

火 藥 協 會 誌

第 5 卷 第 3・4 號

昭和 19 年 3 月 20 日 發行

研 究 ・ 報 文

工 業 爆 藥 分 析 法 に 關 する 研 究

[火 藥 研 究 所 報 告]

會 員 平 田 理 久 三*

摘要——工業爆藥の分析操作について検討を試み、分析法草案の作製基礎の一たらしめんとした。本報に記載する範囲は成分の種類既知なる工業爆藥の成分別法を主とする。各成分の純度測定等に關しては後日に譲る。Iは操作上の一般的事項並に特に注意すべき諸點を述べ、II以下III迄は各論にして各種の工業爆藥々に就ての操作法を記し且隨所に特に注意すべき事項の 2~3 に關する實驗を報告した。

尙本研究は火藥協會附屬火藥研究所の事業として計畫實施せられたものであつて、爆藥試料は日本火藥統制會社より提供を受けた。又研究部長山本理事の懇篤なる御指導並に火藥教室諸先生方の多大の御援助に對し茲に深甚の謝意を表すると共に本報告中 N/G 及 DNN の分離定量法については不充分なる實驗結果を發表することの無責任を謝し諸賢の御教示を乞ふ次第である。

緒 言

一概に火藥類と云ふも或はピクリン酸、ヘキソーゲン等の如く化合物そのものが既に立派な火藥類であるものもあれば、ダイナマイト、無煙火藥等の如く火藥類と他の配合物とで練成したのものもある。又黑色火藥、カーリットの如く混合物として始めて火藥類の特性を發揮するものもある。その種類頗る多く配合せらるゝ成分も亦極めて雜多である。故に分析法も一律に述ぶることは困難である。

茲に一つの火藥類があつたとすれば、先づ外觀により大體の推定を下し、其の成分の定性試験を行ひ、然る後各成分を定量すべきである。而も之は決して容易の業ではない。

以下述ぶる所は現行工業用爆藥の成分配合比を見出す方法であつて所謂製品に對する作業分析法である。従つて徒らに精度の高き法を選ばず専ら煩を避け簡にしてその目的に適合する方法を採用することとした。

1. 工業爆藥の名稱、配合成分の割合及分類

日本火藥統制株式會社規格による現行工業用爆藥の種類及び成分配合比は次表の通りである。

* 東京帝國大學第一工學部火藥學教室

爆薬(火薬を含む)の成分配合割合表

品名	配合成分%	ニトログリセリン	綿薬	硝酸カリ	硝酸アンモン	デニトロナフタリンニトロトルオール	食鹽	礫砂	木粉及澱粉	過酸素アンモン	過酸素酸カリ	珪素鐵	硝酸バリウム	重油	炭酸石灰	木炭	硫黃	無硫酸ソーダ	水酸
① 松ダイナマイト	91-93	6-8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-1	—	—	—	—
② 特櫻ダイナマイト	58-60	2-3	31-32	—	—	—	—	7-8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
③ 櫻ダイナマイト	49-51	1.5-2.5	37-40	—	—	—	—	8-11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
④ 特桐ダイナマイト	49-51	1.5-2.5	—	40-45	—	—	—	5-8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
⑤ 桐ダイナマイト	34-36	1-2	—	55-58	—	—	—	6-9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
⑥ 梅ダイナマイト	39-41	1-2	21-25	—	—	—	—	29-31	5-7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
⑦ 白梅ダイナマイト	34-36	1-2	—	26-30	—	—	29-33	3-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
⑧ 硫安ダイナマイト	7-9	0.2-1.0	—	62-66	—	—	18-21	7-9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
⑨ 1 號硫安爆薬	4-6	0.02-0.10	—	75-78	3-5	—	11-13	2-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-2
⑩ 2 號硫安爆薬	—	—	—	73-76	7-9	—	14-16	2-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
⑪ アンモン爆薬	—	—	—	85-89	7-9	—	—	0.5-3.5	—	—	—	0-6	—	—	—	—	—	—	—
⑫ 黒扇カーリット	—	—	—	—	—	—	—	5.2-6.8	73.5-76.5	—	—	15-17	—	2.5-3.5	—	—	—	—	—
⑬ 紫扇カーリット	—	—	—	—	—	—	—	1.5-2.5	82.5-85.5	—	—	11-13	—	1.5-2.5	—	—	—	—	—
⑭ 樟扇カーリット	—	—	—	—	4-6	—	—	1.5-5.5	49-53	—	—	0-5	34-37	1.5-3.5	—	—	—	—	—
⑮ 菫扇カーリット	—	—	—	—	5-12	—	—	5.2-6.8	24-56	55-57	—	0-5	—	1.5-2.5	—	—	—	—	—
⑯ 特藍扇カーリット	—	—	—	48.5-51.5	4.2-5.8	—	—	1.5-2.5	37-39	—	—	3-5	—	0-2	—	—	—	—	—
⑰ 藍扇カーリット	—	—	—	60.5-63.5	4.2-5.8	—	—	2.2-3.8	27-29	—	—	—	—	1.5-2.5	—	—	—	—	—
⑱ 黒色鑛山火薬	—	—	65-70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15-17	14-17	—	—

◎ 硝酸カリは硝酸ソーダ又は硝酸バリウムを以て代用し得るものとす

◎ アンモン爆薬の珪素鐵はアルミニウム粉を以て代用し得るものとす

前表に掲げたる工業爆薬の成分分別法は便宜上之を次の 12 に分つた。

- I 松ダイナマイト
- II 特櫻ダイナマイト及櫻ダイナマイト
- III 特桐ダイナマイト及桐ダイナマイト
- IV 梅ダイナマイト
- V 白梅ダイナマイト及硝安ダイナマイト
- VI 1 號硝安爆薬
- VII 2 號硝安爆薬
- VIII アンモン爆薬
- IX 黒扇カーリット及紫扇カーリット
- X 禰扇カーリット及葦扇カーリット
- XI 特藍扇カーリット及藍扇カーリット
- XII 黒色鑛山火薬

尙特に N/G の定量、硝酸アンモニウム及過鹽素酸アンモニウムの定量其他に就ては稍詳しく記述した。

2. 所要器具及薬品

本分析に必要な器具類は概ね次の如くである。

- | | |
|--|-----------------------------------|
| 1. 試料瓶 (共栓附廣口瓶) | 2. 化學天秤 (秤量 200g, 感量 0.1mg) |
| 3. 上皿天秤 (200g) | 4. エポチイト板又は硝子板 |
| 5. ナイフ | 6. 匙 (水牛製) |
| 7. 一般用秤量瓶 (徑 35mm×高さ 50mm) | 8. 水分定量用淺型秤量瓶 (徑 60mm×高さ 25 mm) |
| 9. 大型秤量瓶 (抽出濾筒用 40mm×105mm) | 10. ソツクスレー抽出器 |
| 11. デシケーター | 12. 湯浴 |
| 13. 蒸氣浴 | 14. 空氣浴 |
| 15. ビーカー (100, 200, 500. cc 數箇宛) | 16. メスシリンダー (100cc 及 10cc) |
| 17. メスフラスコ (50, 100, 200, 250, 500 各數箇宛) | 18. ビベット (5, 10, 20, 25, 50cc) |
| 19. ビュレット (50cc) | 20. ケルダール装置一式 |
| 21. ルンゲ窒素計 | 22. 共栓附メスシリンダー (100cc) |
| 23. 洗滌瓶 | 24. 磁製蒸發皿 |
| 25. 白金皿 | 26. 磁製坩堝 |
| 27. ニッケル坩堝 | 28. トングス |
| 29. 白金線 | 30. マッフル爐 |
| 31. 三脚 | 32. アスベスト附金網 |
| 33. 粘土三角 | 34. ロート及ロート臺 |
| 35. ビュレット臺 | 36. 溫度計 (100°C 及 200°C 數本) |
| 37. メノー乳鉢 | 38. ガラス乳鉢 |
| 39. アスピレーター | 40. G.S. パーナー |
| 41. ゴム管 | 42. 濾紙 (定性用及定量用東洋濾紙 No 5B, N05C.) |

- | | |
|------------|-----------------------|
| 43. ガラス棒 | 44. キツプ氏瓦斯發生器 |
| 45. 瓦斯洗滌瓶。 | 46. コニカルフラスコ |
| 47. コンデンサー | 48. 鐵製スタンド, クランプ, デンコ |

又本分析の實施に當つては概ね下記の薬品を準備する必要がある。

- | | |
|--------------------------------------|---|
| 1. エーテル | 2. アセトン |
| 3. 流動パラフィン | 4. 二硫化炭素 |
| 5. 稀鹽酸 (20%) | 6. 濃鹽酸 |
| 7. 稀硫酸 (25%) | 8. 濃硫酸 |
| 9. 過鹽素酸 (60%以上) | 10. アンモニア水 |
| 11. 苛性カリ又は苛性ソーダ | 12. 鹽化アンモニウム |
| 13. 鹽化バリウム | 14. 炭酸カルシウム |
| 15. 鹽化カルシウム | 16. ゼフエニルアミン |
| 17. 蓚酸アンモニウム | 18. N/10 H ₂ SO ₄ |
| 19. N/10 NaOH | 20. N/5 HCl |
| 21. N/10 KMnO ₄ (3.16g/l) | 22. N/10 AgNO ₃ |
| 23. メチルオレンジ (0.02%液) | 24. クロム酸カリウム液 (5%) |
| 25. メチルシツド溶液 (0.02%アルコール溶液) | 26. デヴァルダ合金末 |
| 27. 95%純アルコール | 28. 純水醋酸 |
| 29. 鹽化第一鐵又は純鐵 | 30. クエン酸ソーダ |
| 31. 三鹽化チタン | 32. 蓚酸ソーダ (標準) |
| 33. 安息香酸 (標準) | 34. 大理石 |
| 35. 硫酸マンガン | 36. 磷酸 (比重 1.7) |

I. 操作上の一般注意事項

1. 試料採取

試料は分析の途中に於ける不時の必要又は後の参考に供する爲薬包のままガラス瓶内に納めて密栓し或は其の他條件の變らざる手段を講じて貯藏し置くことが必要である。

試料採取に當つては薬包の兩端を除去し、膠質ダイナマイトでは先づエボナイト板又はガラス板上に於て米粒大に繊細し、粉狀の爆薬ではパラフィン等の混入せざる様注意し、黒色鑛山火薬の如き造型火薬ではメノー乳鉢を用ひ細粉とすること。

エーテル抽出に供する試料は水分定量済のものを用ふるを可とする。此の場合には採取試料に $\frac{100}{100 - \text{水分}\%}$ を乗じて原試料に換算する。但し水分定量には長時間を要する故特に吸濕の疑ひあるもの又は結晶水含有の鹽類を含む試料を除いては、一般に原試料を直ちに抽出に供するもよい。即ち膠質ダイナマイトは截細試料約 10g を秤量瓶を以て精秤し之を抽出用濾筒に移し、粉狀爆薬或は吸濕性の試料は抽出用濾筒を大型秤量瓶(徑約 40mm、深さ約 105mm)

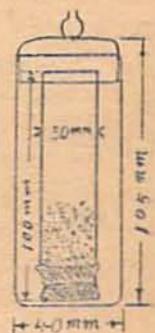


圖 1

中に入れ精秤し直接之に秤取するが便利である。

2. 水分定量

粉末又は裁細試料約 5g を水分定量用の淺型秤量瓶 (圖 2) に採りよく攪げたる後精秤し硫酸デシケーター内に 48 時間放置し再び之を秤量しその重量減を以て遊離水分とする。^(註 1) 但し結晶水を含有する鹽類 (例へば硼砂の如き) を含む試料に在りては硫酸又は鹽化カルシウムデシケーターを用ひても或は加温乾燥法を採用しても共に結晶水の一部を失ひ眞の遊離水分のみを測定することは困難である。故に斯る試料では他の諸成分を定量しその含量を 100 より減じたる差數を以て概略の遊離水分とする。^(註 2)

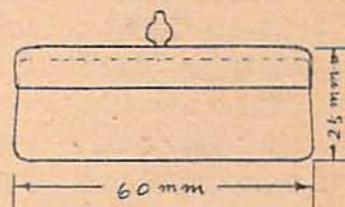


圖 2 水分定量用秤量瓶

(註 1) 硫酸デシケーター及鹽化カルシウムデシケーター中に放置して 1 晝夜毎に之を秤量し、2 晝夜間の減耗量を 7 晝夜間のそれと比較するに 90% 以上に及ぶを以て遊離水分の測定には 2 晝夜を以て略満足すべきものと考へた。

試料	水分乾燥度	硫酸デシケーター			鹽化カルシウムデシケーター		
		2 晝夜減耗量	7 晝夜減耗量	2 晝夜 / 7 晝夜	2 晝夜減耗量	7 晝夜減耗量	2 晝夜 / 7 晝夜
松ダイナマイト		0.276%	0.284%	98.59%	0.279%	0.279%	100.00%
櫻ダイナマイト		0.914	0.977	93.58	0.775	0.850	91.16
"		1.288	1.409	91.41	—	—	—
" (蘇凍)		1.058	1.277	82.85	1.026	1.198	85.64
硝安ダイナマイト		4.203	4.301	97.93	4.121	4.234	97.64
"		2.323	2.481	93.67	2.426	2.609	92.98
"		2.97	3.12	95.40	—	—	—
硝安爆薬		1.57	1.94	96.44	—	—	—
紅梅ダイナマイト		1.245	1.644	76.06	1.308	1.429	91.84
"		0.689	1.418	48.60	0.584	0.769	75.86
"		2.62	4.46	58.29	—	—	—
硼砂のみ		1.641	10.047	16.33	2.555	10.86	21.94

(註 2) 梅ダイナマイトに在りては 2 晝夜以後に於ても可成りの減少を見るは含有鹽類の結晶水が一部失はるるものと想像せられるを以て (此の事は硼砂のみに就て行へる實驗から推察せられる) 此の方法による遊離水分のみの測定は困難である。

又 60°C の蒸氣乾燥器中に於て乾燥せる結果は次表に見る如く櫻ダイナマイト、硝安ダイナマイト等に在りては約 5 時間後の減耗量が硫酸デシケーター中 1 週間後の減耗量と略一致するも梅ダイナマイトに在りてはその減耗量一層大なる價を示す故、梅ダイナマイトに對しては加温乾燥法も亦不適當と思はれる。

乾燥方法	櫻ダイ	硝安ダイ	紅梅ダイ	硼砂
硫酸デシケーター 7 晝夜	0.977%	4.301%	1.644%	10.047%
鹽化カルシウム中 7 晝夜	0.850	4.234	1.429	10.86
蒸氣乾燥器 (60°C 5.5時間)	0.849	4.241	8.030	21.336

3. エーテル抽出

エーテルは常温に於ても少量の水を溶解する性質がある。水を含有するエーテルを以て抽出を行ふ時は或種の鹽類はその含有水により溶出せらるゝことあり、又無水のエーテルを使用するも試料中に水分多きもの、又は結晶水を含有する鹽類を含む試料を其まゝ抽出に供する時は同様の結果を齎らす虞れがある。故に抽出に供する試料は原則として乾燥せるものを探りソックスレー抽出器により無水エーテルを以て抽出すること。但し急速を要する場合には吸濕の疑ひあるもの又は結晶水含有の鹽類を含む試料は之を抽出用濾筒に秤取して約 60°C で 5 時間乾燥せる後、^(註3)その他のものは原試料を直ちに抽出に供してもよい。

エーテル抽出時間は抽出器に於けるエーテルの循環回数 1 時間につき約 6~7 回なる時はダイナマイト類の N/G 抽出には概ね 3 時間、ニトロ芳香族及油分の抽出には概ね 2~5 時間(濾筒中のエーテルにそれ等による着色を認めざる迄)で大體満足なる結果が得られる。^(註4)

抽出用濾筒としては圓筒濾紙を使用すること勿論可なるも、次の如き硝子製のものを用ふれば操作も簡便で且つ經濟的である。即ち徑約 30mm 長さ約 100mm の硝子圓筒の一端に絹絲を以て濾紙及羽二重を緊縛したる濾筒(圖 1 参照)は抽出残渣を次の操作に移すにも便であり、又底の濾紙を交換することにより永久に使用することが出来る。抽出残渣の乾燥に當つては揮散せるエーテル蒸氣に引火せざる様特に注意を要する。抽出残渣の秤量は膠質試料では之を普通秤量瓶に移して秤量するのが便利であるが、粉狀試料では試料採取に先立ち豫め濾筒を乾燥秤量しその重量を求め置き之を使用し大型秤量瓶中で秤量すると吸濕性試料に對しても吸濕の憂がない。

エーテル可溶分を實測する必要がある場合には抽出に先立ち受器フラスコの重量を測定し置くがよい。

抽出後のエーテル回収には濾筒を引揚げエーテルを滴下せしめたる後濾筒を入れることなく元の如く装置して加熱すれば別に蒸溜装置を使用せずしてエーテルの回収が行はれる。

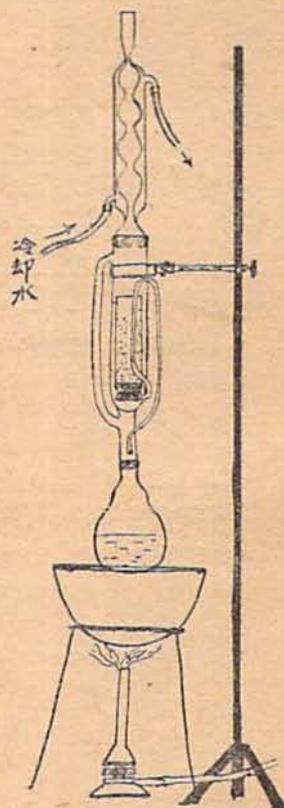


圖 3. ソックスレー抽出器

(註 3) 硝安ダイナマイトの特に吸濕せる試料を探り、他の試料と共に 60°C の蒸氣乾燥器中に於て乾燥して 1 時間毎にその減耗量を測定したる結果を、同一試料につき硫酸デシケーター及鹽化カルシウムデシケーターを用ひて測定せる水分と比較せるに次表の如き結果を得た。即ち 60°C で約 5 時間乾燥せる減耗量は硫酸或は鹽化カルシウムデシケーター中に約 1 週間乾燥せる減耗量に略近き値を得たるを以て、エーテル抽出用試料の乾燥を 60°C にて行ふ時は先づ 5 時間を以て満足なりと思ふ。

60°C に於ける加熱乾燥とデシケーター内乾燥との比較

乾燥時間	硝安ダイ	櫻ダイ	紅梅ダイ
1 時間 乾燥後	1.186%	0.780%	3.780%
2 時間 "	2.221	0.822	7.021
3 時間 "	3.425	0.829	7.705

4. N/G の定量に就て

N/G の含有量決定にはエーテル抽出残渣を乾燥秤量して抽出量を求め之より水分量を差引きて(乾燥試料を用ひたる場合は抽出量) N/G 量を算出する方法と、抽出液よりエーテルを揮散せしめて N/G 量を秤量する方法とがあるが、次の理由により前者即ち抽出残渣を秤量し N/G は差より求むる方法を採用することにした。

1. エーテル抽出液よりエーテルを回収し約 60°C の蒸気浴中にて殆んどエーテル臭を感じざる程度に乾燥し、その後硫酸デシケーター中に放置して恒量を求むるには甚だしく長時間を要する。此のことは N/G 中に包含せる水分エーテル等は硫酸デシケーター内で完全に除去するには相當長時間を要することを意味する(表 1 及 2 参照)

表 1 N/G 定量に於けるエーテル抽出液及抽出残渣の乾燥度比較

乾燥時間	エーテル抽出液の乾燥度			エーテル抽出残渣乾燥度(60°C)			
	松ダイ (N/G)	櫻ダイ (N/G)	梅ダイ (N/G)	松ダイ	櫻ダイ	梅ダイ	
抽出液エーテル臭を感じざる程度	96.12%	60.93%	50.86%	1 時間	7.60%	40.61%	50.75%
硫酸デシケーター 6 時間乾燥後	94.68	59.91	50.05	2 時間	7.44	40.43	46.83
1 晝夜乾燥後	94.02	59.51	49.60	3 時間	7.40	40.39	44.90
3 "	93.58	59.17	49.27	4,5 時間	7.37	40.39	44.53
4 "	93.50	59.01	49.15	(エーテル抽出 3 時間)			
5 "	93.42	58.92	49.05	試料	松ダイナ	10.4405g (水分 0.308% 於 60°C 5h)	
6 "	93.34	58.88	49.00		櫻	10.2830g (水分 0.572% ")	
7 "	93.27	58.85	48.96		梅	10.8737g	
8 "	93.23	58.82	48.94				
10 "	93.18	58.76	48.90				
12 "	93.14	58.78	48.87				
4.5 時間 乾燥後			4.127		0.829		7.877
5.5 時間 "			4.241		0.849		8.030
硫酸デシケーター 7 晝夜後			4.317		0.977		1.644
鹽化石灰デシケーター 7 晝夜後			4.234		0.850		1.429

(註 4) N/G 又はニトロ芳香族のエーテル抽出に當り抽出時間を如何程にすべきかに就ての實驗を試みた。即ち試料約 10g を精秤し、同一試料數個を採り抽出時間を夫々異にしてその残渣を測定したるに次の結果を得た。

抽出器の性能には個々に可成りの相違あるもエーテルの循環回数 1 時間に付概ね 6~7 回のもを使用し、其の結果より N/G の抽出には概ね 3 時間、ニトロ芳香族又は油分の抽出にはその含有量によつて多少の遅速あるもエーテルに夫等の着色を見ざるに至るを以て限度とする。

エーテル抽出時間と N/G 抽出残渣又はニトロ芳香族の抽出残渣の量

抽出時間	松ダイ %	櫻ダイ %	硝安ダイ %	硝安爆薬 %
2 時間抽出残渣	7.026	39.735	—	—
3 時間 "	7.063	39.773	92.344	92.796
4 時間 "	—	—	—	92.785
5 時間 "	7.151	39.453	92.471	92.907
8 時間 "	7.109	39.66	92.438	—

表 2

	70°C に於けるエーテル抽出液乾燥度			80~90°C に於ける抽出残渣の乾燥度		
	櫻ダイ	硝安ダイ	梅ダイ	櫻ダイ	硝安ダイ	梅ダイ
1 時間	60.51%	7.56%	51.51%	40.84%	93.06%	48.84%
2 "	59.78	7.19	50.49	40.72	92.98	43.25
更に硫酸デシケター 3 晝夜	59.61	7.21	50.18			
試料	櫻ダイナマイト	4.9772g	硫酸デシケター中に 10 晝夜乾燥せるもの			
	硝安 "	4.9840g				
	梅 "	4.8347g				

従つて表 1 及 2 により知る如く抽出残渣を秤量したる値と抽出液より秤りたる N/G 量との和は水分を無視するも尙 100% を超過する。

2. N/G 中に包含せらるゝ水分及エーテルは 60~70 °C の蒸氣浴中で約 4~5 時間乾燥することにより略除去せらるゝものの如し。(表 3 参照)
3. 僅かではあるが原料木粉中のエーテル可溶分(表 4 参照)はすべて N/G 中に包含せられる。
4. 之に反し抽出残渣を乾燥秤量する方法は既に揮發性の成分も除去せられてゐる故比較的高い温度でも支障なく沸騰蒸氣浴中で約 2 時間も乾燥すれば充分である。(表 1 及 2 参照)

次に梅ダイナマイトには硼砂を含有する故 N/G の定量にはエーテル抽出残渣を乾燥秤量することは出来ない。そこでエーテル抽出液の乾燥を如何にすべきかに就て略一定量の N/G を抽出用フラスコ中に秤取し之にアスベスト小球、エーテル、水等を或は添加、或は添加することなしに 60~70°C の乾燥器中で乾燥しその乾燥状況を調べたるに表 3 のやうな結果を得た。7~8 の DNN.DNT を添加せるは 1 號硝安爆薬に對する參考である。

表 3. N/G に種々の添加物を施せる場合の乾燥度

	1	2	3	4	5	6	7	8
N/G	5.0148g	5.3023g	5.1711g	5.0628g	5.5070g	5.2192g	0.7257g	0.8504g
アスベスト球入	—	0.4282	—	0.6605	0.6625	—	—	—
エーテル	—	—	添加	添加	添加	添加	添加	添加
水	—	—	—	—	0.1447	0.3795	—	—
DNN DNT	—	—	—	—	—	—	(DNN) 0.3971	(DNT) 0.5217
合計	5.0148	5.7305	5.1711	5.7233	6.1695	5.2192	1.1228	1.3721
60~70°C 1 時間	5.0191	5.7302	5.2730	5.7520	6.3480	5.5170	1.1716	1.4850
" 3 時間	5.0163	5.7289	5.1767	5.7252	6.1914	5.2716	1.1260	1.3768
" 5 時間	5.0155	5.7258	5.1690	5.7190	6.1670	5.2287	1.1229	1.3740
更に硫酸デシケター 20 時間放置後	5.0139	5.7250	5.1672	5.7170	6.1644	5.2240	1.1234	1.3742
更に 2 時間(計 7 時間)乾燥後	—	—	—	—	—	5.2230	—	1.3738

- ① 抽出器のフラスコに N/G のみを入れ 60~70°C の蒸氣浴中で乾燥す。若干増加せる結果を見たるも此の温度で 4~5 時間の乾燥は N/G の損失は無いやうである。

- ② N/G にアスベスト小球を 4~5 個入れて乾燥の遲延を検した。
5 時間乾燥後の損失は N/G に対し約 0.09 % である。
- ③ N/G に少量のエーテルを添加しエーテルの揮散状況を検した。
4~5 時間の乾燥でエーテルは略揮散する。
- ④ N/G 及エーテルの混合物にアスベスト小球を入れる。
アスベストを加へざる場合と大差なく 4~5 時間で略揮散する。
- ⑤ N/G, エーテル, 水の混合物にアスベスト球を加ふ。
4~5 時間でエーテル及水共に略揮散する。
- ⑥ N/G, 水, エーテルの混合物にアスベスト球を入れざるもの。
水の添加量が多かつた爲か 7 時間の乾燥で尙幾分不十分であつた。
- ⑦ N/G, DNN の混合物にエーテルを添加す。
5 時間の乾燥で満足である。
- ⑧ N/G, DNT の混合物にエーテルを添加す。
5 時間の乾燥では幾分不足の感がある。

此の結果より N/G のエーテル抽出液はエーテル回収後 60~70°C の蒸氣浴中に 4~5 時間乾燥すればエーテル水分等は略揮散するものと考へられるを以て梅ダイナマイト N/G の定量には、エーテル抽出液をアスベスト小球と共に約 60~70°C の蒸氣浴中で約 5 時間乾燥すればよい。

表 4 各種木粉(炭粉)中のエーテル可溶分

	淺野 カーリット用木粉	日火 樺ダイ用木粉	日火 桐ダイ用木粉	日火 2號硝爆用木粉	日火 桐用炭粉	日火 梅用炭粉
試料 1	1.57%	1.28%	1.09%	1.12%	0.09%	0.04%
試料 2	—	1.24	1.24	0.97	—	—

(註) 梅用炭粉は微細にしてエーテルの滲透不能の爲不正確なる値である。

此の結果よりすれば木粉中には大體 1% 内外のエーテル可溶分を含有することとなるを以て 50% 樺ダイナマイトに就ては約 0.1%, (N/G に対しては約 0.2% に相當す) 硝安ダイナマイトに就ては約 0.08% (N/G に対しては約 1% に相當す) 程度の影響は避け難いこととなる。

5. N/G と DNN の分離定量

N/G の定量法としては次の諸法がある。

- 1) ルンゲ窒素計による法
- 2) デヴァルグ合金による還元法
- 3) 鹽化チタンによる還元法
- 4) 鹽化第一鐵による還元法

操作上若干の難易はあつても N/G のみの場合には満足な結果を與へる方法もこれに DNN の如きニトロ芳香族が混在する際の際分離定量は種々の難點に遭遇する。筆者はこれについて 2~3 の検討を試みた。その結果を要約すれば次の如くなる。

1) ルンゲ窒素計による方法では DNN の一部は硝化されるものゝ如く N/G の窒素量は理論値よりも遙かに少い値を示す。

即ちルンゲ窒素計を以て N/G のみの窒素量を定量しその 1g 當りの NO ガスの發生量を測定し置き之に DNN を加へてその影響を調べたるに N/G の使用量約 0.25g 内外に對し NO ガ

スの發生量は DNN 0.1g 當り大約 8cc 内外の過少を示した。

使用 N/G 量	0.2591g	0.2526g	0.2469g	0.2716g	0.2622g	0.2754g
DNN 添加量	—	0.1012g	0.1030g	0.2005g	0.2355g	0.3050g
使用 N/G 量から發生すべき NO ガスの c.c.	76.02cc	74.11cc	71.78cc	78.96cc	76.98cc	80.06cc
實際に發生した NO ガスの cc	76.02cc	65.51cc	62.61cc	62.92cc	57.16cc	57.17cc
DNN 添加による減少		8.60cc	9.17cc	1.604cc	19.77cc	22.89cc
DNN 0.1g の當りの NO ガスの減少量		8.50cc	8.50cc	8.00cc	8.40cc	7.51cc

2) デヴァルダ合金による還元法に依り DNN, 或は DNT と N/G との混合物中から N/G のみを定量し得るや否やに就て先づ DNN, 或は DNT のみに就て實驗を試みた。即ち試料に水 50cc, アルコール 5cc, 35 %苛性ソーダ溶液 50cc, デヴァルダ合金末 3g を加へ加熱時間 30 分と云ふ條件の許に於ては試料 0.1g 當り大約 1.2cc (N/10 として) 内外の NH_4OH を發生する如き結果を示した。

	DNT	DNT	DNN	DNN	DNN	DNN
試料	0.3971g	0.4135g	0.4215g	0.4171g	0.5000g	0.6085g
發生 NH_4 量 (N/10 として)	5.10cc	5.06cc	5.10cc	5.17cc	6.29cc	7.18cc
試料 0.1g 當り	1.28cc	1.22cc	1.21cc	1.24cc	1.26cc	1.07cc

此の結果よりして N/G DNN 混合物中より N/G のみを Devarda 法によつて定量することは不可能と推定せられる。

3) 三鹽化チタンにより直接 N/G を還元する方法に就ては若干の實驗を行つたが満足なる結果は得られなかつた。これは鹽化チタンの還元力が餘りに強過ぎる結果と鹽化チタンの純粋なものが得られなかつたことに基因するものと思はれるが假りに此の方法が可能としても強力な還元力を有する鹽化チタンを使用する結果として装置の複雑は免れ得ない。

4) N/G とニトロ芳香族の水醋酸溶液中から炭酸ガスの氣流中に於て鹽化第一鐵及鹽酸を以て N/G を還元しそこに生じた第二鐵を三鹽化チタンを以て滴定する方法は良好なる結果を與へるとの文獻はあるが、此の方法に於ても三鹽化チタンを使用する關係上空氣と絶對遮断して操作するやうな装置と純粋な三鹽化チタンが必要である。

然るに此の還元方法に於て N/G と鹽化第一鐵との反應が當量關係を示す以上 N/G の還元によつて生じた第二鐵を三鹽化チタンを以て再び第一鐵に還元して其の際消費せられた三鹽化チタンの量から N/G 量を算出せずとも濃度既知の第一鐵溶液を用ひ還元消費せられずそこに残つた第一鐵を濃度既知の過マンガン酸カリ液を以て滴定する方法の可能なるを信じ筆者はこの方法について検討を試みた結果、次の條件に於ては満足な値を示すことが判明した。

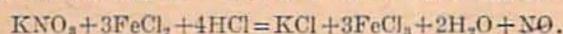
1. 試料は水醋酸溶液とし 5cc を使用 (此の中には N/G 0.05g 内外を含む如く調製す)
2. N/1 FeCl_2 の使用量 \dots 5cc (N/G の還元に必要な理論値の約 2.5 倍位を要す)
3. 鹽酸 (1:1) 10cc
4. 還元時間 \dots 靜かに熱して約 10 分間 (此の時液が半量位になる程度)
5. 其他は本文所載の如く操作す。

測定結果の一例を示せば次の通りである。

	ルンダ素計	FeCl_2 - KMnO_4 法
1	98.97 %	98.44 %

2	98.49 "	98.18 "
3	98.30 "	98.44 "
4	—	98.16 "
5	—	98.60 "
平均	98.32	98.36 "

此の結果より鹽化第一鐵による N/G の還元反應式は一般硝酸鹽の場合と同様に



の反應式が適用されるものと考へられる。従つて N/G 1 瓦分子に對しては第一鐵 9 瓦分子を要することゝなる。故に N/G の 1 瓦分子 227.09g は N/1 FeCl₂ 9000cc に依つて還元せられ或は N/1 FeCl₂ 1cc は N/G の 0.02523g に相當することゝなる。

此の方法は他の一般硝酸鹽に就ても満足な結果を與へた。そこで Schulze-Tiemann の窒素計を用ひて DNN が鹽化第一鐵と鹽酸により還元せられるや否を檢したが結果に影響を及ぼす程のガス發生は見られなかつた。

此に於て筆者は N/G と DNN 混合物中から此の方法によつて N/G のみを定量せんとして本文所載の要領により實驗を試みた。結果は可成よく一致する場合もあるが時には可成の隔りを見ることもあつた。これは DNN の存在は滴定の終點が餘り鋭敏でないことや還元條件等に支配されるものと考へられるが適當な條件を見出し更に必要あらば KMnO₄ の代りに K₂Cr₂O₇ を使用する等のことにより満足な結果が得られるものと思はれるが實驗の結果此の方法は後日訂正する必要があらうことを附記して置く。

6. 水又は温湯處理

膠質試料のエーテル抽出殘渣は之をビーカーに移し水又は温湯を加ふる前に先づ硝子棒にて靜かに壓し潰して粉碎する。此の操作は鹽類溶出後に於ては粉碎し難く、又此の操作を省くと次のアセトン處理に際し綿藥の溶解が困難となる。

無機鹽類の溶出には水又は 40°C 内外の微温湯を用ひる。⁽⁵⁾ 澱粉は種類により異なるが最低 45°C 附近より膨潤を初め 50°C には既に糊化し初め 55°C に於ては完全に糊化するものさへある。故に抽出用の水の温度が高い時は鹽類の溶出は迅速であるが澱粉の一部は糊化して濾過に困難を來すと共に、次のアセトン處理の際に糊化する澱粉がアセトン溶液中に混入して來る虞れがある。

水可溶性鹽類が唯一種のみで且加熱により揮散分解等を起さぬもの場合は水溶液を蒸發乾

(註5) 澱粉類の糊化温度 (最新化工大系より)

澱粉	膨潤開始温度	糊化開始温度	糊化完了温度
ライ麥	45°C	50°C	55°C
馬鈴薯	46.2	58.7	62.5
玉蜀黍	50	55	62.5
小麥	50	65	67.5
米	53.7	58.7	61.2
アルロート	66.25	66.25	70
徑實	57.5	77.5	87.5

◎ タピオカは製粉の際高温 (90~100°C) 處理を行ふを以て一般に可溶性澱粉に一部變化し居るもの如し。

潤して之が重量を秤ればよい。然し硝酸アンモニウムの如く蒸發乾燥により揮散分解等起すもの若しくは2種度以上の鹽類を含む場合は抽出液を適當のメスフラスコに集め常温に冷却した後正確に一定量の水溶液を作り定量、分別を行はねばならぬ。

水不溶解残渣を實測する必要がある時は豫め乾燥秤量せる濾紙で濾過し、よく洗滌後 100°C に於て乾燥秤量してその量を求める。

7. アセトン處理 (綿薬を含む試料のみに就き行ふ)

前項水不溶解残渣は特に必要なき限り之を乾燥することなく(残渣に附着せる水分の程度では綿薬のアセトンに対する溶解度に影響なく、又乾燥せるものは却つて溶解に長時間を要する)容量 100cc の有栓メスシリンダー(圖4)に移し、約 90cc のアセトンを加へ密栓しよく振盪して綿薬を溶解せしめる。振盪には振盪機を用ひ綿薬・木粉の塊を認めざるに至るまで行ふ。次に 100cc の目盛迄アセトンを補ひよく混合し一夜以上静置して不溶解分を沈降せしめ、その上澄液 50cc をピペットにて重量既知の小ビーカーに採り、蒸留水約 5cc を加へ靜かに蒸發乾燥し、更に 100°C の蒸氣浴中で 1 時間乾燥後秤量して重量増加の 2 倍を以て綿薬量とする。

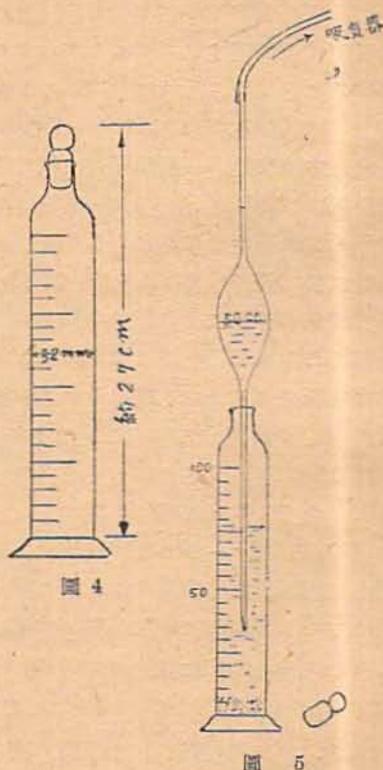
上澄液 50cc の量取に當つては 50cc のピペットを用ひ、その先端をメスシリンダーの 50cc 目盛より稍深めに入れ置き吸氣器により靜かに吸ひ込む。若し途中で吸引を止め或はピペット内の液が流下するが如きことあらば、シリンダー内の沈降物は攪亂せられ液は混濁する。従てかかる場合には再び清澄に至るまで待たねばならぬ。

8. 不溶解残渣

アセトン處理後の不溶解残渣は木粉及澱粉である。之は特に必要なき限り乾燥秤量を行はずに他の諸成分の含量を差引きその差より求める。但し必要に應じては水不溶解残渣を重量既知の濾紙上に集め或はアセトン處理後の沈降物を残渣と共に重量既知の小ビーカーに移し前項綿薬定量の場合と同様に處理して乾燥秤量し之より綿薬量を差引く^(註6)。

アンモン爆薬及びカーリットに於ける水不溶解残渣(珪素鐵、木粉及澱粉)は之を重量既知の坩堝中で乾燥灼熱して木粉及澱粉を灰化し、その重量を秤りたる後之をメノールにて微粉状となし珪素鐵の定量に供する。

アンモン爆薬中の珪素鐵がアルミニウムを以つて代用せられある時は水不溶解残渣を鹽酸で處理しアルミニウムを溶解して木粉と濾別し濾液にアンモニア水を加へて水酸化アルミニウム



(註6) 木粉及澱粉の定量はメノール、微温湯、アセトン等の處理を経たる後に行はれる。従つて之等の處理に於て可溶性のものはすべて溶出せらるゝ結果となり常に配合量より少い値を示す。故に必要な場合を除き一般にはメノール抽出残渣を乾燥秤量せる値より水可溶性成分及綿薬を差引たる残りを以て木粉及澱粉量とするがよい。

を沈澱せしめ更に之を燒き酸化アルミニウムとして定量するがよい。

II 松ダイナマイトの分析法

1. 要旨

試料中の N/G はエーテルを以て抽出し残渣を乾燥秤量する。炭酸石灰がある時は乾燥残渣を白金皿にて流動パラフィンと共に燃焼灰化し、鹽酸に溶解したる後アンモニア水及蓚酸アンモニウムを以て蓚酸石灰を沈澱せしめ、此の沈澱を濾別し硫酸を以て分解し生じたる蓚酸を過マンガン酸カリウム標準液で滴定して炭酸石灰に換算する。エーテル抽出残渣より炭酸石灰を控除すれば N/G の量が得られる。

水分定量は硫酸デシケーターを以て別個に行ひ、エーテル可溶分より水分を差引いて N/G 量を算出する。

2. 分析操作

a. 水分

裁細試料約 5g を水分定量用の秤量瓶によく擴げて精秤し、硫酸デシケーター内に 48 時間放置して再び秤量しその減耗量を以て遊離水分とする。

b. N/G

裁細試料約 10g を精秤して抽出用濾筒に移しソックスレー抽出器を以て約 3 時間エーテル抽出を行ふ。(抽出器に於けるエーテルの循環回数 1 時間につき概ね 6~7 回なる時は上記の時間で満足なる結果を得る。)

次に濾筒を引揚げエーテルを滴下せしめた後約 100°C の蒸氣浴中で約 2 時間乾燥し、硫酸デシケーター内に放冷したる後残渣を秤量瓶に移して精秤する。

採取試料を Sg, エーテル抽出残渣を Ag, 水分を M% とすれば N/G は次式により算出せられる。

$$N/G\% = 100 - \left(\frac{A \times 100}{S} + M \right)$$

c. 炭酸石灰 (CaCO₃)

エーテル抽出残渣を白金皿に移し、少量の流動パラフィンを以て潤し、アスベスト附金網上にて靜かに加熱點火し、飛散せざるやう注意して燃焼灰化する。之に稀鹽酸約 5cc を加へて溶解し、ビーカーに洗ひ移し、水を以て約 50cc に稀釋したる後、稀アンモニア水 (1:2) を加へて僅かにアルカリ性となし、煮沸しつゝ之に蓚酸アンモニウムの飽和溶液を加へると蓚酸石灰が沈澱する。注意しつゝ約 10 分間煮沸して後沈澱を濾別し、温湯を以て蓚酸アンモニウムを完全に洗ひ去り、蓚酸石灰の沈澱のみをビーカー中に洗ひ落す。之に硫酸 (1:5) 約 100cc を加へ 60~70°C に温め時々振盪すれば沈澱は溶けて蓚酸を遊離する。* N/10KMnO₄ 用ひて蓚酸の滴定を行ふ。この際淡く桃紅色を呈する點を以て完結點とする。

Ca の 1g 原子は蓚酸の 1g 分子に相當する。而して蓚酸の酸化は $H_2C_2O_4 + O = H_2O + 2CO_2$ により 2g 當量によつて酸化される故 $\frac{Ca}{2} = \frac{40.08}{2} = 20.04$ となり結局 N/10 KMnO₄ の 1cc は Ca. の 0.002004g 或は CaCO₃ の 0.005004g に相當するを以て消費せる N/10 KMnO₄ の cc

* 蓚酸は遊離しても復分解の結果生じた硫酸石灰が沈澱してゐる。

數に 0.005004 を乗ずれば CaCO_3 の量 (Bg とする) が得られる。依てその百分率は次式により求められる。

$$\text{CaCO}_3 \% = \frac{B \times 100}{S}$$

d. 綿薬 (N/C)

試料中に炭酸石灰を含有せざる時はエーテル抽出残渣 (A) を以て N/C 量とし、又之を含有する時は (A)-(B) を以て N/C 量とする。

$$\text{N/C \%} = \frac{A \times 100}{S} \text{ 或は } \frac{(A-B)}{S} \times 100$$

III. 特櫻ダイナマイト及櫻ダイナマイトの分析法

1. 要旨

試料中の N/G はエーテルを以て抽出し、残渣を乾燥秤量してエーテル不溶解残渣の含量を求め、次に微温湯処理により硝石を溶解して水不溶解残渣と識別し、濾液を蒸發乾涸すれば硝石量が得られる。濾紙上の残渣は之を乾燥することなく有栓メスシリンダー中に移しアセトンと共に振盪して綿薬を溶解し、静置後その上澄液の一定量を採りアセトンを蒸發揮散せしめて綿薬を定量する。木粉及澱粉は差から算出する。

水分測定は硫酸デシケーターを以て別個に行ひ、エーテル可溶分より水分を差引たる差を以て N/G 量とする。

2. 分析操作

a. 水分

載細試料約 5g を水分定量用の秤量瓶に採りよく攪げたる後精秤して硫酸デシケーター内に 48 時間放置し、再び秤量しその減耗量を以て遊離水分とする。

b. N/G

載細試料約 10g を精秤し抽出用濾筒に移しソックスレー抽出器により約 3 時間エーテル抽出を行ふ。(抽出器に於けるエーテルの循環回数 1 時間につき概ね 6~7 回なる時は上記の時間で満足なる結果を得る。)

次に濾筒を引揚げエーテルを滴下せしめた後約 100°C の蒸氣浴中で約 2 時間乾燥し、硫酸デシケーター内に放冷したる後残渣を秤量瓶中に移して精秤する。

採取試料を Sg, エーテル抽出残渣を Ag, 水分量を M% とせば N/G 量は次式により算出せられる。

$$\text{N/G \%} = 100 - \left(\frac{A \times 100}{S} + M \right)$$

c. 硝石 (硝酸バリウム) (KNO_3 , NaNO_3 或は $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)

エーテル抽出残渣をビーカーに移し、ガラス棒で靜かに壓潰したものに約 40°C の微温湯 100cc を加へ、屢攪拌しつつ約 30 分間放置したる後之を濾過する。残渣は硝酸根の反應 (ヂフェニルアミンの硫酸溶液に対する呈色反應) 無きに至る迄微温湯でよく洗滌し、洗液は濾液と合して重量既知の白金皿或はビーカーを以て湯浴上で蒸發乾涸し、更に 110°C の空氣浴中で乾燥し硫酸デシケーター内に放冷後秤量してその時の重量増加を硝石量 (Bg) とする。

酸硝カリの代りに硝酸ソーダを代用したる場合の操作は硝酸カリのそれと何等變るところ

がない。

硝酸バリウムを以て代用したる場合は、水可溶液を 250cc のメスフラスコに受け、洗液と合して正確に 250cc となし、その 50cc をビベットにてビーカーに移し、約 100cc に稀釋し煮沸する迄加熱して之に稀硫酸を滴加し硫酸バリウムの沈澱を生成せしめる。この際注意しつゝ暫時加熱したる後沈澱の沈降するを待つて上澄液を傾瀉濾過し最後に沈澱を濾紙（東洋濾紙 No 5C）上に移し熱湯を以てよく洗滌し乾燥後重量既知の坩堝中にて灼熱する。濾紙は可及的沈澱と分離して灰化したる後沈澱と合して秤量する。尙念の爲坩堝中の沈澱は濃硫酸の 1 滴を以て潤し、徐々に加熱して蒸發乾涸更に灼熱し、再び秤量して爰に濾紙の灰化に際し硫酸バリウムの一部が硫化バリウムに還元し居らざるや否やを確めるがよい。こゝに得られたる硫酸バリウムの量に 1,1198 を乗ずれば硝酸バリウム（Cg とする）に換算される。

硝石又は硝酸バリウムの百分率は次式により算出せられる。

$$\text{KNO}_3(\text{NaNO}_3)\% = \frac{B \times 100}{S}$$

$$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\% = \frac{C \times \frac{250}{50}}{S} \times 100$$

d. 綿薬 (N/C)

濾紙上の水不溶解残渣は之を乾燥せず其のまま 100cc の有栓メスシリンダー中に移し、約 90cc のアセトンを加へて密栓し、よく振盪して綿薬を完全に溶解せしめたる後正確に 100cc に至る迄アセトンを補つてよく混合し、一夜以上静置して不溶解分を沈降せしめる。然る後ビベットを以て上澄液 50cc を重量既知の小ビーカーに採り、之に約 5cc の水を加へ引火せざるやう、注意しつゝ湯浴上でアセトンを蒸發せしめ、最後は 100°C の蒸氣浴中で約 1 時間乾燥し、硫酸デシケーター内に放冷して秤量し増加重量の 2 倍を以て綿薬量 Gg とする。

$$\text{N/C}\% = \frac{G \times 100}{S}$$

e. 木粉及澱粉

エーテル抽出残渣(A)より硝石（或は硝酸バリウム）及 N/C 量を減じたる残量を以て木粉及澱粉とする。

或は N/C 定量後のアセトン溶液を沈降物と共に重量既知の小ビーカー中に移入し、前項 N/C 定量の場合と同様に處理して秤量 (Eg) し、之より綿薬量を減じて木粉及澱粉量を求むることも出来る。

$$\text{木粉澱粉}\% = \frac{A - (B + G)}{S} \times 100$$

$$\text{又は} = \frac{A - (5C + G)}{S} \times 100$$

$$\text{或は} = \frac{E - \frac{G}{2}}{S} \times 100$$

IV. 特桐ダイナマイト及桐ダイナマイトの分析法

1. 要旨

試料中の N/G はエーテルを以て抽出し、残渣を乾燥秤量してエーテル不溶解残渣の含量を求め、次に微温湯(約 40°C) 処理を行つて硝酸アンモニウムを溶解して水不溶解残渣と濾別し、濾液を一定量となし、その適量よりケルダール法にてアンモニアを蒸溜し、之より硝酸アンモニウムの量を算出する。水不溶解残渣は乾燥することなく其のまゝ有栓メスシリンダー中に移し、アセトンを加へて綿薬を溶解し、その上澄液の一定量より綿薬量を求め、木粉及澱粉はエーテル不溶分含量より硝酸アンモニウム及綿薬量の差引き残量を以てする。

水分定量は硫酸デシケーターにて別個に行ひ、エーテル可溶分より水分量を差引きたる差を以て N/G 量とする。

2. 分析操作

a. 水分

裁細試料約 5g を水分定量用の秤量瓶に採り、よく攪けたる後精秤し、硫酸デシケーター内に 48 時間放置して再び秤量し、その減耗量を以て遊離水分とする。

b. N/G

裁細試料約 10g を精秤して抽出用濾筒に移し、ソックスレー抽出器を以て約 3 時間(エーテルの循環回数 1 時間につき概ね 6~7 回なるを要す) エーテル抽出を行ふ。但し試料吸湿の疑ひある時は 60°C で約 5 時間乾燥したる後抽出する。

次に濾筒を引揚げエーテルを滴下せしめた後約 80°C の蒸気浴中で約 2 時間乾燥し、硫酸デシケーター内に放冷して残渣を秤量瓶内に移して精秤する。

採取試料を Sg エーテル抽出残渣を Ag 水分を M% とせば N/G 量次式によつて求められる。

$$N/G\% = 100 - \left(\frac{A \times 100}{S} + M \right)$$

c. 硝酸アンモニウム (NH₄NO₃)

エーテル不溶解残渣(A)をビーカーに移し、ガラス棒で靜かに壓し潰した後約 40°C の微温湯 100cc を加へ、屢攪拌しつゝ約 30 分間放置して之を濾過する。濾液は 200cc のメスフラスコに受け残渣は硝酸根の反應無くなるまで微温湯でよく洗滌し、洗液は濾液と合し常温に於て正確に 200cc となる逆水を補ひ、之を水可溶分原液とする。

硝酸アンモニウムの定量はアンモニア蒸溜法による。即ち水可溶分原液(特桐は 25cc, 桐は 20cc) を蒸溜フラスコ(内容 800~1000cc の三角フラスコ)に採り、蒸溜水 50cc 及少量の磁器片又は砂を入れゴム栓を嵌め連結管により豫め N/10 H₂SO₄ 75cc を量入せる吸収フラスコに接続する。吸収フラスコは内容約 200cc あり、外部より冷却し得る様装置し置く。次に導入管の先端に漏斗を附し 35% の苛性ソーダ液約 50cc を入れピンチコックで挟む。蒸溜フラスコを徐々に加熱しその過半量を溜出せば導入管のコックを開き、吸収フラスコを吸引ポンプに接続し靜かに吸引しつゝ暫時加熱を繼續して残留するアンモニアを悉く吸収フラスコ中に送る。斯くて安全弁を開き器内の壓力を大氣壓に復せしめた後連結管を取り外し、管の先端を吸収フラスコ内に洗入し、メチルレッドを指示薬として N/10 NaOH を

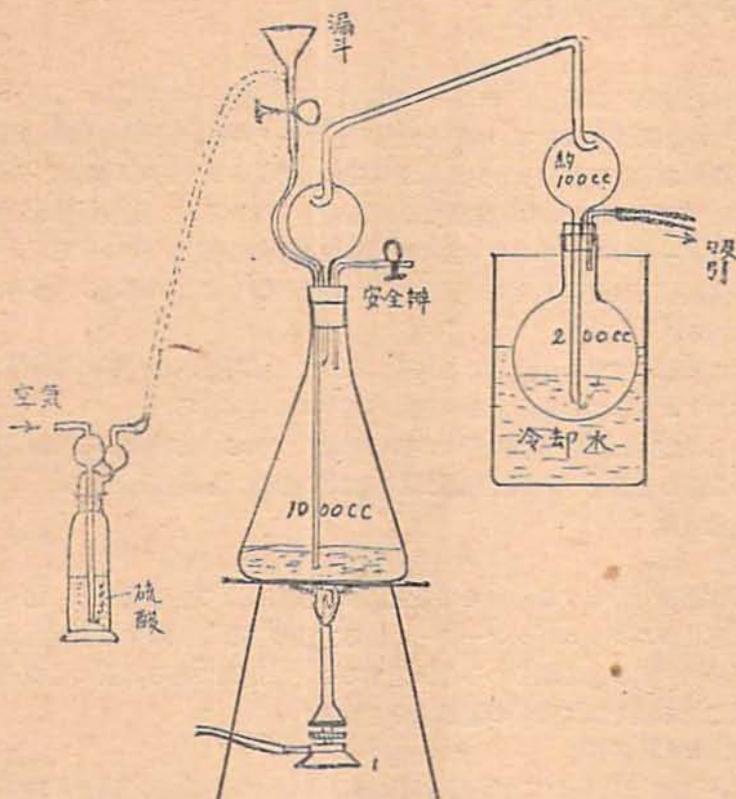


図 6. アンモニア蒸留装置兼デヴァルダ還元装置

以て過剰の硫酸を逆滴定し、発生アンモニアによつて中和せられた $N/10$ H_2SO_4 の cc 数を求め、之に 0.0080048 を乗じて NH_4NO_3 の量 (Eg) を算出する。茲に 0.0080048 は $N/10$ H_2SO_4 1cc に対する NH_4NO_3 の當量である。

$$NH_4NO_3\% = \frac{E \times \frac{200}{25(\text{或は}20)}}{S} \times 100$$

d. 綿薬 (N/C)

水可溶分を濾別せる濾紙上の残渣は之を乾燥することなくそのまま 100cc の有栓メスシリンダー中に移し以下 III 櫻ダイナマイト中の綿薬定量法に従ひ操作して N/C 量 (Gg) を求める。

$$N/C\% = \frac{G \times 100}{S}$$

c. 木粉及澱粉

エーテル抽出残渣 A より硝酸アンモニウム及綿薬量を減じたる残りを以て木粉及澱粉量とする。或は櫻ダイナマイト中の木粉及澱粉定量法に従ひ操作してその重量を求める。

$$\text{木粉及澱粉 \%} = \frac{A - \{(E \times 8(\text{或は}10) + G) \times 100}{S}$$

V. 梅ダイナマイトの分析法

1. 要旨

精秤せる試料を 60°C の蒸気浴中で約 5 時間乾燥した後エーテルを以て N/G を抽出し、抽出液よりエーテルを揮散せしめて N/G を定量し、エーテル抽出残渣は微温湯処理を行ひ水可溶分及残渣に分ける。水可溶分を一定量となしその一部よりデヴァルダ法により硝石を定量し、他の一部を採り N/5 HCl を以て滴定法により礬砂量を求める。水不溶解残渣は湿潤せるまゝ有径メスシリンダーに移しアセトンと共に振盪して綿薬を溶解し、その一定量より綿薬を測定しアセトン不溶性残渣は残液と共に蒸發乾燥して乾燥秤量し之より綿薬の残部を差引いて木粉及澱粉量を求める。

硝石の代りに硝酸バリウムを使用せる試料に在つては水可溶分の一部に稀硫酸を加へてバリウムを硫酸バリウムとして定量し之より硝酸バリウムに換算する。

遊離水分のみの定量は礬砂中の結晶水の影響を受けて何れの方法によるも満足なる結果を得難いので他の成分の含量を 100 より減じ残りを以て概略の遊離水分とする。

2. 分析操作

a. 水分

本試料には礬砂を含有するを以て水分定量は蒸気浴による加温乾燥法、或は硫酸デシケーター若くは塩化カルシウムデシケーターによる方法の何れを採用するも結晶水の一部をも失ひ (189 頁参照) 眞の遊離水分のみを測定することは困難である。故に他の成分の含量を 100 より減じたる差を以て概略の遊離水分とする。

b. ニトログリセリン (N/G)

截細試料約 10g を精秤して抽出用濾筒に移し 60°C の蒸気浴中で約 5 時間乾燥したる後ソックスレー抽出器を以て約 3 時間エーテル抽出を行ふ。受器フラスコは抽出に先立ち豫め清洗乾燥しその重量を求めて置くがよい。

抽出後濾筒を引揚げエーテルを滴下せしめて除去し抽出器は元の如く装置して受器フラスコのエーテルを回収したる後、之に豫め精製乾燥秤量せる石綿小球 4~5 個を加へ N/G を石綿に浸潤附着せしめ 60°C の蒸気浴中で約 5 時間乾燥した後硫酸デシケーター内に一夜放置して秤量し之より受器フラスコ及加へた石綿球の重量を減じて N/G 量 (Ag) とする。

$$N/G\% = \frac{A \times 100}{S}$$

水可溶分原液

エーテル抽出残渣はエーテルを揮散せしめて之をビーカーに移しガラス棒で静かに押し潰した後、約 40°C の微温湯 100cc を加へ屢攪拌しつゝ約 30 分間放置して濾過する。濾液は 250cc のメスフラスコに受け残渣は微温湯を以て硝酸根の反應無くなるまでよく洗滌し、洗液は濾液と合し尙必要あらば水を補ひ常温に於て正確に 250cc となし、よく混合して之を水可溶分原液としこれより硝石 (或は硝酸バリウム) 及礬砂の定量を行ふ。

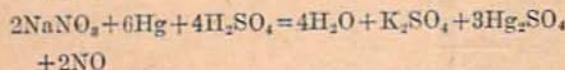
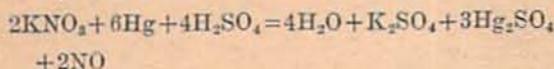
c. 硝石 (KNO₃ 或は NaNO₃)

硝石の定量はデヴァルダ法或はルンゲの窒素計による。デヴァルダ法は次の如く操作す。即ち水可溶分原液 50cc をケルダールのアンモニア蒸溜フラスコ (圖 6 参照) に採りアルコール 5cc, 35% 苛性ソーダ液 (苛性カリを所持する場合は此の方がよい) 50cc 及デヴァルダ合金末 3g を

加へ、豫め N/10 H₂SO₄ 75cc を量入せる吸収フラスコに手早く連結す。寸時にして反應は起り發熱と共に泡沫を生ずる。徐々に加熱して約 30 分間煮沸蒸溜してフラスコの内容約 70cc を溜出せしめ、最後の數分間は吸氣器を働かせ硫酸を入れた洗氣瓶を通して空氣を送り發生アンモニアの悉くを吸収フラスコ中に導入する。以下 IV 桐ダイナマイト中の NH₄NO₃ の定量法に従ひ操作して過剰の N/10 H₂SO₄ を逆滴定し發生せるアンモニアによつて中和せられた N/10 H₂SO₄ の cc 數を求め（同一條件の下に空試験を試み必要あらば補正する。）之に 0.010 111 (NaNO₃ の場合は 0.008501) を乘じて硝石量を算出する。その量を Kg とすれば百分率は次式によつて算出せられる。

$$\text{硝石}\% = \frac{K \times \frac{250}{50} \times 100}{S}$$

ルンゲ窒素計による硝石の定量は次の如く操作する。即ち水可溶分原液 40cc を小型容器に採り湯浴上で 1cc 以下となる迄濃縮して窒素計のカップに移し空氣の入れぬ様注意して反應管内に入れ容器及窒素計のカップは濃硫酸（比重 1.84）約 20cc を以てよく洗滌して反應管内に移す。約 300 回劇しく振盪すれば硝石は次の反應式に示す如く還元せられて NO ガスを發生する。



反應管の水銀面を氣壓管のそれより幾分高く保持して約 30 分間窒温に放置せる後反應管と氣壓管の水銀面を一致させて次の測定を行ひ次式によつて標準状態に於ける NO ガスの容積 V₀ を算出する。

反應管に於ける NO ガスの cc 數……………V

窒温 (°C)……………t

大氣壓 (mm) (温度更正を要す)……………B

硫酸及硫酸水銀の呈する壓力 (mm)……………P

茲に $P = \frac{h \times g}{G}$ により算出する。

h = 硫酸及硫酸水銀混合液の高さ (mm)

g = 同上の平均比重 (實測す可きも概ね 1.9 内外)

G = 水銀の比重 (13.595)

$$V_0 = \frac{V \times (B - P) \times 273}{760 \times (273 + t)}$$

反應管内のガス壓を大氣壓と平衡せしめてガス容積を測定せる時は上式は次の如くなる。

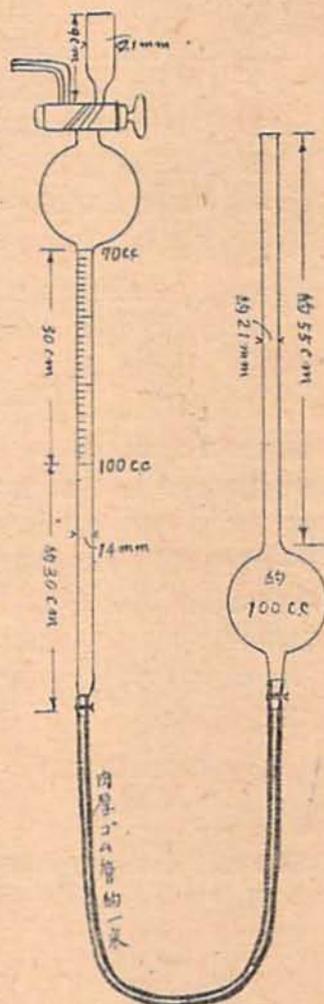


圖 7. ルンゲ窒素計

$$V_0 = \frac{V \times B \times 273}{760 \times (273 + t)}$$

従つて標準状態に於ける NO ガス 1 モルの容積を 22393cc とすれば NO ガス 1cc は KNO_3 の 0.004515g 或は NaNO_3 の 0.003796g に相當するを以て硝石量は次式によつて算出せられる。

$$\text{KNO}_3 (\text{NaNO}_3) \% = \frac{0.004515 \text{ (或は } 0.003796) \times V_0 \times \frac{250}{40}}{S} \times 100$$

d. 硝酸バリウム ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)

硝酸バリウムの定量は硫酸バリウムとして行ふ。即ち水可溶分原液 50cc をビベットにてビーカーに採り之に約 50cc の蒸留水を加へて稀釋し沸點近くまで加温して之に攪拌しつゝ稀硫酸を滴下し硫酸バリウムの沈澱を生成せしめる。注意しつゝ暫時加熱したる後沈澱の沈降するを待つて上澄液を傾瀉濾過し最後に沈澱を濾紙 (東洋濾紙 No.5C) 上に移し熱湯を以て洗滌し乾燥後坩堝中で灼熱する。此の際濾紙は可及的沈澱と分離して灰化せる後沈澱と合して灼熱秤量する。尙念の爲坩堝中の沈澱は濃硫酸の 1~2 滴を以て潤し徐々に加熱して蒸發乾涸更に灼熱秤量して曩に濾紙灰化の際硫酸バリウムの一部が硫化バリウムに還元し居らざるや否やを検するがよい。茲に得られたる硫酸バリウムの量に 1.1194 を乘じ硝酸バリウムに換算する。その量を Hg とすれば $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の百分率は次式から求められる。

$$\text{茲に } 1.1194 = \frac{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}{\text{BaSO}_4} = \frac{261.39}{233.5} \text{ である。}$$

$$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \% = \frac{H \times \frac{250}{50}}{S} \times 100$$

e. 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

硼砂の定量は滴定法による。即ち水可溶分原液 50cc をビーカーに採りメチルオレンジ* を指示薬として N/5 HCl を以て滴定する。滴定限界に於ける變色は稍不明瞭であるから同種のビーカーに同量の試料並に指示薬を添加して置き變色度の比較を行ひ徹かに赤變したる點を以て限界とする。

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaCl} + 4\text{H}_3\text{BO}_3$ により N/5 HCl の 1cc は $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の 0.038144g に相當するを以て硼砂の含量 (Eg) は鹽酸の所要量 Vcc, その力價 F より次式によつて算出せられる。

$$0.038144 \times V \times F \times \frac{250}{50} = E, \quad \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \% = \frac{E}{S} \times 100$$

f. 綿藥 (N/C)

水可溶分を濾別せる濾紙上の殘渣は之を乾燥せずそのまま 100cc の有栓メスシリンダー中に移し (III) 櫻ダイナマイト中の綿藥定量法に従ひ操作して綿藥量 G を求む

$$\text{N/C} \% = \frac{G \times 100}{S}$$

* 0.2% アルコール溶液

5. 木粉及澱粉

綿薬定量に用いた前項メスシリンダー内のアセトン溶液は沈降物と共にその全部を重量既知の小ビーカーに移し、少量のアセトンを以てよく洗入し約 5cc の水を加へ引火せざるやう注意しつつ湯浴上でアセトンを蒸發せしめ、更に 100°C の蒸氣浴中で約 2 時間乾燥後硫酸デシケーター内に放冷して秤量しその増加重量 W_g より残存せる綿薬量 $G/2$ を差引たる残りを以て木粉及澱粉量とする。

$$\text{木粉及澱粉}\% = \frac{W - \frac{G}{2}}{S} \times 100$$

VI. 白梅ダイナマイト及硝安ダイナマイトの分析法

1. 要旨

試料中の N/G はエーテルを以て抽出し残渣を乾燥秤量してエーテル不溶解残渣の含量を求め次に微温湯処理を行ひ硝酸アンモニウム及食鹽を溶解し水不溶解残渣と濾別し濾液を一定量となしその一部を採りアンモニア蒸溜法により硝酸アンモニウムの含量を求め、他の一部より硝酸銀規定液を以て滴定法により食鹽を定量する。水不溶解残渣は乾燥することなく其のまま有栓メスシリンダー中に移しアセトンと共に振盪して綿薬を溶解し静置してその上澄液の一定量を探つて綿薬を定量し木粉及澱粉はエーテル不溶解残渣の含量から硝酸アンモニウム、食鹽及綿薬の含量を差引いた残りを以てする。

水分定量は硫酸デシケーターを以て別個に行ひ又エーテル可溶分より水分量を差引いた差を以て N/G 量とする。

2. 分析操作

a. 水分

截細試料約 5g を水分定量用の秤量瓶に採りよく攪げて精秤し硫酸デシケーター内に 48 時間放置して再び秤量しその減耗量を以て遊離水分とする。

b. ニトログリセリン (N/G)

截細試料約 10g を大型秤量瓶を用ひ重量既知の抽出用濾筒に精秤し、吸濕の疑ひある時は 60°C の蒸氣浴中で約 5 時間乾燥した後ソックスレー抽出器を以つて約 3 時間エーテル抽出を行ふ。次に濾筒を引揚げエーテルを滴下せしめた後約 80°C の蒸氣浴中で約 2 時間乾燥し硫酸デシケーター内に放冷し、大型秤量瓶を用ひて濾筒共に秤量してエーテル不溶解残渣 (A_g) を求める。採取試料 S_g 、水分 $M\%$ より N/G 量は次の式から算出される。

$$N/G\% = 100 - \left(\frac{A \times 100}{S} + M \right)$$

水可溶分原液

エーテル抽出残渣をビーカーに移し(白梅ダイナマイトはガラス棒で靜かに押し潰した後)約 40°C の微温湯 100cc を加へ屢攪拌しつつ約 30 分間放置して之を濾過する。

濾液は 250cc のメスフラスコに受け残渣は微温湯を以てよく洗滌し洗液は濾液と合し尙必要あらば水を補つて常温で正確に 250cc となし、よく混合して之を水可溶分原液とし是から硝酸アンモニウム及食鹽の定量を行ふ。

c. 硝酸アンモニウム (NH_4NO_3)

硝酸アンモニウムの定量はアンモニア蒸溜法による。即ち水可溶分原液の一定量(白梅ダイナマイトは 50cc, 硝安ダイナマイトは 25cc)をビベットで蒸溜フラスコに採り, 吸収フラスコには $\text{N}/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 100cc を量入し以下 IV 桐ダイナマイト中の硝酸アンモニウム定量法に従つて操作し發生アンモニアによつて中和せられた $\text{N}/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$ の cc 数 (E) を求め次式によつて NH_4NO_3 の量 (Dg) を算出する。茲に 0.0080048 は $\text{N}/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 1cc に対する NH_4NO_3 の當量である。

$$0.008048 \times E \times \frac{250}{50(\text{或は}25)} = D \quad \text{NH}_4\text{NO}_3\% = \frac{D \times 100}{S}$$

d. 食鹽 (NaCl)

食鹽の定量は滴定法による。即ち水可溶分原液の一定量(白梅ダイナマイトは 10cc, 硝安ダイナマイトは 25cc)を約 200cc の三角フラスコに採り蒸溜水を以て約 50cc に稀釋し中性に於てクロム酸カリウム液を指示薬とし $\text{N}/10 \text{ AgNO}_3$ を以て滴定する。振盪しつつ、滴定を行ひ乳白色の溶液が硝酸銀液の 1 滴により微赤褐色を呈するに至る點を以て滴定限界とする。

$\text{N}/10 \text{ AgNO}_3$ の 1cc は NaCl の 0.005846g に相當するを以て茲に消費せる $\text{N}/10 \text{ AgNO}_3$ の cc 数を V としその力價を F とすれば食鹽の含量 K は次の式から算出せられる。

$$0.005846 \times V \times F \times \frac{250}{25(\text{或は}10)} = K \quad \text{NaCl}\% = \frac{K \times 100}{S}$$

e. 綿藥 (N/C)

水可溶分を濾別せる濾紙上の残渣は之を乾燥することなくそのまま 100cc の有栓メスシリンダー中に移し (III) 櫻ダイナマイト中の綿藥定量法に従つて操作し綿藥量 (Gg) を求める。

$$\text{N/C}\% = \frac{G \times 100}{S}$$

f. 木粉及澱粉

エーテル抽出残渣 A より硝酸アンモニウム, 食鹽及綿藥量を減じた残りを以て木粉及澱粉量とする。(或は (III) 櫻ダイナマイト中の木粉及澱粉定量法に従ひ操作してその重量を求めてもよい。)

VII. 1 號硝安爆藥の分析法

1. 要旨

試料中の N/G 及ニトロ芳香族はエーテルを以て抽出し, 残渣を乾燥秤量してエーテル不溶解残渣の含量を求め, 次に微温湯処理を行ひ水可溶性鹽類を溶解して水不溶解残渣と濾別し, 濾液は一定量となしその一部からアンモニア蒸溜法によつて硝酸アンモニウムの含量を求め, 他の一部から硝酸銀規定液を以て滴定法によつて食鹽を定量する。無水硫酸ソーダの存在する時は更に他の一部に鹽化バリウム溶液を加へて硫酸バリウムとして硫酸根を測定し之より硫酸ソーダの含量を算出する。

水不溶解残渣は乾燥することなくそのまま有栓メスシリンダー中に移しアセトンと共に振盪して綿藥を溶解し上澄液の一定量から綿藥量を求め, 木粉及澱粉はエーテル不溶解残渣の含量より硝酸アンモニウム, 食鹽, 硫酸ソーダ及綿藥の含量を差引いた残量を以てする。

N/G 及ニトロ芳香族の分離は次の如く行ふ。即ちエーテル抽出液からエーテルを回収した後残渣を氷醋酸を以て 50cc のメスフラスコ中に完全に洗入し更に氷醋酸を以て正確に 50cc とする。ピペットでその 5cc を採り炭酸ガスの氣流中で濃度既知の鹽化第一鐵溶液及鹽酸を以て N/G を還元し、過剰の第一鐵を過マンガン酸カリウムの標準液で遊滴定して鹽化第一鐵の消費量から N/G 量を求める、チニトロナフタリンはエーテル可溶分の含量から N/G 及水分を減じた残りを以てし、水分定量は硫酸デシケーター内で別個に行ふ。

2. 分析操作

a. 水分

粉末試料約 5g を水分定量用秤量瓶に採りよく攪げた後精秤し硫酸デシケーター内に 48 時間放置して再び秤量しその減耗量を以て遊離水分とする。

b. N/G 及ニトロ芳香族

粉末試料約 10g を大型秤量瓶を用ひて重量既知の抽出用濾筒に精秤し、吸濕の疑ひある時は 60°C の蒸氣浴中で約 5 時間乾燥した後ソックスレー抽出器を以て約 3 時間（濾筒中のエーテルに DNN の着色を認めざる迄）エーテル抽出を行ふ。次に濾筒を引揚げエーテルを滴下せしめた後約 80°C の蒸氣浴中で 2 時間乾燥して硫酸デシケーター内に放冷し、大型秤量瓶を用ひて濾筒諸共秤量しエーテル不溶解残渣 (A) を求める。採取試料を Sg, 水分を M% とすれば N/G 及ニトロ芳香族の含量は次の式から算出せられる。

$$N/G + DNN(DNT)\% = 100 - \left(\frac{A \times 100}{S} + M \right)$$

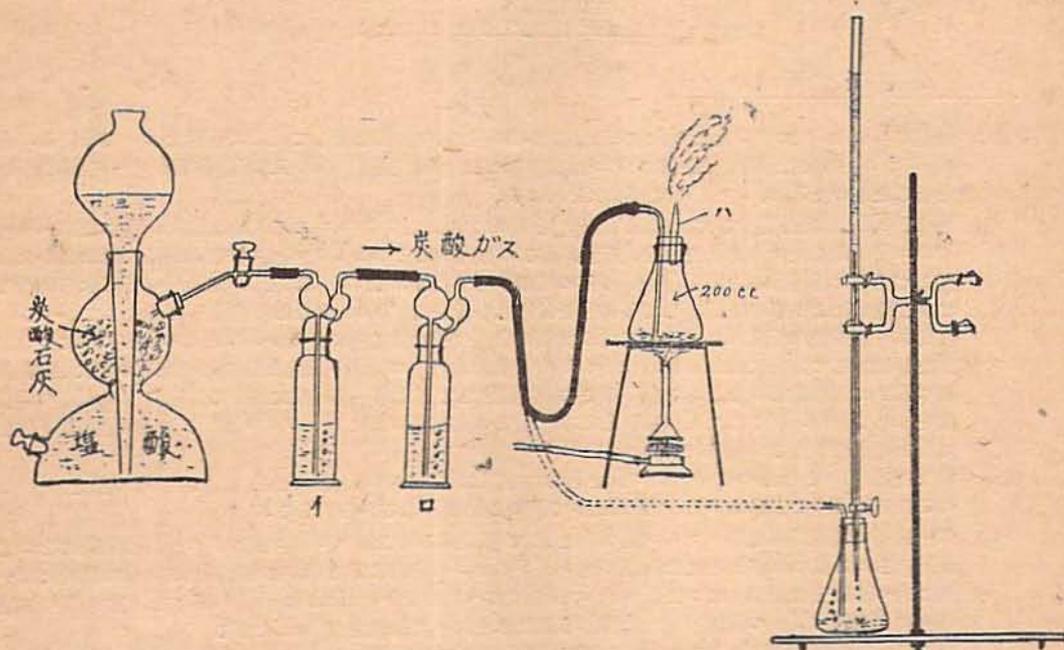


圖 8. N/G 還元装置

N/G 及ニトロ芳香族の分離は次の如く行ふ。即ち濾筒を除きたる抽出器はそのまゝ元の如く装置してエーテルの全部を回収する。フラスコ内の残渣 (N/G 及 DNN) には少量の水醋酸を加へて溶解 (DNN は完全には溶けない) し 50cc のメスフラスコ中に水醋酸を以て完全に洗入する。更に水醋酸を加へて正確に 50cc となしよく混合する。還元用フラスコに約 5 分間炭酸ガス¹⁾を通じて完全に酸素を驅逐した後(炭酸ガスは滴定終了迄絶えず通して置く)(ハ)のガラス管を除き此の孔から試料の水醋酸溶液 5cc 及 1N の鹽化第一鐵溶液²⁾ 5cc を夫々ピペットを以て正確に量入し更に鹽酸 (1:1) 10cc を加へ再び (ハ) のガラス管を取付けアスベスト付金網上に乗せ靜かに加熱する。暫時にして液は黒褐色となるが次第に黄褐色に變る。沸點近くで 10 分間加熱 (乾涸する程火力を強くしては DNN が分解する) した後加熱を止め冷却後 (ハ) のガラス管を除き硫酸マンガン溶液³⁾ 約 10cc を加へ過剰の鹽化第一鐵を N/10 KMnO₄ 液で逆滴定する。液は着色してゐる故滴定の終點は稍不明瞭であるが指示薬としてデフェニルアミンの硫酸溶液 (1%) 3~4 滴を滴定の終點近くに至つて加へると比較的明瞭に判別することが出来る。酸素によつて第一鐵の酸化されるのを防ぐために終始炭酸ガスを通じつゝ實驗を行ふべきことは勿論である。

消費せられた N/10 KMnO₄ を Vcc とし、同一條件の下に行ひたる空試験に於て消費せられたそれを V'cc とすれば供試溶液 5cc 中の N/G の還元消費せられた第一鐵に相當する N/10 KMnO₄ 量は V'-Vcc となる。従て N/10 FeCl₂ (=N/10 KMnO₄) 1cc によつて還元せられる N/G 量を 0.002523g⁴⁾ とすれば試料中に含まれる N/G 量は次の式から算出せられる。茲に F は使用せる KMnO₄ 溶液の力價である。

$$N/G\% = \frac{0.002523 \times (V' - V) \times F \times 50}{S} \times 100$$

- 1) 炭酸ガスはキップの装置により大理石及鹽酸から製し次の洗液を通して完全に酸素を除いて用ひる。圖 8 中の(イ)には 15% 三鹽化チタン溶液 15cc に 20% 鹽酸 30cc 及 20% 枸橼酸ソーダ溶液 45cc を混じたものを入れ、(ロ)には蒸留水を入れる。
- 2) N/1 FeCl₂ 溶液を製するには鐵粉約 30g を 500cc の三角フラスコに採り濃鹽酸約 100cc を加へ細いガラス管を附したコルク栓を施す。反應が鎮るのを待つてそのままアスベスト付金網上に乗せ靜かに加熱して完全に溶解する。若し鹽酸が不足の時は少しく補ふがよい。これを約 300cc の蒸留水で稀釋して吸引濾過により手早く濾過して不純物を分離し全量を約 500cc となし褐色瓶中に密栓して蓄へる。鹽化第一鐵溶液は酸化され易いので之が力價の決定は次の如く行ふがよい。即ち此の溶液のみにつき標定を行はずして實驗に先立ち豫め N/G DNN 混合試料中の N/G 定量と全く同一條件の下に(試料溶液の代りに水醋酸だけを用ふる點が異なるのみ)操作して鹽化第一鐵溶液に對する N/10 KMnO₄ の消費量を求めて置く。斯くして此の空試験と本試験との消費量の差に過マンガン酸カリ溶液の力價を乘じて消費鐵量を求むるが便利である。濃度を約 1N としたものは N/10 の如き稀薄溶液では還元力が不充分だからである、その量を 5cc とせるは理論上の必要量より約 2 倍以上多く用ひる必要があるからである。
- 3) 第一鐵鹽の鹽酸溶液を過マンガン酸カリを以て標定する時は過マンガン酸カリの一部は鹽酸によつて分解せられる故これを防止には過剰のマンガンイオンの存在に於て行ふ必要がある。此の目的には一般に次の溶液を鐵鹽 1g につき約 6cc の割合で加へればよい。MnSO₄·4H₂O 6.7g を比重 1.7 の磷酸 13.8cc 及比重 1.84 の硫酸 13cc に溶解し更に水を加へて全量を 100cc とする、茲に加へた磷酸は滴定によつて生ずる第二鐵と作用して磷酸第二鐵となり鹽化第二鐵の色を消失せしめ滴定の終點を明瞭にするためである。

4) 195 頁 10 行目参照

水可溶分原液

エーテル抽出残渣をビーカーに移し濾筒は約 40°C の微温湯を以てビーカー中によく洗ひ込み更に微温湯約 100cc を加へ屢攪拌しつ約 30 分間放置して之を濾過する。濾液は 250cc のメスフラスコ中に受け残渣は微温湯を以てよく洗滌し洗液は濾液と合し尙必要あらば水を補ひ常温に於て正確に 250cc となし、よく混合して之を水可溶分原液とし是より硝酸アンモニウム、食鹽及無水硫酸ソーダの定量を行ふ。

c. 硝酸アンモニウム (NH_4NO_3)

硝酸アンモニウムの定量はアンモニア蒸溜法による。即ち水可溶分原液 20cc をピペットを以て蒸溜フラスコに採り吸収フラスコには、N/10 H_2SO_4 100cc を量入し以下 (IV) 桐ダイナマイト中の硝酸アンモニウム定量法に従ひ操作し發生アンモニアによつて中和せられた N/10 H_2SO_4 の cc 数 E を求め次式によつて NH_4NO_3 の量 D を算出する。茲に 0.0080048 は N/10 H_2SO_4 1cc に對する NH_4NO_3 の當量である。

$$0.0080048 \times E \times \frac{250}{20} = D \quad \text{NH}_4\text{NO}_3\% = \frac{D \times 100}{S}$$

d. 食鹽 (NaCl)

食鹽の定量は硝酸銀滴定法による。即ち水可溶分原液 25cc をピペットを以て 200cc の三角フラスコに採り (VI) 硝安ダイナマイト中の食鹽定量法に従つて操作し、N/10 AgNO_3 の所要量 Vcc を求め之より次式によつて食鹽の含量 K を算出する。茲に 0.005846 は N/10 AgNO_3 1cc に對する NaCl の當量、F は N/10 AgNO_3 の力價である。

$$0.005846 \times V \times F \times \frac{250}{25} = K \quad \text{NaCl}\% = \frac{K \times 100}{S}$$

e. 無水硫酸ソーダ (Na_2SO_4)

無水硫酸ソーダの定量は重量法により硫酸バリウムとして行ふ。即ち水可溶分原液 100cc をピペットを以てビーカーに採り少量の鹽酸を加へて酸性となし沸點近くまで加温し攪拌しながら之に 5% の鹽化バリウム溶液を少量宛稍過剩に加へ硫酸バリウムを沈澱せしめ注意しつつ暫時加熱した後沈澱の沈降するを待つて上澄液を傾瀉濾過し最後に沈澱を濾紙 (東洋濾紙 No 5C) 上に移しバリウム根の反應無きに至るまで熱湯を以て洗滌し以下 (III) 櫻ダイナマイト中の硝酸バリウム定量法に従つて操作し得られた硫酸バリウムの量に 0.6084 を乗じて無水硫酸ソーダの量 (B) に換算する。

$$\text{茲に } 0.6084 = \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{BaSO}_4} = \frac{142.7}{233.5} \text{ である。}$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4\% = \frac{B \times \frac{250}{100}}{S} \times 100$$

f. 總藥 (N/C)

水可溶分を識別せる濾紙上の残渣は之を乾燥することなくそのまま 100cc の有栓メスシリンダー中に移し (III) 櫻ダイナマイト中の總藥定量法に従ひ操作して總藥量 (G) を求める。

$$\text{N/C}\% = \frac{G \times 100}{S}$$

g. 木粉及澱粉

エーテル抽出残渣 A より硝酸アンモニウム、食鹽、無水硫酸ソーダ及總藥の含量を減じた

残りを以て木粉及澱粉量とする。(或は(III)櫻ダイナマイト中の木粉及澱粉定量法に従つて操作しその重量を求めてもよい。)

VIII. 2 號硝安爆薬の分析法

1. 要旨

試料中のニトロ芳香族はエーテルを以て抽出し残渣を乾燥秤量してエーテル不溶解残渣の含量を求め、次に微温湯処理を行ひ水可溶性鹽類を溶出し之を殘渣と濾別し、濾液を一定量となしその一部からアンモニア蒸溜法によつて硝酸アンモニウムを定量し、他の一部から硝酸銀規定液を以て滴定法により食鹽の量を求める。エーテル不溶解残渣の含量から硝酸アンモニウム及食鹽の和を差し引けば木粉及澱粉量である。

水分定量は硫酸デシケーター内で別個に行ひ、エーテル可溶分から水分量を差し引けばニトロ芳香族の量が求められる。

2. 分析操作

a. 水分

粉末試料約 5g を水分定量用秤量瓶に採りよく攪げて精秤し硫酸デシケーター内に 48 時間放置し再び秤量しその減耗量を以て遊離水分とする。

b. ニトロ芳香族

粉末試料約 10g を大型秤量瓶を用ひて重量既知の抽出用濾筒に精秤し吸湿してゐる疑ひあるものは 60°C の蒸氣浴中で約 5 時間乾燥した後ソックスレー抽出器を以て約 3 時間(濾筒中のエーテルに DNN の着色を認めざる迄)エーテル抽出を行ふ。次に濾筒を引揚げエーテルを滴下せしめた後約 80°C の蒸氣浴中で 2 時間乾燥し硫酸デシケーター内に放冷し大型秤量瓶を以て濾筒共に秤量して之から濾筒の重量を減ずればエーテル不溶解残渣(A)が求められる。

抽出器は濾筒を入れることなく元の如く装置して受器フラスコのエーテルを回収するがよい。

採取試料を Sg, 水分を M% とすればニトロ芳香族は次の式から求められる。

$$\text{ニトロ芳香族}\% = 100 - \left(\frac{A \times 100}{S} + M \right)$$

水可溶分原液

エーテル抽出残渣から水可溶性鹽類の溶出は(VIII)1 號硝安爆薬のそれに準じて操作し水可溶分原液 250cc となし之より硝酸アンモニウム及食鹽の定量を行ふ。

c. 硝酸アンモニウム (NH₄NO₃)

硝酸アンモニウムの定量はアンモニア蒸溜法による。即ち水可溶分原液 25cc をピペットを以て蒸溜フラスコに採り、吸収フラスコには N/10 H₂SO₄ 100cc を量入し、以下(IV)桐ダイナマイト中の硝酸アンモニウム定量法に従つて操作し發生アンモニアによつて中和せられた N/10 H₂SO₄ の cc 数 E を求め次の式によつて NH₄NO₃ の量 D を算出する。茲に 0.008 0048 は N/10 H₂SO₄ 1cc に対する NH₄NO₃ の當量である。

$$0.0080048 \times E \times \frac{250}{25} = D \quad \text{NH}_4\text{NO}_3\% = \frac{D \times 100}{S}$$

d. 食鹽 (NaCl)

食鹽の定量は硝酸銀滴定法による。即ち水可溶分原液 25cc をビベットを以て 200cc の三角フラスコに採り (VI) 硝安ダイナマイト中の食鹽定量法に従つて操作し N/10 AgNO₃ の所要量 Vcc を求め次の式から食鹽の含量を算出する。茲に 0.005846 は N/10 AgNO₃ 1cc に對する NaCl の當量, F は N/10 AgNO₃ の力價である。

$$0.005846 \times V \times F \times \frac{250}{25} = K \quad \text{NaCl}\% = \frac{K \times 100}{S}$$

e. 木粉及澱粉

エーテル抽出残渣 A より硝酸アンモニウム D 及食鹽 K の和を差引いた残りを以て木粉及澱粉量とする。

IX. アンモン爆薬の分析法

1. 要旨

試料中のニトロ芳香族はエーテルを以て抽出し残渣を乾燥秤量してエーテル不溶解残渣の含量を求め次に微温湯処理を行ひ硝酸アンモニウムを溶解濾別し、濾液を一定量となしその一部を採りアンモニア蒸溜法によつて硝酸アンモニウムを定量する。水不溶解残渣は一旦之を乾燥灼熱して木粉及澱粉を灰化せしめた後珪素鐵を炭酸カルシウム及鹽化アンモニウムの熔融合劑を以て加熱分解し、次に鹽酸及過鹽素酸を以て處理して珪素及鐵分を定量して珪素鐵の量を求む。

エーテル不溶解残渣の含量より硝酸アンモニウム及珪素鐵の和を減じて木粉及澱粉量を算出する。

水分定量は硫酸デシケーター内で乾燥しその減耗量を以てし、ニトロ芳香族はエーテル可溶分から水分を減じた残りを以てする。

珪素鐵の代りにアルミニウムを代用してある場合は水不溶解残渣をビーカーに洗入し稀鹽酸を加へてアルミニウムを溶解し木粉と濾別して濾液にアンモニア水を加へアルカリ性となし生じた水酸化アルミニウムは常法に従つて定量し木粉及澱粉は差から求める。

2. 分析操作

a. 水分

粉末試料約 5g を水分定量用秤量瓶に採りよく攪げた後精秤し硫酸デシケーター内に 48 時間放置して再び秤量しその減耗量を以て遊離水分とする。

b. ニトロ芳香族

粉末試料約 10g を大型秤量瓶を用ひて重量既知の抽出用濾筒に精秤し、(VIII) 2 號硝安爆薬中のニトロ芳香族定量法に従ひ操作してエーテル不溶解残渣の含量 A 及ニトロ芳香族の量を求める。M は水分の%である。

$$\text{ニトロ芳香族}\% = 100 - \left(\frac{A \times 100}{S} + M \right)$$

c. 硝酸アンモニウム (NH₄NO₃)

エーテル不溶解残渣は (VII) 1 號硝安爆薬の項に記載せる方法に従つて操作し水可溶分原液 250cc となし、之よりアンモニア蒸溜法によつて硝酸アンモニウムの定量を行ふ。即ちそ

の 25cc をビベットを以て蒸溜フラスコに採り、吸収フラスコには N/10 H₂SO₄ 100cc を量入し以下 (IV) 桐ダイナマイト中の硝酸アンモニウム定量法に従つて操作し發生アンモニアによつて中和せられた N/10 H₂SO₄ の cc 數 E を求め次の式から NH₄NO₃ の量 D を算出する。茲に 0.0080048 は N/10 H₂SO₄ 1cc に對する NH₄NO₃ の當量にして F は N/10 H₂SO₄ の力價である。

$$0.0080048 \times E \times F \times \frac{250}{25} = D \quad \text{NH}_4\text{NO}_3\% = \frac{D \times 100}{S}$$

d. 珪素鐵*

水不溶解残渣を乾燥し重量既知の坩堝に移し燃焼灼熱して木粉及澱粉を完全に灰化* し一旦秤量して灼熱残渣 W を求めて置く。この残渣をメノー乳鉢に移し微粉末となしその 0.3~0.5g (x) を精秤し、之を微粉末とせる炭酸カルシウムの約 15 倍量と共にニッケル坩堝に移し、更に x の約 2 倍量に相當する鹽化アンモニウムを加へよく混和し赤熱せざる程度の小焰（最初から強熱すると内容物が坩堝に融着する）を以て約 10 分間加熱してアンモニアを發散せしめ、次にマッフル爐中で次第に火焰を強め約 20 分間強熱する。冷却後熔融塊をビーカーに移し數 cc の温水を加へて加温し融塊を崩し坩堝に附着した部分は可及的少量の温水及稀鹽酸でよく洗滌してビーカー中に注ぎ入れ濃鹽酸 20~30cc を加へ通氣室内の砂浴上で液量が 10~15cc となる迄濃縮せる後之に 60~70% の過鹽素酸約 20~25 cc を加へ時計皿を以て覆ひ加熱を繼續し盛んに白煙を發生し液が糊狀となるを以て限度とし（乾涸すると沈澱が濃過し難くなる）之を冷却して稀鹽酸 (1:3) 50cc を加へ鐵分を溶解し直ちに傾瀉法に依つて濾過する。濾紙は東洋濾紙 No5B がよい。濾紙上に移した珪酸は温稀鹽酸 (1:10) を以て鐵イオンの無くなる迄洗滌し（洗液は濾液と合して鐵の定量に供す）次に温水を以て鹽素イオンの無くなる迄洗ひ沈澱は濾紙と共に重量既知の白金坩堝に移しアスベスト附金網上で徐々に加熱乾燥した後濾紙を注意して灰化し最後に灼熱して秤量し珪酸量を求め之に 0.46932 を乘じて珪素の量を算出す。

珪素鐵中の鐵分の定量は曩に珪酸を濾別せる濾液にアンモニア水を加へ僅かにアルカリ性となし煮沸して生じたる水酸化鐵の沈澱を傾瀉濾過し温湯を以てよく洗滌した後重量既知の磁製坩堝中で灼熱し Fe₂O₃ として秤量しその得量に 0.6994 を乘じて鐵分 F を求める。

斯くして試料中の珪素鐵の量 (Q) は次の式に依つて算出せられる。

$$(K+F) \times \frac{W}{x} = Q \quad \text{珪素鐵}\% = \frac{Q \times 100}{S}$$

** 過鹽素酸處理に際し有機物が混入する時は爆發する虞れがある故木粉及澱粉の灰化に際して炭素等の残らぬ様、又操作中に有機物が混入せざる様特に注意せねばならない。

* 珪素鐵の定量

水可溶性成分を濾別した残渣から珪素鐵を定量するに當り之を重量既知の坩堝中で木粉を燃焼灰化して珪素鐵の量を求むる方法は灼熱による珪素鐵の變化及木粉より來る灰分等の影響により可成りの重量増加を來す（木粉中の灰分及珪素鐵の灼熱による影響、珪素鐵及木粉の混合物を灼熱せる場合の影響について實驗せる結果は別表の通りである）故正確なる結果は期待し難い。

次に普通融劑を以て融解し、常法により珪素及鐵分を定量する方法は稍煩雜にして比較的長時間を要するを以てこゝには本文記載の如き過鹽素酸を用ふる方法を採用した。この方法で實驗を試みたるに比較的速く併も良結果を得た。

e. アルミニウム (Al)

珪素鐵の代りにアルミニウムを代用した試料は水不溶解残渣をビーカーに洗ひ移し稀鹽酸を加へてアルミニウムを溶解して木粉と濾別し、濾液は 250cc のメスフラスコに受け洗液と合して正確に 250cc とする。ピペットを以てその 25~50cc をビーカーに採り水 300cc を加へて稀釋し之にアンモニア水 (1:1) を僅かに過剰加へてアルカリ性となし水酸化アルミニウムを沈澱せしめ細粉せる濾紙片と共に暫時煮沸して靜置する。沈澱の沈降するを待つて傾瀉法により濾過洗滌した後空氣浴中で乾燥し、重量既知の坩堝を以て初め弱く最後は強熱して Al_2O_3 となし冷後秤量して之より Al の量を算出する。即ち溶液の採取量を xcc とし之より得られた Al_2O_3 の重量を Zg とせば試料中の Al の百分率は次の式から求められる。茲に 0.53033 は Al_2O_3 中の Al の含有率である。

$$Al\% = \frac{Z \times 0.53033 \times \frac{250}{x}}{S} \times 100$$

f. 木粉及澱粉

エーテル不溶解残渣から硝酸アンモニウム及珪素鐵 (或はアルミニウム) の和を差し引いた残りを以て木粉及澱粉量とする。

X. 黒扇カーリット及紫扇カーリットの分析法

1. 要旨

試料中の重油はエーテルを以て抽出し残渣を乾燥秤量してエーテル不溶解残渣の含量を求め次に温湯処理を行ひ過鹽素酸アンモニウムを溶解濾別し濾液を一定量となしその一部を採りアンモニア蒸溜法により過鹽素酸アンモニウムを定量する。水不溶解残渣は一旦之を乾燥灼熱して木粉及澱粉を灰化せしめた後珪素鐵を炭酸カルシウム及鹽化アンモニウムの熔融合劑を以て加熱分解し、次に鹽酸及過鹽素酸を加へて加熱處理して珪素及鐵分を定量して珪素鐵の量を求める。

エーテル不溶解残渣の含量から過鹽素酸アンモニウム及珪素鐵の和を減じて木粉及澱粉量を算出する。

原試料を硫酸デシケーター内で乾燥しその減耗量を以て水分としエーテル抽出分より水分量

現用木粉中の灰分

カーリット用木粉 (淺野)	楳ダイ用木粉(日火)		桐ダイ用木粉(日火)		2 號硝燐用木粉(日火)	
	1 號	2 號	1 號	2 號	1 號	2 號
0.699%	0.782%	0.504%	0.645%	0.460%	0.646%	0.686%
0.634%	0.814%	0.493%	0.572%	0.512%	0.663%	0.746%
平均 0.696%	0.798%	0.499%	0.609%	0.486%	0.655%	0.716%

珪素鐵 (珪素鐵と木粉) の灼熱による影響

	木粉のみ	珪素鐵のみ	珪素鐵 + 木粉	
珪素鐵	—	1.6016g	1.6024g	
木粉(カーリット用)	0.6019g	—	0.6050g	
加熱 15 分後	0.0043g = 0.699%	1.6364g = 2.173%(増)	1.6607g	3.639%(増)
加熱 30 分後	0.0043g = 0.699%	1.6541g = 3.278%(増)	1.6793g	4.799%(増)

を差し引いて重油の量とする。

2. 分析操作

a. 水分

試料約 5g を水分定量用秤量瓶に採りよく攪げた後精秤し硫酸デシケーター内に 48 時間放置し再び秤量しその減耗量を以て遊離水分とする。

b. 重油*

試料約 10g を大型秤量瓶を用ひ重量既知の抽出用濾筒に精秤しソックスレー抽出器を以てエーテル抽出を行ふ。抽出は濾筒中のエーテルに重油による着色を認めざる迄行ふ。次に濾筒を引揚げエーテルを滴下せしめたる後 100°C をの蒸氣浴中で約 2 時間乾燥し硫酸デシケーター内に放冷して秤量しエーテル不溶解残渣の含量 A を求め次の操作に移す。

濾筒を除いた抽出器はそのまゝ元の如く装置してエーテルを回収するがよい。

エーテル抽出残渣 A 及別に測定せる水分量 (M%) を 100 より減じて重油の量とする。

$$\text{重油}\% = 100 - \left(\frac{A \times 100}{S} + M \right)$$

c. 過鹽素酸アンモニウム (NH₄ClO₄)

過鹽素酸アンモニウムの定量はアンモニア蒸溜法による。即ちエーテル不溶解残渣 A を (VII) 1 號硝安爆薬の項に記載せる方法に従つて操作し水可溶分原液 250cc となしその 25cc をピペットを以て蒸溜フラスコに採り吸収フラスコには N/10 H₂SO₄ 75cc (紫扇カーリットの場合は 100cc) を量入し以下 (IV) 桐ダイナマイト中の硝酸アンモニウム定量法に従つて操作し發生アンモニアにより中和せられた N/10 H₂SO₄ の cc 数 E を求め次式によつて NH₄ClO₄ の量 D を算出する。

茲に 0.01175 は N/10 H₂SO₄ 1cc に對する NH₄ClO₄ の當量, F は N/10 H₂SO₄ の力價である。

* 油分定量

カーリット中の油分又は油分とニトロ芳香族の定量に於ては之等抽出液からエーテルを揮散せしめて秤量する方法を採用せずして抽出残渣を沸騰蒸氣浴中に於て約 2 時間乾燥し放冷後秤量して抽出減耗量を求め、これより水分量を差し引いて油分又は油分とニトロ芳香族の含量を算出する方法を採用した。その理由として次の諸點を擧げる。

1. カーリット用油分は 60~70°C に於て 2 時間位の乾燥では殆んど揮發減量は認めない。
2. エーテル抽出液からエーテル回収後の油分乾燥には同温度 1 時間では残存エーテルの揮發は不充分で約 2 時間にして略揮散するものゝ如し。
3. 90~100°C の乾燥器中に於ては 1 時間で既に可成の重量減を來す。
4. エーテル含有の油分に於ても此の温度では 1 時間にて無視し得ざる程度の損失が認められる。
5. 木粉等のエーテル可溶分はすべて油分中に包含せられる (I 註 4 表 4 参照)

エーテル抽出液の乾燥と油分の揮散

	60~70°C		90~100°C	
	0.5170g	0.6520g	0.7538g	0.7221g
重油	なし	添加	なし	添加
エーテル	なし	添加	なし	添加
1 時間 10 分乾燥後	0.0003g(減)	0.0164g(増)	0.0070g(減) (0.929%減)	0.0030g(減) (0.415%減)
2 時間乾燥後	0.0005g(減)	0.0001g(増)	—	—

油分の重量を實測する必要がある時は 60~70°C で約 2 時間乾燥して秤量するがよい。

$$0.01175 \times E \times F \times \frac{250}{25} = D \quad \text{NH}_4\text{ClO}_4\% = \frac{D \times 100}{S}$$

d. 珪素鐵

水不溶解残渣を乾燥し重量既知の坩堝に移し燃焼灼熱し木粉及澱粉を灰化秤量して灼熱残渣 W を求める。この残渣をメノールの乳鉢に移し微粉末となし、その xg ($0.3 \sim 0.5g$ を適度とす) を採り約 15 倍量の微粉末炭酸カルシウム及 2 倍量の鹽化アンモニウムと共にニッケル坩堝に移しよく混和し以下 (IX) アンモン爆薬中の珪素鐵定量法に従つて操作し珪素及鐵分を定量し之より珪素鐵の量 Q を算出する。

$$\text{珪素鐵}\% = \frac{Q \times 100}{S}$$

e. 木粉及澱粉

エーテル不溶解残渣 A より過鹽素酸アンモニウム及珪素鐵の和を差引たる残りを以て木粉及澱粉量とする。

XI. 樺扇カーリット及葦扇カーリットの分析法

1. 要旨

試料中のニトロ芳香族及重油はエーテルを以て抽出し残渣を乾燥秤量してエーテル不溶解残渣の含量を求め、次に温湯処理を行ひ水可溶性の鹽類を溶解濾別し濾液を一定量となし夫々その適當量を採り過鹽素酸アンモニウムはアンモニア蒸溜法により、硝酸バリウムは硫酸バリウムとして、又過鹽素酸カリは稀硫酸と共に蒸發乾潤して硫酸カリとして定量する。

試料に珪素鐵を含有する時は水可溶性鹽類を濾別したる残渣を一旦乾燥灼熱して木粉及澱粉を灰化せしめた後その適當量を採り炭酸カルシウム及鹽化アンモニウムの熔融合劑を以て加熱分解し次に鹽酸及過鹽素酸を以て處理して珪素及鐵分を定量して之より珪素鐵の量を求める。木粉及澱粉はエーテル不溶解残渣の含量より水可溶性鹽類及珪素鐵の和を減じたる残量より求め水分定量は原試料を硫酸デシケーター内で乾燥しその減耗量を以てする。

エーテル可溶分より水分を差し引いてニトロ芳香族及重油の含量を求め兩者の分別は次の如く行ふ。即ち抽出液よりエーテルを回収した後一旦乾燥して残存エーテル及水分を除きたる後揮發油を以て重油を溶解し濾別して不溶解残渣を乾燥秤量してニトロ芳香族の量を求め重油は差から算出する。

2. 分析操作

a. 水分

試料約 $5g$ を水分定量用秤量瓶に採りよく擴げた後精秤し硫酸デシケーター内に 48 時間放置し、再び秤量してその減耗量を以て遊離水分とする。

b. ニトロ芳香族及重油

試料約 $10g$ を大型秤量瓶を用ひて重量既知の抽出用濾筒に精秤しソックスレー抽出器を以てエーテル抽出を行ふ。抽出時間は濾筒中のエーテルに DNN による着色を認めざる程度 (約 3 時間) を以て限度とする。以下 (X) (b) 項に従ひ操作してエーテル不溶解残渣 A 及ニトロ芳香族並に重油の含量を求める。而してニトロ芳香族及重油の分離は次の如く行ふ。

(註) 過鹽素酸の取扱に關しては (IX) (d) の [註] に特に留意すること。

即ち抽出液からエーテルを回収した後 60~70°C の蒸気浴中に約 2 時間乾燥してエーテル及水分を揮散せしめ之に揮發油 30~40cc を加へよく攪拌して油分を溶解する。之を豫め揮發油で處理した重量既知の濾紙を以て濾過し 2~3 回揮發油で洗滌し残渣を 60~70°C の蒸気浴中で約 1 時間乾燥し硫酸デシケーター内に放冷後秤量し之より濾紙の重量を減じてエーテル可溶分の量 N とする。

エーテル可溶分よりエーテル芳香族及水分を減じた差が重油である。

$$\text{DNN}\% = \frac{N \times 100}{S} \quad \text{重油}\% = 100 - \left(\frac{(A+N) \times 100}{S} + M \right)$$

水可溶分原液

エーテル抽出残渣 A は (VII) 1 號硝安爆薬の項に記載せる方法に従つて操作し水可溶分原液 250cc を作る。

c. 過塩素酸アンモニウム (NH_4ClO_4)

過塩素酸アンモニウムの定量はアンモニア蒸溜法による。即ち水可溶分原液の適當量 (樟扇カーリットは 25cc, 葎扇カーリットは 50cc) をビベットを以て蒸溜フラスコに採り、吸収フラスコには $N/10$ H_2SO_4 75cc を量入し以下 (IV) 桐ダイナマイト中の硝酸アンモニウム定量法に従ひ操作し發生アンモニアにより中和せられた $N/10$ H_2SO_4 の cc 數 E を求め次式によつて NH_4ClO_4 の量 D を算出する。式中 0.01175 は $N/10$ H_2SO_4 1cc に對する NH_4ClO_4 の當量, F は $N/10$ H_2SO_4 の力價である。

$$0.01175 \times E \times F \times \frac{250}{25 \text{ (或は 50)}} = D \quad \text{NH}_4\text{ClO}_4\% = \frac{D \times 100}{S}$$

d. 硝酸バリウム ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)

水可溶分原液 50cc をビベットにてビーカーに採り (V) 梅ダイナマイト分析法中に記載せる方法に従つて操作して BaSO_4 として定量し之に 1.1194 を乗じて $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ に換算する。その量を (H) とせば $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の百分率は次の式から求められる。

$$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\% = \frac{H \times \frac{250}{50}}{S} \times 100$$

e. 過塩素酸カリ (KClO_4)

水可溶分原液 50cc をビベットで白金皿に採り硫酸 (1:1) 約 5cc を加へ湯浴上で蒸發濃縮し白煙を發生するに及び通氣室中に移しアスベスト附金網上で靜かに加熱し過剰の硫酸及過塩素酸アンモニウム等を揮散せしめ最後に灼熱し放冷後秤量して硫酸カリの量を求める。次に之に濃硫酸數滴を滴下して内容物を潤し再び乾潤灼熱して恒量を求めその得量に 1.5902 を乗じて KClO_4 (M) に換算する。茲に 1.5902 は $\frac{2\text{KClO}_4}{\text{K}_2\text{SO}_4} = \frac{277.12}{174.26}$ である。

$$\text{KClO}_4\% = \frac{M \times \frac{250}{50}}{S} \times 100$$

f. 珪素鐵

試料中に珪素鐵を含有する場合には水不溶解残渣を乾燥し (IX) アンモン爆薬中の珪素鐵定量法に従つて操作し珪素及鐵分を定量し之より珪素鐵の量 Q を算出する。

$$\text{珪素鐵}\% = \frac{Q \times 100}{S}$$

5. 木粉及澱粉

樟扇カーリットではエーテル不溶解残渣 A より、過塩素酸アンモニウム、硝酸バリウム及珪素鐵の含量を差引いたる残りを以て木粉及澱粉量とする。

蘆扇カーリットではエーテル不溶解残渣 A より過塩素酸アンモニウム、過塩素酸カリ及珪素鐵の含量を差引いたる残りを以てする。

XII. 特藍扇カーリット及藍扇カーリットの分析法

1. 要旨

試料中のニトロ芳香族及重油はエーテルを以て抽出し残渣を乾燥秤量してエーテル不溶解残渣の含量を求め次に温湯処理を行ひ水可溶性の鹽類を溶解濾別し濾液を一定量となし、その適當量を探りデヴァルグ法によつて全窒素量に相當する規定硫酸液の消費量を求め、次に同一量よりアンモニア蒸溜法によつて全アンモニウム根に相當する規定硫酸液の消費量を測り兩者の差から硝酸根に相當する窒素の量を求め、之によつて過塩素酸アンモンの量を算出する。

特藍扇カーリットに在つては水可溶性鹽類を濾別した残渣を一旦乾燥灼熱して木粉及澱粉を灰化せしめた後その適當量を探り炭酸カルシウム及鹽化アンモニウムの熔融合剤を以て加熱分解し次に鹽酸及過塩素酸で處理して珪素を定量し濾液にアンモニア水を加へて水酸化鐵を沈澱せしめ常法の如く處理して鐵分を測り之より珪素鐵の量を算出する。

木粉及澱粉はエーテル不溶解残渣の含量から水可溶性鹽類及珪素鐵の和を減じた残量を以てする。

水分定量は原試料を硫酸デシケーター内で乾燥し、その減耗量を以てし、エーテル可溶分から水分を差し引いてニトロ芳香族及重油の含量とする。

ニトロ芳香族及重油の分離はエーテル抽出液からエーテルを回収した後一旦乾燥して残存エーテル及水分を揮散せしめた後揮發油を以て重油を溶解濾別してニトロ芳香族の量を求め、重油は差から算出する。

2. 分析操作

a. 水分

試料約 5g を水分定量用秤量瓶に採りよく攪げた後精秤し硫酸デシケーター内に 48 時間放置して再び秤量しその減耗量を以て遊離水分とする。

b. ニトロ芳香族及重油

試料約 10g を大型秤量瓶を用ひて重量既知の抽出用濾筒中に精秤しソックスレー抽出器を以て濾筒中のエーテルに DNN の着色を認めざるまで約 3 時間エーテル抽出を行ふ。(X) (b) 項に従つて操作し、エーテル不溶解残渣 A 及ニトロ芳香族並に重油の含量 H を求め、ニトロ芳香族及重油の分離は (XI) (b) 項に従つて操作する。DNN の得量を D とすれば重油の百分率は次式から算出せられる。

$$\text{DNN}\% = \frac{D \times 100}{S}$$

$$\text{重油}\% = \frac{H - D}{S} \times 100 \quad \text{或は} \quad 100 - \left(\frac{(A + D) \times 100}{S} + M \right)$$

水可溶分原液

エーテル抽出残渣 A は (VII) 1 號硝安爆薬の項に記載せる方法に従つて操作し水可溶分原液 250cc となし之より硝酸アンモニウム及過塩素酸アンモニウムの定量を行ふ。

c. 硝酸アンモニウム及過塩素酸アンモニウム (NH_4NO_3 及 NH_4ClO_4)

硝酸アンモニウム及過塩素酸アンモニウムの定量* は次の如く行ふ。即ち NH_4NO_3 及 NH_4ClO_4 中の全窒素はデヴァルダ法によつてアンモニアとして定量し、更に NH_4^+ のみはアンモニア蒸溜法によつて測定し兩者の差から NO_3^- の還元によつて生じたアンモニア量を知り兩者の含量を算出する。

デヴァルダ法による窒素定量法 (圖6 参照) は次の如く操作する。水可溶分原液 10cc をピベットを以てケルダールのアンモニア蒸溜フラスコに採り蒸溜水 50cc、アルコール 5cc 及デヴァルダ合金末 3g を加へ豫め N/10 H_2SO_4 75cc を量入せる吸収フラスコに連結する。次に導入管の先に漏斗を附し之より 35% 苛性ソーダ (苛性カリの方がよい) 液 50cc を注加すれば寸時にして反應起り發熱と共に泡沫を發生する。徐々に加熱して煮沸蒸溜すること約 30 分にしてフラスコの内容約 70cc を溜出せしめ最後の數分間は導入管の先を洗氣瓶に、吸収フラスコを吸氣器に接続して靜かに吸引して空氣を導入して發生アンモニアの悉くを吸収フラスコ中の硫酸に吸収せしめる。次に安全弁を開き器内の壓力を大氣壓に復せしめた後連結管を取り外し管の先端を吸収フラスコ内に洗入しメチルレッドを指示薬とし N/10 NaOH を以て過剰の硫酸を逆滴定し發生アンモニアによつて中和せられた N/10 H_2SO_4 の cc 數 N を求め (同一條件の下に空試験を行ひ必要あらば補正する。) 之を全窒素量に相當するアルカリ度とする。

次に NH_4^+ の定量は水可溶分原液 10cc をピベットを以てアンモニア蒸溜フラスコに採り吸収フラスコには N/10 H_2SO_4 50cc を量入し以下 (IV) 桐ダイナマイト中の硝酸アンモニウム定量法に従ひ操作し全 NH_4^+ によつて中和せられた N/10 H_2SO_4 の cc 數 P を求める。然らば次の算式によつて NH_4NO_3 及 NH_4ClO_4 の各より發生せるアルカリ度を知るを以て之に 0.008501 及 0.01175 を乗じて夫々の含量を求むることが出来る。

N	全窒素に相當するアルカリ度
P	全 NH_4^+ に相當するアルカリ度
N-P	NO_3^- に相當するアルカリ度
P-(N-P)	NH_4ClO_4 に相當するアルカリ度

$$\text{NH}_4\text{NO}_3\% = \frac{0.008501 \times (N-P) \times \frac{250}{10}}{S} \times 100$$

$$\text{NH}_4\text{ClO}_4\% = \frac{0.01175 \times (2P-N) \times \frac{250}{10}}{S} \times 100$$

* NH_4NO_3 及 NH_4ClO_4 の定量

NH_4NO_3 及 NH_4ClO_4 の混合液からその兩者を定量するには先づ蒸溜法により NH_4^+ の全量を測り、次に ClO_4^- 或は NO_3^- の何れかを定量せねばならない。 ClO_4^- はカリウム鹽として定量する重量法或は還元して Cl^- を定量する方法の何れも満足なる結果を得るには可なりの熟練を要する。一方 NO_3^- の定量に於てもルンゲ法、シュルツチーマン法の何れも酸性に於て之を操作するを以て遊離の過塩素酸を生じ危険なし

とは云へない。然るにデヴァルダ法に由る時は NH_4^+ の定量及 NO_3^- の定量共に同一装置に依り同様の操作を以て簡単に實施せられ併も満足なる結果が得られたので本法を採用することとした。

但し必要に応じては同一條件の下に空試験を行ひその値を補正する。

デヴァルダ法の操作條件を決定する爲に次の實驗を行つた。

メルク會社製硝石 0.8g 内外を精秤し、 $\text{N}/10 \text{H}_2\text{SO}_4$ 100cc を使用しその 80cc 内外を中和する如くせる時の加ふべき試薬量、加熱時間等につき検討し表 1 に示せる如き條件で略満足なる結果が得られた。

補正值に就ては試料を用ふることなく同一條件の下に空試験を行ひその値を求めた。但し此の場合吸收液 ($\text{N}/10\text{H}_2\text{SO}_4$) の使用量は 20cc とした。(表 2 参照)

表 1 デヴァルダ法による硝石の定量

	(1)	(2)	(3)	(4)
試料 (KNO_3)	0.8185g	0.8183g	0.8283g	0.4165g
蒸 溜 水	50cc	50cc	50cc	50cc
35%NaOH 溶液	50cc	50cc	50cc	50cc
94%アルコール	5cc	5cc	5cc	5cc
デヴァルダ合金末	3g	3g	3g	3g
加 熱 時 間	30分	30分	30分	30分
被中和 $\text{N}/10 \text{H}_2\text{SO}_4$ (NH_4OH 相當量)	81.02cc	80.93cc	82.00cc	41.263cc
空 試 驗 補 正 値	0.30cc	0.30cc	0.30cc	0.30cc
更 正 値	80.72cc	80.63cc	81.70cc	41.063cc
KNO_3 %	99.71%	99.63%	99.84cc	99.68%

表 2 デヴァルダ法の空試験 (補正值)

蒸 溜 水	50cc	50cc	50cc	
35%NaOH 溶液	50cc	50cc	50cc	
94%アルコール	5cc	5cc	5cc	
デヴァルダ合金末	3g	3g	3g	
加 熱 時 間	30分	30分	30分	
使用 $\text{N}/10 \text{H}_2\text{SO}_4$	19.97cc	19.97cc	24.96cc	
逆滴定 $\text{N}/10 \text{NaOH}$	19.66cc	19.66cc	24.68cc	
差 (補 正 値)	0.31cc	0.31cc	0.28cc	平均 0.30cc

更に本法を實際に應用せる實驗例を示せば次の如し。

NH_4ClO_4 3.0506g を蒸溜水に溶解して 250cc とす (藍扇カーリット 10g 中のそれに相當する)

NH_4NO_3 3.1200g を蒸溜水に溶解して 250cc とす (同上)

此の兩液の 20 及 10cc を夫々ビベットを以て採取し初めにデヴァルダ合金末を加へて本文記載の如く操作し NH_4^+ 及 NO_3^- の全部を NH_3 として定量し、次に同一量につきデヴァルダ合金末を加ふることなしに NH_4^+ のみを定量し本文所載の算式によつて夫々の割合を求めたるに表 3 に示す如く NH_4NO_3 の純度として 99.21 % を、 NH_4ClO_4 の純度として 99.19 % を得た。

又現行藍扇印カーリットの水可溶分原液 (試料 10.0477g/250cc) に就き適用せるに何れも配合割合の範圍内に於て満足すべき結果が得られた (表 4)。

表 3 デヴァルダ法による NH_4ClO_4 及 NH_4NO_3 混合液の定量例

全 量 素 の 定 量	NH_4ClO_4 (3.0506g/250cc)	20cc (0.24405g)
	NH_4NO_3 (3.1200g/250cc)	10cc (0.2448g)
	蒸 溜 水	50cc
	35%NaOH 溶液	50cc
	デヴァルダ合金末	3g
	94%アルコール	5cc
	蒸 溜 時 間	30分
	全量素により中和された $\text{N}/10 \text{H}_2\text{SO}_4$ 量	81.58cc
	補正值 (空試験)	0.30cc
	更 正 値	81.28cc (N)

e. 珪素鐵

特藍扇カーリットに在つては水不溶解残渣を乾燥し重量既知の坩堝に移し燃焼灼熱して木粉及澱粉を灰化秤量して灼熱残渣Wを求め之をメノー乳鉢に移し微粉状となしその0.3~0.5gを精秤し以下(IX)アンモン爆薬中の珪素鐵定量法に従つて操作し珪素及鐵分を定量し之より珪素鐵の量Qを算出する。

$$\text{珪素鐵}\% = \frac{Q \times 100}{S}$$

f. 木粉及澱粉

特藍扇カーリットはエーテル抽出残渣より NH_4NO_3 , NH_4ClO_4 及珪素鐵の和を、藍扇カーリットは NH_4NO_3 及 NH_4ClO_4 の和を差し引いた残量を以て木粉及澱粉とする。

XIII. 黑色鑛山火薬の分析法

1. 要旨

粉細試料を二硫化炭素を以て硫黄を抽出し残渣を乾燥秤量してその減耗量を求め之より水分を差し引いて硫黄分とする。抽出残渣を熱湯を以て處理し硝石を溶出せしめ残渣を乾燥秤量し

	NO_3^- により中和された N/10 H_2SO_4 量	30.34cc	(N-P)
	$\therefore \text{NH}_4\text{NO}_3$ 量	0.2429g	
	% (NH_4NO_3)	99.21%	
全ム ア根 の定 量 ウ	NH_4ClO_4 量	20cc	(0.24405g)
	NH_4NO_3 量	10cc	(0.2448g)
	蒸溜水	50cc	
	35% NaOH 溶液	50cc	
	蒸溜時間	30分	
	NH_4^+ により中和された N/10 H_2SO_4 量	50.94cc	(P)
	NH_4NO_3 中の NH_4^+ により中和された N/10 H_2SO_4 量	30.34cc	(N-P)
	NH_4ClO_4 により中和された N/10 H_2SO_4 量	20.60cc	(P-(N-P))
	$\therefore \text{NH}_4\text{ClO}_4$ 量	0.2420g	
	% (NH_4ClO_4)	99.19%	

表4 藍扇印カーリット中の NH_4ClO_4 及 NH_4NO_3 の定量

水可溶分原液 (NH_4ClO_4 60.5~63.5%) (NH_4NO_3 27~29%)	1 回		2 回	
	10cc	10cc	10cc	10cc
水	50cc	50cc	50cc	50cc
35% NaOH 溶液	50cc	50cc	50cc	50cc
94% アルコール	5cc	—	5cc	—
デヴァルダ合金末	3g	—	3g	—
蒸溜時間	30分	30分	30分	30分
全 N_2 により中和された N/10 H_2SO_4 量	71.52cc	—	71.72cc	—
NH_4^+ により中和された N/10 H_2SO_4 量	40.41cc	40.41cc	40.51cc	40.51cc
補正值	0.30cc	—	0.30cc	—
NO_3^- により中和された N/10 H_2SO_4 量	30.81cc	30.81cc	30.91cc	30.91cc
NH_4ClO_4 よりの NH_4^+ にて中和された N/10 H_2SO_4 量	—	9.60cc	—	9.60cc
NH_4NO_3	0.2467g	—	0.2474g	—
NH_4ClO_4	—	0.1128g	—	0.1128g
%	61.43%	28.00%	61.63%	28.09%
平均	NH_4NO_3 61.53%		NH_4ClO_4 28.09%	

て木炭量とし水溶液を蒸發乾涸して硝石量を求める。

水分定量は粉細試料を硫酸デシケーター内にて乾燥しその減耗量を以てす。

2. 分析操作

a. 水分

粉細試料約 5g を水分定量用秤量瓶に採りよく攪げて精秤し硫酸デシケーター内に 48 時間放置し再び秤量しその減耗量を以て遊離水分とする。

b. 硫黄

粉細試料約 5g を重量既知の抽出用濾筒に精秤し豫め乾燥秤量せる脱脂綿を以て試料の上面を覆ひソックスレー抽出器により二硫化炭素を以て約 3 時間抽出を行ふ。次に濾筒を引揚げ二硫化炭素を滴下せしめた後 100°C の蒸氣乾燥器中で約 2 時間乾燥し硫酸デシケーター内に放冷後大型秤量瓶を以て濾筒共に精秤し之より秤量瓶、濾筒及囊に加へた脱脂綿の重量を減じて二硫化炭素抽出残渣 A を求む。

抽出器は濾筒を入るゝことなく元の如く装置して二硫化炭素を回収する。

二硫化炭素抽出残渣 A 及水分 M% を 100 より減じて硫黄分とする。

$$\text{硫黄}\% = 100 - \left(\frac{A \times 100}{S} + M \right)$$

c. 硝石

硫黄を抽出せる残渣は濾筒のまま熱湯を注加し硝石を溶出する。残渣は熱湯を以て洗滌しデフェルアミン硫酸で硝酸根の反應を呈せざる迄よく洗滌し濾液は重量既知の白金皿若しくはビーカーを以て湯浴上で蒸發乾涸し更に約 110°C の空氣浴中で約 1 時間乾燥し硫酸デシケーター内に放冷後秤量して硝石量 B を求める。

$$\text{硝石}\% = \frac{B \times 100}{S}$$

d. 木炭

熱湯處理後の不溶解残渣を 105~110°C の空氣浴中で約 2 時間乾燥し硫酸デシケーター内に放冷後秤量してこれから濾筒及囊に加へた脱脂綿の重量を減じて木炭量 C とする。

$$\text{木炭}\% = \frac{C \times 100}{S}$$