

# 燃焼法に依る金屬窒化物中の窒素の定量

前田 六郎\*

DETERMINATION OF NITROGEN IN METALLIC NITRIDES BY THE COMBUSTION METHOD.

By Rokuro Maeda.

**SYNOPSIS** :—Applying the modified “Pregl-Dumas” method for the determination of nitrogen to the metallic nitrides, the author succeeded to make it as a accurate and more rapid one than the ordinary. As the nitrides of *V*, *Cr*, *Si*, *Al* etc. are not soluble in the ordinary acids, the lower values of contents are subsequently obtained by the “Distillation method”; and even by the “Vacuum-fusion method,” there are some prejudices to the requirements not only of a complicated apparatus of high vacuum train, but a particular attentions in all durations.

The author determined the nitrogen contents in *Fe*, *Si*, *Al*, *Cr*, *Ni*, *Mn*, *Ti*, *V*, *Zr* and their alloys of previously nitrated or not, and comparing these results to that of by the “Distillation method” the possibility of applying his method is certainly convinced. The nitrides of *Fe*, *Mn*, *Ti* and *Zr* gave the consistent results in both method, but the higher values are obtained by the author's method in the case of *Si*, *Al*, *Ni*, *V*, *W* and their alloys.

## 緒 言

近年鐵鋼に對する窒化法は著しく應用範圍を擴大し、或はクロム鋼の窒素添加に依る材質改善の如き、多くの合金元素と窒素間の關係は重大視されるに至つた。

通常鋼材中には 0.01% 以下の窒素を含有し、電弧銲接部にては 0.1% 以上を、更に窒化處理を経た部分は 5% 以上に及ぶが常である。是等の窒素は一部瓦斯狀或は固溶體をなし、大部分は鐵其の他の元素の窒化物として存在する。

然るに是等窒化物には通常の酸に依つて分解極めて困難なるもの、又は全く分解せられざるものが存在し、從來一般に用ひられる蒸溜法にては理論上定量不可能と見做すべきものがある。著者は此の困難を排除する目的から、所謂 Pregl-Dumas 法を改良し、乾式燃焼法を窒化チタンに應用して満足すべき結果を得た。著者の方法は通常秤量より窒素量の算出に至る迄、僅々 50 分を要するのみである。

## 窒素定量法の検討

従來行はれた金屬窒化物中の窒素定量方法は次の如く分類出来る。

### 1) 蒸溜法

a. アルカリメトリ-法

(Allen 法 Wüst-Duhr 法 Jordan-Swindell 法)

b. 沃度法 c. 比色法

### 2) 燃焼法

a. Dumas 法 b. Sawyer 法

### 3) 眞空熔融法

文献に依り是等諸方法を比較すれば次の如くである。

1) 蒸溜法 本法は操作比較的簡單で、特別な装置を必要とせず、最も廣く採用せられてゐる。其の要旨は供試料を鹽酸、硫酸、弗化水素酸等の礦酸にて分解し、窒素をそのアンモニア鹽に變ぜしめ、次で過剰の苛性アルカリを加へて蒸溜し、溜出されたアンモニアを滴定するに在る。鋼中の窒素を本法で最初に定量せるは Schauhäutel<sup>1)</sup> 氏であらう。同氏は粉碎せる試料を苛性アルカリ又は重土水と熱し、發生するアンモニアを鹽酸中に導き、之を鹽化白金アンモンとして定量して 0.2~1.2% の窒素を得た。Bausignault<sup>2)</sup> 氏は試料を鹽酸にて分解し、石灰を加へて蒸溜し、受器に導かれたアンモニアを硫酸にて滴定し、Allen<sup>3)</sup> 氏は蒸溜に際して苛性ソーダの過剰を加ふる如くし、現在のアルカリメトリ-法を創始した。同氏は窒素含有量微量の際はネスラー試薬を用ひて比色定量をなしたが、其後、比色法は炭素 0.2% 以上のものには用ひ難い事が立證された。<sup>4)</sup> <sup>5)</sup> 之はアミンが發色に影響する爲めである。其後 Tholander<sup>6)</sup> 氏は試料を硫酸にて分解し、苛性アルカリを加へてアンモニアを溜出し、之を既知量の標準硫酸溶液に導き、過剰酸は沃度加里、沃度酸加里を加へ、遊離沃度

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. 19, 1840, 409.

<sup>2)</sup> Zt. anal. Chem., I, 1862, 112.

<sup>3)</sup> J. Iron & Steel Inst., 1880, I, 118.

<sup>4)</sup> Grabe & Petren, Jernk. Ann. 1906, 671.

<sup>5)</sup> Tschischewski, St. u. Eisen, 28, 1908, I, 397.

<sup>6)</sup> St. u. Eisen, 9, 1889, 115.

\* 東京帝國大學工學部冶金學教室

を標準ハイポ溶液で滴定した。

沃度法は Fowler<sup>1)</sup> Beilby 及び Henderson<sup>2)</sup>, Braune<sup>3)</sup> Grabe 及び Petren<sup>4)</sup>, Tschischewski<sup>5)</sup>, Hurum 及び Fay<sup>6)</sup> Sawyer<sup>7)</sup>, 馬松島<sup>8)</sup> 田澤<sup>9)</sup> 氏等に依つて充分なる研究が行はれた。本法は比色法に比すれば結果高く<sup>10)</sup>、供試料中の炭素は定量結果に影響せず<sup>11)</sup>と稱せられたが、Wüst 及び Duhr<sup>12)</sup> 田澤、Scott<sup>13)</sup> 氏等は高炭素のものに適用し難い事を立證してゐる。Wüst 及び Duhr 兩氏は指示薬を Iodoeosin のエーテル溶液を Jordan 及び Swindell<sup>14)</sup> 兩氏はスルホン酸アリザニン曹達を用ひアルカリメトリーにて成功してゐる。

大川<sup>15)</sup> 佐藤<sup>16)</sup> 石澤<sup>17)</sup> 氏等は何れも Wüst-Duhr 法を用ひて好果を得たと報告してゐる。

要之、蒸溜法は酸に可溶性窒化物にのみ應用せらるべきである。Jordan 及び Swindell<sup>18)</sup> 兩氏に依れば、Fe, Mn 等の窒化物は酸にて容易に分解せられ、他の難溶性窒化物も蒸溜中アルカリと煮沸せられて除々に分解せられると言ふも、Tschischewski<sup>19)</sup> 氏に依れば Al, Si 等の窒化物は分解せられず、Wüst 及び Duhr<sup>20)</sup> 兩氏に依れば Cr, Al, V 等の窒化物は分解完全ならず、Jordan 及び Eckman<sup>21)</sup> 兩氏に依れば Cr, Ti, V, Si 等の窒化物は何れも分解不完全である。Klinger<sup>22)</sup> 氏も亦 Cr, W, Ti, V, Si 等の窒化物は蒸溜法にては結果の信頼し難い事を記してゐる。Johnson<sup>23)</sup> 氏はこの不溶解残渣を濾別し、長時間過塩素酸と煮沸して再蒸溜し、相等量の不溶性窒化物窒素を定量してゐる。)蒸溜法にて定量せられる

窒素は窒化物をなすものに限られ、固溶體をなすものが溶液中に入るかは疑問である。試料を酸處理する際、揮發損失するアンモニア鹽は酸の濃度に比例して増加する。従つて難溶性窒化物の分解には分解瓶の頸部に凝縮管を附す必要がある。蒸溜装置はアルカリの飛沫を受器に導かざる形と、凝縮管、導管等にはアルカリ不含品を用ふべきである。Tschischewski, Jordan 及び Swindell 氏等は金属錫製を、Sawyer, 佐藤、石澤氏等は熔融石英管を使用した。

2) 燃焼法 本法の要旨は供試料を適當なる方法で燃焼酸化せしめ、窒化物を分解して窒素瓦斯を放出せしめてその量を測定するに在る。Schauhäutel<sup>1)</sup> 氏は Dumas 法に準し、鋼試料を酸化銅と共に加熱燃焼し、發生せる窒素を瓦斯分析に附し、Marchand<sup>2)</sup> 氏は金属加里或は曹達に混じ、豫め水素にて置換せる硝子管内に熱し、青化加里又は青化曹達を生成せしめて 0.02% の窒素を得た。Fremy<sup>3)</sup> 氏は供試金属を水素中に強熱し、重量減少を NH<sub>3</sub> の生成せるものと假定し、同年 Bouis<sup>4)</sup> 氏は同様にして鋼中に 0.18% 以下の窒素を得た。Allen<sup>5)</sup> 氏は赤熱にて窒化鐵に水蒸氣を作用せしめ、アンモニアを生成せしめてこれを定量したが成功するに至らなかつた。

今世紀に入り Tschischewski<sup>6)</sup> 氏は窒化チタン中の窒素の定量に Dumas 法を用ひて成功した。即ち 0.2~0.3g を小舟に採り、クロム酸鉛、過酸化鉛等と混じ、1,000~1,100°C に加熱燃焼する方法である。其の翌年は更に Si, Al 等の窒化物に應用し、<sup>7)</sup> 其後 Rudge 及び Arnall<sup>8)</sup> 兩氏は再び同法を窒化チタンに、Agate 及び Moers<sup>9)</sup> 兩氏は Zr, Ti, Ta 等の窒化物に應用した。

Sawyer<sup>10)</sup> 氏はアームコ鐵其他をアランダム製小舟に採り、パイレックス製燃焼管に装入し、炭素定量と同様に純酸素を送つて加熱酸化せしめ、廢氣は順次熔融黃磷ビュレットに導いて窒素を残留瓦斯とした。同氏の方法は空試験の補正量大なる上結果は正確を期し難い缺點がある。

1) J. Am. Chem. Soc. 79, 1901, 291.  
 2) J. Am. Chem. Soc. 79, 1901, 1245.  
 3) Bull. de L'Industr. Min. 7, 1907, 489.  
 4) 前出  
 5) J. Iron & Steel Inst. 92, 1915, II, 47.  
 6) Chem. Met. Eng. 26, 1922, II, 218.  
 7) Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 69, 1923, 798.  
 8) 北光, 19, 大正 14 (1925).  
 9) 製鐵研究 102, 昭和 3 (1928), 57.  
 10) Tschischewski; St. u. Eisen. 1908, 394.  
 11) Sawyer, Hurum & Fay, 馬松島、以上前出。  
 12) Mitt. K-W. Inst. Eisenforsch. II, 1921, 39.  
 13) Ind. Eng. Chem. 23, 1931, 1036.  
 14) U. S. Bur. of Stand. Sci. Paper 457, 1922.  
 15) 水曜會誌 4, 大正 14 (1925) 1389.  
 16) 鐵と鋼 18, 昭和 7 (1932) 943.  
 17) 鐵と鋼 18, 昭和 7 (1932) 468.  
 18) 前出 1922.  
 19) 前出 1915.  
 20) 前出 1921.  
 21) U. S. Bur. of Stand. Sci. Paper 563, 1927.  
 22) Archiv Eisenhüttenw. 5, 1931, 29.  
 23) Iron Age 134, July 26, 1934, 10.

1) 前出 1840.  
 2) J. prakt. Chem. 49, 451.  
 3) Compt. rend. 52, 1861, 332.  
 4) Compt. rend. 52, 1861, 1195.  
 5) J. Iron & Steel Inst. 1880, I, 181.  
 6) J. Soc. Chem. Ind. 35, 1916, 893.  
 7) J. Iron & Steel Inst. 92, 1915.  
 8) J. Soc. Chem. Ind. 47, 1928, 376.  
 9) Zt. anorg. Chem. 198, 1931, 233.  
 10) Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 69, 1923, 798.

3) 眞空熔融法 Andrew<sup>1)</sup> 氏に依れば窒化鐵は眞空中約 1,000°C で窒素の全部を放出し、Tschischewski 及び Blinov<sup>2)</sup> 兩氏は V, Ti の窒化物は夫々 1,300°C 及び 1,500°C 以上にて解離すると云ひ、Tschischewski<sup>3)</sup> 氏は Fe 及び Mn の窒化物は夫々 1,600°C 及び 1,000°C 以上、Si, Al の窒化物は夫々 1,400°C 及び 1,750°C 以上にて窒素の全部を放出すると述べてゐる。従つて Mn, Al 並に此の著明量を含む鐵鋼は眞空熔融法に依り定量し難く思はれるが、Jordan 及び Eckman<sup>4)</sup> 兩氏並に Eilender 及び Diergarten<sup>5)</sup> 兩氏の研究では黒鉛坩堝を用ふれば差支へないとの事である。

本法に依り定量的に窒素量を測定したのは Ryder<sup>6)</sup> 氏を最初とする。同氏は細長片試料を硝子球内のタングステンヒラメント上に置き、球内を高度に減壓せる後電流を通じて熔融せしめ、眞空唧筒を用ひて 1~2cc の放出瓦斯を分析した。Goeren<sup>7)</sup>, Oberhöffer<sup>8)</sup> 氏等は鋼を 900~1,100°C に加熱して眞空抽出を行ひ、Diergarten<sup>9)</sup> 氏等は 1,500°C に加熱熔融して抽出した。此の方面の研究は米國標準局にて多く行はれ Jordan 及び Eckman<sup>10)</sup> 兩氏は黒鉛坩堝内に試料を入れ、全装置を 0.005mm 以下に減壓したる後熔融し、吸引せる發生瓦斯は金屬カルシウムの蒸氣に接せしめて窒素を窒化カルシウムとして固定した。蒸溜法に比すれば Fe, Mn, Zr, Al 等の窒化物は結果一致し、Si, Ti, Cr, V 等は結果が著しく高い。眞空熔融法で抽出された瓦斯は次の諸方法に依り窒素の定量が行はれる。

(1) 残留瓦斯とする方法、(2) 混合瓦斯の熱傳導度の測定、(3) 瓦斯干涉計法、(4) 窒素固定法、

Vacher 及び Jordan<sup>11)</sup> 兩氏は同様な装置を用ひ (1) 法で窒素量を測定した。精度は 0.002% に達すると云ふ。米國標準局では數種の標準鋼試料に本法に依る窒素定量値を記載してゐる。一方 Brece 及び Ziegler<sup>12)</sup> 兩氏はム

ライト、ジルコン、或は苦土製坩堝内で眞空熔融を行つたが、更に Ziegler<sup>1)</sup> 氏はこれを改良し黒鉛坩堝を用ひて成功してゐる。最近には Klinger<sup>2)</sup> 氏が、過酸化曹達を酸化熔劑として加へ、前記諸氏が 1,600°C 以上の高温を用ひたるに反し、硝子装置内にて低温にて眞空熔融して好果を得たと報じてゐる。同氏の結果では Cr, W, Ti, V, Si 等の窒化物は何れも蒸溜法に比して高値を與へてゐる。

### 著者の方法

以上述べたるが如く、文献に依るも難溶性金屬窒化物には通常の蒸溜法は適用し難いは明らかである。眞空熔融法は最も理想に近いが、装置、操作の上で一般化するには多少の困難を伴ふ。若し試料を酸化劑にて完全に酸化し得るならば、燃燒法を用ひ得べきに依り著者は之を採用した。著者の装置は大略 Pregl-Dumas<sup>3)</sup> 法に準據し、酸化劑としてクロム酸加里、過酸化鉛、酸化銅等を用ひ、装置の準備に極度の注意を拂ひ、1,000~1,100°C の加熱温度にて空試験補正量を極微に留めるに成功した。

1) 定量装置 装置の概略は第1圖に示す。主要部分は炭酸瓦斯發生器、燃燒管、燃燒爐及び Schiff 氏窒素計より成る

(a) 炭酸瓦斯發生装置 キップ發生器の内1個は發生室內容 500cc 以上とし、他は小型を用ひ、瓦斯發生には良質の大理石を使用した。小割りせる大理石は使用前、豫め蒸溜水に浸漬し、炭酸瓦斯を通じつゝ數時間煮沸して結晶内の空氣を悉く水で置換し置く。使用する鹽酸の稀釋には一度煮沸して炭酸瓦斯を通じつゝ冷却せる蒸溜水を以てし、發生器に注加後は頸部に大理石の一片を投げ發生器上部を全く炭酸瓦斯にて置換し第二の發生器と圖の如く連結する。此の目的は鹽酸の表面が空氣に接觸して之より窒素の溶解するを防止し、更に器内の瓦斯壓を高める爲である。

發生器には g なる小球部を有する Z 形管を連結し、球部には硝子綿を充填して鹽酸の飛沫を捕捉せしめた。

(b) 燃燒管 内徑 25mm 長さ 500mm の熔融石英管又は粘藥を施せる磁製管を使用した。内部の充填物は第1圖の寸法に準じ、瓦斯出口より粉狀酸化銅(豫め炭酸瓦斯中に灼熱せるもの、これに還元銅線を入れる)還元銅網、粒狀酸化銅、試料、銅網の順序である。酸化銅部の加熱爐はニクロム線捲で最高 750°C、試料部の爐は白金線捲で

1) J. Iron & Steel Inst. 86, 1912, II, 210.

2) Chem. Abst. 10, 1910, 2685.

3) 前出 1915.

4) 前出 1927.

5) Archiv. Eisenhüttenw. 4, 1931, 587.

6) Trans. Am. Electrochem. Soc. 33, 1918, 197.

7) Fer. 12, 1915, 57; 13, 1915, 145.

8) St. u. Eisen 42, 1922, I, 801, 39, 1919, 1584.

9) Archiv. Eisenhüttenw., 3, 1929/30, 581; 4, 1931, 587.

10) 前出 1937.

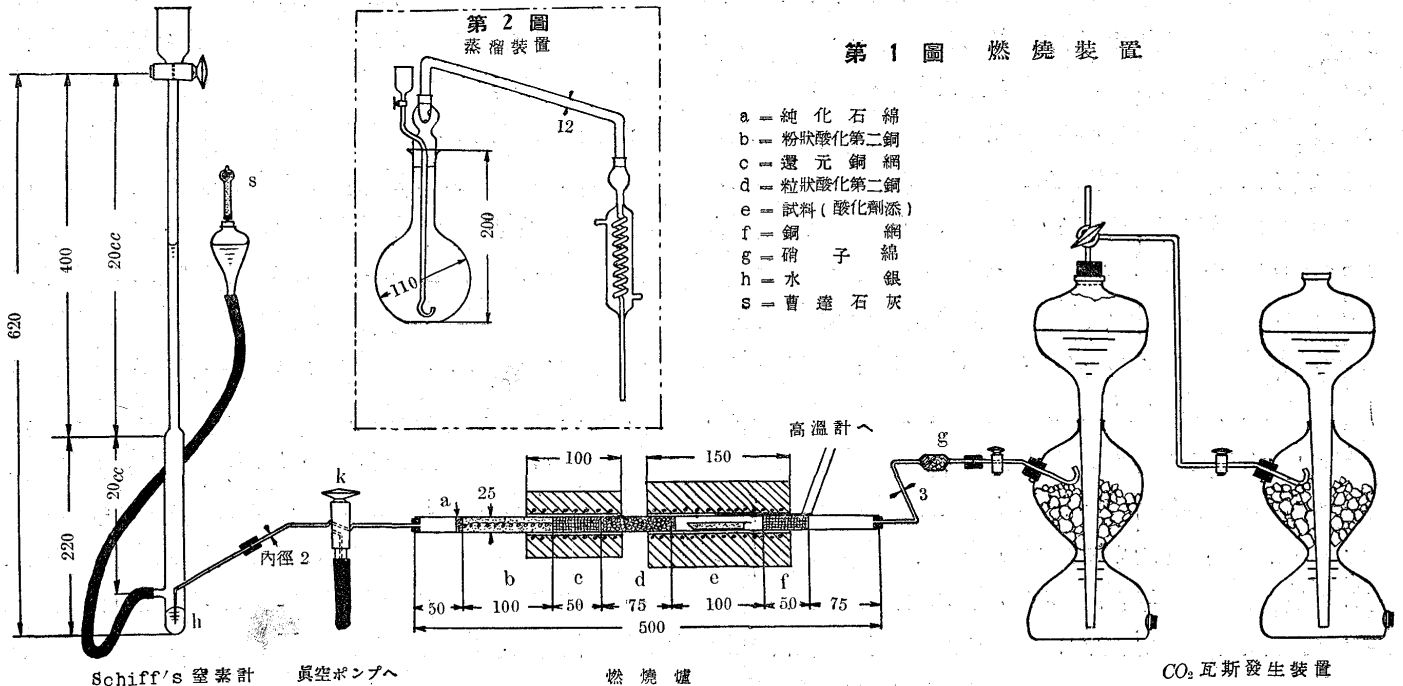
11) U. S. Bur. of Stand. Res. Paper. 346, 1931.

12) Proc. Inst. Met., Am. Inst. Min., Met. Eng. 1928, 544.

1) Adv. Copy. Am. Electrochem. Soc. Sept. 1932 (62~15)

2) Archiv. Eisenhüttenw. 5, 1931, 29.

3) Pregl: Die quantitativen organische Mikroanalyse 86~113.



約 20 分にて常溫より 1,200°C に上昇せしめ得るものである。燃焼管に續いて大型の三方コックを設け、窒素計又は列外に通じ得ると共に通過量を微細に調節し得る。燃焼管内の充填物は更新毎に炭酸瓦斯中で空焼した。1 回の充填で 10 餘回の定量に堪へる。

(c) 窒素計 Schiff 氏の標準型を幾分改良し、測定部の全容 40cc の内 20cc 迄は 0.05cc の目盛を設け、底部には少量の水銀を盛り、燃焼管よりの瓦斯は毛管を以て水銀中に開口し、逆流を防止する如くした。吸収液は 50% の KOH 溶液(これに 1% 水酸化バリウム液を 1% に相當する程度に加ふ)を用ひ、平均管の端部には曹達石灰管を附した。

2) 定量操作 磨碎せる試料は窒素含有量に應じ、次の如く燃焼小舟に秤取し、酸化劑と混じ更に上部を過剰に覆ふ如くして所定の位置に置き、装置を連結する。

窒素 %	>20	20~15	15~10	10~5	5~1
秤取量 mg	70~100	100~150	150~250	250~300	300~500

次に酸化銅部の電氣爐に電流を通ずると共に、三方コック K を外氣に通じ、真空唧筒を用ひ數回管内を炭酸瓦斯にて置換し、猶酸化銅部が低赤熱に達する迄少量の炭酸瓦斯を通じつゝ管内の置換を充分ならしめる。次に三方コックを窒素計に通じ、通過速度を毎秒 5~8 氣泡とせる時、窒素計内の上昇氣泡が所謂マイクロ氣泡(0.1~0.2mm 徑)を呈する時は發生器のコックを閉ぢて瓦斯の送入を止め、試料部の電氣爐に電流を通ずる。管内の瓦斯は加熱に従つて膨張し、少量宛窒素計に送られる。通常金屬窒化物は大略 850°C 附近より窒素の放出を開始する故、豫め 600°C

附近にて窒素計上端の微量の残留氣泡を除去し置く。試料の分解と共に窒素の放出旺盛となり、窒素計の上昇氣泡は著明の大ききとなる。發生終らば瓦斯發生器のコックを全開し所定の通過速度にて約 30 分間窒素計へ通ずれば管内は全く炭酸瓦斯にて置換され、窒素計の上昇氣泡は再びマイクロ氣泡に還元する。次で瓦斯の送入を止め、數分間放置せる後残留瓦斯量を測定する。瓦斯吸收用の KOH 溶液は測定毎に更新する。

3) 計算 窒素計の読みより空試験に依る残留氣泡(通常 0.1cc 以下)を控除し、(之を  $V_0$  とす)更に 50% KOH の蒸氣壓(17~19°C にて窒素計の読み 0.5% に相當する)を減じたるものを眞の所得窒素量  $V$  とする。即ち

$$V = 0.995V_0 \quad \text{at } 17\sim 19^\circ\text{C}$$

窒素含有量は  $N\% = 100 V/gS$

但し  $V = t^\circ\text{C}, P_{mm}$  に於ける所得窒素量 cc

$g = t^\circ\text{C}, P_{mm}$  に於ける窒素 1cc の重量 mg

$S = \text{試料重量 mg}$

窒素計内壁の溶液に依り濡らさるゝ爲めの補正は窒素計の内徑更に小なる時は著明量となるも、本装置ではこれを行はない。g の値は F. W. Küster<sup>1)</sup> に依つた。

定量試験結果 定量試験に用ひた試料は第 1 表に示す。同表中アンモニア瓦斯中にて窒化せるものは 550~600°C にて 4~6 時間、窒素瓦斯に依るものは 1,400°C にて 6 時間處理せるものである。但し 1 は 500°C にて 40 時間 14 は 1,050°C である。

1) Küster & Thiel; Logarithmische Refertafeln für Chemiker, Berlin, 1929, Taf. 7.

第 1 表

番號	品名	主成分%	處理瓦斯
1	ア-ムコ鐵	—	NH <sub>3</sub>
2	還元鐵	—	NH <sub>3</sub>
18	銑鐵	3.76 C, 2.93 Si, 0.29 Mn, 0.006 P, 0.005 S	NH <sub>3</sub>
3	Fe-Ti 合金	21.25 Ti, 1.83 Si, 2.13 Al, 0C	行はず
4	Fe-C-Ti 合金	20.23 Ti, 6.71 Si, 0.90 Mn, 1.62 Al, 2.52C	行はず
12	Fe-Ti 合金	3 と同じ	NH <sub>3</sub>
15	Fe-C-Ti 合金	15.63 Ti, 5.74 Si, 1.00 Mn, 3.86 Al, 5.92C	行はず
16	Cu-Al-Ti 合金	17.49 Ti, 22.50 Al, 57.43Cu	NH <sub>3</sub>
14	TiO <sub>2</sub>	1.63 SiO <sub>2</sub> , 0.17 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>
5	Fe-V 合金	39.22 V	NH <sub>3</sub>
24	Fe-V 合金	5 と同じ	N <sub>2</sub>
21	Al-V 合金	52.30 V, 0.08C	NH <sub>3</sub>
7	Fe-Cr 合金	66.56 Cr, 9.22C	NH <sub>3</sub>
28	Cr	—	N <sub>2</sub>
9	Al	—	NH <sub>3</sub>
17	Fe-W 合金	79.4 W, 17.8 Fe	NH <sub>3</sub>
27	Mn	—	N <sub>2</sub>
22	Zr	76.10 Zr, 7.77C	NH <sub>3</sub>
26	Zr	22 と同じ	N <sub>2</sub>
8	Fe-Si 合金	78.45Si	NH <sub>3</sub>

酸化劑は過酸化鉛或はクロム酸鉛を毎回 1.5~2.5g 使用する。1,000°C の場合の空試験結果は次の如くである。

酸化劑	使用量 g	残留瓦斯量 cc	窒素量 g
使用せず	—	0.02	0.0000251
過酸化鉛	1.5	0.05	0.0000627
クロム酸鉛 { 熔融 粉状	2.5	0.10	0.0001254
	2.0	0.80	0.0010634

空試験値は毎回殆ど一定し、變動は少い。燃焼管内の還元銅網が著しく酸化する時は空試験値が増大する故、直ちに充填物の更新を行ひ空試験値を 0.1cc 以下に留める如くした。著者は過酸化鉛及び熔融クロム酸鉛の 2 種を採用し、試料と混合せる上部は常に約 0.5g の酸化銅を以て覆ひ、熔融物の流動性を減退せしめ、溢出して管壁に膠着するを防ぐ如くした。

燃焼法及び蒸溜法の分析値%は第 2 表に示した。蒸溜法は Allen 法に據り、第 2 圖の如きパイロレックス製装置を用ひた。蒸溜法にては試料を稀鹽酸 (1:1) 又は弗化水素酸 (40%) 或は兩者の併用にて處理したが、Fe, Mn, Zr, Ti 等の窒化物以外は分解極めて困難である。同表にて知る如く Allen 法に依る結果は既述せる諸因子に依り特殊のものには適用し難い事が明らかである。

定量結果より考察するに Fe, Mn, Ti, Zr 等の窒化物は燃焼法、蒸溜法共に結果は略一致するが、Si, Al, Cr, V, W 及びその合金の窒化物は何れも蒸溜法では低値を與へる。酸處理にて分解残渣を留めるものは蒸溜法に附するのは無意味とも云へよう。

燃焼後、試料の酸化度を常に検するも Cr が長時間の加熱を要するの外、比較的酸化容易なるを知つた。若し試料が完全に酸化せられるならば、燃焼法に導入される誤差は主として

(1) 炭酸瓦斯の純度、(2) 酸化劑中残留瓦斯を生ずべき

第 2 表

番號	試料名	燃焼法			蒸溜法		定量回数
		CuO	PbO <sub>2</sub>	PbCrO <sub>4</sub>	HCl	HCl+HF	
1	ア-ムコ鐵	8.29	8.71	8.41	8.72	—	9
2	還元鐵	—	10.01	9.48	10.03	—	7
18	銑鐵	—	2.17	—	1.12	—	4
3	Fe-Ti <sup>1)</sup>	痕跡	—	—	—	—	1
4	Fe-C-Ti <sup>1)</sup>	—	0.17	—	—	—	1
12	Fe-Ti	12.81	13.07	12.95	—	—	4
15	Fe-Ti <sup>1)</sup>	—	0.05	—	—	—	1
16	Cu-Al-Ti	—	0.15	—	—	—	2
14	TiO <sub>2</sub>	—	18.63	—	—	18.66	4
5	Fe-V	—	1.89	1.74	—	—	3
24	Fe-V	—	3.36	—	0.01	0.16	4
21	Al-V	—	2.73	—	1.91	2.11	4
7	Fe-Cr	—	4.40	4.61	0.62	0.35	5
28	Cr	—	—	—	8.99	—	1
8	Fe-Si	—	—	0.13	—	0.03 <sup>2)</sup>	3
17	Fe-W	—	1.74	—	—	0.26	3
27	Mn	—	2.98	—	2.77	2.94	4
22	Zr	—	1.79	—	—	1.79	5
26	Zr	—	2.17	—	—	—	2

<sup>1)</sup> 窒化せざるもの <sup>2)</sup> HF のみ使用

不純物の有無、(3) 装置の氣密度、(4) 残留窒素量の多寡

等に關係する、炭酸瓦斯の純度は前記せる標準操作に於て毎回 0.02cc の残留瓦斯を示し、酸化劑より放出される残留瓦斯は PbO<sub>2</sub> にて 0.03cc, PbCrO<sub>4</sub> にて 0.08cc に過ぎない。著者の装置にては氣密の不完全に依る空氣混入の憂は全くない。標準狀況に於ける窒素 1cc は 0.00125 05g に相當する故測定される残留瓦斯量は少くとも 1cc 以上に達すべきだけの試料を採らねば不安である。著者は試料の窒素含有量に依り、少くも 4cc 以上通常 15~20cc の残留瓦斯を得らるゝ如く秤取する故、測定可能の最小窒素量 0.025cc は定量せる窒素量の 0.1~0.6% に相當する。本法は窒化チタンに就て約 120 回の定量試験を経た。且つ Ti<sup>+++</sup> よりの換算値と對比して満足すべき結果を得てゐる。<sup>1)</sup>

## 總 括

- (1) 金屬窒化物に用ひられる窒素定量の諸法を分類し、これが應用範圍の検討をなした。
  - (2) Pregl-Dumas 法を改良し、金屬に用ひ得べき装置を案出した。
  - (3) Fe, Si, Al, Mn, Ni, Cr, Ti, V, W, Zr 及び其の合金の窒化處理を經又は經ざるものに就て定量し、蒸溜法と結果とを比較した。
  - (4) Fe, Mn, Ti, Zr 等の窒化物に對しては蒸溜法と結果一致するも、他の金屬に對しては燃焼法の結果は著しく高い。
- 摺筆に際し、御指導を賜はれる工學博士倭國一先生並に梅津七藏博士に厚く感謝の意を捧ぐ。 (以上)

<sup>1)</sup> 梅津、鐵と鋼 20, 昭和 9 (1934) 241.