

Waseda Applied Chemical Society Bulletin

No. 23.

August 1934.



早稻田
應用化學會報

第二十三號

昭和九年八月發行



報 文

- | | | |
|----------------|------------------------------------|---|
| 宇野 昌平
島田 國郎 | スルフィン酸 ($R-SO_2H$) による硫酸礬土中の鐵分除去 | 1 |
| 坂田 誠 | 動物試験による麥酒及清涼飲料水の榮養的價値に就て | 6 |

講 義

- | | | |
|------|-------------|----|
| 原 達一 | 溶劑に依る潤滑油の精製 | 10 |
|------|-------------|----|

歐文抄譯

Abstracts of Original Papers

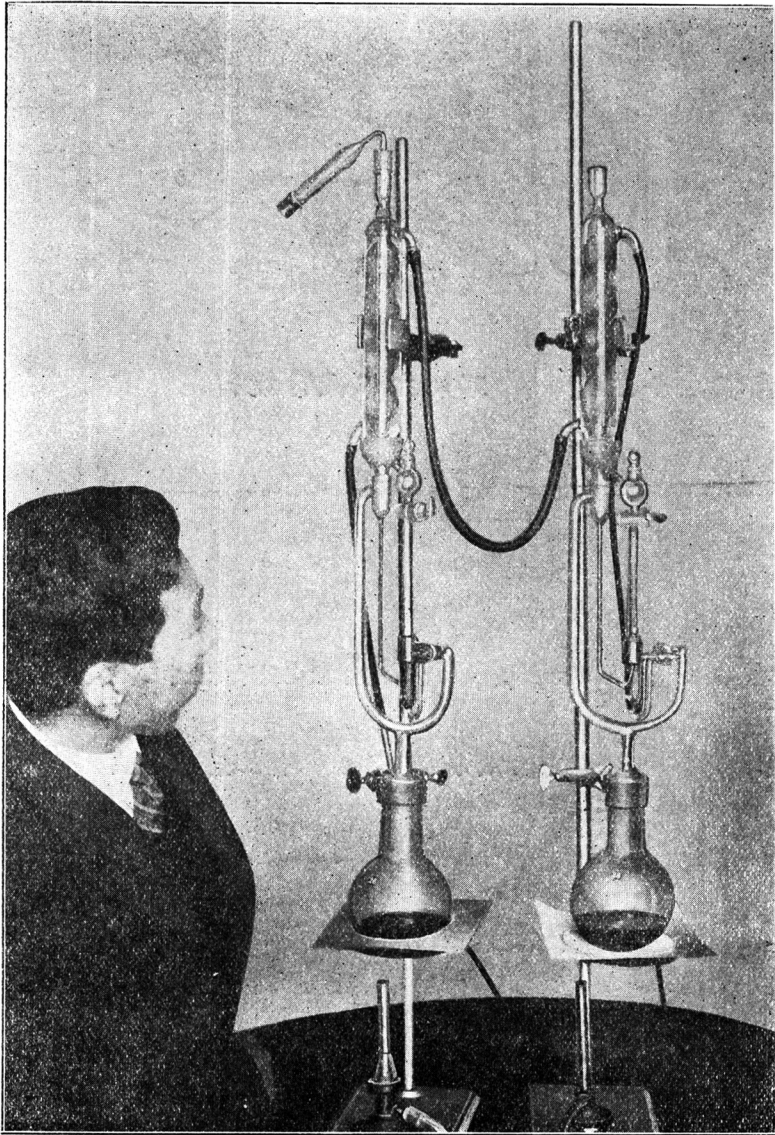


早稻田大學理工學部應用化學科教室內

早 稻 田 應 用 化 學 會

東 京 淀 橋

特許
友田式水分定量器



定量迅速(30分完了)

〔説明書進呈〕

密度最高(99.5%以上)

絶対安全(消火液を媒劑とす)

操作簡易(數回連続定量可能)

定價金參拾貳圓也(本器及附屬品一式)

東京市麴町區丸ノ内二ノ六 八重洲ビル七階(支店大阪、門司、名古屋、小樽、吳其他)

株式會社・高田商會

電話代表番號丸ノ内(23)1321

早稲田應用化學會報

第二十三號 昭和九年八月

〔報 文〕

- 宇野 昌 平
島 田 國 郎
坂 田 誠
- スルフィン酸 (R-SO₂H) による硫酸礬土中の鐵分除去……………1 頁
- 動物試験による麥酒及清涼飲料水の營養的價値に就て ……………6

〔講 義〕

- 原 達 一
溶剤による潤滑油の精製について……………10

(報 文)

(早稲田大學理工學部應用化學科研究室)

スルフィン酸 (R-SO₂H) による硫酸礬土中の鐵分除去

宇 野 昌 平
島 田 國 郎

I. 緒 言

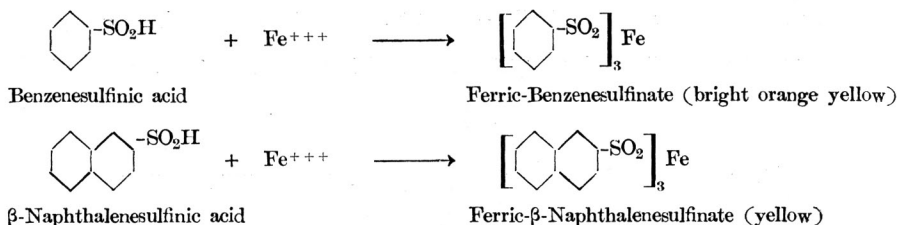
硫酸アルミニウムは古くから工業藥品として各方面に使用されてゐるがその製造に當つて鐵分の混入を防ぐことが困難であり、然も硫酸アルミニウム中に鐵分の存在することはその使用に際して有害であることが多い。そこで硫酸アルミニウム中の鐵分の除去の問題は可成り古くから研究され數多の提案があるが未だ完全な解決がついてゐない様である。詳細に就いては今迄に提出されて居る方法を著者の一人宇野が嘗て本會誌上に蒐めて置いたからそれに依られたい。(本誌第 16 號、昭和 7 年 3 月、22 頁)

最近の分析化學の傾向の一つに各種有機性試薬を使つて金屬イオンの定性乃至定量を行はんとする方法が多數現はれて居る。それ等に就いて豫て興味を感じて居たが偶々第二鐵イオンをスルフィン酸によつて沈澱せしめる分析法が S. Krishna, H. Singh 兩氏 (*J. Amer. Chem. Soc.* 1928, 50 792-8) によつて研究されて居ることを見たのでこのスルフィン酸の性狀を調べた處これにより硫酸アルミニウム中より第二鐵のみを沈澱せしめ得べき可能性のあることを知つたので、これに就いて 2-3 の實驗を行つた。爰にその大要を報告せんとするものである。

II. スルフィン酸に就て

スルフィン酸 (Sulfinic acid) は別に新しいものではないが普通の有機化學書にも極めて僅かしか記載がなく吾々に親しみの少いものであるからその大要を述べて置きたい。スルフィン酸は(I)スルフォクロライドを亞鉛で還元する方法 (II) チアゾ化合物に亞硫酸を通じつつ銅粉を徐々に添加して分解せしむる方法及び (III) ベンゼンに鹽化アルミニウムの存在に於て亞硫酸を通ずる方法等によつて作られるもので水に難溶性の白色結晶である。光及熱により可成り分解し易い性質を持つて

居る。そして第二鐵イオンと黄色乃至橙色の不溶性鹽を作り、これはアルカリによつて水酸化鐵とスルフィン酸のアルカリ鹽とになる。芳香族スルフィン酸の鐵鹽に就ての J. Thomas 氏 (J. C. S. 1909, 95 342-5) の研究によるとスルフィン酸鐵は $(R-SO_2)_3Fe$ なる式に合致することを述べてゐる。次に第二鐵イオンとの反應を示して置く。



スルフィン酸は第二鐵とは沈澱を作るが第一鐵に對しては反應しない。又 Co, Ni, Ag, Cr 等のイオンに對しても作用がない。Krishna, Singh 兩氏(前出)の研究は第二鐵鹽溶液をスルフィン酸によつて滴定する方法であつて終末點は硫青酸加里を外部指示薬として使用して決定し、又逆にスルフィン酸溶液中のスルフィン酸の定量に鹽化鐵溶液を加へて沈澱を作らせて決定する方法も正確であることを述べてゐる。

III. スルフィン酸の製造

最初ベンゼンスルフィン酸の製造を企て Gattermann 氏の著書 “The Practical Methods of Organic Chemistry” 1925 年, 287 頁に記載の方法及び Gattermann 氏の Ber. 1899, 32 1140 所載の方法により實驗を行つた。前法は前節に述べた製法 (I) であり、後者は (II) に屬する。然しベンゼンスルフィン酸は可成り出来て居ることは認めたとその結晶の析出困難で結晶を採取するには至らなかつた。次に (I) の方法により β -ナフタリンスルフィン酸の製造を行ひソーダ鹽として以後の實驗に供し得る程度に收得することが出来た。即ち先づ昇華精製せるナフタリン 56 g. より β -ナフタリンスルフィン酸のソーダ鹽 70 g. を得、それに 42 g. の五鹽化燐を作用させてスルフォクロライド 59 g. を收めた。これを亞鉛末 20 g. により還元してスルフィン酸となし炭酸曹達にて抽出し、減壓下に濃縮し、冷却せしめて曹達鹽を析出せしめた。泥狀物を濾過し冷却食鹽水にて洗つてよく水分を切り濕つたままで 128 g. 收得した。このものを後に水に溶かして第二鐵イオンの滴定乃至硫酸礬土の精製實驗に使つたのであるがその際の結果から計算して見るとこの 128 g. の泥狀物中に β -ナフタリンスルフィン酸の曹達鹽として 13.8 g. 存在することが知られた。即ちナフタリンに對して收得率僅かに 14.8% である。この製造實驗は書籍を頼つて唯一回行つたのみであるがこの製造法に就き實驗し熟練を重ね、更に研究して行けば收得率を更に増し得るものと考へてゐるがこの點は次の機會に譲ることとした。

IV. スルフィン酸による第二鐵イオンの滴定

スルフィン酸は水に溶解し難い上に一般有機酸の如く弱酸であると考へられるから硫酸アルミニウム溶液中にある遊離酸はスルフィン酸による鐵の沈澱效果に影響を及ぼすであらうと豫想してゐたがそれを確める爲とスルフィン酸鹽溶液の濃度を決定する目的を以て本實驗を行つたものである。

實驗に使用したスルフィン酸溶液は前實驗に於て得た β -ナフタリンスルフィン酸の曹達鹽を含む泥狀物 10 g. を水に溶解し 500 cc. としたものであり又第二鐵溶液は鹽化第二鐵溶液を使用した。この鹽化鐵溶液は通常の方法で重クロム酸加里溶液によつて滴定して 1cc. 中に 0.00134 g. の Fe_2O_3 に相當する鐵を含んでゐることを確めた。實驗の方法は鹽化鐵溶液 2 cc. を採り、100 cc. に稀釋し 6 規定アムモニアの 0.07 cc. を加へて豫め鹽化鐵溶液の加水分解を防ぐ爲に加へてある鹽酸の大部分を中和し之に次表にある如き 6 規定鹽酸の一定量を加へたる溶液を前記スルフィン酸溶液を以て滴定したのである。この滴定の終末點は硫青酸加里の 1 規定液を外部指示藥として使用して決定した。即ち硫青酸第二鐵の赤色の生ぜざるに至る點を以て第二鐵の完全に沈澱し終つた點とした。又スルフィン酸曹達の溶液が結晶採取の際の炭酸曹達を附隨する以外に其れ自身の加水分解からアルカリ性を呈するから之を酸で滴定したが僅かでスルフィン酸溶液 10 cc. に就き 6 規定の鹽酸に換算すると 0.05 cc. に足りない量であつた。その實驗結果を示すと次の通りである。

第 1 表 スルフィン酸鐵の生成に及ぼす酸度の影響

(鹽化第二鐵溶液 2 cc. を 100 cc. に稀釋)

實驗番號	13	17	19	1	4	7	11
6 N. 鹽酸添加量 (cc.)	0.05	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00	4.00
スルフィン酸所要量 (cc.)	9.90	9.90	9.90	13.25	15.70	20.20	30.50

この結果から見て鹽酸添加量が 0.50 cc. 以下であるとき一定の價を示すことを知つた。即ち初めに想像した様に酸の過剰は鐵の沈澱作用を妨げてゐるのである。この時の第二鐵溶液中の酸の濃度を計算して見ると約 0.03 規定の酸度となる。又スルフィン酸溶液の 1 cc. は Fe_2O_3 0.000272 g. を沈澱させることがわかつた。

V. 硫酸礬上中の鐵分除去

a. 硫酸アルミニウム溶液。硫酸アルミニウム溶液は市販の粗製硫酸アルミニウムの結晶を水に溶かして製し、第一鐵を酸化する爲過酸化水素を加へ之を煮沸した。少量採つて稀釋し少量の硫酸を加へ過マンガン酸加里を一滴加へて微紅色の殘存することにより鐵分の酸化及過剩過酸化水素の驅逐の完全なることを確めた後に濾過して透明液を得、之を後の實驗に供した。スルフィン酸溶液が可成り稀薄であつたからこの硫酸アルミニウム溶液の方は稍濃く作つて置いたのである。分析の結果この溶液 100 cc. 中には Al_2O_3 6.165 g. Fe_2O_3 0.188 g. に相當する硫酸鹽を含んでゐることを知つた。即ち $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 40.26 g. 及び $Fe_2(SO_4)_3$ 0.47 g. を水に溶かして 100 cc. とした濃さである。尙遊離酸は僅少であるので以後の實驗ではこれを無視することとした。

b. 實驗方法。前記硫酸アルミニウム溶液 2.00 cc. にその中の鐵分に對する當量より稍過剰のスルフィン酸溶液 (15 cc.) を加へてよく攪拌し、そのまま一定時間置いてから濾紙にて濾過し少量の水にて洗滌して濾液に就き殘存鐵分を比色法によつて定量し、鐵分の除去率を計算した。

c. 鐵の比色分析法。鐵分沈澱後の濾液に稀硫酸を少量加へエーテルにて數回振つて過剰のスルフィン酸及びその分解生成物等を除き、1 規定硫青酸加里溶液 5 cc. を加へて赤色の硫青酸第二鐵を生ぜしめ更にエーテル・アミルアルコール 1:1 混合液で數回振つてこの赤色をその層に移し、比色

管に集めて總量を 25 cc. となし、標準第二鐵溶液から同様にして作った Fe_2O_3 量 0.01 mg. 間隔の新製標準色と比較して鐵の量を決定した。この方法は Yoe 氏の著書 “Photometric Chemical Analysis, Vol. 1. Colorimetry” を参照し之に初めのエーテルによるスルフィン酸の浸出操作を附加したものである。

d. 實驗結果。實驗は鐵分除去率に對して次の様な諸條件が如何なる影響を及ぼすかに就いて行つた。即ち (1) スルフィン酸を加へてから濾過までの放置時間の影響 (第 2 表)、(2) 硫酸アルミニウム溶液中に遊離酸存在の影響 (第 3 表)、(3) 硫酸アルミニウム溶液の濃度の影響 (第 4 表) 等である。遊離酸の影響は硫酸アルミニウム溶液に對して 6 規定硫酸を一定量加へて置き前の如く沈澱を作らせ、後に沈澱生成時の遊離酸濃度を計算した。又最後の硫酸アルミニウム濃度の影響の實驗はこれ迄の實驗がスルフィン酸溶液の稀薄であつた爲硫酸アルミニウム溶液の稀釋された状態で沈澱を作つてゐるので新たに純硫酸アルミニウムの濃厚溶液を作つて豫め之を入れて置いてから沈澱を作らせ、後に沈澱生成時に於ける硫酸アルミニウム濃度を計算し便宜の爲溶液 100 cc. に對する $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ の量で表はしたのである。この新たに作つた純硫酸アルミニウム溶液の濃度は 100 cc. 中 Al_2O_3 6.320 g. Fe_2O_3 0.002 g. であつた。實驗結果の概要は次に掲げる如くである。

第 2 表 硫酸礬土中の鐵分除去率に對する放置時間の影響

(硫酸アルミニウム溶液 2.00 cc.) (スルフィン酸溶液添加量 15.0 cc.)							
實驗番號	放置時間	残留鐵分量	鐵分除去率	實驗番號	放置時間	残留鐵分量	鐵分除去率
22	0 時間	0.04 mg. Fe_2O_3	98.9 %	28	3 時間	0.02 mg. Fe_2O_3	99.5 %
23	0	0.03	99.2	32	24	0.04	98.9
24	0	0.03	99.2	29	72	0.08	97.9
25	1	0.02	99.5	30	72	0.07	98.1
26	1	0.02	99.5	31	72	0.08	97.9
27	3	0.02	99.5				

第 3 表 硫酸礬土中の鐵分除去率に對する遊離酸の影響

(硫酸アルミニウム溶液 2.00 cc.) (スルフィン酸溶液添加量 15.0 cc.) (放置時間 3 時間)									
實驗番號	6N 硫酸添加量	残留鐵分量	鐵分除去率	遊離酸濃度	實驗番號	6N 硫酸添加量	残留鐵分量	鐵分除去率	遊離酸濃度
27	— cc.	0.02 mg. Fe_2O_3	99.5 %	— N	35	0.50 cc.	0.07 mg. Fe_2O_3	98.1	0.17 N
28	—	0.02	99.5	—	36	0.50	0.06	98.4	0.17
33	0.25	0.06	98.4	0.09	37	1.00	0.08	97.9	0.33
34	0.25	0.06	98.4	0.09	38	1.00	0.08	97.9	0.33

第 4 表 硫酸礬土中の鐵分除去率に對する硫酸礬土濃度の影響

(硫酸アルミニウム溶液 2.00 cc.) (放置時間 3 時間)					
實驗番號	純硫酸礬土溶液添加量	スルフィン酸溶液添加量	残留鐵分量	鐵分除去率	硫酸礬土濃度
27	0.0 cc.	15.0 cc.	0.02 mg. Fe_2O_3	99.5 %	4.68 g. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}/100 \text{ cc.}$
43	2.0	„	0.03	99.2	8.51
44	4.0	„	0.03	99.2	11.96
45	10.0	16.0	0.06	98.5	17.55
46	15.0	„	0.07	98.3	21.13

VI. 鹽化アルミニウム及び硝酸アルミニウム溶液中の鐵分除去.

硫酸アルミニウム溶液に就いて良好なる結果を得たのであるから鹽化アルミニウム及び硝酸アルミニウム溶液に於ても同様に鐵分の除去を行ひ得ることは容易に想像される。前の硫酸アルミニウム溶液に於けると同じ程度の濃度の溶液を作り前と全く同じ操作をして鐵分の除去率を計算したのである。その結果を掲げることは省くが何れの場合にも最高 99.4% 前後の除去率を示してゐる。

VII. 實驗結果の考察

自製したスルフィン酸溶液の濃度が意外に稀薄であつたので硫酸アルミニウム溶液に對して加へるスルフィン酸溶液の量が多くなつたことは好ましくなかつたがそのまま實驗を行ひ前に表示した如く、硫酸アルミニウム鹽化アルミニウム及び硝酸アルミニウム等の溶液中の鐵分を 99.4~99.7 % 位まで除去することが出来た。この除去率中には 0.3% 位の誤差が入つてゐるから先づ 99~100 % の除去が出来ると見てよい。そして酸度、硫酸アルミニウム濃度の増大は悪影響があるが餘り大きな害ではないことを知つた。

以前著者の一人宇野が述べた「硫酸礬土の精製法」中にもあるが今迄に知られて居る精製法に於ては非常な注意を拂つて行つても鐵分除去率 99% に達することは極めて稀であるから今回著者等の得た成績はそれ等に比して充分良好なものと言へる。

唯問題はスルフィン酸の値段であつてスルフィン酸は現在は實驗室でも使はることが稀れで殆んど標本的に製品が取扱はれてゐる様である。著者等が購入したベンゼンスルフィン酸は 10 g. で 8 圓位であつた。然し著者等の製造實驗から考へると餘り製造が困難なものではないのであるから工業的に用途が開拓されたならば、又鐵鹽の沈澱からスルフィン酸が再び回収し得られる利點をも併せ考へると硫酸礬土の精製の目的に充分使用し得る様な値段で製造し得られるであらうと考へる。更に又他の問題はスルフィン酸の分解する性質である。即ち前述の如く光及熱によつて分解する性質があるからスルフィン酸の製造には勿論のこと、スルフィン酸の貯藏及び鐵分の沈澱の際にも關係があり更に鐵鹽からアルカリによつてスルフィン酸を回収する能率の上に重大な影響があるものと考へる。著者等の實驗中にもこの分解性について二三經驗したが結局スルフィン酸の分解を少なくする方法があるかないかがこの硫酸礬土精製法の價値を定めるものであらうといふ様に考へるに至つた然しこの點に就いての研究は將來の機會に譲ることとした。

VIII. 總括

1. スルフィン酸を使用してアルミニウム鹽類溶液中の鐵分を除去する方法を創案した。
2. スルフィン酸の製造を試みてナフタリンより β -ナフタリンスルフィン酸を 14.8% の收得率で得た。
3. 硫酸アルミニウム溶液中の鐵分を除く實驗を行ひ 99.4~99.7% の除去率を得た。この際の遊離酸及スルフィン酸添加後の放置時間並に硫酸アルミニウム濃度の増大等の影響は何れも害あることを認めたとその程度は僅少であつた。
4. 續いて鹽化アルミニウム及硝酸アルミニウム溶液に就いても同様な實驗をなし 99.4% の鐵分

除去率を得た。

5. 本法の價値はスルフィン酸の分解性に重大な關係のある所以を述べた。

日本麥酒鑛泉株式會社東京工場研究室

動物試験に依る麥酒及び清凉飲料水の營養的價値に就て

坂 田 誠

I. 動物の發育に及ぼす麥酒の營養的價値

從來麥酒の人體及び動物に及ぼす營養的價値に就きては種々なる説をなすものありて或者は有益なりと云ひ或者は無害と稱し又或者は有害なりと説くも一般に實驗的證明をなしたる者尠く有益説を稱ふる者は麥酒の含有主成分たる麥芽糖、蛋白質、アミノ酸、燐酸鹽、及び酒精より其カロリーを算出し之を牛乳、鶏卵等と比較し麥酒は液體パンなりと提言し有害を説く或者は酒精の神經障害を稱ふるものにして麥酒の如く其含有量の少きものにありては適量の飲用に依りては斯る憂は殆どなきものと思推せらるるも未だ麥酒を動物に給與し其發育に及ぼす影響に就ての實驗あるをきかず。動物の發育に麥酒は如何なる影響を與ふるやを知らんと欲し四群の白鼠を用ひてこれが實驗を行ひたり。

實 驗

生後 3-4 週間の體重 40 g. 前後の白鼠 2~3 匹を一群となす。A. B. C. D. の四群を作り各群には下記の如き配合飼料(酵母劑のビタミン B の效力比較試験と同時に行ひたるを以て配合飼料中には完全にビタミン B を含有せず)を一匹に就き 10 g. 給與したり。

配合飼料混合割合

デキストリン	20 %
カゼイン	66 %
オリブ油	7 %
肝油	3 %
無機鹽類 (マーカラム McCollum 氏 185 號)	4 %

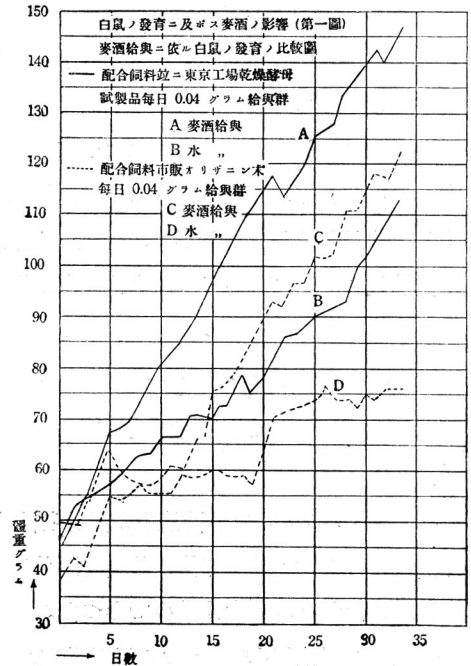
A. B. 二群の各鼠には以上の配合飼料の外に連日 0.04 g. の當工場製乾燥酵母試製品を C. D. 二群の各鼠には前記配合飼料の外に市販オリザニン末 0.04 g. を經口的

第 一 表

各群白鼠の體重増加表 (單位 g.)

群別	日數							
	1	5	10	15	20	25	30	34
A	45	62	77	94	112.3	119.5	136.8	146
B	47	55.8	64	70.3	75	88	100	113
C	37.5	50.8	57	67	85	96.3	111.2	123
D	49.2	59.2	55.2	58.8	57.5	73	72.5	76

第 一 圖



に完全に給與し A. C. の兩群には各々一日に 50 cc. の麥酒を給與し B. D. 二群には各々一日 50 cc の當工場飲用水を給與して連日各群各個の白鼠に就きて其體重を秤量し各群の平均體重の増加の多寡に依り發育的效果の良否を比較せるに其結果第一表及び第一圖の如し。

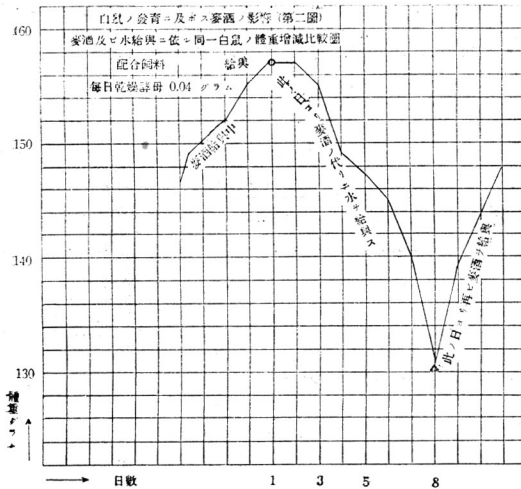
同量の同じ配合飼料及び同量の同じ酵母及びオリザン末を給與せるに關らず麥酒を給與せる二群は何れも水を給與せる他の二群に比し其體重の増加著しく其發育良好なり。

更らに實驗開始後 43 日目より麥酒を給與し居れる二群 A. C. に麥酒の代りに水を給與せる處 2~3 日にして白鼠の體重増加せず却つて著しく減少するを知れり 8 日目より再度麥酒を給與せる處其體重増加し第二表及び第二圖の如き結果を得たり。

第 二 表

日 數	40	41	42	43	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
體 重	151.5	155	157	157	155	149	147.5	145	140	131	139	142.5	148	146	149	156
	麥酒給與中			水給與中							再度麥酒給與す					

第 二 圖



以上の實驗結果より見るに麥酒は白鼠の發育を増進する效果甚大なるを認めたり。これ麥酒中の麥芽糖、蛋白質、類脂肪、アミノ酸、其他磷酸鹽、ビタミン等の諸成分に依るものと思推するも麥酒中如何なる成分が最も發育上效果大なるやは何れ實驗の上追つて報告せんとす。

II. 麥酒及び清涼飲料水の白鼠に對する利尿的效果

世上日本酒及び麥酒を飲用せる後は放尿量並に其回数を増すと傳へられ又炭酸ガス含有飲料水を飲用しても亦同様の結果を生起すと傳へらる。之等の現象は酒、麥酒、清涼飲料水中に包含せらるる例へば酒精或は炭酸ガス等の刺激に依り體内の循環、分泌兩作用を促進せしめ排泄作用を生起せしむるものなりと醫學上認定せられ居るものにして然らば酒精と炭酸ガスと又麥酒とサイダーと何れが利尿的作用に富めるや又麥酒とサイダーとの如何なる含有物が最も利尿的作用に富めるや否やを検せんと欲し次ぎの如き實驗を行へり。

本實驗は勿論天候氣壓溫度等に影響する處大にして精密を要すれば夫々天候、氣壓溫度等に依り鼠の飲欲發汗狀態等より補正すべきものなるも幸ひ本實驗期間中は常に晴天にして氣温 30°C 前後なりしをもつてここにては之等補正を省きたり。

實 驗

試 料

1. 水 日本麥酒釀泉株式會社東京工場飲用水。
2. 清涼飲料水 日本麥酒釀泉株式會社製金線サイダー。

3. 麥酒 日本麥酒釀泉株式會社製ユニオンビール。
4. 炭酸水 同上金線サイダーと同量の炭酸瓦斯を含有するもの。
5. 砂糖水 同上金線サイダーと同量の砂糖を含有するもの。
6. 枸橼酸水 同上金線サイダーと同量の枸橼酸を含有するもの。
7. 酒精 ユニオンビールと同量の酒精を含有するもの。
8. 麥酒越幾斯 ユニオンビールより酒精分のみを除去せるもの。

實驗方法

生後 4~5 ケ月を經過し完全に生育したる體重 200 g. 前後の白鼠二匹を一群とする二群を作り蛋白質、脂肪、無機鹽類及びビタミン等を適當に混合せる飼料をもつて飼育し一定期間づつ水、麥酒、サイダー、酒精分、麥酒越幾斯、炭酸水、枸橼酸水、砂糖水等各別々に給與し毎日白鼠の飲みたる消費量を計り又糞、飼料、其他異物の入らざる様な装置をなし尿のみを集め毎日一定時にこれを秤量して一日の尿量とせり。

實驗第一、水、麥酒、及びサイダーの利尿的效果。

第一、第二の兩群に最初の四日間水を連続的に飲ませつぎの四日間麥酒を連続的に更らにつぎの四日間サイダーを連続的に飲ませて毎日尿量を計り之等四日間の平均を求めたり其結果一日の飲量は第三表の如し。

	第 一 群			第 二 群		
	水	麥酒	サイダー	水	麥酒	サイダー
飲 量	25 cc.	57.5 cc.	96.7 cc.	25 cc.	76.8 cc.	110.0 cc.
尿 量	4.8 g.	15.2 g.	33.85 g.	3.8 g.	30.05 g.	42.5 g.

第一、第二兩群の總平均は第四表の如くにして水一日 25 cc. 飲みて一日に 4.1 g. の放尿量あるものを今假りに其利尿率を 100 とすれば供試品の利尿率は第四表の如し。

	第 一 群			利尿率	第 二 群		
	水	麥酒	サイダー		水	麥酒	サイダー
飲 量	25 cc.	67.1 cc.	103.4 cc.	100	204	225	
尿 量	4.1 g.	22.6 g.	38.2 g.				

以上の實驗より見ればサイダーは麥酒より利尿的效果稍大なるものの如し。

實驗第二

麥酒及びサイダーの含有諸成分の利尿的效果。

實驗第一と同様兩群白鼠に酒精分、麥酒越幾斯、炭酸水、枸橼酸水、砂糖水を各別に四日間連続的に飲ましめ飲量、及び尿量を秤量したるに五表の如き結果を得たり。

	第 一 群					
	酒精分	麥酒越幾斯	炭酸水	枸橼酸水	砂糖水	
飲 量	50.5 cc.	130 cc.	27 cc.	32.5 cc.	80 cc.	
尿 量	28.9 g.	85.41 g.	3.23 g.	5.24 g.	45.29 g.	

第 二 群

	酒精分	麥酒越幾斯	炭酸水	枸橼酸水	砂糖水
飲 量	27.5 cc.	110 cc.	20 cc.	25 cc.	90 cc.
尿 量	10.64 g.	66.28 g.	1.75 g.	2.06 g.	47.76 g.

以上兩群の總平均並びに利尿率を求めたるに第六表の如し。

第 六 表

	酒精分	麥酒越幾斯	炭酸水	枸橼酸水	砂糖水
飲 量	39.0 cc.	120.0 cc.	23.5 cc.	28.8 cc.	85.0 cc.
尿 量	19.77 g.	75.85 g.	2.4 g.	3.65 g.	46.53 g.
利 尿 率	309	385	66	77	334

以上の結果より見るに試料五つの中白鼠に對する利尿的效果は麥酒越幾斯最も大にして砂糖水、酒精分これにつぎて良く炭酸水、枸橼酸水最も悪し。

實驗第一第二を通覽するに利尿率においてサイダーの麥酒に優る點は炭酸瓦斯含有量のなる爲めに非らざるものと思推す酒の利尿率水より大なるは含有する炭酸瓦斯に非らずして麥酒中に存在する酒精分に主としてよるものなりと思推す。砂糖水、及び麥酒越幾斯分の飲量及び尿量の多きは糖分の含量多きためならんと思推するも此點に就きては何れ後日研究の上報告せんとす因に多量の砂糖水を飲みたる白鼠の尿を検せるも還元及び非還元糖の存在を認めざりき尙斯る場合には開腹の上肝臓の皮膜上に脂肪の蓄積狀況を調査するの要あり。

總 括

1. 麥酒及びサイダーの營養的價值を白鼠を用ひて實驗せり。
2. 麥酒は白鼠の發育に非常なる效果あるを認めたり。
3. 麥酒及びサイダーの利尿的效果を同一白鼠を用ひて實驗せり。
4. サイダーの利尿的效果は麥酒よりも大なるも之含有する炭酸瓦斯の量大なるために依るものにあらずと思推せり。
5. 麥酒中の酒精分はサイダー中の炭酸瓦斯より利尿的效果大なり。
6. 麥酒の利尿的效果は主として酒精分に依るものと思推せり。

附記 本實驗の施行並に其結果の發表を許可せられたる工場長松山博士並に御助言を賜はりたる東京市衛生試驗所藤卷博士及び當研究室西村博士に深甚なる感謝の意を表す。

〔講義〕

溶劑に依る潤滑油の精製

原 達 一

一、緒言

潤滑油の品位を定むる上に粘度温度曲線即ち温度に依る粘度變化の割合は最も重要な項目である。而してこの曲線の性質はその含有する炭化水素の種類に依て異なるもので一般にパラフィン基原油より得たる潤滑油はナフテン基原油より得たるものに比し平坦なる粘度温度曲線を有し混合基原油より得たるものは其の中間の性質を有す。其れ故に純パラフィン基原油として代表的なるベンソルグアニャ原油は潤滑油の原料として最上とせられて居る。

然るに最近原油の種類に依らず粘度係数の良好なる潤滑油を得んとする方法が講ぜらるるに至り此の種のものに各種の合成潤滑油と溶劑により精製せる潤滑油とがある。前者には礦油の水素添加によりて得たる“ハイドロリユープ”(Standard Oil Co. of New Jersey)及び鹽化アルミニウムを觸媒として不飽和炭化水素を重合せしめたる“シンソリユープ”(Standard Oil Co. of Indiana)等がある。

溶劑に依る精製とは石油系各炭化水素が溶劑に對し溶解度の差異あるを利用したもので原料中のパラフィン基以外の部分を適當の溶劑によりて溶解分離しパラフィン基のものに近似せる成分となしたるものである。之に依る製品は粘度係数極めて良く且つ安定度大にしてスラッジ生成量を著しく減じたる優良品とせられて居る。而して溶劑は常に回収再用せしめ分離せられたる部分は低級潤滑油、クラッキング材料油、燃料油等に利用せんとするもので從來の硫酸洗滌法が化學的に作用して廢酸ピッチを生ずるに比すれば頗る合理的なる方法と稱し得るのである。唯幾分操業の繁雜なると溶劑の高價なる等の點はあれど最近米國の一流石油會社は競て之が工業化を企て其の將來は潤滑油製造工業に一紀元を劃するに至らんと多くの期待をかけられつつあるのである。吾が國の潤滑油市場の狀況は米國の夫れとは同一ならざれば共今後高級品の需要は益々増加を見る事は明かな事である。従て本法の將來は吾が製油業にとりても興味深きものにして今其の一般に就て紹介し且つ操業上の成績に就て考察するのも無益に非るべし。

二、潤滑油の粘度温度關係の表示式

潤滑油の粘度温度關係を簡單に表示する事は其の分類、評價に當て必要な事である。之等の關係を表す方法として次の三種が用ひられる。

(1) 粘度比重恒數 (Viscosity Gravity Constant).

(J. B. Hill, H. B. Coats. *Ind. Eng. Chem.* 641. 1928).

各種原油より得る潤滑油部分のセイボルト粘度と其の比重との關係式より誘導せる定數を云ふ。

今 V . を試油のセイボルト粘度 (100°F). G を試油の比重 (60°F). とする時兩者の關係は次の曲線にて表さる。

$$G = a + b \log (V + c)$$

c の値は各種原油に對して同一にして b は a に對し次の關係にある。

$$b = \frac{1.0752 - \bar{a}}{10}$$

即ち a のみが試油の性質を表す恒數となる。 a の値が小なる程パラフィン性大なるものである。此の場合 a を Viscosity Gravity Constant と稱し其の値は次式にて計算さる。

$$a = \frac{10 G - 1.0752 \log (V - 38)}{10 - \log (V - 38)}$$

又 V' を 210°F に於けるセイボルト粘度とすれば a は次の如く表される。

$$a = \frac{G - 0.24 - 0.022 \log (V' - 35.5)}{0.755}$$

(2) 粘度係數 (Viscosity Index).

(E. W. Dean, G. H. B. David, *Chem. Met. Eng.* 1929, 618).

粘度溫度關係の極端に異なる二種の潤滑油をとり粘度變化の著しき系の油を L とし變化少き油を H とす。此の H 系 L 系の油の 210°F にてセイボルト粘度 40-160 のものに就き其れに相當する 100°F の粘度を各々 H , L とする時次式に依り粘度係數を求め得。

$$V. I. = \frac{L - U}{L - H} \times 100$$

但し $V. I.$ 粘度係數。

U . 試油の 100°F に於けるセイボルト粘度。

L, H . 210°F に於て試油と同粘度を示したる L 系 H 系油の各 100°F に於けるセイボルト粘度。

計算の便の爲に 210°F の各粘度に對する L, H の表を作り一般に使用せられて居る。(Standard Oil Co. of N. J. の研究室にて作製せしもの)。

(3) Parvius Temperature.

210°F にて試油と同一粘度を有するペンシルヴァニア系油をとり之の 0°F に於ける粘度と同一粘度を表す試油の溫度 (F) を云ふ。故に其の値が 0°F に近き程粘度溫度關係は良好なものと云ひ得る。之は主に自動車機關土が機關の始動の難易を表す時に用ふ。

以上の如く(1) は主として潤滑油の Paraffinicity と Naphthenicity の程度を表し(2) は粘度の溫度による變化の程度を表す係數である。米國の代表的原油に就て之等の數字を舉ると第一表の如くなる。

第一表 各種原油の粘度溫度係數

原油の種類	$P. T.$	$V. I.$	$V. G. C.$	原油の種類	$P. T.$	$V. I.$	$V. G. C.$
Pennsylvania.	0	105	0.812	Gulf Coast.	30	18	0.885
Midcontinent.	15	72	0.846	Extreme Gulf Coast.	50	-145	0.935

(S. W. Ferris. W. F. Houghton. *Refiner & N. G. Manufacture*. 1932, 560).

三、溶劑に關する問題

溶劑は其の本來の目的がナフテン系炭化水素とパラフィン系炭化水素の選擇溶解作用にある故其の作用の最も強大なるものでなければならぬ。作業上溶劑に不溶の部分を Raffinate と稱し溶解せる部分を Extract と云ふ。先づ溶劑として第一の條件は如何なる原料に對しても

- (1) 少量の溶劑を用ひて多量の Raffinate を生成し
- (2) 而も其の Raffinate の Paraffinicity が大なること。

即ち少量を用て完全なる選擇溶解作用を呈する溶劑なる事を要する。Ferris 等は以上の二點を眼目として 110 種に亘る溶劑を比較研究して其の作用の優劣を決定した。(S. W. Ferris. E. R. Birkhimer and L. M. Henderson. *Ind. Eng. Chem.* 1931, 753).

氏等が用ひし溶劑は酸類、酸の無水物、アルコール類、アルデハイド類、アミン類、エーテル、エステル、ハライド、炭化水素、無機質溶劑、ケトン、ニトリル、窒素化合物等で特に Raffinate の量と使用溶劑の量との關係を一定せしめて各 Raffinate の Viscosity Gravity Constant を求め第三表の如き結果を得た。試油としては次の三種を使用した。

第二表 試料油の性質

試料番號	100°F の粘度 (セイボルト)	210°F の粘度 (セイボルト)	比重	V. G. C.
1. Naphthenic (Distillate)	612	—	0.930	0.874
2. Midcontinent oil	305	—	0.908	0.853
3. Naphthenic (Residuum)		248	0.947	0.870

而して溶劑の量と Raffinate の量との比を次の如く定めて行た場合の結果である。

$$\frac{\text{Raffinate の量}}{\text{溶劑の量}} = 0.15$$

第三表 各種溶劑の選擇溶解力

溶劑	試料(1)との 臨界溶解温度	作用温度 C.	V. 試料 1.	G. 試料 2.	C. 試料 3.
Benzonitrile	26.0	-10	0.818	0.814	0.830
”	—	+10	0.822	—	—
Nitrobenzene	26.0	0	0.820	0.815	0.831
”	—	+10	0.823	—	—
Benzaldehyde	20.5	0	0.824	—	—
o-Nitro Toluene	8.0	0	0.829	—	—
Pyridine	12.0	0	0.829	0.819	0.833
Furfural	125.0	98	0.829	—	—
Phenylacetate	50.0	25	0.830	—	—
Phenol	83.0	65	0.832	0.819	0.835
Aniline	89.0	65	0.833	0.822	—
Cellosolve Acetate	27.0	0	0.835	0.821	0.847
Butyl Carbitol	22.0	0	0.837	—	—
Cresylic Acid	23.0	10	0.838	0.824	0.837

Furfuryl Alcohol	154.0	125	0.839	—	—
Sulphur dioxide	—	-7	0.840	0.828	0.857
Methyl Cellosolve	123.0	98	0.841	—	—
Cellosolve	61.0	40	0.842	—	—
Propion aldehyde	—	0	0.842	—	—
Acetone	53.5	30	0.843	—	—
Methyl Acetate	Above b.p.	40	0.850	0.833	0.857
Allyl alcohol	86.0	65	0.852	—	—
n-Propyl alcohol	37.0	10	0.865	—	—
Iso-butyl alcohol	14.0	5	0.871	0.847	0.862

氏等は溶劑の作用溫度は其の選擇性に影響する事大なるもので各溶劑共其の試油との臨界溶解溫度より 20-25°C 低き時が最も良好なる事を明かにした。第三表は試油 (1) に對して適當なる溫度を撰て行た結果である。其の他溶劑として必要なる條件は

(3) 沸點低く Raffinate 及び Extract 中に含まるる溶劑の分離が容易なること。

(4) 熱に對して安定にして且つ試油に對して化學的作用を及さぬこと。

使用せられた溶劑は大部分 Extract 中に含まれ Raffinate 中にも一部残る。スピンドル油、變壓器油類の輕質油の場合には溶劑の沸點の高いものは分離に困難を伴ふ故注意を要する。Extract の沈澱を速かならしめる爲には比重は重く粘度は薄きを可とする。其の他考慮すべき要點は次の如きものである。溶劑の價格、作用溫度範圍、材料油の範圍、粘度係數以外の品位に及ぼす效果、引火の危険少きもの、腐蝕及毒性無きもの。

溶劑による精製法として現在工業的に行はれつつあるものは次の七種である。之等に用ふる溶劑と其の性質は次の如きものである。

	溶劑	比重 (15°C)	沸點 C.
1. Edeleanu 法	SO ₂ -Benzol		-8
2. Nitrobenzene 法	Nitrobenzene	1.207	211
3. Phenol 法	Phenol	1.071	182
4. Furfural 法	Furfural	1.159	162
5. Chlorex 法	βγ-Dichloroether	1.222	178
6. Fosterwheeler 法	Croton aldehyde 又は Acrolein	0.859 (14 C)	105
7. Duo-Sol 法	プロパン及コールタール中の特殊成分	0.84 (,,)	52

石油の精製に溶劑を用ふる事は Edeleanu 法が最初のもので主として燈油の精製に利用せられたのであるが最近に至り潤滑油に應用せられ續いて各種の方法が現れるに至たのである。

四、Edeleanu 法

1908 年 L. Edeleanu がルーマニヤの燈油中の芳香族及不飽和炭化水素を除かん爲めに創めた方法で液體亞硫酸を溶劑として用ふ。本法は石油に對する溶劑精製法として大規模に行はれた最初のもので最も廣く行はれて居るものである。液體亞硫酸の用ひらるるは次の理由に因る。

(1) 低溫度にて選擇溶解性强く -10°C にてパラフィンとナフテンは殆んど不溶なるに芳香族及不飽和炭化水素は如何なる溫度にて溶解すること。

(2) 沸點低く回収容易なること。

本法は最初燈油類の精製に限られて居たが其の後作業温度に依りナフテン族の溶解分離も可能となり潤滑油の精製に適せる事が判た。殊に W. Kain 氏がベンゾールと共用して溶解力と選擇性を増加し良好なる結果を得てから潤滑油の精製に廣く用ひらるるに至た。(W. Kain, *Refiner & N. G. Manufacture*, 1932, 553) ベンゾールの割合は材料油に依て異り普通液體亞硫酸に對して 15-50% を用ふ。

本法は又硫黄分、窒素分の除去に有效なるもので變壓器油、タービン油等の安定度試験の嚴格なるものに殊に良結果を與える。加州原油より製したる變壓器油の Life test (G. E 法) は硫酸精製に依る製品は 9 日以上は不可能なるに本法に依るものは 40 日以上保ちたりと云ふ。本法による結果の二三を擧ると次の如し。

第四表 エデレアヌ法の成績表

原 料	原 料 油			溶劑量 %	温度 C.	製 品			得量%
	比重 (A.P.I.)	V. I.	残留炭素			比重 (A.P.I.)	V. I.	残留炭素	
California Distillate	15.8	-91	0.82	200	-10	21.0	+1	0.29	68
„	15.3	0 以下	0.51	200	35	22.2	31	0.13	52
Gulf Distillate	20.8	23	0.24	200	-4	23.7	53	0.11	84
Mid-Cont. Vac. overhead	21.6	69	3.07	250	0	23.8	84	1.97	92
Mid-Cont. Res. ndewax	21.4	74	4.5	225	0	23.4	93	3.5	92
Mid-Cont. Neutral	24.7	73	0.09	50	-10	28.0	103	0.03	89

第五表 SO₂-ベンゾール法と Straight SO₂ 法の比較

I. Gulf Coast 潤滑油溜出部分

原料油	200% SO ₂	200% 處理 (85% SO ₂ -15% Benzol)	200% 處理 (75% SO ₂ -25% Benzol)
作業温度 C.	-4	-4	-4
比重 (A.P.I.)	20.8	23.7	25.3
V. I.	23	53	63
残留炭素 %	0.24	0.11	0.06
Raffinate %	84	78	74

II. California 潤滑油溜出部分

原料油	200% SO ₂	200% 處理 (85% SO ₂ -15% Benzol)	200% 處理 (75% SO ₂ -25% Benzol)
作業温度 C.	-4	-	-4
比重 (A.P.I.)	15.3	21.2	23.3
V. I.	0 以下	16	37
残留炭素 %	0.5	0.16	0.07
Raffinate %	64	-	48

エデレアヌ法の別法として SO₂ のみにて處理し得たる Raffinate を更に SO₂-ベンゾールにて處理し二回目の Extract は通常のマシン油に向ける方法が行はる。第六表はこの場合の一例なり。

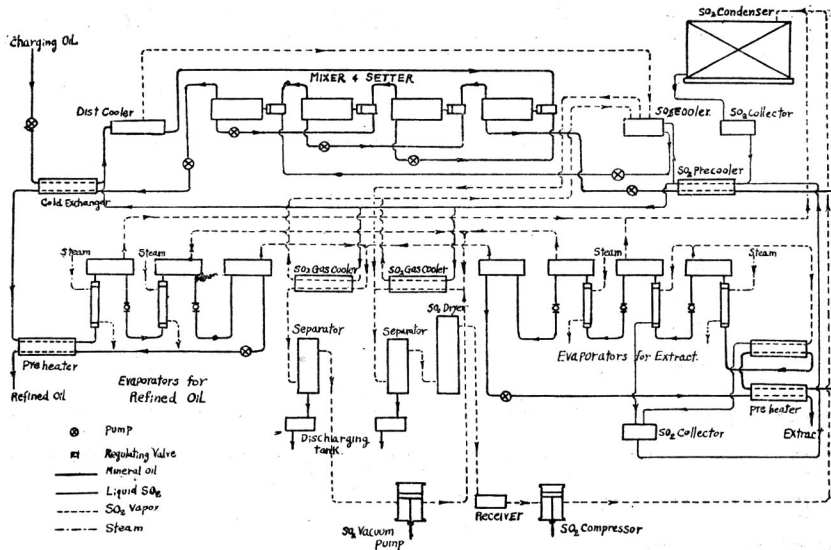
第六表 SO₂ と SO₂-Benzole の二段精製の成績

	加州ケットルマン含蠟油 〔150% SO ₂ , 200% Benzol-SO ₂ (30:70) 處理〕				加州ケットルマン殘滓油 〔200% SO ₂ , 250% Benzol-SO ₂ (30:70) 處理〕			
	原料油	Benzol-SO ₂ Raffinate	Benzol-SO ₂ Extract.	SO ₂ Extract.	原料油	Benzol-SO ₂ Raffinate	Benzol-SO ₂ Extract.	SO ₂ Extract.
比重 (A.P.I.)	18.0	28.0	21.0	6.0	19.1	26.2	19.2	9.9
粘度 (210 F)	87	66	85	150	98	88	97	131
V. I.	0	90	30	—	30	90	39	—
得量 %		35	36	29		31.6	44.4	24.0

エデレアヌ法の操業法。

燈油類の處理には徑 30 吋高さ 20 呎の塔狀の Mixer を用ふ。潤滑油の場合には Mixer は 4 個の Horizontal Tank より成り攪拌用の羽根を備え各々 Settler を附屬す。第一圖は潤滑油に用ふる場合を示す。原料油は先づ脱水し Cold Exchanger 及び Distillate Cooler を通過して Raffinate と熱交換して作業溫度迄冷却される。又 Distillate Cooler に入る前少量の SO₂ を導きて冷却を完全ならしむ。液體亞硫酸は SO₂ Collector より SO₂ Precooler を通じ Extract と熱交換しつつ SO₂ Cooler に至り作業溫度迄冷却さる。冷されたる原料油と SO₂ は Mixer にて Counter Current に作用さ

第一圖
エデレアヌ法作業系統圖



れ乍ら Extract は No. 1 Settler の底部より Raffinate は No. 4 Settler の上部より得らる。此處に得る Raffinate は約 10% の SO₂ を含む。此の Raffinate は Cold Exchanger を通り原料油と熱交換し更に Preheater を通過し豫熱せられ乍ら Raffinate Evaporator に入り含有する SO₂ を分離回収す。此の Evaporator は蒸氣により加熱せられ三段に行はる。第一段は SO₂ Condenser の壓の下に行はれ次は Compressor の Suction の下に 10 吋の減壓にて行はれ最後は真空唧筒にて 1-0.5

時の真空下に行はれ SO_2 は完全に蒸發す。之等の SO_2 瓦斯は Extract Evaporator よりのもとの合し Separator にて油分を除き Dryer にて乾燥して SO_2 Condenser に送られ液化して再用せらる。一方 No. 1 Settler より得る Extract は約 85% の SO_2 を含む。之は SO_2 Precooler を通りて常温となり二段の Preheater を過ぎて Extract Evaporator に至る。之の Evaporator は四個あり。第一の Evaporator にて蒸氣により氣化したる SO_2 は第二の Evaporator の熱源となり一部は Preheater を豫熱する如くなる。第二、第三、第四の Evaporator は Raffinate Evaporator と聯絡し同じく三段の壓の下に SO_2 を分ち之を Condenser に送りて液化す。

SO_2 -Benzol 法にて得たる Raffinate は白土處理のみにて高級品となし得。 SO_2 處理のみの時は少量の硫酸處理を必要とする事あり。最近の装置はベンゾール混用法の發達に依り燈油類より潤滑油に至る各種の材料を同一 Plant にて取扱ひ得る如くなつて居る。

五、ニトロベンゼン法

本法は廣範圍の材料油に適用し得らる事。脱色作用が強く仕上げ處理が簡單なる事等が特徴とせられて居る。本法の研究を開始して工業的に完成せしめたる Atlantic Refining Co. (Philadelphia Pennsylvania) に於て發表せる成績と操業法は次の如くである。本法に依る Raffinate を Nitraffine と稱し Extract を Nitrene と云ふ。

第七表 ニトロベンゼンの使用量と Nitraffine の得量

ニトロベンゼン %	材料油の V. G. C.	Nitraffine %	製品の V. G. C.
150	0.889	24	0.817
200		21	0.807
53	0.853	55	0.817
100		49	0.811
136		44	0.807
185		38	0.804
375		28	0.799
50	0.808	80	0.800
100		47	0.792
350		28	0.779

尚ほニトロベンゼン法は製品の引火點、残留炭素等にも好影響を與ふるものでタービン油、變壓器油、製氷器油等の製造に最も適す。唯 225°C 以上の溫度では油に化學的作用を及ぼし且つ原料油によりて酸化作用を受ける故注意を要す。

ニトロベンゼン法の操業法。

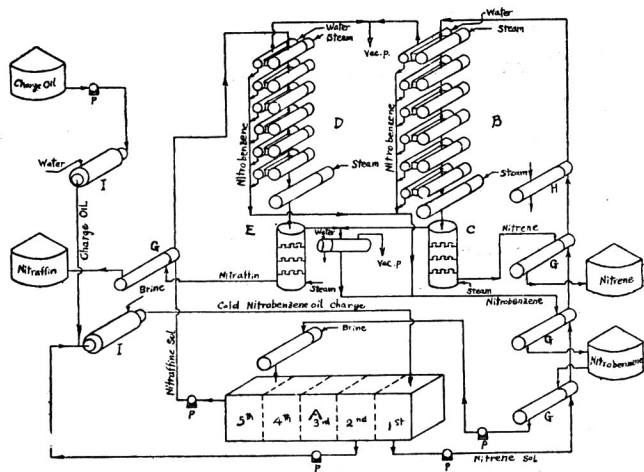
装置は次の部分より成る (第二圖)。

1. Counter Current Extractor.
2. Nitrobenzene Recovery System.

Extractor (A) は Mixer と Settler を組合したるもの五段より成り原料油及びニトロベンゼンは冷却器 (I) を通りて Extractor に入り Counter Current に作用す。處理終りたる Nitraffine と

生したる Nitrene は交換器 (G) 及びヒーター (H) を通じて 105°C 迄加熱せられ Nitraffine Evaporator Condenser (B) 及び Nitrene Evaporator Condenser (D) に至りスチームコイルにて 10-30 耗の真空下に 150°C に熱せられニトロベンゼンの 1% を残すのみに除去せらる。次に Nitraffine Stripper (C) 及び Nitrene Stripper (E) に入り 50 耗の真空下に 177°C に加熱してニトロベンゼンの痕跡を除去す。Stripper より得るものは水にて稀釋せられ居る故之は減壓蒸溜を行ひて完全に回収す。處理溫度は 0-10°C 位の範圍である。

第二圖
ニトロベンゼン法作業系統圖



ニトロベンゼンは人體に有毒なるものなれども實際の經驗に依るに漏洩を完全に防ぐ故之の憂は殆んど無しと。

六、Phenol 法

本法は Imperial Oil Refineries (Sarnia, Ontario, Canada) に於て 1928 年來研究せられ R. K. Stratford, H. H. Moor, O. S. Pokorny 等に依り始め Phenol に種々の稀釋劑を混じて行て居たが後無水フェノールにて良結果を得翌年より半工業的の裝置にて行ふに至た。遂に 1930 年 1 月 2000 耗の工場を建設し同年 11 月より操業をして居る。

作業溫度は 35-80°C 程度で行はれるので冷却裝置を必要とせず含蠟油も容易に取扱ひ得る利點がある。其の效果に就ては他の式と同様粘度係數を増加し引火點を高め色澤を良くし残留炭素、硫黃分、スラッジ生成量等を除き得る點である。Sarnia Plant では各種の原料に就て次の如く發表して居る。

第八表 加州コーリング溜出油のフェノール處理

	原 料 油			
	70 Vis.		150 Vis.	
	125% phenol at 32°C		100% phenol at 38°C	
	處理前	處理後	處理前	處理後
210°F の粘度	69	59	139	92
比重 (A.P.I.)	15.9	26.2	14.2	21.3
V. I.	-50	+74	-60	+31
残留炭素%	0.215	Nil	0.704	0.103
ロビンソン色度	綠色透明	17 1/2	綠色透明	3 1/2
凝固點 C.	-4/-7	-20/-23	7/4	-13/-18
得量 %	—	24.7	—	36.2

凝固點が處理後低下して居る事は phenol 處理に於て時々見られる事である。溜出油は phenol 處理後白土處理のみにて完全なるものとなれど残滓油の如きアスファルト物質を含むものは少量の硫酸洗滌を行ふを要す。

Phenol 法の操業法。

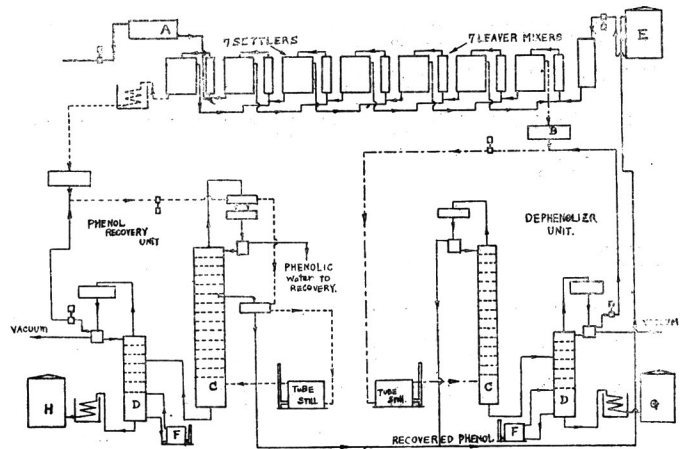
装置は次の三部分より成る。(第三圖)

1. Counter Current Treater.
2. Dephenolizer.
3. Phenol Recovery Unit.

Treater は 7 個の Leaver Mixer 及び之に附屬せる Settler より成る。原料油は豫熱器 (A) に依り 35-50°C に熱せられ Treater にて Counter Current に phenol と接觸す。Raffinate は No. 7 Settler より豫熱器を経て Treated Oil and Phenol Tank (B) に入る。この Raffinate は 8-15% の phenol を含む。之は Dephenolizer Unit に送りて phenol を除去す。即ち先づ Tube Still にて加熱し精溜塔 (C) に導かる。この塔は常壓を保ち内部に 14 段の Bubble Plate を有す。塔上より得る phenol は一部 Reflux し他は回収せられて phenol 貯藏槽 (E) に送らる。塔の底部よりの油は Vacuum Stripper (D) に入る。この Stripper より得る溜出油は一部 Reflux し他は再び Tube Still に戻さる。Stripper の底は一度 Reboiler (F) に落し phenol の痕跡を除きたる後 Raffinate としてクーラーを通じ Treated Oil Tank (G) に送らる。

第三圖

Phenol 法作業系統圖



No. 1 Settler より出る Extract 中には 25-30% の油分を含む。之は Phenol Recovery Unit に送りて phenol を回収す。同装置は Dephenolizer と同じ構造にて Tower 及び Stripper を大としたものである。純 phenol は塔の側より分ち頂部より得るのは Phenolic Water にて之は貯藏して一定量となると蒸溜して phenol は回収される。塔の底部の油は Stripper よりクーラーを通じ Extract Oil Tank (H) に送らる。

Imperial Oil Co. にては Colombia 原油を使用して本法に依り種々の高級油を製造して居る。即ち Marvelube A-5 は航空機用潤滑油として同社の販賣にかかるもので 70°C に於て 150% の phenol 處理後 6% の白土處理にて仕上げたるものなりと。其の他變壓機油、タービン油等皆 phenol と白土處理のみにて精製せられて居る。

七、Furfural 法

本法は Texas Co., New York にて提唱せられたもので Furfural が廉價なる事又選擇溶解性も良く且つ作業温度が 90°C 附近なるため極めて便利なる方法とせられて居る。装置は Counter Flow Treating System と Furfural Stripping Unit より成り Treater は直立の Counter Current Extract Tower を用ひ溶剤の分離には Raffinate, Extract 共各 Pipe Still にて加熱し Stripper にて真空の下に分別する如くする。其の操作は他式と殆んど同様なる故詳細は略す。但し Furfural は酸、アルカリに容易に作用せられ且つ高熱に對して不安定なる故作業上の取扱ひには特に注意を要す。Texas Co. の發表によれば溜出油は處理後白土と Contact Filter すれば製品となし得るも残滓油は Furfural 處理後硫酸處理を必要とせられて居る。

八、Chlorex 法

本法は Standard Oil Co. of Indiana にて研究せられ同社 Casper 工場にて工業化された方法である。Chlorex とは $\beta\beta'$ -dichloroethyl ether ($\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$) の事で比重大で粘度少く Raffinate と Extract の分離容易なるものとせられて居る。又其の選擇溶解性の大なる事は次表により示さる。

第九表 各溶劑に對する 100 及 0-V. I. 油の溶解度

(溶劑 100 cc. に對する溶解度 cc.)

温度 C.	100 V. I. 油			0-V. I. 油		
	Nitrobenzene	Acetone	Chlorex	Nitrobenzene	Acetone	Chlorex
5	13	1.2	1.1	全溶	5.0	全溶
15	19	2.4	2.2	全溶	6.8	全溶
27	25	3.7	3.8	全溶	11.0	全溶

即ち Chlorex は 0-V. I. 油に對してニトロベンゼンと同様の効果にして 100 V. I. 油に對してはニトロベンゼン、アセトンよりも溶解度少く溶劑精製には特に適するものと稱し得。

第十表 Chlorex 法の成績表

原料	粘度 (210 F)	Chlorex %	處理前			處理後		
			V. I.	Sludging Time	殘留炭素	V. I.	Sludging Time	殘留炭素
1. Midcontinent	50	250	75	21	0.05	96	71	0.02
2. Midcontinent	90	250	75	37	0.78	85	110	0.03
3. Midcontinent	183	250	83	64	2.69	92	240	1.19
4. Pennsylvania	50.5	200	103	30	0.17	117	180	0.13
5. California	59	600	54	10	0.64	95	83	0.27
6. West Texas	64	250	64	29	0.03	108	74	0.002

(Sludging Time とは試油を 341°F に一定量の空氣を通じつつ加熱し 0.1% の Asphaltene を生ずる時間を云ふ。普通 70 以上を高級品とす)。

本法は従來主として溜出油に對して行はれたもので残滓油に對してはプロパンを處理前又は同時に共用する法が行はれて居る。作業温度は 0-25°C。處理には三段の Counter Current Mixer と Separating Drum を用ひ Pipe Still にて溶剤の回収を行ふ。此の場合普通蒸溜によると分解して酸

を生じ腐蝕を起す憂ある故真空蒸溜を用ふ。要するに本法は未だ作業開始後一ケ年に過ぎず今後の改良により完全なるものとなるべし。

九、Foster Wheeler 法

New York の Foster Wheeler Co. にて工業化された方法である。同社にては研究の結果次の A・B. 二種のものを選び實際は主として A を用ひて居る。

A. Crotonaldehyde $C_3H_5 \cdot CHO$.

B. Acrolein $CH_2 \cdot CH \cdot CHO$.

作業温度は 15-20°C. 残滓油に對しては少量の硫酸處理を要すと。操作法としては他の方法と大差なけれども Mixer は二組にして各 settling に遠心分離機を用ひて靜置時間を節約するのを特色として居る。溶劑の回収には Raffinate, Extract 共 Pipe Still 及び精溜塔を用ふ。

十、Duo-Sol 法

New York の Max. B. Miller Co. にて最近創められた方法で從來のものとは異り互に一定の溶解度を有する二種の溶劑の混液を用ふ。而してこの溶劑の一はパラフィンに對して選擇性を有し他の一はナフテンにして選擇性を有するものにて混液は二層をなし原料中のナフテンを選択溶解する力最も大なるものである。従て回収装置等は單溶劑のものに比し複雑となれど其の選擇效果及得量は大にして製品の純度は單溶劑に比し遙に優れて居ると稱せらる。本法の特色は残滓油の處理に最も適した方法であると云ふ點にある。一般に残滓油中のパラフィン性の含量は溜出油の部分よりも多いもので此の處理が完全にゆくと云ふ事は最も望ましい事である。

第十一表 Duo-Sol 法の成績

原 料	原料比重 (A.P.I.)	Raffinate				V. I.	Extract 比重 (A.P.I.)
		比重 (A.P.I.)	色度 (N.P.A.)	得量%			
Ranger-Burbank Residuum	23.5	29.9	5½	78.4	100	1.045	
Tonkawa-Marshall „	22.3	29.5	6	75.5	100	1.047	
Oklahoma City „	23.9	29.6	7	79.5	100	1.035	
Hendricks „	16.8	27.6	4½	49.3	100	1.017	

之等の残滓油からの製品は何れも硫酸洗滌を要する事なく表に示す如き色度に仕上るものなりと。溶劑はプロパン及コールタール中の一成分と云はれて居る。Extract は再溜して針入度 50 のアスファルトとナフテン性の潤滑油とに分けて居る。

十一、結 言

以上が現在工業的規模の下に行はれて居る主なる方法である。之等の方法は從來の硫酸洗滌法に比し如何なる優劣があるであらうか。又一般に行はるゝに至るには如何なる方面に改良を要するであらうか。最後に之等に就て少しく考察して見よう。先づ硫酸洗滌に優る點は次の二項である。(1) 硫酸ピッチの如き油の損失を生ぜぬ事。(2) 製品の品位が數段優れて居る事。缺點としては(1) 生産費が高む事、(2) 原料によりては硫酸洗滌の併用の必要がある事等が擧げられる。生産費が高むのは

1. 溶劑が高價にして多量を要する事。
2. SO_2 又はニトロベンゾールの如きは冷凍装置を必要とする事。
3. 溶劑回収の爲に特に能率よき蒸溜装置を要する事。

等の爲と言へる。之等の經費を出來得る限り輕減するには

1. 作業中の溶劑の減損を失ぐ事。
2. Rapid Separation と能率よき連続作業に依り使用溶劑はより短時間に回収して再用する如くし溶劑の準備量を減ずる事。

作業中溶劑の損失はあり得べからざる理なれ共實際は真空唧筒のエキゾースト其の他に於て 0.1 乃至 0.2% は生ずるのである。この額の損失が全作業費の 40% にも相當する額なる故これの原因たる装置の設計及び操業法等には充分注意せねばならない。亦溶劑の回収を速かにして使用額を少からしむる事も生産費に大なる影響を及ぼすものである。其の他能率よき溶劑の探索、各種溶劑の共用に依る選擇能率の増進、Extract の利用價値の増進等は何れも本法の生産費を減すべきものとして研究を進むべき點であらう。

我國の潤滑油製造工業は真空蒸溜法の採用以來にわかに盛況を呈し其の生産額の増加、蒸溜装置の進歩等著しきものあれ共之の原料として用ひらるるは多く北米コーリング原油、ミリー重油、北樺太オハ原油等にして之等は主としてナフテン系統に屬するが故に粘度係數の點にて未だ理想的のものとは稱し得ぬ怨がある。其の爲に相當量の高級潤滑油の輸入が今尙ほ行はれて居る状態である。將來は我國に於ても粘度係數の問題はガソリンに於けるアンチノッキング價の如く益々盛に要求せらるるに至るであらう。之等に對し溶劑に依る精製法は充分研究の價値ある問題であると稱すべきである。

附記、本稿を記するに當り種々御便宜を與へ下されたる小林博士に深謝す。(昭和 9. 3. 24)

Waseda Applied Chemical Society Bulletin.

No. 3.

August, 1934

Abstracts of the Original Papers.

Contents.

- S. Uno** and **K. Shimada**: Removal of Iron from Crude Aluminium Salphate by means of a Sulphinic Acid, $R-SO_2H$.
- M. Sakata**: Nutritive Values of Beer and Aerated Water, as Determined by Nutrition Test.

Published by the Waseda Applied Chemical Society.

c/o Department of Applied Chemistry,

Faculty of Science and Engineering,

Waseda University.

Tokyo, Japan.

Removal of Iron from Crude Aluminium Sulphate by means of a Sulphinic Acid, R-SO₂H.

By

Shōhei Uno & Kunio Shimada.

It is one of the characteristic properties of sulphinic acids that they give insoluble iron compounds while their aluminium salts are soluble. In attempting to remove iron from crude aluminium sulphate the authors tried the availability of these properties of sulphinic acids along with other methods of iron removal.

Beta-naphthalene sulphinic acid was prepared according to the method described by L. Gattermann, with the yield of 14.8 %. By means of the sulphinic acid thus prepared, 99.4 to 99.7 % of iron could be removed from a nearly neutralized solution containing 6.165 g of Al₂O₃ and 0.188 g of Fe₂O₃ per 100 cc. It was found, thereby, that any increase in the acidity and in the concentration of the solutions to be treated, would lead to a decrease in the percentage of iron removed. Similar experiments were carried out with solutions of nitrates or chlorides; and the percentage of iron removed from these solutions were about 99.4 % in both cases.

The authors are of the opinion that sulphinic acids might serve us as effective agencies in the technical refining of aluminium solutions because of their excellent properties, provided that there could be found some means of preventing the decomposition of sulphinic acids.

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

Nutritive Values of Beer and Aerated Water, as Determined by Nutrition Tests.

By

Makoto Sakata.

1. The nutritive values of beer and aerated water were determined by nutrition tests on white rats.

2. According to the results obtained, beer seems to have a more excellent power of promoting the growing-up of rats than aerated water, though the latter is not utterly devoid of this property.

3. Experiments were also carried out with these beverages on their power of promoting urine excretion of the same rats.

寄贈圖書及び定期刊行物

東京工業試験所報告	第 29 回	第 1-2 號	東京工業試験所
化學工業資料	第 7 卷	第 1 號	紫光會
大阪工業試験所報告	第 15 回	第 1-2 號	大阪工業試験所
九州帝國大學工學部彙報	第 9 卷	第 1 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 103-112	臺灣總督府中央研究所
工業化學雜誌	第 37 編	第 4-5 號	
同 歐文附錄	” ” ”	” ” ”	工業化學會
日本化學會誌	第 55 帙	第 3-4 號	
同 歐文附錄	同	上	日本化學會
日本化學工業新聞	第 18 年	第 3-5 號	日本化學工業新聞社
化學工業時報	第 7 卷	第 9-19 號	化學工業時報社
理化學研究所彙報	第 13 輯	第 4-6 號	理化學研究所
燃料研究所研究報告	第 17 號		商工省燃料研究所
石油時報	昭和 9 年	第 4-6 月號	石油時報社
顏料塗料印刷インキ	第 8 卷	第 3-6 號	顏料塗料印刷インキ協會
染料塗料工業藥品新報	第 271-274 號		染料塗料工業藥品新報社
塗工の魁	第 342-349 號		塗工の魁新聞社
ペイント	第 69-70 號		東亞ペイント製造株式會社
セメント界彙報	第 313-315 號		日本ボルトランドセメント同業會
小川香料時報	第 7 卷	第 4 及 6 號	小川商店
纖維素工業	第 10 卷	第 3-6 號	纖維素協會
日本護謨協會誌	第 7 卷	第 2-5 號	日本護謨協會
日本蠶絲總覽	第 5 卷	第 3-5 號	蠶絲科學研究會
大原農業研究所報告	第 6 卷	第 2 號	大原農業研究所
農學研究	第 22 卷		大原農業研究所
科學と工業	第 9 卷	第 4-6 號	大阪工業研究會
曹達晒粉同業會資料	第 160-161 號		曹達晒粉同業會
フォトタイムス	第 11 卷	第 5-7 月號	フォトタイムス社
東京工業大學學報	第 3 卷	第 3-5 號	東京工業大學
セメントコンクリート道路	第 22 號-23 號		日本ボルトランドセメント同業會
帝人タイムス	第 9 卷	第 4-6 號	帝國人造絹絲株式會社
電氣化學	第 2 卷	第 4-6 號	電氣化學協會
寫真新報	第 44 卷	第 4-7 號	淺沼商會
志村繁隆氏著 應用X線工學概説			工政會
内閣印刷局研究所調査報告	第 24 號		内閣印刷局

Annali di Chimica Applicata. vol. 24 No. 1-5.

Associazione Italiana di Chimica.

Chemical & Metallurgical Engineering. 1934 March-May.

應用化學科卒業生

Franklin Institute. vol. 217 No. 3-4.

The Franklin Institute of the State of Pa.

Seifensieder-Zeitung. Jahrg. 61 Nr. 9-24.

Seifensieder-Zeitung.

Industrial & Engineering Chemistry. vol. 26 No. 1-6.

The American Chemical Society 交換

投 稿 規 定

1. 原稿用紙は本會所定のもの(15行 30字)を用ふること。御請求次第送附す。
2. 原稿は平假名交り横書とし歐語音譯には片假名を用ふること。
3. 圖は白紙に墨書すること。
4. 句讀點は成るべく之を用ひ、又小數點は・を用ふ。(例 0.2)
5. メートル法單位を表す略字は次の如く之を定む。
kg (𠔿), g (瓦), mg (𠔿), km (𠔿), m (米), mm (𠔿), qcm (平方𠔿), cbm (立方米), l (立).
cc (立方𠔿)。
6. 數量を記すには次の例に従ふこと。
5.3 尺 (五尺三寸), 125 圓 (百二十五圓), 2—3 時間 (二乃至三時間), % (パーセント)。
7. 原稿の取捨は編輯に一任のこと、且つ返稿は致さざること。
8. 原稿は東京市淀橋區早稻田大學理工學部應用化學教室内本會編輯送附せられたし。

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9年8月15日印刷

昭和9年8月18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 正文舍第二工場

發行所 東京市淀橋區早稻田大學 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

硫 酸

發煙硫酸
純硫酸
蓄電池用硫酸

(其他各種)

液化亞硫酸瓦斯

メチル硫酸

H 酸

東京市城東區大島町七丁目九百五十七番地



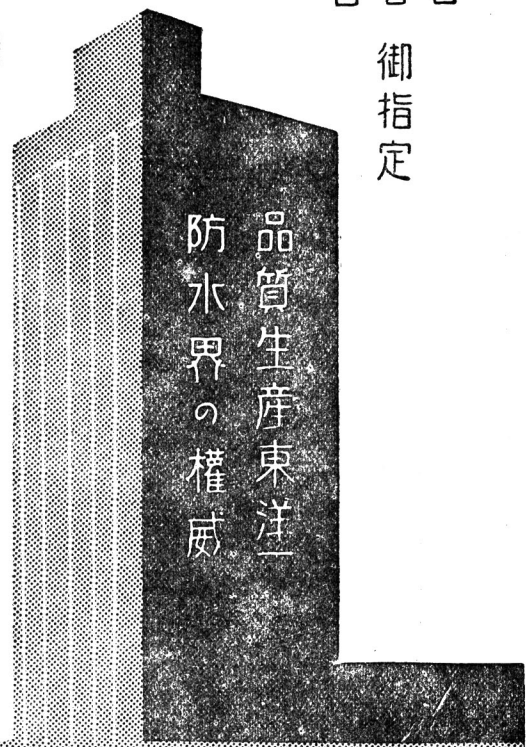
東京硫酸株式會社

電話本所 (73) 二三三三八番
振替貯金東京五三二四七番
電信略號 (トウリウ)

レノデルフキング ニホシルフキング

陸軍省
海軍省
鉄道省

御指定



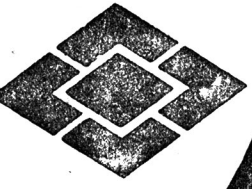
品質生産東洋
防水界の權威

- 特許 20034号
- " 31024 "
- " 73414 "
- " 79641 "
- " 88604 "
- " 90100 "
- " 90494 "
- " 100823 "
- " 104170 "
- 新案特許 127156 "
- " 158625 "
- " 160265 "

本社 東京丸の内東京海上ビルディング新館四階
電話 丸内738・739・4635 振替口座東京27059

日本建築紙五株式会社

第二工場 東京市足立区千住元町69. 電話浅草5540 足立2076.
第三工場 大阪市西成区津守町443ノ1. 電話 櫻川2589.
出張所 大阪市西區江戸堀南通り144. 電話 土佐堀4687.



菱印

旭硝子株式會社
東京市丸之内

新製品粒状デンス灰を賣出しました、目漏り無く粉塵飛散せず溶け易く特に窯を

傷めぬ爲め硝子製造用として夙に歐米にて歡迎せられて居ります何卒御愛用を願ひ上げます。