

Waseda Applied Chemical Society Bulletin

No. 19.

April, 1933.



早稲田 應用化學會報

第十九號 昭和八年四月發行



報 文

- | | | |
|------------|---------------------------------|-----|
| 秋山桂一・宇野澤順平 | 少量のクロム及びマンガンを含む特殊ポルトランドセメントの研究 | 1. |
| 阿部二郎 | 酸性白土に依る二三のニトリルの生成 | 8. |
| 木村正次 | 米胚子中のヌクレイン酸(オリザ・ヌクレイン酸)に就て(第一報) | 14. |

講 義

- | | | |
|------|----------|-----|
| 竹内光雄 | 近代印刷術の瞥見 | 21. |
|------|----------|-----|

歐文抄譯

Abstracts of Original Papers



早稲田大學理工學部應用化學科教室內

早 稻 田 應 用 化 學 會

東 京

淀 橋

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

東京市板橋區三丁目三四八番地
電話 板橋 九二〇番

早 稻 田 應 用 化 學 會 報

第 十 九 號 昭 和 八 年 四 月

〔 報 文 〕

秋山桂一・宇野澤順平	少量のクロム及びマンガンを含む特殊ポルトランドセメントの研究	1.
阿部二郎	酸性白土に依る二三のニトリルの生成	8.
木村正次	米胚子中のヌクレイン酸(オリザ、ヌクレイン酸)に就て(第一報)	14.

〔 講 義 〕

竹内光雄	近代印刷術の瞥見	21.
------	----------	-----

〔 報 文 〕

(早稻田大學理工學部應用化學科教室)

少量のクロム及びマンガンを含む特殊 ポルトランドセメントの研究

工 學 士 秋 山 桂 一

工 學 士 宇 野 澤 順 平

緒 言

著者の一人秋山は曩に珪酸石灰鹽の乾式熱合成に關する研究(永井彰一郎、秋山桂一、工業化學雜誌、昭7、35 370)に於て少量の酸化クロムの存在に於て $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系の加熱試験の結果酸化クロムは石灰と珪酸との化合を促進するものなることを報告したり、又最近近藤清治、茂木今朝吉兩氏は珪酸三石灰の合成に關する研究(大日本窯業協會雜誌、昭7、40 559)に於て同様に少量の酸化クロムは珪酸と石灰との化合を助け又近藤清治、吉田博兩氏(大日本窯業協會雜誌、昭7、40 500)は強度にも好影響あるを指摘したり、著者等は之れより先き $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系の加熱試験の研究中少量の Cr_2O_3 を添加して得らるゝセメントが美麗なる青色を呈する點に着目し其の呈色理論並びに強度に及ぼす影響に就き研究を進めたり、酸化クロムが酸化鐵及び苦土に依るポルトランドセメントの灰色呈色を壓倒して青色ならしむ現象が0.5%程度の少量の Cr_2O_3 の添加に依り顯れ而も珪酸及び石灰との化合を促進する點は誠に興味深し、然れども此のクロム含有セメントは其の硬化過程に於て表面褪色し其儘之れを着色セメントとして使用すべく實用的ならざるも其の強度が案外優秀の如く考察せられたるを以て小型強度試験に依り種々研究したり、酸化クロムは天然にはクロム鐵礦として多量に産出す、然るにクロム鐵礦は屢々少量の酸化マンガン及び稍多量の苦土を含有す、依て著者等は純藥品を使用しクロム及びマンガンを別々に含有するセメントの合成及び性質を研究し次で粘土、石灰石、クロム鐵礦等の工業原料を使用して少量のクロム及びマンガンを含む特殊ポルトランドセメントの研究を進めたり、斯くして長期硬化試験の結果クロムマン

ガン含有セメントが其の硬化過程に於て表面殆ど青色を失ふも強度方面の性質が優秀なる事を認め従つてクロム鐵礦添加に依る高級ポルトランドセメント製造の可能性を確信したり、此處には著者等の行へる結果に就き概略を報告せん。

實驗方法

クロム含有セメント及マンガ含有セメントは何れも純藥品を使用して合成したり、クロムマンガ含有セメントは粘土 2 種、石灰石、黃鐵礦燒滓、クロム鐵礦を使用したり、原料の粉碎及び調合は小型磁製ボットミルにて一定に行ひ後少量の水を以て球狀として乾燥したり、燒成はクロム含有セメント及びマンガ含有セメントは夫々大型瓦斯熔融爐にて行ひクロムマンガ含有セメントはジリットを發熱體とせる電氣爐にて行ひたり、乾燥せる調合原料は白金器に納め不純物の混入を防ぎたるものにして瓦斯爐使用の際は白金器を匣鉢に納め火焰の接觸を防げり、燒塊の微粉碎は前記磁製ボットミルにて 150 分行ひ後天然結晶石膏を添加し更に 30 分磨細したり、遊離石灰の定量はクロムマンガ含有セメントの場合はラーチ及びボーグ氏の醋酸アンモニヤ法を用ひ純合成燒塊に對しては秋山及澤山源太郎が改良したる安息香酸法に依れり（別に報告の豫定なり）水硬性は小型強度試験法に依る軟練モルタルを以て試験したり、但し各セメントに對する研究の日時が大差ありたるを以て軟練モルタル試験法も各々多少異り微砂を用ひたるものあれども何れも適當に補正し比較に正確を期したれば大なる過誤なかるべし、最後に燒塊薄片の天然色寫眞及び X 線觀察を行ひたるも其等の考察に就ては別報を以て報告すべし。

Cr₂O₃ 及び Mn₂O₃ の化合難易に及ぼす影響

Cr₂O₃ 及び Mn₂O₃ が夫々ポルトランドセメント調合原料中に少量含まれたる場合此等のものは酸基となり石灰と化合し遊離石灰を減少するに非ずやと考へ純藥品より普通のポルトランドセメント調合物及び之れに Cr₂O₃ 又は Mn₂O₃ を等しく (P₁100: Cr₂O₃ 又は Mn₂O₃) 添加したる次の第一表の如き 3 種の調合物を作り之等を同時に 1250°C, 1350°C, 1450°C に加熱して遊離石灰及び不溶解殘渣を求めたるに第三表の如し、但し Mn₂O₃ (弱酸性) は加熱に依り Mn₂O₃ (弱鹽基性) 又は Mn₃O₄ (中性) となるべく爰には Mn₂O₃ として示すべし、Mn₂O₃ は 2CaO·Fe₂O₃ の一部を置換して 2CaO·0.4Fe₂O₃·0.6Mn₂O₃ の如き化合物を作るとの説あるも詳ならず。

第一表 試料の調合割合 (%)

試料番號	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	CaO	MgO
P ₁	22.53	5.02	3.34	0	0	68.06	1
C ₃	21.92	4.87	3.24	2.91	0	66.08	0.97
M ₃	21.92	4.87	3.24	0	2.91	66.08	0.97

前記の如く Mn₂O₃ は 2CaO·Fe₂O₃ の Fe₂O₃ の一部と置換して石灰と化合するものとするならば Cr₂O₃ と Mn₂O₃ を酸基と考へ次式の如き特殊の水硬率 (Hcm)、珪酸率 (Scm)、鐵率 (Ecm) を考慮することを必要とす。

$$\text{CaO/SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{特別水硬率 Hcm}$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{特別珪酸率 Scm}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{特別鐵率 Ecm}$$

之等の比率を通常のものと同位と併記すれば第二表の如し、尙調合物は焼成さるる場合何れも揮發する事なく其儘燒塊となるものと假定す。

第二表 調合試料(燒塊)の比率、係數

試料番號	水 硬 率		珪 酸 率		鐵 率		活動係數 A.M.
	H.M.	Hem.	S.M.	Scm	E.M.	Ecm	
P ₁	2.20	2.20	2.70	2.7	1.50	1.50	4.50
C ₃	2.20	2.01	2.70	1.96	1.50	0.79	4.50
M ₃	2.20	2.01	2.70	1.96	1.50	0.79	4.50

第二表に依り通常各比率係數は P₁, C₃, M₃ とも同様なるも Cr₂O₃ 及び Mn₂O₃ を Fe₂O₃ と同位と見たる時は C₃, M₃ は P₁ に比し水硬率、珪酸率、鐵率甚だしく低下し著しく狀件の異りたるセメントなることを察知し得べし。

第三表 試料の加熱試驗結果

加熱溫度(°C)→	1250	1350	1450
遊離石灰(%)	P ₁ 14.6 C ₃ 9.9 M ₃ 12.7	0 0 0.3	0 0 0.2
不溶解殘渣(%)	P ₁ 2.7 C ₃ 1.6 M ₃ 1.5	0.7 0 0.52	0 0 0
燒塊の色	P ₁ 灰色 C ₃ 綠色 M ₃ 灰黑色	灰黑色 濃綠色 黑褐色	黑色 黑綠色 黑褐色
柔軟の程度	P ₁ 完全に碎解す C ₃ 指頭にて押しつぶし得 M ₃ 完全に碎解す	硬し、相當多孔質 硬し、多孔質 硬し、多孔質、碎解の傾向あり	硬し、緻密性加はる 硬し、緻密性加はる 硬し、緻密性加はる

加熱試驗結果を考察すれば次の如し、遊離石灰、不溶解殘渣より見て Cr₂O₃ は確かにポルトランドセメントの化合を促進す、即ち Fe₂O₃ と同位又はそれ以上の促進力を有す、Mn₂O₃ は 1250°C にては稍促進する傾向あるも 1350°C, 1450°C の結果を考ふれば反つて反對の傾向を有するが如くも考へらる、即ち Mn₂O₃ は酸基として石灰と結合するや否や甚だ疑問にして反つて弱鹽基性を呈するが如くも考察せらる、此の考察は燒塊の柔軟の程度よりも想像せらる、即ち 1250°C に加熱せられたるものは P₁, M₃ とも完全に碎解 (Disintegration or Dusting) し 1350°C に加熱せられたる場合は P₁ は碎解せざるも M₃ は燒塊表面に粉を吹き花が咲きたるが如き觀を呈したり、此等の事實より酸化マンガンはポルトランドセメントの化合を促進せざるものと考ふ、然るに 1250°C 加熱物に於て P₁ 及び M₃ が完全に碎解したるにもかかはらず C₃ のみは碎解せず即ち Cr₂O₃ は次の反應を防止する作用あること又明かなり。



此の事は Bates 及び Klein (Bur. Stand. Tech. paper, No. 78(1917)) に依り既に早く發見せられたる所なり、爰に於て Cr₂O₃ の少量の存在はポルトランドセメント燒成化學上興味あることなるを察

知し得べし、次に焼塊の色は上記の如くなるも之等を粉末としたる場合 P_1 は通例のポルトランドセメントと同じく C_3 は青色を呈し M_3 は紫味を帯びたる淡黒褐色を呈したり、マンガンの着色影響に就ては藤井光藏、淺岡勝彦兩氏の研究（大日本窯業協會雜誌、昭7, 40 152）を参照すべし。

クロム含有セメント及びマンガン含有セメントの小型強度

前項に於て Cr_2O_3 はポルトランドセメントの Dusting を防止し且つ石灰の化合を促進するものなる事を知りたれば次に Cr_2O_3 含有セメントの強度を研究することは頗る重要な事なり、又 Mn_2O_3 は前記 M_3 の如き配合に於ては Cr_2O_3 の如き顯著なる影響を與へざるも Guttman & Gille (*Zement*, 1929, 18 572) の研究したる所に依ればポルトランドセメントの礬土及び酸化鐵を殆ど Mn_2O_3 を以て置換したるが如きセメントは強度非常に優秀なるものを得らるる事あるを指過したり、著者等の場合は珪酸、礬土、酸化鐵等の量的比率を變更する事なく Cr_2O_3 又は Mn_2O_3 を添加したるものなれば前記の如き特別比率に於て大差あるセメントにして、かかる意味に於てマンガン含有セメントの強度を研究することも重要な事なり、依て著者等は先づ前記 P_1 なる普通のポルトランドセメント配合原料 100 分に對し Cr_2O_3 を 1, 3, 5, 7 分混和したる調合原料 C_1, C_3, C_5, C_7 及び Mn_2O_3 を 1, 3, 5, 7 分混和したる調合原料 M_1, M_3, M_5, M_7 を作り之等を $1450^\circ C$ に 30 分間加熱焼成したり。

第四表 試料の調合割合(焼塊の化學組成と見做す)%

試料番號	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO
C_1	22.36	4.97	3.31	0.99	0	67.38	0.99
C_3	21.92	4.87	3.24	2.91	0	66.08	0.97
C_5	21.50	4.78	3.18	4.76	0	64.82	0.95
C_7	21.10	4.68	3.12	6.54	0	63.61	0.93
M_1	22.36	4.97	3.31	0	0.99	67.38	0.99
M_3	21.92	4.87	3.24	0	2.91	66.08	0.97
M_5	21.50	4.78	3.18	0	4.76	64.82	0.95
M_7	21.10	4.68	3.12	0	6.54	63.61	0.93

次に之等の各比率係数を示すに通常のものは何れ P_1 と同一なり、只特別比率のみは異なるも相對應する番號の C 及び M は同一なり。

第五表 調合試料(焼塊と見做す)の比率、係數

試料番號	水硬率		珪酸率		鐵率		活動係數 A.M.
	H.M	Hcm	S.M.	Scm	E.M.	Ecm	
C_1, M_1	2.20	2.18	2.70	2.42	1.50	1.16	4.50
C_3, M_3	"	2.01	"	1.96	"	0.79	"
C_5, M_5	"	1.90	"	1.69	"	0.60	"
C_7, M_7	"	1.79	"	1.47	"	0.49	"

而して特別水硬率、特別珪酸率、特別鐵率共添加量大となるにつれ著しく低下し特別鐵率の如きは 1 以下となりキュールセメントから鐵セメントに見るが如き比率を有す、之等のものの焼成結果を $1450^\circ C$ に同様に加熱されたる P_1 と比較するにクロムの場合は其の含有量大となるにつれ焼塊表面

の光輝を増し緻密なる殆ど熔融せんとするが如き状態となり硬度も頗る大となれり、然れども C_7 に至りては C_5 迄のものと趣きを異にし完全に碎解したり、蓋し Cr_2O_3 は CaO と速かに化合し Calcium Chromate 例へば $CaCrO_4$ の如き化合物を作り其の化合力の異なる所より残れる CaO と SiO_2 の量が $2CaO:SiO_2$ の如き比となり碎解したるものなるべし、 Mn_2O_3 の場合は Cr_2O_3 と同様添加量の増すに従ひ焼塊は光輝を増し緻密となるも C_7 と對應する M_7 は碎解せず、此れに依り Mn_2O_3 は石灰とよく化合するかどうか疑はしく酸化鐵或は珪酸と結合するやも知れず、研究を要する所なり。

上記焼塊は5%の石膏を加へ充分微粉碎したり、粉末度は何れも 4900 孔/cm² の篩を全通すれども粉碎器が磁製ポットミルの爲極端な微粉は少きものと考察す、故に強度試験に於ても多少此の點は考慮に入るべきものなるべし、著者等は永井彰一郎博士の發案にかかる小型軟練モルタル試験法を應用して研究したり、但し標準砂の $\frac{1}{3}$ は人工的に碎磨せる 30—100 番篩間の細砂を使用したり又試験片頭部は成型後翌日同種のセメントを用ひてキャツピングを行ひたり、水セメント比はスランプテストに依り決定したり、養生法は脱型は2日目に行ひ後は普通のモルタル試験法と同様なり、第六表は試験結果なり。

第 六 表 小型耐壓力試験結果(Kg/cm²)

セメント番號	3 日	7 日	28日	聯結28日
P ₁	36.2	92.6	207.3	284.1
C ₁	77.5	82.4	192.7	230.2
C ₃	46.2	89.6	205.1	220.3
C ₅	42.6	89.5	170.5	252.0
M ₁	35.5	—	145.1	271.4
M ₃	26.5	36.8	102.1	131.9
M ₅	26.2	—	101.6	147.6
M ₇	23.6	34.8	78.9	85.4
P ₂	62.4	158.1	248.3	—
P ₃	55.8	93.7	173.0	200.5

* P₂ は本邦産高級ポルトランドセメント

P₃ は本邦産普通ポルトランドセメント

小型強度試験の結果より次の如く考察する事を得、 Cr_2O_3 の少量の存在例へば C_1 に見らるるが如き量に於ては短期強度を著しく大ならしむ、而して漸次 Cr_2O_3 量を増加するも強度の低下甚だしからざるは其の化學成分より見て確かに Cr_2O_3 の功果なるを察知し得べし、然るに Mn_2O_3 に於ては然らず、反對に強度の低下を來し而も其の含有量の増すにつれ益々甚だし、爰に於て第四表の如く Al_2O_3 , Fe_2O_3 が普通にある状態に於ては Mn_2O_3 は微量の存在は差支へなきも含有量を増加する事は芳しからず。

クロム鐵鑛を添加して焼成したるセメント

前述の如くクロムを少量添加して焼成したるポルトランドセメントは品質主として短期強度の向上を見るか如く察知せられたるを以て著者は天然原料を使用しクロム鐵鑛を添加する焼成研究を行

ひたり、クロム鐵礦 (Chromite) は元來礦物學上、スピネルグループ (Spinel Group) に屬し其の組成は $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ なり、然しなが屢々二價の Fe^{2+} は Mg^{2+} を以て置換され三價の Cr^{3+} は Fe^{3+} 又は Al^{3+} を以て置換せらるることあり即ち $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 又は $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ (Picotite 又は Chrom-Spinel) として存在す、而して又屢々少量の Mn を含有す、之は Jacobsite $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$ の如きものを含むものなるべし、従つてボルトランドセメントの成分以外のものとしては Cr_2O_3 及び Mn_2O_3 にしてボルトランドセメント原料に少量のクロム鐵礦を加へたる場合は Cr_2O_3 及 Mn_2O_3 の共存の影響を生ずる譯なり、而して既にクロムが適量なる時はセメント品質に好影響あるを知れるを以て著者等は直ちに天然原料を使用しクロム鐵礦を少量添加して焼成したる特殊ボルトランドセメントの研究を行ひたり、調合に用ひし原料の化學成分は次の如し。

第七表 各天然原料の化學分析 (%)

名稱	Ig.loss.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	Alkali
糸魚川白土	13.69	65.18	15.49	3.50	—	—	0.70	2.25	4.54
ローム	15.51	39.37	29.73	8.92	—	—	3.78	1.88	—
黄鐵礦燒滓	9.16	8.18	0.10	81.15	—	—	0.37	0.60	—
石灰石	43.00	0.15	tr.	tr.	—	—	54.00	0.50	—
クローマイト	1.46	8.07	4.03	$\frac{\text{FeO}}{33.96}$	29.85	3.53	1.13	17.95	—

上記原料を使用し最初に糸魚川白土 50 部、ローム 10 部、黄鐵礦燒滓 4 部、石灰石 195 部を混和したる調合原料を作り此のもの 100 部に對しクロム鐵礦 1, 2, 3, 4, 5 部各別に添加混和したる調合原料 5 種を得たり、次で之等を電氣爐中に各々略同様の操作を以て加熱焼成したり、高温に於て Cr_2O_3 は多少揮發するが如く感ぜらるるも沃素法に依り燒塊中の Cr_2O_3 を定量したるに計算量と殆ど一致す、燒塊の化學成分は第八表の如し。

第八表 配合原料より算出したる燒塊の化學組成 (%)

試料番號	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO
No. 20	22.82	6.58	3.62	0	0	65.27	1.71
No. 21	22.68	6.55	3.95	0.29	0.03	64.65	1.87
No. 22	22.52	6.53	4.28	0.58	0.07	64.03	2.03
No. 23	22.38	6.50	4.61	0.87	0.10	63.41	2.19
No. 24	22.24	6.47	4.94	1.05	0.13	62.89	2.35
No. 25	22.10	6.44	5.27	1.34	0.16	62.27	2.51

第九表 調合試料 (燒塊) の各比率

試料番號	水 硬 率		珪 酸 率		鐵 率		活動係數 A.M.
	H.M.	Hcm	S.M.	Scm	E.M.	Ecm	
No. 20	2.14	—	2.24	—	1.82	—	3.47
No. 21	1.95	1.92	2.16	2.10	1.66	1.53	3.46
No. 22	1.92	1.88	2.08	1.97	1.53	1.32	3.45
No. 23	1.89	1.84	2.01	1.86	1.41	1.16	3.44
No. 24	1.87	1.80	1.95	1.76	1.31	1.05	3.43
No. 25	1.84	1.76	1.89	1.67	1.22	0.95	3.42

上表に於て No. 20 は通常のポルトランドセメントに見受ける比率なるも No. 21 以下は Cr_2O_3 及 Mn_2O_3 を考慮に入れざるも尙各比率とも低く従て軟化温度低下するも強度悪くなるべき筈なり、之等各セメントは何れも 1450°C に1時間加熱せられたものにして得たる焼塊は何れも遊離石灰を含まず、石膏5%を添加し前例通り微粉碎小型強度試験を行ひたり、而して No. 21 セメントは淡青色なるも No. 22 以下は頗る微麗なる青色を呈したり。

第十表 クロム鐵鑛を添加して焼成したる青色セメントの小型強度 (Kg/cm)

セメント番號	3 日	7 日	28日	聯結10ヶ月
No. 20	42	106	191	284
No. 21	86	134	208	290
No. 22	58	114	206	282
No. 23	56	106	208	280
No. 24	50	100	189	276
No. 25	42	101	200	269

硬化過程に於て各青色セメントは 28 日にして表面殆ど褪色し通例の如きセメント硬化物の色となれり、而して 10 ヶ月の長期聯結硬化モルタルは表面より 5mm 程褪色し中心は淡青色を呈して居たり、第十表より見てクロム鐵鑛を少量添加して焼成したる場合は豫期したるが如く其の少量なる限り短期強度が著しく上昇する事を認めたり、此の事實は高級ポルトランドセメントの研究上注目すべきことと信ず。

要 旨

著者等は普通の組成を有するポルトランドセメントの調合物にクロム又はマンガン或はクロム鐵鑛を少量添加して焼成して得らるる特殊ポルトランドセメントの研究を行ひ次の如き事實を認めたり。

1. 酸化クロムはポルトランドセメントの化合を促進し Dusting を防止するのみならずセメントの色を青色にす。
2. 酸化マンガンはポルトランドセメントの化合を多少妨害しセメントの色を紫味を帯べる黒褐色とす。
3. 酸化クロムを少量含有する青色ポルトランドセメントは短期強度大なるも硬化過程に於て褪色す。
4. 酸化マンガンを含有するポルトランドセメントは其の含有量大となる程強度低下す。
5. クロム鐵鑛を少量添加して焼成したるクロムマンガン含有の特殊ポルトランドセメントは短期強度頗る優秀なるものあり。

著者等は目下鑛物顯微鏡に依り前記セメントの薄片に就き觀察研究しつつあるがクロム含有のもの、薄片は美麗なる青色を呈し酸化マンガン含有のもの赤褐色を呈す、かくクロム又はマンガンの如きもの、少量の添加がポルトランドセメントの性質に注目すべき影響を與ふる事實は頗る興味ある事にして今後一層の研究を進める必要あるを痛感したり。

(附記) 實驗の一部を援助せられたる工學士田中義博君、水科元安君に對し感謝す。

(早稲田大學理工學部應用化學科第一研究室)

酸性白土に依る二三のニトリルの生成

工學士 阿 部 二 郎

著者は曩に酸性白土に依るアセトニトリルの生成に際し醋酸消費 0.231 g/min, アンモニア消費 230 cc/min の場合 400°C 前後に於て 95%以上の得量を得たる事を報告せり(工化 1933.), 依りて本實驗に於てはプロピオン酸、正ブチル酸及び安息香酸のニトリル生成に付き實驗を行へり。尙ほプロピオン酸に付いては接觸劑として酸性白土の外シリカゲル、アルミナに依るプロピオニトリルの生成に付き其等の接觸能力を比較實驗せり。

實驗裝置及び操作

實驗裝置は前實驗と同一なり。但し安息香酸の場合試料を枝付きフラスコ中に收めバーナーを以て蒸發しアンモニアと混合反應せしめたり。本實驗に於ては安息香酸以外は總て試料酸、アンモニアの消費は前實驗に於ける最適消費量醋酸 0.231 g/min, アンモニア消費 230 cc/min と大略一致せしめんが爲め酸消費約 0.2 g/min アンモニア消費約 230 cc/min とし實驗せり。分析方法は蒸溜法を採用せり。先づ各種酸及び接觸劑に付き 400°C に於て生成せる上層液をクライゼンフラスコにて分溜しニトリルの既知恒數と比較し分析に於ける蒸溜温度の範圍を定めたり。

(I) プロピオニトリルの製法

プロピオン酸は市販品を蒸溜し B. P 135~143°C 比重 0.9926 に相當するものを使用せり。酸性白土、アルミナ、シリカゲルは何れも粒狀にして 150°C に於て 8 時間乾燥せるものなり。

(I) 接觸劑に依る反應溜出液の豫備的試驗

(A) 酸性白土 酸性白土 150 g プロピオン酸消費約 0.222 g/min, アンモニア消費約 230~240 cc/min, 反應時間 87 分, 反應温度 400°C

上層液 17.3 cc (13.23 g) 比重(25°C) 0.7832.

上層液分溜試驗結果

溜出温度(°C)	溜出量(cc)	比重(25°C)	屈折率 n_D^{25}
初溜 78~85	0.6	0.7773	1.3590
85~90	1.7	0.7778	1.3600
90~95	4.3	0.7782	1.3635
95~100	7.6	0.7776	1.3640
100~103	2.0	0.7801	1.3625

(B) アルミナ (Asia Aluminium Co. 製活性アルミナ) アルミナ 140 g プロピオン酸消費約 0.222 g/min, アンモニア消費約 220~240 cc/min, 反應時間 94 分 反應温度 400°C

上層液 17.2 cc (13.01 g) 比重(20°C) 0.7798

上層液分溜試驗結果

溜出温度(°C)	溜出量(cc)	比重(20°C)	屈折率 n_D^{20}
初溜 79.5~85	0.8	0.7777	1.3600

85~90	2.0	0.7801	1.3625
90~95	4.8	0.7786	1.3680
95~100	6.8	0.7803	1.3672
100~105	1.2	0.7831	1.3680

(C) シリカゲル(武田製粒状) シリカゲル 160 g プロピオン酸消費約 0.222 g/min, アンモニア消費約 220~240 cc/min, 反應時間 96 分、反應溫度 400°C

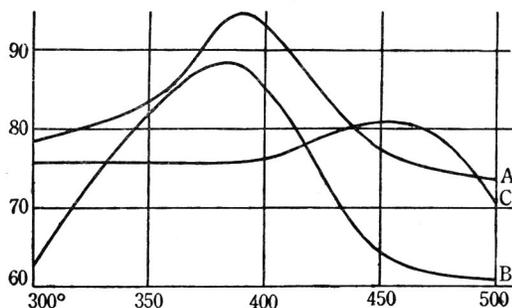
上層液 15.8 cc (12.51 g) 比重(20°C) 0.7802

上層液分溜試験結果

溜出溫度(°C)	溜出量(cc)	比重((20°C)	屈折率(n_D^{20})
初溜 77.0~84°C	0.6 cc	0.7780	1.3595
85~90"	2.3 "	0.7779	1.3620
90~95"	5.4 //	0.7811	1.3645
95~100"	4.4 "	0.7826	1.3652
100~107"	0.9 "	0.7831	1.3655

プロピオニトリルの沸點は 760 mm に於て 98°C 或は 97.08°C と報ぜらる。比重は $D_4^{20}=0.8023$, $D_4^{14.6}=0.7872$, $D^{19}=0.7882$, $D^{20}=0.7799$, $D^{20.5}=0.7835$, $D^{21}=0.7816$, $D_4^{25}=0.7770$, 屈折率は $n_D^{24.6}=1.3640$, $n_D^{19}=1.3681$, なり。此れを上記分溜試験結果と比較するに 85~105°C に溜出する部分は主として此れをプロピオニトリルと認むる事を得。依りて分析に於ては 85~105°C の溜出分をプロピオニトリルとし上下兩層よりの含量よりその得量を計算せり。

第一圖 A 酸性白土 C シリカゲル B アルミナ



(2) 反應溫度と得量との關係

反應溫度は 300°C より 50°C毎にとり最高 500°C まで實驗せり。反應時間はプロピオン酸約 20 g の使用に對して1時間半を要せり、即ち前記豫備實驗に於けると殆んど同一の條件にしてプロピオン酸消費約 0.222 g/min アンモニア消費約 220~240 cc/min にして酸性白土、アルミナ、シリカゲル、の3種の接觸劑につき實驗を行

へりその結果は次表及び第一圖の如し。

酸性白土の場合

反應溫度(°C)	プロピオニトリル			
	上層より(g)	下層より(g)	含量(g)	得量(%)
300	10.28	1.23	11.51	78.6
350	11.22	1.07	12.29	83.4
400	13.07	0.64	13.71	93.0
450	10.77	0.46	11.23	76.2
500	10.72	0.24	10.96	74.3

アルミナの場合

反應溫度(°C)	プロピオニトリル			
	上層より(g)	下層より(g)	合量(g)	得量(%)
300	8.32	0.94	9.26	62.81
350	11.66	0.51	12.17	82.5
400	12.04	0.62	12.67	85.9
450	8.95	0.62	9.57	64.9
500	8.33	0.78	9.11	61.8

シリカゲルの場合

反應溫度(°C)	プロピオニトリル			
	下層より(g)	下層より(g)	合量(g)	得量(%)
300	10.50	0.62	11.12	75.4
350	10.19	0.93	11.12	75.4
400	10.47	0.78	11.25	76.4
450	10.73	1.16	11.89	80.6
500	9.57	0.85	10.42	70.7

上記の結果を見るに此の如き條件に於ては酸性白土は比較的に他の接觸劑より有效なるものの如く 400°C 前後に於て 90%以上の得量を示せり。アルミナに於ては反應溫度に依る得量の變化の經過は大略酸性白土と同一にして 400°C に於て 85%の得量を得たり。シリカゲルに於ては反應溫度に依る得量の變化少にして各溫度に於て 70~80%の得量を得たり。即ちニトリル生成に於てはアルミナと酸性白土類似の經過を有するものの如く酸性白土は比較的低溫度(350°C)前後より有効に作用しシリカゲルに於ては反應時間の延長に依り比較的高溫度(500°C)に於て最大得量を得るならんと思考せらる。400°C に於て使用せる各接觸劑の色相を見るに殆んど炭化を受けざるものの如くアルミナに於ては殆んど白色なり。

(3) 酸性白土の作用の減退

操作は前(2)の場合と同一にして連続的にプロピオン酸 20 g 毎に前記同様上下二層を得、各層を分溜してプロピオニトリルの部分を収めたるものにしてその結果次表の如し。

反應溫度 300°C

回数	プロピオン酸(g)	プロピオニトリル			
		上層より(g)	下層より(g)	合量(g)	得量(%)
第1回目	18.84	9.64	1.23	10.81	73.3
第2回目	19.84	10.75	1.46	12.21	82.8
第3回目	20.34	11.21	1.37	12.58	83.1
第4回目	16.84	10.43	1.53	11.96	82.1

反應溫度 350°C

第1回目	19.84	10.21	1.03	11.24 g	76.2
第2回目	20.34	11.01	1.07	12.08	79.8
第3回目	19.84	11.84	0.98	12.82	88.1
第4回目	19.84	11.54	0.88	12.46	95.5

第5回目	19.84	10.14	0.94	11.08	75.0
反應溫度 400°C					
第1回目	20.83	12.60	1.06	13.66	92.6
第2回目	20.04	13.78	1.11	14.03	95.5
第3回目	19.84	12.78	1.03	13.81	93.6
第4回目	21.03	13.43	0.95	14.38	92.0
第5回目	19.84	12.15	1.02	13.17	89.3
反應溫度 450°C					
第1回目	20.34	10.78	1.00	11.78	77.9
第2回目	19.84	11.42	0.93	12.35	84.4
第3回目	20.34	11.74	0.86	12.60	83.3
第4回目	19.84	11.06	0.95	12.01	81.5
第5回目	19.84	10.41	1.02	11.43	78.6
反應溫度 500°C					
第1回目	20.34	11.13	0.72	11.85	78.2
第2回目	20.34	10.24	0.81	11.05	73.2
第3回目	21.73	11.20	0.70	11.90	74.5
第4回目	21.03	11.17	0.66	11.83	75.7
第5回目	19.84	9.62	0.84	10.46	70.9

以上の結果より見るに酸性白土はプロピオン酸消費約 0.222 g/min. アンモニア消費約 220~240 cc/min の条件の場合 350~400°C に於て 90%以上の得量を有し其の反應溫度に於ては比較的永く使用さるを得べし、而して反應溫度の上昇及び操作回数及反應時間の持続に従ひ漸次その接觸能力を減退す。

(II) 正ブチロニトリルの製法

(1) 反應溜出油に對する豫備的試験

正ブチル酸市販品比重(20°C)0.936 を使用せり。酸性白土 150 g 正ブチル酸約 20 g, 正ブチル酸消費約 0.214 g/min, アンモニア消費 220~240 cc/min, 反應時間 93 分、反應溫度 400°C

上層液 16.4 cc (12.86 g) 比重(20°C)0.7857

下層液 19.0 cc.

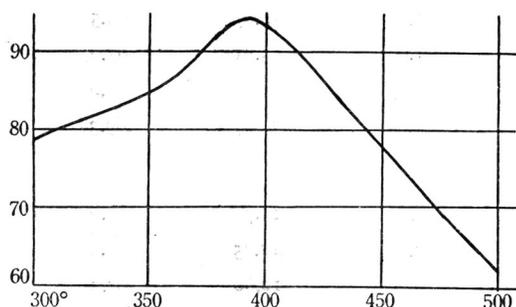
上層液分溜試験結果

溜出溫度°C	溜出量(cc)	比重(20°C)	屈折率 n_D^{20}
初溜 82.5~90	2 滴		
90~100	0.2		1.3760
100~105	0.5	0.7847	1.3790
105~110	1.4	0.7883	1.3795
110~115	5.2	0.7886	1.3802
115~119.9	9.5	0.7914	1.3805

文献に徴するに正ブチロニトリルの沸點は 760 mm に於て 118.5°C, 或は 117.5°C と報ぜらる。比重は $D^{12.5}=0.795$, $D^{15}=0.796$, $D^{22.3}=0.7888$, 屈折率は $n_D^{24}=1.3816$ なり。上記分溜試験結果と比

較するに 105~119.5 の溜出分は何れも正ブチロニトリルと見做す事を得依りて分析に於ては上下兩層より此範圍の溜出分を收得し其れを正ブチホニトリルとして計算す。

第二圖 反應溫度(°C)



(2) 反應溫度と得量との關係

反應溫度は 300°C より 50°C 毎にとり最高 500°C まで實驗せり。反應時間は正ブチル酸約 20 g に對して 1 時間半を要せり。即ち豫備實驗と始んと同一條件にして正ブチル酸消費約 0.214 g/min' アンモニア消費 220~240 cc/min なり結果は次表及第二圖の如し。

酸性白土 150 g を要す。

反應溫度(°C)	正ブチロニトリル			得量%
	上層より(g)	下層より(g)	合量(g)	
300	11.37	0.86 g	12.23	78.9
350	12.24	0.63	12.87	85.1
400	13.16	0.24	13.40	88.6
450	10.88	0.24	11.12	73.5
500	9.12	0.26	9.38	62.0

上記の條件に於ては酸性白土は 350~400°C に於て最大得量を示し温度の上昇と共にその得量を減少し 500°C に於ては 62.0%にしてアセトニトリル、プロピオニトリルの生成に於けるより得量減少大なり。

(3) 酸性白土の作用の減退

操作前(2)の場合と同一にして連続的に正ブチル酸 20 g 毎に前同様二層を得各層を分溜して正ブチロニトリルに相當する部分を收得したるものなり。

反應溫度 300°C

回数	正ブチル酸(g)	正ブチロニトリル			得量(%)
		上層より(g)	下層より(g)	合量(g)	
第1回目	19.76	11.37	0.86	12.23	78.9
第2回目	19.28	11.42	0.90	12.32	81.5
第3回目	19.28	11.36	0.87	12.23	80.9
第4回目	19.28	11.47	0.87	12.34	81.6
第5回目	19.76	11.43	0.92	12.35	79.7

反應溫度 350°C

第1回目	19.28	12.24	0.63	12.87	85.1
第2回目	19.28	12.77	0.59	13.36	88.3
第3回目	19.76	13.24	0.63	13.87	89.1
第4回目	19.28	12.66	0.56	13.22	87.4
第5回目	19.28	12.84	0.63	13.48	89.1

第 6 回目	19.78	12.58	0.60	13.18	87.1
反應溫度 400°C					
第 1 回目	19.28	13.16	0.24	13.40	88.6
第 2 回目	19.28	13.57	0.21	13.70	91.1
第 3 回目	19.76	13.40	0.29	13.69	89.4
第 4 回目	19.28	12.69	0.32	13.01	86.0
第 5 回目	19.76	12.10	0.39	12.50	82.7
反應溫度 450°C					
第 1 回目	19.28	10.88	0.24	11.12	73.5
第 2 回目	19.76	10.72	0.24	10.92	70.8
第 3 回目	19.28	10.25	0.20	10.45	69.1
第 4 回目	19.28	9.61	0.21	9.81	64.9
第 5 回目	19.78	9.24	6.24	9.48	62.2
反應溫度 500°C					
第 1 回目	19.28	9.12	0.26	9.38	62.0
第 2 回目	19.76	8.98	0.28	9.26	59.8
第 3 回目	19.28	7.88	0.23	8.11	53.6
第 4 回目	19.28	7.41	0.24	7.65	51.2

上記結果を見るに 350°C, 400°C, に於ては酸性白土は比較的永くその接觸力を持續すれども反應溫度の上昇及び操作回数或は反應時間の延長に従ひ漸次その能力を減退しその減退はアセトニトリル、プロピオニトリル生成の場合より大なる傾向あり。

(III) ベンズニトリルの製法

安息香酸は白色結晶の市販品を使用す。此れを枝付フラスコに收めバーナーを以て蒸發せしめ此の際アンモニアと混合反應管に至らしむ。試料は個體なるを以て本装置にては實驗困難にして酸及びアンモニアの供給を一定にするを得ざれども常に過剰のアンモニアを供給せり。次の實驗に於てベンズニトリルの生成を認めたるを以て報告す。

安息香酸 20 g を使用す。

反應溫度(°C)	反應時間(min)	上層液cc	ベンズニトリル(185~195°C)	
			溜出量(cc)	比重(°C)
400	23	5.7	4.0	1.0168
400	20	5.2	3.6	1.0227
450	27	7.7	4.7	1.0224
500	25	9.8	5.7	1.0234
500	29	11.0	7.4	1.0241

此れを既知恒數沸點 760 mm に於て 191°C 及び比重 1.028(°C) に比較するに 185~195°C に相當する溜出分は此れをベンズニトリルと見做す事を得、即ち酸性白土に依りて安息香酸よりベンズニトリルを合成するを得べし。何れも反應溜出液は 2 層に別れ上層及び分溜溜出液は何れも黄色の液體なり。上層液分溜に際してはその初溜何れも 80°C 前後にして 80~110° の部に相當量の

溜出分あるも比重遙に小にして沸點その他の點よりベンズニトリルと認める事を得ず、而して分溜温度は 105°C 或は 110°C 前後より急激に上昇し直ちに 175°C 或は 180°C 邊に達し何れも 200°C 或は 210°C に至りて蒸溜完了し而して 185~195°C の溜出分は上層液の 50~70% なり。

總 括

(1) プロピオン酸、正ブチル酸、安息香酸、とアンモニアを原料とし酸性白土を接觸脱水劑に供し酸に相當するプロピオニトリル、正ブチロニトリル、ベンズニトリルを合成せり。プロピオニトリルに於ては最高 95.5%、正ブチロニトリルに於ては最高 89.1% の得量を得たり。

(2) プロピオン酸とアンモニア原料とし酸性白土、アルミナ、シリカゲル、を接觸脱水劑に供しプロピオニトリルを合成せり。酸性白土に依る場合反應温度 400°C に於て最高得量 95.5% を得。シリカゲルに依る場合反應温度 450°C に於て最高得量 80.16%。アルミナに依る場合反應温度 400°C に於て最高得量 85.9% を得たり。即ちプロピオン酸消費約 0.222 g/min, アンモニア消費約 220~240 cc/min の條件に於ては酸性白土は最も有效なる接觸劑なるものの如く、400°C に於て 95% 以上の得量を得たり。

(3) 酸性白土はアセトニトリル、プロピオニトリル、正ブチロニトリル等の合成に際し酸消費約 0.22 g/min. アンモニア消費 220~240 cc/min. なる殆んど同一の條件に於ては比較的低温即ち 350°~400°C に於て有效なる接觸劑にしてニトリルの得量 85~90% 以上なり。

(4) ニトリル生成の際酸性白土は最適温度に使用せらるゝ時は永くその接觸能力を持続す。

(5) 酸性白土はニトリル生成に際しシリカゲル、アルミナ、と同一の作用を有し比較的低温に於て他の接觸脱水劑より有效なるものと認む。

(附記) 本實驗は第一研究室に於て小林博士山本兩先生の御指導に依り行はれたるものにして兩先生に對し感謝の意を表する次第なり。

(早稲田大學理工學部應用化學科第二研究室)

米胚子中のヌクレイン酸(オリザヌクレイン酸)に就て(第一報)

工學士 木 村 正 次

I 緒 言

ヌクレイン酸はヌクレオプロテイドの所謂配合簇 (Prothesisch Gruppe) にして非蛋白性のものなり、動物及植物兩體の細胞核中の主成分として特に核に富みたる臓器、組織例ば胸腺の如き又酵母の如きものより得べく現今迄の研究結果動物源としては胸腺ヌクレイン酸等多數研究せられたるも、植物源としては僅かに酵母ヌクレイン酸及小麥胚子ヌクレイン酸 (Tritikonkleinsäure) の二種を研究されたるのみなり。

小麥胚子中のヌクレイン酸に就きてはオスボルン及キャンベル氏 (Osborne and Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1900, 22 381) によつて發表せられ、オスボルン及ハリス氏 (Osborne and Harris,

Zs. physiol. Chem, 1902, 36, 85) の詳細なる研究の結果、従來の酵母ヌクレイン酸に對してトリチコ・ヌクレイン酸と命名せられたり。

オスボルン及ハリス兩氏のトリチコ、ヌクレイン酸の研究結果より察して米胚子中にもヌクレイン酸の存在すべき事は考へらるべしと雖も未だ分離證明せられたる研究報文を聞かず、米胚子の化學的組成としてはビタミン B、フィチン、フィトステリ、レシチン、酵素及蛋白質等の研究はあるも未だヌクレイン酸は確認せられざるが如し。

今營養化學的方面より考ふるに従來米胚子の營養價の大部分は其内のビタミン B に歸せられたる感あるも、其内の磷化合物、蛋白質及脂肪等に就きても當然考慮せらる可きものにして、近來所謂胚芽米の營養價を高唱せられ來りしも、之を食用に供する場合、加熱の爲ビタミンの一部は多少の變化を受くべしと思惟す、依つて胚芽米としての營養價は胚子中の磷化合物に重要なる關係あるものと信ず、磷化合物中フィチン、レシチン、フィトステリン及ヌクレイン酸等を擧げ得べく、此内生理學的に重要なる意義を有するものはヌクレイン酸なるべし。

以上の如き意味に於ても米胚子中のヌクレイン酸を證明し其性質を研究する事の有意義なりと信じ本實驗に着手したり。著者は曩に清酒粕及麥酒酵殿中のヌクレイン酸を分解研究をしたり(工化昭 8, 36 189)(工化、昭 8, 36, 380.) 依つて本研究と共にヌクレイン酸研究の續報となさんとす。

II 米胚子の化學組成

實驗試料は昭和七年拾月下旬東京市場協會新宿精米所より得たるものにして殆んど夾雜物を有せず只糠及胚乳の粉末を附着せる程度に止る、此一部を水浸したる後硝子板にて壓搾片平とし沃度に着色したるものを顯微鏡下に視れば小麥胚子に比し巨大なる核を認めたり。此胚子の一般化學分析は以下の如し。

	試料中%	乾燥物中%
水分	16.115	—
粗脂肪	22.703	26.362
粗蛋白質	23.735	27.560
粗纖維	9.901	11.807
粗灰分	7.676	8.908
無窒素可溶物	24.240	30.582

之を従來の分析結果に比し米胚子として本實驗に用ひたる試料は夾雜物少く比較的純粹なる事を認めたり。

之結果を他の研究者の分析結果と對照せば以下の如し、

試料百分中	澤村	濱田	澤村、三村	田島	著者
水分	5.73%	10.41%	8.56%	10.0%	16.115%
脂肪粗	21.05	20.66	19.78	25.0	22.703
粗蛋白質	24.30	20.76	17.72	21.3	23.735
粗纖維	9.77	10.11	8.26	—	9.901
粗灰分	13.47	10.24	8.46	8.5	7.656
無窒素可溶物	25.68	27.82	37.22	—	24.240

以上の比較により本試料は粗脂肪及粗蛋白質の多き事を示し、且灰分中の燐分析結果 P_2O_5 として 5.89% を有する事を知りたり、今此等の蛋白質及脂肪に就きて先進學者の研究を考察するに、濱田松吉郎氏(日化、大正 12. 44, 68)は米胚子蛋白の研究に於てアミノ酸としてアルギニン、ヒスチジン、リジン、ミスチンを認め蛋白給源として優れたものとせられ、脂肪としては北村秀及高橋克己氏等はオレイン酸、リノール酸、パルミチン酸、アルキン酸、ペーニン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸及 $C_{16}H_{32}O_2$ の式を有する脂肪酸の存する事を證明せられたり、(澤村眞、食物化學、昭和 4, 194)、然るに胚子中の脂肪酸は咽喉を刺戟する作用を有するものと認められ、此事に就きては McCollum, Hart, Simmonds, Miller, Steenbock 氏等は種實の固有有毒作用に就きて研究を行ひ、特に該毒性物は胚子に蓄積すと發表せられホプキンス氏(Hopkins., *Chem. Soc., London.*, 1918, 14, 180) は有毒性脂油を小麥胚子より抽出せられたり。

一般に新鮮なる米胚子は蔗糖を多く有するも、時を経れば呼吸作用により糖分は分解せられ一種の醗酵作用を起し組成を變ずるもの、如く分析結果に於ても糖分は減じ遊離酸を増す事を認めたり従つて一種の配糖體たるヌクレイン酸の收量に大なる影響を與ふるは當然の事と云ひ得べし。

以上の如く米胚子中の脂肪酸は有害にして又分析結果より 10% 前後の粗纖維を有する事等よりして米胚子のみを直接食料に供するは不適當なりと思惟す。

III ヌクレイン酸の分離

小麥胚子中のヌクレイン酸の分離はオスボルン及ハリス氏等に依りて行われたるも其後レビン及ラ、フォルゲ氏(Leven und La Forge, *Ber.* 1910, 43, 3164.) に依り新らしき分離方法を發表せられたり、以來小麥胚子よりヌクレイン酸の分離研究にはリード及トッチングハム氏(Readand Tottingham., *J. Biol. Chem.*, 1917, 31, 295.)、カルベリー及レムゼン氏(Calverand Remsen, *J. Biol. Chem.*, 1927, 73, 593.) 等は此方法に依りて良好なる結果を擧げたり。

據つて著者はレビン及ラ・フォルゲのトリチコ・ヌクレイン酸分離法に小部分の改良を加へて米胚子中よりヌクレイン酸を分離したり。

米胚子は可及的新鮮なるものを用ひる事とせり、此事は豫備實驗に於て新鮮なる米胚子よりヌクレイン量の收量は 1.3% ありたるも、四週間後同一試料よりは收量は遙かに減じ 0.9% 以下となれり、オスボルン及ハリス氏等も小麥胚子中よりトリチコ・ヌクレイン酸の分離に新鮮なるものよりは收量 1.25% ありしも古きものより次第に減ずる事を報告せり、此等の理由は前記米胚子の化學組成の内に述べし事に原因するは明らかなり。

新鮮なる米胚子 4.5 kg を冷水にて迅速に洗滌し水を斷へず加へて 24 時尙水浸し混濁せる水を傾斜によりて除き之に鹽酸を加へて微酸性とし攪拌し乍ら純ペプシン 6g を加へ室温にて 36 時間靜置し次で布にて濾過後少量の冷水にて迅速に洗滌し 3 l の冷水を加へ之に苛性加里液を加へて微アルカリ性となす、此際斷えず水の細片を加へ 15°C 附近に保ち約 1.5 時間放置し更に蛋白質を沈澱せしむる爲に飽和ピロリン酸を加へ微に着色せしむ半時間後醋酸にて微酸性とし濾過し透明濾液を分つ之に鹽酸を加へて沈澱を生ぜしめ器底に沈降するを待ちて上透液をサイフォンにて除き更にシャー

プレス圓心分離器にて沈澱を分ち、之を少量の苛性加里に溶かし濾別後醋酸にて微酸性とし95%アルコールを加へてヌクレイン酸の沈澱を分離し之を24時間アルコールと共に静置後濾過し此沈澱をエーテルにて充分洗滌してピクリン酸を完全に除き更アルコール及エーテルにて洗滌後硫酸乾燥器中にて真空となし乾燥粉末となす、無定形の無味無臭の白色粉末なり。

收量は48gにして約1.3%に當る、ビュレット反應に陰性なり依つて蛋白質を含まず、フロログルチン反應は陽性なり依つてペントーズ基を有す、窒素及磷の分析結果は次の如し。

a) 窒素	試料	0.1122 g	11.5 cc ⁿ / ₁₀ H ₂ SO ₄ (Kjeldoh)	N=14.35%
	"	0.1227 g	12.7 cc ⁿ / ₁₀ H ₂ SO ₄ (")	N=14.49%
b) 磷	試料	0.1666 g	0.0407 g Mg ₂ P ₂ O ₇	N=6.80%
	"	0.1948 g	0.0478 g Mg ₂ P ₂ O ₇	N=6.83%
平均		N=14.42%	P=6.81%;	P:N=1:2.117

之の結果を胸腺ヌクレイン酸、酵母ヌクレイン酸及小麥胚子ヌクレイン酸と比較對照せば次の如し、

	胸腺 (Herlant)	酵母 (Levene)	酵母 (山川)	小麥胚子 (Osborne-Harris)	小麥胚子 (Levene-La-Forge)	米胚子 (著者)
N	16.48%	15.21%	16.11%	14.9%	17.18%	14.42%
P	9.63%	8.60%	9.50%	8.1%	7.94%	6.81%
N:P	1.711	1.768	1.695	1.839	2.163	2.117

著者の分析結果がオスボルン及ハリス、レビン及ラ・フォルゲのトリチコ、ヌクレイン酸及レビン及山川氏の酵母ヌクレイン酸に比し多少差異を存するは試料の精製或は他に原因するものと思惟さるも未だ確定せるものにあらず且つ著者の主要なる研究目的はヌクレイン酸の分離及構成鹽基の確認にある爲之以上の精製を行はざりき、又旋光度を測定せんとしたるもアルカリ溶液もアムモニア溶液も呈色強き爲不可能に終りたり、フロログルチン反應のみに止りたるを遺憾とす。

IV 構成鹽基の確認

構成鹽基の確認の爲各々の物理性及化學性を檢したり、之には専らフェイルゲン氏の著書(R. Feulgen; *Chemie der Nucleinstoffe, Borntraeger, 1923*)に依りたり、ヌクレイン酸の構成鹽基たるプリン鹽基はジョン氏の方法(W. Jones; *Nucleic Acids, 1920, 106*)に據り、ピリミジン鹽基はレビン氏の方法(P. A. Levene; *Zs. physiol. Chem., 1903, 39, 4*)に據りて分離を行ひたり。

A) プリン鹽基

I) グアニン 20g の米胚子ヌクレイン酸を10% H₂SO₄400 cc. と共にフラスコに入れ冷却管を附して熱湯中にて一時間熱し分解を行ひ黄色の液に濃アムモニアを徐々に加へ中和點に達せしむ無定形グアニンの沈澱を生じ之を濾別後沈澱を沸騰液中に懸垂せしめ少量の硫酸にて溶かしアムモニアに依り再び沈澱を生ぜしむ、之沈澱を乾燥器中で乾燥後5%鹽酸25 cc に溶かし冷却すればグアニンの鹽酸鹽として針片狀の結晶が析出す、之を濾紙上にとり乾燥し、此ものの物理性及化學性を檢したり。

- i) 顯微鏡的に Guaninechlorid (C₅H₅N₅O·HCl·2H₂O)の針狀薄片の結晶を認めたり。
- ii) アムモニアに不溶なり。

- iii) 醋酸に不溶なり。
- iv) 沸騰水に不溶なり。
- v) ピクリン酸と結合し沈澱を生ず。
- vi) ダイアゾ反應は陽性なり。
- vii) Guanin 及 Guaninchlorid の窒素分析結果は次の如し。

試料	0.0972 g	$C_5H_5N_5O$	計算理論數値	N=46.35%
			實驗數値	N=45.19%
試料	0.1031 g	$C_5H_5N_5O \cdot HCl \cdot 2H_2O$	計算理論數値	N=31.38%
			實驗數値	N=32.15%

以上の實驗結果 i) より vii) までを檢しグアニンなる事を確認したり。

II) アデニン 前記操作中沈澱を分離したる濾液を合せ 20%硫酸にて微酸性とし煮沸し乍ら 10%硫酸銅液を徐々に加へれば沈澱物を析出す之に重亞硫酸曹達の飽和液を加へ白黄色の沈澱を生ぜしめ濾過し熱湯にて數回洗滌したる後硫化水素にて分解し濾液を蒸發濃縮し少量の硫酸を加へ硫酸鹽として沈澱を析出せしめ熱湯に溶解後飽和ピクリン酸を加へピクリン酸鹽の沈澱を析出せしめたり、此ものの物理性及化學性を檢したり。

- i) 顯微鏡的に Adeninsulfat ($C_5H_5N_5$)₂·H₂SO₄·2H₂O の多節薄片結晶を認めたり。
- ii) ピクリン酸にて沈澱す。
- iii) Adeninsulfat は溫湯に易溶なり。
- iv) ダイアゾ反應は陽性なり。
- v) コッセル・アデニン反應は陽性なり。
- vi) Adeninsulfat 及 Adeninpikrate の窒素分析結果は次の如し。

試料	0.0989 g	$(C_5H_5N_5)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	計算理論數値	N=23.02%
			實驗數値	N=22.85%
試料	0.0995 g	$C_5H_5N_5 \cdot C_6H(NO_3)_3OH \cdot H_2O$	計算理論數値	N=29.31%
			實驗數値	N=28.77%

以上の實驗結果 i) より vi) までを檢しアデニンなるやを確認したり。

B) ピリミジン鹽基

I) ウラチル 米胚子ヌクレイン酸 20 g を 25%硫酸 80 cc. に加へて 2 時間加壓釜中にて 150°C に分解を行ひ、分解物より硫酸及磷酸を除く爲に沸騰液に熱バリタを過量に加へ濾過し過量のバリタは二酸化窒素にて除き 100 cc は濃縮し硝酸に依りて微酸性とすればプリン化合物が析出し來る之を分ち更に硝酸銀を加へて沈澱物を作り黄色の濾液に冷飽和バリタ液を硝酸銀と交互に加へて黄色沈澱を生ぜしめ更にバリタにて微アルカリ性とし生じたるピリミジンの銀化合物を濾別し之を硫化水素にす分解す、バリウムは硫酸によりて除き、ピクリン酸に依りてチトシンのピクリン酸鹽を析出せしむ、此濾液を硫酸及エーテルにて處理しピクリン酸を完全に除き更に硫酸をバリタにて去り濃縮後徐々に冷却し行けば結晶が析出す、之を溫水にて再結せしめ、此ものの物理性及化學性を檢したり。

- i) 顯微鏡的に Urazil($C_4H_4N_2O_2$)の結晶形を認めたり。
- ii) 冷水に難溶にして温水に易溶なり。
- iii) アルコール及エーテルは難溶なり。
- iv) アルカリ液には易溶なり。
- v) ピクリン酸とは結合せず、従つて鹽として析出せず。
- vi) ムレキシド反應は陽性なり。
- vii) ホイラー、ジョンソン氏反應は陽性なり。
- viii) Urazil の窒素分析結果は次の如し。

試料	0.1025 g	$C_4H_4N_2O_2$	計算理論數値	N=25.05%
			實驗數値	N=23.86%

- ix) 結晶を毛細管中にて急熱せば 280°C 附近にて茶褐色となり、

m.p.	理論數	335°C.	實驗數	336—34°C.
------	-----	--------	-----	-----------

以上の實驗結果 i) より ix) までを検しウラチルなる事を確認したり。

II) チトシン 前記操作中ピクリン酸鹽として分解したるものを5%硫酸に溶かしエーテルにてピクリン酸を完全に除去し此溶液を温溶上にて濃縮し純アルコールを倍量以上加へたるも沈澱を生ぜず、故に再び元のピクリン酸鹽とし真空乾燥物としたり、此ものの物理性及化學性を検したり、

- i) 顯微鏡的は Zytosin-pikrat [$(C_4H_5N_3O) \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$]の結晶を認め得ず。
- ii) 冷永には難溶なり
- iii) アルコール及エーテルには難溶なり。
- iv) ピクリン酸と沈澱を生ず。
- v) ホイラー、ジョンソン氏反應は陰性なり。
- vi) Pikrat の窒素分析結果は次の如し。

試料	0.2256 g	$(C_4H_5N_3O) \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$	計算理論數値	N=24.71%
			實驗數値	N=26.99%

- vii) ピクリン酸鹽を毛細管中にて熱せば 245°C の附近にて急に溶融し茶褐色に變じたるも理論數の 320~325°C に遙かに異なるを見たり。

以上の實驗結果より案ずるにチトシンなる事は甚だ不確定にして僅かに ii) iii) 及 vi) の性質のみが類似せるのみなり、依つてチトシンは確認するを得ず、此事は米胚子よりヌクレイン酸分離の際の操作又はピリミジン鹽基分離操作中に原因せるものかは疑問なるも恐らく存在するもの思惟す即チトシンは容易に脱アミノ化されてウラチルに變ずる性質を有するものなるが故、ピリミジン鹽基の分離中の硝酸を用ひたる際に變じたるものと考へらる、依つてチトシンの確認に就きて第II報に於て報告せんと欲す。

以上實驗の結果ヌクレイン酸構成鹽基たるプリン鹽基としてグアニン及アデニンをピリミジン鹽基としてウラチルを確認したるもチトシンは確認し得ざりき、以上の結果を胸腺ヌクレイン酸、酵母ヌクレイン酸、小麥胚子ヌクレイン酸と共に其加水分解物を並記せば、

胸腺ヌクレイン酸	Guanin,	Adenin,	Zytosin,	Thymin,	d-Ribodesose,	Phosphorsäure.
酵母ヌクレイン酸	"	"	"	Urazil,	d-Ribose,	"
小麥胚子ヌクレイン酸	"	"	"	"	"	"
米胚子ヌクレイン酸	"	"	?	"	Pentose,	"

オスボルン及ハリス氏等はトリチコ・ヌクレイン酸を分離し其加水分解成生物としてグアニン及アデニンを各1モル、ウラチルを2モル、ペントーズを3モルを得、以て其分子式を $C_{41}H_{61}O_5N_{10}P_4$ と提案したり、其後ホイラー及ジョンソン氏等(Wheeler & Johnson; Am. Chem J., 1903, 29, 505)に依りてチトシンを確認せられたり、即オスボルン等のウラチル2モルの内1モルはチトシンが脱アミノ化されてウラチルに變りたるものと云ひ得べし、此事は前記の如く著者の實驗結果に於てもチトシンを確認されざりし事はウラチルに脱アミノ化されたるもの考へ得べし。

V 實驗結果に對する批判

從來胸腺及酵母ヌクレイン酸に附する研究は多數行はれたるも胚子中のヌクレイン酸に關するものは只小麥胚子中の所謂トリチコ、ヌクレイン酸のみなり、しかも此に關する研究も今日迄に僅七ツの研究報文を見るのみにして充分に研究されたるものと云ひ得ず、ジョン氏カルベリー氏及レムゼン氏等が云へるが如く植物源ヌクレイン酸として酵母ヌクレイン酸と同一なるものとなすには多くの疑問を有し構造の確定されざる限り斷言は出來得ないと信ず、更に著者の實驗結果前記の如くチトシンの確認をなし得ざりしも、オスボルン等の研究當初チトシンを發見し得ずウラチルを2モル得たる事より胚子中のヌクレイン酸は酵母ヌクレイン酸に比し其構造上差異を有するものと考へ得べくオスボルン等の精密なる研究に於て NH_2 基とOH基とを計算上誤りたりとは考へ得ず依つて其構造上變化され易き結合状態にありとも考へられ此二ツのヌクレイン酸に關する意見の一致せざる今日其相違を結論するに興味深き問題を與へたるものと云ひ得べし。

更に又ヌクレイン酸として構造を研究する上に動物源のものに比し植物源ヌクレイン酸は均一試料の得易き事に於て優れたるものと云ひ得べく此植物源ヌクレイン酸として酵母及小麥胚子中のものに對して米胚子中のヌクレイン酸を加へたるは研究に種々の便宜を與へたるものと云ひ得べし。

米胚子ヌクレイン酸と小麥胚子ヌクレイン酸との比較に就き、前者は只其存在を確認證明したるに過ぎず今後此もののヌクレオシド及ヌクレオチド更に糖に就きても比較研究を行ふ必要あり従つて現在に於ては植物源ヌクレイン酸として酵母ヌクレイン酸、小麥胚子ヌクレイン酸及米胚子ヌクレイン酸の三つを區別して考ふるを妥當なりと信ず、故に小麥胚子中のヌクレイン酸をオスボルン及ハリス兩氏は小麥屬なる學名 *Triticum* より *Triticonukleinsäure* と命名し酵母ヌクレイン酸と區別したる事より米胚子中のヌクレイン酸を稻屬 *Oryza* なる學名をとりて *Oryzannukleinsäure* (オリザ・ヌクレイン酸) と命各し前二者と區別せん事を提案す。

VI 結 論

- 1) 米胚子を分析して其化學的組成を明にし且其組成の變化に就きても言及したり。
- 2) 米胚子中よりレビン及ラ・フォルグ氏法に小部分の改良を加へヌクレイン酸を分離し1.3%の收量を得たり。

- 3) 調製ヌクレイン酸はビユット反應は陰性にしてフロログルチン反應は陽性なる事より蛋白質を含有せず、ペントーズ基を有する事を認めたり。
- 4) 調製ヌクレイン酸は N=14.42%, P=6.81%なる組成を有す。
- 5) 調製ヌクレイン酸は構成鹽基としてプリン鹽基たるグアニン及アデニン、ピリミジン鹽基たるウラチルを有しチトシンの存在は不確實なり。
- 6) 米胚子中のヌクレイン酸を確認し、従來の酵母及小麥胚子ヌクレイン酸と區別する爲にオリザ・ヌクレイン酸 (Oryzaankleinsäure) と命名したり。

本報告を終るに臨み早稲田大學理工學部應用化學科教室小林博士の御厚意と、恩師武富昇教授の終始御懇篤なる鞭達と御指導を賜り深甚なる謝意を表し、重ねて生化學勉學の機會を與へ下されし東京帝大農學部山川洵博士並に西村庄松氏に厚く感謝の意を表す。

〔講 義〕

近代印刷術の瞥見

工學士 竹 内 光 雄

空氣は人類生命の源泉である。人類は空氣無くして一時も生きる事は出来ない。然も吾等の日常生活に於て空氣の偉大なる價値に就て思を廻す事は殆んど無い。餘りにも其れが重大であり否寧ろ空氣即生命であるからだ。今日我々は印刷の價値其の人類文化に對する貢獻に就ては其の餘りにも重大であり直接的である爲に寧ろ此れに考へを及ぼす暇を持たないと云つてもよいのである。然し乍ら今日の櫻花爛漫たる文明が印刷術の發明發達によつて最も確實に迅速にその基礎を礎き、今日の教育、學術、文藝、美術、軍事、商業、工業等社會百般の運用及び社會的秩序が印刷物を重大なる媒介物として運用確保されるのを知るとき今更乍ら印刷術の地位の重大さに驚くのである。今日我々は新聞雜誌書籍によつて居ながらにして世界最高の知識を廣く且つ速に吸収し、又自己の研究意志を世界人類に向て發表する事が出来る。又美術的印刷によつて我々の趣味を高め思想を向上せしめる又吾人の經濟生活に於ける商取引は全て印刷物を媒介として行はれる。此く考へ來ると印刷術の地位の餘りにも重大なるを痛感するのである。最近の印刷術は御多分にもれず二十世紀の科學文明と相關聯して應用化學者と機械技術者との協力により手工業の時代を脱して科學を基礎とせる一つの工業として其の形態を整へるに至り更により美しき印刷より迅速なる印刷の道に向つて進みつゝあるのである。於之吾人は少しく近代印刷術に就て瞥見する事としよう。

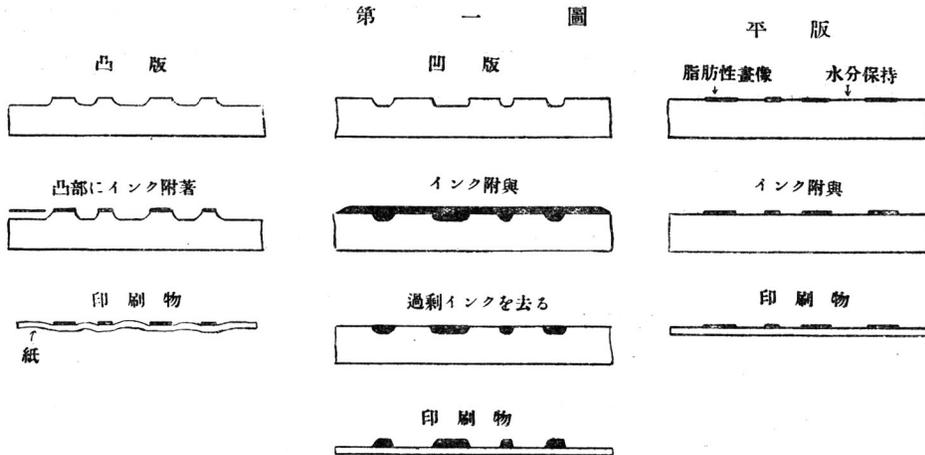
印刷術の三方式

印刷術を分ちて製版及び印刷の二つの工程に區別する事が出来る。與へられたる原圖(原稿)を基とし機械により印刷に附すべき版面を作る事が製版であり、製版せられた版面を用ひて機械により紙面に原圖を再生する事を印刷と云ふのである。

今版面の成立の状態によつて印刷術を三つの方式に分つ事が出来る。

1. 凸版
2. 凹版
3. 平版

以上の三方式に就て少しく説明するに挿圖により明かなる如く凸版はインクの附着すべき版面が他の部分より隆起して居り此れに反して凹版は版面の畫像又は文字が凹刻されて居り此の凹部に一端つめられたインクが紙上に轉置されるのである。以上二つの版面に於てはインクの着肉部と非着肉部とは位置の高低があり従て印刷は全くメカニカルに行はれるのであるが獨り平版に於ては此れ等と異りインクの附着する部分と他の部分との間に殆んど高低の差なく版材たる石灰石又は亞鉛板等の面上に起る化學變化を基礎として製版せられ、その印刷は水と脂肪との反撥性を利用して行はれる全くケミカルな印刷である。



さて實際に行はれて居る各種の印刷術を上記の三方式に分類すると大略次の如くなる。

凸版……活版、寫眞網目版、亞鉛凸版、三色版

凹版……直刻凹版、腐蝕凹版、寫眞輪轉凹版(グラビア)、電胎凹版

平版……石版、金屬平版(オフセット印刷)、コロタイプ

主なるもののみを集めてもざつと上記の如くなるし又寫眞應用の立場から別に寫眞應用製版術なる部門を用ふる場合も多いのであるが版面成立の状態から見て先づ上記の如く分類出来よう。

さて上記の各方式の中にも又種々の製版方法があり又相互に相關聯するものも多いので此等を與へられた紙數で全部説明する事は不可能であるから此等の中で大工場に於て大量生産的に行はれるもののみを選んで説明する事とする(但し活版印刷に就ては多く知られて居る所であるし此所では化學的工程を多量に含む繪畫印刷に重點を置きたいので省く事とする。)

結局 凸版として寫眞網目版、三色版

凹版としてグラビア版

平版として石版、亞鉛平版(オフセット印刷)

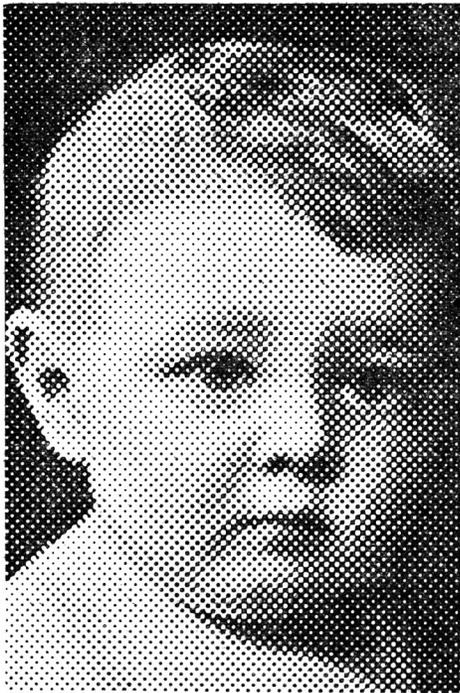
に就て話を進める事とする。而して原圖の有する濃沃の調子を如何にして現はすかと云ふ根本原理は寫眞網目版の條下に於て述べ、原圖の有する多數の色を如何にして再現するかと云ふ色分解の理論は三色版法の條下にのべる事とするが此等の根本原理は他の製版法にも應用實施されて居るものである。

扱上記の方針によつて話を進めるのであるが尙紙數の關係上各法式中に含む興味深き理論、特殊の技術、化學的の考察等に就ては到底述べる事は出来無い只だ原圖より出發して製版、印刷に至る最單距離を示したに過ぎ無い事を豫め御斷りして置く。

寫眞網目版

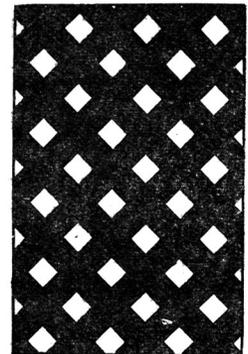
先づ繪畫或は寫眞を印刷物として再製する場合に原圖の有する濃淡の調子を如何にして現はすか我々が畫を書く場合には墨の濃度を色々に變へて畫の濃い部分には濃い墨を用ひ淡い部分には淡い墨を用ひて畫の濃淡を現はす。即一つの畫面内に於ても部分部分の墨の濃度を變へて畫く事が出来る。然るに此の畫を印刷として複製する場合に畫面の或る部分にはインクを濃く付け、或る部分に薄く付けると云ふ様な事は出来ない。何となれば版面の畫像の各部は常に同一平面上にありインキはインキローラーによつて常に畫像の各部に平均に同一濃度を以て與へられるからである。然らば印刷物に如何にして濃淡の調子を付けるか、此れは挿畫を参照すれば一目瞭然である。此れは網版

第二圖 寫眞銅版擴大圖(約三倍)



印刷の約 12 倍擴大圖であるが此れによれば畫像は無數の點に分割され同一面積内には同一數の點を有し暗い部分は點が大きく明るい部分は點が小さくなつて居るのである。此の原理は後述のグラビア印刷を除き平面印刷、三色版法等大部分の繪畫印刷に於ても同様である。即繪畫或は寫眞の印刷物を擴大鏡で見ると常に大小無數の點より成立して居る事が解る、只だ此等の點が極めて小さい爲に各々の點は肉眼に見えず眞のボカシ畫の如く見へるのである。さて然らば如何なる方法を以て原圖の明瞭の調子を大小の點の集合として表はすかと云ふと原圖を撮影するに際しスクリーンと稱する一種の網を感光板の前面一定の距離に置き撮影するのである。スクリーンは挿圖に示す如くガラス板上に縦横に交叉する不透明線を書けるもので最も多く用ひらるるは一時に

第三圖 スクリーン擴大圖



133 線を有するものである、斯るスクリーンを用ふるとレンズを通じて來る原圖の畫像は此のスクリーンによつて濾され大小の點に分割せられるのである、而して原圖の明るい部分より來る光は感光板に對する作用強く大きな點を作り、暗い部分より來る光は反對に小さな點を作り其の大小の度合は全く原圖の明暗に比例するから感光板上には原

畫の明暗の調子を點の大小に分解された網目陰畫を生ずるのである。

扱此の如くして得たる網目陰板より寫眞網版を作るにはまづ充分に研磨して表面を平滑にせる銅板を取り此の上に魚膠の水溶液に重クローム酸カリ又は重クローム酸アムモニアを加へて感光性を附與せる感光液を薄く塗布して乾燥し此れに先の網目陰板を接觸して日光又は炭素アーク燈にて露光する。然る時は網目陰板の透明部を透過せる光はその下に接觸せる感光膜を硬化せしめる。従て露光の後銅板を水洗すると感光せる部分の感光膜のみ残り他は流洗して銅板上に感光膜による網目陰畫を現出する此れを瓦斯焔上に約 220°C 位に熱すると膠膜は焼けて褐色となり光輝を有して恰かもエナメルに如く見える、エナメル法の名ある所以である。次に腐蝕操作と稱して過鹽化鐵の溶液に此れを浸すと金屬面は過酸化鐵によつて腐蝕凹刻され膠膜部は腐蝕作用を受けず畫像は凸部となつて残るのである。此くして修整を施しつつ數回の腐蝕を行ひ完全なる版を得るのである、新聞寫眞、學術寫眞、雜誌の口繪等は多く此の版式によるのである。

三色版法

今日雜誌の表紙、口繪、ポスター等を見ても判る様に彩色畫を原圖として此れを印刷物に再現する方法即ち色刷りは印刷術の重要な一部門をなして居るのであるが此れは如何なる理論を基として居るか云ふと、あらゆる色彩は赤青黃の三色を適當に混合すれば作り得ると云ふ事にある。即原圖を撮影する際に二種の色障 (Filter) を以て光を濾して三枚の陰畫を作り此れより三枚の版を作り各の版に黄、赤、青三種のインクを與へて一枚の紙上に重ね刷りするのである。此の三色版法は網版、平版、寫眞凹版等の方法に應用されて居り色障を用ひて原圖の色彩を三枚の陰板に分解する方法は何れも同一でその後の製版作業を異にするのみであり何れも三色法と呼ぶべきであるが一般に三色版法と云へば網版の三色版法を指すのである。

扱原圖が如何に複雑なる色彩を有して居ても此れを黄赤青の三原色に分解し又は三原色を適當に配合して原圖の有する色彩を完全に表はし得るのであるから原圖は黄赤青の三色より成り立つて居ると考へる事が出来る。そこでまづ赤版用の種板を作るにはどうするか云ふと原圖をバンクロマチックの乾板で撮影する際に赤の餘色である所の綠色の透明ガラス (フィルター) をレンズの前に置いて撮影すると原圖の中の赤は其の餘色たる綠に吸収せられて透過せず其の他の光を通すのである従て此の乾板を現像すると膜圖の赤の部分は銀粒子析出せず透明に近く他の色の部分は多量の銀粒子を堆積して居る而して此れは陰部であるから此れより焼付け製版せる版面は此の陰部の透明部が凸部となつて畫像を現すのであるから此の畫像は當然原圖の赤色の部分を表はすのである、同様にして黄版の種板を作るには其の餘色たる青紫色のフィルター、青版を作るには赤色のフィルターを用ふるのである。さて網目三色版の種板を作るには前述の三枚の陰板を網目陰板としなければならぬが此れには原圖を汎色乾板で撮影する際フィルターと一緒にスクリーンも掛けて直ちに分解された網目陰板を作る方法と、フィルターのみを先づ用ひて色分解せる後此れを複寫して陽板とし次に此の陽板をスクリーンを掛けて濕板法により網目陰板となす方法とがあるが何れにしても三枚の網目陰板より黄、赤、青三種の版を作る方法は寫眞網版の製版法と全く同様である。

輪轉寫眞凹版 (Rotary Photogravure)

一般に凹版印刷は美術的印刷に適し美しき色調を表はし得るのであるが大量製産には適しない缺點があつたが寫眞術の應用と輪轉式の機械の發達により製版方法も科學的になり印刷速度も速くなつて精巧なる印刷を大量生産する事が出来る様になつた。今日製版印刷界の華と云はれるグラビア版がこれである。

平版及び凸版に於ては色の濃淡は點の大小によつて現はされる事は既に述べた所であるがグラビア印刷は此れと異り版面が縦横に交叉せる微細なる堤防によつて無數の面積等しき柵目に分割され各の柵目が腐蝕により原圖の暗部は深く明部は淺く凹刻され此れ等が印刷に際し深部は多量のインキを淺部は少量のインキを保つて紙上に轉置して原圖の明暗を再現する。従てグラビア印刷の調子は點の大小によらず版の深淺によるのである。即前者を平面的印刷とすれば後者は立體的印刷と云ふ事が出来る。

次にその製版法を述べると先づ原圖を複寫して陰畫を作り修整を行ひ更に此れより複寫によつて原圖と方向相反する透明陽畫を作る、修整が済んだならば貼込みと稱して指定された位置に陽畫を組合せる。此れて厚板の準備を終る、一方カーボン、ティツシュ、又はピグメントペーパーと呼ぶものがある。此れはゼラチンに若干の顔料例へばバートシーナ或はレッドチョーク等褐色の顔料を混じたものを紙上に平均に塗布せるものである、此のティツシュを重クロム酸鹽類の稀薄溶液に浸漬して感光性を與へ乾燥せるものに先述の原板を密着して炭素アーク燈により焼付けを行ふ更に此

第四圖
白線スクリーン擴大圖



のティツシュを白線スクリーンに密着して再び焼付を行ふ。白線スクリーンとは挿圖に示す如く不透明なる硝子板上に縦横に交叉せる透明線を引けるもので 1 cm に 60~70 の線を有するを普通とする。焼付によつてティツシュの膠膜は陽畫の各部を通して來る光量に比例して不溶解性となる。

次に版となすべき銅圓筒は電解法により鐵心上に若干厚の銅層を電解せるもので此の表面は研磨機で充分に磨く。此の銅圓筒上に先の焼付を終れるティツシュを水で接着させ少しく壓を加へて癒着せしめる。次で現像と稱して此れを温湯中に浸して廻轉すれば不感光部の膠は溶け去り同時に紙質も剥がす。又感光紙の膠も受けたる光量の大小に従つて若干程度の膠は溶けさり圓筒上にゼラチンの凸像を残す。而して最も多く光に感じた部分は最も厚く、最も少量の光に感じた部分は最も薄く、高低によつて畫像の明暗を表はせる陰畫が出来る此れをカーボン、レジストと呼ぶ。此のレジスト上に過鹽化鐵液を灌いで腐蝕を行ふとレジストの厚薄に従つて過鹽化鐵液の滲透度が異なり従つて銅面に於ける腐蝕度が異なりレジストの厚き部分の銅面は淺くレジストの薄き部分は深く凹刻され原圖の明暗を深淺の差によつて表はせる陽畫を生ずる。而して白線スクリーンの白線部に接せる膠膜は最大の硬化度を有し此れに接せる銅面は腐蝕作用を受けず縦横交叉せる土手となつて其の中に畫像の明暗を表はす淺深の孔を保ち以

て印刷に際しインクを其の枠目の中に保つ作用をなすのである。印刷用インクは凸版、平版と異り流動性インクを用ひ版銅をインク壺中に廻轉して充分なインクを與へ過剰のインクはドクターと稱する鋼鐵のヘラを以てかき取るのである。

平 版 (石版術)

平版とは印刷すべき版面と他の部分との間に高低が殆んどなく石版石又は亜鉛板上に於ける化學變化を基礎として製版せられ脂肪と水との反發力を利用して印刷せられたのである。平版の中最も古く發明されたるは石版術であり平版の製版印刷の理論も石版術により説明するのが便利であるからまず此れから初める事とする。

まづ畫工が與へられた原圖に従て石版上に解墨と稱する脂肪性インクを以て手寫の種々の修整を行つて意に満ちたならば次で整面と稱する操作を施す。此の整面により石版石上に畫かれた畫像はインクを強く附着する性質を得ると同時に畫像以外の部分は水分を吸着してインクを受附けず初めて完全なる版面となるのである。

今上記の工程中に起る化學的變化に就て少しく述べるならば、

石版石……炭酸カルシューム

解 墨……脂肪+石鹼(脂肪酸ソーダ)

整面液……硝酸+アラビアゴム溶液

まづ石版石上に解墨で畫像を畫くと炭酸石灰は可成り脂肪に感ずる力強く次で整面液として硝酸ゴム溶液を與へると解墨中の石鹼は硝酸により分解されて、生ずる脂肪酸が炭酸石灰と作用して脂肪酸カルシウムを生じ此の脂肪酸カルシウムは水に不溶性にして脂肪性インクをよく附着し且つ丈夫な版面を形成するのである。

脂肪酸ソーダ+硝酸 → 脂肪酸

脂肪酸+炭酸石灰 → 脂肪酸石灰(畫像)

以上によつて版面の畫像部が脂肪酸の石灰鹽より成るを知つたのであるが而らば版模様以外の部分が何故インクを反發するか此れは勿論石面が與へられたる水分を保有してインクを反發するからであるからであるが何故石版石が此の如く完全に水分を保つかと云ふ事に就ては種々の説があるが矢野道也博士は次の如く説明されて居る、即アラビアゴムが硝酸により酸化せられて生ずる粘液酸が石面に強く吸着されて此のものが水分を保つ作用を有すると云ふのである。

上記の如くして版面が成立すると印刷に掛るのであるが石版石は重量は重いし、破損し安いし、印刷速度は遅いので現今大工場では石版より直接印刷する事は殆ど行はれず石版を原版として畫像を亜鉛板上に轉寫して此れを輪轉式機械にて印刷する事が多く行はれる。即金屬平板の再轉寫製版法と云ふのであるが紙面の都合上此れを省略して寫眞應用の金屬平板に就て述べる事とする。

寫眞金屬平板(オフセット印刷)

平板印刷法は石版石を基礎として發明されたのであるが前述の如く石版石には種々の缺點があるので近年は金屬版上に製版する事が行はれ大工場に於ける平板印刷は殆ど全て亜鉛版上に製版され

たる版面を以て行ふオフセット印刷法である。亜鉛板を使用する時は重量は軽く、大きさの自由なものが得られ、破損の懼もなく又これを彎曲して機械の圓筒に取り付け輪轉式に高速度印刷を行ふ事が出来る近代的な版式である。以下寫眞應用亜鉛平板術に就て少しく述べる事とする。此の方法は與へられた原圖から手寫其他の方法をからずに寫眞を應用して原圖通り正確に製版する方法で殊に三色版法を應用して圖の有する複雑な色を再現し得るので其の用途甚だ廣く雑誌の表紙、複雑にして大形のポスター等は殆んど此の方法によるものである。

さて實際の製版法として最も便利且つ容易に行ふ爲に色々特殊の方法が考案されて居る。即

1. H. B 法
2. オグデン法
3. ダイレクトプレート法
4. バッシスト法

等あるが何れも設備や機械の相違で根本原理に於て違ふのでない。まづ原圖より銅網目版の所で述べた様にスクリーンを用ひて網目ネガチヅを作り此れより亜鉛板上に製版するのであるが、亜鉛板は先づ細かい金剛砂又は硝子粉を用ひて研磨して表面に無数の微細なる小孔を作る、此の目的は充分に水分を保持し且つ畫像を確保する爲である。此の砂目立てられた亜鉛板上に感光液を塗布する感光液としては重クローム酸蛋白即卵白の稀薄水溶液に重クローム酸カリ又はアムモニアを加へて感光性を附與せるものを用ふ。感光液を塗布乾燥せる亜鉛板に先述の網目ネガチヅを密着し炭素アーク燈により焼付けを行ふと光の透過せる部分のみ感光膜は硬化して不溶性となる、次で全面に現像インクと稱する脂肪性インキを與へ流水中にて水洗すると不感光部は流れ去り硬化部のみ残つて感光膜による網目陽畫を現出し現像インクにより像は明瞭に認められる、完全に水洗せる後全面に整面液を與へる。亜鉛板用の整面劑としては有機、無機の醃類、酸性鹽類とアラビアゴム溶液との混合物が用ひられるが最も多く用ひられるのは磷酸、タンニン酸、磷酸アムモニア、硝酸アムモニア等にして此等のものが亜鉛と作用して生ずる亜鉛鹽類が亜鉛板上を被覆して水分を保持しインクを反撥すると考へられて居る、少時の後整面液を水洗除去し單純なアラビアゴム液を薄く全面に塗布して印刷場に渡すのである。

以上は單色ものゝ製版法であるが、寫眞平板法の最大の用途たる多色印刷の製版に就て少しく述べて見る、彩色原圖を三色版の理論に従ひフィルターを用ひて三色に分解撮影する、此の場合網目三色法と異りスクリーンを用ひ無い此外は平版に於ては版面上に於ける修整が殆んど不可能であるから種板の中に充分修整をして原圖の彩を正直に表はす様にする必要があり。種板上の修整には網目の無い方が便利であるからである、色分解によつて得た黄、赤、藍版用の三枚の陰板を更に濕板法により複寫して透明陽畫を作り充分に修整する。修整が完了したらば此度はスクリーンを用ひ濕板法によつて網目陰板を作り、此の三枚の網目陰板より上述の製版法により黄、赤、藍の版を製版するのである。理論上は黄、赤、藍の三色で原圖の色彩を完全に表はし得る譯であるがインク其の他の關係上實際は以上の三版の外に補助の版として淡赤、淡藍、黒、鼠色等を補ふのである。此れ

には赤版用種板より淡赤を藍板用種板より淡藍を又黄色フィルターを用ひて墨版、鼠版用種板を作り此等の種板より淡赤、淡青、墨、鼠用の版を作るのである。

金屬平板の印刷法は古くは直接に紙上に印刷したのであるが印刷速度を増大し精巧なものを印刷せんとする要求から遂にオフセット印刷法が發明され平版印刷界を全く風靡するに至つた。即此方法によれば版面上のインキは一度圓筒上に張られた護謨布上に轉寫(オフセット)され次で此れより紙上に印刷されるのである。此の方法による利益を挙げれば、

1. 印刷用紙が粗面であつてもインクの著きがよい。
2. 印刷速度を早くする事により印刷物の不良となる事が少ない。
3. 版面の壽命を長く保つ事が出来る事等である。

結 尾

以上を以て大體印刷に關する概要を述べたつもりであるが餘りに簡に過ぎて要點を盡さない所は御諒承を乞ふとして最後に一言したいのは近來印刷術に關する科學的研究が加速度的に進みつゝある點で眞に日新月异といつてもよいのである。殊に化學的方面の研究も中々盛んでアメリカのシンシナチ大學内には印刷に關する化學的研究を專とする研究所等ある程で我國に於ける研究熱も旺んになつて來てゐる。より美しき印刷より能率的な印刷を目標に種々の研究乃至此れが實用化が行はれて居る中で版面印刷耐力の増大の爲のクローム鍍金、平版及び凹版の各特長を結び付けんとする爲のオフセット、グラビア法、護謨を以て版面を形成せんとする Latex よりの電解製版法。現在の揮發性グラビアインクに取て代らんとする水性インクの研究。オフセット印刷に於ける水分使用の缺點を除かんとする乾式印刷法の研究等々化學者に與へられた研究題目は非常に多いであるが此等に就ては何れ期會を得て御話する事とする。

[早稲田應用化學會記事]

I. 臨時役員會

昭和7年10月12日、麴町區内幸町レインボーグ
リルにて臨時役員會を開催す。出席者次の如し。

會長 小林久平氏、副會長 肝付兼英氏、理事富井
六造氏、武富昇氏、山口榮一氏、山内眞三雄氏、山
本研一氏、井上誠一氏、宇野昌平氏、竹内榮次氏、
山澤松男氏、原達一氏、石川三郎氏、岸文雄氏、高
木外次氏、佐野龍二郎氏、鳥居敬文氏、内山保壽氏、
福島信之助氏、高木暢太郎氏、宮本五郎氏、石川平
七氏、若山一彦氏、大坪義雄氏、木村正次氏、小山
克二氏、澤山源太郎氏、井上幸彦氏、由良泰夫氏、
水科元安氏、福島巖二氏、藤田邦雄氏、合計32名
議事、應用化學科教室改築に關するの件

最初小林會長より應用化學科教室の大震災後より
今日に至るまでの経過と、早稲田大學創立五十周年の
紀念事業の一つとしての理工學部中央研究所設立計
畫に就き概略の説明ありたる後、豫てより起されたる
應用化學科教室改築促進の運動と中央研究所の後援
との關係並びに中央研究所竣工後の應用科教室の問
題に就き各自腹藏なき意見の交換をなし結局次の如
く一致を見たり、即ち「早稲田應用化學會々員は會員
有志の發起により應用化學科教室の改築促進に就き
豫てより計畫を起しつつありしが恰も早稲田大學創
立五十周年に際し理工學部内に理工學部中央研究所
設立の議起りたり、此事業は理工學會全員の一致協力
の後援を要すべきを以て我等早稲田應用化學會々員
は理工學部中央研究所設立の趣旨に賛意を表し之を
後援すると共に應用化學科教室改築に對しては理工
學部中央研究所設立委員諸氏の特別なる御配慮を希
望す」尙この旨肝付副會長より當局者に進言し、更に
10月15日に開かるべき理工學部中央研究所後援會設
立準備會に表明する事を決定す。

議事を終り暫時懇談をなしたる後9時半散會す。

昭和7年11月7日、麴町區内幸町レインボーグ
リルに於て臨時役員會を開催す、出席者次の如し。

會長 小林久平氏、理事 小栗捨藏氏、武富昇氏、山
口榮一氏、山内眞三雄氏、山本研一氏、宇野昌平氏、
秋山桂一氏、原達一氏、岸文雄氏、藤本勳氏、福島信
之助氏、宮本五郎氏、石川平七氏、野田秀雄氏、大坪
義雄氏、木村正次氏、小山克二氏、澤山源太郎氏、由

良泰夫氏、水科元安氏、福島 藤田邦雄氏、合
計23名。

議事、早稲田大學理工學部中央研究所後援會に本會よ
り役員を撰出するの件

去る10月15日早稲田大隈會館に開かれた早稲田理
工學會各分會聯合懇談會に於て早稲田大學創立五十
周年の紀念事業として計畫されつつある理工學部中
央研究所に對する積極の後援をなす爲に各分會協力
して後援會を組織することに決定し、その後援會の會
則に基づき我が早稲田應用化學會より副會長1名、
幹事4名、評議員24名を撰出推薦することとなりたる
次第を小林會長より説明し、直ちに人選をなし滿場
一致にて次の諸氏を推すことに決定せり。

副會長 小林久平氏

幹事 竹内榮次氏 肝付兼英氏

山本研一氏 宇野昌平氏

評議員 山澤松男氏 阿部伊藏氏

矢橋武男氏 廣瀬玄親氏

前田治氏 石川三郎氏

岸文雄氏 藤井平三氏

渡邊治郎氏 佐野龍二郎氏

鳥居敬文氏 杉浦喬造氏

福島信之助氏 内山保壽氏

中田祐夫氏 高木暢太郎氏

宮本五郎氏 竹内光雄氏

石川平七氏 野田秀雄氏

栗田茂晴氏 彦根元男氏

大坪義雄氏 若山一彦氏

早稲田大學理工學部中央研究所後援會會則

第1條 本會ハ早稲田大學理工學部中央研究所後援會
ト稱シ該研究所設立並ニ經營ニ要スル資金ノ一
部ヲ醸出シ之ガ積極の後援ヲ爲スヲ以テ目的トス

第2條 本會ハ早稲田大學理工學部出身者、關係者
及ビ本會ノ主旨ヲ賛成セル者ヲ以テ組織ス

第3條 本會會員ノ醸出スベキ金額ハ一口ヲ五拾圓
トシ五ヶ年以内ニ拂込ムモノトス但シ二口以上ノ
申込ハ即時拂ハ本會ノ最モ希望スル所トス

第4條 本會ニ左ノ役員ヲ置ク
會長 1名 副會長 5名 幹事 20名
主事 1名 評議員 若干名

第5條 役員ハ左ノ方法ニ依リ之ヲ選出ス
會長 早稲田理工學會會長ヲ推ス
副會長 早稲田理工學會各分會會員中ヨリ1名

宛各分會之ヲ推薦ス

幹事 早稲田理工學會各分會會員中ヨリ4名
宛各分會之ヲ推薦ス、但シ内2名ハ教室ニ在
職ノモノトス

主事 早稲田理工學會參事ヲ囑託ス

評事員 早稲田理工學會各分會會員中ヨリ若干
名宛各分會之ヲ推薦ス

第6條 會長ハ會務ヲ總理シ會議ノ議長トナリ本會
ヲ代表ス

副會長ハ會長ヲ補佐シ會長事故アル時ハ内1名之
ヲ代理ス

幹事及ビ主事ハ會長ノ命ニ依リ會務ヲ處理ス

評議員ハ會長又ハ副會長ノ召集ニ依リ會務ヲ評議
ス

第7條 本會ニ顧問若干名ヲ置ク

第8條 本會ノ事務所ハ早稲田大學理工學部内ニ置
ク

第9條 本會ノ會計其他ノ報告 早稲田學報ヲ以テ
之ヲ行フモノトス

昭和7年12月6日、麴町區内幸町レインボーグリ
ルに於て臨時役員會を開催す、出席者次の如し。

會長 小林久平氏、副會長 肝付兼英氏、理事、岸
文雄氏、藤田邦雄氏、水科元安氏、上杉欽治氏、山
内眞三雄氏、佐野龍二郎氏、元木秀一氏、宮本五郎
氏、富井六造氏、福島信之助氏、宇野昌平氏、若山
一彦氏、高木外次氏、山口榮一氏、秋山桂一氏、井
上幸彦氏、山澤松男氏、由良泰夫氏、小山克二氏、
澤山源太郎氏、合計22名。

議事 井上、長屋、青木三先生に本會より紀念品を
贈呈する件

多年我が應用化學科の爲に御盡力下された井上、長
屋、青木三先生は10月を以て講師を辭任されし爲先
生の御功勞に報ゆる爲に我が應用化學會より金100圓
を支出し更に之に一般會員の寄附を加へて三先生に
紀念品を贈呈することに満場一致にて決定す。一般會
員よりの寄附は卒業生有志の名により募集すること
とせり。

II. 例 會

第22回 昭和7年11月7日レインボーグリルに
て開催す、出席者は30名、第5回卒業の小倉正照氏
(印刷局)が「スタンド油の製造法の變遷に就て」と題
して講演さる。豊富な材料を以て詳細な説明をして

下され吾々は興味深く拜聽することを得たり。

第23回 昭和7年12月6日レインボーグリルに
て開催、出席者は24名なり。此の日第4回卒業の高
木外次氏(工業試験所)は「高壓化學裝置の話」と題す
る講演されたり。平常吾々の取扱ふことの少い高壓化
學裝置の概略を拜聽し甚だ有益なりき。

第24回 昭和8年2月6日レインボーグリルに於
て開催す、出席者20名、近來建築材料は急激な進歩
をなし又種々なる製品が市場に見らるゝがこの方面
に化學的事項は非常に多く、化學者の研究すべき點多
々あるが、之等について第8回卒業の元木秀一氏(早
稲田大學建築學科)より「建築材料の趨勢」と題し講演
を拜聽したり。

III. 會 報 發 行

昭和7年11月本會々報第18號を發行す、配布先
次の如し。

卒業生會員・學生會員・教室内會員・講師及舊講師
廣告主・國內交換・海外寄贈・文部省及內務省納本・
本大學内寄贈・本會保存

IV. 名 簿 發 行

昭和7年12月理工學會名簿を發行、會員に配布せ
り。

V. 會 員 計 報

昭和7年10月會員金子振武君(第12回卒業)御永
眠の報に接す、哀惜堪へず。本會より弔詞及香典を靈
前に供へ哀悼の意を表したり。

〔會員移動〕(名簿訂正ヲ含ム)

住 所 移 動

鳥井 淳次氏 東京市世田ヶ谷區羽根木 1.815
遠藤多嘉雄氏 東京市瀧野川區上中里町 150
阪田 貞臣氏 大分縣速見郡日出町二ノ丸
藤好 好美氏 蒲田區羽田二丁目 198 鈴木方
石田 武敏氏 東京市品川區上大崎一丁目 517
久賀 斐耶氏 橫濱市磯子區杉田 500
籠宮 利光氏 東京市牛込區辨天町 175
水野 正明氏 東京市淀橋區戸塚町一丁目 303
山本 泰司氏 橫濱市中區久保町外荒貝 1559
八百枝俊夫氏 滿洲國奉天小西邊門外商埠地二緯路
82
上野 至氏 大阪市外吹田町 2796

木村 規郎氏 小倉 上富野五反田
 村本豊四郎氏 神奈川縣川崎市渡田 1148
 林 和 雄氏 東京市淀橋區西大久保二丁目 245
 槇原 敏之氏 大連市聖徳樹一丁目 38
 國崎 金満氏 中華民國山東省青島青島市館陶路 33
 御厨 國男氏 門司市玄明横町三丁目 1966 内納方
 尾 藤 堅氏 東京市淀橋區西大久保二丁目 301
 平 田 薰氏 大阪市住吉區阪南町西二丁目 49
 紋谷 吾一氏 東京市世田ヶ谷區玉川田園調布二丁目 636 森平東一方
 松隈 秋輔氏 東京市小石川區新諏訪町 2 森勝見方
 木村 五郎氏 北海道小樽市緑町四丁目 8
 參成 辰雄氏 東京市淀橋區上戸塚二丁目 106
 田中 義博氏 大阪市東區今橋一丁目帝國ビル 内日本ポルトランドセメント同業會内
 宮 本 豊氏 神戸市須磨區東寺田町1上 146 番屋敷

勤務先移動

小川 政得氏 森永製菓株式会社鶴見工場(田町工場より轉勤)
 阿部 伊藏氏 山田工務店
 辻 直 吉氏 明喜高等女學校
 増田 伍郎氏 ソコニー、ヴァキユーム、コーポレーション(會社名變更)
 田中 義博氏 日本ポルトランドセメント同業會

[寄贈圖書]

東京工業試験所報告 第 27 回 第 6—12 號
 東京工業試験所
 化學工業資料 第 5 卷 第 3、4 號 紫光會
 大阪工業試験所報告 第 13 回 第 6—9 號
 大阪工業試験所
 東京帝國大學工學部紀要 第 20 冊 第 6 號
 東京帝國大學工學部
 九州帝國大學工學部彙報 第 7 卷 第 4、5 號
 九州帝國大學工學部
 臺灣總督府中央研究所工業部報告 第 67, 77, 78, 79, 81, 85, 89. 臺灣總督府中央研究所
 同 歐文 Report 同 上
 工業化學雜誌 第 35 編 第 10—12 號 } 同歐文共
 第 36 編 第 1—2 號 } 工業化學會
 日本化學會誌 第 53 帙 第 9—12 號
 歐文 vol. 7 No. 9—12

第 54 帙 第 1 號 vol. 8 No. 1

日本化學會

日本化學工業新聞 第 16 年 第 9—11 號
 第 17 年 第 1 號
 日本化學工業新聞社
 化學工業時報 第 5 卷 第 27—35 號
 第 6 卷 第 1—5 號
 化學工業時報社
 理化學研究所彙報 第 11 輯 第 10—12 號
 第 12 輯 第 1—2 號
 理化學研究所
 燃料研究所研究報告 第 13—14 號
 商工省燃料研究所
 石油時報 昭和 7 年 第 10—12 月號
 昭和 8 年 第 1—2 月號 石油時報社
 顏料塗料印刷インキ 第 6 卷 第 10—12 號
 第 7 卷 第 1—2 號
 顏料塗料印刷インキ協會
 染料塗料工業藥品新報 第 253—257 號
 染料塗料工業藥品新報社
 塗工の魁 第 306—315 號 塗工の魁新聞社
 ペイント 第 61—62 號
 東亞ペイント製造株式會社
 セメント界彙報 第 292—299 號
 日本ポルトランドセメント同業會
 小川香料時報 第 5 卷 第 18—20 號
 第 6 卷 第 1—2 號 小川商店
 高砂香料時報 第 7 年 第 17—18 號
 高砂香料株式會社
 纖維素工業 第 8 卷 第 10—12 號
 第 9 卷 第 1—2 號 纖維素協會
 日本護謄協會誌 第 5 卷 第 5—6 號
 日本護謄協會
 日本蠶絲總覽 第 3 卷 第 9—12 號
 蠶絲科學研究會
 日本農藝化學會誌 第 8 卷 第 10—12 號
 第 9 卷 第 1—2 號
 日本農藝化學會
 科學と工業 第 7 卷 第 10—12 號
 第 8 卷 第 1—2 號
 大阪工業研究會
 内外文獻彙報 第 4 卷 第 43—45 號
 内外文獻彙報 第 5 卷 第 46—47 號
 大日本人造肥料株式會社工務部研究課

電氣試験所調査報告 第 341 號 電氣試験所
 曹達晒粉同業會資料 第 130—134 號
 曹達晒粉同業會
 フォトタイムス 第 9 卷 第 11—12 號
 第 10 卷 第 1—2 號
 フォトタイムス社
 東京工業大學報告 第 1 卷 第 6—9 號
 第 2 卷 第 1 號
 東京工業大學
 セメント工業 昭和 7 年 1 月號—12 月號
 昭和 8 年 1 月號—2 月號
 セメント工業社
 セメントコンクリート道路 No. 7—11
 ボルトランド、セメント同業會
 Annali di Chimica Applicata. vol.22 Fasc 7—12
 Associazione Italiana di Chimica.
 Chemical & Metallurgical Engineering.
 vol. 39 No. 9—12
 vol. 40 No. 1
 卒業生寄贈
 Journal of The Franklin Institute. vol. 214 No. 4—6
 .vol. 215 No. 1
 The Franklin Institute.
 Seifensieder-Zeitung. Jahrgang 59 No. 22—52
 Jahrgang 60 No. 1—5

Industrial & Engineering Chemistry.
 vol. 24 No. 9—12
 vol. 25 No. 1
 The American Chemical Society.

工業化學會寄贈雜誌

醸造學雜誌 昭和 2 年度 第 5 卷 自 6—12 號
 昭和 3—6 年度 第 6—9 卷
 日本醸造協會雜誌 昭和 5—6 年 第 25—26 年
 醸造試験所報告 No. 105—113
 大日本窯業協會雜誌 第 36—39 集
 燃料協會誌 昭和 3—6 年
 日本化學會誌 第 49—52 帙
 日本化學會誌 歐文 vol. 3—6
 東京工業試験所 第 23—26 回
 日本農藝化學會誌 第 4—7 卷
 日本農藝化學會誌 歐文 vol. 4—7
 化學工業 第 10—11 卷
 帝人タイムス 第 5—6 卷
 藥學雜誌 第 48—51 卷
 染 織 昭和 5—6 年
 セメント界彙報 第 178—273 號
 科學と工業 第 5 6 卷
 植物學雜誌 第 44—45 卷

本誌 定價 四拾錢 廣告料 料金は表紙拾五圓、1 頁拾圓、半頁六圓。
 規定 但し圖面挿入の場合には他に代金を申受く。

昭和 8 年 4 月 17 日 印刷

昭和 8 年 4 月 20 日 發行

編輯兼 早稻田大學理工學部 山口 榮 一

發行人 應用化學科内 秋 山 桂 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 番地 正文舎第二工場

發行所 東京市澁橋區早稻田大學 早稻田應用化學會
 理工學部應用化學教室内

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

Waseda Applied Chemical Society Bulletin.

No. 19.

April 1933.

Abstracts of the Original Papers.

Contents.

K. Akiyama and J. Unozawa: Special Portland Cements containing a little of Chrom and Mangan.

J. Abe: The Catalytic Preparation of some Nitriles with Japanese Acid Clay.

M. Kimura: On the Nucleic Acid of Rice Embryo.

(Oryza. Nucleic Acid). (I.)

Published by the Waseda Applied Chemical Society.

c/o Department of Applied Chemistry,

Faculty of Science and Engineering,

Waseda University

Tokyo, Japan.

Special Portland Cements containing a little of Chrom and Mangan.

By

Kei-ichi Akiyama and Junpei Unozaawa.

It was attempted to study what character have the special portland cements containing a little of chromic oxide and manganic oxide. The work was carried on a laboratory scale using first relatively pure chemicals of silica, alumina, ferric oxide, calcium carbonate, magnesia, chromic oxide, and manganic oxide; next using some natural raw materials of clay, limestone, pyrite cinder, loam, and chromite. These ingredients were thoroughly mixed in several proportions, placed in a platinum basin and heated in a gas furnace on various temperatures. Thus the effects of chrom and mangan on the cement formation were studied. Three kinds of portland cements, the first containing no chrom and mangan, the second containing chromic oxide only, and the third containing manganic oxide only, were made from the pure chemicals. The hydraulic properties of these cements were studied by 1:3 mortar small piece testing method proposed by prof. S. Nagai. From these preliminary experiments it was accounted that the chromic oxide has a remarkable role.

Charges containing a little of chromite were then sintered with an electric resistance furnace and after finely grinding clinkers obtained the compressive strengths were tested by the same method.

The conclusions from these tests are:

(1) Chromic oxide accelerates the lime combination of the portland cement and prevent the dusting of the clinker, but manganic oxide has a tendency to do the opposite action of chromic oxide.

(2) When 0.5% ~ 1% chromic oxide is contained in the portland cement clinker the early strength of the cement is very high, but manganic oxide does not show such effect.

(3) Chrom mangan cement obtained from the raw mixture containing a little of chromite shows a fine green color. Such cements, however, lose its coloration with the hardening progress.

(4) Chrom mangan cement is superior to the ordinary portland cement on the early strength.

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering,

Waseda University, Japan.)

The Catalytic Preparation of some Nitriles with Japanese Acid Clay.

By

Jiro Abe.

In the previous report (Soc. Chem. Ind. Japan., 1933, 165.) the author reported that the preparation of acetonitrile from glacial acetic acid and ammonia by the catalytic dehydration of Japanese acid clay had given a good yield of 95% of acetonitrile when the reaction temperature was 400°C and the rate of flow of acid was 0.231 g / min. and that of ammonia 230 cc. / min.

In the present experiment the author has studied the formation of propionitrile, n-butyronitrile and benzonitrile from corresponding acids and ammonia in vapour almost at the same rate of flow of reactants as in the previous experiment. In the formation of propionitrile, silica gel or alumina beside acid clay was also used as catalyst, and the catalytic activities of these catalysts were compared by the yield of propionitrile.

(I) The formation of propionitrile from propionic acid and ammonia has been carried out at the rate of flow of 0.222 g. / min. of the former and 220-240 cc. / min. that of the latter respectively in the presence of Japanese acid clay, silica gel and alumina. The highest yield of propionitrile obtained with Japanese acid clay was 95.5% at 400°C, with silica gel 80.16% at 450°C, and with alumina 95.9% at 400°C.

(II) In the preparation of acetonitrile (Soc. Chem. Ind. Japan., 1933, 165.), propionitrile and n-butyronitrile the Japanese acid clay is more effective as dehydrating catalyst than other two catalysts at comparatively low temperature (350-400°C) when the rate of flow of acid is about 0.22 g. / min., and that of ammonia is about 230 cc. / min. the yield of nitriles obtained being always 85%-95%, and that of n-butyronitrile being 89.1%.

(III) On the formation of nitriles the Japanese acid clay keep its activity for a long time and can be used for several operation at the optimum condition.

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Waseda University.)

On The Nucleic Acid of Rice Embryo (*Oryza* Nucleic Acid). (I.)

By

Masaji Kimura.

Recent investigations have definitely indicated that there are two different types of nucleic acid. One of the nucleic acid is found in animal tissues and other in plants. Until the year 1902 all our knowledge of plant nucleic acid had been gotten from yeast nucleic acid, and in that year the contribution of Osborn and Harris (*Z. Physiol. Chem.*, 1902, **36**, 85.) on the nucleic acid in Wheat embryo appeared. They reported that the hydrolytic products of it is the same as those of yeast nucleic acid and termed Tritico Nucleic Acid. From this study, the author studied on the nucleic acid in the rice embryo.

The chemical analysis of commercial rice embryo is as follows: moisture, 16.115% crude fat 22.700% crude protein, 23.755% crude fibre, 9.901% crude ash, 7.767% non-nitrogenous extract, 24.240% P_2O_3 in total ash, 5.890%.

It is known that the rice embryo contains Vitamins, Phytine, Lecithine, Phytosterin, Fatty acid, Protein, and Enzymes, but the nucleic acid has not been isolated yet. Rice embryo contains a larger quantity of nuclein than wheat embryo, and the components of the rice embryo are very changeable, because fresh embryo contain comparatively large quantity of Sucrose but amount of fatty acid increase after few weeks. This is due to the breathing action of rice embryo.

Experimental.

A) Preparation of nucleic acid—The nucleic acid of rice embryo was prepared according to the modification of the method described by Levene and La Forge (*Ber.*, 1910, **43**, 3164.) with excellent results. The yield varies from 1.3% to 0.9% of the weight of dry embryo. The yield depends on the freshness of the sample.

General analysis of Nitrogen and Phosphorus on dried preparation is as follows:

N... 14.42%, P... 6.81%; P:N = 1:2.117.

Biuret reaction is negative, so the sample does not contain protein. Phloglucin reaction is positive, so it contains pentose radical.

B) Identification of the components—In order hydrolyze the nucleic acid of embryo into its Purine bases (Guanine & Adenine) and its Pyrimidine bases (Uracil & Cytosine), the method of W. Jones (*Nucleic Acid.*, Longman, 1920.) and the method of P. A. Levene (*Z. Physiol. Chem.*, 1902, **39**, 4.) were used.

Identification of the individual component depend on the work of R. Feulgen (*Chemie der Nucleinstoffe.*, Borntraeger, 1923.)

Two Purine bases (Guanine & Adenine) have been isolated from 20 g. of the preparation, and they are identical with the physical and chemical properties of the purine bases that have been obtained from yeast nucleic acid.

Guanine $C_5H_5N_5O$. calculated, N 46.35; found, N 45.19.

Guanine chloride $C_5H_5N_5O \cdot HCl \cdot 2H_2O$. calculated, N 31.38; found, 32.15.

Adenine sulfate $(C_5H_5N_5)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$. calculated, N 23.02; found, N 22.85.

Adenine picrate $C_5H_5N_5 \cdot C_6H(NO_3)_3OH \cdot H_2O$. calculated, N 29.31; found, N 28.77.

Uracil has been isolated and identified from its physical and chemical properties.

Uracil $C_4H_4N_2O_2$. calculated, N 25.05; found, N 25.86.

melting point, theoretical value, $335^\circ C$; found, $336-340^\circ C$. but Cytosine could not.

Cytosine picrate $(C_4H_5N_3O) \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, calculated, N 24.71; found, N 26.99.

melting point, theoretical value, $320-325^\circ C$; found, $245^\circ C$.

The author supposed that Cytosine perhaps changes to Uracil as deamination product during the separation procedure. This result resembles to Osborn and Harris' paper, which Cytosine was not isolated, but Wheeler and Johnson (Amer. Chem. J. 1903. 29, 505.) afterwards found Cytosine among the hydrolytic products of Tritico-nucleic acid. From this unexpected resemblance, it will be considered that the constitution of the nucleic acid in embryo differ from the yeast nucleic acid.

From above analytical results, the relation between the nucleic acid of rice embryo and Tritico-nucleic acid is not yet perfectly known, but it might be suggested that these two nucleic acids probably are identical.

There is little room to doubt that the three nucleic acids, isolated from yeast, wheat embryo, are identical substance. So the author have termed the nucleic acid in the rice embryo "ORYZA NUCLEIC ACID" to distinguish from other nucleic acid.

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Waseda University.)

硫酸

發煙硫酸

純硫酸 (其他各種)

蓄電池用硫酸

液態亞硫酸瓦斯

且酸 (染料中間物)

東京市城東區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) 三三三八番

振替貯金東京五三二四七番

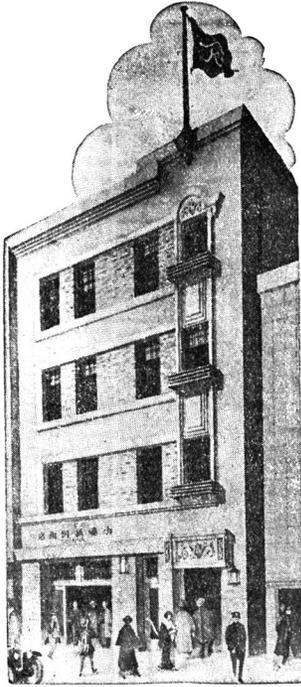
電信略號 (トウリウ)

國産品の權威



鹿 印

御註文の節は………
 鹿印保証書付
 鹿印最純
 鹿印純
 鹿印普
 ……
 御指定下さい………!



小島商店營業所外觀

- 貴下ノ爲ニ嚴密ナル試験ノ上
販賣シテ居リマス
- 貴下ハ試験ヲ要セス信用シテ
使用ガ出来マス
- 貴下ノ技術ニ對スル能率ガ高
メラレマス

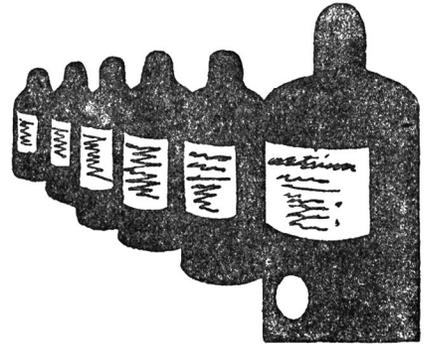
化學藥品

- 1 保証書付
- 2 最純
- 3 純
- 4 普

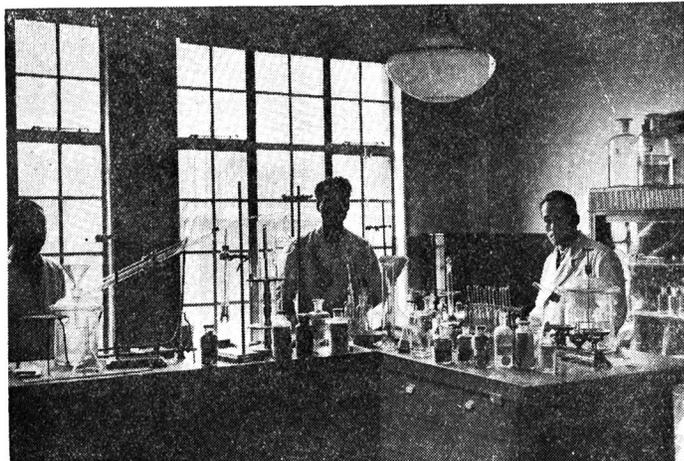
藥種商 小島義忠商店

東京市日本橋區本石町三ノ八

電話日本橋 (4) 一七五六番
 二〇五二番



小島商店試験部



春季新學期開始

早稻田

電氣工學豫備講義

初學者の指導を目的とした本邦唯一の初等電氣講義

遞試第二種第三種
 受験準備の理想的なる獨學機關

最近電氣界はめざましい活躍を開始して、各方面に益々優秀な技術者を要望してゐる。本講義はこの時勢に鑑み電氣工學の學修に必要な學科目を平易に講述し、初めて電氣技術家を志す人々の指導書たることを期してゐる。内容豊富、學費至廉、目下入學の絶好機である。

今回改正の電氣事業法並に遞試受験規則に則り、科目の増補と改訂を斷行し内容の充實を計り春季新學期を開講する。受験生は勿論、電氣技術者たらんとする人々の唯一の良指導書で、解説は懇切平易である。尙ほ實務家、學生諸君のため特に希望科目の選擇購讀にも應ずる。

早稻田

電氣工學講義

毎月一回發行
 學費壹圓
 一年修了

ハキガ申込み次第
内容見本進呈

毎月一回發行
 學費壹圓卅錢
 一年修了

振替東京一三一三
 電話三込三四五番

早稻田大學出版部

東京
 込牛