

衛生試驗所彙報

第五十三號

厚生省衛生試驗所

昭和十五年三月

緒 言

本號は衛生事項に關する化學的並生物學的的研究及調査報告を收録したるものなり

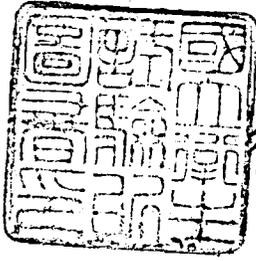
昭和十五年三月

凡 例

| | |
|-------------------|-----------------------------------|
| キ ロ グ ラ ム | kg |
| グ ラ ム | g |
| ミ リ グ ラ ム | mg |
| ブ ロ セ ン ト | % |
| キ ロ メ ー ト ル | km |
| メ ー ト ル | m |
| セ ン チ メ ー ト ル | cm |
| ミ リ メ ー ト ル | mm |
| リ ツ ト ル | l |
| 立 方 セ ン チ メ ー ト ル | cc |
| 平 方 セ ン チ メ ー ト ル | qcm |
| 分 解 點 | Zp |
| 熔 融 點 | Fp |
| 沸 騰 點 | Kp |
| 減 壓 の 沸 騰 點 | Kp ₁₀ Kp ₁₅ |
| 比 重 | D D ₄ ²⁰ |
| 定 規 液 | n- n/10- n/50- |

目 次

| | 著者 | 頁 |
|--|--|-----|
| 1. 鑛泉の觸媒作用に関する研究(第1報) カメレオン滴定法による觸媒性物質の過酸化水素分解能力の試験に就て | 衣服 笠 安 豊 藏 | 1 |
| 2. 家庭用防空救急箱説明書 | 石田 尾 正 文 邊 左 門 | 41 |
| 3. 米の精白に関する調査研究報告(第2報) 混砂精白米中に残留する精白粉と淘洗との關係に就て | 服 部 安 藏 長 谷 部 俊 彦 陰 山 修 次 | 46 |
| 4. 普通マウスの發育に就て | 秋 葉 朝 一 郎 市 川 美 佐 次 雄 風 間 | 70 |
| 5. クロム鍍金製食器の衛生化學的調査報告 | 石 尾 正 文 遠 藤 與 音 作 石 村 坂 社 田 謙 治 梅 田 一 夫 | 78 |
| 6. 齒科用金合金代用品としての眞鍮系合金に對する衛生化學的試験報告 | 石 尾 正 文 坪 井 裕 利 小 幡 田 繁 關 戸 督 治 | 97 |
| 7. 食肉類中の Trimethylaminoxid に関する研究(第4報) Trimethylaminoxidよりホルムアルデヒドの化生機構に就て 附 Trimethyl aminoxid の水加物 Hydroxytrimethylammonium hydroxyd 並 5 價窒素有機性アムモニウム化合物の原子價の不等性に就て | 服 部 安 藏 | 149 |
| 8. 寮圍氣中二硫化炭素測定法に就て | 小 川 俊 太 郎 末 永 泉 鐵 二 藏 小 林 | 173 |
| 9. 豆腐及蒟蒻の凝固劑として使用せる無機性塩類の製品中に移行する分量に関する試験成績報告 | 服 部 安 藏 武 田 義 道 | 187 |



衛生試験所彙報

第五十三號

鑛泉の觸媒作用に関する研究(第1報) カメレオン滴定法による觸媒性物質の過 酸化水素分解能力の試験に就て

技 師 衣 笠 豊
技 師 服 部 安 藏

1. 緒 言

鑛泉を浴用及飲用等の方法により疾病の治療に應用するに際し其湧出源地に於て殊に鑛泉の地表上に湧出せし當初の状態に於てのみ特に卓越せる効果を顯はし湧出後一定時間を経過するか又は之を他に轉送するか或は導管等にて或距離を引湯すときは源泉に比し其の効力著しく減損するもの極めて多きは幾多の事實に徴し明らかなる所なり斯の如く鑛水は特に湧出當初の所謂新鮮状態に於てのみ卓効を有し時間の経過に伴ひ其効果を消失することは之を鑛泉の老成現象と稱し之等の事實は從來の理化學的試験成績のみによりては之を説明すること困難なるものあり其他鑛泉の呈する幾多の神祕的作用に對し所謂泉靈によるものとして説明を下すものあり而して夫のラヂウムの發見に伴ひ鑛泉中にラヂウムエマナチオン(ラドン)の含有すること究明せらるゝに及び或種鑛水の治療的効果は主として該エマナチオンの放射能に基くものなること判明し其作用は時間の経過に従ひて消失するを以て之によりて老成現象の一斑を説明し得るに至れり然るに鑛泉中には往々にして殆ど全く放射能を有せずして老成現象を呈するものあり殊に鐵又はマンガンを含有する鑛泉は此の作用顯著にしてこの原因は治療的効果を有する或種の因子殊に觸媒作用の消失に基くものなりと説明せらるゝに至れり。

前記鑛泉の觸媒作用はカタラーゼ、オキシダーゼ及パーオキシダーゼ等の如き酵素類の作

用に類似するを以て従來此等酵素の鑑識に使用せられたる呈色反應竝に H_2O_2 分解作用を利用して鑛泉の觸媒作用に就きて研究せる業績枚擧に遑あらず余等は今回鑛水の觸媒作用に關する基礎的研究の一端として鐵及マンガンを含む種々の所謂人工活性液を調製し之に H_2O_2 液を加へカメレオン液滴定法により其の分解作用の時間的變化の状態を比較研究せり。

本問題に關する研究は既に 1927 年 L. Fresenius, A. Eicher Ledener 氏¹⁾等に依りて Wiesbaden の Kochbrunnen 泉に就きて詳細施行せられ同鑛泉の湧出直後より長時間に互りて其の H_2O_2 分解作用の状態を試験し以て其の老成現象を検せり此際同氏等は Kochbrunnen より得たる鑛水を埋詰等の方法にて比較的長時間保存したる場合其の觸媒能力の變化に従つて該鑛泉の飲用に對する貯藏の耐否の點をも顧慮して試験せるもの如し然るに余等の今次の試験は源泉に於ける浴用的効果を主眼とせるものにして通例浴槽内の浴湯は 4 時間以内に循環せらるゝものと看做し得べく余等は之等の見地に基き湧出直後より 4 時間以内に於ける分解作用の變化を可及的詳細に試験することに努め茲に稍興味ある成績を得たるを以て之を一括して第 1 報として報告せんとす。

尙ほマンガン及鐵共存の場合竝觸媒性物質以外の爾他成分の共存の場合に於ける H_2O_2 分解状態、加熱、加壓、光線の分解能力に及ぼす影響更に此等人工活性液に對するベンチデン反應、フェノールフタレイン反應、其他の酵素反應の關係に就きては目下試験中なるを以て順次之を報告すべし。

2. H_2O_2 分解能力試験法に就て

或種鑛泉の H_2O_2 分解機能を有することは 1911 年 R. Glenard 氏²⁾に依りて始めて發見せられ次で 1913 年 R. Fresenius 及 L. Grunhut 兩氏³⁾は鑛泉に依る H_2O_2 の分解量をカメレオン液にて一定時間毎に檢定し以て分解能力の時間的變化を測定する方法に就き報告し次で前記 L. Fresenius 氏は之を追試し試験著手後の時間と實際に於けるカメレオン液消費量を基礎とし一次反應速度公式を應用して恒數を算出し以て鑛泉の分解作用の時間的變化の示度となせり。

H_2O_2 應用による觸媒能力試験法は前記 R. Fresenius 氏等の外に H_2O_2 の分解により生ずる酸素の分量を定量する方法 (Fischer, Brieger⁴⁾; Bohmson⁵⁾⁶⁾; Kuhn, Wasserman⁷⁾) 竝殘存する H_2O_2 をヨードメトリー法によりて滴定する方法 (Bertalan⁸⁾; Duclaux⁹⁾; Manchot, Lehman¹⁰⁾; Simon, Kotschau¹¹⁾) 等あり余等は之等の方法を比較検討の結果 L. Fresenius 氏等の方法を最も適當と認め専ら之を追試の結果多少の改良を施し次の如き方法を採用せり。

鑛水 250cc を内容 300cc のコルペンに取り其溫度に従ひ温湯又は冷水にて速に 39° に冷

却又は加温し豫め約 15° に保てる 1.5% H₂O₂ 液 25cc を混和したる後液温を正確に 37° に保ち直ちに其 25cc を分取し稀硫酸(比重 1.11) 0.2cc 及硫酸マンガンス酸磷酸混液 0.7cc を添加したる後 $\frac{N}{10}$ カメレオン液にて滴定し爾後液温を 37° に保ちつゝ一定時間経過毎に其 25cc を分取し之に就き滴定試験を施行せり。

硫酸マンガンス酸磷酸混液

結晶硫酸マンガンス 50g を蒸溜水 100cc に溶解し之に磷酸(比重 1.30) 250cc 及濃硫酸 100cc を蒸溜水 150cc にて稀釋せるものを混和して製す。

反應速度公式次の如し。

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

t……試験著手直後よりカメレオン液滴定迄の経過時間

a……最初に含存する H₂O₂ の量

x……t 時間中に分解せる H₂O₂ の量

a-x……t 時間に残存する H₂O₂ の量

a 及 a-x…… $\frac{N}{10}$ カメレオン液の消費 cc 数を以て示す。

K……反應速度恒數にして便宜上之を 1000 倍し K 10³ として示せり。

L. Fresenius 氏等の報告には硫酸マンガンス酸磷酸混液使用に關し何等言及するところなかりしも余等の比較實驗に徴すれば之を使用せざるときは反應終末點不明瞭にして成績の正確を期し得ざることを認めたり、尙ほ余等は前法中稀硫酸の添加を廢し硫酸マンガンス酸磷酸混液の添加量を 1cc に増加したるに稀硫酸を添加したるものと全く一致する成績を得たるを以て爾後の試験には總てこの簡便法を採用せり。

余等は先づ前記試験を種々なる人工活性液に應用の結果臨地試験に便なる携帶用滴定装置を考案し又其操作中には特に次の諸點に注意すべきことを驗知せり。

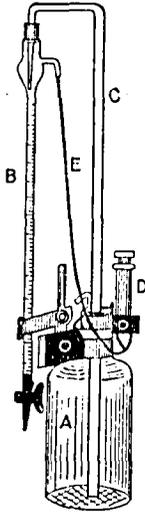
携帶用滴定装置は次圖に示す如く A は内容約 500cc の褐色共栓硝子壘、B は褐色ピウレットにして金屬製挾子を以て A 壘に取付け、C は褐色硝子管にしてゴム栓を経て壘底に達し、D は吸引用仰筒にしてゴム管 E によりて B に連絡すピウレットは内容 10cc にして劃度部の長さ約 37cm を有し 20 分 1cc 宛の劃度を附し其流出口は水約 50 滴にて 1cc に相當する如く製作し 0.02cc の落下を可能ならしめたり。

本装置はピウレット、硝子壘及其附屬具とに解體しピウレット及附屬具を木箱に納め硝子壘は共栓を施し携帶に便せり。

本装置による操作中特に注意すべき事項次の如し。

A, 硝子器具は總て硬質製品を用ひ其清潔度に細心の注意を拂ふべし。

B, 檢水の調製又は採酌後可及的迅速に試験に著手すべし。



C, H_2O_2 液添加後恒溫槽中に保てる検水よりホールピペットにて分取の際沈澱を吸取せざる様注意すべし。

D, 恒溫槽の浴温は 37° を嚴守し試験中可及的檢液の動搖を避くべし。

本試験に對しては豫め之れが基礎試験の必要を認め次の如く施行せり。

(1) 硝子製容器の内壁面の H_2O_2 に對する觸媒作用に就て

硝子製容器の内壁面の H_2O_2 に對して觸媒的分解作用を呈することあるは夙に Tamman¹²⁾ 氏に依りて指摘せられたる所にして L. Fresenius 氏等も此點竝に蒸溜水の H_2O_2 に對する分解作用に就き試験を施したるに總ての場合に於て $K10^3$ 値は最高 0.03 未満にして顧慮する必要なきを認めたり、余等は此點に就き次の如く試験せり

り

H_2O_2 分解試験用壺として普通實驗用硬質硝子壺及 テレックス硝子壺を選び之に就き比較試験を行へり。即ち之等の硝子壺を其他の硝子器具と共に重クロム酸硫酸にて處理し次によく水洗し蒸溜水を充して煮沸清洗したる後之に就き再溜蒸溜水を用ひ試験したるに兩者同一成績を示せり、即ち次の如し。

| 經過時間 $t = m$ | H_2O_2 分解能力試験 | | | H_2O_2 添加後の pH |
|-----------------|---------------------------------|--|----------------------|--------------------------------|
| | 最初の H_2O_2 量(a) | t 時間後の殘存 H_2O_2 量(a-x) | 一次反應速度恒數 ($K10^3$) | |
| 0 | 21.55 | — | — | 6.6 |
| 240 | | 21.55 | 0 | 6.6 |

附記 本表中 60, 120, 180, 分時に於ける成績は 240 分時に於けるものと同一に就き之を省略せり。前記成績に示すが如く普通實驗用硬質硝子壺を使用するときは容器の内壁面に依る觸媒作用の問題は全く顧慮するに及ばざることを驗知せり。

(2) 酸及アルカリの分解作用に及ぼす影響

L. Fresenius 氏等は蒸溜水にナトロン鹼液を添加して水酸イオンの H_2O_2 の分解に對する影響を試験したるに pH 5.0 より pH 9.0 迄は著しき影響を認めざりき。即ち同氏等の多數の實驗成績中最高値のものを示せば次の如し。

| | | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 檢水の pH | 5.0 | 8.0 | 9.09 | 9.26 |
| 試験著手後 30 分時に於ける $K10^3$ 値 | 0.026 | 0.099 | 0.102 | 0.103 |

余等は後述の人工活性液の H_2O_2 分解作用の試験に於て炭酸、稀硫酸、ナトロン滴液及炭酸ソーダ溶液を用ひ pH 4.5~9.5 とせる溶液に就きて試験せり。今若しこの範囲内に於ける酸性及アルカリ性が分解作用に影響するものとせば更に之を考慮する必要あるを以て同時にカリ滴液及炭酸カリ溶液と共に次の試験を施行せり。

蒸留水を炭酸瓦斯又は $\frac{N}{4}$ 硫酸にて夫々 pH 4.5 としたるもの並 $\frac{N}{4}$ ナトロン液及 $\frac{N}{4}$ カリ液又は 2% 炭酸ソーダ液及炭酸カリ液にて夫々 pH 9.0 及 9.5 としたるものに就きて試験せり、尙ほ以下記載の成績中には t 時間後に残存する H_2O_2 の%量、t 時間中に分解せる H_2O_2 の%量及 t 時刻より次回のカメレオン液による滴定時迄の経過時間(之を ν とす)中に分解せる H_2O_2 の總量を夫々算出して附記せり。

第 1 表

| 検水の種別 | 経過時間 t = m | H_2O_2 分解能力試験 | | | | | H_2O_2 添加後の pH | |
|---|---------------|--------------------|---------------------------|--------|------------------------|------------------------|------------------|-----------------------------|
| | | 最初の H_2O_2 量 (a) | t 時間後の残存 H_2O_2 量 (a-x) | 同左%量 | t 時間中に分解せる H_2O_2 %量 | t 時間中に分解せる H_2O_2 %量 | | 一次反應速度恒数 ($K \cdot 10^3$) |
| 蒸留水に CO_2 を通入し pH 4.5 とす | 0 | 21.95 | 21.95 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.6 |
| | 240 | | 21.95 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.6 |
| 蒸留水に $\frac{N}{4} SO_4H_2$ を添加し pH 4.5 とす | 0 | 21.98 | 21.98 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.5 |
| | 240 | | 21.98 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.5 |
| 蒸留水に $\frac{N}{4} NaOH$ を添加し pH 9.0 とす | 0 | 21.92 | 21.92 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.4 |
| | 240 | | 21.92 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.4 |
| 蒸留水に $\frac{N}{4} NaOH$ を添加し pH 9.5 とす | 0 | 21.90 | 21.90 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.8 |
| | 240 | | 21.90 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.5 |
| 蒸留水に 2% Na_2CO_3 液を添加し pH 9.0 とす | 0 | 21.15 | 21.15 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.2 |
| | 30 | | 21.00 | 99.29 | 0.71 | 0.71 | 0.103 | 8.2 |
| | 60 | | 20.90 | 98.82 | 0.47 | 1.18 | 0.087 | 8.0 |
| | 120 | | 20.65 | 97.64 | 1.18 | 2.36 | 0.086 | 8.0 |
| | 180 | | 20.50 | 96.93 | 0.71 | 3.07 | 0.076 | 7.8 |
| 蒸留水に 2% K_2CO_3 液を添加し pH 9.0 とす | 0 | 21.30 | 21.30 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.2 |
| | 30 | | 21.12 | 99.15 | 0.85 | 0.85 | 0.123 | 8.2 |
| | 60 | | 21.00 | 98.59 | 0.56 | 1.41 | 0.103 | 8.2 |
| | 120 | | 20.85 | 97.89 | 0.70 | 2.11 | 0.075 | 8.0 |
| | 180 | | 20.65 | 96.95 | 0.84 | 2.95 | 0.074 | 8.0 |
| 240 | | 20.52 | 96.34 | 0.61 | 3.56 | 0.068 | 7.7 | |

| | | | | | | | | |
|--|-----|-------|-------|--------|------|------|-------|-----|
| 蒸溜水に2% Na ₂ CO ₃ 液を 添加しpH9.5と す | 0 | 21.20 | 21.20 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.8 |
| | 30 | | 20.82 | 98.21 | 1.79 | 1.79 | 0.260 | 8.8 |
| | 60 | | 20.52 | 96.79 | 1.42 | 3.21 | 0.235 | 8.3 |
| | 120 | | 20.32 | 95.85 | 0.94 | 4.15 | 0.153 | 8.2 |
| | 180 | | 20.20 | 95.28 | 0.57 | 4.72 | 0.116 | 8.2 |
| | 240 | | 20.12 | 94.91 | 0.37 | 5.09 | 0.095 | 8.2 |
| 蒸溜水に2% K ₂ CO ₃ 液を添 加しpH9.5と す | 0 | 21.25 | 21.25 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.8 |
| | 30 | | 20.85 | 98.12 | 1.88 | 1.88 | 0.270 | 8.8 |
| | 60 | | 20.55 | 96.71 | 1.41 | 3.29 | 0.256 | 8.7 |
| | 120 | | 20.32 | 95.62 | 1.09 | 4.38 | 0.166 | 8.7 |
| | 180 | | 20.20 | 95.06 | 0.56 | 4.94 | 0.121 | 8.3 |
| | 240 | 20.15 | 94.82 | 94.82 | 0.24 | 5.18 | 0.096 | 8.2 |

附記 前記試験に使用せる苛性カリ、苛性ソーダ、炭酸カリ及炭酸ソーダは孰れもカールバウム製品なり尙ほカリ液にて pH 9.0 及 9.5 とさせるものはナトロン液を用ひて試験せる成績と同一結果を示せるを以て之を省略せり。

前記試験を L. Fresenius 氏の夫れと對照するに同氏の成績に於ては酸性 (pH 5.0) 及ナトロンアルカリ性 (pH 9.26) にては極めて強き觸媒作用を示したるも余等の成績に於ては蒸溜水を炭酸瓦斯又は硫酸にて酸性 (pH 4.5) とさせるもの並ナトロン液又はカリ液にてアルカリ性 (pH 9.0 及 9.5) とさせるものは孰れも觸媒作用を示さざりき。次に炭酸ソーダ又は炭酸カリ液にてアルカリ性 (pH 9.0 及 9.5) とさせるものの分解作用は Fresenius 氏の報告中には其成績を缺除するも余等の實驗に依れば稍著しき分解作用を示し其作用は時間の経過に伴ひて漸減せり。依つて後述の人工活性液に就きて施行せる成績中マンガン及鐵化合物の炭酸ソーダアルカリ性溶液の示す實驗數値より前記炭酸ソーダ液の示す當該數値を控除したる數値を併記し以て對照に資せり。

(3) H₂O₂ の品質の分解作用に及ぼす影響に就て

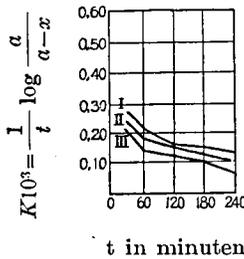
L. Fresenius 氏等の試験に於てはパーヒドロールを 1.5 % に稀釋して使用せり。余等は國産 H₂O₂ 液を使用せんことを企圖し殊に H₂O₂ 液中には通例微量の安定剤を含有するを以て之れが分解作用に及ぼす影響を顧慮し市販品中より分析用江戸川濃純過酸化水素及オキシフルを選びて所定濃度に稀釋し後述の硫酸亞酸化マンガン溶液及硫酸亞酸化鐵溶液の試験の際パーヒドロールと併試し夫等の成績を比較したるに 3 者全く同一結果を示せるを以て爾後の試験に於ては總てオキシフルを使用することとせり。

3 人工活性液の分解作用に就て

L. Fresenius 氏等は前記 Kochbrunnen 泉の有する觸媒作用に就き研究の結果該作用は主として其中に含存するマンガン及鐵化合物に基因すべきを想定し同鑛泉中のマンガノイオン (Mn) 及フェロイオン (Fe) の含量に相當する硫酸マンガン及硫酸鐵溶液を用ひて試験したるに鐵鹽は酸性及アルカリ性溶液中に於てよく H₂O₂ を分解しマンガン鹽は單にアルカリ性溶液中に於て pH 値の増大に比例して其の作用を増強することを驗知せり、尙ほ人工 Kochbrunnen 泉を調製し試験の結果天然鑛泉に於けると同様に觸媒性金屬の碳酸鹽重碳酸鹽及炭酸瓦斯等を含ましむるときは人工鑛泉も天然鑛泉と殆ど同程度の觸媒能力を有するものなる事を報告せり。

余等は今回前記 Fresenius 氏の H₂O₂ 分解作用による鑛水の觸媒能力試験法を鑛泉の臨地試験に應用を企圖し其の基礎試験として天然鑛泉中に含存することあるべき種々なる分量に於けるマンガノイオン (Mn) 及フェロイオン (Fe) の硫酸鹽、碳酸鹽及水酸化物の水溶液を調製し更に之に硫酸又は炭酸若しくはナトロン鹼液或は炭酸ソーダ溶液を添加して酸性又はアルカリ性となし其の H₂O₂ 分解能力を試験せり。

第 2 圖



I MnSO₄溶液 (Mn0.1)
 II 同上 (Mn0.01)
 III 同上 (Mn0.005)

以下各檢液の調製法及其分解能力試験成績を示せば次の如し。

尙檢水は總て限外顯微鏡を用ひ膠狀粒子の有無を検したり。

(甲) マンガン溶液を以てせる試験

(1) 硫酸亞酸化マンガン溶液

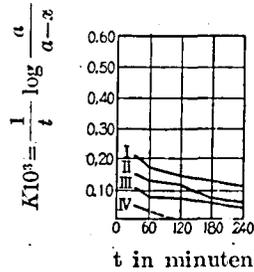
マンガノイオン (Mn) として檢水 1 l 中の含量 0.1, 0.01 及 0.005g に相當する分量の硫酸亞酸化マンガン(カールバウム製品にして MnSO₄·4H₂O として 99.85% の純度を有す、以下の試験に於ては總て本品を使用せり) を秤取し之を夫々炭酸不含の蒸溜水中に溶解し全量を 1 l となし試験に供せり、其成績次の如し。

第 2 表

| 檢水 中の 含 量 | 檢 水 の pH | 檢水の外觀 | | 經 過 時 間 t = m | 最 初 の H ₂ O ₂ 量 (a) | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | H ₂ O ₂ 添 加 後 の pH |
|-----------|----------|-----------|-----------------|---------------|---|---|---------|---|--|-------------------------------------|--|
| | | 肉 眼 的 所 見 | 限 外 顯 微 鏡 的 所 見 | | | t 時間後 の 殘 存 H ₂ O ₂ 量 (a-x) | 同 左 % 量 | t' 時間 中 に 分 解 せ る H ₂ O ₂ 量 | t 時間 中 に 分 解 せ る H ₂ O ₂ % 量 | 一 次 反 應 速 度 恒 數 (K10 ³) | |
| | | | | 0 | 34.0 | 21.40 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.8 |

| | | | | | | | | | | | | |
|-------|-----|----|----|-----------|-----|-------|-------|--------|------|------|-------|-----|
| 0.1 | 7.0 | 無澄 | 色明 | 膠狀粒子を検出せず | 30 | | 3.00 | 98.13 | 1.87 | 1.87 | 0.273 | 6.8 |
| | | | | | 60 | | 20.80 | 97.20 | 0.93 | 2.80 | 0.205 | 6.8 |
| | | | | | 120 | | 20.40 | 95.33 | 1.87 | 4.67 | 0.173 | 6.8 |
| | | | | | 180 | | 20.04 | 93.65 | 1.68 | 6.35 | 0.159 | 6.9 |
| | | | | | 240 | | 19.72 | 92.15 | 1.50 | 7.85 | 0.148 | 7.0 |
| 0.01 | 7.0 | 無澄 | 色明 | 同上 | 0 | 21.40 | 21.40 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.6 |
| | | | | | 30 | | 21.05 | 98.35 | 1.65 | 1.65 | 0.240 | 6.6 |
| | | | | | 60 | | 20.86 | 97.50 | 0.85 | 2.50 | 0.183 | 6.6 |
| | | | | | 120 | | 20.49 | 95.72 | 1.78 | 4.28 | 0.158 | 6.7 |
| | | | | | 180 | | 20.23 | 94.52 | 1.20 | 5.48 | 0.136 | 6.7 |
| 0.005 | 7.0 | 無澄 | 色明 | 同上 | 0 | 21.40 | 21.40 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.6 |
| | | | | | 30 | | 21.10 | 98.60 | 1.40 | 1.40 | 0.203 | 6.6 |
| | | | | | 60 | | 21.00 | 98.13 | 0.47 | 1.87 | 0.137 | 6.6 |
| | | | | | 120 | | 20.67 | 96.59 | 1.54 | 3.41 | 0.125 | 6.7 |
| | | | | | 180 | | 20.47 | 95.65 | 0.94 | 4.35 | 0.107 | 6.7 |
| | | | | | 240 | | 20.35 | 95.09 | 0.56 | 4.91 | 0.091 | 7.0 |

第 3 圖



- I 硫酸性 MnSO_4 溶液 (Mn0.1)
 II 同上 (Mn0.01)
 III 同上 (Mn0.005)
 IV 同上 (Mn0.001)

(2) 硫酸性硫酸亞酸化マンガン溶液

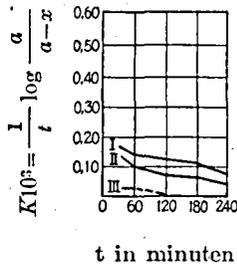
マンガノイオンとして 0.1, 0.001, 0.005 及 0.001g に相當する分量の硫酸亞酸化マンガンを秤取し之を夫々炭酸不含有の蒸溜水に溶解し次に $\frac{N}{4}$ 硫酸にて pH 4.5 の溶液 1l となし試験に供せり、其成績次の如し。

| 檢水 1 l 中の Mn の 含 量 | 檢 水 の pH | 檢水の外觀 | | 經 過 時 間 t = m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | | H ₂ O ₂ 添 加 後 の pH |
|--------------------------|-------------|--------------|--------------------------------|---------------------|---|-----------------------------|--------------|---|---|--|--|
| | | 肉 眼 的 所 見 | 限 外 顯 的 微 鏡 的 所 見 | | 最 初 の H ₂ O ₂ 量 (a) | t 時 間 後 の 殘 存 量 (a-x) | 同 左 の % 量 | t 時 間 中 解 解 H ₂ O ₂ 量 | t 時 間 中 分 解 H ₂ O ₂ % 量 | t 時 間 中 一 次 應 答 数 (K10 ³) | |
| 1.0 | 4.5 | 無 澄 | 色 明 膠 狀 粒 子 を 檢 査 せ ず | 0 | 21.10 | 21.10 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.4 |
| | | | | 30 | | 20.80 | 98.58 | 1.42 | 1.42 | 0.207 | 4.4 |
| | | | | 60 | | 20.58 | 97.54 | 1.04 | 2.46 | 0.180 | 4.4 |
| | | | | 120 | | 20.24 | 95.92 | 1.62 | 4.08 | 0.151 | 4.5 |
| | | | | 180 | | 19.98 | 94.68 | 1.24 | 5.32 | 0.131 | 4.5 |
| | | | | 240 | | 19.74 | 93.55 | 1.13 | 6.45 | 0.120 | 4.5 |
| 0.01 | 4.5 | 無 澄 | 色 明 同 上 | 0 | 21.30 | 21.30 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.4 |
| | | | | 30 | | 21.08 | 98.97 | 1.03 | 1.03 | 0.153 | 4.4 |
| | | | | 60 | | 20.92 | 98.22 | 0.75 | 1.78 | 0.132 | 4.4 |
| | | | | 120 | | 20.60 | 96.71 | 1.51 | 3.29 | 0.121 | 4.5 |
| | | | | 180 | | 20.45 | 96.00 | 0.71 | 4.00 | 0.098 | 4.5 |
| | | | | 240 | | 20.35 | 95.52 | 0.48 | 4.48 | 0.080 | 4.5 |
| 0.005 | 4.5 | 無 澄 | 色 明 同 上 | 0 | 21.40 | 21.40 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.4 |
| | | | | 30 | | 21.25 | 99.30 | 0.70 | 0.70 | 0.103 | 4.4 |
| | | | | 60 | | 21.15 | 98.83 | 0.47 | 1.17 | 0.085 | 4.5 |
| | | | | 120 | | 20.90 | 97.66 | 1.17 | 2.34 | 0.085 | 4.5 |
| | | | | 180 | | 20.78 | 97.11 | 0.55 | 2.89 | 0.072 | 4.5 |
| | | | | 240 | | 20.70 | 96.75 | 0.36 | 3.25 | 0.060 | 4.5 |
| 0.001 | 4.5 | 無 澄 | 色 明 同 上 | 0 | 21.45 | 21.45 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.4 |
| | | | | 30 | | 21.39 | 99.72 | 0.28 | 0.28 | 0.040 | 4.4 |
| | | | | 60 | | 21.35 | 99.53 | 0.19 | 0.47 | 0.033 | 4.4 |
| | | | | 120 | | 21.35 | 99.53 | 0 | 0.47 | 0 | 4.5 |
| | | | | 180 | | 21.35 | 99.53 | 0 | 0.47 | 0 | 4.5 |
| | | | | 240 | | 21.35 | 99.53 | 0 | 0.47 | 0 | 4.5 |

(3) 炭酸々性硫酸亞酸化マンガン溶液

マンガノイオンとして 0.1, 0.01 及 0.005g に相當する分量の硫酸亞酸化マンガンを秤取し之を夫々蒸溜水中に溶解し全量を 1 l となし炭酸瓦斯を吸收せしめて pH4.5 となし試験に供せり。其成績次の如し。

第 4 圖

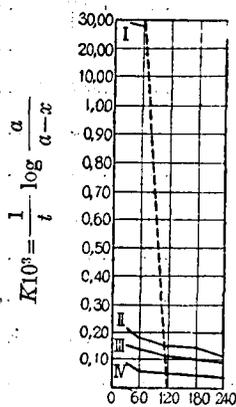


- I 炭酸々性MnSO₄溶液(Mn0.1)
- II 同上 (Mn0.01)
- III 同上 (Mn0.005)

第 4 表

| 検水 I 中の Mn の含量 | 検水の pH | 検水の外観 | | 経過時間 t=m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | | H ₂ O ₂ 添加後の pH |
|----------------|--------|-------|-----------------|----------|---|--|--------|--|--|-----------------------------|---------------------------------------|
| | | 肉眼的所見 | 顕微鏡的所見 | | 最初の H ₂ O ₂ 量 (a) | t 時間後の残存 H ₂ O ₂ 量 (a-x) | 同左の百分率 | t 時間中に分解せる H ₂ O ₂ 量 | t 時間中に分解せる H ₂ O ₂ 量 | 一次反応速度数 (K10 ³) | |
| 0.1 | 4.5 | 無澄 | 色明 膠狀粒子を検出せず | 0 | 21.40 | 21.40 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.5 |
| | | | | 30 | 21.15 | 98.83 | 1.17 | 1.17 | 0.170 | 4.5 | |
| | | | | 60 | 21.00 | 98.13 | 0.70 | 1.87 | 0.137 | 4.6 | |
| | | | | 120 | 20.70 | 96.73 | 1.40 | 3.27 | 0.120 | 4.7 | |
| | | | | 180 | 20.50 | 95.79 | 0.94 | 4.21 | 0.103 | 4.7 | |
| | | | | 240 | 20.35 | 95.09 | 0.70 | 4.91 | 0.091 | 4.8 | |
| 0.01 | 4.5 | 無澄 | 色明 同上 | 0 | 21.40 | 21.40 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.5 |
| | | | | 30 | 21.20 | 97.07 | 0.93 | 0.93 | 0.137 | 4.6 | |
| | | | | 60 | 21.10 | 98.59 | 0.48 | 1.41 | 0.102 | 4.6 | |
| | | | | 120 | 20.88 | 97.57 | 1.02 | 2.43 | 0.088 | 4.7 | |
| | | | | 180 | 20.76 | 97.00 | 0.57 | 3.00 | 0.073 | 4.7 | |
| | | | | 240 | 20.66 | 96.55 | 0.45 | 3.45 | 0.063 | 4.8 | |
| 0.005 | 4.5 | 無澄 | 色明 同上 | 0 | 21.40 | 21.40 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.5 |
| | | | | 30 | 21.35 | 99.76 | 0.24 | 0.24 | 0.033 | 4.6 | |
| | | | | 60 | 21.30 | 99.53 | 0.23 | 0.47 | 0.033 | 4.6 | |
| | | | | 120 | 21.30 | 99.53 | 0 | 0.47 | 0 | 4.7 | |
| | | | | 180 | 21.30 | 99.53 | 0 | 0.47 | 0 | 4.8 | |
| | | | | 240 | 21.30 | 99.53 | 0 | 0.47 | 0 | 4.8 | |

第 5 圖



(4) 水酸化亞酸化マンガン溶液

マンガノイオンとして 0.1, 0.01, 0.005, 0.001 及 0.0001g に相當する分量の硫酸亞酸化マンガンを秤取し之を夫々炭酸不含の蒸溜水に溶解し $MnSO_4 + 2NaOH = Mn(OH)_2 + Na_2SO_4$ 式に従ひ計算量の $\frac{N}{4}$ ナトロソ液を添加したる後全量を 1l となし試験に供せり, 其成績次の如し.

- I $Mn(OH)_2$ 溶液 (Mn 0.01)
- II 同上 (Mn 0.005)
- III 同上 (Mn 0.001)
- IV 同上 (Mn 0.0001)

第 5 表

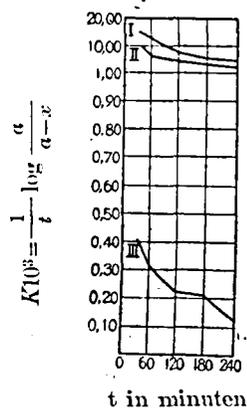
| 檢水 1l 中の Mn の含量 | 檢水 の pH | 檢水の 外觀 | | 經 過 時 間 t = m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | H ₂ O ₂ 添 加後の pH | | |
|-----------------------|------------|--------------|----------------|---------------------|---|---|--------------|---|---|--|---|-----|
| | | 肉 眼 的 所 見 | 限 外 鏡 的 所 見 | | 最 初 の H ₂ O ₂ 量 (a) | t 時間 後 の 残 存 H ₂ O ₂ 量 (a-x) | 同 左 の % 量 | t' 時間 中 に 分 解 せ る H ₂ O ₂ の % 量 | t 時間 中 に 分 解 せ る H ₂ O ₂ % 量 | | 一 次 反 應 速 度 數 (K10 ³) | |
| 0.1 | 7.5 | 暗褐色の沈澱析出 | 膠狀粒子を検出す | 0 | 0 | 0 | 0 | — | — | — | — | |
| | | | | 0 | 19.80 | 19.80 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 7.2 | |
| | 0.01 | 7.4 | 無澄 色明 | 同 上 | 30 | | 2.50 | 12.62 | 87.38 | 87.38 | 29.96 | 7.1 |
| | | | | | 60 | | 0.40 | 2.02 | 10.60 | 97.98 | 28.23 | 7.1 |
| | | | | | 120 | | 0 | 0 | 2.02 | 100.00 | — | 7.0 |
| | | | | 180 | | — | — | — | — | — | | |
| | | | | 240 | | — | — | — | — | — | | |
| 0.005 | 7.4 | 無澄 色明 | 膠狀粒子を検出す | 0 | 21.10 | 21.10 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 7.1 | |
| | | | | 30 | | 20.80 | 98.57 | 1.43 | 1.43 | 0.207 | 7.0 | |
| | | | | 60 | | 20.55 | 97.39 | 1.18 | 2.61 | 0.190 | 6.8 | |
| | | | | 120 | | 20.15 | 95.49 | 1.90 | 4.51 | 0.167 | 6.8 | |
| | | | | 180 | | 19.84 | 94.05 | 1.44 | 5.95 | 0.149 | 6.5 | |
| | | | | 240 | | 19.67 | 92.65 | 1.40 | 7.35 | 0.127 | 6.5 | |

| | | | | | | | | | | | |
|--------|-----|------|----|-----|-------|-------|--------|------|------|-------|-----|
| 0.01 | 7.2 | 無色透明 | 同上 | 0 | 21.70 | 21.70 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.9 |
| | | | | 30 | | 21.50 | 99.08 | 0.92 | 0.92 | 0.137 | 6.9 |
| | | | | 60 | | 21.30 | 98.16 | 0.92 | 1.84 | 0.135 | 6.9 |
| | | | | 120 | | 21.00 | 96.77 | 1.39 | 3.23 | 0.119 | 6.8 |
| | | | | 180 | | 20.75 | 95.62 | 1.15 | 4.38 | 0.108 | 6.5 |
| | | | | 240 | | 20.50 | 94.47 | 1.15 | 5.53 | 0.103 | 6.5 |
| 0.0001 | 7.0 | 無色透明 | 同上 | 0 | 21.90 | 21.90 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.8 |
| | | | | 30 | | 21.75 | 99.32 | 0.68 | 0.68 | 0.097 | 6.8 |
| | | | | 60 | | 21.70 | 99.09 | 0.23 | 0.91 | 0.065 | 6.7 |
| | | | | 120 | | 21.55 | 98.40 | 0.69 | 1.00 | 0.058 | 6.6 |
| | | | | 180 | | 21.40 | 97.72 | 0.68 | 2.28 | 0.056 | 6.5 |
| | | | | 240 | | 21.30 | 97.26 | 0.46 | 2.74 | 0.050 | 6.5 |

(5) 水酸化亜酸化マンガン苛性ソーダ溶液

マンガノイオンとして0.1, 0.01, 0.005, 0.001, 及 0.0001gに相当する分量の硫酸亜酸化マンガンを秤取し之を夫々炭酸不含有蒸留水に溶解し次に $\frac{N}{4}$ ナトロン液を以て pH9.5 の溶液 1l となし試験に供せり, 其成績次の如し.

第 6 圖



- I Mn(OH)₂苛性ソーダ溶液 (Mn0.005)
- II 同上 (Mn0.001)
- III 同上 (Mn0.0001)

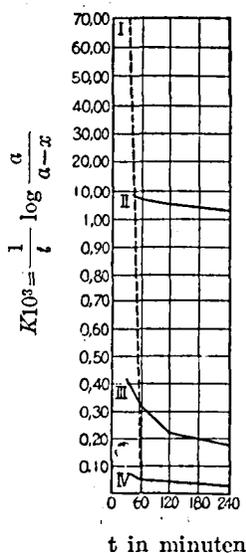
第 6 表

| 檢水 1 l 中の Mn の 含量 | 檢 水 の pH | 檢水の外觀 | | 經 過 時 間 t=m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | | H ₂ O ₂ 添 加 後 の pH |
|-------------------------|-------------|--------------|----------------|-------------------|---|--|------------|---|--|--|--|
| | | 肉 眼 的 所 見 | 顯 微 鏡 的 所 見 | | 最 初 の H ₂ O ₂ 量 (a) | t 時 間 後 の 残 存 H ₂ O ₂ 量 (a-x) | 同 左 % 量 | t' 時 間 中 に 分 解 せ る H ₂ O ₂ 量 | t 時 間 中 に 分 解 せ る H ₂ O ₂ % 量 | 一 次 反 應 速 度 恒 數 (K10 ³) | |
| 0.1 | — | 暗褐色の沈澱析出 | 膠狀粒子を検出せず | 0 | 0 | 0 | 0 | — | — | — | — |
| | | | | 0.01 | 0 | 0 | 0 | — | — | — | — |
| 0.005 | 9.5 | 無 澄 色 明 | 同 上 | 0 | 22.80 | 22.80 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.8 |
| | | | | 30 | | 7.10 | 31.14 | 68.86 | 68.86 | 16.886 | 8.8 |
| | | | | 60 | | 3.35 | 14.69 | 16.45 | 85.31 | 13.882 | 8.8 |
| | | | | 120 | | 2.35 | 10.31 | 4.38 | 89.69 | 8.220 | 8.7 |
| | | | | 180 | | 1.55 | 6.80 | 3.51 | 93.20 | 6.491 | 8.7 |
| | | | | 240 | | 1.30 | 5.70 | 1.10 | 94.30 | 5.180 | 8.7 |
| 0.001 | 9.5 | 無 澄 色 明 | 同 上 | 0 | 22.60 | 22.60 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.8 |
| | | | | 30 | | 11.60 | 41.32 | 58.68 | 58.68 | 9.653 | 8.6 |
| | | | | 60 | | 8.77 | 38.82 | 2.50 | 61.18 | 6.851 | 8.5 |
| | | | | 120 | | 7.77 | 34.40 | 4.42 | 65.60 | 3.864 | 8.2 |
| | | | | 180 | | 7.03 | 31.08 | 3.32 | 68.92 | 2.827 | 8.0 |
| | | | | 240 | | 6.69 | 29.58 | 1.50 | 70.42 | 2.203 | 7.9 |
| 0.0001 | 9.5 | 無 澄 色 明 | 同 上 | 0 | 21.60 | 21.60 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.7 |
| | | | | 30 | | 21.00 | 97.22 | 2.78 | 2.78 | 0.410 | 8.6 |
| | | | | 60 | | 20.70 | 95.83 | 1.39 | 4.17 | 0.308 | 8.4 |
| | | | | 120 | | 20.30 | 93.98 | 1.85 | 6.02 | 0.225 | 8.2 |
| | | | | 180 | | 20.09 | 93.03 | 0.95 | 6.97 | 0.200 | 8.1 |
| | | | | 240 | | 19.90 | 92.13 | 0.90 | 7.87 | 0.148 | 7.9 |

(6) 炭酸亞酸化マンガン溶液

マンガノイオンとして 0.1, 0.01, 0.005 及 0.001g に相當する分量の硫酸亞酸化マンガン及 MnSO₄ + Na₂CO₃=MnCO₃+ SO₄Na₂ 式に従ひ計算量の炭酸ソーダを秤取し其の兩者を夫々炭酸不含の蒸溜水に溶解し全量を 1 l となし試験に供せり、其成績次の如し。

第 7 圖



- I MnCO₃溶液(Mn0.1)
- II 同上 (Mn0.01)
- III 同上 (Mn0.005)
- IV 同上 (Mn0.001)

第 7 表

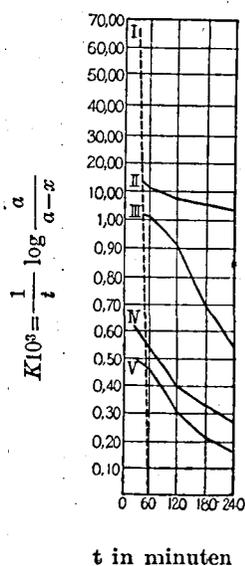
| 検水 17 中の Mn の 含 量 | 検 水 の pH | 検水の外觀 | | 經 過 時 間 t=m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | | H ₂ O ₂ 添 加の後の pH |
|-------------------------|-------------|------------|------------------|-------------------|---|---|------------|---|--|-------------------------------------|---|
| | | 肉眼的 所 見 | 顕微鏡的 所 見 | | 最初の H ₂ O ₂ 量 (a) | t時間後 の残存 H ₂ O ₂ 量 (a-x) | 同左の % 量 | t時間 中に分 解せる H ₂ O ₂ % 量 | t時間中 に分解 せる H ₂ O ₂ % 量 | 一次反 應速度 数 (K10 ³) | |
| 0.1 | 7.5 | 蛋白濁 | 膠狀粒 子を檢 出す | 0 | 12.40 | 12.40 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 7.2 |
| | | | | 30 | | 0.10 | 0.81 | 99.19 | 99.19 | 69.780 | 7.2 |
| | | | | 60 | | 0 | 0 | 0.81 | 100.00 | — | 7.2 |
| | | | | 120 | | — | — | — | — | — | — |
| | | | | 180 | | — | — | — | — | — | — |
| | | | | 240 | | — | — | — | — | — | — |
| 0.01 | 7.4 | 無澄色 | 同上 | 0 | 22.00 | 22.00 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 7.2 |
| | | | | 30 | | 11.70 | 53.18 | 46.82 | 46.82 | 9.140 | 7.2 |
| | | | | 60 | | 8.20 | 37.27 | 15.91 | 62.73 | 7.143 | 7.2 |
| | | | | 120 | | 4.50 | 20.45 | 16.82 | 79.55 | 5.743 | 7.2 |
| | | | | 180 | | 2.10 | 9.55 | 10.90 | 90.45 | 5.667 | 7.3 |
| | | | | 240 | | 1.66 | 7.55 | 2.00 | 92.45 | 4.676 | 7.3 |

| | | | | | | | | | | | |
|-------|-----|----------|-------------------|-----|-------|-------|--------|------|------|-------|-----|
| 0.005 | 7.2 | 無澄 色明 | 膠狀粒 子を検 出せず | 0 | 21.10 | 21.10 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 7.0 |
| | | | | 30 | | 20.50 | 97.16 | 2.84 | 2.84 | 0.416 | 7.0 |
| | | | | 60 | | 20.20 | 95.73 | 1.43 | 4.27 | 0.315 | 7.0 |
| | | | | 120 | | 19.80 | 93.83 | 1.90 | 6.17 | 0.230 | 7.0 |
| | | | | 180 | | 19.40 | 91.94 | 1.89 | 8.06 | 0.203 | 7.1 |
| | | | | 240 | | 19.00 | 90.05 | 1.89 | 9.95 | 0.189 | 7.1 |
| 0.001 | 7.2 | 無澄 色明 | | 0 | 21.30 | 21.30 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 7.0 |
| | | | | 30 | | 21.20 | 99.53 | 0.47 | 0.47 | 0.070 | 7.0 |
| | | | | 60 | | 21.10 | 99.06 | 0.47 | 0.94 | 0.068 | 7.0 |
| | | | | 120 | | 21.00 | 98.59 | 0.47 | 1.41 | 0.052 | 7.0 |
| | | | | 180 | | 20.90 | 98.12 | 0.47 | 1.88 | 0.046 | 7.1 |
| | | | | 240 | | 20.80 | 97.65 | 0.47 | 2.35 | 0.029 | 7.1 |

(7) 炭酸亞酸化マンガン炭酸ソーダ溶液

マンガノイオンとして 0.1, 0.01, 0.005, 0.001, 0.0001, 0.00001 及 0.000001g に相當する分量の硫酸亞酸化マンガンを秤取し之を夫々蒸溜水に溶解し次に 2% 炭酸ソーダ液を添加して pH9.5 の溶液とし試験に供せり, 其成績次の如し.

第 8 圖



- I $MnCO_3$ 炭酸ソーダ溶液(Mn0.005)
- II 同上 (Mn0.001)
- III 同上 (Mn0.0001)
- IV 同上 (Mn0.00001)
- V 同上 (Mn0.000001)

第 8 表

| 検水 I 中の Mn の含量 | 検水の pH | 検水の肉眼的所見 | | | 経過時間 t=m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | | H ₂ O ₂ 添加後の pH |
|-----------------|--------|-------------------|--------|--------|----------|---|--|---------------|--|---------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| | | 肉眼的所見 | 顕微鏡的所見 | 顕微鏡的所見 | | 最初の H ₂ O ₂ 量 (n) | t 時間後の H ₂ O ₂ 量 (n-x) | 同左の % | t 時間中に分解せる H ₂ O ₂ の % 量 | t 時間中に分解せる O ₂ の % 量 | 一次反応速度 (K10 ³) | |
| 0.1 { 0.01 { | 9.5 | 蛋白濁 蛋白濁 白石濁 | 同 | 同上 | 0 | 0 | 0 | — | — | — | — | |
| | 9.5 | | | | 0 | 0 | 0 | — | — | — | — | |
| 0.005 { | 9.5 | 無澄 | 色明 | 同上 | 0 | 19.20 | 19.20 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 9.0 |
| | | | | | 30 | 0.2 | 1.04 | 98.96 (97.17) | 98.96 (97.17) | 66.076 (65.816) | 8.6 | |
| | | | | | 60 | 0 | 0 | 1.04 | 100.00 | 0 | 8.6 | |
| | | | | | 120 | — | — | — | — | — | — | |
| | | | | | 180 | — | — | — | — | — | — | |
| | | | | | 240 | — | — | — | — | — | — | |
| 0.001 { | 9.5 | 無澄 | 色明 | 同上 | 0 | 21.35 | 21.35 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 9.0 |
| | | | | | 30 | 9.10 | 42.62 | 57.38 (55.59) | 57.38 (55.59) | 12.460 (12.200) | 8.6 | |
| | | | | | 60 | 5.20 | 24.35 | 18.27 (16.85) | 75.65 (72.44) | 10.223 (9.988) | 8.5 | |
| | | | | | 120 | 2.30 | 10.77 | 13.58 (12.64) | 89.23 (85.08) | 8.064 (7.911) | 8.4 | |
| | | | | | 180 | 1.05 | 4.92 | 5.85 (5.28) | 95.08 (90.36) | 7.267 (7.151) | 8.4 | |
| | | | | | 240 | 0.97 | 4.54 | 0.38 (0.01) | 95.46 (90.37) | 5.594 (5.499) | 8.3 | |
| 0.0001 { | 9.5 | 無澄 | 色明 | 同上 | 0 | 21.60 | 21.60 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 9.0 |
| | | | | | 30 | 19.60 | 90.74 | 9.26 (7.47) | 9.26 (7.47) | 1.406 (1.146) | 8.6 | |
| | | | | | 60 | 17.90 | 82.87 | (7.87) 6.45 | (17.13) 13.92 | 1.360 (1.125) | 8.4 | |
| | | | | | 120 | 16.12 | 74.62 | 8.25 (7.31) | 25.38 (21.23) | 1.060 (0.907) | 8.4 | |
| | | | | | 180 | 15.52 | 71.85 | 2.77 (2.20) | 28.15 (23.43) | 0.798 (0.682) | 8.3 | |
| | | | | | 240 | 15.07 | 69.76 | 2.09 (1.72) | 30.24 (25.15) | 0.652 (0.557) | 8.2 | |
| 0.00001 { | 9.5 | 無澄 | 色明 | 同上 | 0 | 21.50 | 21.50 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.9 |
| | | | | | 30 | 20.60 | 95.81 | 4.19 (2.40) | 4.19 (2.40) | 0.617 (0.357) | 8.6 | |
| 0.00001 | 9.5 | 無澄 | 色明 | 同上 | 60 | 20.00 | 93.02 | 2.79 (1.37) | 6.98 (3.77) | 0.502 (0.267) | 8.4 | |

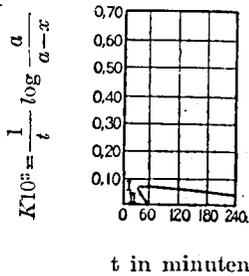
| | | | | | | | | | | |
|----------|-----|----------|-----|-------|-------|----------------|-----------------|------------------|-----|-----|
| 0.000001 | 9.5 | 無色 澄明 | 120 | 19.30 | 89.77 | 3.25 (2.34) | 10.23 (6.11) | 0.390 (0.238) | 8.3 | |
| | | | 180 | 18.75 | 87.20 | 2.57 (2.00) | 12.80 (8.11) | 0.330 (0.214) | 8.2 | |
| | | | 240 | 18.35 | 85.34 | 1.86 (1.49) | 14.66 (9.60) | 0.286 (0.191) | 8.2 | |
| | | | 0 | 21.60 | 21.60 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 9.0 |
| | | | 30 | 20.90 | 96.75 | 3.25 (1.46) | 3.25 (1.46) | 0.480 (0.220) | 8.6 | |
| | | | 60 | 20.30 | 93.78 | 2.17 (0.75) | 6.02 (2.21) | 0.450 (0.215) | 8.4 | |
| | | | 120 | 19.90 | 92.13 | 1.85 (0.91) | 7.87 (3.12) | 0.297 (0.144) | 8.4 | |
| | | | 180 | 19.70 | 91.20 | 0.93 (0.36) | 8.80 (3.48) | 0.222 (0.100) | 8.2 | |
| | | | 240 | 19.50 | 90.27 | 0.93 (0.56) | 9.73 (4.04) | 0.185 (0.090) | 8.2 | |

附記 前表中括弧内の数字は蒸溜水を炭酸ソーダにて pH9.5 とせる際に分解する H₂O₂ 量を控除せる實驗値を示す、以下總て準之

(8) 炭酸々性重炭酸亞酸化マンガン溶液

マンガノイオンとして 0.1 及 0.01g に相當する分量の硫酸亞酸化マンガン及 $MnSO_4 + 2NaHCO_3 = Mn(HCO_3)_2 + SO_4Na_2$ 式に従ひ計算量の重炭酸ソーダを秤取し夫々蒸溜水に溶解し全量 1 l. とし炭酸瓦斯を吸収せしめて pH4.5 となし試験に供せり。其成績次の如し。

第 9 圖



- I 炭酸々性Mn(HCO₃)₂溶液(Mn0.1)
- II 同上 (Mn0.1)

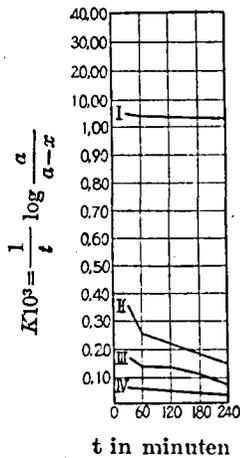
第 9 表

| 検水 1 l 中の Mn の分量 | 検水の pH | 検水の外觀 | | 経過 時間 t=m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | | H ₂ O ₂ 添 加後の pH |
|------------------------|-----------|-----------|----------------------------|-----------------|---|--|------------|---|---|--|--|
| | | 肉眼的 所見 | 顕微鏡的 所見 | | 最初の H ₂ O ₂ 量 (a) | 時間後 の残存 H ₂ O ₂ 量 (a-x) | 同左の % 量 | 時間 中に 分解 H ₂ O ₂ 量 | 時間 中に 分解 せる O ₂ %量 | 一次 反応 速度 数 (K10 ³) | |
| 0.1 | 4.5 | 無澄 | 色明 膠狀粒 子を 検出 せ | 0 | 20.00 | 20.00 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.9 |
| | | | | 30 | 19.90 | 99.50 | 0.50 | 0.50 | 0.070 | 4.9 | |
| | | | | 60 | 19.80 | 99.00 | 0.50 | 1.00 | 0.070 | 4.9 | |
| | | | | 120 | 19.70 | 98.50 | 0.50 | 1.50 | 0.054 | 4.9 | |
| | | | | 180 | 19.60 | 98.00 | 0.50 | 2.00 | 0.048 | 5.0 | |
| | | | | 240 | 19.50 | 97.50 | 0.50 | 2.50 | 0.046 | 5.0 | |
| 0.01 | 4.5 | 無澄 | 色明 同上 | 0 | 20.40 | 20.40 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 5.0 |
| | | | | 30 | 20.30 | 99.51 | 0.49 | 0.49 | 0.070 | 5.0 | |
| | | | | 60 | 20.30 | 99.51 | 0 | 0.49 | — | 5.1 | |
| | | | | 120 | 20.30 | 99.51 | 0 | 0.49 | — | 5.1 | |
| | | | | 180 | — | — | — | — | — | 5.1 | |
| | | | | 240 | — | — | — | — | — | 5.2 | |

(9) 重碳酸亜酸化マンガン溶液

マンガノイオンとして 0.1, 0.01, 0.005 及 0.001g に
相當する分量の硫酸亜酸化マンガン及計算量の重碳酸ソ
ーダを秤取し夫々炭酸不含の蒸溜水に溶解し全量を 1
となし試験に供せり、其成績次の如し。

第 10 圖



- I Mn(HCO₃)₂溶液 (Mn0.1)
- II 同上 (Mn0.01)
- III 同上 (Mn0.005)
- IV 同上 (Mn0.001)

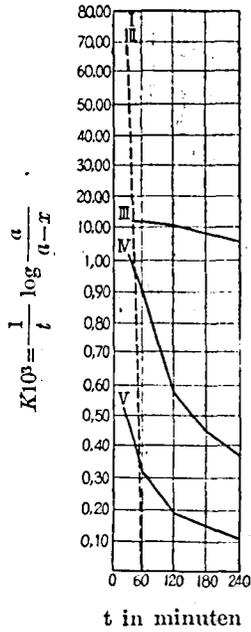
第 10 表

| 検水 1 l 中の Mn の含量 | 検水 の pH | 検水の外觀 | | 經 過 時 間 t=m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | | H ₂ O ₂ 添 加後の pH | |
|------------------------|------------|-----------|-----------|---|---|---|--------------------|--|--|--|--|-----|
| | | 肉眼的 所見 | 外鏡的 所見 | | 最 初 の H ₂ O ₂ 量 (a) | t 時 間 後 の 残 存 H ₂ O ₂ 量 (a-x) | 同 左 の % 量 | t 時 間 中 に 分 解 せ る H ₂ O ₂ 量 | t 時 間 中 に 分 解 せ る H ₂ O ₂ % 量 | 一 次 反 應 速 度 数 (K10 ³) | | |
| 0.1 | 7.5 | 無 澄 | 色 明 | 膠 狀 粒 子 を 検 出 せ ず | 0 | 21.90 | 21.90 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 7.3 |
| | | | | | 30 | | 16.87 | 77.03 | 22.97 | 22.97 | 3.777 | 7.3 |
| | | | | | 60 | | 13.20 | 60.27 | 16.76 | 39.73 | 3.663 | 7.3 |
| | | | | | 120 | | 8.89 | 40.59 | 19.68 | 59.41 | 3.263 | 7.3 |
| | | | | | 180 | | 6.29 | 28.72 | 11.87 | 71.28 | 3.008 | 7.4 |
| | | | | | 240 | | 4.24 | 19.36 | 9.36 | 80.64 | 2.971 | 7.4 |
| 0.01 | 7.2 | 無 澄 | 色 明 | 同 上 | 0 | 21.67 | 21.67 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 7.0 |
| | | | | | 30 | | 21.15 | 97.60 | 2.40 | 2.40 | 0.353 | 7.0 |
| | | | | | 60 | | 20.90 | 96.45 | 1.15 | 3.55 | 0.263 | 7.0 |
| | | | | | 120 | | 20.45 | 94.37 | 2.08 | 5.63 | 0.210 | 7.0 |
| | | | | | 180 | | 20.07 | 92.61 | 1.76 | 7.39 | 0.186 | 7.1 |
| | | | | | 240 | | 19.82 | 91.46 | 1.15 | 8.54 | 0.162 | 7.1 |
| 0.005 | 7.1 | 無 澄 | 色 明 | 同 上 | 0 | 21.80 | 21.80 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.9 |
| | | | | | 30 | | 21.54 | 98.81 | 1.19 | 1.19 | 0.177 | 6.9 |
| | | | | | 60 | | 21.40 | 98.12 | 0.69 | 1.88 | 0.135 | 6.9 |
| | | | | | 120 | | 21.02 | 96.42 | 1.70 | 3.58 | 0.133 | 7.0 |
| | | | | | 180 | | 20.80 | 95.41 | 1.01 | 4.59 | 0.113 | 7.0 |
| | | | | | 240 | | 20.65 | 94.72 | 0.69 | 5.28 | 0.098 | 7.0 |
| 0.001 | 7.0 | 無 澄 | 色 明 | 同 上 | 0 | 21.80 | 21.80 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.9 |
| | | | | | 30 | | 21.70 | 99.54 | 0.46 | 0.46 | 0.067 | 6.9 |
| | | | | | 60 | | 21.60 | 99.08 | 0.46 | 0.92 | 0.067 | 6.9 |
| | | | | | 120 | | 21.50 | 98.62 | 0.46 | 1.38 | 0.051 | 7.0 |
| | | | | | 180 | | 21.40 | 98.16 | 0.46 | 1.84 | 0.045 | 7.0 |
| | | | | | 240 | | 21.30 | 97.71 | 0.45 | 2.29 | 0.042 | 7.0 |

(10) 重碳酸亞酸化マンガン炭酸ソーダ溶液

マンガノイオンとして 0.1, 0.01, 0.005, 0.001, 0.0001 及 0.00001g に相當すを分量の硫酸亞酸化マンガン及計算量の重碳酸ソーダを秤取し時々蒸溜水に溶解し次に 2% 炭酸ソーダ液を添加して pH9.5 の溶液 1 l となし試験に供せり, 其成績次の如し.

第 11 圖



- I · Mn(HCO₃)₂ 炭酸ソーダ溶液 (Mn0.01)
- II 同上 (Mn0.005)
- III 同上 (Mn0.001)
- IV 同上 (Mn0.0001)
- V 同上 (Mn0.00001)

第 11 表

| 検水 I 中の Mn の含量 | 検水の pH | 検水の外觀 | | 経過時間 t=m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | | H ₂ O ₂ 添加後の pH |
|----------------|--------|-------|----------|----------|---|--|--------|---|--|-----------------------------|---------------------------------------|
| | | 肉眼的所見 | 顕微鏡的所見 | | 最初の H ₂ O ₂ 量 (a) | t 時間後の H ₂ O ₂ 量 (a-x) | 同左の % | t 時間中の分解量 H ₂ O ₂ % | t 時間中に分解せる H ₂ O ₂ % | 一次反応速度数 (K10 ³) | |
| 0.1 | 9.5 | 白濁 | 膠狀粒子を検出す | 0 | 0 | 0 | 0 | — | — | — | 9.0 |
| | | | | 0 | 20.40 | 20.40 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 9.0 |
| 0.01 | 9.5 | 無澄色明 | 同上 | 30 | | 0.12 | 0.58 | 99.42 (97.63) | 99.42 (97.63) | 74.362 (74.102) | 8.7 |
| | | | | 60 | | 0 | 0 | 0.58 | 100.00 | 0 | 8.6 |
| | | | | 120 | | — | — | — | — | — | — |
| | | | | 180 | | — | — | — | — | — | — |
| | | | | 240 | | — | — | — | — | — | — |
| | | | | 0 | 19.63 | 19.63 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 9.0 |
| | | | | 30 | | 0.15 | 0.76 | 99.24 (97.45) | 99.24 (97.45) | 70.563 (70.303) | 8.6 |

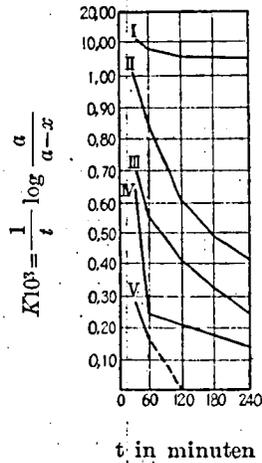
| | | | | | | | | | | | | |
|---------|-----|----|----|-----------|-----|-------|-------|------------------|------------------|--------------------|-----|-----|
| 0.005 | 9.5 | 無澄 | 色明 | 同上 | 60 | 0 | 0 | 0.76 | 100.00 | 0 | 8.6 | |
| | | | | | 120 | — | — | — | — | — | — | |
| | | | | | 180 | — | — | — | — | — | — | |
| | | | | | 240 | — | — | — | — | — | — | |
| 0.001 | 9.5 | 無澄 | 色明 | 膠狀粒子を検出せず | 0 | 21.68 | 21.68 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 9.3 |
| | | | | | 30 | 9.00 | 41.51 | 58.49 (56.70) | 58.49 (56.70) | 12.730 (12.470) | 9.3 | |
| | | | | | 60 | 4.72 | 21.77 | 19.74 (18.32) | 78.23 (75.02) | 11.035 (10.800) | 9.4 | |
| | | | | | 120 | 1.35 | 6.23 | 15.54 (14.60) | 93.77 (89.62) | 10.048 (9.895) | 9.4 | |
| | | | | | 180 | 0.75 | 3.46 | 2.77 (2.20) | 96.54 (91.82) | 8.120 (8.004) | 9.4 | |
| | | | | | 240 | 0.60 | 2.77 | 0.69 (0.32) | 97.23 (92.14) | 6.490 (6.395) | 9.4 | |
| 0.0001 | 9.5 | 無澄 | 色明 | 同上 | 0 | 22.80 | 22.80 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 9.3 |
| | | | | | 30 | 21.00 | 92.11 | 7.89 (6.10) | 7.89 (6.10) | 1.190 (0.930) | 9.3 | |
| | | | | | 60 | 20.12 | 88.25 | 3.86 (2.44) | 11.75 (8.54) | 0.905 (0.670) | 9.3 | |
| | | | | | 120 | 19.42 | 85.17 | 3.08 (2.14) | 14.83 (10.68) | 0.581 (0.428) | 9.4 | |
| | | | | | 180 | 18.84 | 82.62 | 2.54 (1.97) | 17.37 (12.65) | 0.458 (0.342) | 9.4 | |
| | | | | | 240 | 18.38 | 80.63 | 2.00 (1.63) | 19.37 (14.28) | 0.389 (0.294) | 9.4 | |
| 0.00001 | 9.5 | 無澄 | 色明 | 同上 | 0 | 21.75 | 21.75 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 9.3 |
| | | | | | 30 | 21.00 | 96.55 | 3.45 (1.66) | 3.45 (1.66) | 0.510 (0.250) | 9.3 | |
| | | | | | 60 | 20.78 | 95.54 | 1.01 (0) | 4.46 (1.66) | 0.330 (0.095) | 9.3 | |
| | | | | | 120 | 20.64 | 94.89 | 0.65 (0) | 5.11 (1.66) | 0.190 (0.037) | 9.3 | |
| | | | | | 180 | 20.51 | 94.29 | 0.60 (0.03) | 5.71 (1.69) | 0.142 (0.026) | 9.3 | |
| | | | | | 240 | 20.42 | 93.89 | 0.40 (0.03) | 6.11 (1.72) | 0.115 (0.020) | 9.3 | |

(乙) 鐵溶液を以てせる試験

(1) 硫酸亞酸化鐵溶液

フェロイオンとして 0.1, 0.01, 0.005, 0.001 及 0.001g に相當する分量の硫酸亞酸化鐵(國産品にして試験の結果マンガノイオンを検出せず $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ として 98.88% の純度を有す. 以下の試験に於ては總て本品を使用せり)を秤取し夫々炭酸不含の蒸溜水中に溶解し全量を 1l となし試験に供せり, 其の成績次の如し.

第 12 圖



- I FeSO₄溶液 (Fe0.1)
- II 同上 (Fe0.01)
- III 同上 (Fe0.005)
- IV 同上 (Fe0.001)
- V 同上 (Fe0.0001)

第 12 表

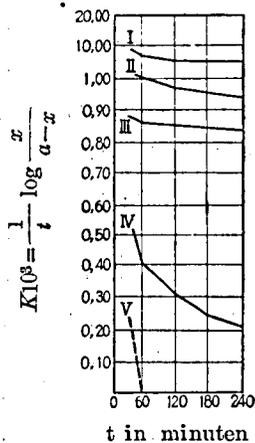
| 検水 11 中の Fe の含量 | 検水 の pH | 検水の 外観 | | 経 過 時 間 t = m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | | H ₂ O ₂ 添 加後の pH |
|-----------------------|------------|------------|-------------------|---------------------|---|---|------------|--|--|--|--|
| | | 肉眼的 所 見 | 顕微鏡的 所 見 | | 最初の H ₂ O ₂ 量 (a) | t時間後 の残存 H ₂ O ₂ 量 (a-x) | 同 左 % 量 | t時間 中に分解 せる H ₂ O ₂ % 量 | t時間 中に分解 せる H ₂ O ₂ % 量 | 一次反 應速度 数 (K10 ³) | |
| 0.1 | 6.8 | 核微蛋 白石濁 | 膠狀粒 子を檢 出す | 0 | 19.70 | 19.70 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.3 |
| | | | | 30 | | 9.35 | 47.46 | 52.54 | 10.790 | 6.3 | |
| | | | | 60 | | 5.85 | 29.69 | 17.77 | 70.31 | 8.788 | 6.3 |
| | | | | 120 | | 3.05 | 15.48 | 14.21 | 84.52 | 6.752 | 6.3 |
| | | | | 180 | | 1.25 | 6.35 | 9.13 | 93.65 | 6.653 | 6.4 |
| | | | | 240 | | 0.55 | 2.78 | 3.57 | 97.22 | 6.475 | 6.4 |
| 0.01 | 6.8 | 無 澄 色明 | 膠狀粒 子を檢 出せず | 0 | 21.97 | 21.97 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.5 |
| | | | | 30 | | 20.36 | 92.67 | 7.33 | 7.33 | 1.100 | 6.5 |
| | | | | 60 | | 19.53 | 88.89 | 3.78 | 11.11 | 0.852 | 6.5 |
| | | | | 120 | | 18.55 | 84.43 | 4.46 | 15.57 | 0.612 | 6.7 |
| | | | | 180 | | 17.90 | 81.47 | 2.96 | 18.53 | 0.494 | 6.7 |
| | | | | 240 | | 17.30 | 78.74 | 2.73 | 21.26 | 0.433 | 6.7 |

| | | | | | | | | | | | | |
|--------|-----|----|----|----|-----|-------|-------|--------|------|-------|-------|-----|
| 0.005 | 7.0 | 無澄 | 色明 | 同上 | 0 | 21.85 | 21.85 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.5 |
| | | | | | 30 | | 20.83 | 95.33 | 4.67 | 4.67 | 0.693 | 6.5 |
| | | | | | 60 | | 20.28 | 92.81 | 2.52 | 7.19 | 0.540 | 6.6 |
| | | | | | 120 | | 19.53 | 89.38 | 3.43 | 10.62 | 0.407 | 6.6 |
| | | | | | 180 | | 19.05 | 87.19 | 2.19 | 12.81 | 0.331 | 6.7 |
| | | | | | 240 | | 18.80 | 86.04 | 1.15 | 13.96 | 0.272 | 6.7 |
| 0.001 | 7.0 | 無澄 | 色明 | 同上 | 0 | 21.98 | 21.98 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.5 |
| | | | | | 30 | | 21.50 | 97.82 | 2.18 | 2.18 | 0.653 | 6.5 |
| | | | | | 60 | | 21.27 | 96.77 | 1.05 | 3.28 | 0.238 | 6.6 |
| | | | | | 120 | | 20.76 | 94.45 | 2.32 | 5.55 | 0.206 | 6.6 |
| | | | | | 180 | | 20.32 | 92.45 | 2.00 | 7.55 | 0.189 | 6.7 |
| | | | | | 240 | | 20.08 | 91.36 | 1.09 | 8.64 | 0.154 | 6.7 |
| 0.0001 | 7.0 | 無澄 | 色明 | 同上 | 0 | 21.93 | 21.93 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.5 |
| | | | | | 30 | | 21.50 | 98.04 | 1.96 | 1.96 | 0.287 | 6.6 |
| | | | | | 60 | | 21.40 | 97.58 | 0.46 | 2.42 | 0.177 | 6.6 |
| | | | | | 120 | | 21.40 | 97.58 | 0 | 2.42 | — | 6.7 |
| | | | | | 180 | | 21.40 | 97.58 | 0 | 2.42 | — | 6.7 |
| | | | | | 240 | | 21.40 | 97.58 | 0 | 2.42 | — | 6.7 |

(2) 硫酸々性硫酸亞酸化鐵溶液

フェロイオンとして 0.1, 0.01, 0.005, 0.001 及 0.0001g に相當する分量の硫酸亞酸化鐵を秤取し之を夫々炭酸不含の蒸溜水に溶解し次に $\frac{N}{4}$ 硫酸にて pH4.5 の溶液 1l となし試験に供せり、其成績次の如し。

第 13 圖

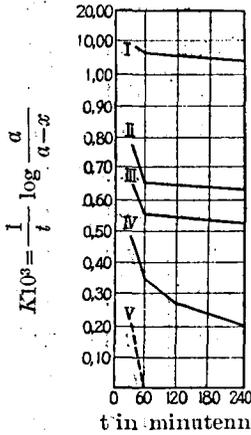


- I 硫酸々性FeSO₄ (Fe0.1)
- II 同上 (Fe0.01)
- III 同上 (Fe0.005)
- IV 同上 (Fe0.001)
- V 同上 (Fe0.0001)

第 13 表

| 検水 I 中の Fe の含量 | 検水の pH | 検水の外觀 | | 経過時間 t=m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | | H ₂ O ₂ 添加後の pH | |
|----------------|--------|-------|--------|-------------|---|--|-------|--|--|----------------------------|---------------------------------------|-----|
| | | 肉眼的所見 | 限外鏡的所見 | | 最初の H ₂ O ₂ 量 (a) | 時間後の残存 H ₂ O ₂ 量 (a-x) | 同左 % | t 時間中に分解する H ₂ O ₂ 量 | t 時間中に分解する H ₂ O ₂ % 量 | 一次分解速度 (K10 ³) | | |
| 0.1 | 4.5 | 無澄 | 色明 | 膠狀粒子出 | 0 | 20.00 | 20.00 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.8 |
| | | | | | 30 | | 11.10 | 55.50 | 44.50 | 44.50 | 8.523 | 4.7 |
| | | | | | 60 | | 7.26 | 36.30 | 19.20 | 63.70 | 7.335 | 4.7 |
| | | | | | 120 | | 3.90 | 19.50 | 16.80 | 80.50 | 5.914 | 4.6 |
| | | | | | 180 | | 2.02 | 10.10 | 9.40 | 89.90 | 5.531 | 4.5 |
| | | | | | 240 | | 1.14 | 5.70 | 4.40 | 94.30 | 5.183 | 4.5 |
| 0.01 | 4.5 | 無澄 | 色明 | 同上 | 0 | 21.85 | 21.85 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.8 |
| | | | | | 30 | | 19.80 | 90.62 | 9.38 | 9.38 | 1.427 | 4.7 |
| | | | | | 60 | | 18.96 | 86.77 | 3.85 | 13.23 | 1.027 | 4.7 |
| | | | | | 120 | | 17.85 | 81.69 | 5.08 | 18.31 | 0.733 | 4.7 |
| | | | | | 180 | | 17.04 | 77.99 | 3.70 | 22.01 | 0.601 | 4.5 |
| | | | | | 240 | | 16.37 | 74.92 | 3.07 | 25.08 | 0.523 | 4.5 |
| 0.005 | 4.5 | 無澄 | 色明 | 同上 | 0 | 21.90 | 21.90 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.8 |
| | | | | | 30 | | 20.60 | 94.06 | 5.94 | 5.94 | 0.883 | 4.7 |
| | | | | | 60 | | 19.83 | 90.55 | 3.51 | 9.45 | 0.717 | 4.7 |
| | | | | | 120 | | 19.05 | 86.99 | 3.56 | 13.01 | 0.504 | 4.6 |
| | | | | | 180 | | 18.55 | 84.70 | 2.29 | 15.30 | 0.400 | 4.5 |
| | | | | | 240 | | 18.06 | 82.47 | 2.23 | 17.53 | 0.349 | 4.5 |
| 0.001 | 4.5 | 無澄 | 色明 | 同上 | 0 | 21.80 | 21.80 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.7 |
| | | | | | 30 | | 21.03 | 96.46 | 3.54 | 3.54 | 0.523 | 4.7 |
| | | | | | 60 | | 20.57 | 94.36 | 2.10 | 5.64 | 0.420 | 4.7 |
| | | | | | 120 | | 19.93 | 91.42 | 2.94 | 8.58 | 0.324 | 4.5 |
| | | | | | 180 | | 19.58 | 89.82 | 1.60 | 10.18 | 0.260 | 4.5 |
| | | | | | 240 | | 19.30 | 88.53 | 1.29 | 11.47 | 0.221 | 4.5 |
| 0.0001 | 4.5 | 無澄 | 色明 | 同上 | 0 | 22.05 | 22.05 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.7 |
| | | | | | 30 | | 21.67 | 98.28 | 1.72 | 1.72 | 0.246 | 4.7 |
| | | | | | 60 | | 21.67 | 98.28 | 0 | 1.72 | — | 4.6 |
| | | | | | 120 | | 21.67 | 98.28 | 0 | 1.72 | — | 4.5 |
| | | | | | 180 | | 21.67 | 98.28 | 0 | 1.72 | — | 4.5 |
| | | | | | 240 | | 21.67 | 98.28 | 0 | 1.72 | — | 4.5 |

第 14 圖



(3) 炭酸々性硫酸亞酸化鐵溶液

フェロイオンとして 0.1, 0.01, 0.005, 0.001 及 0.0001g に相當する分量の硫酸亞酸化鐵を秤取し之を夫々蒸溜水に溶解し全量を 1l となし炭酸瓦斯を吸收せしめて pH4.5 となし試験に供せり, 其成績次の如し.

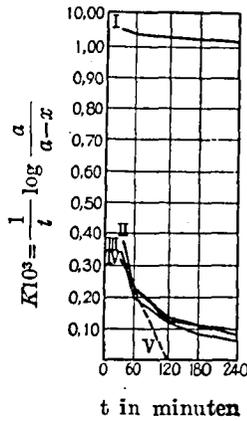
- I 炭酸々性 FeSO₄ 溶液 (Fe0.1)
- II 同 上 (Fe0.01)
- III 同 上 (Fe0.005)
- IV 同 上 (Fe0.001)

第 14 表

| 検水 l 中の Fe の含量 | 検水の pH | 検水の外觀 | | 経過時間 t = m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | | H ₂ O ₂ 添加後の pH |
|----------------|--------|--------|----------|------------|---|--|--------|---|--|-----------------------------|---------------------------------------|
| | | 肉眼的所見 | 限外鏡的所見 | | 最初の H ₂ O ₂ 量 (a) | t 時間後の H ₂ O ₂ 量 (a-x) | 同左の % | t' 時間中に分解せる H ₂ O ₂ 量 | t 時間中に分解せる H ₂ O ₂ % | 一次反應速度數 (K10 ³) | |
| 0.1 | 4.5 | 極微黄色澄明 | 膠狀粒子を検出す | 0 | 20.20 | 20.20 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.8 |
| | | | | 30 | | 10.90 | 53.96 | 46.04 | 46.04 | 8.933 | 4.8 |
| | | | | 60 | | 7.40 | 36.63 | 17.33 | 63.37 | 7.270 | 4.9 |
| | | | | 120 | | 3.85 | 19.06 | 17.57 | 80.94 | 5.990 | 5.0 |
| | | | | 180 | | 2.05 | 10.15 | 8.91 | 89.85 | 5.520 | 5.2 |
| | | | | 240 | | 1.15 | 5.69 | 4.46 | 94.31 | 5.186 | 5.4 |
| 0.01 | 4.5 | 無澄色明 | 膠狀粒子を検せず | 0 | 21.55 | 21.55 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.8 |
| | | | | 30 | | 20.40 | 94.66 | 5.34 | 5.34 | 0.793 | 4.8 |
| | | | | 60 | | 19.65 | 91.18 | 3.48 | 8.82 | 0.667 | 4.9 |
| | | | | 120 | | 18.80 | 87.24 | 3.94 | 12.76 | 0.496 | 5.1 |
| | | | | 180 | | 18.14 | 84.18 | 3.06 | 15.82 | 0.415 | 5.2 |
| | | | | 240 | | 17.50 | 81.21 | 2.97 | 13.79 | 0.377 | 5.4 |
| 0.005 | 4.5 | 無澄色明 | 同上 | 0 | 21.90 | 21.90 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.8 |
| | | | | 30 | | 20.93 | 95.57 | 4.43 | 4.43 | 0.657 | 4.8 |
| | | | | 60 | | 20.20 | 92.24 | 3.33 | 7.76 | 0.583 | 4.9 |

| | | | | | | | | | | |
|--------|-----|----------------|-----|-------|-------|--------|------|-------|-------|-----|
| 0.001 | 4.5 | 無澄 色明 同上 | 120 | | 19.37 | 88.45 | 3.79 | 11.55 | 0.443 | 4.9 |
| | | | 180 | | 18.72 | 85.48 | 2.97 | 14.52 | 0.378 | 5.1 |
| | | | 240 | | 18.27 | 83.42 | 2.06 | 16.58 | 0.328 | 5.2 |
| | | | 0 | 21.97 | 21.97 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.8 |
| | | | 30 | | 21.25 | 96.72 | 3.28 | 3.28 | 0.483 | 4.8 |
| | | | 60 | | 20.94 | 95.31 | 1.41 | 4.69 | 0.348 | 4.9 |
| 0.0001 | 4.5 | 無澄 色明 同上 | 120 | | 20.28 | 92.31 | 3.00 | 7.69 | 0.289 | 4.9 |
| | | | 180 | | 19.84 | 90.30 | 2.01 | 9.70 | 0.246 | 4.9 |
| | | | 240 | | 15.58 | 89.12 | 1.18 | 10.88 | 0.208 | 5.1 |
| | | | 0 | 22.00 | 22.00 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 4.8 |
| | | | 30 | | 21.69 | 98.59 | 1.41 | 1.41 | 0.207 | 4.8 |
| | | | 60 | | 21.69 | 98.59 | 0 | 1.41 | — | 4.9 |
| | | | 120 | | 21.69 | 98.59 | 0 | 1.41 | — | 4.9 |
| | | | 180 | | 21.69 | 98.59 | 0 | 1.41 | — | 5.0 |
| | | | 240 | | 21.69 | 98.59 | 0 | 1.41 | — | 5.1 |

第 15 圖



- I Fe(OH)₂溶液(Fe0.1)
- II 同 上 (Fe0.01)
- III 同 上 (Fe0.005)
- IV 同 上 (Fe0.001)
- V 同 上 (Fe0.0001)

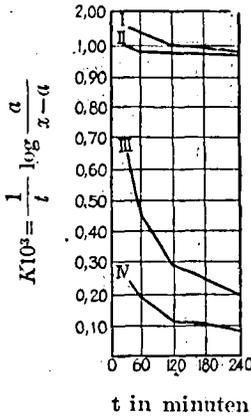
(4) 重水酸化亞酸化鐵溶液

フェロイオンとして 0.1, 0.01, 0.005, 0.001 及 0.0001g に相當する分量の硫酸亞酸化鐵を秤取し之を夫々炭酸不含の蒸溜水に溶解し $FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2 + Na_2SO_4$ 式に従ひ計算量の $\frac{N}{4}$ ナトリウム液を添加したる後全量を 1l となし試験に供せり、其成績次の如し、

第 15 表

| 檢水 17 中の Fe の含量 | 檢水の pH | 檢水の外觀 | | 經 過 時 間 t=m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | | H ₂ O ₂ 添 加後の pH |
|-----------------------|-----------|------------|------------------|-------------------|--|---|------------|--|---|--|--|
| | | 肉眼的 所見 | 限外鏡 的見 | | 最初の H ₂ O ₂ 量 (a). | t時間 後の H ₂ O ₂ 量 (a-x) | 同左の % 量 | t時間 に分解 する H ₂ O ₂ % 量 | t時間 迄に 分解 する H ₂ O ₂ % 量 | 一次 反應 速度 数 (K10 ³) | |
| 0.1 | 7.5 | 微黄色 澄明 | 膠狀粒 子を検 出す | 0 | 20.30 | 20.30 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 7.1 |
| | | | | 30 | | 14.46 | 71.23 | 28.77 | 28.77 | 4.910 | 7.1 |
| | | | | 60 | | 13.05 | 64.29 | 6.94 | 35.71 | 3.200 | 7.0 |
| | | | | 120 | | 10.90 | 53.69 | 10.60 | 46.31 | 2.251 | 7.0 |
| | | | | 180 | | 9.38 | 46.21 | 7.48 | 53.79 | 1.863 | 7.0 |
| | | | | 240 | | 7.95 | 39.16 | 7.05 | 60.84 | 1.703 | 7.0 |
| 0.01 | 7.2 | 極微黄色 澄明 | 膠狀粒 子を検 せず | 0 | 21.82 | 21.82 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 7.0 |
| | | | | 30 | | 21.25 | 97.40 | 2.60 | 2.60 | 0.387 | 7.0 |
| | | | | 60 | | 21.20 | 97.16 | 0.24 | 2.84 | 0.210 | 7.0 |
| | | | | 120 | | 20.99 | 96.20 | 0.96 | 3.80 | 0.141 | 7.0 |
| | | | | 180 | | 20.77 | 95.30 | 0.90 | 4.70 | 0.117 | 7.1 |
| | | | | 240 | | 20.59 | 94.40 | 0.90 | 5.60 | 0.105 | 7.1 |
| 0.005 | 7.0 | 極微黄色 澄明 | 同上 | 0 | 22.00 | 22.00 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.8 |
| | | | | 30 | | 21.45 | 97.50 | 2.50 | 2.50 | 0.385 | 6.8 |
| | | | | 60 | | 21.38 | 97.18 | 0.32 | 2.82 | 0.215 | 6.8 |
| | | | | 120 | | 21.20 | 96.36 | 0.82 | 3.64 | 0.138 | 6.8 |
| | | | | 180 | | 21.05 | 95.68 | 0.68 | 4.32 | 0.110 | 6.8 |
| | | | | 240 | | 20.90 | 95.00 | 0.68 | 5.00 | 0.095 | 6.8 |
| 0.001 | 7.0 | 無色 澄明 | 同上 | 0 | 21.84 | 21.84 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.8 |
| | | | | 30 | | 21.32 | 97.60 | 2.40 | 2.40 | 0.350 | 6.8 |
| | | | | 60 | | 21.25 | 97.36 | 0.24 | 2.64 | 0.200 | 6.7 |
| | | | | 120 | | 21.10 | 96.60 | 0.76 | 3.40 | 0.125 | 6.7 |
| | | | | 180 | | 21.02 | 96.25 | 0.35 | 3.75 | 0.093 | 6.7 |
| | | | | 240 | | 20.97 | 96.00 | 0.25 | 4.00 | 0.074 | 6.7 |
| 0.0001 | 7.0 | 無色 澄明 | 同上 | 0 | 22.18 | 22.18 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.8 |
| | | | | 30 | | 21.67 | 97.70 | 2.30 | 2.30 | 0.333 | 6.8 |
| | | | | 60 | | 21.52 | 97.02 | 0.68 | 2.98 | 0.218 | 6.7 |
| | | | | 120 | | 21.52 | 97.02 | 0 | 2.98 | — | 6.7 |
| | | | | 180 | | 21.52 | 97.02 | 0 | 2.98 | — | 6.7 |
| | | | | 240 | | 21.52 | 97.02 | 0 | 2.98 | — | 6.7 |

第 16 圖



(5) 水酸化亞酸化鐵苛性ソーダ溶液

フェロイオンとして 0.1, 0.01, 0.005g に相當する分量の硫酸亜酸化鐵を秤取し之を夫々炭酸不含の蒸溜水に溶解し次に $\frac{x}{4}$ ナトロン液を以て pH9.5 の溶液 1 l となし試験に供せり, 其成績次の如し.

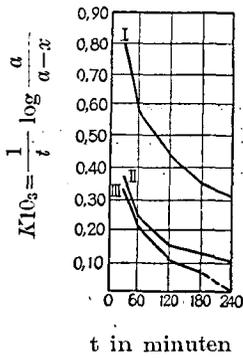
- I Fe(OH)₂ 苛性ソーダ溶液 (Fe0.1)
- II 同 上 (Fe0.01)
- III 同 上 (Fe0.005)
- IV 同 上 (Fe0.001)

第 16 表

| 検水 1 l 中の Fe 含 量 | 検 水 の pH | 検水の 外 観 | | 經 過 時 間 t = m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | | H ₂ O ₂ 添 加 後 の pH |
|------------------------|-------------|-----------------------|------------------|---------------------|---|--|--------------|--|--|---|--|
| | | 肉 眼 的 所 見 | 限 外 顯 鏡 的 所 見 | | 最 初 の H ₂ O ₂ 量 (a) | t 時 間 後 の 残 存 H ₂ O ₂ 量 (a-x) | 同 左 の % 量 | t 時 間 中 に 分 解 せ る H ₂ O ₂ 量 | t 時 間 中 に 分 解 せ る H ₂ O ₂ % 量 | 一 次 反 應 速 度 係 數 (K10 ³) | |
| 0.1 | 9.5 | 微黄色澄明 直ちに暗綠色に變じ濁濁す | 膠狀粒子を檢出す | 0 | 21.68 | 21.68 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.9 |
| | | | | 30 | | 19.37 | 89.35 | 10.65 | 10.65 | 1.630 | 8.9 |
| | | | | 60 | | 17.80 | 82.10 | 7.25 | 17.90 | 1.428 | 8.7 |
| | | | | 120 | | 16.06 | 74.08 | 8.02 | 21.92 | 1.087 | 8.6 |
| | | | | 180 | | 14.77 | 68.13 | 5.95 | 31.87 | 0.926 | 8.5 |
| | | | | 240 | | 13.54 | 62.45 | 5.68 | 37.55 | 0.852 | 8.3 |
| 0.01 | 9.5 | 微黄色澄明 | 同上 | 0 | 21.30 | 21.30 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.9 |
| | | | | 30 | | 19.98 | 93.80 | 6.20 | 6.20 | 0.922 | 8.9 |
| | | | | 60 | | 18.87 | 88.59 | 5.21 | 11.41 | 0.878 | 8.8 |
| | | | | 120 | | 16.96 | 79.62 | 8.97 | 20.38 | 0.825 | 8.7 |
| | | | | 180 | | 15.45 | 72.54 | 7.08 | 27.46 | 0.775 | 8.4 |
| | | | | 240 | | 14.27 | 66.99 | 5.55 | 33.01 | 0.725 | 8.3 |
| | | | | 0 | 21.25 | 21.25 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.8 |
| | | | | 30 | | 20.30 | 95.53 | 4.47 | 4.47 | 0.660 | 8.8 |

| | | | | | | | | | | | |
|-------|-----|--------|-----------|-----|-------|-------|--------|-------|-------|-----|-----|
| 0.005 | 9.5 | 極微黄色澄明 | 膠狀粒子を検出せず | 0 | 20.95 | 93.88 | 1.65 | 6.12 | 0.455 | 8.7 | |
| | | | | 120 | 19.55 | 92.00 | 1.88 | 8.00 | 0.300 | 8.5 | |
| | | | | 180 | 19.10 | 89.88 | 2.12 | 10.12 | 0.257 | 8.3 | |
| | | | | 240 | 19.00 | 89.41 | 0.47 | 10.59 | 0.203 | 8.2 | |
| | | | | 0 | 21.20 | 21.20 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.7 |
| | | | | 30 | 20.84 | 98.30 | 1.70 | 1.70 | 0.240 | 8.6 | |
| 0.001 | 9.5 | 無澄色明 | 同上 | 0 | 20.67 | 97.50 | 0.80 | 2.50 | 0.196 | 8.4 | |
| | | | | 120 | 20.42 | 96.32 | 1.18 | 3.68 | 0.123 | 8.4 | |
| | | | | 180 | 20.24 | 95.47 | 0.85 | 4.53 | 0.116 | 8.2 | |
| | | | | 240 | 20.07 | 94.67 | 0.80 | 5.33 | 0.100 | 8.2 | |
| | | | | 30 | 20.84 | 98.30 | 1.70 | 1.70 | 0.240 | 8.6 | |

第 17 圖



(6) 炭酸亞酸化鐵溶液

フェロイオンとして 0.1, 0.01, 及 0.005g に相當する分量の硫酸亞酸化鐵及 $FeSO_4 + Na_2CO_3 = FeCO_3 + SO_4Na_2$ 式に従ひ計算量の炭酸ソーダを秤取し其の兩者を夫々炭酸不含の蒸溜水に溶解し全量を 1l となし試験に供せり, 其の成績次の如し.

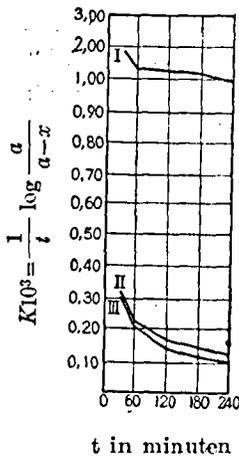
- I FeCO₃溶液 (Fe0.1)
- II 同 上 (Fe0.01)
- III 同 上 (Fe0.005)

第 17 表

| 検水 1l 中の Fe の含量 | 検水の pH | 検水の外観 | | 経過 時間 t=m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | | H ₂ O ₂ 添 加後の pH |
|-----------------------|-----------|-------------|------------------|-----------------|---|---|----------|--|---------------------------------------|--|--|
| | | 肉眼的 所見 | 限外鏡的 所見 | | 最初の H ₂ O ₂ 量 (a) | t時間後 の殘存 H ₂ O ₂ 量 (a-x) | 同左の % | t時間 中に分解 せる H ₂ O ₂ 量 | t時間中 に分解 せる O ₂ 量 | 一次反 應速度 數 (K10 ³) | |
| 0.1 | 7.0 | 黄褐色 微に濁す | 膠狀粒 子を検 出す | 0 | 21.50 | 21.50 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.7 |
| | | | | 30 | 20.34 | 94.60 | 5.40 | 5.40 | 0.803 | 6.7 | |
| | | | | 60 | 19.85 | 92.33 | 2.27 | 7.67 | 0.577 | 6.8 | |
| | | | | 120 | 19.12 | 88.93 | 3.40 | 11.07 | 0.426 | 6.8 | |
| | | | | 180 | 18.49 | 86.00 | 2.93 | 14.00 | 0.364 | 6.9 | |
| | | | | 240 | 17.95 | 83.49 | 2.51 | 16.51 | 0.326 | 6.9 | |

| | | | | | | | | | | | |
|-------|-----|--------|----------|-----|-------|-------|--------|------|------|-------|-----|
| 0.01 | 7.0 | 微黄色澄 | 膠狀粒子を検出す | 0 | 21.62 | 21.62 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.8 |
| | | | | 30 | | 21.08 | 97.50 | 2.50 | 2.50 | 0.370 | 6.8 |
| | | | | 60 | | 20.90 | 96.67 | 0.83 | 3.33 | 0.247 | 6.8 |
| | | | | 120 | | 20.69 | 95.72 | 0.95 | 4.28 | 0.159 | 6.9 |
| | | | | 180 | | 20.51 | 94.88 | 0.84 | 5.12 | 0.127 | 6.9 |
| | | | | 240 | | 20.36 | 94.19 | 0.69 | 5.81 | 0.109 | 7.0 |
| 0.005 | 7.0 | 極微黄色澄明 | 同上 | 0 | 22.60 | 22.00 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.8 |
| | | | | 30 | | 21.50 | 97.73 | 2.27 | 2.27 | 0.333 | 6.8 |
| | | | | 60 | | 21.40 | 97.27 | 0.46 | 2.73 | 0.200 | 6.8 |
| | | | | 120 | | 21.32 | 96.90 | 0.37 | 3.10 | 0.113 | 6.9 |
| | | | | 180 | | 21.24 | 96.54 | 0.36 | 3.46 | 0.085 | 7.0 |
| | | | | 240 | | 21.24 | 96.54 | 0 | 3.46 | — | 7.0 |

第 18 圖



(7) 炭酸亞酸化鐵炭酸ソーダ溶液

フェロイオンとして 0.1, 0.01 及 0.005g に相當する分量の硫酸亞酸化鐵を秤取し之を夫々蒸溜水に溶解し次に 2% 炭酸ソーダ液を添加して pH9.5 の溶液 1 l となし試験に供せり、其成績次の如し。

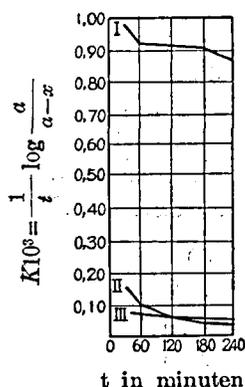
- I FeCO₃炭酸ソーダ溶液(Fe0.1)
- II 同 上 (Fe0.01)
- III 同 上 (Fe0.005)

第 18 表

| 検水 1 l 中の Fe の含量 | 検水の pH | 検水の外観 | | 経過時間 t=m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | H ₂ O ₂ 添加後の pH | |
|------------------|--------|-------|-------|----------|---|--|---------|--|--|---------------------------------------|------------------------------|
| | | 肉眼的所見 | 顕微鏡所見 | | 最初の H ₂ O ₂ 量 (a) | 時間後残存 H ₂ O ₂ の量 (a-x) | 同左の % 量 | t 時間中に分解せる H ₂ O ₂ 量 | t 時間中に分解せる H ₂ O ₂ % 量 | | 一次反應速度係数 (K10 ³) |
| | | | | 0 | 21.00 | 21.00 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.9 |
| | | | | 30 | | 18.32 | 87.24 | 12.76 (10.97) | 12.76 (10.97) | 1.973 (1.713) | 8.6 |

| | | | | | | | | | | | |
|-------|-------|----------|----------------|----------------|------------------|-------|-----------------|------------------|------------------|-----|-----|
| 0.1 | 9.5 | 帶緑褐色微に濁す | 膠狀粒子を検出す | 60 | 17.04 | 81.14 | 6.10 (4.68) | 18.86 (15.65) | 1.347 (1.112) | 8.0 | |
| | | | | 120 | 14.80 | 70.48 | 10.66 (8.72) | 29.52 (25.37) | 1.258 (1.105) | 8.0 | |
| | | | | 180 | 13.60 | 64.76 | 5.72 (5.15) | 35.24 (30.52) | 1.048 (0.932) | 7.9 | |
| | | | | 240 | 12.53 | 59.67 | 5.09 (4.72) | 50.33 (45.24) | 0.934 (0.839) | 7.9 | |
| | | | | 0 | 21.65 | 21.65 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.9 |
| 0.01 | 9.5 | 微黄色澄明 | 同上 | 30 | 21.16 | 97.74 | 2.26 (0.47) | 2.26 (0.47) | 0.333 (0.073) | 8.6 | |
| | | | | 60 | 20.97 | 96.86 | 0.88 (0) | 3.14 (0) | 0.232 (0) | 8.0 | |
| | | | | 120 | 20.62 | 95.24 | 1.62 (0.68) | 4.76 (0.61) | 0.177 (0.024) | 7.9 | |
| | | | | 180 | 20.30 | 93.76 | 1.48 (0.91) | 6.24 (1.52) | 0.156 (0.040) | 7.8 | |
| | | | | 240 | 20.02 | 92.47 | 1.29 (0.92) | 7.53 (2.44) | 0.142 (0.047) | 7.8 | |
| 0.005 | 9.5 | 極微黄色澄明 | 膠狀粒子を検出せず | 0 | 21.98 | 21.98 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 8.9 |
| | | | | 30 | 21.52 | 97.90 | 2.10 (0.31) | 2.10 (0.31) | 0.306 (0.046) | 8.7 | |
| | | | | 60 | 21.35 | 97.12 | 0.78 (0) | 2.88 (0) | 0.221 (0) | 8.6 | |
| | | | | 120 | 21.12 | 96.10 | 1.02 (0.08) | 3.90 (0) | 0.144 (0) | 8.4 | |
| | | | | 180 | 20.91 | 95.15 | 0.95 (0.38) | 4.85 (0.13) | 0.120 (0.004) | 7.9 | |
| 240 | 20.74 | 94.35 | 0.80 (0.43) | 5.65 (0.56) | 0.105 (0.010) | 7.8 | | | | | |

第 19 圖



(8) 炭酸々性重炭酸亞酸化鐵溶液

フェロイオンとして 0.1, 0.01 及 0.005g に相當する分量の硫酸亞酸化鐵及 $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaHCO}_3 = \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + \text{SO}_4\text{Na}_2$ 式に従ひ計算量の重炭酸ソーダを秤取し夫々蒸留水に溶解し全量 1 l となし炭酸瓦斯を吸収せしめて pH4.5 となし試験に供せり、其成績次の如し。

I 炭酸々性 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液 (Fe0.1)

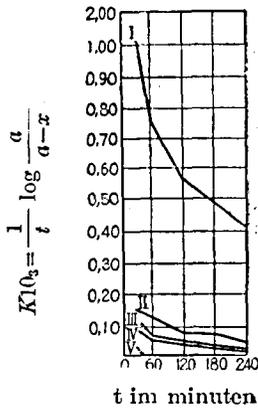
II 同 上 (Fe0.01)

III 同 上 (Fe0.005)

第 19 表

| 検水 1 l 中の Fe の含量 | 検水 の pH | 検水の 外觀 | | 經 過 時 間 t = m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | | H ₂ O ₂ 添 加後の pH |
|------------------------|------------|--|-------------------|---------------------|--|--|-----------------|---|---|---|--|
| | | 肉 眼的 所 見 | 限 外 鏡 的 所 見 | | 最 初 の H ₂ O ₂ 量 (a) | 時 間 後 の 残 存 H ₂ O ₂ 量 (a-x) | 同 上 の % 量 | 時 間 中 に 分 解 せ る H ₂ O ₂ % | 時 間 中 に 分 解 せ る H ₂ O ₂ % | 一 次 反 應 速 度 係 數 (K10 ³) | |
| 0.1 | 4.5 | 無色に 濁す | 膠状粒 子を含 み出す | 0 | 20.00 | 20.00 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 5.0 |
| | | | | 30 | 18.70 | 93.50 | 6.50 | 6.50 | 0.973 | 5.0 | |
| | | | | 60 | 17.60 | 88.00 | 5.50 | 12.00 | 0.925 | 5.0 | |
| | | | | 120 | 15.50 | 77.50 | 10.50 | 22.50 | 0.922 | 5.1 | |
| | | | | 180 | 13.66 | 68.30 | 9.20 | 31.70 | 0.920 | 5.1 | |
| | | | | 240 | 12.16 | 60.80 | 7.50 | 39.20 | 0.800 | 5.2 | |
| 0.01 | 4.5 | 無色に 徐々 に 微 黄 色 を 呈 す | 同 上 | 0 | 19.40 | 19.40 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 5.0 |
| | | | | 30 | 19.20 | 98.97 | 1.03 | 1.03 | 0.150 | 5.0 | |
| | | | | 60 | 19.10 | 98.45 | 0.52 | 1.55 | 0.113 | 5.0 | |
| | | | | 120 | 18.95 | 97.68 | 0.77 | 2.32 | 0.075 | 5.1 | |
| | | | | 180 | 18.80 | 96.91 | 0.77 | 3.09 | 0.069 | 5.1 | |
| | | | | 240 | 18.70 | 96.39 | 0.52 | 3.61 | 0.067 | 5.2 | |
| 0.001 | 4.5 | 無色に 徐々 に 微 黄 色 を 呈 す | 同 上 | 0 | 19.30 | 19.30 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 5.0 |
| | | | | 30 | 19.20 | 99.48 | 0.52 | 0.52 | 0.076 | 5.0 | |
| | | | | 60 | 19.10 | 98.96 | 0.52 | 1.04 | 0.076 | 5.1 | |
| | | | | 120 | 18.90 | 97.93 | 1.03 | 2.07 | 0.075 | 5.1 | |
| | | | | 180 | 18.80 | 97.41 | 0.52 | 2.59 | 0.064 | 5.2 | |
| | | | | 240 | 18.70 | 96.89 | 0.52 | 3.11 | 0.061 | 5.2 | |

第 20 圖



(9) 重碳酸亞酸化鐵溶液

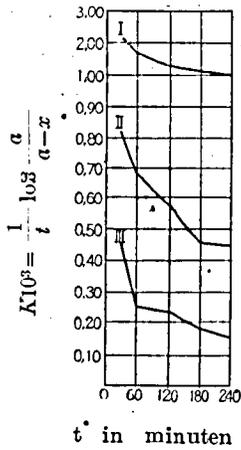
フェロイオンとして 0.1, 0.01, 0.005, 0.001 及 0.0001 g に相當する分量の硫酸亞酸化鐵及計算量の重碳酸ソーダを秤取し夫々炭酸不含の蒸留水に溶解し全量を 1 l となし試験に供せり、其の成績次の如し。

- I Fe(HCO₃)₂ 溶液 (Fe0.1)
- II 同 上 (Fe0.01)
- III 同 上 (Fe0.005)
- IV 同 上 (Fe0.001)
- V 同 上 (Fe0.0001)

第 20 表

| 検水 1 l 中の Fe の含量 | 検水 の pH | 検水の外觀 | | 經 過 時 間 t=m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | | H ₂ O ₂ 添 加後の pH |
|------------------------|------------|------------|------------------|-------------------|---|---|------------|--|--|--|--|
| | | 肉眼的 所 見 | 限外鏡的 所 見 | | 最初の H ₂ O ₂ 量 (a) | t時間後 の残存 H ₂ O ₂ 量 (a-x) | 同左の % 量 | t'時間 中に分 解せる H ₂ O ₂ % 量 | t時間中 に分解 せるH ₂ O ₂ %量 | 一次反 應速度 数 (K10 ³) | |
| 0.1 | 6.7 | 微黄色 濁す | 膠狀粒 子を検 出す | 0 | 21.03 | 21.03 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.5 |
| | | | | 30 | | 19.55 | 92.74 | 7.26 | 7.26 | 1.056 | 6.5 |
| | | | | 60 | | 18.91 | 89.92 | 2.82 | 10.08 | 0.768 | 6.5 |
| | | | | 120 | | 17.94 | 85.31 | 4.61 | 14.69 | 0.574 | 6.6 |
| | | | | 180 | | 17.18 | 81.69 | 3.62 | 18.31 | 0.487 | 6.6 |
| | | | | 240 | | 16.55 | 78.69 | 3.00 | 21.31 | 0.418 | 6.8 |
| 0.01 | 6.8 | 極微黄 色濁す | 同 上 | 0 | 21.06 | 21.06 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.5 |
| | | | | 30 | | 20.85 | 99.00 | 1.00 | 1.00 | 0.140 | 6.5 |
| | | | | 60 | | 20.69 | 98.24 | 0.76 | 1.76 | 0.127 | 6.6 |
| | | | | 120 | | 20.53 | 97.48 | 0.76 | 2.52 | 0.092 | 6.7 |
| | | | | 180 | | 20.39 | 96.88 | 0.60 | 3.12 | 0.078 | 6.7 |
| | | | | 240 | | 20.38 | 96.31 | 0.57 | 3.69 | 0.059 | 6.9 |
| 0.005 | 6.9 | 極微黄 色澄明 | 同 上 | 0 | 21.55 | 21.55 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.8 |
| | | | | 30 | | 21.38 | 99.21 | 0.79 | 0.79 | 0.113 | 6.8 |
| | | | | 60 | | 21.31 | 98.89 | 0.32 | 1.11 | 0.080 | 6.9 |
| | | | | 120 | | 21.19 | 98.33 | 0.56 | 1.67 | 0.061 | 7.0 |
| | | | | 180 | | 21.12 | 98.00 | 0.33 | 2.00 | 0.048 | 7.0 |
| | | | | 240 | | 21.08 | 97.82 | 0.18 | 2.18 | 0.040 | 7.0 |
| 0.001 | 6.9 | 無 色 澄明 | 膠狀粒 子を検 せず | 0 | 21.84 | 21.84 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.8 |
| | | | | 30 | | 21.70 | 99.36 | 0.64 | 0.64 | 0.093 | 6.8 |
| | | | | 60 | | 21.62 | 98.99 | 0.37 | 1.01 | 0.073 | 6.9 |
| | | | | 120 | | 21.53 | 98.58 | 0.41 | 1.42 | 0.053 | 7.0 |
| | | | | 180 | | 21.48 | 98.35 | 0.23 | 1.65 | 0.041 | 7.0 |
| | | | | 240 | | 21.45 | 98.21 | 0.14 | 1.79 | 0.033 | 7.0 |
| 0.0001 | 6.9 | 無 色 澄明 | 同 上 | 0 | 22.00 | 22.00 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 6.8 |
| | | | | 30 | | 21.95 | 99.77 | 0.23 | 0.23 | 0.033 | 6.9 |
| | | | | 60 | | 21.95 | 99.77 | 0 | 0.23 | — | 7.0 |
| | | | | 120 | | 21.95 | 99.77 | 0 | 0.23 | — | 7.0 |
| | | | | 180 | | 21.95 | 99.77 | 0 | 0.23 | — | 7.0 |
| | | | | 240 | | 21.95 | 99.77 | 0 | 0.23 | — | 7.0 |

第 21 圖



(10) 重碳酸亞酸化鐵碳酸ソーダ溶解

フェロイオンとして 0.1, 0.01 及 0.005g に相當する分量の硫酸亞酸化鐵及計算量の重碳酸ソーダを秤取し夫々蒸留水に溶解し次に 2% 碳酸ソーダ液を添加して pH9.5 の溶液 1 l となし試験に供せり、其成績次の如し。

- I Fe(HCO₃)₂ 碳酸ソーダ溶液(Fe0.1)
- II 同 上 (Fe0.01)
- III 同 上 (Fe0.005)

第 21 表

| 検水 1 l 中の Fe の含量 | 検水の pH | 検水の外觀 | | 経過 時間 t=m | 過酸化水素分解能力試験 | | | | | | H ₂ O ₂ 添 加後の pH |
|------------------------|-----------|---------------------|------------------|-----------------|---|--|------------|---|---|---|--|
| | | 肉眼的 所見 | 限外的 微鏡的 所見 | | 最初の H ₂ O ₂ 量 (a) | t 時間後 の残存 H ₂ O ₂ 量 (a-x) | 同左の % 量 | t 時間 中に分 解せる H ₂ O ₂ 量 | t 時間中 に分解 せる H ₂ O ₂ % 量 | 一次反 應速度 係数 (K10 ³) | |
| 0.1 | 9.5 | 淡黄褐色澄明 直に褐色沈澱析出 | 膠狀粒 子を檢 出す | 0 | 20.66 | 20.66 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 9.3 |
| | | | | 30 | | 17.92 | 86.74 | 13.26 (11.47) | 13.26 (11.47) | 2.060 (1.800) | 9.3 |
| | | | | 60 | | 16.20 | 78.41 | 8.33 (6.91) | 21.59 (18.38) | 1.762 (1.527) | 9.3 |
| | | | | 120 | | 14.74 | 71.35 | 7.06 (6.12) | 28.65 (24.50) | 1.222 (1.069) | 9.4 |
| | | | | 180 | | 13.60 | 65.83 | 5.52 (4.95) | 34.17 (29.45) | 1.009 (0.893) | 9.4 |
| | | | | 240 | | 12.22 | 59.15 | 6.68 (6.31) | 40.85 (35.76) | 0.950 (0.855) | 9.4 |
| 0.01 | 9.5 | 淡黄色澄明 直に微 に濁濁 | 同 上 | 0 | 22.00 | 22.00 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 9.3 |
| | | | | 30 | | 20.98 | 95.36 | 4.64 (2.85) | 4.64 (2.85) | 0.820 (0.560) | 9.3 |
| | | | | 60 | | 20.18 | 91.73 | 3.63 (2.21) | 8.27 (5.06) | 0.692 (0.457) | 9.3 |
| | | | | 120 | | 18.90 | 85.91 | 5.82 (4.88) | 14.09 (9.94) | 0.583 (0.430) | 9.4 |
| | | | | 180 | | 18.35 | 83.41 | 2.50 (1.93) | 16.59 (11.87) | 0.460 (0.344) | 9.4 |

| | | | | | | | | | | | |
|-------|-----|--------|----|-----|-------|-------|----------------|------------------|------------------|-----|-----|
| 0.005 | 9.5 | 極微黄色澄明 | 同上 | 240 | 17.85 | 81.14 | 2.27 (1.90) | 18.86 (13.77) | 0.410 (0.315) | 9.4 | |
| | | | | 0 | 22.20 | 22.20 | 100.00 | 0 | 0 | 0 | 9.3 |
| | | | | 30 | 21.52 | 96.94 | 3.06 (1.27) | 3.06 (1.27) | 0.450 (0.190) | 9.3 | |
| | | | | 60 | 21.40 | 96.39 | 0.55 (0) | 3.61 (0.40) | 0.266 (0.031) | 9.3 | |
| | | | | 120 | 20.85 | 93.92 | 2.47 (1.53) | 6.08 (1.93) | 0.230 (0.077) | 9.4 | |
| | | | | 180 | 20.45 | 92.12 | 1.80 (1.23) | 7.88 (3.16) | 0.198 (0.082) | 9.4 | |
| | | | | 240 | 20.15 | 90.77 | 1.35 (0.98) | 9.23 (4.14) | 0.175 (0.080) | 9.4 | |

4. 試験成績に対する考察

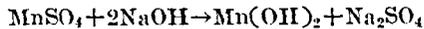
Fresenius 氏の Kochbrunnen 泉中のマンガン及鐵の含量と等しく蒸留水 1 l 中マンガノイオン 0.00058g, フェロイオンとして 0.00332g に相當する硫酸亞酸化マンガン又は硫酸亞酸化鐵を溶解せる溶液に就き施行せる成績にありては硫酸亞酸マンガンは單に蒸留水 (pH5.3) に溶解したる場合 (pH4.3) は H_2O_2 分解作用微弱にして之にナトロン滴液を添加して微弱アルカリ性となすときは著しく其作用を増強し H_2O_2 添加前 CO_2 を飽和せしめたるもの (pH 6.0) は然らざるものに比し其作用幾分優るが如きも尙ほ微弱と云ふべく之にナトロン滴液を添加して微弱アルカリ性となすも極めて僅に増強を示すに過ぎず Fresenius 氏は此現象に對し H_2O_2 の現存に於てアルカリ性溶液中マンガンの高級酸化物に變移する過程は炭酸瓦斯、炭酸塩缺如の場合一層容易に進行するに由るとせらる。又硫酸亞酸化鐵溶液 (pH3.8) はマンガン溶液に比し著しく變化し易く速に酸化第二鐵を析出して濁濁し、酸性溶液に在りては H_2O_2 分解作用マンガンに比し稍強烈なるが如く之にナトロン滴液を添加して微弱アルカリ性となすときは其作用徐々に僅に増強するに過ぎず豫め CO_2 を飽和せしめたるもの (pH6.0) も稍同様の關係に在り。

余等の施行せる成績も亦 Fresenius 氏の結果と略一致しマンガン及鐵溶液の H_2O_2 分解作用は大ひに其趣を異にするを認む今兩者の各溶液の H_2O_2 分解作用を比較考察すれば次の如し。

硫酸亞酸化マンガン溶液 (pH7.0) は之を硫酸及 CO_2 にて各 pH4.5 となせる溶液並炭酸ス性重炭酸亞酸化マンガン溶液 (pH4.5) は各濃度に於けるもの共に無色澄明にして膠狀粒子を検出せず其 H_2O_2 分解作用は何れも後述の (pH7.1) 以上のアルカリ性溶液に比し遙かに微弱にして酸性溶液は pH7.0 に於けるものより其能力一層弱く重炭酸塩の場合殊に甚だしきを認む。

マンガン水酸化物、炭酸鹽及重炭酸鹽溶液並之等溶液をナトロン或は炭酸ソーダにて pH9.5 とさせるもの、中マンガン量 0.1 及 0.01g/l のものは H_2O_2 分解力最も強烈にして殊に 0.1g のものは沈澱を析出し或は潤濁を呈し重炭酸鹽溶液を除く他の溶液は何れも H_2O_2 添加と同時に瞬間的に其全量を分解しナトロン添加水酸化物及炭酸ソーダ添加炭酸鹽溶液は 0.01g 濃度に於ても 0.1g の場合と同様に激烈に分解せり、其他の 0.01g 以下の各溶液は何れも無色澄明にして其溶液中膠狀粒子を検出せるものあり。

斯の如く濃厚溶液に於て H_2O_2 添加と同時に盛んに泡起して暗褐色の沈澱を生じて全量を分解する場合は其初期に於て次式の如き反應を生起すものと思考せらる。



0.005g 以下の稀薄溶液に於ける H_2O_2 分解能力を観るに炭酸ソーダ添加炭酸鹽溶液最も卓越し該溶液はマンガン量 0.000001g/l の如き極微量に於ても分解力を示し炭酸ソーダ添加重炭酸鹽溶液も亦 0.00001g/l の微量に於て作用せり。

叙上の如くマンガン溶液は pH7.0 より pH4.5 に至る酸性溶液に於ては H_2O_2 分解作用微弱にして pH7.5 より pH9.5 に至るアルカリ性に於ては顯著なる能力を發揮し pH 値の増大するに伴ひ分解作用も著しく増強し殊に炭酸ソーダアルカリ性の場合最も強烈なるは注意すべき點なりとす。

天然鑛泉中マンガンの含量は甚だ微量にして 1l 中 0.1g に達するものは極めて稀しなり、殊にヒドロ炭酸イオン共存の場合には多くは 0.001g 以下にして他方に於て此等の鑛泉中往々其 pH9.5 に達するものあるを以て本試験に於ては此等の點を顧慮して施行せり、斯の如く鑛泉中極めて微量に存在するマンガンをして尙ほ且つ相當の H_2O_2 分解能力を有するとせば鑛泉を治療上に應用するに當り大に重視すべき點なりと信ず。

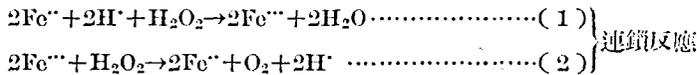
鐵溶液は何れの場合にもマンガン溶液よりも變化し易く其 H_2O_2 分解作用は酸性溶液に於て顯著にしてアルカリ性溶液は微弱なり、即ちマンガン溶液と稍反應の現象を異にし H_2O_2 分解作用の強度もマンガんに比し概して遙かに劣りマンガンの場合の如き極微量に於て作用するを認めず次に其個々の場合を比較すれば硫酸亞酸化鐵溶液は鐵量 0.1g/l 含有のものは pH 6.5, 極微白濁を呈し其硫酸性溶液 (pH4.5 無色澄明) 及炭酸性溶液 (pH4.5 微黄色澄明) は却つて H_2O_2 分解能力低下を示し水酸化物溶液 (pH7.5 微黄色澄明) は分解作用著しく低下しナトロン添加水酸化物溶液 (pH9.5 は暗綠色潤濁) は更に一層低下し重炭酸鹽溶液 (pH6.7 微黄色微濁) 之に次ぎ炭酸鹽溶液 (pH7.0 黄褐色潤濁) は更に劣れり、然るに炭酸ソーダ添加重炭酸鹽溶液 (淡黄褐色直に褐色沈澱析出) 及炭酸ソーダ添加炭酸鹽溶液 (pH9.5 帶綠褐色微濁) は分解作用約 2 倍に増強せり、尙ほ炭酸性重炭酸鹽溶液 (pH4.5 無色微濁) は原

液に比し稍増強を示せり。而して此等 0.1g 溶液中、硫酸々性溶液及炭酸々性重炭酸鹽溶液の外全部膠狀粒子を検出せり。

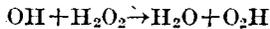
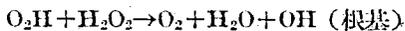
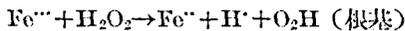
鐵の含量 0.01g 以下の稀薄溶液は 0.1g の場合と稍狀況を異にするものあるを認む。即ち 0.01, 0.005, 0.001 及 0.0001g に至る各硫酸亞酸化鐵溶液 (pH6.8~7.0) 竝之を硫酸及 CO₂ にて pH4.5 となせるものは何れも無色澄明にして膠狀粒子を検出せず H₂O₂ 分解能力は硫酸々性の場合最も強く炭酸々性のも最も劣れり。爾他の各溶液中 0.01 及 0.005g に於けるものは共に微黄色を呈し 0.01g pH9.5 に於けるものは何れも膠狀粒子の存在を認めたり。鐵量 0.001 及 0.0001g 含有の水酸化物溶液 (pH7.0), ナトロン添加水酸化物溶液 (pH9.5) 及重炭酸鹽溶液 (pH6.9) は共に無色澄明にして膠狀粒子を検出せず。

稀薄水酸化物溶液は 0.1g の場合と反對にナトロンにて pH9.5 となすときは分解作用増強せり。之れ濃厚溶液は後述の如き反應を生起するに由るものと思せらる。

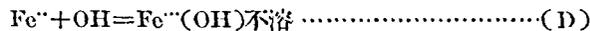
鐵鹽による H₂O₂ の觸媒的分解に關する研究は從來既に多數の業績あり即ち鐵鹽は酸性溶液中に於て特に強烈なる觸媒能力を有することは夙に知られたるところにして Von Bertalan⁸⁾ 及 Spitalsky u Petin¹³⁾ 氏等はフェロイオンは酸性の H₂O₂ 溶液中に於て急激にフェリイオンに酸化せられ更に此フェリイオンは H₂O₂ を分解し再びフェロイオンに變じ斯の如く相互に連鎖的に作用して觸媒反應を營むものとせられ Von Bertalan 氏は此等反應機構を次式によりて示せり。



Haber 及 Wiltstätter¹⁴⁾ は(2)式を次式の如く説明せり。

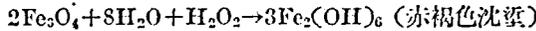
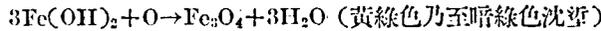


然るに中性及びアルカリ性溶液の場合には反應複雑にして種々の條件によりて影響を受くこと大なりとせらる。而して Haber 及 Weiss¹⁵⁾ 氏は pH3.0~9.0 に至る中性附近に於ける觸媒反應を次式によりて説明せり。

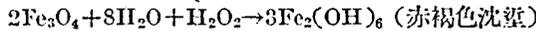
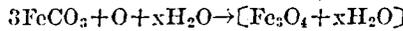
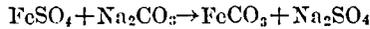


之によれば余等の成績は大體に於て本反應を營みて作用せるものゝ如きも濃厚溶液に在りては H₂O₂ 添加當初に於て次の如き反應の生起を想像せらる。

鐵量 0.1g/l のナトリウム添加水酸化亞酸化鐵溶液 (pH9.5) は調製直後は微黄色澄明なるも直ちに暗綠色の膠狀稠濁を生じ H_2O_2 添加後器底に赤褐色の沈澱を生じ溶液は澄明となれり之れ次式の如く H_2O_2 によりて酸化せられ $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ を化生するものにして本物質は適當なるアルカリ性溶液に溶解し再び接觸反應を営むものと認め得べし。

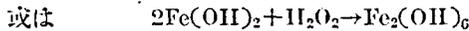
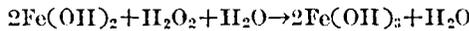
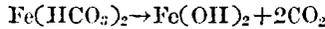
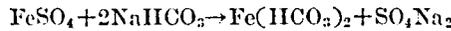


鐵量 0.1g/l の炭酸鹽溶液 (pH7.0) は黄褐色微に稠濁し H_2O_2 添加後器底に微量の赤褐色の沈澱を生じ其上澄液は無色澄明となれり。従つて當初の反應は次の如くなるべし。



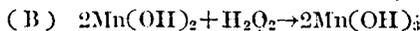
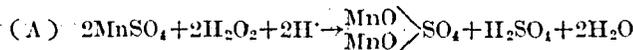
茲に析出せる $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ は前述の如くアルカリ性 H_2O_2 溶液に溶解すれば再び接觸作用を営むべきも本液の如き中性に於ては其作用進行せざるを以て觸媒作用貧弱なるを解し得べし。

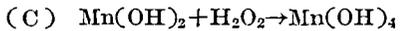
鐵量 0.1g/l の重碳酸亞酸化鐵溶液 (pH6.7) は微黄色微に稠濁し H_2O_2 添加後赤褐色の沈澱を生じ上液は無色澄明となれり、此際に於ける當初の反應は次式の如く生起すべし。



以上の事實並文獻より之を綜合すれば硫酸亞酸化鐵溶液は強酸性に於ては専らイオンとして存在し以てイオン觸媒反應を営み中性及弱酸性に於てはイオンと FeO , Fe_2O_3 等の酸化物ゾルとを共存し従つてイオン及酸化物ゾル觸媒反應を呈し弱アルカリ性に於ては FeO , Fe_2O_3 等の酸化物ゾルとして存在し次いで酸化物ゾル觸媒反應を生起するもの、如く之等の酸化物ゾルは甚だ不安定にして凝固沈澱し易く強アルカリ性に於ては酸化物ゾルは益々不安定となる。

マンガン鹽による H_2O_2 分解反應の機構乃至其觸媒作用に關しては殆ど文獻に徴するものなきを以て之に就き深く論究するを得ずと雖も H_2O_2 とマンガン鹽との反應を單に酸化反應と見做し其間の化學當量的關係を算出すれば次の如し。





試みに最も多量のマンガンを含有する 0.1g/l ものに就き前記の酸化式に従ひ消費さるべき H_2O_2 量を求め之を添加 H_2O_2 の全量に對する%量を算出するに(A)及(C)式によりては約4%.(B)式によりては約0.4%なり. 然るに實際の消費量は之等に比し遙かに多量なり従つて本試験成績は以上の如き酸化反応のみとは認め難く觸媒反應として考慮せざるを得ず即ち反應の初期に於ては酸化反應と觸媒反應と併行し後には觸媒反應のみとなるものなるべく中性及弱酸性に於てはマンガンはイオンとして存在し以てイオン觸媒反應を營み弱アルカリ性に於てはイオンと MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 等の酸化物ゾルとを共存してイオン及酸化物ゾル觸媒反應を生起し強アルカリ性に於ては酸化物ゾルも亦不安定となり終に沈析するに至るべし. 而して酸化物ゾルより其水加物ゾルに變ずるとき所謂親水ゾルの性質を帯び來り限外顯微鏡的檢出困難となる事ありとせらるゝを以て本試験に於て著色せる稀薄溶液中膠狀粒子を檢出せざるものは或は斯の如き水酸化物ゾルの存在するものあるべきを思惟せしむ.

以上マンガン及鐵の人工活性液の H_2O_2 分解作用は其化合物の種類, 濃度及 pH 値等の條件異なるに従ひ其強度を異にするも何れの場合に於ても其分解能力は時間の経過に伴ひ減退し以て所謂老成現象を呈し其狀況は個々の場合に於ける反應速度恒數圖表を参照すれば之を了知し得べし.

5. 總 括

前記成績を總括すれば次の如し.

(1) 鑛泉を浴用に供するに際し H_2O_2 分解に依る觸媒作用の時間的變化の状態を検せんが爲め L. Fresenius 氏等の方法に準據シカメレオン液滴定法を應用し種々實驗の結果臨地試験に適用し得べき携帯用滴定裝置を考案し其の豫備試験として次の實驗を施行せり.

(イ) 硝子容器内壁面の H_2O_2 に對する分解作用を検したるに普通實驗室用硬質硝子器具を使用するときは全く之を顧慮する必要無きことを驗知せり.

(ロ) 酸性及アルカリ性の H_2O_2 分解作用に及ぼす影響を検したるに炭酸又は硫酸にて酸性 (pH4.5) となせる蒸溜水及ナトロン又はカリ滴液にてアルカリ性 (pH9.0~9.5) となせる蒸溜水は全く H_2O_2 分解作用を示さざるも炭酸ソーダ又は炭酸カリ溶液にてアルカリ性 (pH 9.5~9.0) となせる蒸溜水は稍著しき H_2O_2 分解能力を有することを認めたり.

(ハ) L. Fresenius 氏等の試験法中に記載せられたる過酸化水素液はパーヒドロールなるを以て其代用の目的を以て市販過酸化水素液に就き比較實驗の結果國産品を以て充分満足なる結果を得ることを實證せり.

(2) 二價に於けるマンガン及鐵の各種人工活性液を調製し之に就き前記のカメレオン滴

定法を應用して其 H_2O_2 分解作用を検したるに次の如き成績を得たり。

(イ) 硫酸亞酸化マンガン溶液は中性及弱酸性に於ては H_2O_2 分解作用微弱にしてアルカリ性に於ては強烈に作用し殊に炭酸鹽及重炭酸鹽の炭酸ソーダアルカリ性液溶 (pH9.5) 最も顯著にして前者はマンガン量 0.000001g/l 後者は 0.00001g/l の如き極微量に於ても尙ほ分解能力を示せり。此事實は鑛泉を治療上に應用するに當り大ひに考慮すべき點なりと思考す。

(ロ) 硫酸亞酸化鐵溶液は酸性に於て H_2O_2 分解作用強くアルカリ性となるに従ひ微弱となりマンガンの場合と稍反對の現象を呈し分解能力の強度もマンガンに比し遙かに劣りマンガンの如き極微量に於て作用するを認めず。

(ハ) 二價に於けるマンガン及鐵溶液の H_2O_2 分解作用は反應の初期に於ては酸化反應と觸媒反應と併行し後に至り觸媒反應のみ生起するものと思考せらる。

本報告中觸媒反應機構の理論に關しては膠田囑託に負ふ所尙ほ實驗には助手松本泰三元助手大石志名雄及山崎英子の3氏協力せり

昭和15年2月

文 獻

- 1). L. Fresenius, A. Eichler u. Lederer; Z. anorg. u. allgem. chem. 160, 273, (1927).
- 2). R. Glenard; Les Colloides et le pouvoir Catalytique eaux de Vichy. Jssoudin, (1911); Sur les proprietes physi Co-Chimiques des eaux de Vichy, pourvoir Catalytique paris (1911).
- 3). R. Fresenius u. L. Grünhut; Chem. u. phy. Chem. Untg. d. Luit. pold Suprudels. zu Bad Kissingen. Wiesbaden, 33. (1913).
- 4). Fischer u. Brigger; Z. phys. chem. 78. 582. (1912).
- 5). Bohnson; J. physie. Chem. 25, 19 (1921).
- 6). Bohnson u. Robertson; J. Am. chem, Soc. 45, 2493 (1923).
- 7). Kuhn u. Wassermann; Lieb. Ann. 503, 203 (1933).
- 8). Von Bertalan; Z. phys, chem, 95, 328 (1920).
- 9). Duclaux; Bl. Soc. chim, 4, 31 961, (1922).
- 10). Manchot u. Lehmann; Lieb Ann, 460, 179 (1928).
- 11). Simon u. Kötschau; Z. anorg, allg. chem. 164, 101 (1927).
- 12). G. Tamman; Z. physik. chem. 4, 441 (1889).
- 13). Spitalsky u. petin; Z. phys. Chem. 113, 161 (1924).
- 14). Haber u. Willstätter; Ber. Chem. Ges. 64, 2844 (1931).
- 15). Haber u. Weiss; Naturwiss, 20, 948 (1932).

家庭用防空救急箱説明書

技 師 石 尾 正 文

元技師 田 邊 左 門

本報告は内務省計劃局防空課の要求により作成したるものなり。

この家庭防空救急箱には爆弾・焼夷弾或は瓦斯弾によつて傷害を被つたとき、取り敢へず各家庭で行ふ應急手當に必要な救急醫藥品並に繃帶材料が収めてあるのですが、その品目は内務省防空専門委員第七部會の選定に係るものであります。

次にその内容と使用法を説明致します。

家庭用防空救急箱の内容

箱の中の品は次の十五種です。

| | | | |
|---------------------|-------|------------------|------|
| 1. アルコール | 100 g | 2. 稀ヨード丁液 | 40 g |
| 3. オキシドール又はオキシフル | 100 g | 4. 胡麻油 | 50 g |
| 5. 重炭酸ソーダ錠 (1錠1g) | 50 箇 | 6. クロラミン錠 (1錠1g) | 50 箇 |
| 7. 石鹼 (藥用石鹼) | 10 g | 8. 繃帶 (4列、5列) | 1 箇宛 |
| 9. 三角巾 | 2枚 | 10. ガーゼ (滅菌せるもの) | 10 包 |
| 11. 脱脂綿 | 50 g | 12. 油紙 | 2枚 |
| 13. 藥瓶 (容量200ccのもの) | 1 箇 | 14. 留針 | 12 箇 |
| 15. 藥包紙 | 5枚 | | |

註 上記中 g はグラム(瓦), cc は立方センチメートル(立方種)の常用語です。

備考 上記の品の他に應急手當を完行するには、ピンセット・縫針・鋏・吸水紙・半紙・割り箸・水等が必要であります。これ等の品は孰れも各家庭にある常備品だと思ひますから此の箱には容れてありません。此の箱を使用される方は火急の際と雖も、これ等の用意を忘れぬやう注意して戴き度いと思ひます。

使 用 法

〔一〕 切傷の處置

爆弾の破片により傷を受けたとき、又は爆弾の破裂により家具類や土砂が飛散して負傷者が出たとき。

(イ) 大出血の場合 手足の怪我で出血が甚しければ、直ぐ救急箱から三角巾(9)を取り

出し、傷口より心臓に近い部分で手足を強く縛つて出血を止める工夫をし、速かに負傷者を救護所へ送ります。

(ロ) 小出血の場合 怪我が小さくて家人の力で處置が出来ると認めるときには、急いで出血を止めるには及びません。却て少し出血させて傷口を血で洗ひ流す方がよいのです。それから傷口を滅菌したガーゼ(10)で暫くの間押へて出血を止めます。出血が止つたら次の順序に従つて其の後の手當をします。

(1) 手の消毒 負傷者の手當をする家人は、先づ自分の手を石鹼でよく洗ひ、清潔な手拭又はタオルで拭き、次に脱脂綿(11)にアルコール(1)を注ぎかけ、その濡れてゐる綿で手を能く擦り消毒します。

(2) 傷面より附着物の除去 若し傷口に土塊や硝子又は木材の破片が残つてゐた場合には、アルコールを浸した脱脂綿を以てピンセット或は縫針等の先端を二三度擦り消毒してから、これで丁寧に取り除きます。

(3) 傷口の消毒 以上の處置をした後、傷口をオキシドール(3)を浸した脱脂綿で軽く擦るやうにして何回も拭きます。其の後は小さい傷であれば、稀ヨード丁幾(2)を脱脂綿に浸して傷面に塗つて置けば一層安全ですが、相當傷面が大きくて藥液が浸みて痛みに耐へられぬやうなら、稀ヨード丁幾の使用を省略しても差支へありません。

(4) 傷の被覆 清毒が済んだら、滅菌包装してあるガーゼ(10)を取り出し、傷口の大小に準じてその儘使ふか或は鋏を以て適當の大きさに切り、これを三乃至四重に折り疊んで傷口へ當て、其の上に脱脂綿を重ね更に其の上を油紙(12)で覆ひ、最後に繃帯(8)か又は三角巾(9)を巻いてその端を留針(14)で止めます。留針は繃帯の終端に其の一端の金具を引掛け、他の一端の金具を摘んで引張るやうにしこれを繃帯の巻いた部分に引掛けると巧く留められます。

〔二〕 火 傷 の 處 置

軽い火傷で皮膚が赤くなつた程度のものならば、胡麻油(4)を脱脂綿に附けて塗布し、油紙で其の上を覆ひ繃帯を巻いておきます。

若し水泡が出来た場合には、水泡を破らぬやうに注意して上から胡麻油を塗り、それから前の場合と同じ様に處置します。水泡が破れて仕舞つた場合には、鋏の先きをアルコールで消毒し、これで水泡の薄い皮を全部切り取つた後、オキシドール(3)を浸した脱脂綿で傷口を軽く拭いてから胡麻油を塗り、滅菌したガーゼ(10)を當て、後は前の場合と同様に油紙と繃帯とを用ひて處置します。併し水泡が相當大きい場合には微菌に感染する恐れがありますから、後刻救護所へ行つて醫師の治療を受けて下さい。

手先きの火傷や切傷は、適宜な處置をしても劇しい痛みを感ずる場合がありますから、そ

の際には三角巾を以て手を頸から釣つて置けば多少楽になります。

大火傷の場合は、滅菌したガーゼを當て繃帯にて巻き、成るべく速かに救護所へ運んで貰ひ治療を受けて下さい。

燐火傷の處置

焼夷弾が身近に炸裂してその火花が飛び掛つたとき、その焼夷弾が燐製のものであつた場合には、次のやうな手當をします。

燐の火花は白煙を伴ひ、着物や皮膚に附着すると發火しそこから白煙が出ます。斯かる場合には速に砂を掛けるか布で押へるかして火を消し（水で消すこと、素手で觸れることはいけません）、煙の立つてゐた皮膚からピンセットを以て撚り取るやうにしてでも燐片を完全に取除かなければなりません。重傷者は急いで救護所へ送つて下さい。

被害の軽い場合には、其の後の手當として5%の重曹水を以てその傷口を洗滌します。このとき重曹水を浸した綿を幾度も取り換へて丁寧に洗ひます。最後に普通の火傷と同様に、胡麻油を塗り滅菌したガーゼ(10)を當て、その上に油紙(12)と脱脂綿を載せ繃帯を巻きます。

5%重曹水を作るには、重碳酸ソーダ錠(5)10箇を藥瓶(13)に入れ、水を瓶の側面についてゐる横線の最高線のところまで満し、一二分間その儘にしておいてから、一本の杉箸を瓶中に入れて錠劑を潰し又水を攪き廻します。そうすると錠劑は溶けて所要のものが出来ま

〔三〕毒瓦斯被害の處置

毒瓦斯の襲撃を受けた場合、防毒面乃至防毒服等を装着してゐなかつたが爲めに毒瓦斯に侵されたときには、毒瓦斯の種類に応じて次のやうな處置をします。

(イ) 窒息瓦斯(ホスゲン類)に侵された場合 安静を守り、自分で歩いて救護所へ行つたり、作業をしたりなどしてはいけません。必ず救護を待つて擔架等で救護所へ連れて行つて貰はなければなりません。

(ロ) クシヤミ瓦斯に侵された場合 2%重曹水で含嗽・吸入・洗鼻・洗眼を致します。

2%重曹水を作るには、重碳酸ソーダ錠(5)4箇を藥瓶(13)に入れ、瓶の最高標線まで水を満し、杉箸を用ひて錠劑を潰し又瓶中の水を攪き廻して所要の溶液を作ります。

(ハ) 催涙瓦斯に侵された場合 2%重曹水で洗眼を行います。

(ニ) 糜爛瓦斯が皮膚に附着した場合 液状の糜爛瓦斯(イペリット類)が皮膚に附着したときには、出来る丈け速に(有効時間は5分以内)吸水紙又は脱脂綿等で丁寧に吸取り(決して擦つたり拭いたりして毒液を擴げてはなりません)、10~20%のクロラミン溶液を數分間能くすすり充分除毒します。それから多量の熱い石鹼溶液で洗ひ流します。

若し毒液が附着したことに氣が附かないでゐて水泡が出来て仕舞つた場合には、オキシドール (3) を注ぎかけて救護所へ行き醫師の手當を受けて下さい。

クロラミン溶液を作るには、クロラミン錠 (6) 5 筒を二枚の藥包紙 (15) の間に置き、紙の上から木槌或は硝子瓶——例へば石鹼 (7) の容れてある瓶を以て押し潰し、錠剤を出来るだけ細かに碎きます。こうした方法によりクロラミン錠15筒分の粉末を作りこれを藥瓶 (13) に入れ、それに水を加へ水が瓶の半分量の標線 (100cc の容量を示す) に達するやうにします。そこで栓をして瓶を激しく振り動かし粉末を水に溶します。そのとき粉末の幾分かは溶けずに残るでせうがそれはその儘で構まはないのです。

〔四〕 注 意

以上述べましたところにより此の救急箱の使用法の概略がお解りになつたことと思ひます。然し切傷や火傷等の傷口に微菌が入らぬやうに處置するのは、實際は平時でも却々難しいことで、例へば滅菌したガーゼの取扱ひ方が上手でない爲めに汚して仕舞つたり、或は消毒藥の使ひ方を誤つたりすると微菌に感染し易いのです。空襲時に於ては一層其の危険が大いのですから、充分沈着に且つ完全に處置を行はなくてはなりません。猶以上の處置は家庭で出来る當座の手當でありまして、之で充分と云ふ譯ではありませんから、應急處置をしたら其の後で成るべく早く醫師の治療を受けるやうにして下さい。

家庭用防毒救急品に就て

防毒用には上記の藥品並に衛生材料以外に、家庭用の救急品として次の品を補足すれば尙結構です。

晒 粉 糜爛瓦斯の消毒に用ひます。之を同量乃至倍量の水と混合したものは皮膚に附着した毒液の消毒に大層有效です。

晒粉は變化し易いものですから、時々新品と取り換へることを心掛けて下さい。

吸 入 器 クシヤミ瓦斯等に侵された場合に2%重曹水の吸入をするのに用ひます。

2%重曹水の作り方は前に掲げてあります。

洗眼用具 クシヤミ瓦斯・催涙瓦斯及糜爛瓦斯等に侵された場合に用ひます。使用液は2%重曹水です。

アルカリ性眼軟膏及點眼棒 糜爛瓦斯及催涙瓦斯等に侵された場合、洗眼後に此の軟膏を眼の中へなすり込みます。

湯タンポ又は懷爐 窒息瓦斯に侵された場合に罹災者の保温用に供します。

附 録

この救急箱の内容品は平時に於ても衛生材料として應用されます。然し火急の場合に遺憾の無いやう、消費した品は補充を怠らぬやう注意して下さい。

平時に於ける利用法の例を簡単に述べて見ますと、稀ヨード丁幾は家庭でよく起る小さい切疵・擦過傷等に最も便利で且確實な消毒薬です。オキシドール（過酸化水素水のこと）も切傷・擦過傷などの傷口の便利な消毒薬で、之を使用する際には脱脂綿に浸して傷口を軽く何回も擦り、なるべくよく泡立せるやうにします。消毒後泡立つた液を拭き取り滅菌したガーゼを當て、其の上に油紙と脱脂綿とを重ね繃帯を巻いて置きます。一旦當てたガーゼは傷口がすっかり治る迄取り換へない方がよろしい。胡麻油も火傷によく効きます。2%重曹水は感冒等で咽喉を痛めた場合或は咳の出る場合にも使用されます。但し重曹水の吸入をしますと顔が荒れますから後で洗顔をすることと、吸入の際に衣類を傷めますから手拭やタオルを胸に掛けて吸入することをお勧めします。

クロラミンは平時には傳染病患者に接した場合に、觸れた手を消毒するのに使へます。それにはその0.5%溶液で洗ふのですが、クロラミン消毒液は使つてゐる中に効力が減りますから、一日間だけの使用に止めておくのが安全です。この場合に0.5%クロラミン溶液を作るには、クロラミン錠(6)8筒を洗面器に入れ潰して粉にし、これに水を藥瓶(13)に8杯加へて溶します。

本報告には秋葉技師の助言を得たるものあり記して厚意を謝す。

米の精白に関する調査研究報告(第2報)

混砂精白米中に残留する精白粉と淘洗との関係に就て

技 師 服 部 安 藏

嘱 託 長 谷 部 俊 彦

元 助 手 陰 山 修 次

1. 緒 言

混砂精白米中に残留する精白粉は淘洗により除去せらるゝものなりや否やの問題に關しては元當所技師慶松博士等によりて施行せられたる報告⁽¹⁾あり同氏等は豫め無砂白米及混砂精白米の水分及灰分を定量し次に之を各6回研磨淘洗し毎回少量の試料を分取し乾燥したる後夫々水分及灰分を定量して是等の無水物中の灰分量を比較したるに混砂米は之を5回淘洗すれば附着せる精白粉は悉く洗除せらるゝを以て混砂精白米と雖も完全に研洗するときは衛生上障害を來す虞無きことを報告せられたり。

文獻に徴するに今日一般に使用せらるゝ圓筒摩擦式精米機の普及は昭和初年以降に屬するを以て慶松博士等の試験當時の常用精米機は専ら杵搗式なるを想像し得べく従つて圓筒摩擦式精米機應用の混砂精白米に在りても亦果して前記と同一の成績を示すや否や疑問の餘地あるを認めたるを以て杵搗式及圓筒摩擦式精米機を用ひて精白せる無砂米及混砂米に就き慶松博士等と全く同一方法によりて處理せる研磨淘洗米中精白粉の有無並其殘存量を檢定し同時に同一試料に就き現時無砂白米及胚芽米に汎用せらるゝ泥摺淘洗を施して得たる洗米中精白粉の殘存關係を試験し尙兩淘洗法に於ける各淘洗液中に移行する有機物質に就き比較試験を施行せり。

以上の試験に於て7分搗混砂胚芽米は10分搗混砂米に比し淘洗前著しく多量の砂分を含有し之を淘洗するも10分搗米に比し其洗除稍困難なるを認めたるを以て之を追究したるに殆ど其原因を闡明し得たり更に實際各家庭に於て各種の精白米に就き日常慣用し來たれる淘洗方法を混砂胚芽米及混砂10分搗精白米に應用したる場合其淘洗米中に残留する精白粉の關係を知らんが爲め12世帯に就き之を實施したるに稍興味ある成績を得たり以下順次之を録して報告せんとす。

2. 基礎試験

(1) 試料の調製

杵搗式精米機應用白米は東京市内にて入手し得ざりしを以て各方面に互りて調査の結果偶々静岡市外の某精米所に於て水車用杵搗式精米機を電動力應用に改造せる精米機(1日の精白能力約1俵)を發見せるを以て之を用ひて精白せる無砂米及混砂米(陸羽種 132 號玄米 1 俵に就き房州砂約 2 升を添加し夫々 10 分搗程度に精白せり)を共に採取り 3 回行ひたる後試験に供せり。

圓筒摩擦式精米機による白米は清水式無砂及混砂精米機を用ひて陸羽種 132 號玄米を無砂及混砂(房州砂を 2% の割合に各 1 回循環毎に分割して添加せり)精白せる 10 分搗米及 7 分搗胚芽米に就き試験せり。

(2) 淘洗方法

(A) 研磨淘洗 慶松博士等と同一方法により次の如く各 6 回研磨淘洗せり。

第 1 回淘洗 1.4 kg を内容約 9 l の桶に取り水 2 l を加へ 3 回攪拌し上液を傾瀉し少量の試料を分取し乾燥せり。

第 2 回淘洗 桶内の米を手掌を以て 10 回摩擦攪拌せる後水 4 l を加へ混攪し其上液を傾瀉し以下前法の如く處理せり。

第 3 回淘洗 殘存せる米を更に前同様處理せり。

第 4 回淘洗 桶内の米を更に 1 回摩擦攪拌し以下前法の如く處理せり。

第 5 回淘洗 殘存せる米に直に水 4 l を加へ混攪し上液を傾瀉し少量の試料を分取し乾燥せり。

第 6 回淘洗 前回の操作を反復せり。

(B) 混攪淘洗 研磨淘洗の場合と同様に各 6 回淘洗を行へり次の如し。

第 1 回淘洗 試料 1.4 kg を内容約 9 l の桶に取り水 2 l を加へ 1 回混攪し上液を傾瀉し少量の試料を分取し乾燥せり。

第 2 回淘洗 桶内の米に水 4 l を加へ 1 回混攪し其上液を傾瀉し以下前法の如く處理せり。

第 3, 4, 5 及 6 回淘洗 前回の操作を順次反復せり。

(3) 試験實施方法

各淘洗米及淘洗液に就き次の如く試験せり。

(A) 淘洗米に對する試験

(1) 混砂鑑別試験

(a) クロロホルム法

各試料に就き前回報告⁽²⁾の混砂鑑別法を應用し房州砂の有無を檢せり。

(b) 鏡檢法

今次の試験に於ては次の如き顕微鏡的試験法を考案し房州砂の鑑別に資せり。

試料 2g をキールダール分解埜に取り濃硫酸及濃硝酸各 10cc を加へ重湯煎上にて加熱し有機物質を分解したる後不溶性物質を遠心沈澱法によりて分離し之を温湯にて數回洗滌したる後載物硝子に移し乾燥したる後顕微鏡を用ひて100~200倍に擴大し房州砂特有の透明なる硝子様物質の有無を檢せり。

本試験は各淘洗米の外陸羽種 132 號, 農林種及撰 1 號種の各玄米, 陸羽種 132 號玄米を清水式及中野式無砂精米機にて精白せる 7 分搗胚芽米及 10 分搗白米竝房州砂に就き之を施行し比較對照せり。

(ロ) 房州砂の定量

各試料中の水分及灰分を定量し之れより其無水物中の灰分量を算出し茲に得たる混砂白米の各淘洗米中の灰分量より夫々之に對應する淘洗無砂米中の灰分量を減じたる差分を以て各淘洗混砂米中に殘存せる房州砂の熾灼殘量と見做し豫め供試房州砂に就きて施行せる熾灼減量 7.72% なるに基き之を加算して各淘洗混砂米中房州砂の殘存量を求め次で淘洗前の混砂及無砂精白米に就き同様に試験し得たる混砂白米中房州砂の含量即ち淘洗前の砂量に對する各淘洗米中殘存砂分の 100 分率を算出し更に各淘洗毎に洗去せらるゝ砂量及淘洗前の砂量に對する 100 分率を算出せり。

(B) 淘洗液に對する試験

淘洗の際其洗液中に移行する有機物質を定量せんが爲め次の如く施行せり。

各淘洗液 25cc に就き其蒸發殘渣及灰分を定量し之より各回の全淘洗液 (第 1 回淘洗液を 1.8l, 第 2 回淘洗液を 3.8l, 第 3 及 4 回淘洗液を 3.9l, 第 5 及 6 回淘洗液を 4l とせり) 中の分量を算出し更に之を供試米の無水物に對する分量に換算し其の蒸發殘渣量と灰分量との差分を以て洗去せらるゝ有機物質質量と見做し尙之より第 1 回淘洗より爾後の各淘洗に至る洗去有機物質總量及全洗去量に對する各回の洗去量の 100 分率を算出せり。

(4) 試験成績

(甲) 淘洗米に就きて施行せる成績

第 1 表

(A) 圓筒摩擦式精米機による 10 分搗白米に就きて施行せる成績

| 番 號 | 種 別 | 混砂鑑別試験 | | 水分 (%) | 灰分 (%) | 無水物中の分量 (%) | | | | |
|-----|---------|---------|------------|--------|--------|-------------|----------|-----------------|--------------|-----------------|
| | | クロロホルム法 | 鏡檢法 | | | 殘存砂灰分 | 殘存砂熾灼殘渣量 | 同左の淘洗前の砂量に對する % | 洗去せられたる砂量各四分 | 同左の淘洗前の砂量に對する % |
| 1 | 無砂10分搗米 | - | 硝子様物質を檢出せず | 13.80 | 0.531 | 0.616 | - | - | - | - |

| | | | | | | | | | | | | | |
|-----|--------------------|---|----------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---|
| 1/1 | 同上研磨1回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 11.12 | 0.348 | 0.392 | - | - | - | - | - | - |
| 1/2 | 同上研磨2回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 10.42 | 0.306 | 0.342 | - | - | - | - | - | - |
| 1/3 | 同上研磨3回 淘洗米 | - | 硝子様物質 を検出せず | | 10.13 | 0.261 | 0.292 | - | - | - | - | - | - |
| 1/4 | 同上研磨4回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 11.00 | 0.235 | 0.264 | - | - | - | - | - | - |
| 1/5 | 同上研磨5回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 12.10 | 0.206 | 0.234 | - | - | - | - | - | - |
| 1/6 | 同上研磨6回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 12.82 | 0.193 | 0.221 | - | - | - | - | - | - |
| 2 | 混砂10分搗米 | + | 硝子様物質 を検出す | | 15.78 | 1.517 | 1.801 | 1.185 | 1.284 | - | - | - | - |
| 2/1 | 同上研磨1回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 9.30 | 0.666 | 0.734 | 0.342 | 0.371 | 28.89 | 0.913 | 71.11 | |
| 2/2 | 同上研磨2回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 9.82 | 0.376 | 0.417 | 0.075 | 0.081 | 6.31 | 0.290 | 22.59 | |
| 2/3 | 同上研磨3回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 11.50 | 0.285 | 0.322 | 0.030 | 0.033 | 2.57 | 0.048 | 3.74 | |
| 2/4 | 同上研磨4回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 8.45 | 0.265 | 0.289 | 0.025 | 0.027 | 2.10 | 0.006 | 0.46 | |
| 2/5 | 同上研磨5回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 11.60 | 0.223 | 0.252 | 0.018 | 0.020 | 1.56 | 0.007 | 0.55 | |
| 2/6 | 同上研磨6回 淘洗米 | + | 僅微の硝子 様物質を検 出す | | 9.93 | 0.208 | 0.231 | 0.010 | 0.011 | 0.85 | 0.009 | 0.70 | |
| 3/1 | 無砂10分搗米 混攪1回淘洗米 | - | 硝子様物質 を検出せず | | 12.50 | 0.354 | 0.405 | - | - | - | - | - | - |
| 3/2 | 同上混攪2回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 12.12 | 0.319 | 0.363 | - | - | - | - | - | - |
| 3/3 | 同上混攪3回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 12.45 | 0.290 | 0.331 | - | - | - | - | - | - |
| 3/4 | 同上混攪4回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 12.34 | 0.283 | 0.323 | - | - | - | - | - | - |
| 3/5 | 同上混攪5回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 11.70 | 0.255 | 0.289 | - | - | - | - | - | - |
| 3/6 | 同上混攪6回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 15.00 | 0.233 | 0.274 | - | - | - | - | - | - |
| 4/1 | 混砂10分搗米 混攪1回淘洗米 | + | 硝子様物質 を検出す | | 12.12 | 0.672 | 0.765 | 0.360 | 0.390 | 30.37 | 0.894 | 69.62 | |
| 4/2 | 同上混攪2回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 11.40 | 0.406 | 0.458 | 0.095 | 0.103 | 8.02 | 0.287 | 22.35 | |
| 4/3 | 同上混攪3回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 11.95 | 0.340 | 0.386 | 0.055 | 0.060 | 4.67 | 0.043 | 3.35 | |
| 4/4 | 同上混攪4回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 12.52 | 0.325 | 0.371 | 0.048 | 0.052 | 4.05 | 0.008 | 0.62 | |
| 4/5 | 同上混攪5回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 12.23 | 0.290 | 0.330 | 0.041 | 0.044 | 3.43 | 0.008 | 0.62 | |
| 4/6 | 同上混攪6回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 13.32 | 0.270 | 0.311 | 0.036 | 0.039 | 3.04 | 0.005 | 0.40 | |

備考 鏡検による混砂鑑別に就ては添附せる顕微鏡寫眞を参照せられたし以下之に倣ふ。

第 2 表

(B) 圓筒摩擦式精米機による7分搗胚芽米に就きて施行せる成績

| 番 號 | 種 別 | 混砂鑑別試験 | | 水分 (%) | 灰分 (%) | 無水物中の分量 (%) | | | | | | |
|-----|-----------------|---------|------------|--------|--------|-------------|----------|-------|----------------|-------------|---------------|-------|
| | | クロロホルム法 | 鏡檢法 | | | 灰分 | 残存砂分機料残渣 | 残存砂量 | 同左の淘洗前の砂量に對する% | 洗去されたる砂量各四分 | 同左の淘洗前の砂量に對する | |
| 1 | 無砂7分搗胚芽米 | - | 硝子様物質を検出せず | 14.20 | 0.730 | 0.851 | - | - | - | - | - | |
| 1/1 | 同上研磨1回淘洗米 | - | 同 | 上 | 7.33 | 0.734 | 0.792 | - | - | - | - | |
| 1/2 | 同上研磨2回淘洗米 | - | 同 | 上 | 7.48 | 0.513 | 0.554 | - | - | - | - | |
| 1/3 | 同上研磨3回淘洗米 | - | 同 | 上 | 8.41 | 0.448 | 0.489 | - | - | - | - | |
| 1/4 | 同上研磨4回淘洗米 | - | 同 | 上 | 8.86 | 0.415 | 0.455 | - | - | - | - | |
| 1/5 | 同上研磨5回淘洗米 | - | 同 | 上 | 7.86 | 0.407 | 0.442 | - | - | - | - | |
| 1/6 | 同上研磨6回淘洗米 | - | 同 | 上 | 9.99 | 0.396 | 0.440 | - | - | - | - | |
| 2 | 無砂7分搗胚芽米 | + | 硝子様物質を検出す | 16.00 | 2.535 | 3.018 | 2.167 | 2.348 | - | - | - | |
| 2/1 | 同上研磨1回淘洗米 | + | 同 | 上 | 13.29 | 1.405 | 1.620 | 0.828 | 0.897 | 38.20 | 1.451 | 61.80 |
| 2/2 | 同上研磨2回淘洗米 | + | 同 | 上 | 10.48 | 0.698 | 0.708 | 0.154 | 0.167 | 7.11 | 0.730 | 31.09 |
| 2/3 | 同上研磨3回淘洗米 | + | 同 | 上 | 10.40 | 0.540 | 0.603 | 0.114 | 0.124 | 5.28 | 0.043 | 1.83 |
| 2/4 | 同上研磨4回淘洗米 | + | 同 | 上 | 11.69 | 0.468 | 0.533 | 0.078 | 0.084 | 3.58 | 0.040 | 1.70 |
| 2/5 | 同上研磨5回淘洗米 | + | 同 | 上 | 10.75 | 0.422 | 0.474 | 0.032 | 0.045 | 1.92 | 0.039 | 1.66 |
| 2/6 | 同上研磨6回淘洗米 | + | 同 | 上 | 11.10 | 0.418 | 0.470 | 0.030 | 0.033 | 1.41 | 0.012 | 0.51 |
| 3/1 | 無砂7分搗胚芽米混攪1回淘洗米 | - | 硝子様物質を検出せず | 10.54 | 0.650 | 0.726 | - | - | - | - | - | |
| 3/2 | 同上混攪2回淘洗米 | - | 同 | 上 | 10.97 | 0.611 | 0.686 | - | - | - | - | |
| 3/3 | 同上混攪3回淘洗米 | - | 同 | 上 | 11.87 | 0.525 | 0.600 | - | - | - | - | |
| 3/4 | 同上混攪4回淘洗米 | - | 同 | 上 | 11.92 | 0.491 | 0.557 | - | - | - | - | |
| 3/5 | 同上混攪5回淘洗米 | - | 同 | 上 | 13.49 | 0.479 | 0.553 | - | - | - | - | |
| 3/6 | 同上混攪6回淘洗米 | - | 同 | 上 | 13.85 | 0.467 | 0.542 | - | - | - | - | |
| 4/1 | 混砂7分搗胚芽米混攪1回淘洗米 | + | 硝子様物質を検出す | 6.70 | 1.561 | 1.573 | 0.847 | 0.918 | 39.10 | 1.430 | 60.90 | |
| 4/2 | 同上混攪2回淘洗米 | + | 同 | 上 | 9.16 | 0.868 | 0.882 | 0.196 | 0.212 | 9.02 | 0.706 | 30.07 |
| 4/3 | 同上混攪3回淘洗米 | + | 同 | 上 | 10.00 | 0.680 | 0.756 | 0.156 | 0.169 | 7.19 | 0.043 | 1.83 |
| 4/4 | 同上混攪4回淘洗米 | + | 同 | 上 | 7.79 | 0.631 | 0.685 | 0.128 | 0.139 | 5.92 | 0.030 | 1.28 |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|---------------|---|---|---|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| 4ノ5 | 同上混攪5回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 7.10 | 0.616 | 0.661 | 0.108 | 0.114 | 4.86 | 0.025 | 1.06 |
| 4ノ6 | 同上混攪6回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 6.15 | 0.593 | 0.630 | 0.088 | 0.094 | 4.01 | 0.020 | 0.85 |

第 3 表

(C) 杵搗式精米機による 10 分搗白米に就きて施行せる成績

| 番 號 | 種 別 | 混砂鑑別試験 | | 水分 (%) | 灰分 (%) | 無水物中の分量 (%) | | | | | | |
|-----|--------------------|---------|--------------|--------|--------|-------------|-------|--------|-----------------|----------|-----------------|-------|
| | | クロロホルム法 | 鏡檢法 | | | 残存砂灰分 | 残存砂分 | 残存砂灼灼量 | 同左の淘洗前の砂量に對する % | 洗去されたる砂量 | | |
| | | | | | | | | | | 各回分 | 同左の淘洗前の砂量に對する % | |
| 1 | 無砂10分搗米 | - | 硝子様物質を檢出せず | 14.20 | 0.660 | 0.689 | - | - | - | - | - | - |
| 1ノ1 | 同上研磨1回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 7.90 | 0.407 | 0.442 | - | - | - | - | - |
| 1ノ2 | 同上研磨2回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 9.25 | 0.374 | 0.412 | - | - | - | - | - |
| 1ノ3 | 同上研磨3回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 8.22 | 0.277 | 0.302 | - | - | - | - | - |
| 1ノ4 | 同上研磨4回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 7.80 | 0.277 | 0.300 | - | - | - | - | - |
| 1ノ5 | 同上研磨5回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 8.77 | 0.246 | 0.270 | - | - | - | - | - |
| 1ノ6 | 同上研磨6回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 9.42 | 0.247 | 0.273 | - | - | - | - | - |
| 2 | 混砂10分搗米 | + | 硝子様物質を檢出す | 13.00 | 2.954 | 3.305 | 2.706 | 2.932 | - | - | - | - |
| 2ノ1 | 同上研磨1回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 12.70 | 1.038 | 1.189 | 0.747 | 0.809 | 27.59 | 2.103 | 72.41 |
| 2ノ2 | 同上研磨2回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 13.20 | 0.342 | 0.445 | 0.033 | 0.036 | 1.23 | 0.773 | 26.36 |
| 2ノ3 | 同上研磨3回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 13.20 | 0.250 | 0.326 | 0.026 | 0.026 | 0.89 | 0.010 | 0.34 |
| 2ノ4 | 同上研磨4回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 13.80 | 0.274 | 0.316 | 0.016 | 0.017 | 0.58 | 0.009 | 0.32 |
| 2ノ5 | 同上研磨5回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 11.79 | 0.244 | 0.276 | 0.006 | 0.007 | 0.24 | 0.010 | 0.34 |
| 2ノ6 | 同上研磨6回 淘洗米 | - | 僅微の硝子様物質を檢出す | 12.20 | 0.240 | 0.273 | 0 | 0 | 0 | 0.007 | 0.007 | 0.23 |
| 3ノ1 | 無砂10分搗米 混攪1回淘洗米 | - | 硝子様物質を檢出せず | 7.60 | 0.423 | 0.458 | - | - | - | - | - | - |
| 3ノ2 | 同上混攪2回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 7.38 | 0.407 | 0.439 | - | - | - | - | - |
| 3ノ3 | 同上混攪3回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 6.91 | 0.400 | 0.426 | - | - | - | - | - |
| 3ノ4 | 同上混攪4回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 8.40 | 0.375 | 0.409 | - | - | - | - | - |
| 3ノ5 | 同上混攪5回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 8.76 | 0.373 | 0.409 | - | - | - | - | - |
| 3ノ6 | 同上混攪6回 淘洗米 | - | 同 | 上 | 9.17 | 0.368 | 0.405 | - | - | - | - | - |
| 4ノ1 | 混攪10分搗米 混攪1回淘洗米 | + | 硝子様物質を檢出す | 12.70 | 1.256 | 1.439 | 0.981 | 1.063 | 36.26 | 1.869 | 63.74 | |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|---------------|---|---|---|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| 4ノ2 | 同上混攪2回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 11.85 | 0.553 | 0.624 | 0.185 | 0.200 | 6.82 | 0.863 | 29.43 |
| 4ノ3 | 同上混攪3回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 10.72 | 0.432 | 0.484 | 0.058 | 0.063 | 2.15 | 0.137 | 4.67 |
| 4ノ4 | 同上混攪4回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 11.00 | 0.305 | 0.444 | 0.035 | 0.038 | 1.30 | 0.025 | 0.85 |
| 4ノ5 | 同上混攪5回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 11.80 | 0.377 | 0.428 | 0.019 | 0.021 | 0.72 | 0.017 | 0.58 |
| 4ノ6 | 同上混攪6回 淘洗米 | + | 同 | 上 | 13.98 | 0.353 | 0.410 | 0.005 | 0.005 | 0.17 | 0.016 | 0.56 |

(乙) 淘洗液に就きて施行せる成績

第 4 表

(A) 圓筒摩擦式精米機による10分搗白米に就きて施行せる成績

| 番 號 | 種 別 | 淘洗液總量中 の分量 (g) | | 供試米に對する分量(無水物中の%量) | | | | |
|-----|--------------------|-------------------|--------|--------------------|-------------|---------|-------|------------------------|
| | | 蒸 發 殘 渣 | 灰 分 | 蒸 發 殘 渣 | 灰 分 | 有 機 物 質 | | 洗去総量に 對する各回 分の%量 |
| | | | | 各回分 | 第1回よ り合計 | | | |
| 1ノ1 | 無砂10分搗米研磨1 回淘洗液 | 19.008 | 2.376 | 1.527 | 0.191 | 1.336 | 1.336 | 61.88 |
| 1ノ2 | 同上研磨2回淘洗液 | 6.460 | 0.680 | 0.515 | 0.054 | 0.461 | 1.797 | 21.35 |
| 1ノ3 | 同上研磨3回淘洗液 | 2.574 | 0.234 | 0.206 | 0.019 | 0.187 | 1.984 | 8.66 |
| 1ノ4 | 同上研磨4回淘洗液 | 1.850 | 0.215 | 0.149 | 0.018 | 0.131 | 2.115 | 6.07 |
| 1ノ5 | 同上研磨5回淘洗液 | 0.424 | 0.144 | 0.034 | 0.012 | 0.022 | 2.137 | 1.02 |
| 1ノ6 | 同上研磨6回淘洗液 | 0.380 | 0.120 | 0.032 | 0.010 | 0.022 | 2.150 | 1.02 |
| 2ノ1 | 混砂10分搗米研磨1 回淘洗液 | 25.974 | 12.636 | 2.045 | 0.996 | 1.049 | 1.049 | 62.55 |
| 2ノ2 | 同上研磨2回淘洗液 | 7.828 | 3.439 | 0.620 | 0.272 | 0.348 | 1.397 | 20.75 |
| 2ノ3 | 同上研磨3回淘洗液 | 2.145 | 0.683 | 0.174 | 0.055 | 0.119 | 1.516 | 7.10 |
| 2ノ4 | 同上研磨4回淘洗液 | 1.034 | 0.273 | 0.081 | 0.022 | 0.059 | 1.575 | 3.52 |
| 2ノ5 | 同上研磨5回淘洗液 | 0.960 | 0.200 | 0.078 | 0.017 | 0.061 | 1.636 | 3.64 |
| 2ノ6 | 同上研磨6回淘洗液 | 0.640 | 0.120 | 0.051 | 0.010 | 0.041 | 1.677 | 2.44 |
| 3ノ1 | 無砂10分搗米混攪1 回淘洗液 | 8.730 | 1.458 | 0.713 | 0.119 | 0.594 | 0.594 | 52.89 |
| 3ノ2 | 同上混攪2回淘洗液 | 4.256 | 0.710 | 0.346 | 0.058 | 0.288 | 0.882 | 25.64 |
| 3ノ3 | 同上混攪3回淘洗液 | 1.894 | 0.371 | 0.155 | 0.031 | 0.124 | 1.006 | 11.04 |
| 3ノ4 | 同上混攪4回淘洗液 | 0.975 | 0.234 | 0.079 | 0.020 | 0.059 | 1.065 | 5.25 |
| 3ノ5 | 同上混攪5回淘洗液 | 0.620 | 0.183 | 0.050 | 0.015 | 0.035 | 1.100 | 3.12 |
| 3ノ6 | 同上混攪6回淘洗液 | 0.380 | 0.103 | 0.032 | 0.009 | 0.023 | 1.123 | 2.05 |
| 4ノ1 | 混砂10分搗米混攪1 回淘洗液 | 20.250 | 10.836 | 1.645 | 0.881 | 0.764 | 0.764 | 52.73 |
| 4ノ2 | 同上混攪2回淘洗液 | 9.410 | 4.883 | 0.758 | 0.394 | 0.364 | 1.123 | 25.12 |
| 4ノ3 | 混砂10分搗米混攪3 回淘洗液 | 3.783 | 1.521 | 0.305 | 0.124 | 0.181 | 1.309 | 12.49 |
| 4ノ4 | 同上混攪4回淘洗液 | 1.580 | 0.566 | 0.129 | 0.046 | 0.083 | 1.392 | 5.73 |
| 4ノ5 | 同上混攪5回淘洗液 | 0.720 | 0.200 | 0.059 | 0.017 | 0.042 | 1.434 | 2.90 |
| 4ノ6 | 同上混攪6回淘洗液 | 0.320 | 0.140 | 0.027 | 0.012 | 0.015 | 1.449 | 1.03 |

第 5 表

(B) 個筒摩擦式精米機による7分搗胚芽米に就きて施行せる成績

| 番 號 | 種 別 | 淘洗液總量中 の分量 (g) | | 供試米に對する分量(無水物中の%量) | | | | |
|-----|---------------------|-------------------|--------|--------------------|-------|---------|-------------|-----------------------|
| | | 蒸 發 殘 渣 | 灰 分 | 蒸 發 殘 渣 | 灰 分 | 有 機 物 質 | | |
| | | | | | | 各回分 | 第1回よ り合計 | 洗去總量に 對する各回 分の% |
| 1/1 | 無砂7分搗胚芽米研 磨1回淘洗 | 20.160 | 2.376 | 1.621 | 0.191 | 1.430 | 1.430 | 59.78 |
| 1/2 | 同上研磨2回淘洗液 | 7.828 | 0.950 | 0.628 | 0.076 | 0.552 | 1.982 | 23.08 |
| 1/3 | 同上研磨3回淘洗液 | 2.964 | 0.273 | 0.239 | 0.022 | 0.217 | 2.199 | 9.07 |
| 1/4 | 同上研磨4回淘洗液 | 1.950 | 0.234 | 0.156 | 0.019 | 0.137 | 2.336 | 5.73 |
| 1/5 | 同上研磨5回淘洗液 | 0.620 | 0.183 | 0.050 | 0.015 | 0.035 | 3.371 | 1.46 |
| 1/6 | 同上研磨6回淘洗液 | 0.400 | 0.140 | 0.032 | 0.011 | 0.021 | 2.392 | 0.88 |
| 2/1 | 混砂7分搗胚芽米研 磨1回淘洗液 | 35.604 | 19.530 | 2.933 | 1.608 | 1.325 | 1.325 | 67.40 |
| 2/2 | 同上研磨2回淘洗液 | 11.286 | 6.023 | 0.900 | 0.481 | 0.419 | 1.744 | 21.31 |
| 2/3 | 同上研磨3回淘洗液 | 3.003 | 1.248 | 0.239 | 0.100 | 0.139 | 1.883 | 7.08 |
| 2/4 | 同上研磨4回淘洗液 | 1.092 | 0.488 | 0.089 | 0.040 | 0.049 | 1.932 | 2.49 |
| 2/5 | 同上研磨5回淘洗液 | 0.620 | 0.400 | 0.049 | 0.032 | 0.017 | 1.949 | 0.86 |
| 2/6 | 同上研磨6回淘洗液 | 0.460 | 0.240 | 0.037 | 0.020 | 0.017 | 1.966 | 0.86 |
| 3/1 | 無砂7分搗胚芽米混 搗1回淘洗液 | 18.864 | 2.160 | 1.517 | 0.173 | 1.344 | 1.344 | 60.35 |
| 3/2 | 同上混搗2回淘洗液 | 6.840 | 0.855 | 0.549 | 0.069 | 0.480 | 1.824 | 21.55 |
| 3/3 | 同上混搗3回淘洗液 | 2.964 | 0.371 | 0.238 | 0.030 | 0.208 | 2.032 | 9.34 |
| 3/4 | 同上混搗4回淘洗液 | 1.950 | 0.273 | 0.155 | 0.022 | 0.133 | 2.165 | 5.97 |
| 3/5 | 同上混搗5回淘洗液 | 0.639 | 0.183 | 0.052 | 0.015 | 0.037 | 2.202 | 1.67 |
| 3/6 | 同上混搗6回淘洗液 | 0.400 | 0.080 | 0.032 | 0.007 | 0.025 | 2.227 | 1.12 |
| 4/1 | 混砂7分搗胚芽米混 搗1回淘洗液 | 23.940 | 13.752 | 1.832 | 1.053 | 0.779 | 0.779 | 51.25 |
| 4/2 | 混砂7分搗胚芽米混 搗2回淘洗液 | 10.914 | 6.316 | 0.858 | 0.497 | 0.361 | 1.140 | 23.75 |
| 4/3 | 同上混搗3回淘洗液 | 6.065 | 3.374 | 0.481 | 0.268 | 0.213 | 1.353 | 14.01 |
| 4/4 | 同上混搗4回淘洗液 | 2.438 | 1.326 | 0.189 | 0.103 | 0.086 | 1.439 | 5.66 |
| 4/5 | 同上混搗5回淘洗液 | 1.320 | 0.700 | 0.102 | 0.054 | 0.048 | 1.487 | 3.16 |
| 4/6 | 同上混搗6回淘洗液 | 0.800 | 0.360 | 0.061 | 0.028 | 0.033 | 1.520 | 2.17 |

第 6 表

(C) 杵搗式精米機による10分搗白米に就きて施行せる成績

| 番 號 | 種 別 | 淘洗液總量中 の分量 (g) | | 供試米に對する分量(無水物中の%量) | | | | |
|-----|--------------------|-------------------|-------|--------------------|-------|---------|-------------|-----------------------|
| | | 蒸 發 殘 渣 | 灰 分 | 蒸 發 殘 渣 | 灰 分 | 有 機 物 質 | | |
| | | | | | | 各回分 | 第1回よ り合計 | 洗去總量に 對する各回 分の% |
| 1/1 | 無砂10分搗米研磨1 回淘洗液 | 18.216 | 2.250 | 1.413 | 0.174 | 1.239 | 1.239 | 61.61 |

| | | | | | | | | |
|-----|----------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1ノ2 | 同上研磨2回淘洗液 | 5.662 | 0.741 | 0.446 | 0.059 | 0.387 | 1.626 | 19.24 |
| 1ノ3 | 同上研磨3回淘洗液 | 2.438 | 0.254 | 0.190 | 0.020 | 0.170 | 1.796 | 8.45 |
| 1ノ4 | 同上研磨4回淘洗液 | 1.599 | 0.156 | 0.124 | 0.013 | 0.111 | 1.907 | 5.52 |
| 1ノ5 | 同上研磨5回淘洗液 | 0.800 | 0.100 | 0.063 | 0.008 | 0.055 | 1.962 | 2.73 |
| 1ノ6 | 同上研磨6回淘洗液 | 0.700 | 0.080 | 0.056 | 0.007 | 0.049 | 2.011 | 2.45 |
| 2ノ1 | 混砂10分搗米研磨1回淘洗液 | 47.466 | 25.992 | 1.942 | 1.063 | 0.879 | 0.879 | 50.60 |
| 2ノ2 | 同上研磨2回淘洗液 | 13.528 | 6.403 | 1.113 | 0.527 | 0.586 | 1.465 | 33.74 |
| 2ノ3 | 同上研磨3回淘洗液 | 2.808 | 1.014 | 0.232 | 0.083 | 0.149 | 1.614 | 8.58 |
| 2ノ4 | 同上研磨4回淘洗液 | 1.014 | 0.254 | 0.084 | 0.021 | 0.063 | 1.677 | 3.63 |
| 2ノ5 | 同上研磨5回淘洗液 | 0.540 | 0.103 | 0.044 | 0.009 | 0.035 | 1.712 | 2.01 |
| 2ノ6 | 同上研磨6回淘洗液 | 0.420 | 0.100 | 0.034 | 0.009 | 0.025 | 1.737 | 1.44 |
| 3ノ1 | 無砂10分搗米混攪1回淘洗液 | 9.360 | 1.656 | 0.723 | 0.128 | 0.595 | 0.595 | 49.38 |
| 3ノ2 | 同上混攪2回淘洗液 | 4.598 | 0.722 | 0.355 | 0.056 | 0.290 | 0.894 | 24.81 |
| 3ノ3 | 同上混攪3回淘洗液 | 2.340 | 0.234 | 0.179 | 0.018 | 0.161 | 1.055 | 13.36 |
| 3ノ4 | 同上混攪4回淘洗液 | 1.229 | 0.156 | 0.096 | 0.013 | 0.083 | 1.138 | 6.89 |
| 3ノ5 | 同上混攪5回淘洗液 | 0.660 | 0.100 | 0.052 | 0.008 | 0.044 | 1.182 | 3.65 |
| 3ノ6 | 同上混攪6回淘洗液 | 0.399 | 0.100 | 0.031 | 0.008 | 0.023 | 1.205 | 1.91 |
| 4ノ1 | 混砂10分搗米混攪1回淘洗液 | 18.945 | 10.422 | 1.549 | 0.852 | 0.698 | 0.698 | 50.51 |
| 4ノ2 | 同上混攪2回淘洗液 | 12.312 | 6.354 | 0.998 | 0.514 | 0.514 | 1.212 | 37.19 |
| 4ノ3 | 同上混攪3回淘洗液 | 1.482 | 0.390 | 0.119 | 0.032 | 0.088 | 1.300 | 6.37 |
| 4ノ4 | 同上混攪4回淘洗液 | 0.663 | 0.147 | 0.054 | 0.012 | 0.042 | 1.342 | 3.04 |
| 4ノ5 | 同上混攪5回淘洗液 | 0.370 | 0.080 | 0.030 | 0.007 | 0.024 | 1.366 | 1.73 |
| 4ノ6 | 同上混攪6回淘洗液 | 0.250 | 0.052 | 0.022 | 0.005 | 0.016 | 1.382 | 1.16 |

(5) 試験成績の説明並考察

前記試験成績に就き説明し之を考察すれば次の如し。

(1) 混砂鑑別成績に就て

(a) クロホルム法、本法を各種の試料に應用せる成績を見るに前回の報告に於ける如く無砂白米は全部陰性の成績を示し混砂精白米及其淘洗米に在りては杵搗式10分搗白米の研磨6回淘洗品1種のみ陰性の成績を示し其他は悉く陽性にして各種混砂米共に研磨又は混攪6回に及ぶも尙ほ本法によりて明瞭に鑑別し得る程度の砂分を残留することを認めたり。

(b) 鏡檢法、本法に依ればクロホルム法に於て陽性の成績を示せるものは悉く硝子様物質の殘存を認めたるのみならず杵搗式10分搗白米の研磨6回淘洗品に於けるが如くクロホルム法に於て陰性の成績を示し灰分定量試験に於て全く砂分の殘存を示さざるものに於ても全視野中に1~2箇の硝子様物質の殘存を認めたり而して本試験法の創案に當りては豫め房州砂、信州砂及三州砂に就き檢體の場合と同様に硫酸及硝酸にて處理したる後鏡檢したる

に其外觀に於て全く變化なきことを確め又陸羽種 132 號, 農林種及撰1號種玄米並陸羽種 132 號玄米を清水式及中野式無砂精米機にて精白せる 7 分搗胚芽米及 10 分搗白米に就き對照試驗を施行したるに前記精白粉に固有の硝子様物質(房州砂は其形狀最大のものは長さ約 50 μ 幅約 30 μ 最小のものは長さ及幅夫々約 3-4 μ にして長さ約 30 μ 幅約 15 μ 程度のもの最も多きが如し)の存在を認めずして極微量の微粉狀物質を検出するか又は殆ど何物をも認めざるを以て本鏡檢法により無砂米と房州砂の如き搗粉使用混砂米とを明瞭に識別し得べきを確認せしめたり(添附顯微鏡寫眞参照)

(2) 灰分定量成績に就て

前記成績中淘洗前後の混砂米中に殘存する房州砂の分量は夫々無水物中の%量にして各淘洗米中の殘留砂量及各淘洗毎に洗去せらるゝ砂量の原白米中の砂量に對する 100 分比は便宜上各其無水物中の含量より直接之を算出し以て其概量を示せり然れ共嚴密に言へば原白米は各淘洗毎に其物質の幾分宛洗除せらるゝを以て淘洗液の蒸發殘渣の成績に基き之を加算し以て原白米の無水物及含水物に對する%量を求め之等の數値を基礎とし原白米中の殘存砂量(無水物及含水物中)に對する%量を算出するを妥當とすべし依つて第 7 表には特に之を算出し比較對照に資せり即ち之を一括表示すれば次の如し。

第 7 表

淘洗前後の混砂米中の砂分定量成績一覽表

| | | 淘洗前 | 淘 洗 後 | | | | | | |
|---------------------------|----------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 第1回 | 第2回 | 第3回 | 第4回 | 第5回 | 第6回 | |
| 1. 摩擦式10分 搗白米研磨 淘洗品 | 殘存砂量 | 無水物中の% | — | 0.371 | 0.081 | 0.033 | 0.027 | 0.020 | 0.011 |
| | | 原白米の無水物に對する% | 1.284 | 0.363 | 0.079 | 0.032 | 0.026 | 0.019 | 0.011 |
| | | 原白米に對する% | 1.081 | 0.306 | 0.066 | 0.027 | 0.022 | 0.016 | 0.009 |
| | | 同上の原白米の砂量に對する% | — | 28.27 | 6.15 | 2.49 | 2.02 | 1.47 | 0.85 |
| | 淘洗により 除去された 砂量 | 原白米の無水物に對する%量 | — | 0.921 | 0.284 | 0.047 | 0.006 | 0.007 | 0.008 |
| | | 原白米に對する%量 | — | 0.775 | 0.240 | 0.039 | 0.005 | 0.006 | 0.007 |
| 同上の原白米の砂量に對する% | | — | 71.73 | 22.12 | 3.66 | 0.47 | 0.55 | 0.62 | |
| 2. 摩擦式7分 搗胚芽米研 磨淘洗品 | 殘存砂量 | 無水物中の% | — | 0.897 | 0.167 | 0.124 | 0.084 | 0.045 | 0.033 |
| | | 原白米の無水物に對する% | 2.348 | 0.871 | 0.161 | 0.119 | 0.081 | 0.043 | 0.032 |
| | | 原白米に對する% | 1.972 | 0.731 | 0.135 | 0.100 | 0.068 | 0.036 | 0.027 |
| | | 同上の原白米の砂量に對する% | — | 37.10 | 6.84 | 5.07 | 3.45 | 1.83 | 1.32 |
| | 淘洗により 除去された 砂量 | 原白米の無水物に對する%量 | — | 1.477 | 0.710 | 0.042 | 0.038 | 0.038 | 0.012 |
| | | 原白米に對する%量 | — | 1.241 | 0.596 | 0.035 | 0.032 | 0.032 | 0.011 |
| 同上の原白米の砂量に對する% | | — | 62.90 | 30.24 | 1.79 | 1.62 | 1.62 | 0.51 | |

| | | | | | | | | | | |
|---------------------------|----------------|----------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 3. 杵搗式10分 搗白米研磨 淘洗品 | 残存砂量 | 無水物中の% | — | 0.809 | 0.036 | 0.026 | 0.017 | 0.007 | 0 | |
| | | 原白米の無水物に 對する% | 2.932 | 0.793 | 0.035 | 0.025 | 0.016 | 0.007 | 0 | |
| | | 原白米に對する% | 2.551 | 0.690 | 0.030 | 0.022 | 0.014 | 0.006 | 0 | |
| | 同上の原白米の砂量に對する% | — | 27.05 | 1.200 | 0.85 | 0.55 | 0.24 | 0 | | |
| | | 淘洗により 除去された 砂量 | 原白米の無水物に 對する% | — | 2.139 | 0.758 | 0.010 | 0.009 | 0.009 | 0.007 |
| | | | 原白米に對する%量 | — | 1.871 | 0.660 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.006 |
| 同上の原白米の砂 量に對する%量 | — | | 72.95 | 25.85 | 0.35 | 0.30 | 0.31 | 0.24 | | |
| 4. 摩擦式10分 搗白米混攪 淘洗品 | 残存砂量 | 無水物中の% | — | 0.390 | 0.103 | 0.060 | 0.052 | 0.044 | 0.039 | |
| | | 原白米の無水物に 對する% | 1.284 | 0.384 | 0.101 | 0.058 | 0.052 | 0.043 | 0.038 | |
| | | 原白米に對する% | 1.081 | 0.323 | 0.085 | 0.049 | 0.048 | 0.036 | 0.032 | |
| | 同上の原白米の砂量に對する% | — | 29.91 | 7.87 | 4.52 | 4.05 | 3.35 | 2.95 | | |
| | | 淘洗により 除去された 砂量 | 原白米の無水物に 對する%量 | — | 0.900 | 0.283 | 0.043 | 0.006 | 0.009 | 0.005 |
| | | | 原白米に對する%量 | — | 0.758 | 0.238 | 0.036 | 0.001 | 0.012 | 0.004 |
| 同上の原白米の砂 量に對する%量 | — | | 70.09 | 22.04 | 3.35 | 0.47 | 0.70 | 0.40 | | |
| 5. 摩擦式7分 搗胚芽米混 攪淘洗品 | 残存砂量 | 無水物中の% | — | 0.918 | 0.212 | 0.169 | 0.139 | 0.114 | 0.094 | |
| | | 原白米の無水物に 對する% | 2.348 | 0.901 | 0.206 | 0.164 | 0.134 | 0.110 | 0.091 | |
| | | 原白米に對する% | 1.972 | 0.757 | 0.173 | 0.138 | 0.113 | 0.093 | 0.076 | |
| | 同上の原白米の砂量に對する% | — | 38.37 | 8.78 | 6.99 | 5.71 | 4.96 | 3.88 | | |
| | | 淘洗により 除去された 砂量 | 原白米の無水物に 對する%量 | — | 1.447 | 0.695 | 0.040 | 0.030 | 0.024 | 0.019 |
| | | | 原白米に對する%量 | — | 1.215 | 0.584 | 0.035 | 0.025 | 0.020 | 0.017 |
| 同上の原白米の砂 量に對する%量 | — | | 61.63 | 29.59 | 1.79 | 1.28 | 1.02 | 0.81 | | |
| 6. 杵搗式10分 搗白米混攪 淘洗品 | 残存砂量 | 無水物中の% | — | 1.063 | 0.200 | 0.063 | 0.038 | 0.021 | 0.005 | |
| | | 原白米の無水物に 對する% | 2.932 | 1.030 | 0.191 | 0.060 | 0.036 | 0.020 | 0.005 | |
| | | 原白米に對する% | 2.551 | 0.896 | 0.166 | 0.052 | 0.031 | 0.017 | 0.004 | |
| | 同上の原白米の砂量に對する% | — | 35.13 | 6.51 | 2.04 | 1.23 | 0.67 | 0.16 | | |
| | | 淘洗により 除去された 砂量 | 原白米の無水物に 對する%量 | — | 1.902 | 0.839 | 0.131 | 0.023 | 0.016 | 0.015 |
| | | | 原白米に對する%量 | — | 1.655 | 0.730 | 0.114 | 0.021 | 0.014 | 0.013 |
| 同上の原白米の砂 量に對する%量 | — | | 64.87 | 28.62 | 4.47 | 0.82 | 0.55 | 0.51 | | |

前表を看るに供試混砂米中に残存する房州砂は何れの場合にも第1回淘洗により其約60~70%, 第2回淘洗によりて20~30%を洗去せらるゝを以て最初の2回淘洗によりて合計約90%以上の房州砂は洗除せらるゝも残餘の砂分を完全に除去することは比較的困難なるを認む而して杵搗式混砂白米は慶松博士等の報告に於けるが如く研磨淘洗により比較的容易に洗除せられ第4~5回淘洗米中には極めて微量の房州砂を残存するに過ぎず第6回淘洗米中に

は鏡檢の結果僅に全視野中に 1~2 箇の硝子擦物質の存在を認めたるもクロロホルム法にては陰性の成績を示し且つ定量法によりては之を秤量するを得ざりき然るに摩擦式混砂白米に在りては第 6 回研磨淘洗米中に於てもクロロホルム法及鏡檢法により明瞭に房州砂の殘存を認め且つ之を定量し得たり、この理由は杵搗式混砂米中の房州砂は米粒の表面に比較的剝離し易き状態にて附着せるに反し摩擦式混砂米中の房州砂の一部は精白の際表面組織中に潛入し淘洗により之が洗除困難なるに基因するものと思考せらる此點に關しては前回の報告に於て摩擦式精米機を以て精白せる混砂米は更に之を研米機を用ひて除穢せる所謂不要洗白米と稱するものに於てもクロロホルム法によりて檢するに常に房州砂の殘存を示せる事實と對照するときは本考察の誤なきを首肯せしむるに足らんか、次に 7 分搗胚芽米に在りては之と同一分量の房州砂を添加し同一方法にて精白せる 10 分搗混砂米に比し約 2 倍量に相當する砂分を殘存し淘洗による除去極めて困難にして其の淘洗米中には 10 分搗混砂米に比し著しく多量の房州砂を殘留せり又總ての場合混搗淘洗米中には研磨淘洗米に比し多量の房州砂を殘存するを以て混砂胚芽米を淘洗の際其の營養分の流失を顧慮し研磨を避け混搗による淘洗を施すときは著量の房州砂の殘存を想像し得べく特に注意すべき事項と思考す。

(8) 淘洗によりて洗去せらるゝ有機物質量に就て

前記成績中より白米淘洗の際毎回洗去せらるゝ有機物質の各供試米(無水物及含水物)に對する%量並洗去有機物質總量に對し毎回洗去せらるゝものの 100 分比を算出し之を一括表示すれば次の如し。

第 8 表

白米淘洗の際洗去せらるゝ有機物質量一覽表

| (A) 無砂米 | | 第1回 淘洗 | 第2回 淘洗 | 第3回 淘洗 | 第4回 淘洗 | 第5回 淘洗 | 第6回 淘洗 | 合計 |
|---------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|
| 1. 摩擦式10分 搗白米研磨 淘洗液 | 無水物に對する%量 | 1.336 | 0.461 | 0.187 | 0.131 | 0.022 | 0.022 | 2.159 |
| | 原白米に對する%量 | 1.152 | 0.397 | 0.161 | 0.113 | 0.019 | 0.019 | 1.961 |
| | 洗去總量に對する%量 | 61.88 | 21.35 | 8.66 | 6.07 | 1.02 | 1.02 | 100.00 |
| 2. 摩擦式7分 搗胚芽米研 磨淘洗液 | 無水物に對する%量 | 1.430 | 0.552 | 0.217 | 0.137 | 0.035 | 0.021 | 2.392 |
| | 原白米に對する%量 | 1.227 | 0.474 | 0.186 | 0.118 | 0.030 | 0.018 | 2.053 |
| | 洗去總量に對する%量 | 59.78 | 23.08 | 9.07 | 5.73 | 1.46 | 0.88 | 100.00 |
| 3. 杵搗式10分 搗白米研 磨淘洗液 | 無水物に對する%量 | 1.239 | 0.387 | 0.170 | 0.111 | 0.055 | 0.049 | 2.011 |
| | 原白米に對する%量 | 1.063 | 0.332 | 0.146 | 0.095 | 0.048 | 0.042 | 1.726 |
| | 洗去總量に對する%量 | 61.61 | 19.24 | 8.45 | 5.52 | 2.73 | 2.45 | 100.00 |
| 4. 摩擦式10分 搗白米混搗 淘洗液 | 無水物に對する%量 | 0.594 | 0.288 | 0.124 | 0.059 | 0.035 | 0.023 | 1.123 |
| | 原白米に對する%量 | 0.512 | 0.248 | 0.107 | 0.051 | 0.030 | 0.020 | 0.968 |
| | 洗去總量に對する%量 | 52.89 | 25.64 | 11.04 | 5.25 | 3.13 | 2.05 | 100.00 |

| | | | | | | | | | |
|--------------|--------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 5. 搗胚芽米混攪淘洗液 | 摩擦式7分 | 無水物に対する%量 | 1.344 | 0.480 | 0.208 | 0.133 | 0.037 | 0.025 | 2.227 |
| | | 原白米に対する%量 | 1.153 | 0.407 | 0.160 | 0.101 | 0.026 | 0.015 | 1.862 |
| | | 洗去總量に対する%量 | 60.35 | 21.55 | 9.34 | 5.97 | 1.67 | 1.12 | 100.00 |
| 6. 搗白米混攪淘洗液 | 杵搗式10分 | 無水物に対する%量 | 0.595 | 0.299 | 0.161 | 0.083 | 0.044 | 0.023 | 1.205 |
| | | 原白米に対する%量 | 0.511 | 0.257 | 0.138 | 0.071 | 0.038 | 0.020 | 1.035 |
| | | 洗去總量に対する%量 | 49.38 | 24.81 | 13.36 | 6.89 | 3.65 | 1.91 | 100.00 |

備考 洗去總量とは洗去有機物質の總量の意なり以下之に依ふ

第 9 表

(B) 混砂米

| | | | | | | | | | |
|--------------|--------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 1. 搗白米研磨淘洗液 | 摩擦式10分 | 無水物に対する%量 | 1.049 | 0.348 | 0.119 | 0.059 | 0.061 | 0.041 | 1.627 |
| | | 原白米に対する%量 | 0.882 | 0.293 | 0.100 | 0.050 | 0.051 | 0.035 | 1.412 |
| | | 洗去總量に対する%量 | 62.55 | 20.75 | 7.10 | 3.52 | 3.64 | 2.44 | 100.00 |
| 2. 搗胚芽米研磨淘洗液 | 摩擦式7分 | 無水物に対する%量 | 1.325 | 0.419 | 0.139 | 0.049 | 0.017 | 0.017 | 1.966 |
| | | 原白米に対する%量 | 1.113 | 0.357 | 0.117 | 0.041 | 0.014 | 0.014 | 1.656 |
| | | 洗去總量に対する%量 | 67.40 | 21.31 | 7.08 | 2.49 | 0.86 | 0.86 | 100.00 |
| 3. 搗白米研磨淘洗液 | 杵搗式10分 | 無水物に対する%量 | 0.879 | 0.586 | 0.149 | 0.063 | 0.035 | 0.025 | 1.737 |
| | | 原白米に対する%量 | 0.765 | 0.510 | 0.130 | 0.055 | 0.031 | 0.022 | 1.513 |
| | | 洗去總量に対する%量 | 50.60 | 33.74 | 8.58 | 3.63 | 2.01 | 1.44 | 100.00 |
| 4. 搗白米混攪淘洗液 | 摩擦式10分 | 無水物に対する%量 | 0.764 | 0.364 | 0.181 | 0.083 | 0.04 | 0.015 | 1.449 |
| | | 原白米に対する%量 | 0.643 | 0.307 | 0.152 | 0.070 | 0.035 | 0.013 | 1.220 |
| | | 洗去總量に対する%量 | 52.73 | 25.12 | 12.49 | 5.73 | 2.90 | 1.03 | 100.00 |
| 5. 搗胚芽米混攪淘洗液 | 摩擦式7分 | 無水物に対する%量 | 0.779 | 0.361 | 0.213 | 0.086 | 0.048 | 0.033 | 1.520 |
| | | 原白米に対する%量 | 0.654 | 0.303 | 0.180 | 0.072 | 0.040 | 0.028 | 1.277 |
| | | 洗去總量に対する%量 | 51.25 | 23.75 | 14.01 | 5.66 | 3.16 | 2.17 | 100.00 |
| 1. 搗白米混攪淘洗液 | 杵搗式10分 | 無水物に対する%量 | 0.698 | 0.514 | 0.088 | 0.024 | 0.024 | 0.016 | 1.382 |
| | | 原白米に対する%量 | 0.607 | 0.447 | 0.077 | 0.037 | 0.021 | 0.014 | 1.203 |
| | | 洗去總量に対する%量 | 50.51 | 37.19 | 6.37 | 3.04 | 1.73 | 1.16 | 100.00 |

前表に示す如く6回淘洗によりて洗除せらるゝ有機物質總量は全體を通して供試米の無水物に對し最高 2.4% 最低 1.1% 程度にして研磨淘洗の混攪淘洗に比し洗去有機物質量の多きは勿論の事なるも供試米の種類により、多少相違せる關係を示せり即ち無砂米に在りては研磨淘洗の場合には摩擦式及杵搗式 10 分搗白米共に約 2% にして 7 分搗胚芽米は之より幾分多く即ち約 2.4% を示し混攪淘洗の場合には兩 10 分搗白米共に約 1.2% にして研磨淘洗の場合に比し洗去有機物質顯著しく少なし然るに 7 分搗胚芽米は約 2.2% にして研磨淘洗に於けると大差無き成績を示せり。

次に混砂米に就きて看るに研磨淘洗の場合兩 10 分搗白米共に約 1.7%, 7 分搗胚芽米は約 2% を示し混攪淘洗の場合には兩 10 分搗白米共に約 1.4%, 7 分搗胚芽米は約 1.5% を示せり斯の如く 7 分搗胚芽米は 10 分搗白米に比し無砂及混砂の場合を通して洗去され易き成分を含有するものと認めざるを得ず更に 6 回淘洗中各回に於ける洗去有機物質量の關係を

看るに第1回淘洗に於ては全洗去量の約50~60% (混砂7分搗胚芽米のみ67%の高率を示せり) 第2回淘洗に於ては其大部分20~25% (混砂杵搗米のみ30%以上) 洗去せられたるを以て最初の2回淘洗により全洗去量の約75~85%に相當する有機物質の洗去せらるゝことを知り故に淘洗による營養成分の損失を可及的防止せんとするには無砂精白を施すを第1要件とし次に研米機等を用ひ成るべく除糠し以て淘洗することなく直ちに炊鑪に供するも何等の不安無き様極めて衛生的に精白作業を施すを理想とすべし。

3. 7分搗混砂胚芽米中の房州砂に就て

前記試験に於て摩擦式7分搗混砂胚芽米は同一式10分搗混砂米に比し淘洗前著しく多量の房州砂を含有し且つ之を淘洗するも10分搗混砂米に比し之が洗除稍困難なることを認知せり。

余等は此の原因を究明せんが爲め無砂及混砂7分搗胚芽米並其の第1,3,6回研磨及混搗淘洗米より夫々一定量を取り之より胚子を有するものを撰別し更に其胚子及胚乳(澱粉及糊精層)を分別せる後各之を秤量して其の米粒中の100分比を算出し次で其水分及灰分を定量し夫々無水物中の灰分量を算出し次で混砂白米中の殘存砂量を算出せると同様にして混砂胚芽米及其淘洗米の胚子及胚乳の無水物中の房州砂の分量を算出し之より更に胚芽を有する米粒(無水物)中の%量を算出せり。

次に無砂及混砂胚芽米並其第1,3,6回混搗淘洗品各一定量を取り之より胚子盤のみを有する米粒を撰別し之を中央より横斷し胚子盤を有する部分と然らざるものとに分別し兩者の水分及灰分を定量して無水物中の灰分量を算出し之より各其殘存房州砂の熾灼殘量及無水物中の殘存砂量を算出せり其の成績次の如し。

第10表 胚子及胚乳中の房州砂含量比較成績

| 番號 | 種 別 | 米粒中 胚子及 胚乳% 量 | 水 分 (%) | 灰 分 (%) | 無 水 物 中 の 分 量 (%) | | | | |
|----|---------------------|------------------------|------------|------------|-------------------|--------------|----------------------|-------------------|-------|
| | | | | | 灰 分 | 房州砂の 熾灼殘量 | 胚子又は 胚乳中の 房州砂量 | 胚芽米中 の房州砂 量 | |
| 1 | 無砂7分搗胚芽米 | 胚子 | 0.450 | 8.085 | 8.819 | 9.595 | — | — | — |
| | | 胚乳 | 99.550 | 12.214 | 0.718 | 0.818 | — | — | — |
| 2 | 混砂7分搗胚芽米 | 胚子 | 5.204 | 8.235 | 13.957 | 15.209 | 5.614 | 6.084 | 0.317 |
| | | 胚乳 | 94.796 | 13.957 | 2.367 | 2.751 | 1.933 | 2.094 | 1.985 |
| 3 | 無砂7分搗胚芽米 研磨1回淘洗米 | 胚子 | 1.948 | 8.250 | 8.750 | 9.537 | — | — | — |
| | | 胚乳 | 98.052 | 11.554 | 0.649 | 0.733 | — | — | — |
| 4 | 混砂7分搗胚芽米 研磨1回淘洗米 | 胚子 | 2.174 | 8.096 | 12.648 | 13.762 | 4.225 | 4.578 | 0.100 |
| | | 胚乳 | 97.826 | 10.626 | 1.389 | 1.412 | 0.679 | 0.736 | 0.720 |
| 5 | 無砂7分搗胚芽米 研磨3回淘洗米 | 胚子 | 1.458 | 6.240 | 6.320 | 6.741 | — | — | — |
| | | 胚乳 | 98.542 | 8.410 | 0.404 | 0.441 | — | — | — |

| | | | | | | | | | |
|----|----------|----|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| 6 | 混砂7分搗胚芽米 | 胚子 | 2.485 | 7.813 | 6.955 | 7.544 | 0.803 | 0.870 | 0.022 |
| | 研磨3回淘洗米 | 胚乳 | 97.515 | 10.272 | 0.480 | 0.535 | 0.094 | 0.102 | 0.092 |
| 7 | 無砂7分搗胚芽米 | 胚子 | 1.000 | 8.120 | 6.120 | 6.661 | — | — | — |
| | 研磨3回淘洗米 | 胚乳 | 98.100 | 11.000 | 0.325 | 0.365 | — | — | — |
| 8 | 混砂7分搗胚芽米 | 胚子 | 2.355 | 6.867 | 6.422 | 6.895 | 0.234 | 0.254 | 0.006 |
| | 研磨6回淘洗米 | 胚乳 | 97.645 | 9.576 | 0.387 | 0.428 | 0.063 | 0.068 | 0.066 |
| 9 | 無砂7分搗胚芽米 | 胚子 | 2.102 | 7.965 | 8.602 | 9.346 | — | — | — |
| | 混攪1回淘洗米 | 胚乳 | 97.898 | 10.350 | 0.575 | 0.641 | — | — | — |
| 10 | 混砂7分搗胚芽米 | 胚子 | 2.011 | 4.086 | 13.833 | 14.422 | 5.076 | 5.501 | 0.111 |
| | 混攪1回淘洗米 | 胚乳 | 97.989 | 6.352 | 1.507 | 1.609 | 0.968 | 1.049 | 1.028 |
| 11 | 無砂7分搗胚芽米 | 胚子 | 2.132 | 8.152 | 8.146 | 8.869 | — | — | — |
| | 混攪3回淘洗米 | 胚乳 | 97.868 | 11.222 | 0.464 | 0.523 | — | — | — |
| 12 | 混砂7分搗胚芽米 | 胚子 | 2.476 | 6.932 | 9.140 | 9.821 | 0.952 | 1.032 | 0.026 |
| | 混攪3回淘洗米 | 胚乳 | 97.524 | 9.574 | 0.604 | 0.668 | 0.145 | 0.157 | 0.125 |
| 13 | 無砂7分搗胚芽米 | 胚子 | 1.981 | 10.832 | 7.423 | 8.325 | — | — | — |
| | 混攪6回淘洗米 | 胚乳 | 98.019 | 13.700 | 0.404 | 0.468 | — | — | — |
| 14 | 混砂7分搗胚芽米 | 胚子 | 1.951 | 4.449 | 8.198 | 8.580 | 0.255 | 0.276 | 0.005 |
| | 混攪6回淘洗米 | 胚乳 | 98.049 | 5.857 | 0.508 | 0.540 | 0.072 | 0.078 | 0.073 |

第 11 表

胚子盤を有する部分と有せざる部分との房州砂含量比較成績

| 番 號 | 種 別 | 水分 (%) | 灰 分 (%) | 無水物中の分量 (%) | | | |
|-----|---------------------|---------|-----------|-------------|----------|---------------|-------|
| | | | | 灰 分 | 房州砂の燒灼殘量 | 無砂胚芽米中の房州砂の含量 | |
| 1 | 無砂7分搗胚芽米 | 胚子盤附著部分 | 14.20 | 0.618 | 0.720 | — | — |
| | | | 同上附著せざる部分 | 0.578 | 0.674 | — | — |
| 2 | 混砂7分搗胚芽米 | 胚子盤附著部分 | 16.60 | 2.338 | 2.783 | 2.063 | 2.236 |
| | | | 同上附著せざる部分 | 2.131 | 2.536 | 1.862 | 2.018 |
| 3 | 無砂7分搗胚芽米 混攪1回淘洗品 | 胚子盤附著部分 | 10.54 | 0.549 | 0.614 | — | — |
| | | | 同上附著せざる部分 | 0.413 | 0.462 | — | — |
| 4 | 混砂7分搗胚芽米 混攪1回淘洗品 | 胚子盤附著部分 | 6.70 | 1.476 | 1.582 | 0.968 | 1.049 |
| | | | 同上附著せざる部分 | 1.385 | 1.484 | 1.022 | 1.107 |
| 5 | 無砂7分搗胚芽米 混攪3回淘洗品 | 胚子盤附著部分 | 11.87 | 0.528 | 0.599 | — | — |
| | | | 同上附著せざる部分 | 0.373 | 0.423 | — | — |
| 6 | 混砂7分搗胚芽米 混攪3回淘洗品 | 胚子盤附著部分 | 10.00 | 0.641 | 0.727 | 0.128 | 0.139 |
| | | | 同上附著せざる部分 | 0.566 | 0.629 | 0.206 | 0.223 |
| 7 | 無砂7分搗胚芽米 混攪6回淘洗品 | 胚子盤附著部分 | 13.85 | 0.371 | 0.431 | — | — |
| | | | 同上附著せざる部分 | 0.327 | 0.380 | — | — |
| 8 | 混砂7分搗胚芽米 混攪6回淘洗品 | 胚子盤附著部分 | 6.15 | 0.492 | 0.524 | 0.093 | 0.101 |
| | | | 同上附著せざる部分 | 0.458 | 0.488 | 0.108 | 0.117 |

前記成績を看るに胚子中には胚乳に比し其殘存砂量の比率著しく高く且つ淘洗により比較的除去し難きも其量は胚芽を有する原白米に對し約 0.32% にして研磨式第6回淘洗米に於ては 0.006% 又混攪淘洗米に於ては 0.005% に過ぎず故に7分搗混砂胚芽米に對する胚子中の砂量の總體的影響は極めて僅微なりと云はざるを得ず従つて胚芽米中に多量の房州砂の殘留する原因は専ら胚子中房州砂の滲入に依るものと斷定し難く一方に於て胚乳中の砂量は淘

洗により胚子に比し稍著しく洗去せらるゝ如きも其残存量は原白米に對し約 2%, 第 6 回淘洗米に於ては研磨式及混攪式共に約 0.07% なるを以て 10 分搗混砂白米の場合に比し淘洗により除去され難きを認むべし斯の如きを以て 7 分搗胚芽米中に残存砂量多く淘洗により比較的除去し難き主因は糠層を有する米粒は之を完全に除去せる 10 分搗白米に比し比較的多量の房州砂を保留するに依るものと推定するの外なかるべし。

尙ほ此種胚芽米は、其の胚子の脱落せる陥没部(胚子盤)は往々にして房州砂を以て充填せらるゝことあり之れが残存砂量に影響することあるを想像せられしを以て之を闡明せんが爲め前述の如く胚子を脱落せる米粒を撰別し之れより胚子盤附著部分と然らざる部分とに分別し夫々其の砂量を比較したるに胚子盤附著部分は之を附著せざる部分に比し幾分多量の房州砂を附著するも淘洗によりて比較的容易に洗除せらるゝことを驗知せり。

4. 家庭に於ける淘洗米中の房州砂に就て

以上の基礎試験に於ては 3 種の混砂精白米に就き研磨及混攪淘洗法を併用して白米中に残存する砂分の洗除せらるゝ關係を系統的に調査究明せんことを期したるが更に之等の供試米を現在各家庭にて平常慣用し來れる淘洗法を應用して淘洗したる場合房州砂の洗除せらるゝ程度如何を知悉することは緊要事と認めたるを以て當所員中より、12 世帯(10分搗白米常用 6 世帯及 7 分搗胚芽米常用 6 世帯)を撰び前記摩擦式 10 分搗混砂白米及同 7 分搗混砂胚芽米各 1 升宛を夫々前記 6 世帯に配布し各常用し來れる淘洗方法に従ひ淘洗し得たる試料に就き混砂鑑別試験を施し且つ其の水分及灰分を定量し之れより無水物中の灰分を算出し之を基礎試験に於ける灰分量に比較し以て其の淘洗の程度を推測せり其成績次の如し。

第 12 表 家庭に於ける淘洗米に就きて施行せる成績

| 番號 | 種 別 | 淘洗依頼世帯別 | 混砂有無判定 | | | 水分 (%) | 灰分 (%) | 無水物中の含量 灰分(%) | 推定淘洗 程度 |
|----|----------|----------|---------|-----------------------|-------|--------|--------|---------------|---------|
| | | | クロロホルム法 | 鏡 | 檢 | | | | |
| 1 | 混砂10分搗米 | 給 仕 | + | 硝子様物質を檢出す | 9.20 | 0.218 | 0.240 | 研磨 5-6 回 | |
| 2 | 同 | 上 事 務 員 | + | 同 上 | 10.40 | 0.216 | 0.241 | 同上 5-6 回 | |
| 3 | 同 | 上 工 手 | + | 同 上 | 12.37 | 0.240 | 0.277 | 同上 4-5 回 | |
| 4 | 同 | 上 技 術 員 | + | 同 上 | 16.58 | 0.212 | 0.255 | 同上 5-6 回 | |
| 5 | 同 | 上 自動車運転手 | - | 極微量硝子様物質類似の物認むるも明瞭ならず | 11.39 | 0.173 | 0.195 | 同上 6 回以上 | |
| 6 | 同 | 上 小 使 | + | 硝子様物質を檢出す | 13.50 | 0.255 | 0.295 | 同上 4 回 | |
| 7 | 混砂7分搗胚芽米 | 上 事 務 員 | + | 同 上 | 12.40 | 0.552 | 0.630 | 混攪 5-6 回 | |
| 8 | 同 | 上 技 術 員 | + | 同 上 | 9.68 | 0.578 | 0.640 | 同上 5-6 回 | |
| 9 | 同 | 上 工 手 | + | 同 上 | 9.68 | 0.578 | 0.640 | 同上 5-6 回 | |
| 10 | 同 | 上 工 手 | + | 同 上 | 13.27 | 0.541 | 0.624 | 同上 5-6 回 | |

| | | | | | | | | | |
|----|---|------|---|---|---|-------|-------|-------|--------|
| 11 | 同 | 上技術員 | + | 同 | 上 | 12.00 | 0.568 | 0.645 | 同上5-6回 |
| 12 | 同 | 上工手 | + | 同 | 上 | 10.78 | 0.564 | 0.632 | 同上5-6回 |

上記成績に依れば泥砂鑑別試験に於ては第5號品種のみ陰性の成績を示したるも其他は孰れも陽性にして明らかに房州砂の残存を認めたり又其の無水物中の灰分量を基礎試験成績中の夫れと對照して淘洗の程度を推測するに10分搗白米(1~6號品)中第5號品のみ6回以上研磨淘洗せるものと認められ第6號品は4回、第3號品は4~5回、第1、第2及第4號品は夫々5~6回研磨淘洗せるものと推定せらる又7分搗胚芽米(7~12號品)は全部5~6回泥攪淘洗を施せるものと思はせられたり。

以上の成績は僅かに12°世帯に就き施行し得たるものなるを以て之に基き直ちに斷案を下し難しと雖も圓筒摩擦式精米機にて精白せる泥砂米中の房州砂は家庭に於ける慣用の淘洗方法にては完全に之を除去することは困難なるものと思はせらる。

5. 總 括

前記試験成績に基き之を總括すること次の如し。

1. 陸羽種132號玄米を原料とし水平用杵搗式精米機及清水式摩擦精米機を用ひ無砂竝房州砂使用精白米を調製し之に就き農松博士等と全く同一方法によりて研洗を行ひ同時に現時胚芽米及無砂白米の炊爨に廣く使用せらる攪洗を施して得たる各試料中精白粉の残存するや否やを検し次で灰化法により残存せる砂分を定量したるに供試泥砂米中に残留する房州砂は總ての場合第1回淘洗により其の約60~70%、第2回淘洗により20~30%洗去せられ従つて最初の2回淘洗によりて約90%以上更に第3回淘洗量を加ふる時は93%以上洗去せらるゝも残余の砂分を完全に洗除することは比較的困難にして殊に摩擦式泥砂精白米に於て甚しきを認む即ち杵搗式泥砂10分搗精白米中の残留砂分は農松博士等の報告に於けるが如く叙上の如き6回研洗によりて殆ど完全に洗除せられしも摩擦式泥砂白米は6回研洗の後に於ても原砂分に對し尙ほ1%内外残存し更に泥攪淘洗の場合には残存砂量一層甚しく摩擦式泥砂白米は6回淘洗後尙ほ3~4%残留し杵搗式泥砂10分搗白米も0.16%残存せり而して摩擦式泥砂精白米中残留砂分の杵搗式のものに比し洗除し難きは精白の際米粒の表面組織中に砂分潛入せるに因るものと想像せらる斯の如きを以て泥砂胚芽米を淘洗の際其の榮養成分の流失を顧慮し研洗を避け淘洗を施すときは著量の砂分の残存を推測し得べきを以て特に注意すべき事項と思はせしめたり。

2. 本試験に於て採用せる淘洗法によりて洗除せらるゝ有機物質量は研洗の場合攪洗に比し多量なるは勿論にして6回淘洗による洗去總量は供試米の無水物に對し最高2.4%最低1.1%を示し最初の2回淘洗により全洗去量の約75~85%に相當する有機物質の洗去せらる

ゝことを知り而して無砂及混砂7分搗胚芽米は10分搗白米に比し研洗及搗洗の場合を通じて洗去有機物質多量なるは淘洗によりて洗去され易き成分を含有するものと認められたり。

3. 混砂7分搗胚芽米は10分搗混砂米に比し残存砂量約2倍に相當し之を洗去すること極めて困難なるを驗知し之が原因の究明に努めたるに結局糠層を残留する米粒は之を全く除去せる10分搗胚芽米に比し稍多量の砂分を保留し之を洗除し難きに因るものと推定せしめたり従つて7分搗胚芽米の如きは此點より觀るも無砂精白を要すること勿論なりとすべし。

4. 當所員中より12世帯を撰び摩擦式混砂10分搗白米及同式混砂7分搗胚芽米を各6世帯宛2組に分ちて配布し各家庭に於て現在常用し來れる方法に従ひ淘洗したる場合の状況を調査したるに各淘洗米中僅に1種(10分搗米)のみ砂分の残留を認めず其他は何れも房州砂の残存を示せり本成績は僅かに12世帯に就き施行し得たるものなるを以て之に基き直ちに斷案を下し難しと雖も摩擦式精米機による混砂精白米中残存の砂分は現時各家庭に於ける慣用の淘洗方法によりては完全に之を洗除すること困難なるものと思惟するものなり。

6. 結 論

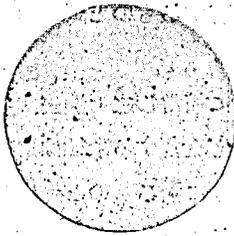
上記の成績は主として清水式精米機を用ひて精白せる陸羽種132號1種のみ就きて施行せる實驗なるが故に之を以て速斷するは聊か早計に失すべきも現在汎用せらるゝ摩擦式精米機にて房州砂等の如き硅酸質精白粉を用ひて精白せる混砂米中の砂分は淘洗により比較的除去困難にして殊に7分搗米等の如く其の表面に糠層の1部を殘存するものに於ては著量の砂分を保留し之等の混砂米中の砂分は現在普通家庭に於ける淘洗方法によりては之を完全に除去すること困難なるものと見て大過なかるべし、而してこの殘存砂分の攝取による身體に及ぼす害否に關しては夫々専門家の検討に俟つの外無しと雖も淘洗により營養成分の洗除せらるゝことは實驗に徴して明らかなるを以て殘存砂分の攝取による害否の點は暫く措くも淘洗による營養成分の損失を防止せんには無砂精白を第一要件とし次に可及的除糠し極めて輕度の水洗を施すか或は淘洗を省略して直ちに炊爨に供し得る様最も衛生的の精白米を供給することを理想とすべし。

引用文獻

1. 衛生試験所彙報 第10號 63頁(明治42年)
2. 同 上 第52號 23頁(昭和14年)

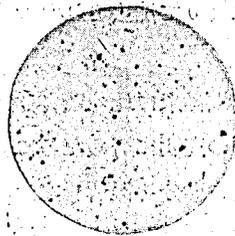
顯微鏡寫真圖 (擴大率 100 倍) (本圖表の説明中「同上」とは番號順に依る)

(1)



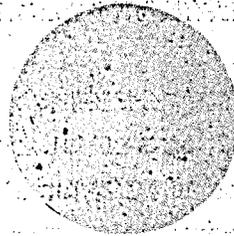
陸羽 132 號
玄米

(2)



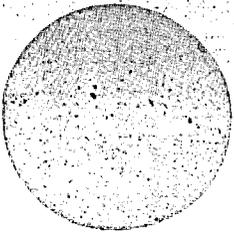
農林種
玄米

(3)



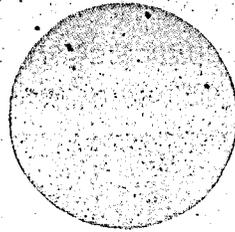
撰 1 號種
玄米

(4)



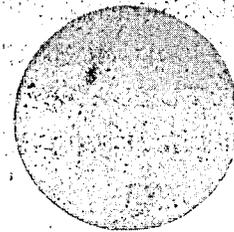
清水式無砂精米機
精白無砂 7 分搗胚芽米

(5)



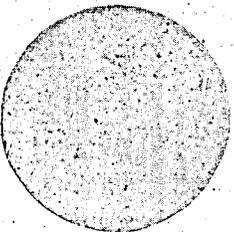
中野式無砂精米機
精白無砂 7 分搗胚芽米

(6)



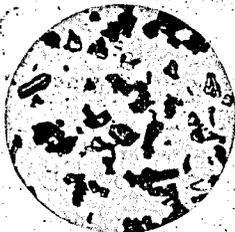
清水式無砂精米機
精白無砂 10 分搗白米

(7)



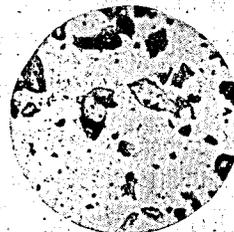
中野式無砂精米機
精白無砂 10 分搗白米

(8)



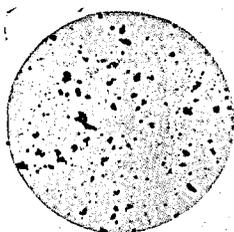
房 州 砂

(9)



三 州 砂

(10)



信 州 砂

(11)



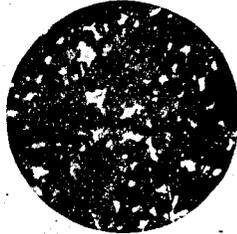
廣 島 石 粉

(12)



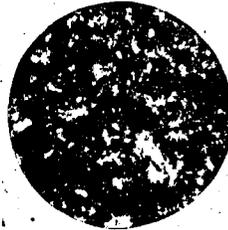
圓筒磨擦式精米機
精白混砂 10 分搗白米

(13)



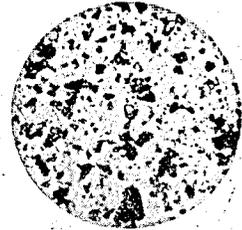
同上
1 回研磨淘洗米

(14)



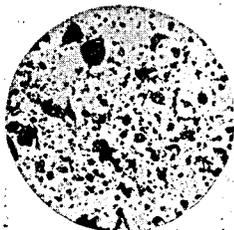
同上
2 回研磨淘洗米

(15)



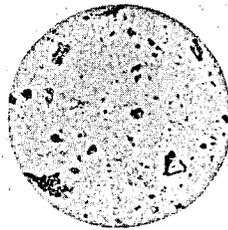
同上
3 回研磨淘洗米

(16)



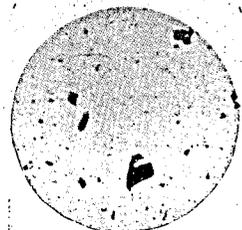
同上
4 回研磨淘洗米

(17)



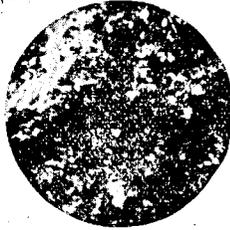
同上
5 回研磨淘洗米

(18)



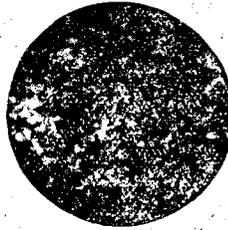
同上
6 回研磨淘洗米

(19)



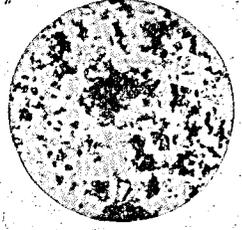
同上
1 回混攪淘洗米

(20)



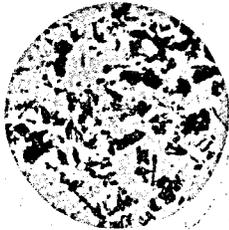
同上
2 回混攪淘洗米

(21)



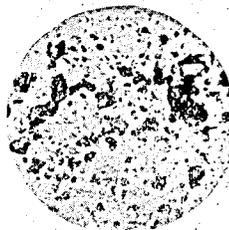
同上
3 回混攪淘洗米

(22)



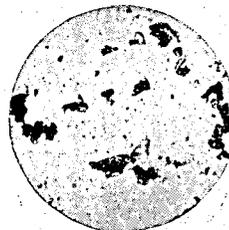
同上
4 回混攪淘洗米

(23)



同上
5 回混攪淘洗米

(24)



同上
6 回混攪淘洗米

(25)



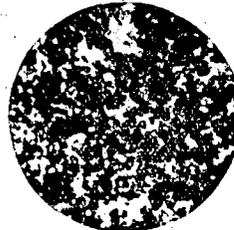
圓筒摩擦式精米機
精白混砂7分搗胚芽米

(26)



同上
1 回研磨淘洗米

(27)



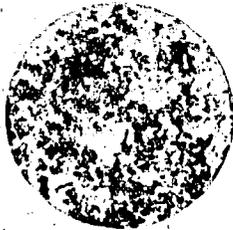
同上
2 回研磨淘洗米

(28)



同上
3 回研磨淘洗米

(29)



同上
4 回研磨淘洗米

(30)



同上
5 回研磨淘洗米

(31)



同上
6 回研磨淘洗米

(32)



同上
1 回混攪淘洗米

(33)



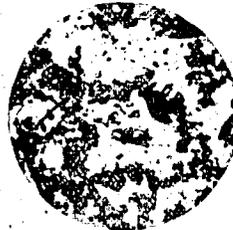
同上
2 回混攪淘洗米

(34)



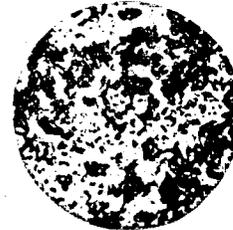
同上
3 回混攪淘洗米

(35)



同上
4 回混攪淘洗米

(36)



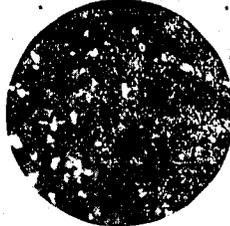
同上
5 回混攪淘洗米

(37)



同上
6回混搅淘洗米

(38)



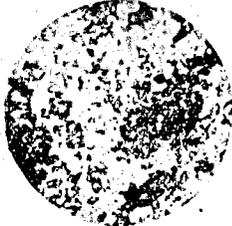
杵搗式精米機
精白混砂10分搗白米

(39)



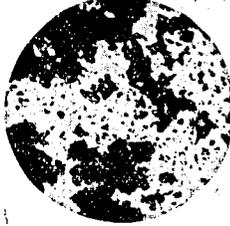
同上
1回研磨淘洗米

(40)



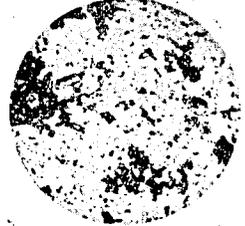
同上
2回研磨淘洗米

(41)



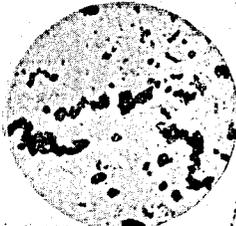
同上
3回研磨淘洗米

(42)



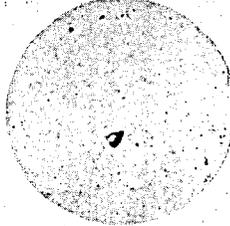
同上
4回研磨淘洗米

(43)



同上
5回研磨淘洗米

(44)



同上
6回研磨淘洗米

(45)



同上
1回混搅淘洗米

(46)



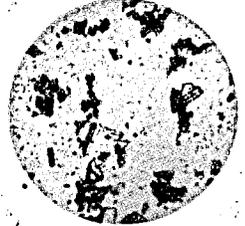
同上
2回混搅淘洗米

(47)



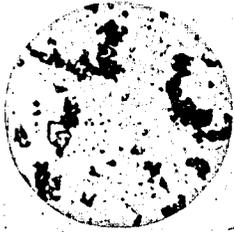
同上
3回混搅淘洗米

(48)



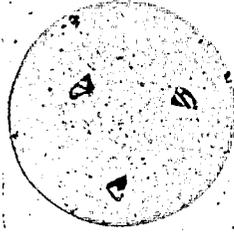
同上
4回混搅淘洗米

(49)



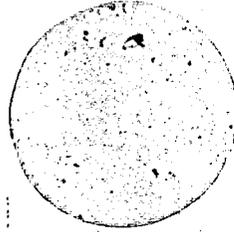
同上
5 回混摺淘洗米

(50)



同上
6 回混摺淘洗米

(51)



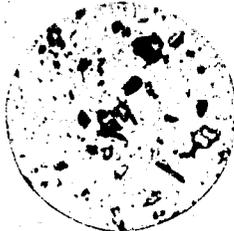
家庭に於ける淘洗米
第1號(10分搗白米)

(52)



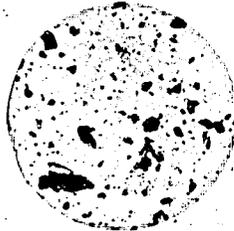
同上
第2號(10分搗白米)

(53)



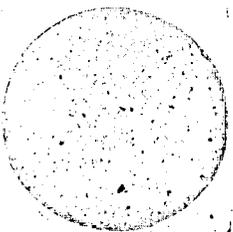
同上
第3號(10分搗白米)

(54)



同上
第4號(10分搗白米)

(55)



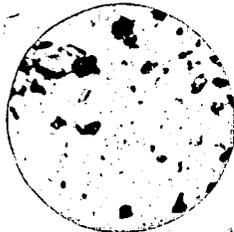
同上
第5號(10分搗白米)

(56)



同上
第6號(10分搗白米)

(57)



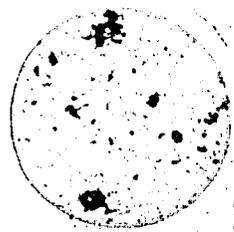
同上
第7號(7分搗胚芽米)

(58)



同上
第8號(7分搗胚芽米)

(59)



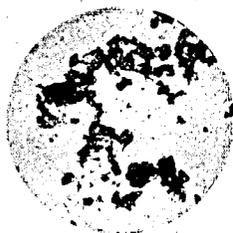
同上
第9號(7分搗胚芽米)

(60)



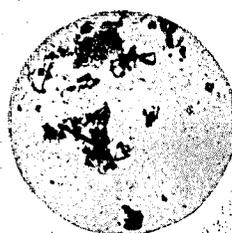
同上
第10號(7分搗胚芽米)

(61)



同上
第11號(7分搗胚芽米)

(62)



同上
第12號(7分搗胚芽米)

普通マウスの發育に就て

技 師 秋 葉 朝 一 郎

技 手 市 川 忠 次

囑 託 風 間 美 佐 雄

緒 言

病原體の發病力の測定、免疫度の測定、實驗的化學療法、藥理學的研究等を施行するに際し、實驗動物の體力てふ因子を考慮すべきの要あるは勿論なり。而して健康動物の體力の概要は、其生育日數と體重とによりて識別するを常法となす。茲に於て健康なる實驗動物の發育の推移を觀察し、幼仔期・成熟期・老衰期等の期別日數及各期に於ける身長・體重等を測定し、以て生育過程を明瞭ならしめおくの要あり。

今、成書に於て普通マウス（シロハツカネヅミ、南京鼠）の體重の記載を見るに、健康成熟マウス（生後2-3月）の體重は10-15g（中村：細菌學血清學検査法）、10-17g（15-20gと記載してゐる學者もある）（白井・安藤：實驗動物の實際）、7-14g 平均 11.3g（野平報告、實驗動物の實際中に轉載）等の記録あり。之を余等の從來の漠然たる觀察によりて得られたる15-20gならんと推定數字とに比すれば著しき相違を示すものあるを認む。之、余等が本實驗を試みたる理由にして、余等の常用する飼育法によれば、幾何の生育日數に於て幾何の體重を以て標準的發育をなしたるものと見做すべきやの判定基準を得んとせるものなり。

第 1 章 當實驗室に於て出生せるマウスの發育

親マウスは動物商より普通マウスと稱して納入せるシロハツカネヅミにして、外見上普通マウス（シロハツカネヅミ、南京鼠）*Mus Wagneri var albula kishida* と推定されたるものなり。されども今日我國に於て飼養されをるものは、ドイツマウスなりとの説もあるを以て、品種を明確に断定しざる處なるも、要するに動物商より一般に納入するマウスに就ての觀察なり。

飼育法 横 33cm 縦 25cm 深さ 16cm の前面及上面を金網張としたる木箱中に藁を入れ之に成熟雌4-5匹と成熟雄2匹を入れて同棲せしめ、妊孕著明となりたる雌は、同大の別の箱に1匹宛隔離して飼養し分娩せしむ。分娩後30日を経、仔が獨立して生活し得るの時期に至れば母鼠を隔離す。出生仔は雌雄混合のまま飼育し、成熟期に達して妊孕せる雌は別器

に移す。

飼料は玄米（青米と稱する下等米）及小松菜群と之に少量の牛肉を添加したる群とに分ち、獸肉投與の發育に及ぼす影響を見たり。30日後母鼠より分離したる幼仔にも同様の飼料を與へ、粉米等の格別のものを與へず。出生は17/X, 1938—7/Ⅲ 1939の間にして、冬期中は藁を多量に入れたるも飼育室に暖房装置を設けず、藁の入替、箱の清掃等は注意して適時に施行せり。

I. 生育日數と體重

A. 玄米及小松菜飼料群

1/Ⅱ—7/Ⅲ, 1939の間に生れたるマウス（19—26腹）に就て30—100日間の體重測定を試み、之を第1表に掲示せり。

B. 玄米、小松菜及牛肉飼料群

17/X, 1938—3/Ⅰ, 1939の間に出生せるマウス（10—31腹）に就て20—120日間の體重測定を試み、之を第2表に掲示せり。

兩群の測定結果に就て概説を試みれば次の如し。

生後20日：マウスの體重分布は4—7gにして個性差尠く90%は4—5gなり。

生後30日：雌雄を區別せず測定せるに平均値A群9.68g B群9.56gにして殆ど一致し、飼料の差は未だ體重に反映せず。又體重の分布は5—16gとなるも9—10gのマウスが全數の42%、8—11gが全數の70%を占め、個性差さほど著明ならず。

生後40日：雌雄別に體重を測定せるに、A・B群を通じ雌雄間に差異を認めず即ち妊孕せるものなきを推定せしむ。又A・B群間にも殆ど相違なし。

生後50日：生後50日に至れば生殖可能の時期となるを以て、雌雄雜居飼養の中より雄のみを選んで體重測定を行ふ。動物實驗に於ては一般に雄のみを使用する事實をも考慮し雌を除外せるものなり。

A群の平均體重15.06g, B群16.92gにして牛肉添加に基因する體重増加の差を認め得るに至る。又體重増加の個性差著明となる。

生後60—120日：生後60日迄は體重の増昇急激なるも、60日以後は緩漫になり、既に成熟期に入りたるを推定せしむ。即60日と90日との差1.3g（A及B）、90日と120日との差1.67g（B）にして、30—60日間の體重増加7（A）—9g（B）に比すれば顯著なる對照を示す。

II. 體重の増加と飼料との關係

玄米と小松菜を飼料とするのみにては、蛋白質・脂肪・ビタミン等の不足が考へられるのみならず、マウスに食肉を好む習性あるは斃死マウスを往々喰盡するの事實より推定し得ら

第1表 生後日数と體重 (飼料:玄米・小松菜群) = A群

| 日数 | 體重g | | 総数 | 平均値M ± m | Mの範囲 |
|-----|-----|----------------------------------|-----|--------------|---------------|
| | ♂ | ♀ | | | |
| 30 | ♂+♂ | 7 11 24 31 44 22 8 10 1 2 1 | 161 | 9.68 ± 0.15 | 9.23 - 10.13 |
| 40 | ♂ | 1 1 5 5 7 10 11 11 10 10 3 3 1 | 22 | 13.31 ± 0.29 | 12.44 - 14.18 |
| | ♀ | 1 1 4 1 3 6 7 8 11 4 4 1 | 22 | 13.41 ± 0.32 | 12.45 - 14.37 |
| 50 | ♂+♂ | 2 2 9 6 10 16 18 19 21 14 7 4 1 | 129 | 13.35 ± 0.22 | 12.69 - 14.01 |
| | ♀ | 2 1 5 4 14 11 11 10 16 6 4 1 2 | 26 | 15.08 ± 0.27 | 14.15 - 15.87 |
| 60 | ♀ | 2 0 6 5 1 9 14 14 16 10 10 3 0 1 | 90 | 16.83 ± 0.27 | 16.02 - 17.64 |
| 70 | ♀ | 2 1 5 5 4 1 8 8 17 12 10 5 1 1 | 24 | 17.25 ± 0.33 | 16.26 - 18.24 |
| 80 | ♀ | 1 3 1 3 6 4 9 9 16 11 8 7 1 1 | 80 | 17.30 ± 0.31 | 16.37 - 18.23 |
| 90 | ♀ | 5 3 3 1 7 5 9 13 13 6 3 4 4 | 72 | 18.14 ± 0.34 | 17.12 - 19.14 |
| 100 | ♀ | 4 2 3 2 6 14 10 7 6 4 0 1 | 69 | 19.29 ± 0.32 | 18.33 - 20.25 |

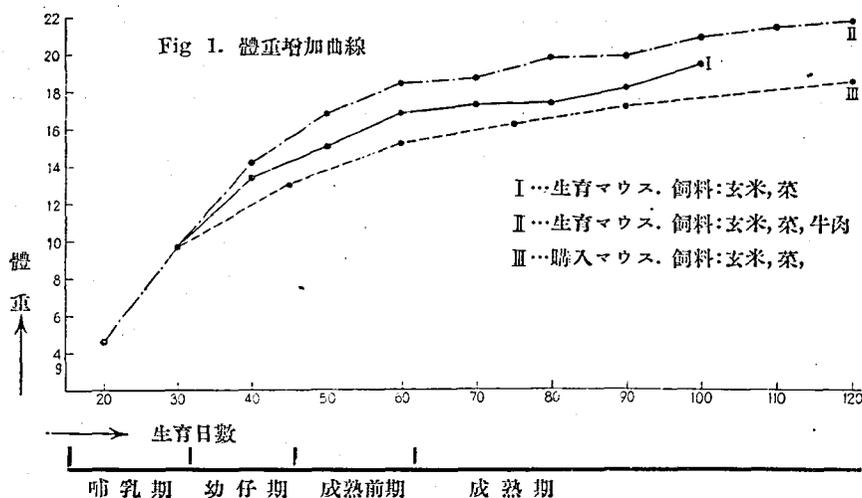
註・ゴジツク数字は平均値の範囲を示す。

第2表 生後日数と體重 (飼料:玄米・小松菜・牛肉群) = B群

| 日数 | 體重g | | 総数 | 平均値M ± m | Mの範囲 |
|-----|-----|--|-----|--------------|---------------|
| | ♂ | ♀ | | | |
| 20 | ♂+♂ | 39 26 6 1 | 72 | 4.57 ± 0.06 | 4.39 - 4.75 |
| 30 | ♂+♂ | 6 1 11 17 16 20 11 9 8 1 3 | 103 | 9.56 ± 0.11 | 9.23 - 9.89 |
| 40 | ♂ | 6 0 2 2 5 5 14 9 10 11 5 4 | 71 | 13.72 ± 0.31 | 13.45 - 14.59 |
| | ♀ | 2 0 3 3 6 6 7 5 11 3 3 2 | 45 | 13.60 ± 0.35 | |
| 50 | ♂+♂ | 8 0 5 5 11 14 27 15 33 24 14 9 | 160 | 14.02 ± 0.19 | |
| | ♀ | 2 0 1 5 14 10 15 9 13 3 2 1 1 | 76 | 16.92 ± 0.26 | 16.14 - 17.70 |
| 60 | ♀ | 2 0 2 2 3 5 10 14 18 13 4 4 1 | 76 | 18.37 ± 0.24 | 17.65 - 19.09 |
| 70 | ♀ | 1 0 1 1 4 4 10 13 12 14 12 5 1 | 78 | 18.71 ± 0.25 | 17.96 - 19.46 |
| 80 | ♀ | 1 1 2 10 8 17 11 10 12 7 1 1 | 81 | 19.78 ± 0.21 | 19.15 - 20.41 |
| 90 | ♀ | 1 4 2 3 5 11 12 15 11 11 8 2 2 1 | 88 | 19.76 ± 0.29 | 18.89 - 20.63 |
| 100 | ♀ | 5 3 1 1 5 8 7 15 14 9 5 7 6 6 2 1 | 95 | 20.66 ± 0.36 | 19.58 - 21.74 |
| 110 | ♀ | 1 0 3 0 6 3 10 13 9 9 10 2 2 0 0 2 0 1 | 71 | 21.22 ± 0.53 | 19.03 - 22.81 |
| 120 | ♀ | 1 1 1 1 1 3 6 13 7 7 5 7 6 4 0 1 | 63 | 21.43 ± 0.38 | 20.29 - 22.57 |

註・ゴジツク数字は平均値の範囲を示す。

るを以て、B群には挽肉を數の多少及成長の時期に應じて加減し、少量づゝを毎日投與したるものなり。之とA群との體重の増加を平均體重によつて比較するに第1圖のI, II 曲線の示す如く生後 30—40 日に於ては未だ相違を認めざるも、50日以後に於ては常に



牛肉投與群のマウスが 1.5—2.0g 程重し。此程度の相違が果して飼料の相違に歸すべきものなりや、單なる Sampling Error と見るべきものなりやを統計的に吟味するに、次の如く50日以後の相違は飼料の相違に基因するものと見做すべきも、40日に於ける差は然りとは斷じ得ざる事を知りたり。

| | 40日 | 50日 | 70日 | 90日 |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $M_B \pm m_B$ | 14.02 ± 0.19 | 16.92 ± 0.26 | 18.71 ± 0.25 | 19.76 ± 0.29 |
| $M_A \pm m_A$ | 13.35 ± 0.22 | 15.06 ± 0.27 | 17.25 ± 0.33 | 18.14 ± 0.34 |
| $\frac{M_B - M_A}{\sqrt{m_B^2 + m_A^2}}$ | 2.31 | 7.15 | 3.56 | 3.6 |

註 3 より大なる場合にのみ有意 (significant, bedentsam) なり。

III 出生より初回分娩迄の日數

實驗室にて生れたる雌マウスが、同腹の雌雄の雜居飼養中に妊孕し分娩するに至りし22回の出産につき、生後より分娩迄の日數を算出するに次の如し。

| 生後より初回分娩迄の日數 | 59—69 | 70—79 | 80—89 | 90—98 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|
| 回数 | 8 | 4 | 8 | 2 |

即ち早きは 60 日前後、遅きは 100 日前後なるも殆ど全部が 60—90 日の間にあり、而して妊期は 14—18 日 (20 日内外) とせられるを以て、マウスは雌雄共に生後 45 日前後より

生殖能力を發現し得るものと見做し得べし。

Ⅳ. 發育期の區別と體重

仔マウスは生後1週間にして毛生し、2-3週間にして開眼し自ら餌を攝取し得るに至るも尙哺乳を必要とするものにして、3週目にて母鼠より分離する時は飼育困難にして斃死するもの多し。30日後に至れば、母鼠と分離するも充分生育する事を得。従つて生後4週間を哺乳期と見るべし。30日以後より約2週間未だ性欲の發現せざる間を幼仔期とし、45日以後60日の間の生殖可能期には入りたるも尙體重の増昇期にある期間を以て Pubertät (成熟前期、思春期) と見るを得べく、體重増加より見て略々完成し又分娩の頻回に見らるる60日以後を以て成熟期と見做すべきものならん。以上の如き見地より、發育期と體重の關係を略記すれば次の如し。

| | | | | |
|------|-------|--------|--------|--------|
| 生後日數 | 0—30日 | 30—45日 | 45—60日 | 60日以後 |
| 發育期 | 哺乳期 | 幼仔期 | 成熟前期 | 成熟期 |
| 平均體重 | | 9—14g | 14—17g | 17—19g |

註・體重は玄米、小松菜、飼養群による。

勿論、該數字は大略のものにすぎず、飼養法、出生の時期等によりて相當異動すべきものなるべし。

余等の得たる結果より成熟期生後60—100日間にあるマウスの體重を見るに、最小10g最大24gなるも平均體重の範圍は16—20gにして、少くも余等の飼養法(玄米、野菜)による限り之を以て成熟期の標準的體重と見做すべきものなるを知り得たり。

諸種の實驗に於て、可及的マウスの生活力を一定ならしめんとせば、雌雄別の他に生育日數及體重の一定(例、生後80日體重17g)せるものを用ふるを理想とするも、こはなかなか困難なるを以て、成熟期にありてしかも、標準的發育をなしたるマウス即生後60—90日體重16—20gを選用するが實際的なる良法ならんかと思考す。90日以後のもの雖も使用し得べきも、120日以後に於ては體重は増加するも毛並、動作等若干不良となるもあり、且斃死數漸増するを以て、4ヶ月以内殊に60—90日の間を選ぶを便利とすべし。

生育日數を度外し、單に體重のみを指標として(例へば13gの)マウスを選ぶとせば、生後30日より90日に至る迄のマウスが混合すべく、かく未成熟と成熟マウスとを混用する時は、實驗成績の不一致を來たすの恐れ尠しとせざるべし。

第2章 購入飼養マウスの發育

實驗用マウスは實驗室にて繁殖飼養するを最良するも、多數のマウスを長期に亘つて使用せんとするには相當の困難を伴ふを以て、動物商より購入するを一般の實情とすべし。かか

る際に體重を指標として例へば 16—20g のマウスを注文したりとせば、購入し得たるものは先づ成熟マウスなるも、生後の日數は老壯雜多なるものとなるべく檢體として不適當と謂はざるべからず。従つて生育日數を指標として購入して一定期間實驗室にて飼養し、その中より標準發育のマウスを選用するを以て良法とすべし。然れども生育日數も動物商の云ふ所を容易に信據し得べくもあらず。ここに於て、余等の試みたるは、生育日數と體重との關係の明確なる所、換言すれば生育日數が少しく隔たれば體重も亦顯著な相違を示す幼少期を利用して購入する方法なり。例へば生後 20 日のマウスの 90% は 4—5g なるも生後 30 日に於て 4—5g なるは極て僅少、生後 40 日のマウスにては全くなし。即 4—5g のマウスの殆ど全部が生後 20 日前後のものなり。然れども 4—5g のマウスは未だ哺乳期にありて母鼠より離して飼養する時は斃死數多し。次に、獨立自活の可能となる生後 30 日のマウスに就て體重を檢討するに次の如し。

前記第 1—2 表に就て、各生育日數別に 8, 9, 10, 11g のマウスの百分率を算出し、之を總數 100 匹中の各體重の實數と見做す (30 日及 40 日のマウスは全部雄と假定せり)。

次に此數字を基とし體重 9—10g (30 日の平均體重) 群及 8—11g 群のマウス數を生後日數別に集計せり。

| 生後日數 | 9—10g | | 8—11g | |
|------|------------|------------|------------|------------|
| | A | B | A | B |
| 20日 | / | 0 | | 0 |
| 30日 | 47 (73.4%) | 35 (92.1%) | 75 (70.1%) | 62 (77.5%) |
| 40日 | 12 (18.8%) | 3 (7.9%) | 21 (19.6%) | 15 (18.8%) |
| 50日 | 3 (4.7%) | 0 | 9 (8.4%) | 3 (3.8%) |
| 60日 | 2 (3.1%) | 0 | 2 (1.9%) | |

之によつて見るに、9—10g のマウスに於ては生後 30 日なるものが 70—90%、生後 30—40 日なるものが 90—100% を占むる事となる。又 8—11g のマウスにありても同様なり。即 9—10g 若くは 8—11g のマウスを指定して購入せば、其殆ど全部が生後 25—40 日の間就中 30 日前後にありと推定して誤なかるべし。次にかくの如き方法によりて購入したる幼弱マウスが、當所出生マウスと同様の發育經過を示すや否やを檢するの必要あり。

茲に於て、動物商より雄 8—11g と指定して約 100 匹のマウスを 4 回に亘つて購入し、之を 50×33×15cm の飼養箱中に 50 匹づゝ入れ、玄米と小松菜を以て飼育せり。かく密集飼育なるを以て環境の狀件は、前記の出生飼育マウスに比すれば不良なるも、余等の常時の飼育法による發育狀態を知らんとの意圖を以て試みたるものなり。

冬より春にかけて行ひたる 4 回の試験に於て、略々同様の結果を示し (第 3 表) たるを以

て、其平均値を算出するに第4表如し。

第3表 購入マウス(♂)の飼育日数と體重

| 投 入 日 数 | 飼 育 日 数 | 飼 育 日 数 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 總 数 | 平 均 値 | |
|----------------|---------|---------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|---|--|--|--|----|--------------|--------------|--|
| | | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | M | m | | | | | | | |
| 3/Ⅲ 購 入 | 1 | 2 | 15 | 33 | 31 | 12 | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 95 | 9.44 ± 0.11 | |
| | 15 | | | | 3 | 4 | 8 | 19 | 27 | 18 | 12 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | 92 | 13.85 ± 0.16 | |
| | 30 | | | | | 3 | 6 | 5 | 3 | 19 | 24 | 15 | 9 | 6 | 2 | | | | | | | | | | | | | 92 | 15.78 ± 0.21 | |
| | 45 | | | | | | 3 | 2 | 3 | 4 | 8 | 5 | 6 | 13 | 16 | 13 | 14 | 4 | | | | | | | | | | 91 | 16.96 ± 0.29 | |
| | 60 | | | | 2 | 1 | 1 | 3 | 2 | 7 | 6 | 11 | 11 | 8 | 9 | 9 | 9 | 5 | 5 | 1 | | | | | | | | 90 | 16.61 ± 0.35 | |
| | 75 | | | | | | 2 | 1 | 1 | 3 | 3 | 5 | 8 | 16 | 8 | 6 | 9 | 5 | 12 | 2 | 1 | 1 | | | | | | 83 | 19.08 ± 0.35 | |
| 90 | | | | | | | 1 | 0 | 3 | 2 | 3 | 8 | 5 | 11 | 5 | 12 | 8 | 10 | 5 | 2 | 1 | | | | | | 76 | 19.01 ± 0.17 | | |
| Ⅰ/Ⅱ 購 入 | 1 | 2 | 9 | 24 | 44 | 20 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 100 | 9.74 ± 0.1 | |
| | 15 | | 1 | 3 | 7 | 20 | 17 | 30 | 11 | 7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 96 | 12.27 ± 0.15 | |
| | 30 | | | | 2 | 2 | 6 | 14 | 17 | 16 | 21 | 9 | 7 | 1 | | | | | | | | | | | | | | 95 | 14.82 ± 0.19 | |
| | 60 | | | | 2 | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 8 | 12 | 3 | 12 | 3 | 1 | | | | | | | | | | 75 | 17.33 ± 0.38 | |
| 90 | | | | | | 5 | 0 | 5 | 3 | 8 | 15 | 7 | 5 | 9 | 4 | 2 | | | | | | | | | | | 63 | 17.25 ± 0.31 | | |
| 27/Ⅲ 購 入 | 1 | | | 27 | 42 | 31 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 100 | 10.04 ± 0.08 | |
| | 30 | | | | 1 | 3 | 6 | 12 | 14 | 10 | 13 | 10 | 11 | 4 | 2 | 1 | | | | | | | | | | | | 87 | 15.22 ± 0.24 | |
| | 45 | | | | | 4 | 7 | 13 | 16 | 11 | 6 | 7 | 6 | 6 | 7 | 2 | | | | | | | | | | | | 85 | 15.35 ± 0.29 | |
| | 60 | | | | | | 1 | 0 | 7 | 5 | 8 | 9 | 8 | 8 | 10 | 11 | 2 | 8 | 3 | | | | | | | | | 80 | 17.66 ± 0.33 | |
| 26/Ⅳ 購 入 | 1 | | | 27 | 18 | 40 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 85 | 10.15 ± 0.09 | |
| | 30 | | | | 2 | 3 | 3 | 6 | 12 | 8 | 9 | 2 | 11 | 4 | 4 | 3 | | | | | | | | | | | | 67 | 14.67 ± 0.34 | |
| | 60 | | | | | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 5 | 8 | 8 | 7 | 9 | 11 | 9 | 2 | 1 | | | | | | | | | 67 | 16.89 ± 0.36 | |

第4表 購入マウス(♂)の飼育日数と體重

| 飼 育 日 数 | マウス總數 | 平均體重 |
|---------|------------------|--------------|
| 1 | 394 (Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ, Ⅳ) | 9.84 ± 0.04 |
| 15 | 188 (Ⅰ, Ⅱ,) | 13.04 ± 0.06 |
| 30 | 339 (Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ, Ⅳ) | 15.14 ± 0.12 |
| 45 | 176 (Ⅰ, Ⅲ,) | 16.18 ± 0.21 |
| 60 | 302 (Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ, Ⅳ) | 17.08 ± 0.18 |
| 90 | 171 (Ⅰ, Ⅱ,) | 18.21 ± 0.25 |

扱、飼育日数第1日を生後30日と假定し、當所出生マウス群と比較するに第1圖の發育

曲線に示す如く、購入飼育マウスの發育曲線も大體Ⅰ及Ⅱと同様の傾向を示し飼育 30 日迄は體重増加比較的著明なるも 30 日以後は緩漫にして、8-11g にて購入せるマウスが生後 30 日前後なる事を推定せしむるに足るべし。但し體重は終始、當所出生群に比して 1-2g 尠し。之恐らく出生日數に若干の開きあると密集飼育とに基因する處ならん。

發育曲線より見て、8-11g の購入マウス群は飼育 30 日以後には成熟期に達するものと認むべく、其平均體重は 15-17g なり。飼育 90 日以後（生後推定 4 月以後）となれば、マウスの毛並は不良となり皮膚炎を見るもの多く且斃死數増加し體力の衰退を認む。

故に實驗に使用する爲には、8-11g のマウスを購入して飼育し、30-60 日の間に於て 15-17g のものを選用せば生後 2-3 ヶ月前後の標準發育マウスを使用する事となり體力の條件を比較的一定する事を得べし。

綜 括

(1)、當實驗室に於て生育せしめたる普通マウス雄の成熟期の平均體重は、飼料によりて異なるも次の如し。

| 飼 料 | 60 日 | 70 日 | 90 日 |
|----------------|---------------|---------------|---------------|
| A. 玄米. 小松葉 | 16.83g ± 0.27 | 17.25g ± 0.33 | 18.14g ± 0.34 |
| B. 玄米. 小松葉. 牛肉 | 18.37g ± 0.24 | 18.71g ± 0.25 | 19.76g ± 0.29 |

余等の常法飼育(A)に關する限り、雄成熟マウス（生後 60-80 日）の平均體重は 16-19g にして、發育劣等なるは 10g 優良なるは 23g に達するものあり。

(2)、自己の實驗室にて繁殖飼育し、生後日數を略々等しくし、且平均體重に達せるものを選びて實驗に使用するを最良とすべきものなるも、動物商より購入したるマウスを使用せんとする時は、可及的生後日數の近接せるものを購入し一定期間飼育したる後標準發育を示せるものを選用するを可とすべきは勿論なり。此目的に余等の據らんとする方法は、8-11g の幼弱なる雄マウスを購入して、30-60 日間實驗室にて飼育したる後 15-18g のマウスを選びて實驗に供する方法なり。

其理由は、余等の生育試験の結果によれば、8-11g のマウスの 90-95% は生後 25-40 日の間（主として 30 日前後）にありと推定され、且之を飼育するに 30 日を経れば體重の増加は略々完成して成熟期に達せるものと認められ其平均體重は 15-18g なるを以てなり。該平均體重は當所生育マウスに對して約 1g 劣る結果を見たり。

| 飼 育 日 數 | 購 入 時 | 30 日 | 60 日 |
|---------|--------------|--------------|--------------|
| 平均 體 重 | 9.84g ± 0.04 | 15.14 ± 0.12 | 17.08 ± 0.18 |

クロム鍍金製食器の衛生化學的調査報告

技 師 石 尾 正 文
 技 手 遠 藤 興 作
 元 技 手 石 坂 音 治
 元 助 手 村 社 謙 一
 同 梅 田 静 夫

本報告は衛生局長よりの照会に對する試験の結果を掲ぐるものなり。

内 容 目 次

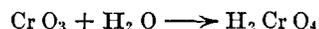
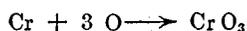
- | | |
|---------------------|--------------------|
| 1. 緒 言 | (ハ) 摩 擦 試 験 |
| 2. 豫 試 験 | (ニ) クロムの離出現象に關する試験 |
| (イ) クロム反應の限度に就て | 4. 参 考 試 験 |
| (ロ) 浸漬試験に供用する浸漬剤に就て | (イ) 浸漬時間の影響に就て |
| (ハ) 酸化剤の影響に就て | (ロ) 煮沸浸漬試験 |
| (ニ) 摩擦試験に供用する濕潤剤に就て | (ハ) 腐蝕品に對する試験 |
| 3. 本 試 験 | 5. 總括並考察 |
| (イ) 試 験 材 料 | 6. 結 論 |
| (ロ) 浸 漬 試 験 | |

1. 緒 言

電鍍所謂鍍金とは電氣化學的に地金の表面を殊種重金屬の薄膜を以て被覆する工作にして、被膜金屬の性能を藉りて地金の腐蝕を防遏し或は硬度を補強し同時に外觀美化に利用す。就中クロムの鍍金に在りてはクロム金屬の耐蝕力著明なると又清鮮なる其色澤の持久性なるとに依り其効果的なるを推察さるべく、近年鍍金術の進歩に伴ひ之が應用は工業品より惹ては食器に迄及べるは宜なり。今日世人はクロム鍍金製食器に對し殆どクロムの害毒を懸念すること無く之を使用すと雖も、十數年前我國に於て該製産工業勃興の頃には之に對する工場衛生上の概念に甚だ劣しからざるもの存せるに由り、鍍金食器の出品に對し製産者の躊躇せる時代ありたり。蓋クロム鍍金の工程に於ては鍍金槽より發生する瓦斯中にクロム酸の噴塵を混するを常とし、鍍金槽の設備不完全なる場合には工場勞務員は猛烈なるクロム中毒に罹災することあるに因る。素より鍍金原料たるクロム酸と鍍金面を形成せる金屬クロムとは化學上獨立の物質にして且藥理學上に於ても各毒性に著しき徑庭あるものなり。唯だ兩者は近縁の物質に付條件の如何に依りては金屬クロムよりクロム酸への移行は疑問の餘地在り

とすべく、惟ふに鍍金食器の使用中に於けるクロム酸生否の究明こそ本問題解決の中核を爲すものとすべし。

抑々クロムは金屬の腐蝕上耐久力の卓越せるものと云はれ⁽¹⁾次に述ぶるが如き性質を具有す。即ち金屬クロムは硬度に於てモース法の九度に相當し最硬の金剛石に次ぎ、空氣中に於ては酸素の作用を受け酸化第二クロム Cr_2O_3 に變じ易きも、本變成物は原品の表面に薄層を形成するに止まるを以て原品の金屬光澤には影響せず、其耐蝕力は寧ろ原金屬に優るが故に空氣中に於けるクロムの抵抗には變動を來さず。水に對しては頗る強固にして海水中に浸漬するも能く安定を保ち表面に殆ど曇りをも生ぜず。藥品に對する反應中鹽酸又は硫酸の如き強酸には水素を發生しつつ之に溶解し、濃厚アルカリ液にはクロム酸に變化しつつ溶出するも、酒石酸又は枸橼酸の如き有機酸或は稀薄アルカリ溶液には著しく緩慢に作用され之等に對し強力なる抵抗性を具現す。鹽類に對しては鹽化アンモンに例外的に侵蝕さるる以外は大抵能く耐久す。以上は金屬クロムの單純に存在する場合に於ける其性能なるも、若し他の金屬と夾雜するとき殊に電溶壓の比較的小なる金屬（亜鉛・鐵・ニッケル及銅はクロムに比し電溶壓小なり）と接觸する場合には右の抵抗力は低下し、水中に在りては局部電流を發生し其結果としてクロム酸を變成するものと云はる。現にクロム鋼を長時間水中に浸漬したるとき水中にクロム酸の溶出を検知し前説を肯定せる報告⁽²⁾あり。此場合此處に生起する化學反應は水中に混在する酸素に因るものとし次の如く進行するものと考察さる。



前記の如く金屬クロムの性能を識れるを以て茲にクロム鍍金製食器に課せられたる衛生害否問題の外貌を洞察するに、問題とする食器類の市販品は匙・ナイフ及フォーク等食卓用品の範囲内に在りてクロム鍍金を施したるコップ・鉢及鍋等の厨房用品は産出されず、概して非煮沸用器具類に屬するものに應用され、其使途より觀るも食品と接觸する期間は長時間に互る場合のもの寡く、又接觸する食品としても直接クロムに作用するが如き物質を混有するもの在りとも思考されざるに依り、使用中に於ては有害性クロム化合物を變成して之を人體内に移行せしむるが如き事實は殆ど出現すること無きが如くに推考さる。但右は鍍金食器は其表面を完全にクロム膜を以て被覆せるものと假定して進言するものなれば此の條件の確實ならざる場合には疑問とす。

鍍金面の條件に就き製作技術に關する狀況を調査⁽³⁾せる結果に據れば、工作上クロム鍍金に對しては (1) 均一鍍金性微力なる爲め鍍金面は均等ならざること (2) 金屬クロムの硬質なる爲めか鍍金層の脆きこと (3) 熱膨脹係數の特異なるに因り鍍金面は地金より剝脱し易きこと等の不評あり。而して之が對策としては銅及ニッケル等を用ふる二重・三重乃至四重鍍金

法の應用あり又薄鍍金（クロム鍍金を地金の硬化手段に利用する場合には鍍金層の厚さは通常 10.005~0.125mm なるも耐蝕の目的に供する場合には 0.00025~0.00125mm なるの記録あり。當所藤岡技師の消費電氣量に基く計算によれば 0.01mm 程度は普通の場合ならんと）の利用手段あるも、製産現状より窺望すれば前記諸手段の適用には之に逆行する種々の障碍あるものの如し。右以外に尙不利の條件としてクロム鍍金工程中に於ける水素瓦斯の發生反應あり、其影響を受けて鍍金面はクロムに由て被覆されざる地金を細孔狀に露出し有孔狀を呈す。此際鍍金層を増厚すれば細孔は消失するも其結果に於て製出さるる厚鍍金は細線狀の面割れ現象を作ふ事實あり。

右によりクロム鍍金面の性状及形態に關する事情の悉くは諒承されたりとは思惟せざるも、右の範圍に依るも完全鍍金面は理想的の假定に過ぎざることを知り、多少ともそこに顯微鏡的缺陷を有するは避け難きものと認めらる。即ち鍍金面上には地金若くは豫め施したる前鍍金金屬の露出あり、其場所に於てはクロムは之等の異種金屬と接觸する状態を形成すべし。隨て其影響は當然にして現實には前記の如き假定の事實に立脚せる鑑定に副はざる現象の發生する恐れ濃厚なり。尙本問題に關し當局より照會の發せられたるは何等か其間に不安の認められたるに因ることと思惟され、勞々狀況は異なるもクロム鍍金を施したる腕輪を用ひたる場合に皮膚の摩擦面に炎症を發生することありと云ふ事實も聞く所なるを以てクロム鍍金製食器の使用に關する本試験の歸趨は豫断を行さざるものあらんか。

却説鍍金面の均一性検査に就ては電鍍界に在りては露出地金檢定法乃至耐蝕力検査法等公知のものあるも、之等は孰れも製品に對する商品價値を鑑定する爲に利用さるるものにして地金の變化による錆發生の現象を標準とし之に對する抵抗力に規格を置くものなり。然るに本問題は予等の立場上衛生害否に關する見解を主持するものに付地金金屬の酸化物を目標とする右の如き検査は本試験の趣旨に副はざるものなり。寧ろ別途の方法に據りクロム酸の生否を檢討することに徹底すべきものと認む。

前記の如き方針に據る場合は本試験は其手法に於て飲食物用器具に對する鉛の試験に類するものあるべし。但右は單に浸漬試験に準據せるが此試験條件のみにては本問題に於ける鍍金面の食品による影響を検査するに充分ならずと思考さるる所あるを以て予等は摩擦試験をも併用せんとす。何となれば問題とするナイフの如きは主として食品の摩擦切截に供さるるものなればなり。而して浸漬及摩擦の兩試験に於て試験中に變成せるクロムの分解物を浸出するに充當する用劑は本來無數に想起さるる筈なるも、本試験に於ては先づ代表的試験液を選定し然る後クロム鍍金製食器の用法を無視せざる範圍に於て適當なる試験條件を設けて合理的検査を行はんとす。尙問題の重點はクロム酸の變成に在るを以て食品中に酸化力強き物質の混在する場合を想定して試験を行ふところあるべし。

2. 豫 試 験

當試験に於て施行するものは、本試験に適用する浸漬並摩擦の兩試験に供用さるる各試験液即ち浸漬劑と濕潤劑との選定及食品中に存在するやの疑ある酸化作用を有する物質の影響に關し過酸化物を用ひて行ふ試験等とす。而して之等の試験液中に移行せるクロムの検査に就ては之をクロム酸として定性並定量を行ふこととし其呈色反應の限度に對しても豫め試験すべし。

(イ) クロム反應の限度に就て

當試験に於ける供試材料はクロム酸及鹽化クロムの兩稀薄溶液にして後者に對しては之を一旦本試験(後頁参照)に於て準據せる酸化方法に從て處理してクロム酸に變じたる後供試す。茲に原液として塩化クロムを引用せるは本試験に於ては初めクロムを鹽化クロムの化合物として抽出し然る後之をクロム酸に變じて呈色反應用に充當する順序に依れるにより、斯る操作中に於ける實驗的損失を定量の場合に加算せんが爲めに豫め試験するなり。

呈色反應用に供せる液量は右の兩液の場合とも同じく各3cc宛とす。3ccとせるは又試験に於ける條件に對應せしめたるなり。呈色反應にはヂフェニルカルベチド反應及クロム酸鉛反應の二種を採用す。前者に在りてはクロム酸の存在により可檢液は赤紫色を呈し、後者に在りては黄色を呈す。兩反應に於て之に添加する各種試薬の用量は之れ又本試験の場合に一致せしめて行ふ。試験成績次の如し、

溶出クロムの鋭敏度 (第1表)

| クロムのmg量 | ヂフェニルカルベチド反應 | | クロム酸鉛反應 | |
|---------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|----------------------|
| | K ₂ CrO ₄ 溶液 | CrCl ₃ 溶液 | K ₂ CrO ₄ 溶液 | CrCl ₃ 溶液 |
| 0.00005 | — | — | | |
| 0.0001 | — | — | | |
| 0.0002 | ± | — | | |
| 0.0003 | + | ± | | |
| 0.0005 | # | + | | |
| 0.0007 | # | + | | |
| 0.001 | # | + | | |
| 0.002 | 卅 | # | — | |
| 0.003 | 卅 | # | ± | |
| 0.005 | 卅 | 卅 | + | |
| 0.007 | 卅 | 卅 | + | — |

| | | | | |
|------|---|---|---|---|
| 0.01 | 冊 | 冊 | # | + |
| 0.02 | | | # | + |
| 0.03 | | | # | # |

上表に據れば兩反應は其鋭敏度に於て甚しき懸隔を示し定量の場合に稍々不便なるも定性的概量検定には略充用し得るものと認めらる。

(口) 浸漬試験に供用する浸漬劑に就て

食品中に其成分として存在シクロム鍍金製食器に作用することある場合の懸念より茲に酒石酸・クエン酸・醋酸・食鹽・重曹及鹽化アンモン等を選出し比較に供せり。試験材料の鍍金製品には市販の品を以て之に充て、後文記載の方法(本試験の項参照)に従て試験す。當試験に於て浸漬時間を10分間とせるは、若し作用力に相當の差在れば此程度の浸漬期間に於て其鋭鋒を表示すべき筈なりと思考せるに依る。試験は冷熱兩時に於ける試験を夫々遂行す。

10分間の浸漬による比較液のクロム並にニッケル反應成績 (第2表)

| 供試浸漬液 | 供試食器 | | 冷時(室温)浸漬成績 | | | 熱時(煮沸)浸漬成績 | | |
|-----------|------|------|-------------------------|---------------|-------------|-------------------------|---------------|-------------|
| | 番 號 | 製品別 | デフェニル カルバチド クロム反應 | クロム酸 鉛 反 應 | ニツケル 反 應 | デフェニル カルバチド クロム反應 | クロム酸 鉛 反 應 | ニツケル 反 應 |
| 1% 酒石酸溶液 | 7 | 大 匙 | - | - | - | - | - | + |
| | 8 | 同 | - | - | - | - | - | + |
| | 11 | 中 匙 | - | - | - | - | - | + |
| | 18 | フオーク | - | - | - | - | - | + |
| | 24 | 同 | - | - | - | - | - | + |
| 1% クエン酸溶液 | 8 | 大 匙 | - | - | - | - | - | - |
| | 12 | 中 匙 | - | - | - | - | - | - |
| | 25 | フオーク | - | - | - | - | - | - |
| 4% 醋酸溶液 | 6 | 大 匙 | - | - | - | - | - | + |
| | 8 | 同 | - | - | - | - | - | + |
| | 10 | 中 匙 | - | - | - | - | - | - |
| | 15 | 小 匙 | - | - | - | - | - | - |
| | 18 | フオーク | - | - | - | - | - | + |
| 2% 食鹽溶液 | 23 | 同 | - | - | - | - | - | + |
| | 24 | 同 | - | - | - | - | - | + |
| | 1 | 大 匙 | - | - | - | - | - | - |
| | 17 | 小 匙 | - | - | - | - | - | - |
| 1% 重曹溶液 | 14 | フオーク | - | - | - | - | - | - |
| | 8 | 大 匙 | - | - | - | - | - | - |
| | 18 | フオーク | - | - | - | - | - | - |
| | 24 | 同 | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | | |
|------------------------|----|------|---|---|---|---|---|---|
| M/10 鹽化アンモン溶液 (pH 8.7) | 8 | 大 匙 | - | - | - | - | - | ± |
| | 18 | フオーク | - | - | - | - | - | ± |
| | 24 | 同 | - | - | - | - | - | ± |

註 表中Mはモルの略字にして成績の (+) は其陽性なるを (±) は僅に陽性なるを (-) は陰性なることを示す。

上表の成績にはニッケル反應陽性のものがあるも、クロム反應は悉く陰性なるを以て比較に供したる各種の溶液は孰れも10分間の接觸によりては差を生ぜず、却て鍍金食器のクロムの抵抗力強大なるを識る結果を招けり。

(ハ) 酸化劑の影響に就て

食品の屢々現す酸化力は殆ど其中に存在する酵素の作用に由るものなり、從て之を酸化藥の作用に比すれば微弱なり。仍て強力なる酸化作用の行はるる場合の結果を先に檢することとし當試験に於ては過酸化水素を用ひ一回の試験毎に過酸化水素3滴を添加して試験を行ふ。尙反應條件を整ふる爲め酸性・中性及アルカリ性の浸漬液を用ひ比較に供せり。

冷時10分間の浸漬による比較液のクロム並ニッケル反應成績 (第3表)

| 供 試 浸 漬 液 | 供 試 食 器 | | ヂフエニルカルバチドクロム反應 | ク ロ ム 酸 鉛 反 應 | ニ ッ ケ ル 反 應 |
|------------------------------|---------|-------|-----------------|---------------|-------------|
| | 番 號 | 製 品 別 | | | |
| 過 酸 化 水 素 含 有 4 % 醋 酸 溶 液 | 8 | 大 匙 | - | - | - |
| | 18 | フオーク | - | - | - |
| | 24 | 同 | - | - | - |
| 過 酸 化 水 素 含 有 2 % 食 鹽 溶 液 | 1 | 大 匙 | - | - | - |
| | 17 | 小 匙 | - | - | - |
| | 24 | フオーク | - | - | - |
| 過 酸 化 水 素 含 有 1 % 重 曹 溶 液 | 8 | 大 匙 | - | - | + |
| | 18 | フオーク | - | - | + |
| | 24 | ク | - | - | + |

上表の成績は第2表のものと異動無きに依り本試験に關する限りは酸化作用はクロム酸の變成に直接影響を與へざるものと認めて可なるを知れり。

(ニ) 摩擦試験に供用する濕潤劑に就て

前文中に於て浸漬試験と同時に摩擦試験を行ひ以て攝食中クロムの人體內への移入状況を検討せんとする旨述べたり。右の趣旨に副ふ爲には食器の鍍金面を稍々軟質の物體を以て摩擦し、摩擦後其物質を材料としクロムを試験するを可とすべし。本試験に於ては此方針に従ひ硝子板に綿を被ひ之に液を含ませて摩擦用に供せり。當試験に於ては之に備ふる適當なる濕潤劑を選定せんとするものなり。

供試したるは水・醋酸・食鹽及鹽化アンモンの4種にして之より作りたる溶液を濕潤劑に供し後文に記述せる方法(本試験の項参照)に従て試験を行ひ之に得たる浸出液に就きクロムの反應を検し其結果を比較す。

5分間の摩擦による比較液のクロム並ニッケル反應成績(第4表)

| 供試濕潤液 | 供試食器 | | 試験後の外觀 | 第1回試験成績 | | | | 第2回試験成績 | | | |
|----------|------|------|--------|-----------------|---------|--------|------------|-----------------|---------|--------|------------|
| | 番號 | 製品別 | | チフエニルカルバチドクロム反應 | クロム酸銅反應 | ニッケル反應 | クロムの検出約mg量 | チフエニルカルバチドクロム反應 | クロム酸銅反應 | ニッケル反應 | クロムの検出約mg量 |
| 水 | 3 | 大匙 | 變化ナシ | - | - | - | | | | | |
| | 19 | フォーク | ク | ± | - | - | 0.0006 | | | | |
| | 22 | ク | ク | ± | - | - | 0.0006 | | | | |
| | 42 | ナイフ | ク | + | - | - | 0.0015 | | | | |
| 4%醋酸溶液 | 3 | 大匙 | ク | + | - | - | 0.0015 | | | | |
| | 19 | フォーク | ク | - | - | - | | | | | |
| | 22 | ク | ク | - | - | - | | | | | |
| | 42 | ナイフ | ク | ± | - | - | 0.0006 | | | | |
| 2%食鹽溶液 | 3 | 大匙 | ク | - | - | - | | - | - | - | |
| | 19 | フォーク | ク | + | - | - | 0.0015 | - | - | - | |
| | 22 | フォーク | ク | ± | - | - | 0.0006 | + | - | - | 0.0015 |
| | 42 | ナイフ | ク | + | - | - | 0.0015 | - | - | - | |
| 鹽化アンモン溶液 | 3 | 大匙 | ク | - | - | - | | | | | |
| | 19 | フォーク | ク | ± | - | - | 0.0006 | | | | |
| | 22 | ク | ク | - | - | - | | | | | |
| | 42 | ナイフ | ク | - | - | - | | | | | |

註 當試験に於ては供試食器の4種を全試験を通じて連用し、之を最初に食鹽の場合に供し次に水・醋酸・鹽化アンモンの順序に行ひ、最後に再び第2回目の食鹽の場合に流用したり、尙之等は毎回水を以て能く洗淨したる後綿を用ひて表面を數回摩擦拭拂して供試す。

前表の成績に就て濕潤劑としての作用力を比較する爲め先づ供試液別にクロムの検出量を加算するに、最高は食鹽の場合に於ける0.0036mg次は水の0.0027mg以下は醋酸の0.0021mgより第2回の食鹽の0.0015mgとなり最低は鹽化アンモンの0.0006mgにして、其多寡による順位は第2回の試験を除ければ註に記載せる試験順序に隨へり、余等は金屬クロムの性質に鑑み鹽化アンモンの場合に最高成績を看取するならんと豫想せるに右の結果を來せるは意外なりき。殊に水の成績の高位に在るは異觀たるが如きも、此結果は試験材料の鍍金面の状態に依存するものと鑑定すれば其間の關係は了解に難からず、寧ろ比較液の間には作用力に差を生ぜざるものと判定するを妥當とせん。従て本試験に於ける濕潤劑には腐蝕試験の常法に倣ひ食鹽を選定するも不可無からん。尙前表に現はるる供試食器別の成績檢討は當

試験の意圖する事項外に互るものに付茲には之を保留す。

3. 本 試 験

豫試験の結果に據り本試験に於ては過酸化物の供用を省略し、浸漬試験に際しては浸出劑に 4 % 醋酸溶液を採用し、摩擦試験には 2 % 食鹽溶液を濕潤液に利用することとせり。試験の著手に際し参考の爲め供試食器に関する記録を發表すれば次の如し。

(イ) 試 験 材 料

供試品には匙・フォーク・ナイフ等の市販品を使用せり。鍋類はクロム鍍金の技術困難の爲めかクロム鍍金製は入手し得ざりき。

試験材料のクロム鍍金製食器類に関する記載 (第5表)

| 番 號 | 種 類 | 商 標 | 外 觀 | 全 長 (cm) | 柄長サ(cm) | 幅(最大)(cm) |
|-----|-------------|---|--------------|----------|---------|-----------|
| 1 | 特大匙 |  | 光澤アリ 斑紋ナシ | 18.0 | 13.5 | 3.8 |
| 2 | 〃 | (CHROMPLATED) | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 3 | 〃 | 1 號 = 同ジ | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 4 | 〃 | N.T.S.K. No 5700 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 5 | 〃 | 1 號 = 同ジ | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 6 | 大 匙 | ナ シ | 〃 | 15.5 | 10.7 | 3.8 |
| 7 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 8 | 〃 |  | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 9 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 10 | 中 匙 |  | 〃 | 12.9 | 8.3 | 2.9 |
| 11 | 〃 |  | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 12 | 〃 | C K | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 13 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 14 | 〃 | 10 號 = 同ジ | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 15 | 小 匙 | ナ シ | 〃 | 11.0 | 7.3 | 2.3 |
| 16 | 〃 |  | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 17 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 18 | 特 大 フオーク | 2 號 = 同ジ | 〃 | 18.2 | 12.0 | 2.2 |
| 19 | 〃 | 1 號 = 同ジ | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 20 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 21 | 〃 | 4 號 = 同ジ | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 22 | 〃 | DORIC CHROMPLATED FOREIGN | 〃 | 19.5 | 12.2 | 2.7 |
| 23 | 大 フオーク |  | 〃 | 17.3 | 10.7 | 2.1 |

| | | | | | | |
|----|-------|---------------|-------------|------|-----|-----|
| 24 | ク | ク | ク | ク | ク | ク |
| 25 | ク | ク | ク | ク | ク | ク |
| 26 | ク | ク | ク | ク | ク | ク |
| 27 | ク | ク | ク | ク | ク | ク |
| 28 | 中フオーク | 10 號 = 同ジ | ク | 14.7 | 8.0 | 1.4 |
| 29 | 小フオーク | K A | ク | 10.2 | 6.7 | 0.9 |
| 30 | ク | ク | ク | ク | ク | ク |
| 31 | ク | ク | ク | ク | ク | ク |
| 32 | 鋸切り | HOMERON | ク | 12.0 | 7.6 | 2.2 |
| 33 | ナイフ | 1 號 = 同ジ | 灰色ヲ帯ビ霜状斑紋アリ | 22.0 | 9.0 | 2.1 |
| 34 | ク | ク | ク | ク | ク | ク |
| 35 | ク | ク | ク | ク | ク | ク |
| 36 | ク | ク | ク | ク | ク | ク |
| 37 | ク | IMPORTROSTERI | ク | ク | ク | ク |
| 38 | ク | ナ シ | ク | ク | ク | ク |
| 39 | ク | ク | ク | ク | ク | ク |
| 40 | ク | CHROME | ク | ク | ク | ク |
| 41 | ク | ナ シ | ク | ク | ク | ク |
| 41 | ク | 37 號 = 同ジ | ク | ク | ク | ク |

(口) 浸漬試験

當試験に於ては豫め試験材料を水及布を以て洗拭したる後筒々の形状乃至大小に應じて之を適當なる試験管或はベツヘルに入れ、4%醋酸溶液を注加して器の柄を除く部分を液中に浸漬し、此状態に於て之を室内に放置し30分間後試験材料を液中より揚去す。

右の操作を経たる浸漬液は之を磁製の埵塙に移し、浸漬容器に附着せる残液を水にて洗滌し洗液を母液に合す。次で埵塙を熱して内容液を濃縮し之に稀鹽酸 2cc を注加し再び小火焰上に蒸發乾涸し、其残留物に毎回硝酸 2cc を加へて蒸發乾涸を反覆すること2回に及び茲に得たる残留物に水 2cc 及醋酸 0.5cc を加へ温めて溶解し、次で 10% ナトロン液 1.2 cc 及水約 2cc を追加して之を小火焰上に熱しつつブロム水を滴加す。ブロムの吸収終るに至りブロム水の添加を中止し更に數分間加熱を繼續し冷後濾過し(濾紙上の沈澱は鐵・ニッケル及銅の試験に供することを得)濾紙上の残渣を水を以て洗滌し、濾液及洗液を合し水を補充して其容量を約 6cc となし之を2筒の小試験管に等分し次の呈色反應用に供す。

右に得たる第1の檢液に稀硫酸 1cc を加へ小火焰上に熱してブロム臭の發生止むに至り熱を去り、冷後之に1%のヂフェニルカルバチド・アルコール溶液2滴を加ふ。茲に檢液紅色乃至紫色を呈すればクロム存在の徴にして然る場合には之をクロム含量の既知液と比色す。

前に得たる第2の檢液に醋酸 0.5cc を加へ煮沸してブロムを驅除したる後、10%ナトロン

液 0.5cc を添加し次に1%の醋酸鉛含有5%醋酸溶液 0.5cc を加ふ。茲に黄色の濁濁乃至沈澱を生ずればクロムの存在を徴するものにして然る場合には之をクロム含量の既知液と比色す。

浸漬液に移入せる鐵及ニッケルを検定するには前述の操作中ブロム水を加へて酸化せる時に生じたる沈澱を原料とす。即ち該沈澱を濾集せる濾紙上に稀鹽酸 2cc を注加して之を溶解し、少許の水を以て洗滌し洗滌を濾液に合し、次にアンモニア水 3cc を加へてアルカリ性となし暫時温め然る後冷却し濾過し、濾紙上の洗滌を稀鹽酸に溶解し其一部分を取り之に黃血鹽溶液を加へ他の部分にロダンアンモン溶液を加ふ。茲に前者の青色を呈し後者の赤色を呈すれば鐵の存在を徴す。

前記鐵の試験に於てアンモニアアルカリ性溶液若し青色を呈すれば銅の存在を豫想し得べし。該液の呈色如何に拘らず之に更にアンモニア水を追加し次で1%のヂメチルグリオキシム溶液 2~3 滴を加ふるに赤色の沈澱を生ずればニッケルの存在を徴す。

前上の方法に據り4%醋酸溶液を用ひ室温にて30分間浸漬試験を行ふに試験材料より得たる42種の浸漬液はクロムに對する2反應並にニッケル及鐵に對する各反應とも悉く陰性の成績を検せり。

4%醋酸溶液を浸漬液に用ひたる試験に就ては豫試験に於ける經驗あり。其場合は10分間の浸漬試験なりしも今回は30分間に延長せるに依り或は成績に於て幾分の異動を見るならんと想像せるに、先と全く同様に鍍金面のクロムより地金又は前鍍金物に及ぶ金屬の反應は不検出に終れり。

(ハ) 摩 擦 試 験

當試験に於ては摩擦用には硝子棒の一端を板狀に扁壓せるものを利用し、右の板面を約0.5gの脱脂綿を以て被包し其上を綿糸を以て縛す。之を充用するには綿に浸潤液を含ませ鍍金面を摩擦するも附着液の飛散せざる程度ならしむ。

順序として先づ内容100ccの磁製坩堝に浸潤液の2%食鹽溶液少許を容れ、時々之に綿を附せる摩擦棒を浸し之を以て豫め清洗せる試験材料の鍍金面上を其の表裏に互り可及的に均等の速度及壓力を以て2分間反覆摩擦す。余等は1秒間に1往復の速度を守れり。此操作を終れば綿を縛せる糸を截り綿及糸を先の坩堝内に投入し、試験材料の鍍金面に附着せる殘液を水を以て2~3回洗滌し洗液を坩堝内に合し之に稀鹽酸2~3ccを添加し小火焰上加熱し内容液を微に沸騰せしむること2~3分間にして火熱を去り、冷後綿及糸を取り出して之を壓搾し液は坩堝内に返し綿及糸は2~3回水を以て浸出し浸出液を母液に合し再び加熱して蒸發乾涸す。斯して得たる坩堝内の殘留物は浸漬試験の場合に於ける鹽化物の乾涸せる物と同一性質のものに付以下は前記浸漬試験と全く同一の方法に従て處理す。

當試験に於ては特に銅の反應を検せり。其方法はニッケルの試験に於て其赤色沈澱を濾別して得たる液に醋酸を加へて酸性となし之に黄血鹽溶液を加ふ。茲に檢液赤色の沈澱を生ずれば銅を確認す。

2%食鹽溶液を用ひ室温にて2分間摩擦を行へる試験に於て離出するクロム・ニッケル鉄及銅等の成績 (第7表)

| 試 験 材 料 | | | | 反 應 試 験 成 績 | | | | | |
|---------|-------------|-------------|-------------|---|---------------------------------|----------------------------|-------------|-------------|--|
| 番 號 | 製 品 別 | 試 験 前 | 試 験 後 | チ フ エ ニ ル カ ル バ チ ド ク ロ ム 反 應 | ク ロ ム 酸 鉛 反 應 | ニ ツ ケ ル 反 應 | 鐵 反 應 | 銅 反 應 | ク ロ ム の 檢 出 總 mg 量 |
| 1 | 特大匙 | 光澤良瑕瑾ナシ | 變化ナシ | + | - | - | - | - | 0.002 |
| 2 | ク | ク | ク | + | - | - | - | - | 0.002 |
| 3 | ク | ク | ク | - | - | - | - | - | 0 |
| 4 | ク | ク | ク | + | - | - | - | - | 0.002 |
| 5 | ク | ク | ク | ± | - | - | - | - | 0.0009 |
| 6 | 大匙 | 眞鍮露出ス | ク | + | - | - | - | - | 0.002 |
| 7 | ク | 公リアリ | ク | - | - | - | - | - | 0 |
| 8 | ク | 眞鍮露出ス | ク | + | - | - | - | - | 0.0015 |
| 9 | ク | ク | ク | - | - | - | - | - | 0 |
| 10 | 中匙 | 公リアリ | ク | ± | - | - | - | - | 0.0009 |
| 11 | ク | 眞鍮露出ス | ク | ± | - | - | - | - | 0.0009 |
| 12 | ク | 公アリ | ク | ± | - | - | - | - | 0.0009 |
| 13 | ク | ク | ク | - | - | - | - | - | 0 |
| 14 | ク | ク | ク | ± | - | - | - | - | 0.0009 |
| 15 | 小匙 | 處々眞鍮露出ス | ク | ± | - | - | - | - | 0.0009 |
| 16 | ク | 公リアリ | ク | - | - | - | - | - | 0 |
| 17 | ク | ク | ク | - | - | - | - | - | 0 |
| 18 | 特大フォーク | 光澤良瑕瑾ナシ | ク | ± | - | - | - | - | 0.0009 |
| 19 | ク | ク | ク | + | - | - | - | - | 0.003 |
| 20 | ク | ク | ク | + | - | - | - | - | 0.002 |
| 21 | ク | ク | ク | + | - | - | - | - | 0.002 |
| 22 | ク | ク | ク | - | - | - | - | - | 0 |
| 23 | 大フォーク | ク | ク | + | - | - | - | - | 0.003 |
| 24 | ク | ク | ク | + | - | - | - | - | 0.002 |
| 25 | ク | ク | ク | + | - | - | - | - | 0.002 |
| 26 | ク | 眞鍮露出ス | ク | + | - | - | - | - | 0.003 |
| 27 | ク | 光澤良瑕瑾ナシ | ク | + | - | - | - | - | 0.003 |
| 28 | 中フォーク | ク | ク | ± | - | - | - | - | 0.0009 |
| 29 | 小フォーク | ク | ク | + | - | - | - | - | 0.0015 |
| 30 | ク | ク | ク | ± | - | - | - | - | 0.0009 |

| | | | | | | | | | | |
|----|-----|------------------------|---|---|---|---|---|---|---|--------|
| 31 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | - | - | - | - | - | 0 |
| 32 | 鍍切 | 黒 鍍 ア リ | 〃 | 〃 | - | - | 卅 | 卅 | - | 0 |
| 33 | ナイフ | 黒色樹枝狀ノ剥脱面 及鱗片狀ノ捲起アリ | 〃 | 〃 | 卅 | - | 卅 | 卅 | - | 0.015 |
| 34 | 〃 | 鍍 ア リ | 〃 | 〃 | + | - | 卅 | 卅 | - | 0.003 |
| 35 | 〃 | 光澤良 瑕瑾ナシ | 〃 | 〃 | ± | - | - | - | - | 0.0009 |
| 36 | 〃 | 赤 鍍 ア リ | 〃 | 〃 | + | - | + | + | - | 0.003 |
| 37 | 〃 | 鍍 甚 シ | 〃 | 〃 | 卅 | - | - | - | - | 0.015 |
| 38 | 〃 | 赤 鍍 ア リ | 〃 | 〃 | ± | - | + | + | - | 0.0009 |
| 39 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | + | - | - | - | - | 0.003 |
| 40 | 〃 | 黒色湖狀ノ剥脱面及 鱗片狀ノ捲起アリ | 〃 | 〃 | 卅 | - | 卅 | 卅 | - | 0.02 |
| 41 | 〃 | 赤 鍍ノ 部分多シ | 〃 | 〃 | + | - | 卅 | 卅 | - | 0.003 |
| 42 | 〃 | 光澤良 瑕瑾ナシ | 〃 | 〃 | - | - | - | - | - | 0 |

註 當試験は之に著手したる時期の後れたる爲め試験材料中に稍々腐蝕せるものを生ぜり。

前表に於てはクロム試験のヂフェニルカルバチド反應は大部分に互りて出現しニッケル及鐵の反應も相當檢知されたり。但しクロム酸鉛反應は悉く陰性なるを以て摩擦試験に抵觸するクロムの離出量は僅微なりと言ふべく最大値は 0.02mg に過ぎず。今量の成績に基き試験の結果を概観すれば檢出量 0.003mg 以下のもの最も多く其數 29 箇にして供試數 42 箇に對し 69% を占有す。右の限界を超過するもの 3 箇ありて 7.2% の相當數を示し不檢出のものは 10 箇を數へ 23.8% の檢出率を出せり。此結果に於て比較的多量のクロムを離出せし成績は 33 號, 37 號及 41 號の與ふる所にして、之等は上表の記載に顯はるる如く 37 號は鍍の發生甚しく、33 號及 41 號は鍍金面の剝脱傾向著しく腐蝕の徵候顯著なるものなるは檢討上再考を要する事實とす。

前表を製品別に依りて吟味すれば匙及フォークとナイフとの間に稍々著しき成績の相違あることを看取す。即ち後者は前者に比し概してクロムの檢出量高く且ニッケル及鐵反應は前者の陰性に對し後者は陽性のもの多し。尙匙とフォークとの間にも略右に類する形跡の藏さるる如く、クロム檢出量に於て匙類は最高 0.002mg なるにフォーク類には 0.003mg を出すものあり。但ナイフ類に在りても 35 號或は 42 號の如きは鍍金面に瑕瑾無き故か全試験に互り殆ど陰性の成績を與へたるものあり。注目すべき事實とすべし。

(二) クロムの離出現象に関する試験

摩擦試験の結果より其際檢知せるクロムの離出現象は果してクロム酸の溶出に因るや否や之が解決の必要を生ぜり。仍て右に對する追試を行ふ。

前項の試験に於ては摩擦後之に用ひたる硝子板に附せる綿を直ちに塩酸にて處理したるも、當試験に於ては稀鹽酸を添加するに先ち之を水を以て浸出したるに、茲に得たる液は透

明ならず微に濁濁せるが如き外觀を有し濾過するに略透明液を得たり。此の事實に著目して綿を含む濾過残渣と之より分別したる濾液とを別筒に稀鹽酸を以て處理し以下前項に記載の方法に従ひ試験を行ふ。尙問題の浸出液は綿繊維の存在に依り前記の如き外觀を呈するならんとの疑問在るにより當試験に於ては特に煮沸浸漬試験をも併せて行ひ、其場合の浸漬液を検せるに之にも亦同一の現象を認めたり、仍て前記浸漬液に對する觀察は誤解ならずと認む。當試験に於ける摩擦試験は2%食鹽水を濕潤劑に供し摩擦時間は5分間とし、浸漬試験に在りては4%醋酸溶液を浸漬劑に供し浸漬時間は10分間とし浸漬中は液を加熱して煮沸せしめたり。試験の結果次の如し。

クロムの離出現象に関する試験成績 (第8表)

| 試験別 | 試験材料 | | 供試物 | 反 應 | | | クロムの檢出總mg量 |
|--------------|------|------|------------|---------------------|-------------|-------------|------------|
| | 番 號 | 製品別 | | デフェニルカルバチド クロム反應 | クロム 酸鉛反應 | ニッケル 反 應 | |
| 摩擦試験 | 22 | フォーク | 浸出液を濾過せる殘渣 | ± | - | - | 0.001 |
| | | | 其の濾液 | - | - | - | |
| | 33 | ナイフ | 浸出液を濾過せる殘渣 | # | - | # | 0.006 |
| | | | 其の濾液 | - | - | - | |
| 浸漬試験 (煮沸) | 15 | 小 匙 | 浸漬液を濾過せる殘渣 | + | - | - | 0.002 |
| | | | 其の濾液 | - | - | + | |
| | 22 | フォーク | 浸漬液を濾過せる殘渣 | + | - | - | 0.002 |
| | | | 其の濾液 | - | - | + | |

前表の成績に於てクロム反應を検知されたる場合は摩擦及浸漬兩試験とも残渣系統なる事實に於て一致するも、ニッケルの反應は前者に在りては残渣系統に於て後者に在りては濾液系統に於て之を検出せり。今金屬ニッケルの醋酸に易溶性なることに想到すれば浸漬試験に在りてはニッケルの離出機構は結局解決不能の事實なるを以て、當試験の結果をクロムに就てのみ鑑定すれば其離出現象はクロムの溶出に非らずして剝脱に基くことを知る。即ち金屬クロムに對しては化學反應は生起せざるものと解さる。従てクロム酸の生成は杞憂に屬することを承認し、剝脱物は金屬クロム片か若くは曾て鍍金面上に在りて自然酸化により變成せる酸化第二クロムならんと推定す。

4. 参 考 試 験

クロム鍍金製食器の使用上其用途乃至用法に鑑み非現實の條件とは思惟するも、参考の爲

め長時間浸漬の場合及熱湯に浸漬せる場合並最早使用に耐へざる器具の場合等に於けるクロムの離出状況を窺望せんと欲し、次の如く試験を行へり。

(イ) 浸漬時間の影響に就て

4%醋酸溶液を用ひ室温にて長時間作用せしめたる浸漬液の反応成績 (第九表)

| 試 験 材 料 | | | 17 時間 浸 漬 成 績 | | |
|---------|-------|------------------------|-------------------------|-------------|-------|
| 番 號 | 製 品 別 | 鍍 金 面 上 の 變 化 | デフエニル カルバチド クロム反応 | ニツケル 反 應 | 鐵 反 應 |
| 1 | 大 匙 | 液面=接觸セル部分=綠色ノ 水滴附着ス | - | + | - |
| 22 | フオーク | ク | - | + | - |
| 36 | ナイフ | 液面=接觸セル部分=黒褐色 ノ錆層積ス | - | - | + |
| 3 | 大 匙 | 綠色ノ水滴ヲ附着ス | - | + | - |
| 30 | フオーク | ク | - | + | - |
| 34 | ナイフ | 黒褐色ノ錆層積ス | - | - | + |

上表の成績に據り常溫靜置浸漬の場合に在りては地金の鐵又前鍍金のニツケルは侵蝕されることなるもクロム鍍金自體は殆ど絶對的の抵抗力を有するものと云ひ得るが如し。

(ロ) 煮沸浸漬試験

當試験に於ては浸漬液には4%醋酸溶液を使用し浸漬時間は10分間とす。

煮沸浸漬液の反応成績 (第十表)

| 試 験 材 料 | | | 反 應 | | | |
|---------|-------|-------------|-------------------------|---------------|-------------|-------|
| 番 號 | 製 品 別 | 試 験 後 ノ 外 觀 | デフエニル カルバチド クロム反応 | クロム酸 鉛 反 應 | ニツケル 反 應 | 鐵 反 應 |
| 1 | 特大匙 | 變 化 ナ シ | - | - | - | - |
| 2 | ク | ク | - | - | + | - |
| 3 | ク | ク | - | - | + | - |
| 4 | ク | ク | - | - | - | - |
| 5 | ク | ク | - | - | + | - |
| 6 | 大 匙 | ク | - | - | + | - |
| 7 | ク | ク | - | - | + | - |
| 8 | ク | ク | - | - | + | - |
| 9 | ク | ク | - | - | + | - |
| 10 | 中 匙 | ク | - | - | + | - |
| 11 | ク | ク | - | - | + | - |

| | | | | | | |
|----|--------|------------------------|---|---|---|---|
| 12 | ク | ク | - | - | + | - |
| 13 | ク | ク | - | - | + | - |
| 14 | ク | ク | - | - | + | - |
| 15 | 小 匙 | ク | + | - | # | - |
| 16 | ク | ク | - | - | + | - |
| 17 | ク | ク | - | - | + | - |
| 18 | 特大フオーク | ク | + | - | # | - |
| 19 | ク | ク | - | - | + | - |
| 20 | ク | ク | - | - | + | - |
| 21 | ク | ク | - | - | - | - |
| 22 | ク | ク | + | - | # | - |
| 23 | 大フオーク | ク | - | - | + | - |
| 24 | ク | ク | + | - | # | - |
| 25 | ク | ク | - | - | + | - |
| 26 | ク | ク | - | - | + | - |
| 27 | ク | ク | - | - | + | - |
| 28 | 中フオーク | ク | - | - | + | - |
| 29 | 小フオーク | ク | - | - | + | - |
| 30 | ク | ク | - | - | + | - |
| 31 | ク | ク | - | - | + | - |
| 32 | 鎌 切 | ク | - | - | + | - |
| 33 | ナイフ | 液面に接觸せる部分に 黒褐色の錆附着す | - | - | - | + |
| 34 | ク | ク | - | - | - | + |
| 35 | ク | ク | - | - | - | + |
| 36 | ク | ク | - | - | - | + |
| 37 | ク | ク | - | - | - | + |
| 38 | ク | ク | - | - | + | + |
| 39 | ク | ク | - | - | + | + |
| 40 | ク | ク | - | - | + | + |
| 41 | ク | ク | - | - | + | + |
| 42 | ク | ク | - | - | + | + |

前表に於ては多少の例外は在るも試験材料は概してニッケル若くは鐵反應の孰れか一方陽性にしてクロムの反應は稀に陽性の成績を出せり。ニッケル及鐵の溶出現象は地金關係と浸漬液の醋酸熱溶液なる事實に依り了解し得るも、クロム反應の成績は前項に掲ぐる試験の結果より推考すれば異様にも感ぜらる。唯だ前表の成績に於てクロム反應と何等かの關係ありと思われ興味を惹くは之とニッケル反應とは成績の併立することとなり。概念としてニッケルの反應著大なる場合にクロムを検出せる事實を認む。惟くは地金代用のニッケル層の溶出せる爲にクロム片の剝脱せる結果ならんか。尙當試験に於ては煮沸を特徴とするに依り浸

漬液には対流を生ずべく、従て其作用をも斟酌するの要あり。特に此點を追及すれば液の流動による鍍金面の受くる態勢は摩擦試験に於ける場合に符合することを諒承すべし。従て當試験は表面的には浸漬試験なるも實質的には極めて緩和なる摩擦試験とも見做さるるなり。若し其結果とすれば表中の成績は敢て異視するに及ばざらん。

(ハ) 腐蝕品に対する試験

當試験に於ては比較の便宜を測り各試験を通じ同一試験材料を連用したり。供試品の腐蝕程度次の如し。

6 號 (大匙・眞鍮地金) 其凹面内に 1 箇所稍廣大なる面積を占むる鍍金の剝脱せる部分ありて眞鍮を露出す。營業用乃至客人用には耐へざるも家庭内にては使用する場合あるべし。

26 號 (フォーク・眞鍮地金) 眞鍮の露出面は概ね狭小なるも器の全體に互り點々所在す。使用耐否の程度は 6 號に同じ。

33 號 (ナイフ・鋼地金) 全體として外觀不變の部面大なるも處々に鍍金面の鱗片狀に捲起する箇所ありて其部を摩擦すれば鱗片は容易に剝落す。剝脱面には黒錆の發生著し。客人用には耐へざるも家庭用には使用さるるか。

37 號 (ナイフ・鋼地金) 刃の兩面とも全面的に點狀乃至短線狀の錆を固着し鱗片の捲起は認めず。家庭用にも耐へず。

40 號 (ナイフ・鋼地金) 腐蝕状態は 33 號に類す。

腐蝕品に対する試験成績 (第11表)

| | 反 應 | 試 験 材 料 の 成 績 | | | | |
|---------------------|---------------------|---------------|------|-------|--------|------|
| | | 6 號 | 26 號 | 33 號 | 37 號 | 40 號 |
| 4%醋酸を浸漬剤とする30分間冷浸試験 | デフェニルカルバチド クロム反應 | - | - | - | - | - |
| | クロム酸鉛反應 | - | - | - | - | - |
| | ニツケル反應 | - | - | # | # | # |
| | 鐵 反 應 | - | - | 著 大 | 著 大 | 著 大 |
| | 銅 反 應 | + | + | - | - | - |
| 4%醋酸を浸漬剤とする10分間熱浸試験 | デフェニルカルバチド クロム反應 | ± | - | + | ± | - |
| | クロム酸鉛反應 | - | - | - | - | - |
| | ニツケル反應 | - | - | # | # | # |
| | 鐵 反 應 | - | - | 著 大 | 著 大 | 著 大 |
| | 銅 反 應 | # | # | - | - | - |
| | クロムの剝脱總mg量 | 0.0006 | | 0.002 | 0.0006 | |

| | | | | | | |
|----------------------|------------|---|-------|------|------|-----|
| 2%食鹽溶液を濕潤劑とする2分間研摩試験 | デフェニルカルバチド | + | - | # | ## | ### |
| | クロム反応 | - | - | - | + | ± |
| | クロム酸鉛反応 | - | - | - | + | ± |
| | ニッケル反応 | - | - | # | # | # |
| | 鐵 反 應 | - | - | # | # | # |
| | 銅 反 應 | - | - | - | - | ! |
| クロムノ剝脱總mg量 | 0.002 | | 0.006 | 0.04 | 0.03 | |

前表の成績に就き順序として初めに供試品の腐蝕程度を次にクロムの剝脱程度を検討するに、表中に現る鐵及銅の反應は固より地金關係を示すものにして前表の成績は地金露出面の多大なること即ち腐蝕の著しきことを表現するなり。ニッケルの成績は眞鍮地金品は陰性にして鐵地金品は陽性併も顯著なり。前鍍金にニッケルを用ひたる以上は其反應を略同程度に現すべき筈なるにも拘らず表中の成績に於て之に副はざるものあるは、當試験に於ける供試品は既に數回の前試験に供用されたる經驗あるものなるに依り當試験の場合には眞鍮地金品に在りては腐蝕面に於けるニッケルは最早消失せると未腐蝕の部面は鍍金面の状態に於て殆ど變化無き事實あるに、鐵地金品に在りては腐蝕の進行に伴ひ鍍金面は全面に互り次第に腐蝕するが爲めに兩地金品の間には表に現るが如き成績の相違を來したるものと認む。クロム反應も眞鍮製品なる匙又はフォークと鋼製品なるナイフとの成績に差別を生ぜり。要するにクロムの鍍金能は鐵に對しては眞鍮に劣るが故なり。

當試験に於けるクロム検出量は剝脱量に相當するものなり。然る時は前表の成績は腐蝕程度に對照して甚しく少量なるの感ありて其間に均衡を失するが如さも、クロム鍍金層の極めて薄膜なるの事實を顧るときは却て當成績の妥當なるを理解すべし。

5. 總 括 並 考 察

本試験の結果に於て浸漬試験の場合は煮沸條件の時を除き供試食器の鍍金面は頗る強固にしてクロムを全々離出せず、摩擦試験は之と反對に大半の供試品よりクロムの離出現象を検出したり。右の事實は追試の結果に據れば金屬クロムは化學的に侵蝕作用に對し卓絶せる抵抗を有するを以て有機酸其他に由りてはクロムの溶出作用は出現せざるも、物理的には脆く且クロム鍍金面には剝脱し易き缺點あり又其面上に間隙を有し其處には侵蝕され易き地金の露出せる關係上摩擦運動に對しては抵抗弱く屢々微細のクロム片を離出するが爲めなり。尙過酸化水素を添加して行ひたる試験の成績は陰性なりしに依り浸漬及摩擦兩試験の範圍内に在りては鍍金面の金屬クロム乃至剝脱クロム片よりは可溶性のクロム化合物殊に劇毒性のクロム酸は變成せざるものと解釋す。

摩擦試験の結果に於て興味あるはクロムの剝脱量は器具面積の大小並摩擦時間の多少に影

響されざることなり。加ふるに剝脱現象は偶發性の事故とも見做さる事實ありて、クロムの反應に陽性の成績を與へたる品は之を連続供試するときは次第に反應低下し 2~3 回の試験後には陰性の成績を示す傾向多く認められ、逆に當初陰性なりし品と雖も連続試験中半途に於て偶然反應を呈する場合あり。要するに剝脱現象は金屬クロムの性質上免れ難き缺點とも言ふべきか。但其檢出成績は頗る貧弱にして 1 回の試験に於ける量は 0.003mg を超過する場合は稀れなり。

右の如き剝脱成績は鍍金製品の新品なるか若くは中古品なるも鍍金面に廣大なる剝脱部分を有せず錆の發生も僅少にして猶食卓用品としての使用に耐ゆる程度の品位を保有する場合に出現するものにして、ナイフに觀らるる如く鐵錆の多量に附着せるものに在りては前記の限界を遙かに超過せるクロム量を發見せる場合あり。此際概ね地金の鐵及前地金のニッケルの檢出量は著大なるが故に斯る品に在りては耐蝕を目的とせる鍍金の効果は殆ど消滅せるのみならず離出金屬の總量は衛生上好ましからぬ條件を具現す。然りと雖もクロム自身の剝脱量は鐵の量に比すれば甚しく少量にして本試験の結果に於ては 0.02mg を其の最高値とす。素よりクロム層の薄きに因るなり。

本試験の結果に於ては鋼地金のナイフ類は眞鍮地金の匙又はフォーク類に比し概ね多量のクロム量を檢出せり。此結果に就ては其原因として鋼地金は眞鍮地金よりクロム鍍金工作の困難なりとの不利なる條件擧げらるるも、地金の腐蝕傾向も亦之に影響あるものと考察す。蓋本試験中鐵錆の鍍金面を破損する力は強盛なるものあることを看取したり。要するにナイフ類は匙又はフォーク類に比し耐久力劣ると言ひ得べし、而してフォーク類は譬へ鍍金面に相當廣大なる剝脱部分を有せる品と雖も殘餘の表面は能く新製品に變らざる外觀を保持する場合多く、本試験に於て檢出せる其クロム剝脱量の最高値は 0.006mg にしてナイフの場合より遙かに少量なり。

6. 結 論

クロム鍍金を施したる腕輪を装着したる場合には皮膚の摩擦面に炎症を發生することありと云ひ、又クロム鋼は之を水中に長期間浸漬するときはクロムを變成すとの事例在るに鑑み本問題に於ては鍍金食器の使用中に劇毒性のクロム酸を化生すること無きやの事實を重點として檢査せるも試験の結果は之を否認せり。然れ共予等は右に附帶する衛生上の事故として食器の鍍金面より金屬クロム片剝脱し食餌に伴はれて之を人體内に移入する場合の實在することを考察したり。但其量は 1 回の食事中に概ね 0.003mg 以下の微量にして剝脱せるクロムは微細の金屬粒として食物の液汁中に懸濁狀に混在すべし。藥理學上金屬クロムの毒性はクロム酸と差ありと云はれクロム酸の如く究討され居らざるも、此場合クロム剝脱量は前記

の如く微量に付人體に對する其毒性反應は發現するに至るや疑問なり。現にクロム鍍金製食器は今日迄甚しき非難無く相當長年月に互り慣用し來れる經歷を有するものなれば今更之に對し其衛生害否を問題とするにも及ばざらんか。

上の如き結論はクロム的人體內への移入量は僅微なりとの事實を根據とせるを以て其量の増加は論旨を妄るものなり。此見解に基きクロムの移入量を可及的に輕減する爲めにはクロム鍍金製食器の使用に關し次の如き取扱上の心得を須く普及するの要あり。使用者として厨房に在るときは (1) 必ず布巾を用ひて鍍金面を能く摩擦拭拂したる後食卓上に載すること (2) 暫く使用を中絶したる品は特に丁寧に摩擦すること (3) 剝脫部面著しく或は錆の發生甚しく最早客人用に耐へざる品は家庭用にも供せざること (4) ナイフ類は匙又はフォーク類に比し鍍金面は腐蝕し易きに由り特に注意すること等の事項を承服せしむべく、食卓にあるときは (5) ナフキン類を利用して鍍金面を摩擦拭拂するはクロム問題に執りても衛生的の作法なることを識らしむべきなり。

尙其必要ありとも思惟せざるも強ひてはクロム鍍金製食器に對し衛生上の立場より其品質を檢定せんとせば、其方法は前文中に掲げたる摩擦試験を以て之に充當するを可とし規格上の限度にはクロム酸鉛反應を適用するを適當と認む。

文 獻

- 1) 山本洋一著 金屬の腐蝕及防蝕 上 235.
- 2) 遠藤彦造 電氣化學 3, 10, 428 (1935)
- 3) 村上 透著 電鍍化學 258.

昭和 15 年 2 月

歯科用金合金代用品としての眞鍮系合金 に對する衛生化學的試験報告

技 師 石 尾 正 文
元技師 坪 井 祿 平
元助手 小 幡 利 勝
元助手 片 田 繁
元助手 關 戸 督 治 郎

本報告は衛生局長よりの照會に對する試験の結果を掲ぐるものなり。

内 容 目 次

| | |
|----------------------|---|
| 緒 言 | (*) 合金成分の定量 |
| 第1章 文献の概要 | 第3節 試験成績 |
| 第2章 文献に就ての検討 | (イ) 合金分析の成績 |
| 第3章 本問題に關係ある腐蝕に關する事項 | (ロ) pH 3.9 の乳酸溶液に由る合金板の腐蝕成績 |
| 第1節 腐蝕機構 | (ハ) 0.15%食塩含有 pH 3.9 の乳酸溶液に由る腐蝕試験成績 |
| 第2節 腐蝕現象 | (ニ) 0.15%食塩含有 pH 5.15 の乳酸溶液に由る腐蝕試験成績 |
| 第3節 質材と耐蝕性との關係 | (ホ) 0.15%食塩水に由る合金板の腐蝕成績 |
| 第4節 公知の腐蝕試験方法 | (ヘ) 0.15%食塩含有 pH 3.9 の乳酸溶液に由る合金板の長期浸漬腐蝕成績 |
| 第5節 本問題の特異なる條件 | (ト) 腐蝕試験に於ける溶出鉛の成績 |
| 第4章 試験方針 | 第7章 總括並考察 |
| 第5章 豫・試験 | 第8章 結 論 |
| 第6章 本試験 | 文 獻 |
| 第1節 試験品 | |
| 第2節 試験方法 | |
| (イ) 試験片の作製 | |
| (ロ) 浸漬液の調製 | |
| (ハ) 腐蝕方法 | |
| (ニ) 腐蝕度測定方法 | |

緒 言

試験の爲め衛生局より送附されたる品は二種なり、孰れも黄金色薄片の金屬板にして分析の結果左記の如き成分を有する眞鍮系合金なることを知り、

| 試験材料 | 銅(%) | 亜鉛(%) |
|-------|------|-------|
| 第一試験品 | 57.5 | 42.5 |

第 二 試 験 品

91.1

8.9

眞鍮系合金の或種に對しては既往に於て齒科用合金代用品として其の代用價値並衛生害否に就き研究報告あるも之が解決は未だ徹底せるが如し。隨て本試験の結果は常に2種の試験品に對する批判に止まらず之に對する結論は通く眞鍮系合金に對しても敷衍さるゝものと想定するの要あり。仍て本試験に於ては眞鍮系合金に對する概括的検討を企圖せる際偶々本件に關し齒科醫師團體より試験材料17種の提供ありたるに依り之等を利用し一括して試験に附し、眞鍮系合金の使用上に於ける衛生害否の問題を主眼となし併せて其齒科用合金に對する代用効果に就ても考察せんとするものなり。

外國特に獨逸國に於ては從來齒科用品として眞鍮系合金の供給あり。我が國に於ても先年來此の種の品は製産されたる形跡ありて現に右試験材料として提出されたるものに國産品として板狀品の7種及鑄造用品の8種あり。眞鍮系合金に對する今日迄の批評は文獻上に於ては前記の如く決定的の報告無く、我が國に於ける齒科醫師團體の意向は其の使用を臨床上不可とする説有力なりと聞く。本試験に於ては右の見解と關係無く先づ文獻上の記載を検討したる後金屬材料の腐蝕に關する事實を參考となし且唾液の金冠に作用する狀況を顧慮し、以て口腔内に於ける自然の環境に近き條件を求めて化學的試験を行ひ其の結果を衛生的判斷の資料に供せんとす。

第 1 章 文 獻 の 概 要

本試験に際し參考に供したる文獻は3種にして B. Friebe²⁾ 氏・P. Weikart²⁾ 氏及 H. Choulant²⁾ 氏の各報告に係るものなり。Friebe 氏はコスモス Kosmos と稱する眞鍮系合金(板狀コスモスの組成は銅 65.02%, 亜鉛 32.82%, 鐵 1.44%, 鉛 0.72%なりと)に就き化學的試験と臨床的試験とを行ひ化學試験に於ては處方を異にせる多數の人工唾液に對應する浸漬溶液を調製し之に對するコスモスの抵抗性を檢し特に市販の眞鍮一種を採用して比較に供せり。氏の報告せる成績の一部を摘記すれば次の如し。

Friebe 氏の實驗成績の一部(第1表)

| 試 料 | 浸 漬 液 | 共存せる他の 金屬材料 | 浸 漬 日 数 | 錆の有無 | 浸漬液中銅イ オンの有無 | 腐蝕減量 | | |
|------------------|---------------------|-----------------|-------------|------|-----------------|--------|------------------------------|------|
| | | | | | | (%) | q cm 單位に 付き一日當り の量(mg) | |
| 化 學 試 験 | コスモス板 | 炭酸ソーダ 1%溶液 | なし | 28 | なし | なし | 0.2 | 0.02 |
| | コスモス板 | 乳酸1% 食塩0.1% | なし | 120 | あり(暗綠色) | あり(綠色) | 8.9 | 0.19 |
| | 銀着せるコ スモス板 | 乳酸1% 食塩0.25% | なし | 120 | 同上 | 同上 | 5.3 | 0.11 |
| | 金に銀着せ るコスモ ス板 | 乳酸1% 食塩0.25% | 18カラ ット金 | 146 | 銀着部に紫色 の沈澱あり | あり(綠色) | 10.8 | 0.19 |

| | | | | | | | | |
|------|---------------|-----------------------|------------|-----|---------------------------------------|--------|-----|------|
| 臨床試験 | 市販の真鍮板 | 乳酸1% 食塩0.1% | なし | 140 | あり(青緑色) | あり(褐色) | 8.0 | 0.14 |
| | コスモス製 歯冠 | 唾液 | 金冠に 接触す | 42 | 鍍着部は暗色化 他の部は不變 接觸せる金冠は 微に赤變す | — | 0.8 | 0.05 |
| | コスモス製 ブリッジ | 同上(上と同一患者に同時 に試験す) | 同上 | 42 | 同上 | — | 1.3 | 0.08 |

註. 腐蝕減量中1日當り q cm に対する mg 量は原報文に記載なきものにして板状コスモスの q cm の重量を 250 mg と假定して腐蝕減量檢出値 (%) より本報告者の換算せるものとす。

Friebe 氏は結論に於て曰く、コスモスは唾液常にアルカリ性なれば腐蝕さるゝこと無からんも、臨床試験の結果に於ては患者の唾液中性なりし爲めか又は歯牙の間に殘存せる食品の殘渣に依る酸性醱酵の影響の爲めか或は口腔内に金冠の存在せるに基因しコスモスの溶出作用促進されたる爲めか相當量の腐蝕減量を檢し、患者は該合金裝填後數日にして其の表面黒變せるに由り之が脱除を迫りコスモス冠の使用を嫌忌せり。以上の事實に依るもコスモスは歯科用品として合金代用品に適せざるものと認むと。尙ほ試験に供したる市販の真鍮は化學試験の成績に於てコスモスに比し耐蝕性強きも本來市販の真鍮には其の組成に標準無きを以て、本實驗例に基きコスモスと市販の真鍮との優劣を比較するは妥當を欠くと附記せり。

第2の文献 Weikart 氏の報告は Randolf と稱する合金(板状ランドルフの組成は銅 63.3~65.0%, 亜鉛 34.2~35.8%, 鉛約 0.24% なりと)に就き試験せるものなり。茲に参考として重要なりと認めたる氏の試験成績を摘記すれば次の如し。

Weikart 氏の實驗成績の一部 (第2表)

| 試料 | 浸漬液 | 共存せる他の金屬材料 | 浸漬日數 | 銹の有無 | 浸漬液中の銅イオンの有無 | 腐蝕減量 | |
|----------------|----------------|-----------------------|------|-----------------------------|--------------|------|----------------------|
| | | | | | | (%) | q cm 單位に付き一日當りの量(mg) |
| 化學試験 ランドルフ板 | 乳酸1% 食塩0.1% | なし | 108 | なし | なし | 10.0 | 0.23 |
| 臨床試験 | ランドルフ製歯冠 | なし | 176 | 8日後黒褐色の銹を生じたるも其の後に至り原光澤を回復す | — | 6.7 | 0.10 |
| | ランドルフ製歯冠 | 同一口腔内に金アマルガム充填あり | 44 | 黒褐色の銹は後日鍍着部以外は剥脱せり | — | 1.2 | 0.07 |
| | 市販の真鍮製歯冠 | 唾液(上と同一患者に同時 に試験す) | 同上 | 殆なし | — | 4.4 | 0.24 |

註. 腐蝕減量は第1表に同じく本報告者の算出せるものなり。

Weikart 氏は化學試験の場合と臨床試験の場合とを對照して唾液は化學試験の場合に於ける浸漬液に比し其の成分は複雑なるのみならず食事其他の事故に支配されて其の組成は變動するを以て其の變化する狀況は了知し難きものに付き少數の臨床試験の結果は要するに其の箇々の場合に於ける實驗例に過ぎざること、随つて兩試験の結果は容易に統一し難きことを自認し尙ほ臨床試験の或る場合には化學試験の成績より不良なる結果に逢遇することあるべ

きを豫想するの要ありと記せり。特に氏は臨床試験の結果に基き次の事項を注意せり。即ちランドルフ製冠は装填後8日を経過せる頃其の表面に黒褐色の沈着物を看取するも次週には此の銹は消失し合金面は原光澤を回復し僅に鐵着物に於て變色を保留し、後日に至り其の部分は苔狀の附着物に變ぜり。斯くの如くランドルフの口腔内に於て原品の外觀を保存する事實は其の間合金成分の溶出することを示すものなりと。

結論に於て Weikart 氏は曰く、ランドルフは使用中色及光澤の黒變に耐へ且技工にも適するも其の組織に於て不均質性なるが爲め唾液の作用により腐蝕され合金成分の消耗を來し易き性質は長期使用に適せざることを示し、試験の結果に於て銅の人體内への進入を認定する以上は從來銅を含有する合金を以て製したる義齒の使用者に於て中毒症狀を認めたる報告あるに鑑み、ランドルフの如き合金は金合金代用品として齒科醫師の要求する所を満足せしめざるものと認め、尙齒科材料として金合金の代用品たるの眞價は黄金色の代用よりは寧ろ金合金に劣らざる化學的抵抗性を所有することに存するを以て此の條件は恐らくは銅と亜鉛との合金に對しては期待し難きに非ざるかと。

第三の文獻なる Choulant 氏の報告は齒科用金屬材料に汎く使用せらるゝ合金に就き其の耐蝕性を試験せる結果を發表せるものなり。供試品中眞鍮系合金は僅にランドルフの一種に過ぎざるも今試験の結果を茲に引用すれば乳酸1%及食塩0.25%の溶液を浸漬液となし56日間試験を行ひ腐蝕減量として $\text{g/m}^2/\text{日}$ 單位に於て12.10を検出せり。今此の量を $\text{mg/cm}^2/\text{日}$ 單位に換算すれば1.21に相當し、金は18カラット以上の場合には此の検出量は0なりと掲載す。同氏の報文中興味ある事項は浸漬液を毎日更新せる方法に據り試験せることなり。蓋唾液は口中に於ては絶へず分泌され齒冠に作用するものは新鮮なる唾液之に當るが故になりと。

第2章 文獻に就ての検討

前記の文獻に於て Friebe 氏は衛生害否の問題に殆ど接觸せず、Weikart 氏はランドルフ製義齒の使用銅の人體内への移入に依り銅の中毒作用を懸念するも同氏の報文には其の論據をなす數字的記録を欠くのみならず化學的試験の成績中には却て銅の溶出を非認するが如き事實を掲載せり。然るに生物學上銅の微量は寧ろ新陳代謝上必要なりとの學說據頭せる今日の時代に於ては文獻程度の實驗にては論旨軟弱なるの憾あり。

Friebe 氏及 Weikart 氏の夫々コスモス及ランドルフに對する批評に依れば之等の眞鍮系合金は化學的抵抗力に於ても齒科用金合金に比し著しく劣るを以て其の代用に價せずと認定せり。兩氏とも化學試験と臨床試験とを併せ行ひ報文中には前掲の如く略近接せる成績を掲載せるにも拘らず屢々化學試験に於て生起する反應の單純なるを説き臨床試験との間に關係

ある考察資料を供給するに至らずと云へり。素より化学試験の成績を研究資料に供せんとする場合には先づ其実施方法の適否を識別するの要あるものにして、徒に其結果を軽視するは寧ろ創めより著手せざるに如かず。現に Choulant 氏は同一濃度の乳酸溶液を浸漬液に採用して前例と甚しく懸隔ある結果を検出し真鍮系合金の腐蝕減損傾向の甚大なるを指示せり。本試験に於ては立場上此の點に留意して試験の方法に對する検討を始めに行はんとす。

第3章 本問題に關係ある腐蝕に關する事項

本試験は表題の示す如く歯科用金の代用品として試験品の適否を衛生上より調査せんとするものなるも之が鑑定に資せんとする化学的試験は文献の例に看るが如く概して人工唾液に對應せしめたる稀薄なる乳酸溶液乃至食塩溶液を以て供試合金を浸漬して其の耐久性を検査せんとするものなるが故に、本試験は特別なる場合に於ける合金の腐蝕試験に外ならざるものなり。此の故を以て本試験に際しては金屬材料の腐蝕に關する公知の事項に付其の概要を豫め了知するの要あるべし。

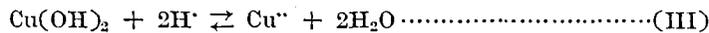
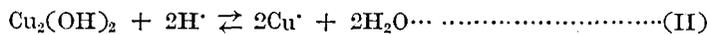
腐蝕に關する金屬材料學の所説中本問題と密接なる關係を有する事項と認めたるものは腐蝕の機構、腐蝕の現象、質材と耐蝕性ととの關係及腐蝕試験方法等に關するものなり。茲に要旨を記せば次の如し。

第1節 腐蝕機構

真鍮系合金の場合に在りては腐蝕は全く電氣化学的に行はれ、主として局部電池の構成に因る流電作用に基き又或る場合にはイオンの置換作用に因ることあるべし。今亜鉛及銅の單一系金屬の場合に就き其の腐蝕作用の基く機構を掲ぐれば、乳酸溶液を浸漬液に供用する場合には亜鉛は水素より電溶壓大なるを以て (I) の作用に因り溶出す。



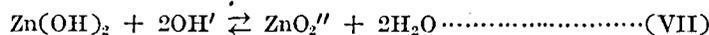
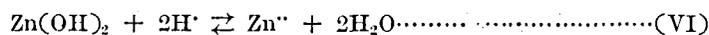
銅は水中に溶存せる酸素の作用に因り酸化物に變じたる後 (II) 或 (III) に従つて變化す。



食塩溶液の場合には亜鉛及び銅は (IV) (V) に従つて酸化物を化生し (式中 M は亜鉛若くは銅を代表す)



亜鉛の酸化物は浸漬液の液性に準じ次の如く推移す。



第2節 腐蝕現象

前節の記載に従へば酸素の供給に不自由無き限りは眞鍮系合金に乳酸溶液の作用する場合は食塩の存否に拘らず銅及び亜鉛の溶出を來し銹を發生す。此の際銹は最も簡單なる化合物として $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ 及 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の形態をなす。食塩溶液の作用する場合には溶出金屬は亜鉛に限り、銹は銅及亜鉛の酸化物より成ることを知る。但し食塩溶液による腐蝕作用に依り化成する金屬材料よりの銹は其の性状粗鬆にして沈澱性なるを遁例とす。

以上の如き腐蝕作用の結果として金屬材料に生起する第二次的の現象には遁例全面腐蝕と局部的腐蝕とに區別さるゝ變質状態を來すものなり。而して全面腐蝕は概して金屬材料の消耗となり局部的腐蝕は質材に破壊的作用を與ふ。穿孔現象の如きは局部的腐蝕の好例なり。

第3節 質材と耐蝕性との關係

合金の耐蝕性は合金成分の溶出量の多少に由りて概略表示さるものなり。但し其程度同一なる場合に於ても溶出の状況に相違あるときは腐蝕に抵抗する性能は著しく之を異にす。即ち腐蝕現象の全面的なるか或は局部的なるかに依り耐蝕性に差を生ず。腐蝕は主として金屬材料の質材の均質性に關係することは週く認めらるゝところにして眞鍮系合金は素より其の質材は不均質なるが故に局部的腐蝕の傾向あるは免れ難き所なるも、銅と亜鉛との分布状態の可良なる品は均質性の補整に由り耐蝕性に好結果を示すものあるべし。

耐蝕性に影響を與ふる合金質材の條件に前記事實以外に猶ほ微量成分をなす異種金屬の存否を考慮するの要あり。又合金製品に屢々出現する緻密なる組織と粗鬆なるものとの差も之に關係す。合金の表面に存在する裂目或は銹は腐蝕に對する抵抗を削減することは公知の事實にして組織の粗鬆なると表面の不良なるとは合金製造の際に於ける加工操作の改良に依つて避け得るものなり。銹の附着状態も亦金屬材料の耐蝕性に影響を及ぼすことあり。腐蝕生成物として發生する銹には被膜を形成して爾後の腐蝕作用を防止する場合あり。所謂保護被膜と稱するものにして之と反對に腐蝕を却つて助長するの媒介をなす場合も指摘さる。

第4節 公知の腐蝕試験方法

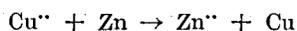
本報告の關する限りに於ては其の腐蝕試験は前記文獻例に於けるが如き範圍内に於て施行さるゝものにして試験の結果は遁例 (1) 外觀上に於ける變化の觀察例へば銹又は保護被膜の成否乃至局部的腐蝕の程度等を檢すること (2) 合金成分の溶出に由る腐蝕減量の測定 (3) 腐蝕脆性の試験即ち腐蝕試験の前後に於て試料に就き其の機械的性質例へば抗張力又は抗折力等を比較すること等により判斷するものなり。就中腐蝕減量の経過は試験の初期に於ては腐蝕時間即ち浸漬時間と比例して減退し此の期間に於ける減量と時間との關係を示す曲線は供試金屬材料の板狀なる場合には多くは直線的なり。

第5節 本問題の特異なる條件

以上の記述に依り腐蝕試験に於ける試料に現はるゝ變化は概略下の経過に従ふものと想定す。即ち浸漬液の作用により最初に合金成分を溶出し、其の一部分は腐蝕生成物として銹の形態に化して析出し、尋で銹の性質上自ら保護被膜を形成する場合には漸次之が作用して合金成分の溶出作用を防遏するの傾向を執り遂には腐蝕機構は平衡状態に達す。又銹の保護被膜を形成せざる場合には腐蝕作用は遲滯すること無く進行し、其の間孰れの場合に在りても試料の合金は其の質材に準應して或は全面的腐蝕現象を呈し、或は局部的に腐蝕を受け若し作用甚しき場合には試料の品質は脆化して破壊的變化を招致するに到る。

右の變化は所謂試験管的試験の長期腐蝕の経過に該當するものなるも合金を患者に裝填したる場合に於ける變化は文献の記載に徴すれば之と稍々異れり。其の主なる相違は1ヶ月以上の経過中合金の表面は其繼着部を除き能く合金固有の色澤を保存すと言ふ事實にして、惟ふに此の現象は口腔内に於ける磨擦運動により銹は發生後漸次剝脱し被膜を形成するの機會を有せざる爲めならんか。此の見解に従ふときは化學的試験に於て試験中銹として變化する量は人體内へ移入さるゝものと認定するを妥當とすべく、本試験に於ては適宜の方法を用ひて其の量を検査するの要あることを認めたり。

前文に於て合金成分の溶出量は概して浸漬時間に比例して減退する旨記載せり。之れ浸漬液及び溶出金屬並に銹被膜等の相關の化學作用の平衡状態に向つて進行する事實に基因するなり。但此の事實は所謂試験管的試験に於ける腐蝕の場合に生起する現象にして實際の場合に於ては前記の如く銹の影響は消去され又 Choulaut⁶⁾氏の指摘する如く浸漬液に對應する唾液は分泌作用と嚥下作用とに由り常に新鮮なる状態に於て齒牙に作用するものなるが故に前記の如き試験管的試験の際に生起するが如き平衡化傾向は臨床上に於ては成立せざるべし。期の如く化學的試験と臨床的試験とは反應上に於て重大なる相違あるを以て兩試験の結果を統一する爲めには寧ろ短期間に於ける化學的腐蝕試験の成績を採用するを妥當と認む。文献に倣ひ長期に亘り化學的試験を行ひ平均腐蝕減量を求むる方法は銹の被膜生成に由る影響を避け難く殊に浸漬液を終始更新させざる方法に於ては次記の如き反應を生起し化學試験と臨床試験との對照上却つて兩者の統一を阻害するものなり。即ち浸漬液中に銅溶出して銅イオンを化生すれば茲にイオン化傾向に基く金屬亞鉛の置換作用行はれ液中の銅量は其の一次的總溶出量に比し著しく低下せる成績を與ふべし。



第4章 試験方針

本試験に於ては問題の趣旨に基き其目標を銅及其他の有害性金屬の人體内への移入量に置き且つ化學的試験の結果を臨床上に於ける場合の解読に適用し得る様豫め試験方針を樹立

せんと欲して齒科醫師團體有志の意向を徴したる後、銅の溶出は齶菌に因り生酸さるゝ有機酸の影響に基因し特に唾液の pH 3.8~4.0 を示す場合其の影響は最強なるべしと認定して pH 3.9 の乳酸溶液を以てする腐蝕試験に依り本問題の關する最悪なる場合の狀況を検知し得るものと認めたり。蓋奥村及中井⁴⁾ 兩氏は齶蝕の細菌學的研究中生酸發酵に於て pH の最高値として 3.8~4.0 を示す酸の生産あることを報告せるに依る。尙ほ此の際生産さるゝ酸の種類に就ては中井氏は琥珀酸を主張するも本試験に於ては乳酸説を採用せり。

右の如き方針に據る化學的試験に於ては腐蝕液即ち浸漬液は人工唾液を以て試験するを可なるが如く思惟さるゝも、之が調製方法を記す處方には本試験に適合するもの無かりしが故に本試験に於ては健全齒の場合に於ける唾液に對應する浸漬液には 0.15 % の食塩溶液を以てし、之に乳酸を加へて其の pH を 3.9 としたるものを以て齶菌の場合のものに充當せり。尙ほ唾液の pH は成書⁵⁾の記載に據れば正常なる齒牙の場合には概して 5.8~7.4 の範圍内に在るを以て 3.9 の値は特別なる場合とせざるべからず。仍て本試験に於ては上記の範圍に近き pH 5.0 附近の場合をも別に試行せんとす。唾液中の食塩の含量に就ては健康人に在りては其の平均値を 0.3 % 又は 0.16 % とす報告⁶⁾存するが故に本試験に於ては 0.15 % を標準とせり。

前記の如き方針に基き本試験に於て着手せんとする試験項目を擧ぐれば次の如し。

- (1) pH 3.9 の乳酸溶液 (食塩不含) を浸漬液に供用する場合に於ける腐蝕試験
- (2) 0.15% 食塩含有 pH 3.9 の乳酸溶液を浸漬液に供用する場合に於ける腐蝕試験
- (3) 0.15% 食塩含有 pH 5.0 の乳酸溶液を浸漬液に供用する場合に於ける腐蝕試験
- (4) 0.15% の食塩溶液を浸漬液に供用する場合に於ける腐蝕試験

以上の試験に於ては銅の溶出量並に銹中に於ける銅の存在量を測定する事を主眼として試験を行ひ其の結果を綜合して供試合金の使用中に於ける銅の人體内への移入量を検査し之を本問題の主要なる資料に供せんとす。銅以外の有害性金屬としては鉛に著眼して試験すべし。尙ほ附帶問題として供試合金の齒科材料としての適否に關し前記の腐蝕試験に於て亜鉛の溶出量を測定して腐蝕減量を求め外に次記の試験を行ふ。

- (5) 合金成分量の分析

- (6) 0.15% 食塩含有 pH 3.9 の乳酸溶液を浸漬液に供用する場合の長期腐蝕試験

右記の (5) 及 (6) の試験は供試合金の質材と其の耐蝕性との關係を検討する手段に供するものにして (1)~(4) の試験に於ては浸漬液は一日乃至三日間を以て之を更新する方法を採用し (6) の試験に於ては浸漬液を不更新の儘試験を行はんとす。

第5章 豫 試 験

前記の如き方針に従ひて試験するに其の施行方法に關し次記の如き豫試験を行へり。

(イ) 浸漬液に供用する乳酸溶液の調製方法に關する試験 pH 3.9 を示す乳酸溶液は乳酸の約 0.002 % 溶液に該當す。然るに斯かる稀薄なる濃度の酸液は微量の塩基に由りて中和し易きを以て試験中腐蝕作用の進行に伸ひ 3.9 の pH 値は維持可能なりや疑問なり。試みに供試合金板の表面積 4 q cm を有するものを 37°C に於て 0.002 % の乳酸溶液に 24 時間浸漬し前後の pH 値を測定したるに次の如き成績を得たり。

浸漬液の pH の耐久性に關する試験成績 (第3表)

| 乳酸溶液の用量 (cc) | 乳酸溶液の pH | |
|--------------|----------|-------|
| | 浸 漬 前 | 浸 漬 後 |
| 5.0 | 3.9 | 6.38 |
| 20.0 | 3.9 | 4.40 |
| 50.0 | 3.9 | 4.30 |

前記試験成績に據れば pH 3.9 の乳酸溶液は合金板 4 q cm に對し 50 cc を使用するも 24 時間浸漬することにより其の pH 値を變化し浸漬液 5 cc を用ひたる場合には pH の減退顯著なり。斯くては pH 3.9 の乳酸溶液を用ふる腐蝕試験の趣旨は没却するを以て本試験に於ては pH の條件を試験中統一する爲め緩衝液を供用する方法を採用せんとす。

(ロ) 浸漬液に供用する 0.15% 食鹽溶液の pH に關する試験 文獻中食鹽溶液を以てする腐蝕試験に就ては Weikart 氏並 Friebe 氏は 0.1 % の食鹽溶液を供用し、試験の結果に於て銹の發生を検知したるも供試合金の重量は試験の前後に於て増減せざるに據り眞鍮系合金は食鹽溶液に對し抵抗力強大なりと判定を下せり。今之を腐蝕機構上より考察すれば此の場合に於ける腐蝕減量の不變なりしは亜鉛の溶出量と銹の發生に由る酸素の附加量との偶然にも相殺せる結果に外ならず。随つて銹をも腐蝕減量中に算入する試験方法に改むるときは食鹽溶液の pH は試験成績に相當の影響を及すべく豫め之を検討するの要ありと認む。既記の如く浸漬液に 0.15 % 食鹽溶液を供用して行ふ試験は臨床健全齒牙の場合に於ける供試合金の抵抗性を追究せんが爲めなり。然るに唾液は通常其の pH は 5.8~7.4 なり。仍て其の範圍内に於ける變化を了知する爲下記に如く試験を行ふ。

0.15 % 食鹽溶液の腐蝕作用に於ける pH の影響に關する試験成績 (第4表)

| 浸 漬 液 | pH | | 浸漬中 Zn の反應 | 供試合金板上に於ける銹發生の狀況 |
|---------------------|-------|---------|------------|------------------|
| | 浸 漬 前 | 24時間浸漬後 | | |
| 蒸溜水に食鹽を溶解せるもの | 6.1 | 6.9 | 卅 | + |
| 蒸溜水に食鹽及炭酸ソーダを溶解せるもの | 7.0 | 7.35 | 卅 | + |

| | | | | |
|---------------------|-----|-----|---|---|
| 水道水に食塩を溶解せるもの | 7.5 | 7.6 | + | + |
| 水道水に食塩及炭酸ソーダを溶解せるもの | 8.3 | 8.3 | + | + |

註. 表中 (+) の記號は結果の陽性なるを示し其の顯著なる場合には程度に準じて (+) の數を増す.

右表の成績に據れば 0.15% 食塩溶液の眞鍮系合金に作用して亜鉛を溶出し銹を發生するは浸漬液の pH 如何に拘らず略同程度に出現することを了知す. 仍て豫試験に於ては以上の結果を以て満足し本試験に於ては食塩を蒸溜水に溶解して調製したるものを以て浸漬液に供用せんとす.

(ハ) 浸漬液の用量に関する試験 口中に於ける唾液の齒牙に對する分布状態は食事中或は喫茶時等特別の場合を除く時間中は齒牙の表面を僅に濡す程度に過ぎず. 仍て斯かる臨床的條件に對應して化學的試験を施行せんとせば浸漬液の用量を著しく減少せしむる爲め特別の方法を講ずるの要あり. 然るに浸漬液の用量僅少なるときは實驗操作に困難を招致し爲めに試験の結果に於て過誤に陥り易き不利あるを免れず. 浸漬後之に戴き分析を行ふも浸漬液の相當多量なるを希望とすること無論なり. 此の間の關係を検明する目的を以て市販の眞鍮板を採り浸漬液に pH 3.9 の乳酸緩衝液の 10 倍稀薄液を供用して試験を行ひ以て浸漬液の多少に依る腐蝕作用に及ぼす影響を追究せるに次の如き結果を得たり.

浸漬液の用量に関する試験成績 (第 5 表)

| 合金板面 1 qcm に對する浸漬液の用量 (cc) | 作用前に於ける浸漬液の pH | 24時間作用後に於ける浸漬液の pH | 合金板面 1 qcm に付き溶出せる Cu の量 (mg) |
|----------------------------|----------------|--------------------|-------------------------------|
| 0.5 | 3.9 | 4.7 | 0.04 |
| 1.0 | 3.9 | 4.1 | 0.05 |
| 2.0 | 3.9 | 4.1 | 0.08 |
| 3.0 | 3.9 | 3.9 | 0.10 |
| 5.0 | 3.9 | 3.9 | 0.10 |
| 10.0 | 3.9 | 3.9 | 0.10 |
| 20.0 | 3.9 | 3.9 | 0.10 |

備考. 當試験に於ては浸漬液の少量なる場合には合金板を液中に投入せしむるの手段として扁平なる容器を用ひ合金板を此の器中に水平に置き液量充分なる場合には液中に懸垂せしむるの方法を執れり.

上表の成績に據れば浸漬液の用量は其の最小限度にて 3.0 cc を要する事を示せり. 故に若し 10 倍稀釋液の代りに緩衝液の原液を用ふれば供試合金の表面積 1 qcm に付き其の 0.3 cc にて足ることを知る. 然れども斯くの如き少量なる浸漬液を用ふる試験に於ては實驗上之より正確なる結果は期待し難きが故に寧ろ 10 倍稀釋液の 3 cc を供用する方法に據るを可とす. 翻つて前表の成績を吟味するに 3 cc を供用する場合も亦 20 cc を供用する場合も其の

結果は同一なる事を示せり。蓋し pH に變動無き限りは乳酸の如き弱電解質の眞鍮系合金に對する作用は合金と浸漬液との接觸面の大きさに影響し浸漬液中の乳酸量に無關係なる爲めならんか。此の事實の承認さるゝ以上は浸漬液の用量を徒に減縮して實驗操作を困難ならしむるよりは寧ろ浸漬液の多量を使用して其の弊害を避くる方法に據るを妥當と認む。

(二) 銹の測定方法に關する試験 腐蝕に依り眞鍮系合金の表面上に發生する銹は其の形態に於て基本型のもの銅或は亜鉛の酸化物にして、之れ以外に結晶水を抱有するもの若くは腐蝕液と作用して複雑なる錯鹽を形成する場合あるべし。本調査に於て銹に關し重視する點は銹中に於ける銅含量の測定なること既に記述せる所なり。而して之を測定する爲めには先づ銹の組成を知悉するを要す。然るに實驗上供試合金の箇々に付き之に發生せる銹を其の形態に従つて分類し且銹中の銅含量を測定する事は殆んど不可能に屬するが故に本調査に於ては次記の方法に準據して銹の剝脱量を求め之に依り銹發生に關する量的追究に充當せんとす。

銹の剝脱量測定方法。 銹の附着せる供試合金面上を齒磨粉の幫助に由り齒ブラシを用ひて緩和に數十回摩擦し殆ど銹の除去するに至り茲に剝脱せる銹の量を測定す。

上の方法に據るときは銹中合金面に緊密に附着せる部分は稍々剝脱困難なるが如きも概して銹は剝脱し合金面は處理後原品の色澤を回復す。此の方法を採用するに當り豫め摩擦操作に因る地金の磨滅狀況を檢査したるに其の結果は次表に現はるゝ如く其の運動を20回に留むるときは之が影響を略避け得ることを了知せり。

研磨操作の地金に及ぼす影響に關する試験成績 (第6表)

| 摩擦回数 | 試料 | 第1回試験 | | | | 第2回試験 | | | |
|------|------------|------------|--------------------|-------|------------|--------------------|-------|--|--|
| | | 外 觀 | 地金の磨滅量 | | 外 觀 | 地金の磨滅量 | | | |
| | | | 合金板面 1 q cmに付mg | % | | 合金板面 1 q cmに付mg | % | | |
| 20回 | 銹を有せざる眞鍮 | 不 變 | 0.003 | 0.001 | 不 變 | 0.002 | 0.001 | | |
| | 右に銹の附着せる場合 | 殆ど地金の色澤に復す | — | — | 殆ど地金の色澤に復す | — | — | | |
| 30回 | 銹を有せざる眞鍮 | 不 變 | 0.010 | 0.006 | 不 變 | 0.008 | 0.004 | | |
| | 右に銹の附着せる場合 | 殆ど地金の色澤に復す | — | — | 殆ど地金の色澤に復す | — | — | | |

第6章 本 試 験

豫試験の結果を参照して施行したる試験次の如し。

第1節 試 験 品

試験品として衛生局より送附された品は2種にして齒科醫師團體より提供に係る品は16種 其の内合金板に屬するもの7種、鑄造用品に屬するもの9種なり。本試験に於ては右の外市

販の齒科用眞鍮系合金板1種及市販の眞鍮板1種を取りて参考に供せり。以上の試験品20種の名稱外觀形狀等次の如し。

試験品の外觀形狀其他(第7表)

| 形狀別 | 試験品番號 | 商 品 名 | 外 觀 | 形 狀 | 厚 サ (mm) | 1cm平方ノ板ノ重量 (mg) |
|-----------------------|-------|---------------|---------|-----------|----------|-----------------|
| 板 狀 合 金 | 1 | D. G. | 鮮 黄 色 | 薄 板 狀 | 0.30 | 254.5 |
| | 2 | G. P. M. | 同 上 | 同 上 | 0.36 | 301.3 |
| | 3 | Kg. G. | 同 上 | 同 上 | 0.38 | 318.2 |
| | 4 | Ks. G. | 同 上 | 同 上 | 0.40 | 327.2 |
| | 5 | Randolf | 同 上 | 同 上 | 0.30 | 248.8 |
| | 6 | S. G. | 同 上 | 同 上 | 0.28 | 240.5 |
| | 7 | T. G. | 同 上 | 同 上 | 0.36 | 292.4 |
| | 8 | W. M. | 帶 紅 黄 色 | 同 上 | 0.31 | 271.4 |
| | 9 | 衛生局より送附の第1試験品 | 鮮 黄 色 | 同 上 | 0.36 | 303.8 |
| | 10 | 衛生局より送附の第2試験品 | 帶 紅 黄 色 | 同 上 | 0.74 | 621.1 |
| | 11 | 眞 鍮 板 (市 販 品) | 鮮 黄 色 | 同 上 | 0.20 | 163.9 |
| 鑄 造 用 合 金 | 12 | C. I. G. | 帶 白 黄 色 | 長方形角形品 | | |
| | 13 | E. G. | 同 上 | 大豆乃至豌豆大ノ塊 | | |
| | 14 | K. C. M. | 同 上 | 小豆或豌豆大ノ塊 | | |
| | 15 | Ks. G. | 鮮 黄 色 | 線 狀 品 | | |
| | 16 | N. g. | 同 上 | 線 狀 品 | | |
| | 17 | O. | 帶 白 黄 色 | 大豆乃至豌豆大ノ塊 | | |
| | 18 | Randolf | 同 上 | 骰子形品 | | |
| | 19 | S. C. | 同 上 | 圓 柱 體 | | |
| | 20 | Kg. G. | 同 上 | 粒 狀 | | |

註. 試験品中試料番號第1號, 第9號, 第10號及第11號以外の品は齒科醫師團體の提供品とす

第2節 試験方法

本節は其の内容を試験片, 浸漬液, 腐蝕方法及腐蝕度測定方法等の部類に大別す。

(イ) 試験片の作製

試験品の箇々に付試験片を次の方法に據りて作製し試験に供す。

試験片の作製 試験品中板狀のものは之より短邊 1cm 長邊を 2cm とせる長方形の小板に截斷し, 板狀に非ざるものはインレイ鑄造器を用ひて先づ板狀の鑄造物を製し次に之を

鍍又に砥石を以て形を整へ前記板狀試験品と同様なる長方形の小板を製す。茲に得たる小板は其の短邊に接して一小孔を穿ち懸垂用に充つ。試験に當りては豫め板面を最初極く細末の金剛砂を以て次ぎに齒磨粉を以て研磨し表面を滑澤ならしむ。

(ロ) 浸漬液の調製

本試験に於て使用する浸漬液は次の4種にして之に用ふる2種の緩衝液は後記の方法に據り之を調製す。

1. pH 3.9 の乳酸緩衝液
2. 0.15%食塩含有 pH 5.0 の乳酸緩衝液
3. 0.15%食塩含有 pH 5.15 の乳酸緩衝液
4. 0.15%食塩溶液

乳酸緩衝液の調製 常法に従ひ次式を應用す。

$$[H^+] = K \times \frac{[\text{乳酸}]}{[\text{乳酸ソーダ}]}$$

式中 $[H^+]$ は水素イオン濃度、K は乳酸の解離恒數にして25度に於ける其の値は 1.38×10^{-4} なり。

pH 3.9 の場合は $[H^+] = 1.25 \times 10^{-4}$ なるが故に乳酸及乳酸ソーダのモル濃度の比は $\frac{1.25}{1.38}$ なり。従て純乳酸 112.56 g 及純乳酸ソーダ 154.62 g を 1 l 中に含有する溶液を製すれば可なるも一應其の pH 値を検し補正す。pH 5.0 の場合は $[H^+] = 10^{-5}$ なるが故に乳酸及乳酸ソーダのモル濃度の比は $\frac{1}{1.38 \times 10}$ なり。従つて純乳酸 90.05 g 及純乳酸ソーダ 1546.29 g を 1 l 中に含有する溶液を製すれば可なり。

(ハ) 腐蝕方法

浸漬液 20 cc を試験管に取り液中に試験片を懸垂し之を 37 °C の温度に保てる孵卵器内に納れ作用せしむ。浸漬液は 1 日乃至 3 日毎に更新す。

試験片を浸漬液中に懸垂せしむるには硝子棒を取り之を加熱熔融して其の一端を細線狀に牽引し先端を鈎狀に彎曲し之を試験片に穿てる小孔を貫通せしめ試料の懸垂に充らしむ。硝

子棒の他端は枹栓を貫通せしめ此の栓を以て試験管の口を塞ぎ試験片を液中任意の位置に在らしむるの用に充つ。

(ニ) 腐蝕度測定方法

前記浸漬液を更新する毎に次記の方法に據り其腐蝕度を檢定す。即ち腐蝕したる試験片(以下腐蝕試験片と稱す)を秤量して腐蝕作用による試験片の重量増減を測定し又浸漬液中に溶出せる合金成分の定性及定量を行ふものにして其實施法次の如し。

A. 試験片の秤量に據る腐蝕度測定試験

原試験片、腐蝕試験片及腐蝕試験片より前記の方法に従つて銹を剝脱せるもの（以下銹を剝脱せる試験片と稱す）等の各に就き初めに水を以て洗滌し次にアルコール露でエーテルを以て濡し終りに真空乾燥器内に移入して附着液を蒸散せしめたる後微量天秤を用ひて秤量し之より次記の各成績を算定す。

共一 見掛の腐蝕減量 原試験片と腐蝕試験片との重量差を求め記録としては腐蝕試験 1 日量に對する成績を採用す。

共二 腐蝕減量 原試験片と銹を剝脱せる腐蝕試験片との重量差を求め記録としては腐蝕試験 1 日量に對する成績を採用す。

共三 研削減量 腐蝕試験片と銹を剝脱せる腐蝕試験片との重量差を求め記録としては試験 1 日量に對する成績を採用す。

B. 浸漬液に就き溶出金屬の測定

共四 銅の溶出量 銅の定量は C. A. Elvehjem and C. W. Lindow⁷⁾ 兩氏の方法を準用しロダンピリジン銅 $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2)(\text{SCN})_2]$ の綠色化生物の量を比色法に依り測定し銅の量を測定す。本法は本來鐵の夾雜を忌避するものなれども本試験の場合には試験片は眞鍮系合金なるを以て鐵の夾雜殆ど無きに依り此の障礙は免かるゝものとす。乳酸は本法の成績に多少の影響を及ぼす傾向を認むるが故に本試験に於ては標準試験中に乳酸を混加し對照法により結果を補正せり。

實施方法 腐蝕試験に供したる浸漬液の全量 (20cc) を取り水を加へて全量を 100cc となし之より 10cc (浸漬液 2cc に當る) を小分液漏斗に分取しフェノールフタレイン溶液 1 滴を添加し次に定規ナトロン液を加へて液の微紅色を呈するに至り氷醋酸 1cc, 10% ロダンカリ溶液 1cc, ピリジン 0.5cc 及クロロホルム 5cc を加へて善く振盪し暫時放置したる後分離せるクロロホルム層 (黃綠~綠色) を比色試験管に容れ別に標準銅溶液を用ひ腐蝕試験用乳酸緩衝液 2cc を加へて前記と全く同様に處理してクロロホルム著色液を製し兩著色液を比色し茲に檢出したる銅量に 10 を乘じ其の溶出量とす。本定量法は銅量 0.005 mg~0.1 mg の範圍内に在るを可とす。

標準銅溶液の調製法 純硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.3928 g 及硫酸 10cc を水に溶解して全量を 1 l となし用に臨み 10 倍に稀釋す。本液 1cc は銅 (Cu) 0.01 mg を含有す。

共五 亞鉛溶出量 亞鉛の定量は L. W. Winkler⁸⁾ 氏の方法に基き銅を分別したる後比濁法に據り黃血亞鉛として測定す。

實施方法 腐蝕試験に供したる浸漬液の 5 倍稀釋液 50cc をメスコルペン中に分取し稀鹽酸 10cc を加へ次に水を以て稀釋して全量を 100cc としたる後之をコルペンに移し之に硫化水素を通じて飽和せしめ數時間放置し茲に生じたる沈澱を乾燥濾紙を用ひて濾過し、濾液

25cc (浸漬液 2.5cc に當る) を磁皿に容れ重盪煎上にて蒸發乾涸し茲に得たる殘渣を水に溶解して比色試験管に移入し之に 15% の醋酸アンモン溶液 5cc 及 1% の黃血塩溶液 1cc を加へ更に水を追加して全量を 50cc となし振盪混和したる後 10 分間 40 °C の水中に浸漬し、茲に白色の濁濁を生ずるときは標準亞鉛溶液を用ひ之に腐蝕試験用乳酸緩衝液 2.5cc を加へて前記と全く同様に處理し斯くして得たる兩濁濁液を比濁し茲に檢出ししたる亞鉛量に 8 を乗じて其の溶出量とす。

標準亞鉛溶液の調製法 純硫酸亞鉛 ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) 0.4415 g 及硫酸 10cc を水に溶解して全量を 1 l となし用に臨み 10 倍に稀釋し製す。本液 1cc は亞鉛 (Zn) 0.01 mg を含有す。

其六 溶出鉛の試験 多量の銅中に夾雜せる鉛を鑑識せんとする場合は常法に據りては試験の目的を達すること困難に付本試験に於てはヂチゾン Dithizon を試薬とする R. Strohecker⁹⁾ 氏等の呈色反應を利用する分析方法に従ひて検査し同時に硫酸鉛の成否を檢して鉛の有無を検査せり。

實施方法 腐蝕試験に供したる浸漬液の全部を分液漏斗に容れ 10% 硫酸 2cc を加へたる後之を 1% のヂチゾン含有する四塩化炭素溶液 5cc 宛を以て數回振盪洗滌し、四塩化炭素層の綠色を呈するに至り各水浸液を合し之に 50% 枸橼酸溶液 1cc を加へ次に 0.5% アンモニア水を加へて液のラクス試験紙に微弱アルカリ性反應を呈するに至り之を 0.5% チアンカリ溶液 5cc 及 0.1% デチゾンの四塩化炭素溶液 5cc と共に善く振盪し、四塩化炭素層を分取し 0.5% シアンカリ溶液 5cc 宛を以て數回振盪洗滌し更に 0.5% アンモニア水 10cc 宛を以て最早水層著色せざるに至る迄振盪洗滌し尋で水 10cc 宛を以て 2 回洗滌し四塩化炭素層尙赤色を持續するときは之を 10% 塩酸 5cc 宛を以て振盪洗滌し更に水 10cc 宛を以て二回振盪洗滌するに四塩化炭素層綠色を呈すれば鉛の存在を徴す。

上の試験に於て陽性の結果を檢したる場合には前記の塩酸浸出液及其後の 2 回の水浸出液を合し之に硫酸 0.3cc を加へ蒸發乾涸して硫酸の蒸氣を發生するに至り加熱を熄め冷後之に 50% アルコール 0.6cc を加ふ。茲に白色の折出物を生ずれば鉛の存在を徴す。

(ホ) 合金成分の定量 常法に據り試料 0.5 g を取り之を硝酸に溶解し、其不溶分より錫の量を測定し、硝酸溶液は之を濃縮したる後硫酸にて處理し硫酸鉛を折出せしめ之を濾別して沈澱を鉛の定量用に供し、濾液は之に硫化水素を通し茲に折出する硫化銅を濾取して硝酸に溶解し之を十分定規チオ硫酸ソーダ液を以て滴定して銅量を測定し、亞鉛の量は差分として算出す。

第 3 節 試 験 成 績

本試験の成績次の如し。

(イ) 合金分析の成績

試験品の成分概量表(第8表)

| 形状別 | 試験品 番 號 | 主 成 分 (%) | | | | 微 量 成 分 |
|-----------------------|------------|-----------|---------|--------|--------|---------------------|
| | | 銅 (Cu) | 亜鉛 (Zn) | 鉛 (Pb) | 銀 (Ag) | |
| 板 状 合 金 | 1 | 52.5 | 47.1 | 0.38 | 0 | 錫及鐵 |
| | 2 | 63.8 | 36.2 | 0 | 0 | 鐵 |
| | 3 | 69.0 | 31.0 | 痕跡 | 0 | アルミニウム |
| | 4 | 63.5 | 36.2 | 0.30 | 0 | アルミニウム及鐵 (痕跡) |
| | 5 | 57.1 | 42.6 | 0.30 | 0 | アルミニウム及鐵 |
| | 6 | 59.0 | 41.0 | 0.41 | 0 | アルミニウム・アンチモン及鐵 (痕跡) |
| | 7 | 59.0 | 40.6 | 0.40 | 0 | |
| | 8 | 76.7 | 23.0 | 0.30 | 0 | |
| | 9 | 57.5 | 42.5 | 0 | 0 | 錫 |
| | 10 | 91.1 | 8.9 | 0.30 | 0 | 錫 |
| | 11 | 61.7 | 38.3 | 0.16 | 0 | |
| 鑄 造 用 合 金 | 12 | 52.3 | 46.9 | 0.80 | 0 | 鐵及アンチモン |
| | 13 | 55.5 | 44.1 | 0.40 | 0 | 鐵及アルミニウム |
| | 14 | 48.0 | 51.5 | 0.50 | 0 | 鐵 |
| | 15 | 65.2 | 34.4 | 0.40 | 0 | 鐵 |
| | 16 | 66.9 | 32.7 | 0.40 | 0 | 鐵 |
| | 17 | 40.4 | 59.2 | 0.40 | 0 | 鐵及アルミニウム |
| | 18 | 50.1 | 49.5 | 0.40 | 0 | 鐵及アルミニウム |
| | 19 | 53.3 | 45.1 | 1.60 | 0 | 鐵及アンチモン |
| | 20 | 62.3 | 26.0 | 0 | 11.7 | 鐵及アンチモン |

上表の成績に據れば試験品中合金板は眞鍮の普通品に屬し銅の含量は 55~65 % の範囲内に在るもの多數 (總試験品11種中7種を占む) なり。鑄造用合金は合金板に比すれば銅の含量低く 45~55 % の範囲内に在るもの多數 (總試験品9種中4種) なるは要するに其用途に適應する爲め亜鉛の混合量を増加せる影響とす。合金板中第8號及第10號は銅分甚だ多量にして赤色眞鍮に屬し他の9種は何れも黄色眞鍮なり。

成分として鉛を含有するもの意外にも多く鑄造用品は銀を成分とせるものを除き悉く之を含有し、合金板に於ても11種中8種は之を含有す。分析の結果に於て鉛の含量は概して0.3~0.4% なるも鑄造用品には0.8% より第19號の如き1.6% の多量なるものあり。微量成分のものは恐らくは夾雜物として試験片中に混入せしものなるべし。

第20號は銀の多量を含有し寧ろ特殊の製品と認めらるるものに付本試験に於ては題意に準じ之を腐蝕試験の試料中より除外せり。

(口) pH 3.9 の乳酸溶液に由る合金板の腐蝕成績 (第9表)

| 試験品番號 | 試験片番號 | 材料別 | 第1回浸漬試験成績 (浸漬期間1日) | | | | | | |
|-------|-------|-----|--------------------|----------|------|---------|------|-------|------|
| | | | 板ノ外觀 | | 腐蝕減量 | 見掛ノ腐蝕減量 | 溶出銅量 | 溶出亜鉛量 | 研磨減量 |
| | | | 腐蝕後 | 研磨後 | | | | | |
| 1 | 1 | 新 | 中央部微=褐變 | 殆ンド原狀=復ス | 0.69 | 0.62 | — | 0.28 | 0.07 |
| | 2 | 新 | | | — | 0.60 | 0.33 | 0.28 | — |
| 2 | 3 | 新 | 一部分褐變 | 殆ンド原狀=復ス | 0.50 | 0.43 | — | 0.15 | 0.07 |
| | 4 | 新 | | | — | 0.40 | 0.27 | 0.14 | — |
| 3 | 5 | 新 | 一部分褐變 | 殆ンド原狀=復ス | 0.64 | 0.60 | 0.35 | 0.16 | 0.04 |
| | 6 | 新 | | | — | 0.53 | 0.35 | 0.16 | — |
| 4 | 7 | 新 | 中央部微=淡褐變 | 殆ンド原狀=復ス | 0.60 | 0.53 | 0.35 | 0.20 | 0.07 |
| | 8 | 新 | | | — | 0.48 | 0.32 | 0.17 | — |
| 5 | 9 | 新 | 一部分淡褐變 | 殆ンド原狀=復ス | 0.77 | 0.74 | 0.48 | 0.30 | 0.03 |
| | 10 | 新 | | | — | 0.81 | 0.47 | 0.32 | — |
| 6 | 11 | 新 | 一部分微=褐變 | 殆ンド原狀=復ス | 0.72 | 0.66 | 0.40 | 0.28 | 0.06 |
| | 12 | 新 | | | — | 0.61 | 0.36 | 0.25 | — |
| 7 | 13 | 新 | 殆ンド不變 | | 0.79 | 0.76 | — | 0.31 | 0.03 |
| | 14 | 新 | | | — | 0.77 | 0.46 | 0.32 | — |
| 8 | 15 | 新 | 一部分褐變 | 殆ンド原狀=橙ス | 0.48 | 0.44 | — | 0.10 | 0.04 |
| | 16 | 新 | | | — | 0.43 | 0.32 | 0.10 | — |
| 9 | 17 | 新 | 殆ンド不變 | | 0.68 | 0.64 | 0.35 | 0.27 | 0.04 |
| | 18 | 新 | | | — | 0.58 | 0.34 | 0.25 | — |
| 10 | 18 | 舊 | 殆ンド不變 | | 0.54 | 0.48 | 0.42 | 0.06 | 0.06 |
| | 19 | 舊 | | | — | 0.49 | 0.42 | 0.06 | — |
| 11 | 21 | 新 | 殆ンド不變 | | 0.77 | 0.70 | 0.45 | 0.25 | 0.07 |
| | 22 | 新 | | | — | 0.64 | 0.40 | 0.24 | — |

第 9 表 (續)

| 試驗品番號 | 試驗片番號 | 材 料 別 | 第 2 回 浸 漬 試 驗 成 績 (浸 漬 期 間 2 日) | | | | | | |
|-------|-------|-------|---------------------------------|----------|------|---------|------|-------|------|
| | | | 板 ノ 外 觀 | | 腐蝕減量 | 見掛ノ腐蝕減量 | 溶出銅量 | 溶出亞鉛量 | 研磨減量 |
| | | | 腐 蝕 後 | 研 磨 後 | | | | | |
| 1 | 1 | 新 | 一部淡褐變 | 殆ンド原狀=復ス | 0.42 | 0.38 | — | 0.16 | 0.04 |
| | 2 | 新 | | | 0.42 | 0.36 | 0.19 | — | 0.06 |
| 2 | 3 | 新 | 一部淡褐變 | 殆ンド原狀=復ス | 0.32 | 0.28 | 0.15 | 0.09 | 0.04 |
| | 4 | 新 | | | 0.29 | 0.25 | 0.16 | — | 0.04 |
| 3 | 5 | 新 | 中央部淡褐變 | 殆ンド原狀=復ス | 0.42 | 0.38 | 0.21 | 0.10 | 0.04 |
| | 6 | 新 | | | 0.37 | 0.33 | 0.20 | — | 0.04 |
| 4 | 7 | 新 | 一部褐變 | 殆ンド原狀=復ス | 0.37 | 0.33 | 0.18 | 0.12 | 0.04 |
| | 8 | 新 | | | 0.34 | 0.30 | 0.16 | — | 0.04 |
| 5 | 9 | 新 | 一部分褐變 | 殆ンド原狀=復ス | 0.47 | 0.43 | 0.19 | 0.18 | 0.04 |
| | 10 | 新 | | | 0.44 | 0.39 | 0.22 | — | 0.05 |
| 6 | 11 | 新 | 一部分淡褐變 | 殆ンド原狀=復ス | 0.42 | 0.41 | 0.25 | 0.17 | 0.01 |
| | 12 | 新 | | | 0.45 | 0.40 | 0.23 | — | 0.05 |
| 7 | 13 | 新 | 殆ンド不變 | | 0.50 | 0.45 | 0.26 | 0.17 | 0.05 |
| | 14 | 新 | | | 0.48 | 0.42 | 0.23 | — | 0.06 |
| 8 | 15 | 新 | 銅色化, 一部褐變 | 銅 色 | 0.30 | 0.28 | 0.20 | 0.07 | 0.02 |
| | 16 | 新 | | | 0.31 | 0.27 | 0.22 | — | 0.04 |
| 9 | 17 | 新 | 一部褐變 | 殆ンド原狀=復ス | 0.47 | 0.44 | 0.26 | 0.15 | 0.03 |
| | 18 | 新 | | | 0.46 | 0.40 | 0.22 | — | 0.06 |
| 10 | 19 | 舊 | 銅 色 化 | 銅色化 | 0.38 | 0.36 | 0.26 | 0.03 | 0.02 |
| | 20 | 舊 | | | 0.33 | 0.30 | 0.24 | — | 0.03 |
| 11 | 21 | 新 | 全面銅類似色化 | 全面銅類似色 | 0.54 | 0.50 | 0.23 | 0.17 | 0.04 |
| | 22 | 新 | | | 0.50 | 0.45 | 0.25 | — | 0.05 |

第 9 表 (續)

| 試験品番號 | 試験片番號 | 材料別 | 第 3 回 浸 漬 試 験 成 績 (浸 漬 期 間 2 日) | | | | | | |
|-------|-------|--------|---------------------------------|-----------|------|---------|------|-------|------|
| | | | 板 ノ 外 觀 | | 腐蝕減量 | 見掛ノ腐蝕減量 | 溶出銅量 | 溶出亜鉛量 | 研磨減量 |
| | | | 腐蝕後 | 研 磨 後 | | | | | |
| 1 | 1 | 新 新 | 一部淡褐變 | 殆ソF原狀=復ス | 0.47 | 0.43 | — | — | 0.04 |
| | 0.40 | | | | 0.35 | 0.19 | — | 0.05 | |
| 2 | 3 | 新 新 | 一部淡褐變 | 殆ソF原狀=復ス | 0.37 | 0.33 | — | — | 0.04 |
| | 0.30 | | | | 0.26 | 0.15 | — | 0.04 | |
| 3 | 5 | 新 新 | 中央部淡褐變 | 殆ソF原狀=復ス | 0.37 | 0.34 | — | — | 0.03 |
| | 0.33 | | | | 0.29 | 0.20 | — | 0.04 | |
| 4 | 7 | 新 新 | 一部褐變 | 殆ソF原狀=復ス | 0.33 | 0.31 | — | — | 0.02 |
| | 0.28 | | | | 0.25 | 0.16 | — | 0.03 | |
| 5 | 9 | 新 新 | 銅色化シ一部分 ハ褐變 | 殆ソF原狀=復ス | 0.41 | 0.38 | — | — | 0.03 |
| | 0.37 | | | | 0.33 | 0.21 | — | 0.04 | |
| 6 | 11 | 新 新 | 一部淡褐變 | ヤ、淡褐色光澤生ズ | 0.39 | 0.38 | — | — | 0.01 |
| | 0.39 | | | | 0.35 | 0.21 | — | 0.04 | |
| 7 | 13 | 新 新 | 中央部褐變 | 殆ソF原狀=復ス | 0.44 | 0.41 | — | — | 0.03 |
| | 0.43 | | | | 0.38 | 0.22 | — | 0.05 | |
| 8 | 15 | 新 新 | 全面銅色化 | 銅色, 光澤生ズ | 0.36 | 0.33 | — | — | 0.03 |
| | 0.31 | | | | 0.28 | 0.22 | — | 0.03 | |
| 9 | 17 | 新 新 | 全面銅色化 | 類銅色, 光澤生ズ | 0.46 | 0.45 | — | — | 0.01 |
| | 0.40 | | | | 0.35 | 0.22 | — | 0.05 | |
| 10 | 19 | 舊 舊 | 全面銅色化一部 褐變 | 全面銅色 | 0.34 | 0.33 | — | — | 0.01 |
| | 0.28 | | | | 0.25 | 0.23 | — | 0.03 | |
| 11 | 21 | 新 新 | 全面銅色化 | 銅色光澤生ズ | 0.48 | 0.44 | — | — | 0.04 |
| | 0.45 | | | | 0.41 | 0.25 | — | 0.04 | |

第 9 表 (續)

| 試験品番號 | 試験片番號 | 材 料 別 | 第4回浸漬試験成績(浸漬期間2日) | | | | 第5回浸漬試験成績(浸漬期間2日) | | | | | |
|-------|----------|-------------|-------------------|--------------|----------|-----------------|-------------------|---------------------|-----------------------|----------|-----------------|----------|
| | | | 板ノ外觀 | | 腐蝕 減量 | 見掛 ノ腐蝕 減量 | 研磨 減量 | 板ノ外觀 | | 腐蝕 減量 | 見掛 ノ腐蝕 減量 | 研磨 減量 |
| | | | 腐蝕後 | 研 磨 後 | | | | 腐蝕後 | 研 磨 後 | | | |
| 1 | 1 2 | 新 新 | 一部淡褐變 | 殆ンド原狀 ニ復ス | 0.47 | 0.43 | 0.04 | 類銅色化 | 同上、光澤 生ズ | 0.45 | 0.42 | 0.03 |
| 2 | 3 4 | 新 新 | 中央部褐變 | 殆ンド原狀 ニ復ス | 0.32 | 0.28 | 0.04 | 黄褐變粗翳 狀 | 殆ンド原狀 ニ復スモヤ 、粗シ | 0.34 | 0.30 | 0.04 |
| 3 | 5 6 | 新 新 | 一部淡褐變 | 殆ンド原狀 ニ復ス | 0.34 | 0.31 | 0.03 | 黄 褐 變 | 殆ンド原狀 ニ復ス | 0.35 | 0.32 | 0.03 |
| 4 | 7 8 | 新 新 | 中央部淡褐 變 | 殆ンド原狀 ニ復ス | 0.36 | 0.34 | 0.02 | 黄褐變粗翳 狀 | 殆ンド原狀 ニ復スモヤ 、粗面 | 0.38 | 0.35 | 0.03 |
| 5 | 9 10 | 新 新 | ヤ、銅色化 褐變 | ヤ、銅色化 | 0.40 | 0.37 | 0.03 | 銅類似色、 茶褐變 | 類 銅 色 | 0.37 | 0.34 | 0.03 |
| 6 | 11 12 | 新 新 | 中央部褐色 化 | 殆ンド原狀 ニ復ス | 0.45 | 0.43 | 0.02 | 粗 翳 化 ス | 殆ンド原狀 ニ復ス | 0.45 | 0.42 | 0.03 |
| 7 | 13 14 | 新 新 | 中央部褐色 化 | 殆ンド原狀 ニ復ス | 0.47 | 0.45 | 0.02 | 中央部黄褐 色化 | 殆ンド原狀 ニ復ス | 0.41 | 0.38 | 0.03 |
| 8 | 15 16 | 新 新 | 銅 色 化 | 銅 色 | 0.31 | 0.29 | 0.02 | 銅 色 化 | 銅色光澤生 ズ | 0.27 | 0.26 | 0.01 |
| 9 | 17 18 | 新 新 | 類銅色化、 ヤ、粗翳 | 變化ナシ | 0.40 | 0.39 | 0.01 | 類銅色化、 表面ヤ、粗 翳 | 同上ト變化 ナシ | 0.40 | 0.38 | 0.02 |
| 10 | 19 20 | 舊 舊 | 銅 色 化 | 銅色光澤生 ズ | 0.31 | 0.30 | 0.01 | 銅 色 化 | 銅色光澤生 ズ | 0.31 | 0.30 | 0.01 |
| 11 | 21 22 | 新 新 | 銅 色 化 | 銅 色 | 0.45 | 0.42 | 0.03 | 銅 色 化 | 銅 色 | 0.47 | 0.44 | 0.03 |

註. 表中は於ける成積の單位は mg/qcm/日 とす.

表中材料別の項に於て「新」と記せるは製品其儘の品なることを示し「舊」と記せるは既に
使用されたる品にして合金板の稍々薄層化せるものなり.

外觀検査の結果に據れば試験合金は7號の如く少々抵抗力強きものもあるも概して浸漬に由り表面の一部に腐蝕現象を現し類褐色の銹を化生す。但之等の銹は研磨操作により脱離し殆んど原眞鍮の外觀を回復するが故に銹の附着状態は粗糲なるを知る。銹發生の状況は浸漬試験の回数を重ねるも依然として同一變化を反復し僅かに光澤低下の傾向を示すに過ぎざるものもあるも中には表面微に銅色化し研磨操作後に於ても銅色を保持し再び眞鍮色に復せざるものあり。試料8號及10號は浸漬3日後に於て2號は5日後5號及9號は7日後1號は9日後此の種の變化を呈せり。要するに眞鍮系合金には浸漬液の作用により類褐色の銹を生じ研磨操作後再び原品の外觀を回復するものと表面次第に銅色に變化し爾後に於て殆ど銹を發生せざるものとの別あることを驗知せり。

腐蝕現象中合金の量的變化に屬する事項は合金成分の溶出並に銹の發生に基くものとす。前表の成績に據れば各試料とも例外なく銅及亞鉛を溶出し兩成分の溶出量の和即ち合金資材の溶出量は概して見掛の腐蝕減量に近接せる成績を示し(但成績表を仔細に吟味すれば試験片番號(5)の第1回及第2回の兩試験に於ける成績及(9)の第2回試験に於けるものの如く合金の溶出量と見掛の腐蝕減量との差0.06 mg以上に及び實驗誤差の範圍を超過するものもあるも之等は僅少なる例外に過ぎず)研磨減量は第2回以下の浸漬試験に於ては其成績何れも僅少(最大なるものと雖も0.06 mgを超えず)なるが故に第1回の浸漬試験を除けば腐蝕減量は溶出量に近接することを知る。以上の事實に依り本試験に於ける合金の腐蝕現象は主として合金成分の溶出作用に存し銹の影響は僅微なることを認むべし。

上に記したる如く浸漬試験第1回の成績は何れの試料に在りても第2回以後のものに比し著しく大なる値を與へり。然るに既に記述せる如く(第3章第4節參照)平板材料を以てする浸漬試験に於ては初期の成績の過大なるは公知の事實に付本試験の成績は敢て異とするに足らず。恐くは試験に際して豫め試料を金剛砂を用ひて研磨するが爲めに其表面に微細なる凹凸を生じ腐蝕液は初期に於ては之に鋭敏に作用するが爲めに非ざるか。要するに腐蝕狀況を檢定するには第1回の浸漬試験成績は除外し第2回以後の試験成績に就て檢討するを可なりと認む。右の見解に従ひ本試験の成績を鑑定する爲め便宜上所要の成績のみを摘録すれば次の如し。

第2回以後の浸漬試験に於ける腐蝕減量並銅溶出量の成績(第10表)

| 試験品 | | 腐蝕減量 | | | | | 銅溶出量 | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| 試験品番號 | 試験片番號 | 第2回試験 | 第3回試験 | 第4回試験 | 第5回試験 | 查定量 | 第2回試験 | 第3回試験 | 查定量 |
| 1 | 1 | 0.42 | 0.47 | 0.47 | 0.45 | | — | — | — |
| | 2 | 0.42 | 0.40 | — | — | 0.42 | 0.19 | 0.19 | 0.19 |

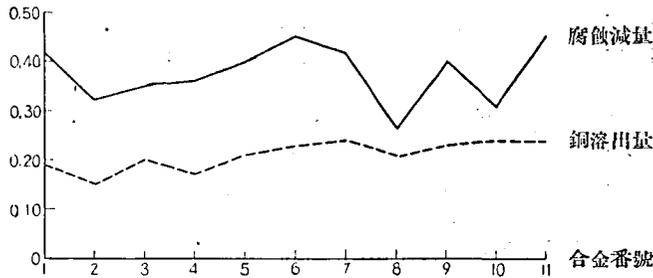
| | | | | | | | | | | |
|----|---|----|-----------|-----------|--------|------|------|------|------|------|
| 2 | { | 3 | 0.32 | 0.37 | 0.32 | 0.34 | 0.32 | 0.15 | — | 0.15 |
| | | 4 | 0.29 | 0.30 | — | — | | 0.16 | 0.15 | |
| 3 | { | 5 | 0.42 | 0.37 | 0.34 | 0.35 | 0.35 | 0.21 | — | .20 |
| | | 6 | 0.37 | 0.33 | — | — | | 0.20 | 0.20 | |
| 4 | { | 7 | 0.37 | 0.33 | 0.36 | 0.38 | 0.36 | 0.18 | — | 0.17 |
| | | 8 | 0.34 × | 0.28 | — | — | | 0.16 | 0.16 | |
| 5 | { | 9 | 0.47 × | 0.41 | 0.40 | 0.37 | 0.40 | 0.19 | — | 0.21 |
| | | 10 | 0.44 × | 0.37 | — | — | | 0.22 | 0.21 | |
| 6 | { | 11 | 0.42 | 0.39 × | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.25 | — | 0.23 |
| | | 12 | 0.45 × | 0.39 | — | — | | 0.23 | 0.21 | |
| 7 | { | 13 | 0.50 × | 0.44 | 0.47 × | 0.41 | 0.43 | 0.26 | — | 0.24 |
| | | 14 | 0.48 | 0.43 | — | — | | 0.23 | 0.22 | |
| 8 | { | 15 | 0.30 × | 0.36 | 0.31 | 0.27 | 0.31 | 0.20 | — | 0.21 |
| | | 16 | 0.31 | 0.31 | — | — | | 0.22 | 0.22 | |
| 9 | { | 17 | 0.47 | 0.46 | 0.41 | 0.40 | 0.40 | 0.26 | — | 0.23 |
| | | 18 | 0.46 × | △ 0.40 | — | — | | 0.22 | 0.22 | |
| 10 | { | 19 | 0.38 | 0.34 | 0.31 | 0.31 | 0.31 | 0.26 | — | 0.24 |
| | | 20 | △ 0.30 | △ 0.28 | — | — | | 0.24 | 0.23 | |
| 11 | { | 21 | 0.54 × | 0.48 | 0.45 | 0.47 | 0.45 | 0.23 | — | 0.24 |
| | | 22 | 0.50 | 0.45 | — | — | | 0.25 | 0.25 | |

備考 表中に見掛の腐蝕減量の成績を掲げざるは第2回以後の浸漬試験に於ては研磨減量は逐次減退するを以て其の結果として該成績は腐蝕減量に殆ど一致するが故に之を省略したるものなり。

第9表中の亜鉛の成績は統計資料として材料不足に付本表中より之を省略せり。但し亜鉛の溶出量は腐蝕減量と銅溶出量の差を之と認定して可なるが如し。

上表の成績に就て検討するに銅の溶出量は試験別の場合に於ても亦浸漬試験回数別の場合に於ても同一試料の成績として殆んど一致せる値を與ふるも腐蝕減量は之に順應せりと認め難き結果を來せり。今表中の腐蝕減量の各成績に就き相隣れる2箇の數量を比較し其の差量0.06 mg 以上のものを索むるに試験片別の成績に於ては表中△の記號を附せるは4例(最大差量 0.08 mg)を數へ總實驗數22例に對し約18%に當り、浸漬回数別の成績には表中×の記號を附せるは10例(最大差量 0.06 mg)を數へ總實驗數44例に對し約23%に及べり。此の結果は可成の不一致なるも之を総合的に判断し試験別に依る一列の成績に於て格段なる差を與ふるものを除外し狭小なる範圍内に在るものに就き妥當と認めらるゝ値を査定すれば前表の成績に基き各試料に特定なる腐蝕減量を決定し得べし。前表中に掲ぐる査定成績之なり。

pH 3.9 の乳酸液を浸漬液に供せる場合の成績 (第1圖)



查定成績に依れば腐蝕減量の最大値は試料第6號及第11號の 0.45 mg 最小値は第8號及第10號の 0.31 mg にして平均値は 0.38mg なり。銅の溶出量は其の最大なるは試料第7號及第10號の 0.24mg 最小なるは試料

第2號の 0.15 mg にして平均値は 0.21 mg なり。之等の結果を曲線圖を以て示せば上の如し。

(ハ) 0.15%食塩含有 pH 3.9 の乳酸溶液に由る腐蝕試験成績 (第11表)

| 試験品番號 | 試験片番號 | 材料別 | 第1回浸漬試験成績 (浸漬期間1日) | | | | | | |
|-------|-------|-----|--------------------|----------|------|---------|------|-------|------|
| | | | 板ノ外觀 | | 腐蝕減量 | 見掛ノ腐蝕減量 | 溶出銅量 | 溶出亜鉛量 | 研磨減量 |
| | | | 腐蝕後 | 研磨後 | | | | | |
| 1 | 1 | 新 | 中央部微=淡褐變 | 殆ソド原狀=復ス | 0.71 | 0.55 | 0 | 0.52 | 0.16 |
| | 2 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.56 | 0 | 0.48 | — |
| | 3 | 舊 | 同上 | 同上 | — | 0.59 | 0 | 0.50 | — |
| | 4 | 舊 | 同上 | 同上 | — | 0.57 | 0 | 0.50 | — |
| 2 | 5 | 新 | 一部淡褐變 | 同上 | 0.89 | 0.70 | 0.43 | 0.28 | 0.19 |
| | 6 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.73 | 0.40 | 0.28 | — |
| | 7 | 舊 | 同上 | 同上 | — | 0.63 | 0.35 | 0.24 | — |
| 3 | 8 | 新 | 殆ソド不變 | 同上 | 0.70 | 0.59 | 0.42 | 0.15 | 0.11 |
| | 9 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.58 | 0.40 | 0.17 | — |
| | 10 | 舊 | 同上 | 同上 | — | 0.55 | 0.38 | 0.16 | — |
| 4 | 11 | 新 | 中央部微=淡褐變 | 殆ソド原狀=復ス | 0.72 | 0.69 | 0.40 | 0.33 | 0.03 |
| | 12 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.71 | 0.40 | 0.36 | — |
| | 13 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.70 | 0.40 | 0.34 | — |
| | 14 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.69 | 0.42 | — | — |
| 5 | 15 | 新 | 中央部微=淡褐變 | 殆ソド原狀=復ス | 0.72 | 0.62 | 0.48 | 0.16 | 0.10 |
| | 16 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.76 | 0.42 | 0.14 | — |
| | 17 | 舊 | 同上 | 同上 | — | — | — | — | — |

| | | | | | | | | | |
|----|----|---|-------------------------|--|------|------|------|------|------|
| 6 | 18 | 新 | 中央部微=淡褐 色變 | 殆 <small>シ</small> フ原狀=復 <small>ス</small> | 0.64 | 0.59 | 0 | 0.55 | 0.05 |
| | 19 | 新 | 同 上 | 同 上 | — | 0.65 | 0 | 0.52 | — |
| | 20 | 新 | 同 上 | 同 上 | — | 0.59 | 0 | 0.52 | — |
| 7 | 21 | 新 | 中央部微=淡褐 變 | 殆 <small>シ</small> フ原狀=復 <small>ス</small> | 0.87 | 0.80 | 0.42 | 0.36 | 0.07 |
| | 22 | 新 | 同 上 | 同 上 | — | 0.74 | 0.40 | 0.34 | — |
| | 23 | 新 | 同 上 | 同 上 | — | 0.77 | 0.42 | 0.34 | — |
| 8 | 24 | 新 | 中央部微=帶赤 褐變 | 微=銹跡ヲ止ムル モ殆 <small>シ</small> フ原狀=復 <small>ス</small> | 0.87 | 0.82 | 0.53 | 0.10 | 0.05 |
| | 25 | 新 | 同 上 | 同 上 | — | 0.78 | 0.48 | 0.14 | — |
| | 26 | 新 | 同 上 | 同 上 | — | 0.80 | 0.54 | 0.06 | — |
| | 27 | 新 | 同 上 | 同 上 | — | 0.83 | 0.55 | — | — |
| 9 | 28 | 新 | 殆 <small>シ</small> フ不 變 | 殆 <small>シ</small> フ不 變 | 0.69 | 0.63 | 0 | 0.60 | 0.06 |
| | 29 | 新 | 同 上 | 同 上 | — | 0.66 | 0 | — | — |
| | 30 | 新 | 同 上 | 同 上 | — | 0.67 | 0 | 0.58 | — |
| | 31 | 新 | 同 上 | 同 上 | — | 0.68 | 0 | 0.68 | — |
| 10 | 32 | 舊 | 殆 <small>シ</small> フ不 變 | 殆 <small>シ</small> フ不 變 | 0.82 | 0.75 | 0.60 | 0.15 | 0.07 |
| | 33 | 舊 | 同 上 | 同 上 | — | 0.77 | 0.64 | 0.12 | — |
| | 34 | 舊 | 同 上 | 同 上 | — | 0.73 | — | — | — |
| | 35 | 舊 | 同 上 | 同 上 | — | 0.78 | 0.64 | 0.14 | — |
| 11 | 36 | 新 | 殆 <small>シ</small> フ不 變 | 殆 <small>シ</small> フ不 變 | 0.98 | 0.91 | 0 | 0.88 | 0.07 |
| | 37 | 新 | 同 上 | 同 上 | 1.00 | 0.93 | 0 | 0.88 | — |
| | 38 | 新 | 同 上 | 同 上 | — | 0.90 | 0 | 0.88 | — |
| | 39 | 新 | 同 上 | 同 上 | — | 0.91 | 0 | 0.89 | — |
| | 40 | 新 | 同 上 | 同 上 | — | 0.88 | 0 | 0.88 | — |
| 12 | 45 | 舊 | 淡 褐 變 | 殆 <small>シ</small> フ原狀=復 <small>ス</small> | — | 1.91 | — | — | — |
| | 46 | 舊 | 同 上 | 同 上 | — | 1.26 | 0.60 | 0.32 | — |
| 13 | 47 | 舊 | 淡 褐 變 | 殆 <small>シ</small> フ原狀=復 <small>ス</small> | — | 1.28 | 0 | 1.12 | — |
| | 48 | 舊 | 同 上 | 同 上 | — | 1.48 | 0 | — | — |
| 14 | 49 | 舊 | | | — | 1.20 | — | — | — |
| | 50 | 舊 | | | — | 1.34 | 0.02 | 1.20 | — |
| 15 | 51 | 舊 | | | — | 1.20 | — | — | — |
| | 52 | 舊 | | | — | 1.28 | 0.72 | 0.44 | — |

| | | | | | | | | | |
|----|----|---|--|--|---|------|------|------|---|
| 16 | 53 | 舊 | | | — | 1.24 | — | — | — |
| | 54 | 舊 | | | — | 1.28 | 0.84 | 0.46 | — |
| 17 | 55 | 舊 | | | — | 1.10 | 0 | — | — |
| | 56 | 舊 | | | — | 1.20 | 0 | 1.20 | — |
| 18 | 57 | 舊 | | | — | 1.04 | 0.80 | 0.26 | — |
| | 58 | 舊 | | | — | 1.00 | 0.72 | — | — |
| 19 | 59 | 舊 | | | — | 0.96 | 0 | 0.76 | — |

第 1 1 表 (續)

| 試驗品番號 | 試驗片番號 | 材 料 別 | 第 2 回 浸 漬 試 驗 成 績 (浸 漬 期 間 2 日) | | | | | | |
|-------|-------|-------|---------------------------------|---------------------|------|---------|------|-------|------|
| | | | 板 ノ 外 觀 | | 腐蝕減量 | 見掛ノ腐蝕減量 | 溶出銅量 | 溶出亞鉛量 | 研磨減量 |
| | | | 腐 蝕 後 | 研 磨 後 | | | | | |
| 1 | 1 | 新 | 褐色斑點生ズ | 銹痕ヲ止ムルモ殆 ソド原狀=復ス | 0.52 | 0.45 | 0 | 0.45 | 0.07 |
| | 2 | 新 | 同 上 | 同 上 | 0.49 | 0.44 | 0 | — | 0.05 |
| | 3 | 舊 | 同 上 | 同 上 | 0.48 | 0.44 | 0 | — | 0.04 |
| | 4 | 舊 | 同 上 | 同 上 | 0.52 | 0.46 | 0 | — | 0.06 |
| 2 | 5 | 新 | 褐色斑點生ズ | 殆ソド原狀=復ス | 0.59 | 0.54 | 0.35 | 0.30 | 0.05 |
| | 6 | 新 | 同 上 | 同 上 | — | 0.52 | — | — | — |
| | 7 | 舊 | 同 上 | 同 上 | 0.66 | 0.59 | 0.35 | — | 0.07 |
| 3 | 8 | 新 | 淡 褐 變 | 殆ソド原狀=復ス | 0.49 | 0.46 | 0.35 | 0.08 | 0.03 |
| | 9 | 新 | 同 上 | 同 上 | — | 0.54 | — | — | — |
| | 10 | 舊 | 同 上 | 同 上 | 0.48 | 0.45 | 0.36 | — | 0.03 |
| 4 | 11 | 新 | 中央部褐變 | 殆ソド原狀=復ス | 0.64 | 0.59 | 0.35 | 0.20 | 0.05 |
| | 12 | 新 | 同 上 | 同 上 | 0.74 | 0.69 | 0.33 | — | 0.07 |
| | 13 | 新 | 同 上 | 同 上 | — | 0.61 | 0.30 | — | — |
| | 14 | 新 | 同 上 | 同 上 | — | 0.58 | — | — | — |
| 5 | 15 | 新 | 帶紫褐色~褐色 斑點生ズ | 銹ノ跡ヲ止ムモ殆 ソド原狀=復ス | 0.57 | 0.49 | 0.30 | 0.15 | 0.08 |
| | 16 | 新 | 同 上 | 同 上 | 0.59 | 0.54 | — | — | 0.05 |
| | 17 | 舊 | 同 上 | 同 上 | — | 0.55 | 0.30 | — | — |
| 6 | 18 | 新 | 中央部褐變 | 殆ソド原狀=復ス | 0.48 | 0.44 | 0 | 0.35 | 0.04 |
| | 19 | 新 | 同 上 | 同 上 | 0.54 | 0.50 | 0 | — | 0.04 |
| | 20 | 舊 | 同 上 | 同 上 | — | 0.45 | 0 | — | — |

| | | | | | | | | | | |
|----|----|---|---------------|----|---|------|------|------|------|------|
| 7 | 21 | 新 | 中央部 | 褐變 | 殆 _レ 原狀=復ス | 0.56 | 0.54 | 0.20 | 0.32 | 0.08 |
| | 22 | 新 | 同 | 上 | 同 上 | 0.69 | 0.59 | — | — | 0.10 |
| | 23 | 舊 | 同 | 上 | 同 上 | — | 0.56 | 0.17 | — | — |
| 8 | 24 | 新 | 大部分 | 褐變 | 殆 _レ 原狀=復ス | 0.61 | 0.58 | 0.45 | 0.05 | 0.03 |
| | 25 | 新 | 同 | 上 | 同 上 | — | 0.59 | — | — | — |
| | 26 | 新 | 同 | 上 | 同 上 | — | 0.60 | 0.45 | — | — |
| | 27 | 新 | 同 | 上 | 同 上 | 0.70 | 0.64 | — | — | 0.06 |
| 9 | 28 | 新 | 大部銅色化, 部褐變 | 一 | 中央部微=褐色斑 ヲ止ムルモ殆 _レ 原 狀=復ス | 0.61 | 0.58 | 0 | 0.60 | 0.03 |
| | 29 | 新 | 同 | 上 | 同 上 | — | 0.64 | 0 | — | — |
| | 30 | 新 | 同 | 上 | 同 上 | — | 0.62 | 0 | — | — |
| | 31 | 舊 | 同 | 上 | 同 上 | 0.68 | 0.64 | 0 | 0.64 | 0.04 |
| 10 | 32 | 舊 | 褐 | 變 | 殆 _レ 原狀=復ス | 0.68 | 0.65 | 0.58 | 0.05 | 0.03 |
| | 33 | 舊 | 同 | 上 | 同 上 | — | 0.63 | — | — | — |
| | 34 | 舊 | 同 | 上 | 同 上 | — | 0.64 | — | — | — |
| | 35 | 舊 | 同 | 上 | 同 上 | 0.71 | 0.68 | 0.54 | 0.14 | 0.03 |
| 11 | 36 | 新 | 銅色化, 光澤ア | | 同 上 | 0.81 | 0.76 | 0 | 0.75 | 0.05 |
| | 37 | 新 | 同 | 上 | 同 上 | 0.78 | 0.73 | 0 | — | 0.05 |
| | 88 | 新 | 同 | 上 | 同 上 | — | 0.74 | 0 | — | — |
| | 39 | 新 | 同 | 上 | 同 上 | 0.75 | 0.71 | 0 | 0.70 | 0.04 |
| | 40 | 舊 | 同 | 上 | 同 上 | — | 0.80 | 0 | — | — |
| 12 | 45 | 舊 | 褐 | 變 | 殆 _レ 原狀=復ス | — | 0.89 | — | — | — |
| | 46 | 舊 | 同 | 上 | 同 上 | 0.92 | 0.83 | 0.41 | — | 0.09 |
| 13 | 47 | 舊 | 褐 | 變 | 殆 _レ 原狀=復ス | 1.03 | 0.96 | 0 | — | 0.07 |
| | 48 | 舊 | 同 | 上 | 同 上 | — | 0.96 | 0 | — | — |
| 14 | 49 | 舊 | | | | — | 0.92 | 0 | — | — |
| | 50 | 舊 | | | | 0.93 | 0.91 | 0 | — | 0.02 |
| 15 | 51 | 舊 | | | | — | 0.90 | — | — | — |
| | 52 | 舊 | | | | 0.96 | 0.89 | 0.52 | — | 0.07 |
| 16 | 53 | 舊 | | | | — | 0.91 | — | — | — |
| | 54 | 舊 | | | | 0.98 | 0.92 | 0.61 | — | 0.06 |

| | | | | | | | | | |
|----|----|---|--|--|------|------|------|---|------|
| 17 | 55 | 舊 | | | — | 0.93 | — | — | — |
| | 56 | 舊 | | | 0.94 | 0.91 | 0 | — | 0.03 |
| 18 | 57 | 舊 | | | 0.89 | 0.82 | 0.35 | — | 0.07 |
| | 58 | 舊 | | | — | 0.82 | — | — | — |
| 19 | 59 | 舊 | | | 0.85 | 0.82 | 0 | — | 0.03 |

第 1 1 表 (續)

| 試驗品番號 | 試驗片番號 | 材料別 | 第 3 回 浸 漬 試 驗 成 績 (浸 漬 期 間 2 日) | | | | | | |
|-------|-------|-----|---------------------------------|----------------|------|---------|------|-------|------|
| | | | 板 ノ 外 觀 | | 腐蝕減量 | 見掛ノ腐蝕減量 | 溶出銅量 | 溶出亜鉛量 | 研磨減量 |
| | | | 腐 蝕 後 | 研 磨 後 | | | | | |
| 1 | 1 | 新 | 濃褐色斑紋生ズ | 斑點ノ痕跡ヲ止ム | 0.44 | 0.40 | 0 | 0.40 | 0.04 |
| | 2 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.43 | 0 | — | — |
| | 3 | 舊 | 同上 | 同上 | — | 0.45 | 0 | — | — |
| | 4 | 舊 | 同上 | 同上 | 0.46 | 0.44 | 0 | — | 0.02 |
| 2 | 5 | 新 | 褐色斑點生ズ | 斑點ノ痕跡ヲ止ム | 0.62 | 0.57 | 0.35 | 0.20 | 0.05 |
| | 6 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.56 | — | — | — |
| | 7 | 舊 | 同上 | 同上 | 0.63 | 0.61 | 0.36 | — | 0.02 |
| 3 | 8 | 新 | 褐色變シ淡紫褐色斑點生ズ | 淡 褐 色 | 0.46 | 0.42 | 0.35 | 0.05 | 0.04 |
| | 9 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.52 | — | — | — |
| | 10 | 舊 | 同上 | 同上 | 0.49 | 0.48 | 0.33 | — | 0.01 |
| 4 | 11 | 新 | 褐色 變 | 殆ンド原狀ニ復スルモ光澤ナシ | 0.64 | 0.57 | 0.33 | 0.20 | 0.07 |
| | 12 | 新 | 同上 | 同上 | 0.65 | 0.62 | — | — | 0.03 |
| | 13 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.59 | — | — | — |
| | 14 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.61 | — | — | — |
| 5 | 15 | 新 | 銅 色 化 | 銅 色 | 0.54 | 0.52 | 0.35 | 0.15 | 0.02 |
| | 16 | 新 | 同上 | 同上 | 0.57 | 0.55 | — | — | 0.02 |
| | 17 | 舊 | 同上 | 同上 | — | 0.56 | — | — | — |
| 6 | 18 | 新 | 帶紫褐色斑點生ズ | 斑點ノ痕跡ヲ止ム | 0.54 | 0.50 | 0 | 0.40 | 0.04 |
| | 19 | 新 | 同上 | 同上 | 0.57 | 0.54 | 0 | — | 0.03 |
| | 20 | 舊 | 同上 | 同上 | — | 0.49 | 0 | — | — |
| 7 | 21 | 新 | 褐色 變 | 殆ンド原狀ニ復ス | 0.65 | 0.58 | 0.20 | 0.35 | 0.07 |
| | 22 | 新 | 同上 | 同上 | 0.64 | 0.60 | — | — | 0.04 |
| | 23 | 舊 | 同上 | 同上 | — | 0.65 | — | — | — |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|---|---|---|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---|------|------|------|------|------|
| 8 | 24 | 新 | 茶 | 褐 | 變 | 殆 ル | シ モ | フ 光 | 原 澤 | = ナ | 復 シ | ス | 0.58 | 0.54 | 0.45 | 0.06 | 0.04 |
| | 25 | 新 | 同 | | 上 | 同 | | | | | 上 | | — | 0.59 | — | — | — |
| | 26 | 新 | 同 | | 上 | 同 | | | | | 上 | | — | 0.60 | — | — | — |
| | 27 | 新 | 同 | | 上 | 同 | | | | | 上 | | 0.67 | 0.65 | — | — | 0.02 |
| 9 | 28 | 新 | 銅 | 色 | 化 | 光 | 澤 | ア | リ | | 同 | 上 | 0.57 | 0.55 | 0 | 0.58 | 0.02 |
| | 29 | 新 | 同 | | | 上 | | | | 同 | 上 | | — | 0.64 | 0 | — | — |
| | 30 | 新 | 同 | | | 上 | | | | 同 | 上 | | — | 0.65 | 0 | — | — |
| | 31 | 舊 | 同 | | | 上 | | | | 同 | 上 | | 0.68 | 0.66 | 0 | 0.65 | 0.02 |
| 10 | 32 | 舊 | 褐 | | 變 | 殆 ル | シ モ | フ 光 | 原 澤 | = ナ | 復 シ | ス | 0.63 | 0.60 | 0.55 | 0.07 | 0.03 |
| | 33 | 舊 | 同 | | 上 | 同 | | | | 上 | | | — | 0.61 | — | — | — |
| | 34 | 舊 | 同 | | 上 | 同 | | | | 上 | | | — | 0.62 | — | — | — |
| | 35 | 舊 | 同 | | 上 | 同 | | | | 上 | | | 0.65 | 0.64 | 0.54 | 0.11 | 0.01 |
| 11 | 36 | 新 | 銅 | 色 | 化 | 光 | 澤 | ア | リ | | 同 | 上 | 0.82 | 0.75 | 0 | 0.75 | 0.07 |
| | 37 | 新 | 同 | | | 上 | | | | 同 | 上 | | — | 0.77 | 0 | — | — |
| | 38 | 新 | | | | | | | | | | | — | — | — | — | — |
| | 39 | 新 | 同 | | | 上 | | | | 同 | 上 | | 0.72 | 0.70 | 0 | 0.71 | 0.02 |
| | 40 | 舊 | | | | | | | | | | | — | — | — | — | — |
| 12 | 45 | 舊 | | | | | | | | | | | — | — | — | — | — |
| | 46 | 舊 | 褐 | | 變 | 淡 | 褐 | 色 | | | | | 0.83 | 0.77 | — | — | 0.06 |
| 13 | 47 | 舊 | 褐 | | 變 | 淡 | 褐 | 色 | | | | | 1.00 | 0.97 | 0 | — | 0.03 |
| | 48 | 舊 | 同 | | 上 | | | | | | | | — | 0.97 | 0 | — | — |
| 14 | 49 | 舊 | | | | | | | | | | | — | — | — | — | — |
| | 50 | 舊 | | | | | | | | | | | 0.94 | 0.92 | 0 | — | 0.02 |
| 15 | 51 | 舊 | | | | | | | | | | | — | — | — | — | — |
| | 52 | 舊 | | | | | | | | | | | 0.91 | 0.88 | — | — | 0.03 |
| 16 | 53 | 舊 | | | | | | | | | | | — | — | — | — | — |
| | 54 | 舊 | | | | | | | | | | | 0.86 | 0.84 | — | — | 0.02 |
| 17 | 55 | 舊 | | | | | | | | | | | — | — | — | — | — |
| | 56 | 舊 | | | | | | | | | | | 0.96 | 0.91 | 0 | — | 0.05 |

| | | | | | | | | | | |
|----|----|---|--|--|--|------|------|---|---|------|
| 18 | 57 | 舊 | | | | 0.87 | 0.84 | — | — | 0.03 |
| | 58 | 舊 | | | | — | 0.77 | — | — | — |
| 19 | 59 | 舊 | | | | 0.83 | 0.82 | 0 | — | 0.01 |

第 1 1 表 (續)

| 試驗品番號 | 試驗片番號 | 材 料 別 | 第4回 浸漬試驗成績 (浸漬期間2日) | | | | | | 第5回 浸漬試驗成績 (浸漬期間2日) | | | | | | 査定成績 | |
|-------|-------|-------|------------------------|----------------|----------|-----------------|----------|-----------|------------------------|----------|-----------------|----------|----------|----------|------|--|
| | | | 板ノ外觀 | | 腐蝕 減量 | 見掛 ノ腐蝕 減量 | 研磨 減量 | 板ノ外觀 | | 腐蝕 減量 | 見掛 ノ腐蝕 減量 | 研磨 減量 | 溶出 銅量 | 腐蝕 減量 | | |
| | | | 腐蝕後 | 研磨後 | | | | 腐蝕後 | 研磨後 | | | | | | | |
| 1 | 1 | 新 | 銅色化赤紫 色斑點多シ | 銅 色 | 0.42 | 0.40 | 0.02 | 銅 色 化 | 銅 色 | 0.42 | 0.40 | 0.02 | 0 | 0.42 | | |
| | 2 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.56 | — | 同上 | 同上 | — | 0.44 | — | | | | |
| | 3 | 舊 | 同上 | 同上 | — | 0.42 | — | 同上 | 同上 | — | 0.43 | — | | | | |
| | 4 | 舊 | 同上 | 同上 | 0.43 | 0.42 | 0.01 | 同上 | 同上 | 0.44 | 0.43 | 0.01 | | | | |
| 2 | 5 | 新 | 赤紫色斑 點多シ | 斑點ノ痕跡 ヲ微ニ止ム | 0.51 | 0.49 | 0.02 | 一部分褐 變 | 殆ンド原 狀ニ復ス | 0.50 | 0.48 | 0.02 | 0.35 | 0.55 | | |
| | 6 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.53 | — | 同上 | 同上 | 0.55 | 0.55 | 0 | | | | |
| | 7 | 舊 | 同上 | 同上 | 0.64 | 0.63 | 0.01 | 同上 | 同上 | 0.55 | 0.55 | 0 | | | | |
| 3 | 8 | 新 | 黄褐變 | 殆ンド原 狀ニ復ス | 0.48 | 0.45 | 0.03 | 褐 變 | 殆ンド原 狀ニ復ス | 0.50 | 0.47 | 0.03 | 0.35 | 0.48 | | |
| | 9 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.49 | — | 同上 | 同上 | — | 0.49 | — | | | | |
| | 10 | 舊 | 同上 | 同上 | 0.48 | 0.47 | 0.01 | 同上 | 同上 | 0.48 | 0.48 | 0 | | | | |
| 4 | 11 | 新 | 黄褐變 | 同上ニシテ 光澤アリ | 0.60 | 0.58 | 0.02 | 一部褐變 | 同上ニシテ 光澤アリ | 0.57 | 0.55 | 0.02 | 0.33 | 0.63 | | |
| | 12 | 新 | 同上 | 同上 | 0.63 | 0.63 | 0 | 同上 | 同上 | 0.65 | 0.65 | 0 | | | | |
| | 13 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.60 | — | 同上 | 同上 | — | 0.64 | — | | | | |
| | 14 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.60 | — | 同上 | 同上 | — | 0.59 | — | | | | |
| 5 | 15 | 新 | 銅色化 | 銅 色 | 0.53 | 0.50 | 0.03 | 銅色化 | 同 上 | 0.53 | 0.51 | 0.02 | 0.35 | 0.54 | | |
| | 16 | 新 | 同上 | 同上 | 0.56 | 0.55 | 0.01 | 同上 | 同上 | 0.54 | 0.53 | 0.01 | | | | |
| | 17 | 舊 | 同上 | 同上 | — | 0.54 | — | 同上 | 同上 | — | — | — | | | | |
| 6 | 18 | 新 | 淡褐變, 赤紫色斑 點アリ | 同上ニシテ 光澤アリ | 0.46 | 0.44 | 0.02 | 褐 變 | 殆ンド原 狀ニ復ス | 0.46 | 0.44 | 0.02 | 0 | 0.46 | | |
| | 19 | 新 | 同上 | 同上 | 0.52 | 0.51 | 0.01 | 同上 | 同上 | 0.48 | 0.47 | 0.01 | | | | |
| | 20 | 舊 | 同上 | 同上 | — | 0.45 | — | 同上 | 同上 | — | — | — | | | | |
| 7 | 21 | 新 | 褐變シ赤紫 色斑點多シ | 同上ナルモ 光澤アリ | 0.66 | 0.62 | 0.04 | 類銅色化 | 同 上 | 0.63 | 0.60 | 0.03 | 0.20 | 0.64 | | |
| | 22 | 新 | 同上 | 同上 | 0.66 | 0.63 | 0.03 | 同上 | 同上 | 0.64 | 0.63 | 0.01 | | | | |
| | 23 | 舊 | 同上 | 同上 | — | 0.65 | — | 同上 | 同上 | — | — | — | | | | |
| 8 | 24 | 新 | 銅色化 | 同 上 | 0.56 | 0.54 | 0.02 | 銅色化 | 同 上 | 0.55 | 0.53 | 0.02 | 0.45 | 0.60 | | |
| | 25 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.62 | — | 同上 | 同上 | — | 0.59 | — | | | | |
| | 26 | 新 | 同上 | 同上 | — | 0.58 | — | 同上 | 同上 | — | — | — | | | | |
| | 27 | 新 | 同上 | 同上 | 0.64 | 0.62 | 0.02 | 同上 | 同上 | 0.65 | 0.64 | 0.01 | | | | |

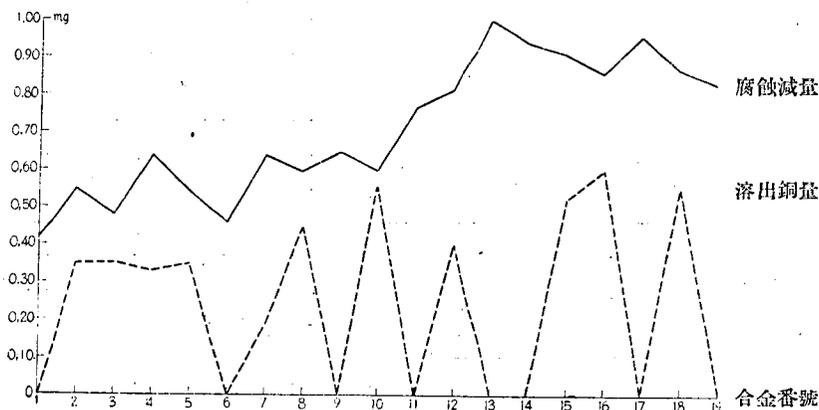
| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|---|---------------------|--------------------|------|------|------|-----------------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 9 | 28 | 新 | 銅色化シ 赤紫色斑 點生ズ | 銅色斑點 ノ痕跡ヲ 止ム | 0.71 | 0.68 | 0.03 | 銅色化, 中 央部錆アリ | 殆 ト 復 ス | 0.65 | 0.62 | 0.03 | 0 | 0.65 | | |
| | 29 | 新 | 同 | 同 | — | 0.64 | — | 同 | 同 | — | 0.65 | — | | | | |
| | 30 | 新 | 同 | 上 | 同 | 上 | — | 0.66 | — | 同 | 上 | — | | | 0.70 | — |
| | 31 | 舊 | 同 | 上 | 同 | 上 | 0.64 | 0.64 | 0 | 同 | 上 | 0.66 | | | 0.66 | 0 |
| 10 | 32 | 舊 | 銅色化 | 同 | 上 | 0.65 | 0.63 | 0.02 | 銅色化 | 同 | 上 | 0.55 | 0.54 | 0.01 | 0.55 | 0.60 |
| | 33 | 舊 | 同 | 上 | 同 | 上 | — | 0.63 | — | — | — | — | — | — | | |
| | 34 | 舊 | 同 | 上 | 同 | 上 | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| | 35 | 舊 | 同 | 上 | 同 | 上 | 0.66 | 0.65 | 0.01 | 同 | 上 | 0.55 | 0.55 | 0 | | |
| 11 | 36 | 新 | 銅色化シ 光澤アリ | 同 | 上 | 0.80 | 0.78 | 0.02 | 銅色化 | 同 | 上 | 0.73 | 0.70 | 0.03 | 0 | 0.78 |
| | 37 | 新 | 同 | 上 | — | 0.74 | — | 同 | 上 | — | 0.73 | — | — | | | |
| | 38 | 新 | 同 | 上 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | | |
| | 89 | 新 | 同 | 上 | 同 | 上 | 0.81 | 0.80 | 0.01 | 同 | 上 | 0.82 | 0.81 | 0.01 | | |
| | 40 | 舊 | 同 | 上 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| 12 | 45 | 舊 | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.41 | 0.83 | |
| | 46 | 舊 | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | | |
| 13 | 47 | 舊 | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0 | 1.00 | |
| | 48 | 舊 | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | | |
| 14 | 49 | 舊 | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0 | 0.94 | |
| | 50 | 舊 | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | | |
| 15 | 51 | 舊 | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.52 | 0.91 | |
| | 52 | 舊 | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | | |
| 16 | 53 | 舊 | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.61 | 0.86 | |
| | 54 | 舊 | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | | |
| 17 | 55 | 舊 | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0 | 0.96 | |
| | 56 | 舊 | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | | |
| 18 | 57 | 舊 | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.55 | 0.87 | |
| | 58 | 舊 | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | | |
| 19 | 59 | 舊 | | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0 | 0.83 | |

前表に掲載せる外觀検査の結果に於ては銹の發生状態は前試験の食鹽不含の場合に比し稍々顯著にして其外觀は概して類褐色なるも亦紫色を帯べるものあり又電氣銅の色相を認めたるものあり。但銹の附着面は研磨操作後には眞鍮光澤を回復せり。

合金成分の溶出状態は試料合金の種類に由りて其溶出成分を異にし第1號, 第6號, 第9號, 第11號, 第17號, 第20號及第22號の8種は銅を溶出せず亜鉛のみを溶出し第8號及第10號の2種は銅を多量溶出し亜鉛は甚しく少量を溶出せる結果を與へ, 殘餘の11種は銅と亜鉛とを相當多量に溶出す。今此の結果を前試験の食鹽不含の場合と比較すれば本試験に於ける腐蝕現象は合金成分の溶出反應と溶出金屬の間に生起する化學反應との相關作用に基因することを了解すべし。従つて前試験の場合とは異なり腐蝕作用に於ける量的變化は銅と亜鉛とのイオン化傾向に基く銅の溶出量を顧慮するの要あり。少くとも銅の溶出を検せざる試料に對しては變性せる電氣銅を其組織内に殘存するものと想察さる。表中の成績に於て銹の剝脱量に相當する研磨減量は浸漬試験を重複する毎に遞減し第3回以後は僅微となれり。仍て本試験に於ける銹の影響は追及し難きものとす。

表中に掲げたる査定量を以て腐蝕減量と溶出銅量とを對照するに其の結果次の如し。

0.15%の食鹽含有 pH 3.9 の乳酸溶液を浸漬液に供せる場合の成績 (第2圖)



査定の範圍 (第12表)

| 試料 試験項目 | 板状合金 | | 鑄造用合金 | |
|------------|------|------|-------|------|
| | 腐蝕減量 | 溶出銅量 | 腐蝕減量 | 溶出銅量 |
| 最 高 | 0.78 | 0.55 | 1.00 | 0.61 |
| 最 低 | 0.42 | 0.20 | 0.83 | 0.41 |
| 平 均 | 0.58 | 0.37 | 0.90 | 0.52 |
| 比較試料数 | 11箇 | 7箇 | 8箇 | 4箇 |

(二) 0.15%食塩含有 pH 5.15 の乳酸溶液に由る腐蝕試験成績 (第13表)

| 試験品番號 | 試験品番號 | 材料別 | 第 1 回 試 験 成 績 (浸漬期間 1 日) | | | | | | |
|-------|-------|-------------|--------------------------|----------------|------|---------|------|-------|------|
| | | | 板ノ外觀 | | 腐蝕減量 | 見掛ノ腐蝕減量 | 溶出銅量 | 溶出亜鉛量 | 研磨減量 |
| | | | 腐蝕後 | 研 磨 後 | | | | | |
| 1 | 1 | 新 舊 | 變化ナシ ク | | — | — | — | — | — |
| | 2 | | | | — | 0.50 | 0 | 0.45 | — |
| | 3 | | | | — | 0.91 | 0 | 0.88 | — |
| 2 | 4 | 新 舊 | 微=光澤ヲ減ズ ク | 原 狀 = 復 ス ク | — | — | — | — | — |
| | 5 | | | | — | 0.61 | 0.42 | 0.25 | — |
| 6 | 6 | 新 舊 | 微=光澤ヲ減ズ ク | 原 狀 = 復 ス ク | — | — | — | — | — |
| | 6 | | | | — | 0.65 | 0.40 | 0.16 | — |
| 3 | 7 | 新 舊 | 微=光澤ヲ減ズ ク | 原 狀 = 復 ス ク | — | — | — | — | — |
| | 8 | | | | — | 0.53 | 0.42 | — | — |
| | 9 | | | | — | 0.48 | 0.45 | 0.05 | — |
| 4 | 10 | 新 新 新 | 變化ナシ ク ク | | — | — | — | — | — |
| | 11 | | | | — | 0.60 | 0.36 | — | — |
| | 12 | | | | — | 0.63 | 0.36 | — | — |
| 13 | 13 | 新 新 | ク | | — | — | — | — | — |
| | 13 | | | | — | 0.62 | 0.36 | 0.30 | — |
| 5 | 14 | 新 舊 | 微=光澤ヲ減ズ ク | | — | — | — | — | — |
| | 15 | | | | — | 0.66 | 0.35 | — | — |
| | 16 | | | | — | 9.68 | 0.38 | 0.30 | — |
| 6 | 17 | 新 舊 | 變化ナシ ク | | — | — | — | — | — |
| | 18 | | | | — | 0.74 | 0 | — | — |
| | 19 | | | | — | 0.96 | 0 | 0.89 | — |
| 7 | 20 | 新 新 新 | 變化ナシ ク ク | | — | — | — | — | — |
| | 21 | | | | — | 0.57 | 0.30 | — | — |
| | 22 | | | | — | 0.60 | 0.30 | — | — |
| 23 | 23 | 新 新 | ク | | — | — | — | — | — |
| | 23 | | | | — | 0.65 | 0.28 | 0.30 | — |
| 8 | 24 | 新 舊 | 微=光澤ヲ減ズ ク | 原 狀 = 復 ス ク | — | — | — | — | — |
| | 25 | | | | — | 0.69 | 0.62 | — | — |
| | 26 | | | | — | 0.72 | 0.62 | 0.20 | — |
| 9 | 37 | 新 舊 | 變化ナシ ク | | — | — | — | — | — |
| | 38 | | | | — | 0.65 | 0 | 0.60 | — |
| | 39 | | | | — | 1.17 | 0 | 1.20 | — |

| | | | | | | | | | |
|----|----|----------------------------|----------------------------|--|---|------|------|------|---|
| 10 | 30 | 舊 舊 舊 舊 | 變 化 ナ シ ク ク | | — | — | — | — | — |
| | 31 | | | | — | 1.21 | — | — | — |
| | 32 | | | | — | 0.72 | 0.60 | — | — |
| | 33 | | | | — | 0.71 | 0.58 | 0.10 | — |
| 11 | 34 | 新 新 新 新 新 新 | 變 化 ナ シ ク | | — | — | 0 | — | — |
| | 35 | | | | — | 0.95 | 0 | — | — |
| | 36 | | | | — | 1.13 | 0 | 1.20 | — |
| | 37 | | | | — | 1.21 | 0 | — | — |
| | 38 | | | | — | 1.20 | 0 | — | — |
| | 39 | | | | — | 1.29 | 0 | 1.31 | — |
| 12 | 44 | 舊 舊 | | | — | 1.16 | 0.60 | 0.50 | — |
| | 45 | | | | — | 1.03 | — | — | — |
| 13 | 46 | 舊 舊 | | | — | 1.34 | 0 | 1.32 | — |
| | 47 | | | | — | 1.32 | 0 | — | — |
| 14 | 50 | 舊 舊 | | | — | 1.10 | 0 | 1.10 | — |
| | 51 | | | | — | 1.06 | 0 | 1.12 | — |
| 15 | 52 | 舊 舊 | | | — | 1.10 | 0.72 | 0.56 | — |
| | 53 | | | | — | 1.12 | — | — | — |
| 16 | 54 | 舊 舊 | | | — | 1.16 | 0.84 | 0.30 | — |
| | 55 | | | | — | 1.26 | — | — | — |
| 17 | 56 | 舊 舊 | | | — | 1.16 | 0 | 1.20 | — |
| | 57 | | | | — | 1.20 | 0 | 1.20 | — |
| 18 | 58 | 舊 舊 | | | — | 1.04 | 0.80 | 0.16 | — |
| | 59 | | | | — | 1.14 | — | 0.20 | — |
| 19 | 60 | 舊 舊 | | | — | 1.18 | 0 | 1.10 | — |
| | 61 | | | | — | 1.12 | 0 | 1.10 | — |

第 13 表 (續)

| 試驗品番號 | 試驗片番號 | 材 料 別 | 第 2 回 試 驗 成 績 (浸 漬 期 間 2 日) | | | | | | | |
|-------|-------|-------------|---------------------------------|-------|------|---------|------|-------|------|------|
| | | | 板 / 外 觀 | | 腐蝕減量 | 見掛ノ腐蝕減量 | 溶出銅量 | 溶出亜鉛量 | 研磨減量 | |
| | | | 腐 蝕 後 | 研 磨 後 | | | | | | |
| 1 | 1 | 舊 舊 舊 | 殆 ド 變 化 ナ シ ク | | | — | — | — | — | — |
| | 2 | | | | | — | 0.48 | 0 | 0.50 | — |
| | 3 | | | | | 0.70 | 0.66 | 0 | 0.64 | 0.04 |

| | | | | | | | | | |
|----|----|-------------|--------------------------|---------------------|------|------|------|------|------|
| 2 | 4 | 新 舊 | 微ニ光澤ヲ減ズ ク | 原 狀 = 復 ス ク | — | — | — | — | — |
| | 5 | | | | — | 0.53 | — | — | — |
| | 6 | | | | 0.60 | 0.54 | 0.34 | 0.20 | 0.06 |
| 3 | 7 | 新 舊 | 微ニ光澤ヲ減ズ ク | 原 狀 = 復 ス ク | — | — | — | — | — |
| | 8 | | | | — | 0.45 | — | — | — |
| | 9 | | | | 0.46 | 0.42 | 0.34 | 0.04 | 0.04 |
| 4 | 10 | 新 新 新 | 光 澤 ヲ 失 フ ク ク | 原 狀 = 復 ス ク ク | — | — | — | — | — |
| | 11 | | | | 0.59 | 0.50 | 0.30 | 0.18 | 0.09 |
| | 12 | | | | — | 0.51 | 0.30 | — | — |
| | 13 | | | | — | 0.58 | — | — | — |
| 5 | 14 | 新 舊 | 微ニ光澤ヲ失フ ク | 原 狀 = 復 ス ク | — | — | — | — | — |
| | 15 | | | | 0.65 | 0.59 | — | 0.20 | 0.06 |
| | 16 | | | | — | 0.54 | 0.35 | — | — |
| 6 | 17 | 新 舊 | 殆ド變化ナシ ク | | — | — | — | — | — |
| | 18 | | | | 0.73 | 0.66 | 0 | 0.65 | 0.07 |
| | 19 | | | | 0 | 0.71 | — | — | — |
| 7 | 20 | 新 新 新 | 光 澤 ヲ 失 フ ク ク | 原 狀 = 復 ス ク ク | — | — | — | — | — |
| | 21 | | | | 0.58 | 0.51 | 0.23 | 0.30 | 0.07 |
| | 22 | | | | — | 0.50 | 0.23 | — | — |
| | 23 | | | | — | 0.58 | — | — | — |
| 8 | 24 | 新 舊 | 光 澤 ヲ 失 フ ク | 原 狀 = 復 ス ク | — | — | — | — | — |
| | 25 | | | | — | 0.61 | — | — | — |
| | 26 | | | | 0.60 | 0.54 | 0.45 | 0.06 | 0.06 |
| 9 | 27 | 新 舊 | 殆ド變化ナシ ク | | — | — | 0 | — | — |
| | 28 | | | | — | 0.57 | 0 | 0.60 | — |
| | 29 | | | | 0.95 | 0.91 | 0 | 0.90 | 0.04 |
| 10 | 30 | 舊 舊 舊 | 一部ニ褐色ノ銹 ヲ生ズ ク ク | 原 狀 = 復 ス ク ク | — | — | — | — | — |
| | 31 | | | | — | 0.36 | — | — | — |
| | 32 | | | | — | 0.39 | — | — | — |
| | 33 | | | | 0.44 | 0.39 | 0.32 | 0.03 | 0.05 |
| | 34 | 新 | 殆ド變化ナシ | | — | — | — | — | — |
| | 35 | | | | 0.71 | 0.68 | 0 | 0.60 | 0.03 |

| | | | | | | | | | |
|----|----|---|--------|--|------|------|------|------|------|
| 11 | 36 | 新 | 殆ド變化ナシ | | — | 0.80 | 0 | — | — |
| | 37 | 新 | | | — | 0.78 | — | — | — |
| | 38 | 新 | | | — | 0.81 | — | — | — |
| | 39 | 新 | | | — | 0.91 | — | — | — |
| 12 | 44 | 舊 | | | 0.84 | 0.79 | 0.44 | — | 0.05 |
| | 45 | 舊 | | | — | 0.88 | — | — | — |
| 13 | 46 | 舊 | | | 0.86 | 0.80 | 0 | 0.77 | 0.06 |
| | 47 | 舊 | | | — | 0.90 | 0 | — | — |
| 14 | 50 | 舊 | | | 0.88 | 0.83 | 0 | 0.87 | 0.05 |
| | 51 | 舊 | | | — | 0.85 | 0 | — | — |
| 15 | 52 | 舊 | | | 0.86 | 0.82 | 0.46 | — | 0.04 |
| | 53 | 舊 | | | — | 0.82 | — | — | — |
| 16 | 54 | 舊 | | | 0.96 | 0.90 | 0.73 | — | 0.06 |
| | 55 | 舊 | | | — | 0.89 | — | — | — |
| 17 | 56 | 舊 | | | 0.88 | 0.84 | 0 | 0.84 | 0.04 |
| | 57 | 舊 | | | — | 0.81 | 0 | — | — |
| 18 | 58 | 舊 | | | 0.79 | 0.72 | 0.60 | — | 0.07 |
| | 59 | 舊 | | | — | 0.71 | — | — | — |
| 19 | 60 | 舊 | | | 0.96 | 0.94 | 0 | 0.80 | 0.02 |
| | 61 | 舊 | | | — | 0.83 | 0 | — | — |

第 13 表 (續)

| 試験品番號 | 試験片番號 | 材料別 | 第 3 回 試 驗 成 績 (浸 漬 期 間 2 日) | | | | | | |
|-------|-------|-----|-----------------------------|--------------|------|---------|------|-------|------|
| | | | 板 ノ 外 觀 | | 腐蝕減量 | 見掛ノ腐蝕減量 | 溶出銅量 | 溶出亜鉛量 | 研磨減量 |
| | | | 腐蝕後 | 研 磨 後 | | | | | |
| 1 | 1 | 新舊 | 一部=淡褐色ノ 錆ヲ生ズク | 殆ド原狀=復ス ク | — | — | — | — | — |
| | 2 | | | | — | 0.42 | 0 | 0.40 | — |
| | 3 | | | | 0.70 | 0.67 | 0 | 0.65 | 0.03 |
| 2 | 4 | 新舊 | 一 部 淡 褐 ク | 殆ド原狀=復ス ク | — | — | — | — | — |
| | 5 | | | | — | 0.56 | — | — | — |
| | 6 | | | | 0.61 | 0.56 | 0.33 | 0.20 | 0.05 |

| | | | | | | | | | |
|----|----|-----------------------|----------------------------|-------------------------|------|------|------|------|------|
| 3 | 7 | 新 舊 | 一 部 淡 褐 ク | 殆ド原狀=復ス ク | — | — | — | — | — |
| | 8 | | | | — | 0.44 | — | — | — |
| | 9 | | | | 0.47 | 0.44 | 0.34 | 0.05 | 0.03 |
| 4 | 10 | 新 新 新 | 一 部 汚 褐 ク ク ク | 殆ソド原狀=復ス ク ク ク | — | — | — | — | — |
| | 11 | | | | 0.55 | 0.54 | 0.30 | 0.20 | 0.03 |
| | 12 | | | | — | 0.52 | — | — | — |
| | 13 | | | | — | 0.54 | — | — | — |
| 5 | 14 | 新 舊 | 一 部 汚 褐 ク | 殆ド原狀=復ス ク | — | — | — | — | — |
| | 15 | | | | 0.54 | 0.55 | 0.33 | 0.20 | 0.02 |
| | 16 | | | | — | 0.54 | — | — | — |
| 6 | 17 | 新 舊 | 光 澤 ラ 尖 フ ク | 原 狀 = 復 ス ク | — | — | — | — | — |
| | 18 | | | | 0.65 | 0.60 | 0 | 0.63 | 0.05 |
| | 19 | | | | — | 0.76 | 0 | — | — |
| 7 | 20 | 新 新 新 | 一 部 汚 褐 ク ク | 殆ソド原狀=復ス ク ク | — | — | — | — | — |
| | 21 | | | | 0.50 | 0.45 | 0.20 | 0.35 | 0.05 |
| | 22 | | | | — | 0.45 | — | — | — |
| | 23 | | | | — | 0.61 | — | — | — |
| 8 | 24 | 新 舊 | 光 澤 ラ 尖 フ ク | 原 狀 = 復 ス ク | — | — | — | — | — |
| | 25 | | | | — | 0.61 | — | — | — |
| | 26 | | | | 0.61 | 0.58 | 0.50 | 0.05 | 0.03 |
| 9 | 27 | 新 舊 | 殆ド變化ナシ ク ク | | — | — | 0 | — | — |
| | 28 | | | | — | 0.57 | 0 | 0.55 | — |
| | 29 | | | | 0.78 | 0.75 | 0 | 0.80 | 0.03 |
| 10 | 30 | 舊 舊 舊 | 一 部 褐 變 ク ク ク | 殆ド原狀=復ス ク ク ク | — | — | — | — | — |
| | 31 | | | | — | 0.29 | — | — | — |
| | 32 | | | | — | 0.37 | — | — | — |
| | 33 | | | | 0.40 | 0.38 | 0.34 | 0.03 | 0.02 |
| 11 | 34 | 新 新 新 新 新 | 殆ド變化ナシ ク ク ク ク | | — | — | — | — | — |
| | 35 | | | | 0.58 | 0.56 | 0 | 0.60 | 0.02 |
| | 36 | | | | — | 0.82 | 0 | — | — |
| | 37 | | | | — | 0.70 | — | — | — |
| | 38 | | | | — | 0.77 | — | — | — |
| | 39 | | | | — | 0.78 | — | — | — |

| | | | | | | | | | |
|----|----|---|--|--|------|------|---|---|------|
| 12 | 44 | 舊 | | | 0.88 | 0.84 | — | — | 0.04 |
| | 45 | 舊 | | | — | 0.86 | — | — | — |
| 13 | 46 | 舊 | | | 0.91 | 0.89 | — | — | 0.02 |
| | 47 | 舊 | | | — | 0.94 | — | — | — |
| 14 | 50 | 舊 | | | 0.89 | 0.86 | — | — | 0.03 |
| | 51 | 舊 | | | — | 0.86 | — | — | — |
| 15 | 52 | 舊 | | | 0.85 | 0.84 | — | — | 0.01 |
| | 53 | 舊 | | | — | 0.90 | — | — | — |
| 16 | 54 | 舊 | | | 0.78 | 0.76 | — | — | 0.02 |
| | 55 | 舊 | | | — | 0.88 | — | — | — |
| 17 | 56 | 舊 | | | 0.85 | 0.83 | — | — | 0.02 |
| | 57 | 舊 | | | — | 0.83 | — | — | — |
| 18 | 58 | 舊 | | | 0.78 | 0.73 | — | — | 0.05 |
| | 59 | 舊 | | | — | 0.81 | — | — | — |
| 19 | 60 | 舊 | | | 0.95 | 0.93 | — | — | 0.02 |
| | 61 | 舊 | | | — | 0.87 | — | — | — |

第 13 表 (續)

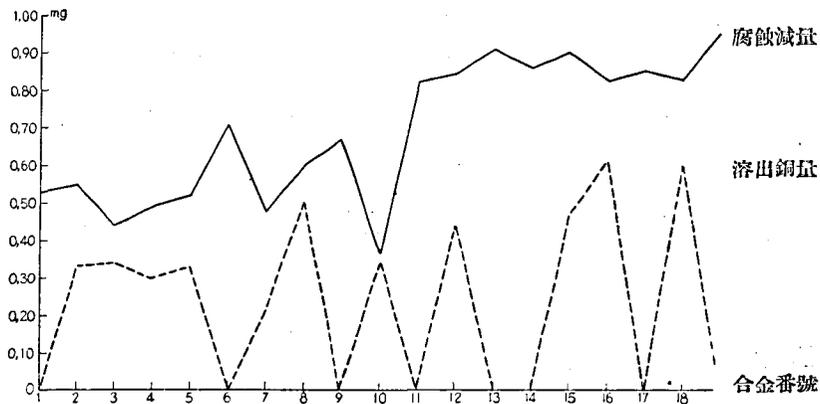
| 試驗品番號 | 試驗片番號 | 材料別 | 第 4 回 試驗 成績 (浸漬期間 2 日) | | | | | | 第 5 回 試驗 成績 (浸漬期間 2 日) | | | | | | 查定成績 | | | | | | | | |
|-------|-------|-----|---------------------------|-------------|----------|-----------------|----------|------|---------------------------|----------|-----------------|----------|----------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | 板ノ外觀 | | 腐蝕 減量 | 見掛 ノ腐蝕 減量 | 研磨 減量 | 板ノ外觀 | | 腐蝕 減量 | 見掛 ノ腐蝕 減量 | 研磨 減量 | 溶出 銅量 | 腐蝕 減量 | | | | | | | | | |
| | | | 腐蝕後 | 研磨後 | | | | 腐蝕後 | 研磨後 | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 1 | 新舊 | 一部=淡 | 殆ト原狀 =復ス | — | — | — | 部分的= | 微=銅色 | — | — | — | — | — | — | | | | | | | | |
| | 2 | | 褐色ノ | | | | | | | | | | | | | — | 0.42 | — | 汚褐色ノ | — | 0.44 | 0 | 0.54 |
| | 3 | | ヲ生ズ | | | | | | | | | | | | | 0.66 | 0.65 | 0.01 | ヲ檢ス | 0.63 | 0.62 | | |
| 2 | 4 | 新舊 | 一部 褐 | 殆ト原狀 =復ス | — | — | — | 部分的= | 殆ト原狀 | — | — | — | — | — | — | | | | | | | | |
| | 5 | | — | | | | | | | | | | | | | — | 0.55 | — | 褐 | — | 0.60 | 0.33 | 0.55 |
| | 6 | | — | | | | | | | | | | | | | 0.55 | 0.53 | 0.02 | ヲ復ス | 0.53 | 0.53 | | |
| 3 | 7 | 新舊 | 一部 褐 | 殆ト原狀 =復ス | — | — | — | 部分的= | 殆ト原狀 | — | — | — | — | — | — | | | | | | | | |
| | 8 | | — | | | | | | | | | | | | | — | 0.47 | — | 褐 | — | 0.45 | 0.34 | 0.44 |
| | 9 | | — | | | | | | | | | | | | | 0.44 | 0.43 | 0 | ヲ復ス | 0.44 | 0.44 | | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|-----------------------|--------------------------|--------------------------|------|------|------|---------------------------|-------------------------------|------|------|------|------|------|
| 4 | 10 | 新 新 新 | 一部汚褐 〃 〃 | 殆ど原状 =復ス 〃 〃 | — | — | — | 部分的= 汚褐 〃 〃 | 殆ど原状 =復スモ 粗面化 〃 〃 | — | — | — | 0.30 | 0.49 |
| | 11 | | | | 0.50 | 0.49 | 0.01 | | | 0.49 | 0.49 | 0 | | |
| | 12 | | | | — | 0.48 | — | | | — | 0.54 | — | | |
| | 13 | | | | — | 0.48 | — | | | — | — | — | | |
| 5 | 14 | 新 新 新 | 一部褐 〃 〃 | 稍々銅色 化 〃 〃 | — | — | — | 部分的= 褐 〃 〃 | 銅色ヲ檢 ス 〃 〃 | — | — | — | 0.33 | 0.52 |
| | 15 | | | | 0.54 | 0.53 | 0.01 | | | 0.52 | 0.51 | 0.01 | | |
| | 16 | | | | — | 0.53 | — | | | — | — | — | | |
| 6 | 17 | 新 新 新 | 一部褐 〃 〃 | 殆ど原状 =復ス 〃 〃 | — | — | — | 部分的= 褐 〃 〃 | 殆ど原状 =復ス 〃 〃 | — | — | — | 0 | 0.71 |
| | 18 | | | | 0.69 | 0.67 | 0.02 | | | 0.67 | 0.66 | 0.01 | | |
| | 19 | | | | — | 0.74 | — | | | — | — | — | | |
| 7 | 20 | 新 新 新 | 一部汚褐 〃 〃 | 殆ど原状 =復ス 〃 〃 | — | — | — | 部分的= 褐 〃 〃 | 殆ど原状 =復ス 〃 〃 | — | — | — | 0.20 | 0.48 |
| | 21 | | | | 0.48 | 0.45 | 0.03 | | | 0.48 | 0.46 | 0.02 | | |
| | 22 | | | | — | 0.45 | — | | | — | 0.46 | — | | |
| | 23 | | | | — | 0.48 | — | | | — | 0.45 | — | | |
| 8 | 24 | 新 新 新 | 一部暗褐 〃 〃 | 稍々銅色 化 〃 〃 | — | — | — | 部分的= 暗褐 〃 〃 | 銅色ノ光 澤アリ 〃 〃 | — | — | — | 0.50 | 0.60 |
| | 25 | | | | — | 0.60 | — | | | — | 0.59 | 0.01 | | |
| | 26 | | | | 0.60 | 0.59 | 0.01 | | | 0.60 | 0.59 | — | | |
| 9 | 27 | 新 新 新 | 光澤ヲ失 フ 〃 〃 | 原状=復 ス 〃 〃 | — | — | — | 部分的= 赤褐 〃 〃 | 稍々銅色 ヲ檢ス 〃 〃 | — | — | — | 0 | 0.67 |
| | 28 | | | | — | 0.63 | — | | | — | 0.60 | 0.01 | | |
| | 29 | | | | 0.93 | 0.92 | 0.01 | | | 0.73 | 0.72 | — | | |
| 10 | 30 | 新 新 新 | 一部汚褐 一部紫 〃 〃 | 稍々銅色 化 〃 〃 | — | — | — | 一部褐 一部紫赤 〃 〃 | 銅色ノ光 澤ヲ檢ス 〃 〃 | — | — | — | 0.34 | 0.36 |
| | 31 | | | | — | 0.38 | — | | | — | 0.35 | — | | |
| | 32 | | | | — | — | — | | | — | — | — | | |
| | 33 | | | | 0.44 | 0.43 | 0.01 | | | 0.36 | 0.36 | 0 | | |
| 11 | 34 | 新 新 新 新 新 | 光澤ヲ失 フ 〃 〃 〃 | 原状=復 ス 〃 〃 〃 | — | — | — | 部分的= 赤褐 〃 〃 〃 | 稍々銅色 ヲ檢ス 〃 〃 〃 | — | — | — | 0 | 0.82 |
| | 35 | | | | 0.68 | 0.66 | 0.02 | | | 0.70 | 0.69 | 0.01 | | |
| | 36 | | | | — | 0.76 | — | | | — | — | — | | |
| | 37 | | | | — | 0.80 | — | | | — | 0.79 | — | | |
| | 38 | | | | — | 0.69 | — | | | — | 0.79 | — | | |
| 39 | — | 0.92 | — | — | — | — | | | | | | | | |
| 12 | 44 | 新 新 | 〃 〃 | 〃 〃 | — | 0.85 | — | 〃 〃 | 〃 〃 | — | 0.83 | — | 0.44 | 0.84 |
| | 45 | | | | — | — | — | | | — | — | — | | |

| | | | | | | | | | | |
|----|----|---|--|--|------|--|--|------|------|------|
| 13 | 46 | 舊 | | | 0.90 | | | 0.94 | 0 | 0.91 |
| | 47 | 舊 | | | | | | | | |
| 14 | 50 | 舊 | | | 0.84 | | | 0.84 | 0 | 0.86 |
| | 51 | 舊 | | | | | | | | |
| 15 | 52 | 舊 | | | 0.87 | | | 0.89 | 0.49 | 0.90 |
| | 53 | 舊 | | | | | | | | |
| 16 | 54 | 舊 | | | 0.81 | | | 0.82 | 0.60 | 0.83 |
| | 55 | 舊 | | | | | | | | |
| 17 | 56 | 舊 | | | 0.85 | | | 0.83 | 0 | 0.85 |
| | 57 | 舊 | | | | | | | | |
| 18 | 58 | 舊 | | | 0.87 | | | 0.82 | 0.60 | 0.85 |
| | 59 | 舊 | | | | | | | | |
| 19 | 60 | 舊 | | | 0.93 | | | 0.93 | 0 | 0.95 |
| | 61 | 舊 | | | | | | | | |

前表の成績に據れば銹の發生状態は食塩不含 pH 3.9 の乳酸溶液を浸漬液に供せる場合(第9表参照)に近似し量的の腐蝕現象は食塩含 pH 3.9 の乳酸溶液を浸漬液に供せる場合(第11表参照)に類似し査定成績に於ては溶出銅量は殆ど彼我一致す。参考の爲め曲線圖及成績範圍を示せば次の如し。

0.15%の食塩含有 pH 5.15 の乳酸溶液を浸漬液に供せる場合の成績 (第3圖)



査 定 量 の 範 圍 (第14表)

| 試 料 試験項目 | 板状合金 | | | 鑄造用合金 | | |
|-------------|------|------|-------|-------|------|-------|
| | 腐蝕減量 | 溶出銅量 | 溶出亜鉛量 | 腐蝕減量 | 溶出銅量 | 溶出亜鉛量 |
| 最 高 | 0.82 | 0.50 | | 0.95 | 0.60 | |
| 最 低 | 0.36 | 0.20 | | 0.83 | 0.45 | |
| 平 均 | 0.56 | 0.33 | | 0.87 | 0.50 | |
| 比較試料數 | 11箇 | 7箇 | | 8箇 | 4箇 | |

(ホ) 0.15%食塩水に由る腐蝕試験成績 (第15表)

| 試験品番號 | 第1回浸漬試験成績 (浸漬期間1日) | | | | | | | 第2回浸漬試験成績 (浸漬期間2日) | | | | | | |
|-------|--------------------|-------|------|----------|------|-------|------|--------------------|--------|------|----------|------|-------|------|
| | 板ノ外觀 | | 腐蝕減量 | 見掛ノ腐蝕減量 | 溶出銅量 | 溶出亜鉛量 | 研磨減量 | 板ノ外觀 | | 腐蝕減量 | 見掛ノ腐蝕減量 | 溶出銅量 | 溶出亜鉛量 | 研磨減量 |
| | 腐蝕後 | 研磨後 | | | | | | 腐蝕後 | 研磨後 | | | | | |
| 1 | 一部赤褐 | 原狀=復ス | — | (-) 0.04 | 0 | 0.08 | — | 一部赤褐 | 銹痕光澤ナシ | 0.06 | (-) 0.02 | 0 | 0.08 | 0.08 |
| | 〃 | 〃 | — | (-) 0.02 | 0 | — | — | 〃 | 〃 | 0.02 | (-) 0.02 | 0 | 0.05 | 0.04 |
| 2 | 一部暗赤褐 | 原狀=復ス | — | (-) 0.04 | 0 | 0.16 | — | 一部黄褐 | 銹痕光澤ナシ | 0.13 | (-) 0.01 | 0 | 0.16 | 0.14 |
| | 〃 | 〃 | — | (-) 0.02 | 0 | — | — | 〃 | 〃 | 0.09 | (-) 0.01 | 0 | 0.11 | 0.10 |
| 3 | 一部橙赤 | 原狀=復ス | — | (-) 0.12 | 0 | 0.28 | — | 一部橙 | 銹痕光澤ナシ | 0.32 | (-) 0.01 | 0 | 0.28 | 0.33 |
| | 〃 | 〃 | — | (-) 0.17 | 0 | — | — | 〃 | 〃 | 0.28 | (-) 0.02 | 0 | 0.18 | 0.30 |
| 4 | 一部血赤 | 原狀=復ス | — | (-) 0.02 | 0 | 0.14 | — | 一部橙 | 銹痕光澤ナシ | 0.17 | (-) 0.01 | 0 | 0.04 | 0.18 |
| | 〃 | 〃 | 0.08 | (-) 0.06 | 0 | — | 0.14 | 〃 | 〃 | 0.12 | (-) 0.01 | 0 | 0.04 | 0.13 |
| 5 | 一部褐 | 原狀=復ス | — | (-) 0.01 | 0 | 0.16 | — | 黄褐及紫褐 | 銹痕光澤ナシ | 0.16 | (-) 0.01 | 0 | 0.16 | 0.17 |
| | 〃 | 〃 | — | (-) 0.02 | 0 | — | — | 〃 | 〃 | 0.12 | (-) 0.03 | 0 | 0.12 | 0.15 |
| 6 | 一部黄褐 | 原狀=復ス | — | (-) 0.06 | 0 | 0.16 | — | 黄褐及紫褐 | 銹痕光澤ナシ | 0.16 | — | 0 | 0.16 | 0.16 |
| | 〃 | 〃 | — | (-) 0.02 | 0 | — | — | 〃 | 〃 | 0.14 | (-) 0.01 | 0 | 0.10 | 0.15 |
| 7 | 一部赤褐 | 原狀=復ス | — | (-) 0.05 | 0 | 0.24 | — | 一部赤褐 | 銹痕光澤ナシ | 0.15 | 0.01 | 0 | 0.34 | 0.14 |
| | 〃 | 〃 | — | (-) 0.13 | 0 | — | — | 〃 | 〃 | 0.09 | (-) 0.02 | 0 | 0.13 | 0.11 |
| 8 | 一面=紫褐 | 原狀=復ス | — | 0 | 0 | 0.03 | — | 斑紋狀=紫褐 | 銹痕殘存 | 0.17 | 0 | 0 | 0.03 | 0.17 |
| | 〃 | 〃 | 0.18 | (-) 0.03 | 0 | 0.02 | 0.21 | 〃 | 〃 | 0.20 | (-) 0.01 | 0 | 0.03 | 0.21 |
| 9 | 一部褐 | 原狀=復ス | — | — | — | 0.20 | — | 一部褐 | 銹痕光澤ナシ | 0.19 | — | 0 | 0.20 | 0.19 |
| | 〃 | 〃 | — | (-) 0.03 | 0 | — | — | 〃 | 〃 | 0.11 | (-) 0.01 | 0 | 0.12 | 0.12 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|-------|-------|------|---------|---|------|------|--------|--------|------|---------|---|------|------|
| 10 | 一面=紫褐 | 原狀=復ス | — | — | — | 0.02 | 0.17 | 斑紋狀=紫褐 | 銹痕殘存 | — | — | 0 | 0.02 | 0.32 |
| | 〃 | 〃 | 0.21 | (-)0.02 | 0 | 0.02 | 0.23 | 〃 | 〃 | 0.24 | (-)0.01 | 0 | 0.02 | 0.25 |
| 11 | 一部褐 | 原狀=復ス | — | — | — | 0.20 | — | 一部黑褐 | 銹痕光澤ナシ | — | — | — | 0.20 | 0.39 |
| | 〃 | 〃 | — | (-)0.05 | 0 | — | — | 〃 | 〃 | 0.32 | (-)0.03 | 0 | 0.12 | 0.35 |

第 1 5 表 (續)

| 試驗品番號 | 第3回浸漬試驗成績 (浸漬期間 2日) | | | | | | | 第4回浸漬試驗成績 (浸漬期間 2日) | | | | | | |
|-------|---------------------|--------|------|---------|------|-------|------|---------------------|------|------|---------|------|-------|------|
| | 板ノ外觀 | | 腐蝕減量 | 見掛ノ腐蝕減量 | 溶出銅量 | 溶出亞鉛量 | 研磨減量 | 板ノ外觀 | | 腐蝕減量 | 見掛ノ腐蝕減量 | 溶出銅量 | 溶出亞鉛量 | 研磨減量 |
| | 腐蝕後 | 研磨後 | | | | | | 腐蝕後 | 研磨後 | | | | | |
| 1 | 一部赤褐 | 銹痕光澤ナシ | 0.07 | (-)0.01 | 0 | 0 | 0.08 | 部分的ニ橙褐色ニ白色皮膜ヲ附着 | 銹痕殘留 | — | — | — | — | — |
| | 〃 | 〃 | 0.11 | 0 | 0 | 0.08 | 0.11 | 〃 | 〃 | 0.05 | (-)0.02 | — | 0.05 | 0.07 |
| 2 | 一部黄褐 | 銹痕光澤ナシ | 0.13 | 0 | 0 | — | 0.13 | 部分的ニ黄褐色ニ白色皮膜ヲ附着 | 銹痕殘留 | — | — | — | — | — |
| | 〃 | 〃 | 0.10 | (-)0.01 | 0 | 0.12 | 0.11 | 〃 | 〃 | — | — | — | 0.10 | 0.14 |
| 3 | 一部橙 | 銹痕光澤ナシ | 0.26 | 0.01 | 0 | — | 0.25 | 橙褐銹=白色皮膜 | 銹痕殘留 | — | — | — | — | — |
| | 〃 | 〃 | 0.21 | (-)0.01 | 0 | 0.15 | 0.22 | 〃 | 〃 | — | — | — | 0.15 | 0.31 |
| 4 | 一部橙 | 銹痕光澤ナシ | 0.18 | 0 | 0 | — | 0.18 | 橙褐銹=白色皮膜 | 銹痕殘留 | — | — | — | — | — |
| | 〃 | — | 0.17 | 0 | 0 | 0.06 | 0.17 | 〃 | 〃 | — | — | — | 0.05 | 0.12 |
| 5 | 黄褐及紫褐 | 銹痕光澤ナシ | 0.16 | (-)0.01 | 0 | — | 0.17 | 部分的ニ赤紫他ニ白色皮膜ヲ附着 | 銹痕殘留 | — | — | — | — | — |
| | 〃 | 〃 | 0.15 | (-)0.04 | 0 | 0.11 | 0.19 | 〃 | 〃 | — | — | 0 | 0.10 | 0.24 |
| 6 | 黄褐及紫褐 | 銹痕光澤ナシ | 0.17 | 0 | 0 | 0 | 0.17 | 部分的ニ赤紫他ニ白色皮膜ヲ附着 | 銹痕殘留 | — | — | — | — | — |
| | 〃 | 〃 | 0.16 | (-)0.01 | 0 | 0.13 | 0.15 | 〃 | 〃 | — | — | 0 | 0.08 | 0.19 |
| 7 | 一部赤紫 | 銹痕光澤ナシ | 0.14 | 0 | 0 | — | 0.14 | 部分的ニ赤紫他ニ白色皮膜ヲ附着 | 銹痕殘留 | — | — | — | — | — |
| | 〃 | 〃 | 0.14 | 0 | 0 | 0.14 | 0.14 | 〃 | 〃 | — | — | 0 | 0.09 | 0.15 |
| 8 | 斑紋狀=紫褐 | 銹痕殘存 | 0.16 | (-)0.01 | 0 | — | 0.17 | 部分的ニ紫褐他ニ白色皮膜ヲ附着 | 銹痕殘留 | — | — | — | — | — |
| | 〃 | — | 0.16 | (-)0.01 | 0 | 0.05 | 0.17 | 〃 | 〃 | — | — | 0 | 0.01 | 0.09 |
| 9 | 一部褐 | 銹痕光澤ナシ | 0.18 | — | 0 | — | 0.18 | 部分的ニ紫褐色及赤紫他ニ白色皮膜ヲ附着 | 銹痕殘留 | — | — | — | — | — |
| | 〃 | 〃 | 0.17 | (-)0.01 | 0 | 0.13 | 0.18 | 〃 | 〃 | 0.17 | (-)0.01 | 0 | 0.11 | 0.18 |
| 10 | 斑紋狀=紫褐 | 銹痕殘存 | — | — | 0 | 0.03 | 0.03 | 部分的ニ紫褐色及赤紫他ニ白色皮膜ヲ附着 | 銹痕殘留 | — | — | 0 | 0.01 | 0.22 |
| | 〃 | 〃 | 0.19 | (-)0.01 | 0 | 0.03 | 0.20 | 〃 | 〃 | 0.22 | (-)0.01 | 0 | 0.02 | 0.23 |

| | | | | | | | | | | | |
|----|-----------|-------------|------------------|------|------|----------------------|-----------|------|------|------|------|
| 11 | 一部黒褐 〃 | 銹痕光澤ナシ 〃 | 0.26 (-) 0.01 | 0.14 | 0.27 | 0.23 部分的=黒褐他=粉霜 〃 | 銹痕残留 〃 | 0.31 | 0.03 | 0.13 | 0.28 |
|----|-----------|-------------|------------------|------|------|----------------------|-----------|------|------|------|------|

第 1 5 表 (續)

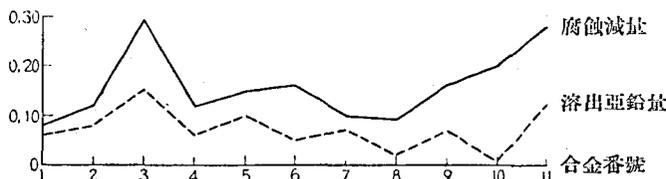
| 試験品番號 | 第 5 回 注 漬 試 験 成 績 (注 漬 期 間 2 日) | | | | | | | 査 定 成 績 | |
|-------|---------------------------------|--------------|-----------|----------------------|----------|-----------|-------------------|-----------|--------------|
| | 板 ノ 外 観 | | 腐蝕 減量 | 見掛ノ 腐蝕減 量 | 溶出 銅量 | 溶出 亜鉛量 | 研磨 減量 | 溶出 亜鉛量 | 研磨減量 |
| | 腐 蝕 後 | 研 磨 後 | | | | | | | |
| 1 | 部分的=橙、褐及 白色 〃 | 銹 痕 殘 留 〃 | — 0.06 | (-) 0.02 (-) 0.02 | — — | — 0.06 | — 0.08 | 0.06 | 0.08 |
| 2 | 黒褐銹, 白色皮膚 〃 | 銹 痕 殘 留 〃 | — — | — — | — — | — 0.08 | — 0.12 | 0.08 | 0.12 |
| 3 | 一部橙他褐光澤アリ 〃 | 銹 痕 殘 留 〃 | — — | — — | — — | — 0.10 | — 0.29 | 0.15 | 0.29 |
| 4 | 褐 光 澤 ア リ 〃 | 銹 痕 殘 留 〃 | — — | — — | — — | — 0.06 | — 0.07 | 0.06 | 0.12 |
| 5 | 褐銹 = 白色皮膚 〃 | 銹 痕 殘 留 〃 | — — | — — | — 0 | — 0.06 | — 0.15 | 0.10 | 0.15 |
| 6 | 褐銹 = 白色皮膚 〃 | 銹 痕 殘 留 〃 | — — | — — | — 0 | — 0.06 | — 0.16 | 0.06 | 0.16 |
| 7 | 褐銹 = 白色皮膚 〃 | 銹 痕 殘 留 〃 | — — | — — | — 0 | — 0.07 | — 0.15 | 0.07 | 0.15 |
| 8 | 一部 = 黒紫銹ヲ生ズ 〃 | 銹 痕 殘 留 〃 | — — | — — | — 0 | — 0.02 | — 0.09 | 0.02 | 0.09 |
| 9 | 褐及光澤アル黄褐 〃 | 銹 痕 殘 留 〃 | — — | — — | — 0 | — 0.07 | — 0.16 | 0.07 | 0.16 |
| 10 | 全面 = 黒紫銹ヲ生ズ 〃 | 銹 痕 殘 留 〃 | — — | — — | — 0 | — 0.01 | — 0.20 0.21 | 0.01 | 0.20 0.20 |
| 11 | 部分的=黒褐銹他 = 白色皮膚 〃 | 銹 痕 殘 留 〃 | — — | — — | — 0 | — — | — — | 0.13 | 0.28 |

備考 表中見掛の腐蝕減量の項に於て (-) の記録を附せるは腐蝕試料 (銹を附着したる儘のもの) の反つて原料より増量せるものなり。

前表に掲ぐる外觀検査の結果に據れば本試験に於ける銹の状態は前試験の場合と異り第1回浸漬試験に於て既に銹の發生状態顯著なるを看る。但其發生面は未だ小部分に限られ且研磨後は孰れも原状に回復するも第2回浸漬試験に於ては銹痕は最早真鍮光澤を回復せず。浸漬第3回迄は銹は其の舊跡を避けて新生すれども第4回に到れば其處にも再生し又灰白色皮膜性の銹をも随伴す。第5回に及べば試料合金の第1號、第2號、第5號及第9號は局部的なるも稍々廣大なる面積を銹によつて侵され、第10號及第8號は面の大半を銹にて被はるゝに到り其他の試料は銹の附着面僅少にして一部に限られ第3號、第4號、第6號、第9號、第12號及第13號は銹の結晶面の反射能に由り特異の光澤を生ず。

分析の結果に據れば銅は溶出せず亜鉛のみ僅微に溶出す。見掛の腐蝕減量は表中の成績概略0に付銹生成の爲めに要したる酸素の附加量は亜鉛の溶出量に一致するものと認められ結果に於て研磨減量は腐蝕減量に相當す。本試験に於ける腐蝕減量と溶出亜鉛量との關係は次の曲線圖に見るが如し。

0.15%の食鹽水を浸漬液に供せる場合の成績(第4圖)



査定成績の範圍(第16表)

| 試料 試験項目 | 板状合金 | |
|------------|------|-------|
| | 腐蝕減量 | 溶出亜鉛量 |
| 最高 | 0.29 | 0.15 |
| 最低 | 0.08 | 0.01 |
| 平均 | 0.16 | 0.07 |

上の曲線圖に於て腐蝕減量と溶出亜鉛量との差は研磨操作に依り剝脱する銅の量と見做し得るが如きも剝脱する銹中には亜鉛の銹も混在する疑あるを以て正確には腐蝕減量中の銅量は索め能はざるものとす。併かも本試験に於ける特徴として銹の一部は研磨操作に抵抗して合金の組織内に残留するものと認めらるるを以て之を構成する銅の量は測知し難く又電氣銅の化生量も不明に付結局腐蝕作用に於て變化したる銅の量惹ては試料合金の變化したる量も確實には判明せざるなり。

(へ) 0.15%食鹽含有 pH 3.9 の乳酸溶液に由る合金板の長期浸漬腐蝕成績

本試験の浸漬液には緩衝液を充當し之に表面積4 qcm を有する試験片を浸漬し試験中液を更新すること無く之を 37°C の孵卵器内に75日間放置して作用せしめたり。其腐蝕状況次

の如し。

長期浸漬による腐蝕試験成績 (第17表)

| 試験品 | 外 観 | 銹 | 浸漬液 | 銅ノ溶出量 | | 屈 折 | | 試 験 |
|------|---------------------------|----|------|-------|------|-------------------------------------|------------------|--------------------|
| | | | | (mg) | (mg) | 折 破 面 ノ 状 態 | 抗 折 力 ノ 有 無 | |
| 第1號 | 稍々暗色ヲ帶ビ電氣銅ノ光澤ヲ放ツ | 僅微 | 無色透明 | 0 | 0.27 | 眞鍮固有ノ組織内ニ金屬銅ノ外觀ヲ有スル多孔質ノ層介在シ表面兩面ニ貫通ス | 殆ド無(稍々抵抗力アリモ切斷ス) | |
| 第2號 | 黒紫色結晶性ノ銹環狀ヲナシテ附着ス。面ニ光澤ナシ | 少量 | 淡黄緑色 | 0.03 | 1.01 | 同 | 上 | 無(容易ニ切斷ス) |
| 第3號 | 黒紫色鱗片狀ノ銹ヲ一面ニ簇生ス | 多量 | 同上 | 0.07 | 0.05 | 均等ニ眞鍮固有ノ組織ヲ保存ス | | 有(屈曲スルモ切斷セズ龜裂ヲ生セズ) |
| 第4號 | 類黄色皮膜性ノ銹ヲ生ジ諸々ニ黒紫色斑點狀ノ銹ヲ混ズ | 少量 | 淡綠色 | 0.06 | 1.08 | 眞鍮固有ノ組織内ニ金屬銅ノ色澤ヲ有スル多孔質部分介在ス | | 殆ド無(龜裂ヲ生ジテ切斷ス) |
| 第5號 | 黒紫色ノ銹一面ニ簇生ス | 多量 | 同上 | 0.02 | 0.99 | 均等ニ眞鍮固有ノ組織ヲ保存ス | | 有(屈曲スルモ龜裂ヲ生セズ) |
| 第6號 | 汚黄色ニ變ジ光澤無シ | 微量 | 無色 | 0 | 0.10 | 一樣ニ砂質化シ暗褐色ヲ呈ス | | 無(容易ニ切斷ス) |
| 第7號 | 同 | 上 | 同上 | 殆ド無色 | 0 | 眞鍮固有ノ組織内ニ金屬銅色澤ヲ有スル多孔質ノ部分介在ス | | 殆ド無色(稍々抵抗力アリモ切斷ス) |
| 第8號 | 黒紫色結晶性ノ銹ヲ簇生ス | 多量 | 綠色 | 0.03 | 0.11 | 均等ニ眞鍮固有ノ組織ヲ保存ス | | 有(屈曲スルモ龜裂ヲ生セズ) |
| 第9號 | 殆ド變化ナキモ一部ニ電氣銅ノ色澤ヲ認ム | 僅微 | 無色 | 0 | 0.47 | 眞鍮固有ノ組織内ニ汚赤色多孔質ノ部分介在ス | | 殆ド無(龜裂ヲ生ジテ切斷ス) |
| 第10號 | 黒紫色結晶性ノ銹ヲ密生ス | 多量 | 綠色 | 0.07 | 0.10 | 均等ニ眞鍮固有ノ組織ヲ保存ス | | 有(屈曲スルモ龜裂ヲ生セズ) |

註 銅及亜鉛の溶出量はmg單位にして表中の成績は其1日量を示す。

屈折試験の成績は實驗者の指端の作動に由り試料の合金板を其中央線より折破せんと試みたる時の結果とす。

前表の成績に據れば合金成分の溶出状態は亜鉛のみを溶出する試料と銅と亜鉛とを溶出するものありて第1號、第6號、第7號及第9號の4試験品は亜鉛のみを溶出し其の中第1號及第9號は外觀検査に於て電氣銅の折出を認めたり。仍て本試験に於ては溶出金屬相互間にイオン化傾向に依り化學反應の生起するものと認められ而も此の反應は銹の附着量にも影響するもの、如く前記の4試料は孰れも銹の量僅微なり。之に次で銹の少量なるものに第2號及第4號あり。銹の附着量多きは第3號、第5號、第8號及第10號等なり。

屈折試験に於ける破折面の状態より按ずれば腐蝕の局部的なるは第1號、第2號、第4號、第7號及第9號等にして不變化の組織を残存するの故を以て全面腐蝕と認めらるものは第3

號, 第5號, 第8號及第10號等なり. 第6號は既に全組織悉く變質し茲に生起したる腐蝕現象は果して局部的なりしや或は全面的なりしや辨明し難き状態を示せり. 以上の事實を綜合すれば銹多きものは腐蝕作用に對し強固なる抵抗力を有し銹少きは耐蝕力貧弱なることを示せり.

前表に現はるゝ銅と亜鉛との溶出量の和は 0.10~1.14 mg の範囲内 (平均量は 0.007 mg なり) に在り其1日當りの量は 0.00133~0.0152 mg (平均量は 0.0018 mg なり) に相當する微量なるも無論之等は腐蝕減量に該當するものに非ず. 蓋當試験は浸漬液不更新の方法に據る爲めに合金と浸漬液と溶出金屬との間には純然たる電氣化學的反應生起し, 銅イオンは金屬銅として或は酸化銅として析出し亜鉛イオンは逐次酸化して銹を化生するに因り斯る結果を招致したるものと認む.

(ト) 腐蝕試験に於ける溶出鉛の成績 (第18表)

| 試料 | 食塩不含 pH 3.9 の 乳 酸 溶 液 | | 食塩含有 pH 3.9 の 乳 酸 溶 液 | | 食塩含有 pH 5.25 の 乳 酸 溶 液 | | 備 考 試料(合金)中 鉛の含量% |
|----|--------------------------|--------------|--------------------------|--------------|---------------------------|--------------|-------------------------|
| | ヂチゾン 反 應 | 硫 酸 鉛 反 應 | ヂチゾン 反 應 | 硫 酸 鉛 反 應 | ヂチゾン 反 應 | 硫 酸 鉛 反 應 | |
| 1 | + | + | + | + | + | ± | 0.38 |
| 2 | - | - | - | - | - | - | 0 |
| 3 | - | - | / | / | ± | ± | 微量 |
| 4 | + | + | ± | ± | ± | ± | 0.30 |
| 5 | ± | - | ± | ± | ± | ± | 0.30 |
| 6 | + | + | + | + | + | + | 0.41 |
| 7 | + | ± | + | ± | + | + | 0.40 |
| 8 | ± | ± | ± | ± | ± | ± | 0.30 |
| 9 | - | - | - | - | - | - | 0 |
| 10 | ± | ± | - | - | - | ± | 0.30 |
| 11 | - | - | - | - | ± | ± | 0.16 |

註 當試験の試料には第2回浸漬試験 (2日間浸漬のもの) に於て得たる浸漬液を供用せり. 表中 (+) は反應を確認せるもの (++) は反應著明なるもの (-) は不検出のもの (±) は微に反應を認めたるものとす.

前表の成績に於てはヂチゾン反應は硫酸鉛反應に比し鋭敏度に於て勝り兩反應は概して一致せる結果を與へり. 茲に表中の成績を綜合すれば腐蝕試験に於て鉛の溶出を確認せるは第1號, 第6號及第7號の三試料にして第2號, 第3號, 第9號及第11號の4試料は陰性の成績を示し第4號, 第5號, 第8號及第10號の4試料は鑑定上溶出を確認するに到らざるものにして之等の成績は試料合金の鉛含量の多少に略準應せることを了知す.

第7章 總括並考察

前上の諸成績を總括し之に考察を加ふれば其結果次の如し。

1. 食塩不含の乳酸溶液を浸漬液に供用せる場合に於ける腐蝕試験成績の特徴は銹の附着量僅少にして腐蝕試料を研磨すれば容易に眞鍮の光澤を回復し溶出金屬として銅と亜鉛とを共に検出することなり。然るに浸漬液の食塩水なる場合には之と對蹠的の成績を現し銹は多量にして研磨後に銹痕を残留し亜鉛は溶出するも銅は溶出せず。而して食塩含有乳酸溶液を以て試験せる場合には其の成績は前二者の成績を混同して銹の状態は食塩不含の場合の如く其附着量は少く、溶出金屬の狀況は食塩水の場合の如く亜鉛のみを溶出する試料と又食塩不含の場合の如く銅と亜鉛とを共に溶出する試料とあり。此の結果より思考すれば本試験に於て最も重視する食塩含有の乳酸溶液を浸漬液に供用せる場合の腐蝕狀況は、基本現象として浸漬液に食塩不含の乳酸溶液を用ひたる場合及食塩水の場合に於ける腐蝕作用を考察することに由り之を推量し得るものと認めらる。仍て最初に食塩不含の場合に就て次に食塩水の場合に就て検討すべし。

2. 食塩不含の乳酸溶液 (pH 3.9 のもの) を浸漬液に供用したる場合の成績に於て銅の検出量を基として理論的の腐蝕減量 (銅と亜鉛とは合金成分の割合を以て溶出する場合を想定し銅の溶出量より合金の溶出理論數を求め之を理論的の腐蝕減量となす。蓋該浸漬試験の結果に於ては銹の發生量は僅微なるが故に合金成分の總溶出量は腐蝕減量に略一致するを以て右の如く認定して可なりと認む) を算出するに其結果は次の如し。

食塩不含の乳酸溶液を浸漬液に供したる場合の
腐蝕減量に關する比較成績 (第19表)

| 試料番號 | 溶出銅ノ 検出量 (mg) | 合 金 中 銅ノ % 量 | 腐 蝕 減 量 | | 差 (mg) |
|------|------------------|-----------------|------------------------------|-------------------|----------|
| | | | 銅の検出量を 基本としたる 理論値 (mg) | 實驗に基く 查定値 (mg) | |
| 1 | 0.19 | 52.5 | 0.36 | 0.42 | (-) 0.06 |
| 2 | 0.15 | 63.8 | 0.24 | 0.32 | (-) 0.08 |
| 3 | 0.20 | 69.0 | 0.29 | 0.29 | (-) 0.06 |
| 4 | 0.17 | 63.5 | 0.27 | 0.36 | (-) 0.08 |
| 5 | 0.20 | 57.1 | 0.37 | 0.40 | (-) 0.03 |
| 6 | 0.23 | 59.0 | 0.39 | 0.45 | (-) 0.06 |
| 7 | 0.24 | 59.0 | 0.41 | 0.41 | 0 |
| | 0.21 | 76.7 | 0.27 | 0.27 | 0 |

| | | | | | |
|----|------|------|------|------|----------|
| 9 | 0.23 | 5.75 | 0.40 | 0.40 | 0 |
| 10 | 0.24 | 91.1 | 0.26 | 0.31 | (-) 0.05 |
| 11 | 0.24 | 61.7 | 0.39 | 0.45 | (-) 0.06 |

註 銅の検出量を基本とした腐蝕減量の成績は銅の検出量を合金の銅の%量を以て除して得たる数量とす。

腐蝕減量の理論数と実験数との差に於て (-) の値は亜鉛の過剰溶出量を現す。

前表の成績に據れば孰れの試料に在りても亜鉛過剰なるも溶出状況の趨勢は銅と亜鉛とは真鍮成分の割合を以て各自溶出せりと認めて可なるが如し。従て食塩不含の乳酸溶液の真鍮系合金に対する作用は全面腐蝕の形式を執るものと認む。

3. 食塩水を浸漬液に供用したる場合に於ける腐蝕現象の特徴は銹の發生多量にして研磨後も其の一部分を残留すること及溶出金属は亜鉛のみなることなり。従て腐蝕試料(食塩水中に浸漬したる試料の合金のことなり)の組織内には銹層乃至銅層の如き變質形態の出現することを想像せざるを得ず。斯る腐蝕現象は長期浸漬試験の場合には顯著に出現するを以て其成績を次に検討すべし。

4. 長期浸漬試験に現出したる變質状態を検すれば該試験に於て亜鉛のみを溶出したる腐蝕試料(第1號, 第6號, 第7號及第9號)よりは明かに銹の層乃至金属銅層の真鍮組織内に介在することを検知し其處に局部的腐蝕作用の生起せることを認めたり。従て之等の試料は金属板としての粘着力を損失し易きことも當然の結果とす。

之と反對に銅と亜鉛とを溶出せる腐蝕試料(第3號, 第5號, 第8號及第10號)は表面に多量の酸化銅より成る銹を附着せるも内部の組織は原真鍮の状態を保留し能く耐蝕力を維持せり。之れ腐蝕作用の全面的に均等に展開したるが爲めに於て銅と亜鉛とは略真鍮成分の割合を以て溶出したるに基因す。但當試験は浸漬液不更新の方法に據るものに付溶出せる銅は逐次酸化して銹を化生し結果に於て銹の附着量著しく増加し銅の溶存量は甚しく低下せるなり。

5. 食塩含有の乳酸溶液を浸漬液に供したる場合の腐蝕状態を検討するに先ず試料の變質状態に關する認識を得る爲め食塩不含の場合に於ける如く腐蝕量に對する實驗数と理論数とを對照すれば次表に於けるが如き成績を検す。

下表に於ける腐蝕減量の實驗数と理論数との對照成績は pH 3.9 なる場合も 5.15 なる場合も同一傾向を示し、總試料19種中銅を検出せざるが爲めに腐蝕減量の理論数を算出し能はざるものは8種(第1號, 第8號, 第9號, 第11號, 第13號, 第14號, 第17號及第19號等)を數へ、理論数と實驗数との一致せざるもの(兩數値の差は孰れも 0.1 mg を超過するもの)4種(第4號, 第7號, 第15號及第18號等)ありて兩數値の一致するもの(表中の成績に於

食塩含有の乳酸溶液を浸漬液に供したる場合の
腐蝕減量に関する比較成績 (第20表)

| 種別 | 試料番 號 | 食塩含有 pH 3.9 の乳酸溶液を浸漬液とせる 場合の試験成績 | | | | | 食塩含有 pH 5.15 の乳酸溶液を 浸漬液とせる場合の試験成績 | | | | |
|------|----------|-------------------------------------|----------------|----------------------------|-------------------|----------------------|--------------------------------------|----------------------------|-------------------|----------------------|--|
| | | 合金中銅 の % 量 | 銅の溶出 量 (mg) | 腐蝕減量 | | 差 (+)は銅 (-)は亜鉛 | 銅の溶出 量 (mg) | 腐蝕減量 | | 差 (+)は銅 (-)は亜鉛 | |
| | | | | 銅の溶出量を 基本とせるもの (理論値) | 実験に基づくもの (測定値) | | | 銅の溶出量を 基本とせるもの (理論値) | 実験に基づくもの (測定値) | | |
| 合金板 | 1 | 52.5 | 0 | — | 0.42 | — | 0 | — | 0.54 | — | |
| | 2 | 63.8 | 0.35 | 0.55 | 0.55 | 0 | 0.33 | 0.52 | 0.55 | (-) 0.02 | |
| | 3 | 69.0 | 0.35 | 0.51 | 0.48 | (+) 0.03 | 0.34 | 0.49 | 0.44 | (+) 0.05 | |
| | 4 | 63.5 | 0.33 | 0.52 | 0.63 | (-) 0.01 | 0.30 | 0.47 | 0.49 | (-) 0.02 | |
| | 5 | 57.1 | 0.35 | 0.61 | 0.54 | (+) 0.07 | 0.33 | 0.58 | 0.52 | (+) 0.06 | |
| | 6 | 59.0 | 0 | — | 0.46 | — | 0 | — | 0.71 | — | |
| | 7 | 59.0 | 0.20 | 0.34 | 0.64 | (-) 0.30 | 0.20 | 0.34 | 0.48 | (-) 0.14 | |
| | 8 | 76.7 | 0.45 | 0.59 | 0.60 | (-) 0.01 | 0.50 | 0.65 | 0.60 | (+) 0.05 | |
| | 9 | 57.5 | 0 | — | 0.65 | — | 0 | — | 0.67 | — | |
| | 10 | 91.1 | 0.55 | 0.60 | 0.60 | 0 | 0.34 | 0.37 | 0.36 | (+) 0.01 | |
| | 11 | 61.7 | 0 | — | 0.78 | — | 0 | — | 0.82 | — | |
| 鑄造用品 | 12 | 52.3 | 0.41 | 0.78 | 0.83 | (-) 0.05 | 0.44 | 0.84 | 0.84 | 0 | |
| | 13 | 55.5 | 0 | — | 1.00 | — | 0 | — | 0.91 | — | |
| | 14 | 48.0 | 0 | — | 0.94 | — | 0 | — | 0.86 | — | |
| | 15 | 65.2 | 0.52 | 0.80 | 0.91 | (-) 0.11 | 0.46 | 0.71 | 0.90 | (-) 0.19 | |
| | 16 | 66.9 | 0.61 | 0.91 | 0.86 | (+) 0.05 | 0.60 | 0.90 | 0.83 | (+) 0.07 | |
| | 17 | 40.4 | 0 | — | 0.96 | — | 0 | — | 0.85 | — | |
| | 18 | 50.1 | 0.55 | 1.10 | 0.87 | (+) 0.23 | 0.60 | 1.20 | 0.83 | (+) 0.37 | |
| | 19 | 53.3 | 0 | — | 0.83 | — | 0 | — | 0.95 | — | |

註 表中の記録方法は第19表に準ず。

て兩數値の差 0.1 mg 未滿もの) のは 7種なり。從て銅及亜鉛を眞鍮成分の割合に溶出し全
面腐蝕を爲すものと認めらるゝは僅に此の 7種にして他の 12種は局部的腐蝕を爲すものと認
められ全厨板としての性能は損傷し易しと判定さるゝものなり。

食塩不含の場合には例外なく全面腐蝕の形勢を示したるに該試験に於ては之と異なる成績
を検したるは無論食塩の影響せる爲めにして食塩の作用優勢なる場合は銅の溶存は制限さ
れ、反對に乳酸の作用勝る場合には銅の溶存を看るなり。何の理由に由り斯る結果を招來せ
しやを按ずるに主として試料の品種に依る均質性の相違に基因するものと認めらる。即ち第
2 號, 第 3 號, 第 5 號, 第 8 號, 第 10 號, 第 12 號及第 16 號等の 7 試料は均質性可良なる爲め
其成績に於て食塩の影響を認めざるものと考察さる。就中第 3 號, 第 5 號, 第 8 號及第 10 號

の4試料は長期浸漬試験に於ても全面腐蝕状態を驗知したるものなり。今此の4試料に就き其の均質性に關する點を檢討するに第5號を除く3種は真鍮製品として銅の含量70%以上に及ぶ純銅に近きものなるは興味ある事實にして、第5號の獨逸製品として有名なることも亦注目し値することなり。即ち該品は鍛鍊工作の優秀なる技術の爲めに均質性は保存さるゝものとも推量さるべし。斯の如く解説するときには真鍮系合金の銅量乃至製作技工は製品の均質性に關係し惹ては其の耐蝕性を左右する理由にも認定さるべし。

6. 前項に於ては腐蝕状態として合金資材に現出する質的變化に關する事項を記述せり。其の量的變化に關する事項を第20表の成績に就て檢討すれば次の如し。

(1) 浸漬液の pH に依る影響は銅の溶出量に於ては之を認めず。即ち pH 3.9 なる場合と5.15 なる場合とに於て各試料の銅溶出量に殆ど變動なきは寧ろ奇異に感ずる程なり。唯一の例外として第10號の試料は兩 pH の間に差を生ずるも其成績は腐蝕減量の變動に基くものなり。

(2) pH の影響は腐蝕減量に於ても之を認め得ざる程度なるも仔細に檢すれば兩 pH に由る成績の間に實驗誤差 (0.05 mg 未滿と認定して) 以上の懸隔を有するもの9試料 (第1號, 第6號, 第7號, 第13號, 第14號, 第17號, 第19號, 第10號及第4號等) を數ふ。但7例迄はイオン化傾向に基く化學反應に依り亜鉛を過剰に溶出したる場合のものなることは考慮を要するところなり。第10號の場合は明かに pH の影響を認めたる唯一の例にして第4號の場合は何故に不一致の成績を示すや其の原因不明なるものなり。

(3) 銅の溶出量及腐蝕減量を統計的に總括したる結果は次の如し。

10qcm の表面積を有する試料合金より1日間に減失する
銅並合金資材の mg 量成績 (第21表)

| | 食鹽含有 pH 3.9 の乳酸溶液を 浸漬液に供用せる場合 | | 食鹽含有 pH 5.15 の乳酸溶液を 浸漬液に供用せる場合 | | |
|---------|----------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|---------|
| | 合金板の成績 | 鑄造用品の成績 | 合金板の成績 | 鑄造用品の成績 | |
| 銅の減量 | 最大 | 1.38 mg | 1.52 mg | 1.25 mg | 1.50 mg |
| | 平均 | 0.93 mg | 1.31 mg | 0.83 mg | 1.31 mg |
| 平均試料數 | 7ケ | 4ケ | 7ケ | 4ケ | |
| 合金資材の減量 | 最大 | 1.95 mg | 2.50 mg | 2.05 mg | 2.40 mg |
| | 平均 | 1.44 mg | 2.25 mg | 1.41 mg | 2.18 mg |
| 平均試料數 | 11ケ | 8ケ | 11ケ | 8ケ | |

(4) 前表の成績に據れば合金板と鑄造用品との間には差あり。即ち鑄造用品は合金板に比し耐蝕力に於て劣る成績を示せり。但鑄造用品は當實驗室に於て試料の板狀品を調製した

るものに付或は鍛錬工作の點に於て不備なることの影響に由り斯る成績を検出するに到りたるやの疑あり。

(5) 前表の成績に據れば眞鍮系合金を用ひたる患者の齲齒の爲めに最悪の條件を出現したる場合に於ける合金資材の人體内への移入量は使用合金の表面積 10 qcm に付銅は概して 1.06 mg (前表の平均値を合算して之を 4 分せるもの) の程度なるも合金の種類に依りては 1.5 mg に上ることあるを認め、合金資材として概して 1.80 mg の程度なるも合金の種類に依りては 2.50 mg に及ぶことあるを了認す。

7. 鉛の溶出成績は鉛含量の僅少なきときは合金資材の腐蝕狀勢には關係無く専ら鉛含量の多寡に準ずることを認知せり。

第 8 章 結 論

本試験は眞鍮系合金に對し齒科用合金代用品としての適否を鑑定するに衛生上の見解に基き銅及亞鉛の嚥下量に關する試験を主眼とするものに付其趣旨に於て臨床上の環境に近接せる條件を具備して實驗するを可とするも、齒牙は本來口腔生理の支配下に在るものなれば其の環境の複雑微妙なる能く人爲的腐蝕試験の之に追従し難きものあり。唯本試験は其實施方法として浸漬液を時々更新し且其の都度試料に緩和なる研磨運動を加へて腐蝕條件を整備したる點に於て文獻に表れたる既往の試験に比し稍合理的の成績を獲得せるものと信す。茲に前記の如き歸結に準據し本試験の關する事項に對し結論すれば次の如き見解を得るものなり。

1. 眞鍮系合金は之を齒科用合金に代用すれば其の資材は溶出或は剝脱等の形式を以て人體内へ移入するものにして、此の際銅の嚥下量は齲齒疾患の爲め腐蝕力の最強なりと認めたる場合に於て合金板の表面積 10 qcm に付 1 日量として約 1.0 mg を標準とし又合金の品種に依りては 1.5 mg に及ぶものあり。此の結果を銅の毒性に關する調書¹⁰⁾に準據して其の影響を按ずるに銅の嚥下量にして右の程度なれば嚥下銅量に關する衛生害否の問題として眞鍮系合金の使用は憂慮するに及ばざるものとも思惟せらる。蓋食料品中¹¹⁾に存在し日常攝取さるる銅量は概して右の程度より高く且藥理試験に於ける其の中毒量は右と甚しき懸隔在るを以てなり。

2. 亞鉛の嚥下量に關する認識は概して銅の量以下なるも合金の品種に依りては却て之を超過するものあり。本試験に於ける其の最大量は 10 qcm の表面積を有する合金板より 1 日間の腐蝕に依り 2.5 mg を検出したる例を有す。但し此の成績に據るも亞鉛の影響は銅と同格以下と認めて可なるが如し。

3. 本試験の結果に於て眞鍮系合金を使用したる場合に鉛の嚥下ありと認定したるは合金板の 3 試料 (第 6 號及第 7 號) にして斯る品は鉛の毒性に鑑み衛生上の見地より其の使用を

禁すべきものと思惟す。鑄造用品の8種は之に對し試験を行はざりしも各鉛含量の成績に徴し孰れも鉛嚙下の懸念あるものとす。

4. 前上の附隨事項として本試験の結果に現れたる眞鍮系合金の腐蝕狀況に就て記述すれば齲齒に由る生酸發酵條件の最悪なる場合に該當するものとして 10qcm. の表面を有する試料より資料の減失 1 日量 (腐蝕減量に相當す) は 2.5 mg を檢出したる試料あるも概して其の量は 1.8 mg 程度なり。今之を文獻上の記録と對照するに前文に掲載したる如く臨床試験の結果として Friebe¹⁾ 氏は 0.5 mg 及 0.8 mg を Weikaut²⁾ 氏は 1.0 mg 及 0.7 mg 並 2.4 mg を報告せるを以て本試験に於ける右の成績は臨床上に於ける極端なる場合の腐蝕狀態に該當するものと認めて可なるが如し。

因に Friebe 氏及 Weikart 氏の施行したる化學的試験は乳酸の 1% 溶液を用ひたるにも拘はらず其の成績は偶々乳酸の 0.002% に相當する溶液を用ひたる本試験の成績に近接せり。但該試験の結果は本試験に於ける經驗〔第 6 章第 3 節 (へ) の項参照〕に徴し純然たる電氣化學的のものなれば其の檢出値は試験日數に準じて甚しき變動あるものに付之等は臨床試験に對する參考資料としては適當ならざるものなりと認む。

5. 前項に掲げたる腐蝕減量其他本試験の結果に現れたる成績を基として眞鍮系合金の齒科用合金に對する代用効果に就き概言すれば、本合金の耐蝕力は其の健全齒の間に介在する場合には概して 10 ケ年以上の使用に耐ゆべしと認めらるゝも、齲齒の爲めに乳酸の作用加はる場合には資材の減失は意外に多く腐蝕の極端なる場合には前項の腐蝕減量より計算して 3~4 ケ年の使用も期待し難き狀勢なるを想察したり。而も合金の品種に依りては均質性に於ける缺點の爲めに局部的腐蝕現象を生起して脆破し易き變質經過を執り右期間の持久にも耐へざるものと認めらるゝ品 (第 1 號, 第 6 號, 第 7 號, 第 9 號, 第 11 號, 第 13 號, 第 14 號, 第 17 號, 第 18 號及第 19 號の 10 試料は此の缺點著しく第 4 號及第 15 號の 2 試料は之等に亞ぐものなり) ありて齒科用合金の之等の場合に殆ど不變なるに比し其の代用品として使用價値の甚しく徑庭あることを認めざるを得ず。

6. 本試験に供したる眞鍮系合金中銅の成分率著しく多量なるもの (第 3 號, 第 8 號, 第 10 號及第 16 號の 4 試料) は均質性可良なるが故か試験の結果に於て消耗的腐蝕現象を呈し耐蝕性優良なりと認めらる。但之等は其組成の純銅に接近するものに付眞鍮としての品位は劣るものとすべく従て硬度若くは色相の點に於て齒科材料としての要求に果して適合するや否や疑問なり。

7. 前上の如き眞鍮系合金に對する概括的記述より特に衛生局の照會に係る試験品に對する判定を摘録すれば第 1 試驗品 (第 9 號試料のことなり) は均質性に缺點在るに依り耐蝕力弱く使用中脆破し易き傾向在るを以て齒科材料として使用に耐へざるものと認められ、第 2

試験品（第10號試料のことなり）は均質性は可良なりと認めらるゝも合金としての品位は殆ど純銅に近接せるを以て其の使用に際しては銅としての性狀に支配さるゝ恐れあるものなり。

8. 本試験に於ける試験材料は齒科用の原料合金にして未だ蠟着を施さざるものなるを以て蠟着品に就き試験したる場合には其結果は上記のものと齟齬すること無きを保し難し。尙本試験は要するに試験管内試験の範圍を超へざるものに付其成績に基く結論に非現實的の憾みあるは蓋免れ難きことなり。因に眞鍮系合金は臨床上腐蝕急激なるのみならず味覺を損し又食慾に悪影響を及し、甚しきに至りては之が爲め特異の疾病を醸す場合あることを仄聞せりと雖も之等に関しては列底吾人の試験し得る所にあらざるが故に以上化學試験の立場に於て之を報告するなり。

文 献

- 1) Friebe; Deuts. Zahnheilkunde 45, 1 (1921)
- 2) Weikart; Deuts. Zahnheilkunde 45, 41 (1921)
- 3) Choulant; Zts. Metallkunde 24, 263 (1923)
- 4) 奥村及中井・齒科學報 31卷 9號 54頁
- 5) Oppenheimer; Handb. Biochem. d. Menschen u. d. Tiere 473 (1925)
- 6) Hammersten; Lehrb. Phys. Chem. 357 (1926)
- 7) Elvehjem & Lindow; Jour. Biol. Chem. 81, 435 (1929)
- 8) Winkler; Zts. Angew. Chem. 26, 38 (1913)
- 9) Strohecker, Riffart u. Haberstock; Zts. Unters. Lebensm. 74, 155 (1929)
- 10) 田邊・衛生試験所彙報 50號 152頁
- 11) Lindow, Elvehjem, Peterson & Hows; Jour. Biol. Chem. 82, 465 (1929)

昭和 13 年 11 月

食肉類中の Trimethylaminoxid に関する研究 (第4報)

Trimethylaminoxid よりホルムアルデヒドの 化生機構に就て

附 Trimethylaminoxid の水加物 Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd 並 5 價窒素有機性アムモニウム化合物の原子價の不等性に就て

技 師 服 部 安 藏

第1章 總 説 第1節 緒 言

著者¹⁾は曩に北海道産やり鳥賊よりホルムアルデヒドの化生に就きて研究の結果其の原因は夫等の魚肉中に自然に含存する Trimethylaminoxid の加熱分解に基くものなることを確認せり。然るに Trimethylaminoxid は既に諏訪氏²⁾ 並吉村及西田兩氏³⁾ 等によりて鮫及鱈肉中に検出せられ又 W. R. Dustan 及 E. Goulding⁴⁾ 兩氏は其の合成品に就き研究し本物質の水溶液を加熱すればホルムアルデヒドを化生することを報告せり依つて著者は Trimethylaminoxid よりホルムアルデヒドの化生機構は Dunstan 及 Goulding 兩氏の式に従ひ Trimethylaminoxid 1 分子より直接デメチルアミン及ホルムアルデヒド各 1 分子を化生するものならんと報告せり、即ち次式の如し。

$$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}:\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + \text{CH}_2\text{O}$$

其後著者⁵⁾は食肉類中の Trimethylaminoxid の含量及其の加熱により化生するホルムアルデヒドの定量に關し研究中前記ホルムアルデヒド化生機構につき多少の疑義を感じたるを以て之を解決せんが爲め Trimethylaminoxid の加熱分解成績物に對し系統的研究の結果 Trimethylaminoxid は其の水加物たる Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd を經て1種の揮發性物質たる *O.N.N.*-Trimethylhydroxylamin に變化し然る後デメチルアミン及ホルムアルデヒドに分解することを確證し得たりこの事實は不揮發性物質たる Trimethylaminoxid 中のメチル基の轉位によりて其の異性體と認むべき Trimethylhydroxylamin を化生するものと認めざるを得ず。從來魚肉類中のホルムアルデヒド化生母體を1種の揮發性物質と見做す説⁶⁾あるも其の本體に關しては一切不明にして今回著者の闡明し得たるが如き Trimethylaminoxid の加熱によりホルムアルデヒド化生の直接母體たる揮發性の *O.N.N.*-Trimethylhydroxylamin を化生する實例は文獻上未見の事實なるを以て該揮發性母體を合成し其の性状及ホルムアルデヒド化生の關係を前記加熱成績體と比較したるに兩者全く同一物質たることを實證し得たり。

Trimethylaminoxyl の分解によるホルムアルデヒド生成に關する試験は從來水の共存に於てのみ施行し來れるものなるが今次其の結晶水を含まざる無水状態に於て之を加熱するに全くホルムアルデヒドの化生を認めず従つて之が化生には水の媒介を必要とすること明かなり。即ち無水 Trimethylaminoxyl に水を加ふれば反應熱を發して作用し之を常溫減壓下に乾燥すれば 1 分子の含水状態にて恒量に達しこの水分の奪取には約 10 mm にて 130° 以上の加熱を必要とすることを驗知せり、依つてこの水分結合の状態を探究したるに Trimethylaminoxyl は 1 分子の水の作用によりて 2 箇の水酸基を有するアルカリ性極めて弱き 1 種のアムモニウム化合物を化生し其の 2 箇の水酸基は互に性質を異にし 1 箇は微弱なる解離性を有し酸と容易に作用し其の根基と置換して鹽を生成し得べく他の 1 箇の水酸基は非解離性にして酸の根基と置換し得ず恰もアルコール性水酸基の如く非鹽基性を有し其のアセチル化物ベンゾイル化物及フェニルウレタンの生成等によりて之を立證し得たり、斯の如く 2 箇の水酸基を有する Trimethylaminoxyl の水加物を常壓又は加壓の下に加熱すれば脱水と同時に *O*·*N*·*N*-Trimethylhydroxylamin を生成し本物質は水の存在に於て容易にジメチルアミン及ホルムアルデヒドに分解することを確證し得たり、而して此際に於ける Trimethylaminoxyl の水加物より *O*·*N*·*N*-Trimethylhydroxylamin の化生機構は 1 分子の水分脱出と共に分子内轉位を營みて窒素に結合せる 3 箇のメチル基中其の 1 箇は酸素原子と結合してメトオキシル基を構成するものと認めざるを得ず。

茲に於て著者は第 2 報に於て發表せる Trimethylaminoxyl のホルムアルデヒド化生式を訂正し其の機構を明確ならしめんとす。

第 2 節 Trimethylaminoxyl より *O*·*N*·*N*-Trimethylhydroxylamin の化生

(A) *O*·*N*·*N*-Trimethylhydroxylamin の檢出 著者は第 2 報に於て Trimethylaminoxyl の水溶液をカリウス管中に封入し 220° にて 1 時間加熱すればは Trimethylaminoxyl はジメチルアミン及ホルムアルデヒドに分解することを報告せり、此の際に於ける兩成分の化生量は常に理論量の約半ばに過ぎず而も其の分解液中には既に Trimethylaminoxyl を殘存せざる事實に徴すれば兩成分の外他に分解成續體の存在すべき理なるを以て之を檢索せんが爲め Trimethylaminoxyl の水溶液を熔封管中 210° にて 1 時間加熱後直ちに鹽酸々性となし低溫にて減壓濃縮して既存のホルムアルデヒドを完全に揮散せしめたる後微弱アルカリ性となし僅に加温したるに再び著量のホルムアルデヒドの化生を看たり、斯の如く Trimethylaminoxyl 水溶液を封管加熱せば其の大部分はジメチルアミン及ホルムアルデヒドに分解するも其の 1 部分は鹽酸々性に於ては安定なるも遊離の状態に於ては極めて分解し易き物質に

變化することを驗知せり、然れ共本法に依りては該物質の收得量僅微に過ぎざる爲其の本體の檢索に足る分量を得ること困難なり。次に Trimethylaminoxid を水蒸氣と共に加熱すれば比較的容易にホルムアルデヒドを化生するも其の量は常に理論量の約 64~67% に止まることを經驗⁵⁾せり。此の場合に於ける他の化生物質の檢索を企圖し濕潤せる Trimethylaminoxid を大形試験管に取り油浴中にて 180° に加熱しつつ其中に濕潤空氣を急激に通して分解物を冷却管を経て稀鹽酸を充せるペリゴ-管中に捕集し之を低温にて濃縮したるに潮解性強き白色針狀結晶を得たり。之を純アルコールに溶解し鹽化白金複鹽とし橙黄色小柱狀結晶を得たり。本物質は Fp 205° にして分析の結果 Dimethylaminchlorplatinat (C_2H_5N)₂PtCl₆ に一致せり。

前記鹽化白金複鹽を分別せるアルコール溶液にエーテルを注加すれば淡橙黄色の沈澱を析出す、之を濾別し鹽酸々性アルコール溶液より再結晶し淡橙黄色稜柱狀結晶を得たり、本物質は殆ど潮解性を有せず Fp 160° にして分析の結果 O·N·N-Trimethylhydroxylammoniumchlorplatinat ($C_2H_7N \cdot OCH_3$)₂PtCl₆ に一致せり。本物質の鹽酸溶液に就き卵白鐵鹽酸反應⁶⁾を檢するにホルムアルデヒド反應を示さざるも遊離鹽基の状態にて僅かに加温すれば著明にホルムアルデヒドを化生せり。

著者は Jones⁹⁾ 氏等の方法に従ひ O·N·N-Trimethylhydroxylamin の鹽酸鹽を用ひ其の遊離鹽基の製出に努めたるも終に成功せざりき。

(B) O·N·N-Trimethylhydroxylamin よりホルムアルデヒドの化生 前記 O·N·N-Trimethylhydroxylammoniumchlorplatinant は乾燥状態又は 1% 鹽酸溶液に於て之を保存し得るも濕潤状態にては著しく不安定にして特に遊離鹽基の水溶液は極めて分解し易く直ちにデメチルアミン及ホルムアルデヒドに分解し其分解液より理論量の 91.6% に相當する Formaldehyd-p-nitrophenylhydrazon $CH_2 \cdot N_2H \cdot C_6H_4NO_2$ (Fp 180°) 及理論量の 90.7% に相當する Dimethylaminchlorplatinant (C_2H_5N)₂PtCl₆ (Fp 205°) を製し得たり。尙水溶液の pH とホルムアルデヒドを化生する溫度との關係を檢したるに pH 2.0 以下の強酸性溶液に於ては安定なるも夫れ以上の弱酸性に於ては酸度の減弱に伴ひて次第に不安定となり pH 4.0 に於ては酸による安定性を全く消失し容易にホルムアルデヒドを化生せり。

第3節 O·N·N-Trimethylhydroxylamin の合成竝 之よりホルムアルデヒドの化生

今回著者の分離し得たる揮發性ホルムアルデヒド化生母體は O·N·N-Trimethylhydroxylamin なることを合成的研究によりて之を證明せんことを企圖せり、即ち次の如し。

O·N·N-Trimethylhydroxylamin の製法に關する文獻は比較的僅少にして Jones 及 Major⁹⁾

兩氏の報文あるに過ぎず同氏等は *O*·*N*-Dimethylhydroxylamin にヨードメチルを作用せしめ之を合成せり、而して *O*·*N*-Dimethylhydroxylamin の製法に關しては Lossen¹⁰⁾, Hantzsch¹¹⁾, Jones 及 Vesper¹²⁾ 並 Major 及 Fleck¹³⁾ 氏等の研究報文あり依つて之等の方法を比較實驗の後次の階梯により之を合成せり。

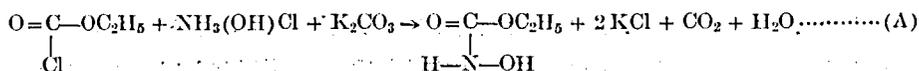
(A) **Karboethoxyhydroxyaminsaure (Hydroxyurethan)** Chlorkohlensäureäthylester にエーテルの存在に於て Hydroxylaminhydrochlorid 及炭酸カリを作用せしめたり。

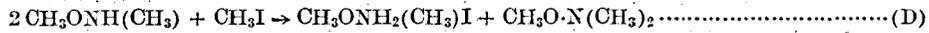
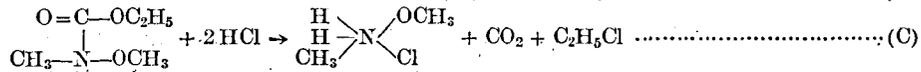
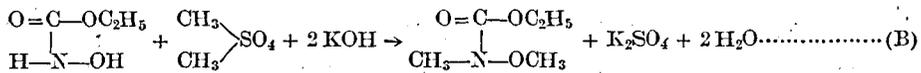
(B) ***O*·*N*-Dimethylhydroxyurethan** Karboethoxyhydroxyaminsaure を 20% カリ濾液に溶解し Dimethylsulfat を作用せしめたる後硫酸々性となし生成物をエーテルにて抽出し其の抽出液よりエーテルを蒸散せしめ茲に得たる油状物を 25 mm にて 80° 以下の溜出部分を捕集せり。

(C) ***O*·*N*-Dimethylhydroxylammoniumchlorid** Major 及 Fleck 兩氏等は *O*·*N*-Dimethylhydroxyurethan のアルコール溶液に苛性カリを作用せしめて得たる *O*·*N*-Dimethylhydroxylamin を氷冷せる稀鹽酸中に捕集し之を蒸發濃縮し真空乾燥したる後純アルコールに溶解しエーテルを添加して白色結晶性の *O*·*N*-Dimethylhydroxylammoniumchlorid を製出せり。著者は最初本法に準據して製したるも其の分解極めて不完全にして所期の成績を得る能はざりしを以て Jones 氏法に改めたるに極めて良好なる成績を示せり即ち次の如し。

O·*N*-Dimethylhydroxyurethan を濃鹽酸と共に 100° にて封管加熱し茲に得たる鹽酸鹽の水溶液を蒸發乾涸し之を純アルコールに溶解し純エーテルを添加して結晶を析出せしめ白色光澤を有する小片狀結晶を得たり。Fp 115~116°。

(D) ***O*·*N*·*N*-Trimethylhydroxylamin** *O*·*N*-Dimethylhydroxylammoniumchlorid を無水エーテル中に攪和しメチルアルコールにて濕潤せしめたる稍過剰の酸化銀を加へ防濕下に 1 夜間放置後濾過し濾液に計算量のヨードメチルを添加し數時間放置し氷冷しつつ稍過剰の無水炭酸カリ粉末を添加し攪拌後濾別し其の濾液にフェニルイソチアネートを添加し氷室中に數時間放置後稍過剰の尿素を添加し未反應の *O*·*N*-Dimethylhydroxylamin 及過剰のフェニルイソチアネートを除別し氷冷せる小蒸溜コルベンに移し氷冷せる稀鹽酸中に吸引捕集し之を減壓濃縮して得たる乾涸物を純アルコールに溶解し鹽化白金アルコール溶液を加へ析出する橙黄色沈澱 (Dimethylaminplatinchlorid) を濾別せる澄明溶液に稍多量の無水エーテルを添加し析出する淡橙黄色沈澱を純アルコール溶液より再結晶し淡橙黄色稜柱狀結晶を得たり。其 Fp 160° にして分析の結果 *O*·*N*·*N*-Trimethylhydroxylammoniumchlorplatinat に一致せり、前記合成工程を方程式を以て示せば次の如し。



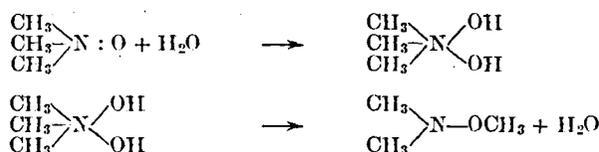


前記合成 O·N·N-Trimethylhydroxylamin の鹽化白金複鹽と Trimethylaminoxyd より得たる物質の鹽化白金複鹽とを比較するに結晶形及熔融點等兩者全く同一にして之を混融するも融點降下を示さず合成品も亦乾燥状態又は 1% 鹽酸溶液に於ては安定なるも濕潤状態にては著しく不安定にして特に遊離鹽基の水溶液は常温にて直ちにデメチルアミン及ホルムアルデヒドを化生し其の水溶液は Trimethylaminoxyd より得たる物質と同様に pH 2.0以下の強酸性溶液に於てのみホルムアルデヒド化生を防止し得るも夫れ以上の弱酸性溶液にては極めて不安定なり斯の如く Trimethylaminoxyd の加熱成績體は O·N·N-Trimethylhydroxylamin なることを證明し得たり。

第4節 Trimethylaminoxyd より O·N·N-Trimethylhydroxylamin の化生機構

Trimethylaminoxyd の加熱により其の異性體たる O·N·N-Trimethylhydroxylamin の化生には其の際媒體として水の關與を必要とすることは前記成績に徴して明瞭なり。然りと雖も之を無水状態にて加熱せば全くホルムアルデヒド分解又は加熱成績體を生成するものなりや否やは未だ不明なり。依つて此點を闡明することは極めて重要なりと思惟したるを以て充分乾燥脫水せる Trimethylaminoxyd を 10~12 mm にて 180~185° にて昇華せしめ無水 Trimethylaminoxyd (Fp 208°) を製し之を無水流動パラフィンと共に熔封管中 180° にて 1時間加熱したる後之を稀鹽酸にて浸出し之に就き檢したるにホルムアルデヒド及 O·N·N-Tr.methylhydroxylamin を化生せざることを確證し得たり。次に無水 Trimethylaminoxyd に水を作用せしむれば激き反應熱を發し白色柱狀結晶を析出せり。本物質は之を鹽化カルシウム除濕器中に保存せば約 24 時間にして恒量に達し其の Fp 96° を示し分析の結果 2 分子の水を含有せり。更に之を減壓 (10~12 mm) 硫酸除濕器中に保存せば再び水を放ちて恒量に達し白色無晶形粉末に變化し Fp 201° を示し分析の結果 1 分子の水を含有せり。この含水體は約 10 mm にて 130° 以上に加熱せざれば水分を放出せず。従來 Trimethylaminoxyd 含水體は Meisenheimer¹⁴⁾ 氏等の研究に依れば 2 分子の結晶水を含有し Fp 96° にして之を真空にて濃硫酸又は無水磷酸上に乾燥すれば 48 時間以内に於て速かなる重量の減失を示すも恒量に達せず更に徐々に水分を失ひて遂に物質の分解を來してアミン臭を發するに至り 3 週間後に

於ては總減失量 34.46% に達し分析の結果純粹なる無水 Trimethylaminoxyd にも相當せざることを報告せられたり。著者は 1 分子水加物を無水流動パラフィンと共に熔封管中 160~180° にて約 30~60 分間加熱したるに微量のホルムアルデヒドと共に著量の *O*·*N*·*N*-Trimethylhydroxylamin の化生を示し此際脱水劑として少量の無水硫酸銅を添加したるにホルムアルデヒドの副生を防止し得たり。斯の如く Trimethylaminoxyd より *O*·*N*·*N*-Trimethylhydroxylamin の化生には必ず 1 分子の水の存在を必要とするを以て其反應機構は次式に示すが如きものなるを推定し得べし。



即ち Trimethylaminoxyd の 1 分子含水物中の水分は單なる結晶水に非ずして分子内に結合して 2 箇の水酸基を形成して Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd を化生し該物質は加熱によりて 1 分子の水を脱出すると共に窒素に直接結合せる 3 箇のメチル基中の 1 箇は轉位して酸素原子に結合してメトキシル基となり窒素に間接的に結合し以て Trimethylaminoxyd の異性體たる *O*·*N*·*N*-Trimethylhydroxylamin を化生するものと斷ぜざるを得ず、而して Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd の構造に就ては次節に於て之を詳論すべし。

第 5 節 Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd の水酸基に就て

前節に於て推定せる Trimethylaminoxyd の 1 分子水加物中 2 箇の水酸基の存在及其性狀を闡明せんが爲め該物質の有機酸鹽或アチル化物及フェニルウレタン生成試験を施行せり、即ち次の如し。

Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd の醋酸鹽を製し引濕性強き白色柱狀結晶を得たり。本物質は分析の結果 Hydroxytrimethylammonium-acetat に一致せり。同様に安息香酸鹽及ピクリン酸鹽を製し更に之を常法に従ひアセチル化又はベンゾイル化して夫々其の誘導體を製し別に Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd にフェニルイソチアネートを作用せしめて其のフェニルウレタンを製し之より醋酸又はピクリン酸鹽類を製し得たり。又 Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd を直接アチル化するに其アチル化物生成と同時に傍生せる當該酸の鹽を形成せり。斯の如く Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd のアチル化物又はフェニルウレタン或は有機酸鹽の生成により 2 箇の水酸基中共 1 箇は酸と置換して鹽を形成し他の 1 箇はアチル化物又はフェニルウレタンを生成する事實を確證し得たり著者の得たる化合物を 1 括して表示すれば次の如し。

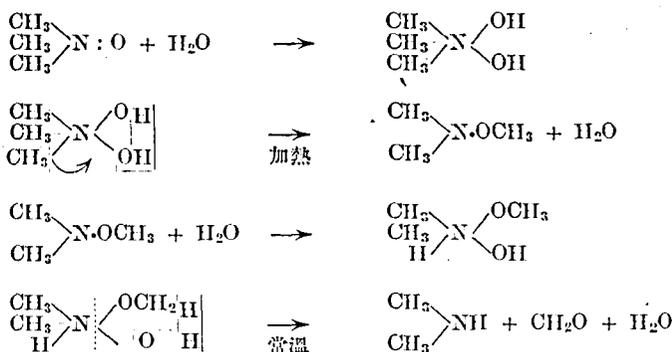
| 番 號 | 物 質 名 | 構 造 式 | 外 觀 | Fp | 水溶液 の pH | ホルムアルデヒド 化 生 試 験 |
|-----|---|--|-------------------|--------|-------------|---|
| 1 | Hydroxytrimethylammonium-acetata | $(\text{CH}_3)_3\text{N} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OOCCH}_3 \end{matrix}$ | 白色柱状結晶 | 49° | 4.5 | pH 9.5 の水溶液は 100° にて 40 分間煮沸するもホルムアルデヒドを化生せず |
| 2 | Acetoxytrimethylammonium-acetat | $(\text{CH}_3)_3\text{N} < \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{OOCCH}_3 \end{matrix}$ | 無色濃稠液 | — | 4.5 | pH 1.0 の水溶液は 50° 10 分間加熱により著明にホルムアルデヒドを化生す |
| 3 | Hydroxytrimethylammonium-pikrat | $(\text{CH}_3)_3\text{N} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O}(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2 \end{matrix}$ | 黄色柱状結晶 | 202° | 3.6 | pH 9.5 の水溶液は 100° にて 10 分間煮沸するもホルムアルデヒドを化生せず |
| 4 | Hydroxytrimethylammonium-benzoat | $(\text{CH}_3)_3\text{N} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OOC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ | 白色柱状結晶 | 72° | 4.1 | pH 9.5 の水溶液は 100° にて 10 分間煮沸するもホルムアルデヒドを化生せず |
| 5 | Benzoxytrimethylammonium-benzoat | $(\text{CH}_3)_3\text{N} < \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OOC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ | 無色濃稠液 | — | 4.1 | pH 1.0 の水溶液は 100° にて 1 分間加熱するに著明にホルムアルデヒドヲ化生す |
| 6 | Benzoxytrimethylammonium-pikrat | $(\text{CH}_3)_3\text{N} < \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O}(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2 \end{matrix}$ | 淡黄色 輕き針 状結晶 | 270° | 3.6 | pH 9.5 の水溶液は 100° にて 10 分間煮沸するもホルムアルデヒドを化生せず |
| 7 | Trimethylammoniumhydroxyd-phenylurethan | $(\text{CH}_3)_3\text{N} < \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$ | 白色柱状結晶 | 273° | 7.2 | 同 上 |
| 8 | Trimethylammoniumacetat-phenylurethan | $(\text{CH}_3)_3\text{N} < \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \text{OOCCH}_3 \end{matrix}$ | 白色針状結晶 | 274° | 4.5 | 同 上 |
| 9 | Trimethylammonium-pikrat-phenylurethan | $(\text{CH}_3)_3\text{N} < \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \text{O}(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2 \end{matrix}$ | 類白色柱状結晶 | 221.5° | 3.6 | 同 上 |

附記 Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd 1% 水溶液は pH 7.2 なり

上記成績に示すが如く Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd 中には酸の根基と置換し得べき 1 箇の水酸基と別に之と性質を異にしアチル化物又はフェニルウレタンを生成する 1 箇の水酸基を有することは確定的の事實として之を肯定し得べし、即ち其の有機酸鹽の水溶液は之に更に其のアチル化又はフェニルウレタン化したるもの水溶液の pH 値と同一にして又單にフェニルウレタン化せるものは原物質の水溶液と同一 pH 値を有す。従つて 1 箇の水酸基は非解離性にして非鹽基性を有すること明かなり。而して之等の有機酸鹽及アチル化物又はフェニルウレタンを加熱の際ホルムアルデヒド化生の難易を比較するに Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd の醋酸、安息香酸及ピクリン酸鹽並夫等の鹽を更に異種の有機酸基にてアチル化せる物質及其のフェニルウレタン又は Trimethylammonium-hydroxyd-phenylurethan はアルカリ性 (pH 9.5) にて 10 分間煮沸するもホルムアルデヒドを化生せず極めて安定なり。次に夫等の鹽と同種の有機酸基にてアチル化せる物質は極めて不安定にして Acetoxytrimethylammonium-acetat 及 Benzoxytrimethylammonium-benzoat の水溶液の如きは 0° の低温にて之をアルカリ性とすれば直ちにホルムアルデヒドを化生し比較的強酸性 (pH 1.0) に於てもホルムアルデヒドの化生を完全に防止し得ざることを驗知せり。

第6節 Trimethylaminoxyl よりホルムアルデヒド化生機構

叙上の事實に基き之を考察すれば Trimethylaminoxyl よりホルムアルデヒドの化生機構は該物質は水の共存に於て水加物を形成し1分子水加物たる Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd は加熱により脱水と同時に其の1箇のメチル基は轉位をなし以て *O*·*N*·*N*-Trimethylhydroxylamin を化生し本物質は無水状態に於ては安定にして加熱により分解せざるも水の共存に於ては極めて低温に於ても直ちにジメチルアミン及ホルムアルデヒドに分解する事實に徴し *O*·*N*·*N*-Trimethylhydroxylamin は1分子の水と結合して一旦 Dimethylmethoxylammonium-hydroxyd を化生し直ちに1分子の水を分離してジメチルアミン及ホルムアルデヒドを化生するものと解し得べし今之等の化學變化を方程式を以て示せば次の如し。



第7節 アミンオキシドの分子内轉位及5價窒素有機性 アムモニウム化合物の原子價の不等性に就て

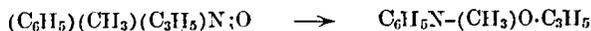
附 Methoxytrimethylammonium-hydroxyd の合成

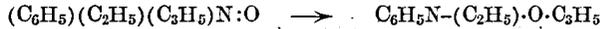
アミンオキシド體の分子内轉位に關する從來の文獻を見るに Dunstan 及 Goulding⁴⁾ 兩氏は *O*·*N*·*N*-Trimethylhydroxylamin を1種の不安定なる中間體と見做し本物質は容易に分子内轉位を營みて Trimethylaminoxyl に變移すとなす。



然るに其後本問題は Jones 及 Burns¹⁵⁾ 並 Jones 及 Major 氏等によりて追究の結果前記の轉位説は否定せられたり。

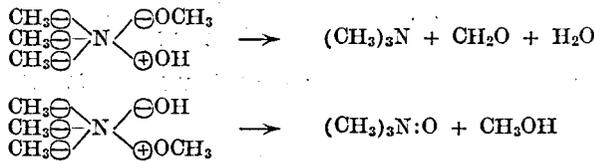
次で Meisenheimer⁷⁾ 及其協力者は Methyl-allyl-anilin-*N*-oxyd 及 Athyl-allyl-anilin-*N*-oxyd を強ナトロソ溶液と共に加熱すれば分子内轉位を營みて *N*-Methyl-*O*-allyl-*N*-phenyl-hydroxylamin 及 *N*-Athyl-*O*-allyl-*N*-phenyl-hydroxylamin を化生することを報告せり。



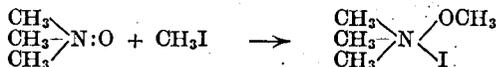


以上の外今回著者が経験せるが如きアミノオキシドの水加物の單なる加熱によりて分子内轉位を營みてヒドロキシルアミン體に變移せる實例は未だ見聞せざるところなり。如上の分子内轉位は Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd 中の 2 箇の水酸基の性質の相違に密接なる關係を有するものと云ふを得べし。即ち加熱により解離性を有する水酸基は他の水酸基の水素原子と共に 1 分子の水を構成して脱離すると共に窒素原子に結合せる 1 箇のメチル基は非解離性的水酸基の水素原子の位置に交代し以て 5 價窒素のアモニウム體より 3 價窒素化合物體に變移せるものと認むべきなり。

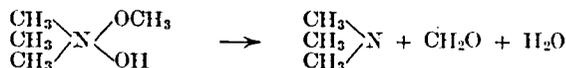
5 價窒素有機性アモニウム化合物中の窒素の原子價の不等性に關しては從來諸多の學者によりて各方面より研究せられ殊に原子配置の立體化學的方面に關しては Vant' Hoff¹⁸⁾, Bischoff¹⁹⁾, Werner²⁰⁾, Frölich²¹⁾, Hantzsch²²⁾ の諸氏及小松茂博士²³⁾ 等により研究の結果 5 價窒素有機性アモニウム化合物中の 4 箇の原子價は陰性に作用し殘餘の 1 箇の原子價のみ陽性に作用することを明瞭にせられたり。又 Meisenheimer¹⁴⁾ 氏は Trimethylaminoxyd より Methoxytrimethylammonium-hydroxyd 及其の異性體 Hydroxytrimethylammonium-methylat の生成並其の加熱分解に就き研究の結果後者は其の分離に成功せざりしと雖も恐らく兩者は次式の如く全く異なる分解を營むものにして 5 價窒素有機性アモニウム化合物の窒素の原子價中の 1 箇は前記諸家の所説の如く他と異なる性質を有するものなるべしと推論せり。



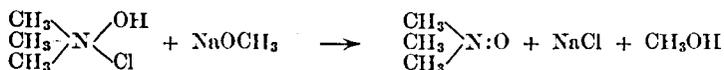
Meisenheimer 氏の説くところの Methoxytrimethylammonium-hydroxyd は前記立體化學的説明に従へばこの陽性原子價に水酸基の結合せるものにしてこの水酸基は著者の今次試験に於て確證せる解離(鹽基)性水酸基に一致すべし、而して若しこの解離性水酸基にして Meisenheimer 氏の説の如く果してメトオキシル基にて置換せられ Hydroxytrimethylammoniummethylat を生成するものとせば今回著者により其の實在を證明せる Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd の解離性水酸基説に抵觸するを以て之を解決せんが爲め同氏の方法に従ひ前記 2 種の化合物の合成を企圖せり、即ち次の如し。無水 Trimethylaminoxyd の無水メチルアルコール溶液にヨードメチルを作用せしめ Methoxytrimethylammonium-Jodid (Fp 163°) の白色針狀結晶を得たり。



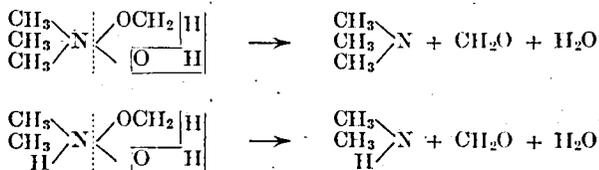
本物質の水溶液を酸化銀にて処理しヨードを完全に除別したる溶液を熔封管中にて加熱分解し其の分解液よりホルムアルデヒドを Formaldehyd-*p*-nitro-phenyl-hydrizon (Fp 180°) として證明し又トリメチルアミンを鹽化白金複鹽 (Fp 236°) として證明し得たり。



次に Trimethylaminoxyl 鹽酸鹽の無水メチルアルコール溶液にメチルアルコールートを作用せしめ Hydroxytrimethylammonium-methylat の合成を試みたるも遂に之を製出し得ず單に Trimethylaminoxyl 及食鹽の化生を見たり従つて此の際に於ける反應經過は次式に示す如きものなるべし。



以上の如く著者は Trimethylaminoxyl より Methoxytrimethylammonium-hydroxyd を製出し得たるも Hydroxytrimethylammonium-methylat の製出に成功せざりき然るに Meisenheimer¹⁴⁾氏も亦メチラートを分離し得ず單なる推論に過ぎず故に同氏所説の 2 種の化合物を Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd のメトオキシル置換體と考ふるときは其の非鹽基性水酸基との置換體は成立するも解離性の水酸基との置換體の現存せざることは寧ろ當然の歸結と主張し得べく Meisenheimer¹⁴⁾ 氏のメチラート生成説は蓋し誤謬なるべきを信ず、又 Methoxytrimethylammonium-hydroxyd は第 6 節に於て著者の推定せる Dimethylmethoxylammonium-hydroxyd 中の 1 箇の水素をメチル基にて置換せるものと認め得べく其ホルムアルデヒド化生機構も兩者極めて類似し Dimethylmethoxylammonium-hydroxyd のジメチルアミン、ホルムアルデヒド及水を化生したるに對し本物質はトリメチルアミン、ホルムアルデヒド及水を化生せり即ち次式の如し。



叙上の如く Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd 中の水酸基 1 箇は解離性を有し酸の根基と置換し得る事實は即ち窒素の原子價中共 1 箇は陽性に作用することを立證せるものと云ふを得べく他の 1 箇の水酸基は全く共性質を異にするを以て此の水酸基及 3 箇のメチル基に對する窒素の原子價は陰性に作用するものとせば前記諸家の 5 價窒素有機性アムモニウム化合物の窒素原子價の不等性説と全く一致するものと云ふを得べし。

第8節 總括

本研究成績の要點を摘録し著者の確證せる事項を總括すれば次の如し。

1. Trimethylaminoxyd は從來其の無水物及2分子水加物の存することは既に肯定せられたるところにして著者も亦食肉類中より之を抽出せる際には其の無水物として存するものと假想せり。即ち其の當時に於ては單に其の鹽酸鹽及鹽化白金複鹽によりて之を證明せるに過ぎず。其の1分子水加物の存在に對しては何等考慮するところなかりき。然るに今回更に著者は組織的研究の結果 Trimethylaminoxyd は水の存在に於ては2分子水加物 (Fp 96°) 及1分子水加物 (Fp 201°) の2種の含水物の現存することを發見し其の1分子水加物中の水分は單なる結晶水として含存せらるるものに非ずして分子内に結合し Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd の形態として存在することを闡明せり。従つて食肉類中に含存する Trimethylaminoxyd は Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd として實存することを認めたり。
2. Trimethylaminoxyd を水の共存に於て即ち Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd を 160~200° に加熱すれば分子内轉位を營みて *O-N-N*-Trimethylhydroxylamin を化生し本物質は更に加水分解を營みてホルムアルデヒド及ジメチルアミンに分解す。
3. *O-N-N*-Trimethylhydroxylamin を合成し Trimethylaminoxyd の分子内轉位成績體と比較し兩者全く同一物質なることを明かにせり。
4. Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd の有する2箇の水酸基中共の1箇は非解離(非鹽基)性にしてアチル化物又はフェニルウレタンを生成し他の1箇の水酸基は解離(鹽基)性にして有機酸の根基と置換して鹽を生ず而して Meisenheimer¹⁴⁾ 氏は本化合物體の解離性水酸基のメトオキシル置換體に該當すべき1種のメチラートの生成を記載せるも著者の研究によれば本置換體は成立せざることを認めたり。
5. 從來5價窒素有機性アモニウム化合物體に於ける窒素は1箇の陽性原子價を有し他は陰性に作用するものとせらるるが上記 Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd 中の解離性水酸基に結合せる窒素の原子價は正に之に該當するものと云ふべく此等の化合物體の原子價の不等性を實驗的に證明し得たるものと信ず。
6. Trimethylaminoxyd よりホルムアルデヒド化生の機構は其1分子水加物を經て揮發性異性體たる *O-N-N*-Trimethylhydroxylamin に變移し次で本物質の加水分解によるものなることを認めしめたり。

第2章 實驗成績

第1節 揮發性ホルムアルデヒド化生母體に関する試験

(A) Trimethylaminoxyd の熔封管内加熱により揮發性母體の生成 Trimethylami-

noxyd 結晶性含水物 0.5 g を水 10 cc と共に熔封管中にて油浴を用ひ 210° にて 1 時間加熱後閉管し 1% 鹽酸 1 cc を添加し低温にて減壓濃縮せる殘留物に水を加へ全量を 20 cc となし其 5 cc に就き卵白鐵鹽酸反應を検したるに呈色せず別に其 5 cc を取り微弱アルカリ性となし僅かに加温後卵白鐵鹽酸反應を検したるに 20 萬分 1 のホルムアルデヒドに相當する呈色を示せり。

(B) **Trimethylaminoxid の加熱吸引により揮發性母體の製出** 内容約 100 cc の大形試験管に前記 Trimethylaminoxid 含水物 1 g を容れ水 2 cc を加へて溶解し之に素焼小破片約 20 g を添加し 2 孔を有するコルク栓を施し其 1 孔には上部直角に曲がれる硝子管を挿入し其の下端を殆ど管底に達せしめ管の上端は水を容れたる洗氣塔に連結し他の 1 孔には上部鋭角に曲がれる硝子管を挿入し其の下端は管頸に終り他の 1 端を小形冷却器に連結せしめ冷却器には稀鹽酸約 10 cc を容れたる内容約 50 cc の小ペリゴ管を附し其の 1 端をアスピラートルに連結し吸引しつつ試験管を油浴中に加熱し浴温を 180° に保ちつつ約 2 時間蒸溜し化生する揮發性物質を稀鹽酸中に捕集したる後之を低温にて減壓濃縮し濃縮液を硫酸除濕器中にて乾涸すれば強き潮解性を有する白色針狀結晶を析出す之を純アルコール及エーテル同量混液少量を用ひて濾集し乾燥す得量 1.2 g なり。本結晶の 1 小片 (約 1 mg) を 1% 鹽酸 5 cc に溶解し卵白鐵鹽酸反應を検するに約 50 萬分 1 の呈色を示すに過ぎざるも之をナトロン滴液にて微弱アルカリ性となし僅かに加温の後檢するに約 20 萬分 1 の呈色を示せり。前記結晶を少量の純アルコールに溶解し 10% 鹽化白金アルコール溶液を添加するに橙黄色の沈澱 (I) を析出す。之を濾集し少量の鹽酸^々性 50% アルコールに加温溶解し稀薄溶液より徐々に品出せしむれば橙黄色小柱狀結晶を析出す之を濾集し最初純アルコール次に無水エーテルにて洗滌し乾燥す。得量 2.1 g, Fp 205° (融點は總て補正を施せり以下準之)。

試料 0.1015 g: CO₂ 0.0322 g, H₂O 0.0322 g. 一試料 0.0835 g: N₂ 3.8 cc (760 mm, 18°)—
試料 0.1125 g: Pt 0.0438g.

| | | | | |
|--|---------|---------|---------|-----------|
| (C ₂ H ₅ N) ₂ PtCl ₆ 値計算 | C 9.60, | H 3.22, | N 5.60, | Pt 99.04, |
| 實驗値 | C 6.40, | H 3.55, | N 5.23, | Pt 38.95, |

前記成績に據れば本物質は Dimethylaminchlorplatinat に一致す。沈澱 (I) を濾別せる透明液に稍多量の無水エーテルを注加すれば淡橙黄色の沈澱 (II) を析出す。之を濾別し鹽化水素含有の純アルコールに溶解し硫酸除濕器中にて濃縮したるに淡橙色稜柱狀結晶を析出せり依つて之を濾集し無水エーテルにて洗滌後乾燥す、得量 0.9 g, 其母液よりアルコールを蒸散せしむれば微量の引濕性を有する無晶形褐色粉末を殘留せり。前記沈澱 (II) より得たる結晶は殆ど潮解性を有せず Fp 160°, 其の 1 小片 (約 1 mg) を 1% 鹽酸 5 cc に溶解し

卵白鐵鹽酸反應を検するに呈色せざるも稀ナトロソ液にて微弱アルカリ性となし僅かに加温の後卵白鐵鹽酸反應を検するに約 10 萬分 1 に相當する呈色を示せり。

試料 0.0872 g: CO₂ 0.0400 g, H₂O 0.0269 g, 一試料 0.0587 g: N₂ 2.5 cc (764 mm 19°). 一試料 0.0467 g: Pt 0.0163 g—一試料 0.0040 g: AgI 0.0033 g

(C₃H₁₀NO)₂PtCl₆ 計算値 C 12.85, H 3.59, N 5.00, Pt 34.85, OCH₃ 11.03,

實驗値 C 12.52, H 3.45, N 4.90, Pt 34.90, OCH₃ 10.90,

前記成績に據れば本物質は O·N·N-Trimethylhydroxylammoniumchlorplatinant に一致す、尙ほ前記鹽化白金複鹽の鹽酸々性溶液に硫化水素を通じ白金を硫化白金として除別し其溶液を減壓濃縮し濃縮液を硫酸除濕器中にて減壓下に乾燥すれば引濕性極めて強き白色針狀結晶を析出す本物質のホルムアルデヒド化生の關係は鹽化白金複鹽に於けると全く同一なり。沈澱 (II) を分離せる濾液よりエーテル及アルコールを溜去せる残渣を少量の 1% 鹽酸に溶解し不溶物質を濾別し溶液を減壓濃縮すれば稍引濕性を有する無晶形褐色物質 0.5 g を残留す。之を再結晶法に依りて精製し稍不純なる結晶性物質約 0.3 g を得たり。其の少量 (約 1 mg) を 1% 鹽酸 5 cc に溶解し卵白鐵鹽酸反應を検するに呈色せざるも稀ナトロソ液にて微弱アルカリ性となし僅かに加温後前記反應を検すれば約 25 萬分 1 の呈色を示せり。

第2節 Trimethylaminoxid より得たる O·N·N-Trimethylhydroxylamin よりホルムアルデヒド及チメチルアミンの化生試験

(A) ホルムアルデヒドの證明 O·N·N-Trimethylhydroxylammoniumchlorplatinat 0.2 g を小蒸溜コルベンに取り水約 50 cc を加へ 1% Nitrophenylhydrazinhydrochlorid 溶液約 10 cc を容れたる小ペリコー管中に減壓蒸溜すれば直ちに純黄色針狀結晶を析出す之を濾集し純アルコールより再結晶し羽毛狀特異の結晶 (Formaldehyd-p-nitrophenylhydrazon, CH₂·N₂H·C₆H₄NO₂) を析出せり、之を濾集し乾燥す。得量 0.108 g にして理論量 (0.1179 g) の 91.6% に相當せり。本結晶をベンゾールより再結晶したるに小柱狀結晶を得たり其の Fp 181° にして Bamberger²⁴⁾ 氏の報告記載の Fp 181-182° に一致し別にホルマリンより製せる結晶 (Fp 181°) と混融するも融點を降下せず。

(B) チメチルアミンの證明 O·N·N-Trimethylhydroxylammoniumchlorplatinat 0.2 g を小蒸溜コルベンに取り水約 50 cc を加へ稍過剰の苛性マグネシアを加へアルカリ性となし稀鹽酸約 10 cc を容れたる小ペリコー管中に減壓蒸溜し蒸溜液を減壓濃縮し濃縮液を硫酸除濕器中にて乾燥すれば潮解性極めて強き白色針狀結晶を得たり之を純アルコールに溶解し 10% 鹽化白金アルコール溶液を加ふれば橙黄色沈澱を析出す之を濾集し少量の 50% アルコールに加温溶解し放置すれば淡橙黄色の小柱狀結晶を析出す之を鹽酸々性純アルコールよ

り再結晶す。得量 0.162 g にして理論量 (0.1785 g) の 90.7 % に相當す, Fp 205°.

試料 0.0533 g: N₂ 2.5 cc (758 mm 19°).—試料 0.0610 g: Pt 0.0241 g.

(C₂H₅N)₂PtCl₆ 計算値 N 56.0, Pt 39.04, 實驗値 N 5.35, Pt 39.28,

前記成績に據れば本物質は Dimethylaminchlorplatinat に一致す.

(C) ホルムアルデヒド化生と pH 及温度との關係 O·N·N-Trimethylhydroxylammoniumchlorplatinat 10 mg 宛を取り之に稀鹽酸又はナトロン滴液を加へて pH 1.0, 1.5, 2.0, 2.3, 2.5, 3.0, 4.0 及 8.5 の溶液を調製し其の全量 30 cc となし其の 5 cc 宛を試験管に分取し之を次表に示すが如く冷却又は加温し或は室温 (25°) に 50 時間放置したるものに就き夫々卵白鐵鹽酸反應を試験せり, 其の成績次の如し.

| 加 熱 温度及時間 | 検液の pH | | | | | | | |
|---------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.3 | 2.5 | 3.0 | 4.0 | 8.5 |
| 10° 1 分放置 | 呈色せず | 呈色せず | 呈色せず | 呈色せず | 60 萬分 1 | 35 萬分 1 | 30 萬分 1 | 30 萬分 1 |
| 50° 1 分加温 | " | " | " | 痕 跡 | 40 萬分 1 | 20 萬分 1 | 20 萬分 1 | 20 萬分 1 |
| 沸湯中 3 秒間加熱 | " | " | " | 呈色せず | 50 萬分 4 | 32 萬分 1 | 25 萬分 1 | 25 萬分 1 |
| 沸湯中 1 分間加熱 | 痕 跡 | 40 萬分 1 | 32 萬分 1 | 20 萬分 1 | 20 萬分 1 | 20 萬分 1 | — | — |
| 温室 (25°) 50 時間放置 | 呈色せず | 60 萬分 1 | — | 37 萬分 1 | — | — | — | — |

附記 O·N·N-Trimethylhydroxylammoniumchlorplatinat 10 mg を水 30 cc に溶解せる溶液は pH 6.5 なり.

第 3 節 O·N·N-Trimethylhydroxylamin の合成試験

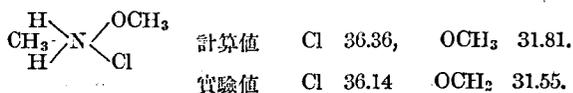
(A) Karbethoxyhydroxyaminsäure (Hydroxyurethan) 内容約 500 cc のエールコルベンに乾燥炭酸カリ粉末 72 g を取り之に Hydroxylaminhydrochlorid 粉末 36.8 g を添加しよく混和しエーテルを加へて之を被覆し數 cc の水を添加したる後 Chlorkohlensäureäthylester 50 g をコルベンを氷冷しつつ少量宛添加し時々振盪して放置し炭酸瓦斯の發生熄み反應完了するを俟ちて鹽化カリを濾別しエーテル溶液を 1 回水洗後無水芒硝にて乾燥しエーテルを溜去し微黄色濃稠溶液 (Hydroxyurethan) 42 g を得たり.

(B) O·N-Dimethylhydroxyurethan Hydroxyurethan 20 g を 20 % カリ滴液 120 cc 中に溶解し強く攪拌しつつチメチル硫酸 51 g を少量宛添加す. 此際液温を常に 25° 以下に保持す. チメチル硫酸の添加終了後約 1 時間攪拌し之を稀硫酸にてコンゴロート紙を用ひて酸性となし化生せる油状物をエーテルにて振盪抽出す茲に得たるエーテル抽出液 100 cc に對し 20 % ナトロン滴液 400 cc を加へて振盪しエーテル層を分取し無水芒硝にて乾燥しエーテルを溜取すれば油状物を残留す之を 25 mm. の減壓にて 80° 以下の溜出部分 (O·N-Dimethylhydroxyurethan) を捕集す. 得量 6.5 g.

(C) O·N-Dimethylhydroxyammoniumchlorid O·N-Dimethylhydroxyurethan 2 g

を濃鹽酸 10 cc と共に熔封管中 100° にて 30 分間加熱し冷後開管すれば炭酸瓦斯及エチルクロリッド瓦斯を發散す茲に得たる鹽酸溶液を水浴上にて蒸發乾涸し白色結晶性物質を得たり之を純アルコールに溶解し無水エーテルを注加すれば白色光澤性の小片狀結晶 (*O-N*-Dimethylhydroxylammoniumchlorid) を沈降す之を濾集し乾燥す、得量 0.9 g, Fp 115~116°.

試料 0.0321 g: AgCl 0.0469 g.—試料 0.0036 g: AgI 0.0086 g



本物質は極めて安定なる化合物にして其の鹽酸鹽又は遊離鹽基の水溶液を封管し沸湯中にて 1 時間加熱するも全くホルムアルデヒドを化生せず.

(D) *O-N-N*-Trimethylhydroxylamin *O-N*-Dimethylhydroxylammoniumchlorid 1g を無水エーテル 100 cc に混攪しメチルアルコールにて濕潤せしめたる稍過剰の酸化銀を添加して 1 夜間放置後濾過し濾液に計算量のヨードメルを添加し數時間放置したる後水冷しつつ稍過剰の無水炭酸カリを添加しよく攪拌の後濾別し其の濾液に Phenylisocyanat 0.17 モルを添加し氷室中に數時間放置後稍過剰の尿素を添加し之を小蒸溜コルベンに移し周圍を氷冷しつつ稀鹽酸約 10 cc を容れたる小ペリゴ管中に減壓蒸溜し溜液を低温にて減壓濃縮し濃縮物を硫酸除濕器中にて乾燥し乾涸物を純アルコールに溶解し之に 10 % 鹽化白金アルコール溶液を注加し橙黄色の沈澱を完了するに到らしめ之を濾別し 50 % アルコールより再結晶精製し黄色小柱狀結晶 0.6 g を得たり. 本物質は Fp 205° にして Dimethylaminchlorplatinat に一致せり. 前記沈澱を濾別せる澄明濾液に稍多量の無水エーテルを注加し淡橙黄色の沈澱を得たり之を濾集し純アルコールに溶解し再結晶精製し淡橙黄色稜柱狀結晶 0.5 g を得たり其の Fp 160° なり, 本物質を前記 Trimethylaminoxyd の加熱分子内轉位によりて得たる *O-N-N*-Trimethylhydroxylammoniumchlorplatinat と混融するも融點を降下せず.

試料 0.0773 g: CO₂ 0.0350 g, H₂O 0.0222 g.—試料 0.0667 g: N₂ 2.8 cc (760 mm 18°).—試料 0.0385 g: Pt 0.0134 g.—試料 0.0050 g: AgI 0.0040 g.

| | | | | | | |
|--|-----|----------|---------|---------|-----------|-------------------------|
| (C ₃ H ₁₀ NO) ₂ PtCl ₆ | 計算値 | C 12.85, | H 3.59, | N 5.00, | Pt 34.85, | OCH ₃ 11.08, |
| | 實驗値 | C 12.35, | H 3.22, | N 4.82, | Pt 34.72, | OCH ₃ 10.55, |

前記成績によれば本物質は前記 Trimethylaminoxyd の加熱分子内轉位成續體たる *O-N-N*-Trimethylhydroxylammoniumchlorplatinat と全く同一物質なり.

(E) 合成 *O-N-N*-Trimethylhydroxylamin よりホルムアルデヒドの化生 *O-N-N*-Trimethylhydroxylammoniumchlorplatinat の合成品各 10 mg を取り前記分子内轉位物質に於けると同一方法によりて處理したる後卵白鐵鹽酸反應を試験せり、其の成績次の如し.

| 加 熱 温度及時間 | 檢液の pH | | | | | | | |
|--------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.3 | 2.5 | 3.0 | 4.0 | 8.5 |
| 10° 1 分放置 | 呈色せず | 呈色せず | 呈色せず | 呈色せず | 63 萬分 1 | 35 萬分 1 | 30 萬分 1 | 30 萬分 1 |
| 50° 1 分放置 | " | " | " | 痕 跡 | 40 萬分 1 | 20 萬分 1 | 20 萬分 1 | 20 萬分 1 |
| 沸湯中 3 秒間加熱 | " | " | " | 呈色せず | 50 萬分 1 | 30 萬分 1 | 25 萬分 1 | 23 萬分 1 |
| 沸湯中 1 分間加熱 | 痕 跡 | 42 萬分 1 | 35 萬分 1 | 23 萬分 1 | 20 萬分 1 | 20 萬分 1 | — | — |
| 50 時間放置 | 呈色せず | 60 萬分 1 | — | 35 萬分 1 | — | — | — | — |

第 4 節 無水 Trimethylaminoxyd 及其の水加物に関する試験

(A) 無水 Trimethylaminoxyd の製出 Trimethylaminoxyd 結晶性含水物を試験管に取り鹽化カルシウム管を附しポンプに連結し 10~12 mm に減壓しつつ油浴中に於て浴温 120° に加熱すれば泡起して水分を放出し白色粉末を残留す次で浴温を 180~185° に上昇すれば管壁に白色針狀結晶を昇華す。Fp 208°.

試料 0.0542 g: CO₂ 0.095 g, H₂O 0.0593 g.—試料 0.0368 g: N₂ 4.85 cc (756 mm 20°).

C₃H₉NO 計算値 C 47.94, H 12.08, N 18.64,

實驗値 C 47.80, H 12.25, N 18.43.

(B) 無水 Trimethylaminoxyd の封管加熱 無水 Trimethylaminoxyd 0.1 g を乾燥試験管に取り注意して熔封し 180° にて 1 時間加熱後開管し速に 1% 鹽酸 10 cc を加へ之を 2 等分し 1 は直接他は微弱アルカリ性となし僅かに加温の後卵白鐵鹽酸反應を検したるに兩者共呈色せず即ち本物質は完全なる無水状態にて加熱するときはホルムアルデヒド及分子内轉位成環體を化生せざることを驗知せり。

(C) Trimethylaminoxyd 水加物の製出 無水 Trimethylaminoxyd に少量の水を加ふれば激しき反應熱を發して溶解し之を鹽化カルシウム除濕器中にて乾燥すれば無色硝子様光澤を有する長柱狀結晶を析出す此際更に乾燥を持続すれば約 24 時間にして恒量に達す, Fp 96°.

試料 0.062 g: CO₂ 0.0730 g, H₂O 0.0660 g.—試料 0.0244 g: N₂ 2.58 cc (766 mm 17°)

C₃H₉NO·2H₂O 計算値 C 32.39, H 11.79, N 12.60.

實驗値 C 32.11, H 11.91, N 12.34.

前記成績に據れば本物質は Trimethylaminoxyd の 2 分子水加物に一致せり,

上記 2 分子水加物を減壓 (約 10~12 mm) 硫酸除濕器中にて約 24 時間乾燥すれば恒量に達し白色無晶形粉末狀に變化す, Fp 201°.

試料 0.0493 g: CO₂ 0.0700 g, H₂O 0.0529 g.—試料 0.0269 g: N₂ 3.5 cc (758 mm 20°).

C₃H₉NO·H₂O 計算値 C 38.67, H 11.91, N 15.04.

實驗値 C 38.22, H 12.01, N 14.77.

前記成績に據れば本物質は Trimethylaminoxyd の1分子水加物に一致し其水分は之を約 10 mm にて 130~135° に加熱せざれば放出せず。

(D) Trimethylaminoxyd の1分子水加物よりホルムアルデヒドの化生 Trimethylaminoxyd 1分子水加物 10 mg を試験管に取り乾燥流動パラフィン 10 g を加へ之を單獨に又は無水硫酸銅 0.5 g を添加して熔封し次表の温度及時間加熱し水冷後開管し速に 1% 鹽酸 10 cc を加へて振盪して水層を分離し其 0.5 cc を取り水を加へて 5 cc となし之に就き直接又は ナトロン滴液を加へて微弱アルカリ性となし數分間加温の後卵白鐵鹽酸反應を検せり、其成績次の如し。

| 種 別 | 加熱温度 | 加熱時間(分) | 卵白鐵鹽酸反應 | | 備 考 |
|---|------|---------|---------|---------------|------------------------|
| | | | 鹽酸酸性溶液 | アルカリ性にて加温後の溶液 | |
| Trimethylaminoxyd 1分子水化物 | 100° | 60 | 呈色せず | 殆ど呈色せず | 流動パラフィン著色せず |
| " | 140° | 60 | " | " | " |
| " | 160° | 60 | " | 40 萬分 1 | 流動パラフィン微に褐變す |
| " | 180° | 15 | " | 60 萬分 1 | " |
| " | 180° | 30 | 殆ど呈色せず | 40 萬分 1 | " |
| " | 180° | 60 | 痕 跡 | 30 萬分 1 | " |
| Trimethylaminoxyd 1分子水加物に無水硫酸銅 0.5 g 添加 | 180° | 30 | 呈色せず | 25 萬分 1 | 流動パラフィン殆ど著色せず |
| " | 200° | 30 | " | 20 萬分 1 | " |
| " | 200° | 15 | " | 20 萬分 1 | " |
| " | 220° | 15 | 殆ど呈色せず | 50 萬分 1 | 流動パラフィン暗褐色を呈し強きアミン臭を發す |

附記 流動パラフィンを 200° にて 30 分間加熱せる實驗成績は卵白鐵鹽酸反應總て陰性を示せり。

第 5 節 Trimethylaminoxyd 水加物の水酸基置換體の製出

(A) Hydroxytrimethylammonium-acetat Trimethylaminoxyd の含水物に醋酸を加へ微弱酸性となし低温にて減壓濃縮すれば結晶性物質を析出す之を純アルコールより再結晶し引濕性極めて強き白色柱狀結晶を得たり。Fp 49°。本物質は水、アルコール、メタノール、氷醋酸、クロロホルム及ピリジンに易溶、エーテル、石油エーテル及アセトンに不溶、ベンゾール難溶にして水溶液の pH 4.5 なり。

試料 0.0340: CO₂ 0.0550 g, H₂O 0.0298 g. 一試料 0.0582g: N₂ 5.2 cc (750 mm 11°).

(CH₃)₃N(OH)(OOCCH₃) 計算値 C 44.41, H 9.70, N 10.36.

實驗値 C 44.25, H 9.81, N 10.46.

醋酸の定量 (標示藥フェノールフタレイン溶液), 試料 0.0190 g: N/100-NaOH 13.98 cc

(CH₃)₃N⁺OH⁻ 計算値 CH₃COOH 44.43, 實驗値 CH₃COOH 44.18

(B) **Hydroxytrimethylammonium-acetat の Acetyl 誘導體, Acetoxytrimethylammonium-acetat.** Hydroxytrimethylammonium-acetat 0.5 g に無水エーテル 5 cc 及新に蒸溜せる無水醋酸 0.25 cc を加へ防濕の下に重湯煎上にて 10 分間加温し 1 夜間放置後減壓乾燥し乾涸物の無水エーテル浸液 (未反應物質はエーテルに不溶なるを以て之を除別し得たり) より防濕の下に低温にてエーテルを蒸散すれば無色澄明澱粉物質を残留す之を減壓硫酸除濕器中に數日間乾燥するも結晶を生成せず恒量に達せり。得量約 0.4 g, 本物質は水, アルコール, メタノール, 氷醋酸, ピリヂン, クロロホルム, 石油エーテル, アセトン及ベンゾールに易溶にして其の水溶液の pH 4.5 なり。

試料 0.0376 g: CO_2 0.0350 g, H_2O 0.0300 g. —試料 0.0549 g: N_2 3.7 cc (758 mm 20°).

$(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)(\text{OOCCH}_3)$ 計算値 C 47.42, H 8.54, N 7.90.

實驗値 C 47.15, H 8.93, N 7.65.

醋酸の定量(標示薬フェノールフタレイン溶液), 試料 0.0176 g: $\text{N}/100\text{-NaOH}$ 9.875 cc.

$(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)(\text{OOCCH}_3)$ 計算値 CH_3COOH 33.89. 實驗値 CH_3COOH 33.69.

アセチル基の定量(フロイデンベルグ法), 試料 0.0350: $\text{N}/10\text{-NaOH}$ 總消費量 3.966 cc, 醋酸根基による消費量 1.964 cc, アセチル基による消費量 2.002 cc.

$(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)(\text{OOCCH}_3)$ 計算値 COCH_3 24.16. 實驗値 COCH_3 24.60.

(C) **Hydroxytrimethylammonium-pikrat** Trimethylaminoxid の含水物 0.5 g を少量の温湯に溶解し稍過剰のピクリン酸アルコール溶液を加へ冷所に放置すれば黄色柱状の結晶を析出す之を濾集し温湯より數回再結晶精製す。得量 1.5 g, Fp 202°. 本物質は水, アルコール, メタノール, ピリヂンに可溶, クロロホルム, エーテル, 石油エーテル, アセトン及ベンゾールに不溶にして其の水溶液は pH 3.6 なり。

試料 0.0648 g: CO_2 0.0850 g, H_2O 0.0233 g.—試料 0.0166 g: N_2 2.7 cc (758 mm 20°).

$(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})\text{O}(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2$ 計算値 C 35.51, H 3.98, N 18.41.

實驗値 C 35.77, H 4.02, N 18.46.

(D) **Hydroxytrimethylammonium-benzoat.** 無水 Trimethylaminoxid 1 g を約 10 cc の純アルコールに溶解し之に安息香酸 1.6 g を少量宛添加し數分間放置後アルコールを溜去したる残渣をエーテルにて洗滌し少量の純アルコールに溶解し約倍量のエーテルを添加して冷所に放置すれば白色長柱状結晶を析出す。得量約 1.3 g, Fp 72°. 本物質は引濕性強く水, アルコール, メタノール, クロロホルムに易溶. エーテル, 石油エーテル及アセトンに不溶にして其の水溶液は pH 4.1 なり。

試料 0.0425 g: CO_2 0.0950 g, H_2O 0.0285 g.—試料 0.0423 g: N_2 2.7 cc (766 mm 18°).

$(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})\text{OOC}_6\text{H}_5$ 計算値 C 60.87, H 7.67, N 7.10.

實驗値 C 60.96, H 7.50, N 7.39.

(E) **Hydroxytrimethylammonium-benzoat の Benzoyl 誘導體 Benzoxymethylammonium-benzoat** Hydroxytrimethylammonium-benzoat 0.5 g をクロロホルム約 5 cc に溶解し之に無水安息香酸 0.25 g 及無水安息香酸ソーダ 0.5 g を添加し 10 分間沸騰持続後減壓乾燥し乾涸物の無水エーテル浸液 (未反応物質及無水安息香酸ソーダはエーテル不溶なるを以て除別し得べし) より防湿の下に低温にてエーテルを蒸散すれば無色澄明濃稠物質を残留す之を減壓硫酸除湿器中數日間乾燥するも結晶を生成せず遂に恒量に達せり。得量約 0.8 g なり。本物質は水, アルコール, メタノール, エーテル, 石油エーテル, アセトン, クロロホルム易溶にして其の水溶液は pH 4.1 なり。

試料 0.0335 g: CO₂ 0.083 g, H₂O 0.0187 g.—試料 0.0357 g: N₂ 1.41 cc (756 mm 21°)
 (CH₃)₃N(O·CO·C₆H₅)OOC₆H₅ 計算値 C 67.74, H 6.36, N 4.65.
 實驗値 C 67.57, H 6.25, N 4.50.

(F) **Hydroxytrimethylammonium-pikrat の Benzoyl 誘導體, Benzoxymethylammonium-pikrat** Hydroxytrimethylammonium-pikrat 0.5 g に無水安息香酸及無水安息香酸ソーダ各 5 g を添加し防湿の下に重湯煎上にて加熱すれば熔融す。約 1 時間加熱持続後冷却しエーテルにて洗滌し過剰の無水安息香酸を洗除し次に安息香酸を飽和せしめたる冷水にて洗滌し安息香酸ソーダを除別したる後エーテルにて洗滌し乾燥す。得量 0.2 g 本物質は淡黄色の輕き針狀結晶にして Fp 270°. 水, アルコール, メタノールに易溶。エーテル, 石油エーテル及ベンゾールに不溶。クロロホルム難溶にして其の水溶液の pH 3.6 なり。

試料 0.0468 g: CO₂ 0.0810 g, H₂O 0.0168 g.—試料 0.0152 g: N₂ 1.92 cc (762 mm 24°).
 (CH₃)₃N(O·CO·O₆H₅)O(NO₂)C₆H₂ 計算値 C 47.04, H 3.95, N 13.72,
 實驗値 C 47.20, H 4.02, N 14.20,

(G) **Trimethylammonium-hydroxyd-phenylurethan.** Trimethylaminoxid 1 分子水加物 2 g をコルベンに取りフェニルイソチアネート 12 g を添加し砂浴にて 5 分間沸騰を持続せしめ冷後ベンゾールにて完全に洗滌し數回水洗後アセトンに溶解し少量の水を加へて析出する沈澱を濾集しアセトンより再結晶す, 得量 4 g なり。本物質は白色特異稜柱狀の結晶にして Zp 273°. 水, アルコール, メタノールには温時易溶, 冷時難溶, ベンゾール及アセトンに易溶, エーテル及石油エーテルに難溶にして其水溶液は pH 7.2 なり。

試料 0.0338 g: CO₂ 0.0700 g, H₂O 0.0228 g.—試料 0.0320 g: N₂ 3.60 cc (760 mm 18°)
 (CH₃)₃N(O·CONHC₆H₅)OH 計算値 C 56.57, H 7.60, N 13.20.
 實驗値 C 56.48, H 7.55, N 12.93.

(H) **Trimethylammonium-hydroxyd-phenylurethan の 醋酸鹽, Trimethylammoniumacetat-phenylurethan** Trimethylammonium-hydroxyd-phenylurethan 0.1839 g を少量のアセトンに溶解し氷醋酸 0.5 cc を加へ温湯中にて僅かに加温後冷所に放置すれば結晶

を析出す之を濾集しアセトンにて洗滌し減壓硫酸除濕器中に乾燥す。得量 0.23 g なり。本物質は白色針狀結晶にして引濕性を有せず。Fp 274°。水、アルコール及メタノールに温時易溶、冷時難溶、エーテル、石油エーテル及ベンゾールに難溶、アセトンに易溶にして其の水溶液は pH 4.5 なり。

試料 0.0294 g: CO₂ 0.0610 g, H₂O 0.0183 g.—試料 0.0320 g: N₂ 2.97 cc (760 mm 18°).

(CH₃)₃N(O·CONHC₆H₅)OOCCH₃ 計算値 C 56.66, H 7.14, N 11.02,
 實驗値 C 56.52, H 6.97, N 10.80,

(I) **Trimethylammonium-hydroxyd-phenylurethan のピクリン酸鹽, Trimethylammonium-pikrat-phenylurethan** Trimethylammonium-hydroxyd-phenylurethan 0.228g を少量のアセトンに溶解し等量のピクリン酸を添加し蒸發乾涸し乾涸物をエーテルにて洗滌しアセトンより再結晶す。得量 0.44 g なり。本物質は類白色柱狀結晶にして Fp 221.5°。水、アルコール、メタノール及アセトン易溶、エーテル及石油エーテルに不溶にして其水溶液は微黄色を呈し pH 3.6 なり。

試料 0.0381 g: CO₂ 0.0630 g, H₂O 0.0136 g.—試料 0.0318 g: N₂ 4.35 cc (758 mm 17°).

(CH₃)₃N(O·CONHC₆H₅)O(NO₂)₂C₆H₂ 計算値 C 45.37, H 4.05, N 16.54,
 實驗値 C 45.10, H 3.99, N 15.76.

第 6 節 Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd の有機酸鹽及其の

アチル化物及フェニルウレタンよりホルムアルデヒドの化生試験

前記 Hydroxytrimethylammonium-hydroxyd の有機酸鹽及其のアチル化物及フェニルウレタン合計 9 種に就き夫々約 1 mg 宛を水 10 cc に溶解し其儘のもの稀鹽酸にて pH 1.0 及 2.0 とせるもの並にナトロン滴液にて pH 9.5 とせるものに就き 0°, 10°, 20°, 50° 及 100° にて溶液調製直後又は 1 定時間經過後に於てリミエー反應、フクシン亞硫酸反應及卵白鐵鹽酸反應を試験せり、其成績次の如し。

| 檢液の pH | 1.0 | | | 2.0 | | | 水 溶 液 | | | 9.5 | | |
|--------|-------------|--------------------|-----------------|-------------|--------------------|-----------------|-------------|--------------------|-----------------|-------------|--------------------|-----------------|
| | リミエー 反 應 | フクシン 亞硫酸 反 應 | 卵白鐵 鹽酸反 應 |

(A) Hydroxytrimethylammonium-acetat (CH₃)₃N < $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OOCCH}_3 \end{matrix}$ (pH 4.5)

| | | | | | | | | | | | | |
|-------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100° 1 分加熱 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 100° 10 分加熱 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

(B) Acetoxytrimethylammonium-acetat (CH₃)₃N < $\begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{OOCCH}_3 \end{matrix}$ (pH 4.5)

| | | | | | | | | | | | | |
|----------|----|----|---|----|----|---|----|----|---|---|---|---|
| 0° 直 後 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | + | + | - |
| 0° 10 分後 | - | - | - | 痕跡 | 痕跡 | - | 痕跡 | 痕跡 | - | + | + | - |
| 0° 30 分後 | - | - | - | + | + | - | + | 痕跡 | - | + | + | - |
| 0° 1 時間後 | 跡痕 | 痕跡 | - | + | + | - | + | + | - | - | - | - |
| 0° 2 時間後 | + | + | - | + | + | - | + | + | - | - | - | - |
| 10° 直 後 | - | - | - | - | - | - | + | + | - | + | + | - |

第 7 節 Methoxytrimethylammonium-hydroxyd 及 Hydroxytrimethylammonium-methylat に関する試験

(A) **Methoxytrimethylammonium-jodid の製出** 無水 Trimethylaminoxyd 1.2 g を無水メチルアルコール約 2 cc に溶解し防湿の下に冷却しつつヨードメチル 2.5 g を徐々に添加し密栓して 1 夜間氷室中に放置後析出せる白色針状結晶を分離し少量のメチルアルコールにて洗滌したる後乾燥す。得量 2.7 g, Zp 163° なり。本物質は水に易溶, 純アルコール難溶, エーテルに殆ど不溶なり。

試料 0.202 g: AgJ 0.2189 g. 試料 0.0056 g: AgJ 0.0061 g.

(CH₃)₃N(OCH₃)J 計算値 J 58.48, OCH₃ 14.29,

實驗値 J 58.22, OCH₃ 14.39,

(B) **Methoxytrimethylammonium-hydroxyd よりトリメチルアミン及ホルムアルデヒドの化生** Methoxytrimethylammonium-jodid 0.241 g を約 20 cc の水に溶解し稍過剰の酸化銀を加へヨードをヨード銀として除別せる溶液を全量 100 cc とす。(本液 1 cc は Methoxytrimethylammonium-hydroxyd 1 mg に相當す) 之に就き次の (イ)(ロ)及(ハ)の試験を施行せり。

(イ) **ホルムアルデヒドの化生試験** 前記溶液 25 cc を試験管に熔封し沸湯中にて 2 時間加熱後冷却し速に鹽酸々性となし之を小蒸溜コルベンに洗入し *p*-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid 溶液中に蒸溜すれば直ちに純黄色針状結晶を析出す。之を水洗し乾燥しベンゾールより再結晶精製す。Fp 180°.

(ロ) **トリメチルアミンの化生試験** 前記溶液 30 cc を試験管中に熔封し沸湯中にて 2 時間加熱後冷却し速に鹽酸々性となし低温にて蒸發乾燥し之を純アルコールに溶解し 10 % 鹽化白金アルコール溶液を添加したるに橙色針状結晶を得たり。之を純アルコールより再結晶精製す。Fp 236°.

試料 0.1754 g: Pt 0.0650 g.

(C₃H₁₀N)₂PtCl₆ 計算値 Pt 36.96, 實驗値 Pt 37.05,

(ハ) **ホルムアルデヒド化生と温度との關係** 前記溶液 10 cc に水を加へて全量 100 cc となし各 5 cc 宛試験管中に熔封し次の如き温度及時間加熱後冷却し速に鹽酸々性となしホルムアルデヒド化生量を卵白鐵鹽酸反應によりて比色定量せり。

| 加熱温度 | 加熱時間 (分) | ホルムアルデヒド化生量 | 加熱温度 | 加熱時間 (分) | ホルムアルデヒド化生量 |
|------|-------------|-------------|------|-------------|-------------|
| 100° | 1 | 40 萬分 1 | 100° | 30 | 5 萬分 1 |
| | 2.5 | 14 萬分 1 | | 60 | 3 萬分 1 |
| | 5 | 9 萬分 1 | | 120 | 3 萬分 1 |
| | 10 | 7 萬分 1 | | 150 | 3 萬分 1 |

| 加熱温度 | 加熱時間 (分) | ホルムアルデヒド化生量 | 加熱温度 | 加熱時間 (分) | ホルムアルデヒド化生量 |
|------|-------------|-------------|------|-------------|-------------|
| 80° | 5 | 60 万分 1 | 60° | 10 | 痕跡 |
| | 10 | 30 万分 1 | | 20 | 100 万分 1 |
| 60° | 5 | 呈色せず | | | |

(C) **Hydroxytrimethylammonium-methylat** に就て Trimethylaminoxyd 鹽酸鹽をよく乾燥し無水メチルアルコール 25 cc に加温溶解し之にメチルアルコール 26 cc を添加しクロールカルチウム管を附し 60° にて 5 分間加温し冷後エーテル 200 cc を加へ析出する沈澱 (食鹽) を濾別し濾液を低温にて濃縮したる後硫酸除濕器中に乾燥すれば白色針状の結晶を析出せり。精査の結果 Trimethylaminoxyd 水加物に一致せり。更に防濕等の點に細心の注意を拂ひ反復試験したるも毎回 Trimethylaminoxyd の水加物及食鹽を得たるに止り遂に目的の物質を得ること能はざりき。

本研究は最初所長衣笠博士の企圖せられたるものを著者の繼承せるものにして囑託長谷部俊彦、技手藤井清次及助手松本泰三の3氏の協力を得たり。(昭和14年9月)

文 献

- 1) 藥學誌. 54, 1081 [昭 9].
- 2) C. 1909 II, 80 460, 997; Pflügers. Arch. d. physiol 128, 421~26; 129, 231~39.
- 3) 農化. 6, 153 [昭 4].
- 4) J. Chem. Soc., 75, 792 [1887].
- 5) 藥學誌. 57, 928 [昭 12]; 本誌. 50, 95 [昭 13].
- 6) Analyst, 51, 565 [1926].
- 7) Analyst, 61, 78 [1936].
- 8) 衛生化學. 5, 157 [昭 8]; 本誌. 45, 141 [昭 10].
- 9) J. Am. Chem. Soc., 50, 2742 [1928].
- 10) Ann., 252, 233 [1889].
- 11) B. 27, 1254 [1894].
- 12) J. Am. Chem. Soc., 36, 2208 [1914].
- 13) J. Am. Chem. Soc., 50, 1479 [1928].
- 14) Ann., 397, 273 [1913].
- 15) J. Am. Chem. Soc., 74, 2972 [1925].
- 16) J. Am. Chem. Soc., 49, 1532 [1927].
- 17) (a) B. 52, 1667 [1919]; (b) B. 55, 513 [1922].
- 18) Vant' Hoff „Ansichten über organische Chemie,“ 1, 80 [1878].
- 19) B. 23, 197 [1890].
- 20) A. Werner, „Lehrbuch der Stereochemie,“ 310 [1904].
- 21) E. Frölich „Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffes,“ 41 [1907].
- 22) B. 44, 1783 [1911].
- 23) 東化. 3 [明 44]; 36 [大 4].
- 24) B. 32, 1807 [1899].

顯 微 鏡 寫 眞 圖 說 明

- 1) Dimethylaminchlorplatinat (第2章第1節参照)
- 2) O-N-N-Trimethylhydroxylamin (第2章第1節及第3節(D)参照)
- 3) Formaldehyd-p-nitrophenylhydrazon (純アルコール溶液より結晶, 第2章第2節参照)
- 4) Trimethylaminoxyd 2 分子水加物 (第2章第4節(C)参照)
- 5) Hydroxytrimethylammonium-acetat (第2章第5節(A)参照)
- 6) Hydroxytrimethylammonium-pikrat (第2章第5節(C)参照)
- 7) Hydroxytrimethylammonium-benzoat (第2章第5節(D)参照)
- 8) Benzoxytrimethylammonium-pikrat (第2章第5節(F)参照)
- 9) Trimethylammonium-hydroxyd-phenylurethan (第2章第5節(G)参照)
- 10) Trimethylammonium-acetat-phenylurethan (第2章第5節(H)参照)
- 11) Trimethylammonium-pikrat-phenylurethan (第2章第5節(I)参照)
- 12) Methoxytrimethylammonium-jodid (第2章第7節(A)参照)

顯 微 鏡 寫 真 圖

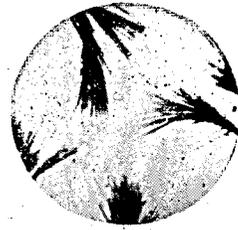
(1)



(2)



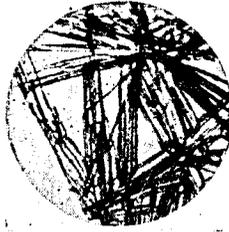
(3)



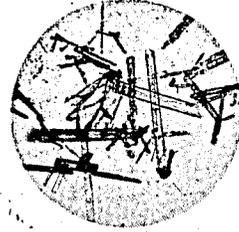
(4)



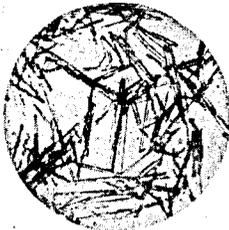
(5)



(6)



(7)



(8)



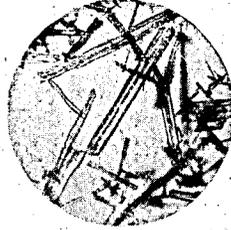
(9)



(10)



(11)



(12)



雰圍氣中二硫化炭素測定法に就て

技 手 小 川 俊 太 郎

元 助 手 末 永 泉 二

元 助 手 小 林 鐵 藏

1. 緒 言

輓近化學工業の急速なる發展と之に伴ふ生産工程の分化とが同時に隨伴すべき種々の工業中毒の慘禍を未然に於て防止し以て生産活動力の促進と確保に努むるは思ふに産業衛生に携る者に課せられたる重大責務なり。然して此等工業中毒の原因の一つとしての有毒瓦斯は其れが吾人の生活と最も密接に關聯せる雰圍氣を介して人體に生理的惡影響を及ぼす意味より極めて重大なる危險性を具有し居るものにして一酸化炭素・硫化水素或は硝氣の有毒性の如きは、夙に古來より識者注目目的と成り居りたるが、近世に到り中毒例の頻發と共に其毒性に關し、多大の關心を喚起しつつあるもの内に近時我國内に於て撞目すべき進展を遂げたる人造纖維工業に關聯深き二硫化炭素あり。

本瓦斯の有害性に就き歐米に於ては其工業上の重要性に鑑み數多の報告又は研究を見、又我邦に於ても近年徳原・奥・血井・柳橋及近藤の諸氏の手に成れる貴重なる報告在るを見る、然して人體に對する推定毒力に關しては泰西に Lehmann・Flury・Lewin 等の實驗存し本邦に於ても前記諸研究者に依る調査ありて今此等報告の中より該瓦斯の毒力を表示する數字の若干を拔萃すれば大略次表の如し。

第 1 表

| 研 究 者 名 | 推 定 毒 力 | 濃 度 | |
|---------------------------|--------------|---------|----------|
| | | mg/l | % |
| Lehmann, Hess, Zanger | 數時間呼吸せば傷害を與ふ | 1—1.2 | 0.32—0.4 |
| Henderson, Haggard | 最大限一時間は耐へ得 | 1.5 | 0.5 |
| Legge, Henderson, Haggard | 最大一週間の曝露に耐へ得 | — | 0.05 |
| 近 藤 | 長時間呼吸せば中毒す | ca 1.5 | 0.5 |
| 〃 | 恕 限 量 | ca 0.03 | 0.01 |

大西

長期間には中毒す

0.15

—

上記の数字を参照するに二硫化炭素の毒力は亜硫酸又は塩素の如きには及ばず其猶ほ忽せにすべからざるものあり。即ち工場管理の衝に當る者は須く常時該瓦斯發生の恐れある屋内の空氣に就き之が測定を施行し以て従業員衛生の萬全を期さずんば非らざるべし。

余等は偶々空氣衛生に關聯せる業務に携り今回雰圍氣中二硫化炭素の微量定量法に關し二三検討せる所有るを以て以下記して茲に諸賢の參考に供さんとす。

2. 試験法の選定

一般に雰圍氣中の有害瓦斯を測定せんには第一に其測定法の鋭敏にして且つ正確なるを期すべし。前掲第一表及次に掲ぐる第2表の示す如く二硫化炭素定量に際しても又然り。

第2表 本邦人絹工場内空氣中の二硫化炭素量

| 測定者名(ガスチーナ法に據る) | 含量(%) |
|-----------------|---------------|
| 徳原 | 0.03 ~ 0.05 |
| 奥 | 0.01 ~ 0.05 |
| 皿井 | 0.035 ~ 0.016 |

猶ほ奥に依れば工程別に依る發生狀況次の如し。

| | |
|-----|------------------|
| 硫化室 | 0.04 ~ 0.12 mg/l |
| 熟成室 | 0.03 ~ 0.04 mg/l |
| 紡絲室 | 0.07 ~ 0.10 mg/l |

更に叙上の條項とは時として相反する傾向あるも常に工場内空氣に就き直接測定を施行し、且つ又時と場所とを異にしつゝ頻回の實驗を續行する目的よりすれば定量方法の簡易にして迅速なる事をも念頭に置くを要す。此意味より實際上便宜なる所謂容量法及び比色定量法にして重量法は次位に位すべし。余等が此等の諸要求を顧慮しつゝ二硫化炭素の標準定量法とも稱し得べきものとして選定したるは容量法としての“Xanthogenate Method”及比色法としてのDiethylamine法の兩者なり。

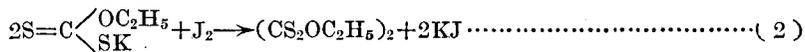
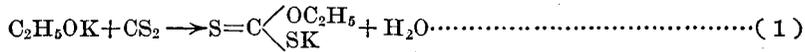
3. Xanthogenate Method

凡そ二硫化炭素の定量法中現今迄最も頻繁に使用せられ居るは本法に屬するGastineの方法なり。然して本法の全般に關しては既に既往の實驗者により其都度多少の更改を加へら

れたるを以て余等は單に本法を空氣中の二硫化炭素定量法として利用するに當り實施上に關する若干の疑義を検討したるに過ぎず。又 Xanthogenate method 中には上掲の方法に代換せらるべきものとして銅塩による容量定量法ありて其殆んどは所謂還測法の形式を採用し居れるも余等は直接滴定法に多大の簡易性有るを鑑み古く Macagno, Carpenter 等により創始せられたる銅塩水溶液を使用する直接滴定を行はんとし之に Silivounoff の使用せるグアヤク指示薬を流用しほぼ其目的を達し得たり。下に其實験成績を掲ぐ。

(I) Gastine の 方 法

本定量法は先づ周知の如く式(1)によりて雰囲気中の二硫化炭素をキサントゲン酸カリと化し次に式(2)の反應を利用して生成せるカリ鹽を中性或は微弱アルカリ性溶液中に於て沃度定規液に依り滴定し其使用 cc 數より二硫化炭素量を算出するものとす。



(i) 試 薬

イ. 吸収用アルコール性加里液

5乃至7gの苛性加里を精製せる純アルコール溶解し全量を100ccとなす。本液は褐色壺中に容れ濕氣及炭酸を遮斷して貯ふ。但し試薬の新鮮にして且純良ならざる場合は吸氣中往々にして其盲驗沃度消費量を増加するを以て注意すべし。

ロ. 1mol 稀醋酸

ハ. n/100— 沃度液 本液の1ccは標準状態に於ける二硫化炭素の0.7614mgに對應す。

ニ. フェノールフタレイン溶液

ホ. 澱粉溶液

(ii) 實 施 法

可及的少量の吸収液中に一定量の可檢空氣を乾燥後導通したる後液にフェノールフタレイン溶液一滴を加へ氷冷しつつ1mol 稀醋酸を以て中和し正に液の赤色の消失するに至らしめ尋で少くとも全液量と同量以上の水を添加し直ちに沃度液を以て滴定し液が數秒消へざる小豆色又は類紫色を呈するに至らしむべし(標示薬澱粉溶液)。

別に同量の吸収液、醋酸及水等を使用して盲驗を行ひ之に要せし沃度液量を求め次式により二硫化炭素量を算定すべし。

$$0.7614 \times (A - B) = \text{CS}_2 \text{ (mg)}$$

式中 A は試験実施時, B は盲験時に夫々消費せる n/100-沃度液の cc 数なり。

(iii) 試験実施に関する注意

イ. 吸収用アルコール性加里液の濃度は 5~6% にて充分なり, Gastine は 20%, Radcliffe は 10% 溶液を使用し居るも斯かる高濃度溶液は不要にして余等はアルコール性加里液の吸収能力を検せしに吸収反応は殆ど瞬間的とも云ふ可く極めて満足すべきものあり (第 3 表参照)。

第 3 表 アルコール加里液吸収能試験

| 番 號 | 吸 氣 速 度 (l/hr) | 吸 氣 量 (l) | 導通空氣 1l 中 の CS ₂ 量 (mg) | 使 用 量 | 検 出 量 | 検 出 率 % |
|-----|-------------------|--------------|---------------------------------------|-------|-------|---------|
| 1. | 13 | 13 | 0.08 | 1.02 | 1.00 | 98.04 |
| 2. | 20 | 20 | 0.10 | 2.035 | 2.028 | 99.64 |
| 3. | 20 | 10 | 0.40 | 4.000 | 4.026 | 100. |
| 4. | 20 | 10 | 0.40 | 4.000 | 3.75 | 93.7 |
| 5. | 40 | 10 | 0.40 | 4.00 | 3.92 | 97.4 |
| 6. | 40 | 40 | 0.10 | 4.00 | 4.08 | 100.1 |
| 7. | 80 | 40 | 0.10 | 4.00 | 3.76 | 92.5 |
| 8. | 80 | 80 | 0.05 | 4.00 | 3.84 | 94.4 |
| 9. | 80 | 80 | 0.05 | 3.79 | 3.71 | 97.6 |

ロ. 吸氣中吸収液を氷冷しつつある例あるも吸氣続行中はアルコール分の揮散を作ふを以て液は自ら冷却され余等の経験によれば夏季室温程度に於ては其必要を認めず。

ハ. 硫化水素及亞硫酸は本滴定法を根本より障碍す。前者は醋酸鉛又は炭酸鉛を充填せる吸収器により除去し得べく後 (前者も共に) は 10% 内外の苛性ナトロン溶液又はナトロンカルクを使用して之を取り除くを要す。苛性アルカリ溶液を使用する際多少の二硫化炭素の損失を生ずるも大差なし (第 4 表参照)。炭酸は直接に滴定を妨害せざるも吸収液を損耗すべし。

第 4 表

| 洗 滌 の 有 無 | 氣 流 速 度 | 檢 出 値 CS ₂ m (mg) | 差 | 備 考 |
|--------------|---------|---------------------------------|------|------|
| 20% ナトロンにて洗滌 | 60l/hr | 4.452 | 0.08 | 洗滌一ヶ |
| 不 洗 滌 | 〃 | 5.534 | | — |
| 20% ナトロンにて洗滌 | 〃 | 4.384 | 0.15 | 同上二ヶ |
| 10% ナトロンにて洗滌 | 40l/hr | 2.253 | | 同上二ヶ |
| 不 洗 滌 | 〃 | 2.312 | 0.06 | — |
| 10% ナトロンにて洗滌 | 〃 | 2.230 | | 同上二ヶ |

ニ、キサントゲン酸カリ溶液は加熱に對する抵抗薄弱なるを以て吸収液を中和するに際しては氷冷するを可とす。然して中和後直ちに滴定すれば液温上昇せざるを以て滴定終末點も又鮮明となる利點あるべし。

ホ、吸収液は中和後直ちに滴定すべし。アルカリ性の儘放置する妨げなければ共（第5表参照）中和後の放置は著しく滴定値を低下せしむればなり。

第 5 表

| 時間(分) CS ₂ (mg) | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|-------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| 2.0 | 1.976 | 1.977 | 1.98 | — | 1.975 | 2.00 |
| 1.0 | 0.96 | — | — | 0.954 | — | 0.995 |
| 0.4 | 0.39 | 0.389 | — | 0.389 | — | 0.395 |

ヘ、吸収液を一旦中和し（又は微に酸性となし）然る後再び重曹或は炭酸カルシウムを添加して微弱アルカリ性となし滴定する方法には賛同し難し。Kraus, Rupp 及 Higgins 等は酸性溶液の滴定値は過少に過ぐと述べしも余等の經驗によれば重曹の添加は滴定終末點を甚しく不鮮明ならしめ且つ微酸性溶液中に於ける定量値も次の比較試験（第6表参照）によれば必ずしも過少なりとの非難には値すべからずと考ふ。

第 6 表 重曹添加有無に依る滴定差

A 重曹添加せず (pHca 6.4~7.0)

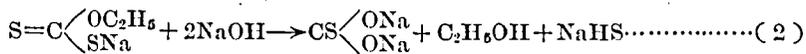
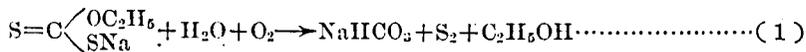
B 重曹添加す (pHca 8.0)

| CS ₂ 量(calc mg) | 滴 定 法 | CS(found mg) | 計 算 値 と 兩滴定値の差 | A - B |
|----------------------------|-------|--------------|-------------------|-------|
| 0.999 | A | 0.971 | -0.02 | 0.02 |
| | B | 0.999 | 0.00 | |
| 0.200 | A | 1.999 | -0.001 | 0.021 |
| | B | 2.02 | +0.02 | |
| 4.00 | A | 3.89 | -0.023 | 0.05 |
| | B | 4.37 | +0.027 | |
| 5.00 | A | 4.923 | -0.077 | 0.099 |
| | B | 5.022 | +0.022 | |
| 10.00 | A | 9.839 | -0.161 | 0.149 |
| | B | 9.988 | -0.012 | |

ト、吸収液を中和後滴定に先立ち水にて稀釋するには少くとも中和後の液量と同量換言すれば吸収液量の二倍の水を必要とす。即ち沃度澱粉の呈色による滴定終末點を辨別する爲には溶液中のアルコール含量を最大限25%以下ならしむる要あり、然して實施法中に記述せる濃度の吸収液及醋酸を使用せば兩液の中和使用容量比は大略一對一なるを以て實施法中には中和後液量と同量の水を添加すべしと述べたるものなり。然れ共此場合に於てすら沃度澱粉の呈色は水溶液中の其れの如き特有なる藍色には非ずして小豆乃至は紫色と成るに過ぎず。従つて終末點の確認は一般沃度滴定法の場合に比し不尖銳なるを免れざるものと云ふべし。一面よりすれば過剰の水の添加は又徒らに全液量を増大せしめ却つて滴定を不便ならしむるが故に結局は實施法に於て記したる如く可及的少量の吸収液を使用し爾後の加水に便ならしむる外なきものと考ふ。

チ、空氣貫流によるキサントゲン酸カリ及吸収液の受くる變化

後述する如く沃度法に在りては比較的少量の可檢空氣を必要とするを以て吸氣続行の間に於ける吸収液及其内に含有せらるるキサントゲン酸カリの變化の有無も之を一應検討するの要あるべく且つ Ragg によればキサントゲン酸カリの水溶液は空氣貫流下に於て式(1)の如き又過剰のナトロンの存在下には式(2)の如き副分解を惹起すと云ふ。斯かる懸念の大半は第三表に示せる實驗成績より之を拂拭し得べしとは雖も余等は更に長時間の吸氣にも拘らず液中のキサントゲン酸カリ量には殆ど認め得べき變化を齎らざる事を知れり。即ち吸収液一定量中に夫々同量の二硫化炭素を添加後一方は直ちに滴定し一方は吸氣施行後定量せるも此間に差したる差異を認めざるものなり(第7表参照)。



第 7 表 空氣貫流による Xanthogen 酸カリウム量の變化

| 番 號 | 貫 流 の 有 無 | 貫流空氣量(l) | CS ₂ (found mg) | 貫流の有無による差(mg) |
|-----|-----------|----------|----------------------------|---------------|
| 1 | 有 | 60 | 0.938 | -0.026 |
| | 無 | — | 0.963 | |
| 2 | 有 | 60 | 1.716 | -0.057 |
| | 無 | — | 1.774 | |
| 3 | 有 | 60 | 10.34 | -0.076 |
| | 無 | — | 10.42 | |

更に吸収液も其性質純良にして且新鮮なる場合は前同様貫流により變化せざるものなり (第8表参照).

第 8 表 空氣貫流による吸収液盲驗量の變化

| 番 號 | 吸収液氷冷の有 無 | 貫流空氣量 (<i>l</i>) | 貫流前の盲驗に要せし n/100 Jod 液 cc 數 | 貫流後の盲驗に要せし n/100 Jod 液 cc 數 |
|-----|--------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 有 | 50 | 0.11 | 0.12 |
| | 無 | | 0.11 | 0.11 |
| 2 | 有 | 30 | 0.10 | 0.12 |
| | 滯 | | 0.10 | 0.12 |
| 3 | 有 | 100 | 0.14 | 0.13 |
| | 無 | | 0.14 | 0.14 |

リ、キサントゲン酸カリを含有する吸収液の濃縮

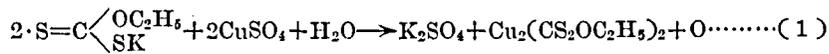
吸収液中のアルコール分は沃度澱粉の呈色を障碍するを以て若しキサントゲン酸カリを含有するアルコール性加里溶液より適當なる方法によりアルコール分のみを除去し得べくんば斯かる缺點をば艾除するを得べき道理なり。從來文獻中にはアルコールの蒸發除去を試みたるものもあるも余等の經驗によれば少くとも加温によりアルコールの揮散を計らんとする手段は同時にキサントゲン酸カリの甚しき分解を伴ふを以て使用に堪へず。

ヌ、滴定に使用する沃度液は n/20 乃至 n/50 程度を最可とし n/100 程度迄も之を使用し得。但し沃度液の稀薄と成るに従ひ滴定終末點の確認と盲驗量の測定は次第に困難の度を増加すべし。従つて一般の定量用として沃度液を最低 n/100 と定むれば二硫化炭素相當量も沃度液 1cc に對し 0.76mg 以下に引下ぐる事を得ず。然して目的とする可檢空氣中の該瓦斯存在量は概ね遙に少量なるが故に本法を正確に驅使せんと欲せば可檢空氣量を可及的増大するの要を認む。

(II) 銅塩水溶液による滴定法

キサントゲン酸カリの中性又は微弱酸性溶液に銅塩溶液を加ふれば不溶液のキサントゲン酸銅を析出す。此性質を利用して二硫化炭素量を測定せんとする方法は古來より極めて數多ありて其最も利用價值大なりとせられたるは Harding, Daran, Huff 等によりて追試せられ又吾柳橋により研究せられたる方法にして其根本は銅の過剰量を加へ放置して生じたるキサントゲン酸銅を濾去し濾液中の銅剩餘量を沃度法にて還測するにあり。

最も合理的に操作せる場合の本法の正確度には充分信頼すべきものあるもキサントゲン酸銅の沈澱は之を析出濾去する爲にやゝ長時間を必要とし更に濾液を沃度液により正しく滴定せん爲には猶若干の操作を要し些か煩雜の嫌ひありと云ふべし。依て余等は從來一部に於て使用せられたる銅塩溶液による直接滴定法を復活せんと企圖し滴定終末點標示藥として Se livounoff の使用せるグアヤク樹脂溶液を使用すればほぼ直接法として利用し得る程度に到達せるものと認めたり。本法は前述の Gastine 法と同じく二硫化炭素を一先づキサントゲン酸カリと化し之を微弱酸性溶液となし稀釋銅酸を加ふれば茲にキサントゲン酸銅を生じ過剰の銅はグアヤクの存在に於て式(1)の如く反應しグアヤク脂を酸化し液の青變するを以て終末點と成すものなり。



(i) 試 薬

イ. 吸 收 液

ロ. 1 mol 稀醋酸

ハ. フェノールフタレイン溶液

ニ. 0.5% アルコール性グアヤク脂溶液

ホ. 硫酸銅液 硫酸銅結晶 1.64g を水に溶解して全量を 1l としたるものを原液とし用いて臨み之を 10 倍乃至 20 倍に稀釋して使用するべし。本原液の 1cc は二硫化炭素 1mg に相當す。

(ii) 實 施 法

沃度法に於けると全く同様にして二硫化炭素をアルコール性加里液中に捕集し液を氷冷しつつ稀醋酸を以て中和しフェノールフタレイン溶液の赤色の正に消失するに及び更に 2 滴の醋酸を追加したる後グアヤク脂溶液 0.5cc を添加し靜に搖動しつつ硫酸銅液を滴加し全液の綠色を呈するに至り茲に使用せる銅液量を求め之に二硫化炭素對應量を乘じ二硫化炭素量に換算すべし。

(iii) 本法と沃度法の比較

本法と沃度法との定量値を比較すれば次の如し(第 9 表参照)、表中に現れたる値に依れば銅法は沃度法に比し幾分過少の滴定値を與ふ。之はキサントゲン酸銅生成の反應が非計量的には幾分完全ならざること従つて終末點呈色の多少尙早に出現するに基くべし。

(iv) 滴定液量の増減

本滴定は一種の Fällungsanalyse に屬するものと考へ得べきを以て銅とキサントゲン酸との反應の完全なる程正確なるは明白なるも遺憾乍ら本反應は其反應物質と液量との割合如何により必ずしも常に迅速且つ完全なりとは云ひ難く Huff の言明によれば 0.4mg の二硫

第 9 表

| 番 號 | CS ₂ (mg) | | 兩・法 の 差 (沃度法—銅法) |
|-----|----------------------|------|---------------------|
| | 沃 度 法 | 銅 法 | |
| 1 | 0.48 | 0.46 | 0.02 |
| 2 | 0.92 | 0.90 | 0.02 |
| 3 | 1.82 | 1.79 | 0.03 |
| 4 | 1.97 | 1.88 | 0.09 |
| 5 | 3.66 | 3.54 | 0.11 |
| 6 | 3.64 | 3.50 | 0.14 |
| 7 | 4.99 | 4.99 | 0. |
| 8 | 9.99 | 9.82 | 0.16 |

化炭素に對し 6cc 以上の液量 (アルコール含量は不明) を使用すれば銅塩の析出を遲滯せしめ其完全析出に長時間を要すべしと云ふ。依て余等はやゝ過剩の吸収液中に 1mg の二硫化炭素を取り實施法に従ひ處理したる後夫々其 1cc が 0.1mg 及 0.07mg の二硫化炭素に相當する銅液を以て滴定し滴定値を比較せり(第10表参照)。即ち液量の増加は定量値を少なからしめ誤差を招くを以て滴定使用液量は可及的少量となすの必要を認む。

第 10 表

| | | | | | | |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 吸 收 液 量 | 10 | 20 | 30 | 20 | 40 | 60 |
| 中 和 後 全 液 量 | 20 | 40 | 60 | 40 | 80 | 120 |
| CS ₂ (mg) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 同上檢出値(mg) | 1.003 | 0.994 | 0.976 | 0.996 | 0.975 | 0.941 |

(v) 滴定終末點及誤差

Selivounoff は本滴定は甚だ正確にして終末點認知に於て生ずべき誤差は僅に 0.001/mg 程度なりと云ひ吾が柳橋は終末點は不鮮明にして到底定量に適さずと述べたり (但し柳橋は實驗成績を掲げ居らず), 余等上記の實驗成績よりすれば其 1cc が夫々 0.07~0.1mg の二硫化炭素に相當する銅液を用ひて滴定せる際の誤差は普通 0.01~0.02mg 程度に止むるを得たり。然して純キサントゲン酸カリのアルコール性水溶液を使用せる際は終末點の變色は甚だ鮮明にして液は黄金色より忽然として青色又は深綠色に變ずるもアルコール性加里液を用ふる實際の定量に於ては色調の變化やや漸進的となり液は黄金色より黄綠色を経て綠又は汚綠色に轉ずるを常とせり。

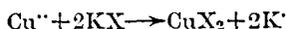
然れ共終末點は若干回の習練により容易に會得し得るものなり。

(vi) 醋酸による中和

醋酸により吸収液を中和するに當りては先づ注意してフェノールフタレイン溶液による赤色を消滅するに至らしめ、寧ろ1乃至2滴更に酸を追加すべし。余等の經驗を徴すれば微量の酸の過剰は本滴定の進行を圓滑ならしむ。

(vii) 銅液の二硫化炭素當量

キサントゲン酸銅生成の反應は次式に従ふと云はる。



果して然らば $\text{CuO}; \text{CS}_2 = 1; 1.913$ にして又 $\text{Cu}; \text{CS}_2 = 1; 2.395$ なるべし。然るに Macagno, Johnson 又は Harding' Doran 或は Huff 及柳橋等の實驗に於ける發見値は一般に上記より大なる比を示し現在此見掛の比率は $1; 1.928$ を妥當なりとせらる。従つて又 $\text{Cu}; \text{CS}_2 = 1; 2.413$ と成るべきなり。此理由としてキサントゲン酸の分解、銅イオンの沈澱への吸着及還測法の生ずる誤差等を唱ふる者有るも未だ歸趨する所を知らず。上記の直接滴定法に於ては還測操作上惹起せらるべき誤差は其一部を排除するを得べく且つ滴定法其自體に付隨したる誤差も無視し得ざるを以て茲には暫く理論値 ($\text{Cu}; \text{CS}_2 = 1; 2.395$) を用ふることとせり。

(viii) 銅液の濃度

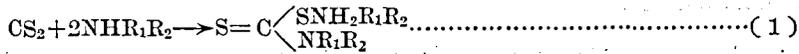
本實驗に於て使用せる銅液は其 1cc が夫々 0.1mg 及 0.07mg (最少 0.05mg) に相當す。然して銅液は二硫化炭素量に應じて廣範圍に亘りて其濃度を變じ得るものなれば雰圍氣に對する試験の場合には便なりと考へ得。但し二硫化炭素量に比し餘りに稀薄濃度の銅液を使用せば滴定液量を増加するを以て必ずしも稀釋溶液を使用する方可なりとは斷じ得ず、余等が上記濃度の液を使用したる所以又茲に在す。

4. 比 色 法

比色定量は一般に操作の迅速なるを特徴とするを以て若し其鋭敏性及正確度に許容すべきものあらば最も余等の要求に合致すべし。然れ共現今に至る迄二硫化炭素の比色定量法として提出せられたるもの多くはキサントゲン酸の呈色反應を應用したる方法にして其等は豫試驗に徴するに銅塩を用ふる方法を除外せば殆ど全く使用に堪へず。次に述ぶる Diethylamine 法も元來は Tischler, Higgins 等が有機性溶劑中の二硫化炭素の檢出或は定量法として提唱したる方法にして余等も本法を少しく變更して之を空氣中の微量二硫化炭素定量法として應用し得るの可能性を認めたり共猶ほ二三重要な改善すべき點を有する外余等の調査にも不備の個所未だ少からざるが故に今回は豫報の意味に於て本法の概略を記述し以て諸賢の御高教を仰がん事を欲するのみ。

(I) チエチルアミン比色法

本法は周知の脂肪族第二級アミンと二硫化炭素の結合反応〔式(1)〕及斯くして生成せるチエチルアミンアルキルジチオカルバミン酸の重金属塩溶液による發色を應用したるものにしてこの呈色を標準二硫化炭素溶液の生ずる呈色と比較し以て定量の目的を達成せんとするものなり。



この場合使用し得るアミンは脂肪族第一及第二級アミン又は其置換體並ヒドロ芳香族アミン(例之ピペリヂン)等なるも一般にはチエチルアミン及ピペリヂンを使用す。

(i) 試薬及吸收管

イ. 吸收液

Diethylamine (anhydrous) の 1% 純アルコール溶液なり。本液は用時作製すべし。

ロ. 發色試薬

醋酸銅の 0.05% 純アルコール溶液なり。

ハ. 二硫化炭素標準液

純二硫化炭素の純アルコール溶液にして其 1cc 中に 5%~100% の二硫化炭素を含有するもの數種を備ふべし。

ニ. ナトロンカルク吸收管及塩化カルシウム吸收管

夫マナトロンカルク及鹽化カルシウム乾燥用を充填せる U 字管にして可檢空氣を吸收前に通過せしむ。

(ii) 實施法

一定量の吸收液を容れたる吸收器二箇を吸氣装置と直列に連結し之に塩化カルシウム及ナトロンカルク吸收管を通過せしめたる可檢空氣を 2~3 分間に 1l の割合にて吸氣導通せしむ。吸氣終らば吸收液に純アルコールを追加して一定量となし其一定量を分取し之に發色試薬 0.5~2.0cc を添加し全液を靜かに混和し 3~5 分後茲に呈起せる類黄色を同容量の吸收液中に種々の割合に二硫化炭素を含有せる液へ同じく發色試薬の 0.5~0.2cc を加へ 3 分以上放置したる比色標準液と比較し以て比色に使用せる被驗液中に存在する二硫化炭素量を求め之より標準状態に於ける可檢空氣中の二硫化炭素量を算出すべし。

(iii) 吸收液の溶媒及吸收管

本吸收液はアルコール性なり。余等は始め溶媒として揮發性少く然も二硫化炭素を機械的にも善く吸收し且つ比色に際しての發色を妨碍せざるものを選ばんとし若干の調査を施行せるも未だアルコールに優るものを見ず。蓋し本溶媒は揮散しやすき缺點を有すと雖も本法は

感度甚だ大にして導通する可檢空氣は僅少なるを以て斯かる缺點は暫らく之を看過することとせり。

吸収管は炭酸及水分を除去する目的を以て使用す。炭酸及水分は吸収能力を減弱せしむる外生成せるカルバミン酸をも再び分解せしむればなり。硫化水素は本法を障碍する故更に炭酸鉛吸収管を併用し之を除去する必要あり。

(iv) 吸収液の吸収能力

吸収液による二硫化炭素の吸収程度如何を検せしに 1l 中々 30~500γ (0.03~0.5mg) 程度の二硫化炭素を含有する空氣に對しては市販傘型吸収器に吸収液を液高約 12cm 程度に容れたもの一筒にて充分なり。二硫化炭素含量が 1l 中 1000γ を超ゆる場合と雖も直列に連結せる第二の吸収液中よりは僅々 20γ 程度を検出したるに過ぎず。

(v) 吸収液中に生成せるカルバミン酸及其銅塩の安定性

一定量の吸収液に夫々同量の二硫化炭素溶液を加へ其一筒に 2~3 分間に 1l の割合にて空氣を導通し約 10l を通氣せしめたる後兩者に發色試薬を加へ呈色を比較するに吸収液 50cc 中に 50~450γ の二硫化炭素を含有すべき場合何等の差違を認めず。更に豫め發色試薬を加へたる吸収液に同じく空氣貫流を行ふも成績全く上記と等し。即ち吸収液中に生成せるカルバミン酸及其銅塩は安定なりと云ふべし。但し可檢空氣を豫めナトロンカルク吸収管にて洗滌せず直ちに吸収液中に導通する時々は液中のカルバミン酸及銅塩は瞬時にして分解減少するを認むべし。之本法にナトロンカルク吸収管の必須なる所以なり。

(vi) 銅カルバメートの放置による褪色

銅カルバメートの水溶液は不安定にして放置に耐へず従つて比色は急速に行ふの注意を肝要とするもアルコール溶液中の銅カルバメートは遙に安定にして之を室溫に於て散光の下に放置するも一時間以内には殆んど褪色するを認めず。仍つて比色には急を要せざるものなり (第11表参照)。

第 1 1 表

| 50cc中のcs ₂ (γ單位) | 50γ | | 100γ | | 200γ | | 350γ | | 455γ | |
|--------------------------------|------|----------|------|----------|------|-----------|------|----------|------|----------|
| | 肉眼 | 比色計の讀みの比 | 肉眼 | 比色計の讀みの比 | 肉眼 | 比色計の讀みの比 | 肉眼 | 比色計の讀みの比 | 肉眼 | 比色計の讀みの比 |
| 10 | 差違なし | 60/62 | 差違なし | 50/50 | 差違なし | 38.3/38.7 | 差違なし | 34/34 | 差違なし | — |
| 20 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | — |
| 30 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | — |
| 45 | 同上 | 50/50 | 同上 | 同上 | 同上 | 36.7/40.0 | 同上 | 34.4/35 | 同上 | 52.1/60 |

| | | | | | | | | | | |
|----|------------|-------|----|----|----|-------|----|---------|----|-----------|
| 60 | 殆んど 差なし | 50/50 | 同上 | 同上 | 同上 | 40/40 | 同上 | 34.4/35 | 同上 | 51.4/58.8 |
|----|------------|-------|----|----|----|-------|----|---------|----|-----------|

(vii) 比色限界と鋭敏度

本法の鋭敏度は甚だ大にして吸収液 1cc 中の 1r 二硫化炭素を含む時既に淡黄の銅塩の呈色を認め得べく二硫化炭素鑑識法としては蓋し最鋭敏と稱して可なり。比色を行ふには其 1cc 中 0.5~9.0r の二硫化炭素を含有する場合可能なるも肉眼的又は比色計を用ふる際にも最適なるは 1cc 中の含量 4r 内外の時なり。

(viii) 發色試薬の使用量

發色試薬は元來青色を呈す居るを以て比色液 10cc に付 0.2cc 以上の過剰量を加ふれば銅カルバマートの呈色淡き場合には之を妨碍す。仍つて比色標準液を作製するに際しても餘りに過剰の發色試薬は之を慎しむ必要を認むべく大略下の如く吸収液中の二硫化炭素量に應じて之を用ふべきなり。

| | | | | |
|----------------------|-----|-------|--------|---------|
| CS ₂ 量(r) | <30 | 30~60 | 60~120 | 120~140 |
| 發色試薬cc數 | 0.2 | 0.4 | 1.0 | 1.0~1.5 |

但し被驗吸収液中の二硫化炭素量は、事前に之を察知し得べからざるが故に先づ試薬を 0.5cc 宛加へ更に 0.5cc を加ふるも又呈色増加せざるに及び始めて比色操作に移るを可とす。然して試薬の過剰を注意すべきは前述の如く銅カルバマートの呈色淡き場合にして比色液 1cc 中の CS₂ 量が 3r 程度に至らば斯かる杞憂は全く不要なり。畢竟する所斯かる懸念は比色操作を実施するに際し標準と被驗液中に夫々含有せらるべき發色試薬量の過剰を可及的の近接せしめんと欲する爲なり。

(ix) CS₂ の衛生的恕限量と本定量法

本法の感度は優秀なるを以て可檢空氣量は極めて少量を以て足る、第 1 表の示す所により本瓦斯の衛生學的恕限量を假りに 30r/l とせんか其空氣 1l を 10cc の吸収液中に取ることにより既に衛生的可否の判定又は定量をも行ひ得べし。

5. 總 括

上記述せし所を簡単に總括すれば次の如し。

(i) 雰囲気中の二硫化炭素定量法を臨地試験的の見地より検討し從來の定量法中より之が選擇を行へり。

(ii) 其結果標準法とも稱し得べき沃度法及銅法に就き試験實施上に關し若干の調査を行へり。

(iii) チエチルアミンによる迅速比色法の提出を企圖し之が豫試験的報告を行へり。
終りに臨み本調査に就き終始御懇篤なる御指導を賜はりし當所石尾技師に深謝し併せて文
獻の贈與に預りたる近藤六郎氏に謝意を表す。

文 獻

- 1) 徳原; 國民衛生 8, 1238.
- 2) 奥 ; 同 誌 11, 1843.
- 3) 柳橋; 同 誌 11, 1149.
- 4) 近藤; 同 誌 14, 1273, 1297, 1337.
- 5) Feigl et al; Fr. 74, 376 (1928)
- 6) Feigl; ebenda. 83, 93 (1931)
- 7) Frauenhof; Kunstseide 17, 344 (1935)
- 8) Gastine; C. r. 98, 1588 (1884)
- 9) Harding, Doran; Jour. Amer. Chem. Soc. 29. 1476.
- 10) Higgins; Jour. Soc. Chem. Ind. 56, 122 (1937)
- 11) Huff; Jour. Amer. Chem. Soc. 48, 81 (1926)
- 12) Macagno; Fr. 21, 133.
- 13) Matuszak; Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. 257 (1932)
- 14) Radcliffe; Jour. Soc. chem. Ind. 28, 229.
- 15) Ragg; Chem. Ztg. 32, 630, 654, 677.
- 16) Reith; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 53, ([4] 15).
- 17) Rupp, Krauss; B. 35, 4157.
- 18) Selivounoff; Analyst. 54, 488 (1929)
- 19) Tischler; Ind. Eng. Chem. Analyt Edit. 146 (1932)
- 20) South Metropolitan Gas Company; Jour. Soc. Chem. Ind. 56, 287 (1937)

豆腐及蒟蒻の凝固剤として使用せる無機性 鹽類の製品中に移行する分量に関する試験 成績報告

技 師 服 部 安 藏
技 手 武 田 義 道

今回衛生局松尾技師より口頭を以て豆腐並蒟蒻の製造に凝固剤として使用せる鹽化マグネシウム並水酸化石灰の各製品中に移行する分量に就き調査方照會ありたるを以て之が試験を施行し次の成績を得たり。依つて之を報告す。

1. 試験方法

市販の豆腐、凍豆腐、蒟蒻及白瀧蒟蒻各5種宛計20種他に對照として豆腐及蒟蒻の原料品たる大豆3種及蒟蒻粉2種を購入し、先づ其の水分及灰分を定量したる後豆腐、凍豆腐及大豆中のマグネシウム並蒟蒻、白瀧蒟蒻及蒟蒻粉中のカルチウムの含量を夫々定量し夫れより各無水物中の分量を算出せり。

2. 試験成績並考察

前記試験方法に基づきて施行せる成績次の如し。

| 番 號 | 種 別 | 1箇又は 1把の重 量 (g) | 水 分 (%) | 灰 分 (%) | マグネシ ウム (%) (MgO として) | カルチウ ム (%) (CaO として) | 無 水 物 中 の 含 量 | | |
|--------|-------------------|-----------------------|------------|------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------|------------------------|-------------------|
| | | | | | | | 灰 分 | マグネシ ウム (MgOとして) | カルチウム (CaOとして) |
| 1 | 豆 腐 | 316 | 87.03 | 0.54 | 0.16 | — | 4.16 | 1.23 | — |
| 2 | 同 上 | 347 | 87.61 | 0.46 | 0.10 | — | 3.71 | 0.81 | — |
| 3 | 同 上 | 286 | 87.41 | 0.52 | 0.03 | — | 4.13 | 0.24 | — |
| 4 | 同 上 | 367 | 90.48 | 0.54 | 0.09 | — | 5.67 | 0.95 | — |
| 5 | 同 上 | 405 | 89.56 | 0.40 | 0.11 | — | 3.83 | 1.05 | — |
| | 5 種 平 均 | 344 | 88.42 | 0.49 | 0.10 | — | 4.30 | 0.86 | — |
| 1 | 凍豆腐 (高野 豆腐) | 13 | 8.70 | 1.85 | 0.039 | — | 2.03 | 0.043 | — |

| | | | | | | | | | |
|---|------------|-----|-------|------|------|-------|------|------|-------|
| 2 | 同上(みずど豆腐) | 17 | 9.02 | 1.71 | 0.27 | — | 1.88 | 0.30 | — |
| 3 | 同上(膨軟凍豆腐) | 15 | 9.36 | 3.34 | 0.16 | — | 3.68 | 0.18 | — |
| 4 | 同上(春日凍豆腐) | 11 | 8.88 | 2.60 | 0.14 | — | 2.85 | 0.15 | — |
| 5 | 同上(絹こし凍豆腐) | 16 | 9.22 | 2.98 | 0.17 | — | 3.28 | 0.19 | — |
| | 5種平均 | 14 | 9.04 | 2.50 | 0.16 | — | 2.74 | 0.17 | — |
| 1 | 内地大豆 | — | 10.65 | 4.97 | 0.44 | — | 5.56 | 0.49 | — |
| 2 | 一等白大豆 | — | 10.73 | 4.34 | 0.36 | — | 4.86 | 0.40 | — |
| 3 | 大玉青大豆 | — | 6.57 | 4.48 | 0.44 | — | 4.79 | 0.47 | — |
| | 3種平均 | — | 9.32 | 4.60 | 0.41 | — | 5.07 | 0.45 | — |
| 1 | 蒟蒻 | 193 | 97.67 | 0.19 | — | 0.02 | 8.15 | — | 0.86 |
| 2 | 同上 | 153 | 97.71 | 0.16 | — | 0.07 | 6.98 | — | 3.06 |
| 3 | 同上 | 148 | 97.64 | 0.17 | — | 0.09 | 7.20 | — | 3.81 |
| 4 | 同上 | 317 | 97.79 | 0.21 | — | 0.06 | 9.50 | — | 2.71 |
| 5 | 同上 | 317 | 97.79 | 0.17 | — | 0.06 | 7.69 | — | 2.71 |
| | 5種平均 | 226 | 97.72 | 0.18 | — | 0.06 | 7.90 | — | 2.63 |
| 1 | 白瀧蒟蒻 | 173 | 95.95 | 0.30 | — | 0.12 | 7.41 | — | 2.96 |
| 2 | 同上 | 218 | 96.33 | 0.29 | — | 0.09 | 7.85 | — | 2.45 |
| 3 | 白瀧蒟蒻 | 253 | 96.84 | 0.28 | — | 0.11 | 8.86 | — | 3.48 |
| 4 | 同上 | 261 | 96.93 | 0.22 | — | 0.09 | 7.16 | — | 2.93 |
| 5 | 同上 | 263 | 96.96 | 0.26 | — | 0.13 | 8.55 | — | 4.28 |
| | 5種平均 | 234 | 96.60 | 0.27 | — | 0.11 | 7.97 | — | 3.22 |
| 1 | 蒟蒻粉 | — | 14.10 | 3.86 | — | 0.020 | 4.49 | — | 0.023 |
| 2 | 同上 | — | 14.50 | 4.12 | — | 0.025 | 48.1 | — | 0.029 |
| | 平均 | — | 14.30 | 3.99 | — | 0.023 | 4.65 | — | 0.026 |

前記成績に就き豆腐、蒟蒻並共加工品の無水物中の灰分及カルチウム又はマグネシウムの平均含量と夫等の原料として使用せる大豆及蒟蒻粉中の當該含量とを比較するに豆腐及凍豆腐中の灰分の含量は共に大豆に比し却つて少く殊に凍豆腐に於ては大豆の約半量に過ぎず、又マグネシウムの含量は豆腐に在りては大豆の約倍量に相當するも凍豆腐に於ては其の約半量に充たず、蓋し其の理由は凍豆腐は調製の際豆腐を壓搾し大部分の水分を除きて凍結せしめたるを以て著量のマグネシウム鹽は其の際水と共に除去せられたるものと認め得べし。斯くの如く無水物中の含量を以て比較すれば豆腐中には原料大豆に比し約倍量に相當するマグネシウムを含有し比較的著量のマグネシウム鹽の移行を認め得べきも豆腐は約80~90%の水

分を含有するを以て供試品中のマグネシウムの平均含量は其の鹽化物として0.1%に過ぎず、又凍豆腐は無水物中の含量は豆腐に比し著しく僅少なるにも拘はらず其の水分含量少きを以て供試品中のマグネシウムの平均含量は豆腐よりも却つて多量となり酸化物として0.16%を示せり。

次に蒟蒻及白瀧蒟蒻の無水物中の灰分の平均含量は共に蒟蒻粉に比すれば約倍量に相當し又其のカルチウムの含量は蒟蒻に在りては蒟蒻粉の約100倍又白瀧蒟蒻に在りては約125倍に相當し製品中に比較的少量の石灰の移行することを認めたり、然れ共蒟蒻類は通例95%前後の水分を含有するを以て供試品中のカルチウムの含量は著しく少量となり蒟蒻は平均0.06%、白瀧蒟蒻は0.11%を示せり。

尙ほ参考として E. Wolff; Aschen-Analysen (1871) 中より主要植物性食品を選び其の灰分、カルチウム及マグネシウムの含量を示せば次の如し。

| 種 別 | 無 水 物 中 の 含 量 (%) | | |
|---------|-------------------|-------------------|--------------------|
| | 灰 分 | カルチウム (CaOとして) | マグネシウム (MgOとして) |
| 大 麥 | 4.45 | 0.307 | 0.109 |
| 裸 麥 | 4.46 | 0.366 | 0.138 |
| 燕 麥 | 7.17 | 0.500 | 0.262 |
| 白 米 | 0.39 | 0.013 | 0.044 |
| 米 糠 | 6.08 | 0.132 | 1.057 |
| 玉 蜀 黍 | 5.33 | 0.576 | 0.304 |
| 大 豆 | 3.80 | 1.701 | 0.586 |
| 豌 豆 | 5.13 | 1.889 | 0.412 |
| 馬 鈴 薯 | 3.79 | 0.100 | 0.187 |
| 燕 菁 (根) | 8.01 | 0.849 | 0.296 |
| 同 上 (葉) | 11.64 | 3.832 | 0.461 |

昭和14年11月