

(原油約一〇〇珩に對し)能く振盪し後靜置して下液を分離し之を苛性曹達液(比重一・一六一・三八)にて中和し鹽基性物體を分離し、之をエーテルにて抽出し後エーテルを蒸發して鹽基物體の量を檢す。

瓦斯液の分析法

第二十九章 瓦斯液の分析法 (Valuation of Gas Lignor)

瓦斯液の評價法としては一般に其アムモニアの含有量を檢定するにある者にして、瓦斯液中に含まるゝアムモニアには揮發性及固定アムモニアの二種ある事は第六章第四節に述べたるが如し。

比重計法

第一節 比重計による法 (Hydrometer Method)

此方法は各種比重計を使用し、瓦斯液の比重を測定して以て液中のアムモニアの含有量を定むる者なるも、瓦斯液中に存在するアムモニア鹽類の種類は一定したる者にあらず、又其各種鹽類の含有割合も試料によつて一定せず、從て比重は其含有量に應じて正則的に變ずる者にあざれば正確なる結果を得る能はざるも豫め各種濃度の瓦斯液に就て其比重とアムモニア含有量を實際に檢定し、一の表を作製し置く時は實用上甚だ便利なりとす。

飽和法

第二節 飽和法 (Saturation Method)

規定硫酸溶液（一立の水中に四九・〇二瓦の硫酸を含有す）の一瓦は〇・〇一七瓦のアムモニアに相當する者にして今二〇瓦の瓦斯液を取り基定硫酸溶液を過剰に加へ（四〇瓦位）之を煮沸して炭酸瓦斯及硫化水素等を逐ひ出し、リトマス液又はメチルオレンジを指示薬として規定アルカリ溶液にて過剰の硫酸を滴定し、其結果よりアムモニアの中和の爲めに要せられたる硫酸量を算出し瓦斯液中のアムモニア量を定量する事を得。

此方法は單に揮發性アムモニアの量を知る者にして、固定アムモニアの量を知る事を得ざるも後者の含有量は前者に比して極めて少量なれば工業的には此方法を用ふる事を得。

第三節 蒸餾法 (Distillation Method)

蒸餾法

全アムモニア

(一) 全アムモニア (Total Ammonia)

瓦斯液中に含有せらるゝ揮發性及固定アムモニア總量を檢定するには液に苛性曹達を加へ液を鹽基性とし蒸餾してアムモニアを逐ひ出し之を基定硫酸溶液中に吸収せしめ、後之を基定苛性曹達溶液にて滴定してアムモニアの爲めに中和せられたる硫酸量を知り、之よりアムモニアの量を算出す。

第二十七章第三節第一四三圖は其装置を示す者にて、一〇—二五瓦の瓦斯液をaなるフラスコに入れ之を二〇〇瓦位に稀釋し之に二五瓦位の苛性曹達（五%溶液）を漏斗より加へ別に二五瓦位の基定硫酸溶液をeの中に入れ之を適當に稀釋しd管の先端を其中に浸しフラスコは之を煮沸して約一五〇瓦位を餾出せしむる時はアムモニアは全部逐ひ出さるゝ者にしてe中の硫酸は之を基定苛性曹達液にて滴定しアムモニアの中和に要せられたる硫酸量を知る。然る時はアムモニアの中和に要せられたる硫酸の一瓦は〇・〇一七〇三瓦のアムモニア(NH₃)に相當する者にして今一例として一〇瓦の瓦斯液を用ひ二五瓦の基定硫酸溶液中に蒸餾して其滴定に一二・二瓦の基定苛性曹達溶液を要したりとする時は瓦斯液一〇〇瓦中にあるアムモニアの瓦数は左の如し。

$$\frac{(25-12.2) \times 0.01703 \times 100}{10} = 2.18 \text{ 瓦}$$

(二) 揮發性アムモニア

揮發性アムモニア

揮發性アムモニア (Volatile Ammonia) を檢定するには全アムモニアの檢定法と全く同様にして只異なる所は苛性曹達の添加を行はず蒸餾を行ふ者にして其理は揮發性アムモニアは加

熱のみにより分解するも固定アムモニアは液が鹽基性なる時に始めて分解してアムモニア瓦斯を放出する理による者なり。

固定アムモニア

(三) 固定アムモニア

固定アムモニア (Fixed Ammonia) の検定は揮發性アムモニアを検定したる蒸餾残渣に苛性曹達を過剰に加へ之を蒸餾して前方の如く固定アムモニアを逐ひ出し定量する事を得るも、又全アムモニア量より揮發性アムモニアを減じて其差より求むる事を得。

瓦斯分析
瓦斯の一般物理的性質

第三十章 瓦斯分析 (Gas Analysis)

第一節 瓦斯の一般物理的性質 (General Physical Property of Gas)

總說

(一) 總說 (General Remarks)

瓦斯とは絶對的の名稱にあらずして通常氣壓及び通常溫度に於て固體にもあらず、液體にもあらずる一種の流動體を稱す。

元來凡ての物體は八〇有餘の原素よりなり各原素は吾人人類の五感にて認識する事を得ざる原子より構成せられ此原子が集合して分子を形成し又此分子が集合して各種の物質を形成する者にして此等分子間の距離及び其集合状態の程度が物體をして液體、固體及び瓦斯體を構成せしむる原因をなす者なり、之を以て何れの瓦斯體も溫度と壓力の關係により液體にも尙進では固體にも變ずる事を得る者なり。

(二) 瓦斯壓力 (Pressure of Gas)

瓦斯體は固有の形狀又は容積を有せず、其存在する空間の大小廣狹に應じて伸縮自在に變

瓦斯體、液體及び固體
瓦斯壓力

じ得る性質を具備す、之れ瓦斯體を形成する各分子が其聚密力に打ち勝ちて自由に運動し絶えず互に衝突反撥し以て容器の各壁に衝突するによる者にして茲に所謂瓦斯壓力を生ずる者なり而して瓦斯體を形成する各分子の運動速度は温度の上昇と共に増加す之を以て瓦斯を一定容積に保ち其温度を高むる時は各分子が其容器の各壁に衝突する度数は益々頻繁となり所謂膨脹の現象を呈し容器の各壁は其膨脹力に對して壓力の増加を感ずる者なり。

(三) 瓦斯の比重 (Specific Gravity of Gas)

瓦斯體も固體及び液體の如く一定の重量を有する者なるも兩者に比する時は極めて小なり、即ち空氣は水の七七二分の一、水素は其一萬分の一の重量を有するに過ぎず、而して瓦斯體比重の單位として用ひらるゝ者は空氣又は水素にして瓦斯體の容積は其受くる温度及び壓力により影響せらるゝ事大なる者なれば其比重を表はすには常に一定温度及び一定壓力の下に於ける同容積の重量を比較せざる可らず。

左に掲ぐる表は石炭乾留工業に於て吾人が逢遇する主要なる瓦斯體の比重(空氣を單位として)及び其一立の重量(標準)を示す者なり。

名稱

比重

一立の重量(瓦)

主要なる
瓦斯の比
重及び其
重量

空氣	(H ₂)	1.000	1.2940
水素	(H ₂)	0.069	0.0895
メタン	(CH ₄)	0.553	0.7150
アモニア	(NH ₃)	0.589	0.7615
水蒸氣	(H ₂ O)	0.622	0.8041
アセチレン	(C ₂ H ₂)	0.898	1.1614
エチレン	(C ₂ H ₄)	0.967	1.2510
一酸化炭素	(CO)	0.967	1.2510
窒素	(N ₂)	0.970	1.2544
酸素	(O ₂)	1.105	1.4291
炭酸瓦斯	(CO ₂)	1.520	1.9650
ベンゼン	(C ₆ H ₆)	2.694	3.4860

(四) 瓦斯の比熱 (Specific Heat of Gas)

比熱とはある物體を温度一度(攝氏)上昇せしむる爲めに要する熱量を攝氏四度の水を温度一度(五度迄)上昇せしむる爲めに要する熱量(一カロリー)に比較したる比を云ふ者にして熱容量(Thermal Capacity)とは物體の一定量の温度を一度上昇せしむるに要する熱量

熱容量

瓦斯の比熱

比を稱す、例へば此處に比熱〇・一〇五〇の物體ありとし、此物體の一盞の熱容量は〇・一〇五〇盞カロリー (0.1050 × 1 = 0.1050) なるが如し。

種々なる物體の比熱は溫度により多少異なる者にして其平均比熱Cは左の式により表さる。

$$C = \frac{q}{t_1 - t_0}$$

q = 其物體を t₀ より t₁ に溫度を上昇せしむるに要する熱量

瓦斯體の比熱は之を恒壓に於ける者 (C_p) と、恒容に於ける者 (C_v) とに區別せらる、而して恒壓に於ける比熱 (C_p) は瓦斯の溫度を一度上昇せしむる熱量以外其膨脹に要せらるゝ熱量を含む者にして (C_p - C_v) は其瓦斯の膨脹に要せらるゝ熱量を表はす者なり、而して完全なる瓦斯に於ては此値は何れも等しき者なり。

名稱	比熱	名稱	比熱
固體		鐵(鑄)	〇・一〇五〇
アルミニウム	〇・二三三二	同(鍊)	〇・一〇八一
アルコール	〇・五四七	同(鋼)	〇・一〇七〇
液體		減摩油	〇・四〇〇〇
灰	〇・二〇〇		
煉瓦	〇・二二〇		

比熱 (一盞(カロリー))

比熱 (一立米(カロリー))

蒸氣潜熱

名稱	比熱	名稱	比熱
空氣	〇・二三八九	水	〇・三〇八二
酸素	〇・二一五八	炭酸瓦斯	〇・三〇八二
窒素	〇・二四五九	一酸化炭素	〇・三〇八二
水素	三・四五二〇	メタン	〇・四一九九
瓦斯	〇・二〇九二	エチレン	〇・三〇八二
斯體		亞硫酸瓦斯	〇・四二四二
一酸化炭素	〇・二四六六	水蒸氣	〇・四四一三
メタン	〇・五九三〇		
エチレン	〇・四〇四〇		
亞硫酸瓦斯	〇・一五四四		
水蒸氣	〇・四五四二		

(五) 蒸氣潜熱 (Latent Heat of Vapour)

各種液體が蒸氣に變ずるに當りて之を加熱せざる可らず、此氣化熱量は檢温器を用いて測定する事を得ざる者にして之を蒸氣の潜熱と稱す。

今零度の溫度を有する氷一瓦が熔融して零度の水となる場合には七九・二五カロリーの熱量を要し、又一〇〇度の溫度を有する水が一〇〇度の水蒸氣となる爲めには五三七カロリーの熱量を要す、斯の如く固體が液體に變ずる際に要せらるゝ熱量を熔融潜熱 (Latent Heat of Fusion) 又液體が蒸氣に變ずる際に要せらるゝ熱量を蒸發潜熱 (Latent Heat of Evaporation)

熔融潜熱
及び蒸發
潜熱

と稱す。

一肝の水蒸氣中に保有せらるゝ熱量は普通左式を以て表はさるゝ者なれば一〇〇度の水蒸氣一肝の保有する熱量は六三七肝カロリーとなる可し而して式中Wは熱量單位數、tは攝氏溫度を表はす者なり。

$$W = 606.5 + 0.305t$$

$$W = 606.5 + 0.305 \times 100$$

$$= 637 \text{ 肝カロリー}$$

而して此六三七肝カロリーの内一〇〇肝カロリーは檢溫器を用いて計る事を得るも其差五三七肝カロリー(=637-100)は所謂蒸發潛熱にして一〇〇度の水蒸氣は常に此量の熱を保有す。

左表は主要なる物體の蒸發潛熱を表はす者なり。

主要なる物體の蒸發潛熱

名稱	潛熱(肝カロリー)
アセトン	一二五・三〇
アルコール	二〇八・三〇

メチルアルコール	(CH ₃ OH)	二六一・七〇
アムモニア	(NH ₃)	二九七・四〇
アニリン	(C ₆ H ₅ NH ₂)	一〇四・三二
ベンゾール	(C ₆ H ₆)	九二・九一
二硫化炭素	(CS ₂)	八六・六七
四鹽化炭素	(CCl ₄)	四六・三五
エーテル	(C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅)	八八・三九
ニトロベンゾール	(C ₆ H ₅ NO ₂)	七九・一五
亞硫酸瓦斯	(SO ₂)	九六・二〇
トリニオール	(C ₆ H ₅ CH ₃)	八三・五五
水	(H ₂ O)	五三五・九〇

瓦斯の溶解度

瓦斯の溶解率

(六) 瓦斯の溶解度 (Solubility of Gas)

瓦斯體の溶解度とは一定溫度、七六〇耗の壓力(瓦斯分壓及び水の蒸氣張力の和)に於て一〇〇瓦の水中に溶解する瓦斯の瓦數を以て表はさるゝ又溶解率 (Absorption Coefficient) とは一定溫度、七六〇耗壓力に於て一容の水中に溶解する瓦斯の容積を以て表はさるゝ。瓦斯體がある液體に對する溶解度は其兩者の性質又其溫度、壓力に大關係を有す、一例と

してアムモニア瓦斯は零度、一氣壓の下に於ては水の二容に對して一〇五〇容溶解するも一五度に於ては七二四容に減するが如し、又炭酸瓦斯は常溫、常壓の下には等容の水に溶解するに止まるも五氣壓の下に於ては炭酸瓦斯の二容は五分の一容の水に溶解す。

又ある液體中に瓦斯體已に溶解して存在する時は他の瓦斯體は其固有の溶解度を以て其液體中に溶解する能はず常に之より少なる溶解度を以て溶解す、又混合瓦斯體が液體に溶解する場合に於ても又各瓦斯體は其固有の溶解度を以て溶解せず其分壓 (Partial Pressure) に正比例して溶解す、即ち一例として此處に一氣壓の下にある五容積の空氣ありとする時は其内の四容積は窒素、他の一容積は酸素よりなる可し、之を以て窒素の分壓は五分の四氣壓及び酸素の分壓は五分の一氣壓となる者にして今若し此空氣が水に溶解する場合を考ふるに窒素及び酸素は各其固有の溶解度の五分四及び五分の一を以て水に溶解す可し、然るに酸素の水に對する溶解度は窒素の二倍なれば水中に溶解したる空氣中にある酸素の窒素に對する比は空氣中に於ける者よりも遙に大なれば其溶解したる空氣を再び逐ひ出し再び之を水に溶解し斯の如き操作を屢々繰り返す時は遂には酸素を多量に含有する水を製出する事を得。

左表は主要なる瓦斯體の水に對する溶解度を示す者なり。

混合瓦斯體の溶解度

主要なる瓦斯體の溶解度

名稱	(容%)		(重%)	
	零度	一五度	零度	一五度
アセチレン	1.73	1.15	0.10	0.14
空氣	0.01881	0.01055	0.01105	0.01290
アムモニア	129.9	801.8	98.7	60.6
炭酸瓦斯	1.21	1.02	0.333	0.171
一酸化炭素	0.0357	0.0153	0.0111	0.0031
鹽素	2.10	2.55	0.000	0.893
鹽酸	5.5	4.5	8.5	7.2
水素	0.0101	0.0101	0.0101	0.0011
硫化水素	4.66	3.66	0.10	0.058
メタン	0.0663	0.3690	0.0170	0.00320
窒素	0.0388	0.0176	0.01000	0.00111
酸素	0.0480	0.0215	0.01000	0.00420
亞硫酸瓦斯	79.79	47.76	—	3.5

(七) 瓦斯體の擴散性 (Diffusion of Gas)

異なる瓦斯體又同一の瓦斯體に於ても溫度等の異なる爲め其比重が異なる場合に於ても之

を混合する時は各瓦斯體は自ら相擴散して遂に各部均一なる成分を有する混合瓦斯體を生ずる性質を有す此性質を瓦斯體の擴散性と稱す。

瓦斯の濃縮、液化及び臨界溫度

(八) 瓦斯の濃縮、液化及び臨界溫度 (Compression, Condensation & Critical Temperature of Gas)
瓦斯體は冷溫と高壓の下に漸次其容積を壓縮せられ遂には液化する性質を有する者にして各種の瓦斯體に就て其液化壓力及溫度の間には一定の法則存在し何れの瓦斯體も其各々に特有なるある一定の溫度以上に於ては如何なる壓力を加ふるも液化する能はず其溫度を各瓦斯體に對する臨界溫度と稱す即ち各種瓦斯體は其臨界溫度以下に於ては加壓の下に液化する事を得、然も其溫度低ければ低き程其加ふる壓力を少とする事を得。

(九) 瓦斯體容積の變化 (Change of Volume of Gas)

1) ボイル・マリオットの法則 (Boyle Mariotte's Law)

ボイル・マリオットの法則に従へば瓦斯の同一量は恒溫の下に於ては其受くる壓力に反比例して其容積を變ずる者なり、即ちV及びV₁をしてP及びP₀の壓力の下に同一瓦斯量を保有する瓦斯容積とする時、ボイル・マリオット法則は之を(1)の如く表はす事を得。

$$V : V_1 = P_0 : P \text{ 又 } V_1 = \frac{VP}{P_0} \dots\dots\dots (1)$$

瓦斯體容積の變化
ボイル・マリオットの法則

今若しb耗壓の下に計りたる瓦斯容積をVとする時同一瓦斯量を七六〇耗(水銀柱)の下に測りたる時はV₇₆₀となる者にし其結果は次式を以て之を表はす事を得。

$$V_{760} : V = b : 760 \text{ 又 } V_{760} = \frac{V \cdot b}{760}$$

即ち水銀柱八耗變ずる毎に瓦斯容積は一%變ずる者なり。

(2) ゲーリユサックの法則 (Gay-Lussac's Law)

ゲーリユサックの法則とは恒壓に於て同一量の瓦斯が占むる容積は其瓦斯が受くる溫度に正比すと云ふにある者にして、換言すれば同一量の瓦斯が一定容積を占むる時は其瓦斯の壓力は溫度と正比例して變ずると云ふにあり。

瓦斯壓力増加率は其膨脹率と同一にして凡ての瓦斯に於て其膨脹率は零度に於ける瓦斯容積の〇・〇〇三六六五即ち二七三分の一に相當す。

今ある瓦斯の容積をVとする時之がt度丈け溫度上昇する時は其容積の増加はV_{at}(aは膨脹率を表はす)を以て表はされ而して其瓦斯の全容積V_tはV_t = V(1+at)となる者なり。

今若し恒壓P₀に於てV₁をt₀よりt₀に冷却する時は其瓦斯の零度に於ける容積V₀は(2)を以て表はさるゝ者にして此式より瓦斯の容積は溫度二度毎に一%の變化を來す者なることを知

ゲーリユサックの法則

瓦斯の膨脹率

る。

$$V_0 = \frac{V_1}{1+at} \dots\dots\dots (2)$$

今(1)式及び(2)式より V_1 を削除する時は(3)式を誘導する事を得る者にして此式は瓦斯が種々なる温度及壓力の下に於ける諸關係を表はす者なり。

$$PV = P_0 V_0 (1+at) \dots\dots\dots (3)$$

(3) **ダルトンの法則 (Dalton's Law)**

同一容器中に種々なる瓦斯が混合して存在する時は各瓦斯は各々が單獨に存在すると同一状態にある者にして其混合瓦斯の總壓力は各瓦斯が同一容器中に充滿する時に有する分壓の和に等し。

例へば此處に一立米の混合瓦斯中に二五容%の炭酸瓦斯及び七五容%の空氣ありとし其總壓力七六〇耗(水銀柱)なりとする時は各瓦斯の分壓は之を次の如く表はす事を得。

$$\begin{aligned} \text{炭酸瓦斯の分壓} &= 0.25 \times 760 = 190 \text{ 耗(水銀柱)} \\ \text{空氣の分壓} &= 0.75 \times 760 = 570 \text{ 耗} \\ \text{總壓力} &= 760 \text{ 耗(水銀柱)} \end{aligned}$$

而して各瓦斯の重量を計算せんに炭酸瓦斯は一〇〇耗の壓力の下に一立米及び空氣は五七〇耗の壓力の下に一立米の容積を占むる同一重量を有し、且つ一立米の炭酸瓦斯は零度、七六〇耗に於て一・九六五〇肝、空氣は同一状態に於て一・二九四肝の重量を有する者なれば其混合瓦斯中の炭酸瓦斯及び空氣の重量は次式を以て之を表はす事を得。

$$\begin{aligned} \frac{1.965 \times 190}{760} &= 0.491 \text{ 肝 炭酸瓦斯} \\ \frac{1.294 \times 570}{760} &= 0.97 \text{ 肝 空氣} \end{aligned}$$

斯の如くして〇・四九一肝の炭酸瓦斯は七六〇耗の壓力の下に二五〇立及び〇・九七肝の空氣は七六〇耗の壓力の下に七五〇立の容積を満す者にして今六七〇耗の壓力の下にある二五〇立の炭酸瓦斯及び七六〇耗の壓力の下にある七五〇立の空氣を混する時は七六〇耗の壓力を有する一立米の混合瓦斯を製出することを得。

(4) **蒸氣張力 (Vapour Tension)**

凡ての物體は其表面に於て常に蒸氣を發生する者にしてある液體又は揮發性固體をバロメターの眞空管中に投入する時は常に其水銀柱の降下を來す者なり、即ち之れ其投入したる物

蒸氣張力

任意の壓力及び温度の元に於ける瓦斯容積の關係を表はす公式は Dalton の法則

體より蒸氣を發生したるによりて起る現象にして、此壓力を其物體の蒸氣張力と稱す、而して此價は物體の種類、溫度により異なる者にして普通は實驗的に之を定む。

今一定場所に圍まれたる瓦斯がある液體と接觸する時は其溫度に於て瓦斯と、其液體蒸氣と、液體と三者の間に平衡が保たるゝ者にして液體は其れより生ぜらるゝ蒸氣の分壓が其溫度に於ける液體の蒸氣張力に相當する迄除々に蒸發す可し。

又若し瓦斯及蒸氣の混合物を加熱し瓦斯の容積が變ぜざる者とし、且つ其中に尙液體を存在する者とする時は溫度の上昇に従ひ其溫度に相當する蒸氣張力に達する迄液體は蒸發し、溫度下降する時は之と全く反對の現象を呈す可し、然るに若し全液體が已に蒸氣として存在する時は瓦斯及蒸氣の混合物は溫度の上昇によりゲーリュウツクの法則に従ひ又溫度の下降する場合に於ても其蒸氣が凝縮し始むる迄は同じくゲーリュウツクの法則に従ふ者にして其蒸氣の凝縮し始むる點を露點 (Dew Point) と稱し其點以上にある蒸氣を過熱蒸氣と稱す。

吾人が實際瓦斯工業に於て逢遇する瓦斯は常に水蒸氣を以て飽和せられたる状態、換言すれば瓦斯が水と接觸し居る場合なりとす。

今次に瓦斯が水蒸氣に飽和せられたる場合に於ける溫度の變化により其容積及び重量の變

露點

化を研めんに此處に一立米の乾燥空氣 (零度、七六〇耗) ありとする時は其重量は一・二九四盃なり今此空氣を五〇度に加熱する時は次式により一・一八三五立米に膨張するを知るべし。

$$V_{50} = V_0(1 + \alpha \times 50) = 1.1835 \text{ 立米}$$

之を以て五〇度、七六〇耗に於ては一立米の空氣は一・〇九三四盃 (1.294 + 1.1835 = 1.0934) の重量を有す。

今五〇度の溫度を有する空氣が五〇度の水と接觸する場合を考へ全瓦斯の容積が變ぜざる者とする時は空氣は五〇度の水蒸氣にて飽和せらるゝ爲めに其水蒸氣の分壓丈け瓦斯の全壓力は高上す可し、然るに其全壓力は七六〇耗にして、五〇度に於ける水蒸氣の分壓は九二耗なれば六六八耗 (= 760 - 92) は空氣の分壓となる者なり、然るに六六八耗、五〇度に於て一立米の空氣は次式により〇・九六一一盃の重量を有す。

$$\frac{1.0934}{760} \times 668 = 0.9611 \text{ 盃}$$

之を以て之を見れば一立米の乾燥空氣が五〇度に加熱せられ且つ五〇度の水蒸氣にて飽和せられたる爲めに一立米の混合瓦斯 (五〇度、七六〇耗) 中には〇・九六一一盃の空氣を含

有する位の程度に膨張せられたる者なり。

又零度、七六〇耗に於て一立米の乾燥空気は五〇度、七六〇耗に於て水蒸氣にて飽和せられたる一・三四六五立米の混合瓦斯を生ずる者たる事は次式に示すが如し。

$$\frac{1.294}{0.9611} = 1.3465 \text{ 立米}$$

然るに零度、七六〇耗に於て一立米の容積を有する空気は五〇度に於て一・一八三五立米の容積を占むる者なれば〇・一六三〇立米（ $= 1.3465 - 1.1835$ ）は混合瓦斯中の水蒸氣の容積となる者なり、又〇・一六三立米（五〇度、七六〇耗）の水蒸氣は一・三四六五立米（五〇度、九二耗）と全く同一なる者なれば此容積は〇・一一〇七呷の水に相當する事は次式に示すが如し、（式中〇・八〇四一は水蒸氣の一立の標準重量を表はす）。

$$\frac{0.8041}{1.1836} \times 0.163 = \frac{0.8041 \times 1.3465 \times 92}{1.1835 \times 760} = 0.1107 \text{ 呷}$$

之を以て五〇度に於て水蒸氣にて飽和せられたる一立米の混合瓦斯中には八二・二瓦（〇・八二二呷）（ $= 0.1107 + 1.3465$ ）の水を含有す。

今一般にQを一立米の瓦斯中に飽和せられたる水の重量とする時は前例と同様に此價は其水蒸氣の分壓f耗及び温度gに於ける一立米の水蒸氣の重量と同一なれば其價は次式にて計

算する事を得（式中Lは水蒸氣一立の重量を表はす）

$$Q = \frac{L(0^\circ, 760\text{mm}) \times f}{(1+at) \times 760} \dots\dots\dots (4)$$

一例として五〇度に於て一立米の瓦斯が水蒸氣にて飽和せらるゝ時は其水蒸氣の重量は4式により八二・二瓦なる事を知る。

$$\frac{0.8041 \times 92}{1.1835 \times 760} = 82.2 \text{ 瓦}$$

瓦斯が水蒸氣にて飽和せらるゝ時は常にダルトンの法則に従ひ蒸氣の分壓を與ふる者にし其大きさは水蒸氣が全容積を満す時に持つ壓力と全く同一なり、例へば五〇度に於て水蒸氣にて飽和せられたる瓦斯は次式により一二・一〇容%の水蒸氣を含有す。

$$\frac{92}{760} = \frac{x}{100} \quad x = 12.10 \text{ 容\%}$$

而してある任意の温度に於て水蒸氣にて飽和せらるゝ時に於ける乾燥瓦斯の容積の變化は次式を以て計算する事を得。

$$V_1 = V_0 \frac{760}{b-f} \times \frac{1+at}{s} \times s$$
$$\text{又、} \quad V = V_0 \frac{760(1+at)}{b-f} \dots\dots\dots (5)$$

レニヨ一
氏公式

此公式は之をレニョー氏の公式 (Regnault's Formula) と稱し式中

V_1 は氣壓 b 耗、溫度 t 度に於て水蒸氣にて飽和せられたる瓦斯容積、

V_0 は氣壓七六〇耗、溫度零度に於ける乾燥瓦斯の容積、

f は蒸氣張力、

s は零度、七六〇耗に於ける一立米の瓦斯の重量、

を表はす者なり。

即ち前例に於て五〇度の水蒸氣にて飽和せられたる瓦斯の容積は此公式を應用して一・三四六五立米なる事を知る。

$$V_{50} = V_0 \frac{760 \times 1.1835}{760 - 92} = 1.3465 \text{ 立米}$$

又若し一〇〇度の水蒸氣にて飽和せらるゝ時は瓦斯の容積は無窮大となる者なり。

$$V_{100} = \frac{760(1+at)}{760-760} = \frac{760(1+at)}{0} = \infty$$

又前と反對に溫度 t 、氣壓 b 耗に於ける水蒸氣にて飽和せらるゝ瓦斯の零度、七六〇耗の下に於ける容積は(6)式にて見出す事を得。

$$V_0 = \frac{V_1}{1+at} \times \frac{b-f}{760} \dots\dots\dots (6)$$

又實際工業的に時として一五度、七六〇耗の下に於ける瓦斯容積に換算する事あり其場合には(7)式を用ふるを一般とす、

$$V_{15} = V_1 \frac{1+a \times 15}{1+at} \times \frac{b-f}{760} \dots\dots\dots (7)$$

レニョー氏の公式は勿論瓦斯が水蒸氣にて飽和せられたる時に應用し得る者にして若し過飽和の状態にある時は其混合瓦斯はゲーリュウサツクの法則に従ふ者なり。

前式(4)に於て其値 Q に零度、七六〇耗に於ける一立米の乾燥瓦斯を溫度 t 、氣壓 b 耗に於ける水蒸氣(分壓 f 耗)を以て飽和したる時に増大したる容積を乗する時は零度、七六〇耗に於ける一立米の乾燥瓦斯を氣壓 b 耗、溫度 t に於て飽和せしむるに要する水蒸氣の總量 G を計算する事を得。

$$\begin{aligned} G &= Q \times V_1 = Q \times \frac{760(1+at)}{b-f} \\ &= \frac{1(0,760) \times f}{(1+at) \times 760} \times \frac{760(1+at)}{b-f} \\ &= \frac{1(0,760) \times f}{b-f} \end{aligned}$$

今一例として五〇度に於て一立米の瓦斯（零度、七六〇耗）は次式により〇・一一〇七貯の水蒸氣を取る事を知る。

$$\frac{0.8041 \times 92}{760 - 92} = 0.1107 \text{ 貯}$$

左表は水蒸氣の蒸氣張力及び水銀の蒸氣張力を示す者なり。

水蒸氣の蒸氣張力

温度(攝氏)	蒸氣張力(耗、水銀柱)	温度(攝氏)	蒸氣張力(耗、水銀柱)
〇	四・五八	五〇	九二・一七
一	四・九二	五五	一一七・七七
二	五・二九	六〇	一四九・二一
三	五・六八	六五	一六七・五一
四	六・〇四	七〇	二二三・七九
五	六・五三	七五	二八九・三二
六	七・〇〇	八〇	三五五・六七
七	七・四九	八五	四三三・七九
八	八・〇二	九〇	五二六・〇〇
九	八・五八	九五	六三四・〇一

水蒸氣の蒸氣張力

一〇	九・一八	一〇〇	七六〇・〇〇
一一	九・八一	一〇五	九〇六・四一
一二	一〇・四八	一一〇	一〇七五
一三	一一・一九	一一五	一二六九
一四	一二・七三	一二〇	一四九一
一五	一三・五七	一二五	一七四四
一六	一四・四五	一三〇	二〇三〇
一七	一五・三八	一三五	二三五四
一八	一六・三七	一四〇	二七一八
一九	一七・四一	一四五	三一二五
二〇	一八・五〇	一五〇	三五八一
二一	一九・〇〇	一五五	四〇八八
二二	二〇・八八	一六〇	四六五一
二三	二二・一八	一六五	五二七四
二四	二三・五五	一七〇	五九六一
二五	二四・九九	一七五	六七一七
二六	二六・五一	一八〇	七五四六
二七		一八五	八四五三

石炭乾留工業

蒸氣張力(耗、水銀柱)		蒸氣張力(耗、水銀柱)	
温度(攝氏)		温度(攝氏)	
二八	二八・一〇	一九〇	九〇・四二
二九	二九・七九	一九五	一〇五・一九
三〇	三一・五六	二〇〇	一二六・八八
三一	三三・四二	二〇五	一二九・五五
三二	三五・三七	二一〇	一四三・二四
三三	三七・四三	二一五	一五八・〇〇
三四	三九・五九	二二〇	一七三・八九
三五	四一・八五	二二五	一九〇・九六
四〇	五四・九七	二三〇	二〇九・二五
四五	七一・五〇		

水銀の蒸氣張力。		水銀の蒸氣張力。	
温度(攝氏)	蒸氣張方(耗、水銀柱)	温度(攝氏)	蒸氣張方(耗、水銀柱)
一〇〇	〇・七五	二二〇	三四・七〇
一一〇	一・〇七	二三〇	四五・三〇
一二〇	一・五三	二四〇	五八・八二
一三〇	二・一八	二五〇	七五・七五
一四〇	三・〇六	二六〇	九六・七三

アボガドローの法則		アボガドローの法則	
温度(攝氏)	蒸氣張方(耗、水銀柱)	温度(攝氏)	蒸氣張方(耗、水銀柱)
一五〇	四・二七	二七〇	一二三・〇一
一六〇	五・九〇	二八〇	一五五・一七
一七〇	八・〇九	二九〇	一九四・四六
一八〇	一一・〇〇	三〇〇	二四二・一五
一九〇	一四・八四	三一〇	二九九・六九
二〇〇	一九・九〇	三二〇	三六八・七三
二一〇	二六・三〇	三三〇	四五〇・九一

(5)アボガドローの法則 (Avogadro's Law)
 種々なる瓦斯は同一壓力及び同一温度に於ては同一容積の内には同一の分子數を有す、之を以て同一壓力及び同一温度に於ては瓦斯及蒸氣の立重量は其分子量と同一關係を有す、即ち各瓦斯及蒸氣の分子量を互數にて表はしたる者は其れが瓦斯の状態に於て零度、七六〇耗の下に於ては同一の容積を占むる者なり。

$$\frac{\text{分子量}}{\text{比重}} = \text{分子容} = 22.4 \text{ 立}$$

一例として炭酸瓦斯及水蒸氣の場合に於ては左の如し

$$\text{炭酸瓦斯} - \text{分子} = \frac{44}{0.001965} = 22.392 \text{ 立}$$

瓦斯の立重量

$$\text{水蒸氣一分子} = \frac{18.016}{0.0008041} = 22,405 \text{ 立}$$

之に反して瓦斯の立重量(零度、七六〇耗)を計算せんとするには其分子量を分子容にて除せざる可らず。

$$\text{立重量}(0,760) = \frac{\text{分子量}}{\text{分子容}} = \frac{\text{分子量}}{22.4}$$

而して温度t、氣壓b耗に於ける立重量は零度、七六〇耗に於ける立重量を1+atにて除し $\frac{b}{760}$ を乗せざる可らず。

$$\text{立重量}(t,b) = \text{立重量}(0,760) \times \frac{b}{(1+at) \times 760}$$

瓦斯容積計算法

(6) 瓦斯容積計算法 (Calculation of Gas Volume)

vを壓力Pの時の瓦斯容積及びVを壓力Pの時の瓦斯容積とする時はボイルマリオットの法則により次の如き關係成立す。

$$v:V = P:P \quad V = \frac{PV}{P}$$

又Vを絶體温度T₁度に於ける容積、及びV₁を絶體温度T₁度に於ける容積とする時ゲーリュ

サックの法則により次の如き關係が成立す。

$$V:V_1 = T:T_1 \quad \text{又、} V_1 = \frac{VT_1}{T}$$

$$\text{又、} V_1 = V \times \frac{t+273}{t+273}$$

式中t及びt₁は攝氏温度を表はす者にして T=t+273, T₁=t₁+273 なる關係を有す。

之を以て絶體温度零度以上に於ける瓦斯容積の増加は一度(攝氏)毎に其原容積の二七三分の一(〇・〇〇三六六五)だけ膨張する者にして之を瓦斯體の膨張率と稱す、之を以て前式は之を次の如くなす事を得、

$$V_1 = V \times \frac{1+0.003665t_1}{1+0.003665t}$$

又瓦斯に温度の外壓力が關係を及ぼす場合にはボイルの法則によりて次の如き關係を得。

$$V_1 = V \times \frac{1+0.003665t_1}{1+0.003665t} \times \frac{P}{P_1}$$

今V₁を零度、七六〇耗の下に測られたる瓦斯の容積とする時前式は之を次式の如く簡單なる形となす事を得。

瓦斯體の膨張率

瓦斯容積
換算一般
公式

$$V_1 = V \left(\frac{1}{1 + 0.003665t} \times \frac{P}{760} \right)$$

$$= V \left(\frac{273}{t + 273} \times \frac{P}{760} \right)$$

即ち此式は任意の壓力及び任意の溫度の下に測られたる瓦斯容積を標準溫度（零度）及び標準壓力（七六〇耗）の下に換算する一般公式にして若し瓦斯が水上に集められたる即ち濕りたる状態にある時は瓦斯は其溫度に於ける水蒸氣にて飽和せらるゝ者なれば前式に於て壓力Pの代りにP₁を用ひざる可らず而してtはt₁に於ける水蒸氣の蒸氣張力を表はす者なり、又瓦斯が水銀上に集められたる場合に於ても其溫度に於ける水銀の蒸氣張力を計算に入れざる可らざるは水蒸氣の場合と同様なり、而して此等物體の蒸氣張力は本節(4)を参照せよ。

又前公式に於て壓力は水銀柱耗、溫度は攝氏を用ひたる者なるが若し瓦斯の容積測定に於て水銀柱時（七六〇耗は二九・九二吋に相當す）溫度は華氏を使用したりとする時は前式は左の如き形となる者なり。

$$V_1 = v_1 \left(\frac{1 + 0.00218T_1}{1 + 0.00218t_1} \times \frac{P_1}{P_1} \right)$$

$$= v_1 \left(\frac{T_1 + 459}{t_1 + 459} \times \frac{P_1}{P_1} \right)$$

式中v₁は溫度t₁度（華氏）、壓力P₁時に於ける瓦斯容積、V₁は溫度T₁度（華氏）、及び壓力P₁時に於ける瓦斯容積を表はす者とす。

今一例として攝氏二〇度、壓力七六五耗に於て、一〇〇〇〇立呎の瓦斯は標準溫度及び標準壓力に於ては九三四・四立呎に相當する者なる事は次式に示すが如し。

$$V = 10000 \left(\frac{1}{1 + 0.003665 \times 20} \times \frac{765}{760} \right) = 9346.4 \text{ 立呎}$$

(十) 瓦斯の爆發限度及燃燒點 (Limit of Explosion & Burning Point)

瓦斯の爆發限度は混合瓦斯の組成、其點火方法、容器の大きさに多少關係する者にして、アイトナー氏 (Eimer) の研究の結果による時は其範圍は容器の大きさ及び溫度の上昇により増加す可きを認めたり。

左表は主要なる瓦斯の爆發限度を一九耗管にて試験したる結果を示す者なり。

瓦斯の種類	可燃性瓦斯の混和百分率		爆發限度	
	爆發セズ	爆發範圍	下 限	上 限
一酸化炭素	〇〇	一六・四 — 一六・六一七四・八	七五・一	一六・五 — 七四・九五

瓦斯の爆
發限度及
燃燒點

石炭乾留工業

水素	H ₂	九・四	九・五—六六・三	六六・五	九・四五	六六・四
水性瓦斯		一二・四	一二・五—六六・六	六六・九	一二・四	六六・七五
アセチレン	C ₂ H ₂	三・二	三・五—五二・二	五二・四	三・三五	五二・三
石炭瓦斯		七・八	八・〇—一九・〇	一九・二	七・九	一九・一
エチレン	C ₂ H ₄	四・〇	四・二—一四・五	一四・七	四・一	一四・六
アルコール	C ₂ H ₅ OH	三・九	四・〇—一三・六	一三・七	三・九	一三・六
メタン	CH ₄	六・〇	六・二—一二・七	一二・九	六・一	一二・八
エーテル	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	二・六	二・九—七・五	七・九	二・七五	七・七
ベンゾール	C ₆ H ₆	二・六	二・七—六・三	六・七	二・六五	六・五
ペンタン	C ₅ H ₁₂	二・三	二・五—四・八	五・〇	二・四	四・九
石油メンチン		二・三	二・五—四・八	五・〇	二・四	四・九

六〇四

ワスの燃焼點 (Burning Point) とは、瓦斯に点火し引き續き燃焼を持続する温度にして、主要なるワスの燃焼點は左表の如し。

名稱	燃焼點
水素 (H ₂)	五八〇—五九〇
一酸化炭素 (CO)	六四四—六五八
エチレン (C ₂ H ₄)	五四二—五四七

アセチレン (C ₂ H ₂)	四〇六—四四〇
メタン (CH ₄)	六五〇—七五〇

第二節 瓦斯の一般化學的性質 (General Chemical Property of Gas)

瓦斯の一般化學的性質

總說

(一) 總說 (General Remarks)
 茲に瓦斯體と稱するは吾人が普通瓦斯工業に於て逢遇する者を意味する者にして其主要なる者は水素、窒素、酸素等の原素、一酸化炭素、炭酸瓦斯、亞硫酸瓦斯、硫化水素等の如き無機化合物、メタン、エタン、ビュータン、プロパン、ペンタン等の如き脂肪族飽和炭化水素、エチレン、ビューチレン等の如きオレフィン族不飽和炭化水素、アセチレンの如きアセチレン族不飽和炭化水素等にして之等は何れも常温に於て瓦斯體にして以下此等の物體の化學的性質を略述せんとなす。

(二) 水素 (Hydrogen) H₂

無色、無味、無臭の最も輕き瓦斯體にして空氣よりも一四・五倍輕く、一立の水素は常態に

水素

於て僅に〇・〇九瓦の重量を有するに過ぎず、其沸騰點は絶體溫度零度以上二〇・五度、極めて僅に水に溶解し、九九氣壓、零下二七四度に於て液化す、又此瓦斯は多數の金屬に吸収せらるゝ性質を有し殊にパラヂウムには其容積の九〇〇倍位吸収せらる。

水素は化學的活性に乏しく高温に於て僅に二―三の原素と化合するに過ぎず又水素は赤熱に於て空氣又は酸素と燃焼し高熱を發する者なれば工業的に酸水素燐の原料として使用せられ又各種工業瓦斯の主成分をなし石炭瓦斯中には三一―五〇容%を含有す。

窒素

(三) 窒素 (Nitrogen) N₂

無色、無味、無臭の瓦斯にして空氣よりも少しく軽く、一立の重量は一・二五瓦を有す、而して不燃性なると同時に燃焼を扶くる性質を有せず、且つ化學的には頗る不活性の原素なり。

天然には空氣の五分の四容を占め石炭瓦斯中には〇・八―五容%を含有し瓦斯の品質を著しく下降せしむる者なるも今日迄之が除去法は未だ發見せられず。

石炭瓦斯中に存在する窒素は一部は空氣中より一部は石炭中の窒素化合物の分解により來る者なり。

酸素

(四) 酸素 (Oxygen) O₂

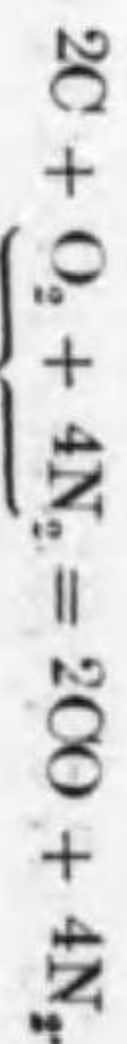
無色、無味、無臭の瓦斯體にして空氣よりも一〇分の一重く其一立は一・四二九瓦の重量を有す、水には僅に溶解し、液狀酸素は零下二八二・五度の沸騰點を有し淡青色を帶ぶ、近年酸素は之を壓縮して鋼鐵製容器に填充し工業的に酸水素燐其他に廣く使用せらる。

酸素は常溫に於ては酸化作用烈しからざるも高温に於ては頗る激烈なり、石炭瓦斯中には極めて少量に存在す。

一酸化炭素

(五) 一酸化炭素 (Carbon Monoxide) CO

無色の瓦斯體にして空氣流通の不充分なる所に於て炭素含有物體を燃焼せしむる時に炭素の不完全燃焼により又發生爐瓦斯の製造に於ける如く炭酸瓦斯が赤熱炭層に觸れ還元せられ又水性瓦斯の製造の場合に於ける如く水蒸氣が赤熱炭素に觸れて分解して生ぜらるゝ者にして其諸反應は左式に示すが如し、水に對する溶解度は極めて小なり。



此瓦斯の特性は其毒性を有する事にして場合によりては頗る危険なる事あり、其毒作用は此瓦斯が赤血球の色素ヘモグロビン (Hemoglobin) と甚だ分解し難き化合物を生ずるによる者にしてヘモグロビンは元來肺に吸入したる酸素を攝取して血管によりて之を身體各部分に分配し種々の組織及其成分に酸化作用を営ましめ以て人體の生活を支持する官能を有する者なれば若しヘモグロビンが一酸化炭素と化合し以て酸素攝取作用を営む事を得ざるに至れば人間は窒息と同一の結果を呈する者なり。

一酸化炭素は青焰を發して燃燒し炭酸瓦斯を生じ又此瓦斯は酸素又は空氣と爆發性混合瓦斯を生ずるも其燃燒は酸水素焰に比すれば遙に緩なり。

一酸化炭素は水性瓦斯の主成分をなす者にして其中には三八—四〇容%を含有し石炭瓦斯中にも七一—一〇容%を含有す。

(六)炭酸瓦斯 (Carbonic Acid Gas) CO_2

無色の瓦斯體にして其臭氣は甚だ弱けれども尙明らかに之を感知する事を得、水には稍々溶け易く常溫に於て水は殆んど等容の炭酸瓦斯を溶解す、零度以下に於ては三五氣壓にて液化し、零下八〇度に於ては一氣壓を以て之を固體に變ずる事を得而して其臨界溫度は三一度なりとす。

す。

液化炭酸瓦斯は鐵製圓筒に入れて販賣せらるゝ者にして工業的各種方面に使用せらる。

固形狀炭酸瓦斯は低溫度を生せしむるに用ひらるゝ者にして之にエーテルを加へて粥狀となせば其溫度を零下八〇度に下降せしむる事を得。

炭酸瓦斯は天然に所々に噴出し殊に火山地方に於ては屢々純粹なる狀態に於て産出す、又日常燃料の燃燒生成物として生ぜらるゝ者なる事は吾人の熟知する所なり之を以て煙道瓦斯中には多量に存在し發生爐瓦斯中にも常に其存在を認むる者なるも石炭瓦斯中には極めて少量に存在するに過ぎず。

(七)亞硫酸瓦斯 (Sulphurous Acid Gas) SO_2

硫黃又は硫黃化合物が空氣若しくは酸素氣中に於て燃燒する際に生ぜらるゝ窒息性臭氣を有する瓦斯體にして少しく壓力を加へ冷却する時は容易に液化する事を得、常氣壓の下に於ても氷と食鹽との起寒劑を以て冷却する時は之を液化せしむる事を得、其沸騰點は零下一度而して其臨界溫度は一五七度なりとす。

液狀亞硫酸瓦斯は液狀鹽素等と同じく金屬製圓筒に入れて市販に供せらる。

亞硫酸瓦斯の水に對する溶解度は頗る大にして常溫に於て水の一容は約五〇容の瓦斯を溶解す、而して其水溶液は酸性反應を呈す之れ此瓦斯が水に溶解して亞硫酸 (H₂SO₃) を生ずるによる者なり。

亞硫酸瓦斯は石炭瓦斯等には存在する事極めて微量なるも石炭瓦斯中に不純物として存在する硫黄化合物の燃焼により此瓦斯を生じ衛生上有害なるは勿論金屬器物等に對し甚だしき腐蝕性を與ふる者なり、然れども此性質は又工業的に絹、毛織物の漂白及び各種飲料容器等の殺菌に利用せらる。

硫化水素

(八) 硫化水素 (Sulphuretted Hydrogen) H₂S

腐卵の如き甚だ不快なる臭氣を有する瓦斯にして水に能く溶解し零度の時には水の一容に對して四・四容、一〇度の時には三・七容、二〇度の時には三・一容の硫化水素を溶解し其水溶液は微弱なる酸性を呈し且つ其獨特なる臭氣を放つ者なり。

硫化水素は高等動物に對して衛生上有害なるは勿論殆んど總ての金屬と化合して硫化物を生ず。

石炭瓦斯中には其精製せざる以前に於ては約〇・七五—一容%位を含有する者なれば之が

使用に先ちて充分精製法を行はざる可らず。

(九) パラフィン族炭化水素 (Paraffines)

パラフィン族炭化水素とは C_nH_{2n+2} なる一般式を有する飽和炭化水素にして其種類甚だ多きも常溫に於て瓦斯體なる者は次表に掲ぐる五種に過ぎざれば此處には此等の物體に就て其化學的性質の概略を述べんとす。

名稱	分子式	沸騰點	熔融點	比重
メタン	CH ₄	零下二六五度	零下二八六度	〇・四一五(沸點)
エタン	C ₂ H ₆	—	零下二七二°	〇・四四六(零度)
プロパン	C ₃ H ₈	零下三八度	—	〇・五三六(零度)
正ブタン	C ₄ H ₁₀	—	—	—
インブタン	C ₄ H ₁₀	零下二七°	—	—
正ペンタン	C ₅ H ₁₂	—	—	—
インペンタン	C ₅ H ₁₂	—	—	—
ネオペンタン	C ₅ H ₁₂	—	—	—

パラフィン族炭化水素は動植物體自然の腐朽により又動植物體を加熱して分解せしむる時に生成せらる、例へば木材又は石炭の乾餾の如し而して天然に於ても石油原油は其最も豊富

パラフィン族炭化水素

なる根源なりとす。

メタン

(1) メタン (Methane) CH₄

メタンは之を沼氣又は火氣と稱し沼澤、炭坑及び石油地方に天然瓦斯の主成分として多量に産出す、之れ動植物體が水中に於て天然分解作用を受くる時に生ぜらるゝ者にして又動植物體の加熱分解生成物の有要なる一成分なれば石炭瓦斯中にも平均三二容%位を含有す。

水には僅に溶解し、零度に於て一四〇氣壓の下に液化し淡青焰を以て燃焼する無色無臭の瓦斯にして空氣又は酸素と爆發性混合瓦斯を生ず而して此瓦斯を高熱する時はエタン、エチレン、アセチレン、ベンジン、ナフサリン等に分解する者にして石炭乾餾に於ける第一次分解生成物をなす者なり。

エタン

(2) エタン (Ethane) C₂H₆

メタンと同じく石油と共に、又天然瓦斯中に存在する無色の瓦斯にして淡青色焰を以て燃焼し四度に於て四六氣壓の下に液化す、水に對する溶解度はメタンよりも少しく大なり、石炭瓦斯中にも極めて微量に存在す。

プロパン

(3) プロパン (Propane) C₃H₈

石油瓦斯の主成分をなす無色の瓦斯にして石炭の低温乾餾生成物としては生ぜらるゝ如きも高温に於て分解せられ普通の石炭瓦斯中には極めて微量に存在する事あり。

ブタン

(4) ブタン (Butane) C₄H₁₀

ブタンには正及イソの二種ありて同文異性體なり而して其構造の差は左の構造式により明らかなり。

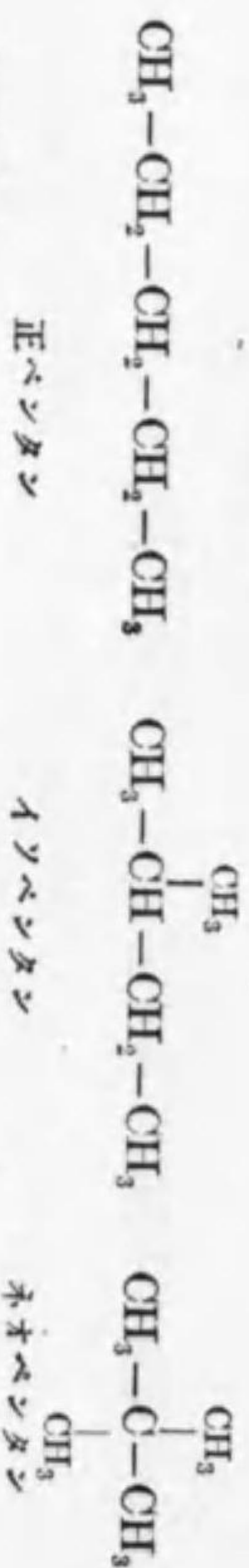


此等の物體も又石油瓦斯の主成分をなす者にして石炭瓦斯中には極めて微量に存在する事あり。

ペンタン

(5) ペンタン (Pentane) C₅H₁₂

ペンタンにも次の如き三種の同文異性體存在す而して天然には石油の揮發成分として可なり多量に存在す。



オレフィン族炭化水素

(十) オレフィン族炭化水素 (Olefines)

同数の炭素原子を有するパラフィン族炭化水素に比して二個だけ水素原子を少数に含有する所謂不飽和炭化水素にして C_nH_{2n} なる一般式を有す。

此等炭化水素の内常温に於て瓦斯體をなす者は次表に掲ぐる數種に過ぎず。

名 稱	構造式	沸騰點
エチレン	$CH_2 : CH_2$	零下 103 度
プロピレン	$CH_3CH : CH_2$	—
αブチレン(エチル・エチレン)	$(C_2H_5)CH : CH_2$	零下 五度
βブチレン(ニメチル・エチレン)	$(CH_3)_2CH : CH(CH_3)$	—
インブチレン	$(CH_3)_2C : CH_2$	零下 六度

オレフィン族炭化水素の一般性状として發生機水素、ハロゲン水素、ハロゲン單體及び發煙硫酸等と結合して容易に飽和化合物に移り又硫酸、鹽化亞鉛等の扶けによりて重合する性質を有し且つ過マンガン酸加里又は重クロム酸等の酸化劑に遇ふ時は容易に酸化作用を受く。

木材、褐炭、石炭等を乾留する時はパラフィン族炭化水素と共にオレフィン族炭化水素た

エチレン

るエチレン、プロピレン、ブチレン等を生じ、石炭瓦斯中には可なり多量に存在し其發光成分として一つの有要なる役割をなす者なり。

(1) エチレン (Ethylene) C_2H_4

此瓦斯は笑氣 (Olefiant Gas) とも稱し他のオレフィン族炭化水素と混合して石炭瓦斯中に四—五容%を含有し光輝ある火焰を以て燃焼し石炭瓦斯の發光成分を形成す、酸素と混合して點火する時は爆鳴し、零度、四四氣壓に於て液化し、真空内に蒸發する時は零下 150 度を呈す、水、アルコールには僅に溶解し赤熱に於ては分解して炭素を遊離しメタン、エタン、アセチレンに變ず。

(2) プロピレン (Propylene) C_3H_6

無色の瓦斯體にして石炭瓦斯に似たる臭氣を有す石炭瓦斯中には少量に存在し其化學的性質はエチレンに似たり。

(十一) アセチレン族炭化水素 (Acetylenes)

此族の炭化水素はオレフィン族よりも尙水素二原子少數なる不飽和化合物にして C_nH_{2n-2} の一般式を有す常温に於て瓦斯體なる者は次の三者に過ぎず。

アセチレン族炭化水素

プロピレン

名 稱	構造式	沸騰點
アセチレン	$\text{CH}::\text{CH}$	瓦斯
メチル・アセチレン(アリレン)	$\text{CH}_3\text{C}::\text{CH}$	瓦斯
エチル・アセチレン(クロトニレン)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}::\text{CH}$	一八度

此等の炭化水素は其構造式が示す如く不飽和の化合物なればオレフィン族炭化水素の如く附加化合物を造る性質を有し又強硫酸に作用せられて水一分子を附加してアルデハイドを生じ、赤熱したる管中を通ずる時は重合する如き性質を有し此重合作用は石炭乾餾に於て其副産物の一たる石炭タールの主成分をなす芳香族炭化水素の生成と深き關係を有する者なる事は前に述べたるが如し。

アセチレンは無色の瓦斯にして蒜の如き不愉快なる臭氣を有す、比重〇・九二、一度に於て四八氣壓の下に液化し〇・四二の比重を有する液體に變ず、石炭瓦斯中には僅に〇・一容%を含有するに過ぎざるも非常に光輝を發して燃焼するものなれば瓦斯の發光成分として有要なる者なり。

アセチレンは又工業的に炭化石灰に水的作用により多量に製出せられ以て燈用及工業的に使用せらる。

第三節 工業瓦斯分析 (Technical Gas Analysis)

工業瓦斯
分析
總說

(一) 總 說 (General Remarks)

工業瓦斯分析に使用する装置は凡て其讀まれたる瓦斯容積を標準溫度、標準壓力に換算する必要なき如く企てられたる者なれば從て本章第一節(九)に於て述べたるが如き複雑なる瓦斯容積の換算を省略する事を得、之を以て瓦斯分析室は實驗中なる可く溫度の變化少なき構造を有し分析装置、分析藥品、用水等も長く其室内に安置し以て室溫を保たしむる如く注意し且つ分析は出來る丈け速に行ふ如くせざる可らず。

又工業瓦斯分析に於ては其容積を計量するに境界限定液 (Confining Liquid) として水を使用する者なれば計量せられたる瓦斯は常に其溫度に於て水蒸氣にて飽和せられたる状態にある者にして水銀を境界限定液として使用したる場合の如く精密なる結果は到底得る事能はず、吾人が普通檢定せんとする工業瓦斯の主成分をなす窒素、酸素、水素、メタン、一酸化炭素等の水に對する溶解度は比較的小なるも炭酸瓦斯及びエチレン等は可なり溶解度の大なる者なれば此等も又瓦斯分析の結果不正確の一原因をなす者なり之を以て此等の瓦斯の分析

に當りて境界限定液として使用する水は試料瓦斯にて豫め飽和せしめ置かざる可らず。

左表は普通瓦斯の主成分を形成する物體が二〇度の水一立に溶解する重量を示す者なり。

各種瓦斯の水に對する溶解度	物名	溶解度	物名	溶解度
エチレン (C ₂ H ₄)	一四八・八	酸素 (O ₂)	二八・四	
アムモニア (NH ₃)	六五四〇〇〇・〇	硫化水素 (H ₂ S)	二九〇五・三	
一酸化炭素 (CO)	二三・一	亞硫酸瓦斯 (SO ₂)	三九三七四・〇	
炭酸瓦斯 (CO ₂)	九〇一・四	窒素 (N ₂)	一四・〇	
空氣	一七・〇	水素 (H ₂)	一九・三	
メタン (CH ₄)	三五・〇			

工業瓦斯分析は之を區別して吸収法 (Absorption Method) 爆發法 (Explosion Method) の二となす即ち第一に種々なる吸収剤を用ひて炭酸瓦斯、酸素、一酸化炭素、重炭化水素等を各別に吸収し其減量より此等物體の容量百分率を計算し、第二に其殘留瓦斯たるメタン及び水素は適當量の空氣又は酸素瓦斯の添加により一種の爆發性瓦斯を造り爆發法により之を燃焼せしめ其爆發前後に於ける容量の變化より此等兩瓦斯の容量百分率を檢定し最後に窒素は兩檢定法により得られたる百分率の和を一〇〇より減じ其差を以て之を定む。

工業瓦斯分析の種類

瓦斯試料採取

(一) 瓦斯試料採取 (Sampling of Gas)

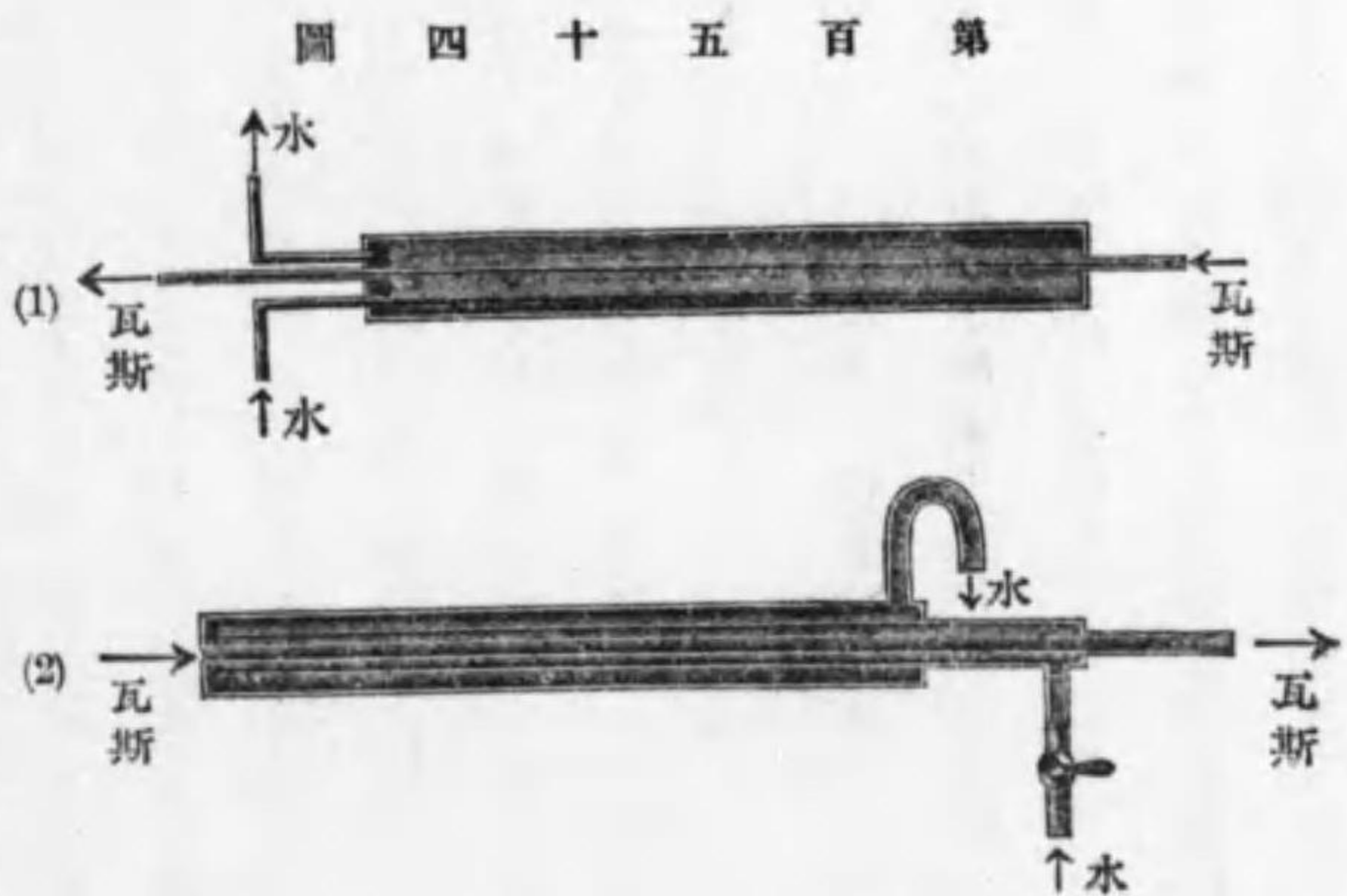
瓦斯分析に於て試料を採取するに當り若し瓦斯が石炭瓦斯等の場合に於ける如く常にある壓力の下に存在する者にありては容易に之を行ふ事を得るも、煙道瓦斯等の場合に於ては煙道中には常に多少の減壓が存在する者なれば試料採取に當りては之を吸引する爲めに吸引装置 (Aspirator) を使用せざる可らず。

又瓦斯の成分は多くの場合に於て時々變化する者なれば只一—二回の分析に於ては到底精密なる結果を得る能はず從て斯の如き場合に於ては屢々其實験を繰り返して其平均數を取る如くするか又多量の瓦斯を一つの瓦斯溜中に集めて之れより試料を採取する如くせざる可らず。

レトルト加熱窯、骸炭窯又はボイラー加熱爐等より煙道瓦斯を採取するには爐の適當なる位置に存在する煙道瓦斯採取口に第一五四圖(1)及び(2)に示すが如き水にて外部を冷却し得る鐵製瓦斯吸引管 (Aspirating Tube) を挿入し其挿入口は粘土又は其他の物體にて外氣と遮斷する如くする者にして若し採取瓦斯溫度左程高からざる場合に於ては硝子製の者を使用する事を得又極めて高温の場合に於ては磁器、石英硝子製等を使用する事あり而して煙道瓦斯等

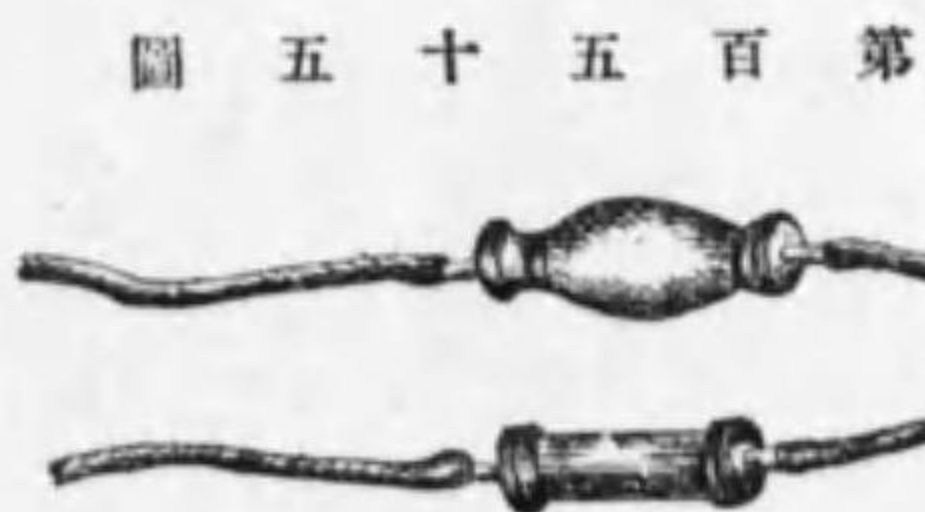
瓦斯吸引管

ゴム・ポンプ



第百五十四圖

外方に逐ひ出され之を放つ時はゴム球の外方に通ずる開閉弁は閉塞せられ煙道瓦斯等は勢ひ吸引管中に進入し斯くの如くゴム球の押壓を屢々繰り返す時は吸引管中の空氣は全部煙道瓦



第百五十五圖

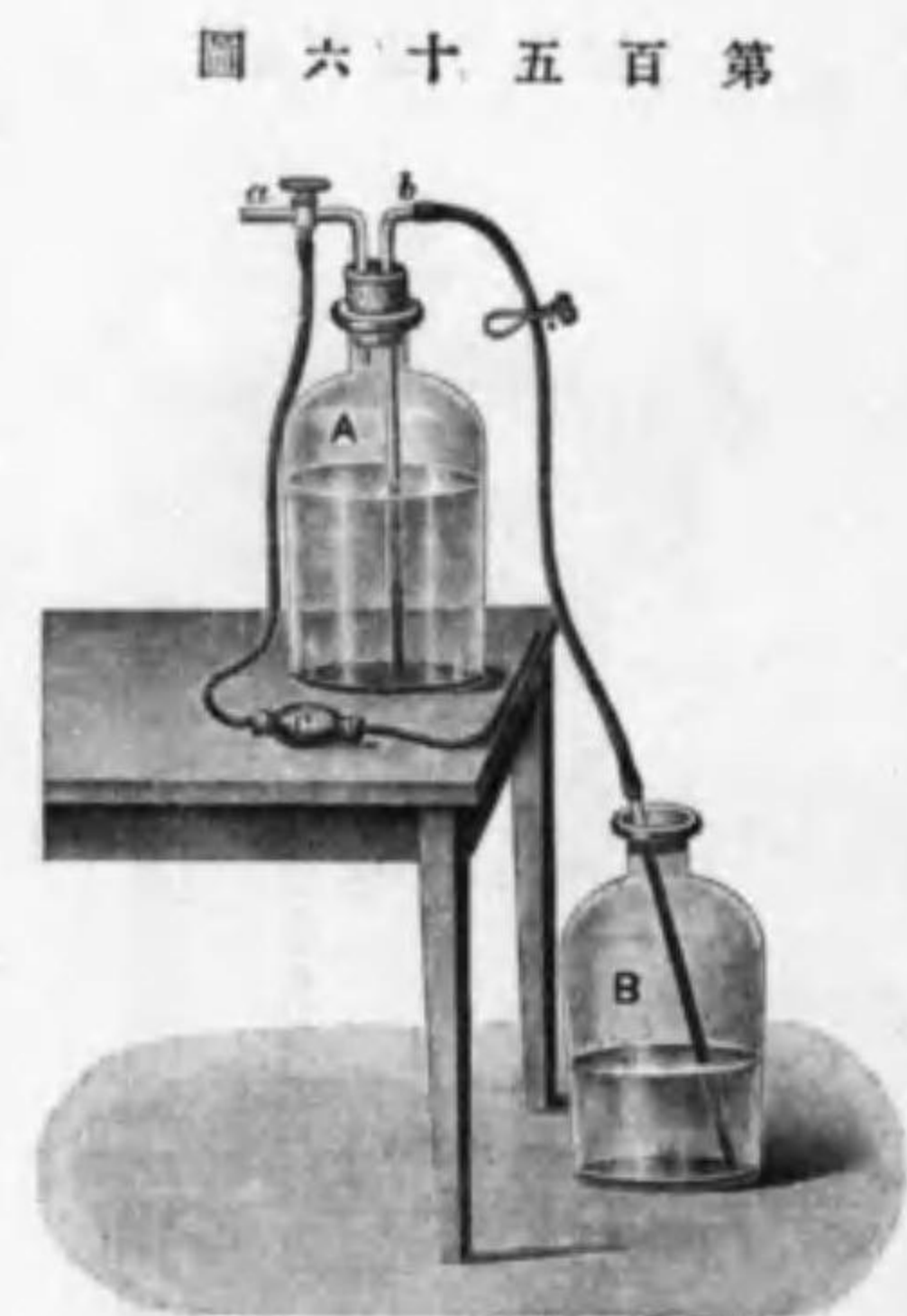
六二〇
の場合に於ては普通其中に多量の埃塵を混有する者なれば之を採取器に集むる前に硝子毛、石綿毛、綿等にて濾過清浄せざる可らず。
瓦斯の吸引装置として最も廣く使用せらるゝ者はゴム・ポンプ (India-

Rubber Pump) と稱し其構造は第一五五圖に示すが如く之を吸引管の一端に連結しゴム球部を手掌上にて押壓する時は其中に充滿する空氣は

斯の爲めに置換せられ従て若し吸引管とゴム・ポンプの間に瓦斯採取管を連結する時は容易に試料瓦斯の採取を行ふ事を得。

此吸引装置は水を使用する必要なければ煙道瓦斯等の如き炭酸瓦斯を多量に含有する試料瓦斯の採取に最も適する者なり。

瓦斯試料採取に於て吸引装置と瓦斯貯藏器とを兼用したる一方式あり即ち此方法は一つの大なる硝子製瓶中に水を充し之を瓦斯吸引管に連結し次に該器中の水を適當なる方法により流出せしむる時は器中の壓力減少する爲め煙道瓦斯は採取器中に集まり來る可し、然れども

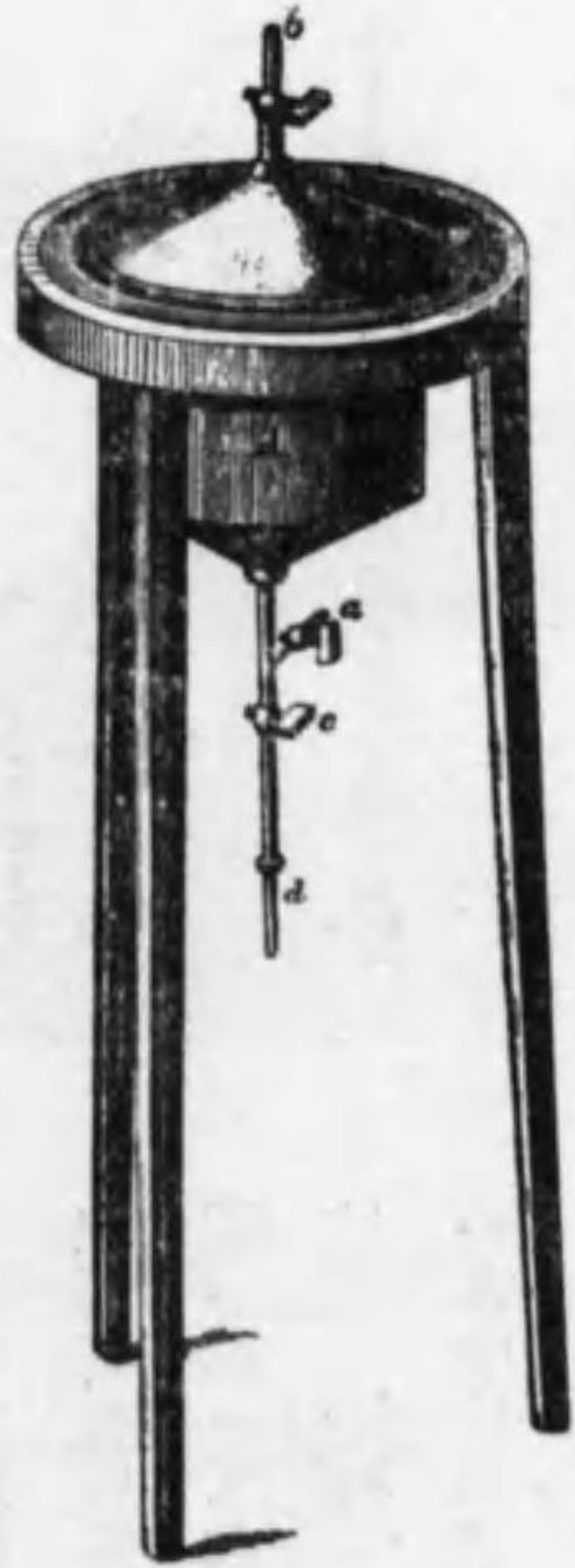


第百五十六圖

第三十章 瓦斯分析

此方法に於ては吸引管及び各部連結細管部にある空氣は之を逐ひ出す事を得ずして採取瓦斯中に混合し來るを免れず、然れども若し第一五六圖に示すが如き者を用ふる時は最も便利に瓦斯を採取する事を得即ち初めA中に水を充滿し次にaなる三道栓の一端をeなるゴム・ポンプに連結し其作用に

圖七十五百第



より吸引管及び其他の連結細管部の空氣を引き抜き次にcをポンプと斷ちAと連結しサイホンにてA中の水をBに流出せしむる時はA中に容易に

瓦斯を採取する事を得。

又此理を應用して多量の瓦斯を採取する如く構造せられたる者は第一五七圖に示す如く二〇—五〇立位の容積を有する亞鉛板製器又二重吸引装置(Double Aspiration)と稱し第一五八圖に示すが如き者も存在す、而して此等は何れも此中に水を満し此水の流出により生ぜらるる減壓作用によりて其中に瓦斯を採集する如く企てられた

二重吸引装置

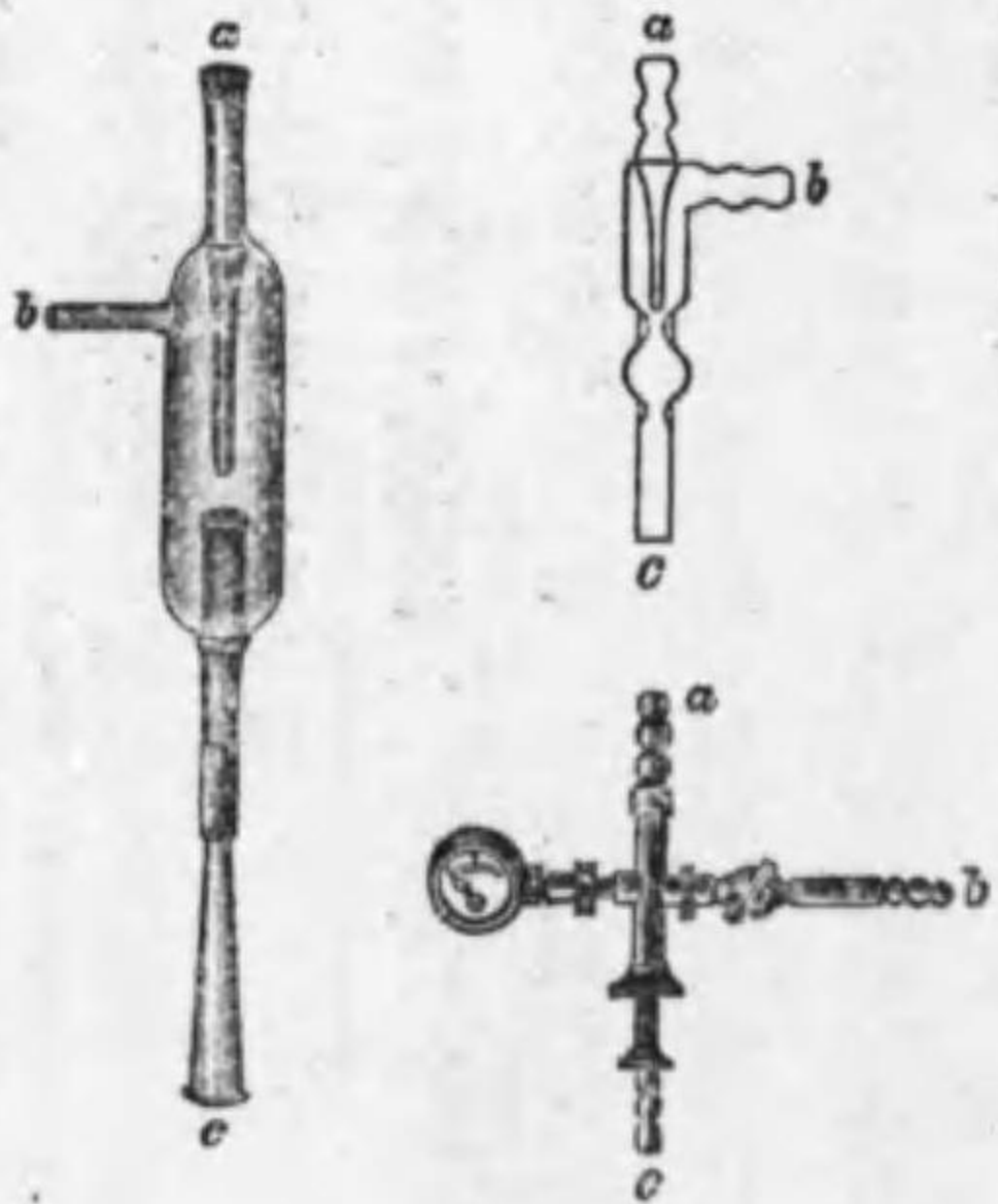
圖八十五百第



る者にして次に瓦斯を試験用として取り出すには反對に水を其中に充し以て瓦斯を壓出する如くす、而して此等二者の内にて使用上最も便利なるは二重吸引装置にして其構造は圖に示すが如く上下二個の亞鉛又は硝子製容器よりなり中心に於て一つの軸の周圍に自由に回轉せしむる事を得、今A中に水を充滿せしめ圖に示すが如き位置に置きAとBとを連結せしむる時はA中の水は暫時B中に流下し其爲めに生ぜらるる減壓により瓦斯をA中に採集する事を得、而して遂にはA中には瓦斯、B中には水を以て充滿せらるるに至る可し斯くの如くして

水ポンプ

圖九十五百第



次にA Bの連結を斷ち之を回轉し再びA Bを連結してB中の水をA中に流下せしむる如くする時はA中に集められたる瓦斯は任意に之を試験用として他に導く事を得又之と同時にB中には試料瓦斯採集を行ふ事を得るは論を俟たず。

又瓦斯を間斷なく連續的に採取せんとするに當りて第一五九圖に示すが如き硝子製、金

屬製水ジェットポンプを使用する者にして、此機に於てはaを水道又は其他の水源に結合し、eより水を流下せしむる時はbの部分に於て強き吸引力を生じ以て多量の瓦斯を連続的に吸引し以て之を採取する事を得。

(三) 瓦斯採取器及輸送器 (Collecting & Carrying Vessel of Gas)

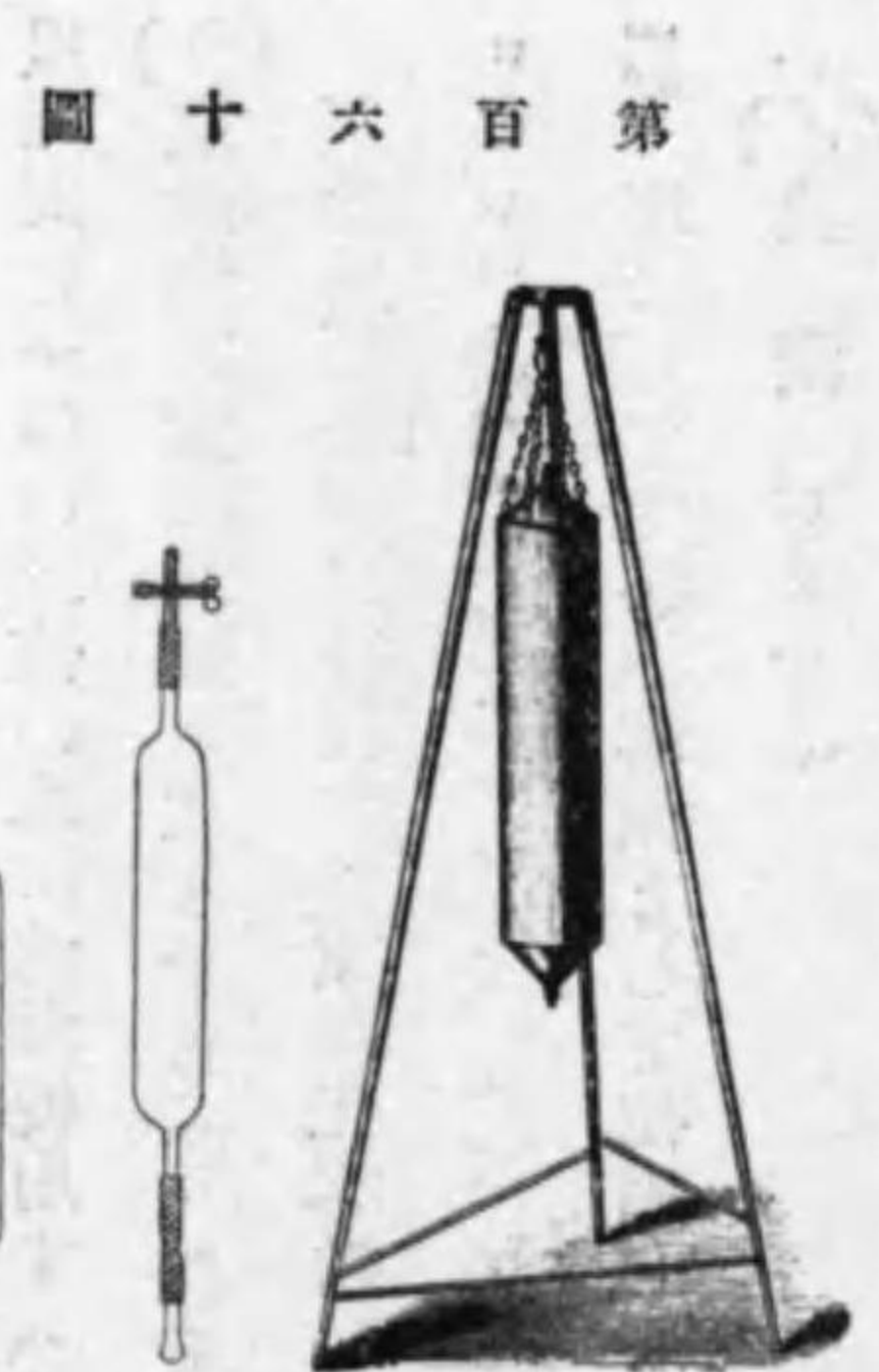
瓦斯の分析を行ふに當りては出來得可くんば試料を採取して後直ちに之を行ふを最良とするも、若し斯くの如き事が出來ざる場合に於ては之を貯藏し又之を輸送する必要を生ずる事あり、此等の場合に於ては其容器の完全に氣密なるは勿論瓦斯をして水と接觸して保つ事は絶體に避けざる可らず。

此目的に適する最も簡單なる方法は瓦斯の採取器を直接に吸引装置として使用するにある者にして、瓦斯採取器に水を満し之を瓦斯採取位置と連結し、次に採取器の水を放出せしめ瓦斯を採取器に吸引するにあり、又一つの瓦斯採取管 (Sampling Tube) を瓦斯吸引管と吸引装置の間に連結し、瓦斯を其内に吸引するにある者にして、此場合に於ては採取管内の空氣が充分に瓦斯にて置換せらるゝ迄瓦斯を通過せしむる如くせざる可らず。

ゴム製瓦斯貯藏器は使用上最も簡便なるも多數の瓦斯殊に亞硫酸瓦斯、水素等は多少之を

滲透する性質を有し、又酸素、窒素、炭酸瓦斯、一酸化炭素等は一日位は成分變化を受けずして貯藏する事を得るも、永く之を貯藏する事を得ず。

最も普通に使用せらるゝ瓦斯貯藏器は第一六〇圖左に示すが如き兩端毛細管よりなる硝子製器にして、此種の者に於ては瓦斯を其中



に充すと同時に其毛細管部を熔融密閉するか、又は其兩端にある開閉栓を密閉す、又其貯藏器より瓦斯をビュレットに移すには其一端を水中に浸し他端の水を充したるビュレットにゴム細管にて連結し其毛細管部を破るか、又開閉栓を開きビュレット中の水を流下せしむる時は容易に瓦斯をビュレット中に移入する事を得。

又多量の瓦斯を貯藏し又之を輸送せんとする場合に於ては第一六〇圖右に示すが如き亞鉛製器を使用す。

苛性加里

(四)工業瓦斯分析試薬 (Reagent required for Technical Gas Analysis)

(1)炭酸瓦斯の溶劑 (Absorbent for Carbonic Acid)

炭酸瓦斯の溶劑としては苛性加里 (Caustic Kali) 溶液を使用する者にして、其吸收作用は炭酸瓦斯を炭酸加里として固定せしむ、此試薬は化學的純粹なるを要せず其濃度は苛性加里四瓦を一〇〇瓦位の水に溶解使用する (此一〇〇瓦は炭酸瓦斯四〇〇〇瓦を吸収す)。

(2)重炭化水素の溶劑 (Absorbent for Heavy Hydrocarbon)

工業用瓦斯中に存在する重炭化水素の種類は甚だ少なく主要なる者はエチレン (C₂H₄)、プロパン (C₃H₈)、ブチレン (C₄H₈)、アセチレン (C₂H₂)、ベンゼン (C₆H₆)、トルネイン (C₆H₆) 等にして此等の溶劑として使用せらるゝ者は臭素、發煙硫酸、アルコール等なり。

臭素

(イ)臭素 (Bromine)

臭素はエチレン、プロピレン、ブチレン、アセチレン等の不飽和炭化水素に作用して容易に附加化合物を生じ、之を瓦斯より完全に吸収し、又ベンゼン等も多少は溶解除去する作用を有するも完全ならず、而して臭素は飽和水溶液として、又時として5%臭素加里溶液中に溶解して使用し之にて瓦斯を吸収せしめたる後には多少臭素瓦斯が瓦斯中に混在する者なれ

發煙硫酸

は最後に苛性加里溶液にて吸収す (此一〇〇瓦は八〇〇瓦の不飽和炭化水素を吸収す)。

(ロ)發煙硫酸 (Fuming Sulphuric Acid)

普通の發煙硫酸は比重一・九三八位にして其中には平均二四%の無水硫酸 (SO₃) を含有す此物體が重炭化水素に對する作用は化學的にして今一例を擧ぐればエチレンに作用してエチオン酸 (C₂H₃SO₃)、アセチレンに作用して硫酸アセチレン (C₂H₃SO₄)、ベンゼンに作用してサルホン酸ベンゼン (C₆H₅SO₃H) 等を生じて此等の瓦斯を溶解す。

又此溶劑にて瓦斯を處理したる後には殘留瓦斯中に多量の無水硫酸瓦斯を殘す者なれば最後に苛性加里溶液にて洗滌せざる可らざるは臭素の場合と同様なり。

アルコール

(ハ)アルコール (Alcohol)

アルコールは主としてベンゼンの如き芳香族炭化水素蒸氣の檢定に使用せらるゝ者にして常に純アルコールを用ひ瓦斯を吸収して後其殘留瓦斯中に殘るアルコール蒸氣は可檢瓦斯にて飽和せられたる水を用ひて能く洗滌除去せざる可らず。

(三)酸素の溶劑 (Absorbent for Oxygen)

(イ)燐 (Phosphorous)

酸素の溶劑

酸素吸収剤としては常に黃磷を使用する者にして之を薄片として用ふ而して其吸収作用は酸素を吸収して亞磷酸を生ずるにある者にして一瓦のは磷は〇・七七瓦の酸素(五二八瓦)を吸収する能力を有す。

焦性没食子酸加里

(ρ) 焦性没食子酸加里 (Potassium Pyrogallate)

此物體は酸素に對して非常に鋭敏なる者にして保存甚だ困難なれば必要に應じて調製する如くせざる可らず而して其分量は五瓦の焦性没食子酸に三倍量の水を混じ之を吸収ビット又は其他の器に入れ其八倍容の濃苛性加里溶液を加ふ、而して普通瓦斯分析に於ては酸素吸収剤として主として此者を使用す。

此溶剤は酸素を吸収する時は最初に赤色に遂に暗褐色に變ずる者にして一瓦の焦性没食子酸は一八九・八瓦の酸素を吸収する能力を有す。

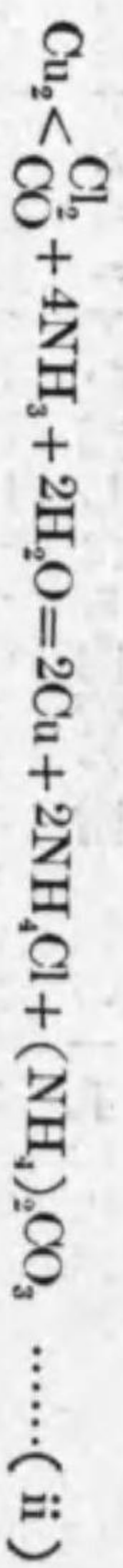
一酸化炭素の溶劑

(4) 一酸化炭素の溶劑 (Absorbent for Carbon Monoxide)

一酸化炭素の溶劑としては第一鹽化銅 (CuCl) のアムモニア又は鹽酸溶液を使用する者にして前者は後者に比して其反應鋭敏なるも作製困難なれば工業瓦斯分析には主として後者を用ふ。

第一鹽化銅を作るには一〇瓦位の酸化銅を採り一五〇瓦位の濃鹽酸に溶解し其溶液中に銅線又は銅片を入れ置く時は初め生せられたる第二鹽化銅は銅片の爲めに還元せられて第一鹽化銅に變じ此反應が終結する時は無色に變ず可し斯くの如くして製せられたる液は次に蒸餾水を充したる大なる器中に注加し第一鹽化銅を沈澱せしめ之を分離し次に鹽酸又はアムモニアに溶解す。

第一鹽化銅が一酸化炭素を吸収する作用は兩者が互に反應して(i)式に示す如くカーボニール第一鹽化銅を生ずるにある者にして、若し此際第一鹽化銅のアムモニア溶液を用ふる時は其反應は(ii)式に示すが如く最初に生せられたるカーボニール第一鹽化銅はアムモニアの爲めに分解せられて炭酸アムモニアを生ず。



(イ) 第一鹽化銅のアムモニア溶液

前法の如くして生せられたる沈澱第一鹽化銅二〇瓦位を取り二五〇—三〇〇瓦の容量を有

第一鹽化銅のアムモニア溶液

する劃度フラスコに入れ之に二〇〇珎位の水を添加し別に強アムモニア水の加熱により生ぜらるゝアムモニア瓦斯を第一鹽化銅フラスコ中に導き其液の色が淡青色になる位に之を止め全量を二五〇珎とし之を貯藏するには一つのフラスコに充し之には二個の穿孔を有するコルクを備へ其一孔にはアムモニアを充したる曲管を附し他の一孔には水銀を充したる曲管を附し置く可し。

〔ロ〕第一鹽化銅の鹽酸溶液

前法の如くして生せられたる沈澱第一鹽化銅五〇瓦位を密栓を有する瓶に入れ濃鹽酸（比重一・一二四）二五〇珎を加へ絶えず之を振盪し瓶中には其底面より液面に達する迄銅網を入れ置き液を密閉し置く時は液は初めは暗色を呈するも漸時無色透明となる可し。

(5) 酸素 (Oxygen)

酸素は劣質瓦斯爆發檢定に於て時として爆發混和劑として用ひらるゝ者にして純粹なる者ならざる可らざる論を俟たず、而して之が最も簡單なる製法は鹽素酸加里に其れの四分の一量の軟マンガンを入れ之を加熱し發生する酸素を水上に捕集するにあり而して之を使用するに當りては鹽化石灰層を通じて乾燥す。

水素

(6) 水素 (Hydrogen)

水素も又劣質瓦斯の爆發檢定に於て時として爆發混和劑として用ひらるゝものにして純粹ならざる可らざる論を俟たず、而して之を製出する便法は亞鉛に鹽酸を作用せしむるにあり而して斯くして生せられたる者は水上に捕集し之を用ふるに當りて鹽化石灰層を通じて乾燥す。

(五) ヘンベル瓦斯分析裝置 (Hempel's Apparatus for Technical Gas Analysis)

石炭瓦斯其他の工業瓦斯等の如き比較的複雑なる成分を有する者の分析に於て最も廣く使用せらるゝ者はヘンベル氏の裝置にして煙道瓦斯等の分析にも之を用ふる事あるも此等の瓦斯の如き比較的簡單なる組成の者にありては後記オルサット氏裝置を用ふるを便とす。

ヘンベル氏の裝置は瓦斯の容積を測定すべき瓦斯ビューレット (Gas Burette) 及び瓦斯の各成分を吸収せしむるに使用せらるゝ瓦斯ピペット (Gas Pipette) よりなる。

(1) 瓦斯ビューレット

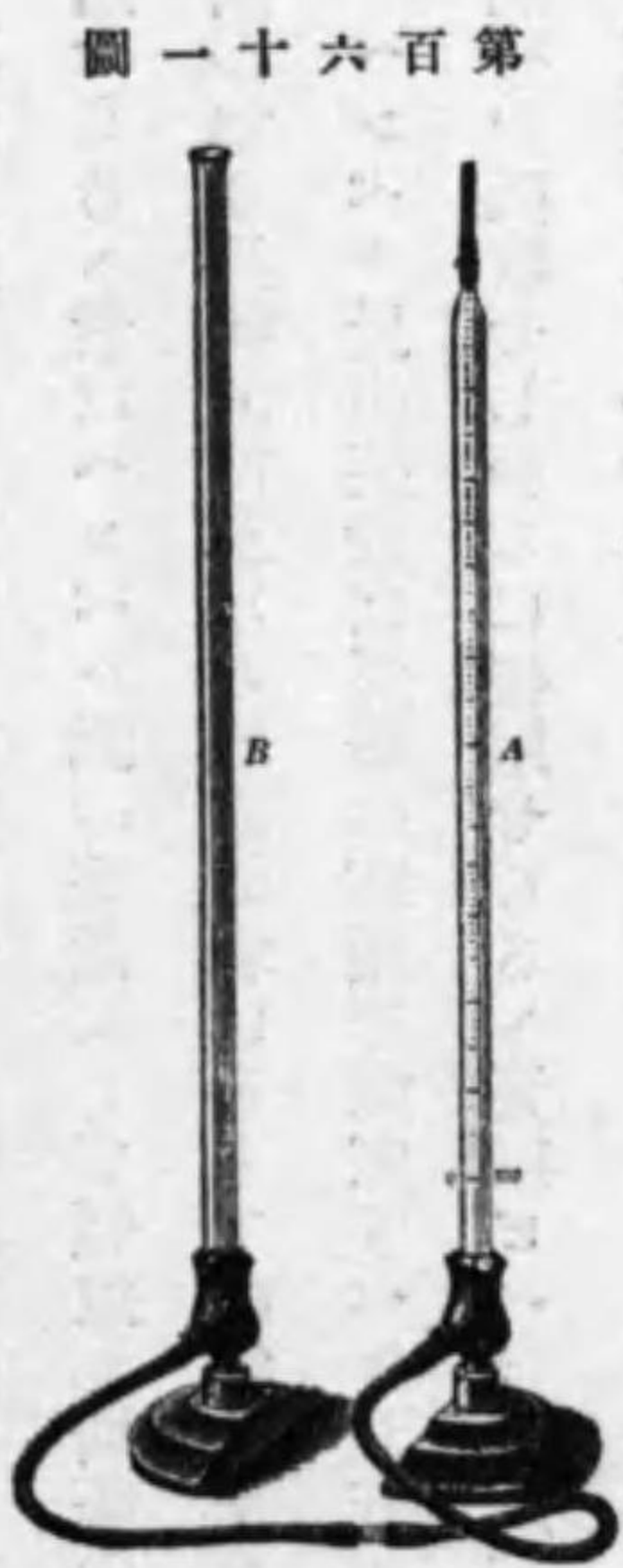
瓦斯ビューレットの構造は第百六一圖に示すが如く鐵製臺に附著する二個の硝子管にしてAは上部尖端毛細管となり全管に精密なる劃度を有し全容一〇〇珎よりなる、而して此ビューレット

ヘンベル
瓦斯分析
裝置

瓦斯ビュー
レット

水準管
瓦斯測定
管

レットは瓦斯分析の前後に於て瓦斯の容積を測定するに用ひらるゝ者にして初めBなる水
準管 (Level Tube) に水を充しAの上部にある壁の厚きゴム管を閉塞するピンチ・コックを開



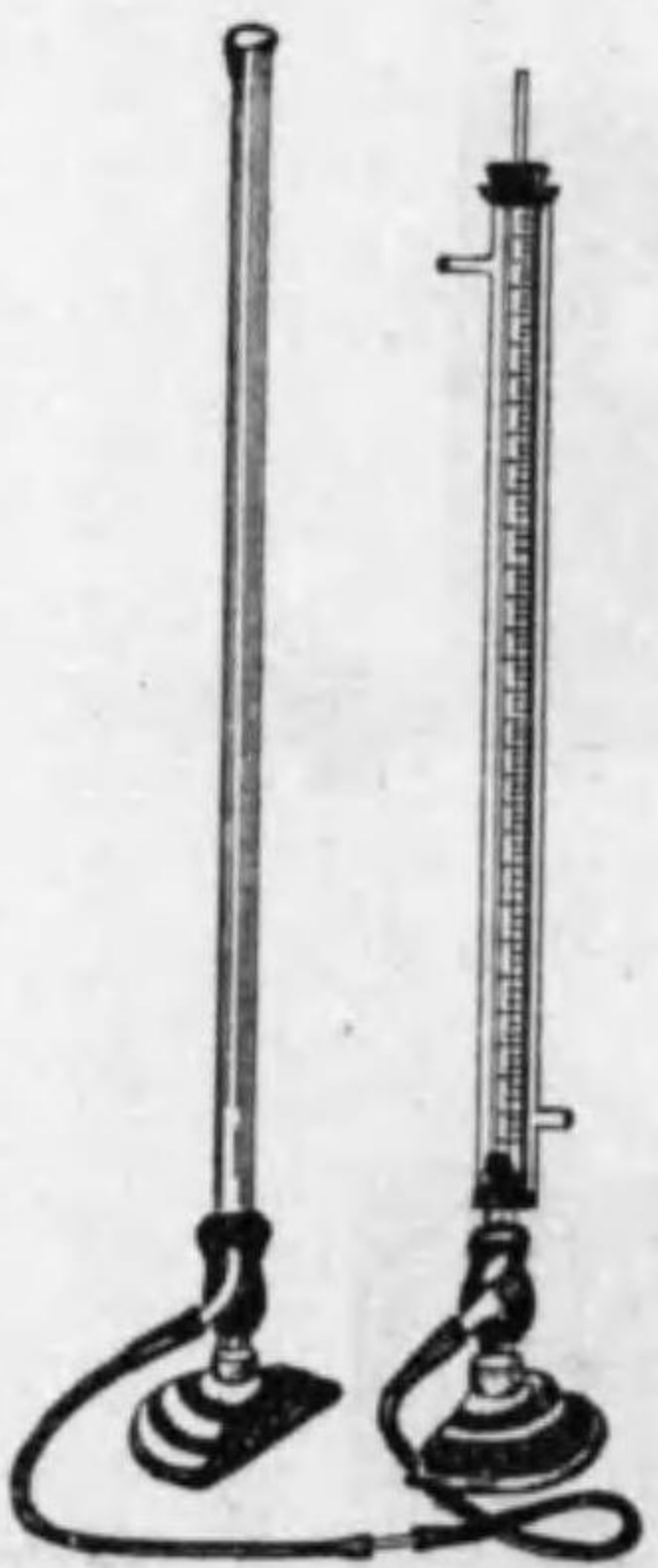
きてAなる瓦斯測定管 (Measuring
Tube) に水を充滿せしめ次にゴム
管を瓦斯試料の容器に毛細硝子管
を以て連結し試料容器の一端は高
所に安置せらるゝ水槽に護謨管に
て連結し次に水準管を下方に下げ

る時はA管中の水の流出と共に試料瓦斯はA管中に流入し適當量に達する時はピンチ・コッ
クを閉ぢ兩管の水面を同高として試料採取の容積を測定す、又若しA管中に一〇〇珎位の瓦
斯を採取せんとするに當りては初め此中に之より少しく多量の瓦斯を採取しピンチ・コック
を閉ぢ次に水準管を上方に持ち來しB中の水面が丁度〇點に來る如く瓦斯を押しピンチ・コッ
クを手早く開きて過剰の瓦斯を外部に遁れしめA中の瓦斯壓力を外氣と均一ならしめ手早く
ピンチ・コックを閉ぢ管壁より流下する水滴の沈定を待ちA B兩管の水面を同高として其瓦斯

ウインク
ラー・ビ
ユーレツ
下

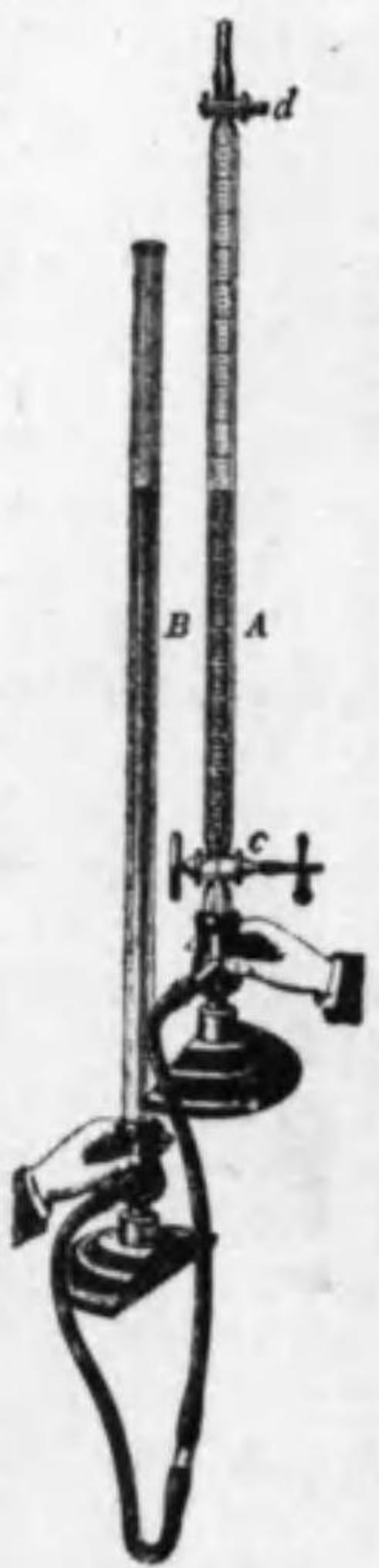
の容積を測定するにある者にして斯の如くするときには採取瓦斯量は平均九九・八珎位となる
者なり。

圖二十六百第



に水銀を充したる者を使用するか又はウインクラー氏ビユーレツト (Winkler's Burette) を使

圖三十六百第

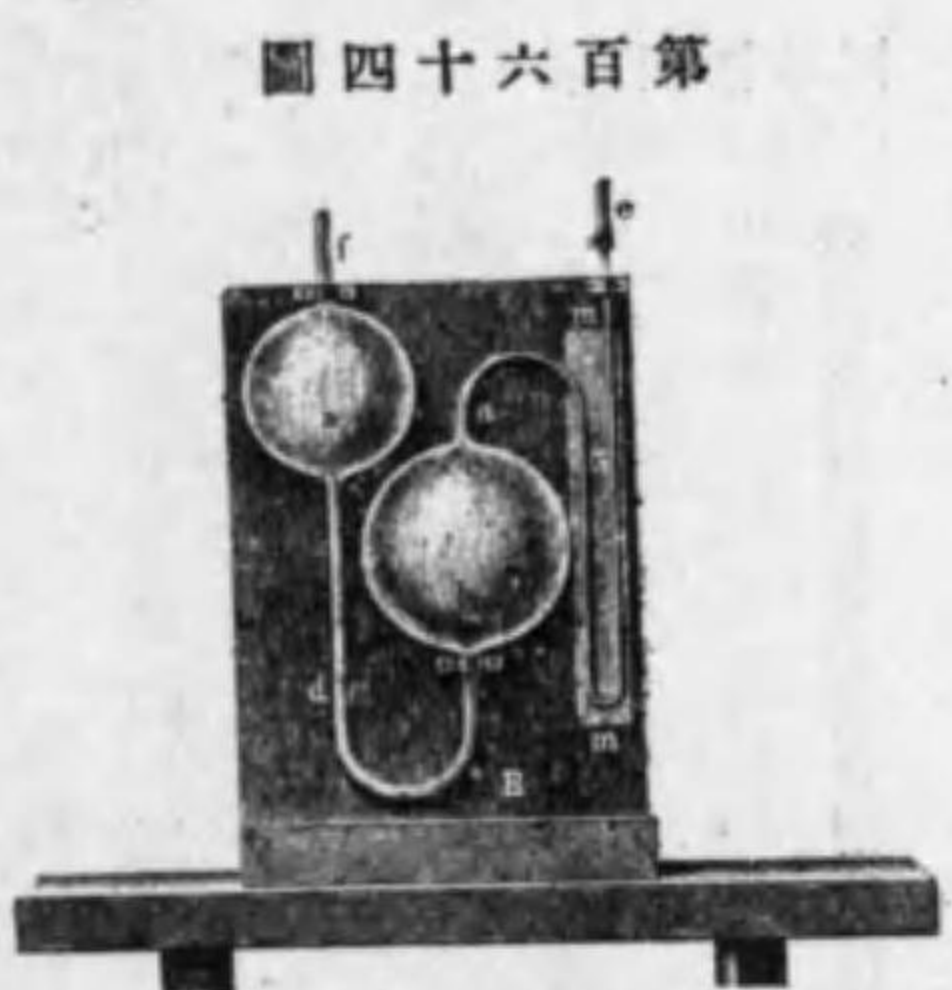


方活栓は殊に三道栓とし兩栓の間の容積を一〇〇珎とせらる此ビユーレツトを使用するに當

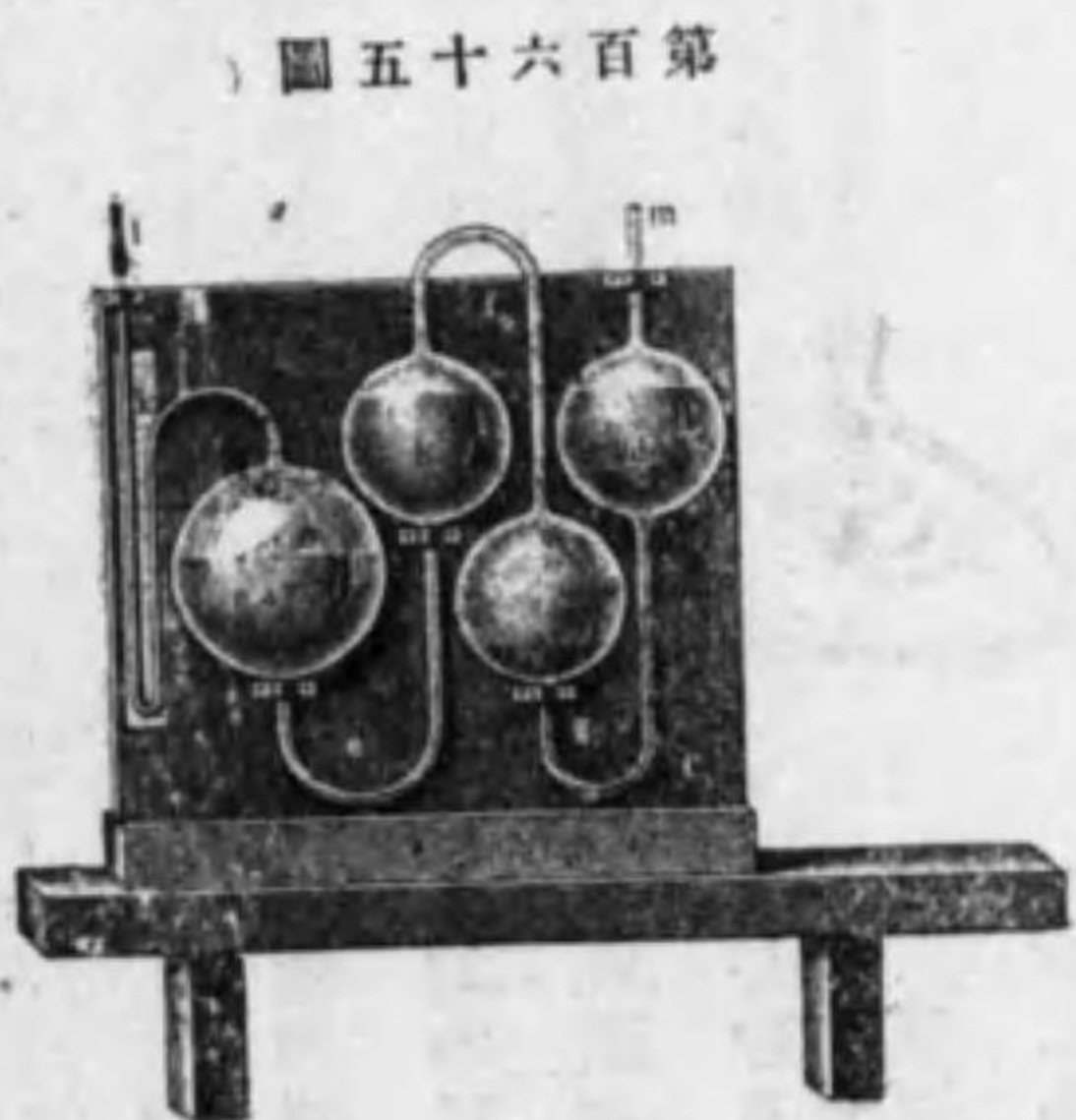
りては常に第一にアルコール、第二にエーテルにて内部を能く洗滌し、第三に空気を能く流通せしめ（アスピレーターによる）充分に乾燥したる後上部細管部を瓦斯試料容器に連結し下方活栓をアスピレーターに連結し瓦斯をしてA中に流入せしめ空気が全く逐ひ出され瓦斯にて充分に置換せられて後上下活栓を閉塞す斯くの如くしてA中に一〇〇ccの瓦斯を採取し次にBに水を入れ三道活栓の尖端より水が流出するに至れば直ちに該栓を廻轉して水をAに通じ更に瓦斯をして水を充せる吸収ピペット中に送入し水に可溶性成分を吸収せしめ残留瓦斯をビュレットに戻して其減量を測定する者なり。

(2) 瓦斯ピペット

瓦斯ピペットは之を吸収ピペット (Absorption Pipette) と稱し其種類甚だ多きも其主要



圖四十六百第



圖五十六百第

瓦斯ピ
ペット

單一
ピ
ペット

なる者は第一六四圖に示すが如き單一ピペット (Simple Pipette) と稱し厚壁の硝子細管にて連結せらるゝ二つの球體よりなり大なる方は一五〇cc、小なる方は一〇〇cc位の容積を有す而して其右端には毛細U字管を備へ後測には乳狀硝子板を有し以て其兩測の水面の觀測に便す。

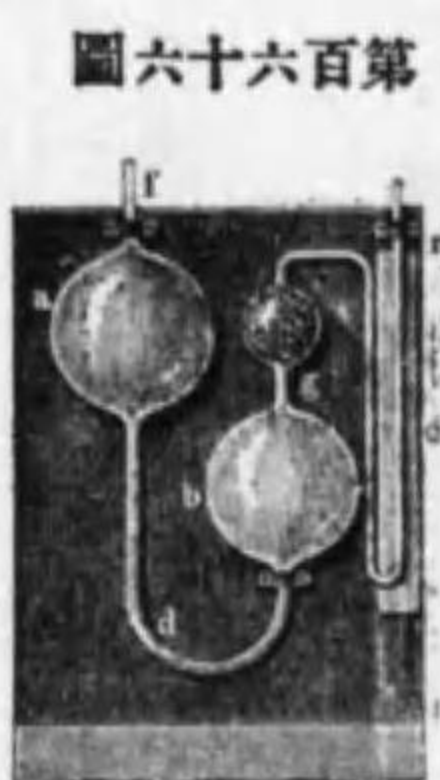
二重
ピ
ペット

又焦性没食子酸、第一鹽化銅溶液の如き吸収剤を使用する場合に於ては此等の試薬と空氣の接觸を避くる爲めに第一六五圖に示すが如くa bなる球體の外にc dなる球體を備ふる所謂二重ピペット (Double Pipette) を使用し後者の中には水を充し置く如くする者なり。

又吸収ピペットに於て吸収剤として固形剤を用ふる場合には試薬の装入を便となす爲めに第一六四圖に於けるa球及び第一六五圖に於けるa球の下部に密閉し得可き廣口を備ふる者を使用す。

第一六六圖は又發煙性物體を溶劑として用ふる場合に適する者にして三球を有し其最上球g中には硝子小粒を充し之を同一の溶劑にて濕し置き以て瓦斯との接觸面を大とせられたる者なり。

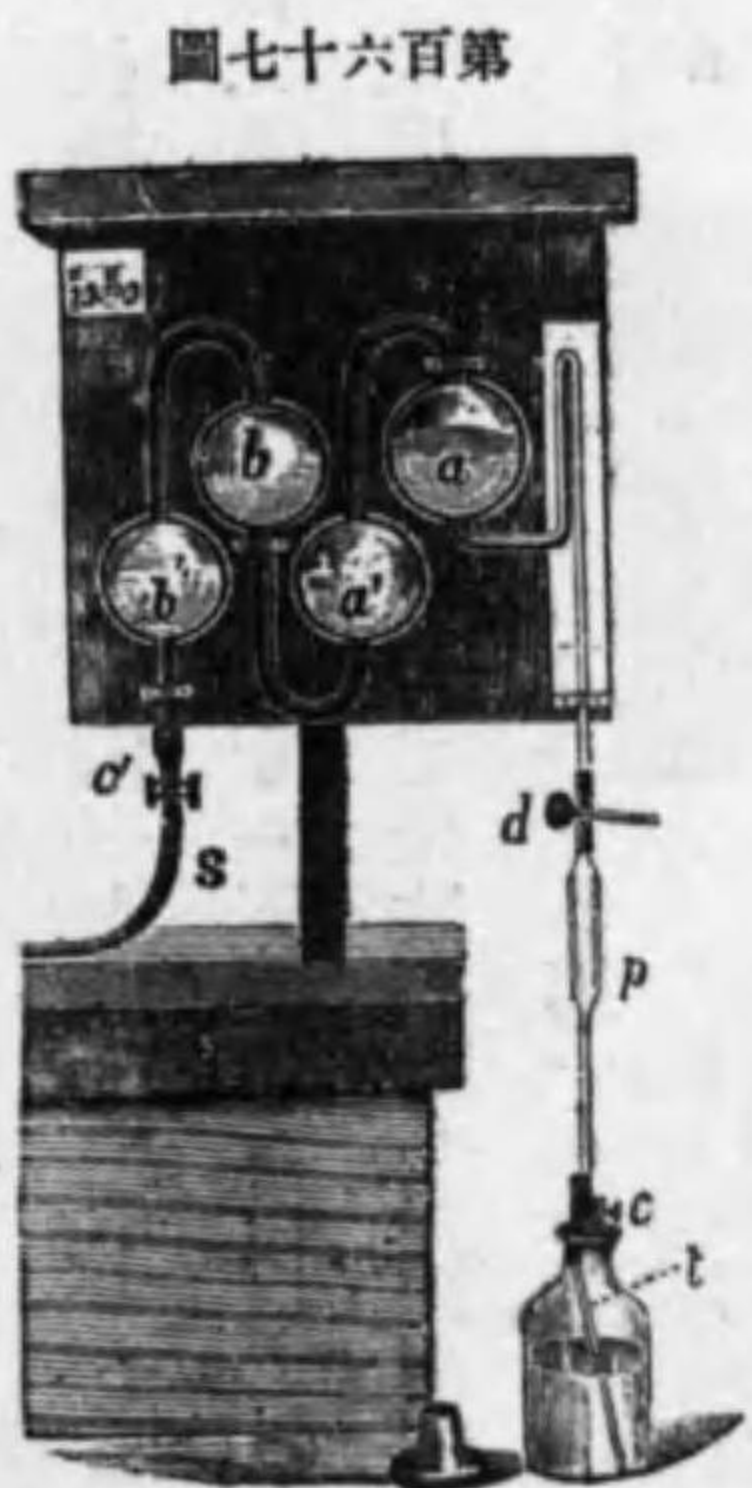
單一ピペットに溶劑を充すは容易なるも二重ピペットに於ては頗る複雑したる手数を要



圖六十六百第

溶劑の充
填

す、即ち第一六五圖に示す如くa球上部にある毛細管に一米位の長さ硝子管を連結し其先端に漏斗を附着し其中に溶剤を充しdの上端にアスピレーターを連結して溶剤をa球中に吸入せしむ。



圖七十六百第

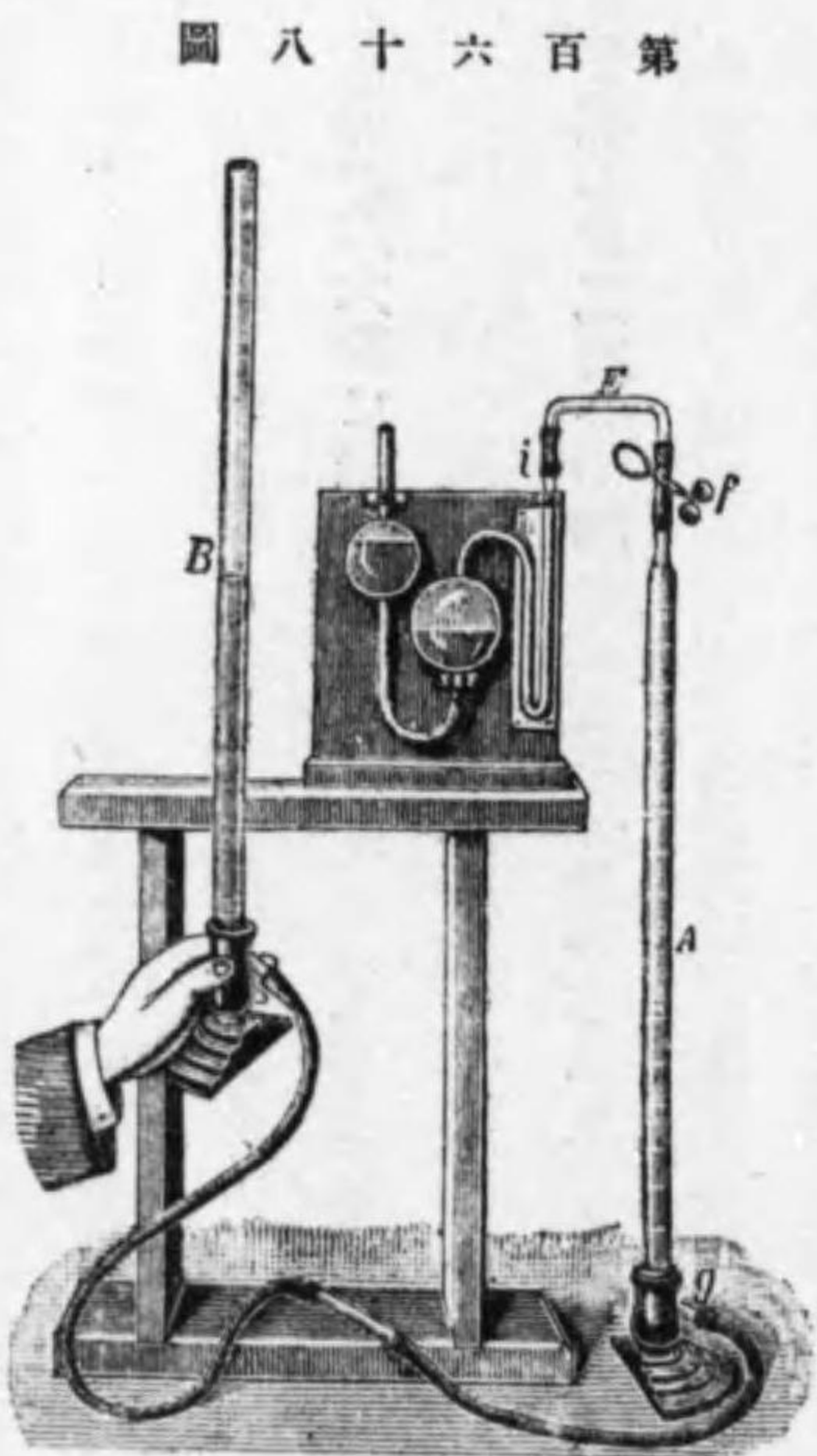
又他の方法は第一六七圖に示すが如く全體を倒立せしめsなる護謨管はアスピレーターに連続せしめpなる約一〇呎の普通ビペットの先端に更にtなる小硝子管を連結し之を不感性瓦斯(中に充す試薬に對して不感性なる瓦斯にして例へば窒素又は炭酸瓦斯等)の貯槽に連結してsより吸引せしめa' b'等の中の空氣を悉く排除す次にtを試薬中に没入しsより吸引し正しくa球を試薬にて充填せしめeとdとを閉塞す次にsとtとを分離し全體を正位に轉倒しbに數呎の水を加へeを瓦斯ビュレット(此中にも不感性瓦斯一〇〇呎を採集しあり)に連結し次にe dを開きビュレット中の瓦斯をビペット中に壓入し全容一〇〇呎の瓦斯がa中に浸入せし時dを閉ぢbには水を充滿せしむる時は吸收ビ

ペンセル
瓦斯分析
装置使用
法

ペットは已に使用せらるゝが如き状態となる者なり。

(3) ペンセル瓦斯分析装置使用法 (Manipulation of Hempel's Apparatus)

初め(1)に於て述べたるが如き方法にて瓦斯測定管中に一定量の瓦斯を採取し第一六八圖に示すが如くAなる瓦斯測定管の先端にEなる毛細硝子管(普通直徑一耗、長さ一八釐)をゴ



圖八十六百第

ム管にて連結す、而して此際注意す可きは其連結に當りて其部分に空氣の浸入せざる如くせざる可らず之が爲めfなるピンチ・コック上のゴム管に數滴の水を滿し置くを可とす而してf中にEの一端を挿入する時は水は毛細管を充填し他端より過剰の分は溢出する者にして此際吸收ビペット細管部と曲管とをiなるゴム管にて連結す次にA B二管の液面を同高とし今一度A管中にある試料瓦斯の容積を測定し次にfを開きてBなる水

準管を上昇せしめて瓦斯をして溶劑を充したるビベット中に浸入せしむ而してAの液面がfの直下に来りたる時fを閉ぢビベットを少しく振盪しfを開き同時にB管を降下してビベット中の瓦斯をA中に復歸せしめビベットの液面が丁度毛細管部の標點迄達したる時fを閉ぢA管中の水が管壁に沿ふて落下沈定したる後A B兩管の水面を同高にし其瓦斯の減量を讀み此の如き操作を數回繰り返し終に減量を認めざるに至りて其吸收減量を確定す。
又第一六六圖に示すが如き吸收ビベットを使用する時はビベットの振盪を省略する事を得。

各種工業
瓦斯分析
順序

(4) 各種工業瓦斯分析順序 (Analytical Order)

- (イ) 煙道瓦斯、鼓風爐瓦斯、發生爐瓦斯等の分析に於て其成分たる炭酸瓦斯、酸素、一酸化炭素、窒素等の檢定定量を行ふには左の如き順序を以てす。
- (i) 炭酸瓦斯 溶劑として苛性加里溶液を使用す。
 - (ii) 酸素 溶劑として燐又は焦性沒食子酸アルカリ溶液を使用す。
 - (iii) 一酸化炭素 溶劑として第一鹽化銅のアムモニア又は鹽酸溶液を使用す。
 - (iv) 窒素 各種溶劑にて處理したる後の殘留瓦斯を以て窒素の量とす。

(ロ) 石炭瓦斯、發生爐瓦斯等の分析に於て其含有成分たる炭酸瓦斯、重炭化水素(エチレン、プロピレン、ビユチレン、ベンゾール等を含む)、酸素、一酸化炭素等を檢するには左の如き順序による者なり。

- (i) 炭酸瓦斯 溶劑として苛性加里溶液を使用す。
- (ii) 重炭化水素 溶劑として普通發煙硫酸又は臭素水を用ひて瓦斯を處理し其殘留瓦斯中に存在する無水硫酸蒸氣又は臭素は更に苛性加里溶液にて溶解除去して後に其瓦斯減量を測定す。
- (iii) 酸素 溶劑として燐又は焦性沒食子酸アルカリ溶液を使用す。
- (iv) 一酸化炭素 溶劑として第一鹽化銅のアムモニア又は鹽酸溶液を用ふ。
- (v) 水素、メタン及び窒素

此等の瓦斯は凡て各種溶劑にて處理したる不溶解瓦斯中にあり次に述ぶるが如き爆發法により檢定定量せざる可らず。

(六) 爆發法による瓦斯分析 (Gas Analysis by Explosion)

爆發法による瓦斯分析

工業瓦斯の成分たる炭酸瓦斯、重炭化水素、酸素、一酸化炭素等は適當なる溶劑を使用する時は前述の方法により最も容易に檢定定量する事を得るも水素、メタン等に對しては適當なる溶劑存在せざる爲め其定量は自ら他の方法によらざる可らず。

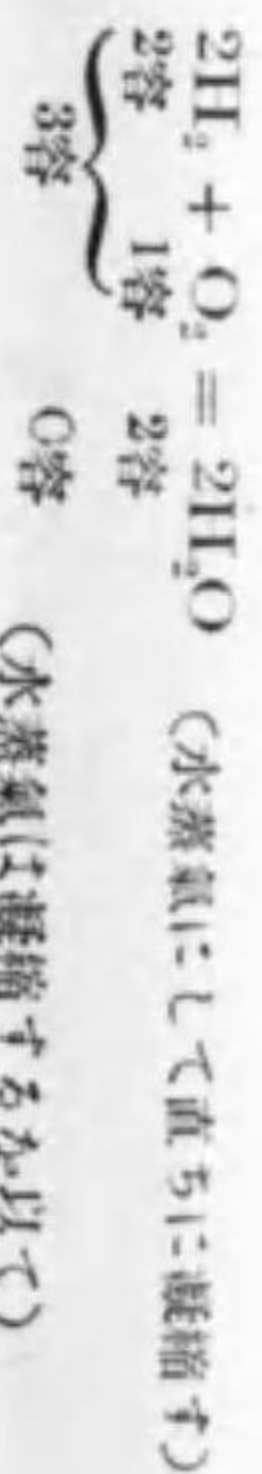
此方法は水素及びメタン又は此兩者の混合瓦斯に空氣又は酸素を混合してある方法により燃焼せしめ燃焼生成物を凝縮性又はある試薬に對して溶解性の物體に變じ其容積の減少割合より試料瓦斯中に含有せられたる水素及びメタンの量を測定計算し之と同時に窒素は全測定瓦斯量の差として決定する事を得。

今左に此等瓦斯の定量原理を説明せん。

1) 爆發法による水素の檢定

二容の水素は一容の酸素と燃焼して二容の水蒸氣を生ずる者なるも斯くの如くして生ぜられたる水蒸氣は直ちに凝縮する者なれば此混合瓦斯(三容)の燃焼により起る容積の減少は三容となる者にして試料瓦斯中に存在したりし水素の容量は全減少容積の三分の二に相當する者なる事は次式によりて明らかなり。

爆發法による水素の檢定



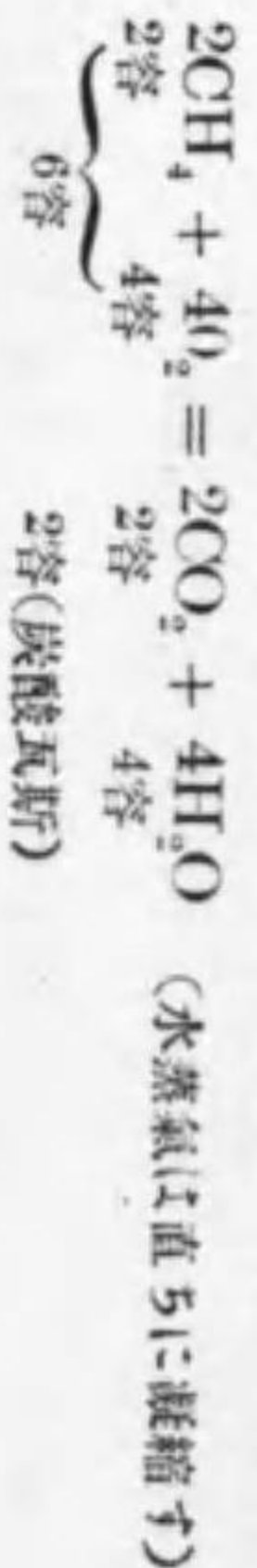
$$\text{故に容積減少}(C) = 3容 \quad \text{H} = \frac{2}{3}C$$

水素の燃焼に必要な空氣の量

前節に於て述べたるが如く各種瓦斯成分を種々なる溶劑を用ひて溶解除去したる殘渣瓦斯中に水素の外他の瓦斯を含有せず又水素の外窒素のみを含有しメタンを含有せざる場合に於ては其殘渣瓦斯の二容を燃焼せしむる爲めに一容の酸素(五容の空氣)を要する者にして一珩の瓦斯に對して二・五珩の空氣を要す然れども實際に水素の爆發燃焼檢定に當りては理論數よりも常に過剰の空氣を使用せざる可らず。

2) 爆發法によるメタンの檢定

二容のメタンは四容の酸素と燃焼し二容の炭酸瓦斯と四容の水蒸氣を生じ此燃焼生成物の内水蒸氣は直ちに凝縮す、之を以て此燃焼によつて起る容積減少は四容にして試料瓦斯中に存在したりしメタンは其容積減少の二分の一に相當する者たる事は左式にて明らかなり。



爆發法によるメタンの檢定

故に容積減少 $C = 6 - 2 = 4$ 容

$$CH_4 = \frac{C}{2} \text{ 容}$$

又メタンの燃焼により生ぜらるゝ炭酸瓦斯は試料瓦斯中に存在したるメタンの容積と同一にして斯くして生ぜられたる炭酸瓦斯は吸収ピペットを用ひて苛性加里溶液にて處理する時は消滅する者なれば其燃焼生成物を苛性加里溶液にて處理したる後に於ける全容積減少(C₁)は六容となる者なり然るに此全容積減少の内二容は試料瓦斯中に存在したりしメタンの容量に相當する者なれば之を左式の如く表はす事を得。

$$C_1 = 6 \text{ 容}$$

$$CH_4 = \frac{C_1}{2} \text{ 容}$$

メタンの燃焼に必要な空気の量

メタンの燃焼に必要な酸素の量は以上述べたる事實より二容のメタンに對して四容の酸素(二(二)容の空氣)即ち一珦のメタンに對して一〇珦の空氣を要する者なるも實際爆發檢定に於ては常に理論數よりも過剰の空氣を使用せざる可らず。

左表は石炭瓦斯を構成する各成分の燃焼に要せらるゝ酸素量及び其燃焼生成物の容積を示す者なり。

石炭瓦斯成分		燃焼生成物	
容%	酸素量(容)	水蒸氣	炭酸瓦斯
水素	五二	二六	五二
メタン	三一	六二	六二
一酸化炭素	八	四	六二
エチレン	三	九	六
ベンゾール	一	七・五	三
炭酸瓦斯	二	一	二
窒素	三	一	一
總計	一〇〇	一〇八・五	一二三
			五三

即ち一〇八・五容の酸素は次式により五一九容の空氣に相當す。

$$108.5 \times \frac{100}{20.9} = 519$$

左表は又種々なる瓦斯一容が酸素と燃焼する場合に於て其容積の變化を示す者なり。

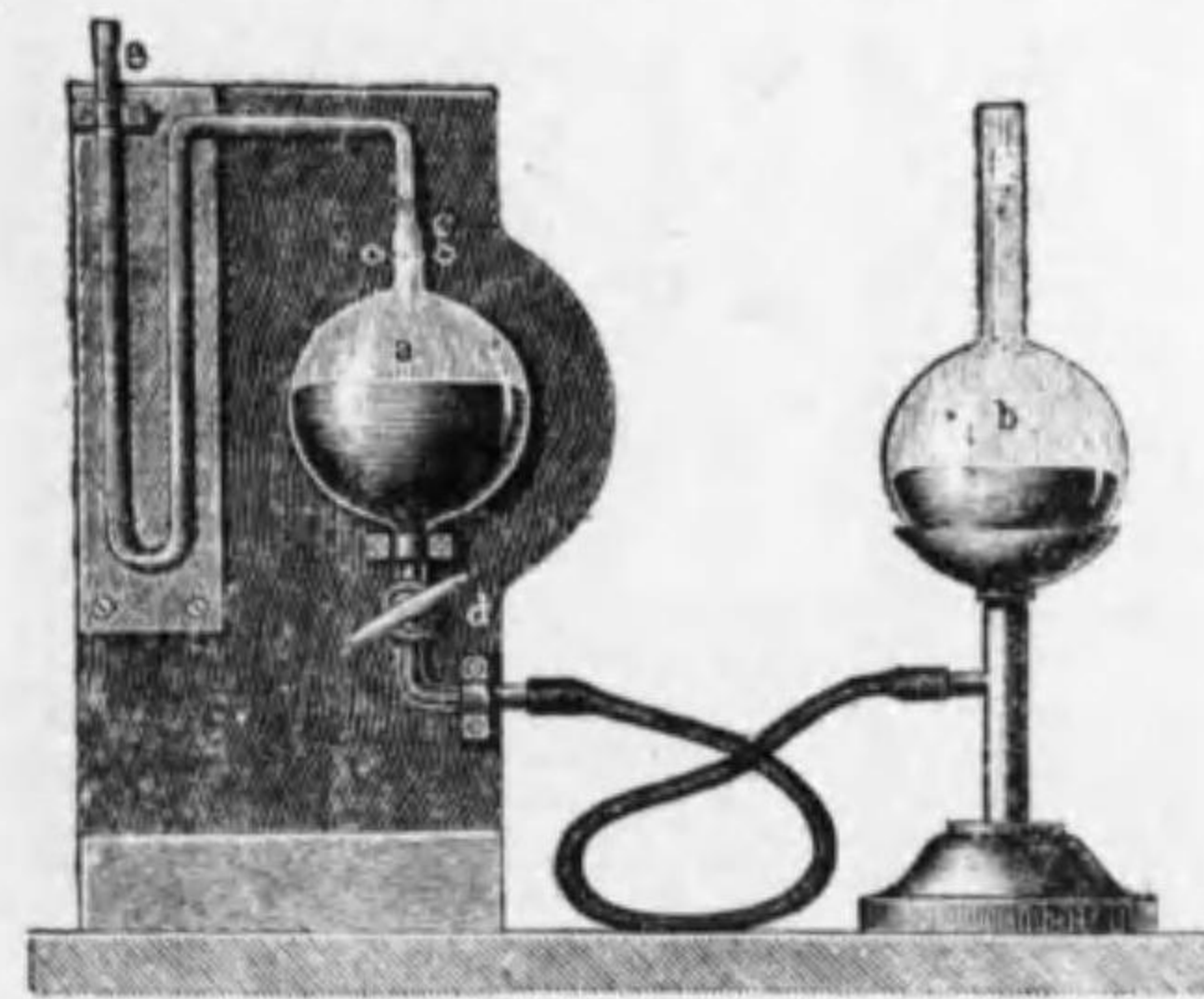
瓦斯	一容の瓦斯の燃焼により		原瓦斯が容積減少に對する割合
	必要酸素量	發生瓦斯容積 水蒸氣 炭酸瓦斯	
メタン	二	二	三分ノ一
一酸化炭素	二	一	三分ノ二

燃焼後炭酸瓦斯を吸収せしめたる後に於ける容積減少

水素	二分ノ一	一分ノ一	三分ノ二
エチレン	三	二	四分ノ一
ベンゾール	七・五	六	八・五
			八・五分ノ一

(3) 爆發ピペット (Explosion Pipette)

水素、メタン等の爆發檢定法に使用せらるゝ最も普通なる装置をヘンベル (Hempel) 氏爆



圖九十六百第

發ピペットと稱す其構造は第一六九圖に示すが如く a なる爆發ピペットと、b なる水銀を満されたる水準球よりなり此兩者は丈夫なるゴム管にて連結せらる而して a の上部には圖に示すが如き毛細管其下部には d なる活栓を備ふ而して c の部には二本の白金線にて二耗の間隙を有せしめたる兩極を有し其兩極は感應コイルに連結せらる。

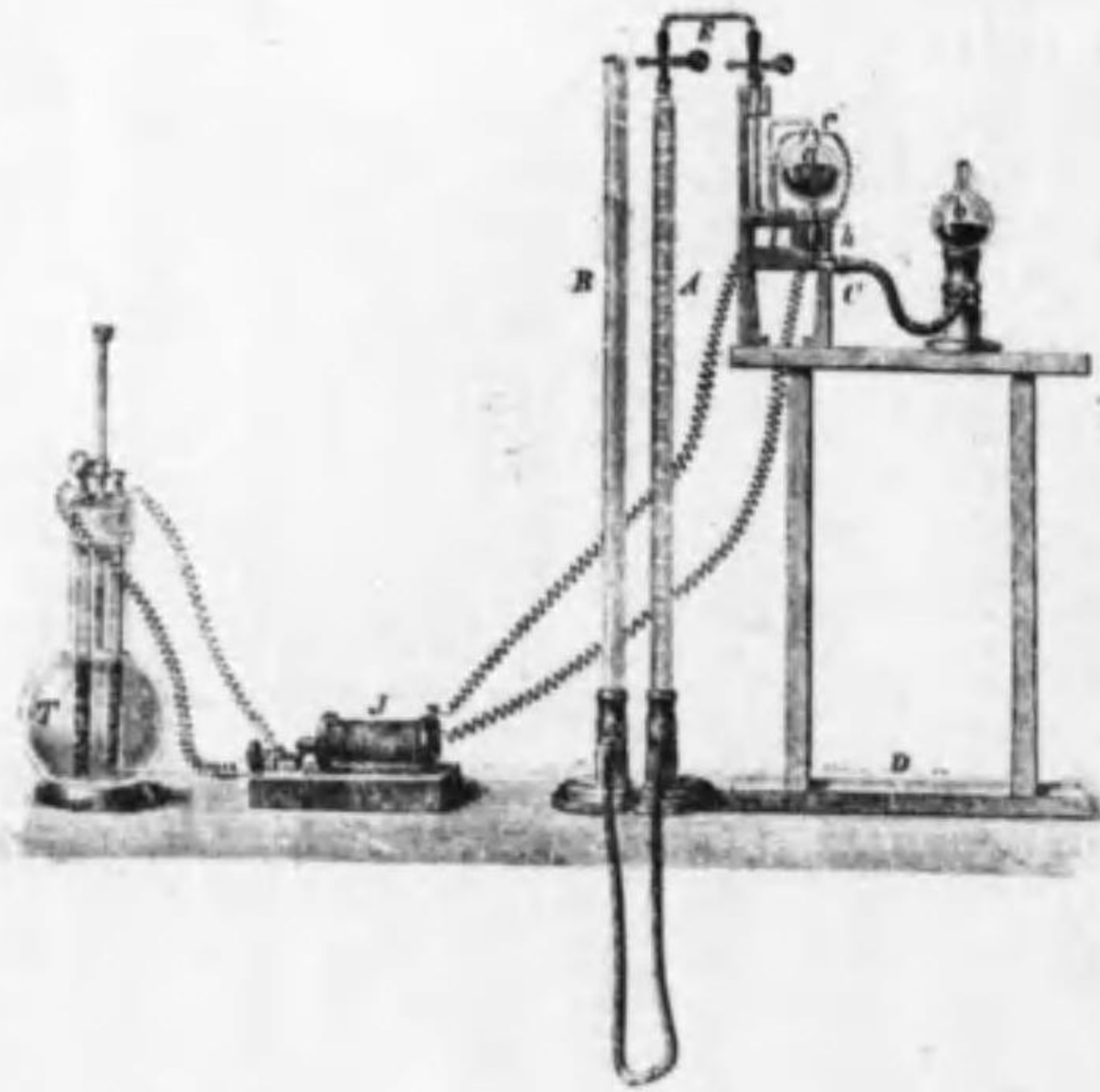
今水準球に水銀を満し之を上方に持ち來す時は a は水銀にて充滿せられ毛細管部迄水銀が満さるゝに至る可し次に其毛細管の先端を瓦斯ビューレット(前

法により各種溶剤を用ひて各成分を溶解除去したる殘留瓦斯たる水素、窒素又は水素、メタン、窒素等の混合瓦斯中に其燃焼に必要な適當量の空氣を混じたる者) に連結し水準球を下方にさげると同時に瓦斯ビューレットの水準管を上げ以て瓦斯を a 球中に悉く採取し毛細

管部は堅固にピンチ・コックにて止め又 d なる活栓も密閉し次に之に電流を送り電氣火花を e に起さしめて爆發燃焼せしむる者なり、而して其装置の連結方法は第一七〇圖に示すが如し。

今水素、メタン、窒素等を含有する殘留瓦斯中に一定量の空氣を混合するには其殘留瓦斯を第一七〇圖に示す如く A なるヘンベル氏ビューレットに普通の如く一定量採取し次に水準管を下げビューレット中に一

圖十七百第



定量の空氣を吸引せしめ管壁に附着する水滴が落下沈定して後全容積を定法の如く讀む者に

して試料瓦斯量及び其燃燒に必要な空氣量は次の如く之を決定す。

若し殘留瓦斯中に燃燒性瓦斯として水素のみを含有する場合に於ては二容の水素の燃燒には五容の空氣を要する者にして全容は七容となる者なり然るにビューレットの全容は一〇〇 珦なれば空氣を混合したる場合に於ける水素瓦斯の容積は二八・五七珦より少なからざる可 らず。

$$7:2 = 100:x \quad x = 28.57$$

而して之に要する空氣の量は七一・四三珦なり。

$$100 - 28.57 = 71.43$$

而して實際の場合に於ては二五珦の水素瓦斯に對して七五珦の空氣を混する者なり。

又殘留瓦斯中に燃燒性瓦斯としてメタンのみを含有する場合には二容のメタンの燃燒に二〇容の空氣を要する者なれば前と同様の計算によりメタン九・〇九珦に對して空氣九〇・九一 珦となる者なり。

$$22:2 = 100:x \quad x = 9.09$$

$$100 - 9.09 = 90.91$$

又實際に於てはメタン七一・八珦に對して空氣九二・九三珦を使用す。

又殘留瓦斯中に可燃性瓦斯の含有量少なく窒素等を多量に含有する場合に於ては之に空氣を混して爆發せしむるも完全に燃燒せしむる事能はず斯くの如き場合に於ては其燃燒を扶く 爲めに其中に純粹なる水素の一定量を特に混合せざる可らず。

純粹なる水素瓦斯の作製には一般に第一七一圖に示す如きヘンベル・ワルター氏水素ビベッ ト (Hempel-Walker's Hydrogen Pipette) を使用す其構造は固形試薬用吸收ビベットの如く a 球中に亞鉛容器 e あり、b 球中には稀硫酸を満す者にして今毛細曲管部を開く時は b 中の稀



圖一十七百第

硫酸は a 中に入り來り亞鉛に作用して水素瓦斯を發生する者にして始めに出で來る瓦斯中には空氣を含有するを以て之を除去し次に之をヘンベルビューレット中に一定量採取す、而して採取終れば毛細曲管部を閉塞する時は水素瓦斯の發生につれて a 球中の壓力向上

し稀硫酸を b 球中に押し上げ水素發生中止せらるゝ者なり。今前述の如くして殘留瓦斯と空氣とを適當量に混合し得たりとし之を前に述べたるが如き

水素瓦斯
發生ビベ
ット

方法にて爆發ビベット中に入れ毛細曲管部を閉塞し次に水準球を少しく下げて球中の壓力を減じ次にhなる活栓を密閉し然る後感應コイルの手段によりて兩白金極の間に火花を作らしめ以て爆發燃焼せしむ斯くして後其燃焼生成瓦斯は再び之をベンベル・ビュレットに移し其容積減少を測定する者なり。(純水素を特に混合したる場合には之を計算削除す)。

水素のみを含有する場合に於ける爆發檢定法

(4) 吸收分析後殘留瓦斯中に水素のみを含有する場合に於ける爆發檢定法

殘留瓦斯中に水素のみを含有する場合に爆發ビベットを如何に使用し又其結果を如何に計算する者なるかを水性瓦斯分析の一實例を以て説明せんとす而して此分析に於ては試料瓦斯は九九・六珦を使用したりとす。

(イ) 吸收試驗

(i) 炭酸瓦斯 溶劑として苛性加里溶液を使用す

試料瓦斯容積

九九・八珦

吸收後の瓦斯容積

九五・七珦

容積減少

四・一珦 (四・一二%炭酸瓦斯)

(ii) 一酸化炭素 溶劑として第一鹽化銅アムモニア溶液を使用す

試料瓦斯容積

九五・七珦

吸收後瓦斯容積

五六・〇珦

容積減少

三九・七珦 (三九・七九%一酸化炭素)

(ロ) 爆發試驗 (水素檢定)

殘留瓦斯容積

五六・〇珦

試料瓦斯使用容積

二四・二珦 (可檢水性瓦斯の四三・一三珦に相當す)

瓦斯及び空氣混合瓦斯容積

九八・三珦

混合空氣容積

七四・一珦 (= 98.3 - 24.2)

空氣より來る酸素容積

一四・八珦

空氣より來る空素容積

五九・三珦

爆發後瓦斯容積

六五・九珦

容積減少

三〇・八珦 (= 98.3 - 65.9)

試料瓦斯中の水素容積

一一・六珦 ($32.4 \times \frac{2}{3}$)

(五〇・〇八%水素)

(八) 窒素

水素爆發試験に用ひたる殘留瓦斯容積

二四・二珦 (試料水性瓦斯の四
三・二三珦に相當す)

二四・二珦中にある水素の容積 二一・六"

可檢瓦斯中の窒素の容積 二・六"

(六・〇、二%窒素)

而して其結果は左表の如し。

炭酸瓦斯	四・一二容%
一酸化炭素	三九・七八"
水素	五〇・〇八"
窒素	六・〇二"
一〇〇・〇〇水性瓦斯	

(5) 吸收分析後殘留瓦斯中に水素及びメタンを同時に含有したる場合に於ける爆發檢定法

可檢瓦斯中に水素及びメタンを同時に含有する場合に於ては其可溶性成分は各種の溶劑を用ひて之を吸收檢定し殘留瓦斯を水素及びメタンの含有量に應じて八一・五珦をヘンベル氏ビューレット中に採取し之に空氣を吸入して全容を一〇〇珦とし前法の如く爆發ビベット中

水素及びメタンを同時に含有したる場合

合に於ける爆發檢定法

にて爆發せしめ其容積減少を測定し、次に其爆發燃燒によりて生ぜられたる炭酸瓦斯を苛性加里吸收ビベットにて吸收せしめ其爲めに起る容積の減少を再び測定する時は炭酸瓦斯の吸收の爲めに起る減少容積は殘留瓦斯中に含まれたりしメタンの容積と同一にして其容積を二倍する事によりメタンの燃燒の爲めに生ぜられたる容積減少を知り、又其容積減少量を容積總減少量より減する時は其餘りは水素の燃燒により生ぜられたる容積減少量となり更に其數を三分の二倍する時は原瓦斯中の水素の量を定むる事を得、今石炭瓦斯の分析に於て一例を擧げて之を説明せん。

(イ) 吸收分析 (炭酸瓦斯、重炭化水素、酸素及び一酸化炭素)

試料石炭瓦斯使用量 九九・七珦

(i) 炭酸瓦斯 吸收溶劑苛性加里溶液 九五・九珦

吸收後の瓦斯容積 容積減少 三・八" (三・八一容%炭酸瓦斯)

(ii) 重炭化水素 吸收溶劑發煙硫酸 九一・二珦

吸收後瓦斯容積

容積減少 四・七" (四・七、二容%重炭化水素)

(iii) 酸素瓦斯 吸收溶劑焦性沒食子酸曹達溶液

吸收後瓦斯容積 九〇・六 珩

容積減少 〇・六" (〇・六、〇容%酸素)

(iv) 一酸化炭素 吸收溶劑第一鹽化銅アムモニア溶液

吸收後瓦斯容積 八〇・七 珩

容積減少 九・九" (九・九、三容%一酸化炭素)

全殘留瓦斯 八〇・七 珩

(ロ) 爆發分析 (水素、メタン及び窒素)

(i) 水素及びメタン

殘留瓦斯使用量 一二・二 珩 (試驗瓦斯の一五、〇七 珩に相當す)

殘留瓦斯及び空氣 九九・〇"

(添加酸素) (一七・四") 空氣

(添加窒素) (六九・四")

爆發後の瓦斯容積 七九・〇"

總容積減少量 一〇・〇" (= 99.0 - 79.01)

苛性加里溶液にて吸收したる後の瓦斯容積 七四・四 珩

炭酸瓦斯の爲めに起る容積減少 (メタンの容積と同じ)

メタンの燃焼の爲めに起る容積減少 四・六 珩 (三〇・五、二容%メタン)

水素の燃焼の爲めに起る容積減少 九・一 珩 (= 4.6 x 2)

水素の容積 一〇・八 珩 (= 20.0 - 9.2)

水素の容積 七・一" (= 10.8 x 2/3)

(四七・七八容%水素)

(ii) 窒素

前試験に使用したる殘留瓦斯量 一二・二 珩 (試驗瓦斯の一五、〇七 珩に相當す)

石炭乾餾工業
其内メタンの量
其内水素の量
窒素の量

四・六〇〇
七・二〇〇
〇・四(=12.2-4.6-7.2)
(二・六五容%窒素)

故に其分析結果は左表の如し。

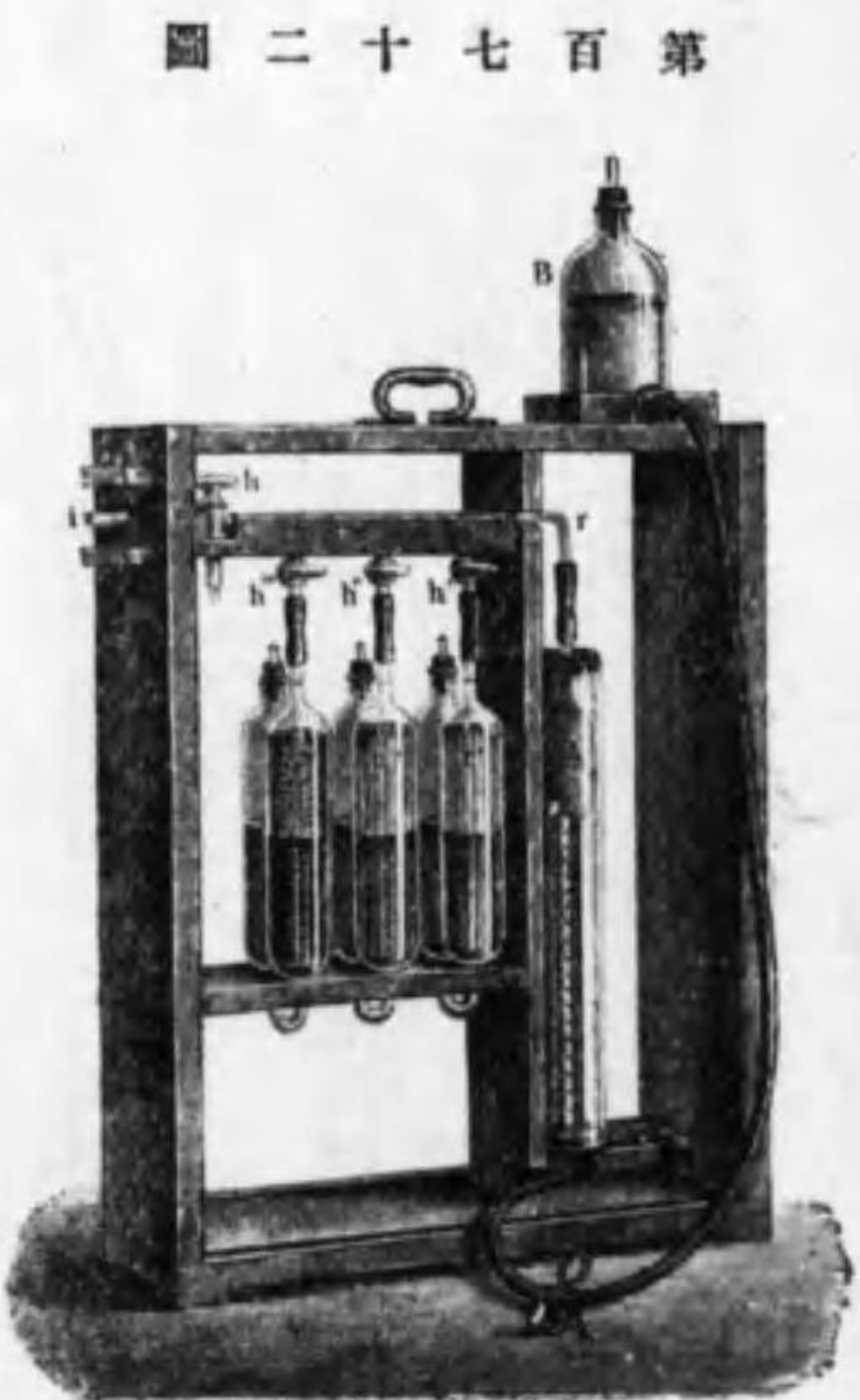
炭酸瓦斯	三・八一容%
重炭化水素	四・七一〇〇〇
酸素	〇・六〇〇〇〇
一酸化炭素	九・九三〇〇〇
メタン	三〇・五二〇〇〇
水素	四七・七八〇〇〇
窒素	二・六五〇〇〇
一〇〇・〇〇〇石炭瓦斯	

オルサット瓦斯分析装置

(七)オルサット瓦斯分析装置 (Orsat's Apparatus for Technical Gas Analysis)
此装置は煙道瓦斯分析装置としてオルサット氏 (Orsat) により考案せられたる者にして前述ヘンベル氏瓦斯分析装置は又煙道瓦斯の分析に使用せられ得るも其使用方法の複雑したる

と又其運搬等の不便の爲め煙道瓦斯の如き其成分の比較的簡單なる組成の者にありては専らオルサット氏装置を使用す、而して此装置の利益とする所は其構造の簡單なると、取扱の簡易なると、運搬に便なるとにあり。

オルサット装置



第百七十七圖

其普通なる者は第一七二圖に示す如く全部一個の箱に組み立てられ圖中Aは瓦斯ビューレットにして外界温度の變化の影響を少とする爲めに外部水を以て満たされたる外套を備ふ且つAとihとを連結する硝子管rは毛細管にしてiの前部に一個のU字管を附し其れに水を半ば満し其兩端部には綿を充填し試料瓦斯を水蒸氣にて飽和せしめ且つ瓦斯中より塵埃を除去するの用に供せらるhは三道栓にしてhは最初ゴム・ポンプと連結し其吸引作用により試料瓦斯をして豫めU字管部を満さしむるの用に供す而してe'には苛性加里溶液、e''には焦性没食子酸曹達溶液、e'''には第

一鹽化銅鹽酸溶液を各一〇坩位注加し以て其下端に於て連絡する一種のU字形管の殆んど半部位を吸収劑にて満さしむる如くす且つ前方管は試薬と瓦斯との接觸面を大とする爲めに多數の硝子細管を満し且つ[〃]には第一鹽化銅の酸化を防ぐ爲めに硝子細管の中に銅線を充填す而して後方管の上端には各約二一〇坩容量の薄壁ゴム球を附し以て試薬と空氣との接觸交通を遮斷する如くす。

分析法

此器を用ふるに當りてはAの外套部及び水準瓶B中に水を満し次にB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hを開きてA中の空氣を外部に逐ひ出す如くす、次にhを閉ちh'を回轉してAとe'とを連結しBを下降してe'中の液を上部標線まで達せしめe'中の空氣をA中に浸入せしめたる後h'を閉ち次にhを開きて再びA中の空氣をhより外部に導き斯くの如くe''e'''等も同様に處理しAは水にてe'e''e'''は各々試薬にて満されたる状態とし次に試料をA中に採取す。

試料瓦斯採取に當りて煙道瓦斯の場合に於ては比較的高熱なるを以て本節(二)に述べたるが如き採取装置を使用す又試料容器より之を採取するには之をオルサット装置i部に連結し先づhよりゴム・ポンプの作用により試料の一部を吸引してU字管及び其他の連結部を試

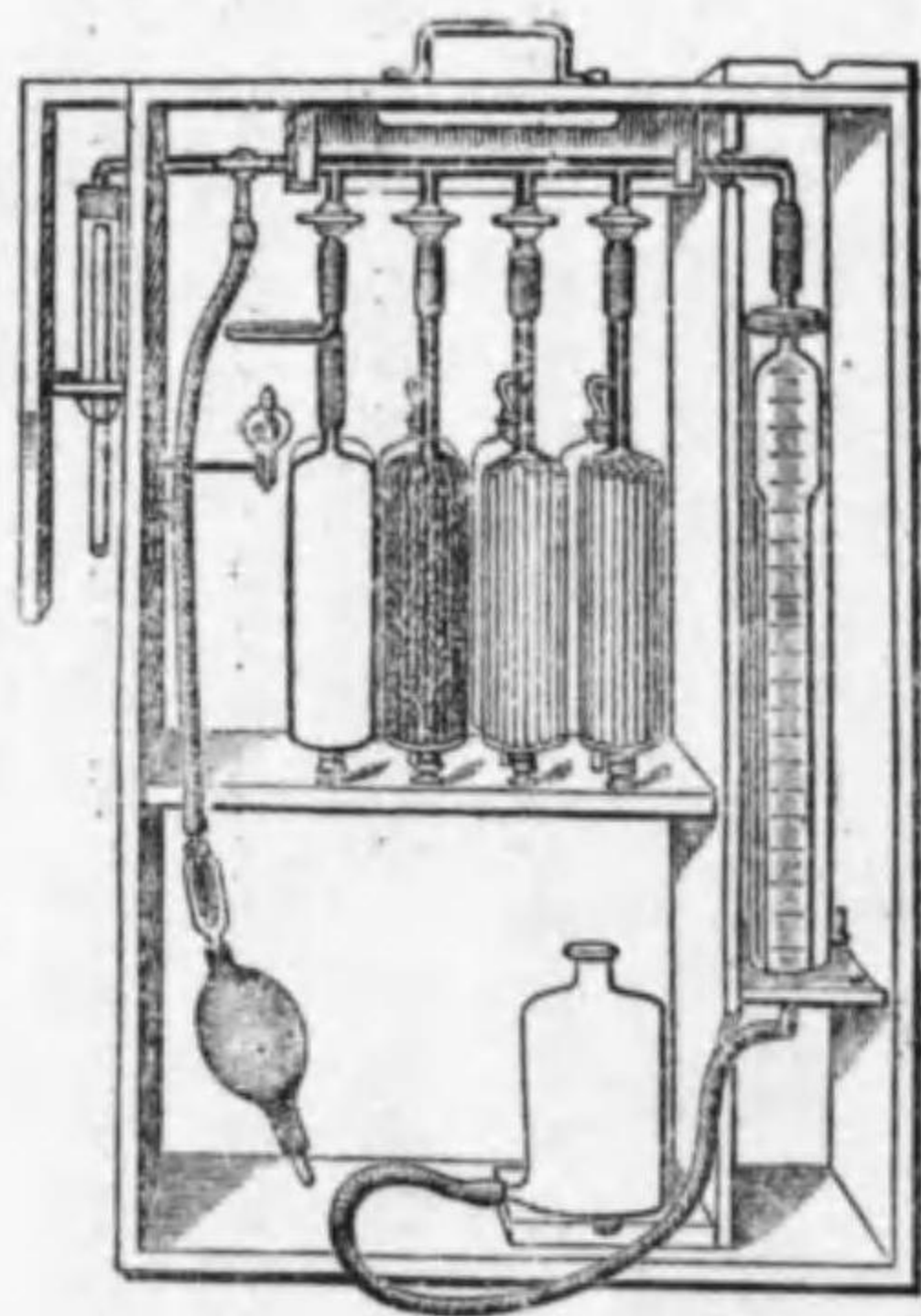
料瓦斯にて充滿し次にhの回轉により試料容器とAとを連結しBを下降してA中に瓦斯を採集しABの水面を同高とし正しく一〇〇坩を取りたる後hを閉ちh'を回轉して瓦斯をe'中に流入せしめ最早吸收作用の行はれざるに至りてe'の液面を元の標線迄に到らしめh'を閉ちA中の殘留瓦斯量を測定す而して其減量を試料瓦斯中の炭酸瓦斯量とす次にAとe'とを連結し焦性没食子酸にて酸素、次に第一鹽化銅溶液にて一酸化炭素を吸收せしめ其減量を測定し最後に殘留する者を窒素の量とす、而して第一鹽化銅鹽酸溶液を用ひて一酸化炭素を吸收除去

したる殘留瓦斯は今一度之をe'に通じ瓦斯中の鹽酸蒸氣を苛性加里溶液にて吸收除去したる後其容積測定を行はざる可らず。

第一七三圖は之をオルサット・ミュンケ氏 (Orsat-Muenke) 瓦斯分析装置と稱し前者と異なるは炭酸瓦斯、酸素、一酸化炭素の外に尙水素の定量をパラヂウム (Palladium) にて行ふ者にして圖中左端曲細管中にはパ

オルサット・ミュンケ装置

圖三十七百第



ラヂウム石綿を填充し之を下部にある小アルコール燈火焰にて加熱しつゝ炭酸瓦斯、酸素及一酸化炭素を除きたる残留瓦斯（水素を含有す）に空氣の一定量を加へ其容積を讀みたる者を幾回も通過せしむる時は水素は其引火點より遙に下に於て完全に燃燒する者にして燃燒後其容積を讀み其容積減量を測定する時其減量の三分の二が水素の量に相當する者にして（本節（六）參照）窒素は前四者の和を採取試料より減じて計算する事を得。

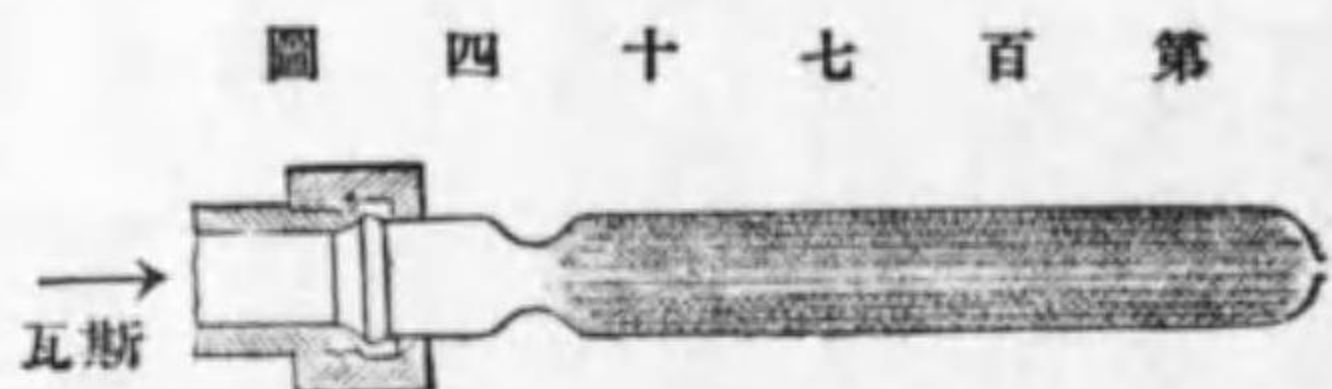
第四節 特別瓦斯分析 (Special Gas Analysis)

特別瓦斯分析

(一) 瓦斯中の煤煙及び水分分析法 (Moisture & Soot in Gas)

煙道瓦斯又其他の瓦斯中に存在する煤煙及び塵埃を定量するには第一七四圖に示すが如き煤煙濾過器 (Soot Filter) を使用す即ち器は硬質硝子製にして長さ九吋、内徑四分の一吋、其左側は石綿パッキングにて四分三吋直徑の鍊鐵管に結合せられ右側は一六分一吋の開口を有す而して濾過管の中には能く塵埃等を除き且つブンゼン燈にて強く焦成したる石綿纖維を填充し全部を精密に秤量し、一端に取り付けたる鍊鐵管の開口が煙道中央部に來る如くし以て濾過管中を一定量の瓦斯をアスピレーターの作用により通過せしめ後之を秤量し以て其重

瓦斯中の煤煙及び水分分析法



第四百七十四圖



第四百七十五圖

量の増加を其瓦斯中に含まるゝ煤煙及び塵埃の量とす、而して其秤量に當つては濾過管の外部に附著する塵埃等を能く除去せざる可らず。

又煙道瓦斯中の水分の定量は到底精密なる結果を得る事困難なるも工業的には普通第一七五圖に示すが如き水分吸收装置 (Moisture Absorption Apparatus) を使用す、而して其構造は極めて簡單にして一つの洗滌瓶 a 中に一五〇cc の冷水を満し其先きに二個の鹽化石灰管 b、c を連結し以て洗滌瓶中にて凝縮せざりし水分を吸

收せしむるにあり而して其實験に當り全装置を精密に秤量し次に一定量の瓦斯をして其中を通過せしめ以て全装置の重量の増加より試料瓦斯中の水分を定量す、而して若し可檢瓦斯中に塵埃煤煙等を含有する場合には豫め之を濾過除去し且つ濾過操作に於て水蒸氣が凝縮し來る事を防がざる可らざるは論を俟たず。

圖六十七百第



而して前實驗に於て此等の裝置を通過したる瓦斯量は瓦斯計量器を使用する時は容易に之を知る事を得るも最も簡單なる方法は第一七六圖に示すが如きサイホン・アスピレーターを使用し其流出水の重量より容易に吸引瓦斯量を計算する事を得、而して水分及煤煙、塵埃等の量は瓦斯一立米又は一立呎中にある重量にて表さる。

又煤煙濾過裝置中に捕集せられたる固形體は煤煙、塵埃其他煙道瓦斯中に機械的に含有せらるゝ無機物質よりなる者にして之を燃燒爐中の燃燒管中に入れ酸素氣流の下に燃燒せしめ以て生せられたる炭酸瓦斯の量を加里球にて秤量する時は其中に含有せられたる炭素量(煤煙)を計算する事を得(第二七章第三節參照)。

(二)瓦斯中のタール分析法 (Tar in Gas)

粗製石炭瓦斯を冷却する時は常に其中に含有せらるゝタールが分離凝縮し來る者なれば石炭瓦斯の製造に於て瓦斯をしてハイドロロック・メイン、冷縮裝置、タール排除機等を通過せ

瓦斯中の
タール分
析法

しむる時はタールは殆んど全部凝縮除去せらる然れども斯くの如き處理法を経たる瓦斯中に尙多量のタールを含有する時は此物體は瓦斯精製劑中に析出し之を不淨にすると同時に其精製作用を甚だしく害す又精製瓦斯中にタールを含有する時は其使用上有害なる作用を營む者なる事は論を俟たず之を以て石炭瓦斯の製造に於ては各裝置に於て瓦斯中のタール分を檢定するの必要あり。

(1)タールの定性分析

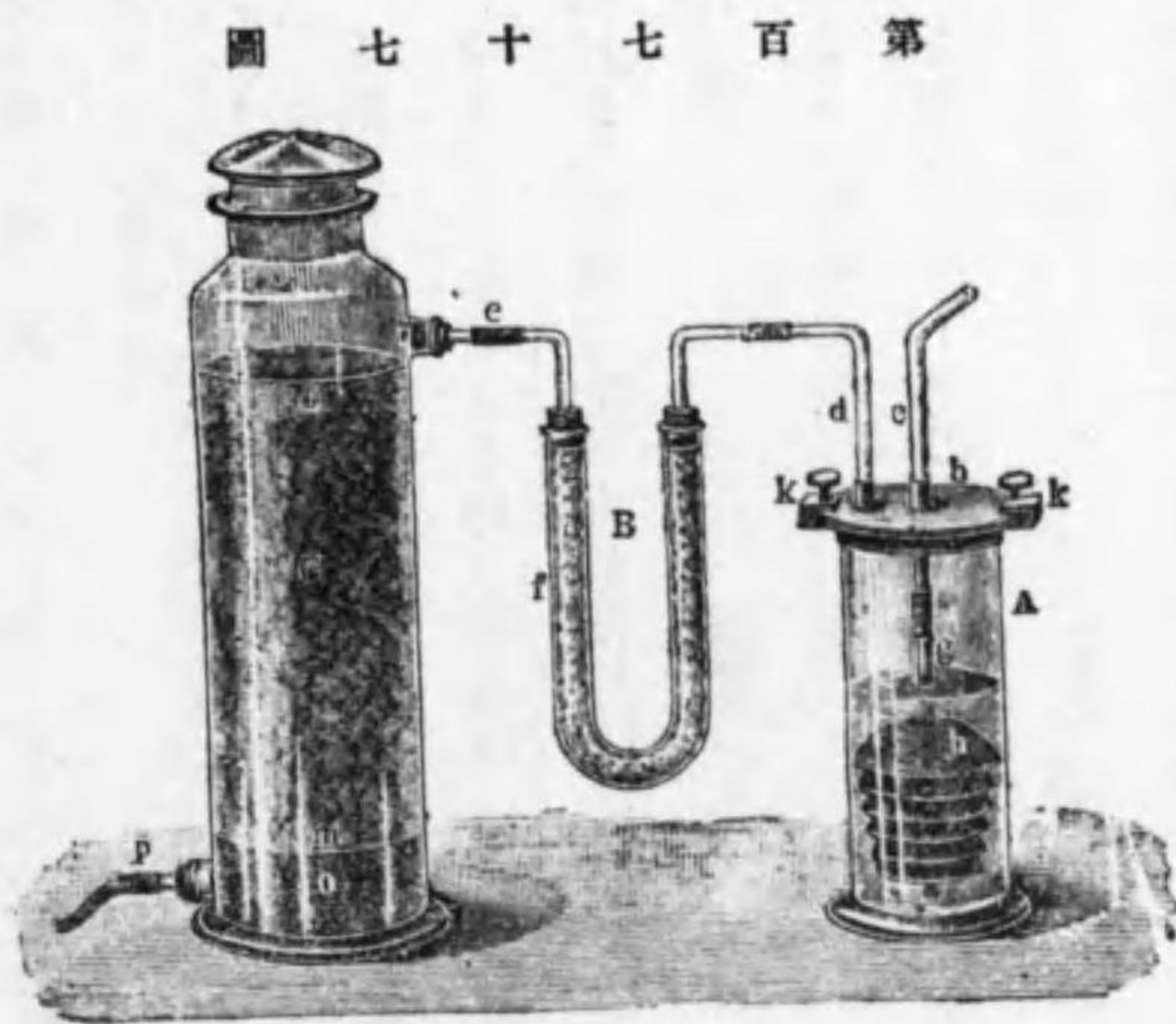
瓦斯をして一つの開閉栓より白紙の表面に直角の方向に噴出せしむるに當りて若し瓦斯中にタールを含有する時は其表面に黒色斑點を生ず而して若し瓦斯噴出量、噴出速度、白紙と噴出口の距離等を一定に保つ時は其著色の程度により瓦斯中のタール含有量を略々推定する事を得。

(2)タール定量分析

瓦斯中のタールの定量法はチーフトランク氏 (Tieftrunk) 法が最も廣く用ひらる此裝置は第一七七圖に示す如くAは硝子圓筒にして上部に眞鍮製蓋を有しB部に於て氣密に閉塞する事を得、hは同じく眞鍮製ベル形の棚にして約五耗の間隔を以て相重なりgなる管は其最下

タールの
定性分析

タールの
定量分析
チーフト
ランク氏
法



量せられたる濾紙にて濾過し濾紙と共にデシケーター中に一二時間位放置乾燥し後秤量し一〇〇立米の瓦斯中に存在するタール量として之を表はす者なり又洗滌器等に附着するタールは別に能く之を洗ひ取り秤量して前の結果に加へざる可らず。

石炭瓦斯に於て冷縮装置の前に於ては一〇〇立米中に一五〇—二〇〇呎、スクラッパー前に於ては二五—七五呎、脱硫器前に於ては〇・五—二〇呎のタールを含有するを普通とす。又若しBなるU字管中の綿に色を帯び来る等の事あれば之を二硫化炭素にて洗滌し之を秤量したる時計皿に取り常温に於て二硫化炭素を蒸發せしめ其重量を計り以て之を前の結果に加へざる可らず。

C中に水酸化鐵を満すは瓦斯より硫化水素を除き以て瓦斯計量器の損傷を避けんとするにあり。

(三)瓦斯中の硫黄化合物の分析 (Sulphur Compound in Gas)

石炭瓦斯中に存在する硫黄化合物の主なるものは硫化水素、二硫化炭素、チオ青酸、メルキャプテン、チオフェン等なり而して其内主要なる者は硫化水素にして全量の九九%位に相當し之に次ぐ者を二硫化炭素とす而して此等の硫黄化合物は之を燃焼するに當りて亞硫酸瓦斯(SO_2)及び三酸化硫黄瓦斯(SO_3)となり其含有量少なる場合には燃焼生成物たる廢瓦斯の爲めに稀釋せられ直ちに周囲の空氣と混じ其害毒甚だしからざるも若し之に反し多量に存在する時は衛生上有害なるは勿論室内に於ける金屬家具、染色物等に對し腐蝕、脱色等の危

瓦斯中の
硫黄化合
物の分析

害を加へ又燈火用として用ふるに當りては其火筒に白濁を呈する事あり之れ硫黄化合物の燃焼によりて生ぜらるゝ三酸化硫黄が硫酸鹽を形成するによりて起る現象なりと稱せらる。

獨逸に於て廣く石炭瓦斯の原料炭として使用せらるゝルール、ザール炭より造られたる精製瓦斯中には其一〇〇立米中僅に二〇―六〇瓦の硫黄を含有するに過ぎざるも英國炭よりの精製瓦斯中には時として一〇〇瓦にも其含有量が及ぶ事あり。

(1) 瓦斯中の二硫化炭素の分析

二硫化素 (CS_2) の定量法は Hoffman 氏 (Hofmann) 法が最も多く使用せらる此方法は三個の連續結合せられたる洗滌瓶中に苛性曹達溶液を入れ其水面に三エチル・ホスファン P(C_2H_5)₃ のエーテル溶液を浮遊せしめ之に鹽化石灰にて乾燥したる瓦斯を通せしむる時は液は最初赤色に變じ遂に (C_2H_5)₃PCl₂ の如き成分を有する物體の結晶を生じ來る可し斯くの如くして此結晶を秤量せられたる濾紙に集め真空乾燥を行ひ次に秤量する時は一瓦の (C_2H_5)₃PCl₂ は 399.8 瓦の CS_2 に相當す。

(2) 瓦斯中の硫化水素の分析

精製石炭瓦斯中には硫化水素 (H_2S) は殆んど存在せず又存在する事あるも其量たるや極

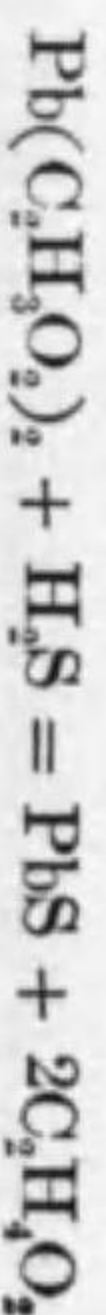
瓦斯中の
二硫化炭
素の分析
Hofmann
氏法

瓦斯中の
硫化水素
の分析

めて微量なれば只單に之を定性的に檢定するに過ぎず然れども粗製瓦斯中には可なり多量に存在す。

(1) 硫化水素の定性分析

石炭瓦斯中の硫化水素の定性的分析法は普通醋酸鉛溶液を以て濕したる紙片に瓦斯を噴出衝突せしむる時は若し瓦斯中に硫化水素を含有する場合に於ては左の如き反應により黑色硫化鉛を生ずる事により容易に檢出する事を得。



(2) 硫化水素の定量分析

瓦斯中の硫化水素の定量法は一般に Bunte 氏 (Bunte) 法が應用せらる即ち其原理とする所は沃度を以て瓦斯中の硫化水素を測定定量するにあり。

基準沃度溶液としては一・〇五七五瓦の沃度を二―三瓦の沃度加里溶液に溶解し之を一立に稀釋するにあり而して此溶液の一耗は零度、七六〇耗に於て濕りたる状態の下に計量せられたる〇・一耗の硫化水素に相當す。

此分析を行ふにはアスピレーター又は其他の手段にて乾燥せられたる Bunte・ピュレット

硫化水素
の定量分
析
Bunte 氏
法

硫化水素
の定性分
析

に試料瓦斯を採取し（此際硫化水素は水に可溶性なれば水を境界限定液として用ふ可らず）次にビューレット内の瓦斯を少しく吸引して其中に多少の減壓を生せしめ普通の方法にて減壓を利用しビューレット中に澱粉稀溶液を吸引せしめ次に一時に少量づゝの沃度溶液を吸引せしむる時は試料瓦斯中に存在する硫化水素は沃度の爲めに左式に掲ぐるが如き反應により固定せられ瓦斯中に硫化水素が存在する間は沃度は之が爲めに用ひ盡され沃度が澱粉に作用



して生ぜらるゝ青色反應は消失す可し斯くの如く若し其青色が消失せざるに至る迄沃度溶液をビューレットに添加する時は硫化水素を固定したるに要したる沃度溶液の量は容易にビューレットにて決定する事を得。

今一例として

ビューレット中の澱粉溶液の高さ	+10.0 珎 (+は零點以下を示す)
青色を呈したる時の液の高さ	+1.5 珎
沃度液使用量	8.5 珎 ··· 0.85 珎 H_2S
壓力を調整したる後の液面高さ	4.5 珎
故に硫化水素を除きたる瓦斯容積	95.5 珎 (=100.0 - 4.5)

硫化水素容積 0.85 珎
 試料瓦斯採取量 96.35 珎 (=95.5 + 0.85)

$$\therefore \text{硫化水素の含有量} = \frac{0.85 \times 100}{96.35} = 0.88\%$$

又若し一・一三三瓦の沃度を一立の水に溶解したるが如き基定溶液を使用する時は其一珎は零度七六〇珎に於ける乾燥したる状態の下に計量せられたる硫化水素の〇・一珎に相當す。此方法は専ら工業的硫化水素の定量法として用ひらるゝ者にして若し此方法を次に擧ぐるが如く行ふ時は稍々精密なる結果を收むる事を得。

ビューレット中に一定量の瓦斯を採り之に過剰の基定沃度溶液（一定量）を入れ能く振盪して前法の如く硫化水素を悉く沃度と化合せしめ後其壓力を調整して瓦斯の容積を精密に讀み次に沃度溶液を悉くピーカーに移し之に少量の澱粉溶液を加へチオ硫酸曹達の基定溶液（二・〇六九瓦のチオ硫酸曹達を一立の水に溶解す）にて滴定定量して過剰沃度の量を定量す而して其反應終點は澱粉の青色反應の消失を以て定むる時は其反應は左式に示すが如くにして一珎のチオ硫酸曹達溶液は一珎の沃度溶液に相當す。



アントネ氏
 改良法

今一例として

試料瓦斯使用量
 沃度溶液使用量
 チオ硫酸曹達溶液使用量
 沃度溶液消費量

一〇一・八 耗
 一〇・〇 〃
 一・八 〃
 八・二 〃 (= 100 - 1.8)
 (〇・八二 耗硫化水素)

故に其百分率含有量は

$$\frac{0.82 \times 100}{101.8 + 0.82} = 0.80\% \text{ H}_2\text{S}$$

又一定量の沃度溶液中に一定量の瓦斯を通じ以て之を基定チオ硫酸曹達溶液にて滴定定量して硫化水素の定量を行ふ事も得。

又瓦斯製造所に於て瓦斯中の硫化水素の含有量の概數を知る事は精製劑詰め替へ等の作業に必要な事なればエルスター氏硫黄試験器 (Elsker's Sulphur Tester) 第一七八圖を此目的に使用する事あり此装置に於ては a より瓦斯が入り b なる調節装置を過ぎ一時間五〇立の瓦斯通過量に一定せられ硝子圓筒部 c を過ぎ d なる一口燈にて之を燃燒す而して e 圓筒中には醋酸鉛溶液にて濕されたる濾紙片が懸垂せられ其下端に置かれたる水にて常に濕りたる状

エルスター氏硫黄試験器

第七百八十八圖



態に保たる即ち之を用ひ一二時間の後濾紙面に甚だしき黒點を生ぜざる位に其精製作用を調節する者とす。

(3) 石炭瓦斯中の硫黄の分析

石炭瓦斯中の硫黄の分析

石炭瓦斯中の硫黄化合物を仔細に個々別々に定量する事は甚だしく手数を要すると又時として不可能なる事ある者なれば普通は全硫黄量を檢定す。

(イ) ドレーシユミッド氏法

ドレーシユミッド氏法

此方法の主眼とする所は一定量の瓦斯を燃燒せしめ其燃燒生成物を臭素を含有する炭酸加里溶液中に通じ其燃燒生成物中の亞硫酸瓦斯を充分に硫酸に酸化せしめ之を硫酸加里として溶液中に固定捕集せしめ其溶液中の硫酸基を鹽化バリウム溶液の添加により硫酸バリウムとして沈澱せしめ普通の如く之を秤量し以て瓦斯中に含まれたる硫黄量を計算す、而して其反應は左に示すが如し。



(1瓦の BaSO_4 は 0.1374瓦の S に相當す)

此法は現今最も普通で使用せらるゝ者にして其装置は第一七九圖に示すが如く一つの金屬圓筒形中にベンゼン燈を有し其上端に存在する溝渠には水銀を満し其中に硝子製圓筒が浸漬し以て此部分が氣密に保持せられ且つ硝子圓筒の先端は細管に引き伸ばされ其先端は三個の硝子製洗滌瓶に接続せられ又洗滌瓶の先端は水ポンプに連結せられて燃燒生成物の吸引の用に供せらる而してベンゼン燈に於て瓦斯の燃燒に必要な空氣は金屬圓形物の下部に位する細管により供給せらるゝ者にして空氣は豫め臭素を含有する炭酸加里溶液にて濕されたる高塔を通じ硫黄化合物及酸蒸氣等を除去す。

圖九十七百第



フンゼン燈にて燃燒せしむる瓦斯は豫め一の瓦斯計量器を通じて其燃燒量を測定すると同時に其試驗を行ふに當りては各部が試料瓦斯にて充さるゝ迄フンゼン燈は長く之を燃燒せしめざる可らず而て各部の接続に使用せらるゝゴム管は出来るだけ短き者を使用する如くす。此試驗を行ふに當りては洗滌瓶中には炭酸加里の5%溶液二〇瓦を入れ最初の二個には亞

硫酸瓦斯の酸化を行はしむる爲めに一—二瓦の臭素を混合す而してベンゼン燈にて燃燒せしむる瓦斯は一時間二五立位の比例に通過せしめ之に點火し手早く硝子圓筒を蔽ひ水ポンプの作用にて燃燒生成物を悉く洗滌瓶中に通過せしめ五〇—一〇〇立の瓦斯の燃燒終れば之を止め洗滌瓶中の液は之をピーカーに注ぎ鹽酸にて酸性とし加熱して臭素を逐ひ出し更に之に鹽化バリウムの稀温溶液を加へ硫酸バリウムを沈澱せしめ之を濾過し後温水にて能く洗滌し乾燥後燒成して冷却之を秤量し次の如き計算により瓦斯中の硫黄量を定む。

硫酸バリウムの目方 $\times 0.1374 =$ 瓦斯

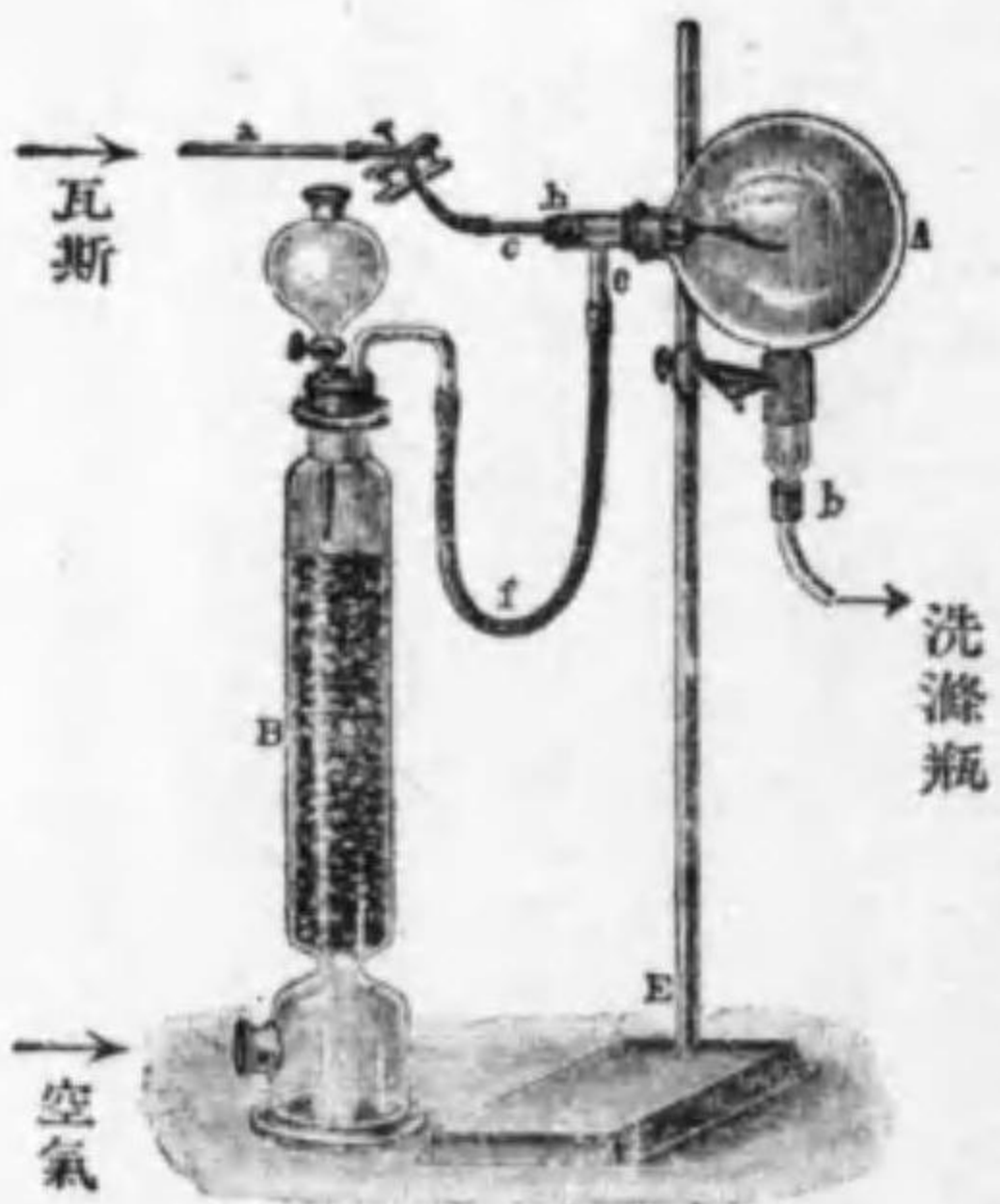
中の硫黄の目方

檢定硫黄量は瓦斯一〇〇立米中の瓦數にて表はすものにして瓦斯容積を標準状態に換算する方法は第三章第六節参照又本邦商工省制定硫黄檢定法に關しては第三章第一節—第六節を参照せよ。

(ロ)ヘンペル氏法

ヘンペル氏法

圖十八百第



第三十章 瓦斯分析

ヘンペル氏 (Hempel) は瓦斯を燃焼せしむるに第一七七圖に示すが如き球形物を用ひたり此装置に於ては瓦斯通過量は一時間一五立位を最も適當とす而して其他の操作は (イ) のドレーシユミッド氏法と全く同一なり。

瓦斯中の
アムモニア
の分析

(四) 瓦斯中アムモニアの分析 (Ammonia in Gas)

粗製瓦斯中には多量のアムモニアを含有する者なるも精製瓦斯中の含有量は極めて少なく其一〇〇立米中に〇・二瓦以上のアムモニアを含む事は極めて稀なり、アムモニアは瓦斯を燃焼するに當りて酸化窒素を生じ亞硫酸瓦斯の如く有害、有毒なる作用を營む者なり。

瓦斯中のアムモニア定量法は一定量の瓦斯を基定硫酸の一定量中に通じ其硫酸の過剰を基定アルカリ溶液にて滴定しアムモニアの爲めに要せられたる硫酸量より瓦斯中のアムモニアを計算す、本邦商工省制定の方法は第三章第一節第六節を参照せよ。

(1) チーフトランク氏法

チーフト
ランク氏
法

チーフトランク氏 (Tieftrank) 法は第一八一圖に示す如く硫酸を充したる吸收装置 h 及び實驗用瓦斯計量器よりなり四—五時間に一〇〇立位の瓦斯が吸收装置を通過する如く調節し又瓦斯の通過に不規則を生ぜざるが如く計量器上部にある瓦斯燈の火焰を注視す。

第 百 八 十 一 圖



又瓦斯中に多量の硫化水素、タール等を含有する時は瓦斯をして計量器を通せしむる前に計量器の腐蝕汚毒せらるゝを防ぐ爲めに之を除かざる可らず。

而して瓦斯中のアムモニアの含有量により吸收に使用せらるゝ基定硫酸溶液の濃度は異なるも普通の精製瓦斯に於ては二〇分一基定硫酸溶液を使用し吸收終了する時は之を悉くピーカーに移し硫酸の過剰をメチル・オレンジを指示薬として二〇分の一基定アルカリ液にて滴定定量し以てアムモニアの爲に中和せられたる硫酸量を定め之より一〇〇立米の瓦斯中に含まるゝアムモニアの瓦數として其含有量を表はす者なり而して粗製瓦斯の場合に於ては二分の一基定硫酸溶液を使用す。

今吸收装置中に x 立の瓦斯を通過したる場合に中和せられたる硫酸量を y 耗とする時一〇〇立米の瓦斯中に存在するアムモニアの瓦數は左の如く之を計算する事を得。

標準基定硫酸の場合 $\frac{Y \times 170.6}{X} = a$ 瓦アムモニア

十分の一基定硫酸の場合 $\frac{Y \times 170.6}{X} = b$ 瓦アムモニア

クヌーブラウハ氏法

(2) クヌーブラウハ氏法
クヌーブラウハ氏 (Knublauch) 法は基定硫酸溶液中に豫め二―三滴のメチルオレンジを入れ置き其中に瓦斯を通過せしめ以て丁度其中和に要せられたる (液の色赤色より黄色に變する點) 瓦斯量を計り其量より一〇〇立米中の瓦斯中に含まれたりしアムモニアの瓦數を標準尺度にて直接に讀む如くされたる者なり。

此装置は極めて簡單にして一つの吸収瓶と之に連結するアスピレーターよりなりアスピレーターは水を滿したる大なる硝子瓶よりなり其水を下より抜き取り以て瓦斯を吸収瓶中に入せしむると同時にアスピレーター中に於ける水の減量より直ちに通過瓦斯量を知る事を得る者にして若し此アスピレーター中の水高に應じ其側壁に適當に尺度を施す時は容易に瓦斯一〇〇立米中に含まるゝアムモニアの瓦數を知る事を得。

瓦斯中の

(五) 瓦斯中のナフサリンの分析 (Naphthalene in Gas)

ナフサリンの定性

精製瓦斯中に於けるナフサリンの含有量は極めて少量なるも時として瓦斯管閉塞の危害を起す者なる事は屢々述べたる所なり、而して此瓦斯管閉塞の原因は種々なりと雖第一、瓦斯製造装置に於て冷縮装置の小に過ぐるか第二、瓦斯の急激なる冷却によるか第三、レトルト温度高きに過ぐるか第四、ナフサリン洗滌不完全なるか第五、瓦斯管の一部に於て高温部を生じ此部分に折出したるナフサリンが揮發して寒冷なる場所に於て一時に析出するかによる者なり、ナフサリンの定性及び定量法は此物體がピクリン酸 $\{C_6H_3(OH)(NO_2)_2\}$ とピクリン酸ナフサリン $\{C_{10}H_6CH_2(OH)(NO_2)_2\}$ なる結晶物體を生じ此物體がピクリン酸の水溶液に不溶解なる性質を應用したる者なり。

ナフサリンの定性分析

1) ナフサリンの定性分析
本節(五)に示すが如き濃度のピクリン酸溶液中に五〇立位の瓦斯を通せしめ若しピクリン酸ナフサリンの沈澱を生ぜざれば瓦斯中にナフサリンの存在せざる事を知るを得。

ナフサリンの定量分析

2) ナフサリンの定量分析
ピクリン酸を用ふるナフサリンの定量はコールマン及びスミス氏 (Colman & Smith) の考案になる者にしてピクリン酸の飽和溶液を作り其濃度を一〇分一基定バライタ水にて精密に

定の斯くの如きピクリン酸溶液中に一定量の瓦斯を通じ其溶液中に存在する過剰のピクリン酸を一〇分一基定バライタ水にて滴定定量し其れよりナフサリンの爲めに中和せられたるピクリン酸の量を計算し以て其結果より瓦斯中に存在したりしナフサリンの量を算出す。

此装置は四個の洗滌瓶よりなり第一の者には一〇〇ㄲ、第二及び第三の者には各々五〇ㄲのピクリン酸溶液を満し、第四の者は空の儘之を存し以て瓦斯と共に機械的に飛散するピクリン酸を此部分に於て捕取する如くし其最後の洗滌瓶の先端には瓦斯計量器を連結し以て水ポンプの吸引作用により一時間に〇・五—一立米の速力にて〇・五立米位の瓦斯をして洗滌瓶中を通過せしむ、斯くの如くする時はナフサリンは主として第一の洗滌瓶中に捕集せらるゝ者なれば各瓶の内容物を出来る丈け少量の水にて洗ひ第一の瓶中に集め之をゴム栓にて密閉し之に一本の先端を密閉し其下端より一時位の所に小孔を有する硝子管を嵌め其小孔をゴム栓の直下に來らしめ以て水ポンプにて瓶中の空氣を引き抜き其れと同時に硝子管を少しく引き上げゴム栓中に來らしめ之を密閉して水浴中にて煮沸し後之を冷却する時はピクリン酸ナフサリンは完全に折出し來る可し後之をポンプにて濾過洗滌し濾液及び洗滌液は之を悉く集め之を五〇〇ㄲに稀釋し内一〇〇ㄲを取り十分一基定苛性曹達又はバライタ溶液にて滴定し

過剰に存在するピクリン酸を定量し之よりナフサリンと結合したるピクリン酸の量を計算し以て其量より瓦斯中に存在したりしナフサリンの量を算出す。

即ちピクリン酸ナフサリンは $C_{10}H_8C_2H_3NO_2$ の分子式を有し二二九分のピクリン酸が一二八分のナフサリンと結合す之を以てナフサリンと結合したるピクリン酸の量を知る時は之に 0.559 ($= \frac{128}{229} + \frac{229}{229}$) を乗する時は容易にナフサリンの量を計算する事を得る者なり。



(六) 瓦斯中の青酸化合物の分析 (Cyanogen Compound in Gas)

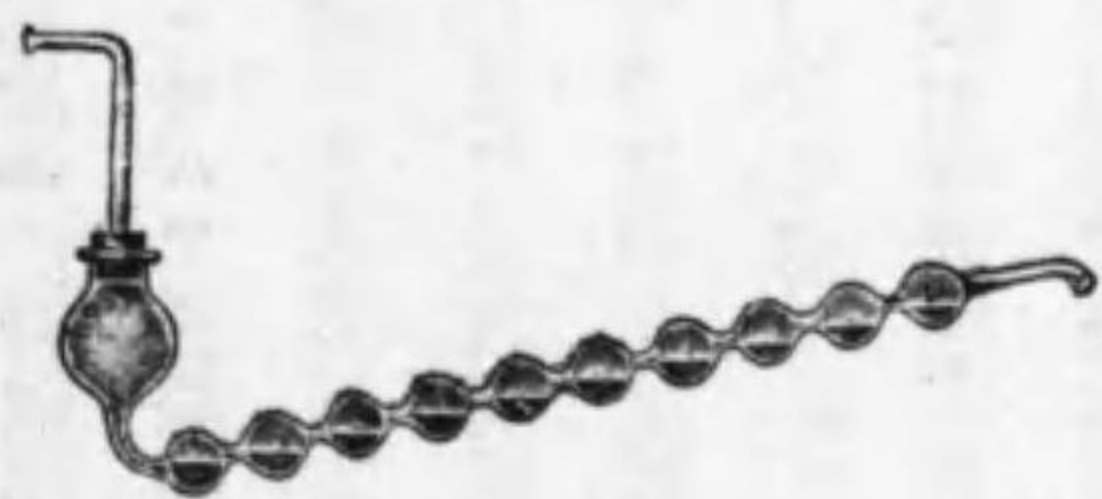
アムモニア洗滌装置の前後に於て瓦斯中に存するアムモニアを定量して其洗滌装置の有効率を検する必要があると同じく又青酸洗滌装置及び脱硫装置の前後に於て瓦斯中の青酸含有量を檢し以て瓦斯精製の善悪及び此等装置の有効率を見る事は瓦斯製造上缺く可らざる事項なりとす、又若し精製瓦斯中に青酸を含有する時は瓦斯計量器及び瓦斯溜等に甚だしき腐蝕作用を呈する者なれば精製瓦斯中の青酸含有量を檢する事も又必要なる事あり。

瓦斯中の青酸定量法として最も廣く用ひらるゝ者はフェルド氏 (Feld) 法にして此方法は二—三個の洗滌瓶又は第一八二圖に示すが如き十球管に青酸吸収劑を満し其先端に瓦斯計量

瓦斯中の
青酸化合
物の分析

フェルド
氏法

圖 二 十 八 百 第



器を附 以て吸收装置を通過したる瓦斯量を測定する者にして若し試料瓦斯が洗滌瓶及び瓦斯計量器を通過する丈の壓力を有せざる時は水ポンプ等の作用を以て瓦斯を吸引する如くし瓦斯計量器内に起る減壓を壓力計にて測定し以て通過したる瓦斯容積を通常壓力の下に換算せざる可らず。

又試料瓦斯中にタールを多く含有する時は吸收瓶の前方に一つ硫酸洗滌瓶を備へ瓦斯中のタール、アムモニア等を豫め捕ふる如くせざる可らず。

青酸吸收劑としては二〇珩の八倍基定苛性曹達溶液(三二〇瓦を一立に)八珩の第一硫酸鐵溶液(二七八瓦を一立に)及び四〇—五〇珩の水を混合したる者を用ひ之を數多の洗滌瓶に分ち瓦斯中の青酸含有量多き時は五〇立少なき時は一〇〇—二〇〇立の瓦斯を通過せしめ然る後洗滌液は四分の三立入りの蒸餾瓶に入れ少量の水を加へ冷却して鹽酸又は硫酸にて中和し後八倍基定苛性曹達液五珩、六倍基定鹽化マグネシウム液(六一〇瓦を一立に)九〇珩を加へ四分の一時間煮沸し次に能く振盪しつゝ鹽化マグネシウムを加ふる時は水酸化マグネ

シウムの沈澱を生ずるに至る可し之に於て此液を煮沸し三五〇珩の五分の一基定第二鹽化水銀(二七瓦を一立に)の沸煮液を加へ尙引き續き二〇—二五分間煮沸し冷却して後八倍基定硫酸(比重一・二三五)三〇珩を加へ之を蒸餾して其餾出物を二倍基定苛性曹達液(八〇瓦を一立に)中に捕集す而して此際餾出物中に硫化水素を含有する時は少しく瀾濁し來るを以て之に少量の炭酸鉛を加へて精製し後一〇分の一基定硝酸銀溶液(一七・〇瓦を一立に)にて五珩の沃度加里稀溶液添加の後滴定定量す、然る時は



にして普通は一〇〇立米の瓦斯中にある青酸の瓦數にて其結果を表はす者なり、今一例として瓦斯脱硫器前に於て五〇立の瓦斯中の青酸の定量に於て一〇・四珩の一〇分の一基定硝酸銀溶液を要したりとする時、一〇〇立米の瓦斯中にある青酸の瓦數は左式により一二・五瓦なる事を知る。

$$\frac{10.4 \times 0.00541 \times 100000}{50} = 112.5 \text{ 瓦 HCN}$$

又脱硫器後に於て一五〇立の瓦斯中にある青酸の定量に於て七・八珩の一〇分の一基定硝酸銀溶液を要したりとする時は瓦斯一〇〇立米中に存在する青酸の瓦數は二八・一瓦なる事

は左式によりて明らかなり。

$$\frac{7.8 \times 0.00541 \times 100000}{150} = 28.1 \text{ 瓦 HCN}$$

之を以て脱硫器は一〇〇立米の瓦斯より八四・四瓦 (= 112.5 - 28.1) の青酸を排除したる者にして其有効率は七五%なり。

$$\frac{84.4 \times 100}{112.5} = 75.0\%$$

(七) 瓦斯中の重炭化水素の分析 (Heavy Hydrocarbon in Gas)

瓦斯中の
重炭化水
素の分析

工業瓦斯分析の部に於て述べたる重炭化水素の分析法は瓦斯中に存在するアセチレン、エチレン、ベンゾール等の總和を表はす者にしてアセチレン、エチレン及びベンゾール等の量を別々に検定する事は時として必要な事なれば本節に於ては其方法に就て述べんとす。

1) アセチレンの分析法

アセチレ
ンの分析
法

石炭瓦斯中にアセチレン (C_2H_2) を含有する事は極めて微量なるも若し之を定量する必要ある時は第一に其存否を検せざる可らず而して其最も普通に用ひらるゝ方法は一瓦の硫酸銅を五〇㏄容量フラスコ中にて少量の水に溶解し之に四㏄の強アムモニア液及び三瓦の鹽化ヒ

ドロオキシルアミンを加へ其混合液の色が全く消失する迄能く振盪し之を五〇㏄に稀釋し其二―三㏄を取り五〇〇㏄容量のシリンダーに入れ試料瓦斯を其れに通じ液の色が赤色を呈する迄なし次に其液を能く攪拌する時は若し瓦斯中にアセチレンが存在する時は赤色のアセチレン銅 ($Cu_2C_2H_2O$) の沈澱を生ず可し。

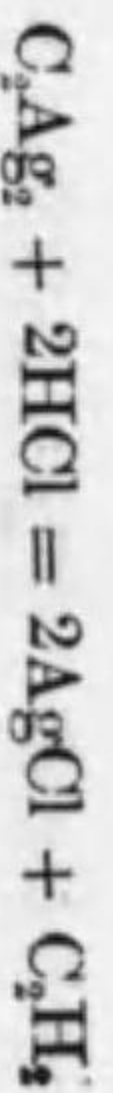
アセチレンの定量法は此物體が銀鹽とアセチレン銀の沈澱を生ずる性質を應用したる者にして若し石炭瓦斯中に硫化水素其他の硫黄不純物を含有せざる場合に於ては其定量法は比較的簡單なるも若し此等の物體を含有する時は其方法は稍々複雑となる者なり。

左に掲ぐる方法は石炭瓦斯中にアセチレンの外硫化水素及び其他の硫黄化合物を含有する場合に於けるアセチレン定量法にして又同時に硫化水素、二硫化炭素の定量法となる者なり。

試料瓦斯の容積を計量器又はアスピレーターにて計量する以前に硝酸銀のアムモニア濃溶液を満したる二個の吸収瓶、白金海綿を満し然も暗赤熱に加熱したる二五㏄の長さ有する燃焼管次に硝酸銀のアムモニア溶液を充したる二個の吸収瓶内に一〇〇立の瓦斯を一〇―二時間に通過せしむ然る時は最初の二個の吸収瓶の溶液はアセチレン及び硫化水素を吸収し

アセチレ
ンの定量
分析法

一はアセチレン銀、他は硫化銀を生じて帯褐色の沈澱を生じ來る可し次に瓦斯は燃焼管を通ずる際其中に含有せらるゝ二硫化炭素は加熱せられたる白金海綿の接觸作用により硫化水素に變せられ其後部に附着する吸収瓶の溶液の爲めに硫化銀として固定除去せらる而して此吸収終了したる後最初の二個の吸収瓶の内容物は之を濾過し沈澱は能く洗滌し注意して稀鹽酸を加ふる時はアセチレン銀は分解せられアセチレン瓦斯を放出し此際生せられたる鹽化銀は硫化銀と混合して濾紙上に止まる可し次に鹽化銀をアムモニアにて抽出溶解し其溶液に硝酸を加へて再び鹽化銀を沈澱せしめ一般の方法により濾過乾燥して秤量し其量より瓦斯中に存在したりしアセチレンの量を次式によりて計算す。



即ち一瓦の鹽化銀は〇・〇九〇七二瓦のアセチレン(七六〇耗、一五度に於て八四・〇三耗)に相當す。

斯くして濾紙上に残留する硫化銀は試料瓦斯中に含有せられたる硫化水素に相當する者にして濾紙を燃焼したる後水素氣流の下に加熱して硫化銀(Ag_2S)を金屬銀に還元し以て秤量す然る時は一瓦の銀は〇・一四八六瓦の硫黄即ち〇・一五七九瓦の硫化水素(七六〇耗、零度

に於て一〇三・七八耗)に相當す。

最後の二個の吸収瓶中に沈澱したる硫化銀は試料瓦斯中に存在したりし二硫化炭素、フェニール・サルホ・サヤナイド等に相當する者にして前述の方法と同様の行程を経て金屬銀に還元し之を秤量して二硫化炭素として計算す然る時は一瓦の銀は〇・一四八六瓦の硫黄即ち〇・一七六四瓦の二硫化炭素(七六〇耗、〇度に於て五二・一二耗)に相當す。

一般に石炭瓦斯中の硫化水素及び二硫化炭素等の含有量は一〇〇立米の瓦斯中の硫黄含有瓦數にて表はす者なり。

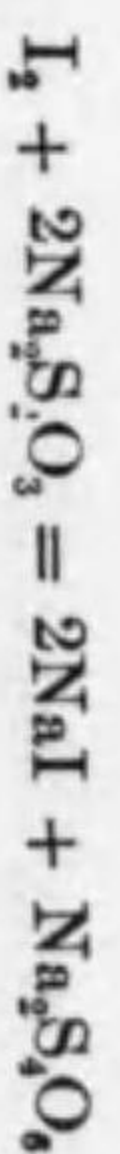
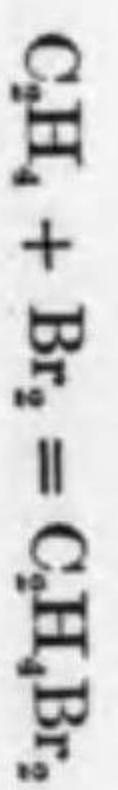
(2) ベンゾール及びエチレンの各別分析

此方法の原理とする所は瓦斯中の重炭化水素を臭素水にて吸収せしむる時は不飽和炭化水素たるエチレン(C_2H_2)が臭素と附加化合物たる臭化エチレン($C_2H_4Br_2$)を生じ之に溶解しベンゾールは臭素とは化學的變化を受けず只此際生せられたる臭化エチレンに溶解して除去せらるゝ者なれば初め用ふる臭素の濃度を定め置き此溶液にて瓦斯中の重炭化水素即ちエチレン及びベンゾールを溶解除去し次に過剰の臭素にて沃度加里を分解し其遊離し來る沃度量を基定チオ硫酸曹達液にて滴定定量する時はエチレンの爲めに使用せられたる臭素の量を容

ベンゾール及びエチレンの各別分析

易に計算する事を得且つ之より又瓦斯中に存在したりしエチレンの量を算出する事を得而して此エチレン量を總重炭化水素量より減する時は其残りはベンゾールの量となる者なり。

此分析中に於ける化學變化は左の如し。



而して一珪の一〇分一基定チオ硫酸曹達溶液は一・二二珪のエチレン（零度、七六〇耗）及び一・二二珪のエチレン（一五度、七六〇耗）に相當す。

又試料瓦斯中にエチレン、ベンゾールの外にアセチレンを含有する時は最初に銀のアムモニア溶液にてアセチレンを除去し置かざる可からず。

(3) ベンゾールの分析法

瓦斯中のベンゾール (C_6H_6) 含有量を精密に檢定する事は水性瓦斯をベンゾールにて増炭したる場合又骸炭製造に於て石炭瓦斯中よりベンゾールを抽出回收する場合等に有要なる所にして左に掲ぐる者は普通使用せらるゝ主要なる方法なりとす。

ベンゾールの分析法

(イ) デンニス氏法

デンニス氏法
ベンゾール吸収劑

デンニス氏 (Dennis) は一六瓦の硝酸ニッケルを一八〇珪の水に溶解し之に二珪の強硝酸を加へ之を一〇〇珪のアムモニア（比重〇・九〇八）の液中に注ぎたる者をベンゾール吸収劑として使用し又ヘンペル氏 (Hempel) は五〇瓦の硫酸ニッケルを七五瓦の水に溶解し又別に二五瓦の靑酸加里を四〇瓦の水に溶解し此兩液を混合し之に一二五珪のアムモニア（比重〇・九一）を加へ二〇分間零度に冷却し折出し來る硫酸加里の結晶を分離し次に之一八瓦の枸椽酸を一〇珪の水に溶解したる者を加へ尙一〇分間零度に冷却し之を傾瀉し更に之に二滴のベンゾールを加へ能く振盪して溶解せしめたる者をベンゾール吸収劑として使用する。

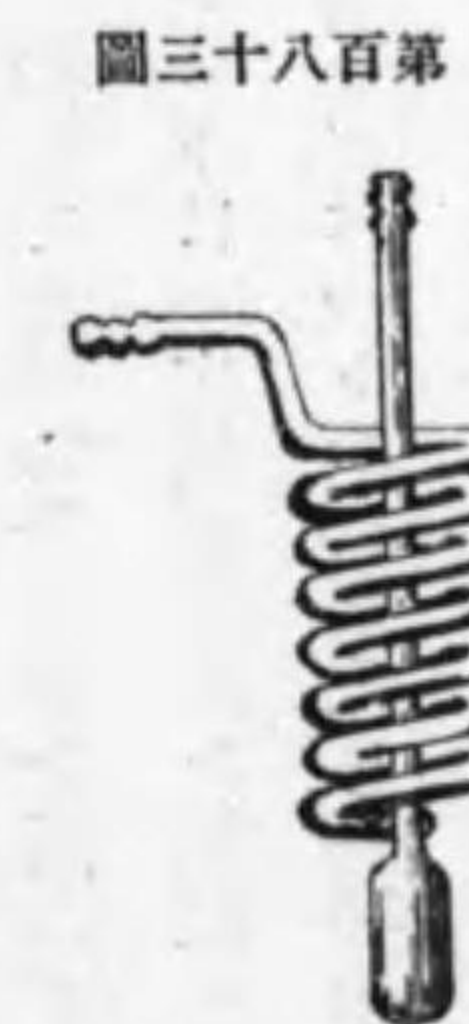
而して此等の吸収劑を用ひて瓦斯中のベンゾールを定量するにはヘンペル氏瓦斯ビュレットに一定量の瓦斯を採取し同じくヘンペル氏吸収ビュレットに吸収劑を充し普通の如く瓦斯をビュレット中に壓入し三分間能く振盪してベンゾールを能く溶解せしめ次に殘留瓦斯を今一回稀硫酸にて處理しアムモニア蒸氣を吸收除去し以て殘留瓦斯の容積を讀み之よりベンゾールの含有量を計算す。

(ロ) デビル氏法

デビル氏法

デビル氏 (Deville) 法は瓦斯を零下二二度に冷却し瓦斯中に含有せらるゝベンゾールを凝縮せしめ次に其重量を秤量して其見出されたる重量に一立米の瓦斯に對して二三・五瓦(零下

二二度に於て瓦斯の一立米中に含有せらるゝベンゾールの瓦數)を加へて以てベンゾールの含有量とす。



圖三十八百第

而して之に用ひらるゝ装置は第一八三圖に示すが如き硝子製蛇管にして之を豫め秤量し氷及び食鹽の起塞

劑(零下二二度)にて冷却し瓦斯は豫め鹽化石灰にて乾燥して其後部に附著する瓦斯計量器にて一時間一五〇立の割合にて瓦斯を六―八時間通過せしむる者にして瓦斯は蛇管中に於て零下二二度に冷却せらるゝ爲めに其中に含まるゝベンゾールは凝縮し來り以て蛇管下部膨大部に集合す可し次に其量を秤量し之に一立米の瓦斯に對して二三・五瓦を加へて全ベンゾール量とす而して一瓦のベンゾールは零度、七六〇耗に於て二八七耗の蒸氣に相當す。

此實驗に於て凝縮したる物體の中にベンゾールの外尙其高級體を含有する者なれば必要に應じ劃分蒸餾によりて其成分を檢定する事を得。

又此方法に於て起塞劑としエーテル及び固形炭酸の混合物を使用する時は零下七五度に冷

却を行ふ事を得る者にして斯くする時は瓦斯中のベンゾールは殆んど全部凝縮せしむるを得、然れども此方法は費用を要する事大なれば多く用ひられず。

(ハ) パウエル氏法

パウエル氏 (Baier) の方法は二個の加里球に一〇瓦のパラファン油を充し之を精密に秤量し次に氷水中に浸漬して零度に冷却しつゝ鹽化石灰にて豫め乾燥したる瓦斯を一〇立位其中を通ぜしめ後加里球は室内に放置して其温度に保たしめ秤量して重量の増加を以て其瓦斯中に含まれたるベンゾールの量とす。

骸炭製造所等に於て多く行はるゝ方法は多數の洗滌瓶中に五〇〇耗位のパラファン油を充し一時間五〇立位の速度にて少くとも一立米の瓦斯を其中に通過せしむる者にして此際洗滌瓶は氷水中に浸漬して零度に冷却し置く者とす。

斯くの如くして生せられたる洗滌油は之を蒸餾フラスコに移し過熱蒸氣を通じて能く冷却したる密閉受器に蒸餾し後水とベンゾールとを分離しベンゾールを秤量す。

(ニ) ルンゲ氏法

ルンゲ氏 (Lunge) は瓦斯中に存在するベンゾールをニトロベンゾールの形として之を

パウエル氏法

ルンゲ氏法

秤量し以て其れよりベンゾールの量を計算する方法を唱導せり即ち此方法による時は瓦斯を硝化液（純強硫酸と純發煙硝酸との同量の混合液にして比重一・五二を有す）にて洗滌しベンゾールを二ニトロベンゾールに硝化するにある者にして二ニトロベンゾールは水に難溶性にしてエーテルには可溶性なるもエチレンの硝化により生ぜらるゝ硝酸鹽は水に可溶性の者なれば瓦斯中にエチレン及びベンゾールを共に混有する時に此方法によりベンゾール量を定量する事を得即ち之に用ふる装置は第一八二圖に示すが如き同型の一五の球狀體に硝化液を入れ以て一定量の瓦斯をして此中に通せしむ而して次に二個の洗滌瓶には苛性曹達溶液を充し以て酸の蒸氣を捕取する如くす。

斯くの如く一定量の瓦斯を通せしむる時はベンゾールは二ニトロベンゾールに變ずる者にして洗滌球中の液を悉くピーカーに移し水を加へて冷却しつゝ苛性曹達液にて酸を中和し尚氷にて冷却する時は二ニトロベンゾールは白色の結晶體として折出し來る可し今次に此結晶を分離し能く洗滌し八〇度に於て能く乾燥して秤量す又濾液に多少溶解して存在する二ニトロベンゾールは之にエーテルを加へて振盪する時は此物體は之に溶解し來る者にして後エーテルを逐ひ出し二ニトロベンゾールの量を秤量して先に見出されたる量に加へ其重量に〇・

六〇三を乗する時は試料瓦斯中に含まれたるベンゾールの量を算出する事を得。

第五節 瓦斯の比重 (Specific Gravity of Gas)

(一) 分析の結果より瓦斯比重の計算 (Calculation of Specific Gravity of Gas from Analytical Result)

瓦斯分析の結果より其比重を計算するには各成分の比重に各々の百分比を乗じたる者を加へ其總和を百にて除するにあり。

$$\text{比重} = (0.0696\text{H} + 0.9673\text{CO} + 0.5538\text{CH}_4 + 1.0\text{C}_2\text{H}_6 + 2.8\text{C}_2\text{H}_4 + 1.5201\text{CO}_2 + 1.1055\text{O} + 0.9680\text{N}) \frac{1}{100}$$

式中 H, CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, CO₂, O, N は水素、一酸化炭素、メタン、オレフィン族炭化水素、ベンゾール族炭化水素、炭酸瓦斯、酸素、窒素等の百分比を示し其れに前置せる數字は各物體の比重を示す者なり。

(二) シーリング氏法 (Schilling's Method)

此方法はブンゼン氏 (Bunsen) の唱導したる原理を應用したる者にして其主眼とする所は

瓦斯の比重
分析の結果より瓦斯比重の計算

シーリング氏法

細孔を通じて同一瓦斯容量が放出する場合には夫れに要せらるゝ時間の二乗は各瓦斯の比重に比例すると云ふにあり。

今此處に二種類の瓦斯ありとし其比重を各々 s_1 及び s_2 、細孔より放出に要する時間を各々 t_1 及び t_2 とする時は前原理は之を左の如き式にて表はす事を得。

$$\frac{s_1}{t_1^2} = \frac{s_2}{t_2^2}$$

而して工業的には瓦斯比重は空氣を單位として比較する者なれば今空氣の比重を一とする時は前式は之を次の如き簡單なる形となす事を得。

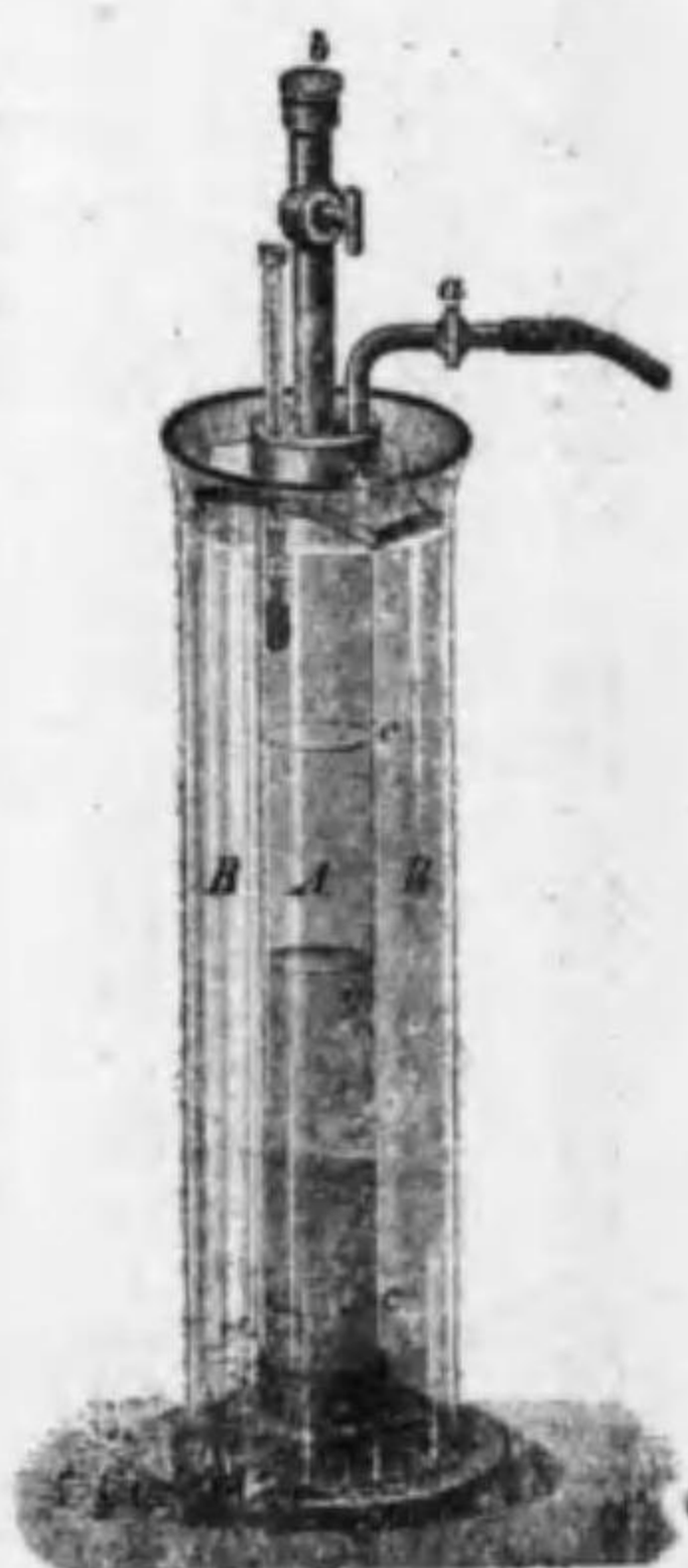
$$\frac{s}{t_1^2} = \frac{s}{t_2^2}$$

シーリン
グ氏装置

而して比重測定に工業的に廣く使用せらるゝ者をシーリング氏装置 (Schilling's Apparatus) とす。

第一八四圖は即ち之を示す者にしてAは硝子圓筒(内徑四〇耗、高さ四五〇耗上部は眞鍮蓋を有し之に瓦斯入管 a 及び瓦斯出管 b を有し其先端には細孔を有する白金板を有し之を使用せぬ場合には蔽蓋にて保護せらるゝ如くさる、而して之に附着する栓は三道栓よりなる者なり、又圓筒Aの外部には大硝子圓筒Bを有し上部迄水を充されA中に瓦斯を充す時は其中

第百八十四圖



に於ける瓦斯の容量はA圓筒にある劃線 e_1 にて知る事を得、又瓦斯の比重は溫度の影響を受くる事大なる者なれば常に溫度を記録する事必要にして此装置の一端には塞暖計を挿入する事を得る如くせらる。

今瓦斯の比重を測定せんとするに當りては第一にAに空氣を充し之をBの水中に入れbを開きて空氣を細孔より放出せしめ丁度水面が e_1 線に上り來る時にストップ・ウォッチを出發せしめ次に水面が e_2 に來る迄に要したる秒數を測る時は e_1 間の空氣の放出に要せられたる秒數を知る事を得、次にaを瓦斯試料容器に連結しbを閉ぢ之に附着する三道栓の旋回により瓦斯を自由に空氣中に放出せしめ以てA中の空氣を瓦斯にて置換し次にbを密閉しA圓筒を上げ其中に瓦斯を充滿せしめ空氣の場合と同様にA圓筒中の瓦斯の e_2 間の容量が細孔より放出するに要する秒數を計り以て其瓦斯の比重を前公式により計算す。

今石炭瓦斯比重の檢定に於て一定容量の試料瓦斯の放出に要せられたる秒數を一四五・一

秒又同容の空気の放出に要せられたる秒数を二二〇・八秒とする時は試料瓦斯の比重は〇・四三二一なる事は次式に示すが如し。

$$\text{比重} = \frac{(145.1)^2}{(220.8)^2} = 0.4321$$

ルックス氏法

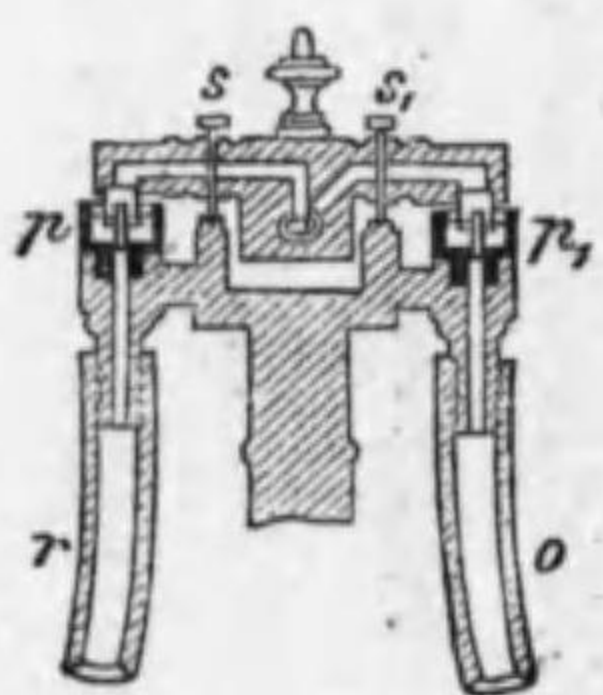
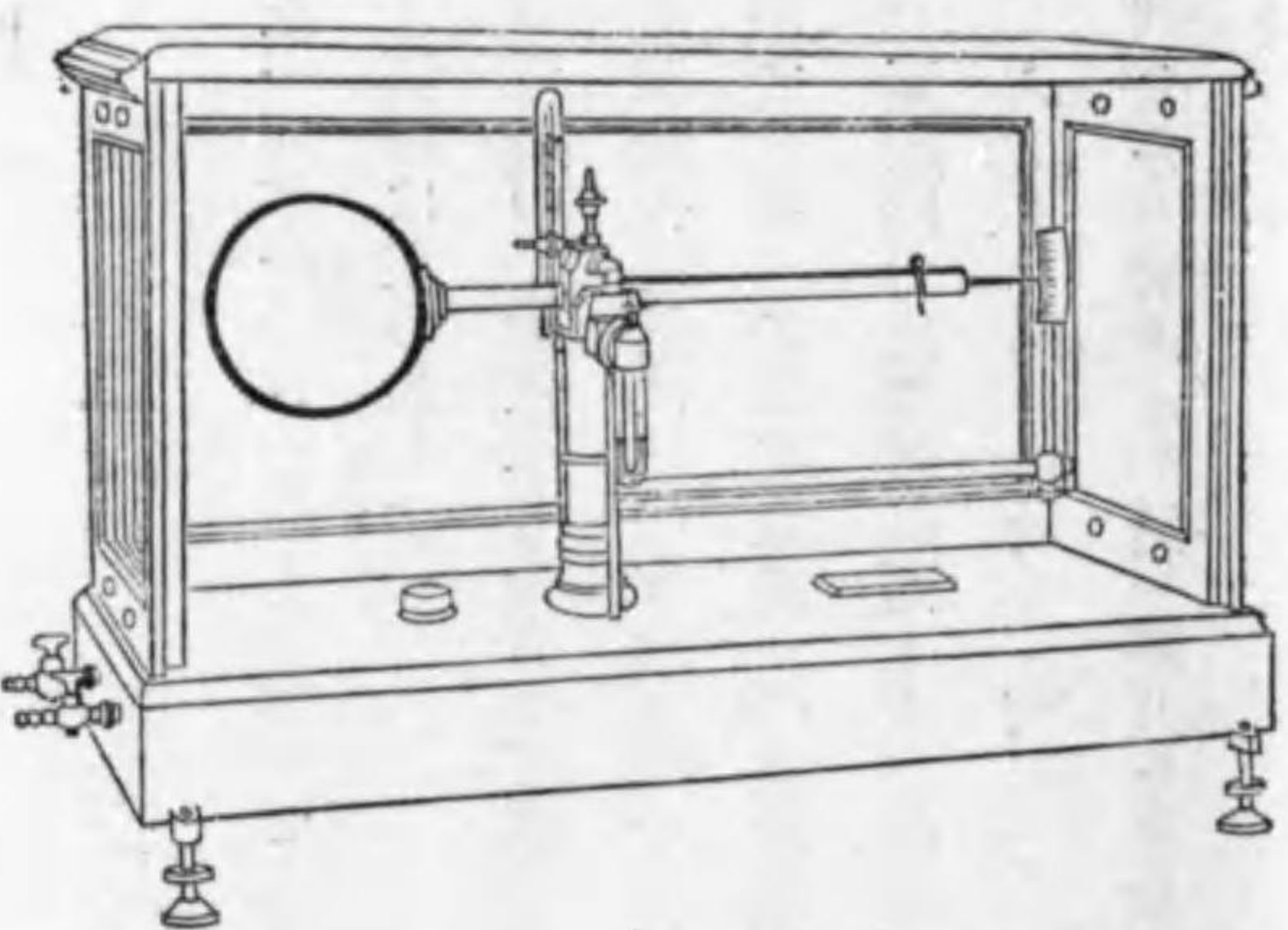
(三)ルックス氏法 (Lux's Method)

此方法は瓦斯天秤 (Gas-Balance) を用ひて瓦斯及び空気の同容を直接に秤量し其重量の差を直接に瓦斯比重として表はし得る者にして之亦シーリング氏の装置と共に廣く實用に供せらる。

第一八五圖は即ち此装置を表はす者にしてレーバーの一端には大なる硝子製球を有し他の一端には指針を附し其先端は劃度板を指示し以て直接に可檢瓦斯の比重を讀む事を得る者なり。

而して天秤の左側にある二個の導管の内一は瓦斯入口、他は瓦斯出口を示す者にして此器は一度劃度の修正を行ふ時は可檢瓦斯の比重檢定に於ては單に球中に瓦斯を充滿すれば宜しき者とす。

第 百 八 十 五 圖



然れども此器に於ては常に溫度及び氣壓に關する修正を行はざる可からざる者にしてアバデー氏 (Abady) は氣壓一耗 (水銀柱) の高低に對して〇・〇〇〇七を其檢定比重に

増減し溫度一五度以上又は以下一度毎に〇・〇〇二を檢定比重に減増する時は可なり精密なる結果を得る事を唱導せり。

又此器に於て劃度を目盛するには初め溫度一五度、氣壓七六〇耗の空氣を硝子球に充し其指針を一とし次に同溫、同壓の下に於ける水素を同球に充し其場合に於ける指針の指度を〇・〇七とし其間を等分するにあり。

第三十一章 商工省制定瓦斯成分及發熱量試

驗法 (Official Method of Determination of

Impurities & Calorific Power of Gas)

商工省制定瓦斯成分發熱量試驗法

不純成分含有極量

第一節 不純成分含有極量

大正一四年一〇月一日より實施せられたる瓦斯事業法の規定による供給石炭瓦斯成分等に對する制限は左の如し。

- 一、瓦斯中に硫化水素含有の反應を呈せざる事、
- 二、硫黃含有量は一〇立米瓦斯中五瓦以下なる事、
- 三、アムモニア含有量は一〇立米瓦斯中二瓦以下なる事、
- 四、瓦斯壓力及熱量は商工大臣の認可を受け且つ之を公示す可し（熱量及壓力は需要者のメートル出口に於てす）、
- (五) 成分の試験は一週一回以上熱量及壓力の試験は一日一回以上行ふ可し。

硫化水素含有反應試驗の方法及裝置の型式

第二節 硫化水素(H₂S)含有反應試驗の方法及

裝置の型式

本試験は第一八六圖に掲げたる裝置を用ひ左の方法により之をなす可し。
 白色瀘紙の二片を重量にて5%の醋酸鉛溶液を以て濕潤し、乾燥に先だち其一片を所定の裝置内に於て一時間一五〇立の割合にて流通する瓦斯に一分間接觸せしめたる後之を他の一片に比較し黑色を呈したるや否やを検す可し（試薬の調製は第五節を参照）。

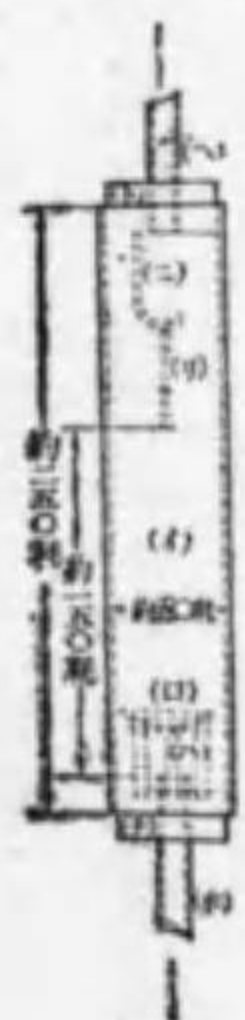
第三節 硫黃含有量測定の方法及裝置の型式

本測定は第一八七圖に掲ぐる型式の裝置を用ひ左の方法により之をなす可し（試薬の調製は第五節を参照）。

約一〇〇立の瓦斯を一時間二〇—三〇立の割合を以てアムモニア（火口の周圍にある三〇—五〇瓦の炭酸アムモニアの自然分解により生ぜしむ）を含有する空氣と共に完全に燃燒し其燃燒生成物中より硫黃化合物を悉く凝縮せしめ、水を以て抽出し、之を飽和臭素水五瓦に

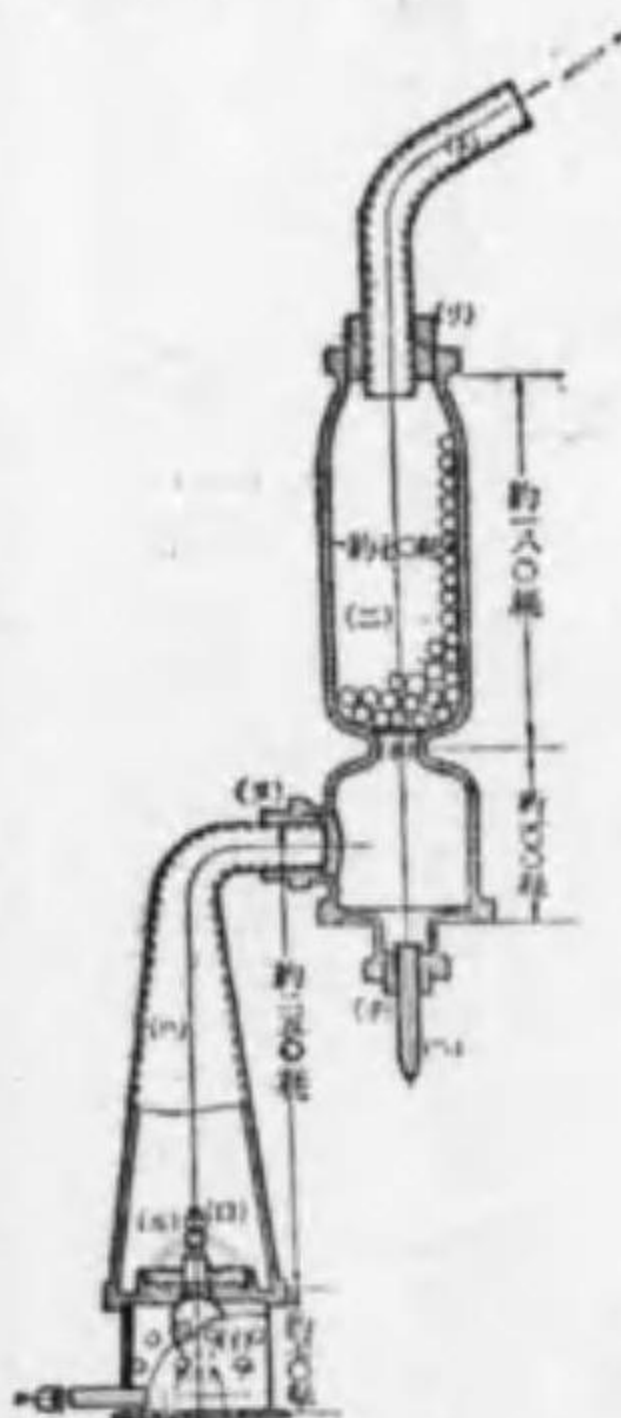
硫黃含有量測定の方法及裝置の型式

圖六十八百第



て處理し濃鹽酸七耗にて酸性となし、沸煮したる後一〇%の鹽化バリウム溶液一五—二〇耗を加へ、硫酸バリウムを沈澱せしめ數回傾瀉洗滌し之を濾過し、灼熱秤量す、斯くして通過瓦斯は豫め其容積、壓力、溫度等を計ると同時に空氣の溫度、壓力等を測定し置き、溫度零度、壓力七六〇耗(水銀柱)の状態に於ける乾燥せる瓦斯一〇立米中にある硫黃の瓦數と

圖七十八百第



して之を表はす、而して秤量せられたる硫酸バリウムの重量に〇・一三七三を乗すれば其中に含まる、硫黃の量を算出する事を得、又瓦斯容積換算實例は第六節を参照せよ。

素水化硫

- (イ) 硝子圓筒
- (ロ) 硝子製時計皿
- (ハ) 時計皿受台
- (ニ) 硝子製試験紙懸鈎

定 黃 硫

- (イ) 金屬製空氣供給台
- (ロ) 瓦斯火口
- (ハ) 硝子筒
- (ニ) 凝縮筒

アムモニア含有量測定の方法及装置の型式

第四節

アムモニア含有量測定の方法及装置の型式

反 應 試 驗 装 置

- (ホ) 瓦斯流入管
- (ヘ) 瓦斯流出管
- (ト) コルク栓
- (チ) コルク栓
- (リ) 試験紙(短邊一〇、長邊五〇耗)

量 装 置

- (ホ) 有孔板
- (ヘ) 細管
- (ト) 廢瓦斯流出管
- (チ) ゴム栓
- (リ) コルク栓
- (ヌ) 結晶炭酸アムモニア(風化せざる者)

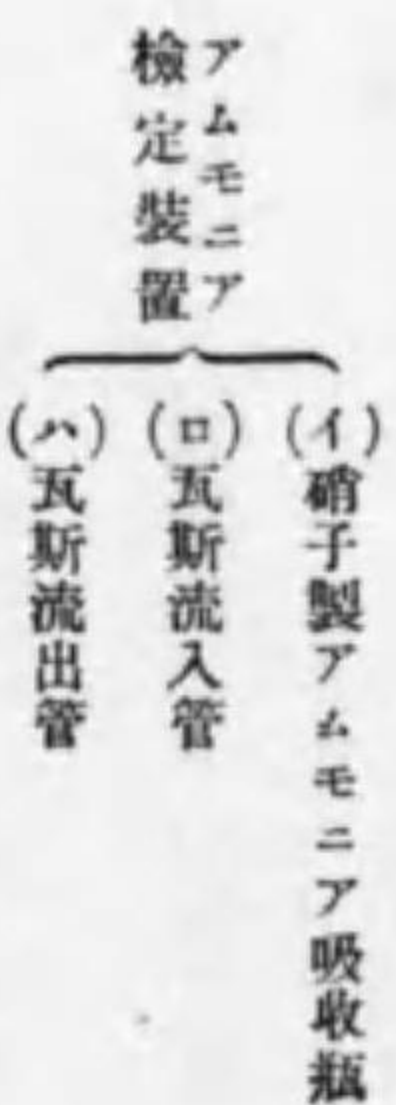
本方法は第一八八圖に示すが如き洗滌瓶を三個連結して使用する者にして其中には $N/2$ 規定硫酸溶液の適當量を入れ、約五〇立の瓦斯を一時間一



五—二五立の割合に通過せしむ、此際瓦斯の計量、溫度、壓力、室温、大氣の壓力等を同時に記録し置く可し、斯くして後第三の洗滌瓶中の硫酸を $N/2$ 規定苛性アルカリ

溶液にてコチニールを指示薬として滴定して其減量を見出さる時は、初めて第一及第二の洗滌瓶に就て滴定を行ふ者にして、若し第三の瓶に於て硫酸の減量を見出したる場合には第

一及第二洗滌瓶中の硫酸量を増加するか、又瓦斯通過量を減じて試験を行はざる可らず。而して斯くしてアムモニアの爲めに中和せられたる硫酸の一珪は〇・〇〇八五瓦のアムモニア(NH₃)に相當する者にして、此量も又溫度零度、壓力七六〇耗(水銀柱)の下に於ける瓦斯の一〇立米中にあるアムモニアの瓦數にて表はす者なり、瓦斯容積換算實例は第六節を参照し、試薬の調製は第五節を参照せよ。



第五節 試薬の調製

- (一) 醋酸鉛五%溶液
結晶醋酸鉛 [(C₂H₃O₂)₂Pb·2H₂O] を取り、之を約二〇倍の重量の水に溶解す。
- (二) 鹽化バリウム一〇%溶液
結晶鹽化バリウム (BaCl₂·2H₂O) を約一〇倍の水に溶解す。

試薬調製

(三) N/2 規定硫酸溶液

蒸留水一立に對し純濃硫酸二六—二七瓦を加へ能く振盪す、而して此液の強度を定むるには該液一定量(五〇珪)を測り之をビーカーに入れ約二五〇珪に稀釋したる後、之を煮沸し、別にビベット又は、ビューレットを以て一〇%鹽化バリウム溶液約三〇珪を滴加し、硫酸バリウムを沈澱せしむ、而して尙更に之を五分間煮沸し更に湯煎上にて温むる事三〇分—一時間後濾別し、之を乾燥灼熱秤量す、而して此實驗は二回以上行ひ其平均價を採るを要す。

今 a 瓦を最初に採りたる硫酸量、
b 瓦を硫酸バリウムの重量とする時は、

$$\frac{1}{a} \times \frac{98.076}{233.44} \times b = (A) \dots \dots \dots \text{硫酸溶液 1 珪中に含まるゝ硫酸の量}$$

$$0.024519 \text{ 瓦} \dots \dots \dots \frac{N}{2} \text{ 規定硫酸溶液 1 珪中に含まる可き硫酸量}$$

$$\therefore 1000 \times (A - 0.024519) \times \frac{1}{24.519} = (B)$$

即ち正確なる N/2 規定硫酸溶液たらしめんとするには更に此硫酸溶液一珪に對して(B)珪の水を加へざる可らず。

(四) N₂ 規定苛性曹達溶液

約二—二五の純苛性曹達を一立餘の水に溶解せしめたる後、之を滴定す可き N₂ 規定硫酸溶液と同一場所に約一時間放置し置き、次で此兩液を同温度たらしめ次に苛性曹達溶液四〇珎を取りコチニールを指示薬として N₂ 規定硫酸溶液を以て滴定し其結果曹達溶液を中和するに要したる硫酸溶液の量を求む可し。

a 珎 苛性曹達溶液量

b 珎 所要硫酸溶液量、然る時は、

$$\frac{b-a}{b} = \frac{N}{N'} \text{ 規定苛性曹達たらしむるに其一珎に對して加ふ可き水量(珎)}$$

第六節 分析結果換算實例

瓦斯不純成分の檢定に於て之を標準乾燥狀態(零度、七六〇珎)の下に於ける瓦斯一〇立米中の含有量に換算せざる可らず其方法は左表に掲ぐる實例にて明らかなり、而して氣壓補正、水柱壓力を水銀柱に換算及水蒸氣張力等は裏頁第一、第二、第三表を見よ。

分析結果換算實例

(例) 成分試驗記錄表

【注意】 (i) アムモニア試驗記錄
(ii) 硫黃 " "

晴雨計指数 (水銀柱珎)		室溫(攝氏) (晴雨計)		瓦斯壓力 (水柱珎)	
開始時	{(i) 758.08 (ii) 758.08}	20	20	34	34
終了時	{(i) 758.06 (ii) 758.06}	24	25	36	36

瓦斯の種類		石炭瓦斯		日附及時		昭和二年一月十日 午後一時〇分	
試驗開始時	(i) 後1時0分 (ii) 後1時20分	試驗終了時	(i) 後3時30分 (ii) 後5時0分	經過時間	(i) 2時間30分 (ii) 3時間40分		
瓦斯「メートル」の指數	瓦斯の溫度(攝氏) (瓦斯「メートル」に於ける)	攝氏零度に換算せる氣壓(水銀柱珎)	瓦斯壓力(水銀柱珎)	水蒸氣の張力(水銀柱珎)	絕對壓力(水銀柱珎)		
試驗開始時	{(i) 18.7珎 (ii) 11.4珎}	21.0	755.5 + 2.5	18.50	739.5珎	739.5珎	
試驗終了時	{(i) 68.7珎 (ii) 111.4珎}	20.4 20.2	755.1 + 2.66 755.0 + 3.70	17.83 17.61	739.7珎 740.1珎		
瓦斯(G)使用量	{(i) 50珎 (ii) 100珎}	平均溫度(t) {(i) 20.7 (ii) 20.6}	平均絕對壓力(P) (水銀柱)	{(i) 739.7珎 (ii) 739.8珎}			
瓦斯「メートル」の補正係數	{(i) 1.003 (ii) 1.003}	瓦斯容積換算係數	$\frac{273}{760} \times \frac{P}{t+273} \times f = (F)$	{(i) 0.906 (ii) 0.905}			

硫化水素 含有反應なし	
アムモニア	硫 黃
硫酸溶液の使用量……………145.00珎 (a)	(硫酸バリウム)+(濾紙灰)+(坩堝) = 15.3115珎
苛性曹達 "……………143.08珎	[(濾紙灰)+(坩堝)] = 15.003珎
苛性曹達溶液使用量に對する硫酸溶液の相當量	硫酸バリウム量 (B) = 0.3112珎
硫酸溶液1珎を中和するに要するアムモニアの量……………0.0085 (c)	硫黃量 = $\frac{10000 \times 0.1373 \times B}{G \times F}$
アムモニア量 = $\frac{10.000 \times (a-b) \times c}{G \times F}$	= $\frac{10000 \times 0.1373 \times 0.3112}{100 \times 0.905}$
= $\frac{10000 \times (145 - 143.08) \times 0.0085}{50 \times 0.906}$	= 4.72珎(瓦斯十立米に付)
= $\frac{10000 \times 1.92 \times 0.0085}{50 \times 0.906}$	
= 3.6珎(瓦斯十立米に付)	

第二表

第三表

水柱(耗)を水銀柱(耗)に換算する表										溫度攝氏 0-29 度に於ける 空氣一立米中の水蒸氣の最大張力			
水柱	水銀柱	水柱	水銀柱	水柱	水銀柱	水柱	水銀柱	水柱	水銀柱	溫度	水蒸氣の最大張力(耗)	溫度	水蒸氣の最大張力(耗)
1	0.07	11	0.81	21	1.55	31	2.28	41	3.02	0	4.60	15	12.70
2	0.15	12	0.88	22	1.62	32	2.36	42	3.10	1	4.94	16	13.54
3	0.22	13	0.96	23	1.69	33	2.43	43	3.17	2	5.30	17	14.42
4	0.29	14	1.03	24	1.77	34	2.50	44	3.25	3	5.69	18	15.36
5	0.37	15	1.11	25	1.84	35	2.58	45	3.32	4	6.10	19	16.35
6	0.44	16	1.18	26	1.92	36	2.66	46	3.39	5	6.53	20	17.39
7	0.52	17	1.25	27	1.99	37	2.73	47	3.46	6	7.00	21	18.50
8	0.59	18	1.32	28	2.06	38	2.80	48	3.54	7	7.50	22	19.66
9	0.66	19	1.40	29	2.14	39	2.88	49	3.61	8	8.02	23	20.89
10	0.74	20	1.47	30	2.21	40	2.95	50	3.68	9	8.57	24	22.18
										10	9.17	25	23.55
										11	9.79	26	24.99
										12	10.46	27	26.51
										13	11.16	28	28.10
										14	11.91	29	26.78

第一表

氣壓補正表

示度 溫度	680	690	700	710	720	730	740	750	760	770	780
0°	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	11	11	11	12	12	12	12	12	12	13	13
2	22	23	23	23	24	24	24	25	25	25	25
3	33	34	34	35	35	36	36	37	37	38	38
4	44	45	46	46	47	48	48	49	50	50	51
5	0.56	0.56	0.57	0.58	0.59	0.60	0.60	0.61	0.62	0.63	0.64
6	67	68	69	70	71	71	72	73	74	75	76
7	78	79	80	81	82	83	85	86	87	88	89
8	0.89	0.90	0.91	0.93	0.94	0.95	0.97	0.98	0.99	1.01	1.02
9	1.00	1.01	1.03	1.04	1.06	1.07	1.09	1.10	1.12	1.13	1.15
10	1.11	1.13	1.14	1.16	1.17	1.19	1.21	1.22	1.24	1.26	1.27
11	22	24	26	27	29	31	33	35	6	38	40
12	33	35	37	39	41	43	45	47	49	51	53
13	44	46	48	50	53	55	57	59	61	63	65
14	55	57	60	62	64	67	69	71	73	76	78
15	1.66	1.69	1.71	1.74	1.76	1.78	1.81	1.83	1.86	1.88	1.91
16	77	80	82	85	88	1.90	1.93	1.96	1.98	2.01	2.03
17	88	1.91	1.94	1.97	1.99	2.02	2.05	2.08	2.10	13	16
18	1.99	2.02	2.05	2.08	2.11	14	17	20	23	26	29
19	21.0	13	17	20	23	26	29	32	35	38	41
20	2.21	2.25	2.28	2.31	2.34	2.38	2.41	2.44	2.47	2.51	2.54
21	32	36	39	43	46	50	53	56	60	63	67
22	43	47	51	54	58	61	65	69	72	76	79
23	54	58	62	66	69	73	77	81	84	2.88	2.92
24	66	69	73	77	81	85	2.89	2.93	2.97	3.01	3.05
25	2.77	2.81	2.85	2.89	2.93	2.97	3.01	3.05	3.09	3.13	3.17

發熱量測定に關しては第二章を参照す可し。
壓力水柱耗を水銀柱耗に換算する表、並に氣壓計補正表及水蒸氣張力は左表参照、又瓦斯

燃料の發熱量測定

第三十二章 燃料の發熱量測定

(Determination of Heating Value of Fuel, Calorimetry)

總說

第一節 總說 (General Remarks)

凡ての場合に於て化學的變化が起る時は同時にエネルギーの變化が之に伴はるゝ者にしてエネルギーの變化は即ち發熱及び吸熱作用を意味する者なり、而して此際發生又吸收せらるゝ熱量は其變化を受くる物體の最初と最後の状態により支配せらるゝ者にして其變化が一段に起らずして二段又三段に起るも其結果には少しも影響を及ぼす者に非ず、即ち一例として炭素が酸素の供給の下に直接に炭酸瓦斯に又一度一酸化炭素に次に之が炭酸瓦斯に燃燒するも其際發生せらるゝ總熱量は兩者全く同一なり今之を熱化學公式を以て表せば左の如し。



熱量單位

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 \text{ カロリー}$$

$$Q_2 = Q_1 - Q_3 \text{ "}$$

各種燃料の發熱量を測定する單位としては獨、佛に於てはカロリー (Calorie) 英國に於ては熱量英單位 (British Thermal Unit, B.T.U.) を使用する。

カロリー

カロリーとは零度の水一瓦を一〇〇度に熱するに要する熱量の一〇〇分の一を以て表はされ普通之を小カロリー (Small Calorie, cal) と稱し主として學術上熱量單位として用ひられ工業的には此一〇〇〇倍なる大カロリー (Large Calorie, Cal) を使用する。

B. T. U.

熱量英單位 (B. T. U.) は一封度の水を一度 (華氏) 上昇せしむるに要する熱量にして普通六〇度 (華氏) の水を六一度 (華氏) に上昇せしむる熱量を用ふ即ち六〇度 (華氏) に於ては水は最高密度を有す。

封度、センチグレード熱量單位とは一封度の水を一度 (攝氏) 上昇せしむるに要する熱量を稱す。

各種熱量單位換算法

而して各種使用單位の間には左の關係ある者にして各種熱量單位を換算する方法は左に述ぶるが如し。

$$1 \text{ 封度} = 2.205 \text{ 封度} \qquad 1 \text{ 封度} = 0.4536 \text{ 封度}$$

$$1^\circ \text{C} = \frac{9}{5}^\circ \text{F} \qquad 1^\circ \text{F} = \frac{5}{9}^\circ \text{C}$$

$$1 \text{ Cal} = \frac{9}{5} \times 2.205 = 3.969 \text{ B.T.U.}$$

$$1 \text{ B.T.U.} = \frac{5}{9} \times 0.4536 = 0.252 \text{ Cal}$$

B.T.U. カロリー (Cal.) 封度 センチグレーブ

1.	0.252	0.555
3.968	1	2.205
1.8	0.454	1

今一封度の水を一度 (F) 上昇せしむるに要する熱量一 (B.T.U.) は 0.4536 封度の水を $\frac{5}{9}$ (C) 上昇せしむるに要する熱量と等し。

$$1 \text{ B.T.U.} = 0.454 \times \frac{5}{9} = 0.252 \text{ カロリー}$$

又同様に

$$1 \text{ カロリー} = 2.205 \times \frac{9}{5} = 3.968 \text{ B.T.U.}$$

なり即ち前者は封度 B.T.U. の發熱量をカロリー數にて、後者は封度カロリーの發熱量を B.T.U. 單位にて表はしたるものにして唯熱量單位を異にしたるに過ぎず。

今茲に各種單位にて表はされたる發熱量價の換算を行はんとするに當りては

$$1 \text{ 封度} = 0.4536 \text{ 封度}$$

$$1 \text{ B.T.U. (封度)} = 0.252 \text{ (カロリー封度)}$$

故に燃料一封度 (〇・四五三六封度) に對して一 B.T.U. (封度) (〇・二五二二カロリー封度) の熱量を發し得る者は燃料一封度對しては左式により 0.252 (封度) の熱量を發す。

$$\frac{0.252}{0.454} = 0.555 \text{ カロリー (封度)}$$

之を以て前者による發熱量の價を後者による者に換算するには前者に因數 0.555 を乗すれば可なり。

例 $12600 \text{ (B.T.U. 封度)} = 12600 \times 0.555 = 6993 \text{ カロリー (封度)}$

又同様に

$$1 \text{ 封度} = 2.2046 \text{ 封度}$$

$$1 \text{ カロリー (封度)} = 3.968 \text{ B.T.U. (封度)}$$

故に燃料一封度 (二・二〇四六封度) に對して一カロリー (封度) (三・九六八 B.T.U. 封度) の熱量を發し得る者は一封度對して左式により 1.8 B.T.U. (封度) の熱量を發す。

$$\frac{3,968}{2,2046} = 1.8 \text{ B.T.U. (封度)}$$

之を以て前者による發熱量價を後者に換算するには因數一・八を乗せざる可からず。

例 6993 カロリー (Hf) $\times 1.8 = 12600$ B.T.U. (封度)

固體及液體の發熱量を表はすには常に單位重量即ち封度又は斤に付て表はすも、瓦斯體燃料に於ては一般に單位容積即ち一立呎又は一立米に就て表はす者なり。

然るに

$$1 \text{ 立呎} = 0.02831 \text{ 立米}$$

$$1 \text{ 立米} = \frac{1}{0.02831} = 35.317 \text{ 立呎}$$

$$1 \text{ B.T.U. (封度)} = 0.252 \text{ カロリー (Hf)}$$

なるに付き一立呎に付き一 B.T.U. (封度) の熱量を有する瓦斯と〇・〇二八三一立米に付き〇・二五二カロリー (Hf) の熱量を有する瓦斯とは全く等熱價を有する瓦斯なりと稱する事を得。

之を以てカロリー (立米) にて表はされたる熱量價は B.T.U. (立呎) にて表はされたる熱量價の八・九倍 ($0.252 \div 0.02831 = 8.9$) に相當す可し故に此兩者の間に左の關係を得。

$$\text{B.T.U. (立呎)} \times 8.9 = \text{カロリー (立米)}$$

$$\text{カロリー (立米)} \times 0.11 = \text{B.T.U. (立呎)}$$

而して一般に

$$\text{B.T.U. (立呎)} \quad \text{カロリー (立米)}$$

$$1 \quad 8.9$$

$$0.11 \quad 1$$

蒸發力

工業的には燃料の價値を表はすに其一封度 (又は一斤) の燃料を燃焼せしめたる際に一〇〇度 (華氏二一二度) の水を蒸氣に變し得る封度数 (斤數) にて表はす事あり、之を其燃料の蒸發力 (Evaporative Power E.P.) と稱し、斯くする時は如何なる種類の寒暖計を用ふるも全く之に關係せざる數量にて燃料の價値を表はす事を得、而して水の蒸發潛熱は華氏寒暖計を使用したる場合には九六七 B.T.U.、攝氏寒暖計を使用したる場合には五三七カロリーなればは E.P. は左式にて之を表はす事を得。

$$\text{蒸發力 (E.P.)} = \frac{\text{B.T.U. (封度)}}{967} = \frac{\text{Cal. (Hf)}}{537}$$

又蒸發力の計算に於て蒸發潛熱として一〇〇度に於ける水の蒸發潛熱五三七カロリー (九

六七 B.T.U.) に水を常温二〇度より一〇〇度迄に加温するに要する熱量八〇カロリーとの合計六一七カロリー (一一〇〇 B.T.U.) なる数を使用する事あり。

又燃料中に水素を含有する時は其燃焼により発生せらるゝ熱量に二種あり即ち一はグロス (Gross) 發熱量と稱し生成水蒸氣が水に凝縮して其蒸發潜熱を放出したる場合と、他はネット (Net) 發熱量と稱し燃焼生成水蒸氣が凝縮せずして其儘存在する場合に發生する熱量を稱する者なり従つてネットは水蒸氣潜熱に相當する熱量丈けグロスより少なり。

燃料の發熱量の測定には二種あり

- (一) 計算法
- (二) 測定法

計算法は燃料の成分より之を公式により計算す。

測定法は熱量計 (Calorimeter) を用ひて之を實際に測定す。

第二節 計算法 (By Calculation)

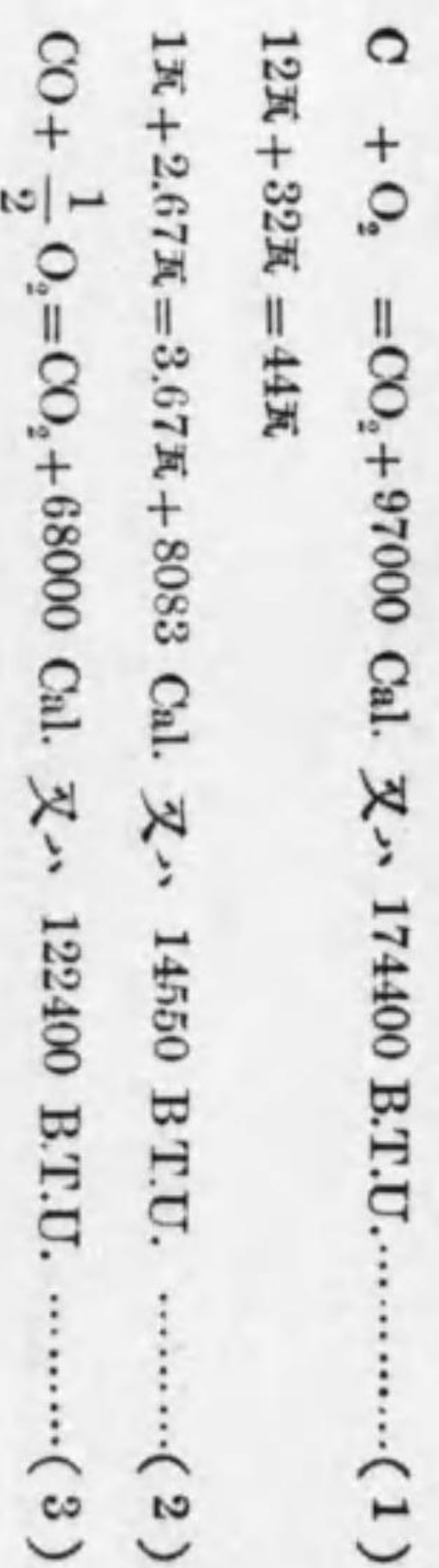
(一) 固體燃料の發熱量

計算法

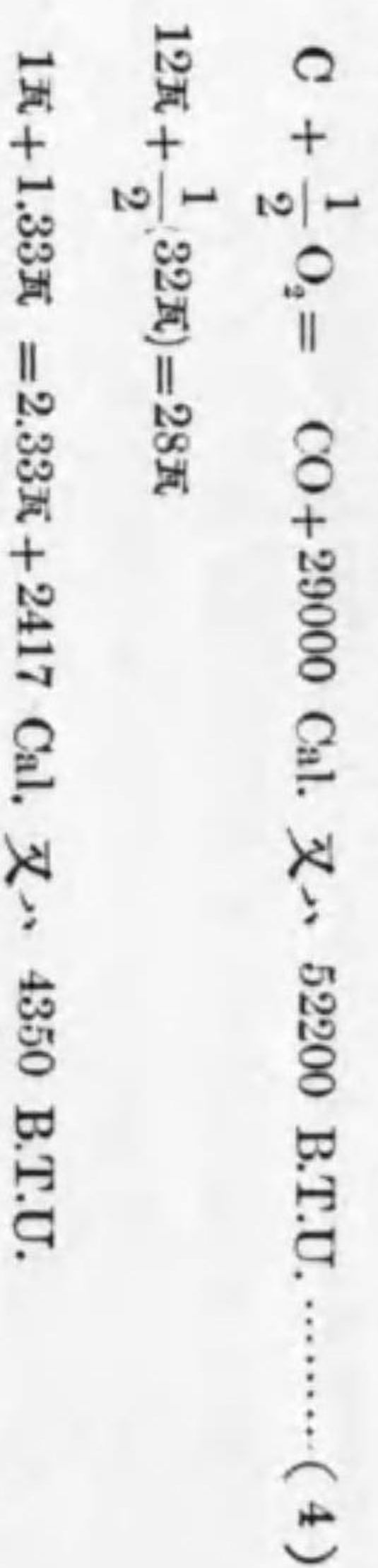
固體燃料

分析の結果より發熱量を計算する法

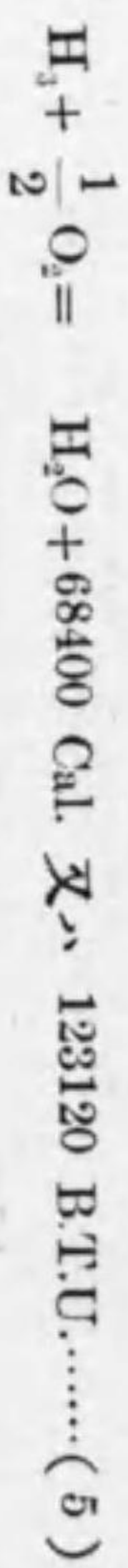
各種燃料の原素分析を行ひ其結果より各原素が燃焼したる場合に發生する熱量より其發熱量を計算する者にして今炭素の燃焼生成物に就て考ふるに之が燃焼して炭酸瓦斯及び一酸化炭素を生ずる場合に於ける其發熱量は左式に示すが如し。



之を以て炭素が一酸化炭素に燃焼する場合に發生せらるゝ熱量は(1)より(3)を減じたる者にて表はされ又別に左式により之を計算する事を得。



又水素が燃焼して水を生ずる場合に於ける發熱量は左式を以て表さる。



$$2H + \frac{1}{2} (32)H = 18H$$

$$1H + 8H = 9H + 34200 \text{ Cal. } \text{又、} 61560 \text{ B.T.U.} \dots (6)$$

斯くの如く炭素及水素の單位重量の發熱量は明らかとなるを以て今燃料を分析して其炭素及水素の含有量を知る時は其の燃焼により發生せらるゝ熱量は之を計算する事を得、而して燃料中に水素と酸素と同時に存在する時は其酸素に相當する水素は之と結合して燃焼生成物として存在する者と假定す、之を以て可燃性水素 (Available Hydrogen) は $H - \frac{O}{8}$ を以て表はし得可く、其發熱量計算公式は左に示すが如し、而して之をデュロンの公式 (Dulong) と稱す。

デュロンの公式

$$\text{發熱量(Cal)} = \frac{8083C + 34200 \left(H - \frac{O}{8} \right)}{100}$$

式中 C = 炭素含有%

H = 水素含有%

O = 酸素含有%

8083 = 炭素の發熱量 (2 式)
34200 = 水素の發熱量 (6 式)

良質石炭無煙炭等の發熱量の計算に於ては前式を用ひ得るも劣質炭及褐炭泥炭の如き者に於ては一般に其變形たる左式が使用せらる。

$$\text{發熱量(Cal)} = \frac{8083C + 29633 \left(H - \frac{O}{8} \right) - 637(W + W_1)}{100}$$

式中 C, H, O = 前式と同じ

8083 = 炭素の發熱量

29633 = 水素の發熱量 (ネット)

637 = 水の蒸發潜熱

W = 結合水 $\frac{8}{9} O$

W_1 = 水分

又若し燃料中硫黄を含有し之れが硫化物又は其他の可燃性の形態に於て存在する場合には此燃焼により生ぜらるゝ熱量を前掲公式により見出されたる數に加へざる可らず而してSを燃料中に含有せらるゝ硫黄の百分率となす時は普通左式により得られたる價を之に加増す。

$$\frac{2500 \times S}{100} \text{ Cal. } \text{又、} \frac{4500S}{100} \text{ B.T.U.}$$

然れども之等の計算により得らるゝ數量は理論的には精密の者にあらずして單に近似數を得らるゝに過ぎず即ち其原因は第一燃料中に炭素の存在状態にして八〇八三なる數は純木炭の燃焼により發生せらるゝ熱量なれば從て其結果の精確ならざるは論を俟たず又第二の不精確なる原因は燃料中水素の化合状態にして之が飽和の状態にあるか又不飽和の状態にあるかによりて其發熱量に大關係を有す、又三四二〇〇なる數量は氣體水素の發熱量にして固體燃料に於ては水素は固體化合物として存在する者にして之を瓦斯化するに幾分の熱量を要する者なり之を以て經驗上より諸種の訂正を行ひ各種の公式が實用に供せらる。

左式は獨逸工業協會に於て使用せらるゝ石炭發熱量計算公式なりとす。

獨逸工業協會使用公式

$$\text{發熱量(Cal)} = \frac{8000C + 29000\left(H - \frac{1}{8}O\right) + 2500S - 600W}{100}$$

式中

W = 燃料の水分含有量%

S = 硫黄含有%

2500 = 硫黄の發熱量

600 = 水の蒸發潜熱

他は前式と同じ

蒸發力計算公式

$$\text{E.P.} = \frac{8080C + 29629\left(H - \frac{O}{8}\right) - 620W}{620 \times 100}$$

又燃料の蒸發力 (E.P.) を計算する公式として最も廣く使用せらるゝ者は左の如し。

今一例として左の成分を有する石炭の E.P. を計算せんとす。

炭素	七五・五六%
水素	三・六〇%
酸素	九・二四%
窒素	一・七六%
水分	一・五六%
灰分	八・二六%

$$\text{E.P.} = \frac{8080 \times 75.56 + 29629 \left(3.60 - \frac{9.24}{8}\right) - 620 \times 11.96}{100} = 10.9$$

上記計算に於て 11.96 = 1.56(水分) + 10.40(化合水 $\frac{8}{9}O$)

即ち斯くの如き石炭の一盃は常溫の水一〇・九盃を蒸氣に變じ得る者なり。

(二) 瓦斯體燃料の發熱量

瓦斯體燃料の發熱量は其成分を分析し、其含有量より計算的に之を定むる事を得、而して

瓦斯體燃料の發熱量

其計算に使用せらるゝ標準價は次表に示すが如し。

各種瓦斯 發熱量表	瓦斯	カロリー (立米)					
		0° 760mm. 乾燥	15° 760mm. 乾燥	15° 760mm. 濕狀	32° F. 30" 乾燥	60° F. 30" 乾燥	60° F. 30" 濕狀
水素 (H ₂)	Gross 3056 Net 2621	Gross 2897 Net 2484	Gross 2848 Net 2443	Gross 344 Net 295	Gross 326 Net 279	Gross 321 Net 275	
一酸化炭素 (CO)	3056	2897	2848	344	326	321	
硫化水素 (H ₂ S)	6170	5745	5849	5446	546	546	
メタン (CH ₄)	9572	8689	9074	2246	8922	8108	
エチレン (C ₂ H ₄)	15063	14190	14279	13451	14041	13226	
プロピレン (C ₃ H ₆)	22136	20832	20983	19747	20633	10417	
ベンゼン (C ₆ H ₆)	35397	34093	33553	32318	32992	31777	

計算實例

今一例として一石炭瓦斯の發熱量の計算法を示せば左の如し。

瓦斯成分	% (容)	Gross. 0° 760mm. 乾燥
CO ₂	1.2	— =
CnHm	3.4	22136 = 75262.4
O ₂	0.3	— =

CO	6.8	x	3056 = 2078.8
CH ₄	32.9	x	9572 = 314918.8
H ₂	49.2	x	3056 = 150355.2
N ₂	6.2	x	— =

542615.2 ÷ 100 = 5426.15 カロリー (立米)

測熱法

第三節 測熱法 (Calorimetry)

測熱計を使用して燃料の發熱量を測定するは工業的及び學術的に最も廣く用ひらるゝ所にして其原理とする所は一定量の燃料を酸素又は其他の酸素供給物體と共に能く混合し以て完全に燃焼せしめ其發生する熱量を一定量の水に傳へ後者の溫度の上昇より其燃料の發生したる熱量を計算するにあり而して其装置には種々ありて其結果甚だしく正確ならざるも價格の廉なると、使用の便なるにより一般工業的に使用せらるゝ者はレウイス・トンプソン測熱計 (Lewis Thompson's Calorimeter) とす而して學術上及其他精密なる實驗に使用せらるゝ者はベルテロー・マラー・ボンズ測熱計 (Berthelot-Mahler's Bomb Calorimeter) とす然れども此装置は高價なると其取扱に特別の注意を要するとの缺點あり。

トンプソン氏測熱計

(一) トンプソン氏測熱計

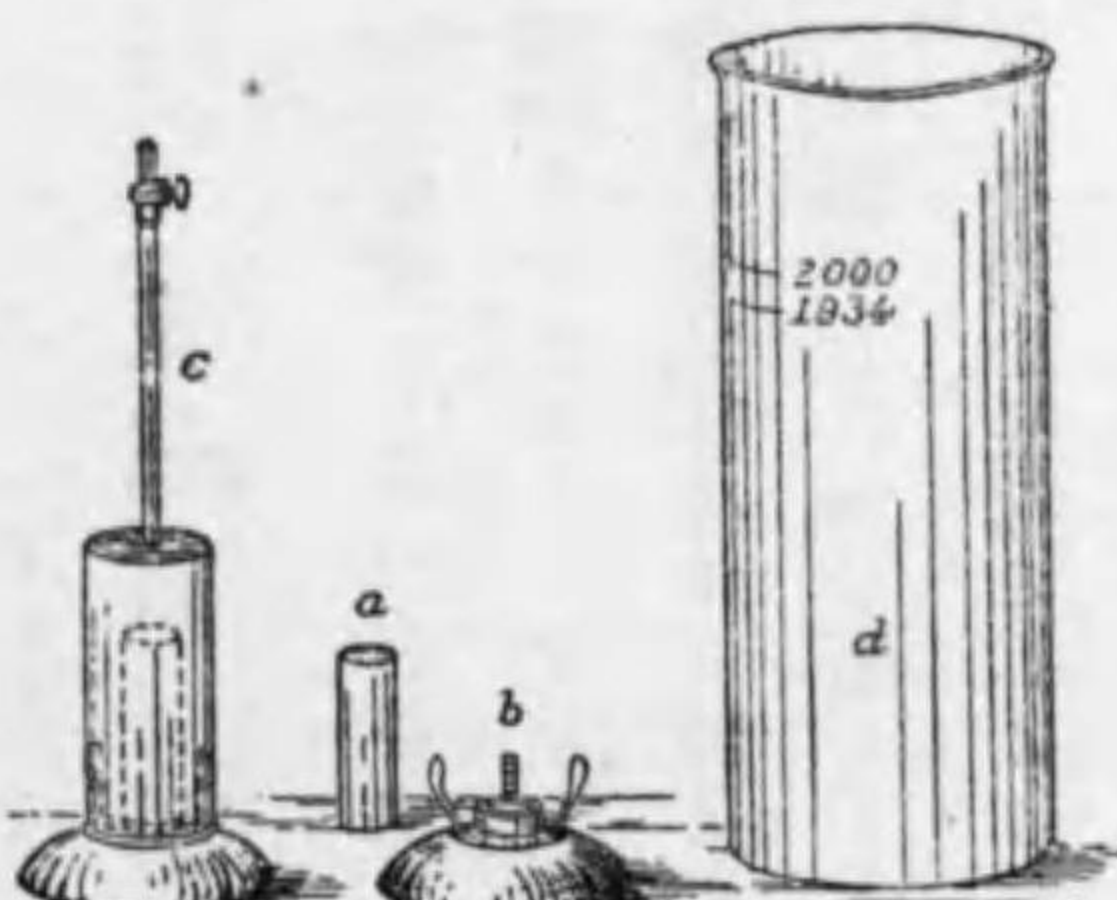
此装置は第一八九圖に示す如くdは大なる硝子圓筒にして其目盛まで水を充す時は二〇〇

〇 珪を入れる、事を得而して。は銅製圓筒にして下部は開放せらる而して其上部には銅製小管を有し其れに閉閉栓を附し以て燃料燃焼後其燃焼生成瓦斯を外部に放出せしむるの用に供せらる而してaは銅製小圓筒にして此中に燃料と酸素供給物體の混合物を混じて燃焼せしむ。

今二瓦の粉碎したる乾燥燃料を秤量し之に二二瓦の乾燥したる酸素供給物體〔一部の硝酸加里(KNO_3)と、三部の鹽素酸加里($KClO_3$)を混じたるもの〕を能く混合し銅圓筒a中に入れ之に導火線の一端を埋没す。

導火線としてはランプ燈心又は濾紙に硝酸加里溶液を浸漬し以て乾燥したる者を使用す、然る後之に點火し手早く。圓筒にて蔽ひ之をd圓筒の水中(豫め温度を計りたる)に浸漬し

第百八十九圖



燃焼が完全に終了したる時閉閉栓を開き。中に水を上らしめ以て燃焼生成物を全部圓筒外に逐ひ出し。圓筒を上下に動かし温度を平均にし以て水の温度を計る時は容易に二瓦の燃料によりて起りたる水の温度の上昇を知る事を得。

此装置は精密なる結果を得る事は困難にして其不正確度の起る原因は第一、装置に吸収せらるゝ熱量(水等量)第二、對流による熱の損失第三、酸素供給物體の分解熱第四、生成物體及殘留物體の溶解熱等にして此装置に於ては此等の原因に起因する熱の損失を一〇%として實際の計算に使用す、而して其計算公式は左の如し。

$$\text{カロリー(珪)} = \frac{Q \left(1 + \frac{1}{10}\right)}{F}$$

式中 Q = 水の量

t = 温度上昇度

F = 燃料使用量

今一例として

$$Q = 2000 \text{ c.c.} \quad t = 7.31^\circ\text{C.} \quad F = 2\text{瓦}$$

$$\text{カロリー(珪)} = \frac{2000(7.31 + 0.731)}{2} = 8040$$

蒸發力

トムプソン氏測熱計の大圓筒には二〇〇〇珎と一九三二珎の二つの目盛を有する者なるが、今若し水を一九三二の劃線まで滿し、溫度上昇度を華氏寒暖計にて讀む時は石炭一封度の蒸發力 (E.P.) を計算する事を得。

$$\text{蒸發力 (E.P.)} = \frac{Q \times \left(1 + \frac{t}{10}\right)}{F \times 966}$$

$$Q = 1932 \text{ cc.} \quad t = 14.6 \text{ F}$$
$$F = 2 \text{ 瓦} \quad 966 \text{ B.T.U.} = \text{水の蒸發熱}$$

$$\text{E.P.} = \frac{1932 \times \left(14.6 + \frac{14.6}{10}\right)}{1932} = 14.6 + 1.46 = 16.06$$

即ち斯くの如き石炭の一封度は水一六封度を水蒸氣に變じ得る者にして、寒暖計の示度が即ち蒸發力を表はす數値となる如く使用水量を採りたる者なり。

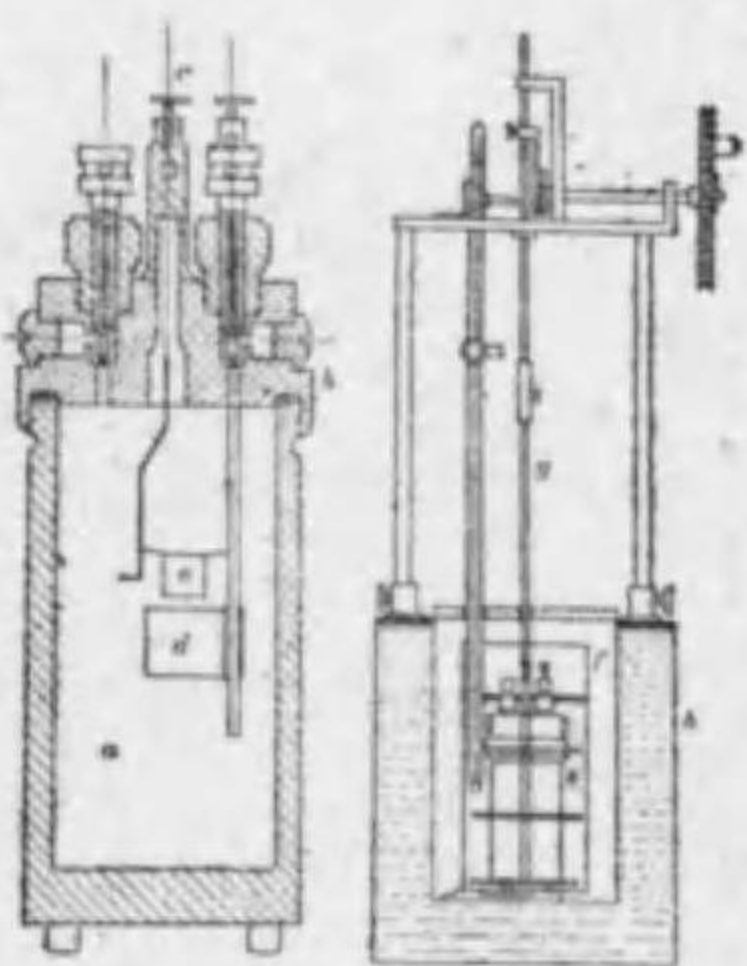
(二) ボンプ熱量計

ボンプ (爆燃筒) 式熱量計 (Bomb Calorimeter) とは燃料の一定量を高壓に堪ゆるボンプの中に入れ之を高壓酸素の存在に於て完全に燃焼せしめ其發生せられたる熱量を一定量の水に傳へ水溫の上昇度より其燃料の發熱量を測定するものにして、其種類はベルテロー、マール

ボンプ熱
量計

ベルテ
ロー、
マール
ボンプ
熱、カ
ロリメ
ター

第百九十九圖



一、クレーカー、ラングバイン (Berthelot; Mahler; Kröker; Langbein) 等種々あるも其原理は何れも同様なり、第一九〇圖はベルテロー、マール、クレーカー式を示す者にして、鋼製圓筒中に試料を入れ、高壓酸素の存在の下に之を完全に燃焼せしめ、其發生したる熱を全部一定量の水に傳へ以て、燃料の重量、水の量及水の溫度の上昇度の三項より其燃料の發熱量を測定するにあり、本装置に於ては燃焼完全にして同時に熱の副射を防止する装置完全なる爲め其結果は最も正確にして精密なる結果を得んとする場合には専ら此装置を使用す。

耐壓ボンプ a は容量約六〇〇珎位を有し内部エナメル引又は白金内張を有し燃焼生成物の爲めの腐蝕作用を防止する如くせらる、而して蓋蓋 b は氣密に捻ぢ込み得る如くせられ其中央には酸素注入管 c を有し、又他に二本の絶縁電氣導線とターミナルを有す、試料は導線の二に附屬する白金又は石英硝子製坩堝 d に成型試料 e を入れ、試料には鐵線又は白金線を埋め込み其兩端を電氣導線兩極線に連結し之をボンプ中に入れ蓋と共に密閉す。

水の容器 f は約三五〇〇 珪の容量を有し、其外側は空氣間隙を隔て、水を入れたる二重壁の銅製内筒 h にて圍まれ、其外部は更に厚絨を以て蔽はる、其頂部も又厚絨にて蔽はれ其蓋の孔を通じて攪拌器寒暖計等が装置せらる。

今試料粉末を附屬壓搾器により短き棒狀に成型すると同時に白金線又は鐵線(〇・〇一五—〇・〇二瓦)を點火線として植へ込み之を秤量す、(白金、銀又は鐵線の重量は豫め秤量し置き試料は約一瓦位採る)而して點火線兩端を電氣導線兩極(二〇ヴォルト・三アムペア)に接続し、ポンプの蓋を施し酸素容器より酸素を入れ二〇—二五氣壓の壓力を保たしむ可し。

水の容器には二二五〇 珪の水を入れ此内に裝填せられたる前記ポンプを入れ攪拌器 g を動かして溫度一定するに至つて檢溫し、直ちに電流を通じて點火し三〇秒毎に檢溫し其れを記入し行く時は最高溫度に達し次に漸次降下を始む可し、斯くして尙引き續き數分間溫度の記入を繼續す。

次にポンプは之を開き能く水洗して其洗滌水に就て硫酸及硝酸の定量を行ふ者なり。

熱量計の補正

(1) 水等量 (Water Equivalent)

水等量

發熱量測定の際發生せられたる熱量は水に吸収せらるゝ外ポンプ及其附屬裝置各部に吸収せらるゝ者にして此等裝置の吸収力と同等の吸収力を有する水量を定め置き之を熱量計の水等量 (Water Equivalent) と稱す (其計算法は 8 を参照)。

冷却補正

(2) 冷却補正 (Cooling Correction)

熱量計測定中寒暖計上昇中に失はるゝ熱量に關する補正 (其計算法は 9 を参照)

寒暖計修正

(3) 寒暖計固有の誤差修正 (Thermometer Correction) (11 を参照)

正 硝酸硫酸修正

(4) 硝酸及硫酸修正 (Nitric & Sulphuric Acid Correction)

燃料中に含まるゝ窒素及試験前ポンプ中に存在したりし空氣中の窒素は高壓酸素の存在に於て燃焼し酸化窒素を生じ、之れが同時に生ぜらるゝ水に溶解して硝酸を生ずる者なるも、普通燃料の燃焼の場合に於ては窒素は燃焼せず之を以て檢定熱量より硝酸の生成熱量を減せざる可らず、普通の石炭に於ては此爲めに行ふ補正は石炭一瓦に對して一五カロリー位なれば普通の場合に於ては此補正を行はず、而して其補正方法は左の如し。

熱量測定後ポンプを水にて洗滌する時は燃焼により生ぜられたる五酸化窒素 (N_2O_5) 及三酸化硫黃 (SO_3) は溶解して硝酸及硫酸の水溶液を生ず、今此液をアルカリ規定液にて滴定

す、然る時は窒素一瓦分子は N_2O 、一瓦分子、或は硝酸二瓦分子即ちアルカリ二瓦當量に相當す、而して五酸化窒素溶液の生成熱は二八六〇〇カロリーなる故にアルカリ一瓦當量は $\frac{28600}{2} = 14300$ カロリーに相當す、即ち $\frac{1}{143}$ 規定アルカリ溶液一瓦は一カロリーに相當す、之を以て全部の酸が硝酸のみと假定する時は使用したる規定アルカリ液の瓦數を用ひて熱量補正を行へば可なり、然るに洗滌液中には硝酸の外硫酸をも含有する者なれば更に其補正を要す。

元來燃料中の硫酸鹽以外の硫黄は其燃焼によりて亞硫酸瓦斯 (SO_2) を生ずる者なるもボンブ中に於ては無水硫酸 (SO_3) を生じ之れが水に溶解し硫酸を生ず、之を以て檢定熱量には此兩者の熱量差に對する補正を行はざる可らず。

硫黄が亞硫酸瓦斯となる場合と硫酸溶液となる場合との生成熱の差は一瓦分子につき $100 - 69300 = 71800$ カロリーなり、然るに先の滴定にて酸の一瓦當量につき一四三〇〇カロリーの補正をなせり即ち硫酸一瓦分子につき尙 $71800 - 14300 \times 2 = 43200$ カロリーの補正をなすを要す、又は硫酸バリウム一瓦に付 $\frac{43200}{238.47} = 185$ カロリー又硫黄一瓦に付き一三五〇カロリーの補正を行ふ者なれば洗滌液を規定アルカリ液にて滴定して後硫酸を硫酸バリ

ウムとして秤量檢定す。

(5) 點火線補正 (Ignition Wire Correction)

點火線は燃焼前後の重量の差を檢し之れが補正を行ふものにして鐵一瓦の燃焼熱は一六一〇カロリー、ニッケル線は七七五カロリーなれば其燃焼熱を檢定熱量より減ぜざる可らず、白金を使用したる場合には此物體は燃焼せざれば補正を要せず。

(6) 發熱量 (グロス) 計算式 (Gross Calorific Power)

- t_1 最初の水溫
- t_2 最高水溫
- t_3 冷却に對する溫度の補正
- W 熱量計水量(瓦)
- w 熱量計水等量(瓦)
- N 硝酸に對する補正(カロリー)
- S 硫酸に對する補正(カロリー)
- F 鐵線に對する補正
- m 試料重量(瓦)
- C 發熱量(グロス・カロリー)

點火線補正

發熱量計算式

硝酸及硫酸の補正を行はず且白金線を使用したる場合には右式は之を左の如く表はさる。

$$C = \frac{(t_2 - t_1 + t_3) \times (W + w) - (N + S + F)}{m}$$

$$\text{發熱量(カロリー)} = \frac{(t_2 - t_1 + t_3) \times (W + w)}{m}$$

(7) ネット發熱量 (Net Calorific Power)

又クレーカー氏 (Krocker) はポンプの蓋部に二つの孔を作り、之を氣密に保ち得る如くし一は之をポンプの内側殆んど底部に達する白金管に連結し、外方は之を鹽化石灰管に連結す、而して他の孔は之を乾燥空氣を送入する爲めの乾燥塔 (鹽化石灰) に連結す、斯くして發熱量の測定終了する時はポンプを前述の如く連結しポンプを油浴中に入れ加熱し燃燒瓦斯は之を鹽化石灰管を通じて水分を全部吸収せしめ平壓に達すれば次にアスピレーターを使用してポンプ中に乾燥空氣を通じて全部水分を鹽化石灰管に吸収せしむ、而して鹽化石灰管の重量の増加より燃燒により生ぜられたる水分及び石炭中に初めより存在したりし水分の總量を知り、次式により水の蒸發に要せられたる熱量を知り以てネット (眞) 發熱量を計算す。

h 水分重量(瓦)
m 試料重量(瓦)

ネット發
熱量

C 發熱量(グロス)

c 發熱量(ネット)

六〇〇 水蒸氣潛熱(カロリー)

$$C = c - \frac{h}{m} \times 600$$

(8) 熱量計水等量計算法 (Water Equivalent)

熱量計の水等量の測定法は種々あり、其一は熱量計を構成する各種材料の重量、比熱を知り且つ其材料が加熱せられたる場合に於ける温度上昇度を知る時は其要せられたる熱量は重量、比熱、及温度の相乗積にて表はさるゝ者にして、此等を全部加算する時は熱量計の爲めに取りられたる總熱量即ち水等量を算出する事を得、併し此方法は熱量計を組み立つる材料の種類甚だ多く、且つ其重量を知る事は甚だ困難なれば一般には左の方法が使用せらる。

即ち發熱量の既知なるある化學的純粹なる物質の一定量を一定の方法にてポンプ中にて燃燒し水の温度上昇度を精密に測定し、左の方法により熱量計水等量を算定す、而して測定に使用せらるゝ既知發熱量物質として左表の如き者が使用せらる。

砂	三九五・二カロリー
糖	
ザルチル酸	五二六九・二

水等量計
算法

標準熱量
物體

石炭乾留工業	
無水フタル酸	五二九九・六
馬尿酸	五六六八・二
安息香酸	六三三二・一
ベンゼイン	七八八三・四
樟腦	九二九一・六

今水等量の測定に馬尿酸（五六六八・二カロリー）を使用したりとする時其計算實例は左の如し。

馬尿酸	0.7255瓦 = 0.7255 × 5668.2 カロリー = 4112.97 カロリー
點火線纖維素	0.0060瓦 = 0.0060 × 3852.0 " = 23.11 "
Q = 全發生熱量 = 4135.38 カロリー
Δ = 水ノ溫度上昇度 = 1.6452°C
Q = 溫度 1°C の差にて發生せられたる熱量	2513.0 カロリー
W = 熱量計中の水量 = 2200.0 瓦
Q - W = 熱量計水容量 = 313.0 瓦

* 纖維素發熱量 = 3852.0 カロリー

(9) 冷却補正計算實例

發熱量測定期間を、測定前期、燃燒期及測定後期の三期に分ち得る者にして前期に於てボ

冷却補正
計算法

ンプを水中に入れ攪拌器を回轉して殆んど溫度一定して後に入一〇分間、毎分毎に寒暖計を讀度して水温を測定す、而して後ポンプ兩極を電池に連結して電流を通ずる時は燃料に點火して燃燒して水の溫度上昇し始む可し、斯くの如くして燃燒期に移る者にして注意して其最高溫度を讀度し、又溫度下降し始むる時に後期が開始せらるゝ者にして其溫度下降を毎分毎に讀度し以て左式 (Regnault-Pfundler) により冷却補正數を計算する者にして、其計算實例は左に示すが如し。

$$C = -mV_{\Delta} + \left\{ \frac{n_{\Delta} - V_{\Delta}}{N - V} \left(\frac{H_1 + H_m}{2} + \sum_1^{m-1} H - mV \right) \right\} \dots \dots \dots (\text{Regnault-Pfundler's})$$

- 式中
- V = 前期平均溫度
 - V_Δ = 前期單位時間溫度降下
 - H = 燃燒期溫度讀度(一分毎)
 - N = 後期平均溫度
 - n_Δ = 後期單位時間溫度降下
 - m = 燃燒期間溫度讀度數
 - ΣH = 燃燒期間最初及最後を除き溫度讀度の和

(例)

讀 度	期		燃 燒 期 H	後 期	
	V	V _Δ		N	n _Δ
1	17.766	-0.003	17.795	20.231	+0.001
2	769	3	18.990	230	2
3	772	4	20.140	228	3
4	776	3	20.331	225	2
5	779	3	20.231	223	2
6	782	4	-17.795	221	2
7	786	3	2.436°C	219	4
8	789	3	補正せざる上 昇温度	215	4
9	792	-0.003		211	0.003
10	17.795			20.208	
平 均	17.7806	-0.0029		20.2211	+0.0023

$$C = -mV_{\Delta} + \left\{ \frac{n_{\Delta} - V_{\Delta}}{N - V} \left(\frac{H_1 + H_m}{2} + \sum_1^{m-1} H_i - mV \right) \right\}$$

$$C = 3(-0.0029) + \left\{ \frac{(+0.0023) - (-0.0029)}{20.2211 - 17.7806} \left(\frac{17.795 + 20.231}{2} + 39.040 - 3 \times 17.7806 \right) \right\}$$

$$= -0.0087 + \left\{ \frac{+0.0052}{2.4405} (19.013 + 39.040 - 53.3418) \right\}$$

$$= -0.0087 + (+0.00213 \times 4.7112)$$

$$= -0.0087 + (+0.0100)$$

$$= -0.0013^{\circ}\text{C}$$

故に真温度上昇 = (20.231 - 17.795) + 0.0013 = 2.4373°C

冷却補正の計算に於て其計算を簡にする爲めに燃焼期に於ける變化を無視する時は、其計算公式を左の如く簡略になすを得。

$$C = -mV_{\Delta} + \frac{V_{\Delta} + n_{\Delta}}{2}$$

發熱量計
算實例

(10) 發熱量計算實例

試料は熱量計に附隨する壓搾機にて一瓦位大のケーキを造り、同時に鐵線又は白金線等を其中に植へ込む、鐵線の場合には燃焼する者なれば其重量に對して補正を要するも白金線の場合には熔融するのみなれば補正を要せず。

$$C = -3 \times 0.0023 + \frac{(-0.0029) + (+0.0023)}{2}$$

$$= -0.0066^{\circ}\text{C}$$

故に真の温度上昇度 = (20.231 - 17.795) + 0.0066 = 2.4426°C

- V = 熱量計水量 2100瓦
- F = 鐵線(0.0194瓦)補正(0.0194 × 1600) = 31.04 カロリー
- m = 試料重量 0.8149瓦
- t₁ = 最初の水溫 17.795°C
- t₂ = 最高温度 20.231°C
- t₃ = 冷却に對する温度補正 0.006°C
- w = 熱量計水等量 375瓦

$$\text{發熱量(グラム)} = \frac{(20.231 - 17.795 + 0.006) \times (2100 + 315) - 31.04}{0.8149} = 7200.58 \text{ カロリー}$$

而してネット發熱量は左の如く計算せらる。

$$\begin{aligned} \text{鹽化石灰管重量(實驗後)} &= 48.3415 \text{ 瓦} \\ \text{〃 (實驗前)} &= 47.9104 \text{ 〃} \\ \text{化合水重量} &= 0.4311 \text{ 瓦} \\ \text{化合水潜熱} &= \frac{0.4311}{0.8149} \times 600 = 312 \text{ カロリ} \\ \text{ネット發熱量} &= 7200.58 - 312 = 6889 \text{ カロリ} \end{aligned}$$

寒暖計補正法

(11) 寒暖計補正法 (Thermometer Correction)

(i) 檢定 最も普通なる方法は檢定せんとする寒暖計を標準寒暖計と共にデワル氏 (Dewar) 真空瓶中に併立し、其示度をカセットメーターにて讀度檢定す。

(ii) 露出部補正

寒暖計は又其水銀の露出せる部分に付き補正を要す。

$$\begin{aligned} S &= \text{寒暖計水面に於ける示度} \\ \alpha &= \text{水銀の見掛膨脹係數} \\ T_1 &= \text{寒暖計示度} \\ t &= \text{水銀露出部の平均温度} \end{aligned}$$

t_1 = 正しい温度

然るときは正しい温度は左式にて表はさる。

$$t_1 = T_1 + \alpha(T_1 - S)(T_1 - t)$$

寒暖計露出部補正に對する數價は普通 〇・〇二度位にして之を省略する時は發熱量に於て約五〇カロリーの誤差を生ずる者なり。

(iii) 基點補正

熱量計測定に於てはベックマン氏寒暖計を使用する者なれば、其測定せんとする温度により水銀を加減し調節す、從て其一目盛が表はす温度は變化するを以て之れが補正を要す。而して此補正は温度一〇位の時に〇・三%約二〇カロリーの誤差を生ずる者なり。

第四節 瓦斯熱量計 (Gas Calorimeter)

瓦斯の熱量計にも種々あるも現今最も廣く使用せらるゝ者はエンカー式熱量計 (Junker's Gas Calorimeter) にして本邦に於ても商工省制定の熱量計として同式一九二二年式を使用す。而して此書に於ては同式一九二二年式商工省制定の者に就て述べんとす。

瓦斯熱量計
エンカー
氏熱量計

瓦斯熱量計原理

(一) 商工省制定瓦斯熱量計原理

ユンカー式瓦斯發熱量の原理は瓦斯の燃焼により生ぜらるゝ熱を、全部水に傳へ其使用したる瓦斯量と、使用水量と、其水の温度上昇度の三項より瓦斯發熱量を計算する者なり。

- W = ある一定時間に熱量計より流出する水量(立)
- G = " " 熱量計中にて燃焼する瓦斯量(立)
- t_d = 流入水と流出水との温度の差(上昇温度)
- H = 瓦斯發熱量 (H' は標準状態瓦斯發熱量)
- H = $\frac{W \times t_d}{G}$ カロリー

然るに此測定に於て瓦斯の容積は温度及壓力により膨脹收縮を伴ふを以て、之を標準状態に換算せざれば比較の基礎をなす能はず、即ち右式に於てGの値を温度零度、壓力七六〇耗(水銀柱)の状態に於ける乾燥せる瓦斯の容積に換算する事を要す而して其換算式は左の如し。

$$F = \frac{273}{760} \times \frac{B+P-S}{t_g+273}$$

F = 標準状態に換算する際の係數

B = 測定時に於ける室内晴雨計度を零度に換算せる者(耗)

P = 測定時に於ける瓦斯の壓力を水銀柱の高さを以て示したる者(實際は水柱に

て測り之を換算す)耗

S = 測定時に於ける瓦斯中の水蒸氣壓力を水銀柱高さにて示せる者(耗)

t_g = 瓦斯の温度(メーター)

273 = 瓦斯温度を總體温度に換算する際の恒數

G' = 換算せる瓦斯容積 (G は測定瓦斯量)

$$G' = G \times F = G \times \frac{273}{760} \times \frac{B+P-S}{t_g+273}$$

從て標準状態に於ける乾燥瓦斯の發熱量H'は左の如し。

$$H' = \frac{W \times t_d}{G \times F} = \frac{W \times t_d}{G} \times \frac{760}{273} \times \frac{t_g+273}{B+P-S} \quad \text{又は} \quad H' = \frac{H}{F}$$

尙瓦斯メーター補正係數(f)を計算に入る、必要ある時は換算係數は左の如くなる可し。

$$F = \frac{273}{760} \times \frac{B+P-S}{t_g+273} \times f$$

(二) 熱量計の構造

本式熱量計の構造は第一九一圖に示すが如く其各部分の名稱左の如し、而して第一九二圖は實物寫眞を示す者なり。

A は熱量計本體にして瓦斯の燃焼及之に依て生ずる熱を吸收する用に供せらる。

熱量計の構造

圖 一 十 九 百 第

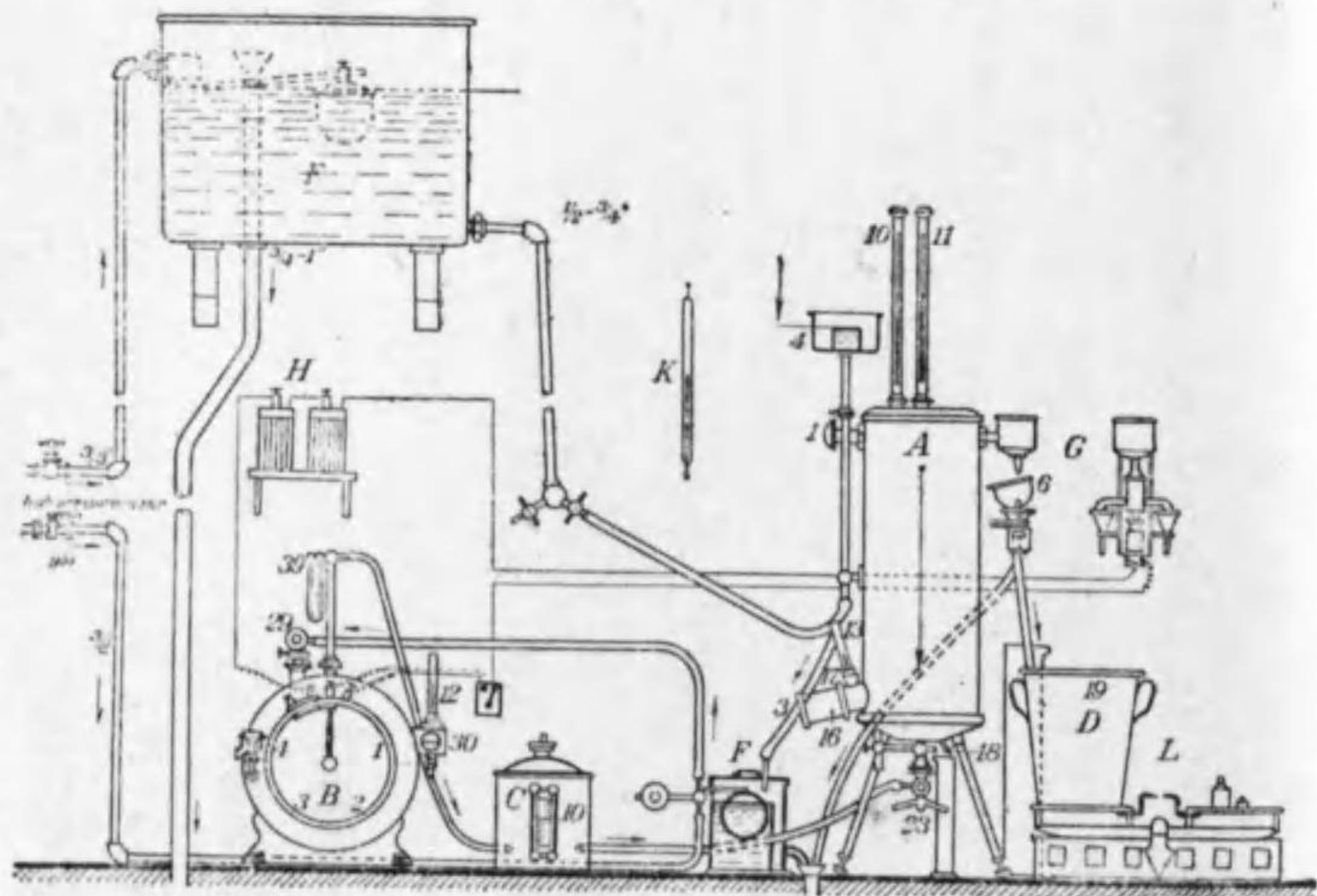
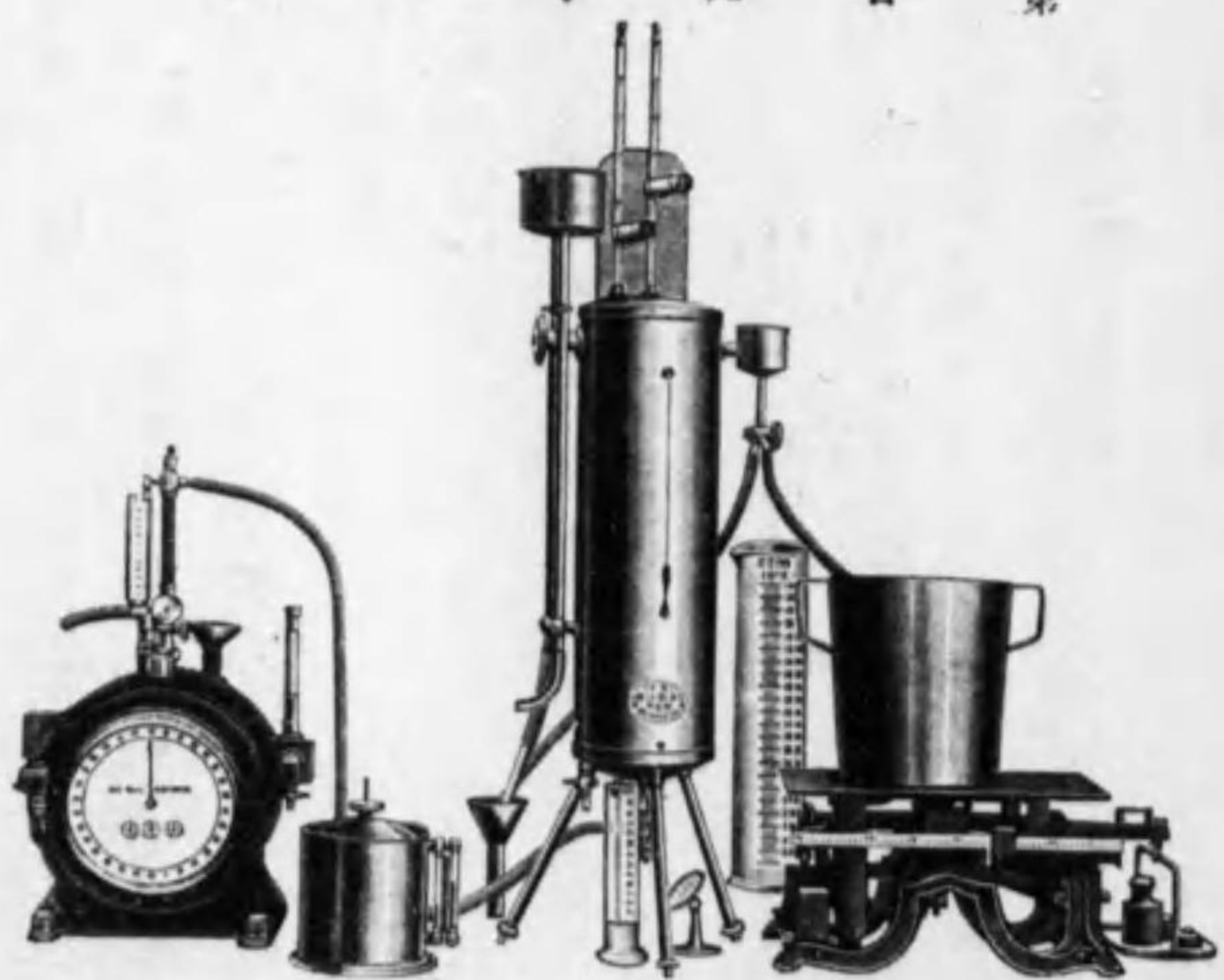


圖 二 十 九 百 第



石炭乾留工業

B 瓦斯メートル

D 秤量用器

F 熱量計保安裝置

H 電池

L 衡器

(1) 流水調節用活栓

(6) 流出水分配裝置

(11) 流出水の寒暖計

(13) 燃燒廢氣寒暖計

(19) 水量秤量用器

(29) 瓦斯メートル調整活栓

(39) 瓦斯メートルに於ける壓力計

C 瓦斯整壓機

E 給水槽

G 自動電磁式流水配分裝置

K 寒暖計

(4) 溢流裝置

(10) 流入水寒暖計

(12) 瓦斯メートル寒暖計

(16) 燃燒廢氣排出口

(23) 瓦斯バーナー

(30) 瓦斯メートル水位決定裝置

(40) 瓦斯整壓機壓力計

(三) 熱量計据付

熱量計は換氣急激ならざる採光良好にして比較的溫度の變化急激ならざる室内を選び、熱量計を適當なる高さの机上に置き、其三脚を調整して垂直の位置に据へ付く可し。

裝置の連結は圖に示す如く瓦斯は熱量計保安裝置より、瓦斯メートルに入り、瓦斯整壓裝

置を経て熱量計のバーナーに至る、流水は溢流装置を経て燃焼室の外部を循環して流れ分配装置を出で水量秤量用器又は廢水路に至る、溢流装置にて溢れたる水は保安装置に入りて後廢水路に入る、又別に容量約一二〇立の豫備水槽Eの如きを設け適當なる方法によりて一定の溫度を保たしめ得る如くなし、且つ浮動栓を設けて一定の高さを有する水を流下せしめ得る装置を備ふる時は測定を容易に且つ正確ならしむる事を得。

瓦斯メーターの溫度が流入水の溫度より低下する場合には瓦斯メーターの水平を決定した後後微温湯を加へ適當なる溫度となし水位を定む可し、此際瓦斯メーターの溫度計は正確なる可く又水銀球の水に接觸せざる様注意す可し。

本熱量計に附屬する瓦斯メーターは四〇耗壓力に於て毎時二五〇立の通過率を有せしめたる時を標準として製作しあり度量衡法の檢定を経たる者に於ても運搬其他の事故により誤差を生ずる如き事ある可きにより補正係數 f を知る事を要す。

斯くして充分に漏氣、漏水各部の機能を検査したる後試験に移る可し。

(四) 熱量計の使用法

装置の据付けを終り水及瓦斯の連結をなしたる時は水を流入せしめて流水溢流装置の内筒

瓦斯熱量計使用法

上の上邊より絶えず過剰水の溢流する様調整す。

水流の調整終る時は瓦斯バーナーを瓦斯熱量計内より取り出し瓦斯栓を開きて瓦斯を通じ、瓦斯メーターの約二回轉をなしたる後バーナーに點火し、瓦斯壓力調整器の機能如何を檢し又調整装置を加減して瓦斯の流出を均一ならしむ、點火終りたる時は瓦斯バーナー底部に設けられたる空氣調節装置により焰の状態を調整し靜に完全に燃焼せしめつゝバーナーを熱量計の内筒即ち燃焼筒の中心に裝位し、且つ焰が下部に熱を輻射する事を避くる爲めバーナーを最高位置に置く事を要す、燃焼に要する空氣は瓦斯バーナーの周圍より吸引せらるゝも其量の調整は燃焼廢氣調整装置により行ふ者にして通常の場合に於ては特に困難を感じる事なし。

燃焼せしむ可き瓦斯の流速は瓦斯の發熱量により變化せしむる事を要すれども通常の石炭瓦斯に就ては本装置附屬の火口を使用し、若し瓦斯の發熱量二〇〇〇カロリー(一立米)位の者にありては火口の徑の大きさを大ならしむるを要す、尙焰の大小に關しては毎時九〇〇—一〇〇〇カロリー以上を熱量計中に送らざる程度を標準として定むるを可とす、故に毎時の流速は左記の標準によるをよしとす。

發熱量	五〇〇〇カロリー程度の瓦斯	二〇〇立	二耗	毎時	火口徑
〃〃〃	三〇〇〇〃	三四〇〃	二・五〃		
〃〃〃	一一〇〇〃	五〇〇〃	四・〇〃		

出入水の温度の差は一〇—一二度の間の一定値たらしむれば可なり、温度差の調節は瓦斯の流速、流水の流速の一を變化せしめて容易に行ふ事を得。

燃燒により生ぜられたる熱の全部が流水に與へらるゝ時は廢瓦斯の温度は大氣の温度より高き事なかる可し用水の温度は室温に近き者を用ゐざる可らず。

(五) 瓦斯熱量測定方法

寒暖計の指度最高に達し且つ其位置不動となり又凝縮水の滴下一定となりたる時は熱量測定を開始す可し。

熱量の測定は通常一〇立の瓦斯を以て標準とするを便とす即ち瓦斯メーター二回轉を以て一回の測定を終る者にして、其間流水の出入温度を注視し流水は全部之を水量秤量容器に受けて終了後秤量す可し、流出入水の温度測定は各一〇回之を行ひ別紙實例様式により各所の温度、壓力等を記入して計算を行ふ、熱量の測定は三回引き續き行ひ近似せる場合之を平均

瓦斯熱量
測定方法

して測定値とす。

瓦斯メーター指針及流出水の切替は電磁器装置により全く自動的に行ひ得る者なり。

(六) 熱量計の入手及分解法

熱量計は常に入手をなし、清潔に保つ事を要す、使用重なるに従ひ水と接觸する部分は多少固着物を沈澱す殊に放熱部の内壁を然りとす、而して流水中に汚物を含有し又硬水なる時は其障害を招き易きを以て水質に注意する事を要す、又瓦斯中に硫黄分多き時は金屬部を腐蝕する事あり又使用室内の空氣に注意するを要す。

熱量計を分解するには活栓を外し、次に熱量計の上部内蓋を取り去りたる後、鏝、流水調整活栓、流水排出口及鏝并に水管を支持する部分を弛めて熱量計の外筒を取り去る可し、次に熱量計内筒を引上げ鏝の螺旋を弛め、更に鏝の結合部を弛めて放熱部を引き出せば熱量計の主要部分を分解し得可し、以上の如く分解したる後内部を清淨する爲めに稀苛性曹達液を微温状態にて使用し更に清水にて洗滌す可し。

(七) 瓦斯發熱量測定記録實例

瓦斯熱量
計の入手
及分解
法

瓦斯發熱
量測定記
録實例

熱量測定記録表

測定者 (何 某)

(例)

瓦斯の種類	石炭瓦斯	日 附 及 時 刻	二 年 一 月				
瓦斯メートルの温度 t=21.2 度; 同温度に於ける水蒸気の張力 (水銀柱) S=18.7 耗		十 日 午 前 十 時 二 十 分					
室 温	22.0 度	燃燒廢氣の温度	18.3 度				
瓦斯壓力調整装置の壓力計(水柱) 35 耗; 水銀柱に換算せる壓力 p=2.58 耗							
晴雨計(水銀柱) 758.0 耗; 温度零度に換算せる壓力(水銀柱) B=755.3 耗							
瓦斯メートルの補正係数 f=1.005							
瓦斯容積換算係数 $F = \frac{273}{760} \times \frac{B+p-S}{t+273} \times f$							
瓦斯容積換算係数 $F = \frac{273}{760} \times \frac{P}{T} \times f = 0.907$ (換算法に就ては第三〇章参照)							
燃燒瓦斯の容積 G=10 立							
壓 力 の 換 算	測 定 し た る 水 の 温 度						
		I		II		III	
B 755.3	入	口	出	口	入	口	出
+) P 2.6	1	16.95	26.74	16.92	26.68	16.95	26.70
757.9	2	95	71	92	73	90	73
-) S 18.7	3	95	95	92	73	90	70
P = 739.2	4	96	80	92	71	90	70
温 度 の 換 算	5	95	81	92	70	90	70
t 21.2	6	94	81	91	73	90	70
+) 273.0	7	94	73	91	62	90	64
T = 294.2	8	93	78	90	70	90	69
	9	93	80	91	72	90	63
	10	93	74	92	66	90	64
	平均温度	16.943	26.775	16.915	26.698	16.900	26.683
	温度計稱正	-	-0.02	-	-0.02	-	-0.02
	補正温度	16.94	26.75	16.92	26.68	16.90	26.66
兩温度計の温度差 td		9.81		9.76		9.76	
測定せる水の重量(瓦) W		4048		4067		4074	
瓦斯一立米の熱量 (肝カロリー)	$\frac{W \times td}{G}$	3971		3969		3976	
同平均値 H		3972					
温度零度壓力七百六十耗に於ける乾燥せる瓦斯一立米の熱量	$H' = \frac{H}{F} = 4330$ カロリー						

瓦斯の
ネット發熱
量

(八) 瓦斯のネット發熱量

瓦斯の發熱量は普通グロス發熱量 (Gross Calorie) にて表はさるゝ者なるも時としてネット發熱量 (Net Calorie) にて表はす事あり (ネット及グロス發熱量に關しては本章第一節參照)

本熱量計に於てネット發熱量を測定せんとせば一方に於て通常の如くグロス (總) 發熱量を測定しつゝ、他方に於て瓦斯六〇立の燃燒によりて生ぜらるゝ凝縮水を硝子管 18 中に集め左式により凝縮水量より熱量計算を行ふ者なり。

$$C = \frac{0.6 \times K \times 1000}{V}$$

式中 C: 瓦斯一立米の燃燒により生ずる凝縮水の蒸發熱をカロリーにて示せる者

K: 測定中集めせる水量を瓦にて示せる者

V: 燃燒せる瓦斯量を立にて示せる者

0.6: 水一瓦を平温より蒸氣に變ずる蒸發潜熱

今正確に六〇立を燃燒せしめたりとすれば計算は左の如し。

$$C = \frac{0.6 \times K \times 1000}{60} = 10K$$

即ち集收せる水量(瓦)を一〇倍すれば可なり今測定せる瓦斯のグロス(總發熱量)をHとすればネット(眞)發熱量は左の如し。

$$\begin{aligned} \text{ネット發熱量} &= H - C \\ \text{ネット發熱量(標準狀態)} &= \frac{H - C}{F} \end{aligned}$$

液體燃料
の發熱量

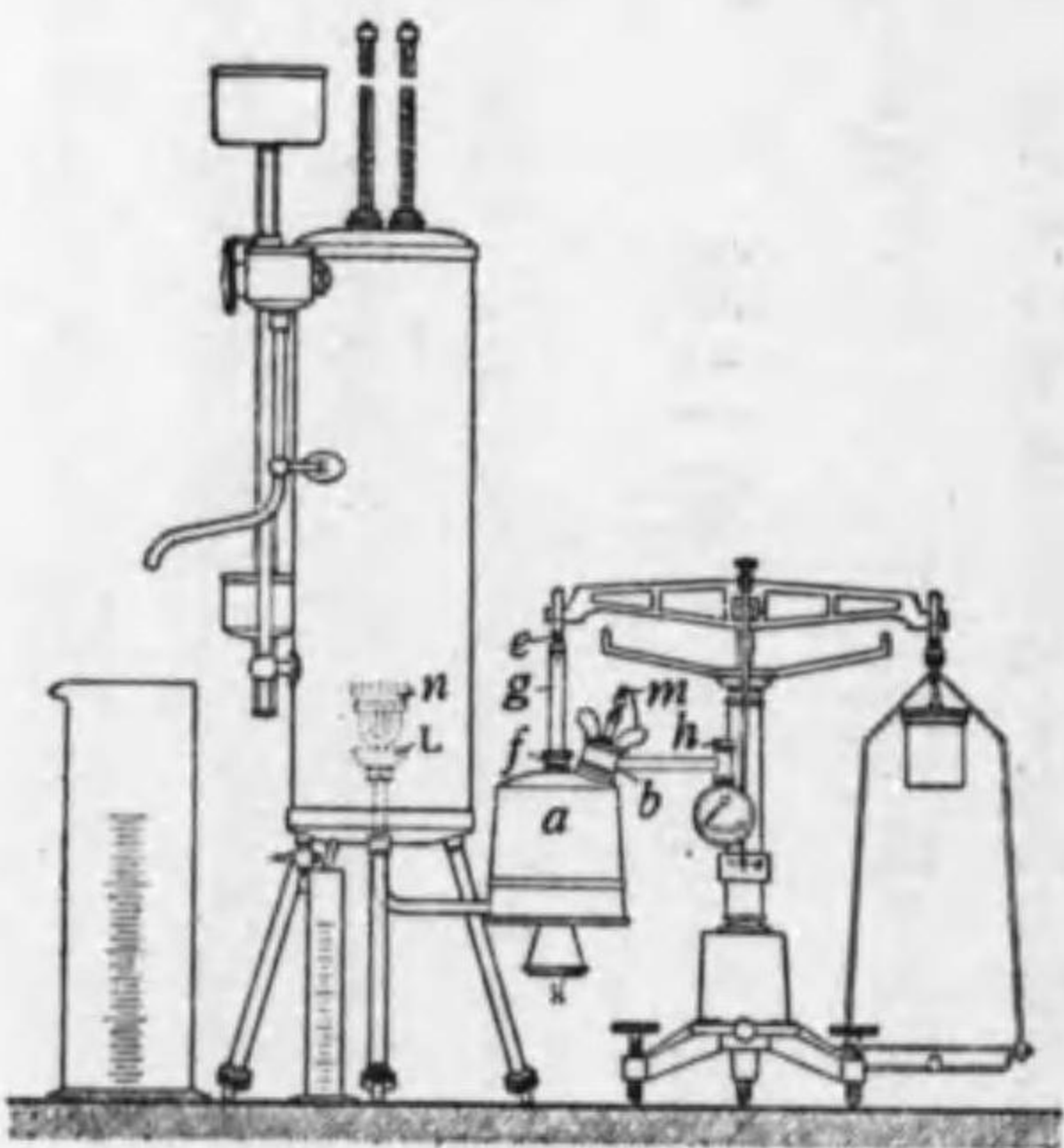
(九) 液體燃料の發熱量測定

比較的揮發性に富み且つ空氣中にて完全に燃燒する酒精、揮發油、燈油、輕油等の發熱量はユンカー式装置を以て之を檢定する事を得。

此装置を使用するには第一九三圖に示す天秤に懸けられたる容量一〇〇—一五〇珦なる特別型燃燒燈 α に試料を容れしなる燈口外輪溝部に酒精少量を入れ之に點火して燈口 ρ を豫熱し次に小手押ポンプにて α 中に空氣を壓入し試料をして燈口に上昇せしむる時は直ちに蒸氣化し自ら酒精火焰を取つて點火す可し、空氣の壓入は尙繼續して油が遂に青色焰にて燃燒するまで行ふ可し。

斯くの如くして酒精の火焰は消滅するも油は完全に燃燒を持続する者にして、斯くして圖に示す如くバーナーを熱量計の中央空間部に入れ、水流を調節して上部にある寒暖計にて出

圖 三 十 九 百 二 第



入水温を觀測し天秤を調節して α の重量を決定し、同時に其瞬間より測定を開始し油を約五—一〇瓦を燃燒せしめたる時に流水を止め、瓦斯體燃料の場合と同様に之を計算す、而して圖に示す者は水量は之を容量にて示す如くなるも之を容易に重量に換算する事を得。

高溫測定

第三十三章 高溫測定

(Measurement of High Temperature)

Pyrometry)

第一節 總說 (General Remarks)

吾人が普通溫度の測定に使用する寒暖計は水銀又は酒精が溫度の變化の爲めに膨張收縮する理を應用したる者にして何れも該液の沸騰點(水銀は三六〇度、酒精は七九度)以上に於ては之を使用する事を得ず然れども水銀寒暖計の真空部に窒素を満したる者は能く五五〇度迄を測定する事を得然るに更に高溫の場合に於ては他の方法によらざる可らず而して此等高溫測定に使用せらるゝ者を高溫計(Pyrometer)と稱す。

第二節 肉眼にて判定する法 (Temperature Judgement by Eye)

工業的加熱装置に於て比較的正確なる判定を要せざる場合に於ては加熱装置中加熱物體より放射する光線の光輝度を見て大略其溫度を判定する事あり此場合に於て其標準となる可き火色は左表に掲ぐるが如し。

高溫計

肉眼にて判定する法

淡暗赤色	(Visible Dark Red)	五二五度(攝氏)	九七七度(華氏)
暗赤色	(Dark Red)	七〇〇〃〃	一二九二〃〃
赤色	(Cherry Red)	八五〇〃〃	一五六二〃〃
輝赤色	(Bright Red)	九五〇〃〃	一七四二〃〃
黄赤色	(Yellowish Red)	一一〇〇〃〃	二〇一二〃〃
白赤色	(White Red)	一三〇〇〃〃	二三七二〃〃
輝白色	(Dazzling White)	一五〇〇〃〃	二七三二〃〃

瓦斯寒暖計

第三節 瓦斯寒暖計 (Gas Thermometer)

工業的に使用せられざるも精密なる溫度測定及び標準高溫計として有要なる者なり而して此器には二種ありて一は恒壓瓦斯寒暖計他は恒容瓦斯寒暖計と稱す。

此器の原理とする所は其判定せんとする溫度に應じて硝子、磁器又は白金製の小球を使用し其一端に毛細管を付し之を壓力計に連結する者にして小球内に空氣、水素、窒素の如き變化せざる瓦斯を満し此小球を測熱個所に持ち來す時は其熱に應じて填充氣體は膨張し恒壓瓦斯寒暖計にありては熱の爲めに起る瓦斯容積の變化より、恒容瓦斯寒暖計に於ては熱の爲め

に起る壓力の上昇より其溫度を測定するにあり而して此器に於てはボイル・ゲーリュサック氏の法則に其基礎を置きたる者にして今小球内に滿されたる瓦斯容積をvとし絶體溫度T度、壓力Pに於て其容積中にn分子の氣體を含有すると假定する時は

$$Pv = nRT \quad (R = \text{瓦斯恒數}) \dots\dots\dots (1)$$

今其瓦斯の容積vが變せざる者とする時溫度がTよりT₁に變ずる時は其壓力はPよりP₁に變せざる可らず即ち

$$P_1 v = nRT_1 \dots\dots\dots (2)$$

$$v = \frac{nRT}{P} \quad (1)より \quad v = \frac{nRT_1}{P_1} \quad (2)より$$

$$\therefore \frac{nRT}{P} = \frac{nRT_1}{P_1} \quad \frac{T}{P} = \frac{T_1}{P_1}$$

$$\frac{P_1}{P} = \frac{T_1}{T} \dots \frac{T_1 - T}{T} = \frac{P_1 - P}{P} \dots\dots\dots (3)$$

(3)式に示す如く溫度の變化は其溫度による壓力の變化にて之を表はす事を得、又(1)式に於て壓力が變化せざる者とし溫度がTよりT₁に變ずる者と假定する時は其の容積はvよりv₁に變せざる可らず而して前と同様なる關係により(4)式を誘導する事を得る者にして即ち溫度の

變化を其溫度の爲めに起る瓦斯容積の變化にて表はす事を得。

$$\frac{v_1 - v}{v} = \frac{T_1 - T}{T} \dots\dots\dots (4)$$

第四節 熔融點による高溫計 (Temperature Measurement by Melting Point)

by Melting Point)

(一) プリンセツプ合金 (Princep's Alloy) 法

金と銀と又は金と白金とを種々なる割合に混じて造りたる合金は其混合割合に應じて一定したる熔融點を有する者にして此等の合金を薄片となし○・一○・二瓦の小片を採りマグネシヤ製又は粘土製の皿上に上せて測定せんとする熱に曝露するにあり而して各種合金の熔融點は次表に擧ぐるが如し。

重量%	金	熔融溫度	重量%	白金	熔融溫度
100	0	962	100	0	1065
80	20	980	90	10	1130
60	40	1000	80	20	1190
40	60	1022	70	30	1255
20	80	1045	60	40	1320
0	100	1065	50	50	1385
			40	60	1450
			30	70	1510
			20	80	1575
			10	90	1640
			0	100	1710

熔融點による高溫計

プリンセツプ合金法

然れども此合金は高價なれば工業的には使用せられず只標準用として使用せられ而して合金製法は純粹なる金屬を酸水素焰を用ひて白亞上にて熔融するにあり。

ゼーゲル
錐法

(二)ゼーゲル錐法 (Seeger Cone)

此者は窯素工業に於て爐の溫度測定及耐火材料の試験等に於て高温測定に廣く使用せらるる者にして、之を製するには粘土 (Clay) 及び石英砂 (Sand) を混じ之に適當なるフラックスを混じ、各種一定の熔融點の高さ六種、底邊一・五種の三角錐として焼成したる者にして、低温用錐のフラックスとしては曹達及び酸化鉛の混合物、中温用フラックスとしては硼酸、高温用には純硅酸アルミニウムのみを使用す、而して三角錐には其熔融點に應じて次表に示すが如き番號を附しある者にして此等の數種を第二九四圖に示すが如き耐火粘土板上に置き測定せんとする高温個所に持ち來し、其れが熔融し尖端が彎曲したる者の番號の示す溫度を以て其爐の溫度となす者なり、又耐火材料等の耐火度を測定するに當りては其材料を以て小三角錐を製し、標準三角錐(熔

圖 四 十 九 百 二 第



融點既知)と共に第二九四圖に示す如く耐火粘土板上に並立せしめ之を瓦斯又は電氣加熱試験爐中に入れ、五分間に五度位の速度を以て溫度を上昇せしめ斯くの如き試験を繰り返して兩者同時に熔融し尖端彎曲したる時に用ひたる標準錐の指示する溫度を以て其耐火材料の熔融點となす者なり。

ゼーゲル
錐表

錐番號	熔融溫度	錐番號	熔融溫度
02a	1060	0.22	600
01a	1080	0.21	650
1a	1100	0.20	670
2a	1120	019	690
3a	1140	018	710
4a	1160	017	730
5a	1180	0.16	750
6a	1200	015a	790
7	1230	014a	815
8	1250	013a	635
9	1280	012a	855
10	1300	011a	880
11	1320	010a	900
12	1350	09a	920
13	1380	08a	940
14	1410	07a	960
15	1435	06a	980
16	1460	05a	1000
17	1480	04a	1020
18	1500	03a	1040

錐番號	熔融溫度
19	1520
20	1530
26	1580
27	1610
28	1630
29	1650
30	1670
31	1690
32	1710
33	1730
34	1750
35	1770
36	1790
37	1825
38	1850
39	1880
40	1920
41	1960
42	2000

測熱式高
溫計

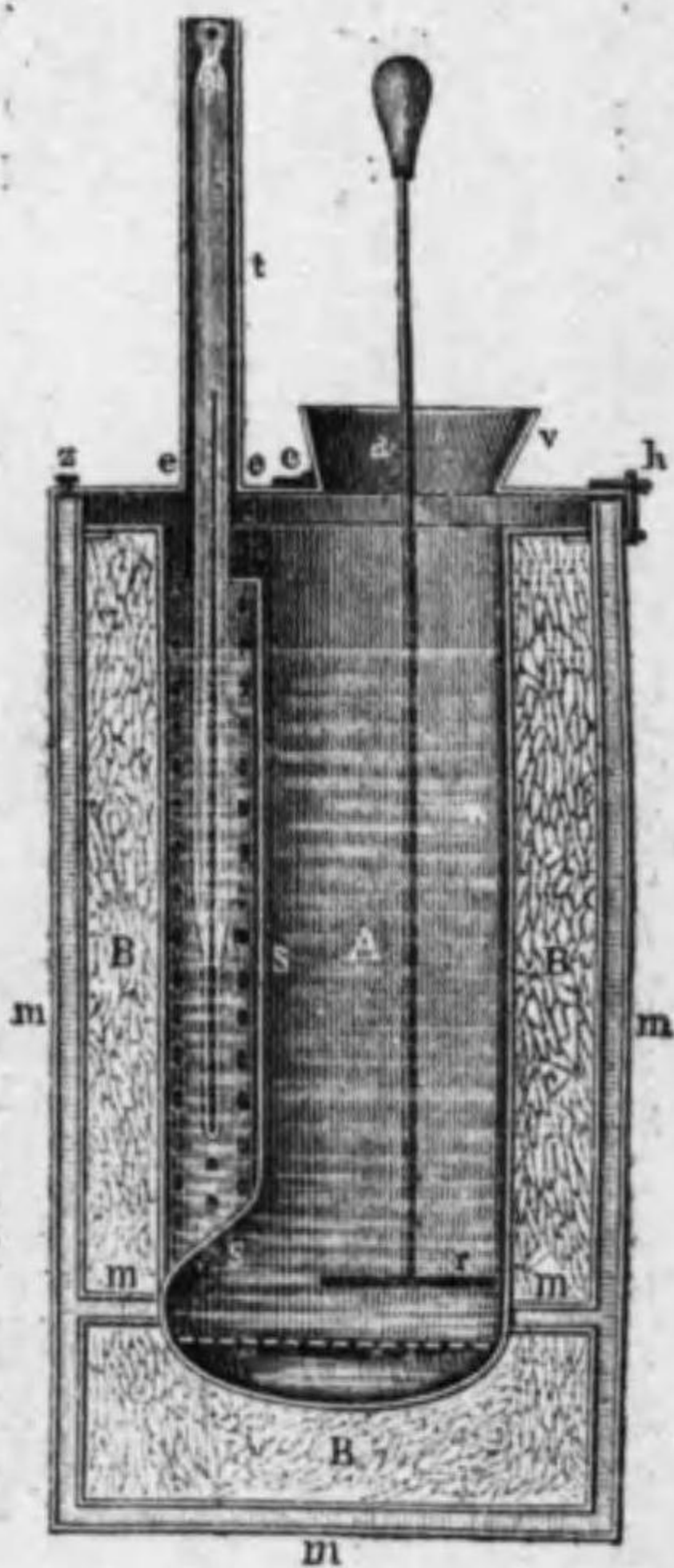
第五節 測熱式高溫計 (Calorimetric Pyrometer)

之は一種の測熱計にして他の種々なる高溫計の標準として有要なる者なり此式の原理とする所は一定量の金屬を測定せんとする高溫個所に持ち來し其溫度に保たしめ之を一定量の水の中に投入し夫れが爲めに起る水の溫度の上昇を精密に計り用ひたる金屬の重量及び比熱、加熱したる水量、上昇したる水の溫度、高溫計の水等量等より其溫度を測定するにあり。

而して此式には種類多きも最も簡單にして然も精密なる結果を與ふる者はフィッシャー氏 (Fischer) の者なりとす。

第二九五圖はフィッシャー氏測熱式高溫計を示す者にしてmは石綿板、Bも又石綿よりなる而してAは薄き銅製圓筒にして銀鍍金を施せり、Sは寒暖計を保護する側室隔壁にしてrは

圖五十九百第



圖六十九百第



下に動かして放熱せしむ。

今使用したる加熱金屬の重量をmとし、其比熱をsとし、高溫計中の水の重量をW及び高溫計の水等量をW₁とし、水の最初の溫度をt₁及び加熱せられて後の溫度をt₂とする時は金屬によりて高溫計に與へられたる全熱量は

最上部に硝子把手を附し

たる長き銅柄の銅製攪拌

板なり而して加熱する金

屬としては白金又はニッ

ケルを使用す即ち該金屬

球は交叉せる貫通孔を有

し第一九六圖に示すが如

き銅製の有蓋杓子に入れて加熱する者とす

即ち該金屬を高溫に曝露し以て其溫度を保

たしめ後手早くVよりr上に投下しrを上

$$(W + W_1)(t_2 - t_1) \text{ カロリー}$$

又反對に金屬 m 重量は高温個所の温度 t_1 より t_2 に冷却せられ其比熱は s ならば金屬の失ひたる熱量は (t_1 は檢定せんとする温度)

$$ms(t_1 - t_2)$$

にして此兩者は全く同價ならざる可らず即ち

$$ms(t_1 - t_2) = (W + W_1)(t_2 - t_1)$$

$$t_1 = \frac{(W + W_1)(t_2 - t_1)}{ms} + t_2$$

斯くの如くして高温個所の温度 t_1 を容易に見出す事を得。

第六節 光學的高温計 (Optical Pyrometer)

若し物體が黑色物體なる時は其放射する光の明暗の度と、其温度との間には一定の關係あり (Weins Law) 之を以て此關係を基礎として光度を測定して其温度を知る事を得。而して其光度を測定するには之をある定まれる光度を有する標準光 (ヘフナー燈、標準電燈等) と比較するを便利とす。

此種的高温計は便宜上一定の波長の光線に就て二者を比較する者にして此場合には光線として Red monochromatic Glass を通過せしめたる赤色光線のみを用ふ。

第一九七圖は最も廣く使用せらるゝワンナー氏高温計 (Wanner) を示す者にして、高温體により放射せらるゝ光線は數個のプリズムに依り分析せられ、其内のフラウンホフ C 線 (赤色線) のみを測定に使用す、而して之を標準光として六ヴォルト電燈光に於ける赤色光線と比較す。

今高温物體の光度を E とし、其波長を λ 、其絶體温度を T とし又 a 、 b を實驗上得らるゝ二つの恒數とする時はウインの公式により。

$$E = \frac{a}{\lambda^b} e^{-\frac{b}{\lambda T}} \dots\dots\dots (1)$$

然るに光度を測定す可き絶體單位存在せざれば勢ひ之を他の光源體 (標準電燈) と比較せざる可らず而して其標準燈光度を E_1 絶體温度を T_1 とする時は前と同様に (2) 式を得。

$$E_1 = \frac{a}{\lambda^b} e^{-\frac{b}{\lambda T_1}} \dots\dots\dots (2)$$

今(2)式にて(1)式を除く時は(3)式を得る者にして此式に於て未知数は單にTとEなればE

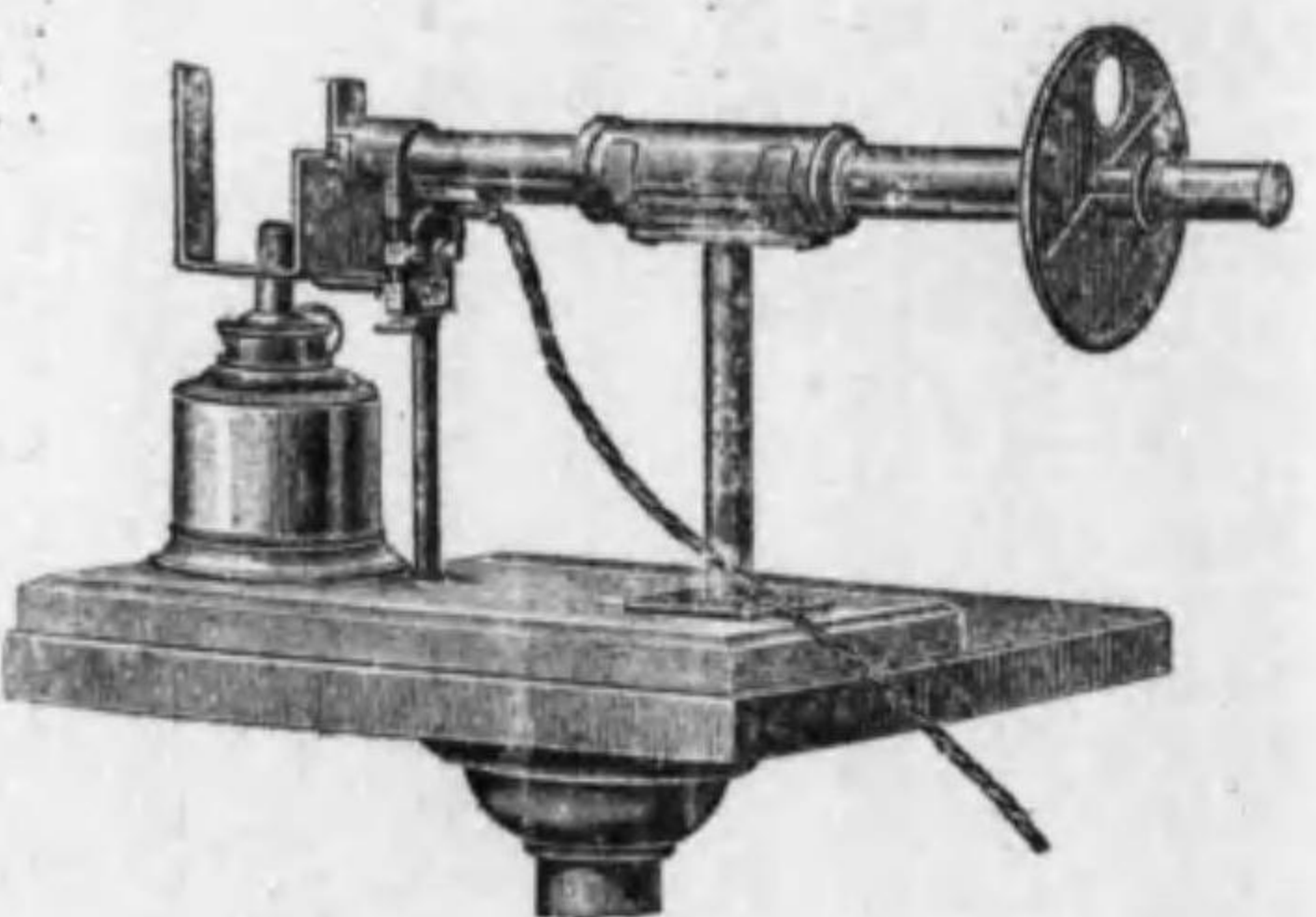
$$\frac{E}{E_1} = e^{-\frac{a}{\lambda} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)} \dots \dots \dots (3)$$

(光度)を測定する時は容易にTを計算する事を得る者なり。

即ち本式に於ては只一つの恒数bを有する者にして此價は光度、波長、絶體温度の三項より實驗的に計算せらるゝ者にして其平均價は一四六〇〇なり。

第一九七圖はワッナー高温計を示す者にして其内部の構造は第一九八圖に示す如く、温度を測定せんとする物體より來る光線は第一にaより入り、O₁なるレンズ及次に位するプリズムによりて分析せられ、ニコルプリズムR(Nickol Prism)にて偏光せられ二重プリズム(Biot's)zを通じレンズO₂にてイメージを生ずる如くなり、赤色光線のみが觀測者の眼に達する如くせり、又bよりは六ボルト電壓の電燈光線(高温計の先端に附著せらる)を射入せしむる者にして、觀測者の眼に映する視野は上下に二分せられ、一半は高温物體より、一半は標準電燈より照らさるゝ如くせり、又接眼レンズの前方にはアナライザー(ニコルプリズム)を備ふ、視野に來る兩光線はニコルプリズムによりて互に直角の方向に偏光せられあるを以

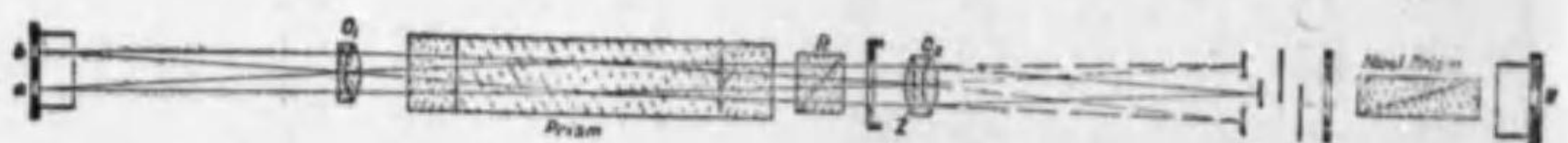
第百九十七圖



て、アナライザーを回轉する事により一方を暗くせんとせば他方は明るくなる如くなれり、今此上下兩視野の明暗度が同一になり其境界線が消滅するときアナライザーの回轉度を讀み直ちに其温度を知る事を得可し。

此高温計電燈の光度は標準となるを以て正確なるを要し、時々ヘフナー燈(Hefner; Amyl acetate)

第百九十八圖



の焰の光度と比較して訂正するを必要とす、之を行ふにはアナライザーを零の位置に置き電燈に通ずる電流を抵抗機によりて加減する事によりて増減し電燈による光の光度をヘフナー燈の標準光度と等しくす。

此高温計には九〇〇—二〇〇〇度、九〇〇—四〇〇〇度の者の二種存在す。

第一九七圖は標準ヘフナ

フェリー
式副射高
温計

一燈により電燈の光度を訂正しつゝある所なり。

(二)フェリー式副射高温計 (Fery's Radiation Pyrometer)

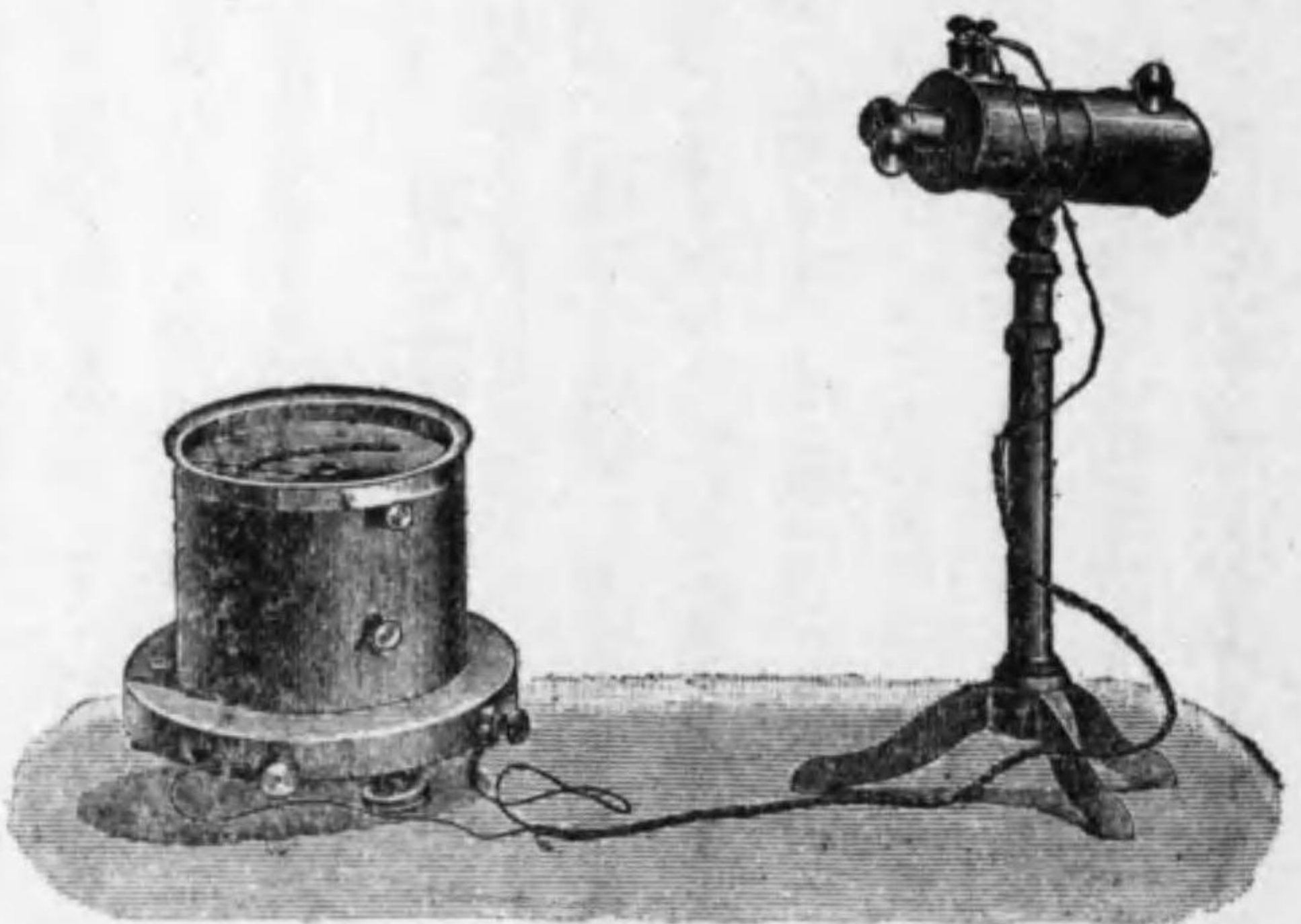
此高温計の原理とする所はステーション・ボルツマン氏の副射に関する法則 (Stefan-Boltzmann's Radiation Law) を應用したる者にして該法則は絶體黒色物體の全副射エネルギーは其物體の絶體温度の四乗に比例すと云ふにあり而して左式中は全副射エネルギー、Tは黒色物體の絶體温度、T₀は其周圍の温度、Kは用ひたる單位に關する恒數とす。

$$E = K(T^4 - T_0^4)$$

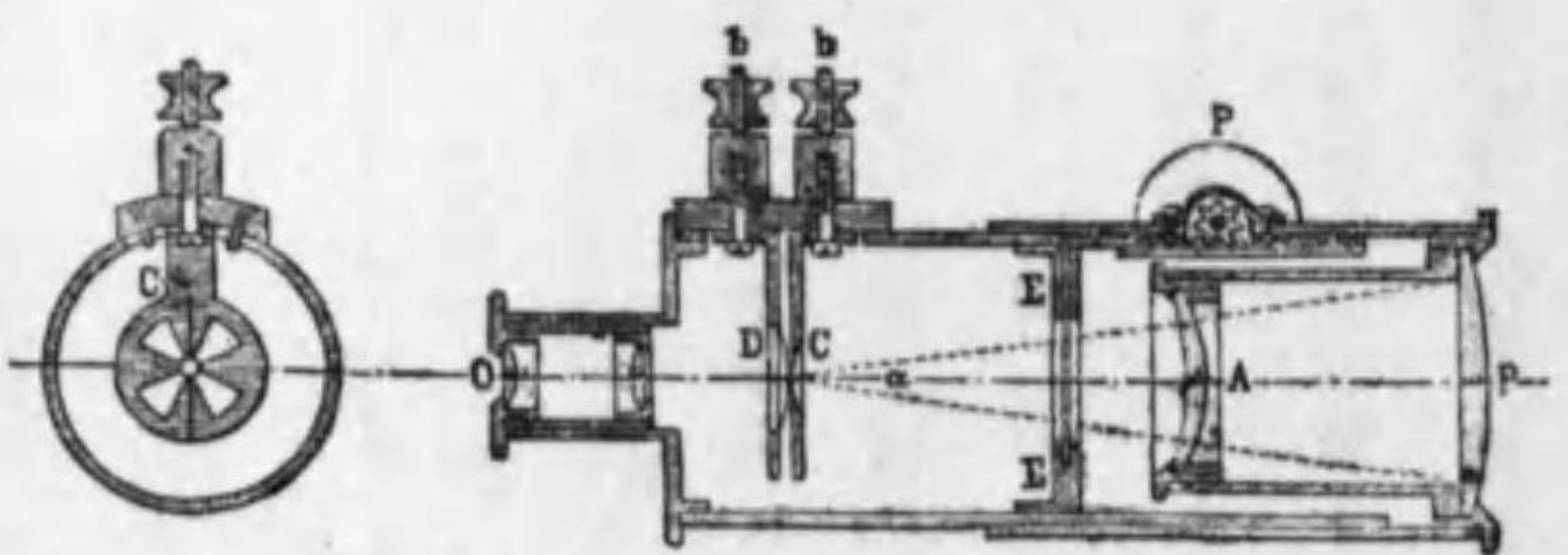
斯の如く此副射エネルギーを一つの銅コンスタンタン・サーモエレメント (Thermoclement) の融着部に落つる如くする時は高熱帯の温度高ければ高き程夫れが爲めに起る電流の強さ大なる者なれば之を特別に目盛されたる電流計 (Galvanometer) に連結し以て電力を測定すると同時に其れに比例して目盛されたる温度を讀む事を得。

第一九九圖は高温計を電流計に連結したる全装置を示し第二〇〇圖は高温計内部の構造を示す者なり而して該圖に於てPは特製硝子のレンズにして高温物體よりの光線を高温計中に射入せしめ其上部外側に附著するPを廻轉調整して發光體の投像をDCなるサーモエレメントの融着部に

第 百 九 十 九 圖



第 二 百 圖



ントの融着部に
投射せしむる如
くす、而して此
サーモエレメ
ントの兩端はb
に連結し之より
電流計に連結せ
られ以てサーモ
エレメント加
熱の爲めに起る
電流を測定し同
時に温度を讀む
事を得る如くせらる而して此装置に於て
は九〇〇—二〇〇〇度の温度を讀む事を

得。

此高温計の測度はある範圍に於て物體と對物レンズ(P)との距離に關係なし之れ副射の強さは距離の自乗に逆比例して減じ又他方には距離大となれば入射角内に入る物體の副射面が増加し兩者相殺する結果となるを以てなり。

第七節 熱電流高温計 (Thermo-Electric Pyrometer)

熱電流高
温計

此高温計の原理とする所は二種の異なる金屬を用ひて一つの電路を作り其一方の接合部を一定の溫度に保ち他の一方の接合部を加熱する時は茲に起電力(E.M.F.)を生ずる者にして斯くの如き性質を有する二種の異なる金屬の一對をサーモ・カップル(Thermo-Couple)と稱す而してサーモ・カップルは常に其低温、高温二接合部溫度の差に比例して、起電力を生ずる者にして其一方の接合部を常溫に保ち他方の接合部を溫度を測定せんとする高熱部に持ち行く時は茲に其溫度に相當して起電力を生ず而して此起電力をガルバノメーターに導き起電力の強さを計る時は其起電力の強さに相當して目盛されたる溫度も又直接に讀む事を得る如く造られたる者なり。

而して此等の目的に使用せらるゝサーモ・カップルとしては銅及びコンスタンタン(銅六〇%、ニッケル四〇%合金)にして低温より五〇〇度位迄の測定に用ひられ高温の場合には白金及び白金ロジウム合金(白金九〇%、ロジウム一〇%)又は白金及び白金イリヂウム合金(白金九〇%、イリヂウム一〇%)を使用す。

今、

$$E = \text{サーモ・エレメントの E.M.F. (} 1 \times 10^{-6} \text{ ヴォルト)}$$

$$t = \text{高温部に於ける溫度}$$

$$A.B. = \text{用ひたる針金に對する恒數}$$

とし他の低温なる接合部の溫度を零度とする時は溫度と其れが爲めに起るE.M.F.との間に左の關係成立す。

$$\log_{10} E = A \log_{10} t + B$$

而して銅・コンスタンタンの場合には

$$\log_{10} E = 1.14 \log_{10} t + 1.34$$

白金・白金ロヂウム合金の場合には

白金・白金イリヂウム合金の場合には

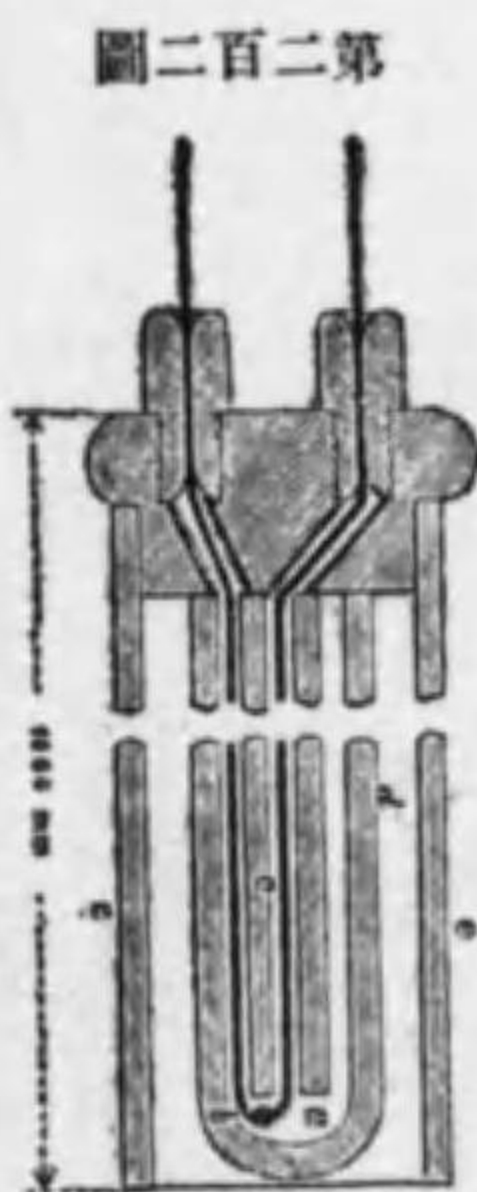
$$\log_{10} E = 1.10 \log_{10} t + 0.89$$

$$\log_{10} E = 1.19 \log_{10} t + 0.52$$

にて其關係を表はす事を得る者にして此等の式よりE.M.F.を知る時は其温度を容易に計算す



圖一百二第



圖二百二第



圖三百二第

る事を得る者なり。

第二〇一圖はルシヤテリヤ式 (Le Chatelier) 熱電流高温計を示す者にして第二〇二圖は

リヤ式高温計

其内部の構造を示し e d は二重の磁製管、e は外部を保護する磁管、a b はサーモカップルにして其先端互に融著せらる而して其兩端は第二〇三圖に示すが如きミリボルトメーター (Millivolt Meter) に連結する事を得る如くせらる此高温計は比較的低温度の測定に最も適する者にして最高一六〇〇度位迄を測定する事を得。
ミリボルトメーターの目盛はミリボルトの外温度の目盛ある者多く指計の振れにより直接に温度を読み得る如くせらる。

又自記高温計 (Self Recording Pyrometer) と稱し時計仕掛及記入装置により温度を自記する式あり。

普通使用せらるるサーモカップルの種類及其使用温度範圍は左の如し。

種類	成分	使用最高温度
白金	(Pt)	1400
ローチウム白金	(Pt 90%) (Rh 10%)	1400
白金	(Pt)	1100
イリヂウム白金	(Pt 90%) (Ir 10%)	1100
ニッケル	(Ni)	1000
コンスタンタン	(Cu 60%) (Ni 40%)	1000

石炭乾留工業

七六四

銅 (Cu) {Cu 80%
Ni 40%}
 コンスタンタン
 銀 (Ag) {Cu 80%
Ni 40%}
 コンスタンタン

八〇〇
八〇〇

サーモエレメントは高温に於て永く使用する時は金屬線組織が變化し正確なる溫度を指示せざるに至る事あり、之を以て時々一定の標準溫度と對照比較訂正するを要す而して標準溫度としては左の物が使用せらる。

物名	溫度	物名	溫度
水沸騰點	一〇〇	セレンニウム熔融點	六九〇
錫熔融點	二三二	銀	九六二
鉛熔融點	三二八	金	一〇六四
水銀沸騰點	三五七	銅	一〇八四
亞鉛熔融點	四一九	ニッケル	一四五二
硫黃沸騰點	四四五	白金	一七五〇
アルミニウム熔融點	六五七		

石炭低溫乾留

英國に於ける石炭低溫乾留工業

第三十四章 石炭低溫乾留工業

(Low Temperature Carbonization of Coal.)

第一節 英國に於ける石炭低溫乾留工業

石炭低溫乾留工業の起原は英國にして、今日此問題が各國に於て論議せらるゝに至り、且つ世人の注目を引くに至りたる功績は故パークー氏 (Thomas Parker) に歸せざる可らず、同氏は一八九〇年以來此方法に關し數回の特許を得、所謂コーライトの商品を市場に出すに至りたるが、其當時瓦斯事業者の猛烈なる反對と引き續き歐州大戰勃發等の爲めに著しき發達を遂げずして今日に至れり。

英國に於ける石炭低溫乾留工業は所謂都市燃料又家庭燃料として無煙性燃料の製造を目的として起り、歐洲大戰中英國が海外よりの石油の輸入を獨逸潛航艇の爲めに脅かさるゝに至り、同國に於ては燃料研究所 (Fuel Research Board) の設立を見、同時に此工業が代用液體燃料製出研究に變じたるが如き感あり、然るに大戰終了後又低溫乾留が再び無煙性燃料の製造を目的とするに至りたるが、英國に於ては此工業は尙未だ試験的時代と云ふ可く工業的大

規模に製品を出しつゝあるは僅にバーンスレー (Burnsley) に於けるパーカー・レット (Parker Retort) あるに過ぎず、其他は何れも小規模の試験装置を設備して各發明者が専心其改良と研究に従事しつゝあり、今日英國に於て注意を引きつゝある低温乾餾装置は左記八種に過ぎず、著者は最近此等の視察を遂げ發明者よりも其装置に關し説明を聞くを得たれば以下其概略に就て講述せんとす。

- (一) フュージョン・レット (Fusion Retort)
- (二) マクローレン法 (MacLaurin Process)
- (三) トーザー・レット (Tozer Retort)
- (四) デビッドソン・レット (Davidson Retort)
- (五) パーカー・レット (Parker Retort)
- (六) イーリングダラオース法 (Illingworth Process)
- (七) サットクリック法 (Sattlife Process)
- (八) 低温發生爐 (Low Temperature Producer)

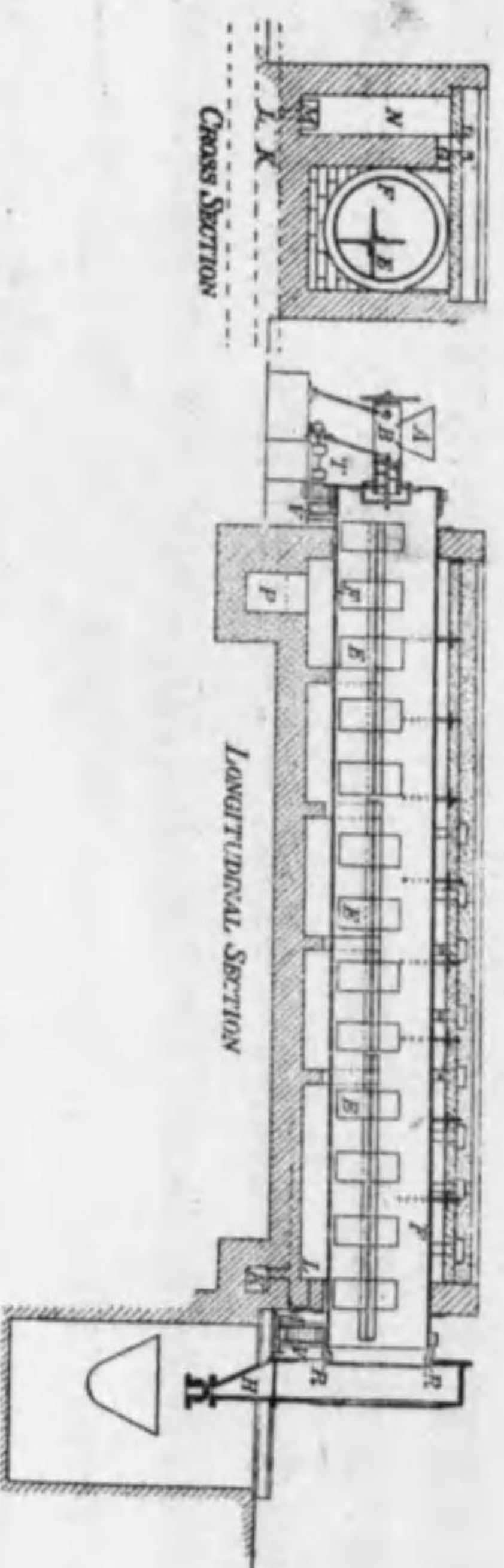
(一) フュージョン・レット (Fusion Retort)

此式はハッチンス氏 (Hutchins) の特許にしてミッドルウイッチ町 (Middlewich, Cheshire)

フュージ
ョン・レ
ット

にある電気漂白粉製造會社内に試験工場を有し、The Fusion Corporation Ltd. 社之を支配す、レットは回轉水平式横臥内筒にして一日約二噸の石炭を處理する事を得、第二〇四圖は其構造を示す者にして、左方に自働原料装入装置ありレットは一分間に四―五回轉を行ひレ

圖 四 五 一 號



ット内部にはレット回轉につれ共に轉々する特種の構造を有するブリーカー (Breaker) あり、其回轉により石炭が互に粘結固結する事を防ぎ且つ粉碎石炭を前進せしむ、又レット右端には自働排出瓣あり而して發生瓦斯は排出口側より冷却装置に導き低温タール、瓦斯液を分離す。

レトルト加熱は發生爐瓦斯を以て行ふ者にして瓦斯はコーライト排出側に入りレトルト周囲を廻りて之を加熱し装入側より煙筒に免る。

マクロローリン法

(ニ)マクロローリン法 (Maclaurin Process)

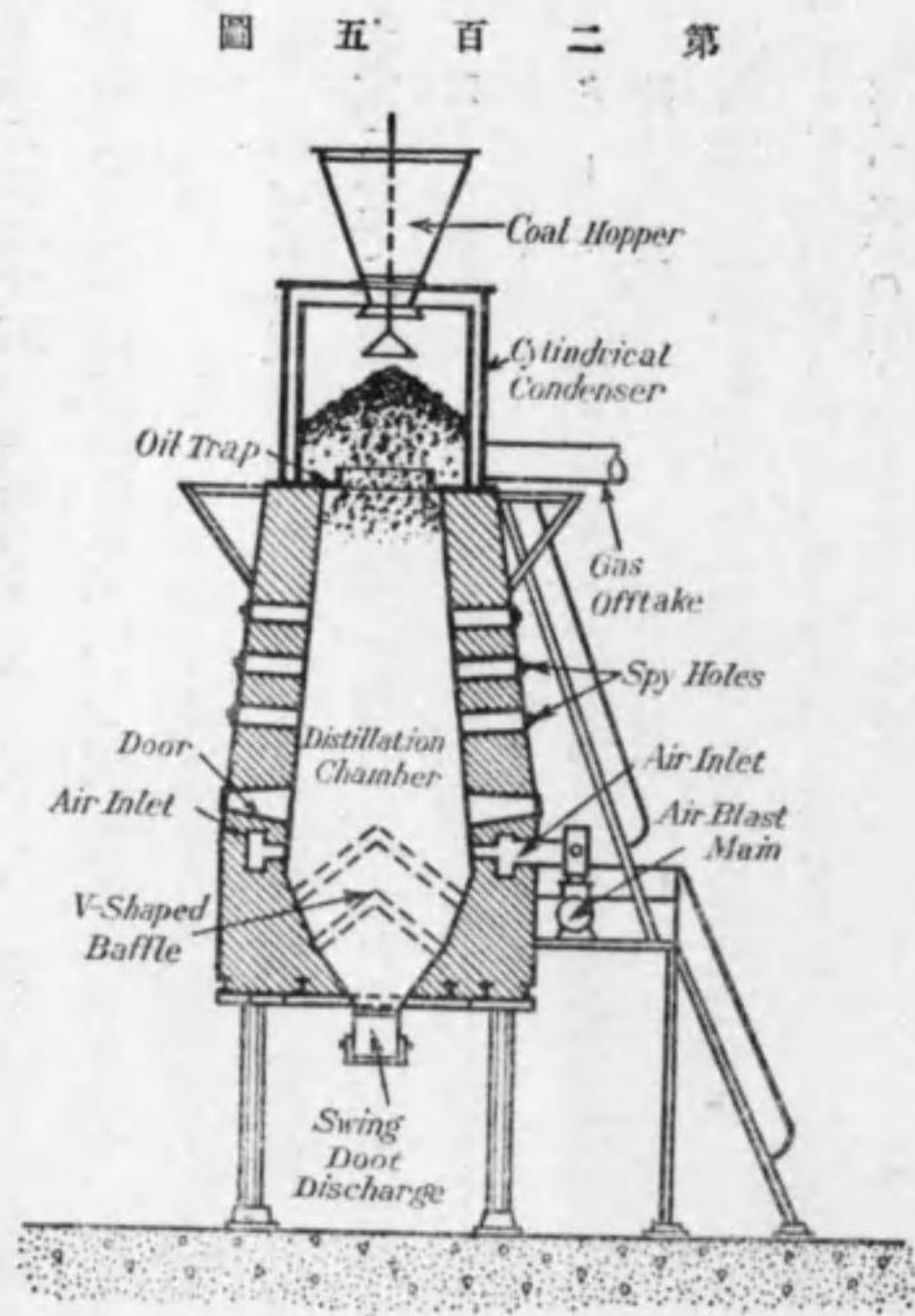
同式はマクロローリン氏の發明に係る者にして其試験工場はスコットランド、グレンヂマウス (Glenngemouth) にあり、Maclaurin Low Temperature Carbonization Ltd. 社之を支配す、マクロローリン氏は同所に一日約二十噸處理の發生爐を裝置し研究に従事しつゝあり。

本装置は發生爐内部加熱式にして、同氏の説く所によれば普通外部加熱式の骸炭爐、瓦斯爐、低温乾留爐に於ては其壁に沿ふ部分が始め加熱せられ熔融分解せられ其内部の層に漸時分解が進行し其分解によりて生ぜらるゝ瓦斯は内部熔融状態の層を通じて外部に免るゝが爲めに生ぜらるゝ骸炭は非常に多孔性となる恐あり、又其熱の傳導も石炭が熱の不良導體なるが爲め、非常に遅く從て熱の利用率少に、且つ乾留に長時間を要す、然るにマクロローリン法は内部加熱なるが爲め生ぜらるゝコーライトは餘り多孔質ならず、熱の利用率も頗る大なりと稱し居れり。

本式は高さ四〇呎、徑八呎位の發生爐にして一日約二〇—三〇噸の石炭を處理する事を得

其構造は第二〇五圖に示すが如くプラストは石炭ホッパーより二〇呎位下に入る者にして、發生爐は其上部を四部に分つ事を得、即ちプラストの直上より順次に燃燒層、アムモニア生成層、乾留層、凝縮層之なり而してプラスト吹き入れ部に於ける温度は其製造せんとするコーライトの種類に應じて七〇〇—九〇〇度位にして茲に一部の石炭を燃燒して乾留に必要な熱

を供給し燃燒瓦斯は上部に上り石炭を乾留す、石炭は燃燒層に達するに一二時間を要す、生ぜられたるコーライトは燃燒層下に下り下部より吹き入れらるゝ水蒸氣の爲めに冷却せられ水蒸氣は更に燃燒層に於て赤熱コーライトに逢ひて幾分分解せられ水性瓦斯を發生す、即ち此式に於ては上部



第 二 百 五 圖

乾留層に於ては石炭瓦斯、プラスチック吹き入れ口に於て發生爐瓦斯、下部に於て水性瓦斯を生じ三種の混合瓦斯は二四〇B.T.U.(立呎)位の熱量を有す、生ぜらるゝコーライトは原料石炭により其質異なるもケーキングインデックス一六番以下のものなれば何等の故障なく用ふる事を得と稱せらる又此式はプラスチックを多量に吹き入れ普通の發生爐として使用する事も得。

本式に於て一瀝青炭(一噸)を用ゐて得られたる結果を擧ぐれば左の如し。

瓦斯	二五、〇〇〇—三五、〇〇〇立呎(二二〇—二四〇B.T.U.)
コーライト	五五%
ターナル	一五加侖
硫安	一四封度

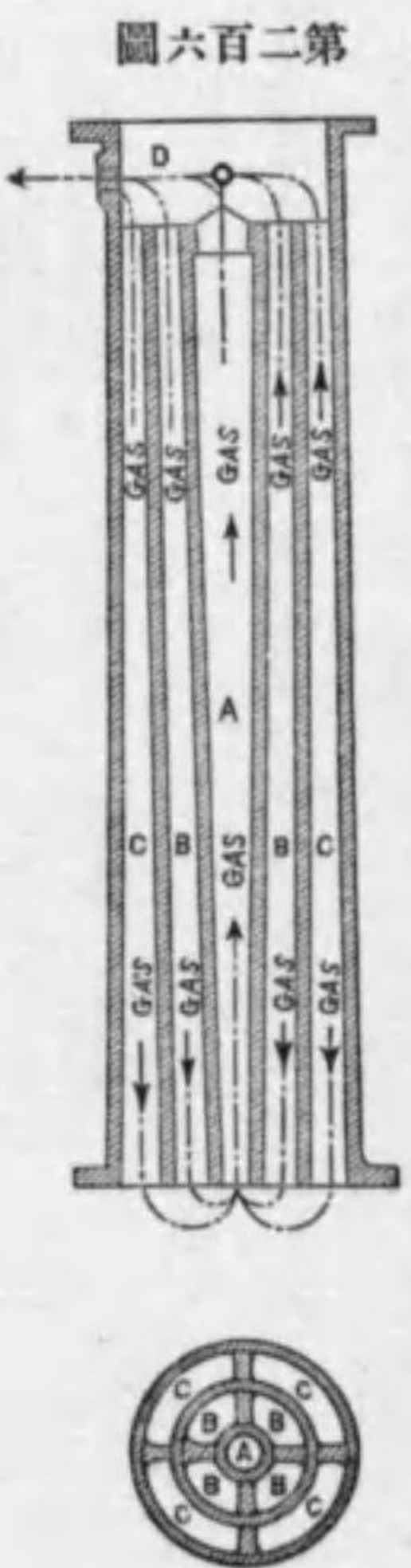
發明者の主張する本式の利點は左の數項に歸す。

- 第一、内部加熱により均一なる加熱を行ふ事を得、
- 第二、瓦斯の有する顯熱を利用する事を得、
- 第三、コーライトの有する廢熱を利用する事を得、
- 第四、コーライト及冶金用骸炭の製造を行ひ又之を純然たる發生爐として使用する事を得、
- 第五、緩徐加熱により可なり粘結性の大なる石炭をも原料として使用する事を得、

(三) トーザー・レトルト (Tozer Retort)

此式はトーザー氏 (Tozer) の發明にかゝる者にして、Tarlton Fuel Co. 之を支配し、ロンドン郊外バッターシー (Buttersee) に其試験工場を有す、其規模は直徑二呎位のレトルト六

ト
ー
ザ
ー
レ
ト
ル
ト



有し、石炭を薄層として乾留すると同時に其熱の傳導を良好ならしむる如く設計せらる、而して發生瓦斯の一部は

直接に上昇し一部は下降しレトルト中心の空虚部を上昇する如くせらる。

此式に於ては其構造が局部過熱を避くる如くなれるを以てレトルトの命數は長しと發明者は主張し居れり。

(四) デビッドソン・レトルト (Davidson Retort)

此式は(五)のバーカー・レトルトと共に Gas & Fuel Co., Ltd. 社に屬し、其試験工場はバーンスレー (Burnsley) にあり、其發明者はデビッドソン氏なり。

本式の構造は第二〇七圖に示す如く鐵製直立レトルトにして高さ九呎、奥行六呎、幅一

デ
ビ
ッド
ソ
ン
・
レ
ト
ル
ト