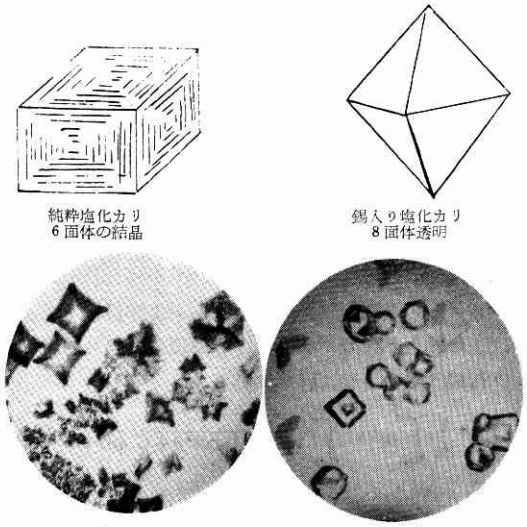
塩化カリの結晶変化を応用した錫の簡易分析について

岡宗次郎・武藤義一・栗原鎮夫

塩化カリ溶液に，ある種の金属イオンを加えて結晶を析出させると，結晶の外観が著しく変化する場合があることはすでに報告[1]してあるが，この結晶変化を逆に利用すると錫の簡易分析ができることを見出したので報告する．

塩化カリの溶液を 30°～40°C の恒温槽中で蒸発させ，塩化第一錫の溶液を添加して結晶を析出させると，錫の重量が塩化カリのおよそ 0.1% 以上あるときは，その影響によって塩化カリの結晶が変化する(第1図参照)．

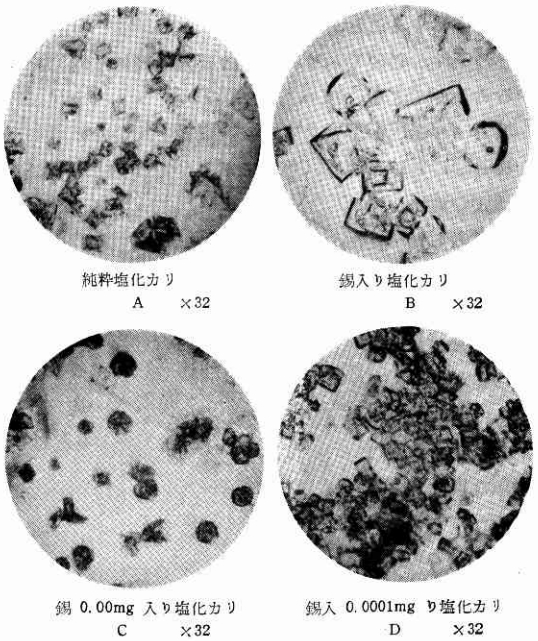


第 1 図

この錫のおよぼす影響の程度は恒温槽の温度その他の条件によって必ずしも一定でなく，また恒温槽を用いないで，たとえばデシケーター中で析出させたり，机上に放置して析出させた場合でも同じような錫の影響が認められるが，その程度は同様に一定でない．しかし塩化カリに影響を与える錫の最少量は析出条件を一定にするとほぼ一定であることが認められた．

したがって一定の析出条件において最少量をあらかじめ求めておけば，錫を含む試料溶液があるとき，これを正確に稀釈しつつ，稀釈のたびごとにその少量を塩化カリ溶液に添加して，析出する結晶の変化を観察すれば，稀釈した試料溶液中の錫の濃度が，あらかじめ求めてある限界量に達した点を知ることができる．この点を基準にして稀釈率を乗ずれば試料中の錫の量を知ることができるのである．

はじめに析出条件と上述の錫の限界量について検討したが，恒温槽を用いては析出に1日以上を要するので顕微鏡を使用して迅速に行う方法を採用した．まず飽和塩化カリ溶液 1 cc を小型シャーレに採り既知濃度の錫溶液を添加し，十分攪拌混合後ピペットでスライドグラス上に適当量を採り，加熱蒸発して結晶を析出させ顕微鏡により，錫の影響の有無を判定した．このとき結晶の析出条件を一定にしなければならないが，第1図Aからもわかるように，塩化カリ結晶は骸晶であるため毛細管現象による佝僂性が強く，したがってスライドグラス上では加熱温度を調節するだけでは一定の限界量を保つことが難かしく，スライドグラスを振動させつつ結晶を析出させなければならない．したがってこのような操作を行う自動装置の試作も考えたが困難を感じたので，結局できるだけ細くしたバーナ上にて，約 0.1cc 程度の試料を採ったスライドグラスを振り動かしながら，析出速度が大体一定になるように加熱する方法を行った．その結果スライドグラス上に 0.08cc の試料滴を採り静かに加熱し，周辺に結晶が析出するとともに液が佝僂して外側に薄く拡がってゆくとき，中心に残る溶液中に生ずる結晶を観察し，ある程度静置することによって，塩化カリ溶液 1 cc 中に 0.0001 mg 以上の錫を含むときに初めて影響があらわれるようにすることができた．この方法は簡単な錫の定性分析としても応用できる．



第 2 図

さて定量分析としては，前述の限界量では少なすぎるのでスライドグラスを振動することによって，錫の量が0.01 mg 以上のとき始めて影響が見られるような操作条件を定めて実験した．実験の1例を示すと次のようになるが，採取量は 100 cc 中の Sn^{++} の mg 数である．

採取量 mg	49.9	104	199.8	500
実験値 mg	45	100	222	500

各実験共数枚のスライドグラス上に試料を採り判定した．顕微鏡下では純粋の塩化カリだけでも 4～5 種類の違った結晶形ができるが，錫の影響の有無は少し馴れれば判定できる．しかしバーナーを使用して析出条件を一定にすることはかなりの熟練を要する(第2図参照)．

次に妨害イオンについては前述の報告 1) にもある通り，錫と全く同じ影響を与えるものは Pb, Bi, Sb, Cd の4種であるが，それ以外の金属イオンでも第1表に示した量以上になると，結晶形を崩したり，錫の影響を消すような妨害を生ずるので除去しなければならない．このうちで Pb と Bi は遮蔽剤として EDTA を添加することによって妨害を除去できることを確めた．また第1表に示すものは存在量がかなり大きなときだけ除去すればよく，通常は除去する必要がないものと思われる．なお妨害イオンの除去についてはさらに検討中である．

第1表　各種イオンの妨害を与える最低量 (mg/100cc)

Cu	250	Mn	300	Sr	50
Al	150	Ni	700	Ca	200
Zn	100	Co	60	Mg	600
Fl	750	Ba	360	Na	60

(1955. 11. 24)

文献　1)　たとえば無機塩類結晶の変化　岡宗次郎　生産研究　**4**, 1

平面ラッピング機械の最適構造

松　永　正　久

平面ラッピング機械においては能率の良い切削条件と共に表面粗さおよび寸法精度の良好なことが要求される．このために機械の構造において

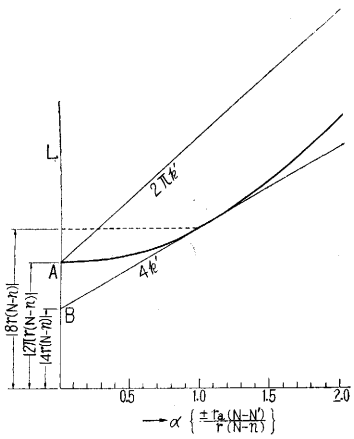
(1)　工作物上の各部における単位時間当りのラッピング行程をできるだけ均一にすること．

(2)　ラップ上における条痕をできるだけ分散させラップの摩耗を均一にしてラップの修正に要する時間を省略すること．

などの条件が必要でありこれらの要素は幾何学的に計算することができる．

筆者は回転円板型のラッピング機械を用いたときの工作物各部における速度，ラップおよび工作物上の条痕の方程式を求め，すでに発表した[1]．

同報告によると工作物各部におけるラッピング速度を一定ならしめる条件は $N=N'$ であり，この条件は簡単な機構によって満たすことができるが，この場合はラップ上の条痕は常に同一の円であり第2の条件を満足しない．



第　1　図

一方ラップが回転しケージが公転および自転を行うとき，工作物上の任意の点における単位時間当りのラッピング行程は次のように計算される．

$$L=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} v\,d\theta=\int_0^{2\pi}\sqrt{A+B\cos\theta+C\sin\theta}\;d\theta \quad (1)$$

ここに

$$\left.\begin{aligned} A&=(N-N')^2\{(r_m+a)^2+b^2\}+r^2(N-n)^2\\ B&=2r(N-N')(N-n)(r_m+a)\\ C&=2r(N-N')(N-n)\cdot b \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

(1)式は第2種楕円積分として積分することができ，

$$L=4k'E\left(\frac{\pi}{2},\ k\right) \quad (3)$$

で与えられる．ここに

$$\left.\begin{aligned} E\left(\frac{\pi}{2},\ k\right)&=\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}\;d\varphi\\ k'&=|r_a(N-N')\pm r(N-n)|\\ k^2&=\pm\frac{4rr_a(N-N')(N-n)}{k'^2}\\ r_a&=\sqrt{(r_m+a)^2+b^2} \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

である．ただし±の正号は　$(N-N')(N-n)>0$

負号は　〃　<0

のときである．また

$$\alpha=\pm\frac{r_a(N-N')}{r(N-n)} \quad (5)$$

とすれば

$$\left.\begin{aligned} k'&=|r(N-n)(1+\alpha)|\\ k^2&=\frac{4\alpha}{(1+\alpha)^2} \end{aligned}\right\} \quad (6)$$