

す時は水銀を吸上げながら爐管を排氣し得るので著しく時間を節約する事が出来る。

本装置に依る鋼の水素分析操作及び分析結果に就ては追て發表の豫定である。

本研究は日本學術振興會第 19 小委員會依委員長はじめ委員各位の多大なる御援助、研究補助並に當研究室助手 中村良夫氏、同白石眞三郎氏其他の諸氏の熱心なる實驗の結果完成せるものである。茲に謹んで感謝の意を表する。

鐵及鋼水素分析装置(第3報)

分析操作及び分析結果

宗宮尚行・中村良夫・白石眞三郎*

APPARATUS FOR THE DETERMINATION OF HYDROGEN IN IRON AND STEEL BY THE VACUUM HEATING METHOD, III. PROCEDURE AND RESULTS OF ANALYSIS

Takayuki Somiya, Yoshio Nakamura and Shinzaburo Shiraishi

SYNOPSIS:—The procedure of the analysis and the results of the analysis of steel specimens were described.

第1報及び第2報(本誌, 第27年第3號, 184頁, 第5號 293頁.)に於て報告せる分析装置を使用し實驗する際の操作並に試料を分析せる結果を次に報告せん。

装置の組立操作

装置各部分を重クロム酸カリを硫酸に加へたる洗滌液で洗滌し次に水でよく洗ひ乾燥し接手にグリースをつけながら枠に無理のない様に取付けスプリングにて締め又コックにもグリースをつける。第2報第9圖のb及びcには P_2O_5 を入れたポートを入れる。擴散ポンプや真空計に水銀を入れて取付ける。

真空用グリースは市販品より揮發分を除去せるものを多少温め軟くして使用し且氣泡の生ぜざる様に注意して塗る。毛管コックに塗る時は塗り過ぎて孔を塞がざる事が必要である。水銀は硝酸にて洗滌し次で蒸溜精製せるものを使用した。

装置の氣密試験

氣密試験 装置の組立が終れば空氣の漏洩があるや否やを試験する。

真空油ポンプに依る試験 水銀捕集ポンプ迄 第2報第9圖 B-コック 21-b-D-コック 20-コック 25-E を通する様にコック 20 及び 21 を開く。又コック 23 を開きコック 24

を閉ちコック 25 を開きコック 22 は圖の如く上下のみに通する様に即ち 21-22-E となし油真空ポンプを働かせ真空計 m の水銀面の差が殆ど無くなりたる時コック 25 を閉ち。暫時放置して空氣漏洩の有無を檢査する。漏洩なきを認めたる時は水銀滴下ガス捕集装置の下部水銀槽に水銀を満しコック 17 及び吸上管下部コック 16 を閉ちコック 18 及び 19 を開き c を E に連絡する様にコック 20 を調節す。即ち c-20-E となしコック 25 を開く。大型コックを回轉する時は熱い風をコックに吹き當て、グリースを軟くしたる後靜かに回轉し横線の残らざる様に注意する。油真空ポンプで排氣しコック 25 を閉ち真空計 m にて前と同様に真空を試験する。これ等の試験で真空計 m の水銀面の位置が變る時は接手、コック等のグリースの塗り方やスプリングに依る締め方が不充分であるか或はガラス管に小孔がある爲である。これ等の漏洩箇所はテスラコイルにて容易に探知する事を得る。接合部の不良な時はグリースをベンゼンにて除去して塗りなほす。又ガラスの小孔のある場合は融着する。もし不可能な場合はグリース、ワックス、セメント等にて小孔を充填し再び真空試験を行ふ。完全に真空が保たるとを確めたる後次の操作に移る。

コック 25 を閉ちコック 17 を外氣に連續せしめ乾燥空氣を靜かに e 及び j に入れ水銀を下部水銀槽に戻した後コック 16 を開き次にコック 17 及び 25 を回轉して油真空ポンプに連結する。下部水銀槽の水銀はコック 16 より入

* 東京帝國大學工學部工業分析化學研究室

り來れる空氣に依り吸上げられてcに溜りeより流出して下方の長いU字管内を満しコック18及び19を通つて落下管内に滴下する。次にコック18, 19及び17を閉めると數分後に水銀の吸上げが止む。此の時コック20をc-20-Eとなしe内を排氣し眞空計mの水銀面が水平を示すに至ればコック20をc-20-Dとし、コック17を開きEに連結する。水銀は前と同様に吸上げられるからコック16を調節して吸上げられる水銀量を最大ならしめる。再び水銀がjに満ち更にコック18, 19を流下するに至ればコック18, 19を適當に調節し水銀が間歇的に滴下する様にする。cより石英管に至る装置内は次第に減壓になり約1時間後になると落下管内にガス氣泡が出來なくなる。次にコック17を閉じ水銀の吸上げを止め、D-20-E即ち水銀擴散ポンプを油眞空ポンプに連結し同ポンプに冷却水を送り電熱器Vに電流を通じ擴散ポンプを働かす。數分後D-20-c即ち水銀擴散ポンプをcに連結し又コック17を回轉して油眞空ポンプに連結し水銀滴下ポンプを働かせcを排氣する。數十分後コック18及び19より落下する水銀は再びガス泡を挟むことなく落下管を落下し金屬音を發するに至りd放電管は螢光を發する程度の眞空となる。眞空計Gを使用する時の水銀の上下はコック23に依る。

ガス捕集器の取付け ガス捕集器を第2報第9圖の如く取付け落下管の先端を充分深く入れコック12, 13及び14を閉め豫め水銀を入れた平準球 n_3 を上げると水銀が捕集器中に流入し捕集器中の空氣を壓縮するからコック12を開き爆發ピペットrに移し、コック12を閉め平準球 n_2 を上げてコック9から外氣中に追ひ出す。次にコック15を閉めコック13を開くと13の下方にあつた空氣が捕集管内に上昇する。コック13を閉め15を開き再び n_3 の水銀に依りこの空氣を上部に壓縮し前と同様に外氣に捨てる。コック14の下部に溜つた空氣はコック12及び13を閉めた儘コック14を靜かに開いて上方に追出し14を閉める。これでガス捕集器内が水銀で滿される事になる。

ガス分析装置の氣密試験 コック1を開きコック2を閉ぢコック3, 5, 7を開きてビュレットuと爆發ピペットrとを連絡し次にコック10を開きコック11を閉ぢ平準球 n_1 及び n_2 に水銀を入れ n_2 を上方に上げコック2を開き水銀がビュレットuを満しコック3, 5及び7を通つて爆發ピペット内に滴下するに至らしめコック7を閉ぢる。ビュレット側管内の水銀面は尙上昇を續けコック1を通りその上部の管内5~6cmに達す、この時コック1及び2を閉ぢる。次

に平準球 n_2 を上方に上げコック11を開けば水銀面は上昇してコック10を通りその上部の管に上る5~6cmに至ればコック10を閉ぢる。此の際平準球 n_1 及び n_2 のゴム管内の空氣は完全に追出しておく事が必要である。爆發ピペット内に殘た空氣は n_2 を上げコック9より外に出す。斯様にして分析装置内に水銀が滿されたらコック1, 9及び10を閉めた儘平準球 n_1 又は n_2 を靜かに下げるとコック1, 9及び3, 5, 7の附近にトリセリーの眞空が出來、 n_1 又は n_2 を上げればもとに戻るのである。若し氣密が悪ければ水銀面は次第に下り n_1 又は n_2 を上げてもとに戻らぬから漏洩のある事が知れる。この場合は接手やコックのグリーズの状態を調べ悪ければ再びグリーズを塗りなほす。

分析操作

ガス抽出捕集操作 装置が完全に眞空に保たれ空氣の漏洩なきを確めた後コック21及び22を回轉しlより石英管B内に乾燥空氣を入れ石英管を取り外し試料を手早く入れ再び取付ける。コック17を閉め水銀の吸上を一時中止しコック22を回轉し石英管を油眞空ポンプに連結し約5分間排氣し眞空計mの水銀面が同一になり眞空度が $10^{-1}mmHg$ 以下に達せしむ。次にコック21を回轉して石英管と水銀擴散ポンプ口とを連絡し又コック17を開きて水銀を吸上げ水銀滴下ポンプを働かす。この様に水銀滴下ポンプを一時中止するとコック18及び19の後方のドラップに多少溜て居たガスがコック18及び19より装置内に出て來て石英管より抽出せられた空氣と一緒に水銀滴下ポンプにてガス捕集器iに集めらる。石英管内は水銀擴散ポンプに連絡するや直ちに $10^{-3}mmHg$ の眞空度となるも水銀滴下ポンプの排氣速度遅き爲水銀擴散ポンプと滴下ポンプとの間に存する空氣を排氣するに時間を要し約20分で漸く水銀落下管内にガスの氣泡が認められざるに至る。この時の滴下ポンプの眞空度は約 $10^{-3} \sim 10^{-4}mmHg$ である。

試料の調製 鐵及び鋼水素分析法(俄國一。本誌25(昭和14)413)参照

捕集器iに集まれる空氣を捨てる操作 ガス捕集中はコック12は閉、コック13は開、コック14及び15は閉の状態になつて居るから先づコック13を閉ぢ平準球 n_3 をコック13より下方約75cmに置きコック15を注意して開くと捕集器i中のガスは膨張し硝子壁に附着せる氣泡も膨張し上方に集る。この状態にてコック15を閉ぢi管

内を減壓の状態にしコック 13 を注意して手早く回轉するとコック 13 の栓孔の壁やその下方の管内の壁等に附着せるガス気泡は i 内に水銀と共に上昇する。再びコック 13 を閉ぢコック 15 を開き上記の操作を 2~4 回繰返す時はガスは全部 i 管上部に集る。こゝに於てコック 13 を閉ぢ平準球 n_3 を爆發ピペットの平準球 n_2 より高い位置に置きコック 11 を開きたる後コック 15 を開き次にコック 12 を開けばガスは毛管を通り爆發ピペット r の上部に移る。次にコック 12 を閉ぢコック 13 を開き何時でも落下管よりのガスを捕集し得られる状態に戻す。r の上部に集れるガスはコック 9 を開き平準球 n_2 を上げ左方水銀杯より空氣中に放出する。

試料の加熱 上記の操作が終れば 800°C に加熱せる電氣爐 A を下方より移動せしめて石英管を加熱する。放出せられるガスは絶えず水銀滴下ポンプで捕集器 i の上部に集めらる。1~2 時間加熱しガスの放出が止みたる後捕集ガスを分析装置の爆發ピペット r に移す。若し捕集ガスが多量で一度に分析し得ざる時は分取し一部を捕集器 i 中に残す。

ガス分析操作 ガスの分析に當り爆發ピペット、ビュレット及びこれ等を連結する毛管を全部水銀にて満し平準管を下げて眞空となしコック接手等に空氣の殘存せざる事を確めるが重要である。爆發ピペット r 内に集められたガスをガスビュレット u に移すには爆發ピペット及びガスビュレットの平準球を適當の位置に置きコック 2 及びコック 11 を開き爆發ピペットの平準球 n_2 より水銀を送りガスをビュレットに導き水銀の先端がガスビュレットの 0cc の目盛に來た時コック 7 を閉ぢビュレットの平準球 n_1 を下げコック 1 を開き平準球内の水銀面とビュレット内の水銀面とを同一ならしめてコック 2 を閉ぢガスの容積 V_{cc} を測定する。同時に溫度及び氣壓をも測定する。次に CO_2 の存在せざる場合は酸素發生器 q より酸素をコック 9 で調節しながら爆發ピペットに送り目測にて過半量乃至等量を取りコック 9 を閉ぢる。次に酸素をビュレット u に導き分析ガスに混じて全容積を測定し次に爆發ビュレットに移しコック 7 を閉ぢ爆發ピペットの平準球 n_2 を下げピペット内を多少減壓にし爆發燃焼せしめる次にコック 7 を開きガスを再びビュレットに戻し容積を測定し容積減少 V_c を求めたる後殘存ガス中の炭酸ガスの測定に移る。

炭酸ガスの吸収 ビュレット内のガスは毛管部の 0cc 目盛まで占めその上部毛管及び各ピペット連結の毛管は水銀

にて満されて居る。コック 1 を閉ぢコック 2 を開きビュレットの平準球 n_1 を上げコック 3, 5 及び 7 を開放の位置に置き爆發ピペットのコック 11 を開き爆發ピペットの平準球 n_2 を下げるとビュレットのガスは毛管内をコック 7 に向つて移動する。そのガス柱の先端がコック 7 の栓孔より更に進んで毛管に出でんとする時コック 7 を時計針と反對の方向に回轉しガスを吸収ピペット s (苛性カリ 33% 液) に導きガス柱の後端即ちビュレットよりの水銀柱の先端がコックの栓孔より吸収ピペットの毛管内に將に入らんとする時コック 7 を時計針の方向に回轉しガスを全部ピペット内に移し且水銀をピペット内に入れぬ様に操作し暫時放置して炭酸ガスを吸収せしむ。室溫が低くガスの量の少き時は吸収に相當の時間を要し數回繰返して吸収せしむる必要がある。吸収ピペットを温むる時は吸収が早くなるがコックのグリーズが流下し壁に薄膜を作り炭酸ガスの吸収を妨げられる事があるから注意する必要がある。

吸収終了後ガスをビュレット u に戻す爲にビュレット u の平準球 n_1 の水銀面をコック 7 より 2~3cm 下げ吸収ピペット内のガスをビュレット内に導き吸収ピペット内の液面をその毛管部の定位置に達せしめコック 7 を回轉し爆發ピペットの平準球 n_2 を上げ水銀にて栓孔内のガスをガスビュレットに送り水銀の先端が 0cc の處にて止る様コック 7 を閉ぢガスの容積を讀む。容積の減少せざる迄上記の操作を數回繰返し炭酸ガス量 V_K を求むる。

過剰量の酸素の吸収 炭酸ガスを吸収させた後前記と同様の操作で過剰量の酸素をピログロールのアルカリ溶液に吸収せしむ。溫度が低いと吸収が困難となるから注意を要する。最後に殘れるガスは窒素であつて窒素は試料、装置の内壁及び水銀滴下ポンプの水銀に伴はれて來たものと考へらる。その量の多い時は空氣の漏洩かも知れぬので装置を検査する必要がある。

計算法 捕集ガスが主として水素よりなりこれに CO 及び N_2 が共存する場合燃焼による容積減少を V_{cc} 燃焼に依る炭酸ガス生成量を V_{Kcc} とすれば水素の%は次式で算出する。

$$0.0060(V_{cc} - 1/2V_K)K/\text{試料}(g) = \text{水素}\%$$

$$\text{但し } K = 273(H-f)/760(273+t);$$

$$H = t^{\circ}\text{C} \text{ に於ける大氣壓}(mmHg);$$

$$f = t^{\circ}\text{C} \text{ に於ける水蒸氣壓}(mmHg);$$

$$t = \text{ガスの溫度}(^{\circ}\text{C})$$

捕集ガス中に炭酸ガス及びメタンを含む時 苛性カリ液

(33%)にて炭酸ガスを吸収除去したる後過半量乃至略等量の酸素を加へて燃焼せしめ減少した容積、生成した炭酸ガス量及び燃焼に要した酸素量を測定して次式に依り水素を算出する。

$$0.0030(V_G + 3V_O - 2V_R)K / \text{試料}(g) = \text{水素}(\%)$$

但し V_O = 燃焼に依る酸素消費量(cc)

或は捕集ガスより炭酸ガス及び一酸化炭素を除去した後過半量乃至略等量の酸素を加へて爆發燃焼せしめ減少した容積及び生成した炭酸ガス量を測定して次式に依り水素を算出する。

$$0.0060(V_G + V_R)K / \text{試料}(g) = \text{水素}\%$$

空 實 験

装置の氣密試験終了後前記の分析操作に従ひ試料を石英管に入れる事なく操作をなし空實驗値を求むる。装置が完全に氣密である時は石英管壁に附着せるガスが加熱に依て放出せられる程度であるから空實驗値は極めて小さいのである。然し實際は氣密の程度、グリースの良否等に依り多少ガスが捕集せられるのである。試料を入れずに1時間半石英管を加熱せる時捕集せられたガス量の例を示せば(1) 0.008cc, (2) 0.005cc, 等である。

装置の精度試験

空實驗終了後乾燥空氣或は水素を一定量装置内に入れ水銀擴散ポンプ及び水銀滴下ポンプを働かせて之を捕集し次にガスをビュレットに移しその容積を測定し之に水分の補正をして得た値次の如し。

装置内に入れた空氣(cc)	1.93	4.37	3.45
捕集せる空氣(cc)	1.92	4.36	3.44

即ち装置内に入れた空氣は悉く捕集せられたと認むる事が出来る。

次に市販乾燥水素を用ひて同様の捕集試験を行ひ、更に酸素を加へて爆發せしめその容積減少より水素の純度を算出し次の結果を得た。

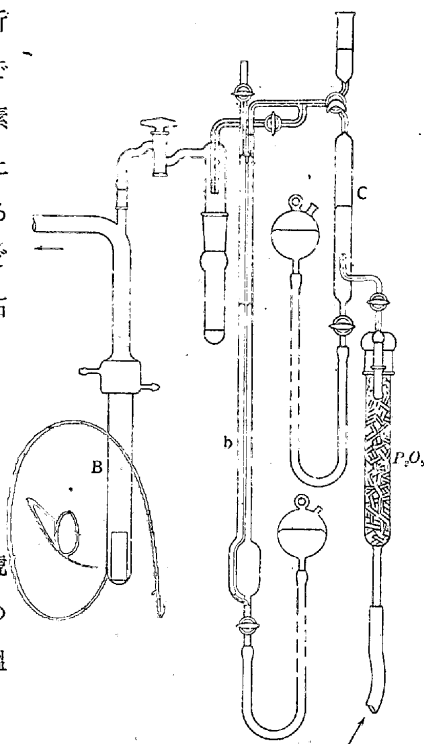
装置内に入れた市販水素(cc)	0.01 ₃	0.30	3.56
捕集ガス水素量(cc)	0.01 ₄	0.30 ₁	3.56
純度(%)	89 *	99 ₁	99.2

* ガスが少量で測定誤差が大なる爲結果が悪い。

これ等の實驗結果から本装置の精度は鋼中の水素分析に充分である事を知る。

第1圖は空氣或は水素の一定量を分析装置に入れる装置である。空氣或は水素は P_2O_5 管を通じ上部のc管に貯藏するこれから所要量をビュレットbにとり石英管Bに送り込む。

圖 1 第



鋼試料の水素分析結果

學振鋼試料 13 號の分析結果は下表の如し。試料の加熱温度は 780~800°C で 800°C を越えざ

試料	捕集ガス全量	H_2	CO	CH_4	N_2
89.3g	2.55cc	2.41cc	+i	0.09cc	0.05cc
		(0.000242%)		(0.00007%)	
92.5g	2.53cc	2.35cc	+i	0.09cc	0.09cc
		(0.00022%)		(0.00007%)	

る様にした。抽出ガス中に存する CH_4 に就ては目下研究中である。

結 言

1) 工業分析用の真空加熱法に依る鋼中水素分析装置を設計製作した。特殊な器具材料薬品を使用しないので一般實驗室に於て容易に使用し得られるのである。

數 cc 乃至百分の數 cc の水素を定量する事が出来る。ガスビュレットは 1/1,000cc の桁迄読み得られ 0.01cc 以下の水素量でもその存在を知る事が出来る。

2) 微量の水素ガスを高真空の下で取扱ひ分析するのであるから分析ガスを移送する途中に於て損失があつてはならぬ。又微量の空氣と雖も装置内に漏洩してはならぬ。従て装置の各部は夫々特殊の構造を有し且之等を連結するコックや接手の構造、ゴム管との接続箇所等に特殊な工夫を施した。

ガス分析用のビュレット、ピペット等も特殊な小型構造となし微量ガスを正確に分析し得られる様にした。

3) 本装置は(1)試料加熱装置 (2)ガス抽出及び捕集装置 (3)ガス分析装置の3主要部からなり、且之等は接

手で容易に連結し得られる構造としてある。従て装置を容易に移動運搬する事が出来る。

4) ガス抽出及び捕集装置、分析装置等何れも更に細かく分解し得らるゝ構造としたので取外しが容易であるから洗滌にも又破損の修理にも便利である。

5) 目下分析法の研究と共に更に装置の改良を行ひつゝあり。試料等の表面に附着せる水及び分析操作中生成する

水に依る誤差につきても研究中である。

本研究遂行に當り日本學術振興會第 19 小委員會委員長始め各委員の與へられた御援助に對し深く謝意を表する次第であり、又本装置が本邦に於て廣く使用せらるゝに至つた事も委員各位の努力の結果で感謝の至りである。本分析装置は工業分析装置として設計せられ且廣く採用せられた點に於て世界最初のものと考へる。

炭素電極の電気伝導度に及ぼす気孔の影響

林 範 二・秋 山 博*

EFFECT OF POROSITY ON THE ELECTRIC CONDUCTIVITY OF CARBON ELECTRODES

Hanji Hayashi and Hiroshi Akiyama

SYNOPSIS:—The approximate functional relation between the porosity and the electric conductivity of carbon or graphite electrodes was derived theoretically, and the probability of the formula showing the relation was confirmed by experiment.

内 容 梗 概

炭素又は黒鉛電極の有孔度と比電気伝導度との近似的函數關係を先づ理論的に導き出し、次で其の關係式の確度を實驗により検討せり。

目 次

- I. 定常電流界と静電気界との對應性
- II. 均一電界中に置かれた單一誘電體球
- III. 均一電界中に置かれた多數個の誘電體球。——有孔度の函數としての比電気伝導度。
- IV. 實 驗
- V. 結 言

I. 定常電流界と静電気界との對應性

電界の強さを \mathcal{E} 、電位を φ 、電荷密度を ρ 、電流密度を i 比電気伝導度を σ とす。但獨逸文字はベクトルを表はす。定常電流界では \mathcal{E} は無渦動なれば

$$\nabla \times \mathcal{E} = 0 \quad \dots \dots \dots (1)$$

又は

$$\mathcal{E} = -\nabla \varphi \quad \dots \dots \dots (2)$$

但 φ は空間位置の一意的聯續函數である。

空間電荷と電場の強さに関しては Gauss の定理により

$$\nabla \cdot \mathcal{E} = 4\pi\rho \quad \dots \dots \dots (3)$$

尙電流の聯續性より

$$\nabla \cdot i = 0 \quad \dots \dots \dots (4)$$

但し

$$i = \sigma \mathcal{E} \quad \dots \dots \dots (5)$$

となるので、之等の關係式は σ を誘電率、 i を誘電變位と考へた場合の静電気界の關係式と同一である。従て同じ條件の下では、定常電流界の電位、電流分布、平均比傳導度等は静電気界の電位、誘電變位、平均誘電率等を求むれば得られることになる。

$$\text{扱 } \sigma = 1 + 4\pi\chi \quad \dots \dots \dots (6)$$

と置くとき、 χ は誘電率 σ なる部分の誘電化率となる。即ち電場の各部分は

$$\mathfrak{E} = \chi \mathcal{E} = \{(\sigma - 1)/4\pi\} \mathcal{E} \quad \dots \dots \dots (7)$$

にて成極してゐることとなる。無論(3)、(4)、(5)により

$$\nabla \cdot \mathfrak{E} = -\rho \quad \dots \dots \dots (8)$$

σ の一樣な部分では(4)、(5)より

$$\nabla \cdot \mathcal{E} = 0 \quad \dots \dots \dots (9)$$

従て、無論

$$\nabla \cdot \mathfrak{E} = 0 \quad \dots \dots \dots (9')$$

即ち(3)又は(8)より、電荷は存在しない。電荷は唯 σ 分布が不均等な部分、例へば互に異なる誘電率をもつた均質物質が相接する面にのみ現はれる。

* 昭和電極株式會社