

| | | | | | | | | | |
|-------|----|----|----------------|------------|-----|-----|------|-----|--------|
| 同三十八年 | 五 | 四七 | 四二八、四〇〇 | 七五、三三〇 | 五五五 | — | — | 八二一 | 二一〇、一 |
| 同三十九年 | 八 | 八 | 七〇、五九七、五八〇 | 七三、五九〇 | 五五四 | — | — | 八八四 | 三三九、〇六 |
| 同四十年 | 八 | 八 | 七八、二二、四四〇 | 八二、四七〇 | 四五四 | — | — | 九二一 | 三三、〇〇一 |
| 同四十一年 | 八 | 八 | 九三、三三三、五八〇 | 九三、三九〇 | 三九四 | — | — | 八九六 | 三〇、九五五 |
| 同四十二年 | 一〇 | 九三 | 一一九、四三〇、一六〇 | 一〇、八〇六、三〇 | 四三三 | — | — | 八九五 | 三二、六三二 |
| 同四十三年 | 二 | 二 | 一三六、九七、八六〇 | 九六、三、一〇 | 四三三 | 三三 | 六七八 | 八八一 | 三三、九四五 |
| 同四十四年 | 三 | 二七 | 一四三、九四、三六〇 | 一〇、三九四、一〇 | 三九五 | 三三 | 七三〇 | 九〇〇 | 三三、〇三一 |
| 大正元年 | 三 | 三 | 一七三、五七、五五〇 | 一、〇、五三三、〇〇 | 三五六 | 二五四 | 七三九 | 九三二 | 三三、七一一 |
| 同二年 | 三 | 三 | 一〇四、八三、〇六〇 | 一、四、三、四四〇 | 三七七 | 二六九 | 七七一五 | 九二四 | 三三、三二〇 |
| 同三年 | 三 | 三 | 二七、六三、七〇〇 | 一、四、一、三三〇 | 三二一 | 二七七 | 八〇七四 | 九三二 | 三三、四六三 |
| 同四年 | 三 | 三 | 三三、六〇、一六〇 | 一、七、〇、一六〇 | 二七七 | 二六四 | 八三二八 | 九三四 | 三三、九六六 |
| 合計 | — | — | 一、六三、五、六九二、四四五 | — | — | — | — | — | — |

備考 實作業爐數中明治三十四年度に於て一、三三とせるは一基は一箇年を通して作業せるも他の一基は一年間の日數の三割三分作業をなせるに由る同三十五年、三十八年、四十二年、四十四年度も之に準ず

特殊鐵類中の磷分定量法

井 上 克 巳

今次の歐洲戰亂の影響を受け我國產業界に蒙りたる波動は眞に多大なるものあり、就中工業上必要欠くへからざる鐵鋼材の如きは原料の缺乏により價格一時に暴騰し、或は時に輸入杜絶の聲を耳にする等鐵工業界にたつさわると人士の耳目を聳動せしめたるは、既に世人の知悉する所なるか斯

くの如き産業界の變動のため我國民は莫大の刺戟を與へられ、其の結果或は化學工業振興の企畫となり或は鐵鋼自給策の企畫となり、其の他國產獎勵の聲は全國有識の士間に喧傳せらるゝに至り忽ち官民諸鐵工所は大小となく事業擴張に忙殺せらるゝ有様を呈し、或は又彼の合金鐵及び高速度工具鋼の如き特種鋼の製造頻々として激增の盛況を呈するに至れる等、何れも戰亂の我國に及ぼせる著しき影響の結果と云ふへし、此の時に當り之等特種鋼中の諸元素の分析方法、特に鋼材使用者に對し最も重要視せらるべき磷素の分析法を研究し、以て鋼中の含有磷分を正確に定量する方法を試験するは鐵鋼業者に對し極めて肝要なる事なりと信し、茲に特殊鐵類中の磷分定量法と題し餘白をかゝりて余か工科大学鐵冶金學實驗室内に於て試験せる結果を本誌上に掲載し廣く同學の士に質さんとす。

第一、フェロクロム (Ferro-chrome)

先づフェロクロム中に於ける磷素は如何なる状態のもとに存立すべきかと云ふに、彼の普通一般の炭素鋼或は鐵中に存在せると同様、恐らく磷分〇・一%以下のものありては、主として鐵と化合して、磷化鐵(Fe_3P)なる化合物を組織し「フェライト」中に所謂固溶體(Solid solution)の状態として存在すべきか、眞偽の程は未だ今日迄の研究によりては明かならず。

然して斯る磷分は又如何にしてフェロクロム中に含有せらるゝに至りしか、今其の跡を尋ぬるに元來フェロクロムの如き合金鐵は原料鑛石(此際はクロム鐵鑛石)と炭素(木炭粉末若は骸炭粉)とを混して電氣爐中に装入し、充分高熱の下に熔融せしめて製造せるものにして (Mineral Industry Vol 8, 1899; Vol 15, 1906) 磷素は全く、磷酸鹽類(例は磷酸鐵 FePO_4 或は $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$ 磷酸カルシウム $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)として原料鑛石たるクロム鐵鑛 (Chromite, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) 中に介在せらるゝものなるか、之等の鑛石中の磷酸鹽類は爐中に入りて充分高熱に逢ひ一部少許の磷分の外大部分は白熱状態にある炭素のため鐵と

共に還元せられ、爐の下部に生じたるフェロクロム中に含有せらるゝものなりとす、此の他磷分の含蓄せらるゝ原因を見るに一部は装入せらるゝ還元劑としての木炭粉、或は骸炭粉末より入るものありと見らるべきも極めて少量なり。

斯る合金鐵中に含有せらるゝ諸元素、殊に磷分の定量法は稍々困難なるものにして其の時と勞とを要する事他の炭素鋼中の磷分定量法に比し頗る大なるものあり、其の今日用ひらるゝ方法も其の數極めて稀れにして要は唯々磷酸とクロム酸とを分離したる後、斯の通常の炭素鋼又は白銑鐵の場合の時の如く鐵中酸化物として存在せる磷分を酸化劑を以て完全に磷酸に化せしめたる溶液に就て定量するものにして、今炭素鋼若しくは白銑鐵の場合には試料を稀硝酸(比重一・一八)に溶解せしめ充分煮沸せしむる時は磷は大部分磷酸 H_3PO_4 となり、溶液中に入れとも猶一部少許の磷分は亞磷酸 H_2PO_3 の形態にて留まるものあるを以て、之れをも完全に磷酸に化せしむる爲め直ちに沸騰狀の溶液に濃厚なる過滿俺酸加里($KMnO_4$)の溶液、或は固體のままに入れ更に沸騰せしめたる後は直ちに其の溶液を磷分の定量に供せらるゝと雖も、フェロクロムの如きクロムの含有多きものは到底炭素鋼に於けるか如く硝酸の如き酸類を以て溶解せらるゝものに非らず、従つて其の分析方法も前記の鋼又は白銑鐵の場合に於けるか如き輕便法に依る能はさるなり。

茲に於て先づ第一に問題となるべきは如何にして試料を溶液に化せしめんかにあり、第二は又如何にして磷酸とクロミウム酸とを分離すべきかにあり。

如上の目的を解決して後始めて鑛石其の他普通炭素鋼の磷分定量法の如く、モリブデン酸アンモニウム液を加へ生じたる黄色沈澱($NH_4)_{12}MoO_4PO_4$)に就て通常の如く進行し得へし。

さて如何なる溶劑か此の際最も適當なりやと云ふに各分析家によりて異なれりと雖も、普通には過酸化曹達 Na_2O_2 を用ふるものと炭酸ナトリウム Na_2CO_3 と炭酸マグネシウム $MgCO_3$ との混合物を

使用する二種の溶劑あり、後者は所謂 *Rothe fusion Mixture* と稱せらるゝものにして *エシユカ氏 (Mr. Eschka)* の始めて應用せるもの、氏は炭酸ナトリウムと炭酸マグネシヤとの割合を一：二の比に混合し、*チーグラ一氏 (Mr. Ziegler)* は二五：四の比に又更に近著 *Bauer-Deissl: Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl* に於て *ローテ氏 (Rothe)* は二：一の割合に混合せるものは、最もフェロクロム或はタングステン鋼に對する溶劑として適當なるものなりと發表せられたり、此の際には白金坩堝を用ひて熔融作業を行ふべく前者即ち過酸化曹達を用ふる方法は *レーデブアー氏 (Redebauer)* 等之の推薦せらるゝ所、その價格前者に比し遙に高價なりと雖も此の際ニツケル坩堝を用ひ、弱熱により直ちに溶融せしめ得る利點ありとす、何れにせよ試料と溶劑とは丁寧に極微細粉に粉碎し充分よく兩者を混合せしむる事最も必要なり。

斯くて熔融を行ふに際し試料二瓦を約十五倍量の溶劑(過酸化曹達か或は *Rothe fusion Mixture*) に混し、よく注意して熔融の完全に行はれたる後二〇〇cc. 大のビーカーに入れたる水にて浸出し溶解せしむ、若し此の際不溶物中猶黒色物存在するを見る時は上記の熔融を更に繰返すへし、茲に於て濾過し(液は強度の鹽基性となれるを以て濾紙に作用せざる範圍内に於て稀釋するを要す) 殘渣は少許の炭酸ナトリウムを含有せる温湯にてよく洗滌し、洗液の黄色を呈せざるに至るまで充分に行ふへし、濾液は即ち主としてクロミウム酸曹達及び燐酸曹達よりなり少許の硅酸、其他を含有す次に考究すへきは第二の問題、即ち如何なる方法によりクロミウム酸と燐酸とを分離せしむるかにあり、彼のバナヂウム鋼或はフェロバナヂウムの如き其他バナヂウムを含有する鋼中の燐分量に當り、バナヂウム酸の少量なりとも存在する時は燐モリブデン酸アンモニアとしての燐の沈澱は不完全にして、此の沈澱はバナヂウム化合物によりて不純にせらるゝとは普通何れの分析書にも見らるゝ所なるか、クロミウム酸の場合にあつては其の量フェロクロム中に於けるか如く多量にクロミウム酸

20 の存在する時に於てのみモリブデン酸アンモニアによる磷の黄色沈澱は不完全にして、其の結果に差異を生せしむるものなれと高速度工具鋼例はタングステン、クローム鋼に於ける場合の如く其の量比較的少量なる時は何等の障害を見る事なく磷は完全に磷モリブデン酸アンモニアとして沈澱せられ、クロミウム酸と全然分離せるものと全く同一の結果を與ふるものなる事を見たり(實驗の結果は第二、タングステン、鋼中磷分定量法の所に述ふへし)

斯て濾液の中に入りたるクロミウム酸と磷酸との分離に對し、磷酸を鹽化第二鐵(FeCl_2)溶液を用ひ磷酸鐵としてクロミウム酸より分離せしむるものと、アルミニウム、曹達($\text{Sodium Aluminate } \text{Al}(\text{ONa})_3$)を用ひ磷酸アルミニウムとして分離せしむる二法あり。

前者の鹽化第二鐵を用ひて磷酸鐵として分離する方法はブレアー氏(Bair)の發表せられし所にし(*The Chemical Analysis of Iron*) 其の方法左の如し。

残渣と濾過分離せられたる濾液は強硝酸を數cc. 加へ酸性となしたる後煮沸せしめ、充分液中より炭酸を驅除せしめ、次て鹽化第二鐵溶液少許(余は實驗に當り十五cc. にて充分なるを認めたり)を加ふ、更にアンモニア液を滴下して溶液カリトマス紙に變色を呈せしむるに至るまで僅かに溶液を鹽基性たらしめたる後、磷酸鐵の完全に沈澱せらるゝに必要な醋酸を滴下して酸性たらしむ、今此の溶液を瓦斯焰により熱し煮沸するに至らしむれば褐色の水酸化鐵と磷酸鐵 Fe_2PO_4 は完全に沈澱せられ、茲に於てクロミウム酸との分離を全ふし得へし。

斯く沈澱の完全せるを見たる後濾紙上に於て之れを濾過し、沈澱は熱湯を以て充分よく洗滌するを要す、次て濾紙上に於ける磷酸鐵の沈澱は温稀硫酸を以て溶解せしめたる後蒸發乾固に至らしめ更に再ひ數滴の稀鹽酸に溶解せしむへし、即ち今若し硅酸の存在する時は乳白狀の沈澱となりて溶液中にあるを以て之れを稀釋し硅酸と溶液とを濾過分離せしむへし、濾液には全部の磷酸含有せら

るゝか故に蒸發せしめ硝酸を滴下し鹽酸の大部分を驅除せしむ。

然れども此際硅酸の存在なき時は濾過を省き、直ちに濃硝酸數ccを加へ(必要あらは過滿俺酸加里數ccを加へ充分酸化せしむると同時に鹽酸を驅除せしむへし)蒸發を續け大部分の鹽酸を蒸發驅除せしめたる後普通の如く七十度に豫熱せるモリブデン酸アンモニア液を以て磷酸を悉く磷モリブデン酸アンモニウムとして沈澱せしむるものなり。

次のアルミニウム曹達液を用ひ磷酸アルミニウム $AlPO_4$ としてクロミウム酸より分離せしむる方法はデジョンソン氏(Johnson)のフェロ、ヴァナヂウム及ヒヴァナヂウム鋼中の磷分量に際し磷酸とヴァナヂウム酸との分離に用ひられたる方法 (Johnson: Chemical Analysis of Special Steels, Steel Making alloys) を應用せるものにして、上述の鹽化第二鐵溶液を用ふる方法と其の結果共によく一致するを見る。

試料(二瓦)と過酸化曹達とよく混合してニッケル坩堝内にて溶解したる後水に浸出溶解せしむる事前者の方法と全く同一なり、濾過せし殘渣は炭酸曹達若しくは過酸化曹達を少許含有する水にて洗滌したる後、洗液と濾液とは共にし之れに約五ccのアルミニウム曹達液を加へよく攪拌したるものに、稀鹽酸(一：一)を滴下し溶液の微鹽基性を呈する迄に至らしむれば、白色の磷酸アルミニウム並に水酸化アルミニウムは完全に沈澱するに至るへし。

濾紙上に於ける沈澱は之れを稀鹽酸にて溶解し蒸發せしめ硝酸數滴を注加して充分鹽酸を驅除せしむ、更に一〇cc濃硝酸を加へて煮沸せしめたるものに水を加へて容積を二倍に稀釋し猶煮沸せしむ、之れに過滿俺酸加里溶液の約二ccを滴下し充分酸化したる後、蓆酸加里を以て過剩の過滿俺酸加里を還元し、必要あらはアンモニアを以て酸の強度を弱めたる液に就て前同様モリブデン酸アンモニウム液を加へ磷を沈澱せしむるものなり。

今左に本方法に於て用ふべき試薬の製造を示さんに

一、アルミニウム曹達液 該金屬の一〇瓦と苛性曹達五〇瓦とを磁性皿(白金鍋か適當なり)に入れ相互の反應激烈となるに及び時々水を加へ、完全に反應の終りたる後は之れを水にて浸出し濾紙を用ひて濾過し、洗液と濾液とは共にして之れを五二〇cc.に稀釋せるもの。

一、過滿俺酸加里液 一〇瓦の該鹽類を五〇〇cc.の水に溶解せるものを適當とす。

一、蓆酸加里液 一〇瓦の該鹽類を四〇cc.の水に溶解せるもの。

一、第二鹽化鐵液 一三二瓦の該鹽類を水二〇〇〇cc.稀鹽酸一〇〇cc.を溶解せるもの。
實驗に供したるフェロ、クロムの主要成分左の如し。

クロミウム

五九、〇七%

鐵

三五、三〇%

炭素

四、二三%

右の如き成分の試料を採り先つクロミウム酸と磷酸とを分離する事なく直接にモリブデン酸アシモニア液にて沈澱せしめたるものと(第一法とす)次に前述の二方法即ち鹽化第二鐵溶液を用ふる方法(第二法とす)とアルミニウム曹達液とを用ふるもの(第三法とす)との三法により試金を行ひて定量せしか左の結果を得たり。

| 番號 | 試料秤量高 | 方法 | 磷分% |
|----|-------|----|--------|
| A | 二瓦 | 第一 | 〇、〇一五六 |
| B | 三瓦 | 第一 | 〇、〇一六七 |
| C | 二瓦 | 第二 | 〇、〇二九〇 |
| D | 二瓦 | 第二 | 〇、〇二八七 |

| | | | |
|---|----|----|-----------------|
| E | 三瓦 | 第二 | 〇、〇二七八 |
| F | 二瓦 | 第三 | 〇、〇二二九 (分析者山崎氏) |
| G | 二瓦 | 第三 | 〇、〇二八五 |
| H | 三瓦 | 第三 | 〇、〇三〇 |

附言 右の中番號 B D F H と附せるものは磷の黄色沈澱 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PMoO}_7$) 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たる後、過滿俺酸加里にて滴定する方法を用ひたるもの又 A C E G の四箇は所謂アルカリ法によりて定量せるものにして、斯の如く異なる方法を用ひ然も殆ど全く同一結果を得たる所より推斷するに、フェロ、クロームの如きクロームの含有量多きものもありてはモリブデン酸アンモニアを以て磷を沈澱せしむるに當り、彼の鹽酸の存在に依りて磷モリブデン酸アンモニアの沈澱か完全に成生せらるゝ事を妨くると全く同様クローム酸の多量存在する時は、磷モリブデン酸アンモニアの沈澱は不完全なりと斷定し得らるへし。

モリブデン酸アンモニア液を以て磷の完全沈澱を得るに當りて、余か先きにチタン鐵礦中磷分量法に於て述へし所なるか猶 Hundeshagen 氏は左の三條に於て最も注意せられたり (Eisenhüttenchemie) 一、鹽酸又は硫酸の存在或は硝酸の強度あまり強きとき、磷モリブデン酸アンモニアの黄色は完全ならす。

二、少量の硝酸 (free Nitric Acid) 及び一鹽基性鹽類 (例は鹽化物臭化物の如き) の存在する事あるも磷の沈澱には何等の惡影響なし。

三、硝酸アンモニウムの存在により磷の沈澱は著しく促進せらる。

四、モリブデン酸アンモニア液を加へて其温度餘り高き時は却つて過分の磷分を得る事を忘るへからす。

24 本方法はクローム鐵鑛中の磷分定量に應用し得らるゝ事勿論なり。

製鐵事業に於ける電氣化學の應用 (承前) (日本鐵鋼協會總會に於ける講演)

加藤 與五郎

三、製鐵用電氣爐 鐵の方に考へて見ますと、其れが人の注意を惹きましたのは何時と申して宜い
か分りませぬ、加奈陀政府が委員を選んで、さうして歐羅巴に於ける鋼を電氣的に製造する方法がど
れ位進んで居るかと云ふことを調べたことがあります、それは日露戰爭の當時と思ひます、此日露戰
争の當時に於きましては、よく人の話を聞いて見ますと、電氣などで鋼を造るとか、鐵を造るとか云ふ
やうなことはいつ間に合ふか分らぬと云ふて居りました、加奈陀の報告はさうでないやうでありま
したが、一般の人はさう考へて居つたらしい、然るに日露戰爭後十餘年を過ぎて居りますが、其間の進
歩は非常なものでありまして、鋼の製造になりますと、雜誌などに見えて居る所に依りますと、昨年頃
になつては爐の大きさから申しますと、三〇颯以上一年の産額からは百萬颯以上になりました、無論
是は書いた物を見たゞけの話で、實際は是より少ないかも知れませぬ、百萬颯と申しますと、日本で使
ひます鐵や鋼が百萬颯少し餘と申して居りますが、それと餘り違つた數ではないと思ひます、かゝる
量の鋼が電氣的に製造されると云ふとは可なり早い進歩であります、窒素肥料製造を早い進歩と申
しますが、矢張り其位の年代か、もう少し遅く注意を惹いて居りますが、兎に角そんなに違ひはないの
であります、最近十年に於きまして電氣化學が窒素肥料製造と製鐵業に於て最も進歩したものと考
へられます、電氣で鐵を造ります事柄は、普通の方法で鐵を造りますのと順序は餘り違つて居りませ
ぬ、普通の製鐵業に於ては鑛石から銑鐵を造りますのが普通のやうに見られます、して鋼を造ります