早稲田
應用化學會報

第十六號　　昭和七年三月發行

報　　文

福島信之助・堀江忠一：　寫眞印畫紙のハロゲン化銀の定量　1

秋山桂一：　水硬率、計算率、鐵率を異にしたるセメント調合原料の加熱試驗に付て　6

講　　義

小栗捨藏：　製紙工業に於ける竹材の位置　10

宇野昌平・　硫酸礬土精製法　22

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

東京　　牛込

理化學用電氣器械ノ製作ハ
是非弊所へ御下命ヲ

◎弊所ハ早稲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

營業品目

- 各種パイロメーター
- 各種ポテンショメーター
- 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

福永電機製作所

東京府下板橋町字中丸三四八番地

早稲田應用化學會報

第十六號　昭和七年三月

〔報　　文〕

福島信之助・堀江忠一：　寫眞印畫紙のハロゲン化銀の定量　1.
秋山桂一：　水硬率,計算率,鐵率を異にしたるセメント調合原料の加熱試験に付て　6.

〔講　　義〕

小栗捨藏：　製紙工業に於ける竹材の位置　10.
宇野昌平：　硫酸礬土精製法　22.

〔報　　文〕

寫眞印畫紙のハロゲン化銀の定量

（理化學研究所鈴木庸生研究室）

福　島　信　之　助

堀　　江　　忠　　一

1. 緒　　言

寫眞用ハロゲン化銀乳劑中のハロゲン化銀の定量法に關しては故松前四郎氏(工業化學雜誌 32 編 99〜106) の廣範圍に亙る研究ありて今更余等の蛇足を加ふるを要せずと雖も若し分析結果に就て餘り精密の度を要せざる場合は今少しく簡單なる方法にてハロゲン化銀を定量し得ば更に好都合なる可しと思惟せらる、松前氏の研究發表後乳劑中の銀或はハロゲン化銀の定量又は定性法に關し 2—3 の研究あり Baines. *J.C.S.* 1929. 2037; *J.S.C.I.* 1930. (T) 473; Lawrie, *J.S.C.I.* 1930. 28 此等は殆んど全部の場合皆青化カリウムの水溶液を使用して乳劑よりハロゲン化銀を浸出する方法を採用せり、青化カリウムを使用する事は其の毒性の點より操作上面白からざるものあり、余等は印畫紙用の乳劑は殆んど全く[1]沃化銀を含有せざる事實を利用して乳劑より濃アムモニア水を以て鹽化銀及び臭化銀を浸出し隨伴する少量のヂェラチン其他の有機物を除去する簡單なる處理法を施したる後重量法にて臭化銀に鹽素を通じて鹽化銀として秤量する間接方法を用ひハロゲン化銀の總重量 0.4g 臭化銀と鹽化銀の重量比が 20 以上なる時 2% 以下の誤差を以て又 1.0g 内外の時は 1% の誤差を以て乳劑中の臭化銀及び鹽化銀を定量し得たり、若し試料を更に多く取る時は誤差は更に減少する事は明なり。

2. 印畫紙よりハロゲン化銀の浸出と定量法

乳劑よりハロゲン化銀を分離する方法は多數あれども今の場合は沃化銀を含有する事殆んど全く無きが故に必しも青化カリウムを用ふるの要無く且つ衞生の見地よりアムモニア水を用ひて浸出を

1) 或る種の印畫紙には沃化銀の含有されろと思はるゝものあり然れども其の量はハロゲン化銀の總量に對して 1% を超ゆる事なし。

行ひたり、アムモニア水は第一圖の如き浸出裝置を用ふれば何等其の惡臭を懸念する要なし、印畫紙の浸出に要す可きアムモニア水の容量は印畫紙の面積、溫度、濃度、時間等に依り異る、浸出を常溫に於て行ふとし且つ溶解度附近迄アムモニア水にハロゲン化銀を溶出し得るものとせば文獻に依り[1]

13 % NH_4OH Sp. g. 0.949 は 15°C にて 6.8 % AgCl を溶解す

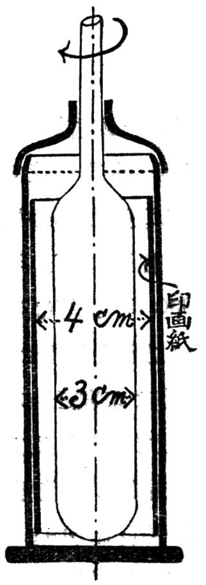
10 % NH_4OH Sp. g. 0.960 は 12°C にて 0.33～0.4 % AgBr を溶解す

又 Eder[2] に依れば

臭化銀印畫紙にては毎平方米に就き	2.8～4.0 g	のハロゲン化銀を含む
鹽 〃 〃	1.8～2.8 g	〃 〃

之をカビネ版 12 ×16.3＝195.6 cm² 卽ち約 2 平方米に換算すれば 1 枚につき最大量約 0.08 g のハロゲン化銀(臭化銀の場合)を含有す、之を全く溶出するには 12°C に於て 10 % アムモニア水約 20.8 c.c. を要する事となる可し、然れども印畫紙中のハロゲン化銀はヂエラチン中に包含され且つ一度乾燥されたるものなるが故に實際の溶出には遙かに大量且つ濃度大なアムモニア水を要す可し、

第 一 圖



今の場合は約 10 % のアムモニア水 120 c.c. を順次にカビネ版四枚の浸出に使用せり卽ち同一の液を四回宛使用す、次に浸出順序を逆にして更に此の四枚の印畫紙を新しき 120c.c. のアムモニア水にて浸出す、浸出液を浸出器より排出しよく蒸餾水にて水洗後更に安全の爲今一回 120 c.c. のアムモニア水にて浸出し浸出液を合し浸出を終る、此の方法に依れば印畫紙中のハロゲン化銀は全くアムモニア水に溶出されて最後に浸出せる印畫紙を水洗して硫化ナトリウム水溶液にてハロゲン化銀の有無を驗するも全然反應無きに到る。

印畫紙のハロゲン化銀の浸出に方りアムモニアの揮發を防ぐ爲又平皿にては操作の完全を期し難きを以て第一圖に示すが如き浸出器を使用せり卽ちカビネ版印畫紙を長邊の方に長く卷き直徑 4 cm の硝子製圓筒中に膜面を内にして收め之を直徑 3 cm の中空圓筒攪拌器にて毎分約 100 回轉して攪拌し浸出を毎回 30 分宛行ふ、圓筒攪拌器は攪拌の操作は餘り完全ならざるも今の目的に對しては充分にして却つて圓筒上突起なき爲浸出す可き印畫紙を摩擦して損ずる事なく浸液の容量を少量にて足らしむる效果あり。

浸出液及び洗滌水の合計はカビネ版印畫紙 8 枚の時約 1000 c.c. にしてハロゲン化銀と少量のヂエラチン其他印畫紙製造中添加物質例へばクロム鹽類、枸櫞酸鹽、酒石酸鹽、澱粉、カゼイン、タンニン酸、醋酸鹽、蔗糖等を少量に含有す之を 1500 c.c. の三角フラスコにてアムモニア囘收裝置を附し

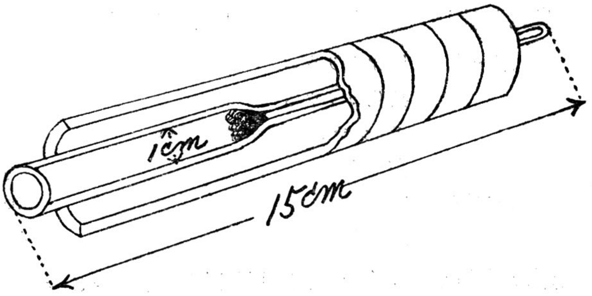
1) *Millon et Commaille; C.r.* **58**, 309
Comey; Dictionary of Solubilities
Pohl; Sitz. ber. Akad. Wiss. Wien **41**, 267, 1860
Longi; Gazz. ch. 13, 87.

2) *Eder; Rezepte u. Tabellen für Photographie*

て水分を蒸發す、アムモニアが蒸發し去るに從つてハロゲン化銀は溶液より分離して次第に粉末狀となる總量が約 100c.c. になる迄蒸發し冷却すれば沈澱は全く粉狀に分離すれども之を直ちにグウチ又は硝子濾過管にて濾過し 300°C 附近に熱するに惡臭と煙を發し明かに有機物の混在を認めたり依つて直ちに濾過する事を止めて約 100c.c. の混合物に 3c.c. の硝酸を加へて 1 時間加熱して有機物を分解せしめ濾過して加熱するに依然煙を發し未だ有機物の分離充分ならず、種々研究の結果次の如き方法に依れば完く有機物を去る事を知れり。

100c.c. になる迄蒸發せる浸出液は之に硝酸 3—5c.c. を加へ 15 分間煮沸冷却、後エチルアルコホル 100 c.c. を加へ攪拌放置し上澄液を傾瀉し去り再びアルコホルを加へて傾瀉を繰返し次に蒸餾水を加へて 80—100 c.c. とし硝酸を 3 c.c. 加へ一度煮沸し冷後第二圖に示す Treadwell 氏の濾過管にて濾過し水及びアルコホルの少量にて順次に洗ひ之を加熱すれば全く煙を發せず容易に恒量となす事を得たり。

第　二　圖



鹽化銀と臭化銀の混合物の分析は此の二者の合計の重量を知り之に鹽素を通じ全部を鹽化銀に變化せしめ初めの重量との差卽ち減少量より此の二者の量を求める間接法にて行へり、[1] 試料の加熱は燃燒管にニクロム線を卷きて小型電氣爐(第二圖)を作り之に直徑 1 cm の燃燒管の長さ 15 cm のものを 7.5cm 丈け細く引伸し細頸部にアスベストを充塡せる濾過管を入れ加熱せり、加熱度は臭化銀と鹽化銀との混合物なる時は熔融點低きを以て 200°C 以下とし鹽素を通じたる後は管内の溫度を 400°C 附近迄上げたり鹽素を通ずる時間は約 15 分にして後濾過せる乾燥空氣通じ常溫附近迄冷却したる後乾燥器に移す如くせり。

3. 分析方法の照査

分析方法の正確なるや否やは市販印畫紙が常に一定なる組成を有し居るや不明なれば之を檢定するには組成既知の乳劑を製造し之を一定量採りて其の中のハロゲン化銀の定量を爲して其の精度を知り得可し、而して本法の最も誤差の起り易き臭化銀と鹽化銀の重量の比が大なる兩極端に於いては試量を 2—3 倍程度迄採りて其の誤差の度を檢せり。

<u>實驗乳劑 No. 1</u>

AgBr と AgCl の比は約 1 にして乳劑中には多少の鹽化カリウムを殘す如くせる水洗せざる乳劑なり。

第一液	鹽化カリウム	2.5000 g (當量より 0.3070 g 多し)
	臭化カリウム	3.5005 g

1) 鹽化銀と臭化銀の合計の重量を p g とし之に鹽素を通じて臭化銀を鹽化銀に變化せしめて減少量を q g 得たりとすれば臭化銀の重量 y は　$y=4.224(p-q)$　又鹽化銀の重量 x は　$x=p-y$　なり。

	ヂェラチン (Wintertur 製乳劑用)	10 g
第二液	硝酸銀	10.0000 g
	蒸餾水	約 80 c.c.

暗室内赤燈下にて第一液を 45°C に溫めて烈しく攪拌しつつ第二液を加へて乳劑をつくり之を攪拌しつつ冷却す、30°C 附近迄冷却せる時水を加へて總量を 250 g と爲す更に攪拌して冷却し遂に凝固せしめ之を每回數 g 秤量瓶に採りて試料とす、長時間放置する時は乳劑の表面より水分が蒸發して實驗が不正確となるを以つて必要試料を一時に秤量しおく樣に爲せり。

實驗乳劑 No. 2

臭化銀量が鹽化銀量の約 1/20 となりたる場合

第一液	鹽化カリウム	5.0000 g (當量より 0.6140 g 多し)
	臭化カリウム	0.1750 g
	ヂェラチン (Wintertur 製)	10 g
	蒸餾水	約 80 c.c.
第二液	硝酸銀	10.2500 g
	蒸餾水	約 80 c.c.

乳劑の製法は No. 1 と全く同じく總量を 300 g とす。

實驗乳劑 No. 3

鹽化銀量が臭化銀量の約 1/20 となれる場合

第一液	鹽化カリウム	0.4196 g (當量より 0.1000 g 多し)
	臭化カリウム	7.0006 g
	ヂエラチン (Wintertur 製)	10 g
	蒸餾水	約 80 c.c.
第二液	硝酸銀	10.5000 g
	蒸餾水	約 80 c.c.

乳劑の製法は No. 1 と同じく總量は 300 g とす。

上記の乳劑を前記の如き分析方法卽ち一度アムモニア水に溶解して有機物を除去して間接重量方法に依つて鹽化銀及び臭化銀を定量せる結果は次の如し。

第一表

		鹽化銀量と臭化銀量の合計			鹽化銀量			臭化銀量		
	乳劑量 g	計算値 g	實驗値 g	誤差%	計算値 g	實驗値 g	誤差%	計算値 g	實驗値 g	誤差%
No. 1	9.9992	0.3895	0.3837	−1.49	0.1686	0.1666	−1.19	0.2209	0.2171	−1.72
	9.1625	0.3568	0.3522	−1.29	0.1544	0.1516	−1.81	0.2042	0.2006	−0.89
No. 2	10.8040	0.3120	0.3101	−0.61	0.3021	0.3000	−0.65	0.0099	0.0101	+2.00
	28.5900	0.8300	0.8281	−0.23	0.8037	0.8015	−0.27	0.0263	0.0266	+1.13
	32.5150	0.9434	0.9412	−0.24	0.9140	0.9112	−0.31	0.0299	0.0300	+0.34
No. 3	10.8900	0.4162	0.4115	−1.13	0.0154	0.0174	+12.99	0.4008	0.3941	−1.68
	22.3900	0.8560	0.8515	−0.53	0.0318	0.0318	±0	0.8242	0.8195	−0.57

表中明かなる如く臭化銀と鹽化銀の重量の比が小なる間は試料の量もハロゲン化銀の重量 0.4 g 内外となる量にて相當滿足し得可き値を得れども其の比大となり 20 附近となる時は試料は其の中の

ハロゲン化銀の重量が 0.8 g 内外となる如く採らざる可からず、本法は臭化銀と鹽化銀の重量の比が 100 以上となるが如き場合は甚だ不正確なればかかる量迄の正確さを求むる時は他の方法に依らざる可からず。

4. 市販印畫紙中鹽化銀と臭化銀の定量

上記の定量方法に依り普通に用ひられる鹽化銀紙、鹽臭化銀紙、臭化銀紙に就いて其の中に含有さるる鹽化銀及び臭化銀に就て定量したる結果は次の如し。

第 二 表

		100 cm^2 の ハロゲン化銀 g.	100 cm^2 AgCl g.	100 cm^2 AgBr g.	AgBr : AgCl AgCl ヲ 100 トシテ	比感光度（臭化銀コロゲオン乳劑の感光度を一とす） 2分現像	5分現像
1	AZO A.	0.01314	0.01255	0.0006	0.050	0.06	0.09
	（イーストマン會社）	0.0279	0.0277	0.0002	0.007		
2	O.K.	0.0069	0.0054	0.0000	0.000	0.07	0.13
	（オリエンタル會社）	0.0078	0.00615	0.0000	0.000		
3	Velox No. I Velvet	0.0327	0.0326	0.00005	0.000	0.04	0.39
	（イーストマン會社）	0.0327	0.0327	0.0000	0.000		
4	Commercial	0.0089	0.0087	0.0002	2.300	0.15	0.28
	（オリエンタル會社）	0.0094	0.00935	0.0000	0.000		
5	Velvet Green	0.0197	0.00605	0.01365	226	0.011	—
	（以下イーストマン會社）	0.0173	0.0054	0.01195	222		
6	Vitava Opal	0.0355	0.00105	0.03345	3185	1.9	3.6
		0.0345	0.00105	0.03255	3100		
7	Vitava R. B.	0.0296	0.01005	0.01965	195	2.8	6.8
		0.0297	0.0101	0.01945	193		
8	Vitava Projection	0.0332	0.00325	0.0299	922	2.8	6.8
		0.0297	0.0028	0.02415	958		
9	Portrait Bromide	0.0482	0.0007	0.0474	6771	28	64
		0.0467	0.0007	0.0409	6557		
10	P. M. C. Bromide	0.0394	0.0009	0.03845	4272	93	161
		0.0307	0.0008	0.0299	3937		

此等に於いて 1 より 4 迄は所謂ガスライト紙にして殆んど全く鹽化銀のみより成る但し 1. の AZO 紙中には僅少量の臭化銀或は沃化銀が含有さるる如く想像されるも本法の範圍に於ては其の正確なる事は保證し難し。

5 は特殊なるガスライト紙にして現像に依り直接綠色を現す印畫紙なり。

6 より 8 迄も所謂クロロブロマイド紙にして引伸用或は直接密着燒にも用ひられるものにして近年其の使用漸く盛んに成りつつある種類なり。

9 及び 10 は引伸し用にして感光度も早く殆んど臭化銀のみより成るものにして此の分析に表れたる如き小量の鹽化銀は乳劑の水洗中洗滌水中より來たる鹽素が臭化銀の一部を鹽化銀に變化せしめたる爲か或は又印畫紙の畫調 (Gradation) 或は色調 (Colour tone) を調へる爲に加へたるものかは不明なり。

以上いづれの場合にも試料は鹽化銀及び臭化銀の重量比大なる時はカビネ版印畫紙20枚、其の比少なる場合は 4 乃至 8 枚を取りて上記の方法に依りて定量し最後に之を每 100 平方糎の重量に換算せるものなり。

5. 感光度

印畫紙に於て一般に鹽化銀を主とする乳劑は臭化銀を主とする乳劑に比して感光度の低き事は事實なれども混合乳劑に於いては臭化銀量が鹽化銀量に比して大なる時感光度が必ずしも増大するものに非らざるが如し、然れど大約の感光度を知れば特別の乳劑に非ざる限り其の乳劑中に在るハロゲン化銀の種類を暗示し得るが故に參考の爲第二表に於て組成を分析せるものに就いて感光度の測定値を記したり、此の感光度は Hefner 氏標準燈に比較して 4.76 Volt にて 1.02 燭光の光を發する眞空タングステン線條電燈を光源とし Eder-Hecht 氏感光計を用ひ 105 cm の距離にて 60 秒露出し之を metol-hydroquinon 現像液にて 2 分間現像及び 5 分間現像を行つて得たる Eder-Hecht 度を得て之を Eder 氏の感光度換算表[1]より臭化銀コロヂオン乳劑の感光度を標準とせる比感光度に換算せるものなり、此の二種の感光度を比較すれば臭化銀量の大なる乳劑は比較的長時間の現像に依り大なる値を示すに到る之に反し鹽化銀紙は現像液に依り比較的容易に現像さるるが故に 2 分間現像と 5 分間現像の値は其の差餘り大ならず。

6. 總　括

1. 印畫紙用乳劑は沃化銀を殆んど全く含有せざる事を利用してハロゲン化銀の定量に 10% アムモニア水を用ひて此等を浸出せり。

2. 浸出液に溶出し來る乳劑添加物質を除去する方法を考案せり。

3. 臭化銀及び鹽化銀の含有量既知なる乳劑に就き 1 及び 2 の方法を用ひ乳劑中の臭化銀及び鹽化銀を間接重量法に依り定量し本法の精確度を定めたり卽ち試料中臭化銀量と鹽化銀量の合計が 0.4 g 内外の時に而て此の二者の重量比が 20 より小なる時は ±2%, 0.7 g より 1.0 g の時 ±1% の誤差にて此の二者を定量し得可し。

4. 以上の方法に依り市販印畫紙 10 種に就き乳劑中臭化銀及び鹽化銀を定量し之を印畫紙の 100 平方糎に對する重量にて表示せり。

5. 4 に用ひたる 10 種の印畫紙に就き臭化銀コロヂオン乳劑の感光度を 1 とせる比感光度を測定せり。　以上　（昭和六年五月三十日理化學研究所研究成績發表會にて講演）

水硬率, 珪酸率, 鐵率を異にしたるセメント調合原料の加熱試驗に就て

秋　山　桂　一

緒　言

ボルトランドセメントの燒成に當り水硬率、珪酸率、鐵率が常に考慮せらる、而して水硬率は最近

1) Eder; *Die Sensitometric, Photographische Photometrien und Spectrographie* S. 410

の如く短期高強度セメントの進歩につれ益々高めらるる傾向を有す、一般に水硬率を高むる時は短期強度の發生に重大要素となるはよく知るところなるも之に對し燒成は困難となること又論ずる迄もなし、普通燒成し易くする爲上記三比率を低めること行はる、今假りに水硬率一定なる場合は珪酸率と鐵率とを如何に調節せば燒き易き原料を得らるるや研究の餘地あり、即ち珪酸率及鐵率を低めるのみが決して燒成し易き原料を得らるるものに非ずして實地製造に當り窯中にリングの附着するが如き原料は燒成し易き原料と云ひ得ざるべし、更に又珪酸率を高め鐵率を極端に低めることはこれ又鐵セメントの如く相當高温に燒成するを要するものとなりキュールセメントの如き低温シンター原料とならざるべし、著者は實驗室的ながら電氣爐を使用して水硬率、珪酸率、鐵率を夫々一定に變化したるポルトランドセメント原料の加熱試驗をなしたる所あれば爰に簡單に報告せんとす。

石灰化合進行狀態

先づ石灰の化合進行狀態を知るため著者はカルバム社藥品を使用して第一表の如く普通ポルトランドセメントの組成に近く調合し充分に混合し後白金鉢に入れ電氣爐中に挿入し一定に溫度を上昇し夫々の溫度に 30 分加熱して後爐より取り出し急冷したるものに就きラーチ、ボーグ氏の醋酸アンモニヤ法を利用して遊離石灰を求めたるに次の第一、二表の如し、但し調合には炭酸石灰を使用したり。

第一表 ポルトランドセメントの合成配合原料

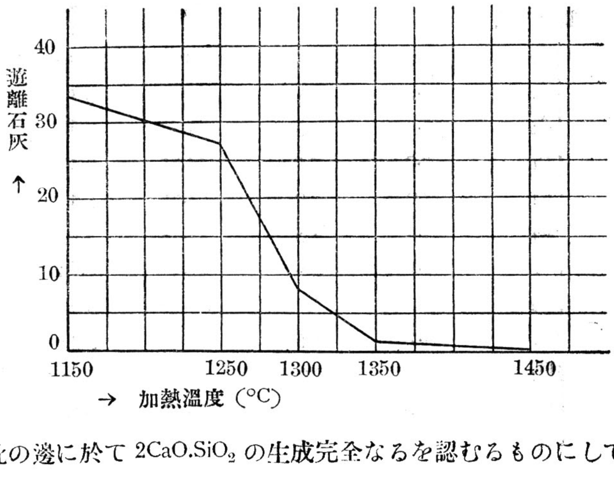
SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	水硬率	珪酸率	鐵率
24	6	3	66	1	2.00	2.67	2.00

第二表 加熱試驗結果

加熱溫度 (°C)	1150	1250	1300	1350	1450
遊離石灰 (%)	33.53	27.29	8.19	1.17	0
燒塊の色	淡黃色	淡黃色	淡黃色	暗黑色	暗黑色
柔軟の程度	指頭ニテ押シツブシ得	指頭ニテ押シツブシ得	全部碎解シタリ	硬シ但シ相當多孔質	硬シ緻密性加ハル

第一圖は化合進行狀態を示したるものなり、試驗結果より見れば普通ポルトランドセメントの燒成溫度は低くとも 1400°C 以上に上昇すべき必要あるを察し得るも既に 1450°C に於て遊離石灰が零となる以上これより以上の溫度上昇は高溫化合物即ちアリットの如きものの生成等に必要なるものか或は未化合石灰消失の點まで燒成すれば宜しきものなりや否やは尙一層の研究を要すべき所にして 1300°C 加熱物が全部碎解 (Dusting) したる所より考へ既に此の邊に於て $2CaO.SiO_2$ の生成完全なるを認むるものにして

第 一 圖



興味ある所なり、著者は別報「セメント回轉窯中の化學反應研究」第一報、(橋本太郎、秋山桂一、工化、昭 6, **34**, 348) に於てシンターリングゾーン約 50 呎の間殆ど遊離石灰無きも其間燒塊の燒き締り度合が順次變化しつつあるを認めたるものにして其等の强度試驗結果に於ては別報「燒成途上にある生燒けセメント燒塊に就て」(秋山桂一、早稻田應用化學會報 昭 6, **14.** 16) に報告したるが如く强度に於ても相當變化あり且つ凝結時間、膨脹收縮性等に於て著しき差異あることを認めたり、卽ち著者は此の遊離石灰の消失したる點を以てセメント燒塊の燒成度は充分とせざるものにして更にこれ以上の燒き締めを必要とするものの如く其等の硏究は更に後日報告するところあるべし、故にセメント燒塊の燒成はこれを二段に考ふるを得べく第一段は未化合石灰消失迄の加熱變化、第二段は未化合石灰消失後の燒き締めにして約 1450°C 以上の高溫燒成の場合なり、本報に於ては此の第一段の加熱變化の差異を水硬率、珪酸率、鐵率等を變化したる諸調合原料に就て試驗したるものにして未化合石灰消失の速度卽ち第一段燒成難易に就き硏究したる所を述ぶるものなり。

諸比率の差異に依る化合難易

第二表に見るが如く 1400°C 附近に於ては旣に未化合石灰は消失するに至るべき所よりセメントの第一段燒成難易を比較するためには 1350°C を撰ぶこととして水硬率、珪酸率、鐵率を夫々一定に變化したる諸調合物 30 種を作り一定に加熱して各加熱物の遊離石灰を測り燒成難易の比較としたり、其等の結果及調合割合は次の各表に示すが如くにして、加熱は 1350°C に 10 分間保ちたるものを急冷したるものにして、調合割合は燒成後のものに就き示したるものなり、調合割合は之れを先づ二大別して水硬率 2.0 及 2.2 のものに分け更に各々に就て珪酸率 3.3, 3.0, 2.7, 2.4, 2.1 の五種に分け更に各々の珪酸率のものの中に鐵率を 3.0, 2.0. 1.5, の 3 種に細別したるものにしてポルトランドセメントは大體之等の範圍內に包含せらるるものと見るを得べし、次に調合割合及び實驗結果を示すべし。

I. 水硬率 2.0 にして珪酸率、鐵率異る諸加熱物の遊離石灰

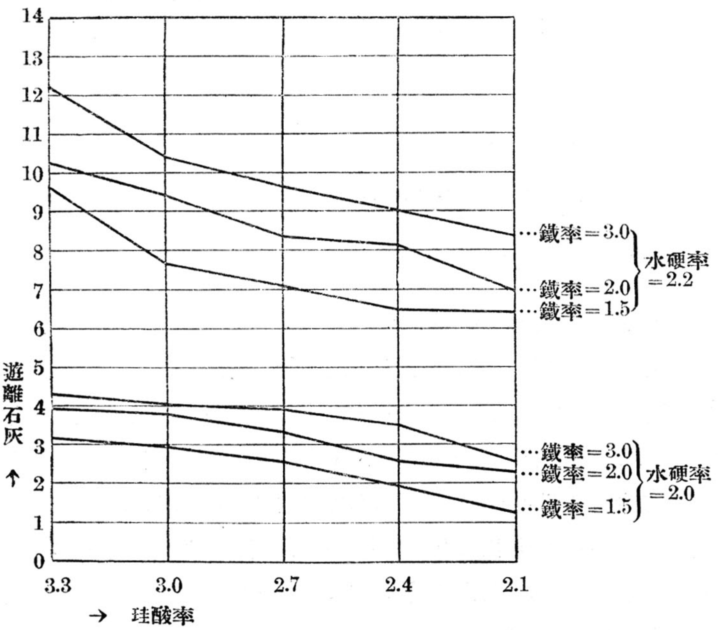
實驗番號	珪酸率	鐵率	調合割合 (%) SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	加熱物の遊離石灰%
A_1	3.3	3.0	25.32	5.76	1.92	66	1	4.28
A_2	3.3	2.0	25.32	5.12	2.56	66	1	3.90
A_3	3.3	1.5	25.32	4.61	3.07	66	1	3.12
B_1	3.0	3.0	24.75	6.18	2.07	66	1	4.01
B_2	3.0	2.0	24.75	5.50	2.75	66	1	3.74
B_3	3.0	1.5	24.75	4.95	3.30	66	1	2.90
C_1	2.7	3.0	24.08	6.69	2.23	66	1	3.90
C_2	2.7	2.0	24.08	5.94	2.98	66	1	3.31
C_3	2.7	1.5	24.08	5.34	3.58	66	1	2.54
D_1	2.4	3.0	23.30	7.28	2,42	66	1	3.52
D_2	2.4	2.0	23.30	6.47	3.23	66	1	2.56
D_3	2.4	1.5	23.30	5.82	3 88	66	1	1.92

E_1	2.1	3.0	22.35	7.99	2.66	66	1	2.56
F_2	2.1	2.0	22.35	7.10	3.55	66	1	2.30
E_3	2.1	1.5	22.35	6.39	4.26	66	1	1.28

II. 水硬率 2.2 にして珪酸率、鐵率異る諸加熱物の遊離石灰

實驗番號	珪酸率	鐵率	調合割合 (%) SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	加熱物の遊離石灰%
F_1	3.3	3.0	23.73	5.40	1.80	68.06	1	12.15
F_2	3.3	2.0	23.73	4.80	2.40	68.06	1	10.24
F_3	3.3	1.5	23.73	4.32	2.88	68.06	1	9.60
G_1	3.0	3.0	23.20	5.81	1.93	68.06	1	10.40
G_2	3.0	2.0	23.20	5.16	2.58	68.06	1	9.40
G_3	3.0	1.5	23.20	4.64	3.10	68.06	1	7.60
H_1	2.7	3.0	22.58	6.27	2.09	68.06	1	9.61
H_2	2.7	2.0	22.58	5.58	2.78	68.06	1	8.32
H_3	2.7	1.5	22.58	5.02	3.34	68.06	1	7.04
I_1	2.4	3.0	21.84	6.82	2.28	68.06	1	8.99
I_2	2.4	2.0	21.84	6.07	3.03	68.06	1	8.10
I_3	2.4	1.5	21.84	5.46	3.64	68.06	1	6.40
J_1	2.1	3.0	20.96	7.49	2.49	68.06	1	8.32
J_2	2.1	2.0	20.96	6.65	3.33	68.06	1	6.90
J_3	2.1	1.5	20.96	5.99	3.99	68.06	1	6.40

第 二 圖



以上の結果を圖示すれば第二圖の如し、此の實驗に於ては 1350°C 邊の化合が非常に急激なるため加熱狀件の僅かの差異が結果に大なる影響を與ふるものなれば電氣爐の變壓器は充分細分したるものを用ひ 1000°C 以上加熱速度を一様に保つことに苦心せり、上記の結果及び第二圖を見るに水硬率 0.2 の差異が石灰の化合量に於て 5〜8 % の差異を與へ且つ珪酸率の大なる程其の差も大となるを見るべし、即ち水硬率に於ては 0.2 位の差に於ても相當燒成難易の懸絶甚だし、次に珪酸率の高低は全體として高きもの程燒成も困難なるは明かなれども其の影響

は水硬率高きもの程大なるは第二圖の曲線の傾斜狀態より見て知るを得べし、即ち之を逆に言へば珪酸率を低めて燒成を容易ならしむる功果は水硬率高きもの程著し、更に之を横觀するに珪酸率 3.3 より 2.1 に低下したる場合の遊離石灰の減少は水硬率 2.2 の場合は約 3～4％、水硬率 2.0 の場合は約 2％ なれば珪酸率の廣汎なる變化も硬率低き場合は大なる影響なきものと言ひ得べし、次に鐵率の影響を各曲線の從間隔より見るに珪酸率の變化に對しては殆ど影響せられずして水硬率の變化に對して相當影響せらるるものの如し、即ち水硬率高き場合は鐵率の低下は相當化合を容易とするものにして鐵率 1 の低下は遊離石灰に於て水硬率 2.2 の時約 1％、水硬率 2.0 の時 0.5％ の差異を與ふ、以上を大約すれば水硬率の高低が化合に最も影響を與へ次で珪酸率、鐵率となり、珪酸率は水硬率の高低に比例して鐵率に相當無關係に影響の大小あるを示し、鐵率も水硬率の高低に比例して珪酸率の高低に無關係に其の溶劑作用を呈することを認めたり。

要　旨

1. ポルトランドセメント調合原料の加熱試驗を行ひ化合進行の狀態を試驗したり。
2. セメント燒成を二段に考へ第一段に於ける燒成難易を水硬率、珪酸率、鐵率を夫々一定に變化したる調合原料 30 種に就き試驗したり。
3. 實驗の結果燒成難易に與ふる影響の大小は其の比率に比例して水硬率、珪酸率、鐵率の順序なるを數値的に求めたり。
4. 珪酸率の影響は鐵率に相當無關係に水硬率の高低に比例して大小あるを指摘したり。
5. 鐵率の影響は珪酸率に無關係に水硬率の高低に比例して大小あるを認めたり。

（附記、此の實驗に就き大阪窯業セメント株式會社より與へられたる好意に對し厚く謝意を表す）
（昭和六年十二月十八日）

〔講　義〕

製紙工業に於ける竹材の位置

小　栗　捨　藏

(1) 紙の生産及消費

纖維素を利用しつつある諸製造工業中重要なるは紡績、製紙及人造絹絲、更に下つては火藥、セルロイド等を製造する纖維工業及化學工業なりとす。就中最も大資本を擁し組織統制に於て他工業を壓するの觀を呈せるは綿絲製造を業とせる紡績事業にして昭和 5 年上半期末に於ける本邦 21 社の資本金合計 433,630,000 圓（内拂込資本金合計 293,931,812 圓）にして最近 1 年間（昭和 5 年 9 月より 6 年 8 月に至る）の原綿輸入高は 3, 568, 904 俵に上り生産綿絲は昭和 5 年（1 月～12 月）2,524,635 梱に達せり。午併紡績事業に於て取扱ふ對象物は纖維素なれども加工を目的とするもの故常時吾人の念頭に去來する化學工業の埒外に存ると見て可ならん。

化學工業に屬する製紙事業は猶其規模に於て生産價額に於て未だ遠く紡績事業に及ばざれども本

邦化學工業に於ては大工業たるを失はず。昭和 6 年上半期末の 14 社の資本金合計は 255,388,650 圓（内拂込資本金合計 189,229,210 圓）にしてその生產額次の如し。（經濟雜誌ダヤモド、昭和 5 年 10 月號、60）。但し年度は 1〜12 月なり。

第 1 表 紙の生產及販賣高（單位封度）

昭和年 3 度年		昭和 4 年度	
製造	販賣	製造	販賣
1,305,754,000	1,292,597,000	1,418,187,000	1,379,231,000

更に本邦內地消費高を示せば次の如し（經濟雜誌、ダイヤモンド、昭和 5 年 12 月 21 日號 20）單位は何れも封度なり。

昭和 2 年	昭和 3 年	昭和 4 年
1,154,238,000	1,248,998,000	1,337,166,000

而して本邦內地の人口は昭和 3 年 10 月初め 62,122,200 人なり（矢野恒太、日本國勢圖會〔昭和 4 年版〕に據る）。之に因て昭和 3 年に於ける人口 1 人當りの紙の消費高を求むるに 20 封度卽ち 9 kg なり。

紙の消費高は其國の文化の程度並に生活樣式等に密接なる關係あるは人の周く知る處なり。今世界に於ける人口 1 人當りの紙の消費高を統計に徵するに第 2 表の如し。

(*Mirus, Papier-Fabrikant, Fest-u. Ausland-Heft*, 1929, 82.)

第 2 表 各國の 1 人當り紙消費高（1927 年度）

國名	消費高 (kg.)	國名	消費高 (kg.)	國名	消費高 (kg.)	國名	消費高 (kg.)
北米合衆國	62	佛國	20	諾威	14.5	日本	9
英國	37	瑞典	20	オーストリア	14	伊太利	9
獨逸	26.5	瑞西	19	フインランド	11	西班牙	6
和蘭	21.5	白耳義	19	チェッコ・スロバキア	10	露國	3

但し日本の消費高は上に計算せる 9kg をとれり。

之に由て觀れば本邦內地の紙消費高は伊太利と同額にして所謂文明國の最下位に近し。英米兩國の消費高の差は恐らく兩國人の生活習慣の相違に由來すべきものなるべく、近き將來に於て本邦の消費高が英米のそれに匹敵せんことは國民の習慣を異にし且富の程度に於て著しき徑庭の存する點より甚だ覺束なきことならんも今後紙消費の漸增すべき趨勢にあることのみは容易に想像し得る處なり。

(2) 本邦の木材資源

飜つて本邦に於ける製紙原料なる木材に就て觀察するに北海道に於ける森林資源は既に盡んとし唯一の本邦供給地として樺太のみが殘れる有樣なり。而も同島の森林も遠からずして涸渇すべしとは識者の屢々憂ふる處なり。蓋し此說は南部樺太地方の森林の荒廢に歸したるもの多きと、大正 8 年大泊豐原間鐵道の沿線附近に發生せる松毛蟲のため大正 12 年に至る約 5 ヶ年に亘りて未曾有の蟲害を蒙りたる現地を旅行視察せる人々に依て唱えらるる處なるが如し、固より原料材の涸渇如何は木材の年消費高と現存保存林の量の如何に懸れり。然らば幾何の森林資源が樺太に存するかを樺

太廳の統計に就きて見、更に過去の統計と對照する時森林の涸渇は必ずしも論者の杞憂ならざるべきを感ぜしむ。試に昭和 3 年末の數字を示せば次の如し。

第 3 表 昭和 3 年末樺太森林現在石數

材種	石數
エゾ松及トド松	553,916,000
カラ松	23,772,000
雜木	31,849,000

斯くの如く昭和 3 年末に於ける製紙用木材エゾ松及トド松の保存高は 5 億 5 千萬石にして曾て 7 億又は其以上を數へたる當時に比すれば如何にも凋落の感を抱かざるを得ず。而も此數字は既に 3 年前のもの故其後の消費、山火、蟲害を思へば更に減少を覺悟せざるべからず。

一方に於て製紙會社に拂下げらるる數量は王子、富士及樺太工業の 3 社に夫々年 300 萬石を限度として爲さるるものにして第 3 表のエゾ松及トド松が山火、蟲害等の被害に見舞はるることなく且其數字にして誤りなからんには年 900 萬石の伐採は 60 年の年脈を支ふべきなり。目下樺太廳に於て採れる森林政策は 20 年回歸天然更新法と稱するものにして廳が上記 3 製紙會社に拂下げを契約せる材積は 20 ヶ年 1 億 8 千萬石なれども此爲めに同廳が用意せる立木は總計凡そ 4 億石なりとす。此材積中より所謂擇伐法に依りて伐採するもの放假に契約の最大限度を伐り出すと雖も 4 億石に對する 45 % に過ぎず。且樺太廳の拂下げ內規として幼樹の伐採が禁ぜられつつある有様にして昭和 3 年末の 5 億 5 千萬石が確數なりせば 20 年間に最大限の伐採を行ふとするも之を 3 回繰返へすことを得る筈にして斯くして 60 年を經過せる後には最初の伐採地には 40～60 年の樹齡を有する新材が生長しつつあるべきなり。製紙工場に於て好んで使用せんとするは樹齡 50～60 年のものなるが故に上記の 20 年回歸天然更新法にして順調に運用し得ば且本邦の紙消費高が原木として年 900 萬石の範圍にあるものとせば將來に於て原料材の供給に不安なかるべきなり。

玆に於て昭和 3 年末のエゾ松及トド松の 5 億 5 千萬石に信を置き得るや否やが將來の製紙業界の原料需給問題に重大なる關係を有するや明にして悲觀論者は此 5 億 5 千萬石に疑ひを懸けつつあるが如し。試に其論者の說く處を聞くに明治 41 年完了の調査に依れば當時の樺太廳下の木材積は、

針葉樹	1,776,745,000 石
濶葉樹	124,524,000
計	1,901,269,000

にして大正 14 年調査の結果は

針葉樹	643,211,000 石
濶葉樹	85,649,000
計	728,860,000

なり。更に其後に於て調査せられしものの最後の數字は既に第 3 表に示したる處にして樺太領有當時の 19 億石餘が最近に於ては其 $1/3$ 以下に減少せし有様にして減少率の大なる實に驚くべきものあり。同島領有後の伐採、山火、蟲害等を考慮に入るるとするも此減少率は餘りに大なりと云はざる

を得ず。調査に疑ひを挿むは悲觀論者にあらずとするも寧ろ自然の勢と云はざるを得ず。

固より廣汎なる地域に繁茂せる立木の一々に就て調査を行ふこと能はざるは言ふ迄もなく、調査法としては林相を判斷し地積を規準として計算するが一般なり。然るに現在最も必要なる地積が甚だ明確を缺く有樣にして、例へば樺太島邦領面積として屢々引用せらるる 2339 方里はアメリカ水路部の海圖より計算せし數字にして我陸地測量部の假圖より計算せる面積は 2140 方里にして兩者の間には實に 199 方里の差あり。樺太廳の森林經營に於て基本となれる數字は後者なりと雖も果して此面積に違算なきや疑ひなきを得ず。

一歩を讓りて樺太廳にて使用せる森林面積其他に誤なきものとするも現行の方法は辛じて森林保存の目的を達し得るに止り數字的に極て餘裕乏しききものにして、今後山火、蟲害等によりて材積を著減するか或は木材の需要を增大せば 20 年回歸天然更新法も用をなさざるに至るべし。

因に樺太に於ける山火、蟲害の如何に恐るべきかは大正 8 年以後大正 12 年或は 13 年頃に亘る數年間の蟲害によりて樺太南部の森林 22 萬町歩、材積 8,800 萬石が滅失せる事實並に次の樺太山林の火災被害に徵して明かなり。

第 4 表　樺太山林火災被害

年	火災件數	木材燃損石數	年	火災件數	木材燃損石數
大正 13 年	33	336,949	2 年	33	2,058,094
14 年	54	2,231,466	3 年	174	3,603,058
昭和 1 年	39	162,356			

山火の被害は單に立材の損害に止まらずして被害地には最初に雜草繁茂し其後繁殖を見るは白樺にして再びエゾ松及トド松が白樺を倒して美林を形成するは幾十年の後か想像も及ばず、森林地は全く其價値を失ふと云ふも誣言にあらざるべし。

之を要するに以上論ずる處を以て見れば製紙原料としての樺太森林の將來には聊か懸念なきを得ざるなり。現行樺太廳の森林政策が正しき數字に立脚するとしても豫測を許さざる事件の突發は世上の常にして偷安の夢をむさぼることは識者の取らざる處なり。安きと安からざるとに論なく木材以外に製紙原料の研究を行ひ變に應ずるの用意を備ふることは甚だ緊要なるべし。

(3) 本邦に產する竹類

古來竹は松及梅と共に芽出度きものとして人に喜ばれたるは世上周く知る處なり。支那に於ては君子、此君、湘君、青子、瀟洒侯等の名あり、蓋し竹幹は直にして邪ならず、略々一定の間隔を置きて節ありて克く節度を示し嚴冬の候と雖も落葉することなく雅にして氣品を備ふるを以て古より觀賞植物として愛でられたり。

竹は植物學上禾本科に屬するも曾ては草と木の中間植物の如く考へられ和漢三才圖繪には「竹不剛不柔、非草非木」とあり。竹類中熱帶地方に產するものの中には巨大なるものあり、就中 Bambusa arundinacea の如きは高さ 23 m 周圍凡そ 1 m に及ぶものあり。斯る巨竹より成る竹林が一度猛火に襲はるるや爆聲殷々として遠く之を聞く時はバンブバンブ (bambu) と云ふ如くして馬來半島の土人は遂に竹類を總稱してバンブ (Bambu) と名づくるに至れりと。英語の Bamboo, 獨逸語の Bam-

bus, 佛蘭西語の Bambou 等は何れも上記馬來語に原を發したるものなり（本多靜六、造林學各論、竹類篇、大正 6, 2)。次に邦語のタケは高き木の意味なりと云ふ。

竹は全世界に於て 30 餘屬 200 餘種を算へ、就中亞細亞洲は其主産地にして 150 餘種を算し南は英領印度、馬來半島より支那を經て邦領千島に至る地域に及び、高きは新高山の如き 12000 尺以上の高所にも發見さる。

我國に產するは 9 屬 30 餘種にして其屬を列擧すれば次の如し。

1.	まだけ屬	Phyllostachys Sieb et Zucc.	6.	たうちく屬	Chinobambusa Makino.
2.	めだけ屬	Arundinaria Michx.	7.	なりひらだけ屬	Semiarundinaria Makino.
3.	ささ屬	Sasa, Makino et Shibata.	8.	鳳凰竹屬	Bambusa. Schreb.
4.	しかくだけ屬	Chimobambusa Makino.	9.	麻竹屬	Dendrocalamus Nees.
5.	おかめざさ屬	Shibataea Makino.			

之等諸屬の内最も普通にして且重要なるは、まだけ屬にして苦竹（まだけ）、淡竹（はちく）、孟宗竹は何れも之に屬す。臺灣に產する桂竹 (Phyllostachys Makinohayata) も亦此一種と稱せらる。

本邦の淡竹は 1000 餘年前、苦竹は時代を明にせざれども何れも支那より渡來せしと言ふ(農商務省山林局、日本竹類圖譜)。殊に孟宗竹は渡來の日最も新くして文化元年（昭和 6 年を去る 196 年）薩州島津吉貴公 琉球より之を鹿兒島市外吉野村の仙巖別館に移殖せしを本土に於ける嚆矢とし、寛政元年 目黑の人 山路次郎衞門勝孝 之を薩州より目黑に移したるが 目黑孟宗竹林の最初なりと言ふ。又一說には 山城の宇治黃蘗山の某禪師が唐土より孟宗竹を齎し觀賞用とせしが 孟宗竹本邦移殖の最初なりと言ふ（大島甚三郎、孟宗筍栽培法、昭和 6, 1)。

次に本邦に於て最多く栽培せらるる苦竹、淡竹及び孟宗竹に就いて以下少しく記述する處あらん。

〔1〕 苦竹 (Phyllostachys bambusoides Sieb et Zucc) は小川竹、川竹、唐竹、にが竹、から竹などとも言はれ巖手縣以南の各地に產し本邦竹林の過半を占め、材質硬靭且緻密にして用途の廣き事竹類中の第一位にあり。籜は黃綠色にして紫斑點を有し殆ど平滑なり。稈高長大なるものは高さ 25 m 周圍 60 cm に達するものあり。中空にして殆ど正圓をなすも枝を生ずるの面に沿ふて淺き一條の凹溝存す。初め綠色にして每節下に白色の粉あるも老年に至れば黃色に變ず。節間の長さは稀に 60cm に達するものあるも多くは 30 cm 內外なり。枝を生ずる最下位の節は地味の良否によりて異り上方にありては每節 2 枝を生じ其長短等しからず、小枝も亦每枝節より 2 個を生ずるも其上方にあるものは 1 節 1 枝なり。

花は極て稀に開き且一度開花すれば幹は悉く枯死し、爾後短矮の細竹のみ發生し 6〜10 年を經て復舊し再び繁茂すか又は全く枯死す。此現象は竹類共通の性質にして一般に之を自然枯と稱し竹林栽培業者の最も恐るる處なり。

臺灣に於て最も多く利用せらるる桂竹は苦竹に比し著しく大形なれども兩者の外觀相類似す。なほ桂竹は未だ花の形態を知られざるが故に便宜上苦竹と同一に視られつつあり。

〔2〕 淡竹 (Phyllostachys nigra Munro var. Henonis Stapf) はおほ竹、あは竹、水竹などの別名を有し苦竹に比し稍寒地にも生ず。外觀苦竹と類似するも籜は帶綠淡褐色にして斑點なし。稈高凡そ

12 m 周圍 20 cm を普通とす、中空にして表面平滑なるも枝を生ずる面に縱線狀の凹窪あり、初め淡綠色を呈し節毎に白粉を着くるも 3～4 年に脫落し 7～8 年を經るものは黃變するが如し。節間は苦竹よりやや短く毎節 2 枝を生ずるも上位の節には時に 3 枝を生じ最下の節には 1 枝なる事あり。

幹材の工藝的性質に於て苦竹に劣るも堅靱なる點に於て勝り且割裂性に富むを以て細割を要する細工物例へば茶筌、簾、提灯の骨等の製作に適す。

〔3〕 孟宗竹 (Phyllostachys edulis A. et Riviere) は江南竹、わせ竹等の名あり。蓋し南清の江南地方を原產地とするを以てなり。籜の表面には紫褐色の細毛密生し暗紫色の斑點あり。多くは高さ 12 m 周圍 30 cm 內外なるも薩摩、紀伊地方に於ては高さ 26 m 周圍 60～90 cm に達するものあり。概して高さは苦竹に劣るも直徑の大なる邦產中第一位にあり。同種の竹の高さは直徑の大なるもの程高きを常とすれども風雪の害を受け易きを以て林緣に生ずるものは短く大木の間に介在するもの長し。稈は圓形にして中空、肉厚く軟質なり。節間の距離は比較的短かく、殊に地上 6～7 節に於て然りとす。稈は幼時鮮綠色にして白粉附着するも年と共に之を失ひ 7～8 年にして黃色を呈す。竹稈の重量は胸高直徑の增すと共に增加し比重は却て減少し全幹の重心は地上約 1/4 附近にあり。毎節 2 枝を生じ小枝は綠葉密生し末端少しく下垂し容易に此特徵を認知し得べし。

幹材は肉厚きも軟質なるを以て工藝的性質に於て苦竹､淡竹に劣るも材質巨大なる爲特殊の用に供せられ又筍は竹類中最も美味なるを賞用せられ、其目的に栽培せらる。

總じて竹の特徵は成長の速かなるにあり、曾て獨逸の林業家が我國の竹林を視察せる時筍の先に帽子を掛け忘れ翌朝之を探したるに帽子に手の屆かざる程筍の成長せるを見て一驚を喫したりと言ふ。竹の成長の迅速なる事は植物學上甚だ顯著なる事にして曾て志賀氏が苦竹に就て實驗せし處に據れば筍の成長は初め徐々なるも次第に速度を增し 25～30 日にして最大に達し 1 日の延伸 1.5 m に達する事あり。以後再び徐々に其速度を減ずるものにして 1 日の中にありては日の出後 3～4 時間が成長最も盛なりと言ふ。斯くして竹が第一期成長を終る時は最早直徑を增加せずして一定の年まで材の密度を增すを常とせり。

(4) 我國に於ける竹林面積

本邦內地（沖繩を含む）の竹林面積を昭和 4 年刊行の第六次農林省統計表に求むるに次表の如し。

第 5 表 本邦內地竹林面積

年	ヘクタール	町	年	ヘクタール	町
大正 4 年末	120,888.00	121,895.4	大正 13 年末	126,007.14	127,057.2
大正 7 年末	129,279.27	130,356.6	昭和 2 年末	131,876.43	132,975.4
大正 10 年末	120,097.09	121,097.9			

更に重要なる縣を擧ぐれば次の如し。

第 6 表 竹林を有する重要なる縣

縣	竹林面積（町）	縣	竹林面積（町）	縣	竹林面積（町）
大分	9,389.2	宮崎	8,381.5	靜岡	6,411.0

鹿兒島	8,400.2	熊本	4,968.8	福島	4,061.0

因て內地の竹林は九州地方に多き事を知り得べし。

次に臺灣に於ける竹林面積（昭和 4 年末現在）を竹の種類別によりて示せば次の如し（臺灣總督府殖產局調查）。

第 7 表 臺灣の竹林面積

竹種類	面積(甲)	竹種類	面積(甲)	竹種類	面積(甲)
桂竹	18836	綠竹	1341	其他	436
莿竹	4520	矢竹	288	計	39368 甲
蔴竹	9723	觀音竹	640		
長枝竹	2027	孟宗竹	1557		

但し 1 甲は 9 段 7 畝 24 步なり。

(5) 竹林利用の狀態

現下本邦に於ては竹林は筍の採集を目的とするか或は竹材を伐採して加工し工藝品を造るか又は建築材料等に供するかにあり。今內地に於ける竹材の產出高を第 6 次農林省統計表及臺灣總督府第 32 統計書に求むるに第 8 表の如し。

第 8 表 本邦內地竹材伐採高（金額）

年	苦竹	淡竹	孟宗竹	其他	總計（圓）
大正 8	7,472,660	313,838	427,386	930,433	9,144,317
9	6,669,896	243,045	422,456	583,209	7,918,606
10	6,989,694	227,756	477,471	574,004	8,268,925
11	6,261,151	218,994	492,586	563,172	7,535,903
12	6,622,683	233,353	582,426	492,129	7,930,591
13	6,188,567	235,964	575,875	513,011	7,513,417
14	5,978,249	219,158	574,141	449,085	7,220,633
昭和 1	5,035,923	236,010	546,791	511,324	6,330,048
2	4,650,843	204,211	525,422	434,441	5,814,917
3	4,528,437	203,830	576,614	412,241	5,721,122
4	3,905,888	170,821	531,567	310,010	4,918,286

第 9 表 臺灣竹材伐採高（金額）

年	價額（圓）	年	價額（圓）	年	價額（圓）
大正 12	1,149,914	14	1,066,029	2	1,945,397
13	1,058,573	昭和 1	1,765,922	3	2,059,558

臺灣の最近の竹林產出高は遽に增加し昭和 3 年度に於ては內地伐採高の約 40 % に達するを知る。更に內地に於ては苦竹、孟宗竹、淡竹の順位に於て利用を見つつある事を知り得べし。

更に竹林の副產たる筍及竹皮の產額を既掲統計表より轉記するに次の如し。

第 10 表 內地に於ける筍及竹皮の產額

	筍		竹皮	
年	產額（kg）	價額（圓）	產額（kg）	價額（圓）
大正 11	55,446,585	5,844,201	4,558,796	629,752

12	55,019,651	6,281,413	4,827,559	668,468
13	61,299,570	6,531,038	4,843,376	640,061
14	57,118,165	6,255,266	4,990,200	623,775
昭和 1	44,795,760	4,197,016	5,178,056	436,366
2	44,903,460	4,193.896	6,648,960	417,642
3	56,249,621	4,877,245	5,001,428	415,782
4	56,242,628	4,835,324	5,017,778	414,567

第 11 表　臺灣に於ける筍及竹皮產額

年	筍價額（圓）	竹皮價額（圓）	年	筍價額（圓）	竹皮價額（圓）
大正 12	504,443	37,059	昭和 1	782,873	41,268
13	693,964	28,872	2	569,230	38,305
14	525,524	34,412	3	1,109,639	63,311

以上の兩表より知り得るは內地に於ては竹材と殆ど同價額の筍を產出することと臺灣に於ては竹材に比し筍の產出額の割合が內地よりも遙に小なることなり。

さて上記數表を綜合して竹林產物價額を示さむ。

第 12 表　內地竹林產物價額（圓）

年	竹材	筍	竹皮	計
大正 12	7,930,591	6,281,413	668,468	13,880,472
13	7,513,417	6,531,038	640,061	14,684,516
14	7,220,633	6,255,266	623,775	14,099,674
昭和 1	6,330,048	4,197,016	436,366	10,963,430
2	5,814,917	4,193,896	417,642	10,426,455
3	5,721,122	4,877,245	415,782	11,014,149
4	4,918,286	4,835,324	414,567	10,168,177

第 13 表　臺灣竹林產物價額（圓）

年	竹材	筍	竹皮	計
大正 12	1,149,914	504,443	27,059	1,691,416
13	1,058,573	693,964	28,872	1,781,409
14	1,066,029	525,524	34,412	1,625,965
昭和 1	1,765,922	782,873	41,268	2,590,063
2	1,945,397	569,230	38,305	2,552,932
3	2,059,558	1,109,639	63,311	3,232 508

之に由て知り得るは內地に於ける竹林の利用は最近金額に於て減少し臺灣に於ては急劇に增加を見つつある點なりとす。

之を要するに我國本土に於ける竹林の利用は金額に於て約 1,000 萬圓にして其中竹材と筍とが相半ばする事は興味あることにして竹林も亦食料問題に關係を有すると云ひ得べし。

(6) 製紙原料としての竹材の位置

パルプ製造法としての亞硫酸法の世界的流行は驅りてスプルースに對する異常なる需用を喚起し、本邦に於ては南より北へ、北亞米利加に於ては東より西へ或は北へ更に進んで加奈陀に向て、恰も

水の低きにつくが如くパルプ工場はスプルースの森林を求めて移動しつつある有樣にして、若し加奈陀に於ける森林資源乏しきを覺え、ニウファウンドランドに於ける森林涸渇せん曉に唯一つ殘されたるは西比利亞に於ける森林なるべし。然し乍ら同地方の交通不便なると、紙の最大需用地なる米國及歐洲と地理的に隔絶せる點より西比利亞の森林が能く世界的需用を充たし得るや否や疑ひなきを得ず。

亞硫酸法に代ふるに硫酸鹽法又は曹達法等を採用せばスプルース材以外の木材を利用し得るも到底斯る方法に依て原料材の問題を解決し得べきにあらず。玆に於てパルプ原料として米、麥等の莖、玉蜀黍、甘蔗のバガス等の植物質が物色せられしと雖も種々の理由に依りて未だ世界製紙業界の原料問題を解決するに至らず。斯る折から最近竹材に注目せらるるに至れり。例へば C. G. Schwalbe 氏 (*Proceedings of the world Enginnering Congress, Tokyo.* 1929, Vol, XXXI, 497) 及 W. G. E. Hans secker 氏 (*Papier-Fabr.* 1929, 629) の如きは竹材の利用を大に提唱せり。竹の最も特徴とする處は既記の如く成長の速かなる點に存し、Schwalbe 氏 (Loc. cit.) は竹は 5 年にして充分なる收獲を得べく之を木材中の成長の最も速かなるユウカリプタス等に比するも 1/2 の時日にて足ると言えり。此點竹材の有する大なる魅惑なるが如し。

一方に於て竹材を原料とする製紙研究は 1870 年頃 Routledge 氏に依りて行はれ、其後 R. W. Sindall 氏亦此研究に從事せり。其外フィリピン又は佛領印度に於ても之に關する研究行はれしが就中此方面の研究に久しく從事しつつありて最も有名なるは英領印度のデーラ・ダンなる森林研究所の W. Raitt 氏なりとす。同氏は多年此研究に沒頭せし結果最近 (1929 年) 木材パルプよりも廉價に竹パルプをロンドン市場に供給し得るに至れり (*Ind, Eng. Chem., News* Ed. 1929 Oct., 20, 8) と言ひ或は未だ經濟的には成功の域に達せず (C. G. Schwalbe, loc, cit.) とも言はる。Raitt 氏に依れば印度及びビルマには年 12,000,000 噸のパルプを製造し得る竹材存在すと (Ind. Eng. Chem. loc. cit.)。果して此言の如くならんには實にパルプ原料の一大寶庫と言ふべく竹材の研究は誠に紙或はパルプの問題を解決すべき有力なる手段と言わざるべからず。

(7) 日本及支那に於ける竹紙の製造

片山直人氏著日本竹譜下卷 (明治 19, 30) に竹紙製造法として記載せられし處を擧ぐれば次の如し。

「竹紙の用に供するには苦竹其他纖維緻密柔軟なるものを良とす。其法苦竹を適宜に截斷し、之を鐵槌にて打碎し滷汁鹽を加えて煎ること 2～3 時間纖維能く分離することを認めて、之を清水にて能く洗ひ且晒白粉を以て晒し抄紙槽に入れ抄て製すべし。抄紙器械にて大に製造せば愈益あり、竹紙は其質强くして緻密純白殊に美麗なり。」

竹より抄紙する事は古くより支那に於て行はれたる處にして其起原詳ならず。現今に於ても竹紙は多量に製造せられ需用を見つつあるが如し。製法は二國氏 (二國三樹三、工業化學雜誌、明治 42, 18, 823) に依れば原料として孟宗竹の生後 3～4 ヶ月のものを用ひ製造操作は次記臺灣にて行はるる方法と其規を一にするが如し。

臺灣に於ける竹を原料とせる製紙工業は嘉義を中心とし家内工業として發達し專ら金銀紙の製造に使用せらる。因に金銀紙は祭神用として燃燒に供す。竹紙製造法として臺灣總督府殖產局調查報告（昭和 5 年）中に現はれたる處を摘錄すれば次の如し。

昭和 2 年度に於て竹紙原料として消費せられし竹材は凡そ 20,000,000 斤にして桂竹が主として用ひらるるが如し。筍は每年陰曆 3 月上旬より中旬に亙り發生す。發生後 40～50 日を經過し 4 月中旬若しくは下旬に達すれば枝 3～4 本を開くに至るべし。是に於て製紙業者又は紙の原料たる竹の纖維調製業者は人夫を使役して根元より伐採し之を 1.45～1.48 m の長さに切斷したる後小なるは 2 つ割、大なるは 4 つ割となし 30～36 斤の重さに束ねて製造所に運搬す。

竹紙を漉造するには先以て纖維卽ち竹絲の調製をなさざるべからざるも製紙業の旺盛なる地に在りては竹林の所有者は販賣の目的を以て纖維の調製のみを營むもの少なからず。之を調製するには先づ上の如くして採集せる若竹の組織を崩解して其纖維を離解する溶解池卽ち斛の裝置を必要とす。

若竹を浸漬すべき斛を築造するには傾斜地を地均して之に大なる穴を掘り周圍並に底は石を疊み更にコンクリートを塗布し低地に向へる底には排水管を裝置す。而して斛の容積は深さ約 2 m. 巾 4 m. 長さ 6～14 m とす。

若竹の浸水法に 2 種あり。一は石灰漬法他は淡水漬法なるも臺灣にて行はるるは專ら前者にして石灰の量は必ずしも一樣ならず、若竹 6000 斤につき少くも 500 斤多きは 800～900 斤なり。浸漬に當りては斛巾に相當する長さの竹を凡そ 1 m を隔てて橫へ其上に交叉して老竹數條を置き後凡そ 30 斤に束ねたる原料を敷き石灰を撒布し然る後再び原料を置き石灰を撒布し斛相當の量に達する迄之を繰返へして堆積し終はれば其上を樹皮又は樹葉にて覆ひ更に其上を長き割竹にて押へ更に石にて壓したる後水を注入して浸漬す。

石灰水に浸すこと約 2 ヶ月なる時は若竹は多少腐蝕するに至るべきを以て竹の排水口を開き汚水を除き同時に斛の外に竹を取出し竹の間に狹める石灰を搔き離し一方竹內の掃除を充分にしたる後再び斛に移し每日 1 回又は 2 日に 1 回水を入れ換へ約 10 回此操作を繰返へし洗滌をなす。斯くして出來上りたる纖維は市場に出すか或は竹紙製造に利用す。

叙上の如く製したる竹絲は壓搾機にかけたる後 12 cm 內外に切斷し之を石輪仔に掛くるものなり。石輪仔はビーターの 1 部の作用をなすものにして此裝置は直徑約 20 cm 深さ 23 cm 前後の圓き凹所を作り之に磨目を刻みたる直徑 36～40 cm 巾 45 cm 位の石車を設備したるものなり。凹所の周邊は石にて疊み底は漆喰を以て固め中央に柱を立て石車を支ふ。之を囘轉するには普通黃牛によるものにして先に壓搾せる粗纖維を破碎す。各工場には普通石輪仔を 1 ヶ乃至 2 ヶ備ふるの外對仔と稱する唐臼狀の破搾器を用ふる工場あり。

石輪仔若しくは對仔にて破碎せる纖維を更に細く破碎せんが爲には凸磨を使用す。之は漉船 1 個につき 1 個を使用するものとす。

上記の操作を經たるものは漉船に移し水と共に攪拌し不溶解の粗纖維素は掬ひ去りて簾床を以て抄く、漉船は石にて疊みたるものにして長さ 2～2.5 m 巾 1,2 m 深さ凡そ 1 m なり。小規模の製紙

業者の多くは天日乾燥を行ふも規模大にして白皮製造を爲すものは乾燥室を備ふ、之を焙灶と稱す。

乾燥室は間口 2 間、奥行 4 間乃至 7 間にして土を塗りて壁となしたるもの、焚口は兩端にありて幅 30 cm 高さ 45 cm, 薪を焚き終り炭化せし時保温の爲扁平の大石片を以て之を塞ぎ更に粘土を以て其間隙を密閉するの設備をなす。焙灶の兩面は平滑なるを以て上下 2 列に生紙を貼布して乾燥を行ふ。

次に銀紙の製造は極て簡單にして原料紙を一定寸法に切り糊を以て錫箔を貼りたるものにして、金紙は之に金藥を施して造る。但し金藥とは支那四川省より輸入せる槐花に明礬を加へて煮詰めたるものにして錫箔の上には刷毛を以て塗布す。

臺灣に於ける竹紙の製法は支那傳來の粗製法にして技術未熟にして其品質輸入品に劣り生產費不廉なりしが近時臺灣製紙株式會社、豐原製紙製材株式會社製紙工場等に於て機械設備に改善を加へたる結果多少品位は向上し價格も低減し漸次支那品の輸入を防遏するに至りたるも消費最も多き白皮(銀紙材料)に於ては尙古來の裝置に依り嘉義を中心とする山間地方に行はれ支那輸入品に壓迫せらるる現狀なりと言ふ。

一方に於て明治 40 年頃製紙原料としての木材の需給に就て悲觀說盛なりし當時三菱製紙株式會社は臺灣嘉義廳下清水溪の沿岸に存在せる桂竹林に着眼して 3000 町步の拂下げを受けて同島に明治 41 年製紙工場の建設に着手し同 43 年竣成亞硫酸法によりて製造に從事せり。其規模は蒸煮釜の大さ 16×24 尺、月產 300 噸程度のものなりしと言ふ。因に蒸煮法にアルカリ法を採用せずして亞硫酸法に據りしは當時曹達が不廉なりし爲なりと言ふ。臺灣は氣候の關係上亞硫酸蒸煮液の製法困難にして同社が斯法を採用せしは製紙技術を著しく不利に陷れしのみならず其他の種々の困難(後に記さん)に遭遇せし爲遂に之を放棄して今日に及べり。

(8) 竹材製紙の難點

竹材に關する W. Raitt 氏の研究によれば竹より得らるるパルプは黃色を呈し漂白に多大の經費を要し且收率甚だ少なしと言ふ (*W. Henderson, Modern Paper-Making,* 1929, 331)。竹材パルプが木材パルプに比して甚だ不廉なりと言はるる一因は此處に存すべし。因て之等の困難を經濟的に征服するに非ざれば市場に於て木材パルプと角逐を期し難かるべし。

二國氏に依れば竹材より得らるるパルプの收率は凡そ 30% なりと。而して臺灣の桂竹は平均 1 本の重量 6〜7 封度の範圍にあるを以て 1 本の竹より得らるるパルプは僅に 2 封度前後にして木材に比して收率甚だ下位にあり。

斯る點より離れて竹材を原料とする場合に考ふべき處少なからず。殊に重要なるは豐富なる竹材を最も容易に或一地點に集め得るや否やに在り。製品の收率の外に原料材の廉不廉は影響する處極て大なり。試に今樺太に於ける數工場に就て工場原價の內譯を見るに次の如し。(經濟雜誌ダヤモンド、昭和 5, 10 月、21 號 16)。

第 14 表　印刷紙原價

種目	A工場	B工場	種目	A工場	B工場	種目	A工場	B工場
木材	53.0%	41.6%	動力費	4.9%	2.3%	經費	24.0%	32.2%

蒸汽費	5.8	5.7	藥品費	12.3	18.2	計	100.0	100.0

第15表 晒パルプ原價

種目	C工場	D工場	種目	C工場	D工場	種目	C工場	D工場
木材	41.6%	47.4%	人件費	3.5%	9.2%	經費	11.1%	7.3%
蒸汽又は石炭	10.3	10.9	消耗品及用具	1.6	1.6	計	100.0	100.0
電力	2.8	2.5	修繕費	2.4	4.3			
藥品代	21.1	11.9	荷造及運搬	5.6	4.9			

之に由て觀れば印刷紙にありては紙の原價の少きは 41% 多きは 53% が木材に依て占められパルプの場合に於ても又略同樣なり。從て木材を可及的廉價に利用する事は製紙工場の第一要件なり。玆に於て本邦の製紙工場殊にパルプ工場が内地より北海道へ、北海道より樺太へ移動せるは毫も怪しむに足らず。また同じ樺太に於ても北部に進むに從ひ森林豐富にして且トド松に比しエゾ松の割合多く森林の質良好なり。(工場技術者の言に依ればエゾ松はトド松に比し收率に於て凡そ 5% 勝れりと)。斯の如く北部地方は南部地方に比し二重の利益に浴するを以て最も新らしく建設せられし樺太工業會社の惠須取工場、富士製紙會社の知取工場が樺太の北部に存するは正に當然のことなり。更に之等兩工場は夫々惠須取川、知取川に臨み木材の運搬に少なからざる利益を得つつある外兩工場の附近には夫々大平炭鑛、登帆炭鑛存在し低廉なる動力を得つつあり。

飜つて内地及臺灣に竹を利用する大規模なるパルプ工場又は抄紙工場を建設せんとする時果して惠須取又は知取の如き有利なる地點存在すべきや否や疑ひなきを得ず。

此外三菱製紙會社が臺灣に於て經驗せし處に依れば同島の所謂無限の大竹林と雖も年に 4,000,000 本以上の桂竹の伐採を許さざる有樣にて既記の如く1本より 2 封度のパルプを得るものとせば年産僅々 8,000,000 封度に過ぎずして大規模の產業としての資格に乏しきを見るべし。更に竹材そのものの價額を無視するとしても伐採期は每年 11 月より翌年 3 月に亘るを以て此期間に伐採して貯藏せるものを 1 ヶ年間に使用するものなるが貯藏中雨期を經過する時は竹に著しく黴を生じ腐蝕す。腐蝕せるものはパルプ原料としての價値甚だ小なり。なほ竹は碎木パルプとして使用し得ず且破碎に困難なる缺點あり。

之等の諸點を見來れば紙の原料としての竹材は木材に比して決して有利なる地位にあらず、寧ろ幾多の不利の存することを思はしむ。從て近き將來に於て近代的產業として竹材を利用する大規模なる製紙工業が企てらるることあらば、夫れは恐らく無盡藏の竹林の存在すと言ふ印度、ビルマの如き地方なるべく本邦の如きにありては特殊の目的を持つ小規模なる製紙工場を別とし一般的には製紙原料としての木材が涸渇せる後に於て初て考慮せらるべきものならん。因に佛領印度支那なる東京に於ては竹パルプの製造が行はれ其製品は市場に供給せられつつあり。同地方に於ては高き關稅の障壁に依て該工業が保護せられつつある如し。

(9) 竹材纖維素研究の必要

(8) に於て著者は製紙原料としての竹の缺點を擧ぐると共に一般的に本邦に於ては竹材製紙は企業價値に乏しきを述べたりと雖も、之は現在の智識を以て他を律するの冒險を敢てしたるものにて竹

の纖維素に今日以上の特徴を認め得たらんには問題は自ら別個のものならざるを得ず。

現在竹の纖維素の諸性質に關する科學的認識は決して豐富なりと言ふを得ず。實際家の間に行はるる說を聞くに、竹の纖維はからみ合ひの强きを必要とする模造紙に適せず。印刷紙としては高價に過ぎ木材纖維の利用範圍の極めて廣汎なるに比し用途極限せらるるの感ありと言ふ。然し乍ら竹より得らるるパルプは決して品位劣等なるにあらず、唐紙又は畫仙紙、轉寫紙、吸取紙、フルスキャップとして甚だ良好にして殊に唐紙としては他纖維の企及すべからざる特徴を有し殆ど竹の纖維に限らるる有樣なり。本邦に於て抄紙せらるる唐紙には約 50％ の竹パルプが配合せられつつあり。

之等は實際家の經驗より歸納せられたる處にして、之等の性質に關聯し或は其他の性質に就て科學的研究を必要とするもの少なからざるべし。從來行はれし竹に關する研究は主として竹の分析にあらざれば竹より纖維素の抽出に關するものにして、竹の纖維素の本體が如何なるものなりや、或は竹の纖維素が如何なる性質を有するか等に就ての研究は極て少きが如し。斯る研究こそは竹を產する地に生を營む化學者に課せられし使命なるべし。

附記、本稿を記するに當り種々の資料を與へられし三菱製紙株式會社常務取締役二國三樹三氏及臺灣總督府殖產局加藤晴治氏に厚く謝意を表す。

硫酸礬土の精製法

宇野昌平

緒言

硫酸礬土は現在製紙工業用幷に淨水用として必要缺く可からざるものである。而して經濟上の問題は暫らく措くとして本邦の如きボーキサイト（アルミナ原料）に乏しき國に於ては粘土を原料として純粹な硫酸礬土を得、之より更にアルミナを製して金屬アルミニウムの原料に供し得るや否やを講究し置く事も亦必要であると思ふ。此處に聊か本題を記して參考に供する次第である。

硫酸礬土の製造法

歐米ではボーキサイトを原料とする、通例ボーキサイトを硫酸（比重 1.35—1.50）で處理して所含アルミナを溶解するのである。此際原料中の鐵分も亦同時に溶解してくるのであるから原料としてはなるべく鐵分の少なきものを撰ぶのである（但し後に記るす Bayer 法の如きは鐵の含量に重きを置くよりも珪酸の含量に重きを置くのである）原料中の鐵分を溶解せしめざる樣に豫め原料を熱處理して置く方法もある其他種々の方法が文献に多く見らるるが此處には省略する、兎に角斯くして得たる硫酸礬土は更に精製を必要とするのである。

最も純粹な硫酸礬土を得んには最初に純粹なアルミナを製し之を硫酸で溶解して結晶を得る方法をとつて居る。Bayer 法にて直接アルミナ製造の原料として採用するボーキサイトの品質は Al_2O_3 55—60％，SiO_2 2—6％，Fe_2O_3 10—20％，TiO_2 1—3％，水分 15—30％位のもので鐵分含有量多きも珪酸含有量少きものを撰ぶのである、之に對して Bayer 法を採用して直接に純粹のアルミナを製し之を硫酸で溶解し結晶を得るのである。Bayer 法はボーキサイトから純粹なるアルミナを製造す

る方法で間接に本問題と關係があるから次に表題を別にして說明することとする。直接にボーキサイトから純粹な硫酸礬土を製出する事も出來るが原料に制限がある、是れには White bauxite と言ふて原料中 Fe_2O_3 0.3—1.5 % 位の品質のものが用ひられて居る。

我國ではボーキサイトは產しない、本邦產でアルミナ含有量の比較的多いのは或種の粘土と明礬石である、粘土は普通 25—35 %, 朝鮮產明礬石は 30 % 位のアルミナを含有して居る。ボーキサイトは硫酸處理前に焙燒しないが White bauxite の如き珪酸多きものは 650°C 位に焙燒し置く事が必要であるが粘土及び明礬石も硫酸處理前に 600—700°C に焙燒し置く必要がある、粘土の主成分なるカオリナイト ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) 又は明礬石の主成分なる $K_2O{\cdot}3Al_2O_3.4SO_3.6H_2O$ を夫々分解して硫酸に溶解し易からしめる爲めである。通例原料としては鐵分の少きものを撰定するが粘土にて Fe_2O_3 0.5 % 朝鮮產明礬石にて Fe_2O_3 0.5—1.0 % 位のものである。此他火山灰の一種に 30 % 位のアルミナ含有のものもある、コロイド壤土の如きも夫れであるが鐵分が多過ぎる、又滿洲產の硬質粘土と稱するものは Al_2O_3 50 %, SiO_2 20 % 位のものである。

アルミナ原料を焙燒し硫酸處理を行へる後稀釋し靜置し濾過して硫酸礬土溶液を收める、煮詰めて比重 1.55 位にする、之を放冷すると結晶して全部が塊狀となる、又一の方法は比重 1.35—1.40 の點で煮詰めを中止して冷却すれば一部分結晶する、母液と分離して稍純粹のものが出來る。此時鐵鹽を豫め第一鐵鹽に還元し置くと更に純粹な結晶が得られる又硫酸加里を加へて加里明礬とすれば再結晶法による精製が容易となる。

ボーキサイトよりアルミナの製造法

Bayer 法を說明する、前記の分析結果の如き原料ボーキサイト卽ち鐵分多少多くとも珪酸含量の少きものを加壓罐に收め苛性曹達で處理するのである。アルミナはアルミ酸曹達となつて可溶性となるが鐵及びチタン等は不溶性である、此處で兩者を分離する事が出來る、而して珪酸はどうなるか、珪酸は一旦は可溶性の珪酸曹達となるが操作が加壓の下に行はれるから此珪酸曹達はアルミナと複鹽 ($Al_2O_3.Na_2O.3SiO_2.9H_2O.$) を形式する、此複鹽は不溶性であるから鐵、チタン等と同一に罐內に不溶解物質として殘留する、卽ち濾別すればアルミ酸曹達と分離せられるのである、從つて珪酸と結合して複鹽を形成した丈けのアルミナ及曹達は損失となる譯である、前に述べた如く成るべく原料中に珪酸の少ないものを撰定せねばならぬ理由が此處でわかるのである。次に加壓罐の內容物を取出し之を稀釋して濾過する、此時のアルミ酸曹達溶液は 1 l. 中 Al_2O_3 80 g. Na_2O as hydroxide 96 g. (Na_2O as Carbonate 24 g.) 位となる樣に仕上げるのである、此溶液を冷却し $Al(OH)_3$ を結晶種子(前操作にて生成せるもの)として溶液に加へ强く攪拌しアルミ酸曹達を分解して $Al(OH)_3$ を沈澱せしむるのである、之を濾過する、濾液は濃縮して苛性曹達とし再び原ボーキサイト處理に使用する、沈澱せる $Al(OH)_3$ は焙燒爐で焙燒してアルミナとするのである、金屬アルミニウムを製造するには此アルミナを氷晶石と共に熔融し電解するのである、又純粹な硫酸礬土を得るには此アルミナを硫酸で溶解するのである。

硫酸礬土の用途

此處で硫酸礬土の用途に就て一寸說明して置く。現在硫酸礬土は製紙工業用及び淨水用に最も多く使用せられて居る、此他媒染劑、レーキ製造用、Satin white（繻白子）の製造用、鞣革用、廢水處理用、石鹼廢液よりグリセリン回收の際に蛋白質除去の目的等に使用されて居る。製紙工業用としてはサイジングに使用するのである、サイズする際にパルプにサイズ液（樹脂石鹼の稀釋液）を加へ同時に適當量の硫酸礬土濃溶液を添加する、樹脂石鹼は分解して樹脂と少量の樹脂とアルミニウムとの化合物が出來る、此物がパルプの纖維間に定着して製紙の耐水性を增すものである、又淨水用としては硫酸礬土を原水に加へ暫時放置する、或有機物は凝固沈澱する、之を濾過して給水するのである。此理は硫酸礬土自身の加水分解による外に原水中所含のアルカリ（時としては添加したるアルカリ）の爲めに膠狀の水酸化アルミニウムが沈澱する、之が水中の不純物を吸藏して沈澱し能く淨水の目的を達するのである。大體硫酸礬土の使途を見ると米國の例であるが生產品の 60% は淨水用に其 35% は製紙工業用に他の 5% 丈けが是以外に使用されて居る有樣である。

硫酸礬土の精製

良質の紙には痕跡の鐵も害があると言はれて居る從つて製紙工業に用ゆる硫酸礬土は鐵分の含有量の最も少なきか又は皆無のものを必要とする、又レーキ顏料製造用にも鐵を忌むのである。前述の如くボーキサイトを原料として Bayer 法によりてアルミナを製し更にアルミナから純粹の硫酸礬土を製すれば宜しからんも本邦の如くボーキサイトを產せず先づ粘土を原料として硫酸礬土を製造するには此硫酸礬土の精製が最も必要となる。而して純粹の硫酸礬土が出來れば之れから純粹のアルミナが出來此純粹なアルミナを原料とすれば金屬アルミニウムも出來ると言ふ事になる。從つて此處に精製法に關して概要を記さう。

硫酸礬土の鐵分を除去する方法を此處に先づ精製法と言ふのである、此方法は大體三種ある。

(A)　溶液中から鐵分を沈澱する方法
(B)　硫酸礬土のみを沈澱させ鐵分を溶液中に殘す方法
(C)　其他の方法

更に (A) (B) (C) に屬する各種の方法を分類すれば次の如くである。(A) に屬するもの (1) プルシャンブルーとして鐵分を沈澱する法、(2) 硫化物として鐵分を沈澱する法、(3) 水酸化物又は鹽基性硫酸鹽として鐵分を沈澱する法、(4) 金屬鐵として沈澱する法、(5) 燐酸鹽により鐵を沈澱する法、(6) 有機酸鹽類として鐵を沈澱する法、(B) に屬するもの (7) 結晶法、(8) 鹽基性鹽を分離する法、(9) アルコール法、(C) に屬するもの (10) 電解法、(11) 加熱法、(12) 吸著法等である。

(1) プルシャンブルーとして鐵を沈澱する方法―黃血鹽を使用して硫酸礬土中の鐵を沈澱する方法である、1854 年 Barrnel 氏が最初に試みた方法である、此處で一寸黃血鹽と赤血鹽とが夫々第一鐵鹽及び第二鐵鹽と反應する式を簡單に記せば次の如くである。

[I]　$4Fe^{+++} + 3K_4[Fe(CN)_6]$ ---- → $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
黃血鹽　　プルシャンブルー

[II]　$2Fe^{++} + K_4[Fe(CN)_6]$ ---- → $Fe_2[Fe(CN)_6]$
白色沈澱

$$2Fe_2[Fe(CN)_6] \xrightarrow{\text{酸化}} Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$
プルシャンブルー

[III] $Fe^{+++} + K_3[Fe(CN)_6]^{---} \rightarrow 2Fe(CN)_3$
赤血鹽 褐色溶液

[IV] $3Fe^{++} + K_3[Fe(CN)_6]^{---} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$.
ターンブルスブルー

黄血鹽を使用すれば溶液中に加里が混入するが加里の少量の混入は害にならない。黄血鹽を使用する場合に第一鐵鹽の狀態であれば先づ之を第二鐵に酸化せねばならない、此酸化を行ふには普通鹽素を使用する、而して過剰の鹽素は空氣吹送により驅逐せねばならない、何んとなれば過剰の鹽素あるときは $[Fe(CN)_6]^{----} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{---}$ なる變化が起り [III] の式の如く褐色溶液となり鐵が沈澱せぬからである。黄血鹽を添加する場合には所含鐵分に對して丁度沈澱に相當する計算量丈を加ふる事が必要である、何んとなれば黄血鹽はプルシャンブルーを溶解する傾向があるからである、一種のコロイド狀の $KFe[Fe(CN)_6]\cdot H_2O$ を形成すると見られて居る。元來プルシアンブルー夫自身がコロイド性のもので且又硫酸礬土夫自身が加水分解を起して水酸化アルミニウムのヒドロゾルを形成する點から此沈澱の分離は作業上不便を感じるのである。卽ち此沈澱作用に當つては硫酸礬土の溶液の酸性度、其濃度、其溫度等が最も考慮を要する重大な問題となるのである。水酸化アルミニウムのヒドロゾル中ではプルシャンブルーの生成が遲れる、是等に就いては Reitstätter 氏の報告がある (*Koll. Ztschr.*, Bd 21, 1917, p. 197)。

硫酸礬土溶液の酸度とプルシャンブルーの沈澱作用に付て記せば酸度が餘り高ければ沈澱し難く且濾過も困難である又餘り低ければ硫酸礬土夫自身が加水分解を起してヒドロゾルを形成しプルシアンブルーと共に沈澱して硫酸礬土の得量を減ずる事となる。Tilley 氏等の報告によれば液の水素イオン濃度の最適は 3.2—3.8 とある、水素イオン濃度 2.0 であつては數週間經過するも完全に沈澱しない、且又濾過するも無色の液となすは困難との事である。黄血鹽で鐵を沈澱する場合に亞鉛又は銅の硫酸鹽溶液を少量加へ置くとプルシャンブルーの沈澱作用を助ける、亞鉛又は銅鹽は黄血鹽と不溶性沈澱を作るからである、つまり鐵よりも凝集性が大きいから沈澱が促進され濾過が容易に行はれると云ふのである。珪藻土も同様の目的に使用し得ると云はれて居る、又硫化砒素による法、其他酸化亞鉛、炭酸鹽、珪酸鹽、硫化物を加へて置く方法等がある。Milbauer 及び Skutil 兩氏の報告によればアムモニウム明礬溶液 (2000 cc. に 75 g. を溶解したる液) にて黄血鹽のみ使用せる場合に含有鐵分の 93.6—95.2 % を除去し得たと云ふ、但し沈澱の沈降は遲く濾過し難き爲め數回濾過を反覆して漸く無色の溶液を得たと云ふ事である、沈澱促進の目的で硫酸銅を加へた場合は含有鐵分の 99.1—99.7 % を又珪藻土の場合には 98.93—99.96 % を除き得たと云ふが濾過は二回行つたと云ふのである、其時の酸度に關しては記載がない。上記の外にプルシアンブルーを生成せしむる二方法がある、第一は第一鐵鹽に黄血鹽又は赤血鹽を作用さして更に空氣により酸化してプルシアンブルーを形成沈澱させる方法で第二は青酸加里を使用する方法である、其式は

[V] $Fe^{++} + 2CN^- \rightarrow Fe(CN)_2$ (帶黄褐色沈澱)

[VI] $Fe(CN)_2 + 4CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{----}$

$4Fe^{+++} + 3[Fe(CN)_6]^{----} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ プルシアンブルー

第一の方法では沈澱が仲々濾過し難い、第二の方法では [VI] 式の反應迄完了すれば含有鐵分の 95.9—96.9 % 迄は除き得ると云はれる、又青酸加里の量は 7Fe に對し 18KCN を最適とし鐵鹽は一部が第一鐵鹽で一部が第二鐵鹽である事が必要であると、是れは Milbauer 及び Skutil 兩氏の報告する處である。

(2) **硫化物として鐵を沈澱する方法**―Von Petraeus 氏の硫化アルカリを使用する方法、Stohlmann 氏の硫化カルシウムを使用する方法、Milbauer 及び Skutil 兩氏の硫化バリウムを使用する方法等があるが何れも結果は良好でないとの事である。

(3) **水酸化鐵又は鹽基性硫酸鐵として沈澱する方法**―此方法に關する報告は實に多い今アルミニウム、鐵及びチタニウムの硫酸鹽混合液に徐々にアルカリを加へて酸度を減退せしめ行くときは $Ti(OH)_4$ が最初に沈澱し、$Fe(OH)_3$ が次に沈澱し最後に $Al(OH)_3$ が沈澱する、然し實際に其間に判然と區別が付かないから三者の沈澱を個々別々に分收する事は困難である。

硫酸礬土中の遊離酸を中和して後沈澱劑を加へる方法を記せば最初にアルミナ又はアルミナ原料を以て中和して後沈澱劑として石灰乳、石灰石、苛性アルカリ等を使用するを便とする。又加水分解を起さしむる方法を記せば硫酸礬土溶液を適度に稀釋して盛んに煮沸し且攪拌する、此際アルカリ及びアムモニウムの硫酸鹽を添加し置くのである、但し稀釋するから後に煮詰めに費用を要する。又鐵を第一鐵鹽に還元し置き次に不溶性の第二鐵鹽を形成せしめる方法がある。即ち初めに還元して次にオゾーン、過酸化水素、過酸化バリウム、過酸化曹達、二酸化滿俺等で第二鐵鹽を沈澱するのである。

又第一鐵鹽に還元し置きマンガン酸鹽、過マンガン酸鹽、マンガン鹽、水酸化マンガン等を使用することがある、此場合にはマンガン及び鐵は水酸化物となつて共に沈澱するのである。又酸化鉛 PbO_2 を以て鉛酸鐵として沈澱する方法がある又酸化鉛使用後に炭酸鉛又は炭酸瓦斯を用ひて凝集を容易ならしめ、更に PbO_2, TiO_2, MnO_2 等の層を通過せしめる方法もある。又錫、アンチモンの酸化物、タングステン酸曹達にて鐵を除き得るといふ報告もある。上記は何れも水酸化物として鐵を沈澱する方法であるが何れも單純の作用でなく加水分解作用が起つてヒドロゾルの凝集を助ける作用をするものもあつて複雜である、要するに硫酸礬土の酸度、濃度、溫度等に大關係があるのである。此方法即ち水酸化鐵として除く方法は作業上アルミナの損失を免れざる缺點がある、若しアルミナの損失を免れんとし硫酸礬土を稀釋すれば後の濃縮に多くの費用を要することになる。Schmatolla 氏は燐酸を少量硫酸礬土溶液に添加し置くとアルミナの損失を防ぎ得ると報告して居るが果して然るや否や。次に鹽基性硫酸鹽として沈澱する法を記さん、Dula 氏は已に 1877 年に炭酸石灰又は水酸化石灰を使用して鐵を鹽基性硫酸鹽又は水酸化物として沈澱する方法を發表して居る。此方法は沈澱作用遲く到底プルシアンブルー法の如きにあらざれど濾過し易い點が有利である、今硫酸礬土の稀薄溶液に炭酸石灰又は石灰乳を加ふると冷液の場合には鐵は鹽基性硫酸鐵として溫液の場合には水酸化鐵として沈澱する、適當の濃度の冷液に之を應用するときは放置數日に亙るとき水酸化鐵ヒドロゾルが凝集し始む、アルミナは凝集しないで溶液の狀態を保持する、此操作にも亦液の濃度

の如何が大關係を有するのである、餘り濃厚では鐵は數年放置するも沈澱しないのである。石灰類の代りに苛性曹達を使用する場合にも同様な事が認められる、稀薄溶液で低温で鐵が沈澱し始めるのは液の水素イオン濃度が 2.2 位の點からである(眞の溶液からヒドロゾルに變ずる點)。濃厚溶液では水素イオン濃度が 3.5 以上 5.0 迄でも鐵は沈澱せぬ且又濃厚溶液ではアルミナは PH 4.0 位から沈澱を初むる 從つて 水酸化鐵とアルミナを分離する事は困難である、分離の出來る範圍内で溶液は濃厚にして置く事が後の煮詰めの爲めに經濟上得策である。然し濃厚の時は鐵分を濾過し易き狀態に凝集せしむるに長時間を要するのである。故に實際の作業の場合に稀薄溶液を濃縮する費用と濃厚溶液の長時間の攪拌の費用との對照となるので此差違を考へて何れにか撰定せねばならない、Spence 氏等の報告する最適條件を記すれば溶液の濃度は比重 1.37 位、溶液の温度は 80°C とある。プルシャンブルーの如く他の藥品を加へて凝集を促進する事が出來る、電荷の反對なる珪酸ゲルの如きがこれである。

(4) **金屬鐵として沈澱せしむる方法**—中性溶液に亞鉛 Zn を加へて煮沸する方法と鐵、アルミニウムを用ふる方法とがある。Milbauer, Skutil 兩氏の實驗によると亞鉛で 6.75 % アルミニウムで 3.0 % を除去し得たが鐵は效果なしといふ、何れも鐵を第一鐵に還元するに止まる。電解法もここに入るべきであるが便宜上別項に於て述べることにする。

(5) **燐酸鹽により鐵を沈澱せしむる方法**—燐酸石灰を加へて鐵分を沈澱せしむることが佛蘭西の特許にある。Milbauer, Skutil 兩氏がフロリダ燐礦によつて試みた所によると 89.6 % の除去をして居る、燐礦は石灰鹽或は水酸化物の如くアルカリ性に働くやうであると。

(6) **有機酸鹽として鐵を沈澱する方法**—第一鐵となし置き 蓚酸アルカリによつて蓚酸第一鐵を沈澱せしむる方法と 他の一般無機鹽中の鐵を除去するのにパルプ廢液中のタンニンを利用して黑色のタンニン酸鐵を沈澱せしめんとする方法とがある。

(7) **結晶法**—再結晶によつて精製する方法である。硫酸礬土を再結晶するも結晶に硫酸鐵を伴ひ且結晶は軟かい粉末狀を呈する傾向を有する、F. Wirth 氏の研究に依ると鐵が第二鐵鹽の形で存在すると鐵の分離が困難であるが第一鐵鹽の形であれば結晶法で鐵を除く事が容易であると。氏は硫酸礬土及び硫酸第一鐵溶液の相律圖を作製し硫酸アルミニウムを純粹に得る時の條件を定めた、Milbauer, Skutil 兩氏の研究に依れば鐵を先づ第一鐵鹽の形に還元し置き而して空氣の存在にて結晶させると鐵分の 97.8 % が除去されるが空氣を排除して結晶させると鐵分の 98.7 % が除去されると。Tilley 氏等も同樣の報告を出し居るが一般に結晶は軟かくして濾過及び乾燥には困難であると。一般に結晶の生成に際して速かに溶液を冷却すると結晶粒は細かく出來る、之に反して徐々に冷却すると不純物の少ない大きな結晶が得らるる事且又溶液を低温度で徐々に蒸發させると同じく不純物の少ない大きな結晶が出來ることは能く知られて居る。Bock 氏は硫酸礬土の結晶が生成し成長するに伴ひ連續的に少しづつ濃厚な溶液を加へて行く方法が滿足すべき結果を得ると報告して居る。

通例は中性溶液から結晶を形成せしむる、然るに Griesheim Elektron 會社の特許に可成强い酸性

溶液から硫酸礬土（又は明礬）の結晶を純粹に作る方法がある、先づ粘土又はボーキサイトを計算化合量の約 2 倍に相當する硫酸（比重 35—40°Be）で分解し濾過した後冷却して結晶せしむる、得たる硫酸礬土の鐵分含有量は僅かに 0.03 %、再結晶すれば殆んど鐵分は痕跡となる、且つ其結晶は硬くて濾過し易いと、又加里明礬の場合では一回目に含有鐵分は 0.01 % になると記してある。Milbauer, Skutil 兩氏は此操作法を硫酸礬土及びアムモニウム明礬の製法として實驗した。前者の時は 80 % 後者の時は 68 % の鐵分除去率を示し前者の時は鐵分 0.14 % 後者の時は鐵分 0.09 % のものを得たと、而して前者の結晶は優秀であるが後者の結晶は非常に細かいものであつたと。Tilley 氏等の方法は硫酸礬土溶液中の遊離硫酸を炭酸石灰で除去し水素イオン濃度 3.5—4.0 に保ち置く、斯くするときは第二鐵鹽はコロイド狀態を保ちアルミニウム鹽丈け完全に溶液狀態に置く事が出來る、そして溶液を比重 1.34 位に濃縮し徐々に冷却すると鐵分を含有しない硫酸礬土の結晶が得られると言ふのである、又氏の特許では上記の如く冷溶液中では鐵をコロイド狀態に温溶液中では眞の溶液狀に保持し得る事を力說して居る、而して鐵は高温にあつても硫酸礬土の結晶中に入らず低温でもコロイド狀の鐵は硫酸礬土の結晶に附着しないと說明して居る、J. D. Riedel Co. は鹽基性鹽溶液から結晶させてアムモニウム明礬を良好に得る特許を得て居る。

(8) 鹽基性鹽として分離させる方法—硫酸礬土溶液中の鐵分を第一鐵に還元した後高温高壓に保つときは加水分解を起して鹽基性硫酸礬土が沈澱する、Burkey 氏は 100 % で 82,7 %, 300 % で 97.8 % のアルミナを鹽基性硫酸鹽として沈澱させた、第一鐵は相當濃度に存在しなければ加水分解を起さない。Lindblad 氏は第二鐵のままで處理して鹽基性硫酸礬土と共に鐵も鹽基性硫酸鹽として沈澱させた後稀鹽酸或は稀薄食鹽溶液にて洗つて鐵分のみを溶解除去することを考へた、第二鐵鹽の方が容易に溶ける性質を持つからである。

又硫酸礬土溶液から直接純水酸化アルミニウムを得る方法が二三特許に見受けられる、チオ硫酸曹達により硫黄と共に沈澱させるもの、硫酸曹達により硫化第一鐵の生ずる以前にアルミナを沈澱させるもの、亞硫酸曹達（或は加里、アムモニウム）によるもの等である、最後の亞硫酸鹽による時は鹽基性亞硫酸礬土が沈澱するが焙燒することによつてアルミナとすることが出來る。

(9) アルコール法—硫酸礬土溶液はアルコールを加ふることにより硫酸礬土の結晶を沈澱するが硫酸鐵を沈澱しない、この溶解度の差異によつて精製を行ふことが出來る。アルコールの回收及び硫酸礬土の結晶狀態が重大な關係を持つものであらう。

(10) 電解法—硫酸礬土中の鐵分を電解的に除去する方法は古くから試みられて居る、1883 年に Löwig 氏は陰極に鐵、陽極に鉛を用ひたが Milbauer, Skutil 兩氏はこの電極にて鐵分 5.09 % を含む 30 % 硫酸礬土溶液を 0.1 amp. 5 volts で 3.5 時間電解を行ひ 23.9 % の鐵分を除去することが出來た、又陽極に白金、陰極に鐵を用ひて 1.5 amp. 3.5 volt で 1 時間電解したときは僅か 4.8 % の鐵を除いたに過ぎない。陽極に鐵、ニツケル、コバルト、カドミウム、亞鉛、炭素等の試みがある。

最近の龜山、北川兩氏の報告は次の如くである。水銀及び表面をアマルガム化せる鉛を陰極に用ひて鐵分の電解的除去を研究し、鉛より水銀陰極の方が良好であり Fe_2O_3/Al_2O_3 を 0.1 % 以下にす

ることは容易であり、水の電解が起つて電流效率は良好でないが全體としては僅かの電力の消費で除去が出來ると述べて居る(電氣化學會誌、第 45 號(昭 6. 2 月))。

(11) **加熱法**—硫酸礬土は 800°C 附近より、硫酸鐵は 600°C 附近より分解して各〻酸化物となる。焙燒によつて硫酸鐵のみを分解するやう溫度を調節し硫酸礬土を水にて溶出する方法と無水の硫酸礬土は無水の硫酸鐵より水に溶解する速度が遲いことから 400°C 附近に燒いて結晶水を全く失はしめ水にて洗つて硫酸鐵を除く方法とがある。又硫酸礬土を還元性瓦斯中にて暗赤に熱するとき鐵分は容易に稀鹽酸に溶解するやうになる、加熱の際鹽化物を混入せしむるときは鐵は鹽化鐵となつて揮發し去る。

(12) **吸著法**—硫酸礬土溶液に吸著劑を加へて鐵分を除く方法がある、Richmond 氏によると吸著劑として charcoal を用ひて 86% の除去率が得られるといふことである、又パームチットでは 20—30% を除いた。前者の場合には Freundlich 氏の吸著式に合致する結果を示したが後者の場合には然らずアルカリとの間に置換の行はれて居ることを知つた、Mejdell 氏の特許によると特別の方法で作つた酸化鐵が鐵を除く性質を有するといふがその作用は吸著であるかどうか不明である、酸化鐵は稀硫酸で洗つて再び活性化することが出來るといふ。

文　獻

Tilley, Millar and Ralston: "Acid Processes for the Extraction of Alumina" U. S. Burean of Mines Bulletin No. 267., 1927.

Edwards, Frary and Jeffries: "Aluminium Industry" Vol. I. 1930.

Milbauer and Skutil, Chem. Ztg. **42** (1918), 525—7.

Richond: "Rinemoral of Traces of Iron from Aqueous Solutions of Sulphates." Ind. Eng. Chem. **23**, 1931, 1288—90.

(昭和六年九月三十日早稻田大學理工學部講話會講演)

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 7 年 3 月 25 日 印刷
昭和 7 年 3 月 28 日 發行

編輯兼發行人　早稻田大學理工學部應用化學科內　山内眞三雄　山口榮一

印刷者　本鄉區湯島切通坂町51番地　加藤晴吉

印刷所　本鄉區湯島切通坂町14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 513(應用化學教室呼出しのこと)　振替口座東京 62921 番

營業品目

◎酸性白土各種

芳香性

◎コロイド消毒殺菌劑

◎同上粉末劑

◎コロイド粉末石鹼

◎洗滌用固形石鹼

右御紹介次第説明書差上マス

東京市外戸塚町諏訪一一〇

大島化學工業所

電話牛込二七七三

振替東京二五七九三

工場　市外落合町下落合九三一

東京帝國大學

早稻田大學

各病院御用

廻診衣。實驗衣。看護衣。

製造販賣

槇嶋精吉商店

東京市本郷區本郷五丁目十六番地

電話小石川(85)七四〇八番

振替東京五八一二一

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）二一三七番
二一三八番

振替貯金東京五三二四七番

電信略號（トウリウ）又は（トリ）

純國產 局方規定ヲ凌駕セル

菱印 重炭酸曹達

國產唯一ノ局方合格品タル榮冠ヲ贏タル製品ニシテ輸入品ニ比べ下記特長ヲ有ス

菱印ノ色相ハ純白ナリ
菱印ノ水溶液ハ清澄ナリ
菱印ハ含有炭酸曹達分極微ニシテ鹵味薄ク味良シ
菱印ハ結晶狀態良ク扱便ナリ

99.96%

旭硝子株式會社

時節柄國產品奬勵ノ思召ヲ以テ御買入ノ節ハ菱印重曹ト御指定精々御愛用ヲ乞フ

武田長兵衞商店	全國特約店
三共株式會社	東京特約店
小西安兵衞商店	東京特約店
井上喜商店	九州・朝鮮特約店
小西新兵衞商店	東京特約店
小川厚一商店	東京特約店