

早稻田 應用化學會報



第九號

昭和四年四月發行

報 文

鹽化コバルト鹽酸溶液の粘度の研究.....	} 工學博士 工學士	松小武浦	井栗田川	元捨信倍	太郎藏一藏
銅の電壓滴定に於ける Normal Electrode の省略法と水酸化銅の溶解積.....		} 工學士	富岡武	井部田	六英信
熱天秤による熱分解實驗報告(其一).....	} 工學士		山尾	本藤	研
酒精醱酵に及ぼす促進劑の影響.....		} 工學士	武加	富倉	金

會員報文要旨

講 義

寫真乳劑工業(其二).....	工學士	福島信之助
油脂の乾燥に關する近年の假説(其二).....	早大工學士	山口榮一

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

營業品目

各種パイロメーター
 各種ポタンシヨメーター
 電氣諸計器
 電氣測定用精密器械
 各種抵抗器
 變壓器變流器
 各種電熱器
 電氣醫療器械
 一般理化學研究用器械

製作販賣

理化學用電氣器械ノ製作ハ
 是非弊所へ御下命ヲ

◎弊所ハ早稻田大學講師工學博士松井元太郎先生ノ懇篤ナル御指導ノ許ニ不斷ノ研究ヲ怠ラズ常ニ品質ノ優秀、親切ナル設計、價格ノ低廉ノ三大主義ヲ標準トシテ御註文ニ應ジテ居リマス

福永電機製作所

東京府下板橋町字中丸三四八番地

目 次

報 文

鹽化コバルト鹽酸溶液の粘度の研究.....	{	工學博士 工學士	松小武浦	井栗田川	元捨信倍	太郎藏一藏	頁 1
銅の電壓滴定に於ける Normal Electrode の省略法と水酸化銅の溶解積	}	工學士	富岡武	井部田	六英信	造敏一 6
熱天秤による熱分解實驗報告(其一).....	{	工學士	山尾	本藤	研一堅12	
酒精發酵に及ぼす促進劑の影響.....	{	工學士	武加	富倉	金昇滿18	

會員報文要旨

轉移點の測定第一報(粘度計法).....	{	工學博士 工學士	松小	井栗	元捨	太郎藏26
轉移點の測定第二報(膨脹計法).....	}	工學博士 工學士	松小石	井栗川	元捨平	太郎藏七郎27
水素と一酸化炭素より石油合成實驗報告(第一報).....	{	工學博士 工學士	小山	林本	久研	平一28

講 義

寫真乳劑工業(其二).....	工學士	福島信之助29
油脂の乾燥に關する近年の假説(其二).....	早大工學士	山口榮一35

雜 錄

早稻田應用化學會記事.....37
應用化學科教室消息.....38
住所變更、寄贈書目.....39

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 兼テ早稻田大學理工學部
應用化學科ノ後援ヲナスモ 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)ヲ納付シ、終身會員ハ一時金六
拾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

(昭和 3 年 度)

會 長	小 林 久 平							
副 會 長	竹 内 榮 次							
理 事	富 井 六 造	小 栗 捨 藏	武 富 昇	山 内 眞 三 雄				
	山 口 榮 一	山 本 研 一	松 井 元 太 郎	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 薫	酒 卷 倫 之 助	鳥 居 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 豐 太 郎	石 田 資 郎				
	清 水 茂 朗	熊 谷 德	綾 井 貞 夫	松 岡 健 一				
庶務委員	山 本 研 一	福 田 豐 太 郎	熊 谷 德					
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 朗					

早稻田應用化學會報

第九號 昭和四年四月

[報 文]

鹽化コバルト鹽酸溶液の粘度の研究

(コバルト錯イオンの存在に就て)

工學博士 松 井 元 太 郎

工 學 士 小 栗 捨 藏

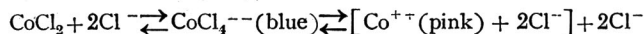
武 田 信 一

浦 川 倍 藏

(昭和4年1月20日受理)

緒 言

鹽化コバルト $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を鹽酸水溶液中に加ふる時は鹽酸の濃度の大小に因て溶液の色を著しく變ずるものなり鹽酸の濃度小なる時は赤色を呈し濃度大なる時は濃青色を呈す。因て鹽酸濃度を漸次大ならしむれば溶液の色は赤色より紫色を経て遂に深青色に達す。溶液に化學變化の起る時溶液の性質を變ずるは怪しむに足らざる處上記溶液の色相の變化は即ち溶質に化學變化の起れる證左ならずんばあらず。ヤイニック及ウベロイ氏 (N. A. Yajnick and R. L. Uberoy, *J. Am. Chem. Soc.* 1924, 802) は之を次の如く説明せり。



即ち色相の變化は錯イオンを生ずる爲にして錯イオンと Co^{++} イオンの割合に因つて色は赤色及青色の混合なる種々の色相となると。又ホウェル及ヒル氏 (Howell and Hill, *Phil. Mag.* 1924, 833) は第一コバルト鹽溶液の吸収スペクトルを検し夫等の溶液の赤色を呈するはコバルト原子が6個の他原子又は基によりて圍まるゝ爲にして溶液の青色を呈するはコバルト原子が4個の他原子又は基によりて圍まるゝ爲なりと結論せり。例へば第一コバルト鹽の稀薄水溶液中にはコバルト原子が6個の H_2O と共に $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ イオンとして存し炭酸カリウム溶液に於ける酸化コバルトの青色はコバルト原子が4個の OH 基に依て圍まれつゝあるに因るとなせり。此説に従へば鹽化第一コバルトの水溶液に於てはコバルト原子は溶媒と化合して $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ なるイオンに變じ鹽酸の量多ければ

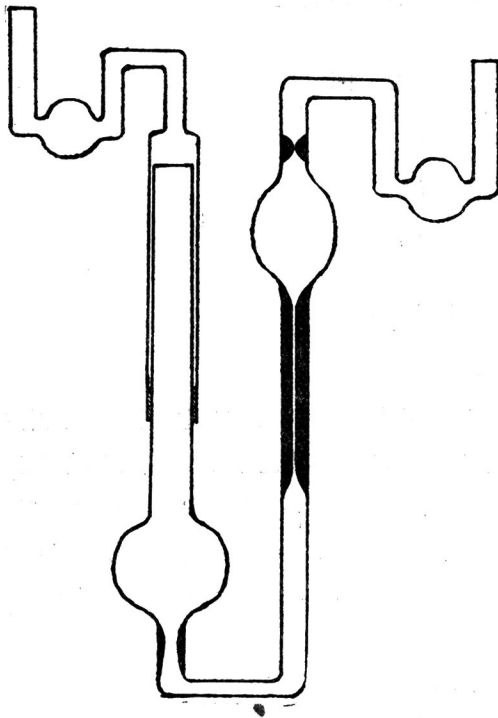
それだけ後者イオンを増し遂に全く後者のみとなるなり。

兩者の説は全く同一ならざれども青色の原因が CoCl_4^{--} なる錯イオンの生成に起因すとなすは一なり。果して斯る錯イオンの生成を見るとせば溶液の性質に或る變化を豫想するは自然の勢なり。比較的簡単に測定し得る性質上の變化としては粘度に越すものなし。茲に於てホウエル氏 (O. R. Howell, *J. Chem. Soc.* 1927, 158) 及ヤイニック及ウベロイ氏 (Yajnick and Uberoy, 前出) 並に福田豊太郎及阿部二郎氏(早稻田應用化學會報第7號 40 頁)等によりて鹽化コバルトの鹽酸溶液に就て粘度の研究行はれしも著者等は更に詳しく粘度の測定を行はんが爲に本實驗に着手せり。

(1) 實驗裝置

第一圖

The modified form of the Ostwald viscometer.



實驗に使用せし粘度計はポアスィユ(Poiseuille)の定律を應用せるオストワルド氏粘度計を少しくホウエル氏(前出)の工夫せしものにして第一圖に示せり。之を恒溫槽に直立せしめ上部U管の一端が水面に現はるゝ様に設置して粘度の測定を行ひたり。

恒溫槽は大形硝子製ビーカーにして加溫冷却兩裝置附屬し加溫は自動調節の瓦斯焰に據れり其正確度は $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の程度のものなり。又實驗に使用せしピペット、ビュレットは總て補正を行ひて使用し寒暖計は標準寒暖計によりて補正せり。因に標準寒暖計は Fuess standard thermometer (P. T. R. 11466 110°C 毎に保證あり) を更に 0°C の氷水中に挿入して溫度の訂正をなしたるものなり。

(2) 實驗操作

鹽酸溶液の調製 使用せし鹽酸溶液は保土ケ谷曹達會社製の合成鹽酸を適當に稀釋し濃度の異なる鹽酸水溶液 10 種を製れり。之を炭酸ナトリウム(カールバウム製)の 0.1 規定溶液を用ひメチル

オレンジを指示薬として滴定して規定度を定めたる上更に其等の鹽酸溶液を混合して 5 種の溶液を製りて滴定して濃度を定め都合下記 16 種の鹽酸溶液を調製せり。但し其中の一は全く鹽酸を含まず。

第一表

鹽酸溶液の規定度

番 號	1	2	3	4	5	6	7	8	9
規定度	0.000	0.999	2.047	3.059	4.159	5.308	5.822	6.079	6.336
番 號	10	11	12	13	14	15	16		
規定度	6.614	6.892	7.246	7.601	8.309	9.186	10.157		

鹽化第一コバルトの鹽酸溶液の調製 鹽化第一コバルト ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 3.6 g を正確に秤量し上の如くして得たる 16 種の鹽酸溶液 30 c.c. に夫々溶解せしめたり。

斯る 16 種の鹽酸溶液及 16 種の鹽化第一コバルトの鹽酸溶液を各別に 25 c.c. づゝピペットにて粘度計に移し普通の方法によりて都合 32 種の溶液の流下時間を測定せり。但し粘度計は恒温槽中に下垂せしめ恒温槽の温度は常に 25°C . ならしめたり。夫々の溶液に就て流下時間の測定終はれる毎に恒温槽より粘度計を取出して水洗し其内部を乾燥せしめて次の測定に移れり。

(3) 測定結果

上記の方法によりて各種溶液の流下時間を測定せる結果を記せば第二表の如し。

第二表

鹽酸の規定度	溶液の流下時間(秒)		鹽酸の規定度	溶液の流下時間(秒)	
	HCl	$\text{HCl} + \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		HCl	$\text{HCl} + \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0.000	55.53	60.24	6.336	70.14	75.73
0.999	57.64	62.08	6.614	70.85	75.63
2.047	59.72	63.30	6.892	72.56	76.50
3.059	61.80	63.93	7.246	72.98	75.24
4.159	64.26	67.23	7.601	73.89	76.36
5.308	66.91	72.49	8.309	76.91	78.21
5.822	68.24	74.24	9.186	81.57	80.24
6.079	69.04	75.19	10.157	83.32	81.60

流下時間より粘度を求むるには $\eta = (dt)/(d_w t_w) \times \eta_w$ なる式に據れり。但し d 及 d_w は夫々溶液及水の密度、 t 及 t_w は溶液及水の夫々の流下時間、 η 及 η_w は溶液及水の夫々の粘度係数なり。此計算に必要な溶液の密度はピクノメーターを用ひて 25°C の水及溶液を秤量し $(W'/W) \times d_w$ なる式によりて計算せり。但し W' 及 W はピクノメーターにて秤量せる溶液及水の重量なり。密度の測定結果を記せば次の如し。

第三表

鹽酸溶液の密度 (25°C)			鹽化コバルト鹽酸溶液の密度(25°C)		
鹽酸の規定度	W'/W	密度 ($W'/W \times 0.997071$)	鹽酸の規定度	W'/W	密度 ($W'/W \times 0.997071$)
0.00	1.0000	0.997071	0.00	1.05354	1.0504542
0.999	1.01750	1.014520	0.999	1.06976	1.0666267
2.047	1.03519	1.032158	2.047	1.08515	1.0819716
3.059	1.05183	1.048749	3.059	1.09965	1.0964291
4.159	1.06871	1.065549	4.159	1.11418	1.119166
5.308	1.08568	1.082500	5.308	1.13005	1.1267401
5.822	1.09313	1.089928	5.822	1.13549	1.1321641
6.079	1.09679	1.093578	6.079	1.15784	1.1345026
6.336	1.10114	1.097015	6.336	1.14442	1.1410680
6.614	1.10561	1.102372	6.614	1.14875	1.1453853

6.892	1.11040	1.107148	6.892	1.15214	1.1487654
7.246	1.11551	1.112243	7.246	1.15689	1.1535015
7.601	1.12025	1.116969	7.601	1.16031	1.1569115
8.309	1.12993	1.126620	8.309	1.16626	1.1628440
9.186	1.14584	1.142484	9.186	1.17892	1.1754669
10.157	1.15677	1.153382	10.157	1.18551	1.1820376

之に因て鹽酸及鹽化第一コバルト鹽酸溶液の粘度係数を既記の式によりて計算し且兩者の差を求めれば次表の如し、

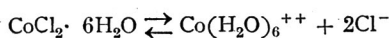
第 四 表

溶液の粘度係數及其差

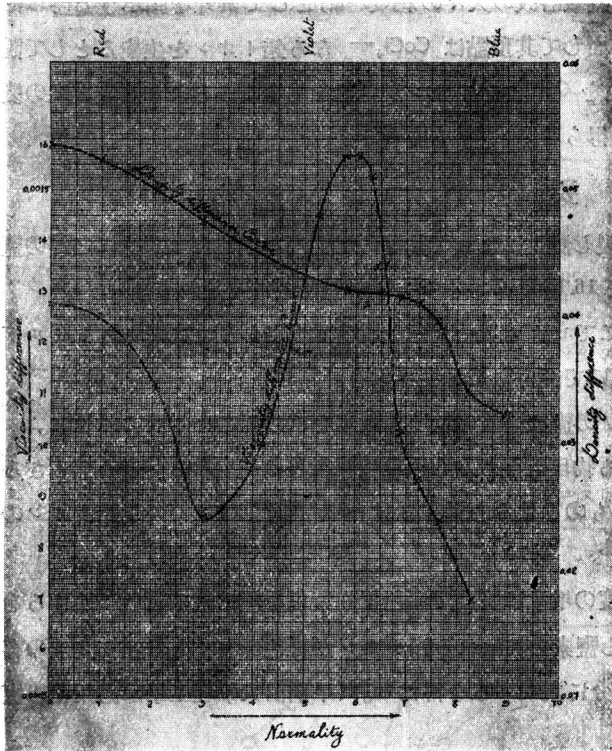
鹽酸の規定度	粘度係數(HCl)	粘度係數($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$)	粘度係數差
0.000	0.008948	0.010227	0.001279
0.999	0.009451	0.010701	0.001250
2.047	0.009959	0.011069	0.001110
3.059	0.010474	0.011328	0.000854
4.159	0.011066	0.012070	0.001004
5.308	0.011705	0.013201	0.001496
5.822	0.012020	0.013584	0.001564
6.079	0.012218	0.013786	0.001568
6.336	0.012445	0.013966	0.001521
6.614	0.012622	0.014000	0.001378
6.892	0.012983	0.014203	0.001220
7.246	0.013118	0.014050	0.000932
7.601	0.013626	0.014277	0.000851
8.309	0.014003	0.014698	0.000695
9.186	0.015061	0.015243	0.000182
10.157	0.015531	0.015589	0.000058

表中鹽化コバルトの鹽酸溶液は何れも鹽化コバルトに就ては同一濃度なる故此等溶液の各々が粘度を異にするにつき先づ考へらるゝは溶媒なる鹽酸濃度の異なることなり。若し鹽酸と鹽化コバルトとが溶液内に於て全く無關係なる化學種として存すとせば第四表に於ける第三行の粘度の變化は第二行の鹽酸の粘度の變化に相應すべき筈にして第四行に示せる粘度係數差は何れも等しかるべきなり。然るに事實は表の如く後者に可なりの相違を見る。従て當然溶液内に於て鹽酸と鹽化コバルトとの間に或化學變化の起れることを想像せざる可からず。今粘度係數差を鹽酸濃度に對して圖に表はす時は第二圖の如し。

此場合溶液内に行はるゝ化學變化として先づ念頭に浮ぶものは電離作用に關する共通イオンの影響なりホウエル氏等の説くが如く $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ イオンの存在を許すとせば水溶液内に於て鹽化コバルトは



第二圖



なる電離を惹起するなるべし。然るに若し之に鹽酸が加へらるれば其電離に依て生ずる鹽素イオンの爲に上記の電離は後退して $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ イオンの濃度を減すべし。茲に於て $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ イオンは比較的大なる粘度を有すと假定せば鹽酸の濃度を増すに従て鹽化コバルトの鹽酸溶液の粘度は下降し第二圖の如く粘度係數差を減すべし。然るに圖に就て見るに一旦減じたる粘度係數差は鹽酸濃度の増加と共に再び増加せり。是れ溶液内に於て第二の化學變化の起れるを暗示せるものと云ふべし。翻て溶液の色を検するに粘度差が底點に達し更に上昇する部分に於ける鹽化コバルト鹽酸溶液は少しく紫色を帯べるを見る。ホウエル氏の發表せし如くコバルト原子が他の4個の原子

子を以て圍まるゝ時青色を呈すとせば此時 CoX_4 なる形のイオンを生ぜしに據るや必せり。然してコバルトの外に溶液内に存するは H^+ 及 Cl^- イオンなるを以て CoX_4 は恐らく $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4$ か或は CoCl_4 なるべし。鹽酸の濃度を増すに従ひて $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ が $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$ となるとは説明に困難なるを以て CoX_4 は多分 CoCl_4^{--} にして詰り鹽酸によりて $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++} + 4\text{Cl}^- \rightarrow \text{CoCl}_4^{--}$ なる變化を起して生ぜしものならん。此變化に基く $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ の減少は未電離の $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の電離を促すことゝなり溶液は $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ と共に CoCl_4^{--} を含むことゝなりて粘度を増す。斯くして粘度係數差の減退が阻止せらるゝのみならず却て増加を示すに至る。

其増加の勢の甚だ急なるはホウエル氏 (Howell, 前出) の謂ふが如く相反する荷電を有する $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ 及 CoCl_4^{--} が同じ溶液内に存する爲に互に相引き而も CoCl_4^{--} イオンの増加の爲に其引力は遽に増し従て粘度の上昇を來たし自然粘度係數差の急騰を見ると解して可ならんか。更に鹽酸濃度を増せば粘度係數差は最大となり曲線に頂點を示す。これ上記の兩種イオンの引力が最大に達したる時にて詰り $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ と CoCl_4^{--} とが當量に存する點ならざる可からず。此時溶液の色は已に赤色を脱すれども未だ青色に變ずるに至らずして紫色を呈するによりても想像し得らるべし。

猶鹽酸を増せば $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ を減じて CoCl_4^{--} を増すを以て粘度係數差を急速に減ずるを了解し得べし。遂に $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ の全部が CoCl_4^{--} に變ずるに至らば粘度差曲線は鹽酸の濃度のみ左右せらるゝことゝなる。而して此時は溶液に $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ の赤色を認むる能はずして CoCl_4^{--} の色相

なる青色を呈するは明かなり。

之を要するに鹽酸及鹽化第一コバルト鹽酸溶液の夫々の粘度を測定して其差を圖示する時は曲線に底點及頂點の存することを認め得べく而して其頂點は CoCl_4^{--} なる錯イオンを生ずるとして説明し得べく更に $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ イオンが赤色を CoCl_4^{--} イオンが青色を呈することより鹽酸濃度の變化による溶液の色相の變化を容易に説明し得らる。

要 旨

(1) 濃度の異なる 16 種の鹽酸溶液を調製し滴定によりて其等の規定度を定めたり。次に之等の鹽酸溶液に一定量の $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を溶解して 16 種の $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の鹽酸溶液を造れり。

(2) 上の 32 種の溶液の密度を 25°C にてピクノメーターを用ひて測定し且改良型オストワルド粘度計を使用して夫々の流下時間を 25°C にて測定して粘度係数を計算せり。

(3) 相應せる鹽酸溶液及 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の鹽酸溶液の粘度係數差を求めて之を圖表に示せり。

(4) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の鹽酸溶液が單純なる物理的混合ならば粘度係數差は一定なるべきも然らざる點より其溶液中には或化學變化を惹起せしものと見るを至當とすべく其變化はコバルト錯イオンの生成に外ならずと斷ぜり。

(5) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の鹽酸溶液は鹽酸濃度の増すに従ひて赤色より紫色を経て漸次青色に達するを認めたり。 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ イオンが赤色を有し鹽素の加はれる錯イオンが青色を有すとし錯イオンの存在を肯定することによりて色相の變化を充分に説明するを得たり。(早稻田大學理工學部應用化學實驗室に於て)

銅の電壓滴定に於ける Normal Electrode の 省略法と水酸化銅の溶解積

工 學 士 富 井 六 造
岡 部 英 敏
武 田 信 一

緒 論

電壓滴定は電導度測定と共に益々利用されるに至つた、従つて是等測定方法の簡單化は増々有意義なものである。一般に他の測定操作と違ひ電氣的測定操作は簡單にして器具の取扱ひも比較的容易なる事又其測定値が正確なる事更に又電壓滴定の特長として液の溷濁又は着色の場合にもこれを應用し得る事等の利點からして測定方法の簡單化は學術的方面のみならず實際方面への利用上も愈々興味ある事である。

例へば Müller氏は電壓滴定に於て常に必要とする Normal Calomel Electrode を省略することを考

察した。

この外之等簡便法について考察發表せる人少なからず。次の文獻を参照されたし。

E. Müller:— *Zts. f. angew. Chem.* 1928, S. 1153

尙この外本實驗につき参考せし書籍は Kolthoff and Furman:— *Potentiometric Titration* (1926.)

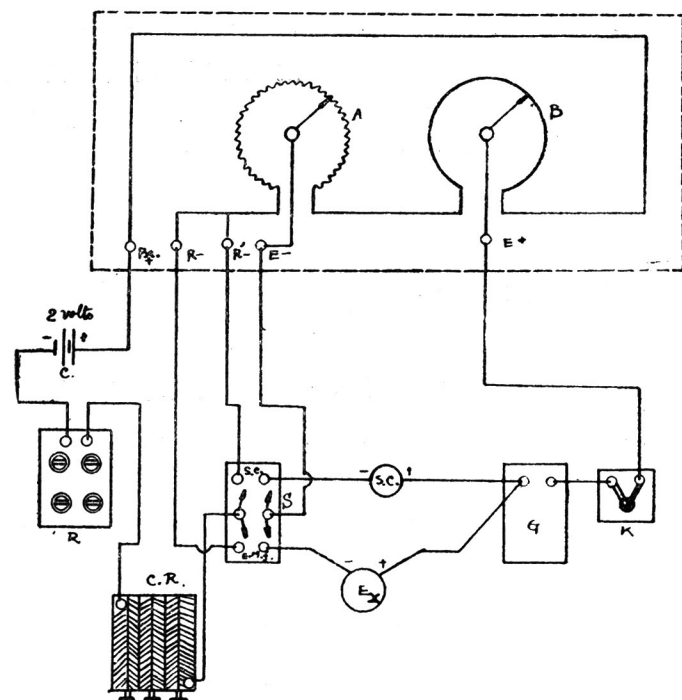
茲に著者等はこの簡便法を銅極に應用し CuSO_4 溶液を NaOH にて滴定する事を試みた。而して此際 Müller 氏に依る陽極の毛細管中に ジェラチンを裝填する場合とせざる場合の結果の良否及び其等の場合と液の擴散の關係等を論ぜり。尙この外滴定曲線の性質、滴定誤差につき考究せしも此處には論ぜず。只 $\text{Cu}^{++} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2$ なる Precipitation Reaction に於ける Equivalence Potential の計算を試みこれを附記せり。以下其等の實驗裝置及び操作の要點に就き記載する。

2. 實驗裝置

本電壓測定に於て使用せし動電力測定器具は Leeds and Northrup の Potentiometer で Student Type を用ひた。接続は圖 (Fig. A) の如く亦 Normal Electrode の省略には次圖 (Fig. B) の如き極を使用した。即ち一極は毛細管中に銅線を入れたもので他極は同管の外側に沿ひ螺線狀に銅線を捲きつけたものである。

[Fig. A.]

(The connection of the potential measurement.)

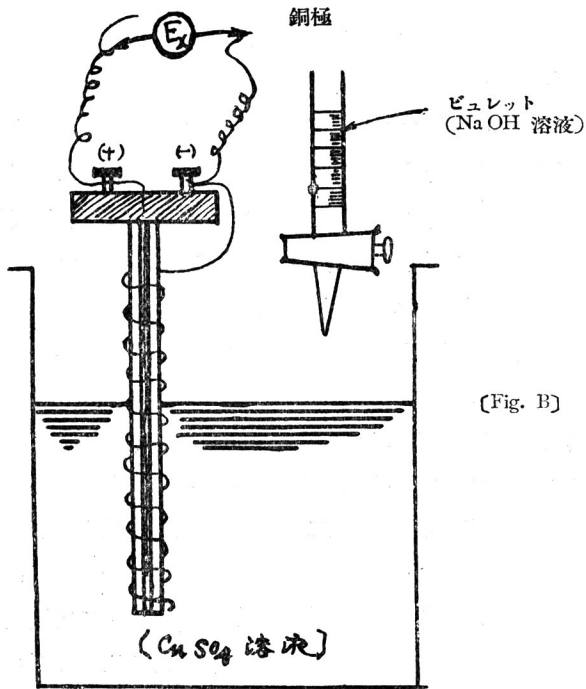


- | | |
|--------------------|--------------|
| A. B:— 目盛せる抵抗線 | S:— スイッチ |
| C:— 2 volt 蓄電池 | S. C.:— 標準電池 |
| R:— 可變抵抗器10000Ω | G:— 檢流器 |
| C. R.:— 炭素可變抵抗器15Ω | E:— 未知電池 |
| K:— 電鍵 | |

たものである。之を CuSO_4 溶液中に漬け NaOH にて滴定する時は毛細管内に入つた CuSO_4 溶液は NaOH を加ふるも急には diffusion して出る事はないものとすれば毛細管の内部に於ては Cu/Cu^{++} 一定にして恰も Normal Electrode の代用をなし、外部の螺線極に接する CuSO_4 液は NaOH を加ふるに従ひ Cu/Cu^{++} は變化し Cu^{++} 濃度は減じ次第に negativer となり、兩極間の電壓は漸時上昇し 100% $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の沈澱を生じる頃兩極間の電壓は急激に上昇する。この點がエンド、ポイントである。即ち其原理は普通の電壓滴定法と何等異なる處はないのである。

3. 實驗操作

實驗は約 0.1 N. Cu SO_4 溶液 10 .c.c をビーカーに取り、



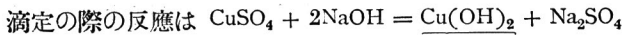
(Fig. B)

水にて稀釋し 20 c.c. となしこれに前記の極をつけ 0.138 N の NaOH 溶液にて滴定し電壓の變化は Compensation Method にて上記のポテンシオメーターにて測定せり。

操作は先づスイッチ(S)にて標準電池 Weston Cell を接続し A. B. の目盛せる抵抗圓盤上の指針を 1.0183 volt を示す様にし、R 及び C.R なる可變抵抗器を適當に加減し G なるガルバノメーターに電流を認めざる様調節し次にスイッチを切換へ未知兩電極に接続し今度は A.B. の抵抗線を變化のガルバノメーターに電流を認めざる様調節し其指針の讀みを讀めば Leeds and Northrup のポテンシオメーターに於てはこれが直ちに二溶液間の動電力を示

すことになる。この装置に於ては小數點下三桁迄は正確に讀み得る。又炭素加減抵抗器を用ふれば 0.1 Ω 程度の抵抗の調節は可能なるも 2—3 時間放置すれば外部よりの振動にて變化を來したる故測定する毎に其變化を修正して測定せり。

4. 測定結果



第一表

(毛細管中に gelatine を裝填せざる場合)

NaOH (c.c.)	電位差 (volt)	$\frac{\Delta E}{\Delta C}$
0	0.0000	
1.2	0.0000	
2.0	0.0000	
3.1	0.0020	
4.0	0.0067	
5.0	0.0076	0.001
		0.005
6.2	0.0118	
		0.013
7.0	0.0224	
		0.010

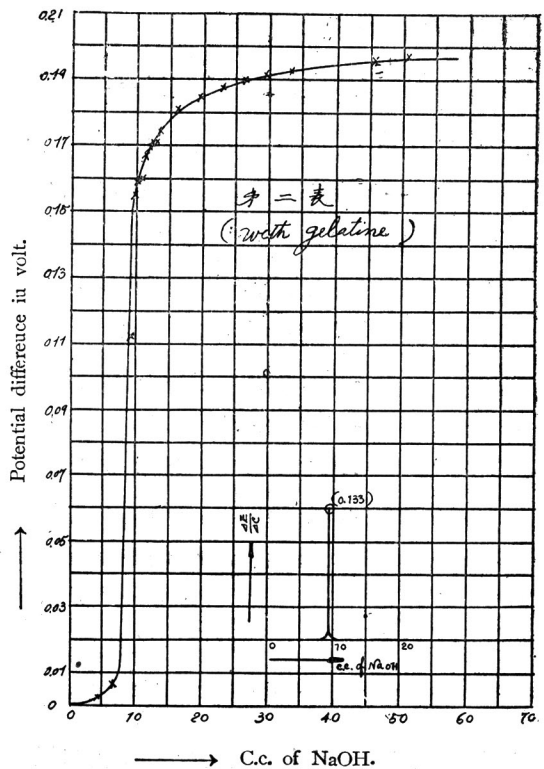
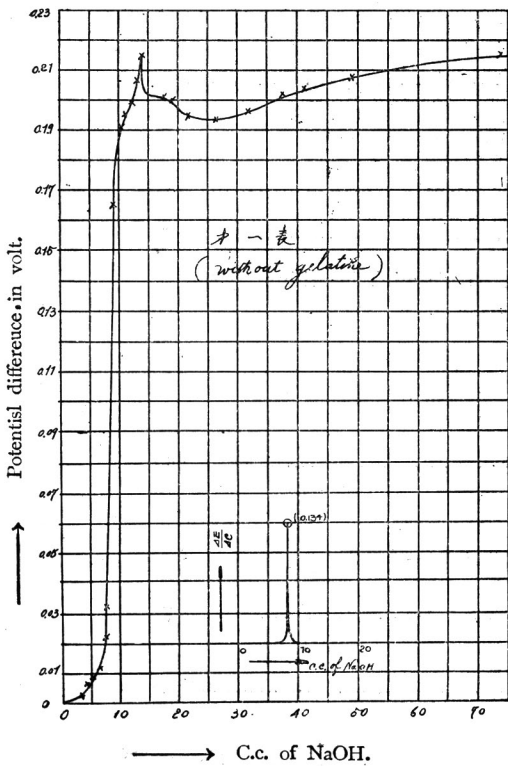
第二表

(毛細管中に gelatine を裝填せし場合)

NaOH (c.c.)	電位差 (volt)	$\frac{\Delta E}{\Delta C}$
0	0.0000	
3.0	0.0000	
4.0	0.0000	
5.0	0.0000	
6.0	0.0000	
7.0	0.0056	0.006
		0.031
8.0	0.0365	
		0.078
9.0	0.1148	
		0.133

8.0	0.0323	0.134
9.0	0.1663	
10.1	0.1924	0.030
11.0	0.1960	0.004
12.3	0.2000	0.003
13.0	0.2080	
14.1	0.2168	
15.0	0.2033	
17.8	0.2033	
19.1	0.2011	
21.5	0.1957	
26.5	0.1956	
31.7	0.1980	
37.5	0.2026	
41.0	0.2054	
49.0	0.2087	

9.3	0.1546	0.007
9.9	0.1587	0.000
10.4	0.1587	0.012
11.0	0.1660	0.011
11.5	0.1685	0.001
12.0	0.1691	
12.5	0.1691	
13.5	0.1730	
14.5	0.1774	
15.5	0.1808	
17.1	0.1824	
18.0	0.1835	
19.0	0.1840	
21.0	0.1863	
23.0	0.1870	
26.0	0.1889	
29.0	0.1904	
35.0	0.1920	
45.0	0.1956	
50.0	0.1976	



$\frac{\Delta E}{\Delta C}$ は滴定される液の濃度及び沈澱生成物の溶解積に関する事勿論である。溶液の濃度大なる程又沈澱生成物の溶解積が小なる程エンドポイントに於ける電壓の jump は大になり。 $\frac{\Delta E}{\Delta C}$ の値も大となる。 $\frac{\Delta E}{\Delta C}$ の値の最大の時がエンドポイントになる。

上記の二實驗より推論し得る事は毛細管式標準電極省略法に依る電壓滴定の際にはゼラチンを装填せる場合及びせざる場合も共に NaOH の量約 9 cc にて曲線は急に上昇する故ゼラチンの有無に係せずエンドポイントは決定し得るもゼラチンを装填せざる場合は曲線は圖示せる如く凹凸あり。装填せる場合は曲線はすこぶる圓滑になれり。これは恐らく前者は擴散の影響ありたる爲にして後者は擴散少き爲良結果を得たものと思はる。要するに簡便法はゼラチンを装填する場合其結果一層良好なる事明らかとなれり。

Precipitation Reaction に於ける Equivalence Potential の計算。

$Cu^{++} + 2OH^{-} \rightleftharpoons Cu(OH)_2$ なる沈澱反應に於て

$$\frac{[Cu^{++}][OH^{-}]^2}{[Cu(OH)_2]} = K_1 \dots \dots \text{Mass action law} \dots \dots (1)$$

$[Cu(OH)_2]$ は不解離の部分の濃度にして $Cu(OH)_2$ の如き水に難溶性の物質に於てはこの値は定まつた溫度に於ては一定である。即ち解離恒數である。

故に $[Cu^{++}][OH^{-}]^2 = SCu(OH)_2$ $S = \text{Solubility product} \dots \dots (2)$

Equivalence point に於ては水の解離を度外視すれば $[Cu^{++}] = \frac{1}{2}[OH^{-}]$ 又は $2[Cu^{++}] = [OH^{-}]$ 故に(2)より

$$\frac{1}{2}[OH^{-}]^3 = 4[Cu^{++}]^3 = SCu(OH)_2 \dots \dots (3)$$

Cu^{++} 及び OH^{-} の Ion exponent を夫々 P_{Cu} , P_{OH} とすれば(2)式は

$$-\log [Cu^{++}][OH^{-}]^2 = -\log SCu(OH)_2 \dots \dots (4)$$

$$\text{即ち } 2P_{OH} + P_{Cu} = P_s \dots \dots (5)$$

此處に P_s は Solubility product の Negative logarithm である。

Equivalence point に於ては

$$-\log 2[Cu^{++}] = -\log [OH^{-}]$$

$$-\log 2 + P_{Cu} = P_{OH}$$

$$\therefore P_{OH} = P_{Cu} - \log 2 = P_{Cu} - 0.30 \dots \dots (6)$$

\therefore 式 (5) 中に (6) を代入して

$$3P_{Cu} = P_s + 2\log 2, \quad 3P_{OH} = P_s - \log 2$$

故に $P_{Cu} = \frac{P_s + 2\log 2}{3} \dots \dots (7)$

$$P_{OH} = \frac{P_s - \log 2}{3} \dots \dots (8)$$

金屬の極をその金屬 ion を含む水溶液中に浸した時金屬と溶液の間の電位差は Nernst 氏の式に

て表さる。

$$E = -\frac{RT}{nF} \log \frac{P}{\rho} \dots\dots\dots (9)$$

$$E = -\frac{0.0591}{n} \log \frac{P}{\rho} \text{ at } 25^\circ\text{C} \dots\dots\dots (10)$$

P は金屬の電溶壓にて各金屬について恒數である ρ は金屬の Ion の滲透壓で稀薄溶液に於ては濃度 C に比例する。故に

$$E = -\frac{0.0591}{n} \log \frac{K}{C} \dots\dots\dots (11)$$

$$E = -\frac{0.0591}{n} \log K + \frac{0.0591}{n} \log C \dots\dots\dots (12)$$

Ion 濃度 C が 1 なる溶液に金屬を浸したる時は $\log C = \log 1 = 0$ となり、(12)式は

$$E = -\frac{0.0591}{n} \log K = \epsilon_0 \dots\dots\dots (13)$$

この ϵ_0 の値は各金屬について恒數にして溫度にのみ關係する値である。これは Normal potential である。この値を(12)式に代入すれば

$$E = \epsilon_0 + \frac{0.0591}{n} \log C = \epsilon_0 - \frac{0.0591}{n} P_i \dots\dots\dots (14)$$

(此處に P_i は Ion exponent である)

(14) 及び (7), (8) 式より銅極の Equivalence potential を計算すると

$$\begin{aligned} E_{\text{Eu}} &= \epsilon_{0,\text{Cu}} - \frac{0.0591}{6} (P_s + 2 \log 2) \\ &= \epsilon_{0,\text{Cu}} - \frac{0.0591}{6} P_s - 0.006 \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

又同様にして

$$E_{\text{EOH}} = E_{0,\text{OH}} + \frac{0.0591}{3} (P_s - \log 2) = \epsilon_{0,\text{OH}} + \frac{0.0591}{3} P_s - 0.006$$

(15)式に於て $\epsilon_{0,\text{Cu}}$ は Normal potential にして +0.34 volt なり。故に P_s 即ち $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の溶解積がわかれば Equivalence potential が求められる。然るに P_s の値不明なる故茲に著者等に依り實測せしエンドポイントに於ける電位差より $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の溶解積の算出を試みた。但し此處に忘れてはならぬ事は本測定値は各極共平衡状態に達せるや疑はしき時の値である。爲めに Nernst 氏の式の適用可能性につき多少の疑念ある事である。然し金屬イオンの事でもあり、大體の略近似值的計算と考へて溶解積を求めて見れば次ぎの通である。但し次ぎの計算の基調となつて居る考察は測定値は銅イオンに就きこの濃淡電池の電壓であり而も急變電壓値は恰も銅が凡て $\text{Cu}(\text{OH})_2$ として沈澱し終つた瞬間の電壓と見做し得る事である。

電位差 (at End Point) = $E_1 - E_0$

$$= \left(\epsilon_{0,\text{Cu}} + \frac{0.058}{2} \log \text{Cu}_1 \right) - \left(\epsilon_{0,\text{Cu}} + \frac{0.058}{2} \log \text{Cu}_0 \right) = 0.1148 \text{ (第二表より)}$$

此處に $\left\{ \begin{array}{l} E_i \dots\dots\dots \text{毛細管中の液に依る電壓。} \\ E_o \dots\dots\dots \text{毛細管外の液に依る電壓。} \\ C_{i1} \dots\dots\dots \text{毛細管中の液の濃度。} \quad (18^\circ\text{C.}) \\ C_{o1} \dots\dots\dots \text{毛細管外の液の濃度。} \end{array} \right.$

$$\text{故に} \quad E_i - E_o = \frac{0.058}{2} \log \left(\frac{C_{i1}}{C_{o1}} \right) = 0.1148 \dots\dots\dots (A)$$

然るに CuSO_4 の X normal の溶液を $0.138 N$ NaOH にて滴定し 9 c.c. の NaOH を要したれば CuSO_4 Soln の Normality は

$$X = 0.138 \times \frac{9}{10} = 0.1242 N$$

毛細管中にこの濃度の CuSO_4 溶液が入つて居りこれが滴定の最初から終り迄濃度を變じないものとすれば

$C_{i1} = 0.1242$ となる。この値を(A)式に代入すれば

$$0.1148 = \frac{0.058}{2} \log \frac{0.1242}{C_{o1}} \text{ となる。}$$

$$0.1148 = -0.0263 - \frac{0.058}{2} \log C_{o1}$$

$$0.1411 = -\frac{0.058}{2} \log C_{o1}$$

$$\log C_{o1} = -4.8655$$

$$\text{故に} \quad C_{o1} = 10^{-4.8655} = 1.36 \times 10^{-5}$$

即ち End point に於て外側の硫酸銅液の濃度は 1.36×10^{-5} となる。故に水酸化銅の溶解積は first approximation として

$$S_{\text{Cu(OH)}_2} = [1.36 \times 10^{-5}] \times 2 [1.36 \times 10^{-5}] = 3.72 \times 10^{-10}$$

Cu(OH)_2 の溶解積は大體 10^{-10} 程度のもつと認められる。但し茲に附記せねばならぬ事は水の解離によりて生ずる OH^- イオンの濃度は度外して居る事で前記銅イオン濃度のオーダーから考へて其の大過なき事が認められる事である。(早稲田大學理工學部應用化學實驗室に於て)

熱天秤に依る熱分解實驗報告(其一)

工學士 山本 研一
尾藤 堅

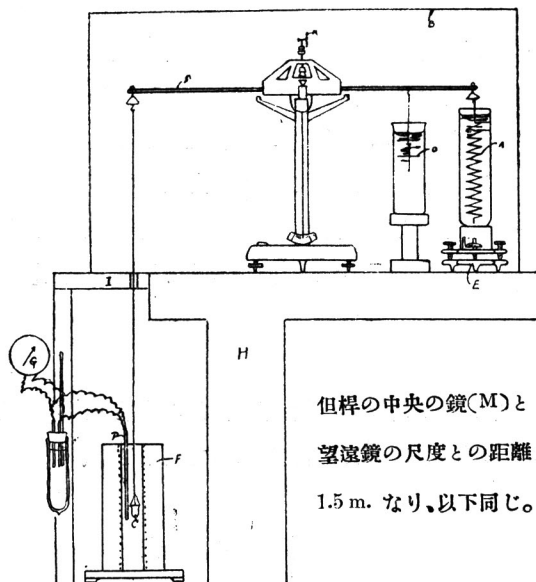
(昭和4年2月28日受理)

加熱に依る物質の重量變化の測定に關しては操作の比較的簡單なると任意の溫度に於て直接、連續的に測定し得るを以て熱天秤の使用は近時各方面に盛んに利用せられつゝあり。著者等は今回或

種粘土類の熱分解變化に關する研究中熱天秤の使用に當りて得たる 2—3 の經驗並に數種の無機物質に就て爲したる實驗結果を報告せんとす。

使用に供したる熱天秤は本多博士(金屬の研究、第1卷、545頁;東北帝大理科報告、第4卷、97頁)

第 1 圖



但桿の中央の鏡(M)と望遠鏡の尺度との距離 1.5 m. なり、以下同じ。

の考案に懸る成瀬商會製第71號熱天秤にして高溫度にて生ずる空氣の對流に依る天秤桿の不規則振動を避けん爲め電氣爐を天秤より遙に離して使用せり。實驗全裝置は第1圖に示す。天秤は(H)なるコンクリート台上に置き室内の空氣の影響を避くる爲め(B)なる硝子箱に收め木製台(I)の小孔を通じて白金抵抗電氣爐(F)中の試料(C)を秤量す、尙高溫度に於ける天秤桿の振動を防ぐため感度を少し犠牲として桿に(D)なる鐵製の錘りを附し之を燈油中に浸積せり。此場合の天秤の感度は第1表及第2圖に示すが如し。

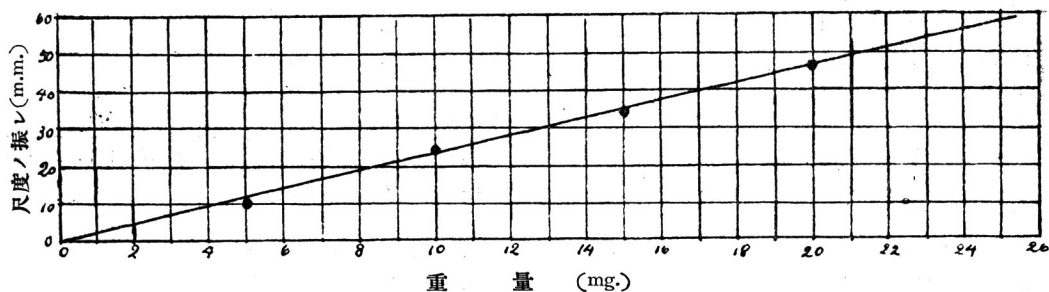
熱天秤の感度に就て柴田、福島兩氏(金屬の研究、第4卷、108頁)は之に電磁力を應用して略化學天秤に近き結果を得られ更に最近

第 1 表
熱 天 秤 の 感 度

尺度ノ讀ミ m.m.	重 量 m.g.
0	0
10	5
24	10
34	15
46	20

第 2 圖

熱 天 秤 の 感 度 曲 線



宗宮氏(工化、昭和3年3月、217頁)はデューワー瓶中のスプリング(第1圖、(A))の強さ及電氣爐

中の空氣の對流に就て實驗し感度を 10 mg. の重量に就て 90 m.m. に増加せられたり。余等も熱天秤の感度に就ては種々比較實驗したるが電磁コイルを用ひざる場合低溫度に於ては比較的鋭敏なる感度を保持せしめ得るが 500°C 以上の高溫度にては桿の不規則振動起るを以て今回は感度よりは寧ろ此桿の振動の生ぜざる様腐心して實驗を行ひたり、尙次號に於て電磁コイルを使用したる場合の感度並に 2—3 の測定結果に就て報告する所あるべし。

溫度の測定は第 1 圖中 (P) なる白金—白金ロヂウム熱電對を使用し電氣爐の溫度の調節は變壓器及摺動抵抗器にて容易に一定溫度に任意時間保持せしめ得たり、試料は毎回 0.4—0.6 g. を秤量し豫備試驗として 1 回約 20 時間内に於て實驗して大體の加熱曲線を求め次の本實驗に於ては溫度上昇は分解點附近に於て特に徐々として其溫度に於て夫以上重量の變化せざるに至り尙數時間保ちて後徐々に上昇せしむる如くせり。一回の實驗時間は 20—25 時間を要し溫度約 20°C 毎に測定を行ひたり。

次に 2—3 無機化合物に就て實測したる結果を掲げ更に諸種コロイド物質に就て熱變化の状態を求めんとす。

め實驗第 1. 硫酸マンガンの熱分解

硫酸マンガンの熱分解は本多博士に依りても報告せられ居れるが余等の得たる結果を第 2 表及第 3 圖に示す、硫酸マンガン ($MnSO_4 \cdot 4H_2O$) はメルク製品にして再結晶せしめて使用せり、1 回の實驗に約 22 時間を要したり。

第 2 表

試料 0.5202 g.						
溫度 °C	減量 (重量)mg.	減量 %	分子式	減量 (Calc.)mg.	減量 (Ob.)mg.	差
39.5	0	0	$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	0	0	0
43.5	1.1	0.21				
59.7	2.4	0.46				
70.0	4.75	0.91				
81.0	121.80	23.41	$MnSO_4 \cdot H_2O$	126.0	121.8	4.2
121.5	122.10	23.47				
141.5	122.60	23.57				
172.0	123.40	23.72				
182.0	124.10	23.86				
202.0	127.80	24.57				
212.0	164.00	31.53		168.0	164.0	4.0
252.5	164.80	31.68	$MnSO_4$			
263.0	165.50	31.81				
313.0	166.30	31.97				
413.0	"	"				
513.0	"	"				
613.0	"	"				
713.0	"	"				
763.0	166.80	32.06				
813.0	"	"				
863.0	167.1	32.12				

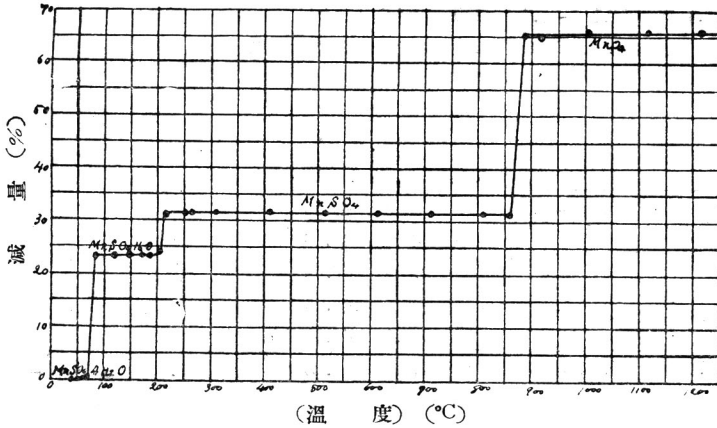
第 3 表

試料 0.6000 g.						
溫度 °C	減量 (重量)mg.	減量 %	分子式	減量 (Calc.)mg.	減量 (Ob.)mg.	差
13.0	0	0	$CaCO_3$			
63.0	1.8	0.30				
113.0	2.3	0.39				
163.0	2.6	0.43				
213.0	"	"				
263.0	"	"				
313.5	3.8	0.63				
363.5	4.0	0.67				
413.5	4.4	0.73				
484.0	4.9	0.82				
514.0	4.9	0.82	CaO			
554.0	4.9	0.82				
614.0	5.3	0.88				
664.0	"	0.88				
714.0	6.1	1.02				
725.5	267.7	44.62		263.7	267.7	4.0
745.5	"	"				
765.5	"	"				
815.5	268.2	44.70				
915.5	"	"				
1015.5	"	"				

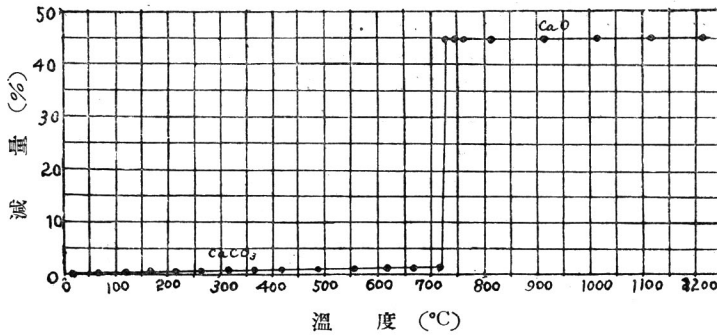
885.5	340.0	65.36	342.3	340.0	2.3	1115.5	268.2	44.70
915.5	"	"				1215.5	"	"
1000.0	346.8	66.67						
1115.0	"	"						
1215.0	"	"						

Mn₂O₄

第 3 圖
硫酸マンガンの熱分解曲線

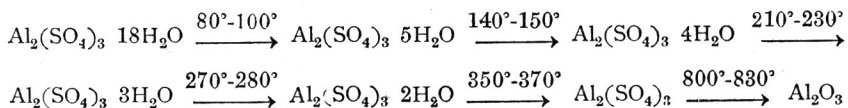


第 4 圖
炭酸カルシウムの熱分解曲線



り、得たる硫酸アルミニウムは常温にて減壓下に充分アルコール分を除き約一週間室温に放置したるものにして第一回實驗の結果此者は $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ なる組成を有することを知れり、此者を硫酸デシケーター中に2日放置したるものは熱天秤分析の結果 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$ なる組成を有する事は第4表及第5圖に示すが如し。

實驗の結果は第5圖に示す如く硫酸アルミニウムは次の如く熱分解すること判明せり。



實驗第2.炭酸カルシウムの熱分解

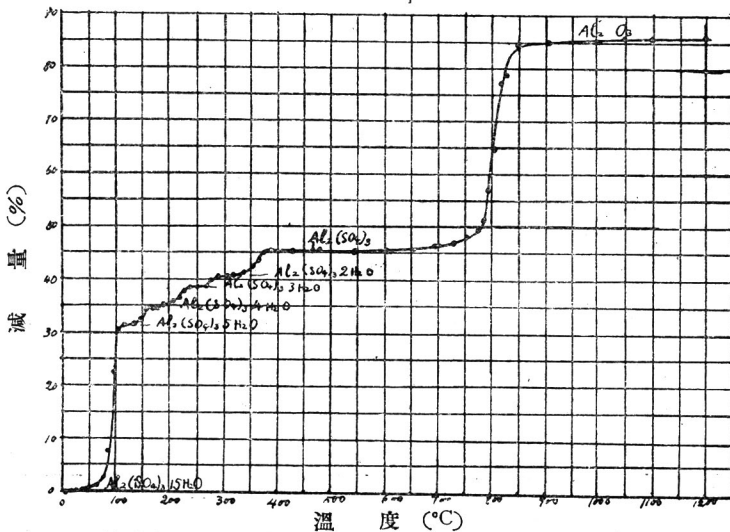
炭酸カルシウムの熱分解も不均一系の代表的熱分解の好例なるが熱天秤に依り得たる實驗結果は第4圖及第3表に示すが如し、供試炭酸カルシウムはメルク製品分析用を使用す、實驗時間22時間にして700—800°間には約7時間を要せり。

實驗第3. 硫酸アルミニウムの熱分解

硫酸アルミニウムは製造條件に依りて種々の結晶水を取り得るものなるが此處に使用したる硫酸アルミニウムは或目的の爲め鐵の絶対に無きものをアルコールより2回再結晶せしめたるものなり。

第 4 表 試料.....0.4000 g.

温度 °C	減量 (mg.)	減量 (%)	分子式	減量 Calc.(mg.)	減量 Ob.(mg.)	差	温度 °C	減量 (mg.)	減量 (%)	分子式	減量 Calc.(mg.)	減量 Ob.(mg.)	差	
8	0.0	0.00	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$				341	164.0	41.00	$Al_2(SO_4)_3$	176.4	175.8	-0.6	
18	0.9	0.23					361	168.9	42.23					
28	1.8	0.45					371	173.1	43.28					
38	2.3	0.58					381	180.0	45.00					
46	3.1	0.78					392	180.9	45.02					
68	5.6	1.40					400	"	"					
78	11.0	2.75	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$	117.5	118.1	-0.6	450	"	"	$Al_2(SO_4)_3$				
88	30.1	7.53					470	"	"					
99	90.9	22.73					482	181.8	45.45					
109	120.5	30.13					500	"	"					
119	124.0	31.11					550	"	"					
139	126.1	31.53					600	"	"					
149	129.3	32.33	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	129.8	132.8	-3.5	658	182.0	45.50	Al_2O_3				
159	136.5	34.12					698	184.9	46.23					
170	138.2	34.50					738	186.9	46.73					
180	138.6	34.65					758	191.8	47.95					
190	140.0	35.00					778	196.7	49.20					
210	143.5	35.88			141.1	146.8	-5.7	788	204.9		51.23	333.1	335.6	-2.5
220	146.6	36.65	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$				798	226.7	56.68					
230	151.4	37.85					810	259.8	64.45					
241	152.3	38.08					821	306.9	76.73					
251	152.6	38.15					831	312.2	78.05					
271	153.5	38.38					859	226.2	84.05					
281	157.9	39.48			152.9	156.1	-3.2	910	339.2	84.80				
291	160.9	40.23	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$				1000	340.4	85.10					
311	161.4	40.35					1500	342.2	85.55					
321	162.3	40.58					1100	"	"					
331	"	"					1200	"	"					



第 5 圖
硫酸アルミニウムの熱分解曲線

但し $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \xrightarrow{800^\circ-830^\circ} \text{Al}_2\text{O}_3$ は無水硫酸アルミニウムが 800°C に分解始り 830°C にてアルミナとなるを示す。

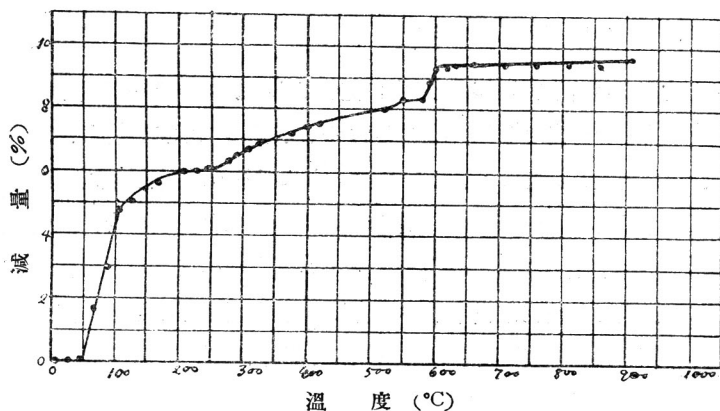
實驗第4. 珪酸ゲルの熱變化

珪酸ゲルの如きコロイド質物質の加熱に依る水分放出の變化に就ては多くは普通重量分析法にて之を行ひ従て其文獻も區々なり、余等は諸種の方法にて製したる珪酸ゲルに就て熱天秤分析を行ひ其一例を第5表及第6圖に掲ぐ。珪酸ゲルはメルク製結晶水硝子粉末を水溶液とし一度濾過し之を3%溶液として之に充分洗滌したる炭酸瓦斯を通じてゲル化せしめ蒸溜水にて數十回洗滌して炭酸曹達を全く除きたる者を減壓下に 60° 以下に乾固し粉末にせしものなり。

第 5 表
試料.....0.4000 g.

溫度 (°C)	減量 (mg.)	減量 (%)	溫度 (°C)	減量 (mg.)	減量 (%)	溫度 (°C)	減量 (mg.)	減量 (%)	溫度 (°C)	減量 (mg.)	減量 (%)
6	0	0	207	24.0	6.00	419	30.5	7.63	710	37.7	9.43
26	2.3	0.58	228	24.1	6.03	520	31.9	7.98	760	"	"
46	3.5	0.88	248	24.4	6.10	550	33.1	8.28	810	"	"
66	6.6	1.65	278	25.3	6.33	580	"	"	860	"	"
86	11.9	2.98	288	26.1	6.52	590	35.6	8.90	910	38.6	9.65
106	19.1	4.78	308	26.6	6.65	600	37.0	9.25	1010	40.0	10.00
127	20.4	5.10	328	27.5	6.88	620	37.5	9.33			
147	21.8	5.45	379	28.8	7.20	630	37.7	9.43			
167	22.3	5.58	399	29.6	7.40	660	"	"			

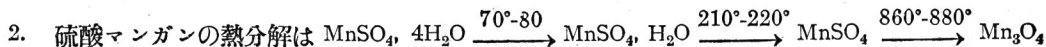
第 6 圖
シリカゲルの水放出曲線



實驗の結果は 50° より水分を放出し始め 100° 迄直線的に約5%の水分を放出し尙漸進的に 580° 迄水分を失ひ 600° 附近に於て急激の變化を起して後は一定の組成となる、ゲルの高温度に於ける水分放出に就ては次號に報告すべし。

總 括

1, 或種粘土類、ゲル等に就て熱天秤を使用して加熱に依る水分變化の状態を知らん前提として硫酸マンガ、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、珪酸ゲルの熱分解曲線を求めたり。



の如く起り炭酸カルシウムは $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{720^\circ-730^\circ} \text{CaO}$ の如く主として 720°C より 730°C 間に分解し硫酸アルミニウムは $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{80^\circ-100^\circ} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{140^\circ-135^\circ} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{210^\circ-230^\circ} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{270^\circ-280^\circ} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{350^\circ-370^\circ} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \xrightarrow{800^\circ-830^\circ} \text{Al}_2\text{O}_3$, 珪酸ゲルは 50° より水分を放出し始め 100° 迄急に 100° より約 580° 迄漸次に水分を放出し $580^\circ-600^\circ$ にて残る水分約 1% を放出して無水珪酸となる。(早稲田大學理工學部應用化學第一研究室に於て)

酒精醱酵に及ぼす促進剤の影響

工 學 士 武 富 昇
加 倉 金 満

(昭和4年2月26日受理)

緒 言

蔗糖、葡萄糖の如き醱酵性の糖分を全く純粹にし、適當の濃度の水溶液とし、之に酵母を加ふる時は醱酵は極めて緩に進行し、僅に糖分の $8-15\%$ を醱酵する時、醱酵は殆ど停止す。吾々は屢、可及的完全に糖分を醱酵したき場合に遭遇す。其爲には勿論糖液に適當の醱酵促進剤を加へねばならぬ。本報は諸種の促進剤の影響を考究し、其等の最適濃度を決定したるものなり。促進剤の好適濃度を決定するには、酵母の増殖率を計るのも一つの方法なれども、此方法は或一定時間の後、増殖したる酵母量を計るを以て、醱酵速度の變化を知る事は出来ない故に、本研究に於ては醱酵中に發生する炭酸瓦斯の量より醱酵速度を測定したり。促進剤としてメヂウムの水素イオン濃度に對する影響少きものを探みたり。

實 験 の 部

純蔗糖の製法 臺灣製糖株式會社グラニユ糖を 70°C にて水に飽和せしめ、ブフナー氏漏斗にて濾過し、濾液に純酒精を加へて蔗糖の結晶を析出せしむ。濾過したる後、蔗糖は水に溶解し、再び純酒精を加へ沈澱せしめ、濾過し、次に真空乾燥器に入れて $60^\circ-65^\circ\text{C}$ にて約4時間乾燥す。

酵母液の調製 純粹培養せる酒精酵母 (Rasse XII) を麥芽汁 5cc を入れたる試験管に播種し、 25°C にて3晝夜繁殖せしめたるものを麥芽汁 50cc を入れたるフラスコに加へて 25°C の恒温器中に2晝夜放置して酵母を繁殖せしめ、次で1晝夜冷蔵庫中に靜置して酵母を沈澱せしめ、其上澄液を去りたる後、之に約 100cc の殺菌水を加へ再び冷蔵庫中に4—5時間靜置して酵母を沈澱せしめ、上澄液を捨て 20cc の無菌水を加へ所謂酵母液として使用する。

醱酵液の調製 砂糖 $4-6\text{g}$ を 40cc の再蒸溜水に溶解し、之に醱酵促進剤を加へて綿栓をなし、蒸氣殺菌器にて20分間づゝ三日間連續殺菌したる後、7日間放置し次で實驗に使用せり。促進剤は微量の場合は水溶液とし其一定容積をとる事としたり。

實驗方法 前記の酵母液を振盪し、殺菌せるピペットにて吸ひ取り、其 1cc 宛を前記の醱酵液を

入れたるフラスコに加へ綿栓の代りに醱管を存するゴム栓をなし、管中に少量の濃硫酸を注入し、秤量したる後、フラスコの内容を混和し鹽化石灰を入れたる Uチューブを外部より水分を吸収せざる様に醱管の先端にゴム管にて連結す。之を 25°C の恒温器に静置し 1 日 1 回振盪して充分に炭酸瓦斯を除去したる後、秤量し、其減差によりて炭酸瓦斯の發生量を知り、之によりて醱管速度を比較せり。炭酸瓦斯の減量殆どなきに至りて醱管完結せるものとす。

I. 純蔗糖及び純葡萄糖の醱管

蔗糖は前記の方法により精製せるものを用ひ、葡萄糖はメルク會社製の extra pure を用ひたり。40 cc の再蒸溜水に次の如き分量の糖を加へ醱管せしむ。醱管の経過を示せば第一表の如し。

容器の番號 加へたる糖の量 (g)	蔗 糖			葡 萄 糖		
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
	4	4.8	6	3.2	4	6
	發生せる炭酸瓦斯の量 (g)					
経過日數	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
1	0.0329	0.0309	0.0296	0.0393	0.0564	0.0393
2	0.0659	0.0728	0.0704	0.0713	0.0888	0.0712
3	0.1001	0.1155	0.1112	0.0994	0.1179	0.0930
4	0.1228	0.1465	0.1454	0.1251	0.1438	0.1120
5	0.1432	0.1700	0.1658	0.1531	0.1716	0.1354
6	0.1593	0.1899	0.1836	0.1720	0.1950	0.1600
7	0.1705	0.2091	0.1988	0.1869	0.2094	0.1735
8	0.1769	0.2233	0.2064	0.2111	0.2318	0.1979
9	—	—	—	0.2251	0.2438	0.2056
10	0.1860	0.2489	0.2152	0.2280	0.2500	0.2119
11	0.1893	0.2575	0.2190	—	—	—
12	0.1922	0.2651	0.2220	0.2347	0.2580	0.2171
13	0.1932	0.2659	0.2223	0.2421	0.2689	0.2278
14	0.1932	0.2659	—	0.2445	0.2710	0.2316

第一表より知る如く純粹なる糖分のみなる時は糖分は僅に分解するのみにして醱管は停止する事を知る。尙此事に就ては後に促進劑を加へたる場合と比較對照すべし。

2. 人工培養液の醱管

培養液を醱管せしむる際、其中に酵母の榮養物として必要なる或物質を缺く場合には醱管は著しく妨害せらる。従つて或促進劑の好適濃度を決定するには適當なる人工培養液を擇み、之を基準として此中の成分を變化して其最適濃度を決定せねばならぬ。此意味に於て從來の文獻より最も適當と思はるゝ次の如き成分の液(假に A 液と名く)とハイダック液に少量の鹽化石灰を加へたるもの (B 液と名く) を用ひて醱管を行ひたり。

B 液を調製する際、微量の鹽類を加ふる事は誤差を生じ易きを以て、之等の鹽類は水溶液とし、其一定容積をとりて加へたり。實驗の結果は第二表及び第一圖に示す如し。第一圖は溶液中に存在

A液	}	蔗糖	4.000 g
		硫酸アンモニウム	0.088 "
		磷酸 2 加里	0.040 "
		鹽化石灰	0.040 "
		水	40. cc

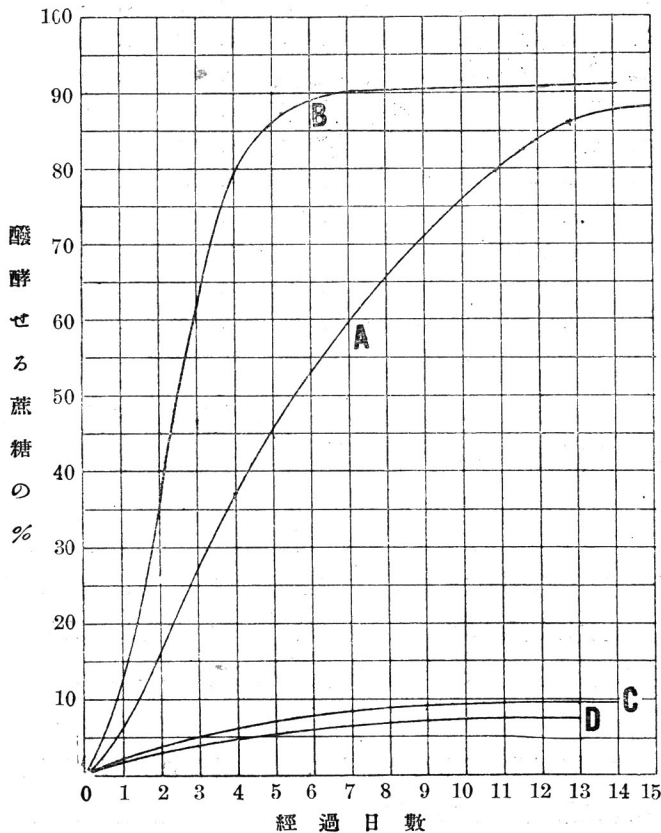
B液	}	蔗糖	4.000 g
		アスパラギン	0.100 "
		磷酸 1 加里	0.040 "
		硫酸マグネシウム	0.017 "
		鹽化石灰	0.004 "
水	40.8 cc		

する蔗糖に對し、醱酵せる蔗糖の%を示せるものにして、尙比較の爲、蔗糖のみを醱酵せる場合の%をも示せり。

第 二 表

経過日數	發生せる炭酸瓦斯の量 (g)		経過日數	發生せる炭酸瓦斯の量 (g)	
	B液	A液		B液	A液
1	0.2652	0.1178	10	1.8632	1.5460
2	0.7452	0.3229	11	1.8652	1.6304
3	1.2385	0.5562	12	1.8670	1.7088
4	1.6411	0.7719	13	1.8684	1.7760
5	1.7916	0.9443	14	1.8696	1.8066
6	1.8369	1.0928	15	—	1.8136
7	1.8537	1.2277	16	—	1.8156
8	1.8597	1.3565	17	—	1.8160
9	—	—			

第 一 圖



第一圖中AはA液、BはB液、Cは純蔗糖 4g を 40 cc の水に溶解せるものにして、Dは純蔗糖 6g を 40 cc の水に溶解せるものなり。

第一圖より知る如く醱酵速度はB液最も大にして蔗糖の90%以上を醱酵す。故に本研究に於てはB液を基準とし各促進剤の最適濃度を決定せんとす。純蔗糖のみなる時は醱酵速度は甚小にして蔗糖の醱酵は10%にも達せざる事を認む。

3. 蔗糖の醱酵に及ぼす磷酸 1 加里の影響

本試験には前述の如く B 液を基準とし、其成分中磷酸 1 加里の量のみを變化して醱酵速度を比較せり。Rasse XII を使用せる時の結果は第三表に示し、大藏省醸造試験所酒酵母 No1 を用ひたるものは第四表に示せり。第三表及第四表

に於て磷酸1加里の量は水 40.8 cc に對し加へたる瓦數を示せり。

第 三 表

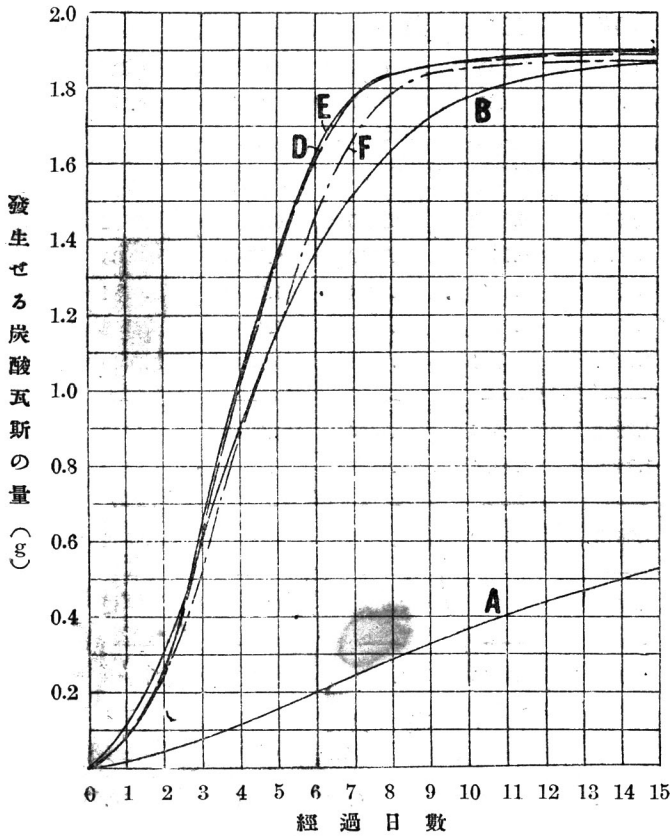
容器の番號	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
KH ₂ PO ₄ の量(g)	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
發生せる炭酸瓦斯の量(g)					
經過日數	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
1	0.2250	0.2328	0.2495	0.2289	0.2382
2	0.6682	0.7497	0.7579	0.6588	0.6935
3	1.0939	1.2240	1.2304	1.2192	1.0984
4	1.4772	1.6176	1.6089	1.6251	1.4962
5	1.7257	1.7754	1.7711	1.7820	1.7440
6	—	—	—	—	—
7	1.8282	1.8234	1.8404	1.8296	1.8310
8	1.8492	1.8374	1.8687	1.8556	1.8478
9	—	—	—	—	—
10	1.8615	1.8462	1.8883	1.8650	1.8604
11	—	—	—	—	—
12	1.8702	1.8548	1.9049	1.8710	1.8642
13	—	—	—	—	—
14	1.8727	1.8644	1.9119	1.8765	1.8708

第 四 表

容器の番號	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
KH ₂ PO ₄ の量(g)	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
發生せる炭酸瓦斯の量(g)						
經過日數	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
1	0.0224	0.1106	0.1019	0.0861	0.0814	0.0889
2	0.0442	0.2936	0.2833	0.2667	0.2503	0.2564
3	0.0816	0.6056	0.6193	0.6313	0.6606	0.5330
4	0.1208	0.9286	1.0434	1.0289	1.0098	0.8774
5	0.1577	1.1694	1.3624	1.3021	1.3450	1.1698
6	—	—	—	—	—	—
7	0.2478	1.5182	1.7451	1.7805	1.7846	1.6673
8	0.2858	1.6325	1.8257	1.8373	1.8371	1.7863
9	—	1.7088	1.8507	1.8616	1.8590	1.8348
10	—	—	—	—	—	—
11	0.3992	1.8040	1.8683	1.8816	1.8848	1.8600
12	—	—	—	—	—	—
13	—	1.8592	1.8731	1.8861	1.8942	1.8708
14	0.5000	—	—	—	—	—
15	0.5284	1.8635	1.8819	1.8942	1.9028	1.8786

第三表及び第四表より知る如く磷酸1加里の好適濃度は Rasse XII の場合は水 40.8 cc に對し 0.03g

第二圖



にして、酒酵母の場合は 0.03—0.04 g なり。Rasse XII は酒酵母より醱酵速度大なり。磷酸 1 加里を全く缺く場合には第四表より知る如く醱酵速度は著しく減少す。尙此事を明にする爲、酒酵母の場合を第二圖に示せり。

4. 蔗糖の醱酵に及ぼす硫酸マグネシウムの影響

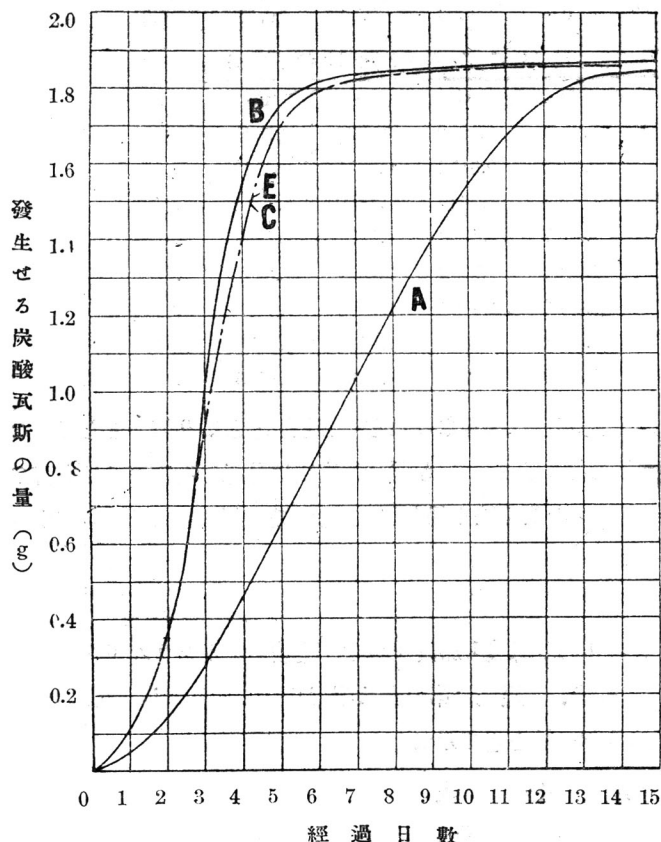
従来硫酸マグネシウムは酵母の栄養として有効のものと考へられたれども、近時之と反對に硫酸マグネシウムは栄養價值全くなく、酵母の増殖を却つて阻害すと主張する人あり。本試験は Rasse XII を用ひ B 液の成分中磷酸 1 加里を 0.03 g とし、硫酸マグネシウムの量を變化して、醱酵速度を見たり。其経過は第五表及び第三圖に示す如し。

第五表

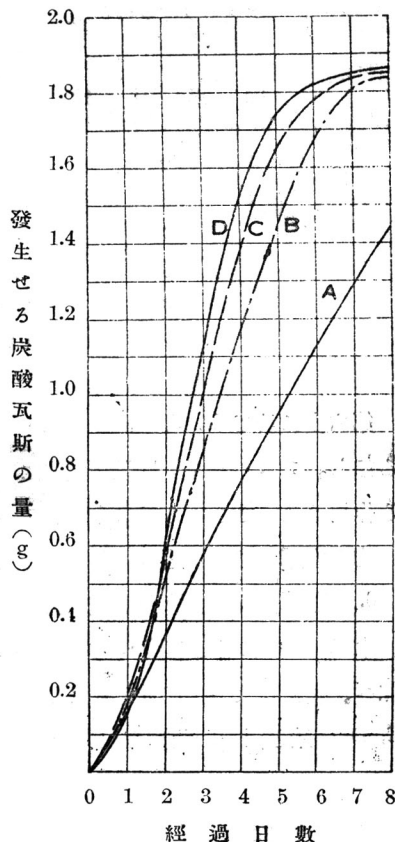
實驗番號 MgSO ₄ の量(g)	A	B	C	D	E	F	G
	0	0.004	0.0133	0.0176	0.0240	0.0300	0.0133
發生せる炭酸瓦斯の量(g)							
経過日數	A	B	C	D	E	F	G
1	0.0512	0.1059	0.1134	0.1182	0.1186	0.1120	0.0230
2	0.1161	0.3559	0.3658	0.3582	0.3486	0.3419	0.0356
3	0.2835	0.9875	0.9078	0.9227	0.8736	0.8580	0.0648
4	0.4572	1.5405	1.3942	1.4430	1.3786	1.3536	0.0858
5	0.6287	1.7565	1.7054	1.7316	1.6924	1.6922	0.1046
6	—	—	—	—	—	—	—
7	1.0440	1.8389	1.8244	1.8221	1.8280	1.8136	0.1466
8	1.2146	1.8455	1.8344	1.8420	1.8380	1.8236	0.1603
9	1.3942	1.8565	—	—	—	—	—
10	—	—	1.8595	1.8550	1.8516	1.8380	0.1926
11	1.6748	1.8619	—	—	—	—	—

12	1.7644	1.8639	1.8656	1.8620	1.8594	1.8472	0.1976
13	—	—	—	—	—	—	—
14	1.8430	1.8691	1.8666	1.8641	1.8626	1.8528	0.2049
15	1.8521	1.8719	—	—	—	1.8546	0.2076

第三圖



第四圖



第五表中實驗番號 G は蔗糖溶液に單に硫酸マグネシウムのみを加へたるものにして、此場合は醱酵は僅に起れども進行せず。第三圖中 C と E とは殆ど一致したる故に一本の曲線を以て示せり。

第五表及び第三圖より知る如く硫酸マグネシウムが醱酵の促進劑となる事は確實にして、少量の添加により醱酵速度を著しく増進せしむ。其好適濃度は本試験に於ては水 40.8 cc に對し 0.004 g なれども、之は本試験に使用せし最少量なる故に最適量は尙少量なるやも知れず。故に更に 0.004 g 以下を加へたる場合に就て實驗を行へり。其結果は第四圖に示せり。

第四圖中 A は水 40.8 cc に對し硫酸マグネシウムを 0.0004 g、B は 0.001 g、C は 0.002 g、D は 0.004 g を加へたるものなり。第三圖及第四圖より知る如く硫酸マグネシウムの最適濃度は水 40.8 cc に對し 0.004 g なり。

5. 蔗糖の醱酵に及ぼすアスパラギンの影響

前記の實驗より磷酸 1 加里は 0.03 g、硫酸マグネシウムは 0.004 g が最適なる事決定したるを以て、本試驗はアスパラギンのみを變化して醱酵速度を見たり。其結果は第六表に示す如し。アスパラギンは水 40.8 cc に加へたる量を示せり。

實 験 番 號	A	B	C	D	E	F
アスパラギンの量(g)	0	0.02	0.05	0.10	0.15	0.2
發生せる炭酸瓦斯の量 (g)						
經 過 日 數	A	B	C	D	E	F
1	0.0309	0.2341	0.1872	0.1532	0.1941	0.1488
2	0.0652	0.6622	0.6152	0.6058	0.6242	0.5868
3	0.0962	1.1588	1.0649	1.1132	1.0784	1.0492
4	0.1316	1.4317	1.4918	1.5171	1.4886	1.5546
5	0.1706	1.6721	1.7092	1.7364	1.7211	1.7706
6	0.2231	1.8156	1.8128	1.8172	1.8119	1.8232
7	0.2668	1.8641	1.8544	1.8447	1.8457	1.8415
8	0.3014	1.8859	1.8712	1.8612	1.8655	1.8518

第六表に於て B, C, D, E, F いづれも醱酵速度は大差なけれども、最適濃度は 0.02 g として可なる如し。アスパラギンは最適濃度より多少過剰に存在するも醱酵速度或は酵母の増殖率には有害なる作用は及ぼさざるものならむ。アスパラギンを全く缺く場合には他の栄養劑は適量宛含有するに拘らず醱酵は僅に起るのみにて進行せず。

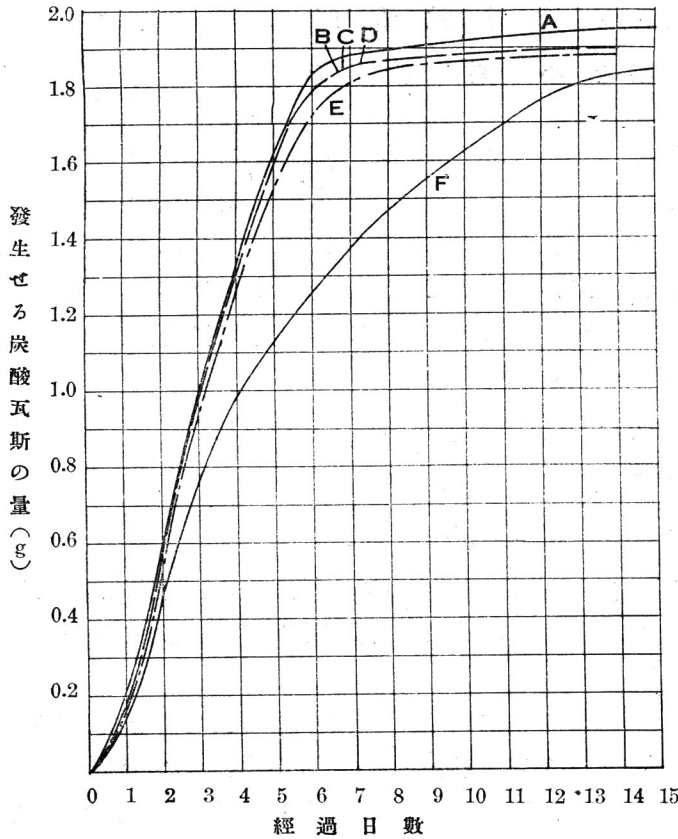
6. 醱酵に及ぼす鹽化石灰の影響

水 40.8 cc に對し蔗糖 4 g、アスパラギン 0.1 g、磷酸 1 加里 0.03 g、硫酸マグネシウム 0.004 g を加へ、鹽化石灰の添加量を變化して醱酵する時、其經過は第七表及び第五圖に示す如し。五圖中 B, C, D は殆ど同一の曲線を以て表さる故に 1 本の線を以て示せり。

實 験 番 號	A	B	C	D	E	F
鹽化石灰の量 (g)	0.008	0.004	0.0016	0.0008	0.00032	0
炭酸瓦斯の發生量						
經 過 日 數	A	B	C	D	E	F
1	0.2186	0.1601	0.1627	0.1882	0.2149	0.1386
2	0.6072	0.5338	0.5439	0.6621	0.6079	0.4829
3	0.9666	0.9214	0.9115	0.9890	0.9789	0.8154
4	1.3192	1.3405	1.3329	1.3079	1.2557	0.9826
5	—	—	—	—	—	—
6	1.8354	1.7901	1.7986	1.8319	1.7293	1.2898
7	1.8844	1.8465	1.8452	1.8525	1.8105	1.3851
8	1.8972	1.8714	1.8681	1.8729	1.8473	1.4705
9	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—

11	1.9254	1.8887	1.8874	1.8832	1.8731	1.6936
12	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—
14	1.9500	1.8952	1.8951	1.8889	1.8904	1.8294
15	1.9576	—	—	—	—	1.8420

第五圖



第五圖及第七表より知る如く
 醱酵速度は鹽化石灰 0.008 g の
 時最も大なり。尙其後の實驗に
 より鹽化石灰の量が之より大と
 なる時は醱酵速度は却て小とな
 る事を認めたるを以て 0.008 g
 を以て好適濃度としたり。

總括

1. 本研究に於て醱酵促進劑
 としては磷酸 1 加里、アスパラ
 ギン、硫酸マグネシウム及び鹽
 化石灰を混合して使用せり。之
 等の物質は皆促進劑として有效
 にして、之等の内いづれの一つ
 を缺くも醱酵速度は著しく減少
 す。殊にアスパラギン及び磷酸
 1 加里の内いづれか一つを缺く
 場合には醱酵は殆ど進行せず、
 十数日の後大部分の糖分は醱酵
 せずして残留す。

2. 硫酸マグネシウムは、近時酵母の榮養として有害無益なる事を唱ふる人あれども、酒精酵母 (Rasse XII) に於ては醱酵促進劑として有效なる事は確實にして、之を全く缺く場合は醱酵速度は著しく減少する事、第三圖及び第四圖に示せる如し。

3. 之等の促進劑の最適濃度は水 100 g に對し、磷酸 1 加里 0.074 g, アスパラギン 0.049 g, 硫酸マグネシウム 0.01 g, 鹽化石灰 0.02 g とす。(早稻田大學理工學部應用化學實驗室に於て)

〔會員報文要旨〕

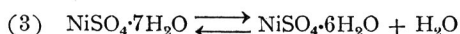
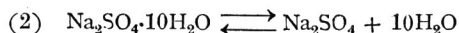
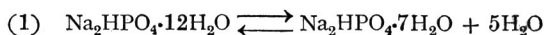
轉移點の測定第一報(粘度計法)

工學博士 松井元太郎

工學士 小栗捨藏

(要旨)溶液の粘度が温度によりて變ずる有様を示す粘度曲線は連續曲線なるは明かなり。然るに溶質に化學變化が起る時は曲線は不連續となる。含水鹽が低位含水鹽(或は無水鹽)に變ずる變化は特定の温度に於て起り且終了するものなるが故に轉移點の前後に於て夫々安定なる含水鹽及低位含水鹽飽和溶液の粘度を表す2の連續曲線は轉移點に於て交はるべきこと明かなり。此理論を應用して著者等は含水鹽及低位含水鹽の飽和溶液に就て粘度を測定して轉移點の測定を行ひたり。

測定の對象として選びたるは次の3種の反應なり。



測定に使用せし粘度計はハートション氏の考案に成るものなるが其粘度計を其儘使用する時は冷空氣の置換に基づく溶液の冷却を來たし飽和溶液より微結晶分離し測定に困難を感じるを以て粘度計の上端に空氣の加温装置を附したり。

轉移點の上下にて夫々安定なる含水鹽の飽和溶液に就て數種の温度にて流下時間を測定せる後流下時間は間接に粘度を表はすものなることを明にし測定時間より粘度曲線を求めて兩曲線の交點を作圖上求め轉移點を得たり。更に測定せる流下時間と温度との關係が恐らく拋物線をなすならんと云ふ假定の下に實驗式を計算し夫々一組の實驗式を數學的に解きて兩式を満足する温度を算出して之を轉移點の計算値とせり。其結果は次の如し。

反 應	轉 移 點 (c)	
	作 圖	計 算
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	35.6	35.88
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$	32.5	32.455
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	31.8	31.36

酸性磷酸ナトリウムの諸種の方法に據りて從來測定せられし轉移點は 35.0~36.8°C の間にあれども研究者によりて實驗の正確度は一樣ならざるが故に其等を考察して此轉移點は恐らく 35.5°C に近き温度ならんと結論を得たり。

硫酸ナトリウムの轉移點は恐らく 32.5°C 附近にあるべきを以て本測定の結果として可なり正確に近き値を得たることを明にせり。

次に硫酸ニッケルの轉移點として公表せられし數字を探索し本測定の可なり正確なる結果を得しことを闡明せり。

之を要するにハートション氏粘度計に更に著者等の工夫を加へたる装置は轉移點測定法として決して他の諸法に比して劣らざることを確め得たり。(工業化學雜誌昭和4年43頁)(小栗)。

轉移點の測定第二報(膨脹計法)

工學博士 松 井 元 太 郎

工 學 士 小 栗 捨 藏

石 川 平 七

石 田 資 郎

(要旨) 膨脹計を使用せる轉移點の測定は最も普通の方法として從來慣用せられし處なるが本實驗に於ては専ら其理論的方面を開拓するに努めたり。測定目標とせる反應は $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ なり。

試料を膨脹計に充たし更に容積變化を明瞭ならしめんが爲にキシロールを添加して恒温槽中に沈め初溫度を 32°C とし徐々に溫度を 1/10°C づゝ上昇せしめ恒温に30分間置きたる後試料の容積をリーディングテレスコープにて觀測し之を作圖して曲線を描きしに灣曲點 (Point of inflexion) を有する曲線を得たり。其灣曲點は即ち反應を惹起する轉移點にして 32.67°C なるを示せり。猶灣曲點に於ける曲線の接線は縦軸と θ なる角を以て縦軸と交ることを認めたり。

次に數學的に推論して上記曲線を表はすべき數式として次式を得たり。

$$-a \sin^3 \theta x^3 + 3a \sin^2 \theta \{t \sin \theta + (y-h) \cos \theta\} x^2 - [3a \sin \theta \{t \sin \theta + (y-h) \cos \theta\}^2 - \cos \theta] x + a \{t \sin \theta + (y-h) \cos \theta\}^3 - y \sin \theta + t \cos \theta + h \sin \theta = 0 \dots \dots \dots (1)$$

但し x は溫度軸、 y は試料の容積軸、 t 及 h は灣曲點の坐標なり。次に此曲線をば原點 (Coordinate origin) を固定して θ だけ廻轉せしめ $\theta = 0$ ならしめば上式は次の如くなるべし。

$$x = a(y-h)^3 + t \dots \dots \dots (2)$$

更に此式の微分式が如何なる形の曲線となるべきかを數學的に考慮せる後膨脹計による測定値より溫度による容積變化の割合を種々の溫度に於て求め、之を作圖して轉移點を決定する場合の理論に就て考慮せり。

次にラグランジュ氏補内式を利用して測定値より計算して (2)式に相當する式を求めて次きを得たり。

$$x = 0.04995 y^3 - 1.65510 y^2 + 18.4090 y - 36.05456 \dots \dots \dots (3)$$

此式によりて表はさるゝ曲線は灣曲點を有すること明かにして其灣曲點の條件は $d^2y/dx^2 = 0$ なるを以て此條件を當嵌めて $y = 11.045$ を得たり。因て此 y の値を (3) 式に置換して x を求めしに $x = 32.6665$ を得たり。之等の x 及 y の値は即ち灣曲線の坐標にして x 軸には温度を取れるが故に灣曲點の温度は 32.6665°C なるを知る。是れ求むる處の轉移點の計算値なり。

最後に實驗に使用せし寒暖計を標準寒暖計によりて補正し上記轉移點の測定値及計算値を訂正せしに次の如くなれり。

	轉移點(C)
作圖上の測定値	32.87°
計算値	32.867°

(工業化學雜誌昭和4年48頁)(小栗)。

水素と一酸化炭素より石油合成実験報告 (第一報)

工學博士 小林 久 平

工 學 士 山 本 研 一

(要旨)常壓に於て水素と一酸化炭素即ち水性瓦斯より石油の合成は1926年初めて獨逸に於てフィッシャー氏及びトロプッシュ氏に依つて發表せられし者にして頗る興味ある事項なるを以て予等も亦斯問題に就て實驗を開始せり、予等の實驗に着手せる期間に於て英國にてはエルヴィン氏米國に於てはスミス氏夫々該問題に關する實驗報告を發表せり。

原料水素及び一酸化炭素瓦斯は夫々亞鉛と稀硫酸、蟻酸と硫酸を作用せしめて發生し洗滌後任意量に混合し再び充分洗滌し乾燥したる原料瓦斯を種々の速度に於て電氣爐中に一定温度に加熱しある觸媒中を通過せしめ生成したる水分及油分を冷却液化せしめて採取するものとす、第一報實驗結果を總括すれば下の如し。

1. 鐵觸媒4種、銅觸媒1種、コバルト觸媒2種及びコバルト・銅・マンガン觸媒2種を調製し是等を使用して常壓に於て水素と一酸化炭素より石油炭化水素の合成に就て實驗せり。

2. 石油炭化水素を合成し得たる實驗の綜合結果は次の如し。(I)に使用したる觸媒はエルヴィン氏の所報割合に依れり、但し觸媒の調製法に關しては予等適當なる方法を撰定したるものなり、(II)は其調合比及び調製法を多少變更したるものなり。

	(I)	(II)
觸媒硝酸鹽混合比(酸化金屬としての比)	$\begin{cases} \text{Co}_2\text{O}_3 & 1 \\ \text{CuO} & 0.5 \\ \text{MnO}_2 & 0.75 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{Co}_2\text{O}_3 & 1 \\ \text{CuO} & 0.5 \\ \text{MnO}_2 & 0.8 \end{cases}$
H:CO の容量比	3:2	3:2
平均瓦斯通過速度(毎時)	2.8 l	4.7 l

平均反應溫度	273°C	307°C
通過せし瓦斯量	182.5 l	138.7 l
收縮瓦斯量(1回通過消費量)	71.7 l	71.1 l
凝縮生成水量	7.8 c.c.	4.3 c.c.
合成石油量	0.9 c.c.	0.6 c.c.
石油の比重	0.7825 ^(29/4°C)	0.7762 ^(29/4°C)

3. 觸媒の如何に依りて合成適應條件は種々異なるべきは勿論なれど予等の實驗結果より考察するに瓦斯通過速度は出来るだけ小なる方可なり又反應溫度は出来るだけ低く此場合 275°C を可とす。生成石油炭化水素の品質は一方凝縮生成水分の多寡に關係あるものゝ如し。本報告は單に石油を合成し得たる事を報告したるに過ぎず目下引續き實驗中なり。(工業化學會雜誌、昭和4年1月54—60頁、山本抄録)

[講 義]

寫 眞 乳 劑 工 業 (其二)

工 學 士 福 島 信 之 助

筆者の止むを得ざる一身上の都合から久しく本稿を休載した事を深く御詫びする。本稿では前回に残した部分を終り度いと思ふ。

(2) フキフィルム

フキフィルムも近來は種類が増して今では凡そ次の5種に分つ事が出来る。

- A. ロールフキフィルム
- B. 活動寫眞用フキフィルム
- C. フキフィルムバツク
- D. ポートレイトフキフィルム
- E. レントゲン用フキフィルム

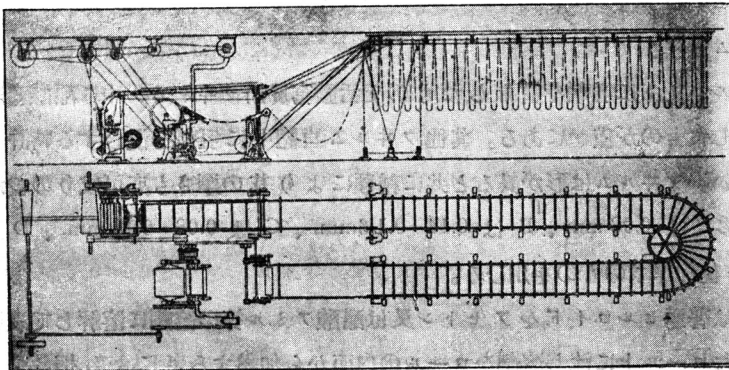
此等は殆んど全部普通のセルロイドに乳劑を塗布したもので活動寫眞用フキフィルムの中に醋酸纖維素を用いたセルロイドを使用したものが僅かにある。其他フキフィルム自體中に乳劑を混合する特許もあるが未だ市場には表はれない。フキフィルムは形が異ると共に種類により其の厚さも亦可成りの差がある。Aのロールフキフィルムは多くは0.08 mm、Bは0.14~0.16 mm、Cは0.08~0.13 mm、Dは0.2 mm、Eは0.2~0.08 mm位の厚さのものを用ひる。

セルロイドフキフィルムの製造は普通セルロイドをアセトン又は醋酸アミル等の溶劑に溶解して液状として表面を極めてよく磨いたロール上に流し溶劑をロールの内面から加熱する事により揮發せし

め之を他のロールに巻き取るのである此の場合勿論溶剤は之を集めて回収をするが此の如くすれば活動寫眞用フィルムは如き極めて長いものでも容易に製造出来る。フィルムが出来ると次で之に乳劑を塗布するのであるが硝子乾板の時と異つて種々な困難がともなふ、それはフィルムが薄くて屈撓性に富めば富む程表面のゼラチンはフィルムの現像定着水洗等の水處理により甚だ剥奪し易い事である加ふるにフィルムを乾燥した場合にセルロイドは餘り収縮しないがゼラチン膜は収縮の程度が可成り大きいのでフィルムは乾けば乾く程ゼラチン膜の方へ巻き込む性質が強くなる又一番困難とする所は乾板は相手が硝子板であるから可成り厚く乳劑を塗布しても何等不都合がない普通乾板では 0.02~0.022 mm 位の厚さであるが之により充分な密度を出す事が出来る。フィルムの場合は前記の如く兎角一方に巻き込み易い性質があるから出来る限りに乳劑の厚さを薄くして此の影響を避けなければならないが乳劑を薄くすると密度が足りなくなるその爲には乳劑の臭化銀濃度を大とするか或は膜が薄くても密度が出る(即ちプロセス乾板の如き乳劑)乳劑を使用しなければならない従つて感光度の方は多少犠牲に供しなくてはならないのである。何となれば前回は臭化銀乳劑の製造の所に記した如く密度 Density と感光度とは反比例するので感光度が高くて而も密度の大なる乾板は乳劑の混合による外は仲々製造困難である。以上の多くの困難は其の細部は各製造會社の謂ゆる秘傳であつて直接製造に當つて居る者の外には容易に知られない。

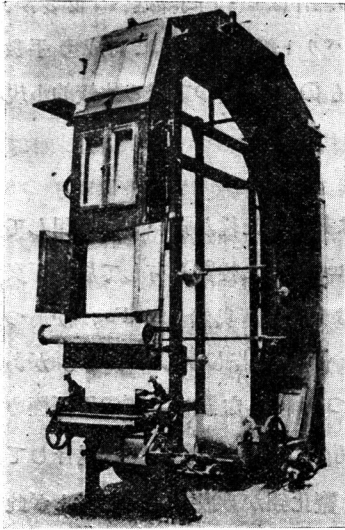
セルロイドと乳劑との接着劑に關しては Namia 氏は Gun cotton の 3% 醋酸アミル溶液又は葡萄糖の水溶液を推賞してゐる其の他膠をクロム明礬で固めたもの或は Vogel のゼラチン等が用ひられる。又フィルムの巻き込みを防ぐには乳劑と反對の面に Vogel のゼラチンを塗布する事が専ら用ひられてゐる。併し活動寫眞のフィルムは一方がセルロイドの面でない都合が悪いから此の裏塗りをしてない加ふるに巻いて使用するものであるから巻き込んでも大して差支へはない、活動寫眞用のフィルムが他に比較して厚いのは此の巻き込みの性質を防ぐ爲でと云ふよりむしろ撮影の時受ける機械的伸張に耐える爲である。次にフィルムの乳劑であるが活動寫眞の陽畫フィルムを除いて他は皆種々の方法で何か或一つの要素を犠牲にして他の性質を補つてゐる。實例に就て云へば Eastman のフィルムは密度の一部と感光度を犠牲にして階調を極めてよくし Agfa は乳劑の混合により階調を犠牲にして密度と感光度を上げて居る。

第一圖



レントゲンフィルムは元來粒子が極めて大きく密度の殆んど出ない乳劑であるが乳劑をセルロイドの両面に塗布してコントラストの増加を計つてゐる併しポートレイトフィルムはセルロイドを厚くして硝子板の如くしたのであるから乾板と同様

第二圖



な乳劑を厚く塗布する事が出来る。フキルムの乳劑塗布は只乾板の乳劑塗布の延長で而も屈撓性があるから圖の如く（第一圖）容易に乾燥室にフキルムを切斷せずに送り込める又乾板の項に記した如くセルロイドの面の乳劑塗布前の全操作を一度に行ふ機械もある（第二圖）。

活動寫眞用のフキルムは全フキルムの大部分を占めるもので而も其の製造は殆んど全く米國の Eastman によりて獨占せられて居る。映畫の製作が殆んど米國である様に他の國のフキルムは Eastman に比し其の性質が著しく劣つてゐる、普通の活動寫眞用のフキルムは幅 1.375 inch で長さは普通 400 尺及び 200 尺である。

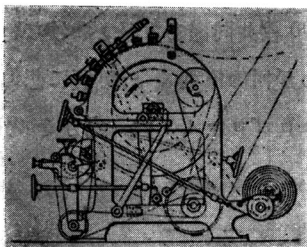
大なる撮影會社では製造會社に注文する時に 1000 尺位の長さにして而も穴を明けないで注文する。之は自分の會社で自分の處の機械に合ふ様に穴を明ける（其の差は普通 $\frac{1}{500}$ inch

以下ではあるが英國製、米國製、獨逸製は皆多少異つてゐる）機械で穴を明けて用ひる此の時出る小孔を打抜いたセルロイドは集めて之より銀を回収する映畫に使用する銀の量は極めて大きいから此の打ち抜きから出来るものと云へども馬鹿にならぬ量である。近年アマチュア用活動寫眞が発達して米國 Eastman の Cinekodak (16 mm. 幅) 佛國の Pathé の Pathé baby (9 mm. 幅) は可成り多量に消費される此等に用ふる乳劑は普通のフキルムと異つて反轉現像をするのであるから肉乗りの相當よいものでないと使用にたえぬ Pathé baby の乳劑の如き粒子の極めて細かい而も密度感光度の相當ある感嘆に値する優良な乳劑を用ひたるものもある恐らく冷乳劑法によると思はれる。

(3) バリト紙

以下記す臭化銀紙・鹽臭化銀紙・鹽化銀紙の全部及び其他の感光紙の一部は皆此のバリト紙の上に感光性乳劑を塗布したものである。バリト紙に用ふる紙は色々種類があるが其の製造は甚だ面倒である。それは若し痕跡の鐵乃至他の金屬が混入すると乳劑の塗布後その點から臭化銀を還元して班點を生じ現像に當つて益々其の班點が大となる恐れがある。之が爲め寫眞用紙を製造する製紙機械は材料に接する部分を全部木質で包み全々金屬の混入の恐れのない様にしなければならない、之が爲寫眞工業の盛んな歐洲でも僅々 4-5 の製造會社があるのみで本邦には全々此の種の製造會社がない爲日本の印畫紙製造會社は原料紙を全部外國から輸入して居る有様である。

第三圖



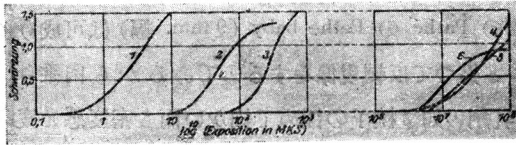
バリトの製造は次の様である。鹽酸で處理しよく水洗した鐵分を含まない硫酸バリウムを適當の水と膠又はゼラチンと混合し糊狀とし之にクロム明礬アルコール、グリセリン、フォルマリン等を加へる之を Zylinder-Farbmachine と云ふブラツシの多く附いたロールで糊狀のバリトを紙にすり込むのであるが此の

時製造する目的により赤味黄味乃至青味を染料で色付けをする。バリトをすり込んだ紙は一度乾燥し又再び元の機械でその上にバリトを塗り込んで乾燥する、此の操作は 5~6 回繰返へす必要がある。かくして最後にカレンダーにかけて艶出し又は艶消しにする、バリト紙は此の様に可成り手数がかゝるが歐洲では原料紙は原料紙として別にバリト紙に仕上げたものをも賣つて居る比較的小規模の會社は後者を買つて直ちに乳劑を塗布する。

(4) 臭化銀紙

臭素紙 Bromide は以前は密着焼附用に用ひられたが今日では其の感光性が強い事を利用して殆んど引伸し寫眞にのみ用ひられる。臭素紙用の乳劑は Process plate に似た性質を有して居るが又多少異つた點もある。乾板の多くの場合は Fog がある又無くしては分らぬが臭素紙は Fog があつてはならない即ち特性曲線の足は必ず横軸と交はらなくてはいけない、之は若し少しでも Fog があると成畫の調子を著しく傷け陽明部が汚染されるからである。今一つの特異な點は乳劑の層が極めて薄いから密度が特に大である事を必要とする。臭化銀紙と云つても常に多少の鹽化銀を混合してある之は密度を出す爲である。次に述べる鹽臭化銀紙も亦臭化銀と鹽化銀から成り立つて居るが此等の間に明確な區別はなく單に感光度の差で最も速いものを Bromide と云ひガスライト紙と Bromide との中間の速さのものを特に Chloro-bromide と云つて居る。此等の比較は圖を参照され度い。(第四圖)

第 四 第



臭化銀紙の乳劑塗布は鹽臭化銀紙のそれと全々同じであるから後章に譲る。

(5) 鹽臭化銀紙

鹽臭化銀紙とは Chloro-bromide の事で獨乙では乳劑の中の臭化銀の量を多くして鹽化銀

を少くし臭素紙と瓦斯光紙 (Gaslight paper) との中間の速さのものを用ひて居るが其他の國では臭化銀が少く鹽化銀の多い感光度の低いガスライト紙を専ら用ひて居る此處に云つた臭化銀と鹽化銀の量の比は感光度を直接左右するものでなくて要は其の熟成度によるのである。ガスライト紙は現在最も多く使用されて居る感光材料である而して其の種類も亦極めて多い現在世界市場に出て居る種類は千を以て算へる程である其の製造法も可成り異つて居るが多くは紙面の状態即ち半光澤とか無光澤等又色相の相異 contrast の大小によるもので根本的に性質の異つたものは殆んど無い。従つて製造者間又は使用者間の印畫紙の撰擇が甚だ嚴密であつて極く小さい缺點でもあると忽ち使用されなくなる例へば製造の場合取扱の不注意から來る手による汚染も其の度が暗室内で見分けられぬ位でも現像ムラを生ずれば駄目である色相も contrast も 100 枚が 100 枚共同様でないといけななし、甚しい中には現像の時の像の現出が早や過ぎてもいけないし焼留めが何の位利くとか實に想像にもつかない僅かな缺點を使用者は使い分けるのである。獨乙式のクロロブロマイドの一處方を次に記す。

A	水	250 cc.	B	硝酸銀	9.0 g
	ゼラチン	30.0 g		水	20 cc.
	臭素加里	12.0 g	アムモニア	20 cc.	
	沃度加里	0.2 g	C	硝酸銀	9.0 g
鹽化アムモニウム	1.0 g	水		30 cc.	

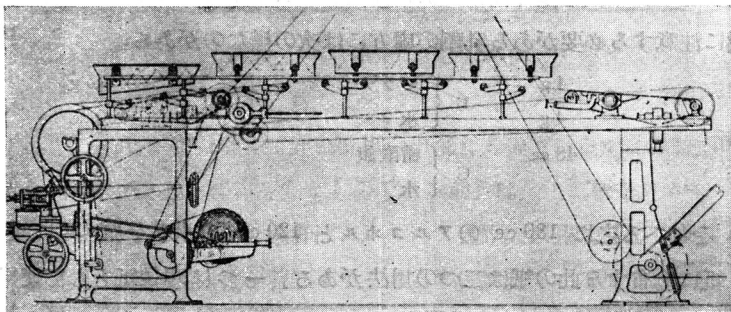
B には 10%アムモニアを加へて初めに出来た黑色の沈澱が再び清澄するまで加へる。暗所で A 液を 40°C で溶解し之に B 液を徐々に加へ次に C 液を加へる 40°~45°C で 30~40 分間保ち冷却後細斷し次に乾板の乳劑の時と同様に水洗す。後 35°~40°C に溶解し約 9 g. のゼラチンを追加し 0.1 g. の臭素加里(之は Fog の生じない様にする爲である) 0.1 g. の炭酸加里及びクロム明礬の 10% 液を 1 cc. 加へ更に 50 cc. の酒精を加へて全量を 600 cc. とする。

又ガスライト紙の處方としては次の様なものがある。

A	水	240 cc.	B	水	10 cc.
	ゼラチン	24.0 g		硝酸銀	1.2 g
	臭素加里	0.6 g	アムモニア	全量	
	鹽化アムモニウム	6.0 g	C	水	50 cc.
		硝酸銀		10.0 g	

A を 40°C で溶解し之に B 及び C を加へ直ちに冷却細斷水洗後溶解し之に 0.2 g の臭素加里 0.5 g の枸橼酸、クロム明礬液 1 cc. を加へ水を加へて全量を 500 cc. とする。以上二つの處方を比較すると Chloro-bromide と Gaslight との區別が明に分る。一般に鹽化銀は現像により臭化銀よりのより密度が高い従つて少量で足りるから上記の處方を見ても銀の濃度は乾板乳劑に比較して小さい。

第五圖



乳劑の塗布は臭素紙も鹽素紙も同様に圖の如き装置を使ふ、setした紙はベルトによりそのまま乾燥室には入る。

(6) 鹽化銀紙

之は所謂 Printing Out Paper で日本では日光紙が主に用ひられても一般

には余り用ひられて居ないが外國では今尚ほ可成り用ひられて居る。一般に P. O. P. 即ち Printing Out Paper と云へば鶏卵紙、セロイヂン紙、アリスト紙、自調色紙(日光紙)等を總括するが日本では此の中でセロイヂン紙だけが久しく用ひられてゐるのでセロイヂン紙の事を P. O. P. と云つて居る。

鶏卵紙 Albumin Paper は最初に出来た食鹽紙 Salted Paper に次で發明せられたもので最初の完全な鹽化銀紙と云ふ事が出来る。此の食鹽紙と云ふのは食鹽と糊とを紙に塗布し使用に當つて硝酸銀液に浸し紙の表面に鹽化銀を作つて用ひたものである。鶏卵紙は此の糊の代りに卵蛋白を用ひたもので感光作用其他の處理は皆食鹽紙と同様である。一般に鹽化銀の黒變を利用してつくる印畫は單

に定着液で定着すれば安定であるが色が充分出ない事と畫像が沈むのでそのまゝでは用ひられない。普通金屬のイオン化傾向を代用して金鍍金又は白金鍍金をする前者はセピヤ色後者は紫黒色となる雞卵紙の場合も同様であつて金鍍金をする。此の紙は日本では寫眞の極めて初期明治35年頃までは盛んに使用されたが今では日本でも外國でも殆んど用ひられなくなつた併し其の方法が極めて原始的であるにも關らず耐久力が非常に大で今日所々で見かける明治初期の寫眞で變色して居ないものは大抵 P. O. P. に非ずして此の雞卵紙である。

セロイデン紙 P. O. P. は鹽化銀のコロヂオン乳劑をバリト紙に塗つたもので本邦ではガスライト及びプロマイド紙が近年一般に用ひられる様になる迄は寫眞は殆んど之にのみ焼き附けたものである。獨乙及佛蘭西では今だにセロイデン紙なる名の下に可成り盛に使用されてゐる。

その製造處方は一寸と珍らしいものであるから一例を載ける。

A	$\left\{ \begin{array}{l} \text{鹽化リチウム} \\ \text{無水鹽化ストロンチウム} \\ \text{水} \\ \text{アルコール} \end{array} \right.$	5 g	B	$\left\{ \begin{array}{l} \text{硝酸銀} \\ \text{水} \\ \text{アルコール} \\ \text{枸橼酸} \\ \text{アルコール} \\ \text{グリセリン} \end{array} \right.$	22 g
		10 g			30 c.c.
		30 c.c.			60 c.c.
		55 c.c.			5 g
			C		40 c.c.
					6 c.c.

15 c.c. の A を 350 c.c. の 3%コロヂオンと混合し日光をさへぎつて B 液の 60 c.c. をコロヂオン液を時々振盪しつつ少し宛加へ之に C の 50 c.c. 及びエーテル 50 c.c. を加へ全部を24時間靜置しバリト紙に塗布する。セロイデン紙の塗布は機械全部に蓋がしてあつてコロヂオンを温めて溶劑を回収する點が異つて居る。

アリスト紙は英國及び米國で可成り用ひられて居る紙で鹽化銀のゼラチン乳劑をバリト紙に塗布したものである。其の取扱はセロイデン紙と全く同様であるが只アリスト紙はセロイデン紙より變敗し易い缺點があるから貯藏に注意する必要がある乳劑の處方には次の様なものがある。

A	$\left\{ \begin{array}{l} \text{食鹽} \\ \text{枸橼酸加里} \\ \text{水} \end{array} \right.$	4 g	B	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ゼラチン} \\ \text{水} \end{array} \right.$	15 g
		4 g			100 c.c.
		48 c.c.			
			C		15 g
					50 c.c.

B と C を混合し然る後 A を加へる之に 180 c.c. のアルコールと 120 c.c. の水とを加へ更に 0.5 g のクロム明礬を加へてバリト紙に塗布する此の紙は二つの用法がある。一つは現像紙として使用する方で他の一つはアリスト紙としてセロイデン紙と同様に扱へばよいが現像紙としては露出を遙かに少くした上に次の液で現像をして定着水洗をプロマイド紙と同様にすればよい。

$\left\{ \begin{array}{l} \text{水} \\ \text{メトール} \end{array} \right.$	100 c.c.	水醋酸	100 c.c.
	4 g		

使用には50倍の水で稀釋して用ひる。

日光紙 自調色紙の事を日光紙と云ふのは日光で焼いて定着すればよいので此の名がある。鹽化銀のコロヂオン又はゼラチン紙に豫め鍍金用の鹽化金を混合して有し塗布あるので日光で焼きつけると直接安定な金のセピヤ色の像が表れ定着をすればそれで完成するものである非常に便利な紙で

あるが色相が余りよくない。只便利と云ふ點から初步の寫眞家に用ひられるが値段は金鹽を含んでゐるので相當高價である。

(7) 其他の感光紙

乳劑を用ひる其他の感光紙にはカーボンチツシュがある此の方法は最後に出來上る印畫紙上には全々色素とゼラチンとしか無いので耐久性が非常に大である。

此の紙は使用に方つて重クロム酸加里で感光性を與へるが製造には色素のゼラチン乳劑を下引きせるクラフト紙上に塗布してある處方の一例を示せば

{ 水 ゼラチン 藥用石鹼	400 c.c.	蔗糖	20 g
	120 g	色素(テムペラチューブ)	20 g
	12 g		

以上で乳劑の大體は終つたのであるが此の外アラビヤゴム、デキストリン等の乳劑を用ひるものがあるが極めて稀にしか用ひられないので略す事とする。

終りに乳劑に關する 2~3 の挿話を述べたい。

臭化銀の乳劑のゼラチンが寫眞用の特製のものでなくてはならないと云ふのは異物の混入(例へば消毒用の亞硫酸酸の混入)、Setting Point の高い事即ち一度加熱した後も Setting Point の餘り下らない點及びゼラチンの加熱による分解度が丁度よい等に原因するものであるが、市販の普通ゼラチンを混用すると出來た乳劑は感光度は餘り落ちないで階調の極めてよい和かいネガチブを得られる。

最近歐洲では感光度の極めて高い乾板を各製造會社が競走で賣り出して居るが此等はアルカリを用ひない冷乳劑法によるものが多い又我國でも 2~3 の冷乳劑の特許があるが其等の記載を見ても可成感光度の大なるものが出来る、各國の乳劑法は先づ沸騰法に初まりアムモニア法に移り今や冷乳劑法に至らんとして居る將來此の優良な方法が発見されるであらう。

英國の Ilford 會社では最近 H&D 2000 度と云ふ極めて感光度の高い乾板を出した併し此の 2000 度と云ふのは特殊の人工光線に對して云つたので普通の規格では 700 度である、それにしても今まで夢にも思はれなかつた極めて速い乾板が出來たものであるが之は普通の乾板を Hypersensitising 又は Ultra-sensitising と云ふ操作をしたものである前者は全色乾板をアムモニアとアルコールの液に浸し極めて迅速に乾かしたもので後者はアムモニア性硝酸銀液に浸して同じく急速に乾燥したものである併し此等の乾板は耐久性が著しく小である事は缺點とする所である。 (完)

油脂の乾燥に關する近年の假説(其二)

早大工學士 山口 榮 一

Auer の假説(續) 前掲諸種のゲルの相異點を究むるは興味ある事なるが先づ(薄層)塗布膜につき考察せん。エマルソイドは空氣との接觸面に於て薄皮を生ずる傾向あり、例へば蛋白質、ペプトン、二三の色素等の溶液、ボールの金屬ゾルの如し。此事實は、一般に分散相の液面に於ける正吸着に基くものと信ぜらる。Langmuir は油酸——水のゾルに就き液面に吸着し來れる分散相(油酸)の液面

に於る擴散壓を測定せり。

液面に於る分散相の正吸着に次で分散相は凝固す、即液面に於る分散相の増加及び擴散壓は分散度を減少せしめ大なる聚合粒子を形成せしむ。而も此際相連續せるミセルを形成しゲル即薄皮を成すなり。之に伴ひて溶解度變化し其他の諸性質亦變するに至る。此變化は必ずしも化學的變化の結果に非ずして、單に聚合狀態の變轉に因るものとなすを得べし。

以上は薄皮形成に關し、一般に信ぜらるる説明なるが余 (Auer) は此際氣體 (一般には大氣) の作用するものとなす。即液體は總て其液面に於て多少の氣體を吸着するものにして、液面に於る分散相の増加、其聚合狀態の變轉は吸着氣體に基くなり。之氣體凝固説と命名せる所以なり。

「氣體凝固」に於て吸着氣體の濃度に最少限度の存すべき事は恰もサスペンソイドの電解質凝固に於て電解質の濃度に最少限界存するが如し。而して此限界を越ゆる時始めて凝固す。即ち其作用により分散粒子の荷電は減じ従ひて集粒す。同時に氣體は凝集粒子に吸着せらる。又加熱により固膜生成の促進せらるるは分散粒子の運動激しくなる爲、氣體粒子との接觸度数増大するに因る。

此に注意すべきはエマルソイドに於ては Henry の定律の成立せざる場合ある事なり。即ち高壓に於る吸着量は低壓に於るよりも必ずしも大ならず、又低溫に於る吸着量は高溫に於るよりも必ずしも大ならず、此故に高溫低壓に於て油脂の氣體凝固は促進せらるゝことは怪むに足らず。

要之(薄層)塗布膜の乾燥に於ては一方に於て塗布せられたる油脂 (イソコロイド) の内部及び表面に於る分散相の増加と共に他方に於て溶媒和脱却及び放電の因たるべき氣體の作用を必要とす。

次にスタンド油に於る稠化 (Eindickung)、桐油に於る膠化 (Gallertbildung) 等に於ても分散相の増加、及び氣體の作用あるを認む。所謂吹込油に於て氣體の作用せるは明なり。又空氣を遮斷して加熱せる場合の膠化も油脂中に溶解(吸着)せられて存する微量の氣體の作用なり。Normann は桐油を熔封管中に全く空氣を遮斷して加熱せるに膠化するを認めたるが此際油層内に氣泡上昇し、且つ膠化後も此中に氣泡の殘存する旨を述べたり。此氣泡は實に膠化の因をなせるものとす。Schapringer は空氣の現存に於て桐油を加熱せる際沃素價の遞減するを觀、Fahrion は石油エーテル不溶性の物質(酸化酸)の生成及び増加を觀たるが此等の變化は單に聚合狀態の變轉に基くものにして油脂本體の化學的變化に歸するを必要とせず。斯くの如く固膜生成に於けると同じく、稠化又は濃化に於ても氣體の作用に基くものなるが後者に於ては作用の程度少きものなり。

Auer 説の實驗的基礎は亞麻仁油族油脂の蟻酸處理による凝集相の生成、減壓に於る油膜の乾燥、並びに此場合に於る重量曲線と大氣壓に於る重量曲線と殆同一なること等に存す。

余は矢島半三郎氏と共に炭酸瓦斯氣中に於てボイル油塗布膜の乾燥曲線を試験し猶減壓下に於ても之を探求せんとしつつあり。此結果は次號に於て報告し、且つ Auer 説の實驗的基礎を精査せんとす。猶一言附記せんに、蟻酸處理に關しては已に矢島氏を煩して實驗を試みたるが A. Eibner の結果と同じく、Auer の報告を肯定し難き結果を得たり。 (未完)

〔雜 録〕

早稲田應用化學會記事

○理工學部創立20周年紀念大會準備委員會。

理工學部創立20周年祭に對する準備委員會を再三開催して當應用化學科教室に於ても教室を開放して盛大に行ふことに決し費用の一部は早稲田應用化學會役員の承諾を得て同會より支出する事に決定す、應用化學教室としては準備委員として下記の人々に委囑する事となれり。

準備委員	山口、山本先生
庶務係	宇野(3年)石田(2年)綾井(1年)
會計係	鈴木(3年)清水(2年)
接待係	福田(3年)熊谷(2年)松岡(1年)
裝飾係	尾藤(3年)栗田(2年)神原(1年)
標本係	高萩(3年)秋山(3年)矢島(3年)牧(3年)

其他各先生夫々分擔を定められて夫々學生を指導せられて各室の準備に當られたり。

○理工學部創立20周年紀念會記事

10月14日、理工學部創立滿20周年紀念祭 第一日。

午前8時より10時迄理工學部内を來賓の縦覽に供せり。本教室は順路の關係上終りの方に屬せるため、10時迄に來られたる來賓に非常に少なりしが全員紀念式に出席するため10時に教室を閉鎖せり。

10時半より大講堂に於て紀念式を舉行す。司會者堤教授の開會の辭に始まり國歌合唱後理工學部長山本忠興氏の式辭又總長高田早苗氏の挨拶あり、理事田中穂積氏は大學各學部を代表して祝辭を述べらる。前鐵道大臣井上匡四郎子爵は來賓を代表して獎勵の御言葉を賜はる。教授徳永重康氏は次いで起つて「理工科創立以來の功勞者追憶」と題して、教授諸氏の奮闘を謝し就中今は故人となられた理工科創設の恩人竹内明太郎氏、應用化學科創立の功勞者男爵森村市左衛門氏前理工科長坂田貞一氏、豫科長田原榮氏等の功績を偲び全員謹んで此の四故人に對して默禱を獻げて感謝の意を表し度いと述べられ、一同起立して默禱、最後に校歌を合唱して式を終る。

零時より大隈會館庭園に於て園遊會を開き、模擬店にては來賓、教授、校友、學生、共に相寛いで食事を共にす。面白い余興も澤山あつて和氣霽々たる中に閉會

す。一方教室に於ては午後3時頃より再び開放して來賓の縦覽に供せり。

10月15日 第2日

午前9時より午後5時半頃まで教室を開放して一般の縦覽に供せり。一方戸塚球場に於ては理工學部野球大會を開く。午前10時各科チーム入場、部長山本博士の挨拶及始球式に開始さる。残念ながら我が應化チームは最初の一戦に破れた。

10月16日 第3日

午前9時より午後4時半頃迄開放。順路を變更せるため縦覽者多數に登る。

10月17日 第4日

最終日なりしため午前9時より午後6時半迄開放。祭日なれば縦覽者最多數に及べり。

午後1時より大講堂に於て記念講演と映畫の會を開催す。我が科よりは小林先生が「火」と題して講演さる。本教室に陳列縦覽に供せるものは大體次の如くである。

第一室。元素分析、限外顯微鏡裝置、熱天秤。

第二室。定性分析及定量分析器具、瓦斯分析裝置、通俗化學實驗。石鹼、花火の製造工程等。

第三室。アルミニウム、セメント、石棉板、石炭酸樹脂(ペークライト)、ポロバス(有機性ガラス)、陸軍科學研究所出品。

第四室。人造肥料、高度漂白粉、硅弗化物、曹達灰、合成鹽酸、硫酸類、耐酸鐵、耐火煉瓦、硝子類、鉛筆及クレヨン、サリチル酸類、染料及染色見本、濾水劑、石油及アスファルト、木材乾溜製品、建築用紙工品、綿火藥類。

第五室。第三學年卒業論文實驗裝置。

第六室。電氣化學に關する實驗、蓄電池、電解製品。

第七室。砂糖澱粉及醱酵に關する研究。

第八室。石油の合成、水素イオン濃度の測定、アスファルトの針入度計、酸性白土及其應用品。

第九室。物理化學實驗裝置。

第十室。護謄、香料、赤外線寫眞、三色印刷品、印畫紙及乾板、砂糖、澱粉、ビール原料及製品、ソセメント及醬油、燐寸、塗料、石鹼等。

第十一室。パルプ及び紙、人造絹糸、人造羊毛、セルロイド、油脂、塗料、樹脂に關する實驗、物理化學實

驗。階上廊下、談話、耐酸合金、染料見本。

理工學部20周年記念展覽會に際し本教室に陳列の爲め御出品下された諸会社は下記の如く御好意を厚く感謝す、尙當教室へ御寄贈相成りたる陳列品は永く本教室に保存して教授上の参考に供すべく此處に謹んで其御好意を深謝するものなり。

浅井石鹼店、鍵屋花火製造所、吉村薬局、浅野セメント株式会社、同スレート部、陸軍科學研究所、三共株式会社ベークライト部、古河電氣工業株式会社アルミニウム部、内國染料藥品製造所、東京硫酸株式会社、森永製菓会社田町工場、陸軍造兵廠火工廠、日本染料製造株式会社、東京電氣株式会社、旭硝子株式会社、日本醋酸製造株式会社、三甲製薬会社、小倉石油株式会社、スタンダード石油株式会社、大日本鉛筆株式会社、日本電線株式会社、河合商會、桑澤ゴム工業所、第一ゴム製造所、龜戸ゴム製作所、大日本ビール株式会社、オリエンタル寫眞株式会社、第一グラビヤ印刷株式会社、大日本人造肥料株式会社、旭電化工業株式会社、帝國ビール株式会社、日本皮革株式会社、合同油脂グリセリン株式会社、東京EC工業株式会社、日本ペイント製造株式会社、不二塗料株式会社、樺太工業株式会社、理化學研究所(阪田貞臣氏)、東京ゴム株式会社、東京ゴム工業株式会社、日本建築紙工株式会社、日本石油株式会社、大和ゴム製作所、明治ゴム製造所、大日本自轉車株式会社ゴム工場、王子製紙株式会社、高砂香料株式会社、中井商店、日本蓄電池株式会社、電氣化學工業株式会社、以上(敬稱略、順序不同)。尙御出品又は御寄贈に就て特に一方ならざる斡旋の勞を執られし方々並に卒業生各位の芳名を録して謹んで深甚なる謝意を表す。

三角愛三氏、厚木勝基氏、伊東貞興氏、佐々木彌太郎氏、宮原敏氏、高橋本枝氏、持田由孝氏、藤田政輔氏、庄司務氏、永井武一氏、板津直純氏、畑少佐殿、山村中佐殿、國分太尉殿、久松中尉殿、川上壽氏、伊達貞治氏、早川方長氏、安田又一氏、堀内利器氏、鎌田彌壽治氏、波田強一氏、河合勇氏(順序不同)。

石田武敏氏、高崎保介氏、竹内榮次氏、久賀斐耶氏、山澤松男氏、籠宮利光氏、關銀次郎氏、稻田勇太郎氏、石川安廣氏、原達一氏、長谷與氏、阪田貞臣氏、肝付兼英氏、美馬勳氏、水野敏行氏、星野半平氏、大西義之助氏、小川政得氏、小野田倫一氏、奥川敏藏氏、田中民夫氏、中野榮氏、村本豊四郎

氏、増田伍郎氏、佐野龍二郎氏、阪田誠氏、佐野英氏、七井永壽氏、内山保壽氏、海野景正氏、荒木一郎氏、三井尙志氏、元木秀一氏 以上

10月24日午後3時より高田牧舎に於て我が應用化學科の理工學部大會慰勞會を開催した。先づ山本(研)幹事の開會の辞に次で主催者教室側を代表して小林教授の本大會に我が應用化學科としても豫想外の大成功を収めたる旨の御挨拶があつた。それよりビール會社寄贈のビールを傾けて愉快に談笑裡に大會中の思ひ出話を交し、最後に福引きに移り、晚饗を喫して散會したのは5時過であつた。盛會であつた。此慰勞會開催に際して教室諸先生並に三角先生より多分の御芳志ありたることを感謝す。出席者次の如し。

小林、富井、小栗、武富、山内、井上、山口、山本、諸先生。元木、兼坂、岸田、諸氏。學生3年12名。2年4名。1年8名。

11月9日。本會會報第8號出來。庶務より配布、發送す。

12月14日。理工學會名簿出來。庶務より配布、發送す。

2月8日。第一學年生、小倉俊夫君へ火事見舞金を贈呈す。

應用化學科教室消息

前號に報告したるが如く當教室の松井先生には去9月理工學部教授の職を辭され講師として就任せられる事となりたれば多年先生の懇切熱心なる教授指導を受けたる卒業生並に教室側主催となり先生を中心として一夕の懇談會を11月26日、四谷三河屋にて開催す、山本氏の開會の辭ありて小林先生は今迄我教室の爲め終始盡力せられたる事を一同に代りて感謝せられ卒業生を代表して大西氏の送別の辭ありて後松井先生よりは今後共に協力して研鑽すべき旨の御挨拶ありて夫れより高木、渡邊諸氏の懷舊談ありて一同歡を盡して散會せり。當日の出席者は、松井先生、小林、富井、小栗、武富、山内、山口、山本(研)、井上、藤木、波田諸先生、卒業生側、竹内、稻田、阪田、原、美馬、石川(三)、藤本、星野、大西、中野(榮)、田中、岸、奥川、渡邊(秀)、高木(外)、阪田(誠)、林(浩)、佐野(龍)、酒巻、七井、浅井、内山、荒木(一)、村上、増淵、花村、海野、高木(暢)諸氏、計33名なり。

尙當日の會計報告は下の如し。

収入の部	當日會費	152.00
支出の部	三河屋拂	117.17

女中心付…………… 10.00
 通信費…………… 3.50
 記念品代…………… 20.25
 剩餘(應用化學會へ寄附)…1.08

差引殘金 無し

尚松井先生への紀念品(置時計)を早稲田應用化學科卒業生有志の名により贈呈したるに對し松井先生より町重なる感謝狀を寄せられたれば此處に附言す。(當日幹事、山内、山本誌)

昭和3年10月、小林教授及山本助教授は引續き文部省より自然科學獎勵費の交附を受けたり、研究題目次の如し。

水素と一酸化炭素より常壓に於て石油の合成

工學博士 小林 久平氏

工學士 山本 研一氏

昭和4年2月22日、富井教授、小林教授、山本助教授は帝國學士院より研究補助費交附の旨發表ありたり、研究題目次の如し。

鉛蓄電池の自己放電竝に硫酸化に依る容量の減退防止と理論

工學士 富井 六造氏

酸性白土の理論化學的研究

工學博士 小林 久平氏

工學士 山本 研一氏

住所變更

昭和3年11月會員名簿作製後下記會員の住所移動の通知ありたれば下記の如く訂正をされん事を望む。

卒業生の部

生田 誠治氏(第2回) 宇部市西區上町2

吉田 肇氏(同) 神奈川県國府津町1349

山本 泰司氏(同) 横濱市神奈川區青木町3583

辰村 豊治氏(同) 辰村米吉と改名住所從前通

遠藤多嘉雄氏(第3回) 四谷區北伊賀町29

小野田倫一氏(第4回) 樺太工業株式會社阪本工場住所熊本縣八代郡阪本、同社々宅

長谷川義溫氏(同) 市外杉並町馬橋366(勤務先從前通)

奥川敏藏氏(同) 神奈川県川崎市池田町 153

(勤務先從前通)

渡邊 透氏(同) 市外中野町雜色565(同)從前通)

高木 外次氏(同) 市外中目黒756(勤務先從前

竹中 誠二氏(同) 市外澁谷アパートメント10號館55番(同)

宮下邦三郎氏(同) 神戸市西須磨東北野中24

渡邊 薰氏(第5回) 靜岡縣駿東郡長泉村竹原大沼康人方(勤務先從前通)

小倉 正照氏(同) 市外青山籬田29(同)

河内 春雄氏(同) 名古屋市南區波寄町20(同)

川津 興仁氏(同) 福岡縣三池町縣立三池中學校

佐野 英氏(同) 赤坂區青山高樹町1(又は)神奈川縣中郡秦野町(同)

天野 友彦氏(同) 勤務先、中野酢店、住所、愛知縣半田町堀崎66

程原 享氏(第6回) 牛込區早稻田鷗卷町298

淺居 千賀氏(同) 勤務先、理化學研究所池田研究室と改む、住所從前通

齊藤 繁雄氏(同) 札幌市北四條東5丁目 373(勤務先從前通)

四屋 文彦氏(同) 廣島市大手町8-77杉岡方、(同)

岡本 忠夫氏(第7回) 新潟縣柏崎町大久保(同)

神谷 香一氏(第8回) 西宮市神樂町30(同)

高宮 修氏(同) 大阪府三島郡高槻、工兵第4大隊第二中隊幹部候補生

深谷 孝一氏(同) 江崎孝一氏と改姓

有竹 四郎氏(同) 勤務先、東京府商工獎勵館

元木 秀一氏(同) 和歌山縣海草郡加太町深山重砲兵聯隊第二中隊第四班幹部候補生

石田 武敏君(第1回) 牛込區甲良町19

學生の部

二宮 直喜氏(第二學年) 市外落合町上落合433佐藤覺藏氏方

前號發行後當教室又は早稲田應用化學會宛次記の雜誌乃至研究報文の寄贈ありたり、此處に厚く其御好意の程を感謝す。

但し(昭和3年10月より昭和4年2月末日)

- | | | | |
|---|---------|--|------------------------|
| 東京工業試験所報告 | 第23回 | No. 6—11 | 東京工業試験所 |
| 大阪工業試験所報告 | 第9回 | No. 6—10 | 大阪工業試験所 |
| 阪神塗料製造技術員懇談會報告 | 第5回 | | 塗工之魁社 |
| 東京帝國大學工學部紀要 | 第17冊 | No. 11—17; 第18冊 | No. 1 東京帝國大學工學部 |
| 九州帝國大學工學彙報 | 第3卷 | No. 4—6 及目次 | 九州帝國大學 |
| 工業化學雜誌 | 第31編 | No. 10—12; 第32編 | No. 1—2 工業化學會 |
| 工業要録 | 第4卷 | No. 10—12; 第5卷 | No. 1 工業要録發行所 |
| 日本化學工業新聞 | 第12年 | No. 19—26; 第13年 | No. 1—5 同社 |
| 化學工業時報 | 第1卷 | No. 5—11; 第2卷 | No. 1—6 同社 |
| 日本農藝化學會誌 | 第4卷 | No. 8—12; 第5卷 | No. 1 日本農藝化學會 |
| 農學研究 | 第12卷 | | 大原農業研究所 |
| 理化學研究所彙報 | 第7輯 | No. 10—12及昭和3年 | 理化學研究所案内一部; 第8卷 1—2 同所 |
| 纖維素工業 | 第4卷 | No. 9—12; 第5卷 | No. 1—2 纖維素協會 |
| 石油時報 | 昭和3年 | No. 10—12; 4年 | No. 1—2 同社 |
| 顏料塗料印刷イソキ | 第2卷 | No. 9—12; 第3卷 | No. 1—2 同協會 |
| 染料塗料工業藥品新報 | | No. 206—210 | 同社 |
| 小川香料時報 | 第2卷 | No. 6—9 | 小川香料店 |
| 商工省燃料研究所報告 | | No. 6 | 同所 |
| 罐詰時報 | 第7卷 | No. 11—12; 第8卷 | No. 1—2 同社 |
| 日立評論 | 第11卷 | No. 10—12; 第12卷 | No. 1—2 同社 |
| 早苗會時報 | 昭和3年 | 第9號 | 早苗會 |
| 早稻田電氣工學會雜誌 | 第10卷 | 第1號 | 同會 |
| 早稻田建築學報 | 第4年 | 第6號 | 同會 |
| 早稻田機友會雜誌 | 第2號 | | 同會 |
| 藥學雜誌 | 第48卷 | 第10號 | 日本藥學會 |
| 東京に於ける貴金屬檢定事業 | | | 府立東京商工獎勵館 |
| 型錄二十二號 | | | 横河電氣製作所 |
| 染料と藥品 | | | 日本染料製造株式會社 |
| 第十六臺灣糖業統計 | | | 臺灣總督府特產局特産係 |
| 寫真科學 | 第10號 | | 大阪市南區寫真科學會 |
| 化學工業資料 | 第1卷 | 第4號 | 紫工會 |
| 舍密會々報 | 第20號 | | 北海道帝大農學部農業化學教室內同會 |
| 本邦染料工業の確立が吾染織工業に與ふる利益 | | | 日本染料製造株式會社 |
| 中央試験所報告 | 第13輯 | | 滿鐵中央試験所 |
| 大阪市立工業研究所報告第5回 | | | 大阪市北區大阪市立工業研究所 |
| ケミカルタイムズ | No. 1—2 | | 同社 |
| 東京高等工業學校學報 | No. 9 | | 東京高等工業學校 |
| 學燈 | | | 丸善 |
| Maruzen's Annoucement | | | 同上 |
| The Precipitation of Gold & Silver from their Dilute Solution, By Mataichi Yasude | | | 安田氏寄贈 |
| The Estimation of Gold & Silver in Sea Water. By M. Yasuda | | | 同上 |
| (I) Seifensieder-Zeitung | | Jahrg. 55. Nr. 37—52; Jahrg. 56, Nr. 1—8 | |
| (II) The Journal of the Chemical Industry. (Russia) Tom. V. No. 19—20 | | | |
| (III) Journal of the Franklin Institute | | 1928年 Sept.—Dec. 1929年 Jan. | |
| (IV) The Laboratory | | Vol. 1, No. 4—5; Vol. 2, No. 1 | |
| (V) Annali di Chimica Applicata | | Vol. 18, No. 8—12 | |

前 號 目 次
報 文

炭酸瓦斯の密度測定……………	}	工學博士 松小石	井栗川田	元捨平資	太郎藏七郎
		工學士 松小石	井栗水谷	元捨茂五	太郎藏明一
溶液の蒸氣壓降下を利用せる蔗糖分子量の測定……………	}	工學博士 松小清	井栗水谷	元捨茂五	太郎藏明一
		工學士 松小清	井栗水谷	元捨茂五	太郎藏明一
活性窒素に關して……………		工學士	高木	外次	次
銅—コンスタンタン熱電對……………		工學士	高木	外次	次
脱色用として酸性白土を使用せる場合に於ける油脂の2・3の特數の蒙る影響……………		早大工學士	山口	榮一	一

會員報文要旨

講 義

油脂の乾燥に關する近年の假説(其一)……………	早大工學士	山口	榮一
-------------------------	-------	----	----

雜 錄

投 稿 規 定

1. 原稿用紙は本會所定の用紙(1頁12行25字語)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。(例 0.2)
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ア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宛の事。

本誌 定價四拾錢

廣告料 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は他に代金を申受く。

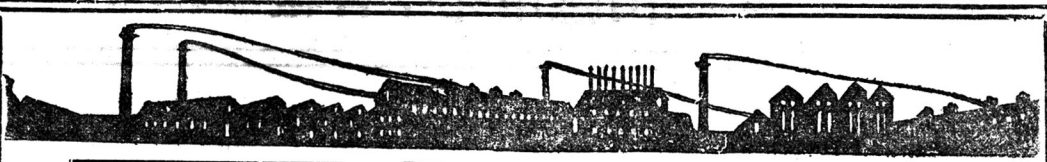
昭和4年4月5日印刷

昭和4年4月8日發行

編輯兼 早稻田大學理工學部
發行人 應用化學科内

武 富 昇
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	正文舎第二工場
發行所	東京市牛込區早稻田大學 理工學部應用化學教室内	早稻田應用化學會
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



菱 印
窓 硝 子

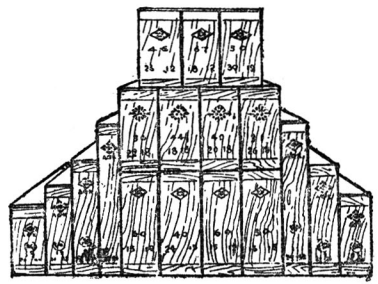
窓硝子には大形のものゝ小形のものゝ色々の大きさがあります。然し一函に荷造されてある延面積は何れも約百平方尺でありますから大形の硝子は一函に這入つてゐる枚数が少く、小形のものゝは入數が多い譯であります。御建築の際左記寸法に適當する様御設計願ふと切損もなく且破損の場合容易く所要の品が手に入ります。

並厚窓硝子寸法表

一函入數	英 吋	尺 吋	一函入數	英 吋	尺 吋
9	47"	36"	32	28"	16"
10	45"	32"	33	24"	18"
11	42"	32"	35	26"	18"
13	40"	28"	36	22"	16"
15	40"	24"	38	24"	16"
16	32"	28"	40	20"	18"
17	36"	24"	40	24"	15"
17	30"	23"	40	26"	14"
17	32"	26"	41	22"	16"
19	32"	24"	43	24"	14"
20	30"	24"	45	20"	16"
20	26"	26"	45	24"	13"
20	43"	18"	46	26"	12"
20	36"	20"	47	22"	14"
21	28"	24"	50	18"	16"
22	36"	18"	50	24"	12"
23	26"	24"	51	20"	14"
24	30"	20"	53	18"	15"
25	32"	18"	53	17"	16"
25	24"	24"	56	16"	16"
25	36"	16"	57	18"	14"
26	26"	20"	60	16"	15"
27	30"	18"	64	16"	14"
28	26"	20"	67	18"	12"
28	32"	16"	69	16"	13"
29	28"	18"	69	15"	14"
30	24"	20"	75	16"	12"
30	30"	16"	80	15"	12"
31	26"	18"	103	14"	10"

二十四オンス厚
窓硝子寸法表

一函入數	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	43"	23"
17	36"	24"



赤 菱 印

黑 菱 印

松 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、硝子の御使用が願へます。
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。
前記赤菱印、黑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(一耗厚)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。

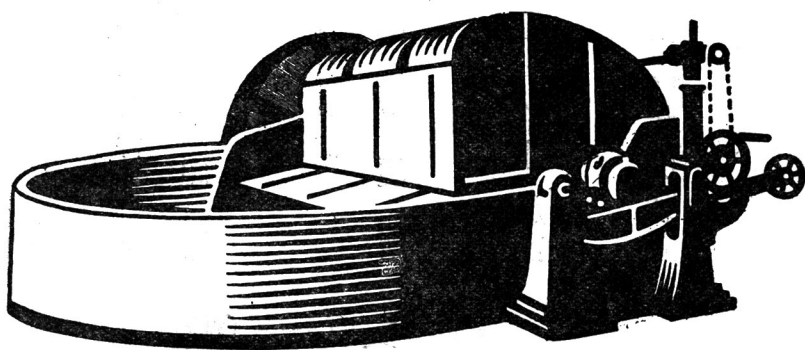
資本金壹千貳百五拾萬圓

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・小樽



製 紙 機 械

人 造 絹 糸 用 機 械

セルロイド製造機械

水 壓 機 一 般

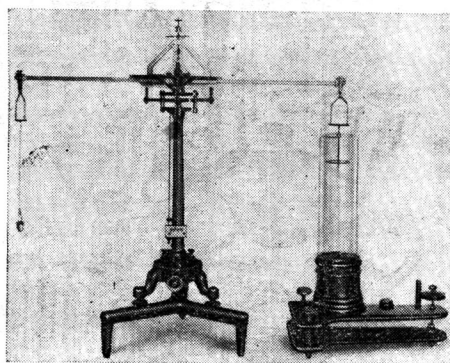
化 學 工 業 用 實 驗 裝 置

東京市外池袋 1253

ミクワ製作所

◆◆◆
 生理學器械
 氣象觀測器械
 物理的測定器械
 製作販賣

南多式熱天秤



◆金屬材料研究所

御指定品製作販賣

アレス商會

東京市日本橋區本銀町二ノ十二
 電話 日本橋 (24) 3400番
 振替口座東京 53341番

專賣特許

大正便所

專賣特許

水槽便所

衛生、給水、施設

給湯、暖房裝置

株式城口研究所

大阪支店

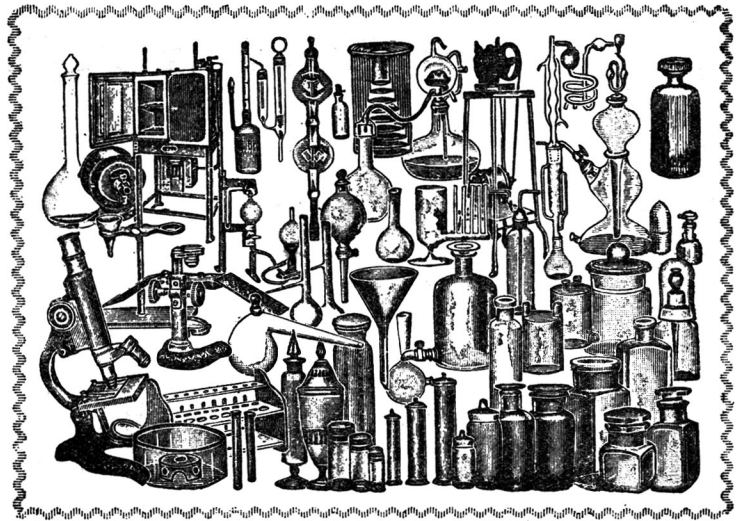
取締役支配人 城口龜吉

本社 東京市神田區千代田町一八

電話神田二五二二一三

支店 大阪市北區會根崎中一丁目三

電話北 特長二一八番 二九五六番



實用新案登錄 第一一二五九七號

衛生藥籠

硬質硝子理化學用器械
醫療用藥壘製造販賣



東京市神田區東紺屋町九番地

堀内八次郎商店

電話浪花六一六四番
振替東京五八二六三番
工場府下小村井



國産防水材の權威
諸官廳御指定品

日ノ出印便利瓦

見本
送呈

日本建築紙工株式会社

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

出張所

大阪市南区塩町通二ノ七
電話船場一六九〇・三二五
東京府下北千住町
電話千住七六

製品
種目

- 日ノ出ルーフ井シダ
- 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シダ



(金鷄印)ケミカル硝子
理研コランダム砂布

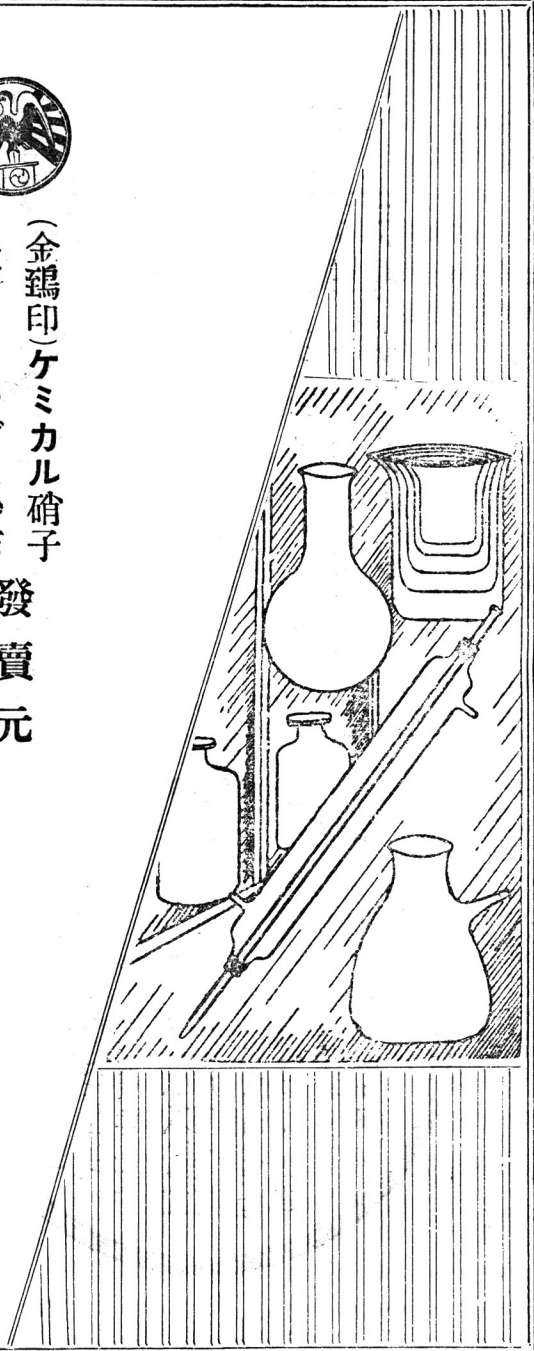
發賣元

理化學醫科用
化學實驗用
玻璃器械商

東京市日本橋區本町三丁目拾五番地

倭屋本店森川惣助商店

電話日本橋 (一五八三番
一五八四番
振替口座東京二八二一番



化學藥品
藥局方藥品
工業藥品
醫師處方調劑

株式會社

東京市牛込神樂坂上

尾澤藥舖

電話牛込 二二九九三

接觸式硫酸製造販賣

強硫酸

九三 九三
 九五 九五
 一〇〇 一〇〇
 パーセント
 パーセント
 パーセント

精製硫酸
 蓄電池用

發煙硫酸

二二 二二
 二五 二五
 一〇〇 一〇〇
 パーセント
 パーセント
 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、清涼飲料製造
- 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

二二三七八番
 二一三七八番



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

西村工業株式會社

登錄



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、長三一〇九
振替貯金東京 五六七六七番

支店 大阪市浪花區荻原町一九七番
電話 櫻川 七七七八番
振替貯金大阪 三三八三〇番

西村製	特殊	磁製	磁製	製造
c.c.	硬質	蒸發皿	坩堝	販賣元
印				

山際滿壽一著

四六版 定價壹圓五拾錢
クロース美裝 郵稅八錢

英獨和 對照 電氣工學術語辭典

最新刊

近時電氣工學界の發展と、一般工業界に於ける電氣應用の隆盛により益々新術語、新名稱を生ずる傾向にある。而もこの新生せる術語は皆漸進の途上にある斯界の活指針に外ならぬ。故に技術者は勿論、之が關係者は電氣用語の知識を絶対に必要とする時世である。本書は此必要に應じ術語の網羅、解説の平明、搜索の容易を主眼とし、且つ全術語を歐邦三ヶ國語に對譯せる本邦唯一の良辭典である。獨り電氣關係者のみならず、工業に志す人士、一般工業家に本書を薦む。

振替東京一三二番
電話半込三四五番

早稻田大學出版部

東京
込牛

新刊發賣!!

藥學博士 近藤平三郎序
 藥學博士 山口誠太郎著
 內容見本贈呈

實驗有機化學

全一冊 菊判本綴
 紙數七百頁

正價金八圓 送料(内地金廿四錢
 領土金六十五錢)

- 見よ抱負
- 一、實用が目的
 - 二、あらゆる實驗の記載
 - 三、九百餘の實驗例
 - 四、邦語にてなる類書中の嚆矢
 - 五、化學技術家の指針
 - 六、學生諸氏の寶典
- 寶庫は今開かれた

本書は有機化學の最新技術を向上させることを目的としたもので、著者多年の努力と研究とは章、節を追ふて書中に金玉の文字をなして居る。理、工、農、醫等各種化學關係の學生、化學工業の技術者はとりては唯一の參考書たるを疑はない。

〔日本藥報紙の批評〕 本書は複雑多様な合成化學の要領を系統的に整理したものであり殊に多年斯學の研究に苦勞せられた著者獨特の體験に基く注意が到る處に加味せられたる點に於て一層の親しみを禁じ得ぬ……本書を適當に活用すれば普通合成反應の指針として新藥の合成等に從事せらるゝ人々の好伴侶たるを得べく又既に述べたるが如く本書に記載さるゝ一〇〇〇の實驗例は約千種の主要なる有機化合物合成の處方であつて合成化學の實習を學ぶ學生は卷尾の Index を引て直に具體的實驗方法を知り得るのである……時本文を參照して其の反應の性質近似反應等を徹底的に理解し得るのである……我が化學工業の進歩發達の爲本書の如き著述が陸續として出版せられむ事を祈つて止まぬ次第である。

東京帝國大學助教授

醫學博士 緒方 章
 藥學士 近藤 龍共著

好評第二版

化學實驗法

全一冊・菊判本綴紙數五百八十頁挿入圖三百五十餘圖
 正價金六圓 送料(内地金拾八錢 領土金五拾五錢)

本書は著者が初學者の化學實驗上困難に對し精細に理解を助けて執筆せるものであるから化學研究や化學工業の従事者は勿論醫學研究の參考となる處も多大であると信ずる。

藥學博士 朝比奈泰彦 中橋末吉 共編
 藥學博士 中尾萬三校 藥學士 塚本越夫 共編

有機化全體溶解點表

新刊 菊判本綴堅牢 正價金五圓 送料(内地金拾貳錢
 紙數二百六十六頁)

本書は著者等が多年經驗せる所に從ひ、從來のものに比し數倍せる必要緊切なる有機化全體五千五百有餘種を有名なる成書より收録し、之を夫等の溶解點の順序に並び、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至便必備の良書なりとす。

獸醫學士 今井 廉編

日本藥草及有毒植物

藥物學的
 研究綜説

新刊 全一冊、別表圖二十枚入、菊判本綴、紙數三百四十頁
 正價金四圓 送料(内地金拾貳錢 領土金廿六錢)

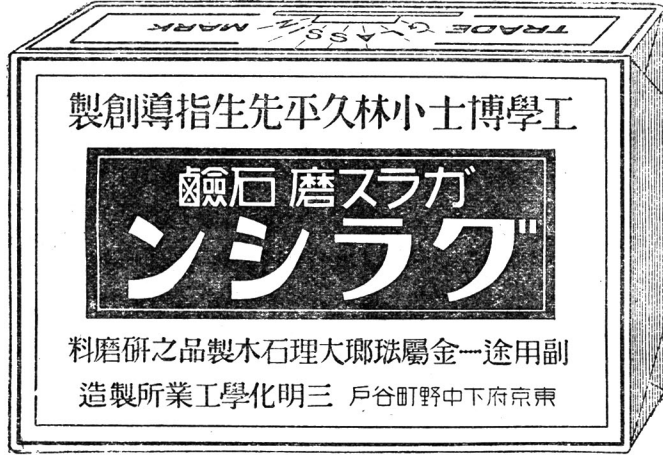
本書に載する處の要領を摘記すれば、一、主要なる民間藥用植物及有毒植物の形態及效用、二、有效成分の所在及理化學的性状(構造式共)、三、中毒症狀剖檢及療法、四、有效成分に關する内外諸學者の藥物學的的研究抄録、及畜産學研究者諸氏に對して有益なる參考書となり、又特に多數の文獻を輯録したれば諸種事項の檢案及調査に當り多大の便利を與ふるものなり。

發行所

東京市本郷區春木町三丁目 南江堂書店
 振替東京一四九番
 京都市上京區寺町通御池南
 振替大阪一一五〇五番
 南江堂京都支店

GLASSIN

GLASS CLEANING SOAP



特
許

專
賣

(大物實形小「グーラシン」)

◇特徴 「グーラシン」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、珪瑯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アリマセン。

「グーラシン」ハ本邦ニ於ケル文化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、ニッケル、班瑯製ノ器具、什器。大理石。陶器。白木或ハペンキ塗木製品等。

◇使用法 濕リタル布ニテ「グーラシン」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、「グーラシン」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 「グーラシン」小形壹個ニテ壹尺角ノモノ(兩面)約參百枚

◇値段 大形壹個金四拾錢、小形壹個金貳拾錢(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

東京帝大教授 田中芳雄 九州帝大教授 安藤一雄 共著

最新化學工業試驗法

卷下中上

上 菊判六三〇頁 定價六圓
卷 菊判七〇〇頁 定價六圓五十錢
下 菊判五〇六頁 定價五圓
插圖一〇六種 插圖五四種 送料各廿七錢

本書は主として現今の主要化學工業製品、その原料並に中間品等に關し、最も適確なる試驗法を精述し且つ此等の品位を如何に判定すべきかの標準を示し、尙各種化學工業に關する大要を略記した。上中下卷の内容左の如し

○上卷 化學工業試驗概説、一般測定器具及常備試藥類、試料採集法一般、水、燃料、工業瓦斯、高熱測定、石油、原油、ガソリン及ガソリン代用燃料燈油、減摩油及絶縁油、燃料重油及輕油、パラフィン及ワセリン、アスファルト及ピッチ脂肪油、油脂製品、塗料及原料

○中卷 蔗糖及甜菜糖、澱粉糖、澱粉、デキストリン、醱酵菌、酒精、葡萄酒、清酒、纖維素、紙、セルロイド、人造絹糸、織物纖維、石炭タール、染料インキ、護謨、香料、其他

○下卷 工業用無機酸類及び原料、工業用アルカリ類、漂白劑及び脱色劑、鑛石、金屬及び合金、粘土類及び粘土製品、セメント及び漆喰類、硝子及び鐵器瑤瑯、肥料、革及び原料、タンニン原料、タンニンエキス及びタンニン、蛋白質一般、膠及びゼラチン、工業用有機藥品、水素イオン濃度測定法

工學士 荒木鶴雄 著

活性炭素

定價三圓五十錢 送料十八錢

工學博士 栗原鑑司 著

燃料工業

定價四圓五十錢 送料廿七錢

農學士 川端滿三 著

接合劑

定價二圓五十錢 送料十八錢

早大教授 工學博士 小林久平 著

增補改訂 酸性白土

定價五圓五十錢 送料廿七錢

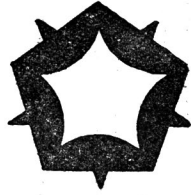
丸善株式會社
東京 日本橋 通
丸善株式會社
東京 日本橋 通
丸善株式會社
東京 日本橋 通

札幌 仙台 福間 横浜

名古屋 京都 神戸 大阪

丸善・田早・田三・田神＝京東

ACID PROOF METAL



SUPIRON

スーピロン(耐酸金属)ハ当社多年ノ経験ニヨリ製造セルモノニシテ廣ク酸アルカリ工業ニ使用サレ非常ニ好成績ナリ。下記各種化學工業ニ對シテ必要缺ク可カラザルモノニシテ苟モ耐酸ヲ目的トスル所ニハ本品ニ匹敵スルモノナシ。尙硬度高キヲ以テ磨損ニ對スル抵抗大ナリ。

製品種目……………主要用途

プランジャー・ポンプ……………	硫酸製造用
セントリフューガル・ポンプ……………	硝酸製造用
バルブ……………	其他各種酸製造用
コック……………	肥料製造用
送風機……………	火薬製造用
各種パイプ……………	鍍金業用
蒸發皿・釜類……………	染料製造用
オートクレーブ……………	セルロイド製造用
冷却器……………	鑛山用
其他種々	

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

製造工場 東京府下王子町

大日本人造肥料株式會社王子工場

