

講 話

カロリメター-Calorimeterの話

平 田 敏 雄

何にか新しいものを御話し致したい希望を持つて居りますけれど茲四・五年間は獨逸雜誌は一冊もこず御話しに適當のものを見附かりませんから古きものたるは云ふまでもなけれども當節は食糧問題のやかましき時にて食品のカロリー數なども屢々談ぜらるゝことなれば一とつカロリーを測定する装置即ちカロリメターに就て御話し致すことゝ致しましたカロリメターの構造とが使用法などは物理又は化學の實驗書或は燃料論の書籍には粗密の差こそあれ大抵記載せられてあるものですが書籍のみにたよりては中々うまく運びません幸ひ本校に於きまして昨年好機ありてカロリメターとして最も廣く用ゐらるゝベルツロ＝マーラー Berthelot-Mahler 式のカロリメターを購求することを得まして實地之を使用致すことが出来まして書物もよみ人にも聽て漸く相當の成績を得るまでになりましたから之を御使用なさる方の爲にもならんかと存じ旁茲に御話し致すことに致しました次第であります學校にて買入れましたのは日本製で昨年の春のこと代價は附屬品こめて四百餘圓であつたかと存じます此器械を買入れて使用するには壓縮酸素(之は醫療器械店にある酸素ガス吸入用のものを購へば宜しい)と電流(之は室内の電燈を用ゆれば宜しいので交流でも直流でもよいのです)さえあれば充分でありますから随分田舎でもカロリメターさえ購へばたいした設備はいらぬものです前置は之れ位にして本題に入ります。

カロリメターと云へば測熱器又は量熱器などゝ云ふ譯もある

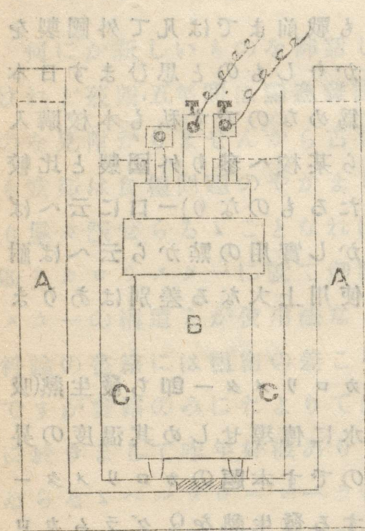
通り物質の變化に伴ひ發生する熱量を測定する器の謂にして其構造も種々あります其等のものを一々羅列しましてもつまりませぬから茲には前置にも記しましたベルツロ＝マーラー式のカロリメターに就て私の實驗したる範圍で申しますベルツロのカロリメター及び本題のカロリメターも戦前までは凡て外國製を購入したもので日本製などは全く無かりしものと思ひます日本製の出来たるは云ふ迄もなく戦争の爲めなのです私も本校購入後本器の出来加減がわかりましたから某校へ参り外國製と比較して見ましたが(日本製のは之を模したるものなり)一口に云へば比較にならんと申すべきですか然かし實用の點から云へば耐久度なども無論寡からんなれど先づ使用上大なる差別はありませんと申して差支ないのです。

カロリメターの多數はウォーターカロリメター即ち發生熱(吸收の場合にて可)を其周圍にある帶温水に傳導せしめ其温度の昇り(或は下り)により其熱量を測知するのです本題のカロリメターも其通りであります即ち測定せんとする發生熱を Q グラムカロリー此熱量を受けたる水量 W グラム寒暖計の昇りを t とすれば

$$Q = W \cdot t \quad (1)$$

此關係より水重 W を天秤にて測定し置き寒暖計の昇りを觀測すれば其れで Q は算出されます斯く云へばカロリーの測定は非常に簡單であります但し實際は常温の水は温度昇れば直ちに周圍に放射及び傳導を始めますから之を絶対に防止しなければ右様の簡単な計算は出来ません然らば實地に之を如何にするかと申しますと多くのカロリメターでもそうでありますが本題のカロリメターにては其水容器の周圍を其れと密着せぬ様に約五分位の間隔をへだてゝ金屬製二重壁の大なるシリンダーを以て包圍してあります此二重壁の内は常温水を以て充てゝあります(第一

圖A) 斯様に致しても温熱の放射傳導は絶対に拒ぐことの不可能なることは勿論であります。普通精密さを宜敷きならば後に御話し致す計算方法を以つて放失熱量の補正を施せば足るのであります。

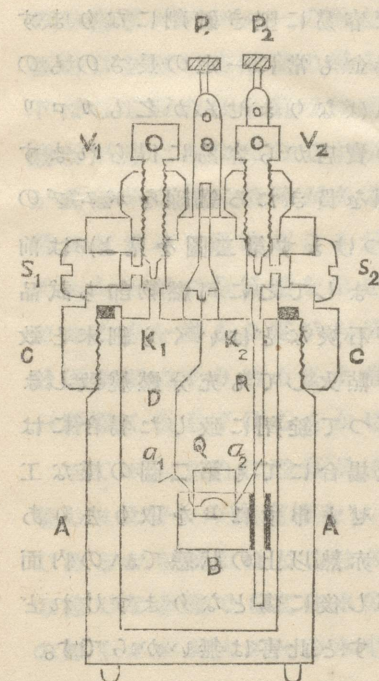


第一圖

此瞬間に燃了せしめる爲にボムプ Bombe を用ゐますボムプは二〇氣壓以上の酸素をつめるのみならず内容瓦斯は燃焼の爲に熱せられますから一時は随分高き壓を受くるものでありますから厚き鋼鐵で製してありますが耐壓試験を経てあるものが必要で萬一傷があつたりして薄弱でありますと爆裂して危険であります又平素使用後も充分拂拭して錆腐しない様に注意せねばなりません又此ボムプには酸素の導入口燃焼廢氣の逸出口及びねぢ締めとなり居る蓋等のねぢは錆腐せぬ様に注意し實驗中内部より氣體の漏泄せぬ様に致し置ねばなりません此ボムプは此カロリメーター中最も大切な部分でありまして其構造もあつと

ベルツロ又はベルツローマラーのカロリメーターの特色は物質を空氣中で燃焼せしめずして二〇乃至二五氣壓の酸素中で燃焼せしむる點にあるのです放射傳導は普通のカロリメーターには相當にあるもの故たとひ補正を加へるにしても燃焼時間の可成短くして速かに其最大温度を示すもの程好結果を與へますから此點から見れば此カロリメーターなどは甚だ宜敷いのです電流を通すれば殆んど一瞬間に燃了します。

こみ入つてあります第一圖のBは其れて第二圖は特に其構造を示す爲に細かく圖したるものです。



第二圖

ボムプの構造は第二圖の如くで全部鋼製で圓筒AAと其蓋CCの二部に分れます圓筒AAの内面は白金張りは望ましいのですが高價の爲白色エナメル引になつて居ます蓋CCは其構造稍複雑でありますDA₁及びRA₂は白金線及び白金管であります此等は皆蓋の裏面に屈付けてあるのです。

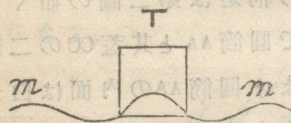
CCより上部もすつかり蓋に屈附るたものでSは螺旋栓VはKの口を塞ぐ細長き螺旋栓Pは電流の導線を固定する小ネジRは細長き白金管Bは燃焼物質を入れる、白金皿C₂は白金管上に設けたる小突起DA₁は白金線(稍太き)電流はP₁及びP₂の下の小孔より導線によりDA₁及びRA₂に傳はるものです酸素を此器に充つるにはS₁S₂の栓を去りS₂より酸素を送りK₁の細口を経てS₁の口より噴出せしめ空氣の驅出されしときV₁をねじてK₁の口を閉ぢ適當の壓に達せしめます。

今石炭の良否を検せん爲に先づ其燃焼熱を測るとして此器の使用法を述べます壓縮酸素中に於きまして石炭などを完全に燃焼さすにはちよと工夫を要するもので先づ石炭を粉末にし之を小型の圓筒型に壓搾します(第三圖)。

そして之を固めるときに導火線となる細き鐵線 mm を中に

挟みこみます之を致すのには錠劑製造器が此カロリメターを購
ふときに附屬品となつて居りまして石炭などでも少し強く壓し

ますれば容易に堅き錠劑になります
mmの針金も常に一定の長さのもの
を用ゐねばなりません之もカロリ
メターの賣店から容易に得られます



第三圖

此の錠劑を貫きたる鐵線をボンプの
導線端 A_1 と導管 B の小突起 A_2 に結びつけます(第二圖を見よ) B は前
にも申した通り白金製の皿でありまして之に可燃物即ち試品
を入るゝ様出來たものでありますが石炭などはいくら細末と致
しましても此皿中に此儘入れ鐵線で點火しても充分燃焼致しま
せん錠劑にすれば完全にもゑます依つて錠劑に致した場合には
是はいらぬものですが私は矢張り此場合にても第二圖の様な工
合に附け置く方宜敷しと思ひますなぜと申すに B を取り去りあ
りますと鐵線の飛び散りしものなと赤熱以上の状態で AA の内面
に觸れますとエメメルは直ちに融解し後に傷となりますけれど
第二圖の如く白金皿で受けて置きますと此害は無いからです。

諸て針金にて石炭錠を $A_1 A_2$ に屈付けた後は CC の蓋を靜かに AA
筒の上に置てねぢまして第二圖の如く密着せしめます密着せし
めて二〇氣壓の酸素も少しも漏れぬ様致すには CC を附屬品たる
大なる把手附のねじ締めにより力を加へて充分ねじ置くことが
必要です。

次は酸素を充すのですが酸素はボンプ入りのものを求め(之は
二〇〇氣壓位に壓搾してあります)其の噴出口に調節器(酸素の出
方を加減してボンプ口よりマノメターに連結せしむる装置)を取
りつけてマノメターと連結せしめマノメターより銅製螺旋管を
以てカロリメターのボンプ口即ち第二圖 S_2 の口に連結せしめま

す然る後前に申した様に先づ徐に酸素を送り(勿論 S_1 の栓は除去
し置く) AA 内の空氣を驅除し次で V_1 をねじて S_2 の口 S_1 に通せぬも
のを塞ぎマノメターの針を注視し二〇氣壓を示すに至れば調節
器の口を塞ぎて酸素の導入を絶つのです吹て V_2 の螺旋栓をねじ
下だして S_2 の口を閉づれば其れで $CAAC$ のボンプ内に二〇氣壓の
酸素が充たされたのですが實際は CC の蓋が未だ充分密合せぬと
か或は V_1 の栓に故障があるとかして二〇氣壓を永く保續せず氣
體がボツボツ逃けることが往々ありますから之をためすにはマ
ノメターが二〇氣壓を示せば調節器の口を閉ぢて暫く指針の動
かぬことを視る必要があがりますもし前掲の個所に故障あれば指
針はすぐに下り始めます左様のときは CC を締めなをすとか V_1 を
一層強くねじ下けるとかせねばなりません。

さてボンプ内に酸素が注文通りつまりましたらば連結管をは
なし S_1 及び S_2 の螺旋栓をはめて其口を塞ぎ(之は既に $V_1 V_2$ で塞ぢ
てあるから強くねじこむ必要なしと思われまゝ之はさのみ必要
の栓でなき様でも之は水の入ることを防ぐ位のもので第一圖
の如くカロリメターの水中に浸しますカロリメター中に下すに
は第二圖 E の下の大なる孔に紐を通し其れを以て提け下しま
すカロリメターは前に略圖を掲け置きましたが(第一圖)圖中の C
はボンプ C は金屬製の圓筒で點線の所まで水を入れるのです而
して其水の重量を秤量して置くのですカロリメターは圖に掲け
てありませぬが此の外に C 内の水の攪拌器 D の水の温度を示す
寒暖計(多くはベックマン氏寒暖計を用ゆ)が C の圓筒の中に浸さ
れてあります尚ほ攪拌器は三〇分間以上も攪拌しなければなり
ませぬから上部に車輪が附て居てモーターで廻轉せしめ得る様
になつて居ます A 及び C に入る水は長く室内に置きまして室温
を得たものを用ゆる方よろしです。

次に實驗するには電流を通じて試品を燃やす約一〇分以前より攪拌器を絶えず動かす。内の水温を一分間毎に觀察します。〇分より始め第九分の觀察を終へ第十分目には温度を読むのを止めて速かにスリツチを動かして電流を通じますれば試品は直ちに盛んなる燃焼をしますから。内の水は急速に上昇し始めます。次で第一分第二分と毎一分時に温度を記録しまして第三〇分までに至るのです。其れで一實驗は終へたのです。最初の一〇分間は温度は殆んど變じません(定温水の場合)から寒暖計を読むのに早くありますが電流を通じたる後數分間は寒暖計は急速に昇りつゝありまして少し熟練しなければ丁度一分のとき十二分のときなどの温度を読みかねますが慣れてくれば左程むづかしきものでもなく又此部分は他の部分の如く非常に正確によむ必要は無いのです(後の計算法を見よ)。

前に申すのを忘れましたがボンプ中に酸素はうまくつまり居るまでも電流の強さが當を得ませんとなかなか試品は點火しません。然らば電流は如何程のものを用ゐてよきかと申すに之は最も手近かの普通の電燈線又は、一一〇ボルトの直流線を用ゐる之にラムプ抵抗を挟みで最初にA₁A₂の間に(第二圖)鐵線を結びつけ(試品を附せざるもの)電流を送つて見るのです。之が電流が通すれば直ちに火花を發して焼け切れる様ならば其れで宜敷のです。二〇秒もたつのに赤熱の有様で焼け切れぬ様なればいけませんから抵抗を減ぜねばなりません。之は前以てよく試驗して置かねばなりません。

第四圖の如く(試品を附せざるもの)電流を送つて見るのです。之が電流が通すれば直ちに火花を發して焼け切れる様ならば其れで宜敷のです。二〇秒もたつのに赤熱の有様で焼け切れぬ様なればいけませんから抵抗を減ぜねばなりません。之は前以てよく試驗して置かねばなりません。

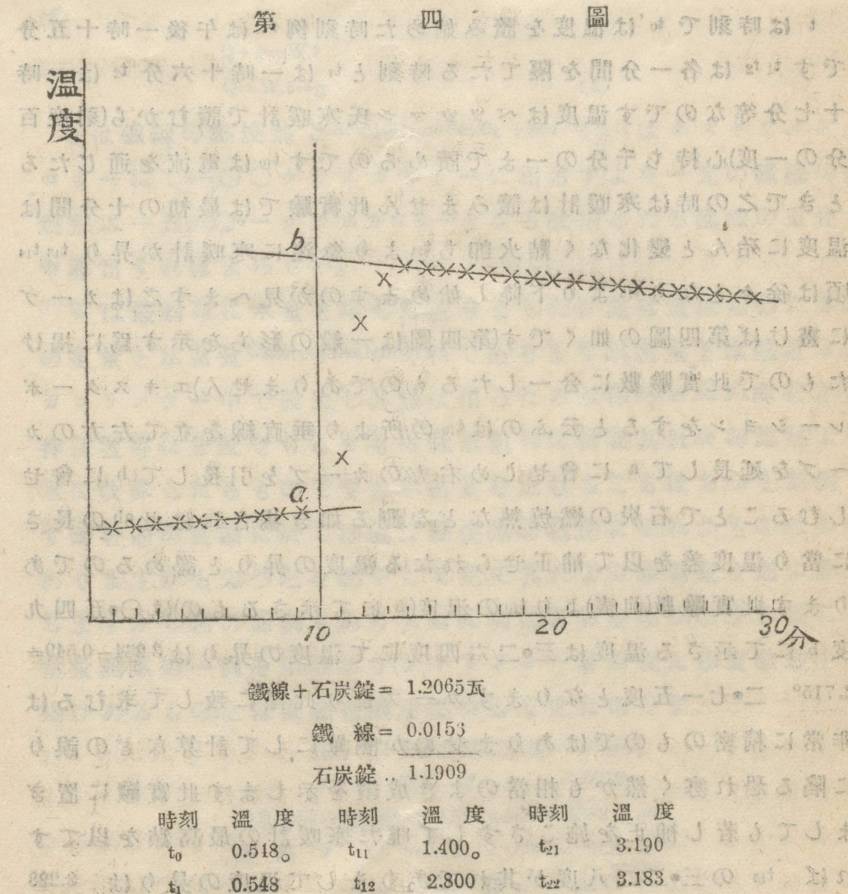
カロリメターの水中にボンプを沈め實驗するときに矢張りラムプ抵抗を使用するのが便利で之を用ゐますればボンプ内に電流の通じ居ること鐵線の燃焼して切斷されることが明かにラムプの明滅で示さるゝからです。ラムプ抵抗が實驗室にあれば抵抗器

は購ふ必要はありません。

終りに以上の觀測結果より所要のカロリーを算出する方法を申します。

先づ第一に寒暖計の昇りの讀みを補正せねばなりません。之を行ふのに簡單で明瞭なのはカーブを畫きて眞正の昇りをエクスターポレートすることです。今之を申すことに致します。

今私のノートより一實驗を掲げて見ます。



t_2	0.549	t_{13}	3.180	t_{23}	3.176
t_3	0.549	t_{14}	3.225	t_{24}	3.170
t_4	0.549	t_{15}	3.228	t_{25}	3.164
t_5	0.549	t_{16}	3.222	t_{26}	3.158
t_6	0.549	t_{17}	3.217	t_{27}	3.150
t_7	0.549	t_{18}	3.210	t_{28}	3.144
t_8	0.549	t_{19}	3.204	t_{29}	3.137
t_9	0.549	t_{20}	3.197	t_{30}	3.130
t_{10}					

t は時刻で t_0 は温度を読み始めた時刻例へは午後一時十五分です t_{12} は各一分間を隔てたる時刻と t_{11} は一時十六分 t_2 は一時十七分等なのです温度はベックマン氏寒暖計で讀むから(刻度百分の一度)心持ち千分の一まで讀めるのです t_{10} は電流を通じたる時で之の時は寒暖計は讀みません此實驗では最初の十分間は温度に殆んど變化なく點火即ち t_{11} より急速に寒暖計が昇り t_{13} t_{14} 頃は徐々となり t_{15} より下降し始めますのが見へます之はカーブに畫けば第四圖の如くです(第四圖は一般の形ちを示す爲に掲げたもので此實驗數に合一したるものでありません)エキスターボレーションをすると云ふのは t_{10} の所より垂直線を立て左方のカーブを延長して a に會せしめ右方のカーブを引長して b に會せしむること石炭の燃焼熱などを測る如き場合には此 ab の長さに當り温度差を以て補正せられたる温度の昇りと認めるのであります此實驗數(前表)より t_{10} の温度(a にて示さるもの)は 0.549 度 b にて示さる温度は 3.264 度にて温度の昇りは $3.264 - 0.549 = 2.715$ 二・七一九度となりますカーブより此様に致して求むるは非常に精密のものではありませんが簡單にして計算などの誤りに陥る恐れ寡く然かも相當のよき成績を示します此實驗に置きましても若し補正を施さずして唯だ寒暖計の最高點を以てすれば t_{15} の 3.228 度が其れでありまして温度の昇りは 3.228

$0.549 = 2.679$ 二・六七九度となりカーブより得た數と約一〇〇分の一 $(2.715 - 2.679)12.715 = 0.0133$ ばかり違ひます。

カロリメターの温度の昇りが以上の如く算出されたらば本問題の燃焼熱(例へば石炭の)は前掲(1)式より直ちに算出されます即ち t は今算出したる温度の昇りを用ゆれば宜敷いのであります唯だ實驗のときに導火線たる鐵線の燃焼熱も加はりてありますから(1)式は(2)の如く書きかゝります Q を石炭のみの燃焼熱とすれば

$$Q + g = W \cdot t$$

$$Q = W \cdot t - g \quad (2)$$

g は鐵線の燃焼熱で $3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4 + 2647W$ (K はオストワルドカロリーにて一〇〇グラムカロリーに相當す)より一瓦の鐵線の燃焼熱は一五八〇・一グラムカロリーとなる故用たる鐵線の重量より算出すればよろしい。

W は最初單に水量と申して置きましたが之は實は用たる水の重量と水當量 Water-equivalent の和であります水當量とは熱量 Q はカロリメター中で發生し其熱は用たる水の外ボム、寒暖計、攪拌装置等に分配せらるゝもの故水以外の物及其れ等の比熱より水に改算したるものです此水當量を定むることはちつと面倒ですが普通の實驗に於ては既に燃焼熱の精密に知れたものは多くありますから先づ之を燃やして見て其れより水當量を遂に算出しますから何の面倒もありません尙ほ計算を明かにする爲に水當量測定の一例を示します(フイन्दレー著物理化學實驗書中に掲げあるもの)之は安息香酸を燃やして見たのです。

$$\text{採りたる安息香酸の重量} = 0.8523 \text{ 瓦}$$

$$\text{鐵線} \quad \quad \quad = 0.0252$$

$$\text{安息香酸の燃焼熱} = 0.8523 \times 6322 = 5388.2 \text{ cal.}$$

$$\text{鐵線} \quad \quad \quad = 0.0252 \times 1600 = 40.2$$

$$\text{合 計} = 5428.5$$

温度の昇度=2.3425。
 5428.5calの熱を受け2.3425°となる水量=2317.4 瓦
 用ゐたる水量=2000.0
 ホマア其他の全水當量=317.4

此實驗には鐵線の燃燒熱は一六〇〇となつて居ますが之は多分前掲の數を四捨五入したものです。

話は思はず長くなりましたから之れで止めにします。

香料につきて 戸 田 里

河野キミエ
 河野ソノノ

廣く香と云へば外界の刺激を吾々の嗅覺が受けて起す一種の感覺である従つて香の成立には二つの要素が必要である一は即ち吾人に存する神經及びその作用で二は即ち刺激を吾人に及ぼす外界の物質である。

今。香につきて研究せんとすれば其要素に従つて二方面がある心理學的生理研究と化學的研究とが即ちそれである私共は今物質即ち香を放つ物質更に換言せば香料が化學上如何なる意味を有するものかについて少しく申上たいと思ふ。

香料の化學的研究は極最近の發達でまだまだ不充分の點が多く従つてまとまつた著書もあり無い只近年發行され香料の研究及び化學工業全書第十四冊位が主なものである。

凡そ物質には元素そのものが香を發するものもあるが多くの化合物である化合物にも無機と有機とがあつて無機化合物にも香を放つものは少くないしかし普通香料として知られて居るものは全々有機化合物に屬して居ると言つてもよい程である。

有機化合物にも脂肪族と芳香族とがあるその何れに香料の多くが屬して居るかと言ふ事は第一に起る疑問であるが是は其名稱から推しても容易に想像し得らるゝことであつて通常知られて居る香料には比較的芳香族に屬するものが多い食品に用ひられる「バニリン」「クマリン」から樟腦龍腦、薄荷腦、桂皮腦等を初めとして日常吾々の接して居るものの内に多くのものを數へあける事が出来るしかし脂肪族にも種々の花の香氣を放つ「リナロール」「ゲラニオール」「チトラール」等の「アルコール」類及び種々の果實の芳香を有する「エステル」類等輕快なる芳香を有する香料少くない。

是等多くの香料は各獨特の香氣を放ち其構造も亦千差萬別であるしかし其香を放つには何等か共通の原子又は原子團を有せないであらうか或は其構造に於て共通點又は類似點は無いかといふ事は誰しも抱く疑問であるもし此點が充分に明瞭となり或一定の原子團を有する化合物が常に同一又は類似の香氣を有しある構造的な原因が常に香氣の強弱を左右する等と言ふ様になつたならば香料の研究は益興味を増し其製造も盛になり新しい珍しい香料を見る事が出来るであらう。

是等の點は今日に於ては不充分乍らも大分研究の歩を進めて居る最近の化學の説明するところによれば或物質が香氣を發する場合には必ず芳香の成立に必要な一定の原子團を含有するもので是を芳香基と言ふ今日芳香基として知られるものに次の様なものがある。

水酸基(OH)アルデヒド(-CHO)ケトン(-CO-)ラクトン $\begin{pmatrix} \text{O} \\ | \\ \text{C} - \text{O} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{C} - \text{CH} = \text{CH} \end{pmatrix}$ エーテル $\text{C} - \text{O} - \text{C}$
 (例へば $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$)カルボキシル(-COOH)