

# 早稻田應用化學會報

第13卷 第3冊 昭和11年7月發行 第28號

## 報 文

- 宇野昌平・出雲敏男：ヴァナヂウム鹽類の抽出に關する基礎的研究（第1報）第一鐵鹽よりヴァナヂウム鹽の分離 ..... 1
- 秋山桂一・上杉欽治・桑原幸二郎：ポルトランドセメントとアルミナセメントの混合物の性質に就て ..... 7
- 原 達 一：石炭酸に依る輕質潤滑油の精製に就て（第1報） ..... 17

## 講 義

- 鹿 島 次 郎：アルミン酸ソーダの分析に就て ..... 26
- 山 口 榮 一：極 性 の 話（承前） ..... 31

## Abstracts of Original Papers

- Shohe-i Uno and T. Izumo** : Fundamental Studies on the Extraction of Vanadium Salts. I. The Separation of Vanadium from Ferrous Iron ..... 39
- Kei-ichi Akiyama, K. U-esugi and K. Kuwabara** : Studies on some Properties of the Mixture of Portland Cement and Alumina Cement. .... 40
- Tatu-ichi Hara** : Refining of Light Lubricating Oil Distillate by Phenol. Part I. .... 41

## 雜 報

- 記 事・寄贈圖書・訂 正 ..... 43

## 早 稻 田 應 用 化 學 會

東京市・淀橋區・早稻田大學理工學部應用化學科教室內(電話半込<sup>(43)</sup>514—517)

Published by the Waseda Applied Chemical Society  
c/o Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering,  
Waseda University, Tokyo, Japan.

## 本 會 役 員

會 長	小林久平
副 會 長	肝付兼英
庶務委員	宇野昌平 進藤嘉信 中村功 橋爪惟公
會計委員	石川平七 宮田隆吉 藤田信俊 佐藤信夫
編輯委員	秋山桂一 日野西資長 大西陸雄 三橋剛 井上勇
監 事	竹内榮次
理 事	小林久平 小栗捨藏 富井六造 武富昇 山内眞三雄 山口榮一 山本研一 宇野昌平 秋山桂一 石川平七 竹内榮次 山澤松男 原達一 稲田勇太郎 石川三郎 岩間義信 岸文雄 高木外次 坂田誠 佐野龍一郎 程原享 杉浦喬造 福島信之助 七井永壽 高木暢太郎 元木秀一 宮本五郎 竹内光雄 野田秀雄 富樫稔 栗田茂晴 彦根元男 大坪義雄 若山一彦 澤山源太郎 日野西資長 村田卓 青木恂次郎 安生信平 水谷策平 川崎平衛 出雲敏男 宮川隆吉 進藤嘉信 大西陸雄 中村功 三橋剛 藤田信俊 井上勇 橋爪惟公 佐藤信夫

## 投 稿 規 約

- (1) 報文は本誌に掲載せらるゝ以前に、他の邦文雑誌に發表せられざるものたるを要す。
- (2) 報文は總て一報に付圖及表を含みて本會原稿用紙(15×30)にて20枚以内とす。原稿用紙は御請求次第送附す。
- (3) 本文には平假名を、外語の名詞地名及人名は片假名を用ひ、必要に依りては括弧内に原語を記入せられたし。猶ほ用語は成る可く工業化學語彙に依られたし。
- (4) 圖面は白紙に丁寧に墨書し、次の各項に留意ありたし。
  - A、圖面、寫眞等の挿入位置は之を原稿中に指定すること。
  - B、原稿添付の圖面は刷上後の體裁、大小等を考慮し、縮尺後不鮮明とならざる様注意すること。
  - C、圖面の大きさは餘り大なるものを避け、出來上りの約2~3倍を適當とす。
- (5) 報文にはタイプライター使用の英、獨或は佛語の抄譯500語以内の添附を要す。
- (6) 論說、講義、綜說、資料も報文に準ず。但しこの場合は歐文抄譯を要せず。
- (7) 原稿の取捨は編輯委員に一任のこと。編輯委員は原稿中の字句に就て加除、修正を行ふ事あるべし。
- (8) 掲載報文、講義等に對しては別刷30部を贈呈す。30部以上御入用の節は原稿御送附と同時に申込まれたし。(但し追加部數に對しては實費を申受く)
- (9) 文献は、著者名：雑誌名：年：卷：頁の順に記し、卷數の下部には横線を引きて本文中に挿入のこと。
- (10) 數量は成可くメートル法(C.G.S.式)を用ひ、記號に關しては下記凡例に依り「・」を附せざること。  
km(キロメートル), m(メートル), m<sup>2</sup>(平方メートル), m<sup>3</sup>(立方メートル), l(リットル), cc(立方センチメートル), t(トン), kg(キログラム), g(グラム), % (パーセント),  $N$ (規定), pH(水素イオン濃度), mmHg(水銀柱ミリメートル), V(ヴォルト), A(アンペア), cal(カロリー) °C(攝氏度)。

原稿送附先： 東京市淀橋區早稻田大學理工學部應用化學科教室内本會編輯宛

# ヴァナヂウム鹽類の抽出に関する基礎的研究 (第1報)

## 第一鐵鹽よりヴァナヂウム鹽の分離

宇野 昌平 出雲 敏男

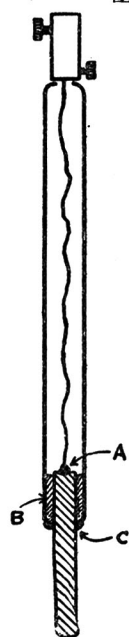
### I 緒 言

4價ヴァナヂウムの酸性溶液にアルカリを加へる時に水酸化物の沈澱を生ずるといふことは定性分析書にも記載があるが稀薄溶液からは實際沈澱を生じない。之はゾルを形成してゐるものと考へられる。砂鐵鍍處理液中のヴァナヂウム鹽の採取又はヴァナヂウム廢觸媒からヴァナヂウム鹽の回收等の場合にヴァナヂウムに就いての稀薄溶液からヴァナヂウムを集める必要がある。本報告は之等の場合に必要と思はれる諸性質を少しく根本的に究めんとする實驗の一部で4價ヴァナヂウムの水酸化物が沈澱を起す水素イオン濃度を決定し他の金屬水酸化物に於けるそれと比較したものである。

### II 水素イオン濃度の測定

本實驗に於ける水素イオン濃度の測定にはアンチモン極を使用した。アンチモン極は次の如き方法で自製した。一端を封じた内徑 5mm 長さ 15cm の硬質肉厚硝子管に純金屬アンチモンを粒狀に

第1圖  
アンチモン極



砕きたるもの 8g を入れ堅型管狀電氣爐にて 650° に熱して熔融させ時々内部を細い石英棒で攪拌して氣泡を除く。之を爐より取り出し水中に挿入する時は熔融アンチモンは棒狀に凝固し硝子は碎け容易に取除くことが出来る。急冷によつて凝固させたアンチモンは質が緻密で硬く破損し難い。棒狀アンチモンは徑 5mm 長さ 35mm に得られるが此の一端に銅線をハンダ付けし(第1圖中A)硬質硝子管に入れ硝子管とアンチモンとの間は封蠟によつて止め(B)更に其の上にペークライトワックスを塗布した(C)。棒狀アンチモンは細かい研磨紙で磨いて使用した。

斯くして得たるアンチモン極は使用に先立つてN/10 甘汞極との間の起電力を各種の既知水素イオン濃度の下にて測定し其極の特性曲線を求めた。それには先づ 18°C 恒温槽内にて Priedeux, Ward 兩氏の緩衝溶液(磷酸 0.04mol; フェニール醋酸 0.04N 硼酸 0.04mol) 100cc. に 0.1855N の苛性曹達溶液を加へ其の途中の水素イオン濃度を水素極 - N/10 甘汞極間の起電力から計算し、次に同様にして 18°C に於けるアンチモン極 - N/10 甘汞極間の起電力を測定し前の水素極の場合と比較した。其結果は第2~3圖に示す如くで其PH - 電壓實驗式はPH2~11間に於て

$$E \text{ volt} = 0.0940 + 0.0553 \text{ PH}$$

$$\text{即ち } \text{PH} = \frac{E - 0.0940}{0.0553} \quad (18^\circ\text{C})$$

を得た。尙同一溶液に水素極とアンチモン極を入れ是等とN/10甘汞極間の起電力を交互に測定して一回のアルカリ滴下で濟ませようとしたが途中から水素極に變調を來たして不可能であつた。又ア



ンチモン極の電壓はアンチモン極を動かして居る時又は液を攪拌して居る時と静止させた時又は静止後の時間の経過によつて變つた價を示すことは多くの實驗者によつて認められた處であるが、著者等の測定に於ては便宜上静止5分後の測定値を採用した。

以上のアンチモン極の補正並びに以後の諸實驗に於ける起電力の測定は、Leeds & Northrup Co製. のPH電位差計によつて行つた。

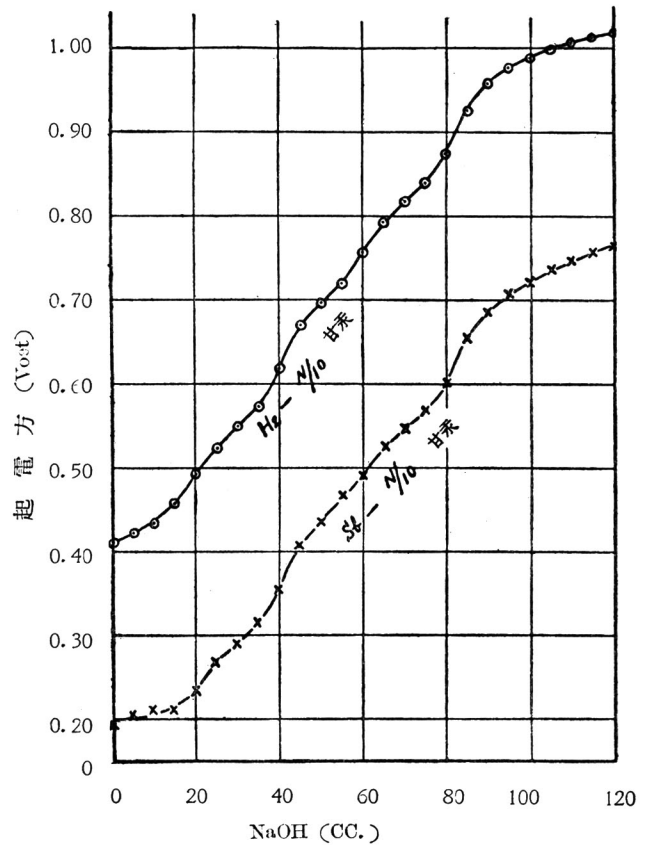
### Ⅲ 硫酸ヴァナヂル溶液の苛性曹達滴定

4價ヴァナヂウムの硫酸鹽は硫酸ヴァナヂルと呼ばれ之に對して $(VO)SO_4$ なる式が與へられて居る。その調製は次の如くした。純酸化ヴァナヂウム( $V_2O_5$ )約8gを白金坩堝中で炭酸曹達20gと熔融してヴァナヂン酸曹達となし水に溶解して硫酸にて酸性とする時は黄色の5價ヴァナヂウム硫酸鹽となる。之に亞硫酸瓦斯を吹き込み青色の4價ヴァナヂウムに還元した後煮沸して過剰の亞硫酸を驅逐し1 lit. とすれば約0.05mol/lit.  $V_2O_4$  溶液を得る。

茲に得たる4價ヴァナヂウム鹽溶液の5.00ccを採り水300cc濃硫酸5ccを加へて稀釋し0.1N過マンガン酸加里を加へて5價ヴァナヂウムに酸化した後理化學研究所製の電壓滴定装置により標準0.1N硫酸第一鐵溶液による還元滴定を行つた。この還元滴定に於ては過剰過マンガン酸加里の消失した點及び5價ヴァナヂウムの4價への還元の完了した點が得られる。その結果から吾々の調製した硫酸ヴァナヂル溶液の濃度は0.0504mol  $V_2O_4$  であることを知つた。

此の硫酸ヴァナヂル溶液5.00ccを採り水を加へて稀釋せるものを廣口瓶に入れ第4圖に示せる如き装置となし18°C 恒溫槽中に浸し水素を通じて空氣を排除し酸化を防ぐと同時に攪拌の役目をさせた。滴加苛性曹達の濃度は0.1402Nであつて添加後水素氣流を以て暫時攪拌しこれを止めてから5分の後アンチモン極-N/10甘汞極間の起電力を測定した。その結果は第1表及び第5圖に示した。

第2圖  
緩衝液の滴定曲線



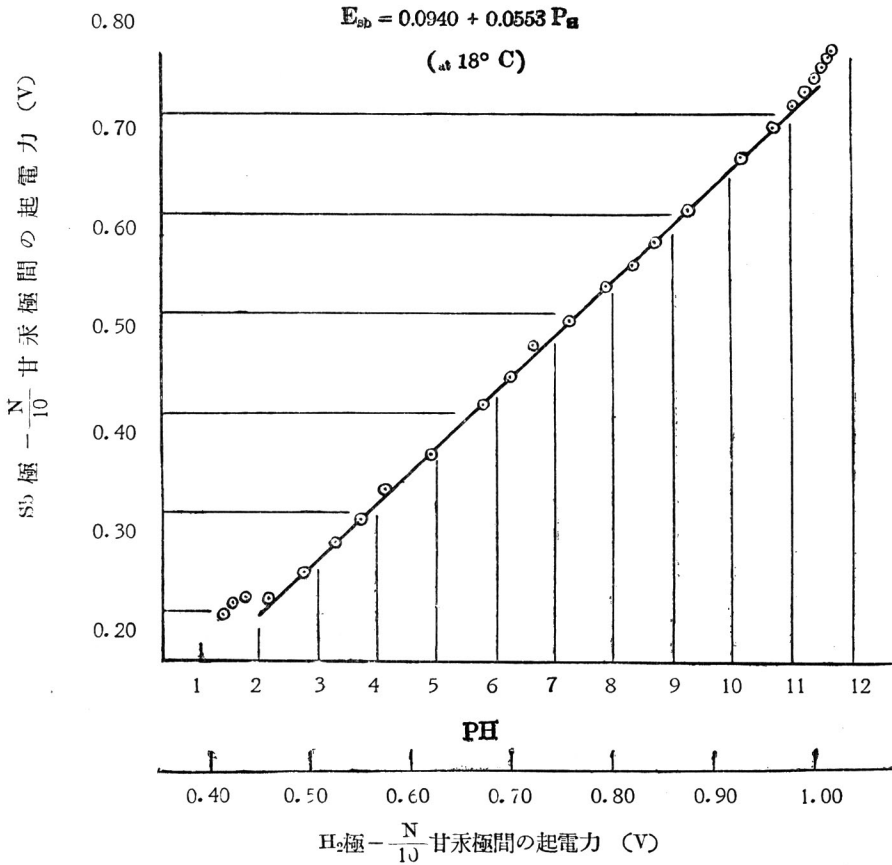


第 1 表 硫酸ヴァナヂール溶液の苛性曹達による滴定結果

實驗番號	硫酸ヴァナヂール溶液	稀釋水量	0.1402N 苛性曹達消費量	苛性曹達當量	備考
1	5.00cc.	100cc.	7.40cc.	4.11	
6	"	"	7.40	4.11	
2	"	"	7.90	4.38	(硫酸曹達10g溶解)
5	"	500	8.50	4.77	} (溶液の變色のみに) て沈澱を認めず
3	"	1000	8.30	4.61	
4	"	"	8.20	4.56	

之から見ると 100cc 位に稀釋したものでは  $V_2O_4$  鹽 1 mol に對して苛性曹達は 4mol を要してゐるが 500-1000cc に稀釋したものでは 4.5mol 位になつてゐる。又前者に於ては硫酸曹達を加へない

第 3 圖  
アンチモン極の補正



ものでも淡褐色の沈澱を認め得るが後者に於ては溶液が暗緑青色を呈するのみで沈澱物を認め得なかつた。この 500~1000cc. に稀釋した場合は水酸化物がゾルの状態になつてゐるものと考へられる。そしてアルカリが少しく過剰に加はつても淡黄色に變じて行くことを確めた。この滴定曲線を

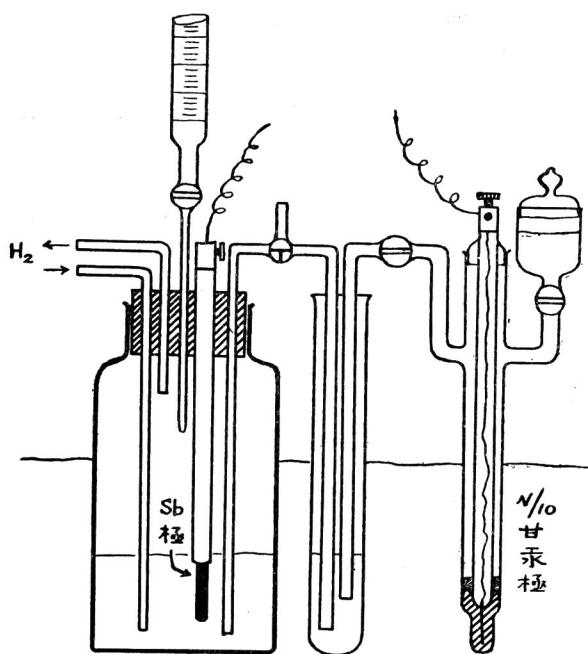
示した第5圖によれば、ヴァナヂール鹽からアルカリによつて水酸化物 (VO)(OH)<sub>2</sub> 即ちハイボヴァナヂン酸 (H<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) を生ずる水素イオン濃度は大體 PH 4~5 である。尙 500~1000cc に

稀釋したものでは稍酸性の方に移動して PH 3~4 となつて、稀釋した場合の差異が此處にも現はれてゐる。

他の金屬鹽からその水酸化物を生ずる水素イオン濃度は H. T. S. Britton 氏等によつて研究されたが同氏の著書“Hydrogen Ions” (1932年) より前記PHに近い處で沈澱を生ずる金屬鹽を擧げて見ると Al<sup>+++</sup>4~5, Fe<sup>+++</sup>2~3, Cr<sup>+++</sup>5~6 等である。

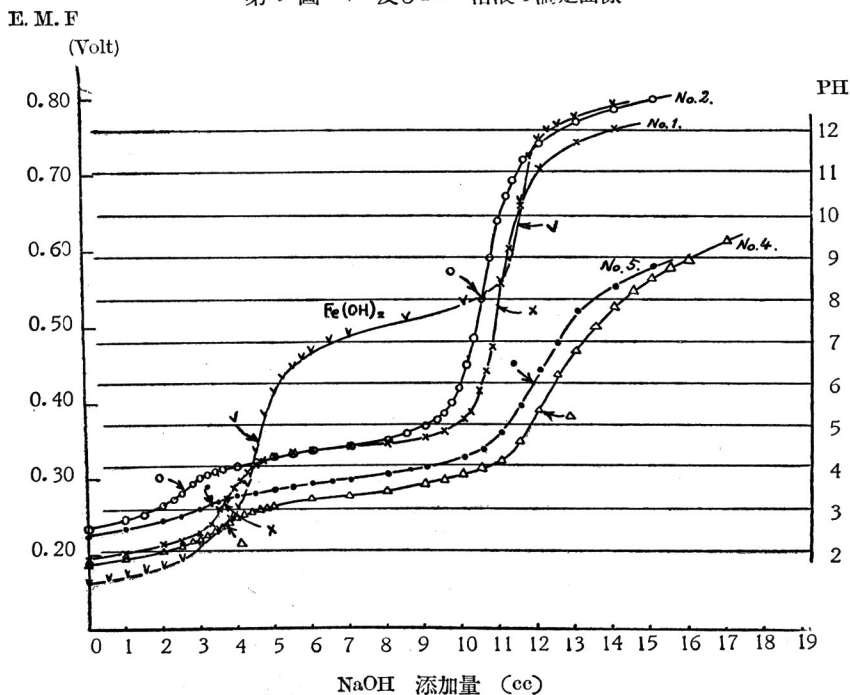
### Ⅲ 硫酸第一鐵溶液の苛性鹼達滴定

此處に使用した硫酸鐵溶液は FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O の 14.5g を水 1 lit. に溶かし亞硫酸ガスを送つて充分に還元し、次に加温しつゝ炭酸瓦斯を通じて過剰の亞硫酸ガスを驅逐したる後濃硫酸 5cc. を加へて



第4圖 測定装置

第5圖 V<sup>++</sup>及びFe<sup>++</sup>溶液の滴定曲線



酸化を防止して置き炭酸瓦斯送入を止め暫時煮沸して炭酸瓦斯を驅逐したるものである。此の溶液の調製に於て注意すべきは亞硫酸還元に際して過剩硫酸の存在するときは鐵の還元が不充分であること及び亞硫酸驅逐後に於ては硫酸を添加して空氣酸化を防ぐべきことである。斯くして吾々の調製した硫酸第一鐵溶液は硫青酸加里により全く呈色しないもので濃度は過マンガン酸加里による滴定によつて、0.0536mol であることを知つた。

此の硫酸第一鐵溶液 20.00cc. を採り水 200cc. を加へて稀釋し前と同様の装置により0.1402Nの苛性曹達溶液を滴加しその都度溶液の水素イオン濃を測定した。その結果は第5圖中に示して置いたが  $\text{FeSO}_4$  1 mol に対する NaOH の使用量は 1.80mol となつた。この結果は既に Britton 氏等が水素極を使用して行つた同様な測定結果と水酸化物の沈澱生成の位置 (PH 6~8) 並びに苛性曹達所要量に於て全く一致して居るのでこの測定は2回行つたのみに止めた。

#### V 硫酸ヴァナヂール、硫酸第一鐵混合溶液の苛性曹達滴定

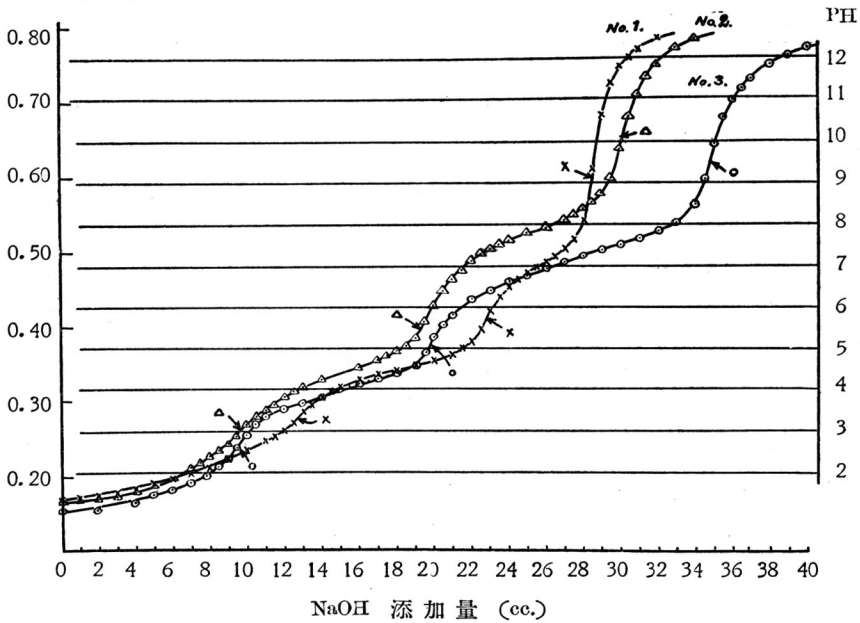
以上の實驗により硫酸ヴァナヂール及び硫酸第一鐵溶液よりその水酸化物の沈澱する水素イオン濃度は夫々PH 4~5 及び6~8であることを知つた。そこで兩者の混合溶液をPH 5~6間とすれば兩者を大體分離し得るものと想像した。砂鐵鑛硫酸處理液を還元して鐵分を凡て第一鐵にすれば同時にヴァナヂウムは4價に還元される。この溶液をPH 5~6間に保つてヴァナヂウムを沈澱せしめ得るならばこの中に鐵分が少量混入するともヴァナヂウムに就いての少くとも濃縮物を得る筈であるこの見地から前實驗と全く同様な装置及び方法によつて硫酸ヴァナヂール、硫酸第一鐵混合溶液のアルカリ滴定曲線を作製した。その結果は第2表及び第6圖の如くである。

第2表  $\text{V}^{+5}$ ,  $\text{Fe}^{++}$  混合溶液の苛性曹達による滴定結果

實驗番號	原液濃度			苛性曹達所要量	
	$\text{V}_2\text{O}_4$ mili-mol	$\text{FeO}$ mili-mol	液量	$\text{V}_2\text{O}_4$ 當量	$\text{FeO}$ 當量
1	0.401	0.400	150 cc.	3.53	1.96
2	"	0.800	"	3.50	1.86
3	"	1.200	"	3.60	1.75
4	0.252	0.268	100	3.72	1.98
5	0.401	0.400	500	3.46	2.15
6	0.252	0.536	"	3.55	1.78

之によると豫想の如くヴァナヂウムの沈澱する區域と鐵の沈澱する區域とは明瞭に區別され、その限界はPH 5~3である。處が沈澱生成に要したアルカリの量はヴァナヂウムに對するものは減少し鐵に對するものは増加して居る。之はPH 5~3に於てはヴァナヂウムは完全に沈澱しないで鐵の沈澱區域の初期に於て沈澱するものと解せられる。又500cc. に稀釋したる場合も同じく曲線は明瞭な二段となるがその所要アルカリ當量は著しく相違してゐる。そして此の場合はヴァナヂウムの沈澱すべき水素イオン濃度にあつても沈澱物を生じないがこれは硫酸ヴァナヂール單獨の場合にも認められた事柄である。此の實驗から吾々は4價ヴァナヂウム及び第一鐵の混合溶液から水素イオン濃度の調節によりヴァナヂウムを大部分沈澱せしめる得るが一部は鐵の中に残ること及び稀薄溶液に



E. M. F.  
(Volt)第6圖  $V^{+4}, Fe^{+2}$  混合溶液の滴定曲線

於てはそのコロイド性の爲めに捕集不完全なることを知つた。之等に處する對策を二三考慮し實驗を進めたるも次回の報告に譲ることとした。

## Ⅶ 總 括

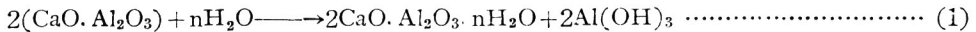
1. 4價ヴァナヂウムの硫酸鹽  $(VO)SO_4$  溶液にアルカリを加へた時の水素イオン濃度の變化の模様をアンチモン極を用ひて調べた。
2. その結果4價ヴァナヂウムの水酸化物  $(VO)(OH)_2$  即ちハイポヴァナヂン酸  $H_4V_2O_6$  は水素イオン濃度 PH 4~5 に於て沈澱することを認めた。
3. 硫酸第一鐵に就いても同様な實驗を行ひ先人の實驗と一致する結果を得た。即ちその水酸化物は PH 6~3 に於て沈澱する。
4. 4價ヴァナヂウムと第一鐵との混合溶液を PH 5~5 にすればヴァナヂウムを大部分沈澱せしめ得るが稀薄溶液に於ては沈澱不完全である。
5. この沈澱不完全なる原因をゾルの生成によるものと考へ之に對する處置をコロイド化學的に考慮する必要があることを述べた。

(早稲田大學理工學部應用化學科)

## ポルトランドセメントとアルミナセメント の混合物の性質に就て

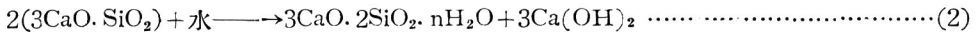
秋山 桂一      上杉 欽治      桑原幸二郎

ポルトランドセメントとアルミナセメントを混合し水と混練するときは或る混合割合に於て著しく急結性となり其の劇しき場合に於ては瞬結と稱し得るものがある。此の現象に就ては以前より知られて居り且つ之に關する研究報告も多々發表せられて居る。例へばプラツマン氏 (C. R. Platzmann, Tonind. Ztg, 1930, 5!, 1192) キュール氏 (Kühl, H. u. Ideta, Zement, 1930, 19, 792) ドルシュ氏 (Dorsch, K. E. Erhärtung und Korrosion der Zemente, 1932, 12), 三木榮三氏 (大日本窯業協會雜誌, 昭2, 35, 622) 小柳勝藏氏 (工業化學雜誌・昭5, 33, 817) 等多々報告せられて居る。之等の結果を綜合するに其の急結現象の原因は要するにアルミナセメントの順當な水和反應がポルトランドセメントの水和作用に依り生ずる水酸化石灰の作用を受けて通常起らない別の急速な水和反應を起すものと説明されて居る。即ちアルミナセメントの主要構成物は  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  と考へられ其の水和反應は大體次の如く進むのである。

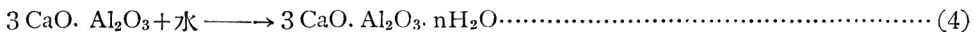
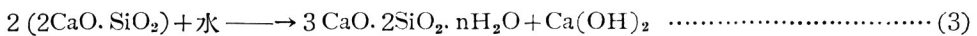


之に對しポルトランドセメントの水和作用は其の主要構成物を

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2, 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2, 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  として

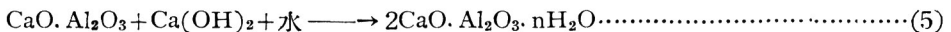


但し  $n \dots\dots 1 \sim 3$



但し  $25^\circ\text{C}$ 以上の時は  $n=6$  ?

の如く考へられて居る。故に兩種セメントの混合物の場合は上記の四つの反應が起る様にも一應は考へられ易いが事實は全く異なるのであつて化學平衡論又は相律的の考察より別個の化學反應の進行を確認して居る。即ち  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2, 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2, \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  等は何れも緩徐な水和反應をする事は一般に認められて居る。然るに  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  は急結性である。然し  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の急結性はポルトランドセメントに於ては石膏が作用して周知の如く凝結を緩和する。故に各セメント單獨に於ては何れも緩徐な凝結時間を持つ譯である。然るに  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  の水和作用は緩徐とは云ふものゝ反應經過中生成せる石灰を絶えず除去される時は水和珪酸鹽の生成速度は著しく大となる。然るに  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  は遊離の石灰が存在する時は(1)の如く  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を分離する事なく次式の様全部  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  となり此の反應は頗る急劇である。



アルミナセメントのみの場合即ち  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  のみの時は (1) 及 (3) の反應は如何なる場合でも緩徐であるがポルトランドセメントの共存により (2) 式の反應の参加に依り  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の絶えざる供給に影響せられ (5) の反應が著しく促進されると同時に (2) の反應も相互の關係で早くなり結局兩種セメント混合物は急結現象を示すものと解釋されて居る。アルミナセメント中の  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  よりの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の量は  $\text{Al}(\text{OH})_3$  をなくして全部  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  にするには充分でない。従來の説明は以上の如くである。

著者は従來の研究が急結現象の原因の追究に注がれ其の急結性の性狀或は強度の發現等に關し尙一步足らざる事を感じた。更に又其の説明に於ても多少疑問に思はれる點がある。例へば兩種セメント混合物中の  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  は相當多量な筈であるから之が正常な水和作用を行へば強度の發現又は増進が或る時日をおいて起らねばならぬ筈かと考へるが之に就ては實際の試験に於ても水量多き場合を取らず且つ強度増進の如何に關する問題に就ては満足すべき説明が與へられて居ない。更に近時の考へを以てすればアルミナセメント中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は一部  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ともなつて居る筈で此の水和反應も考へねばなるまい。著者は (5) 式の様な反應を起させないで  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  の如き形にする場合或は磷酸の作用に依り何れかの水和反應を防止する様な事が出来れば急結現象は緩徐になるのではあるまいかと考へた。更に又急結に伴ふ發熱曲線が如何なるものであるかと云ふ事も頗る興味ある所と云はねばならぬ。従來の顯微鏡を主として用ひた急結原因の研究に對し、別個の方面から尙検討する事は此の問題の解決に多少の寄與をするのではあるまいかと考へる。

著者は目下急結性發熱セメントの研究を進めつゝあるが其の側面的研究として本問題に關し二三の實驗を行つた。何等纏つた結論を出し得なかつたが次に其の概要を報告しよう。急結性の基礎的研究に就ては尙研究中である故別報を以て報告したい。

### ポルトランドセメントとアルミナセメントの混合物の凝結時間

本實驗に使用したセメントは市販のポルトランドセメント及佛國產アルミナセメント (シマンフオンジュ) である。其の分析結果は第 1 表に示されて居る。

第 1 表 試料の分析 (%)

試料	不溶解残渣	灼熱減量	無水珪酸	礬土	酸化鐵	石灰	苦土
ポルトランドセメント	0.16	1.22	21.48	5.16	2.60	66.02	1.00
シマンフオンジュ	0.50	0.02	9.49	40.21	9.41	40.70	0.44

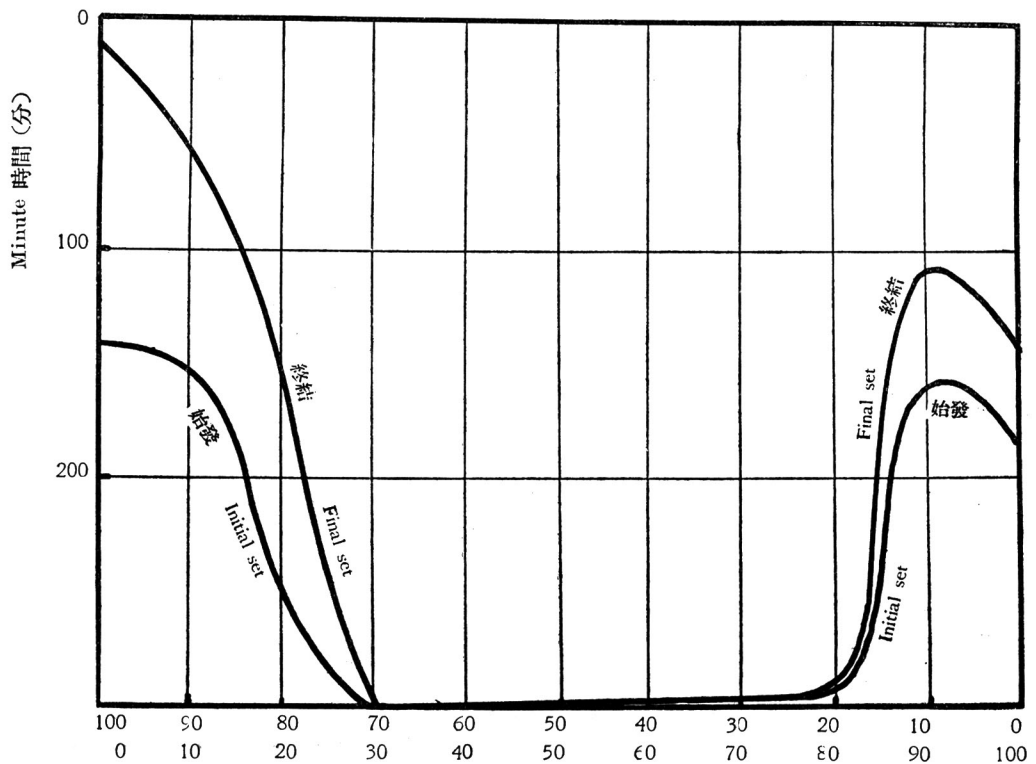
上記兩種セメントを種々の割合に混合し日本ポルトランドセメント規格に從て凝結時間を測定しようとして試みた。然るに此の場合水量の決定に甚だ困難を感じた。即ち瞬結性のものに於ては混捏中に於て既に始發の傾向を生ずるものがある爲め標準稠度は別に覺えた手加減に依るより他に仕方がなかつた。従て急結又は瞬結の場合に於ては水量は稍多量となつた事は止むを得ない。第 2 表及第 1 圖は其の結果である。

第 2 表 混合物の凝結時間



混合割合		凝結時間	
ポルトランドセメント %	アルミナセメント %	始 發 分 秒	終 結 分 秒
0	100	160.00	290.00
10	90	151.00	246.00
20	80	49.00	154.00
30	70	1.07	—
40	60	0.56	—
50	50	1.11	—
60	40	1.36	—
70	30	2.27	—
80	20	6.38	8.00
90	10	141.00	192.00
100	0	115.00	162.00

(Fig. 1) 第 1 圖 兩種セメント混合物の凝結時間



(Alumina cement)アルミナセメント (Mixing ratio) 混合割合 (%) (Portland cement)ポルトランドセメント

第 2 表に於て終結は測定し得ぬものがあつた。双方の混合割合が 30~70% の時には急結又は瞬結性となり始發に引續き直ちに終結に至り此の際温度が相當上昇する事を認めた。之等の結果は從來發表せられた所略と一致する様である。

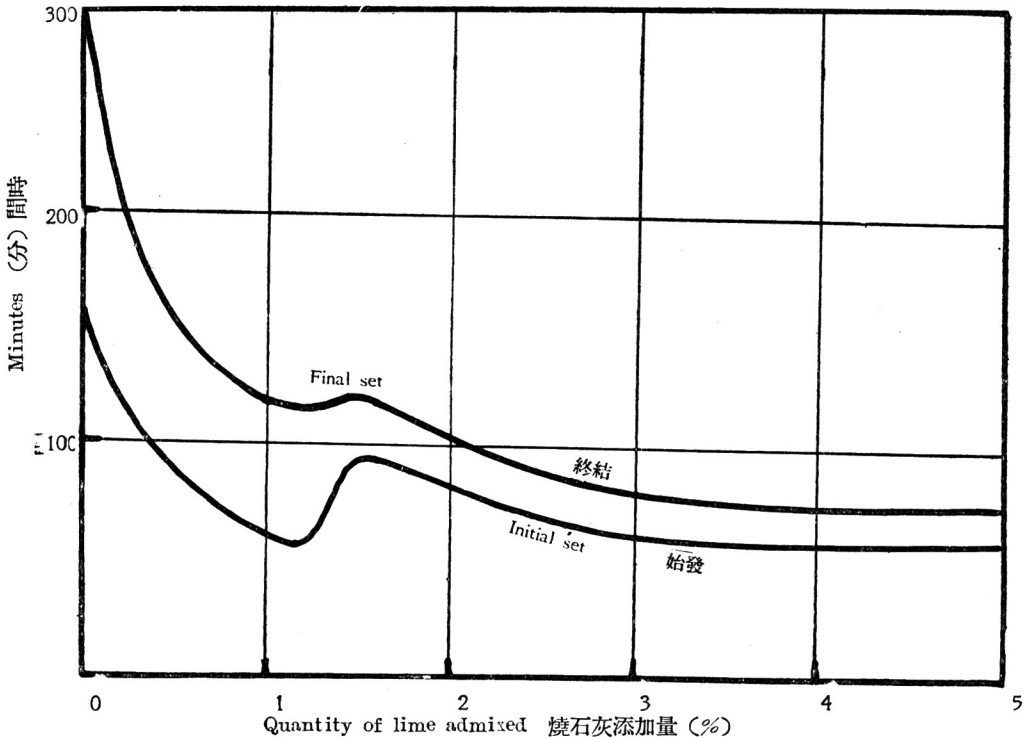
アルミナセメントと生石灰との混合物の凝結時間

アルミナセメントに生石灰を添加したものの凝結時間は前述の(5)の反応よりすれば當然猛烈に急結性になる事は想像に難くない。然るに此の試験に就てはあまり文献を見受けない。依て念の爲め試験して見た所著者の場合に於ては想像程劇しい急結性を見られなかつた。添加に依り急結性にはなるが其の程度がポルトランドセメントより劇しくなかつた。

第3表及第2圖は其の結果である。

第3表 アルミナセメントに生石灰を添加した場合の凝結時間			
添加量	添加水量 %	始 發 分	終 結 分
0	24.9	160	290
0.25	25.0	115	187
0.50	25.7	87	167
1.00	27.7	60	120
1.25	27.6	57	116
1.50	29.3	97	121
1.75	30.6	91	115
2.00	31.9	83	98
2.50	31.8	69	83
3.00	34.8	61	82
4.00	37.4	59	78
5.00	38.5	58	74

(Fig. 2) 第2圖 アルミナセメントに燒石灰を添加した場合の凝結時間



ポルトランドセメントとアルミナセメントを混和した場合にポルトランドセメントより溶出すべき石灰の量と比較して此の場合に添加した石灰の作用がどの程度に差異があるかは問題であるが生石灰が凝結を促進する作用は此の實驗の場合ではポルトランドセメントより劇しくない。勿論生石灰の種類に依り相當差異のある事は想像せられる。又溶出したばかりの水酸化石灰に比し生石灰の方が作用が或は鈍いかも知れぬ。然し兎に角本實驗に使用した生石灰は市販のものであまり風化もして居らぬ良好なものであるから此の結果から考へるとアルミナセメントとポルトランドセメントとの混合物が急結性になるのは必ずしも  $\text{CaO}$  又は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ばかりでなくポルトランドセメントの  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  の水和反應も促進されるからで(5)の反應だけでは或る程度早くなるに止まり更に(2)式の反應が促進されて兩反應が合して瞬結性になるのではないかと云ふ事が考へられる此の事はポルトランドセメントに炭酸曹達の如きものを添加すると溶出石灰は炭酸石灰となる爲絶えず溶出石灰が除去される事となる爲か急結性を呈する事より考へても確かめられる様である。斯く考へるとポルトランドセメントとアルミナセメントとの混合に依る急結現象は(5)式の反應を主とするのみでなく(2)式の反應も共力すると見る方がよいと思ふ。次に第2圖に於て見られる様に石灰 1~2% 添加の際急結傾向が多少緩和される傾向があつた。これは繰り返へし行つて見たが同じ結果を得られたもので此の混合範圍に於ては多少別種の反應が起つて居る様にも思へるが此の點は追究しなかつた。

#### 雨種セメント混合物のモルタル強度

著者は引續き上記セメント混合物の強度試験を行つた。急結現象が(5)式及(2)式の共力せる反應に起因するとすればアルミナセメントより生成する  $\text{Al}(\text{OH})_3$  とポルトランドセメントより生成する  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は消失して硬化體は主として  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  となり之が硬化強度に重大關係を持つと云ふ事は當然である。然し乍ら著者の考へでは其の場合兩種セメント中に或る程度に含まれて居る  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  の水和反應が或る期間後に於て漸次に起つて來て或る程度の強度増進があらうと云ふ事も通常概念よりすれば考へられるものと思ふ。依て著者はかゝる急結性セメントががどの程度の強度を示すものであるか更に又其のものは強度の増進がどの程度にあるものかと云ふ事に就て試験した。此の種強度試験は従來一二研究されて居るが何れも硬練モルタルを以て試験したものであるだけにかゝる急結性セメントに對しては普通のセメント以上に不適當な試験法である事は云ふ迄もない。依て著者は軟練の小型モルタルを以て試験した。モルタル混合割合は標準砂：久味浦微砂：セメント=2:1:1 である。水セメント比は混練開始3分後にスランプ 5cm とする爲め急結性を示す混合物に於ては少し増量されて居る。然し砂がある爲めと水量が多い爲か凝結試験の場合に見られた瞬結性は著しく緩和された。第4表及第 3,4 圖は其の結果である。

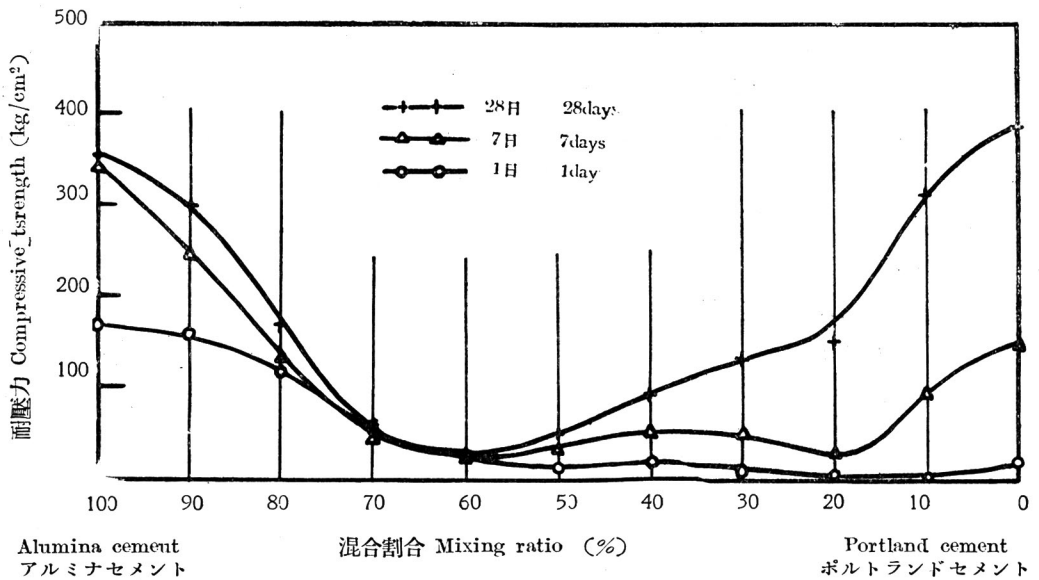
第 4 表

メント混合割合 (%)		水セメント比	耐壓力 (kg/cm <sup>2</sup> )		
ポルトランドセメント	アルミナセメント		1 日	7 日	28 日
0	100	0.64	171	348	359
10	90	0.64	161	249	303



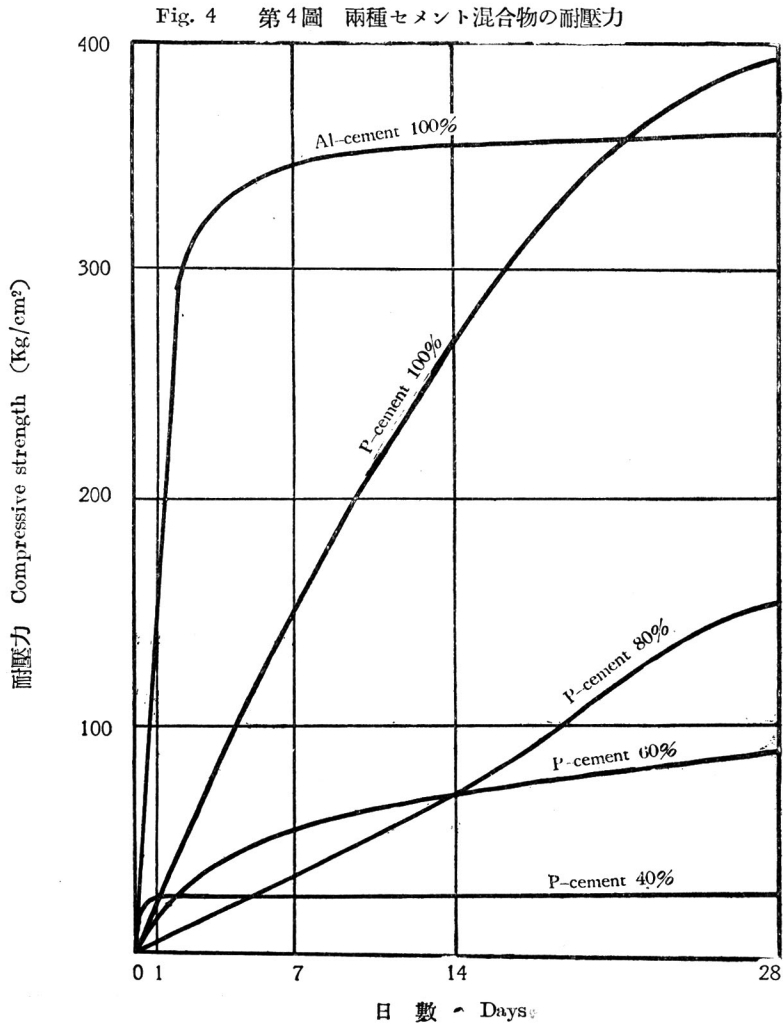
20	80	0.64	119	137	169
30	70	0.64	59	46	57
40	60	0.65	26	25	29
50	50	0.82	17	40	50
60	40	0.82	20	53	95
70	30	0.75	11	53	133
80	20	0.72	6	28	153
90	10	0.64	4	97	316
100	0	0.60	20	150	391

(Fig. 3) 第3圖 兩種セメント混合物の耐壓力



表及圖より見て兩種セメントは單獨のものが最も強く混合されたものは何れよりも弱かつた。混合物中ポルトランドセメントが 30~40% 含まるゝものに於ては強度最も弱く 3日、7日、28日の養生に於て強度の増進は全く無い。此の事は著者の豫想と全くはづれてしまつた。然元來  $2CaO \cdot SiO_2$  は 28日以後に於て最も主たる水和反應をすとも云はれて居る故或は當然の傾向かも知れぬがそれにしても 1日の強度と 28日の強度が殆ど同じであり而も 1日としては相當強い強度を示して居るのであるから之が何に據つて硬化して居るのか頗る興味ある所と云はねばならぬ。従來の説明よりすれば  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$  の形成に依るもので之が爲め他の殘されたものは硬化作用又は水和作用が全く行はれなくなると見る事が出来る。然るに此の 30~0% 以外の部分に於てはたとえ強度は劣悪とは云へ強度の増進がある。例へばポルトランドセメントが 40~70% の部分に於ても 30~40% の場合と同様に頗る急結反應をして居るのであるから此の強度の増進はポルトランドセメント其のものゝ強度と云ふよりも急結反應にあまりあすからぬ所の珪酸石灰鹽の水和反應と考へる事も出来よう。此の事はアルミナセメントに生石灰を添加する場合生石灰の量が多くなる程急結性になつ

て来るがそれと同時に強度も低下して来て、添加量が或る程度以上になると全く凝結及硬化をしなくなる事から考へても上記の場合はポルトランドセメント其の物と云ふよりも主として $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  或は少量の  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  の作用に基く強度増進かと考へられる。次に又アルミナセメントが多くなる場合に於ては當然(5)式の反應を起すに充分な  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の供給少い爲アルミナセメント独自の水和反應が主として起る爲強度は増進し高強度を發揮する。兎に角前記の如く30~40%のポルトランドセメントを含む場合に於て強度増進が全く無いと云ふ事は尙充分の研究を必要とする様に思ふ



#### 兩種セメント混合物の硬化強度に及ぼす磷酸石灰の作用

次に著者は急結範圍に於て凝結緩和作用を有する藥劑を添加した場合強度の發生が如何であるか興味を持つた。之に關し少し實驗して見た。使用藥劑は磷酸—石灰之ではアルミナセメントに少量添加する時は全く硬化及凝結を阻止する作用を有する。之がアルミナセメントとポルトランドセメントとの混合物の場合は趣きを異にする事を認めた。實驗は先づ3種の基礎調合物に對してポルト

ラドを混和し其の硬化強度を求めた。第 5,6 表 は其の結果である。

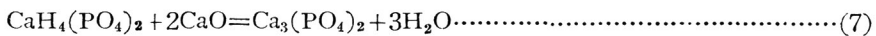
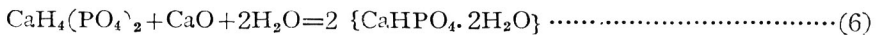
第 5 表 基 礎 調 合 物

種 別	A	B	C
	%	%	%
シマンフオンジュ	95.5	90	80
ポルトランドセメント	4.5	10	20

第 6 表 磷 酸 一 石 灰 の 影 響

混 合 割 合			混合物中の P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1日の耐壓力
ポルトランドセメント	0 %	A 100 %		
			2.76 %	0
"	5	" 95	2.32	10
"	10	" 90	2.21	58
"	15	" 85	2.03	48
"	20	" 80	1.96	39
"	0	" 100	5.18	0
"	5	" 95	4.92	16
"	10	" 90	4.66	40
"	15	" 85	4.19	86
"	20	" 80	4.14	153
"	0	" 100	10.36	0
"	5	" 95	9.84	71
"	10	" 90	9.32	9
"	15	" 85	8.39	0
"	20	" 80	8.38	0

上記結果を見ると磷酸一石灰の添加影響はポルトランドセメントに依り弱められる事は明かである而して磷酸一石灰の少ない間はポルトランドセメントの増量につれ強度が増して行く事で之は磷酸石灰が含有されない場合と逆の傾向を呈する。此の事は頗る面白い事と云はねばならぬ。小柳勝藏氏（工業化学雑誌、昭5, 807, 811）に依れば磷酸一石灰はポルトランドセメントの凝結を遅延させるが硬化強度に對しては後期になる程影響が少いと述べられた。而して其の遅延作用は遊離石灰のある焼きの悪いクリンカー程影響が小である。其の理由は磷酸一石灰は遊離の石灰と反應して次式の如く磷酸二石灰又は磷酸三石灰に變化する。



以上の如くであるとすればアルミナセメントとポルトランドセメントの混合物に於てはポルトランドセメントより溶出する石灰は磷酸一石灰と反應し磷酸二石灰又は磷酸三石灰に變化して磷酸一石灰のアルミナセメントに及ぼす凝結阻止作用は緩められ同時に石灰がアルミナセメントに及ぼす急結作用をも緩和する結果強度が増すのではあるまいか。而して實驗に於てBの場合は石灰溶出量が磷酸石灰と一番反應し易い量にある爲め強度も一番出る傾向にありCに於ては磷酸一石灰が石灰

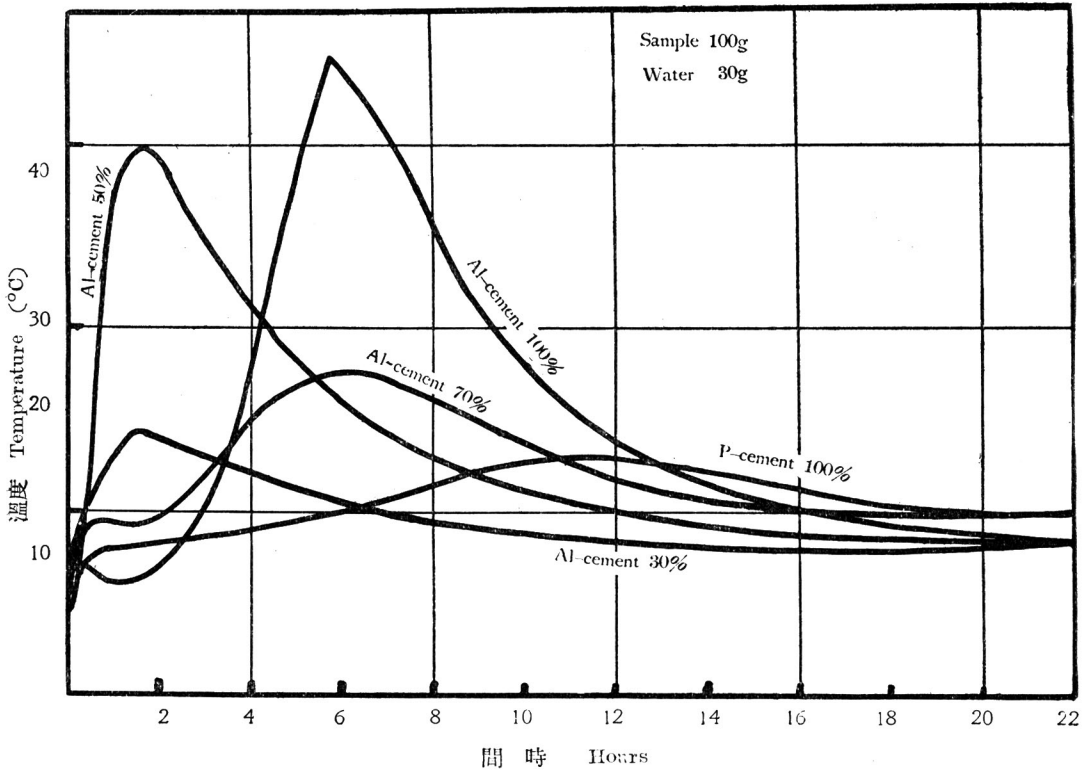


溶出量比しあまりに多い爲めに強度が出難い様にも考へられたが尙説明のつかぬ點も多々ある。此の燐酸—石灰の凝結緩和作用が混合物中最も急結の場合に對し如何に働くかは興味ある問題である。此の實驗ではアルミナセメントの凝結硬化を阻止する所の燐酸—石灰はポルトランドセメントとアルミナセメントの混合物の急結作用を緩和し強度を發揮させる傾向がある事を知つた。

兩種セメント混合物の水和熱に就て

著者は兩種セメント混合物が凝結に際し著しく發熱する事を認めたので之を測定した。試驗装置は別報（ポルトランドセメントの化學成分と施工時に於ける發熱量との關係に就て）に於て近く詳述する豫定であるが、要するにデュア瓶中にセメントペーストを納め之を黃銅製容器にて圍み更に

Fig. 5 第5圖 兩種セメント混合物の水和熱比較圖



全體を20°Cの恒温槽中に入れて周圍溫度の一定を計り、セメントペースト中には感熱抵抗管を挿入し之を自働記錄計に連結して溫度上昇を求めた。此際、る發熱セメントは試料を多量にする時は著しく溫度上昇する爲め實驗上不都合を來すので本實驗に於ては周圍の熱傳導度を大にして且つセメント試料を100gとして水30%を添加混練し最大上昇溫度を出来るだけ低める様に工作して比較試驗を行つた。第5圖は其の結果である。これより考へると兩種セメント混合物は最初は大きく發熱することがわかる。特に50%宛混合したものは著しく大きな發熱をする。従てセメント量が多くなれば手にて試験片を持つには稍熱き程度に感ずるのも當然であらう。然し乍ら之を全期を通じての發熱量と較べるとアルミナセメントよりは遙かに小である。ポルトランドセメントより稍大きい

而して圖面でもわかる様に急劇に發熱する程急劇に冷め易いのである故混練後の或る時間迄例へば20時間後迄の間に發熱する量はアルミナセメント最大にして混合物は稍小である即ち混合物は最初急劇に發熱するが永く續かぬ爲め全體として發熱量は少い結果なのである尙又上昇溫度も場合に依り或は混練法如何に依り異なる様であるがアルミナセメントと大差はない様である。何分にも測定器中に挿入する間に凝結が始まる場合があるので試験狀件を一定に揃へる事が仲々困難である。本實驗に於てはペーストを納める器中に混合セメントを入れ水を注加し感熱抵抗管或は別に用意した硝子棒を以て急ぎ混練し後急いで器の蓋をしたのであるから實驗が多少精密を缺く嫌ひはあるが結果は大體の所正しい傾向を示して居よう。かくして凝結現象から見ても溫度上昇曲線から見ても兩種セメントは別々に獨立して水と反應して居るものでなく特殊な急速發熱反應が起つて居る事は想像が出来る。

### 總 括

ポルトランドセメントとアルミナセメントの混合物は水と混捏する時急結性を呈する事は以前より知られて居るが此の現象に關し多少の検討を行ふと同時に一二の追究を試みた。混和に依り急結性又は瞬結性を呈する場合其の現象の劇しいもの程硬化強度は悪く且つ1日から23日迄殆ど強度増進のない事を知つた。アルミナセメント或はポルトランドセメントの何れか一方が兎多くなれば漸次強度の増進がある事を認め之が原因に關し多少の推測を試みた。更に磷酸一石灰の凝結に及ぼす影響を研究し此のものは急結性配合物に對して硬化強度の發現に役立つ事を認め其二三の試験例に關し原因を考察した。混合物は混練後急激に發熱するが其の發熱上昇溫度は特に大きいと云ふ程もなく發熱曲線を比較すると全熱量はアルミナセメントのみの方が大きい事を認めた。

## 石炭酸に依る輕質潤滑油の精製に就て (第1報)

原 達 一

溶劑精製法に於て各種溶劑の潤滑油材料に對する作用に付ては既にフェリス氏等(S. W. Ferries, E. R. Birkhimer and L. M. Henderson, Ind. Eng. Chem, 1931, 23, 753) の研究あり。氏等は主として各種溶劑の選擇溶解作用に就て比較報告したり。

余は本法の中最も廣く行はるゝ石炭酸を使用する方法に關し製品の品質に及ぼす効果を知らんと欲し、先づ輕質機械油につき各種の試験を行へり。一般に變壓器油類は加熱安定度の優秀を望むと共に冷却性能上より粘度溫度變化の小なる性質を必要とするものにして原油の種類に依りては比重の範圍に制限せられ、其の製造に少からず困難を伴ふものなり。例へば高級品として某電力會社にて要求するものに引火點150°C以上にして比重 0.9 以下と嚴密に規定するものあり。本邦にて取扱れ居る原油の大部分にては殆んど製造不可能なる品質なり。之等の場合溶劑精製法を利用せば從來の硫酸洗滌法にて達し得られざる比重(ボーマ度)を得るならんと思惟し之等を溶劑にて處理する場合の適當なる條件と製品の比重及びスラツヂ生成除去等に及ぼす効果に關して實驗を行ひたるに付其の結果を茲に報告せん。

今茲に溶劑精製工業の狀況を見るに1935年當初に於て建設中のものを合し28工場、内譯合衆國內に21其の他に工場なり。工場の生産容量日産29,400石にして之は同國のモーター油消費高の60%に達する額なり。方法別を處理石數より見る時は石炭酸法31%、SO<sub>2</sub> 又 SO<sub>2</sub> ベンゾール法 30% Duo-Sol法18%、クロレックス法11%其他10%なり。(Ward and Forrest, Chem and Mett. Eng, 1935, 42, 243, Oil and Gas J. 1936, 34, No, 44)

實驗の試料としては一般に本邦各製油工場にて廣く用ひらるゝものを選び加州ボソクリーク原油及びケツトルマンヒルス原油のスピンデル油部分を採り溶劑としては市販石炭酸を使用せり。

### (1) 試油及溶劑の性質

試油(A)、ボソ原油スピンデル油、ボソ原油を眞空蒸溜に依り分溜採取せるものにして得率原油に對し約10%にして次の性状を有す。

比 重	0.9200 (22.3Be°)	粘 度	(レッドウッド)
引火點	143°C		50°C 58秒
			30°C 119秒
		凝固點	-15°C以下
		硫 黃	0.53%

試油(B)、ケツトルマン原油スピンデル油、ケツトルマン原油の揮發油、燈油分をトツピングせる殘滓重油を眞空蒸溜に依り分溜採取せるものにして得率重油に對し約10%にして次の性状を有す。

比重	0.8883 (27.8BBe')	粘度 (レッドウッド)	
引火點	148°C	50°C	51秒
		30°C	87秒
		凝固點	+10°C
		硫黃	0.33%

以上の中變壓器油材料として用ひらるゝは主として試油 (A) にして實際は引火點150°Cとなせば比重は尙ほ大となるものなり。試油 (B) は比重小にして此の點宜しきも固形パラフィンの含量多く普通變壓器油其他の潤滑油材料として使用せられず。茲には比較の爲に兩者に就て試験せり。使用石炭酸は日本藥局方品にして融點 39.5°C. 170~183°Cの溜出量 95%以上のものなり。

## (2) 處理溫度に関する實驗

試油と溶劑との規定量を恒溫槽中にて一定溫度の下に攪拌混和の後同一溫度に靜置せしめ、完全に二層に分離せる後上層 (Raffinate) を分ち之を精油層となし苛性曹達溶液 (Be' 32°) を加えて溶解せる石炭酸を除去し之を精製油とす。分離下層 (殘油層) は眞空蒸溜によりて石炭酸を分ち釜殘として得たるものを殘滓油 (Extract) とす。此の場合上層精油層も眞空蒸溜により溶解せる石炭酸を分ちが普通なれども特に品質試験に就て正確を期する爲めにアルカリを以て中和し石炭酸を除きたり。又生成せる石炭酸曹達の加水分解を防ぐ爲めに苛性曹達溶液の濃度は25%以上とせり。各溫度に於て以上の實驗を行ひたる結果第一表の如し。但し試料 (B) はナフテン系を主成分とせるものにして無水石炭酸は融點以上の溫度にて完全に混合をなす故水又はメタノールを以て稀釋し臨界溶解溫度を上昇せしめて試験す。試油 (B) はパラフィン系を含めるものにして石炭酸に對する臨界溶解溫度高き故無水石炭酸を其の儘使用す。

第1表 處理溫度の影響

(1) 試油(A) 300cc. 溶劑量 900cc.(3倍量) 溶劑濃度 95% 處理時間 15分				
溫度(°C)	30	40	50	60
精油層%	65.0	60.0	51.7	39.0
精製油%	63.5	57.7	48.5	36.6
〃 比重	0.8933	0.8916	0.8905	0.8399
殘滓油%	36.5	42.3	51.5	63.4
〃 比重	0.9692	0.9619	0.9400	0.9336
(2) 試油(A) 300cc. 溶劑量 600cc.(2倍量) 溶劑濃度 95% 處理時間 15分				
溫度(°C)	30	40	50	60
精油層%	71.7	67.7	61.7	53.3
精製油%	69.3	65.0	53.3	49.0
〃 比重	0.8978	0.8967	0.8961	0.8956
殘滓油%	30.7	35.0	41.7	51.0
〃 比重	0.9725	0.9659	0.9541	0.9432
(3) 試油(B) 300cc. 溶劑量 600cc.(2倍量) 溶劑濃度 100% 處理時間 15分:				

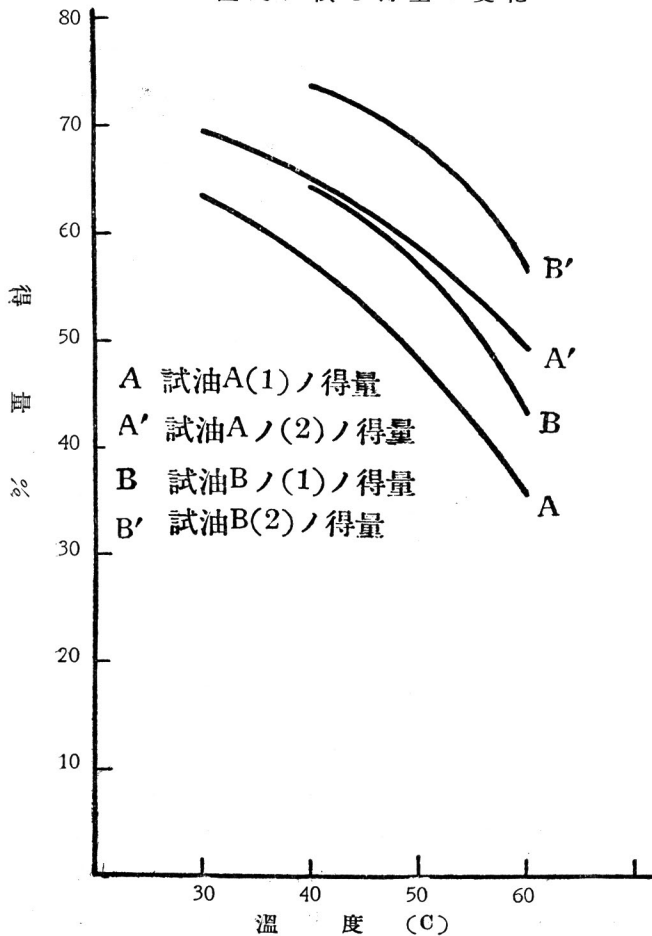
溫度(C)	30	40	50	60
精油層%	—	66.6	61.7	46.7
精製油%	—	64.3	57.0	43.3
" 比重	—	0.8602	0.8591	0.8586
殘滓油%	—	35.7	43.0	56.7
" 比重	—	0.9446	0.9303	0.9188

(4) 試油(B) 300cc. 溶劑量 300cc. (1倍量) 溶劑濃度 100% 處理時間 15分

溫度(C)	30	40	50	60
精油層%	—	75.0	71.7	60.0
精製油%	—	73.3	68.3	56.6
" 比重	—	0.8692	0.8681	0.8676
殘滓油%	—	26.7	31.7	43.4
" 比重	—	0.5478	0.9365	0.9248

第 1 圖

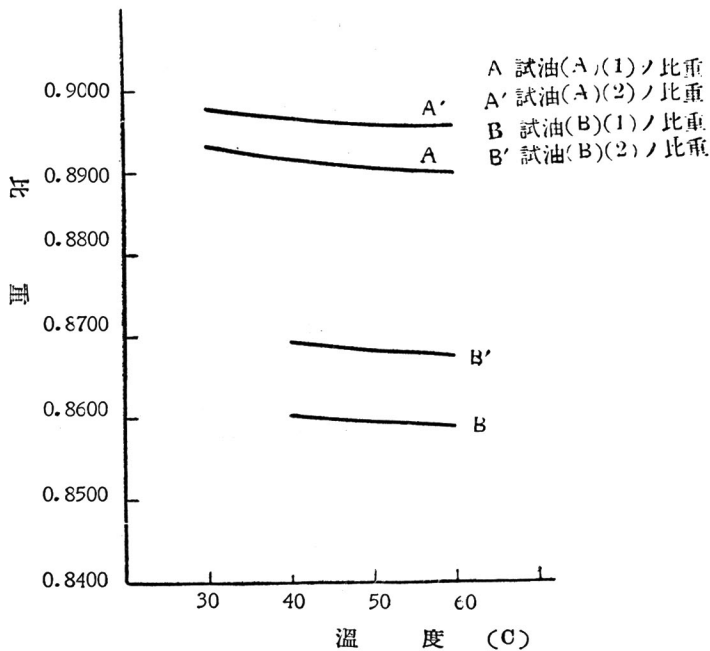
溫度に依る得量の變化



以上の如く得量に及ぼす温度の影響は顯著にして温度上昇するに従ひ溶劑の溶解力は増大し殘滓油を増加す。従て精製油の得量を減ず。精製油の比重は温度増加するに従ひ小となれ共其の割合は僅少なり。之等の關係は第1圖及第2圖に示せり。而して温度上昇する時は兩層に分れたる油の比重は漸次接近して選擇性の減少するを示す。今精製油の比重と殘滓油の比重との差を以て選擇性を表示するとせば温度に依る選擇性の變化は第2表の如し。

第2表 處理溫度に依る選擇性の變化

溫度(C)	30	40	50	60
試油(A)溶劑量(3倍量)	.0759	.0703	.0585	.0497
"    (2倍量)	.0747	.0692	.0580	.0496
試油(B)溶劑量(2倍量)	—	.0844	.0712	.0.02
"    (1倍量)	—	.0782	.0684	.0572

第2圖  
溫度に依る比重の變化

即ち選擇性は處理溫度によりて變化を示せど溶劑の使用量に依り變化は少し。但し溶劑の使用量少量なる時は幾分減少するを見る。即ち處理溫度高き時は比重幾分少となれど選擇効果は微弱となり溶劑精製の本來の目的に沿はざる事を知る。處理溫度を定むるには選擇性最も強き溫度範圍を選ぶ事必要なり。試油(A)に付ては30~40°C 試油(B)に付ては40~50°Cが適當なりと見做し得。

### (3) 溶劑の使用量に関する實驗

前項溫度の及ぼす影響試驗結果により試油(A)(B)共に溫度50°Cに於て溶劑の量を變更して精製油の得量と比重に及ぼす影響を試験せし結果第3表の如し。但し處理時間は15分にして試油(A)に對しては95%石炭酸試油(B)に對しては無水石炭酸を使用す。

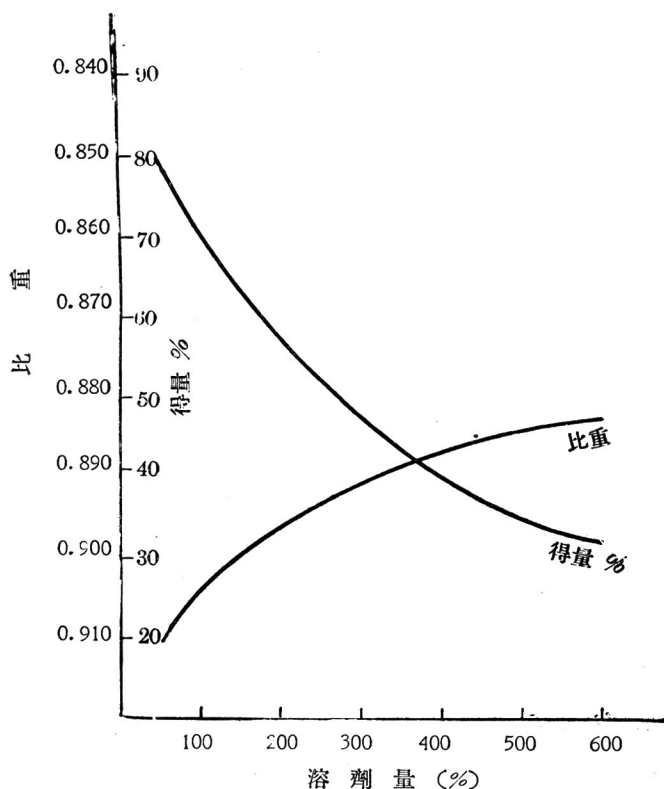
第3表 溶劑使用量の及ぼす影響

試油(A)	50	100	200	300	400	500	600
溶劑使用量%	50	100	200	300	400	500	600
精製油層%	89.3	75.0	61.7	51.7	42.3	35.5	33.0
精製油%	79.0	69.0	58.3	48.5	40.6	34.5	32.2
"    比重	0.9111	0.9036	0.8967	0.8905	0.8866	0.8838	0.8822
殘滓油%	21.0	31.0	41.7	51.5	59.4	65.5	67.8
"    比重	0.9574	0.9567	0.9541	0.9490	0.9446	0.9415	0.9383

試油(B)

溶劑使用量%	50	100	200	300	400	500	600
精油層%	89.0	71.7	61.5	49.3	41.7	36.0	31.0
精製油%	80.0	68.3	59.0	47.3	40.0	31.5	30.0
〃 比重	0.8751	0.8631	0.8591	0.8529	0.8483	0.8453	0.8443
殘滓油%	20.0	31.7	41.0	52.7	60.0	65.5	70.0
〃 比重	0.9473	0.9402	0.9427	0.9254	0.9206	0.9147	0.9129

第三圖  
溶劑の量が比重と得量に及ぼす影響  
試油 (A)



即ち溶劑の量を増すに従ひ精製油の割合を減少し其の比重は少となる。之等の關係は第3圖及第4圖に示す如し。選擇性は溫度一定なれば溶劑の量に影響せらる事なく殆んど一樣なれど溶劑の量200%以下にては稍減少の傾向あり。以上の兩曲線に依り任意の比重の精製油を得んとする時の溶劑の使用量と得量とを容易に求め得るものなり。即ち試油 (A) (比重0.9200) を石炭酸法にて溫度50°Cにて操作する時精製油の比重 0.9をとせん爲めには石炭酸 (95%濃度) 1倍半量を用ひ得量は63%なる事を知り得。此の比重は硫酸洗滌に依りては得られざる程度なる事は第四表によりて明かなり。

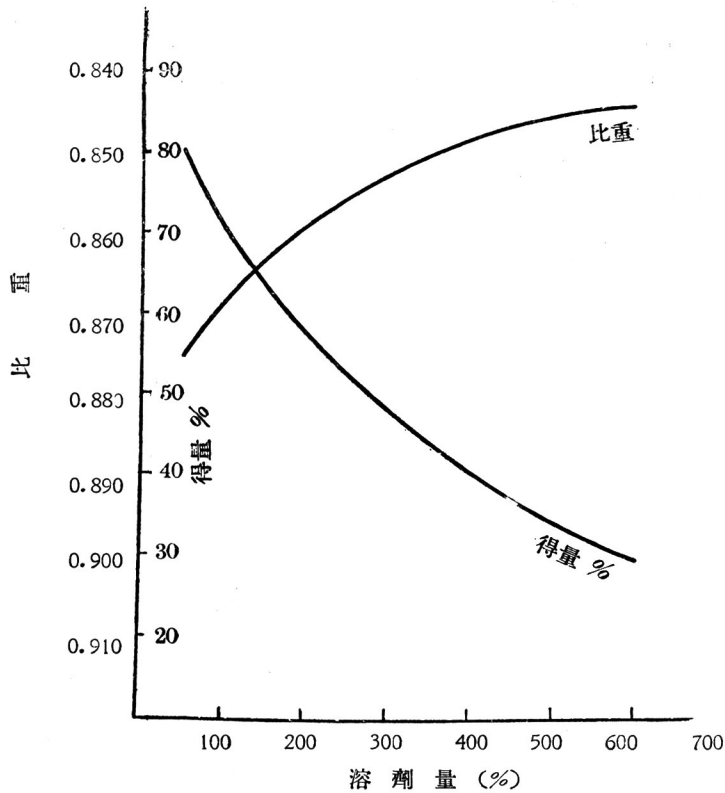
(4) ポーメ (比重) 上昇度にて硫酸洗滌との比較

石油の硫酸洗滌に於ては硫酸は其の濃度により原料中の不飽和炭化水素、樹脂質、硫黄其の他の不純物と化學的に作用し硫酸ピッチとして之等は除去し去るものにしてパラフィン系、ナフテン系炭化水素には作用せず。従て精製後は不飽和度を著しく減少し比重も少となれど、其減少割合は溶劑法の如きナフテン系分も除けるものに比し遙に少し。此の比重に及ぼす効果の多少は粘度指數の多寡を表すものにして實際に於て規格品を製造する場合原料油の選擇に迄影響を及ぼすものなり。而して劣等なる品質として顧みられざる原油の價値も此により向上せしめ得るものにして製油上之を知るは便利の點多し。茲に比重を特にポーメ度を使用しポーメ上昇度と定め各試油に付強硫酸 (比



重1.84) を以て洗滌仕上げし場合と石炭酸法との場合を比較せり。其の結果第4表第5圖の如し。

第四圖  
溶劑の量が比重と得量に及ぼす影響  
試油(B)



第四表 溶劑法と硫酸洗滌法とのポーマ度(比重)上昇度比較表

試油(A) Be' 22.3 (0.9200)

硫酸使用量 封度/石	20	40	60	80	100	發煙A.	發煙B.
製品比重 Be'	23.2	23.6	23.9	24.2	24.4	24.4	24.5
洗滌損失 %	10.0	12.0	15.0	16.3	17.7	17.7	18.2
ポーマ上昇度	.9	1.3	1.6	1.9	2.1	2.1	2.2
溶劑使用量 %	50	100	200	300	400	500	600
精製油得量 %	79.0	69.0	58.3	48.5	40.6	34.5	32.2
〃 比重 Be'	23.8	25.1	26.3	27.4	28.1	28.6	28.9
ポーマ上昇度	1.5	2.8	4.0	5.1	5.8	6.3	6.6

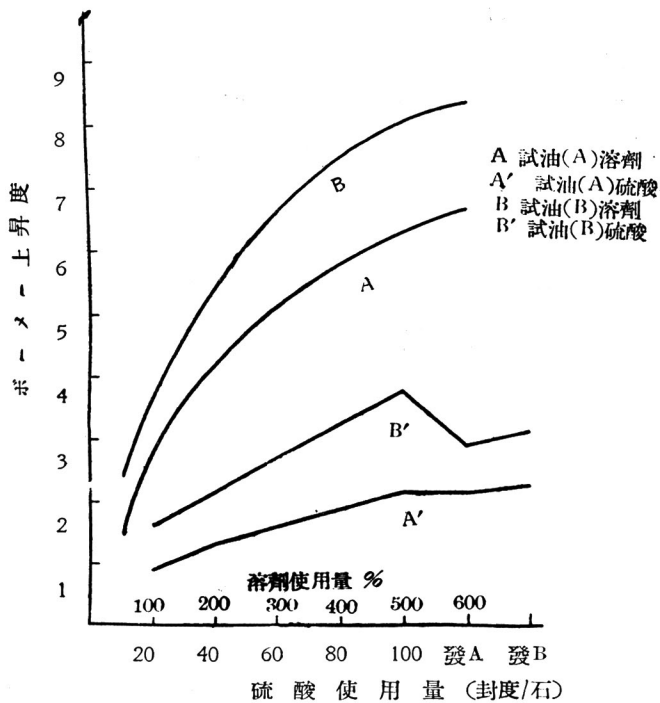
試油(B) Be' 27.8 (0.8883)

硫酸使用量 封度/石	20	40	60	80	100	發煙A.	發煙B.
製品比重 Be'	29.4	30.0	30.6	31.1	31.5	30.7	30.9

洗滌損失%	7.5	10.0	13.5	15.3	17.3	13.8	15.0
比重(ボーマー)上昇度	1.6	2.2	2.8	3.3	3.7	2.9	3.1
溶劑使用量%	50	100	200	300	400	500	600
精製油得量%	80.0	68.3	39.0	47.3	40.0	34.5	30.0
〃 比重 Be'	30.2	31.5	33.2	34.4	35.3	35.8	36.1
比重(ボーマー)上昇度	2.4	3.7	5.4	6.6	7.5	8.0	8.3

備考 發煙Aは(強硫酸20封度/石 SO<sub>3</sub> 15%發煙 20封度/石 強硫酸 20封度/石)の割合に使用せしもの。發煙Bは前記SO<sub>3</sub> 15%の代にSO<sub>3</sub> 25%發煙硫酸を使用せしもの。

第 5 圖  
ボーマー上昇度比較表



以上の結果によれば試油(A)に付ては硫酸洗滌の場合最高ボーマー上昇度2.2に對し溶劑法に依れば6.6に達し得。試油(B)にては3.7に對し8.3なり。然れ共溶劑法の場合は比重上昇度大なるに従ひ得量激減するものにて單にボーマー上昇度大なりとて得率を閉却しては經濟上有利とは言ひ難き場合あり。但し本報告の初に記せし比重0.9の如き品は試油(A)よりは硫酸洗滌によりては得られざるものにして溶劑法によりては容易に得るものなり。

(5) 石炭酸の脱色性に関する實驗

一般に選擇溶解作用を有する溶劑は脱色性を有するもの多く原料油の色相を溶解し精製油の色度を良好ならしむるものなり。前記實驗に於て精製前後の油の色度を比較せる結果第5表の如し。色度測定にはデュボスク氏比色計を用ひ0.15%重クロム酸加里液を標準液として脱色率を計算せり。

試油(A)の色層2m-mは標準液34m-mに相當し試油(B)の2m-mは標準液45m-mに相當す。

第5表 溶劑の使用量が脱色力に及ぼす影響

試油(A) 溶劑濃度95% 温度50°C		試油(B) 溶劑濃度100% 温度50°C	
溶劑使用量%	脱色率%	溶劑使用量%	脱色率%
50	60.0	50	71.7
100	85.3	100	90.0
200	94.2	200	98.9
300	98.1	300	99.2
400	98.8	400	99.4
500	98.9	500	99.5
600	99.1	600	99.9

以上の結果に示す如く溶劑の量を増加するに従ひ脱色率は拋物線的に増加するものにして之等は何れも吸着作用に基く現象の通性と認めらるゝ處なり。一方硫酸洗滌に依る時の脱色力は硫酸使用量20封度/石に於て試油(B)は93.6%、40封度/石にて99.9%以上の脱色率を示し其の脱色効果は石炭酸の6倍量使用より優れるものなり。

次に處理温度による脱色力の影響を試験したる結果第6表の如し。但し試油(A)に對しては95%石炭酸三倍量試油(B)に對しては無水石炭酸二倍量の結果なり。

第6表 處理温度による脱色率の影響

試油(A)		試油(B)	
温度(°C)	脱色率%	温度(°C)	脱色率%
30	98.4	—	—
40	98.3	40	99.1
50	98.1	50	98.9
60	98.1	60	98.8

即ち處理温度により脱色力に影響は殆んど無き如く寧ろ温度上昇の場合は脱色率劣化する傾向あり。之は恐らく石炭酸曹達が精製油中に溶け込む爲めなるか或は石炭酸其のものが原料油中の物質と作用して精製油中に溶解する爲ならんか、現在引續き本精製油の加熱安定度に就き試験中なれば其の結果に就き報告する所あるべし。

## (6) 總括

二種の輕質潤滑油原料を採り石炭酸の選擇溶解作用に依る精製に關する條件に付き試験し且つ精製品の品質を従來の硫酸洗滌法に依る場合のそれと比較せり。其の要旨は次の如し。

1、試油(A)に對し30~60°C、試油(B)に對し40~50°Cの處理温度に關する試験をなし温度高きに従ひ精製油の比重パーメ度は僅に上昇を見れど其の得量を減じ且つ選擇性は微弱になるを見たり。温度は試油(A)に付ては30~40°C、試油(B)に付ては40~50°Cが適當なり。

2、處理温度50°Cにて溶劑使用量に關する試験をなし使用量を増すに従ひ精製油の比重(パー

メ度)は少となれど得量は漸減す。溫度 $50^{\circ}\text{C}$ にて處理したる時試油(A)より比重0.9の精製油を得るには95%石炭酸1倍半量を用ひて得量63%なるを知れり。但し此の比重は硫酸洗滌に於ては達し得られざるものなり。

3、兩試油に付 $50^{\circ}\text{C}$ にて處理したる時のボーム(比重)上昇度を硫酸洗滌の場合と比較するに最高上昇度は試油(A)の場合2.2度に對し6.6度試油(B)の場合は3.7度に對し8.3度と勝れり。然れども收得率は硫酸洗滌の場合に比し遙に少し。

4、試油に對する石炭酸の脱色力を試験したるに溶劑の量を増すに従ひ拋物線的に増大るを知れり。石炭酸5倍量に於ける試油(A)の脱色率は99.1にして試油(B)の場合は99.9%なり。處理溫度に依り脱色率は殆んど變化無く溫度上昇に依り多少減少の傾向あり。而して之等の脱色力を硫酸洗滌の場合と比較するに試油(B)を硫酸20封度/石にて洗滌したるものは石炭酸2倍量の時の脱色力に相當し40封度/石に於ては石炭酸5倍量以上の脱色あり硫酸洗滌の方が色度を良好になし得るを知る。

(昭和11.6月)

(附記) 本實驗に當り多大の御教示と御便宜を賜りたる小林久平博士に深く感謝の意を表す。

## 〔講 義〕

## アルミン酸ソーダの分析に就て

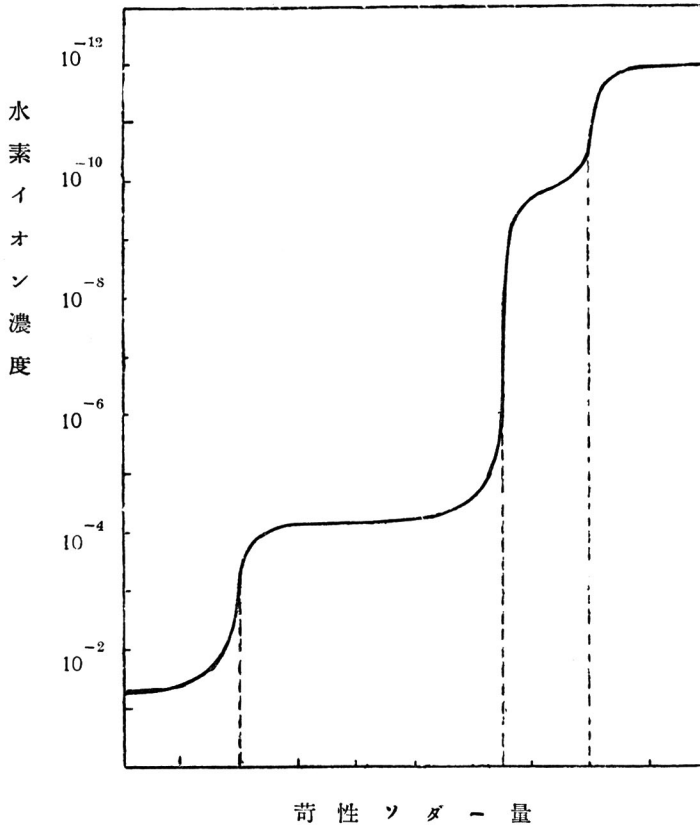
鹿 島 次 郎

## I 緒 言

現在アルミナ製造工業の濕式法に於いては、ソーダを使用して原料を溶解し、アルミン酸ソーダ液として、アルミナを製造する方法が廣く行はれてゐるので、このアルミン酸ソーダ液中のアルミナの分析は可なり必要な問題である。

一般にアルミナの分析は重量法に依るものが最も普通で、又最も正確であるが、この重量法は可なりの手数と時間と場所を要する爲、實際工場等で、正確と云ふよりは寧ろ即刻分析結果を必要とする時は却つて不適當な場合が多いので、何か簡便な方法で正確にと云ふよりは迅速にアルミナ分

第 1 圖



析を行ふことも必要があるわけである。

先づ最も簡便なのはアルミン酸ソーダ液を酸にて中和せしめ、(又は過剰に酸を入れて、アンモニアにて中和する)水酸化アルミニウムを沈澱せしめ、その見掛けの量にて定める事である。この場合

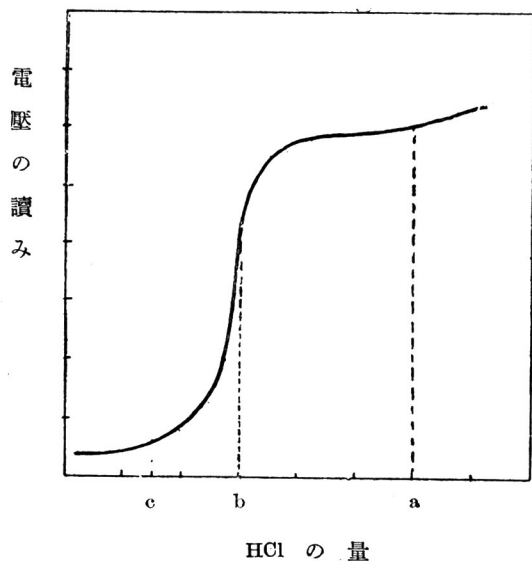
1、水酸化アルミニウム沈澱が白色半透明なること

2、沈澱粒子が其の液の温度、中和速度及濃度等により大きさ及形態を異にすること等の爲比色が頗る困難にて、見當も付かぬのが普通である

## II 鹽酸滴定法

容量分析にて先第一に氣の付くのは、このアルミン酸ソーダ液を酸にて滴定し、水酸化アルミニウムが全く溶性酸

第 2 圖



液に消へてしまう迄の間に於いて、其の酸量に依つて、アルミナ量を定める方法である。

今鹽酸を用ひて、アルミン酸ソーダ液を滴定したる場合を圖に示せば、大體第1圖〔H. F. V, Little :— Text Book of Inorganic Chemistry Vol. IV〕の如くなるものと見られる。この圖はアルミニウムの鹽酸液溶に苛性ソーダを加へて出したるものであるが、アルミン酸ソーダ溶液に鹽酸を加へた場合にも大體同様の結果が得らるゝ理である。第2圖はアルミン酸ソーダ液〔Na OH=88 g/l, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=54 g/l, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>=79 g/l……〕を鹽酸にて滴定しつゝ、その水素イオン濃度を測定して見たるもので、圖はポテンシオメーターの電壓の読みと鹽酸の使用量を表はしたるもの。

この時使用せるアルミン酸ソーダ液は明礬石を苛性ソーダにて溶解して得たるものにして、炭酸ソーダ、芒硝その他少量の不純物をも含有す。

即ちこれ等圖中の a. b. c. に相當する指示薬を用ひて、鹽酸の読みを見ればアルミナを定量出来る理である。

a に相當する點。即ち AlCl<sub>3</sub> の水溶液の pH 價は

AlCl <sub>3</sub> の濃度 (Milli mol AlCl <sub>3</sub> /l)	43.96	12.80	8.79	2.19	0.28
	20°C の pH	3.41	3.70	3.76	4.07
AlCl <sub>3</sub> の濃度 (Milli mol AlCl <sub>3</sub> /l)	18.59	9.29	4.65	2.32	0.93
	25°C の pH	3.53	3.67	3.81	3.96

(N. A. Held:— J. Russ. Ges. [Chem] 62. 1930 1562)

一般に分析に於ける Al Cl<sub>3</sub> の濃度は大體この範圍にて、pHは大體 3.5 から 4.0 として、メチルオレンジの赤色なる點を以て定めた。

b 點に相當する點は苛性ソーダと鹽酸との中和點にして、析出水酸化アルミニウム量の最大なる點である。Al(OH)<sub>3</sub> の最小水溶解度は pH=5.5 から pH=7.8 で pH=7.9 から更に溶解されると云はれてゐる。(W. U. Gallaher, A. M. Buswell :— Illinois State Water Surv. Bl. 22 1925. 73)

これに相當する指示薬はブロムチモールブルー、ニユートラルレツド附近のもので色々のものがあるが、水酸化アルミニウムが液中に存在する故に、それも強感度の状態を呈せず。特にアルミン酸ソーダ液中に炭酸ソーダが混ざる場合が多い爲、この b 點の決定は強酸強鹽基の中和點にもかゝらず仲々に定め難いものである。

c 點はアルミン酸ソーダの存在の點にして、この點は頗る不明瞭な點なる故この場合使用せぬも

のとす。

即ち a.b 間に使用せられたる鹽酸量が  $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  にて Al を表はすことになる。HCl<sub>6</sub> 分子が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 1 分子に相當する。故に

$$\text{HCl の cc.} \times \frac{\text{HCl の 規定數}}{\text{使用試料 cc.}} \times 16.99 = \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ \% / 1} \text{ となる。}$$

純粹の苛性ソーダ溶液に純粹なアルミナ (又はアルミニウム) を溶解して作つた。アルミン酸ソーダ溶液の場合には、この方法にて可なりの結果を得られるものであるが、實際にはアルミン酸ソーダ液中に炭酸根、硫酸根、鐵分、チタン分、燐酸分、珪酸分等が存在する 경우가多く、特に工場等にて生ずるアルミン酸ソーダ液は可なりの炭酸根を有するものである。炭酸根が存在する場合には圖 a~b の間に於いて  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$  なる反應が起り  $\text{NaHCO}_3$  の爲に  $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  となつて、HCl が使用せられることになり、この量をもアルミナ量として計算することになり、多くの場合重量法よりも大きな値を生ずる恐れがある。又若し炭酸根に無關係にする爲に一度過剰の鹽酸にて  $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$  なる状態になし、炭酸ガスを除去つた後苛性ソーダにて逆滴定をなせば、炭酸根に依る誤差は免れる理であるが、實際には鹽化アルミニウム溶液に苛性ソーダを加へて、水酸化アルミニウム沈澱を作る事は、細胞状ゼリー (Cellular Jellus) [P. P. Von Weimarn 氏書參考] になつたり、或は Al, Na, Cl, 等の間に  $\text{Al}[\text{OH}]_3$  以外の複鹽を作る恐れもあり、可なり長時間充分なる攪拌のもとに稀苛性ソーダ滴定を行ふも、尙定つた値には達し難いもので、又長時間を要するなれば重量法の方がよい理なり。従つてこのアルミン酸ソーダ、鹽酸滴定法は水酸化アルミニウムが消へる方向に進行せしめて結果を得る方が安全である。

次に  $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  の爲に使用せられた HCl 量を a~b 間に使用せられた HCl 量より差引いて、炭酸根に依る誤差を取去ることにした。

一般に苛性ソーダと炭酸ソーダとの混合溶液の滴定分析法はフェノールフタレンの終點を以て、苛性ソーダの總量と炭酸ソーダの半量を表はし、之にメチルオレンジを加へて炭酸ソーダの残りの半量を定めてゐるのであるが、このアルカリ溶液中にアルミニウムを含有する時には、このメチルオレンジの終點は殆んど見出し得ないものである。

尤もこの時のメチルオレンジの終點は鹽酸の  $\text{NaHCO}_3$  を中和する反應速度と  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を  $\text{AlCl}_3$  にする反應速度が多少異なる爲、一時的にメチルオレンジの變色を見ることはある。曾て  $\text{H}_2\text{O} = 80\% / 1$ 、溶解  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量約  $60\% / 1$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  約  $75\% / 1$  の溶液を 0.1 N HCl にて滴定し、メチルオレンジの終點附近に於て、この溶液の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を分析したるに含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量の 10% 内外のものがすでに  $\text{AlCl}_3$  として液中に溶解したるを見た。

次に炭酸根を知る爲に鹽化バリウムを挿入することに依つて炭酸根を全部炭酸バリウムとなし、これにフェノールフタレンを指示薬として苛性ソーダだけの量を定め、鹽化バリウムを挿入せずフェノールフタレンにて滴定したる値との差の 2 倍を炭酸ソーダ量となし、圖中の a~b 間の鹽酸量より差引いて計算した。

A cc =  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈澱成生済みの點 (pH=7) に要したる HCl の cc 數

B cc =  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈澱の完全に消へたる點迄に要した HCl cc 數



C cc=フェノールフタレンの終點迄の HCl cc の數

D cc=鹽化バリウムを加へての終點迄の HCl cc 數

$$\{ (AB) - (C - D) \} K / \text{試料cc} = \text{Al}_2\text{O}_3$$

一般にAとCとは殆んど差異を生じない故A=Cとして實驗を行ふも大差がない。Kは使用せるHCl液が0.1NなればK=1.699なる時に1立中の $\text{Al}_2\text{O}_3$ グラム數となる。同様0.0116なれば1立中の $\text{Al}_2\text{O}_3$  Mol 數となる。これは計算量であつて實際のKの値には多少の修正を要する様である。今實驗値を擧げて比較すると

No.	$\text{Al}_2\text{O}_3$	NaOH	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
1	37.2 g/l	58.4 g/l	15.0 g/l
2	31.0 "	48.0 "	63.0 "
3	28.8 "	44.8 "	95.4 "

なる3種の液を取り特に $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の濃度を異にしたるものを0.1N-HClにて滴定した。その結果K=1.699なる計算値に對し

No.	1	2	3
K	1.75	1.77	1.68

となつた。以上述べた鹽酸滴定分析は明礬石の苛性ソーダに依る溶解度を試験する時に使用せられて居り、この場合にはアルミン酸ソーダ液が大體 $\text{Al}_2\text{O}_3=80\%$ 位の濃度にて、之を上下して居るので、Kの値としては、1N-HClを使用して、 $18.0(\text{Al}_2\text{O}_3\text{g/l})$ なる値を用ひてゐる様である。尙夜間はメチルオレヂを指示薬として使用する事は可なり識別困難なる故、その代りに $\text{PH}=3.0\sim 4.6$ なるブロム、フェノールブルーを使用してゐる。

以上が大體鹽酸規定液を使用してアルミナの分析を行ふ方法であるが、この方法は始めにも述べた通り(1)試料液が比較的純粹なる必要あること(2)指示薬の終點が明瞭でないこと(電壓滴定法にても同様)(3) $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlCl}_3$ なる反應が比較的緩慢なることの缺點がある。或は(3)の缺點は液を熱しつゝ滴定してはどうかとも考へられるが、熱溶液として滴定する時は $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沈澱はその粒子を大にする爲却つて反應を遅くせしめることになる。

### III 弗化ソーダに依る分析法

この分析法は $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ なる化合物が水溶液内に於ても比較的安定な存在である處よりして、既知濃度の弗化ソーダ溶液を用ひアルミン酸ソーダ液中のアルミニウム分と結合せしめ、弗化ソーダ量よりしてアルミナ量を決定する方法である。

結合された弗化ソーダ量を決定する方法としては、今迄に色々試みられた様であるが、以下述べる $\text{F}^{+++}$ と結合せしめて決定するのが最も明確な値を得る様である。

先づアルミン酸ソーダ液をとり1N-HClにて中和し、更に水酸化アルミニウムの沈澱を消失せしめ清澄な液を得る。これに全部の $\text{Al}^{+++}$ を $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ に必要な量よりも過剰に弗化ソーダ溶液を加へ過剰の弗化ソーダを $\text{FeCl}_3$ の規定液にて滴定して弗化ソーダを $6\text{NaF} + \text{Fe}^{+++} = \text{Na}_3\text{FeF}_6 + 3\text{Na}^+$ なる反應により沈澱せしめる。この際始めよりKCNSを加へて置くときは $\text{FeCl}_3$ の過剰の

一滴にて $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ の血赤色を生ずる故、この色の消失しない點を以て滴定の終點とする。

準備液としては、

1、 $M/10$   $\text{FeCl}_3$  液

ヨードメトリーにてその係数を定めて置く。

2、 $\text{NaF}$  液

市販の  $\text{NaF}$  約 30g をとり、水 1 立に溶解して作る。この液が  $M/10$   $\text{FeCl}_3$  液に對する對應値を豫め定めて置く。その定め方は  $\text{NaF}$  液 10cc をとり、固體  $\text{KCNS}$  を少量加へ全體を約 30cc となしこれに約同容積のアルコールを加へ、更に固體  $\text{NaCl}$  を多量に加へて飽和せしめ、(食鹽が液底體として残る程度がよい) これを  $M/10$   $\text{FeCl}_3$  にて滴定する。 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  の血赤色が現はれて暫時振盪するも消失しない點を滴定終點とする。

作業法としては、今アルミン酸ソーダ液を 1cc とつた場合を示すと 1N-HCl にて先づ中和し更に水酸化アルミニウム沈澱が丁度消失する迄加へ次に弗化ソーダ液 30cc を加へてこゝにてパラエトロフノールを指示薬として苛性ソーダにて中和し、其の中和點にて止め、次に 1NHCl 0.5~1.0 cc を加ふ。これに固體ロダン加里を少量加へ食鹽を固體のまま加へて飽和せしめ全液と約同量のアルコールを加へたる後  $M/10$   $\text{FeCl}_3$  にて滴定し  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  の血赤色の消失しない點を以て終點とする。

計算法としては、 $\text{NaF}$  溶液 1cc は  $M/10$   $\text{FeCl}_3$  液の a cc に相當するものとする。加へた  $\text{NaF}$  溶液を N cc とする。又  $M/10$   $\text{FeCl}_3$  液の要せる量 b cc の係数が f であるとする時は試料液 1cc 中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は次の如くなる。

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ g} = 0.005097 \times (\text{na} - \text{b}) \text{ f}$$

$$\text{又は } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ \%} = 5.097 \times (\text{na} - \text{b}) \text{ f}$$

〔以上、日本電氣工業株式會社 西村儀作氏研究〕

このⅢの方法もⅡのものと同様液中鐵分を含有する時は分析出來ぬ。更にⅢ法に於いては分析中多量のアルコール及食鹽を必要とすること及び多少の熟練を必要とすること等の缺點ある爲、Ⅱの HCl 滴定法よりは正確な値を得ると云はれてゐるが、尙現在實際には使用されてゐない様である。

以上述べた分析法以外にも尙アルミニウムの分析法は種々あり得る理であるが唯此處では世界のアルミニウム工業に遅れて、最近動き出した日本のアルミニウム工業の一工場で、かゝる分析法も少しばかり使用されつゝあると云ふことで、御紹介迄に書上げたものである。

## 極 性 の 話 (承 前)

山 口 榮 一

17  $P_E$  と  $P_A$  分子屈折 外部電場の作用を受けざる分子荷電系の不均齊性と分子構造との關係は已に述べたれば進んで外部電場が分子構成上に及ぼす影響を述べんとす。却説一つの物質の  $P$  は  $P_E$ 、 $P_A$  及  $P_M$  の和にて示され、又  $P_E$  と  $P_A$  の和は  $4\pi N\alpha_0/3$  に等し。但し  $\alpha_0$  は單位の強さの電場内に於て1個の分子内に誘導せられたるモメントにして荷電  $e$  が外部電場の作用により變位を受けたる時、この荷電に働く復原力と變位量との比 (恒數) を  $f$  とすれば  $\alpha_0$  は  $\Sigma e^2/f$  にて表さる。故に  $P_M$  の影響が表はれざる程度の波長にて求めたる屈折率を  $n$  とする時は分子屈折  $(n^2-1)M/(n^2+2)d$  は  $P + P_A$  に等し、然るに多數の物質の屈折率は可視線に對する値が専ら知られ居る故此等の値は光波電場に於る原子又は原子團の歪みの影響を包含せず、従つて此等の値より計算せる分子屈折は  $P_E$  を表はすものと考ふべし。假令 (30) 式の如き關係を利用し、無限大の波長に對する屈折率を外挿的に求めたりとするも、斯る値は電子に基因する分極を近似的に表はすに過ぎずして、赤外線範圍の周波數を有する荷電振動體の影響  $P_A$  を與へず。又  $P_A$  の値は通常小にして無視し得ること多く且つ無限大の波長に對する屈折率外挿値を用ふるも、分子屈折僅かに減少するに過ぎざる故、上述の如く可視線に對する  $n$  より計算せる分子屈折を以て直ちに  $P_E$  を表はすものと考ふべし。即ち

$$P_E = (n^2-1)M/(n^2+2)d = 4\pi N\alpha_0/3 = 4\pi N/3 \times \Sigma e^2/f \quad (45)$$

原子屈折とイオン屈折 Lorenz-Lorentz の分子屈折計算式發表以來、分子屈折は經驗的に構成的性質なりと考へらる。即一つの化合物の分子屈折は之を構成する各原子の屈折の和と見做さる。換言すれば該化合物を構成する各元素の1瓦原子量は原子屈折と稱する夫々特有なる値を有し、この聚合がこの化合物の分子屈折をなす。但し二重結合、三重結合を含む時は之に相應して分子屈折増加し、又共軛系は更に之を増加せしむ。猶ある元素の原子屈折は其結合様式により異なる値を有す。例へばエーテル、カルボニル基、水酸基に含まるゝ各酸素の原子屈折は夫々異なる。即二重結合、三重結合、共軛系、(時に結合の様式)の存否を考慮すれば、各元素の原子屈折より種々の化合物の分子屈折は概ね確實に算出し得らるゝ事よく知らる。即特殊の場合を除けば各元素、不飽和結合は夫々特有なる原子屈折を有す、されどかゝる事實及特別の場合に原子屈折が變ずる事實に對する説明は近年始めて與へられたるなり。

第零及 V—VII 族元素の内、任意の同族元素を原子量の順序に配列し、其屈折の比を求めれば略 1:4:6:10 となる。例へば零族について云へば、Ne, Ar, Kr 及 Xe の D 線に對する屈折は夫々 1.00, 4.20, 6.37, 10.42 なり。イオン屈折も亦同様の性質を有する事計算せられたり。又 Bohr の原子構造に關する理論をも考慮して導かれたる關係式  $P = 4\pi N r^3/3$  よりイオン半徑を求めれば他の方法の結果と

同じ桁の數を得。このイオン屈折の算出に於て  $H^+$  は電子を有せざる故其イオン屈折は零と假定せらるれば  $NaCl$  の如き鹽の分子屈折と相當酸即  $HCl$  の分子屈折との差は  $Na^+$  のイオン屈折を與ふべき理なり。例へば次式の化學記號がイオン屈折を示すものとすれば次の如き結果となる。

$$\left. \begin{array}{l} NaCl-HCl=0.74 \\ NaNO_3-HNO_3=0.76 \\ \frac{1}{2}Na_2SO_4-\frac{1}{2}H_2SO_4=0.71 \end{array} \right\} Na^+(\text{平均値})=0.74 \quad \left. \begin{array}{l} KCl-HCl=2.85 \\ KNO_3-HNO_3=2.80 \\ \frac{1}{2}K_2SO_4-\frac{1}{2}H_2SO_4=2.89 \end{array} \right\} K^+(\text{平均値})=2.89$$

上の方法は近似値を得る場合には有效なるも、精密を要する場合には水素核の影響の無視し得ざるものなる故不確實の結果を得る虞あり。種々のイオンのスペクトルより  $\alpha_0$  を算出する時は(45)式を用ひ屈折率より算出せる値と同程度のものを得、今  $C$  を同じ電子數を有するイオンの群列に於る電子群に特有なる定數、 $Z_e$  をイオン核の有効荷電の數とすれば次の關係あり、

$$\alpha_0 = CZ_e^{-3} \quad (46)$$

但し  $Z$  を原子番號、 $y$  を  $X$ -線スペクトル表示法に對する Bohr-Caster の研究結果より導かれたる數とすれば  $Z_e = Z - y$  なる關係あり。(即  $K, L, M, N$  及  $O$  列に對する  $y$  の値は  $0, 6, 13, 28,$  及  $46$  なり) 例へば 2 個の電子を有する原子及イオン即  $He, Li^+, Be^{++}, B^{+++}$  の  $Z_e$  は夫々  $2, 3, 4, 5$  にして  $C$  は約  $1.8$  なり。更に  $O^{--}, F^-, Ne, Na^+, Mg^{++}, Al^{+++}, Si^{++++}$  の  $Z_e$  は順次に  $2$  乃至  $8$  にして  $C$  は約  $24.7$  なり。即  $Z_e$  の増加は緩かにして  $C$  の増加は急激なり。屈折より計算せる  $\alpha_0$ 、及  $Z_e$  の値を (46) 式に代入し  $C$  が恒數となるや否やを驗し同式檢討せられたるが、同一電子數を有する原子—イオン群列に於ては  $C$  は殆んど恒値を示す。故に同一電子數の群列に於ては有效核荷電量の増大に伴ひ  $\alpha_0$  は減少し、又電子群の増大に伴ふ  $C$  の急激なる増加は  $\alpha_0$  を増加せしむる事となる。換言すればイオン核荷電量の増大に伴ひ、之に結合せる電子の變位性は減少し、又イオン核—電子間の距離の増大に伴ひ、電子の變位性は増加す。

零族氣體の分子屈折と、ハロゲン、アルカリ各イオンの屈折の和よりイオン屈折を算出するに當り、已に上述の考へは定性的に用ひられたり。ハロゲン、アルカリ各イオンの屈折の和は種々の濃度の鹽類溶液に對し測定せる屈折の値より外挿的に、無限に移釋せる溶液の値を算出する事により求めらる。然るに鹽類の分子屈折を求むるに當り、必要なる水の屈折の値として純水の値を用ひ溶液をなす水の値は用ひられざりしなり。即水の分子屈折に對する鹽類イオンの影響、及イオン屈折に對する水の分子の影響を無視せるなり。されば之に基く僅少の誤差は免れ難きも無限稀薄溶液に對する分子屈折外挿値は各イオン屈折の和を與ふるものと考ふるを得。次表は斯る方法にて得られたるイオン屈折の和にして、同時に固體鹽類の屈折をも附記せり。

第10表 稀薄溶液及固體のハロゲン化アルカリのソデウム-D線に對する分子屈折

	F		Cl		Br		I	
	溶液	固體	溶液	固體	溶液	固體	溶液	固體
Li	2.38	2.34	8.58	7.59	12.25	10.56	18.82	15.98
Na	3.00	3.02	9.20	8.52	12.87	11.56	19.44	17.07
K	5.03	5.16	11.23	10.85	14.90	13.98	21.47	19.75

Rb	6.38	6.74	12.58	12.55	16.5	15.78	22.82	21.71
Cs	9.04	9.51( $\alpha$ )	15.24	15.25( $\beta$ )	18.91	18.46( $\beta$ )	25.48	24.27( $\beta$ )

この無限稀薄溶液に於る値は水分子にて圍まれたるイオン屈折の和なるが、水分子はある程度の影響を與へ又已述の如くイオンの水分子に對する影響も存する故、上表の値は此等の影響を含む。固體に於る値は同じくイオン屈折の和なるが、イオン相互間に働く力の影響を含む。

上表に示せるが如き分子屈折は概ねソヂウムD線に對して求められたるものなるがD線に對する分子屈折をを以て表せば(45)式の $P_E$ はRにて置換ふるを得、從つて(45)と(45)式より次の關係を得。

$$R=4\pi NC/3Z_e^3 \quad (47)$$

已述の如く $O^{--}$ ,  $F^-$ ,  $Ne$ ,  $Na^+$  の $Z_e$  は順次に 2, 3, 4, 5 にして、この群列に於るCは 1.8 内外にして同一なる故次の關係を得。

$$R_{O^{--}}/R_{F^-} > R_{F^-}/R_{Ne} > R_{Ne}/R_{Na^+} \quad (48)$$

他の群列に對しても同様の關係成立す、又次の如き關係ある事も明なり、

$$R_{He}/R_{Li^+} > R_{Ne}/R_{Na^+} > R_{Kr}/R_{Rb^+} > R_{Xe}/R_{K^+} \quad (49)$$

此等の關係は又單に定性的考察よりも得らるゝものなるが各イオン屈折の算出に用ひられたり。即下の如し。上表より $R_{Na^+} + R_{F^-} = 3.00$  又 $R_{Ne} = 1.00$  (第11表参照)、之等の値を上の不等式に代入すれば $R_{Na^+} > 0.39$  となる。又 $R_{Na^+} < R_{Ne}(1.00)$ にして且つ $R_{K^+} - R_{Na^+} = 2.03$  (第10表参照)なる故 $R_{K^+} < 3.03$ を得。然るに $R_A = 4.20$ なる故 $R_A/R_{K^+} > 4.20/3.03$ 即 $R_A/R_{K^+} > 1.39$ 、然るに $R_A/R_{K^+} < R_{Ne}/Na^+$  故に $R_{Ne}/R_{Na^+} > 1.39$ 、然るに $R_{Ne} = 1.00$ 、故に $R_{Na^+} < 0.72$  從つて $0.39 < R_{Na^+} < 0.72$ 、さて便宜上 $0.39$ と $0.72$ の平均値 $0.55$ を以て $R_{Na^+}$ とす、從つて $R_{F^-} = 3.00 - 0.55 = 2.45$ となる。此等の値を用ひ、上表の値より、イオン屈折を求め得べし、勿論 $R_{K^+} - R_{Na^+} = 2.03$ の如き關係も必要なり。

上の方法により $R_{Li^+}$ を求むる時は $-0.07$ となり、不合理なる結果に到達す、イオンを圍む水分子に對するイオン影響を無視せるに基く。陽イオンが陰イオンに接近する時後者の電子は變位を受け陽イオンの核が之等の電子に對する引力を増加する爲陰イオンの屈折は減少す。陰イオンが歪みを受け易き程この減少度は大となる。例へばハロゲンイオンの屈折が水素イオンの結合によりうる減少度はハロゲンの原子量大なる程増加す(第12表)、又第10表に示す如く固體鹽類の分子屈折(イオン屈折の和)は、陰イオン原子量増大し、歪みを受け易くなる程、溶液に於るイオン屈折の和より小となる傾向あり。又陽イオンの周圍の電場強き程即其容積小にして荷電量大なる程、陰イオンは歪みを受け易くなる。例へば固體鹽類に於て $Li^+$ に基く陰イオン屈折の減少は $Na^+$ に基く減少より大なり。水の分子屈折は $3.76$ にして小なるが陽イオンに基く水分子の歪みは $Cl^-$ 乃至 $I^-$ の如き大なる陰イオンに基く歪より小なり。

一つのイオンが附近のイオン又は分子より充分に遠ざかり、其性質が之等附近電場の影響を受けざる時氣狀イオンと名付く。氣狀 $Li^+$ の屈折はHe原子の屈折より小なるが、 $R_{\text{氣狀}}/R_{\text{アルカリ金屬イオン}}$ は $He-Li^+$ の時最大にして、 $R_A/R_{K^+}$ ,  $R_{Ne}/R_{Na^+}$ の値より類推して約2.5なり考へらる。然るに $R_{He}$ は $0.50$ なる故 $R_{Li^+}$ は $0.2$ なり。之と水分子屈折減少の影響を無視して求めたるR

$n_{Li^+} = -0.07$  とを比較すれば  $Li^+$  による減少は  $0.02 - (-0.07) = \text{約}0.3$  となる。  $Na^+$  も同様に水の分子屈折を減少すべきも  $Na^+$  の大きさ大にして、電場の強さ小なる爲減少は小なり。已述の如く  $R_{Na^+}$  の概算値は 0.55 なりしが其の後 0.50 なりと補正せられたり、而して水の分子屈折低下は 0.3 にして  $R_{Na^+}$  の溶液に於る値は 0.2 なること算出せられたり。溶液に於る  $R_{Li^+}$  の見懸けの値  $-0.07$  にして  $R_{Na^+} = 0.5$  より約 0.6 少く、氣狀  $Li^+$  の屈折 0.2 にして  $R_{Na^+}$  より 0.3 少き故  $Li^+$  による水の分子屈折低下は  $Na^+$  による場合に比し 0.3 大なるものと考へられたり。然るに後者の値は 0.3 とせらるゝ故  $Li^+$  による分子屈折の低下は上の計算の如く 0.3 に非ずして 0.6 となる。次に  $K^+, Rb^+, Cs^+$  は  $Na^+$  より更に大なる故之等のイオンによる水の屈折低下は更に順次に減少する故無視し得らるゝ程度となる。

次に一つの陰イオンが他のイオン又は分子に接近する時其の負荷電は後者の核が、其の周囲の電子を引く力に相反する作用を呈する故歪を受け易き性及屈折増加す。斯る考より氣狀  $F^-$  の屈折は 2.50 にして  $F^-$  による水の分子屈折上昇は約 0.3 なりとせらる。  $Cl^-$  以上は  $F^-$  より大なる爲其の水の屈折上昇は小となり無視し得べし。

上の如き計算の結果は勿論近似値を與ふるに過ぎざるも其誤差の量は少く實質的に結果を左右する事なしと考へらる、此結果は下の如し。

第 11 表  $R_D$  (イオン屈折)

		He	Li <sup>+</sup>		Be <sup>++</sup>		C <sup>+++</sup>		C <sup>++++</sup>
		0.50	0.20		0.09		0.05		0.03
0 <sup>--</sup>	F <sup>-</sup>	Ne	Na <sup>+</sup>		Mg <sup>++</sup>		Al <sup>+++</sup>		Si <sup>++++</sup>
7	2.5	1.00	0.50		0.29		0.17		0.1
S <sup>--</sup>	Cl <sup>-</sup>	A	K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>		Sc <sup>+++</sup>		Ti <sup>++++</sup>	
15	2.5	4.20	2.23	1.35	Zn <sup>++</sup>	0.97		0.69	
Se <sup>--</sup>	Br <sup>-</sup>	Kr	Rb <sup>+</sup>	Sr <sup>++</sup>	0.29	Y <sup>+++</sup>		Zr <sup>++++</sup>	
16.3	12.2	6.37	3.6	2.252	Cd <sup>++</sup>	2.6		2.03	
Te <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	Xe	Cs <sup>+</sup>	Ba <sup>++</sup>	2.44	La <sup>+++</sup>		Ce <sup>++++</sup>	
24.4	18.5	10.42	6.3	4.3	Hg <sup>++</sup>	4.0		3.05	
					5.05				

$Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}$  を 1 行低く記せしは其イオン屈折が隣接各行に關係なきを示す。

已述の如くイオン屈折はイオンの増大と共に増加す、又同數の電子を有するイオン—原子群列に於てはイオン屈折は核荷電の増加と共に減少す。例へば He 原子の有する二つの電子により  $R_{He}$  は 0.05 なるも、6 個の正荷電に働かるゝ  $C^{++++}$  の屈折は 0.03 なり。  $O^{--}$  の内部電子殻の電子が  $R_{O^{--}}$  に及ぼす影響は更に小なるべき故  $R_{O^{--}}$  の値は全く 8 個の外殻電子に基くものと考へらる。同様に  $Si^{++++}$  も小なる故  $S^{++}$  の内殻電子群が  $R_{S^{++}}$  に及ぼす影響は小なれば  $R_{S^{++}}$  も全く 8 個の外殻電子に基く。更に大なるイオンに於ては已述の各イオンに於るより内殻電子群の  $R_D$  に及ぼす影響は増加すべきも、其量小なる爲、之等の  $R_D$  は全く外殻電子群に基くものと考ふるも大なる誤な

し。次に8個の外殻電子の各々が  $R_D$  に及ぼす影響を同一なりと考へて (47) 式の  $N$  を  $8N$  にて置き換へれば  $8N$  は  $R_D$  に關係ある電子總數を示す故同式により各電子に働く結合力  $f$  を求め得べし。Kr 及 Xe 原子の外殻電子としてとるべき數 8 若しくは 18 とせられたる時 Smyth は兩原子の外殻電子數を 8 として考へ、 $f$  を算出し原子量と共に一樣に減少する事を認めたるが Kr 及 Xe に對して 18 とする時は Kr の  $f$  は A より著しく大にして Xe に到りて減少する事を見たり。

次表はハロゲンイオン、ハロゲン水素酸分子、及ハロゲン (二原子) 分子の  $R_D$  を對比せるものなるが先づ  $X^-$  及  $HX$  分子の  $R_D$  に關係ある外殻電子數は 8 にして  $X_2$  分子は 14 なる事に注意すべし。

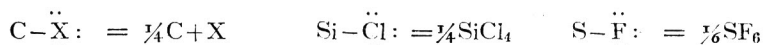
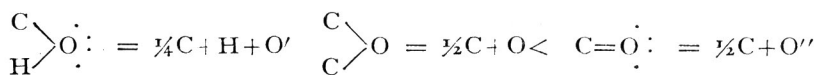
第12表 ハロゲン及ハロゲン水素酸の  $R_D$  及  $f$  の平均値

$R_D$				$f \times 10^{-6}$			$R_D$				$f \times 10^{-6}$		
X	$X^-$	HX	$X_2$	$X^-$	HX	$X_2$	X	$X^-$	HX	$X_2$	$X^-$	HX	$X_2$
F	2.5	(1.9)	2.91	1.85	(2.4)	2.79	Br	12.2	9.14	17.43	138	.51	.47
Cl	8.7	6.68	11.67	.53	.69	.69	I	18.5	13.75	31.97	.25	.13	.25

水素核がハロゲンイオンと結合してハロゲン水素酸分子を構成する時、この結合に關する電子のみ影響をうくるものと考へ得るとせば、他の六個の外殻電子に基く分子屈折はイオン屈折の  $\frac{3}{4}$  なるべく結合電子對に基く分子屈折は HF の分子屈折とイオン屈折の  $\frac{3}{4}$  との差なるべきなり。然るに上表よりこの差を求むる時は殆んど零となる故、ハロゲン水素酸の結合電子は兩核に緊着し殆んど變位せざるものと考へ得るが如し、又この結合更に強く以上の如く計算して、結合電子對が分子屈折に及ぼす影響が負數となる結果を得る場合あり、この時は結合電子對以外の電子も或程度 (結合電子の場合よりは少き程度) の變位性減退を蒙るものと考ふべし。恐らく外殻電子對は總て其分子内の位置により大小の差はあるも分子屈折に關係あるものと考ふ。又前表に附記せる  $f$  の平均値を視るに HF に於る電子の變位性に比し、 $F_2$  分子の電子の變位性大なるを知る。されど原子半徑の増大するに従ひハロゲン分子に於る結合の影響は減少し、 $I_2$  分子に到りては其電子の緊着性  $I^-$  に於ると殆んど同じく、ハロゲン原子量増大と共に分子解離性の増加する事實と一致す。之に反しハロゲン化水素に於る結合の影響は分子量増加に伴ひて少しく増加するものなるが次項に於て説くべし。

**電子群の屈折** 分子内に於る電子の位置を考慮し、特定の電子群が分子屈折に與ふる影響は原子屈折より結合屈折を算出するに用ひられたる簡單なる關係及び之に類似せる關係を利用して求むるを得。此等の關係を例示すれば下の如し。

$$(C-H) = \frac{1}{4}C+H \quad (C-C) = \frac{1}{2}C \quad (C=G) = C+1' \quad (C\equiv C) = \frac{1}{2}C+1''$$



上の諸式に於て原子を結ぶ横線は結合電子對を示し、各黒點は結合に關係なき、變位性の電子を示す。上式は結合の屈折が上記二様式の電子群の存在にのみ基くものと考へて得られたる事は明瞭ならん。又 H, C, O', O<, O'', X, SiCl<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub> 等の記號は水素、炭素、水酸基酸素、エーテル酸素、



カルボニル酸素、ハロゲン、四鹽化珪素、六弗化硫黄の原子又は分子屈折を表はし、 $1=, 1=$ は二重  
及三重結合に基く屈折を示す。上の關係により求めたる各電子群屈折の値は下の如し。

H-H	2.08	C-H	1.705	C-C	1.209	C=C	4.15	C≡C	6.025
C-Si	2.30	C-Zn	4.73	C-Sn	4.02	C-Hg	6.91	C-Pb	5.02
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{N} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	5.63	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{N} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	5.13	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$	4.81	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$	4.65	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{P} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	11.9
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{P} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$	11.28	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	3.76	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	3.23	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$	2.85	$\begin{array}{c} \text{B} \\ \diagdown \\ \text{B}-\text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$	3.39
$\text{C}=\ddot{\text{O}}:$	3.42	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	(4.1)	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$	3.24	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{S} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	9.57	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{S} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	9.40
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{S} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$	9.18	$\text{C}=\ddot{\text{S}}:$	10.61	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{Se} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	12.34	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{Se} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$	11.96	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{Te} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$	17.45
$\text{S}-\ddot{\text{F}}:$	1.95	$\text{Se}-\ddot{\text{F}}:$	2.23	$\text{Te}-\ddot{\text{F}}:$	2.47	$\text{B}-\ddot{\text{C}}\text{e}:$	6.99	$\text{B}-\ddot{\text{B}}\text{r}:$	9.98
$\text{C}-\ddot{\text{F}}:$	1.60	$\text{C}-\ddot{\text{Cl}}:$	6.57	$\text{C}-\ddot{\text{Br}}:$	9.47	$\text{C}-\ddot{\text{I}}:$	14.51	$\text{Si}-\ddot{\text{Cl}}:$	7.04
$\text{Si}-\ddot{\text{B}}\text{r}:$	10.21	$\text{Ti}-\ddot{\text{Cl}}:$	(9.32)	$\text{Sn}-\ddot{\text{Cl}}:$	8.63				

此等の數字に基き  $n-$  及  $i-$   $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, n-\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}, (\text{CH}_3)_3\text{COH}, (\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}, \text{CO}_2, \text{CS}_2$  の分子屈折を算出すれば 19.48, 19.48, 12.96, 22.20, 22.20, 28.65, 6.84, 21.22 にして之に對する實驗値は 19.43, 19.59, 12.78, 22.14, 22.22, 28.54, 6.71, 21.36 なり。即兩値の差は實驗誤差の範圍内に屬し、且つ僅少なる結合様式の差に基くものとせらる。上表より明なる如く、 $\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{H}, \text{H}-\text{H}$  の各結合電子對が各原子に保持せらるゝ強さは  $\text{C}-\text{C}$  最大にして  $\text{H}-\text{H}$  最小なり。前表に於て横線にて示せる原子結合の中、單結合、二重結合、三重結合をなす二原子の共有電子數が夫々 2, 4, 6 なりとし、此等の結合に於る各電子に、作用する力  $f$  を求むれば次の如し、但し  $f \times 10^{-6}$  として示す。

H-H 0.56    C-H 0.679    C-C 0.958    C=C 0.558    C≡C 0.576    C-Si 0.504

然るに結合二原子の距離を平衡位置より 0.1 Å 伸ばすに要する力を熱力學的數値より計算すれば  $\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{H}, \text{H}-\text{H}$  に對し夫々  $5.85 \times 10^{-4}, 4.78 \times 10^{-4}, 4.60 \times 10^{-4}$  ダインなり、又分子内の一電子を其有效位置より 0.1 Å 變位せしむるに要する力は  $f \times 10^{-9}$  ダインなり。故に  $\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{H}, \text{H}-\text{H}$  の諸結合に於て一電子を 0.1 Å 變位せしむるに要する力は夫々  $9.58 \times 10^{-4}, 6.79 \times 10^{-4}, 5.6 \times 10^{-4}$  ダインにして原子を變位せしむるに要する力と同じ桁にして、其の順序も亦同じ。されば  $\text{C}-\text{H}$  結合電子に對し H 核が作用する力は  $\text{C}-\text{C}$  結合に於て C 核が結合電子に及ぼす力より小なり。金剛石の C 原子の外側電子の有効位置が各原子の中間に對をなして在るものと、X 線分析の結果より想像し得らるゝ所なるが、果して然りとせば各原子は隣接 4 原子と夫々一對の電子を共有し居るものと考へ得べく、従つて各電子に働く力  $f$  は金剛石の屈折率及密度より計算するを得、此の如くして得らるゝ  $f$  の値は  $1.10 \times 10^6$  ダインなるが  $\text{C}-\text{C}$  結合電子に作用する力  $0.958 \times 10^6$  ダインに近似す。次に珪素原子核は炭素核より大なる荷電を有するも  $\text{C}-\text{Si}$  結合に於て珪素原子核

と結合電子對との距離大なる爲この相互間に働く力は小なれば C-H 結合に於る結合電子對に比し遙かに弛やかに保持せらる。又二重及三重結合の各電子に働く力の小なることは添加反應の起り易き事實と一致す。猶二重結合に比し三重結合に於る電子に作用する力の稍大なる事は三重結合を有する分子の不飽和性が二重結合より小なる事實と一致す。

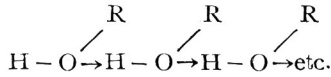
已掲イオン屈折の中  $Zn^{++}$  の値は 0.29 にして亞鉛のメチル及エチル化合物の分子屈折より計算せる C-Zn 結合の電子對の屈折は 4.73 なる故此値は一部 内部電子殻の影響を含むものと解せらる。C-Hg, C-Sn, C-Pb に於る此影響は更に大なるものならん。されど此等の値より原子形状の増大に伴ひ電子に働く力の減少する一般性は認めらる。電子群屈折の表に於る爾餘の値は 8 個電子群に對するものにして此中 1-3 對が結合電子をなすものなり。Ti- $\ddot{C}l:$ , 及 Sn- $\ddot{C}l:$  の中、前者は分散大なる爲此値は稍不確實なるも共に Ti 及 Sn 原子内部電子核の影響を含む、さればかゝる影響は他の電子群屈折の値に於ては無視するを得。

$NH_3$  及アミン類の分子屈折より計算せる N 電子群の屈折より、N に結合せる C は H より電子緊着力の大なるを觀る。而して  $\begin{matrix} H \\ \backslash \\ H-N: \\ / \\ H \end{matrix}$  より  $\begin{matrix} C \\ \backslash \\ C-N: \\ / \\ C \end{matrix}$  に進むに従ひ順次に増加す、されど外部電子殻半徑大なる P に於る C, H 置換の影響は小なり、酸素族電子群の場合に於ても C が呈する電子緊着力は H より大にして、電子群の増大に伴ひ (例へば S), C, H 置換の影響は減ず。次に  $\begin{matrix} C \\ \backslash \\ C \\ / \end{matrix} \ddot{O}:$  の C 1 原子を Si に置換すれば電子緊着力は減ず、又第 2 の C を H にて置換すれば更に減少す、但し後者の値は珪酸溶液に對する測定結果より算出せるものなれば稍不確實なり。 $\begin{matrix} C \\ \backslash \\ C \\ / \end{matrix} \ddot{O}:$  の C 1 原子を B にて置換すれば B の核荷電小なる爲電子緊着力は減ず、この影響は又 B- $\ddot{C}l:$  及 B- $\ddot{B}r:$  の屈折が C- $\ddot{C}l:$ 、C- $\ddot{B}r:$  より大なる事實となりて表はる。電子群屈折に於る C, H 置換の影響は又 C- $\ddot{X}:$  及 H- $\ddot{X}:$  (第 12 表) を對比すれば明に C-F の C を H にて置換する時電子緊結力減ずるを觀る。されど C- $\ddot{C}l:$  に於ては此影響減じ更に Br, I に到りては却つて緊結力増加す、隣接原子群の増大に伴ひ C 核と結合電子對との距離は變ぜざるも核は電子群中に順次侵入するものと思ふ。

C- $\ddot{O}:$ , C= $\ddot{S}:$  の屈折と  $\begin{matrix} C \\ \backslash \\ C \\ / \end{matrix} \ddot{O}:$ ,  $\begin{matrix} C \\ \backslash \\ C \\ / \end{matrix} \ddot{S}:$  とを比較すれば前者の電子緊結力小なるを知る。即二重結合電子對緊結力の小なる例なり。又共扼二重結合系屈折の大なるは二重結合附近の電子緊結力の小なる事を示す。

分子間作用の屈折に及ぼす影響 イオン相互の影響、及イオンが水の分子に及ぼす影響は已に説きたり。分子は全體として中性なる故分子が附近の分子の屈折に及ぼす影響は小なる筈なり。實際  $C_7H_{10}$  と  $C_4H_9Cl$ ,  $C_4H_9Br$ ,  $C_2H_5I$ ,  $C_7H_{15}Br$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $C_4H_9OH$  等との混合物の屈折は  $P_{E1-2} = C_1 P_{E1} + C_2 P_{E2}$  の式によりて算出せる値と一致す。即各成分は他の成分に關與せざることを示す。

此事實は分子會同と關聯して考ふれば興味ある事柄なり。Sidgwick によれば會同性分子の大部分は OH 基を有す、即 H は受體として、又 O は與體として、次の如く働きて會同するものなりと云ふ。



$\text{H}_2\text{O}$ のHをCにて置換すれば屈折減じ、又OHに順次 $\text{H}^+$ を添加する時屈折減ずる事知らる。故にOH基にC結合せる時之にH結合すれば屈折減すべきならん。猶此Hが上の式の如く已に他の分子のOに結合せる時この間の結合電子對緊着力は恐らく第二の酸素により弱めらるものと考へらる。この減少作用は屈折を増加し、C結合がOH基屈折を減少せしむる影響を相殺せんとする傾向を生ず、然れ共完全なる相殺の起るものとは思はれず、されば上式の如き會同はアルコールの分子屈折を大いに減少せしむるものと考へ得べき理由あり。而して會同度は他の液體の添加により大いに變化し、濃度の函數なるべきもアルコールの場合には此現象は明かに認められず、此上式と背馳する事實なり。更に會同性アルコールと其蒸氣との分子屈折の差が非會同性の $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ に於る差より小なる事實あり。一般に分子屈折が分子状態、溫度、濃度の變化によりうる影響の少きは寧ろ異とするに足る。

以上數回に亘りて述べたる處は(1)  $\mu$ と分子構造との關係(2) Rと電子群構造との關係なり。溶質の状態(膨潤度、會同率)とP又は $P_M$ との關係に關しては殆んど述べざりしも例へば會同性について云へば外的條件の變化により會同の有様を異にし分子内に偏在する双極子の影響は或は増加し、或は減少し必ずしも一ならず。又 $P_E$ 及 $P_M$ 測定の理論は正とするも僅少の不純物の影響が結果に及ぼす所は大なるものあり、充分の確度を有する數値は意外に尠く諸家の結果一致せざるもの尠からず。茲に此等の數字に基きて速斷する事は稍當を得ざるものあり。以上の程度に於て筆をおく所以なり。

(終)

[Abstracts From Original Papers]

## Fundamental Studies on the Extraction of Vanadium Salts.

### I The Separation of Vanadium from Ferrous Iron.

By Shhe-i Uno and Toshio Izumo

In view of the extraction of vanadium from vanadium containing materials and the recovery of vanadium from waste catalyzers, we studied the hydrogen ion concentration at which hypovanadic acid is precipitated when the aqueous solution of alkali is added to the acidic solution of vanadyl sulphate. The followings are abstracts from the original paper.

(1) For the determination of hydrogen ion concentration, we used antimony electrode, made by ourselves, which had been previously calibrated by comparing the E. M. F.'s of the cell: Sb-N/10 Calomel, against those of the cell: H<sub>2</sub>-N/10-Calomel, in the Prideaux-Ward universal buffer mixture by successively neutralizing it with sodium hydroxide. The following formula was obtained for the E. M. F. of the cell Sb-N/10 Calomel, between pH 2 and 12 at 18°C.

$$E \text{ (volt)} = 0.0940 + 0.0553\text{pH}$$

(2) On running sodium hydroxide solution, step by step, into acidic solution of vanadyl sulphate, the change of the hydrogen ion concentrations was traced by measuring the E. M. F.'s of the cell Sb-N/10 Calomel. The results are represented in the titration curves of Fig. 5. (Orig. Paper, p.4.) These titration curves indicate that the precipitation pH of hypovanadic acid, H<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, lies between 4 and 5, and about 4 mols of sodium hydroxide are consumed for the complete precipitation of hypovanadic acid corresponding to V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

(3) The same titrations were carried out for ferrous sulphate solution. The results were similar to those which had already been obtained by Hubert T. S. Britton either in the precipitation pH of iron hydroxide or in the alkali equivalent required for it.

(4) Next, by adding sodium hydroxide to the mixed solution of vanadyl sulphate and ferrous sulphate, the changes of hydrogen ion concentration were measured in the similar manner. These results showed that hypovanadic acid and ferrous hydroxide each precipitates at pH 4—5 and 6—3 respectively and consequently that the hypovanadic acid can also be completely separated from the large amount of ferrous salt when the mixed solution beneutralized with alkali to pH 5—6.

(5) From a diluted vanadyl sulphate solution or a diluted vanadyl sulphate and ferrous sulphate mixed solution, hypovanadic acid can not be completely precipitated by the mere neutralization to pH 5—6. The fact can will be accounted for the colloidal properties of hypovanadic acid and therefore it may be pointed out for the complete separation of vanadium from iron by means of the above method, the necessity of studies on the coagulation of hypovanadic acid.

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

## Studies on Some Properties of the Mixture of Portland Cement and Alumina Cement.

By Kei-ichi Akiyama, Kinji Uesugi and Kojiro Kuwahara.

It is well known that the mixture of Portland cement and alumina cement shows very quick setting at a certain range of mixing ratio. This phenomena is interesting, but its theoretical explanations proposed hitherto leaves much to be desired. The authors have been also studied on this problem. In the original papers the results of some preliminary tests are described, and its abstracts are as follows.

First, a Portland cement and an alumina cement (Ciment Fondu) were mixed at various mixing ratios and their setting time were measured. From Fig. 1 (see original paper) it was observed that the mixtures containing 30~70% each one show very quick setting or flash setting.

Next, a little quantity of quick lime was added to the alumina cement. In this case the setting time of alumina cement was quickened, but the effect of quick lime was not violent.

The strength of the mixture of both cements is lower than each one, especially that of the mixture shows flash setting showed no increase at all. These results were given in Fig 3 and 4. Calcium dihydrophosphate was effective to neutralize the quick setting and improve the strength of the mixture.

The heat of hydration of the mixtures were measured by a direct method, that is as follows; a mixture of both cements is mixed with 30% water, placed in a Dewar's vessel which is supported in a brass vessel, then the brass vessel is immersed in a thermostat of  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  and a resistance thermometer is put into cement paste, thus the temperature change is recorded by a automatic recorder.

The results of the measurement are given in Fig. 5. In this case the temperature rise of the mixture which showed flash setting was very high and the speed of heat evolution was rapid, but the total heat of evolution was less than alumina cement alone.

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

# Refining of Light Lubricating Oil Distillate by Phenol.

## Part I.

By

**Tatsu-ichi Hara**

Stability for oxidation and good fluidity at low temperature are the most important Properties of transformer oils, and in the specification of transformer oil, light gravity with high flash point is specially emphasized for the safety maintenance of transformer.

For the purpose to make these superior oils from low grade crudes, author investigate the phenol treating process for the two kinds of light lubricating oil distillate of California crudes from vacuum still. One distillate obtained from naphthenic crudes and other from crude; contain wax and asphalt. Properties of these are as follows.

Distillate "A"	Distillate "B"
Gravity 22.3 A. P. I.	Gravity 27.8 A. P. I.
viscosity (Redwood)	viscosity (Redwood)
at 50°C 58sec	at 50°C 51sec
at 30°C 119sec	at 30°C 87sec
Flash point (p & m) 143°C	Flash point (p & m) 148°C
Cold test below -5°C	cold Test +10°C
Sulphur 0.53%	Sulphur 0.35%

For the "A" 95% phenol diluted with water is used and for the "B" non aqueous phenol is used. By the experimental apparatus, treat both oils with several solvent ratios at different temperature, to estimate the yield and quality of raffinate produced. Compared refined oils from these treatment with the products from ordinary sulphuric acid treating process, at the point of gravity improvement and sludging tendency etc.

The experimental results obtained are summarized as follows:

(1) Gravity of refined oils from phenol treatment is slightly improved by the rise of treating temperature, but the percentage of raffinate obtained and the selective separating power for paraffinic and naphthenic components reduced as more temperature rises. Author decided the suitable treating temperatures as 30~40°C for distillate "A", and 40~50°C for distillate "B".

(2) Examined the gravities and measured the percentage of refined oils produced by treating at 50°C on several ratios of phenol for each distillates and knows that from distillate "A" it can be obtained 63%, 0.900 specific gravity oil by 150% phenol treatment while such light gravity can not obtained by the ordinary sulphuric acid treatment.

(3) Compare the degrees of improvement of gravity produced by the phenol treatment at 50°C on each solvent ratios for the sulphuric acid treatment and knows that 114 lbs. per barrels. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sp. Gr. 1.84) used 2.2 Be' degrees improved while 600% vol phenol treating for "A" distillate 6.6 Be' degrees obtained and for another distillate "B" same

quantity of sulphuric acid improved 3.7 Be' degrees, while phenol treatment obtains 8.3 degree simproved. But about the yield of refined oils, phenol treatments use less percentage than sulphuric acid treatments.

(4) Measured the Decolorizing power of phenol by Dubosque's calorimeter and knows decolorizing power increase along parabolic line with the ratios solvent used increased and treating temperature does not effect the decolorizing power strikingly. Percent of decolorization at 600% phenol treatment on each distillate is 99.1% for distillate "A" and 99.9% for distillate "B" and by sulphuric acid treatment for distillate "B" 93.5% decolorizing power obtained by the quality of 23 lbs. per barrels,  $H_2SO_4$  (Sp. Gr. 1.84) used, and over 93.0% by 45 lbs. per barrels.



## 〔雜 報〕

## 早稲田應用化學會記事

## 會報定期刊行に就て

本會誌は従來年2~3回發行してゐましたが、今後は年4回定期的に發行し度いと思ひます。就ては會員皆様より貴重なる研究の報文、講義、論説、總説或は資料等を多數御寄稿下さる様お願ひ致します。發刊豫定月は1月、4月、7月及10月としました。原稿締切りはその前月5日迄とします。猶ほ本年は創立後13年になりますので本號は第13卷、第3冊第28號としました。重ねて本會發展のため、會員相互のため奮つて御投稿下さる事を御願申上げます。

## I 役員會

昭和11年5月1日日本會定期役員會をレインボーグリルに開催せり。出席者次の諸氏なり。

小林久平、肝付兼英、武富 昇、山口榮一、山本研一、宇野昌平、竹内榮次、原 達一、岸文雄、福島信之助、竹内光雄、石川平七、栗田茂晴、大坪義雄、日野西資長、川崎平衛、宮田隆吉、進藤嘉信、中村 功、藤田信俊、井上 勇、橋爪惟公、佐藤信夫、以上23名。

議事 下記事項に關し審議の上承認及議決せり。

- 1、昭和10年度會務報告の件
  - 2、昭和10年度會計報告の件
  - 3、昭和11年度會計豫算の件
  - 4、役員改選の件
  - 5、小林先生寄附金に關する件
  - 6、役員會費用に關する件
  - 7、會費納入に關する件
- 以上

## II 新入會員歡迎會

昭和11年5月6日レインボーグリルに於て新入會員39名の歡迎會を開催せり。出席者 名  
新入會員氏名

石本經治、入江卓、井上勇、蓮見惠世、原信治、原田駿一、橋爪惟公、遠山正三、大友恒夫、大原正雄、尾立維恒、大島舜、川久保勇雄、好本太郎、吉田忠男、田中正治、永島英一、中原實、中山總一郎、久保田稷亮、鞍掛剛、山本研二郎、前原信正、古田健一、小森正治、兒島正徳、小林清樹、古城鴻介、有地次郎、佐藤信夫、佐々木壺夫、木村泰之、宮武和海、中野大輔、井比亨、野村堯、更科貞夫、南正一、鐘書勤、

### Ⅲ 第43回例會

昭和11年6月6日(土)午後6時麴町區内幸町レインボーグリルにて開催、次の講演あり卒業生の出席も比較的多く自己紹介等あり、9時盛會裡に散會す。

講演 『本邦アルミニウム工業の近況』 宇野昌平氏

當日の出席者氏名次の如し。

小林久平、小栗捨藏、武富昇、山口榮一、山本研一、宇野昌平、秋山桂一、石川平七、宮本五郎、富岡安二、鹿島次郎、阿部望之、澤山源太郎、日野西資長、村田卓、島田國郎、藤崎四朗、呂駟九、武井宗男、山本一郎、本間一雄、山口恒太、磯野好治、松島喬、内海碩夫

(學生) 矢部進、久喜靜次、坂口孝、田中謹吾、完方千里、金子武二、東正夫、勝屋彊、篠原功、山田元四郎、春日井佐太郎、中村功、藤田信俊、淺野佐世保、三橋剛、好本太郎、宮武和海、佐藤信夫、吉田忠男、井上勇、蓮見惠正、橋爪惟公、鞍掛剛、古田健一、中原資郎、大原正雄、大友恒夫 以上52名。

### Ⅲ 會員死亡

昭和11年5月18日會員酒卷倫之助氏(第7回卒業)逝去せらる。眞に痛惜の至りにして本會は御靈前に香料を供へ謹んで哀悼の意を表せり。

### 寄贈圖書 (○印は購入の分)

東京工業試験所報告	第30回	第1—6號	東京工業試験所
〃	第31回	第1號	同上
大阪工業試験所報告	第16回	第7—12號	大阪工業試験所
東京帝國大學工學部紀要	第20回	第11號	東京帝國大學工學部
九州帝國大學工學部彙報	第10卷	第4—6號	九州帝國大學工學部
工業化學雜誌	第39編	第1—5號	工業化學會
日本化學會誌	第57帙	第1—4號	日本化學會
化學工業時報	第9年	第1—23號	化學工業時報社
理化學研究所彙報	第15輯	第1—5號	理化學研究所
海軍燃料廠研究實驗成績報告		第105—108號	海軍燃料廠
同 講演		第9—13號	同上
石油時報	昭和11年	第1—5月號	石油時報社
顔料塗料印刷インキ	第10卷	第1—5號	顔料塗料印刷インキ協會
染料塗料工業藥品新報		第290—297號	染料塗料工業藥品新報社
塗工の魁		第381—395號	塗工の魁新聞社

ペイント		第78—80號	東亞ペイント製造株式會社
セメント界彙報		第332—338號	日本ポルトランドセメント同業會
セメントコンクリート道路		第35—39號	同上
小川香料時報	第9卷	第1—5號	小川商店
纖維素工業	第12卷	第1—5號	纖維素協會
日本護謨協會誌	第9卷	第1—4號	日本護謨協會
日本蠶絲總覽	第7卷	第1—5號	蠶絲科學研究會
日本農藝化學會誌	第12卷	第1—5號	日本農藝化學會
大原農業研究所報告	第7卷	第2號	大原農業研究所
農學研究	第25卷		同上
科學と工業	第11卷	第1—5號	大阪工業研究會
罐詰時報	第卷	第號	罐詰時報社
内外文献彙報		第78—85號	大日本人造肥料株式會社工務部研究課
電氣試驗所研究報告		第389,390號	電氣試驗所
曹達晒粉同業會資料		第178—193號	曹達晒粉同業會
フォトタイムス	第13卷	第1—5號	フォトタイムス社
東京工業大學學報	第5卷	第1—5號	東京工業大學
電氣化學	第4卷	第1—5號	電氣化學協會
寫真新報	第46卷	第1—5號	淺沼商會内寫真新報社
帝人タイムス	第11卷	第1—5號	帝國人造絹糸株式會社
○人絹界	第4卷	第1—5月號	紡織雜誌社
○化學評論	第2卷	第1—3號	化學評論編輯部
○特評公報		第1403—1416號	
○日本化學總覽	第9卷	第1—12號	日本化學研究會
同上	第1卷	第1—5號	同上
プラスチック工業	第5卷	第1—4號	大阪工研協會
染料と藥品		第14—15號	タール化學同業會

### 正誤訂正

尿素とその合成法に就て (第27號)

33頁 15行 正 40% 誤 0%

## 前號目次 (昭和 11 年 5 月發行第 27 號)

## 報 文

- 宇野 昌平 : 新アルミナ製造法に關する研究 (第 1 報) 醋酸アルミニウムの加水分解…………… 1
- 小栗 捨藏・正 任 弘 : ヴィスコース法に於ける凝固液の組成がヴスコース單絲の斷面の形狀に及ぼす影響に就て……………10

## 講 義

- 山口 榮一 : 極性の話 (承前)
- 日野西資長 : 尿素とその合成法に就て

## Abstracts of Original Papers

Shohe-i Uno : A New Method for Preparation of Alumina. I. On the Hydrolysis of Aluminum Acetate Solution.

Sutezo Oguri and Hiroshi Shozu : On the Shape of Cross-Section of Viscose Fibre.

本 定價四拾錢 廣告料 料金は表紙拾五圓、1頁拾圓、半頁六圓。  
誌 規 定 但し圖面挿入の場合は他に代金を申受く。

昭和 11 年 7 月 10 日 印 刷

昭和 11 年 7 月 15 日 發 行

編輯兼 發行人	早稻田大學理工學部 應用化學科内	秋 山 桂 一 日野西資長
印刷者	東京市豊島區高田本町1ノ38	正 木 正 家
印刷所	東京市豊島區高田南町1ノ357	ユニオン社印刷所
發行所	東京市淀橋區早稻田大學 理工學部應用化學教室内	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







創立明治二十年

製品種目

過 燐 酸 肥 料 各 種  
 化 成 肥 料 各 種  
 完 全 肥 料 各 種  
 磷 酸 安 加 肥 母 尼 亞  
 硫 酸 安 母 尼 亞  
 石 灰 窒 素 硫 酸 晒 粉 苛 性 曹 達  
 鹽 酸 晒 粉 苛 性 曹 達  
 砒 硝 酸 晒 粉 苛 性 曹 達  
 アンチアル 硫 化 曹 達 曹 達 灰  
 洗 曹 達 次 亞 硫 酸 曹 達  
 鹽 化 石 灰 鹽 化 滿 掩 鹽 化 亞 鉛  
 硫 酸 苦 土 清 澄 劑 フロライト  
 硫 黃 合 劑 ソヤメント(醬油の素)  
 耐 酸 鐵 器 具 類

資本金三千六百廿五萬圓

東京市麴町區丸の内一丁目八番地

大日本人造肥料株式會社

電話ノ内23  
 代(三三) 三三三  
 (三三) 三三三  
 代(三三) 三三三  
 (三三) 三三三  
 代(三三) 三三三  
 (三三) 三三三  
 代(三三) 三三三  
 (三三) 三三三  
 代(三三) 三三三  
 (三三) 三三三  
 代(三三) 三三三  
 (三三) 三三三

大阪支店

大 阪 市 東 區 高 麗 橋 四 丁 目  
 關 下 關 下 關 下  
 樽 樽 樽  
 小 樽 小 樽 小 樽  
 古 屋 古 屋 古 屋  
 名 古 屋 名 古 屋 名 古 屋  
 伏 木 伏 木 伏 木  
 京 富 京 富 京 富  
 朝 鮮 京 府 南 大 門 通 二 丁 目

木津川工場  
 大和田工場  
 名古屋工場  
 岡山工場  
 小野田工場  
 鏡工場

王子工場  
 小松川工場  
 木下川工場  
 國館工場  
 七尾工場  
 伏木工場  
 富山工場

(呈贈内案業營第次報御)