

# 鐵と鋼

第七年 第拾壹號

大正十年十一月二十五日發行

鐵鑛並に鐵、鋼中に於ける砒素に就て

## 緒言

砒素は鑛物中廣く分布せられ、殆んど凡ての硫化鑛中に其少量を見出さざる事なし。而して坊間知らるゝ重なる鑛石を擧ぐれば次の如し。

自然砒 (As) 毒砂 (FeAsS) 鷄冠石 (AsS)

雄黃 (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) 紅砒ニッケル鑛 (NiAs)

是等の鑛石中毒砂は比較的多く他の鑛石を伴ふものにしてニッケル或はコバルト鑛石、又は閃亞鉛鑛、方鉛鑛、黃鐵鑛

及び黃銅鑛等と共存する事あり、斯の如く砒鑛は種々の鑛石と共に存在する事あるが故に鐵鑛中に砒素鑛の入り來るは明かにして從つて砒素の鐵或は鋼中に含有せらるゝは免れざる可し、然し乍ら砒素の化合物は一般に揮發性に富めるが故に鐵鑛焙燒の際に該元素の大部分は揮發し去らる可き等なり、砒素の還元せらるゝや砒化水素 (AsH<sub>3</sub>) となりて甚だ揮發し易き不安定の化合物となれども其の酸化せらるゝや無水砒酸無水亞砒酸となりて割合に安定なる化合物となる、其の尙殘

田澤敏次郎

存せるは此等酸化生成物より由來せしものなるべし。

若し鐵或は鋼中に約〇・〇八%以上の砒素の存在する時は是等の鐵或は鋼の性質を惡變し著しく脆弱性を増加する事を以て是が存在の有無其の含量の多少は鐵或は鋼の製造精鍊に於て其の調査缺く可からざる問題なり。

該研究分析は此の意味に於て施行せられたるものなり、殊に該元素は生理上甚だ有毒性強きを以て生理化學の方に於ては一層重大視せらる。

故に該元素の有無に關する檢定は常に重要な意味を有するものにして坊間純粹なる名目の下に販賣せらるゝ酸或はグルコース、酒石酸又は酵母の如き直接間接に食料品として使用せらるゝ物の製法に使用せんとする酸は絶対に嚴密なる檢定の必要を認む。而して黃鐵鑛より製せられたる硫酸は特に精製せらるゝに非ずんば通常〇・一%より〇・二%の亞砒酸 (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を含有し、稀には一・〇%尙以上含有する事ありと云ふ。尙ヒーネル (Hehner) 氏極言して曰く普通の黃鐵鑛より作

られたる硫酸は平均〇・二%の亞砒酸を含有す故に斯かる酸は精製の後非ざれば食品品の製造或は前述の如き他の目的に使用の許可を與ふ可きものに非ざると即ち十瓦の酸中に〇・〇五厘の亞砒酸の存在することあらば不可なりと云ふ、然して稀に精製の後に残存せる砒素の量前述の限量以下にある場合にあれども黄鐵礦より製せる酸なれば此限量以上にある事普通なり。

然し乍ら接觸材料として第二酸化鐵を使用せずして白金を使用したる接觸法によりて作られたる酸は砒素より全く純粹なり。

次に普通行はるゝ該元素の分析方法を擧げ鐵礦及び鐵、鋼に就て當研究室にて得たる結果よりして是等方法に就き詳論せんとするものなり。

#### 分析法の種類

現今行はるゝ砒素分析の方法としては定性法及定量法を通じて次の四通に區分する事を得べし。

- 一、砒素檢出法
- 二、重量分析法
- 三、容量分析法
- 四、特種分析法

#### 一、砒素檢出法

砒素の檢出法として普通知らるゝものは次の四方法なり。

A、マールシ・ベルツェリウス氏檢出法 (Marsh-Berzelius

(Test)

B、ラインシュエ氏試驗法 (Reinsch's Test)

C、グートツァイト氏檢出法 (Gutzzeit's Test)

D、ペツテンドルフ氏檢出法 (Petendorf's Test)

之等の四通の檢出法を見るに夫々皆特色を有し試料の種類によりて最も適當なる方法を選択するを要す。

以下是等檢出法に就き其の原理及び處理法に關し大體を記述し併せて其の結果の信用程度に就きて少しく述べんとす。

A、マールシ、ベルツェリウス氏檢出法

本法は西歴一八二七年に始めてマールシ氏によりて提出せられ其の後ベルツェリウス氏によりて改良せられたるものなり。其の装置の比較的簡便に其結果に於ても可成り鋭敏にして少量の所迄正確に試験せらるゝを以て現今にても尙優秀なる方法として能く採用せらる。即ち本法によれば砒素含量〇・〇〇一厘迄檢出し得べし、其の重要な點は水素と砒化水素との混合物が熱せられて發生する瓦斯が冷却せられたる磁製板に接觸する時に其の板上に黒點を與ふると云ふ事にあり。

ベルツェリウス氏は此の方法を次の如く改良せり、即ち單に水素と砒化水素との混合物を熱する代りに砒化水素瓦斯を其の瓦斯の通路に於て熱せり。

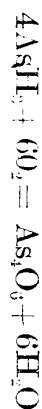
然る時は砒化水素瓦斯は分解し砒素と水となり其の砒素は鏡(ミラー)(金屬砒素の遊離して鏡の如くなりしもの)の形に於て分離せらる。

而して其の砒素鏡發生の反應は次の如く説明せらる。

1、砒素化合物は溶液の形に於て發生機の水素と會へば次の反應を起して砒化水素を形成す。



2、此の砒化水素は空氣の供給充分なる處にて燃焼せらるれば酸化せられ再び亞砒酸となり一方に水を生ず。



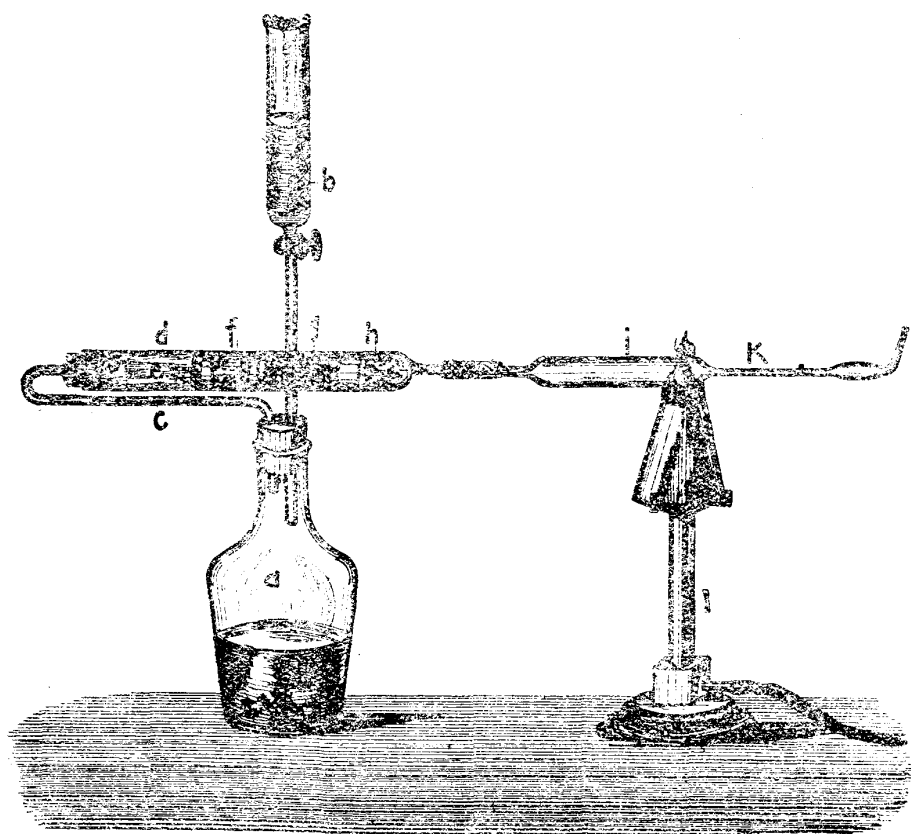
3、然るに空氣の供給を制限して此の砒化水素瓦斯を熱すれば即ち酸化不十分にして熱する時は其處に光輝ある黑色無定形の金屬砒素を遊離し同時に水を生ずるなり。



此の最後の反應は砒化水素瓦斯は硝子管を通過する時其の硝子管をブンゼン燈にて熱する事により容易に起り、熱せられたる部分より少し離れたる冷却せる個處に砒素鏡の生成するを見る。

處理法。装置は極めて簡單にして豫め試料液及び純亞鉛をフラスコに入レ（下圖參照）次に安全漏斗より砒素を含む硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）或は鹽酸（ $\text{HCl}$ ）を相當量注加すれば亞鉛は忽ち酸に働きて水素を發生し其の水素の爲めに試料中の砒素は還元せられ砒化水素となりて水素と共にフラスコの上端に連續せる硝子管を通過して逸出す、而して瓦斯の發生と共に反應熱の爲めに水蒸氣も生成し、同時に逸出するを以て此の水をば兼て備へたる鹽化カルシウム管を通過せしめ除去する

なり。尙此の乾燥管の内には醋酸鉛の溶液にて濕せる硝子綿を填充し、硫化水素の發生することあらば除去するに備へたり。斯様にしてi管を熱すれば容易にkの部に砒素鏡の生成を見る可し。



B、ラインシ氏檢出法

此方法は次の原理に基くものにして其の結果たるや鋭敏を

期する能はず。即ち清淨なる銅片を亞砒酸の鹽酸溶液に浸漬する時に銅の表面は砒化銅 ( $As_2O_3$ ) の灰白の層を以て覆はると云ふ事があり。其の附着物は砒素の含有量多き時には冷溶液に於ても容易に出來得るも其の溶液は稀薄なる時には暖めざれば出でず、又砒酸として存在する時は温かき状態の時に於てのみ此の反應を與ふるなり。

アンチモンも同様の外觀を呈する堆積物を形成するを以て其處に得られたる堆積物は砒素に對して特に検査せられざる可からず。故に該方法は  $As$  は砒素として存する時或は亞硫酸鹽の存在し居る時には信じ得られざるを以て一般に採用せられず。然し特種の試料に對しては好都合なる場合あり。アーン (Allen) 氏の說に従へばビール中の砒素を検出する時に他の方法よりも好都合なりと云ふ。

#### C、グートツアイト氏檢出法

此の方法の原理とする處は次の反應に基くものなり。即ち還元によりて生成せられたる砒化水素は硝酸銀或は第二鹽化水銀に働きて一方には砒化銀或は第二鹽化水銀と砒素の添加化合物 ( $As(HgCl)_2$ ) の生成に基づく。



而して實際に試験する方法は兼て硝酸銀或は昇汞の水溶液を以て潤したる濾紙を乾燥し置き、之れに砒化水素を含める瓦斯を當つるなり。然る時は砒化水素の爲に硝酸銀は砒化銀

を作る爲め黄色となる。又第二鹽化水銀の方も同様に黄色の  $As(HgCl)_2$  なる化合物を形成す。

此の方法は一般に極く容易に實行するを得、即ち試験管を取りて之に砒素を含有せざる粒狀亞鉛を入れ次に試験せらる可き物質 (但し試料は酸に非ざるを要す) を加へ尙之れに少量の稀硫酸を添加す。然る時は試験管内にて硝酸亞鉛と發生機水素とを生ずるを以て此の水素の爲めに忽ち還元せられて砒化水素 ( $AsH_3$ ) となりて逸出す、依て直ちに試験口を脱脂綿を以て栓をなし其上に兼て作り置きたる硝酸銀紙或は鹽化水銀紙を置くときは (若し試料中に砒素の存在する時) 上記の反應は容易に起りて該紙片は黄色に化す。若し硫酸の代りに鹽酸を使用する時は發生機の水素發生の際に鹽化水素瓦斯をも伴ひ之が爲に紙片に鹽化銀を生成し此の鹽化銀は空氣中の酸素の爲に酸化せられ暗紫色の Silver oxy Chloride を生成する事あり、斯かる際は往々其の試験を不確實に終らしむる事あるを以て注意せざる可からず。又該方法は試験管内に砒化水素或は磷化水素及びアンチモン化水素の存在すれば其の反應は防がるるなり。

然し普通販賣せらる酸或は他の物質の試験に續々適用せらる。

#### D、ベツテンドルフ氏試験法

此の方法は第一鹽化錫を以て還元するものにして即ち濃鹽酸の 1 cc に試験せらる可き溶液の二三滴を加へ次に濃鹽酸の

當量に溶解せる第一鹽化錫の溶液〇・五ccを加ふるなり。

若しも試料に砒素の存在することあらば溶液は速かに褐色に變ずべし。而して金屬砒素の黒き沈澱は次第次第に分離し來るなり、然るに此の變化は溶液に微温を與ふる時は一層速かなり。但し該反應は亞砒酸の水溶液にては起らずして鹽化砒素( $AsCl_3$ )とのみ起る。又此の場合は前の試験と異なりて燐化水素或はアンチモン化水素は生成するも是等化合物は第一鹽化錫によりて還元せられざるを以て該反應には妨げなし。メッセル (Messel) 氏の說に従へば該方法によりて容易に1ccの硫酸中に於ける亞砒酸の〇・〇一毫を検出し得ると云ふ (J. soc. Chim. Ind. 1901. 20. 192) 尙他に一二の方法あれども餘り好ましさものあらず。例へば試料に沃度加里を加へて沃化砒素の黄色沈澱を作る方法 (Seybel & Wikander; Chem. Zeit. 1920. 26. 50) もあれども之は遊離狀の鹽素、第二鹽化鐵亞硝酸及び鉛等あれば妨げられて不可なり。

## 二、砒素の重量分析法

砒素の重量分析法としては次の數種あり。大抵は砒素の硫化物或は砒酸鹽として沈澱せしむる方法なり。

- 1、三硫化砒素 ( $As_2S_3$ ) として定量する方法
- 2、五硫化砒素 ( $As_2S_5$ ) として定量する方法
- 3、焦性砒酸マグネシウム ( $MgAsO_4$ ) として定量する方法
- 4、砒酸銀 ( $Ag_3AsO_4$ ) として定量する方法
- 5、五酸化砒素として定量する方法

### 1、三硫化砒素としての定量法

砒素は亞砒酸の可成濃き鹽酸酸性溶液に於て硫化水素を常温以下にて通ずる事により容易に三硫化砒素として分離せらる。若し試料は砒酸或は砒酸鹽なる時には鹽酸と共に蒸溜して三硫化砒素とし鹽酸溶液にて硫化水素を通ずべし。然らざれば三硫化砒素の沈澱を完全に得る事能はず。而して蒸溜液 ( $AsCl_3 + HCl$ ) をば酸化を防ぐ爲め空氣を含まざる蒸溜水中に凝結せしむべし。斯様にして得られたる硫化物の沈澱に若し硫黃の交り來る時は温きアルコールを以て抽出し其れを濾過し次に冷却したる後濾紙上の沈澱をば攝氏一〇〇度に乾燥すべし。而して水にて洗滌し再び沈澱と濾紙とを攝氏一〇五度にて乾燥し重量は一定になる迄乾燥を繰り返すべし。然る時は三硫化砒素の重量知らる、從て因數を乗じて砒素の量を知り得るなり。



予は該定量法の鋭敏度を檢せんが爲め次の實驗を行ひたり即ち濃度の異なる亞砒酸溶液五種を作り之を順次に稀薄して硫化水素を通じ其の硫化物生成の有様を觀たり其の結果は次の如し。

第一溶液、純無水亞砒酸〇・五瓦を二五〇ccの蒸溜水に溶解せり。

- 一 cc に於ける亞砒酸の含量……〇・〇〇二瓦
- 一 cc に於ける砒素としての含量……〇・〇〇一五二五瓦

第二溶液、純無水亞砷酸〇・一瓦を二五〇ccの蒸溜水に溶解せり。

一ccに於ける亞砷酸の含量……〇・〇〇〇四瓦

一ccに於ける砷素としての含量……〇・〇〇〇三瓦

第三溶液は第一溶液一〇ccを取り一〇〇ccに蒸溜水を以て

稀薄したるもの

一ccに於ける亞砷酸の含量……〇・〇〇〇二瓦

一ccに於ける砷素としての含量……〇・〇〇〇一五五瓦

第四溶液、純亞砷酸〇・〇一瓦を二五〇ccの蒸溜水に溶解

せるもの

一ccに於ける亞砷酸の含量……〇・〇〇〇四瓦

一ccに於ける砷素としての含量……〇・〇〇〇三三三瓦

瓦

第五溶液、第四溶液一〇ccを取り之れを一〇〇ccに蒸溜水

を以て稀釋せるもの

一ccに於ける亞砷酸の含量……〇・〇〇〇四瓦

一ccに於ける砷素としての含量……〇・〇〇〇三三瓦

第一表 (定性分析結果)

試料の種類 及容量	亞砷酸 の含量	砷素とし ての含量	硫化水素を 通ぜし時間	沈澱生成 の状態
A. 第一溶液一〇cc	〇・〇〇二	〇・〇一五一	二分	明に黄色沈澱生成
B. 第二溶液一〇	〇・〇〇四	〇・〇〇三〇	二	同
C. 第三溶液一五	〇・〇〇三	〇・〇〇二三	二	同
D. 第三溶液一〇	〇・〇〇二	〇・〇〇一五	二	同
E. 第四溶液一〇	〇・〇〇〇四	〇・〇〇〇三	五	漸く黄色沈澱生成

F. 第四溶液 五	〇・〇〇〇二	〇・〇〇〇一五	五	同
G. 第四溶液・五	〇・〇〇〇一	〇・〇〇〇〇七	五	同
H. 第四溶液 二	〇・〇〇〇〇八	〇・〇〇〇〇六	二〇	黄白色の混濁を生じ硫黄遊離す
I. 第五溶液二〇	〇・〇〇〇〇八	〇・〇〇〇〇六	二〇	同
J. 第四溶液・五	〇・〇〇〇〇六	〇・〇〇〇〇四	二〇	同
K. 第四溶液 一	〇・〇〇〇〇四	〇・〇〇〇〇三	二〇	同
L. 第五溶液一〇	〇・〇〇〇〇四	〇・〇〇〇〇三	二〇	反應なし

第二表 (定量分析結果)

試料の種類及容量	亞砷酸の含量(計算値)	實驗により得たる三硫化砷の重量	三硫化砷の砷素換算値	誤差
(a) 第一溶液五〇cc	0.1	0.0757	0.047	+0.011
(b) 同	同	同	0.047	+0.010
(c) 同	0.03	0.0103	0.033	+0.003
(d) 同	同	同	0.033	+0.001
(e) 同	0.03	0.0151	0.013	+0.001
(f) 同	同	同	0.013	+0.001
(g) 同	0.01	0.0075	0.004	+0.001
(h) 同	同	同	0.004	+0.001
(i) 第三溶液五〇	0.01	0.0075	0.012	+0.000
(j) 同	同	同	0.012	+0.001
(k) 同	0.00	0.0030	0.003	+0.000
(l) 同	同	同	0.003	+0.000
(m) 同	0.03	0.015	0.003	+0.000
(n) 同	同	同	0.003	+0.000
(o) 同	0.001	0.0005	0.000	+0.000
(p) 同	同	同	0.000	+0.000

上の第一表は該方法に依る定性試験を示したるものにして其の結果を觀るに亞砷酸含量比較的多きA. B. C. D.にては容易に而かも明かに黄色の三硫化砷の生成を觀るも之より其の含量減ずるに従ひて沈澱の現れ方鈍くなり硫化水素を通ずる

時間もより長きを要す。

而して其の含量 $0.0001$ 以下にありては相當長き時間硫化水素瓦斯を通ずるも單に黃白色の混濁を生ずるのみに過ぎず。

此の白色を呈するは硫化水素の還元せられて遊離硫黃の析出するに依る。

即ち黃白色の混濁を生ずる範圍は $0.008\% - 0.04\%$ にして $0.004\%$ 以下にありては其の反應を認むる事能はず又第一表最後のLの反應の現はれざるは其の全含量に於てKと相等しきもLの方の溶液は全體として多く即ち全溶液の濃さはKより遙かに薄きためなり。

以上の實驗は鹽酸性溶液(約 $0.5$ 規定)にて室溫(攝氏 $20$ 度— $25$ 度)に於て實行せり。

又第二表は本法に依る定量分析の結果を示したるものにして同一試料に就き二回宛行へり。而して(a)より(h)迄は六規定鹽酸溶液にて、其の残りは、三規定鹽酸溶液にて硫化水素を通じ沈澱を生成せしめたり。其通じたる時間は大抵二三分間にして溶液の飽和する程度に止め室溫(攝氏 $23 - 25$ 度)に於て施行せり。該結果を觀るに砒素の含量相當高きものは或は高く或は低き結果を生じ理論數に遠ざかる事大なり、又遙かに低きものも此弊ありて或一定範圍にあるものは(本實驗に依れば亞砒酸として $0.002$ より $0.0025$ 位が適當なり)良好なる結果を與ふるものゝ如し。又溶媒たる酸の濃

度も亦沈澱生成に深き關係を有し、適當なる濃度を保つ事必要にして濃きに過ぐべからず、又薄きに失すべからず。本結果より察するに三規定鹽酸溶液は最も適當ならんと信ず。要するに該方法は概して結果不正確にして良好なるものに非ざるべし。

## 2、五硫化砒素として定量する法

本法を行ふには砒素の凡てが砒酸の状態にて存在せざる可からず、即ち亞砒酸の状態にあらば豫め酸化して砒酸となし之れに濃鹽酸を少し宛添加して反應熱を起さざる様にするか尙良法は其の溶液を入れたるフラスコを氷と水にて冷却しつつ鹽酸を添加することとなり、而して尠くとも一部の水に對して二部の濃鹽酸は存在する様にすべし。

斯くして得たる溶液に硫化水素の迅速なる氣流を通ずる時を以て飽和せしめたる後はフラスコに栓をなし二時間許り放置し然る後グーチの埧端を以て濾過すべし。

或は始めより還元を防ぐ爲めに砒酸溶液に濃鹽酸と共に鹽素酸加里を入れ然る後冷却しつつ、硫化水素の氣流を相當長き間通ずる法もあり。

斯様にして生成したる五硫化砒素は先づ濃鹽酸を以て洗滌し次に硫化水素水にて洗ひ其より水を以て(或學者は沸騰水を使用せり)洗滌し最後に熱せられたる純アルコールを以て洗滌し之を攝氏 $105$ 度にて乾燥したる後五硫化砒素として

秤量するなり勿論乾燥は重量一定になる迄繰返すと必要なり

### 注意事項

本法に於て若し不純物として錫は存在すれば第二鹽化錫となり、此の第二鹽化錫は濃鹽酸に殆んど不溶解なるを以て五硫化砒素と共に生成すべし、故に第二鹽化錫の存在することあらば豫め除去せざる可からず、又本法に於て溶液を冷却せざるか或は鹽酸添加の際に餘り急激に加へて反應熱を起さしむる時は其の熱の爲に一部分の五鹽化砒素は三鹽化砒素と鹽素とに分解すべし、斯様なる溶液に硫化水素を通ずれば五硫化砒素と三硫化砒素の混合物を得る事となるを以て豫め亞砒酸イオンの生成せざる様に冷却して分解を防がざる可らず。

本法は可成古き方法にして一八八六年に佛蘭西の化學者 Ze, Roy W, M, Cay (Chemical News, 1886, 54, 287) によりて公にされたるものなるが其の比較的複雑なる手数を要し且つ結果も亦餘り好ましからざるを以て予は本法に就ては試みざるなり。

### 3、焦性砒酸マグネシウムとしての定量法

本法に於ては砒素の凡ては砒酸鹽として存在し而して其溶液の溶質と溶媒との割合は○・一瓦の砒素に對して一〇〇ccを超過せざる様にすべし、斯様なる溶液を絶へず攪拌しつゝ、五ccの濃鹽酸を滴加し、之れにフェノールフタレインの一滴を入れて指示薬としアンモニヤ水にてアルカリ性となし大體○・一瓦の砒素に對して七一〇ccのマグネシウム合劑(此

試薬の製法は後に記すべし)を加ふべし即ち一〇%のアンモニヤ溶液を作り之れをビュレットより滴下し中和したる時の容積の其 $\frac{1}{3}$ よりも少し過量に加へアルカリ性となし置きマグネシヤ合劑を加ふるなり、然る時は砒酸鹽は砒酸アンモニウム、マグネシウムとなりて沈澱す、斯くして其の沈澱の生成を完結する爲め十二時間放置し其れよりグーチの坩堝を以て濾過すべし、次に沈澱をば二・五%のアンモニヤ水にて鹽化物の消失する迄洗滌す可し、而して沈澱は吸引唧筒によりて出來得る丈能く放水し之れを暫らく攝氏一〇〇度に於て乾燥し、次に電氣爐にて攝氏四〇〇乃至五〇〇度にてアンモニヤの發生の止まる迄熱す可し。次に爐の温度を除々に高くして攝氏八〇〇―九〇〇度に至らしめ約十分間保持すべし次に爐より出し乾燥器中にて冷却し焦性砒酸マグネシウムとして秤量し定量するなり。若し此の際電氣爐の利用出來ざる時は其の沈澱含有の坩堝を空氣浴の中にて熱すべし、其の空氣浴にはグーチの坩堝を同様の形態を有するものを用ゐる此の中にグーチの坩堝を入れ外側の坩堝の底と二三耗の距離に置かるゝ様にす、而して該沈澱の表面には硝酸アンモニウムの薄き層を置き初めは除々と熱し段々と温度を高め最後には外側の坩堝は輝ける赤熱の状態に達する迄熱すべし、次に沈澱をば暫時冷却したる後乾燥器の中に入れて常溫迄冷却すべし而して前述の如く焦性砒酸マグネシウムとして秤量するなり。

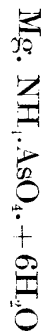


斯くする時砒素の量は次の因數を乗ずれば容易に得らるゝなり。  

$$\text{mg. As}_2\text{O}_3 \times 0.4827 = \text{As}$$

注意事項

マグネシヤ合劑によりて得られたる沈澱は次の組成を有す。



而して此の六分子の水の中五・五分子の水は該沈澱を攝氏一〇二度に熱せば消失するも後の〇・五分子の水は中々發散せず。

然らば  $(\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}) : \text{As} = \text{P} : \text{X}$  なる比例式により此の〇・五分子の水を有する儘にて秤量し含有砒素を定量し得れども實際には此のPなる〇・五分子の水を有せる沈澱は中々一定の重量を與へず故に此の方法にては不可なり、而して之より尙溫度を高め攝氏一一〇—一五〇度にて乾燥せば殆んど結晶水を消失するも此の溫度より極僅かに高温になれば最早該沈澱は分解を起して一部分は焦性砒酸マグネシウムになるを以て此の形に於て全體の結晶水を取る事困難なり、それ故全部を焦性砒酸鹽の形に變ずる必要あり。

マグネシヤ合劑の製法

五五瓦結晶性鹽化マグネシウムと七〇瓦の鹽化アンモニウムと六五〇ccの蒸溜水に溶解しそれに濃アンモニヤ水(比重〇・九六)を加へて全體を一立となすべし。

實驗。次に本法を適用し純砒酸に就て分析したる結果を舉

げん、試料溶液は初め砒酸を二・四瓦取りて之を一立の蒸溜水に溶解し之を順次に稀釋して用ひたり即ち

第一液 || 砒酸二・四瓦を一立の水に溶解したるもの、砒素としては一・二八瓦を含有し其の一ccは〇・〇〇一二八瓦砒素を含有することとなる。

第二液 || 第一液を一〇倍に稀釋したるものにて一ccに於ける含量は砒素として〇・〇〇〇一二八瓦なり。

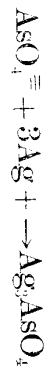
試料液の容量	理論上の砒素量			實驗により得たる砒素含量			平均値	理論數値に對する百分率
	第一	第二	第三	第一	第二	第三		
第一溶液一〇〇cc	〇・二八瓦	〇・一三瓦	〇・一三瓦	〇・二八瓦	〇・一〇六瓦	〇・一〇六瓦	〇・一三瓦	九六・四%
同 五〇	〇・一四瓦	〇・〇六一瓦	〇・〇六一瓦	〇・一四瓦	〇・〇五三瓦	〇・〇五三瓦	〇・〇六一瓦	八九・一%
第二溶液一〇〇	〇・〇一六瓦	〇・〇〇九三瓦	〇・〇〇九三瓦	〇・〇一六瓦	〇・〇〇六六瓦	〇・〇〇六六瓦	〇・〇〇九三瓦	九〇・〇%
同 五〇	〇・〇〇八瓦	〇・〇〇四六瓦	〇・〇〇四六瓦	〇・〇〇八瓦	〇・〇〇三三瓦	〇・〇〇三三瓦	〇・〇〇四六瓦	八六・〇%

本實驗には電氣爐の設備なかりし爲め普通のブンゼンにて石炭瓦斯を用ひて焦性砒酸マグネシウムに焙焼せり右表の結果を見るに砒素の含量減ずるに従ひて理論上の數値より遠かる、即ち不正確となるなり以上の實驗にては未だ實驗數値なくして大膽に斷定すること能はざるも尠なくとも試料溶液に於ける砒素の含量〇・一瓦以下にありては一〇%以上の誤差を生ずべし、勿論焙焼に際しては石炭瓦斯の焰を坩堝の内容物(砒酸アンモニウム、マグネシウム)には成る可く觸れしめざる様充分注意し硝酸アンモニウムの上層を作りて焙焼したるなり、然れども斯かる誤差を生ぜしは硝酸アンモニウムの揮發したる後坩堝の内容物は還元せられ砒素の逸散したるに

よるなる可し、故に本法は相當含量の多き試料に適用するは穩當ならん。

#### 4、砒酸銀としての定量法

鹽化物を含まざる砒酸溶液にアンモニヤ水と共に硝酸銀の溶液を加ふる時丁度アンモニヤ水にて中和せられたる點に於て次の反應式に従ひコロイドの如き褐色の砒酸銀の沈澱生成するなり。



而して該沈澱の完全沈降を期する爲め之を温むるなり。斯くして得たる沈澱をば初め傾斜法によりて分ち次に濾過し濾紙上の沈澱をば重量一定になる迄攝氏一〇〇度にて乾燥すべし、然る時は砒酸銀を得べく之れより次の因數を乗じて砒素の含量を知り得るなり。



#### 注意事項

本法に於ては少量の鹽化物存在しても不可なり、故に若し鹽化物存在するならばアンモニヤ水にて中和する前に酸性溶液に於て硝酸銀を加へて豫め鹽化銀として沈澱せしめ之れを濾過して該沈澱の残らざる様にすべし。砒酸銀の沈澱は酸性或はアンモニヤ溶液には溶解し中性溶液に於てのみ生成するが故に酸性溶液に於て硝酸銀を加ふるも砒酸銀は沈澱する事なし。又試験せらる可き溶液は硫酸を含有する時は溶液を豫め稀釋せざる可からず、然らざればアンモニヤ水にて中和せ

らるゝ以前に硫酸銀は生成すべし、此の硫酸銀は水に對する溶解度極めて小さきを以て砒酸銀と混同して沈澱す可し、故に硫酸溶液ならば之を稀釋し硝酸銀を加ふるも硫酸銀の沈澱の生成せざる様にすること必要なり。

#### 5、五酸化砒素としての定量法

之は硫化砒素を發煙硝酸と共に熱すれば酸化せられて五酸化砒素と硫酸とに分解す、此の硫酸の方は重量一定の坩堝によりて蒸發せしむる事によりて取り去り殘渣を五酸化砒素として定量する方法なり、勿論完全に硫酸を追ひ出すには此の坩堝を暗赤色に熱せざる可からず、而して亞砒酸に變化せしめざる様にするを要す、其の熱せられたる坩堝をば五酸化磷を入れたる乾燥器の中にて冷却し、それより蓋を爲し速かに秤量すべし。

重量を測定したる後沈澱をば鹽酸に溶かし鹽化バリウムを入れて硫酸バリウムの生成するや否やを検すべし、若し硫酸バリウムの沈澱生成すれば硫酸基の存在する事を示せるものなるを以て焼き方は不充分なり。

此の方法の困難とする處は其の正しき溫度を得る事あり、而して硫酸を追ひ出し居る間に五酸化砒素は無水亞砒酸に少しにても還元せられざる様に注意せざる可からず。

此等の點は最も困難とする處にして該法の缺點なり、該法は此の缺點なくば砒素の工業的定量法として有用なるものならんも斯かる缺點あるが故に本法は一般に採用せられず。

### 三、砒素の容量分析法

砒素の容量分析法として普通行はるゝものは次の二法なり

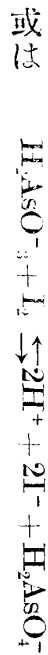
1、規定沃度溶液を以て亞砒酸を酸化する方法

2、ウラニウム鹽を以て砒素を定量する方法

次に此の二方法に就て述べん。

1、沃度法

之は酸性溶液に於て亞砒酸の状態にある、砒素例へば鹽酸と蒸溜して得たる三鹽化砒素 ( $AsCl_3$ ) の如きものを弱アルカリ性となし、之れに規定沃度溶液をビウレットより滴下して酸化し、全體の亞砒酸イオンを砒酸の形にし其沃度溶液の滴定數より砒素の量を決定する方法なり、即ち該方法の原理とする反應は次の如し。



即ち亞砒酸は沃度溶液の爲めに酸化せられて砒酸となりたる後過剰の沃度は兼て入れ置きたる澱粉に作用して忽ち藍青色の沃度澱粉となるを以て、容易に反應終極點を知り得るなり。

然るに此の反應は上記の方程式に示すが如く可逆反應なり該反應をして左側より右方に定量的に起さしむるには溶液を中性に保つ事必要なり。

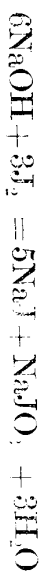
11 之に反して上記の反應を右方より左方に定量的に起さしむ

鐵鏝並びに鐵、鋼中に於ける砒素に就て

るには此の溶液に非常に過量の水素イオンを加ふること必要なり、之は嚴密に質量作用の定律に従ふものなり、而して普通は前者の左方より右方に進行する反應を利用して砒素を定量するなり、何故に斯様に可逆反應を惹起するかと云ふに、亞砒酸の溶液に沃度を反應せしめて生成したる沃化水素酸 ( $H_2$ ) は沃度其れ自身より遙かに強き還元力を有すればなり、即ち生成したる砒酸は同時に生成する還元劑なる沃化水素酸の爲めに還元せられて亞砒酸となり同時に沃度が遊離するところとなる。

故に該反應をして有効に利用するには是非其處に生成したる沃化水素酸の凡てを中和せざる可からず、即ち最初にアルカリ性となす理由茲に有り、而して又其のアルカリ性となすにも程度あり、此の場合に最初に弱アルカリ溶液 (重炭酸曹達を普通用ふるなり) を加へ置き沃化水素酸の生成するに従ひて之を中和し可逆反應の起らざる様にせざる可からず。

此の際若し苛性曹達或は炭酸曹達の如き強きアルカリ鹽を加ふる時は沃化水素酸を中和したる上に此者自身は遊離の沃度に働きて次の如き反應を起し沃素酸鹽又は沃化物或は亞沃化物を作る可し。



故に苛性曹達の如き強アルカリ鹽は使用す可からず普通に使用する重炭酸曹達を用ふる時は次の反應を起して沃化水素酸を都合よく中和するなり。

即ち其の反應の有様は次の方程式によりて説明せらる。



又水素イオンは



故に亞砒酸溶液に初め規定沃度溶液を加ふる前に重炭酸曹達を入れて弱アルカリ性にするを要す。

而して最初試料は溶液なる場合に夫れは如何なる試薬によりて鹽基性を呈するか不明なる時は先づ鹽酸を加へて一度酸性にし更に重炭酸曹達を加へて弱アルカリ性にすべし。

又該方法は亞硫酸或は次亞硫酸の如き還元劑の存在する時は沃度を還元し脱色せしむるを以て用ゐられず。

又從來は此の鹽酸性溶液を重炭酸曹達にて中和する時に其指示薬としてフェノールフタレイン液を用ひたるが該定量法にありては沃度溶液を以て滴定を行ふ時混濁を生じ終極點を定むる事困難なり予等は其の爲めフェノールフタレインの代りにリトマス試験紙を用ひて中和點を見たるに沃度溶液を以て酸化する時溶液は常に透明にして判然と其の終極點を見分くるを得たり。

2、ウラニウム鹽を以て砒素を定量する法。(Bodakers

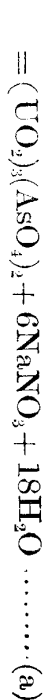
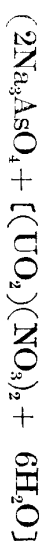
Method)

該方法の原理とする處は試料をば砒酸或は砒酸鹽の形とし之れにウラン鹽(硝酸ウラン〔 $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 〕又は醋酸

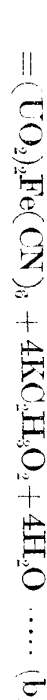
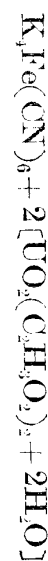
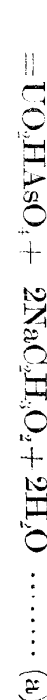
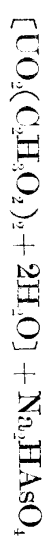
ウラン〔 $(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 〕の溶液を加へて砒酸ウランとするなり、反應の終極點を確定する爲めに指示薬として黃血鹽( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ )を用ふ。若し極めて少量にても過量にウラン鹽の溶液入りたる時は指示薬に反應してウラネールフェロシヤイアナイドの赤褐色の化合物を生成するを以て容易に其の終極點を知るを得べし。

而して其の消費せられたるウラン鹽の容量よりして計算によりて砒素の含量を知るなり、尙此際起る反應を式にて示せば次の如し。

A. 硝酸ウラン(Uranyl nitrate)を使用したる場合



B. 醋酸ウラン(Uranyl acetate)を使用したる場合



處理法としては試料中に存在する砒素或は其の鹽類の凡てを其試料に適應する酸化劑を以て酸化し砒酸或は砒酸鹽の状態にし此の溶液にアンモニア水を加へて強アルカリ性となし次に酸性となる迄醋酸を加へ之れに兼て作り置きたるウラニ

ウム鹽の溶液をビュレットより除々に且つ攪拌しつつ滴下するなり。

而して時に其の溶液の少滴を磁製皿に取り之れに黃血鹽溶液の一滴を接觸せしめ其二液の接界に於て赤褐色の Uranyl Ferro Cyanide (B) の (b) 式参照) の現はるゝに至れば既に試験中の砒酸或は砒酸鹽は凡て砒酸ウランとなりたるの證なれば其の添加を止めビュレットより消費したるウラン鹽溶液の容量を讀み取り其量よりして砒素を算出するなり。

勿論眞の使用量を決定するには初めより試料溶液中に指示藥黃血鹽を加へ置く事能はざるを以て最初小滴を磁製皿に取り之れに黃血鹽の一滴を接觸せしめたる時赤褐色のウラン化合物生成せば直ちに滴下を止めて其の消費量を讀み取り次に同量の試溶液を取りて前の使用量より尠なき時に黃血鹽にて試験し若し未だ赤褐色の現はれざる時は再び滴下を續けて前回の消費量よりも少しく尠き時に黃血鹽にて試験しウラネール、フェロシヤイアナイドの現はるゝに至りて止む。

斯様にして同容量の試料を取りて三四回試みて黃血鹽試験法によりウラネール、フェロシヤイアナイドの生成不生成の境目の量を決定せざる可からず。

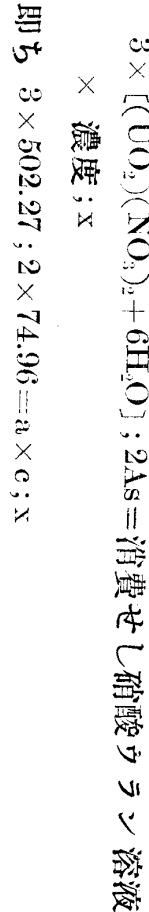
必要試薬の調製法。

硝酸ウラニウム溶液は此の鹽の三五・一瓦を一立の水に溶解して作る可し、又醋酸ウラニウム溶液を使用せんとする時は三八瓦の醋酸ウラニウムを五 cc の醋酸を加へて一立の水に

溶解すべし。

黃血鹽は水の九に對し一の割合に溶解したる水溶液となして用ふ可し。

消費せしウラニウム鹽溶液より砒素の量を算出するには次の様にせば可なり即ち硝酸ウラン溶液を使用したりとせば (a) 式より三分子の硝酸ウラン溶液と二分子の砒酸曹達より一分子の砒酸ウラネールは生成するを以て次の比例式を得。



但し C はウラン鹽溶液の濃度を表はせるなり。

注意事項

該定量法に於て試料溶液は初め酸性なるものをアンモニウムにてアルカリ性にし更に之に醋酸を加へて酸性にする理由は醋酸アンモニウム ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) を生成せしめんが爲めなり。醋酸アムモニウムと少量の醋酸の存在はアルカリ金屬アルカリ土類金屬及び酸化亞鉛等の存在するとも妨げなし、然るに銅の如き金屬元素存在する時は醋酸アムモニウムと少量の醋酸あれば黃血鹽試験を妨ぐるなり。

故に銅等の存在あるを知らば豫め之を除去して然る後黃血鹽試験を行ふ可きなり。

#### 四、特種分析法

以上記述せる方法にあらずして特種の方法により砒素を定

量する事を得此の種に屬するもの數種あり然して其の中最も有効と考ふるもの一二に就き次に記せん。

### 1、小量の砒素を定量する方法

本法はグートツアイト氏の方法を改良したるものにして五酸化砒素の〇・〇〇一庇より〇・五庇迄の砒素を定量するには好都合なるものなり、而して之はマールン氏試験法よりも一層鋭敏なるも其装作の稍複雑なるは缺點なり。

其原理とする處はマールン氏試験法に於ける如く砒素化合物を還元して砒化水素となし之を第二鹽化水銀紙に作用せしめて有色の砒素化合物を作り其の試験紙に於ける色帯の長さ及び色の濃度を標準色帯と比較して含有砒素の量を決定する方法なり。

其の處理法は兼て適當なる方法にて試料を溶液の形とし之を一定の容量の瓶に入れ更に一定量の硫酸或は鹽酸を注加し次に適當量の純亞鉛を入れ又前に第二酸化鐵の〇・二瓦當量及び第一鹽化錫溶液の〇・五ccを注加して亞鉛の媒觸作用に依りて發生する水素により含有砒素の凡てを砒化水素として蒸發せしむ。

而して不純物を除去する爲めに此の氣體を醋酸鉛の溶液にて濕せる硝子綿及び醋酸鉛紙を充せる管を通過せしむ、然る時は比較的純粹の砒化水素は兼て此の瓦斯に接觸する如く置かれたる硝子管内の鹽化水銀紙に反應して着色するなり。而して普通用ゐらるゝ装置には大小の二通ありて砒素含有量の

多少に依り適當なる方を使用す、大なる方は八オンス容量の瓶にして含有砒素の〇・〇二一〇・五庇の試料に適し小なる方は二オンス容量の試験瓶にて含有砒素は〇・〇〇一庇以上〇・〇二庇のものを試験するに適當なり。

尤も還元時間は試料の多少により異なるも五〇ccの試料に對して小なる方の装置にては約三十分間にて充分なり、而して大なる方の装置に對して四十分以上を要す可し、此の實驗を行ふには次の各條項を一定の條件に保持せざる可からず。

- (1) 使用する酸の濃度
- (2) 使用する亞鉛の量
- (3) 實驗中の溫度
- (4) 試験紙に於ける第一鹽化水銀の含量即ち此の試験紙を作るべき第一鹽化水銀の溶液の濃度
- (5) 促進劑として使用する酸化鐵の量
- (6) 還元劑として使用する第一鹽化錫の量
- (7) 鹽化水銀の大きさ

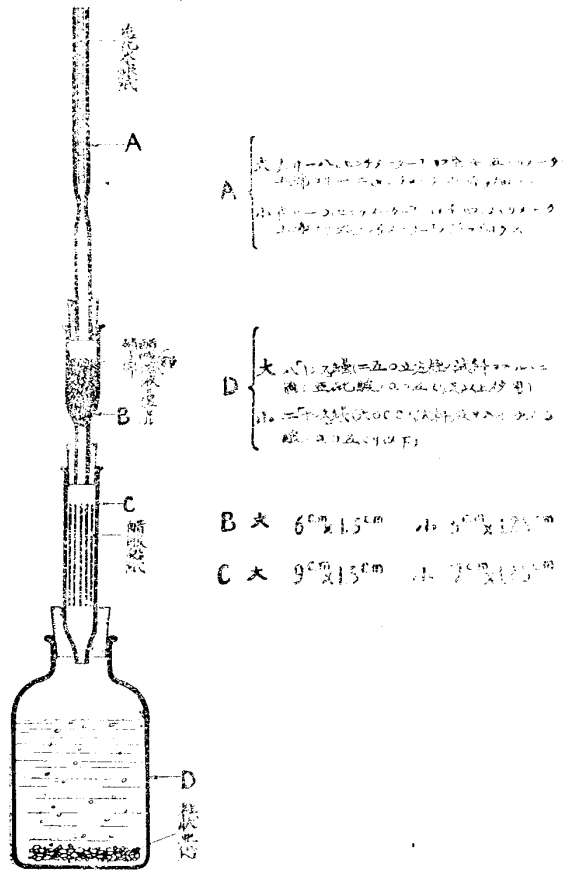
以上の條項に就て一定の條件にて實驗すれば上記の範圍の含量に對しては信用するに足る結果を得る事確實なり。

若し上記の條件を一定にせざらんか例へば酸の濃度の變化或は使用する亞鉛の量不同なれば同一含量の砒素溶液に對して試験紙に現はるゝ色帯の長さ及び色の濃度の異なるを見る其は發生機水素の發生不同なる爲め砒化水素の生成速度に緩急あるが爲めなり。

鉛の含有せる紙片及び醋酸鉛の溶液にて濕せる硝子綿を充た

鐵鑽並びに鐵、鋼中に於ける砒素に就て

比色砒素定量用装置



A 大 60x150mm 小 50x120mm  
 B 大 60x150mm 小 50x120mm  
 C 大 90x150mm 小 70x120mm

或は亦試験紙に於ける鹽化水銀の含量異なれば從て色帶に  
 影響を及ぼすものなり、例へば鹽化水銀の含量多くなるに從  
 ひ色帶は短く且つ色の濃さを増加するなり。

故に上述の如く必要試薬の濃度或は量、溫度等を一定にす  
 る事は必要なる條件なり。

又還元劑として別に小量の第一鹽化錫溶液及び酸化鐵を使

せる硝子管を通過して試験紙(鹽化水銀紙)に接觸せしむるは  
 (上圖参照)硫化水素の如き不純物を除去せんが爲めなり。

2、ライヒ、リヒテル氏の法

本法は重金属の硫化鐵に適用するものなり即ち該法にては熔  
 融に際し砒素の揮發する憂なし。

處理法 試料を細粉となし0.5—1瓦を取り之を50cc

容量の磁製坩堝に入れ時計皿を以て半ば以上蓋ひ之れ  
 に稀硝酸(1:1)の小量を注加して分解し、尙夫れを  
 熱して蒸發乾固せしむ、次に熔融合劑(乾燥炭酸曹達  
 と硝石との等量混合物)を試料の約三倍取りて能く試  
 料と混和し小量の合劑を以て時計皿の表面を摩擦して  
 掃ひ落とし坩堝内に加へ焙室或は瓦斯焔にて内容物は熔  
 融する迄熱す可し。

冷後温水を以て處理し次に濾過し温水にて洗滌し濾  
 液にリトマス試験紙を入れて僅かに酸性を呈する迄硝  
 酸を加へ次に熱して炭酸瓦斯を驅除すべし。

此の硝酸微酸性溶液に硝酸銀溶液(一七瓦の硝酸銀  
 を五〇〇ccの水に溶解すべし此の一ccは〇.〇〇五瓦の砒  
 素を沈澱せしむ)を加ふれば白色の鹽化銀の沈澱を生ず、次  
 に注意してアンモニア水を加ふれば砒酸銀の赤色沈澱を生ず  
 べし。

此の際若しアンモニア水の過量を加ふれば砒酸銀は溶解す  
 るを以て豫めリトマス試験紙を入れ置き若し過量のアンモニ

アの爲めに青色を呈する時は稀硝酸を加へて回復すべし。斯様にして得たる赤色沈澱をば稀薄硝酸を注意して加へて丁度溶解せしめ次に三瓦の醋酸曹達を加へて沸騰すべし。

然る時は砒酸銀は再び完全に沈澱すべし之れを靜止して後濾過し濾液が稀鹽酸にて白濁を呈せざるに至る迄冷水にて洗滌すべし、而して濾液に少量の硝酸銀と醋酸曹達を加へて沸騰し赤色沈澱を生ぜざるや否やを檢す可し。

若し硝酸銀の使用量は不充分なるか又は溶液の酸性度強きに過ぐれば初めに完全に沈澱せずして此際沈澱すべし。

次に漏斗の下に前に沈澱生成に用ひしビーカーを置き濾紙上に冷稀硝酸(一：一)の約一〇ccを注加して赤色沈澱を完全に溶解し次に水洗し溶解液をば二〇〇ccに稀釋すべし。

それより之れに指示薬として五ccの第二鐵明礬溶液を加へ規定青化アンモニウム溶液にて滴定し最後の一滴にて淡紅色を呈する所を以て終極點とす可し。

以上論じたる諸方法を通觀するに夫々一得一失あり仍て試料の種類によりて適當なる方法を撰擇して行はざる可からず而して一般に試料を蒸溜して得たる溶液に就ては重量法並に容量法の何れの方法も實行せらるれども砒素を亞砒酸の形にて蒸溜し分離したるものに對しては容量法の方一層便利なり何となれば其の装作は比較的迅速にして且つ結果も比較的正確なればなり。

又其の應用し得る範圍も可成廣く相當尠き量迄容易に定量

し得る方法としては沃度法を第一と推思す、尙遙かに少量なるものに對しては硝酸銀溶液を以て沈澱せしめ之れを硝酸に溶かし規定の青化鹽溶液を以て滴定する方法は良好なり、次に極少量の場合には砒化水素と第一鹽化水銀を反應せしめ有色複鹽を作り其色の濃さを比較して定量する方法は最も適當なり。

予は以上述ぶる種々なる方法に就て實驗を試みしが試料は鐵礦或は鐵、鋼なる場合には蒸溜法に依りて試料より砒素を分離し次に其の蒸溜液に就て沃度法に依り容量的に定量するを最も適當なりと推思するものなり。

此の沃度法の原理及び方法の大體に就ては曩に記述せるも此には該法を適用すべき試料の處理法即ち砒素分離の蒸溜方法並びに之に附滯する諸注意を述べ併せて其の實際試料(當所使用の諸鐵石及び南滿諸鐵石)に就きて試みたる結果を報ぜんとす。

### 3、三鹽化砒素とし蒸溜法に依る分離法

之は J. E. Frost 氏の提出したる方法にして砒素をアンチモン、錫及び他の重金屬より分離する事を得るものなり。

該法は亦鐵礦、銅礦及び同様の物體中に含まるゝ砒素の直接分離決定法として特別の價值あるものにして廣く應用し得らるゝなり。

此の方法の特徴は鹽酸と共に蒸溜して得られたる三鹽化砒素は他の重金屬よりも遙かに低溫にて揮發すると云ふ性質に



よる。

即ち鹽酸瓦斯の氣流に於て三鹽化砒素は攝氏一〇八度以下に於て揮發し始む、而して一二〇度に於ては非常に活潑に揮發するなり。

アンチモンは攝氏一二五度に於て揮發し始むるも左程活潑ならず此方は攝氏一八〇度に達せざれば活潑に揮發せざるなり、而して三鹽化砒素の沸騰點は攝氏二三〇・二度なり然れども鹽化水素瓦斯を混ざる時は之よりも遙かに低溫度にて容易に蒸溜し得。

又三鹽化アンチモンの沸騰點は攝氏二二三・五度にして第一鹽化錫の沸騰點は攝氏六〇四度なり、尙他の重金屬の鹽化物はより高き沸騰點を有す。

故に之等の重金屬の鹽化物は砒素を蒸溜したる殘液に存在するなり。若し鑛石中に遊離の硫黃又は硫化物存在すれば砒素の硫化物の生成する事あり、斯かる場合には初めに酸化劑なる鹽素酸加里を加へて熱し硫化物を分離し硫黃を完全に酸化せしむるなり、或は硫酸及び硝酸を加へて酸化し次に鹽酸を加へて蒸溜を行ふなり。

而して蒸溜に際し酸化を防ぎ還元せしめんが爲め還元劑を添加して行ふなり、普通用ゐらるゝは第一鹽化銅にして又第一硫酸鐵を用ふることもあり。

予の實驗に徴するに鐵鑛或は鐵鋼の如き試料は多量の鐵分を含有する場合に於ける蒸溜には濃厚なる鹽酸の使用は宜し

からず、若し濃鹽酸を使用して蒸溜せば砒素の鹽化物と共に第一鹽化鐵をも共に溜出すべし。

鐵は乾燥したる鹽化水素瓦斯即ち無水の鹽酸と共に熱せらるゝ時は容易に無水の第一鹽化鐵となり此物は揮發し易き化合物なれども一旦受器に至りて水と接觸すれば四分子の結晶水を有する青綠色の化合物に變ずべし。

而して無水の第一鹽化鐵は水に會ふ時は次の反應を起して酸化物となる。



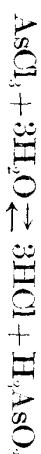
但し此の場合は強く熱する必要あり。

若し空氣中に於て熱せらるれば酸化せられて第二鹽化鐵となる。



而して斯かる試料より砒素を三鹽化砒素として蒸溜により分離せしむる時若し第一鹽化鐵も共に溜出せば沃度液は第一鐵鹽の爲に還元せられ怪しき結果に到達すべし。

故に最初用ゆる鹽酸は少しく水にて稀釋したるものを用ふべし、約六規定鹽酸は適當なりと信ず、然る時は第一鹽化鐵の蒸溜を見る事なし、斯様にして發生せられたる三鹽化砒素は三鹽化燐と類似し亞砒酸の鹽化物の如く反應す、之は攝氏一三〇・二度の沸騰點を有する無色の液體にして水と作用しては定量的に鹽酸と亞砒酸とに分解す。



即ち蒸溜せられたる三鹽化砒素は受器内の水と作用して上

記の方程式の如く亞砒酸と鹽酸とに分解するなり。

一般に三鹽化砒素の水溶液及び鹽酸溶液に於ける無水亞砒酸の水溶液は砒素を亞砒酸の形に於て含有するなり。

然るに上記の反應は可逆的反應にして鹽酸の濃度増加するに従ひて三鹽化砒素の量も増加し濃鹽酸に於ては砒素は殆んど三鹽化砒素の形に於て存在するなり。

大正八年年度使用各種鐵石分析表

試料番号	試料産地	品名	試料重量	蒸溜温度	蒸溜時間	砒素含有量
754	大治	磁鐵礦	5	120	3	0.0424%
755	金嶺	同上	10	200	6-30	0.0212
756	同上	赤鐵礦	10	200	6-10	0.0159
757	安岳	同上	10	200	7-40	0.0248
758	殷栗	褐鐵礦	10	200	5	0.0070
759	載察	同上	10	200	3-35	0.0044
760	同上	同上	10	210	3	0.0296
761	乾田	同上	10	200	8-10	0.0312

参考試料外各種鐵石分析表 共一

試料番号	試料産地	品名	試料重量	蒸溜温度	蒸溜時間	砒素含有量
921	釣魚山	赤鐵礦	10	210	3	0.0122%
922	木炭山	同上	10	210	3	0.0087
923	小丸山	同上	10	210	3	0.0291
924	鏡山上嶺	同上	5	140	2	0.0147
925	鏡山下嶺	同上	10	210	3	0.0407
926	燕雀山	磁鐵礦	10	210	2	0.0349
927	砒房山	同上	10	210	3	0.0233
928	鷲峰山	同上	10	210	3	0.0159
929	同上	同上	5	150	3	0.0425
930	同上	同上	10	210	3	0.0127

参考試料外各種鐵石分析表 共二

試料番号	試料産地	品名	試料重量	蒸溜温度	蒸溜時間	砒素含有量
931	銅嶺山	磁鐵礦	5	150	2	0.1135%
932	天龍山	同上	5	150	3	0.0550
933	長山嶺	赤鐵礦	10	210	2-45	0.1540
934	小獅子山	同上	10	210	2-45	0.1060
935	大嶺口	磁鐵礦	5	140	2	0.1416
936	寶山	同上	5	140	2	0.0697
937	明大嶺口	同上	5	150	2	0.0465
938	蓮山沖	赤鐵礦	5	150	3	0.0931
939	天治山	磁鐵礦	5	150	2-40	0.0349

種に就き上記の蒸溜法に依て試料より砒素を抽出し沃度法によりて砒素含量を決定せり其結果次表の如し。

上表を通觀するに鐵礦石に於ける砒素含量は甚だ不同にして其の鐵礦の種類により又は産地の異なるにより可成大なる不同あり、而して同種の鐵石にても其産地を異にする事により大なる相異あり、例へば赤鐵礦に就て見るに銅陵縣全山、長

山頭の赤鐵礦は〇・一五%以上なるに金嶺の赤鐵礦は約其の十分の一にして〇・〇一五九%なり、故に鐵礦中に於ける砒素含量に就ては其種類を區別して論ずること能はず。而して其の含量範圍は上の結果にすれば各種鐵礦を通じて次の程度にあり、即ち〇・一五四%より〇・〇〇七%の間にあり。

然るに幸に當製鐵所使用の諸鐵石は其含量比較的僅少にして次の範圍にあり、即ち〇・〇二九六%より〇・〇〇七%なり。

鐵石の分析方法と銑鐵及鋼の分析法は大體に於て同様なるも其試料の處理法に於て多少異なる所あり、其は銑鐵及鋼は稀硝酸(一：一)に容易に溶解するも鐵石は容易に溶解せざればなり、次に銑鐵及鋼の分析結果を擧げん。

故に吾人は受器には初めより相當に蒸溜水を入れ之に冷却器に連續せる硝子管を浸し蒸溜物の逸出を防げり、而して蒸溜終りたる時は相當の鹽酸性を呈するを以て尙多くの水を以て一定容積に稀釋し以て試料液となし一定溶液を攝取して沃度法により砒素含量を決定せしなり。

次に當所使用の各種鐵石及び參考試料たる各種鐵石二三十

銑鐵の部——試料の處理法

(一) 銑鐵の試料五瓦を精秤し之れに稀硝酸(一：一)の三〇ccを加へて溶解し次に硝酸瓦斯の發生せざる迄熱して蒸發乾固す、之れに少量の稀鹽酸(一：一)及び水を加へて溶解せしめ更に稀硫酸(一：一)一五ccを加へて乾固して亞硫酸瓦斯の大部分を除去す之れを少量の鹽酸(一：一)と五〇ccの水を加へて溶解せしむ。

銑鐵の部 試料の處理法

試料番号	重量	第一	第二	第三	第四	第五	第六	第七	第八	第九	第十	第十一	第十二	第十三	第十四	第十五	第十六	第十七	第十八	第十九	第二十
1124	5.0	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013
1130	5.0	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013
1131	5.0	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013
1132	5.0	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013
1133	5.0	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013
1134	5.0	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013
1135	5.0	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013
1136	5.0	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013

(二) 前記の溶液を蒸溜フラスコに入れ第一硫酸鐵を一五瓦溜す受器には蒸溜水五〇ccを入れ置き溜液約六〇ccを得れば蒸溜を止む、而して冷却後更に五〇ccの鹽酸を加へて再び蒸溜を行ひ溜液約五〇ccを得る迄蒸溜を繼續す斯様にして得たる前後

二回の蒸溜液を合して沃度法を行ふ其得たる結果は上表の如し。

尙還元劑として硫酸鐵の代りに第一鹽化銅一一瓦を加へて上記の試料に就き蒸溜を行ひ沃度法にて含量決定したるものを見るに硫酸鐵使用の時と殆んど變化なし。

一例を示せば次の如し。

研分	試料	蒸溜時間	蒸溜溫度	砒素含量
第一	第一	第一	攝氏	%
一二三五	五瓦	二〇〇	〇・四五	九六一一〇八
一二三五	五瓦	一・四五	〇・五五	九六一一〇八
一二三五	五瓦	一・四五	〇・五五	九六一一〇八
一二三五	五瓦	一・四五	〇・五五	九六一一〇八

上表より案ずるに還元劑として第一硫酸鐵を使用するも亦第一鹽化銅を使用するも其結果に於ては同様なり、但し極めて少量の相違は實驗的誤差と見做さる然して以上八種の試料に就て番號一二三二を除き他は同一試料に就き各二回宛試みたる結果にして大抵一致するを見る、但し番號一二三二の結果の相違は多分試料を酸化する時不充分なるか或は蒸溜液に尙硫化物存在する爲めに還元せられて硫化水素として發生したるに原因するものならん、而して上述の結果より材料鑛石に含有の砒素は尙逃げずして銑鐵中にも來る事明かにして其含量範圍は本實驗の結果によれば〇・〇一七—〇・〇〇七一%なり。

鋼の部——試料の處理法

鋼の分析法は銑鐵と同様にして試料は矢張り五瓦を取り之を稀硝酸(一：一)に溶解し濃硝酸を加へて蒸發乾固し酸化を充分ならしめ次に稀鹽酸の少量にて溶解し第一鹽化銅を還元劑として用ひ蒸溜を行ふ其蒸溜時間及び使用鹽酸等の試薬の量は銑鐵の時と同様なり、其分析結果は次表の如し。

平爐鋼の砒素分析表

研分	試料重量	砒素含量	炭素	滿侖	硅素	硫黃
番號	五瓦	0.0013%	0.35%	0.26%	0.04%	0.03%
一二三四						

番號	研分	試料重量	砒素含有量	炭素	滿俺	砒素	硫黃
一三五	五	0.0038	0.3	0.76	0.45	0.009	
一三六	五	0.0036	0.10	0.5	0.041		
一三七	五	0.0034	0.3	0.5	0.038		
一三八	五	0.0036	0.3	0.9	0.038		
一三九	五	0.0034	0.6	1.01	0.034		
一四〇	五	0.0034	0.46	0.82	0.037		
一四一	五	0.0035	0.3	0.6	0.04		
一四二	五	0.0036	0.3	0.92	0.035		
一四三	五	0.0034	0.3	0.68	0.041		
一四四	五	0.0039	0.0	0.7	0.04		
一四五	五	0.0034	0.0	0.98	0.03		

ベセマー鋼の砒素分析表

番號	研分	試料重量	砒素含有量	炭素	滿俺	砒素	硫黃
三〇六	五	0.0035	0.43	0.8	0.23	0.033	
三〇七	五	0.0036	0.4	0.81	0.23	0.031	
三〇八	五	0.0039	0.5	0.82	0.28	0.03	
三〇九	五	0.0039	0.5	0.79	0.29	0.037	
三一〇	五	0.0033	0.4	0.8	0.27	0.039	
三一一	五	0.0030	0.3	0.33	—	0.048	
三一二	五	0.0037	0.6	0.76	0.103	0.043	
三一三	五	0.0035	0.43	0.78	0.105	0.039	
三一四	五	0.0037	0.7	0.7	0.119	—	
三一五	五	0.0032	0.6	0.3	0.036	—	
三一六	五	0.0038	0.6	0.3	0.045	—	
三一七	五	0.0033	0.5	0.4	0.030	—	

上表を見るに其の含量は銑鐵の如く餘り不同ならず且つ又  
 鑽石或は銑鐵よりも遙かに尠なく平爐鋼及びベセマー鋼二十  
 數種の試料を通じて其含量範圍は〇・〇〇二八—〇・〇〇一二  
 %なり、尙製法を異にせる平爐鋼とベセマー鋼とを比較する

に其含量は殆んど同様の程度にありて強ひて之を區別すれば  
 平爐鋼はベセマー鋼に比して多少高さ感あり。又鋼の最小含  
 量のものも銑鐵の夫と比較せば實に約其の六分一に當り、最  
 大含量のものも同様に約其の六分一に相當せり。

而して上述の程度の含量にては未だ鋼の性質に悪影響を及  
 ぼすに至らざるべし、又銑鐵並に鋼に於て砒素の含量は是等  
 鐵鋼中に含有せらるゝ炭素其他の元素と何等特殊の關係なき  
 が如し、例へば同じ程度の炭素含量の鋼に在りて砒素含量は  
 著しく異なり、或は砒素含量同様なるに炭素含量は可成多く  
 相違するを見る、此現象は單に炭素のみに限らず珪素、滿俺  
 燐等に於ても同様なり。

以上述ぶる處の種々の實驗上の事實よりして次の結論に到  
 達するを得るなり。

結論

(一) 砒素の檢出法として現今知らるゝもの數種あり、而  
 して夫々特色あれば試料の種類により區別して適法を採用す  
 べきなり、而して夫等の内にて最も優秀なる方法として一般  
 に使用せらるゝ者はマールシ氏試驗法なり、然るにグートツ  
 アイト氏法を改良したる比色法は其鋭敏度に於て遙かに前者  
 に勝れり且つ又同時に定量し得るを以て甚だ便宜なる方法な  
 れども其裝作及試藥の調製の比較的複雑なるは缺點なり。

(二) 砒素の定量法に關しては一般に重量法よりも容量法  
 の方は比較的正確にして且つ迅速なり又其の應用範圍も比較

的廣く殊に沃度法は正確なる結果を與ふる點に於て最も優秀なりと信ずるものなり。

(三) 鐵鑛石は其の種類の如何を問はず殆んど皆砒素を含有す、而して其含量は甚だ不同にして同種の鑛石にても産地を異にせるは均一ならず、又其範圍は諸鑛石を通じて予等の實驗の結果より觀れば次の程度にあるもの、如し、 $0.15 - 0.07\%$ なり。

此等當所使用の諸鑛石は比較的含量尠くして諸鑛石を通じ次の範圍にあり、 $0.03 - 0.007\%$ 。

(四) 銑鐵も鑛石と同様に硅素を含有す然れ共其含量は遙

かに尠くして當所製の銑鐵は凡そ $0.017\% - 0.0071\%$ の範圍にあり。

(五) 鐵鑛石及び銑鐵に比して其含量遙かに尠しと雖も鋼も亦明に該元素を含有するなり、其含量範圍は餘程狹少にして稍均一に近く銑鐵含量の約六分の一に相當す、而して當所製平爐鋼及びベセマー鋼に就て見るに其の含量は次の範圍にあり、 $0.0028\% - 0.0012\%$ 。

而して該元素の含有量は是等鋼中に含有せらるゝ炭素其他の元素の含量によりて左右せらるゝ事なきが如し、此現象は銑鐵に於ても同様に認めらる。(完)

## 英國炭坑同盟罷業と石炭並に鐵鋼業

(此の負しき一篇を小島精一學兄に呈す)

### 目次

- 第一章 炭坑狀況
  - 第一節 總閉鎖前の炭坑
  - 第二節 總閉鎖後の炭坑
- 第二章 罷業協定
- 第三章 鐵鋼業
- 第四章 石炭業の前途
  - 第一節 國內狀況
  - 第二節 外國狀況
- 第五章 結論

### 序

同盟罷業は、國民經濟上げかりでなく、私經濟上でも、誠に憂慮すべき現象である。之をどう解決したら良いかは、實に現今世界が苦しんで居る一つの大问题である。若し現在の經濟組織を變へる事が出来ないとしたならば、其解決方法は、只に經世家ばかりでなく、一般人士の責任があり、又考慮しなければならぬ問題ではあるまいか。今盛に唱へられてゐる工場委員制度は新方法として、英米で盛に試みられてゐるのであるが、既に良い結果を得たとの事だ。

今私は其解決方法を茲に云々するのではなく、今回起つた英國石炭坑夫同盟罷業が石炭業並に之と密接な關係ある鐵鋼業にどんな影響を與へたかを具體的に指示し、以て同盟罷業がどんなに恐るべきものであるかを明にしたい。

御承知の通り、英國は石炭と鐵とを主産物としてゐる。従つて今回の同盟