

的で、ついで Mo が有効である。W および V の効果には大差が認められないが V がやや優れている。

終りに本実験に終始熱心に従事された冶金研究所田中康平、山根吉長君に謝意を表す。(昭和 34 年 12 月寄稿)

文 献

1) R. F. Wilde, N. J. Grant: Journal of Me-

tals 9 (1957) 865

2) A. Taylor and R. W. Floyd: Journal of the Institute of Metals 53 (1952) 81

3) 長谷川 : 鉄と鋼 44 (1958-3) 447

4) 芥川, 藤田: 鉄と鋼 39 (1953-3) 184

5) 今井, 増本: 鉄と鋼 44 (1958-3) 452

塩基性鋼滓中のリン、クロムおよびバナジウムの定量*

(塩基性鋼滓の化学分析法の研究—IV)

若 松 茂 雄**

Determination of P, Cr and V in Basic Slag.

(Study on chemical analysis of basic slag—IV)

Shigeo Wakamatsu

Synopsis:

This investigation was undertaken to find a rapid and accurate chemical method for the analysis of basic slag. In the report (IV), a simple spectrophotometric method was described for determination of the P_2O_5 , Cr_2O_3 and V which were contained in basic slag.

Determination of P_2O_5 : Dissolve the sample (0.5g.) with HCl and $HClO_4$, and evaporate to fume. Dilute, and transfer the solution to a 250ml volumetric flask, filtering off any residue. Dilute to the mark. Pipet an aliquot 25 to 50ml of solution into a 100ml volumetric flask. Add vanadate and molybdate. Dilute to the mark and mix well. After 5 mn., measure the absorbance at $430m\mu$ against the water.

Determination of Cr_2O_3 : 2g. of sample mixed with 20g. of Na_2O_2 is fused, the product is extracted with water. Make up to 100ml with water. Pipet an aliquot 5 to 10ml of solution into a 100ml volumetric flask. Dilute to the mark and mix well. Measure the absorbance at $380m\mu$ against the water.

Determination of V: pipet an aliquot 10ml of solution from among 100ml of solution of the sample described above. Neutralize any excess base with $HClO_4$. Add $(NH_4)_2S_2O_8$, PAN, and acetone. Adjust to pH 3.0 to 3.5 with $HClO_4$ or ammonium acetate. Transfer the solution to a 50ml volumetric flask and dilute to the mark. After 5 mn., measure the absorbance at $560m\mu$ against the blank.

I. 緒 言

塩基性鋼滓中の全成分を定量するための簡易、迅速な化学分析法の確立について研究し、前 3 回^{1)~3)}にわたり SiO_2 , Total Fe, FeO, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO, CaO, MgO, S および TiO_2 の定量法を発表した。今回は P_2O_5 , Cr_2O_3 および V_2O_5 の定量法について報告する。

P_2O_5 は Total Fe, Al_2O_3 , MnO など定量した残りの溶液から、リンバナドモリブデン酸による吸光光度法によつて定量し、 Cr_2O_3 は、多量の場合は容量法、少量の場合はクロム酸の近紫外部における吸収を利用した吸光光度法によつて定量し、 V_2O_5 は Cr_2O_3 を定量した残りの溶液から、著者の考案した α -ピルジル- β -アゾナフトールによる吸光光度法により定量する。

II. P_2O_5 の定量

従来塩基性鋼滓中の P_2O_5 の定量法には、標準法⁴⁾としてリンモリブデン酸アンモニウムによる容量法があり、迅速法⁵⁾としては測砒法があるが、前者は分析に長時間を要する不便があり、後者は精度的に難点があつて、ともに不適當である。そこで最近では吸光光度法の応用が試みられている⁶⁾⁷⁾。これには鉄鋼の場合と同様、モリブデン青法およびリンバナドモリブデン酸法が主として用いられている。しかし、前者は呈色感度が鋭敏すぎて塩基性鋼滓のように P_2O_5 を比較的少量に含有しているものには却つて利用が困難であり、呈色の安定性の悪

* 昭和 34 年 11 月本会講演大会にて発表

** 東都製鋼株式会社技術部、工博

いのも不利である。よつて著者は後者の方法を用いることとした。

1. 試薬および装置

(1) 試薬

モリブデン酸溶液: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 20g を水 1l に溶解する。

バナジン溶液: NH_4VO_3 2g を $\text{HClO}_4(1+3)$ 1l に溶解する。

P 標準液: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を水に溶解し、1ml 中 0.25mg の P_2O_5 に相当する P を含有する溶液を調製する。

(2) 装置

分光光電光度計: 吸収セルは 1cm のものを使用する。

2. 分析操作

試料 0.5g を $\text{HCl}(1+1)$ 10ml および HClO_4 (60%) 20ml で分解し、ひきつづき加熱して HClO_4 白煙を発生させる。冷却後温水 50ml および $\text{HCl}(1+1)$ 5ml を加え塩類を溶解する。ろ紙を用いてろ過し温 $\text{HCl}(1+10)$ および温水で洗浄する。ろ液および洗液を冷却後 250ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。

(ここまでは既報の操作と同様で、これより適宜分液して第 1 報²⁾では Total Fe, Al_2O_3 その他、第 2 報³⁾では TiO_2 を定量した。) これより 25~50ml を正確にビーカーに分取して $\text{HClO}_4(60\%)$ 3~5ml (分取量 25ml のときは 5ml, 50ml のときは 3ml) を加え、加熱蒸発して 5mn 濃厚な白煙を発生せし HCl を駆除する。冷却後温水 50ml を加え塩類を溶解し、加熱して 1~2mn 煮沸する。もし Cr を含有する場合は $\text{H}_2\text{O}_2(30\%)$ 1~2 滴を加え Cr を還元する。冷却後溶液を 100ml メスフラスコへ入れ、水を加えて液量を約 70ml とする。これにモリブデン酸溶液 10ml およびバナジン酸溶液 5ml を加え、さらに水を標線まで加える。よく振りまぜたのち液温を 25°C として約 5mn 静置する。水を対照として $430\text{m}\mu$ の波長における吸光度を測定し、予め作製してある検量線より P_2O_5 量を求める。

検量線はつぎのようにして作製する。電解鉄 0.2g を $\text{HClO}_4(60\%)$ 20ml で分解したのち、250ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。これより 25ml ずつ数個を 100ml メスフラスコにとり、P 標準液の種々の量 (P_2O_5 として 1~5mg 相当量) および $\text{HClO}_4(60\%)$ 5ml を加え、さらに水を加え液量を約 70ml とする。以下本文の操作と同様に処理して吸光度を測定し、 P_2O_5 量との関係曲線を描く。

3. 検討

(1) HClO_4 の濃度の影響

モリブデン酸溶液およびバナジン酸溶液の使用量は JIS の方法²⁾にしたがつた。ただし、JIS では混合溶液を使用するようになっていたが、混合溶液では不安定で長時間保存することができないので、別個に加えることとした。呈色の時の HClO_4 の適当な濃度については、種々の説があるから、この点について検討を行なつた。

この結果は Table 1 に示すように、本法の条件では HClO_4 共存量 4~10ml の範囲では吸光度に変化がなかった。

Table 1. Effect of concentration of HClO_4 .

HClO_4 (60%) added (ml)	Absorbance (P: 0.50mg)
2	0.262
4	0.255
6	0.256
8	0.254
10	0.255
15	0.219
20	0.085

よつて 2. 分析操作に規定したように、呈色前 HClO_4 (60%) 3~5ml を加え、試料分解に使用した HClO_4 、試薬中の HClO_4 などの合計が、約 8ml となるようにした。

(2) Fe の影響

リンバナドモリブデン酸の吸収極大は $330\text{m}\mu$ 付近にあるが²⁾、この波長では試薬自体の吸収も大であり、本法のように Fe の共存する場合は、Fe の影響も大となるから、この波長は使用できない。そこで Fe の影響の少ない $430\text{m}\mu$ の波長で吸光度の測定を行なうこととした。

しかし、この波長でも Fe の共存量の多い場合は、若干影響があると考えられるから、Fe の影響について検討を行なつた。

この結果は Table 2 に示すように、Fe 共存量 0~50mg の範囲では吸光度にほとんど変化がないことがわか

Table 2. Effect of Fe.

Fe added (mg)	Absorbance (P: 0.50mg)
0	0.255
1	0.256
10	0.258
20	0.257
50	0.257
70	0.262
100	0.275

つた。実際の試料では 50ml を分取した場合でも、Fe の共存量はすべて上記の範囲内に入るから、Fe の影響は考慮しなくてもよい。ただし、検量線を作製する場合は、なるべく実際試料に呈色条件を近づけることが原則となつてゐるから、2. 分析操作の検量線作製方法で規定したように、分取した溶液 25ml 中 20mg の Fe を共存させるようにした。

(3) その他の共存成分の影響

Fe 以外、塩基性鋼滓中に通常含有されている、Al, Mn, Ca, Mg などは影響がない。Cr は HClO_4 によつて酸化されて $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ となつてゐるので影響があるが、5% 程度までは予め H_2O_2 によつて還元しておけば影響を防止することができる。それ以上のときは HCl を用いて駆除すればよい。As は 0.5% までは影響がない。

その他、本法では Fe が共存するので、多量の H_2SO_4 , HNO_3 および HCl の共存は空実験値を増大させるおそれがある。多量の硫化物を含有する鋼滓では、試料を HCl で分解し、その大部分を H_2S として揮散させるのが安全である。また、試料分解に HCl あるいは HNO_3 を使用した場合は、 HClO_4 白煙処理によつて、これらの酸を駆除しなければならない。

(4) 検量線

本法による

検量線を Fig.

1 に示す。リ

ンバドモリ

ブデン酸の呈

色は Fig. 1

にみるように

Beer の法則

にしたがい、

しかもきわめ

て安定であつ

て、数日間に

わたり吸光度

に変化がな

い。しかし、

温度係数が大であるから、吸光度の測定にあつては常

に一定温度に保つことが必要である。

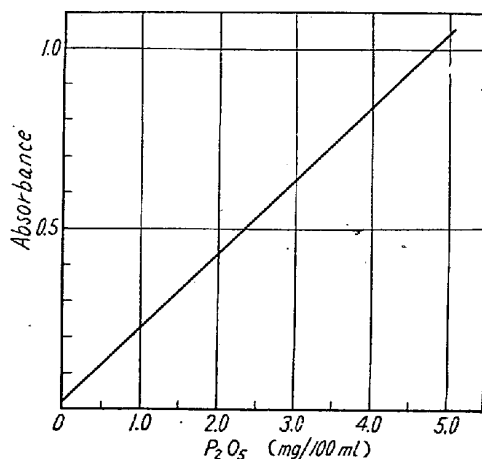


Fig. 1. Calibration curve for determining P_2O_5 .

Measured in 10mm cells at 430m μ .

Temp.: $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

4. 実際試料の分析例

本法によつて塩基性鋼滓中の P_2O_5 を定量した結果は Table 3 に示す通りであつて、再現性よく、従来の容量法と比較しても遜色のない結果が得られた。

Table 3. Determination of P_2O_5 in basic slags.

Sample	Sample taken (mg)	Recommended method		Volumetric method P_2O_5 (%)
		Absorbance	P_2O_5 (%)	
Basic O. H. slag (1)	100.0	0.125 0.125 0.120	0.55 0.55 0.52	0.55
Basic O. H. slag (2)	50.0	0.208 0.210 0.210	1.85 1.88 1.88	1.90
Basic O. H. slag (3)	50.0	0.270 0.270 0.270	2.45 2.45 2.45	2.46

III. Cr_2O_3 の定量

Cr_2O_3 を特に多量に含有する鋼滓の場合は、Cr 鉱石などの場合と同様、試料を Na_2O_2 で熔融し、融塊を温水中で溶解したのち、 H_2SO_4 を加え酸性とし、容量法によつて定量する。しかし、これは特殊な場合であり、分析操作も従来の方法⁴⁾と同様であるから記述を省略する。

一般に塩基性鋼滓中には Cr_2O_3 は 1% 内外含有しているのが普通である。この程度の Cr_2O_3 を定量するには吸光光度法によるのが便利であるから、吸光光度定量法について検討を行なつた。

塩基性鋼滓中の Cr_2O_3 の吸光光度定量法については、従来あまり研究されておらず、古くから知られている CrO_4^{2-} の黄色を肉眼で比色する方法が、現在でも一般に用いられているようである。著者はこれを分光光度電光度計を用いる吸光光度法に適するように操作を改良した。

1. 試薬および装置

(1) 試薬

Cr 標準液: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を水に溶解し、1ml 中 0.1mg の Cr_2O_3 に相当す Cr を含有する溶液を調製する。

(2) 装置

分光光度計: 吸収セルは 1cm のものを使用する。

2. 分析操作

試料 2g を Ni ルツボにはかりとり、 Na_2O_2 約 20g を加えよく混和したのち、電気マッフル炉中で加熱溶解する。700~800°C で約 5mn 熔融状態を保つたのち、加熱をやめ冷却する。温水 50ml 中に融塊をルツボごと入れ、内容物を溶出する。ルツボを取りだしたのち、加熱して約 2mn 煮沸し過剰の Na_2O_3 を分解する。冷却後、溶液を沈澱とともに 100ml メスフラスコへ入れ標

線まで水を加える。(ここまで既報³⁾の操作と同様で、これより 20ml を分液して第 3 報では S を定量した。)よく振りまぜたのち、乾燥口紙で口過し、口液から 5~10 ml を正確に 100ml メスフラスコに分取する。これに水を標線まで加え、よく振りまぜたのち水を対照として 380m μ の波長における吸光度を測定し、予め作製してある検量線より Cr₂O₃ 量を求める。

検量線はつぎのようにして作製する。Ni ルツボに Na₂O₂ 約 20g を入れ、上記分析操作と同様に処理し、溶液を 100ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。これより 10ml ずつを数個の 100ml メスフラスコに分取し、Cr 標準液の種々の量 (Cr₂O₃ として 0.1~2.0mg の範囲) を加え、さらに水を標線まで加える。以下ふたたび上記分析操作と同様に処理し、380m μ の波長における吸光度を測定し、Cr₂O₃ 量との関係曲線を描く。

3. 検 討

(1) 測定波長その他

CrO₄²⁻ は 370m μ に吸収極大があるが、光度計の関係で 380m μ の波長を使用した。この波長においても Fig. 2 にみるように感度は相当大で、0.1mg 以上の Cr₂O₃ の定量が可能である。したがって本法では 0.05~2% の範囲の Cr₂O₃ の定量に適する。

呈色の安定性も大で、60mn 以内では吸光度に変化がなかった。

(2) アルカリの濃度の影響

呈色溶液中のアルカリの濃度の吸光度におよぼす影響についてしらべたが、Table 4 に示すように、分取液中のアルカリの濃度 (Na₂O₂ の量を以て表示した。) による影響は認められなかった。

Table 4. Effect of concentration of Na₂O₂

Na ₂ O ₂ added (g)	Absorbance (Cr ₂ O ₃ : 0.73mg)
1	0.460
2	0.465
5	0.460

(3) 共存成分の影響

普通塩基性鋼滓中に含有され、Cr とともに呈色溶液中に共存する Si, Al および V について、その影響をしらべたが、Si および Al は塩基性鋼滓に含有されている程度 (SiO₂ として 50% 以内, Al₂O₃ として 20% 以内) ではなくら影響がなかった。V は 2mg (試料 0.1g の場合 V₂O₅ として約 3.5% に相当) までは影響がなかった。

したがって、本法の妨害となる成分は、塩基性鋼滓中にはないといえる。

(4) 検量線

本法による検量線を Fig. 2 に示す。Cr₂O₇²⁻ による呈色は Beer の法則にしたがわないが、CrO₄²⁻ の呈色は Fig. 2 にみるように Beer の法則にしたがい、この点からみても本法のほうがすぐれている。

なお、このほか Cr₂O₇²⁻ の呈色を利用する方法は、妨害成分の分離に複雑な手順を要し、呈色感度も鈍い。

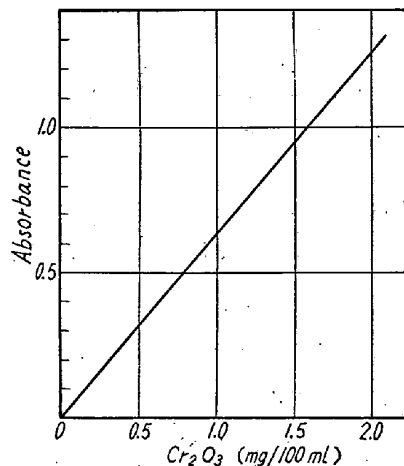


Fig. 2. Calibration curve for determining Cr₂O₃.

Measured in 10mm cells at 380m μ

4. 実際試料の分析例

本法によつて塩基性鋼滓中の Cr₂O₃ を定量した結果を Table 5 に示す。容量法に比して遜色のない結果が得られた。また再現性も良好である。

Table 5. Determination of Cr₂O₃ in basic slags.

Sample	Sample taken (mg)	Recommended method		Volumetric method Cr ₂ O ₃ (%)
		Absorbance	Cr ₂ O ₃ (%)	
Basic O. H. slag (A)	200.0	0.105	0.085	0.09
		0.107	0.085	
		0.105	0.085	
Basic O. H. slag (B)	100.0	0.420	0.68	0.66
		0.420	0.68	
		0.425	0.69	
Basic O. H. slag (C)	100.0	0.75	1.22	1.25
		0.76	1.24	
		0.76	1.24	

IV. V の 定 量

塩基性鋼滓中の V の吸光光度定量法としては、従来 H₂O₂ 法が一般に用いられているが、これは感度が鈍く、再現性もあまり良くなく、良法とはいえない。著者はさきに α -ピリジン- β -アゾナフトール (以下 PAN の略号を用いる。) による V の吸光光度定量法を考案し、鉄鋼中の V の吸光光度定量に利用し良好な結果を得ることができた。今回これを塩基性鋼滓に応用した。以下これについて報告するが、基礎的な部分についてはすでに発表

してあるので、ここでは鋼滓に応用した結果について記述する。

1. 試薬および装置

(1) 試 薬

V標準液: NH_4VO_3 を水および HClO_4 に溶解し、1ml 中 0.05mg の V を含有する溶液を調製する。

PAN 溶液: PAN 0.05g をメチルアルコール100ml に溶解する。

酢酸アンモニウム溶液 (50%)

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 (20%)

アセトン (99.5%)

HClO_4 (60%)

(2) 装 置

分光光電光度計: 吸収セルは 1cm のものを使用する。ガラス電極 pH メーター

2. 分析操作

試料 2g を Ni ルツボにはかりとり、以下 Cr_2O_3 定量的の場合と同様に操作し、融塊を温水で溶解し、沈澱を含む溶液を 100ml メスフラスコへ入れ、水を標線まで加える。乾燥口紙で口過し、口液から 10ml を正確に 100ml ビーカーに分取する。すなわち、前半の操作は Cr_2O_3 および S の定量的の場合と同一で、1 試料から 3 成分の定量が可能である。

これに HClO_4 を加えて中和したのち、さらに 3ml を過剰に加える。つぎに $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 10ml、アセトン 10ml および酢酸アンモニウム溶液 5ml を加え、pH メーターを使用して pH を 3.0~3.5 に調節する。PAN 溶液 3ml を加えたのち、50ml メスフラスコへ入れ、水を標線まで加える。5mn 後空実験液を対照として 560m μ の波長における吸光度を測定し、予め作製してある検量線より V 量を求める。

検量線はつぎのようにして作製する。Ni ルツボに Na_2O_2 約 20g を入れ、上記分析操作と同様に処理し、溶液を 100ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。これより 10ml ずつを数個の 100ml ビーカーに分取し、V 標準液の種々の量 (V として 0.05~0.3mg の範囲、V 標準液を加えないものは空実験液とする。) を加える。これに HClO_4 を加えて中和したのち、さらに 3ml を過剰に加える。以下ふたたび上記分析操作と同様に処理し、560 の波長における吸光度を測定し、V 量との関係曲線を描く、

3. 検 討

(1) PAN による V の呈色の条件

V^{5+} (V^{4+} は呈色感度が鈍い。) は弱酸性溶液において

PAN によつて赤色に呈色するが、この呈色は不安定でただちに褪色し、このままでは吸光光度定量に利用することはできない。しかし、これに $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を共存させると呈色は安定となり、少なくとも 1h は吸光度に変化がない。酸化剤の共存によつて V^{3+} の還元が防止されるためではないかと考えられる。

また PAN と金属イオンの着色化合物は一般に水には難溶である。このために Cu, Ni, U などの吸光光度定量の場合は、クロロホルム、四塩化炭素などの有機溶媒で抽出して吸光度の測定を行なっている^{10)~12)}。V の場合も赤褐色の沈澱を生じるが、アセトンを添加することによつて沈澱の生成を防止することができた。

よつて、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ およびアセトン共存の溶液から PAN より V^{5+} を呈色させることとしたが、このさいの溶液の pH は 3.0~3.5 の範囲が適当で、この範囲で一定の吸光度を示した。また PAN 溶液の使用量は 3ml 以上で吸光度は一定となり、呈色の安定性も大となつた。しかし PAN 溶液を多量に使用すると空実験値が増大するから、この使用量は 3ml とした。 V^{5+} と PAN の錯塩の吸収曲線をしらべた結果、吸収極大は 560m μ にあることがわかつたので、吸光度の測定にはこの波長を用いた。なお、連続変化法で V^{5+} と PAN の錯塩の組成比をしらべたところ 1:1 であつた。

(2) 共存成分の影響

普通塩基性鋼滓中に含有され、V とともに呈色溶液中に共存する成分は、 Cr_2O_3 の定量的のさいにも述べたように Si, Al および Cr である。このうち Si および Al は PAN と反応しないから、塩基性鋼滓に含有されている程度では影響がない。 Cr^{3+} は PAN と作用して赤色を呈するが、 Cr^{6+} は PAN と作用しない。本法の場合 Cr は Cr^{6+} となつていたので影響しない。しかし、 Cr^{6+} は黄色を呈するから Cr が多量に共存する場合は当然若干の影響があると考えられる。この点について検討した結果 Table 6 に示すように 5mg までは影響がなかつた。すなわち、本法の場合 Cr_2O_3 約 3.7% までは影響がない。

Table 6. Effect of Cr (V)

Cr^{6+} added (mg)	Absorbance (V : 0.05 mg)
0	0.232
1	0.230
3	0.232
5	0.234
7	0.241

(3) 検量線

本法による検量線を Fig. 3 に示す。測定した範囲では Beer の法則にしたがい、感度も大である。微量の V の定量に適する。

4. 実際試料の分析例

本法によつて塩基性鋼滓中の V を定量した結果を Table 7 に示す。容量法による分析値をも併記したが、

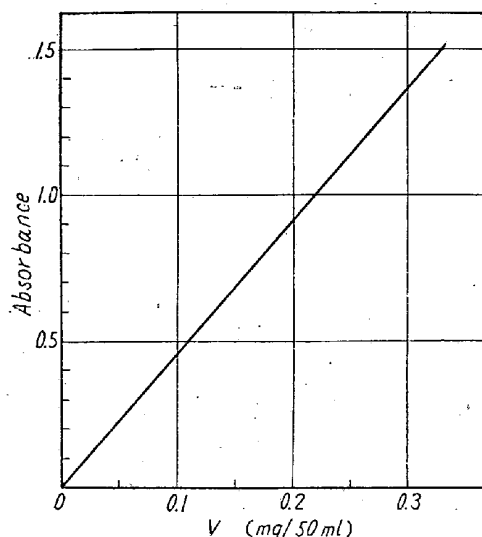


Fig. 3. Calibration curve for determining V.
Measured in 10mm cells at 560m μ

Table 7. Determination of V in basic slags.

Sample	Sample taken (mg)	Recommended method		Volumetric method V (%)
		Absorbance	V (%)	
Basic O. H. slag (A)	200.0	0.250	0.027	0.030
		0.255	0.028	
		0.250	0.027	
Basic O. H. slag (B)	200.0	0.375	0.040	0.038
		0.375	0.040	
		0.380	0.041	
Basic O. H. slag (C)	200.0	0.86	0.092	0.095
		0.86	0.092	
		0.86	0.092	

容量法に比して遜色のない結果が得られた。再現性も良好であつた。

V. 結 言

塩基性鋼滓の化学分析法の研究のうち、本第4報において P_2O_5 、 Cr_2O_3 および V の定量法の検討を行なつた。いずれも吸光光度法を利用し、簡易、迅速しかも精度のよい分析操作を規定することができた。またそれぞれ実際の試料に適用し良好な結果を得ることができた。

1. P_2O_5 の定量

リンバナドモリブデン酸による吸光光度定量法を利用し、 SiO_2 、Total Fe、 Al_2O_3 、MnO、CaO、MgO、 TiO_2 にひきつづき P_2O_5 を1試料から定量する方法を確立した。

2. Cr_2O_3 の定量

CrO_4^{2-} の呈色を利用する吸光光度定量法により、S、 Cr_2O_3 および V を1試料から定量する方法を確立した。

3. V の定量

PAN による V^{5+} の呈色を利用する吸光光度定量法を塩基性鋼滓中の V の定量に応用し、簡易な分析法を確立することができた。(昭和34年11月寄稿)

文 献

- 1) 若松茂雄：鉄と鋼，45 (1959) 7, p. 717
- 2) 若松茂雄：鉄と鋼，45 (1959) 8, p. 808
- 3) 若松茂雄：鉄と鋼，45 (1959) 10, p. 1164
- 4) 学振編：鉄鋼化学分析全書(下巻)(日刊工業新聞社)(1952) p. 502, p. 646
- 5) 学振編：鉄鋼迅速分析法(丸善)(1956) p. 287
- 6) 前川静弥，他：学振報告 19 委 5189 (1958)
- 7) 神森大彦，他：学振報告 19 委 5184 (1958)
- 8) JIS, G1311 (1959)
- 9) 若松茂雄：日本金属学会第45回大会講演(1959)
- 10) K. L. Cheng, et al.: Anal. Chem., 27 (1955) p. 782
- 11) G. Goldstein, et al.: ibid., 31 (1959) p. 193
- 12) 柴田正三，他：日本分析化学会第8年会講演(1959)