

β_g	測定値			
	第1回	第2回	第3回	第4回
7'	7'	7'	8'	7'
9°53'	9°53'	9°54'	9°52'	9°52'
19°55'	19°55'	19°55'	19°56'	19°55'
29°31'	29°32'	29°32'	29°30'	29°30'
39°50'	39°52'	39°52'	39°50'	39°49'

左右両位置の測定値をとるためには、ノギスの下の方で歯車の下に適当な台をおかねばならない。そこでいずれか一方の測定値に適当な補正を行つて済めばはなはだ便利である。

今上記第1回目の測定の左右値を見ると

β_{gl}	β_{gr}	$(\beta_{gl} + \beta_{gr}) / 2$
-0.5'	14'	7'
9°46'	10°01'	9°53'
19°49'	20°02'	19°55'
29°23.5'	29°40'	29°32'
39°44.5'	39°59.5'	39°52'

今かりに左位置が測定に便利なものとして各

β_{gl} に $\beta_g=0$ のときの補正項 $(\beta_{gr} - \beta_{gl})/2=7'$ を加えて見ると

β_{gl}	補正項	補正值
-0.5'	7'	6.5'
9°46'	7'	9°53'
19°49'	7'	19°56'
29°23.5'	7'	29°30.5'
39°44.5'	7'	39°51.5'

となり、よく一致することが分る。

9. 結 語

1. 高級な測定器具のない場合でも、ノギスだけではすば歯車の傾角の測定を合理的に行うことができる。

2. 定盤歯車自体の狂いによる誤差を除けば最大誤差3', 普通2'程度の誤差を見込んでおけば充分である。

3. 左右両位置の測定を行わないでも、一方のみの測定値に補正を加えて間に合わせることができる。

高周波滴定装置の試作と 錯塩生成反応への應用

原 沢 四 郎 ・ 吉 野 隆 ・ 木 南 富 吉

1. 緒 言

高周波容量分析法は溶液による高周波のエネルギー吸収を利用するものである。即ち高周波の回路内に置かれた溶液中で化学反応を起さしめて反応に伴う溶液の等価インピーダンスの変化から溶液内の微細な変化を追跡する化学分析法である。斯る試みを初めて報告したのは、F. W. Jensen, A. L. Parrack (1946年)¹⁾で続いて森龍太郎氏²⁾, Blaedel³⁾, 藤原鎮男氏⁴⁾等の報告があり最近二三の紹介文献⁵⁾⁶⁾⁷⁾も見られる。

著者等は次の各項を目的として、高周波滴定装置を試作した。

(1) 常用容量分析に、実用し得る適当な感度と安定性を有する装置の試作。

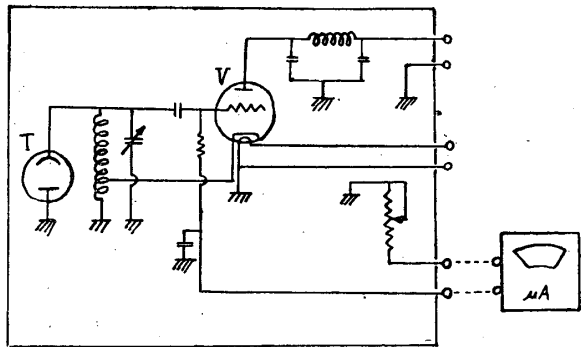
(2) 電源に高価な高圧蓄電池等を使用せず交流電源を使用して(1)を満足する。

(3) 進んで有機化合物の錯塩研究への応用性の検討。

以上の内(1), (2)については所期の目的を達し(3)についても2~3の知見を得たので報告する。

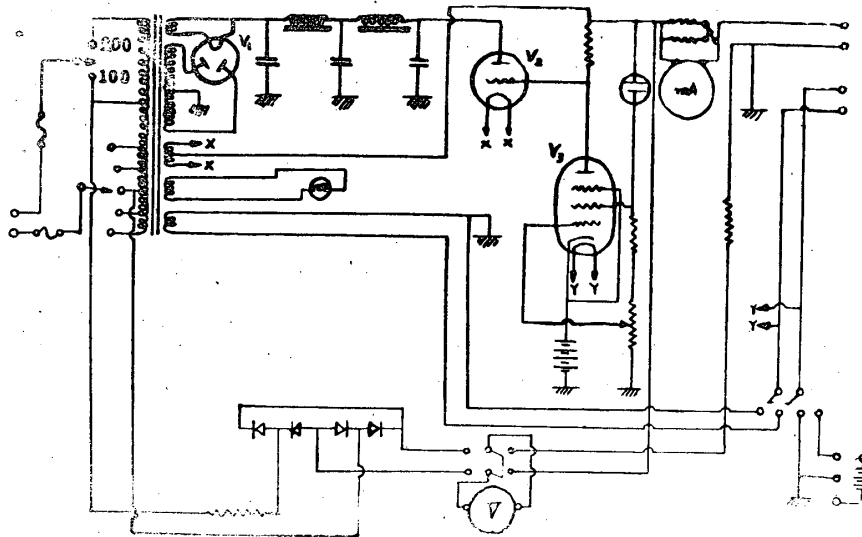
2. 実験装置

第1~2図に本装置の回路結線図を示す。発振部は、ハートレー発振で、検出方式は格子電流の直読による。電源部は、発振管の陽極に供



第 1 図
発振部

T : 滴定槽、 V : UY--76



第 2 図
電源部

V₁ : KX-80, V₂ : UX-2A3, V₃ : UZ-6C6

給される直流を電子管による自動制御によつて安定に保つようにした。尚交流入力電圧の変動が特に甚しい時は、電源部の制御管6C6と発振管UY-76の加熱線条のみの電源を6Vの大容量蓄電池に切替えられる。ただし特に精密な測定を要する場合の外は全交流式として充分な動作状態である。

第1表は電源部の性能を示す。各交流入力電圧に対する左欄の直流負荷電流における直流出力電圧を実測した値である。

滴定槽は容量負荷型とした。(第3図)従来C型及びL型何れの負荷方式においても、測定

が不安定であることが多くの研究者によつて報告されている。(おそらくビーカーの電極に対する接触不良であると考えられる)それについて、著者の一人吉野はC型の場合の対策として第3図に示すように底部電極の錫箔を合成樹脂で直接ビーカー底に、はりつけて、スプリングで接地し、電極の接触を不変にして、極めて安定な測定を可能にし得た。

第 1 表 電子管自動定電圧装置の性能

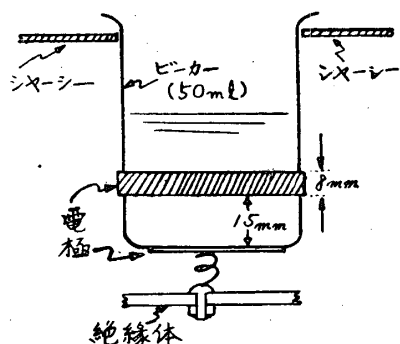
交流入力 直流出力	70V	75V	80V	85V	90V	95V	100V	105V	110V
3.2mA			200V	200V	200V	200V	200V-	200V-	200V-
7.9 "	200+V	200+V	200+	200+	200+	200	200	200	200
25.0 "	218	200	200	200	200+	200+	200	200	200+
36.0 "		218	200	200	200	200	200	200	200-
45.0 "			170=	170-	170-	170-	170-	170-	170-

(+, -記号は、それぞれ[やや高い], [やや低い]の意)

又この方法は、被検体によつて、極板面積を種々に変えて、最適の極面積のものを選択使用するのに便利である。

ポデー・エフエクトについては、第3図の

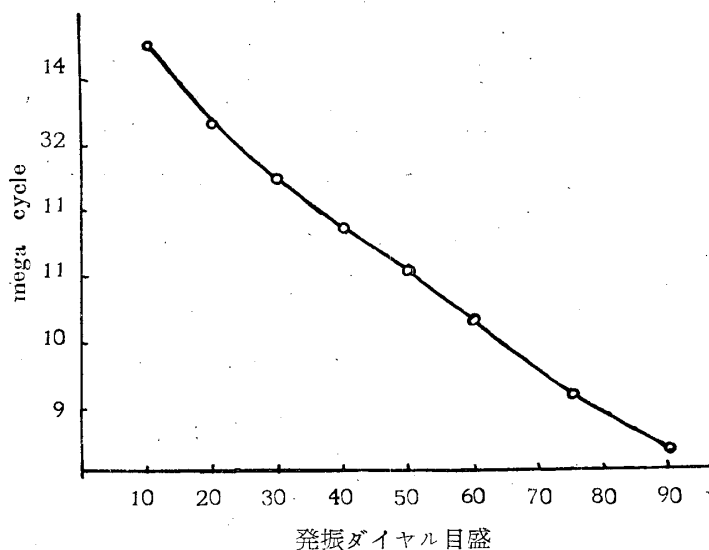
ように配置した著者等の装置では全々感じられなかつた。(本装置の発振周波数は第4図に示す)



第3図 容量負荷型滴定槽
(図には省略したがリング電極もアクリル樹脂の絶縁板で支持してある。)

3. 実験結果及び考察

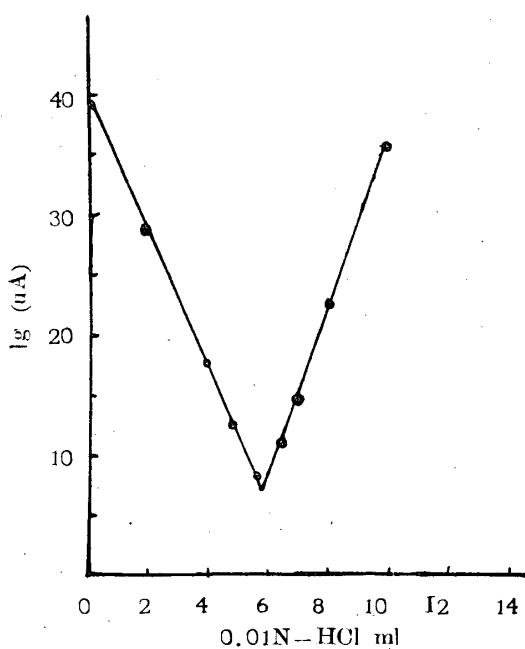
滴定装置の検定の目的をもつて、著者は先づ酸アルカリ中和反応及び Cl^- と Ag^+ の沈澱反応の追試を行つた。数回滴定を行つた結果その終点が完全に一致し、それ等はまた、指示薬法の結果とも良く一致した。水道水中の塩素イオンの定量に当つては、 $0.001\text{N}-\text{AgNO}_3$ を用いたが、感度其他に何等の異常も認められなかつた。従つて著者等の試作装置は百分の一規定から千分の一規定の範囲で充分実用的であることがわかつた。



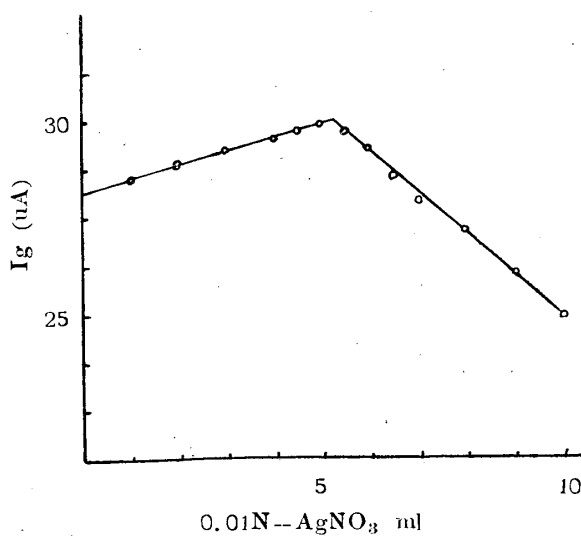
第4図

錯塩生成反応への応用

a) 滴定を行うべき最適濃度について Forman 及び Crisp⁸⁾ が提出した実験式 $\lambda c = K \{ \lambda : \text{エネルギー吸収最大の波長 (cm)}, C : \text{溶液の濃度 (Normality)}, K : \text{電解質に固有の常数} \}$ によれば電解質の種類によつて、周波数及び濃度の適域が存在する訳であるが著者等は都合上、第4図に示す周波数範囲のみに限定した。予備実験の結果著者等の用いた塩類(第2表)においては、周波数の低い方に感度が増加する事を認めたので以下の実験では、常に 8.3Mc/sec を用いた。この周波数において濃



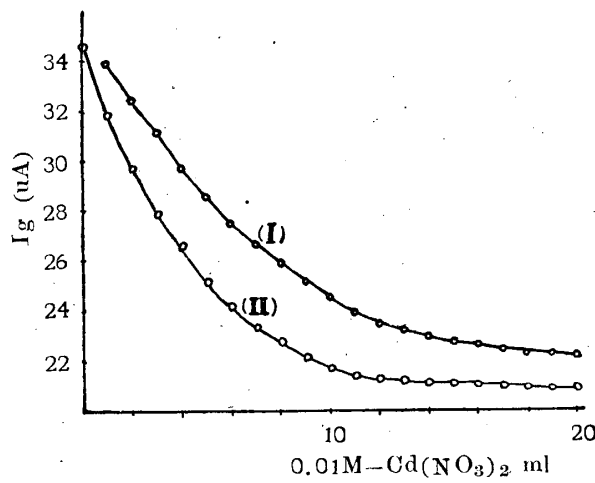
第5図
試料: $0.01\text{N}-\text{NaOH}$ 5ml



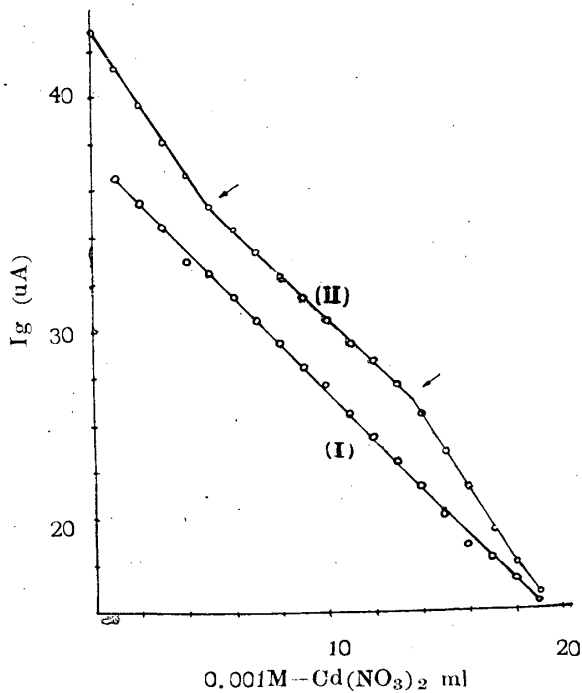
第6図
試料: $0.01\text{N}-\text{NaCl}$ 5ml

度と検出量 (I_g) が直線的関係を示す濃度は、第2表中のすべての金属塩について、 $1/1000\text{mol}$

濃度であつた。この関係は第7図及び第8図について説明すれば、第7図の曲線(I)は0.01molの $Cd(NO_3)_2$ を蒸留水中に滴下したもので、第8図の(I)は同様に0.001molの $Cd(NO_3)_2$ を滴下したものであつて、0.001molの場合に、検出量と濃度の間に直線関係が得られる。またそれ等のそれぞれの濃度で試料を滴定した曲線、第7図の(II)及び第8図の(II)を対照すると明かなように、濃度の不適当な場合には、屈曲点の判定が、困難か或は不可能である。



第7図
(I) 空試験
(II) 試料: 0.01M-Pyridine 1ml



第8図
(I) 空試験
(II) 試料: 0.01M-Pyridine 1ml

	屈曲点 (金属塩: Pyridine)	既知化合物
$AgNO_3$	1:2, 1:1, 1:0.5	1:2
$Cd(NO_3)_2$	1:2, 1:1, 1:0.75	
$Ca(NO_3)_2$	1:1, 1:0.75	
$Sr(NO_3)_2$	1:1	
$NaNO_3$	1:4, 1:1	
$Cu(NO_3)_2$	1:5, (1:4), (1:2.5), (1:1.6), 1:1, 1:0.75	1:5, 1:4, 1:3, 1:2, 1:1
$Pb(NO_3)_2$	1:1.7, (1:1), 1:0.75	

第2表
ピリジン金属錯塩
()内は不明瞭点

(b) ピリジンの金属錯塩について

以上に述べたところから従つて、 $AgNO_3$, $Cd(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $NaNO_3$, $Cu(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ と C_5H_5N の錯化合物につき、実験の結果滴定曲線の屈曲点から第2表に示すような各種の組成を有することが推定された。これらは夫々少くとも6回の実験結果から確実に認められるものを挙げた。括弧内のものは6回のうち2~3回出現した屈曲点で、一応不明瞭点として取扱つた。その他は毎回出現した確実な屈曲点である。著者等が調査した文献(主として Gmelins Handbuch)には、これ等の錯化合物についての記載はごく少い。第2表の既知化合物と対照すると屈曲点の多くは(不明瞭点も含めて)既知化合物と一致し、或は新にその存在を予想せしめて居る。これ等の新しい組成のものは、勿論本法のみでは、その存在を確証されたことにはならないが、他の方法による測定結果と併せて、将来その存在を期待され得る点であろう。

原氏⁹⁾等も、ピリジンその他の有機化合物と金属塩との錯化合物の研究を行つて、既知化合物より多くの屈曲点(不明瞭を含む)を記録して居る。一般に高周波電場内における錯化合物は従来認められたものより多く見出(未だ予想の域であるが)されて居る傾向がある。

前述したように錯塩の研究において、不明瞭点が多数存在し、しかもそれ等が避けられないとするならば、慎重な取扱を要する問題である。今これ等について考察して見る。

ピリジンの金属錯塩の滴定曲線は、一般の無機化合物相互間の滴定曲線に比して、屈曲点の凸部或は凹部の変化が小さい。これはピリジンとそれ等の金属塩との反応が、一般の電解質相互間の反応とは趣を異にしているためである。即ちピリジンの場合はピリジン環中のN基が一对のローンペア電子を持ち、これが金属塩に配位し、種々の錯化合物を作ると考えられる。従って反応の前後において、電荷或いはイオンの大きな出入若しくは増減がないものと信じられる。故に高周波電場内においては、一般電解質の場合のように検出量の大きな変化を期待する事は出来ない。この意味において、ピリジンのような被検体の場合には、可能な限りの高い感度で測定すべきであろう。周波数及び濃度の最適値を選択使用することは勿論、装置そのものの感度及び安定度を充分高く製作することが望ましい。以上の配慮とピリジン錯塩がかなり不安定な化合物であることを充分考慮して更に検討を加えるならば不明瞭点に関する事情は今少し判然とするであろうと考える。

4. 要 約

著者等の試作した高周波滴定装置は、一般の電解質溶液の中和並びに沈澱反応においては充分な感度と安定度を有し実用的である。

AsNO_3 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の各々のピリジン錯塩と推定される多くの屈曲点を検出し得たがそれ等についてはなお今後の検討を要する。

本研究に際し、装置の製作について助言を戴いた本学日井源意氏に謝意を表する。

文 献

- 1) Jensen F.W. and Parrack A.L. ; Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **18**, 595~9 (1946).
- 2) 森龍太郎 ; 化学と工業, **1**, 213 (1948).
- 3) Blaedel W.J. and Malmstadt H.W. ; Anal. Chem., **22**, 734 (1950).
- 4) 藤原鎮男 ; 東大輻射線研報, **4**, 23 (1949).
- 5) 高橋武雄, 木本浩二 ; 化学の領域, **5**, 324 (1951).
- 6) 日井雅一郎, 嘉村祐一 ; 同上, 330 (1951).
- 7) 武者宗一郎 ; 化学と工業, **5**, 483 (1952).
- 8) Forman J. and Crisp, D., Trans. Faraday Soc., **42A**, 185 (1946).
- 9) 原礼之助 ; 薬学雑誌, **71**, 1128 (1951).

V型、角型切欠をもつ丸軸の回轉曲げ疲労

大 野 元 明

1. 緒 言

丸軸の外周に略々同じ外周幅の65°V及び矩形形状角型の深い先鋭切欠をもつ軟鋼試験片について回轉曲げ疲労試験を行つてみた。目的は両者の応力集中の相違に基く耐久限度と疲労破壊の進行状態を比較することである。深い切欠を

もつ耐久限度についてH. F. Moorの90°V、幅の広い角型について行つたものがある。筆者の外周幅を略々同じにした意味は切欠形状を底辺b、高さhの矩形及び三角形に揃えるためであり又先鋭切欠とした理由は切欠形状についての応力集中の相違を明瞭に表わすためである。

第1表 供試材料の機械的性質

試験片番	上降伏点 kg/mm ²	下降伏点 kg/mm ²	引張強さ kg/mm ²	真引張応力 kg/mm ²	伸 %	断面収縮 %	硬 度 V. H. N	備 考
1 ~ 10	52.0	41.0	61	70.2	5.8	10	157	V. 角
11 ~ 15	52.0	41.0	61	70.2	5.8	10	157	V
16 ~ 20	23.7	23.2	36.8	80.4	20	41	121	平 滑
21 ~ 25	53.6	53.3	56	62.7	9	14	150	V
26 ~ 30	35.6		46.4					角
31	31.4	30.0	44.6	89.6	27	42	157	