

フラスコを振盪しつつ弗化水素酸 (5%) 20cc を加えた後、直ちに硫酸第一鐵アンモン溶液 (30%) 5cc を加えてふりませ線まで稀釋し 2 分間以上経過してからフィルター S36 (660 μ) を用いて比色し豫め作成してある檢量線を使つて珪素量を決定する。

著者等が試作した光電光度計を用いたときには上述の操作では珪素量が 0.03~0.4% の試料に適し、珪素含有量が約 0.03% 以下の場合には次の操作に従うのが適當であつた。即ち上述の操作中硫酸 (1:6) 添加量を 7cc に變更し、また 1 分間煮沸して過剰の過酸化水素を分解してから水を加えて液量を約 40cc とし液温を約 50°C に保ちモリブデン酸アンモン溶液 (10%) 12cc を加え 4 分間放置し冷却後、弗化水素酸 (5%) 25cc を加えてふりませ直ちに硫酸第一鐵アンモン溶液 (30%) 5cc を加えてふりませ、10Jcc メスフラスコに洗い移して標線まで稀釋混和し、2 分間以上経過してからフィルター S66 を用いて比色し豫め作成してある檢量線を使つて珪素量を決定する。

これらの方法を現場分析室に於て實施したところ、硫酸、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、モリブデン酸アンモンは特に珪素を含まないもの (官封特級試薬がよい) を用いたときには再現性もよく所要時間は 13~17 分間でモリブデン青の青色は少くとも 1 時間は安定であつた。なお他の試薬は官封一級程度のものでよいが、使用する水は珪素を含まないものを選ぶ必要があつた。

以上の方法は従來の學振法の各方法よりも迅速であるため熔落試料、銑鐵並びに珪素鋼中の珪素迅速分析にも利用したい希望が多かつたので、さらに本法による高珪素定量法を検討した結果、珪素含有量が 0.4~5% の試料では次の操作に従うのがよいことを確めた。即ち本文の操作中試料秤取量を 0.1g に變更し、250cc メスフラスコを用いて稀釋した試料溶液からピペットを使つて 10cc (珪素含有量 0.4~2% の場合に適用、2~5% の場合は 5cc) を 100cc メスフラスコにとり、硫酸第二鐵アンモン溶液 (8.6g/100cc) 10cc (=20mg Fe) および硫酸 (1:6) 2.5cc (珪素含有量 2~5% のときは 3cc) を加え、水を加えて液量を約 50cc とし以下本文の操作に従う。なお、高珪素試料の場合は試料溶解時珪酸が析出しないように徐々に溶解する必要があり反應が烈しくなつたときは少し冷却すればよい。まい銑鐵等で 250cc メスフラスコを用いて稀釋したとき黒鉛等の残渣を認めるときには上澄液を使用するか、または必要量だけ濾過して用うればよかつた。

次に本法における各種共存元素の影響を調べた結果、

磷、砒素の共存はその量が多くとも何等支障を來さないが、本文の操作に従つたときにはクロム約 5%、バナヂウム約 5%、ニッケル約 20%、コバルト約 20% 以上共存の場合はこれら有色イオンの影響によつて高い結果を與えるので、本文の操作においてモリブデン酸アンモン溶液 (10%) の添加のみを省いて空試験を行いその値を差引いて珪素量を決定しなければならないことがわかつた。

以上の實驗の結果、鐵鋼中の 0.001~5% の珪素を約 15 分間で定量出来るようになったので、當所製鋼部、工作部、技術研究所、檢定課において目下實用中であるが規格法分析値とよく一致したよい成績を収めている。

(113) 鑄鐵中の室素定量法について

九州大學教授 工博 谷 村 熙
九州大學助教授 松 田 公 扶
九州大學大學院 ○松 藤 恭 介

I. 緒 言

鑄鐵中の室素定量法は未だ鋼の場合の如くには正確には出來ないので、其定量法を検討した。

定量法には眞空熔融法、燃焼法、蒸溜法あるが多く用いられる蒸溜法について實驗をした。

さて蒸溜法では鑄鐵中に Ti, V, Cr, Al, Si 等が存在する場合之等の室化物は酸に不溶性であり、この残渣の處理が厄介である。この處理法には種々の提案があるが、その中で $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 法、 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 法、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HKSO}_4$ 法につき検討した。

II. 實 験

先づ有佐銑、八幡鑄型銑、大暮木炭銑、矢作電氣銑の各試料を旋盤で削り實驗に供した。分析結果及空實驗値を示せば次の如くである。

III. 考 察

第一表により不溶解性室化物の分析値を各處理法について比較すれば、學振法による $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 法は他二法に比して低値を示している。之は HClO_4 の酸化力が大きい爲であるとされている。勿論残渣を分解するに必要な時間は試料の種類や量によつて異なるが、學振法の如く一時間も白煙を發生する様な操作の下で室素が或程度酸化する事が考へられる。

$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ 法及 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KHSO}_4$ 法は何れも前方法に比して良好な結果を示している。特に $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-$

第一表 分析結果

分析法 試料	H ₂ SO ₄ -HClO ₄ 法			H ₂ SO ₄ -CuSO ₄ -K ₂ SO ₄ 法			H ₂ SO ₄ -KHSO ₄ 法		
	S _N %	I _N %	T _N %	S _N %	I _N %	T _N %	S _N %	I _N %	T _N %
大 暮 銑	0.0031	0.0008	0.0039	0.0031	0.0016	0.0047	0.0028	0.0024	0.0052
	0.0027	0.0004	0.0031	0.0031	0.0014	0.0045	0.0028	0.0023	0.0051
八 幡 鑄 型 銑	0.0030	0.0016	0.0046	0.0026	0.0025	0.0051	0.0020	0.0045	0.0065
	0.0025	0.0009	0.0034	0.0026	0.0024	0.0050	0.0022	0.0038	0.0060
有 佐 銑	0.0028	0.0016	0.0044	0.0020	0.0064	0.0083	0.0023	0.0070	0.0093
	0.0021	0.0017	0.0038	0.0020	0.0059	0.0079	0.0020	0.0065	0.0085
矢 作 電 氣 銑	0.0017	0.0012	0.0029	0.0014	0.0026	0.0040	0.0021	0.0032	0.0058
	0.0015	0.0015	0.0030	0.0015	0.0023	0.0038	0.0018	0.0028	0.0046

(註) 上表にて S_N, I_N, T_N, は夫々 Soluble, Insoluble Nitrogen, Total Nitrogen なる事を示す。

第二表 空 實 験 値

分析法	H ₂ SO ₄ -HClO ₄ 法	H ₂ SO ₄ -CuSO ₄ -K ₂ SO ₄ 法	H ₂ SO ₄ -KHSO ₄ 法	學振法による制限値
S _{Ng}	0.00003	0.00004	0.00003	0.00004
I _{Ng}	0.00006	0.00005	0.00007	0.00008

KHSO₄ 法により試料大暮銑を用いて残渣の處理時間と不溶性窒化物溶の値との關係を實驗したところ、硫酸白煙發生後 10 分, 20 分, 40 分加熱を続け夫々 0.0010 N%, 0.0023N%, 0.0023N% なる値を示し硫酸白煙發生時間約 20 分間にて完全に残渣を分解し終る事を確かめた。

試料を鹽酸にて溶解するとき、溶解時間長ければ不溶性窒化物が漸次溶解して來る様な事が考へられるので大暮銑について試料が完全に分解した後、10, 20, 40 分間加熱を行つて見たが夫々 0.0025N%, 0.0028N%, 0.0027N% の値が得られ試料分解度更に相當時間加熱を續けても、定量値に大して變化がない事が判つた。

鑄鐵中の窒素量は極めて少いのでその定量に當つては蒸溜水、試薬、雰囲気の影響少くし空實驗値を一定且低い値に保つには細心の注意を要する。又試薬には最純品を使用した。尙濾過の場合に濾紙を用いるときは、その分解操作が難かしいので石綿を用いて好結果を得た。かくして空實驗値は第二表に示す如く何れの處理法にても學振法による制限値以下であつた。

IV. 結 論

本實驗の結果を要約すれば

- 1) H₂SO₄-HClO₄ 法は一般に低値を與へる。
- 2) 普通鑄鐵にては H₂SO₄-KHSO₄ 法によつて良好な結果を得る。即ち残渣の處理時間短く且分析値に再現性がある。
- 3) 溶解窒素の値は試料分解後、相當時間加熱を續け

ても大差無い。

4) 之に用うる試薬は空實驗値が一定且低い値に保つ様なものを選びねばならない。

(114) 鑄鐵中の酸化物定量法について

九州大學教授 工博 谷 村 熙
 " 助教授 松 田 公 扶
 " 助手 ○谷 口 希 一

I. 緒 論

最近鑄鐵の黒鉛化現象に對してその中に含有される酸素が影響する事が種々論議され來れるも未だ確然たる結論は出ていない。これは鑄鐵中の酸素定量法が確立せられていない點に歸因する。著者等はこの問題を解決するために沃素水溶液を用いて種々の鑄鐵中の酸化物を定量し、その値を溫硝酸法及 Hertz 法による値と比較検討したるに個々の酸素を定量するためには沃素水溶液法は比較的良法なる事を見出した。然し尙 FeO の定量値及空實驗値の高い事等若干の問題を残している事が判つたので今回之等の點を検討してその改良法を見出すと共に最近英國に於て發達せる Al-還元法による定量値と比較検討した。

II. 沃素水溶液法に對する検討

鑄鐵中に介在する酸化物を化學的手段によつて正確に分離定量することは仲々難かしい問題である。鑄鐵中に存在する酸化物としては FeO, SiO₂, MnO 及 Al₂O₃ 等が主成分であるが之等は互に結合して珪酸鹽等を形成したり、硫化物等と結合することも考へられる。沃素水溶液法による残渣定量法に於て之等酸化物が果して完全に抽出定量出來ているか否かを検討するために、鑄鐵中に存在可能と考られる酸化物の中 FeO, SiO₂, MnO, Al₂O₃, FeO-SiO₂ 系化合物 (Fayalite) 及 FeO-SiO₂-