

珪素鐵中の珪素と珪酸との分離定量法に就て

武 藤 金 彌

目 次

I 緒 言	II 要 旨	III 實驗装置	IV 實驗操作	V 實驗結果
VI 珪素鐵中の不純物の影響	VII 本研究により得たる實驗上の注意	VIII 結 論		

I 緒 言

珪素鐵中の珪素と珪酸とを分離する方法として在來の化學分析書又は鐵鋼分析書に其方法の記載したるもの無く又他の文献を見ても餘り見當らず。之等の分析書に記載せる珪素定量方法は試料を熔融合劑と共に酸化熔融し、後珪素を無水珪酸に變じ秤量し其重量より珪素の量を算出する方法にして此方法にては試料中に多少の珪酸を含有する場合常に珪素との含量が定量され純珪素の量は實際の量より高く出で来る。

故に之等の珪素を區別する爲めには珪素と珪酸とを分離定量するが如き他の方法によらざるべからず。

最近八幡製鐵所の田澤氏⁽¹⁾により研究發表せられたる方法は、苛性加里の濃溶液を以て珪素鐵を處理し其際發生せる水素瓦斯を測定し之より珪素の量を間接に定量するものにして、この方法は珪素のみの定量法にして珪酸を定量せんとせば別に普通分析を行ひ全珪素の量を知り其量より上記の珪素量を引き去り残りの珪素量を珪酸の量とするものなり。

本研究に於ては上記の方法とは異り直接珪素と珪酸とを分離したる後、これを別々に定量せんとするものなり。

II 要 旨

一般に珪素鐵は化學試薬に對する抵抗甚だ強く酸素中に熱するも酸化され難し。然れども之を乾燥鹽素瓦斯中に熱するときは珪素は容易に鹽素と化合して四鹽化珪素となり 59°C にて氣化する性質を有す。之に反し珪酸は鹽素瓦斯により作用さるる事なく其のまま残留す。この性質を利用して珪素鐵中の珪素と珪酸とを分離したる後、之を直接定量せんとす。即ち珪素鐵を乾燥鹽素瓦斯中に 550°—650°C に加熱し珪素を四鹽化珪素として氣化せしめ之を水に作用せしめて含水珪酸と成し、後普通分析法により蒸發乾涸を行ひ無水珪酸に變じ秤量し、此量より珪素量を算出す。又一方珪酸は鹽素瓦斯により變化を受けず他の珪酸鹽と共に残留する故に普通分析法により之より珪酸を定量す。

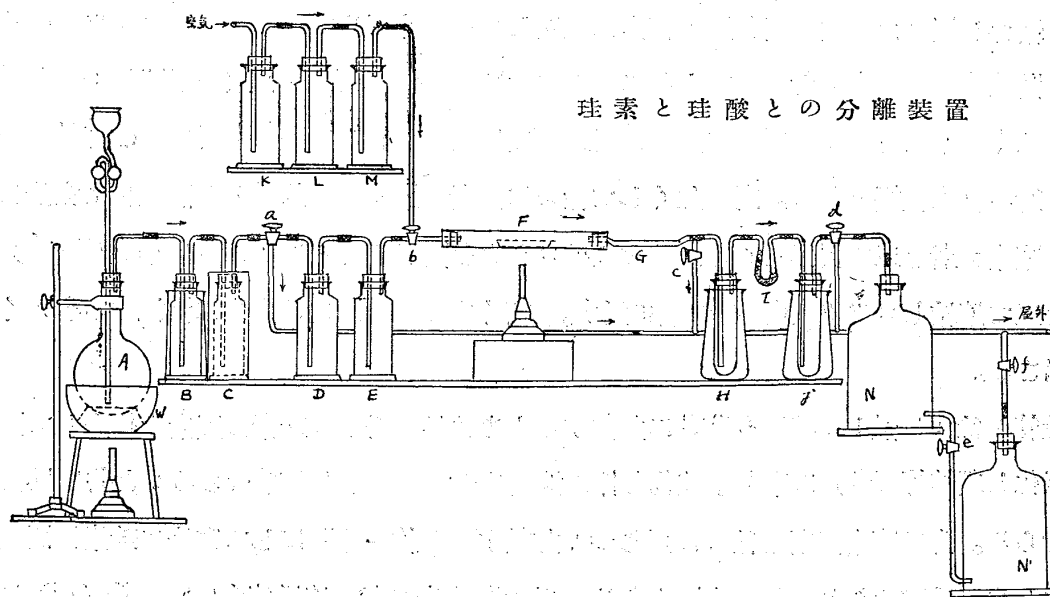
(1) 製鐵所研究報告 Vol. VII, No. 6

而して珪素鐵を乾燥鹽素瓦斯中に熱する時は次の如き反應を生ず。
 $Si + 2Cl_2 = SiCl_4$
 $2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$ 茲に生成せる四鹽化珪素は水に作用して次の如く含水珪酸に變ず。
 $SiCl_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4HCl$ 此の生成したる含水珪酸を蒸發乾涸して次式の如く無水珪酸に變ず。
 $Si(OH)_4 = SiO_2 + 2H_2O$

尙ほ上記の方程式に示す如く珪素鐵を乾燥鹽素瓦斯中に熱する時、四鹽化珪素と共に第二鹽化鐵を生成す。此の第二鹽化鐵は高温度に於て昇華す。然れども珪素と珪酸との分離及び定量には影響なし。又其他の珪素鐵中に含有せらるゝ多少の不純物も鹽化物を形成するが、後に述ぶる如く本方法には影響なきものとす。

III 實 驗 裝 置

實驗裝置は次圖に示す如く (A) は鹽素瓦斯發生器にして内容 750 c.c. の巻口平底フラスコに安全漏斗を嵌め込み (W) の水浴中に置く。(B) 及 (C) は瓦斯洗滌瓶にして、(B) は瓦斯發生器より瓦斯と共に來る鹽酸を凝縮するために空瓶とし之を水槽に入れて冷却す。(C) は殘餘の鹽酸を吸収するため水を充し尙ほ水に吸収せられたる鹽素は光線の作用により加水分解を起し次亞鹽素酸となり之より酸素瓦斯を發生する故之を防ぐため厚紙にて内部を黒色に塗りたるものを以て覆ふ。(D)(E) は瓦斯乾燥瓶にして共に濃硫酸を用ゆ。(F) は燃焼管にして内徑 25 mm, 長さ 300 mm の石英管を用ひ之に供試料の細末一定量を磁製ポートに精秤し装入するものとす。(G) は凝縮管にして生成されたる四鹽化珪素を凝縮せしめ共に昇華し來たる他の鹽化物と四鹽化珪素とを分離するため内徑 6 mm の曲形硝子管を用ゆ。(H)(i) は吸收管にして内徑 25 mm, 長さ 120 mm. の硝子管を用ひ之に各々 50 c.c. 位の蒸溜水を充し四鹽化珪素瓦斯を吸収せしめ含水珪酸となす。尙ほ外部を水槽を以て冷却す。



珪素と珪酸との分離裝置

(I) は水に作用されたる四鹽化珪素が一部白煙となり瓦斯と共に外氣に逃げ去るを防ぐ濾過管にして

普通の硝子管を曲げ之に鹽化曹達の粉末を充填して用ゆ。而して之等の吸收器及び濾過管を併用するも尙ほ瓦斯の流通速度により白煙となりて逃げ出す場合ある故瓦斯の流通速度は常に注意し、(H)に生じたる白煙は(j)に來らざる事を要す。(K)(L)(M)は空氣乾燥瓶にして共に濃硫酸を用ゆ。又(N)(N')は水瓶にして乾燥空氣及び瓦斯の吸引に使用す。(a)(b)(c)は共に三道コックにて、(a)は瓦斯發生器の瓦斯發生量烈しき時又は操作完了の後殘餘の發生瓦斯を屋外に導くために備ふ。(b)は乾燥空氣の導入に用ひ(d)は瓦斯及び空氣を吸引する際水瓶に連結して用ゆ。次に(c)(e)(f)は普通のストップコックにして(c)は裝置(G)迄の空氣を可成的早やく鹽素瓦斯を以て置換せしむるために用ひ此のコックに依り外氣に通す。置換せられたる後は(G)(H)を直接ゴム管にて連結す。(e)(f)は吸引又は水瓶の置き替へ等に夫れ夫れ開閉使用す。而して之等のコックにより瓦斯及び空氣の流通速度を加減する事勿論なり。

以上の如く裝置する時は鹽素瓦斯及び空氣は矢にて示す如く夫れ夫れ屋外に放出され室内に瓦斯漏洩の虞なし。

IV 實 驗 操 作

(1) 分離法：— 全裝置の氣密なるや否やを検し、完全に氣密になしたる後燃焼管(F)及び(G)管内を完全に乾燥せしむるため燃焼管を赤熱し、(G)(D)を硝子管を以て直接連結し乾燥空氣をコック(b)を通して數分間水瓶(N)(N')を以て吸引せしむ。又一方瓦斯發生器(A)に二酸化滿俺を入れ栓を堅く嵌め込み安全漏斗より濃鹽酸 150 c.c. を注入し同時にコック(a)を外氣に通す。而して水浴(W)を徐々に加熱するときは鹽素瓦斯は徐々に發生して裝置(A)(B)(C)等の空氣を外氣に追ひ出し鹽素瓦斯を以て置換す。斯くする間に燃焼管も乾燥し且つ冷却するを以て空氣の導入を止め豫め磁製ポート内に精秤し置きたる供試料を燃焼管内に装入し栓を堅く嵌め込む。次に(a)コックの外氣との連結を斷ち燃焼管内に鹽素瓦斯を送ると共にコック(c)を外氣に通す。斯くして裝置(D)(E)(F)(G)等の空氣を悉く鹽素瓦斯を以て置換す。尙ほ瓦斯の發生急激なるときは水浴(W)の加熱を止む。然るときは瓦斯の發生緩慢となる。斯の如くして徐々に瓦斯を通ずる事約 30 分間位にて完全に全裝置内の空氣は鹽素瓦斯を以て置換せらる。次に(c)コックを閉づると共に(G)と(H)(I)(J)とを直接ゴム管を以て連結しコック(d)を外氣に通す。斯くする時は瓦斯は室内に漏洩する事なく全く屋外に追ひ出さる。

次に燃焼管を徐々に熱し 550°—650°C に加熱するときは供試料中の珪素は鹽素と化合して四鹽化珪素となり氣化し凝縮管(G)に來り不純物を伴ふ淡黄色の液體となり凝縮せらるゝと共に吸收管(H)にも吸收せらる。尙ほ鹽素瓦斯を徐々に通じつゝ加熱する事約一時間にして完全に珪素は四鹽化珪素となり氣化し水に吸收せられ一部は白煙となる。此の際鹽素瓦斯の流通速度は吸收管(H)に化生されたる白煙が(I)なる濾過管を通じて(J)管に來らざる様注意を要す。次に燃焼管の加熱を止め僅

かに温むる程度となしコック (d) を水瓶 (N)(N') に通じ、同時にコック (b) より乾燥空気を徐々に導入すると共にコック (a) を外氣に通じ發生器内の殘餘の發生瓦斯を屋外に導く。而して乾燥空氣を通ずるときも前同様白煙が (I) を通して (J) に來らざる程度にす。尙ほ燃焼管内を減壓の状態にて乾燥空氣を通ずるためコック (d) を全部開きコック (b) を以て速度を加減し吸引せしむ。然るときは燃焼管内及び凝縮管内の四鹽化珪素は温乾燥空氣のため悉く氣化して (H)(I)(J) に完全に吸收せらる。以上の如く多數のコックを使用し且つ複雑なる取扱ひを行ふ故、コックの開閉には細心の注意を必要とす。斯くして操作を行ふ時は試料中の珪酸は變化なく其ままポート内に殘留され完全に珪素と分離せらる。而して此の分離操作には約 2 時間を要す。

(2) 定量法:— (イ) 珪酸の定量:— 上記の操作に依り分離したる後ポートを燃焼管内より取り出し、殘渣を鹽酸を以て處理し蒸發乾涸して再び鹽酸に溶解し濾別して其殘渣を少量の熔融合劑と共に熔融し、後普通の如く珪酸を定量す。此際ポート内の殘渣少量なる故を以て熔融法に依らず直接弗酸と硫酸を以て處理し珪酸を揮散せしめ其減量より珪酸を算出する事は正しき實驗結果を得難し。何んとなれば他の珪酸鹽も多少混在する故硫酸と弗酸を使用し揮散後尙ほ殘渣に硫酸鹽を殘留するためなるべし。

(ロ) 珪素の定量:— 分離されたる珪素は (H)(I)(J) 管に完全に吸收さるゝ故此三つを混じ蒸發皿に移し尙ほ使用したる硝子管及び吸收管の内壁等に含水珪酸の附着するを以て之を除去混入するを要す。之を除去するには苛性曹達液に浸し温むる時は容易に溶解除去せらるゝ故此苛性曹達液も共に蒸發皿に混す。次に鹽酸を以て酸性となし蒸發乾涸を行ひ含水珪酸を無水珪酸に變ず。冷却後鹽酸を以て溶解し水に稀釋して濾過し良く洗滌す。尙ほ濾液中に少量の珪酸を溶存するを以て再び同法を繰り返し珪酸を濾別し良く洗滌を行ひ前の珪酸と共に灼熱秤量す。此量より珪素の量を算出す。

V 實 驗 結 果

上記の装置及び操作に依つて各試料 0.5 瓦を秤取し實驗を試みたる結果を次の諸表に示す。

第 1 表、第 2 表は同一試料に就き 5 回の實驗結果を示す。第 3 表より第 17 表迄は 3 回宛の實驗結果を示せり。第 18 表は之等諸表の平均値を品位の順に列記せり。

第 1 表 No. 1 試 料							第 2 表 No. 2 試 料						
成分	實驗回数					平均	成分	實驗回数					平均
	第 1 回	第 2 回	第 3 回	第 4 回	第 5 回			第 1 回	第 2 回	第 3 回	第 4 回	第 5 回	
SiO ₂	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	SiO ₂	1.40	1.40	1.32	1.40	1.40	1.38
Si	80.37	80.41	80.58	80.56	80.56	80.50	Si	76.52	76.62	76.46	76.46	76.69	76.55
B	81.17	81.21	81.38	81.36	81.36	81.30	B	77.18	77.27	77.08	77.12	77.35	77.20
A	81.14	81.14	81.14	81.14	81.14	81.14	A	77.28	77.28	77.28	77.28	77.28	77.28
A—B	+0.03	+0.07	+0.24	+0.22	+0.22	+0.16	A—B	-0.10	-0.01	-0.20	-0.16	-0.07	-0.08

註 (A)……は熔融法にて SiO₂+Si を全部 Si として定量したる 3 回平均の値。

(B)……は本方法に依つて SiO₂+Si を全部 Si に換算したる値。

第3表 No. 3 試料

第4表 No. 5 試料

第5表 No. 6 試料

成分	實 驗 回 數				實 驗 回 數				實 驗 回 數			
	第1回	第2回	第3回	平均	第1回	第2回	第3回	平均	第1回	第2回	第3回	平均
SiO ₂	0.92	0.92	0.92	0.92	1.24	1.24	—	1.24	1.86	1.86	1.80	1.84
Si	75.61	75.70	75.57	75.64	83.18	83.28	—	83.23	75.75	75.85	75.48	75.69
B	76.07	76.13	76.00	76.07	83.76	83.86	—	83.81	76.62	76.72	76.32	76.55
A	76.34	76.34	76.34	76.34	83.35	83.35	—	83.35	76.48	76.48	76.48	76.48
A-B	-0.27	-0.21	-0.34	-0.27	+0.41	+0.51	—	+0.46	+0.14	+0.24	-0.16	+0.07

註 (A)……同上 (B)……同上

第6表 No. 7 試料

第7表 No. 8 試料

第8表 No. 9 試料

SiO ₂	—	2.14	2.00	2.07	2.06	2.14	2.14	2.11	1.32	1.32	1.32	1.32
Si	—	77.65	77.67	77.66	83.91	84.03	84.00	83.98	83.05	82.88	83.03	82.99
B	—	78.65	78.61	78.63	84.88	85.03	85.00	84.97	83.67	83.50	83.65	83.61
A	—	78.61	78.61	78.61	84.91	84.91	84.91	84.91	83.44	83.44	83.44	83.44
A-B	—	+0.04	± 0	+0.02	-0.03	+0.12	+0.09	+0.06	+0.23	+0.06	+0.21	+0.17

註 (A)……同上 (B)……同上

第9表 No. 10 試料

第10表 No. 11 試料

第11表 No. 12 試料

SiO ₂	1.12	1.12	1.14	1.13	1.30	1.34	1.38	1.34	1.54	1.54	1.54	1.54
Si	89.88	89.47	89.33	89.76	89.91	89.73	89.70	89.78	74.49	74.62	74.51	74.54
B	90.41	90.00	90.46	90.29	90.52	90.36	90.35	90.41	75.21	75.34	75.23	75.26
A	90.36	90.36	90.36	90.36	90.56	90.56	90.56	90.56	75.22	75.22	75.22	75.22
A-B	+0.05	-0.36	+0.10	-0.07	-0.04	-0.20	-0.21	-0.15	-0.01	+0.12	+0.01	+0.04

註 (A)……同上 (b)……同上

第12表 No. 13 試料

第13表 No. 14 試料

第14表 No. 15 試料

SiO ₂	1.56	1.46	1.51	1.51	1.48	1.48	1.48	1.48	1.16	1.16	1.16	1.16
Si	82.69	82.77	82.58	82.68	82.05	82.11	82.05	82.07	82.16	82.18	82.13	82.17
B	83.43	83.45	83.29	83.39	82.74	82.80	82.74	82.76	82.70	82.72	82.67	82.71
A	83.46	83.46	83.46	83.46	82.79	82.79	82.79	82.79	82.85	82.85	82.85	82.85
A-B	-0.03	+0.01	-0.18	-0.07	-0.05	+0.01	-0.05	-0.03	-0.15	-0.13	-0.18	-0.14

註 (A)……同上 (B)……同上

第15表 No. 17 試料

第16表 No. 18 試料

第17表 No. 19 試料

SiO ₂	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64
Si	82.60	82.55	82.91	82.68	50.02	49.51	49.86	49.80	45.52	45.47	45.31	45.43
B	82.90	82.85	83.21	82.98	50.32	49.81	50.16	50.10	45.82	45.77	45.61	45.73
A	82.67	82.67	82.67	82.67	50.03	50.03	50.03	50.03	45.64	45.64	45.64	45.64
A-B	+0.23	+0.18	+0.54	+0.31	+0.29	-0.24	+0.13	+0.07	+0.18	+0.13	+0.03	+0.09

註 (A)……同上 (B)……同上

第 18 表

表番號	試料番號	鹽素分離法		熔融法		A-B	表番號	試料番號	鹽素分離法		熔融法		A-B
		SiO ₂	Si	B	A				SiO ₂	Si	B	A	
10	11	1.34	89.78	90.41	90.56	-0.15	1	1	1.72	80.50	81.30	81.14	+0.16
9	10	1.13	89.76	90.29	90.36	-0.07	6	7	2.07	77.66	78.63	78.61	+0.02
7	8	2.11	83.98	84.97	84.91	+0.06	2	2	1.38	76.55	77.20	77.23	-0.08
12	13	1.51	82.68	83.39	83.46	-0.07	5	6	1.84	75.69	76.55	76.48	+0.07
8	9	1.32	82.99	83.61	83.44	+0.17	11	12	1.54	74.54	75.26	75.22	+0.04
4	5	1.24	83.23	83.81	83.35	+0.46	3	3	0.92	75.64	76.07	76.34	-0.27
14	15	1.16	82.17	82.71	82.85	-0.14	16	18	0.64	49.80	50.10	50.03	+0.07
13	14	1.48	82.07	82.76	82.79	-0.03	17	19	0.64	45.43	45.73	45.64	+0.09
15	17	0.64	82.68	82.98	82.67	+0.31							

註 (A)……同上 (B)……同上

VI. 珪素鐵中の不純物の影響

珪素鐵中には Fe, Si 以外に不純物として S, P, Mn, Ti, Al, Ca, Mg, C, SiO₂ 及び珪酸鹽等を含有せり。之等の不純物は乾燥鹽素瓦斯中に熱せらるゝ時其反應及び成生物は本方法に對し影響を及ぼすや否やを次に吟味せんとす。

S は次の如く反應して $2S + Cl_2 = S_2Cl_2$ 即ち鹽化硫黃を生ず。此成生されたる鹽化硫黃は 139°C の沸點を有する液なれば本装置に於て凝縮管 (G) 内にて沸點 59°C の四鹽化珪素と分離さる。

P は次の如く反應して $2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$ 即ち三鹽化磷を生ず。此三鹽化磷は 76°C の沸點を有する液體にして四鹽化珪素と共に少量氣化し水に吸收せらる。然れども本方法に影響なし。

Mn は次の如く反應して $Mn + Cl_2 = MnCl_2$ 即ち鹽化滿俺を生ず。高溫度に熔融してポート内に残留するも本方法に影響を認めず。

Ti は次の如く反應して $Ti + 2Cl_2 = TiCl_4$ 即ち四鹽化チタンを成生す。此の四鹽化チタンは 135°C の沸點を有する液體なるも S と同様凝縮管 (G) 内に於て分離せらる。

Al は次の如く反應して $2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3$ 即ち鹽化アルミニウムを生ず。此鹽化アルミニウムは 183°C に於て昇華し燃焼管 (F) 及び (G) 管内に残留す。

Ca, Mg は共に次の如く反應して $Ca + Cl_2 = CaCl_2$, $Mg + Cl_2 = MgCl_2$ を生ずるも本方法の加熱溫度に於ては其まゝポート内に全部残留す。

第 19 表 珪酸及び珪酸鹽に及ぼす炭素の影響に就ての實驗

名稱	供試料成分			供試量 g	操作後の重量 實驗回数		重量變化 實驗回数	
	珪酸 %	珪酸鹽 %	炭素 %		第1回 g	第2回 g	第1回 g	第2回 g
純珪酸	100	0	0	0.1785	0.1785	0.1785	0	0
同上	100	0	0	0.1835	0.1835	0.1835	0	0
純珪酸、 珪酸鹽及 炭素の混 合	40	10	50	0.1643	0.1643	0.1643	0	0
	40	10	50	0.1610	0.1610	0.1610	0	0


C. は本方法の加熱溫度に於ては何等變化を受けず全部ポート内には黑色となり残留するも加熱度高きに過ぐる時は次式の如く反應し $SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$ 珪酸は分解して四鹽化珪素と酸化炭

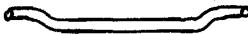
素とを生ず。此場合は實驗結果に影響するも本實驗の程度の加熱温度に於ては第 19 表に示す如く影響を認めず。

珪酸及び珪酸鹽も第 19 表に示す如く鹽素瓦斯中に變化を受けず其まゝ全部ポート内に残留す。

以上の如く含有せらるゝ少量の不純物は本分離及び定量方法に影響なし。

VII 本研究により得たる實驗上の注意

(1) 燃焼管及び加熱に就て 本實驗に於て最初磁製燃焼管を使用せしに加熱に際し瓦斯バーナーを以て直接熱するが爲め屢々破損をまねき操作進行を妨げたれば磁製燃焼管は本實驗に不適當なり。石英管に於ては其憂なきを以て内徑 25 mm, 長さ 300 mm の物を使用せしに結果良好なり。此石英管に兩端共ゴム栓に硝子管を通して使用せしが圖の如く  一端瓦斯の出口を細く外徑約 6—7 mm 長さ約 30 mm 位引き延ばし全長を 330 mm 位とすればゴム栓を用ゆる事なく直接燃焼管と凝縮管とをゴム管にて連結するときは一層便利ならん。尙ほ加熱の際瓦斯バーナーに依らず電氣抵抗爐にて加熱すれば磁製管にても使用に堪ふる様なるも電氣爐に依る時は温度の上昇非常に緩慢にて 550°—650°C に至る迄に相當長時間を要し従つて瓦斯發生器の鹽素瓦斯は殆んど發生し終り再び鹽素を注加せざれば鹽素瓦斯の不足を來す故本實驗に於ては電氣爐による加熱より瓦斯バーナーにて直接熱し短時間に赤熱に至らしむるを便利とす。

(2) 凝縮管に就て 實驗裝置圖に示す凝縮管(G)は初め吸収管同様のものを使用せしに、内容積大にして凝縮されたる四鹽化珪素を氣化するに相當多くの時間を要せり。次に三球附硝子管を代用せしに氣化時間短縮されたるも球附硝子管にては操作後残留されたる鹽類の除去困難にして爲めに次の操作に支障を來すを以て  圖に示す如き硝子管を曲げ使用せり。此硝子管を使用する時は氣化時間一層短く且つ残留鹽類の除去も容易に行ふを得。又此凝縮管を全く使用せず直接吸収管に吸収せしめたるに濃厚なる四鹽化珪素が一時に多量に吸収器に來り化生されたる珪酸のため(硝子管の水に浸されたる部分)直ちに閉塞され操作進行不可能となる。故に凝縮管により徐々に四鹽化珪素を送る時は其憂ひなく操作圓滑に進行す。

(3) 鹽素瓦斯發生に就て 本實驗に使用せし鹽素瓦斯は瓦斯發生器により鹽酸と二酸化滿俺とを以て發生せしめ使用せり。此發生器に依る時は瓦斯の發生量及び速度を加減する事困難にして常に監視を要せしが、種々研究の結果二酸化滿俺の硬軟大小及び加熱程度により稍々一定量宛發生せしむる事を得たり。即ち二酸化滿俺は硬質のもの 3 分以下 2 分以上の粒狀を稍多量に發生器に入れ濃鹽酸 150 c.c. を注加して 30°—40°C 位に温むる時は鹽素瓦斯は徐々に一定量宛發生さる。而して 150 c.c. の濃鹽酸より理論上略 9.6 lit. の鹽素瓦斯は發生され又 0.5 瓦の珪素を四鹽化珪素に化成せしむるには理論上 2.53 g 即ち約 800 c.c. の鹽素瓦斯を要す。故に連續的操作の場合には鹽酸を 50 c.c., 70 c.c. 又は 100 c.c. 等其時の状態により補ふものとす。尙ほ鹽素瓦斯は發生器に依らず壓縮鹽素を使用す

る時は瓦斯の調節意の如く従つて操作も圓滑に行はるべし。

(4) 鹽素瓦斯の精製に就て 瓦斯發生器により發生されたる鹽素瓦斯が多量の鹽酸及び水分を伴ふ故之を除去せざる時は實驗結果に差異を與ふるものなれば完全に除去精製するを要す。即ち實驗裝置圖 (B)(C) により鹽酸を除去し (D)(E) にて水分を除去する時は完全に精製さる。然し鹽酸を除去するため餘り多量の水を以て洗滌する時は鹽素と水と作用し加水分解を起し酸素瓦斯を發生し瓦斯を不良ならしむる故水は可成的少量に且つ暗處に於て水洗する事肝要なり。若し光線的作用を受くる時は加水分解の程度大なり。故に實驗裝置圖 (B) は空瓶とし大體の鹽酸を凝縮せしめ、尙ほ殘餘の鹽酸は内部を黒色に塗れる厚紙を以て覆ひたる (C) にて吸收せしむ。

(5) 燃燒管の乾燥に就て 同一燃燒管にて連續的操作を行ふ場合に昇華物多量に附着するを以て約 3 回毎に其内部を水洗し乾燥後再び操作を行ふものとす。此場合内部を良く乾燥せざるときは實驗結果に大なる誤差を來す。即ち成生されたる四鹽化珪素は直ちに管内の水分と結合して珪酸を生成し不揮發性となり管内に残留し正しき結果を得る事能はず。故に内部に附着する鹽類に伴ふ多少の水分も燃燒管を赤熱し乾燥空氣を通じ完全に乾燥する事を最も必要とす。

(6) 裝置内瓦斯置換に就て 裝置内を加熱前完全に鹽素瓦斯を以て置換せざる場合も實驗結果に影響を及ぼす。即ち瓦斯置換不完全にて空氣が残留する時は高溫に於て鹽素と共に酸素が作用し珪素を珪酸に酸化す。又成生されたる四鹽化珪素も酸素のため分解し珪酸となり鹽素を遊離する傾向あれば完全に置換するを要す。

(7) 濾過管に就て 四鹽化珪素を水に吸收せしむる際一部分は白煙の含水珪酸となり鹽素瓦斯と共に逃げ去る。之を防ぐには吸收器の數を増加するか又は他の方法に依つて防がざるべからず。然るに本實驗に於て吸收器の數を増加する事は吸收液を増加する事となり次の蒸發乾潤に不便を來す故可成的吸收液を少量にするを便とす。故に裝置圖 (I) に示す濾過管を用ひ之を防止せり。此濾過管に充す物質は鹽素瓦斯により變化を受けず又水分に甚だしく潮解せざる物質を擇ぶを要す。鹽化曹達は此目的に適するを以て其粉末を用ひ管の半を充填す。尙ほ鹽化曹達も少量の水分のため少しく潮解し瓦斯の流通を閉塞する事あるを以て斯かる時は靜かなる振動を與ふる事により再び瓦斯の流通圓滑に行はる。

(8) 試料の粉末度に就て 試料の粉碎程度は 100 メッシュにては尙ほ荒きに過ぎ反應不完全なる事あり。故に充分作用せしむるには尙一層瑪瑙乳鉢を以て粉碎するを要す。然る時は全く完全に分解せらる。

VIII 結 論

(1) 以上の實驗に於て珪素として定量したるもの及び珪酸として定量したるもの、合計は普通分析法(熔融法)に依り全珪素として定量したる値とよく一致す。(實驗結果表に示されたる差は分析誤差

と見做して差支なき程度なり)

故に珪素鐵中の全珪素は此方法に依て定量されたる兩者の合計にて正確に定量さるゝ事となる。

(2) 操作に用ゆる鹽素瓦斯中酸素瓦斯は完全に除かれ居るが故に試料中の珪素が珪酸となる事は絶對になく、且つ反應後燃焼管中のポートに残れる殘渣を検するに分解されずに残れる珪素は全くなき事は肉眼で見ても明なり。故に試料中の珪素は全部四鹽化珪素となり居れり。

(3) 試料中の珪酸は鹽素のために全然作用を受けざる事は實驗(第 19 表)に依て明かなり。即ち珪酸、珪酸鹽をポートに取り同じ條件にて鹽素瓦斯を作用せしめたるに操作後少しも重量の變化を認めず。

(4) 同一試料に就き數回行ひたる實驗結果は良く一致したる値を示す。

以上の事實並に實驗結果により次の事を證する事を得。

- (1) 珪素鐵中には常に珪酸、珪酸鹽を含有す。
- (2) 本實驗の方法に依れば珪素鐵中の珪素と珪酸とを完全に分離する事を得。
- (3) 本實驗の方法は珪素鐵中の珪素と珪酸の直接定量方法として適當なるものなり。

終りに臨み本研究終始御指導を賜りたる井上檢定掛長並に當社幹部各位の御好意及び助力せられたる諸氏に對し厚く感謝の意を表す。

(於三菱製鐵株式會社 兼二浦製鐵所)

正 誤

THE PROGRESS AND THE PRESENT STATE OF THE PIG IRON MANUFACTURE IN JAPAN.

(著者訂正)

Page	Line (from foot thus 6)				
270	8	for	3	read	2
"	"	"	Jadan	"	Japan
"	1	"	state,	"	state,
271	6	"	It	"	it
"	13	"	Rudlimental	"	Rudimental
272	13	"	natural	"	national
"	20	"	inangurated	"	inaugurated
"	21	after	behind	insert	in this country
"	7	for	an	read	the
237	9	"	workings	"	working
"	12	"	Chines	"	Chinese
"	13	"	workings	"	working
"	22	"	builts	"	built
"	5	"	Inspite	"	In spite
274	13	"	modern	"	recent
"	9	"	Baitetsu	"	Bai-Tetsu
275 (in Table 1)	"	"	2×130	"	1×130 **1×130