



早稲田 應用化學會報

第十五號 昭和六年十月發行

報 文

- 山本研一・阿部二郎： 油脂類に對する酸性白土の脱色作用
に就て(第一報) 1
- 野田秀雄： 鹽酸ピネンよりカンフェンの生成に就て 6
- 山口榮一： 火花放電による揮發性有機化合物の燃焼に就て(續) 16

講 義

- 秋山桂一： 本邦セメント工業の技術的趨勢 18

早稲田大學理工學部應用化學教室內

早 稻 田 應 用 化 學 會

東 京 牛 込

特許 第 86254 號・第 88062 號・第 88149 號

鉛室式硫酸製造ニ關スル

硝酸自働供給装置

特許 第 89193 號

精密二重恒溫槽

詳細ハ昭和六年三月發行工業
化學雜誌270~276頁記載ノ恒
溫槽ノ研究報告ヲ御覽下サイ

實用新案 第 1635 號

MKF 式 恒 溫 槽 用 繼 電 裝 置

上記ノ特許品ハ早稻田大學講師工學博士松井元太郎先生早稻田大學應用化學
科出身工學士神原周君ノ考案ニ係ルモノニテ弊所ニ於テ製作販賣セリ

營 業 品 目

各種バイロメーター
各種電位差計
電氣諸計器
電氣測定用精密器械
變壓器變流器
各種電熱器
一般理化學
研究用器械

製 作 販 賣

福 永 電 機 製 作 所

東京府下板橋町中九三四八

早稲田應用化學會報

第十五號 昭和六年十月發行

〔報 文〕

- 山本研一・阿部二郎： 油脂類に對する酸性白土の脱色作用
に就て(第一報) 1.
- 野田秀雄： 鹽酸ピネンよりカンフェンの生成に就て 6.
- 山口榮一： 火花放電による揮發性有機化合物の燃焼に就て(續) 16.

〔講 義〕

- 秋山桂一： 本邦セメント工業の技術的趨勢 18.

報 文

油脂類に對する酸性白土の脱色作用に就て (第一報)

山本研一・阿部二郎

近時酸性白土に關する諸研究の隆盛につれ其應用方面も益々擴大せられつゝある現状にあるも其主要なる使用方面は依然其脱色作用を利用せる石油精製工業、油脂脱色精製工業方面にあり、而して油脂類に對しては本邦は比較的天恵ある立場にあり従て此方面に對する酸性白土類の利用は其研究の完成と相俟ちて將來有望なるものにして石油類に對する酸性白土の應用に次で重要なる事項なりと思惟す、故に著者等は石油類に對する酸性白土の脱色作用に就て(本會報、酸性白土の石油脱色力に就て、第一報~第三報、12 號 6 頁、13 號 5,7 頁; 工業化學雜誌、酸性白土の物理化學的性質(第五報)吸著に依る石油類の脱色、第一報~第三報、昭 5. 1244~1267) 研究する一方油脂類に對する酸性白土の脱色作用に關しても廣く研究し之等の結果より各種酸性白土類の精製度評價法等に就て論述せんとす。

元來油脂類の著色原因を考察するに勿論個々の油脂に依りて夫々多少の相違はあれど脂肪油中に溶解し來れるリポイド中主としてカロチノイドに因る場合最も多し而して之等のカロチノイド色素は酸性白土類に依り容易に吸著せられて或場合には呈色反應を示し(工化、小林、山本、阿部、カロチンに對する酸性白土の呈色反應、昭. 4. 587~591) 同時に油脂類は脱色せらるべし。故に此方面よりも油脂類に對する酸性白土の脱色作用は興味あるものなり。

油脂類に對する酸性白土の脱色に關しては從來より多數の報告あるも何れも其記述部分的にして系統的に廣く各種酸性白土類の脱色に關し研究したるものなし今回予等内外各種の脱色用粘土類を供試品として種々の油脂類の脱色に關し實驗し得たる所を報告せんとす。

實 驗 の 部

(一) 酸性白土試料の調製及び實驗方法

實驗に使用したる酸性白土類は本邦産酸性白土中より 6 種を選択し外國産のものとしては英國産フーラス・アース米國産フロリダ・アース及び加工脱色土としての獨逸産活性土(German

activated clay)、米國産酸處理土 (Acid treated clay)、同米國産石油脱色用粘土の 11 種なり。次に供試試料の産地名稱を掲ぐ。

第一表 供試脱色土類の産地名稱

試料番號	脱色土名稱	産地
A	小戸白土(黄)	新潟縣北蒲原郡川東村小戸産、市販品
B	小戸白土(白)	同、白色に近き色相のもの
C	糸魚川白土(黄)	新潟縣 糸魚川産、市販品
D	糸魚川白土(白)	同、白色に近き色相のもの
E	鶴岡白土(白)	山形縣鶴岡市外産、市販品
F	那谷白土(白)	石川縣江沼郡那谷村産、市販品
G	フーラス・アース(灰)	英國産、米國 New York, L. A. Salomon 商會より寄贈のもの
H	フロリダ・アース、(黄)	米國産にして石油脱色用粒狀品を粉碎篩別したるもの (100mesh/吋の篩通過)
I	獨活性土(白)	獨逸産活性土にして前記 Salomon 商會よりの寄贈品
J	酸處理土(白)	米國産にして日本石油株式会社よりの寄贈品
K	米國石油脱色用粘土	同

供試脱色土は市販品は其儘、原土は粉碎後何れも 100 目/吋絹篩を通過せしめ 150°C の電熱恒温槽中に 2 時間乾燥し密栓罎中に貯藏し之をデシケーター中に入れ使用に際しては其一定量を精秤し之を試験管中の一定量の油中に加へ 15 回宛振盪後之を湯煎中の沸騰水中に入れ 100°C に加熱し乍ら 1 時間 15 分毎に 10 回宛振盪して吸著平衡に達せしめ一定時間靜置後常温にて濾過し濾液を 0.05 % 重クロム酸加里溶液を標準液として之と比色せり。比色計はデュボスク比色計を使用し脱色後色相の變化を標準液の mm 數にて比較して原料油より脱色せられたる色相の % に換算して示す。

(二) 大豆油に對する酸性白土類の脱色試験

原料大豆油は豊年製油株式会社製品にして試料 15 cc 宛を取り前記の實驗法に従ひ實驗脱色後 0.05 % 重クロム酸加里標準溶液と比色す、原料大豆油は 5 mm の層にて標準液 35.5 mm の色相に全く一致せり。脱色後酸性白土層の色相は青色に呈色する事カロチンの場合の如し。而して其呈色の強弱は脱色力の強弱と全く一致せり。(尙脱色力決定に就ては著者等の前記報文、酸性白土の石油類脱色力(第一報)参照)

第二表 大豆油に對する酸性白土の脱色力

脱色劑	脱色劑瓦數	比色計 mm 數		試料油 20mm に於て脱色劑に依り脱色せられたる色相に相當する標準液 mm 數		脱色せられたる色相の %	脱色劑	脱色劑瓦數	比色計 mm 數		試料油 20mm に於て脱色劑に依り脱色せられたる色相に相當する標準液 mm 數		脱色せられたる色相の %
		標準液 mm 數	脱色油 mm 數	標準液 mm 數	脱色油 mm 數				標準液 mm 數	脱色油 mm 數			
小戸黄	0.375	10.5	20	131.5	92.6		小戸(白)	0.375	11.7	20	130.3	91.7	
〃	0.750	6.4	〃	135.6	95.5		〃	0.750	6.5	〃	135.5	95.4	
〃	1.125	6.2	〃	136.8	95.6		〃	1.125	6.2	〃	135.8	95.6	
〃	1.500	5.0	〃	137.0	96.4		〃	1.500	5.2	〃	136.8	96.3	

糸魚川(黄)	0.375	11.0	20	131.0	92.2	英國フーラスアース	1.125	22.1	20	119.9	84.4
〃	0.750	6.2	〃	135.8	95.6	〃	1.500	11.6	〃	130.4	90.8
〃	1.125	5.6	〃	136.4	96.0	米國フロリダアース	0.375	29.4	20	112.6	78.6
〃	15.00	5.0	〃	137.0	96.4	〃	0.750	11.0	〃	131.0	92.2
糸魚川(白)	0.375	13.0	20	129.0	90.4	〃	1.125	7.5	〃	134.5	95.1
〃	0.750	5.8	〃	136.2	95.9	〃	1.500	7.3	〃	134.7	95.2
〃	1.125	5.4	〃	136.6	96.2	獨逸アクチベートツドクレー	0.375	7.3	20	134.7	95.2
〃	1.500	5.1	〃	136.9	96.7	〃	0.750	5.6	〃	136.4	96.0
鶴岡白土	0.375	40.0	20	102.0	71.8	〃	1.125	4.1	〃	137.9	97.1
〃	0.750	11.5	〃	130.5	91.8	〃	1.500	3.4	〃	138.6	97.4
〃	1.125	7.0	〃	135.0	95.3	アシッドトリートツドクレー	0.375	64.5	20	77.5	59.6
〃	1.500	5.4	〃	136.6	95.7	〃	0.750	18.3	〃	123.9	87.1
那谷白土	0.375	16.7	20	125.3	87.8	〃	1.125	10.1	〃	131.9	92.9
〃	0.750	6.0	〃	136.0	96.1	〃	1.500	8.0	〃	134.0	94.3
〃	1.125	5.7	〃	136.3	96.3	米國石油用クレー	0.375	19.5	20	122.5	86.2
〃	1.500	4.8	〃	137.7	96.9	〃	0.750	9.6	〃	132.4	93.3
英國フーラスアース	0.375	78.1	20	63.9	45.0	〃	1.125	8.2	〃	133.8	94.2
〃	0.750	42.6	〃	99.4	70.0	〃	1.500	5.9	〃	136.1	95.8

實驗の結果は第一圖の如し。即ち獨逸活性土最も脱色力強く英國フーラスアース最も弱く酸性白土は何れも獨逸活性土に次ぐ脱色力を有す。又第一圖より大豆油を脱色すべき脱色土類の有効量を決定し得べし。

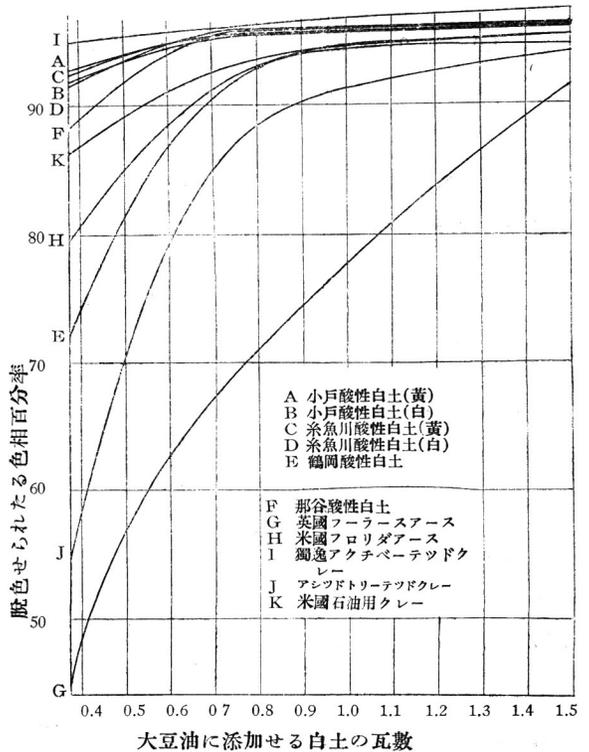
溶劑添加に依る脱色力の影響

次に溶劑添加に依る脱色力の變化を見んとして溶劑としてベンゾールを使用せり、大豆油 10 cc をとりこれにベンゾール各一定量を加へ糸魚川酸性白土(黄)を 150°C に於て 2 時間加熱せるものを添加し充分攪拌し 13 時間靜止後濾過し減壓を以て充分にベンゾールを分離し殘溜油を前實驗と同様に驗せり、

第三表 大豆油脱色の際ベンゾール添加の脱色力に及ぼす影響

脱色剤	比色計標準液	脱色油	試料油 20 mm に於て脱色劑に依り脱色せられたる標準液 mm 數	脱色せられたる色相 %
糸魚川酸性白土(黄)瓦數	ベンゾール cc 數	mm 數	mm 數	
〃	0	48.0	20	84.0 66.2
〃	5	25.2	〃	116.8 82.2
〃	10	14.0	〃	128.0 90.1
〃	15	11.8	〃	130.0 91.5

第一圖 大豆油に對する酸性白土類の脱色曲線



脱色劑		比色計		試料油20mmに於て脱色劑に依り脱せられたる標準液mm數	脱せられたる色相%	脱色劑		比色計		試料油20mmに於て脱色劑に依り脱せられたる標準液mm數	脱せられたる色相%
糸魚川酸性白土(黃)瓦數	ベンゾール cc 數	標準液 mm 數	脱色油 mm 數			糸魚川酸性白土(黃)瓦數	ベンゾール cc 數	標準液 mm 數	脱色油 mm 數		
0.25	20	10.0	20	132.0	92.9	1.0	10	4.5	20	137.5	96.8
〃	25	9.8	〃	132.2	93.1	〃	15	4.5	〃	137.5	96.8
0.50	0	21.8	20	120.2	84.6	〃	20	4.3	〃	137.7	96.9
〃	5	8.8	〃	133.2	93.8	〃	25	4.0	〃	138.0	97.1
〃	10	7.2	〃	134.8	94.9	1.5	0	3.8	20	138.2	97.2
〃	15	7.0	〃	135.0	95.0	〃	5	3.3	〃	138.7	97.6
〃	20	6.6	〃	135.4	95.3	〃	10	3.2	〃	138.8	97.7
〃	25	6.4	〃	135.6	95.4	〃	15	3.2	〃	138.8	97.7
0.75	0	14.5	20	127.5	89.4	〃	20	3.2	〃	138.8	97.7
〃	5	6.5	〃	135.5	95.4	〃	25	3.2	〃	138.8	97.7
〃	10	6.0	〃	136.0	95.7	2.0	0	3.2	20	138.8	97.7
〃	15	5.6	〃	136.4	96.0	〃	5	3.0	〃	139.0	97.8
〃	20	5.0	〃	137.0	96.4	〃	10	2.8	〃	139.2	98.0
〃	25	5.0	〃	137.0	96.4	〃	15	2.8	〃	139.2	98.0
1.0	0	8.0	20	134.0	94.3	〃	20	2.8	〃	139.2	98.0
〃	5	4.6	〃	137.4	96.7	〃	25	2.8	〃	139.2	98.0

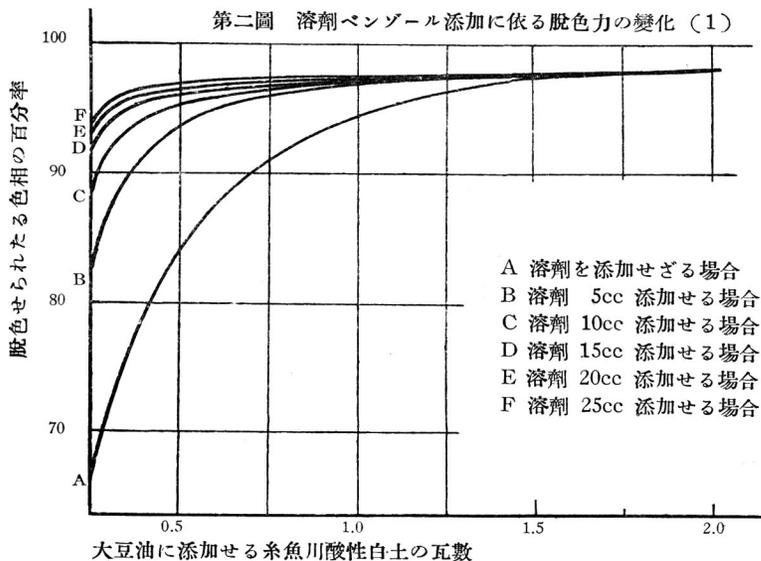
上記實驗結果を圖に示せば第二、第三圖の如し。

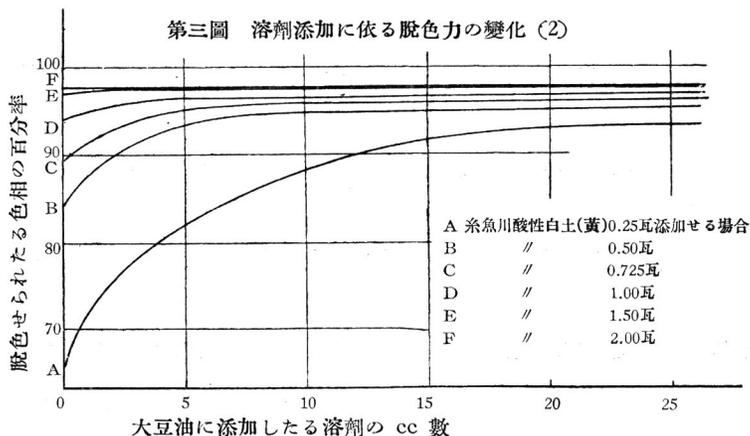
即ちベンゾールの添加に依り酸性白土の脱色力を増加せしむる事を得。

(三) 綿實油に對する酸性白土類の脱色試驗。

試料油は色相良好なるものにして綿實油 20 mm は標準液 11.5

mm に相當す、實驗操作は前實驗と同一なり試料油は 10 cc を用ふ。

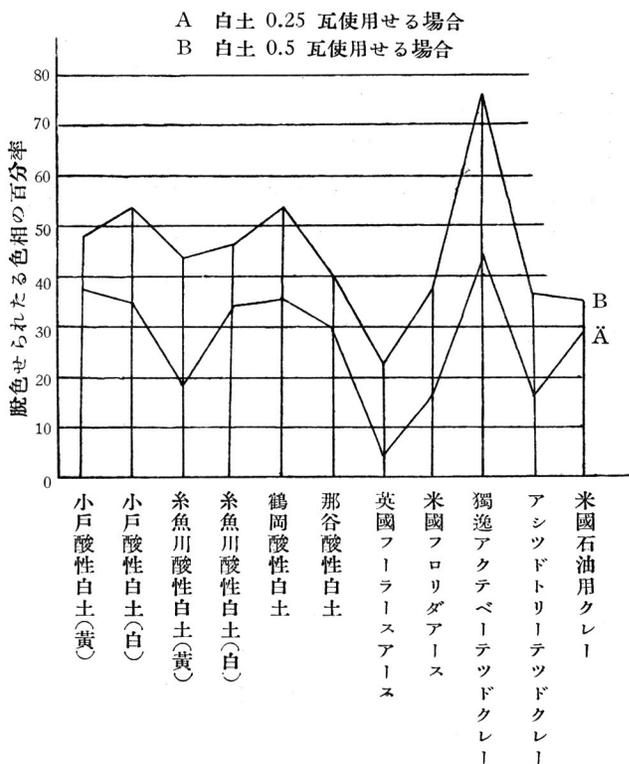




第四表 綿實油に對する酸性白土の脱色力

脱色劑	脱色劑 添加瓦 數	比色計 標準液 mm數	脱色油 mm數	脱色せ られた る色相 の%
小戸酸性白土(黄)	0.25	7.2	20	37.4
小戸酸性白土(白)	//	7.4	//	35.7
糸魚川酸性白土(黄)	//	9.4	//	18.3
糸魚川酸性白土(白)	//	7.6	//	33.9
鶴岡酸性白土	//	7.1	//	35.9
那谷酸性白土	//	8.0	//	29.5
英國フーラスアース	//	11.0	//	4.4
米國フロリダアース	//	9.6	//	16.5
獨逸アクテベ-テッドクレー	//	6.4	//	44.4
アシッドトリ-テッドクレー	//	9.6	//	16.5
米國石油用クレー	//	8.2	//	28.7
小戸酸性白土(黄)	0.50	6.0	20	47.9
小戸酸性白土(白)	//	5.4	//	53.5
糸魚川酸性白土(黄)	//	6.5	//	43.5
糸魚川酸性白土(白)	//	6.2	//	46.1
鶴岡酸性白土	//	5.4	//	53.5
那谷酸性白土	//	6.8	//	40.9
英國フーラスアース	//	8.9	//	22.6
米國フロリダアース	//	7.2	//	37.4
獨逸アクテベ-テッドクレー	//	2.7	//	76.6
アシッドトリ-テッドクレー	//	7.3	//	36.5
米國石油用クレー	//	7.3	//	34.8

第四圖 綿實油に對する酸性白土類の脱色力



綿實油に對する脱色順位は大豆油と殆ど一致し獨逸活性土最大にして英國フーラスアース最小なり。以上の實驗に於ても酸性白土層は脱色と同時に青色の呈色反應を示し而して其呈色の強弱は脱色力の強弱と一致す。

總 括

(1) 大豆油、綿實油に對し酸性白土類の脱色力を験せり、之等植物油に對する酸性白土の脱色度は兩者互に平行す。

(2) 油脂類に溶劑としてベンゼールを添加する事に依り脱色力増加せり故に或適當なる溶劑の使用は油脂精製の際に應用せられ得べし。

(3) 油脂類に對して酸性白土は脱色作用の外青色の呈色反應を示し而も其呈色の強弱は脱色力の強弱に一致す。

本實驗は小林博士御指導の下に施行したる實驗の一部にして此處に謹んで謝意を表するものなり。

(早稲田大學理工學部應用化學科研究室)

鹽酸ピネンよりカンフェンの生成に就いて

野 田 秀 雄

カンフェンの工業的製法に鹽酸ピネンを原料とするは衆知の事にて即ちカンフェンを樟腦又は龍腦の合成工程に於ける中間生成物として求むるによるものなり。而して學術的には寧ろ逆に樟腦又は龍腦の接觸的還元作用により (P. Sabatier: *La Catalyse en chimie organique*. 1820. p. 45; G. G. Henderson: *Catalysis in Industrial Chemistry*. 1919.; 中井: 日化. 大正 15. 2). 生成されるものの如し。合成樟腦竝に龍腦が天然品を次第に驅逐し居る今日之が中間生成物たるカンフェンの工業的製法は既に幾多文献に特許報告に記載しあり。著者は通常實驗装置にて可能なる比較的優秀と報ぜらるる數種製法の比較生成物の確認試験竝に反應作用に關し得たる結果を少しく報告するものなり。J. M. Klimont (*Der technische-synthetische Campher*. 1921). は鹽酸ピネンの固體又は液體狀に於ける反應を研究し而して其状態に於きて脱鹽酸作用を行はせるカンフェン製法に關し約 30 種を記集せり。更に鹽酸ピネンの氣相に於ける反應作用竝に其状態に於けるカンフェン製法に就きては比較的記載少なく僅に次の數種を文献に見出せるのみ、即ち Montgolfier は酸化水銀により、Marsch は鹽酸ピネンを氣相にてソーダライム上に通じ何れもカンフェンを得たれど其の收率は小なり。池田氏 (理研報告、第四輯第五號、1925) は鹽酸ピネンを氣相にて金屬酸化物(殊に酸化鉛及酸化バリウム)を充填せる管中に送入せるに 250°~300°C の加熱にて完全に化學變化行はれカンフェンの收率 91~92% に及ぶと。更に藤田氏 (理研報告、第六輯第五號 1927) は文献にある代表的カンフェン製法の數種と比較研究せる結果前記池田氏法の有利なるを説明せり。小松博士 (*Memoirs of the Coll. of Science, Kyoto Imp. Univ.* (A). VII 6 (1925) 389—395) は FeCl₃ にて増本氏 (樟腦屬研究、第十報 1926 年 4 月日本化學會年會)、は同様酸化銅によりて共に 40—50%の收率にてカンフェンを得たりと報ぜらる、著者は液相に於ける製法中次の六種を撰出し比較を行ひたり。

(A). Reyhler 法 (*Bull. de la Soc. chim.* (3) 15, 371; *Ber. d. chem. Ges.* 29, 695. 1896)

(B). D. R. P. 228613 法 [D. R. P. 228613 vom 1. V. 1909].

(C). Weitz 法 [Dr. Weitz: D. R. P. 243692 vom 8. V. 1910].

(D). Skita 法 [Dr. Aladar Skita: D. R. P. 230671 vom 30. X. 1906].

(E). D. R. P. 206386 法 [Ber. d. chem. Ges. 25, 147. 1892; Act. Ges. f. Anilinfarben-Fabrikation: D. R. P. 206386].

(F). Basler 會社法 [D. R. P. 212901 vom. 2. VII. 1904].

其結果 Reychler 法 (著者は之をフェノラート法と稱す) が操作簡便且工業的にも有利と考へ更に同法に於ける製法條件 (供試量、溫度、時間の3因子に關し) を變更し以て其反應生成物上より最良と思考せらるる條件を求めしに原料(鹽酸ピネン) 200 pts. に對しフェノール 380 pts. 並に KOH 180 pts. を使用せる場合は 130—150°C にて常壓の下に 3 時間加熱攪伴を行ふ事により 85—92% の高率にて反應生成物收量せらるゝを知り、更に同法による生成物の檢索並に確認試驗の結果固體生成物は主としてカンフェンよりなり之に未反應の鹽酸ピネンを少量混入するを知り液體生成物はカンフェン並に少量のイソボルネオール含有さるゝを認めたり。即ちフェノラート法による時は豫期の如く主反應たる脱鹽酸作用行はれて生成物の主體は固體カンフェンなるも更にイソボルネオールの生成せらるゝ事且之等が同法に於ける溶媒並に脱鹽酸劑たるアルカリの種類に對する關係を研べ、

1. カンフェンは何れの場合にも生成せられイソボルネオールは Na を使用せる場合のみ生ぜず K. Ca. の場合は生成せらるる事。
2. 全得量に關しては K 並にフェノールの場合大にして Ca の時は液體生成物のみを生じ、カンフェンに就きては Na 並にフェノールの場合得量多く、イソボルネオールはフェノールよりもクレゾール使用の方優る事を知りたり。

更に同法による化學反應の機作に付きて

1. 鹽酸ピネン → カンフェン → イソボルネオール
2. ,, → イソボルネオール → カンフェン
3. 鹽酸ピネン → $\left\{ \begin{array}{l} \text{カンフェン} \\ \text{イソボルネオール} \end{array} \right.$

の何れを取るかを追究したる結果第 3 によるものにして即ち鹽酸ピネンは單獨にカンフェン又はイソボルネオールに變移せしものなるを知れり。

實 驗 之 部

1. 試料 (鹽酸ピネン) の製造

市販米國產松印ターペンティン油を使用せり。其恒數 d_{15}^{20} 0.8586 ; $\alpha_D^{20} + 2^\circ 9' 30''$; n_D^{20} 1.4703 ;

淡綠色

先づ常壓の下に分溜塔並にカーバイドを脱水劑 (粒、粉狀共に用ふ) とし使用し循環蒸溜を行ひて脱水作用を可及的完結せしめし後 2 回分溜を繰返し主成分たる α -ピネンを溜集せり。斯くて約 6kg の原油より無色流動性の分溜油約 4.5 kg を得其恒數沸點 153°—159°C ; d_{15}^{20} 0.8598 ;

n_D^{20} 1.4675。此分溜油に乾燥鹽酸瓦斯を通じて(水分は絶対に禁物)結晶を析出せしめたり、之が製法頗る簡單なるも其收率を良好とするは甚だ困難なり。從來知らるる方法は凡て先に α -ピネンを寒劑使用の下に $-10^\circ \sim 0^\circ\text{C}$ 位に冷却し置き、且つ瓦斯通過中も絶えず冷温を保持せしむる事必要なり。著者が前後數回にわたりて之が製造を行ひたる上氣付きたる 2. 3 の事項を挙げれば瓦斯通過の速度は出来る丈多量を烈しく數個の導入管より通ずるを有利とし且つ冷却温度は -10°C にても收率 50—60% ; 0°C にても 50—60% ; 15°C にて 50—55% ; $40^\circ\text{—}45^\circ\text{C}$ にて 45% なる結果より考ふる時 0°C にて可なるを知る、更に收率に關しより重大なる關係ある因子の他に存するは明かにして興味ある事なり。斯くて毎回約 60% に當る白色結晶を得たる外更に暗褐色母液は冷却により白色結晶を析出せしむるを得て 4 kg の α -ピネンより粗鹽酸ピネン結晶 2.8 kg を製造せり。次に之が精製法に關しても數多の特許等あり。

D. R. P. 175662 竝に 182044 に於ては稀酸又はアルカリ、アルカリ土類竝に夫等の炭酸鹽を使用し副産物の鹼化を行ひたる後 ($80^\circ \sim 100^\circ\text{C}$) 減壓の下に昇華法により精製す。French. P. 348618 にては過マンガン酸加里により混入不純物を酸化除去す。何れも鹽酸ピネンが化學構造上比較的強固なる性質を利用して他の混入不純物を酸化、鹼化又は分解し減壓状態にて精製するものなれど尙詳細は不明なり。著者は比較的之等の法に比し操作簡單なる酒精使用の法を採用せり。即ち粗製品を先づ 1% の KOH 溶液にて酸性を除き次に充分水洗ひをなし洗液が全く中性となりたる後之を素焼板の間にはさみ乾燥しこのものに對し略同量の酒精を加へ(此使用量は別に種々比較したる結果見出したるもの)酒精の沸點を超えざる温度に加熱する時は全部溶解し上下 2 層に分る。上層は溶解せる鹽酸ピネン、下層は酒精竝に之に溶解せる鹽酸ピネンより成る。之を放冷せしむれば純白結晶となり析出するを以て之を濾別し酒精性濾液は更に冷却により ($-10^\circ \sim 0^\circ\text{C}$) 析出するを知る。斯くて 2.5 kg の粗鹽酸ピネンより精製品約 2.2 kg を得。融點 $120\text{—}122^\circ\text{C}$ 。

2. カンフェン製法の比較實驗

次の 6 種製法に關し其生成物の比較實驗を行ひたり。

實驗番號	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
製法名	Reychler 法	D.R.P. 228613	Weitz 法	Skita 法	D.R.P. 206386	Basler 會社法
精製鹽酸ピネン	200 g.	130 g.	200 g.	173 g.	180 g.	51 g.
脱鹽酸劑	{ Phenol 380g. { KOH 180g.	{ Na_2CO_3 21g. { $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 22g. { CaO 22g.	{ ZnO 200g. { NaOH 50g.	{ Phenol 150g. { 無水 Na_2CO_3 106g.	{ α -naphthyl- { -amine 150g.	{ PbO 38g. { ステアリン酸 100g.
加熱温度	$160^\circ\text{—}190^\circ\text{C}$	$130^\circ\text{—}160^\circ\text{C}$	$125^\circ\text{—}150^\circ\text{C}$	$130^\circ\text{—}150^\circ\text{C}$		$180^\circ\text{—}190^\circ\text{C}$
加熱攪拌時間	3 時間	2.5 時間	3 時間	2.5 時間		5 時間

(注意) 製法(E)は始め $180^\circ\text{—}200^\circ\text{C}$ に 1 時間ばかり加熱したるにコルク栓犯されしを以て次に $130^\circ\text{—}160^\circ\text{C}$ にて 2 時間加熱を續けたるなり。

之等各法による反應生成物は之を蒸氣蒸溜によりて採取したり。各製法の生成物次の如し、但し (A), (B) 等の記號は各法に對應す。

(A) 固體 100 g. 液體少量

固體生成物は之を 1% NaOH 溶液にて洗ひ更に充分水洗し乾燥せしめて蒸溜せしに 155°—161°C にて大部流出せり。融點 43.5°C d_{4}^{60} 0.8430 常溫にて白色結晶、收率 62%

(B) 固體 — 液體 67 g.

液體生成物を 1% NaOH 溶液にて洗ひ次に充分水洗し燒芒硝にて乾燥せしめし後分溜に附したり。(常壓にて)

沸 點	性 狀	得 量	沸 點	性 狀	得 量
159°C 以下	白濁液	18 g.	170°~175°C	無色液	5 g.
159°~165°C	//	22 //	175°~180°C	//	4 //
165°~170°C	無色液	10 //	180° 以上	黃褐色液	8 //

の諸部に分れ之を放冷し置きしに何れも常溫にてカンフエン狀結晶を混生し來たり。收率 61 %

(C) 固體 — 液體 —

本製法に置きては固體液體何れも蒸氣蒸溜により採取し得ざりき。

(D) 固體 87 瓦 液體 微量

同様 1% NaOH 液にて洗ひ次に水洗し乾燥せしめし後蒸溜したり、156°—162°C にて大部溜出す、放冷せしに無色透明の結晶となりたり。融點 49—50°C. d_{4}^{60} 0.8752.

(E) 固體 少量 液體 —

蒸氣蒸溜によりて得たる生成物は淡紫色の固體少量なり、之を稀醋酸液にて洗ひ水洗したる後エーテルに溶し芒硝にて脱水し分溜せり。

30°~40°C エーテル溜出 80°~170°C 無色液 (放冷後は白色結晶) 170° 以上は褐紫色の残渣を得たり。

(F) 固體 少量 液體 —

蒸氣蒸溜によりて得たる物は淡黄色脂肪酸臭ある結晶性物質なり。試みに之を $\frac{1}{2}$ N KOH 液 50 cc にて充分アルカリ性とし (若し含有さるとせば其の脂肪酸を可溶性の石鹼とならしむ爲) 之に水を 150 cc 加へ 40°C に加熱せる後一夜放置せり、然るにこの混合物の上層に再び粒塊を生じ (色は淡黄) たるを以て之を濾別水洗したる後再び $\frac{1}{2}$ N KOH 液にてアルカリ性としたるに殆ど溶滅したり。故に本固體生成物がカンフエンに非らざる事を知りたり。

以上各法による反應生成物の概括的觀察によると (A) 製法即ちフェノラート法が良好となりたるも直ちに同法を以て最良となすは早計の極にして、尙操作上の不備不熟練による結果を考ふる時上記の實驗のみにては判斷し難きは明かなり。されど著者は時日其他の理由の下に (即ち本實驗着手當時の目的は寧ろ龍腦の合成に在りたる爲) 各法の比較を充分嚴密に行ひ難かりし故比較的簡便にして工業的に有利と考へたるフェノラート法に關し更に少しく研究を進めたり。

3. フェノラート法に於ける各種の比較實驗。

Reychler 法を以て主たる標準となし同法に於ける3つの因子即ち原料鹽酸ピネンの一定量に對し脱鹽酸劑の種類並に量、加熱溫度、更に加熱攪拌時間に關し種々條件を變更して反應せしめ以て反應生成物の得量並に性状を比較せり而して生成物は凡て反應終了後濃 NaOH 溶液にて充分アルカリ性とせし後蒸氣蒸溜により採集せり。

第 一 表 (製法條件と生成物との比較)

實驗番號	原料		溶 媒		脫 鹽 酸 劑		加 熱 溫 度	加 熱 時 間	反 應 生 成 物 の 得 量			反 應 生 成 物 の 特 數		
	精製鹽酸ピネン	種 類	種 類	使 用 量	種 類	使 用 量			固 體 (瓦)	液 體 (瓦)	合 計 (瓦)	理論數に對する%	融 點	沸 點
0—1.	200 gms	Phenol	380 gms	KOH	180 gms	160°-170°C.	3. hrs	100(精製)	—	100	62.00	43.5°C	155°-161°C	0.8430
0—2.	173 "	"	150 "	Na ₂ CO ₃ (蒸)	106 "	130°-150°C.	2. "	87 (,)	—	87	63.50	50.0 "		0.8752
No. 1.	200 "	"	380 "	KOH	180 "	100°C	3. "	150(粗製)	—	150	94.93	99.0 "	158°-165°C	
"	"	"	"	"	"	"	4.5,	159 (,)	—	159	100.63	67.0 "	156°-163°C	
"	"	"	"	"	"	125°-140°C	4. "	128 (,)	11	139	87.97	43.0 "		0.8594
"	"	"	"	"	"	100°C	10. "	146 (,)	—	146	92.41	52.5 "		0.9108
"	"	"	"	"	240 "	{ 130°-140°C	3.5,	126 (,)	10	136	85.64	43.0 "		0.8636
"	"	"	380 gms	"	180 "	125°-140°C	3. "	107 (,)	25	132	83.12	48.0 "		0.8804
"	"	Phenol	"	"	"	"	"	125 (,)	20	145	91.31	42.5 "		0.8733
"	"	"	"	NaOH	"	130°-140°C	"	90 (,)	33	123	77.46	40.0 "		0.8412
"	"	"	"	Ca(OH) ₂	"	"	"	—	62	62	39.04	—		
"	"	"	"	K ₂ CO ₃	"	"	"	115 (,)	32	147	92.57	44.5 "		0.8599
"	"	"	"	Na ₂ CO ₃ (蒸)	"	"	"	117 (,)	23	140	88.16	41.0 "		0.8494

第 二 表 (液體生成物の常壓に於ける分溜表)

實驗番號	分溜溫度	分溜速度	155°C	160°C	163°C	167°C	171°C	175°C	180°C	185°C	190°C	190°~
No. 6.	20° d ₄ ²⁰	0.5 gm(L)	1 gm(C)	0.5 gm(C)	1 gm(C)	2 gm(C)	2 gm(C)	2 gm(L)	2 gm(L)	3 gm(L)	4.5 gm(C)	4.5 gm(L)
"	20° d ₄ ²⁰	2 gm(L)	3 gm(L)	2 gm(L)	2 gm(L)	2 gm(C)	0.9252	0.9314(C)	0.9221(C)	0.9595		
"	20° d ₄ ²⁰	0.8660	0.8940	0.9127	1.5 gm(L)	0.5 gm(L)	0.5 gm(L)	1 gm(L)	2 gm(L)			
"	20° d ₄ ²⁰	11.5 gm(L)	5.5 gm(C)	16.5 gm(C)	16.5 gm(C)	5.5 gm(C)	1.5 gm(C)	8.5 gm(C)	8.5 gm(C)	0.9830		
"	20° d ₄ ²⁰	0.9463	0.9604	0.9576	0.9632	0.9632	0.9632	0.9745	0.9830			
"	20° d ₄ ²⁰	1.5 gm(C)	1 gm(C)	4 gm(C)	6.5 gm(C)	1.5 gm(C)	2 gm(L)	1 gm(L)	2 gm(L)	3.5 gm(L)	0.9968(C)	0.9906
"	20° d ₄ ²⁰	3 gm(L)	4 gm(C)	4.5 gm(C)	3 gm(L)	2.5 gm(L)	3.5 gm(L)	3.5 gm(L)	3.5 gm(L)			
"	20° d ₄ ²⁰	0.8305(C)	0.8615	0.9096	0.9152(C)	0.9039	0.9067	0.9096	0.9096			

但し、(C)...結晶
(L)...液狀
(C)...兩者混合狀

第一表に於ける No. 1. No. 2 の固體生成物の融點は 99°C 竝に 67°C にしてカンフェン生成物としては高きに過ぐ、更に之等を常壓蒸溜したるに 160°~165°C にて何れも鹽酸瓦斯の發生烈しく兩者共に未だ反應完結せられざりしを知り、No. 4 と比較し加熱時間の不足と考へ得らる、又 No. 9 はフェノールに對し Ca(OH)₂ の使用量過多によるものと思ふるなり。而して上記の結果よりフェノラート法の條件は鹽酸ピネン 200 pts. に對しフェノール 380 pts. KOH 180 pts. にて 130°~150°C に 3 時間加熱攪拌を以て最良と見做す。

4. フェノラート法による固體、液體生成物の檢索竝に確認實驗

(1) 固體生成物に就きて

第一表に於ける No. 6 より No. 11 に至る固體生成物を混合して常壓の下に金屬ナトリウムを使用し五回分溜を繰返せしに次の結果を得たり。

	(A)	(B)	(C)		
沸點	157°C以下	157°~159°C	159°~161°C	162°~173°C	173°以上
得量	8 g.	400 g.	293 g.	17 g.	81 g.
融點	—	49°C	49°~50°C	—	81°C
性状	白色結晶	„	„	—	黄褐色結晶

(A), (B), (C) 3 部に就きて確認試驗を行ひたり。

(A) 157°—159°C 溜出部 (白色結晶) 300 g. に Bertram & Walbaum 法 [*J. pr. Chem.* 49 1.] を施し醋化物 (I) を求め更に常法により鹼化物 (II) を生成せり。

(I)	淡黄褐色油狀	(II)	淡褐色粉末結晶
	沸點 230—233°C		龍腦様香氣
	d_{4}^{30} 0.9918		融點 186°C
	d_{4}^{20} 0.9913		得量 126 g. (68%)
	得量 246g. (57%)		

更に (II) を精製石油エーテル (沸點 50°C 以下にて溜取したるもの) より再結晶 (6 回) せしめたるに融點 202°C となり、之をベンゾールに溶し乾燥鹽化亞鉛を加へ加熱したるに、反應生成物はカンフェン様芳香、白色結晶、融點 45.5°C、沸點 157°~158.5°C、 d_{4}^{50} 0.8609 となりたるを以て、(A) 部はカンフェンなるを知りたり。

(B) 159°—161°C 溜出部 (白色結晶) 200 g. に (A) と同様の方法を施行せり。

(I)	淡黄褐色油狀	(II)	淡褐色粉末結晶
	沸點 229°—230°C		融點 190°C
	d_{4}^{30} 0.9912		龍腦様芳香
	d_{4}^{20} 0.9907		得量 88 g. (67%)
	得量 156 g. (55%)		

(II) を精製石油エーテルより 6 回再結晶せしめしに融點 207°C. 之をベンゾールに溶し乾燥鹽化亞鉛を作用せしめて得たる反應生成物は、カンフェン様芳香、白色結晶、融點 47°C、沸點 157~

158°C · d_{40}^{50} 0.8602 故に (B) 部もカンフエンなり。

(C) 173° 以上部 (黄褐色結晶)

本物質は 融點 80°C 而も若しく鹽酸様刺戟臭に富み其結晶狀もカンフエンの夫れとは異なり鹽酸ピネンに類似せり。著者は試みに本物質と精製鹽酸ピネンとを別々に無水醋酸竝に乾燥醋酸曹達を以て醋化せしめしに

供試物	醋化生成物	供試物	醋化生成物
1. { 173° 以上部 融點 80°C	→ { 融點 110°—111°C 白色細結晶 アルコールの量 3.8%	2. { 精製鹽酸ピネン 融點 122°—124°C	→ { 融點 119°—120°C 白色細結晶 アルコールの量 5.3%

なる結果を得たるにより本物質は未反應の鹽酸ピネン竝に加熱により生ぜし其分解生成物との混合物と思考す。

(ロ) 液體生成物に就きて:—

第二表に於ける實驗 No. 6 ~ No. 11 に至る各液體生成物を更に毎回金屬ナトリウムを絶えず補足し常壓の下に分溜を繰返して以て主溜出部竝に Na 附着殘溜部に大別したり。

實驗番號 No. 6. 七回分溜を行ひて次の結果を得たり。

No. 7 四回分溜の結果次の如し。

	主溜出部		Na 附着殘溜部		主溜出部		Na 附着殘溜部
	(A)	(B)			(A)	(B)	
沸點	161°~162°C	162°~163°C	172° 以上	沸點	158°~159°C	159°~160°C	172° 以上
得量	3.8 g.	1.3 g.	2.5 g.	得量	1.5 g.	1 g.	7.7 g.
d_{40}^{50}	0.8875	0.8943	0.9971	d_{40}^{50}	0.8584	0.8602	0.9638
n_D^{50}	1.4749	—	—	n_D^{50}	1.4644	—	—
融點	45°C.	—	—	融點	46.5°C	—	—
性狀	純白結晶	—	茶褐色油狀	性狀	純白結晶	—	茶褐色油狀

No. 8. 五回分溜により次の如し。

No. 9. 五回分溜の結果

	主溜出部		Na 附着殘溜部		主溜出部		Na 附着殘溜部
	(A)	(B)			(A)	(B)	
沸點	156°~157°C	157°~158°C	167° 以上	沸點	151°~152°C	152°~154°C	167°C 以上
得量	18 g.	12 g.	0.8 g.	得量	7.2 g.	0.9 g.	16 g.
d_{40}^{50}	0.8635	0.8647	—	d_{40}^{50}	0.8650	0.8660	0.9745
n_D^{50}	1.4634	1.4631	—	n_D^{50}	1.4756	—	—
融點	48°C	48.5°C	—	融點	44°C	—	—
性狀	純白結晶	純白結晶	茶褐色油狀	性狀	純白結晶	純白結晶	茶褐色油狀

No. 10. 五回分溜にて

No. 11. 五回分溜の結果

	主溜出部		Na 附着殘溜部		主溜出部		Na 附着殘溜部
	(A)	(B)			(A)	(B)	
沸點	157°~158°C	158°~161°C	172°C 以上	沸點	158°~160°C	160°~163°C	167° 以上
得量	7 g.	1 g.	2.8 g.	得量	11.5 g.	1 g.	0.6 g.

融點	48°C			d ₄ ^{50°}	0.8624	0.8650	0.9252
d ₄ ^{50°}	0.8596	8610	0.9906	n _D ^{50°}	1.4671		
n _D ^{50°}	1.4666			融點	47.5°C		
性狀	純白結晶	純白結晶	茶褐色油狀	性狀	純白結晶	純白結晶	茶褐色油狀

更に之等の主溜出部に就きて Bertram & Walbaum 法により檢せしに下の如く決定的に Iso-borneol なるを知りたるを以て

生成せるイソボルネオール				生成せるイソボルネオール			
No. 6.	161°—162°C の部	融點	209°—210°C	No. 9.	151°—152°C の部	融點	210°—211°C
,,	7. 158°—159°C ,,	,,	210°—211°C	,,	10. 157°—158°C ,,	,,	209°—210°C
,,	8. 156°—157°C ,,	,,	211.5°C	,,	11. 158°—160°C ,,	,,	210°—210.5°C

液體生成物の大部は同様カンフェンなるを認めたり。

次に Na 附着殘溜部は之を純アルコールに溶し氷醋酸竝に脱水せる醋酸曹達により 醋化せしめエステル價を求め更に鹼化後生ぜし結晶 (白色) の融點を測りしに次の如し

	エステル價	含有アルコール%	分離せるアルコールの融點		エステル價	含有アルコール%	分離せるアルコールの融點
No. 6.	237.58	80.19	210°C	No. 9.	128.49	39.45	210°C
,,	7. 226.94	75.27	210.5°C	,,	10. 231.67	77.64	209.5°C
,,	8. —	—	—	,,	11. —	—	—

故にこのアルコールの%はイソボルネオール含有量に他ならず。依つて液體生成物は其大部は固体カンフェンよりなり之に少量のイソボルネオール混在するを知る。

5. フェノラート法に於ける生成物の比較。

第三表 (反應生成物と確認物質との割合)

	固 體 生 成 物		液 體 生 成 物	
	カンフェン	鹽酸ピネン	カンフェン	イソボルネオール
No. 6.	66.90% (83.6 g.)	8.72% (10.9 g.)	32.50% (6.5 g.)	8.00% (1.6 g.)
,,	7. 69.53 , (74.4 ,)	9.06 , (9.7 ,)	14.80 , (3.7 ,)	23.20 , (5.8 ,)
,,	8. 67.22 , (60.5 ,)	8.77 , (7.9 ,)	66.36 , (21.9 ,)	—
,,	9. —	—	18.00 , (11.1 ,)	9.84 , (6.1 ,)
,,	10. 67.21 , (77.3 ,)	8.78 , (10.1 ,)	34.06 , (10.9 ,)	6.10 , (1.95 ,)
,,	11. 67.44 , (78.9 ,)	8.80 , (10.3 ,)	58.00 , (13.3 ,)	—

第四表

	理論數に對する全得量の%	全得量に對するカンフェンの%	全得量に對する鹽酸ピネンの%	全得量に對するイソボルネオールの%
No. 6.	91.31 %	62.14 %	7.52 %	1.20 %
,,	7. 83.12 ,	59.17 ,	7.35 ,	4.40 ,
,,	8. 77.46 ,	67.00 ,	6.42 ,	—
,,	9. 39.04 ,	18.00 ,	—	9.84 ,
,,	10. 92.57 ,	60.00 ,	6.87 ,	1.32 ,
,,	11. 88.16 ,	65.86 ,	7.36 ,	—

第 五 表

	溶 媒	フェノール	フェノール	フェノール	フェノール	フェノール	クレゾール
生成物の%	脱鹽酸劑	KOH	NaOH	Ca(OH) ₂	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	KOH
カンフエン		62.14%	67.00%	18.00%	60.00%	65.86%	59.17%
鹽酸ピネン		7.52 ,,	6.42 ,,	—	6.87 ,,	7.36 ,,	7.35 ,,
イソボルネオール		1.20 ,,	—	9.84 ,,	1.32 ,,	—	4.40 ,,
固體生成物		79.61 ,,	57.32 ,,	—	73.24 ,,	74.52 ,,	68.15 ,,
液體生成物		12.73 ,,	21.00 ,,	39.04 ,,	20.38 ,,	14.65 ,,	15.92 ,,
全 得 量		91.31 ,,	77.46 ,,	39.04 ,,	92.57 ,,	88.16 ,,	83.12 ,,

第三表乃至第五表によりて次の事項を認むるを得。

1. カンフエンは凡ての場合に生成し鹽酸ピネンは Ca(OH)₂ の時は之を認めず。
2. 全得量は K、竝にフェノール使用の場合大にしてイソボルネオールは K の場合は生じNa の時は生成せず且クレゾール使用の方フェノールの場合より多し。

6. フェノラート法に於ける反應機作に関する實驗。

鹽酸ピネンをフェノラート法にて處理したる時カンフエン竝にイソボルネオールを得たる事實に對して著者は別にカンフエン、イソボルネオールを可及的純粹に合成し之等を同法にて處理し、其生成物を檢せり。

(a) カンフエンにフェノール KOH を作用せる時、

供試物	沸點 157°~158°C 融點 49°C d_{4}^{60} 0.8589 n_{D}^{58} 1.4558 純白結晶 使用量 100 g.	生成物	固體→ 沸點 157°~159°C 融點 49.5°C d_{4}^{60} 0.8575 純白結晶 得量 98 g. n_{D}^{60} 1.4562 液體→ ナシ

(b) カンフエンにフェノール NaOH を作用せる時、

供試物 (a) と同じ	使用量 20 g.	生成物	沸點 157°~158.5°C 融點 49°C d_{4}^{60} 0.8596 n_{D}^{60} 1.4564 純白結晶 得量 17 g. 液體→ ナシ

(c) カンフエンにフェノール Ca(OH)₂ を作用せし時、

供試物 (a) と同じ	使用量 20 g.	生成物	沸點 157°~158.5°C 融點 48.5°C d_{4}^{60} 0.8598 n_{D}^{60} 1.4552 純白結晶

(得量 18 g.
液體 → ナシ

(d) イソボルネオールにフェノール NaOH を作用せし場合、

イソボルネオール (融點 211°C) → 生成物 (融點 210.5°C)

純白細結晶 龍腦様芳香

之をベンゾールに溶し乾燥鹽化亞鉛により作用せしめし時の

生成物は { 沸點 157°~159°C
融點 47°C
d₄^{60°} 0.8596
n_D^{60°} 1.4521
純白結晶狀

(e) イソボルネオールにフェノール Ca(OH)₂ を作用せし時、

イソボルネオール (融點 211°C) → 生成物 (融點 210°C)

龍腦様芳香 純白細結晶

之がベンゾール乾燥鹽化亞鉛による脱水生成物を檢せしに

生成物 { 沸點 156°~158°C d₄^{60°} 0.8609
融點 46.5°C 純白細結晶
n_D^{60°} 1.4530

故に カンフエン —フェノラート法—→ カンフエン

イソボルネオール —フェノラート法—→ イソボルネオール

なる事實より考へて鹽酸ピネンより一度カンフエン又はイソボルネオールに分子構造變移せし上はフェノラート法によりて何等化學變化を受けざるを知る。

摘 要

1. 鹽酸ピネンよりカンフエンを製造する數種の方法を比較し其媒體竝に生成物を精査し最良の條件を求めたり。
2. 此條件にて生成する物質はカンフエンを主とし同時にイソボルネオールを副生するを認めたり。
3. 鹽酸ピネンは此反應の間に於て直接カンフエン又はイソボルネオールを生成するものにしてカンフエンとイソボルネオールとの間には相互に何等の關係なし。
4. フェノラート法によりて得らるる液體生成物は固體カンフエンに少量のイソボルネオールの混在せるものに外ならず。

[本實驗に就き御懇篤なる御教導を蒙りたる高砂香料會社技師長理學博士堀内利器氏竝に當教室諸先生に深く感謝す]

火花放電による揮發性有機化合物の燃焼に就いて (續)

山口 榮 一

微量の揮發性有機化合物を間斷なく生成し而かも其成分の漸次變化する場合に尠くとも其炭素含有量及び水素含量を知らんとする目的を以て過剰の酸素の現存に於て之を火花放電管中に於て完全に燃焼せしめ燃焼果成物を鹽化カルシウム管及び曹達石灰管を通過せしめ各管重量の増加を實測せる試験の結果に就ては既に(本會報12號24頁)報告したるが、所期の目的を充分に到達し得ざりしのみならず、燃焼率の算出法不完全なりき。余は引續き此試験を數十回反覆し其結果は尙充分なるものとは言ひ難きも前報に比し多少の進展を觀る事を得たれば茲に其結果の一部を記さんとす。

實驗裝置の變更點 實驗裝置は前報に記したるものに些少の變化を加へたるが、重複を避くる爲主として變更箇所のみを就きて述べてし。

1. 酸素發生器 酸素通過部分の抵抗増加に備ふるため電解槽稀硫酸の水頭、及び陽極室硝子管の高さを増加し最大水頭を 48 cm とせり。又陽極としては白金網極を廢し、薄き白金圓板に白金導線を熔着せるものを用ひたり。此結果電流密度増大せる爲副生オゾン量亦増大せり。

2. オゾン分解用電熱管爐 前項既述の理由によりオゾン分解用管爐の平均溫度を増加して中央部の溫度を 500°C を超えしめたり。従つて管爐磁製管と加熱硝子管(前項陽極室に熔接す)と融着したり。よりにて細線銅網を以て硝子管の加熱部を捲き硝子管と磁製管との接觸を防ぎたり。

3. 酸素洗滌乾燥塔 60%苛性加里溶液及濃硫酸を收めたる市瀬式洗滌瓶各 1 個、豫め減壓下に加熱除濕せるメルク社鹽化カルシウム(“feinkörnig”)を充填せる氣體乾燥塔一個よりなる。

4. 毛細管 乾燥塔頂部活栓の次に内徑 0.5 mm 長さ 6 cm の毛細管を接続し試料蒸氣の逆行に備へたり。

5. 試料管 本試験は微量の有機物蒸氣を含有する酸素に火花放電を行ひ完全に燃焼せしめ得るや否やを知らんとするものなれば成分已知の試料を用ひたり。試料管としては水平部の長さ 6 cm、垂直部の長さ 8—12 cm の丁字形硝子管を使用せり。其垂直部の下端は熔封し、此處に試料を收む冬期は垂直管下端即ち試料を小なる電熱板にて微温せり。電熱板は雲母薄板にユーリカ線を捲き二枚の雲母薄板間に挟みたるものなり。夏期は全く加温せず、却て垂直管の上部枝點に近き部分の内徑を約 1 mm とせり。其他の部分は總て内徑 3 mm とせり。要之、酸素中に於ける試料蒸氣の量、過大なる時は完全燃焼に必要な量の酸素存する場合にも、火花放電により一部「樹脂化」する虞あり。故に斯る方法によりて酸素中に蒸發する試料蒸氣の量を調節することは此試験の操作上最も肝要なる點なりとす。

6. 火花放電管 内徑 3 mm 長さ 18 cm の所謂硬質硝子管の一端(甲端と名く)より約 5 cm の部分に徑 0.5 mm の白金線 2 本を對向熔封せるものにして兩線突端の間隙を 0.5 mm ならしめ之を火花間隙とす。甲端と火花間隙との間には硝子棒に薄き白金板を緊く捲けるものを收め硝子管内部の空隙を微細ならしめ火焰が試料管に傳播するを防ぎたり。硝子管他端と火花間隙との間の部

分は小なる電熱管爐にて加熱し火花放電により生ずるオゾンを分解するものとす。

7. 鹽化カルシウム管及び曹達石灰管 燃焼果成物吸収用の鹽化カルシウム及び曹達石灰を填充するに用ひたるU字管は前報より大型のものを用ひたり。即ち吸収劑充填部の外徑は約 1.9 cm, U字に沿ひての長さ 15 cm にして吸収劑収容量は鹽化カルシウムの場合は平均 15 g. 炭酸瓦斯吸水管に於ては曹達石灰 9 g. 鹽化カルシウム 7 g. なり。鹽化カルシウムはメルク社製細粒品にして曹達石灰はカールバウム社曹達石灰を使用し使用前に前だち約 2 mm の減壓下の下に靜かに一樣に加熱し可及的に除濕し置くものとす。鹽化カルシウム管の場合は充填後乾燥炭酸瓦斯の氣流を約 2 時間通じ更に全く酸素にて置換したる後使用する。曹達石灰管の場合は曹達石灰端の綿栓を少量の蒸溜水に濕ぼし置くものとす (e.g. F. Pregl: Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin, 1930, 47)。

8. 保護管の尾端には極めて細く引延せる硝子管を附し酸素瓦斯洗滌乾燥用液體を泡出する際に於る酸素氣流速の急激なる變化を防止せり。

實驗方法 先づ 2 及び 6 に記せる電熱管爐を所要の溫度となし、5 の試料管の部位に乾燥硝子管を連結し酸素を通じ置く。次に放電を開始せしめ、4 に記せる活栓を閉ぢ手早く硝子管と試料管とを置き換へ活栓を開き約 18—45 時間の後硝子管にて試料管を置き換へ、猶 1/2 時間酸素を通じたる後試料管及び吸水管を秤量するものとす。

試料管に試料充填の際は水平部は試料にて汚損せざるを要す。又之を裝置より取外したる時は直ちにゴム管及び硝子栓にて兩開放端を閉づるは勿論なり。

實驗結果 次表中試料蒸發量とは實驗前後に於ける試料管重量の差なり。又炭素及び水素百分率とは兩吸水管重量の増加と試料蒸發量より燃焼分析の計算法により求めたるものなり。又吸水管は同種のもの必ず 2 個宛合計 4 個を連結せり。

試料	試料蒸發量 (g)	酸素通過時間	兩鹽化カルシウム管増量合計 (g)	兩曹達石灰-鹽化カルシウム管増量合計 (g)	水素百分率 (%)	炭素百分率 (%)	理論數 (%)
純ベンゼール	0.0540	20	0.0374	0.1863	7.7	94.1	C = 92.3 H = 7.7
	0.0969	40	0.0695	0.3212	8.0	90.7	
	0.0456	18	0.0322	0.1574	7.9	94.1	
“純アルコール”	0.0541	—	0.0635	0.0969	13.1	48.8	C = 52.1 H = 13.1
	0.0550	18	0.0645	0.1048	13.1	53.8	
	0.0766	45	0.0887	0.1458	13.0	51.9	
	0.0400	17	0.0452	0.0754	12.6	51.4	
	0.0528	17	0.0634	0.1024	13.4	52.9	

實驗結果の考察と脂肪油類低温酸化の際に生成逸出する炭素及水素量の定量に應用する事の可能性 以上の如く尙ほ満足すべき結果とは言ひ難きも蒸發量少き場合に概括的の數字を得るの目的には使用し得るものと信ず。但し前掲の實驗結果は容易に燃焼し得るものにつきて得たるものにして難燃性とも稱すべき氷醋酸の如き場合、或は容易に固形酸化物となるベンザルデハイドの如き場合につきては更に裝置及び操作に改良を行はざれば著しく誤れる結果を與ふる事は著者の再三經驗せ

る所なり。

次に本法を亞麻仁油の酸化の如き試験に應用して逸出炭素及び水素量を知り、之に亞麻仁油の重量増加と合算し所謂“真正”酸素吸収量を求むる試験 (Krumbhaar, *Analyst*, 1914, 92) の結果は酸化銅法と比較したる結果、斯く揮發逸散量少き場合は (e.g. J. D'ans, *C. U.* 1926, 293 et seq.) 利用して大差なきことを確めたり。此事項に關しては更めて公表せんとするものなり。(了)

【講 義】

本邦セメント工業の技術的趨勢

秋 山 桂 一

本稿は昭和六年五月二十七日理工學部講話會に於て講演した内容に多少の修正補足を加へたもので甚だ概論的であることは御諒承を乞ふ。

- 目次 1. 乾式か濕式か 2. 特殊キルンの出現 3. ガストの處分 4. 磷酸工業との聯絡
5. 補遺

1. 本邦化學工業關係の投下資本金は約 14 億と稱され此の内セメント工業に投下された資本金は約 1.4 億圓にして本邦に於てはセメント工業は酒類醸造工業、製紙工業、石油工業、酸アルカリ工業、人造絹絲工業等と共に大化學工業の一つで其の生産能力は本年五月のセメント聯合會調査の數字を基礎として計算した所によると年額約 3750 萬樽の能力を有し恐らく世界第四位と思はれる。最近の實生産額は世界的不景氣、國內産業の萎靡、無謀に近い増産計畫の遂行等より驚くべき高率の操短を斷行中で本年六、七、八月は 5 割 5 分の制限率を發表して居る。故に多少の輸出を除いても 1 年の約半分は工場の運轉を中止すると云ふ慘憺たる狀況にある。現在我が國セメント工業は 17 會社 35 工場を擁し回轉窯總數 90 基 (土佐社の舊窯を入れると 93 基) で此の内セメント聯合會に這入つて居るものは 15 會社 33 工場である。以上の内濕式工場は淺野社西多摩工場、七尾社、土佐社の三工場窯數計 6 基、乾濕併用工場は秩父社、大阪窯業社、宇部社の 3 工場で、此の内、濕式に使はれる窯數は 4 基なるにより濕式窯總計は 10 基、即ち乾式との比 8 : 1 となる。然し秩父社の濕式窯は未だ火入れして居ない故正確には 9 : 1 の比で乾式と濕式の對立となつて居る。そこで前からの問題であるが濕式と乾式とはどちらが宜しいかと云ふことで爰に簡単に私見を述べることにする。

此の問題は仲々議論もあり簡単に斷定を下すことは出来ないが私は極く特殊の高級セメントを除いては乾式の方が經濟的にも技術的にも宜しいと考へる。世界に於けるセメント燒成方式は此の數年來濕式法が全盛となり乾式法による製造は約 30% に下落した。即ち丁抹の全セメント工場は何れも濕式法に轉換し、其他米國、英國、佛蘭西、獨逸等何れも競ふて濕式法を採用して居る。之れ高級セメントの問題がやかましくなり何れも高級セメントの製造は濕式法でとの觀念の結果であらう。

我が國に於てはセメント工業が輸入されて以來、専ら乾式法に依り製造されて居たが大戦當時大阪窯業社が濕式法による製造を開始し、震災後土佐社が濕式の新工場を造り此の頃よりセメント品質の高級化が重大な問題と化し、世界的風潮に刺戟されて濕式工場の建設に眞剣な考慮が拂はれるに至り、淺野社の西多摩工場、宇部社の濕式工場増設、七尾社新設、秩父社の濕式窯増設を見たのである。此の間大阪窯業社は濕式に依る高級セメントを賣出し、普通セメントは乾式に依る様轉換した。更に現在に於ては小野田社が濕式工場の新設工事を著々進めて居る。尙此の他に電氣化學工業社と日本窒素肥料社とあるが之れは特殊原料である故省くことにする。

私は昨年來之等濕式工場を見學して歩いたが、各社とも未だ濕式法に充分の確信を持たず更に研究の餘地あることの様に思はれた。

歐洲に於ける最近の濕式工場は何れも長大な窯を使用して居る。例へば Smith 會社の Unax 式 Economical Kiln とか Polisius 會社の Solo Kiln 等長きは 130 米、短いものでも 70 米位のものを使用し、使用石炭樽當り 34~38 kg 即ち 20~23% で窯尻廢氣の溫度が 170~250°C 邊にあり、従つて餘熱發電もせず簡単に製造をして居る、勿論電力は購入によるものであるが、かくして高級セメントの製造をして居るのである。合衆國に於ても 60 米以上の窯が採用され其の多くが餘熱發電をせず石炭消費量も少い。我國に於ける濕式工場は窯の長さは何れも 60 米以上で此の點合衆國と大體同様である。特に七尾社に設置されたポリシウス會社のゾロキルは 70 米、宇部社に設置されたユナックスキルンは 90 米で長大なものである。此の二社が餘熱發電をせずして他の土佐社、大阪窯業社、淺野社西多摩工場、秩父社等は餘熱發電装置を附屬して居る爲、窯の長さも多少前の二社のものより短い。燒成高は大體歐米と同様一基一日 1600 樽附近を示して居る。然し之等濕式に用ひる石炭量は發電しない所で 52~60 kg、其他は詳細を知り得なかつたが約 57~68 kg 程使つて居る様で歐米のそれと著しく大差を來して居る。勿論石炭の發熱量に於て多少の相違があり且つ歐米の濕式は殆どフィルタープレスをを使用して居る關係もあらうが、それにしても餘熱發電しない場合の窯尻の溫度が約 300~400°C の如くで之等は更に研究の餘地がある様に思へる。更に合衆國の如く石炭、石油、天然瓦斯の豊富にして電力の安價な所とか或は又歐洲に於ても然りで、例へば石炭トン當り 5~6 圓 (7500 Cal 位)、電力 1 kg 1 錢以下の所で石炭消費量も少いのであるから充分やつて行けるのであるが、我國の如く石炭トン當り 10 圓位 (約 7000 Cal) で、電力も減法高い所では此の石炭が假りに 10 kg 違へば樽當り 10 錢の差を生じ一本の窯で 1600 樽だけ燒くとしても 1 日 160 圓 1 ヶ月で 4800 圓と云ふ莫大な差額を生じて來るのであつて、此の點は我が國技術者が最も苦心をして居る所であるが各工場とも尙一層の理論化學的研究をする必要がある様に思ふ。例へば廢瓦斯の瓦斯分析とか第一次、第二次空氣の量等につき理論的に考察して間斷なく調節して行くべきで、私の見學した所で甚だしい所では瓦斯分析等殆ど行はぬ所さへあるのはセメント燒成の根本を無視したことで尙一層の注意を喚起したいと思ふ。

かく考へる時前記の如くにある我國濕式法の今後と云ふ事が實に重大な問題となつて來る。果して今後濕式法は我が國を風靡することが出来るかどうか? 大に疑問とせねばならぬ。

經濟的事情から考へるに乾式法による時は 60 米程度の窯で 1 日約 2000 樽焼け且つ石炭も 26~29%程度で濟み窯尻の溫度が 800~900°C を得ることから餘熱發電も出来る。之の内生産能力及石炭消費量は今後の研究により更に進歩するべく、現在だけでも經濟的に非常に有利である。私が此の四月まで居た大阪窯業セメントを一例にするなら乾式焼成を行つて居る時は三本の窯(約 60 米)で約 6600 kw の餘熱發電をなし工場内諸動力は全部自給自足をして居る。之れは決して濕式工場の眞似の出来る所でなく濕式窯では餘熱發電するとしても 1 基僅か約 1000 kw 出る位で不足はどうしても購入電力に依る外道がない。故に濕式法が乾式法に比して高い石炭を餘計に消費し而も工場動力用に高價な電力を購入せねばならぬと云ふことが濕式法工場今日の非運の最大原因である。今後努力せる研究あらうとも我國の如き燃料動力の高價な國に於ては經濟的には乾式法に優れることは相當困難であることを認める。

次に品質的に考へると濕式法の特徴と云はれる品質優秀如何と云ふに之れは確かに乾式法に優れて居る所あると思ふ。其等の優秀性に就ては從來多々報告されて居るゆゑ爰には略するが只要は乾式法との懸絶が甚だしいかどうかと云ふ點である。現在我が國に賣出されて居る所謂高級セメントに淺野社西多摩工場のペロセメント、大阪窯業社の高級セメントがある。最近には宇部社でも製造したとか聞いて居る。之等は何れも濕式法によつて作られて居るが、私は乾式でも高級セメントは製造不可能でないと思ふ。要は原料の均一性とクリンカーの粉碎にある。出來上りのクリンカーの硬軟等の差異は大した問題でない。私は本邦の如き國は歐米各國と事情を異にするのであるから濕式法を以つて高級セメントの神様とする必要なく、乾式法による品質の一段の高級化を研究するのが最善の策であると同時に其の詳細の理由は省くが現在程度の高級化は必ず成功するものと堅く確信する。

2. セメントは以前シャフトキルンを以て製造されて居たが需要の盛となるにつれとても間に合はず遂に現在の回轉窯の出現を見たのである。此の回轉窯も以前は短かつたが段々進歩するにつれ漸次改良擴大せられ現在に於ては 60 米程度のもは普通となり最近世界一に長いと云はれる 130 米の回轉窯さへ出現した。シャフトキルンと回轉窯に就ては一長一短あるが此の回轉窯の熱量損失と云ふものは見逃すことの出来ないもので私の計算した所によつても窯の表面より副射對流により逃れる熱量は供給熱量の約 20%位にまで昇り實に大きな損失と云ふべきである。前に述べた通り現在我が國に於ては 26~30% の石炭消費量であり歐洲の最も宜しい回轉窯でも 20%以上の石炭を要するが熱學に基礎を置いた理想的な窯を造るなら 6.35% で濟むと云はれて居る。そこで何か理想的な窯が出来ぬものかと考へられて來たが最近に現はれたのが Lepol Kiln と Flotation Kiln である。

レポールキルンは米國のレックスなる人が發明したのをポリシウス社が買つて研究改良した所からレポールキルト名付けられたもので之れは堅窯と回轉窯の長所のみを取つて聯結したものと云へる。即ち Travelling Grate 付のキルンとも考へられるもので二つの部分から成つて居る。原料は先づ回轉式の圓筒中で水をかけられて球狀の粒となり之が Endless のグレート上に導かれ進行す

る間に回轉窯の廢瓦斯の通過によりカルサインされる。カルサインされた原料は次で回轉窯中に落ちてシンターされ燒塊となる仕かけのもので要は原料のカルサイニングはグレート上で行ひシンターリングは回轉窯で行ふものである。之れに依るとダストは少く廢氣の溫度も低く、石炭は非常に節約されて普通の乾式法による約半分と云はれセメント燒成法の一段の進歩せるものと思はれる。之れは現に伯林郊外及デッソー市附近で行はれて居り其の石炭消費量は 13.3 %で濟むと報告されて居る。

次に Flotation Kiln であるが私はセメント工場に居る時分回轉窯のフード (Food) の附近にクリンカーの微細粒とも思しき青黑色の粒が澤山たまるのを見た。之を取つて粉砕し試験した結果を聞いた所普通セメント製品に劣らぬ相當の強度が出たのである。此の細粒は吹込微粉炭が點火の際其の吹込の激烈、及空氣の量の關係から爆發的となり窯から飛び出して來たのであつて之は必ずしも窯中に浮遊して居た原料が浮遊狀に於て化合したものと云へぬが、之の事からクリンカーを粉末狀に燒くことが出來たら 便利ではないかと考へ議論したことがあるが、結局原料のインチメーションが悪いからセメント岩でも原料に使はぬ限り到底無理であらうとなつて研究もしなかつた所が、既にこれは英國で著目され且つ試験結果も良好だと云ふことが昨年 Geoffrey Martin 氏により發表され不可能でないことが立證された。これ即ち Flotation Kiln である。其の主旨は窯の奥で原料を浮遊せしめ輻射による熱を此の浮遊粒子に吸収させる様工夫したもので其の爲に山腹の様な地勢の所へ窯を築く。此の窯の上部は廣い朝顔型となつた堅窯で此處から原料に或る渦運動を與へながら窯中に落ち、下からは微粉炭を吹込んで原料が窯内を浮遊して居る間に燒かれて細いクリンカーとなつて下に落ちる様にしたもので濕式の場合はスラリーを噴霧状に入れるのである。之の最も困難とする所は原料の細度にドラフトの調節である。此の方式によると連続的に大量生産が出來、堅窯固定である故動力も少く回轉窯の様に内部にリングの附着することも少く内張煉瓦の損消も少く且つ製品に粉砕する場合非常に利益がある。

以上二つの新形式の窯は未だ試験時代であるが先づセメント燒成法の尖端を行くものと云ふべく早晩之等の問題を考慮せねばならぬ時代が來るのではないかと思ふ。

3. セメント業者が過去から弱つて居る問題にダストの處分問題がある、此のダストは濕式工場では割合に少いが乾式工場では非常に多い、町にある工場では主としてコットレル式電氣收塵装置、或はクラーク等により回収して煙突より飛散するのを防いで居る。さて此の電氣收塵したダスト及煙道ダストの處分であるが現在の所良策がない。これは窯一基から少くとも 1日30トン以上多くて50~60トンにも昇ることがある。此のダストの中には使用原料の粘土の種類に依つては加里を 5~10%位含むことがある故、以前は多少肥料に使はれたこともあるが其の肥効の小さな點から現在は殆ど用ひる者なく更に加里の少いものに至つては全くの困りものである。現在各社共止むなく之を原料中に戻して再び窯の中に送つて居るが此のダストが原料中に混ぜられる時は出來上つたセメントの品質を非常に悪くする。之はダスト中に於ける硫酸分が段々と蓄積されて多くなり之がセメントクリンカー中に一部残つてセメントの主要水硬成分となされるアリットの生成を妨害するもの

であると云はれて居る。私は此の點を非常に重大に考へて窯中に於ける硫酸分の變化狀態及ダスト中の硫酸分に就き色々と研究し其詳細は近く工業化學雜誌に報告する豫定であるが、硫酸分は窯中燒成帶の始まりで急激に減少し普通は0.2%前後になるものが、之が原料中に硫酸分を多く含む時はどうしてもそれ以上クリンカー中に殘存することゝなるのであつて、また、ダストを原料中に多く加へた場合の如きは其の可能性を増大するのである。一般にクリンカー中に硫酸分が多く残ればセメントにする時石膏を適當に少く加へればよいではないかと云ふが、之は根本的に誤れる考へであつて同じ硫酸分でもクリンカー中の硫酸分は既に毒の役目を果して居るもので石膏の硫酸分とは其の作用が異なる譯である。かくセメントの品質を悪くする硫酸分は前述の如く燒成に際してダスト中に多く吸収され之れが漸次窯と煙道を循環して其の量益々多くなりそれだけクリンカーの性質を悪くして行くのである。それで私はコットレル電氣收塵室の下部のホッパーよりダストを取り其の粉末度と硫酸分との關係を調査した所收塵器の出口の所が一番粉末度は小で硫酸分が多かつた。これによつて見ても粉末度の高い事は表面積大なる爲硫酸分を餘分に吸収して居るのであると想像出来る譯で、此の最後の室に收塵されるダストだけを連続的に除いても全體に於て相當良好な結果を與へる譯で勿論この様な程度で満足すべき解決ではないが又一方法とも云へるものと思ふ。然るに乾式の時は單にそれでよいが濕式になると更に弱ることが出來て來る。濕式に於てはダストの量に於ては乾式の場合より少いのであるが之を原料に混入する場合スラーリーの濃度が非常に變つて來る。即ちダストは半燒けの石灰石粘土の混合物なる爲、之が原料中に入れられる時水に逢ひ消化して發熱しスラーリーの濃度を著しく變化させる、且つダストの成分は原料調合物と多少異なる爲、量も變化せねばならぬ所より調節に非常に骨が折れる。此の邊が濕式として又技術的に複雑な所である。

以上を要するに現在各社共大した良策なく原料に戻して居るのであるが時によつて放棄して居る所もあるが放棄する爲態々土地と金をかけるのは残念なことで何か良好な利用法が現はれることを望んで居る譯である。

4. 現在セメントの製造は殆ど石灰石及其類似物と粘土及其の類似物とより造られて居る一つの獨立した大工業である。然し將來セメント工業は現在の儘獨立した工業として進んで行くかどうか頗る疑問とせねばならぬ。私は恐らく人造肥料工業と密接な連絡を保つに至るのではないかと思ふ。

現在我が國で此の種のものは電氣化學工業會社大牟田工場と日本窒素肥料會社の水俣工場がある。前者は硫安製造の副産物たる Muddy Lime を使つて之と粘土とを混じり濕式によりポルトランドセメントの製造をなし、後者はカルシウムシアナマイドよりアンモニヤを造る際に副産する水酸化カルシウムを用ひて半濕式によりポルトランドセメントの製造をして居る。之等は單に人造肥料工業の副工業の一例に過ぎない。更に將來考へねばならぬことに燐酸工業との連絡と云ふことがある。本邦に於ては人造肥料として硝酸鹽にはあまり期待を置くこと出來ぬ爲目下最も大量生産されて居るものは御承知の硫安である。所がアンモニヤに配するに硫酸根を以つてしては肥効が小であるばかりでなく硫酸の莫大量を要することゝなり硫黄原料の供給が相當考慮すべき問題になる様であ

る。此の酸根を燐酸に置き換へるならば肥料要素の含有率が大となるのみならず其他に於ても便利なることとなるのであるが現在行はれて居る硫酸法に依る燐酸の製造は硫酸の時と同様硫酸を要し且つ副生石膏の相當の需要を必要とされて居る。そこで當然考へられるものに乾式法に依る燐酸の製造である。此の乾式法による時は劣質燐礦石を使用し得られるばかりでなく製品の純度も高いものが得られ、殘滓はセメントの製造に利用する事が出来ると報告されて居るが根本條件として電力の安價なる事を要するのである。即ち電氣爐中に燐礦石と珪砂との混合物を入れ之れに還元劑として炭素(又はコークス)を加へて 1300°C 位に加熱する方法で之は從來の黃燐の製造方法と同様であつて次の反應の式に依る。



空氣又は炭酸瓦斯に觸れると



此の反應を回轉窯或は特殊の窯を以つて行ふと同時にセメントを製造することが出来れば甚だ便利なる譯である。即ち原料を殘滓がポルトランドセメントになる様に調合し之を回轉窯中に送る。すると Sintering Zone に來て燐が氣化して(1)の反應を起し次で P₂O₅ になる譯である。これが窯の後方へドラフトで送られコットレル電氣收塵装置により回收される。残りの殘滓はシスターされてセメントクリンカーになると云ふ譯である。燃料には石炭でも重油でも用ひられると思ふが燃焼瓦斯に水分を含む時は或は無水燐酸は(4)式の如く燐酸となるかも知れぬ。



兎に角かゝることが出来得るならば甚だ便利で原料の燐礦石は貧礦で差支へなく温度も窯の破れる程あけなくても宜しいと考へるが、只問題となるのは(1)式に於ける還元劑がないときは1800°C 位の高温を要し仲々反應も進みにくい、所がセメント焼成は中性焰が酸化状態に於て焼成する必要がある。更にダストと一緒に沈澱する燐酸の分離法及クリンカー中に幾分含有されて行くと思はれる燐酸の影響等相當研究すべきことであらう。

此等のことは甚だ未知の事柄であるが相當面白いことと思ふのであつて南洋あたりには貧礦(燐酸アルミニウム)も天産すると云ふ話であるし朝鮮にも貧礦ならある様な話を耳にしたこともある。兎に角注意すべきことで、獨逸邊で行はれて居る石膏を原料としてポルトランドセメントと硫酸を製造する方法と好一對で研究すべき價值があると同時に若しも成功せば人造肥料工業と密接な聯絡を持つ譯である。

5. 以上述べた所は甚だ漠然として本邦セメント工業の趨勢に就ては其の一部と云ふべきかも知れない。此の他に又々申上げねばならぬ事は澤山ある様な氣がする。例へば廢瓦斯の利用で乾式製造に依る時は窯より出る瓦斯の組成は CO₂ 25~32% も含み残りは殆ど窒素である。此の CO₂ 瓦斯を分離、洗滌、壓縮すればドライアイスの製造が可能視される。

次にセメントの化學的抵抗性の問題がある、其の要旨は現在の如き高石灰の高級セメントは力は

早期に充分出るが將來の耐久力が心配で且つ化學的抵抗性が弱い故此の點は一層の高珪酸型のセメントにする必要があると云ふものゝ如くこれは近く開かれる日本ポルトランドセメント業技術會の問題となるべく豫想されて居る。然し我が國のセメントは各國に比して非常に高珪酸型であつて之れは粘土の關係もあるのであるが多くはガニスターの如きものまで混じて各種の原料を調合し珪酸率を高めて居る現狀である。尤も之は各社により多少異なるが之れ以上の高珪酸にすることは必要あるかどうか相當研究する必要があるが或は近き將來に於て多分ポルトランドセメントの成分に多少變化を來す様になるかも知れぬ。

更に試験法の問題で現在のセメント強度試験法は甚だ不合理な點が多い、これは當然コンクリート強度を目的とする試験法に改正されるべきである。

其他種々と進歩發達の餘地あるは申すまでもないことであるが私は主として製造方面の立場から思ひついたことを二三述べた次第で他はいつれ機會ある節又申述べたいと考へる。

(昭和五年六月記)

【附記】 本稿に述べた所はポルトランドセメントに就てのみ述べたのであるが本邦セメント工業には此他に高爐セメント、ソリデチツトセメント、ネオソリデチツトセメント等の混合ポルトランドセメントに就ても述べる必要がある譯であるが都合により次の機會に譲ることにする、次に本稿校正の際に知つた事であるが秩父社の新濕式窯は本年四月運轉を開始したそうである、又最後に述べた廢瓦斯よりドライアイスの製造は少し困難であるとのレポートを見受けたが詳細は省くことにする。

本誌 定價 四拾錢 廣告料 規 定 料金は 1 頁八圓、半頁五圓。
但し圖面挿入の場合は他に代金を申受く。

昭和 6 年 10 月 20 日 印刷

昭和 6 年 10 月 22 日 發行

編輯兼 早稲田大學理工學部 山 内 眞 三 雄
發行人 應用化學科内 山 口 榮 一

印刷者 本所區厩橋 1 丁目 27 番地ノ 2 守 岡 功

印刷所 本所區厩橋 1 丁目 27 番地ノ 2 凸版印刷株式會社本所分工場

發行所 東京市牛込區早稲田大學 早稲田應用化學會
理工學部應用化學科教室内

電話牛込 513 (應用化學科教室呼出しのこと) 振替口座東京 62921 番

硫酸

發煙硫酸

純硫酸 (其他各種)

蓄電池用硫酸

液化亞硫酸瓦斯

東京市外大島町七丁目九百五十七番地



東京硫酸株式會社

電話本所 (73) 二二一三三八番
振替貯金東京五三二四七番
電信略號 (トウリウ) 又は (トリ)

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
セントリフ्यू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
火薬製造用
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

