

試料
番號

Hm

Bm

μ

原料の μ を100
とせし時の比

K

R

E

第 六 表

○	一四九三	一八二三〇	三六一〇	一〇〇〇	三六	四四一〇	二三三〇五
一	一四七八	一七八五〇	三三八〇	九三六	五九	四八一〇	三四二二八
二	一四六九	一八〇八〇	一七三〇	四七九	六九	五〇二〇	四〇〇三九
三	一四七六	一七八四〇	(一九二〇)	五三二	(七七)	(五七〇〇)	(四二七四五)
四	一四六五	一七七五〇	(一九六〇)	五四三	(七二)	(五九四〇)	(四一四七二)
五	一四七九	一七七八〇	(二一四〇)	五九三	(七八)	(六二六〇)	(四三二二三)
六	—	—	—	—	—	—	—
七	—	—	—	—	—	—	—

Hm.....Maximum Field strength.

R Remanent.

K Coercive Force.

μ Maximum Permeability.

Bm.....Maximum Induction.

EHysteresis. Erg 1(cm)³

(正 誤 本誌第十號一二二四頁『燒鈍のニッケル線に及ぼす二三の影響』第四表中etは μ の誤)

チタン鐵鑛中の磷分定量法

井 上 克 巳

鐵冶金術上鐵鑛石を取扱ふに際し、其成分中最も重要視せらるべきものは鑛石中含有磷分にして、磷素は磷酸鹽類即ち磷酸カルシウム $Ca_3(PO_4)_2$ 或は磷酸鐵 $Fe_3(PO_4)_2$ の形態を以て鑛石中に介在し、就中後者の如き形に於て存在する場合には、到底鑛石そのものと分離し得へからざるものなり、斯くて此等の磷酸鹽類は熔鑛爐内に入り、鑛石中の凡ての磷分は白熱狀の炭素に依り還元作用を受け銑鐵中に

Induction Curve in C. G. S. System. (a) 表六第

後藤正治氏論文附圖

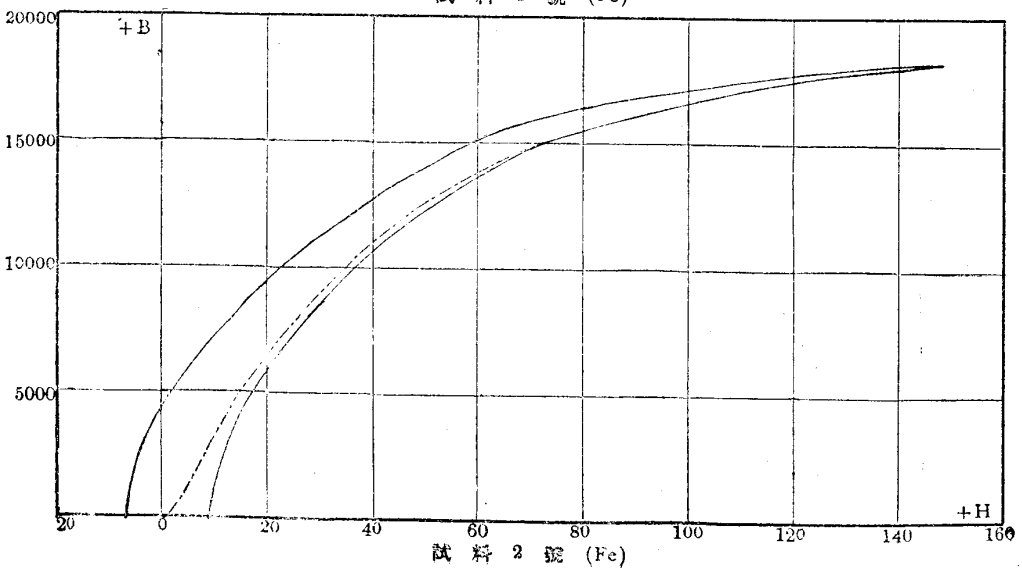
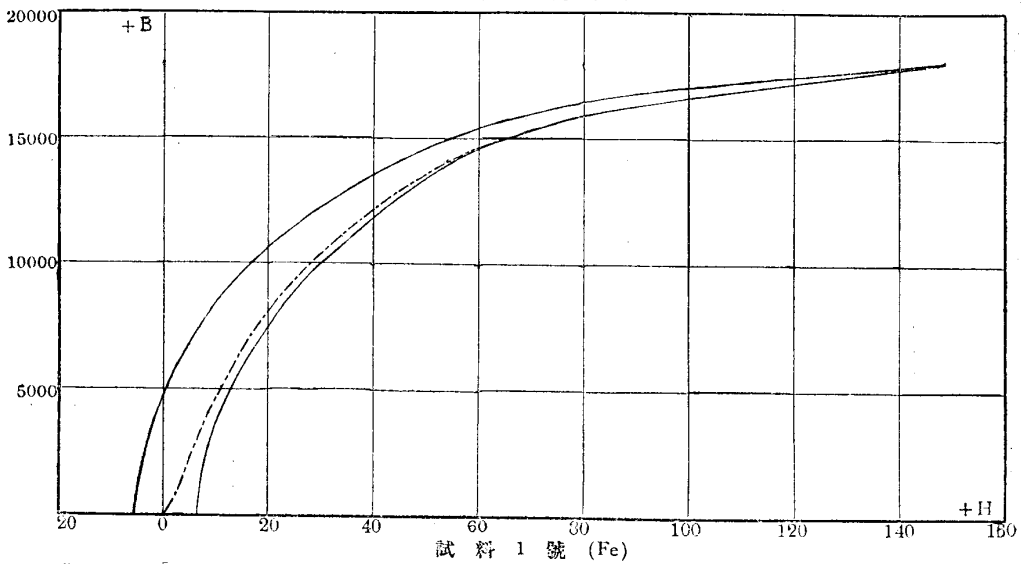
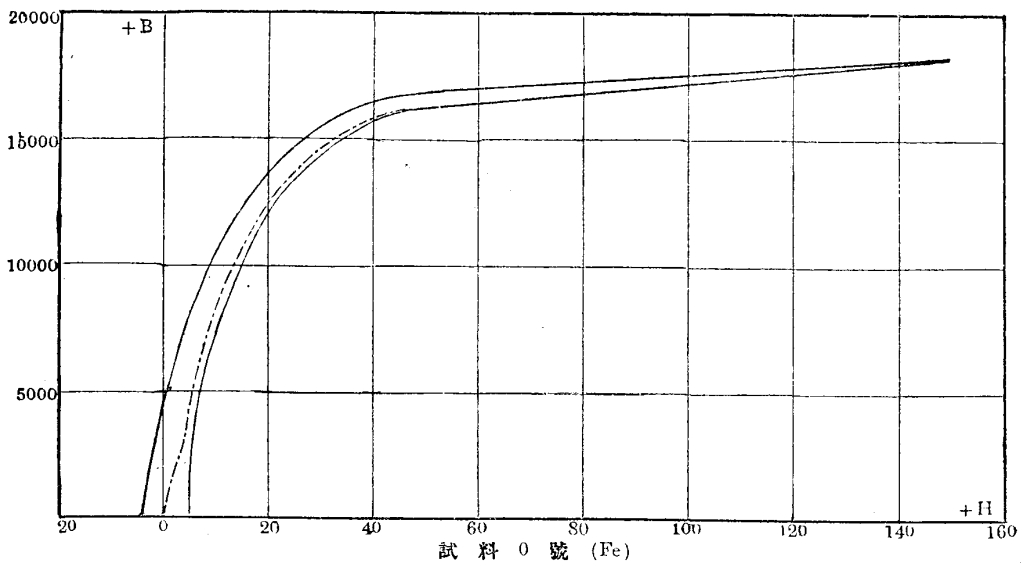
鐵

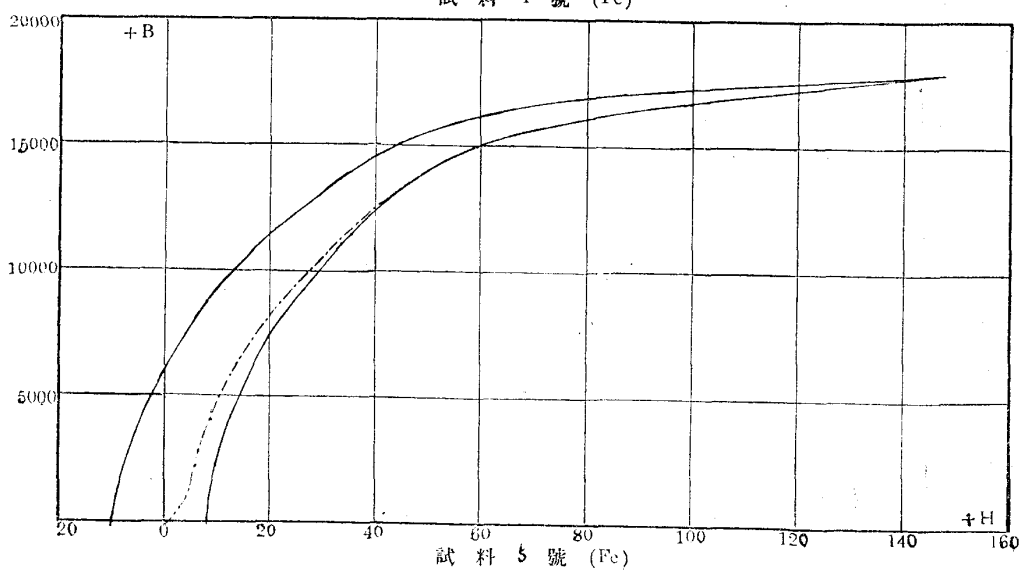
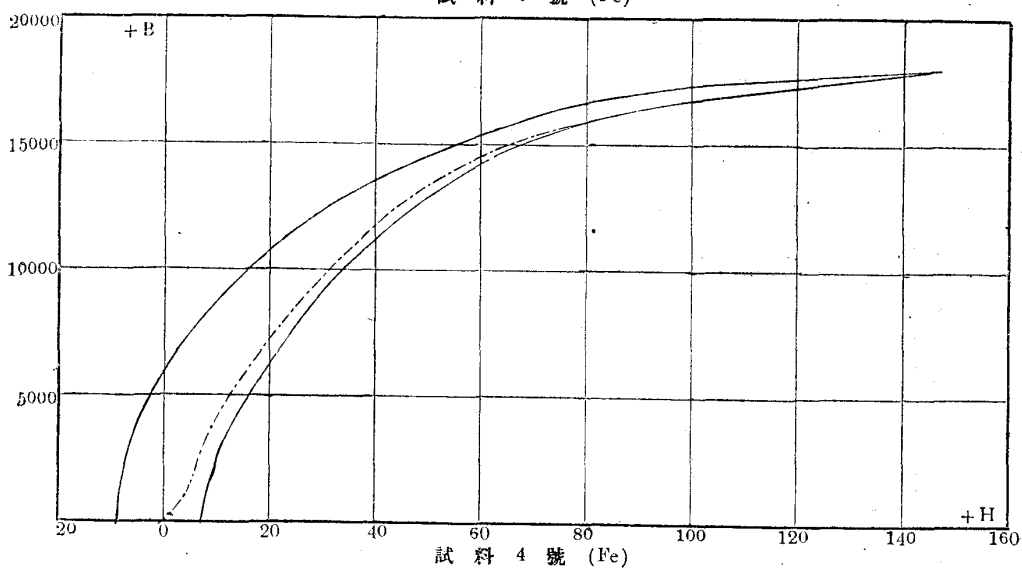
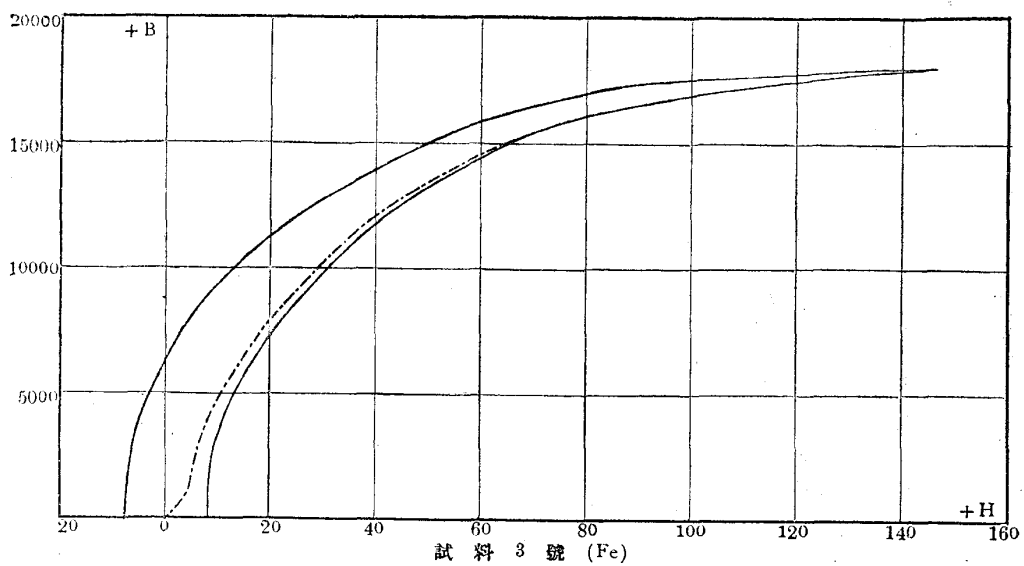
と

銅

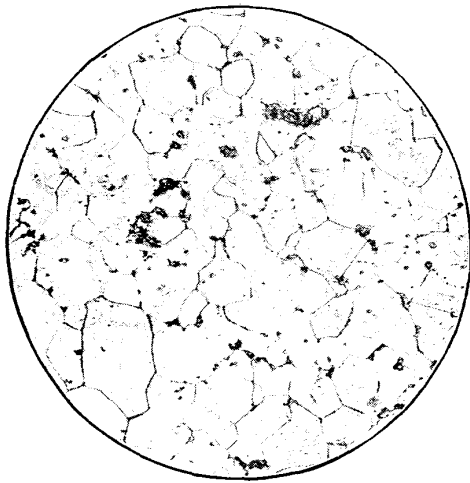
第貳年

第貳號

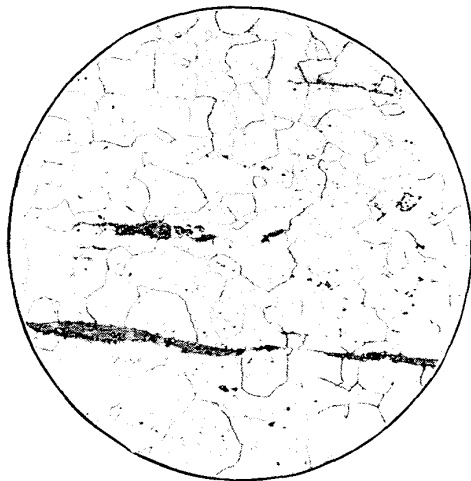




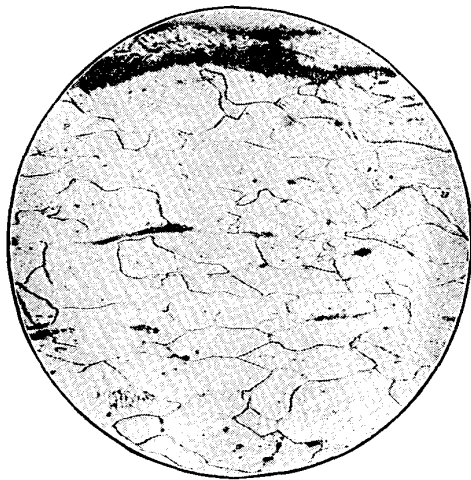
第一圖試料一
牽延セル方向ニ直
角ニ切斷セルモノ
(百倍)



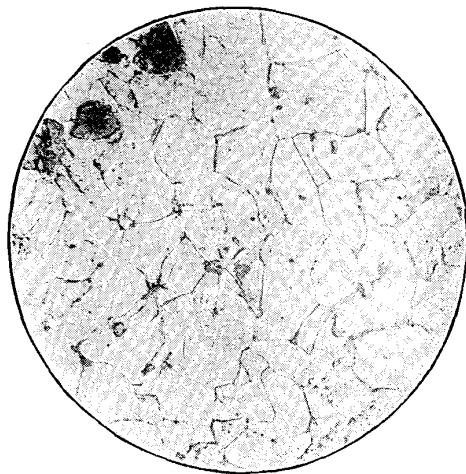
第二圖試料二
牽延セル方向ニ平
行ニ切斷セルモノ
(百倍)



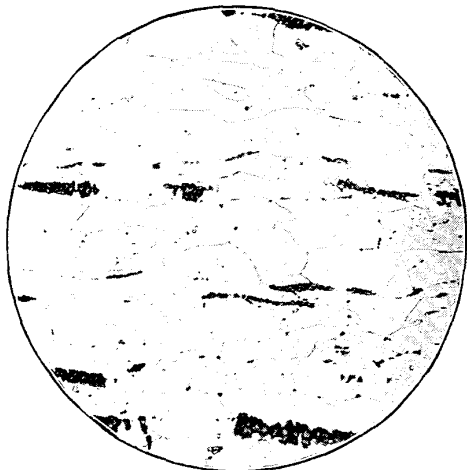
第三圖試料三
牽延セル方向ニ平
行ニ切斷セルモノ
(百倍)



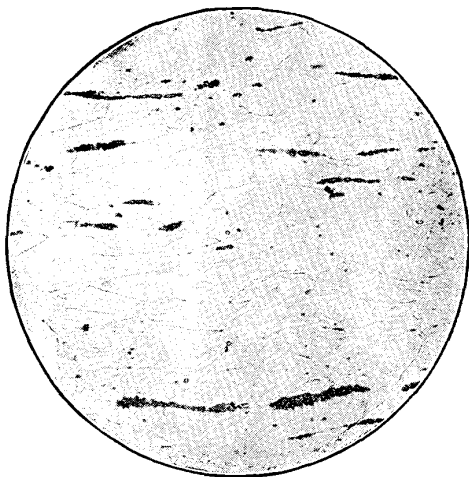
第四圖試料四
牽延セル方向ニ直
角ニ切斷セルモノ
(百倍)



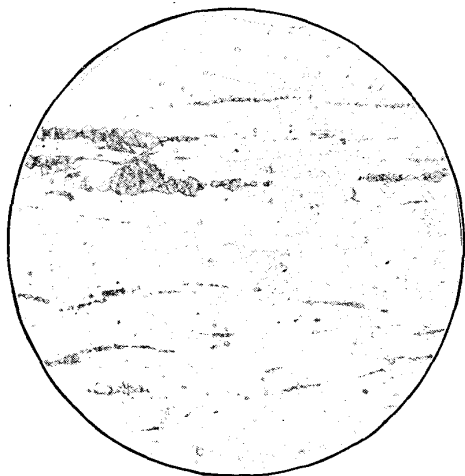
第五圖試料四
牽延セル方向ニ平
行ニ切斷セルモノ
(百倍)



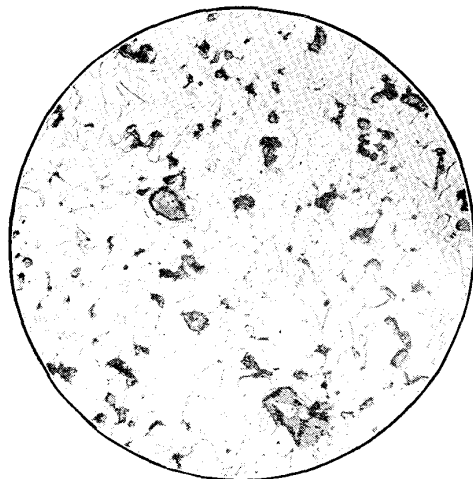
第六圖試料五
牽延セル方向ニ平
行ニ切斷セルモノ
(百倍)



第七圖試料六
牽延セル方向ニ平
行ニ切斷セルモノ
(百倍)



第八圖試料七
牽延セル方向ニ直
角ニ切斷セルモノ
(百倍)



進入するを以て、今日にありては鑛石中含有燐分〇、一%を境として、鑛石を無燐鐵鑛及ひ含燐鐵鑛の二種に大別し、前者は鹽基性製鋼法の原料又は普通鑄造用銑鐵製造の用に供し、後者は酸性製鋼法に處すへき銑鐵又は特種鑄造用銑鐵の製造原料に供せらる、即ち鑛石中に介在する燐分の多寡に依り今後如何なる製鋼法に處すへきや、或は如何なる種類の銑鐵を製造すへきやの分岐點を與ふるものなるを以て、原料鑛石中の燐分を定量する事は製鐵上須臾も忽にすへからざる所、近時フェロチタンの製造、或は砂鐵を利用して銑鐵製造の原料に供給せんとする問題、識者間に喧傳せらるゝに當り、茲に余はチタンを含有する鑛石即ち砂鐵を取りて正確に含有燐分を定量する方法を試験し、之れに伴ふ取扱ひ即ち Manipulation に就て説述し、分析方面にたづさはる初學者のため其結果を發表し、以て識者の高教を仰ぐ次第なり。

抑も普通鐵鑛石中燐分定量試験に際しては、一般に試料を鹽酸に溶解せしめ、硅酸の如き不溶解物と分離したる後、普通行はるゝモリブデン酸アンモニウム液を用ひて燐酸を悉く沈澱せしむるものなるか、斯くてはチタン鐵鑛石を取扱ふに際し、一部分のチタン酸は鹽酸のため溶解せられ、即ち TiO_2 なる成分のものは全然鹽酸によりて犯さるゝ事なければとも、チタン酸鹽例へは $K_2TiO_3 \cdot (FeTi_2O_7)$ の如きものは、溶液中に入り、燐酸と同時にモリブデン酸アンモニウム液により沈澱せられ、燐分定量に對し到底正確なる結果を與ふる事能はずして驚くへき相違を來さしむ、されはチタンを含有する鐵鑛石中の燐分定量試験を施さんとするに當りては、試料を最初より鹽酸に溶解せしむる事なく、他の方法によりて豫めチタン酸を分離し置く事必要なり、一方又鹽酸に依り溶液中に溶解せられたるチタン酸鹽は、 $Ti(OH)_4$ 、或は $TiO_2 \cdot 2H_2O$ Titanic acid の状態にありて、今之れを煮沸するに及ひては、チタン酸は不溶解物となり、白色の H_2TiO_3 、 $Ti(OH)_2$ 、或は $TiO_2 \cdot H_2O$ の組成を有する沈澱となりて沈積するを以て、之れを濾紙上にて殘渣にチタンを全部分離し得るか如く考へらるゝも、濾紙上に於ける此白色沈澱物

は水を以て洗滌するに當り、再ひ乳白狀となり幾分溶解し濾紙を透して濾液中に入り、取扱ひに時と勞を要する事大なる上に、全然正確なる結果を得る事能はず、余はチタン酸二三・六九%を含有する日立海岸の砂鐵と、一・二・三・五%を含有する室蘭海岸砂鐵と二種を取り、注意を加へて鹽酸により處理せるものに就き前後數回に亘り試験せるか、常に同一の結果を得る事全く不可能にして、或る時は磷分〇・二一%を與へ、又或る時は〇・一八%を與ふる等、後頁に述ふるか如く一として眞の量を與ふるものあらず。

扱て如何にしてチタン酸を豫め分離すへきやに就ては、ブレアー氏フレゼニアス氏等夫々特種の方法をその著書に擧げられ居れども、余をして茲に最も簡單にして且つ完全に磷酸とチタン酸と分離し得へしと確信せしめたるは、レーデブール教授の呈供せられたる方法なりとす、即ち其の主眼とする所は試料を熔劑例へは炭酸加里曹達と共に強熱を以て溶解せしめ、チタン酸を悉くチタン酸鹽に化せしめたる後、冷水を以て處理する時はチタン酸鹽は全く水に不溶解性なるを以て、茲に磷酸のみ溶液中に入り、完全に兩者の分離を遂行する事を得へし。

先づ試料を瑪瑙乳鉢にて充分微細なる粉末となし、此中より二瓦の試料を秤量し、之れに約八倍量の炭酸加里曹達を混合し、レーデブール氏著書には約四倍量の熔劑にて處理すとあれど、之れにては溶解不十分なりき、白金坩堝内にて熔融せしむるものなるか、此際クルーグ氏(Dr. Carl Krug)の指示せられたるか如く、約〇・五瓦量の硝石を混する時は、極めて容易に熔融を完ふし得へし、斯くて試料の完全に熔融せられたる後坩堝の冷却を俟て之れを磁製皿に入れ、冷水を注きたる後徐々に弱熱を以て温むる時は、直ちに水溶液となり溶解するを以て、不溶解物即ち鐵及びチタン酸加里等は濾紙上の殘渣中に分離せしめ、溶解性の磷酸及硅酸の一部を濾液内に集め得へし、此際濾紙上の殘渣は温湯を以て十分丁寧に洗滌する事を要す。

斯くて濾液には全部の磷酸と少許の硅酸含有せらるゝを以て、此兩者分離のため稀鹽酸を加へて十分酸性ならしめたる後蒸發乾固せしむ、乾固状態に於て約百十度乃至百二十度の温度に二三十分放置し置く時は、水酸化硅酸は水分を驅除せられて不溶解性の硅酸となるを以て、冷却後約一乃至二cc.の硝酸(比重一、二)を注加し、更に之れに三〇cc.の温湯を加へたる後、約十五分間蓋を蔽へるまゝ温所(Water-bath)の如きは最適のものなり(に保ち置くへし、斯の如くして不溶解性となれる硅酸と磷酸とを濾過分離し、濾紙上にて十分よく水を以て洗滌すへし、磷酸を含む液は茲に於て加熱により極少量に至るまで蒸發せしめ鹽素瓦斯の發生なきに至らしむ。

現今最も盛んに用ひらるゝ磷分定量法は、磷酸溶液にモリブデン酸アンモニアの溶液を加へて成生せられたる黄色の沈澱を取りて其の量を定むるものなるか、此際使用せらるゝモリブデン酸アンモニウム溶液は、約八〇cc.を用ひ七十度以下の温度に於て豫熱し置くを要す、此温度は必要なる事にして、ビーカアの底部に手を觸れ温さを感じる程度とし、決して熱き程度に熱すへからず、此の温モリブデン酸アンモニウム液中へ、前記磷酸溶液を猶十分温かき中に滴々に落し入れ、その都度よく攪拌せしむ、斯くて磷酸を悉く $\text{Ammonium phospho-molybdate}$ ($\text{NH}_4)_3\text{12MoO}_4\text{PO}_4$ の黄色沈澱と化せしむるに際し、凡そ二十分間六十度の温度に放置せしめんかため砂床上にある煉瓦の上に置くへし、但し此際も熱度極めて肝要にして、決して強熱に處すへからず、之れモリブデンは強熱により黄色のモリブデン酸となり析出し、磷の定量に對し誤を生ずる基となるか故なり、今磷酸か完全に沈澱せられたるや否やに就て試験をなすため、少量の上澄液を取り、(5ccより大ならざる濾紙にて濾過せはよし)約同容積のモリブデン酸アンモニアを加へ、よく振盪して温所に(六十度位とす)保つ事數分間の後原液は何等黄色の濁りを呈せざる場合には、始めて磷の沈澱の完全に成生せられたる事を知る、若し黄色の沈澱を生ずる事あらは、主溶液に更に五〇cc.のモリブデン酸アンモニアを加へ、十五分間六十度の温度に

保護すへし、斯くて沈澱の完全に行はれたる後は前記の小濾紙により濾過し、沈澱は一パーセントの強度を有する稀硝酸濃硝酸比重一、四二のもの一三ccを一〇〇ccの水に加へたるものなり)にてよく洗ひ含有鐵分を除くへし、試料たるチタン鐵鑛はソーダと共に溶融されたるを以て上述の如く鐵は凡てチタン酸鹽と共に水に不溶解なる殘渣中に入り、隨て此際稀硝酸を以て一二回洗滌すれば十分なり、鐵分の完全に洗ひ落されたるや否やは其の洗滌液をローダン加里液にて試験し、赤色を呈せざるに至れば鐵分の存在せざる證據なり。

斯くて黄色沈澱 $(\text{NH}_4)_2\text{MgO}_2\text{PO}_4$ は普通左の如き方法に依り處理せられ磷分を定量せらる。即ち

一、沈澱をアンモニアに溶解し、硫酸を以て酸性となし、金屬亞鉛を加へて還元し、生じたる酸化モリブデンを過満俺酸加里にて滴定する方法、Macagno氏により案出されたるものなり。

二、黄色沈澱を同様アンモニアに溶解し、マグネシウム混液を加へて磷酸苦土の沈澱を作りて秤量する所謂重量法。

三、黄色沈澱を苛性曹達液に溶解せしめ、その過剰の曹達液を硝酸にて滴定する所謂アルカリ法先づ第一の方法に依らんに、黄色沈澱の溶解に用ひらるゝアンモニア液は、1.3の稀釋されたるものにして、成る可く少量用ふへし、溶液は此際 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{MgO}_4$ の形にて存在す。

溶液は茲に於て前述の如く硫酸を以て酸性となし、金屬亞鉛を加へて水素瓦斯を發生せしめ、之れにより黄色沈澱中のモリブデン酸を還元するものなるか、此際使用せらるゝ亞鉛は必ず *Zincum granulaturn purissimum* 及び *Zincum in bacillis* の如きは鐵等の不純物を含有する上に、烈しく十分水素を發生する事を得ざるを以て使用すへからず、亞鉛使用量は一〇瓦にて十分なり、又硫酸は1.3に稀釋したるものを八〇ccとり温所にて温めたる後使用すへし、斯くて水素瓦斯の作用による還元は砂浴上にて行ふものなれど、此際液の強沸騰を起さし

めさる様にし、約十分乃至十五分間放置する時はモリブデン酸は完全に還元せらるゝを以て濾過し、その濾液は猶ほ十分温き中規定過満俺酸加里溶液にて滴定すへし、此規定液の消費量に係數〇、〇一六三を乘し燐の量を計算し得へし。

此方法はモリブデート方法又はフインケネル方法(Finkener method)とも呼ばれ、一般に燐分の定量に對し速かに且つ可なり正確なる結果を與ふものなるか、彼の還元によりて生したるものは、以前 MnO_2 と考へられしも、今日にては Mn_2O_3 に非ずして Mn_2O_5 なる事 Emmerton 氏により修正せられたり、然るに此方法によりて定量する時は、實際眞に精密なる結果を與ふる事なく、稍々高き結果を與ふる傾きあり、余は之れに關し、次の如く推論せり、即ち沈澱を稀硝酸にて洗滌したる後アンモニア水にて溶解する時は、幾分その際硝酸アンモニウム成生せられ溶液中に移り、此のものは亞鉛によりて還元せられ亞硝酸鹽となり、亞硝酸鹽は過満俺酸加里に作用し其結果として不精確ならしむるか如し、實際モリブデート方法によりて得たる燐分左の如し。

試料	秤量高	燐分%	試料	秤量高	燐分%
日立海岸砂鐵	二、〇瓦	〇、〇六五	室蘭砂鐵	二、〇瓦	〇、〇四七
	二、〇瓦	〇、〇六三		三、〇瓦	〇、〇四四
	三、〇瓦	〇、〇六四		三、〇瓦	〇、〇四八
	三、〇瓦	〇、〇六六		三、〇瓦	* 〇、〇七一

* (モリブデン酸アンモニアを加へ熱する際、稍々温度高き) に過ぎしたためモリブデン酸の析出せるためなるへし

後述せるか如く、モリブデート方法による燐分はアルカリ方法に比し、余の實驗せる所によれば常に最大〇、〇〇六%の差を生ずるを見たり、之れにより考ふれば、燐モリブデン酸アンモニアの沈澱は稀硝酸にて完全に鐵分を除きたる後は何れかの方法によりて硝酸を全く除去せしめ、以て硝酸アン

34 モニウムの生成を起さしめざる様にする事肝要なるへし、之れには酸性硫酸曹達(一瓦を一〇〇cc. 水

に溶せるもの)を以て二三回洗滌せは可なるへし。

第二の重量法によるものは黄色沈澱をアンモニアに溶解せしめ、マグネシウム混液を以て *Magnesium ammonium phosphate* ($MgNH_4PO_4$)となし、最後に強熱を以て $Mg_2P_2O_7$ に化し秤量するものなるか、此重量法も頗る正確なる數を與ふるものなれと、稍々手數を要するを以て、多數の試料を處理すべき場合には稍々煩勞大なるへし、余は室蘭及び日立砂鐵に就き漸く一度宛行ひたり、その結果は

試料

磷分%

日立砂鐵

二、〇瓦

〇、〇六二%

室蘭砂鐵

二、〇瓦

〇、〇四五%

多數の試料に對し一時に磷分を精密に定量すべき場合に最も有效なる方法は即ちアルカリ方法 *Alkalimetric Method* に若くものなかるへし、今此方法を略述せん、磷モリブデン酸アンモニウムの沈澱を一%硝酸にて洗滌せる後、一%の濃度を有する硝酸加里液にて洗滌し、濾液の中性を呈するに及び止む、濾紙上にある沈澱は濾紙と共に沈澱を起さしめたるピーカー(之れも豫め硝酸加里液にて洗滌し置くを要す)内に入れ規定苛性曹達液一〇cc.をピペットにて正確に取り、上記のピーカー内に入れよく硝子棒にて攪拌し黄色の沈澱を全く溶解せしむ、規定液一〇cc.を以て溶解不十分なるときは更に一〇cc.を加ふへし、茲に於て約五〇cc.位に水を以て稀釋し、次てフェノルフタリン液數滴を滴下し、美麗なる紅色を呈せしむ、此紅色液に對し規定硝酸液を以て滴定するものとす、之れより磷分の%を計算するには、使用せられたる規定苛性曹達液の量より滴定に用ひたる規定硝酸液の消費量を減し、其差引高(之は實際磷の沈澱を溶解するに要せしcc.なり)に其の規定價(*Titration value*)を乗すれば、沈澱物中に含まる、磷の重量を得、隨て之れより試料中に含まる、磷分の%を得らる、譯なり、此方法

により得たる結果を擧ぐれば左の如し。

	燐%
日立砂鐵	二、〇瓦
	〇、〇六一
	二、〇瓦
	〇、〇五九
	三、〇瓦
	* 〇、二二〇

* (試料を始めてに鹽酸にて處理せるもの)

	燐%
室蘭砂鐵	二、〇瓦
	〇、〇四五
	二、〇瓦
	* 〇、一八
	三、〇瓦
	〇、〇四四

* (試料を始めてより鹽酸にて處理せるもの)

以上の實驗は東京工科大学鐵冶金學實驗室にて行ひたるものにして、實驗の方法は左の參考書に依れり。

Ledebur:—Leit-faden für Eisenhüttenlaboration.

Carl Kung:—Die Praxis des Eisenhüttenchemikers.

鑄鋼物の押湯に就て (承前)

五、諸成分の析出

凡そ鑄鋼に於ては其の含有原素は均等に存在すれ共、之れか一度凝結する時は、或る原素は局部に析出する爲め所々其成分を異にす、即ち鑄鋼を鑄型に注入せは先づ最初に凝固する外部には、早く凝固するもの換言すれば鑄融點の高きもの集積し、又鑄鋼塊の内部即ち最後に凝固する部分には最も鑄融點の低きもの析出す、鋼中に於て鑄融點の低きはP、S、C等にして、是等の諸原素は鑄鋼塊の内部

山田 太郎