

142  
117

# 東京工業試験所報告 第十八回 第九號

(大正十二年十二月)

漂白粉ノ構成熱ノ測定及ビ其分解並ニ生成反應ニ關スル熱化學的解説

漂白粉ノ爆發的分解現象並ニ加熱ニ依ル分解方式

漂白粉ノ鹽化物定量法

漂白粉ノ水分定量法ニ就テ

漂白粉ニ對スル炭酸瓦斯ノ作用

漂白粉ノ性質ニ及ボス生成溫度ノ影響ニ就テ

漂白粉ノ製造ガ夏期ニ於テ特ニ困難ナル理由ニ就テ



# 始



總目次

漂白粉ノ構成熱ノ測定及ビ其分解並ニ生成反應ニ關スル熱化學的解說	一
漂白粉ノ爆發的分解現象並ニ加熱ニ依ル分解方式	三五
漂白粉ノ鹽化物定量法	四五
漂白粉ノ水分定量法ニ就テ	四九
漂白粉ニ對スル炭酸瓦斯ノ作用	五三
漂白粉ノ性質ニ及ボス生成溫度ノ影響ニ就テ	六七
漂白粉ノ製造ガ夏期ニ於テ特ニ困難ナル理由ニ就テ	七九

大正  
13. 5. 22  
内交

漂白粉ノ構成熱ノ測定及び其分解並ニ生成反應ニ關スル熱化學的解説

(漂白粉ニ關スル研究 第四報)

Table of contents or index text, including page numbers and chapter titles, mostly illegible due to fading.



目次

緒言.....一

一 漂白粉ノ構成熱ノ測定.....一  
過酸化水素ニ依ル構成熱測定.....三  
「ボンブ」熱量計ニ依ル構成熱測定.....七  
鹽酸法ニ依ル構成熱測定.....二

二 漂白粉ノ分解ニ就テ.....一四  
分解方式ト其分解熱.....一五  
酸素ノ分解壓力.....一七

三 水酸化石灰ト鹽素トヨリ漂白粉ノ生成反應ニ就テ.....一九  
生成熱ノ計算.....一九  
鹽素瓦斯ノ分壓.....二〇

四 熱化學的ニ見タル漂白粉ノ製造.....二二  
室式製造装置内ノ反應.....二三

目 次

通風式製造装置内ノ反應……………二八

總 括……………三一

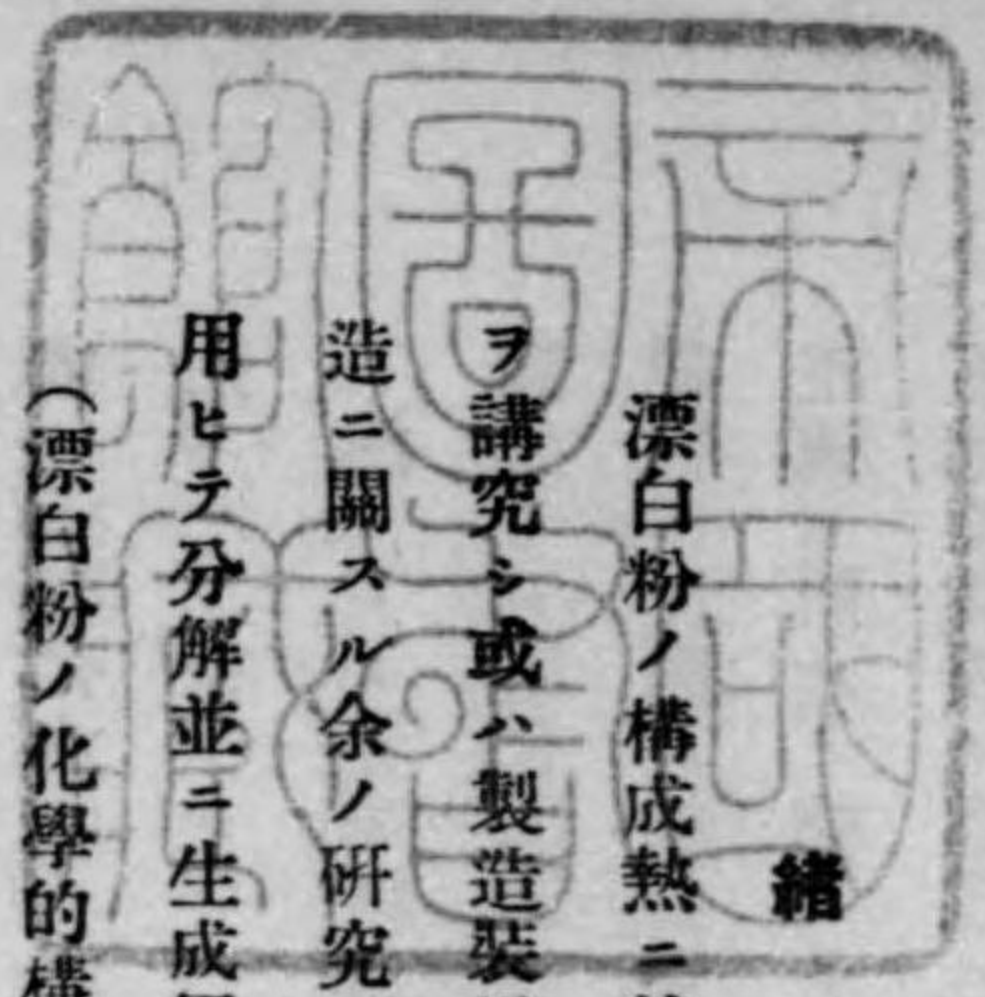


1421-117

漂白粉ノ構成熱ノ測定及ビ其分解並ニ生成反應  
ニ關スル熱化學的解説

(漂白粉ニ關スル研究 第四報)

工業試験所技師 越 智 主 一 郎



漂白粉ノ構成熱ニ就テハ未ダ研究セラレタルコトナク素ヨリ其値不明ナリ從ツテ漂白粉ノ分解方式ヲ講究セ或ハ製造装置ヲ設計スル場合等ニ於テ多大ノ不便ヲ感ジタリキ、本報文ハ漂白粉ノ化學的構造ニ關スル余ノ研究ニ基キ其主成分ヲ  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ナリト做シテ其構成熱ヲ測定シ更ニ此値ヲ用ヒテ分解並ニ生成反應ニ於ケル諸問題ニ論及セルモノナリ

(漂白粉ノ化學的構造ニ關シテハ當所報告第十七回第八號「漂白粉ノ化學的構造ニ就テ」ヲ參照スベシ)

一 漂白粉ノ構成熱ノ測定

漂白粉ノ構成熱測定ハ漂白粉ヲ構成熱既知ノ成分ニ分解シ其分解反應ニ伴フ熱量ヲ測定スル方法ニ

漂白粉ノ構成熱ノ測定及ビ其分解並ニ生成反應ニ關スル熱化學的解説

依ルヲ以テ其分解方式ヲ變更スルニ從ヒ種々ナル方法ヲ案出シ得ベシ、例ヘバ「ボンブ」熱量計ヲ使用シ其装置中ニ漂白粉ト可燃性物質トヲ共ニシ點火シテ酸素ヲ分解放出セシムル方法、或ハ漂白粉ヲ沃化加里ノ稀鹽酸溶液ニ投ジテ鹽素ヲ放出セシムルト同時ニ鹽素ト沃素トヲ置換シ沈澱セシムル方法、或ハ過酸化水素ノ水溶液ニ漂白粉ヲ投入シテ酸素ヲ分解發生セシムル方法等何レモ構成熱ノ測定ニ使用スルヲ得ベシ

然レドモ元來漂白粉ハ純粹ナル狀態ニ生成スルコト不可能ニシテ必ず未反應ノ消石灰及ビ反應ノ際副生セシ鹽化石灰、鹽素酸石灰、水等ヲ包含スルガ故ニ主成分ヲ分解セシムルトキハ同時ニ此等ノ不純物モ反應ヲ起スコト往々ナリ從ツテ此等ノ副反應ノ熱量ヲ計算シ補正スル要アルタメ測定値ハ益々正確ニ陷ルノ弊アリ、余ハ初メ「ボンブ」熱量計法及ビ鹽酸法ヲ採用シタルガ前者ニ於テハ砂糖ノ如キ可燃性物質ノ燃燒ニ依リ生成セル炭酸瓦斯ガ消石灰ニ作用シテ炭酸石灰ヲ生成スル反應熱ヲ伴フガ如キ又鹽酸法ニ於テハ消石灰ノ中和熱ヲ混合スルガ如キ缺點アル外尙種々ナル困難ニ逢着シテ到底正確ナル結果ヲ得ル能ハザリキ、然ルニ過酸化水素法ヲ案出スルニ及ビ不純物ニ依ル影響ヲ殆ド一掃スルコトヲ得、純粹ニ生成シ得ザル漂白粉ヲ以テシテ且信賴シ得ル構成熱ヲ測定スルコトヲ得タリ

即チ過酸化水素法ニ依リテ測定セシ  $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl} = \text{CaCl}_2 + \text{O}$  ノ反應熱ハ 1110.4「カロリー」ニシテ  $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$  ノ構成熱ハ 177.260「カロリー」ナリ、而シテ此數値ハ「ボンブ」熱量計法ニ依リテ測

定セシ構成熱ノ約一七七〇〇「カロリー」及ビ鹽酸法ニ依リテ測定セシ構成熱ノ約一七八〇〇「カロリー」ト略一致スルヲ見ルベク益其値ノ妥當ナルヲ想像セシム、次ニ過酸化水素法ニ依リテ得タル値ヨリ水和物及ビ水溶液ノ構成熱ヲ計算スレバ左ノ如シ

$$[\text{Ca}_2\text{O}_2\text{Cl}_2] = 177,260 \text{ cal.}$$

$$[\text{Ca}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 177,260 + 2,300 = 179,560 \text{ cal.}$$

$$[\text{Ca}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{aq.}] = 177,260 + 9,830 = 187,090 \text{ cal.}$$

以上三箇ノ測定方法ニ就キ詳論スベシ

#### 過酸化水素ニ依ル構成熱測定

過酸化水素水溶液ニ漂白粉ヲ混加スルトキハ直ニ酸素ヲ放出シテ過酸化水素ハ水ニ又漂白粉主成分タル次亞鹽素酸鹽化石灰ハ鹽化石灰ニ變化シ其反應ノ定量的ナルコトハ已ニ一八九〇年「ルンゲ」(Lunge)氏ニ依リテ詳細研究セラレタリ、尙同氏ハ此反應ハ過酸化水素ノ一・二—一・四%溶液ヲ用ヒテ充分ナルコトヲ實驗シ且發生スル酸素ノ量ハ「ペノー」(Penot)氏法ニ依リテ定量セシ量ヨリモ稍多シトセリ、「ペノー」氏法ニ依リテ測定セル有効鹽素ガ實價ヨリモ約〇・一%低キハ嘗テ漂白粉ノ有効鹽素定量法ニ就テ記述セルトキニ述ベシ所ナルガ(當所報告第十七回第八號第二九頁參照)前記「ルンゲ」氏ノ報告ニ依ルニ過酸化水素法ニ依リテ有効鹽素ヲ定量スレバ「ペノー」氏法ニ依ルヨリモ〇・一—一

○・一八%多ク算出セラルト稱セルヲ以テ過酸化水素ノ分解反應ハ頗ル正確ニ進行スルモノト見ルヲ得ベシ

漂白粉中ニ共存スル不純物中茲ニ考察スル必要アルモノハ水、水酸化石灰、鹽化石灰及ビ鹽素酸石灰ノ四ナリ、水ハ次亞鹽素酸鹽化石灰一分子ニ對シ一分子ハ結晶水トシテ含有セラレ其水和熱ハ二三〇〇「カロリ」ニシテ試料ノ含水量ヲ少クスルコトニヨリ結晶水以外ノ過剰水分ヲ排スルコトヲ得ベシ、水酸化石灰ハ過酸化水素水溶液ヲ「アルカリ」性ナラシメ過酸化水素ノ自己分解ヲ促ス原因ヲナスベケレドモ之ハ漂白粉ヲ混合スル以前ニ數瓦ノ水酸化石灰ヲ添加シ飽和狀態トナシ置クトキハ分解促進ニ伴フ發熱的影響ハ其溶解熱ト共ニ測定値ヨリ全然除去スルコトヲ得ベシ、鹽化石灰ノ溶解熱ハ結晶水六箇ヲ有スルモノトシテ計算シテ大差ナシ此結晶水ハ四箇以上ナルコト確實ニシテ（當所報告第十七回第八號第六頁參照）試料中ノ含水量ヲ適當ニ少クスレバ四—六箇ノ中間ニ位スト想像セラル、第四乃至第六ノ結晶水一瓦分子ノ水和熱ハ約三三〇〇「カロリ」ニシテ漂白粉主成分ノ水和熱ト略同數值ナルヲ以テ之ヲ六箇ト見做スコトニ依リテ生ズル誤差ハ極メテ僅少ナリ、又鹽素酸石灰ハ過酸化水素ニテ分解ヲ起サズ且含量微量ナルヲ以テ其溶解熱ノ補正モ必要トセザルベシ、以上ノ如ク次亞鹽素酸鹽化石灰ト過酸化水素トノ反應ハ極メテ定量的ニシテ且漂白粉ニ伴フ不純物ノ影響ハ殆ド皆無ナルヲ以テ此反應ニ際シテ發生スル熱量ヲ測定シテ次亞鹽素酸鹽化石灰ノ精確ナル構成熱ヲ算出シ得ベシ

分解熱測定用装置ハ溶解熱ノ測定ニ使用シタルモノト同一ニシテ約一・二立容量ノ硝子製圓筒ニ「コルク」栓ヲ施シ木製二重壁密蓋ヲ有スル圓筒槽内ニ納メ攪拌器、漂白粉投入口並ニ寒暖計筈人口ヲ取附ケタルモノナリ、同器ノ水當價ハ無水ノ硫酸銅ノ溶解熱ヲ基礎トシテ測定シ二回ノ平均値ハ一一・二九〇「カロリ」ナリ（當所報告第十七回第八號第五頁參照）操作方法ハ硝子圓筒中ニ蒸溜水一〇八一瓦即チ六〇「モル」ヲ滿シ攪拌器ヲ廻轉シツ、「ベックマン」寒暖計ノ表ハス溫度ヲ讀ミ每三分ノ溫度差一定スルトキ有効鹽素二・一二七六瓦即チ二〇〇〇分ノ六〇「モル」ヲ含有スル漂白粉ヲ投入シ溫度ノ上昇ヲ讀ミ更ニ每三分ノ溫度差一定スルヲ檢シテ止ム、眞ノ上昇溫度ハ作圖ニ依リテ求メ測定時ノ溫度ハ凡テ一六一—一八度トナセリ

茲ニ試料トセル漂白粉ハ純粹消石灰ヲ三〇度ニ調節シツ、鹽素化シタルモノニシテ尙鹽素化ヲ免レタル部分アルベキヲ慮リテ二度鹽素化ヲ行ヒ篩分シテ微細末ノ部分ヲ使用セリ又純粹消石灰ハ鹽化石灰ヨリ出立シテ鐵、「アルミニウム」等ヲ完全ニ除去シ石灰ヲ炭酸「アムモニウム」ニテ沈澱シ良ク水洗シテ鹽素ノ痕跡ヲモ止メザルニ至リ乾燥燒成シテ生石灰トナシ之ヲ炭酸瓦斯ヲ排除セル裝置中ニ水化シテ製造セリ、斯クシテ製造セル試料ノ全成分ノ分析ハ第一表ノ如シ但シ分析法ハ當所報告第十七回第八號第三八頁所載漂白粉ノ分析方法ニ依レリ

第一表 過酸化水素法ニ使用セル漂白粉ノ成分

漂白粉ノ構成熱ノ測定及ビ其分解並ニ生成反應ニ關スル熱化學的解説

漂白粉ニ對スル百分率	四一・九五	次亞鹽素酸鹽化石灰	鹽化石灰	鹽素酸石灰	水酸化石灰	鹽化石灰ノ結晶水	次亞鹽素酸鹽化石灰ノ結晶水
有効鹽素「モル」ニ對スル「モル」數	一・〇〇〇〇	一・〇〇〇〇	〇・〇三二七	〇・〇〇五五	〇・二二一〇	〇・一九六二	〇・九七二八

而シテ分解熱ノ測定ハ三回之ヲ行ヒタルガ其成績ハ第二表ニ舉グルガ如ク極メテ良ク一致セリ

第二表 過酸化水素法ニ依ル分解熱ノ測定

測定時ノ温度(度)	第一回	第二回	第三回
漂白粉使用量(瓦)	一六・五	一七・〇	一七・二
過酸化水素水ノ濃度(%)	五・〇七一八	五・〇七一八	五・〇七一八
觀測セル温度差(度)	一・四〇	一・四〇	一・四二
補正スベキ温度差(度)	一・二五九	一・二七五	一・二八六
補正シタル温度差(度)	正〇・〇〇八	頁〇・〇〇七	頁〇・〇一八
總發熱量(カロリ)	一・二六七	一・二六八	一・二六八
	一五三三・一	一五三四・三	一五三四・三

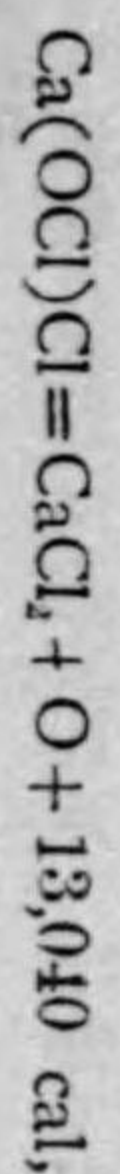
即チ總發熱量ノ平均値ハ一五三三・九「カロリ」ニシテ之ニ六〇分ノ二〇〇〇ヲ乘ジ次亞鹽素酸鹽化石灰「モル」ニ對スル總發熱量ヲ算出スレバ五一・三〇「カロリ」ヲ得ベシ、而シテ此發熱量中ニ含まル、 $CaOCl_2 = CaCl_2 + O$  以外ノ熱關係ヲ求ムレバ次ノ如シ

一、過酸化水素「モル」ノ分解熱

「カロリ」  
二三〇六〇(「トムゼン」氏測定數)

- 二、鹽化石灰「モル」ノ溶解熱 一七四一〇(「トムゼン」氏測定數)
  - 三、六箇ノ結晶水ヲ含ム鹽化石灰〇・〇三二七「モル」ノ溶解熱 頁一四二(「モル」ニ付キ頁四三四「カ」)
  - 四、次亞鹽素酸鹽化石灰ノ結晶水〇・九七二八「モル」ヲ取ル熱量 頁二三七(水和熱ハ「モル」ニ付キ二三〇〇「カロリ」越智測定數)
- 合計 三八〇九一

故ニ次亞鹽素酸鹽化石灰「モル」ヨリ二分ノ一「モル」ノ酸素ヲ放出スルトキ發生スル熱量ハ先ノ五一・三〇「カロリ」ヨリ此三八〇九〇「カロリ」ヲ減ジタル差一三〇四〇「カロリ」ニシテ又此値ヲ鹽化石灰ノ構成熱一九〇三〇〇「カロリ」(「グンツ」及ビ「バセット」氏 Guntz und Bassett ノ測定數)ヨリ減ジタル差一七七二六〇「カロリ」ハ即チ次亞鹽素酸鹽化石灰ノ構成熱タルナリ、式ヲ以テ表ハセバ次ノ如シ



「ボンブ」熱量計ニ依ル構成熱測定

茲ニ使用セル「ボンブ」熱量計ハ「ベルテロー・マラー」式(Berthelot-Mahler type)ノモノニシテ純蔗糖約一瓦ヲ壓搾酸素瓦斯中ニテ燃燒シテ其水當價ヲ計量セリ、其實驗結果ハ次表ノ如クニシテ平均四九一瓦ナリ

第三表 「ボンブ」熱量計ノ水當價ノ測定

蔗糖使用量(瓦)	第一回	第二回
	一・〇〇五〇	一・〇〇〇〇

漂白粉ノ構成熱ノ測定及ビ其分解並ニ生成反應ニ關スル熱化學的解説



「ニッケル」線ノ重量(瓦)	〇・〇〇四六	〇・〇〇四八
水使用量(銚)	二〇〇〇(一五・二度)	二〇〇〇(一四・四度)
燃燒前後ニ於ケル温度差但シ觀測セル値(度)	一・六三九	一・六三六
同右補正值(度)	頁〇〇一二	頁〇〇一八
同右補正セル温度差(度)	一・六二七	一・六一八
水ノ受ケタル熱量(カロリー)	三一七六・九	三一五九・八
蔗糖ノ燃燒熱(カロリー)	三九七一・八	三九五二・〇
「ニッケル」ノ燃燒熱(カロリー)	四・五	四・七
熱量計ノ受ケタル熱量(カロリー)	七九九・四	七九六・九
水當價	四九一・三	四九一・五

但シ蔗糖ノ燃燒熱ハ一瓦ニ就キ三九五二・〇「カロリー」(「レーデ」氏(Wrede)測定値)トシ「ニッケル」ノ燃燒熱ハ一瓦ニ就キ九八六・五「カロリー」トセリ  
 構成熱測定ノ方法ハ漂白粉約一瓦ヲ精秤シ白金小皿ニ盛り其上ニ蔗糖〇・五瓦ヲ覆ヒテ「ポンプ」中ニ装置シ「ポンプ」内ノ瓦斯ヲ約二五氣壓ニ填充シテ之ヲ水二〇〇〇銚ヲ容レタル水槽中ニ納ム、次デ「ニッケル」線ニ電流ヲ通ジテ導火シ蔗糖ヲ燃燒セシメ其發熱ヲ利用シテ漂白粉ノ分解ヲ起サシメ水温ノ上昇ヲ檢シテ總發熱量ヲ計算シ之ヨリ蔗糖及ビ「ニッケル」線ノ燃燒熱又副反應ニ依ル熱量等ヲ差引キテ眞ノ分解熱ヲ定ム

漂白粉ハ水分ヲ可及的除去シタルモノヲ使用ス乾燥漂白粉ヲ急激ニ加熱スルトキハ主トシテ  $\text{Ca}(\text{OCCl})\text{Cl} = \text{CaCl}_2 + \text{O}$  ノ分解方式ヲ取リテ酸素放出ノ分解ヲ起スコトハ想像ニ難カラズト雖實際ニ分解熱測定後「ポンプ」内ノ瓦斯ヲ檢査シ鹽素瓦斯ノ量ノ極メテ微量ナル事實ヨリ之ヲ證明スルコトヲ得ベシ、漂白粉ヲ加熱分解セシムル方法トシテハ蔗糖〇・五瓦ヲ燃燒スルヲ以テ最適當トセリ蔗糖〇・三五瓦ニテハ不足ニシテ分解セザル部分ヲ殘シ又〇・六瓦ニテハ過多ニシテ熔融セル鹽化石灰ガ蔗糖ノ炭化セルモノヲ包含シ燃燒ヲ妨害スル弊アリ、但シ〇・五瓦使用ノ場合ト雖時ニ其弊ナシトセザレド其量ハ極メテ微量ナレバ憂フルニ足ラズ、蔗糖ハ漂白粉ニ混合スルヨリモ之ヲ被覆スル如ク添加スルヲ良シトシ又砂ヲ混ジテ鹽化石灰ノ熔融ヲ防グ試驗ハ失敗ニ了レリ、又蔗糖ノ代リニ「ナフタリン」、安息香酸ヲ用フルコトハ却ツテ結果宜シカラズ  
 尙「ポンプ」熱量計ヲ使用スル方法ニ於テ不精確ヲ來ス最大原因ハ二アリ、其一ハ漂白粉ニ混合セル鹽素酸石灰ガ同時ニ分解ヲ起シ其構成熱未知ナルヲ以テ之ニ依ル發熱量ノ補正ヲ爲シ得ザルコト、其二ハ蔗糖ノ燃燒ニ依リテ生ズル炭酸瓦斯ガ漂白粉ノ消石灰ニ作用スルヲ以テ燃燒殘渣ヲ分析シテ其補正ヲ爲ササル可カラザルコト是ナリ  
 試料ニ供シタル漂白粉ハ前項記載ノ方法ヲ以テ純消石灰ヨリ製造シ之ヲ真空中ニ約八〇度ニ加熱シ乾燥シタルモノニシテ其成分ハ第三表ノ如シ

漂白粉ノ構成熱ノ測定及ビ其分解並ニ生成反應ニ關スル熱化學的解説

第十八回報告 第九號

第三表 「ボンブ」熱量計法ニ使用セル漂白粉ノ成分

漂白粉ノ記號	有効鹽素(%)	次亞鹽素酸鹽 化石灰(%)	鹽化石灰(%)	鹽素酸石灰(%)	水酸化石灰(%)	水(%)
A	三六・九〇	六六・〇〇	二・三一	〇・四五	二八・八五	二・五一
B	三八・四五	六八・七七	〇・九四	〇・五六	二七・二四	二・四九

又分解熱測定ニ使用シタル漂白粉ノ各成分ヲ「ミリモル」ニテ表ハシ之ヲ分解熱測定後殘留セル成分ヲ「ミリモル」ニテ表ハシタルモノト對照スレバ第四表ノ如シ

第四表 漂白粉分解前後ノ成分

第一回 漂白粉 分解後	次亞鹽素酸鹽化 石灰(ミリモル)	鹽化石灰(ミ リモル)	鹽素酸石灰 (ミリモル)	水酸化石灰 (ミリモル)	炭酸石灰 (ミリモル)	鹽化石灰ノ 結晶水(ミ リモル)	次亞鹽素酸 鹽化石灰ノ 結晶水(ミ リモル)
	五・二二一	〇・二〇九	〇・〇二二	三・九一二	一・二五四	〇・一四五	
第二回 漂白粉 分解後	五・四一五	〇・〇八五	〇・〇二七	二・一九八	一・六九六	〇・五〇八	〇・八七四
	五・四五〇	五・四五〇	二・二二一	一・四六二	〇・三三三		
第三回 分解後	五・四五〇	五・四五〇	二・一八八	一・四〇五	〇・四三四		

次ニ分解熱測定ノ成績ヲ表示スベシ

第五表 「ボンブ」熱量計ニ依ル分解熱ノ測定

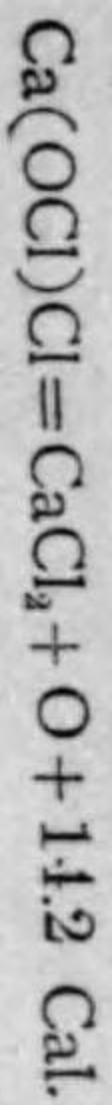
漂白粉ノ記號	第一回	第二回	第三回
A	10000	10000	10000
B	10000	10000	10000

即チ次亞鹽素酸鹽化石灰「モル」ノ酸素放出の分解反應ハ平均一四五〇〇「カロリー」ノ發熱ヲ伴フ但

漂白粉ノ構成熱ノ測定及ビ其分解並ニ生成反應ニ關スル熱化學的解説

漂白粉ノ使用量(瓦)	一・〇〇四六	一・〇〇〇〇	一・〇〇〇〇
蔗糖使用量(瓦)	〇・四九九八	〇・五〇〇〇	〇・五〇〇〇
「ニッケル」線ノ重量(瓦)	〇・〇〇五〇	〇・〇〇五〇	〇・〇〇四八
水使用量(瓦)	二〇〇〇(一二・七度)	二〇〇〇(一三・九度)	二〇〇〇(一四・四度)
觀測セル温度差(度)	〇・八五六	〇・八五一	〇・八六一
補正スベキ温度差(度)	頁〇〇・一〇	頁〇〇・一三	頁〇〇・一七
補正セル温度差(度)	〇・八四六	〇・八三八	〇・八四三
總發熱量(カロリー)	二一〇七・一	二〇八六・九	二〇九九・二
蔗糖ノ燃燒熱(カロリー)	一九七五・二	一九七六・〇	一九七六・〇
「ニッケル」ノ燃燒熱(カロリー)	四・九	四・九	四・七
見掛け上ノ分解熱(カロリー)	一二七・〇	一〇六・〇	一一八・五
副反應ニ依ル熱量(カロリー)	四六・一	三九・八	三五・六
次亞鹽素酸鹽化石灰ノ脫水熱(カロリー)	頁〇・三三	頁二・〇一	頁二・〇一
鹽化石灰ノ脫水熱(カロリー)	頁〇・六六	頁〇・六四	頁〇・二七
消石灰ト炭酸瓦斯ヨリ炭 酸石灰ノ生成熱(カロリー)	四五・七五	三九・四五	三七・九〇
漂白粉ノ分解熱(カロリー)	八〇・九	六九・二	八二・九
次亞鹽素酸鹽化石灰「モル」ノ 分解熱(キロカロリー)	一五・五	一二・八	一五・三

シ此値ハ常容積ニ於ケル分解熱ナレバ常壓ニ於ケル分解熱ニ換算スレバ次ノ如シ



從ツテ次亞鹽素酸鹽化石灰ノ構成熱ハ一七六・一「キロカロリ」トナル

鹽酸法ニ依ル構成熱測定

次亞鹽素酸鹽化石灰ハ鹽酸ニ依リテ其一分子ヨリ鹽素一分子ヲ放出シ又沃化加里ノ共存ニ於テ鹽素ハ直ニ沃素ト置換作用ヲ起スコトハ良ク知ラル、所ナリ故ニ沃化加里ヲ稀鹽酸ニ溶解シテ之ニ漂白粉ヲ投入シ其發熱量ヲ測定スレバ其構成熱ヲ計算シ得ベシ、但シ本方法ニハ精確ヲ期シ難キ缺點數多アリ即チ水酸化石灰ノ中和熱ヲ計算ニ依リテ補正セザル可カラザルコト其一ナリ水酸化石灰ノ定量ハ全石灰ヲ測定シ之ヨリ鹽素化合物ノ量ヲ減ジタル差ヲ以テスルガタメ精確ヲ期スルコト困難ニシテ從ツテ其ヲ基トシテ計算セル中和熱モ不精確タルヲ免レズ其二ハ鹽酸ニ依リ鹽素酸石灰モ一部分分解ヲ起スコトニシテ其三ハ各物質ノ構成熱ヲ數多ク計算ニ使用スル點ニアリ

測定方法ハ過酸化水素法ト略同様ナレバ茲ニハ只約記スルニ止ム、先ヅ二%ノ稀鹽酸一一・五瓦ニ沃化加里五・一瓦ヲ溶解シ之ニ漂白粉約四〇〇分ノ六〇「モル」ヲ加ヘ温度ノ上昇ヲ測定ス、上昇温度ヨリ總發熱量ヲ量リ其ヨリ消石灰ノ中和熱、鹽化石灰ノ溶解熱、溶解シテ殘レル沃素ノ溶解熱ヲ差引キテ純粹ナル反應熱ヲ求メ次デ構成熱ヲ計算ス、二%稀鹽酸ノ比熱ハ〇・九六五〇「マリナー」

Maignac 氏ノ測定値) トシ沃素ノ沃化加里溶液ニ溶解セル溶解熱ハ一瓦ニ就キ三・〇「カロリ」ナルコトヲ實測シ分解後溶解シテ殘存セル沃素ヲ定量シテ其溶解熱ヲ算出セリ、次ニ測定ニ使用セシ漂白粉ノ成分及ビ測定ノ成績ヲ掲グ

第六表 鹽酸法ニ使用セル漂白粉ノ成分

漂白粉ニ對スル百分率	四一・二六	七三・七九	三三・〇六	〇・七六	九・四二	一一・九八
有効鹽素「モル」ニ對スル「モル」數	一・〇〇〇〇	一・〇〇〇〇	〇・〇四七四	〇・〇〇六三	〇・二一八八	〇・二八四四
						〇・九五五三

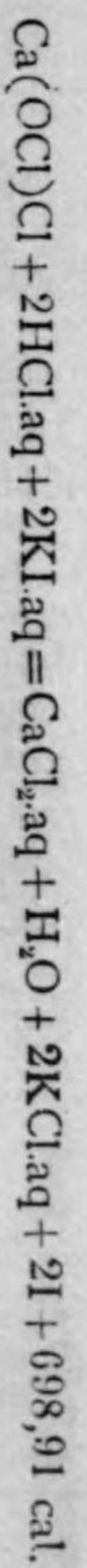
第七表 鹽酸法ニ依ル分解熱ノ測定

測定時ノ温度(度)	第一回	第二回
漂白粉ノ使用量(瓦)	一七・〇	一六・四
觀測セル温度差(度)	二・五四〇八	二・五七二八
補正スベキ温度差(度)	〇・九二〇	〇・九二八
補正シタル温度差(度)	頁〇・〇〇九	頁〇・〇〇六
總發熱量(カロリ)	一〇九五・六	一一〇八・七
次亞鹽素酸鹽化石灰「モル」ニ對スル總發熱量(カロリ)	七四〇・八〇	七四〇・四〇
副反應ノ呈スル發熱量(カロリ)	四一六〇	四一七八
漂白粉ノ構成熱ノ測定及ビ其分解並ニ生成反應ニ關スル熱化學的解説	一三	

内

水酸化石灰ノ中和熱(カリ)	六七一五		六七一五
鹽化石灰六水和物ノ溶解熱(カリ)	頁二〇六		頁二〇六
次亞鹽素酸鹽化石灰ノ水和熱(カリ)	頁二一九七		頁二一九七
沃素ノ溶解熱(カリ)	頁一五二		頁一三四
分解熱(カリ)	六九九二〇		六九八六二

故ニ次亞鹽素酸鹽化石灰ガ鹽酸ニ依リテ分解セラレ且遊離セラル、鹽素ガ沃化加里ノ沃素ト置換作用ヲナス反應ニ伴ヒ發生スル熱量ハ平均六九八九「カリ」ナリ即チ式ヲ以テ之ヲ表セバ



此式ヨリ次亞鹽素酸鹽化石灰ノ構成熱ヲ計算スレバ一七九・七「キロカリ」ヲ得

$$[\text{Ca}, \text{O}, \text{Cl}_2] = [\text{Ca}, \text{Cl}_{2\text{aq}}] + [\text{H}_2\text{O}] + 2[\text{K}, \text{Cl}, \text{aq}] - 2[\text{H}, \text{Cl}, \text{aq}] - 2[\text{K}, \text{I}, \text{aq}]$$

$$- 69,891 \text{ cal} = 207,710 + 68,360 + 202,340 - 78,890 - 150,040 - 69,891$$

$$= 179.7 \text{ Cal.}$$

備考 計算ニ使用セル熱量ハ總テ「トムゼン」氏ノ測定値ヲ採用セリ

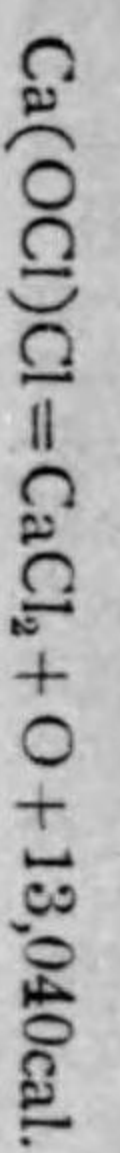
## ニ 漂白粉ノ分解ニ就テ

漂白粉主成分ノ構成熱ヲ知ルトキハ之ヲ緒トシテ其分解ニ關スル諸問題ヲ解説シ得ベシ以下構成熱

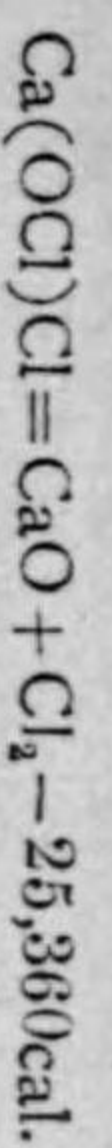
ニハ過酸化水素法ニ依リテ決定セル値一七七二六〇「カリ」ヲ使用シテ之ガ解説ヲ試ムベシ

### 分解方式ト其分解熱

無水ノ次亞鹽素酸鹽化石灰ガ酸素放出ノ分解ヲナス場合ノ分解熱ハ

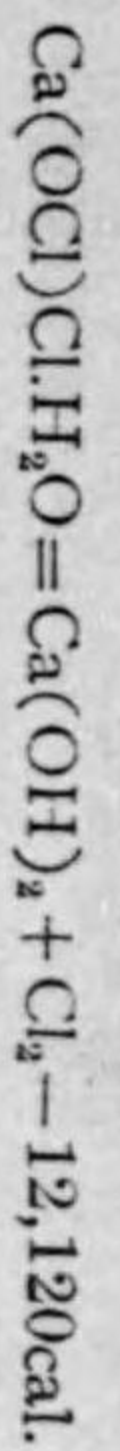
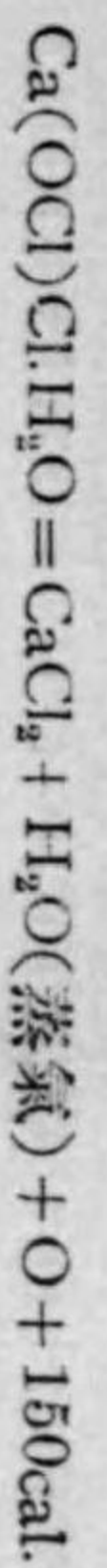
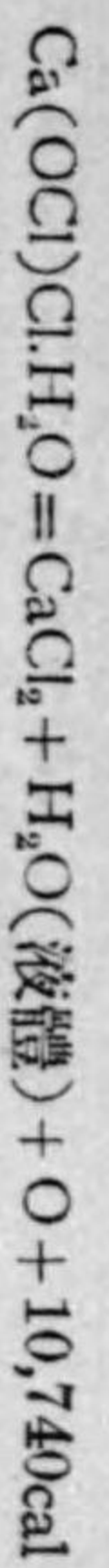
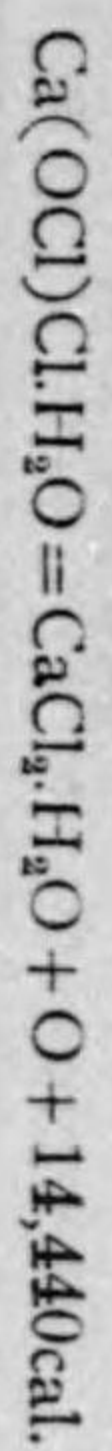


ニシテ發熱反應ニ屬シ之ニ反シ鹽素ガ單獨ニ放出スル分解ヲ考フルトキハ



ノ如ク吸熱反應トナル、是常溫ニ於テハ酸素放出ノ分解ハ起ルモ鹽素ハ其分解應少ク其放出ノ分解ハ殆ド行ハレザルコトヲ立證スルモノニシテ嘗テ漂白粉ノ安定度ニ就テ研究ヲ行ヒ乾燥セル漂白粉ハ常溫ニ於テ專ラ酸素放出ノ分解ヲ行フコトヲ歸納セシガ其結論ト一致セルヲ見ル

次亞鹽素酸鹽化石灰ガ結晶水ヲ包含スル場合此等ノ分解熱ハ

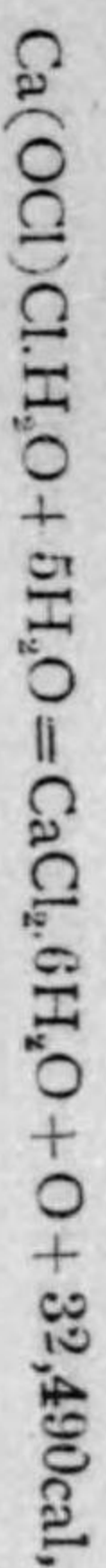


トナリ酸素放出ノ分解ハ分離スル水分ガ如何ナル状態トナルモ發熱反應ニシテ鹽素放出ノ分解ハ吸熱

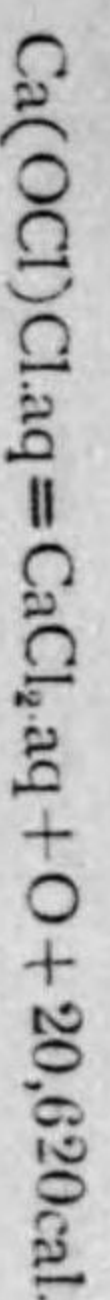
漂白粉ノ構成熱ノ測定及ヒ其分解並ニ生成反應ニ關スル熱化學的解説

564

反應ナルコト乾燥セル場合ト同様ナリ、尙酸素放出の分解ハ鹽化石灰ガ六水和物ヲ造ル如ク水分ヲ含有スルトキ發熱量最モ大ナリ

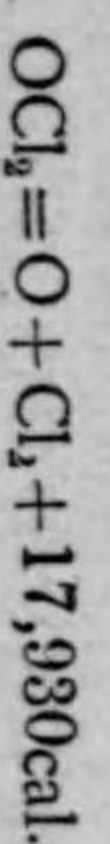
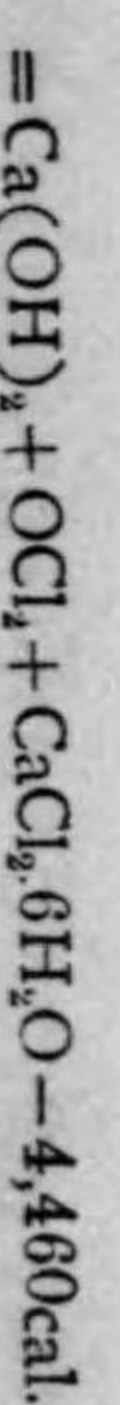


又水溶液ノ場合ニ於ケル分解ヲ考フレバ、

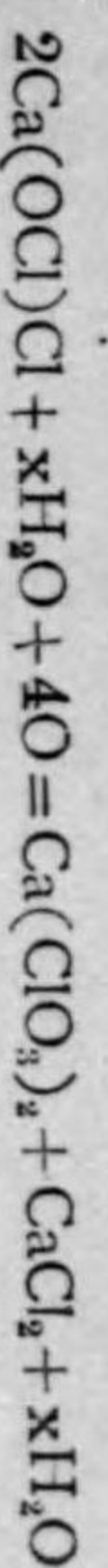


トナリ是又酸素放出の分解ハ發熱のニシテ鹽素放出の分解ハ吸熱のナリ、之ヲ要スルニ次亞鹽素酸鹽化石灰ノ常温ニ於ケル分解ハ水分ノ有無ニ係ラズ酸素ヲ放出スル場合ニ發熱のニシテ鹽素ヲ放出スル場合ニ吸熱のトナル即チ鹽素ハ常温ニ於テハ其分解壓力微ニシテ多量ニ發生スル能ハザルヲ示スモノナリ

又濕潤セル漂白粉ニ空氣ヲ流通スルトキ鹽素ト共ニ亞酸化鹽素ノ發生スルコトハ屢經驗スル所ナルガ此事實ハ次ノ如キ分解方式モ合セ起ルモノト想像スルコトニ依リテ容易ニ解説スルヲ得ベシ、即チ漂白粉ガ水分ノ存在ニ於テ加水分解ヲ起シテ次亞鹽素酸石灰ト鹽化石灰トヲ生ジ次亞鹽素酸石灰ハ空氣々流ニ於テ亞酸化鹽素ヲ放出シ其一部ハ更ニ酸素ト鹽素トニ分解スト考フルナリ其分解熱ハ

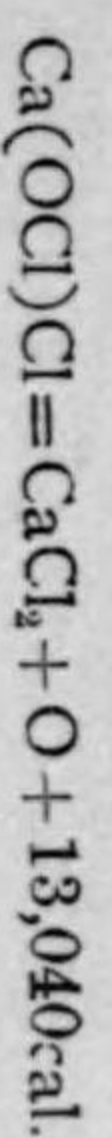


ノ如シ但シ水分ハ必ずシモ五分子ニ限ラザルコト勿論ニシテ加水分解ノ行ハルレバ足ルナリ尙漂白粉中ニ鹽素酸石灰ヲ生成スル分解ノ起ルコトハ常ニ經驗スル所ナルガ之ハ酸素放出の分解ノ第二次の反應ト見ルヲ得ベシ、即チ分解スル酸素ガ次亞鹽素酸鹽化石灰ヲ酸化シテ鹽素酸石灰ヲ生成スト解釋スベク而シテ此酸化作用ハ水分及ビ水酸基「イオン」ノ存在ヲ必要トシ水分ノ存在セザルトキハ進行「ザルモノト見ルヲ至當トス、此酸化作用ハ鹽素酸石灰ノ構成熱ヲ詳ニセザルヲ以テ熱量的關係ヲ知ルニ由ナシト雖其方程式ハ次ノ如キモノト信ズ



酸素ノ分解壓力

次亞鹽素酸鹽化石灰ガ酸素放出の分解ヲナストキハ



ノ如ク一三〇四〇「カロリ」ノ分解熱ヲ伴フコト上述ノ如クナリ此分解熱ヲ「ネルンスト」氏(Nernst)ノ法則ニ應用スルトキハ酸素ノ分解壓力ヲ計算シ得ベシ  
今一五度ニ於ケル酸素ノ分解壓力ヲP<sub>0</sub>トスレバ法則

565

漂白粉ノ構成熱ノ測定及ビ其分解並ニ生成反應ニ關スル熱化學的解説

565

$$\log K_p = \frac{-Q}{4.571T} + \sum m_1 7.5 \log T + \sum n_1 I$$

ニ於テ

$$K_p = \frac{1}{P_0}$$

$$\sum m = -\frac{1}{2}$$

$$I = 2.8$$

$$T = 273 + 15 = 288$$

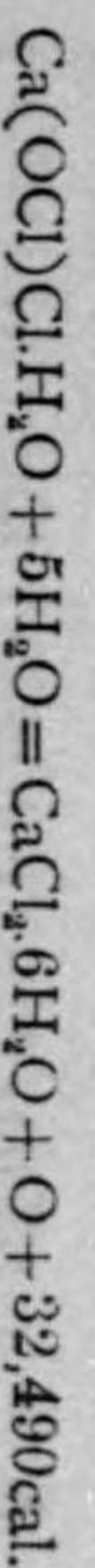
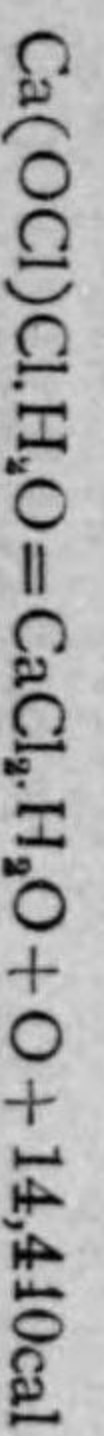
ナルヲ以テ

$$-1.5 P_0 = -\frac{13,040}{4.571 \times 288} - \frac{1}{2} \times 1.75 \times \log 288 - \frac{1}{2} \times 2.8$$

$$\log P_0 = 13.456$$

$$P_0 = 2.86 \times 10^{13} \text{ atm.}$$

即チ一〇ノ二三乗ヲ單位トスル氣壓ニ迄到達セルヲ知ル、故ニ何等カノ方法ニ依リテ化學的抵抗ガ除カル、トキハ次亞鹽素酸鹽化石灰ハ莫大ナル力ヲ以テ酸素放出の分解ヲナスベキモノナリ  
 次ニ含水状態ニ於ケル次亞鹽素酸鹽化石灰ノ分解ニ就テ考フルニ



ニシテ無水状態ニ於ケル分解ニ比較シテ更ニ發熱量多ク從ツテ酸素ノ分解壓ノモ更ニ増加スルヲ知ル  
 シ

### 三 水酸化石灰ト鹽素トヨリ漂白粉ノ生成反應ニ就テ

生成熱ノ計算

次亞鹽素酸鹽化石灰ノ構成熱ヲ一七七二六〇「カロリー」、其水和物ノ構成熱ヲ一七九五六〇「カロリー」トシ、又酸化石灰ノ構成熱ヲ一五一九〇〇「カロリー」及ビ「バセ」氏 (Guntz und Bassett) ノ測定値)、酸化石灰ガ水化スル際ノ發熱量ヲ一五五四〇「カロリー」(「トムゼン」氏 (Thomson) ノ測定値)トシテ水酸化石灰ト鹽素トヨリ漂白粉ヲ生成スル場合ノ反應熱ヲ計算スルコトヲ得ベシ、之ヲ式ニテ表ハセバ次ノ如シ



第一式ハ次亞鹽素酸鹽化石灰ガ新ニ水酸化石灰ヨリ分離セル水ヲ取リテ結晶シタル場合、第二式ハ水ハ分離セルママニ殘レル場合、又第三式ハ分離セル水ガ水蒸氣トナル場合ノ反應熱ナリ、今水酸化石灰ト鹽素トノ反應ノ實際ヲ考フルニ當初鹽素ハ水酸化石灰水溶液ニ溶解シテ次亞鹽素酸石灰、鹽化

漂白粉ノ構成熱ノ測定及ビ其分解並ニ生成反應ニ關スル熱化學的解説

567

水素酸石灰等ヲ生ジ、又同時ニ水ヲ分離ス、分離セル水ハ一部ハ次亞鹽素酸石灰、鹽化石灰等ト融合シテ殘存シ又他ノ一部ハ反應熱ノ爲ニ水蒸氣トナリテ分離スルニ至ルベク想像セラル、故ニ實際ニ當リテハ以上三式ノ何レヲ以テスルモ發熱量ヲ計算スル能ハザルベシ、然レドモ結局ニ於テハ次亞鹽素酸石灰及ビ鹽化石灰ハ次亞鹽素酸鹽化石灰ヲ造リ、又融合シテ殘存スル水モ蒸發セル水モ共ニ結晶水ノ形ヲ取リテ先ノ次亞鹽素酸鹽化石灰ニ結合スベキモノナルニヨリ發熱量ノ總和ハ第一式ニ依リ包括セラルベキモノナリ

尙水酸化石灰ノ含水量多キニ從ツテ發熱量益々増大シ其水溶液ニテハ次ノ如クナルベシ

$$\text{Ca(OH)}_2 + \text{Cl}_2 + \text{aq} = \text{Ca(OCl)Cl} + 20,650\text{cal.}$$

鹽素瓦斯ノ分壓

水酸化石灰ト鹽素トノ反應熱ハ總括シテ「二二〇」カロリナルコト上述ノ如クナルヲ以テ此熱量ヲ基礎トシ「ネルンスト」氏ノ法則ヲ使用シテ鹽素瓦斯ノ分壓ヲ計算スルコトヲ得ベシ、即チ反應式ハ

$$\text{Ca(OH)}_2 + \text{Cl}_2 = \text{Ca(OCl)Cl} + \text{H}_2\text{O} + 12,120\text{cal.}$$

ニシテ反應ハ可逆的ナリト假定ス、(v. Tiesenholtz, Z. angew. Chem., 1901, 675-676) 又「ネルンスト」氏ノ法則ハ

$$\log K_p = \frac{-Q}{4.571T} + \sum m_i \cdot 7.5 \log T + \sum m_i$$

ニシテ  $K_p = P_{\text{Cl}_2}(t^2)$

$\sum m = +1$

$I = 3.1$

$-T = 273 + t$

ナルヲ以テ各温度ニ於ケル分壓 ( $P_{\text{Cl}_2}(t)$ ) ハ計算ニ依リ第八表ノ如クナル、又鹽素瓦斯ノ分壓ガ一氣壓ニ到達スベキ温度ヲ求ムレバ即チ

$$0 = \frac{-12,120}{4.571 \times T} + 1.75 \log(273 + 80) + 3.1$$

$T = 351^\circ\text{abs.}$

$t = 78^\circ\text{C.}$

ニシテ温度ハ七八度トナルベシ

第八表 鹽素瓦斯ノ分壓

温度(度)	鹽素瓦斯ノ分壓(耗)	鹽素瓦斯ノ局限濃度(%)
〇	三	〇・四
一五	一一	一・六
三〇	三七	四・九
四五	一〇五	一三・八

漂白粉ノ構成熱ノ測定及ビ其分解並ニ生成反應ニ關スル熱化學的解説

六〇	二七〇	三五・五
七八	七六〇(一氣壓)	一〇〇・〇
一〇〇	二三〇(三・一氣壓)	
一五〇	二〇七四(二六・七氣壓)	

鹽素瓦斯ノ局限ノ濃度トハ水酸化石灰ノ吸收シ得ル鹽素瓦斯ノ最低ノ濃度ノ意ニシテ例ヘバ四五度ノ溫度ニ於テハ一三・八%以下ノ鹽素ヲ混合セル空氣ヲ以テシテハ最早結晶狀態ニ迄鹽素化スルコト能ハザルヲ示シ、又七八度以上ノ溫度ニ於テハ純粹ナル鹽素ヲ作用セシムルモ常壓ニ於テ漂白粉結晶ヲ造ルコト能ハザルヲ示ス

以上ノ計算ハ「ネルンスト」氏ノ公式ノ性質トシテ概數ニ止リ精確ヲ期シ難ク、且又漂白粉ノ結晶ガ六五度以上ノ溫度ニテハ生成シ難キ事實ヨリシテ其以上ノ溫度ニ迄此計算ヲ應用スル能ハズト雖モ、鹽素濃度ト漂白粉生成溫度トノ關係ハ略推察スルニ難カラズ

#### 四 熱化學的二見タル漂白粉ノ製造

前述ノ理論ヲ通シテ實際ニ於ケル漂白粉ノ製造ヲ觀察スルトキハ又新ナル解釋ヲ得、從ツテ操業上ノ指針トナルコト少シトセズ、以下之ニ就キテ聊叙述スル所アルベシ

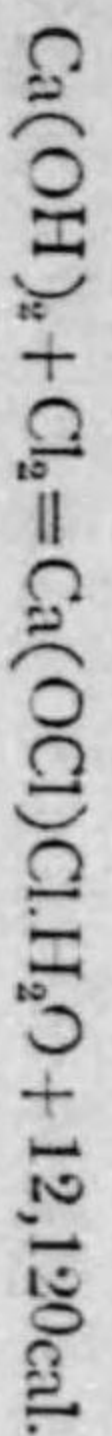
漂白粉ノ製造方法ヲ通覽スルニ之ヲ二ツノ方式ニ大別スルコトヲ得ベシ、即チ一ヲ室式トナシ他ヲ通風式トナシ、室式ノ内ニ又床ノ上ニ消石灰ヲ積ミ鹽素瓦斯ヲ導ク床式ト圓筒内ニ消石灰ヲ容レ廻轉

シツ、鹽素瓦斯ヲ導入スル廻轉式トノ區別アリ、通風式ノ製造裝置トハ例ヘバ廻轉爐ノ如キ長圓筒ノ一端ヨリ消石灰ヲ裝填シ漸次之ヲ他端ニ送り鹽素瓦斯ハ反對ノ方向ヨリ送入スルガ如キ方式ニシテ通常連續的ニ製造ヲ行フ場合ニ使用セラル、而シテ現今一般ニ使用セラルルハ室式ニシテ通風式ハ多クノ長所ヲ認メラルルニ係ラズ未ダ廣ク行ハルルニ至ラズ本邦ニ於テ使用セルモノモ床式ニアラザレバ廻轉式ノ室式製造裝置ナリトス、以上二ツノ方式ニ於テ重要ナル相違點ハ室式ニ於テハ濃厚ナル鹽素瓦斯ヲ使用シ吸收セラルルニ從ツテ填補スル方法ヲ取ルニ反シ通風式ニ在リテハ稀薄ナル鹽素ヲ流通セシムル方法ヲ取ルニアリテ、製造中ノ發熱狀態モ之ガ爲ニ重大ナル相違ヲ來スヲ免レザルベシ、故ニ以下各項ニ分チテ反應ヲ解説スベシ

#### 室式製造裝置内ノ反應

反應溫度 室式ノ裝置ニ於テハ先ヅ室内ノ空氣ヲ鹽素ニテ置換シ然ル後ニ消石灰ニ作用セシムルニ依リ消石灰ハ常ニ濃厚ナル鹽素瓦斯ニ包マル、從ツテ反應物質ハ局限マデ加熱セラルベキ理ナリ

水酸化石灰ト鹽素トノ反應



ノ發熱量ハ「二二二〇」カロリ」ニシテ  $\text{Ca(OCl)Cl.H}_2\text{O}$  ノ比熱ハ  $0.2110$  「デュロン」 「ブチー」ノ法則ニ依リ計算セル値」ナルヲ以テ此反應ハ生成物ヲ

漂白粉ノ構成熱ノ測定及ヒ其分解並ニ生成反應ニ關スル熱化學的解説



$$12120 = 380^{\circ}\text{C}$$

ナル計算ノ如ク三八〇度ダケ加熱スルニ足ル熱量ヲ發生ス、然レドモ鹽素瓦斯ノ作用ハ常壓ニ於テハ七八度ヲ限度トシテ反應セザルニ至ルコト既記ノ如クナルヲ以テ消石灰ノ一部ガ鹽素化セラレ其發熱ニ依リ附近ノ消石灰ガ七八度ニ達スレバ其部分ハ最早鹽素化ヲ受ケザルニ至ルベシ、而シテ其後ハ水分ノ蒸發ニヨリ或ハ床壁等ヨリノ傳導又ハ副射ニ依リ熱ガ放散セラル、ニ從ヒテ反應ノ進行ヲ見ルノミトナルベシ、尤モ前掲ノ最高溫度七八度ハ作用スル鹽素瓦斯ガ純粹ナル場合ニ上昇スル局限ノ溫度ナリ實際ニ於テハ室内ノ空氣ヲ悉ク鹽素瓦斯ニテ置換スルコトハ難ク殊ニ嵩高キ消石灰中ニ包含セル空氣ヲ驅逐スルニハ更ニ困難ナルベシ、從ツテ消石灰ニ接觸スル鹽素瓦斯ハ甚シク稀釋セラレ惹イテ反應溫度ノ局限モ幾分低下セラルベキハ免レザル所ナリトス、例ヘバ三五・五%濃度ノ鹽素ニ在リテハ六〇度ヲ局限トスルガ如シ

尙反應溫度ニ就テ床式ト廻轉式トヲ比較スルニ床式ニ於テハ廻轉式ノ如ク消石灰ガ動搖セザルタメ空氣ヲ包含スル量多ク爲ニ作用ニ與ル鹽素瓦斯ノ濃度ハ稀釋セラレ反應溫度ハ廻轉式ヨリモ低カルベキハ想像スルニ難カラザル所ナルガ實際大正九年八月漂白粉製造室内ノ溫度ヲ測定シタル結果ヲ見ルニ試験工場六箇ノ内廻轉式ヲ使用スル二工場ニ於テハ例外ナク五〇度附近ニ達セルニ反シ床式ニテハ約四〇度附近ナリト報ゼラルルニテモ分明ナリ、尤モ此測定セシ溫度ハ室内ノ氣溫ニシテ作用シツ、

アル物質ハ更ニ高溫度ニアルベク實際ニ之ヲ知ル能ハズト雖大體廻轉式ノ方ガ床式ノモノヨリ高溫度ニ達スト斷定シテ誤ラザルベシ

**冷却ノ必要** 上述ノ如ク漂白粉ノ生成反應ガ或ル局限ノ溫度ニ達スレバ進行セザルモノトセバ之ヲ促進スルニハ反應物ノ溫度ヲ冷却スル方法ニ出ヅルノ外ナシ、元來漂白粉製造室ハ鹽素瓦斯ノ腐蝕ニ堪ヘシムルタメ壁ヲ厚クシ且「ビッチ」ノ如キ物質ニテ裏付ケスルヲ普通トシ冷却ニハ極メテ不便ナル構造ヲ有ス、廻轉式ニ在リテハ鐵板ヲ以テ外圍トシ壁ノ厚サ比較的薄ケレバ自然的ニ熱ヲ發散スル便ナシトセザレドモ床式ニ於テハ不傳導體ヲ以テ圍繞スルヲ以テ外圍ヨリ熱ノ自然發散ハ全ク望ム可カラズ、故ニ床式ニ於ケル冷却裝置ハ特ニ製氷機ヲ以テ氷冷セル水ヲ循環スル如キ方法ヲ取ル必要アリ、若シ將來外壁又ハ床ヨリ冷却スル方法ヲ考案シタランニハ特ニ製氷機ノ必要ハナカルベシ

尙反應物質ノ溫度ヲ低下スルコトノ利益ナル點ハ生成セル漂白粉ノ分解ヲ防壓スルコト是ナリ、若シ自然ニ發熱スルニ任ストキハ次亞鹽素酸化石灰ハ酸素放出の分解ヲ盛ニ惹起シテ鹽化石灰及ビ鹽素酸石灰ノ含量ヲ多カラシメ鹽素ヲ浪費シ且製品ノ吸濕性ヲ強カラシムルニ至ルベシ

**冷却スベキ熱量** 然ラバ幾何ノ熱量ヲ脱却スベキカ、即チ水酸化石灰ト鹽素トヨリ  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  一瓦分子ノ生成ニ一二二〇「カロリー」ヲ發生スルヲ以テ其一盞ニ就テハ八三・六「キロカロリー」トナリ、又有効鹽素一盞ニ就テハ一七〇・七「キロカロリー」、從ツテ有効鹽素三五%ノ漂白粉一盞ニ就テハ五九・

八「キロカロリ」ノ發熱量トナルベシ、其計算ハ次ノ如シ

$$\text{Ca(OCl)CH}_2\text{O 1斤} = \text{就キ} \frac{12120}{145} = 83.6\text{Cal.}$$

$$\text{有効鹽素 1斤} = \text{就キ} \frac{12120}{71} = 170.7\text{Cal.}$$

$$\text{漂白粉(有効鹽素 35\%)} 1斤 = \text{就キ} 170.7 \times 0.35 = 59.7\text{Cal.}$$

故ニ冷却装置ハ漂白粉一斤ニ對シ約六〇「キロカロリ」ヲ發熱スルモノトシ之ヲ冷却スベク設計スレバ可ナリ

**冷却ニ就テノ注意** 冷却ニ就テ最モ注意ヲ要スベキ事項ハ極度ノ冷却ガ反應ノ速度ヲ鈍ラスコトナリ、即チ「フェルスター」氏(F. Foerster und Müller, Z. f. Elektrochem., 1902, 921)ノ説クガ如ク鹽素ト水酸化石灰トノ作用ハ先ヅ鹽素ガ水酸化石灰水溶液ニ溶解シテ加水分解ヲ起スコトヲ前提トシ、實際ニ於テハ消石灰ニ附着スル水分ニ依リ一旦反應ガ起リ温度上昇スルトキハ新ニ生成セル水分ハ未ダ結晶水ニ變ゼズシテ存在シ又其一部ハ蒸發シテ未反應ノ消石灰ノ表面ニ凝縮附着シ益鹽素ノ加水分解ヲ多クス、故ニ此期ニ於テハ鹽素化ノ進行ハ極メテ迅速トナル

若シ斯ノ如キ場合極力冷却センカ遊離水分ハ直ニ結晶水ニ轉ジ加水分解ハ激減シ爲ニ反應ハ勢力減退スルニ至ルベシ、故ニ冷却ヲ極端ニ行ヘバ反應ノ進行ハ又阻害セラルル結果ヲ生ズ、然ラバ其程度

如何ト云フニ「ルンゲ」氏ノ實驗ヲ引用スルヲ便トス、即チ同氏ニ依レバ四〇—四五度ニ於テ最モ鹽素ノ反應狀態優良ナリトセルヲ以テ反應物ガ四〇—四五度ニ調節セラルル様冷却ノ装置ヲ設計シ其程度ニ於テ冷却スレバ可ナルベシ

乾燥セル消石灰ト鹽素トヲ作用セシムル場合、一旦反應ガ起リシ後ハ水分ノ遊離ヲ見其後ハ水分共存ノ場合ト同様ノ條件トナル可キニ事實ハ然ラズシテ有効鹽素六一—一〇%以上ハ如何ニスルモ鹽素化ヲ進ムル能ハズ、此事實ハ一ツノ矛盾トシテ久シク其理由ニ苦メル所ナルガ、是全ク始メノ水分少クシテ遊離水分ノ媒介スル反應微量ナル爲發熱量少ク遊離水分ヲ保持スルニ不充分ナルニ基因スルモノト信ズ

尙低温度ノ爲ニ反應ノ萎縮スル實例ハ極寒地方ノ製造工場ノ冬期ニ屢遭遇スル所ニシテ本邦ニ於テモ其經驗ヲ有スル工場ヲ見タリ

之ヲ要スルニ漂白粉ハ温度ノ調節宜シキヲ得ザレバ製造ノ困難ヲ來スモノナルコトハ熱化學的方面ヨリ見テ當然ナル事實トシテ首肯シ得ベク之ガ對策トシテハ室式ヲ使用スル限リ温度ノ調節ニ依頼セザル可カラザルナリ

**附記** 暑夏ノ候漂白粉ノ製造困難トナル事實ハ先ノ局限温度ト氣温トノ差ノ短縮ニヨリテ容易ニ説明シ得ベキガ同問題ハ他ノ方面ノ研究ト合セテ論ズルヲ便トスルヲ以テ改メテ詳述スルコトトスベ

漂白粉ノ構成熱ノ測定及ヒ其分解並ニ生成反應ニ關スル熱化學的解説

通風式製造装置内ノ反應

通風式ニ於ケル製造條件 通風式ノ漂白粉製造装置ハ本邦ニ於テ未ダ使用セラレズ從ツテ親シク之ヲ知ル機會ヲ有セザレドモ「デイッツ」氏(H. Ditz, Z. anorg. Chem., 1918, 102)及「シハツ」氏(E. Schitz, Chem.-Zeit., 1917, 41, 137)ノ記述ハ良ク其詳細ヲ傳ヘタルモノト認メラルヲ以テ此等ヲ綜合スレバ、即チ鹽素ハ濃厚ナルモノハ不可ニシテ空氣ニテ一〇—一二%ノ濃度ニ稀釋シテ通ジ、消石灰ハ出來得ル限リ八—九%ノ水分ヲ保持セシムルニ務メ若シ塊狀ヲナス傾向アラバ五—六%ノ程度ニ止ムルモ可ナリ、而シテ鹽素並ニ空氣ハ濕氣及ビ炭酸瓦斯ヲ出來得ル限リ除去スベシトスルガ如シ

鹽素ノ濃度ト反應溫度 通風式ニ於テ濃厚ナル鹽素ヲ使用スルトキハ發熱激シクシテ作業困難ニ陥ルコトハ屢通風式ノ使用ヲ躓カセタル原因ナルガ是通風ノ爲完全ニ空氣ト鹽素トガ置換セラレ室式ノ如ク空氣ノ混入スル機會ナケレバ濃厚ナル鹽素ガ直接ニ作用スルニ因ルナリ、「デイッツ」氏ハ一〇—一二%濃度ノ鹽素ヲ推奨セルガ同濃度ノ鹽素ニテ到達スル局限ノ溫度ハ前述ノ計算ニ從ヘバ四〇—四三度トナルベシ是前述ノ「ルンゲ」氏ノ最適溫度トシテ四〇—四五度ヲ推薦セルニ一致スルヲ見ルナリ

消石灰ノ保持スル水分ノ意義 消石灰ハ塊狀ヲナサザル限リ八—九%ノ水分含量ニ近キヲ良シトセ

ラル、此水分ハ一ツニハ鹽素ノ加水分解ヲ容易ナラシメ以テ反應ヲ迅速ナラシムルト、又一ツニハ發熱ヲ其蒸發ニ依リテ脫除スルトノ二ツノ役目ヲ有ス

今假リニ一五度ノ乾燥空氣ヲ以テ一〇%濃度ニ鹽素ヲ稀釋シ之ヲ通ジテ鹽素化ヲ行ヒ、其廢瓦斯ハ四〇度ニ加熱セラレ水分ヲ飽和シテ排出スルモノト假定シ、一盪ノ過剰水分ナキ漂白粉ヲ製造スル場合ノ水分ノ蒸發潛熱ヲ計算スレバ次ノ如シ、但シ有効鹽素含量ハ三五%トシ生成反應熱ハ五九・七・キロカロリトス

鹽素	〇・三五〇	(盪)	漂白粉一盪ニ要スル量
空氣	一・二一四	(立)	一一〇
消石灰	〇・六五〇		九九〇

四〇度ニ於テ空氣九九〇立ノ含有シ得ル水蒸氣ノ量ハ七一・五瓦(但四〇度ニ於ケル水蒸氣張力ハ五四・九耗トス)

$$990 \times \frac{54.9}{760} = 71.5g$$

ニシテ其水分ヲ蒸發セシムル蒸發潛熱ハ四一・〇「キロカロリ」(四〇度ニ於ケル蒸發潛熱ハ〇・五七四「キロカロリ」トス)ニシテ發熱量ノ約六九%ニ相當スルヲ見ル、若シ又六五〇瓦ノ消石灰中ニ五%ノ

漂白粉ノ構成熱ノ測定及ビ其分解並ニ生成反應ニ關スル熱化學的解説

578

含水量アリタリトスレバ水ハ三四・二瓦ニ當ルヲ以テ其蒸發潛熱ハ一六・九「キロカロリ」トナリ發熱量ノ約三三%ニ相當スベシ

而シテ又九九〇立ノ空氣ノ奪フ熱量ヲ計算スルニ〇・二九「キロカロリ」ニシテ之ヲ發熱量ニ比較スルトキハ僅ニ〇・五%ニ足ラザルヲ知ル

「デイツ」氏ハ以上ト同一ノ條件ノ下ニテ空氣ノ持チ去ル水蒸氣ノ量ヨリシテ其潛熱ハ發熱量ノ約二%ニ當ルガ如シト言ヘルガ此推定ハ過少ナリ又同氏ハ消石灰ニ水分不足スルトキ反應ノ困難トナル理由トシテ漂白粉生成ノ際分離スル水ガ漂白粉ノ鹽素放出ノ分解ヲ促スモノトシテ解説シタルガ斯ノ如キ説明ハ之ヲ熱化學的ニ見ルトキ一變スルノ要アルベシ

濕氣及ヒ炭酸瓦斯ノ影響 通風式ニ於テ混合瓦斯中ニ濕氣ヲ含ムトキハ初メニ生成セル漂白粉上ヲ通過セシムル爲製品ヲ著シク濕潤セシムルニ至ルベシ、又炭酸瓦斯ノ混合スルトキハ水分ト共存ニ於テハ濕潤ナル既製品ニ作用シテ之ガ分解ヲ起サシムベク又乾燥瓦斯ニ在テハ製品ヲ分解スルコトハ少カルベキガ含水状態ニアル原料ニ作用シテ炭酸石灰ヲ生シ結局鹽素化ノ防害ヲナスベシ、但シ室式ニ於テハ一般ニ乾燥セル消石灰ヲ使用スル爲炭酸瓦斯ノ影響ハ通風式ノ如ク甚シカラズ尙此事項ニ關シテハ漂白粉ニ關スル研究第六報中ニ詳論スル所アルベシ

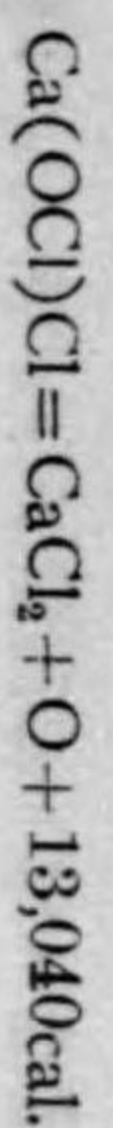
之ヲ要スルニ「デイツ」氏及ビ「シラツ」氏ノ實驗的ニ組織セル製造條件ハ之ヲ熱化學的ニ見ルトキ同

氏等ノ見解ヨリモ頗ル合理的ナル解釋ヲ下シ得ルモノナリ

### 總括

余ノ漂白粉ノ化學的構造ノ研究ヨリシテ其主成分ヲ  $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ナリトシ之ガ構成熱ヲ測定シ、次デ此値ヲ基トシテ漂白粉ノ分解並ニ生成反應ヲ熱化學的ニ解説シタリ

一 過酸化水素ニ次亞鹽素酸鹽化石灰ヲ混合スルトキハ兩者ヨリ酸素一原子宛ヲ分離スルコトノ定量的ナルヲ利用シ其分解熱ヲ測定セリ、而シテ



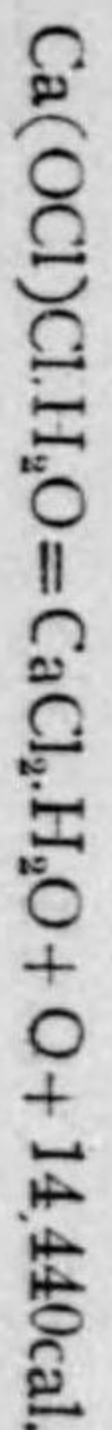
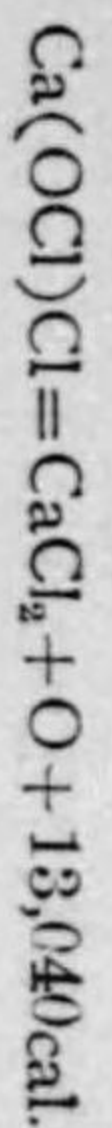
從ツテ  $[\text{Ca}_2\text{O}_2\text{Cl}_2] = 177,260\text{cal.}$

ヲ得タリ

二 「ボンブ」熱量計ヲ用フル方法又ハ鹽酸ヲ以テ分解ヲ行フ方法ニ依リテ漂白粉ノ構成熱ヲ測定スルトキハ精確ナル値ヲ得難シ、然レドモ實驗ノ平均ノ値ヲ求ムレバ前者ヨリハ一七六・一「キロカロリ」、

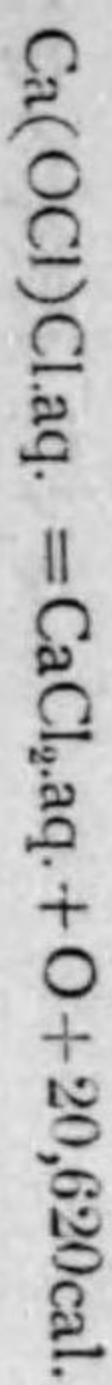
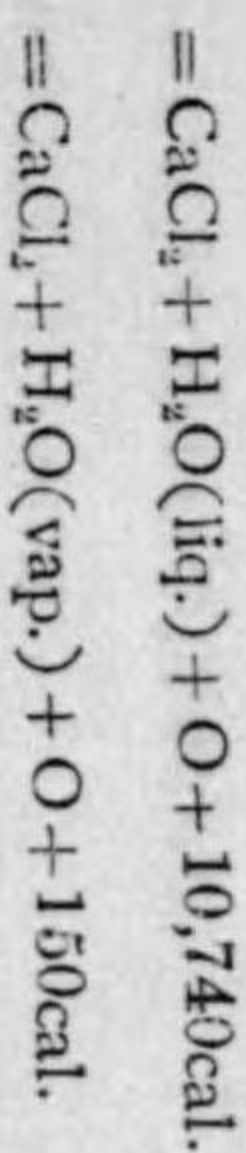
又後者ヨリハ一七九・七「キロカロリ」ヲ得過酸化水素法ニ依ル結果ト甚シク相違セザルヲ見ル

三 漂白粉ノ分解ヲ考フルニ



漂白粉ノ構成熱ノ測定及ビ其分解並ニ生成反應ニ關スル熱化學的解説

579



ノ如ク酸素放出の分解ハ發熱反應ニシテ

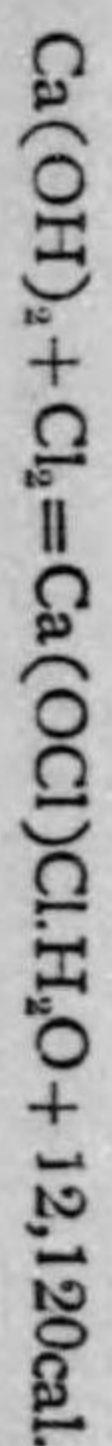


ノ如ク鹽素放出の分解ハ吸熱反應ナリ、故ニ酸素放出の分解ハ起リ易ク鹽素放出の分解ハ常溫ニ於テハ殆ド起ラズ、而シテ空氣流通ニ於テ亞酸化鹽素ノ發生ヲ見ルハ水分ノ存在ニ於テ次亞鹽素酸石灰ヲ生ジ之ヨリ亞酸化鹽素ヲ分解スルモノト想像セラル

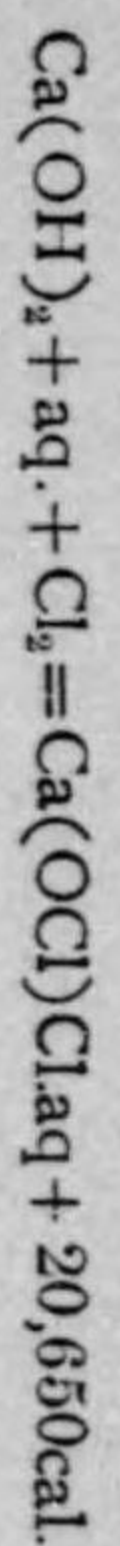
鹽素酸鹽ヲ生成スル分解反應ハ放出スベキ酸素ガ水ノ存在ニ於テ次亞鹽素酸鹽ヲ酸化スルモノト考フルヲ最モ適當ナリトス

四 「ネルンスト」氏ノ計算式ヲ以テ無水ノ次亞鹽素酸鹽化石灰ヨリ酸素ヲ放出スルトキノ酸素ノ分壓ヲ計算スルトキン、 $2.86 \times 10^{13}$  氣壓ヲ得ベシ

五 水酸化石灰ト鹽素トヨリ漂白粉ヲ製造スルトキノ反應熱ハ



ニシテ若シ水酸化石灰ヲ水ニ浮游セシメ漂白液ヲ造ル場合ノ反應熱ハ次ノ如シ



六 水酸化石灰ト鹽素トノ反應ニ於テ鹽素ノ分壓ヲ「ネルンスト」氏ノ計算式ヨリ計算スレバ即チ〇度ニ於テ〇・〇〇四氣壓、一五度ニ於テ〇・〇一六氣壓、三〇度ニ於テ〇・〇四九氣壓、四五度ニ於テ〇・一三八氣壓、六〇度ニ於テ〇・三二五氣壓、七八度ニ於テ一・〇〇〇氣壓、一〇〇度ニ於テ三・一氣壓、又一五〇度ニ於テ二六・七氣壓ヲ得ベシ

七 最後ニ漂白粉ノ製造法ヲ室式及ビ通風式ノ二法式ニ分チ前者ニ就テハ反應溫度、冷却ノ必要、冷却スベキ熱量、冷却スル場合特ニ注意ヲ要スル事項、又後者ニ對シテハ「ディッツ」氏及ビ「シュッツ」氏ノ操作方法ニ關スル記述ニ就テ鹽素ノ濃度ト反應溫度、消石灰ノ保持スル水分ノ意義、濕氣及ビ炭酸瓦斯ノ影響等ノ各項ヲ設ケテ熱化學的解説ヲ試ミタリ

(大正十二年四月十七日記)

漂白粉ノ爆發的分解現象並ニ加熱ニ依ル分解方式

(漂白粉ニ關スル研究 第五報)

次三十二頁(以下略)

漂白粉の爆發的分解現象は、加熱によるものである。この現象は、漂白粉の組成成分、すなわち次亜塩素酸カルシウムの含有率、および漂白粉の粒度、水分含量などに影響を受ける。本研究では、漂白粉の爆發的分解を促進させるための条件を調査し、その分解方式を明らかにした。その結果、漂白粉の爆發的分解は、加熱によるものであることが明らかになった。また、漂白粉の粒度が小さいほど、爆發的分解が促進されることも観察された。これらの結果は、漂白粉の取り扱いや貯蔵に重要な示唆を与える。

目次

漂白粉ノ爆發的分解現象並ニ其解説ニ關スル文献……………三五

目次

一 爆發的分解現象並ニ其解説ニ關スル文献……………三五

二 漂白粉ノ爆發的分解ヲ起スベキ温度ニ就テ……………三八

三 漂白粉ノ加熱ニ依ル分解方式並ニ含水量ノ影響ニ就テ……………四〇

四 結論……………四三

## 漂白粉ノ爆發的分解現象並ニ加熱ニ依ル分解方式

(漂白粉ニ關スル研究 第五報)

工業試験所技師 越智主一郎

漂白粉ハ自ラ分解ヲ起シテ絶エズ其有効成分ヲ減損シ行クモノナルコト普ク知ル所ナリト雖其變化タルヤ極メテ徐々ニシテ常時毎月約一%又最モ減損甚シキ酷暑ノ候ニ於テモ尙一〇%ヲ越エザル程度ニアリ、然レドモ偶分解急激ニ惹起シ恰モ爆發ノ現象ヲ呈セシ報道ニ接スルコトアリ、斯ル危險ハ貯藏又ハ輸送ニ當リテ特ニ考慮ヲ要スベク決シテ輕々ニ附ス可カラザル問題タルヤ必セリ、本報告ニ於テハ斯ル爆發的分解現象ヲ吟味セントシ高温ニ於ケル漂白粉ノ分解速度並ニ其方式ヲ檢シ又他面熱化學的ニ之ガ論評ヲ試ミタルモノナリ

### 一 爆發的分解現象並ニ其解說ニ關スル文獻

從來漂白粉ガ爆發的分解ヲ起シタル實例ハ決シテ稀ナリトセズ之ヲ文獻ニ徵スルニ或ハ樽詰メトシテ保存中自ラ發熱シ樽ヲ破壊セルガ如キ(Hurter, Ding. polyt. J, 223, 432)或ハ樽詰メトシテ運搬中荷



車ノ上ニテ突然發火セルガ如キ (Poisanez, Chem. - Zeit. Report (1908) 510; Wochensbl. Papierfabr. (1908) 2611; J. Soc. Chem. Ind., (1908) 854) 或ハ製造室ヨリ取出シ混合中ニ發熱シテ激甚ナル分解ヲ始メシガ如キ (Opl, Ding. polyt. J., 215, 237) 等ノ明確ナル記載アリ

尙直接余ニ報セラレタル實例ニ就テ見ルモ印度ヘ向ケ輸送中北緯一五度ノ附近ニ於テ船艙内ニ自然發火セルコトアリ (海上保險聯合會ヨリ報告、詳細後出) 又舊關東酸曹株式會社ニ於テモ鐵製ノ通風式裝置ニ依リ製造試驗中製品ガ激甚ナル分解ヲ起シタルコトアリ (石川一郎氏談)

而シテ斯ル急激分解ニ對スル原因モ種々想像セラレタル所ニシテ例ヘバ「ボアサネ」氏 (Poisanez, 前出) ハ濕氣ト加熱トヲ以テ其原因ト認メ直射日光ニ依ル加熱ノ如キハ最モ有力ナルモノトシ、「オーブ」氏 (Opl, 前出) ハ製造室ヨリ漂白粉ヲ取り出シ混合スルトキハ發熱シテ三七・五—四四度ニ及ブガ此温度ハ既ニ漂白粉ノ爆發可能ノ温度ニシテ或ル衝動ヲ與フレバ爆發シ得ルモノト解釋セリ、又「ハーター」氏 (Hunter, 前出) ハ有機物ノ混入セルニ因ルト想像シ前記「ボアサネ」氏ハ實際ニ亞麻仁油、木纖維等ノ混入セル爲ニ發火セル例ヲ見タリト云ヘリ、尙爆發的分解ニ當リテ其方式ハ「ボアサネ」氏、「オートブル」氏何レモ説ヲ同フシ共ニ殘渣ニ多量ノ鹽化石灰ヲ殘スヲ以テ酸素放出的分解ナリト做セリ

次ニ前述ノ船艙内ニ於テ發火シタル汽船夕張丸ノ航海日誌ヲ閱覽スル機會ヲ得タルガ船艙内ノ温度等詳記セラレ本邦ヨリノ輸出ニ對シ參考トナル資料多キヲ以テ其大體ヲ茲ニ抄録スベシ  
大正五年八月三十一日神戸出帆「カルカッタ」ニ向ケ航行中ノ夕張丸ハ同九月六日ヨリ九日ニ亘リテ大暴風雨ニ遭遇シ船體ノ動搖

甚シカリシガ (通風器ハ凡ハ密閉セル爲メ甲板ヲ覆フ無蓋ガ貨物ヲ積メル船艙内ニ侵入スルガ如キコトハ無カリキ) 翌十日午前五時三十分ニ至リ (位置ハ北緯一五度三五分、東經一一三度〇分) 第一番艙通風口ヨリ白煙ノ立ち昇ルヲ認メ之ヲ検査セシニ惡臭ハ同艙下艙ニ積載セル漂白粉ヨリ發セル事ヲ確メタリ尙艙内ノ温度ヲ測リシニ三〇・八度 (華氏八七・五度) ニシテ他艙ト大差ナカリキ、兎モ角モ原因ヲ調ブル爲メ總員ニテ上荷ヲ甲板上ニ取り上げ漂白粉ニ近クニ瓦斯ノ發生益甚ク惡臭鼻目ヲ襲ヒ呼吸困難ニシテ二分以上艙内ニ止ルコトヲ得ズ、漸クニシテ一部ノ雜貨ヲ取り上げ其發生箇所ヲ探ルニ白煙濛々トシテ詳細ヲ知ル能ハザルモ下艙後方ニ於テ二、三細キ火焰ノ昇ルヲ認メタリ茲ニ於テ總員必死トナリテ先ツ燃燒セル數十個ヲ甲板上ニ取り上げシモ (内燃燒シツ、アル十五個ハ海中ニ投棄セリ) 已ニ全員ハ此惡臭ニ犯サレテ艙内作業ヲ繼續スル能ハザルニ到リシカバ最後ノ手段トシテ海水ヲ局所ニ注入シテ漸ク其効ヲ奏セリ、斯クテ艙内ノ温度ヲ測リテハ時々注水ヲ行ヒ瓦斯ノ増發ヲ防ギツ、續航中同月十三日午前零時三〇分頃瓦斯ノ發生再ビ甚クナリ (早朝艙内ノ温度三四・四度) 其盛ナル割合ニ惡臭薄ラギ木材ノ燃燒スル如キ臭アルヲ知リシカバ直チニ艙口其他ヲ密閉シ艙口ノ一部ヨリ「ホース」ヲ入レテ注水防火ニ盡力シ艙内ノ温度ニ注意ヲ拂ヒツ、大正五年九月十四日午前十一時「シンガポール」ニ到着セリ、斯クテ消防隊ノ來援ヲ得直ニ第一番艙ヲ嚴密ニ閉塞シテ硫黃燻燒ニヨリ防火ヲ試ムルコトニ回更ニ其效ナキヲ以テ之ヲ中止シ救助船唧筒ニヨリ海水ヲ注入ヲ始メ約二時間四十分ヲ經テ海水下艙ニ満水シ全ク鎮火スルニ到

船艙内ノ氣温ハ次ノ如シ

	午前四時	正午
漂白粉ヲ積メル艙	八七・五	九五
他艙	略同上	他艙
漂白粉ヲ積メル艙	八七	八九
漂白粉ヲ積メル艙	八六・八八	八三—八五
漂白粉ヲ積メル艙	九〇	八八
漂白粉ヲ積メル艙	八四—八六	八五—八六
漂白粉ヲ積メル艙	九四	一三八
漂白粉ヲ積メル艙	一〇日(晴天)	
漂白粉ヲ積メル艙	一一日(雨天)	
漂白粉ヲ積メル艙	一二日(曇天)	
漂白粉ヲ積メル艙	一三日(晴天)	

漂白粉ノ爆發的分解現象並ニ加熱ニ依ル分解方式

一四日(晴天)  
漂白粉ハ薄鐵板張リノ木製箱ニ詰メタルモノニシテ總計二六三九箱、船艙ノ最下部ニ積ミ上部ニ詰メ合セタル荷物ハ木材、フラスコ、ス・アース、安全マツチ、セメント、硫酸礬土、洋傘、木綿織物、硝子器、餅、豆、玉葱、甘蔗其他ノ食料品等ナリ

二 漂白粉ノ爆發的分解ヲ起スベキ温度ニ就テ

如上ノ爆發的分解ハ果シテ漂白粉其モノノ性質ニ因リテ起リシモノナリヤ或ハ不識ノ内ニ可燃性物質ノ混合シテ之ガ燃燒ヲ惹起シタルモノナリヤハ速斷スルニ聊躊躇セザルヲ得ズト雖之ヲ熱化學的ニ論ズレバ正ニ爆發的分解ヲ起ス可能性充分ナリト云フヲ得ルナリ、即チ漂白粉主成分ガ無水状態ニ於テ酸素放出的分解ヲ起ストキハ一瓦分子ニ對シ一三〇四〇「カロリ」ノ發熱ヲ伴ヒ其酸素ノ分壓ハ常温ニ於テ既ニ  $10.85 \times 10^5$  氣壓ニ達スルコト嘗テ余ノ前報告(本報告第一七頁參照)ニ於テ詳述シタルガ如シ、斯ルガ故ニ漂白粉ハ何等カノ原因ニ依リテ其化學的抵抗除去セラル、ニ於テハ分解反應ハ急激ニ進行シテ所謂爆發的分解ノ現象ヲ呈スルニ至ルベシ

漂白粉ノ分解速度ガ加熱ニ依リテ躍進スルハ屢經驗スル所ニシテ加熱ガ分解ノ化學抵抗ヲ打破スルハ著明ナル事實ナリ、今斯ノ如キ化學抵抗ヲ急激ニ打破スル點即チ爆發開始ノ温度ハ或ハ測定シ得ベキヲ以テ次ノ如キ裝置ヲ以テ測定ヲ試ミタリ、素ヨリ此種ノ限界點ハ測定ノ方法及ビ試料ノ分量ニ依リ相違ヲ來スベキハ想像スルニ難カラズト雖爆發ノ有無並ニ開始温度ハ略推知シ得ベキモノト信ズ測定ニ使用セシ裝置ハ極メテ簡單ナルモノニシテ即チ直徑三〇耗容量約一〇〇ccノ試驗管ニ護謨栓

ヲ施シテ氣密ニ保チ之ニ硝子毛細管ヲ附シテ真空「ポンプ」ニ通ズ又毛細管ハ分派シテ開口式ノ水銀氣壓計ニ接続ス、先ヅ漂白粉二〇瓦ヲ試驗管ニ秤取シ次デ全裝置内ノ空氣ヲ排除シテ一・五—二・〇耗ノ真空トナシ真空「ポンプ」ト遮斷シ、金網、石綿布等ヲ以テ爆發ノ災害ヲ豫防シツツ試驗管ヲ一定ノ温度ニ調節セル油浴中ニ挿入シテ分解ヲ起サシメ水銀柱ノ上昇スル速度ヲ觀測シテ分解ノ速度ヲ檢スルモノトス

試料ハ關東酸曹株式會社ノ製品ニシテ有効鹽素三六・二七%、水分二・一五%ヲ含有シ製造後約一ケ月ヲ經過シタルモノナリ、其測定成績ハ即チ第一表ノ如シ

第一表 漂白粉ノ爆發温度

實驗 番號	試驗 温度	氣 壓(水銀柱耗)						繼續 時間 (分)	爆發迄 ニ要セ シ時間 (分)	殘留品中 ノ有効鹽 素(%)			
		開始 時	五分後	一分 〇分後	一分 五分後	二分 〇分後	三分 〇分後						
一	一〇〇	一・五	—	八〇・五	—	一三八	一〇五	七六	六七	五二	六〇	—	三七・七〇
四	一五〇	二・〇	—	四〇	九〇	二五	—	—	—	—	三五	—	三二・八五
二	二〇〇	二・〇	—	一九三	二三〇	—	—	—	—	—	二〇	—	〇・九四
三	二〇〇	一・五	九八・五	一九五	二二五	—	—	—	—	—	一六	—	〇・一五
五	二五〇	一・五	四八二・五	爆發	—	—	—	—	—	—	八	—	〇・〇八

此表ノ如ク一〇〇度及ビ一五〇度ノ試驗ニ於テハ一旦高マリタル氣壓ハ時間ヲ經過スルニ從ツテ再

漂白粉ノ爆發的分解現象並ニ加熱ニ依ル分解方式

ビ低下スルニ至リ(是水ノ蒸發及ビ凝縮ニ因ル)急激ナル分解ヲ起サザレドモ二〇〇度ニ於テハ一六一二〇分後ニ又二五〇度ニ於テハ八分後ニ急激ナル分解ヲ惹起シ小爆音ヲ發シテ護謨栓ノ脫出スルヲ見ル、是明カニ漂白粉ハ一五〇度ヲ越ユル温度ニ曝露スルトキハ爆發スルモノナルコトヲ立證セシモノト云フベシ

三 漂白粉ノ加熱ニ依ル分解方式並ニ含水量ノ影響ニ就テ

漂白粉ノ主成分タル次亞鹽素酸鹽化石灰ガ常温ニ於テ分解スルトキハ主トシテ酸素ヲ放出シ水分多キトキハ鹽素ヲモ交ヘ放出スルコト、又鹽素放出ノ分解ハ七八度ニ於テ鹽素ノ分壓一氣壓ニ達シ一〇〇度ニテ三・一氣壓、一五〇度ニテ二・六・七氣壓ニ及ブコト前編所論ノ如シ、故ニ高温度ニ於テハ酸素鹽素共ニ放出可能ニシテ何レノ分解反應ガ迅速ニ進行スルヤハ全ク實驗ニ依ツテ決定セザル可カラズ

實驗ハ直徑三〇耗、容量一〇〇耗ノ試験管ヲ以テシ之ニ護謨栓ヲ施シ硝子誘導管二個ヲ附ス、一ハ空氣送入管ニシテ試験管ノ底部ニ近ク迄差シ込ミ上端ニハ護謨管ヲ附シ「ピンチコック」ヲ以テ閉塞ス、又他ハ發生瓦斯排出管ニシテ護謨管ヲ以テ瓦斯捕集瓶ニ導ク、瓦斯捕集瓶ハ上部ヨリ瓦斯ヲ導入シ鹽素ヲ飽和セル食鹽水上ニ捕集シテ之ヲ計量スル裝置トス、先ヅ試験管ニ一〇瓦ノ漂白粉ヲ取り豫メ温度ヲ調節セル油浴中ニ浸シテ分解ヲ起サシメ發生セル瓦斯ハ瓦斯捕集瓶ニ誘導ス、三〇分間加熱

シタル後ニ試験管ヲ油浴ヨリ引キ揚ゲ空氣ヲ送入シ試験管中ノ瓦斯ヲ悉ク捕集瓶ニ送ル、捕集セル瓦斯ハ瓦斯「ビュレット」ニ分取シ鹽素及ビ酸素ノ量ヲ測定シテ分解瓦斯ヲ檢定スルモノトス、斯クシテ含水量ノ互ニ相違スル三種ノ漂白粉ヲ試料トナシ夫々一〇〇、一五〇、二〇〇、及ビ二五〇度ニテ分解スルトキ發生スル瓦斯ヲ觀察スルニ其結果ハ第二、第三、及ビ第四表ニ掲グルガ如シ

含水量多キ漂白粉ノ試料ハ有効鹽素三五・一七%、水分一八・〇一%ヲ含有シ余ノ製造シタル者ナリ

第二表 含水量多キ漂白粉ノ加熱分解

實驗 番號	加熱温 度(度)	發生セ ル鹽素 量(耗)	發生セ ル酸素 量(耗)	殘滓中ノ 有効鹽素 (%)	鹽素放 出(%)	酸素放 出(%)	鹽素酸鹽 生成(%)	未變化 (%)
一二	一〇〇	二九・八	一〇・九	二七・七三	五・四	三・九	二六・二	六四・五
一三	一五〇	一一・〇	四八・〇	一・二九	一九・九	一七・三	五九・八	三・〇
一四	二〇〇	一六四・九	六一・九	〇・四〇	二九・七	二二・三	四七・一	〇・九
一五	二五〇	一五七・八	八七・七	〇・一七	二八・四	三一・六	三九・六	〇・四

含水量普通ナル漂白粉ノ試料ハ有効鹽素三六・二七%、水分二二・一五%ヲ含有スル舊關東酸曹株式會社ノ製品ナリ

第三表 含水量普通ナル漂白粉ノ加熱分解

漂白粉ノ爆發的分解現象並ニ加熱ニ依ル分解方式

第十八回報告 第九號

實驗 番號	加熱温 度(度)	發生セ ル鹽素 量(珄)	發生セ ル酸素 量(珄)	殘滓中ノ 有効鹽素 (%)	次亞鹽素酸鹽化石灰ノ分解割合			
					鹽素放 出(%)	酸素放 出(%)	鹽素酸生 成(%)	
六	一〇〇	二九・四	一〇・〇	三二・四一	五・二	三・五	一二・六	七八・七
七	一五〇	四九・八	二七・八	一五・八三	八・八	九・八	四三・〇	三八・四
八	二〇〇	一二三・〇	一三四・三	〇・二三	二一・八	四七・五	三〇・一	〇・六
九	二五〇	一二五・一	一四二・三	〇・〇九	二二・二	五〇・三	二七・三	〇・二
一〇	「ブレンゼン」 燈直火	七二・五	二四八・九	〇・〇〇	一二・八	八八・〇	〇・〇	〇・〇

含水量特ニ少キ漂白粉ノ試料ハ有効鹽素三五・八八%、水分四・三四%ヲ含有セルモノニシテ真空乾  
燥シテ製造シタルモノナリ

第四表 含水量特ニ少キ漂白粉ノ加熱分解

實驗 番號	加熱温 度(度)	發生セ ル鹽素 量(珄)	發生セ ル酸素 量(珄)	殘滓中ノ 有効鹽素 (%)	次亞鹽素酸鹽化石灰ノ分解割合			
					鹽素放 出(%)	酸素放 出(%)	鹽素酸生 成(%)	
一六	一〇〇	一六・三	三一	三五・六六	二・九	一・一	〇・九	九五・一
一七	一五〇	五五・八	二二・一	二六・九二	九・八	七・八	一〇・六	七一・八
一八	二〇〇	七五・一	一七三・九	〇・〇八	一三・三	六一・三	二五・二	〇・二
一九	二五〇	五八・六	一九五・四	痕跡	一〇・三	六八・九	二〇・八	〇・〇

此三聯ノ成績ヲ通覽スルニ漂白粉ガ一〇〇度以上ノ温度ニ會スルトキハ酸素及ビ鹽素ヲ共ニ發生シ  
同時ニ鹽素酸鹽ヲ生ズルモノニシテ、温度ト分解方式トノ關係ハ温度ノ高キ程酸素放出ノ分解旺盛ト

ナレリ、同關係ヲ一層明瞭ナラシムル爲鹽素放出ノ分解ヲ單位トシテ酸素放出ノ分解ヲ表示スレバ次  
表ノ如クナルベシ

第五表 酸素放出ノ分解ト鹽素放出ノ分解トノ比

漂白粉ノ種類	分解温度	
	一〇〇度	一五〇度
含水量多キ漂白粉	〇・七四	〇・八八
含水量普通ナル漂白粉	〇・六八	一一・二
含水量特ニ少キ漂白粉	〇・三八	〇・八〇

又漂白粉含水量ノ分解反應ニ及ボス影響ニ就テ考察スルニ其關係重大ニシテ水分多キトキハ分解作  
用迅速ニ起リ酸素放出ノ分解少ク鹽素放出ノ分解多ク鹽素酸鹽生成分解頗ル旺盛ナリ、而シテ水分ノ  
減少スルト共ニ分解ハ著シク減退シ酸素放出ノ分解割合ニ増大シ鹽素放出ノ並ニ鹽素酸鹽生成分解ノ  
衰フルヲ見ル尙何レノ場合ニ於テモ二〇〇度ニ加熱スレバ殆ド凡テノ有効鹽素ハ分解シ盡スヲ見ルナ  
リ

四 結論

含水量頗ル多キ漂白粉ハ鹽素酸鹽生成分解並ニ鹽素放出ノ分解ヲ起シテ迅速ニ効力ノ低下スルタメ  
恐ラク爆發的分解ヲ起スニハ至ラザルベシ、然レドモ斯ル漂白粉ハ貯藏ニ耐ヘザルヲ以テ商品ノ價值  
少ク從ツテ製造業者ハ含水量ヲ可及的制限スルコト必要ナリトス

漂白粉ノ爆發的分解現象並ニ加熱ニ依ル分解方式

含水量ヲ制限シ以テ分解ヲ遲緩ナラシムルコトハ是即チ分解方式ヲシテ鹽素放出の又ハ鹽素酸鹽生成の分解ヨリ酸素放出の分解ニ推移セシムルコトニシテ酸素放出の分解ノ比較的耐久耐熱のナルヲ特ミタルモノナリ、然レドモ同反應ハ一五〇度ヲ越ユル溫度ニ曝露スルトキハ一時ニ進行シ所謂爆發的行爲ヲナス性質ヲ有スルモノニシテ是漂白粉爆發ノ本體ナリトス

漂白粉ノ酸素放出の分解ハ  $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O} = \text{CaCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{O} + 14,440\text{cal}$  ノ如クニシテ其發熱ガ分解生成物ヲノミ加熱スルモノト考フルトキハ約四六〇度迄モ加熱スベキ筈ナリ、故ニ漂白粉ガ絶エズ分解シ其ニ伴フ發熱ガ發散スルコトナケレバ前記ノ爆發ヲ惹起スル溫度ニ迄到達スベキハ論ヲ俟タズ、即チ普通ノ漂白粉ハ外部ヨリノ加熱ヲ豫防スルハ勿論或ハ自然分解ニ伴フ發熱ヲモ放散セシムルニアラザレバ自然的ニ爆發ヲ起スベキモノトス

(大正十二年五月三十日記)

## 漂白粉ノ鹽化物定量法

(漂白粉ニ關スル研究 第六報)

## 漂白粉ノ鹽化物定量法

(漂白粉ニ關スル研究 第六報)

工業試驗所技師 越智 圭一郎

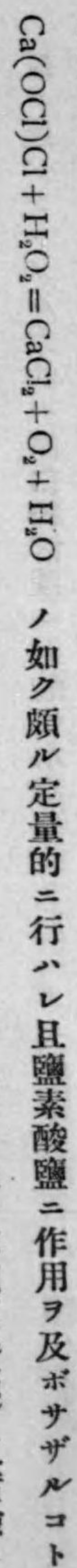
工業試驗所助手 中村 松雄

漂白粉ニ混在セル鹽化物ノ定量法ハ漂白粉溶液ヲ亞砒酸曹達溶液ニテ還元シ次デ硝酸銀溶液ヲ以テ  
滴定ヲ行ヒ鹽素ヲ定量シタル後之ヨリ有効鹽素ノ量ヲ差引キテ鹽化物中ノ鹽素ヲ求ムルヲ普通トス  
(Lunge, Technical Chemist's Handbook, 1916, 194)然レドモ同方法ノ終末點ハ砒酸銀ノ「コロレート」  
色ヲ呈スル點ニアリテ沈澱多キトキハ頗ル不明瞭ナルヲ以テ正確ナル結末點ヲ認識センニハ滴定ノ終  
末ニ近ヅキシトキ沈澱ヲ濾別シ其濾液及ビ洗液ヲ集メテ再ビ滴定スル必要アリ(當所報告第十七回第  
八號第三八頁參照)蓋シ其操作頗ル煩瑣ヲ極ム

茲ニ述ベントスル方法ハ漂白粉溶液ニ過酸化水素溶液ヲ加ヘテ次亞鹽素酸石灰ヲ鹽化石灰トナシ次  
デ過剰ノ過酸化水素ヲ加熱分解シテ「クロム」酸加里ヲ添加シ之ヲ指示藥トシテ硝酸銀溶液ヲ以テ鹽素  
ヲ滴定シ、更ニ有効鹽素ヲ差引キテ鹽化物ノ鹽素ヲ定量スルニ在リ、本法ニ於テハ其終末點極メテ明

確ニシテ且操作簡單ナリ

過酸化水素ガ次亞鹽素酸鹽溶液ニ作用シテ酸素ヲ放出シ鹽化物ヲ生成セシムル反應ハ方程式



ノ如ク頗ル定量的ニ行ハレ且鹽素酸鹽ニ作用ヲ及ボサザルコトハ嘗テ述ベラレタル處ニシテ(Lunge, J. Soc. Chem. Ind., 1890, 22) 及日本報告第四頁參照) 又實驗ニ徵スルニ過酸化水素ノ微量ヲ殘ス場合アリト雖鹽素ノ滴定ニ障害ヲ及ボスコトナシ

次ニ定量方法ヲ詳述スベシ、漂白粉一〇—一五瓦ヲ精秤シ手早ク乳鉢中ニ移シ水ヲ混ジテ磨碎シ粗大ナル粒子ヲ悉ク摺潰シタル後二五〇珎ニ稀釋シ其五〇珎ヲ取り含量三%ノ過酸化水素水三一五珎ヲ混ジ加熱シテ數分間煮沸ス次デ「フェノールフタレイン」ヲ添加シ稀硝酸ヲ以テ中和シ「クロム」酸加里溶液一—二滴ヲ加ヘ硝酸銀ノ十分一規定溶液ヲ以テ「クロム」酸銀ノ赤色ヲ呈スル迄滴定ス、即チ鹽素ノ量ハ  $\frac{0.003546 \times A}{0.2 \times V} \times 100\%$  ナリ但シWハ試料ノ瓦數Aハ硝酸銀ノ十分一規定溶液ノ珎數トス、此鹽素ヨリ有効鹽素ヲ差引ケバ鹽化物ノ鹽素ヲ得ベシ

今一例ヲ掲ゲンニ漂白粉一・二二六六瓦ヲ蒸溜水ニテ二五〇珎ニ溶解シ其溶液五〇珎ヲトリテ硝酸銀ノ十分一規定溶液ヲ以テ滴定スルニ數回ノ實驗何レモ二五・三〇珎ニ一致セリ之ヨリ鹽素量二六・五七%ヲ得、更ニ有効鹽素ヲ定量セシニ二六・二三%ヲ得之ヲ先ノ鹽素量ヨリ減ジテ鹽化物中ノ鹽素〇・三四%ヲ得タリ、而シテ過酸化水素ノ使用量ヲ増ストモ其結果ニ差異ヲ生ゼザルハ勿論ニシテ漂白粉

一・二六八瓦ヲ二五〇珎ニ溶解シ其五〇珎ニ對シ三%ノ過酸化水素水溶液二・五、五及ビ一〇珎ヲ添加シテ操作シタル結果ハ何レモ一致スルヲ見タリ

因ニ漂白粉溶液ヲ過酸化水素ニテ分解シタル後鹽素酸鹽ノ定量ヲナスコトハ過酸化水素ノ微量ガ殘留スル故正確ナル結果ヲ期シ難シ

(大正十二年六月三十日記)

漂白粉ノ水分定量法ニ就テ

(漂白粉ニ關スル研究 第七報)



漂白粉ノ水分定量法ニ就テ

漂白粉ノ水分定量法ニ就テ

(漂白粉ニ關スル研究 第七報)

工業試験所技師 越 智 主 一 郎  
工業試験所助手 中 村 松 雄

漂白粉ノ水分ガ其安定度ニ對シテ重大ナル因子ヲナスコト明瞭トナルニ及ビ直接ニ且正確ニ之ガ測定ヲナス必要ニ迫ラル、ニ至リシガ元來其定量法ニハ良好ナルモノナク、水分以外ノ物質ヲ定量シテ其總和ヲ求メ之ガ一〇〇%ニ不足スル量ヲ以テ表ハスヲ普通トセリ、是一般ニ行ハル、如ク一〇五度ノ乾燥器中ニ空氣乾燥スルトキハ漂白粉ハ酸素及ビ鹽素ヲ放出シテ分解シ、且混在セル鹽化石灰ハ一〇五度ニ於テモ尙何分子カノ結晶水ヲ保持シテ放タザルニ依ルナリ、今一例ヲ舉グルニ第一表ノ如シ

第一表 一〇五度ニ乾燥シテ求メタル水分ノ量

漂白粉番號	試料ノ量 (試料ノ量 (五))	一時間後ノ減量 (五)	三時間後ノ減量 (五)	水分量 (%)	有効鹽素 (%) 試料中 殘留セ ルモノ	鹽化物鹽素 (%) 試料中 殘留セ ルモノ
一	一〇一九六	〇・一〇五二	〇・一〇五二	一〇・三二	三四・四二	三一・三二
						〇・二八
						二・九六

漂白粉ノ水分定量法ニ就テ

三	一・三六六八	〇・二二二四	〇・二二五〇	一六・四六	三三・七六	二八・三九	〇・四八	三・四五
四	一・〇五八八	〇・一五五八	〇・一六八四	一五・九一	三七・五八	二六・二一	一・四一	六・〇四
六	一・〇二四四	〇・二二八四	〇・二二八四	二二・三〇	三六・六七	二〇・〇一	二・〇六	九・二九

右表ヲ一覽シテ正確ヲ得ラレザル原因ヲ知ルベシ

スルガ故ニ余等ハ嘗テ漂白粉ノ分析法ヲ論ゼシトキ記載セシガ如ク(當所報告第十七回第八號第三九頁參照)漂白粉ノ水分ハ總テ燃燒分析ニ準ジテ之ヲ行フコトトセリ、即チ試料〇・一五—〇・三〇瓦ヲ磁製「ボート」ニ取り之ヲ燃燒管中ニ裝填シ各火口ニ點火シテ成ル可ク速ニ管内ノ溫度ヲ二一〇—二五〇度ニ加熱シ燃燒管ノ一端ヨリ水分並ニ炭酸瓦斯ヲ除去セル空氣ヲ通ジ發生スル水蒸氣ヲ他端ニ裝置セル鹽化石灰管ニ吸收セシメ秤量ス、加熱時間約一時間、空氣通過量ハ一時間ニ對シ一・〇—一・五立トス

鹽化石灰ノ結晶水ヲ悉ク放出スル溫度ハ二〇〇度ニシテ(Dammer, Anorg. Chemie, Bd. III, 2, 298)又水酸化石灰ノ水ヲ失フ最低ノ溫度ハ二九〇度ナリ(Lunge und Schäppi, Dingt. polyt. J., 1880 (237), 63)故ニ溫度ヲ二一〇度—二五〇度ニ調節スルトキハ水酸化石灰ハ分解ヲ起スコトナク鹽化石灰ノ結晶水ハ全部蒸發セシメ得ベシ

次亞鹽素酸鹽化石灰ハ如上ノ溫度ニ於テハ主トシテ酸素放出的及ビ鹽素酸生成的分解ヲ起シ鹽素ノ發生スル量ハ少キコトヲ觀測セルヲ以テ  $CaOCl_2 \cdot H_2O = Ca(OH)_2 + Cl_2$  ノ分解ニ依リテ固定セラル、水

分ノ量ハ省略シテ差支ヘナシト信ジタリ

然ルニ其後多數ノ漂白粉ノ水分ヲ定量スルニ際シ偶鹽素ノ發生少カラザル試料ニ遭遇シ之ガ原因ニ就テ探究スル所アリシニ漂白粉ノ結晶狀態ノ不良ナルトキニ鹽素ノ發生量ノ特ニ多キコトヲ發見セリ、而シテ其極端ナル例ニ依レバ發生スル鹽素ヨリ相等量ノ水分ヲ求ムレバ二%以上ニ上ルコトアルナリ、而シテ之ガ補正ヲナスニハ燃燒管ヨリ出ヅル瓦斯ヲ鹽化石灰管ニ通ジテ水分ヲ捕集シタル後沃化加里溶液ヲ滿セル洗滌瓶ニ通ジテ鹽素ヲ捕集シ之ヲ定量シテ鹽素一分子ニ對シ水一分子ガ消費セラレタリト見做シ間接ニ計算ヲ施スニアリ、今斯クシテ補正ヲ施シタル實例ヲ表示スベシ、即チ漂白粉番號第一乃至第三ハ結晶狀態佳ナルモノニシテ第四乃至第六ハ不良ナルモノ即チ非結晶狀態ノモノヲ多ク含有スルモノナルガ其間ニ甚シキ相違アルヲ認ムベシ

第二表 燃燒爐ヲ使用スル水分定量ニ於ケル補正

漂白粉番號	有効鹽素(%)	試料ノ量(瓦)	鹽化石灰管ニテ捕集セル水分(%)	鹽素ノ量ヨリ計算セル水分(%)	水分(合計)(%)
一	三四・四二	〇・一九九二	一一・八五	〇・〇三	一二・八八
二	三三・九四	〇・二六九六	一一・〇一	〇・二二	一二・二三
三	三三・七六	〇・二五九〇	一四・四八	〇・一七	一四・六五
四	三三・七六	〇・二五九〇	一四・二八	〇・三五	一四・六三
五	三三・七六	〇・二五三二	一六・〇四	〇・三九	一六・四三
六	三三・七六	〇・二二五〇	一五・四七	〇・四九	一五・九六

漂白粉ノ水分定量法ニ就テ

四	三七・五八	〇・三四四六	一一・六一	一・八〇	一三・四一
”	”	〇・二四三〇	一二・六八	一・三四	一四・〇二
五	三七・一八	〇・二二五四	一五・五三	一・八四	一七・三七
”	”	〇・二四九二	一五・五三	一・八八	一七・四一
六	三六・六七	〇・三二一二	一五・三七	二・二四	一七・六一
”	”	〇・二七一四	一五・四八	一・九四	一七・四二

之ヲ要スルニ余等ノ初メニ施行セル燃燒分析法ニ準ゼル水分定量法ハ其後非結晶性漂白粉ガ多量ニ  
 鹽素ヲ放出スル事實ヲ發見セル爲廢瓦斯ヨリ鹽素ヲ捕集シ之ニ相當スル水分ヲ補正スル必要ヲ生ジタ  
 ルモノナリ

(大正十二年八月九日記)

# 漂白粉ニ對スル炭酸瓦斯ノ作用

(漂白粉ニ關スル研究 第八報)

目次

緒言.....五三

一、炭酸瓦斯ノ漂白粉ニ對スル作用ニ於テ含水量、結晶狀態及ビ作用溫度ノ及ボス影響.....五五

二、漂白粉ヨリ鹽素瓦斯ヲ發生セシムル方法並ニ鹽素瓦斯中ノ炭酸瓦斯ヲ除去スル方法.....五八

三、鹽素瓦斯中ノ炭酸瓦斯ガ消石灰鹽素化ニ及ボス影響.....六〇

實驗第一.....六一

實驗第二.....六三

## 漂白粉ニ對スル炭酸瓦斯ノ作用

(漂白粉ニ關スル研究 第八報)

工業試験所技師 越智主一郎

### 緒言

漂白粉ヲ貯藏スルニ當リテ空氣中ノ炭酸瓦斯ガ其安定度ニ影響ヲ及ボスヤ否ヤノ問題、或ハ鹽素瓦斯中ニ混在スル炭酸瓦斯ガ漂白粉ノ製造ニ際シテ妨害ヲナスヤ否ヤノ問題ハ古クヨリ屢論議セラレタル所ナリ、然レバ一八七四年既ニ「リチャーズ」氏及ビ「ジャンカー」氏 (Richards and Juncker, *Dingl. polyt. J.*, 1874, 211, 31)ノ研究アリテ乾燥セル漂白粉ハ炭酸瓦斯ノ作用ヲ受ケ難キガ含水量多クナルトキハ鹽素及ビ次亞鹽素酸ヲ生ズト報ジ、又同年「アルタース」氏 (Wolters, *J. pr. Chem.*, 1874, [H]10, 128)ハ其際發生スル瓦斯ハ鹽素ノミナルコトヲ發表シ、次デー一八八九年「ルング」氏及ビ「シニッピー」氏 (Lunge und Schäppi, *Dingl. polyt. J.*, 1889, 273, 63)ハ漂白粉ノ鹽素ハ殆ド全部炭酸瓦斯ニ依テ驅出セラルベキヲ明ニシタリ、其後ニ至リテ「テーラー」氏 (Taylor, *J. Chem. Soc., Trans.*, 1910, 2542)ハ濕潤セル炭酸瓦斯ハ乾燥セルモノヨリ分解作用強烈ニシテ且發生スル瓦斯ハ鹽素ノミヨリ成ルコトヲ確證

セリ、以上ノ文献ニ據レバ漂白粉ニ對スル炭酸瓦斯ノ作用ハ之ヲ窺フニ難カラズ  
 又其反應熱ヲ計算スルニ  $\text{CaOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 + 15,640 \text{ cal}$  ニシテ左邊ヨリ右邊ニ  
 向ツテ反應ノ進行スルハ合理的ナリ、然レドモ炭酸瓦斯ノ作用ハ其反應溫度並ニ漂白粉ノ含水量ニ依  
 ツテ差違ヲ生ズベク且漂白粉ノ結晶狀態モ亦多大ノ影響ヲ齎ラスベク想像セラル、ヲ以テ其等ノ關係  
 ヲ一層明瞭ナラシムル爲ニ先人ノ實驗ヲ繰リ返スコトトセリ、漂白粉ノ結晶狀態ハ製造時ノ條件殊ニ  
 鹽素瓦斯ノ反應溫度ニ依リテ差異ヲ生ズルモノニシテ溫度ノ高キニ從ツテ結晶性微弱トナル、是ハ製  
 品ヲ「ニコル」附顯微鏡下ニ検査スルコトニ依リ容易ニ判定スルコトヲ得ベシ、而シテ結晶狀態ノ差違  
 ハ只ニ炭酸瓦斯ノ作用ノミナラズ安定度ニ對シテモ影響ヲ及ボスベク且兩作用ハ互ニ併行スルモノト  
 想像セラル、此等ニ就キテハ目下實驗中ノ安定度試驗ノ完成ヲ待チ再ビ詳論スルコトトスベシ  
 漂白粉ノ製造時ニ鹽素瓦斯ニ混在スル炭酸瓦斯ノ影響ニ就テハ床式製造裝置ニテハ殆ド皆無ナルガ  
 如キ(J. Bilker, Die elektrochemischen Verfahren der Chemischen Gross-Industrie. Bd. II, 173)ニ反シ通風  
 式製造裝置ニテハ大ニ妨害作用アリトセラレ(H. Ditz, Z. anorg. Chem., 1918, 102, 66; Schütz, Chem.  
 Zeit., 1917, 41, 1:7) 未ダ其間ノ理由ヲ明カニセザルヲ以テ合セテ茲ニ鹽素瓦斯中ノ炭酸瓦斯ガ漂白  
 粉製造ニ及ボス影響ヲ検査セリ  
 尙漂白粉ト炭酸瓦斯ノ作用ノ試驗ノ結果歸納的ニ漂白粉ヨリ鹽素瓦斯ヲ發生セシムル方法並ニ鹽素

瓦斯中ノ炭酸瓦斯ヲ除去スル方法ノ考案ヲ得タレバ本報告ニ共ニ載セタリ

一 炭酸瓦斯ノ漂白粉ニ對スル作用ニ於テ含水量、結晶狀態及ビ

作用溫度ノ及ボス影響

試料トシテハ含水量ノ多キ漂白粉及ビ少キ漂白粉中各ニ就キテ結晶狀態ノ優良ナルモノ及ビ不良ナ  
 ルモノヲ選ビ此等ヲ一定量ノ炭酸瓦斯氣流中ニ一定時間放置シテ分解ヲ起サシメ放出スル鹽素ヲ定量  
 ス、但シ作用セシムル溫度ハ三〇度及ビ六〇度ノ二様トセリ

先ヅ試料ヲ製造スルニハ土佐産ノ風化消石灰ヲ用ヒ之ガ含水量ヲ増減シテ多キモノ及ビ少キモノノ  
 二種ヲ造リ次デ其各ヲ二〇度及ビ六〇度ニ於テ鹽素化シタリ、二〇度ノ溫度ニ於テ鹽素化シタルモノ  
 ハ水分ノ多少ニ係ラズ之ヲ「ニコル」附顯微鏡下ニ検査スルニ結晶各個ノ發達顯著ナルヲ認ムレドモ六  
 〇度ニ於テ鹽素化セルモノハ重屈折ヲナス部分少ク著シク非結晶質トナル、而シテ斯ル非結晶狀態ハ  
 日ヲ經ルモ(二週間前後ノ検査ニ依ル)變化ナキモノノ如シ、斯ノ如クシテ製造セル四種ノ漂白粉ノ分  
 析結果ヲ掲グレバ次ノ如シ

第一表 試料漂白粉ノ分析表

漂白粉 記號	鹽素化溫 度(度)	結晶性	水分(%)	有効鹽素(%)	鹽化石灰ノ 鹽素(%)	鹽素酸石灰 ノ鹽素(%)
A	二〇	優良	一二・五六	三四・四二	〇・二八	〇・〇一一

漂白粉ニ對スル炭酸瓦斯ノ作用

小U字管ニ試料ヲ取り恒温槽ニテ三〇度又ハ六〇度ニ加熱シ之ニ乾燥炭酸瓦斯一立ヲ一時間ニ通過セシメ發生スル鹽素ヲ一〇分ノ一規定亞砒酸曹達溶液二五坩ヲ容レタル洗滌瓶二箇ニ通ジテ完全ニ捕集ス、鹽素ノ完全ニ捕集セラレタルヤ否ヤハ廢瓦斯ヲ沃化加里溶液ニ通ジテ容易ニ之ヲ檢定シ得ベシ、亞砒酸曹達溶液ハ水ヲ以テ一〇〇坩ニ稀釋シ内五〇坩ヨリハ沃素法ニ依リテ鹽素ヲ定量シ又殘五〇坩ヨリハ鹽化銀ノ重量分析法ニ依リテ鹽素ノ定量ヲ行フ

第二表 漂白粉ニ對スル炭酸瓦斯ノ分解作用

記號	漂白粉 炭酸瓦斯 作用温度 (度)	漂白粉 ノ結晶 狀態	漂白粉ノ 水分(%)	試料使用 量(瓦)	沃素法ニヨ ル分解鹽素 (瓦)	鹽化銀法ニ ヨル分解鹽 素(瓦)	試料一瓦ニ 對スル分解 鹽素(瓦)	鹽素ノ 分解率 (%)
A	三〇	優良	一一・五六	〇・九一六〇	〇・〇〇七八	〇・〇〇五八	〇・〇〇八五	二・五
B	三〇	不良	一三・七二	一・一八〇二	〇・〇一三一	〇・〇一二二	〇・〇一一一	三・〇
C	三〇	不良	一六・二〇	一・六四七〇	〇・〇三三七	〇・〇三三八	〇・〇二〇五	六・一
D	三〇	不良	一七・五二	一・二六二八	〇・〇四九六	〇・〇五一〇	〇・〇三九三	一〇・七
A	六〇	優良	一一・五六	〇・二四六二	〇・〇二八四	〇・〇二八〇	〇・一一五三	三三・五
B	六〇	不良	一三・七二	〇・二六四六	〇・〇七六〇	〇・〇七五六	〇・二八七二	七六・四
C	六〇	不良	一六・二〇	〇・二五九〇	〇・〇八四四	〇・〇八四四	〇・三二五八	九六・五

D 六〇 不良 一七・五二 〇・二二四四 〇・〇六七七 〇・〇六七八 〇・三〇一七 \*八二・三

\* 此分解率ハ過小ナルガ試料ハ塊狀ヲナス爲其内部ニ作用到達シ難キニ原因スルモノノ如シ

以上ノ結果ヲ綜合考察スルニ炭酸瓦斯ノ漂白粉ニ對スル作用ニ就キ次ノ四項ノ結論ヲ得ベシ

- 一、炭酸瓦斯ノ作用スル温度六〇度ナルトキハ三〇度ノトキヨリモ分解作用著シク進行ス、前表ニ於テ漂白粉Aハ三〇度ニ於テ二・五%ノ分解率ヲ示スニ六〇度ニ於テハ三三・五%ヲ示シ又Bハ三〇度ニ於テ三・〇%ナルニ六〇度ニ於テハ七六・四%ヲ示スガ如ク何レモ一〇倍ニ増進スルヲ見ル
- 二、漂白粉ノ含水量多キモノハ小キモノヨリ分解進行ス、前表ニ於テ含水量一一・五六%ノモノハ三〇度ニ於テ二・五%又六〇度ニ於テ三三・五%ノ分解率ヲ示スニ反シ一六・二〇%ノモノハ三〇度ニ於テ六・一%又六〇度ニ於テ九六・五%ノ分解率ヲ示スガ如ク約二―三倍ニ増加スルヲ見ル
- 三、漂白粉ノ結晶狀態優良ナル程分解率小ナリ、前表ニ見ルガ如ク結晶狀態優良ナルモノハ三〇度ニ於テ二・五%又六〇度ニ於テ三三・五%ノ分解率ヲ示スニ反シ不良ナルモノハ三〇度ニ於テ三・〇%又六〇度ニ於テ七六・四%ノ分解率ヲ示スガ如シ

四、漂白粉ヨリ分解セララル、瓦斯ハ鹽素ニシテ亞酸化鹽素ヲ含マズ、前掲ノ實驗ニ於テ若シ亞酸化鹽素ヲ共ニ發生シタランニハ亞砒酸ニ吸收セシメ沃素溶液ヲ使用シテ鹽素ヲ定量スレバ亞酸化鹽素ハ二倍量ノ鹽素トシテ算出セラルベキヲ以テ鹽化銀法ニ依リテ定量セル鹽素ヨリ多ク算出セラルベキニ

事實ハ然ラズシテ兩方法共ニ殆ト一致スル結果ヲ得、是鹽素ハ總テ鹽素瓦斯ノ形ニテ發生セル證ナリ

之ヲ要スルニ漂白粉ニ對スル炭酸瓦斯ノ作用ハ作用溫度ノ上昇、含水量ノ増加ニ依リ促進セラレ且其結晶狀態ノ善惡ガ亦一ツノ因子ヲナシ結晶狀態不良トナルニ從ツテ分解作用増進シ、而シテ分解瓦斯ハ何レノ場合ニ在リテモ鹽素ノミヨリ成ルヲ知ルナリ

二 漂白粉ヨリ鹽素瓦斯ヲ發生セシムル方法並ニ鹽素瓦斯中ノ炭酸瓦斯ヲ除去スル方法ニ就テ

前項ノ實驗ニ於テ濕潤セル漂白粉ヲ六〇度ニ加熱シ炭酸瓦斯ヲ通過セシムルトキハ殆ト總テノ鹽素ヲ放出セシメ得ルヲ知ル、若シ炭酸瓦斯ヲ相當ノ速度ニ通過セシメテ猶良ク鹽素トノ置換作用ヲ營マシメ得レバ鹽素ノ發生方法トシテ或ハ炭酸瓦斯ヲ混合セル鹽素ノ精製方法トシテ應用スルコトヲ得ベシ、之レガ實驗トシテ内徑二種ノU字管ニ漂白粉約四〇瓦ヲ約三〇糎間ニ填メ六〇度ニ調節セル水浴中ニ浸シテ溫度ヲ定メ之ニ炭酸瓦斯、炭酸瓦斯ヲ混合セル空氣、又ハ炭酸瓦斯ヲ混合スル鹽素等ヲ一分間ニ約五〇糎ノ速度ヲ以テ通過セシメタリ、而シテ通過後ノ瓦斯ヲ分析檢定スルニ左表ノ如クニシテ何レモ炭酸瓦斯ハ悉ク鹽素ト置換セラレテ通過後ノ瓦斯中ニ殘留セザルヲ見ルベシ、但シ使用セル炭酸瓦斯ノ量ハ發生セル鹽素瓦斯ノ量ニ比シ多量ニ消費セラル是漂白粉中ノ消石灰ガ作用スル爲ナリ

第三表 漂白粉通過前後ノ瓦斯ノ成分

通過前		通過後		備考
炭酸瓦斯(%)	鹽素(%)	空氣(%)	鹽素(%)	
九七・四	—	二・六	九五・八	一二〇〇珽通過後
一八・五	—	八一・五	一二・九	四〇〇〇珽通過後
三六・三	六三・二	〇・五	九九・五	三〇〇〇珽通過後

從來鹽素瓦斯ノ發生方法ハ何レモ簡便ナルモノナク或ハ強酸ヲ要シ或ハ電流ヲ要シ然モ或ル程度ノ熟練ヲ待ツテ始メテ施行セラル、モノニシテ例ヘバ沃素ノ製造、海草ノ漂白ニ從事スル漁家等ニ於テ小規模ニ製造スル場合ニハ少カラズ不便ヲ感ジタルモノナリ、最近ニ至リ液體鹽素ノ發達ハ理論上此不便ヲ排除シタル理ナルガ本邦ノ現狀ニ就テ見ルニ漂白粉中ノ鹽素ノ一封度當リ約二〇錢ナルニ對シ液體鹽素ハ其一〇倍ノ價格ヲ稱フル外容器モ亦不廉ナルヲ以テ今俄ニ之ガ普及ヲ望ム能ハザル事情アリ、然ルニ本法ニ於テハ燃燒瓦斯ノ如キ又ハ石灰ヲ煨成スル際ノ廢瓦斯ノ如キヲ利用シ之ヲ一旦水中ニ通ジテ冷却且濕潤セシメ次デ「ボンブ」ニテ漂白粉中ニ通過セシムレバ足リ、分解ハ順ヲ追フテ進行スルヲ以テ中止シタルトキハ分解セル部分ヲ除キ分解セザル部分ハ再ビ使用スルヲ得ベキヲ以テ其應用方面ニ依リテハ頗ル便利ナル方法ト信ズ

尙實驗室ニ於テ炭酸瓦斯ノ混入セザル鹽素ヲ要求スルコトアリ、然ルニ滿俺鑛ヲ使用スル方法ハ原

漂白粉ニ對スル炭酸瓦斯ノ作用



料ヲ良ク硝酸ニテ處理セザル限リ炭酸瓦斯無キコトヲ望ム可カラズ、又鹽素「ボンブ」ヨリ發生セシムルトスルモ多少ノ炭酸瓦斯ヲ混ズルモノニシテ殊ニ使用當初ニ於テハ炭酸瓦斯ノ含量三〇%ニ達スルコトアリ其含量一%以下タラシムルニハ多量ノ鹽素ヲ排棄セザル可カラズ、若シ斯ノ如キ含炭酸瓦斯ノ鹽素ヲ本方法ニ從ヒテ處理スルトキハ容易ニ且安價ニ之ガ精製ヲ遂行シ得ベシ

又炭酸瓦斯發生器ヨリ發生スル瓦斯ヲ直ニ本方法ニ從ヒ漂白粉層ニ通ズレバ最モ簡單ニ然モ炭酸瓦斯ノ混入ナキ鹽素ヲ隨時必要ニ應ジテ發生セシムルコトヲ得ベシ

附記、初メテ鹽素瓦斯中ニ混在セル炭酸瓦斯ヲ漂白粉ニ通ジテ除去セントシタルハ「グリースハイム・エレクトロン」會社ニシテ電解鹽素中ニ多量ノ炭酸瓦斯ヲ含ムトキ廢棄漂白粉ニテ濾過シ其大半ヲ除去シ得タル旨ノ記載アリ、(J. Billier, Die elektro-chemischen Verfahren der chemischen Gross-Industrie, Bd. II, 173)

### 三 鹽素瓦斯中ノ炭酸瓦斯ガ消石灰鹽素化ニ及ボス影響

鹽素瓦斯ノ消石灰ニ作用スル速度ハ炭酸瓦斯ノ作用スル速度ヨリ迅速ナルモノナレバ此等ノ混合瓦斯ヲ消石灰ニ作用セシムルトキハ鹽素瓦斯ノ方ガ速ニ吸收セラレ炭酸瓦斯ハ殘留スル如クニモ想像セラレザルニ非ズ、然レドモ事實ハ之ニ反シ炭酸瓦斯ハ鹽素ヨリモ反應迅速ナル結果ヲ觀測スルナリ、次ニ二種ノ實驗ヲ掲グベシ

先ヅ鹽素中ノ炭酸瓦斯ヲ正確ニ且簡便ニ計量スル方法ナシ、余ガ茲ニ採用セル方法ハ「ブンテ」ノ「ビュレット」ヲ以テスル「ルンゲ」氏ノ改良法ニシテ操作稍繁雜ノ嫌アリト雖結果ハ正確ナリ、即チ「ブンテ」ノ「ビュレット」ニ瓦斯ヲトリ水銀ヲ流入シテ鹽素ヲ固定シ殘ル炭酸瓦斯ヲ苛性加里溶液ニ吸收セシメ其吸收容積ヲ讀ムモノニシテ委細ハ「ルンゲ」氏ノ著書(Lunge, Technical Chemists Handbook, 1916, 163)ニ依アリ

實驗第一、第一ノ實驗ハ鹽素ト炭酸瓦斯トガ混合狀態ニテ消石灰ニ作用スルトキ兩者ノ速度ノ比較ヲナサントシ純鹽素、二五%、五〇%、及ビ七五%含炭酸瓦斯ノ鹽素及ビ純炭酸瓦斯ヲ以テ一定ノ方式ノ下ニ消石灰ニ作用セシメ反應ノ速度ヲ檢シタルモノナリ、使用シタル消石灰ハ土佐産ノ風化消石灰ニシテ之ニ水分ヲ加ヘテ適當ノ含水量タラシメ、其一〇瓦ヲ「フラスコ」ニ取り排氣シテ二〇—三〇耗ノ真空トナシ四五度ノ水浴中ニ浸シテ溫度ヲ調節シツ、瓦斯ヲ通ジ、其速度ハ毎分約三〇〇珽程度トシ一時間半ヲ以テ終了セリ、而シテ使用セル消石灰ノ分析結果ハ第四表ノ如クニシテ生成セル漂白粉ノ分析結果ハ第五表ノ如シ

第四表 消石灰ノ分析表

番號	水分(%)	水酸化石灰(%)	炭酸瓦斯(%)
一	一・〇八	九三・九九	一・七八
二	三・八八	八八・五三	二・〇六

漂白粉ニ對スル炭酸瓦斯ノ作用

六一

第五表 反應瓦斯及ビ生成セル漂白粉ノ成分

實驗 番號	反應瓦斯中 炭酸瓦斯 (容量%)	原料消石 灰ノ水分 (%)	炭酸瓦斯 (%)	有効鹽素 (%)	漂白粉中ノ 鹽化物ノ 鹽素(%)	鹽素(%)	全鹽素 (%)	作用セル 瓦斯中ノ 炭酸瓦斯 (容量%)	作用ヲ受 ケタル水 酸化石灰 ノ量(%)
一	〇・〇	一・〇八	一	三七・七三	〇・四六	〇・〇一	三八・二〇	〇・〇	六八・八五
二	"	三・八八	一	三八・六七	〇・五三	〇・〇四	三九・二四	〇・〇	七六・七二
三	"	六・七八	一	三九・〇二	〇・五三	〇・一三	三九・六八	〇・〇	八〇・四八
四	二四・二	一・〇八	一	三〇・七三	一・〇四	〇・一三	三一・九〇	二八・二	八〇・六一
五	"	三・八八	一	二九・五四	一・五一	〇・二五	三一・三〇	三〇・八	八八・四六
六	"	六・七八	一	二九・七六	一・七三	〇・三二	三一・八一	三〇・六	九一・八五
七	四九・八	一・〇八	一	二〇・四七	一・五五	〇・三〇	二二・三二	五二・七	八四・二〇
八	"	三・八八	一	二〇・五四	一・八九	〇・三八	二二・八一	五二・九	九二・一九
九	"	六・七八	一	二一・〇六	一・七二	〇・三五	二三・一三	五二・六	九五・五三
一〇	七五・五	一・〇八	一	五・六五	二・八七	〇・五六	九・〇八	八六・〇	八九・三三
一一	"	三・八八	一	六・五七	二・二四	〇・四四	九・二五	八二・五	九七・四一
一二	"	六・七八	一	四・五七	三・五三	〇・七三	八・八三	八三・三	九七・二六
一三	一〇〇・〇	一・〇八	一	一一・三七	一	一	一	一	一
一四	"	三・八八	一	二二・七三	一	一	一	一	一
一五	"	六・七八	一	二八・四九	一	一	一	一	一

此等ノ實驗結果ヲ總括スルニ炭酸瓦斯夫レ自身ノミニテ消石灰ニ作用スルトキノ速度ハ鹽素ヨリ遅  
緩ナルガ鹽素ト混合セルトキハ著シク其速度ヲ増シ、從ツテ製品中ニ來ル炭酸瓦斯ノ割合ハ常ニ原瓦  
斯中ノ含炭酸量ヨリモ多キヲ見ル、是炭酸瓦斯ガ鹽素化ニ依リテ生ズル遊離水分ニヨリ其作用ヲ促進  
セラルト又一旦生成セル漂白粉ニ作用シテ鹽素ト置換作用ヲナスコトトニ依ルベシ

實驗第二、電解鹽素中ニ含マル炭酸瓦斯ノ量ハ普通二―五%ニシテ時ニ一〇%ニ上ルコトアリ、  
故ニ二―一〇%ノ炭酸瓦斯ヲ含有スル鹽素ニテ鹽素化ヲ行ヒ實際ニ炭酸瓦斯ノ漂白粉中ニ來ル量ヲ檢  
定セリ、原料ハ第四表ニ掲ゲタルモノト同一ニシテ實驗ノ方法モ亦前述ノ方法ニ隨ヒ作用温度ハ三〇、  
四五、及ビ六〇度ノ三種トセリ、第六表ハ即チ其成績ナリ

第六表 反應瓦斯ト漂白粉ノ成分

實驗 番號	反應瓦斯中 炭酸瓦斯 (容量%)	原料消石 灰 中ノ水分 (%)	作用温 度(度)	炭酸瓦 斯(%)	漂白粉中ノ 有効鹽 素(%)	全鹽素 (%)	作用セル 瓦斯中 炭酸瓦斯 (容量%)	炭酸瓦 斯ノ増 加率 (倍)
一六	二・九五	一・〇八	三〇	二・二五	三二・五〇	三三・〇九	五・〇五	一・七
一七	"	"	四五	二・一七	三六・五〇	三七・一五	四・四五	一・五
一八	"	"	六〇	二・一二	三六・四四	三七・六五	四・二〇	一・四
一九	二・五五	三・八八	三〇	二・三三	三六・二八	三六・六六	四・四二	一・七
二〇	"	"	四五	二・二〇	三八・〇〇	三八・六六	三・八八	一・五
二一	"	"	六〇	二・一〇	三六・六八	三八・四二	三・四五	一・四

漂白粉ニ對スル炭酸瓦斯ノ作用

二二	二・九〇	六・七八	三〇	二・一六	三七・八三	三八・三〇	四・〇五	一・四
二三	"	"	四五	二・一四	三七・六七	三八・六七	三・九六	一・四
二四	"	"	六〇	二・一七	三五・八九	三八・六五	四・〇五	一・四
二五	五・三六	一・〇八	三〇	三・二五	二五・八三	二七・二八	一〇・四	一・九
二六	"	"	四五	二・五一	三〇・五六	三二・四〇	六・一	一・一
二七	"	"	六〇	二・九五	三三・七〇	三六・四〇	七・五	一・四
二八	四・九五	三・八八	三〇	三・〇二	三三・一四	三三・八一	七・四	一・五
二九	"	"	四五	二・七七	三五・四八	三六・二九	六・二	一・三
三〇	"	"	六〇	二・七六	三六・二六	三七・五二	六・〇	一・二
三一	四・〇二	六・七八	三〇	二・五六	三六・九七	三七・八〇	五・六	一・四
三二	"	"	四五	二・四四	三七・六五	三八・二六	五・一	一・三
三三	"	"	六〇	二・一七	三五・四六	三八・〇六	四・二	一・一
三四	八・八一	一・〇八	三〇	三・一〇	二八・八三	二九・三一	九・三	一・一
三五	"	"	四五	三・三五	三四・二三	三四・九六	九・三	一・一
三六	"	"	六〇	三・五八	三五・九〇	三六・七七	九・九	一・一
三七	八・八九	三・八八	三〇	三・五四	三〇・七四	三一・三二	一〇・〇	一・一
三八	"	"	四五	三・五九	三四・六五	三五・五四	九・五	一・一
三九	"	"	六〇	三・七六	三五・一八	三六・七七	九・九	一・一
四〇	八・三一	六・七八	三〇	三・六九	三六・二三	三六・六三	九・八	一・二
四一	"	"	四五	三・四三	三六・九一	三七・九〇	八・八	一・一

四二

六〇

三・九〇

三三・一九

三六・六七

一〇・六

一・三

實驗第二ヨリ室式ノ漂白粉製造作業ニ及ボス炭酸瓦斯ノ影響ヲ豫想スレバ次ノ如シ

- 一、炭酸瓦斯含量二・五—三%ニ於テハ漂白粉ニ來ル炭酸瓦斯ノ割合ハ原瓦斯ノ含炭酸瓦斯量ニ對シ一・四—一・七倍ニシテ作用温度高キ程、又水分多キ程其影響少シ
  - 二、炭酸瓦斯含量四—五%ニ於テハ原瓦斯ノ含炭酸瓦斯量ニ對シ一・一—一・五倍ニシテ作用温度低キトキ又ハ水分少キトキハ製造困難ニ陥ル憂アリ
  - 三、炭酸瓦斯含量八—九%ニ於テハ原瓦斯ノ含炭酸瓦斯量ニ對シ約一・一倍ニ止ルモ製造稍困難ニシテ高度ノ漂白粉ヲ得難シ
- 而シテ含炭酸量多キ鹽素ヲ以テ漂白粉ノ製造ニ當ル場合ニハ消石灰ノ水分ヲ多クシ且室内ノ温度ノ低下セザル様ニ努ムベキモノトス

附記 本實驗ニ當リテハ助手中村松雄氏及ビ囑託員藤本勳氏ノ補助ヲ受ケタリ茲ニ附記ス

(大正十二年八月七日記)

漂白粉ノ性質ニ及ボス生成溫度ノ影響ニ就テ

(漂白粉ニ關スル研究 第九報)

# 漂白粉ノ性質ニ及ボス生成温度ノ影響ニ就テ

(漂白粉ニ關スル研究 第九報)

工業試験所技師 越智主一郎

## 緒言

漂白粉製造時ノ反應温度ガ製品ノ有効鹽素含量ニ影響ヲ及ボスコトハ先ニ「ルンゲ」氏ニ依リテ明カニセラレタル所ナルガ同温度ハ又同時ニ製品ノ外觀、水ト混合スルコトノ難易、漂白粉主成分タル  $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ノ品出状態ノ良否等ニモ多大ノ影響ヲ與フルモノニシテ工業上觀過ス可カラザルモノナルヲ認ム

漂白粉ノ外觀ニハ粘着性ナルモノアリ粘着性ノ全クナキモノアリ、又微細緻密ノ感ヲ呈スルモノ、嵩高クシテ輕キ感ヲ呈スルモノ、塊狀ニ固レルモノ等種々雜多ニシテ、之ガ原因ニハ含水量ノ多寡モ數ヘ得ベシト雖同一ノ消石灰ヲ原料トシテ製造セルモノ必シモ同一ノ外觀ヲ與フルモノニアラザル等ノ事實アリテ從來其説明ニハ頗ル苦ミタル所ナルガ反應温度ノ影響ヲ檢定スルコトニ依リ略解決シ得タルガ如シ、而シテ外觀ハ即チ主成分ノ結晶状態ガ肉眼ニ映ズル一現象ニ外ナラズシテ兩者間ニハ甚ダ密接ナル關係存シ、或ル一定ノ製造裝置ヲ使用スル場合ニハ製品ノ外觀ヲ觀測シテ製造室内ノ状態

惹テハ製品ノ良否迄判定スルニ難カラズト信ズ  
 漂白粉ノ粉末ガ水ト混合スルコトノ難易ニ就テハ使用家殊ニ小需要家ニ依リテ屢重大視セラル、所  
 ニシテ水ニ投入スルト同時ニ濕潤シテ乳狀ヲナスモノヲ喜ビ水ヲ彈キテ浮游シ混合シ難キモノヲ排セ  
 リ、而シテ斯ル性質ハ一部含水量ノ多寡ニ負フ所アリト雖水分ノ多キモノ必シモ良ク水ニ混加スルモ  
 ノニアラズ、從ツテ各製造家ハ一種ノ秘術トシテ各自ノ經驗ヲ尊重セリ、本實驗ニ依ルニ反應溫度モ  
 亦其因子ヲナスコトヲ明カニシ得タルガ反應溫度及ビ含水量以外ニモ尙不明ノ因子存在スルモノ、如  
 シ

結晶ノ良否ニ就テハ從來全ク不問ニ付セラレタル所ニシテ漂白粉ノ化學ガ不可解ニシテ其分解等ノ  
 諸反應ガ一率ニ定メラレザリシモ實ニ此性質ガ原因ヲナシタルモノト信ズ、余ガ先ニ報告セシガ如ク  
 略同一成分ノ漂白粉ニシテ結晶狀態良好ナルモノハ加熱ニ依リ專ラ酸素放出ノ分解ヲ起シテ鹽素ノ放  
 出僅小ニ又炭酸瓦斯ノ分解作用ニ抵抗スル性質アレドモ結晶狀態不良ナルモノ即チ非結晶性次亞鹽素  
 酸鹽化石灰ヲ交フルモノハ加熱ニ依リ酸素放出ノ分解ト共ニ鹽素放出ノ分解ヲ多量ニ伴ヒ又炭酸瓦斯  
 ニ依リ容易ニ分解セラル、性質ヲ有ス、猶改メテ論ズル所アルベキガ結晶狀態ノ良好ナルモノ程安定  
 度高キヲ見ルナリ、而シテ斯ク安定度其他ノ化學的性質ニ重大ナル關係ヲ有スル結晶狀態ノ良否ハ又  
 實ニ反應溫度ノ高低ヲ一因子トナスモノナリ

實 驗

反應溫度ノ影響ヲ檢スル方法トシテハ多少不精密ナル嫌ヒアルモ簡單ナル方法ヲ採用セリ、即チ二  
 五〇珪容量ノ丸底「フラスコ」ニ四瓦ノ消石灰ヲ取リ一定溫度ニ調節セル恒温槽ニ浸シ、真空「ポンプ」  
 ニ依リテ「フラスコ」中ノ空氣ヲ排出シタル後濕潤セル鹽素瓦斯ヲ通シ三〇分間ニ鹽素化ヲ終ル、次ニ  
 炭酸瓦斯及ビ水分ヲ除去セル空氣ヲ以テ鹽素ヲ驅出シ、「フラスコ」ヲ恒温槽ヨリ取出シ氣温(平均三〇  
 度)ニ放置ス、「フラスコ」ノ溫度氣温ト等シクナルニ及ビ内容ヲ混合シ第一回ノ檢鏡ヲナシ(製造後檢  
 鏡迄ノ時間ハ一—三時間トス)製造後二—三日ヲ經過シテ第二回ノ檢鏡ヲナス、但シ二日以後ハ數週ニ  
 亘ルモ結晶狀態ニ著シキ變化ヲ認メズ、猶一週間ヲ經過シタル後各試料ヲ並ベテ外觀並ニ水ニ混合ス  
 ルコトノ難易ヲ比較研究スルモノトス、實驗ニ使用セル試料ハ土佐産ノ風化石灰ニシテ水分一・〇八%  
 及ビ六・七八%ヲ含有スルモノニシテ後者ハ前者ニ水ヲ加ヘテ製出セルモノナリ  
 第一表ハ九〇度ヨリ零下一五度ニ至ル各五度毎ノ溫度ニ於テ鹽素化ヲ行ヒシ試製品ノ分析結果ナ  
 リ、鹽素化ノ時間ハ三〇分ナリシ爲各試料共鹽素酸鹽ノ生成量僅少ナルガ溫度ノ上昇ト共ニ其量ノ増  
 加スルヲ見ルベシ

第一表 反應溫度ト漂白粉中ノ鹽素化合物

反應溫度(度)	含水量一・〇八%ノ消石灰原料トセルモノ				含水量六・七八%ノ消石灰原料トセルモノ			
	有効鹽素(%)	鹽化物鹽素(%)	鹽素酸鹽素(%)	全鹽素(%)	有効鹽素(%)	鹽化物鹽素(%)	鹽素酸鹽素(%)	全鹽素(%)
九〇	三〇・九二	三〇・九	〇・四〇	三四・四一	二九・三一	七・一五	一・一八	三七・六四
八五	三三・八〇				三〇・七六			
八〇	三四・六二				三二・九七			
七五	三〇・五五	一・六二	〇・二三	三二・四〇	三三・六九	二・八四	〇・四一	三六・九四
七〇	三一・一九				三四・三二			
六五	三四・八八				三六・三二			
六〇	三二・二七	〇・六〇	〇・〇四	三二・九一	三六・〇六	一・三四	〇・二五	三七・六五
五五	三三・九四				三六・二七			
五〇	二九・六二				三四・六六			
四五	二五・九九	〇・六五	〇・〇二	二六・六六	三四・六三	〇・三〇	〇・一三	三五・〇六
四〇	二五・九〇				三六・二〇			
三五	二八・八〇				三四・七一			
三〇	二八・二七	〇・五四	〇・〇六	二八・八七	三三・八九	〇・〇八	〇・〇二	三三・九九
二〇	二四・〇二							
一五	二五・一三	〇・一三	〇・〇〇	二五・二六				
一〇	二〇・二四							
〇	一八・八六	〇・一二	〇・〇〇	一八・九八				
頁一五	一五・〇一	〇・〇四	〇・〇〇	一五・〇五				

余ハ嘗テ消石灰ニ反應スル鹽素瓦斯ノ分壓ニ就テ論ゼシコトアリ(本報告第二〇頁參照)之ニ依レバ七八度以上ノ溫度ニ於テハ鹽素ハ消石灰ニ作用シテ  $Ca(OCl)Cl \cdot H_2O$  ノ結晶ヲ造リ得ズトセルモノナリ、本實驗ニ於テハ前論ト事情ヲ異ニシ  $Ca(OH)_2 + Cl_2 \rightarrow Ca(OCl)Cl + H_2O$  ノ反應ヲ起シ次第アリ、即チ九〇度ニ於テモ猶鹽素化ノ可能ナル所以ナリ

以上ノ試製品ヲ一—三時間後(第一回檢鏡)及ビ二—三日後(第二回檢鏡)ニ於テ結晶狀態ヲ檢查スルニ次表ニ示スガ如キ結果ヲ得タリ

第二表 反應溫度ト結晶狀態 其一(含水量一・〇八%ノ消石灰ヨリ製造セルモノ)

反應溫度(度)	第一回檢鏡	第二回檢鏡
九〇	非結晶性粉末狀	非結晶性粉末ニ結晶ヲ混ジ結晶ニハ大粒ノモノ多シ
八五	大部分非結晶性塊狀、大粒ノ結晶ヲ混ズ	非結晶性塊狀ニシテ塊中ニ結晶存シ概シテ大粒ノモノ多シ
八〇	同右	同右
七五	大部分非結晶性粉末、大粒ノ結晶ハ少クナレリ	同右
七〇	同右	非結晶性塊狀ニシテ結晶ハ小粒ノモノ多クナリ尙大粒ノモノヲ混ズ
六五	同右	同右 但シ小粒結晶益多シ
六〇	結晶漸ク多ク尙大粒ノモノヲ混ズ	同右 但シ小粒結晶益多シ

漂白粉ノ性質ニ及ボス生成溫度ノ影響ニ就テ





- 八〇 同右
- 七五 嵩高キ粉末
- 七〇 同右
- 六五 微粉末ニシテ固塊ヲ混ズ
- 六〇 嵩高キ粉末
- 五五 同右
- 五〇 同右
- 四五 輕キ粉末
- 四〇 同右
- 三五 稍嵩高キ粉末
- 三〇 同右
- 二〇 輕キ粉末
- 一五 同右
- 一〇 同右
- 〇 同右
- 頁一五 同右

含水量少キ製品ハ何レモサラサラセル粉末ヲ呈スルモ尙生成温度ニ依リ幾分ノ相異ヲ免レズ、九〇—五〇度ノ製品ハ嵩高キ感シヲ與フル粉末(稍粘結性ヲ帶ビタル輕キ粉末)カ或ハ緻密ナル微粉末ニシテ固塊ヲ混ズルモノトナリ四五度以下ノ製品ハ概シテ粘結性無ク輕キ細粉トナリ原料タル消石灰ヨリ

モ更ニ動搖シ易キモノトナル、含水量多キ製品中九〇—五五度ニ製出セルモノハ塊狀ニ集團シテ粉末トナラズ而シテ或ルモノハ粘結性ヲ有スルモ或ルモノハ堅固ナル塊トナリテ粘結性ノ現レザルモノトナル、五〇度以下ノ製品ハ幾何カノ塊ヲ混合スルト雖粘結性少クシテ粉末狀ヲ呈シ温度ノ低キニ從ツテ塊ハ減少ス、要スルニ外觀ヨリ之ヲ見ルニ生成温度五五—四五度附近ニ於テ轉換點アルヲ想像セシム

漂白粉ノ水ニ濕潤シ沈降スル状態ヲ試驗スル爲ニハ大型「ビーカー」ニ水ヲ滿タシ試料ヲ約〇・三五小匙ニ取リテ水面ニ投シ濕潤、沈降等ノ模様ヲ檢シタリ、觀測時間五分間、水ハ一試料毎ニ新ニシタリ

第三表 反應温度ト水ニ混合スル難易

反應温度(度)	含水量一〇・八%ノ消石灰ヨリ製造セルモノ	含水量六・七八%ノ消石灰ヨリ製造セルモノ
九〇	濕潤セズ沈降セズ	濕潤スレドモ沈降セズ但シ直ニ沈メル塊アリ
八五	濕潤スレドモ沈降セズ	同右
八〇	半バ濕潤スレドモ沈降セズ	同右
七五	濕潤スレドモ沈降セズ	同右
七〇	半バ濕潤スレドモ沈降セズ	大部分直ニ沈降スレド後ニ浮キ上ル
六五	一分ニシテ大部分沈降但シ一部ハ濕潤セルマ、沈降セズ	同右
六〇	半バ濕潤スレドモ沈降セズ	濕潤スレドモ沈降セズ但シ直ニ沈メル塊アリ

漂白粉ノ性質ニ及ボス生成温度ノ影響ニ就テ

五五	同右	同右
五〇	三〇秒ニシテ大部分沈降但一部ハ濕潤セルマ、沈降セズ	八秒ニシテ大部分沈降
四五	二〇秒ニシテ殆ド全部沈降	直ニ濕潤大部分沈降
四〇	一〇秒ニシテ殆ド全部沈降	四秒ニシテ殆ド全部沈降
三五	二秒ニシテ殆ド全部沈降	一秒ニシテ殆ド全部沈降
三〇	五秒ニシテ殆ド全部沈降	同右
二〇	同右	同右
一五	七秒ニシテ殆ド全部沈降	同右
一〇	二秒ニシテ殆ド全部沈降	同右
〇	同右	同右
頁一五	一秒ニシテ殆ド全部沈降	二〇秒ニシテ大部分沈降
原料トセ	三〇秒ニシテ大部分沈降	
ル消石灰		

右表ニ見ルガ如ク五〇—五五度附近以上ノ温度ニ於テハ水ニ濕潤シ難キ製品ヲ得又其以下ノ温度ニ於テハ水ニ混合シ易キ即チ漂白液ヲ製造スルニ便利ナル製品ヲ得ベシ

結論

以上三種ノ觀測ヨリ考察スルニ漂白粉ノ性質ハ生成温度ノ高低ニ從ツテ變換シ其變換點ハ六五—四五度ノ温度換言スレバ五五度ノ附近ニ存在スルモノノ如シ、即チ同温度以下ニ於テハ結晶ノ輪廓鮮明ニシテ粘結性ナク水ニ投入スルトキハ速ニ混合スル製品ヲ得ベク、同温度以上ニ於テハ非結晶性ノ部

分多ク粘結性ニシテ水ニ投入スルモ直ニ混合セザル製品ヲ得ベシ、而シテ外觀並ニ水ニ混合スル状態ハ何レモ結晶ノ晶出状態ニ密接ナル關係ヲ有スルガ如ク、粘結性ハ非結晶性ノ有スル性質ニシテ又水ニ混合スルコトノ困難ナルハ非結晶性ノ集團ガ氣泡ヲ包含スル結果ナリト想像セラレ

斯ク漂白粉ノ性質ノ變換スル點ガ五五度附近ニアリトスル結論ハ余ノ採用セル試驗方法ニ依ツテ得タル結果ニシテ鹽素化ノ時間、冷却ノ方法等ニ依リ多少ノ差異ヲ來スベキハ當然ノ事ニシテ、何レノ製造装置ニ對シテモ五五度附近ニ變換點ノ存スベキヲ主張スルモノニ非ズ、余ハ只外觀、水ニ混合スル難易等ガ結晶ノ晶出状態ト密接ナル關係ヲ有シ共ニ漂白粉ノ生成温度ニ關聯シテ變換シ或ル温度、虞ラク五五度ヲ甚シク離レザル點ニ於テ性質ノ變換點ヲ有スベキ事實ヲ指摘セントスルモノナリ

故ニ余ハ各製造所ニ於テ氣候、冷却ノ方法、鹽素瓦斯ノ濃度等ヲ考慮シテ生成温度ヲ加減シ、其生成温度ト製品ノ性質トノ關係ヲ試驗シテ最良ノ操作方法ヲ案出シ、或ハ更ニ装置ノ改良ニ向ツテ努力セラレンコトヲ切望シテ止マザルモノナリ、尙生成温度ハ製造室内ノ氣温ニ依ラズ反應シツ、アル原料ノ温度ヲ以テスベキコトヲ附記ス

本實驗ニ當リテ助手の中村松雄氏ノ助力ヲ得タリ

(大正十二年八月十五日記)

漂白粉ノ製造ガ夏期ニ於テ特ニ  
困難ナル理由ニ就テ

(漂白粉ニ關スル研究 第一〇報)

昭和十一年七月十日  
工業試験所技師 越智主一郎  
漂白粉ノ製造ガ夏期ニ於テ特ニ困難ナル  
理由ニ就テ

# 漂白粉ノ製造ガ夏期ニ於テ特ニ困難ナル理由ニ就テ

(漂白粉ニ關スル研究 第一〇報)

工業試験所技師 越智主一郎

本邦ニテハ夏期ニ於テ漂白粉ノ製造困難ヲ來スヲ常トシ、其原因並ニ對策ニ就テハ屢講究セラレタレドモ未ダ解決シ得ザルガ如シ、而シテ製造ノ困難トハ第一ニ有効鹽素ノ上リ難キコト、第二ニ製品ガ粘着性ニシテ且有効鹽素ノ減損激甚ナルコトナリ、今是ガ原因トスル所ヲ研究シ其對策ニ言及セントス

## 一 有効鹽素ノ上リ難キ原因

本邦ノ技工ヲ以テスレバ常時有効鹽素三五—三六%ヲ含ム漂白粉ヲ造ルコト決シテ難事ニ非レドモ、夏期ニ於テハ三〇—三二%ヲ含有セシムルコトサヘ既ニ困難ナリトセラル、是全ク本邦ノ夏期温度高クシテ生成熱ノ發散不如意トナリ生成温度ノ上昇スルニ基因スルモノト思考セラル、斯クシテ製造室内ノ温度上昇スルニ於テハ、第一ニ反應瓦斯ノ最低濃度ノ濃厚トナルコト嘗テ余ノ説明シタル如

漂白粉ノ製造ガ夏期ニ於テ特ニ困難ナル理由ニ就テ

クニシテ(本編第二〇頁參照)、例へば四五度ノ温度ニ於テハ一三・八%ヲ鹽素ノ最低濃度トスレドモ六〇度ニ於テハ三・五%ヲ最低濃度トスルガ如ク、僅々一五度ノ上昇ニテ反應鹽素ノ最低濃度ハ多大ノ影響ヲ受クルモノナリ、而シテ漂白粉ノ室式製造裝置ニ於テハ消石灰ハ比較的稀薄ナル鹽素ノ層ニ包マレ、絶エズ供給セラル、濃厚鹽素ガ此層ヲ通シテ擴散シ來リ茲ニ始メテ鹽素化進行スルモノト思考セラル、ヲ以テ其反應瓦斯ノ最低濃度ノ上昇ガ製造時間ニ重大ナル關係ヲ有スベキハ想像スルニ難カラザル所トス

第二ニ生成温度上昇スルニ於テハ一旦生成セル次亞鹽素酸鹽化石灰ガ酸素放出ノ分解ヲ併發シ鹽化石灰及ビ鹽素酸石灰ノ生成多量トナルニ至ル、從ツテ夏期ニ於テハ消石灰ノ活性ノ部分ハ悉ク鹽素化セラレテモ猶有効鹽素ノ不足ヲ來スモノニシテ、夏期製品ノ全鹽素ヲ求ムルトキハ冬期製造セル強度ノモノニ決シテ劣ラザルニ徴シテモ其理ヲ知ルベシ、左ニ大正十一年六月十六日(夏期製品)及ビ同年十二月八日(冬期製品)ニ旭電化工業株式會社ノ室式製造裝置ニテ製造セル漂白粉ノ分析表ヲ對比スベシ、但シ脫水物ヲ假想シ其百分率ニテ表ハセリ

第一表 夏期及ビ冬期製品ノ全鹽素及ビ有効鹽素(脫水物ニ對スル%)

	全鹽素(%)	有効鹽素(%)	鹽化石灰鹽素(%)	鹽素酸石灰鹽素(%)
夏期製品	四三・一五	三八・九三	三・六六	〇・五六
冬期製品	四三・五八	四二・七〇	〇・八一	〇・〇七

八〇

二 粘着性ヲ帶ビ不安定トナル原因

夏期ニ製造セル漂白粉ガサラ／＼セル粉末トナラズ粘着性ヲ帶ビ手ニテ練リ固ムルトキハ餅ノ如キ感ヲナシ且不安定ニシテ急激ニ有効鹽素ノ減損ヲ來スコトハ常ニ經驗スル所ナリ、元來漂白粉ノ生成温度ガ高キトキハ次亞鹽素酸鹽化石灰ハ非結晶質トナル傾向アリ、而シテ製品ハ粘着性ヲ帶ビ鈍重ノ感アル粉末カ或ハ塊狀トナリ熱又ハ炭酸瓦斯ニ對シ頗ル不安定トナルコト及ビ斯ル非結晶質ハ四五―六五度ノ温度ヲ限界トシ其以上ニ於テ發達スルコトハ前編ニ於テ詳述シタル所ナリ、而シテ夏期ニ於ケル生成温度ヲ檢スルニ六〇―七〇度ニ達スルコト稀ナラザルヲ以テ非結晶質ノ發達スル條件充分ニ備リ、從ツテ製品ノ不良性ヲ帶ブルハ蓋シ當然ノ結果ト云フベシ

然レドモ此生成温度ノ上昇ノミガ唯一ノ原因ニアラズ、ソハ製品ノ不良状態ニ陥ルハ初夏梅雨期ニ始マリ殊ニ數日ニシテ製造困難時期ニ入ルコト等ヨリ見テ想像シ得ルガ如ク外界ノ濕氣モ亦影響ヲ及ボス疑ヒ充分ニ存ス、會大正十一年六月旭電化工業株式會社ノ依囑ニ依リ同社尾久工場ニ於テ研究ヲ行ヒ大氣ノ濕氣ノ影響ヲ明瞭ニシ得タリ、次ニ其研究ニ就テ詳記スル所アルベシ

空氣ノ濕度ノ影響ノ査定

大正十一年六月十五日旭電化工業株式會社尾久工場ハ其一〇日程以前ヨリ製品ニ稍變調ヲ來シ所謂夏期ノ製造困難ノ状態ニ入レリ

漂白粉ノ製造ガ夏期ニ於テ特ニ困難ナル理由ニ就テ

八一

余ハ先ヅ此一〇日間ノ氣象ガ其以前ヨリ如何ニ變化シ來リタルカヲ檢セントシ中央氣象臺ノ測定結果ヲ基礎トシ調査シタルニ次表ニ示スガ如キ結果ヲ得タリ

第二表 大正十一年四月ヨリ六月ニ至ル氣象

期	間	平均温度(度)	例年トノ比較(度)	平均湿度(%)	平均水蒸氣張力(托)	製造ノ難
四月	一日ヨリ三十日ニ至ル三十日間ノ平均	一三・三	高〇・七	七一	八・二	易
五月	一日ヨリ十五日ニ至ル十五日間ノ平均	一六・〇	高〇・五	七七	一〇・一	易
五月	十六日ヨリ二十日ニ至ル五日間ノ平均	一六・〇	低一・一	七八	一〇・七	易
五月	二十一日ヨリ二十五日ニ至ル五日間ノ平均	一六・三	低一・〇	七七	一〇・五	易
五月	二十六日ヨリ三十一日ニ至ル六日間ノ平均	二〇・一	高二・一	七九	一三・六	易
六月	一日ヨリ五日ニ至ル五日間ノ平均	二〇・二	高一・二	七四	一二・八	易
六月	六日ヨリ十日ニ至ル五日間ノ平均	二〇・五	高〇・九	八三	一五・〇	難
六月	十一日ヨリ十五日ニ至ル五日間ノ平均	二二・九	高二・四	七二	一四・九	難

即チ五月二十五日頃迄ハ氣温約一六度水蒸氣張力約一〇托ナリシモノ漸次氣温並ニ張力ヲ増加シテ一〇日ヲ經タル六月六日頃ヨリ氣温二〇—二三度張力約一五托ナレルヲ見ル、而シテ工場ニ於ケル製造状態ハ六月三日頃ヨリ少シク變調ヲ來シ六日頃ヨリ不良状態ニ陥リタルモノニシテ其間氣象殊ニ水蒸氣張力ト一脈ノ關聯アルヲ思ハシム

而シテ先ヅ製造困難ナル期間ニ於テ試料ヲトリ鹽素並ニ水分ノ量ヲ分析定量シテ水分ノ因テ來ル所

ヲ明カニセントシ六月十五日「室出シ」セルモノヨリ試料ヲトル、第一號ハ十二日午前二時ヨリ十四日午前三時半迄ノ間ニ一九回ニ亘リ九時間半鹽素ヲ通ジタルモノ、又第二號ハ十二日午前一時半ヨリ十三日午後六時半迄ノ間ニ一七回ニ亘リ八時間半鹽素ヲ通ジタルモノニシテ共ニ二十五日午前七時乃至九時ノ間ニ「室出シ」ヲ了シタルモノナリ、而シテ分析ノ結果ハ次ノ如キ鹽素並ニ水分ノ含量ヲ示セリ

第三表 夏期困難時期ニ於ケル製品ノ一例(六月十五日製造)

番號	有効鹽素(%)	鹽化石灰鹽素(%)	鹽素酸石灰鹽素(%)	水分(%)
一	三四・七〇	三・二〇	〇・三九	一四・六〇
二	三三・八八	三・八七	〇・三二	一三・六三

右ノ如ク水分ハ約一四%ニシテ普通ノ時期ニ製造セル漂白粉ノ含水量ノ一一—一二%ナルニ比シ増加セルヲ見ル、今製造中當然水分ノ混入シ來ル原因ヲ考察スルニ次ノ諸項ニアリ、即チ消石灰中ニ初メヨリ含有セラレシ水分、鹽素化ニ依リ消石灰ヨリ遊離セル水分、鹽素瓦斯中ノ水分及ビ鹽素瓦斯ノ吸收セラル、ニ從ツテ侵入セル外氣ノ濕氣等ナリ、其計算量次ノ如シ

第四表 漂白粉中ノ水分ノ來因

番號	有効鹽素ニ相當スル水(%)	鹽素酸石灰ニ相當スル水(%)	鹽化石灰中ノ消石灰中ノ水分(%)	鹽素瓦斯中ノ水分(%)	空氣中ノ水分(%)	水分總計(%)	測定セル水(%)	過剰水(%)	
一	八・八一	〇・五九	〇・三二	一・四二	〇・三二	〇・二六	一一・七一	一四・六〇	二・八七

漂白粉ノ製造ガ夏期ニ於テ特ニ困難ナル理由ニ就テ

備考、消石灰ノ含水量ハ二・五〇%ニシテ之ヲ漂白粉ニ對シテ換算セリ  
 鹽素瓦斯中ノ水分ハ鹽素瓦斯ノ温度ヲ實測セルニ平均二六度ナルヲ以テ其温度ニ於ケル水蒸氣張力(二四・九六耗)ト大  
 氣ノ平均氣壓(七五四・八耗)トヨリ計算ス

空氣中ノ水分ハ吸收セラレタル鹽素瓦斯ノ容積ト室ノ容積トノ和ニ當ル空氣中ノ水分ノ總量ニシテ十二、十三兩日ノ平  
 均温度(二二・五度)平均氣壓(七五四・八耗)平均水蒸氣張力(一四・二耗)トヨリ算出ス

即チ當然混入スベキ水分ノ計算量ノ實測セル水分ノ量トヲ對比スルニ二一・三% (計算量ニ對シテ約  
 二〇%)ノ所謂過剰水分ヲ含有スルヲ知ルナリ

次ニ此水分ガ操作中如何ナル場所ニ於テ混入セルカヲ確ムルタメ六月十六日ニ完了セル製品ヨリ鹽  
 素化完了ノ際ニ於テ製品ノ上層及ビ下層ヨリ試料ヲ採リ尙一時間ヲ經テ「室寄セ」ヲ終リタルト更ニ二  
 時間ヲ經テ「箱詰メ」ヲ了リタルトキトニ再ビ試料ヲ採リ、此等ヲ分析シテ鹽素並ニ水分ヲ測定シ前例  
 ニ倣ツテ過剰水分ヲ查定シタリ、同製品ハ十三日夜ヨリ十五日正午迄ニ鹽素導入ヲ了ヘ十六日朝「室  
 出シ」セルモノニシテ「室出シ」當時ハ雨天ナリキ、十六日ノ平均温度ハ二二・八度、平均湿度ハ八八%、  
 平均水蒸氣張力一八・三耗ナリ

第五表 鹽素化完了後各時期ニ於ケル製品ノ分析(其一)

採取場所	有効鹽素(%)	鹽化石灰鹽素(%)	鹽素酸石灰鹽素(%)	水分(%)
室ノ上層	三三・六〇	三二・一	〇・三三	一三・〇五
室寄セ後	三三・七〇	四・〇九	〇・三四	一三・〇四
箱詰メ後	三三・三七	三・一四	〇・四八	一四・二八
室ノ下層	三三・七八	二・八八	〇・三四	一一・六一

而シテ水分ノ來因ヲ計算スレバ次ノ如シ

第六表 漂白粉中ノ水分ノ來因

採取場所	有効鹽素 ニ相當スル水分(%)	鹽素酸石 灰ニ相當スル水分(%)	鹽化石灰 ニ相當スル水分(%)	消石灰中 ノ水分(%)	鹽素瓦斯 中ノ水分(%)	空氣中ノ 水分(%)	水分總計(%)	測定セル 水分(%)	過剰水分(%)
室ノ下層	八・五七	〇・五一	〇・三〇	一・五二	〇・三二	〇・二八	一一・五〇	一一・六一	〇・一一
室ノ上層	八・五二	〇・五〇	〇・三九	一・四八	〇・三二	〇・二八	一一・四九	一三・〇五	一・五六
室寄セ後	八・五五	〇・五一	〇・五七	一・四六	〇・三二	〇・二八	一一・六九	一三・〇四	一・三五
箱詰メ後	八・四六	〇・七二	〇・一九	一・四三	〇・三二	〇・二八	一一・四〇	一四・二八	二・八八

備考 消石灰ノ含水量二・五〇%ヲ漂白粉ニ對スル百分率ニ換算セリ  
 鹽素瓦斯及ビ空氣中ノ水分ハ第四表ト同様ニシテ計算セリ、但シ十三日午後十四日及ビ十五日午前ノ平均温度ヲ二三・  
 三度平均氣壓ヲ七五七・二耗又平均水蒸氣張力ヲ一五・五耗トセリ

此表ヲ通覽スルニ鹽素化ノ工程ヲ終リタルトキニハ過剰水分ハ左程大ナラズシテ最モ多カルベキ上  
 層ニシテ漸ク一・五%、下層ニハ殆ド之ナキヲ見ルベシ、而シテ今室寄セ品ガ假リニ上層及ビ下層ヨリ  
 採レル試料ノ平均ニ相當スル水分ヲ含有スルモノト見做ストキハ其過剰水分ハ〇・八四%トナリ實測  
 値ハ之ヨリ〇・五一%ダケ多シ、又室寄セシタル品ト箱詰メシタル品トハ殆ド含水量ニ於テ等シカルベ

漂白粉ノ製造ガ夏期ニ於テ特ニ困難ナル理由ニ就テ

キニ實測ノ結果ハ其間ニ一・五三〇%ダケ水分ノ増加セルヲ見ル、即チ室ヲ開放シ室内ニ入りテ製品ヲ搔キ集メ混合スルニ要スル約一時間ノ間ニ〇・五%程、又其ヲ箱ニ入レ終ル迄ノ約二時間ノ間ニ一・五%程ノ水分ヲ増加セシモノナリ、是ヲ以テ見ルニ夏期製造ニ際シ漂白粉ノ濕潤スル場所ハ鹽素化ノ工程ニアラズシテ鹽素化後諸般ノ操作中約三時間内ニアリト云フベシ

猶此吸濕性ハ夏期ニ於テ烈シク冬期ニハ輕微ナルモノニシテ、大正十一年七月二十五日ニ再調査セル際ニハ吸濕量多カリシガ同年十二月八日ニ行ヒタルトキニハ甚ダ僅少ナリキ、其際ノ分析結果ハ次ノ如シ

第七表 鹽素化完了後各時期ニ於ケル製品ノ分析(其二)

製造月日	採取場所	有効鹽素(%)	鹽化石灰鹽素(%)	鹽素酸石灰鹽素(%)	水分(%)
七月二十五日	室ノ下層	三四・三一	四・六五	〇・五一	一一・八五
	室ノ上層	三五・〇一	三・七四	〇・五二	一三・四一
	室寄セ後	三一・五三	三・一〇	〇・三六	一三・二〇
	箱詰メ後	三二・九五	二・四六	〇・三九	一四・四七
	室ノ下層	三八・四七	〇・四九	〇・〇七	一〇・二四
	室ノ上層	三八・五八	〇・七三	〇・〇一	一一・〇六
十二月八日	室寄セ後	三八・〇八	一・〇五	〇・一一	一一・〇九
	箱詰メ後	三八・一〇	〇・七二	〇・〇六	一〇・九八

備考 七月二十五日、氣温二六・二度、氣壓七六一・〇耗、水蒸氣張力二〇・一耗、十二月八日、氣温五・〇度、氣壓七五九・九耗、水蒸氣張力三・七耗、室寄セニ要スル時間約一時間、箱詰メ迄ノ時間約一時間トス

而シテ斯克夏期ニ於テ吸濕ノ甚シキ原因ハ全ク大氣ノ水蒸氣張力ガ激増スル爲ト製品中ノ鹽化石灰ノ含量多量トナリ益吸濕性トナル爲トニ依ルベシ

三 製造困難ノ對策

前述ノ如ク漂白粉ノ製造ガ夏期ニ於テ困難トナル最大ノ原因ハ氣温ノ上昇是ナリ、氣温高キガ故ニ製造室内ノ温度ハ上昇シ、從ツテ鹽素ノ最低濃度ハ高マリ延イテ製造時間ハ延長スルニ至リ、又一且生成セル次亞鹽素酸鹽化石灰ガ酸素放出ノ分解ヲ起シテ有効鹽素ノ低下ヲ來スニ至ル、更ニ又品質ノ方面ヨリ見ルニ非結晶性成分ヲ多ク混ヘ粘着性ニシテ不安定ナル製品ヲ得ル結果トナルナリ

若シ此原因ヨリ來ル製造困難ヲ除カントスレバ須ク生成熱ノ發散ヲ企畫セザルベカラズ、然ルニ現今本邦ニ於テ專ラ使用シツ、アル製造裝置ハ煉瓦ノ厚キ壁ヲ以テ圍ミ且「ビツチ」ヲ以テ裏附ケシタル熱ノ傳導ノ極度ニ不良ナル構造ヲ有セリ、斯ル裝置ハ氣候寒冷ナル地方ニ於テハ或ハ好都合ナランモ本邦ノ如キ温暖ナル地方ニ於テハ全ク不適當ナルモノト謂ハザルベカラズ、而シテ余ハ本邦其他高氣温ノ地方ニ於ケル漂白粉製造ニハ鉛ノ如キ耐鹽素性ノ金屬ヲ以テ構成シ、其外壁殊ニ底部ニハ復壁ヲ設ケ必要ニ應ジテ水ヲ流動セシメ以テ冷却シ得ル裝置ヲ使用センコトヲ望ムモノナリ、若シ又現在ノ

漂白粉ノ製造ガ夏期ニ於テ特ニ困難ナル理由ニ就テ



室式ノ製造裝置ヲ以テ之ガ冷却ヲ行ハントセバ室内ニ鉛管ヲ裝置シテ之ニ製氷機ニテ冷却セル水ヲ通ズル方法ニ出ヅベキガ、多クノ効果ハ望ム可カラザルガ如シ

製造困難ニ對スル第二ノ原因ハ作業中ノ吸濕ナリ、本邦ニ於テハ夏期殊ニ梅雨期ニ際シテハ著シク濕度ヲ増スコト、歐米諸國ニ於ケル如ク夏期ニ濕度ノ低下スル地方ト全然事情ヲ異ニスル所ニシテ、是本邦ニ於テ作業中ニ吸濕スル量ノ顯著ナル理由ナリ、之ガ對策トシテハ現今各工場ニテ行ハルル如ク漂白粉ヲ開放セル場所ニテ處理スルコトヲ禁ジ、例ヘバ製造裝置ヨリ直ニ密閉室ニ移シ茲ニテ攪拌ヲナシ次デ箱詰其他ノ作業ヲ了フル様、常ニ外氣ニ接觸セザル注意ヲ必要トスルナリ

終リニ臨ミ余ハ旭電化工業株式會社ガ工場ヲ舉ゲテ余ノ研究ニ任セ且其結果ノ公表ヲ意トセザル學究的態度ニ對シ深ク敬意ヲ表スルモノナリ、猶本研究ニ際シ助手手中村松雄氏ハ分析ニ助力セラレタリ

(大正十一年十二月二十五日記大正十二年十月補正)

後記 旭電化工業株式會社ハ其後製造ノ改善ニ努メ其製造方法ヲ一變シタレバ大正十二年夏期ニ於テハ平均三五—三六%ノ有効鹽素含量ノ製品ヲ市場ニ供給シ得タリシト云フ

大正十三年三月五日印刷  
大正十三年二月八日發行

東京府豊多摩郡代々幡町幡ヶ谷

### 東京工業試験所

電話四谷 五五五  
五五四  
一〇九

東京市本郷區湯島切通坂町五十一番地

印刷人 加藤晴吉

東京市本郷區湯島切通坂町五十一番地

印刷所 會社 正文舍

14.2  
117

終