

閉ち(A)及(B)の液面を同一水平面に到らしめ(A)中の瓦斯容積を読む、斯の如き操作を數回反覆し終に減量を認めざるに至りて吸収量を確定す。

### 3.) 可檢瓦斯の成分測定法

瓦斯ビュレット中に容れたる一定容積の瓦斯試料を吸収剤にて處理し瓦斯をビュレットに戻し其容積の減量を読む、瓦斯混合物を分析する場合には一定の順序に依りて逐次に種々の吸収剤に吸収せしめ其都度各成分の容積を確定す。

#### 1) 二酸化炭素 分子量=44, 1lの重量=1.9769g, モル容積=22.26l.

吸収剤は苛性加里液(1:2), 此吸収剤 1cc は 40cc の二酸化炭素を吸収す, 二酸化炭素は又水に溶解す, 1cc の水は 0°C に於て 1.1797cc, 15°C に於て 1.003cc, 25°C に於て 0.884cc の CO<sub>2</sub> を吸収す。

#### 2) 酸素 1l の重量=1.4289g, モル容積=22.34l.

吸収剤 (a) 焦性没食子酸のアルカリ溶液:—焦性没食子酸の 25% 溶液を 5乃至6倍容積の濃苛性加里溶液と混合す, 此溶液 1cc は 12cc の O<sub>2</sub> を吸収す, 吸収は徐々なり。

b) チオ硫酸ナトリウムのアルカリ性溶液:—50g の Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 250cc の水に溶解し 40cc の苛性加里溶液 (500g の KOH を 700cc の水に溶して製したる液) を加ふ。

c) 瓦斯ビュレットに黄燐の棒を容る, 15°乃至20°C に於て最も良く吸収す, 60°C 以上の温度に於て O<sub>2</sub> は吸収され難し, 重炭化水素, 芳香油, 酒精及アムモニアは O<sub>2</sub> の吸収を全く防止す。

#### 3) 一酸化炭素 1l の重量=1.2502g, モル容積=22.39l.

吸収剤 (a) 鹽化第一銅のアムモニア溶液:—200g の鹽化第一銅を 250g の NH<sub>4</sub>Cl 及 760cc の水と共にフラスコに入れ閉塞し振盪して沈靜せしめたる後其 3 容積に比重 0.91 のアムモニア水 1 容積を加へ金屬銅を入れて貯藏す, 此溶液 1cc は 16cc の CO を吸収す, 酸素, アセチレン等も同時に吸収せらる。

b) 鹽化第一銅の鹽酸性溶液:—30g の鹽化第一銅を 500cc 容量のフラスコに入れ 50cc の水を加へ更に 150cc の濃鹽酸を加へ此褐色液に少量の銅片を密封して一晝夜放置する時は殆ど無色なる清澄液となる。

c) CO は又燃焼に依りて測定するを得べし  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ .

#### 4) 水素 1l の重量=0.08987g, モル容積=22.4l.

吸収剤 a) 125cc の膠狀のパラヂウム溶液 (1乃至2% パラヂウム) を 22cc の N-NaOH 溶液にて中和したる 5g のピクリン酸に溶解す, 此溶液 1cc は約 400cc の水素を吸収す此吸収は 20乃至30分間にて完結す, 酸素の共存する場合には水を生成し又不飽和炭化水素の共存する場合には水素添加反應を惹起するが故に水素定量の妨害をなす。

b) 燃焼 酸素又は空氣を可檢瓦斯と混合し電火にて爆發せしむるか又は白金綿上にて 300°乃至400°C に於て燃焼せしむ, 此際 2 容積の水素と 1 容積の酸素とより 0 容積の H<sub>2</sub>O (液狀) を生ず,  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ . 故に燃焼の爲に減少したる容積の  $\frac{2}{3}$  は最初の可檢瓦斯中の水素の量を示す。

#### 5) メタン 1l の重量=0.7168g.

吸収剤: 未知, 故に爆發又は燃焼に依りて之を測定す, 此際 H<sub>2</sub> 又は CO の場合よりも一層高温度 (赤熱) を要す。1 容積の CH<sub>4</sub> と 2 容積の O<sub>2</sub> とより 1 容積の CO<sub>2</sub> 及 0 容積の H<sub>2</sub>O を生ず,  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . 故に CH<sub>4</sub> の量は收縮したる容積の半にして生成したる CO<sub>2</sub> の容積に等し。

#### 6) エチレン 1l の重量=1.2609g, モル容積=22.26l.

吸収剤 a) 發煙硫酸 (20乃至25% SO<sub>3</sub>), 此 1cc は 8cc の C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> を吸収す。

b) 臭素水:—鹽酸性の臭素水は C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> を吸収して臭化エチレンを生ず。

c) 鹽化第一銅のアムモニア溶液は能く C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> を吸収す。

7) アセチレン 1l の重量=1.1791g, モル容積=22.14l. 著しく水に溶解し 1 容積の水は等容積の C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> を溶解す。

吸収剤: 發煙硫酸, 臭素の飽和溶液又は鹽化第一銅のアムモニア溶液。



**煙道瓦斯の分析法** 煙道瓦斯は  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  及  $\text{N}_2$  より成る, 先づ  $\text{KOH}$  溶液に吸収せしめて  $\text{CO}_2$  を除き次にチオ硫酸ナトリウムのアルカリ溶液に吸収せしめて  $\text{O}_2$  を除き次に鹽化第一銅の溶液に吸収せしめて  $\text{CO}$  を除く, 殘餘の瓦斯は  $\text{N}_2$  なり。

煙道瓦斯を工業的に分析する時には 後文に 記載の オルサットの 装置を用ふ。

**石炭瓦斯の分析法** 石炭瓦斯は  $\text{CO}_2$ , 重炭化水素  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  等より成る, 先づ  $\text{KOH}$  溶液に吸収せしめて  $\text{CO}_2$  を除き次に發煙硫酸に吸収せしめて重炭化水素を除き次に  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  のアムモニア溶液又は燐に吸収せしめて  $\text{O}_2$  を除き次に鹽化第一銅の溶液に吸収せしめて  $\text{CO}$  を除く, 殘餘の瓦斯は  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  及  $\text{N}_2$  なり, 此内  $\text{H}_2$  及  $\text{CH}_4$  は爆發又は燃燒せしめて測定す。

殘餘の瓦斯 15cc を採り 85cc の空氣を加へ爆發せしむる時は  $\text{H}_2$  は水となり  $\text{CH}_4$  は  $\text{CO}_2$  及水となる, 依て先づ爆發後の減量 (C) を測定し次に殘瓦斯を苛性加里「ピペット」に通じて  $\text{CO}_2$  を吸収せしめ其量を測定す (D), 然る時 (D) は 15cc 中の  $\text{CH}_4$  の容積にして 15cc 中の水素の容積は  $(2C-4D) \div 2$ cc なり, 以上の二者を 15cc より減じたる殘量は 15cc 中の窒素の容積なり。

#### 4.) 間接瓦斯分析法

一定量の瓦斯混合物中に存する測定すべき成分に 化學的變化を起さしめ其反應生成物を測定する方法にして此方法は主として測定すべき成分の少量を含有し且つ其測定に 多量の瓦斯混合物を使用するを要する場合に應用せらる, 其例次の如し。

1) **工業用水素中の酸素** 此瓦斯を灼熱したる銅又は白金石綿上に導き其際生成したる水を豫め秤量したる鹽化カルシウム管中に捕集す, 逆に電解法にて得たる酸素中に存する水素を測定する時には 可檢瓦斯を赤熱したる  $\text{CuO}$  又は白金石綿上に導き其際生成したる水を測定す。

1mg の水は 1.245cc の  $\text{H}_2$  又は 0.62cc の  $\text{O}_2$  に相當す。

2) **空氣中の炭酸瓦斯** 此空氣を豫め滴定したる重土水中に導き次に重土水の消費量を滴定的に測定す。

3) **空氣中の一酸化炭素** 空氣を苛性曹達液に通じて  $\text{CO}_2$  を除き次に灼熱したる  $\text{CuO}$  上に導き其際生成したる  $\text{CO}_2$  を測定す。

4) **空氣中の  $\text{SO}_2$  又は  $\text{H}_2\text{S}$**  空氣を濃度既知の沃素溶液中に導き沃素の消費量を N/10 又は N/100 のチオ硫酸ナトリウム溶液にて測定す。

5) **瓦斯中の遊離鹽素** 一定量の可檢瓦斯を  $\text{KI}$  溶液と共にブンテ氏のビュレット中にて振盪し其際遊離したる沃素をチオ硫酸ナトリウム溶液にて滴定す。

#### 5.) 瓦斯容量分析法

瓦斯容量分析法に於ては適當なる反應に依りて遊離せしめたる瓦斯の容積を測定し其結果と之に關する反應方程式とより所要の物質の量を測定す, 此生成したる瓦斯の容積を先づ標準狀況の時の容積に換算し次に表に依りて所要の物質の含有量を計算す。

實際には次の二法の何れかに依る。(1) 他の容易に除去し得べき瓦斯に依りて之を瓦斯ビュレット中に驅出し他の瓦斯を除去して其容積を測定す。

(2) 特種の容量計にて直接に其容積を測定す。

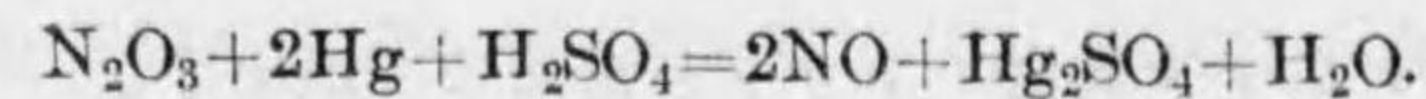
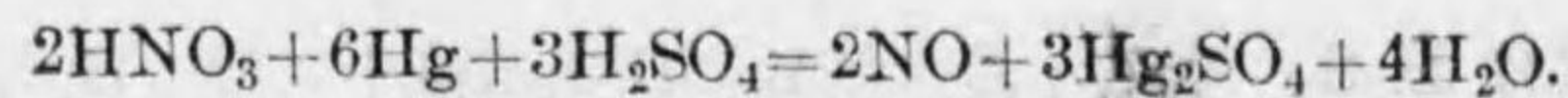
a) 遊離したる瓦斯を第二の瓦斯にて驅出す。

(例) 亞鉛末の評價 亞鉛末を小なる廣口フラスコに秤量し之を三個の孔を穿ちたる栓にて閉づ, 第一の孔には滴下漏斗を挿入し第二の孔には瓦斯誘導管を挿入す, 此誘導管は  $\text{KOH}$  を充したる窒素計に連結す, 第三の孔を通じて瓦斯送入管を挿入す, 此管はフラスコの底に達し且つキップ氏の装置と連絡す, 空氣は  $\text{CO}_2$  にて驅出せられ次に滴下漏斗より酸を注ぐ時は亞鉛と反應して  $\text{H}_2$  を遊離し且つ  $\text{CO}_2$  を通じて之を窒素計中に驅出し此處にて  $\text{CO}_2$  は吸収せられ  $\text{H}_2$  を測定するを得べし。

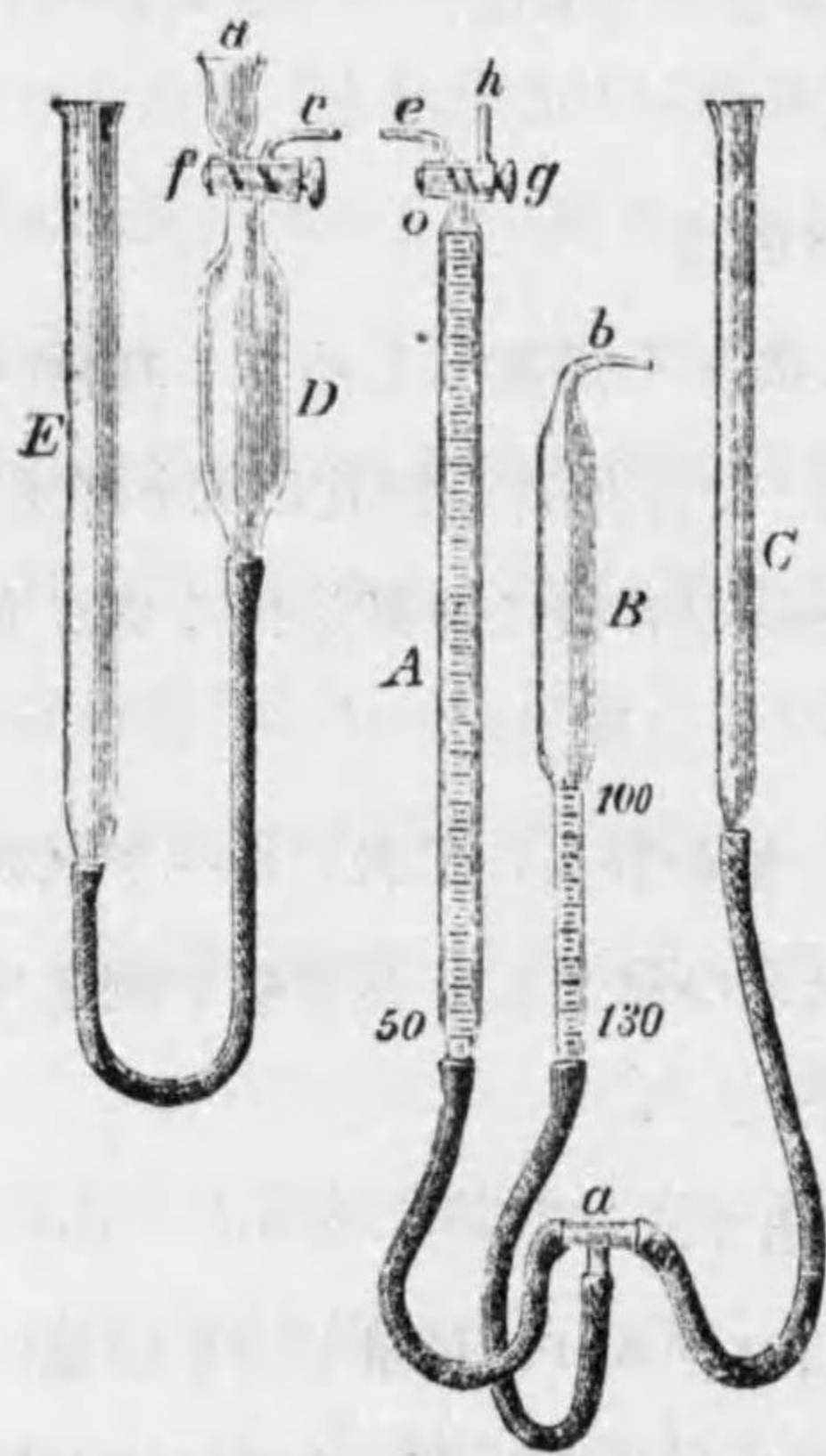


b) 反應に依りて遊離したる瓦斯を容量計にて測定す。

此目的に用ひらるる装置の主なるものはルンゲ氏の瓦斯容量計なり、此の方法の基く所は硝酸、亞硝酸又は此等の鹽類が過剰の硫酸の存在に於て水銀と接觸する時次式に依りて發生する酸化窒素の標準狀況に於ける容積を瓦斯容量計にて測定するにあり。



次の圖は此目的に使用する瓦斯容量計を示すものにして(A)は瓦斯容積



瓦斯容量計

測定管、(B)は還整管にして上部の膨大部は100ccの容積を有し其下部は猶ほ約30ccの容積を有す。(C)は之に附屬せる水準管とす。(D)は約200ccの容積を有する反應器にして之に(E)なる水準管を附す。先づ(B)中に標準狀況に於て精密に100ccの乾燥空氣を充し實驗時の氣壓b及溫度tに於ては下式に依りて其容積Vを算出す。

$$V = \frac{100 \times (273 + t) \times 760}{273b}$$

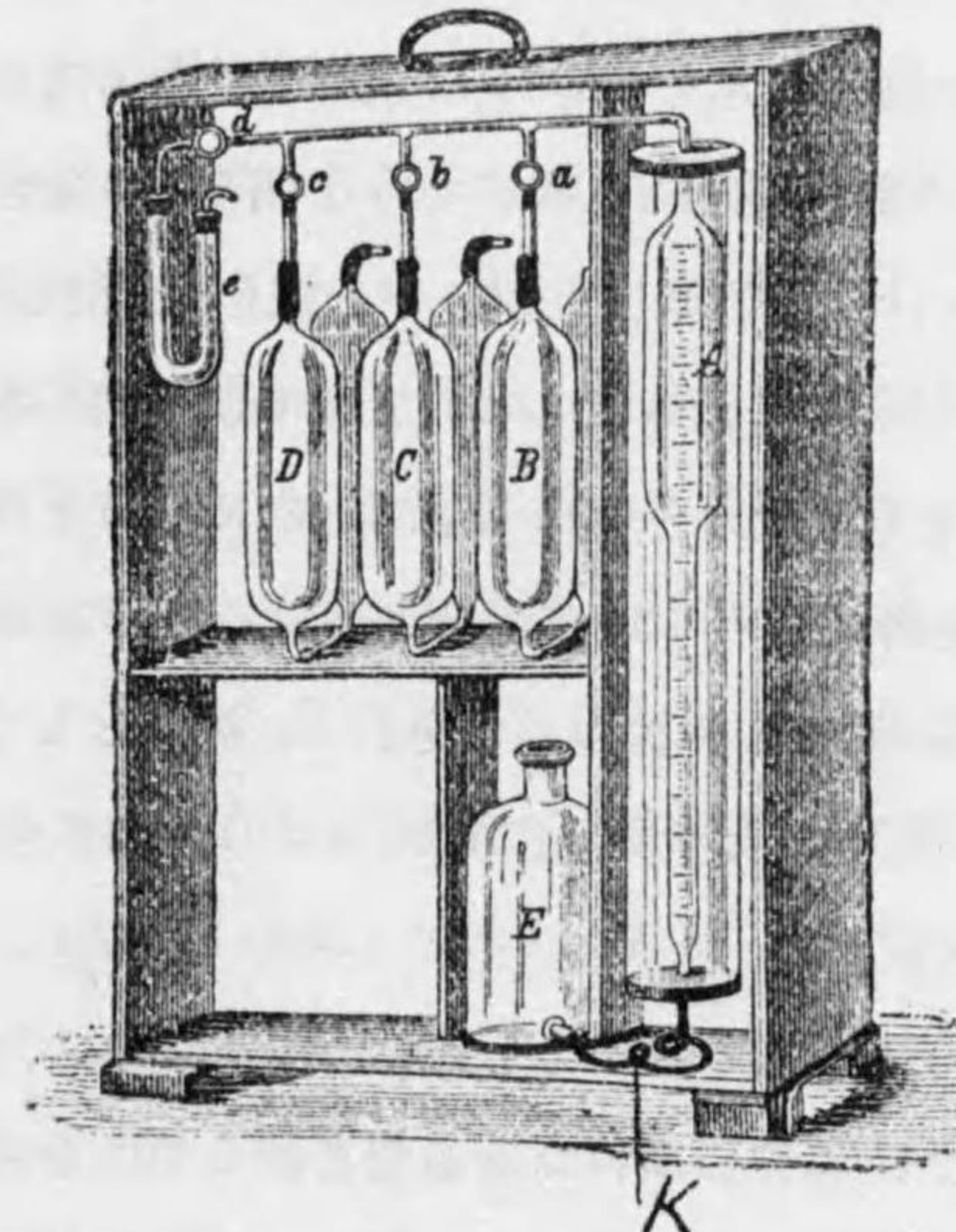
上式に依りて計算量の乾燥空氣を一滴の濃硫酸 [(A)中にて濕潤瓦斯を測定する時には硫酸の代りに一滴の水を用ふ] と共に(B)に入れ活栓を閉ちて氣密とす。次に(E)を上げて内部に入れたる水銀を(c)管に達せしめ次にゴム帽にて閉塞し試料0.35g (110°Cに於て豫め乾燥せるもの)を(d)に入れ之に少量の水を加へて(D)に入れ更に濃硫酸を注加す、次に(D)を振盪し反應終れる後放置して溫度を一

様ならしめ圖に示す如く(D)と(A)とを同一の高さとなし(c)と接續管(e)とを接續し(E)を上げ(C)を下げ(D)中の瓦斯を全部(A)に移し酸がeなる接續管を充すや否や直ちに其部の活栓を閉ち(C)を上げて(A)、(B)の水銀面を同高となし且つ(B)の水銀面を100の目盛に到らしむ次に(A)中の酸化窒素瓦斯の容積を讀み以てNaNO<sub>3</sub>の量を算出すべし。

1ccのNOは0.003789gのNaNO<sub>3</sub>に相當す。

**オルサットの装置** 煙道瓦斯の如く成分の比較的簡單なる瓦斯を分析する

には比較的簡單なる分析装置を使用するを得べし、オルサットの装置の如き其一なり、次圖は其装置を示すものにして全部一個の箱中に納めらるるが故に運搬自在にして其操作も比較的簡單なり。



オルサットの装置

(A)は100cc容量の瓦斯ビュレットにして溫度の變化を防ぐために外部圓筒に水を入れて其周圍を包圍す(A)の下部は護謨管にて(E)なるフラスコに連結せらる、

(A)の上端と(d)、(e)間を連

結する硝子管は總て毛細孔管にして(d)の前方に一個のU字管(e)を連結す、此U字管には其兩端部に綿を充し中央部に水を入れる、其目的たるや(A)中に瓦斯が採集せらるる前に豫め塵埃を除き且つ水分を飽和せしめんがためなり、(a)、(b)、(c)、(d)は各三路活栓にして(d)は最初護謨ポンプと連絡し豫め試料をしてU字管中に充さしむる用をなす、(B)、(C)、(D)に夫々約



110cc の吸収薬を入る、(B)には苛性加里液、(C)には焦性没食子酸のアルカリ溶液、(D)には鹽化第一銅のアムモニア溶液を入る、此等の(B)、(C)、(D)も夫々前後兩管の下部に於て連絡せる一種のU字管と見ることを得るものにして其前方管には圖示の如く試薬と瓦斯との接觸面を廣くするため數多の硝子細管を充填す而して前記吸収薬液の注加によりて前後兩管共に約其半分を充さるる如き大きなりとす、後方管の上端には各約200cc容量の薄き護謨袋を附着して試薬と外氣との接觸交通を遮斷する如くせり。

操作を始むるに當りては先づ(A)の外部及(E)に水を充し次に(E)を箱の上に置きピンチコック(K)を開きて水を(A)中に上昇せしむると同時に(d)を開きて(A)中の空氣を外部に放出す、次に(d)を閉ぢ(a)を廻轉して(A)と(B)とを連絡せしめ(E)を下降して(B)中の液を上部標線の處まで達せしめ(B)中の空氣を(A)中に侵入せしめたる後(a)を閉ぢ次に(d)を開きて再び(A)中の空氣を(d)より外部に放出す、次に(d)を閉ぢ(b)を廻轉して(A)と(C)とを連絡せしめ(B)の場合と同様に操作し液面を標線まで上昇せしむ次にD管に就ても同様のことを行ふ、斯くして(A)は水にて充され(B)、(C)、(D)の前管は夫々の液にて充滿せられたる状態となし次に試料を(A)中に採集す。

試料を採集するにはU字管(e)と瓦斯の容器とを連結し最初(d)より護謨ポンプにて試料の一部を吸出しU字管に試料瓦斯を充し次に(d)を適當に廻轉して(A)と試料とを連絡せしむ、次に(E)を下降して(A)中に瓦斯を流入せしめ(A)と(E)との水面を同一水平面に持ち來して正しく10Jccを採集せし後(d)を閉ぢ(b)を廻轉して瓦斯を(B)中に流入せしむ而して(E)の上下に依り數回瓦斯をして(B)と(A)との間を移動せしめ最早吸收作用行はれざるに至りて(B)の液面を原の標線までに到らしめ(a)を閉ぢ(A)中の殘存瓦斯量を測定す、此時(A)と(E)との水面を同一水平面に持ち來りて量を讀むべし此時の減量はCO<sub>2</sub>の量なり、次に(A)と(C)とを連

絡して焦性没食子酸溶液に酸素を吸收せしむること前記と全く同様にして其量を測定し次に(A)と(D)とを連絡し一酸化炭素を吸收せしめて其量を測定すること亦た前記同様なり。

## 第四章 電解分析

### 第一節 總 說

金屬鹽類の溶液に電流を通じ豫め秤量したる陰極に金屬を析出せしめ之を洗滌及乾燥したる後其重量を秤る、鉛及マンガンは過酸化物となりて陽極に析出す。

適當なる電解質を選出し適當なる電壓及電流密度に保つ時は緻密なる微結晶質の沈積物を生じ定量的に秤量するを得べし。

電流密度とは電解液に濕されたる電極の表面を通過する電流の強さをアムペア毎cm<sup>2</sup>にて表はしたる量なり、電流の強さIは電流計にて測定し電壓Vは電壓計にて測定す、電解中に電解質の電導度の變化することと分離したる物質(金屬+水素)に依りて生ずる分極作用とに依りて電壓に變化を生ず、金屬の析出を良好ならしむるに要する電流密度を保たしむる爲に電路中に置きたる抵抗器に依りて電壓及電流密度を調節するを要す。

電極は大抵白金製にして網狀又は皿狀のものを用ふ。

**ウィンクラー氏の網狀電極** 陰極として鍛接したる柄を有する圓筒狀に曲げたる白金製の網を用ひ陽極として直徑0.5乃至1mmの白金の螺線を用ふ、陽極に鉛を過酸化鉛として析出せしむる場合には網目白金板の圓筒を使用するを良しとす。

**皿狀電極** 此電極は白金皿にして電極となると同時に電解液の容器となる。



**電解操作** 先づ白金電極を赤熱し冷却して後秤量す、若し其表面が脂垢のために汚れたる時は重クロム酸カリウムを濃硫酸に溶したる液に浸し之を除き水洗して赤熱し冷却後に秤量す、次にビーカー又は秤量せる白金皿に電解液を入れビーカーを使用したる場合には此内に秤量せる電極を入れ電極支持臺の端手に取付け半切せる二枚の時計皿にて蓋をなし且つ電極の網の部分は溶液外に露出せざる様になし又螺線極は網状電極の中央部に位せしむ、總て電解装置の金屬製の連結部は接觸面の銹を除き螺子を固く締むるを要す、然らざれば接觸抵抗を生じ其部分に熱を發生し電壓を無益に消費す、次に抵抗器を調節して電流計を讀み所要の電流を通過せしむ。

電解の終期に至れば幾分か電流を強くし溶液中に残存する所要の金屬を悉く析出せしめビーカー内の液の少量を取り適當なる試薬にて其析出金屬に對する反應を検し完全に析出したるを確めたる後サイフォンにて電解液を他のビーカーに移し次に電流を斷ち電極を水洗し更に酒精にて洗滌し銅の場合には70°乃至80°Cに於て30秒乃至1分間乾燥し鉛の場合には230°Cに於て20分間乾燥し冷却して後秤量す。

電解液を多少加温し且つ電流密度を高むる時は電解時間を著しく短縮するを得べし、然れども電流高まる時は析着する粒子粗大となり其結果一部分剝落し或は表面粗鬆となり不純物を停滯し易し之を防ぎ細小なる粒子を緻密に析着せしむるには電極を激しく廻轉せしむるか又は電解液中に瓦斯を吹き込みて液を激しく運動せしむ、此理に基き近時の迅速電解分析の一般方式として比較的強き電流及廻轉式電極を使用す。

電解溶液中の金屬を定量的に陰極面上に析出附着せしむるには特定の電流密度を必要とす、電流密度は普通陰極面積100cm<sup>2</sup>に對するアムペア數にて之を示す、今電流計の示す電流の強さをaアムペアとし陰極が溶液と接觸する面積をScm<sup>2</sup>とせば電流密度D<sub>100</sub>はa×100/sアムペアなり。

## 第二節 金屬の定量及分離

**銅** (a) 硫酸鹽及硝酸鹽の酸性溶液 液の容積100乃至150cc, 1乃至1.5ccの濃硝酸を加へて酸性となす、網状電極及螺線電極又は白金皿を用ふ、溫度約70°C, ND<sub>100</sub>=0.1乃至0.5アムペア, E=2乃至2.5ヴォルト, 濃硝酸溶液中にては亞硝酸を生成し金屬の析出不完全となる、尿素を加へて亞硝酸の生成を防止す、鹽化物、酒石酸及枸橼酸、砒素、アンチモン、蒼鉛の存在せざるを要す。

(b) アムモニア性溶液 液の容積100乃至150cc, 0.1乃至0.3gのCuを含有するもの、2乃至3gの硝酸カリウム又は硝酸アムモニウムと20ccの強アムモニア水を加ふ、溫度は室温, ND<sub>100</sub>=0.5乃至1アムペア, E=3.3乃至3.6ヴォルト, 電解時間は約1.5乃至2時間, 鹽化物の存在する時にも銅は完全に析出す。

(c) 迅速電解 硝酸溶液又は硫酸溶液, ND<sub>100</sub>=5アムペア, E=4.5乃至5.5ヴォルト, 陽極は毎分600乃至700回の割合にて廻轉せしむ、5分間に約0.5gの銅を析出す。

**ニッケル** 電解液として0.2乃至0.4gのNiを含有する硫酸ニッケル又は鹽化ニッケルの溶液を用ひ硝酸ニッケルの溶液を使用せず、電解液の容積100乃至150cc, 5乃至10gの硫酸アムモニウム及30乃至40ccの強アムモニア水を加ふ、ND<sub>100</sub>=0.5乃至1アムペア, E=3乃至4ヴォルト, 溫度50°乃至60°C, 電解時間1乃至2時間。

**コバルト** ニッケルの場合と同一法に依る、少量のコバルトを定量的に析着せしむるには既知量のニッケル溶液を加ふるを要す。

**亞鉛** (a) 0.3g以内のZnを含有する硫酸亞鉛又は硝酸亞鉛の中性溶液を用ひ4gの蓚酸カリウム又は蓚酸アムモニウムと3gの硫酸カリウムとを



加へ更に6%の酒石酸溶液を加へて酸性となし且つ150ccに稀釋す、溫度約60°C,  $ND_{100}=0.5$ 乃至1アムペア,  $E=2.5$ 乃至3.8ヴォルト, 電解時間2乃至3時間, 亞鉛は常に鍍銅又は鍍銀したる網狀電極又は皿狀電極に析着せしむべし然らざれば附着したる亞鉛を酸にて溶解する際電極は侵されて溶解す。

(b) 硫酸亞鉛溶液は NaOH を加へて強アルカリ性となし次に2乃至4gの酒石酸ナトリウムを加ふ,  $ND_{100}=0.3$ 乃至0.6アムペア,  $E=2.6$ 乃至3.6ヴォルト。

(c) 硫酸亞鉛溶液に一旦生じたる沈澱の再溶解するまで KCN を加へ次に0.1gのKCNを過剰に加へ150ccに稀釋す,  $ND_{100}=0.5$ 乃至1アムペア,  $E=5$ 乃至6ヴォルト, 電解時間2乃至2.5時間。

(d) 迅速電解法 0.3g以下のZnを含有する亞鉛鹽の溶液に8gの固體のNaOHを加へ150ccに稀釋し煮沸するまで加熱して消火す,  $ND_{100}=5$ アムペア,  $E=6$ ヴォルト, 陽極の廻轉數毎分600回, 電解時間20分。

**カドミウム** 0.3gのCdを含有する鹽化物又は硫酸鹽の溶液を用ひ1乃至2gのKCNを加へ次に150ccに稀釋す, 65°Cまで加温す,  $ND_{100}=0.1$ 乃至0.16アムペア,  $E=2.85$ ヴォルト, 電解時間5乃至6時間。

**錫** (a) 0.4gのSnを含有する錫鹽溶液に4gの蓚酸アムモニウム及9乃至10gの蓚酸を加へ60°乃至65°Cに加熱し5乃至6時間電解す,  $ND_{100}=1$ 乃至1.5アムペア,  $E=3$ 乃至4ヴォルト。

(b) 0.4gのSnを含有する $SnCl_2$ の溶液をアムモニアにて中和し0.1乃至0.2gのSnの時は10cc, 0.2乃至0.4gのSnを含む時は15ccの $NH_4SH$ を加ふ。

(c)  $NH_4SH$ のなき時は $SnS$ は陽極に析出す,  $ND_{100}=0.7$ アムペア, 電解の終には0.3アムペア, 0.1乃至0.2gのSnを含む時は電解時間は5乃至8時間。

**アンチモン** 約0.2gのSbを含有するアンチモン溶液(試料に比重1.14の $Na_2S$ 溶液80ccを作用せしめて製す)を60ccの水にて稀釋し2乃至3gの純KCNを加ふ,  $ND_{100}=1$ 乃至1.5アムペア,  $E=2$ 乃至3ヴォルト, 溫度60°C, 電解時間1.5乃至2時間, 最後に酒精にて洗ひ80°Cに於て又は濃硫酸上にて乾燥す, 電解の結果は常に理論量よりも1乃至2%多し。

**銀** (a) 0.5g以下のAgを含有する $AgNO_3$ 溶液に1乃至2ccの濃硝酸と5ccの酒精とを加へ120ccに稀釋す,  $ND_{100}=0.05$ アムペア,  $E=1.35$ 乃至1.38ヴォルト, 溫度55°C, 電解時間6乃至8時間。

(b) 0.3gのAgを含有する溶液に2gのKCNを過剰に加ふ,  $ND_{100}=0.05$ 乃至0.1アムペア,  $E=2.5$ 乃至2.7ヴォルト, 溫度65°C, 電解時間3乃至3.5時間。

(c) 迅速電解法 0.5gのAgを含有する硝酸銀溶液に2gのKCNを加へ125ccに稀釋し, 5ヴォルト,  $ND_{100}=2$ 乃至2.8アムペア, 煮沸するまで加熱して電解す, 陽極の廻轉數毎分700乃至800回, 電解時間9乃至10分。

**水銀** (a) 硝酸水銀, 硫酸水銀又は鹽化水銀の溶液に1乃至2%の硝酸(比重1.36)を加へ又他の金屬の存在する場合には5%の硝酸(比重1.36)を加へ150ccに稀釋す,  $ND_{100}=0.5$ 乃至1アムペア,  $E=3.6$ 乃至4ヴォルト, 粗面の白金皿又は金鍍したる網狀電極を用ひて電解す。

(b) 0.2gのHgを含有する $HgS$ を20ccの $Na_2S$ (比重1.19)に溶解し水を加へて125ccに稀釋し粗面の白金皿中にて電解す,  $ND_{100}=0.11$ アムペア,  $E=2.5$ ヴォルト, 溫度約70°C, 電解時間4乃至5時間。

**鉛** 鹽化物又は銀を含まざる硝酸鉛の溶液を用ふ, 電解液の容積は約100cc, 20ccの硝酸(比重1.35乃至1.38)を加ふ,  $ND_{100}=1.5$ 乃至1.7アムペア,  $E=2.36$ 乃至2.41ヴォルト, 溫度約50°乃至60°C, 鉛は陽極(網目蒸發皿)に $PbO_2$ として析着す, 少量の時は網目の白金圓筒上に析着せしむるを得べし, 此皿を20°Cに於て乾燥して秤量す。PbOは温かき稀硝酸に蓚酸を加へ



たる液に溶解す。

**マンガン** Mn は過酸化物として陽極に析出す、0.1乃至0.16gのMnを含有する硫酸マンガン溶液に10gの醋酸アムモニウム及1.5乃至2gのクロム明礬を加へ更に水を加へて150ccに稀釋す、網目白金皿を電極とす、 $ND_{100}=0.6$ 乃至0.9アムペア、 $E=3$ 乃至4ヴォルト、温度 $80^{\circ}\text{C}$ 、電解時間1乃至1.5時間、秤量する時には析出したる二酸化マンガンの附着せる白金皿を微かに灼熱して $\text{Mn}_3\text{O}_4$ に變じ水洗して夾雜せるクロム酸を除き再び灼熱す。

**鉛と銅との分離** (a) 鉛の量が0.05g以下なる時は硝酸酸性溶液に15ccの濃硝酸を加へ75ccに稀釋す、白金網及網目白金圓筒(陽極)を用ふ、温度 $50^{\circ}$ 乃至 $60^{\circ}\text{C}$ 、 $ND_{100}=1.5$ 乃至1.7アムペア、 $E=2.35$ 乃至2.4ヴォルト、 $\text{PbO}_2$ の析出したる後150乃至180ccに稀釋し尿素を加ふる時はCuは白金網上に定量的に析出す。

(b) 鉛の量が0.05g以上なる時は陽極として網目白金皿を用ふ、容積にて2乃至3%の硝酸を加へて150ccとなしたる電解液を用ふ、 $ND_{100}=0.5$ アムペア、 $E=1.4$ ヴォルト、温度 $50^{\circ}$ 乃至 $60^{\circ}\text{C}$ 、鉛の析出の終りたる後電解液を第二の白金皿に移し先に使用したる陰極を陽極として連絡して稀釋する時はCuは此第二の皿上に析出附着す。

**銅と亜鉛との分離** 銅の條の(a)又は(c)の方法に依りて酸性溶液中にて銅を析出せしめ次に亜鉛の條に述べたる如き電解液となしたる後鍍銅したる電極上に亜鉛を析出せしむ、眞鍮の如き合金が多量の鉛を含有する時は銅を析出せしむる際に秤量したる陽極上に此鉛を析出せしむ。

**アンチモンと錫との分離** 約0.5gの金屬を含有する硫化物に硫化ナトリウムを加へ次にKCNを加へてSbを析出せしむ(Sbの條を見よ)、Sbの析出したる後電解液に20乃至25gの硫酸アムモニウムを加へ10乃至15分間煮沸し次にSnを析出せしむ(Snの條を見よ)。

## 第五章 乾式試金術

鑛石及合金等中の金銀を検定するには乾式試金法に依るを便なりとす、此方法の基く所は試料を鉛及適當なる媒熔劑と混合して熔融し金及銀を鉛中に集中して鉛錠となし同時に他の諸成分を悉く熔融し易き鑛滓として分離せしむるにあり、次に此鉛錠を灰吹法に依りて鉛分を灰皿に吸収せしめ金及銀を銀錠として殘留せしめて檢定す。

**設備及器具** 試金爐として風爐及マッフル爐を用ふ、加熱には石油の外に瓦斯又は電氣を使用す、又大型のものには石炭及骸炭を使用す。

試料を熔融し鉛錠を製するには坩堝又は焙熔皿を使用す、融塊は鐵製の錠鑄込型に注加して放冷す。

鉛錠を灰吹するには灰皿を用ふ、此物は骨灰を膠液にて練捏して製したるものにして鉛分を吸収し金銀錠を底面に殘留せしむ、以上の外に爐具として各種の挾子類、鐵砧、鐵槌等を備ふべし。

**焙燒操作** 鑛石中硫化物の含量多き試料に限りて行はるる豫備操作にして試料を鐵製の平皿に擴げマッフル爐中にて徐熱し時々攪拌して硫黄の大部分を燒きて除去す、硫化物の含量60%以上なる時は焙燒の際塊狀に融着することあり、之を防ぐには豫め約 $\frac{1}{4}$ 量の珪砂を混合し置くべし、硫化鑛石と雖も之に適當の脫硫劑及鐵釘を使用し坩堝熔融を行ふ時は焙燒操作を省略するも鉛錠を製するを得べし。

**鉛錠操作** 金及銀を鉛中に集中せしめて抽出するに坩堝法及焙熔皿法の二法あり、前者は10乃至30gの試料を處理するに適するが故に一般に貧鑛は此方法に依る、焙熔皿法は簡便なれども5g以上の試料を處理する能はず、故に一般に金銀に富める鑛石及地金類の檢定に適用せらる。



(a) 坩堝法 通常 20g の粉末試料を取り次表の如き適當なる媒熔劑と共に坩堝中に入れ能く混合したる後上部に約 10g の食鹽を置いて被覆し豫め暗赤熱に熱したる爐中に置き白熱して熔融せしむ。

媒熔劑の種類及分量は夫々鑛石の種類に依りて決定すべきものにして最も一般的なるものを表示すれば次の如し、但し試料 20g に對する添加 g 量とす。

媒熔劑添加量表 (坩堝法)

鑛石の種類	媒熔劑	炭酸ナトリウム	炭酸カリウム	硼砂	酸化鉛	酒石	珪砂
珪酸質		60	—	5	50	2	—
石灰質		20	20	20	30	3	3
鐵質		30	20	10	30	7	5
亞鉛質		20	20	10	45	3	2
硫化質		20	40	10	80	1	鐵釘
銅質		20	20	15	75	7	—
テルル質		25	25	14	100	3	3

脱硫のために加ふる鐵釘は長さ約 12cm のものを使用し坩堝混合物の中央に長さ約  $\frac{2}{3}$  だけ挿し込み熔融中突出部の侵蝕せらるる状況を注視し若し突出部の侵蝕強くして折込む恐ある様ならば之を引抜き新しき釘を挿し込むべし。

熔融は通常 30 分以内にて完了す、次に釘を引抜き附着せる鉛を坩堝中に滴らし込むべし、熔融後坩堝を取出し少しく振盪して鉛錠分を中央部に集らしめ豫め加熱し置きたる鐵製錠型に傾瀉し放冷する時は鉛錠は底部に集合し上部に鑛滓、凝結せる錠塊を得、之を鐵槌にて敲打し鑛滓部を破碎分離し残れる鉛錠を通常角形立方體に打固む。

(b) 焙熔皿法 試料 3g を粗粒鉛及硼砂と混合して此皿に入れマッフル爐中にて熔融し鉛錠を製する方法にして鑛石試料の種類に應じて次に示す要量の約半量の粗粒鉛を先づ皿に入れ次に 3g の試料を加へ能く混合したる後殘餘の粗粒鉛を以て被覆し其上に硼砂を撒布し豫め赤熱したるマッフル爐中に置き爐扉を閉ちて灼熱する時は鉛は先づ熔融し試料は其液面に浮遊して一個の光輝斑點なる所謂目を形成す、此時期に至り爐扉を少しく開き空氣を自由に侵入せしむる時は酸化は進行し順次鑛滓を生じ上記の目は消失す、次に再び閉扉して高熱すること約 5 分間にして熔融操作を完了す。

熔融完了後皿を取出し内容物を豫め加熱せる錠鑄型に傾瀉し放冷後坩堝法同様に操作して鉛錠を收得す、次に試料 3g に對する添加物の g 量を示す。

鑛石の種類	媒熔劑	粗粒鉛	硼砂	備考
珪酸質		45	0.3	
鐵質		50	2乃至3	少しく低温、珪砂 1
石灰質		60	4	
銅質		90	1.5	
亞鉛質		60	4	
アンチモン質		60	2	
硫化鐵		60	1.5	
鹽化質		45	1	低温
テルル質		100	1	酸化鉛 20

備考 (1) 坩堝法に於ても焙熔皿法に於ても鉛錠の標準の重さは約 18g とす、若し鉛錠が 20g 以上なるか又は 10g 以下なる時は焙熔皿法を反覆すべし、鉛錠が餘りに硬き時又は餘りに脆き時にも焙熔皿法を反覆す、即ち鉛錠



に更に粗粒鉛及硼砂を加へ新しき皿にて再び焙熔を行ふものとす。

(2) 皿が甚しく侵蝕せらるる様ならば次回より少しく珪砂を添加すべし。

(3) As 及 Sb の存在する場合には鑛滓液面に不熔物の皮膜の浮き上ることあり、此場合には木炭粉末を加へて之を消失せしむるか又は鐵線の尖端に引き懸けて皮膜物を除去し得べし。

**灰吹操作** 前記の方法にて得たる鉛錠を鐵錘にて敲打して角形立方體となし表面を刷毛にて掃きて出來得るだけ附着せる鑛滓を除去し清淨となして灰吹操作を容易ならしむ、次に之を炭皿中に置き鉛分を揮發及吸收せしめ銀及金を殘留せしむ、先づマッフル爐の中央に灰皿を置き赤熱したる後鉛錠を入れ爐扉を閉ちて熔融せしめ次に扉を開き皿を前部に引き出し靜かに一酸化鉛を揮散せしむ此際の温度は 800 乃至 1000°C とす、斯くして鉛を除きたる後尙一回マッフル爐の中央部に押し戻し充分鉛を除きたる後爐より取出し成可く徐々に冷却せしめ生じたる金銀錠を鑷子にて挟み取り刷毛にて清淨になして秤量し之を金及銀の總量とす。

**備考** (1) 灰吹の終期に於ける温度は酸化鉛が灰皿中に附着結晶し得る程度の低温なるを良しとす、鉛が悉く酸化し銀錠のみとなる瞬間に於て光輝現象を發するを認むべし。

(2) 鉛錠が相當大型ならば表面の急冷を防ぐため灰皿を取出す前に他の灰皿を倒置して之を掩ふべし、是れ表面急冷すれば小噴出現象を起し一部分飛散する恐あるに依る。

(3) 金及銀の合金の場合には粗粒鉛の代りに試料を鉛板にて包み最初より灰吹を行ふことあり。

**分金操作** 前記金銀錠を磁製坩堝に入れ硝酸 (1:2) を加へ加温し銀を溶解し液を傾瀉し數回反覆して全く銀の溶解し去りたる後水及アムモニア水にて洗滌す、殘渣(黑色乃至褐色)を灼熱秤量して金の量とし前後の差を銀量とす、而して銀は一噸中の kg 量、金は一噸中の g 量にて算出するを常とす。

**備考** 鉛として試金用の結晶を使用すれども猶ほ一般に微量の銀を含有す、故に粗粒鉛及鉛板は豫め別に灰吹法を行ひ其含銀量を檢定し前項の結果を補正するを良しとす。

## 第六章 金屬及合金の分析

### 第一節 鐵

#### 1.) 鐵 鑛

通常鐵鑛に隨伴するものは珪酸、石灰、アルミナ、マグネシア、酸化マンガ、炭酸、水、磷酸、硫黄にして稀にはチタン、クロム及ヴァナヂンを含有す、多量の珪酸を含有する時は酸性の鑛石と稱し多量の金屬酸化物を含有する時は鹽基性鑛石と稱す。

**磁鐵鑛**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  此鑛石は 45 乃至 70% の Fe を含有す、夾雜物として P (0.02 乃至 3%) 及 S を含む。

**赤鐵鑛**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  此鑛石は 40 乃至 65% の Fe を含有す。

**褐鐵鑛**  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  此鑛石は 28 乃至 45% の Fe を含む又屢、P を含む。

**菱鐵鑛**  $\text{FeCO}_3$  25 乃至 40% の Fe を含む、P を含むこと少く、多量の Ca 及 Mn を含有す。

**含鐵副産物** 黄鐵鑛の焼成物は 45 乃至 65% の Fe 及 6% 以下の S を含有す。

#### 鐵鑛の分析

(1) **珪酸** 1g の鑛石粉末をビーカーに入れ 25cc の濃鹽酸 (比重 1.19) を加へ砂皿上にて蒸發乾涸し次に鹽酸を加へ水にて抽出し濾過して殘滓と分ち殘滓を水洗し白金坩堝に入れて灼熱し次に 5 倍量の  $\text{NaKCO}_3$  と共に



熔融し常法に依りて珪酸を析出せしめ 弗化水素酸を用ひて珪酸の純度を試験す。

(2) 鐵 空氣中にて乾燥したる試料 5g を秤量し此鑛石が有機物又は黄鐵鑛を含まざる時は秤量したる試料を最初には蓋にて掩ひたる 磁製坩堝中にて後には開放したる磁製坩堝中にて灼熱し冷却後下文に記載する如くして溶解す、秤量したる試料を内容 400 乃至 500cc のエレンマイヤー・フラスコに入れ 1 乃至 2cc の水にて濕ほし更に 100cc の鹽酸(比重 1.19)を加へ次に時計皿にてピーカーを蔽ひ 60°C に於て 2 時間浸漬し次に煮沸して鹽素を驅逐し 150cc の水を加へ傾瀉法に依りて 500cc のメスフラスコ中に濾過して殘滓を除去す、此殘滓は水洗して後白金坩堝に入れ弱く灼熱し次に硫酸及弗化水素酸を加へて蒸發して珪酸を驅逐し其殘滓を鹽酸に溶解し更に少量の硝酸を加へて酸化して第二鐵鹽に變じ次に NaOH 溶液を加へて Fe(OH)<sub>3</sub> を沈澱せしめ此沈澱を再び鹽酸に溶解し其溶液を主濾液と合併す、クロムを含有する鐵鑛より得たる殘滓はニッケル坩堝中にて過酸化ナトリウム及曹達と共に熔融し其熔融物を熱湯に溶解し濾過し濾紙上に殘留する酸化鐵を熱鹽酸(1:3)に溶解し其溶液を主溶液に加ふ、此主溶液を標線まで充したる後其 100cc を取り之を蒸發して 50cc となし SnCl<sub>2</sub> 溶液を加へて熱して還元し(液の黄色の消失するまで)更に 1 乃至 2 滴の SnCl<sub>2</sub> 溶液を加へ冷却し其冷溶液に鹽化第二水銀の 5% 溶液 25cc を加へ少くとも 2 分間放置し次に液を約 500cc に稀釋し 6 乃至 8cc の硫酸マンガ混合液を加へ直ちに過マンガ酸カリウム溶液にて滴定すべし、

此分析に要する試薬は次の如し。

a) 過マンガ酸カリウム溶液 1l 中に約 6g の KMnO<sub>4</sub> を含有するもの、其 1cc は 0.01g の Fe に相當す、其標準を定むるには純酸化鐵を前記と同様の方法にて處理して決定す。

b) 鹽化第二錫溶液 120g の粒狀錫を 500cc の鹽酸(比重=1.124)に溶

解し水素瓦斯發生の止みたる後猶ほ多少の錫を含有する溶液を 4l のフラスコに注加す此フラスコには豫め 1l の鹽酸及 2l の水を入れ置く。

c) 硫酸マンガ溶液 200g の硫酸マンガの結晶を 1l の水に溶解し次に此溶液を 1000cc の磷酸(比重 1.3), 600cc の水及び 400cc の硫酸(比重 1.84)の混合物中に加ふ。

(3) マンガン 鑛石中に存するマンガンの多少に應じて 0.5 乃至 3g の鑛石を 15 乃至 20cc の鹽酸に溶解し必要あらば更に少量の KClO<sub>3</sub> を加へて酸化し次に煮沸して完全に鹽素を驅逐し、稀釋し 1l のエレンマイヤーフラスコ中に濾過す、其殘滓を水洗し白金坩堝に入れ灼熱して灰となし前に記載せし如く KNaCO<sub>3</sub> を加へて熔融して分解し熔融物を稀鹽酸に溶して主溶液に加へ水を加へて約 600cc に稀釋し煮沸するまで加熱し次に水中に懸濁せしめたる ZnO を加へて鐵を沈澱せしむ(沈澱上に存する液が多少乳狀となるまで加ふ)次に N/10 の KMnO<sub>4</sub> 溶液にて滴定す、少量の鐵を含有するマンガ鑛を定量する場合には ZnO にて鐵を沈澱せしむる前に溶液中に約 0.5 乃至 1g の鐵を含有する位の程度にマンガンを含まざる鹽化第二鐵の溶液を加ふ、此時使用する ZnO は KMnO<sub>4</sub> に對し影響せざるものたるを要す、1cc の N/10 KMnO<sub>4</sub> = 0.0016479g. Mn.

(4) 磷酸 0.5 乃至 5g の鑛石末(有機物の存在する場合には豫め灼熱して之を除く)をフラスコに入れ鹽酸にて被ひ砂皿上にて蒸發乾涸し次に尙ほ二回硝酸にて濕ほし硝酸を加へ熱湯にて抽出し濾過して不溶性殘渣と分ち濾液を濃縮して約 10cc となす、次に丁度アルカリ性となるまでアムモニア水を加へ其際生成したる沈澱を再び硝酸に溶解して約 50cc となしウォイ氏の方法に従ひて磷酸を沈澱せしむ、所要の試薬次の如し、

a) モリブデン酸アムモニウムの 3% 溶液 市販のモリブデン酸アムモニウム 120g を水に溶解して 4l となす、其 1cc は 0.001g の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に相當す。

b) 硝酸アムモニウム溶液 340g の硝酸アムモニウムを水に溶解して 1l



となす。

c) 25% の硝酸 比重 1.153.

d) 洗滌液 200g の硝酸アムモニウムに 160cc の硝酸を加へ更に水を加へて 1l となす。

15 乃至 20cc の硝酸アムモニウム溶液及 10 乃至 20cc の硝酸を上記の溶液に加へ其際煮沸するまで加熱したるモリブデン酸アムモニウム溶液を一端を細く引伸したる漏斗より絶えず廻轉しつつ徐々に注加して後煮沸する時は燐モリブデン酸アムモニウムの沈澱を生ず、15 分間放置したる後沈澱上に存する液を濾紙上に注ぎ 50cc の加熱したる洗滌液を加へて傾瀉し沈澱を 8% のアムモニア水に再溶解し 20cc の硝酸アムモニウム溶液、20cc の水及 1cc のモリブデン酸アムモニウム溶液を加へて加熱し次に前記の漏斗より 20cc の熱硝酸を徐々に加ふる時は再び沈澱を生ず此沈澱は純粹なり、グーチ坩堝を通じて沈澱を濾過し洗滌液にて洗ひ且つ弱く灼熱す、残留する帶青黒色の残渣は  $24\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  なり、1 分の  $24\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  は 0.03947 分の  $\text{P}_2\text{O}_5$  又は 0.01723 分の P に相當す、又普通の濾紙を通じて濾過し 1% の硝酸にて洗ひ次に  $\text{KNO}_3$  の 1% 溶液にて洗ひ沈澱を濾紙と共に沈澱を生ぜしめたるビーカー中に入れ N/10 の  $\text{NaOH}$  溶液に溶解しフェノールフタレオンを指示薬とし N/10 の酸にて逆滴定するも可なり。

1cc の N/10  $\text{NaOH} = 0.0003088\text{g. P}_2\text{O}_5 = 0.0001349\text{g. P.}$

黄色の燐モリブデン酸アムモニウムの沈澱が砒素を含有する時はアムモニア水に溶解したる後マグネシヤ混合剤を加へて沈澱せしむ、12 時間放置したる後濾過し 2.5% のアムモニア水にて洗ひ次に鹽酸に溶解し次に約  $70^\circ\text{C}$  に熱し  $\text{H}_2\text{S}$  を通じて砒素を沈澱せしむ、此沈澱を濾過し濾液を濃縮し前述の如くマグネシヤ混合剤にて燐酸を沈澱せしめ生成したる燐酸マグネシウム・アムモニウムの沈澱を灼熱し  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  として秤量す。

1 分の  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.6379$  分の  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

(5) 硫黃 硫化物及硫酸鹽として存する硫黃を定量するには 3g の鑛石末を 20cc の  $\text{HCl}$  (比重 1.19) 及 20cc の  $\text{HNO}_3$  (比重 1.4) の混合物と共に湯浴上にて熱し蒸發乾涸し次に其残渣を 15cc の鹽酸に溶解し再び蒸發乾涸し次に 15cc の鹽酸を加へ其容積の 5cc となるまで蒸發し水にて稀釋して濾過し濾液に  $\text{BaCl}_2$  溶液を加へて沈澱せしむ、又残渣に 5 乃至 6 倍量の  $\text{K}_2\text{CO}_3$  及  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を加へて熔融し其熔融物を水にて抽出し濾過して不溶性物質と分ち溶液の部分に鹽酸を加へて酸性となし珪酸を分離せしむるために蒸發乾涸し次に稀鹽酸を加へて濾過して不溶性物質と分ち濾液に  $\text{BaCl}_2$  溶液を加へて  $\text{BaSO}_4$  を沈澱せしむ。

(6) アルミナ 1 乃至 3g の鑛石末を (2) の如くして分解し灼熱したる残渣を  $\text{KNaCO}_3$  と共に熔融し熔融物を稀鹽酸に溶解し珪酸の完全に分離するまで蒸發乾涸す、珪酸と分ちたる濾液を主濾液と合併し醋酸鹽法に依りて鐵、アルミニウム及燐酸をマンガン、石灰及マグネシヤと分ち、沈澱を熱鹽酸に溶解しアムモニア水を加へて殆ど中和し、加温し次にチオ硫酸ナトリウムの溶液を加へ次に燐酸ナトリウムの冷飽和溶液を加へ  $\text{SO}_2$  の臭氣を發生せざるに至るまで煮沸し沈澱したる燐酸アルミニウムを濾過し熱湯にて洗ひたる後再び鹽酸に溶解し次に再沈澱せしむ、1 分の  $\text{AlPO}_4$  は 0.4185 分の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に相當す。

(7) 石灰及マグネシヤ 1 乃至 3g の鑛石末を (6) の如く處理して分解し醋酸鹽法に依りて鐵及アルミナを沈澱し之を濾過し濾液にアムモニア水を加へ更に臭素水を加へてマンガンを酸化せしめて濾過し其濾液を用ひて既知の方法に依りて石灰及マグネシヤを定量す。

(8) 砒素 5g の鑛石末を磁製皿中にて  $\text{KClO}_3$  の細粉 (赤鐵鑛及褐鐵鑛の場合には 3g, 菱鐵鑛及磁鐵鑛の場合には 5g) と混合してビーカーに入れ 80cc の  $\text{HCl}$  (比重 1.19) を加へ最初には弱く後には強く熱し鹽素の臭氣の全く無くなるまで熱したる後砒素蒸溜用フラスコに鹽酸を用ひて洗ひ入る。



次に5gの鹽化第一鐵を30ccの濃鹽酸に溶解したる液を加へ徐々に煮沸蒸溜し其殘液の30乃至40ccとなりたる後更に50ccの濃鹽酸を加へ再び20ccとなるまで蒸溜す、此の如くして砒素は $AsCl_3$ となりて悉く溜出す、之を炭酸ナトリウムにて中和し澱粉液を加へ標準沃素液を用ひて青色を呈するまで滴定し其消費量に係數を乗じて砒素量とす。

(9) **クロム**(レーデブル氏の法) 0.5乃至1gの鑽石末を4gの過酸化ナトリウムと共にニッケル製坩堝又は厚壁磁製坩堝中にて10分間暗赤熱す此際一様に熱するを要す、熔融物を熱湯にて抽出して不溶性物質と分ち濾液を暫時煮沸し冷却後數片のKIの結晶を加へ稀鹽酸にて酸性となし其際遊離したる沃素をN/10のチオ硫酸ナトリウム溶液にて滴定す、1ccのN/10のチオ硫酸ナトリウム溶液は0.0017333gのCrに相當す。

(10) **炭酸** ルンゲ・リテナー氏又はフレセニウス・クラッセン氏の方法に依りて定量す。

(11) **灼熱損失**(有機物及水分) 炭酸を含有せざる鑽石末1gを開放したる磁製坩堝中にて其重量の一定不變となるまで熱す、炭酸の存在する場合には試料を硝子管中にて空氣を通じて熱し其際發生する水蒸氣を豫め秤量したる鹽化カルシウム管中に捕集して定量す、此場合に有機化合物は元素分析に依りて定量す。

## 2.) 銑鐵, 鍛鐵及鋼鐵の分析

銑鐵, 鍛鐵及鋼鐵に於ては通常 C, Si, Mn, P, S を定量す。

(1) **炭素** a) **全炭素** 旋削屑の形の試料を酸化鉛又は酸化銅と酸化亞鉛との混合物(2:1)の如き媒熔劑と共に酸素氣流中にて $1100^\circ$ 乃至 $1200^\circ C$ の溫度に於て燃焼せしむ、熱源として電氣低抗爐を用ふ、燃焼を行ふには外部に釉藥を施したる磁製管を用ひ豫め $1000^\circ C$ に加熱し試料を管狀の舟に入れ此磁製管中に挿入す、次に酸素を送りて $1100^\circ$ 乃至 $1200^\circ C$ に於て加熱する時は炭素は燃焼して炭酸瓦斯となる、此炭酸瓦斯を曹達石灰を入れたる

管中に捕集するか又は容量的に定量す、硫黃の燃焼したる部分を保留するために燒燒管より出でたる瓦斯をクロム硫酸を入れたる洗滌瓶中に導く。

b) **石墨及テンパー炭素** 前記の試料よりも一層細かく粉碎したる試料1乃至3gを數滴の弗化水素酸と共に硝酸(比重1.18)に溶解し1乃至2時間殆ど煮沸するまで加熱し次に水にて稀釋し豫め灼熱して冷却したる石綿上にて濾過し次に苛性加里液, 稀鹽酸及水にて洗ひ次に酸素氣流中にて燃焼せしめて炭素を定量す。

c) **炭化物炭素** 粉碎したる試料をピーカーに入れ硫酸(1:10)に溶解し殘渣を石綿上にて濾過し稀硫酸及水にて洗ひ, 乾燥し, 酸素氣流中にて燃焼せしむ, 石墨及テンパー炭素は特に通風室にて定量す。

d) **硬化炭素** 此炭素は試料の全炭素量より石墨, テンパー炭素及炭化物炭素の量を減じ其差にて示す。

(2) **珪素** 珪素の含量多き試料ならば2乃至5g, 珪素の含量少き試料ならば5乃至10gを採り50ccのニトロシル硫酸[2000ccの水1000ccの硝酸(1:4)及800ccの硫酸(比重1.84)にて製したる]中にて加熱して溶解す、之を蒸發乾涸し且つ $130^\circ$ 乃至 $135^\circ C$ に加熱して珪酸を不溶性となす、鹽酸及水にて抽出して濾過し其殘渣に少量の硫酸を加へ弗化水素酸と共に灼熱し且つ發煙せしむ。

(3) **マンガン** a) 硝酸銀-過硫酸法, (2%以下のMnを含有する場合)。試料を硝酸に溶解し其溶液中に存するマンガンを硝酸銀の存在に於て約 $60^\circ C$ にて過硫酸アムモニウムにて酸化して過マンガン酸となし次に少量の食鹽を加へ其溶液の綠色となるまで砒酸にて滴定す, 必要なる溶液は次の如し。

(a') 硝酸銀溶液 2gの $AgNO_3$ を水に溶解して1lとなす。

(b') 過硫酸アムモニウム溶液 100gの過硫酸アムモニウムを水に溶解して1lとなす。



(c') 砒酸溶液 1g の  $As_2O_3$  を 1.5g の KOH と共に少量の熱湯に溶解し其清澄液に水を加へて 2*l* とす。

(d') 食鹽溶液 10g の NaCl を水に溶解して 1*l* とす。

b) 過マンガン酸法 試料に硝酸(比重 1.18)を加へ煮沸して溶解し曹達にて中和したる後酸化亜鉛を加へて沈澱を生ぜしめ濾過し其濾液の熱稀薄溶液を  $KMnO_4$  溶液にて滴定す。

(4) 磷 2乃至3gの試料に數片の弗化カリウムを加へて硝酸に溶解し少量の  $KMnO_4$  溶液を混じて煮沸し、亞硝酸カリウム溶液を滴加して過剰の  $KMnO_4$  を破壊し次に激しく煮沸し、アムモニア水にて中和し、硝酸にて酸性となし次にウェー氏の方法に依り此溶液中にて磷酸を沈澱せしむ。

(5) 硫黃 a) 酸定量法 試料を酸素氣流中にて 1150°C に熱し硫黃を  $SO_2$  とし次に此瓦斯を過酸化水素と N/20 の NaOH 溶液との混合物中に捕集し其過剰の NaOH を N/20 の硫酸にて逆滴定す。

b) 沃素定量法 試料を鹽酸(比重 1.19)に溶解し其際發生する硫化水素を水にて洗ひたる後醋酸カドミウムの溶液中に導き沈澱したる硫化カドミウムを濾過し既知量の沃素溶液に加へ過剰の沃液をチオ硫酸ナトリウム溶液にて逆滴定す。

(6) 窒素 約 10g の試料を空氣を絶ちて鹽酸に溶解し其溶液に苛性加里溶液を加へて蒸溜し其溜出物を既知量の N/100 硫酸中に導き次に N/100 硫酸の過剰を N/100 の苛性曹達液にて逆滴定す。

### 3.) 鐵合金及合金鋼の分析

之に屬するものはニッケル鋼及クロム・ニッケル鋼、フェロタングステン及タングステン鋼、クロム・タングステン鋼及高速度鋼(タングステン及クロムの外にモリブデン及ヴァナヂンを含む)。

Ni はヂメチルグリオキシムを用ひツゲーフ・ブランク氏の方法に依りて定量す此際溶液に酒石酸を加へてアムモニア水にて沈澱を生ずることなか

らしむ、Cr はアルカリ性溶液中にて  $KMnO_4$  にて酸化し次に過剰の硫酸第二鐵溶液にて還元し次に硫酸第二鐵の過剰を N/10 の  $KMnO_4$  溶液にて逆滴定す、W は試料を鹽酸に溶解し次に硝酸にて酸化して不溶性のタングステン酸となし珪酸と共に濾過し沈澱を灼熱し弗化水素酸にて珪酸を揮散せしめて W を定量す、V 及 Mo はローテ氏のエーテル法に依りて大部分の鐵より V 及 Mo を抽出し硫酸を加へて熱して鹽酸を驅逐したる後過酸化水素にて酸化し次に NaOH 溶液を加へてモリブデン酸ナトリウム又はヴァナヂン酸ナトリウムに變じ次に V を  $KMnO_4$  溶液にて滴定し Mo を硫化水素にて沈澱せしめ次に  $MoO_3$  として秤量す。

## 第二節 アルミニウム

### 1.) 市販のアルミニウムの地金の分析

Si, Fe, Cu 及 Zn を檢定し其他に Pb, Sn, Mn, Ca, Mg, Na, C, Ti, S, P,  $Al_2O_3$  及  $N_2$  の存否を檢定するを常法とす。

(1) 珪素 a) アルカリにて分解する方法 2g の試料を白金皿に入れ 50cc の水に 12g の純 NaOH (金屬ナトリウムより製したる) を溶解したる NaOH 溶液に溶解して濾過す濾液中には珪酸(時としては鉛及亞鉛)を含む、此溶液を約 14cc の濃硫酸にて中和し、發煙するに至るまで蒸發し稀硫酸を加へて濾過す、次に熱湯及少量の醋酸アムモニウム(偶然に存することある  $PbSO_4$  を溶解するために)にて珪酸を洗ひ、灼熱し次に弗化水素酸を加へて珪酸を揮散せしむ。

b) オーチス・ハンディー氏の方法 2g のアルミニウム旋削屑をピーカー中にて 40cc の硫酸(1:1), 10cc の硝酸(比重 1.4) 及 20cc の鹽酸(比重 1.19)の混合物と共に試料の完全に分解するに至るまで加温し次に蒸發し且つ硫酸の分解して發煙するに至るまで加熱し冷却したる後 200cc の熱湯を加へ硫酸アルミニウムの完全に溶解するまで煮沸し冷却後濾過して珪素及



珪酸の混合物と分ち次に残渣を白金坩堝中にて灼熱し 2g の  $\text{KNaCO}_3$  を加へて熔融し次に既知の方法にて處理して珪素を定量す。

(2) 鐵 2g の Al の旋削屑をビーカーに入れ少量の水を加へ次に 80cc の  $\text{NaOH}$  の 10% 溶液 (金屬ナトリウムより製したる  $\text{NaOH}$  溶液) を加へ完全に溶解するまで加温し次に 2 乃至 3cc の過酸化水素の 2% 溶液にて酸化し且つ煮沸し、次に激しく攪拌しつゝ 300cc の鹽酸 (1:60) にて稀釋す此時比重 1.175 の鹽酸より製したる稀鹽酸を用ふ、アルミナを有する鐵の沈澱を濾過したる後沈澱を熱稀鹽酸に溶解し硫化水素を通じて其際生ずる沈澱を濾過し濾液を煮沸して硫化水素を驅逐し次に硝酸にて酸化し次に硝酸を驅逐するために 5cc づゝ濃鹽酸を加へて二回蒸發乾涸し其残渣を水にて抽出し次にモール氏の沃素法に依りて鐵を定量す、此方法は特に少量の鐵の定量に適す。

(3) 銅 12.5g の試料を  $\text{NaOH}$  溶液 (1:3) に溶解し靜置して後濾過し其残渣を少量の硝酸に溶解し之に少量の硫酸を加へて蒸發乾涸し 10cc の 2N 硫酸及 100cc の水を加へ 2 ヴォルトの電壓にて 70° 乃至 80°C に於て電解して定量す、微量の銅は比色法に依りて定量す。

(4) 亞鉛 銅定量の際に得たる濾液を用ひ之に一滴の硫化ナトリウム溶液を加へて一夜放置したる後沈澱を濾過し温かき稀鹽酸に溶解し次に煮沸して硫化水素を完全に驅逐し次にアムモニア水を加へて共存する Al を沈澱せしめ濾過し濾液に硫酸を加へて弱酸性となし次に硫化水素を通じて Zn を沈澱せしむ、此方法にて硫酸にて中和するためにアムモニア性溶液を稀硫酸にて殆ど中和し次にピュレットより稀硫酸 (1:20) を滴加す (コンゴ赤試験紙が丁度青色となるまで)、數時間放置したる後硫化亞鉛の沈澱を濾過し灼熱し酸化亞鉛として秤量す、此硫化亞鉛の沈澱中に少量のアルミナの存在することあるが故に此硫化亞鉛を鹽酸に再溶解し硫化水素を通じて反覆沈澱せしむるを良しとす。

## 2.) アルミニウム合金の分析

アルミニウム合金は市販のアルミニウム中に通常存在する夾雜物の外に屢々 Sn, Cu, Zn, Ni, Mn, Mg を含有す。

アルミニウム合金は  $\text{NaOH}$  溶液にて分解して分析するを良しとす、2g の合金に 100cc の水を加し 12g の固體  $\text{NaOH}$  を加ふる時は最初に激しく反應す、5分間の後殆ど煮沸するまで加熱して Fe 及 Mn を完全に分離せしむるために 5cc の過酸化水素の 3% 溶液を加へ濾過し沈澱を洗滌し其濾液を用ひ前記の方法にて亞鉛を定量す。

錫及マンガンは別々に秤量して定量す、錫を定量するには 2g の試料の削屑を稀鹽酸に溶解し 3% の過酸化水素水にて酸化し次に煮沸して此酸化劑を除き鐵粉にて還元し次に沃素溶液にて錫を滴定す。

マンガンを定量するには 2.5g の合金を上記の如く  $\text{NaOH}$  溶液にて分解し濾過して不溶性残渣を除き此残渣を約 15cc の硝酸 (比重 1.2) に溶解し其際析出するメタ錫酸及珪酸を濾過し濾液を酸化亞鉛にて中和し  $\text{KMnO}_4$  溶液にてマンガンを定量す。

珪素は別に秤量したる試料を用ひ前記のオーチス・ハンディー氏の方法に依りて定量す。

## 第三節 銅

### 1.) 銅 鑛

銅の主要なる鑛石は黄銅鑛  $\text{CuFeS}_2$ 、硫銅鑛  $\text{Cu}_2\text{S}$ 、斑銅鑛  $3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_2\text{S}_3$ 、黝銅鑛 (As 及 Sb を含有する鑛石) 及赤銅鑛  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、此他に硫酸製造所の焙燒鑛より多量の銅を得べし、鑛石を分析する時には主として銅及硫黄を定量す。

銅の定量 (此方法は又地金中の銅を定量するに用ひらる) 0.5g の試料 (鑛石の場合には 1g 又其れ以上を用ふ) を 6 乃至 10cc の硝酸 (比重 1.4) に溶解し 5 乃至 10cc の硫酸 (比重 1.84) を加へ白煙を發するまで蒸發し數滴



の鹽酸を加へて溶液中に存する銀を沈澱せしめ濾過して不溶性殘渣と分つ、濾液に3gのチオ硫酸ナトリウムを加へ其の溶液の清澄するまで煮沸し生成したる硫化第一銅を濾過し熱湯にて洗滌しマッフルに入れ灼熱して酸化第二銅に變ず。

**ロ一氏の方法** 此方法は屢、用ひらるゝ方法にして此方法に於ては先づ鑽石を上記の如く處理し次に冷却したる殘渣に硫酸を加へて蒸發したる後約10ccの水にて稀釋し濾過して不溶性物質を除き濾液を75cc以内となし金屬アルミニウムを加へて銅を析出しむ、此目的を達するために銅を含有せざるアルミニウム板(長さ17cm, 幅2.5cm)を三角形に曲げて溶液中に入れ蓋をなしたるビーカー中にて6乃至7分間煮沸し次に此アルミニウム板を速に濾紙上に置き水洗し濾液中に溶解して殘留せる銅を $H_2S$ にて沈澱せしめ生成したる硫化第一銅を濾過し灼熱し此沈澱したる銅を最初の濾紙に加へ濾紙の内容物を稀硝酸にてアルミニウムの三角形と共にビーカー中に戻す、此アルミニウムが銅を含まざる時は溶液より除きて水を注ぎて洗滌す、此溶液に2ccの臭素水を加へて酸化窒素を除き次に加熱して過剰の臭素を驅逐し冷却したる後アムモニア水を稍、過剰に加へ鹽基性銅鹽の潤濁を生ずるまで煮沸し次に少量の醋酸を加へて此潤濁を除き冷却後數gの沃化カリウムを加へて振盪し次に濃度既知のチオ硫酸ナトリウム溶液(1l中に19gの $Na_2S_2O_3$ を含むもの)にて滴定す、此溶液1ccは0.005gのCuに相當す、指示薬として澱粉溶液を用ふ。

チオ硫酸ナトリウム溶液は0.2gの純粹なる銅箔(電解分析法にて其銅含量を定量したる)を用ひて其濃度を定む、此時銅箔を硝酸に溶解し嚴密に前記の方法に依りて操作す、又チオ硫酸ナトリウムの溶液を製する時には煮沸したる蒸溜水を用ふ。

## 2.) 市販の銅

(1) **セメント銅** 105°Cに於て乾燥したる試料20gを秤量しエレンマイ

ヤー・フラスコに入れ稀硝酸に溶解し其際最後に少量の濃硝酸と硫酸とを加へ發煙するまで蒸發し水にて稀釋し少量の酒石酸を加へて電解す、又ロー氏の方法に依りアルミニウムにて銅を析出せしめ沃素法にて定量す。

(2) **粗銅 (Black copper)** 20gの試料を採りセメント銅の場合の如く處理し電解法に依りて定量す、次に銅を除きたる電解液を過酸化水素にて酸化しアムモニア水を加へて沈澱せしめて鐵を定量し鐵の沈澱を濾過したる濾液にヂメチル・グリオキシムを加へてニッケルを定量しニッケルの沈澱を濾過して得たる濾液を濃縮し蟻酸を加へて酸性となし $H_2S$ を通じて沈澱せしめて亞鉛を定量す。

(3) **粗銅 (Crude copper), 精銅及電解銅** 試料の硝酸溶液を電解して銅を定量す、砒素を定量するには5乃至10gの試料をビーカーに入れ成可く少量の硝酸に溶解し煮沸して硝酸を驅逐し約200ccに稀釋し次に注意してアムモニア水を加ふ、(其程度は一旦生じたる水酸化物の沈澱が丁度再び溶解するまで)次に5乃至6滴の鹽化第二鐵溶液(1:10)を加ふる時は潤濁を生ず、之に曹達溶液(1:10)を加へて沈澱を生ぜしめ數時間湯浴上に放置したる後濾過し沈澱を熱湯にて洗滌しビーカー壁に固着せる沈澱を鹽酸に溶解し其溶液を少量の水にて稀釋し濾紙を通して蒸溜ノラスコに入れ鹽化第一鐵及濃鹽酸(比重1.19)を加へて蒸溜す。

## 3.) 銅合金

(1) **眞鍮** 錫はメタ錫酸として析出せしむ、5乃至10gの試料を硝酸(比重1.4)に溶解し其溶液を蒸發乾涸し其殘渣を稀硝酸にて抽出しアムモニア水を加へて煮沸し生成したる沈澱を濾過し灼熱して秤量す、メタ錫酸を濾過して得たる鉛を含有する濾液に濃硫酸を加へて蒸發し灼熱して硫酸の蒸氣を驅逐す、硫酸鉛を除去したる濾液に水を加へ電解法に依りて銅を定量し銅を除去したる電解液の弱硫酸性溶液に $H_2S$ を通じて亞鉛を定量す。

(2) **青銅** 5gの試料を眞鍮の場合に於ける如く硝酸(比重1.4)にて分解



し生成したるメタ錫酸の沈澱を鐵又はニッケル製の坩堝に入れて灼熱し過酸化ナトリウムを加へて熔融し其熔融物を水にて濕ほし次に 500cc のメスフラスコ中に洗ひ落とし鐵を加へて還元して長時間放置したる後乾きたる濾紙を通じて濾過し其中より 50 又は 100cc を採り Al 又は Sb にて還元し次に N/10 の沃素溶液にて錫を滴定す。

#### 第四節 鉛

##### 1.) 鉛 鑛

鉛の主要なる鑛石は方鉛鑛  $PbS$  なり此他に白鉛鑛  $PbCO_3$ , 硫酸鉛鑛等あり、主として鉛の含量を定量す。

細碎し且つ  $105^\circ C$  にて乾燥したる鑛石 1g を 10cc の濃硝酸 (比重 1.4) を加へて加温し次に濃鹽酸 (比重 1.19) を加へて蒸發乾涸し少量の濃鹽酸及熱湯にて抽出し煮沸し、濾過し沸湯にて洗ひて全部の鹽化鉛を溶液中にらしむ又は水にて沈澱を濾紙より洗ひ落とし尙一回少量の鹽酸及水にて處理す、濾液に 10 乃至 15cc の濃硫酸を加へ硫酸の白煙を發するまで蒸發し冷却後少量の稀硫酸及水にて抽出し濾過し冷稀硫酸にて洗ひ硫酸鉛を醋酸アムモニウムの濃溶液に溶解し濾過して後再び硫酸を加へて沈澱せしめ此溶液の容積の半の酒精を加へ 2 時間放置しグーチ坩堝中にて濾過し沈澱を稀硫酸にて洗ひ最後に酒精にて洗ひロー氏のモリブデン酸法に依りて滴定す。

##### 2.) 軟鉛, 粗鉛, 硬鉛

軟鉛は 99.96 乃至 99.99% の Pb を含有す、不純物として Ag, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Fe, Ni, Co, Zn, Mn を含む、硬鉛は 28% 以内の Sb を含有す。

(1) 軟鉛 (a) 清淨なる鐵槌又は輾輮機を用ひ鐵の混入せざる様に注意して約 0.3mm の厚さの薄片となしたる試料に稀鹽酸を加へて暫時加温し熱湯にて洗ひ速に乾燥す、此中より精密に 200g を秤量し内容 1.5l のピー

カーに入れ 500cc の水及 500cc の  $HNO_3$  (比重 1.2) を加へ加熱して溶解し溶液を 12 時間放置す、純粹なる鉛ならば透明なる溶液となる、沈澱を生ずる時は濾過後文に記載する如く處理し溶液が透明なる場合には濾過するを要せず。

フェルヂナンテツ・クルフ及ハンベ氏の方法に依れば上記の方法にて得たる透明なる溶液をピーカーに入れ 62 乃至 63cc の濃硫酸を加へて能く攪拌し冷却後透明なる溶液をサイフォンにて他のピーカーに移し硝酸にて弱酸性となしたる水 200cc を沈澱に加へて數回傾瀉して洗滌して他の金屬の痕跡を沈澱より分離して溶液中にらしむ、サイフォンにて抽出したる溶液を洗滌液と合併して内容 1.5 乃至 2l のピーカーに入れアムモニアを飽和せしめ 25 乃至 50cc の硫化アムモニウムを加へ湯浴上にて 2 乃至 3 時間加温す、此時生ずる沈澱は他の金屬の硫化物の外に著量の  $PbS$  を含有す、此沈澱を濾過し大なる磁製坩堝に入れて乾燥す、其際最初に試料の鉛を處理せし時に得たる殘渣を濾紙上にて鹽酸に溶解し少量の酒石酸溶液及水を加へ  $H_2S$  にて處理し其際生成せる Sb 及 Pb を含有する沈澱を磁製坩堝に洗ひ落とし再び乾し次に重量にて 6 倍量の炭酸ナトリウム及硫黄を加へ熔融す、次に此熔融物を熱湯にて抽出し硫化アムモニウム沈澱の濾液と合併し醋酸を加へて酸性となす、此際 As 及 Sb の硫化物及多量の硫黄を析出す、湯浴上にて 3 乃至 4 時間加熱したる後沈澱を濾過し醋酸にて酸性となしたる硫化水素水にて洗ひ乾燥し且つ遊離硫黄を二硫化炭素にて抽出す、硫化物の沈澱を鹽酸及鹽素酸カリウムにて處理して溶解し次に酒石酸法 (Treadwell の分析書第二卷第 202 頁, 1919 年版を見よ) に依りて As と Sb とを分離す。

硫化アムモニウムを加へて得たる沈澱の熔融物を水にて抽出する時に生ずる不溶性殘渣は Pb, Cu, Ag, Bi, Cd, Zn, Fe, Ni, Co 及 Mn の硫化物を含有す、此殘渣を濾紙より洗ひ落とし稀硝酸 (比重 1.2 の硝酸 1 容と水 2 容とより製したる) を加へて加熱して溶解せしむ、全部の硫化物を分解せしむるため

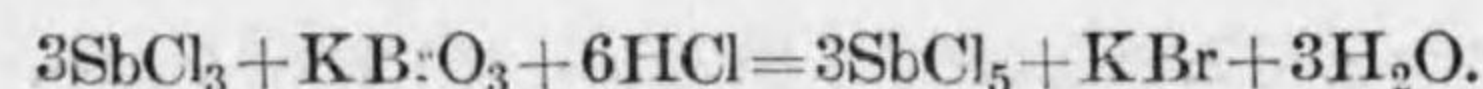


に硫黄の熔融するまで蒸發し水にて稀釋したる後煮沸し濾過し濾液に硫酸を加へて Pb を  $PbSO_4$  として析出せしめ次に蒸發し少量の水を加へ濾過して  $PbSO_4$  を除去す。

$PbSO_4$  の沈澱を濾過して得たる濾液を加温し  $H_2S$  を通ずる時は Cu, Bi, Ag, Cd は硫化物として沈澱し Fe, Zn, Ni 等は溶液中に残留す, 此等の分離法及定量法は既知の方法に依る。

(2) 粗鉛 不純物は軟鉛と同一にして唯其量の多きのみ, 10 乃至 50g の試料を内容 1l のフラスコに入れ其 10g 毎に 60cc の水及び 16cc の硝酸(比重 1.4)を加へ他に毎回 10g の酒石酸を加ふ, 其後の操作は前記の如くす。

(3) 硬鉛 1g の硬鉛の粉末に臭素を飽和せしめたる濃鹽酸 20cc を加へ全部の金屬の溶解するまで微熱し次に煮沸して臭素の過剰を驅逐し豌豆大の亞硫酸ナトリウムの結晶數片を加へて  $SO_2$  の發生の止むまで煮沸して還元し次に 20cc の稀鹽酸を加へメチルオレンジを指示薬とし 1l 中に 2.7836g の臭素酸カリウムを含有する溶液を用ひ赤色の消失するまで温處にて滴定す, 亞硫酸ナトリウムにて還元したる後の溶液が褐色(鐵のために)なる時は稀薄なる磷酸を加へて脱色せしむ。



1cc の  $KBrO_3$  溶液は 0.00601g の Sb に相當す。

## 第五節 亞鉛

### 1.) 亞鉛鑛

主要なる亞鉛鑛は閃亞鉛鑛  $ZnS$ , 菱亞鉛鑛  $ZnCO_3$ , 異極鑛  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ , 珪酸亞鉛鑛  $Zn_2SiO_4$  及含水珪酸亞鉛鑛なり。

亞鉛の定量(シャフナー氏の方法) 1.25g の鑛石末を王水にて分解し 5cc の硫酸(1:1)を加へ硫酸の白煙を發生せざるに至るまで蒸發し 10cc の濃鹽酸(比重 1.09)及 20 乃至 30cc の水を加ふ, 鹽類の全部溶解したる時 100cc

の新鮮なる飽和硫化水素水を加へて銅, 鉛等を沈澱せしめ次に 500cc のメスフラスコ中に濾過し 10cc の鹽酸と 100cc の水との温き混合物に少量の硫化水素水を加へたる液にて沈澱を洗ひ濾液を煮沸して硫化水素を驅逐し次に 10cc の鹽酸(比重 1.101)と 5cc の硝酸(比重 1.4)を加へて鐵を酸化し冷却後振盪しつつ 60cc のアムモニア水(比重 0.91)を加ふ, Mn の存在する場合には更に 8 乃至 10cc の過酸化水素の 3% 溶液を加へ一夜放置し標線の處まで水を入れ此内の 200cc を乾きたる濾紙を通じて滴定装置に洗ひ落し次に 100cc の水にてフラスコを洗滌す。

標準溶液 鑛石中に存する亞鉛の大約の量を豫備試験にて測定し次に其量に等しき化學的純粹なる亞鉛を秤量す, 此際鑛石の溶液及亞鉛の溶液中に存する亞鉛の量の差を 3% 以下ならしめ又鑛石中に存する Fe, Mn 及礬土に相當する量の純鐵の細線を加へ兩者を計算量の酸に溶解し鑛石を處理する時に用ひたる量と等量の酸を加へ鑛石を處理したる時と同様に處理し試料の溶液及標準溶液を硫化ナトリウム溶液(20g の  $Na_2S$  を水に溶して 1l となしたる溶液)にて滴定す, 此時指示薬として鉛糖紙を用ふ, 1cc の  $Na_2S$  溶液は 0.005g の Zn に相當す。

### 2.) 粗亞鉛, 市販の亞鉛及電解亞鉛

不純物として常に Pb 及 Fe を含み他に少量の Cd, As 及 S を含み稀に Sn, Cu, Mn, Ni 及 Sb を含有す。

(1) 亞鉛の定量 試料を稀硫酸に溶解し其酸性溶液に  $H_2S$  を通じて第二類の金屬を硫化物として沈澱せしめ濾過し濾液を煮沸して  $H_2S$  を驅出しアムモニア水を過剰に加へ次に蟻酸にて中和し其溶液 100cc 毎に 4cc の蟻酸(50% 液)を加へ硫化水素を通じ 12 時間放置したる後濾過し少量の蟻酸アムモニウム(蟻酸 +  $NH_3$ )を加へたる硫化水素水にて洗ひローズ坩堝中にて灼熱するか又はマッフル中にて注意して灼熱して ZnO に變じて秤量す。

(2) 不純物の定量 ニッセンゼン氏の方法に依れば 100g の試料をエレン



マイヤーフラスコに入れ 200cc の水を加へ次に之を溶解するに必要な量の硫酸を漏斗を通して加へ発生する瓦斯を 1l 中に 7g の臭素と 7g の苛性曹達とを含有する溶液 10cc 中を通じ全部の亜鉛の溶解し海綿状金屬の残留するに至るまで硫酸を加へ次に速に濾過洗滌し  $\text{KMnO}_4$  溶液を用ひて濾液中の鐵を滴定す、海綿状金屬を硝酸に溶解し若し残渣を生ずる時は之を用ひて Sb 及 Sn を定量し其濾液を用ひ 其中に存する Sb, Sn, Pb, Bi, Cu, Cd, Ni 及 Fe を定量す、容器中の溶液は硫酸及砒酸を含有することあり、此硫酸は鹽化バリウムを加へて沈澱せしめ其濾液に硫酸を加へて鹽化バリウムの過剰を除き次に硫化水素を通じて砒素を沈澱せしむ。

### 3.) 亜鉛末

亜鉛末は少くとも 90% の亜鉛を含有す、容量分析法又は瓦斯容量法に依りて之を評價す。

(1) **ワール氏の容量分析法** 100°C に於て乾燥したる平均試料 0.5g を 20g の純粹なる鐵アムモニウム明礬の粉末及 50cc の空氣を含まざる水と共に 250cc のエレンマイヤーフラスコに入れ振盪機を用ひて振盪し 30 乃至 40 分間  $\text{CO}_2$  を通じ 50cc の 10% 硫酸を加へて 250cc のメスフラスコに入れ空氣を含まざる水を加へて標線の處まで充し次に此溶液 50cc を磁製皿に採り磷酸又は弗化カリウムを加へて第二鐵鹽の黄色を消失せしめ稀釋して後 N.10 の  $\text{KMnO}_4$  溶液にて滴定す。

$$\text{亜鉛} = \text{鐵の重量} \times 0.58533.$$

(2) **瓦斯容量法** 1g の亜鉛末を酸にて處理し其際發生する水素を測定す、此時ルンゲ氏の瓦斯容量計を用ふ、1g の亜鉛は室溫に於て約 280cc の水素を發生す。

標準狀況に於ける 1cc の水素は 0.002914g の亜鉛に相當す。

## 第六節 軸承合金の分析

軸承合金は錫 (85% 以内) 及アンチモン (11% 以内) の外に少量の銅及鉛を含有す、軸承合金の代用品中には屢々著量の亞鉛を含有す、此合金を分析するにはブファール氏の方法に依る其方法次の如し。

1g の試料の削屑をピーカーに入れ冷水中に浸して冷却し 10cc の硝酸 (比重 1.4) を加ふ、最初の激しき反應の終りたる後湯浴上にて加熱して削屑を完全に分解せしめ次に 100cc の熱湯を加へ 5 分間煮沸したる後丈夫なる濾紙を通して濾過し沸湯にて洗ひ次に此濾紙を時計皿上に擴げ錫酸及アンチモン酸の混合物を直徑 10 乃至 12cm の磁製皿中に剥ぎ落し湯浴上にて殆ど乾燥せしめ其残渣に 40cc の鹽酸 (比重 1.19) を加へ能く攪拌し且つ加温して溶解せしむ、次に 30 乃至 40cc の水を加へて稀釋し 2g の純鐵 (還元鐵) を加へ湯浴上にて 20 乃至 30 分間加温してアンチモンを分解せしむ、(此時加ふる鐵は少しく過剰なるを要す)、次に濾紙を通して濾過する時は濾紙上にアンチモンと少量の鐵粉とを残す、次に鹽酸にて酸性となしたる熱湯 (1l の水に比重 1.12 の鹽酸 100cc を加へたるもの) にて速に且つ注意してアンチモンを洗滌す。

此アンチモンを濾紙よりエレンマイヤーフラスコ中に稀鹽酸にて洗ひ落し少量の  $\text{KClO}_3$  を加へ加温して溶解し鹽素を驅逐し 10cc の鹽酸及 200cc の熱湯を加へたる後激しく  $\text{H}_2\text{S}$  を通じて硫化アンチモンを沈澱せしめ此沈澱を濾過し能く洗ひ濾紙と共に 500cc のエレンマイヤーフラスコに入れ 75cc の鹽酸を加へて煮沸して  $\text{H}_2\text{S}$  を驅逐し次に臭素酸に依りてアンチモンを滴定す。

硫化アンチモンの沈澱を濾過して得たる濾液は錫の全部を含有す、此濾液を冷却しアンモニアにて殆ど中和し 500cc に稀釋し 30 分間  $\text{H}_2\text{S}$  を通じて錫を黒褐色の硫化物として沈澱せしめ濾過し稀薄なる硫化水素水 (其 300cc



に 32g の硫酸アムモニウムを溶したるもの)にて洗ひ乾燥し強く灼熱し少量の炭酸アムモニウムを加へ  $\text{SnO}_2$  に變じて秤量す(此沈澱は屢、最初に濾紙を通過し濾液を潤濁することあり此場合には濾紙の孔を塞ぐに至るまで反覆濾過し一回水にて洗滌す。

錫酸及アンチモン酸を濾過して得たる濾液は銅及鉛を含有し時としては尙ほ亞鉛及少量の蒼鉛、鐵及アルミニウムを含有す、5cc の濃硫酸を加へ硫酸の白煙を發生するに至るまで蒸發し鉛を硫酸鉛に變じ冷却後 30cc の水及 5cc の酒精を加へて濾過して  $\text{PbSO}_4$  を除き其濾液を用ひ電解法に依りて銅を定量し銅を除きたる電解液を用ひて亞鉛、鐵及アルミニウムを既知の方法に依りて定量す。

## 化學實驗一般操作

### 温 度 の 測 定

**水銀溫度計** 最も廣く溫度の測定に使用せらるゝものは水銀溫度計なり、其使用範圍は通常のものにありては零下約  $30^\circ$  より約  $350^\circ\text{C}$  迄なるも特に融點高き硼珪硝子の如きを使用し毛管内に窒素又は炭酸瓦斯等を壓入したるものにては約  $550^\circ\text{C}$  迄の測定に耐ゆるものあり。

水銀溫度計の示度は一般に精確ならざるを以て使用に際しては一應の補正をなすを要す、便宜なる方法は信用ある檢定所に於て水素溫度計と比較檢定し補正表を附したる標準溫度計を購入し之と比較するにあり獨乙 Physi-kalische Technische Reichsanstalt (P. T. R) 檢定の標準溫度計はかゝる目的に使用して最も信用し得るものなり。

然れども水銀溫度計には經年變化なるものありて製作後年月と共に一般に其示度を變ずるものにして最も注意して製作せられたる標準溫度計と雖も全く之を免るゝ能はざるものなるにより標準溫度計も亦一應氷點を檢査し附屬せる補正表に於けるものとの差を各示度に加ふるをよしとす、標準溫度計なき場合に於ては種々なる純物質の既知なる轉移點と比較補正するものとす。補正の標準として使用し得る物質の轉移溫度は次の如し。

水銀の融點	$-38.87^\circ$
四鹽化炭素の融點	$-22.5^\circ$
水の氷點	$0^\circ$
含水硫酸ナトリウムの轉移點	$+32.38^\circ$
水の沸點	$+100.000^\circ + 0.0367(P-760)$ $-0.000032(P-760)^2$
ナフタリンの沸點	$+217.96^\circ + 0.058(P-760)$



錫の融點	+231.85°
ベンゾフェノンの沸點	+305.9°+0.063(P-760)
カドミウムの融點	+320.9°
硫黃の沸點	+444.60°+0.0909(P-760) -0.000048(P-760) <sup>2</sup>

但し P は氣壓を水銀柱の mm 數にて表はしたるものとす。

水銀溫度計は全浸 (Total immersion) の時のみ正しき示度を與ふるものなるを以て溫度計の水銀柱の一部が測定場所外に現はれ居る場合には適當の補正を要するものにして通常の溫度計にては次式を使用す。

$$\Delta t = \frac{n(t-t')}{600}$$

但し t は溫度計の示度にして t' は外氣の溫度, n は外部に現はれたる水銀柱の示度數を示すものとす。

**熱電溫度計** 二種の金屬を相接せしめ其接合部を加熱する時は動電力を發生する理に基づけるものにして動電力を測定して溫度を知るものとす。

ル・シャテリエ (Le Chatelier) 氏の熱電溫度計は最もよく知られたるものにして極めて純粹なる白金線と白金 90 ロヂウム 10 の合金線とを各一端に於て融着せしめたるものにして二線の相接する事を避くる爲何れかの一線を磁製又は石英管にて包み更に全體を同じく保護管にて包みて使用す、之を使用するには保護管外に出でたる二線の各一端を銅線に接続し此接続部を氷水中に浸して零度に保ちたる後銅線の各他端をミリヴォルトメーターに續ぎ溫度計を測定す可き場所に挿入しミリヴォルトメーターを讀むものとす。

一般に此種の溫度計にありては熱電對に附屬せるミリヴォルトメーターありて電壓の代りに直接溫度を讀み得るもの多し然らざるものにありては觀測せる電壓より溫度を求むる必要あり、此溫度計の電壓と溫度との關係は

別表の如し、但し個々の熱電對につき多少の相異なるが故に一般に標準溫度にありて補正をなすを要す、此溫度計は約 300° より 1600°C 附近迄の測定に適す。

銅・コンスタンタン熱電對は感度高く零下 190° 附近より 600°—700°C 位迄の比較的低温の測定用として便なり此熱電對に於ける電壓と溫度との關係は別表の如し。

以上の他熱電對の種類は極めて多し主なるもの左の如し。

組合せ金屬	最高起電力 (ミリヴォルト)	使用最高溫度
銀とコンスタンタン	32	約 600°
鐵とコンスタンタン	52	// 900°
白金と白金イリヂウム	18	// 1100°
ニッケルと炭素	32	// 1200°
ニッケルとクロムニッケル	42	// 1100°

近時低温用として使用せらるゝ低卑金屬電對は起電力高きも稍酸化し易きを缺點とす。

熱電對と銅線との接続部は零度に保つる原則とするが故に零度に保たざる場合には一般に適當の補正を要するものとす。

次に白金・白金ロヂウム及び銅・コンスタンタン兩熱電對の動電力と溫度との關係表並びに白金・白金ロヂウム熱電對の場合に於て熱電對とリード線との接続部を零度に保たざる場合の補正表とを掲ぐ。何れも山田光雄氏著溫度と其測定法による。溫度と動電力の關係表中第一段の數字はマイクロヴォルトにて表はしたる動電力にして左端の縦の數字は其端數を示すものとす而して表中の數字は溫度なり、勿論電對とリード線との接続部は零度に保ちたるものとす。



## 白金・白金ロザウム

E μV	0	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000
0	0	147.1	265.4	374.3	478.1	578.3	675.3	769.5	861.1	950.4
100	17.8	159.7	276.6	384.9	488.3	588.1	684.8	778.8	870.1	959.2
200	34.5	172.1	287.7	395.4	498.4	597.9	694.3	788.0	879.1	968.0
300	50.3	184.3	298.7	405.9	508.5	607.7	703.8	797.2	888.1	976.7
400	65.4	196.3	309.7	416.3	518.6	617.4	713.3	806.4	897.1	985.4
500	80.0	208.1	320.6	426.7	528.6	627.1	722.7	815.6	906.1	994.1
600	94.1	219.7	331.5	437.1	538.6	636.8	732.1	824.7	915.0	1002.8
700	107.8	231.2	342.3	447.4	548.4	646.5	741.5	833.8	923.9	1011.5
800	121.2	242.7	353.0	457.7	558.5	656.1	750.9	842.9	932.8	1020.1
900	134.3	254.1	363.7	467.9	568.4	665.7	760.2	852.0	941.6	1028.7

E μV	10000	11000	12000	13000	14000	15000	16000	17000	18000
0	1037.3	1122.2	1205.9	1289.3	1373.4	1454.8	1537.5	1620.9	1704.3
100	1045.9	1130.6	1214.2	1297.7	1380.7	1463.0	1545.8	1629.2	1712.6
200	1054.4	1139.0	1222.6	1306.0	1389.0	1471.2	1554.1	1637.6	1721.0
300	1062.9	1147.4	1230.9	1314.3	1397.3	1479.4	1562.4	1645.9	1729.3
400	1071.4	1155.8	1239.3	1322.6	1405.6	1487.7	1570.8	1654.3	1737.7
500	1079.9	1161.2	1247.6	1330.9	1413.8	1496.0	1579.1	1662.6	1746.0
600	1088.4	1172.5	1255.9	1339.2	1422.0	1504.3	1587.5	1670.9	1754.3
700	1096.9	1180.9	1264.3	1347.5	1430.2	1512.6	1595.8	1679.3	
800	1105.4	1189.2	1272.6	1355.8	1438.4	1520.9	1604.2	1687.6	
900	1113.8	1197.6	1281.0	1364.1	1446.6	1529.2	1612.5	1696.0	

## 銅・コンスタンタン

E μV	-5000	-4000	-3000	-2000	-1000	-0	+0	1000	2000	3000	4000	5000	6000
0	-169.14	-124.46	-87.86	-55.81	-26.82	0	0	25.27	49.20	72.08	94.07	115.3	135.91
200	-179.74	-132.56	-94.74	-61.94	-32.42	-5.22	5.16	30.15	53.85	76.54	98.38	119.48	139.96
400	-191.27	-141.02	-101.82	-68.20	-38.12	-10.50	10.27	34.98	58.46	80.97	102.66	123.63	143.99
600	-203.95	-149.91	-109.13	-74.61	-43.91	-15.86	15.32	39.77	63.04	85.37	106.91	127.75	148.00
800	-218.47	-159.25	-116.67	-81.16	-49.80	-21.30	20.32	44.51	67.58	89.74	111.12	131.84	151.99

E μV	7000	8000	9000	10000	11000	12000	13000	14000	15000	16000	17000	18000	19000
0	155.95	175.50	194.62	213.36	231.74	249.82	267.60	285.13	302.42	319.49	336.36	353.08	369.61
200	159.89	179.36	198.40	217.06	235.38	253.40	271.12	288.61	305.85	322.88	339.72	356.40	372.89
400	163.82	183.20	202.16	220.75	239.01	256.96	274.64	292.08	309.27	326.26	343.07	359.72	376.17
600	167.73	187.02	205.91	224.43	242.63	260.52	278.15	295.54	312.69	329.64	346.41	363.02	379.43
800	171.62	190.83	209.64	228.09	246.23	264.06	281.65	298.98	316.09	333.00	349.75	366.32	382.69

## 室温に對する白金・白金ロザウム温度計の補正表

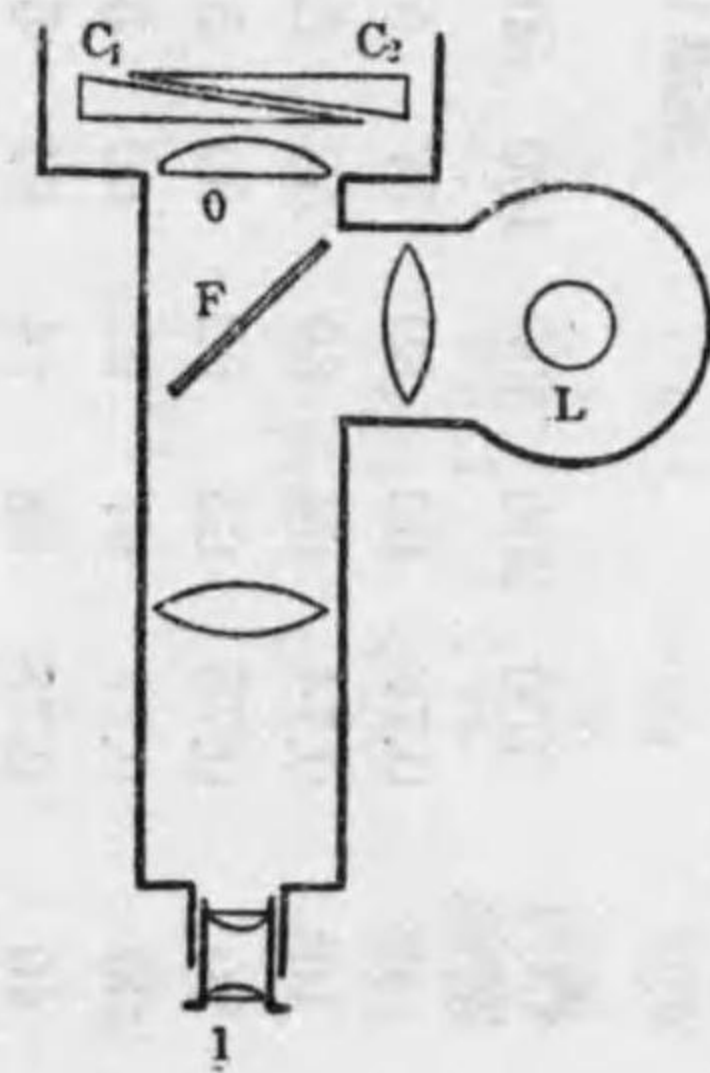
指数 室温	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
0°	0.72	63	59	57	54	53	51	50	49	47	46	45	45	45	45	46
10°	0.74	64	60	58	55	54	52	51	50	48	47	46	45	45	45	45
20°	0.75	65	62	59	56	55	53	52	50	49	48	47	46	46	46	47
30°	0.77	67	63	60	58	56	54	53	52	50	49	48	47	47	47	48
40°	0.78	68	64	61	59	57	56	54	53	51	50	49	48	48	48	48



溫度計の示度を  $r$  とし室温を  $t_0$  とし求むる温度を  $t$  とすれば  $t=r+st_0$  にして上表に與へたるものは  $s$  の値なりとす。表中  $0^\circ$  とあるは  $0^\circ$  附近の意味なり。

**電氣抵抗溫度計** 電氣抵抗溫度計は雲母板磁製管又は熔融石英管等に細き白金線を巻き付けたるものにして白金の抵抗が温度と共に規則的に變化する事を利用せるものなり、抵抗  $R$  と温度  $t$  との関係は  $R=R_0(1+at+bt^2)$  の如き式にて表はし得、零下  $200^\circ$  より  $500^\circ\text{C}$  位の間に於ては甚だ精密に温度を示すを以て比較的低温度用として精密なる温度の測定に使用せらる。

**輻射高温計** 熱源より發する輻射エネルギーは温度の上昇と共に増加するものにして完全なる暗黒體にありては全輻射エネルギーは物體の絶対温度の四乗に正比例す、輻射溫度計は此理を利用せるものにして其便利なる點は物體に何等接觸する事なくして温度の測定をなし得るにあり、フェリー氏 (Féry) 溫度計にありては反射鏡の焦點に熱電動力の大なる熱電對を置き高温度の物體よりの輻射を此上に反射集中せしめ、發生する動電力を測定し豫め温度と動電力との關係を求め置きて温度を知るものとす、此溫度計にありては發熱體の大きさと溫度計との距離には一定の制限ありて小なる發熱體ほど近よりて測定する事を要す。

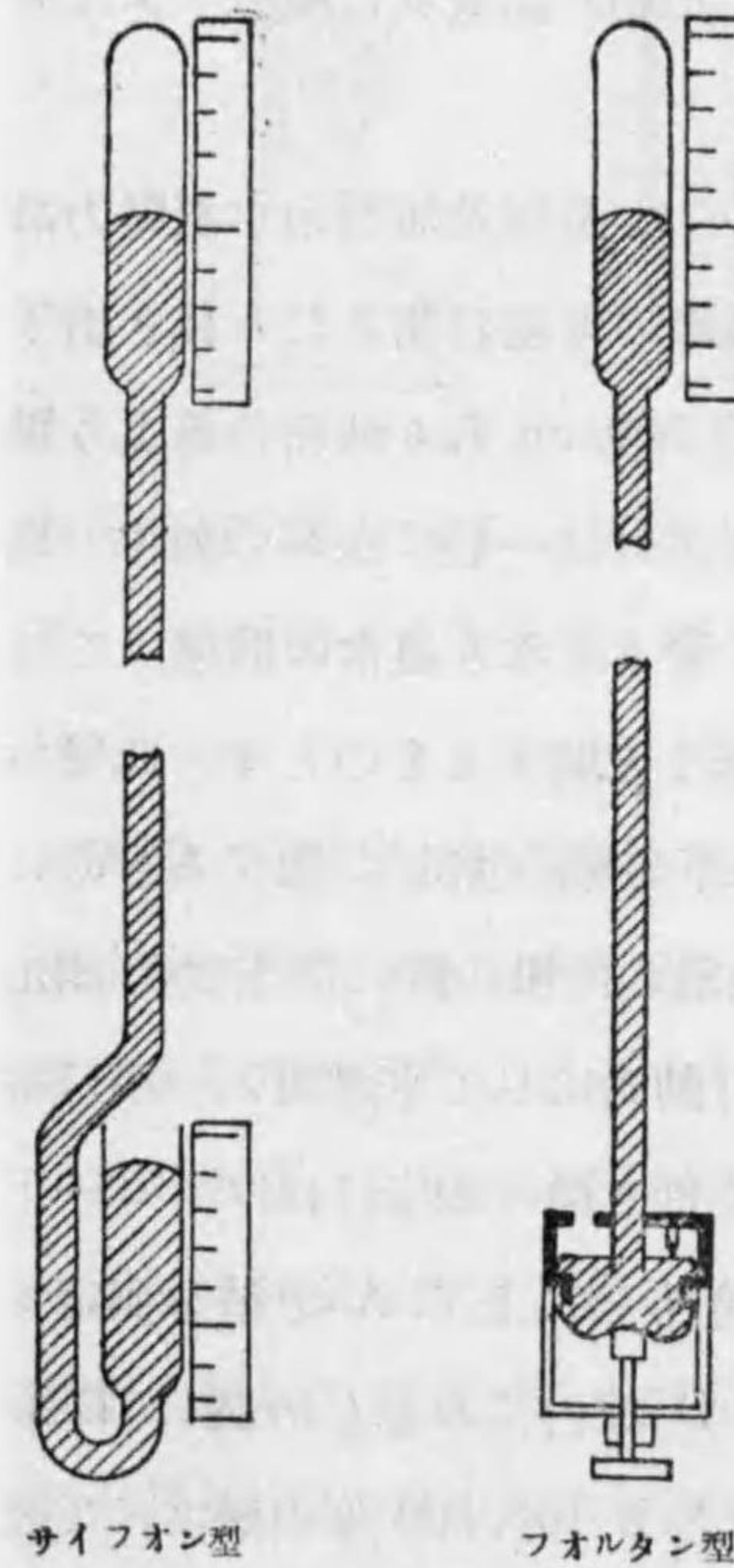


**光學溫度計** は高温體より發する輻射を標準燈火の光と比較し其光度によりて温度を定むるものとす、フェリー氏光學溫度計にありては圖の如く望遠鏡に側管を設け此中に醋酸アミールの標準ランプを置きレンズによりて鏡  $F$  上に其像を生ぜしめ次で  $C_1C_2$  なる楔形黑色ガラスの厚さを適當に加減し同じく鏡  $F$  上に生ずる高温體の像の明るさが標準ランプの像の夫と一致するに至らしむるにありて楔形ガラスの位置と温

度との關係を豫め知りて温度を知るものとす、ホルボーンカールバウム (Holborn Kurilbaum) 氏光學溫度計にありては望遠鏡の對物鏡の結像點に炭素線電球を置き高温體の像と炭素線とが相重なる如く調節せる後電球に電流を通じ高温體の像と同じ明るさに熱するが如く加減するものにして物體の方明るき時は電燈線は黒く電燈線の方明るき時は輝きて見ゆるものとす、豫め高温體の温度と電流との關係を知り温度を求む。

### 壓の測定

**I. 氣壓の測定** 大氣の壓は一般に氣壓計によりて測定す氣壓計に二種あり一は水銀氣壓計にして二はアネロイド氣壓計なり後者は一般に精密なる氣壓の測定に適せず。



**水銀氣壓計** 水銀氣壓計に二つの型ありサイフォン型及びフォルタン型 (Fortin) 之なり、サイフォン型にありては可動尺を動かして其零耗の點を下の水銀面に合せたる後上方の水銀面の高さを讀みフォルタン型に於ては下の水銀面を水銀溜中に固定せられたる象牙製の突起物の先端に接觸せしめたる後上部の水銀面の位置を讀むものとす。

斯の如くにして得たる値は之を温度零度の水銀柱が緯度  $45^\circ$  の海面上にて示す可き値に換算する事を要す。

先づ實測値を零度に換算する式は次の如し。

$$l_0 = l(1 - 0.000182t + \beta t)$$

$l$  は室内にて讀みたる値、 $t$  は室温、 $\beta$  は物尺の線膨脹係數とす。



硝子  $\beta=0.000008$ 眞鍮  $\beta=0.000019$ 

更に重力の加速度は場所によりて異なるが故に水銀の重さも亦變する理にして之を緯度 45 度の海面に於ける値に換算すべき補正係数は次の如し。

$$1-0.0026 \cos 2\varphi-0.0000002 H$$

但し  $\varphi$  は其地點の緯度、 $H$  は海面よりの高さを米にて表はせるものとす結局全體としての補正式は次の如し。

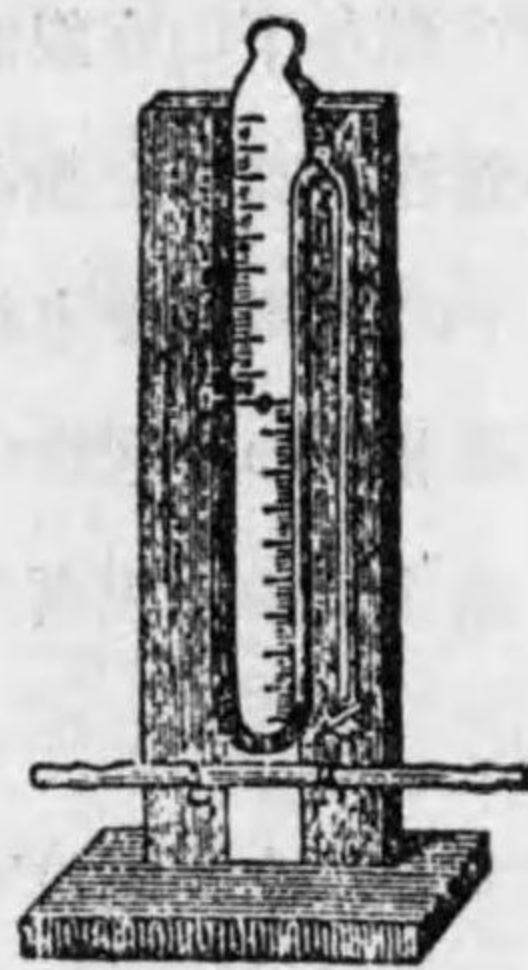
$$b=l(1-0.000182t+\beta \cdot t)(1-0.0026 \cos 2\varphi-0.0000002H)$$

一般には眞鍮の物尺を使用する事多し此場合には

$$b=l(1-0.000163t-0.0026 \cos 2\varphi-0.0000002H)$$

**II. 一般の壓の測定** 實驗室にて測定す可き壓は高低共に極めて大ならざる場合多し。

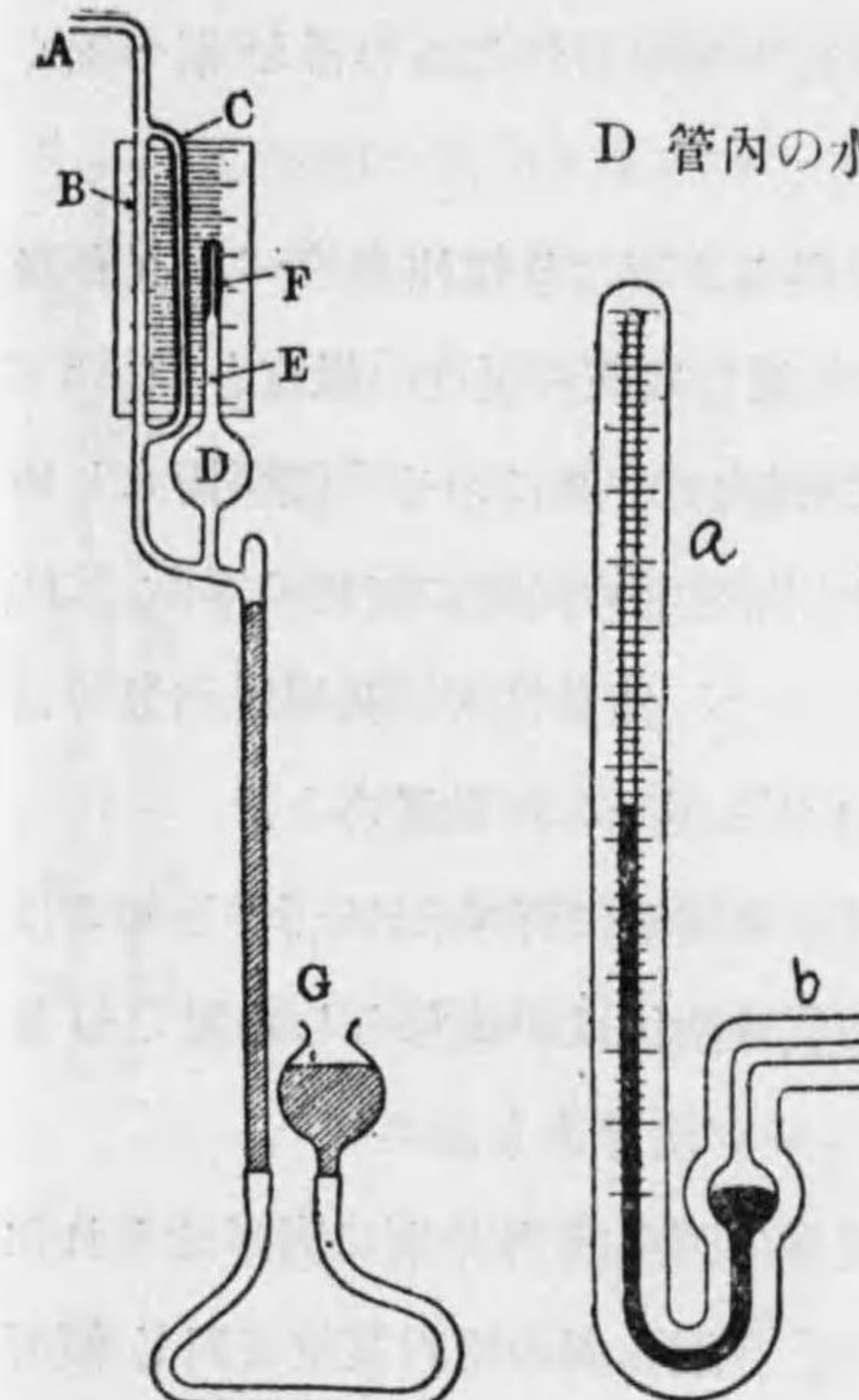
一氣壓以下の場合 普通に使用せらるゝものは長型及短型の水銀壓力計なり長型壓力計は U-字形の兩端の開きたる長き硝子管よりなり一脚の長さ約 800mm あり液面の差より壓を知るものとす、短形壓力計は一般に左圖の如く一端の閉ぢたる U-字形硝子管よりなり通常の状態にては水銀は閉ぢた管の方を全く充填するものとす、此壓力計は約 100—150mm 以下の壓の測定に適するものにして減壓蒸溜、真空乾燥器の使用の際の真空度の測定に使用す、物尺は多く可動式にして水銀面の一端に零



耗を合せ他端迄の高さを讀むものとす、極めて低き壓の測定にはマクロード (McLeod) の壓力計を使用す、構造は圖の如きものにして A を壓を測定すべき容器に續ぎ G なる水銀溜を徐々に上げ D 球内に入らしめ遂に E 管に達せる時の E 管内の位置を E 管に記されたる 100, 200 等の數字にて讀み之を N とし同時に E 管内の水銀面の高さ B 管内の高さとの差を後

方の耗尺にて讀み之を n とすれば求むる壓は次の如し。

$$P=n/N \text{ mm}$$



マクロード壓力計

D 管内の水銀が E の毛管部に達せる時は C 管内の水銀面との高さの差を讀むものとし、此壓力計にては數萬分の一耗の如き壓を讀み得るものなり。

一氣壓より大なる場合 極めて簡單なるは左圖の如き装置なり肉厚の硝子毛管の a 部に空氣水素等を詰め之を水銀にて封じたるものにして b 部を測らんとする壓に續ぐ a 部の水銀面の位置より壓を讀む、壓の概數を知る場合に屢々使用せらるゝものはブルドン (Bourdon) の壓力計にして其主要部は金屬管の撥條を圓形に曲げたるものにして壓によりて管の延びると共に管の先端に附屬せるギヤーが回轉す之を指針に傳へ壓を讀むものとす。

### 質量の測定

**天秤** 實驗室に常備せらるゝ天秤は通常上皿天秤、調劑天秤、化學天秤なり上皿天秤は一般に感量 0.1g 以上にして秤量限度は感量の 1000 倍なるを通例とし化學天秤は感量 0.1mg にして秤量限度 100—200g なるを普通とす調劑天秤は之等の天秤の中間にありて通例感量 10mg なり、上皿天秤は簡單迅速に秤量し得るも秤量の精密度は 1000 分の 1 以下なるを以て之以上の精密度を以て秤量せんとする場合には一般に化學天秤を使用する必要あり但し秤量 20g 以上なれば調劑天秤にて充分なる場合少なからず。

天秤は金屬を害する瓦斯蒸氣等の侵入する事なき室内に於て日光の直射



暖爐其他の發熱體より遠き場所を選び振動を受くる事なき臺上に水平に安置し天秤匣内には鹽化カルシウムの如き乾燥剤を入れたる容器を備へ置くものとす。

秤量は皆て靜かに操作し天秤に激動を與ふる事なき様注意すべく又秤量すべき物體は直接天秤皿に載す可からず其温度は天秤匣内の温度と $1^{\circ}$ — $2^{\circ}$ C以上の差なきを要す物體は一般に左皿に分銅は右皿にのせ大體平衡せしめ次に跨動子を用ひ振動法によりて針の靜止點を定め同時に天秤の零點、其時の天秤の感度等を知りて重量を求むるものとす、揮發性又は吸濕性物質等は密閉器にて秤量すべし、斯る目的に作られたる種々の秤量器あり。

化學天秤に附屬せる分銅が其表示の質量を精確に有するや否やを知るは一般に必要なけれど一組の分銅の相互の質量關係は明確ならしめ置くを要す、其檢定方法にはオストワルド法、リチャーズ法等あり。

一般に一組の分銅に於ては各分銅の質量の割合は各分銅に表示せられたる數字の割合と精密に一致するものなれど分銅各個の絶對質量は同じ額面のものと雖も組を異にするに従つて相異なるが故に一組中の分銅の不足せる時他の組の分銅を以て補充する時は分銅相互の質量割合を亂す事となる可し。

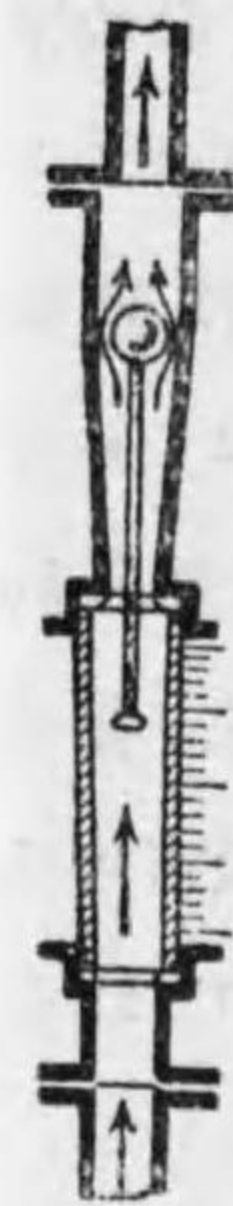
**眞空中に於ける秤量** 通常秤量は空氣中に於て行ふものなるが此場合には空氣の浮力作用あるが故に精密なる秤量にありては浮力の影響に對する補正を必要とす、空氣中に於て秤量せる値を $w$ 眞空中の値を $W$ とし物體の比重を $D$ 分銅の比重を $d$ とすれば

$$W = w + 0.0012 \cdot w \left( \frac{1}{D} - \frac{1}{d} \right)$$

眞鍮の分銅の場合には $d=8.4$ なり $0.0012$ は空氣 $1\text{cc}$ の質量なり、比重の小なるもの程空氣浮力の影響は大にして比重 $1$ より小なるものにありては之による比例誤差は $1000$ 分の $1$ 以上となる。

### 流量の測定

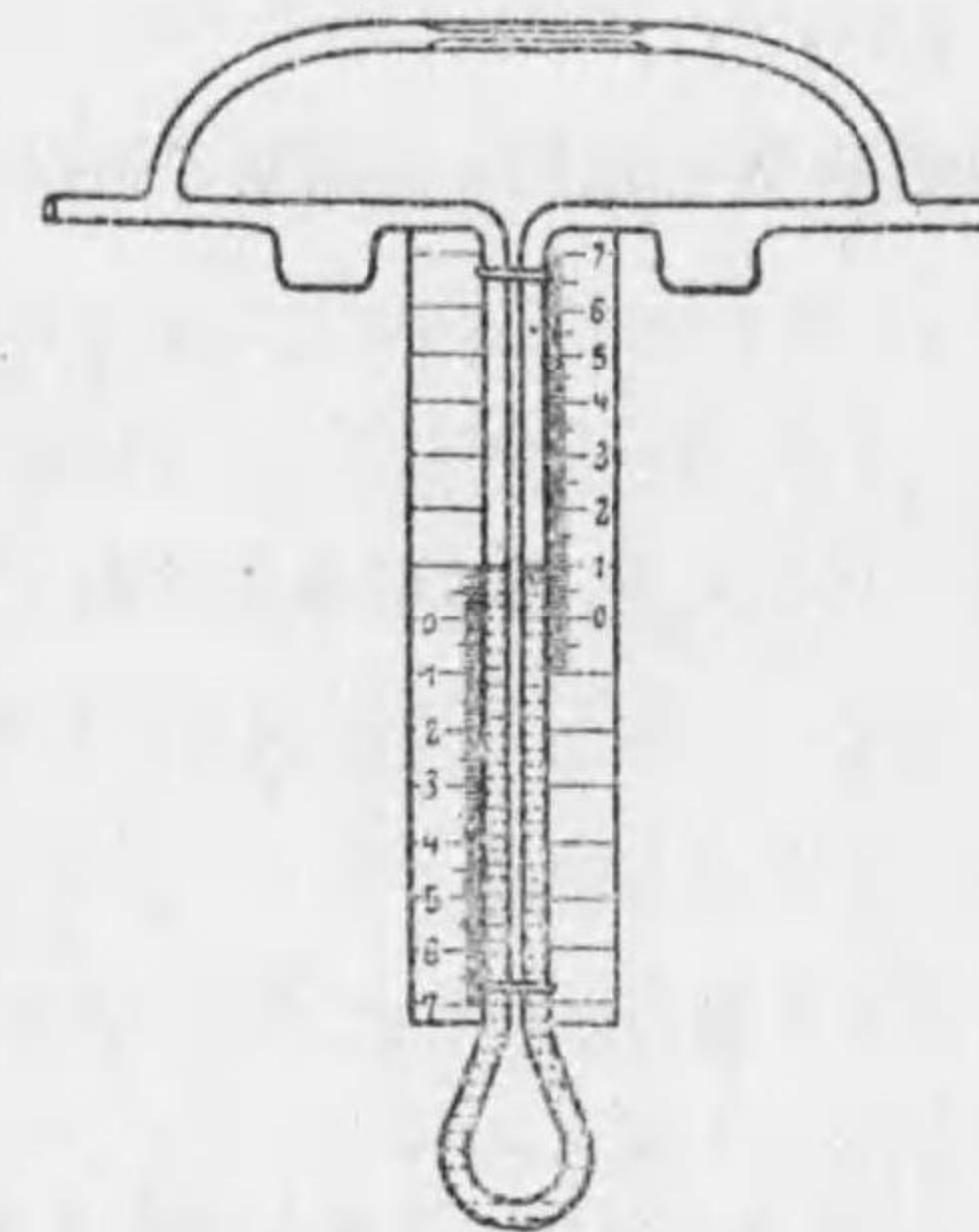
**液體** ラーベの流速計は圖の如きものにして圓錐形金屬管と度盛を施せる硝子圓筒となを接續し其中に浮標ありて液體が金屬圓筒の小なる切口の方より大なる切口の方に向ひ流るゝに従ひ浮標は液の流速に應じて變位す之を度盛にて讀むものとす、液の温度壓等に關係なく如何なる液體にも使用し得るが故に便なり、瓦斯體の流量の測定に使用せらるゝ廻轉流速計は液の流速測定にも使用し得べし。



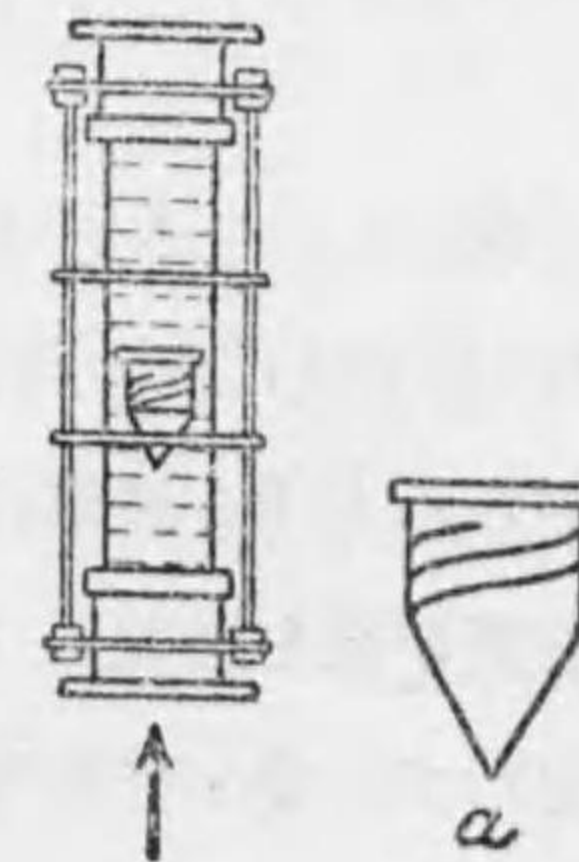
**瓦斯體** 實驗室に於てはピトー流速計を使用する事多し瓦斯を狭き毛管内を通過せしめ毛管の兩端に於ける壓の差を測りて流速を求むるものとす。

豫め流速と壓差との關係を求め置く必要あり。

廻轉流速計は上方は稍太く下方稍細き硝子圓筒に輕き浮標を入れたるものにして下方より氣體が流入する時は螺旋狀の溝を有する浮標は急速に廻轉しつゝ上方に吹き上げらる其高さによりて流速を求むるものとす。

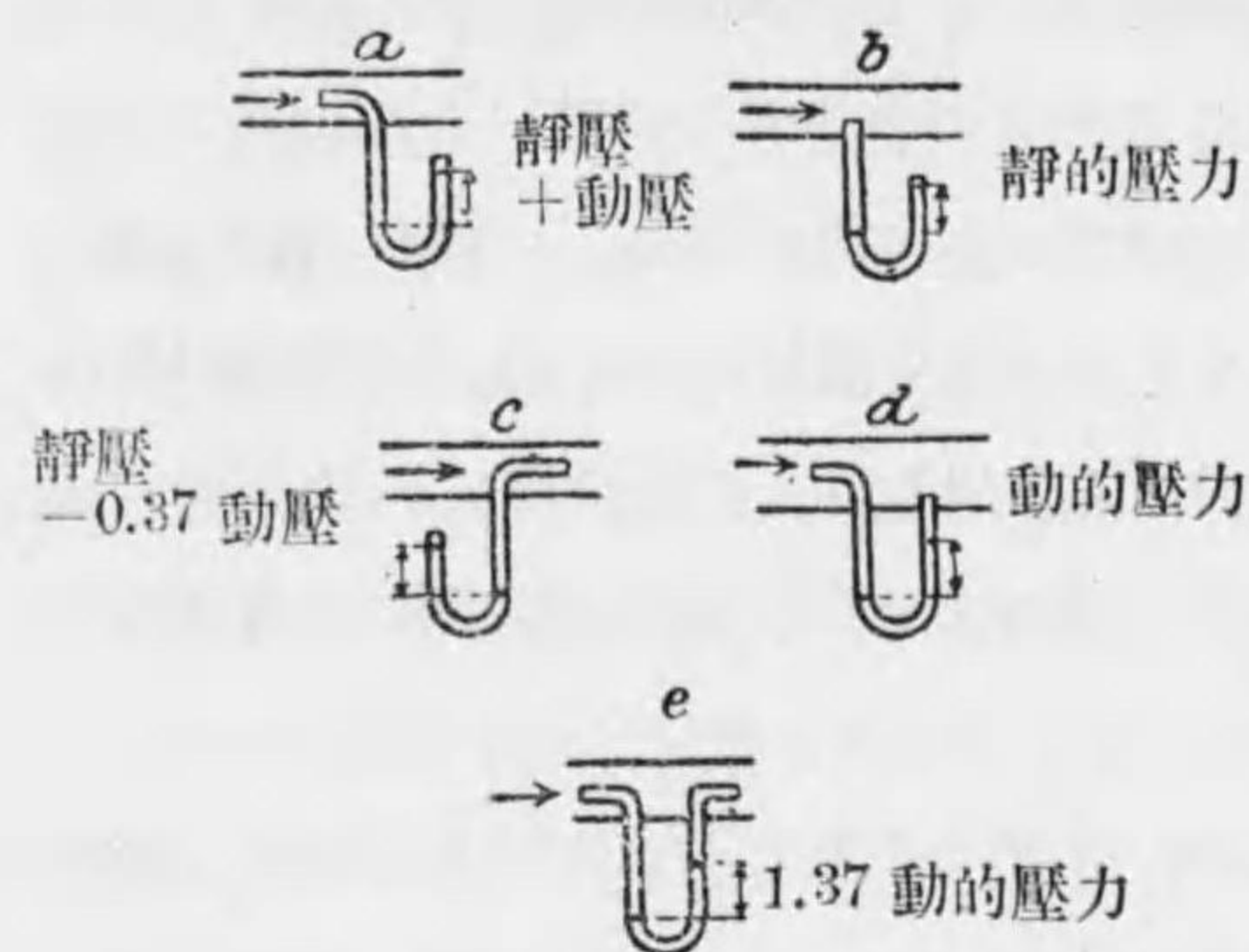


流動しつゝある瓦斯の全壓は之を靜的壓力と動的壓力とに分ち得べし今直角に屈曲せる硝子管を流通瓦斯中に入れ其口を瓦斯の流れ來る方向に向けて壓力を測れば全壓を得べく又單に圖bの如く入れば靜的の壓のみを得べし、又瓦斯の流





れの方向に口を向くればbの場合よりも小なる圧を示すべくbの場合との



差はレックナーゲル(Recknagel)氏によれば動的壓力の0.37倍に相当すると云ふ、dの如くすれば動的壓力のみを測り得べくeの如くすれば動的壓力の約1.37倍の値を得べし、動的壓力は瓦斯の流速及密度に

関係するものにしてPを

$$P = \frac{V^2}{2g} \times s$$

的壓力Vを流速sを瓦斯の密度gを重力の加速度とすれば

$$V = \sqrt{\frac{2g}{s} P}$$

$$e \text{ の如き場合に於ては } V = \sqrt{\frac{2g}{1.37 \times s} P}$$

此原理を利用して流速を測定する装置も種々あり。

### 比重の測定

#### 液體の比重

比重計(浮秤)による法 之を使用するには比重計に指定せられたる温度に於て測らんとする液中に液面より出づる頸部を濡らさざる様靜かに懸遊せしめ液面切線を透視しつゝ頸部の目盛を讀むものとす、此比重計には普通の比重を示すもの、外特種の目盛を施せるものあり其重なる種類と其比重との關係は次の如し表中dは比重nは比重計の示数とす。

比重計	標準温度	水より重き液	水より輕き液
トワドル Twaddell (Tw)	15°C	$d = 1 + 0.005n$	
ボーム Baumé (Bé)	17.5°C	$d = \frac{146.78}{146.78 - n}$	$d = \frac{146.78}{146.78 + n}$
ボーム(ラショナル型)	15°C	$d = \frac{144.3}{144.3 - n}$	$d = \frac{144.3}{144.3 + n}$
ボーム(日本法定)	15°C	$d = \frac{144.3}{144.3 - n}$	$d = \frac{144.3}{144.3 + n}$
ボーム(米國標準局 定)	60°F	$d = \frac{145}{145 - n}$	$d = \frac{140}{130 + n}$
ボーム(米國石油組合協定 タグリアビュー式)	60°F		$d = \frac{141.5}{131.5 + n}$

ウェストファール天秤による法 ウェストファール天秤は一種の天秤にして其の桿の一方は10等分に目盛を附し其の先端には棒状の寒暖計を兼ねたる硝子錘を懸く、桿の他端に指針あり此を調整して指針が零點の上下等距離を動く様にしたる後錘を15°Cの水中に没入せしめ桿の最端に最大のライダーを懸け桿を水平ならしむ如く調節す、ライダーは桿の一區分につき0.1gのもの2個 0.01g, 0.001gのもの各1個を有す、15°Cの試料を硝子圓筒に入れ清掃せる錘を之に没入せしめ之を桿の鉤に懸く桿は上方に浮くを以て指針をして零點を指示せしむる位置に上記ライダーを動かし斯くして桿上のライダーの目盛より直ちに比重( $d_{15/15}$ )を求め得、又任意の温度に於ける比重も測定し得べし。

比重壺又は比重管による法 何れの器にても先づ空の儘秤量し其重量をW'とす次に蒸溜水を充して秤量し其重量をW<sub>w</sub>とす、次で測らんとする液體を充して秤量し其時の重量をWとす、此測定時の温度に於ける水の密度をd<sub>w</sub>とすれば求むる液の密度は

$$d = \frac{W - W'}{W_w - W'} d_w$$



液を容れたるピクノメーターは恒溫槽中に浸し液の溫度が恒溫槽の溫度と全く一致したる後毛管内の液面を器の印線に合せ然る後秤量に移る可きは勿論なりとす。

### 固体の比重

天秤を使用する法 物体の重量を測定し  $W$  とす次に物体を細き糸にて縛り天秤皿の上方の鈎に垂し重量を測定し其値を  $G$  とす次に物体の下方より一定溫度の水を入れたるピーカーを持ち行きて靜かに物体を水中に没せしむピーカーの下には天秤皿を跨ぎて而も皿に觸るゝ事なき小形の臺を受くるを便とす、かくして再び水中に於ける物体の重量を測定し  $g$  とす此時に於ける水の密度を  $d_w$  とすれば物体の密度は

$$d = \frac{W}{G-g} d_w$$

水中にて秤量する場合には物体に空氣の泡の附着する事多し斯ゝる場合にはピーカー中に溫水を入れ之に物体を浸せしめ全體を真空乾燥器の如きものゝ中に入れて空氣を排除する時は溫水は沸騰するに至る可く同時に物体に附屬せる空氣も追出さるゝを以て其儘冷却して前の如くして秤量す、物体が水より軽くして浮く場合には重量既知の重き金屬片を結び全體を水より重くなし前同様の測定をなす此時の重量  $x$  とし金屬片の水中の重量を  $s$  とすれば物体の  $4^\circ\text{C}$  の水に對する比重は

$$d = \frac{W}{G-x+s} d_w$$

精密を要する場合は垂下げたる糸に對する補正を要す斯ゝる場合には多く白金線を使用す。

ピクノメーターによる法 固体が粒状をなす場合にはピクノメーターを使用して測定す、先づピクノメーターの重量を  $A$ 、固体を容れて秤りたる重量を  $B$ 、次に更に水を加へて秤りたる重量  $C$ 、ピクノメーターに水のみ充し

たる時の重量  $D$  とす其溫度に於ける水の密度を  $d_w$  とすれば固体の  $4^\circ\text{C}$  の水に對する比重は

$$d = \frac{B-A}{(B+D)-(A+C)} d_w$$

水以外の液體を使用せる場合には  $d_w$  の代りに其液體の其溫度に於ける密度  $d_e$  を乗す。

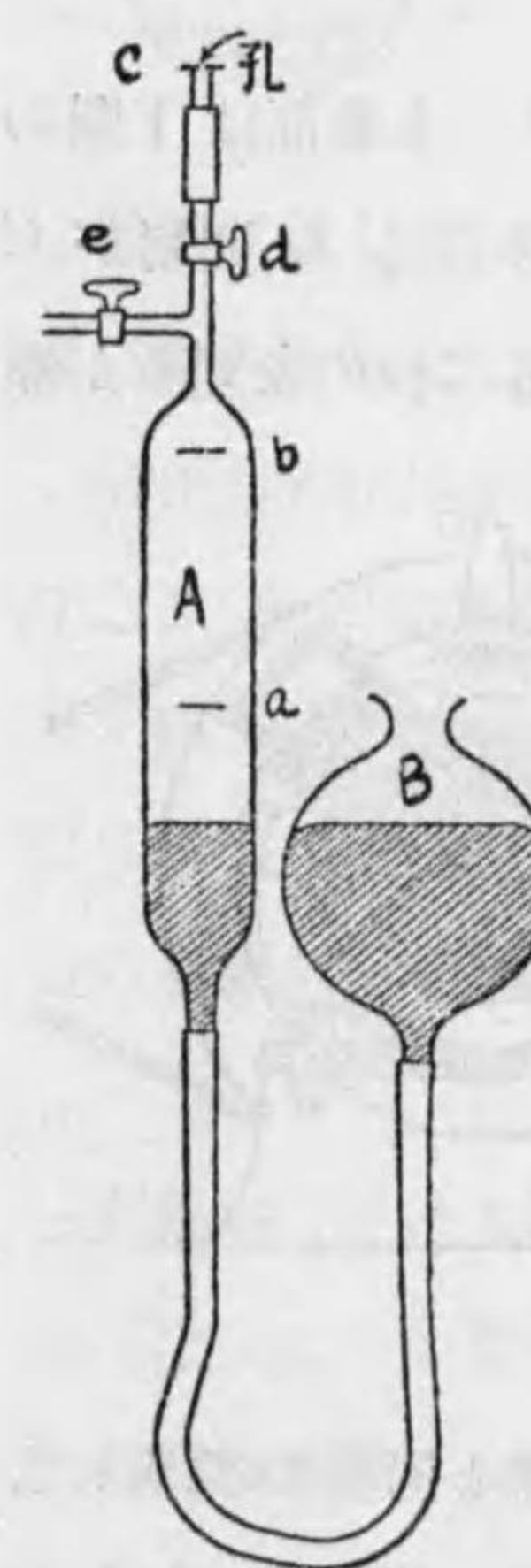
### 氣體の密度

デュマ氏 (Duma) の法 此方法は容量既知の球をとり之を真空としたる時の重量と氣體を入れたる時の重量とより氣體の重量を知りて密度を求むるにあり、空氣を入れたる時の儘の球の重量を  $w$  真空の時の重量を  $g$ 、球に水を充したる時の重量を  $W$ 、氣體を充したる時の値を  $G$ 、其溫度に於ける水の密度を  $d$  とすれば

$$D = \frac{G-g}{V} \quad V = \frac{1.0012(W-w)}{d}$$

但し  $V$  は球の容積にして 0.0012 は空氣 1 珽の重量なり。

流出速度による方法 圖の如き装置を使用す  $A$  なる容器には  $a, b$  二ヶ所に刻線あり  $c$  なる部分は白金板に小孔を穿ちたるものよりなる先づ  $d$  を閉ぢ  $e$  なる活栓を開きて密度既知の ( $d_1$ ) 氣體例へば酸素空氣の如きを入れ  $e$  を閉ぢ  $B$  の水銀溜を  $b$  線より高き位置に固定す、次に  $d$  の活栓を開き水銀面が  $a$  を通過する瞬間より  $b$  を通過する迄の時間をストップウオッチにて讀む ( $t_1$ ) 次に試料を  $e$  より入れ同様の測定をなし  $t_2$  の時間を得たりとすれば求むる氣體の密度は





$$d = \frac{t_2^2}{t_1^2} d_1$$

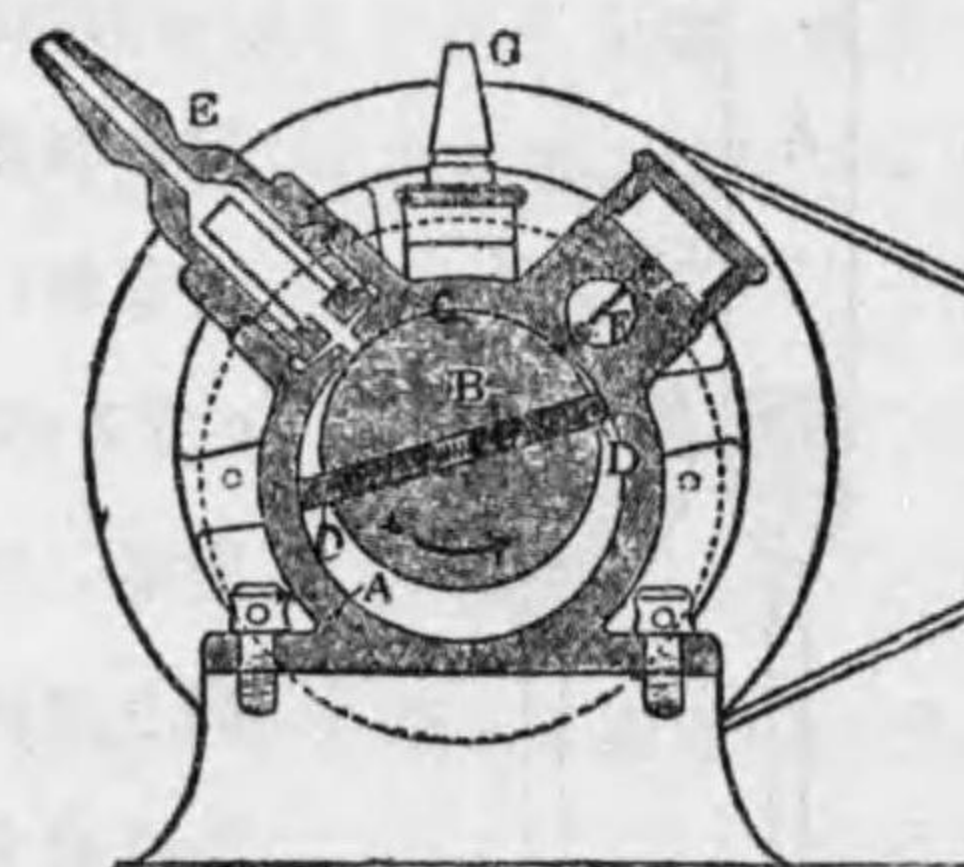
排 氣

ポンプによる方法



水流ポンプは圖の如きものにして a 部を水道口に堅く取付け b 部を排氣すべき容器に繼ぎ水を流出せしむれば排氣作用を營むものにして極めて簡單なるを特長とす、此ポンプは適當なる條件の下にては水銀柱約 10mm の低壓を生ぜしめ得べし、使用上注意すべき點は水道口と a 部との結合にして短き肉厚のゴム管にて繼ぎゴム管の兩端は針金にて緊縛しゴムの上より布を巻き更に麻糸にて充分に巻き縛るをよしとす又水の逆流に備ふる爲排氣すべき容器との間には必ず肉厚の空瓶を挿むものとす。

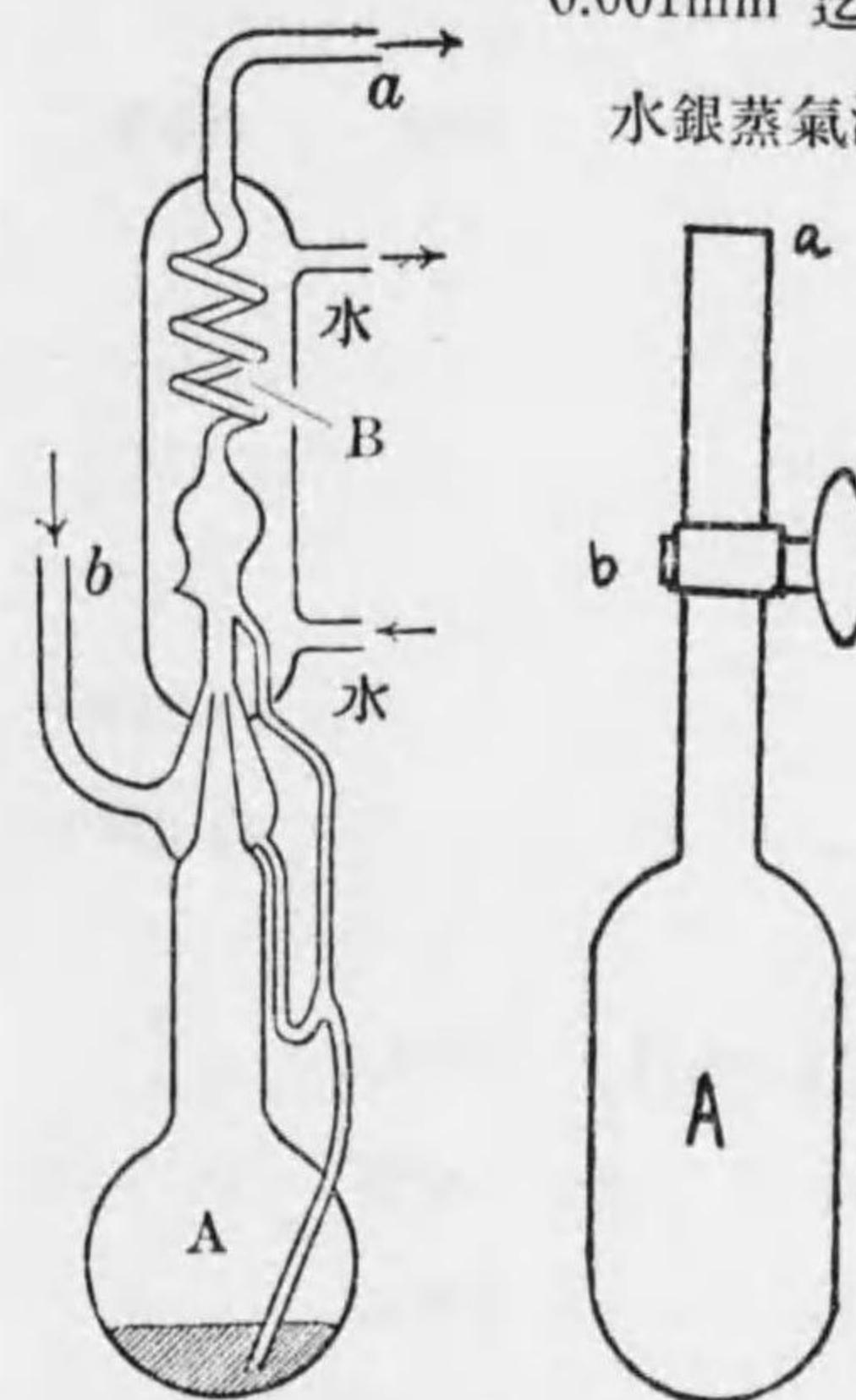
ゲーテ (Gaede) ロータリー油ポンプ 主要部は下圖の如くにして A なる平たき圓鑄内を稍小なる B 圓鑄が C 部に密接しつゝ廻轉するものにして B 内よりは D なる二枚の金屬板が螺旋撥條の作用によりて推出され A の壁に密接しつゝ滑るものとす E を排氣すべき容器に繼ぎ B を矢の如く廻轉せしむる時は A 内に擴散し來る空氣又は瓦斯は瓣 F を經て油中をくゞりて G 口より排出せらる良好なるものにては 1 分間 400—500 同轉にて水銀柱 0.01—0.02mm 迄減壓し得べし。



センコハイバツクポンプ (Cenco Hyvac Pump) 前者と同様の原理によるものなるも D なる瓣が B 圓鑄になくして A に附屬し B 圓鑄は A の

中心を軸として A に接しつゝ偏心回轉をなす、良好なるものは水銀柱

0.001mm 迄の減壓をなし得べし。



水銀蒸氣流ポンプ (Mercury Diffusion Pump) 此ポンプの原理は水銀蒸氣を噴出せしめ之と共に瓦斯を運び去るにあり通常補助ポンプを必要とす装置の形體は種類甚だ多し圖のものにありては b 部を排氣すべき容器に續ぎ a 部を水流ポンプに連結して出来る丈け A 内を排氣せる後 A 内の水銀を加熱沸騰せしめ B なる冷却器中に水を循環せしむるものとす、此ポンプは構造左迄複雑ならざる爲比較的破損の虞れ少なく使用法簡單なり通常水銀柱 0.001—0.0001mm 迄

の低壓に達し得と云ふ。

炭による方法

炭の收着作用を利用するものにして一般に血炭椰子炭又は竹炭等を使用す之を A の如き管内に充したる後 b を開きて a を水流ポンプにて吸引しつゝ約 300°C 附近迄 A 部を加熱したる後 b を閉ち冷後 a を排氣すべき器に續ぎ b を開き A を液體空氣にて冷却するものとす此方法は極めて高度の眞空を得るに適す。

加 熱

實驗室に於ける加熱操作に通常使用せらるゝものは石炭瓦斯バーナーにして之によりて得らるゝ温度は最高 1500°—1800°C に達す、然れどもバーナーの直接加熱による時は温度は比較的高温となるか然らざれば部分的となる事多し、200—300 度以下の温度に於て比較的長時間の加熱をなす場合に



は所謂浴 (Bath) を使用し間接に加熱を行ふ事多し、浴の内主なるもの次の如し。

	融點	沸點
水		
空氣		
蒸氣 (水, トルエン, 石油等)		
油 (胡麻油, 綿實油, 菜種油)		
グリセリン		約 290°C
パラフィン		約 380°C
金屬		
ウツド合金 (蒼鉛4+鉛2+カドミウム1+錫1)	71°C	
ローゼ合金 (蒼鉛9+鉛1+錫1)	94°C	
錫アンチモン合金 (錫1+アンチモン1)	180°C	
錫鉛合金 (錫1+鉛1)	200°C	

之等の浴の中金屬浴は一般に鐵器を他は多く銅器を使用す油, グリセリン, パラフィン等の浴は其沸點より相當低き溫度に於て既に相當の揮發物を出すを以て沸點附近の溫度に於て使用する事は不可能なり, 水浴にて長時間の加熱を行ふ場合には水の揮散し去る虞れあるが故に水位調節器を附するを便とす, 蒸氣浴にありては逆流冷却器を附して液の揮散を防ぐ事多し。

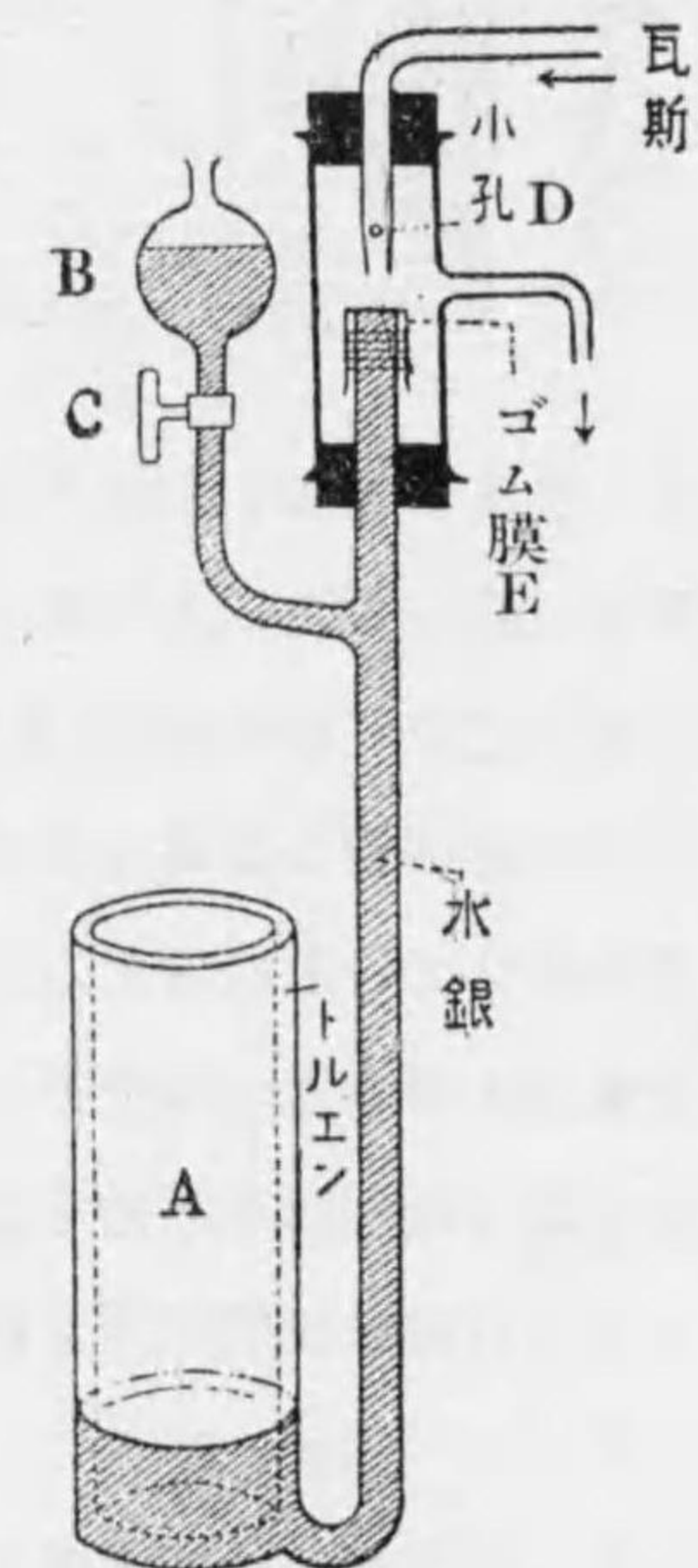
300°C 以上の溫度を長く保ちて加熱をなす場合には金屬線の電氣抵抗を利用せる電氣爐を屢々使用す, 電氣爐は多く素燒圓筒等に金屬線を巻きて之を石綿等にて被包せるものにして金屬線としては通常ニクロム線白金線を使用すニクロム線は高溫にては酸化するが故に約 800°C 迄の加熱に用ひ白金線は約 1200°C 迄の加熱に使用せらる。

1000°C 以上の溫度を要する場合には其目的により瓦斯バーナー, 吹管バーナー, フレッチャー瓦斯爐, 瓦斯マッフル爐其他炭素の電氣抵抗を利用せる

電氣爐電弧爐等を使用す。

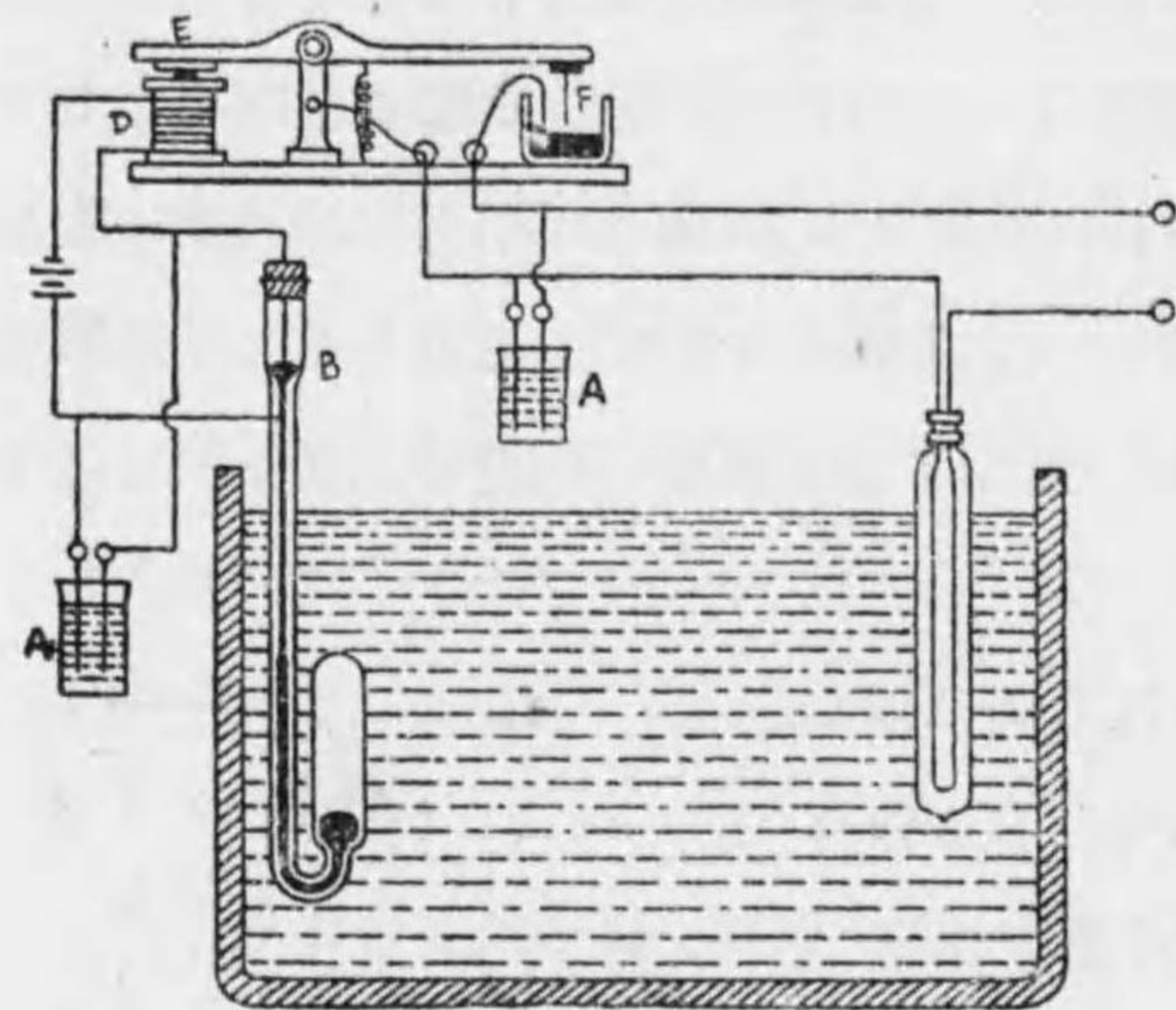
溫度の調節 瓦斯による加熱の場合には通常栓の開閉によりて調節す稍精密に瓦斯通路を開閉する装置もあり, 電氣加熱の場合には變壓器又は電氣抵抗器等を通常使用するも稍精密なるものには金屬の熱膨脹を利用せるものありて近時空氣浴等の溫度調節に使用せらる, 極めて精密なる溫度の調節を必要とするものは所謂恒溫槽にして此場合に於ては通常空氣又は熱膨脹率の大なる液體を利用するものとす, かかる調節器の構造の大體を記せば下の如し。

瓦斯加熱の場合の調節装置は右圖の如くにして先づ上部の硝子圓筒をはづしたる後ゴム膜 E とある部を吸引ポンプに續ぎ圓筒 A 内を眞空となしたる後 E を閉ぢ B の漏斗より C 活栓を開きてトルエンの如き液を流入せしめ全體に充したる後 E より水銀を少量宛流下せしめ其丈トルエンを溢出せしめて大體圖の程度に水銀を充したる後 E にゴム膜を圖の如く張る, 此際水銀とゴム膜との間には空氣の泡の残らぬ様注意を要す, 圖の装置を槽中に入れ瓦斯を D なる小孔を有する硝子管よりゴム膜に極めて接せる口を経て矢の如く通過せしめたる後バーナーにより槽を加熱せしむ, 水槽は斷へず攪拌し其溫度が所定の溫度より 0.1-0.2°C 位低き所に達せる時 C 活栓を閉づれば續く溫度の上昇によりてトルエンの膨脹はゴム膜を上方に押し瓦斯口を閉塞するに至るを以て瓦斯は僅に小孔 D より出づるのみとなり火焔は甚だ小となりて槽の溫度は下降するに至る然る時はトルエンは收縮しゴム膜も下降し瓦斯口





も開くを以て火焰は又大となり槽の温度を上昇せしむ、かくして槽の温度を所定の如く保ち得るなり。



#### 電気加熱温度調節装置

大體左圖の如くにして電気加熱により槽の温度上昇し所定の温度に接近したる時 B の毛管部に於ける水銀面が白金線に極めて近き位置にある如く水銀量を加減すれば温度の上昇に伴ひ水銀面は高まり遂に白金線に接するに至り電路を閉づるを

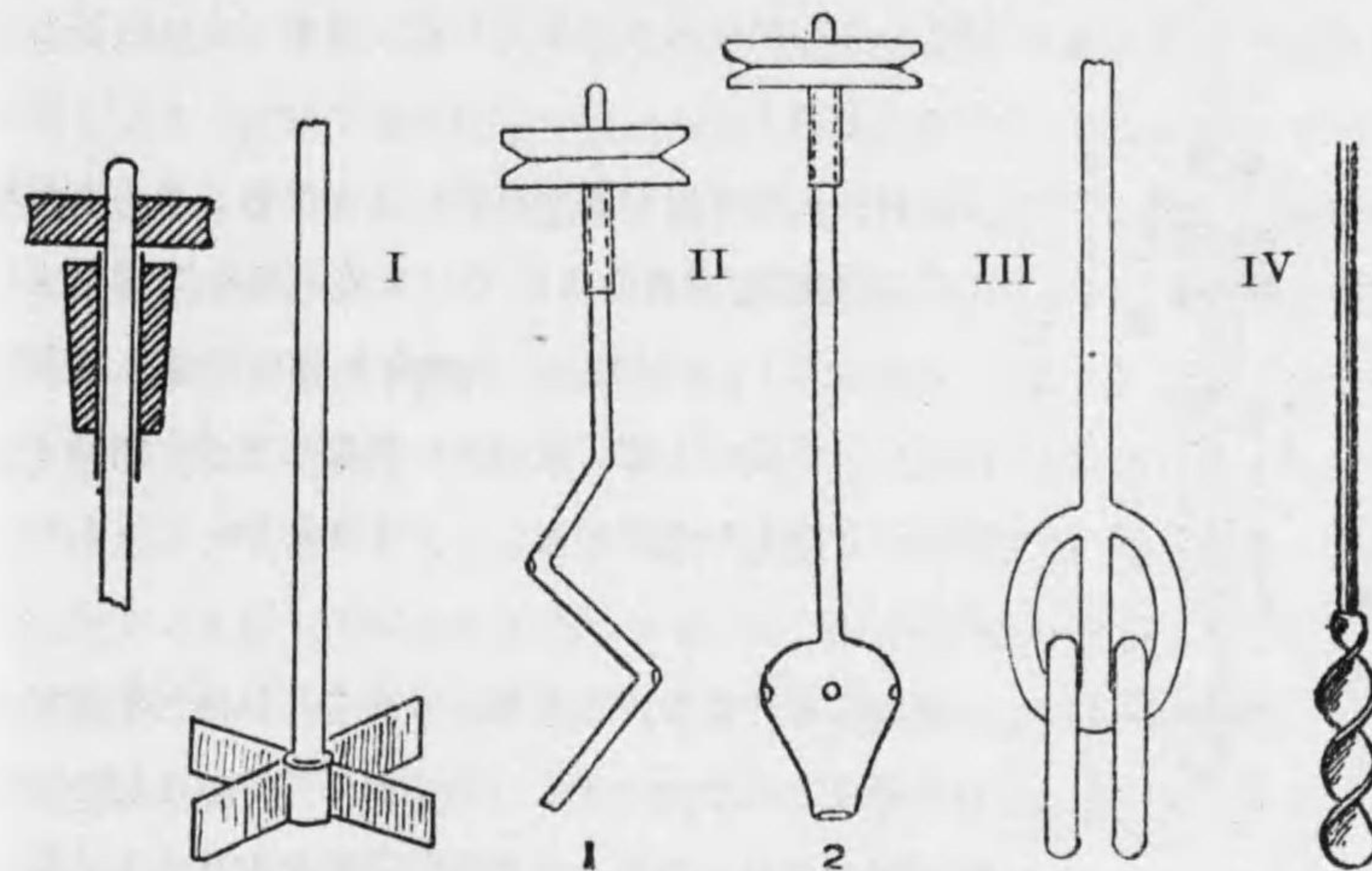
以てコイル D は鐵片 E を引き F なる接觸子より離すを以て加熱装置の電路は斷たる之により槽の温度下る時は再び B 部の白金線と水銀とは離れ電池の電路を斷ち鐵片 E を原位置に復して F に接せしめ加熱装置の電路を閉ち再び槽を加熱するものとす、斯の如くにして槽の温度は  $0.1-0.01^{\circ}\text{C}$  位の差にて一定に保たる。

夏期室温附近の温度を一定に保たんとする時は加熱と同時に冷却を行ふ場合あり即ち冷水を通ずる管を槽中に入れ絶へず冷却しつゝ槽の温度の下らざる程度に加熱するものとす。

#### 攪拌

最も簡單なるは硝子棒又は寒暖計を使用し手によりて攪拌する方法にして後者は温度の観測をなしつゝ攪拌をなす場合に屢、行はる、水銀球の破損を豫防する爲下端を閉ちたる硝子管内に少量の水銀を入れ此中に寒暖計をはめ込みて使用する事あり、液中に空氣其他の瓦斯を吹込む方法も亦簡單にして有効なる方法なり、然れども最も一般的なるは機械的方法にして廻轉式

廣く行はる、圖中 I は十字形の羽根を附したるものにして烈しく液全體の廻

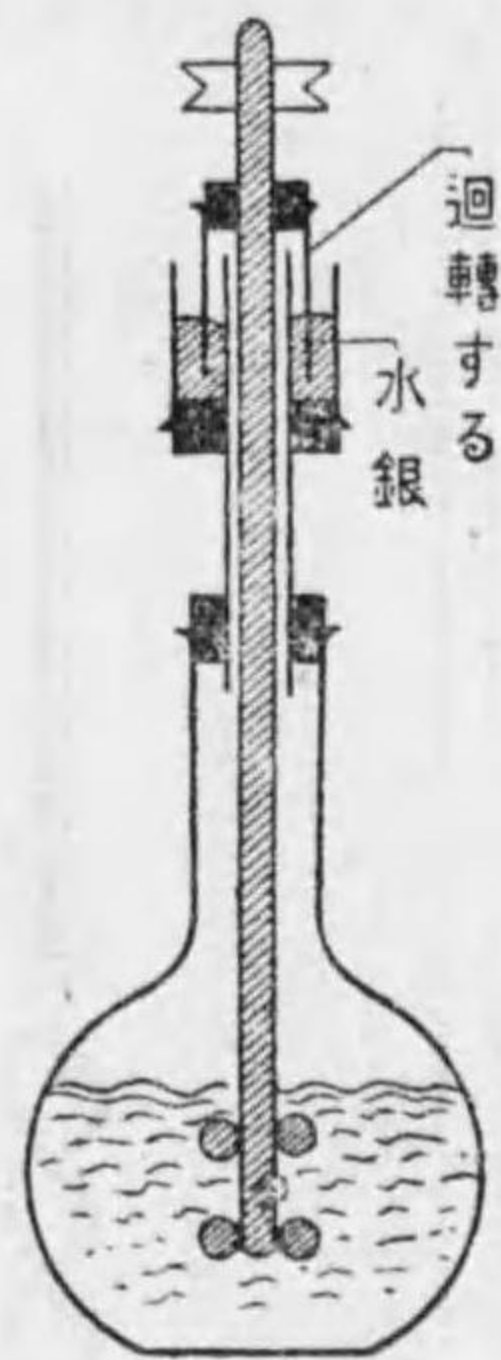


轉運動をなさしむるも上下の混合不完全なる場合あり、II の 1 は上下より液を吸入して中央より放出し II の 2 は下方より吸入して上方の孔より放出するが故に液に回轉運動を與ふる事少くして然も攪拌の効果は大なり、III は口の狭き容器例へばフラスコ内にての攪拌等に使用せらるゝものにして廻轉と共に下方に下れる棒が左右に開くものなり、IV は細長き容器内にての攪拌に使用せらる、攪拌器の軸受としては硝子管を又動力を傳ふべき滑車としては木栓又はゴム栓に溝を設けたるものを使用する事多し、I 圖左の如し酸素、炭酸瓦斯、濕氣等を避くる場合又は發生瓦斯の逸散を防止する必要がある場合には次の如き装置を使用し水銀によりて外氣と遮斷すると共に攪拌器を水銀上に浮かしめ廻轉を容易ならしむ。

攪拌器の動力として通常使用せらるゝものは電動機、水力タービン、空氣加熱發動機等なり電動機は  $\frac{1}{16}-\frac{1}{8}$  馬力位のもの多く使用せらる其廻轉速度は 1 分間 1500—2000 回位なるを以て緩徐なる攪拌をなす場合には抵抗線を挿入するか又は直径の大なる滑車を使用するかによりて其回轉數を減



ず、通常抵抗挿入による事多きも之により餘りに回轉數を減する時は電動機は著しく加熱せらるゝ事多し故に滑車による方法を併用するを便とす。



攪拌は又攪拌器の上下運動によりて行ふ事あり融解點の測定装置、熱量計等に於ける液の攪拌は通常之によるものなり、又密閉したる細長き管内の液を攪拌する場合には管の上部に電磁石を装置し電流を斷續して軟鐵片を附したる攪拌器をして上下運動をなさしむる事あり。

液内に攪拌器を挿入し得ざる場合には通常振盪により外部より液を動かすものとす而して容器を絶へず迴轉顛倒せしむる場合と水平往復運動をなさしむる場合

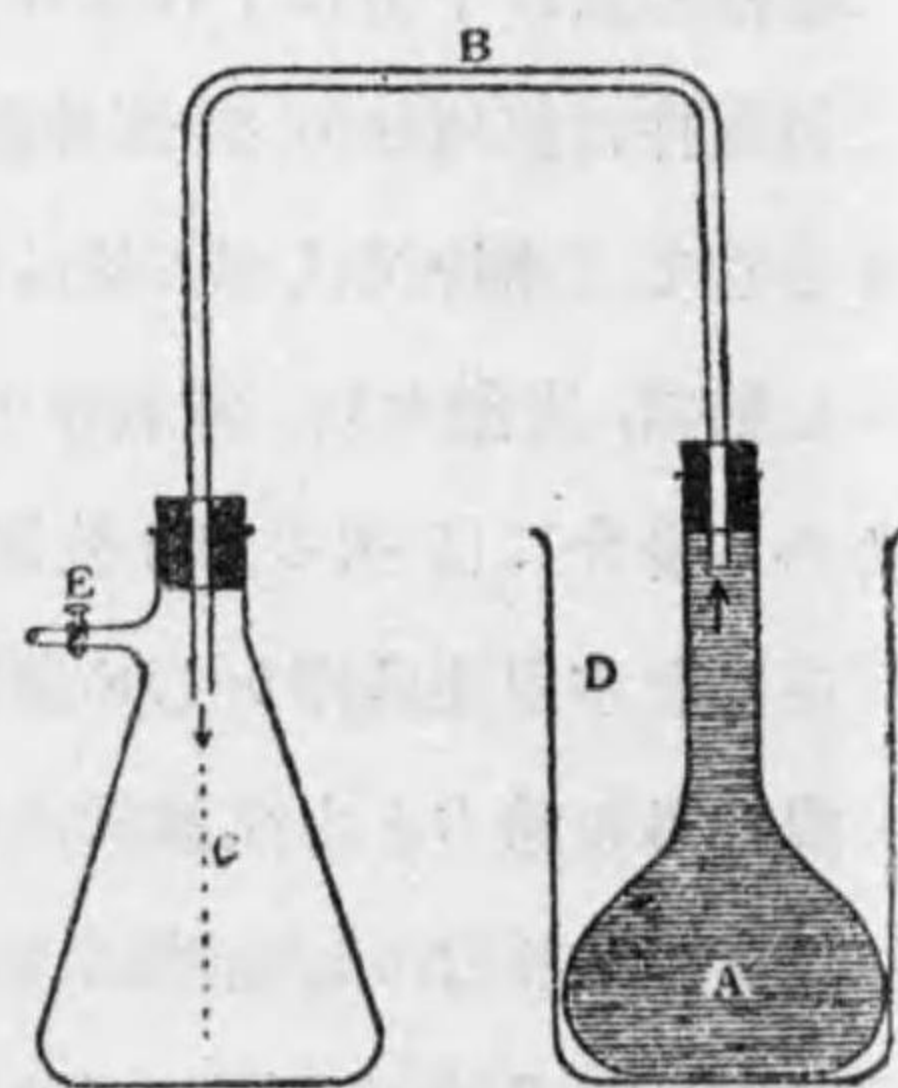
とあり。

濾 過

實驗室に於ては通常濾紙を使用して濾過を行ふ、濾紙には使用目的により多くの種類あれど大體 0.002—0.005mm 以上の直徑を有する固體粒子の通過を妨ぐるものとす固體粒子が更に小なる場合には緻密なる素焼製濾過器を使用して濾過を行ふ事あり右圖の如し之によれば直徑約 0.2—0.4 $\mu$  即ち 0.0002—0.0004mm 以上の粒子を液と分ち得るものなり。

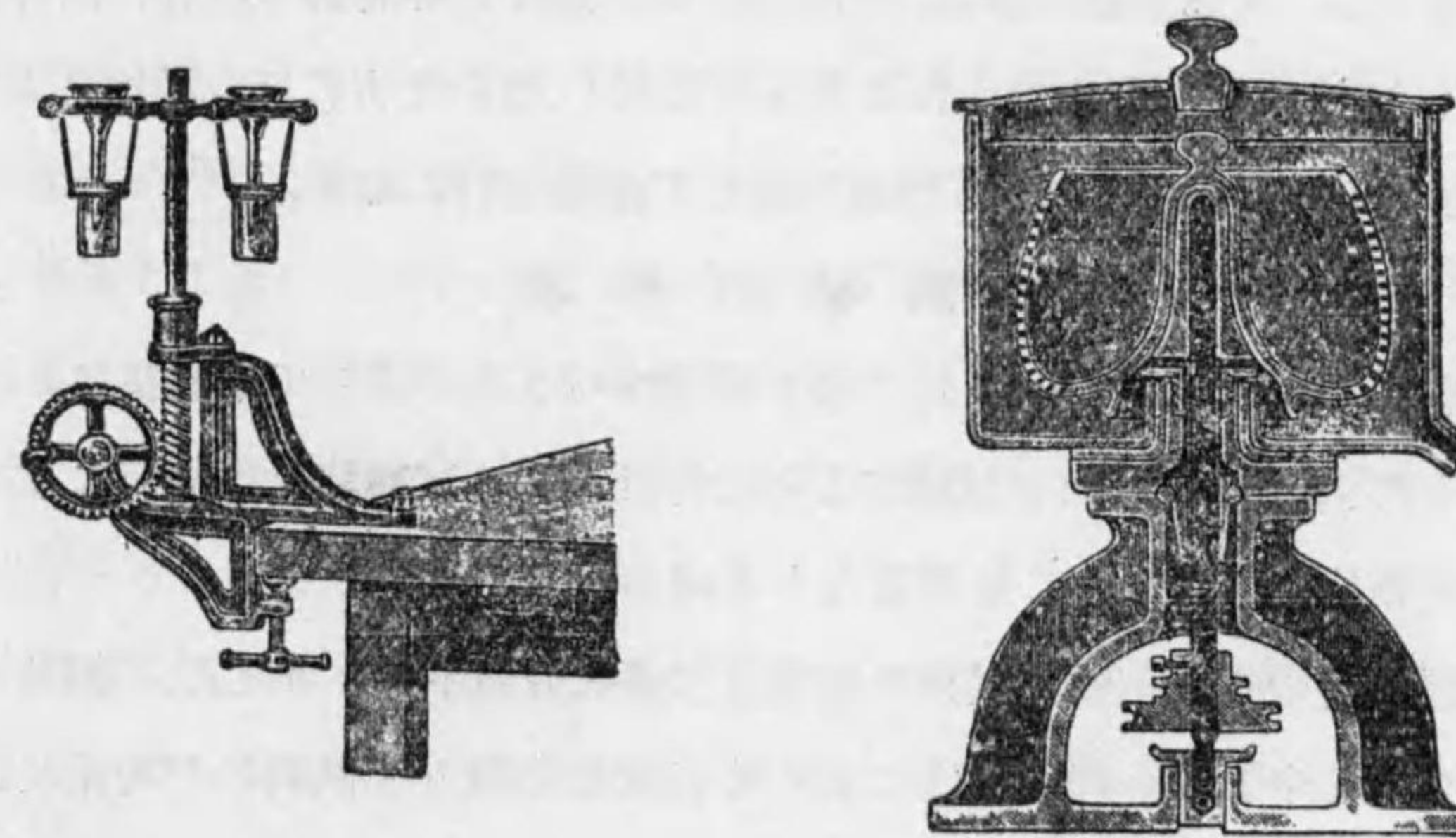
通常の濾紙と漏斗を使用しては濾過極めて緩漫なるか或は急速なる濾過を必要とせる場合には種々なる方法を行ふ、菊形漏斗折たみ濾紙を使用して濾過面を出来る丈

け有効に使用するも極めて簡單なる一方法なるも吸引濾過加、壓濾過及び遠



心濾過等は更に一層有効なる方法なり。

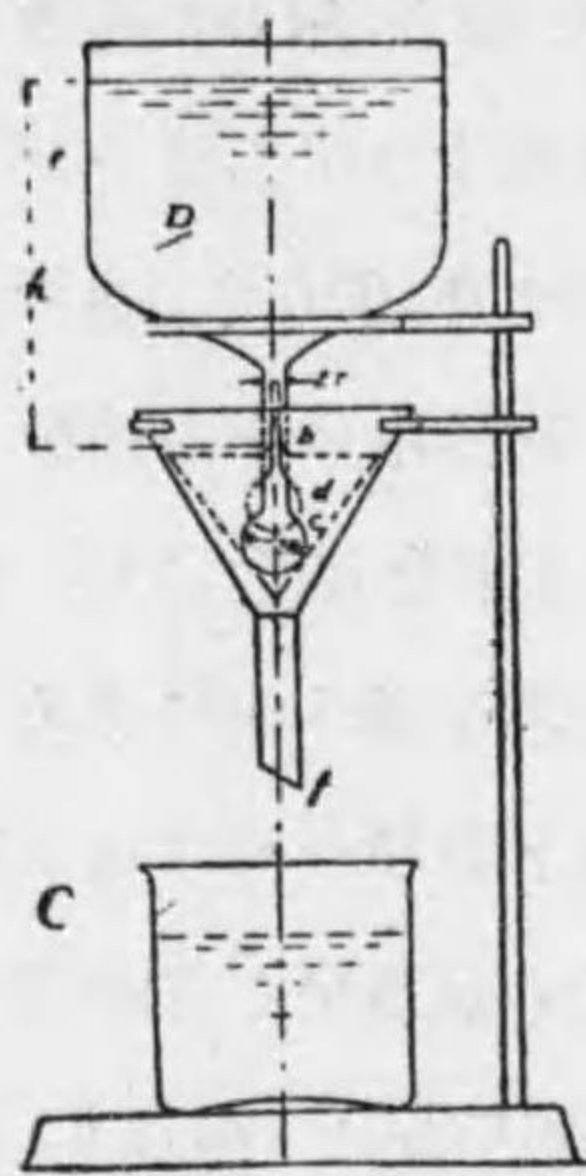
吸引濾過にありては常に濾瓶即ち引瓶を使用し通常の漏斗なれば濾板を使用し此上に濾紙又は石綿等を敷き濾過を行ふ、通常の漏斗を使用せずブフナー氏漏斗を使用すれば濾過面廣く相當多量の固相を分つに便なり、濾板を使用する場合にはケーラー (Kähler) 氏濾板便なるもゲーテ坩堝用の濾板も下の如くすれば極めて便利に使用し得即ち小形漏斗の上下を適當に切り兩端を鐵板上にて金剛砂の如きものにて磨り平かとなし之を漏斗内にはめ其上に濾板をのせ使用するものとす、吸引濾過は一氣壓以下の壓を漏斗内の液面に加ふるものなるが加壓濾過とは更に大なる壓を加へ濾過する方法にして實驗室に於て行ふには操作簡單ならずヘンベル氏装置は此の一例なり、遠心濾過法は極めて濾過速かにして試料の少量なる場合にも多量なる場合にも夫々相當の装置ありて便なり、少量の試料の場合にはリヒヤーズ (Richards) 氏の手廻式のもの多量のものにはリヒヤーズ及びステーラー (Stähler) 氏の装置あり下圖の如し。



自動濾過法 小なる漏斗を用ひて比較的少量なる液を濾過する場合には何回となく液を漏斗内に注ぐ必要ありて手数と時間とを要す、馬場氏の自動



濾過装置は此不便を除かんとして考案せられたるものにして下圖の如く装置し液を上部の大なる硝子器に移して放置すれば浮



瓣は液の流出口を開閉し漏斗内の液面を恒に一定に保ち自動的に濾過を行ふ(工業化學雜誌, 大正十三年第九册 1004 頁)

特殊なる状況に於ける濾過 熱時濾過 冷却すれば直ちに溶質を析出する如き場合例へば再結晶法を行ふ場合に於ては高温の儘濾過を行ふ必要ありかゝる場合には一般に保温漏斗を使用す通常のもの硝子漏斗を銅製外套中にはめ込みたるものにして外套

中に水を入れ之を靜に煮沸せしめ保温するものとす。

100 度以上に保温する場合には通常熱空氣保温漏斗を使用す。

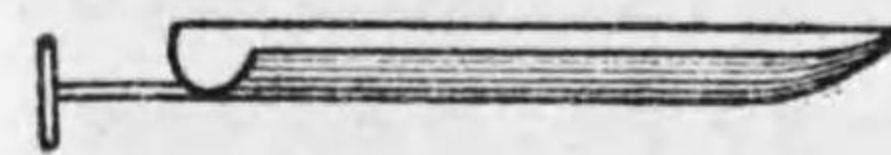
冷時濾過 は温度の上昇により容易に液中に溶解する固体の濾過に使用するものにして外套には多く鐘形硝子を用ひ漏斗との間に起寒剤を入れて濾過を行ふ, 其他固体が濕氣, 炭酸瓦斯等を避くる必要ある場合には外氣と遮断し濾過す即ち蓋を備へたる漏斗を使用し蓋の上方に口を設け之より濕氣, 炭酸瓦斯等を除去したる空氣を通じて濾過を行ふなり。

### 試料の採集

試料の採集は試験を行ふ上に最も注意すべきものにして不適當なる方法によりて採集せられたる試料によりて行はれたる試験結果は如何に其方法が確實精密なりとも全く無價値なりと謂ふ可し。

**固体試料の採集** 固体試料の採集は大體次の順序によりて行ふ即ち先づ品物全部の中より合理的方法によりて出來得る限り全試料の平均組成に近き稍大量の所謂基本試料を採集し次に之を適當に細碎縮分し直接試験に供す可き試料に作るものとす, 基本試料の採集は品物の形態及集合状態により適當なる方法をとる事を要す, 品物が同一の形態よりなる多數の樽袋等に詰

められたるものなる時は何ヶ毎に1ヶと云ふが如くに採集し其内容物全部をとりて合するものとす又貨車解等よりトロ又は箆等により積卸をなす場合には幾つ目のトロ又は箆の如くして採集すべく, バケットコンベヤーにて運搬せらるゝ場合にも同様の方法をとるものとす, 又貨車解又は其他平面に積まれたる品物にては其上面を適當の大きさの等面積に區分する線を畫き各面積の中心又は線の交點の内部より採集す, 品物の粒子が直径 2mm 以



下なる場合には試料採取用具として通常差込採集筒を使用す其形態は圖の如きもの、

他種々あり, 基本試料として採集す可き量は品物の形態及び品質の不均等なるもの程多量を要す可きも通常は最大塊の重量の約 500 倍が適當なりとす。

以上の如くにし得たる基本試料は次で細碎縮分するものとす縮分方法は次の如し先づ試料中の大塊を中塊にならひて破碎し全部をショベル等によりて圓錐形に堆積す此際試料は常に圓錐の頂點に振落す如くす, 得たる圓錐は押擴げて扁平の圓形となし之を4等分して4個の扇形となし其相對せる扇形即全體の2分の1を合せて再び大塊を破碎し又圓錐形に堆積し次で扁平の圓形に押擴げ前の如く4分して相對する二つの扇形をとりて合す此方法を繰返して遂に 1mm の篩を全く通過する試料 2—5kg を作りて試験室に送るものとす, 金屬塊又は金屬棒等にありては破碎し難きを以て通例鋸又は錐によりて鋸屑又は穿錐屑を作り薄き金屬板等にありては細く切斷する方法をとるものとす。

**液體試料** 液體は均一ならんとする性あるが故に試料採集は固体の場合に比し一般に簡單なり小形容器例へば樽壘等にあるものは充分攪拌せる後サイフォン其他の器にて採集すべく同形の小形容器多數よりなる場合は各容器より試料をとり合して平均試料とすべし, 小形容器にても攪拌し得ざる場合又は極めて大なる容器にあるものにして不均一なる虞れあるものは適



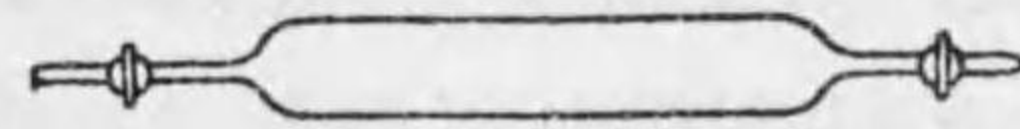
當なる採集器を使用し上下各層より試料を集めて合して平均試料とす、比較



的小形なる容器にあるものは圖の如き器を使用す器を所定の深き迄入れ栓を開きて液を流入せしめ再び栓をなして引上ぐるものとす、大型の容器にあるもの又は井戸の如き場所より採集するには栓をなしたる硝子壺を垂し所定の深きにて栓を紐にて引抜き試料を流入せしめ採集す、太き管内を流通する液體にありては側枝管を附して一定時毎に少量宛を採集し全部を合せて平均試料とするか又は一定時間内の流出液全部をとりて試料とす然れども後の方法にては多量の液を集むる事容易ならざる故本管の  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{5}$  の直徑を有する分流管を設けて之より採集

する事あり。

**瓦斯試料** 瓦斯試料は圖の如き瓦斯採集管に採集する事多し管は内容 200—400 珎にして其兩端は毛細管 (活栓付) よりなる管の一端を瓦斯導管



につなぎ他端は吸氣器又は水流ポンプ等につなぐ水流ポンプを動かして兩活

栓を開き數立の瓦斯を通過せしめて管中の空氣を全く瓦斯にて置換せる後活栓を閉づればよし又圖の採集管に T 字管を附し採集管中には豫め瓦斯にて飽和せる水又は水銀を充し置き T 字管の一方に瓦斯を流通せしめつゝ活栓を開きて水又は水銀を流下せしむると共に瓦斯を採集するもよし。烟道瓦斯の如き高熱なる瓦斯の採集には硝子管の他磁製管、石英管等を使用するも亦冷却して採集する器もあり。

## 無機化學大工業

### I. 硫酸及發煙硫酸工業

#### (1) 土 硫 黃

##### (イ) 水分

試料 150g を  $70^{\circ}\text{C}$  にて 5 時間乾燥し其減量を水分とす。

##### (ロ) 灼熱減量

試料 1g を磁製坩堝に取り直火にて最初約 10 分間徐々に加熱し續いて約 30 分間灼熱し其減量を灼熱減量とす。

##### (ハ) 硫黃

試料 0.2g (但特に硫黃含有量の多き場合には精製硫黃中の硫黃定量法に準ず) をエルレンマイヤーフラスコ中に秤取し稀硝酸 (1:2) 20~30cc を加へ直に粉末鹽素酸カリウム約 2g を加へ砂浴上に徐々に熱し硫黃を酸化溶解せしめ續いて湯浴上にて蒸發乾涸す次に稀鹽酸 (1:3) 約 10cc を加へ水 100cc を以て稀釋し過剰のアムモニアを加へ 10~15 分間  $60^{\circ}$ — $70^{\circ}\text{C}$  に加熱し沈澱する水酸化鐵等を濾過し能く洗滌す濾液及洗滌液は約 200cc に濃縮し鹽酸を加へて酸性となし之に加熱せる鹽化バリウム溶液 (約 8%) 約 25cc を徐々に注加し硫酸バリウムを沈澱せしめ直に之を煮沸し稍鹽酸臭を發する迄煮沸を繼續し再び鹽化バリウム溶液を添加し硫酸バリウムの沈澱を生ぜざるに至りて濾過す沈澱は熱湯を以て洗滌し洗滌液に硝酸銀溶液の一滴を添加するも白濁を生ぜざるに至りて乾燥し灼熱秤量して之より硫黃量を算出す若し硫酸バリウムの沈澱を灼熱したる際沈澱中に有機物の混在する爲硫化バリウムを生じ灼熱物が灰色を呈する時は沈澱を 2~3 滴の硝酸を以て濕したる後灼熱酸化すべし。



## (ニ) 砒素

硫化鐵の場合に同じ。

## (ホ) セレニウム

硫化鐵の場合に同じ。

## (2) 精製硫黄

## 硫黄

試料 0.5g をエルレンマイヤーフラスコに秤取し稀硝酸 50~60cc を加へ更に少量の鹽素酸カリウムを添加し時計皿にて蔽ひ湯浴上に徐々に熱す加熱中は時々振盪し且鹽素酸カリウムを補足し猶必要ならば硝酸を補足し冷液が全く透明となる迄酸化溶解す之を蒸發乾涸し稀鹽酸に溶し 250cc となしその 50cc を取りて土硫黄の場合に準じ硫酸バリウムとして定量す。

別法として試料の一定量を秤取し小磁製皿に容れ注意して燃焼せしめ殘渣を秤量し其減量より猶水分を減じ殘量を硫黄分とす此結果は試料中の全硫黄を示さざるも實際に硫酸製造に有効なる硫黄の概量を示すものなり。

## (3) 硫化鐵

## (イ) 水分

試料 150g を 100°C にて 3 時間乾燥し其減量を水分とす。

## (ロ) 灼熱減量

土硫黄の場合に同じ。

## (ハ) 硫黄

土硫黄の場合に同じ。

## (ニ) 銅

試料 2g を秤取しエルレンマイヤーフラスコに容れ濃硝酸約 20cc を加へ砂浴上に加熱分解し蒸發乾涸す冷却後稀鹽酸 (1:2) 約 20cc を添加し加熱溶解せしむ然る後少量の熱湯を以て稀釋し濾過し熱湯にて洗ひ濾液を約 200cc とす之を砂浴上に 70°C 以上に熱しチオ硫酸ナトリウムの結晶約 3g

を少量宛數回に加へ硫化銅を沈澱せしむ暫時放置したる後濾過し熱湯にて能く洗滌す沈澱は乾燥灼熱して酸化銅に變ぜしめ放冷後稀硝酸 (1:3) 約 30 滴及稀硫酸 (1:2) 約 10 滴を容れたる小ビーカー中に移し砂浴上にて溶解し蒸發乾涸す再び放冷後之に熱湯 30cc を添加し苛性曹達溶液 2~3 滴を加へて水酸化銅を沈澱せしめ更に稀醋酸 2~3 滴を加へて沈澱を溶解し醋酸銅に變ぜしめて濾過す濾液に 10% 沃化カリウム溶液約 20cc を添加し遊離する沃素を澱粉液を指示薬として N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液を以て滴定す N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液 1cc は 0.006357g の銅に相當す。

## (ホ) 亞鉛

試料 1g を王水に溶解し硝酸を蒸發除去し殘渣を濃硫酸 5cc に溶解し水にて稀釋し加熱後濾過し濾液に硫化水素を通じ沈澱する酸に不溶解なる金屬硫化物を濾別し濾液を煮沸して硫化水素を驅逐し少量の硝酸と煮沸して酸化せしめ冷却後アムモニアを添加し加熱したる後水酸化鐵の沈澱を濾別し洗滌し濾液を鹽酸酸性となし 50~60°C に保ちつゝ標準フェロシアン化カリウム溶液を以て滴定す標準フェロシアン化カリウム溶液の 1cc は亞鉛 0.009807g に相當す。

## (ヘ) 鉛

試料 1g をエルレンマイヤーフラスコに容れ 10cc の硝酸 (比重 1.4) を加へて砂浴上に加熱溶解せしむ充分酸化せしめたる後 (約 30 分を要す) 10cc の 50% 硫酸を加へ砂浴上にて硫酸の白煙を生ずる迄蒸發して放冷し之に 30cc の水を加へ約 15 分間砂浴上に加温す然る後濾過し沈澱をフラスコ中に洗ひ落し稀硫酸 (0.5cc の濃硫酸を 100cc の水に溶解せるもの) にて 1 回水にて 2 回洗滌す次に 20cc の濃醋酸アムモニウム溶液 (普通のアムモニアを 50% 醋酸にて中和して造る) 及數滴の醋酸と 20cc の水を加へて煮沸し沈澱中の硫酸鉛を完全に浸出し冷却せざる内に濾過し沈澱は少許の醋酸アムモニウムを加へたる熱湯を以て 3 回洗滌す濾液 (約 200cc) を冷却し



5cc の濃硫酸を加へて蒸發し再び硫酸鉛の沈澱を得 1~2 時間放冷したる後濾過し沈澱を水にて 3 回 80% アルコールにて 1 回洗滌し乾燥して成可く濾紙と別ちて坩堝に移し濾紙は別に灼熱して灰分を坩堝中に加ふ。濾紙に附着せる硫酸鉛の一部分は鉛に還元し居る可きを以て之を再び硫酸鉛に酸化する爲坩堝の内容物を少量の稀硝酸にて濕し湯浴上にて蒸發乾涸し更に數滴の濃硫酸を加へて發煙せざるに至る迄直火にて加熱す然る後輕微に灼熱して秤量し之より鉛の量を算出す。

#### (ト) 砒素

砒素含有量に應じ試料 2~10g を秤取しコニカルフラスコに容れ硝酸 (1:2) 約 20~50cc を加へ更に鹽素酸カリウムの少量を加へ湯浴上に徐々に加熱溶解し續いて蒸發乾涸す次に之を稀鹽酸 (約 3/10N) にて温浸して濾過し濾過を 50°~60°C に温め硫化水素を充分に通ず生ずる沈澱を濾過し硫化水素水にて洗ひたる後硫化ナトリウム又は硫化アモニウム溶液を以て硫化砒素を溶し之に硝酸及鹽素鹽カリウムを加へ湯浴上に加熱し遊離硫黄及び砒素を酸化す之に再び硫化水素を通じ生ずる沈澱を濾別し硝酸に溶しアモニアを加へアルカリ性となしマグネシア混合液の適當量を添加し暫時攪拌して 24 時間放置す生成する砒酸マグネシウム・アモニウムの沈澱をグーチ坩堝中に濾別し約 2.5% のアモニア水を以て充分洗滌して鹽化物を消失せしめたる後 100°C にて乾燥し初め暗赤熱 (400°~500°C) に灼熱してアモニアを驅逐し次に輝赤熱 (800°~900°C) に約 15 分間灼熱しピロ砒酸マグネシウムとして秤量し之に 0.4827 を乗じて砒素の量を得。

マグネシア混合液を調製するには 55g の結晶鹽化マグネシウム及 70g の鹽化アモニアを 650cc の水に溶解し之を比重 0.96 のアモニア水を以て 1 立となす 0.1g の砒素に對し混合液 10cc を加ふるを適當とす。

#### (チ) 珪酸

試料 1g を取り銅定量の場合の如く硝酸を添加して溶解し蒸發乾涸したる

後稀鹽酸にて温浸したる不溶解殘渣を以て珪酸となし洗滌し後灼熱して秤量す。

#### (リ) 石灰

試料 1 瓦を取り前項の如く處理して不溶解殘渣を除きたる濾液を約 200cc となし之に 10% 鹽化アモニウム溶液約 10cc を加へたる後アモニアを添加して鐵等を沈澱せしめて濾過す沈澱は更に鹽酸に溶解し再びアモニアを以て沈澱し其濾液を前記の濾液と混じて加熱し之に加熱したる蓆酸アモニウム溶液を加へて蓆酸カルシウムを沈澱せしめ濾過し乾燥灼熱して酸化カルシウムとして秤量す。

#### (ヌ) セレン

クラソン・メルキスト氏 (Klason & Mellquist) 法。

試料 20~30g を比重 1.19 の鹽酸と鹽素酸カリウムを以て溶し不溶解物を濾別し濾液に亞鉛を加へ第二鐵鹽を還元し更に鹽酸にて酸性となし鹽化第一錫を以てセレンを沈澱せしむ砒素化合物を除く爲に石綿にて濾別したる沈澱を青化カリウム溶液にて處理し溶液より鹽酸を以てセレンを沈澱せしむ而して之を難溶性硝子管中に置き兩端に石綿栓を施し酸素氣流を送りて酸化セレンに燃燒せしむ加熱と酸素導入の操作を反覆して酸化を完全ならしむ次に之をフラスコに取り水に溶解し鹽酸數滴を加へ炭酸瓦斯を通じ空氣を驅逐したる後 2~3g の純沃化カリウムを加へフラスコを密閉し暗所に 1 時間放置す然る後遊離せる沃素を N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液を以て滴定す N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液 1cc は 0.00198g のセレンに相當す。

#### (4) 硫酸

##### (イ) 比重

普通の硫酸は夾雜物微量にして著しく比重に影響を及ぼすに至らざるを以て比重に依り含有酸の概量を測定するを得比重の最も精密なる測定法は比重罐を使用する方法なるも工業上にはボーマ (Baumé) 及トワドル (Twa-



ddell) 比重計を使用す。

(ロ) 硫酸

内容約 10cc を有する秤量罐中に試料の適量を取り直に蓋をなし之を秤量す次に之を適量の水を容れたる 500cc のメスフラスコ中に流し込み其儘秤量罐を再び秤量し其差を計算に充つ之を正確に 500cc となし其 10cc を取りメチールオレンジを指示薬として冷状に於て N/2 苛性曹達溶液を以て滴定し其總酸量を以て硫酸とす亞硝酸及硝酸の存在に於ては色素を分解し滴定の終局點不明の事あり斯る場合には指示薬を中和點附近にて加ふるか又はアルカリの過剰を加へ逆滴定にて定むべし精密なる定量を行ふ場合には鹽化バリウムに依る重量法を可とす。

(ハ) 亞硫酸 ( $H_2SO_3$ )

濃硫酸 25cc (稀硫酸ならば 50cc) を 400cc のビーカー中に秤取し (濃硫酸は水にて倍量に稀釋す) 之に少量の澱粉溶液を加へて指示薬とし N/100 沃素溶液を以て滴定す N/100 沃素溶液 1cc は亞硫酸 0.0004104g に相當す但し硝酸の存在する時は亞硫酸は假令存在するも極めて微量にして定量的には測定し得ず。

(ニ) 鐵及アルミナ

試料 60~100cc を秤量罐中に取り蒸發皿に移して直火にて蒸發乾涸し之を鹽酸に溶解しビーカー中に洗ひ込み硫化水素を通じて鉛等第二類金屬を沈澱せしめ濾過し濾液に硝酸の適量を添加し暫時温めたる後アムモニアを以てアルカリ性となし砂浴上にて充分加熱して濾過し沈澱を熱稀鹽酸に溶解し再度アムモニアを以て沈澱せしめ煮沸して濾別し乾燥灼熱して鐵及アルミナの含量を求む。

鐵分を定量するには上記の操作に於て再度アムモニアを以て沈澱せしめたるものを濾過洗滌し稀硫酸に溶し鐵を含まざる亞鉛粒にて硫酸第一鐵に還元し N/100 過マンガン酸カリウム溶液にて滴定し鐵價を定む之を酸化鐵

に換算して鐵及アルミナの含量より減する時はアルミナの量を得 N/100 過マンガン酸カリウム溶液 1cc は 0.0005584g の鐵に相當す。

(ホ) 硝酸

定性法

微量の硝酸を検出するにはヂフェニルアミンに依るを最精密なりとす。

試薬はヂフェニルアミンを純硫酸の 100 分 (若し得られざる時は硫酸アムモニアの少量を加へて沸騰せしめ硝酸根を除去したる硫酸を用ふ) に溶解し之を 1/10 量の水にて稀釋して用ふ此試薬は調製後長く保存する時は感應度を減するを以て直に使用するを可とす濃硫酸中の硝酸を見るには試料約 2cc を試験管に取り該試薬の 1cc を注意して 2 液間の層を動搖せしめざる様徐々に加ふ稀硫酸の場合には順序を逆にし試薬中に稀硫酸を加ふ微量の硝酸の存在する時は 2 液間の境界に美麗なる藍色を生ずセレンの存在に於てはヂフェニルアミンに對し同様の反應を呈するを以て其疑ある時はブルシン溶液の赤色反應を併せ試むるを要す。

鉛室の滴酸中の含硝量を簡易に辨別するには硫酸第一鐵溶液に依るを便とす試料約 10cc を試験管に取り硫酸第一鐵の濃溶液を注意して加へ約 1cc の層を作らしむ硝酸及亞硝酸の痕跡にても存する時は兩液の境界に帶黄色の輪を生ず多量に存する時は輪は暗色を呈し猶多量なる時は暗褐色より黒色に至る。

定量法

a) 試料 20~30g. を取り肥料定量法中の硝酸性窒素定量法に準じて總窒素を定量し之より後記の方法により亞硝酸を定量し其に相當する窒素量を差引きて硝酸の量を算出す (場合によりては直に總窒素量より硝酸の量を算出し全硝酸として表はす事あり)。

b) 或はブルシン溶液に依る比色法を採用するも可なり。

硝酸は硫酸の存在に於てブルシンと作用する時は着色現象を起す最初に



現はる、真紅の着色に依らずして後に現はる、黄色に依りて定む可し。

#### 試薬

プルシン溶液 プルシン 0.2g を純濃硫酸 100cc に溶解す。

標準含硝酸硫酸溶液 純硝石 0.0722g を蒸溜水 100cc 中に溶解し其 10cc を純濃硫酸を以て 100cc とす此標準溶液 1cc は 0.00001g の窒素を硝酸として含有す。

#### 測定法

試料は其儘比色に供せらる可きも比重 1.7 以上なるを要し之以下なる時は純濃硫酸を加へて比重を 1.7 以上ならしむるを要す比色には目盛せる 50cc 容量の比色筒を用ふヘーネル (Hehner) 氏比色筒を用ふるを便とす標準含硝酸硫酸溶液 1cc 及プルシン溶液 1cc を比色筒に取り純濃硫酸を加へて 50cc に達せしむ之をフラスコに移し 70°~80°C に熱し着色が硫黄色に變するに及び冷却して比色筒に戻す次に試料に就きて同様の操作を行ひて比色を爲し試料の一定量に對し要したる標準含硝酸硫酸溶液の量より硝酸分を算出すセレンの存在は此方法に影響なし鐵分の多量はプルシンの鋭敏度を害し着色の變化を不定ならしむ。

#### (へ) 亞硝酸

a) 過マンガン酸カリウム溶液に依る方法。

N/100 過マンガン酸カリウム溶液 5~10cc をビーカーに取り約 40°C の溫度を保たしめ之を攪拌しつつビュレットより試料を滴加し赤色の消失するに至らしむ N/100 過マンガン酸カリウム溶液 1cc は 0.000235g の  $\text{HNO}_2$  又は 0.00019g の  $\text{N}_2\text{O}_3$  に相當す。

b) 比色定量法

#### 試薬

グリース (Griese) 氏試薬 スルファニル酸 0.5g を 150cc の稀醋酸 (30%) に溶解す。

標準亞硝酸溶液 純亞硝酸ナトリウム 0.0493g を水に溶し 100cc となし其 10cc を取り濃硫酸を加へて 100cc とす此溶液 1cc は 0.00001g の窒素を含有す。

#### 測定法

1 個の比色筒に試料 5cc を取り醋酸ナトリウム 5g を加へ蒸溜水を以て 30cc に稀釋す他の 1 箇の比色筒には水 25cc を取り之に醋酸ナトリウム 5g を溶解す兩比色筒にグリース氏試薬 2~3cc を加へ 70°~80°C に温め第二の比色筒にメスピベットを以て第一比色筒中の溶液と略同じ色合を呈する迄標準溶液を加へ尙兩比色筒の溶液を適當に稀釋して正確に兩者の色の濃度を同一ならしめ試料中の亞硝酸分を測定す。

#### (ト) 蒸發殘渣

試料 30~50cc を取り白金皿又は石英皿にて直火を以て徐々に蒸發乾涸して後秤量し恒量を得るに及び殘渣量とす。

#### (チ) 砒素

試料 50cc をビーカーに秤取し 200cc の水にて稀釋し冷却後稀鹽酸 50cc を加へ 50°~60°C に温め硫化水素を通じて硫化砒素を沈澱せしめ以下硫化鐵に於けると同様にして定量す。

#### (リ) 鉛

試料 25cc (稀硫酸ならば 50cc) をビーカーに秤取し略同量の水を以て稀釋し 2 倍量のアルコールを加へて一夜放置し若し白色沈澱を生ずる時は之を濾別しアルコールを以て酸分を洗ひ去り乾燥せしめて後灼熱し硫酸鉛として秤量す (硫化鐵中の鉛定量法を参照す可し)。

#### (ヌ) 鹽酸

試料 100cc を小フラスコに容れて蒸溜し溜出する蒸氣を水中に吸収せしめ之をアルカリにて中和しクロム酸カリウム溶液を指示薬として N/50 硝酸銀溶液にて滴定す。



(ル) セレン

硫化鐵に準ず。

## (5) 發煙硫酸

發煙硫酸の濃度及純度測定法は普通硫酸と大同小異なり。

(イ) 比重

發煙硫酸は純度比較的高きを普通とするが故に比重に依りて其濃度を測定するも其誤差僅少なり比重は 35°C に於ける重量を 4°C に於ける水の重量に比較したるものとし通常比重計を使用して之を測定す茲に使用する比重計の示度は極めて精密なるを要す。

(ロ) 硫酸、無水硫酸及無水亞硫酸

a) 全無水硫酸

試料の秤量は圖に示す如き薄壁の硝子球（兩端を毛細管となしたるもの）を豫め秤量し置き此中にアスピレーターに依りて採取し直ちに兩端を閉ぢて秤量し前後秤量の差に依り採取せる發煙硫酸の量を知る次に約 200cc の蒸溜水を容れたる 500cc 容量のビーカー中に該硝子球を入れて破壊する時は發煙硫酸は水に溶解す暫く静置せる後メチルオレンジを指示薬として加へ N/2 苛性曹達溶液を以て滴定し見掛上の總無水硫酸を定量す。



b) 無水亞硫酸

上記の中和溶液に重炭酸ナトリウムを加へ普通の方法に依りて N/10 沃素溶液を以て滴定し無水亞硫酸の量を知る。

c) 灼熱殘渣

無水亞硫酸以外の夾雜物にて遊離無水硫酸 100 分率に著しく影響を及ぼすものは固形不純物とす固形不純物測定の方便として灼熱殘渣を測定す試料の一定量（普通 25cc）を石英製蒸發皿に取り蒸發乾涸し最後に赤熱し冷

却後秤量して灼熱殘渣とす。

d) 遊離無水硫酸

以上定量の結果に基き次の如くして遊離無水硫酸 100 分率を算出す。

a.....苛性曹達にて滴定せる總酸分を  $\text{SO}_3$  として算出し

たる見掛上の全無水硫酸 100 分率。

b.....沃素滴定に依り算出せる  $\text{SO}_2$  の含有 100 分率。s=1.25b .....b を  $\text{SO}_3$  に換算せる量。

d.....灼熱殘渣の 100 分率。

e=a-s.....總無水硫酸の實際含有 100 分率。

f=100-(e+b+d)..... $\text{SO}_3$  と化合して  $\text{H}_2\text{SO}_4$  となれる  $\text{H}_2\text{O}$  の 100 分率。g=4.4443f ..... $\text{H}_2\text{O}$  と化合して  $\text{H}_2\text{SO}_4$  となれる  $\text{SO}_3$  の 100 分率。

遊離無水硫酸 % = e-g

注意

夾雜物各個の測定は普通硫酸に於けると同様なるを以て省略す尙遊離無水硫酸 60~70% 以上のものは 100% 硫酸を一定量加へ遊離無水硫酸 20% 位に稀釋して上記の如く分析す。

## (6) 燒 鐵

(イ) 水分

試料 150g を 100°C に於て 5 時間乾燥しその減量を以て水分とす。

(ロ) 硫黃

試料 1g を取り王水約 30cc に溶解し硫化鐵中の硫黃定量法に準じて定量す。

(ハ) 銅

試料 1g を取り王水約 30cc に溶解し硫化鐵中の銅定量法に準じて定量す。

(ニ) 鐵

試料 0.2g を取り約 5 倍量の熔融劑（炭酸ナトリウムと炭酸カリウムの等



量の混合物)と混合し白金坩堝に入れ熔融し冷後熱湯にて浸出し之を蒸發皿に取り漏斗にて蔽ひ鹽酸を加へ酸性となし蒸發乾涸し更に鹽酸にて濕し熱湯を加へて溶解し濾過し濾液をアムモニアを以てアルカリ性となし生ずる沈澱を濾別し洗滌したる後硫酸に溶解し亞鉛末にて還元して N/10 過マンガン酸カリウム溶液を以て滴定す。

#### (ホ) 珪酸

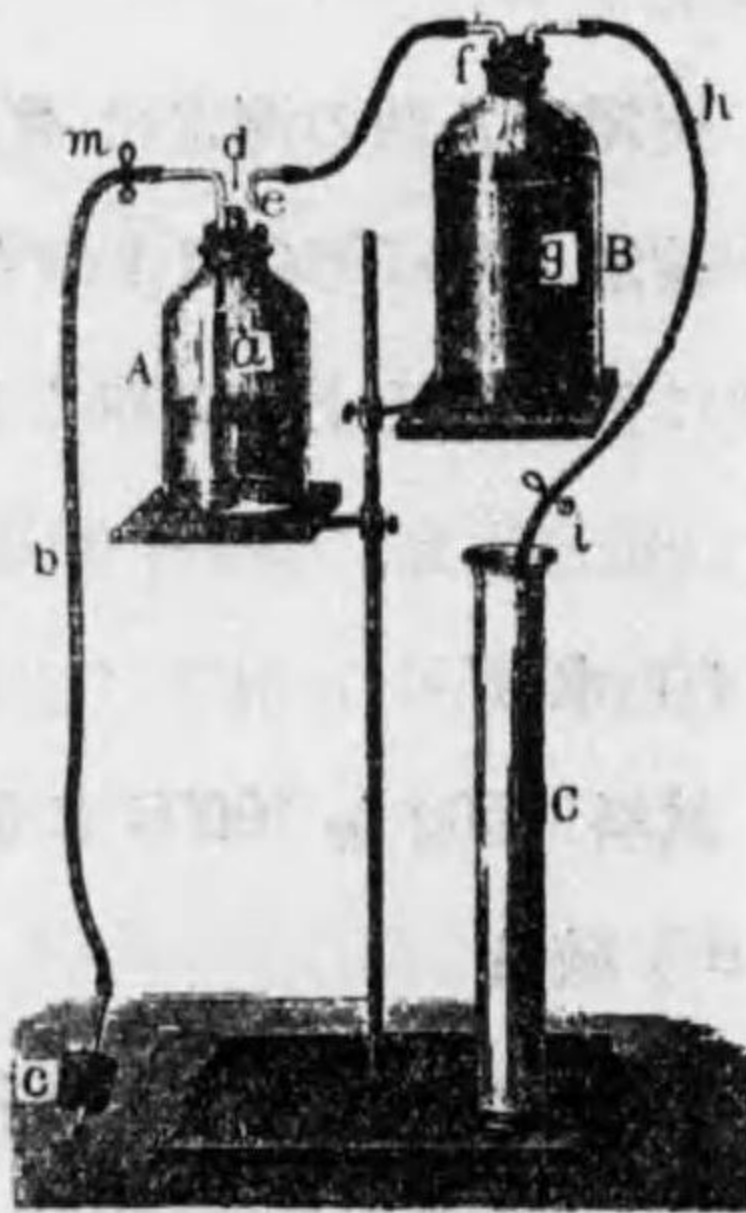
上記の鐵定量に際し鹽酸にて濕し之を熱湯にて溶解したる時の不溶解残渣を以て珪酸となし灼熱秤量す。

### (7) 硫酸製造に於ける瓦斯分析

#### (イ) 爐瓦斯

##### a) 亞硫酸瓦斯 ライヒ氏 (Reich)法。

圖の A は約 200cc の容量を有する廣口罎にして N/10 沃素溶液 10cc 蒸溜水 50cc 及少量の澱粉溶液と重炭酸ナトリウムを容る B は約 1l の容量を有し水を滿す煙道に設けられたる鐵のパイプに C 栓を絡ぎピンチコック i を有するゴム管に依るサイフォンの作用に依り澱粉溶液の青色消失する迄瓦斯を吸引す青色消失する時は i を閉ち流出したる水量をメスシリンダー C に依りて讀む此水量は沃素溶液を通りて吸引せらるゝ際に吸収せられざりし瓦斯の容積に等し而して 10cc N/10 沃素溶液は 0.032g の亞硫酸即 10.95cc 亞硫酸 (0°C, 760 mm) に相當するを以てメスシリンダー中に流出せる水量を xcc とすれば吸引したる瓦斯中の亞硫酸の容積 100 分率は  $10.95 \times 100 / (10.95 + x) \%$ , 計算の煩を避くる爲に次表に依て流出水量より亞硫酸の容積 100 分率を求むる事を得但し本表は 6°C, 760mm の場合なり。



シリンダー中に流出せる水量	亞硫酸瓦斯の容積 100 分率	シリンダー中に流出せる水量	亞硫酸瓦斯の容積 100 分率
80.1	12.0	125.7	8.0
84.1	11.5	134.8	7.5
88.4	11.0	145.2	7.0
93.2	10.5	157.2	6.5
98.4	10.0	171.2	6.0
104.1	9.5	187.8	5.5
110.5	9.0	207.8	5.0
117.7	8.5		

#### b) 總酸量 (SO<sub>2</sub>+SO<sub>3</sub>)

亞硫酸及無水硫酸の總量を見るには前述のライヒ氏装置を使用すれども

ライヒ氏吸收罎に代ふるに圖の如き吸收罎を用ふ吸收罎は約 400cc の容量を有し水 230cc N/10 苛性曹達溶液 10cc 及 3 滴のフェノールフタレンを容る爐瓦斯は a より入り溶液中に泡起す a 管の尖端は閉ち液中にある部分に多數の小孔を穿ち置くを可とすフェノールフタレンの色の消失する迄瓦斯を通じ總酸量を知る前表に依りて全部亞硫酸として

計算す。

#### (ロ) 鉛室瓦斯

##### a) 亞硫酸瓦斯

吸收罎に N/10 沃素溶液 10cc, 水 100cc 少量の澱粉溶液及醋酸ナトリウムの飽和冷溶液 10cc を容れライヒ氏法と同操作に依りて測定す此際注意すべきは硫酸が吸收装置に入るを防ぐ事なり 鉛室瓦斯を硝子毛を通過せしむる事に依りて此目的を達し得。



## b) 亞硝酸瓦斯

上記亞硫酸の測定に於て青色消失せる液にフェノールフタレン1滴を加へ N/10 苛性曹達溶液を以て滴定す中和に要したる苛性曹達溶液の量より沃化水素酸に對する 10cc 及硫酸に對する 10cc 即 20cc を差引きたるものが硝酸及亞硝酸に消費せられたるものなり。

## (ハ) 鉛室排出瓦斯

## a) 酸素

2個の吸收管を有するオルザット氏 (Orsat) の装置を用ひ第一の管には苛性加里溶液を満し先づ酸を除去し第二の管は濕したる磷を容れて酸素を吸收せしめ容積の減少に依りて酸素の量を知る測定温度は 16°C 以上なるを要し 18°C を最適とす。

## b) 酸類

硫黄及窒素より生成せる種々の酸類は酸化の度の如何に係らず各總量を測定すゲールサック塔より放出する瓦斯を吸引装置に依て 24 時間に少くも 1/2 cbm を同一の割合にて連続的に捕集し且容積を記録しその總量を 0°C, 760mm に換算したるものを V とす吸收装置は4個の罎又は管より成り第一乃至第三のものは規定苛性曹達溶液各 100cc (窒素含有酸を含有せざるもの) 第四のものは蒸溜水 100cc を容れ各吸收液は少くとも 75mm の深さを有せしむ尙瓦斯導入管の先端は口径 1/2mm を超えざらしむ。

瓦斯を通過せしめたる後4個の吸收罎の内容を合併し罎は少許の水にて洗滌し洗滌液を内容物に加へ全部を三等分してその一は豫備とす第一試料(三等分の一試料)を以て全酸を測定する爲に規定硫酸溶液にて滴定し中和に要せる硫酸溶液の cc 数を x とす第二試料を純硫酸にて強酸性となしたる過マンガン酸カリウムの温溶液の稍過剰に徐々に加ふ然る後亞硫酸數滴を滴加し過剰の過マンガン酸カリウムを中和し微赤色を止むるに至らしむ斯くて總ての窒素酸類は硝酸となり且過剰の亞硫酸は全く存せず此硝酸を

硫酸第一鐵の反應に依て測定す 1l 中に 100g の結晶硫酸第一鐵及純硫酸 100cc を含む溶液 25cc をフラスコに容れ更に純濃硫酸 20~25cc を加へて放冷す然る後之に上記の過マンガン酸カリウムにて處理せる溶液を加へフラスコの内容物が透明淡黄色になる迄熱す存する硝酸の量及加へたる硫酸の量に依り 15 分乃至 1 時間を要す次に硝酸に依て酸化せられざりし第一鐵を N/2 過マンガン酸カリウム溶液にて滴定し要量を y cc とす硫酸第一鐵溶液の強さは可成速に變化するを以て使用前其 25cc を取りて N/2 過マンガン酸カリウム溶液を以て滴定し要したる量を Z cc とす。

每立方米中の瓦 SO<sub>3</sub> にて表はしたる總酸度。

N/1 苛性曹達溶液 1cc 中には 0.04g の苛性曹達を含有するを以て

$$SO_3 = 3 \times 0.04(1000 - x)/V = 0.12(1000 - x)/V$$

每立方米中の瓦硫黄量。

N/2 過マンガン酸カリウム溶液 1cc は N/1 硝酸溶液 1/6cc に相當し N/1 硫酸溶液 1cc 中には 0.016g の硫黄を含有するを以て

$$S = 3 \times 0.016 \left[ 100 - x - \frac{(z - y)}{6} \right] / V = 0.008(600 - 6x - z + y)/V$$

每立方米中の瓦窒素量。

N/1 硝酸溶液 1cc 中には 0.014g の窒素を含有するを以て

$$N = 3 \times 0.014 \times \frac{(z - y)}{6} / V = 0.007(z - y)/V$$

## c) 一酸化窒素

一酸化窒素は吸收罎を通過せる後にも廢棄瓦斯中に存す之を測定する場合には圖に示す如き吸收管を前述せる吸收装置の最後の吸收罎と吸引装置との間に挿入す此吸收管は N/2 過マンガン酸カリウム溶液 30cc 及比重 1.25 の硫酸 1cc を容る瓦斯を 24 時間通過せしめたる後吸收管より液を洗ひ去り之に 2zcc の該過マンガン酸カリウム溶液に相當する 50cc





の硫酸第一鐵溶液を加へ褪せざる溶液を N/2 過マンガン酸カリウム溶液を以て赤色を生ずるを終點とし逆滴定し要量を  $u$  cc とす N/2 過マンガン酸カリウム溶液 1cc は 0.007/3g の窒素 (NO 中) に相當するを以て吸引瓦斯  $V$  cbm の毎立方尺中に存する NO としての窒素の g 量は  $0.007(30+u-2z)/3V$ 。

### (二) 接觸硫酸製造に於ける瓦斯分析

#### a) 爐瓦斯

鉛室硫酸の場合に同じ。

#### b) 接觸劑に依りて酸化されたる瓦斯

瓦斯を一定量の N/10 沃素溶液を通過せしむ沃素溶液の次には誘出せらるゝ沃素を捕捉する爲にチオ硫酸ナトリウム溶液を容れたる吸收器を連結す殘存せる沃素をチオ硫酸ナトリウム溶液を以て逆滴定を行ひ次に N/10 苛性曹達溶液及フェノールフタレンを以て總酸量を定め鉛室瓦斯の項に述べたる如く計算す  $a$  を消費せられたる N/10 沃素溶液の cc 數,  $b$  を N/10 苛性曹達溶液の cc 數とすれば

未酸化亞硫酸の瓦數は	$0.003207a$
生成無水硫酸の瓦數は	$0.004(b-2a)$
生成無水硫酸の容積 100 分率は	$100(b-2a)/(b-a)\%$

## II 硝酸工業

### (1) 智利硝石

#### (イ) 水分

試料 1g を白金坩堝中にて注意して加熱熔融せしめ放冷後秤量して其減量を水分とす, 便法として食鹽と同様にするも可なり。

#### (ロ) 不溶解殘渣

試料 50g を水に溶解し豫め乾燥秤量せる濾紙を以て濾過し殘渣を水洗し

100°C に乾燥して秤量し濾紙の重量を減じたる殘量を不溶解殘渣とす。

#### (ハ) 鹽化ナトリウム

試料 5g を水に溶解し中性クロム酸カリウム溶液を指示薬として N/10 硝酸銀溶液を以て滴定す。

#### (ニ) 硫酸ナトリウム

試料 10g を取り少許の水に溶解し鹽酏酸性となして煮沸し鹽化バリウム法に依りて定量し之より硫酸ナトリウムを算出す。

#### (ホ) 硝酸ナトリウム

肥料中の硝酸性窒素定量法に依りて全窒素を定量し硝酸ナトリウムを算出す (234 頁) 従て全窒素を硝酸ナトリウムとして算出するものにして眞の硝酸ナトリウムの量を表はすものに非ず硝酸カリウム等をも含むものなれども實用上何等差支なきを以て此方法に依るものとす。

### (2) 硝酸

#### (イ) 比重

比重秤ボーム比重計トワドル比重計等に依りて測定する事他の酸類に同じ。

#### (ロ) 蒸發殘渣

試料 50cc を蒸發乾涸し輕微に灼熱して秤量す殘渣は主として硫酸ナトリウム及少量の硫酸鐵なり。

#### (ハ) 硫酸

試料約 200g を取り鹽化ナトリウム少量を加へ蒸發乾涸し之を稀鹽酸に溶し鹽化バリウムを加へ全硫酸を定量す次に同量の試料を鹽化ナトリウムを加ふる事なく蒸發乾涸し更に灼熱したる後稀鹽酸に溶解し此の中の硫酸を同様にして定量し之を結合硫酸として全硫酸より減じ其差を遊離硫酸とす通常は全硫酸を以て示す。

#### (ニ) 鹽素

試料 10cc を純炭酸ナトリウムを以て中和し中性クロム酸カリウム溶液を



指示薬として N/10 硝酸銀溶液にて滴定す。

(ホ) 鐵

試料 200~300g を取りて蒸發し殘渣を稀鹽酸に溶解し常法に従て重量法に依り定量するか又は殘渣を稀硫酸に溶解し亞鉛を加へて第一鐵鹽に還元し N/10 過マンガン酸カリウム溶液を以て滴定す。

(ヘ) 硝酸

肥料分析法中硝酸性窒素の定量に準じて窒素を定量し硝酸として算出す(234頁) 又別法として試料 10cc を取り 500cc に稀釋し其 10cc を取りコンゴレッドを指示薬とし N/2 苛性曹達溶液にて滴定す N/2 苛性曹達溶液 1cc は 0.03151g の硝酸に相當す。

(ト) 下級硝酸

試料をビュレットに取り約 40°C に加温せる N/10 過マンガン酸カリウム溶液の一定量(硫酸を以て酸性となす)中に滴下し赤色を消失するに至らしむ試料は滴定する前にビュレット中に暫く置き室温に一致せしむ消費せる試料の cc 數に室温に相當する比重を乗じ其重量を知り含まる  $N_2O_4$  の量を算出す N/10 過マンガン酸カリウム溶液 1cc は  $N_2O_4$  0.00461g に相當す。

(3) 酸性硫酸ナトリウム

(イ) 遊離酸

芒硝中遊離酸の定量に準じ N/1 苛性曹達溶液を以て滴定す(214 頁)。

(ロ) 硝酸

肥料分析法中硝酸性窒素の定量に準じ窒素を定量して硝酸を算出す(234 頁)。

(ハ) 鐵及アルミナ

芒硝中鐵アルミナの定量法に準ず(215 頁)。

### III 鹽酸及芒硝工業

#### (1) 食 鹽

(イ) 水分

試料 100g を秤取し 130°C に於て 5 時間加熱し其減量を以て水分とす。

(ロ) 鹽化ナトリウム

試料 5g を微温湯に溶解し冷却後之を 500cc となし其 10cc を取り中性クロム酸カリウム溶液を指示薬として N/10 硝酸銀溶液を以て滴定す N/10 硝酸銀溶液 1cc は鹽化ナトリウム 0.005845g に相當す。

(ハ) 硫酸 ( $SO_3$ )

試料 5g を稀鹽酸(1:2)に溶解し蒸發乾涸し再び稀鹽酸にて温浸しアムモニアを添加してアルカリ性となし煮沸濾過し濾液を鹽酸々性となし鹽化バリウム法に依て定量す。

(ニ) 鐵及アルミナ

試料 10g を取り稀鹽酸に溶解し濾液に就き常法に依て定量す。

(ホ) 石灰及マグネシア

試料 10g を取り稀鹽酸に溶解濾過し濾液に鹽化アムモニウム及アムモニアを加へて鐵等を除去し濾液に蓆酸アムモニウムを加へ 1~2 時間煮沸したる後 3 時間放置して濾過し沈澱を乾燥灼熱して酸化カルシウムとして秤量す濾液は之を 500cc となし其 100cc を取り硝酸々性となして蒸發乾涸し之を少量の硝酸に溶したる後アムモニアを添加しアルカリ性となし若し沈澱を生ずれば濾過す濾液に蒸溜水約 150cc を加へ稀釋し磷酸ナトリウム溶液(10%)を滴加し硝子棒にて能く攪拌し完全に沈澱を生ぜしめ 24 時間放置す然る後沈澱を濾別し 2.5% アムモニア水を以て洗滌し乾燥す沈澱は成可く濾紙より去り別に燒きたる濾紙の灰分を加へて灼熱す此際初めアムモニアを驅出する迄は坩堝に蓋をなして輕微に加熱し終には強く純白に灼熱



しピロ磷酸マグネシウムとして秤量し酸化マグネシウムを算出す。

(へ) 珪酸

試料 20g を取り王水を加へて蒸發乾涸し之を稀鹽酸にて温浸し其不溶解殘渣を珪酸とす。

(ト) 不溶解殘渣

試料 5g を取り水にて浸出し豫め秤量せる濾紙を以て濾過し殘渣を冷水にて洗滌し乾燥秤量し濾紙の重量を減じて不溶解殘渣の量とす。

(2) 鹽 酸

試料が時として不純物の爲潤濁を呈する事あり斯る場合には硝子毛を以て濾過したるものを分析に供す可し。

(イ) 比重

比重罐ボーメ比重計又はトワドル比重計にて測定する事他の酸の場合に同じ。

(ロ) 鹽酸

約 400cc の水を容れたる 500cc のメスフラスコに試料 10cc を取り水を加へて 50cc となし其 10cc 宛を 2 個のコニカルフラスコに取り其一はメチルオレンジを指示薬として N/1 苛性曹達溶液を以て滴定し其酸度を定む次に他方には此消費量と同量の苛性曹達溶液を添加したる後中性クロム酸カリウム溶液を指示薬とし N/10 硝酸銀溶液を以て滴定す N/10 硝酸銀溶液 1cc は 0.0036465g の HCl に相當す又上記の如くして定量したる全酸量より別に定量せる硫酸量を減じて其差を以て鹽酸となす方法もあれど一般の場合には硝酸銀法に依る。

(ハ) 硫酸

試料 10cc を取り約 200cc に稀釋し通常の如く鹽化バリウムを用ひ硫酸バリウムとして定量し  $\text{SO}_3$  を算出す特に微量の硫酸を含む鹽酸に於ては甚しく過剰の鹽酸は妨害をなすを以て先づ硫酸を含まざる炭酸ナトリウムを

以て大部分の酸を中和したる後定量す。

(ニ) 鐵

試料 50cc を取り約 100cc の水を加へアムモニアを以てアルカリ性となし煮沸して鐵を沈澱せしめ重量法に依て定量す。

(ホ) 遊離鹽素

試料の適量をフラスコ中に取り其上部の空間にある空氣を炭酸瓦斯にて置換したる後能く研磨せる銅板を投じて振盪する時は銅は遊離鹽素の存在に於て鹽化銅となりて溶解するを以て之をフェロシアン化カリウムに依り檢出し得通常の目的には次の方法にて充分なり試料を少しく温め其蒸氣に沃化カリウム澱粉紙を觸れしむれば鹽素の存在する時は沃素を遊離して沃素澱粉の青色を呈す。

(ヘ) 亞硫酸

沃素又は過酸化水素に依りて硫酸に酸化し硫酸の含量を定量して(ハ)に於て定量せる硫酸を之より減じて算出す。

(ト) 砒素

a) 定性法

1cc の試料を 2cc の水にて稀釋し少量の砒酸アムモニウムを加へ此溶液の 1 滴を研磨水洗し乾燥せる眞鍮の小片上にて蒸發す此際加熱はアムモニウム鹽の揮發せざる様加減すべし砒素の存在は眞鍮片に汚點を生ずるに依りて知られ砒素の量に依りて灰一赤一黒に着色す。

b) 定量法

試料 50cc を取り適當に稀釋して硫化水素を充分に通じ生ずる硫化砒素の沈澱を濾過し之に硝酸及鹽素酸カリウムを加へ湯浴上にて蒸發乾涸して酸化す然る後之を少量の硝酸に溶解しアムモニアを加へてアルカリ性となして濾過し濾液に少量の酒石酸及マグネシア混合液を加へ烈しく攪拌して砒素を砒酸アムモニウムマグネシウムとして沈澱せしめ 24 時間放置して濾



過し 2.5% アムモニア水にて充分洗滌し乾燥灼熱してピロ砒酸マグネシウムとして秤量し砒素を算出す。

## (チ) 有機物

有機物を多量に含有する時は黄色を帯ぶ。

## (リ) セレン

研磨せる銅片を試料中に浸して加温する時は砒素及セレンの存在に於ては灰色の汚點を生成す(ラインシュ(Reinsch)氏試験)此銅片を乾燥せる試験管中にて加熱する時はセレンの場合に於ては昇華生成物を得之を硫酸に溶解する時は灰綠色を呈すセレンが多量に存在する時は試料が赤色潤濁を帯ぶる事あり。

## (3) 芒 硝

## (イ) 水分

試料 10g を取り 130°C に 5 時間乾燥し其減量を以て水分とす。

## (ロ) 遊離酸

試料 5~10g を取り 500cc の水に溶解し其 100cc を取りメチルオレンジを指示薬として N/10 苛性曹達溶液を以て滴定して總酸度を定め之を  $\text{SO}_3$  として算出す N/10 苛性曹達溶液 1cc は 0.00403g の  $\text{SO}_3$  に相當す此總酸度は鹽酸に依るものも酸性硫酸ナトリウムに依るものも又は酸性反應を呈する鐵及アルミニウムの鹽類に依るものも總て  $\text{SO}_3$  として表はすものにして若し試料中に鐵及アルミニウム鹽の多量が存在する時之等に依る誤差を避けんとすれば何等指示薬を用ひずして滴定し最初羽毛狀の永久性沈澱の生成するを以て終局點とすべし該沈澱は遊離酸及酸性硫酸鹽が中和せらるゝと同時に生成するものなり。

## (ハ) 鹽化ナトリウム

(ロ) に於ける溶液 100cc を取り總酸度に相當する量の苛性曹達溶液を加へ中和したる後中性クロム酸カリウム溶液を指示薬とし N/10 硝酸銀溶液

を以て滴定し相當する鹽素を全部鹽化ナトリウムとして算出す。

(ニ) 全硫酸 ( $\text{SO}_3$ )

(ロ) に於ける溶液 25cc を取り鐵及アルミナをアムモニアに依り除去したる後濾液を鹽酸々性となし鹽化バリウムに依て硫酸バリウムとして秤量し之より全硫酸の量を知る。

## (ホ) 鐵

試料 10g を取り約 100cc の水に溶解し其濾液に硫酸及亞鉛を加へて全部第一鐵鹽に還元し N/20 過マンガン酸カリウム溶液を以て滴定す N/20 過マンガン酸カリウム溶液 1cc は 0.002792g の鐵に相當す。

## (ヘ) アルミナ

試料 10g を取り約 100cc の水に溶解し其濾液に鹽酸を加へて煮沸しアムモニアに依て鐵及アルミナを沈澱せしめて鐵及アルミナの含量を求め鐵分を減じてアルミナの量とす。

## (ト) 石灰及マグネシア

前項に於て鐵及アルミナの沈澱を濾別せる濾液に蓆酸アムモニウムを添加し蓆酸カルシウムを沈澱せしめ之を灼熱して酸化カルシウムとして秤量し濾液は 500cc となして其 100cc を取り食鹽分析法に準じてマグネシアを定量す。

## (チ) 不溶解殘渣

食鹽の場合に準ず。

## IV 硫化ナトリウム工業

## 硫化ナトリウム

粉狀に研細せる試料約 20g を秤量し之を水 1 $l$  に溶解し濾過して供試液とす。



## (イ) 硫化ナトリウム

約 100cc の水を容れたる 300cc 容量のビーカー中に N/10 沃素溶液 50cc を加へ微に醋酸々性となす之を攪拌しつゝ供試液 10cc を注加し過剰の沃素を澱粉溶液を指示薬として N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液を以て逆滴定を行ふ此處に消費せられたる沃素溶液の量は試料中の總還元性物質に相當するものにして之を a cc とす (ハ) 及 (ニ) 項に依り供試液 10cc 中に含有せらるゝ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  及  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  に相當する沃素溶液量を求め夫々 b cc 及 c cc なりとす然らば硫化ナトリウムに相當する沃素溶液量は  $[a-(b+c)]$  cc なり N/10 沃素溶液 1cc は 0.003903g の  $\text{Na}_2\text{S}$  に相當す。

## (ロ) 炭酸ナトリウム

供試液 20cc を取り 10% 鹽化バリウム溶液を再び沈澱の生ぜざる迄加へ湯浴上に温め空氣を遮斷し一夜放置す沈澱は炭酸バリウム及亞硫酸バリウムなり之を手早く濾し炭酸瓦斯を含まざる冷蒸溜水を以て充分洗ひ洗液がアルカリ性を呈せざるに至りて沈澱をビーカー中に洗落し之に N/10 鹽酸溶液 25cc を加へ溶したる後メチルオレンジ指示薬にて N/10 苛性曹達溶液を以て逆滴定す此處に費されたる N/10 鹽酸溶液量 (d cc) は試料中の炭酸ナトリウム及亞硫酸ナトリウムに相當するを以て次項に依り供試液 20cc 中の亞硫酸ナトリウムの量を求め次に示す計算に依り亞硫酸ナトリウムに相當する N/10 鹽酸溶液量 (e cc) を算出し (d-e) cc を以て炭酸ナトリウムに相當する鹽酸溶液の量とす  $e \text{ cc} = (\text{供試液 } 20\text{cc 中の亞硫酸ナトリウムの g 数}) \times (\text{N/10 鹽酸溶液の係数}) \times (\text{N/10 鹽酸溶液 } 1\text{cc に相當する } \text{Na}_2\text{SO}_3 \text{ の g 数})$  N/10 鹽酸溶液 1cc は 0.0053g の炭酸ナトリウムに相當す。

## (ハ) 亞硫酸ナトリウム

供試液 20cc を取り (ロ) 項の如くして 10% 鹽化バリウム溶液に依り炭酸バリウム及亞硫酸バリウムを沈澱せしめて濾過し充分洗滌したる後コニカルフラスコに移し N/10 沃素溶液 25cc 及水約 50cc を加へ更に濃鹽酸

2)cc を添加し過剰の沃素を澱粉溶液を指示薬として N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液を以て逆滴定して消費せられたる沃素溶液量を求む N/10 沃素溶液 1cc は 0.006303g の亞硫酸ナトリウムに相當す。

## (ニ) チオ硫酸ナトリウム

供試液 100cc を 500cc 容量のメスフラスコに取り之に約 200cc の水を加へ湯浴上にて加温し 10% 醋酸亞鉛溶液を再び沈澱の生ぜざるに至る迄加へて硫化物を總て分解せしめ 500cc とし濾過す濾液 100cc を 200cc のメスフラスコ中に取り 10% 鹽化バリウム溶液を加へて充分沈澱を生ぜしめ湯浴上に加温す冷却後 200cc とし濾過し濾液 100cc を取り N/10 沃素溶液を以て滴定す此處に消費せられたる沃素溶液量は供試液 10cc 中のチオ硫酸ナトリウムに相當するものなり N/10 沃素溶液 1cc は 0.015814g のチオ硫酸ナトリウムに相當す。

## (ホ) 鹽化ナトリウム

供試液 50cc を 250cc のメスフラスコに取り鹽素を含有せざる純硝酸にて酸性となし還元性物質を悉く分解し液の透明となる迄砂浴上にて沸騰せしむ冷却後水を添加して 250cc とし濾過し濾液 50cc を取り重炭酸ナトリウムを以て中和したる後中性クロム酸カリウム溶液を指示薬として N/10 硝酸銀溶液を以て滴定す。

## (ヘ) 珪酸ナトリウム

供試液 50cc を取り強鹽酸を徐々に注加して酸性となし蒸發乾涸す之を強鹽酸にて濕し再び乾涸し 110° 乃至 120°C に 30 分乃至 1 時間乾燥して珪酸を全く不溶解の状態に變ず次に少許の稀鹽酸を加へて加温したる後濾過し殘渣を灼熱し無水珪酸として秤量す  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 2.0322 \text{ SiO}_2$ 。

## (ト) 硫酸ナトリウム

前項の濾液に就き鹽化バリウム法に依り硫酸根を定量し硫酸ナトリウムを算出す。



## (チ) 鐵及アルミナ

試料約 20g を 500cc の水に溶解して充分振盪し直に 50cc を取り鹽酸を加へて蒸發乾涸す之を鹽酸にて濕し再び乾涸したる後稀鹽酸に溶解し濾過し濾液に就き常法に従て鐵アルミナの含量を求む。

## (リ) 石灰

前項に於て鐵アルミナを除きたる濾液を使用して常法に依り CaO を定量す。

## (ヌ) マグネシア

前項に於て石灰を除去したる濾液より常法に従て定量し MgO として算出す。

## (ル) 不溶解分

試料 5~10g を約 500cc の水に溶解し 24 時間放置したる後豫め乾燥秤量したる濾紙上に濾過し殘渣を充分洗滌し濾紙と共に炭酸瓦斯氣中にて乾燥して秤量し濾紙の重量を差引きて不溶解分の量とす。

## V 苛性曹達及晒粉工業

## (1) 苛性曹達

試料約 5g を秤取し水 200cc に溶解して供試液とす。

## (イ) 全アルカリ

供試液 20cc を取りメチルオレンジを指示薬として N/1 硫酸溶液を以て滴定す 通常市販の苛性曹達中には少量の炭酸ナトリウムを含有するも之を苛性曹達と見做し滴定に消費せる N/1 硫酸溶液の量より直に苛性曹達量を算出し全アルカリ量とす N/1 硫酸溶液 1cc は苛性曹達 0.04g に相當す。

## (ロ) 炭酸ナトリウム

## a) 滴定法

供試液 20cc を取りフェノールフタレンを指示薬として N/1 硫酸溶液を

以て滴定し赤色の消失するに至らしめ之に要せる規定液の量を a cc とす之に依て水酸化ナトリウムは中和せられ炭酸ナトリウムは重炭酸ナトリウムとなる次にメチルオレンジを指示薬として添加し N/1 硫酸溶液を滴加し赤色を呈するに至らしめ之に要したる量を b cc とす然る時は存在する炭酸ナトリウム及苛性曹達に相當する N/1 硫酸溶液の量は夫々 2b cc 及 (a-b) cc なり N/1 硫酸溶液 1cc は 0.053g の炭酸ナトリウムに相當す。

## b) バリウム法

供試液 20cc を取り 250cc に稀釋し其 25cc に就てメチルオレンジを指示薬として N/10 鹽酸溶液を以て滴定し要したる量を a cc とす次に別に 250cc 中の 25cc を取り之に 10% 鹽化バリウム溶液 5cc を加ふ然る時は炭酸ナトリウムは炭酸バリウムとして沈澱し苛性曹達は水溶の水酸化バリウムに變ず之にフェノールフタレンを指示薬として加へ攪拌しつゝ N/10 鹽酸溶液を以て滴定し要したる量を b cc とす然らば炭酸ナトリウムに相當する N/10 鹽酸溶液の量は (a-b) cc なり。

## (ハ) 鹽化ナトリウム

豫め稀硝酸を加へてアルカリを中和したる後 N/10 硝酸銀溶液を以て常法に従て滴定す。

## (ニ) 硫酸ナトリウム

豫め鹽酸にて弱酸性となして煮沸し鹽化バリウム法に依て定量す。

## (ホ) 水分

水分は適當なる直接の定量法なく苛性曹達、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム及鹽化ナトリウム等を差引きたる殘りを水分と見做して大差なし。

## (2) 石灰石

## (イ) 水分

試料 250g を取り 100°C に 3 時間乾燥し其減量を以て水分とす。



## (ロ) 不溶解分

試料 1g を取り稀鹽酸 20cc に溶解して蒸發乾涸し稀鹽酸にて再び溶解し其殘渣を不溶解分とす。

## (ハ) 鐵及アルミナ

(ロ) の濾液に少量の硝酸を加へ鐵を酸化したる後鹽化アムモニウム及過剰のアムモニアを添加し生ずる沈澱を濾別し再び稀鹽酸に溶解しアムモニアを以て沈澱せしめ乾燥灼熱して鐵及アルミナの含量を求む。

## (ニ) 石灰

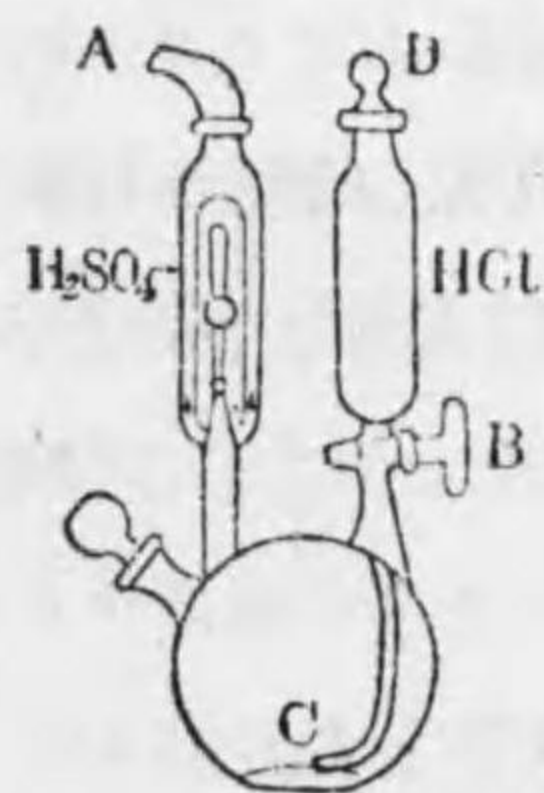
前項に於て鐵及アルミナの沈澱を除去したる兩濾液を合し之を 500cc に稀釋し其 100cc を取りて加温し脣酸アムモニウムの飽和溶液約 25cc を加へ少しく煮沸し脣酸カルシウムを沈澱せしめて濾過し洗滌し稀硫酸 (水 100 に對し硫酸 4~6) 中に濾紙の儘溶解し約 70°C に加温し此溫度を保持しつつ N/10 過マンガン酸カリウム溶液を以て滴定す N/10 過マンガン酸カリウム溶液 1cc は 0.002-0.035g の CaO に相當す。

## (ホ) マグネシア

脣酸カルシウムの沈澱を濾別せる濾液より磷酸ナトリウム及アムモニアを以てマグネシアを定量する事常法に準ず。

## (ヘ) 炭酸

## a) シュレッター氏炭酸定量器に依る方法



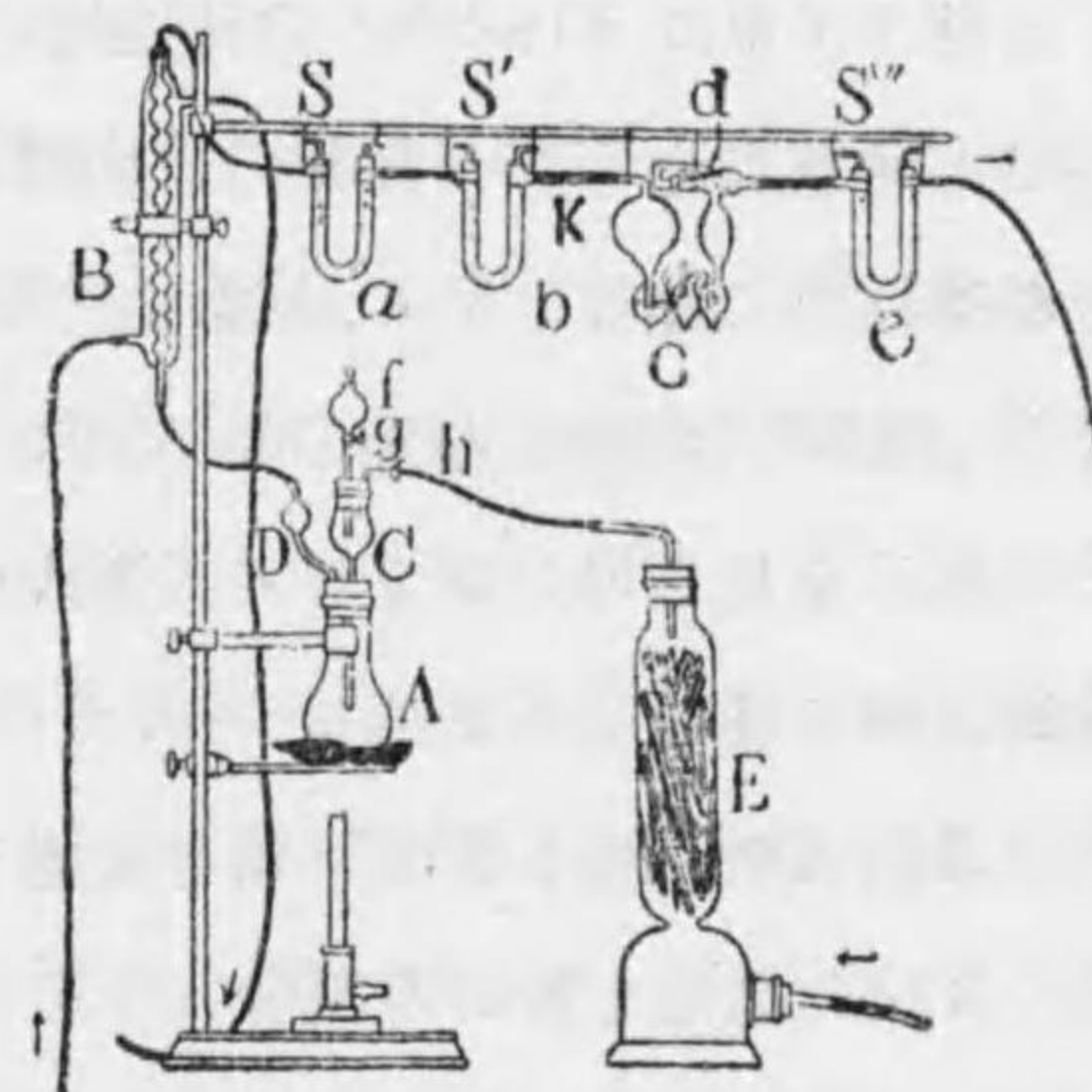
試料 1g を秤取しフラスコ C の底部に容る次に稀鹽酸及強硫酸を上部のバルブ中に容れて全體を秤量す鹽酸を試料上に流下し活栓 B を閉づれば發生する瓦斯は強硫酸中を通りて逸出し其水分は硫酸中に吸収せらる反應終了後フラスコを加熱して溶液を約 3 分間靜に沸騰せしめたる後吸氣器を A に又鹽化カルシウム管に接続せるゴム管の一端を D 口に氣密に接続し活栓 B を開きて徐々に CO<sub>2</sub> を

含まざる乾燥空氣を溶液中を通過せしめて CO<sub>2</sub> を完全に逸出せしむ然る後再び容器を秤量し其減量を以て試料中の CO<sub>2</sub> とす本方法に依て試料中 CO<sub>2</sub> の概量を知り得。

b) 尙正確に測定せんには試料を酸を以て分解し發生する炭酸瓦斯を加里球に吸收せしめて測定す生石灰及消石灰に於ては此方法に依るを可とす。

裝置 分解フラスコ A は内容 150~300cc にしてゴム栓を以て閉ぢゴム

栓には活栓 h を有する曲管と點滴漏斗 f を圖の如く裝置したる球狀漏斗 C 及炭酸瓦斯の放出管 D を附す但 C の下端はフラスコ A の底部に近く達せしむるを要す B は冷却器にして其下部をゴム管にて放出管 D に接続す a 及 b は 2 個の U 字管にして正しく中性にして且炭酸カルシウム又は消石灰を含めぬ鹽化カルシウムを充す



e はリーピヒ又はガイスラーの加里球と稱す 50% の苛性加里溶液の適量を容れ圖の如く裝置せざる間は常に其兩端に附したるゴム管に短小なる硝子棒を挿み外氣との接觸を防ぐべし而して試験前はデシケーター中に安置し使用直前に兩端のゴム管を去りて秤量す小なる直管 d は加里球に附屬したる鹽化カルシウム管にて U 字管 e も亦鹽化カルシウムを充す E は丈高き圓筒にして棒狀苛性加里を充し其上部を活栓 h を有する曲管に連結す各接続部は外側をワセリンにて塗り炭酸瓦斯の滲透を防ぎたるゴム管にて圖の如く連結すべし但此部分に於ける硝子管は成可く互に其尖端を接せしむる様にし注意して全裝置を氣密に接続せしむ可し即之を確めんが爲には活栓 h 及 g を閉ぢ S, S', S'' を開きて A に手を觸れ加里球 e を通じて氣泡の上るや否やを検すべし又試験開始前には成可く一度吸氣器を k に接続し g を閉



ち h, S, S' を開きて炭酸瓦斯を含まざる空氣約 2l を通過せしむ可し特に此注意は前回に此装置を使用せる際事故に依り試験を中止したる場合若くはフラスコ A の破損したる時に當りて絶対に必要なりとす。

測定法 豫め秤量したる加里球を氣密に接続したる後 A を開口して 1g の試料を容れ且一度煮沸したる蒸溜水 20~50cc を注加し試料を濕ほすと同時にフラスコの壁に附着したる試料を洗ひ落す次に活栓 S, S', S'' を開き h 及 g を閉ち f 中に 15~20cc の稀鹽酸を入れたる後注意して g を開き鹽酸を流下せしめ直に之を閉づ暫時の後炭酸瓦斯の發生終らば A を湯浴中に加熱して略沸騰點に達せしめて後湯浴を去り同時に直に活栓 S を閉づ少時の後活栓 h を開けば水蒸氣凝縮の爲 A 中の壓力減するが故に C の下部より氣泡の入り込むを見る可し斯くして其進入の速さを減するに至れば吸氣器を K に接続し靜に吸氣を行ふ可し 1~2 分の後注意して徐々に S を開き全装置を通じて炭酸瓦斯を含まざる空氣を通過せしむ但し其速さは加里球内にて 1 秒間に 2 個の氣泡を數ふる割合なるを要す斯くして少くも 2l の空氣を通過せしめたる後吸氣を止め活栓 S, S', S'' 及 h を閉ち加里球を b 及 e より分離し兩端を硝子棒付きゴム管にて閉ちデシケーター中に 30 分間放冷したる後ゴム管を去りて秤量す試験後に於ける増量は即炭酸瓦斯の重量を示す。

### (3) 生石灰及消石灰

生石灰及消石灰の分析は前節石灰石の分析に準ず只燒減を測定して大體の品位を見る事あり。

燒減 (水分, 炭酸瓦斯及有機物等)

試料 3g を白金坩堝に取り之を灼熱して恒量を得るに至り其減量を以て燒減とす。

### (4) 晒粉及高度晒粉

試料 5g を秤取し手早く乳鉢中に移し少量の水を加へて摩碎し粗大なる粒子を悉く摺り潰し徐々に水を増して 250cc となし之を供試液とす。

### (イ) 有効鹽素

供試液 10cc を取り N/10 アルカリ性亞砒酸溶液を以て滴定し時々内容 1 滴を取りて沃化カリウム澱粉紙上に落し青藍色の斑點を示さざるに至らしむ N/10 亞砒酸溶液 1cc は 0.003546g の有効鹽素に相當す (沃化カリウム澱粉紙は澱粉 10, 水 200 及沃化カリウム 1 の透明溶液に濾紙を浸潤し清淨なる室内に放置乾燥せしめて製す)。

### (ロ) 鹽化物鹽素

供試液 10cc を取り N/10 亞砒酸溶液を以て還元し總ての次亞鹽素酸鹽を鹽化物に變化せしめたる後之に稀硝酸少許を加へて酸性となし過剰の N/10 硝酸銀溶液を加へ第二鐵鹽 (鐵明礬を最便利とし其飽和溶液數 cc を使用す) を指示薬として N/10 チオシアン酸アムモニウム溶液を以て逆滴定し溶液の赤變するを以て終局點とす (NH<sub>4</sub>CNS は AgCl に作用する傾向あるを以て餘り激しく振盪せざるを可とす) N/10 硝酸銀溶液 1cc は鹽素の 0.003546g に相當す茲に得たる量は有効鹽素と鹽化物鹽素との和なれば之より有効鹽素量を減じて鹽化物鹽素とす (高度晒粉の場合は有効鹽素量の 1/2 を減す)。

### (ハ) 鹽素酸鹽素

全鹽素より有効鹽素と鹽化物鹽素との和を減じたるものを鹽素酸鹽素とす。

### (ニ) 全鹽素

供試液 10cc を取り N/10 亞砒酸溶液にて還元し存する次亞鹽素酸鹽を總て鹽化物となしたるものを硝酸々性となし之に 10% 亞硝酸ナトリウム溶液 10cc 及稀硝酸 10cc を加へて室溫に 15~20 分間保持し存する鹽素酸鹽を總て鹽化物に變化せしめたる後 (ロ) と同様にして定量す。

### (ロ) 遊離石灰

供試液 25cc を取り 3% 過酸化水素水を過剰に (約 3cc) 加へて有効鹽素を



分解せしめ蒸留水にて稀釋し數分間煮沸す然る後 N/10 硝酸溶液を過剰に加へ再び煮沸して石灰分を溶解せしめ冷却後過剰の硝酸をフェノールフタレンを指示薬として N/10 苛性曹達溶液にて逆滴定す滴定數より  $\text{Ca(OH)}_2$  として遊離石灰を算出す N/10 硝酸溶液 1cc は  $\text{Ca(OH)}_2$  0.005704g に相當す。

## (5) 電槽液及瓦斯

## (i) 陽極液

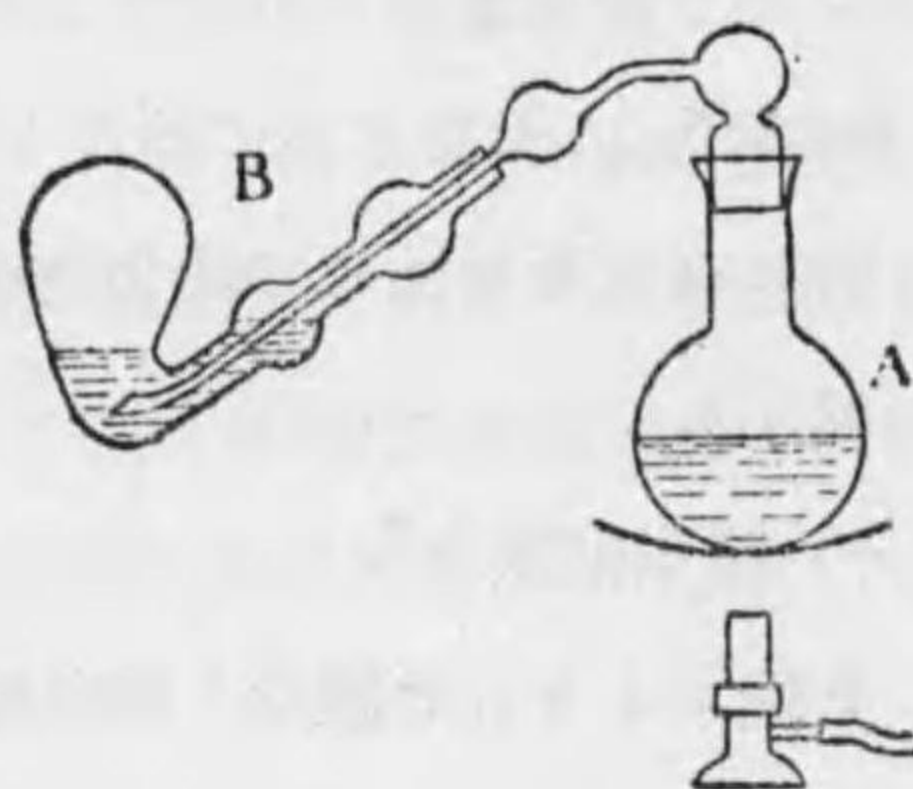
## (イ) 鹽化ナトリウム

試料 10cc を 200cc に稀釋し其 10cc を取りて N/10 硝酸銀溶液を以て中性クロム酸カリウム溶液を指示薬として滴定す。

## (ロ) 鹽素酸ナトリウム及次亞鹽素酸ナトリウム

試料 20cc を圖の如き鹽素蒸溜装置の A フラスコ中に採り濃鹽酸 50cc を加へ砂浴上に熱し蒸溜し生成する鹽素を 10% 沃化カリウム溶液 50cc を容れたる受器 B (受器の約 1/3 を沃化カリウム溶液にて充す) 中に導く而して生ずる沃素を N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液を以て澱粉溶液を指示薬として滴定す茲に消費せられたる N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液の量を 5 倍

せるものを a cc とす次に同じく試料 20cc を採りフラスコ A の口を開きたる儘砂浴上に 3~4 分間煮沸後冷却し前同様濃鹽酸 50cc を加へ蒸溜し生成する鹽素を沃化カリウム溶液中に導き遊離する沃素を N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液にて滴定し之に要したる量を 5 倍せるものを b cc とす此際煮沸に依て存在する遊離鹽素は驅出せらるゝが故に試料 100cc 中の遊離鹽素に相當するチオ硫酸ナトリウム溶液の量は (a-b)cc なり次に試料 50cc を取り沃素澱粉紙を用ひて N/10 亞砒酸ナトリウム溶液を以て滴定し要せる量



を 2 倍したるものを C cc とす使用規定液の係数を 1 とすれば  $\text{NaClO}_3$  及  $\text{NaClO}$  の容積 100 分率 (100cc 中の g 量) は夫々  $(a-c) \times 0.001774\%$  及  $[c-(a-b)] \times 0.003723\%$  なり。

## (ハ) 硫酸

試料 10cc を取り鹽酸々性となして煮沸し 10% 鹽化バリウム溶液を加へ硫酸根を硫酸バリウムとして沈澱せしめ之を濾過洗滌して乾燥し灼熱秤量して  $\text{SO}_3$  を算出す。

## (ニ) 石灰

試料 100cc を取り鹽化アムモニウム及アムモニアの過剰を加へ磷酸アムモニウム溶液を加へて 1~2 時間放置し磷酸カルシウムを沈澱せしめ之を濾過洗滌して乾燥し強熱して  $\text{CaO}$  として秤量す。

## (ホ) マグネシア

前項の磷酸カルシウムを除きたる濾液より磷酸ナトリウムに依て磷酸アムモニウムマグネシウムを沈澱せしめ之を鹽酸に溶解し再びアムモニア及磷酸ナトリウムを以て沈澱せしめ之を濾過乾燥灼熱してピロ磷酸マグネシウムとして秤量し  $\text{MgO}$  を算出す。

## (ii) 陰極液

分析法は總て苛性曹達の分析に準據す只電解カソード液に對しては特に鹽素酸ナトリウム分の定量を行ふ。

## 鹽素酸ナトリウム分

陰極流出液中に含まるゝ鹽素化合物としては鹽素酸ナトリウムの外に鹽化ナトリウム、次亞鹽素酸ナトリウム等あれども鹽化ナトリウムを定量する事稀にして又次亞鹽素酸ナトリウム分は極めて微量なるが故に鹽素酸ナトリウム中に含めて定量し全體を鹽素酸ナトリウムとして表はず事多し試料 50cc を取り硫酸を以て中和し N/2 硫酸鐵アムモニウム溶液 25cc を加へ 10 分間煮沸し N/5 過マンガン酸カリウム溶液を以て滴定す N/5 過マンガン



酸カリウム溶液 1cc は 0.0035485g の  $\text{NaClO}_3$  に相當す N/2 硫酸鐵アムモニウム溶液を造るには約 200g の結晶硫酸鐵アムモニウム ( $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) を 1l のメスフラスコに取り 500cc の水を加へ溶し之に 40cc の濃硫酸を徐々に加へ酸性となし全體を 1l に稀釋す此規定液は酸化し易きが故に常に過マンガン酸カリウム溶液に對する力價を定めて後用ふべし。

## (iii) 陽極瓦斯

## (イ) 鹽素及炭酸瓦斯

鹽素を以て飽和せる濃厚食鹽水を容れたる瓦斯ビュレットに 80~100cc の瓦斯を取りヘンベルの瓦斯ビュレットに容れたる沃化カリウムの濃溶液に鹽素のみを吸收せしめ殘餘の瓦斯中の炭酸瓦斯を同じく苛性曹達溶液に吸收せしむ採取したる瓦斯の容積を  $V_{cc}$ , 沃化カリウム溶液に吸收せしめたる後の容積を  $V_1cc$ , 苛性曹達溶液に吸收せしめたる後の容積を  $V_2cc$  とすれば  $\text{Cl}_2\% = 100(V - V_1)/V$ ,  $\text{CO}_2\% = 100(V_1 - V_2)/V$  又最初に鹽素を以て遊離せしめたる沃素を N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液を以て滴定し次に別の試料に就て其鹽素と炭酸瓦斯とを同時に苛性曹達溶液に吸收せしめて定量するも可なり此場合試料の容積を  $V_{cc}$ , 室温を  $t^\circ\text{C}$ , 氣壓を  $P_{mm}$ , 要したる N/10 チオ硫酸ナトリウム達溶液の量を  $a_{cc}$ , 其係数を  $F$  とし苛性曹達溶液に吸收せしめたる後の試料の容積を  $V_1cc$  とすれば鹽素及炭酸瓦斯の含有量は次式に依て算出し得可し  $\text{Cl}_2\% = 112aF \times 760(273+t)/273PV$ ,  $\text{CO}_2\% = 100(V - V_1)/V - 112aF \times 760(273+t)/273PV$ 。

## (ロ) 酸素

前項の如くして試料 80~100cc を取り苛性曹達溶液に鹽素及炭酸瓦斯を吸收せしめたる後ピロガロールのアルカリ性溶液に酸素を吸收せしむ採取せる瓦斯の容積を  $V_{cc}$  とし苛性曹達溶液に吸收せしめたる後の容積を  $V_1cc$ , ピロガロールに吸收せしめたる後の容積を  $V_2cc$  とすれば  $\text{O}_2\% = 100(V_1 - V_2)/V$ , ピロガロールのアルカリ性溶液は 120g の苛性カリウムを 80cc の

水に溶し之に 5g のピロガロールを 15cc の水に溶したるものを加へて造る。

## VI 曹達灰工業

## (1) アムモニア飽和鹹水

## (イ) 鹽化ナトリウム

試料 10cc を 1l に稀釋して其 20cc を取り稀硝酸を加へて稍酸性となし更に過剰の炭酸カルシウムを以て中和したる後常法に従て N/10 硝酸銀溶液にて滴定す。

## (ロ) 遊離アムモニア及結合アムモニア

試料 50cc を取り 500cc に稀釋し其 50cc に就きメチルオレンジを指示薬として N/2 鹽酸溶液を以て滴定す茲に消費せられたる鹽酸は遊離アムモニア及炭酸に結合せるアムモニアに相當す次に別の 50cc を取り 2g の酸化マグネシウムを加へて蒸溜し溜出液を一定量の N/2 鹽酸溶液中に導き逆滴定に依て全アムモニアに相當する鹽酸量を知る N/2 鹽酸溶液 1cc は 0.008516g の  $\text{NH}_3$  に相當す兩者の差より炭酸アムモニウムを除く結合アムモニアの量を可し。

## (ハ) 炭酸

加里球を用ひて定量す

## (2) 曹達灰

## (イ) 水分

試料 7~10g を秤量器に取り  $100^\circ\text{C}$  に 3 時間乾燥し其減量を以て水分とす。

## (ロ) 炭酸ナトリウム及重炭酸ナトリウム

試料 1g を 100cc の水に溶解しフェノールフタレンを指示薬として N/1 硫酸溶液を以て滴定し無色となるや直にメチルオレンジを加へて更に滴定すフェノールフタレン指示薬にて中和するに要せる硫酸量の 2 倍は試料中



の炭酸ナトリウムに相當しメチルオレンジを指示薬としたる場合の酸量を之より減じたるものは重炭酸ナトリウムに相當す。

## (ハ) 不溶解分

試料 50g を温湯に溶解し 30 分間湯浴上に加温し豫め乾燥秤量せる濾紙上に濾過し殘渣を熱湯にて洗滌し秤量す不溶解分は主として酸化鐵、アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸等なれば之等を常法に依り順次定量し得。

## (ニ) 硫酸ナトリウム

試料 10g を稀鹽酸にて分解し鹽化バリウム法に依り硫酸を定量し硫酸ナトリウムの量を算出す。

## (ホ) 鹽化ナトリウム

試料 10g を少量の水に溶解しメチルオレンジを指示薬として稀硝酸にて中和し直に中性クロム酸カリウム酸液を指示薬として N/10 硝酸銀溶液を以て滴定す。

## (3) 重炭酸ナトリウムを分離せる母液

## (イ) 遊離アムモニア及結合アムモニア

アムモニア飽和鹹水の場合に準ず。

## (ロ) 炭酸

アムモニア飽和鹹水の場合に準ず。

## (ハ) 硫酸ナトリウム

試料 50cc を取り鹽酸を加へて酸性となし鹽化バリウム法に依り定量す。

## (ニ) 全鹽素

試料 10cc を 1l に稀釋し其 20cc を取り稀硝酸を以て稍酸性となし更に過剰の炭酸カルシウムを加へて中和し常法に従て N/10 硝酸銀溶液を以て滴定す茲に消費せられたる N/10 硝酸銀溶液の量を 5 倍せるものは試料 1cc に要する量にして之を a cc とす。

## (ホ) 不分解食鹽

試料 10cc を取り白金皿にて蒸發乾涸し輕微に灼熱して秤量し硫酸ナトリウムの量を減じて不分解食鹽の量とす又は白金皿の内容を 250cc のメスフラスコ中に移し水を加へて 250cc となし其 25cc を取りて N/10 硝酸銀溶液を以て滴定するも可なり茲に要したる硝酸銀溶液の量を b cc とす。

## (ヘ) 變化率

(a-b) は鹽化ウムムモニウムに變化したる食鹽の量に相當するを以て變化率(%)は  $100(a-b)/a$  にて表はさる可し又は鹽化アムモニウムとして存する結合アムモニウム及不分解食鹽の量より計算するも可なり。

## VII 肥料工業

## (1) 磷酸定量法

## (i) 試薬調製法

## (イ) モリブデン酸アムモニウム溶液

モリブデン酸アムモニウム 150g を水に溶解して 750cc となし之を比重 1.35 の硝酸 500cc 中に攪拌しつつ注加し(此操作は逆に行ふ可からず)水 750cc に 700g の硝酸アムモニウムを溶解したるものを加へて能く混合し 24 時間温所に静置したる後着色罫に貯ふ該溶液の比重は 15°C に於て 1.145 なり試料中の 0.1g  $P_2O_5$  に對して該試薬約 100cc を加ふ可し。

## (ロ) 1% 硝酸溶液

15°C に於て比重 1.005 を有す。

## (ハ) マグネシア混合液

鹽化マグネシウム 55g 及鹽化アムモニウム 70g を水に溶解して 1l となし之に 5% アムモニウム 1l を加へ振盪して數日間放置したる後濾過す該溶液の比重は 1.015 なり試料中の 0.1g  $P_2O_5$  に對して該試薬約 20cc を用ふるを適當とす。



(ニ) 中性枸橼酸アムモニウム溶液(バーテルマン氏枸橼酸アムモニウム溶液)

枸橼酸 900g を約 3l の水に溶解し比重 0.91 のアムモニアを加へて中和し之を水にて約 5l に稀釋し比重 1.09 とす。

(ホ) 稀薄アムモニア溶液

2.5% アムモニア溶液即 15°C に於て比重 0.989 を有す。

(ヘ) ワグネル氏枸橼酸アムモニウム溶液

枸橼酸 100g を水に溶解しアムモニアを以て中和し更に枸橼酸 10g を加へ溶解したる後水を加へて 1l とす。

(ト) 同上稀薄溶液

上記ワグネル氏枸橼酸アムモニウム溶液 1 容に對し水 4 容を加ふ。

#### (ii) 分 析 法

(イ) 全磷酸

試料 2~4g を 500cc のメスフラスコに秤取し稀鹽酸 (1:1) 約 15cc と濃硝酸 20cc を加へて煮沸し冷却後水を加へて標線に達せしめ濾過し供試液とす試料中に可溶性珪酸多き場合は珪モリブデン酸アムモニウムを生じ結果を高からしむる恐あるが故に珪酸の分離を行ふを可とす即王水にて 30 分間煮沸して濾過し濾液を湯浴上にて蒸發乾涸したる後強鹽酸に溶解し更に乾涸を 2~3 回反覆す之を硝子棒にて碎き鹽酸の臭氣を去る時は溶解性珪酸は全部無水珪酸となる之に鹽酸を加へ湯浴上にて加熱しピーカーに洗ひ移し 2~3 時間煮沸後放冷して珪酸を沈澱せしめ 500cc のメスフラスコ中に濾過し水を加へて標線に達せしめ供試液とす。

供試液 25~50cc をピーカーに取りアムモニアにてアルカリ性となし更に硝酸を加へ酸性となす之にモリブデン酸アムモニウム溶液約 50cc を加へ攪拌しつゝ 70°C の湯浴中にて 30 分間加温したる後 1 時間放冷す然る後沈澱を濾過し 1% 硝酸溶液にて石灰の反應なきに至る迄洗滌し 2.5% のアムモニア溶液に溶解す (溶液 100cc を超えざるを要す) 次に溶液を攪拌しつゝ徐

々にマグネシア混合液を加へ猶よく振盪し 2 時間放置せる後濾過し 2.5% アムモニア溶液を以て鹽素の反應を呈せざる迄洗滌し乾燥灼熱してピロ磷酸マグネシウムとして秤量す。

(ロ) 水溶性磷酸

試料 4g を 500cc の振盪用メスフラスコに秤取し水約 400cc を加へ 1 分間に 150 廻轉をなす振盪機又は 1 分間 50 廻轉をなす廻轉機にて 30 分間振盪したる後水を加へて標線に達せしめ濾過し其 25cc (試料 0.2g) を取りモリブデン酸法に従て定量す。

(ハ) 枸橼酸性磷酸

a) 水に溶解する磷酸を含有する場合 (バーテルマン氏法)

試料 4g を 500cc の振盪用メスフラスコに取り水溶性磷酸定量の場合と同様に處理し濾液 (1) と殘渣とに別つ殘渣は濾紙と共に 500cc のメスフラスコ中に容れバーテルマン氏枸橼酸アムモニウム溶液 100cc を加へ 70°C の湯浴中にて 30 分間時々攪拌しつゝ加熱處理したる後水を加へて標線に達せしめ濾過す (2) 次に (1) 及 (2) の濾液各 25cc 宛を同一ピーカー中に取りて混合し (試料 0.2g) 硝酸 10cc を加へモリブデン酸法に従て定量す。

b) 水に溶解する磷酸を含有せざる場合 (ワグネル氏法)

試料 2.5g を 250cc の振盪用メスフラスコ中に秤取しワグネル氏枸橼酸アムモニウム稀薄溶液 200cc を加へ振盪機にて約 30 分間振盪せる後更に該枸橼酸アムモニウム溶液を加へて標線に達せしめ濾過し其 25~50cc を採りモリブデン酸法に依り定量す。

(ニ) 2% 枸橼酸に可溶磷酸

試料 2g を 500cc の振盪用メスフラスコに秤取し 2% 枸橼酸溶液 200cc を加へて密栓し振盪機にて 1 分間 30~40 回の廻轉速度にて 30 分間振盪したる後水を加へて標線に達せしめ濾過し其 50cc を取りモリブデン酸法に従て定量す。



## (ホ) 遊離磷酸

試料 5~10g を取り 100°C にて 8 時間乾燥しソックスレー浸出器を用ひて無水エーテルにて 2 時間浸出し之を一度濾過せる後エーテルを揮發せしめ次に水に溶解し(必要あらば濾過し)モリブデン酸法に依り磷酸を定量す。

## (2) 窒素定量法

## (i) 試薬調製法

## (イ) 標準硫酸溶液

N/2 硫酸溶液 (1l 中 24.5215g の硫酸を含有す) を造り鹽化バリウム法にて其力價を定む尙標準炭酸ナトリウム溶液を用ひて滴定を行ひ兩者の係数を比較す可し。

## (ロ) 標準苛性曹達溶液

苛性曹達の N/6 溶液 (1l 中 6.6675g の苛性曹達を含有す) を造り上記標準硫酸溶液にて滴定し其 1cc に相當する窒素量を算出す。

計算例 使用標準硫酸溶液は 1l 中 24.84g を含有せるものとすれば其 10cc に相當する窒素量  $x$  は  $H_2SO_4 : 2N = 0.2484 : x$  より 0.07095g なり而して該標準硫酸溶液 10cc にコンゴレッドを指示薬として加へ標準苛性曹達溶液にて滴定せるに 30.1cc を要したりとす然らば該標準苛性曹達溶液 1cc に相當する窒素量は  $0.07095/30.1 = 0.002357g$ 。

## (ハ) 指示薬

コンゴレッド 1g を 50% アルコール 1l に溶解す。

## (ii) 分析法

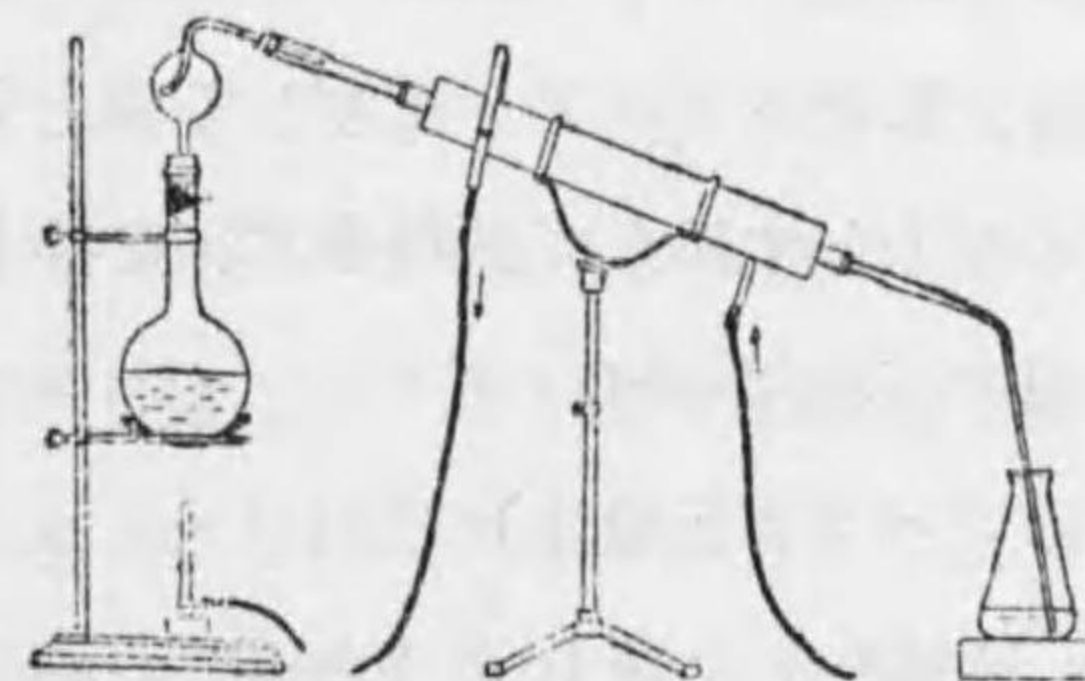
## (イ) 硝酸性窒素を含有せざる場合

## a) ガンニング氏 (Gunning) 法

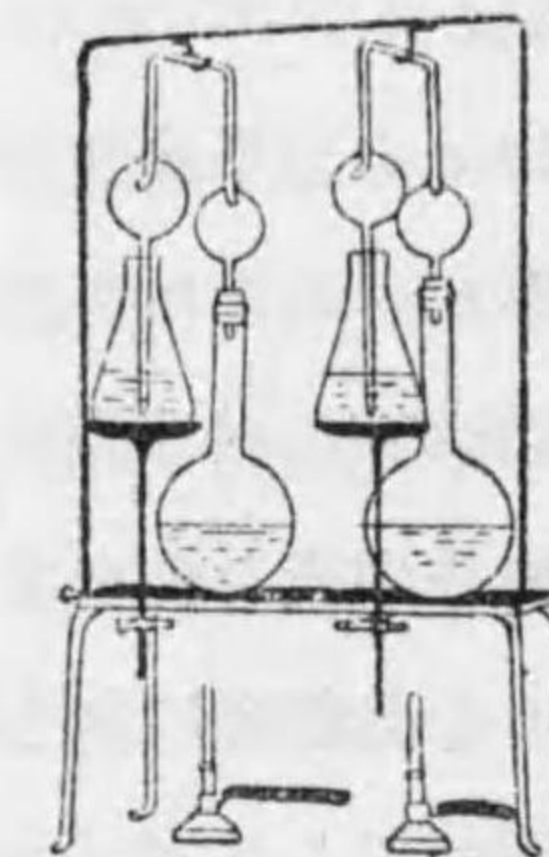
試料 1~2g を分解罐に取り粉末硫酸カリウム 10g を加へ次に純強硫酸 30cc を注加し能く振盪して分解臺に移し初め徐々に熱し泡沫の發生せざるに至りて強熱し煮沸す若し泡沫の發生甚しき時は豫めパラフィンの小片を

加へて之を防止す可し斯の如く煮沸する事數時間にて分解液が全く無色透明又は淡黄色に變じたる後放冷し水を加へて 500cc に稀釋す其 50cc を蒸溜フラスコに取り水を加へ之に苛性曹達溶液を加へて微アルカリ性となし粒状又は砂状亞鉛の少量を加へ蒸溜装置 (ワグナー氏蒸溜装置又はリービッヒ氏冷却装置を用ふ) と連結し標準硫酸溶液 10cc を容れたる受器を接続し蒸溜器の先端を常に硫酸液面に接觸する程度に保ちて蒸溜し蒸溜フラスコ内溶液の  $\frac{2}{3}$  を溜出せしめたる後溜出液に指示薬數滴を加へ標準苛性曹達溶液にて滴定し窒素の量を算出す。

「リービッヒ」氏装置



「ワグナー」氏装置



## b) ケールダール氏 (Kjeldahl) 法

此方法は硫酸カリウムの代りに 0.5g の水銀又は 0.7g の黄色酸化水銀を用ふ此場合には分解後分解液を蒸溜フラスコに移し苛性曹達を加へアルカリ性となし蒸溜するに當りアムモニアの一部は酸化水銀と化合し  $NHg_2 > O$  其他之に類似の化合物を生じ蒸溜し難きを以てアルカリ性となしたる後直に用ひたる水銀に相當するだけの硫化カリウム溶液を加へ蒸溜することを要す斯くして總ての水銀を硫化物として沈澱せしめ得此目的に用ふる硫化カリウム溶液は 40g の硫化カリウムを 1l の水に溶せるものにして先づ 0.5g の水銀又は 0.7g の黄色酸化水銀を稀硫酸中に加へ熱して溶解せしめ苛性曹達を以て中和して後ビュレットより硫化カリウム溶液を滴下し時々上澄液の



1滴を取り醋酸鉛を以て濕したる濾紙上加へ明に褐色乃至黑色を呈するに至らしめ茲に要したる硫化カリウム溶液の量より稍々多量を分析毎に用ふ可し(約40ccを要す)有機物の酸化分解を促進せんと欲せば強硫酸及酸化水銀を加へて加熱し溶液の微黄色となりたる際過マンガン酸カリウムの粉末を少量宛加へ能く振盪して綠色若くは紫赤色を呈するに至らしめて後放冷し蒸溜フラスコに移し苛性曹達を加へてアルカリ性となし蒸溜する事凡て前述の如くならず可し(但し硫酸カリウムを用ひたる場合には過マンガン酸カリウムを加ふ可からず)分析結果の算出法は次の如し。

10ccの標準硫酸溶液は30.1ccの標準苛性曹達溶液に相當し1ccの苛性曹達溶液は0.002357gの窒素に相當するものとし今溜出液を集むるフラスコ中に10ccの標準硫酸溶液を使用し之にアムモニアを蒸溜して尙之を中和するに25.6ccの苛性曹達溶液を要したりとす然らば試料中(2gを採りたりとす)窒素の%は $0.002357 \times 4.5 \times 10 \times 100 / 2 = 5.3$

(ロ) 硝酸性窒素を含有する場合(ガンニング氏變法)

試料1gを分解器に取り硫酸30ccにサリチル酸1gを加へたるものを注ぎ15分間振盪して能く混じ次にチオ硫酸ナトリウム5gを少許宛注意して加へ約5分間熱し冷したる後硫酸カリウム10gを加へ初めは徐々に加熱し泡沫の消失するを待ちて強熱し溶液を無色又は殆ど無色となるに至らしめガンニング氏法に準じて定量す分解中蒸發乾涸せる時は更に硫酸10ccを加へて煮沸し分解を充分ならしむ可し。

(ハ) アムモニア性窒素(酸化マグネシウム法)

試料1~2gを500ccの振盪用メスフラスコに秤取し水約400ccを加へ振盪機にて30分間振盪したる後水を加へて標線に達せしめ其50ccを蒸溜フラスコに取り酸化マグネシウム1~2g及適量の水を加へガンニング氏法の如く蒸溜して滴定す。

(3) 加里分析法

(i) 供試液の調製

(イ) 水溶性カリウム鹽類

試料5~10gをフラスコに取り水約400ccを加へ15分間煮沸して溶解せしめ冷却後水を加へて500ccとなし振盪して能く混合す。

(ロ) 草木灰

試料5~10g(粉末ならば其儘にて可なるも多少塊を混ずる場合には適宜軽く壓力を加へて粉末となす)を長形ビーカーに取り少許の水にて濕し時計皿にて蔽ひ稀鹽酸30~50ccを徐々に滴加し30分間煮沸し珪酸を分離したる後水を加へて250ccとなし乾燥濾紙にて濾過す。

(ii) 分析法(鹽化白金法)

供試液50~100cc(カリウム鹽の場合は鹽酸少量を加へ酸性とす)を取り加熱煮沸し鹽化バリウム溶液を加へて更に煮沸し硫酸を沈澱せしめて放冷しアムモニアを以てアルカリ性となし尙炭酸アムモニウム溶液を稍過剰に加へて少しく加温し鐵、アルミナ、磷酸、バリウム、石灰、マグネシウム等を沈澱せしめ陶製皿に濾過洗滌す濾液に少許の醋酸を加へ湯浴上にて蒸發乾涸し焔上にて低熱に灼熱し次に温湯を以て浸出し濾過洗滌す濾液を白金皿にて蒸發乾涸灼熱を反覆して悉く石灰、マグネシウム等を除去したる後(灼熱物に温湯を加へて不溶解物を留めざるに至らしむ)温湯溶液を豫め秤量せる白金皿に移し鹽酸1~2滴を加へて酸性となし蒸發乾涸し少しく灼熱して秤量し之を鹽化アルカリの含量とす次で白金皿内の鹽化アルカリを少量の温湯に溶解し陶製蒸發皿中に洗ひ移し之に1%の鹽化白金酸溶液を計算相當量(鹽化アルカリ1gに對し鹽化白金酸3.5g)より稍多量に加へ湯浴上にて沸騰點以下にて殆ど乾涸する迄蒸發す此際アムモニアの吸収を避く可し茲に於て蒸發皿を湯浴上より去り之に80%アルコール少許を加へ時々黄色結晶を碎きつゝ攪拌して數時間放置す其アルコール液が黄色を呈せざる時



は鹽化白金酸の量不足なるを以て低温度に於てアルコールを蒸發せしめ更に鹽化白金酸溶液を加へて蒸發し上記の如く處理す可し斯くして得たる黄色結晶は  $K_2(PtCl_6)$  なるを以て之を濾過し濾紙上にてアルコールを以て洗滌し乾燥したる後熱湯を加へて豫め秤量したる硝子皿中に溶解し能く濾紙を洗滌し溶液は湯浴上にて蒸發し空氣浴中にて  $120^\circ C$  に2時間乾燥し恒量を得るに至り  $K_2(PtCl_6)$  として秤量し之に 0.1931 を乗じて酸化カリウム ( $K_2O$ ) を算出す。

## (4) 各種肥料及原料

## (i) 磷 礦

## (イ) 水分

試料約 50g を  $110^\circ C$  にて3時間乾燥し其減量を以て水分とす。

## (ロ) 全磷酸

試料 2g を取り 30cc の王水を容れたる 500cc のメスフラスコ中に入れ少量の水を加へて砂浴上にて30分間煮沸す然る後水を加へて標線に達せしめ濾過し濾液 50cc に就きてモリブデン酸法に依り全磷酸を定量す。

## (ハ) 酸化鐵, アルミナ

試料 1g をエルレンマイヤーフラスコ中に秤取し王水少量を加へ砂浴上にて蒸發乾涸す之を成可少量の稀鹽酸を以て溶出し濾過し熱湯にて充分洗滌す濾液を冷しアムモニアを少量宛加へ最小限度にて磷酸カルシウム, 磷酸鐵, 磷酸アルミニウムを悉く沈澱せしめ之を能く攪拌し次で 10~20cc の濃醋酸を注ぎ振盪し湯浴上にて約2時間熱す然る後之を濾過し沈澱(磷酸鐵, 磷酸アルミニウム)を醋酸の臭氣の去る迄 5% 磷酸ナトリウム又は磷酸アムモニウムの温溶液にて洗ひたる後稀硝酸にて溶出し適量の水を加へ之にモリブデン酸アムモニウム溶液 50~100cc を加へモリブデン酸法の如く磷酸を磷モリブデン酸アムモニウムとして沈澱せしむ之を濾過し 1% 硝酸溶液にて洗ひ濾液を 100~150cc に濃縮し冷後約 30cc の鹽化アムモニウム飽和溶液

及アムモニアの過剰を加へて水酸化鐵及水酸化アルミニウムを沈澱せしめ濾過し熱湯にて洗滌し乾燥灼熱して秤量し酸化鐵及アルミナの含量を得。

## (ニ) 炭酸

試料 4~5g を取り石灰石中の炭酸分測定と同じくガイスラー氏加里球に依り定量す

## (ホ) 珪酸

試料 2g を白金坩堝に秤取し約6倍の熔融劑 ( $Na_2CO_3 : K_2CO_3 = 1 : 1$ ) を加へ能く混合して熔融す熔融物を速に浸出する爲徑 15cm 位の磁製皿中に約 200cc の水を容れ此水面に白金坩堝を浮べ此皿中に熔融物を熔融せる内に移し少しく冷却せる後水を容れたる 500cc のピーカー中に坩堝及熔融物を投入し湯浴上にて加熱し坩堝を除き熔融物を硝子棒にて破碎して完全に浸出したる後熱き儘濾過し温湯にて洗滌し浸出殘渣 (A) を保存す此濾液を約 100cc に濃縮し少許の稀鹽酸を加へて殆ど中和したる後湯浴上にて加熱すれば再びアルカリ性を呈す此操作を 2~3 回反覆し溶液が微アルカリ性を呈する程度になしたる後固態炭酸アムモニウム 5g を加へ時計皿にて蔽ひ湯浴上に熱し一夜放置したる後濾過す沈澱は炭酸アムモニウム溶液にて洗滌して保存す (B) 次に此濾液を約 200cc に濃縮しアムモニア性亞鉛溶液 [ $Zn(NH_3)_6(OH)_2$  (純亞鉛を硝酸に溶解し之を苛性加里溶液にて中和し生ずる水酸化亞鉛を濾過洗滌したる後 6N アムモニア水に溶解して造る) 5cc を加へアムモニア臭の消失する迄加熱し約2時間放置して濾過洗滌し殘渣を (C) とす (A), (B) 及 (C) の沈澱を集め乾燥灼熱し少量の炭酸ナトリウムを加へ白金坩堝にて熔融し冷後温湯に溶し過剰の強鹽酸を加へ湯浴上に蒸發乾涸し乾燥粉末となし更に  $135^\circ C$  に於て約1時間加熱したる後少許の強鹽酸を加へて再び乾涸し上記の如く處理す然る後約 10cc の強鹽酸と 100cc の水を加へ約 30 分間加熱して可溶成分を溶解せしめ濾過洗滌し沈澱は乾燥し濾液は再び蒸發乾涸し前の如く操作して第二の沈澱を得第一第二の沈澱を灼熱秤



量して珪酸の量となす。

(へ) 弗素

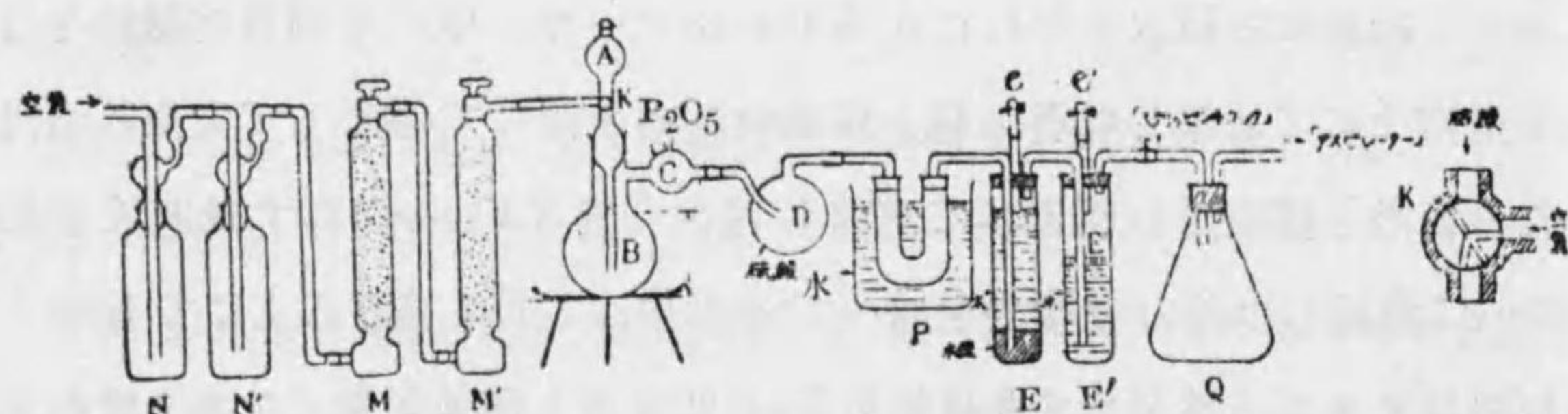
試料 磷礦 2g を秤取し稀醋酸を以て處理し炭酸鹽を分解せしめ石灰を醋酸カルシウムとなして溶し濾過洗滌し殘渣を乾燥灼熱し直ちに使用す可し。

試薬

濃硫酸 市販化學用濃硫酸を蒸發皿にて白煙の生ずる迄蒸發しデシケーター中に放冷して分解用に供す。

珪砂 粉末純珪砂を充分灼熱しデシケーター中に貯へて使用す。

装置



洗滌罎 N は過マンガン酸カリウムのアルカリ性溶液を、N' は濃硫酸を容る、M は曹達石灰 M' は鹽化カルシウムを充せる罎なり B は分解用フラスコにして内容約 70cc を有す A は濃硫酸を容る、分別漏斗にて内容約 40cc を有し活栓 K は圖に示す如く作り空氣及硫酸を任意にフラスコ中に導き得る如くなす C は内容約 20cc の球にして無水磷酸を填む D は内容約 70cc にして濃硫酸を容る P は空虚なる U 字管にして水を充したるビーカー中に置く E 及 E' は生成する弗化珪素の吸収管にして何れも徑 2.5cm 高さ 2.0 cm のものを用ひ上端に嵌めたるゴム栓には瓦斯導入管及排出管の外に更に 1 本の水の注入管 (e 及 e') を設け其上端はゴム管を嵌めピンチコックにて閉づ E の下部には約 2.5cm の高さ迄水銀を容れ其上に約 1.5cm の深さに水を容る而して瓦斯導入管の先端は水銀中約 1cm の深さに開口せしむ E' は約 10cm の高さ迄水を容る Q は空虚なるフラスコ或は試薬瓶にして内容約 50

のものを使用す之等の装置は完全に乾燥し置くを要し且各装置の接續點は氣密に保つ様注意すべし。

測定法 先づ全装置が氣密なるや否を檢したる後前述の如くして調製したる試料に 15~20 倍量の珪砂を加へて能く混合したるものを乾燥漏斗を用ひて分解フラスコに入れ同時に E に水銀を容れて全装置を再び連結し約 30 分間空氣を通過せしむ然る後 e 及 e' の注入管に依て E 及 E' 中に規定量の水を加へてピンチコックを閉ぢ A 中の硫酸を分解フラスコ中に流下せしめ更に空氣を通過せしめつゝフラスコを徐々に 150°~155°C に加熱す分解の終了したる後放冷し尙約 1 時間全装置に空氣を通過せしめたる後 E 及 E' の内容をビーカーに移しフェノールフタレンを指示薬として N/2 苛性曹達溶液にて滴定す N/2 苛性曹達溶液 1cc は 0.0095g の弗素に相當す尙反應中通過せしむる空氣の吸引速度は 1 秒間に 1 個の氣泡を生ずる程度を最適當とし約 4 時間にて殆ど完全に分解せしめ得。

(ト) 石灰

全磷酸定量の際の供試液 50cc を取りアムモニアを以て中和し更に醋酸を加へ弱酸性となし磷酸アムモニウム溶液を加へ湯浴上にて攪拌し磷酸カルシウムを沈澱せしめ濾過し熱湯にて洗ひ磷酸の反應なきに至らしめて後稀鹽酸に溶解し蒸發し小容とし稀硫酸少許を加へ尙 96% アルコール 150cc を注ぎ 3 時間放置し濾過し沈澱を 96% アルコールにて洗ひたる後硫酸カルシウムとして秤量す硫酸カルシウムを沈澱せしむる反應は濃溶液に於て行ふを必要とし生ずる沈澱はアルコールに殆ど不溶なれども温湯には稍溶解す尙別法として生成せる磷酸カルシウムの沈澱を稀硫酸に溶解し常法に従て過マンガン酸カリウム溶液にて滴定を行ふも可なり。

(ii) 磷酸肥料

(イ) 水分

試料約 7g を取り 100°~105°C に 3 時間乾燥し減量を以て水分とす。



## (ロ) 全磷酸, 水溶性磷酸

試料 4g を 50cc のメスフラスコに取り既述全磷酸, 水溶性磷酸測定法に従て處理し其 25cc (試料 0.2g) を取りて定量す。

## a) 過磷酸肥料

通常全磷酸及水溶性磷酸を定量し必要に應じて遊離磷酸, 枸溶性磷酸等を定量す。

## b) 重過磷酸肥料

試料 2g を取り常法に依り處理して 500cc の供試液を造り各 25cc (試料 0.1g) を取りて全磷酸及水溶性磷酸を定量す此場合水溶性磷酸の定量には供試液に硝酸 100cc を加へて煮沸し焦性磷酸を悉くオルト磷酸に變化せしむるを要す。

## c) 骨灰, 骨炭

試料 4g を取り常法に依り 500cc の供試液を造り其 25cc を取りて全磷酸を定量す。

## d) 骨粉

試料 4g 宛を取り常法に依り 500cc の供試液を造り各 25cc を取りて全磷酸及全窒素を定量す。

## e) 有機物中の磷酸

試料 2g を坩堝に秤取し徐々に灼熱して灰化し之をピーカーに移し王水を加へて處理し全磷酸を定量す。

## f) アムモフォス, ギアマモフォス, ニトロフォスカ, ロイナフォス等

アムモフォスの磷酸 48% 品及ギアマモフォスは試料 2g を又アムモフォスの磷酸 20% 品, ニトロフォスカ及ロイナフォスは試料 4g を取り 500cc となし常法に依り水溶性磷酸を定量す尙窒素及加里をも定量するを要す又ギアマモフォスの如きは之を稍高温に熱する時はアムモニアを解離するを以て水分定量法は過磷酸肥料に準ずる能はず低温にて長くデシケーター中に放

置して測定するを適當とす。

## (iii) 窒素肥料

## (イ) 水分

## a) 硝酸鹽 (硝酸アムモニウムを除く)

試料 10g を白金坩堝にて熔融し其減量を以て水分とす。

## b) 硫酸アムモニウム

試料 7g を 130°C に 4 時間乾燥す。

## c) 乾血, 肉粉, 蹄角, 羽毛, 米糠, 魚肥, 絹屑, 羅紗屑, 皮, 醬油粕, 油粕, 豆粕

試料 7g を 100°C に 5 時間乾燥す。

## (ロ) 窒素

## a) 硫酸アムモニウム

試料 2g を取り既述の如く處理して 500cc となし其 50cc (試料 0.2g) を取りて定量す (アムモニア性窒素定量法)。

## b) 智利硝石

試料 2g を取り分解して後 500cc となし其 50cc (試料 0.2g) を取りて定量す (ガンニング變法)。

## c) 油粕, 乾血類

試料 2g を取り分解して 500cc となし其 50cc (試料 0.2g) を取りて全窒素を定量す (ケールダール法又はガンニング法)。

## d) 糖類

試料 5g を取り分解して後 500cc となし其 50cc (試料 0.5g) を取りて全窒素を定量す (ケールダール法又はガンニング法)。

糖類には炭酸カルシウムを含むものあるを以て石灰の定量をなす可し定量法次の如し試料 2g を取り灼熱して有機物を消失せしめたる後王水を加へて加熱溶解し水を加へて 500cc となし其 50cc を取り硫酸を過剰に加へて石灰を硫酸鹽となし之に 96% アルコール約 150cc を加へ攪拌しつゝ 3 時



間放置して硫酸カルシウムを沈澱せしめ濾過し沈澱を無水アルコールにて洗滌し灼熱して硫酸カルシウムを秤量し石灰として算出す。

e) アムモフォス, チアムモフォス, ロイナフォス及ニトロフォスカ等

アムモフォス, チアムモフォス及ロイナフォスは硫酸アムモニウムに準じてアムモニア性窒素を又ニトロフォスカはアムモニア性窒素及後述還元鐵法に依り硝酸性窒素を定量す。

#### (iv) 加里肥料

##### (イ) 水分

カリウム鹽に於ては試料7gを取り 130°C にて4時間乾燥し草木灰は100°C にて5時間乾燥す。

##### (ロ) 加里

(3) 加里分析法の項参照。

#### (v) 配合肥料

##### (イ) 水分

試料7gを取り 100°C にて5時間乾燥す。

##### (ロ) 窒素

###### a) 全窒素

(i) 供試品硝酸性窒素を含有せざる場合はガンニング氏法に依り定量す。

(ii) 供試品硝酸性窒素を含有する場合にはガンニング氏變法に依り定量す。

###### b) 硝酸性窒素

(i) 供試品有機性, 硝酸性及アムモニア性窒素を含有する場合又は硝酸性及アムモニア性窒素を含有する場合(還元鐵法)。

5g の試料を内容 500cc のメスフラスコに取り水約 300cc を加へて約 30分振盪し硝酸鹽及アムモニウム鹽を充分溶解せしめたる後水を加へて標線

に達せしめて濾過す濾液 50cc をフラスコに取り稀硫酸 (1:1) 10cc 及還元鐵 2~3g を加へフラスコに長足の漏斗を置き水素瓦斯の劇甚なる發生終るを俟ちて徐々に加熱し 10~15 分間煮沸して硝酸鹽を悉くアムモニウム鹽に還元したる後冷却し水約 100cc と過剰の苛性曹達溶液を加へ常法に従て蒸溜して定量す斯くして得たる窒素量は試料中の硝酸鹽及アムモニウム鹽の含量を示すものなるを以て之よりアムモニア性窒素を減じて硝酸性窒素の量を得。

(ii) 供試品中有機性及硝酸性窒素を含有する場合。

(i) に準じて定量し得又はデヴァルダ氏 (Devalda) 法に依るも可なり此方法はアルカリ性溶液に於て硝酸鹽をデヴァルダ合金に依てアムモニアに還元し之を標準硫酸溶液中に蒸溜して定量を行ふものなり。

供試品 0.5g をフラスコに取り水約 100cc を加へ更にデヴァルダ合金(銅 50分, アルミニウム 45分, 亞鉛 5分より成る) の粉末 2~3g, アルコール 5cc 及苛性曹達溶液(比重 1.3) 50cc を加へ速にフラスコを蒸溜装置に連結し 30分間放置し水素瓦斯の劇甚なる發生終るを俟ち徐々に熱し煮沸するに至らしめ更に 30分間水蒸氣をフラスコ内に通じアムモニアを悉く溜出せしめたる後滴定し窒素量を算出す。

(iii) 供試品硝酸性窒素のみを含有する場合はガンニング變法に依り定量す。

##### c) アムモニア性窒素

既述せる酸化マグネシウム法に依り定量す。

##### (ハ) 磷酸

###### a) 全磷酸

供試品有機物を含有せざる場合は常法に従ひモリブデン酸法に依り定量す可し若し有機物を含有する場合は灼熱灰化し鹽酸にて浸出し以下常法に従て定量す可し。



b) 水溶性磷酸, 枸橼溶性磷酸

常法に依り定量す。

(ニ) 加里

試料 10~20g を白金皿に取り低赤熱にて灰化したる後草木灰に於ける如く處理す可し但供試品有機物を含有せざる場合は灰化の操作は省きて可なり斯の如くして供試液を調製したる後常法に依りて加里を定量す。

(vi) 石灰窒素

(イ) 全窒素

試料 2g を取り水銀 1g 又は酸化水銀相當量及硫酸 30cc を加へ 3 時間強く煮沸して分解せしめ (分解液は無色にして黑色の炭素を分離し且白色の硫酸カルシウムを沈澱す) 冷後水を加へて 500cc とし其 50cc を取り蒸溜滴定す (ケールダール法)。

(ロ) シアナミド性窒素

試料 2g を *l* のメスフラスコに取り水 900cc を加へて 1 時間振盪したる後水を加へて標線に達せしめ乾燥濾紙にて濾過す濾液 100cc を 200cc のメスフラスコ中に取り稀硝酸 (1:10) 少許を加へて酸性となし次に 2.5% アムモニア水を以てアルカリ性に變じたる後フラスコを振盪しつゝ 50cc のアムモニア性 N/10 硝酸銀溶液を加へシアナミドを悉く沈澱せしめ水を標線迄加へ再び振盪して混和し沈澱沈降するを俟ち乾燥せる二重濾紙にて濾過す濾液 100cc を取り之に稀硝酸を加へて酸性となし鐵明礬の冷飽和溶液 5cc を加へて指示薬とし N/10 チオシアン酸アムモニウム溶液を以て過剰の硝酸銀を滴定しシアナミドと結合せる硝酸銀溶液量を求む N/10 硝酸銀溶液 1cc は 0.0014g のシアナミド性窒素に相當す。

(ハ) チシアンチアミド性窒素

試料 5g を取り *l* の水を以て 1 時間振盪して濾過す濾液 200cc を取り過剰のアムモニア性醋酸銀溶液 (150g の醋酸銀をアムモニアの 12.5% 溶液

*l* 中に溶解せるもの) を加ふる時はシアナミド銀の沈澱を生ず之を濾別し始め稀薄アムモニア水を以て洗滌し後更に水を以て洗滌す濾液に 10% 苛性加里溶液 100cc を加へアムモニアを飛散せしめたる後茲に生ずるチシアンチアミド銀 ( $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{N}_4$ ) の沈澱を濾別しケールダール氏法に依り分解し常法に従て窒素を定量しチシアンチアミド性窒素を算出す。

(ニ) 炭化カルシウム

試料 10g を取り之をアセチレンを飽和せる食鹽水を半ば容れたる瓦斯發生装置に入れ發生するアセチレン瓦斯をブンテ (Bunte) のビュレットに導き瓦斯容積 ( $0^\circ\text{C}$ , 760mm Hg) より  $\text{CaC}_2$  として算出す。

参考書:—

工學博士 田中芳雄 共著 最近化學工業試験法 下卷  
工學博士 安藤一雄

大日本人造肥料株式會社研究課編 標準工業分析法



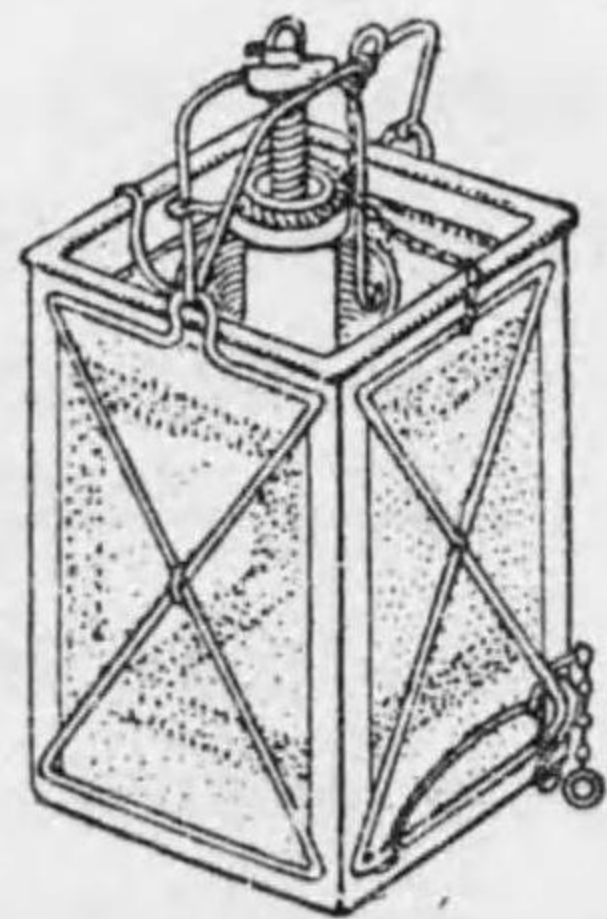
## 水、土壤、空氣

### 水

用水及廢水の試験に就きては物理的化學的生物學的並に細菌學的方法あり、水の性質及用途によりて其内適當に取捨判別を行ふ。

#### (I) 化學的及物理的試験法

試験す可き水は無色の硝子罎に採りよく擦り合せたる硝子栓にて密栓す、硝子罎は豫め硫酸及硝酸の混合溶液にて洗滌し蒸溜水にて注意して洗滌を行ひ採取時に際しては更に採取す可き水を以て數回洗滌す、河水より採取する際には水面又は水底に近き部分を避け中央部より採り殊に水中に溶解せる瓦斯例へば炭酸瓦斯又は酸素を定量する時は空氣と接觸せざる様に注意して採取す、水道管、ポンプ井戸より採取する際には少くとも20分間水を連續流出せしめたる後採取す、試料採取装置には數多あれどヘイロース氏



(Heyroth) の装置廣く用ひらる、即ち左圖の如きゴム布團を以て内張し且つ水中に懸垂する時浮力に打勝つために鉛板の底部を有する金屬線の籠の内に試料水採取用の硝子罎を入れたるものなり、蓋に撥條瓣を具へ器を麻繩にて適當に水中に没入せしめたる時瓣に結着せる紐を引きて開瓣せしむ。

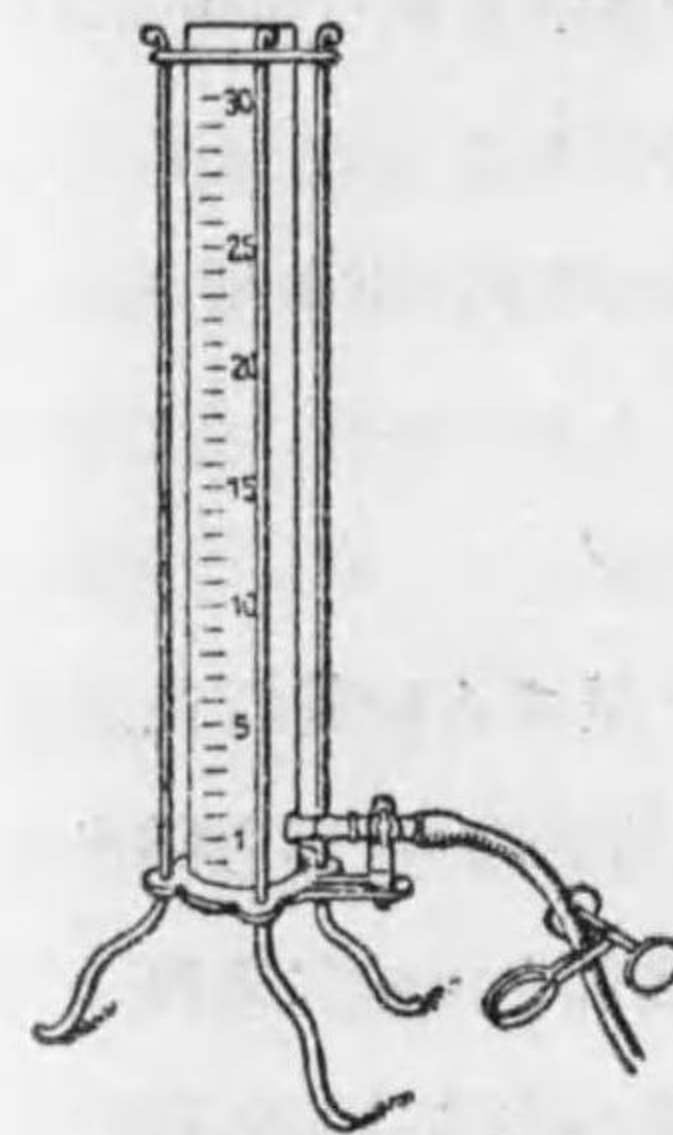
一般に化學的試験を行ふには試料水は少くとも1.5l を用意す、各處より水を採取する場合にはクルート氏 (Klut) の携帶試験函あり、即ち函内に試験に必要な装置及び試薬を容れ甚だ輕便なり。

#### 物理的試験法

水は永く放置するときは性質及び組成を變ずるが故に採取せる試料は直ちに次の如く順次試験す。

(1) 温度 1/10° 劃度寒暖計を以て水温及氣温を測定す、水道管、ポンプ井戸の水温の測定にはタム氏 (Thum) の流水寒暖計あり、深處の水温の測定にはネグレッテイ及ザムバ兩氏 (Negretti ü. Zamba) のキップサーモメーター (Kippthermometer) あり。

(2) 清澄度 簡単に試験するには白色の硝子罎に試料水 (1—2l) を容れ



光に向ひ其清澄度を觀察す。透明、半透明、濁濁の三種に分ち時により各に更に強弱を付す、稍定量的に行ふには左圖に示せる硝子圓筒に水を容れ其下に文字を書きたる紙を敷き上より文字を明瞭に讀み得る迄筒中の水を速かに流出せしめ筒中の水の高さを以て濁濁度を比較す、尙正確なる測定にはケーニッヒ氏 (König) のデアファノメーター (Diaphanometer) 及米國地質測量局の發表せる標準濁濁度測定法あり。

(3) 色 平面なる底面と黑色の周壁とより成る圓筒中に水を容れ白紙上に置き上より色を觀察す。但し浮遊物あるときは豫め濾過したる後行ふ、定量的には比色法あり、其際標準溶液として使用するカラメル溶液は蔗糖1瓦を蒸溜水 50cc に溶解し之に硫酸 (1:3) 1cc を添加し10分間煮沸し苛性曹達溶液 (1:2) 1cc を加え更に10分間煮沸し冷却後蒸溜水を加えて1立となせるものなり、該溶液 1cc はカラメル 1mg を含む、又米國に於て用ひらる、白金コバルト溶液は  $K_2PtCl_6$  1.246g 及  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  1.01g を濃鹽酸 100cc と共に蒸溜水に溶解し 1l に稀釋せるものなり。

(4) 臭 水 200—300cc を 500cc 容の丸底フラスコにとり密栓し強く振盪



したる後開栓し其臭を検す、其困難なるときは豫め約 40°C に加温して行ふ  
 微臭、土臭、泥臭及腐臭等あり、臭氣により沼氣、硫化水素を容易に認知する  
 ことを得、硫化水素を含有する水につき其他の臭氣を検するには豫め硫酸銅  
 を加えて硫化水素を沈澱除去す。

(5) 味 飲料水に行ふ、15°—20°C にて検す、無味、土味、泥味、インキ様苦  
 味等あり。

(6) 比重 特に必要なる場合に測定す、ピクノメーター又は比重計を用ふ。

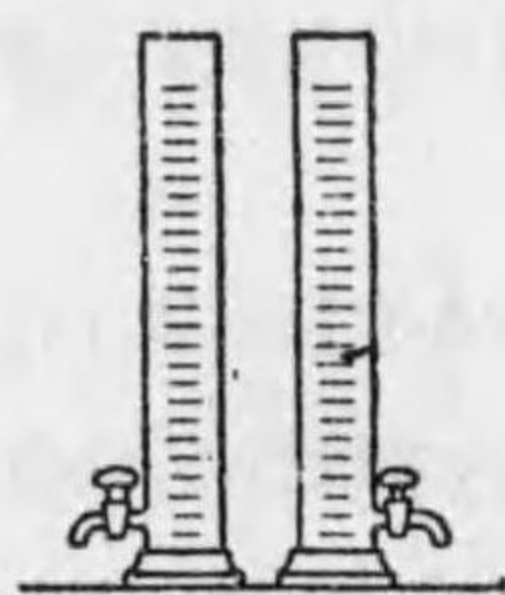
(7) 電氣傳導度 加里工場の廢水の試験に測定す 連続記録装置としてプ  
 ライスナー氏 (Pleissner) の設計せるシーメンス・ハルスケ會社 (Siemens u.  
 Halske) 製のものあり。

(8) 放射能 ハーバー及レーヴェ兩氏 (Haber-Löwe) の干渉計を用ふ。

#### 化學的試験法

##### 比色法

比色法とは溶液の色を同一物質又は同一種類の色を呈する物質の既知濃  
 度の溶液の色と比較し溶液中の物質の濃度を測定するものなり、即ち詳言す



れば左圖の如き完全に平面なる底部と正確なる同一徑  
 より成り且つ底に接し流出口を具へたる 100cc 容の 2  
 個の劃度圓筒 (特にヘーナー氏 (Hehner) 圓筒と稱す)  
 中其一に試験す可き水の一定量を容れ他に呈色試薬に  
 より同一色を示す物質の既知濃度溶液の一定量を容れ

いづれも同量の呈色試薬を加え蒸溜水にて 100cc に稀釋し硝子棒にて攪拌  
 し、2—3 時間放置し白紙上に並置し濃色圓筒より溶液を流出し同一色とな  
 し該圓筒中の水量を讀む、次に一例を示す可し、水中のアムモニアの定量に  
 於て甲圓筒に試料水 50cc 及ネスラー氏試薬 1cc を容れ乙圓筒に標準溶液  
 2cc 及ネスラー氏試薬 1cc を容れいづれも蒸溜水にて 100cc となし上の如  
 く比色を行ひ乙圓筒中の溶液 60cc にて同一色となれりとせば標準溶液中に

$2 \times 0.05 = 0.1 \text{mg NH}_3$  が存するときは乙圓筒 60cc 中の  $\text{NH}_3$  は  $0.1 \times 60 / 100 =$   
 $0.06 \text{mg}$  にして従て試料水 1l 中の  $\text{NH}_3$  は  $0.06 \times 1000 / 50 = 1.2 \text{mg}$  となる。

#### (1) 反應

普通リトマス紙にて試験す、又水中の遊離鐵酸を検出するにはコンゴ紙  
 又はメチールオレンジ溶液を用ふ。

#### (2) 浮遊物質

試料水 500—1000cc を激しく振盪し豫め灼熱秤量せるグーチ坩堝にて濾  
 過し 110° にて乾燥後秤量し浮遊物全量とす、次に灼熱し浮遊物中の無機物  
 を測り又此より有機物を算出す。

#### (3) 蒸發殘渣、灼熱殘渣及灼熱損失

試料水 500—1000cc を灼熱秤量せる白金皿にて蒸發乾固し 110° にて 3  
 時間乾燥し秤量せるものを蒸發殘渣とす、次に弱熱し黒化し初むるとき少量  
 の硝酸アムモニウム溶液にて濕ほし乾燥後再び弱火にて灼熱し秤量し灼熱  
 殘渣とす。

灼熱損失 = 蒸發殘渣 - 灼熱殘渣

#### (4) 珪酸、鐵及アルミナ、石灰及マグネシア

灼熱殘渣中の此等成分は殘渣を鹽酸にて處理し一般方法に従ひ定量す、石  
 灰及マグネシアの値より水の硬度を最も正確に算出することを得。

鐵の檢出に就きては二價鐵イオンは硫化ナトリウム溶液 (此結晶 5g を水  
 25cc 及グリセリン 25cc に溶す) により、三價鐵イオンはロダン酸カリウム  
 により行ふ、前者はウィンクラー氏 (Winkler) 法と稱し鉛及銅の存在せざ  
 るを要す、多量の鐵に對しては次の滴定法あり、水 50cc を蒸發乾固し殘渣を  
 弱く灼熱し稀硫酸に溶し鐵分を亞鉛にて還元し過マンガン酸カリウム溶液  
 にて滴定す、微量の鐵は比色法により次の如く定量す、水 200cc に鹽酸 1cc  
 及鹽素酸カリウムの少量を加え蒸發乾固し鹽酸 1cc にて濕し蒸溜水にて稀  
 釋し 100cc となし其 50cc をヘーナー氏圓筒にとり 10% ロダン酸カリウム



溶液 2cc を加え標準溶液と比色す、標準溶液は明礬鐵アンモニウム結晶 0.8635g を少量の鹽酸と共に蒸留水に溶解し 1l にせるものにして 1cc は 0.1mg Fe を含む鐵分の量によりロダン酸カリウムは 0.5 又は 1.0cc を用ふることあり。

## (5) 硫酸

水 50cc をビーカーに取り 200cc に濃縮し稀鹽酸にて酸性となし少しく過剰の鹽化バリウムを加え煮沸し硫酸バリウムを乾燥秤量す。

## (6) アルカリ

前項の硫酸バリウム濾液を白金皿にて蒸發乾固し水に溶かしフェノールフタレインにて赤色を呈す迄水酸化バリウム溶液を加え再び蒸發乾固し温水に溶かし濾過し加温せる濾液にアムモニア及炭酸アムモニウムを加えて過剰のバリウムを沈澱せしめ濾過し濾液を白金皿にて蒸發乾固す、次に弱熱してアムモニア鹽を驅出し少量の水に溶かし再びアムモニア及炭酸アムモニウムを加え濾過し濾液を白金皿にて蒸發乾固し 116° にて乾燥し弱く灼熱し秤量しアルカリ鹽化物となす特に加里を定量するときは其定量法に従ふ。

## (7) 鹽化物

水 50—100cc にクロム酸カリウム溶液數滴を加え N/10 硝酸銀溶液にて淡黄色が赤褐色に變ずる迄滴定す。

## (8) マンガン (マーシャル氏 (Marshall) 法)

水 50cc を 25%  $\text{HNO}_3$  8—10 滴にて酸性とせる後 N/10 硝酸銀溶液を加へて鹽化物を悉く沈澱せしむ、次に 6% 過硫酸アムモニウム溶液 5cc を加え 15 分間靜かに煮沸するときはマンガンの量に應じて淡紅色乃至赤色を呈す 1l 中 0.1—0.05mg Mn は斯くして檢出することを得。

## (9) 窒素

窒素はアムモニア、硝酸鹽、亞硝酸鹽及有機物に分布して存在す。

(イ) アムモニア窒素 ( $\text{NH}_3$ )

アムモニアの檢出は水 10—20cc を試験管にとり之にネスラー氏試薬 1—2 滴を注加し黄色乃至黄赤色の呈色による、多量のアムモニアの存在するときは水 200—200cc を燬性苦土と共に蒸溜し溜水物を N/10 酸にて捕集し N/10 アルカリ溶液にてメチルレッドを指示薬として逆滴定す、微量のアムモニアは比色法による 即ち水 200cc に曹達の濃溶液 2cc 及醋酸亞鉛溶液 0.5cc 加えをて放置し其透明溶液 50cc をヘーナー氏圓筒に容れネスラー氏試薬 1cc を加え比色す、標準溶液は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  3.141g を 1l の蒸留水に溶解し其 50cc を更に 1l に稀釋せる溶液なり該溶液 1cc は 0.05mg  $\text{NH}_3$  を含む。

(ロ) 硝酸鹽窒素 ( $\text{N}_2\text{O}_5$ )

ウインクラー氏によれば水 1cc を試験管にとり濃硫酸 3cc 及プルシン結晶數個を加ふるに硝酸鹽の存在するときは赤色反應あり赤色は漸次黄變す、定量は比色法による、即ちノル氏 (Noll) によれば試料水 100cc を 10cc に濃縮し硫酸 (1.84) 20cc 及プルシン 0.05g を加え蒸留水 70cc と共にヘーナー氏圓筒に移し標準溶液と比色す、標準溶液は  $\text{KNO}_3$  0.1872g を蒸留水 1l に溶解せるものにして其 1cc は 0.1mg  $\text{N}_2\text{O}_5$  を含む。

(ハ) 亞硝酸鹽窒素 ( $\text{N}_2\text{O}_3$ )

試料水 20cc にメタ・フェニレン・チアミン溶液 (該物質 1g を濃硫酸 3cc と共に水 200cc に溶解す) を加え黄金様黄色又は褐色乃至赤色の反應あれば亞硝酸鹽は存在す、定量は比色法によりて行ふ。

標準溶液は純度 99% 以上の  $\text{NaNO}_2$  1.816g を蒸留水 1l に溶解し其 10cc を更に 1l に稀釋せるものなり其 1cc は 0.01mg  $\text{N}_2\text{O}_3$  を含む。

尙硝酸鹽及亞硝酸鹽が多量に存在するときはアルンド氏 (Arnd) 合金を以てアムモニアに還元し之を溜出せしめて定量を行ふことを得、即ち試料水 1 立に曹達を加えアルカリ性となし 200cc に濃縮し之に N/1 硫酸を加えメチルオレンジにて中性となし之に鹽化マグネシウム及アルンド合金を加



えて蒸溜しアムモニアを測定す。

### (二) 有機物窒素

キェールダール氏法によりて定量す即ち試料水 200cc に濃硫酸 5cc を添加し 20cc に濃縮したる後既記の方法により測定すアムモニアの存在するときは之を定量し本項の方法による値より減す可し硝酸鹽及亞硝酸鹽の存在する時は酸性亞硫酸ナトリウム、鹽化鐵及稀鹽酸 10cc を試料水 200cc に豫め加えて濃縮するか或はフェルスター氏 (Förster) 法により全窒素量を定量す。

### (10) 磷酸

試料水 1000—2000cc に硝酸を添加し蒸發乾固し毎回硝酸 5cc を添加しつゝ 2 回繰返し乾固し稀硝酸 10cc に溶解しモリブデン酸アムモニウムを加え磷酸を沈澱せしめて定量す。

### (11) 酸素

試料水を豫め蒸溜水を以て 15° に於て容積を測定せる硝子瓶に空氣の入らざる様注意して容れ沃化カリウムを含む苛性曹達溶液 1cc (炭酸瓦斯を含む水は 2cc) 及鹽化マンガン溶液 1cc をピペットにて加え密栓し數回振盪し沈澱の沈みたる後濃鹽酸を加え再び振盪沈澱を溶解せしむ、次に内容物を容量大なるビーカーに移し澱粉溶液を加え N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液にて滴定す、チオ硫酸鹽溶液の滴定數を  $a$  cc、瓶の容積を  $V$  cc とすれば N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液 1cc は 0°C, 760mm に於ける酸素 0.0558cc (0.08mg) に相當するを以て試料水 1l 中の酸素は  $a \times 1000 \times 0.0558 / (V - 2)$  cc 又は  $a \times 1000 \times 0.08 / (V - 2)$  mg となる、沃化カリウムを含む苛性曹達溶液は最純苛性曹達 33% 溶液 100cc に純沃化カリウム 20g を加え放置し沈澱を除ける透明溶液なり又鹽化マンガン溶液は純粹なる  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  50g を蒸溜水 100cc に溶解せるものなり。

### (12) 有機物

試料水 100cc (但し廢水の場合少量を蒸溜水にて稀釋し 100cc となす) を清淨なる三角フラスコにとり稀硫酸 5cc を加え酸性となし煮沸し N/100 過マンガン酸カリウム溶液 15cc を加え 10 分間煮沸し更に N/100 砒酸溶液 15cc を加え N/100 過マンガン酸カリウム溶液にて滴定し水 1l に就き過マンガン酸カリウム又は酸素の消費量を算出す N/100 過マンガン酸カリウム溶液 1cc は 0.31608mg  $KMnO_4$  又は 0.08mg O に相當す。

### (13) 腐敗性

よく密栓し得る 50cc 容フラスコに試料水を取り 0.05% メチールブルー溶液を正確に 0.3cc 加え密栓し 6 時間 37°C の恒温器中に放置し變色を認めざる時は腐敗性無し。

### (14) 鉛及銅

試料水 500—1000cc を濃縮し之に硫化水素を通じ沈澱を更に稀硝酸に溶解しアンモニアを以て銅の青色反應を検す亦硝酸に溶解せるものを蒸發し硫酸を加え 96% 酒精を添加し硫酸鉛の沈澱の有無を検す。

### (15) 遊離炭酸

試料水 200cc を 250cc 容フラスコにとりフェノールフタレイン溶液 0.5cc を加え密栓振盪しつゝ N/20 苛性曹達溶液にて滴定す次にさきに滴定せる量の苛性曹達溶液を豫め加えたる後同様に滴定す N/20 苛性曹達溶液 1cc は 2.2mg  $CO_2$  に相當す若し水中に多量の重炭酸鹽の存在するときは蒸溜水にて 200cc に稀釋して行ふ。

### (16) 半結合炭酸

次節一時硬水の項を参照せよ。

### (17) 損傷性炭酸

ウインクラ氏によれば採取時の新鮮なる水約 100cc に硫酸銅溶液 ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  10.0g/100cc) 2 滴を滴下するに水の炭酸鹽硬度 5—20° になると



き半分間にして濁濁を生ぜざれば損傷性炭酸は存在す、甚だ軟水に對してはアリザリン酒精溶液（アリザリン乾燥品 1g を強酒精 100cc に振盪溶解し數日放置後濾過せるもの）10 滴を添加し呈色の状態により損傷性炭酸を検出す。

呈色	帶青赤色	銅赤色	帶赤黄色	黄色
損傷性炭酸	皆無	微量	少量	多量

#### 水の硬度

水の硬度はカルシウム及マグネシウムの鹽類の存在するに基き此等鹽類中重炭酸鹽の存在による硬度を特に一時硬度と稱し其他の鹽類（ $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{MgCl}_2$  等）の存在に基く硬度を永久硬度と稱す兩硬度の和を全硬度とす。

$$H = H_t + H_p \quad H_t \text{ (一時硬度)} \quad H_p \text{ (永久硬度)}$$

硬度の單位に獨英佛三種あり、獨逸硬度は水 100000 に  $\text{CaO}$  1、即ち水 1l 中に  $\text{CaO}$  10mg を單位とし英佛硬度はいづれも水 100000 に  $\text{CaCO}_3$  1 を單位とす水を硬度によりて分類すれば次の如し。

硬 度	0—5°	5—10°	10—20°	20—30°	>30°
	甚軟水	軟水	稍硬水	硬水	甚硬水

マグネシウム鹽はカルシウム鹽に換算して硬度を示す其際  $\text{MgO}$  に 1.4 を乗す。

#### (イ) 一時硬度

試料水 200cc をとりメチールオレンジを指示薬として N/5 鹽酸にて滴定し之に 2.8 を乗じ獨逸單位による一時硬度を算出す、又此より半結合炭酸量を算出するを得即ち N/5 鹽酸 1cc は半結合炭酸 4.4mg に相當す。

#### (ロ) 永久硬度

全硬度より一時硬度を減じたるものなり。

#### (ハ) 全硬度

(イ) の中和せる溶液に N/5 鹽酸數滴を加え 50cc に濃縮し 100cc メス・フラスコに移し N/5 苛性曹達溶液にて中和し更に N/5 炭酸ナトリウム及 N/5 苛性曹達溶液の等量混合液 20cc を加え少しく煮沸し冷後標點迄水を加え乾燥濾紙にて濾過し最初の濾液を捨てたる後濾液 50cc を N/5 鹽酸にてメチールオレンジを指示薬として逆滴定す、滴定數  $a$  cc とせば水 200cc 中のアルカリ土類鹽を沈澱せしむに要するアルカリ溶液は  $(20-2a)$ cc なり之に 2.8 を乗じて全硬度を算出す、此場合アルカリ混合液は充分に過剰なるを必要とするを以て時により該混合液を更に多量に添加して同様實驗して其結果を確む、尙硬度は直接にカルシウム及マグネシウムの定量によりて最も正確に算出することを得、日々實驗室にて行ふにはブラヘル氏 (Blacher) の改良せるパルミチン酸カリウム法を用ふ、パルミチン酸カリウム溶液は純パルミチン酸 25.6g を靜に温めつゝ酒精 400cc 及グリセリン 250cc に溶解しフェノールフタレインを指示薬として酒精性加里溶液にて中和し酒精を加えて 1l とせるものなり、自試験として先づ石灰水につき石灰量を定めたる後パルミチン酸溶液にて滴定し溶液 1cc の  $\text{CaO}$  相當量を算出す、即ち石灰水 20cc を蒸溜水 100cc に加えメチールオレンジを指示薬として N/10 鹽酸にて滴定し石灰量を算出す、次に溶液に 1% フェノールフタレイン溶液 1cc を加え該指示薬にて中性となしたる後激しく振盪しつゝ赤色を示す迄パルミチン酸カリウム溶液にて滴定す、例へば鹽酸滴定により石灰水 20cc 中に 0.02g  $\text{CaO}$  を定量し次にパルミチン酸鹽溶液にて滴定し 7.4cc を要せりとせばパルミチン酸鹽溶液 1cc は 0.0027g  $\text{CaO}$  即ち硬度 2.7° に相當す。

次に水の硬度測定法の大略を述べ可し先づ水 100cc をとり N/10 HCl を以てメチールオレンジを指示薬として滴定し一時硬度を定む N/10 鹽酸 1cc は獨逸硬度 2.8 に當る次に數分間激しく空氣を導入し炭酸を驅出し 1% フェノールフタレイン溶液 1cc を添加し赤色となるまで N/10 苛性曹達溶液にて



中和し更に N/10 鹽酸を赤色の正に消失する迄滴加したる後パルミチン酸鹽溶液を以て振盪しつゝ再び赤色を呈する迄滴加す、之に白試験により得たる因子を乗じ全硬度を算出す尙迅速を要するときはブートロン及ブーデー兩氏 (Boutron and Boudet) の方法を用ふ即ち硬度數を以て劃度せるピューレットに石鹼溶液を入れ1定量の試料水に之を滴下し注加毎に激しく振盪し液面に生じたる泡が靜置中に消滅するや否やを見、遂に5分間泡の消失せざる點まで石鹼溶液を滴加す。

## (II) 水の用途及性質

## (1) 飲料水

飲料水は無色透明にして異様な臭、味を有す可からず、一般に不純物量の制限は次表の如し。

	良 水	飲み得る水	飲み難き水	不 潔 水
全 硬 度	2.5—7.5	7.5—15	>15	>56
Cl (NaCl として) 1l 中の mg 數	<27	<66	<165	>165
SO <sub>3</sub> (1l 中の mg 數)	2—5	5—30	>30	>50
O (1l 中の mg 數)	<1	<2	3—4	>4

アムモニア亞硝酸及硝酸は一般に含窒素物質の分解生成物なるが故に其等の存在は輕視し難し深き井戸水、沼水にて鐵分を含める水中に往々痕跡のアムモニアの存在するも留意の要なし、されど常に痕跡以上のアンモニアの存在は含窒素物質を含む不潔水なることを示す亞硝酸の存在は同様不潔なることを證し又多量の硝酸も同じ、磷酸は清水中に存在せず多量の鐵は水酸化鐵の沈澱を生じ或は亦導管内に於て鐵バクテリアを繁殖せしむる等衛生上有害なりマンガンを全く同様なる有害作用を及ぼす多量の炭酸瓦斯及酸素は鉛管及鐵管に對し腐蝕作用あり尙飲料水は細菌學的試験(次章)を行ふを要す。

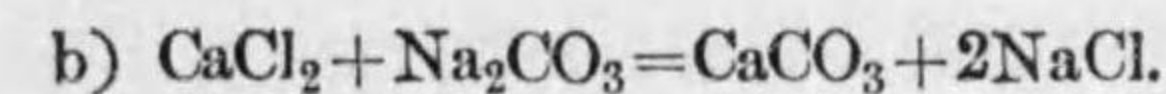
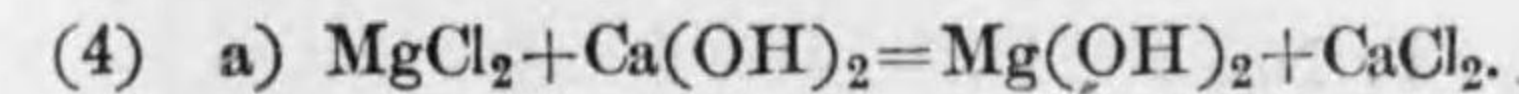
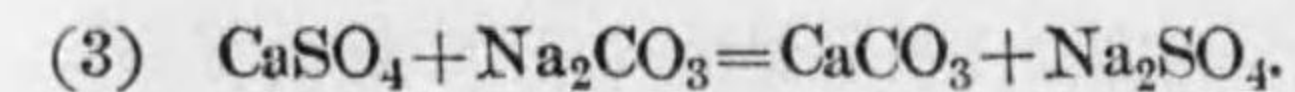
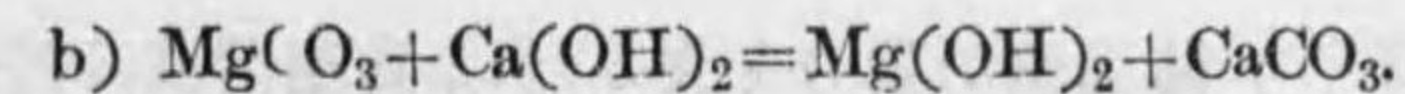
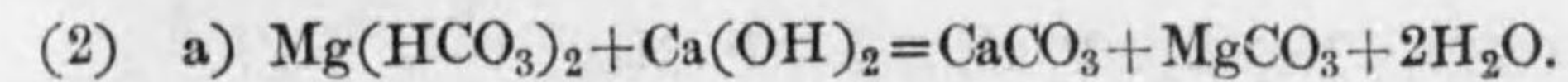
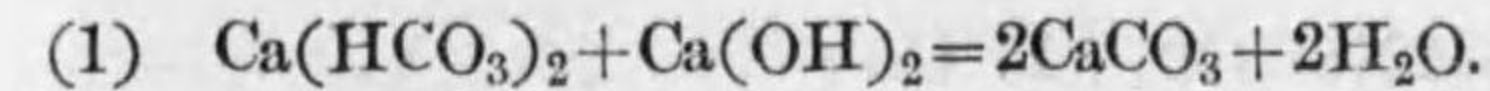
## (2) 使用水

## A 汽罐水

汽罐用水は常に軟水なること及罐板装具に對し侵蝕せざることを必要とすカルシウム及マグネシウムの重炭酸鹽は罐内に於て半量の炭酸を放出し炭酸鹽となり罐板上に析出し罐石を増加せしむ罐石は主として石膏が徐々に析出生成せるものなれば石膏の存在は甚だ有害なり。

## 曹達及石灰による淨水法

前記有害鹽類を除去するに化學的淨水法として水中に曹達及び水酸化カルシウムを添加し次の如き反應による。



即ち水中のマグネシウム及カルシウムの各種鹽類を定量し上式より必要な添加劑の量を算出す又簡単に硬度及マグネシア量を定量したる後水 1l に添加す可き CaO 及 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 量を次式により算出す。

$$\text{CaO} = 10\text{Ht} + 1.4\text{MgO} \quad (\text{MgO} = \text{mgMgO}/l) \quad \text{Na}_2\text{CO}_3 = 18.9\text{Hp}$$

斯く淨化せる水は獨逸硬度 3°—4° を有し無色透明なり軟化水の化學的試験にはライセルト氏 (Reisert) 法を用ふ。

a) 全アルカリ度 水 100cc をフェノールフタレインを指示薬として N/10 HCl にて滴定す。

b) 苛性アルカリ度(過剰水酸化カルシウム) 水 100cc に BaCl<sub>2</sub> を加えフェノールフタレインを添加し赤色を示せば過剰 Ca(OH)<sub>2</sub> の存在を知る之を N/10 HCl にて徐々に滴定す全アルカリ度と苛性アルカリ度との差は曹



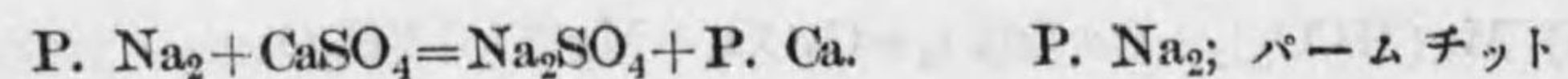
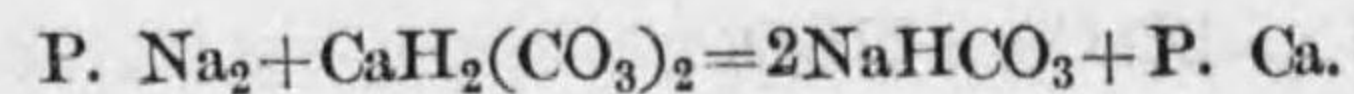
達アルカリ度なり。

c) 硬度 N/10 パルミチン酸鹽溶液にて滴定す。

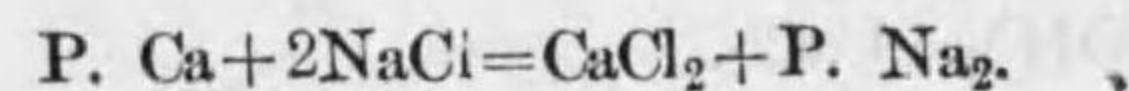
以上の軟化操作に於て完全に軟水ならしめんには添加剤を少しく過剰に用ふ又軟化水は多量のアルカリ鹽類を含むを以て罐内に漸次アルカリ鹽類の増大を來すにより一週少くとも一回罐水の約半量を排出し常に 3°Bé 以下に保つ。

#### パームチット軟化法

パームチット (Permutit, 合成アルカリ・ゼオライト) を以て水を濾過し次式の如くアルカリ土類鹽をアルカリ鹽類に變化せしむる方法なり。



マグネシウム鹽も同様なり濾過劑が効力を失ふ時は食鹽溶液に浸漬し復生せしむ。



#### B 工業用水

工業用水は使用目的に応じて種々なる制限を生ず洗濯、精練等石鹼を使用する工業用水には軟水、染色捺染用水にはアルカリ土類及重金屬（殊に鐵及マンガン）を含まざる水を必要とす蒸溜、醱酵及製革用水は有機物を、製糖用水は石膏及食鹽を含まざるを要す。

#### 微生物試験法

水中に浮遊若くば泳動せる微生物の顯微鏡試験は屢々重要なり、水の沈渣をとりて檢鏡するに蟲體片、毛髮、纖維物、木及藁の破片、砂其他外部より入り來れる夾雜物を認む。下水其他の汚水により不潔となれる水中には黄色束狀を呈し横溝ある纖維狀の不消化物及半ば膠化せる澱粉粒を認む顯微鏡により微生動物の形態を知るときは直ちに水の素質を判定することを得例へば泉水に地上水の混入の有無を知るが如きは其一例なり水の微生物試

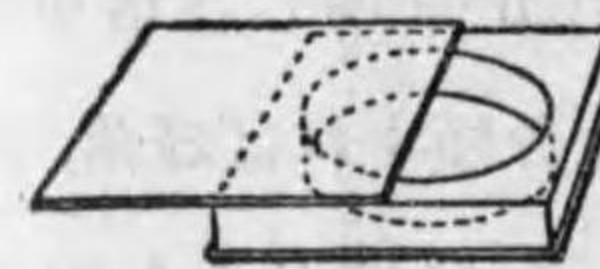
験は次の三種につき行ふ。

(1) 水中に泳動又は浮遊する微生物、即ち自由に泳動するネクトン (Ne-  
kton) 及唯浮遊せるのみなるプランクトン (Plankton)。

(2) 池、湖沼の岸及水底に固着又は匍匐せる生物。

(3) 水中に沈積せる泥土。

次に此等試験物中浮遊物を採取するには望遠鏡の如く互に嵌込み得る 2 個の眞鍮管を用ふ管間には軌條及拔止装置ありて長さ嵌入時は 30—70cm、引伸時は 1.5—2m なり管内に採りたる水は所謂プランクトン網にて濾過し



浮遊物を捕集す網はミューラー紗 20—25 番、長さ 35cm の絹囊にして下部に眞鍮製小函ありて其流出口より水を排出すコルクウイッ氏 (Kolkwit) は廢水

に 1/15 mm の銅製網を提案せり又水中に存在するプランクトンの近似的定量法として水 50 立をプランクトン網にて濾過し濃縮せる浮遊物を左圖の所謂プランクトン硝子器に移し概量を知る。

水底に固着又は沈積せる物質を直接水中より採取するには搔取器を使用す搔取器には種々あり。

顯微鏡は倍率 40 又は倍率 60—400 のものを用ふ。

コルクウイッ氏は上圖のプランクトン硝子器 (1cc 容) に浮遊物を取り先づ倍率 15 の顯微鏡にて藻類、原始動物及輪蟲類を検し次に強度の顯微鏡を以て詳かに觀察せり水中に存在する微生動物に就きては次の著書あり。

Kolkwitz u. Marsson, Ökologie d. pflanzlichen Saprobien, Ber. d. Dtsch. Botan. Ges. 26a, 505 (1908).

Dieselben, Ökologie d. tierschen Saprobien Internationale Revue d. gesamt Hydrobiologie u. Hydrographie 2, 126 (1919).

飲料水及廢水の生物學的試験に於て鐵及びマンガン・バクテリア (Chronotrix, Chlamydotrix) 及硫黄バクテリア (Beggiatoa alba, Thiotrix nivea)



の存在は亦重要なり、前者は鐵又はマンガンが水 1ℓ 中に 0.1mg 以下なるときは繁殖する能はず。

故に水道管に導入するには常に鐵及マンガンをも 0.1mg 以下に保つ必要あり、硫黄バクテリアは硫化水素の存在の下に繁殖し之を酸化し硫黄に更に進んで硫酸に變化する作用を有す、即ち腐敗物を含む水中に著しく繁殖す。

#### 細菌學的試験法

低級細菌即ち酵母菌、絲狀菌及バクテリア（分裂菌）の三種の内バクテリアは病原菌なるが故に水質試験に於て甚だ重視するを要す、分裂菌中不潔なる溜水、死滅せる生物體内に生活するものを Saprophyten と稱し生活中の動植物體内に寄生するものを Parasiten と稱す、形態上分類すれば球菌、桿菌、絲狀菌（其内甚だ細きものを Leptothrixform, 著しく分枝せるものを Cladothrixform と稱す）及螺旋菌に分つ、螺旋菌中甚しく溝を有し短く彎曲せるものを Spirillen, 波狀又は長き螺旋狀のものを Spirochäten, 平滑なる彎曲を有し短き螺旋狀のものを Vibrionen と稱す。

多くのバクテリアは 20°—30° に於て最もよく繁殖す、唯少數の細菌例へば結核菌の如きは高温度に於てよく繁殖す、細菌の培養にはコッホ氏 (Koch) に従ひヂェラチン培養基を用ひ最適温度 20°—25° に保つ。

皿培養基 一定量の水をヂェラチン培養液 10cc と混合し硝子板又はペトリー氏皿に流すときは細菌は廣き表面に分布して聚絡を生成す此際細菌一個より聚絡一個生ず。

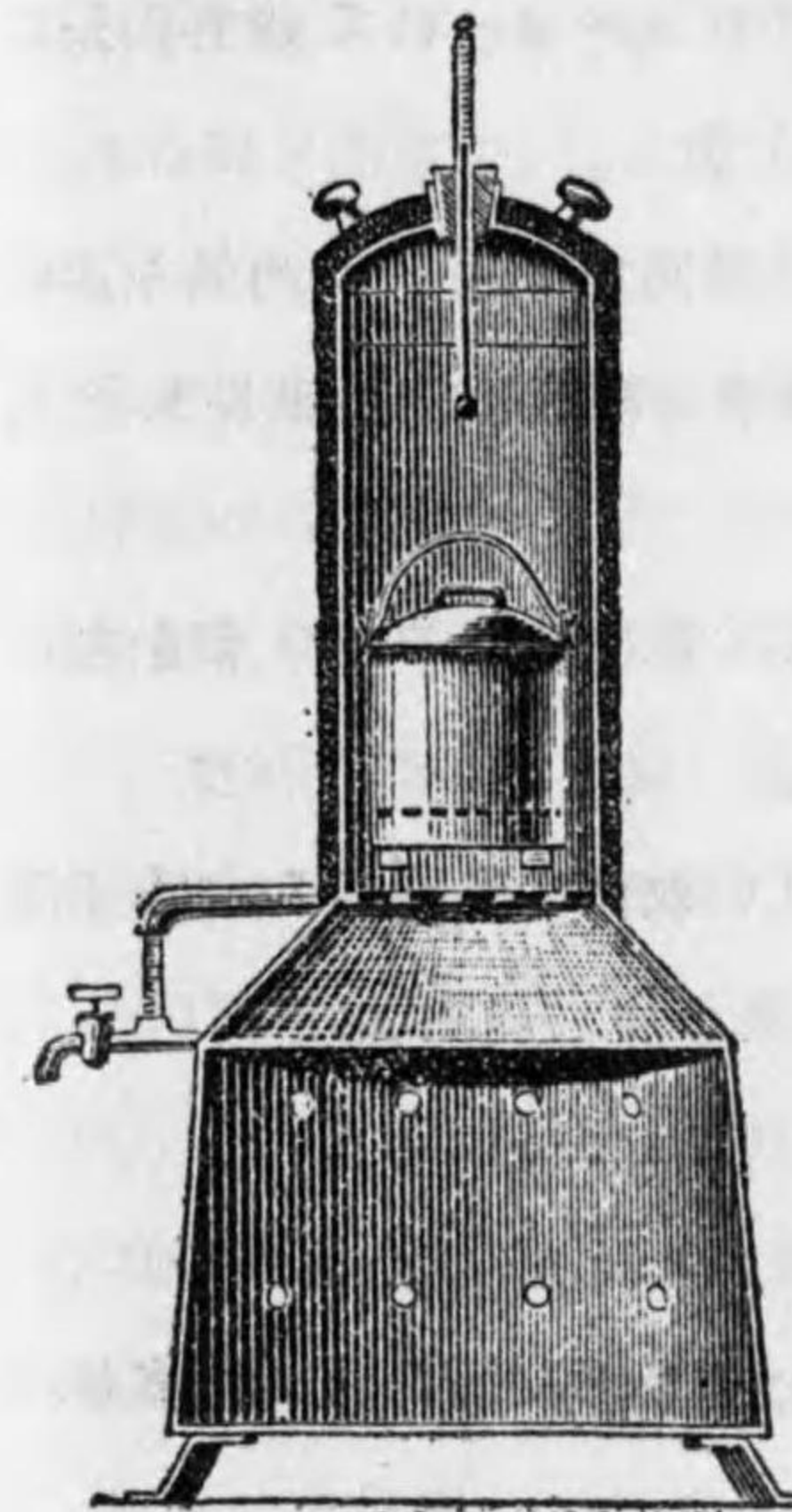
ヂェラチン培養液の調製 肉汁 2g 肉ペプトン 2g 及食鹽 1g を蒸溜水 200cc に溶解し 30 分間蒸氣にて加熱し濾過す、該溶液 900g に白色食用ヂェラチン 100g を加え 30 分間蒸氣にて加熱し溶解せしめ之を苛性曹達の規定熱溶液に青色リトマス紙にて中性を示す迄注加し更に 15 分間蒸氣にて加熱し試験紙にて再び檢して完全に中和す、次に之に風化せざる結晶曹達 1.5g を加え 30—45 分間蒸氣中にて加熱し濾過す、濾過後直ちに熱濾液を 130°—150°

1 時間加熱殺菌を施したる試験管に 10cc 宛とり綿栓し更に 15—20 分間蒸氣殺菌す、斯くして製したる培養液は黄色透明にして 26° 以下に於ては軟化せず 30° 以下に於ては液化せず。

蒸氣加熱器は圖の示す如く下部へ水を容れ上部の蒸氣室に蓋及虚底を具

へたる鉄力罐を置き其内に殺菌す可き物を容る、蒸氣室は氈毛の外套を以て保温され常に 100° 以上に保つ、硝子器及金屬製の器具はすべて 150° にて 1 時間加熱殺菌し、手は常に 1/1000 昇汞水にて洗滌し、ピンセット及白金線は酒精燈にて使用前殺菌す。

試料水の採取 豫め殺菌せる三角フラスコに殺菌せるピペットにて水を採取し直ちに綿栓す、或は毛細管の頸部を有する硝子球に蒸溜水を容れ煮沸後内容水を出し頸部を加熱融結し冷却後球内に一滴水の残留せるものを水中に没入し毛細管を破り水を容れたる後再び融結す、試料を輸送するには



0° に冷却するを要す。

試験法 水中の細菌數の定量はアーベル氏 (Abel) に従ひ次の如く施行す即ち殺菌せるピペットにて水 0.5—1.0cc を殺菌ペトリー氏皿にとり、但し水量を異にせる場合は同時に試験し又多量の細菌を有する釣瓶井戸、河水又は沼水の如きは其 1cc を 10—100 倍に殺菌水にて稀釋せるものを 0.1—1.0cc 使用す、次に豫め殺菌し 30°—40° に加温せる培養液 10cc を加え皿を靜かに傾斜及廻轉しよく混合せしめ水平に放置し固結せるものを 0°—20° に於て 48 時間放置す、次に皿を 1cm<sup>2</sup> 又は 1/9cm<sup>2</sup> に區分せる黒色の硝子板上におき聚絡數を數え水 1cc 中の細菌數を算出す、密集せる聚絡を生じたるときは



10cm<sup>2</sup> につき或は更に密集せるときは 20<sup>1</sup>/<sub>9</sub>cm<sup>2</sup> につき其聚絡数を数え 1 区内の平均聚絡数を算出し之に皿の表面積を乗じて全聚絡数を得、扇形計算法とは皿の全面積を同大の 數個の扇形に分ちて任意の扇形につき聚絡数を計算す、皿底は常に穹窿せるを以て扇形法は比較的正確なり、著しく密集せる聚絡には倍率小なる顯微鏡を用ひ對物鏡のマイクロメーターにて視野の長さを同時に測定すると共に 10 區分につき聚絡数を數ふ。

元來培養試験は毎回一定の結果を得ず得たる最高値を以て其内最も正確なるものとなす、細菌の培養は溫度、時間及培養液の組成により其結果を異にするが故に常に此等の條件を記録す可し。

良水 1cc 中に 10—150 個の細菌あり、不潔水に至りては 30000 個を超ゆ一般に 10000 個以上を有する水は飲用し難し。

細菌種類の數は又重要なり、一般に 10 種以上の細菌の混在せる水は不潔水に屬す。

## 土 壤

土壤を分ちて礦物土壤及沼地土壤とす、前者は礦物質に富み後者は多量の有機物を含む。

### 礦物土壤

#### 機械的試験法

土壤の細粗に就き其量的關係を試験す—キューン氏 (Kühn) によれば土壤を破碎し 5mm の篩にて岩石のみ残留せしめ更に細かき篩にて次の如く分類す。

粒大 (徑mm)	>5	5—2	2—1	1—0.5	0.5—0.2	<0.2	粉狀
	岩石	砂利	甚粗	粗	稍細	細	甚細

細き土壤は水簸分別を行ふ—キューネ氏及シェーネ氏 (Schöne) の水簸裝

置あり (尙 266 頁参照)。

#### 物理的試験法

(1) 毛細管現象 徑 2cm 長 100cm の劃度硝子管の下端を目細かき綿布又は亞麻布にて閉ち之に風乾土壤の細末を填め水中に垂直に立て 1—2cm まで水中に没入せしめ水が 20, 30, 40cm と上昇し遂に最高に達する迄に要する各時間を測定す。

(2) 吸水性 徑 4cm, 200cc 容の硝子圓筒の底に目細かきニッケル線網を張り其上に濕潤せる目細かき亞麻布を敷き風乾土壤を軽く叩きつゝ充塞し豫め秤量せる後水中に 5—10mm 浸漬する様垂直に立て其上に硝子鏡を蔽ひて放置し恒量に至る迄時々秤量す。

(3) 肥料溶液の吸収力 肥料溶液として鹽化アンモニウム、硝酸カリウム、亞硝酸カルシウム、磷酸マグネシウム及磷酸水素カルシウムの N/10 及 N/100 溶液を用ふ、又完全肥料溶液として KNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MgSO<sub>3</sub>, 及 CaH<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の N/50 混合溶液あり、0.5mm 篩を通過する風乾土壤 50g を肥料溶液 100cc とフラスコにとり時々振盪しつゝ 48 時間放置し速かに濾過し濾液中の肥料の各成分を定量す。

#### 化學的試験法

(1) 無機成分 風乾土壤 750g を 25% 鹽酸 1500cc と時々振盪を行ひつゝ 48 時間放置し傾瀉により其 1000cc をとり少量の硝酸を加え湯浴上にて蒸發乾固し鹽酸を加えて繰返し乾固し珪酸を析出せしめ稀鹽酸に溶かし 1/1 に稀釋し濾過し濾液につき次の定量分析を行ふ。

(イ) 酸化鐵及アルミナ、マンガ、石灰及マグネシア

常法に従ひて分析す。

(ロ) 硫酸、加里及曹達 (250 頁参照)。

(ハ) 磷酸 濾液に硝酸を加え蒸發數回後ウョイ氏 (Woy) 法により定量す (149 頁参照)。



## (2) 腐蝕質含量

ロゲス氏 (Loges) に従ひて土壤 1—10g をホッフマイステル氏硝子皿にとり  $\text{CO}_2$  を驅出するために磷酸の稀薄溶液を添加し湯浴上にて蒸發乾固し硝子皿と共に粉末となし粒狀酸化銅と燃焼管にて燃焼し發生せる  $\text{CO}_2$  を定量し 0.471 を乘じ無窒素腐蝕質の無水量とす。

## (3) 炭酸

ルンゲ及リットナー兩氏 (Lunge-Rittener) 又はフレゼニウス及クラッセン兩氏 (Fresenius-Classen) の方法による。

## (4) 全窒素量

ケールダール氏法 (233 頁参照) に據る硝酸の存在する時は (234 頁) 記載の方法に準ず 2—5g を用ふ。

## (5) アンモニア窒素

粉末土壤 100g を水 500cc 及煨性マグネシア 5g と共に蒸溜し N/10 鹽酸にて溜出アンモニアを捕集し定量す。

## (6) 硝酸窒素

水にて振盪抽出せる水溶液に煨性マグネシアを加え蒸溜しアンモニアを驅出しアルント氏 (Arnd) 法により硝酸を定量す 即ち鹽化マグネシウム及アルント合金 (銅マグネシウム合金) 粉末を加へて熱し硝酸鹽を還元しアンモニアとなして溜出せしめ之を N/10 鹽酸にて捕集す。

## 沼地土壤

鐵土と同様なる試験を行ふ。

(1) 乾燥物 試料 2—3g を硫酸又は五酸化磷土にて減壓乾燥す。

(2) 土壤の酸性 アルベルト氏 (Arbert) 法により風乾土壤 20—50g を三角フラスコにとり水 200cc を加え空氣を排除せる後  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液 50—100g (但既知濃度) を注加し鹽化アンモニウム 10g を加えて蒸溜し溜水物を N/10 鹽酸にて捕集しメチールオレンジを指示薬とし N/10 苛性アルカリ溶液に

て逆滴定す。

又タッケ及ジューフチング兩氏 (Tacke u. Süchting) によれば遊離腐蝕酸は水素氣流中にて炭酸カルシウムを分解するが故に其發生  $\text{CO}_2$  を曹達石灰に吸収せしめて定量することを得。

## 空 氣

(1) 酸素 オルザット (Orsat) 又はウインクラー、ヘンベル、ブンテ氏等 (Winkler, Hempel, Bunte) の瓦斯分析装置により定量す。

(2) 炭酸 ペッテンコーフェル氏 (Pettenkofer) 法によれば 2 個の U 字管に各  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液 250cc を容れ吸氣器にて空氣を 1—4l を通過せしめ直ちに硝子罎に移しフェノールフタレインを指示薬として蓚酸溶液にて滴定す蓚酸溶液は蓚酸 1.4158g を蒸溜水 1l に溶解せるものにて 1cc は 0.25  $\text{CO}_2$  (零度 760mm) に相當す、パライタ溶液は  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  4.5g 及  $\text{BaCl}_2$  (結晶) 0.25g を蒸溜水 1l に溶解せるものなり。

(3) 窒素 其他を窒素とす。

(4) 水蒸氣 一定量の空氣を硫酸或は硫酸を吸収せる輕石を容れたる 2 個の U 字管内を吸氣器によりて通過せしめ U 字管の増量を水分とす。

(5) 塵埃 一端を尖狀に引き伸ばせる斷面 1—2 $\text{cm}^2$  硝子管 (他端は綿栓し得) を通じて一定量の空氣を濾過し増量を塵埃量とし空氣 1 $\text{m}^3$  に就き算出す。



# 窯業

## I 窯業原料の物理的性質試験法

### 1. 篩分試験

試料は成るべく多量を取り数回4分法を反覆して500gを取り100°Cにて約1時間乾燥しデシケーターにて充分冷却せしめたる後更に100gを秤取り蒸発皿に入れて水を加へて煮沸し充分崩壊せしめ生じたる泥漿をして篩を通過せしむ、此の操作は出来得る限り静かに行ひ羽毛を以て篩に流込むものとす残滓は100°Cにて充分に乾燥し冷却後秤量す。

篩目小なるに従ひ作業上困難を感じ且蛙目粘土の如きは相互の粒子打撃に依りて粒子破壊する恐れあり故に便宜上次の如く定む即ちセメントの篩分試験に倣ひ強き振動を避け1分間に約200回の速さにて篩ひ5分間にて篩の通過物が0.5g以下に至らば其の時を以て篩分析の終となす。

使用する篩は次の日本式篩を用ふるものとす。

日本式篩 3.03cmの長さに於ける篩目の數

4, 6, 9, 12, 30, 40, 60, 90.

篩上に止まりたるものは篩のまゝ硝子板の如きものを敷き空氣浴にて乾燥後秤量す。

乾燥後篩上に止まりたるものは茲に述べたる注意に従ひ篩ひ分けを行ひ通過分は次の篩に送り同様の篩分試験を行ふものとす。

### 2. 淘汰試験

Schöne 氏の方法 Schöne 氏の淘汰器は水槽、淘汰本管、淘汰補助管、目盛管 (Piezometer) 等よりなる水は水槽より補助管を経て本管に入り Piezometer の 45° 傾角頂に在る小孔より流出するものなり。

水流の速度は本管の上約 10cm の直圓筒形をなせる部分に於ける單位面積を通過せる水量を以て測り其の大小は Piezometer に表はるゝ水頭の高さにて知る、Seger 氏の實驗の結果に依れば水の速度と粘度粒子との關係は次の如し。

速度(1秒)	粒子の直徑	
0.2 mm	0.01 mm	粘土物質(Clayey substance)
0.7 mm	0.01—0.025	細土(Fine clay)
1.5 mm	0.025—0.040	微砂(Dust sand)
淘汰管殘留物	0.040—0.200	細砂(Fine sand)
篩 殘 留 物	0.200—以上	粗砂(Coarse sand)

### I. 直圓筒部の切斷面積測定

圖の圓筒部に於て高さ 10cm を精密に測り目標を附しビュレットを其の上に持來し水を注入し各區劃の容積を見、數回試験して其の平均を取る可し今假りに圓筒部の高さ 10cm なる故其の全容積を  $I_{cc}$  とし圓筒部の切斷面積を  $K$  とすれば

$$K = \frac{I}{10} \text{ cm}^2 \dots\dots\dots(1)$$

### II. Piezometer の水頭の訂正

Piezometer を本管に取り付け其の水頭を或る一定の高さ  $h_1$  に保ちつつ水を小孔より流出せしむ、 $t$  秒時間流出せる水量  $q$  を測り數回試みて其の平均を取り之を  $t$  にて除すれば1秒時間に流出する水量を得。更に  $K$  にて除すれば圓筒部の單位面積を1秒間に通過したる水量を得べし之を  $Q_1$  とすれば

$$Q_1 = \frac{q}{tK} \text{ c.c.} \dots\dots\dots(2)$$

次に水頭の高さを  $h_2$  として前と同様にして1秒間に單位面積を通過したる水量を得べし



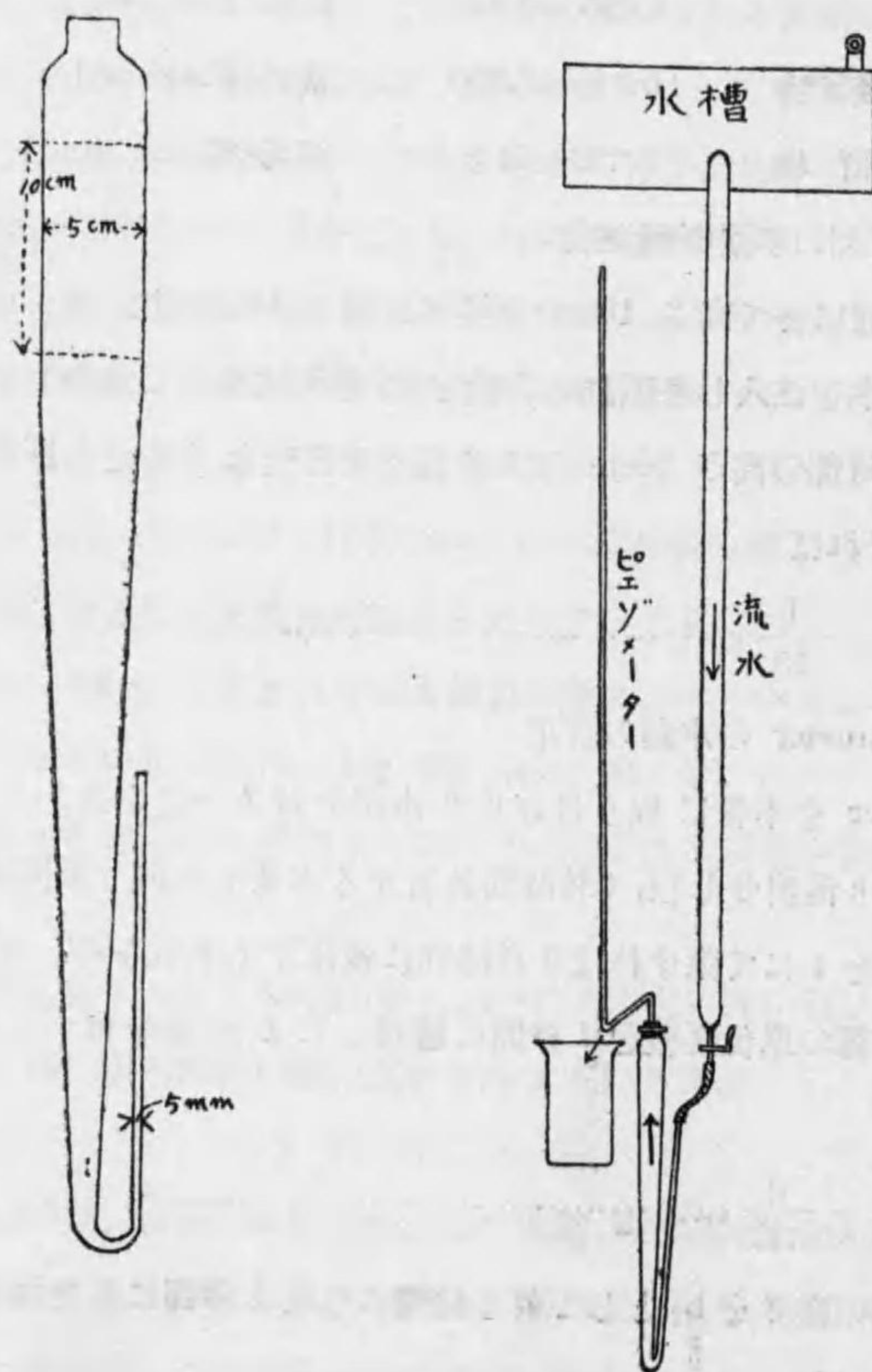
之を  $Q_2$  とすれば

$$\frac{h_1 - C}{h_2 - C} = \frac{Q_1^2}{Q_2^2} \dots\dots\dots (3)$$

(3) 式中  $C$  は毛細管現象より上昇する水柱の高さなり。

∴ (3) 式より

$$C = \frac{Q_1^2 h_2 - Q_2^2 h_1}{Q_1^2 - Q_2^2} \text{ cm} \dots\dots\dots (4)$$



然し  $Q_1, Q_2$  は夫々其の場合に於ける水の速度に外ならず故に  $Q_n$  を求めんとする水の速度とし  $h_n$  を其の時の水頭の高さとすれば

$$\frac{Q_1}{Q_n} = \frac{\sqrt{h_1 - C}}{\sqrt{h_n - C}}$$

$$\therefore Q_n = \sqrt{h_n - C} \frac{Q_1}{\sqrt{h_1 - C}}$$

$$h_n = Q_n^2 \frac{h_1 - C}{Q_1^2} + C \text{ cm}$$

III. 淘汰試験に於ける試料

試料約 500g を空氣浴に入れ 100°C にて約 1 時間乾燥したる後デシケーターに移し冷却するを待ち此の中より 20g を精秤してビーカーに入れ水を約 100cc 中に苛性曹達溶液數滴を加へ砂浴上にて硝子棒を以て攪拌しつゝ徐々に熱し全く崩壊せしむ稍々冷ゆるを待ち 90 目 (若しくは 900/cm<sup>2</sup>) の篩を以て篩過す、篩に残るものは篩分析に於ける如く空氣浴に入れて乾燥したる後秤量す。

乾燥後篩を通過したるものは淘汰補助管に入る可し。

篩過したる泥漿は沈澱終るを待ち上澄液を傾斜し其の水量を能ふ限り小ならしめ然る後上部の比較的微細なる部分を本管に他は悉く補助管に洗ひ込みコックの加減に依り水流の速度を増減し規定の水流を起さしめ清澄するまで淘汰す。

最初に出づる粘土質は差に依て求むべし。

3. 抱水能試験

I. 粘土 200g に徐々に水を加へ成形に適する粘力を與へ此の時其の水量を以て抱水能となす、即ち水量大なるときは抱水能亦大なり。

II. セメント硬化試験に用ふるヴェカー氏標準針器にてなす、先づ深さ 40mm の環狀の器を玻璃板上に置き能く捏れて均等となりたる粘土を此器内に押し込み鐵篋を以て其の上面を水平になし次で針を粘土中に侵入せし



め若し5分間に粘土中に4cmの深さに達すればその調度の成形に適當なり若し然らざるときは再び初めより試験す斯くして適當調度に達したるときは粘土を秤量し乾燥して其の減量に依り水分の含有100分率を求むるなり此の量を粘土の抱水能とす。

#### 4. 可塑性 (Plasticity) 試験

- I. 熟練せる技術者が感覺により直接手に取りて試験す。
- II. 可塑性計 10度より0度迄の標準を作りて是に比較す。  
可塑性計調合法次の如し。

度	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
木節水籠物	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
珪石 "	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

- III. 直径1—2cmの棒状體を作り直径3—5cmの環に曲げ其の割目の有無大小に依りて見る。
- IV. 抱水能の大小に依りて見る,抱水能大なるものは可塑性亦大なり。
- V. 結合能の大小に依りて知る即ち結合能大なるものは可塑性亦大なり。
- VI. 粘土の粘性 (Viscosity) を利用してなす即ち一定の器 (マリオート管を便利となす) に含水量一定せる泥漿を入れ底部の小孔より流出せしむ,流出の速度大なるものは可塑性小なりとす。
- VII. コロイド質の多少に依りて比較することを得。  
(注意 I~III 直接法,以下間接法)。

#### 5. 結合能 (Binding Power)

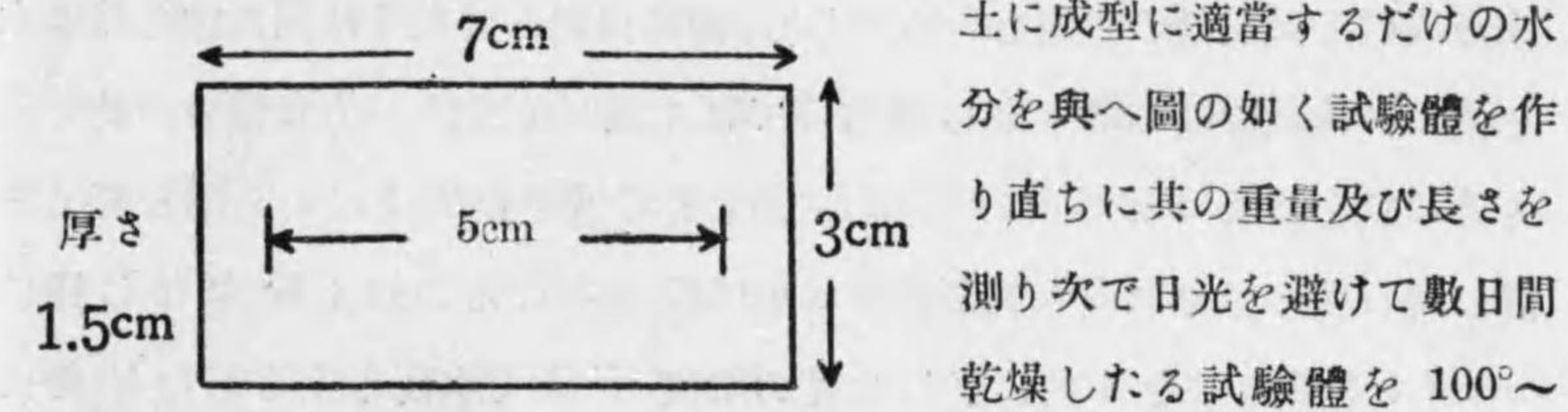
結合能とは可塑性より生ずる粘土粒子の互に相吸引する力に反抗して之を引き離すに要する力なり,之を通常  $\text{kg/cm}^2$  にて表はす。  
而して結合能を測るには其の抗張力を計るを以て最も便利なりとす。

先づ供試粘土に標準砂を3:7の割合を以てよく混和し(可塑性乏しき原土の如きものは砂を加へざることあり)之に適當量の水を加へセメント・ブリケット型に入れ Bolome の鐵槌器にて150回打ちたる後型を離し硝子板上に置き日光を避けて靜かに乾燥すること凡そ24時間の後 Michaelis 氏の耐伸強試験器にかけて切斷し其の破壊強度 ( $\text{kg/cm}^2$ ) を以て其の供試粘土の結合能とす,但しセメント・ブリケット型の切斷面積は  $5\text{cm}^2$  なりとす。

#### 6. 乾燥及び焼火試験

粘土は乾燥の際水分を放出し收縮し,焼火せるとき又結晶水を失ふこと等により其容積又は長さを減少す(收縮の大小は製品製造に關係するものなり)。

乾燥試験をなすには90目(若しくは  $900/\text{cm}^2$ ) の篩を通過したる供試粘



土に成型に適當するだけの水分を與へ圖の如く試験體を作り直ちに其の重量及び長さを測り次で日光を避けて數日間乾燥したる試験體を  $100^\circ\sim 110^\circ\text{C}$  にて2時間乾燥し其の重量及長さを測り其の他の状態を見る,而して素地に對して重量及長さの増減を夫々乾燥増減量及乾燥膨脹,收縮とす。

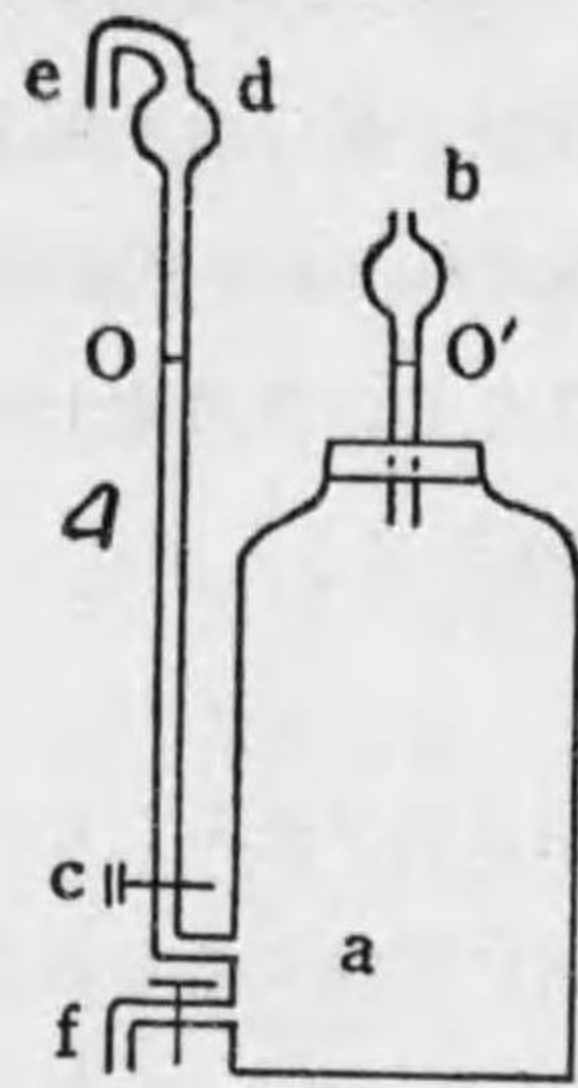
焼火試験には乾燥試験に用ひたる試験體を用ふ焼火試験は其の温度,焼火時間,使用窯に依りて同一試験體にありても減量,收縮及色合等夫々大いに異なるものなり。

故に各焼火度につき減量,收縮,氣孔,比重等を夫々測定す。又色合,龜裂,歪曲等の状態も明記するを要す而して其の乾燥品に對するものを焼成減量及び焼成收縮とし生素地に對するものを全減量及全收縮と稱す。

氣孔 (Porosity) を測るにはセーゲル (Seger) 容積計或はルードウィヒ (Ludwig) 容積計を用ふるを便とす。



下圖に示すものはセーゲル容積計なり a は試験體を入れる廣口瓶、Δ は目盛せる目標管なり先づ廣口瓶の栓をとり液體を満す焼成粘土に対しては水にて可なれども水に溶解するもの又は之と反應を起すが如きものに対しては油、揮發油の如きものを用ふ。



瓶の栓を堅くなし更に b より液體を加へ側管 Δ の刻度 O と b 管の O' とを一致せしむ、水を流出せしむるには下部の f なるコックによる、次に側管の曲端 e にゴム管を附し水を吸ひ上げるに便ならしむ、斯くして試験體容積を測定するには豫め試験體を容積計内にある液と同一液の中に約 1 時間浸し（焼成粘土の場合は蒸發皿に水を入れて試験體の表面と一致せしむ、靜に加熱して約 1 時間煮沸し時々水を補ふ）後試験體を取り出し濕布にて軽く表面を拭ひ一方容積計に於てゴム管に口を當て d の球内約 1/2 位を満すまで液を吸ひ上げ c を閉ぢ然る後靜に廣口瓶の栓を取去り試験體を a 中に投ず次に元の如く栓をなし靜にコック c を開き液を a 内に戻し b 管の刻度 O' まで水面を上らしむ 10 分後 Δ 管を読む之試験體の容積なり。

上の如くして容積を知りたる時は次の式に依りて氣孔を計算することを得氣孔を P とすれば液に水を用るたる場合には

$$P = \frac{n-t}{V}$$

V = 測定せられし試験體容積。

t = 試験體の焼成後の重量。

n = 液を以て飽和せられたる試験體の重量。

是に依りて試験體の比重を知るには次の式による

$$\text{比重} = \frac{t}{V-(n-t)}$$

## 7. 耐火度試験

粘土の耐火度試験には「デヴィル」爐又は電氣爐を用ふるも本試験には前者を用ふ。

A は耐火度強き焼粉、蠟石類を以て作れる圓筒。

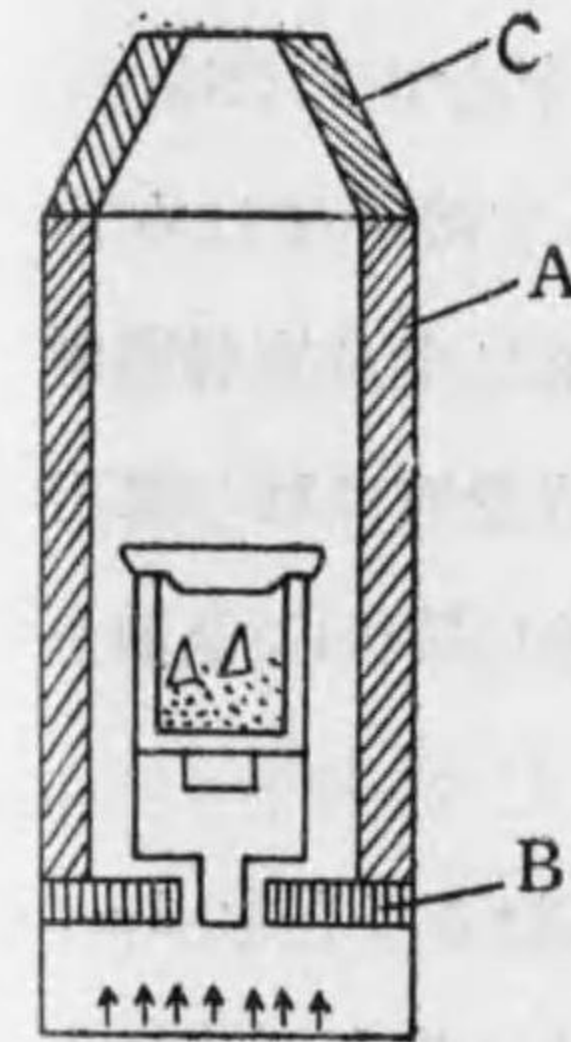
B は中央部に坩堝を固定する穴を有する錬鐵の厚き板にして之に 3 列に穿ちたる孔あり風は之れより爐中に入る。

C は A と同質の耐火材料を以て内張せる蓋にして熱の放散を防ぐものなり。

### 試験法

先づ供試料粘土を細粉にして粘力充分なるものには水を、然らざるものは

デヴィル 爐



糊又はデキストリンを適量加へセーゲル三角錐と同大の三角錐を作り全く乾燥せしめセーゲル三角錐と共に坩堝内に垂直に立て爐内に靜に置き木炭を坩堝の周圍に詰め先づ之に點火し其後にレトルトカーボンに點火せしめ靜に火度を上昇せしむ、用ひたる燃料の量及び時間等に依り爐内の火度を異にす、時々坩堝の蓋をとりてコバルト硝子を用ひて見て試験體又はセーゲル三角錐の熔融したるや否やを驗す可し然れども火度の降下を來す怖れあるが故に操作

は敏速に行ふを要す。

## II 窯業原料の化學成分試験

### 全分析

1. 試料 供試原料は豫め 60~90 目の篩にて篩ひたるものを瑪瑙乳鉢にて指頭に感ぜざる程度の微粉末となしたるものを攝氏 100°~110°C に 1~2 時間乾燥して之を密封したるものを試料とす。



2. 窯業原料に施す全分析の項目は灼熱減量(有機物, 結合水, 炭酸瓦斯等), 珪酸, アルミナ, 酸化鐵, 石灰, マグネシア, 加里及び曹達等にして試料に對し 100 分率を以て之を表はすものとす。

3. 灼熱減量 試料約 1g を容量 20~30cc の白金坩堝に秤取し最初 3~5 分間は徐々に加熱して次第に温度を高め後 900°~1000°C の赤熱度に灼熱すること 15~20 分間にして冷却し秤量し, 再び數分間灼熱の後冷却, 秤量し其の減量が一定する迄反覆し最後の値を以て灼熱減量とす。

4. 珪酸 前記灼熱減量を試験せし試料中に炭酸アルカリ融劑(炭酸ナトリウム:炭酸カリウム 3:1)を試料の約 4~6 倍混和す。或は新しき試料約 1g に此の融劑 4~6g を加へ艶紙の上にてよく混和し之を容量 20~30cc の白金坩堝に入れ, 蓋を緩くし最初は小焔にて徐々に加熱し次第に焔を大にして温度を高め内容物全部が熔融し透明状となるに至りて加熱を止め放冷す, 坩堝を内容物結着の儘ビーカーに入れ蒸溜水を加へ煮沸して溶解せしめ内容物を白金坩堝より分離せしめ坩堝を洗ひ出したる後溶液に少量宛稀鹽酸を滴加して炭酸瓦斯を全部放出せしむ, 此の溶液の一部を蒸發皿に移し湯浴上にて蒸發を行ひ蒸發の進むにつれて残れる溶液を注ぎ足し最後に全液を蒸發皿に移し蒸發乾涸せしむ。

次に濃鹽酸 3~5cc を加へ固形物を碎潰し蒸發乾涸せしむることを 1~2 回反覆して珪酸を完全に不溶解性ならしむ, 次に蒸發皿のまゝ空氣浴中に入れ 120°~125°C を超えざる温度に於て鹽酸の臭氣を感ぜざる迄乾燥せしめたる後稀鹽酸 15~20cc を加へ湯浴上に 15~20 分間加温して充分溶解せしめたる後濾過す, 沈澱は温稀鹽酸を以て洗滌し更に温湯を以て數回洗滌して其の洗滌液の 1 滴を以て硝酸銀溶液が白濁を生ぜざるに至りて洗滌を中止し濾紙上の殘渣は乾燥, 灼熱して珪酸を定量す。

濾液及び洗滌液全部は之を併せアルミナ, 酸化鐵以下の定量に使用するものにして何れも鹽化物の混合溶液なり。

5. アルミナ, 酸化鐵, 石灰, マグネシア, アルカリ等の定量は後節のホルトランドセメント化學分析方法と全く同様なり。

#### 示性分析

窯業原料として粘土質原料は其の全分析の外に純粘土, 珪石, 長石等を定量する示性分析も亦必要なり。

此の示性分析用試料の調製は前記全分析試料の場合と同様なり。

1. 純粘土分 試料 2~3g を磁製皿に採り濃硫酸(1:1) 100cc を加へ硝子棒にて能く攪拌し時計皿を以て掩ひ砂浴上にて煮沸すること 1~1.5 時間, 其の間時々攪拌して作用を充分完全ならしめ硫酸蒸氣の充分發生する迄加熱し次に水を加へて稀釋し靜置せしむ, 其の上澄液を濾紙上に傾瀉し磁製皿中の殘渣には鹽酸(1:1) 40~50cc を加へ湯浴上にて 15~20 分間加温し前記の濾紙を以て濾過す其の殘渣は磁製皿に移し鹽酸(1:1) 20~30cc を加へ加熱を反覆す, 斯くの如き鹽酸處理を反覆して鹽酸液が全く着色せざるに至りて止め殘渣は温湯を以てよく洗滌す。

殘渣は磁製皿に移し苛性曹達溶液(6%) 50~100cc を加へて煮沸し粘土の分解に依つて生成したる珪酸を完全に溶解し濾過し, 水洗したる後殘渣は皿に戻し濃鹽酸(1:1) を加へて加熱し靜置したる後上澄液を濾過し, 水を加へて攪拌し上澄液を濾過す, 其の殘渣は苛性曹達溶液(6%) を加へて前記の如く煮沸す。

此の苛性曹達溶液, 鹽酸に依る操作を 3~4 回反覆し最後は稀アムモニア水を以て洗滌し次いで水を以て洗滌後乾燥したる後白金坩堝にて灼熱, 秤量して其の重量を珪石と長石の含量とし之を元の重量より控除したるものを純粘土分とす。

天然の珪石, 長石は以上の操作に依りては少しも犯されず。

蠟石粘土は分解稍困難なるを以て試料の粉末度を高め前記の各操作を十分に行ふを要す。



2. 珪石及び長石 前記の珪石と長石との含量より兩者を分離するには白金坩堝中のものに濃硫酸 3~5cc を加へて濕し之に弗化水素水 5cc を加へ砂浴上にて加温し硫酸蒸氣の發散したる殘渣をビーカーに水を以て流し出し稀鹽酸を加へて煮沸して長石の分解に依つて生じたる硫酸アルミニウムを完全に溶解せしめ此の溶液に鹽化アムモニウム、アムモニア水を加へ水酸化アルミニウムの沈澱を生ぜしめ之よりアルミナを定量す。

此のアルミナは長石より來れるものなり、長石には種々のものあれども一般には  $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  と考へ定量して得たるアルミナに係數 5.4 を乘じて長石の量となし此の量を珪石と長石の含量より控除して珪石の量とするものなり。

### III 煉瓦の規格及試験法

#### A. 普通煉瓦の規格 (日本標準規格第 8 號 A1)

第一條 本規格は粘土を主要原料として焼成したる普通煉瓦に適用す。

第二條 標準寸法は次の通りとす。

長 210mm, 幅 100mm, 厚 60mm

公差は長及幅に於て ± 3%, 厚に於て ± 4% とす。

第三條 品等は次の 4 種に之を區分す。

1. 上焼一等, 2. 上焼二等 3. 並焼一等, 4. 並焼二等

上焼は燒度良好にして之を打てば金屬性の清音を發し吸水率 14% 以下, 耐壓力 150kg/cm<sup>2</sup> 以上を有するもの。

並焼は燒度普通にして吸水率 18% 以下, 耐壓力 100kg/cm<sup>2</sup> 以上を有するもの。

一等は形狀良好にして割れ又は疵極めて少きもの。

二等は形狀普通にして大なる割れ又は疵なきもの。

第四條 受渡に付特に前條の吸水率及耐壓力の檢定を行ふ旨の協定あり

たるときは次の試験法に依りて之を行ふ。

#### 試験法

1. 試料は特に協定なき限り煉瓦 5000 箇又は其の端數毎に各種試験に付各 5 個を取り試験成績は 5 個の平均値を以て表はすものとす。

2. 吸水率試験法 煉瓦を空氣浴槽に入れ槽内の温度を 130°C に保ち 5°C 以上の差異なき様注意しつゝ乾燥し 2 時間毎に煉瓦を取出して熱きまま秤量し其の重量の差異なきに至らば之を乾燥煉瓦の重量とし次に煉瓦が常温に冷却するを待ちて深さ 1cm の淡水中に 24 時間平に浸し更に 24 時間煉瓦の上面上 3cm の淡水中に浸したる後之を取出して濕布にて手早く其の表面を拭ひ直ちに秤量して得たる結果を飽水煉瓦の重量とし次式に依り吸水率を算出す、但し g 未滿は秤量せず。

$$\text{吸水率} = \frac{\text{飽水煉瓦の重量} - \text{乾燥煉瓦の重量}}{\text{乾燥煉瓦の重量}} \times 100$$

3. 耐壓力試験 煉瓦を長手の中央にて半分に横斷し其切斷小口を互に反對に向け積み重ね其の間を純ポルトランドセメント・モルタルの薄層にて接合し尙上下受壓面を平行ならしむる爲め純ポルトランドセメント・モルタルを薄く塗布し約 7 日間濕氣ある槽内に置き該モルタルを固結せしめ常温に乾燥したる後耐壓力試験を行ひ崩壞したる時の荷重を検し次式に依り耐壓力を算出す。

$$\text{耐壓力 (kg/cm}^2\text{)} = \frac{\text{崩壞したる時の荷重}}{\text{受壓面の平均面積}}$$

#### B. 空洞煉瓦の規格 (日本標準規格第 9 號 A2)

第一條 本規格は粘土を原料として焼成したる空洞煉瓦に適用す。

第二條 種類及標準寸法は次の通りとす。



## 第一種

	長 mm	幅 mm	厚 mm
一本型	210	100	60
二本型	130	210	100
三本型	200	210	100
四本型	270	210	100
六本型	320	210	130

## 第二種

	長 mm	幅 mm	厚 mm
八種型	240	240	80
十二種型	240	240	120
十六種型	240	240	160
二十種型	240	240	200
二十四種型	240	240	240

長は空洞の方向の寸法を謂ふ。

公差は長、幅及厚に於て  $\pm 3\%$  とす。

第三條 品等は次の2種に之を区分す。

## 一等 二等

一等は焼度良好にして之を打てば金屬性の清音を發し形狀良好にして割れ又は疵少きもの。

二等は焼度普通にして大なる割れ、疵又は歪なきもの。

## C. 耐火煉瓦の規格 (日本標準規格第10號 A3)

第一條 本規格はセーゲル錐26番以上の耐火度を有する煉瓦に適用す。

第二條 並型標準寸法は次の通りとす。

長 215mm, 幅 105mm, 厚 65mm.

公差は長及幅に於て  $\pm 1.5\%$ , 厚に於て  $\pm 2.5\%$  とす。

第三條 耐火度試験法。

1. 試料は成るべく細粒となさざること注意しつつ  $1\text{cm}^2$  に付 400 孔を有する篩を通過する大きさに粉碎するものとす、此の場合に於ける篩の針金の径は 0.16mm を標準とす。

2. 前項の試料に糊料を混和し小型セーゲル錐と同一に成形したるものを試験錐とす。

3. 本試験には試験錐とセーゲル錐とを併立して均一に加熱するものとす此の場合に於ける加熱速度は約  $800^\circ\text{C}$  以上に於ては毎分  $10^\circ\text{C}$  上昇せしむることを標準とす。

4. 耐火度は試験錐の尖端曲り始めてより受臺に接觸する迄の間に於て之に最も近似の變化を示すセーゲル錐の番號に依り之を判定す。

## IV ポルトランドセメント規格 (日本標準規格第28號)

## 第一章 製造法

## 主成分

第一條 ポルトランドセメントは主成分として珪酸、礬土、酸化鐵及石灰を含有する原料を適當の割合にて充分に混和し之を殆んど熔融せむとする迄灼熱したる後粉碎して細末と爲したるものとす。

ポルトランドセメント(以下單にセメントと稱す)には他の物質を混和することを得ず、但し其重量の3%以下の石膏を混和するは此の限に在らず。

## 第二章 試験法

## 比重

第二條 セメントの比重は 3.05 以上なることを要す、但し 3.05 に達せ



ざる場合には之を暗赤色に熱したる後更に試験するものとす。

#### 粉末の程度

第三條 セメントは  $1\text{cm}^2$  に付 4900 孔を有する篩を以て篩ひ別け其の残滓量 12% を超えざることを要す此の場合に於ける篩の針金の径は 0.055 mm とす。

残滓量は一試料に付 2 回以上篩ひ別けを行ひ平均数を以て其の成績を表はすものとす。

残滓量は毎回 50g のセメントを採り軽く篩を敲き水平動、上下動を併用し微粉末の凝集體は指にて框にすりつけて潰す程度に處理して微細分を篩ひ落し 1 分間の通過量 0.1g 以下となりたる時篩の底の残滓を秤りて之を定む。

#### 凝 結

第四條 普通の用途に供するセメントは  $15^\circ$  乃至  $25^\circ\text{C}$  に於て注水より 1 時間以後に凝結を始め 10 時間以内に凝結を終ることを要す。

本試験に於ける注水量はセメント 400g を採り適宜の水を加へ注水より約 3 分間捏ね混ぜて稍固き糊状體と爲し硝子板の如き水を吸収せざるものの上に置きたる圓筒に充し剩餘は之を除き稠度計の金屬棒（テトマイヤー型）を其の指針が 40mm の目盛を指す處より徐々にセメント中に降下せしめ 6mm の目盛に止まるときに相當する水量とす、此の場合に於ける糊状セメントを標準稠度の糊状セメントとす。

凝結の始發を試験するには稠度計の金屬棒を始發用標準針（ヴェカー針）に換へ之と共に降下すべきものの全重量を 300g と爲し圓筒内に充したる標準稠度の糊状セメントの中に該標準針を徐々に降下せしめ其の指針凡そ 1mm の目盛に止まるときを以て凝結の始發と爲す。

凝結の終結を試験するには前項の始發用標準針を終結用標準針に換へ前項の糊状セメントの表面に徐々に降下せしめセメントの表面に該針頭

の痕跡を止むるも附屬小片に依る痕跡を残さざるに至りたる時を以て凝結の終結とす。

本試験に用ふる稠度計及び標準針は次の通りとす。

稠度計は長 5cm, 径 1cm の金屬棒に指針を附したるものと糊状セメントを入れるべき高さ 4cm, 径 8cm の圓筒と mm の目盛を有する計尺とを備へたるものにして金屬棒及之と共に降下すべきものの全重量を 300g とす。

始發用標準針は長 4.5cm, 断面  $1\text{mm}^2$  (径 1.13mm) の金屬棒にして其の頭を平に切りたるものとし終結用標準針は始發用標準針と相等しき径にして其の先端に於て直径 5mm の環状の下端を有する附屬小片を取付け針頭は附屬小片の環状下端より突出すること 0.3 mm ならしめ其の全重量を始發用標準針と相等しく爲したるものとす。

#### 膨 脹 性 龜 裂

第五條 セメントは膨脹性龜裂を生ぜざることを要す。

膨脹性龜裂を試験するには次に規定する浸水法に依るものとす、但し浸水法に依る試験時日を有せざる場合は沸煮法に依ることを得。

浸水法 饅頭形體 2 箇を成形後凡そ 24 時間を徑て水中に浸し 27 日間に於て膨脹性龜裂（及歪曲）の有無を検するものとす此の場合に於ける水の温度は  $15^\circ\text{C}$  以下に降らしめざることを要す。

沸煮法 饅頭形體 2 箇を成形後凡そ 24 時間を經たる後水を滿せる鍋中に沈め徐々に熱して凡そ 1 時 30 分間沸騰せしめ漸次之を冷却したる後膨脹性龜裂（及歪曲）の有無を検するものとす。

本試験に用ふる供試體はセメント約 100g に適量の水を加へ能く捏ね混ぜて糊状體と爲し之を硝子板上に展ばし徑約 10cm 中央厚約 1.5cm 周圍に於て稍薄き饅頭形體と爲したるものとす。

糊状體を作るに用ふる水量はセメントの重量に對し約 25% 乃至 27% とし糊状體を載せたる硝子板を軽く敲くとき漸く周圍に流出するを適度



とす。

饅頭形體は成形後試験を行ふ迄の間は濕氣ある箱内に入れ若くは濕布を以て覆ひ空氣の流通及び日光の直射を避けて之を保存す。

前項の箱内の溫度若くは室内の溫度は  $15^{\circ}\text{C}$  以下に降らしめざることを要す。

饅頭形體は其の浸水前に於て乾き過ぎる時は收縮の爲めひびわれを生ずることあり此のひびわれは膨脹性龜裂と見誤まるの虞あるを以て注意することを要す。

#### 強 度

第六條 セメントの強度はセメント1分(重量に依る以下之に倣ふ)に標準砂3分を混和したる砂入セメントモルタルの耐壓試験に依り之を定むるものとす但し抗張試験を以て之に代ふることを得。

耐壓試験及抗張試験は成形後7日(空氣中24時間, 水中6日間)及28日(空氣中24時間, 水中27日間)を経たる供試體に付之を行ふものとす其の耐壓力又は抗張力は次表の如し且28日の力は7日の力より大なることを要す。

	7日	28日
耐 壓 力	220kg/cm <sup>2</sup> 以上	300kg/cm <sup>2</sup> 以上
抗 張 力	20kg/cm <sup>2</sup> 以上	25kg/cm <sup>2</sup> 以上

試験は各6箇の供試體に付之を行ひ平均數を以て其の成績を表はすものとす。

第七條 耐壓試験に用ふる供試體は立方體にして其各面の面積は  $50\text{cm}^2$  とす。

抗張試験に用ふる供試體の中央部に於ける最小斷面積は  $5\text{cm}^2$  とし之に用ふる試験機は二重槓杆式のものを用ふることを標準とす。

第八條 耐壓試験及び抗張試験に用ふる供試體は次に示す方法に依り作るものとす。

セメント1分と標準砂3分とを略混和せる後標準混交機(スタインブリュック・シュメルツァー型)の皿内に配布し混交機を20回轉せしめたる後適量の水を加へ更に20回轉せしめて充分捏ね混ぜ之を型(内面に少しく礦油を塗りたるもの)の中に充し鐵心を嵌め標準鐵槌機(ペーメ・マルテンス型)を以て150回之を敲き型上の過剰分を削り去り其の上面を平滑にするものとす。

標準混交機の20回轉並に標準鐵槌機の150回敲打に要する時間は各約2分30秒とす。

供試體を作るに要する水の分量は鐵槌を以て敲くこと100回乃至110回にして供試體の裏面に少しく水分の滲み出すを以て適度とす。

第九條 前條の捏ね混ぜ及型詰は常に室内に於て行ひ作業中日光の直射を避け乾燥を防ぎ成形の後には之を濕氣ある箱内に置き蓋を以て蔽ひ溫度の變化及び空氣の流通を防ぎ20時間以上を経て丁寧な型より取外すものとす但し抗張試験に用ふる供試體に在りては適當の装置を用る成形後直に型より取外すも妨げなし。

型より取外したる供試體は濕氣ある箱の内に保存し成形後24時間を経て水槽に入れ全く水中に浸すものとす。

型詰より浸水に至る間の室内の溫度及水槽の水の溫度は  $15^{\circ}\text{C}$  以下に降らしめざることを要す。

第十條 標準砂は福島縣相馬郡産の天然石英砂より成るべく石英砂粒を損せざる様夾雜物を除去し充分に洗ひたる後之を乾燥し一號篩及二號篩を以て順次に篩ひ別け二號篩の底に殘留せるものにして次の各號に合格することを要す。

1. 2回以上毎回100gの試料を採り一號篩及二號篩を以て篩ひ別けを



行ひ1分間各篩の通過量1g以下となりたるとき篩ひ方を止め二號篩の底に残留する量平均90%以上なること。

2. 夾雜物は重量に於て2.5%以下なること。

一號篩は1cm<sup>2</sup>に付64孔、二號篩は144孔を有するものとす、此の場合に於ける針金の徑は一號篩に在りては0.4mm、二號篩に在りては0.29mmとす。

第十一條 第六條に依る試験を行ふ時日なき場合にはセメント1分に標準砂3分を混和したる砂入セメントモルタルに付3日(空气中24時間、水中2日間)及7日(空气中24時間、水中6日間)を経たる供試體の耐壓試験に依り之を定むる事を得其の耐壓力は次表の如く7日の力は3日の力より大なることを要す。

	3日	7日
耐 壓 力	150kg/cm <sup>2</sup> 以上	220kg/cm <sup>2</sup> 以上

供試體製作に關する方法、注意等は第六條乃至第九條の規定に準ず。

苦土、硫酸及灼熱減量

第十二條 セメント中に含有する苦土は3%、硫酸(SO<sub>3</sub>)は2%を超えざることゝを要す。

セメントの灼熱に依る重量の減少は4%を超えざることゝを要す。

試 験 用 水

第十三條 セメントの試験に用ふる水は凡て淡水とす、但し海水工事に用ふるものに就ては之を海水とす。

第三章 試 料 及 受 渡

試 料

第十四條 セメントの試料は50噸又は其の端數毎に其の平均品質を表はす様5個の包装より之を採り能く混和したるものとす。

包 裝 及 重 量

第十五條 セメントの受渡に用ふる重量の單位は噸とす。

第十六條 セメントは袋入とする場合には正味50kg、樽入とする場合には正味170kgとす。

第十七條 袋又は樽の外面に於てポルトランドセメントなることを明にし且正味重量と製造所名とを明記するものとす。

## V ポルトランドセメント化學分析方法

(日本ポルトランドセメント業技術會案)

(1) 分析用試料採取法 日本ポルトランドセメント規格第十四條に依り採取したる試料の一部分を500~600目の篩を通過せしめ以て試料とす。

(2) 試料操作 先に採取したる試料より約10gを採り之を瑪瑙乳鉢にて指頭に感ぜざる程度の微粉となし之を時計皿の上に置き100°~110°Cにて1時間乾燥し之を密封保存するものとす。

(3) 灼熱減量 試料約1gを容量20~25ccの白金坩堝に秤取し緩く蓋をなし始め2~3分間徐々に加熱し更に約1000°Cにて15分間灼熱し冷却後秤量し、再び數分間灼熱の後冷却秤量して更に減量なきを確め最後の値を以て灼熱減量とす若し増量したる場合には前回の秤量を採用す。

(4) 不溶解殘渣 試料約1gを磁製蒸發皿に秤取し水を以て是を濕し更に稀鹽酸(1:2)約15ccを加へ温湯を以て50ccとし湯浴上に置き攪拌して可溶性分を全く溶解せしめ之を濾過し冷水にて洗滌し沈澱物を再び蒸發皿に洗ひ落し炭酸ナトリウム溶液(5%)30~35ccを注加しよく攪拌し15分間沸騰點近くに保たしめ更に濾過し冷水にて洗滌し温稀鹽酸(1:2)にて1回、最後に熱湯を以て洗滌し乾燥、灼熱、冷却、秤量す。

(5) 無水珪酸 試料約0.5gを蒸發皿に秤取し水を以て是を濕し糊状とし稀鹽酸(1:2)20ccを加へ攪拌して全く溶解せしめたる後湯浴上にて蒸



發乾潤し之を少量の濃鹽酸にて濕し再び湯浴上にて蒸發乾潤し最後に砂浴上にて少くとも1時間放置し鹽酸瓦斯の發散せざるに至りたるを確め然る後之に稀鹽酸(1:2)約15ccを加へ數分間靜置し熱湯を加へて100ccとし沈澱物を濾紙上に移し熱湯を以てよく洗滌し乾燥後坩堝に入れ始めは極めて弱く漸次強く灼熱し、冷却、秤量し再び灼熱して減量なきに至り其の100分率より不溶殘渣の100分率を減じ以て無水珪酸の100分率とす。

特に精密なる分析を要する場合には濾液を再び乾潤し前同様の操作を繰返し其の殘渣を無水珪酸の量に加算すべし。

(6) 酸化第二鐵及礬土の含量 無水珪酸を分離したる濾液を熱湯を以て250ccとなし飽和鹽化アムモニウム溶液10ccと臭素水數滴を加へて煮沸し稀アムモニウム水を徐々に滴加して僅かに過剰となし數分間煮沸して後濾過し微弱なるアムモニウム性熱湯を以て洗滌す、沈澱は成るべく少量の溫稀鹽酸を以て溶解し熱湯を以て150ccとし稀アムモニウム水を以て前と同様に沈澱せしめ濾過、洗滌、乾燥、灼熱、冷却、秤量す。

(7) 酸化第二鐵(チンメルマン・ラインハルト法) 灼熱秤量したる礬土及び酸化第二鐵の含量物を少量の熱湯にて濕し稀鹽酸(1:2)約5ccを加へ湯浴上にて加熱し完全に溶解せしめ熱湯を以て100ccとなし砂浴上にて加熱沸騰後攪拌しつゝ鹽化第一錫溶液(a)を徐々に滴加し無色となりたる時尙1滴を過剰に加へ冷水にて冷却し約15ccの鹽化第二水銀溶液(b)を加へ數分間靜置し水200cc及びラインハルト溶液(c)約20ccを加へ過マンガン酸カリウム溶液( $1/10$ 規定液)にて滴定す。

(a) 鹽化第一錫溶液 結晶鹽化第一錫50gを100ccの濃鹽酸に溶解し1lに稀釋せるものにして溶液保存のためには少量の金屬錫を加ふるを可とす。

(b) 鹽化第二水銀溶液 結晶鹽化第二水銀50gを1lの水に溶解せるものなり。

(c) ラインハルト溶液 結晶硫酸マンガン67gを500ccの水に溶解し比重1.7の磷酸138cc及比重1.82の硫酸130ccを加へ之を1lに稀釋せるものなり。

(7<sub>2</sub>) 酸化第二鐵(アルカリ法) 灼熱秤量したる礬土及び酸化第二鐵の含量物を少量の熱湯にて濕し稀鹽酸(1:2)約5ccを加へて加熱し完全に溶解せしめ熱湯を加へて100ccとなし苛性曹達溶液(10%)10ccを加へ湯浴上に30分間放置の後濾過し熱湯を以て洗滌し沈澱は成るべく少量の溫稀鹽酸を以て溶解し前回と同一の操作を繰返して再沈澱をなし濾過洗滌し沈澱を再び溫稀鹽酸に溶解して熱湯を以て100ccとなし稀アムモニウム水を稍過剰に加へて30分間湯浴上に放置し濾過洗滌し、乾燥、灼熱、冷却、秤量す。

(8) 石灰 礬土及酸化第二鐵を分離したる濾液を200ccとなるまで濃縮し沸騰せしめつつ熱飽和修酸アムモニウム溶液20ccを加へ10分間沸騰せしめ尙湯浴上に少くとも1時間靜置して液の清澄となるを待ち濾過洗滌し沈澱を稀硫酸(1:4)に溶解せしめ尙20ccの稀硫酸(1:4)を加へ熱湯にて200ccとし約70°Cにて過マンガン酸カリウム溶液( $1/10$ 規定液)を以て滴定す。

又重量法に依り濾紙上の修酸カルシウムの沈澱を洗ひ溫稀鹽酸(1:2)を以て溶し之を沸騰せしめ僅か過剰の稀アムモニウム水及び少量の修酸アムモニウム溶液を加へて沈澱せしめ10分間煮沸後湯浴上に少くとも1時間放置し液の清澄となるを待ち傾瀉法に依りて洗滌し後沈澱を濾紙上に集め洗滌、乾燥したる後強く灼熱し冷却秤量す。

(9) 苦土 石灰を分離したる濾液に鹽酸を加へ微酸性となし湯浴上にて約150ccとなる迄蒸發し之に10ccの強アムモニウム水を加へ若し微量の沈澱物を生じたる時は濾過洗滌し然る後酸性磷酸ナトリウム溶液(10%)15cc及び稀アムモニウム水(10%)60~70ccを加へ充分攪拌し沈澱を生ずるに至らしめ一夜冷所に放置したる後之を濾し其の沈澱を稀アムモニウム水(約3.5



%)にて能く洗滌し乾燥後坩堝に採り初めは徐々に熱し白色の内容物を得るまで灼熱す、若し白色とならざる場合には1~2滴の硝酸を加へて再び灼熱の後冷却秤量し之を焦性磷酸マグネシウム ( $Mg_2P_2O_7$ ) として苦土を算出す。

(9) 苦土 (石灰, 酸化鐵, 礬土の定量を必要とせざる場合) 試料約 0.5g を蒸發皿に秤量し水を以て之を濕し糊状となし稀鹽酸 (1:2) 20cc を加へ攪拌して全く溶解せしめたる後湯浴上にて蒸發乾涸し之を少量の濃鹽酸にて濕し再び湯浴上にて蒸發乾涸し最後に砂浴上にて少くとも1時間放置し鹽酸瓦斯の發散せざるに至りたるを確め、然る後之に稀鹽酸 (1:2) 約 15cc を加へ數分間靜置し熱湯を加へて 100cc となし沈澱物を濾紙上に移し熱湯を以てよく洗滌しつつ濾過し其の濾液を約 250cc となし飽和鹽化アムモニウム溶液 10cc と臭素水數滴を加へて煮沸し稀アムモニア水を徐々に滴加して僅かに過剰となし數分間煮沸して後濾過し微弱なるアムモニア性熱湯を以て洗滌す沈澱は成るべく少量の溫稀鹽酸を以て溶解し熱湯を以て 150cc とし稀アムモニア水を以て前と同様に沈澱せしめ濾過洗滌す斯くして得たる兩濾液を合し 200cc となる迄濃縮し沸騰せしめつゝ熱飽和磷酸アムモニウム溶液 20cc を加へ10分間沸騰せしめ尙湯浴上に少くとも1時間靜置して液の清澄となるを待ち濾過洗滌し斯くして得たる濾液に鹽酸を加へ微酸性となし湯浴上にて約 150cc となる迄蒸發し之に 10cc の強アムモニア水を加へ若し微量の沈澱物を生じたる時は濾過洗滌し然る後酸性磷酸ナトリウム溶液 (10%) 15cc 及び稀アムモニア水 60~70cc を加へ充分攪拌して沈澱を生ずるに至らしめ一夜冷所に放置したる後之を濾過し其の沈澱をアムモニア水 (約 3.5%) にてよく洗滌し乾燥後坩堝に採り初めは徐々に熱し白色の内容物を得るまで灼熱す若し白色とならざる場合には1~2滴の硝酸を加へて再び灼熱の後之を冷却、秤量し焦性磷酸マグネシウム ( $Mg_2P_2O_7$ ) として苦土を算出す。

(10) 無水硫酸 試料約 1g を蒸發皿に秤取し水を以て之を濕し糊状とし稀鹽酸 (1:2) 20cc を加へて溶解したる後湯浴上にて蒸發乾涸し最後に砂浴上にて約1時間放置し鹽酸瓦斯の發散せざるに至りたるを確め然る後之に稀鹽酸 (1:2) 15cc を加へ數分間靜置し熱湯を加へて約 100cc とし濾過洗滌後濾液を煮沸し之に攪拌しつつ鹽化バリウムの熱溶液 (10%) 10cc を加へ煮沸して液の透明となるを待ち濾過洗滌、乾燥、灼熱、冷却、秤量し硫酸分を算出す。

(11) アルカリ(ローレンスミス法)試料約 4g を鹽化アムモニウム 1g と共に瑪瑙乳鉢にてよく混合磨碎し次に炭酸アムモニウム 4g を加へ尙よく混和し白金坩堝に移し徐々に温度を高め赤熱に保つこと約1時間の後冷却し溫湯にて内容物をピーカーに移し温めて溶解し濾過洗滌して後濾液に 1.5g の炭酸アムモニウムを加へ蒸發して 50cc となし尙少量の炭酸アムモニウム溶液及びアムモニア水の數滴を加へ濾過して白金又は磁製皿に移す、此の濾液に炭酸アムモニウム溶液數滴を加へ石灰の存在せざるときは此の濾液を蒸發乾涸燒灼してアムモニア鹽類を驅除し冷却して少量の水に溶解し鹽化バリウム溶液數滴を加へ次いで少量の炭酸アムモニウム溶液、磷酸アムモニウム溶液並にアムモニア水を加へ沈澱物を濾過す濾液には稀鹽酸 3~4 滴を加へ豫め秤量せる白金皿にて蒸發乾涸し注意して燒灼秤量して鹽化ナトリウム及び鹽化カリウムの含量とす。

此の含量物を水に溶解し鹽化白金溶液を過剰に加へ湯浴上にて蒸發乾涸しアルコール (80%) 20cc を加へナトリウム鹽類の溶解するまで放置したる後アルコール (80%) を以て傾瀉法に依りよく洗滌し濾紙と共に乾燥して全くアルコール分を驅除し溫湯を以て濾紙中の沈澱物を豫め秤量せる白金皿中に移し蒸發して 135°C に乾燥秤量し之を鹽化白金カリウムとして  $K_2O$  を算出し  $Na_2O$  は含量より之を定む。

(12) 亞硫酸及硫黃 試料 2g をピーカーに採り少量の水を加へて糊状と



なし之に約 100cc の飽和臭素水を加へ時計皿を以て覆ひ 5 時間静置したる後絶えず攪拌しつゝ稀鹽酸を加へ臭素氣の蒸散せざる時に到りて之を止め磁製蒸發皿に移し先きに記載したる無水珪酸分析法に依りて無水珪酸を分離し其の濾液より無水硫酸を定量し其の量より試料中の無水硫酸の量を減じ硫黄量を算出す。

## VI 高爐セメント規格 (日本標準規格第 29 號)

### 第一章 製 造 法

第一條 高爐セメントは冷却したる鐵熔鑛爐の鑛滓の重量 100 に對しホルトランドセメント燒塊 45 以上を混和し粉碎して細末と爲したるものとす。

高爐セメントには他の物質を混和することを得ず、但し其の重量の 5% 以下の石膏及 3% 以下の石灰を混和するは此の限に在らず。

### 第二章 試 驗 法

#### 比 重

第二條 高爐セメントの比重は 2.85 以上なることを要す、但し 2.85 に達せざる場合には之を暗赤色に熱したる後更に試験するものとす。

#### 粉 末 の 程 度

第三條 ホルトランドセメント規格に準ず。

#### 凝 結

第四條 ホルトランドセメント規格に準ず。

#### 膨 脹 性 龜 裂

第五條 ホルトランドセメント規格に準ず。

#### 強 度

第六條 ホルトランドセメント規格に準ず。

第七條 ホルトランドセメント規格に準ず。

第八條 " " " "

第九條 " " " "

第十條 " " " "

第十一條 " " " "

#### 苦土、硫酸及灼熱減量

第十二條 高爐セメント中に含有する苦土は 5%、硫酸 (凡ての硫黄化合物の硫黄を  $SO_3$  と換算して) は 3% を超えざることを要す。

高爐セメントの灼熱に依る重量の減少は 4% を超えざることを要す。

#### 試 驗 用 水

第十三條 ホルトランドセメント規格に準ず。

### 第三章 試 料 及 受 渡

#### 試 料

第十四條 ホルトランドセメント規格に準ず。

#### 包 装 及 重 量

第十五條 ホルトランドセメント規格に準ず。

第十六條 " " " "

第十七條 " " " "



## 石炭及其他固體燃料

石炭類の分析法に關しては各國に於て異なり本邦に於ても各研究所各工場等に於てそれぞれ勝手なる規格に従ひて行ひつゝある現状にして其の規格を統一する事は學術的にも亦實際的にも極めて重要な事論を俟たず、此の見地より目下斯道の關係者に於て其の標準法の設定につき鋭意研究中なるが次に該標準法の腹案として提供せられたる方法を示さん。

### 1. 試料採取法

試料は先づグロスサンプルを採取し次に之を減量して分析用試料とす、試料採取に必用なる用具は次の如し。

- (a) 試料採集用器具 場合に應じたる適當なるもの普通は容量約 5kg のシヨベル。
- (b) 試料採集場所下敷 錆のなき鐵板を便利とす其他之に類似のもの。
- (c) ブランケット一枚 縦横約 2m の表面密なる布。
- (d) 粉碎用具 任意の大いさの鐵板及び平たき頭を有するハンマー其他適宜のもの。
- (e) 試料容器 蓋付金屬製箱にして容量約 5kg のもの。

#### i). グロスサンプル採集法

採集の時期、場所、方法、量及び數は凡そ次の標準によるものとす。

##### (1) 採集の時期及場所

試料は輸送の途中に於て各部分より平均に採集す、船舶、解舟、貨車にて運搬する石炭類は荷卸(積込)の際に各部分より平均に採集し得る場所及び時期に於てすべし、塊炭にして荷卸して直ちに破碎器にかかる場合には破碎器を通過後に於て採集すべし、山積されし場合或は貨車、解舟、船舶の積込のまゝ其の表面より採集せし場合は特別の方法を用ゐたる場合の外は適當なる

試料と認むるを得ず。

##### (2) 一回の採集量及び其の使用器具

試料の採集には其の狀況により適當なる形狀の器具を案出し使用すべし、普通粉炭又は小塊の無煙炭の如き場合には 2—5kg を、切込み又は塊炭の場合は 5—10kg を容れ得る大さのシヨベルを使用すべし。

##### (3) グロスサンプルの量

グロスサンプルの量は全體 500kg を標準とす、500kg を上記の如く粉炭の場合は 2—5kg づゝ、塊炭の場合は 5—10kg づゝ全體より平均に得らるゝ如き規則正しき速度を以て採集すべし、粉炭又は小塊炭にして夾雜物の大いさ 2cm 以下なる時は約 200kg にて充分なり、夾雜物過大なる時或は大なる頁岩片等を混入する疑ある時は約 700kg 採集するを安全とす。

##### (4) グロスサンプルの代表する原炭量

原炭が 500 噸以下の場合には 1 グロスサンプルを採り其れ以上は毎 500 噸又は其の近似噸量毎に 1 グロスサンプルを採取するを原則とす、但しグロスサンプルの數及び代表すべき原炭量は當事者に於て協議の上適宜定むるものとす。

注意 (1) グロスサンプルを集め置く場所は泥砂の混せざる所を選むべし。

(2) グロスサンプル採集に當りては原炭の狀況をよく觀察しグロスサンプルが原炭とよく塊粉不純物の割合一致せるや否やにつき常に周到なる注意を拂ふべし。

#### ii). 減容法

##### (1) 粉碎

減容に先だちてよく混合され易く減容の際に成分の不均一となることを防ぐ爲に適宜の方法により粉碎すべし、減容さるべき量と塊の最大限度との關係は下表に準ずるものとす。



二分さるべき試料の量	混入塊の最大限度
500kg 或は夫れ以上	25mm
250 " "	20 "
125 " "	12 "
60 " "	10 "
30 " "	6 "
15 " "	5 "

## (2) 混合及び減容

500kg 或は夫れ以上より 60kg に至る迄の試料を減容するには交互シヨベル法による、60kg 以下の試料はブランケット上に於てローリングにより混合し圓錐四分法により減容す、夫れ等の方法は次の如し。

500kg 或は夫れ以上の試料はシヨベルにより一掬づゝ圓錐狀に積上る様常に圓錐の頂上に靜に試料を掛け次第に大なる圓錐となす次に此の圓錐の周圍よりシヨベルにて掬ひ第一のシヨベルの内容を長さ 1.5—3m, 横シヨベルの幅なる長方形に一樣に擴がる様に擴げ其の上に第二のシヨベルの内容を第一と反對の方向に同一面積に擴ぐ斯く長方形の兩端より交互にシヨベルの内容を同一面積上に重ねて結局一つの堤防形を形成す、次に此の堤防形の側(例へば右側)の一端より一シヨベルを掬ひ取りて他の場所(A)に移し次に同じ側(右側)に沿ひ一シヨベルの幅を隔てゝ第二回の一シヨベルを掬ひて第二の場所(B)に移し次に同様にして第三回の一シヨベルはAに第四回の一シヨベルはBに合し斯くして側(右側)より長方形を回りて他側(左側)に進行し奇數番はAに偶數番はBに移し斯くする事を繼續し結局原堤防形のグロスサンプルをA及Bの二つに分つ、次に此の二つの中の一を採り(他は廢棄すべし)規定の大いさに粉碎し圓錐形に積み上げ同様の交互シヨベル法により再び之を二分す、此の方法を繰返して約 60kg に至れば之を布上に集め規定の大いさに粉碎し二人にて布の四隅を持ち

ローリングによつてよく混合し次に圓錐形を作り頂部をシヨベルの腹にて壓し均一の厚さを有する圓盤狀となし中心に於て直角に交はる二線を以て四分し其の二對角線部分を集めて他を棄却す、同様の方法を繰返して約 15kg に至れば約 5mm (4メッシュ) を通過する様に粉碎しよく混合し之より約 5kg を密閉し得る容器に移し分析室に送付す。

注意 (1) 減容並に粉碎に際し外物の混入及び内容の消失せざる様注意し用具は常に清潔ならざるべからず。

(2) 原炭が粉炭なるか或は小塊炭にして 3.5mm 以下の場合は勿論粉碎を行はずして直に混合減容すべし。

(3) 交互シヨベル法によりて圓錐を積上る時には常に前の圓錐の頂點より流下する様になすべし之には長さ約 1m の棒の一端に小木片を附したるものを立てゝ行へば便なり。

## 2. 分析用試料調製法

分析用試料は常温に於て 50—60% 湿度の空氣中に於て其の湿度と平衡せる徑 0.3mm 以下のもの (60メッシュ篩を通過するもの) にして之が調製には次の方法による。

## 器具

- (a) チョークラッシャー 6mm 以下に粉碎するに用ふ。
- (b) ロールクラッシャー又はコーヒル型粉碎機 1mm 以下に粉碎するに用ふ。
- (c) ボールミル又は鐵板とローラー 0.3mm 以下に粉碎するに用ふ。
- (d) 試料貯藏瓶 適當の大きさのもの。
- (e) 恒濕槽 密閉し得る適宜の大きさのデシケーターに比重 1.30 の鹽化カルシウムの溶液を入れるべし、大氣の湿度 50—60% ならざる時に用ふ。

## 方法

試料採取法により採取せるもの又は其他の試料は特に濕潤せるものは後



記(註4)の方法により濕潤を感ぜざる程度に乾燥し之を5mm(4メッシュ篩を通過する程度)に粉碎して混合し四分法により約5kgに減容す。

次に5kg全部を約1mm以下(10メッシュ篩を通過する程度)に粉碎し混合減容を繰返して約120gとす、之を0.3mm以下(60メッシュ篩を通過する程度)に粉碎し其の一部又は大部を硝子瓶に取り開栓のまゝ50—60%濕度の氣中に約6時間以上放置し其の濕度と平衡せしむ。

註(1) 試料は密栓して貯蔵するを原則とするも度々或は長時間濕度を異にする場所にて開栓の儘放置し又は密栓して溫度の急變に會せしむれば瓶内の濕度變化するを以て連続せる分析試験中は緩かに栓をして上記の鹽化カルシウムの溶液を容れたるデシケーター中に貯ふるを可とす。

(2) 試料長期保存の必要なき場合は紙袋に試料を入れ上記の恒濕器中に貯蔵すれば可なり。

(3) 密栓して貯蔵せる試料を長期間の後再び分析を行ふ如き場合には更に改めて50—60%の濕度に平衡せしむべし。

(4) 試料濕潤せる場合には全部を秤量せる適當の皿の上に擴げ手早く秤量せる後適當の乾燥槽に入れ室溫上10°—15°Cに於て一時間の減量0.1%以下となる迄空氣乾燥を行ひたる後前記の調製法にかくるものとす。

### 3. 工業分析

#### i. 水分

試料約1gを重量既知の氣密容器例へば磨り合せ時計皿(二枚を用る内一枚は蓋とす)に精秤し105°—110°Cにて1時間加熱し鹽化カルシウム又は濃硫酸入りのデシケーターに移し室溫に冷却後直に秤量し其減量より水分を次式に依りて算出す。

$$\frac{\text{減量}}{\text{試料の重量}} \times 100 = \text{水分}\%$$

公差 水分5%以下の時 0.2%

" " 以上の時 0.3%

#### ii. 灰分

試料約1gを重量既知の白金皿、磁製皿(直徑40mm深さ10mmとす)又は磁製舟子(長さ75mm幅8mm深さ8mm)に精秤し初め低溫度に加熱して揮發成分の大部分を除きたる後750°C(±25°)に加熱し全く灰化せしめ之を鹽化カルシウム又は濃硫酸入りのデシケーターに移し室溫に冷却して秤量す、此際全く黒點を認めざる程度に灰化し秤量は可及的一回にて終結せしむべし、灰分は次式によりて算出す。

$$\frac{\text{灰分の重量}}{\text{試料の重量}} \times 100 = \text{灰分}\%$$

公差 試料中灰分10%以下の時 0.3%

" " 以上の時 0.5%

備考 灰の色調を附記するを便とす。

#### iii. 揮發分

試料約1gを密接落し蓋と共に白金坩堝(容量10—20cc)に精秤し蓋をなし950°C(±20°)に熱したる電氣爐に装入し正確に7分間加熱す次に之を鹽化カルシウム又は濃硫酸入りのデシケーターに移し室溫に冷却して蓋と共に秤量し其の減量より次式に依りて揮發分を算出す。

$$\frac{\text{減量}}{\text{試料の重量}} \times 100 - \text{水分}\% = \text{揮發分}\%$$

公差 瀝青炭 0.5%

亞炭 1.0%



## 備考

1. 加熱装置として電気爐の外に瓦斯マッフル、ブンゼンバーナー、メッケル三號バーナー、酒精鼓風燈を使用する事を得、但し何れの場合に於ても坩堝内底部に於ける温度が  $950^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 20^{\circ}$ ) なる如く調節すべし、其概略は次の如し、メッケル三號バーナーを使用する際は焔の長さ 16—18cm 坩堝底部と火口との間隔は 2cm とす、ブンゼンバーナーを使用する際は夫々 18—20cm 及び 7cm とす、其他の操作は電気爐に依る場合と同様なり。
2. 豫熱を要する試料に在りては瓦斯の發生減する迄約 5 分間弱熱せし後  $950^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 20^{\circ}$ ) にて 6 分間加熱す。
3. 坩堝中に残留せる骸炭の性状を附記するを便とす。

## iv). 固定炭素

固定炭素は次の如くして算出す。

$$100 - (\text{水分}\% + \text{灰分}\% + \text{揮發分}\%) = \text{固定炭素}\%$$

## 4. 元素分析

## i). 炭素及水素

炭素及水素の定量に關しては普通の有機物の場合と同様なるを以て省略す。但し多くの燃料は硫黄及窒素を含むを以て酸化銅の外にクロム酸鉛及び環元銅網を使用せざるべからず。

## ii). 全硫黄

パール法に依り定量し又はエシュカ法に依るも可なり。

## (A) パール氏ポンプ法

本法に要する装置は次の如し。

- (a) パール氏硫黄ポンプ。カップ。カップ受け及び押へ本蓋及假蓋。
- (b) 冷却槽。

(c) 點火線。

(d) 48 ヴォルト電源。

(e) 點火用スキッチ。

## 操作

パール氏硫黄ポンプに約 1g の粉狀鹽素酸カリウムを取り之に約 0.5g の試料を精秤し硝子棒にて良く攪拌し約 10g の過酸化ナトリウムを入れ假蓋をなし振蕩し良く混す(試料が無煙炭又は骸炭なる場合は純安息香酸 0.3g を試料に加へ本蓋をなす時更に少量の安息香酸を混合物の上に置く)最後に點火線を附したる本蓋をなし氣密としたる後冷却槽中に收め流水にて冷却しつゝ電氣的に點火せしむ、冷後蓋を去り其の附着物は少量の熱湯にて容量約 250cc のビーカーに洗ひ落とし次で之にポンプを入れ時計皿にて覆ひ水 50—75cc にて内容物を完全に溶解しポンプを洗滌して取出す(溶液がマンガンの存在の爲に着色するときは酒精 5cc を加へ煮沸して分解す)之に徐々に鹽酸 (1:1) 約 40cc を加へ完全に中和せしめ更に約 3cc を過剰に添加し數分間煮沸して濾過し濾液を 250—300cc として煮沸し直ちに 10% 鹽化バリウムの沸騰溶液 10cc を徐々に注加し 15—20 分煮沸し少くとも 2 時間以上湯浴上に加熱するか或は一晩靜置し以下普通の定量法に従ひて硫酸バリウムを定量し之より硫黄量を算出す、並行試験は本試験と同一の操作及試薬にて行ひ全硫黄分は次式により算出す。

$$\frac{(a-b) \times 0.1373}{\text{試料の重量}} \times 100 = \text{全硫黄}\%$$

但し a は試料より得たる硫酸バリウムの重量、b は並行試験の硫酸バリウムの重量なり。

## (B) エシュカ法

試料約 1g を小形白金皿又は磁製皿に精秤しエシュカ合劑(煨製マグネシア 2, 無水炭酸ナトリウム 1) 3g を加へよく混じたる後更にエシュカ合劑 1g



にて表面を成るべく均等に覆ひ電氣爐又は瓦斯バーナー（瓦斯中の硫黄分の混入するを防ぐ爲め傾斜し置ける石綿板に孔を開け此の中に上記皿を挿入し下部より熱す）を以て低温度にて徐々（30—50分）に加熱す此際急激に揮発分の發散せざる様注意すべし、次で次第に温度を高め完全に灰化せしむ、次に白金皿を冷却し温湯にて内容物をピーカーに洗ひ落し全容を約 100 cc となし飽和臭素水 10—20cc を加へ時々攪拌しつゝ、30—60 分間煮沸し清澄液を他のピーカーに濾過し残渣を温湯にて硫酸根を止めざる迄充分能く洗滌し濾液及洗液は 250—300cc となし之を鹽酸（1:1）にて中和し更に其の 1cc を過剰に加へ煮沸して遊離臭素を驅逐す、以下（A）に準じて硫黄分を定量す。

（A）及（B）に於ける公差

硫黄分 2% 以下の時 0.05%

" " 以上" 0.10%

iii) 固定硫黄

試料（灰）0.5g を容量約 100cc のピーカーに精秤し之に鹽酸（1:1）10cc 及び蒸溜水約 10cc を注加し時計皿にて覆ひ 15—20 分間静かに煮沸し容量 250cc のピーカーに濾過し温湯にて充分能く洗滌し濾液及び洗液を約 150cc となし以下前記の方法に準じ硫酸バリウムとして定量す。

$$\frac{\text{硫酸バリウム重量} \times 0.1373 \times \text{灰}\%}{\text{灰の重量}} = \text{固定硫黄}\%$$

iv). 揮發性硫黄

全硫黄% - 固定硫黄% = 揮發性硫黄%.

v). 窒素

試料約 1g を容量 500cc のキュールダール氏フラスコに精秤し濃硫酸（比重 1.84）30cc 硫酸カリウム 7—10g 水銀 0.6—0.8g を加へ徐々に加熱して次第に温度を高め溶液が淡黄色となれる時尙 2 時間煮沸す、此の時液の色は

殆んど無色となるを要す、次で之を冷却し結晶過マンガン酸カリウムの少量を加へ試料を完全に酸化し冷水 200cc を加へ若し發熱すれば之を冷却し硫化カリウム溶液（硫化カリウム 40g を 1l の蒸溜水に溶解せるもの）25cc を加へて水銀を沈澱せしめ次に必要あらば之を容量 500cc の蒸溜フラスコに移し或は其儘にて之に粒状亞鉛 1—2g を投入し 50% 苛性曹達溶液 80—100cc を加へ直ちに窒素蒸溜装置に連結し溜出口の先端は豫め  $\frac{1}{10}$  規定硫酸液 20cc 及びコチニール指示薬 3 滴を入れたる容量 500cc の受器の液中に浸漬す次にフラスコを静かに振蕩せる後徐々に加熱煮沸せしめて溶液の約  $\frac{1}{2}$  以上を蒸溜し溜出するアムモニアを悉く硫酸溶液に吸収せしむ、次で此の溶液を室温に冷却し  $\frac{1}{10}$  規定アムモニア溶液にて滴定し硫酸消費量を算出す、並行試験は試料の代りに純蔗糖約 1g を精秤し上記と同様の方法によりて硫酸消費量を求め、之より試料中の窒素量を次式によりて算出す。

$$\frac{(a-b) \times \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1cc に對する窒素の重量}}{\text{試料の重量}} \times 100 = \text{窒素}\%$$

但し a は本試験に於ける硫酸の消費 cc 數、b は並行試験に於ける硫酸の消費 cc 數とす。

注意（1）コチニール試示薬の調製は次の如し。

メチルアルコール 20cc に蒸溜水 80cc を加へ之に粉末コチニール約 1g を加へ數分間微熱濾過す。

（2）無煙炭又は骸炭は指頭にて觸知し得ざる程度に微粉となすを可とす、但し此際水分を吸収する患あれば注意を要す。

### 特殊試験法

以上の分析法は現今に於ける石炭及類似固體燃料の評價に使用せらるゝ極めて普通の方法なるが目的によりては之等の結果のみにては尙充分ならざる場合少からず又之等の方法は原料の根本的組成に觸るゝ事少し、加之近年石炭乃至褐炭の加工工業次第に發展し低温乾溜法、油化法等行はれんとす

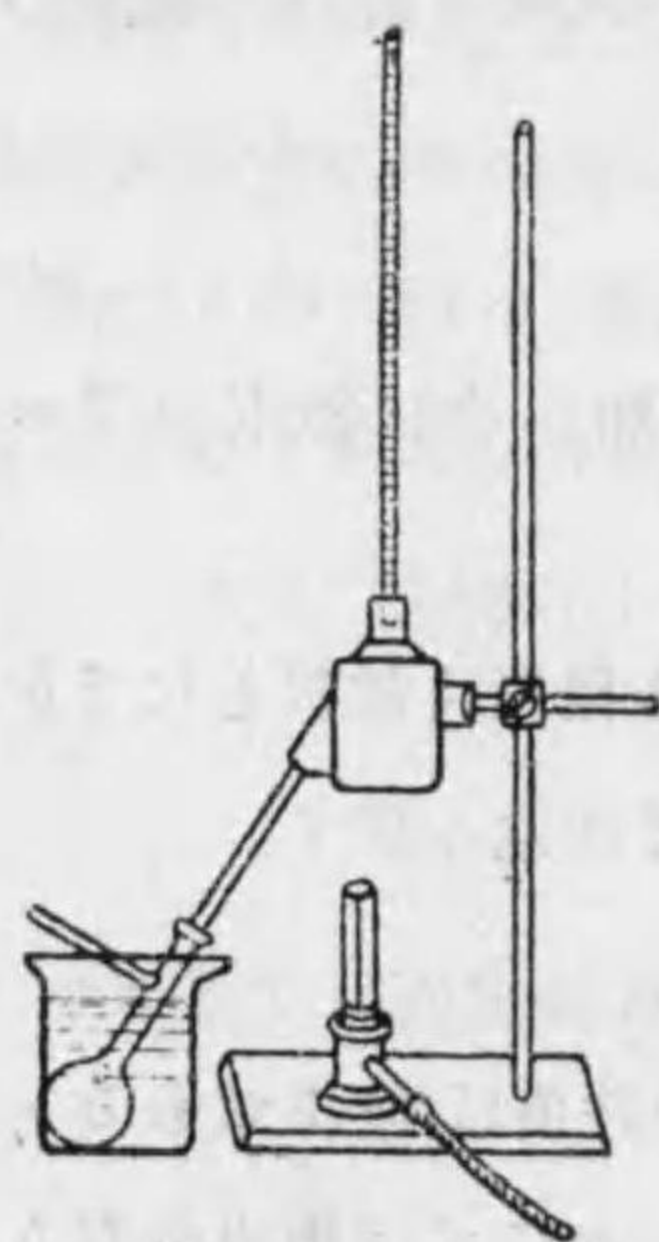


るに至り従つて之等の原料に對する特殊の分析法乃至試験法を必要とすべきは論を俟たず、之等の見地より諸種の方法提出せらるゝも此處に Lessing の乾溜試験法 Fischer の乾溜試験法及び溶媒抽出法につき簡単に示さん。

### 1. Lessing 乾溜試験法

此の方法の主眼とする處は工業分析に於て諸種の乾溜溫度に於て得らるべき骸炭及揮發分の性狀を概知せんとするものにして試料 1g を一定の石英管に装入し此の上に該石英管に丁度當嵌まるべき石英硝子ピストンを載せて試料を壓し之を溫度を任意に調節し得べき一定の電氣爐中に垂直に挿入し所要溫度に加熱す、石英管の上部に側管あり之をタール、瓦斯液及瓦斯の各捕集装置に連結す斯くする事により瓦斯、タール、骸炭の量、瓦斯成分、タール、骸炭の性狀、試料の膨脹度等を檢する事を得べく操作比較的簡單なるに拘らず常に一定の結果を與へ特に骸炭の性狀より其の粘結性を推知するに極めて便利なる方法なりとす (J. Soc. Chem. Ind. May. 1912; J. Gas. Lightning June 1912).

### 2. Fischer 乾溜試験法



此の方法の目的は低温乾溜の生成物特に低温タールの得量及性狀を求めんとするものにして或特殊のアルミニウム製レトルト (左圖参照) に試料約 20g を装入して約 500—520°C に加熱し生成揮發分は水を以て冷却せるフラスコに導き低温タールを捕集す、斯くして得たる低温タールは之に一定量のキシロールを加へて蒸溜して其の水分を求め更に殘滓に 2.5N 苛性曹達溶液とエーテルとを加へて振蕩する事により中性分と酸性分とを分ち

之等の量を求むる事を得。

### 3. 溶媒抽出法

各種溶媒を以て石炭を分別抽出し各抽出物の性質及成分を研究し以て原石炭の性質乃至成分を明かにせんとする研究方法は近時益々盛に行はれんとする傾向に在り、之等抽出による各成分の化學的組成に關しては尙充分明ならざるも之等と原料石炭の揮發分、タールの量及性狀、成分及粘結性等の間には密接なる關係あるものゝ如し。

溶媒として使用せらるゝものゝ主なるものはベンゾール、アルコール、ピリジン、アセトン、石炭酸、石油エーテル等にして之等を適當に組合せて分列抽出を行ふ事を有利とす、然れども其の何れの組合せが適當なるかは原料により又目的により異なるものとす。



## タール類

タールには其の原料により又乾溜温度、使用装置等に従ひ コールタール、木タール、泥炭タール、褐炭タール、水性瓦斯タール、發生爐瓦斯タール、油瓦斯タール、高爐瓦斯タール、低温タール等あり、之等各種タルの性状成分は皆多少異なるを以て夫々之に適應せる試験法乃至分析法を行はざるべからざるも此處には主として最も重要なコールタールに關する方法に就きて示すべし、其他のタールも之に準じたる方法によりて行ふ事を得べく必要な場合には他の参考書に依るべし。

コールタルの分析法として普通行はるゝものは比重の測定、水分、遊離炭素、タール酸、ナフタリンの定量及蒸溜試験等なりとす。

## 1. 試料採取法

槽車又はタール船より試料を採取するには其の荷卸の際タール導管に小なる活栓を取りつけ之の開孔を適當に調節し試料量が全タール量の約0.1%に相當する如くし適當なる容器に流下せしむ、貯藏槽より採取する場合には槽の深さに應じ適當なる長さを有し兩端開口せる内徑4—5cmの直立鐵管を使用し其の下端に栓を附し之に鐵線を取りつけ管内を通じて之を上より上下せしむる事により下口を開閉し得る如くす、試料採取の際は下口を開きて之をタール槽の底部迄挿込みタールを管内に浸入せしめたる後栓をなし鐵管を引き揚げ内容物を適當なる試料瓶に移す、タール槽の處々に於て同様の操作により分析の目的に應じ適當量を採取す、斯くして得たる試料は分析の際よく攪拌したる後之より更に所用量を採取するものとす。

## 2. 比重測定法

タルの比重を測定するには之に混淆せる水分を豫め除去せざるべからず、之にはタールを大なるビーカーに採り時計皿にて蓋をし50°C以下に於

て24時間湯浴中にて加温す、然るとき水分は多くの場合上層に分離するを以て之を注出せしむるか又は濾紙にて拭ひ取る、低温タール等の如く比重水よりも小なるタールは之を大なる分液漏斗に入れて24時間50°C以内に湯浴中にて加温し水分を下より抜き取る、又タールを蒸溜して脱水を行ふ方法も行はる((3)水分定量法の項参照)水分を除去せるものは之を15.5°Cに冷却し粘度小なるものは比重計又は比重瓶を以て普通の如くして測定するも粘度大なるものはLunge氏法に依る即ち共栓部に細き溝渠を有する内容約20ccの秤量壺を採り其の重量(a)を精秤し次に之に水を満し15.5°Cの重量(b)を求め次に之を乾燥したる後之に $\frac{2}{3}$ 位タールを満し栓を除きて30分位温水に浸しタール中の氣泡を充分に逐ひ出し15.5°Cに冷却し栓をなし其の重量(c)を求め最後に此のタールの上に水を満し15.5°Cに冷却し栓をして再び秤量す(d)然るときタルの比重は次式によりて計算する事を得。

$$s = \frac{c-a}{(b+c)-(a+d)}$$

備考 Church に依れば温度の變化に對するタール比重の補正は15.5°C以上毎1°C毎に+0.000685 15.5°C以下毎1°C毎に-0.000033なり。

## 3. 水分定量法

水分の定量は普通 (A) 直接蒸溜法 (B) 稀釋蒸溜法の何れかにより之を行ふ。

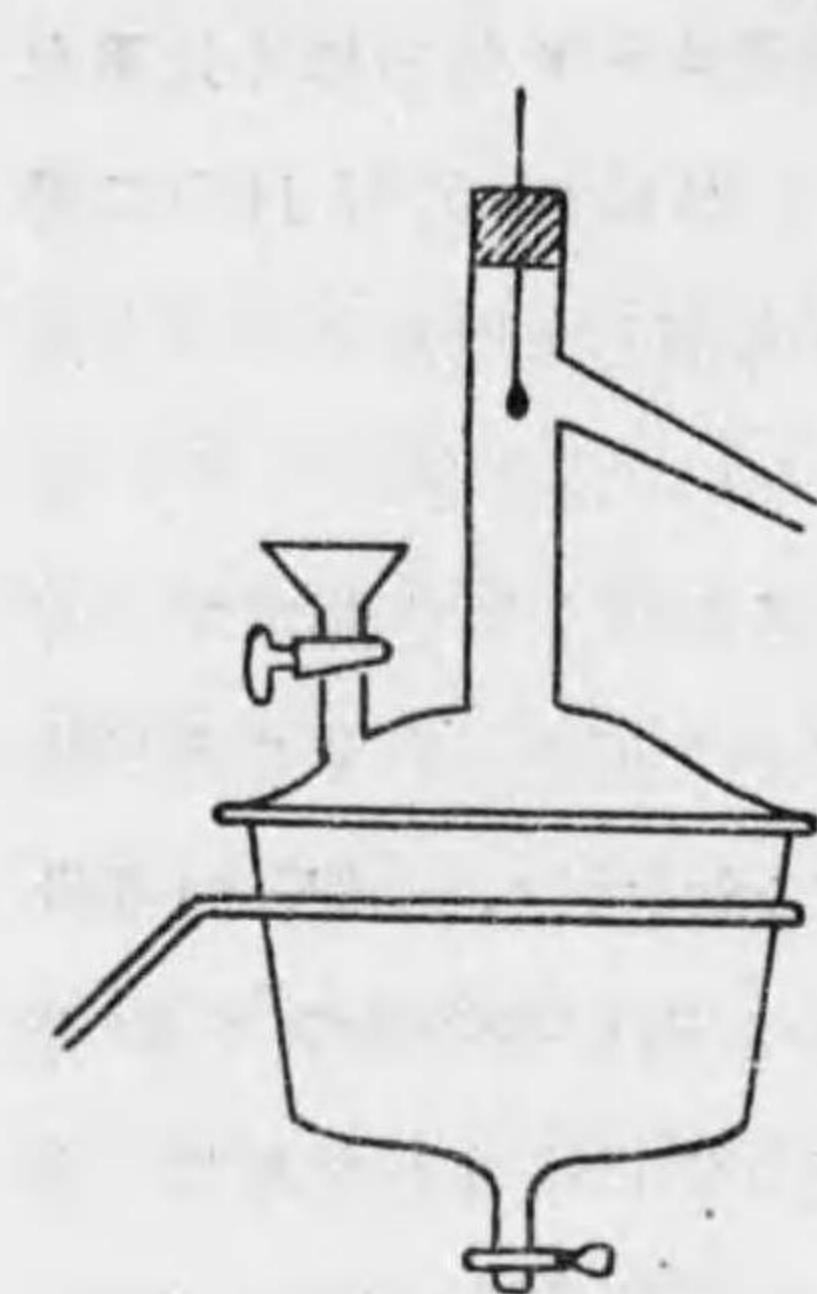
## (A) 直接蒸溜法

一定量のタール(400—500g)を内容750—1000cc銅製蒸溜罐に装入し之をリービッヒ冷縮器に連結し初め輪燈を以て蒸溜罐の上部を加熱し次第に之を下方に下げ以てタルの噴騰を防ぐ(次圖参照)。

溜出物は之を100cc目盛筒に集め室温に冷却せる後下層に分れたる水分の容積を讀む、普通170°C迄蒸溜すれば水分の全部を溜出するも遊離炭素



含量大なるタールは 200°C 迄蒸溜を要することあり。



備考 溜出物の上層油を蒸溜罐に返戻しよく混合し之を脱水タールとして比重の測定其他の試料に供するを得べし。

#### (B) 稀釋蒸溜法

約 100g のタールを内容約 500cc の圓錐フラスコに採り之に約 200cc の市販キシロール（又はトルオール）を加へてよく混合し之を硝子管によりて直立リービーヒ冷縮器に連結して約 150cc を蒸溜し溜出物を細き目盛筒に集め室温に冷却せる後下層水分の容積を讀む。

溜出水分よりタール中の水分の容量%乃至重量%を求むる式は次の如し。

$$\frac{\text{水の容積} \times 100 \times \text{タールの比重}}{\text{タールの重量}} = \text{タール中の水分の容量\%}$$

$$\frac{\text{水の容積} \times \text{室温に於ける水の比重}}{\text{タールの重量}} = \text{タール中の水分の重量\%}$$

#### 4. 遊離炭素定量法

遊離炭素定量法の原理はタールの定量を適當なる溶媒を以て洗滌し遊離炭素のみを殘滓として殘溜せしめて其の量を求むるに在るも之に使用すべき溶媒に關し諸説あり Wietz の標準法によれば 5—10g 試料を内容約 100 cc のビーカーに採り之に 5cc トルオールを加へ蓋をし湯浴中にて約 30 分間温め時々攪拌す、一方に内徑約 2.5cm のソックスレー濾筒を取りて精秤し之を適當なる濾過管に入れ下にビーカーを置き上記トルオール液を之に注入し熱トルオールを以て傾瀉洗滌し最後に熱ベンゾールにて洗滌したる後濾筒の口を濾紙又は綿を以て軽く蓋をなしソックスレー抽出器に入れベンゾールを以て之が着色せざる迄抽出したる後 105°C にて乾燥し秤量す。

Kohler 氏法に於ては 10g 試料に 25g 氷醋酸及 25g トルオールを加へ還流冷却装置を附して加熱し之を豫め精秤せる二枚の濾紙を重ねて濾過し濾液の着色せざる迄熱トルオールを以て洗滌したる後 120°C に於て乾燥し秤量す。

#### 5. 蒸溜試験

タールを試験的に蒸溜して如何なる割合に各分溜物を生ずるかを知る事はタールの評價法として最も信頼すべき結果を與ふるものにして小規模には硝子製レトルト乃至銅製蒸溜罐を使用す、蒸溜試験の結果は其の装置及操作條件により著しく異なるを以て常に比較し得べき結果を得る爲には一定の標準法を設け之を嚴守して行はざるべからず、硝子製レトルトを使用する蒸溜試験の一標準法を示せば次の如し。

a) 蒸溜フラスコ 250cc エングラー蒸溜フラスコを使用す其の各部の寸法次の如し。

フラスコ内徑	80mm.	頸の長さ	150mm.
頸の内徑	17"	側管の長さ	150"
側管の内徑	9"	側管と徑の角度	75°
内容物の表面より側管迄の高さ	90mm.		

b) 寒暖計 硬硝子 0°—400°C 又は 0°—450°C 迄の目盛のものを可とす其の各部の寸法次の如し。

幹の直徑	6.5—7.5mm	寒暖計の長さ	385mm
0°より400°迄の長さ	285—305"	球の長さ	10—15"
球の直徑	5"	球の底より0°迄の長さ	25—35"

常温に於て之を沸騰せる水蒸氣に觸れしむる際 90°C 迄の上昇 8 秒以内ならざるべからず。

c) 冷縮管 溜出物の凝縮には空氣冷縮管を使用す其の寸法次の如し。

管の長さ	500mm
------	-------



管の内径 12—15mm

管のアダプター端の内径 20—25 "

d) 加熱装置 プンゼンバーナーを使用し長さ 20cm 直径 9cm のブリキ板を以て之を圍み焔の動搖を防ぐ又之に小孔を穿ち焔の模様を監視し得る如くす。

e) 受器 溜分受器として 0.1cc 目盛の 25cc 目盛筒を使用す。

#### 蒸溜操作

豫め秤量せるフラスコに脱水タール 100g を正確に装入し寒暖計及冷縮管をコルク栓により普通の如く取りつけ(寒暖計の球の頂點とフラスコ側管の開口の中央が水平線上にある如くす) 1 分間 1cc の速度を以て蒸溜す、初溜の溫度を記録し次に適宜の溫度範圍に於て之を分溜し各溜分の重量及容量%を求め尙其の性状を記録す、又フラスコ冷却後之を秤量して殘渣の量を求む。

實驗室に於て稍大規模の蒸溜試験を行ふには内容約 5—7l の銅製蒸溜罐を使用し 3—4kg の試料を採り輪燈を以て罐の上部より加熱して先づ水を溜出せしめ(水分定量法の項参照)たる後輪燈を下げつゝ次第に下部を加熱し 1 分間 10—15cc の速度を以て蒸溜す、此場合には同時に水分をも定量するを得べし。

溜分の取り方は原料タールの種類により又目的とする溜分乃至成分により必ずしも一定ならざるも普通の場合は次の如し。

—170°C	輕油分
170°—235°C	中油分
235°—270°C	重油分
270°—315°C	} アンスラセン油分
315°—360°C	
殘 渣	ピッチ分

#### 6. タール酸定量法

一定容タールを採り 315°C 迄蒸溜し之を分液漏斗に採り其の各 100cc に對し 20% 苛性曹達液約 40cc を加へ振盪したる後湯浴中にて少しく溫め靜置せる後下層溶液を目盛筒に抜き取り稀硫酸を以て酸性とし冷却後分離せるタール酸の體積を讀み原試料に對する容量%を求む。

#### 備考

- 1 相當多量の試料を蒸溜せる場合には 315°C 迄の各溜分につきて其のタール酸量を求むるを可とす。
- 2 試料粘稠に過ぎるときはベンゾール又はトルオールを以て稀釋して之を行ふ。

#### 7. ナフタリンの定量法

中油分及重油分中には多くの場合多量のナフタリンを含み之を室溫に永く保つときは結晶として析出するを以て之をキヤラコ布及プッフネル氏漏斗を用ゐて濾過し結晶を秤量して粗製ナフタリン量を求む。

### 概略分溜物

#### 1. 輕油

輕油は比重 0.910 乃至 0.950 綠色螢光の可動性油にして蒸溜により 120°C 迄に 30—50% 160°C 迄に 50—80% を溜出す其の主成分は次の如し。

石炭酸(及他の酸油)	5—15%	
鹽基類(ピリヂン等)	1—3%	
硫黄化合物(二硫化炭素, チオフェン等)	約 0.1%	
ニトリル	0.2—0.3%	
中性酸素化合物(アセトン, クマロン等)	1.0—1.5%	
炭化水素	オレフィン族	3—5%
	パラフィン族	0.5—1.0%
	芳香族	80% 以上



芳香族炭化水素の主なるものはベンゾール及其の同族體(トルオール, キシロール等)(約80%) ナフタリン(約10%)なり。

軽油の試験法としては普通比重の測定, 石炭酸, 鹽基及ナフタリンの定量, ベンゾール類收得率の試験(蒸溜試験)等なり。

### 2. 中油

中油は常温に於て黄色乃至褐色半固体にして通常石炭酸及ナフタリンの強き臭氣を有す, 比重は1.00以上平均約1.02にして其主成分は次の如し。

ナフタリン及メチルナフタリン等 30—50%

フェノール類(石炭酸, クレゾール類) 25—35%

鹽基類(ピリヂン, キノリン, キナルヂン等) 約5%

中油の試験法としてはナフタリン及フェノール類を定量し又蒸溜により粗製ベンゾール, 石炭酸油, ナフタリン油, 残渣油の各量を求む。

### 3. 重油

重油は常温に於て半固体なるも温むるときは暗褐色の液となる比重約1.04蒸溜すれば主として200°—300°C間に溜出す, 此の中の主成分はナフタリン, アンスラセン, フェナンスレン等の炭化水素約20% タール酸(クレゾール及高級フェノール類) 8—10% ピリヂン及キノリン鹽基約6% 及液状炭化水素約70% なり, 重油の試験法としては比重の測定及蒸溜によりナフタリン油, クレオソート油量を求め更に前者に就てはナフタリン後者に於てはタール酸及タール鹽基の定量を行ふ。

### 4. アンスラセン油

黄綠色乃至暗綠色にして常温に於て固体又は半固体なるも60°Cに於て液化す, 比重約1.1主として260°—400°Cの間に溜出し常温に於て約10%のアンスラセンを析出す, 之に含まるゝ主成分はアンスラセンの外にアセナフテン, フェナンスレン, カーバゾール, フルオレン, アクリヂン等にして尙液体成分として各種の高級炭化水素を含むも其の組成充分明ならず, 極めて粘

稠なるを以て減摩劑として使用する事を得, アンスラセン油の試験法としては比重, 粘度の測定, 蒸溜試験及アンスラセンの定量等を行ふものとす。

### 6. タールピッチ

タールピッチは之を大別して3種とするを得, 軟質ピッチ(軟化點30°—50°C) 煉炭用ピッチ(軟化點60—75°C) 及硬質ピッチ(軟化點75°—85°C)にして之等の試験法としては比重, 軟化點の測定, 骸炭分, 遊離炭素, 灰分の定量等を行ふを普通とす又必要に應じアスファルト及石油ピッチの場合と同様にして引火點, 伸度, 針入度, 感熱係数等を検定す。

以上各概略分溜物及ピッチ及之等分溜物より得らるべき各市販製品の分析法乃至試験法の詳細に關しては次の文献を参照すべし。

田中芳雄 著 最近化學工業試験法 昭和2年分冊新版 493—517  
安藤一雄

Lunge-Berl; Chem. Tech. Untersuchungsmethoden 第7版 III 207—325

Hillingworth; Analysis of Coal and Its Products 1921. 149—213



# 石油試験法

石油試験法に関する内外人の著書少なからず其著名なるものを挙ぐるに、K. Holde: Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette; Hamor and Padgett: The Examination of Petroleum; Cross: Handbook of Petroleum, Asphalt, and Natural Gas; 木村乾氏: 石油試験法; 水田政吉氏: 實用石油及びアスファルト試験法; 田中芳雄氏及び安藤一雄氏: 最近化學工業試験法, 上巻等なり。

## 第一章 一般測定法

比重, 分溜試験, 引火點, 粘度, 水分, 色度等の一般測定法を掲ぐ。

### § 1 比重

比重とは或る溫度に於ける 試油量と標準状態に在る同體積の純水量との比にして, 試油の溫度を  $t^{\circ}\text{C}$  とし, 標準溫度を  $4^{\circ}\text{C}$  とする時は試油の比重を  $d_4^{t^{\circ}}$  なる記號にて示す。又石油工場にては ボーメ比重計 (Baumé hydrometer) を以て測定せる ボーメ度 ( $^{\circ}\text{Bé}$ ) を使用することあり。

比重壺 (Pyknometer) 及び Sprengel 氏管 (Sprengel Tube)

種々なる形態有るも要は硝子壺又は硝子管にして比重の定義に従ひて測定す。

ウェストフェール比重秤 (Westphal Balance)

圓筒に水泥等を除去せる試油を採り秤の一端に吊せる浮秤を入れて其の浮力を分銅の量, 即ち比重にて讀む。

ボーメ比重計

細き硝子の下端に少量の水銀又は鉛の小球を錘とし 上部に目盛を施せる一種の浮秤にして, 試油に入れて浮力を目盛にて讀む。一般に米國タグリ

ピュ會社 (Tagliabue Mg. Co.) 製 A. P. I. ボーメ度浮秤を使用す。ボーメ度と一般比重との關係次の如し。

$$\text{比重} \frac{60^{\circ}}{60^{\circ}} F = 141.51 / (131.5 + \text{ボーメ度})$$

### § 2 蒸溜試験

試油を分溜して分溜油の割合を決定する試験なり。一般に常壓に於て  $150^{\circ}\text{C}$  以内に溜出する溜分を揮發油分とし,  $150^{\circ}\text{C}$ — $300^{\circ}\text{C}$  溜分を燈油分,  $300^{\circ}\text{C}$  以上の溜分を重油分とす。又  $300^{\circ}\text{C}$  迄に燈油分を溜出せしめたる後 10~12 mm の減壓に於て  $325^{\circ}\text{C}$  迄に溜出する溜分を減壓油分とし, 釜残をアスファルト残渣とする事あり。一般にエングラール氏蒸溜法 (Engler Distillation) に依る。

エングラール氏蒸溜法

此の試験法はエングラール氏の舊法をウベローテ氏 (Ubbelohde) の改良せるものにして, 又エングラール氏及びウベローテ氏蒸溜法とも云はる。試油 100cc をエングラール氏標準フラスコに採り, コルク栓にて寒暖計を挿入して寒暖計の水銀溜めの上端がフラスコ枝管の内下壁と同一水平面上にあらしめたる後, フラスコ全部を加熱装置内に据え付けてフラスコの枝管を約 35 mm 冷却槽中に嵌め込む。冷却槽には水水を満して溫度を  $7^{\circ}\text{C}$  以下に保ち, プンゼン燈にて徐々にフラスコを加熱して 1 分間に約 2.5cc の割合にて溜出せしむ。初め受器中に一滴落ちたる時の溫度が初溜溫度にして, 溜出量 90% 以上に及び溜出鈍りたる際の最高溫度は乾點なり。溜出溫度は初溜溫度以上乾點迄  $25^{\circ}\text{C}$  毎に溜出量と共に記入す。

米國鑛山局法 (Method of Bureau of Mines)

エングラール氏法と略々同一なるも加熱に電熱器を使用し抵抗器に依りて溫度を調節す。



寒暖計及沸點に對する補正

(1) 寒暖計の讀みの補正; フラスコ外に露出せる寒暖計水銀絲の補正は次式に従ふ。

$$\theta = 0.00015 (T-t) N$$

此處に  $\theta$  は寒暖計の示度に加ふ可き補正度数,  $T$  は寒暖計の示度,  $t$  は補正寒暖計の示度,  $N$  は寒暖計水銀絲のフラスコ外に露出せる部分の溫度數なり。

(2) 壓力に對する沸點の補正; 次式に依る。

$$\theta' = 0.00012 (760 - P) (273 + T')$$

此處に  $\theta'$  寒暖計の示度に加ふ可き補正度数,  $T'$  は寒暖計の示度,  $P$  は氣壓計の示度なり。

但し以上の補正は特に必要なる場合の外行はず。

### § 3 引火點

油の引火點とは空氣と混合して爆發又は燃燒するに要する油蒸氣量を油より發生する溫度なり。引火點 50°C 以下なる試油はアーベル・ペンスキー試験器 (Abel-Pensky Tester) を使用し, 引火點 50°C 以上なる試油はペンスキー・マルテンス試験器 (Pensky-Martens Tester) を使用す。試験成績には各試験器名を附記す。

#### アーベル・ペンスキー試験器

脱水せる試油を油壺の標點迄充したる後, 此れを 55°C に豫熱せる湯煎浴中に架す。油温上昇して約 35°C に至る時は更に湯煎浴を加熱して油温より 20°~30°C 高温に保ち油温が豫期引火點に近づくや (約 5°C 以下) 自動開閉装置にて油壺の蓋の一部を開き, 試験焔を油壺内に覗下せしむ。一般に油温 0.5°C 上昇する毎に覗下操作を反復し, 遂に油表面に青色なる閃光を見るに及んで (同時に試験焔消燈するを常とす) 此の時の油温を引火點とす。

本試験は試油を更めて二回以上反復し 0.5°C 以上の差異無き成績の平均

値を採る。

本器は又室温以下なる引火點試験にも使用せらる。此の際には湯煎浴を取除きて冷却器中にて食鹽及び氷又は酒精及び固體炭酸等の混合起寒劑にて油壺を冷却し, 豫め冷却せる試油を標點迄充す。斯くて油温 -15°C に至るや試験焔を覗下せしめ, 引火するものは引火點 -15°C 以下と記す。-15°C にて引火せざる試油は油壺を起寒劑より取出して室温に放置し, 豫期引火點の約 5°C 以下より 0.5°C 上昇する毎に覗下操作を反復して引火點を確定す。

#### ペンスキー・マルテンス試験器

試油を油壺の標線迄充し下部よりブンゼン燈にて加熱す。試油 100°C と成る時は攪拌器を廻轉し始む。加熱速度は豫期引火點より約 20°C 以下迄は毎分 6°~10°C 其れ以上にては毎分 4~5°C の割合にて油温を上昇せしむ。而して豫期引火點の約 30°C 以下より 5°C 毎に試験焔の覗下作用を反復し 10°C 以下よりは 2°C 毎に行ひて引火點を決定す。第二回以後は此の豫備試験にて得たる引火點の 15°C 以下より 2°C 毎に覗下試験を反復し, 5°C 以下よりは 1°C 毎に行ふ。但し試験焔の覗下は 2 分以内に終了し其の際攪拌を中止す。

本試験は試油を更めて二回以上反復し成績 2°C 以上の差異無きものの平均値を以て引火點とす。

### § 4 粘度

粘度とは液體の内部摩擦を云ひ, 1cm<sup>2</sup> の液體面を 1cm. の距離を距て、固定せる平面間を毎秒 1cm の速度にて動かすに要する力をダインにて示せる數を其の液の絶對粘度 ( $\mu$ ) と云ふ。例へば 0°C に於ける水の絶對粘度は 0.018086 なり。此の水の粘度を 1 として他の液體の粘度を表す時は此れを比粘度といふ。

絶對粘度の測定にはオストワルド氏 (Ostwald) 及びウツペローテ氏 (Ubbelohde) の毛細管狀粘度計を用ふるも, 工業用殊に礦油及び其の溜分の



粘度測定にはレッドウッド氏粘度計一號型 (Redwood's Viscosimeter, No. 1) を使用し、燃料重油に限り必要に応じてレッドウッド氏粘度計二號型を使用す。試験成績には各試験器名を附記す。猶エングラール氏 (Engler)、セイボルト氏 (Saybolt)、及びマクミケール氏 (McMichael) 等の粘度計を用ふる事あり。

#### レッドウッド氏粘度計一號型

60°F に於て蒸溜水 50cc の滴下時間 26.0~27.0 秒なるものを標準として採用し、水平に据付けたる後、豫め加熱浴に引火點高き機械油又は菜種油を充し (但し試験温度 95°C 以下なる時は水を満す) 試油を油壺内標準點より稍々上部迄流入し油壺底部の流出孔には油滴を結ばしめて栓す。次に加熱浴内の攪拌器を動かして試油を徐々に加熱し、所要温度に達せしめて過剰なる試油分を除去して其の高さを標點と一致せしめ、栓を引上げて流出孔より試油 50cc の滴下秒数を測定す。此秒数を以て其の温度に於ける粘度としレッドウッド氏一號型に依る旨を附記す。因に流出孔と滴下油の受器底部を約 180mm の距離に保つ。

試料が不純物を含める際には 0.3mm 目の篩にて濾過して試験し水分は乾燥するを要す。

#### レッドウッド氏粘度計二號型

一號型との相違は流出孔長く 50cc の流出時間約  $\frac{1}{10}$  なる點にして、0°C に於て試験す。油壺の浴には氷又は雪を充し、密閉せる壺に採りたる試油及び口を蓋える受器を共に氷室に入れて 6 時間以上 0°C に保てる後迅速に試油を油壺の標點迄充して更に 30 分以上氷室内に静置し、油温及び氷室内の温度正確に 0°C を示すに及びて栓を抜き試油 50cc の滴下秒数を測定す。此の秒数を以てレッドウッド氏二號型に依る其の温度の粘度とす。

#### エングラール氏粘度計

一定温度に於て試油 200cc の流出時間と 20°C に於ける同容積の蒸溜水の

流出時間との比をエングラール度 (Engler degree or Engler-number) と稱し其の測定装置に二種あり。其の一は所謂エングラール氏粘度計にして他はエングラール氏ウッペローテ氏改良粘度計なり。

エングラール氏粘度計は蒸溜水 200cc の標準時間 50~52 秒なるものを使用す。其の測定法レッドウッド氏一號型と同様にして、先づ 200cc 蒸溜水の流出秒数を測定し、次に試油 200cc の流出秒数を測定して其の結果を水の秒数にて除したるものが測定温度に於けるエングラール度なり。

試料濃稠なる時は流出量を 100cc 又は 50cc にして測定時間を短縮す。斯て得たる秒数に 100cc の時は 2.35 を、50cc の時は 5 を乗する時は 200cc と同一秒数を得。

エングラール氏ウッペローテ氏改良粘度計は浴槽に攪拌器を設置して油槽の温度を均一ならしむる以外はエングラール氏粘度計と略々同一なり。

#### セイボルト氏粘度計

本器は全金屬製にして試油 60cc の流出秒数を粘度とす。其の使用法は先づ油壺と浴槽の温度共に測定温度に到達するに及びて油壺の寒暖計を除き油壺上端の廣口の部分に溢れたる過剰油をピペットにて速かに吸取り廣口内のコルク栓を抜き試油 60cc の流出秒数を測定す。測定中浴槽を絶えず攪拌して温度を一定にす。

#### マクミケール氏粘度計

本器は試油中に圓板状又は棒状の重錘を吊して試油を廻轉し、其の廻轉力に依る重錘の廻轉度を測定して粘度とす。

#### § 5 水分及び泥

一般に遠心分離法に依り特に正確なる測定に於ては蒸溜法に由る。又製油中の水分の痕跡を定性的に檢するには直接加熱法を用ふ。而して試験成績には各試験名を附記す。



## 遠心分離法

60mm の目盛ある二個の圓筒に一定量の試油及び燈油を採り、豫め燈油にて潤せるゴム栓をせる後振盪して油分を充分混合せしめたる後、10分間 60~70°C の温浴に浸す。次に遠心分離器にかけて10分間廻轉して圓筒の底部に沈澱せる水泥分を讀み、更に5分間宛廻轉を繰返して最早水泥分の増加を認めざるに及んで暫時放冷して油温を室温と同一ならしめ、油泥分の試油に對する容積を  $1/1,000$  位迄算出す。而して二回以上の試験成績の差 0.5% 以下なるもの、平均値を取りて遠心分離法に由る水泥分とす。

油と水泥分との中間に乳化層生成する時は成る丈け其の層を減少せしめ最後に残れるものは水泥分に加算す可し。猶試油と燈油との混合比は比重 0.93 以下の試油にては其の 20cc に燈油 40cc を加へ、比重 0.93 以上の試油にては其の 10cc に燈油 50cc を加ふ。

蒸溜法 (Dean & Stark; J. Ind. & Eng. Chem., P. 468, 1920)

銅製又は硝子製の 500cc 丸底フラスコに試油 100cc を採り 100°~140°C 迄に 80% 以上溜出する揮發油 100cc を加えて振盪し陶器の小破片數個を投入せる後 0.1cc 毎に目盛せる 10cc の檢水圓筒を連結す。枝管及びフラスコ頸部等は石綿にて包み冷却器を圓筒上に立て、水を通じ、フラスコを毎秒 2~3 滴の割合にて溜出油を得る程度に加熱す。最早水分溜出せざるに及んで其の量を  $1/1,000$  位迄算出し、二回以上の試験成績の差 0.2% 以下なるものの平均値を取り蒸溜法に依る水分とす。

## 直接加熱法

30~50cc 試験管に試油約 20cc を採りブンゼン燈にて徐々に加熱し水分の蒸發に伴ふ微音を檢して水分の有無を決定す。又金屬鍋に試油を入れて直火にて加熱し微音又は泡立ちを檢す。

## § 6 色度及び透明度

簡單には一定量の試油を圓筒に採り通過光に依りて色の濃淡を檢し反

射光に依り螢光を檢するも精確にはロヴィボンド氏 (Lovibond), スタムマー氏 (Stammer), セイボルト氏 (Saybolt), ヅボスク氏 (Dubosq) 及びウイルソン氏 (Wilson) 等の比色計 (Colorimeter Tintometer or Chromometer) を用ふ。

## ロヴィボンド氏比色計

北向の白紙を貼れる窓硝子より約 500mm の間隔に比色計を据付けて比色計内に入る光線が左右均一なる様に位置を定む。次に容器に試油を充し試油の色彩に一致する迄標準硝子を裝入し各標準硝子の標數の和を以て試油の色度とす。色度の表示法は例へば 3.2Y+0.3R+0.1B の如し。但し R は赤色, Y は黄色, B は青色にして數字は各標準硝子の標數の和なり。

標準硝子は成る丈け小數を使用し、又試油中の水分及び氣泡は乾燥濾過して除去し、猶石蠟は豫め 70°C 以下にて融解して試験す。

## スタムマー氏比色計

試油層の深さを種々變更せしめて之れを標準硝子の色と一致せしめ其の油層の mm 數を以て色度とす。色度に依る油の品位と油層の高さとの關係次の如し。

色	油層の高さ (mm)	色	油層の高さ (mm)
スタンダードホワイト	50	スーパーファインホワイト	199.5
ブライムホワイト	86.5	ウォーターホワイト	300~320

## ウイルソン氏比色計

硝子管に試油を充して其の色を標準硝子板の色と比較す。試油の色二個の標準硝子板の色の中間なる時は濃色のものと同一なりと見做す。標準硝子には濃色のものより順次にグッドマーチャントブル (Good merchantable) スタンダードホワイト (Standard white), ブライムホワイト (Prime white), スーパーファインホワイト (Superfine white), 及びウォーターホワイト (Water white) 等の名稱あり。



## セイボルト氏比色計

試油を目盛圓筒に入れ他の圓筒には標準硝子を入れて上部より覗き兩圓筒の色度同一と成る迄目盛圓筒の下部の活栓を開きて試油を抜き出し其の高さを以て色度とす。

## 第二章 石油原油試験法

## § 1 色度及び透明度

一般測定法に準ず(318~320頁)。一般に原油は通過光に由りて黄色乃至黑色を呈し又反射光に依りて綠色の螢光を呈す。

## § 2 臭氣

原油を有栓壺に半ば充して烈しく振盪したる後栓を抜きて嗅ぐか、又は原油の數滴を掌上に點滴して摩擦して嗅ぐ。原油は産地の異なるにつれてガソリン様、石炭タール様又はベンゾール様の臭氣を有す。又不快なる惡臭を伴ふものは多く硫黄化合物に富む。

## § 3 粘度

一般測定法に依る(315~317頁)。本邦産原油中新津産、秋田黒川産及び豊川産のものは粘度大にして、西山産、東山産及び頸城産のものは粘度小なり。

## § 4 比重

一般測定法に依る(312~313頁)。一般に原油の比重は 0.780~0.940 にして、本邦産の原油に付て見るに黒川、豊川及び新津原油等は重く 12°~22°Bé にして、東山及び西山原油は軽く 26°~45°Bé なり。

## § 5 水分及び泥土

一般測定法に準ず(317~318頁)。

## § 6 石蠟

ホルテ氏法(Holde's method)に依る。即ちエングラール蒸溜法に由りて原油 100g を蒸溜して 300°C 迄の溜分を溜出せしめたる後受器を更へて蒸溜

を繼續し殘渣炭化するに至りて止む。次に 300°C 以上溜分の總量を秤量し其の 5~10g を試験管に採り先づ 25cc のエーテルを加へて振盪し亞いで 50cc の無水酒精を加へて透明に溶解したる後食鹽と水の混合冷却槽中にて 30 分間以上 -20°C に冷却して石蠟分を充分に析出せしめ食鹽と水の混合起寒劑中にて -20°C に冷却せる長頸漏斗上の濾紙を通じて迅速に減壓濾過す。濾液は試験管にて再び -20°C に冷却し析出物を認めざるに至る迄濾過を反復す。

次に濾紙上の石蠟分を -20°C に冷却せるエーテル酒精混合液(エーテル一容、無水酒精二容)にて充分洗滌したる後温き石油エーテルにて(沸點 80°C 以下)重量既知のフラスコ中に溶解して落す。同溶液を湯煎上に減壓下に蒸溜して石油エーテルを追出し、恒量と成るに及んで 30 分間放冷し試油に對する石蠟の % を  $\frac{1}{100}$  位迄算出し二回以上の平均値を以て石蠟分とす。

## § 7 アスファルト質

暗色なる原油に就て行ひ淡色なるものには行はず。定性試験法としては原油 1cc を試験管に入れ標準ベンゼン(Normal Benzine) 40cc を加へて充分振盪したる後 24 時間放置して得たるアスファルト状沈澱物を濾過し、更にベンゾールに溶解し次でベンゾールを蒸發して湯煎するも熔融せざる物質を得る時は原油中にアスファルトの存在を確認し得可し。定量法は二段に分けて行ひ一は標準ベンゼンに不溶性のアスファルトを定量し他は酒精エーテル(1:2)に不溶性アスファルトを定量す。

## 標準石油ベンゼンに不溶性アスファルト

檢油 5g を 500cc 硝子壺に採り原油容量の 40 倍の標準ベンゼンを加へて振盪す。次に常温に於て暗所に 24 時間静置したる後濾紙を二枚重ねて濾過し、殘渣をベンゼンにて洗滌して濾紙上加へ、濾液を蒸發するも油狀殘渣を認めざるに到らしむ。次にアスファルトの酸化を防ぐ爲めに成る丈け迅速



に熱きベンゾールに溶解し、ベンゾールを蒸發せしめて殘渣を 150°C に乾燥し 30 分以上放冷せる後秤量す。

猶標準ベンゼンにて沈澱しベンゾールに不溶性なる夾雜物は豫め秤量せる濾紙を使用して定量す。

酒精エーテル (1:2) に不溶性アスファルト

檢油 5g を硝子栓を有する 300cc フラスコに採り比重 0.72 のエーテル 25 倍容を加へ室温に於て振盪して溶解せしむ。次に絶えず振盪しつつ、96% 酒精 12.5 倍容をピュレットにて徐々に加へ 15°C に於て 5 時間靜置して得たる沈澱物を迅速に折疊濾紙上に濾過す。殘渣を 96% 酒精とエーテルの混合液 (1:2) にて洗滌して濾紙上加へ濾液 20cc を採りて蒸發するもタール様物質を残さざるに到らしむ。斯て得たる洗滌アスファルト中には猶石蠟及び軟質樹脂質含有せらるゝを以て、先づ熱きベンゾールにて濾過物を溶解してベンゾールを蒸發せる後殘渣を無水酒精 70cc にて煮沸したる抽出液が冷却するも石蠟狀沈澱物を生ぜざるに到らしむ。かくて得たる殘渣を 105°C に乾燥し 30 分以上放冷して秤量す。

石油ベンゼンに不溶性アスファルトは最も硬質にして酒精エーテルに不溶性のものは此れより軟質にして 100°C に於て柔軟となる。猶アミルアルコールに依りて油中アスファルトを沈澱せらるゝも此の際のアスファルトは更に軟かなり。

#### § 8 蒸溜試験

一般測定法に依る (312~314 頁)。猶原油の分溜試験に於ては、1,500cc フラスコに試油 1,000cc を採り一秒 2 滴の割合にて分溜を行ひ初溜溫度測定後溜出 5% 毎の溫度及び各 5% 溜出油の比重を測定し更に 25°C 毎の溜出油容量を讀む又殘渣コークスは比重を 1.5 と假定して容量%を以て表示す。

本邦税關規定の原油蒸溜法はエングラール氏法に準じ原油 300cc をフラスコに採り銅網にて包被して加熱し 120°C に達する時は溫度を 10°C 下し更

に 120°C とす此れを反復して 120°C 以下の溜分を悉く溜出せしめ次に同様 120°~275°C 間の溜分を收む。

一般に原油の品位は蒸溜試験に依て決定せらるゝを以て其の數例を擧ぐ。

苗 栗 原 油			
0°—100°C	1.5%	175°—200°C	8.8%
100°—125°C	15.8%	200°—300°C	27.2%
125°—150°C	21.8%	殘 渣	13.2%
150°—175°C	12.2%		
西山原油		新津原油	
0°—150°C	10%		0%
150°—300°C	50%		35%
300°C—	40%		65%

### 第三章 ガソリン試験法

#### § 1 色度

一般測定法に依る (318~320 頁)。多く無色なるも分解ガソリンは概ね多少着色す。

#### § 2 水及び沈澱物

遠心分離法 (318 頁) に依る。又固形物は試油 100~200cc を 105°C にて豫め乾燥せる濾紙上に濾別し殘渣をベンゾールにて洗滌し 105°C にて乾燥せる後秤量して定量す。

#### § 3 比重

一般測定法に依る (312 頁)。

#### § 4 蒸溜試験

一般測定法に準ず (313~314 頁)。猶學術的研究には精溜管を蒸溜フラスコに取り付けて分溜す。精溜管中ヘムペル氏 (Hempel) 式は汎用せられ猶



ジシゲル氏 (Singer) 式, ル・ベル・ヘンニゲル氏 (Le Bel Henniger) 式, グリンスキー氏 (Grinsky) 式等あり。又田中芳雄氏及び永井雄三郎氏は本邦産ガソリン成分研究にレッシング氏 (R. Lessing) 接觸環精溜管を用ひて優良なる結果を収得せり。

#### § 5 反応試験 (酸度)

定性的にはガソリン 10cc を蒸溜水 5cc と振盪し青色リトマス試験紙にて水の酸性なりや否やを検す。猶酸價を測定せんには試油 10g に 50cc の中性酒精を加へフェノールフタレインを指示薬として N/10 苛性加里の溶液にて滴定し其の結果を 1g のガソリンを中和するに要する KOH の mg 数にて表す。

又分解ガソリンに於ては蒸溜試験に於て収得せらるゝフラスコ残渣を蒸溜水 1cc と振盪して酸度を検し酸性なる時は試料中に硫酸化合物の存在せしことを示す。

#### § 6 蒸気張力

米國火薬局 (Bureau of Explosives) の規定せる装置を用ひて次の如く試験す。

鋼鐵製試験圓筒を貯油槽中に吊り下げて可檢ガソリンを充したる後圓筒容積の 90% 以上の過剰ガソリンを除去す。次に壓力計を捻ぢ込みて接合部はシェラックの酒精溶液を塗布して氣密にす。斯くて圓筒を 70°F の水に 5 分間浸漬したる後水より出して壓力計を捻ぢ戻して噴氣せしめ壓力計の針を 0 に戻して前同様壓力計を氣密に捻ぢ込む。次に圓筒を壓力計の下縁迄 100°F の水槽中に浸漬し水を絶えず攪拌しつゝ此の溫度に保つ事精確に 10 分間にして手にて壓力計を軽く叩き示度を讀む。

本試験は二回以上續行し各成績に於て 0.1kg 以上の差異無きものゝ平均値を採り kg/cm<sup>2</sup> にて蒸気張力を表す。

#### § 7 硫酸に依る損失量

ガソリンを強硫酸と振盪する時は主に芳香族炭化水素, 不飽和炭化水素並びに酸素及び硫黄化合物の一部硫酸に吸収せられて飽和炭化水素分離せらる。而して硫酸の濃度及び使用量に依りて吸収量及び吸収成分異なるを以てガソリンの比較には常に凡ての條件を一定にす。次に其の一例を掲ぐ。

試油 25cc を 0.1cc 毎に目盛せる長さ 50cm の長頸フラスコ (内容 75cc) に採り之れに 25cc の強硫酸 (比重 1.84) を加へて硝子栓をしたる後 15 分間烈しく振盪し 30 分静置して更に硫酸を加へてガソリンを頸部迄押し上げ 24 時間放置し頸部に於けるガソリン容積を測定す此の容積を原容積 25cc より減じて四倍する時は損失量 % を得此の損失量は不飽和炭化水素及び芳香族炭化水素の一部損失せられたる爲めにして更に強硫酸を用ふる時は芳香族炭化水素の全部を除去し得るも元來芳香族炭化水素はガソリンの有害成分に非ずして反つて内燃機ガソリンのデトネーションを防止する性質有るため此の方法に依る程度に除去するを最適とすべし。

#### § 8 ドクトル試験

一部硫黄化合物の檢出に採用せらるゝ方法にして試験管に約 10cc の試油を採り之れに約 5cc のドクトル溶液約 5cc を加へ 15 分間激しく振盪す次にガソリンとドクトル溶液の境界面を蔽ふ程度に硫黄華を加へ更に 15 分間烈しく振盪して静置後ガソリンの變色又は硫黄華層の暗色を呈するや否やを検す若し著しく着色する時はドクトル試験は陽性 (positive) なりと稱し硫黄華の層が微黄色を呈する位の程度の際は陰性 (negative) なりとす。

因にドクトル溶液 (Doctor's Solution) とは Na-ブランバイト溶液にして 125g の NaOH を 1l の蒸溜水に溶解し之れに 60~70g の酸化鉛 (PbO) を加へ 20 分間振盪後石綿にて濾過せる濾液を云ふ。

#### § 9 腐蝕試験

游離硫黄及び一部硫黄化合物の檢出に採用せらる, 定性的には試験管に細



かき紙鏝にて充分研磨せる銅板を入れ脱水試油を注入して銅板全部を漬浸し管口に輕栓して 50°C の湯浴中に 3 時間保持せる後銅板の變色を検し殆んど變色せざる場合は腐蝕試験に合格せりとす。

#### 第四章 燈油試験法

##### § 1 色

一般測定法に準ず (318~320 頁)。

##### § 2 水及び沈澱物

一般測定法に依る (317~318 頁)。

##### § 3 比重

一般測定法に依る (312 頁)。

##### § 4 蒸溜試験

一般測定法に依る (313~314 頁)。初溜溫度, 150°C 以下, 150~300°C, 300°C 以上の各溜分並に乾點を測定す優良なる燈油は大部分 150~300°C に溜出し乾點は 310°C 以下なり。

##### § 5 引火點

一般測定法に依る (314~315 頁)。30°C 以上を普通とす。

##### § 6 粘度

一般測定法に依る (315~317 頁)。

##### § 7 點燈試験

試験器は四つ手口金付きのランプにして充分清淨せる後芯を裝入して芯りを平滑ならしめ試油 550cc を油壺に入れ鋭き鋏にて芯を剪揃へ換氣充分なる暗室にて點火して焰の上縁が水平又は稍丸形に左右對象的になるに及びて黒焰を生ぜざる程度に焰を最大にす斯くて點燈後 30 分にして焰に異狀無き場合には其の儘放置して連續的に 10 時間點燈を繼續す。

本試験は試油の溫度室溫の場合並に -17~-21°C の場合に付て行ひ焰

の色相及び動搖の模様, 焰の縮少, 變形の模様並に點火より變形迄の時間, 點火後ホヤに白煙又は黒煙の附着する迄の時間, 試験終了の際の芯の焦げ方及ホヤの汚れ方, 試油の一時間の平均消費量などを記す。

優良なる燈油はパラフィン族及びナフテン族炭化水素より成るも不純物として芳香族及びオレフィン炭化水素を著しく含有する時は黒煙を生じ硫黄化合物に富む時は燃燒に際し不快臭を伴ひ且つホヤを白く曇らす又硫酸處理の際生じたる硫酸誘導體殘存する時は芯の炭化を招き 300°C 以上の高溜分多量含有する時は若干時の後火焰短縮して光力減す。

##### § 8 硫黄

定性的には試油 2cc を約 0.25g の金屬ナトリウムと共に試験管に入れて加熱分解せしめこれを迅速に蒸溜水 8cc を入れたるビーカーに入れて破碎しナトリウムを凡て溶解せしめて濾過す濾液に 2~3 滴の Na-ニトロプルシード,  $\text{Na}_2(\text{NO})\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液を加へたる際紫色を呈する時は硫黄の存在明白なり。

原油及び石油溜分の硫黄定量法は種々有るも其基く所は何れも硫黄を酸化して硫酸とし鹽化バリウムにて硫酸バリウムを沈澱せしめて定量し硫黄量を算出するものにして一般にベルテロー・マーラー氏の熱量計を用ふるローマン氏法 (Lohmann, Chem. Ztg., 1119, 1911) 尤も應用せられ外にカリウス氏法 (Calius), リドウ氏法 (Lidow), ペックハム氏法 (Peckham, Z. f. angew. Chem., 329, 1898), エシュカ氏法 (Eschka), マーカッソン氏法 (Marcusson, Chem. Ztg., 1910, p. 417), ローセ氏法 (Rothe), 及ランプ法 (The Lamp method) 等有り。

##### ローマン氏法 (熱量計法)

試油 0.5~1.0g を白金皿に秤量して採り硫黄分無き珪藻土にて蔽ひ約 1 規定の苛性曹達液 20cc を入れたるベルテロー・マーラー熱量計のポンプ内に靜置し導火線を裝備す次にポンプを密閉して酸素を 20~25 氣壓迄壓入し



電流を通じて燃焼せしめたる後 20 分間冷水中に冷却して常壓に到る迄徐々に減壓して白金皿を取出しポンプ内部と共に蒸溜水にて綺麗に洗滌し洗滌液全部をビーカーに収め更に沈澱物を濾過洗滌す斯て收得せる濾液に濃鹽酸 2~3cc 及び飽和臭素水 10cc を加へ湯煎上にて約 75cc に成る迄蒸發し砂浴上にて煮沸して CO<sub>2</sub> を逐出し完全に酸化せる後一分間にして 10% 鹽化バリウム液 10cc を加へ湯煎上にて一時間以上加温し硫酸バリウムを完全に沈澱せしめて暫時静置し濾過す此の際沈澱を成る丈け静かに濾紙上に移し温水にてビーカーを洗滌し洗滌液を濾過し濾液に鹽化物の反應消失する迄同沈澱を洗滌したる後沈澱を濾紙と共に加熱器中にて乾燥す乾燥せる沈澱を白金坩堝中に移し他方濾紙は白金コイル中にて静かに燃焼せしめて其の灰分を坩堝中に加へ徐々に赤熱したる後デシケーターに移して約一時間放冷して計量す更に赤熱して再び放冷計量して恒量を得るに及んで次式により硫黄分 (%) を小数點以下三位迄計算す。

$$\text{硫黄分}(\%) = [\text{恒量}(\text{g}) - \text{濾紙灰分}(\text{g})] \times 13.738 / \text{試油}(\text{g})$$

本試験は二回以上反復して行ひ成績 2% 以上の差異無きもの、平均値を採りて硫黄分とす。

#### カリウス氏法

試油 0.25g を燃焼硝子管内に精秤し純硝酸 (比重 1.5) 約 2cc を加へたる後管を熔封しカリウス氏爐中にて 250°~300°C に數時間加熱す次に放冷して管を破碎し内容物を取り出して水洗し洗液より前述の如く硫酸バリウムを沈澱せしめて硫黄を定量す。

#### リドウ氏法

試油 5g を 25g のエーテルに溶解したる後乳鉢中にて 10g の硝子粉末、珪砂、粘土等と混和し其の 5g を過酸化ナトリウムと混和してポンプ中にて燃焼せしめ其の燃焼生成物より硫酸バリウムを沈澱せしめて硫黄を定量す。

#### ランプ法

種々なる方法あるも要はランプに試油を入れて點火し燃焼瓦斯をアルカリ液に通過せしめ硫黄の酸化物を吸収せしめて定量するにあり例へばエングレー氏 (Engler) は臭素を溶せる炭酸カリウム又は苛性加里の 5% 溶液 20cc を吸収剤に用ひ試油を 5 時間に約 10~12g 燃焼せしめて生成せる硫酸より前述の如くして定量せり。

#### § 9 曇り點

曇り點とは試油を一定條件の下に冷却する際石蠟其の他の固形物析出し曇の如き混濁を生ずるに到る温度を云ふ。

試験方法は試験管に脱水試油を満たし寒暖計を挿入したる後大型の硝子管に嵌入して二重管にし之れを起寒劑中に挿入す起寒劑容器も二重筒を成し内器は所謂覽法壘にして試油面の稍、上部迄酒精を満し之れに固化せる炭酸を加へ外器は食鹽と細水の混合物を充す試油冷却して曇り點に近づく時は 1°C 降下毎に静かに二重管を取出し試油の下半部不透明と成る温度を以て曇り點とす本試験は二回以上反復し 2°C 以上差違無きものの平均値を採る。

#### § 10 腐蝕試験

ガソリンの場合と同じ (325~326 頁)。

## 第五章 減摩油試験法

#### § 1 色

一般測定法に準ず (318~320 頁)。無色より黄色、黄赤色、血紅色等種々あり又白土を用ひて濾過せざるものには褐色乃至青黒色のものあり。

#### § 2 比重

一般測定法に依る (312 頁)。