

鋼及銑鐵中の硫黄分析法に就て

十 河 浩

ON THE DETERMINATION OF SULPHUR IN STEEL AND PIG IRON

Hiroshi Sogō.

SYNOPSIS:- The present writer carried out several researches on the subject from the accuracy and easiness of the practical view pts, and succeeded to get the reliable results to be shown in the following summary:—

(1) In case of carbon and special steels, the oxidation method by nitric and hydrochloric acid is the most reliable process to get the accurate results while the evolution method is used to show very of ten too low results by the incomplete solubility.

(2) In case of pig irons, the evolution method is only useful to estimate small part of sulphur in it and most part of sulphur is remained in the evolution flask.

The application of the oxidation method by nitric and hydrochloric acid nearly always gives low results, and in such a case considerable amount of sulphur is found unestimated in the remaining residue with silica and graphite.

Then in this method the residue must be re-examined for sulphur, although the treatment is very tedious and liable to do failure.

Therefore in this work, the present writer tried and succeeded to determine the total sulphur in pig iron by fusion method with the mixture of sodium peroxide and sodium carbonate (1:1).

And he has found this method is the most reliable and universally applicable one for determination of sulphur in pig iron

Now then the writer is wanted to add the experimental results with three different methods to emphasize his researches which were applied to the Swedish pig irons.

S%	Evolution method		Oxidation method		Fusion method
	observed	Remains in evolution flask	observed	Remains in graphitic residue	
A. J. & C.	0.007	0.027	0.018	0.018	0.033
Bofors	0.008	0.027	0.025	0.009	0.033

緒 言

第 I 章 炭素鋼及特殊鋼の硫黄定量に就て

1. 試料及其他。2. 酸化法。3. 發生法。4. 低炭素鋼に就て酸化法と發生法との比較實驗。5. 吳製鋼部製各種鋼に就て酸化法と發生法との比較實驗。6. 英國製鋼材に就て比較分析。7. 標準鋼使用による發生法結果の修正に就て。

第 II 章 銑鐵の硫黄定量に就て 1. 試料及其他。2. 各種銑鐵に就き酸化法と發生法との比較實驗 3. 發生法に於ける發生壺中残留硫黄の測定。4. 酸處理による酸化法に於て取除かれたる黒鉛珪酸の沈澱中より硫黄の測定。5. アルカリに依る熔融酸化法實

驗。6. 銑鐵の硫黄定量實驗補遺。

第 III 章 結論 1. 炭素鋼及特殊鋼の硫黄定量に就て。2. 銑鐵の硫黄定量に就て。

緒 言

鐵鋼に含まれる硫黄の定量に關する研究は極めて多數に上り其の定量方法亦多種多様に亘るも諸説區々であつて、之を一般的に應用し得る標準分析法なるものゝ存在に疑問を懐くものである、而して現状實際に於ても各所各様の定量法を採用して統一なく、其の分析値に著しく差異を生ずるこ

との多いのは一般に知られた事實である。

従つて本研究の主目的は工業分析的立場よりして、正確であり且實用化し得る分析法を探究せんとするにある。

多様な鐵鋼の硫黄分析法も之を大別して次の 2 項に分けられると思ふ。

A. 硫黄を酸化し硫酸とし、之を硫酸鹽として定量を行ふ酸化法。

B. 硫黄を還元して硫化水素瓦斯として發生し、之を定量する發生法。

而して現今一般に用ひられるものとしては、酸化法では硝酸及鹽酸による所謂王水酸化法最も多く、次はバンパー法、臭素酸化法、熔融法等で、發生法では鹽酸により硫化水素瓦斯として發生し之を亞鉛鹽或はカドミウム鹽に作用させ、硫化物として定量するヨード滴定法等であらう。

是等の兩方法の正確度に對する世論を概括すれば、酸化法では其の處理法操作等の細き點に就ては夫々異論あり、且比較的操複雑で長時間を要するも、大體に於て鐵鋼中硫黄の全量を求め得ると考へられ、發生法では操作簡易であり、短時間に定量し得るも其の正確度に就ては從來正否の兩論があつて一定して居ない。

是等に關しては先に發表された、既往文献の概要を網羅して居る。和田博士¹⁾及北島三省氏の報文中に記述されて居る、而して其の後に發表された 2、3 文献を記せば、前記と同じ研究で北島三省氏²⁾は鐵の含む硫黄の全量を求むるには發生法では不確實である、之は總ての如何なる鐵にても斷言することは出来ない、或るものでは發生値

と酸化法値の一致しないとは限らないが、之は稀であつて、大多數の場合一致しないことを指摘し斯かるものでは發生壘中に硫黄が残留することを實證し、是等は試料の含硫状態に支配されるものであると述べて居る。

茂木武雄氏¹⁾眞野惣次郎氏は足田氏の亞鉛アマルガム説を採り、改良實驗によつて發生法で鐵鋼中硫黄の總量を求め得ることを論述した。

長谷川熊彦氏²⁾石賀亮教氏、内藤達氏は普通銑鐵、普通鋼、特殊鋼(2、3を除き)では發生法で總量を求め得るも、特殊銑鐵及特殊鋼中 2、3 は發生法では不適當であつて酸化法に據るべしとして居る。

A. Kling³⁾及 A. Lassieur は銑鐵に就て發生法では完全なる定量は容易でないが、特別な注意の許に嚴密な操作を行ひ正確な値を擧げ得るし、鋼では容易に正しき發生値を示すと述べ。

K. K. Jarvinen⁴⁾は精密な實驗の結果鐵中の正しき硫黄量を求むるには臭素酸化後熔融による酸化法を提唱した。

更に北島三省氏⁵⁾は發生法で鐵の硫黄を定量する際、壘中に起る反應に就て各種の實驗に依り硫酸銅、硫酸鐵の状態で鐵中に存在する場合は硫化水素として發生することなく、不溶解殘留物若は溶液として發生壘中に残り、硫化銅及遊離硫黄は熱濃鹽酸と鐵との作用に因り硫化水素に化成するも反應は比較的緩徐に行はれることを實證した。

¹⁾ 茂木武雄、眞野惣次郎；鐵と鋼 第 II 年 第 7 號

²⁾ 長谷川熊彦、石賀亮教、内藤達； " " 第 12 號

³⁾ A. Kling & A. Lassieur; J. Iron & Steel Institute 1926. No. II (676)

⁴⁾ K. K. Jarvinen; " " 1927. No. I (981)

⁵⁾ 北島三省；理化學研究所彙報第 7 輯 第 8 號 832—837)

¹⁾ 和田猪三郎、北島三省；理化學研究所彙報 第 4 輯 第 2 號 (141—172)

²⁾ 北島 三省； " " 第 1 號(59—69)

長谷川熊彦氏¹⁾は前編²⁾に引續き銑鐵中の硫黄に就て珪素の多い鼠銑鐵で滿俺量 0.3% 以下のものでは FeS , Fe_3C 及 Fe_2Si の間に特殊複化合物を生成する、従て斯かるものを發生法で處理するときは鹽酸に對して不溶解性硫黄化合物として残り全硫黄量を現さないから、是等の特殊銑鐵では 900°C で燒鈍した後發生法を施行して全硫黄を定量せねばならぬ、而して白銑にて不溶解性硫黄化合物を認めず、又海鼠銑鐵中には此の複化合物存在するも之を再熔解した場合には少ないことを認めた。

井上克巳氏³⁾は鼠銑鐵の滿俺量の少ないものは酸化法値に比し發生値は低く、白銑では滿俺少量なものも兩法結果一致する、然るに珪素を増加して鼠銑鐵化するに従ひ發生値は低下する、是等は黒鉛の爲に FeS が機械的に包まれた状態となり、鹽酸との接觸充分でない爲か、或は Fe_2Si_3 が FeS と共に鐵中に固溶體として存し、鹽酸に對して大いに溶解度を異にする爲なるべく、燒鈍が發生値を良くする影響より觀て後者の場合と見るも誤りなかるべしと述べ、更に燒鈍に依る効果は顯著であり、發生値が酸化法の値に接近することを指摘し、燒鈍の溫度及時間は銑鐵の成分及其の銑鐵の熔融状態より凝固し常溫に至る冷却速度等に關係し、滿俺少く珪素多いものは高溫で長時間を要し滿俺多く珪素少いものは低溫で短時間で良いことを實證した。

尙 F. T. Sisco 氏⁴⁾の著書に電氣鋼、坩堝鋼

は發生法では確に低値を示す故に發生値を特殊の方法で修正することに依り眞の硫黄量に近似の値を得ることが出來ると述べて居る。

斯くの如く夫々異なつた意見が報ぜられ其の何れを眞なりとも斷定することを許されぬ、

筆者は不識を顧ず、此の疑問に對して極力工業分析的實際に重きを置き、各種の鐵鋼に就て實驗を施行し、正確な標準分析の探究に努め、炭素鋼及特殊鋼の硫黄定量法并に銑鐵の硫黄定量法に章を分ちて記述した。

本研究は筆者本務の傍之を行つたものであり、文献に接する機會も少なく、充分な實驗を行ふ餘暇もなかつたので徹底しない點、獨斷に傾ける點等多く、不完全なものであるが、之を公表して諸賢の御教示を仰ぐ次第である。

第 I 章 炭素鋼及び特殊鋼の硫黄定量に就て

1. 試料及其他 鋼の硫黄定量實驗試料として 2, 3 項には米國標準局發賣の炭素鋼及特殊鋼 9 種、4, 5 項には吳海軍工廠製鋼部製各種の鋼、6 項には英國昆社、トーマス・ファース社及安社製の鋼試料を用ひた。

米國標準試料の各成分は第 1 表の通りである。

製鋼部製鋼材及英國試料の成分は後の各實驗の項に併記する。

實驗に當つては米國標準試料は細粉とし其の他は細く薄き錐粉として使用した。

其の他加熱裝置は主として電熱砂浴を用ひ、瓦斯砂浴も併用したが、此の場合は特に裝置に注意して瓦斯の影響なきを確めて用ひた。使用試薬は常に其の純度を檢定して純品を用ひたるは勿論、各實驗定量には總て空試験を行つて定量値に誤り

¹⁾ 長谷川熊彦; 鐵と鋼 第 14 年 第 11 號

²⁾ 前掲

³⁾ 井上克巳; 九州帝國大學工學彙報 第 5 卷 第 1 號 (31—40)

⁴⁾ F. T. Sisco; Technical analysis of steel and steel works materials. 1923 (84—85, 203—212, 311—317)

第 1 表

試料番號	材 質	成分(%)														
		C	Si	Mn	P	S (g) (v)		Ni	Cr	Cu	Mo	W	V	Co	As	
No. 20c	C 0.4	.425	.223	.673	.044	.026	.026	.181	.055	.225	.007	—	.007	—	.008	
No. 13b	C 0.6	.61	.20	.060	.026	.038	.038	.012	.015	.01	—	—	—	—	—	
No. 35	C 1.0	1.03	.17	.30	.033	.027	.027	—	.02	.06	—	—	—	—	—	
No. 30a	Cr-V	.29	.228	.805	.020	.033	.033	.121	1.02	.064	—	—	.21	—	—	
No. 32a	Cr-Ni	.396	.11	.244	.020	.017	.018	1.57	.884	.075	—	—	—	—	—	
No. 33a	Nickel	.299	.124	.456	.027	.030	.027	3.24	.197	.08	.01	—	<.002	.041	.012	
No. 73	stainless	.314	.36	.276	.023	.031	.031	.072	13.93	.033	.005	—	.034	—	.011	
No. 72	Cr-Mo	.294	.137	.651	.016	.021	.019	.288	.911	.064	.149	—	.012	—	.012	
No. 50	Cr-W-V	.656	.153	.204	.027	.031	—	—	3.61	.05	.01	17.56	.756	—	—	

(米國標準局分析表平均値)

(主として平均値を抜萃し其の他の分析結果及分析者氏名等は略す)

なきを期した。

2. 酸化法 酸化による重量定量法は一般に正確な結果を示すと信ぜられて居るが、酸化剤及其の処理法は種々異なるものがある、而して炭素鋼及特種鋼に対して一般に應用することが出来、且現今廣く用ひられるものは、硝酸酸化法或は王水酸化法であらう、故に本研究でも此の方法に據つた、酸化法實驗其の一では溶解酸、硫酸バリウムの沈澱生成處理等に關しては Huxley¹⁾ や Fred Ibbotson²⁾ の推奨した操作を採用し必要に應じて若干改めた。

即ち概要を記せば、溶解酸としては先づ硝酸により溶解せしめ、溶解不十分な場合を考慮して硝酸添加後少量の鹽酸を滴下した、其の割合は約硝酸 3:鹽酸 1 である、不銹鋼、高速度鋼の如く溶解困難なるものでは少しく鹽酸の量を増加した。

硫酸バリウム沈澱生成に當つて、溶液の鹽酸濃度は酸の稀薄に過ぐる恐れ及酸濃厚に過ぐる恐れを防止する目的で、豫め鹽酸添加の量を制限し

定量の硫酸鹽を添加して微量の硫酸バリウム沈澱の生成を助け、且其の處理を容易ならしめた。

特に本法^{1,2)} を選んだのは第二鐵鹽の鹽酸溶液に対する硫酸バリウムの溶解量相當見るべきものがある報文³⁾ もあり、實際に微量なる鋼中の硫黃の定量に當つて此の傾向を認められた爲、硫酸鹽を豫め使用することによつて此の缺陷を除くことが出来ると考へたからである。

酸化法實驗其 2 では實驗其 1 で第二鐵鹽溶液から沈澱させたのに對し、第二鐵鹽を亞鉛で還元して第一鐵鹽として溶液から硫酸バリウムを沈澱させた。

酸化法實驗其 1

(A) 分析操作——試料 5 瓦をビーカーに秤取し純濃硝酸 (比重 1.4) 50cc 及硝酸カリ約 1 瓦を加へ溶解し、次に純濃鹽酸 (比重 1.18) 15 乃至 20cc を注加し試料を完全に溶解酸化する、此のとき必ず標準鋼試料 (硫黃量既知の) を添付し置く、反應終らば砂浴上で徐々に蒸發乾涸を行ふ、乾涸すれば之を冷却し、純濃鹽酸 (比重 1.18) 30 cc を正確に測り注加し、時計皿でビーカーを覆ひ

¹⁾ T. E. Rooney; J. Iron & Steel Institute 1921 No. 1 (339-353)

²⁾ Fred Ibbotson; The Chemical analysis of steel works materials, 1920. (65~75)

^{1), 2), 3)} 前掲

砂浴上で溶解し次に徐々に蒸發して 11 乃至 13 cc に液を減少したとき温湯 100cc で稀釋し、濾過して珪酸タングステン酸を除く 5 回稀鹽酸 (HCl 10cc : H_2O 600cc) で洗滌し其の濾液に標準硫酸カリ液 10cc をビュレットに依り嚴密に測つて注加し、次に鹽化バリウム溶液 10cc を加へて全液量を 500cc となし良く攪拌して砂浴上で加温する。此のとき沸騰しない程度で約 1 時間加温し、充分硫酸バリウムを沈澱せしめ、後尠くとも 12 時間以上温所に静止する、沈澱は注意して濾過し後稀鹽酸 (HCl 10cc : H_2O 600cc) を以て鐵鹽を除去し、蒸溜水で酸を洗滌す、硫酸バリウムは濾紙と共に磁製坩堝内に入れ灼熱して乾燥器に移し冷却し秤量する。

斯くして標準鋼試料より得た硫酸バリウムの重量から標準鋼の既知硫酸バリウムの重量を減ず、此の差量は標準硫酸カリから沈澱した硫酸バリウム量と試薬のブランクの硫酸バリウム量である。此の合量を各可檢試料の硫酸バリウム重量から控除した残量から硫黄量を算出する、之が各試料の含む硫黄量である。

(B) 試 薬

標準硫酸カリ溶液：—純硫酸カリ 1.36 瓦を蒸溜水に溶解し 1,000cc とする。

鹽化バリウム溶液：—鹽化バリウム 30% 溶液とし、濾過して不溶解殘渣を除いたものを用ふ。

硫酸バリウム沈澱純白ならざるときは白金坩堝に取りソーダ灰を加へて熔融し再沈澱を行ふか或は再定量を行ふ。

本法に依つて第 1 表の米國標準鋼を處理した結果は第 2 表中の其の一である。

酸化法實驗其 2

(A) 分析操作：—試料 5 瓦をビーカーに採取し硝酸 (比重 1.4) 約 75cc 及鹽素酸カリ約 1 瓦を徐々に加へ反應急激なる場合は水で冷却し、分解終了後加熱蒸發して液量を約 10cc とする、冷却後鹽酸 (比重 1.18) 約 30cc を加へ之を磁製皿に移し蒸發乾涸する、殘渣に鹽酸 (比重 1.18) 約 40cc を加へて分解し、再び之を蒸發乾涸し尙 110 °C で 30 分間位加熱する。

冷却後鹽酸 (1:1) 約 60cc を加へ靜かに熱して溶解し水 50cc を加へて約 5 分間煮沸する、次に不溶解性殘渣を濾過し、鹽酸 (HCl 2cc : H_2O 100cc) で洗滌する、濾液は再び表面に皮膜を生ずる迄蒸發して之に鹽酸 (比重 1.18) 約 20cc 及水約 30cc を加へ、硫黄を含まない、亞鉛片約 5 瓦を加へて靜かに加熱し、第二鐵を第一鐵に還元した後殘渣を濾過して鹽酸 (HCl 2cc : H_2O 100cc) で充分に洗滌する、次に液を約 250cc に稀釋して液温を 70°C とし鹽化バリウム溶液 (10%) 約 10cc を徐々に加へ充分に攪拌して、一夜放置した後硫酸バリウムの沈澱を濾過し、初は鹽酸 (HCl 2cc : H_2O 100cc) で洗滌し、次に温水で洗滌する、沈澱は濾紙と共に白金坩堝に移し灰化した後、秤量し硫黄量を算出する。

若し硝酸及鹽素酸カリで分解不完全な試料では約 25cc 以下の鹽酸 (比重 1.18) を混じて之を分解する。

以上の操作で米國標準試料を定量した値は第 2 表其 2 である。

第 2 表の結果では其 1、其 2 はよく一致して居る (No. 30a Cr-V 鋼では試料が少量であつた爲其 2 の實驗を充分行ふことが出来なかつたので、少しく低値を示すも試料多量ならば其 1 と同

第 2 表

記	試料 號	米國標準 局平均值 S% (g)	酸化法 S%	
			其 1 第二鐵 鹽液よ り沈澱	其 2 第二鐵を亞鉛 にて還元した る液より沈澱
No.20c	C 0.4	.026	.026	.025
No.13b	C 0.6	.038	.040	.041
No.35	C 1.0	.027	.027	.029
No.30a	Cr-V	.033	.033	.026
No.32a	Cr-Ni	.017	.019	.018
No.33a	Ni	.030	.031	.028
No.73	stainless	.031	.031	.028
No.72	Cr-Mo	.021	.022	.021
No.50	Cr-W-V	.031	.032	.035

様な値を得られると思ふ)。

即ち硝酸及鹽酸による酸化法では、第二鐵鹽溶液から硫酸バリウムを沈澱させた場合も、第二鐵を第一鐵に還元した溶液から沈澱させた場合も共に一致した分析値を得られることが解つた、而して米國標準局酸化法平均値ともよく一致して居る、硝酸及鹽酸に依る酸化法では炭素鋼及特殊鋼中の正確なる硫黄量を求め得ると推斷することが出来る。

而して是等二つの操作に就て見るに第二鐵鹽液から沈澱する、本實驗の操作は簡單であつて、第二鐵を第一鐵に還元する操作に比べて相當短時間に行ふことが出来る、結果に於ても常に正確な値を得易い便がある。特に一時に種類を異にした多數の鋼を取扱ふ場合には最も適當である。

第二鐵を、第一鐵に還元した溶液から沈澱する操作では比較的複雑であり、長時間を要し硫酸バリウムの沈澱不十分な場合を生じ易い爲、時としては少々低分析値を示す傾向がある。

又一時に多數の鋼を處理する場合不便である。

是等兩方法共周到なる注意と、相當の熟練とを要するのは論を俟たない。

3. 發生法 鋼中硫黄を還元して硫化水素瓦斯として適宜の處理に依つて比色、重量或は容量の諸

方法で定量する發生法中、鹽酸で硫化水素瓦斯として發生し、之を亞鉛鹽或はカドミウム鹽に吸収させて硫化物として、之をヨード滴定に依つて定量する容量法が最も優れたものと考へられ、且一般に廣く用ひられて居る、此の發生法に對する世論は既に述べた通りである。發生法で種々議論の生ずる主な點及是等に對する既往の處理法を挙げると次の通りである。

(A) 鋼の成分組織の如何に關せず、鹽酸のみにて發生を行ふが故に、如何なる濃度の酸を用ふべきかに就て、稀鹽酸説、濃鹽酸説がある、而して適當な酸濃度で果して完全に硫黄を發生する事が出来るや否やは發生法の最も主要な點であらう。

(B) 發生壘内雰圍氣を、硫化水素發生に有利とし、且之を完全に吸収液に送る目的で、炭酸瓦斯或は水素瓦斯を發生壘に送つて居る。

(C) 鋼自身を何等かの方法で發生し易い状態に置く目的で發生處理に先達て焼鈍處理が行はれて居る。

(D) 鹽酸の還元を助ける目的で、補助劑として亞鉛、アルミニウム、錫或は亞鉛アマルガム等を發生壘中に添加して居る。

(E) 發生瓦斯中に硫化水素以外の硫黄化合物を含むと云はれ、之に對する處置として發生瓦斯を赤熱管に通過して硫化水素以外の瓦斯を分解して居る。

是等の處理法の要否に就ても種々説かれたものがある。

T. G. Elliot¹⁾は濃鹽酸(比重 1.19)を使用し試料は黃血鹽と共に 750 乃至 850°C で 20 分

¹⁾ T. G. Elliot; The Journal of the Iron & Steel Institute 1911 No. I (412-420)

間焼鈍し炭酸瓦斯、水素瓦斯の使用及赤熱管の使用に就ては兩者共に實際問題として其の必要を認めず、斯くして鉄鐵、炭素鋼及 *Ni-Cr* 鋼中の全硫黄量を求め得ると述べて居る。

之に對して T. E. Rooney¹⁾ は使用鹽酸は濃厚、稀薄何れにても完全な發生を行ひ得るも、操作の便宜上稀鹽酸(比重 1.10)を適當であるとし、チタニウムを含まないもの及鏽を生じて居ない炭素鋼では普通發生操作のみで、硫黄の總量を得られるから焼鈍の必要を認めて居ない。

Ni-Cr 鋼では或る種のものゝ普通發生操作で完全に發生するから焼鈍の要なく、或種のものでは焼鈍により多少結果を良くするが Elliot 説の如く完全なる定量は不可能で、斯くの如きものでは更に種々異つた温度で焼入焼戻を行つた後、發生させたが何等效果なく結局如何なる處理に依つても酸化法結果に比し著しく低値を示す事を實證した。尙赤熱管の使用は其の必要を認めて居ない。

茂木武雄氏、²⁾ 眞野惣次郎氏は濃鹽酸(比重 1.18)を可とし水素瓦斯を使用し、發生場には亞鉛アマルガムを使用した、長谷川熊彦^{3,4)} 氏外二氏は溶解酸の濃度の影響は大きくはないが、濃鹽酸を優良とし、水素瓦斯或は炭酸瓦斯の通過は必要と認め、焼鈍は特種鉄鐵、特殊鋼には必要であつて普通鉄鐵、普通鋼では必要を認めず、亞鉛アマルガムは其の効果特筆すべきものではなく、影響は微弱であるが、溶解困難な試料に對しては幾分溶解力を増通する傾向がある、故を以て特殊鋼に應用して居る、一般鐵鋼では發生に當つて硫化水素以外、硫黄化合物の發生を認められないから、赤熱管を使用する・必要のないことを實證

した。

A. Kling¹⁾ 及 A. Lassieur は濃鹽酸を使用すべきもので、稀鹽酸では稀薄になるに従つて發生値が低下することを述べた、更に標準鋼を使用して發生結果の修正を説いた 2、3 の著書を挙げれば F. T. Sisco²⁾ は使用鹽酸は濃厚なるを可とし、特殊鋼では著しく低値を示すものがあるから焼鈍を必要であるとした、然し電氣鋼、坩堝鋼では、發生法では正しい値を得ること不可能であつて低値を示すから、之を補足する目的で酸化法で定量した硫黄量既知の標準鋼を使用して發生結果を補正せねばならぬと記述した。

C. M. Johnson³⁾ はヨード規定液の硫黄値は標準鋼によつて決定すべきものであるとし、米國標準局試料を推奨し且各種の標準鋼を用意せよと述べた Lord⁴⁾ 及 Demorst 亦ヨード規定液は酸化法で定量した、硫黄量既知の標準鋼に滴定して係數を求め、之によつて硫黄値を補正せねばならぬ、而して此の補正は良好であるけれども、金屬の性質、熱處理の如何によつて發生率が各異なるものであるから、或種の鋼に滴定した規定液を異なる種類のものに使用することの不可を説いた。

其の外 Elliot⁵⁾ や T. T. Morgan⁶⁾ も標準鋼を使用して居る。

斯くの如く、發生法の各部分的操作に對して種々異つた説がある。本研究では是等の部分的操作の效果と鋼及特殊鋼に對する發生値の正否とに就

¹⁾、²⁾、前掲

³⁾ C. M. Johnson; Rapid methods for the chemical analysis of special steels, steel-making alloys, and graphite 1909 (173-179)

⁴⁾ Lord and Demorest; Metallurgical Analysis. 1913 (89-108)

⁶⁾ J. J. Morgan; Aids to the analysis and assay of ars, metals and fuels. 1915 (65-67)

¹⁾—⁴⁾ 前掲

て探究せんとして、以下の順序で定量實驗を行つた。

發生法實驗其 1 此の項では稀鹽酸のみで發生させた。

(A) 分析操作:—試料 5 瓦を發生壘に秤量して熱飯上に置き安全漏斗より鹽酸 (1:1) 150cc を注加し加熱して充分溶解する、此の際發生する硫化水素瓦斯は冷却管を経て稀鹽酸液 (HCl 2cc : H_2O 100cc) 50cc を入れたる洗滌壘中に至り冷却洗滌して次に醋酸亞鉛液 50cc づつ入れたる 2 個の吸收壘中に導き硫化亞鉛として沈澱させる、反應終了すれば硫化亞鉛を含む溶液及其の他硝子管壁に附着して居る沈澱を冷水を以て、300cc エルレンマイヤー・フラスコ中に洗ひ移し、之に過剰の $N/50$ ヨード溶液を加へ澱粉を指示藥として $N/50$ チオ硫酸ソーダ溶液で滴定して硫黃量を算出する。

裝置 各部分に使用のゴム製品は豫め濃鹽酸で處理した後使用する。

(B) 試藥

吸收液:—醋酸亞鉛 100 瓦を水に溶解し、醋酸 100 cc を加へた後蒸溜水で 1,000cc とし濾過して使用する。

規定液:—常法により $N/50$ ヨード溶液及 $N/50$ チオ硫酸ソーダ溶液を調製し、力價の檢定は規定亞砷酸溶液及過マンガン酸カリ溶液による。

本操作に依つて第 1 表の米國標準鋼試料を定量した結果は第 3 表其 1 である。

發生法實驗其 2 此の項では濃鹽酸のみで發生させた。

(A) 分析操作:—實驗其 1 の分析操作によ

る、但し溶解酸は濃鹽酸(比重 1.18)を使用した。

(B) 試藥:—實驗其 1 の試藥による。

本法による定量結果は第 3 表其 2 の如くである。

發生法實驗其 3 此の項では稀鹽酸で發生せしめ發生壘には炭酸瓦斯を通じた。

(A) 分析操作:—試料 5 瓦を發生壘に秤量して裝置全部に氣密に連結し、キップ氏裝置により發生せしめ、過マンガン酸カリ溶液(過マンガン酸カリ 1 瓦 炭酸ソーダ 10 瓦 水 100cc) 吸收液及硫酸 (1:10) の各洗滌液にて洗滌した炭酸瓦斯を 5 乃至 10 分間通過して裝置内の空氣を驅除した後、鹽酸 (1:1) 150cc を發生壘に注入して試料を溶解する。此の際發生した水素及硫化水素瓦斯等は發生壘より冷却管及酸洗滌を目的とする空壘を経て吸收液 60cc づつ入りたる 2 個の吸收壘に送り、硫化水素を硫化亞鉛及硫化カドミウムとして沈澱させる。

此の操作中は發生壘を適當に加熱して逆流を防ぎ、且充分試料を分解させる、分解終了すれば炭酸瓦斯を約 15 分間通じて裝置内に残留する、硫化水素を完全に驅除して吸收液に吸收させる、次に吸收液及其の他硝子管壁に附着して居る沈澱を冷水を以て 300cc エルレンマイヤー・フラスコ中に洗ひ移し、之に過剰の $N/50$ ヨード溶液を加へ澱粉を指示藥として $N/50$ チオ硫酸ソーダ溶液で滴定して硫黃を算出する。

(B) 試藥:—

吸收液:—醋酸亞鉛 40 瓦及醋酸カドミウム 10 瓦を水約 100cc に溶解し、之に氷醋酸 30cc を加へた後、水で稀釋して 1,000cc とする。

規定液:—常法により $N/50$ ヨード及チオ硫酸、

ソーダ溶液を造り、ヨード液の力價は規定
亜硫酸溶液を以て検定しチオ硫酸ソーダ溶
液は規定ヨード溶液を以て検定する。

本定量結果は第 3 表其 3 に示す通りである。
發生法實驗其 4 此の項では試料を焼鈍した後、
濃鹽酸で發生させた。

焼鈍施行方法に就ては種々の説があるが、本實
験では T. G. Elliot¹⁾ の操作に依つた、即ち同
法では焼鈍温度は 750 乃至 850°C を最も良好
とし、焼鈍による試料酸化防止の目的で黄血鹽を
使用して居る。

(A) 分析操作：—試料 5 瓦を秤量し 0.25
瓦の黄血鹽を良く混合し、之を東洋濾紙 No. 6 2
枚で堅く包み、小磁製坩堝に移し蓋を密閉し、
800°C にて 20 分間焼鈍し次に徐々に冷却する、
濾紙は黒く焦げ試料は塊状になつて居る、之を碎
いて發生壘に移し、装置を連結して濃鹽酸（比重
1.18）150cc を安全漏斗より注加して、硫化水素
瓦斯を發生させる、以下操作は實驗其 1 と同様に
處理して硫黄量を算出する。

焼鈍試料では使用濾紙及黄血鹽に硫黄を含有す
る恐ある故普通空試験以外に次の試験を行ふ。
純鐵 5 瓦を採取し常法によりて硫黄量を求め、別
に同じ純鐵 5 瓦を採り、前記の操作によつて焼鈍
を行つた後發生操作を行ひ硫黄量を求め、兩者の
差によつてブランクを定める。

(B) 試薬：—實驗其 1 の試薬による。

本法に依る定量結果は第 3 表其 4 である。
發生法實驗其 5 此の項の實驗では試料を焼鈍し
た後、稀鹽酸に依り發生させ、發生壘には炭酸瓦斯

を通じた、發生操作は實驗其 3 に準じて行つたの
であるが、只一部發生硫化水素瓦斯の洗滌を目的
とする、空壘を廢して稀鹽酸 (HCl 2cc : H_2O
100cc) 50cc を入れたる瓦斯洗滌壘を連結し之は
水で冷却した。此の洗滌液は發生終了後酸化して
鹽化バリウムを加へたるも、硫酸バリウムの沈澱
を認めず、即ち硫化水素瓦斯は此の洗滌液中に溶
解しないことを知る。

(A) 分析操作：—試料 5 瓦を採り、實驗其
4 の焼鈍操作により焼鈍した塊状の試料を碎いて
發生壘に移し、各装置を連結したる後 5 乃至 10
分間過マンガン酸カリ溶液、吸収液及硫酸にて洗
滌したる炭酸瓦斯を通じ、次に稀鹽酸 (1:1) 150
cc を發生壘に注入して試料を溶解する。此の際
發生した、水素及硫化水素瓦斯等は發生壘より冷
却管及洗滌壘を経て吸収壘に送る、以下實驗其 3
の操作と同様に處理して硫黄を算出す。

(B) 試薬：—實驗其 3 の試薬による。

定量結果は第 3 表其 5 である。

發生法實驗其 6 此の項では試料を焼鈍した後、
亞鉛アマルガムと共に稀鹽酸で發生させ、尙發生
壘には炭酸瓦斯を通じた。

發生操作は實驗其 3 に準じて行つたのである
が、一部發生硫化水素瓦斯の洗滌を目的とする、
空壘の次に更に稀鹽酸 (HCl 2cc : H_2O 100cc) 50
cc を入れた洗滌壘を増加連結し、次に吸収壘を連
結し空壘は水で冷却した。即ち本項では前項の實
験其 5 に比し亞鉛アマルガムを使用した爲に鹽酸
及其他の瓦斯が多量に溜出して吸収壘に導入さ
れ結果に誤れる高値を與へ易き故、洗滌壘の増加
が必要であつた、發生後の洗滌液は前項同様に試

¹⁾ 前掲

驗したが硫黃の存在を認めなかつた。

(A) 分析操作：—試料 5 瓦を秤量し、實驗其 4 の燒鈍操作により燒鈍して得た塊状の試料を碎いて 10 瓦の亞鉛アマルガムと共に發生壘に移し、各装置を連結して 5 乃至 10 分間過マンガン酸カリ溶液、吸收液及硫酸で洗滌したる炭酸瓦斯を通じたる後、稀鹽酸 (1:1, 200cc を發生壘に注加し試料を充分に溶解する、此の際發生した水素及硫化水素瓦斯等は發生壘より冷却管、空壘、洗滌壘を経て吸收壘に送る、以下實驗其 3 と同様に處理して硫黃量を算出する。

(B) 試薬：—實驗其 3 の試薬による。

本法に依る定量結果は第 3 表其 6 に示す。

第 3 表の各發生法の定量値は總て酸化法の値に比して低値であつて、第 1 表の米國標準局の發生法硫黃平均値の如き良成績を求め得なかつた、米國標準局の平均値は如何なる操作に依つて得られたのか其の明細を知るの機會を得ざるも、本實驗

では普通行はるゝ發生法の種々なる場合を考慮して其 1 より其 6 迄の發生法を施行したが、總て低分析値を得るに過ぎなかつた、後の項に記述する標準鋼の使用による發生値の修正法を應用すれば兎に角、普通發生法操作では正確なる値を得ることは困難である。

實驗値は總て低きを以て、第 3 表では先に酸化法實驗値と良く一致した、米國標準局酸化法硫黃平均値を眞の硫黃量と假定して之に對する各發生率を算出して附記した。

發生率は最低 19% 最高 89% にして稀鹽酸のみによる發生値 (其 1) と濃鹽酸のみに依る發生値 (其 2) とでは鋼種により發生率に稍差違のあるものあり、濃鹽酸を有利と認められる、Cr-W-V 鋼等もあるが全體を通じて優劣を認め難く酸化法に比し著しく低値である。

稀鹽酸に依り發生し、炭酸瓦斯を通じた發生値 (其 3) も結局前二者と大差がない、試料を燒鈍し

第 3 表

記 號	試料		發 生 法 S %											
	米國標準局 平均値 S % (g)	其 1 稀鹽酸 (1:1)	其 2 濃鹽酸 (比重 1:18)		其 3 稀鹽酸 (1:1) 炭酸瓦斯		其 4 燒鈍濃鹽酸 (比重 1:18)		其 5 燒鈍稀鹽酸 (1:1) 炭酸瓦斯		其 6 亞鉛アマルガム 稀鹽酸(1:1) 炭酸瓦斯			
			發生結果	發生率	發生結果	發生率	發生結果	發生率	發生結果	發生率	發生結果	發生率	發生結果	發生率
No. 20 c (C 4)	026	019	73.08	016	61.54	017	65.35	019	73.08	023	88.46	022	84.62	
No. 13 b (C 6)	038	020	52.63	019	50.00	019	50.00	029	76.32	—	—	—	—	
No. 35 (C 10)	027	020	74.07	022	81.48	020	74.07	023	85.19	022	81.48	024	83.89	
No. 30 a (Cr-V)	033	024	72.73	020	60.61	023	69.70	026	78.79	025	75.76	028	84.85	
No. 32 a (Cr-Ni)	017	010	58.82	013	76.47	010	58.82	012	70.59	013	76.47	012	70.59	
No. 33 a (Ni)	030	020	66.67	019	63.33	022	73.33	023	76.67	022	73.33	024	80.00	
No. 73 (stainless)	031	021	67.74	020	64.52	024	77.42	024	77.42	021	67.74	021	67.74	
No. 72 (Cr-Mo)	021	007	33.33	008	38.10	010	47.62	012	57.14	010	47.62	010	47.62	
No. 50 (Cr-W-V)	031	006	19.35	020	64.52	009	29.03	020	64.52	018	58.06	016	51.61	

たる後濃鹽酸によつて發生させた値、(其 4) と燒鈍試料を稀鹽酸で發生し炭酸瓦斯を通過した場合の値 (其 5) とは前三者に比し相當良好なる發生率を示して居る、燒鈍試料を亞鉛アマルガムと共に稀鹽酸で發生させ炭酸瓦斯を通じた値、(其 6) に於ても一部相當良き發生率を示すものあるも、燒鈍試料を取扱へる前二者に比して優れて居るとも認められない、即ち以上實驗より發生操作に就て次のことが謂へると思ふ。

(A) 酸濃度に就ては稀鹽酸、濃鹽酸の何れに依りて發生させるも其の結果に大差なく、發生に當つては稀鹽酸(1:1)を使用する場合は操作容易であり誤差を生ずる危険も少ない。

(B) 炭酸瓦斯或は水素瓦斯の通過は特に發生率を良くするとは思はれないが、立前として發生装置内に硫化水素瓦斯の殘溜する可能性は否定出來ないのであるから、炭酸瓦斯或は水素の使用を適當と認む。

(C) 燒鈍は發生値を良くする、尠くとも發生法で定量を行はんとする場合は燒鈍したる試料に依るべきものと思考する。

(D) 還元剤としての亞鉛アマルガムの添加は全體を通じて特に其の効果の認むべきものなきも、次の項の發生壘中殘溜物の處理で發生値として現れない、硫黄の大部が發生壘中に殘溜して居る事實より推して單に鹽酸のみでは還元發生の不完全なることは明瞭であつて、斯く未完の操作である以上尠くとも還元發生を多少でも補助し得と考へた操作は之を採用するを至當と考へる。

(E) 硫化水素以外の硫黄化合物の分解を目的とする赤熱管に就ては發生操作に當つて硫化水素

以外の硫黄を含む瓦斯の發生の認め難いことは既に文献^{1, 2, 3)}にもあり、本研究に於ても次の實驗結果より同様推定される、故に實際問題としても赤熱管は必要なきものと思惟す。

次に發生状態を鋼種別より見るに炭素鋼(C0.4乃至1.0%)は比較的發生率良好であつてCr-V鋼、Cr-Ni鋼、Ni鋼及不銑鋼の順序に漸次發生率低下しCr-Mo鋼及Cr-W-V鋼に至つては著しく低値である。

發生法實驗其 7 『發生壘中殘溜硫黄の測定』 發生法實驗で其 1 乃至其 6 の定量値は酸化法の値に比して過小なりしを以て發生値に現はれない。硫黄の測定を目的として實驗其 1、其 2 の發生壘中不溶解殘渣及溶液の處理を行つた。

(A) 發生法實驗其 1 の發生壘中殘溜物を濾別して、濾液は硝酸で酸化し鹽化カリを加へて蒸發乾涸し、之を冷却して再び純濃鹽酸(比重 1.18) 30cc に溶解し、次に徐々に蒸發して 11 乃至 13 cc に液を減少したとき溫湯で稀釋して濾過し沈澱物を分離し次に 30% 鹽化バリウム溶液 10cc を加へ全液量を約 500cc とし攪拌後約 1 時間加溫して充分硫酸バリウムを沈澱させ、12 時間以上溫所に靜置し、次に沈澱を濾過して稀鹽酸及水で洗滌し燒いて秤量し硫黄量を算出した。

不溶解殘渣は濾紙と共に白金坩堝に採り、硝酸ソーダ飽和液で潤した後濾紙を燒き、ソーダ灰及硝酸ソーダ(10:1)の合劑で溶融し、之を鹽酸及水で處理して蒸發乾涸して再び純鹽酸に溶解し、以下前記の濾液の處理に準じて硫黄量を求めた、各測定結果及總量は第 4 表に示す。

(B) 發生法實驗其 2 の發生壘中殘溜物を濾別

¹⁾—³⁾ 前掲

して濾液は硝酸酸化後鹽化カリを加へて蒸發乾涸し以下 2. 酸化法實驗其 1 の操作に依り硫黃量を測定した。

不溶解残渣は硝酸及鹽酸(3:1)に溶解し、豫め鹽化カリを加へ置き蒸發乾涸して以下 2. 酸化法實驗其 1 の操作に依り硫黃量を測定した。

各測定結果及其の總量第 5 表の如し。

第 4 表

記 號	試 料	米 國 標 準 局 平 均 値 S% (g)	S%			總 計
			發 生 法 實 驗 其 1 鹽 酸 (1:1) に よ る 發 生 値	發 生 場 中 鹽 酸 液 よ り 定 量	發 生 場 中 不 溶 解 殘 渣 よ り 定 量	
No. 20c	C 4	026	019	Trace	010	029
No. 13b	C 6	038	020	006	002	028
No. 35	C 10	027	020	001	002	023
No. 30a	Cr-V	033	024	002	002	028
No. 32a	Cr-Ni	017	010	Trace	003	013
No. 33a	Ni	030	020	"	012	032
No. 73	stainless	031	021	0001	012	034
No. 72	Cr-Mo	021	007	0003	006	016
No. 50	Cr-W-V	031	006	Trace	024	030

第 5 表

記 號	試 料	米 國 標 準 局 平 均 値 S% (g)	S%			總 計
			發 生 法 實 驗 其 2 濃 鹽 酸 に よ る 發 生 値	發 生 場 中 鹽 酸 液 よ り 定 量	發 生 場 中 不 溶 解 殘 渣 よ り 定 量	
No. 20c	C 4	026	016	007	006	029
No. 13b	C 6	038	019	009	009	037
No. 35	C 10	027	022	010	007	039
No. 30a	Cr-V	033	020	Trace	011	031
No. 32a	Cr-Ni	017	013	"	003	016
No. 33a	Ni	030	019	003	004	026
No. 73	stainless	031	020	Trace	007	027
No. 72	Cr-Mo	021	008	005	008	021
No. 50	Cr-W-V	031	020	Trace	015	035

本實驗で 1、2 の例外を除く外第 4 表と第 5 表とに於ける各發生値と残留硫黃量との總計量は、大體に於て酸化法實驗結果及米國標準局平均値に近似の値を示す、而して此の項では微量の残留硫黃を處理し且操作複雑なる爲、人的誤差免れ難きを以て特に (A) (B) の各定量法は異なる操作に據つた。

此の兩定量値よりして普通發生法結果として現はれる硫黃量は鋼中含有硫黃量の一部に過ぎざる

こと、及殘餘の硫黃は一つは鹽酸液中に硫酸或は鹽酸に還元されない形態として残り、一つは鹽酸に依り還元溶解不能の硫黃化合物として不溶解残渣中に残留するものと考へらる、而して鹽酸液中に残る硫黃量は比較的少量で不溶解残渣中には稍々多量に存在し、濃鹽酸で處理したものは稀鹽酸で處理したものに比し溶解酸中に稍々多く硫黃の残留するを認める。

4. 低炭素鋼に就て酸化法と發生法との比較實驗

前項米國標準局試料では炭素量低きものを得られざりしを以て本項では 4 個の低炭素鋼を採り酸化、發生兩法の比較定量を行つた。鋼の分析成分は第 6 表の如くである。

第 6 表

鋼種	記號	C	Si	Mn	P	Cu
低炭素鋼	10	10	06	03	006	25
	11	15	12	25	006	14
	12	22	01	46	025	20
	13	18	01	44	019	19

是等の試料を酸化法では 2. 酸化法實驗其 1 の操作により、發生法では (A) は試料を燒鈍し、亞鉛アマルガムと共に發生させた、3. 發生法實驗其 6 の操作により (B) は燒鈍を行はず、直ちに亞鉛アマルガムと共に發生させ以下 3. 發生法實驗其 6 により硫黃を定量した、各定量値は第 7 表に示す。

第 7 表

試料記號	S%			
	酸化法	發生法 (A) (B)		
低炭素鋼	10	019	020	013
	11	013	010	006
	12	077	075	—
	13	053	055	047

即ち第 7 表の定量値の如く低炭素鋼に於ては嚴密なる操作 (A) により發生させた硫黃量は酸化法の値と相一致する、然るに前 3. 發生法各實驗に

於ける如く炭素含有量の増加したるもの、或は特殊元素の混入したるもの等では如何なる操作を行ふも完全なる發生困難となり、發生値は低下する、而して是等の炭素或は特殊元素の許容量が明白ならざるを以て發生法は一般低炭素鋼に對し正確なる値を得られると斷言は出來ない。

更に第7表發生法(A)と(B)との値を比較するとき燒鈍が發生法の値を良くすることを知る。

5. 吳製鋼部製各種鋼に就て酸化法と發生法との比較實驗 本項では製鋼部製各種鋼に就き酸化法及發生法により定量したる結果を比較した、目的は一つは發生法に於て各種の異なる成分の鋼に對する發生率の變化を見、一つは發生に影響を及ぼす元素の概要を知るにある。

酸化法は 2. 酸化法實驗其 1 に據り發生法は 3. 發生法實驗其 1 に據つた。

各 定量値は第 8 表乃至第 20 表に示す。

各表には試料の主要成分及酸化値に對する發生法値の發生率を附記した。

第 8 表乃至第 20 表に於て發生法は單に稀鹽酸(1:1)のみに依るものなるを以て燒鈍後亞鉛アマルガムと共に處理する操作に比しては全體を通じて稍々低値を示すことは第 3 表により容易に考へらるゝも、其の發生狀態及含有元素の影響を知るには充分であると思ふ。

第 8 表炭素鋼では比較的發生率良好であり、炭素量の増加に従ひ發生率低下の傾向が認められる。第 9 表、第 10 表及第 11 表の低 $Ni-Cr$ 鋼では稍々發生率低下を示し、 Ni 量稍々多きものが(第 10 表、第 11 表)發生率僅少なから低下の傾向あり、第 12 表 Ni 鋼、第 13 表 $Ni-Cr$ 鋼の $Ni=3$ 乃至 4% を含むものでは兩法の値に

相當差違を生じ共に 50% 以下の發生率を示して居る。

第 14 表及第 15 表の不銑鋼では Ni, Cr 共に發生を妨ぐるものゝ如く著しく發生率少なく、第 16 表 $Ni-Cr-Mo$ 鋼に於ては發生率僅かに 20% に過ぎず、 Ni, Cr の影響するは勿論なるも主として Mo が發生率を悪くすると考へらる。

第 17 表半高速度鋼(1)では C, W 等が發生を妨ぐるものであらう。第 18 表半高速度鋼(2)では主として Mo, W が大部分硫黄の發生を妨げるものと思はれる。

第 19 表及第 20 表の高速度鋼(1)(2)では發生値著しく低下し大部分の硫黄は發生値として現はれない、斯くの如く甚しく影響を及ぼす元素としては Cr, W 及 V 等なるべく、第 3 表 No. 30a $Cr-V$ 鋼、No. 32a $Cr-Ni$ 鋼の發生値より推して Cr, V の影響は左程大なりとは考へられず、主として約 20% を占むる W が硫黄の發生を妨ぐるものと思惟せらる。

即ち發生法で硫化水素瓦斯の發生を妨げ其の値を悪する元素に就ては前述の米國標準試料に對する發生法實驗結果第 3 表に於ける場合とよく一致して居る。

主なる元素は Mo, W 及 Ni で Mo, W では少量を含有するも著しく影響し Ni は其の含有量に逆比例して發生率の低下を認めらる、 Cr, C も其の含有量多きものでは發生率を悪くする、鋼中で是等の諸元素と硫黄との間に複雑なる化合物を構成し鹽酸により硫化水素瓦斯として發生し難きものと思はれる、而して是等の發生を妨げる原因は明瞭でないが、熱及酸の如き外力に對し此の種

元素が硫黄を安定化せしむる事は否定し得ない。

6. 英國製鋼材に就て比較分析 西津海軍造兵中佐英國に監督官として駐在せられた當時、硫黄分析比較の爲、英國、波社、昆社、トーマス・ファース社及安社の各社で硫黄を定量した Ni-Cr-Mo 鋼の分析試料の殘部を送附せられたものを製鋼部で定量を行つたものを記載する。

製鋼部酸化法は 2. 酸化法實驗其 1、發生法は

3. 發生法實驗其 1 の操作に據つた。

各社製鋼の成分及硫黄比較分析結果は第 21 表の如し。

第 21 表

鋼種	成分							分析場所	S%	
	C	Si	Mn	P	Ni	Cr	Mo		酸化法	發生法
(1) 昆社製鋼材	·35	·287	·40	·028	3·49	·69	·26	昆社製鋼部	·026	—
									·024	·023
									·026	·019
(2) トーマスファース社製鋼材	·29	·25	·63	·024	3·07	·61	·55	トーマスファース社製鋼部	·024	—
									·026	·014
									·032	—
3 安社製鋼材	E6	·29	·10	·63	·018	2·38	·54	安社製鋼部	·030	—
	D4	·27	·17	·59	·019	2·36	·54		·030	—
								吳鋼製部	·027	—

第 21 表の結果より次のことを云ひ得ると思ふ、英國各社の酸化法操作は明瞭でないが、必ずしも總て同一操作とは考へられず、然るに其の定量値はよく一致して居る、即ち酸化法では異なる場所、と操作にて定量するも常に正確な値を求め得る。

次に波社の發生値 0·023% は同社定量の酸化法値 0·024% と一致して居る、之は Elliot¹⁾ 法に依つたものであるが、之に對して製鋼部では稀鹽酸のみにて發生した値は 0·019% にて稍低値で

ある。3. 發生法實驗より考察して實驗其 4 乃至其 6 の操作に依る場合は更に良き發生を得られるものと考へられるも、試料僅少にして充分なる發生法の實驗を行ひ得ざりしを遺憾とする、只茲に注目すべきは昆社及製鋼部酸化法値 0·026% に對して製鋼部發生値 0·019% にて發生率 73·08% となる、之と大體近似の成分を有する前記の 5 製鋼部製鋼の Ni-Cr-Mo 鋼の發生率 20·11% (第 16 表参照) と比較するとき著しき差違を認めらる、同様にトーマス・ファース社製鋼の酸化法値 0·026% に對して發生法値 0·014% で發生率 53·85% となり、前二者と夫々異なる發生率を示し

て居る。

是等と 3. 發生法第 3 表 Cr-Mo 鋼の各發生結果とを對照するとき、化學成分より考察し得る發生率と實際の發生率とは全く正反對である、即ち發生率の

變化は單に化學成分による許りでなく、其の鋼の脱酸狀態等の如何に著しく左右せられることは明白である、(電氣爐鋼と平爐鋼とでは成分同一でも可溶性を異にする) 此の點に對して分析試料の燒鈍が講ぜられたが、其の效果に就ては既述の如く夫々意見を異にして居るものがあり、本研究結果では燒鈍の效果は認められるも、未だ正確な分析値を得られざるは勿論、一定した發生値を得ることも不可能である。

7. 標準鋼使用による發生法結果の修正に就て 發生法では一部の例外を除く外、一般に完全なる發

¹⁾ 前掲

生不可能であり常に低値を示す、此の缺點を除き眞の硫黄量に近似の値を求めんとする手段に標準鋼の使用に依る結果¹⁻⁵⁾の修正法がある。其の目的に於て發生値の低きを認めて此の修正に標準鋼を使用した場合、⁶⁻⁸⁾標準溶液の力價の檢定を便にする爲に標準鋼を使用したものと想像される場合⁹⁾及其の操作に於て標準液を直に標準鋼を發生させたものに滴定して係数を定¹⁰⁻¹¹⁾むるものと、嚴密に規定液を調製したる後更に標準鋼を發生させたものに滴定して硫黄値の係数を求むるもの等の差違がある、然し要するに是等は總て酸化法で定量した硫黄量既知の鋼を標準鋼とし、之を常法に依り發生操作を施行し滴定して發生硫黄値を求めて係数を算出する。

$$\frac{\text{標準鋼酸化法硫黄値}}{\text{標準鋼發生法硫黄値}} = \text{係數}$$

此の係数を同じ試薬及規定液を用ひ、同様な操作によつて得た未知試料の發生値に乗じて其の試料硫黄量とするのである。

而して或は各種の標準鋼を用意せよと謂ひ¹²⁾或は金屬の性質に因り硫化水素の發生率は異なるを以て一つの係数を其の標準鋼と異なる性質の鋼に應用するの不可なるを説いた。¹³⁾

以上の標準鋼による修正法を本實驗より考察するに。

(A) 單にヨード標準液の調製の便より標準鋼に滴定するを目的とする場合、本實驗では低炭素鋼の一部以外は總て發生法は低値を示した、故に其の標準鋼の選定が當を得なければ正しきヨード標準液の力價を求むることは不可能となる、若し假に發生率 100% の炭素鋼を標準鋼とするも、之

によつて力價を定めたヨード標準液よりも嚴密に調製した規定液が分析値の正確度と云ふ點より考へて適當なること明白である。

(B) 發生法の低値なるを認めて之を修正する爲に標準鋼を用ひて係数を求め、未知試料も標準鋼と同様な率で發生するとの假定の許に此の係数を未知試料の發生値に乗じて、眞の硫黄量に近似の値を得やうとする修正法に就ては、本研究で明かなる如く、鋼の化學成分の如何及其の組織の如何に因つて各其の發生率を異にするものである以上、一般硫黄分析に於て一、二の代表的標準鋼を得ることは不可能であり、若し或る種の鋼を採用し標準鋼として一般分析に應用した場合、其の鋼と發生率の同様な者にのみ比較的正しき結果を與へ、他は總て誤れる結果を與ふるは論を俟たない。

故に各種の標準鋼を必要とするものであるが、單に近似の化學成分の標準鋼を使用する程度では既述の如く其の含硫状態の如何に因つては發生率に著しき差違を生ずるを以て適當でない。鋼の性質に應じてそれと同じ發生率を有する標準鋼を採用することは、實際問題として至難の業であり、試料に應じて各種の標準鋼を自由に得らるゝ場合と雖も各標準鋼を酸化法で定量する煩雜を免れ難きを以て、一般硫黄分析法に本修正法を採用することは不適當である。

只例外として試料が標準鋼と同様な發生率を有する場合のみ正確に近い値を得られるのであるから、常に同様な成分、組織のものゝみを取扱ふ所の作業分析或は適當の材料を得て、實驗的に行ふ場合は此の修正法を適用することが可能であり、相當良き結果を得られるであらう、是等は北島三

省氏¹⁾の銑鐵の含める硫黄定量に於て述べられた處と一致するものであるが、前述の理由によつて一般硫黄分析法に適用することは出来ない。

結局發生法では現在行はれて居る各種の處理法に依るも低炭素鋼の一部を除く外一般炭素鋼及特殊鋼に對しては常に低分析値を示す。

第II章 銑鐵の硫黄定量に就て

銑鐵の硫黄定量に關しては鋼の硫黄定量法と多少趣を異にした點があつたから章を分つて記述した。第1章炭素鋼及特殊鋼に就ては硝酸及鹽酸による酸化法で正確な値を得られ、發生法では種々の方法を講ずるも常に低分析値を示した。銑鐵に於ても同様に發生法では正しい値を得難いのではないかと考へ、且又銑鐵は王水酸化法では完全なる硫黄量を求め難いと説いた例もあつたから、其の正否を確め一般銑鐵の硫黄定量に用ひて、常に正確な値を示す分析方法を探究した、銑鐵に對する既往文献に就ては、緒言及第1章3、發生法の項に述べた如く、發生法にて正確な分析値を得られるとなすもの、或は酸處理による酸化法にて正しき値を得られるとなすものが多いが、又是等の操作にては満足な分析値を得難く、其の他の定量方法を選ぶべきであると謂ふものもある、是等の文献の内、筆者の接し得たものにC. Meineke²⁾は鹽化銅アンモン溶液を用ひて鐵を溶解し去つた残留物を酸化溶解した。

H. K. Bamber³⁾は硝酸で溶解し蒸發乾潤した後ソーダ灰で處理し鐵を分離して硫酸バリウムを沈澱させた、北島三省⁴⁾氏は銑鐵の硫黄定量に

當つて單に酸のみに依る處理では完全ならずとし、臭素酸化法バンバー法、マイネケ法を採り操作を改善した、K. K. Jarvinen¹⁾は鐵を臭素水で酸化溶解し之に鹽化バリウムを加へ濾過して残渣をソーダ灰と硝酸カリとで熔融した。

A. A. Blair,²⁾ Fred Ibbotson,³⁾ F. T. Sisco⁴⁾は各其の著書に銑鐵を王水酸化法で處理した場合は一部硫黄が黒鉛珪酸の沈澱中に残留するを以て、是等の黒鉛珪酸の残渣を熔融酸化して之より硫黄を定量して主液より得た硫黄量に加算すべしと記述して居る。

尙 A. A. Blair⁵⁾は斯かる銑鐵の全硫黄を求むる方法としてバンバー法を推奨した。

斯くの如く銑鐵では硝酸酸化法、王水酸化法に種々異論がある、故に本章に於ては發生法、硝酸及鹽酸に依る酸化法及熔融酸化法等に依つて實驗を行つた。

1. 試料及其の他 2項以下5項の各實驗には米國標準局標準試料鐵 No. 7a (米國標準局平均値 $S=0.05\%$) 同 *Ni-Cr* 鑄鐵 (米國標準局平均値 $\% Ni=1.0, Cr=0.242, S=0.033$)、本溪湖、純1號(1)、(2)、瑞典 A. J & C. 同 Bofors、及製造所不明の純銑鐵1號(1)、(2)の8種を用ひ、6項には瑞典 NH 同 Herrang、同 I、同 L. B. H、純銑鐵1號(1)乃至(5)、本溪湖純1號、本邦産1號(鞍山)、本邦産3號(鞍山)1、2及ページク用銑鐵の14種を使用した。

試料は全部細粉とし、其の他加熱裝置、試藥空試験等總て第I章1に述べたものと同様である。

¹⁾、⁴⁾ 前掲

²⁾ C. Meineke; The Journal of the Iron & Steel Institute. 1888 No. II (333)

³⁾ H. K. Bamber; " 1894 No. I (319-327)

¹⁾、³⁾、⁴⁾ 前掲

²⁾ A. A. Blair; Chemical Analysis of Iron. 1918. (55-68)

⁵⁾ A. A. Blair; J. Iron & Steel Institute. 1898 No. I (537)

尚銑鐵のアルカリ熔融には本研究では酒精ブンゼン燈と同理論に基き製作した製鋼部製の酒精噴燈を使用した。

2. 各種銑鐵に就き酸化法と發生法との比較實驗

本項では8個の試料を採取して各異なる酸化法と發生法とで實驗を行つた。

分析操作:—發生法 A は稀鹽酸のみに依り發生させた操作は第 I 章 3 發生法實驗其 1 により發生法 B は試料を燒鈍したる後、亞鉛アマルガムと共に發生壘に移し、稀鹽酸で發生させ發生壘に炭酸瓦斯を通ずる第 I 章 3 發生法實驗其 6 に據つた。

酸化法 A は酸にて溶解酸化後黒鉛珪酸を除き第二鐵鹽液存在の許に硫酸バリウムを沈澱させた。第 1 章 2. 酸化法實驗其 1 により。

酸化法 B は試料を溶解酸化し黒鉛珪酸分離後亞鉛で第二鐵鹽を還元した後、硫酸バリウムを沈澱させた、第 1 章 2. 酸化法實驗其 2 に據つた。

以上各操作により定量した値は第 22 表の如くである。

第 22 表

試料記號	S %	發生法		酸化法	
		A 稀鹽酸 (1:1)	B 燒鈍 亞鉛ア マルガ ム稀 鹽酸(1:1) 炭酸瓦 斯	A 第二鐵 鹽液よ り沈澱	B 亞鉛 還元 後沈 澱
米國標準鐵 No.7a(S'05)		026	040	048	049
〃 鑄鐵 No.82(S'033)		015	025	033	029
本溪湖 純 1 號 (1)		006	008	020	010
〃 (2)		003	007	004	006
瑞典 A. J. & C.		007	007	018	013
〃 Bofors		004	008	025	015
純 銑 鐵 1 號 (1)		007	010	022	—
〃 (2)		008	010	011	—

第 22 表の結果では發生法の燒鈍後亞鉛アマルガムと共に發生させたものは、單に稀鹽酸のみにて處理したものに比し發生率は良好である、而して硝酸及鹽酸による酸化法の値に比しては本溪湖

純 1 號(2)、純銑鐵 1 號(2)を除く外は著しく低値である。

酸化法に於ては第二鐵鹽溶液より沈澱させたものと第二鐵を亞鉛で第一鐵に還元した溶液より沈澱させたものとの間に差違を生じた。

鋼の定量の場合は良く一致した値を得られたるに反し、銑鐵では兩法を繰返すも、銑鐵の種類により一致した値を得られるものと、相當差違を生ずるものとがあつて、第 22 表の分析値となる。

3. 發生法に於ける發生壘中残留硫黃の測定 2

項の發生法の値低きを以て發生壘中残留物より硫黃の定量を行つた、其の操作は、

前項發生法 B に於ける發生壘残留液を濾別して濾液は硝酸で酸化し、鹽化カリを加へて蒸發乾涸し再び鹽酸に溶解し、以下第 1 章 2. 酸化法實驗其 1 の操作と同様にて硫黃量を求めた。

不溶解残渣は濾紙と共に、ニッケル坩堝に取り硝酸ソーダ飽和溶液にて潤した後濾紙を焼き、之に過酸化ソーダ及ソーダ灰(1:1)の合劑を加へ熔融して湯で處理して濾別し鐵を除いた後、鹽酸性として蒸發乾涸し鹽酸(比重 1.18)5cc 及少量の湯に溶解し濾過して以下第 1 章 2. 酸化法實驗其 1 の操作と同様に處理して硫黃量を求めた、各定量結果は第 23 表發生法の項に示す。

第 23 表により銑鐵を發生法にて處理した後の發生壘中の殘液及不溶解残渣中に多量の硫黃が残留するを知る、而して是等の残留硫黃量と先の發生値との總計量は第 22 表の酸化法の値に比し、米國標準試料鐵及同鑄鐵を除く外は著しく高値を示して居る。

4. 酸處理による酸化法に於て取除かれた黒鉛珪

酸の沈澱中より硫黄の測定 前項の實驗結果より推して、銑鐵では硝酸及鹽酸に依る酸化は完全に行はれず、黒鉛珪酸の殘渣と共に一部の硫黄が遺棄されたのではないかと思惟される、故に此の項では硝酸及鹽酸に依る酸化法で濾過分離した黒鉛珪酸の沈澱から硫黄の定量を行つた、定量操作は前 2. 項實驗の酸化法 A の操作中に取除いた珪酸及黒鉛の殘渣を濾紙と共にニッケル坩堝に入れ硝酸ソーダ飽和液で潤した後、濾紙を焼き之に過酸化ソーダ及ソーダ灰(1:1)の合劑を加へ熔融し、以下前 3. 項發生法不溶解殘渣の處理と同様に行つて硫黄量を求めた、其の實驗結果は第 23 表酸化法の項に示す如くである。

即ち第 23 表により銑鐵では硝酸及鹽酸による酸化法で處理した場合、必ずしも正確な値を示すものでなく、銑鐵の種類によりは相當多量の硫黄が其の操作中に取除かれる、黒鉛珪酸の沈澱と共に遺棄され定量値より漏れるものなることを知つた。

而して定量値より漏れる硫黄量は一定の割合を取らず、各銑鐵の種類性質によつて異なる、酸化法の値と殘渣中の硫黄量との總計量は發生法の發生値と各殘留物中の硫黄量との總計量と良く一致す

る點より考察して是等の總計量は各銑鐵に含まれる實際の硫黄量に最も近似のものであると思はれる。

5. アルカリに依る熔融酸化法實驗 前述各實驗に依り發生法では無論、硝酸及鹽酸による酸化法に於ても正確なる値を求むること不可能なりしを以て、本項では次のアルカリ熔融酸化法を施行した。

分析操作:—試料 2 瓦をニッケル坩堝に取り 10 倍の過酸化ソーダ及ソーダ灰(1:1)の熔融劑と混和し良く攪拌しつゝ熔融酸化して之を約 100 cc の湯で浸解し、數分間煮沸して濾過し鐵を分離した後濃鹽酸(比重 1.18)で中和し 10cc を過剩に加へて蒸發乾涸する、冷却後濃鹽酸(比重 1.18) 5cc と湯 100cc にて溶解し煮沸して濾過する、濾液を採り以下第 1 章 2. 酸化法實驗其 1 の操作及試藥により硫黄量を求める、其の定量値は第 23 表アルカリ熔融法の項に示す。

第 23 表に於て熔融酸化法の値は、發生法の發生値と發生場中殘留硫黄量との總計量及硝酸並に鹽酸に依る酸化法の定量値と其の不溶解物黒鉛珪酸の沈澱より定量した硫黄量との總計量と一致して居る、米國標準鐵及同鑄鐵の定量値は標準局の

第 23 表

試料記號	S%	發生法				總計	硝酸及鹽酸に依る酸化法		
		燒鈍し亞鉛アマルガムと共に發生したる發生値	發生場中殘留溶液より定量	發生場不溶解殘渣より定量	第二鐵鹽より沈澱の酸化法値		黒鉛珪酸の沈澱より定量	總計	アルカリ熔融酸化法
米國標準鐵 No. 7a(S'05)		040	011	Trace	051	048	Trace	048	049
" 鑄鐵 No. 82(S'033)		025	Trace	005	030	033	Trace	033	032
本溪湖純 1 號	(1)	008	007	028	043	020	025	045	044
"	(2)	007	005	013	025	004	022	026	026
瑞典 A. J. & C.		007	Trace	027	034	018	018	036	033
" Bofors		008	Trace	027	035	025	009	034	033
純 銑 鐵	(1)	010	004	015	029	022	003	025	025
"	(2)	010	005	013	028	011	011	022	027

硫黄平均値とよく一致する。即ち本法は銑鐵に對して正確なる硫黄量を求め得るものと認めらる。

本研究に此のアルカリ熔融法を選んだ理由は2項以下各實驗より發生法は常に低分析値を示し、硝酸に依る酸化法でも大部分低分析値を示し、一部正確な値を得られるに過ぎず、而して此の酸化法で銑鐵の定量を施行する場合、酸に依つて完全に酸化が行はれたるか否かは外觀により區別することは不可能である。

即ち完全に溶解酸化が行はれたと認められるにも拘らず、銑鐵の種類により多量の硫黄が黒鉛珪酸の沈澱中に混入して取捨てられ、酸化法の定量値から漏れる、故に常に此の方法で全硫黄を求めやうとするには尠くも其の試料の如何を問はず、黒鉛及珪酸の沈澱をアルカリで熔融酸化し之より得たる溶液を主液と合するか、或は第23表の如く主液及沈澱物を各定量した後合算するか何れかに據らねばならぬ。

斯くては操作煩雜となり定量に長時間を要し結果にも曲を生じ易い、故に銑鐵の一般分析法として不適當である。そこで第2章卷頭に記述した文献のアルカリ熔融或は其の他の酸化劑に依る操作中バンパー法、臭素酸化法等も適當であると考へられる、然し本研究に於ては是等を参照し工業分析的立場よりして出來得る限り定量時間の短縮、操作の比較的單純なること、結果の正確なること等を條件として熔融酸化法を行つた。

即ち本操作に依る場合は銑鐵中の硫黄の形態如何に拘らず、完全に溶解酸化し得るものと考へられ、而して其の實驗結果は前述の如く正確なる全硫黄量を求め得た。

尙本操作では沈澱生成に當り硫酸鹽を使用する

ことにしたが、本項の實驗では硫酸鹽を使用した場合と使用しない場合とに就て定量し其の結果に差違を認めなかつた、故に其の何れに據つても良いが、只硫酸鹽の使用は操作を容易となす便利がある。

6. 銑鐵の硫黄定量實驗補遺 各實驗でアルカリに依る熔融酸化法の分析値の常に正確なるは明白となれるも、之に對して硝酸及鹽酸による酸化法の分析値は低値を示すものと、一、二は一致した値を示すものとあり、酸化法の値の低下する割合は一定でなく銑鐵の種類により異つて居る。

勿論明かではないが、發生法で發生率の少きもの程硝酸及鹽酸に依る酸化法でも低き分析値を示す如く考へらる。

新に14種の試料を採取し發生法、酸處理による酸化法及熔融酸化法で定量した。

分析方法：—發生法は燒鈍試料を亞鉛アマルガムと共に稀鹽酸で發生し發生場に炭酸瓦斯を通じた第1章3發生法實驗其6に據つた。

硝酸及鹽酸に依る酸化法では第二鐵鹽液より硫酸バリウムを沈澱させた、第1章2酸化法實驗其1により。

熔融法は前項過酸化ソーダ及ソーダ灰(1:1)の

第24表

材質記號	S%	燒鈍 亞鉛ア	硝酸及	アルカリ
		マルガム 稀鹽酸(1:1) 炭酸瓦斯 發生法	鹽酸に よる 酸化法	による 熔融法
瑞典 NH		007	007	018
" HERRANG		011	008	018
" I		009	007	019
" L. B. H		029	055	066
純銑鐵 1號 (1)		012	015	019
" (2)		008	017	027
" (3)		012	016	036
" (4)		015	018	027
" (5)		012	017	027
本溪湖 純1號		007	018	038
本邦産 1號(鞍山)		014	020	044
本邦産 3號(鞍山)(1)		056	069	086
" (2)		053	066	079
ベージック用銑鐵		037	057	058

アルカリ熔融法に據つた。

各定量値は第 24 表である。

即ち第 24 表の各定量値に於ても前記各實驗結果と同様に發生法は低値を示し、酸處理に依る酸化法では大部分低値なるも僅に一部は熔融法結果と一致するもの、或は稍々近似の値を示すものがある。而して其の定量値の低下の割合は銑鐵の種類により異つて居る、即ち發生率の少なきもの程酸處理に依る酸化法の定量値も低下する傾向を認め得る。

嘗て Clymer¹⁾ 及 F. H. Williams²⁾ は硝酸及鹽酸に依る酸化法で、數人の化學者により定量された同一種の銑鐵の硫黄量に著しく差違のあつたものにつき斯くの如き大なる誤差の生ずる原因として黒鉛珪酸除去の爲に行ふ蒸發乾涸の際に其の處理法適當ならずして、鹽基性鐵鹽を生じて結果を低くするか、硫酸バリウム沈澱生成に當り酸濃度適當ならずして結果に高低を招來するか、であると述べた。

本研究に於ても第 22 表酸化法結果の第二鐵鹽溶液から沈澱させたものと第二鐵を第一鐵に還元した溶液から沈澱させたものとは相當差違を生じた、然し是等の差違は前記の様な理由によるものとは思ひ難い、第 1 章第 2 表に於ける炭素鋼及特殊鋼では、第二鐵鹽溶液より沈澱させたものと、第二鐵を還元した溶液より沈澱させたものとは共に一致して居り、且正確な値を示して居る。

溶解酸化後に於ける操作では鋼の場合も銑鐵の場合も同様であつて、單に蒸發乾涸の處理方法或は沈澱生成に於ける酸濃度等によつて銑鐵のみに

誤差を生ずる筈はない、然るに事實は是等の兩方法の値が一致しないのみならずアルカリ熔融法による定量値に比し遙に低値を示すものが多く、其の割合も夫々異つて居るのであるから、其の原因を他に求めねばならぬ。

銑鐵を發生法で處理した場合、鹽酸に不溶解性硫黄の存在することは第 24 表で明白であり、之は銑鐵中¹⁻³⁾に含まれる硫黄と他元素との結合の状態如何に左右されると説いて居る。

硝酸及鹽酸に依る酸化法でも銑鐵の種類により操作中に取除く黒鉛珪酸の沈澱中に硫黄が混入して定量値より漏れて居ることは第 23 表の如くであり、且發生率の少いもの程酸化法の定量値も低くなる傾向等より推して發生法に於ける場合と同様に銑鐵中の硫黄の状態如何により硝酸及鹽酸で處理するも充分な酸化が行はれ難いのでないかと想像される。

従つて第 22 表の酸化法結果が其の處理法の如何により差異を生ずるのは發生法で其の處理法異れば發生値の變化を生ずる如く硝酸及鹽酸の量或は補助劑の異なるに従ひ酸化の程度を多少異にする爲であらふ、勿論硝酸及鹽酸を使用し得る點に於て其の酸化能力は發生法の鹽酸の還元能力に比して遙に大なるは其の定量値により明白である。

更に第 23 表に於て米國標準鐵及同鑄鐵の酸化法の結果がアルカリ熔融法の結果とよく一致するは、是等の標準試料が既に再溶解により造られたものであるから硝酸及鹽酸に依る酸化が比較的容易に行はれたものと考へらる。

即ち海鼠銑⁴⁻⁵⁾を再溶解徐冷することにより不

1) Clymer; The Journal of the Iron & Steel Institute 1893 No. I (408)

2) F. H. Williams; " " (409-411)

3) 4) 5) 前掲

溶解性硫黄は減少し發生率良好となるべしと述べられた、是等は又單に發生法に就てのみ謂はるべきものでなく、硝酸及鹽酸による酸化法の場合に於ても適應し得るのではないかと思はれる。

結局發生法で硫化水素瓦斯の發生を妨げ、硝酸及鹽酸に依る酸化法で、酸の溶解酸化を妨げ、全硫黄量を求むることの出來ぬ原因は鐵中で炭素、珪素、硫黄等の間に構成される複雑な不溶解性化合物の影響に依るものと想像される。

而して第I章鋼の發生處理の場合に生ずる不溶解性硫黄は容易に硝酸及鹽酸に依り分解せられたるに反し、銑鐵では硝酸及鹽酸に依るも分解され難い點より見て、鐵中炭素、珪素等の間に生ずる硫黄化合物はより一層酸に對して不溶解性を帯ぶるものと考へらる。

然し不溶解性化合物の構造は固より如何なる場合に斯かる化合物を生じ、又如何にして之を除き得るかは明かでない、是等は更に研究の餘地あるも、本編にては現在に於て一般的に應用し得る分析方法の探究に止む。

發生法に於て標準鐵使用による發生値の修正法に關しては、銑鐵の種類及性質により各發生率を異にするものである以上、一般分析法に應用し難きは第I章7項に記述せる如くである。

第III章 結 論

前述の各實驗により次の結論を得た、

1. 炭素鋼及特殊鋼の硫黄定量に就て

1) 硝酸及鹽酸に依る酸化法では第二鐵鹽溶液より硫酸バリウムを沈澱する方法に依るも亦第二鐵を第一鐵に還元した溶液より硫酸バリウムを沈澱する方法でも共に一致した分析値を得られた。

2) 操作の簡易、定量時間の短少及相當の熟練

等により誤差を少くし、常に正しき値を求め易き實用的見地よりして第二鐵鹽溶液より沈澱させる本實驗に行つた方法が、第二鐵を第一鐵に還元した溶液より沈澱する方法に比べて優れたものと認められる。

3) 異つた操作に依る酸化法の分析値は一致し且米國標準試料では標準局平均値ともよく一致すること及是等の値が發生法實驗に於ける發生値と發生場中残留硫黄量との總計量とも近似のものであること、英國各社との比較分析結果とよく一致すること等を綜合して硝酸及鹽酸に依る酸化法の分析値は鋼中の全硫黄量と認められると共に異つた操作及異つた分析者に依り定量するも常に正確なる値を求め得られることを知つた。

従つて硝酸及鹽酸に依る酸化法は一般炭素鋼及特殊鋼の硫黄分析法として最も適當である。

4) 發生法は一般炭素鋼及特殊鋼に對しては常に低分析値を示し僅に低炭素鋼の一部のものに對してのみ正確なる硫黄量を示すに過ぎない。

5) 發生法操作としては焼鈍した試料を使用することが重要であつて、試料の焼鈍は發生値を良くする、酸濃度は濃鹽酸、稀鹽酸何れに依るも大差なく、炭酸瓦斯或は水素瓦斯の通過及亞鉛アマルガムの使用は特に其の効果を認め難きも、未だ現在の發生操作では完全なる硫黄量を求め得ない故を以て微少にても有效なりと考へられ、且合理的な操作は之を施行すべきであると謂ふ意味に於て採用するを適當と思ふ。

6) 發生法で分析値として現はれない硫黄の大部分は常に發生場中に残留することを實證した。

7) 發生法に影響を及ぼす元素としては Mo , W 及 Ni 等著しく發生を妨げ、 Cr 及 C も其

の含有量多き場合は發生値の低下を知つた。

8) 發生法では常に低値であるから、標準鋼の使用により發生値を修正して實際含有硫黄量の近似値を求めやうとする便法に就ては、本研究に於て鋼の成分異なる毎に發生率異なり且其の組織の如何によつては同じ成分の鋼でも、著しく發生率を異にする故を以て、一般に應用することの不可なるを實證した。

従つて發生法は炭素鋼及特殊鋼の一般硫黄分析法として不適當である。

2. 銑鐵の硫黄定量に就て

1) 發生法は銑鐵に對して低分析値を示す。

2) 發生値として現はれない硫黄の大部分は常に發生場中に残留することを實證した。

3) 發生法で正しき分析値を得難きは鐵中で炭素、硅素と硫黄との間に複雑なる化合物を構成し之が酸に對して不溶解性を帯ぶるものと想像せられる。

4) 發生操作及標準鐵使用による發生値の修正に關しては前項鋼に對すると同様、従て發生法は一般銑鐵の硫黄分析法として不適當である。

5) 硝酸及鹽酸に依る酸化法は第二鐵鹽液より硫酸バリウムを沈澱させた場合及第二鐵を第一鐵に還元した溶液より沈澱させた場合、共に本研究に用ひた銑鐵試料に對しては大部低分析値を示し僅に一部のものに對してのみ正確な値を得られたに過ぎない、即ち本法では銑鐵の種類により全硫黄量を示す者と、全硫黄を示さない者とがある。

6) 硝酸及鹽酸に依る酸化法で全硫黄量を示さないものは操作中に取除かれる、黒鉛及珪酸の沈澱中に混入して遺棄され、之が定量値より漏れるものなるを實證した。

之は發生法に於ける場合の如く、銑鐵中の不溶

解性硫黄化合物の存在により硝酸及鹽酸で處理するも充分酸化が行はれ難いものと思はれる。

而して鋼を發生法で處理する場合の不溶解性硫黄化合物は、硝酸及鹽酸で容易に溶解酸化が行はれるにも拘はらず、銑鐵中に生ずる不溶解性硫黄化合物は硝酸及鹽酸では分解しない。

7) 若し強いて此の方法で銑鐵の硫黄量を定量しやうとするには、尠くとも總ての試料に對して黒鉛及珪酸の沈澱を處理して酸に不溶解性の硫黄を定量せねばならぬ、然し之は工業分析的立場より見て適當な方法ではない。

故に硝酸及鹽酸による酸化法は銑鐵の一般分析法として不適當である。

8) 本研究に於ては操作の簡易定量時間の短縮とを考慮して過酸化ソーダ及ソーダ灰(1:1)の合劑を使用する熔融酸化法を施行して銑鐵中の全硫黄量を求めた。

本法の定量値は發生法に於ける發生値と發生場中に残留硫黄量との總計量及硝酸並に鹽酸に依る酸化法に於ける定量値と黒鉛珪酸中より得た硫黄量との總計量とよく一致し、米國標準試料では標準局平均値とも相一致し、銑鐵中の正確なる全硫黄量なることを實證した。

本アルカリ熔融酸化法は一般銑鐵の硫黄分析法として適當である。

終に臨んで懇篤なる指導鞭撻を賜りたる野村海軍造兵中佐及西津海軍造兵中佐に厚く感謝の意を表すると共に種々御援助を賜りたる部内諸賢に深謝し、又實驗に従事せる宗村繁明、榎本勳次兩氏に謝意を表す。(終)