

贈呈

早稲田 應用化學會報

電気工学科

第十一號

昭和五年一月發行

報文

セメントの酸化鐵原料として銅鍍の使用に關する試験……………{工學士 永井 彰 一郎
工學士 松山

臭化ナトリウムの轉移點の測定……………{工學士 小照 綾彦
栗井 井根
捨總 貞元
藏治 夫男

銅と赤色酸化銅間の整流作用に就て……………{工學士 富石 神
井川 六平
造七 周

會員報文要旨

講義

氣相に於ける分解揮發油工業……………工學士 原 達 一

雜錄

早稲田大學理工學部應用化學教室內

早稲田應用化學會發行

電話半込 513

振替口座東京6-921

謹 賀 新 年

營 業 品 目

各種パイロメーター
 各種ポテンシヨメーター
 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注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

セメントの酸化鐵原料として銅鍍の使用に關する試験	{	工學士	永松	井山	彰一	郎	1
臭化ナトリウムの轉移點の測定	{	工學士	小照綾彦	栗井根	捨貞元	藏治夫男	11
銅と赤色酸化銅間の整流作用に就て	{	工學士	富石神	井川原	六平	造七周	15

會員報文要旨

燃料工業に於ける酸性白土應用	工學博士	小林久平	23	
酸性白土の物理化學的性質(第四報)	{	工學博士	小林久平	23
熱天秤に依る酸性白土中の水分測定	{	工學士	山本研一	23
	{	工學士	尾藤堅	23
轉移點の測定(第三報)	{	工學博士	松井元太郎	24
硫酸ナトリウムの溶解度	{	工學士	小栗捨藏	24
	{	工學士	小野熊谷	24
轉移點の測定(第四報)	{	工學博士	松井元太郎	26
蒸氣壓法(靜的法)	{	工學士	小栗原健	26
	{	工學士	小神加藤	26
轉移點の測定(第五報)	{	工學士	小奈良	27
含水鹽の動的蒸氣壓測定に就て	{	工學士	栗良正	27
蔗糖の轉化速度に關する研究(第一報)	工學士	武富昇	28	
オサゾン反應の研究	{	工學士	武富昇	29
	{	工學士	三浦甲辰	29

講 義

氣相に於ける分解揮發油工業	工學士	原達一	30
---------------	-----	-----	----

雜 錄

本會記事 寄贈書目等	34
------------	----

早稲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 兼テ早稲田大學理工學部
應用化學科ノ後援ヲナスモノトス
- 第四條 本會ハ早稲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
趣旨ヲ賛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

早稲田應用化學會役員

(昭和4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	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			
	阪田誠	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	宮木五郎			
	尾藤堅	石田資郎	清水茂朗	熊谷徳			
	綾井貞夫	大關一郎	栗田茂晴	鴻田道治			
	田中義博						
庶務委員	山本研一	熊谷徳	大關一郎				
編輯委員	武富昇	山口榮一	石田資郎	栗田茂晴			
會計委員	山内眞三雄	清水茂朗	綾井貞夫				

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. 原稿は東京市半込區早稲田大學理工學部應用化學教室本會編輯宛の事。

早稻田應用化學會報

第十一號 昭和五年一月

〔報 文〕

セメントの酸化鐵原料として銅鏝の使用に關する試験

(昭和4年10月受理)

工學士 永井彰一郎

工學士 松山 祝

I. 緒 言

ポルトランドセメントの主要水硬成分として珪酸、礬土、石灰の3成分は從來一般に唱へられたるところにして酸化鐵に就ては第二次的成分としてセメント焼塊の焼成に於ける熔媒として使用せらるるを主目的とするものなり然るに酸化鐵は單に此の焼成に於ける熔媒たるの外に石灰と化合して所謂鐵酸石灰鹽として珪酸石灰鹽、礬土石灰鹽に次ぐセメントの水硬素として作用するものの如く考へらる殊にテルネボーム氏(Törnebohm)の所謂アリット(Alit)、ベリット(Belit)、セリット(Celit)、フェリット(Felit)等のセメントの水硬素の中セリットは $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 或は $(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot (2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ と考へられ礬土酸石灰鹽 $(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ との共融物)と鐵酸石灰鹽 $(2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ との複鹽と考へられアリット $(8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ に次いで重要な水硬性化合物として考へらる。

殊に鐵酸石灰鹽は礬土酸石灰鹽が硫酸鹽との間に所謂セメントバチルスとも稱する $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Ca-sulpho-aluminateの生成に依るモルタル、コンクリートの龜裂、崩壞の原因となるが如きものの生成は鐵酸石灰鹽に起らざるを以て海水其の他の硫酸鹽溶液には鐵酸鹽を含有するセメントを推奨するはミハエリス氏以來多々あり従つてセメント中の礬土を酸化鐵にて置き換へたるものに鐵セメント(Eisenzement)、鐵礬セメント(Erzzement)等あり。

獨逸のハンス・キュール氏(Hans Kühl)が十數年間研究を積みて完成したりと稱する所謂キュールセメント(Kühlzement)は普通のポルトランドセメントに於ける酸化鐵を増量して殆んど礬土を等しく6~8%にしたるものにして之も亦前記の鐵セメント、鐵礬セメントとは稍趣を異にすれども等しく高酸化鐵型ポルトランドセメント(High iron oxide Portland cement)に屬すべき特殊ポルトランドセメントなり此の所謂キュールセメントに就ては著者の1人永井は工學士秋山桂一氏と共に目下本邦製の各種の原料を使用して研究中に屬し其の詳細は工業化學雜誌(昭和5年)に報告せんとす。

斯くの如く酸化鐵はセメントの主要成分として珪酸、礬土、石灰に劣らざる重要さに迄強調した

るセメントには鐵セメント、鐵鑛セメント、キュールセメント等の高酸化鐵型ポルトランドセメントありて若し是等のセメントの製造の旺盛となるの機會あらば原料としての酸化鐵資源地をセメント原料にふさはしき廉價に豊富に供給し得ると否とは直ちに問題となるべきものなり假令是等特殊の高酸化鐵型ポルトランドセメントを暫く考慮外に措くとするも普通のポルトランドセメントに於ても酸化鐵は 3~3.5%の含有量を有し之は原料なる粘土、石灰石等に單に自然的に含有せらるる量のみを以てしては不足なるを以て現今多くの工場に於ては硫化鐵鑛燒滓を使用して此の酸化鐵を3%前後に保ち燒成温度の低下、燃料の節約、セリットの生成等の目的を達しつつあるものなり従つて酸化鐵は高酸化鐵型セメントといはず普通ポルトランドセメントに於ても前記の如く原料自體に含有するもの以外に外部より加ふべき酸化鐵原料は看過すべからざるものなり此の酸化鐵原料に於て從來一般に使用せられたりし硫化鐵鑛燒滓は近時他に重要な用途の開拓を見るに至りセメント原料として自由に得難かるべき時機の到來を豫想し得べく従つて之に代るべき原料として銅鍍の使用に依るポルトランドセメントの製造研究をなしたる概要は茲に本報を以つて述べんとするものなり。

II. 黃鐵鑛燒滓と銅鍍との産額と用途

硫化鐵鑛 (FeS_2)は硫酸製造用として各硫酸製造工場、過燐酸石灰肥料工場、硫安製造工場其の他に於て豊富に使用せられ更に含銅硫化鐵鑛 (CuFeS_2 含有)も亦先づ其の硫黃分は硫酸製造に焙燒し其の燒滓は銅製鍊所の原料とせらるる今次に少しく古き統計ながら大正 12, 13 年頃に於ける硫化鐵石の使用及び其の種別を次の第一表に示すべし。

第一表 硫化鐵石の種別と使用量

硫化鐵石 985,000 Tons	673,000 Tons 直接銅製鍊所用	70,600 Tons 素硫化燒滓	30,000 Tons 關西地方 (柳原を主とす)
			40,000 Tons 關東地方 (棚原, 寶等なり)
	312,000 Tons 硫酸製造工場用 (203,000 Tonsの硫化燒滓)	133,000 Tons 含銅硫化燒滓	94,000 Tons 關西地方

即ち約 7~8 萬噸の素硫化滓は塊鑛滓又は粉鑛滓として生じ主としてポルトランドセメント工場に使用せらるる今ポルトランドセメントの年産最近 2400 萬樽即ち 400 萬噸とすれば之に含まれたる酸化鐵 3%の中假に 1~1.5%が自然に原料の粘土、石灰石より來るものとし残れる 1~1.5%が加へられるものとすれば 4~6 萬噸となり前記素硫化燒滓がセメント工業に使用せられつつあり此の量は前記 7~8 萬噸よりは少量にして尙餘裕あるが如く考へらるるも一面に於ては本邦セメントの年産額は毎年其の前年の 10~15%の増産となり近く數年にして 2800~3000 萬樽即ち 450~500 萬噸の年産額には到達すべく(藤井光藏氏、化學工業時報、昭和三年、第一卷、第三、四、五號)従つて之に要する燒滓は 6~7 萬噸になることは左程遠からざるべし。

加ふるに近來ポルトランドセメント中の酸化鐵の含有量は僅かながら増加し約 3.5%に至るべく

粘土、石灰石より来るべき 1~1.5 %は増加することなく従つて外部より加ふべき 1~1.5 %は 1.5~2 %に接近し焼滓使用量を増加するに至ること明らかなり従つて焼滓 8~10 萬噸は忽ちにしてセメント工業原料として使用せらるべし因みに普通ポルトランドセメントは酸化鐵を増加して 4~5 %となすもセメントの品位を低下することなく其の製造高を増し燃料を節約すべき各種の研究はブランク氏 (Blanc, *Rock Products*, 1928, 31, No. 10 & No. 18.)、莊司毅氏 (工業化學雜誌, 1929, 32, 81.) 等多し更に前記緒言に述べたるキュールセメントの如く高酸化鐵型ポルトランドセメントに刺戟せられてセメント中の酸化鐵の含有量は増加するとともに低下の機運は來らざるべし

斯くの如く硫化鐵燻燒はセメント原料用としても將に不足ならんとする現狀に於て更に注目すべきは此の素硫化滓を製鐵原料として九州八幡製鐵所に於て前記第一表中の關西地方 3 萬噸及び朝鮮地方の分を使用せんとするに到れるが爲め關西地方に於ては硫酸工場、人造肥料工場多數なるに拘らず近來此の素硫化滓のセメント工業用とすべきもの漸く拂底し他に酸化鐵原料を求めざるべからざるに到りつつあり此處に於てか素硫化滓に代ふるに銅鍍の使用問題起り來れるは本報研究の目的の存するところなり。

第一表に見る如く關西方面に於ては含銅硫化燒滓比較的多量なり其の理由は四國四阪島住友製鍊所、九州佐賀の關製鍊所に於て銅製鍊用の含銅生礦、浮游撰礦の外此の含銅硫化鐵燻燒滓をも使用するものにして先づ其の硫黃分のみを硫酸製造用に硫酸製造工場、人造肥料工場に於て焙燒し其の燒滓たる含銅硫化燒滓を製鍊所に持ち歸るものなり従つて第一表に見る如く約 67 萬噸の含銅生礦と此の約 13 萬噸の含銅燒滓との合計約 80 萬噸以上が本邦各銅製鍊所に於て原料とせらるるものなり此の銅製鍊所に於ては是等の原料より其の含銅分を粗銅として製鍊するに燒結爐 (Sintering furnace), 焙燒爐 (Smelting furnace), 轉爐 (Convertor) 等の作業に於て粗銅の製造に際して鍍として原料中の銅以外の夾雜物を除くものなり。

此の鍍は原料中の銅以外の夾雜物としての酸化鐵を主とするものを除かんが爲め諸種の珪酸質、石灰質を加へて熔融状態に加熱處理せられたるものなるも以て主として珪酸と酸化酸と石灰とを含み之に礬土の少量を含めるものなり、而して此の銅鍍は銅製鍊所の製鍊全装入量の 70~75 %なりと稱せらるるを以て本邦に於ける銅製鍊所の大なる日立、佐賀ノ關、四阪島、小坂、足尾等を合計すれば前記第一表の直接銅製鍊用の生礦と含銅燒滓の合計に略等しく年約 60~80 萬噸の銅鍍を製出し得べきものなり、而して此の銅鍍は前述の如く珪酸と酸化鐵との化合物なるを以て之より鐵の製造は殆んど經濟的に現在にては不可能のもの如く何處の銅製鍊所に於ても之を工場附近の埋立其他に放棄せられ僅かに鍍煉瓦等を製造するに過ぎざること日立に於て銅鍍の水滓滓を以て山間の谷を埋めて用地を作り四阪島に於て海岸の埋立に使用せるものの如し。

斯くの如く年約 60~80 萬噸の大量の銅鍍は現在全く之を捨てて顧みずと雖も其の成分は、珪酸、酸化鐵、石灰、礬土を含有するものなればセメント製造原料として立派に使用し得べきものにして前述の如く關西地方に於ては素硫化滓の利用に困難を感じ此の銅鍍をセメント原料として使用せんとするもの漸く増加し來れり著者は此の機會に於て此の銅鍍と硫化滓とに依るセメント原料として

の差異を少しく工場の規模に研究し以て銅鑛が立派に有用なるセメント原料たり得ることを確め以つてセメント工業の如き大量工業が其の原料として天然自然の粘土、石灰石のみに俟たず、製鐵工業の副製物なる高爐鑛滓、人造肥料工業の副製物なる石膏(最近の合成肥料アムモフオス、ロイナフオス、ニトロフオスカ等製造用の磷酸を燐礦石に硫酸を作用して製造する際の副生物)を初め各種の化學工業の副生物を利用することは著者の屢々論じ來れるところにして此處に又銅製鍊工業の廢棄物として大量の銅鑛が最も合理的に利用せられんとするはセメント工業の如き大量工業を措いて他に有る無し従つて是等各種の工業副生物の完全なる利用工業の完成は懸がて是等の製鐵工業、人造肥料工業、銅冶金工業等の確立に貢獻するところ有るべし。

III. 黃鐵鑛燒滓と銅鑛との化學成分

硫酸工場人造肥料工場に於て黃鐵鑛を焙燒して其の硫黃を二酸化硫黃として硫酸製造に供する焙燒滓は英國式塊鑛爐又は機械粉鑛爐に依りて即ち塊鑛と粉鑛とに依りて硫黃含有量に差異ありて概して粉鑛には硫黃殘留量少く塊鑛に稍多くセメント工場に於ては一般に粉鑛を使用し塊鑛を使用するものも亦尠ならず次の第二表は本邦各セメント工場に於て使用しつある素硫化燒滓の化學成分の分析實例なり。

第二表 黃鐵鑛燒滓の化學成分

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	6.28	5.34	1.72	9.69	11.50	10.61
Al ₂ O ₃	4.82	2.35	0.26	9.79	7.16	9.74
Fe ₂ O ₃	84.54	86.55	92.48	73.58	74.00	71.47
CaO	0.68	0.18	0.61	1.49	2.23	1.03
MgO	0.21	0.33	0.06	1.27	2.54	1.01

即ち此の表に於て見る如く硫化鐵鑛燒滓は酸化鐵 75~90 % を含有し他の珪酸、礬土は少量に更に石灰、苦土は極めて微量なり従つて此の黃鐵鑛燒滓をセメント原料に使用する時は殆んど全部の目的がセメントの酸化鐵の増加に使用し得るものなり。

之に反して銅鑛の成分は次の第三表に於けるが如し。

第三表 銅鑛の化學成分

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	39.27	36.99	42.05	38.35	41.08	37.5
Al ₂ O ₃	6.29	10.96	3.33	6.30	10.40	9.5
Fe ₂ O ₃	42.60	—	33.78	—	37.79	—
FeO	—	41.60	—	29.50	—	34.6
CaO	10.65	3.91	18.53	18.33	15.24	12.1
MgO	1.21	3.24	1.10	1.14	1.42	3.6

是等の數値は日立、四阪島、佐賀ノ關等の銅製鍊所の水碎鑛をセメント工場又は銅製鍊所に於て分析したるものにして酸化鐵はセメント工場に於ては普通 Fe₂O₃ として表し、銅製鍊所に於ては一

般に FeO として表はされ居るを以て約 1.1 倍して Fe_2O_3 に換算して此の表を見るに銅鍍の主成分は珪酸と酸化鐵とを略同量に含有し約 38~40 %宛、その他礬土約 5~10%、石灰約 10~15 %より成るものなり従つて之をセメント原料として使用する場合には酸化鐵の含有量が硫化鐵鍍焼滓の約半分以下なるを以て使用量は約倍量以上を以てせざるべからざるものなり従つて珪酸、礬土、石灰等も之に附隨して多量の混入となるを以て原料調合に於て粘土、軟珪石、石灰石等の配合に對して適當なる調節を加ふべきものなり。

本報の研究試料としては九州佐賀ノ關銅製鍊所の銅鍍を使用したものにして次に第四表を以て數回に互れる銅鍍の試料の分析結果を示すべく夫等の化學成分は略一致すれども尙相當の程度に差異あるは銅製鍊上の都合なりや不明なりと雖も願くは更によく一定したる成分なることなり。

第四表 佐賀ノ關銅鍍の化學成分

	(1)	(2)	(3)	(4)
	%	%	%	%
SiO_2	41.08	39.10	37.95	35.60
Al_2O_3	6.52	6.18	9.79	10.10
Fe_2O_3	27.98	34.94	33.51	34.05
CaO	19.17	18.06	17.24	16.74
MgO	—	1.12	1.63	1.92

即ち概して酸化鐵の多きものは石灰と珪酸少く礬土多く、之に反して酸化鐵少きものは礬土も少く、珪酸と石灰多し

IV, 試験に供したる試料

本報の比較試験はセメント工場に於ける實際作業なるを以て粘土、軟珪石、石灰石、銅鍍は何れも工場の實際作業に使用すべき大量の試料にして其の化學成分は次の第五表の如し。

第五表

	Ig loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
	%	%	%	%	%	%
粘 土	7.20	59.76	21.76	6.54	0.48	1.27
軟 珪 石	1.86	88.92	5.20	2.74	0.52	0.32
石 灰 石	—	0.96	0.16	0.16	53.00	0.81
銅 鍍	—	41.08	10.40	32.76	15.24	1.41

此の軟珪石は粘土の珪酸分少量なるが爲めに加へられるものにして由來本邦に於けるセメント原料用の粘土は珪酸少く礬土多きが上に本邦の最近のポルトランドセメントは次第に高珪酸、低礬土型となり活動係数は 4.0 以上となり世界中何れのポルトランドセメントよりも高珪酸にして極めて稀なるものなり従つて是等 2 種の理由に依りて本邦各地のセメント工場に於ては此の軟珪石其他珪酸質原料を使用するもの一般なり而も此の軟珪石は九州福岡縣に産出するものをを用ふるものにして北九州地方、瀬戸内海沿岸地方の如く水運至便にして其の運賃の低き地方に於ては此の軟珪石の使用は當然ながら關東のセメント工場に迄遠く九州より此の軟珪石を取り寄せて使用するが如きことは一考を要すべきことなるべく著者の 1 人永井は屢々此の點に關して論じたることなり。

VI. 原料の配合とクリンカーの化學成分

前節の如き4種の原料よりポルトランドセメントの製造上最も重要な原料の調合は之を次の如く行ひたり即ち前述の如く粘土が其の儘單獨に石灰石と調合するには不適當なるを以て軟珪石を配合し更に銅鑊を配合して是等3種の所謂酸性原料を適當に配合して配合粘土と名づくべきものを調製し次に此の配合粘土と石灰石とより原料調合物を得ることとせり次に是等配合粘土、原料調合物の化學成分に就て示すべし。

(A) 配合粘土 粘土、軟珪石、銅の3種の原料より略粘土 61~62%、軟珪石 23~24%、銅鑊 14~15%の割合に配合したり次の第六表は此の配合に於ける配合の1例にして其の結果得られたる原料調合物の化學成分は第七表の如し。

第六表 酸性原料より配合粘土調製の割合

粘 土	軟 珪 石	銅 鑊
61.60 %	23.85 %	14.55 %

第七表 配合粘土の化學成分

Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
5.49 %	65.40 %	14.24 %	9.35 %	3.04 %	1.30 %

(B) 原料調合物 此の配合粘土と石灰石との配合に依る原料調合物或は原料の配合割合は配合粘土約 20%、石灰石約 80%とするものにして第八表は本報試験に供したる調合原料の配合割合にして第九表は其の化學成分及び水硬率其の他の諸係數比率表なり。

第八表 調合原料の配合割合

石 灰 石	配 合 粘 土		
	80.08	19.92 %	
	粘土 12.24 %	軟珪石 4.74 %	銅鑊 2.94 %

第九表 調合原料の化學成分

Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
33.72 %	14.32 %	3.74 %	2.12 %	45.50 %	0.84 %
水 硬 率	珪 酸 率	活 動 係 數	鐵 率		
2.25	2.45	3.83	1.76		

是等調合原料の材料費或は原價計算の詳細は之を省略するも其の百分率は次の第一〇表の如し。

第一〇表 調合原料の材料費百分率

石 灰 石	粘 土	軟 珪 石	銅 鑊
78.6 %	8.9 %	9.0 %	3.5 %

然るに此の銅鑊の代りに延岡の日本窒素肥料會社の素硫化燒滓を使用すれば調合原料全體の材料費に對して約2%高となる。故に銅鑊の使用は材料費に於て硫化鐵燒滓に對して僅少なから輕減せらる。尙茲に特筆すべきは九州佐伯の如き軟珪石産地に近き工場に於てすら軟珪石の材料費は粘土より高きを以て關東地方の諸工場が九州より軟珪石を取り寄せて使用するものに於ては著しく高

價となるを免れざるものなり。

前記の如き調合原料を以て工場の製造規模に於て焼成して得たるクリンカーの化學成分は次の第一一表の如し。

第一一表 クリンカーの化學成分

番 號	Ig. loss %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %
(1)	0.74	22.80	5.52	3.22	66.46	1.04
(3)	0.85	22.92	5.42	3.04	66.46	0.97
(2)	0.82	22.76	5.67	3.11	66.46	0.97
番 號	水 硬 率	珪 酸 率	活動係數	鐵 率		
(1)	2.11	2.61	4.13	1.71		
(2)	2.12	2.70	4.23	1.78		
(3)	2.11	2.59	4.01	1.82		

即ち水硬率は殆んど完全に一致せりと雖も水硬率算出式 $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$ の分母は珪酸、礬土、酸化鐵の含量なるを以て前述の石灰石に對する配合粘土の割合を調節すれば充分なるものを以て水硬率の一致は最も容易なるものなり従つて單に水硬率の一致のみを以て満足するは從來のセメント製造技術に於ては充分なるべしと雖も近年の高强度セメントの製造には原料調合の絶対均齋が最も大切なる條件の1なるを以て此の水硬率の分母即ち珪酸、礬土、酸化鐵の含量の一定に満足することなく是等酸性成分の相互間の比率、係數の一定即ち珪酸率、活動係數、鐵率の一定を望むべきものにして前記第七表の配合粘土の化學成分及び珪酸、礬土、酸化鐵の關係量の一定なることを期すべきものなり従つてミハエリス氏以來の水硬率一點張りの考へにては充分でなく之に活動係數、珪酸率、鐵率等に於ても全く同様に重大視すべきものにして前記第一一表の結果は尙活動係數、珪酸率、鐵率等に就て完全に一定たるを得ず遺憾の點とするものなり。

VII. セメントの試験成績

前節迄に掲載したる如く銅鍍を酸化鐵原料として素硫化燒滓に代用し粘土、軟珪石、石灰石と配合、燒成して得たるクリンカーより粉碎に依りて得たる全く工場操作の製品セメント試料に就て普通一般のセメント試験の結果得たる結果を次の第一二表以下に示すべし。

第一二表 銅鍍使用のセメントの物理性

試料番號	比 重	粉 末 度 (4900目篩殘渣) %	凝 結		時 間	
			水 量 %	溫 度 °C	始 發 時 分	終 結 時 分
(1)	3.140	1.7	27.9	27.7	2,05	3,07
(2)	3.145	1.6	27.8	28.4	2,21	3,23
(3)	3.145	1.7	27.8	28.6	2,20	3,29
(4)	3.145	1.9	27.6	28.0	2,26	3,31
(5)	3.135	1.4	27.8	27.8	2,10	3,20

第一三表 銅鍍使用のセメントの1:3-モルタルの強度

試料番 料號	抗 張 力 (kg/cm ²)				耐 壓 力 (kg/cm ²)			
	3日	7日	28日	聯結 28日	3日	7日	28日	聯結 28日
(1)	27.8	31.3	39.3	54.2	430	509	610	695
(2)	30.1	35.6	37.5	55.9	472	540	618	708
(3)	32.0	34.5	39.7	55.0	448	514	653	727
(4)	30.9	33.8	40.3	54.2	430	553	636	722
(5)	31.6	33.3	42.7	54.3	404	543	613	713

第一四表 1:3-モルタルの強度の脆度係數

試料番號	3日	7日	28日	聯結 28日
(1)	15.5	16.3	15.5	12.8
(2)	15.7	15.2	16.5	12.7
(3)	14.0	14.9	16.5	13.2
(4)	13.9	16.4	15.8	13.3
(5)	14.7	16.3	14.4	13.1

即ち是等の結果に於て見る如く粉末度充分高く凝結の終結著しく早く、1:3-モルタルの強度は粉末度の大なるため短期の耐壓力特に大なるを以て3日の脆度係數は著しく大となれり。

第一五表 銅鍍使用のセメントの化學成分

試料番 料號	Ig. loss %	Insol. res. %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	SO ₃ %
(1)	1.11	0.29	21.98	5.69	3.11	65.98	1.06	1.30
(2)	1.11	0.18	22.14	5.55	3.07	66.14	0.98	1.21
(3)	0.96	0.23	21.76	5.77	3.07	66.47	1.00	1.32
(4)	0.90	0.12	22.24	6.05	3.11	65.90	0.99	1.22
(5)	1.8	0.25	21.66	5.87	3.07	65.82	1.07	1.23

	水 硬 率	珪 酸 率	活動係數	鐵 率
(1)	2.14	2.50	3.86	1.83
(2)	2.15	2.57	3.99	1.81
(3)	2.17	2.45	3.77	1.88
(4)	2.10	2.43	3.68	1.95
(5)	2.15	2.43	3.71	1.91

此の結果を見れば水硬率を初め諸係數、比率に於て稍不充分的嫌無しとせず

試みに此の銅鍍使用の直前の硫化鐵礦燒滓を使用せる次第のセメントと前記諸表の銅鍍使用のセメントの平均値とを次の第一六表以下に比較すべし。

第一六表 銅鍍、硫化鐵礦燒滓使用セメントの比較(其一)

試 料 別	比 重	粉 末 度 (400目篩殘渣) %	凝 結 時 間			
			水 量 %	溫 度 °C	始 發 時分	終 結 時分
銅 鍍 使 用 セ メ ン ト	3.142	1.7	27.8	28.1	2,16	3,22
硫 化 鐵 礦 燒 滓 使 用 セ メ ン ト	3.145	2.0	28.2	29.3	2,03	3,15

銅鑊使用セメント	(1)	0.85	0.18	22.92	5.42	3.04	66.46	0.97	1.21
	(3)	0.82	0.21	22.76	5.67	3.11	66.46	0.97	1.24
平均		0.84	0.20	22.84	5.55	3.08	66.46	0.97	1.22
硫化鐵鑛燒滓使用セメント		1.96	0.12	20.58	5.76	3.22	66.31	0.96	1.13

是等試験ミル粉碎のセメント試料に於ても銅鑊、硫化鐵鑛燒滓使用に依るセメントの差と考へ得べき點を認むることを得ず。故に是等兩種の原料に依るセメントに及ぼす差異全く無く唯セメントの所謂セメント色とも稱すべき灰白色に於て從來の硫化鐵鑛燒滓を使用したるセメントの色調に習れたる目には稍異れる點あるを認むるのみなり。

VIII. 總括

ポルトランドセメントの主成分珪酸、礬土、酸化鐵、石灰と數ふる中の酸化鐵は其の重要さに於て近年特に著しく注目せらるるものにして所謂キュールセメントの如く酸化鐵を礬土と同量迄増加したるものを初めポルトランドセメント中の酸化鐵の含有量は次第に高められ3.2~3.5%に迄達し中には4.0%以上のものすら稀ならず。此のポルトランドセメントの酸化鐵原料として從來の硫化鐵鑛燒滓に代ふるに銅製鍊所の銅鑊の使用に關して工場の規模に試験研究したる結果を報告したり其の主要次の如し。

(1) 日本に於けるポルトランドセメントの年産約2400萬樽、即ち400萬噸の中約3%の酸化鐵の50%は原料粘土、石灰石等より來り他の50%は硫化鐵鑛燒滓として加ふるを以て此の量約5~6萬噸は本邦に於ける素硫化鐵鑛燒滓の年7~8萬噸の中より供給せらるるものなり。

(2) 然るにセメントの産額は年々其の前年の10~15%の増産となり、セメント中の酸化鐵は近年次第に重要視せられ其の含有量も上昇一方なればセメント年産3000萬樽、即ち50萬噸とし其の1.5~2%を酸化鐵とすれば7~10萬噸の素硫化鐵鑛燒滓を必要とするに至るべし。

(3) 他方に此の硫化鐵鑛燒滓は其の含有酸化鐵75~90%の高率なるを以て製鐵原料として經濟的に成立し得るを以て近年此の方面への需要尠なからざるを以て次第にセメント用としての硫化鐵鑛燒滓は不足を告ぐるに至れり。

(4) 此の素硫化鐵鑛燒滓に代るべき酸化鐵原料として銅製鍊所に於ける生鑛及び含銅硫化鐵鑛燒滓等より銅製鍊を行ひたる副生物なる銅鑊の利用は最も適當なるものにして近年本邦セメント工場に於ても之を使用するもの次第に起れり。

(5) 銅鑊は本邦著名の銅製鍊所5.6個所に於て年70~80萬噸以上を副生するを以てセメント原料として其の酸化鐵分約40%が素硫化鐵鑛燒滓の約80~90%の半分なれば使用量を約倍と視るも15~20萬噸にて足るを以て尙多大の餘裕あるものなり。

(6) 其の化學成分は珪酸約40%、礬土約8%、酸化鐵約40%、石灰約12%より成るを以て酸化鐵の原料たるのみならず珪酸、礬土は粘土、軟珪石の1部に代り得べく、石灰は石灰石の1部に代り得べし。

(7) 佐賀ノ關銅製鍊所の銅鑊を使用し之を粘土、軟珪石、石灰石と配合して工場規模に試験して銅鑊の使用の可否、セメントの品質如何を試験せんとするは本報の主目的にして其の結果の主要點

次の如し。

(a) セメント製造の材料費百分率は石灰石約78%、粘土約9%、軟珪石約10%、銅鍍約3%となり素硫化鐵鍍燒滓を使用するときに対し全材料費の4%を節減し得べし。

(b) セメントの物理性、1:3-モルタルの強度、化學成分等に就て銅鍍使用のものと素硫化鐵鍍燒滓使用のものとを厳密に比較するに全く何等の差異なし。

(c) セメントの色調が普通の硫化鐵燒滓使用のセメントの所謂セメント色に見慣れたる目としては幾分の差異無きにしもあらずと雖も特に問題とすべき程のものにあらず。

(d) 本報の研究に於て得たるセメントの1:3-モルタルの強度は耐壓力は3日450 kg/cm²、7日530 kg/cm²、28日620 kg/cm²、聯結2日710 kg/cm²、抗張力3日30 kg/cm²、7日35 kg/cm²、28日40 kg/cm²、聯結28日53 kg/cm²、以上に何れも到達し極めて優良なるセメントにして獨逸の高級ボルトランドセメントに優る結果を與へたり。

(8) 斯くの如く銅製鍊所の廢棄物としての大量の銅鍍が等しく大量工業なるセメント工業に對する利用法を達し得るに到ることは獨りセメント工業のみの利益に止まらざる問題と信ず。

(9) 銅鍍は珪酸、酸化鐵を主成分とするものなれば之に石灰石、軟珪石、粘土其他の配合を適當にすれば唯にボルトランドセメントのみならず他の所謂キュールセメント、鐵セメント、鐵鍍セメントの如き高酸化鐵型の特殊のボルトランドセメントの製造も亦可能なるべく是等の高酸化鐵型セメントは海水其他硫酸鹽類液に抵抗性大なりといふ此の事實は著者の一人永井は工學士秋山桂一氏、淺岡勝彦氏等と目下研究中なり若し果して抵抗性大なるものとすれば本邦の如く四面海を圍らしたる國土に於ては防波堤、築港、海岸其他各種の海水工事用セメントとして有用なるものなるべしと信ず(昭和四年十一月、東京帝國大學工學部應用化學科セメント研究室に於て、永井)

永井彰一郎氏は東京帝國大學工學部應用化學科助教授にして往年當應用化學科に講師として教鞭をとられたり。松山祝氏は日本セメント株式會社佐伯工場員なり。(編輯)

臭化ナトリウムの轉移點の測定

(昭和4年12月受理)

工學士	小	栗	捨	藏
	照	井	總	治
	綾	井	貞	夫
	彦	根	元	男

含水鹽の轉移點は相律上の不變系をなすが故に測溫法に正確なる一定點を提供するものにして寒暖計の溫度補正に利用し得べし。是れまで轉移點の測定は米國ハーヴァードに於てリチャーズ氏及門下の人々に依りて數種の鹽に就て試みられ本邦に於ては松井博士及著者の一人小栗並に共同研究者に依りて數種の鹽に就て種々の方法を利用して行はれたり臭化ナトリウムの轉移點に就きても已にリチャーズ氏等 (Richards and Wells, *Proc. Am. Acad.*, 1906, **41**, 425) に依りて報告せられたるも著者等は更に測定法を改め粘度法を採用し此轉移點を定めんとし本實驗を施行せり。

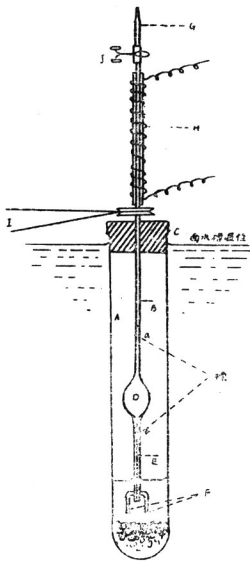
轉移點測定法としての粘度法の根柢は溶液中に化學變化の起らざる限り温度と飽和溶液の粘度との關係は一の連續曲線をなし化學變化(轉移)を惹起する温度に於て不連續となるものなり。因て此不連續點を求むれば轉移點を得べし。

實驗裝置及操作

本實驗に於ては前に松井元太郎博士及著者の一人小栗(工業化學雜誌、1929, 32, 43)が酸性磷酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、及硫酸ニッケルの轉移點測定に使用せし粘度計を其儘用ひんとせしも臭化ナトリウム飽和溶液の粘度は甚だ小なるが爲にD球(第1圖)の溶液の大部分が毛細管Eを流下し、球壁に附着せる溶液が未だ毛細管を流下せざる前に空氣泡が毛細管に入り測定が不正確なることを認めたり。此缺點を除かんが爲には溶液の流下速度を小ならしめざるべからず。因て粘度計の上端に第1圖の如く硝子製の毛細管Gを附して流下速度の調節を行ひし處幸に上述の缺點を除去することを得て満足すべき測定結果を得たり。

猶圖に就きて説明せんAは恒温槽に沈めたる大形試験管にしてDは内容20ccを有する粘度計に

第一圖



て下端にFの翼附屬しモートルに連絡せる滑車を廻轉せしめ結晶と溶液との不均質系を攪拌して飽和溶液を調製す。Hはニクロム線を硝子管に捲きたるものにして粘度測定中にD球に入る空氣を熱する目的を以て附屬せしめたるものなり。蓋し溶液が毛細管より流下する時D球に冷空氣が入る時は飽和溶液より結晶析出して毛細管を閉塞し測定不能となればなり。ニクロム線を捲きたる硝子管内には豫め寒暖計を挿入して15ヴォルト、0.6アムペアム電流を流したるに81°Cを示したり。粘度測定の際も之と同一電壓及同一電流を供給することに努めたり。

使用せし恒温槽は30×30×35cm³の角形にして前後兩壁は硝子板左右及底面は銅板にて、之を更に46×48×45cm³の木箱に收め木箱の正面には觀音開の扉附屬せり。實驗は此扉を開きて粘度計に於ける溶液の流下時間を觀測せり。恒温槽に附屬せしめたる温度調節器はビーヴァー氏(D. J. and J. J. Beaver, *Ind. Eng. Chem.* 1923, 15, 359)の考案に成るトルオール水銀の蛇管型のものなり。寒暖計は $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$ 目盛

の二重管寒暖計(Carl Henn製)をFuess standard thermometer(P. T. R 116008, 10°C毎に保證を有す)に依て補正せるものなり。而して恒温槽の正確度は $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ なり。

實驗に使用せしNaBr·2H₂Oは大日本製藥株式會社製日本藥局方臭化ナトリウムを蒸餾水に溶かし3回再結晶せるものなり。

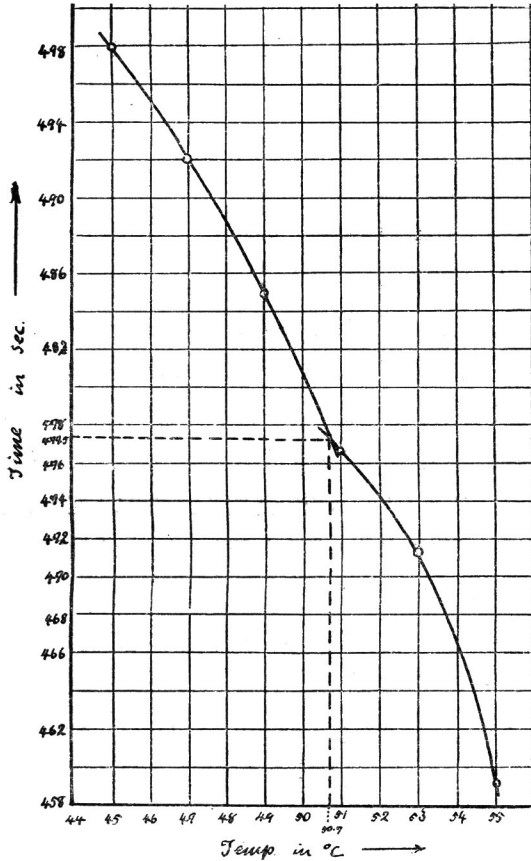
實驗操作としてはCの護膜栓を取除き試料をA管に加へ次で約50cc蒸餾水を添加しFを廻轉せしめつつ恒温槽中に2時間経過せしめたる後攪拌器の廻轉を止め結晶の沈降を待ち毛細管Gを取り去り他の硝子管を連結し溶液をa標より2cmの上位迄吸上げピンチコックを利用して毛細管Gを取付け粘度計の下端が液面より約3cmの高さ迄引上げピンチコックを開き液面がaよりb標に達する迄

の時間を秒時計にて測定せり。1 回の實驗終はる時は再び 5-10 分間攪拌を行ひ結晶の沈降するを待ち同一實驗を繰返へせり。數回の實驗を行ひし後は粘度計を取出して内部を蒸餾水にて洗滌し約 20 分間攪拌後飽和溶液にて洗ひ次の測定を繼續せり。

以上の操作を各種の溫度に於て行ふと共に時々飽和溶液を取出し濾過後再結晶を行ひ常に清澄液に就て實驗を行ひたり。測定は 45°, 47°, 49°, 55°, 53°, 及 51°C の順序に於てせり。

測定結果

第二圖



上記の方法に依て測定せる結果次の如し

溫度	流下時間(秒)	平均
45°C	497.2 498.1 497.1 497.2 500.0	497.9
47°C	490.4 491.3 492.3 494.0 492.5	492.1
49°C	483.5 484.6 486.8 483.6 485.8	484.9
55°C	459.4 458.8 459.1 458.4 459.2	458.9
53°C	470.7 472.6 472.8 471.8 469.6	471.5
51°C	475.0 476.7 476.6 478.1	476.6

流下時間は飽和溶液の一定容積が流下するに要する時間にして其容積を v とすれば流下時間 t 及粘度 F はポアズィユの定律に依て次の如く結び付けらる。

$$v = \frac{\pi F r^4 l}{8 \eta t}$$

但し F は液體を押す力、 r には毛細管の半徑 l は毛細管の長さを表はす。同一装置を使用すれば r, l, v は何れも一定にして且 F も一定と認めて差支へなきが故に上式は次の如くなる。

$$t = \frac{8 r^4 l v}{\pi F r^4} = k \eta$$

即ち流下時間は粘度に比例するを以て t は間接に粘度を示すものと云ひ得べし。

今上記測定結果を利用して溫度と流下時間を兩軸に取り曲線を描く時は第 2 圖を得。上方の曲線は NaBr · 2H₂O 飽和溶液の粘度曲線、下方の曲線は NaBr の飽和溶液の粘度曲線にして兩曲線の交點は不連續點換言すれば NaBr · 2H₂O 及 NaBr の安定なる極限の點即ち轉移點なり。圖上に求めたる轉移點は 50.7°C なり。

轉移點の計算値

第 2 圖に示したる曲線が拋物線なりと假定し曲線の實驗式を求め轉移點を計算せんとす。

拋物線の一般式は $t = a + b\theta + c\theta^2$ なるを以て測定結果より a, b 及 c を定めんとす。但し t は流下時間、 θ は溫度なり。今 Selected point 法に依て a, b 及 c を求むるに次の如し。

NaBr·2H₂O の場合

$$a=258.275 \quad b=13.200 \quad c=-0.175$$

NaBr の場合

$$a=-1928.870 \quad b=95.004 \quad c=-0.938$$

因て NaBr·2H₂O に對する粘度曲線の實驗式は次の如し。

$$t=258.275+13.200\theta-0.175\theta^2$$

同様に NaBr に就ては

$$t=-1928.870+95.00\theta-0.938\theta^2$$

轉移點に於て之等兩式に於ける b 及 θ は等しき筈なるを以て兩式を解けば次の如くなる。

$$\theta=50.93^\circ\text{C}$$

是れ轉移點の計算値なり。

實驗結果の考察

リチャーズ及ウエルス氏(前出)の測定せる臭化ナトリウムの轉移點は 50.674°C にしてリチャーズ氏は精密なる測定に就て定評ある學者にして其測定値は信頼するに足るべしと信ず。本實驗結果をそれに比較するに作圖上得たる轉移點は 50.7°C にして善く一致せり。然るに計算値は 50.93°C にして 0.256°C の相違の存するを見る。作圖上の轉移點と轉移點計算値とを比較するに實驗式の計算に設けたる假定に誤りなしとせば計算値の方一層正確なるべきは明かなり。蓋し作圖は有意識に或は無意識に多少の變改可能なればなり。此結論を本實驗結果に適用すとせば、著者等の測定せる轉移點は 50.93°C を以て正しとせざるべからず。果して然らばリチャーズ氏の測定値との間に上記の如く 0.256°C の差を生ずることとなる。因て此誤差の原因を考ふるに主として本實驗に使用せし装置が未だ全く完全ならざる爲なるべし。著者等が測定中に氣付きたる装置の缺點を擧ぐれば次の如し。

(i) ニクロム線加熱の空氣溫度を常に一定ならしむること困難なり。空氣溫度の相違は粘度に若干の影響を齎すこと明かなり。

(ii) 實驗の際粘度計の位置を上下せざる可からざる事は有力なる缺點なるべし。蓋し粘度計を上下することに依りて護謨栓の細片若しくは粒子が溶液中に流下し液を濁するを以てなり。

(iii) 粘度計の α 標の上部の空氣が粘度計を上下することに依て冷却せられ溶液より微結晶を析出せしむる因をなす。

以上の諸缺點を除かんが爲には粘度計を上下せざる様に工夫すべきこと及粘度計の上部をニクロム線に依る電氣加熱を廢し此部分をも恒溫槽内にあらしむる様工夫すべきなり。

然しながら此種粘度計を利用する轉移點の測定法は操作簡單にして然も比較的正確なる測定値を得るを以て測定法としては良法たるを失はざるべし。

要 旨

1. 前に松井小栗氏等の使用し粘度計は臭化ナトリウムの場合に不適當なるを認めたるが故に之に少しく工夫を施し幸に満足に粘度を測定し得たり。

2. 測定結果より粘度曲線を作圖し又粘度曲線の實驗式を計算し轉移點を求めたり。
3. 作圖上の轉移點及轉移點計算値をリチャーズ氏等の測定値と比較し本實驗に使用せし装置の缺點を擧げ更に装置の改良すべき點に言及せり。

(早稲田大學理工學部應用化科實驗室に於て)

銅と赤色酸化銅間の整流作用に就て

(昭和4年3月受理)

工學士 富 井 六 造
石 川 平 七
神 原 周
緒 言

時々刻々開拓され行く電氣利用の分野において交直兩流共にその特長を發揮しそれぞれ獨特の用途に供せられしたがつて交流を直流に變換する装置即ち整流機においてもまた各々用途に應じて設計使用さる、例へば電鐵の如く負荷の變動劇しき回路においては水銀整流器愛用されコットレル收塵装置におけるが如く高壓小電流を得んがためには廻轉整流機の賞用を見る。しかるゝ小規模なる蓄電池の充電等には高價なる電動發電機或ひは水銀整流器か若しくは不便なる電解液整流器振動整流器にまつ他なし、この不便をのぞかんがためガスのイオン化を利用せるタンガー、レイセオン管等と共にさらに最近酸化銅を利用せる簡單にして能率よき整流器考案されたり、後者は既に米國 G. E. その他數會社より發賣され充電及び鐵道信號ラヂオ、トーカー用ダイナミックスピーカー等に使用廣まりつゝあり、その使用狀況は

J. A. E. E. 1926 年 3 月

オーム 昭和3年12月

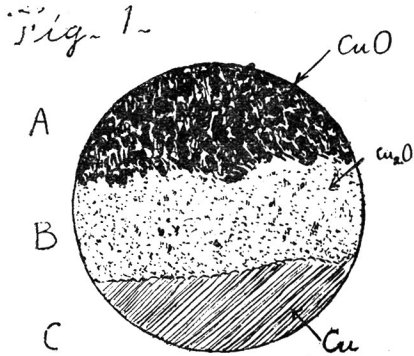
電氣月報 第8卷第3號 別冊

に報ぜられ居れり、然れどもこの製造法に至りては何等詳細に記載されたるものを見ず、尙本稿校正中加藤與五郎、村上透の兩氏は『亞酸化銅層の一製法及び其の整流作用に就て』なる報文を工業化學雜誌12月號に發表されたり之れ吾人が諸種の方法により赤色酸化銅層を製作し整流効果を試験せる所以なり但し赤色酸化銅層は常に黑色酸化銅と相重なり生じたるまま使用せしを以て以下酸化銅層と記すものは黑色赤色兩酸化銅の重なれるものを表はせり。

元來金屬化合物の整流作用について諸説區々たるは既に本報第4號所載『硫化銀の電氣抵抗に就て』(富井、芳賀)記せる如し酸化銅整流器の作用理論についても L. O. Grondahl 氏 (*Science*, 64 p. 306, 1926), Brown & Shudemagen 氏 (*Physical Review*, June, 1915) 等の説明あれどいづれも未だ確定のものとはみとめがたき點あり。

試料 本研究に使用せる試料の製造には電解による方法と電氣爐による加熱の方法とを採用せるも前者は酸化銅層うすく定性試験の結果整流作用明ならず、後者によれるものは明にこの作用を示

せり、以下使用せし試料は皆この方法によれるものたり。



この酸化銅層は質緻密にして硬く、切断面の上部は灰黒色光澤あり、ななめに切斷せる面を鑛物顯微鏡にて檢せるに第1圖の如く A. B. C. の3層をみとめ得たり、Aは黒色にして CuO なるは明なれどBは赤色にして Cu_2O なるかさらに複雑なる状態にあるものなるかは判じがたし、Cは Cu のまま何らの變化をうけず残存せり。

測定方法。測定の方法は主として赤色酸化銅と銅との接觸面の非對照的抵抗に留意しこの抵抗をホイーストブリッジにより種々なる條件のもとに測定を行へり、尙是等の種々なる關係を數學的處理によつてその示性實驗式を求めたり。

是等の凡ての實驗に於て常に明示されたる所のものは銅と赤色酸化銅の系が常に非對照的抵抗を保持する事柄なり、是は正に整流作用を左右する直接の原因と考ふるものにして尙是等兩抵抗の比が大なるもの程その整流作用が顯著なること明かとなれるをもつて本實驗においては此の系の抵抗を追究するに終始せり。但し測定によつて知り得る見かけの抵抗は時間的に變化し尙加ふる電壓によつても變ずる爲め何をもつて眞の抵抗として採用すべきかに苦しむたり。これと類似の事實は酸化アルミニウムの絶縁抵抗に關する鯨井博士の報告(理研彙報第5輯6號)にも認むる事を得れどもその原因に至りては果して吸藏されたるガスのイオン化によるものなるか、分子内變形によるか或ひは不完全なる蓄電器として働くために生ずるものなるか或ひは單に系内に發生せる熱の影響なるかにはかに推斷しがたきもの多々あり、唯吾人は此の實驗において整流作用の非對照的なる抵抗に直接原因すること及びその抵抗比大なるもの程その整流作用は完全なること、かつ抵抗は時間的に變化する故整流率は明に周波數により差異あることを結論として得たるものにして抵抗變化の原因及び整流の理論については尙研究を重ねる豫定なり。

實驗報告

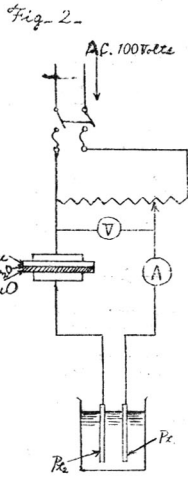
1. 電解による酸化銅層の作成

電解液として採用せしものは NaOH , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, KOH の各 1N の溶液、兩極とも銅板を用ひ電壓は 2V にして電流密度は毎平方デシメートルにつき 80 ミリアンペア 20 時間電流を通じたるまま放置したり、然るに上記諸例の内酸化銅膜の生成を見しものは NaOH , Na_2CO_3 , KOH においてのみにしてこれらにおいても整流作用をみとめ得ざりき、之れ Cu_2O の生成無きによるべし。

2. 加熱による酸化銅層の作成

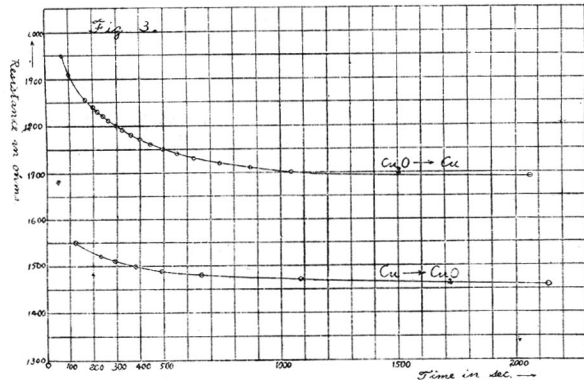
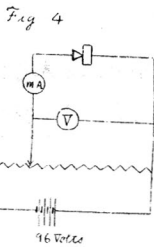
厚さ 1 mm 位の銅板を電氣爐 (100 V 10 amp) 中にて 6 時間加熱し空氣により銅面の自然酸化を行ひ後電源を斷ちて徐々に冷却せしめたり黒色赤色兩酸化銅層の厚さは大體 0.6—0.7 mm 殘部の銅層

は 0.3-0.4 mm 位なり。これは次記の如き 定性試験において 明に整流作用を呈せり、即ち第 2 圖の如き 接續回路に 交流を種々なる電壓において 加え 整流作用の有無は K_2SO_4 の 稀薄溶液に フェノルフタレンの アルコール溶液 数滴を 落したる 液中に 白金板 2 枚を 竝立しこれを 試料と 直列に 接續したるもの に 検したり、なほ 試料は 極面より 鉛板にて 挿みこれより 導線を出したり、かくして 交流電源につなけるに Pt_1 極 附近には 何等 變化なきに 反し Pt_2 極 附近は 直ちに 赤色を呈したり、即ち Cu より CuO に むかつては 電流 流れやすく 逆の 方向には 流れにくき ことを みとめ 得たり。但しか、る 呈色は 酸化銅層が 回路に なき 時には 露はれざる 故 整流作用の 存在を 否む ことを 得ず。



3. 時間と共に變化する抵抗について

前述の 定性試験において 整流作用を みとめたるを 以て 同試料につき 電流の 兩方向よりの 抵抗の 差異を 確めんとせり、先づ ホイーストブリッジを用ひたるに 可變抵抗を 調整し 檢流計の 指零點を 求めんとせしに 指針は 移動し 絶えず 抵抗の 減少し行くを示せり。依て 檢流計が 常に 零を 指す如く 可變抵抗を 調整し かつその 讀みを 時間と共に 記録せしものが 次表の如く 抵抗は 第 3 圖の如き 曲線を描き かつ減少せり。



CuO より Cu に むかつて 電流を 流さんとする 時 (以下 $CuO \rightarrow Cu$ と 書く) の 抵抗

時間 (秒)	70	100	150	165	200	220	240	265	295	325
抵抗 (ohm)	1950	1910	1880	1860	1840	1830	1820	1810	1800	1790
時間 (秒)	360	400	440	495	555	630	740	870	1040	2060
抵抗 (ohm)	1780	1770	1760	1750	1740	1730	1720	1710	1700	1690

Cu \rightarrow CuO の 抵抗

時間 (秒)	120	230	290	380	490	660	1080	2140
抵抗 (ohm)	1550	1520	1510	1500	1490	1480	1470	1460

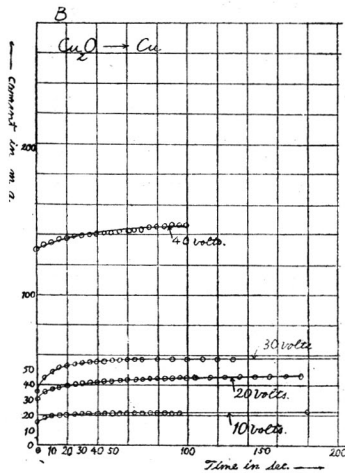
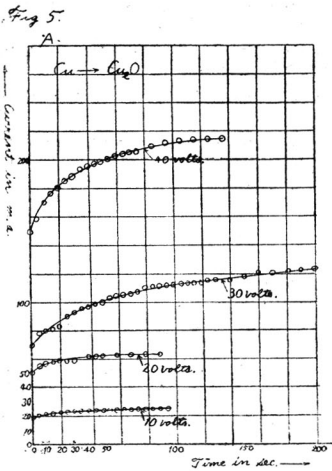
ついで 試料を ブリッジより はづし 第 4 圖の如く 接續し 一定電壓の下に 5 秒おきに 微流計の 讀みを 記録せるに おなじく なめらかな 曲線を描いて 電流の 増大するを 見たり。

しかして 凡ての場合に 於て Cu より CuO に むかひ 電流を 流さんとする 時の 抵抗の 方常に 小なる

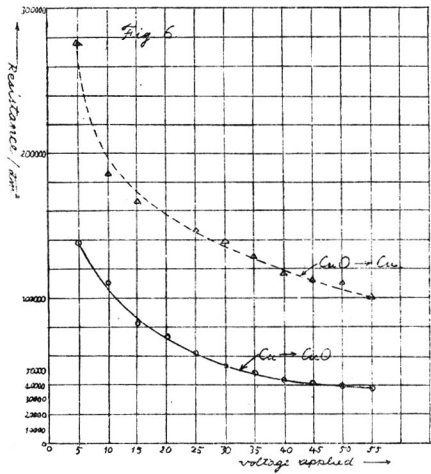
ことを確認したり。

4. 抵抗に及ぼす電圧の影響

次に第4圖の如き接続による實驗において加ふる電圧を 10V, 20V, 30V, 40V に變じ觀測せるに
加ふる電圧の高き程抵抗の減少甚しきこととめたり、種々なる電圧の下に於ける時間と電流との關

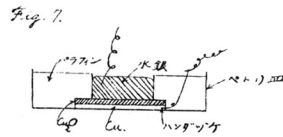


係は第5圖に示すが如し。但し各電壓に於いて各々其値は一定に保ちミリアンメーターの針の動きが極めて緩慢になるまで放置し見かけの抵抗の減少が殆ど停止するを待ちその時のミリアンメーターとボルトメーターとの読みより抵抗を算出しこれと電圧の關係を描ける曲線を第6圖に示せり。



5. 接觸狀態の改良

以上の實驗に於いて試料は鉛板にてはさみ兩面陶器板をあてベークライトを塗たる木片にてはさみ木片の四隅をボルトじめにしたれども接觸狀態の再

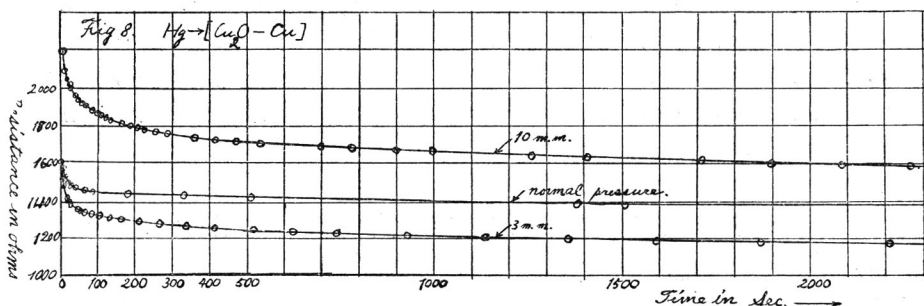


生を期しがたく同一試料についても一定なる測定値を得るに非常に苦めり。この不便を除かんため第7圖の如く試料をペトリ皿の底に置きパラフィンにてその周圍をかためこの中に 4cm^2 の穴をうがちその中に水銀をみたし一方の導線にふれしめ他の導線は試料の裏面なる銅板に直ちにハンダづけし測定に供したり、次項にのぶる種々な氣壓の下における抵抗の測定はかかる接觸方法により行ひたるものなり。

6. 抵抗の變化に及ぶ氣壓の影響

前述のペトリ皿を密閉器中におき真空ポンプにて減壓しマノメーターにて壓力を變み一方導線はホイートストンブリッジにつなぎ抵抗を測定したり、抵抗が時間と共に變化するは既にのべし通りなれどさらに奇異なるは抵抗の疲勞とも稱すべき現象の存在する如く實驗をくり返すにつれ常に幾分づつか抵抗減少ししかして數分間試料に休息をあたふる時は再び抵抗の増大せる事實をみとめた

る事なり。尙次掲の數値及び第 8 圖の曲線に示すごとく試験せる範圍に於ては氣壓と抵抗との間に



は著しき關係をみとめ得ざりき。

大氣壓中における Cu → Cu₂O → Hg の抵抗の時間による變化

時間 (秒)	0	1.5	7	22	31	39	43	70	78	90	100
抵抗 (ohm)		1230	1130	1060	1030	1010	1000	960	950	940	930
時間 (秒)	118	127	142	155	174	194	215	243	274	310	350
抵抗 (ohm)	910	900	890	880	870	860	850	840	830	820	810
時間 (秒)	403	457	530	615	716	853	1038	1273	1560	2000	2560
抵抗 (ohm)	800	790	780	770	760	750	740	730	720	710	700

これと同一なる條件の下に測りたる Hg → CuO → Cu の抵抗の時間による變化

時間 (秒)	0	2	9	20	62	69	86	92	101	112	120
抵抗 (ohm)		3830	3620	3510	3320	3310	3260	3250	3230	3210	3200
時間 (秒)	150	142	156	170	190	211	223	235	243	254	272
抵抗 (ohm)	3180	3160	3140	3120	3100	3080	3070	3060	3050	3040	3030
時間 (秒)	289	310	319	345	365	377	400	412	436	453	471
抵抗 (ohm)	3020	3010	3000	2980	2970	2960	2950	2940	2930	2920	2910
時間 (秒)	514	534	555	577	626	659	683	740	763	835	870
抵抗 (ohm)	2900	2890	2880	2870	2850	2840	2830	2810	2800	2790	2780
時間 (秒)	912	949	988	1022	1065	1142	1189	1212	1269	1313	1341
抵抗 (ohm)	2770	2760	2750	2740	2730	2710	2700	2690	2680	2670	2660
時間 (秒)	1386	1432	1474	1508	1553	1589	1648	1688			
抵抗 (ohm)	2650	2640	2630	2620	2610	2600	2590	2580			

同じ試料につき水銀柱 10mm の壓力をもてる空氣中にて測りたる Hg → Cu₂O → Cu の抵抗と時間との關係

時間 (秒)	0	2	8	14	20	24	38	46	52	57	64
抵抗 (ohm)		2200	2090	2050	2020	2000	1960	1940	1930	1920	1910
時間 (秒)	82	93	103	115	126	131	161	182	202	224	253
抵抗 (ohm)	1880	1870	1860	1850	1840	1830	1810	1800	1790	1780	1770
時間 (秒)	284	360	413	468	535	695	780	895	995	1260	1408
抵抗 (ohm)	1760	1740	1730	1720	1710	1690	1680	1670	1660	1640	1630
時間 (秒)	1710	1895	2083	2265	2460	2695	3665	3960	5960		
抵抗 (ohm)	1610	1600	1590	1580	1570	1560	1530	1520	1490		

同じ試料につき 3 mm の壓の下に測りたる Hg→CuO→Cu の抵抗と時間との關係。

時間 (秒)	0	1	5	14	21	29	44	53	64	81	102
抵抗 (ohm)		1580	1480	1420	1400	1380	1360	1350	1340	1330	1320
時間 (秒)	130	163	210	265	339	413	513	625	740	925	1137
抵抗 (ohm)	1310	1300	1290	1280	1270	1260	1250	1240	1230	1220	1210
時間 (秒)	1355	1590	1870	2210							
抵抗 (ohm)	1200	1190	1080	1170							

以上の測定を終りたる後壓力を大氣壓にもどし他は全く前と同一なる條件の下に測定したる

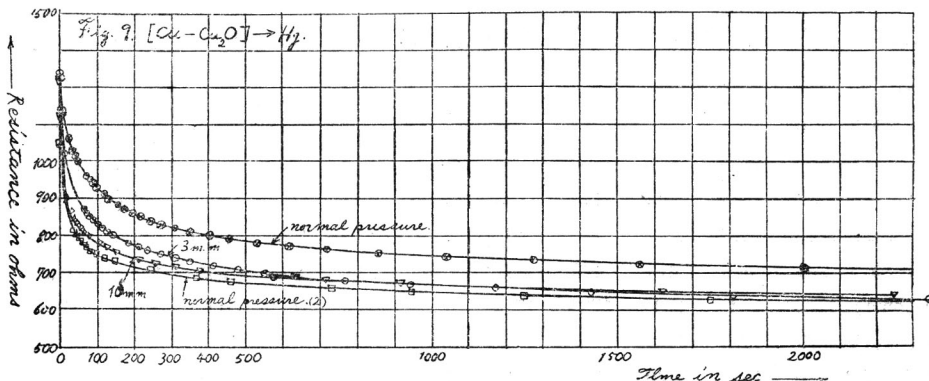
Hg→CuO→Cu の抵抗と時間との關係。

時間 (秒)	1	1.5	7.5	16	26	40	61	81	180	330	510
抵抗 (ohm)		1610	1530	1500	1480	1470	1460	1450	1440	1430	1420
時間 (秒)	1380	1510	2310	3420	4110						
抵抗 (ohm)	1390	1380	1370	1350	1340						

以上の數値の示す如く大氣壓中にて全く同一なる條件の下に測定したる抵抗に於ても測定を反覆するに其の實驗間の介在時間により測定當初における抵抗値は變じ第 1 回試験において 3830 オームより初まり約 30 分後に 2580 オームとなりて殆ど恒定値となれるに同一狀況のまま數回の測定をくり返せる後に示せる抵抗は 1610 オームに初まり約 1 時間後に 1340 オームとなりて恒定狀態に落ち著けり、即ち繼續時間により抵抗曲線の位置次第に下方にすれたることを示す、此れ當初狀況にまで回復せんには相當の時間を要する事を示せるものと云ふべし、同様な事實は Cu→Cu₂O→Hg の方向の抵抗にもみとめ得たれどさらに奇なるはこの方向の抵抗には殆ど氣壓の影響なき事實なり、即ち第 9 圖に示せる 4 本の曲線は殆ど一致せり。

前述と全く同じ條件の下に 3 mm の壓力において測定したる Cu→Cu₂O→Hg の抵抗と時間との關係。

時間 (秒)	0	1	12	63	70	78	89	100	112	126	
抵抗 (ohm)		1240	1010	870	860	850	840	830	820	810	
時間 (秒)	142	184	208	237	270	310	350	410	475	550	645
抵抗 (ohm)	800	780	770	760	750	740	730	720	710	700	690
時間 (秒)	765	940	1170	1425	1810	2350					
抵抗 (ohm)	68	670	660	650	640	630					



同じ試料につき 10 mm の壓の下に測定したる $\text{Cu} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Hg}$ の抵抗と時間との關係。

時間 (秒)	0	3	15	19	29	35	41	47	56	66	78	108
抵抗 (ohm)		1220	910	900	870	850	840	830	820	810	800	780
時間 (秒)	125	150	212	255	307	375	575	715	915	1625	2250	
抵抗 (ohm)	770	760	740	730	720	710	690	680	670	650	640	

同じ試料につき大氣壓の下に測定したる $\text{Cu} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Hg}$ の抵抗と時間との關係。

時間 (秒)	0	1	38	45	53	63	68	82	98	118	145
抵抗 (ohm)		1120	810	800	790	780	770	760	750	740	730
時間 (秒)	242	302	365	460	730	945	1250	1740	2520		
抵抗 (ohm)	710	700	690	680	660	650	645	630	620		

以上の測定はみな 1 回の測定後試料に 15 分間休息をあたえ行いたるものなり。

7. 示性曲線の誘導

第 3 圖第 8 圖第 9 圖に示せらる如く時間と抵抗との關係及び第 6 圖に示せる電壓と抵抗との關係はみな極めてなめらかなる曲線にして一見 Exponential curve かの感ある故その示性曲線の誘導を試みたり。

先づ時間と抵抗との關係を $R = R_{\infty} + (R_0 - R_{\infty})e^{-at}$ なりとしそれぞれ恒数を決定せんとせり、但しこの R は任意の時刻 t における抵抗 R_0 は測定當初における抵抗 (Initial Resistance) R_{∞} は恒定状態における抵抗 e は自然對數の底 a は或る恒數。

$R = R_{\infty} + (R_0 - R_{\infty})e^{-at}$ の R_{∞} を移項し

$$R - R_{\infty} = (R_0 - R_{\infty})e^{-at} \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{dR}{dt} = -a(R_0 - R_{\infty})e^{-at} \quad \text{これに(1)を代入し}$$

$$\frac{dR}{dt} = -a(R - R_{\infty})$$

今 Δt なる時間中におこる抵抗の變化を ΔR をもつてあらはせば $\frac{dR}{dt} = \frac{\Delta R}{\Delta t}$ とみとむることを得べし、故に任意の時間 t_1, t_2 について次ぎの 2 式が成立ち

$$\left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_1 = -a(R_1 - R_{\infty}) \dots \dots \dots (2)$$

$$\left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_2 = -a(R_2 - R_{\infty}) \dots \dots \dots (3)$$

これより a を追ひ出し R_{∞} につき一次の方程式として解けば

$$R_{\infty} = \frac{\left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_1 R_2 - R_1 \left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_2}{\left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_1 - \left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_2}$$

また (2), (3) より R_{∞} を追ひ出せば

$$-a = \frac{-\left\{\left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_1 - \left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_2\right\}}{R_1 - R_2}$$

ついで R_0 を求めんがため $R = R', t = t'$ なる時の測定値を原方程式に代入すれば

$$R' = R_{\infty} + (R_0 - R_{\infty})e^{-at'}$$

$$\therefore \log(R' - R_{\infty}) = \log(R_0 - R_{\infty}) - at'$$

$$t' = \frac{\log(R_0 - R\infty) - \log(R' - R\infty)}{a} = \frac{1}{a} \log \frac{R_0 - R\infty}{R' - R\infty}$$

$$R_0 = (R' - R\infty)e^{at'} + R\infty$$

故に原方程式は次ぎの如き形となる。

$$R = \frac{\left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_1 R_2 - \left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_2 R_1}{\left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_1 - \left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_2} + \left[R' - \frac{\left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_1 R_2 - \left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_2 R_1}{\left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_1 - \left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_2} \right] e^{-mt}$$

但し
$$m = \frac{\left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_1 - \left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_2}{R_1 - R_2}$$

ここにおいて $\left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_1$ 及び $\left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)_2$ は原曲線の圖上より求め R' t' にそれぞれ測定値を代入すれば實驗示式を求むることを得べし。

今第3圖の抵抗時間曲線に示せる數値を上式に代入せるに $Cu_2O \rightarrow Cu$ につきては

$$R = 1650 + 350 e^{-0.004t}$$

$Cu \rightarrow Cu_2O$ につきては

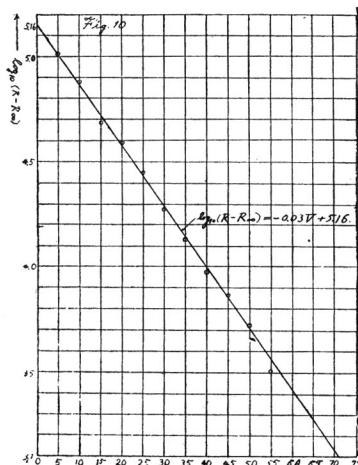
$$R = 1470 + 126 e^{-0.0015t}$$

を得たり。

ついで電壓抵抗曲線の示式を求めんとし例を第6圖にあけたる曲線の數値にとりたり。しかし原曲線より $R\infty$ を Exterpolation により求め $R\infty = 35000$ オームなる數値を得これより $\log(R - R\infty)$ を計算せるに次ぎの如くなりたり。

$Cu \rightarrow Cu_2O$ の抵抗と電壓との關係(測定方法は前述第4項第6圖の曲線の求め方と同じ)

電壓(ボルト)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
抵抗(オーム)	138888	111111	83333	74074	63130	53763	48611	44444	42373	40257
$\log(R - R\infty)$	5.0163	4.8815	4.6842	4.5919	4.4492	4.2732	4.1340	3.9752	3.8677	3.7208



以上の數値を用ひ $\log(R - R\infty)$ と電壓との關係を圖上にとりたるに第10圖に示す如く直線となれり、即ち電壓と抵抗との關係は

$$R = 35000 + 144500 e^{-0.0337V}$$

にてあらはさる、但し R は任意の電壓 V における抵抗なり。

7. 實驗余記

以上の測定の他なほ數種の實驗をなせしも繁を避けて省略する事としその中二三の附記に止めんとす。

A 試料をはさむワッシャーにより整流效果ことなることワッシャーとしては鉛、アルミニウムの2種を用ひ比較したれどアルミニウムの方成績よし。

B ワッシャーの面積によりても整流效果變ずること。

以上の2點より見るに酸化銅面とワッシャー間は單なる金屬接觸をなすものと認めがたき節あり。

C 酸化銅層製作にあたり加熱時間を種々變じ赤色酸化銅層のあつみの異なるものを數種作り比較したれど整流率とあつみとの間に明瞭なる關係を見出し得ざりき。

總 括

本實驗にて確め得たる處下の如し。

- 1) 整流能率は電流方向により異なる抵抗の比大なるもの程よし。
- 2) 銅と酸化銅間の抵抗は測定用の小電流通過中にも時間的に變じまた加ふる電壓によりてもことなること、しかも何れも First approximation として Exponential Law に従ふ。
- 3) 整流層作成にあたり電解法は望少し、即ち整流作用は銅と黑色酸化銅 (CuO) のみによれるものにあらずしてその中間に介在せる赤色酸化銅 (Cu₂O) が重要なる役目をなす事明かなり。

(昭和3年12月早大應用化學科第三研究室に於て)

[會員報文要旨]

燃料工業に於ける酸性白土の應用

工學博士 小 林 久 平

- | | |
|------------------|-------------------|
| 1. 緒 言 | 2. 酸性白土屬粘土 |
| 3. 各國白土市販品の名稱 | 4. 酸性白土及び活性化粘土の製法 |
| 5. 酸性白土の作用と其應用方法 | 6. 酸性白土の應用 |
| 7. 酸性白土の回收 | 8. 石油類に對する脱色理論 |
| 9. 酸性白土に關する試驗法 | 10. 結 論 |

終りに最近の主要なる參考報文を記したり(燃料協會誌第 85 號、昭和 4 年 10 月號)

酸性白土の物理化學的性質 (第四報)

熱天秤に依る酸性白土中の水分測定

工學博士 小 林 久 平

工 學 士 山 本 研 一

工 學 士 尾 藤 堅

酸性白土の特徴の一は其灼熱減量の大きることなり 是に就ては 曩に著者の一人小林が其著書酸性白土中にも記し置きたるが氣乾酸性白土に就て灼熱減量總量は 大略 15~25%の範圍にあり、此灼熱

減量の大部分は勿論水分にして酸性白土の水分が其物理的並に化學的諸作用と密接なる關係を有することは屢々著者等の報告せる所なるが進んで酸性白土の本質を闡明せん爲めにも此水分の特質研究は最緊要なる事と思惟し本實驗を施行せり、實驗の結果を總括すれば次の如し。

1. 酸性白土4種、英國産フーラス・アース、米國産フロリダ・アース、蛙目陶土、珪酸ゲル、珪酸アルミニウム・ゲル、コロイド壤土、及びアルミナ・ゲル等に就て熱天秤に依り水分放出量を測定して夫々加熱曲線を調製したり。

2. 我酸性白土4種とフーラス・アース及びフロリダ・アースとは孰れも大體に於て加熱曲線の形狀を同じふす、是等は孰れも100~170°C迄に於て水分の大部分所謂ゲル状態の水分を放出す、後暫らく水分放出量減少し400~700°Cに於て加熱曲線に階段狀變化を與へて殘餘の水分を放出す。

3. 陶土の加熱曲線と酸性白土の加熱曲線とは全く其形狀を異にす、前者は結晶水を放出する状態明らかに看取せらる後者は斯くの如き曲線を見る能はざるなり、一面白土屬の加熱曲線は珪酸ゲル又は珪酸アルミニウム・ゲルと極めて相類似す此の事實は酸性白土は元來其成因に於てゲル狀物質なりし事を肯定せしむるものと思惟す。(工業化學雜誌、昭和4. 8月號、p. 997—1005. 山本)

轉移點の測定(第三報)

硫酸ナトリウムの溶解度

工學博士 松井元太郎
 工學士 小栗捨藏
 野田秀雄
 熊谷徳

(要旨)溶解度曲線は轉移點に於て不連続なるが故に轉移點の上下に於て夫々安定なる鹽の溶解度を測定して溶解度曲線を描き作圖上轉移點を求むると共に2の溶解度曲線を表はすべき實驗式を計算して轉移點を計算せり而して試料としては硫酸ナトリウムを選びたり。

溶解度測定に次の2法を採用せり(i)恒温槽内に固定せる大形試験管に純水と $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の粉末結晶を加へマイヤーホーファー攪拌器を以て10—15時間攪拌して飽和溶液を造り其既知量を取りて白金坩堝にて蒸發乾涸し赤熱に至らしめ恒量となし Na_2SO_4 を秤量せり(ii)磨り合せの栓を有する硝子管に水と試料を加へて栓を施し恒温槽内にて廻轉せる板に取付け10數時間以上の振盪を行ひ飽和溶液を造り前法同様の操作に依て溶解度を測定せり。

(i)の方法に依る測定結果次の如し

第一表 硫酸ナトリウム溶解度表

溫度(C)	28.00	30.00	31.00	33.00	35.00	37.00	39.00
溶解度	35.193	40.655	45.382	49.025	49.248	48.689	48.829

但し溶解度は水100gに對する Na_2SO_4 のg數を以て表はせり。

(ii)の方法に依る測定結果次の如し。

第二表 硫酸ナトリウム溶解度表

温度(C)	26.00	28.00	30.00	31.00	33.00	35.00	37.90	39.00
溶解度	30.060	34.640	40.588	44.4 8	47.378	49.135	48.658	48.264

之等兩測定値を圖上に取りて溶解度曲線を描き轉移點を求むれば第一表より 32.3C, 第二表よりも同様に 32.3C を得たり。兩値は全く相一致せるも溶解度測定法として(ii)の方法の優れるは第一及第二表を圖に描けば直に分明する處なり。

次に第一表及第二表より良好なる測定値を集め溶解度曲線を描き轉移點を求めしに 32.48C を得たり。因て本測定に據る作圖上の最も正確なる轉移點は 32.48C なり。

次に溶解度と温度との關係が

$$\log S = a + bt + ct^2$$

なる式に依て表はさるとし第二表の 26°, 30° 及 31 C の溶解度の對數を此式に代入して方程式を解き a, b 及 c の値を計算すれば上式は次の如くなれり。

$$\log S = 1.6535857 - 0.0408586t + 0.0013118t^2 \quad (1)$$

是れ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の溶解度實驗式なり。次に 35°, 37° 及 39°C の溶解度を用ひ前同様の計算を行ひたるに Na_2SO_4 の溶解度實驗式として次の式を得たり。

$$\log S = 2.3168472 - 0.03277055t + 0.000425725t^2 \quad (2)$$

(1)及(2)の方程式より t を求めしに 32.302°C を得たり。是れ(ii)の溶解度測定法に依て得たる轉移點の計算値なり。其値は同法に依る作圖上の轉移點と 32.3°C 善く一致せり。

リチャーズ氏(Richards and Yngve, *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, **40**, 164) が 15-25°C に於て求めたる $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の溶解度實驗式

$$\log S = 0.659970 + 0.02963889t + 0.0000688925t^2 \quad (3)$$

と著者等の得たる(2)式と組合せて轉移點を求めしに 32.638°C となれり。此値は硫酸ナトリウムの轉移點として本實驗に於て著者等の得たる測定値よりも正確に近きが故に(松井、小栗工業化學雜誌 1929, 43 参照)リチャーズ氏等の實驗式は外挿法に善く利用し得ると共に(1)式よりも更に正確なるを知り得べく更に本實驗に改良の餘地存すべきを知る。因て(3)式が極て正確なるものとして著者等の溶解度測定値の誤差を求めしに 0.728%以下の誤差の存するを知れり。而して其誤差の來る原因を考ふるに著者等の使用せる恒温槽、天秤等の諸装置がリチャーズ氏等の夫れに及ばず且飽和溶液を造る爲に 10-15 時間と云ふが如き不必要に長時に亘れる攪拌又は振盪を行ひしも其一因たるを失はざるべし。蓋し夜間に於ける恒温槽の正確度は晝間の監視時の如く高からざるべきは明かなり。

次にリチャーズ氏等の(3)式が寒暖計の温度補正に利用し得べきものと假定して著者等の溶解度測定値より温度を計算し實驗温度と比較せしに最高 0.128°C の差を得たり。因て溶解度測定法に更に一步を進むるを得ば溶解度測定結果より寒暖計の温度補正をなし得べきことを明にせり。(工業化學雜誌、1929, 228)(小栗)

轉移點の測定(第四報)

蒸氣壓法(靜的法)

工學博士 松井元太郎
 工學士 小栗捨藏
 神原周
 加藤健次

(要旨) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を真空中に存せしめば $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ なる二成分三相平衡系を現出すべく相律上一變系なるを以て氣相平衡壓は溫度に依て一定値を取る。而して此平衡壓は一の連續曲線をなすや明かなり。10 水鹽に代ふるに $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (固相)及其飽和溶液(液相)を以てする時も同様に二成分三相平衡系をなすを以て平衡壓は溫度に依て一定値を取り其平衡壓も連續曲線をなす。

之等 2 の連續曲線は $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ なる變化を惹起する轉移點に於ては正に相交るべきこと換言すれば兩系の平衡壓は轉移點に於て全く相等しきこと明かなるを以て張力計の兩端に夫々 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{S})$ 及 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{S}) +$ 飽和溶液の 2 系を存在せしめ内部を真空とし兩系に壓差なき溫度を測定すれば其溫度が轉移點に相當すべきは上述する處に依て明瞭なり。此理論に従て著者等は硫酸ナトリウムを試料として其轉移點の測定に従事せり。

張力計として最も普通に使用せられるものはブレメル・フローウィン氏の考案になるものなるが著者等の經驗に依れば試料を收むべき球と壓計とが同一平面内に在るが故に試料を冷却しつつ内部を真空となさんとする時に示壓差液を同時に冷却することとなり液が吸収せる空氣を完全に脱出せしむること頗る困難なり。因て此缺點を除かんが爲に新らしき張力計を考案製作して實驗に供し略満足すべき結果を得たり。

張力計を收めたる恒溫槽は 40°C 以下の溫度に於て $\pm 0.002^\circ\text{C}$ の正確度を有するものを使用し壓計の壓差の測定にはカセットメーターを使用せり。實驗に使用せし寒暖計は 10°C 毎に P.T.R. の保證を有する標準寒暖計を更に零度に於て補正せるものと比較し訂正せり。

實驗の結果 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{S}) +$ 飽和溶液の 2 系が全く相等しき壓を有する溫度即ち轉移點は 32.60°C なるを知れり。

次に $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の分解壓を測定せんが爲に此鹽を装置の一端に充たし内部を真空とし鹽の呈する分解壓を直に讀み得る 1 種の壓計を使用して種々の溫度に於て分解壓を測定せり。此測定に使用せし恒溫槽並に寒暖計も上記と同様なり。

分解壓が

$$10\text{g}P = C - A/T$$

なる式にて表はされるとし $24\sim 32^\circ\text{C}$ 及 $33\sim 40^\circ\text{C}$ に於ける分解壓測定値を利用して C 及 A を最小自乘法に依て計算し次の實驗式を得たり。

$$24-32^{\circ}\text{C} \text{ の時} \quad \log P = 10.4174 - \frac{2728.24}{T} \quad (1)$$

$$33-40^{\circ}\text{C} \quad \log P = 9.6695 - \frac{2499.63}{T} \quad (2)$$

(1) 式の P は $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の分解壓にして (2) 式の P は Na_2SO_4 + 飽和溶液の呈する水蒸氣壓なるが故に轉移點に於て兩壓の一致すべきものなるを以て(1)及(2)式を解きて t を求めしに 22.57°C を得たり。是れ分解壓測定結果より得られたる轉移點の計算値なり。

張力計による轉移點の測定値及壓計に依る轉移點の計算値は夫々 32.60°C 及 32.57°C にして善く一致することを認めたり。(工業化學雜誌、1929, 558)(小栗)

轉移點の測定(第五報)

含水鹽の動的蒸氣壓測定に就て

工學士 小栗 捨藏
奈良 正章

(要旨) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ に若干の無水鹽 Na_2SO_4 を混する時は恒溫に於て二成分三相平衡系を形づくるを以て相律上一變系をなし一定の蒸氣壓を有す。轉移點以下に於ては此蒸氣壓は 10 水鹽の分解壓となる。 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を轉移點以上に熱する時は 10 水鹽は Na_2SO_4 + 飽和溶液に變ずるを以て系の呈する壓は無水鹽飽和溶液の示す蒸氣壓なり。之等分解壓曲線と蒸氣壓曲線とは轉移點に於て交るべきを以て $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + Na_2SO_4 を各種の溫度に於て相當時間恒溫を維持せしめ其壓を測定すれば分解壓曲線並に蒸氣壓曲線を得べく作圖上容易に轉移點を求め得べく更に兩種曲線を表はす實驗式を求むるを得ば轉移點の計算も亦可能なりとす。

本實驗に於ける分解壓及蒸氣壓の動的測定法としてはパーチントン氏法(Partington, *J. Chem. Soc.*, 1911, 99, 467) を採用し且裝置はシャウム氏(Schumb, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, 45, 342) の裝置を參考して組立てたるものなり。方法の要は恒溫に於て一定流速を有する乾燥空氣を先づ水に觸れしめて水蒸氣を飽和せしめたる後其水蒸氣を脱水劑に依て固定して其重量(W_2)を知り更に其空氣を $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + Na_2SO_4 又は Na_2SO_4 + 飽和溶液に觸れしめ分解壓又は水蒸氣壓に相當する水蒸氣を空氣に吸収せしめ再び其水蒸氣を脱水劑に依て固定し其重量(W_1)を知り $Pt = \frac{W_1}{W_2} \pi t$ に依りて Pt (10 水鹽の分解壓又は無水鹽飽和溶液の水蒸氣壓) を計算するものなり。但し πt は實驗溫度に於ける水の蒸氣壓なりとす。

實驗に使用せし恒溫槽は $30.00 \pm 0.01^{\circ}\text{C}$ の正確度を有するもの寒暖計は轉移點の測定第四報(要旨)に記したる方法に依て補正せるものなり。

測定壓の對數($\log P$)と $10^3/T$ を兩軸に取り曲線を描き作圖によりて轉移點を求めしに 32.4°C を得たり。

更に測定壓と溫度との關係が $\log P = a + \frac{b}{T}$ なる式に依て表はさるるものと假定し 32°C 以下及

33°C以上の夫々の測定壓を利用し平均法に依りて a 及 b を計算せし結果次を得たり。

$$32^{\circ}\text{C以下} \quad \log P = 10.78503 - \frac{2837.45425}{T}$$

$$33^{\circ}\text{C以上} \quad \log P = 9.3.656 - \frac{2394.70900}{T}$$

之等兩式を満足すべき溫度を求め 32.57°C を得たり。此計算値は第四報にて得たる計算値と全く一致せり。

靜的法及動的法に對する諸家の批評を綜合するに靜的法測定壓は動的法測定壓に比し小なりと。本測定結果を靜的法測定結果(轉移點の測定第四報)に比較するに上記批評の當れるを知れり。然しながら本實驗に依る測定壓は他の動的法測定者の値に比すれば靜的法測定値に最も接近せるものにして實驗の正確度の進むと共に動的測定値は靜的測定値に漸次接近することを知れり。

次に從來の批評による靜的法は動的法に比し困難なりとの事なるが本實驗には著者等は相當の苦心を拂ひたるものにして從來の批評の必ずしも當らざるべきを知れり。(工業化學雜誌、1929、927)(小栗)

蔗糖の轉化速度に關する研究(第一報)

工學士 武 富 昇

蔗糖は水素イオンの接觸作用により轉化して葡萄糖と果糖に變化す。而して其轉化速度は從來一般に水素イオン濃度に比例するものと信ぜられたり。本報は果して水素イオン濃度に比例するものなりや否やを確め、又中性鹽の轉化速度に及ぼす影響を測定したるものなり。

實驗の結果によれば轉化速度は必ずしも水素イオン濃度に比例せず。有機の弱酸による時は略水素イオン濃度に比例するも、強酸を用ゆる場合は水素イオン濃度に比例するものに非ず。例へば鹽酸或は硝酸を用ひたる場合は、轉化速度は之等の酸の濃度又は水素イオン濃度の増加より猶速に増大し、硫酸による時は反對の現象を呈す。強酸を使用する際は 0.5 規定以下の水溶液とし、25°C 以下に於て轉化を行ひたるを以て蔗糖の轉化以外の化學變化の起らざるは勿論なり。

アルカリ金屬の鹽化物、硝酸鹽、硫酸鹽の如き中性鹽はそれ自身は蔗糖の轉化の能力は全くなし。然れども之等の鹽類は水素イオンに因る蔗糖の轉化速度を或物は促進し或物は反對に遲滯せしむ。本實驗に使用せし無機及有機の酸を通じて鹽化物と硝酸鹽は共通に轉化速度を促進し、硫酸鹽は反對にづれの酸の場合にも著しく轉化速度を減少せしめたり。而して此現象は觸媒作用の二重説に云へる所の不解離分子の觸媒作用に因るものに非ず。又共通イオンの影響或は中性鹽の添加による複分解の如きも重大なる原因と認むる事能はず。著者は中性鹽に因る轉化速度の變化は中性鹽の陰イオンの特性に歸したり。即ち陰イオン自身は轉化能力は全く無きも、強酸の陰イオンは或物(例へば Cl^- 及 NO_3^-)は蔗糖の轉化に於ける水素イオンの觸媒的活量(Catalytic activity)を大ならしめ、又或物(例へば SO_4^{2-})は反對に水素イオンの觸媒的活量を小ならしむ。恰も之等の陰イオンは酵素作用

に於ける助酵素又は抗酵素の如き作用を呈するものと思惟す。(昭和4年10月、工業化學雜誌 890—895 掲載) (武富)

オサゾン反應の研究

工學士 武 富 昇

工學士 三 浦 甲 辰 郎

本研究に於ては試薬としては葡萄糖とフェニールヒドラジン・ヒドロクロライドと醋酸ナトリウムを用ひたり。本報はオサゾン反應を行ふ際、之等の試薬及加熱時間がオサゾンの收量に及ばず影響に就て考究し、其結果より該反應を行ふに最も適當なる方法を決定せるものなり。實驗結果を述べれば次の如し。

1. オサゾン反應を行ふ際、フェニールヒドラジン・ヒドロクロライドと醋酸ナトリウムの量は一定の比を必要とす。即ち前者1に對し後者2.7—2.8を用ひたる場合に最も多量のオサゾンを生ず。

2. 試薬の量を増す程オサゾンの生成量は増加すれども、水20ccに對しフェニールヒドラジン・ヒドロクロライドを3.2g以上用ふる時は分解物を生ずる惧あり。用ふる試薬の量は水の量により制限せらるるものにして、オサゾンの生成量を大ならしむる爲には分解を生ぜざる範圍に於て充分過剰の試薬を加へざるべからず。

3. 加熱時間はオサゾンの收量に大なる影響を有す。オサゾンの收量を大ならしむる爲には從來の方法は加熱時間短きに過ぐるものにしてグルコオサゾンの場合は3時間位を適當とす。餘りに長時間に亘る時は分解作用を起す惧あり。

4. オサゾン反應を行ふ際は適當の大きさの試験管(水20ccを用ふる時は内徑28mm、長さ200mmを適當とす)の上に還流冷却器を附し反應液と空氣との接觸を避くるを可とす。

5. オサゾンの生成量を可及的にし且つ比較的純粹なるオサゾンを得る爲には次の如き方法を適當とす。

水20ccに對しフェニールヒドラジン・ヒドロクロライド2.8g、結晶醋酸ナトリウム7.7gを用ひ、加熱時間はグルコオサゾンの場合は約3時間とす。葡萄糖0.2gを採り上の方法に據れば理論上の約80%のオサゾンを生ず。

オサゾンの生成量を重要とせず單に純粹なるオサゾンを得るを目的とする場合は、勿論上の例より試薬の量を減じ又加熱時間を短くするも可なり。唯フェニールヒドラジン・ヒドロクロライドと結晶醋酸ナトリウムの比は一定するを可とす。例へば水20ccに對しフェニールヒドラジン・ヒドロクロライド2g、結晶醋酸ナトリウム5.5gを用ひ、加熱時間を1時間半乃至2時間とする時は相當多量の純粹なるオサゾンを得。(昭和4年8月、工業化學雜誌 776—779 掲載)(武富)

〔講 義〕

氣相に於ける分解揮發油工業

工學士 原 達 一

一、緒 言

内燃機用燃料として分解揮發油が今日の聲價を舉げ得たのは近年の交通機關の發達に依る需要激増が其の主因たるは勿論なるが分解揮發油が有する特性に依る事も明かな事である。

分解揮發油の特性とは其の組成分が極めてアンチノック性に富む炭化水素より成る事で殊に最近氣相法に依る分解揮發油工業が問題となり「四エチル鉛」等のアンチノック劑を添加する所謂「エチルガス」に對抗してアンチノック性に勝れたる揮發油が氣相分解法に依り盛に製産せられんとする傾向となつたのである。

氣相分解法は分解揮發油工業の極めて初期に（1915年頃）リットマン氏等に依り研究せられ氏の報文中には氣相分解法をガソリン・プロセスとベンゼン・トリユエン・プロセスに分ち後者に依り専ら芳香族炭化水素を得るを目的とせるも未だ此の時期にはガソリンのアンチノック性に就て何等の記載も無く主として染料、爆藥の方面を目的とせる如く半工業的の試験にて終つた。

(Manufacture of Gasoline and Benzene-Toluene from Petroleum and Other Hydrocarbons. By. W. F. Rittman 1915)

其の後分解揮發油工業は揮發油の需要激増と共に主として液相を目的とする方法に就て發達し今日の盛大を來したのである。其の間氣相法に依る研究が全く中絶せられしには非ざれ共工業化したる式は何れも液相法であつた。

最近内燃機の壓縮比が盛に論ぜらるるに及び再び氣相法が起り現に相當な勢力を有し米國加州の如き其の直溜揮發油が芳香族、ナフテン族炭化水素等を含むアンチノックガソリンなる地に於てすら氣相法が大規模に行はれんとして居るのである。

氣相分解法は液相法に比し分解温度高く殆んど華氏 1100 度以上迄高熱せらるる故生成揮發油は多量の芳香族炭化水素を含み強きアンチノック性を有し、副産物たる分解瓦斯よりは最近航空船等に用ひらるる燃料瓦斯、各種貴重藥品の合成等に利用の途多く且つ作業は平壓亦は低壓にて行ひ得る故機械的材料の經濟、作業の危険等少く分解揮發油工業の一部門として今後注目に價するものである。

今日工業的に行れるものは West Virginia 州 Cabin Greek の Pure Oil Co. に於て發達したる Jyro Process を主とし Standard Oil Co. of California) に建設せられたる Leamon Process あり加州の Western Oil Co. にも新装置の建設を急ぎつつありと。殊に Jyro 法は Pure Oil Co. が過去 15 年間

の努力の成功せしものにして今や同式は Pure 系の次の五大製油所に設置せられ其の製品は千セントのプレミアム付で販賣せられて居る。

Muskogee 製油所,	Oklahoma.
Smith Bluff 製油所,	Texas.
Heath 製油所,	Ohio.
Cabin Creek 製油所,	Virginia.
Marcus Hook 製油所,	Pennsylvania.

今ここに Jyro 法に就ての構造と操作法を説明し新しき分解揮發油工業の一端を窺うも無益に非るべし。

二、ヂャイロ プロセス

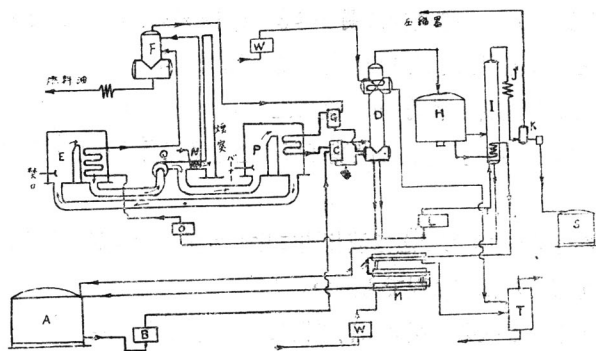
従來氣相法が其の發達を阻まれて居たのは主として次の理由に依て居た。

1. コークスの沈積急激にして屢々掃除をなすを要し且つ装置各部の損傷大なる事、
2. 多量の不凝縮性瓦斯を生ずる事、(但し此の事が最近研究の焦點たる有用物合成法を導きつつあり。
3. 燃料を著量に要する事、

此等の困難は氣相を保つ爲め高温に熱する事より 起る事で 此等は装置の改良、作業法の進歩に依り解決せられんとして居るのである。

先づ操作法を次の作業系統圖に依りて説明せん。

ヂャイロ 作業系統圖



原料油は原料油槽(A)より張込唧筒(B)に依り吸引せられターレットグ(C)中に噴霧状に注入せらる。此のターレットグ中にはコンバーター(P)より約華氏 1100 度に加熱分解せられたる油氣が導入せられ其の中の一部は冷張込油に依り冷却せらる。凝縮液化せる重質油は張込油と共に第一分溜塔(D)の底部に入る。液化せざる輕質瓦斯は塔(D)の背部より入り塔中を上昇

す。油氣の温度は約華氏 550 度なり。塔の底部に集まれる 液化油は未だ コンバーター中にて揮發油程度迄分解せざる重質油と 張込原料油の混合にして之は耐熱ポンプ(O)にて吸引せられて加熱鐵管(E)に至り希望する温度に加熱せらる。此の加熱鐵管中を通過する速度は 全作業のバランスをとるものにして一種の自動調節器を有し其れに依り コンバーターに常に一定の油氣を 導入する如くす。次に加熱せられたる熱油は蒸發塔(F)に入る。此處にて材料油中の瓦斯化せざる重質油を沈下し殘滓燃料油として冷却器を通過して燃料油槽に排出せらる。蒸發塔中にては油氣の重量に對する8%の過熱蒸氣が注入せられ油氣と過熱蒸氣は塔上より分離器(G)に入り此處にて液化せる油は第一

分溜塔の底部に送らる。油氣のみは第二段の加熱帯コンバーターに送入せらる。此の時の油氣の温度は約 650 度なり。コンバーター中にて分解温度華氏 1100 度以上に加熱せられ盛んなる氣相分解を起す。コンバーターの鐵管中には特種の接觸劑を充たせるコンクリートの小管を裝置して居る。接觸劑には數種の物が擧げられて居るが酸化鐵が多く用ひられる。亦このコンバーター中の分解作用に於ては蒸發塔より油氣に伴はれて來る 過熱蒸氣も高温の爲めに水素を分離して作用するので生成油及瓦斯の和が常に 100 %以上となるので判る。

コンバーター内にて生成せる分解油氣は最初に説明せるタールレッグ(C)に入り 輕質油氣のみを分ち第一分溜塔(D)より清淨槽(H)を経て第二分溜塔に入り更に精溜せらる。第一分溜塔の頂部には水冷コイルあり溜出油氣の温度を調節して一定乾點の揮發油を得。且つこのコイルにて蒸氣を發生しこの蒸氣は本裝置各部に設けし唧筒を働かし且つ一部は煙道中の過熱器に依り前記の蒸發塔に用ゆる過熱蒸氣となる。清淨槽(H)にはフォーラスアースを充填し氣相にて脱色精製をなす。第二分溜塔(D)の頂部よりの油氣はコンデンサー(J)を経て瓦斯分離槽(K)より製品受槽(S)に至る。瓦斯分離槽にて分離したる瓦斯は壓縮裝置に送りて處理し廢瓦斯のみは燃料其他の用途に使用す。第一分溜塔(D)の底部の面は常に一定に保つべく若し面が上昇する如き時は第二對熱唧筒(L)に依て第二分溜塔の下部にある加熱コイルに入り塔の油を加熱し後、熱交換器(M)を通過して冷却され原料油槽に戻るものとす。

斯くの如き高温に曝さるべき加熱鐵管及び爐の事に就き Pure Oil Co. の技師 Sullivan 氏は次の如く説明して居る。

分解作用が起るコンバーターの爐の温度は華氏 3000 度以上にも達するのである。然し爐の上部即ち鐵管の始端で 500 度の瓦斯にて稀釋せらるる故實際鐵管に觸るべき燃焼瓦斯の温度は華氏 2000 度附近である。そして爐を逃れ出る燃焼瓦斯の温度は華氏 1400 度前後で之は圖示せる如く加熱鐵管(E)の爐に送らる。(E)を逃れ出る燃焼瓦斯の温度は華氏 500 度で之はレサーキュレーティングファン(Q)の作用にて再びコンバーター爐に送り返さる。過剩の燃焼瓦斯は過熱蒸氣發生機(N)に熱を與へて煙突に逃れ去る。

燃料としては原料油に瓦斯油を使用する時 20—25 %で之は液相法に比し多量の如く思はれるが液相法では相當のレサイクル油を生ずるのを考うれば其れ程でも無い。

得量に就ては餘り詳細に發表せられて居らぬが次の三種の原料に附ての平均値がある。

	ベンシルヴァニア油 (60 日作業)	スキートレーク油 (16 日作業)	メキシコ油 (3 日作業)
揮發油(乾點 430° F)	55.67%	52.9%	52.4%
燃料油(10-12° Bè)	16.64	23.4	24.5
乾性瓦斯	30.01	25.3	25.2
増收量	2.32	1.6	2.1

製品の精製法に就ては不明なるも Gray Process の如き氣相精製法に依るを最も可とすると。Egloff and Morrell 氏の方法にて分析したるに製品の成分はオレフィン 45—50 %、芳香族 40—45 % 殘餘がナフテンにしてヘキセーン以上の高級パラフィンは全く含有せられて居らぬ。液相分解法に

依る製品に勝る事はアンチノック性許りで無く硫黄含有量の少き事、極めて低沸點部分の多き事、凝固點低き事等を擧げて居る。硫黄分の少きは過熱分解の結果硫黄分が瓦斯中に放散せらるる爲めである。

生成せる不凝縮瓦斯は發熱量 1 立方呎に付 1800 B. T. U. で比重 1.0 其の成分は原料油に依り多少の差はあるが一例を示せば次の如し。

H ₂ S	0.25 %
CO	0.15
H ₂	7.00
C ₂ H ₄	27.00
C ₃ H ₆	16.00
C ₄ H ₈	9.00
C ₄ H ₆	1.00
飽和炭化水素	39.60

(材料油 Pennsylvania gas oil)

エチレンの含量多き之の瓦斯を利用し醋酸、エチルアルコール、エチレンジクロライド、エチレングリコール等採取し得べくプロピレンも回収して冷凍劑、イソプロピルアルコール、イソプロピルアセテート、アセトン、プロピルグリコール等と其の應用の範圍は極まり無いのである。

作業方法上最も注意すべきは全操作各部のコントロールが圓滑に行れる事で各仰筒の運轉、各部溫度及流速の調節より瓦斯發生量まで一定の材料を使用する時總て平衡の状態になければならない。之等の調節を巧に行はざれば忽ちカーボンの蓄積が起る。瓦斯油を材料として 30 日間も作業を續け 100 ポンドのカーボンを生ぜしのみと云ふ例あれど液相法に比し操作法は困難を伴ふ。

三、其の他の方法

W. G. Leamon 氏により考案せられたる氣相分解法の製品は Stellarene なる名稱で販賣せられて居る。操作法の大略は原料油は先づ加熱鐵管にて蒸發され油氣は更に華氏 1050 度位に加熱後反應室に入る。反應室は簡單なタンクで中に特に秘密にせる接觸劑を充填してある。全装置は平壓にて行ふ。最初製品の精製法特にゴム沈澱に就て苦心したるも種々研究の結果特殊の接觸劑の作用に依り非常に優良品を製出し得たりと稱せられて居る。

其の他最近加州の Western Oil Co. に設置せられしものは從來の氣相法の缺點を除き得た新式のものとは云はれ加熱法として特殊の装置を用ひ未凝縮分解瓦斯を再び油氣中に噴入せしめて此の瓦斯をレサイクルし過熱を防ぐを特色とすると。

今後新しき接觸劑の發見に依り現在一般に危懼せられつつある精製法が進歩せし時從來の分解揮發油工業が如何なる方面に進むか氣相分解法の將來は眞に興味深きものである。

[雜 録]

早稻田應用化學會記事

9月25日 本會々報 10 號出來。
 庶務より配布發送す。
 12月20日 會員名簿出來庶務より全會員に 配布發送す。

昭和4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学奨励費交附を受けたり、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
 工學士 山本 研一

早稻田理工學々員名簿作成後に於ける會員の異動
 上野 至 日本農藥會社勤務 大阪府吹田町821
 山下氏方居住 (猶消息欄参照)

寄 贈 書 目

- 東京工業試験所報告 第24回自第7號至第12號
東京工業試験所
- 大阪工業試験所報告 第10回自第8號至第13號
大阪工業試験所
- 化學工業資料 第2卷第3號 紫 光 會
- 阪神塗料製造技術懇談會報告第7回 其 會
- 東京帝國大學工學部紀要 第18冊自第2號至第4號
東京帝國大學工學部
- 九州帝國大學工學部彙報 第4卷自第2號至第4號
九州帝國大學工學部
- 工業化學雜誌 第32編自第8冊至第11冊
工業化學會
- 工業要録 第5卷自第7號至第11號
工業資料調査會
- 日本化學工業新聞 13年自第15號至第22號
日本化學工業新聞社
- 化學工業時報 第2卷21號—第32號
化學工業時報社
- 日本農藝化學會誌 第5卷第7號—第9號
日本農藝化學會
- 農學研究第13卷記念論文集
大原農業研究所
- 理化學研究所彙報 第8輯第8號—第11號
理化學研究所

- 纖維素工業 第5卷第7號—第11號
纖維素協會
- 石油時報 昭和4年8月號—11號
石油時報社
- 顔料塗料印刷インキ 第3卷第7號—第11號
顔料塗料印刷インキ協會
- 染料塗料工業藥品新報 第216號—第219號
染料塗料工業藥品新報社
- 商工省燃料研究所報告 第7號—第8號
商工省燃料研究所
- 燃料研究彙報 第4號—第5號
同 上
- 海軍燃料廠研究報告 第4卷第2號—第3號
海軍燃料廠
- 海軍燃料廠實驗報告 第4卷第3號
同 上
- 小川香料時報 第3卷第3號—第6號
小川商店
- 罐詰時報 第8卷第7號—第11號
罐詰時報社
- 日立評論 第12卷第7號—第11號
日立評論社
- 護 謨 第1卷第5號—6號
東京護謨懇話會
- 早苗會時報 第11號 早 苗 會
- 早稻田電氣工學會雜誌 第10卷第8號
其 會
- 内閣印刷局研究調査報告 第20號
内閣印刷局
- 塗工の魁 第232號—第238號
塗工の魁新聞社
- 電氣試験所研究報告 第260號第262號—第269號
逓信省電氣試験所
- 岡田油脂新報 第2號 其 社
- 臺灣總督府中央研究所工業部報告 第33號
臺灣總督府中央研究所
- 同 工業部彙報 第2號—第3號
同 所
- 塗料(光榮畫報) 第8卷第43號
日本ペイント株式會社
- ペイント 第45號

ペイント	第46號	東亞ペイント製造株式會社	上海自然科學研究所彙報 第1卷第1號
早稻田電氣工學講義	第2回第1號—第12號 完	富井六造	上海自然科學研究所
染料と藥品	第6號	日本染料製造株式會社内 タール化學同業會	相生高等工業學校學術報告 第3號—第4號
東洋乾板=ニュース	第10號—第13號	東洋乾板會社	相生高等工業學校
蓄電池	第14號—第15號	蓄電池業組合	高砂香料時報 11月號
			高砂香料株式會社
			Seifensieder-Zeitung 56 Jahrgang Nr. 27—45
			Seifensieder-Zeitung 發行所
			Journal of the Franklin Institute 1923年 No. 3—5
			The Franklin Institute
			Annali di Chimica Applicat Vol. 19 Fasc. 6—9 其會

前 號 目 次

報 文

硫酸中に於ける鉛負極.....	} 工 學 士	富 井 六 造
		加 藤 史 人
沃素酒精溶液と油脂との反應に就て.....	早大工學士	山 口 榮 一

會 員 報 文 要 旨

講 義

燃料及び爆藥原料としてのベンゼール及トルオール.....	工 學 士	肝 付 兼 英
セメント中の遊離石灰定量法.....	工 學 士	秋 山 桂 一

雜 錄

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 5 年 1 月 20 日 印 刷

昭 和 5 年 1 月 22 日 發 行

編 輯 兼 發 行 人 早 稻 田 大 學 理 工 學 部 應 用 化 學 科 內 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 舍 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 內	早 稻 田 應 用 化 學 會

電 話 牛 込 5 1 3 (應 用 化 學 教 室 呼 出 し の こ と) 振 替 口 座 東 京 6 2 9 2 1 番

舊臘は微恙の爲引籠り居り年賀缺禮仕候因て
此欄を借り各位の御健勝を祝し昭和五年に於
ける御奮闘を祈り候

小 栗 捨 藏

應用化學科卒業生各位

新年の賀狀一々差上不申甚だ失禮に候得共不
惡御了承被下度候

昭和五年一月

小 林 久 平

卒業生各位

賀 正

武 富 昇

山 内 眞 三 雄

山 口 榮 一

山 本 研 一

宇 野 昌 平



窓硝子

優良品トシテハ各種厚味ノ赤菱印
一般窓用ニハ黒菱印。實用向ニハ松印

曹達灰

色相、純度ヲ始メ輸入品ニ比較シテ
誇アル菱印曹達灰デンストライト

局方重曹

海外品ニ勝サル品質ヲ以テ製藥業者
間ニ定評アル菱印重炭酸ナトリウム

鹽化石灰

製氷ニ豆腐製造ニ又セメント工事用
防塵用等多岐用途ヲ有ツ鹽化石灰

耐火煉瓦

硝子溶解窯シヤモツト煉瓦、珪石煉瓦
ヲ始メ一般窯爐築造用耐火煉瓦

旭ラツカ

卓越セル絶縁耐力ト高度ノ膠着力
彈性ヲ具備スル各種高級塗料

旭硝子株式會社

東京丸ノ内

工場。尼崎・牧山・鶴見
出張所。東京・大阪・門司・名古屋・小樽

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

プランジャー・ポンプ
セントリフューガル・ポンプ
バルブ
コック
送風機
各種パイプ
蒸發皿・釜類
オートクレーブ
冷却器
其他種々

主要用途

硫酸製造用
硝酸製造用
其他各種酸製造用
肥料製造用
火藥製造用
鍍金業用
染料製造用
セルロイド製造用
鑛山用

東京市麴町區丸ノ内一丁目八ノ一

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

