鋼の何れに對しても前二者の溶解酸に比し溶解急速なるを以て有效鹽素の間接的酸化あるも發煙硝酸に比し其の酸化力幾分劣れることなきやを懸念せり。然れども特殊鋼或は鐵類の比較的溶解困難なるものにおいて是最も適當なる溶解酸と思考す勿論此の場合には硝酸の場合の如く冷却装置を附するを必要とす。

(ニ) 臭素水、(臭素8珎、臭素加里15瓦、水200珎)

此液を用ふれば試料の分解と同時に鐵及び滿俺を酸化物として除去し得るの便あれども鐵及び鋼の何れに對しても溶解極めて緩漫にして溶解に長時間を要し尙幾分の不溶解分を残留するを普通とせり従て大部分の試料の溶解するを俟ち硝酸或は王水を以て溶解を補ふか或は殘滓を濾別し熔融するかにあらざれば結果の正確は期しがたかるべし。

前記溶解酸を使用する場合に鹽酸加里或は硝酸加里を添加せり、之れ一つは酸化補助劑として一つは硫酸鹽を作らしめ蒸發乾涸に際して硫酸瓦斯の發散を防止する目的なり。

熔融劑として一般に使用せらるゝは無水炭酸加里曹達の合劑及び炭酸加里と酸化マグネシヤ合劑にして特殊鋼或は合金類の如き熔融比較的困難なるものにおいて過酸化曹達或は苛性アルカリを使用するを普通とす。然れども實驗上試料直接の熔融は其の種類如何を問はず操作非常に困難にして如何に注意するも正しき結果を得る能はざるが如し依て熔融法を必要とする試料にありても合金類を除きては前記溶解酸により全然作用せられざるは稀なるを以て溶解操作を反覆し其の大部分を溶解せしめ濾別して得たる不溶解分のみを熔融するを適當なる所置と信す。

## 2. 硫酸バリウムの沈澱生成に關する實驗

### (イ) 鹽酸濃度の影響

鹽酸濃度の硫酸バリウムに對する影響は一般に好く知られたる事實にして 沈澱量少なき時は餘り

に濃度大ならざる鹽酸に依りても直ちに溶解するものとす。然るに鐵及び鋼の鹽酸酸性溶液に於ては酸の濃度稀薄なれば鐵鹽の加水分解を生ずるを以て遊離酸を含有せしむることも亦必要なり。依て本實驗に於ては幾何の酸の濃度が果して一般鐵及び鋼中の硫黃百分率に對して如何なる程度の影響あるやを實驗せるものにして稀硫酸溶液はその濃度を調節し一層實驗の正確を期せり鹽酸注加前の液量は各場合を通じて30.0坵とせり。

第四表は之等の目的により施行せる比較實驗結果にして鹽酸の追加量は分析の實際使用量に比すれば過大量迄至らしめたり。

第四表 鹽酸濃度の影響實驗結果

注 加 量 試 料 名	中 性	比重1.18 鹽酸				
		10 c.c	20 c.c	30 c.c		
稀 硫 酸	A	0.119	0.117	0.116	0.113	
		0.121	0.118	0.115	0.114	
	B	0.0577	0.0549	0.0486	0.0403	
		0.0580	0.0550	0.0484	0.0461	
	C	0.0316	0.0254	0.0179	痕 跡	
		0.0314	0.0252	0.0176	"	
	D	0.0200	0.0152	0.0129	"	
		0.0188	0.0154	0.0135	"	
	鐵	G.J	0.190	0.185	0.183	0.183
			0.188	0.189	0.184	0.181
			0.191	0.190	0.187	0.187
		G.D	0.0525	0.0518	0.0488	0.0397
0.0521			0.0524	0.0481	0.0421	
0.0526			0.0520	0.0500	0.0418	
W.C		0.0220	0.0174	0.0134	0.010	
		0.0224	0.0179	0.0120	0.008	
		0.0222	0.0181	0.0120	0.008	
M.D		0.0343	0.0311	0.0271	0.0184	
		0.0348	0.0294	0.0263	0.0182	
		0.0344	0.0304	0.0272	0.0204	
鋼	B.B	0.0420	0.0408	0.0383	0.0322	
		0.0420	0.0402	0.0379	0.0324	
	0.0423	0.0410	0.0391	0.0342		
	F.B	0.0530	0.0510	0.0471	0.0411	
		0.0528	0.0498	0.0490	0.0389	
		0.0538	0.0515	0.0488	0.0401	

以上の結果より之れを觀れば含硫黃量微量なるものにおいて酸の濃度の影響は著しく殆んど沈澱を生ぜざることあり。然れども比較的含硫黃量の多きものにおいて其の影響少なし。即ち酸に溶解さるゝ硫酸バリウムの量は同一ならんも全硫黃量の百分率に於て差あるものと思はる。

含硫黃量低き中性なる煮沸溶液にては鹽化バリウムを加ふると同様に硫酸バリウムの沈澱を生ずれども酸性液溶にありては濃度に比例して數時間を経過せざれば沈澱を生ずる事なし加之中性溶液よりの沈澱は一般に細粒にして微弱なる酸溶液よりの沈澱は一般に粗粒なり。

本實驗の結果によれば所要液の酸濃度は弱酸性なるを必要とし尙含硫黃量の多寡に拘らず硫酸バリウムの沈澱量は常に同一ならしむる如く調節すること必要なり。

(ロ) 第二鐵鹽の影響

第二鐵鹽の硫酸バリウムの沈澱生成に對する影響は鹽化第二鐵の中性溶液に於て硫酸バリウムが溶解するや否やにあり。然るに實驗中鐵の加水分解に防げられて困難なるを以て本實驗に於ては豫め實驗溶液に 10 珎の鹽酸を加へ之れに鹽化第二鐵の必要量を加へ實驗したるものにして鐵及び鋼中の實驗には一度亞鉛還元法を以て第一鐵の状態となし是れに鹽化第二鐵の必要量を加へ實驗したるものなり。即ち鐵及び鋼の 5-10 瓦に於ては其の濃度も從つて相當大なるが故に之等の點を考慮し鹽化第二鐵の溶液を加へ實驗したるものなり。

實驗結果は第五表の如し。

第五表 第二鐵鹽の影響比較實驗結果

注 試料名	加量	標準	第二鹽化鐵 10c.c	第二鹽化鐵 20c.c	第二鹽化鐵 30c.c	
		鹽酸 10 c.c	鹽酸 10 c.c	鹽酸 10 c.c	鹽酸 10 c.c	
稀 鹽 酸	A	0.118	0.117	0.119	0.116	
		0.120	0.118	0.117	0.117	
	B	0.0577	0.0575	0.0572	0.0573	
		0.0580	0.0578	0.0574	0.0574	
	C	0.0316	0.0314	0.0309	0.0312	
		0.0314	0.0313	0.0316	0.0298	
	D	0.0225	0.0222	0.0220	0.0217	
		0.0228	0.0224	0.0218	0.0209	
	鐵	G.B	0.0253	0.0251	0.0243	0.0243
			0.0257	0.0247	0.0247	0.0239
			0.0258	0.0249	0.0241	0.0240
		IV.A	0.0434	0.0421	0.0420	0.0416
0.0430			0.0429	0.0425	0.0412	
0.0429			0.0428	0.0418	0.0413	
M.A		0.0302	0.0296	0.0294	0.0291	
		0.0310	0.0296	0.0290	0.0291	
		0.0318	0.0300	0.0297	0.0286	
鋼		0.0313	0.0305	0.0294	0.0282	

本實驗は操作極めて困難なるを以て上記結果により直ちに硫酸バリウムは鹽化第二鐵に可溶なりと速斷する能はされども少くとも沈澱生成速かならずして沈澱の細粒なるを常とするを以て其の傾向あるは明かなる事實なり加ふるに加水分解を防止するだけの酸の濃度を必要とするを以て鐵鹽の多寡に

より酸の濃度相當大なることあるが故に正確なる定量を必要とする場合は豫め鐵を分離する方宜しからんと信ぜらる。

#### (ハ) 鐵鋼中に含有する他元素の影響

鐵及び鋼中に含有せる他元素にして本定量に影響ありと懸念せらるゝものは主として硅酸、アルミニウム及び弱酸性溶液中のカリウム鹽の存在なり。その他、磷砒素も共に酸を形成するにより幾分の影響なきやと推測せらる。

即ち硅酸は濾過操作に不注意なる結果、物理的に濾液に來る場合多しと雖も亦酸の濃度餘りに大なる時或は水溶液に於て長時間放置する時或は鹽化第二鐵の溫溶液中に於ては極めて微量を溶解するは周知の事實にして沈澱其のものゝ重量より其の結果を求めんとする本定量に於ては其の影響も大なり。従て精密を要する場合は假令溶液清澄なる時に於ても一晝夜放置し其の存否を確むべきなり。

アルミニウムは弱酸性の溶液に不溶解性の硫酸アルミニウムとして硫酸バリウムの沈澱中に混入し來る事を記載せる文献あるが故に本實驗に於ても充分なる注意を拂ひたるに屢々斯る懸念せらるゝ點を認めたり。

カリウムは弱酸性の溶液に於て  $\{Ba_2(SO_4)\}K_2$  なる複鹽を生成し結果を不良ならしむ基因となると結論せる報文あれども本定量の如く極めて微量なる沈澱の場合に於ては果して然るやは明瞭ならず。

磷酸、砒酸、は共に其の影響なきを確めたり。

上記結果に基き假令硫酸アルミニウム或はカリウム鹽の影響なきとするも最初に得たる沈澱を其の儘秤量するは危険にして兩者とも比較的濃鹽酸には容易に溶解するを以て本操作に於ても再び少許の濃鹽酸にて處理し溶液を稀釋して鹽化バリウムに依り再沈澱せしむるを合理的と信す。

#### (ニ) 加熱用瓦斯の影響

加熱用瓦斯の影響は特に注意すべき事項なるを以て多くの實驗を試みたり。

通風装置の良否或は加熱時間の長短に依り幾分の差異はあれども石炭瓦斯に依り加熱するときは結果を高く導くは事實にして自試験を行ふ場合に於ても電熱盤を使用する時は毫も沈澱を認められざるに石炭瓦斯を使用するとき微量の沈澱を見るに依りても明かなり。これは石炭瓦斯中の硫黄化合物或は燃焼に依りて生ずる亞硫酸瓦斯の影響によるものと思考せらる。従て試料の溶解或は沈澱操作に於ては必ずフツド中にて電熱盤を用ひ熔融の場合に於ても特別の装置によらざる限り石炭瓦斯の使用は是れを避くべきものとす。

#### 3. 遊離鹽酸及び第二鐵鹽に對する處理法

以上の實驗に依りて明かなる如く遊離が鹽酸の過剰と第二鐵鹽の存在は極めて微量なれども共に硫酸バリウムの沈澱に影響を及ぼすものなるを以て豫め是れを除去するの必要あり。依て下記の四方法を基礎として幾分の改良を加へ實驗せり。

## (イ) 亞鉛還元法

遊離鹽酸の存在に於ける亞鉛の還元作用を利用し鹽酸の濃度を減すると共に發生機水素により。第二鐵鹽を還元し弱酸性溶液に於ける煮沸に於ても尙鐵鹽の加水分解を起さしめざる事とせり。即ち上記方法に依り完全に溶解操作を行ひ硅酸を濾別したる所要液に豫め嚴密なる試験を施したる薄片狀純亞鉛を試料の多寡に應じ夫々3—5瓦を加へ徐々に加熱して溶液の殆んど無色となるを限度とし濾過し先づ50倍の稀鹽酸にて數回洗滌し後充分水洗し全溶液を200 ㄔに稀釋し極めて弱酸性の溶液となし煮沸し沈澱操作を行ひたり。操作は比較的簡單にして一度還元せられたる溶液は煮沸するも直ちに再び酸化せらるゝ事なきが故に沈澱中に鐵鹽の來たる憂なく。加之前述の如く沈澱を再び鹽酸にて處理するを以て假令亞鉛を附隨するも何等懸念するの必要なし。試料の秤取量大なるため止むを得ず酸性強きに過ぎたる時は炭酸曹達の適量を加へ或は酸性弱きため亞鉛の加水分解に依り溶液濁濁を生ぜし場合は先づ加熱し尙溶解せざるに於ては1—2滴の鹽酸を以て清澄溶液となさざるべからず。

## (ロ) 炭酸曹達法及び安母尼亞法

本操作の要點は遊離酸を中和し鐵を水酸化鐵の狀態となし濾別し濾液より硫酸を定量するにあり。而して單に鐵の分離に止まらずバンパー法の如く溶解困難なる試料の分解を補助せんがために使用せらるゝ事あり。本實驗に於ては炭酸曹達の飽和溶液と比重0.9の安母尼亞とを用ひ沈澱操作を反覆し同濾液より硫酸を定量し、或は一方鐵の沈澱を其の儘蒸發皿に移し蒸發乾涸して燒き鐵を充分酸化せしめて溫湯に溶解し炭酸曹達或は安母尼亞を加へて濾過し濾液を鹽酸にて中和し尙3—5滴の鹽酸を加へ沈澱操作を行ひたり。

## (ハ) エーテル分液法

鹽酸の濃度比較的大なる鹽化第二鐵の溶液にエーテルを加へ分液して第二鐵鹽を除去し下層液より硫酸を定量する方法にして操作に於て一般エーテル分液法と異なる所なし。硅酸を濾別し遊離鹽酸を蒸發せしめ溶液を濃厚となし試料5瓦に就き50 ㄔの鹽酸(比重1.18)を以て分液漏斗中に移し100 ㄔのエーテル(比重0.720)を加へて處理し一般方法の操作により分液しエーテル及び鹽酸の大部分を蒸發せしめ液を200 ㄔに稀釋し普通の如く沈澱せしめたり。本方法に於て最も懸念せらるゝは上層に鹽化第二鐵と共に微量の硫酸が吸収せらるゝことなきやにあるを以て、上層液をビーカーに移し亞鉛還元法及びエーテルの再分液法に依りて鹽化バリウムに依る沈澱の有無を検したるに其の痕跡をも認めざりしを以て分液を誤らざる限り誤差を生ずることなきものと思ふ。

實驗上10瓦の試料にても一回の分液によりて本定量に差支なき程度の分液をなす得たり。此の場合に鹽酸60 ㄔエーテル120 ㄔを以て適當とす。

チタニウムの加水分解に依り爾後の操作に不結果を來す恐れあるときは分液後數滴の安母尼亞を加へて之を除去すべきなり。

## (ニ) 鹽化第二鐵の存在に於て限定されたる鹽酸濃度の溶液より沈澱せしむる方法

本方法は米國標準局の標準方法にして鐵の加水分解を防止する目的にて鹽酸濃度を一定したる溶液より沈澱せしむるものなり。即ち5瓦の試料を上法の如く處理し過剰の鹽酸を蒸發せしめ後4耗の鹽酸(比重1.18)を加へ全液を100耗となし沈澱操作を行ふものなり。酸の過剰を蒸發せしむる場合一方乾涸せしむれば後4耗の鹽酸を加ふるも完全に鐵を溶解する能はざるを以て酸の大部分を蒸發し正に乾涸せんとする時直ちに4耗の鹽酸を加ふるを要す。沈澱操作に於て常法の如く煮沸するときは酸の濃度稀薄なるため器壁に鐵の酸化物附着し操作上不便を招く恐れあるを以て器底のみを加熱する事必要にしてアスベスト板にピーカーと同徑なる穴を穿ち電熱盤に敷く時は此の缺陷を防止するを得。

本方法に依る沈澱は細粒なるを常とすれども常法の如く再び鹽酸に溶解したる後の沈澱は上記三方法に於けるが如く何等濾過に困難を感じる事なし。前述せし鹽酸濃度に於ては濃度稀薄なるを以て影響なきものと信ぜらるれども鹽化第二鐵の影響は本方法による結果が上記三方法の結果に比し幾分低き値を生ずるより觀るも認め得らるゝを以て嚴密を要する場合には本方法に依らざるを良しとす。本方法は短時間に分析し得ると、上記三方法の如く他の試薬を使用する事なきを以て至急を要する場合或は比較試験を行はんとする時等良好なる方法と思考せらる。

#### 4. 硫酸バリウムの沈澱處理法に就て

一般化學用として市販の鹽化バリウムは其の純粹度に於て幾分疑はしき點あるを常とするが故に本實驗に於ては再結晶せしめたり。450瓦を大約1200耗の水及び鹽酸5耗を加へて煮沸し溶解せしめ溶液を蒸發して冷却して結晶せしむ。母液は保存して他の母液と合し同操作により再結晶せしめたり。斯くして精製せる鹽化バリウム420瓦を1000耗の水に溶解し煮沸して一晝夜放置し濾過し再び煮沸して放置し如何に同操作を反覆するも其不溶解分を認めざるに至り飽和溶液を作製せり。一般使用せらるゝは10%或は20%溶液なるを以て倍量及び四倍量に稀釋して各種溶液をも作製し各々共に瓶に入れ使用に供せり。

硫酸バリウムの沈澱は被檢溶液の溫度、鹽化バリウムの濃度、及び其の溫度或は被檢溶液の酸の濃度、鹽類含有量等に依り種々なる状態の沈澱を生ずる事は分析者の熟知する所なり。本實驗に於ては作製したる鹽化バリウムの各種溶液につき實驗を試みたるに被檢液の濃度大なるとき及び餘りに稀釋度の大なる時は共に沈澱細粒となり殊に鹽化バリウムの冷液を一時に注加する時は甚だしく沈澱細粒となるを認めたり。又鹽酸の濃度餘りに稀薄にして沈澱量比較的大なる時は中性溶液に於ける沈澱の如く常に細粒となるものなり。沈澱生成後の加熱時間の長短に依りても幾分異なるものにして全液の三分の一を蒸發せらるゝ程度を以て最も適當ならんと信ぜらる。

灰化に於て最も懸念せらるゝは高熱に依りて硫酸バリウムの分解するや否やに存じ殊に本定量の如く沈澱量少なき爲め濾紙と共に灰化せざるべからざるものありては一層懸念さるゝ所なり。沈澱の完全なる濾過と共に上記の點を考慮しアラングム坩堝を使用する事あれども加熱に依る坩堝自身の重量變化の爲め結果不良なり。磁製坩堝を使用する場合には加熱の溫度及び時間の長短によりて屢々重

量に變化あるを認めらるゝを以て白金坩堝を使用するを最も適當なりとす。灰化には長時間加熱する必要なきを以て假令前述の分解なきものとするも餘りに長時間熱するは不必要の事なり。

各處理法に依る比較試驗結果は次の如し。

第六表 各處理法に依る比較實驗結果

方 法 試 料 名	亞鉛還元法	炭酸曹達分離法	安母尼亞分離法	エーテル分離法	鹽化第二鐵の存在に於て沈澱せしむる方法
G.A.	0.0631	0.0627	—	0.0630	—
	0.0624	0.0632	—	0.0623	—
	0.0629	0.0631	—	0.0622	—
	平均 0.0628	0.0630	—	0.0625	—
G.C	0.0465	—	0.0451	0.0459	0.0441
	0.0467	—	0.0460	0.0462	0.0445
	0.0472	—	0.0457	0.0459	0.0443
	平均 0.0468	—	0.0457	0.0460	0.0443
G.D	0.0525	—	0.0523	—	—
	0.0526	—	0.0533	—	—
	0.0521	—	0.0531	—	—
	平均 0.0524	—	0.0530	—	—
G.F	0.0823	—	—	0.0820	0.0798
	0.0830	—	—	0.0823	0.0800
	0.0827	—	—	0.0830	0.0820
	平均 0.0826	—	—	0.0824	0.0806
G.G	0.0686	—	—	0.0676	0.0670
	0.0672	—	—	0.0677	0.0653
	0.0680	—	—	0.0685	0.0672
	平均 0.0679	—	—	0.0680	0.0665
G.H	0.0676	0.0669	—	0.0671	—
	0.0671	0.0680	—	0.0673	—
	0.0675	0.0670	—	0.0669	—
	平均 0.0674	0.0673	—	0.0671	—
G.K	0.193	0.187	0.190	0.187	—
	0.190	0.190	0.197	0.188	—
	0.190	0.187	0.195	0.192	—
	平均 0.191	0.188	0.191	0.189	—
G.S	0.009	—	—	0.009	—
	0.008	—	—	0.010	—
	0.009	—	—	0.008	—
	平均 0.008	—	—	0.009	—
G.T	0.0420	—	—	0.0422	—
	0.0418	—	—	0.0417	—
	平均 0.0417	—	—	0.0423	—

平	均	0.0418	—	—	0.0420	—
		0.0620	—	—	0.0618	—
	G.U	0.0616	—	—	0.0620	—
		0.0622	—	—	0.0624	—
平	均	0.0619	—	—	0.0620	—
		—	—	0.0420	0.0434	—
	W.A	—	—	0.0437	0.0430	—
		—	—	0.0444	0.0429	—
平	均	—	—	0.0437	0.0431	—
		0.0222	0.0211	—	0.0219	0.0207
	W.B	0.0218	0.0219	—	0.0233	0.0210
		0.0220	0.0239	—	0.0238	0.0218
平	均	0.0220	0.0223	—	0.0230	0.0212
		—	—	—	—	—
	W.D	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—
平	均	—	—	—	—	—
		0.0322	0.0323	—	0.0317	0.0300
	M.C	0.0326	0.0316	—	0.0324	0.0307
		0.0324	0.0324	—	0.0319	0.0298
平	均	0.0324	0.0321	—	0.0320	0.0301
		0.0343	—	0.0350	—	—
	M.D	0.0348	—	0.0338	—	—
		0.0344	—	0.0353	—	—
平	均	0.0345	—	0.0347	—	—
		0.0420	—	0.0428	0.0418	0.0398
	B.B	0.0420	—	0.0421	0.0423	0.0400
		0.0423	—	0.0420	0.0429	0.0410
平	均	0.0421	—	0.0423	0.0420	0.0402
		0.0270	—	—	0.0270	0.0254
	C.A	0.0278	—	—	0.0274	0.0248
		0.0275	—	—	0.0274	0.0270
平	均	0.0274	—	—	0.0272	0.0254
		0.0100	—	—	0.0090	0.0070
	E.B	0.0090	—	—	0.0090	0.0070
		0.0100	—	—	0.0082	0.0070
平	均	0.0100	—	—	0.0090	0.0070
		0.0505	0.0519	—	—	0.0478
	F.C	0.0510	0.0509	—	—	0.0472
		0.0503	0.0502	—	—	0.0483
平	均	0.0506	0.0510	—	—	0.0477

### 第三章 還元法(發生法又は容量分析法)に對する實驗

#### 1. 溶解操作



(イ) 溶解酸

溶解酸の目的は試料の完全なる溶解と同時に含有する硫化物の完全なる、分解にあるも鐵及び鋼の如く多くの他元素を含有し尙複雑なる組成を有するものにおいて単に試料の溶解に依る硫化物の分解のみを以て足れりとする能はず。進んで硫黄化合物の種類と發生する硫化水素の他元素より發生する瓦斯體との反應如何を確かむるの必要あり(燒鈍法及び硫化水素以外の硫黄化合物の發生條下参照)現今一般に使用せられつゝある溶解酸は濃鹽酸、硫酸及び硫酸と鹽酸との混液等にして此の三種を基礎とし各濃度に於て實驗せり、其の結果は第七表に示す如し。

第七表 溶解酸比較實驗結果

試料名	1/2 鹽酸	濃鹽酸 比重1.18	1/2 硫酸+濃鹽酸	1/2 硫酸+濃鹽酸 混溶液
G.A	0.0618	0.0623	0.0613	0.0617
	0.0622	0.0626	0.0618	0.0622
	0.0620	0.0625	0.0617	0.0621
平均	0.0620	0.0625	0.0616	0.0620
G.B	0.0250	0.0256	0.0248	—
	0.0253	0.0252	0.0251	—
	0.0250	0.0254	0.0251	—
平均	0.0251	0.0254	0.0250	—
G.C	0.0447	0.0462	0.0445	0.0449
	0.0451	0.0461	0.0450	0.0446
	0.0452	0.0466	0.0446	0.0449
平均	0.0450	0.0463	0.0447	0.0448
G.G	0.0393	0.0410	0.0440	0.0392
	0.0402	0.0412	0.0392	0.0395
	0.0397	0.0408	0.0393	0.0401
平均	0.0394	0.0410	0.0395	0.0396
G.J	0.143	0.145	0.141	0.140
	0.143	0.143	0.142	0.139
	0.141	0.147	0.141	0.142
平均	0.142	0.145	0.141	0.140
G.N	0.0124	0.0127	0.0118	0.0118
	0.0121	0.0123	0.0118	0.0120
	0.0127	0.0123	0.0125	0.0118
平均	0.0124	0.0124	0.0121	0.0119
W.C	0.0214	0.0220	0.0187	0.0200
	0.0207	0.0220	0.0191	0.0197
	0.0203	0.0220	0.0189	0.0203
平均	0.0208	0.0220	0.0189	0.0200
M.A	0.0270	0.0272	0.0264	0.0270
	0.0265	0.0277	0.0273	0.0267
	0.0275	0.0276	0.0276	0.0270

平均	0.0270	0.0275	0.0271	0.0269
M.D	0.0335	0.0340	0.0334	0.0335
	0.0331	0.0342	0.0329	0.0337
	0.0336	0.0343	0.0326	0.0336
平均	0.0334	0.0340	0.0333	0.0336
B.C	0.0448	0.0458	0.0445	0.0447
	0.0450	0.0454	0.0447	0.0451
	0.0455	0.0456	0.0452	0.0452
平均	0.0451	0.0456	0.0448	0.0450
F.B	0.0515	0.0521	0.0522	0.0514
	0.0520	0.0524	0.0516	0.0519
	0.0516	0.0523	0.0516	0.0515
平均	0.0517	0.0522	0.0518	0.0516

前表によりて明かなる如く溶解酸の種類による影響は餘りに大ならざるも濃鹽酸は他に比し幾分高き結果を與ふるものゝ如し。溶解力に於ては二分の一鹽酸は最初溶解急激なれども徐々に溶解緩漫となり濃鹽酸は最初餘りに急激ならざれども溶解時間速かなり。鐵及び鋼5瓦に對し濃鹽酸40—50耗を用ひ、鋼の10瓦を使用したる時は70—80耗を用ひ二分の一鹽酸は5瓦の試料に對しては80—100耗を10瓦に對しては100耗以上を使用せり。鹽酸及び硫酸の混液は冷温何れの溶液も前者より溶解緩漫なり。硫酸は試料の分解完全ならずして濃度を減ずるに従つて幾分溶解力を増進すれども尙完全なる溶解を爲す能はず。濃鹽酸及び硫酸と鹽酸との混液を使用する時は鹽化水素の發生夥しく特に後者の場合一層甚だしきものなり。二分の一鹽酸を使用する時は急激なる加熱を行ふか或は長時間溶解操作を行ふ場合の外鹽化水素の發生も少し。稀鹽酸並に鹽酸に比し溶解力に乏しき鹽酸、硫酸の混液或は硫酸を使用するは如何なる點より觀るも不可なり。殊に還元劑を添加せる場合は硫酸溶液は鹽酸を加ふるに當り發生機水素の爲めに硫酸の一部を硫化水素に還元する恐れあり。且稀薄なる硫酸は溶解力に於て幾分の効果あるに拘らず其の結果の低きを見る時は硫酸に依る酸化も亦考慮せざるべからず。

溶解酸の必要量は試料の多寡に依り異なるは當然にして一定量の試料に要する溶解酸の必要量は常に同一なり。然れども溶解の行程に於ては溶解酸の濃度は試料の溶解と共に減ぜらるゝを以て特に最初酸の大過剰を加ふるか或は再び一定量を附加するかにあらざれば常に一定の濃度は保ちがたし。又試料の溶解容易なるものにおいて稀薄なる酸は酸の溶解積に應じ相當多量を加ふれば必ずしも濃厚なる酸を必要とせざる理なれども上記實驗結果に見るも濃鹽酸は極めて微量なれども高き結果を生ぜり、假令全溶液の含量同一なるも濃厚なる酸に比し容積大なるがために檢出し得ざる硫化水素の酸化に基因するを信ぜらるるが故に濃鹽酸を使用するを適當と信ず。

是れを要するに溶解酸の影響として見るべき結果は殆んど認められざるを以て寧ろ試料溶解の完、不完に充分なる注意を拂ふを肝要とす。普通鋼に於ては硅酸を不溶解分として残すのみなるを以て溶解時間の遅速に關せず直ちに溶解程度を知るを得。鐵殊に鼠銑の如きものに在りては残留黒鉛のため

に防げらるるを以て容易に溶解程度を鑑別する事困難なり。溶解酸の如何に拘らず最初大部分の分解行はるゝを普通とし完全に溶解を終る迄には30分以上を要するを普通とす。

銑鐵中其の組成の如何により溶解瓶中に硫酸の存在するを認むることあり。例へば表中G.G.或はG.I 試料に見るが如く長時間溶解操作を繼續し溶解完全なりと認めたるに拘らず重量の結果に比し相當大なる差異あるものあり。斯の如き試料に對しては常に溶解液中及び不溶解分中に其の殘量を存在するものなり此點につきては燒鈍法に於て實驗結果を詳記せり。

#### (ロ) 洗滌液

前記溶解酸の條下に於て記述せし如く濃鹽酸を溶解酸として使用するときには鹽酸の蒸發夥しく從つて直ちに吸収液に導くは危險なり。アルカリ性吸収液の場合に於ては幾分調節し得るも鹽化アンモニウムの生成甚だしきため分析結果精密を缺き殊に醋酸性吸収液を使用するときには硫化物の沈澱を溶解するの恐れあり。加ふるに發生瓦斯は硫化水素以外多くの瓦斯を附隨するものなるを以て硫化水素の溶解度を考慮したる上適當なる洗滌液を用ひざるべからず。本實驗に於ては一般に使用せらるゝ沸騰水及び稀鹽酸溶液につき實驗せり。

操作後洗滌液をビーカーに移し臭素を以て酸化し鹽化バリウムに依り沈澱の有無を検せしに含硫黃量極めて大なる試料に在りては稀れに痕跡を認むる事あれども他の多くの實驗中は毫も是れを認めず。是れ鹽酸の溶解に依り洗滌水中の酸の濃度は相當に大となり、加ふるに鹽酸の溶解熱に依り操作の進むにつれ却つて溫度上昇するが爲め硫化水素の溶解及び酸化作用を防ぐに至るものなるべし。溫稀鹽酸を使用する時は一層硫化水素の溶解度を減少し同様な結果を得れども溶解操作に長時間を要するものによりては鹽酸の發生量も亦多く鹽化水素の溶解量大となり溫度の上昇により再び鹽化水素を發生して硫化物を溶解する傾向あり。

#### (ハ) 還元劑及び置換瓦斯の影響

鐵及び鋼の溶解に還元劑として使用せらるゝものは豫め嚴密なる試験をなせる鐵粉、亞鉛、或は種々なる溶解度を有する亞鉛アマルガム、アルミニウム、及び錫等なり。何れも溶解力の増進及び發生機水素の作用を大ならしめて硫化水素の酸化を防止し或は硫化水素以外の硫黃化合物の生成を防止せんとするものなり。又還元瓦斯に於ても一方硫化水素の酸化を防止すると共に發生硫化水素の置換を完全ならしむるものにして一般使用せらるゝ水素及び炭酸瓦斯を用ひ實驗せり。

亞鉛は50瓦を最大量として試験せしに硫黃量の痕跡をも認めざりき。されど亞鉛のみを使用するときには其の溶解度試料に比し餘りに速かなるを以て鹽化第二水銀に依り種々なる溶解度を有する亞鉛アマルガムを作製し實驗せり其の結果は第八表の如し。

第八表 還元劑及び置換瓦斯の影響比較實驗結果

試料名	置換瓦斯 還元劑	水素瓦斯			炭酸瓦斯
		添加せず	溶解遅き 亜鉛アマルガム添加	溶解少々早き 亜鉛アマルガム添加	溶解遅き 亜鉛アマルガム添加
G.B		0.0256	0.0252	0.0254	0.0253
		0.0252	0.0255	0.0254	0.0251
		0.0251	0.0253	0.0251	0.0255
平均		0.0251	0.0253	0.0253	
G.C		0.0462	0.0461	0.0464	0.0461
		0.0461	0.0467	0.0468	0.0463
		0.0466	0.0464	0.0466	0.0468
平均		0.0463	0.0465	0.0464	
G.D		0.0520	0.0524	—	0.0516
		0.0523	0.0525	—	0.0522
		0.0520	0.0520	—	0.0522
平均		0.0521	0.0523	0.0520	
G.F		0.0146	0.0148	0.0154	—
		0.0150	0.0150	0.0150	—
		0.0148	0.0152	0.0152	—
平均		0.0148	0.0150	0.0152	
G.I		0.0741	0.0752	—	0.0742
		0.0746	0.0756	—	0.0749
		0.0739	0.0748	—	0.0753
平均		0.0742	0.0752	0.0748	
G.K		0.143	0.144	0.144	—
		0.144	0.146	0.147	—
		0.146	0.145	0.144	—
平均		0.144	0.145	0.115	
W.C		0.0220	0.0220	—	0.0216
		0.0220	0.0220	—	0.0219
		0.0220	0.0223	—	0.0216
平均		0.0220	0.0221	0.0217	
M.A		0.0272	0.0282	0.0283	0.0281
		0.0277	0.0284	0.0286	0.0284
		0.0276	0.0283	0.0283	0.0281
平均		0.0275	0.0283	0.0284	
M.B		0.0300	0.0303	0.0310	0.0304
		0.0304	0.0306	0.0304	0.0301
		0.0296	0.0306	0.0304	0.0301
平均		0.0300	0.0305	0.0306	
B.B		0.0410	0.0417	0.0417	0.0415
		0.0107	0.0419	0.0414	0.0415
		0.0410	0.0415	0.0414	0.0409

平	均	0.0409	0.0417	0.0415	0.0413
F.B	}	0.0521	0.0534	0.0534	0.0530
		0.0524	0.0523	0.0531	0.0525
		0.0523	0.0533	0.0525	0.0526
平	均	0.0522	0.0530	0.0530	0.0527

前表によれば還元劑の追加が結果に及ぼす影響は極めて微弱にして特筆するが如き影響を示さず。是れ鐵及び鋼の溶解に當つては自ら相當多量の發生機水素を生成するに依り含硫黃量に對する硫化水素の發生量に對しては寧ろ充分なるが爲めならん。試料の溶解比較的困難なるものにおいて幾分溶解力を増進する傾向ありと認めらるゝに拘らず GG. GI. 其の他重量法の結果と大差ある試料にありても殆んど其の効果を認め得ざるを以て斯る特種の試料に對しても還元劑の使用は何等效果なきものゝ如し。

置換瓦斯を使用すると否とに於ける影響は試料の溶解の難易と本定量に對する熟練の程度に依りて微量の差は免れざれども溶解比較的困難なる鐵類にありては溶解操作に相當時間を費すを以て之れを採用するをよしとす、炭酸瓦斯及び水素は何れを使用するも差支なし。

2. 吸收液

イ、吸收液の種類と其の吸收力に就て

吸收液の目的は（折衷法の吸收液に就ては後章参照）發生する硫化水素を硫化物として完全に沈澱せしむるものにして他元素より發生する瓦斯には其の影響なくしかも爾後の操作比較的簡單にして精確なる結果を得らるゝものならざるべからず。本實驗に於ては一般に使用せらるゝ吸收液の種類につき其の吸收力を試験せり。是の實驗に使用せる試料は第一章中の ABにして一般装置により安母尼亞性カドミウム溶液及び醋酸銅溶液並に醋酸亞鉛の溶液を交互に使用し其の吸收力を試験せり。其の結果は次表の如し。

第九表 各種吸收液の吸收力比較實驗結果

NO	吸 收 液	吸 收 液 の 調 製	吸 收 力
A	{ 安 母 尼 亞 性 カドミウム溶液	CaCl <sub>2</sub> ..... 60瓦	供試液量.....50耗 完 全
		NH <sub>4</sub> OH..... 650耗	
		H <sub>2</sub> O..... 5000"	
B	{ 安 母 尼 亞 性 カドミウム溶液	Cd(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ..... 40瓦	供試液量..... 50" 完 全
		NH <sub>4</sub> OH..... 400耗	
		H <sub>2</sub> O..... 2000"	
C	{ 醋 酸 性 カドミウム溶液	Cd(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )..... 40瓦	供試液量..... 50" 完 全
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ..... 60耗	
		H <sub>2</sub> O..... 2000"	
D	{ 安 母 尼 亞 性 含カドミウム亞鉛溶液	Cd(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ..... 20瓦	供試液量..... 50" 完 全
		Zn(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ..... 90"	
		NH <sub>4</sub> OH..... 300耗	
		H <sub>2</sub> O..... 2000"	

E	醋 酸 性 含カドミウム亜鉛溶液	$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ..... 20瓦	供試液量.....50"
		$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ..... 90"	
		$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ..... 60耗	
		$\text{H}_2\text{O}$ ..... 2000"	
F	醋 酸 性 亞 鉛 溶 液	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ..... 50瓦	供試液量.....50"
		$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ..... 100耗	
		$\text{H}_2\text{O}$ ..... 2000"	
G	安 母 尼 亞 性 亞 鉛 溶 液	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ..... 50瓦	供試液量.....50"
		$\text{NH}_4\text{OH}$ ..... 450耗	
		$\text{H}_2\text{O}$ ..... 2000"	
H	醋 鉛 性 銅 溶 液	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ..... 30瓦	供試液量.....50"
		$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ..... 150耗	
		$\text{H}_2\text{O}$ ..... 2000"	
		安母尼亞にて中和後以上の 割り合にて調製	
I	安 母 尼 亞 性 銅 溶 液	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ..... 30瓦	供試液量.....50"
		$\text{NH}_4\text{OH}$ ..... 100耗	
		$\text{H}_2\text{O}$ ..... 2000"	
J	弱 硫 酸 性 銅 溶 液	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ..... 30瓦	供試液量.....50"
		$\text{ConcH}_2\text{SO}_4$ ..... 10耗	
		$\text{H}_2\text{O}$ ..... 2000"	
K	苛 性 加 里 液	$\text{KOH}$ ..... 100瓦	供試液量.....30"
		$\text{H}_2\text{O}$ ..... 2000耗	
L	苛 性 曹 達 溶 液	$\text{NaOH}$ ..... 100瓦	供試液量..... 30瓦
		$\text{H}_2\text{O}$ ..... 2000耗	

以上の結果より之れを見れば A.B.C.D.E.H.I.K.L. は吸収力に於て相等しく F.G.J. は前者に比し吸収力乏し本操作の目的には不適當なるを見る。尙硫化水素の吸収状態は理論上溶液の酸性或はアルカリ性と其の温度並に濃度に於て幾分の差あれども硫化物を沈澱せしむる場合には極微量の硫化水素を其の溶液に溶解するものなるを以て硫化物の定量は嚴密に云へば絶對精確なるものと云ふ能はずと雖も實際上差支なき精密度なるが故に一般定量法に於ては考慮するの必要なきものと認む。然るに酸アルカリの濃度並に温度の状態に於て吸収液の種類に依り一定の條件を附せざるに於て(滴定法参照)其の誤差の稍大なるを認めざるべからず。依て以上の吸収液の調製に於ては可及的酸アルカリの濃度を減少する事に注意せり。

(ロ) 鐵鋼中に含有する他元素によりて生ずる還元性瓦斯の吸収液に及ぼす影響

吸収液の種類に依り硫化物の沈澱は幾分の差は免れざれども各特有なる状態を有せざるべからず。しかるに鐵及び鋼の酸に對する溶解に於ては屢々吸収液の種類に依る各特有の沈澱の状態に變化あるを認む。是れ即ち鐵及び鋼中に含有する他元素より發生する還元性瓦斯の影響が或は他硫化物の生成による影響かに依るものならんと思せらる。鐵及び鋼の酸に對する溶解に於て含有する他元素の内瓦斯發生可能と認めらるゝものは化合炭素、硅素、磷、砒素等にして發生機水素に依り形成せらるゝものは即ち炭化水素、磷化水素、砒化水素、硅化水素等の水素化合物或は是等の鹽化物の一部なるべし。硅素化合物に於ては假令硅化水素の發生ありとするも吸収液に及ぼす影響なきを以て炭化水素、磷化

水素、砒化水素に就き吸収力の完全なりと認めら、各種吸収液に就き實驗せり。

炭化水素の影響、カドミウムを沈澱劑とする安母尼亞性吸収液 A.B. に對しては炭化水素の發生極めて大なる場合は暗褐色の沈澱を生ずれども其の量極めて少なき場合は沈澱を生ずる事なし。

カドミウムの醋酸性溶液 C に對しては發生大なる場合に於ても殆んど其の影響を認めず。

含カドミウム亞鉛溶液はアンモニア性及び醋酸性共に殆んど其影響なし。

銅を沈澱劑とする、醋酸性吸収液 H に對しては發生量多き場合は溶液の色暗黒色に變ずれども發生少なき場合には其の影響なし。然るに安母尼亞性吸収液即ち I に對しては最初溶液褐色に變ずれども尙瓦斯を吸収せしむる時は黒褐色の沈澱を生ず。

苛性加里曹達を吸収液とする K.L. に對ては其の影響なし。

磷化水素の影響。カドミウム及カドミウム亞鉛を沈澱劑とせる各種吸収液即ち A.B.C.D.E. に對しては其の影響なし。しかるに銅を沈澱劑とする醋酸性及び安母尼亞性の兩液即ち H.I よりは磷化銅の黒色沈澱を生ず。苛性加里及曹達の吸収液 K.L. に對しては其の影響なし。

砒化水素の影響。カドミウム及カドミウム亞鉛を沈澱劑とする各種吸収液即ち A.B.C.D.E. に對しては瓦斯發生量多き場合にはアンモニア性溶液よりは幾分褐色を帯べる沈澱を生ずる事あれども其の他の溶液よりは殆んど其影響を認めず。然れども銅鹽の溶液よりは薄片狀灰黒色の沈澱を生ずる事砒化水素に同じ、苛性加里及び曹達の吸収液 K.L. に於ては其の影響を認めず。

本實驗中炭化水素に就てはアセチレンの反應を主とするを以て炭化石灰に水を注ぎ發生する瓦斯を吸収液に導きたるものにして普通炭化石灰よりアセチレン以外の瓦斯發生するを以て本實驗は精確なるものと云ふ能はざれども概略の實驗には差支へなきものと思ふ。

磷化水素は苛性加里の溶液に黄磷の少量を入れ温めて發生する瓦斯を吸収液に導きたるものなり。

砒化水素は亞砒酸と鹽酸との混合液に金屬亞鉛を投じ温めて發生する瓦斯を前同様處理したるものなり。

以上の結果より之れを見れば吸収液として使用し得るものは A.B.C.D.E. 及び K.L. を以て比較的適當と思ふ。然れども前述せし如くカドミウムの各種溶液を使用する場合にも稀れに特種の試料（鼠銑及び轉爐鋼に之れを認むる事あり）の分解にありては幾分沈澱に暗褐色を呈する事あるを以て斯る試料にありては燒鈍處理を施すか或は豫熱せる 800°C の管中を通じて後吸収せしむべく特に砒化水素の影響に依るものと思はるる場合には乾燥せる沃度を充たせる U 字管を通過せしめて後吸収液に導く時は良好なる結果を得るものなり。

暗褐色の沈澱につきては上述の實驗に依り稀れに砒化水素の發生に基因するものならんと信ぜらるれども寧ろ炭化水素の或る化合物の生成に依る事多かるべきを信ず。

### 3. 滴定法に就て

滴定法は吸収液の種類によりて異なれども前述せし吸収液の實驗によりカドミウム及び含カドミウ

△亞鉛の各種溶液並に苛性加里及び曹達溶液最も適當と認め本實驗に於ては之れを採用し滴定法を實驗せり。即ちカドミウム及び含カドミウムの各種溶液に依りて得たる硫化物の沈澱に就きては沃度法、銅溶液の置換法（重量法及び容量法）適用せられ苛性加里並に曹達溶液を吸収液とせし場合は沃度法、一般に使用せらるれども尙過滿俺酸加里を以てする方法等あるを以て下記の如く實驗せり。

#### A. カドミウム及び含カドミウム亞鉛を吸収液とせし場合の滴定法

##### (イ) 沃度法

吸収液安母尼亞性或は醋酸性なるに關せず沈澱を濾過し沃度溶液の一定量を加へて鹽酸を加へ反應を完結せしめ過剰の沃度を規定次亞硫酸曹達を以て滴定せり。吸収液醋酸性なるものにおいて濾過を省き直ちに沃度溶液を加へ尙少許の鹽酸を加へ同様の操作を行ふ。又規定過滿俺酸加里と沃度加里とに依り遊離する沃度を沈澱と接觸せしめ硫酸或は鹽酸に依りて同様な反應を起さしめ次亞硫酸曹達を以て滴定し。又冷却装置を附し沈澱を直ちに鹽酸に溶解し直接沃度を以て定量する等其の方法極めて多様なり。過滿俺酸加里と沃度加里とを使用する方法は精密なる結果を得べしと信ぜらるゝも多數の定量を一時に行ふ場合には操作複雑にして困難を感ずるが故に省略せり。又鹽酸に依りて溶解する直接沃度の定量法は冷却装置に充分注意すると共に相當の熟練を有する場合は同様な結果を得らるべきも他の沃度法に比し劣れるは明かなるを以て共に省略せり。本實驗に於ては濾過後安母尼亞性、同醋酸性、及び直接醋酸性の三方法につき比較實驗せり。實驗の結果は第十表に示せるが如し。即ち之等結果は殆んど近似せり。只安母尼亞性吸収液を使用した時は概して僅か高き結果を示せり。是れ硫化水素の溶解度酸性液に比し小なるに基因するものなるべし。一般に安母尼亞性溶液の沈澱は粗粒にして黄色濃厚なれども直ちに處理せざれば溶解する傾向醋酸性液に比し大なり。是れに反し醋酸性液に於ける沈澱は細粒を常とすれども溶解する傾向は前者に比し緩漫なり。(沃度溶液の強度測定には沃度定量法に使用する鹽酸の同量を加へざれば酸の濃度如何により微量の差異を免れず。)

溶液はなるべく少量となし標準沃度液の容積と同容積となすときは、誤差を生ずること少なきも溶液多きに過ぐるときは反應不鋭敏なるを以て注意すべき事なり。

本定量に使用する次亞硫酸曹達溶液は五十分の一以下の稀薄なるものにおいて終點不鮮明なるを以て却て其の誤差を大ならしむる恐れあり。

一般に沃度を使用する容量法に於て澱粉指示薬の使用は最も注意を要すべきなり。何となれば沃度澱粉の着色は假令急速なる可逆反應を生起すると雖も遊離沃度に對するよりは、其の鋭敏度を減削せらるゝ事當然なるが故なり。

##### (ロ) 銅溶液の置換法

一般に使用せる銅溶液は分析者に依りて一定せざれども相當に多量の硫酸を加ふるを常とせり。然るに吸収液の實驗により硫酸性銅溶液の吸収力醋酸性銅溶液に比し劣れるは前述せし如くなるを以て特に醋酸性銅溶液を作製し比較實驗せり。置換液の調製法は次の如し。



## 硫酸々性硫酸銅溶液

結晶硫酸銅

30瓦

濃硫酸、50—200瓦迄の各種溶液を作製したれども主に50瓦のものを實驗に供せり。

蒸留水、

2000瓦

醋酸々性硫酸銅溶液 結晶硫酸銅30瓦を500瓦の水に溶解し安母尼亞を以てアルカリ性となし(清澄溶液となし鐵分のみを濾過す) 醋酸を以て僅かに酸性となし2000瓦に稀釋して使用す。但し普通の場合には鐵を除去する必要なきを以て醋酸 100瓦を加へ後全液を2000瓦として使用す。

第十表に示せる如く硫酸性銅溶液の置換は醋酸性銅溶液に比し概して低き結果を與ふるを認めたり是れ硫化水素の銅に對する親和力のカドミウム及び亞鉛に比し大なるは硫化カドミウム及び亞鉛の醋酸に不溶解なるに拘らず醋酸銅に依り完全に置換するによりても明かにして一般使用せらるゝ硫酸性銅溶液に於ては酸の濃度大なるが爲めに置換の速度は大ならんも溶解せる硫化水素は酸性度強きが爲め一部分溶液中に溶存し加温するも餘りに微量なるが爲め再び硫化銅の沈澱を生成する能はざるに起因するものゝ如し。硫酸の濃度、稀薄なる液に於ける實驗結果も低値なるに反し醋酸は濃度比較的大なるものにおいて同様な結果を生ずるを以て置換溶液は醋酸性銅溶液を使用すべきものにして醋酸銅の溶液を使用するも同様な結果を得れども經濟上より云へば醋酸々性硫酸銅溶液を用ふるを良しとす。

置換せる硫化銅の沈澱を燃焼して酸化銅とし定量する重量法は常に幾分高き結果を生ずるものなり。是れ酸化銅中に硝酸に不溶解なる微量物質を認むるによる。

## B. 苛性加里並に曹達を吸収液としたる場合の滴定法

## (イ) 沃度法

吸収液 K.L の何れかを用ひ硫化水素を硫化アルカリとして吸収せしめ他の發生瓦斯の混入を防止する爲め充分之れを温め冷後フェノールフタレインを指示薬として鹽酸を以て中和し尙弱酸性となし規定沃度溶液を以て直接定量を行へり。第十表に示すが如く殆んど他の方法に近似なれども鹽酸を以て酸性となす場合中和熱の爲めに吸収液の温度上昇し一部の硫化水素を揮散せしむるの恐れあるを以て冷却装置に充分の注意を拂はざるべからず。加之本定量に於ては澱粉指示薬を最初より加ふるの缺陷あるを以て一層熟練を必要とすれども他の方法に比し迅速に定量し得る特徴も有せり。

## (ロ) 過滿俺酸加里法

(イ)法の如く吸収せしめたる硫化物に稍過剩の過滿俺酸加里を加へ煮沸し稀硫酸を以て酸性となせば二酸化滿俺の沈澱を生ずるを以て使用せる過滿俺酸加里と同一規定の蓚酸を加へ沈澱を溶解し70°C内外に加温して過剩の蓚酸を同一規定過滿俺酸加里液にて滴定し硫黃量を算出せり。其の結果は第十表に示す如く他の方法に比し近似的なる結果を得たれども(イ)法の如く簡單ならず相當の熟練を必要とす。硫化曹達以外のアルカリと過滿俺酸加里との變化は煮沸溶液に於て特に注意を要すべきものに

して假りに二酸化滿俺の微量にても生ずる事あれば本定量は不結果なるを免れず。アルカリ濃度の強弱と煮沸時間の長短により其の結果に差異あり。即ち濃度大にして煮沸時間長き時は其の變化大にして濃度小にして煮沸時間短かき時は其の變化も亦小なり。依て本實驗に於てはアルカリ吸收液 (5%) をビュレットより一定量を吸收瓶に取り上記の如く定量し他に同溶液の同一量を取り同一温度及び同一時間に於て操作し要したる過滿俺酸加里の消費量を前過滿俺酸加里の使用量より控除し補正せり。然れども標準銅及び鉄鐵を使用する時は單に吸收液の同一量を取るを以て足れりとす。尙一度吸收を終りたる後沸騰點近くに是れを溫め一つは吸收せられたる硫化水素以外の瓦斯を驅逐し一つは加温時間の短縮を考慮せり。硫化曹達となれる吸收液に過滿俺酸加里を加ふる時は溶液一時綠色を帯ぶるは過滿俺酸加里の酸化行程に於て滿俺酸鹽を生ずるに依るものなり。

過滿俺酸加里の規定液は溶解後一度煮沸濾過し強度を測定する事特に必要なり。

第十表 定量方法比較實驗結果

試料名	カドミウム及びカドミウム亞鉛を吸收液とする場合						苛性加里を吸收液とする場合	
	沃 度 法			置 換 法			沃度法	過滿俺酸加里法
	濾 過 後	直 接 性	置 換 法	硫酸銅硫酸性溶液	硫酸銅醋酸性溶液			
G.A	安母尼亞性	錯酸性	醋酸性	硫酸銅硫酸性溶液	硫酸銅醋酸性溶液	沃度法	過滿俺酸加里法	
	0.0625	0.0620	0.0613	0.0583	0.0626	0.0632	—	
	0.0628	0.0620	0.0621	0.0592	0.0624	0.0635	—	
平均	0.0628	0.0629	0.0626	0.0587	0.0624	0.0632	—	
	0.0627	0.0623	0.0620	0.0587	0.0625	0.0633	—	
	0.0524	0.0514	0.0514	0.0477	0.0520	—	0.0534	
G.D	0.0525	0.0519	0.0519	0.0475	0.0524	—	0.0530	
	0.0520	0.0527	0.0521	0.0476	0.0522	—	0.0527	
	0.0523	0.0520	0.0518	0.0476	0.0522	—	0.0530	
平均	0.0148	0.0141	0.0139	0.0105	0.0151	—	—	
	0.0150	0.0144	0.0139	0.0113	0.0150	—	—	
	0.0152	0.0144	0.0141	0.0092	0.0152	—	—	
G.F	0.0150	0.0143	0.0143	0.0100	0.0152	—	—	
	0.0440	0.0436	0.0432	0.0374	0.0414	0.0423	—	
	0.0440	0.0431	0.0430	0.0370	0.0410	0.0410	—	
平均	0.0443	0.0435	0.0431	0.0372	0.0412	0.0420	—	
	0.0441	0.0434	0.0431	0.0372	0.0412	0.0418	—	
	0.0432	0.0428	0.0427	—	0.0430	—	0.0429	
G.H	0.0437	0.0431	0.0428	—	0.0430	—	0.0434	
	0.0437	0.0437	0.0435	—	0.0436	—	0.0433	
	0.0435	0.0432	0.0430	—	0.0432	—	0.0432	
平均	0.145	0.140	0.137	—	0.139	0.140	—	
	0.150	0.146	0.139	—	0.144	0.138	—	
	0.146	0.140	0.144	—	0.143	0.139	—	
G.K	0.147	0.142	0.140	—	0.142	0.139	—	

	G.S	0.007	—	—	—	0.007	—	—
		0.007	—	—	—	0.007	—	—
		0.006	—	—	—	0.008	—	—
平	均	0.007	—	—	—	0.007	—	—
	G.T	0.0410	—	—	—	0.0409	—	—
		0.0407	—	—	—	0.0410	—	—
		0.0407	—	—	—	0.0410	—	—
平	均	0.0408	—	—	—	0.0410	—	—
	G.U	0.0571	—	—	—	0.0570	—	—
		0.0568	—	—	—	0.0572	—	—
		0.0570	—	—	—	0.0568	—	—
平	均	0.0570	—	—	—	0.0570	—	—
	W.A	0.0296	0.0290	0.0291	—	0.0292	—	0.0300
		0.0296	0.0293	0.0287	—	0.0293	—	0.0315
		0.0303	0.0293	0.0292	—	0.0297	—	0.0300
平	均	0.0298	0.0292	0.0290	—	0.0294	—	0.0305
	W.C	0.0220	0.0217	0.0188	—	—	—	—
		0.0220	0.0218	0.0202	—	—	—	—
		0.0223	0.0225	0.0210	—	—	—	—
平	均	0.0221	0.0220	0.0200	—	—	—	—
	M.A	0.0272	0.0273	0.0268	0.0264	—	0.0289	—
		0.0277	0.0271	0.0271	0.0261	—	0.0292	—
		0.0276	0.0278	0.0271	0.0261	—	0.0286	—
平	均	0.0275	0.0274	0.0270	0.0262	—	0.0289	—
	M.C	0.0310	0.0309	0.0300	0.0278	0.0308	—	0.0320
		0.0312	0.0305	0.0312	0.0280	0.0308	—	0.0334
		0.0308	0.0307	0.0288	0.0282	0.0314	—	0.0330
平	均	0.0310	0.0307	0.0300	0.0280	0.0310	—	0.0328
	M.D	0.0341	0.0340	0.0342	—	0.0341	0.0342	0.0360
		0.0345	0.0341	0.0338	—	0.0340	0.0350	0.0361
		0.0313	0.0339	0.0340	—	0.0345	0.0345	0.0350
平	均	0.0343	0.0340	0.0340	—	0.0342	0.0346	0.0357
	B.A	0.0553	0.0553	0.0552	—	—	0.0562	—
		0.0553	0.0551	0.0550	—	—	0.0568	—
		0.0557	0.0552	0.0548	—	—	0.0559	—
平	均	0.0556	0.0552	0.0550	—	—	0.0563	—
	B.B	0.0417	0.0412	0.0408	—	—	—	—
		0.0415	0.0415	0.0412	—	—	—	—
		0.0415	0.0415	0.0410	—	—	—	—
平	均	0.0417	0.0414	0.0410	—	—	—	—
	F.A	0.0464	0.0464	0.0461	—	0.0463	—	0.0490
		0.0472	0.0462	0.0467	—	0.0472	—	0.0496
		0.0463	0.0466	0.0464	—	0.0467	—	0.0493
平	均	0.0463	0.0464	0.0464	—	0.0466	—	0.0493

	0.0524	0.0522	0.0523	—	0.0516	0.0536	—
F. B	0.0534	0.0521	0.0520	—	0.0530	0.0538	—
	0.0533	0.0529	0.0517	—	0.0514	0.0531	—
平均	0.0530	0.0524	0.0520	—	0.0520	0.0535	—

上記實驗に依る諸方法中何れを以て適當なる滴定法とするやは重量分析に於ける溶解酸或は分離法の決定の如く甚だ困難なる問題なり。即ちカドミウム及び含カドミウムの安母尼亞及び醋酸性吸收液を使用する沃度法は何れも沃度溶液との直接反應なるを以て反應誤差少なく結果の近似的なるに見るも良方法の一たるを失はず。然れども常に所要液を制限し鹽酸濃度の一定なるを必要とすると共に定量の迅速なるを要し硫化物以外の沈澱を混入する場合等其の影響著しきを以て醋酸銅溶液の置換法を推奨す。本方法の他の方法に比し優れる點は沃度法による上記の缺陷を補ふのみならず硫酸々性銅溶液の缺陷を防止し銅イオンの着色濃厚なるを利用し過剰の置換液を制限し稀薄 ( $\frac{N}{100}$ ) なる次亞硫酸曹達を使用するも容易に終點を認知し得るを以て精確度に於ても容量法として充分信頼するに足るものと信ず。

苛性アルカリを吸收液とする滴定法に於ては含硫黄量の多寡に依り吸收液の着色に差異あれども是れに依りて試料の溶解程度或は含硫黄量を豫測する等不可能なるのみならず苛性アルカリの濃度を一定し並行試験の必要等を考慮する時は適當なる方法と認むる能はざるなり。

#### 4. 硫化水素以外の發生硫黄化合物に對する實驗

現今一般に知られたる硫化水素以外の發生硫黄化合物は有機硫黄化合物にして即ち  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  或は他のメルカプタン屬が主なるものの如し。メルカプタンは溶解酸の種類と濃度の如何により其の發生量にも影響あるものにして沃度法に依る定量法あれども主に水素或は炭酸瓦斯の氣流中に於て發生瓦斯を直接に或は吸收液に通じたる後強熱せられたる管中にて分解し實驗せられつゝあり。本實驗に於ても同様の加熱方法に依り其存在を試験せり。

試料の溶解に於て發生する特有の臭氣は臭素鹽酸溶液を通過せしむる時は大部分消失せられ又硫化カドミウムを分解して得たる硫化水素の該液に於ける酸化に於て臭素鹽酸溶液の色は殆んど其の變化なきを認めたるに含硫黄量の等しき鐵及び鋼を同一程度の臭素鹽酸溶液を以て酸化せしむる時は著しき變化あるを認めらるゝは硫化水素以外の發生瓦斯をも酸化するに起因するものなるべきに依り其の酸化を應用し一度吸收液を通過せしめたる瓦斯を該液に吸収せしめ硫酸バリウムの沈澱の有無を試験せり。本實驗の豫備操作として次の實驗を試みたり。

第一章中の A 試料を水素及び炭酸瓦斯を通じつゝ二分の一鹽酸に溶解し發生する硫化水素を熱せる磁製管中を通じ安母尼亞性醋酸カドミウムを吸收液として上記二種の瓦斯中に於ける硫化水素の分解を實驗したるに第十一表の結果を得たり。

第十一表 硫化水素の分解率比較實驗結果

	200°C	300°C	400°C	600°C	700°C	800°C	850°C
酸化法		炭	酸	瓦	斯	中	
0.0600	0.0599	0.0599	0.0382	痕跡	ナシ	ナシ	ナシ
0.0602	0.0598	0.0597	0.0385	"	"	"	"
酸化法		水	素	瓦	斯	中	
0.0501	0.0492	0.0476	0.0377	0.0375	0.0445	0.0491	0.0493
0.0503	0.0493	0.0480	0.0380	0.0376	0.0443	0.0490	0.0494

以上の結果より是れを見れば炭酸瓦斯氣流中に於ける硫化水素は 400°C に於て一部分分解せられ 400°C 以上に熱せらるゝ時は大部分分解するを認むれども 300°C 以下に於ては殆んど其の分解を認められず。水素氣流中に於ては上記の表に見るも明かなるが如く 300°C迄は殆んど其の變化を見ざれども 400°C に至り一部分分解せられ 600°C—700°C に於ても尙一部分の分解を認むれども 800°C—850°C に於ては却て殆んど其の影響なきを見たり。是れ即ち 400°C—700°C に於て分解せられたる硫黄は 800°C—850°Cの高熱に依り再び水素と化合して吸収液に来るものと信ぜらるれども、今一試料をとりて硫化水素を發生せしめ 600°C—700°C に熱せる管中を通過せしめ後温度を上昇せしめて 800°C—850°C に至らしめ定量せるものと最初より 800°C—850°C に熱せる管中を通過せしめ定量せるものとは後者の方幾分高き結果を示せり。依て以上の實驗は豫め所要温度に熱せられたる管中に別々の試料に依りて實驗したるものなり。然るに有機硫黄化合物の分解は果して如何なる温度を以て適當とするかは疑問にして本實驗は相當に困難にして尙多くの時日を要すべきものなれども大阪工業試験所の報文に依れば有機硫黄化合物の分解は 600°C—700°C に於ては殆んど是れを認めざれども 800°C に於て最も顯著なるを認めたりと云へり。有機硫黄化合物の分解率大なる温度と硫化水素の不分解の温度とは殆んど同一なるに依り本實驗に於ては 800°C—850°C の管中を通過せしむるを最も至當なるべしと思考せるを以て上記の温度に依り鐵及び鋼の各種に付き實驗せり。

溶解酸として二分の一及び濃鹽酸を用ひ直接管中を通じて吸収液に導き一つは硫化水素を吸収液にて除去したる後管中に導きカドミウム及び亞鉛の醋酸溶液により試験し尙磷化水素及び砒化水素の有無如何を確かむる爲めに醋酸銅溶液に導きたり。沃度法に依るメルカプタンの定量は本操作にては行ひ難し。其の結果は第十二表の如し

第十二表 硫化水素以外の硫黄化合物比較實驗結果

試料名	方法 酸化法	直接燃焼法		燃焼前 沃度法		燃焼後	
		安母尼亞性カドミウム溶液	安母尼亞性カドミウム溶液	安母尼亞性カドミウム溶液	醋酸性カドミウム溶液	醋酸性カドミウム溶液	臭素鹽酸
G.A	0.0631	0.0627	0.0624	0.0622	ナシ	痕跡	
	0.0623	0.0624	0.0626	0.0623	"	"	
G.B	0.0253	0.0250	0.0250	0.0248	痕跡	ナシ	
	0.0256	0.0253	0.0250	0.0250	"	"	
G.E	0.0493	0.0417	0.0414	0.0412	"	"	
	0.0496	0.0410	0.0416	0.0413	"	"	

G.G	0.0678	0.0440	0.0440	0.0437	〃	〃
	0.0680	0.0438	0.0432	0.0432	〃	〃
G.K	0.193	0.145	0.143	0.142	微量	微量
	0.190	0.143	0.140	0.141	〃	〃
W.A	0.0434	0.0293	0.0287	0.0287	痕跡	ナシ
	0.0431	0.0300	0.0294	0.0288	〃	〃
M.A	0.0303	0.0290	0.0277	0.0274	ナシ	〃
	0.0310	0.0285	0.0282	0.0278	〃	〃
M.C	0.0322	0.0301	0.0300	0.0298	〃	〃
	0.0324	0.0310	0.0300	0.0299	〃	〃
B.A	0.0552	0.0541	0.0540	0.0538	微量	痕跡
	0.0558	0.0539	0.0540	0.0537	〃	〃
B.B	0.0420	0.0413	0.0410	0.0410	〃	ナシ
	0.0421	0.0410	0.0408	0.0410	〃	〃
F.B	0.0530	0.0527	0.0526	0.0521	〃	痕跡
	0.0528	0.0524	0.0525	0.0523	〃	〃
S.A	0.0152	0.0147	0.0145	0.0142	ナシ	ナシ
	0.0154	0.0143	0.0141	0.0143	〃	〃
S.E	0.0380	0.0340	0.0320	0.0312	〃	痕跡
	0.0384	0.0334	0.0318	0.0318	〃	〃

前記の實驗に於て磁製燃焼管中に黄褐色を帯べる附着物を見れども果して硫黄の分解せられたるものなるやは疑問なり。醋酸銅を入れたる燃焼管後の吸収液に平爐鋼に於ては其の反應を認めざれども轉爐鋼及び鑄鋼にありては灰黒色の沈澱を生ぜり。尙銑鐵に於ても同様なる反應を呈するものあり。是れ或は燐化水素若くは砒化水素の影響ならんと信ず。斯る試料にありては燃焼管及び硝子管中に黄褐色を帯べる附着物あるを認め是れを空氣中に於て摩擦する時は特有の臭氣を發し白煙を生ずるより推理し燐化合物の如し。

以上の結果より之を見れば鐵及び鋼の溶解にありては一般に硫化水素以外の硫黄化合物の發生は殆んど是れを見ざれども特種の銑鐵に於ては極めて微量の發生ありと思考せらるゝ場合あり。然れども上記載せる如き定量法に依りて正確なる結果を得る事不可能なるべく一般鐵及び鋼の分析には他の方法に依らざる限り硫化水素以外の發生硫黄化合物に對する燃焼管の使用は必要なきものと思考す。

### 5. 燒鈍處理の影響

鐵及び鋼の燒鈍所理による含硫黄に對する影響は相當に認められ黄血鹽或は酸性酒石酸加里等を混じて燒鈍し實驗せるものあり。然れども何れも操作極めて繁雜にして誤差を生ずる恐れあるのみならず試薬の純品を得るの困難あり。著者は別法を考案し外氣の浸入又は接觸による鐵の酸化又は硫化を防止し完全燒鈍の目的を達せんがために旋削試料の 3—5 瓦をポートに秤取し兩端を閉させる電氣爐を以て豫め加熱せる磁製燃焼管中に入れ 800°C—850°C を以て 30 分間燒鈍せり。ポートを燃焼管より取り出し試料を秤取用管に移し、濃鹽酸を以て溶解し含カドミウム亞鉛溶液を吸収液となし沃度法及

び醋酸銅の置換法に依り之を定量せり。又試料を磁製坩堝に秤取し蓋をなし豫め 800°C—550°C に熱せられたるマツフル中に 30 分間放置し直ちに取出して冷却するを待ち亞鉛アマルガムを加へ一部の鐵の酸化に依り溶解に際し鹽化第二鐵の生成するを防止し普通の如く定量せり。此の燒鈍後試料の還元法實驗結果を酸化法並に還元法と比較せし結果は第十三表の如し。

第十三表 燒鈍法比較實驗結果

試料名	酸化法 (亞鉛還元法)	還元法 (沃度法)	鐵		鐵		燒鈍後に於ける容量法	燒鈍後に於ける容量法		
			燒鈍後に於ける容量法		沃度法	置換法 硫酸銅醋酸に溶液			沃度法	置換法 硫酸銅醋酸に性液
			沃度法	置換法 硫酸銅醋酸に溶液						
G.A			0.0625	0.0625			0.0672	0.0670		
			0.0627	0.0628	G.H		0.0678	0.0675		
			0.0625	0.0624			0.0675	0.0677		
平均	0.0628	0.0627	0.0626	0.0626	平均	0.0674	0.0675	0.0674		
G.B			0.0256	0.0254	G.I		0.0965	0.0969		
			0.0253	0.0252			0.0968	0.0971		
			0.0253	0.0252			0.0971	0.0970		
平均	0.0256	0.0255	0.0254	0.0254	平均	0.0985	0.0752	0.0968		
G.C			0.0466	0.0463	G.J		0.180	0.180		
			0.0468	0.0466			0.177	0.179		
			0.0464	0.0466			0.180	0.184		
平均	0.0468	0.0463	0.0466	0.0465	平均	0.190	0.146	0.179		
G.D			0.0524	0.0523	G.K		0.176	0.174		
			0.0522	0.0523			0.179	0.179		
			0.0523	0.0523			0.179	0.181		
平均	0.0524	0.0521	0.0523	0.0523	平均	0.191	0.147	0.178		
*G.E			0.0187	0.0488	G.L		0.287	0.290		
			0.0191	0.0485			0.288	0.288		
			0.0490	0.0481			0.292	0.295		
平均	0.0493	0.0418	0.0489	0.0488	平均	0.303	0.279	0.289		
G.F			0.0150	0.0153	G.M		0.0218	0.0217		
			0.0150	0.0150			0.0216	0.0220		
			0.0153	0.0151			0.0220	0.0214		
平均	0.0152	0.0150	0.0151	0.0151	平均	0.0221	0.0218	0.0217		
G.G			0.0670	0.0667	G.N		0.0138			
			0.0670	0.0668			0.0134			
			0.0673	0.0672			0.0142			
平均	0.0680	0.0441	0.0671	0.0669	平均	0.0140	0.0137	0.0138		

W.A			0.0414	0.0416
			0.0410	0.0415
			0.0412	0.0414
平均	0.0431	0.0298	0.0412	0.0415
W.B			0.0201	
			0.0200	
			0.0199	
平均	0.0220		0.0200	

W.C			0.0220	0.0216
			0.0222	0.0219
			0.0218	0.0219
平均	0.0222	0.0221	0.0220	0.0218

\* Bureau of standard...0.0499% S

鋼

試料名	方法	(酸化法 亞鉛還 元法)	還元法 (沃度法)	燒鈍後に於ける容量法	
				沃度法	置換法 硫酸銅醋 酸々性液
M.A				0.0293	0.0286
				0.0290	0.0289
				0.0290	0.0286
平均	0.0310	0.0283	0.0291	0.0287	
M.B				0.0307	0.0310
				0.0307	0.0305
				0.0307	0.0306
平均	0.0322	0.0305	0.0307	0.0307	
M.C				0.0312	
				0.0312	
				0.0312	
平均	0.0324	0.0310	0.0312		
M.D				0.0340	
				0.0346	
				0.0343	
平均	0.0345	0.0343	0.0343		
B.A				0.0553	0.0548
				0.0553	0.0551
				0.0553	0.0554
平均	0.0560	0.0556	0.0553	0.0551	
B.B				0.0416	0.0417
				0.0416	0.0416
				0.0413	0.0412
平均	0.0421	0.0417	0.0415	0.0415	
B.C				0.0462	0.0460
				0.0467	0.0463
				0.0466	0.0463
平均	0.0463		0.0465	0.0462	

試料名	方法	(酸化法 亞鉛還 元法)	還元法 (沃度法)	燒鈍後に於ける容量法	
				沃度法	置換法 硫酸銅醋 酸に性液
B.D				0.0515	
				0.0514	
				0.0510	
平均	0.0521			0.0513	
F.A				0.0462	0.0464
				0.0473	0.0468
				0.0475	0.0474
平均	0.0475	0.0468	0.0470	0.0468	
F.B				0.0523	0.0521
				0.0522	0.0527
				0.0533	0.0527
平均	0.0532	0.0530	0.0526	0.0525	
F.C				0.0504	
				0.0500	
				0.0496	
平均	0.0506	0.0500	0.0500		
S.A				0.0141	
				0.0147	
				0.0144	
平均	0.0149	0.0143	0.0144		
S.B				0.0283	0.0281
				0.0280	0.0282
				0.0277	0.0277
平均	0.0292	0.0287	0.0280	0.0280	
S.C				0.0092	0.0104
				0.0100	0.0105
				0.0108	0.0097
平均	0.0105	0.0104	0.0100	0.0102	



S.D		$\left\{ \begin{array}{l} 0.0217 \\ 0.0214 \\ 0.0220 \end{array} \right.$			S.E		$\left\{ \begin{array}{l} 0.0374 \\ 0.0371 \\ 0.0371 \end{array} \right.$		
平均	0.0225	0.0220	0.0217	0.0217	平均	0.0380	0.0300	0.0372	

以上の結果に依り是れを見れば鐵及び鋼の容量分析に於ては大部分其の影響を認めざれども特殊の鉄鐵及び溶解困難なる特殊鋼にありては相當の影響あるを認む。

影響顯著なる鉄鐵に就て其の變化を明瞭ならしめんが爲め焼鈍溫度及び時間とに關して實驗を繰返したる結果は次の如し。

第十四表 焼鈍法各溫度比較實驗結果

比較 方法 試料名	酸化法	還元法 焼鈍前	650°C—700°C		700°C—750°C		750°C—800°C		850°C—900°C		950°C—1050°C	
			30分	1時間	30分	1時間	30分	1時間	30分	1時間	30分	1時間
A	0.062	0.0277	0.0340	0.0340	0.0460	0.0462	0.0479	0.0480	0.0510	0.0513	0.0574	0.0581
	0.061	0.0279										
B	0.210	0.157	0.192	0.191	0.195	0.195	0.195	0.197	0.196	0.197	0.198	0.197
	0.207	0.152										
C	0.303	0.279	0.283	0.285	0.287	0.287	0.296	0.295	0.293	0.294	0.290	0.288
	0.301	0.275										

前表に見るも明かなるが如く焼鈍を要する試料の使用量と焼鈍溫度及び時間との關係は本實驗に最も必要なるものなり。即ち硫黃量比較的低きものにありては試料の使用量大なるが爲めに比較的高溫度に長時間之れを行ふを要し之れに反する場合は 900°C—950°C にて充分なり。遊離炭素を含有する鉄鐵に於ては炭素の爲に直接鐵の酸化は防止せられるも遊離炭素比較的少なき白鉄或は特殊鋼の如きは其の酸化は免れざるを以て充分注意して還元剤を添加するの必要あり。斯の如き焼鈍の影響あるものに於ては溶解酸の項に述べたる如く常に不溶解残渣及び溶解液中に其の殘量を認むるものにして其の割合は試料の種類に依り一定せざるものとす。是れを要するに斯の如き特殊なる試料にありては本操作により殆んど上記の缺陷を補ふ事を得るものにして斯る結果を生ずるは溶解力の増進に幾分の影響はあれども試料の組織を變じ鹽酸によりて分解し難き或は分解するも尙硫化水素として發生し得ざる状態にあるものを硫化物の如く直ちに硫化水素として發生する状態に變化せしめたるに依るは明かなり。如何なる理由に依り斯る結果を生ずるか後は後日の研究に譲るも實驗中推理し得る事實は含有滿俺量大なる場合に於ては硫黃は直ちに滿俺と化合して硫化滿俺を生成すれども滿俺量少なきときにありては單純に鐵と化合せず含有せる炭素硅素其の他の不純物の影響を受け特殊の存在状態にあるため酸により。分解困難なり。然るに焼鈍せらるゝに及び直接又は間接に硫黃を發生法に適する状態に變じ高き結果を生じて普通試料と同一なる結果を得るに歸因するものならん。著者の行へる焼鈍と組織の變化に關する研究結果の概略次の如し。

本溪湖普通三號鉄鐵試料に於て Mn 0.29%、G.C. 2.75%、C.C 0.94%、Si 2.73% は焼鈍により上述の著しき變化を認む。又同特製三號鉄鐵試料に於て Mn 0.9%、G.C 3.58%、C.C 0.50%、Si 1.65% は 焼鈍により上述の變化を認めず。今之等 I. II. 試料夫々 20 m/m 角長さ 80 m/m を作り密閉せる電気爐内に於て夫々 1000°C に保持 1 時間及び保持 3 時間の焼鈍を行ひ總計 6 個の顯微鏡試料を得たり。檢鏡結果 I. II. 共に焼鈍前には大同小異の組織にして I は若干黒鉛の分布不均一なるのみなり。1000°C にて 1 時間焼鈍後には I. II. 共に黒鉛化進行せるも比較的 I. 甚だしく、パーライトの減少並にフェライトの新生程度は II. に於て著し。1000°C 3 時間の場合に於ては I. は黒鉛化著しくパーライトは殆んど分解しフェライトを以て充たさる。II. は之に反し黒鉛増加前者の如く多からず、パーライトの分解フェライトの新生等も微弱なり。即ち I. は 1000°C 3 時間に於て著しく焼鈍の影響あるも II. はしからず。此の影響は恐らく滿俺含量により生ずるものなる可しと雖もパーライトの分解と硫黄化合物の分解とが何等かの關係を有するものなる可きは想像に難からず。又硫黄化合物の變化が直接酸化によるものにあらずは此焼鈍所理に依り明かにして又直接還元によるものなるや否は尙斷言し能はず。著者現在の研究程度よりすれば原試料中硫黄化合物は炭素と硫黄及び他元素との複化合物なるか、或は酸素、硫黄及び他元素の複化合物なるが如し。遊離硫黄なるや否は尙疑問とす。此の點詳細は次報告に譲らんとす。

原理の如何に係らず此種疑問の鉄鐵の生ずるは滿俺の含量少きのみならず製鉄法、冷却法等も亦影響す可く又夫々其の程度如何に至りては、尙現在未定なるが故に分析者としては前述の如く安全方法に依らんとす。

前記實驗によりて明かなる如く還元法にて含硫黄量を定量する場合或る試料にありては焼鈍處理を行ふ必要あることは明かなり。しかるに乾式還元法及び乾式酸化法を行ふときは其の定量操作中に焼鈍處理操作も包含さるゝを以て焼鈍處理を必要とする試料に之の方法を用ふるときは焼鈍處理を省き得ることは理論上明かなり。依つて焼鈍處理法の附隨實驗として下記の如く行へり。

直接還元法にありては試料を溝形 (J) 磁製ポートに秤量し燃焼管に入れ水素瓦斯を通じ 850°C—900°C に熱し發生する硫化水素を含カドミウム亞鉛の溶液に吸収せしめ沃度法或は置換法により定量せり。然れども完全に水素と硫化物とを接觸せしめ得ざる爲めにか、満足なる結果を得ず中止せり。若し適當の還元劑を得充分試料と接觸して還元し目的を達する觸媒を用ふれば良好なる結果を得べきものと信ず。

直接酸化法にありても前記と同様なる装置を用ひ酸氣流中にて 900°C—950°C に熱し (分解困難なるものにありては酸化鉛を加へ) 發生する亞硫酸瓦斯を折衷法に述べたるが如き酸化劑に吸収せしむるか或は苛性加里に吸収せしめ容量法或は重量法に依り定量す。本實驗に於ては折衷法の如く臭素鹽酸溶液に依り酸化し又沃度規定液を用ひて一般亞硫酸の定量の如く所理したるに近似的なる結果を得たり。

第四章 折 衷 法

本方法の目的は容量法に於て述べたるが如く溶解酸によりて發生する硫化水素を直接酸化劑にて接觸せしめて酸化を完全ならしめ或は親和力大なる鹽類に吸収せしめて後酸化劑を用ひて充分酸化し共に鹽化バリウムを沈澱劑とする重量法によるものにして他元素の沈澱に依る重量法の缺陷を補はんが爲め施行せらるゝ方法なり。本方法に用ひらる酸化劑としては臭素鹽酸溶液アルカリ性過滿俺酸加里溶液安母尼亞性過酸化水素溶液等にして吸収劑としてはアルカリ性鉛溶液硝酸銀溶液或は青化水銀等あり。直接酸化劑としてアルカリ性過滿俺酸加里溶液は酸化充分なれども滿俺鹽を共存するもの缺點あり。安母尼亞性過酸化水素の溶液は酸化力大なれども硫酸を含有せざる過酸化水素を得るは困難にして沈澱劑として使用する銀或は鉛の各種溶液に於ては何れも吸収完全なれども再び酸化せしむる操作上の不便あり。是等の點を考慮するときには酸化力に於て他の酸化劑に優り蒸發する時は臭素の揮散せらるゝを以て溶液に他の鹽類を共有する事なく硫酸の混入に嚴密なる試験を施せば最も適當なり。本實驗には臭素鹽酸溶液を用ひ直接酸化法に依り實驗せり。即ち溶解酸として濃鹽酸を用ひ置換瓦斯として炭酸瓦斯を使用し發生する硫化水素を臭素鹽酸の一定量を入れたる瓦斯洗滌瓶に通じ試料の完全なる溶解を俟ちて洗滌瓶中の溶液をビーカーに移し 0.3—0.5 瓦の無水炭酸曹達を加へ電熱盤上にて蒸發乾涸せしめ鹽酸 1—2 滴を加へて 300 珪に稀釋し煮沸せしめ豫め温めたる鹽化バリウムの一定量を加へ前述せし如く沈澱せしめたり。斯くして硫酸バリウムとして秤量し並行自試験より得たる重量を控除し硫黃量を算出せり。其の結果は次の如し。

第一五表 折衷法比較實驗結果

試料名	方 法	酸 化 法		還 元 法		折 衷 法	
		亞鉛還元法	普通試料	燒鈍試料	臭素鹽酸法	普通試料	燒鈍試料
G.A	平 均	0.0628	0.0627	0.0626	0.0626	0.0624	
					0.0630	0.0626	
					0.0625	0.0621	
G.B	平 均	0.0256	0.0255	0.0254	0.0252	0.0254	
					0.0258	0.0254	
					0.0252	0.0260	
G.C	平 均	0.0468	0.0465	0.0466	0.0463	0.0463	
					0.0460	0.0465	
					0.0460	0.0461	
		0.0461	0.0463				

					0.0521	0.0520
	G.D				0.0524	0.0521
					0.0521	0.0525
平	均	0.0524	0.0523	0.0523	0.0522	0.0522
					0.0418	0.0488
	G.E				0.0420	0.0493
					0.0422	0.0489
平	均	0.0493	0.0418	0.0489	0.0420	0.0490
					0.0151	0.0150
	G.F				0.0150	0.0152
					0.0149	0.0154
平	均	0.0152	0.0150	0.0151	0.0150	0.0152
					0.0758	0.0970
	G.I				0.0752	0.0972
					0.0755	0.0976
平	均	0.0985	0.0752	0.0970	0.0755	0.0973
					0.140	
	G.J				0.142	
					0.138	
平	均	0.190	0.146	0.181	0.140	
					0.0285	0.0283
	M.A				0.0282	0.0287
					0.0282	0.0285
平	均	0.0310	0.0283	0.0291	0.0283	0.0285
					0.0304	
	M.C				0.0306	
					0.0302	
平	均	0.0324	0.0310	0.0312	0.0304	
					0.0558	0.0550
	B.A				0.0560	0.0552
					0.0543	0.0554
平	均	0.0560	0.0556	0.0553	0.0551	0.0552
						0.0461
	B.C					0.0473
						0.0464
平	均	0.0468		0.0465		0.0466
						0.0503
	F.C					0.0502
						0.0498
平	均	0.0506	0.0500	0.0500		0.0501
					0.0140	
	S.A				0.0143	
					0.0140	
平	均	0.0149	0.0143	0.0144	0.0141	

S.B					0.0283
					0.0279
					0.0281
平 均	0.0292	0.0280	0.0280		0.0281

前記の結果に依りて明かなるが如く試験中の硫黄を完全に硫化水素となし得るものにおいては臭素は其の酸化力大なるが爲めに假りに硫化水素以外の硫黄化合物の發生ある場合も共に硫酸物に酸化せらるゝは明かなるを以て比較的良好なる結果を得るものと信ず。

本方法と同様なる操作により上記の沈澱劑に依り硫黄の多寡に依りて生ずる硫化物の各種特有なる呈色の濃度を應用し或は濃度等しき吸収液を入れたる數個の吸収瓶を附し硫黄量を算出する方法あれども何れも精密なる分析を必要とする場合に不適なりと思はせらるゝを以て是れを省略せり。

### 第五章 特殊鋼の定量法に就て

現今一般に特殊鋼と稱せらるゝものはタングステン、クローム、ニッケル、バナジウム、モリブデン、チタン、硅素、滿俺、銅等を含有し或は上記金屬の二三を同時に含有するものにして一般に分析操作困難なり。本實驗は當所製品中高速鋼ダイス鋼、防循、ニッケル鋼、ステンレス、ニクロム、硅素鋼、銅及び滿俺鋼に就き實驗を試みたるものなり。

#### (イ) 重量法

以上金屬の含有成分に依り溶解酸の溶解力と幾分異なるものなり。例へばタングステンのみを含有するものにおいて硝酸最も溶解力大なれどもニッケル、クローム等を含有するものに於ては鹽酸の溶解力却て大なるが如し。然れども概して普通鋼に比し溶解困難なるは當然なるを以て酸化に対する影響は普通鋼の如く著しからず依て溶解力に富む王水を使用する事最も適當にしてダイス鋼或はステンレス或は高速鋼の如き比較的溶解困難なるものにおいて本操作を反覆する時は完全に分解するを常とすれども特殊金屬の含有量大なるが爲め往々分解せざるものあり、かゝる時は其の不溶解残渣のみの熔融を行ひたり。

#### (ロ) 容量法

一般装置を用ひ試料を其の儘試料秤取用管に秤取し或は先ず燒鈍を施して後亞鉛アマルガムを入れたる秤取用管に移し夫々常法の如く實驗せり。前記金屬の含有量極めて少なきものにおいて鹽酸に対する溶解も普通鐵に比して幾分溶解困難なれども燒鈍せざるも分解完全なり。然るに高速鋼、ダイス、銅、ニクロムの如く前記金屬の含有量大なるもの或は前記金屬の數種を含有するものにおいて溶解極めて困難にして燒鈍試料に依り幾分高き結果を示せども尙重量法に比しては幾分低きを免かれざるを以て特に精密を要する場合には重量法に依らざるべからず。實驗結果は次の如し。

第十六表 特殊鋼中硫黃比較實驗結果

試料名	方法	還元法					
		酸化法		沃度法		置換法	
		亞鉛還元法	還元劑添加	還元劑添加せず	硫酸銅酸性溶液	置換法	燒鈍試料
S.A	平均	0.0144	0.0140	0.0141	0.0142	0.0141	
		0.0151	0.0142	0.0143	0.0141	0.0147	
		0.0149	0.0147	0.0145	0.0146	0.0144	
S.B	平均	0.0152	0.0143	0.0143	0.0143	0.0144	
		0.0289	0.0278			0.0283	0.0281
		0.0294	0.0279			0.0280	0.0282
S.C	平均	0.0293	0.0283			0.0277	0.0277
		0.0292	0.0280			0.0280	0.0280
		0.0107	0.0103			0.0092	0.0104
S.D	平均	0.0110	0.0106			0.0100	0.0105
		0.0098	0.0103			0.0108	0.0097
		0.0105	0.0104			0.0100	0.0102
S.E	平均	0.0220	0.0216	0.0219	0.0216	0.0217	
		0.0231	0.0219	0.0214	0.0215	0.0214	
		0.0224	0.0225	0.0221	0.0220	0.0220	
S.F	平均	0.0225	0.0220	0.0218	0.0217	0.0217	
		0.0374	0.0301			0.0374	
		0.0384	0.0300			0.0371	
S.G	平均	0.0382	0.0299			0.0371	
		0.0380	0.0300			0.0372	
		0.0305	0.0268		0.0267		0.0283
S.H	平均	0.0301	0.0272		0.0270		0.0290
		0.0300	0.0270		0.0270		0.0292
		0.0302	0.0270		0.0269		0.0288
S.I	平均	0.0652	0.0601	0.0599			0.0640
		0.0643	0.0597	0.0600			0.0638
		0.0641	0.0588	0.0590			0.0643
	平均	0.0639	0.0595	0.0596			0.0640

前述せる鐵及び鋼に對する實驗に依り何れの方法に依るを正しとす可きかは之れを知るに難からざれども一層本實驗の精確を期せんがため第一章試料中の A. B. に依り同様なる裝置を以て上記諸方法の實驗を試みたり。其の結果は次の如し。

第十七表 硫化カドミウム及び硫化亜鉛各種定量法 比較實驗結果

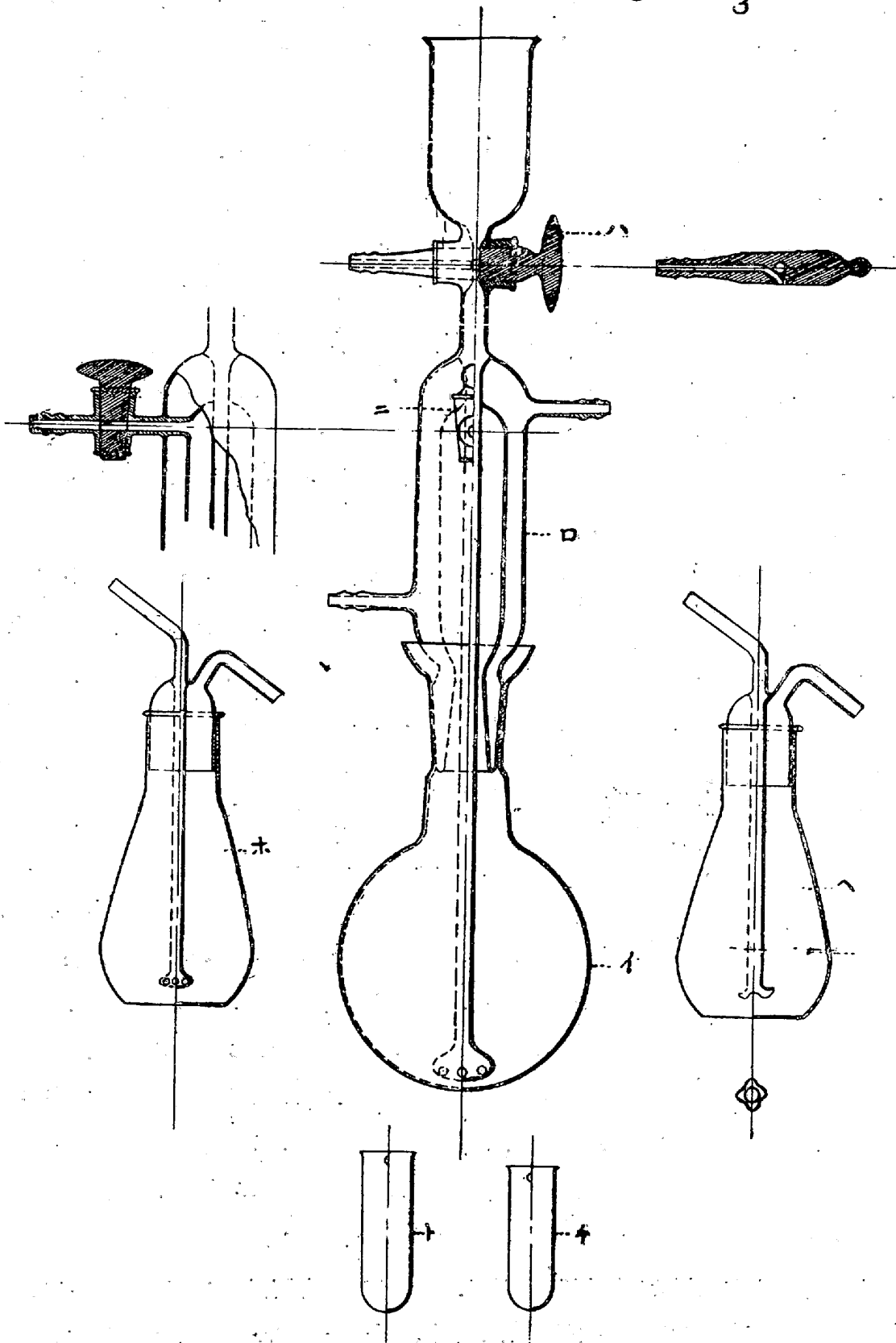
方 法 試 料 名	酸化法・折衷法 (臭素鹽酸 々化法)		還 元 法				
	亞鉛還元法	沃度法	置 換 法		沃度法 苛性曹達	過滿俺酸 加里法 苛性曹達	
			硫酸銅 硫酸性溶液	硫酸銅 醋酸性溶液			
A CdS No1	0.0138	0.0135	0.0134	0.0122	0.0134	0.0143	0.0145
	0.0138	0.0138	0.0135	0.0118	0.0133	0.0147	0.0148
	0.0144	0.0135	0.0136	0.0120	0.0135	0.0136	0.0142
平 均	0.0140	0.0136	0.0135	0.0120	0.0136	0.0142	0.0145
A CdS No2	0.0255	0.0254	0.0255	0.0230	0.0254	0.0252	0.0263
	0.0258	0.0257	0.0258	0.0218	0.0255	0.0254	0.0260
	0.0261	0.0260	0.0258	0.0217	0.0259	0.0256	0.0260
平 均	0.0258	0.0257	0.0257	0.0225	0.0256	0.0254	0.0261
A CdS No3	0.0516	0.0520	0.0516	0.0483	0.0515	0.0519	
	0.0519	0.0516	0.0520	0.0476	0.0517	0.0523	
	0.0525	0.0515	0.0518	0.0480	0.0519	0.0524	
平 均	0.0520	0.0517	0.0518	0.0480	0.0517	0.0522	
A CdS No4	0.123	0.119	0.120	0.108	0.120		
	0.127	0.125	0.125	0.113	0.123		
	0.125	0.125	0.124	0.109	0.120		
平 均	0.125	0.123	0.123	0.110	0.121		
B ZnS No1	0.0143				0.0142	0.0149	0.0151
	0.0143				0.0146	0.0146	0.0147
	0.0149				0.0141	0.0149	0.0149
平 均	0.0145			0.0143	0.0148	0.0149	
B ZnS No2	0.0314		0.0306		0.0308		
	0.0312		0.0302		0.0305		
	0.0310		0.0307		0.0305		
平 均	0.0312		0.0305		0.0306		
B ZnS No3	0.0612						
	0.0610						
	0.0602						
平 均	0.0608						
B ZnS No4	0.126		0.130		0.123		
	0.132		0.120		0.120		
	0.135		0.125		0.129		
平 均	0.131		0.125		0.124		

第六章 規 定 液

前記還元法中沃度法に使用せる規定沃度溶液及び規定次亞硫酸曹達溶液は共に約 $\frac{1}{50}$ 規定のものを  
 使用し銅溶液置換法に使用せる規定次亞硫酸曹達溶液は約 $\frac{1}{70}$ 規定のものを過滿俺酸加里法に使用せ  
 る規定過滿俺酸加里溶液は $\frac{1}{10}$ 規定のものを使用せり。

第一圖

Scale =  $\frac{1}{3}$





規定次亜硫酸曹達の強度檢定には重クローム酸加里標準銅溶液及び標準蔘酸曹達到に依り規定したる過滿俺酸加里を用ひ比較實驗を行ひたり。重クローム酸加里に依る強度檢定法に於て最も注意を要すべきは反應の終點なり。液色の變化は普通二段に行はるゝものにして終點に近ずきて黃綠色を呈すれども尙注意して數滴を加ふれば終に綠色に變ずるを以て此の點を終點とせり。標準蔘酸曹達到に依り規定したる過滿俺酸加里に依る方法は前者の如く終點の識別困難ならず加ふるに蔘酸曹達到は比較的容易に純品を得らるべきを以て良好なる檢定法なり。標準銅溶液に依る強度檢定法も、過滿俺酸加里に依る方法と共に操作比較的簡單にして上記二方法の結果と能く一致せり。

規定沃度溶液は前記檢定法に依りて規定したる次亜硫酸曹達到溶液に對して檢定せり。

過滿俺酸加里の強度は豫め純度を試験したる標準蔘酸曹達到を用ひ檢定せり。

## 第七章 新 装 置

還元法硫黃定量裝置は種々あれども餘りに簡單なるものありては誤差を生じ易く亦餘り複雑なるものは取扱上の不便多きのみならず硫化水素導入の圓滑を缺き却て誤差を生ずる事あるを以て著者は以上の實驗を基として理論及び實用上より不合理の諸點を改善して第一圖の如き定量裝置を考案せり。

(イ)は溶解瓶(ロ)は冷却裝置にして挿合せを以て溶解瓶と接合し尙水を満たして瓦斯漏出の憂ひをなからしめ圖に見るが如くシリンダー形冷却裝置を附して複雑なる冷却裝置による缺陷を除けり。即ち瓦斯の通路狹隘なるが爲めに冷却に依りて生ずる水分或は洗滌に際して附着する水滴との接觸をさけて瓦斯の通路を圓滑ならしめ然も充分に溶解酸の揮散並に硫化水素の分解を防止し、(ニ)なるコックに依り溶解瓶の急冷に依る逆流を防止し、(ハ)なる、三通コックに依り溶解酸の注入と置換瓦斯の導入とを加減する如く裝置せり。斯くするが爲めに得る利便は單に特別に導入管に附す製作上の複雑をさけ得るのみならず取扱簡單にして從て定量器の耐久力を増進するものなり。(ホ)は洗滌用爪形フラスコにして同質の栓及び管を有し管の先端は圖に示すが如く數個の小孔を有し瓦斯の洗滌を安全ならしめ、(ヘ)は吸収用爪形瓶にして管の先端は朝顔形に開き吸収液との接觸面を大にせり。兩瓶とも從來一般に使用せし相當多量の硫黃を含有するゴム栓の使用をさけ得るのみならず永久使用に耐へ。しかも定量を精確ならしむる事を得るものなり。(ト)及び(チ)は試料採取用管にして(ト)は硫黃量少く從て試料量大なる鋼類に(チ)は銑鐵類に使用するものにして本管を使用するときは數個を同時に秤量し置くを得べく試料の溶解に當りて發する瓦斯は溶解酸に接觸すること少なし。又一時に溶解することなきを以て瓦斯の發生緩漫にして其の吸収を完全ならしめ溶解程度を闡明ならしむると共に燒鈍試料に依り本方法を行ふ場合等、特に發生機水素の必要量より還元劑添加の場合極めて便利なるものなり。以上諸器具の材質は總て硝子を使用するものとす。本裝置は是を取附けたる後毎回操作後洗瓶を以てシリンダー中を洗滌し溶解瓶のみを取り外し洗滌したるのみにて連續容量を行ふことを得。本裝置は現に製鐵所に於て實用試験を爲し在來の裝置と比較し良結果を得つゝあり。

## 結 論

本實驗の結果を基礎とし信頼し得る分析法を提示し結論とす。

## 酸化法（重量分析法）

鐵（銑鐵及他の鐵類を含む）硫黄含有量の多寡に應じ適量の試料をエルレンマイヤーフラスコに秤取し鹽酸加里及び硝酸（比重 1.38 以上）を加へ漏斗を以て蓋をなし徐々に溶解し尙王水（硝酸 3 鹽酸 1）少量を加へて溶解を補ひ（溶解比較的速かなるものにおいては鋼の場合に同様發煙硝酸を使用）尙ほ溶解不充分なる場合は硅酸と共に濾別したる不溶解分を白金坩堝に取り無水炭酸曹達を以て熔融し鹽酸に溶解し前液と合し亞鉛還元法或はエーテル分液法に依り遊離鹽酸及び第二鐵鹽を所理し豫め沸騰せる鹽化バリウムの飽和溶液を加へて沈澱を生ぜしむ。沈澱は濃鹽酸（比重 1.15）2—3 坩を以て溶解し（必ず全沈澱を溶解せしむるを要せず）全液を 100—150 坩に稀釋し再び飽和鹽化バリウムの煮沸溶液を加へ完全に沈澱せしめ一夜放置したる後濾過し 30 倍の冷稀鹽酸を以て洗滌、尙數回水洗し乾燥し重量既知の白金坩堝中にて灰化せしめ燒きて秤量し硫黄分を定量す。但しチタニウムを含有するものにおいて亞鉛還元法或はエーテル分液法の場合加水分解により溶液濁濁を生ずるを以てアンモニアの數滴を加へて豫め除去するの必要あり。

普通鋼 硫黄含有量の多寡に應じ適量の試料を 500 坩のエルレンマイヤー、フラスコに秤取し、鹽酸加里と發煙硝酸を加へ漏斗を以て蓋をなし低溫度に於て溶解せしめ大部分溶解し終らば王水（硝酸 3 鹽酸 1）少量を加へて溶解を補ひ若し溶解不充分なるときは鐵同様濾別し不溶解分を熔融し前液と合す。溶解終らば全液を蒸發乾涸せしめ濃鹽酸（比重 1.18）に溶解し過剰の鹽酸を蒸發せしめ亞鉛還元法或はエーテル分液法に依り所理し以下鐵に於ける如く操作し定量す。

特殊鋼 試料を 500 坩のエルレンマイヤーフラスコに秤取し鹽酸加里と硝酸（比重 1.38 以上）を加へ漏斗を以て蓋をなし低溫度にて溶解せしめ尙王水（硝酸 3 鹽酸 1）少量を加へて溶解を繼續す。尙溶解不充分なるときは再び王水を加へて溶解せしむ斯くして尙分解完全ならざるものは不溶解殘渣を硅酸と共に濾別しタングステン、チタニウム或は少量のクローム及びニッケルを混ずる場合は少量の炭酸曹達を以て白金坩堝にて熔融し若しクローム、ニッケルの多量を含有する場合にはニッケル坩堝を用ひ過酸化曹達にて熔融す。之れを鹽酸に溶解し前液と共に乾涸せしめ再び濃鹽酸に溶解し硅酸及びタングステンを濾別し亞鉛還元法或はエーテル分液法により處理し鐵及び鋼と同様操作し定量す。尙ニクローム或は他の特殊鋼にして他金屬の含有量多く鐵分少なきものにおいて亞鉛還元法或はエーテル分液法を行はずして直に沈澱操作を爲すも差支なし。

以上各操作に使用すべき溶解酸及び熔融劑並に第二鐵鹽の處理に要する亞鉛或はエーテルは特に硫酸及び硫酸鹽の嚴密なる試験を施すは勿論溶解並に沈澱操作は電熱盤を使用し熔融は特別なる装置の外は電氣爐或は酒精燈を使用するを完全と認む。

## 發生法（容量分析法）

普通鉄鐵 含有硫黃量の多寡に應じ適量の試料を試料秤取用管に秤取し第七章に示すが如き装置に依り洗滌瓶に 50 珎の沸騰水を入れ含カドミウム亞鉛溶液 50 珎づゝを入れたる吸収瓶 2個を連結し濃鹽酸 (比重 1.15) を加へ醋酸銅或は硫酸を以て洗滌したる水素或は炭酸瓦斯を通じつゝ加熱し溶解せしめ發生する硫化水素を完全に吸収せしむ。斯くして得たる硫化カドミウム及び硫化亞鉛の沈澱を含む溶液に豫め作製したる 醋酸性硫酸銅溶液を加へて煮沸せざる程度に 温め充分置換を完結せしめ瀘過し温湯を以て數回洗滌し磁製坩堝に取り乾燥後燒き酸化銅に變せしめ硝酸に溶解し稀釋せる安母尼亞を以て中和し醋酸を以て僅かに酸性となし、沃度加里を加へ遊離する沃度を指示薬を用ひずして  $\frac{N}{70}$  次亞硫酸曹達規定液を以て滴定し硫黃量を算出す。

特殊鉄鐵 (含硫黃量の全部硫化物にあらざるもの) 含硫黃量の多寡に應じ適量の試料を磁製ポートに秤取し燒鈍せしめ試料秤取用管に移し上法の如く操作し定量す。

普通鋼 含硫黃量の多寡により適量の試料を秤取用管に秤取し濃鹽酸を溶解酸とし普通鉄鐵同様の装置及滴定法を用ひ定量す。

特殊鋼 特殊鋼中の二三を除き (第五章参照) 試料の適量を磁製ポートに秤取し燒鈍せしめ豫め亞鉛アマルガムを入れたる試料秤取用管に移し上法の如く操作し定量す。但し一般特殊元素の含有單一にして其の含有量低きもの及び硅素鋼或は銅及び滿俺鋼の如きものに對しては燒鈍の必要なし。

要するに普通鋼にあつては還元法によつて正確なる結果を得らるゝ事明かなるが故に迅速に多數試料を所理され特別に酸化法を行ふの必要なし。

特殊鋼に有ては一般還元法の採用不當なり。燒鈍後還元法によるか或は酸化法によらざる可らず。鉄鐵は普通還元法により正當なるものと燒鈍後還元法或は酸化法によらざる可らざるものとの二種あり。滿俺含有量 1%前後又は其以上の如き場合は普通還元法安全なり。滿俺含量少きものにも並還元法の適用正否二種あり。我製鐵所製鉄鐵は全部製鋼用鉄鐵にして並還元法にて正當の結果を得らる。試料の種別不明鉄鐵に有ては燒鈍法を行へるものと然らざるものとを還元法にて定量し其結果著しく相違する時は特殊鉄鐵なるが故に酸化法を繰返す必要あり。

本研究の結果改善されたる還元法は已往方法に比し良結果を得られたり。