

# 早稻田 應用化學會報

第七號

昭和三年五月發行

## 報 文

本邦製鉛蓄電池の自己放電に因る容量減退に就て……………{工學士 富 井 六 造  
工學士 芳 賀 惣 治

## 會員報文要旨

## 講 義

人造絹糸……………工學士 小 栗 捨 藏

輓近の澱粉化學……………工學士 武 富 昇

## 物理化學實驗報告

## 雜 錄

早稻田大學理工學部應用化學教室內

早 稻 田 應 用 化 學 會 發 行

電話牛込 513

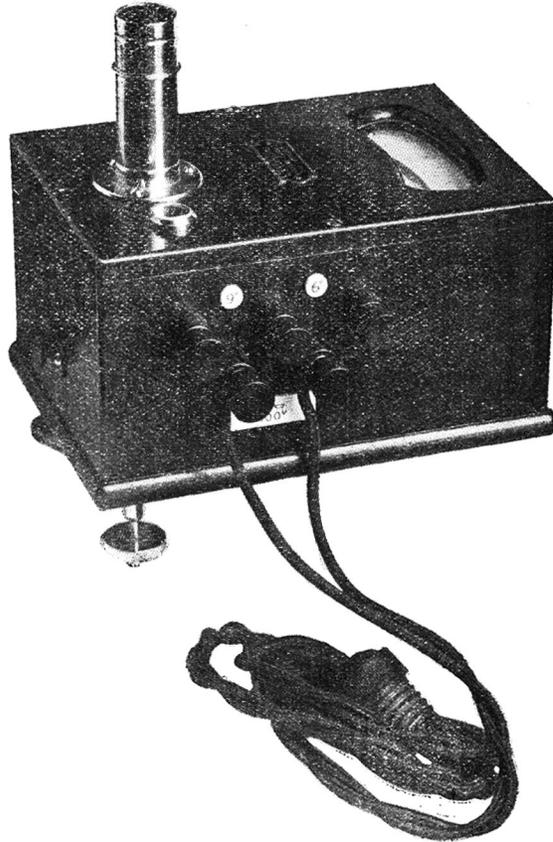
振替口座東京62921

# 交流直流兩用ガルバノメーター

## 電導度測定ニ一大革命ヲ與フ

感度  $10^{-7} \times 5$  アンペア 抵抗 250 オーム

特許 出願中



本器ハ電導度測定ニ造詣深キ工學博士松井元太郎先生ノ發案ニ依リ從來電導度測定ニハ一般ニ『ブザー』及ビ受話器ヲ以テ測定セラレシモ種々ナル外圍ノ狀況ニ依リ困難ヲ感ズルコト尠シトセズ（松井元太郎氏著工業化學雜誌昭和二年550頁參照）以之專心研究ノ結果『リーズエンドノースラップ』會社製ノ『ガルバノメーター』ニ種々改良ヲ施シ幾多實驗ノ結果完成シタルモノニシテ特ニ其特徴トスル所ハ電源ノ切替ニヨリ交、直流ニ兼用セララルヲ以テ電導度測定ニモ起電力ノ測定ニモ最モ簡單ニ且精密ニ使用スルコヲ得。

### 製作販賣

各種バイロメーター 各種ポテンシヨメーター  
精密測定器 一般理化學器械  
電氣機械 各種電熱器

### 福永電機製作所

東京市外板橋町中丸三四八

目次  
報文

本邦製鉛蓄電池の自己放電に因る容量減退に就て……{工學士 富井 六造 頁  
工學士 芳賀 惣治……1

會員報文要旨

酸化鐵に依る炭酸曹達の苛性化(第一二報) 酸化鐵の存在に於ける炭酸曹達の熱分解式の數學的解法	}	工學博士 松井元太郎……6
酸化鐵に依る炭酸曹達の苛性化(第一三報) 酸化ナトリウムの水溶解熱(豫報)		{工學博士 松井元太郎……7 工學士 中田祐夫
秋田縣山本郡産一原油に就て		工學士 高木暢太郎……8
オレイン酸メチルの水素添加速度に就て	{早大工學士 山口榮一……10 工學士 神谷香一	
窒化マグネシウムに就て		工學士 元木秀一……11
樺太産エゾ松及トバ松の化學的成分		工學士 高宮修……13
護膜の熱硫化反應熱の測定並びに其熱化學的變化に就て	{工學士 波田強一……14 工學士 深谷孝一	
澱粉の研究		工學士 森川隆行……16

講義

人造絹絲	工學士 小栗捨藏……17
鞆近の澱粉化學	工學士 武富昇……27

物理化學實驗報告

物理化學實驗報告	工學博士 松井元太郎……35
----------	----------------

雜錄

本會記事	會計報告	入會者	寄贈書目等	……43
------	------	-----	-------	------

## 早稻田應用化學會々則摘要

- 第三條 本會ハ會員相互ノ親睦ヲ計リ各自ノ研究ノ發表ヲナシ兼テ早稻田大學應用化學科ノ後援ヲナスモノトス
- 第四條 本會ハ早稻田大學理工學部應用化學科教職員、舊教職員、卒業生、學生及ビ本會ノ趣旨ヲ贊スル有志ヲ以テ會員トナス、會員ヲ分チテ通常會員及ビ終身會員トス
- 第八條 通常會員ハ毎月金五十錢宛（一ケ年分 金六圓）ヲ納付ス、終身會員ハ一時金六十圓ヲ納付スベキモノトス
- 第一〇條 本會々計年度ハ毎年四月ヨリ翌年三月ニ至ル

## 早稻田應用化學會役員

會長	小林久平						
副會長	竹内榮次						
理事	松井元太郎	富井六造	小栗捨藏	武富昇			
	山内眞三雄	山口榮一	山本研一	井上誠一			
	竹内榮次	山澤松男	肝付兼英	佐藤源一郎			
	大西義之助	石川三郎	岸文雄	奥川敏藏			
	佐野龍二郎	渡邊薰	酒卷倫之助	鳥井敬文			
	増淵吉長	福島信之助	高木暢太郎	有竹四郎			
	鈴木貞一	尾藤堅	福田豊太郎	石田資郎			
	清水茂郎	熊谷徳	綾井貞夫	松岡健一			
	庶務委員	山本研一	福田豊太郎	熊谷徳			
	編輯委員	武富昇	山口榮一	尾藤堅	石田資郎		
會計委員	山内眞三雄	鈴木貞一	清水茂郎				

# 早稻田應用化學會報

第七號 昭和三年五月

〔報 文〕

## 本邦製鉛蓄電池の自己放電に因る容量減退に就て (豫備實驗之部)

工學士 富 井 六 造

工學士 芳 賀 惣 治

### I 緒 論

蓄電池は文運の發達と共に著しく其の用途廣まると共に其の用途に従ひて構造、製造方法を異にするに至れり。されども其の使用に際しては皆等しく其の蓄電容量を著しく減退し遂ひに廢棄の外策の施す可き所なきに至るを常とす、されば其の壽命をして永からしむる事は蓄電池實用上の重要問題なり。而して鉛蓄電池の容量減退を惹起する原因として考ふべきは (1) 活動物質の剝落 (2) 極板の反轉による短絡 (3) 不可逆硫酸鉛の生成等なり。

此の種の原因中(1)及び(2)は使用に依りて起り主として物理的現象にして(3)は放置又は休止に依りて起り主として化學的現象に起因するものと考へらるるなり。前者に就きては後日の研究に待ち本研究に於いては後者の原因に就きて考察を進むる事とせり。

硫酸鉛は其の成生せらるるや漸次不可逆的白色結晶質のものとなり極板の活動物質を蔽ひて蓄電池の生命を短縮せしめるのみならず其の生成は充電せられたる電氣エネルギーの消耗となりて休止せる蓄電池の容量を著しく減退せしむ。

斯く充電後放置する事に依りて生成せらるる硫酸鉛は電池の自己放電に原因し此の自己放電は化學的及電氣化學的反應に因り極板各箇所に於けるポテンシャルの相違に因りて起る、主として(1)不純物の混入(2)極板の骨格を爲せる鉛、アンチモン合金の格子(グリド)と活動物質の接觸(3)活動物質中に滲透せる電解液の濃度の相違に因る濃淡電池の作用等の原因に基づく。

極板或ひは電解液中の不純物混入に因る影響に就きては從來下の如き文献あり。

Jumau, Etude Résumé des Accumulateurs Electriques p. 85, (1924)

Kugel, *Élektrotech. Zeitschr.*, 13, 8, 19, (1892)

Scarpa, L'Elethotecnica, 6. p. 317, (1919)

Heleu Gillette, *Trans. American Electrochem. Soc.*, **41**, p. 217, (1922)

Vinal, *Bureau of Standards, Technologic Paper No. 225*

*Chem. Met.* **27**, 1116

*Electrical World*, **80**, 1383, (1922)

此等の研究は蓄電池に種々の不純物を加へ其の影響を測定せるものなり。

著者等は先づ本邦に於いて實際製造せらるる六會社製品を試料に採り何等不純物を加ふる事なくして自己放電に因る硫酸鉛の生成量を測定し以て充電後休止或ひは放置せられたる蓄電池の容量減退の状態を觀測せり。

## II 實驗の部

### (1) 實驗方法

自己放電に因る硫酸鉛の生成の程度即ち容量減退の状態を測定する方法として次の三種の測定法考へらる。

(1)初め試料蓄電池の容量を測定し置き一定状態の下に一定の時間放置し放電を行ひ其の容量の差を測り逐次放置時間を變じて充放電を行ふ。(2)蓄電池の硫酸濃度を放置時間の間測定し其の濃度の減少より固定せられたる硫酸の量を知り以て生成せられたる硫酸鉛より放電せる容量を計算す。(3)蓄電池極板は陰陽共硫酸鉛の生成する時其の重量を増加するを以て時間に依り其の増加量を秤量し硫酸鉛の生成量を知り放電消耗せられたる電氣量を算出す。

此等三種の方法の中(1)充放電法は比較的實際的なるも其の操作單に煩瑣なるのみならず試料蓄電池は初期の充放電に於いては容量次第に増加するを以て此の影響を考慮に入るゝ必要あり。(2)比重法の濃度の變化は比重に依りて此を知り得て實驗操作簡單なるも比重の變化少なく且つ又蓄電池槽内硫酸濃度を一定にならしむる爲め槽内を攪拌する實際上の不便あり(3)重量法は比較的新案にして鋭敏なる秤器に依れば生成硫酸鉛の毫以下をも測定し得べく精密なる實驗に適用し得るを以て著者等は本方法を以て測定を行へり。

實驗方法は恒溫槽中に試料蓄電池を收め各極板に熔接せられたる細き鉛針金の釣手に依り硫酸中に懸垂せられたる儘秤量さる。此の重量の値に硫酸鉛生成に因る浮力の變化の訂正を爲して實際生成せられたる硫酸鉛の量を知り放電消耗せる電氣量を算出す。

生成硫酸鉛と自己放電に因る消耗電氣量との關係は主として次の如き化學的及び電氣化學的反應によると假定し算出する事を得べく其中陰極と陽極とは自己放電の原因を異にし陰極に於ける場合は他に不純物の多く存せざる限り主として化學的變化に起因し  $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2$  なる反應による、されば  $\text{PbSO}_4$  (1 mol. g) - pl (1 mol. g) = 303.26 - 207.20 = 96.06 (g) =  $2 \times 96500$  (coulombs) 此より陰極に於ける重量増加と放電々量との關係は  $1.79 \text{ (g)} = 1 \text{ (amp. hr)}$  に當る。

陽極に於ける場合は陰極の際と異なり主に過酸化鉛と格子間に生ぜる電氣化學的變化に起因すと考へらる。即ち次の反應による。



ざれば重量の増加は

$$2 \text{PbSO}_4 (1 \text{ mol. g}) - (\text{PbO}_2 + \text{Pb})(1 \text{ mol. g}) = 2 \times 303.26 - (239.2 + 207.20) \\ = 160.12 \text{ (g)} = 2 \times 96500 \text{ (coulombs)}$$

故に陽極に於ける重量増加と放電氣量との關係は  $2.99 \text{ (g)} = 1 \text{ (amp. hr.)}$  に當るべし。

## (2) 實驗裝置及び試料

試料蓄電池は各製造會社より實驗の目的を以て寄贈或ひは購入せるものにして陽極1枚陰極2枚より成り大約12アンペヤ時の容量を有するベイスト式の極板を使用し各極板の寸法・重量は次の如し。

但し重量は極板のみにしてターミナルに連結さるる部分を除き初充電後數回充放電せられたる極板を速かに蒸溜水中に浸漬し酸氣を可及的に除去し  $60^\circ\text{C}$  以下に於いて真空乾燥せるものなり。

斯くして得たる乾燥陰極板は初め淡藍灰色或ひは灰色を呈し格子は金屬光澤を有するも暫時の後遲速の差あるも酸化し黄色を呈するに至る、陽極板は外見變化なし。

表中の比重は前記重量を極板の體積にて除したる數を以て表し見掛けの比重なり。陽陰極の割合は極板の重量の比を以て示せり。

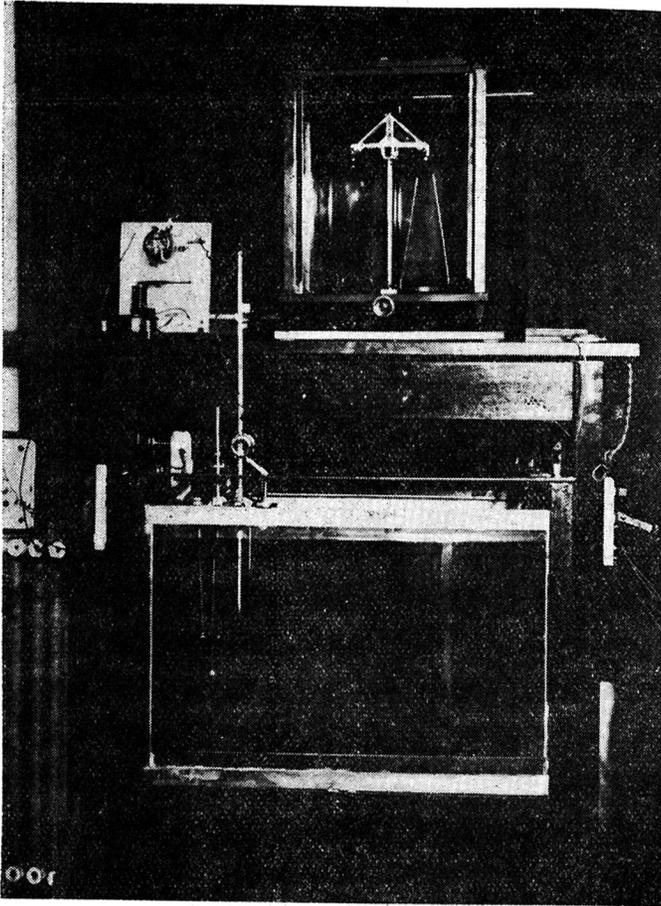
種類	陰陽	厚	幅	長	體積	極重量	釣手	比重	陽陰の割合
A	Anode	0.45	9.90	11.42	50.88	278.9	8.2	5.5	1.2
No. 1	Cathode	0.40	9.95	11.40	45.37	227.0	7.6	5.0	1.0
F	Anode	0.45	10.10	11.10	50.45	291.9	5.6	5.8	1.7
No. 14	Cathode	0.35	9.90	11.10	38.46	173.3	8.5	4.5	1.0
C	Anode	0.32	10.18	11.46	46.33	367.8	7.8	7.9	1.5
No. 7	Cathode	0.68	10.25	11.60	70.85	250.4	4.3	3.5	1.0
D	Anode	0.42	10.19	11.59	49.61	269.2	6.3	5.4	0.9
No. 10	Cathode	0.43	10.20	11.68	51.25	311.8	5.1	6.1	1.0
E	Anode	0.50	10.00	11.50	57.50	433.6	4.9	7.5	1.5
No. 13	Cathode	0.35	10.05	11.40	35.18	283.4	4.1	8.2	1.0
B	Anode	0.41	10.10	11.65	48.24	251.6	6.0	5.2	1.2
No. 5	Cathode	0.48	10.50	11.70	50.40	218.1	4.1	4.3	1.0

單位 長さ=cm 體積=cc 重量=g

試料蓄電池は初充電後更に數回の充放電を行ひたるものを用ひ蒸發により硫酸の濃縮せらるるをを防ぐ爲め流動パラフィンを用ひ液の表面を蔽へり。各極板は附屬せるターミナルに連接せらるる部分を切斷し別に秤量の便に供する爲め細き鉛針金の釣手を熔接す。細き鉛針金を使用せるは秤量の際に振動により硫酸の附着して重量に變化を來す虞を可及的に僅少ならしめ且つ總重量に對し僅少なる重量を有せしむる爲めなり。

秤量用の天秤はサルトリウス 250 瓦感度 0.0001 瓦を用ひ恒溫槽の上に跨がれる安定なる四脚を有する机の上に裝置し天秤の一方は硝子製の釣手を附し机の穴を通して直接恒溫槽内の蓄電池極板に連結す。

恒溫槽は長さ 101cm 幅 62cm 深 115cm にして鐵骨より成り硝子を以て四方を張り試料蓄電池槽十數個を收む、恒溫槽中の水は四葉より成る攪拌機にて  $1/16$  モートルにて運轉し加熱は 2 キロ及び 0.4



キロの電熱器にて行ひ温度 100 分の 2 に迄保たる。寫眞は本實驗の裝置なり。

### (3) 初期に於ける自己放電に因る重量増加率測定

試料蓄電池極板は六種類前述の如く初充電の後、數回の充放電を行ひ他の電解槽に移す事無く其の儘秤量に供せり。此れ電解液中硫酸鉛を不飽和ならしむる恐れを考慮せしものなり。電解液は稀硫酸比重 1.200 及び 1.240 の二通りを使用せり。稀硫酸は東京硫酸會社の接觸法を以て製造せる 100% 硫酸を蒸留水を以て稀薄し使用に供せり。

充電直後は陰陽極共に瓦斯の發生著しく秤量する事を得ざるを以て約 1 時間恒溫槽中に放置

し蓄電池槽全體の溫度一定となり瓦斯の發生の止まるを待ちて秤量せり。

初期に於いては重量の増加率は多くの場合後期に比し著しく大なり、次に初期 20 時間前後に於ける測定の結果を示す、但し秤量は凡て電解液中にて行ひ蓄電池槽は前述の如く恒溫槽中にて 25°C. に保てり。

本測定に於いては鉛及び過酸化鉛の硫酸鉛に變化する事による浮力の變化は少にして且つ又硫酸の濃度の減少も微少なる爲め浮力に及ぼす影響少なきを以て此れが訂正を爲さず。

表中充電最終端子最壓とは陰陽各 1 枚を以て 1 組となし充電々流各 0.6 アンペヤとせる場合に於る充電最終の陰陽極間の端子電壓を示す。E. M. F. は金屬カドミウムと兩極との電位差より得たる電動力なり。

陰極の初期に於ける自己放電(溫度 25°C. 硫酸比重 1.200)

種類番號	充電最終端子電壓	E.M.F.	放置時間	測定重量	増加(g)	増加率( $\frac{g}{時}$ )	毎時放電電氣量(アンペヤ時)
A No. 1	2.726	2.160	20.25	166.6478	0.1293	0.0062	0.0035
B No. 5	2.090	2.090	19.66	166.6158	0.2396	0.0121	0.0063

C No. 7	2.120	2.120	22.91	181.1646	0.0346	0.0015	0.0008
D No. 10	2.157	2.157	23.50	208.2087	0.0650	0.0028	0.0016
E No. 13	2.130	2.130	20.33	215.0509	0.1509	0.0074	0.0042
F No. 14	2.122	2.122	20.33	120.2300	0.2200	0.0108	0.0060

溫度 30°C 硫酸比重 1.200

種類番號	放置時間	測定重量	増 加	増加率( $\frac{g}{時間}$ )	毎時放電電氣量 (アンペア時)
A No. 1	17.66	162.4806	0.1808	0.0102	0.0057
B No. 6	23.08	166.4786	0.2758	0.0119	0.0066
C No. 7	17.00	180.5844	0.1310	0.0077	0.0043
D No. 11	18.75	205.5472	0.2102	0.0112	0.0063
E No. 13	17.58	215.0000	0.1700	0.0096	0.0054
F No. 14	20.66	120.3327	0.3251	0.0157	0.0088

(溫度 25°C 硫酸比重 1.240)

種類番號	充電最終 端子電壓	E.M.F.	放置時間	測定重量	増 加	増加率( $\frac{g}{時間}$ )	毎時放電電氣量 (アンペア時)
A No. 1	2.700	2.172	67.83	166.5507	0.2397	0.0035	0.0020
B No. 5	2.744	2.160	69.41	165.9275	0.2659	0.0038	0.0021
C No. 7	2.732	2.142	70.08	181.1720	0.3096	0.0044	0.0025
D No. 10	2.662	2.176	41.00	207.4304	0.3233	0.0079	0.0044
E No. 13	2.730	2.198	71.25	214.2122	0.1868	0.0026	0.0015
F No. 14	2.642	2.200	41.41	120.2950	0.3606	0.0087	0.0049

陽極の初期に於ける自己放電(溫度 25°C 硫酸比重 1.200)

種類番號	充電最終 端子電壓	E.M.F.	放置時間	測定重量	増加(g)	増加率( $\frac{g}{時間}$ )	毎時放電電氣量 (アンペア時)
A No. 1	2.726	2.160	19.91	217.3000	0.6425	0.0322	0.0108
B No. 5	2.764	2.090	19.08	206.2876	0.6176	0.0323	0.0108
C No. 7	2.704	2.120	22.66	178.6644	0.3122	0.0137	0.0046
D No. 10	2.706	2.150	22.50	185.1286	0.1886	0.0092	0.0031
E No. 13	2.702	2.130	20.33	219.8667	0.0467	0.0023	0.0008
F No. 14	2.654	2.122	20.33	137.5776	0.5359	0.0263	0.0088

溫度 30°C 硫酸比重 1.200

種類番號	放置時間	測定重量	増 加	増加率( $\frac{g}{時間}$ )	毎時放電電氣量 (アンペア時)
A No. 1	17.50	215.1235	0.7019	0.0401	0.0134

B No. 6	22.75	196.8132	0.7041	0.0309	0.0103
C No. 7	16.50	178.6366	0.4826	0.0292	0.0098
D No. 11	19.00	192.9570	0.3225	0.0169	0.0057
E No. 13	17.50	220.7039	1.5239	0.0870	0.0291
F No. 14	20.33	136.4306	1.2042	0.0592	0.0198

溫度 25°C 硫酸比重 1.240

種類番號	充電最終 端子電壓	E.M.F.	放置時間	測定重量	増加	増加率( $\frac{g}{時間}$ )	毎時放電電氣量 (アンペア時)
A No. 1	2.700	2.172	68.00	216.2800	0.4300	0.0063	0.0021
B No. 5	2.744	2.160	69.41	205.0534	0.4898	0.0071	0.0024
C No. 7	2.732	2.142	70.33	180.5422	0.2791	0.0040	0.0013
D No. 10	2.662	2.176	41.33	183.8363	0.1363	0.0033	0.0011
E No. 13	2.730	2.198	71.41	218.8525	0.0753	0.0010	0.0003
F No. 14	2.642	2.200	41.41	133.4763	0.5987	0.0145	0.0048

#### (4) 豫備實驗摘要

- (1) 硫酸中に懸垂せる儘極板を秤量し重量の増加を測定し以て自己放電の状態を各種極板に於いて比較し得可し。
- (2) 陰極板及陽極板各種共初期に於いては自己放電量比較的大にして種類により期間の長短あるも一定時間の後は放電量減少す。
- (3) 陽極板の重量増加率は陰極板に比して大なり。
- (4) 陰極陽極共溫度上昇により重量増加率を大にす。

附記 本研究費は帝國學士院獎學資金の一部を以て行へり。學士院當局並に 試料蓄電池の寄贈を受けたる會社に厚謝す。又實驗に當り伊藤瀧太郎君の勞を煩はす事多く同君に深謝す。

### [會員報文要旨]

#### 酸化鐵に依る炭酸曹達の苛性化(第一二報)

#### 酸化鐵の存在に於ける炭酸曹達の熱分解式の數學的解法

工學博士 松井元太郎

(要旨) 著者は曩に酸化鐵の存在に於ける炭酸曹達の分解壓第二實驗(第七報)の測定値に基き、數種の分解壓實驗式を誘導計算し、第八報及第九報に示し、猶之に聯關せる數値、例へば炭酸瓦斯の壓が 760 mm に達する時の溫度並に 25°C に於ける反應熱、並に各エントロピーの變化等を附した

りき。

一般代数的に解法困難なる高次式、又は複雑なる數式と雖、テーラー氏 (Taylor) 展開式を應用するニュートン氏 (Newton) の方法を用ひ、簡單容易に所要根の近似値を求め得らるべし。今數式を  $f(x)=0$  とし、 $x$  を所要數とす。 $x=a+h$  と置く。式中  $a$  は  $x$  の假定近似値、 $h$  は實根との差とす。テーラー氏展開式に據り：

$$0=f(x)=f(a+h)=f(a)+hf'(a)+\frac{h^2}{2!}f''(a)+\dots+\frac{h^n}{n!}f^n(a)+\dots$$

$h$  を小なる數と假定とすれば、 $f'(a)$  以下を省畧して支障なかるべし：

$$0=f(a)+hf'(a) \quad \therefore h=-\frac{f(a)}{f'(a)}$$

即ち  $a$  に對する  $h$  を知り、從て  $x$  の近似値を計算し得らる。

同法を用ひ前報に示せる分解壓實驗式にて、所要壓力に對する溫度を計算せり。即ち炭酸瓦斯の壓力が 760 mm の溫度は Nernst 氏式 850.2°C 及 851.6°C, Cederberg 氏式 851.7°C, Henglein 氏式、851.2°C 及 850.85°C, Kirchhoff 氏式 848.8°C Rankine 氏式 848.9°C とす。

反應熱計算式は  $\Delta H = -4.575 \times \frac{d \log p}{d(1/T)}$ 。遊離エネルギーは  $\Delta F = -4.575 T \log K$  により各式につき計算す。

分解壓の 760 mm の時の反應熱の平均は  $\Delta H = 29702$  cal. 同エントロピーの平均は  $\Delta S_p = 26.45$  cal., 又 25°C に於ける反應熱の平均は  $\Delta H_{298.1} = 34479$  cal. 同エントロピーの平均は  $\Delta S_{298.1} = 33.73$  cal. とす。

分解壓の 760 mm の時の溫度を測定値 (番號 30, 37, 41, 42, 44, 45) 使用 Lagrange 氏内挿法により求め、848.56°C, 848.11°C 848.30°C 847.31°C 846.11°C 等を得たり。

附記 本報に引用せる測定値は帝國學士院研究補助費、並に旭硝子株式會社補助費使用の實驗 (第七報) より採れり。同實驗の共同研究者工學士林和雄氏に感射す。

(昭和三年四月二日工業化學會第三一年會にて講演)

## 酸化鐵に依る炭酸曹達の苛性化 (第一三報)

### 酸化ナトリウムの水溶解熱 (豫報)

工學博士 松井元太郷

工學士 中田祐夫

(要旨) 酸化ナトリウムはランガード氏 (Rengade, C. r., 143, 1152, 1906) の法に従ひ、金屬ナトリウムの薄片をアルミニウム小舟に載せ、硝子管内に置き排氣し、別に必要量の酸素に對する空氣を入れ、電流にて 180°C 附近に加熱酸化せしめ、次に溫度を上昇せしめ、280°C 附近にて過剰の金屬ナトリウムを真空蒸溜により除去し、冷却後採り出だし試料を薄壁硝子管に入れ真空とし熔封

す。純度 88-95% 其他に過酸化ナトリウムを混す。

$\text{Na}_2\text{O}$  の水溶解熱測定に際し、混入せる  $\text{Na}_2\text{O}_2$  の水溶解熱を知る必要あり。他著者の測定値を組合せ求め 14320 cal を得たり。

今  $\text{Na}_2\text{O}$  の量を  $m$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  の量を  $n$ , 電流 ( $\text{Amp}$ ) を  $I$ , 抵抗  $r$  (35.6862  $\text{Ohm}$ ),  $t$  時間(秒),  $\theta_1$  反應の爲めの温度上昇,  $\theta_2$  電流による温度上昇とすれば、求むる  $\text{Na}_2\text{O}$  の水溶解熱  $Q$  は次の式より得らるべし。

$$\frac{Q \times m}{62} + \frac{14320 \times n}{78} = \frac{I^2 \times r \times t \times \theta_1}{4.1771 \times \theta_2}$$

使用熱量計は前報 (第一報工業化學雜誌昭和 3 年 140 頁) に用ひたる潜水型恒溫熱量計にして、操作も畧同様なり。電流計は大型精密なるものにて、0.2  $\text{Amp}$  附近は 0.0001  $\text{Amp}$  迄讀得たり。前報試料管の代りに、丈夫なる有孔試験管をコルク蓋より釣り、其内に試料熔封管を置き、硝字棒にて破碎し反應せしむ。電熱器の絶縁塗料はアルカリに耐ゆるものを求むるに苦心せしが、數種試験の結果、旭ラッカー B. 30 の揮發物を驅逐し約 20% のパラフェンを混じり目的を達したり。此塗料は皮膜薄き爲め、前回の肉厚パラフェン塗布のものに比し、電流加熱曲線の精確度を増し得たり。

25°C に於ける  $\text{Na}_2\text{O}$  の水溶解熱は 57242, 56628, 56093, 57373, 56892 及 55437 cal. 其平均は 56611 cal. とす。

他測定者の値は 55000 cal. (Beketoff, *Mém. Acad. Pét.*, 1882, 7, 20) 及 56500 cal. (Rengade, *C.r.*, 145, 236, 1907) あり。

實驗の詳細は中田祐夫卒業論文にあり。目下實驗は繼續中とす。 (松井元太郎 識)

## 秋田縣山本郡産一原油に就て

工學士 高木暢太郎

(要旨) 供試油は秋田縣山本郡森村産原油及び其荒引油なり、原油は黑色極めて濃稠にしてアスファルト臭烈しく荒引油は赤褐色にして綠色螢光を有し透明なり。

原油の比重は 0.9985 ( $^{15}_4$ ) にして殆んど 1 に近し

原油中の水分はキシロール法を採用して測定し 16.3% なるを認めたり遠心分離機法にては到底測定すること能はざりき。

原油中の硫黄分は加硫護膜中の化合硫黄分の定量法としてのイエツカース法 (P. Iekker's method) を應用し平均含硫黄分 2.27% なることを認めたり。

原油に就て蒸溜試験を施すに當り含水分多量且非常に濃稠なる原油なるを以て通例の如く蒸溜を圓滑に行ふこと能はずフラスコを加熱するに當り直に泡起し操作困難なり故に豫め原油に等量のトルオールを付加して  $\frac{1}{20}$  割容分溜試験並に割温蒸溜試験を施したり(結果省略)

原油に酸性白土を添加して蒸溜試験を行ひたり。(結果省略)

原油を豫め加熱して水分を除く所謂焼取法を施行して後蒸溜を行ひたり(結果省略)  
 荒引油の蒸溜試験の結果次の如し。

## 1/10 劃容蒸溜試験

第一分溜油	0.7955	第六分溜油	0.9261
第二 "	0.9467	第七 "	0.9323
第三 "	0.8791	第八 "	0.9327
第四 "	0.8991	第九 "	—
第五 "	0.9145	—	—

同劃温蒸溜試験法はエングラール・ウベローデ氏法を採用す 10 回の平均値次の如し。

温度	溜油量(%)	比重	温度	溜油量(%)	比重
初溜 130°C	—	—	250°C—275°C	7.6	0.8653
150°C 以下	0.6	0.7562	275°C—300°C	9.9	0.8856
150°C—175°C	2.5	0.7747	300°C—325°C	11.0	0.9036
175°C—200°C	3.3	0.7963	325°C—350°C	18.2	0.9238
200°C—225°C	4.3	0.8184	350°C 以上	36.4	—
225°C—250°C	5.1	0.8444			

分溜試験により明らかなる如く原油に於ては沸點 200°C 以下の溜分は存在せず荒引油に於ても 150°C 以下の溜油に僅少なり 實驗室内の實驗としては是等の溜油分を多量に收むること困難なり故に中沸點の溜油に就て元素分析を施し大體の成分を推定せんと試みたり荒引油 450cc 宛を規定蒸溜法により 34 回分溜して 25°C 宛の差にて夫々溜油を收めたり次に各溜分をエングラール・ウベローデ法にて蒸溜して下記の溜油を分收したり。

	沸點	比重	收油量
第一分溜油	150°C—175°C	0.791 (d <sup>15/4</sup> )	310cc.
第二 "	175°C—200°C	0.814 ( " )	386cc.
第三 "	200°C—225°C	0.835 ( " )	661cc.
第四 "	225°C—250°C	0.854 ( " )	437cc.

更に分溜して (1) 155°C—170°C, (2) 180°C—195°C, (3) 205°C—220°C, (4) 230°C—245°C と分溜し次に是等分溜油をルベル・ヘンニゲル氏精溜管を附し分溜し下記の沸點範圍の溜油を收めたり。

	沸點	油量	比重 <sup>15/4</sup>	屈折率( $n_D^{20}$ )
第一分溜油	160°C—165°C	32cc.	0.7922	1.4383
第二 "	185°C—190°C	27	0.8140	1.4500
第三 "	210°C—215°C	37	0.8372	1.4586
第四 "	235°C—240°C	27	0.8522	1.4667

上記分溜油中所含の不飽和炭化水素を除去するため 3% の遊離 SO<sub>3</sub> を含有する硫酸にて數回洗滌し更に水洗し後ボーメ 10 度の苛性曹達液にて數回洗滌し鹽化カルシウムにて脱水して次の結果を得たり。

	沸點	清洗前容量	清洗後容量	比重 <sup>15/4</sup>	屈折率( $n_D^{20}$ )
第一分溜油	160°C—165°C	32cc.	15cc.	0.7838	1.4346

第二分溜油	185°C—190°C	27 cc.	11 cc.	0.8076	1.4453
第三 "	210°C—215°C	37	23	0.8299	1.4516
第四 "	235°C—240°C	27	13	0.8431	1.4630

清洗前の容量に對し清洗後は約半量となれり。

各分溜油に對する元素分析の平均結果を擧ぐれば第一分溜油は C=86.00, H=13.74; 第二分溜油は C=86.02, H=13.60; 第三分溜油は C=86.47, H=14.09; 第四分溜油は C=85.27, H=13.08 なり。

文献に徴するに第一分溜油 160°C—165°C のものは其特數ナフテン系炭化水素  $C_{10}H_{20}$   $\alpha$  デカナフテンに近似し又第二分溜油 185°C—190°C のものは  $C_{11}H_{22}$  ウンデカ・ナフテンに第三分溜油 210°C—215°C のものは  $C_{12}H_{24}$  ドデカ・ナフテンに近似す故に大體に於て是等分溜油は飽和炭化水素のナフテン系炭化水素より成立することと認め得べし。

結論 供試秋田縣山本郡森村原油は比重 0.9985 水分 16.3% 硫黄分 2.27% 濃稠なる原油にして殆んど揮發油分を缺く 其荒引油に就て檢するに著量の不飽和炭化水素のオレフィン系炭化水素を含有す元素分析の結果其他より推定するに主成分はナフテン系炭化水素なるが如し即ち 160°C—165°C 分はデカナフテン、185°C—190°C 分はウンデカナフテン又 210°C—215°C 分はドデカナフテンより成るものゝ如し。(昭和三年度早稻田大學應用化學科卒業論文、小林、山本抄録)

## オレイン酸メチルエステルの水素添加速度に就て

早大工學士 山口 榮 一

工學士 神谷 香 一

(要旨) 工業化學會第30年會に於て山口は大豆油の水素添加速度に就き講演せるが該反應の速度恒數を一次反應として計算するとき、反應溫度低く觸媒添加率小なる場合は反應時間の長短に關せず一定値を保つも然らざる場合は反應時間の経過と共に漸次遞減する事を認めたり。

Hinshelwood 氏(Kinetics of Chem. Change in Gaseous System, P.152 (1926)) は一酸化窒素の接觸的分解に關する實驗を試み同様の事實に遭遇し反應果成物が觸媒面を被覆し行くが爲、反應恒數の遞減をもたらすものと説明し此觀點より下記の數式を誘導したり。

$$k = \frac{1+ab}{t} \log \frac{a}{a-x} - \frac{bx}{t}$$

但し  $t$  は反應時間、 $x$  は同時間に於ける水素吸収容積、 $v = \frac{x}{t}$ 、 $a$  は試料油採取量に相當する理論水素吸収容積  $k_m = \frac{1}{t} \log(a-x)$ 、 $b$  は常數なるべき數なり、之を大豆油水素添加の一例に當嵌むるに次の如し。

反應溫度 觸媒添加率 0.46%,  $a=442.6$  cc.

$t$  (分)     $x$  (cc.)     $v$      $a-x$      $k_m$      $(v+2.689)/k_m$      $b$      $k=2.689b$

14	63.1	4.507	379.5	0.01124	640.3	0.00506	0.01359
30	121.8	4.060	320.8	0.01074	628.5	0.00538	0.01445
45	161.7	3.592	280.9	0.01010	622.0	0.00557	0.01498
60	191.1	3.184	251.5	0.00941	624.0	0.00552	0.01480
75	214.1	2.854	228.5	0.00881	629.1	0.00536	0.01441
90	233.8	2.603	208.8	0.00835	633.6	0.00524	0.01407
105	251.5	2.395	191.1	0.00800	635.4	0.00518	0.01393
120	267.4	2.228	175.2	0.00768	640.3	0.00506	0.01359

觸媒=ニッケルは還元后空氣に全く觸れしむる事なく油脂と混合せり。

即ち一次反應としての恒數  $k_m$  (第五行)は 120 分の後に約  $\frac{2}{3}$  以下となるも觸媒の表面を反應果成物が被覆するものとして計算すれば(最終行)殆恒數となる。

速度恒數遞減の第2の理由としては試料油脂の單一化合物にあらざる事にして而も選擇的反應の起り得る事なり。此原因を確めんが爲に市販オリーブ油より不純オレイン酸を分取し之をメチルエステルとし、減壓蒸溜によりて相當溜分を収め此水素添加速度恒數を検討せり。

其結果はニッケル觸媒の製造不完全なる爲所期の結果を得ざりしも猶續けて研究せんとす。

(昭和三年早稻田大學應用化學科卒業論文、山口抄録)

## 窒化マグネシウムに就て

工學士 元 木 秀 一

(要旨) 本研究はマグネシウムと窒素との反應條況を明かにせん爲めに行はれたり。從來金屬窒化物中アルミニウム窒化物は最もよく知られ居り次にマグネシウム窒化物は同金屬がカルシウムに似て水素添加物を造るべき想定の下に多少の研究あれども其の水素添加物の生成は正確と思はれず、而して近年金屬マグネシウムが電解法によりて盛んに製出せらるるに至れる事を併せ考へて窒化マグネシウム及びマグネシウム水素添加物の研究必ずしも徒爾ならざるべし之れ著者が金屬マグネシウムと窒素より窒化物の生成さるる狀況を明にせんとて本研究を行へる所以なり。

材料 本研究に使用したるマグネシウムは市販の粉末品と紐狀品にして分析の結果著しき無機不純物の含有を認めざりしを以て之を使用す事とせり。

窒素 は液體空氣より蒸溜法により分離されたるボンブ入りの窒素を用ひアルカリピロガロール二瓶にて洗滌し充分酸素の含有無き事を確め鹽化カルシウムにて乾燥して反應裝置に供給せり。

反應裝置 は水平式白金線電氣爐(長さ 28 種 孔径 3 種)中に挿入せる磁製管にして兩端はゴムにて密閉し水硝子と滑石粉にて氣密に保てり。一方のゴム栓は窒素源につなぎ他栓は眞空ボンブ並びにマンメーターに連絡する硝子管及び白金ロヂューム熱電堆を挿入せる素燒管をも挿入せり。磁製管の太さ内徑 1.7 種にして長さ 66 種なり。マグネシウム試料は 0.5 瓦以下の少量を磁製或は後には鐵製ボートに入れて反應管の中央部迄挿入せり。茲に於て眞空ボンブによりて排氣し次いで窒素

を充填し排氣と窒素充填を反覆して管内より酸素水分を驅逐し徐々に加熱を行ひ マノメーターに於ける壓力變化を追跡せり。若し此の時マグネシウムと窒素とが反應せざる時は加熱により瓦斯の壓力は増大する事明かにしてブランクテストによるに殆ど直線的に上昇するを認められ従つて本装置に於ける瓦斯壓の變化によりて反應の進行程度を推斷し得る事を確め得たり。

**反應開始溫度** 溫度を上昇し行く時は瓦斯壓も殆ど直線的に上昇し行けども  $650^{\circ}\text{C}$  前後に達するに及び壓力の減少を來し其以後 2 時間計りの間連續的に 壓力を減退し行けり之れ明かに窒素が吸收せらるる爲めに起るものなる事云ふを俟たず。而して此の  $650^{\circ}\text{C}$  は恰もマグネシウムの熔融點  $650^{\circ}\text{C}$  と一致する事大に興味ある事にし其の生成物は黄灰色を呈し分析の結果  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  として 26.0% に當る事を知れり。

**酸化層の影響** 金屬マグネシウムは空中に於ては直に酸化層にて被はるる事明かなり、若し此の酸化層強固なる時は此れ以下の層内に窒素の浸入困難なるべく従つて反應開始溫度は前記  $650^{\circ}\text{C}$  より以下なるべきやも知れざるべし。之が爲めマグネシウムを水素氣下に  $890^{\circ}\text{C}$  以上に迄加熱し金屬熔融したるべき頃を見計らひ冷却後水素は窒素と置換して再度加熱を行ひ マグネシウムの酸化層無きものと窒素との反應を見極むる事とせり、然るに之の時に於ても前實驗同様  $650^{\circ}\text{C}$  に於て初めて盛なる窒素吸收の行はるるを見たり、之を以て見るに  $650^{\circ}\text{C}$  以下の溫度に於ては殆ど著しき量の窒素はマグネシウムに吸收せらるる事無く實際的吸收は  $650^{\circ}\text{C}$  以上に於て盛なるを見るなり、但し始吸收は  $520^{\circ}\text{C}$  に於て、微弱に認められざるに非ざるも程度極めて僅少なり。

**水素添加物** 前實驗は又マグネシウムによる水素添加物の存否を示すものにして此種の實驗數回に亘れる試験に於て只  $550^{\circ}\text{C}$  前後に於て少量の水素の吸收を示すと雖之を水素化合物として認めん爲めにはあまり其の量少くして多少の疑無きを得ず但し  $500^{\circ}$  乃至  $750^{\circ}$  迄の間に多少の吸收行はるる事は明かにしてマグネシアの還元がかかる低溫度に於て行はるるものに非ざる事を併せ考ふるに及んで一層其の疑問を深めらる記して將來の研究に待つ事とせん。

**反應經過** マグネシウム窒化物中最もよく知られたるものは  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  なり而して純粹窒素瓦斯を加熱マグネシウム上を流過せしめて得らるる黄色物は主として上記の分子式に合し著者の實驗に於ては 86.6% の  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  を得たり但し、本化合物は空中濕氣の爲めにも容易に分解されアンモニア瓦斯の放出を伴ふて  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を生ずべきものたるを以て此の分析上の困難を併せ考へて主なる反應が  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  の成生に有る事疑無し。即ち



而して一見本反應の窒素減少速度は  $\frac{dp}{dt} = [\text{Mg}]^3 \times [\text{P}_{\text{N}_2}]$  にて示さるる様見受けらるると雖不均一系の反應たるが爲に反應物質皮膜或生物によりて反應を防げらるる事となりて其の速度頗る複雑たり。今  $700^{\circ}\text{C}$  の一定溫度に於ける反應速度を知らん爲めに  $\frac{\Delta p}{\Delta t}$  と  $t$  との關係を曲線にて示すに (但し  $\Delta p$  は瓦斯壓の差  $\Delta t$  は其壓差に對應する時間差  $t$  は反應初めよりの時間) 明かに  $\frac{\Delta g}{\Delta t}$  は一極大値を有し數實驗は管内壓の大小、溫度の高下の場合何れも極大値を有する通則に洩れず殊に  $700^{\circ}\text{C}$   $780^{\circ}\text{C}$  の兩實驗に於ては反應開始後殆ど同時間即ち  $1\frac{1}{3}$  分間を経たる時に極大なる變化速度を示

明かに反應の單一反應に非ざるを示せり。即ち反應は初期に於ては自觸的に速度を増大して其の極大値に至るに及んで金屬マグネシウム全面が  $Mg_3N_2$  に被はれ窒素の金屬マグネシウムに到達する事愈困難となり、愈變化量を減少するものと認むべきなり、尙序手ながら附記すべき興味ある事實は一度  $650^{\circ}C$  の一定溫度に於て殆んど反應終止状態に至れるものを  $700^{\circ}$  とせば更に多少の吸収を來す事なり此の溫度に於て反應外見的終止迄進ましめ更に  $780^{\circ}$  と次第に反覆する時は其の程度は減少するも毎回多少の反應を伴ひ階段的に吸収の進むを見るなり。此れ恐らく高溫度に昇さるる毎に窒素瓦斯の滲透性増すが故なるべし。

**成品色調と窒素含有量** 金屬マグネシウムと窒素との反應生成物は加熱溫度によりて異り同時に窒素含有量を異にす、而して加熱溫度高ければ益其色調黃味を深め窒素含有量も増大す。但し一定溫度に於ては外見上の反應終止は一乃至二時間にて達するを以て此れ以上長時間放置するも窒素の含有量は著しき増加は認め難し、今色調と窒素含有量に関する分析表を示せば次ぎの如し。

加熱溫度	試料容器(ボート)	色 合	窒素含有量
$630^{\circ}C$	鐵 製	灰 色	3.0~6.8%
$650^{\circ}C$	磁 製	灰 色	26.0%
$740^{\circ}C$	磁 製	黃 色	68.0%
$800^{\circ}C$	鐵 製	美 黃	72.0%
$950^{\circ}C$	磁 製	帶 綠 黃	89.0%

### 結果の概括

1. 金屬マグネシウムによる窒素の吸収は實際的の吸収は  $650^{\circ}C$  に於て初まる。
2. 反應は自觸的なれども密閉器中に於ては  $\frac{dp}{dt}$  には極大値あり、恐らく有效面の被覆さるるに基づくべし。
3. 加熱溫度の高き程益生成物の黄色味及び窒素含有量を増大す。
4. 窒素をマグネシウム上を流過せしむる時は窒化物生成迅速なり。溫度高ければ一層早し。
5. マグネシウムは  $550^{\circ}C$  近邊に於て少量の水素を吸収するに過ぎず。

(和昭三年度早稲田大學應用化學科卒業論文、富井抄録)

## 樺太産エゾ松及びトド松の化學的成分

工 學 士 高 宮 修

(要旨) 本研究に使用せし試料は深川の或製材工場にて樺太産エゾ松及トド松の徑 2.5 尺内外のものを横に切斷せる鋸屑を得て 3 日間室内乾燥を行ひ更に粉碎器を用ひ粉末とせるものなり。

試料の粉末度に就ては既に研究の存するが如く粉末粗大なる時は藥劑の透入困難にして纖維素の測定結果正確ならず又過小なる時は纖維素變質の恐れあるを以て適當度に止むる必要あり。而して 80—100 目篩の間ある粉末度を以て最も適當なりと認められつゝあり。而して試料の調製は纖維束の離解を目的とするものにして不均質なる木材は軟質部に於ては比較的粗粒となり易く硬質部は細粉となり易し。因て不用意に木材を粉末とし一定粉末度のものを採取する時は試料が木材の或部分

に偏するの傾あり。因て鋸屑を篩ひ分け篩に止りたるものを更に碎きて篩ひ之を幾回も繰返へして可及的公平なる試料の調製に苦心を拂ひ 80—100 目篩のものを得て試料とし數回に亘りて各成分の分析を行ひたる處次の如き平均結果を得たり。

	エゾ松	ドノ松
水分	10.18%	11.23%
灰分	0.48	0.59
ベンゼン抽出物	1.83	1.43
酒精抽出物	2.33	1.86
水可溶物質	3.33	3.36
1%苛性曹達可溶物	10.24	11.82
粗纖維素	51.61	51.29
純纖維素	47.94	47.75
粗纖維中のペントーザン	3.67	3.54
リグニン	31.51	28.55
ペントーザン	8.54	9.11
CH <sub>2</sub> CO 基	1.36	1.45
メトキシル基	5.08	4.65
マンナン	6.35	5.94
銅價	2.60	1.89

水分以外は試料を電気乾燥器にて 100°C に 16 時間乾燥して水分を驅逐せる物質に對する割合なり。猶粗纖維素は Sieber 及 Walter 氏鹽素法に因て定量せる纖維素にして更に此中のペントーザンを定量して減じたるを純纖維素として掲げたり。リグニンの定量は König 氏の方法に據れり。

(昭和三年度早稻田大學應用化學科卒業論文、小栗抄録)

## 護謨の熱硫化反應熱の測定

並びに

## 其熱化學的變化に就いて

波 田 強 一

工 學 士 深 谷 孝 一

護謨及硫黃系の熱硫化に於ける反應熱の究明は、單に學術的に興味の存する問題たるのみならず、護謨工業の實際に照して、其硫化現象を説明し、且つ此方面に關して熱化學的進展を見出す上に於て亦極めて重要な論據たり得べきものとす。然るに未だ此方面に關する研究の發表せられたるものあるを聞かざるは、一面本問題の究明が簡單ならざるを惟はしむるものなり。

由來化學系に於ける反應熱の測定は、精製せられたる純化合物の間に於て直接の決定せらるゝを普通とするものなれど、護謨の如き之を純狀に取出す時は極めて不安定となり、且つ硫化に於て熱を通過せざるべからざるを必然と爲すものにありては、斯かる不安定度は更に増加し、複雑なる側枝反應

を誘起し、單なる護膜—硫黃系の反應とは爲し難し。

因つて本研究に在りては種々に硫化係数を異にする護膜—硫黃化合物を製し、之が燃燒熱を測定し、其結果に對して、構成成分及其等相互間に於ける反應に由る熱効果の補正を施し、以て目的とする反應熱を算出せり。

即ち調製せし硫化護膜の試料は豫めコツトル氏抽出器に依りアセトンを用ひ樹脂及樹脂、硫黃化合物を24乃至30時間抽出を行ひ、一方デッカー氏法により化合硫黃を定量し、他方に於て常法に従ひペルテロー・マーラー氏型ボンブ熱量計により、燃燒熱を測定し、之に對して下記事項に就て補正を行へり。

1. 純護膜の燃燒熱
2. 硫黃の燃燒熱
3. 無水硫酸の溶解熱
4. 蛋白質の燃燒熱
5. 蛋白質と硫黃との反應に理由する熱エネルギーの増加

以上の中無水硫酸の溶解熱は、常壓に於ける結果を其儘計算に使用せるものなれど、水の壓縮係数は僅かに  $47 \times 10^{-5}$  附近なるを以て事實差支へなかるべしと思惟す。

猶試料中に於ける灰分は、其量的存在に依り、試料の燃燒熱を低下せしむるのみにて、之が熔融に伴ふ熱變化は、其冷却に際して現はるゝ熱効果と、値を等ふし、且つ符號を相反するものなるが故に、之を總括的に考ふる時、溶解熱は考慮を要せざること明白なり。

次に本研究に使用せし試料の成分及び諸種の測定結果を表示すれば下の如し。

第一表 試料成分

試料番號	純護膜(%)	化合硫黃(%)	蛋白質(%)	灰分(%)	硫化係數
1	95.350	0.750	3.136	0.173	0.925
3	95.014	1.703	3.106	0.171	1.854
7	93.823	2.935	3.067	0.169	3.312
10	90.934	5.924	2.973	0.164	6.939
14	83.756	13.350	2.738	0.151	15.937
15	79.735	17.510	2.607	0.144	21.960
19	73.834	23.611	2.414	0.133	31.977
20	69.878	27.707	2.284	0.126	39.650

上表に於ける硫化係數は特に純護膜に就いての計算なり。

第二表 熱效果(グラム・カロリー)

試料番號	全燃燒熱 (護膜・硫黃系)	燃燒熱 (純護膜)	燒熱 (硫黃)	溶解熱 (無水硫酸)	燃燒熱 (蛋白質)	反應熱 (蛋白質・硫黃)	硫化反應熱 (護膜・硫黃系)
1	10587	9992	24.6	9.1	142.9	19.6	+399
3	10495	9957	55.9	20.5	141.5	19.4	+301
7	10309	9832	96.3	35.1	139.8	19.2	+187
10	9787	9529	194.4	70.1	135.5	18.6	-161

14	8941	8777	438.1	152.8	124.8	17.1	-569
15	8918	8355	574.7	196.4	118.8	16.3	-343
19	8942	7737	774.9	253.3	110.0	15.1	+ 52
20	8691	7323	909.3	289.6	104.0	14.3	+ 51

即ち以上の結果を綜覽するに、普通に見る讓膜製品の硫化に於ては發熱反應なるを示し、漸次硫化係數が進むにつれて、例へば製紙用のプレス・ロール程度の硫化に於ては吸熱反應に依つて硫化が進行するを示し、而も此場合絶體値を比較するに、吸熱の深さは遙かに發熱のそれに勝り、更にエボナイトの製造は微弱なる發熱を伴ふことを知る。この事實はエボナイト製造の實際に照して、一見矛盾する如く考へらるべきも、エボナイトの如き硫黃を多量に含有するものありては、硫化反應に潛行する、硫黃の熔解熱を考慮せば、本問題の解明は容易なるべしと信するものなり。

(昭和三年度早稻田大學應用化學科卒業論文、波田抄録)

## 澱粉の研究

工學士 森川隆行

(要旨) 本研究は澱粉及び澱粉を構成する主要成分たる アミロースとアミロペクチン中の燐含有量を決定し、次で之等の物質に對するヂアスターゼの糖化作用を研究したるものなり。

使用せる澱粉は次の如くして精製せり。即ち市販の澱粉 500g に對し 0.25% の苛性曹達溶液を約 3% 加へ、時々攪拌し、1 晝夜毎に曹達液を新にして浸出する事數回、充分可溶性物質を除去し、浸出液が蛋白反應を呈せざるに至らしむ。次で數回蒸溜水を以て洗滌し、全く苛性曹達を殘存せざるに至りたる後、酒精にて洗滌し、更にエーテルにて數回洗滌したる後、室温にて乾燥したるものを試料として用ひたり。

澱粉中の燐の定量にはイベルゼン(Iversen)氏の改良せるノイマン(Neumann)氏法に據れり。此方法を有機物中の微量の燐の定量には最も正確と認めたるを以てなり。

アミロースとアミロペクチンとの分離法は種々あれども、本研究に於ては兩者に化學的變化を起す事なからしむる爲に、化學的方法或は酵素法を避け、物理的方法を採り、大體リング及びナンヂ兩氏の凍結法に據りたり。實驗の結果を總括すれば次の如し。

1. 澱粉は著しく吸濕性にして含有水分の定量に際し、常壓の下に加熱する場合には容易に最後の水分を除去する能はず。真空乾燥器を使用し、器内の壓力約 2 mm の下に 100°C に 4 時間以上保つ事により初めて完全に脱水する事を得。氣乾の澱粉はかくの如き方法に據る時は普通 18—20% の水分を含有す。

2. 精製せる澱粉中の燐含有量は馬鈴薯澱粉は 0.0563%、玉蜀黍澱粉は 0.00143% なり。之等の値はいづれも同一試料に就て約 10 回の定量を行ひ、其結果を平均したるものなり。玉蜀黍澱粉中に含有する燐量は馬鈴薯澱粉の夫に比し著しく少き事を認む。

3. 馬鈴薯澱粉よりアミロースとアミロペクチンを分離し、各の燐含有量を測定したるにアミロー

ズは 0.0491% にして、アミロペクチンは 0.0347% なる平均値を得たり。此結果より考ふる時は、アミロースも亦アミロペクチンと同様に磷酸エステルを形成するもの如し。

4. アミロース及びアミロペクチンに對するヂアスターゼの糖化作用に就て研究したる結果によれば、兩者共、麥芽ヂアスターゼ、麴ヂアスターゼ及び大麥ヂアスターゼにより完全に糖化す。從來アミロペクチンはヂアスターゼにより完全に糖化する事なく所謂グレンツデキストリンを生ずと云はれたるも本研究に於てはグレンツデキストリンの生成は認むる事能はず。

(昭和三年早稲田大學應用化學科卒業論文、武富抄録)

## 〔講 義〕

### 人 造 絹 絲

工 學 士 小 栗 捨 藏

20 世紀を迎へ工業的に成功し而も偉大なる化學工業としての新使命を與へられしものに空中窒素固定工業及人造絹絲工業の 2 あり。肥料の缺亡は即ち食料の飢饉にして其肥料の缺亡が數十年後に迫れるが先世紀の終りより識者間に問題となり之が化學界に異常なる センゼーションを與へて本世紀の初め殆ど無盡藏に空氣中に存する 空中窒素より窒素肥料を造るの研究が完成し之が工業的に實施せらるゝに至つて今日の空中窒素固定工業が起り人類の食料問題の解決を告げたり。人造絹絲は人類の生存問題に直接關係なきも人類社會に於て食料の飽滿さへあれば總て解決せるには非ず、食の次には衣の問題の起るや必せり。而も吾人の欲する衣は文明人としての情緒を満足するものならざるべからず其爲には少くも或程度の美しさを備へざるべからず。斯る意味に於て人造絹絲の出現は現代文化に貢獻する處少なからず。

從來纖維工業の重要原料と認められしものは綿、羊毛、麻及天然絹絲の 4 なり。然るに最近に至りては此外に人造絹絲を數へざるを得ざるに至れり。人造絹絲の初て世に出でしは先世紀の終りに屬せしも其當時の製品は到底今日のものに比すべくもあらず價額も亦不廉にして未だ安定なる工業としての資格を備ふるに至らざりしなり。今世紀に入りてより人造絹絲の研究及製造技術に長足の進歩を遂げて漸く發展の緒に就き歐洲大戰の初期に於ては世界の年産額 26,000,000 封度に達し、戰爭終了後は非常なる勢を以て増加し 1922 年度に於ては産額 80,000,000 封度を數へ同年の天然絹絲の世界産額を完全に凌駕するに至れり。今之を統計に見るに次の如し。

1914 年	26,000,000 封度	1922 年	79,738,000 封度
1918	35,000,000	1923	97,000,000
1919	40,000,000	1924	141,414,000
1920	50,000,000	1925	185,000,000(推定)
1921	65,000,000	1926	245,000,000(推定)

猶之を他の重要纖維と比較すれば次の如し。但し數字は 1926 年度の推定額なり(單位封度)。

綿	13,000,000,000	羊 毛	2,900,000,000	麻	1,000,000,000
天然絹絲	86,000,000	人造絹絲	245,000,000		

因て 1921 年度に於ては人造絹絲の産額猶天然絹絲に及ばざりしも以後僅々 5 年を経過せし 1926 年に於ては天然絹絲の約 3 倍に達するの盛況なり。乍併之を他の重要纖維と比較せば相當の遜色あるも今後品質の改良と相俟つて産額は益々増加の一路を辿らん。

次に各國別に人絹の産額を記せば次の如し (帝國人造絹絲株式會社調査單位封度)。

	1924	1925		1924	1925
米 國	40,500,000	52,700,000	日 本	1,300,000	3,200,000
伊 國	13,000,000	25,500,000	匈 牙 利	2,250,000	2,500,000
英 國	17,000,000	21,500,000	奧 太 利	1,880,000	2,000,000
獨 國	15,000,000	17,000,000	チエツコス ロバキア	1,010,000	1,600,000
佛 國	8,750,000	14,000,000	波 蘭	1,200,000	1,350,000
白 耳 義	7,000,000	9,000,000	西 班 牙	210,000	300,000
和 蘭	3,500,000	7,000,000	合 計	115,600,000	163,650,000
瑞 西	3,000,000	6,000,000			

近代工業にして人絹工業程急速なる 發展をなしたるもの他に 其例を求め難し。上表に因て伊太利、佛蘭西、瑞西及日本に於ける 斯業の發展の如何に急なるかを知るに足らん。

### 人造絹絲工業の沿革

天然絹絲はフィブリンなるプロテインを主成分とするものにして 古來最も 貴重なる 纖維原料と認められしは人の周く知る處にして 其特徴を要約すれば 光澤の勝れたること、織かにして目方のあること、纖維の強くしてむらのなきこと、及纖維の長きこと等なり。此外生産に多大の勞力を要し氣候及風土に制限あり且産額の比較的少き事も亦之を貴重ならしむる副因となれり。

人造絹絲發明の動機は固より貴重なる 天然絹絲を人工的に 造らんとせしにありしは云ふ迄もなく之に關する最初の考察は Robert Hooke 氏(1665) に因て行はれたり。同氏は透明なる膠質狀の物質より天然絹絲に類似せるものを得らるべしと考へたるが如し。其後寒暖計を造りて名を残せし Réaumur 氏が 1734 年蠶の動物學的研究を試み其口より絲を吐く現象を觀察し空氣に觸れて凝固して絲となる粘液を得ば人工的に絲を造り得べしとなし漆樹の液汁を使用して 研究を重ねたるも 實行困難にして遂に不成功に終はれり。

其後 1850 年に Bronfaut 氏が硝子を原料として 細線を造り 硝子絹絲と名けたり。之は線其物が硝子なる故著しき光澤を有し美しき特徴を有すれども 質脆弱なる爲婦人の夜會服を造れりと云ふ記録あるも固より實用に適せざりしや論なし。

之より少しく前獨人 Schönbein 氏(1845) が綿を硝酸にて處理して初て硝酸纖維素を造れり。其後 10 年を経て瑞西の Audemars 氏が桑の樹皮を精製漂白し之に硝酸を作用せしめて硝酸纖維素とし酒精エーテルに溶かし更に護膜を加へたる粘液より極て原始的なる方法に因て絲を造れり。更に其後英國人 Swan 氏は硝酸纖維素より絲を造り之を焼いて電球の炭素線を造る 研究を發表すると共に硝酸纖維素より造りし絲は織物原料となり得ることを認め 此時より 人造絹絲なる名稱を生ずるに至れり。

り。

之と略時を同じくして佛國に Chardonnet 氏ありて人造絹絲の製造研究に従事し遂に工業的に製造を行ひ初て人造絹絲を商品化するに至れり。同氏は従前の研究者に缺けたる機械的智識並に經濟的手腕に富めるものから研究を實際化する上に幾多の便益ありしものならん。同氏の方法は硝酸纖維素を酒精エーテルに溶解したる溶液を口径 1.0—1.3 mm の毛細管より射出し溶媒を氣散せしめて絲となすものにて其製品を會々 1889 年巴里に開かれし大博覽會に出品して多大の賞賛を拍せり。また同氏は資本金 6,000,000 フランの株式會社を創立して人絹の製造を行ひしも此絲を化學的に觀れば硝酸纖維素に外ならずして綿火藥の原料なる硝化綿に甚だ近く引火點低く燃燒性を有するの缺點あり爲に販路の開拓に支障を來たし一時工場を閉鎖するの悲況に陥れり。其後苦心の結果絲となせる硝酸纖維素より硝酸基を除くことに成功して燃燒性を低減せしむる事を得て製品の販路も漸く開くるに至れり。

其前 1859 年 Schweger 氏が酸化銅アムモニア溶液に纖維素の溶解する特性を發見せり。1890 年佛人 Despeis 氏は此性質を利用して纖維素より人造絹絲の製造を企てたり。其後他の人々に依りて其研究が繼續され遂に工業的に成功し獨逸のグランツシュトッフ會社に依て製造が開始され所謂酸化銅アムモニア人造絹絲として市場に現はるゝに至れり。斯法に據ればシャルドンネー法よりも製造原價低廉なる爲一時大に流行を見たり。

また 1891 年英國の纖維素化學の大家 Cross 及 Bevan 氏並に Beadle 氏等に因てヴィスコースが發見され之に關する特許は 1892 年に得られたり。ヴィスコースは後述の如く纖維素をアルカリ及  $CS_2$  にて處理し得られる物質の溶液にして之を酸又は鹽溶液中に射出する時は凝固する性を有するより之を利用して工業的製品を得んと研究をなすつゝある時 Samuel Courtald 會社の注目する處となり同社は Cross 及 Bevan 氏を顧問に招聘して人造絹絲の研究に従事し化學的改良の外に機械的改良考案に苦心せる結果ヴィスコース人造絹絲を工業的に製造し得るに至れり。之に因る時は從來の方法に比し生産費が最も低廉なるより急速に發達して他の製法を大に壓迫するに至り 1920 年頃に於ては人造絹絲の大部分はヴィスコース法に據る程優勢の地位を占むるに至れり。

更に之等の外に醋酸纖維素人造絹絲あり。醋酸纖維素は夙に獨逸にて發見せられしが 1910—1913 年の交瑞西に於て Camille 及 Dreyfus 氏は小規模に醋酸纖維素人造絹絲の製造を行ひしが歐洲大戰の開始と共に同氏等は英國に招かれて飛行機塗料として醋酸纖維素の製造に従事せり。戰爭終了後同氏等の興味は再び人造絹絲の製造に向ひ其結果ブリチッシ、セラニース會社の創立となり、1918 年頃セラニース（醋酸纖維素人造絹絲）は商品として市場に現はるゝに至れり。

現在製造せられつゝある人造絹絲は上述の 4 種なるが其等に因る製造の割合を表示すれば次の如し。

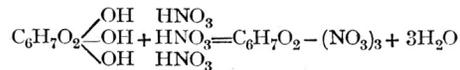
	1909年	1924年
硝酸纖維素法	48 %	7,8 %
酸化銅アムモニア法	36 %	1,4 %
ヴィスコース法	16 %	88,0 %

## 人造絹絲製造の理論

人造絹絲の製造法は上述の如く種々あり。今其等に共通なる理論を述べんに (1) 纖維素の凝集體なる固體纖維のコロイド性を利用し適當なる溶媒を使用してコロイド溶液を造り (2) 次にコロイド溶液を凝固せしむるものにて溶媒中に散亂せる纖維素粒子を連続的に凝集せしめて絲となすものなり。従て斯る方法に因て優良なる絲を造らんが爲には上記のコロイド化學的變化をして均一に且完全に行はしむるを要す。更に詳しく云へば溶液の調製に當りては纖維素の散亂を均一に且最高度に行はしめ、凝固に際しては纖維素分子の機械的結合を最も緻密に且均一に行はしむるを要す。

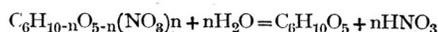
斯るコロイド化學的變化を行はしめんが爲には單なる物理的處理のみにては容易に其目的を達する能はざる處にして化學的方法に據らざる可からず。而も其方法たる纖維素に化學的變質を來たし且其コロイド性を損するものは極力回避せざる可からざるは當然なり。次には各論的に各種の製造理論に就て略述せんとす。

I. 硝酸纖維素法 綿或は化學バルブを硝酸硫酸より成る混酸中に浸漬して硝化作用を行ふ。纖維素分子は如何なる分子式を有するや今猶明かならざれども其實験式の  $C_6H_{10}O_5$  なるは已に確定せり。因て此式を恰も分子式なるかに考へて説明を進めん。然る時は硝化作用に因て次の反應を惹起す。



纖維素分子中の3のOH基の置換作用は同時に行はるゝものに非ざるを以て混酸處理の條件を適宜に調節する事に因て置換の程度を任意に變更し得べく置換度の高きものが窒素分を12.5%以上含有する綿火薬にして置換度の之に次ぐものがコロヂオン・コットンにして11.3—12.5%の窒素分を含有す。

人絹の製造に於ては先づコロヂオン・コットンを造り之を煮沸洗滌に因りて善く精製せる後エーテル40%酒精60%の酒精エーテルに溶解せしめて濾過加温して紡絲液とし硝子製の毛細管より射出して絲となす。紡絲法に種々あり濕式と稱するは冷水中に射出して溶媒を除去するもの乾式と稱するは加温氣中に射出して溶媒を除去する方法なり。斯くして纖維狀を與へて得たるものは光澤ある美しきものなれども化學的實質に於ては依然たる硝酸纖維素に過ぎずして極て燃焼性に富み或場合には自然發火をすら惹起するの危険あり。曾ては此儘商品として市場に送りたることあれども燃焼性を低下せしめざる限り今日に於ては商品となすを得ず。燃焼性を低下するの工夫として或る藥劑を紡絲液中に混じ置き其が自然に絲中に混入せしむる方法を考へたる事ありしも成功せず現在用ひられつゝあるは硝酸纖維素中の硝酸基を取除く所謂脱硝法、換言すれば硝化作用の逆反應を行はしむる方法にて硝酸纖維素を次の如く加水分解して纖維素を再生せしむるにあり。

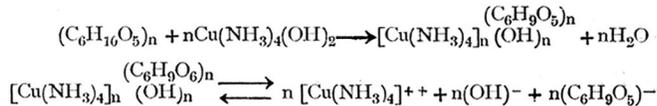


此加水分解には酸又はアルカリを利用するを得ず還元性の鹽類が利用せらる。蓋し酸又はアルカリを使用する時は加水分解の外に纖維素の分解を起し可溶性の物質を生じ絲の崩壊を來たす恐れあれ

ばなり。此脱硝操作は一度糸となし適當に巻取りたる後又は棒とせる後に行ふ。

II 酸化銅アムモニア法 前述の如く纖維素が酸化銅アムモニア溶液に溶解する性を利用するものにして先づ酸化銅アムモニア溶液を造り之に纖維素を溶解するか或は纖維素の所在に於て酸化銅アムモニア溶液を調製して直に前者を溶解するにあり。酸化銅アムモニア溶液に纖維素が溶解する有様を顯微鏡下に觀察する時は頗る特異の現象を認むるものにして綿の纖維素を使用する場合に於ては纖維の處々に括れを生じ括れと括れとの間が次第に膨脹して遂に球狀となり全體が聯珠狀となる。更に進めば其球は破裂して纖維は壞かれて粒子となりて溶媒中に散亂すべし。此散亂は徐々に進行するもの故散亂の度を均一ならしむるには機械的の處理を必要とす。

此溶解機構に就ては多數の説あり。最近 Neale 氏の説く處によれば弱酸なる纖維素は鹽基なる酸化銅アムモニアと化合して次の如き鹽を造り更に後者は電解してイオンを生ずると云ふ。

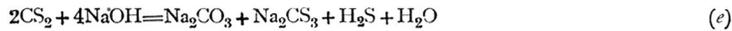
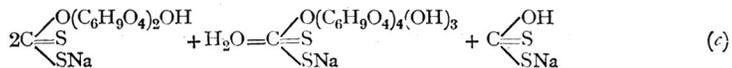
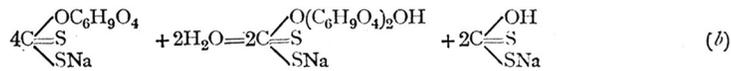
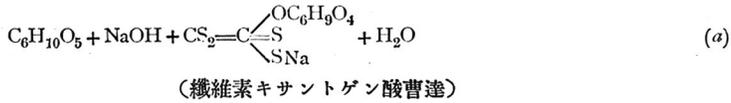


斯くして得られたる紡絲液には更に葡萄糖を附加して安定ならしめたる後前述の如き紡絲を行ひ更に凝固浴中を通過せしめて糸となす。凝固浴としては酸又はアルカリ溶液を使用し得るも酸を用ふる時は概して糸は不透明脆弱となり商品として喜ばれず。因てアルカリ溶液を使用するが一般にてアルカリとしては苛性曹達の 30% 溶液を用ひ更に之に葡萄糖を添加す。葡萄糖はアルカリ凝固浴中に溶解する青色銅を還元して赤色銅たらしめ爲に浴は濁濁を來たし赤色を呈するに至り青色を有する糸の識別を容易ならしむる便あるのみならず葡萄糖の爲に浴の滲透壓を増し糸の凝固速度を大ならしむる利益あり。凝固浴の溫度も亦重要な因子にして普通 20—60°C の範圍に於て用ひられ其範圍に於ける溫度の選擇は目的とする糸の太さ其他に因て定む。

斯の如き操作を経て得られし糸は青色銅を含有する爲に青色を呈するを以て脱銅の操作を施すを要す。脱銅法としては糸を稀薄なる硫酸中を潛らせて銅を溶解し去るものにて脱銅後は水洗してマールセユ石鹼にて處理し更に蟻酸浴に漬け後乾燥す。

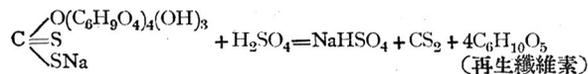
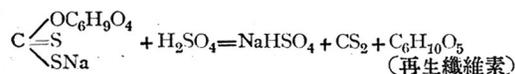
III. ヴィスコース法 化學バルブ又は綿の纖維素を 17.5—18% の苛性曹達溶液に浸漬してアルカリ纖維素となし絞りて過剰アルカリを除去し纖維素に對して 2 倍量のアルカリ溶液を保有せしめ密閉器中に移して 20—25°C に於て熟成作用を遂げしむ。熟成作用の眞相は猶充分闡明せられざるも空氣の存在に於て之を行ふ時は空氣中の炭酸瓦斯によりてアルカリの中和を來たし纖維素ナトリウムアルコールの分解を惹起するのみならず空氣中の酸素はアルカリの存在に於てアルカリ纖維素に動き纖維素分子を酸化せしめ分子の崩壊を來たす。因て可及的空氣の存在せざる場所に於て熟成を行はしめざる可からず。然るにヴィスコース製造の實際に徴するに常に空氣の存在に於て之を行ひつゝあり。斯くして得らるゝヴィスコースは其粘度小にして紡絲操作を容易ならしむる一面の利益あるも之より得らるゝ糸は脆弱となる缺點あり。因て理論上より見て空氣の存在に於て熟成を遂げしむるは適當ならず、唯實際家は紡絲操作を容易ならしむる爲に粘度の低下を望むの餘り敢て不合理の熟成操作をなしつゝある觀あり。

さて熟成の終はれるアルカリ繊維素には二硫化炭素を加へ善く捏つて纖維素キサントゲン酸曹達を生ぜしめ、之を水或は稀薄苛性曹達溶液に溶解せしめヴィスコースを造り更に密閉器に移し熟成を行ふ。之等の化學的變化を式示すれば次の如し。



但し方程式(a)は纖維素よりアルカリ繊維素を経て纖維素キサントゲン酸曹達の生成を同時に表はしたるものにして上記の纖維素キサントゲン酸曹達の式に對しては異説を唱ふる學者もあれども今は之に従ひ置かん。(b)以下(f)迄の方程式はヴィスコース熟成中に起る反應を示したるものなれども熟成に於ける主要反應は固より(b)及(c)なり。又一面より觀察すれば纖維素キサントゲン酸曹達はコロイド性の物質にしてヴィスコースはコロイド溶液なり。因てヴィスコースの熟成中には上記化學反應と共にコロイド化學的變化を伴ふものと云ひ得べし。纖維素キサントゲン酸曹達分子中のキサントゲン酸基は水に可溶性なれども纖維素レジデュールは不溶性なるを以て(b)及(c)に示したるが如く分子中に纖維素レジデュールが増加するに従つて溶解性を減じ粘度を増す。因て熟成が過度に進む時はヴィスコースは甚だしく粘度を増し紡絲操作が困難となるのみならず紡絲後の絲の組織が不均質となる恐れあり又未熟なる熟成に於ては粒子の散亂不完全にして凝固性低く順調なる紡絲を行ひ得られず絲質も脆弱となる。従て熟成は適度に止むるを要し適當なる度は粘度の變化と凝固劑の用量とにて定む。

次に熟成ヴィスコースを取りて細孔より射出せしめ酸及鹽を主成分とする凝固浴に入らしむ。凝固浴の成分は一定せざれども普通硫酸に硫酸ナトリウム其他の鹽を附加し更に葡萄糖を添加せるものが用ひらる。ヴィスコースが絲狀となりて凝固浴中に入る時は鹽析作用の爲に表面層にある散亂質は固りて皮膜を形成し更に葡萄糖の滲透壓が與つて凝固せる絲は更に硬化し收縮す。猶此間に起る化學變化を示せば次の如し。



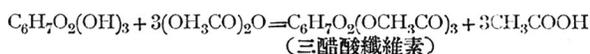
猶酸はヴィスコース中のアルカリを中和するの役目をなす。

凝固浴を漚りたる絲は適當に巻き換へ撚り等の機械的處理をなすものなるが斯くして得らるゝものは有離の硫黄等を含むして黃褐色を呈し且光澤なきを以て硫化加里の如き藥劑を用ひて脱硫し更に鹽素漂白に附し洗滌乾燥等の後處理を行ふ。

IV 醋酸纖維素法 上記3種の人絹は何れも纖維素より成るものなるが之を織物原料としての立場より見る時は水に濡れた場合に著しく強さを減ずる缺點を有す。これあるが爲に猶從屬的織物原料たる地位を脱せず利用範圍に制限の存する有様なり。若し此點を満足に解決し得ば非常なる成功と云ふを得べし。然らば水に濡れた時強さを減ぜざらしむる爲に如何にすべきかと云ふに先づ第一に考へらるゝは人造絹絲製造の際可及的に纖維素分子の化學的分解を防止すること及紡絲の際纖維素分子の配列を規則的に且緊密ならしむるにあり。第二の考案としては絲の表面を耐水性の物質を以て被覆するにあり。乍併第一案を實現することは頗る困難なる状態にあり又第二案の如きは實現し得たとするも絲の染色性又は伸長性を害する恐れあるを以て實際上の應用に難點あり。

斯の如く纖維素人造絹絲の耐水性に乏しき原因は纖維素の變質及分子の不規則的配列に存すれども更に溯つて他の原因を探究するに纖維素に從屬する本質的原因の存するを知る。即ち纖維素分子はOH基を有し其OH基の存在が吸水の最初の因をなすものと認めらる。從てOH基を他の基に因て置換するを得ば本質的原因は除去するを得ん。斯る見地より醋酸纖維素を見る時は之は纖維素中のOH基をOCH<sub>3</sub>CO基にて置換せるものなるを以て之より成る人造絹絲は纖維素人造絹絲よりも耐水性に於て勝れたるものなるを容易に想像し得べし。尤も現在醋酸纖維素より造れる人造絹絲はOH基の全部をOCH<sub>3</sub>CO基にて置換せるものには非ず且又纖維素にも或程度の變質を來せるを以て耐水性も完全なるものと云ふを得ざれども概して纖維素人造絹絲に比して勝れり。

醋酸纖維素の原料としては綿或は精製木材パルプが使用せられ、之を無水醋酸にて處理するものなるが反應を容易ならしむべく觸媒が利用せらる。觸媒としては硫酸或は鹽化亞鉛を以て最も普通とす。斯くして次の反應を惹起す。



乍併人造絹絲製造に利用せらるゝ醋酸纖維素は此式に示したる如き3個の醋酸基を有するものならずして夫れよりもエステル化度の低き二醋酸纖維素(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>)に近き組成を有するものなり。されども醋酸基の含量は製品によりて必ずしも一定せるものには非ず。

例へば醋酸纖維素人造絹絲として著名なるセラニース及ラストロンの兩者を比較するに後者は前者よりも可なり醋酸基の割合多し。而して目的とする醋酸化度のものを得るには上記方程式の如く一旦三醋酸纖維素を造り更に加水分解を行はしめて所要の醋酸化度のものとなす。何故に三醋酸纖維素が人造絹絲の製造に利用せられずして二醋酸纖維素に近きものが用ひらるゝかと云ふに畢竟溶媒に對する性質に因るものと考へざるを得ず。三醋酸纖維素は難溶性の物質なれども唯クロ、ホルムには可溶性なり。其一部分が加水分解せる第二次のプロダクトはクロ、ホルムに對する溶解性を減じアセトンに可溶性となる。而して加水分解の度が進むに從て遂にクロ、ホルムに不溶性となり、

それと平行的にアセトンに対する溶解性を増す。因て三醋酸纖維素を完全に溶解する他の安價にして取扱ひ易き溶媒の發見せられざる限り此物は人造絹絲製造に不適當なりと斷ぜざるを得ず。

醋酸纖維素人造絹絲の紡絲液に就ては公表せられしもの少く果して實際に如何なる組成のものか使用せられつゝありや明確にするを得ず。恐らくセラニースの製造に於てはアセトンを主成分とするものが利用されラストロン製造に於ては四鹽化エタンを含む溶液が醋酸纖維素の溶媒として用ひらるゝものゝ如し。溶液よりの紡絲に就きては2の方法ありラストロンに於ては紡絲液中に射出せしむる所謂濕式法を採用しセラニースは乾燥氣中に射出せしむる乾式法に據れり。

前述の如く醋酸纖維素人造絹絲は他の人造絹絲に比して耐水性に於て優り、其光澤天然絹絲に最も近く且紫外線を通過するを以て最も衛生的なりと稱せらるゝ等他の人造絹絲に比べて幾多の長所が存するに拘らず斯法の發展の遅々たるの觀あるは蓋し製法の比較的困難なると要する溶媒の不廉なる爲ならん。今後之等の點が除かるゝに至らば醋酸纖維素人造絹絲の發展は恐らく他の追隨を許さるべし。

工業的に製造せられつゝある人造絹絲は上記の4種にして其等の化學的本質が何物なるかは已に説ける處に因て明かなり。人造絹絲研究の最初の目的は天然絹絲の模造を目標として生れしが現在に於ては外觀的に天然絹絲に類似せるに止まり其化學的本質に至つては全く獨立せる別個の織物原料として發達を見たり。従て等しく人造と云ふも人造藍の場合とは少しく其趣を異にせるものにして人造絹絲なる名稱の適當ならざるを知る。茲に於て一部の人々に因て合成纖維又は人造纖維なる名が提出せられつゝある有様なり。米國に於ては人造絹絲と認めらるゝ總ての纖維に Rayon なる名稱が一般に行はれ我國に於ても之が用ひられんかの傾向あれども米國にては之にては工業的意味を含まずとの非難存せり。

次に4種の人造絹絲に就て製造原價を比較するに醋酸纖維素絹絲最も高く硝酸纖維素絹絲之に次ぎ、更に酸化銅アムモニア絹絲の順序にしてヴィスコース絹絲最も安し。而して醋酸纖維素絹絲の原價はヴィスコース絹絲の約2倍に當ると云ふ。

これ迄試験的に造られ或は研究せられしものに各種の蛋白質を原料とする人造絹絲あり。例へばゼラチン絹絲、カゼイン絹絲、フィブロン絹絲又は天然絹絲の屑を原料とするものゝ如き夫れなり。之等諸絹絲の性質が現在の人造絹絲に比し遙に優越するとするも其原料供給の上に於て工業的成立の見込乏し。況や其性質に於て完全ならざるに於てをや。

### 人造絹絲並に其性質及其將來

人造絹絲の切斷面を見るに製法の如何に因て其形狀を異にすれども概して不規則的にして凹凸に富み天然絹絲の如く圓形ならず。凹凸の度は絲の太き程甚だしく一般に細く紡出せらるゝ酸化銅アムモニア絹絲は圓みを有す。切斷面の複雑にして扁平狀をなすもの程織物としての被覆力大なりと云はる。

人造絹絲の織度はデニールを以て表はす。1デニールと稱するは長さ9000mにして其重量1gのものを云ふ。従て100デニールの絹絲は長さ9000mにして100gの重量を有するものなり。製品

となれる人造絹絲は多數の單纖維を集束して一本の絲となすものにして例へば紡絲口に 30 個の孔を有するノズルを用ひ紡絲すれば纖維 30 本より成る絲が得らる。單纖維を細くして合絲數を増す程絲は細くなり天然絹絲に類するものとなる。天然絹絲の單纖維は凡そ 1.5 デニールなるが人造絹絲の初期に於ては單纖維のデニール 10 程度のものなりしも今日に於ては技術の進歩に因て天然絹絲よりも更にデニールの小なるものが得らるゝに至れり。現今我國に於て造られつゝある人造絹絲は 75—1200 デニールの範圍にして其合絲數は 16—200 の間にあるが如し。

人造絹絲の性質を述ぶるに先ちて其製品に就て一言せん。普通は上述の如く單纖維を集束して絲となすにあれども特殊の用途に向つては特殊の製品が造られつゝあり。今數例に就て記さん。

1. リボンストロウ リボンストロウ (Ribbon straw) と稱するはリボン型扁平状のものにして紡絲口に扁平なる矩形の口金を使用せるものにして我國に於ては帝國人造絹絲會社米澤工場に於て製造せり。

2. 人造羊毛 人造絹絲をして羊毛代用品たらしめんとして考案せられたるものにてヴィストラ (Vistra) と稱せらるゝは其一例なり。製法に種々の特許あれども要するに織度細く撚を加へず極て柔軟にして羊毛又は棉花と混合紡績するが一般なり。

3. 中空絹絲 人造絹絲は普通中空ならざれども若し纖維に管状を與へ得ば軽くして保温性を有し被覆力大なるものとなる。中空絹絲は斯る意味に於て生れたるものにして中空となすに多數の提案あり。セルタ (Celta) ルフトザイデ (Lufbseide) の如きは其例なり。

之等の外網状、含氣泡又は馬毛代用等の人造絹絲あり。更にヴィスコースより得らるゝセロファンセルロファンの如きあれども之は人造絹絲の範圍外なり。

現在の人造絹絲は之を天然絹絲に比較するに猶幾多の遜色あることを否定する能はず。其光澤の如き金屬性を帶び天然絹絲の如く溫雅ならざる缺點あり。粗製品は多少の程度に於て着色せるが如し。例へばヴィスコース絹絲は稍黃褐色を呈し酸化銅アンモニア絹絲は青色を帶ぶ。精製漂白を経たるものは白色を有するも精製漂白の適當ならざるものは僅に粗製絲の色を保留せり。人造絹絲は本來絹鳴りを有せざるも最近の研究に於て或程度の絹鳴りを附し得ると云ふ。其他感觸の如き天然絹絲に比すれば幾分粗なりと稱せらる。人造絹絲の最大缺點は水に對して弱きことにして吸濕性は天然絹絲に對して大なるを普通とす。天然絹絲は水中に於て膨脹を來たすことなきも人造絹絲は水を吸収して膨脹し強さを減ず。人造絹絲製造業者の最大なる苦痛も此點に存し水に濡れたる時強さ及彈性を減ぜず且均一の染色性を有するものを得んと鋭意努力を拂ひつゝあり其努力も或程度に於て酬ひられつゝありと雖も猶未だ完全なるものを得るの域に達せず。

次に人造絹絲の特徴を擧ぐれば天然絹絲の如く強漂白劑に因て黄色に變することなく、纖維の長きこと及價額の變動少きことなり。天然絹絲の如き或は棉花の如き其製産に於て自然力に支配せらるゝこと多きを以て價額の變動常なく而も變動の値巾は人造絹絲に比し遙に大なり。

人造絹絲の將來に就ては生絲を輸出品の大宗と仰ける我國人の間に種々の觀察行はれつゝあり。即ち人造絹絲は天然絹絲の代用品ならずして全く獨立せる織物原料なるを以て天然絹絲の消費は之

に因て煩はさるゝ事なしと云ふ説、人造絹絲の發達は却て天然絹絲の需要を喚起すべしと云ふ説及人造絹絲は今後益々改良せられ天然絹絲は之に驅逐壓倒せらるべしと云ふ説なり。翻て人造絹絲を見るに天然絹絲に比し上述の缺點存するも此缺點は今日の人造絹絲の缺點にして將來のそれには非ざるべし、現在の人造絹絲は研究の途上に在る未完成の製品にして今後研究改良の餘地少なからず而も改良は着々行はれつゝあるものにして過渡期に於ける今日に於てすら天然絹絲との識別は頗る困難なる状態にあり、比較的安價なる各種の絹織物中に殆ど人造絹絲の混用を見ざるなきの有様なり。人造絹絲は已に獨立的の織物原料の地位に達せしとは云ひながら猶其資格充分ならずして絹、綿、毛の混交纖維として從屬的地位に在るも今後其地位を脱し主原料としての地歩を占むるに至らば天然絹絲其他の受くべき脅威は蓋し些少なからざるべし。

英國にて著名なる人造絹絲業者ハルマン氏は本年2月6日のフィナンシャル・タイムズ紙上に於て人造絹絲の將來を論じ次の如き數字を發表せり。

將來の纖維需用數量豫想 (單位 1000噸)

年	棉花	羊毛(洗滌前)	生糸	人絹
1926	5,000	2,000	37	110
1930	5,000	2,000	20	250
1935	4,000	2,000	10	2,500
1940	3,000	2,000	5	5,000

### 我國に於ける人造絹絲工業

人造絹絲工業は近時有利なる工業と認めらるゝに至り既設會社は全力を擧げて擴張に従事すると共に新設會社は踵を接して現はるゝに至れり。大正15年に於ける關稅改正に於ても斯業に對する保護獎勵の意味に於て100斤87.90圓より125圓に引上げらるゝに至れり。願れば大正2年に神戸鈴木商店後援の下に米澤市に東工業株式會社のヴィスコース法に因る人造絹絲工場が設立せられし當時は人造絹絲の將來は疑問視せられ殆ど一顧をだに與へられざる有様なりき。

其後歐洲開戦後の大正5—6年頃所謂戰時好況時代に世上の好景氣に刺戟され次の數社が創立せられたり。

日本人造絹絲株式會社	酸化銅アンモニア法
岡合名會社	同
東洋人造絹絲株式會社	同
富士人造絹絲株式會社	同
旭人造絹絲株式會社	ヴィスコース法

以上6社の中酸化銅アンモニア法に據る4社は種々の困難に遭遇して富士人造絹絲會社は解散し岡合名、東洋人造絹絲及日本人造絹絲の3社は合併して三重人造絹絲會社となると共に製法をヴィスコース法に改むるに至れり。猶東工業會社は完全に鈴木商店の手中に歸し帝國人造絹絲會社となり旭人造絹絲會社は日本綿花會社の後援を得て旭絹織會社と改稱せり。

また其頃人造絹絲工業會社、中島人造絹絲製造所、桐生人造絹絲製造會社、小田人造絹絲製造所、東京人造絹絲製造所等何れもヴィスコース法を採用して起りしも製造規模小にして成功するに至ら

す唯東京人造絹絲のみは組織を改めて東京人造絹絲會社となりて今日に及べり。然るに大正12年の震災を期として人造絹絲は漸く機業家の注目する處となり人造絹絲の國內需用を喚起し新業は大に發展の機運に向ふと共に人造絹絲工業は大紡績會社の手に因りてヴィスコースを基礎とし續々計劃せらるゝに至れり。今現状を表示すれば次の如し。但し日産能力は昭和3年末に於ける豫想にして數字はダイヤモンド社發行經濟記事の基礎智識に因る。

社名	公稱資本(單位1000圓)	工場	能力(日産單位封度)
帝國人造絹絲會社	21,000	米澤	2,700
		廣島	7,500
		岩國	17,000
旭絹織會社	8,000	膳所	15,000
		延岡(建設中)	12,000(豫定)
三重人造絹絲會社	1,000	津	2,200
東京人造絹絲會社	10,000	吉原(靜岡縣)	2,500
日本レーヨン會社	15,000	宇治	11,000
昭和レーヨン會社	12,000	堅田	8,800
倉敷絹織會社	10,000	倉敷	3,300
東洋レーヨン會社	10,000	石山	6,600
人造絹絲工業會社		川越	50
日本毛織會社		名古屋	2,200

最後に我國に於ける人造絹絲の生産及消費量を示せば次の如し。

年	生産高	消費高	年	生産高	消費高
大正7年	100,000封度	170,086	9	200,000	264,805
8	140,000	185,716	10	150,000	282,739
11	250,000	469,142	14	3,000,000	3,816,099
12	580,000	1,581,609	15	5,500,000	7,990,000(推定)
13	1,035,000	1,910,572			

以て大正12年を期として需用の如何に急劇に増加しつゝあるかを知るに足らん。

## 輓近の澱粉化學

工學士 武 富 昇

澱粉は非結晶性の化合物であつて、水及び其他の溶劑に溶解し難く、之を何等かの方法に因つて溶液とすればコロイド溶液を形成する。其爲他の一般有機化合物に比し研究が困難であつて、從來澱粉の化學は甚だ漠然たるものであつた。然るに輓近リング、ナンヂ、プリンスハイム、ザメック、カーレル、アーヴィン等の諸氏及び之等の共同研究者に依つて著しき進歩を見るに至つたので、主として之等の人々の多數の研究報文或は著書に據つて其大要を述べむとするものである。

### 1. 澱粉粒の成分

精製せる澱粉は純白の粉末で、之を顯微鏡下に視る時は植物の種類により形狀及び大きさを異にす

る粒を認むる事が出来る。此粒が単一の物質であるか否かに就ては、従來多數の説があるが、現在に於ては単一の化合物ではなく、大體二種の物質即ち アミロースとアミロペクチンから成立つて居る事が一般に信ぜられて居る。而して澱粉粒の外層を構成するものがアミロペクチンで、内部に存在するものがアミロースであると従來信ぜられてゐたが、最近リング及びナンヂ兩氏(Ling and Nanji, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1927, 280T)は澱粉粒を $2\mu$ 以下の厚さに切斷し、之を大麥ヂアスターゼにて處理したる後、顯微鏡試験に因つて澱粉粒はアミロースとアミロペクチンが交代に層をなして居る事を發見し、同氏等はアミロペクチンは澱粉粒を植物體の種々の部分に含まれてゐる移轉ヂアスターゼの作用から保護する役目を有するものならむと述べてゐる。

アミロースは水に溶けてコロイド溶液を形成し、限外顯微鏡によれば其微粒子を認むる事が出来る。此微粒子は勿論澱粉の分子ではなく分子の集合せるものである。沃度により純青色に著色し、沈澱を生ずる事なく、大麥ヂアスターゼ及び麥芽ヂアスターゼにより完全に糖化して麥芽糖となる。澱粉粒より分離せるアミロペクチンは顯微鏡下に視る時は囊狀の物質であつて、此物は水と煮沸するも容易に溶解せず又コロイド溶液ともならず、エチルアルコールを加ふる時は鱗片狀となりて沈降し、沃度を加ふる時は青黑色の沈澱を生ず。麥芽ヂアスターゼ及び大麥ヂアスターゼに因つてアミロースに比し糖化され難いものである。

アミロースとアミロペクチンを完全に分離する事は甚だ困難で、現在適當な方法は無い。従つて澱粉粒中に於けるアミロースとアミロペクチンの含量に就ては研究者に因つて非常に大なる相違がある。リング及びナンヂ兩氏(*J. Chem. Soc.*, 1923, 2671)はアミロース及びアミロペクチンの含量の比はいづれの澱粉も同一で2對1である。即ちヘミセルロースを含まぬ馬鈴薯澱粉の如きものに於てはアミロースが66.6%にしてアミロペクチンが33.3%であると云つて居る。然し馬鈴薯澱粉から66.6%のアミロースを分離したのではない。同氏等(*J. Chem. Soc.*, 1925, 629)は澱粉を大麥ヂアスターゼにて處理する時はアミロースのみ糖化し、アミロペクチンは單に $\alpha, \beta$ -ヘキサアミロースとなり、還元性の糖は生じないとして居るので、此考に基いて大麥ヂアスターゼを澱粉に作用せしめ、生じたる糖量よりアミロースを定量し、残りをアミロペクチンとしたのである。プリンスハイム氏等(Pringsheim and Wolfsohn, *Ber.*, 1924, 57, 887)は澱粉糊を凍結し、次で澱粉の糊化溫度迄上げ、同溫度の温水にて數回浸出する方法によりアミロースを、使用せる澱粉(乾燥物)に對し僅に14%を得て居る。又 Gatin-Gruzewska 女史(*Compt. rend. Soc. biol.*, 1908, 64, 178; *Compt. rend.*, 1908, 146, 540)は馬鈴薯澱粉を1%の苛性曹達溶液にて處理し、次で醋酸で中和してアミロペクチンを沈澱せしむる方法により澱粉に對し約40—45%のアミロペクチンを得た。其外ザメック氏等(Samec and Höft, *Kolloidchem. Beihefte*, 1913, 5, 141)は澱粉の17%はアミロースより成り83%はアミロペクチンより成る事を主張し、又マッケンヌ及びブルー(Maquenne and Roux)兩氏が既に1904年に澱粉の約80%がアミロースで、約20%がアミロペクチンより成ると述べて居る事はよく人に知られて居る所である。

リング氏等はザメック及びプリンスハイム氏等の得たるアミロースの量の甚だ少き理由を次の様に

説明してゐる。即ちアミロースは其一部分は容易に水に溶かし出す事の出来る状態にあるが、残部はアミロペクチンと固溶體を作りアミロペクチンにより強く吸著されて居るので分離が困難である。そして大麥デアスターゼによつて容易に此兩者を分離する事が出来ると云つてゐる。然し大麥デアスターゼによる時はアミロースは分解されるのでアミロースを得る爲の方法とはならない。

かくの如き事實より考ふる時は、異つた研究者の使用したるアミロペクチン或はアミロースが全く同一の物質であると考へる事は出来ない。即ちリング氏等の説を正しとすればブリスハイム或はザメック氏等の使用したる所謂アミロペクチンの中には猶多量のアミロースを含むのであるものと考へられるのである。従つてアミロース及びアミロペクチンの性質例へば浸透壓、粘度、沃度による呈色反應、酵素の作用等が研究者により差違のあるは當然の事であると云はねばならぬ。

以上のアミロース及びアミロペクチンの外にシュライバー氏 (Schryver, *Biochem. J.*, 1923, **17**, 493, 497) は或種の澱粉粒は一種のヘミセルローズを含む事を見出した。同氏によれば此物質は澱粉粒の周囲の層を形成し米、玉蜀黍、大麥、小麥等の穀類の澱粉粒中に含まれてゐるが馬鈴薯、アロールト等の澱粉粒の中には含まれてゐない。此物質にリング氏等はアミロヘミセルローズなる名稱を與へ、同氏等は此物質は $\alpha$ アミロースの珪酸エステルが更にカルシウム又はマグネシウムと結合したるものであると信じてゐる。そして此物は沃度で青く著色し、大麥デアスターゼは作用しないが、麥芽デアスターゼにより定量的に麥芽糖となる (Ling and Nanji, *J. Chem. Soc.*, 1925, 652; Ling, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1927, 280<sup>T</sup>)。メータ (Mehta) 夫人はピクロボンソー (色素) の水溶液でアミロヘミセルローズは赤く染色されるが澱粉は染色されない事を見出した。

澱粉は如何に精製しても必ず微量の灰分を有して居る。其主なるものは磷酸と珪酸とカルシウムで其内磷酸が全灰分量の約 50% を占めて居る。磷酸に就ては最初フォーアール氏 (Fouard, *Compt. rend.*, 1907, **144**, 501, 1366; 1908, **146**, 285, 978; 1908, **147**, 813, 931; 1909, **148**, 502) が研究し、同氏は酸により澱粉中の磷酸の或量は抽出する事が出来るが、全部を抽出する事は不可能なる事を見出し、抽出されぬ磷酸鹽は澱粉と化合してゐるものならむと述べた。續いてフェルンバッハ及びヴォルフ (Fernbach and Wolff) 兩氏も亦澱粉の水酸基の一部分が磷酸エステルをなせる事を主張し、ノースロップ及びネルソン (Northrop and Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 472) 兩氏は澱粉中の磷酸に就て研究せる際に、磷を 5.3% 含むエステルを分離し、ケルプ氏 (Kerb, *Biochem. Z.*, 1919, **100**, 8) は普通の可溶性澱粉より磷酸エステルを合成し、同氏によれば此エステルより磷酸は容易に分離されず、又其溶液はモリブデン酸等に因つて沈澱を生じないのである。澱粉のコロイド化學の研究に於て有名なるザメック氏 (*Kolloidchem. Beihefte*, 1914, **6**, 23) に依ればアミロペクチンは磷酸エステルとなつてゐる此の磷酸は透析、酸又はアルカリに因り容易に除去する事が出来ないが、アミロースは磷酸を含むでない。そして澱粉糊が高い粘度を示すは此磷酸アミロースに因るのであつて、アミロペクチンから磷酸を奪ふとアミロースと同様糊化の性質を失ふものであると述べてゐる。リング及びナンヂ兩氏 (*J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 636) も亦澱粉が可溶性澱粉となるのは磷酸エステルの加水分解に外ならぬと述べ、此考へは一般に信ぜられてゐる様である。然し此考へは誤であると

考へる。其爲めにはナンヂ及びビーチェリ兩氏 (Nanji and Beazeley, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1926, 215T) の研究を挙げねばならぬ。同氏等によれば アミロースも亦或程度迄磷酸エステルとなつて居り、又可溶性澱粉も同様磷酸を含むで居る。例へばリントネル氏法に據りて馬鈴薯澱粉より製造したる可溶性澱粉中には、有機化合物となつて存在してゐた全磷量の約 48% が猶残つて居り又 Traquair (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1909, 28, 288) 氏の方法にて同じ馬鈴薯澱粉から作つたフェキョローズ (一部分アセチル化されたる可溶性澱粉) も亦同様に全磷量の約 46% を含むで居る。之等の事實から考へると可溶性澱粉の生成は磷酸アミロースより磷酸の遊離によるものでない事がわかる。

ナンヂ氏等によれば各種の澱粉中には全灰分量の約 25—30% のカルシウム又はマグネシウムを含むで居る。然るに可溶性澱粉の中には之等の元素は全く含まれてゐない。そして可溶性澱粉の水溶液は PH 4.4—4.6 にして磷酸第一鹽の溶液の PH と同一である。又可溶性澱粉はアルカリに對し磷酸第一鹽と同様に作用し、水中にある極微量のカルシウムと結合して之を除去する性質がある。そしてカルシウムと結合せるものの水溶液は粘稠性を有し又澱粉糊と同様に PH 6 である。之等の事實からナンヂ氏等は澱粉は磷酸アミロースのカルシウム鹽であつて、可溶性澱粉は遊離の磷酸アミロースである。そして澱粉の糊化能は磷酸エステルに因るのではなく其エステルのカルシウム鹽に因るものであると述べてゐる。著者も亦著者等の實驗の上よりナンヂ氏の説に賛成するものである。

各種の澱粉中に有機物と化合して存在する磷量はナンヂ氏等によれば次の如きものである。

可溶性澱粉	0.0220%	馬鈴薯澱粉	0.0452%	アロールト澱粉	0.0155%
セイゴ澱粉	0.0215%	玉蜀黍澱粉	0.0172%	小麥澱粉	0.0213%
大麥澱粉	0.0294%	米澱粉	0.0390%		

澱粉粒中に珪酸の存在する事はリング、ナンヂ兩氏が初めて紹介し、兩氏に依れば此珪酸は遊離の状態では存在せずして、全部有機化合物となりて含有されてゐる。即ち前述の如くアミロヘミセルローズ中に珪酸エステルとなつて存在してゐるのである。従つてヘミセルローズを含まぬ馬鈴薯澱粉又はアロールト澱粉中には珪酸は殆ど含まれてゐないと云つてゐる。

澱粉中の磷酸或は珪酸は炭素同化作用と何等かの關係があるのではないかと想像される。

## 2. アミロースとアミロペクチンの分離法

アミロースとアミロペクチンの分離法は種々の考案があるが、猶いづれも完全なものと云ふ事は出来ぬ。之等の方法の内、其主なるものに就て述ぶる事とする。

(1) 前にも述べた如くアミロースは水によりコロイド溶液を作るがアミロペクチンは溶解し難い。然し澱粉粒中に於てアミロースはアミロペクチンの層を以て掩ふはれて居るのでアミロースを溶かし出す爲にはアミロペクチンの層を破壊する事が必要である。かゝる目的の爲にリング、ナンヂ兩氏 (*J. Chem. Soc.*, 1923, 2673) は次の如き方法を考案した。即ち先づ澱粉糊を作り之を氷と鹽を以て冷却し、冷蔵庫の中に 12 時間許放置す。然る時は澱粉は綿の様な状態となり沈澱する。次で室温になる迄放置したる後、用ひたる澱粉の糊化温度より僅に低い温度例へば馬鈴薯澱粉の場合には 60°C 位に保つ時はアミロースは水に溶け、アミロペクチンは溶けないで残るのである。遠心分離器によりアミロペクチンを分離し、更に 60°C の水を以て數回洗滌す。若し純粹なるアミロペクチン

を必要とするならば、洗つた液が沃度で青色を呈しない迄繰返して洗滌する事が必要である。此方法ではアミロペクチンからアミロヘミセルローズを分離する事が出来ぬので、此方法は馬鈴薯又はアロールト澱粉の如きアミロヘミセルローズを含まぬもののみ應用し得るとリング氏等は述べて居る。

此方法は一見合理的なる如きも實際に於ては甚だ困難である。前に述べた如く此方法によりプリンスハイム氏等はアミロローズを、使用せる澱粉に對し、僅に 14% を得たに過ぎぬ。又著者等の實驗に於ても、此方法による時は、アミロローズの量がアミロペクチンの量よりも小なる事を認めた。従つてリング氏等の云ふ如くアミロローズとアミロペクチンの量の比が 2:1 であるとすれば、此方法により分離せるアミロローズは純粹であるが、アミロペクチンは猶アミロローズを含むで居るものと考へねばならぬ。

(2) Gatin-Gruzewska 女史は化學的方法によりアミロローズとアミロペクチンを分離する事を考案した。其方法は澱粉粒を 1% の苛性曹達溶液にて處理する時は、アミロペクチンの層が破れて、アミロローズが溶けて出ると云ふ事實に基くものである。苛性曹達を醋酸にて中和する時はアミロペクチンは器の底に沈澱す。次でアミロペクチンから透析又は傾瀉により灰分を除去するのである。此方法により同女史は馬鈴薯澱粉より前述の如くアミロペクチンを澱粉に對し 40—45% 得た。

然しリング氏等は此方法では満足な結果は得られないと述べてゐる。且つ此方法では灰分を完全にアミロローズ及びアミロペクチンから除去する事は困難である。アミロローズは水中のアルカリ土類金屬の鹽類を吸着する性質がある故に、透析法によるとすれば、必ず非常に多量の蒸留水を必要とするのである。

(3) リング氏等 (*J. Chem. Soc.*, 1923, 2675) は發芽せざる大麥中のヂアスターゼを使用してアミロペクチンを分離する方法を考案した。其方法は、大麥の浸出液に酒精を加へて沈澱して得たヂアスターゼを乾燥し、此ヂアスターゼを使用して澱粉糊を 50°C にて糖化せしむるのである。約 12 時間でアミロローズは完全に麥芽糖に變化するがアミロペクチンは殆ど作用を受けないと述べて居る。次で透析法により麥芽糖を除去したる後アミロペクチンは酒精で沈澱して得らる。然しリング氏等は、大麥の浸出液又は新に沈澱して得たヂアスターゼを乾燥せず、用ふるとアミロペクチンも亦作用せらるゝと云つて居る。

此方法ではアミロローズを得る事は出来ない。又アミロペクチンが乾燥せる大麥ヂアスターゼにより全く作用を受けないか、著者は甚だ疑問に思ふのである。

其外ザメック氏等 (Samec und Haerdli, *Kolloidchem. Beihefte*, 1920, 281; 1923, 272) は澱粉糊液を電氣透析して陰極に膠狀のアミロペクチンを沈澱せしめ、アミロローズを清澄の液體として分離した。近時テイラー氏等も亦電氣透析法によりアミロローズとアミロペクチンを分離した。(Taylor and Iddles, *Ind. Eng. Chem.*, 1926, 715)

### 3. 澱粉分子を構成する基本體

古い研究では澱粉は多數の葡萄糖の無水物即ち  $C_6H_{10}O_5$  が直線的に連結して鎖狀をなしてゐるも

ので、其分子量は研究者に依つて著しく異なり 2,000—20,000 位のものと考へて居た。然し遊離のアルデハイド基を有せざる點から直線的結合をなす事は不合理で、又分子量測定に多く使用されたる可溶性澱粉の水溶液はコロイド溶液であつて、限外顯微鏡で微粒子を認むる事が出来、又チンダル効果を與へるものである。此微粒子は多數の分子から成立つてゐる。即ち可溶性澱粉は其製法の相違により水溶液中に於ける分散度を異にし、従つて分子量の著しき相違を生ずる事は當然の事であると云はねばならぬ。

澱粉の構造決定に最も多く用ひられたのは、澱粉のメチル化又はアセチル化と、特種の微生物による法及びヘルツォーク (Herzog) 氏、アンブロン (Ambronn) 氏等のレントゲンスペクトログラフによる方法等である。之等の方法による研究の結果、澱粉分子は、蛋白質がアミノ酸の集合したる化學構造を有すると同様に、比較的簡單なる構造を有する基本體 (basal unit; Grundkörper) が多數重合したもので、澱粉粒又は澱粉のコロイド溶液中に於ける微粒子は此分子が更にコロイド化學的に集合したものであると考へられてゐる。そしてコロイド化學的集合は不安定なもので物理的操作により集合状態を變化し得るが基本體の重合は物理的處理によりては容易に分解を受けず、アセチル化又はメチル化等の化學的操作により始めて其基本體に迄、分解し得るものである。基本體を更に酸により分解すれば結局は葡萄糖になる。即ち澱粉分子はいくつかの葡萄糖分子が脱水重合し、還元性を有せざる或種の基本體を作り、此基本體が更に重合して生ぜるものである。然し此基本體がいかなるものであるか猶確定してゐないのであつて、之を決定する事が澱粉の化學的構造研究の焦點となつてゐるのである。之に就て従來多數の研究があり、いづれも實驗を基礎とし、一部の眞理を云つて居る様であるが、各異なる基礎に立ち、従つて群盲巨象をさぐる譬にも似て、猶其本體は明でないのである。之等の研究の内、二三重要なものを擧げて見たいと思ふ。

1904 年にシャルデンゲル (F. Schardinger) がバチルス、マセランス (*Bacillus macerans*) と云ふ細菌を澱粉に作用せしめて、從來のデキストリンと異なる所謂結晶性デキストリンと云ふ分解物を得た。此デキストリンに三種類あつて、初め分解物からは二種類の結晶が得られ、此二つが主なるもので之等にデキストリン  $\alpha$ 、デキストリン  $\beta$  と名づけた。第三のデキストリンはデキストリン  $\alpha$ 、及び  $\beta$  を分離したる残りの粘質物を酒精に溶解し、之から結晶せしめて得たものである。

結晶性デキストリンの發見は澱粉の化學研究上にかなり大なる光明を與へた。プリンスハイム氏等は (Pringsheim und Langhans, *Ber.*, 1912, 2533; Pringsheim und Eissler, *Ber.*, 1913, 2959) は此等の結晶性デキストリンに就て精密なる研究を行ひ、同氏等は之等のデキストリンをアミローズと名づけ又近來はマッケンヌ氏のアミローズと區別する爲にポリアミローズと呼んで居る。同氏等の研究によればデキストリン  $\alpha$  は  $(C_6H_{10}O_5)_4$  なる式を有するテトラアミローズであつて、之を無水醋酸と鹽化亞鉛と共に加熱する時は、アセチル化とデポリメリゼーションを受け、ダイアミローズのアセチル誘導體となる。又デキストリン  $\beta$  は  $(C_6H_{10}O_5)_6$  なる式を有するヘキサアミローズであつて、之を前同様に無水醋酸と鹽化亞鉛で處理すればトライアミローズのアセチル誘導體に變化する。又デキストリン  $\alpha$  及び  $\beta$  を分離したる残りの粘濁液から得たアミローズも亦ヘキサアミローズで、前同様にア

セチル化を行へば、ダイアミロースのアセチル誘導體を作る事を知り、三種のデキストリンに次の化學式を與へたのである。

ポリアミロース

a) α系

α•テトラアミロース(デキストリン α)	$[(C_6H_{10}O_5)_2]_2$	$[\alpha]_D$ +138.6°
α•ヘキサアミロース(粘質物より分離し たるデキストリン)	$[(C_6H_{10}O_5)_2]_3$	+139°
ダイアミロース	$(C_6H_{10}O_5)_2$	+136.6°

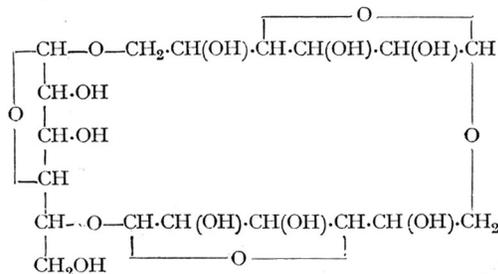
b) β系

β•ヘキサアミロース(デキストリン β)	$[(C_6H_{10}O_5)_3]_2$	+157.9°
トリアミロース	$(C_6H_{10}O_5)_3$	+151.8°

茲に云ふα及びβとはグルコサイド結合の位置とは全く無關係に命名されたものである。α系に於てはダイアミロースが基本體をなし、β系に於てはトリアミロースが其基本體をなしてゐる。β系のポリアミロースの沃度添加物は赤褐色で、α系のポリアミロースの夫は青色である。澱粉のアミロペクチンの脱磷酸によりて得た物質は沃度で赤褐色となり、之に對して澱粉のアミロースは前述の如く青色となる。又前者即ちアミロペクチンの脱磷酸によりて得た物質をバチルス、マセランスで醱酵せしむるとβポリアミロースが多量に出來、後者即ち澱粉中のアミロースよりはαポリアミロースが多量に出來る。之等の事實からプリンスハイム氏はアミロペクチンはβ系のポリアミロースより成り、澱粉中のアミロースはα系のポリアミロースより成る。即ちアミロペクチンの基本體はトリアミロースで、アミロースの夫はダイアミロースであると結論してゐる。

澱粉をグリセリン中で加熱するとアミロペクチンからはトライヘクソザン  $C_{18}H_{30}O_{15}$  を生じ、アミロースからはダイヘクソザン  $C_{12}H_{20}O_{10}$  を生ず。プリンスハイムによればトライヘクソザンはアミロペクチンの外、グリコーゲンから生成するもので、同氏はアミロペクチンとグリコーゲンは同一物であると云ふ見解を有してゐる。

次にアーヴィン(Irvine, *J. Chem. Soc.*, 1923, 898) は澱粉のメチル化による實驗の結果、トリスアッカライドを澱粉の基本體であるとし、それに對し3つの構造式を提出してゐるが、其中で次の式が最も確であらふと云つてゐる。

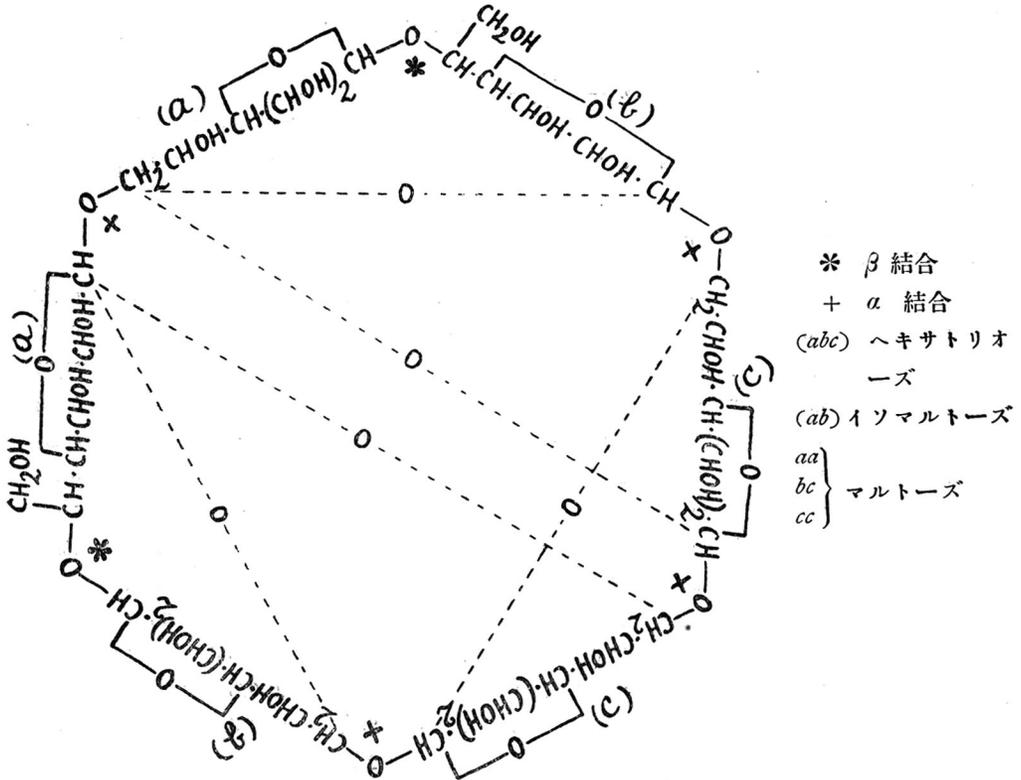


即ちプリンスハイム及びアーヴィン等は澱粉の基本體中にトリスアッカライドの存在を認めて居るが、カーレル(Karrer) は之を否定してゐる。カーレルは澱粉の酵素的分解の結果100%の麥芽糖



は4個の $\alpha$ 結合と2個の $\beta$ 結合を有する $\alpha, \beta$ -ヘキサミロースである提唱し、次の如き構造式を與へて居る。第一圖及び第二圖に於て點線は之等のヘキサミロースが更に分解しダイアミロース、トリアミロース或はテトラミロースを生ずる時の結合の位置を示すものである。

第二圖  $\alpha, \beta$ -ヘキサミロース



上述の如く澱粉を構成する基本體も猶確定してゐない。然しやがては此基本體も決定し、澱粉の化學的構造も明にされるであらう。然しながら化學的構造が明瞭になつても、唯それのみでは澱粉の種々様々の性質、例へば澱粉の種類による性質上の相違等の説明はつかぬのである。それには更に澱粉のコロイド化學的集合狀態が明瞭になつて來なければならない。

## [物理化學實驗報告]

工學博士 松井元太郎

同實驗に關しては本會報第二號 38—45 (大正 14 年 9 月)、同第四號 77—84 (大正 15 年 11 月)、同第五號 40—42 (昭和 2 年 7 月) 及同第六號 36—41 (昭和 2 年 11 月) に掲げたり。

本報は昭和 2 年度實驗の一部にして前號の繼續とす。標準數字は Landolt Börnstein Roth Scheel *Phys. Chem. Tabellen*, 5 Aufl. 1923 に據り、標準寒暖計は Standard Thermometer, R. Fuess, Berlin

Steglitz, P.T.R. 11466, 1925 を使用し、測定數字は實驗者の報告に依れども、計算は報告者に於て再算訂正せり。

### 露點法に依るカーバマイドの分子量測定

實驗大要は *Spencer I*, 218 にあり (本會報第五號 40 頁参照)。g カーバマイドの量、G 水量、M 溶劑分子量、m 所要分子量、 $p'$  水の蒸氣壓表より求む、 $p$  溶液の蒸氣壓。

$$m = \frac{M \cdot g}{G} \cdot \frac{p}{p' - p}$$

$g=29.978\text{g}$ ,  $G=100\text{g}$  寒暖計 No 13, No 14 は夫々標準器より  $0.28^\circ\text{C}$  及  $0.110^\circ\text{C}$  高し。

實驗番號	測定溫度 (No. 14)	同上補正	露點 (No. 13)				$p$	$p'$	$m$
			出現	消失	平均	補正			
1	25.0	24.89	23.6	23.9	23.75	23.47	21.675	23.602	60.75
2	25.0	24.89	23.6	23.9	23.75	23.47	21.675	23.602	60.75
3	25.0	24.89	23.5	23.9	23.7	23.42	21.609	23.602	58.61
4	24.9	24.79	23.6	23.8	23.7	23.42	21.609	23.462	62.98
5	24.9	24.79	23.6	23.9	23.75	23.47	21.675	23.462	65.51
6	25.0	24.89	23.6	23.9	23.75	23.47	21.675	23.602	60.75
7	25.0	24.89	23.5	23.9	23.7	23.42	21.609	23.602	58.55
8	25.1	24.99	23.6	23.9	23.75	23.47	21.675	23.742	56.63
9	25.0	24.89	23.6	23.9	23.75	23.47	21.675	23.602	60.75
10	25.1	24.99	23.5	23.9	23.7	23.42	21.609	23.742	54.71
11	24.9	24.79	23.6	24.0	23.8	23.52	21.740	23.462	68.18
12	24.9	24.79	23.7	23.8	23.75	23.47	21.675	23.462	65.51
13	25.0	24.89	23.6	23.9	23.75	23.47	21.675	23.602	60.75
14	24.9	24.79	23.6	24.0	23.8	23.52	21.740	23.462	68.18
15	24.9	24.79	23.6	23.9	23.75	23.47	21.675	23.462	62.51
16	25.0	24.89	23.6	23.9	23.75	23.47	21.675	23.602	60.75
平均									61.616

(測定者 高萩好美、高橋參之助)

寒暖計補正 No 13 及 No 14 夫々標準器より  $0.28^\circ\text{C}$  及  $0.12^\circ\text{C}$  高し  $g=29.987\text{g}$

實驗番號	測定溫度 (No. 14)	同上補正	露點 (No. 13)				$p$	$p'$	$m$
			出現	消失	平均	補正			
1	26.1	25.98	24.6	25.0	24.8	24.52	23.088	25.179	59.63
2	26.1	25.98	24.6	25.1	24.85	24.57	23.157	25.179	61.85
3	26.1	25.98	24.6	24.9	24.75	24.47	23.019	25.179	57.55
4	26.0	25.88	24.4	25.0	24.7	24.42	22.950	25.030	59.59
5	26.0	25.88	24.5	25.0	24.75	24.47	23.019	25.030	61.82
平均									60.09

(測定者 尾藤堅、鈴木貞一)

$g=30.0026$  g,  $G=100$  g 測定溫度(補正)  $25.0^{\circ}\text{C}$

## 露點(補正)

測定數	出現	消失	平均	$\rho$	$\rho'$	$m$
6	23.45	23.65	23.55	21.780	23.756	59.62
4	23.35	23.65	23.50	21.714	23.756	57.52
5	23.45	23.75	23.60	21.845	23.756	61.86

$$(59.62 \times 6 + 57.52 \times 4 + 61.86 \times 5) \div 1.5 = 59.81$$

カーバイドの計算分子量は 60.053 なり

(測定者 宮本五郎、平田薫)

## 醋酸メチルの加水分解による鹽酸及硫酸の關係強度の測定

實驗方法は Eindlay, 234; Spencer, II, 10 に同じ(本會報第二號 42 頁参照)使用酸濃度は  $1/2$  N にして、滴定用バライタ水は琥珀酸にて定め  $1/26$  N とす。反應時間に伴ふ使用バライタ水量並に反應速度恆數( $K$ )は次の如し。

鹽酸 ( $25^{\circ}\text{C}$ )			硫酸 ( $25^{\circ}\text{C}$ )		
時間(分)	Ba(OH) <sub>2</sub> cc.	$K$	時間(分)	Ba(OH) <sub>2</sub> cc.	$K$
0	22.5	—	0	22.6	—
10	23.0	(0.002116)	10	23.2	0.002599
20	23.7	(0.002588)	20	23.75	0.002530
30	24.8	0.003396	30	24.40	0.002683
40	25.7	0.003817	40	24.75	0.002421
60	27.0	0.003504	60	25.90	0.002545
90	29.6	0.003951	130	28.20	0.002118
120	30.6	0.003641	180	30.40	0.002268
48時間	46.2	—	48時間	45.85	—
平均		0.003662	平均		0.002452

(括弧内は省く)

強度比較  $0.003662 \div 0.002452 = 1.495$

理論數(解離度法)  $0.85 \div 0.53 = 1.6037$

(測定者 尾藤堅、鈴木貞一)

## 分配係數

實驗方法は Findlay, 138, Spencer, II, 27 にあり。(本會報第二號 43 頁参照)

安息香酸 1.7480 g を 50 cc のベンゼンに溶かし、之に炭酸を除きたる水 50 cc を加へ、 $25^{\circ}\text{C}$  の恒溫槽内に置き、時々振盪し、30 分の後各液 10 cc づつをとり、之に 70 cc の水を加へ、バライタ水にて滴定す。次に水及ベンゼン各 10 cc を加へ、同様操作を繰返す。

實驗番號	Ba(OH) <sub>2</sub> cc		濃度		$C_1/C_2$	$C_1/\sqrt{C_2}$
	ベンゼン溶液	水溶液	$C_1$ (水)	$C_2$ (ベンゼン)		
1	52.35	3.65	0.0178	0.2565	0.0694	0.0351
2	41.80	3.20	0.0157	0.2048	0.0767	0.0347

3	33.70	2.90	0.0142	0.1651	0.0860	0.0354
4	26.90	2.60	0.01274	0.1318	0.0967	0.0351
5	20.25	2.25	0.011025	0.0992	0.1111	0.0350

以上の結果より  $c_1/c_2$  は恒数ならざれども、 $c_1/\sqrt{c_2}$  は恒数にして、安息香酸はベンゼン溶液中にて重合せる證なり。

### ベンゼン溶液中重合安息香酸の解離度の計算

Findlay, 139 の計算方法による (Spencer, II, 29)。計算基本数は前実験のものを使用す。

$c_1$  水溶液濃度、 $c_2$  ベンゼン溶液濃度、 $a$  水溶液中安息香解離度、 $c_1(1-a)$  水溶液中不解離分子濃度、 $d$  親和力恒数  $= 6 \times 10^{-5}$ 、 $v$  安息香酸 1g モルを含む容積を  $l$  にて表したるもの、 $m$  ベンゼン中単分子濃度 (Spencer,  $c_2 \beta, \beta$  不解離安息香酸の分數)、 $k$  水及ベンゼン溶液中単分子の比の恒数、 $K$  重合分子解離恒数

$$d = \frac{a^2}{(1-a)v}, \quad a = \frac{dv}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4}{dv}} - 1 \right)$$

$$k = \frac{c_1(1-a)}{m}, \quad m = \frac{c_1(1-a)}{k}$$

$$\frac{m^2}{c_2 - m} = K = \frac{\{c_1(1-a)\}^2}{k^2 c_2 - c_1(1-a)k} = \frac{\{c_1'(1-a')\}^2}{k^2 c_2' - c_1'(1-a')k}$$

$c_1, c_2, a$  及  $c_1', c_2', L'$  は同様實驗中他の組よりとる。以上の式より順次に次表の数値を求む。  
 $k=0.842$

實驗番號	$v = \frac{1}{c_1}$	$1-a$	$c_1(1-a)$	$m$	$m^2$	$c_2 - m$	$K$
1	56.15	0.0565	0.9435	0.01680	0.01996	0.003984	0.0168
2	63.70	0.0600	0.9400	0.01476	0.01752	0.003069	0.0164
3	70.40	0.0630	0.9370	0.01330	0.01579	0.002493	0.0167
4	78.50	0.0663	0.9337	0.01190	0.01413	0.001997	0.0170
5	90.70	0.0711	0.9289	0.01024	0.01216	0.001476	0.0170

0.0168

(測定者 秋山桂一、赤堀府一)

### 氣流行による砂糖分子量の測定

實驗方法は Spencer I, 99 にあり。

	分子量	重量	氣流にて失はれて減量	秤量に表はれし分
溶劑	$m$	$g$	$w$	$d$
溶液	$M$	$G$	$W$	$D$

$$m = \frac{g}{G} \times M \times \frac{W}{w} = \frac{g}{G} \times M \times \frac{D}{d-D}$$

砂糖 8.66 g を 50 cc の水に溶し、リービッヒ氏加里球 3 個に入れ、別に後方の 3 個には水を入れる。硫酸及鹽化石灰にて乾燥せる空氣を液の表面に沿ひて送り、實驗前後の加里球の重量を秤量す。實驗は 25°C 恒溫槽内にて行ひ 8 時間を要せり。

實驗番號	$g=8.66,$			$G=50,$			$M=18.016$		
	溶液入加里球			水入加里球			$m$		
	前	後	$D$	前	後	$d$			
1	49.0462	48.7232	0.3230	49.9960	49.6760	0.3260	336		
2	67.6708	66.7680	0.3028	70.5442	70.2386	0.3056	337		

因に砂糖の分子量は 342 なり。

(測定者 秋山桂一 赤堀府一)

### 安息香酸曹達液の濃度と粘度との關係實驗式

アーレニユース氏 (Arrhenius, J.W. Mellor, Higher Mathematics, 332) は安息香酸曹達液の濃度( $x$ )と粘度( $\eta$ )の關係は次の如しと。

$$\eta = A^x$$

平均法により實驗式を作製し測定値と比較す。

$$\eta = 1.641^x$$

$x$	1	$1/2$	$1/4$	$1/8$
$\eta$ calc/d	1.6410	1.2800	1.1310	1.0640
$\eta$ obs'd	1.6498	1.2780	1.1303	1.0623

實驗はオストワルド氏式粘度計を用ひ、25°Cにて測定し、其結果より實驗式を作製せり。粘度は時間(秒)にて示す。

	安息香酸曹達液						
	水	$1N$	$1/2N$	$1/4N$	$1/8N$	$1/16N$	$1/32N$
169.2	248.2	205.8	186.4	180.0	176.6	174.6	
169.2	247.2	205.4	186.0	179.0	176.2	174.4	
169.6	247.2	204.8	186.2	179.2	175.8	174.6	
169.2	247.4	204.8	186.8	179.6	175.8	174.2	
169.8	249.8	204.6	187.4	179.2	175.6	174.0	
169.8	249.6	205.4	186.2	179.2	175.6	174.2	
169.4	249.2	205.2	187.0	179.6	175.6	174.2	
169.6	246.6	204.4	186.0	178.6	176.0	174.2	
169.4	246.0	204.4	187.0	179.4	176.6	174.0	
169.4	246.0	204.8	187.2	179.4	176.4	174.4	
平均	169.46	247.62	205.04	186.62	179.32	176.02	174.28
重量(g)	4.9804	5.2528	5.1154	5.0524	5.0168	4.9988	4.9928
比重 25°C		1.0547	1.0271	1.0145	1.0073	1.0036	1.0024
$\eta \times 10^{-2}$		1.3773	1.1106	0.9984	0.9526	0.9316	0.9213

表中重量とはピクノメーター内溶液の重量の意。

$\eta_0$  水の絶対粘度  $8.91 \times 10^{-3}$ ,  $d_0, t_0$  水の比重及流下時間  $d, t$  は溶液の比重及流下時間。

$$\eta = \eta_0 \times \frac{d_1 \times t_1}{d_0 \times t_0} \quad \text{溶液の粘度}$$

以上の結果より実験式を作製す。

$$\eta = A B^x \quad (x \text{ は濃度})$$

平均法を用ふれば  $\eta = 0.009076 \times 1.5030^x$

$x$	1	1/2	1/4	1/8	1/16	1/32
$\eta_{obs'd}$	0.013773	0.011106	0.009984	0.009526	0.009316	0.009213
$\eta_{calc'd}$	0.01364	0.01113	0.01005	0.00955	0.009311	0.009191
$\Delta$	-0.000133	+0.000024	+0.000066	+0.000024	+0.00005	-0.000022

(測定者 尾藤堅、鈴木貞一)

### 75% 砂糖溶液の關係的粘度

75% 砂糖溶液の 25°C, 30°C 及 40°C に於ける粘度をオストワルド氏粘度計にて測定せり。流下時間は秒にて示す。

温度	水			砂糖溶液		
	25.0°C	30.0°C	40.0°C	25.0°C	30.0°C	40.0°C
	176.2	159.4	132.8	824.6	778.2	575.0
	176.2	159.4	132.8	824.6	778.4	575.0
	176.2	159.6	132.8	824.6	778.4	575.0
	176.2	159.6	132.8	824.6	778.2	575.0
	176.2	159.4	132.8			
	176.2	159.6	132.8			
平均	176.2	159.5	132.8	824.6	778.3	575.0
比重				1.1805	1.1804	1.1801
關係粘度				6.554	5.748	5.148

$$\text{關係粘度} = \frac{(\text{時間} \times \text{比重})_{\text{砂糖液}}}{(\text{時間} \times \text{比重})_{\text{水}}}$$

温度を横軸とし、關係粘度を縦軸とし作圖すれば、双曲線に近き曲線を得べし。

(測定者 秋山桂一、赤堀府一)

### 鹽化コバルト及鹽酸の水溶液混合物の比重及粘度

同實驗はホーウェル氏報文(Owen Phys Howel, *J. Chem. Soc.*, 1927, 158) の一部を行へり。

メルク社製鹽化コバルト ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 19.2g を 12N HCl 及水 60cc にとかし、之を種々の割合に混合せり。調製液は鹽酸多きもの青色、少きは紅色を呈す。其酸度は苛性曹達液にて滴定す。

調製液番號	1	2	3	4	5
酸度 N	10.97	9.28	7.20	5.66	3.92

溶液は約 5 cc のオストワルド氏ピクノメーターに入れ、25°C にて重量を秤り、比重を求めたり。

水	溶液 1		溶液 2		溶液 3		溶液 4		溶液 5	
	重量(g)	比重								
4.9844	5.8966	1.18318	5.7948	1.16274	5.6982	1.14334	5.5997	1.12360	5.4716	1.09788
4.9842	5.8968	1.18319	5.7948	1.16274	5.6976	1.14322	5.5997	1.12360	5.4680	1.09711
4.9830	5.8964	1.18317	5.7944	1.16264	5.6985	1.14342	5.5993	1.12350	5.4682	1.09721

平均 4.9838      1.18318      1.16271      1.14332      1.12353      1.09740

粘度の測定にはフィンドレー氏改良オストワルド氏粘度計を用ひ (*Z. phys. Chem.*, **19**, 97, 1912; *J. Chem. Soc.*, 1927, 161)、25°C にて行ふ。

$$\text{粘 度 } \eta = \frac{d_1 t_1}{d t} \times 8.91 \times 10^{-3}$$

$d, t$  は水の比重及流下時間(秒)、 $d_1, t_1$  は溶液の比重及流下時間。

水 $t$	溶液 1		溶液 2		溶液 3		溶液 4		溶液 5	
	$t_1$	$\eta$	$t_1$	$\eta$	$t_1$	$\eta$	$t_1$	$\eta$	$t_1$	$\eta$
54.6	93.8	0.01829	83.8	0.01631	71.2	0.01352	68.8	0.01283	64.6	0.01177
54.8	93.8	0.01829	83.2	0.01624	71.2	0.01352	68.8	0.01283	64.6	0.01177
54.6	93.2	0.01825	83.6	0.01628	71.2	0.01352	68.8	0.01283	64.4	0.01174
54.8	93.0	0.01823	83.8	0.01631	71.2	0.01352	68.8	0.01283	64.4	0.01174
54.8	93.8	0.01829	83.8	0.01631	71.4	0.01355	68.6	0.01281	64.4	0.01174
54.8	93.8	0.01829	83.4	0.01626	71.2	0.01352	68.4	0.01277	64.2	0.01172
55.0	93.6	0.01828	83.8	0.01631	71.6	0.01357	68.6	0.01281	64.2	0.01172
54.4	93.8	0.01829	84.0	0.01634	71.8	0.01358	68.8	0.01283	64.4	0.01174
54.8	93.8	0.01829	83.8	0.01631	71.8	0.01358	68.4	0.01277	64.4	0.01174
54.8	93.6	0.01828	83.8	0.01631	71.4	0.01355	68.6	0.01281	64.4	0.01174
平均	54.74	0.01828	0.01630	0.01630	0.01354	0.01354	0.01282	0.01282	0.01174	0.01174

水溶液にて  $\text{CoCl}_2$  はイオン化傾向大、6分子の結晶水をとひ  $[\text{Co}(\text{OH})_2]^{++}$  となり紅色を呈し、溶液中鹽酸の増すに従ひ、其組成は破られ  $\text{CoCl}_4^{--}$  を生じ、青色となる。比重の測定によれば組成は青色のもの粗にして、鹽酸量を横軸とし比重を縦軸とする曲線は色相の變化點にて屈曲あり。同様事實度の測定にて一層明瞭なり。

ホーウェル氏は上述の曲線の他に、試験液に對する鹽酸液の4の比重及粘度を測定し、之を混合液の對應するものより差引き、作圖上一層變化度を明示せり。

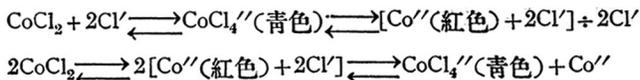
本報測定には鹽酸液に對するものを抜き居れば、假にホーウェル氏の数より割付け求め算出し、次に示す。

溶液番號	1	2	3	4	5
色	青	青微紫色	青 紫	紅 紫	紅
鹽酸度 $N$	10.97	9.28	7.20	5.66	3.92
$d$ (HCl)	1.1705	1.1466	1.1162	1.0924	1.09740
$d$ (HCl + $\text{CoCl}_2$ )	1.18318	1.16271	1.1432	1.12353	1.0662
$\Delta d$	0.0127	0.0161	0.0271	0.0311	0.0312
$\eta$ (HCl)	0.01915	0.01699	0.01482	0.01350	0.01231
$\eta$ (HCl + $\text{CoCl}_2$ )	0.01823	0.01630	0.01354	0.01282	0.01174
$\Delta \eta$	0.00092	0.00069	0.00128	0.00068	0.00057

同表中粘度に關するものは反て反對の数値を示せども、假に標準液との差なりと考ふ。比重並に粘度の曲線は溶液色相變化の點、即ち鹽酸濃度 6N 附近に屈曲あり(ホーウェル氏の曲線も同じ)。

ヤーニク氏及ウペロイ氏(N. A. Najnik and Raur Lal Uberoy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924. 802)は

鹽化物の混合液の粘度を測定し、錯鹽 (Complex ion) の生成を證したり。鹽化コバルトと鹽酸混合物には次の式にて説明を與へたり。



猶  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HCl}$  及  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$  に關する實驗は本會報 第四號 79 頁に掲げあり。

(測定者 福田豊太郎、阿部二郎)

## 昭和二年度理工學會收支決算書

### 収入之部

- |               |                 |
|---------------|-----------------|
| 1. 金參拾七圓六拾五錢也 | 昭和元年度ヨリ繰越金      |
| 1. 金壹百圓也      | 昭和二年度經常費        |
| 1. 金九百拾五圓也    | 理工學會名簿代各分會ヨリ受ケ入 |
| 計金壹千五拾貳圓六拾五錢也 |                 |

### 支出之部

- |               |                       |
|---------------|-----------------------|
| 1. 金四拾貳圓參拾五錢也 | 丹那トンネル映寫會ニ關スル總支出金     |
| 1. 金參圓七拾錢也    | 定期協議員會夕食茶菓代           |
| 1. 金九百拾五圓也    | 理工學會名簿三千五十部代日清印刷株式會社拂 |
| 計金九百六拾壹圓五錢也   |                       |
| 差引金九拾壹圓六拾錢也   | 昭和三年度繰越               |

會計 野村 堅 山本 研一

## 〔雜 錄〕

## 本會記事

- 昭和2年12月1日 早稲田應用化學會報第六號を庶務より全會員に配本す。
- 12月24日 早稲田理工學會々員名簿(昭和2年11月調)を全會員に發送せり。
- 昭和3年1月1日 本會々員 家村貞治君(第一學年)北アルプス針の木峠にて遭難の報あり。本會より取敢へず山本氏同君遺族を弔問せられたり。
- 1月27日 故家村貞治氏御遺族より本會宛禮狀及び金拾圓也寄贈せらる。本會よりは之に對し謹んで謝意を表して受領し之を山岳部學生遭難義捐へ寄附し置きたり。
- 5月7日 早稲田應用化學會役員會を午後5時より大隈會館内學生ホール階上に開催す。出席者次の如し。  
小林久平氏、松井元太郎氏、富井六造氏、小栗捨藏氏、武富昇氏、山内眞三雄氏、山口榮一氏、山本研一氏、井上誠一氏、竹内榮次氏、山澤松男氏、大西義之助氏

岸文雄氏、渡邊薰氏、増淵吉長氏、福田豊太郎氏、尾藤堅氏、鈴木貞一氏、石田資郎氏、松岡健一氏、綾井貞夫氏、以上21名(缺席9名)

決定事項下の如し。

1. 次期役員選舉。選舉の結果は本會報の目次の裏面に示す如し。
2. 終身會員制定。會員を分ちて通常會員及び終身會員とし終身會員は一時金六拾圓を完納すべき事に決定せり。
3. 會計報告 會計委員鈴木貞一氏より昭和2年度の詳細なる會計報告あり、収入金額著しく増加し概して會計狀態良好となりつつある事に就て説明す。尙會計報告の詳細は別に一括之を報告す。
4. 會報發行の件 從來年2回の會報發行を本年度より3回とし猶雜錄中の會員消息、教室消息其他に別に附録を別冊にして會報中に挿入して會員親睦の機關たらしむる事としたり。

## 會 計 報 告

昭和2年度(自2年3月24日至3年3月19日)

## 收 入 之 部

圓

前年度繰越金	463.06
會員會費	787.50
廣告代	388.54
第七回卒業生寄附雜誌代	15.00
振替貯金利子	8.05
會報第六號讓與代	2.88
合 計	1665.03

## 支 出 之 部

會報第五號印刷代	303.33
會報第六號印刷代	291.37
通信費	51.52
紙、帳簿、圖面	16.97
香 奠	20.00
理工學會經常費	20.00
外國雜誌三冊代	45.15
役員會費用	13.30
外國雜誌製本代	28.00

電車賃	2.72
手當(事務員桑原氏へ)	10.00
合計	802.36
差引殘金	862.67
内 譯	
郵 便 貯 金	429.55
振 替 貯 金	165.00
銀 行 預 金	159.89
現金(集金爲替ヲ含ム)	108.23

右之通相違無之候

昭和三年三月二十日

會計係 富 井 六 造 ㊟  
 中 田 祐 夫 ㊟  
 鈴 木 貞 一 ㊟

附記 前記外國雜誌は Chem. Met. Eng; Chem. Age 及び Chem. Umschau なり。

入 會 者

昭和3年4月當應用化學科へ入學せる第一學年生

にして本會へ入會せる者下の如し。

- 稻垣 和宏 東京府下澁谷町中通三丁目二八
- 石田 兼吉 市外松澤村松原六五
- 羽田勝三郎 東京府下澁谷町櫻丘三二
- 西村 經太 神奈川縣鎌倉町極樂寺三二九
- 細井 信三 東京市外大島町七ノ一〇
- 大關 一郎 東京府下高田町高田三七三長谷川方
- 小倉 俊夫 東京市牛込區若松町一三三伊藤館方
- 中島 勇吉 本郷區駒込動坂町一二二中島周三方

- 栗田 茂晴 東京府下代々幡町幡ヶ谷一〇
- 松隈 松輔 小石川區高田老松町一八寺戸方
- 松岡 健一 牛込區辨天町一四二、三樹館内
- 神津 東吾 東京府下荏原郡知町小林二五八
- 後藤 勝三 市外戸塚町下戸塚二六一山口屋方
- 綾井 貞夫 市外澁橋町柏木九七九
- 木村 五郎 東京市赤坂區青山高樹町一四
- 菊樂倫次郎 市外西巢鴨町向原三四〇九佐藤方
- 木村 正治 牛込區若松町七二港元方
- 三成 長雄 小石川區諏訪町五〇
- 彦根 元男 東京府足立郡千住町四丁目一一
- 照井 總治 小石川區高田老松町一七清水方

寄 贈 書 目 (本年度分)

東京工業試驗所報告	各	號	東京工業試驗所
大阪工業試驗所報告	同		大阪工業試驗所
海軍燃料廠研究報告	第 二 卷 一 及 二 號		海軍燃料廠
燃料研究所研究報告	第 四 號		商工省燃料研究所
中央試驗所報告	第 一 〇 輯		南滿洲鐵道株式會社中央試驗所
電氣試驗所研究報告	第 二 二 三 號		逓信省電氣試驗所
電氣試驗所調査報告	第 四 八 號		同
臨時窒素研究所報告	第 一 三 號		臨時窒素研究所
旭硝子株式會社試驗所報告	各	號	旭硝子株式會社
東京帝國大學工學部紀要	同		東京帝國大學工學部
九州帝國大學工學部報	同		九州帝國大學工學部
業務研究資料“業務ノ概要”	業 務 研 究 資 料		鐵道大臣官房研究所
化學工業資料	第 一 六 卷 第 一 號 附 錄		東京工業試驗所内紫光會
工業化學雜誌	創 刊 號		工業化學會
	各	號	

石油時報	各	號	石油時報社
日本農藝化學會誌		同	日本農藝化學會
農學研究	第一一	卷各號	大原獎農會
工業要錄	各	號	工業要錄發行所
日立評論		同	日立評論社
罐詰時報		同	日本罐詰協會
顔料塗料印刷インキ		同	顔料塗料印刷インキ協會
染料塗料工業藥品新報		同	染料塗料工業藥品新報社
日本化學工業新聞		同	日本化學工業新聞發行所
ペンキの常識	一	冊	東亞ペインキ製造株式會社
有機化學藥品試驗法	二	冊	東洋濾紙株式會社
小川香料時報	各	號	小川商店
月刊蓄電池		同	蓄電池業組合
自働車時報	第八卷	第二號	自働車時報社
早稻田機友會報	第二	四號	早稻田機友會
Seifensieder-Zeitung	每號	(1927年7月ヨリ)	Seifensieder-Zeitung 發行所
Journal of Chemical Industry (Russia)	(1927年1月ヨリ12月=至ル) 但6,7月分ヲ欠ク		The Journal of the Chemical Industry (Russia) 發行所
Journal of the Franklin Institute	每號	(1927年7月ヨリ)	Franklin Institute 發行所
Annali di Chimica Applicata	同	上	Annali di Chimica Applicata 發行所

## 會 員 訃 報

講師松尾靈彦氏	昭和2年12月17日逝去
會員(第一學年生)家村貞治氏	昭和2年12月30日逝去
會員(第三回卒業生)大森昌夫氏	昭和2年12月 逝去

本會は上記松尾、家村兩氏の靈前に香料を供へ深く哀悼の意を表せり、仄聞すれば大森昌夫氏も亦不歸の客となれりと、因て深く哀悼の意を表す。

## 會 員 著 書 (最近發行のもの)

最近理論化學 (小栗捨藏氏著) 全一冊 菊判本文747頁 早稻田大學出版部發行 定價金七圓  
石油及其工業 (小林久平氏著) 上卷 菊判約600頁 下卷 同上 丸善株式會社發行 定價各金六圓

前 號 目 次

報 文

膠狀珪酸を用ひたる鉛蓄電池…………… {工學士 富井六造  
 工學士 石川暎一郎

鉛室内硫酸沫注加の冷却効率と中空柱の廢止に就て…………… 工學士 酒卷倫之助

鉛室内硫酸沫注加の效果に關する考察…………… 工學博士 松井元太郎

護謨毬示性式の理論的誘導…………… 波田 強 一

會 員 報 文 要 旨

講 義

寫真乳劑工業…………… 工學士 福島信之助

物 理 化 學 實 驗 報 告

雜 錄

投 稿 規 定

1. 原稿用紙は本會所定の用紙(1頁12行25字詰)を用ふる事、御請求次第送附す。
2. 原稿は平假名交り横書とし、歐語音譯には片假名を用ふる事。
3. 圖は白紙に墨書する事。
4. 句讀點は必ず用ふる事、又小數點は・を用ふ。
5. メートル法單位を表はす略字は次の例に従ふ事。  
 kg (キログラム) g (グラム) mg (ミリグラム) km (キロメートル)  
 m (メートル) mm (ミリメートル) qc (平方センチメートル)  
 cbm (立方米) l (リットル) cc (立方センチメートル)
6. 數量を記すにはアラビヤ數字を用ひ次の例に準ず。  
 5.3 尺 (五尺三寸) 125 圓 (百二十五圓) 2—3 時間(二時間乃至三時間)  
 % (パーセント)
7. 原稿の取捨は編輯委員に一任の事、且つ返稿は致さざる事。
8. 原稿は東京市牛込區早稻田大學理工學部應用化學教室内本會編輯委員宛の事。

本誌 定價四拾錢

廣告科 規 定

料金は表紙拾五圓、1頁拾圓、半頁六圓。  
但し圖面挿入の場合に他に代金を申受く。

昭和3年5月29日印刷

昭和3年5月31日發行

編輯兼 早稻田大學理工學部 武 富 昇  
 發行人 應用化學科内 山 口 榮 一

印刷者 本郷區湯島切通坂町51番地 加藤晴吉  
 印刷所 本郷區湯島切通坂町14.15番地 正文舍第二工場  
 發行所 東京市牛込區早稻田大學 早稻田應用化學會  
 理工學部應用化學教室内

電話牛込513 (應用化學教室呼出しのこと) 振替口座東京62921番

# — 目 品 業 營 —

◎コロイド・コナ石鹼 定價壹貫匁金壹圓四拾錢  
(東京市内ハ送料共)

御家庭洗濯用に優良な品を御はがきにて御申越次第直ちに御郵送致します。

專賣特許第六六、一五七號

◎コロイド殺蟲劑 定價拾六匁入金參拾錢  
價壹斤入正金貳圓  
(送料共)

本劑は安全なる害虫驅除劑にして效力確實なり。

專賣特許第七一、二八〇號

◎粉末ボルドウ 定價貳封度入函金五拾錢  
(送料十八錢)

本劑は最も進歩したる植物殺菌劑にして調製の必要なく。單に水に溶解すれば可なる本邦唯一の農藝用藥劑なり。

警視廳認可

◎コロイド消毒殺菌劑 定價壹斤金壹圓  
(送料共)

石油乳劑、片腦油より效力大なり

以上四品共孰モ工學博士小林久平先生ノ御指導ニヨリ酸性白土ノ吸著性ヲ利用シ多年研究苦心ノ結果完成數年前ヨリ發賣好評ヲ博シ居ルモノナリ。

◎農藝用石鹼 定價壹貫匁金貳圓  
(送料共)

其他

農藝用藥品一般

(粉末ボルドウは買受證ヲ要シマス)

◆御注文の節には振替にて御拂込み下さらば直ちに現品を御郵送致します。

◆特約店御希望の御方は別に御相談致します。

○説明書進呈

東京市外戸塚町諏訪百拾番地

## 大島化學工業所

電話牛込二七七七三番

振替東京二五七九三番

工場 市外落合町下落合九三一

接觸式硫酸製造販賣

強硫酸

九三 パーセント  
九五 パーセント  
一〇〇 パーセント

精製硫酸  
蓄電池用

發煙硫酸

二二 パーセント  
二五 パーセント  
一〇〇 パーセント

液化亞硫酸瓦斯

ト ン セ ー パ 意 任 外

品質純良無比

砒素、鹽素、硝酸、セレン、  
等有毒不純物ヲ絶體ニ含  
マズ

成分一定確實

接觸式大量製産ナルガ故  
ニ呼稱純分確實ナリ

主要用途

- 一、火藥製造
- 一、石油精製
- 一、染料製造
- 一、セルロイド製造
- 一、精涼飲料製造
- 一、銅電氣精煉



東京硫酸株式會社

東京府下大島町七丁目

電話本所

長二一三七番  
長二一三八番

# 新刊發賣

藥學博士 朝比奈泰彦 閱  
藥學博士 中尾萬三 校

藥學士 塚本越夫 共編  
中橋末吉

內容見本贈呈

## 有機化合物體溶融點表

全一冊

菊判本綴堅牢  
紙數二百六十六頁  
正價金五圓  
送(内地)金拾貳錢  
料(領土)金廿四錢

合成せられたる新藥、アルカロイド、グリコシド、糖、脂肪、其他稀有なる有機化合物、既知の醫藥品等を檢するに當り、其如何なるものなりやを識別して其本質を證明せむとする時、或は其物の純否を判定せむとする時、先づ其溶融點を測定するを通常とし、此に由り純粹のものに在りては直ちに其本質を定め得、未知のものに在りては夫より研究の地歩を進め得、純否を定むるに當りては其精粗の程度を明かにし得べし、故に溶融點の測定は極めて重要便利とせらるるも現に此の目適に適ふが如き成書殆ど無し、偶々之を見るも有機化合物の數を集むる事少くして未だ至便と謂ふ可からず、本書は著者等が多年經驗せる所に従ひ、從來のものに比し數倍せる必要緊切なる有機化合物五千五百有餘種をバイルスタイン有機化學、シュミット藥化學其他有名なる成書より収録し、之を夫等の溶融點の順序に排列し、其分子式或は構造式を記し、卷末に品名の索引を付せるが故に藥學、藥物學、生化學、農化學、應用、純正等の諸化學實驗室、並に藥局、試驗室等に於て總て有機化合物を取扱ふ人の爲めに至便必備の良書なりとす、即ち弘く一本を具へ之を實際に徴せむ事を推奨す。

京東市都上京區寺町通御池南

發行所 江南堂

電話替口座大 二一〇五番

京東市都上京區寺町通御池南

發行所 江南堂

電話替口座大 二一〇五番



國產防水材の權威  
諸官廳御指定品

日ノ出印便利瓦

見本  
送呈

製 種  
目 品

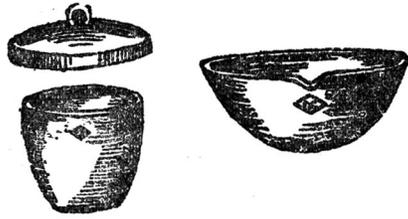
- 日ノ出ルーフ井ノグ
- 日ノ出フエルト
- 日ノ出アスフエルト
- 日ノ出アスクロース、アスヘツシヤン
- 日ノ出パーマネントルーフ井ノグ

日本建築紙工株式会社

出張所 大阪市南区塩町通ニノセ  
電話船場二六九〇・三二二五

工場 東京府下北千住町  
電話千住七六

本社 東京市神田区小川町一  
電話神田六六三・六三六  
振替口座東京二七〇五九



Nishimura's Chemical Ceramic Wares

化學磁器はC.C.印と御指定の上御用命願上候

西村製	特殊硬質	磁製蒸發皿	磁製坩堝	製造販賣元
c.c.				
印				

# 西村工業株式會社

登録



商標

本社 東京市麴町區内幸町一丁目四番地  
電話銀座 二四一六、長三〇九  
振替貯金東京 五六七六七番

支店 大阪市浪花區荻原町一一九七  
電話櫻川 七七七八番  
振替貯金大阪 三三八三〇番

# 電気恒温水槽

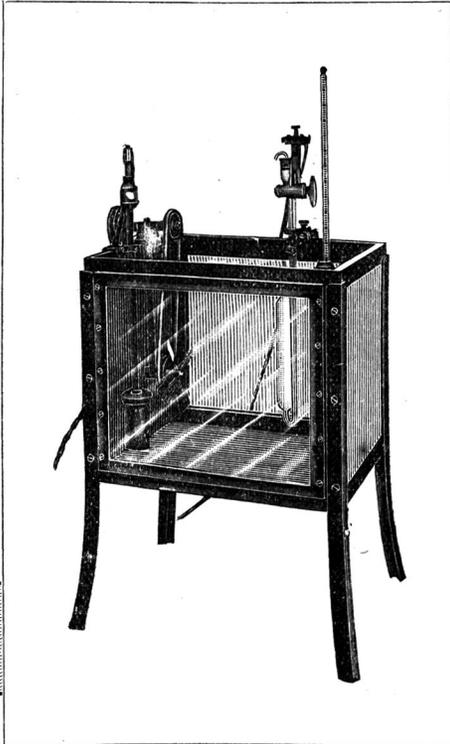
▽能率の良い電熱装置と

精確な温度調節器によつて

▽極めて僅少の差で恒温を保ちます

▽大さ型式温度等により各種あります

型録送呈



千野製作所

東京市外板橋町中丸  
電話大塚一六二九

東京帝國大學

早稻田大學

各病院御用

廻診衣、實驗衣、看護衣、製造販賣

# 鳳 楨 嶋 精 吉 商 店

東京市本郷區本郷五丁目十六番地  
電話小石川四七六〇(呼出)  
振替東京五八一二一

化學藥品、  
醫療用品、  
局方藥品、  
處方調劑、

牛込區馬場下町三十一

## 吉 村 藥 店

電話牛込一八二番

藥劑師

## 吉 村 可 守

# NORMAL THERMOMETERS

NEWLY ARRIVED THERMOMETERS FROM GERMANY

No.			
353	Quarts thermometer for high temperature	400 to 750°C.	$\frac{1}{1}$ with 0°C.
258	Do.	with P. T. R. 400 to 750°C.	$\frac{1}{1}$ with 0°C.
525	Thermometer for calorimeter	15 to 30°C.	$\frac{1}{100}$
523	Do.	10 to 20°C.	$\frac{1}{100}$
524	Do.	20 to 30°C.	$\frac{1}{100}$
594	Fadenthermometer for the quicksilver capillary of thermometers	0 to 300°C.	$\frac{1}{1}$
385	Do.	0 to 400°C.	$\frac{1}{1}$
586	Do.	0 to 500°C.	$\frac{1}{1}$
001	Thermometer for gunpowder manufacture	85 to 95°C.	$\frac{1}{5}$
518	Beckmann thermometer (Eykmann) between	4°C.	$\frac{1}{100}$ length 30 c.m.
569	Normal thermometer for low temperature		
	without P. T. R.	-100 to 30°C.	$\frac{1}{1}$
571	Do.	without P. T. R.	-100 to 30°C. $\frac{1}{5}$
570	Do.	without	-200 to 20°C. $\frac{1}{1}$
572	Do.	without	-200 to 20°C. $\frac{1}{5}$
203	Normal thermometer with P. T. R.	-95 to 205°C.	$\frac{1}{10}$
203	Do.	without	-95 to 205°C. $\frac{1}{10}$
202	Do.	with P. T. R.	-5 to 205°C. $\frac{1}{20}$
202	Do.	without	-5 to 205°C. $\frac{1}{10}$
224	Do.	without	-5 to 360°C. $\frac{1}{5}$

NORMAL THERMOMETERS NEARLY TO ARRIVE

569	Normal thermometer for low temperature		
	with P. T. R.	-100 to 30°C.	$\frac{1}{1}$
571	Do.	with P. T. R.	-100 to 30°C. $\frac{1}{5}$
570	Do.	with P. T. R.	-200 to 20°C. $\frac{1}{1}$
572	Do.	with P. T. R.	-200 to 20°C. $\frac{1}{5}$
574	Do.	with P. T. R.	-50 to 5°C. $\frac{1}{10}$

NEWLY ARRIVED

- 331 KATA thermometer for the air examination to the human living  
801 ANATOMICAL LENSE for thermometer

Arrived. GLASSFILTER

獨逸  
同  
同  
同  
同

ダ  
ク  
ア  
アイ  
ロ

テ  
ラ  
ル  
ニ  
バ

會  
メ  
コ  
ヒ  
ー

社  
ル  
會  
會  
カ

日本總代理店

量  
計  
醫  
硝

量  
理  
子

器  
化  
器

器  
學  
及

製作販賣



輸入品商標

城塚計量器製作所

東京市神田區千代田町六番地

電話神田 2320 番

振替東京 23402 番



(金鷄印)ケミカル硝子  
理研コランダム砂布

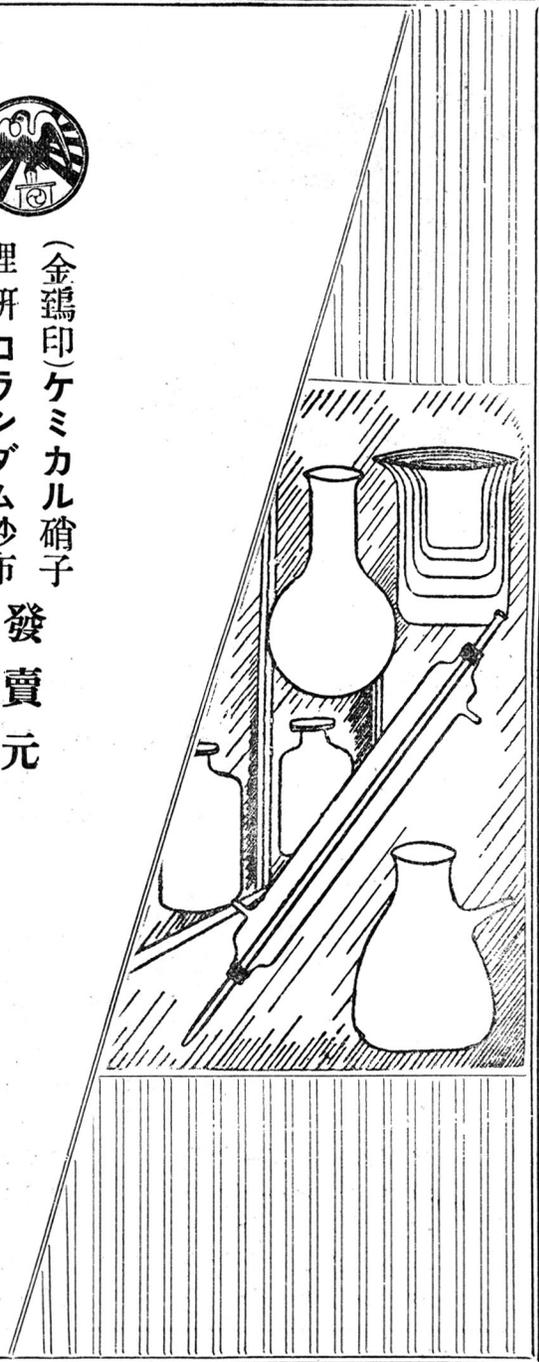
發賣元

理化學醫科用 東京市日本橋區本町三丁目拾五番地

化學實驗用  
玻璃器械商

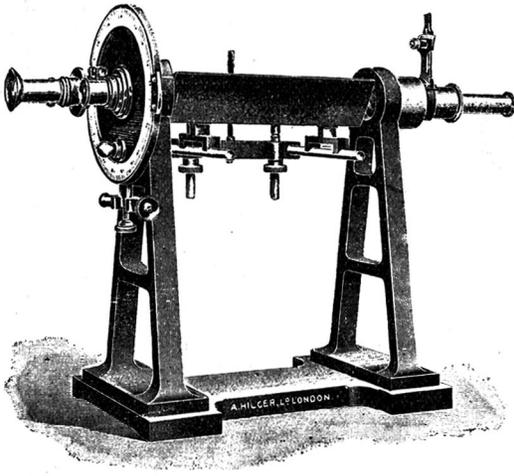
倭屋本店 森川惣助商店

電話日本橋 (一五八三番)  
振替口座東京二八二一番



# 偏光計及ビ檢糖計

A



(A) 標準偏尖計

リッピヒ型

讀取……… $\frac{1}{100}^{\circ}$

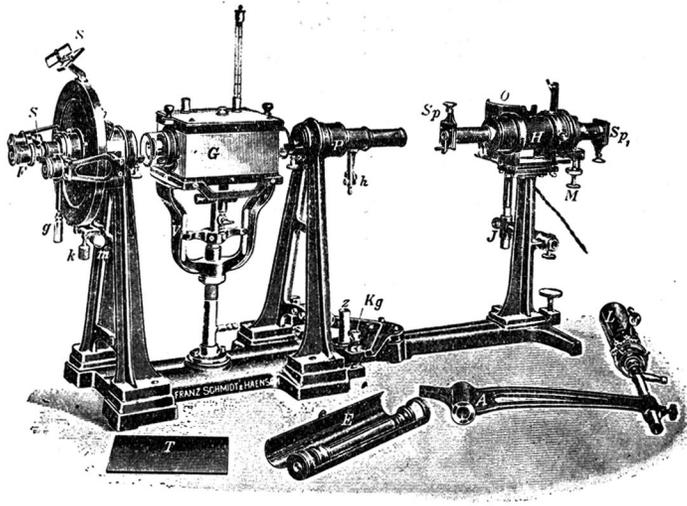
200耗又ハ 400 耗管用

B

(B) ランドルト型

讀取……… $\frac{1}{100}^{\circ}$

200耗又ハ400耗管用



## 各種尖學器械

アダムヒルガー會社  
 スタンレー會社  
 ベック會社  
 エー、ジョバン會社  
 バレッテ會社

フランツ、シュミット會社  
 ウインケル、ツァイス會社  
 ゲルツ會社  
 アスカニヤ會社  
 ガートナー會社

## 株式會社 雙葉商會

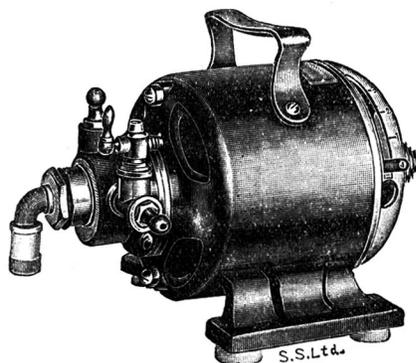
東京銀座瀧山町ビルディング  
 電話銀座七五九番

# 新 製 品

## 加 壓 兼 眞 空 用

リーヴェル実験場ロータリーポンプ

定 價 金 九 十 五 圓 也



大 さ……全長25種 高さ17種

目 方……約5疔

加 壓 用…… $1/3$  氣 壓

眞 空 用…… $1/2$  氣 壓

## 實 驗 場 に 於 け る 經 費 の 一 大 節 約

本器は電動機に直結した小型加壓兼眞空用ポンプでありましてこれさへあれば實驗室で

1. 液の移出・濾過を迅速・容易に
1. 鞆の代用をし
1. 三段プーレーに依り動力用となり
1. 水流ポンプの代用もする

など加壓、眞空用以外に其應用範圍極めて廣く實驗室用として至便のものであります。



株 式  
會 社

## 島 津 製 作 所 東 京 支 店

東京市神田區美土代町二丁目一番地

電話神田 { 二六三一、二八九二、四四八八  
四〇五四、一〇三五、三六〇三

# 科學的に 人生の不幸と

不安を一掃する

方法があります

先づハガキで我社の

保険案内を御請求下さい

世界の偉人、大隈老侯  
が亞細亞民族共存共榮  
の大理想のもとに創立

された我日清生命は、  
今や創業二十年の歴史  
を、契約一億三千万圓

の光榮を双肩に擔つて  
侯が久遠の最高理想を  
實現しつつあります



## 日清生命保險株式會社

社長 池田龍一 ◇ 本社 東京丸の内

# 早稻田 電氣工學 講義

早大電氣工學諸科教授の組織的講述

完備せる遞試第三種の獨學準備機關

顧問 早稻田大學 名譽教授 淺野應輔 監修 早稻田大學 通信省工務局長 稻田三之助

◆科外講義 早稻田大學講師 澁澤元治◆

工業數學	早大助教 帆足 竹治	電力發電所	早大講師 後藤 曠二
電氣磁氣學	早大助教 堤 秀夫	水力學要綱	早大講師 松本 容吉
電氣磁氣測定	早大助教 宮部 宏	水力原動機	早大講師 池谷 武雄
論理氣電	早大助教 高津 清	水力發電所	早大助教 埴野 一郎
交流理論	早大助教 黒川兼三郎	電氣鐵道	早大講師 上田 大助
直流機械	早大助教 川原田政太郎	電動機應用	早大助教 上田 輝雄
變壓器及誘導電動機	工學博士 山本 忠興	電燈照明	早大助教 門倉 則之
同期機械	早大助教 大隅菊次郎	電氣化學	早大教授 富井 六造
整流子電動機	早大助教 上田 輝雄	電話學	早大講師 大森 丙
送電配電	早大助教 密田良太郎	無線電信學	早大講師 池田 武智
	早大講師 前川幸一郎		早大講師 金原 淳

各册四百頁 廉價 壹圓五拾錢 發行期日確實

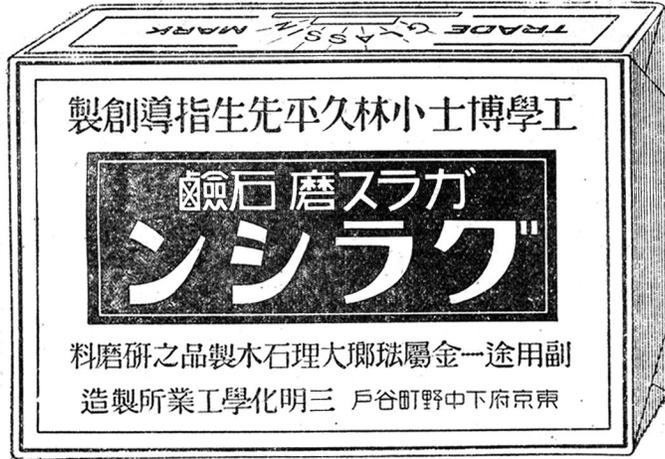
▼菊版九ボ横組九百十字詰  
▼寫真版挿畫及圖表數千頁  
▼每月一回發行三册壹ケ年修了  
▼電氣工作物規程其他添附

入學の絶好機 申込次第 内容見本送呈

工手學校工業學校生の絶好参考書

# GLASSIN

GLASS CLEANING SOAP



特  
許

專  
賣

(大物實「ンシラグ」)

◇特徴 「グラシン」ハ工學博士小林久平先生指導ノモトニ多年苦心研究ノ結果完成シ最近專賣特許トナリタルモノデアリマシテ硝子ヲ研磨スルヲ主用途トシ其副用途タル金屬、瑠瑠等ノ研磨料トシテモ効果偉大ニシテ到底同種他品ノ及ブトコロデハアリマセン。

「グラシン」ハ本邦ニ於ケル文化的的生活ノ欲求ニ應ジ他面外國製品ノ輸入ヲ防遏シ然モ輸出ヲ期シテ國富ノ増進ニ貢獻セントスルモノデアリマス。

◇研磨ス可キ主ナル品目 硝子戸、硝子障子、シヨウウイ  
ンド、鏡、其他硝子製食器、器具、銀、銅、真鍮、鐵、アルミ  
ニウム、ニツケル、瑠瑠製ノ器具、什器。大理石。陶器。白  
木或ハベンキ塗木製品等。

◇使用法 濕リタル布ニテ「グラシン」ヲ擦リ之ヲ研磨ス可キ物  
品ニ淡ク塗り或ハ之ニテ能ク摩擦シ乾燥シタル後乾キタル布ニ  
テ拭キ拂フノデアリマシテ頗ル簡單容易デアリマス、「グラシ  
ン」ハ使用者ノ皮膚ヲ絶對ニ荒スコトハアリマセン。

◇研磨シ得ル硝子板ノ數 「グラシン」小型壹個ニテ壹尺  
角ノモノ(兩面)約參百枚

◇値段 大型壹個金四拾錢、小型壹個金貳拾錢(送料大壹個、  
小貳個各金六錢、但シ數量増加ノ場合ハ割安ニ付キ御紹介ヲ乞  
フ)

東京府下中野町谷戸二四一八

製造元

三  
明  
化  
學  
工  
業  
所



菱印

# 窓硝子

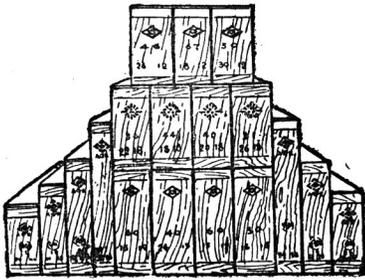
窓硝子には大形のものゝ小形のものゝ色々の大きさがあります。然し一函に荷造されてある延面積は何れも約百平方尺でありますから大形の硝子は一函に這入つてゐる枚数が少く、小形のものゝ入敷が多い譯であります。御建築の際左記寸法に適當する様御設計願ふと切損もなく且破損の場合容易く所費の品が手に入ります。

## 並厚窓硝子寸法表

一函 入敷 枚	英 吋	尺 吋	一函 入敷 枚	英 吋	尺 吋
32	23"	16"			
33	24"	18"			
35	25"	16"			
36	22"	18"			
38	24"	16"			
40	20"	18"			
40	24"	15"			
40	26"	14"			
41	22"	15"			
43	24"	14"			
45	20"	16"			
45	24"	13"			
45	26"	12"			
47	22"	14"			
50	18"	16"			
50	24"	12"			
51	20"	14"			
53	18"	15"			
53	17"	16"			
56	16"	16"			
57	18"	14"			
60	16"	15"			
64	16"	14"			
67	18"	12"			
69	16"	13"			
69	15"	14"			
75	16"	12"			
80	15"	12"			
103	14"	10"			
9	47"	36"			
10	45"	32"			
11	42"	32"			
13	40"	28"			
15	40"	24"			
16	32"	28"			
17	36"	24"			
17	30"	28"			
17	32"	25"			
19	32"	24"			
20	30"	24"			
20	23"	25"			
20	40"	18"			
20	38"	23"			
21	28"	24"			
22	36"	13"			
23	26"	24"			
24	30"	20"			
25	32"	18"			
25	24"	24"			
25	36"	16"			
26	28"	20"			
27	30"	18"			
28	26"	20"			
28	32"	16"			
29	28"	18"			
30	24"	20"			
30	30"	16"			
31	26"	18"			

## 二十四オンス厚 窓硝子寸法表

一函 入敷 枚	英 吋	尺 吋
7	60"	36"
8	60"	32"
8	52"	36"
9	47"	36"
10	60"	24"
10	45"	34"
10	42"	36"
11	42"	32"
13	40"	28"
17	36"	24"



### 赤菱印

上等品で御邸宅向、商品陳列棚等には是非此品を御奨め致します。値段も僅かな差で永久に氣持のいゝ硝子の御使用が願へます。

### 黒菱印

普通舶來品と稱する外國製品と同品質で廣く窓用に使用されます。

### 松印

前記赤菱印、黒菱印に比して格安の品で工場や物置等の體裁のいらぬ場所の御使用に適します。

以上各品質共並厚(二耗厚)及二十四オンス(三耗厚)の二種あり何れも透明のものゝ摺(艶消)加工したものとあります尙結霜も御註文に應じ製作致します。

資本金壹千貳百五拾萬圓

製造品目 (窓硝子、曹達灰、重曹、鹽化石灰、炭酸石灰、炭酸苦土、耐火煉瓦、促肥素)

東京市丸の内

# 旭硝子株式會社

出張所。東京・大阪・名古屋・門司・水樽

# ACID PROOF METAL



# SUPIRON

**スーピロン** (耐酸鐵)製造の沿革、酸「アルカリ」の製造又は取扱上缺く可からざる耐酸性器具は大正五年頃迄は全部獨逸の石英製又は北米合衆國の「デュリロン」を輸入使用せしも何れも價格の不廉なると輸送中の破損、注文品の延着等によりて多大の不便を感じたり。

此の缺點を除き他方輸入の防壓を目的として當社は大正五年春耐酸鐵製造に着手し苦心の結果遂に優良品の産出に成功することを得たり、依りて大正六年四月獨立せる日本耐酸鐵合資會社を創立し横濱に工場を設け「スーピロン」なる名稱の下に耐酸鐵の製造を開始し社内各工場需要を満たすと同時に一般の要求にも應じたり。爾來年々研究に研究を重ね以て品質の向上を計り「デュリロン」を凌ぐ優秀なる製品を産出し得るに至りたるを以て一般社會より多大の賞讃を博せり、斯くて時代の要求により事業益々發展し當時の設備にては狹隘到底需要に應じ能はざるに至りしを以て大正十二年四月増資し尙組織を改め株式會社として工場を擴張し生産の増加を計畫せる際不幸大正十二年九月の太震災にて工場は倒壞又は燒失の厄に遭遇したり。之を機として一層事業の發展を計る爲め大正十二年末大日本人造肥料株式會社に合併經營することとなり大正十三年二月耐酸鐵工所を當社王子工場内に新設し多年の經驗により優良なる製品の産出を圖り専ら「スーピロン」の聲價を高むることに努力しつゝあり。

**スーピロン** 製品目 丸型蒸發皿、角型蒸發皿、船型蒸發皿、鍋、釜、各種傳管、冷却器、攪拌器、送風器、各種パイプ、コック、カラン、バルブ、濾過器、レトルト、ハンドポンプ、ロータリーポンプ、セントリフュガルポンプ、ブランチヤーポンプ、硝酸製造装置其他

東京市麴町區永樂町二丁目七番地  
大日本人造肥料株式會社營業部耐酸鐵係

電話(23) 丸之内 { 代表自2421. 自2431番  
代表至2428. 至2435番  
長2420. 長2429番 } 電信略號 { 發電〇ヒ  
受電トウケイマルヒ  
振替貯金口座東京3389番

