

ケールダール法に依る鐵及鋼窒素定量法(第1報)

微量アンモニア蒸溜装置

宗 宮 尚 行*

DETERMINATION OF NITROGEN IN IRON AND STEEL BY THE KJELDAHL METHOD, I.

Takayuki Sōmiya.

SYNOPSIS:—Nitrogen in iron and steel was converted to ammonia and it was distilled by the apparatus shown in the Japanese text.

It was very difficult to distil a very small quantity of ammonia in the presence of a large amount of alkali and iron hydroxide, and it was necessary to use a special distillation apparatus of hard glass. The apparatus was of pylex, telex, or other special hard glass such as Nakano-kositu, Ogumakositu or Numazaki-kositu. In Figure 2, (4) is a 1000 ml distillation flask containing NH_3 and a large amount of $NaOH$ and ferrous hydroxide, (1) is a trap having two

bulbs (2) and (3) to prevent the carrying over of alkali, (5) is a condenser which is not dissolved by steam and ammonia, (14) is a 300 ml receiving flask, in which a measured amount of standard acid is added. In order to test the purity of distilled water obtained by this apparatus the conductivity was measured and the results are shown in the Japanese text paper.

(Institute of Techno-Analytical Chemistry,

Faculty of Engineering, Tōkyō Imperial University)

鐵及鋼に含まるゝ窒素が其の性質に色々影響を及ぼす事が知れてから其の分析法が重要な問題になって來た。日本學術振興會第19小委員會では昭和10年之が研究に着手したのである。(日本學術振興會第19小委員會報告III; 倭國一, 鐵と鋼, 22, 昭和11年, 837-841).

窒素の定量に試料を高真空中で熔融し窒素をガス状態として抽出し測定する方法が近年盛に行はれる様になつた然し窒素が窒化物として存在するものと考へケールダール法を應用し試料を酸に溶解し窒素分をアンモニアに變じアルカリを過剰に加へて蒸溜し酸標準液に吸収せしめて定量する方法も廣く行はれて居る。將して鐵中の窒素が凡て窒化物として存在するや否やは疑問であつて蒸溜法で定量出來ぬ窒素も存するものと思はれる。然し大部分が窒化物の状態と考へられて居るので鐵中の窒素を研究するにあたりケールダール法を研究し批判する事が必要であると考へられるのである。ケールダール法は古くから行はれ其の装置も種々考案せられて居るがフラスコの中で激しく突沸が起り急激に水蒸氣が発生し母液飛沫並に母液の一部が吹き上げられる場合はなかなか實驗が困難であつて特殊の構造の蒸溜装置を用ひなければならぬ。本報告はケールダール法に依る鐵及鋼窒素定量に用ひるアンモニア蒸溜装置に關する

ものである。

鐵及鋼に含まるゝ窒素は1/10,000—1/100,000或はこれ以下の事が多い。かゝる微量窒素をケールダール法で定量する場合は多量の試料を採取するも溜出アンモニア量は極く僅かで0.01 NH_2SO_4 數cc. ~ 1cc.の數分の一に相當するに過ぎぬ。然るに蒸溜フラスコには數十瓦の苛性アルカリを加へ其濃度大なるのみならず更に數十瓦の泥狀水酸化鐵等が共存し蒸溜中激しく突沸し溜出液に濃厚な母液飛沫が伴はるる危険が極めて多い。若し一飛沫でも來る時はアンモニアの定量を不可能にする、又突沸の激しき時は装置を毀す危険さへある。其上極めて微量のアンモニアを定量するのであるから溜出液が受器に至るまでにガラス表面から溶解してくるアルカリをも考慮に入れなければならぬ。

従てかゝる分析に用ゐる装置は突沸に伴ふ之等の危険を完全に防ぐ構造を持ち、且つ溜出液に依りアルカリが溶出しない材料で製作せられなければならぬ。かゝる條件を満足する工業分析用装置を考案し工場並に研究室の使用に供する事が必要であると考へられる。

本文記載の蒸溜装置は日本學術振興會第19小委員會の各委員の意見及從來採用せる装置並に諸外國に於ける装置を参照し新らしく工夫せるものであつて細部にまで互り種々研究を行ひ完成したのである。

* 東京帝國大學工學部工業分析化學研究室

アンモニア蒸溜装置

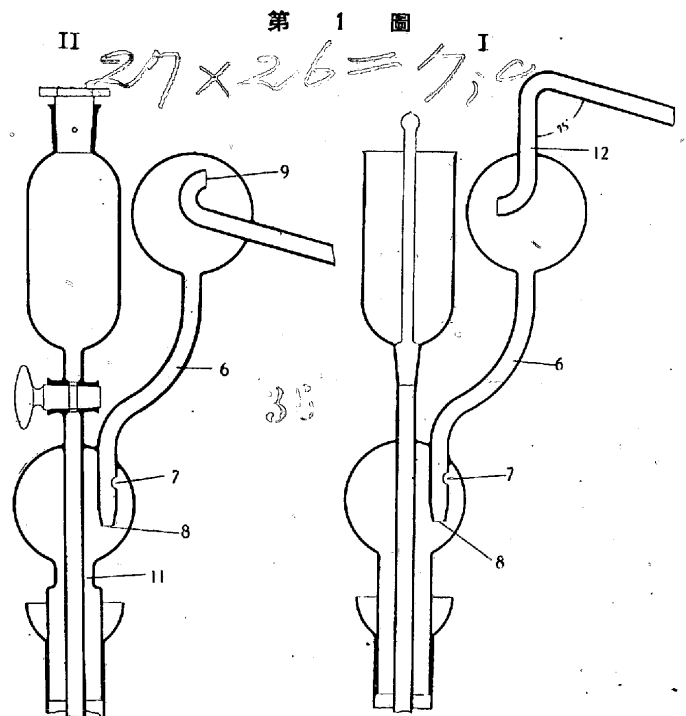
第2圖の蒸溜装置 1はフラスコ(4)に苛性ソーダ溶液を入れこれに分解装置で試料を鹽酸で分解して得た溶液を注入し蒸溜を行ふ。アンモニアは加熱により水蒸氣と共にトラップ即 母液飛沫分離器(1)の第1球室(2)に入り母液飛沫を除去し誘導管(6)の側孔(7)より上昇し第2球室(3)に至り完全に母液飛沫を含まざる状態となつて孔(9)より(10)を通り冷縮器(5)に送られ水蒸氣と共に凝縮して300cc エルレンマイヤーフラスコ(14)中の酸標準液に吸収せらる又誘導管(6)及第2球室(3)で凝縮し母液飛沫及ガラスから溶出したアルカリを含む虞れある水は誘導管の下端口(8)から滴下してフラスコに戻る。フラスコ、トラップ、冷縮器、受器の位置、形状、大さ、長さ等は實驗操作に適する様に幾度も作り直して定めたのである。尙装置の一部が破損した場合に其部分のみを取替へ再び使用し得らるゝ様に寸法を詳しく規定し且磨合せも一定にした。次に注意を拂た點の二三を述べる。

トラップ 蒸溜装置で最も注意を要する處はトラップ即 飛沫分離器であつて色々研究すべき箇所がある。從來使用せられて居る1球付のトラップではアルカリ飛沫が冷縮器に行く虞れがあるのでトラップには2球を取り付けるのがまづ安全である。然し2球付のトラップは構造上破損し易く蒸溜速度が遅い、殊に球の連結管が細い時は著しく遅いのである。更に都合の悪い事は球と球との連結管、下球とフラスコとの連結管、上球と冷縮器との連結管等至る處に母液を含む凝縮水やガラスから溶出したアルカリを含んだ水が溜て居て突沸が起ると之等が冷縮管に入り受器に至り實驗を不可能にするのである。突沸が起り急激に多量の蒸氣が発生し母液並に飛沫が多量吹き上げられる場合はまづこの母液を有効に除き然る後母液飛沫を除く工夫をするがよいと考へ研究の結果從來のトラップの構造と違へ第2圖の如きトラップを製作した。圖中(11)に示せる様に第1球の下部をくびらす時は大部分の母液は其の下で捕へられる。又球室に入れた母液もくびれから容易に壁をつたはりフラスコに戻る事が出来るので連結管(6)に至る事は稀である。更にトラップの球の大きさ、球間の連結管(6)の長さ、徑、曲げ方及3個の孔(7, 8及9)の位置、及大さを適當に定め更に第2球と冷縮管との連結管の位置等を適當に定めて突沸があつても母液及其飛沫が冷縮管に行かざる様にしたのである。

トラップの球の大きさは從來各種あり 70mm のものも可

なり使用せられて居るが本装置では内徑 60mm とした又連結管(6)も多様で 10~13mm 位のものもあるが内徑 8mm としてみた。多少太い方が丈夫でよいかも知れぬ。

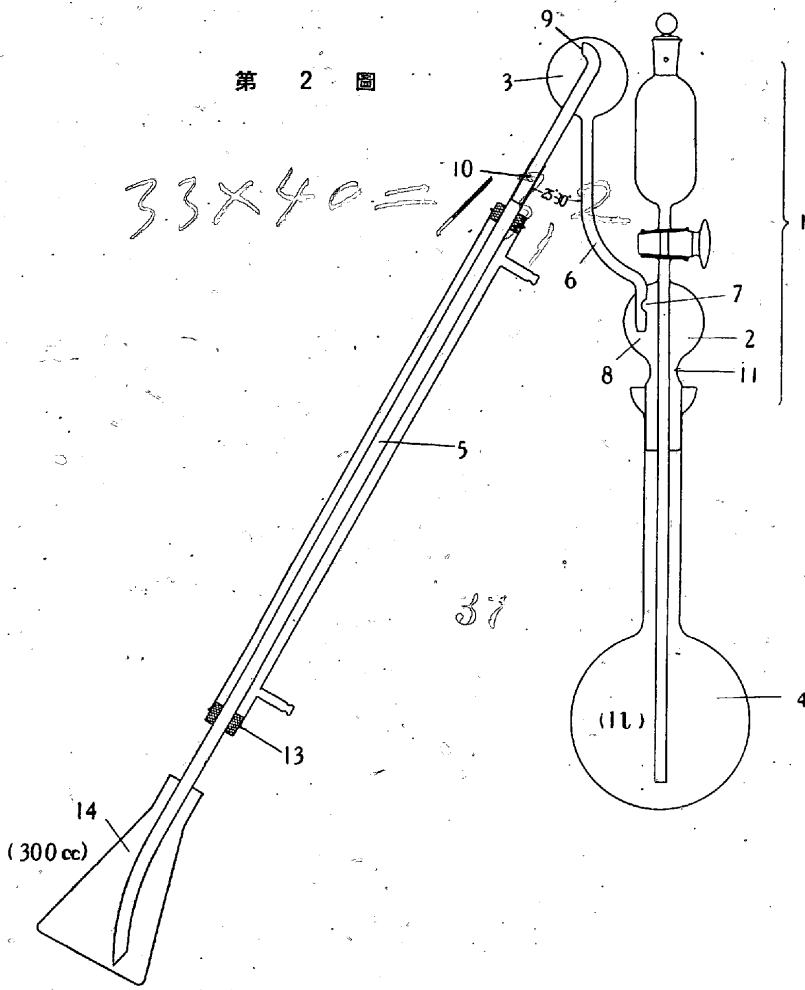
トラップと冷縮管との連結管 普通のケールダール装置で常量のアンモニアを定量する場合はフラスコより蒸發し凝縮した水は母液飛沫を含まなければよろしいのであつて硝子より溶解して來たアルカリの量は問題とならないのである。然るに極めて微量のアンモニアを定量する場合はこのアルカリが分析結果に影響を及ぼし、その値を不正確にするのである。抑々フラスコから蒸發して來た蒸氣がガラスの表面にて凝縮し接觸して居ればガラスから著量のアルカリが溶し出されて含まれて居るのである。従て斯の如き凝縮水は再びフラスコに戻す様にし冷縮器に送てはならぬのである。從來のトラップの構造では冷縮器に至るガラス管、殊に垂直の部分(第1圖(I)の(12)参照)に凝縮水が溜り



蒸氣の上昇に際し常に上下に移動し且つ温度高き爲著量のアルカリをガラスから溶解含有して居て時々(殊に突沸せる時は必ず)冷縮管に行くのである。従て微量アンモニアの定量の場合は構造を變更するか或は特殊の材質で製作し、この缺點を除く事が必要である。第1圖(II)の(9)の様な構造とする時はこの缺點が除かれ水蒸氣のみが迅速に冷縮管に送られ冷縮管以外の處で凝縮した水は全部フラスコに戻り好結果が得られるのである。

誘導管(6)、側孔(7)、下滴口(8) トラップの球(3)及誘導管(6)で凝縮した含アルカリ水が(6)を下り(8)の孔より

第 2 圖



フラスコに早く戻る様に(6)の曲り具合、側孔(7)の位置、大きさ等を適當に工夫した。側孔(7)の径は 5mm でその位置は第 1 圖よりも第 2 圖がよい。それは(6)を流下する凝縮水が上昇する水蒸気で吹上げられる虞れなく靜に下端口(8)に至り此の處で多少溜りフラスコに滴下する。下端口(8)は径 4mm とし常に水が溜て居て蒸氣が之の孔を通して直接上昇せぬ様にした。かかる構造にすると蒸溜速度も自ら早く、母液飛沫が(6)管に至る事も尠く 1 時間 150cc の割合で蒸溜した場合に孔(8)に溜た水にはアルカリ母液の存在を認めなかつた。(然し $KMnO_4$ を母液に添加し母液飛沫の上昇する點を試験せるに長時間蒸溜すると孔(7)の相對する壁に多少 MnO_2 の沈澱の生成を認めアルガリの來る事を示した)。若し突沸が起り急激に多量の蒸氣が発生する事あるもこの蒸氣は(8)の處に溜て居た凝縮水を吹き上げ、これをくゞりて上方の第 2 球室(3)に行くので母液飛沫が除去せられる事になる。

第 2 球室と冷縮管との連結管は第 2 圖の如く $25 \sim 30^\circ$ の角度となし冷縮管の傾を大にし凝縮水を早く受器に送り且つ机上の場所を餘り占めざる様にし又受器の位置を机面

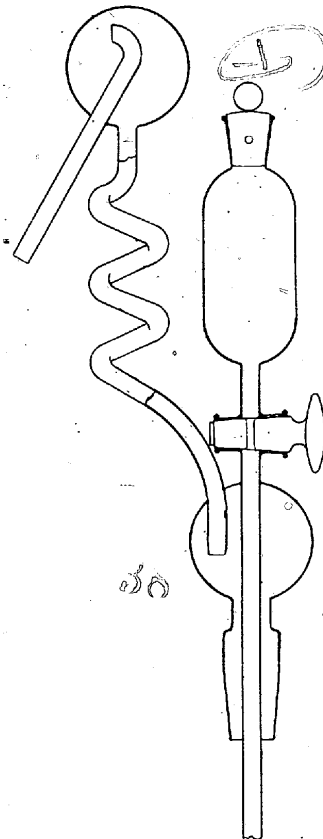
より餘り高くならぬ様にした、かゝる構造にすると突沸に依る破損も尠いと云ふ實驗者もある。勿論この角度を第 1 圖に示せる 75° 或は他の角度としても悪い事はない。

漏斗管のcockの栓孔はなるべく廣くした又硬質珠にテレックスで作ると實驗中動かなくなるので時々木槌で叩く必要がある、然し冷却すれば再び動き易くなる。

トラップと冷縮管との連結にゴム栓を使用する時は装置の組立や突沸の際多少無理がきいてよいが溜出水の電導度がガラス磨合せの場合に比して悪い。然し特別の注意(苛性ソーダで硫黄分を除きゴム栓の處をも冷却する等)を拂へば實際使用し得られると云ふ實驗者もある。

蛇管附トラップ 上記の様なトラップの構造では管(6)の處が一番弱く破損し易いので球室(3)を漏斗管に融着する事も考へられるが兩者の間にゴム或はコルクを挿込みしるのも一案である。然し第 3 圖の如く(6)を蛇管とすれば装置の組立、冷縮器の取付、突沸其他衝激のあつた場合に多少スプリングの作用をなし破損の虞が著しく減する。溜出水の電導度は第 2 圖(6)

第 3 圖



を使用せる場合と差がないが蒸溜速度は多少遅くなる傾がある。

其他 蒸溜フラスコの口 を圖示の如く廣げたのは實驗中水を入れ且つ實驗後取り外しに便ならしむる爲である。冷縮器の外筒管の下端(13)を約 8mm 外方に擴げ空氣中に濕氣の多い時外側に凝縮した水が受器に入るを防ぐ様にした。其他各部に互り研究せる點あるも省略する事にする。

材 質

材質は装置全體に互り耐アルカリ性である事が必要である。フラスコは濃厚な

アルカリを入れ煮沸するので良質ガラスで製作しても著しく侵され屢々取替る必要がある。又冷縮管の材質は最も注意しなければならぬ点であつて水蒸氣が其内面で凝縮し壁を流れ落ち受器に入るまでに可成りのアルカリが溶解し白試験値を大ならしむるのである。この点を考慮しなければならぬ。従來石英製、錫製、ガラス製の各管が使用せられ石英管が最も良い事になつて居るが高價で脆く膨脹係数がガラスと異り取扱上不便の點がある。處が近時各種の耐アルカリ性ガラスが市場にあるので之等を在來のものと比較研究し最も都合のよい材料で装置を製作せんとしたのである。

第2圖の蒸溜装置(テレックス製)に於てフラスコを3lとし冷縮管を各種材質で製作し、いづれもトラップのガラス管(10)に磨合せて使用し得る様にし蒸溜を中止する事なく順次取替へて蒸溜を行ひ蒸溜水の電導度を測定し材質を比較試験した。

フラスコに蒸溜水(電導度 8.2×10^{-6}) 2,500cc を入れ NaOH 及 $KMnO_4$ を各 10g 添加し石英冷縮管(4時間蒸氣洗滌したもの)を取付け蒸溜を始め蒸溜水を時々とり其電導度を測定したるに次第に蒸溜水が良くなり電導度が小となり終に 3.9×10^{-7} に達し以後變化がなかつた。従て引續き純度一定の水が蒸溜して來るものと考へ次にパイレックス製冷縮管(4時間蒸氣洗滌したもの)に取替へ蒸溜を繼續し時々蒸溜水をとり其電導度を測定した、初めはガラスからアルカリが多量溶解して來る爲電導度が大であつたが次第に小となり終に 3.7×10^{-7} 即石英の場合と同一になり最早や減少しなくなつたので次に小熊硬質冷縮管に取替へ蒸溜を續行した。斯の様に順次冷縮管を取替へ溜出蒸溜水の電導度を測定しアルカリの溶解して來る程度を比較試験した。軟質ガラス冷縮管は約 10 時間蒸氣洗滌したものを用ひた。初溜の電導度は約 30×10^{-7} であつて他の材質に比して數倍大であつた。尙錫冷縮管も試験したが 1×10^{-6} の結果が得られ良質の錫でないと思はれた。次表は各材質につき夫々一定値となつた電導度の價を示したものである。

第1表 電導度 (18°C)

石英	パイレックス	テレックス	小熊硬質
3.9×10^{-7}	5.7×10^{-7}	3.4×10^{-7}	3.2×10^{-7}
沼崎硬質	酒井硬質	軟質硝子	
3.6×10^{-7}	4.0×10^{-7}	1.8×10^{-7}	

この結果から冷縮管の材質はパイレックス、テレックス

其他之に類する硬質硝子なら使用しえらるる事がわかる。軟質の並ガラスは使用出來ぬ。

石英管と硬質管との著しい差異は前者では暫く放置したものを水洗して使用するも最初から良質の水が得られるが後者では蒸溜の初はガラス表面からアルカリ性物質が溶け出る爲著しく悪い約 150~250cc 溜出すると大體一定の電導度を有する水が得られる様になる。

第2表は幾 cc 蒸溜すれば良質の水が得られるかを實驗した結果の一例である。實驗には第2圖の蒸溜装置を夫々テレックス及小熊硬質で製作し使用した。石英管冷縮器の場合は蒸溜装置の冷縮管以外をテレックスで製作し之に取付け蒸溜した。表中(1)は第1の溜出部分(2)は第2の溜出部分(3)は第3の溜出部分で各溜出部分は大體 60~70cc である。

第2表 電導度 $\times 10^7$ (18°C)

	テレックス製	小熊硬質製	石英製 (前日使用のもの を直ちに使ひ)	石英製 (1ヶ月前蒸氣洗滌せる ものを水洗して使ひ)
(1)	22	16	3.5	4.8
(2)	5.3	6.9	3.4	3.7
(3)	3.8	3.9	3.5	3.8
(4)	3.4	3.4	—	3.4
(5)	3.4	3.4	—	3.2

以上の實驗結果より冷縮管の材質は石英を使用する必要はない。パイレックス、テレックス或は之に類する硬質ガラスならよらしい、然し使用前に 150~250cc の水を蒸氣洗滌をかねて蒸溜し管内の汚れ並にアルカリ類を除くがよい。

結 論

極く微量に存するアンモニアが多量の泥狀沈澱物及アルカリと共存する場合に假令突沸が起り急激に蒸氣並に母液の一部が上昇するも母液より完全に分離し且つ溜出液がガラスから溶解して來るアルカリを出来る限り含まざる様にし其上相當の蒸溜速度で蒸溜し得られ簡單で堅牢で取扱に便な構造とし以て微量アンモニアを正確且つ容易に蒸溜定量し得らるゝ様にした。

本装置に依る鐵及鋼中の窒素分析結果は追て發表の豫定である。

本研究遂行に當り日本學術振興會第19小委員會依委員長始め委員各位並に前田六郎氏の與へられたる御援助に對し深く謝意を表す。又電導度を測定せられたる中村良夫氏に對し深謝の意を表す。本装置は日本特許第 123451 號(昭和 13 年 1 月 24 日に登録せられて居る。尙詳細は前記日本學術振興會第 19 小委員會報告 III を参照せられたい。