



Waseda Applied Chemical Society Bulletin

Vol. 14 No. 1 January 1937 No. 30

早稻田應用化學會報

第14卷 第1册 昭和12年1月發行 第30號

報 文

- 小栗 捨藏・武井 宗男 : 纖維素の鹽素處理に依る影響…………… 1
鹿島 次郎 : アルミン酸ソーダ溶液に對する炭酸の作用に就いて(第1報)…………… 5
原 達一 : 石炭酸に依る輕質潤滑油の精製に就て(第2報)…………… 11
小林 久平・水科 元安 : 酸性白土によるアニリンとメチルアルコ
ールとの接觸反應機構に就て (第1報)…………… 17
(第2報)…………… 23

講 義

- 武富 昇 : 北海道に於ける甜菜糖業に就いて…………… 28
宇野 昌平 : 本邦アルミニウム工業概説…………… 34
日野西資長 : フイツシャー法に依る合成液體燃料に就て…………… 44

雜 報

- 小林 久平 : 應用化學科教室と竣成披露會

Abstracts of Original Papers

- Sutezo Oguri and M. Takei : Effect of Chlorination on the Properties of
Cellulose. …………… 48
Jiro Kajima : On the action of Carbonic acid on Aqueous Solutions
of Sodium Aluminate. …………… 50
Tatsu-ichi. Hara : Refining of Light Lubricating Oil Distillates by Phenol. (part I)………… 51
Kiu-hei Kobayashi and M. Mizushina : On the Catalytic Action of Japanese
Acid Clay on Vapour Mixtures of Aniline and Methyl Alcohol. …………… 53

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(電話牛込(34)513—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 進藤喜信 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	付内榮次
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 佐野龍二郎 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 進藤喜信 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成る可く片假名を用ひ、必要に依りては括弧内に原語を用ひられたし。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. 原稿添附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、資料も報文に準す。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稿原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), m²(平方メートル), m³(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), mmHg(濃度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室内本會編輯宛

早稲田應用化學會報

第14卷 第1冊 昭和12年1月 第30號

〔報 文〕

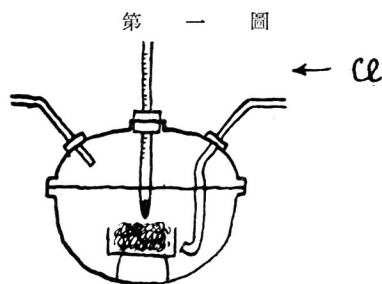
纖維素の鹽素處理に依る影響

小栗捨藏・武井宗男

木材中の纖維素分定並びにパルプの精製に最も普通に用ひらるゝは鹽素及び鹽素化合物なり。鹽素は目的物たる纖維素に變化を與ふる事少なく、而も尙第一の夾雜物たるリグニンと容易に鹽素化合物を生じ取り得るが爲に他の方法に準據して收得せる纖維素に比して最も純良なる物を得られ、草本植物殊に葉等の處理に於いては唯一の方法なりと考へらる。粉細せる木材を鹽素處理せる場合リグニンの鹽化物は鹽素の内部滲透を防ぐが故に反覆溶解するを要す。之が時間、回数と共に取出さるる纖維素の銅價が如何に減少増加を爲すかに就きては厚木博士(工.化,大正13,652)の精細なる研究あり。既にリグニンの除去せられたる纖維素に就きて尙も鹽素處理を行ふに於いては生成せる鹽酸の爲に部分的に加水分解を起し、時に酸化の之に伴ふは當然考へらる可き所なり。今純粹なる纖維素は鹽素處理時間の経過と共に如何に分解、變質の度を増すか、又處理温度の上下は如何なる影響を與ふるかを探査せんが爲に次の如き簡單なる實驗を行ひたり。

實驗操作

試料は標準纖維素 (Ind. & Eng. Chem. 1923. 15 748) を用ひたり。其の銅價はSchwalbe-Braidy法に依り測定したるに 0.0413 であり、粘度は硝酸纖維素をアセトンに溶解し1%の溶液となしオストワルド粘度計にて測定せる結果 798 秒なり。(硝化法後述) 鹽素處理は圖の如き装置を用ひ、上



部より寒暖計を挿入し器内の温度を検し其底部の臺上に試料を置く。通ずる鹽素は過滿掩酸加里と鹽酸とより得し爲に水を一度通じて鹽酸を除き次に硫酸塔三本鹽化カルシューム塔二本を通じて乾燥せり。

試料は絶乾風乾濕潤の三種類に付き三十分、一時間、二時間と各々時間を變へて鹽素處理を施し、温度は測定時季の室温 20°~23°C 並びに 60°C に於いて行へり。鹽素處理を終へたる纖維素は素早く之を取出し、水にて洗ひ、次に生成せる微量の鹽酸を除去せんが爲に約0.1%のアルカリを用ひて洗ひ、次に温水にて洗滌し、次に約十分間熱水で處理して硝酸法に依る粘度を測定し其の變化を調べたり。銅價は Schwalbe-Braidy 法 (銅價少なき場合に適當なるが爲なり)。

硝酸纖維素、用ひし混酸は強硝酸(1.374)接觸硫酸(95%)にして、硫酸63.6%硝酸20.2%水16.2%の組成を有す。温度は18°C、時間は二時間、混酸倍量100倍(重量)硝化時間経過するや直ちに傾斜により出来るだけ混酸を除去し、次いで0°Cに氷冷せる水中に投げ激しく攪拌し洗滌し次いで一夜流水中に洗滌す。更に翌日之を蒸溜水を以つて煮沸する事30分次いで水を變へ、更に煮沸する事二時間、次に之を空中に乾燥し後デシケーター中に貯へて測定に供す。

粘度測定の際にはアセトンを用ひその100c.c.中に試料1瓦含有する如く溶解せり。

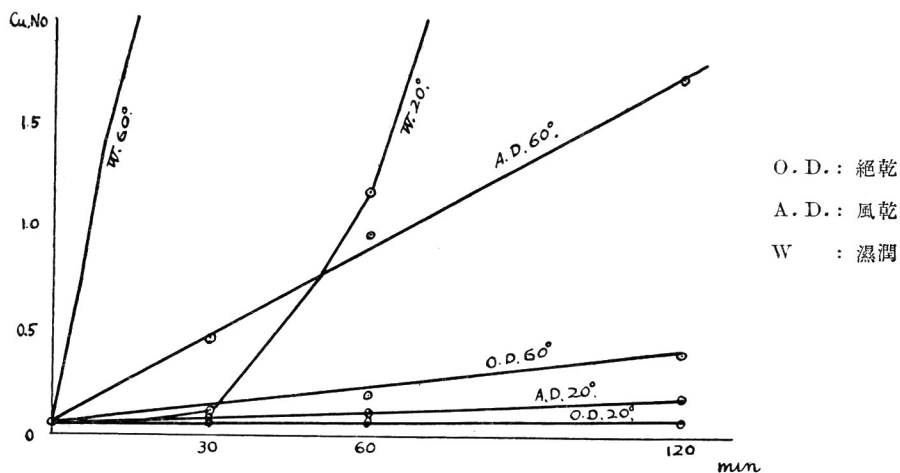
第一表 (常温)

時 間 (分)	絶 乾			風 乾			濕 潤		
	30'	60'	120'	30'	60'	120'	30'	60'	120'
試 料 (g)	1.3202	1.7406	1.3302	1.8139	1.9676	1.7640	1.5833	1.6781	1.0860
鹽素處理後の目方 (g)	1.3832	1.6850	1.3137	1.7958	1.9418	1.7331	1.5648	1.6555	1.0107
損 失 量 (g)	0.0070	0.0186	0.0165	0.0181	0.0258	0.0309	0.0185	0.0245	0.0253
損 失 割 合 (%)	0.50	1.09	1.24	0.99	1.31	1.75	1.17	1.47	6.93
銅 價	0.0486	0.052	0.0735	0.105	0.112	0.181	0.1297	1.170	5.77
粘 度 (秒)	542	319	195	320	178	125	289	87.6	20.7

第二表 (60°C)

時 間 (分)	絶 乾			風 乾			濕 潤		
	30'	60'	120'	30'	60'	120'	30'	60'	120'
試 料 (g)	0.6275	0.7448	0.6633	0.6870	0.6827	0.6955	0.6398	0.7349	0.6955
鹽素處理後の目方 (g)	0.6185	0.7355	0.6455	0.6722	0.6628	0.6570	0.6398	0.7349	0.6955
損 失 量 (g)	0.0090	0.0093	0.0267	0.0148	0.0199	0.0385	0.0093	0.0331	0.0335
損 失 割 合 (%)	1.43	1.25	2.84	2.15	2.91	5.53	1.56	4.51	5.53
銅 價	0.107	0.170	0.391	0.468	0.657	1.708	3.785	11.381	11.078
粘 度 (秒)	452	295	165	63.7	33.1	17.0	26.8	11.6	11.6

第一圖 (A)

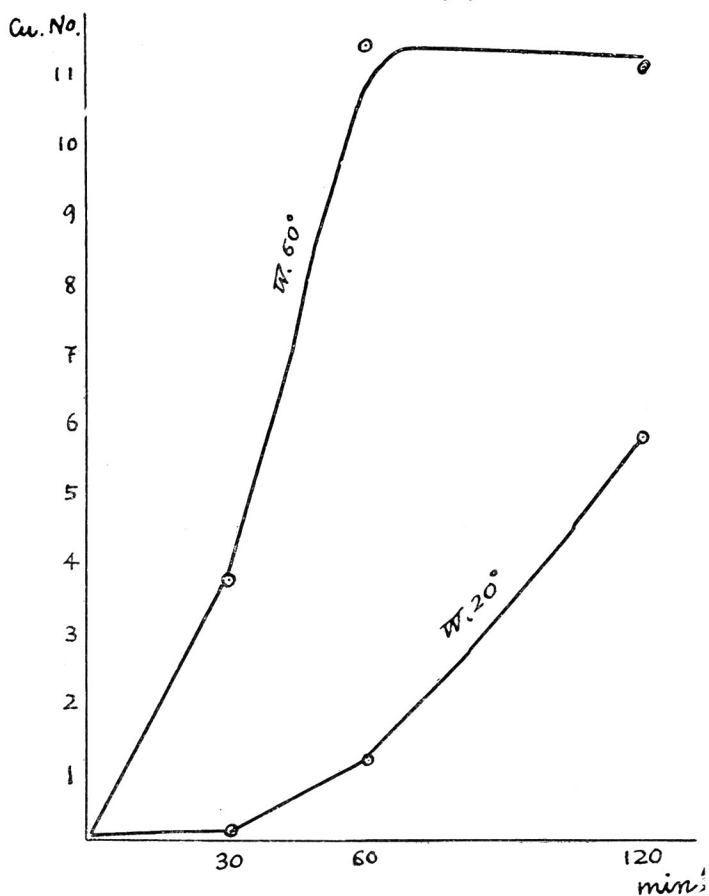


O. D. : 絶乾

A. D. : 風乾

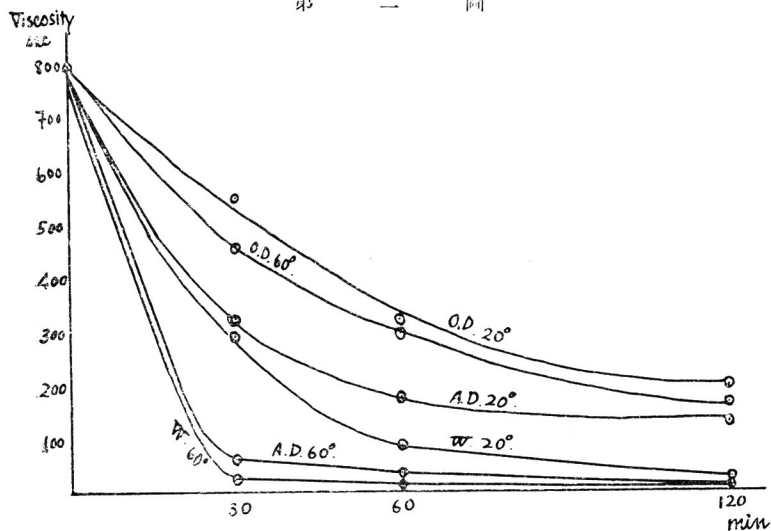
W : 濕潤

第一圖 (B)

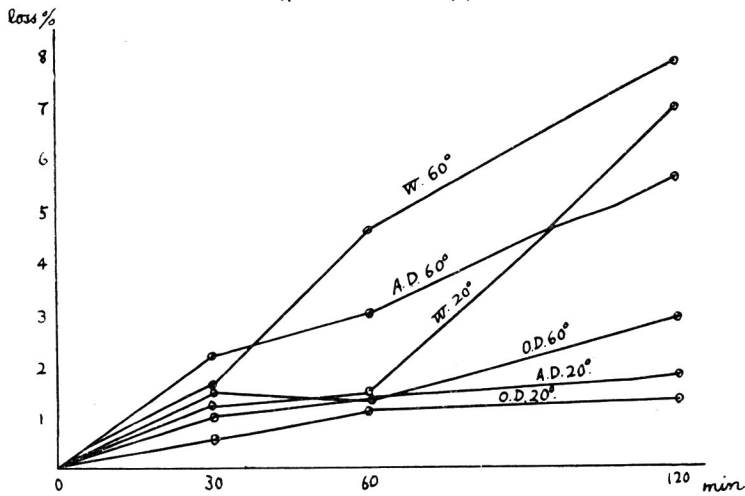


第一表及び第二表を圖に示さば第一圖、第二圖及び第三圖となる。即第一、二、三圖は銅價粘度損失割合の時間に依る變化である。

第二圖



第三圖



鹽素處理の纖維素に及ぼす影響に就きて増田、村上兩氏（織工，昭 5. 7. 173）は鹽素處理の進むと共に銅價は減少し，粘度は變化せずと報告し後村上氏（織工，昭 5. 10. 223）は銅價稍上昇し粘度は低下すとの異りたる結果を得たり。著者等の實驗に於いては後報と稍似たる傾向を有する結果を得たり。この結果より見るに標準纖維素を 30 分鹽素にて處理せる時は常溫に於いては乾燥時は元より濕潤状態に於いても減量少なく尙銅價の増大殆んど無し，然し乍ら粘度は一様に低下せるを見る。60°C に於いては風乾状態濕潤状態，何れも 30 分鹽素處理にて粘度低下極めて著し。且相當の減量を示す上に銅價も増加す。

結 語

鹽素處理の纖維素に對する影響を見るに高溫に於いては短時間にてても可成りの惡影響を觀察さるゝも常溫に於いて殊に 30 分以内にては纖維素の加水分解に依る粘度低下は稍認めらるゝも纖維素其自身の變質は認められざるものの如し。

アルミン酸ソーダ溶液に對する 炭酸の作用に就いて (第1報)

鹿 島 次 郎

アルミン酸ソーダ溶液より水酸化アルミニウムを沈澱〔折離〕せしめる方法としては、種々考へられるが、炭酸を用ひて水酸化アルミニウムを沈澱せしめる方法は、バイヤー氏の攪拌自然折離の方法〔K. J. Bayer., U. S. Pat. 9577, 1859〕と共に工業的に用ひられてゐる方法である。今このバイヤー氏攪拌自然折離法に對して、炭酸中和に依る水酸化アルミニウム折離法の利點を挙げれば、溶液の自由な濃度に於て、不純物の種類、量の如何を問はず、水酸化アルミニウムを折離し得ることである。又缺點を挙げれば、(1) 母液中の苛性ソーダが炭酸ソーダになること、特に原鑛石を苛性ソーダにて溶解しアルミン酸ソーダ溶液を作る場合には、水酸化アルミニウム分離後の廢液中の炭酸ソーダは必ず一度は何等かの方法にて苛性ソーダと置換へる必要を生づる。(2) 製品アルミナ中にソーダを混入せしめる心配が多い、特に母液中 NaHCO_3 を發生する迄炭酸を作用せしむる時には、水に不溶性の $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等の化合物を作ると云はれてゐる。〔E. Frary and Jeffries; The Aluminum Industry, 162〕。(3) 母液中珪酸ソーダ、磷酸ソーダ、硼酸ソーダ等を含有する時は共に製品アルミナ中に混入する。(4) 炭酸に依り製造せられたるアルミナは時に粒子が大き過ぎ、比重が大き過ぎる爲、電解爐にてアルミニウム金屬を作る際に爐底に沈降する心配がある。等を擧げることが出来る。

先づ第(1)の缺點に就いて調べて見ると、アルミン酸ソーダ溶液を炭酸にて中和して、水酸化アルミニウムを折離する作業に於いては、最小量の中和に於いて最大量の水酸化アルミニウムを折離せしむることが一番必要な條件である。勿論バイヤー氏の攪拌に依つてのみ、水酸化アルミニウムを折離せしむることは最も好都合な理であるが、溶液に依つて NaOH の濃度が溶解せる Al_2O_3 の濃度に比して遙に大いものにあつては、攪拌法を適用することが出来ぬ。かゝる場合に於ける炭酸の作用に就いて、實驗を行ひたり。

一般に炭酸にて中和せしめて水酸化アルミニウムを折離せしむる場合にはその溶液が極稀薄なる場合以外は充分なる攪拌を必要とする。即ち炭酸に依る部分的の中和が、部分的に重炭酸を作り之に依つて部分的に前記 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等の化合物を形成し、不純の製品アルミナを製造することになるので、一般にこの中和には充分なる攪拌を必要とする。一方アルミン酸ソーダ溶液は一般に不安定なる溶液にして、炭酸の作用なき暗黒なる場所に靜置するも數日後には一部水酸化アルミニウムを折離するものである。特に溶液中に水酸化アルミニウムを種として挿入し、攪拌する時は更に折離を速進し、炭酸に依る中和を行はずとも水酸化アルミニウムを折離する。従つて今アルミン酸ソーダ溶液を攪拌しつゝ炭酸を作用せしむる時は如何なる状態に於いて、水酸

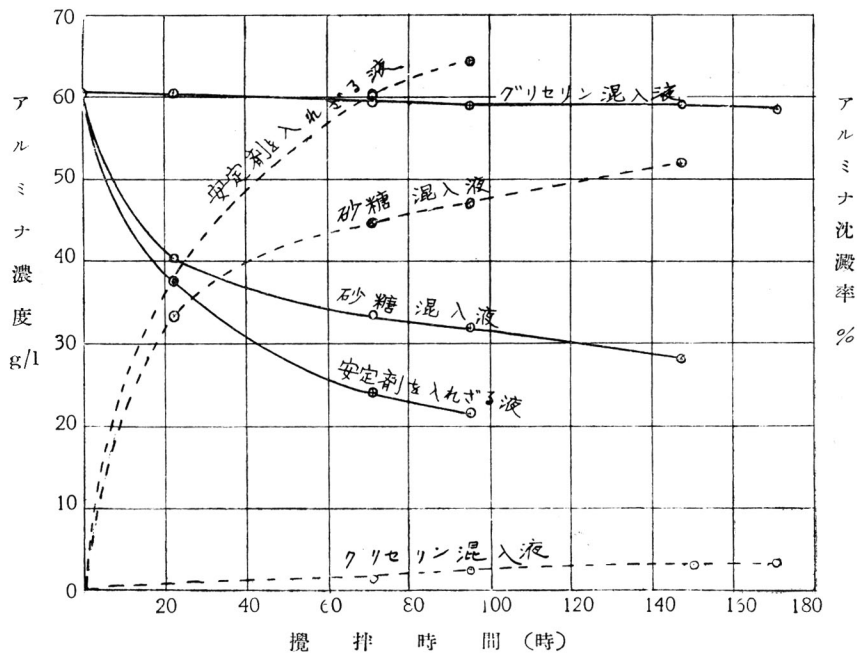
化アルミニウムを折離するか、よく知り得ぬことになる。故に溶液の攪拌に於いては常に安定なるものを作り出し、その溶液に就いて炭酸中和の試験を行ふ必要がある。

a, 溶液の攪拌に對する安定度を見る試験

アルミン酸ソーダ溶液は、その溶液の1から1.5パーセントの砂糖、グリセリン、澱粉を混入することに依つて、水酸化アルミニウムの自然折離を防ぐことが出来ると云はれてゐる。〔H. Spence and T. J. I. Craig; U. S. Pat, 1. 157, 436. 1915〕之に就いて次の實驗を行へり。

アルミン酸ソーダ溶液を400cc宛3個採り、1個にはグリセリン〔英國 Price's Soap Co. 製 Sp. Gr.=1.260〕7.5グラム挿入し、1個には砂糖〔臺灣製糖株式會社グラニュー糖〕7.5グラムを挿入し、他の1個はblank試験を行ふ。この3個の試料に各水酸化アルミニウム沈澱物を種として夫々10グラム加へて、同回轉數なる攪拌にて同時に試験を開始せしめたり。始めの溶液はNaOH=66.1g/l; Al_2O_3 =60.5g/l; Na_2CO_3 =7.6g/lにして、金屬アルミニウムを苛性ソーダにて溶解せしめて作りたるもの。液の溫度 $18^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$

第 1 圖



試験の結果は次の如し。

攪拌開始よりの時間(時)	0	22	71	95	147	171	
グリセリン混入液	液中 Al_2O_3 の濃度 (g/l)	60.5	60.5	59.6	59.0	58.6	53.5
	Al_2O_3 沈澱率 (%)	0	0	1.4	2.5	3.1	3.3
砂糖混入液	液中 Al_2O_3 の濃度 (g/l)	60.5	40.3	33.5	32.0	28.0	
	Al_2O_3 沈澱率 (%)	0	33.3	44.6	47.0	52.0	
安定剤を挿入せぬ溶液	液中 Al_2O_3 の濃度 (g/l)	60.5	37.4	24.0	21.6		
	Al_2O_3 沈澱率 (%)	0	38.2	60.3	64.3		

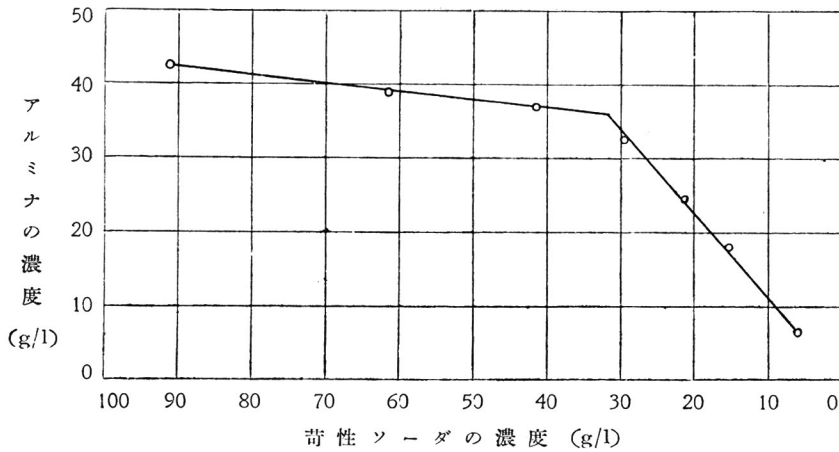
之を圖に示せば第1圖の如し。

この表中沈澱率とあるは攪拌により折離せられた Al_2O_3 量と初の溶液中に溶解せられてゐた Al_2O_3 量との比率である。この試験で見ると、グリセリンを混入したるアルミン酸ソーダ溶液は殆んど水酸化アルミニウムを折離してゐない様である。依つてこのグリセリン混入の溶液を以つて、炭酸中和の試験を行ふことにせり。

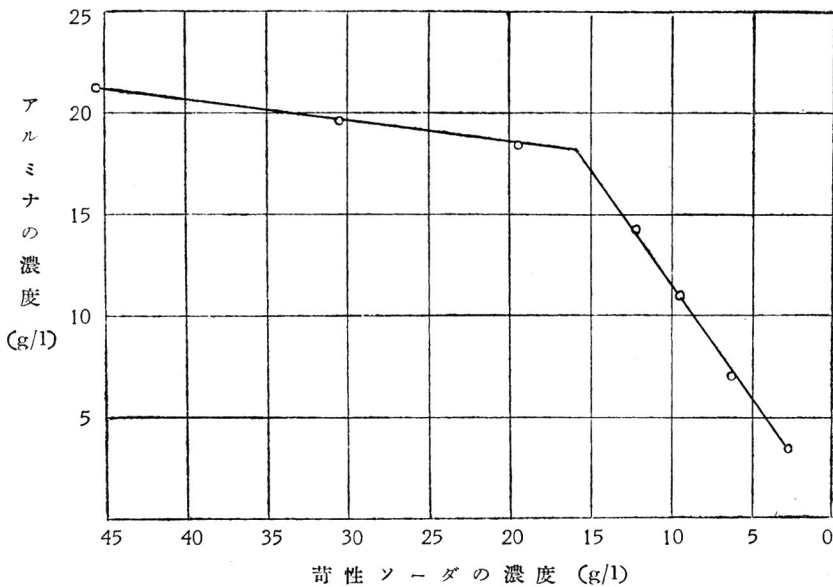
b, 炭酸に依る中和試験

この試験に炭酸ガスを使用することは、その使用量を定めるに手数を要するので、その代りに重炭酸ソーダを使用せり。使用せる重炭酸ソーダ溶液の濃度は 63.1 g/l なり、故に CO_2 としては 20.4 g/l となる。アルミン酸ソーダ溶液は3種類の濃度のものを作り。

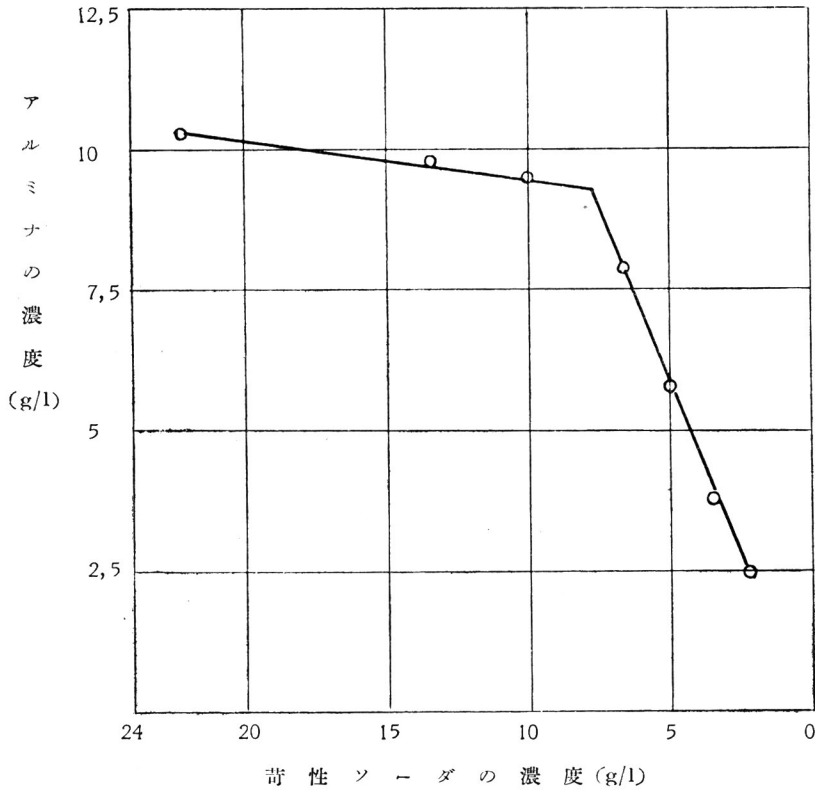
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



	NaOH	Na ₂ CO ₃	Al ₂ O ₃
No. 1 液 (g/l)	91.2	4.85	42.3
No. 2 液 (g/l)	45.5	2.43	21.1
No. 3 液 (g/l)	22.2	1.18	10.35

これに各溶液1リター中5グラムのグリセリンを混入せしめたり。装置は前回同様に等速度回轉する攪拌器にて攪拌し、上記重碳酸ソーダ液を少量づつ滴下したり。その間、時々母液中のNaOH, Na₂CO₃, Al₂O₃を分析せり、その結果は次の如し。溶液の溫度 15°±2°C 液の中和に要せし時間約7時間。

No. 1 液

NaOH 濃度 (g/l)	91,2	61,5	41,5	29,5	21,2	15,4	6,0
Na ₂ CO ₃ 濃度 (g/l)	4,8	77,1	119,4	142,2	157,0	166,1	181,3
Al ₂ O ₃ 濃度 (g/l)	42,3	39,0	37,0	32,4	24,5	17,9	6,5

No. 2 液

NaOH 濃度 (g/l)	45,5	30,7	19,5	12,5	9,4	6,2	2,7
Na ₂ CO ₃ 濃度 (g/l)	2,4	38,6	62,1	75,2	80,7	85,8	91,4
Al ₂ O ₃ 濃度 (g/l)	21,1	19,7	18,4	14,2	11,0	7,0	3,4

No. 3 液

NaOH 濃度 (g/l)	22,2	13,4	10,0	6,6	5,0	3,50	2,25
Na ₂ CO ₃ 濃度 (g/l)	1,18	22,6	29,2	35,5	37,3	40,7	42,6
Al ₂ O ₃ 濃度 (g/l)	10,35	9,75	9,40	7,90	5,87	3,85	2,50

之を圖に示せば第 2, 3, 4 圖の如し。

次にこの結果より各濃度に於ける Al₂O₃/Na₂O の比率を求めて見た。

元來アルミン酸ソーダ溶液なるものは、その組成が不明瞭なるものであるが、これを分離する時には NaOH と Al₂O₃ とになし得るので、こゝに表はす Na₂O は苛性ソーダを表すものとす。そして溶液中の苛性ソーダの中和されたる比率 (%) との間に於ける關係を求めて見た。

No. 1 液

中和度 (%)	0	32,6	54,5	67,6	76,8	83,2	93,4
Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	0,36	0,49	0,69	0,85	0,90	0,91	0,85

No. 2 液

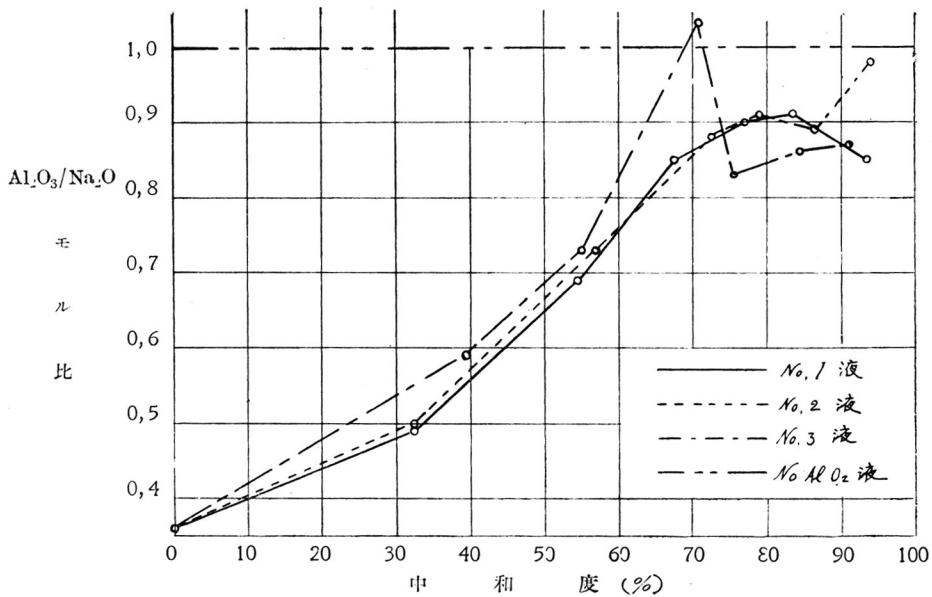
中和度 (%)	0	32,5	57,2	72,4	79,3	86,3	94,0
Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	0,36	0,50	0,73	0,88	0,91	0,89	0,98

No. 3 液

中和度 (%)	0	39,7	55,0	70,7	75,2	84,3	90,1
Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	0,36	0,59	0,73	1,03	0,83	0,86	0,87

これを表に示せば第 5 圖の如し。

第 5 圖



この表で見ると Al₂O₃/Na₂O の値は大體 0,85~0,90 附近にて、一定値に達する様である。もし NaAlO₂ (又は Na₂O·Al₂O₃) なる形が液中にて成立するものとせば Al₂O₃/Na₂O のモル比は 1,00

となる理である。

この實驗に於いて、 NaAlO_2 なる形が成立し得ないのは、例へば、 Na_2O と Al_2O_3 の結合にて NaAlO_2 以外の結合物がこの溶液中に混入せられてゐること。又は溶液中にて一度部分的に發生せられたる水酸化アルミニウムが、その平衡點附近にては、可逆的にアルミン酸ソーダ液の形に變じ難い爲、 Na_2O に對して液中の Al_2O_3 が少量出てくること。等の理由が考へられる。

要するに、かかる濃度のアルミン酸ソーダ溶液より水酸化アルミニウムをバイヤー氏攪拌法にて折離沈澱せしめる時は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ の比率が 0,85 より小なる時は比較的に不利である。そしてこの場合、炭酸にて中和するには、初めの溶解 Al_2O_3 の濃度に對して $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ が 0,85 から 0,90 になる様に NaOH を中和することが最も有利であると云ふことが云ひ得る。

石炭酸に依る輕質潤滑油の精製に就て (第2報)

精製油の不飽和度及加熱安定度

原 達 一

前報(本誌, 昭和11, 28, 17)に於て二種の輕質潤滑油材料を石炭酸を溶劑として精製するに際しての溫度と得率を定め製品の比重, 色度等に及ぼす影響に就き硫酸洗滌の場合と比較報告したり。本報に於ては精製品の加熱安定度に就き實驗を行ひ且つ沃素價測定により其の不飽和度に就き知りたる處を報告せんとす。猶ほ前報に於ては處理溫度 50°C に於ける溶劑の使用量に關する實驗結果を報告したるに止まりたるが最適溫度たる尙ほ低溫 40°C~30°C に於ける結果も併せて茲に報告せん。試料は前回と同じく加州ボソクリーク原油より得たるスピンドル油材を試油(A)とし同ケツトルマンヒルス原油より得たるスピンドル油材を試油(B)とす。之等の性状に就ては前報に記述せる故茲には省略す。

(1) 30°C~40°C に於ける溶劑使用量に關する實驗

前報實驗に依り處理溫度低き程得量増加し選擇性も良好なるを見たるに付尙ほ低き溫度即ち試油(A)に對しては 30°C, 40°C 試油(B)に對しては 40°C と石炭酸溶液の混ぢ得べき最低の溫度に亘り溶劑の量を變ちて其の影響を試験せり。其の結果は第1表の如し。

第1表 30°C及40°Cに於ける溶劑使用量の影響

(1) 試油(A)	處理溫度	40°C	石炭酸濃度 9%				處理時間 15分
溶劑使用量%	50	100	200	300	400	500	600
精油層%	93.3	79.0	67.7	60.0	46.6	43.5	37.5
精製油%	84.0	73.0	65.0	57.7	45.0	42.5	36.5
〃 比重(15/4)	0.9117	0.9047	0.8967	0.8916	0.8877	0.8855	0.8333
殘滓油%	16.0	27.0	35.0	42.3	55.0	57.5	63.5
〃 比重(15/4)	0.9698	0.9652	0.9659	0.9619	0.9503	0.9465	0.9433
(2) 試油(A)	處理溫度	30°C	石炭酸濃度 9%				處理時間 15分
溶劑使用量%	50	100	200	300	400	500	600
精油層%	94.0	83.3	71.7	65.0	58.3	52.0	47.5
精製油%	86.3	77.7	69.3	63.5	55.7	50.5	46.0
〃 比重(15/4)	0.9123	0.9053	0.8978	0.8933	0.8888	0.8860	0.8844
殘滓油%	13.7	22.3	30.7	36.5	44.3	47.5	54.0
〃 比重(15/4)	0.9752	0.9738	0.9725	0.9698	0.9613	0.9574	0.9529
(3) 試油(B)	處理溫度	40°C	石炭酸濃度 100%				處理時間 15分

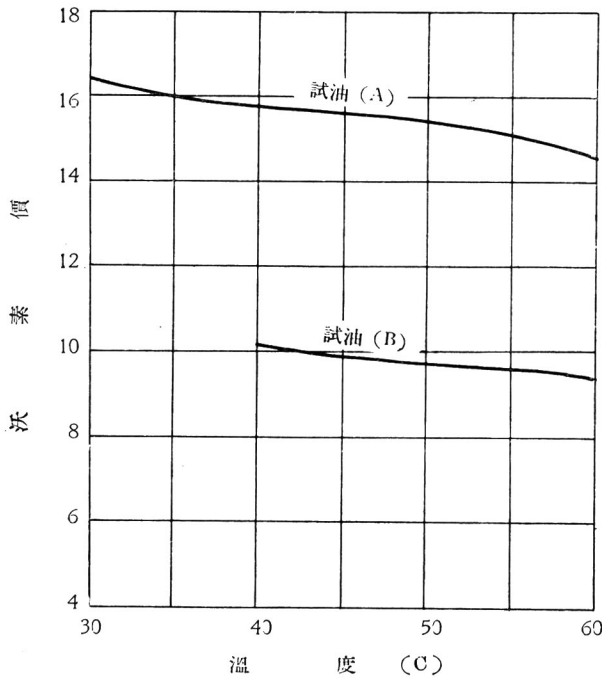
溶劑使用量%	50	100	200	300	400	500	600
精油層%	90.5	75.0	6.66	69.7	54.0	48.0	41.5
精製油%	83.9	73.3	64.3	58.3	52.5	47.0	41.0
〃 比重(15/4)	0.8762	0.8592	0.8602	0.8540	0.8493	0.8168	0.8448
滓油%	16.1	26.7	35.7	41.7	47.5	53.0	59.0
〃 比重(15/4)	0.9541	0.9478	0.9446	0.9383	0.9323	0.9285	0.9230

以上の結果に依り試油 (A) に於ては處理溫度 30°C 溶劑使用量 300% の場合が選擇性最大なるを知る。又試油 (B) に於ては處理溫度 40°C 溶劑使用量 300% の場合と同じく最大なり。即ち處理溫度低き場合は比重に於て幾分劣れ共得率、選擇性に於て優り實際操業上裨益する點多し。

(2) 精製油の不飽和度に就て

特に精製油の不飽和度で就て知らんとせる理由は前報に記載せる方法に依り 25% 濃度の苛性曹

第 1 表 處理溫度に依る沃素價の變化



達溶液を以て中和し得たる精製油は石炭酸曹達の加水分解作用のため遊離せる石炭酸を溶解し此の儘製品として加熱試験を行ふ時は種々の故障を生じ實際の加熱安定度の判定を不鮮明ならしめたればなり。茲に於て之等加水分解作用の防止及石炭酸の除去等は別箇の問題となし先づ加熱安定度に最も關係深き不飽和炭化水素は如何許り除去せられたるやを知らんと欲し材料油と精製油の沃素價を比較せり。

沃素價測定にはウイス氏法に據り試油採取量 0.3 瓦、沃素吸收時間一時間とし溫度は 5~10°C の間に行えり。先づ兩試油に付處理溫度を異

にせる場合の精製油の沃素價を測定し試油のそれと比較せり。

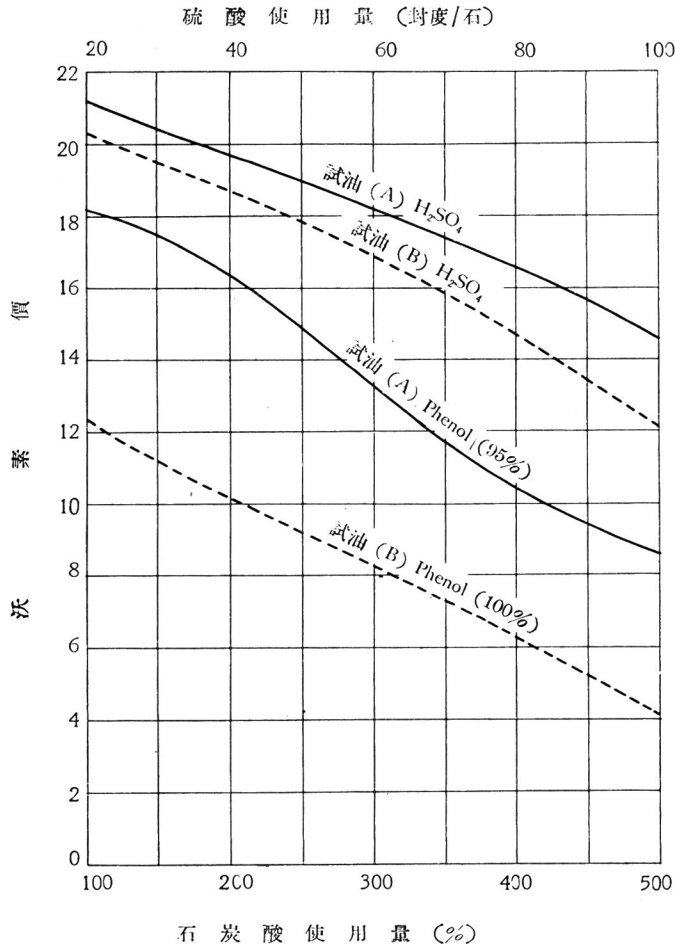
第 2 表 處理溫度に依る沃素價の變化

試油 (A) 沃素價	25.63	試油 (B) 沃素價	23.16
溶劑量 200%	溶劑濃度 95%	溶劑量 200%	溶劑濃度 100%
溫度 (C)	沃素價	溫度 (C)	沃素價
30	16.40	—	—
40	15.79	40	10.19
50	15.42	50	9.71
60	14.61	60	9.51

即ち處理溫度上昇するに従ひ沃素價は漸次減少す。而れ共其の減少割合は溶劑量を變ずる場合に比し僅少なり。此の關係は溫度に依る製品の比重の減少割合と殆んど平行なるを示す。又試油(B)に於ける製品の材料油に對する沃素價の減少は試油(A)に於けるそれよりも甚しく之は溶劑の濃度が精製度に及ぼす影響の大なる事を示すものなり。

次に處理溫度を一定せしめ溶劑量を變ぜし場合の沃素價を測定せし結果は第3表及第2圖の如し比較上便宜の爲め各試油を硫酸洗滌したるものに就き沃素價を測定し同表中に掲げたり。

第2圖 石炭酸及硫酸使用量が沃素價に及ぼす影響



第3表 溶劑の使用量が沃素價に及ぼす影響及硫酸洗滌との比較

1 試油 (A)	沃素價	25.63		
溶劑濃度	95%	溫度	30°C	硫酸濃度 (比重, 1.84)
溶劑量(%)		沃素價		硫酸量 (封度/石)
100		18.19		20
200		16.40		40
300		13.02		60
				沃素價
				21.08
				19.63
				18.03

400	10.41	0	16.59
500	8.71	100	14.47
2 試油 (B) 沃素價	23.16		
溶劑濃度 100%	溫度 40°C	硫酸濃度 (比重, 1.84)	
溶劑量(%)	沃素價	硫酸量 (封度/石)	沃素價
100	12.40	20	20.46
200	10.09	40	18.60
300	8.29	60	16.95
400	6.23	80	14.76
500	4.13	100	12.20

上表の如く溶劑精製油の沃素價は硫酸洗滌に依るものより低く不飽和炭化水素の含量を著しく減少せるを示す。硫酸 100 封度/石を使用せる場合の不飽和度に相當する溶劑精製油側の溶劑量は試油 (A) の場合 2 倍半量なり。此の時の精製油の得率は 66,5% にして 33,5% は滓滓油となる。硫酸洗滌に於ては 82,3% の得量にして 17,7% の洗滌損失を生ず。試油 (B) に於ては 1 倍半量の溶劑を使用せし時に相當し 73,5% の得率なり、即ち兩試油に付 1 倍半乃至 2 倍半量の溶劑を使用せば強硫酸 100 封度/石を使用せしものと同程度の不飽和度の品を得べく不飽和炭化水素除去に於ても硫酸洗滌よりも溶劑法の方が遙に有效なる事を知り得るなり。

(3) 精製油の加熱安定度

沃素價試験に依り石炭酸に依る精製油中の不飽和炭化水素の含量は著しく減少し、一見して加熱安定度は硫酸洗滌のものより大なるべきを窺知し得。然るに最初に得し精製油は 140°C, 8 時間の加熱試験に何れも思はしき結果を得られず、此の原因が油中に微量残存する石炭酸の爲めなるを知り、之が完全の除去が本精製法に於て最も重要なるべき問題なる事を感じたり。精製油中に混在せる石炭酸を取り除くには前記せるアルカリに依りて中和除去する方法と眞空蒸溜に依り分離するの二法あれど實際操業上行ひ得べきは後者なり。茲には之等に就て實驗したる結果に就て記述せん。

(1) 濃厚苛性アルカリを以て除去する方法。前述の如く濃度 25% 程度の如き苛性曹達溶液にて處理する時は加水分解作用を完全に防ぎ得ず、遊離せる石炭酸は精製油中に溶解し加熱試験に於て之等はスラツヂとなりて沈降し、何れも不良なる結果を得たり。故に苛性曹達溶液の濃度を漸次増加し 41,5% (Be', 45°) に至り前記加熱試験に影響なき結果を得たり。硫酸洗滌に依る製品と本法に依る精製油との加熱安定度の試験結果は第 4 表の如し。安定度試験方法は商工省制定日本標準規格中の變壓器油の折出物試験方法 (日本電氣工藝委員會仕様書と同様) に據れり。即ち徑約 70 耗高約 100 耗のピーカーに試料 40 C, C を採り電氣恒温油槽中にて 140°C に 8 時間加熱し、更に 20 時間室温に放置し後濾過したる結果なり。

第 4 表 精製油の加熱安定度試験

試油 (A) 石炭酸濃度 95%	處理溫度 30C		
石炭酸使用量 (%)	折出物	硫酸使用量 (封度/石)	折出物

100	無し	20	在り
200	〃	40	無し
300	〃	60	〃

試油 (B) 石炭酸濃度 100% 處理溫度 40°C

石炭酸使用量 (%)	折出物	硫酸使用量 (封度/石)	折出物
100	無し	20	在り
200	〃	40	無し
300	〃	60	〃

即ち特に濃度大なる苛性曹達溶液を用ひ加水分解作用を出來得る限り防止する如く行ふ時は標準規格に對する合格品を得。稀薄苛性曹達液を用ひし場合は精製油の酸價は 0,1~0,2 となり、加熱試験の結果何れも不良なり。濃厚曹達溶液にて處理せしものは加熱試験分の結果良好にして酸價 0,05~0,03 の程度なり。

(2) 真空蒸溜に依る分離方法。前記苛性アルカリに依る分離方法は石炭酸の回収を目的とする實際に當つては殆んど行ひ難き方法なり。現在實際に行はるゝは何れも減壓下に加熱して分離塔にて石炭酸蒸気と油蒸気とを分離せしむる方法なり。余は試験的に減壓蒸溜に依り分溜(水銀柱20耗)を行ひたるに石炭酸と精製油との分離に頗る困難を感じたり。殊に輕質油なる爲め或る程度の油を石炭酸溜出液中に犠牲としても完全に石炭酸を取除ける油を得る事は不可能なりき。ストラットフォード氏等(R, K, Stratford, H, H, Moor and O, S, Pokorny, Oil and Gas J, 1933, 31, No, 45, 8)は實際精製油中に 0,005%の石炭酸の存在を報告せり。又其の他の溶剤法に於ても製品中に溶剤の痕跡を残留するは免れざる如し。クロレツクス法 (β, β' di chloro ethyl ether を溶剤とす)に於ては 0,0017%の鹽化物を製品中に含有すと。(W, H, Bahlke A, B, Brown and F, F, Diwoky, Refiner and Natural Gasoline manufacture, 1933, 11, 445)。之等は勿論前記の折出物試験程度にては影響を及ぼすに至らざるものなれ共、タービン油、變壓器油の如き特殊の要求に依り高温、長時間の嚴格なる試験を必要とする場合には何等かの影響を及ぼすに至るべし。之等に對する實驗の必要を認めたるも之は今後の機會に譲れり。余の實驗に於ては減壓下に分溜して得たる精製油は酸價比較的大にして少しく異臭を呈する場合もありたり。之等は操作中石炭酸が酸化して生成せる高沸點物が溜出油中に混入せる爲めに來れるものなるべく此の際は前記濃厚苛性曹達液にて處理を行て後加熱試験に合格せり。實際の作業に當ては氣密容器中にて連続的に行はるゝ故之等の憂は防ぎ得べき事と思惟す。之を要するに溶剤の完全除去は製品の加熱安定度を完からしむるに最も緊要なる事なるべし。

(4) 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を行ひ其の精製油の品質に就て従来の硫酸洗滌の場合と比較検討せり。其の要旨次の如し。

(1) 試油 (A) 及 (B) に對し 30°C, 40°C に於ける溶剤使用量の及ぼす影響を試験し得量及選擇性にて前報 50°C の場合より優れる事を示し操業上低温の方が利益ある事を指摘せり。

(2) 處理溫度 30 乃至 60°C に亘る精製油の沃素價の變化を測定して温度高き程沃素價は減少すれど其の減少割合は僅少なるを知れり。

(3) 溶劑量を變更せし場合の沃素價の變化を測定し之等を硫酸洗滌の場合とを比較せり。而して溶劑量を増加するに従ひ沃素價の減少を示し且つ溶劑精製に依る時は硫酸洗滌の際より沃素價少き即ち不飽和度少なる製品を得る事を知れり。例へば試油 (A) よりは溶劑量二倍半量 (溶劑濃度 95%) にて試油 (B) よりは溶劑量一倍半量 (溶劑濃度 100%) にて各硫酸 100 封度/石にて洗滌せし場合の溶素價に匹敵する製品を得たり。

(4) 溶劑に依る精製油の加熱安定度試験 (日本標準規格に據る) を施行し石炭酸使用量 1 倍量以上にて何れも合格品を得たり。但し石炭酸を取除く爲めに苛性曹達液沃を加える場合は特に Be 45° 以上の濃度を必要とする事を知りたり。

(5) 眞空蒸溜法に依り石炭酸を分離せしむる實驗を行ひ分溜せる精製油は前記加熱試験には合格せるも石炭酸の痕跡を分離するは相當に困難なる事を知れり。之が一因として石炭酸の酸化生成物の發生を防ぐ爲め操業中特に氣密にて行ふ必要ある事を知れり。

(昭和 11, 12月)

附記 本實驗に當り厚き御指導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。

正 誤 訂 正

石炭酸に依る輕質潤滑油の精製に就て (第一報) 本誌 昭和 11. 第 28 號

頁	行	誤	正
17	16	其の他に工場なり	其の他に 7 工場なり
"	"	石	パーレル
18	17	試料(B)は	試料(A)は
20	5	.002	.0602
25	11	石炭酸 5 倍量	石炭酸 6 倍量

酸性白土によるアニリンとメチル・アルコール との接觸反應及び其機構に就て (第1報)

小林 久 平
水 科 元 安

緒 言

著者の一人小林は曩にエチル・アルコールの蒸氣を適度加熱の粒狀酸性白土を充填したる反應管を通過せしむる時は脱水作用によつてエーテルを生成し高溫度なる時はエチレン・ガスに變化する事を報じた(工業化學雜誌・大正14年, 28, 860), 又醋酸とアミル・アルコールの蒸氣を同様類似の操作を行ふときは醋酸アミルを生成する事を知つた。又小林及阿部二郎は醋酸とアンモニアの蒸氣を同様類似の操作を行ふ時は脱水作用によつてアセト・ニトリルを生成する事を報告した(工業化學雜誌・昭和8年, 36, 165)。是等反應は何れも接觸脱水作用によるもので酸性白土はアルミナ又は珪酸ゲルの作用と同一作用を呈するものと思はれる。

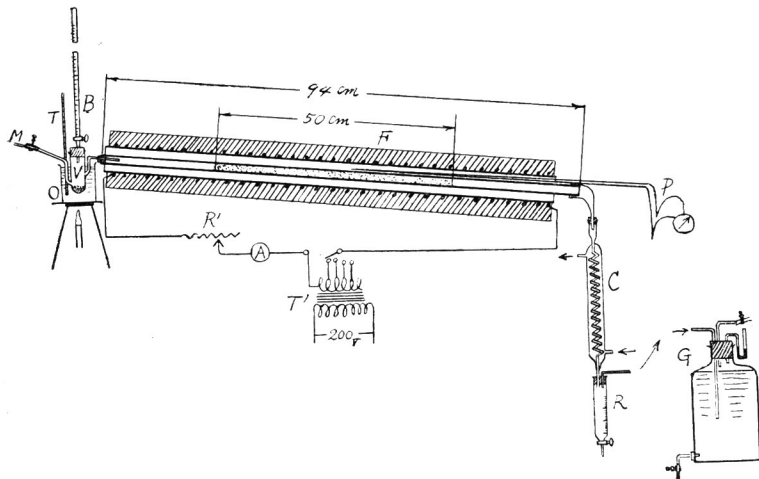
井上春成氏は同様の操作により酸性白土を觸媒としてアニリンとメチル・アルコールの混合蒸氣を反應させメチル・アニリン及p・トルイデンの生成を認められた。而してメチル・アニリンを最も多く含有する部分を更に分溜によつて收得し之を 300°C 以上に於て反應管を通過せしめ結局90%を含有するパラトルイデンを得たと報ぜられ、此際アルキル基はホッフマン氏轉位をなし Para の位置に轉ずるものなりと報ぜられた(工業化學雜誌・大正14年, 28, 401)(英文日本化學會誌, 1926, 1, 157), アニリンとメチル・アルコールの接觸反應に關してアルミナを使用せる報文, 珪酸ゲルを使用せる報文或は ThO₂を使用せる報文は外國化學者の手に依つてなされて居る。是等文献は此處には省略する。井上春成氏は此反應より推論して酸性白土の本體はアルミナ及び珪酸ゲル兩者の混合物であるかの如く考察され居る様である。然し乍ら著者及山本研一氏の研究によれば酸性白土本體は簡單に兩者の混合物にあらざる事は明らかである。本體問題は此處に論ずる必要はないが酸性白土の各種作用を攻究する上に於ては井上氏の初めて行はれたる此アニリンとメチル・アルコールとの接觸反應は非常に興味ある問題である。又其機構に就ても検討を要すると思ふ。而して一方主生成物たるメチル・アニリンはベンジル・メチル・アニリンの原料であつて、此ベンジル・メチル・アニリンよりは數多の染料が誘導製出される。又同じく生成物たるデ・メチル・アニリンも數多染料の原料である。又最適條件を撰べば此反應によつて最も多量に收め得べきp・トルイデンはフクシン・プリムリン等の有用染料の主原料である。現時メチル・アニリン又はデ・メチル・アニリンの製法はアニリンとメチル・アルコールとを鹽酸と共に加壓下に熱する方法を取る、反應は生成する鹽化メチルがアニリンと作用してメチル・アニリンの鹽酸鹽を生ずるとされて居る。又p・トルイデンはトルエンのニトロ化よりニトロ・トルエンを之れより還元して生成されるのである。若し酸性白土を觸媒とする反應が是等製造の上に實用に供せられる望みあらんか獨り學術的興味のみで

ないと考へる。

1 實 験 装 置

第1圖は全装置を示す、(F)は電氣爐内口外徑 2cm の反應管を有し、粒狀酸性白土を充填する爐は蒸氣入口より出口に向け傾かしめ約 10° の傾斜たらしむ、(V)はアニリン及びメチル・アルコールの混合物の蒸氣發生装置其下底にはガラス球を入れて置いた。(V)を更に(O)なる油浴中に入れ油浴中の温度は(T)温度計にて測定した。猶(V)装置は第2圖に於て

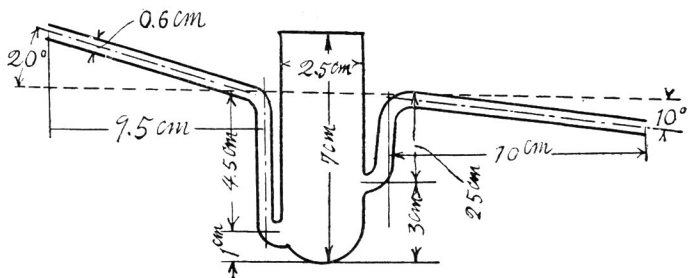
第1圖 實 験 装 置



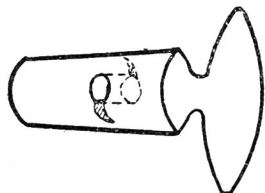
圖示して置く、(V)の上

部には(B)ピュレットを挿入し(V)の一方の枝管は反應管中に他の枝管はスクリューコックを有す、(P)は熱電計、反應管は爐の内面と直接觸れぬ様に其兩端を石綿板で圍んだ。(C)は凝縮器(R)は受器である。受器の上部に導管を設け(G)なるガス

第2圖 試 料 蒸 發 瓶



第3圖 ピュレットコック



捕集瓶に連ねた、(A)はアンメーター、(P')は變壓器、(R')は20オーム可變抵抗器、第3圖はピュレットのコックを示す。溝を付して液の滴下數を細かに調節出来る様にした。電氣爐は長さ 94cm 外徑 2cm の燃焼管を挿入したものである。電源は 200 ボルトを用ひ變壓器によつて約 47 ボルト毎に遞減し得る。又 20 オーム可變抵抗器によつて電流を加減して爐内の温度を調節する様にした。

2 實 験 操 作

豫備實驗と本實驗に於ては多少其操作方法を變更したのである、多く採用したる方法を此處に記する事とする。粒狀酸性白土 80g を取り、之を反應管の一定距離の處より充たし、白土の兩端はガラス綿を以て軽く之を塞め、白土充填部分は長さ 50cm とした。反應管の中央部に熱電對の端を挿入し、爐に電流を通じて所要の温度に至らしめ、約 20 分靜置し後初めて滴液管よりアニリン

及メチル・アルコールの混合液を滴下す、(V)油浴は豫め約 240°C に加熱せられ居るを以て前記液は蒸氣となり次第に反応管に入る。酸性白土に觸れて反應を起す。反應生成物は凝縮器に入り凝縮されて受器中に入りガスはガス捕集瓶に入る。

原料の使用量は次の如き方法で定めた。反應前後の液差を測定して計算した。反應生成物の收量は所要時間だけ混合液を滴下した後、滴液管のコックを閉ち其後20分間其儘放置したる後受器と捕集瓶との連絡を絶ち、(M)にアスピレーターを付し空気を以て反應管内に残留する反應生成物を送り出して受器に收め、之を秤量して全生成物量と定めた。但し酸性白土中の水分も同時に合算される故に水分を更に測定する事を要する。即ち液に水 50cc を加へ、未反應のメチル・アルコールを水に移し、更に NaCl 20g を加へて鹽析し分液漏斗を使用して油状液を分ち、之を秤量して全生成物量より油状液體の重量を減じ、殘量を水の重量とす。下記豫備實驗に於ける蒸溜は普通の枝付フラスコを使用したが生實驗に於ては凡て2球を有するウルツ氏精溜管を付して蒸溜を行つた。原料アニリンは純品を使用直前に蒸溜して 182~183°C のものを溜收し之を使用した。此ものゝ屈折率は $n_D^{20}=1.5857$, 比重 $D_4^{25}=1.011$ であつた。又メチル・アルコールは同じく最純品なるものを再溜して 64.5~64.7°C の部分を供試品とした。酸性白土は新潟縣糸魚川産水神白土會社製粒狀品を篩分して 36~47 篩目/cm² のものを 130°C に於て5時間乾燥したものである。

3 豫 備 實 驗

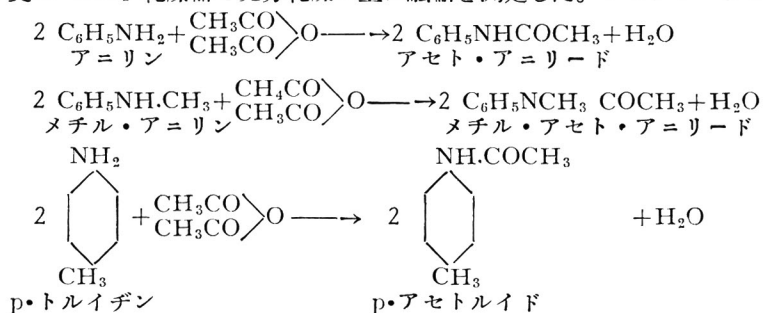
豫備實驗を施したが、其内第3回目の實驗をのみ記して他は省略する。此實驗に於ては反應條件を次の如く試みた。反應溫度 250°C, 油浴の溫度 240°C, 反應時間 8時間, アニリン及メチル・アルコール混液滴下速度毎分約 20 滴, アニリン分量 90g メチル・アルコール分量 36g である。此反應に依つて收得したるもの油状液體 85g, 水 27.5g, ガス 130cc, (767.4mm, 10.5°C)

油状物の分溜試驗は精細に行ひ何れの範圍を取ればメチル・アニリン及 p・トルイデンを得るに適當であるやを確めんとしたのである。油状液體を分溜した結果は次の表の如くである。

蒸溜番號	分溜溫度(°C)	溜出量(g)	比 重(D_4^{20})	屈 折 率(N_D^{20})
1	~185	4.5	—	—
2	185~187	18.0	1.0353	1.5760
3	187~188	16.7	1.0037	1.5770
4	188~190	22.0	1.0013	1.5760
5	190~193	10.5	0.9968	1.5737
6	193~196	4.9	0.9927	1.5717
7	196~200	3.0	0.9878	1.5689
8	殘 滓	2.5	—	—

上記の成績に就て考察するに第2分溜液乃至第4分溜液中には猶アニリンが含有せられ第5及第6分溜液中にはメチル・アニリンが含有され第7分溜液中にはトルイデンが含有され居る事を推想する事が出来る。而して此推想を確めんとして是等生成物の(イ)醋酸誘導體を造り、(ロ)融點を測定し、(ハ)混融試驗を行ひ、且(ニ)各分溜液に就て第1, 第2, 第3アミンを定量したのである。

大要を報告する、(イ)醋酸誘導體の生成試料約 2cc を大試験管中に採り倍量の無水醋酸を加ふ、此際何れの試料も發熱する。第 1 アミンの存在する證である、沸騰湯浴中に 1 時間浸漬し次で約 30 cc の水を注加し更に 1 時間前同様湯浴に浸漬し後之を濾過す。濾液を冷却する時は白色結晶を析出する。結晶を濾別し母液を更に蒸發濃縮し後冷却し、之よりも亦析出する結晶を收む。是等 2 種の結晶は再三再四結晶を精製し、其融點を測定するに融點は一致するを見た。結晶は初め眞空乾燥を行ひ更に CaCl₂ 乾燥器で充分乾燥の上に融點を測定した。アセチレーションの反應式は



アセト・アニリド及メチル・アセト・アニリドは白色板狀結晶、p・アセトルイドは白色針狀結晶である。(ロ)融點測定装置には特に注意をなした。二重ガラス圓筒となし硫酸浴を使用した其結果は次の如くである。

番 號	分溜溫度°C	A (°C)	B (°C)
3	187~188	98.5~100	104 ~106
4	188~190	98.5~100	104.5~106
5	190~193	144.7~145.8	98.5~100.5
6	193~196	145.0~146.5	109.5~112
7	196~200	144.0~145.4	122.5~124

表中(A)は最初析出せる結晶、(B)は母液よりの結晶である。別に純粹のp・トルイデンよりの醋酸誘導體を造り、再結晶して其融點を測定したるに 144.5~146.5°C であつた。此結晶と實驗によつて得た結晶とを等量に混じ混融點試験を行つた。5, 6, 7 は何れも 144.5°C~146.5°C なる値を得た。依つて結局結晶はp・トルイデンの醋酸誘導體であつて 5, 6, 7 分溜液中にはp・トルイデンを夫々含有する事を確めた。

従來の文献に徴するに之等醋酸誘導體の沸點は次の如くである。(報告中最高と最低のものだけを掲ぐ)

	分 子 式	沸 點 (°C)	醋酸誘導體の融點 (°C)
ア ニ リ ン	C ₆ H ₅ ·NH ₂	183.7~184.25	113~114
メチル・アニリン	C ₆ H ₅ ·NH(CH ₃)	193.5~194.36	101~104
ジ・メチル・アニリン	C ₆ H ₅ ·N(CH ₃) ₂	194	
o・トルイデン	CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	196.5~199.7	110~107
m・トルイデン	〃	197~194.5	65.5~66

p・トルイデン

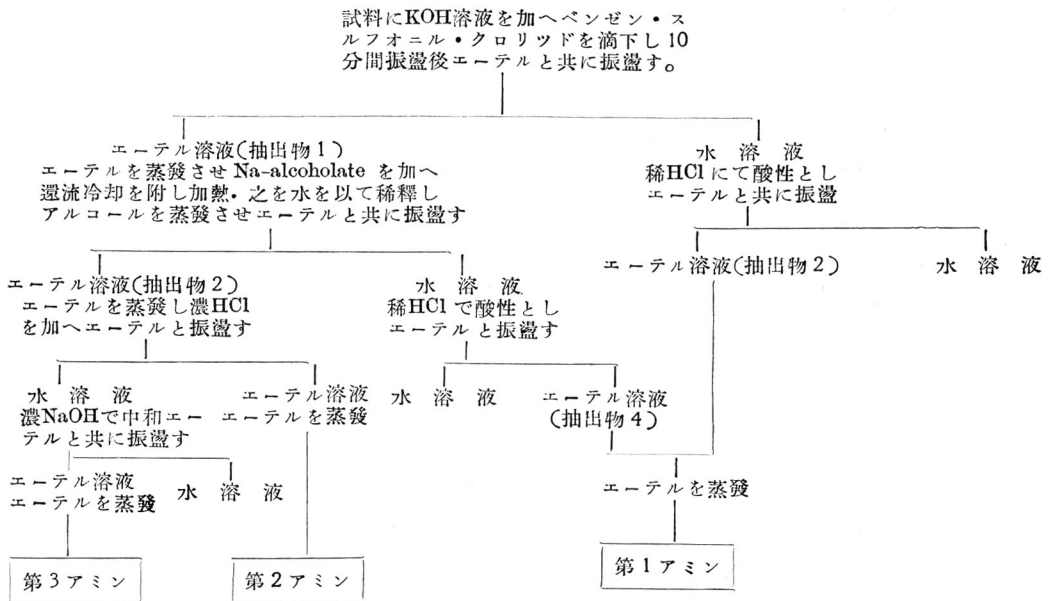
//

198~200.4

145~153

以上の點より考察し第3, 第4分溜液よりの結晶(A)はメチル・アニリンの誘導體又は其母液よりの結晶(B)はアニリンの誘導體である事を推知した。第5分溜液よりの結晶(A)はp・トルイデン醋酸誘導體其母液よりの結晶(B)はメチル・アニリンの誘導體が含有されて居る事を推知した。又第6, 第7分溜液よりの醋酸誘導體(A)はp・トルイデン誘導體其母液よりの結晶(B)は種々の不純物を含有する p・トルイデンの誘導體である事を推知した。

次に生成物中の第1, 第2及び第3アミンを定量した。此定量法には約9種あるが其内ベンゼン・スルフォニル・クロリツドを分離する方法を採用し, 且参考に黃血鹽を以てする方法を加味した。第1, 第2アミンを第3アミンより分離する方法を混じた次の方法を以て宜しとしたのである。即ち其分離方法として採用したものは次表の如くである。



各分溜液に就てベンゼン・スルフォニル・クロリツド法によつて第1, 第2及第3アミンを夫々定量した。但し第3アミンの數値は信用する事は出来ない。此方法は不完全であると思ふも良法がないのである。何んとなれば第3アミンと稱するものゝ中にも第3アミンにあらずしてベンゼン・スルフォニル・クロリツドに作用されない物質が混入して居る疑ひがある。即ち各分溜液に就て黃血鹽を以て第3アミンを定性的に檢出せんとしても殆んど沈澱を生ぜないのである。依つて第3アミンの分量は不確實である事が云ひ得るが参考の爲めとして實驗成績を記して置くのである。分析の結果は次の如くである。

番 號	分溜溫度(°C)	試 料(g)	第1アミン・スルフォニル・クロリツド (g)	第2アミン・スルフォニル・クロリツド (g)	第3アミン(g)
2	185~187	0.81	1.31	0.42	0.03
3	187~188	0.78	1.26	0.44	0.05
4	188~190	0.85	1.30	0.57	0.04

5	190~193	0.79	1.12	0.60	0.03
6	193~196	0.75	0.97	0.67	0.02
7	196~200	0.81	0.93	0.83	0.03

分析結果を参照し融點測定より推定するに第2, 第3, 第4分溜油中の第1アミンはアニリンとして存在し第2アミンとしてはメチル・アニリンとして存在する事, 又第5, 第6, 第7分溜油中の第1アミンはp・トルイデンとして第2アミンはメチル・アニリンとして存在するとして差支ひない。依つて之を根據として夫々含有量の%を計算する。アニリンのスルフォニル誘導體 ($C_6H_5NHSO_2C_6H_5$) の分子量は 233, アニリンの分子量は 93 である。其比は 0.4 である。次にメチルアニリンのスルフォニル誘導體 ($C_6H_5N\cdot CH_3SO_2C_6H_5$) の分子量は 247, メチルアニリンの分子量は 107 其比は 0.43 である。又p・トルイデンのスルフォニル誘導體 ($C_6H_5\cdot CH_3NH\cdot SO_2C_6H_5$) の分子量は 247, p・トルイデンの分子量は 107 其比は0.43である。上記因數を適用して計算すれば次の如くなる。

番 號	分溜溫度(°C)	試 料 (g)	(1)	(2)	(3)	合 計 (g)
			p・トルイデン (又はアニリン) (g)	メチル・アニリン (g)	ジ・メチル・アニリン (g)	
2	185~187	0.81	0.55	0.18	0.03	0.76
3	187~188	0.81	0.50	0.19	0.05	0.74
4	188~190	0.85	0.52	0.25	0.04	0.81
5	190~193	0.79	0.48	0.26	0.03	0.77
6	193~196	0.75	0.42	0.29	0.02	0.73
7	196~200	0.81	0.43	0.36	0.03	0.79

此結果によれば第5, 第6, 第7分溜油は第1アミンをp・トルイデンとし第2アミンをメチルアニリンとして計算して差支なかるべし。何んとなれば其合計に於て取りし試料大差ないからである。之に反して第2, 第3, 第4分溜油は第1アミンとしてはアニリンのみならず多少p・トルイデンも溶存すと見るを至當とする。

以上によつて供試液に對しての%を出すときは次の如く表すを得

番 號	分 溜 溫 度 (°C)	p・トルイデン (%)	メチル・アニリン (%)
2	185~187	67.90	22.22
3	187~188	64.10	24.36
4	188~190	61.18	29.41
5	190~193	60.76	32.91
6	193~196	56.00	38.67
7	196~200	49.33	44.44

酸性白土によるアニリンとメチル・アルコール との接觸反應及び其機構に就て (第2報)

小林久平
水科元安

第1報に於て (1) 實驗裝置 (2) 實驗操作 (3) 豫備實驗成績を記載した、而して豫備實驗に於て酸性白土を觸媒としてアニリンとメチル・アルコールの蒸氣を加熱する時は此處にメチル・アニリン及び p-トルイデンを生成する事を確めた、依つて次の本實驗を行ふ事とした。

(4) 本實驗 (メチル・アニリン及 p-トルイデンの製造に就て)

本實驗に於ては收得率に及ぼす反應溫度の影響、各反應溫度に於けるメチル・アニリンと p-トルイデンとの生成量の割合及各反應溫度に於ける生成物の種類及反應機構等に就て研究した。

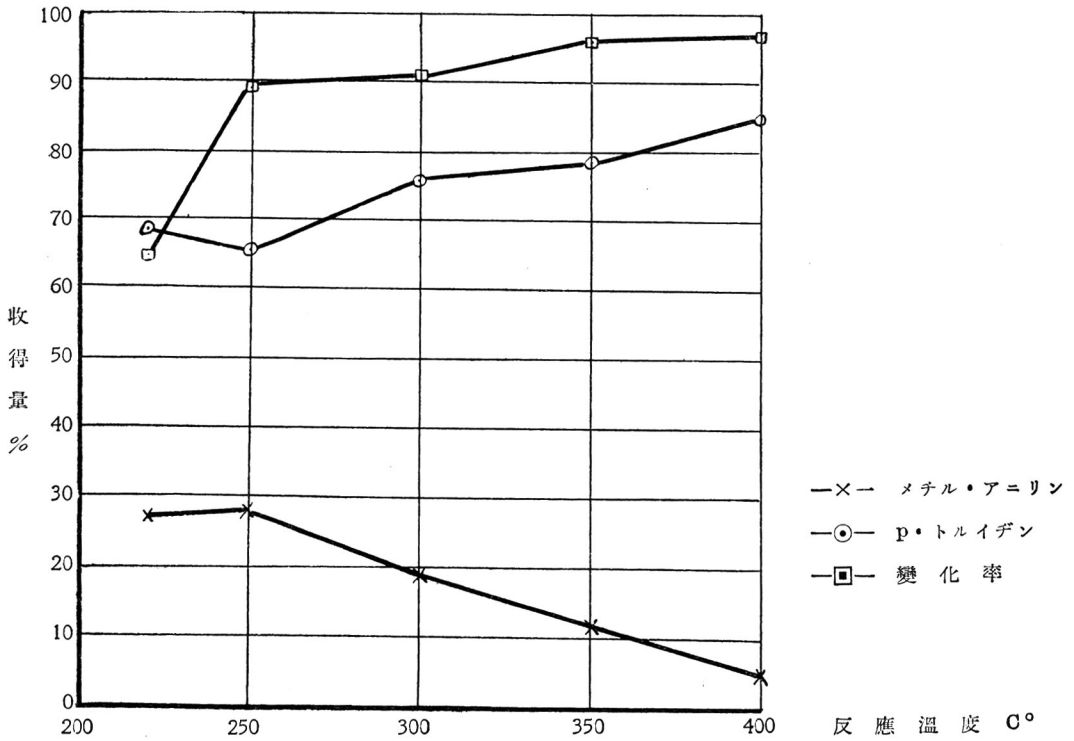
收得率に及ぼす反應溫度の影響

反應溫度は 220°C, 250°C, 300°C, 350°C 及び 400°C の 5 種とした、他の條件は次の如く一定した、粒狀酸性白土使用量 80g, 反應管中約 50cm 間に充填す、白土乾燥は 130°C に於て 5 時間とす、アニリン及メチル・アルコールの混合比は前者 1 モルに對し後者 1.2 モル、此混合液の g 數を以て原料の g と記載する事とした、反應時間と云ふは混合蒸氣をして反應管内を通過せしめた最初より終り迄の總時間數で 7 時間と定めた、原料の使用量は 7 時間中の滴下混合液の量で大體 61.5g~63.5g である、滴下は 1 分間に 10~12 滴で 1 時間中に約 9cc 滴下され、此滴下數の調節は熟練すれば左程迄困難ではなかつた、油浴の溫度は總て 240°C とした、但し 220°C の反應溫度の場合のみに特に 220°C とした、生成油狀液體の脱水法としては次の如き方法を採用した、即ち生成液體に 50cc の水及び 20g の食鹽を加へて鹽析する、分離して來た油狀液體には 6g の無水硫酸曹達を用ひて脱水した、生成物の定量法としては最初ウルツ氏精溜管を付して 190~207°C 間を分收し此溜出液に對してベンゼレ・スルフォニル・クロリツドにメチル・アニリン及 p-トルイデンを定量した。(前報記載)

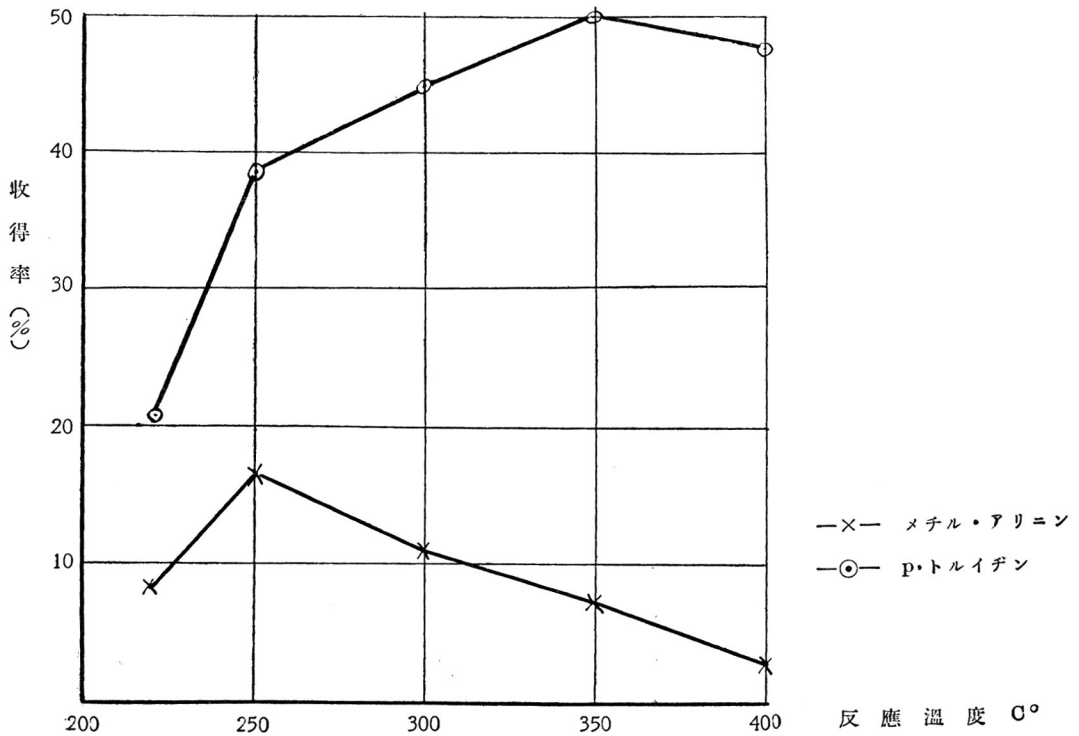
實驗成績を一括表示すれば次の如くである。

反應溫度 (°C)	使用原料 (g)	190°~207° 溜出液量 (g)	屈折率 (n_D^{20})	變化率 (%)	190°~207° 溜出液中の メチル・ア ニリン (%)	190°~207° 溜出液中の p-トルイデ ン (%)	理論數に對 するメチ ル・アニ リンの收 得率 (%)	理論數に對 するp-トル イデンの收 得率 (%)
220	61.5	15.0(190°~194°)	1.5778	64.6	27.3	68.8	8.3	10.8
250	63.5	30.2(190°~203°)	1.5733	89.9	28.2	65.4	16.6	38.7
300	62.0	29.5(190°~205°)	1.5675	90.9	19.0	76.0	11.0	44.9
350	62.0	32.0(190°~207°)	1.5683	96.1	11.5	78.2	7.4	50.1
400	63.0	28.5(190°~207°)	1.5681	96.6	5.0	85.0	2.8	47.7

第 1 圖 190°~207° 溜出物中のメチル・アニリン及 p・トルイデンの%



第 2 圖 190~207°C 溜出物中のメチル・アニリン及 p・トルイデンの理論量に對する收得率



前記實驗方法に於て種々の點より考察して此際 1 モルの水を原料に添加したらば或ひは有利な結果を得られざるかと思推し全く前記同様各反應溫度に於て實驗した。

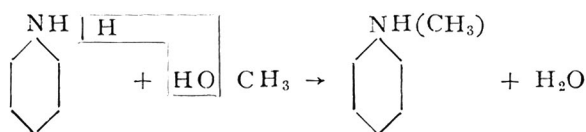
其結果は次の如くである。

反應溫度 (°C)	使用原料 (g)	190°~207°			變化率 (%)	190°~207°	190°~207°	理論數に對	理論數に對
		溜出液量 (g)	屈折率 (nd _D ²⁰)	溜出液中の メチル・ア ニリン (%)		溜出液中の p-トルイデ ン (%)	するメチ ル・アニ リンの收 得率 (%)	するp-トル イデンの收 得率 (%)	
250	66.5	26.8(190°~200°)	1.5754	94.7	21.5	73.5	12.2	41.3	
350	67.0	31.0(190°~207°)	1.5676	59.8	14.5	80.7	9.4	52.0	

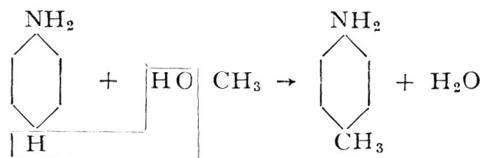
實驗結果に對する考察

190~207°C 溜出物に就て説明する、メチル・アニリンの生成量は反應溫度 250°C に於て最高を示し溫度の上昇に従つて減じ 400°C のときは僅かに 5% を含有するに過ぎない、之に反して p-トルイデンは溫度の上昇に従ひ其量を増加し 400°C に於ては 85% となる、但し餘り高くなるとガス生成量多く高分子量のアミンが生成される、收得率に就てはメチル・アニリンは 250°C に於て最高 16.6% を示し、p-トルイデンは 350°C に於て最高 50.1% を示す、反應溫度が高くなるに従つてキシリデン、メンデン等の化合物を形成する傾向がある、前記曲線圖に於て示すが如くメチル・アニリン及 p-トルイデンの%が反應溫度と共に變化する状態は比較的滑らかである、従つて 300°C を限界として所謂ホツフマン氏轉位が起るとは考へられない、此反應によつて生成した p-トルイデンはメチル・アニリンから轉位したのではなくして寧ろ CH₃ 基が直接アニリンの p の位置の H と置換されて出來たものと考へられる。

第 1 圖及第 2 圖曲線に於て表示された如く實驗結果 250°C 内外に於てメチル・アニリンは生成し反應溫度の上昇に伴つて其量は遞減する、此際はメチル・アルコールの [OH] はアミン基の [H] と化合して水を分離する事は明らかである、即ち



而して此溫度に於ては既に著量の p-トルイデンが生成する、而して此方は反應溫度の上昇に従つて其生成量を増加する、即ち

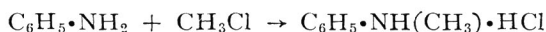


上式の如く反應するものと考へらる。

要するにメチル・アニリンが一旦生成し然る後に p-トルイデンに變化するものにあらずして最初よりメチル・アニリン並に p-トルイデンが形成されるものと見るのである、何故に 250~350°C に於て直接に p-トルイデンが形成されるかを吟味するに酸性白土は元來鹽基性原子團に對し強き吸着を

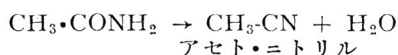
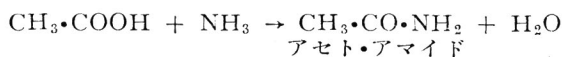
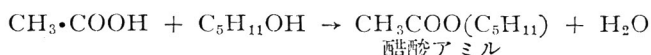
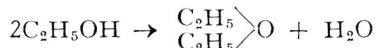
なすものである、而して之が吸着作用によりベンゼン核中の鹽基性原子團たるアミン基 $[\text{NH}_2]$ を撰擇的に強く吸着し、又共存するメチル・アルコール中の $[\text{OH}]$ 基の吸着は必然的に閉却さる結果此アミン基 $[\text{NH}_2]$ に結合さる $[\text{H}]$ は安定性を保持さるゝ事となる、而して一方に於て酸性白土の脱水性により此アミン $[\text{NH}_2]$ 基と對極にある p-の位置の $[\text{H}]$ とメチル・アルコールの $[\text{OH}]$ と化合して水を分離し p-トルイデンが生成するものと考へられるのである。又 350°C に於てはキシリデン $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}_2$ の生成も前記同様に考へられるのである、但し此際には2分子のメチル・アルコールが作用するのである。

従來知られて居るメチル・アニリン及デ・メチル・アニリンの製法はアニリンをメチル・アルコールと鹽酸と共に加壓罐に入れて加熱するにある、此場合には鹽化メチルが生じ次の式の如く鹽化メチルとアニリンが反應してモノ・メチル・アニリン鹽酸鹽となる。

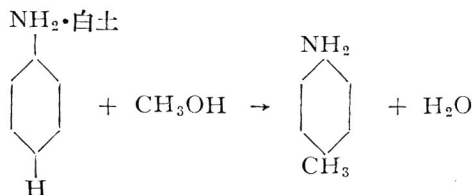


此鹽酸鹽中の鹽化メチルが p-の位置の $[\text{H}]$ と置換して p-トルイデンとなると即ちホッフマン氏轉位として説明されて居る。併し酸性白土の場合には上述の場合と同一に説明する事は出來得ないと考ふるのである。

酸性白土の觸媒的脱水作用に關しては小林等の數多の發表がある。アルコールの脱水によるエーテルの生成、アミル・アルコールと醋酸蒸氣とより醋酸アミルの生成、及アンモニヤと醋酸蒸氣よりアセトニトリルの生成等其他がある、是等の反應式は以下順次次の如く表示される。



本實驗に於ても亦酸性白土はアミン基 $[\text{NH}_2]$ を吸着によつて撰擇的に強く定着し p-の位置の $[\text{H}]$ を $[\text{OH}_2]$ として分離して直接に p-トルイデンを生成するものと考へらる。即ち



井上春成氏はホッフマン氏轉位を説明するためにメチル・アニリンを純粹に更に酸性白土上に通して p-トルイデンの生成を證明されて居る、然れども予等の實驗によればメチル・アニリンは少量の水の存在に於ても上記實驗の溫度範圍に於ては容易にアニリンとメチル・アルコールとの逆反應を起す、此際生成したるメチル・アルコールは反應溫度を高むるに従ひ前記の如く直接に p-トルイデンを形成する事を認めたのである。依つて酸性白土を觸媒とする此主反應は p-トルイデンの生成

であつてメチル・アニリン生成反應は寧ろ副反應と見るを至當とするのである。是等の關係は第 1 圖及第 2 圖に於ける曲線により明らかである。

ヂ・メチルアニリン及キシリヂンの製造

アニリン 1 mol に對しメチル・アルコール 2.2 mol の混合液を試料とし前記實驗裝置を使用し反應時間を 6 時間とし 250°C 及 350°C に於て實驗し其生成物を分析するに結局 250°C にありてはヂ・メチル・アニリン $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ は 16.9% を生成し 350°C にありてはキシリヂン $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH_2$ を 34.7% 生成する事を見たり。此詳報は此處に消略す。

總 括

(1) 第 1 報に於て (i) 實驗裝置 (ii) 實驗操作 (iii) 豫備實驗成績を記し酸性白土を觸媒として氣相に於てアニリンとメチル・アルコールとを作用せしむる時は p-トルイデンを主成分とし一部分メチル・アニリンを生成する事を確定した。

(2) 第 2 報に於てメチル・アニリン及 p-トルイデンの製造に就て實驗し (i) 收得率に及ぼす反應溫度の影響 (ii) 各反應溫度に於ける生成物の種類 (iii) 各反應溫度に於ける生成物の生成量の割合 (iv) 反應機構等に就て報告した。

(3) 反應溫度 250°C 内外に於てメチル・アニリン及 p-トルイデンは共に生成するも前者は溫度上昇に伴つて生成量は遞減す、然るに後者は溫度上昇に伴つて益々生成量を増加す、但し 350°C 以上に於てはキシリヂンの生成を見る。

(4) p-トルイデンはメチル・アニリンよりホツフマン氏轉位によつて生成されるものとは考へられず直接アニリンの $[NH_2]$ に對し p-位置の $[H]$ とメチル・アルコールの $[OH]$ の結合によつて水を生じ此水分が酸性白土によつて脱水されるものと考へらる、普通アミン $[NH_2]$ の $[H]$ が最初に作用されるものなれど酸性白土の吸着作用はアミン $[NH_2]$ と強く撰擇的に結合し居るため之と正反對の位置にある p-の $[H]$ と化合して水を分離するものと考へらる。

(5) メチル・アニリンは少量の水の存在に於ても容易に加水分解を受けアニリンとメチル・アルコールとに戻る、併し此際生成したるメチル・アルコールは反應溫度を高むるに従ひ前記の如く直接に p-トルイデンを形成し此際生成したる水は再びメチル・アニリンを加水分解し斯くして反應を反覆するものと思はる。

(6) 酸性白土は此反應に於て珪酸ゲル或はアルミナの如く同一に反應するも酸性白土は珪酸ゲル及びアルミナの混合物にあらずして全く別個のものにして山本研一氏の研究結果の如くモントモリロナイト (montmorillonite) の如き含水珪酸アルミニウム鹽 $(Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + aq)$ (晶質) と含水珪酸 $(SiO_2 \cdot xH_2O)$ (非晶質) との緊密なる混合物である事を附記す。

(昭和 10 年 12 月 27 日記)

〔資料〕

北海道の甜菜糖業

武 富 昇

(早稲田大學應用化學科)

1. 北海道の甜菜糖業の沿革及現況

北海道で初めて甜菜の試作が行はれたのは明治5年である。明治11年にパリーの大博覽會に際し松方正義氏が内務省勸業局長としてフランスに出張し、其際同氏は歐洲の甜菜糖業に就て調査し歸朝後明治13年に北海道膽振國紋龜村に官營製糖所を起した。之が北海道に於ける甜菜糖工場の初めである。數年後此工場は民間に拂下げられて紋龜製糖株式會社となつた。此會社は明治17年に新機械をドイツより購入し又技師を同國より招聘して熱心に甜菜糖業の改良發達を計つた結果、稍成績を上げる様になつた。それで北海道の甜菜糖業が有望視されて又新に札幌製糖會社が設立され札幌の附近に工場を建設し明治23年より甜菜糖の製造を開始した。其後數年ならずして紋龜製糖會社は其業を廢し、札幌製糖會社のみ其業を續けたが之も良好なる成績を上げる事を得ずして明治29年以後は全く其業を廢止するに至つた。

兩會社の失敗の原因としては主として原料甜菜の不良と製糖技術の未熟とを擧ぐる事が出来る。兩會社の成績表を視れば原料の甜菜根中の糖分含有量は年により異なるも平均10%位であつて其當時に於ても勿論良好なる原料と云ふ事は出来ない。殊に今日に比し歩留(原料甜菜根に對する製品砂糖の%)の少い事は驚くべき程で、僅に6%以下である。即ち原料中の砂糖の60%以下が製品として得られたに過ぎない。之は製糖技術の拙劣であつた事を示すものである。原料甜菜の不良も今日より考ふる時は天候や地質に因るものでなくして、種子の選擇、耕作方法等の宜しきを得なかつた爲である。

以上の如くして北海道の甜菜糖業は永い間廢絶されて、其後は北海道廳で僅に試作をなすに過ぎなかつたが、大正9年に再び2つの甜菜糖工場が設立された。1つは北海道製糖株式會社の帶廣工場で他の1つは日本甜菜製糖株式會社の清水工場である。後者は大正12年に明治製糖株式會社に合併され爾後明治製糖株式會社清水工場となつて居る。

甜菜糖業復興以來北海道廳は之を保護獎勵し、道廳の農事試験場は甜菜の優良品種の育成に努め又栽培上に於ても熱心に指導した。糖業者自身も農事、工業兩方面に於て改良進歩を計つた結果、甜菜糖業は漸次良好なる成績を擧ぐる様になつた。最近に於ける北海道の甜菜栽培及甜菜糖製造成績(北糖及明糖を含む)を擧ぐれば第1表及第2表に示す如くである。

第1表 甜菜栽培成績

年 度	收 穫 面 積 町	收 穫 高 斤	反當平均收量 斤	甜菜根中の糖分
昭 和 6 年	9,824.6	295,764,087	3,010	15.43%

同	7年	8,651.9	284,700,639	3,291	15.12
同	8年	10,185.7	311,625,908	3,059	13.41
同	9年	10,063.5	402,905,594	4,004	16.20
同	10年	12,762.3	381,443,823	2,989	15.20

第2表 甜菜糖製造成績

年 度	使 用 原 料 斤	砂 糖 産 額 俵	(1俵は) 百斤入	歩 留
昭 和 6 年	286,324,546	405,814		14.34 %
同 7 年	280,821,023	402,807		14.51
同 8 年	310,045,383	383,455		12.44
同 9 年	394,884,200	587,395		15.05
同 10 年	354,790,083	515,871		14.33

第1表及第2表より知る如く最近に於ては甜菜の反當平均収量は3,000~4,000斤で、甜菜根中の糖分含量は約15~16%であつて、甜菜糖の産額は50萬俵を越え、歩留は約14~15%に及び先進甜菜糖業國に比し遜色なき程度に達した。昭和10年度は天候の不良の爲甜菜の生育悪く反當収量も少く、歩留も9年度に比し悪いが尙14%以上を維持し得たのは最近甜菜の品種が著しく改良された結果である。

北海道の甜菜糖工場の公稱能力は1晝夜甜菜處理量600~700米噸であるが實際に於ては普通800米噸以上を處理しつゝある。上に述べた2工場の外に最近北海道製糖會社は釧路國標茶に、明治製糖會社は天鹽國土別に各々新工場を建設し、昭和11年10月より甜菜糖の製造を開始した。兩工場共公稱能力は600米噸である。

甜菜種子は以前は輸入に依つてゐたが、今日では農事試験場で北海道に適する優良品種を育成し之を原種として各製糖會社の經營する採種圃に交付し、之が複種の上一般耕作者へ配布してゐる。従つて今日では甜菜種子の輸入は殆ど無い様になつた。

2. 甜菜栽培上より見たる北海道の氣候及土壤

北海道の氣候及土壤が甜菜栽培に適するか否かは北海道甜菜糖業の成否に關する根本的問題である。甜菜の栽培は溫帶の中部乃至北部の氣候稍寒冷なる地方が適當して居る。甜菜栽培に最も影響を有するは氣溫と降水量であつて、歐洲に於ける甜菜糖業の盛なる地方の甜菜生育期間(5~10月)の平均溫度は12.5~16°C位であつて、北海道の甜菜生育期間の平均溫度は最高は函館の15.8°C、最低は根室の12.2°Cで丁度歐洲の甜菜栽培地の氣溫に相當してゐる。そして平均氣溫と同時に氣溫の分配が重要である。即ち甜菜稚苗期、繁茂期、成熟期に於て夫々適當な氣溫にある事が甜菜の生育、糖分の蓄積上に大きな影響を有する。氣溫の分配が適當である時は相當に暖い地方でも栽培する事が出来る。北米に於ける甜菜栽培地の平均氣溫は17~18.5°C位で相當暖い地方であるが良好なる甜菜を栽培して居る。之は氣溫及降水量の分配宜しきを得る結果である。北海道及歐洲主要甜菜栽培地の甜菜生育期間に於ける平均氣溫は北海道農事試験場の調査に依れば第3表に示す如くである。

第3表 甜菜栽培地方の累年平均気温(攝氏度)

		4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	自5月至10月 月平均
北海道	函館	6.4	10.5	14.5	18.8	21.4	17.8	11.7	15.8
	札幌	5.3	10.4	14.9	19.0	20.8	16.2	9.6	15.2
	旭川	3.6	10.0	15.5	19.4	20.3	14.6	7.6	14.6
	帯広	4.1	9.6	14.0	17.9	19.5	14.8	8.1	14.0
	釧路	2.8	6.7	10.8	15.4	17.8	15.2	9.7	12.6
	根室	2.9	6.5	9.9	14.2	17.1	15.2	10.5	12.2
	網走	3.5	8.2	12.4	16.8	19.1	15.5	9.7	13.6
中歐	マゲデブルグ(ドイツ)	9.1	14.7	17.2	18.2	17.7	14.0	9.9	15.3
	クエドリンプルグ(同)	8.6	14.2	16.6	18.0	17.4	13.7	8.5	14.7
	プレスロー(同)	9.2	14.4	17.4	18.6	17.7	14.0	8.9	15.2
北歐	コーペンハーゲン(丹抹)	5.4	10.3	15.4	16.8	16.4	12.9	8.8	13.4
	ストックホルム(瑞典)	3.3	8.8	14.9	17.7	15.6	11.5	6.7	12.5

北海道は其地勢、風向、潮流等の影響に依りて其氣候が地方により異なるが、一般に緯度に於て大差無き中歐地方に比較すれば春季気温の上昇が晩く春季の氣候は北海道よりも遙か北方に位する北歐の甜菜栽培地方に酷似してゐる。従つて中歐に比較すれば播種の時期及稚苗の生育が遅るゝ傾向がある。稚苗の期間が永い時は甜菜根の収量を減じ又其期間に病虫等の被害を受くる事が多いので出来る限り稚苗の生育を促進する事が必要である。稚苗の發育を促すに最も効果の大なるは智利硝石と過燐酸石灰である。6月下旬より気温の上昇が速になり甜菜は速に生育し7~8月の繁茂期に於ては中歐地方よりも気温が高いので盛に發育し7月下旬に於ては甜菜根部の重量は中歐地方と大差ない。即ち夏季の高温により春季の發育遅延を恢復して居る。9月後の成熟期になれば気温は低下し、且つ晝夜気温の差が大きいのが良い。冷涼なる気温は成熟を促進し、糖分の蓄積を促すのである。夜間同化作用が停止した後も温度が高い時は呼吸作用が旺盛になり其結果晝間生成したる糖分の消失が大となる。従つて夜間温度の低下する事は糖分蓄積上有利なる結果を生ずる。北海道は9月以後気温は著しく低下し殊に晝夜の気温の差は中歐地方よりも大である。之を要するに北海道の気温は中歐に比し春季気温低く甜菜の發育が遅るゝ缺點が有るが北歐甜菜栽培地に比すれば寧ろ生育良好であつて、又此缺點は施肥に依つて稚苗の發育を促進する事が可能である。7月以後の気温の分配は寧ろ歐洲甜菜栽培地に比し有利なる點が有る。従つて気温に於ては北海道は甜菜栽培に適當して居ると云ふ事が出来る。

次に降水量は甜菜の發育期間は適當量を必要とし、成熟期になれば冷涼なる晴天の續くを望むのである。北海道の降水量は歐米の甜菜栽培地方に比し概して大である。しかし甜菜栽培に障害を與ふる程ではない。北海道では成熟期の前半は降水量は中歐に比し稍大であるが後半即ち10月には晴天の續く地方が多く且つ気温が低下し又晝夜間の温度差が大となるので甜菜中の糖分を充分蓄積する事が出来る。

氣温及降水量の外栽培上注意すべきは霜雪及風等であるが之等も北海道に於ては甜菜栽培に害を與ふる事はない。

以上述べた如く北海道の氣候は歐洲の甜菜栽培地に大體類似し、多少優劣長短は有るが甜菜栽培地として充分適當して居ると云ふ事を得る。

甜菜栽培に最も適する土壤は排水の良い肥沃な壤土であつて、強粘土質土壤は水分が停滯して根部の發育が悪く收量が少い。又砂土は乾燥して旱害を受け易く甜菜の生育に必要な水分及養分の補給が良くない。北海道の土壤は北海道廳の調査に依れば大部分壤土系に屬し土壤中の甜菜營養分含量に於ても歐米甜菜主産地に比し遜色がない様である。北海道の各地に於ける農事試験場本、支場の甜菜栽培試験の結果がよくそれを證明してゐる。

以上に述べた如く甜菜栽培上に於ける自然要素たる氣候及土壤は北海道は適當な條件を具備するものと認むる事が出来る。

3. 甜菜糖業と北海道の拓殖

本邦の砂糖供給は現在に於ては國內の需要を満して尙餘りを生じて居り、過剩糖を如何に處分するかに就て當業者は苦心して居る状態である。然るに北海道に於て道廳が甜菜糖業を極力獎勵して居る理由は何であるか。其理由は甜菜糖業に依つて北海道の開拓を進むると共に甜菜の栽培に依つて農業經營法を革新し窮迫せる農家の經濟を挽回せんとするに在るのである。

元來北海道は石狩平野を除いて一般に地味はあまり豊沃でない。殊に十勝地方の如きは火山灰成層の土壤である。加ふるに従來粗放な農業を行つて來た結果益々地力を減耗し農産收入を減少して來たので茲に北海道の農業改革を要するに至つた。近年又冷害を受け殊に米作には冷害の影響が大である。甜菜は比較的冷害に強く、深根作物であるので土地を深く耕さねばならぬ。又肥料に對して最も感受性が大であるので肥料の効果を農民によく知らしむる事が出来る。甜菜の葉、根頭部及甜菜パルプ（糖分渗出粕）は家畜の飼料になるので、之により家畜を飼ひ農家の收入を増し又厩肥の増産、施用により地力を豊にする事が出来る。

かくの如き理由に依り甜菜栽培に依り農家をして農業技術上の智識を向上せしめ又耕地を改善し他の農作物の收量をも増加せしめんとするのである。即ち甜菜糖業の起る事により、北海道の農業を合理的にし、衰微せんとする農業を盛ならしめ、引いては商工業にも好影響を及ぼし北海道の拓殖をも進行せんとするのである。

4. 北海道甜菜糖業に於て改良すべき諸點

甜菜糖工場の1日甜菜處理量を800噸とし、製糖日數を150日とすれば1年間の所要原料は12萬噸となる。甜菜の反當收量を4,000斤（2.4噸）とすれば12萬噸の原料を得る爲には5,000町歩の甜菜耕作を要する。甜菜は輪作を行ふので1工場に付き甜菜栽培適地20,000町歩内外を要する事になる。かくの如く原料の供給には廣大な耕地を必要とし、しかも甜菜は其容積重量共に大であつて運搬には多額の費用を要する。歐米の重要なる甜菜糖業地は原料の蒐集距離は製糖工場を中心とし普通10~20哩である。然るに北海道に於ける原料蒐集距離は實に100哩を越える状態に在る。従つて原料甜菜の運搬には多大の費用を要してゐるので之は今後改良すべき重要なる1項目である。

かくの如く原料蒐集距離が大なる原因は北海道の地勢にも因るけれども主なる原因は交通機關の不備、農家戸数の稀薄に歸すべきである。今日尙農村の道路は極めて不完全な爲甜菜の運搬は困難であつて、甜菜の耕地は鐵道、軌道の近くに限られ、原料蒐集區域を地方に散在せしむる状態に在る即ち北海道の拓殖と甜菜糖業とは互に助け合つて開發せらるゝのであつて開拓の進むに従ひ農家の移住も多くなり、甜菜糖業も亦原料蒐集區域を漸次工場の近くに集中せしめ運搬費用を減ずる事が出来る。官民共力して軌道の敷設道路の改善に努むべきである。

臺灣は土民の生活費低く勞銀も安いけれども、北海道は勞力が不足し臺灣に比すれば勞銀が著しく高い。之も亦甜菜糖の生産費を大ならしむる1原因であつて、北海道の拓殖の進むに従ひ勞力の不足も漸次緩和せらるゝであらう。

次に改良すべき點は甜菜栽培に對する農民の訓練である。甜菜の栽培は他の農作物に比し充分合理的な耕作を必要とするので農家はよく栽培法を理解する事が必要である。前述の如く甜菜の葉及甜菜パルプを利用して牧畜を盛んにし厩肥を應用して耕地を肥し甜菜收量を増さねばならぬ。

甜菜品種の育成は甜菜改良に於ける根本的問題であるが、之は現在道廳の農事試驗場にて熱心に攻究中で既に優良なる品種も育成せられて實用せられて居る。今後更に優良なる新品種が育成される様努力を祈る次第である。

甜菜糖業に限らず甘蔗糖業に於ても原料の關係上製糖作業の期間は100~150日間で1年の半分以上は作業を休止せねばならぬ。之は原料の貯藏が困難なる爲であるが、地方的に原料乾燥所を設くる時は製糖所は年中作業を繼續する事が出来る。北海道の如く甜菜栽培地が遠隔の地に散在し原料の運搬に多大の費用を要する所では甜菜の乾燥も亦攻究すべき今後の1問題であらう。

5. 北海道甜菜糖業の將來

北海道の甜菜糖業は從來試練の時代であつたが最近漸く正常の軌道に乗つた感がある。前述の如く帯廣、清水の兩工場は大正9年より製品を出し、工場の設立は恰も歐洲大戰中で經濟界好況の時であつたので設備費に多大の資本を固定した。且つ創始當時は原料甜菜の品質が悪く、例へば大正13年頃迄の製糖歩留は10%内外に過ぎなかつた。しかも農民の甜菜栽培技術に不熟練の爲耕作の勸誘、指導等に諸費を要し、種子は全部外國より購入してゐた。之等の爲に甜菜糖の生産費は高くなり事業經營は困難であつたのである。然るに今日では種子は輸入の必要なく、製糖歩留は14~15%に達し歐米甜菜糖業地の壘を摩す程度に達した。創立當時の經費は漸次遞減されて最近漸く純益を擧ぐる事が出来る様になつた。そして將來生産費は尙下げ得る見込が充分にある。即ち前述の如く北海道の交通機關が改善され拓殖が進行する時は原料甜菜蒐集の費用を減ずる事が出来る。又甜菜栽培に就いて農家が習熟し、牧畜と同時に甜菜の合理的栽培を行ふ時は甜菜の品質及收量は向上し生産費は低下する。將來反當收量5,000斤、含糖率16~17%にする事は充分可能とせられて居る。

北海道の氣候及地質は前述の如く甜菜の栽培に適當し、且つ石炭も豊富、又製糖に要する石灰石も近くに求むる事が出来る。そして北海道に於ける甜菜栽培適地は道廳の調査に依れば50町歩で輪作等を考慮して13町歩の作付地を得る事は容易であると云ふ。然るに今日收穫面積は第1表に示す如く1萬~1萬3千町歩に過ぎない。そして甜菜糖の生産費は順次低下しつつある故に北海道

の甜菜糖業は今後更に進歩發展する可能性を充分に有する。

新 刊 紹 介

工學博士 松井元太郎氏著

接觸硫酸製造の概要（ヲサメ資料第五輯）

ヲサメ硫酸工業事務所發行

定價 1 圓 20 錢

本邦の化學工業の中では硫酸工業の歴史は比較的古い。是れ迄我國に於ける硫酸製造は鉛室法を主として接觸法を従とするかの觀があつた。然るに最近化學工業の飛躍的進歩に依つて硫酸の需要は愈々旺盛となり新に硫酸製造を計劃するもの續出する有様である。而して其計劃實施に當つては近時の考案にかゝるモンサント、セルデン、ラルギ等のヴァナヂウム系の觸媒を使用する方法が着目され、既に數工場に於て採用されて居り更に今後益々増加せんとする傾向にある。此時に當り松井博士が本書を世に公にされたのは洵に時宜に適したものであり工業界の要望を充たすものと云つてよい。本書は約 100 頁の小冊子ではあるが著者の斯業に関する學識經驗を経緯とし接觸式硫酸の歴史、接觸式硫酸製造法の理論、製造法概説、接觸式硫酸製造法の經濟的考察、本邦硫酸工業の將來等に互つて善く要を摘み明確なる解説を試み殊に原價計算を擧げ經濟的考察を企圖せるが如きは全く類書に見ざる處であり博士の自信を窺ふに足る。

硫酸製造に関する著者として松井博士は本邦隨一である。斯業に従事するの士は是非一本を座右に備へて其透徹せる所論に眼を曝らすべきである。（小栗捨藏記）。

〔 講 義 〕

本邦アルミニウム工業概説 (I)

宇 野 昌 平

(早稲田大學理工學部應用化學科)

I 序

本邦にアルミニウム工業を確立させることは久しく懸案とされ、政府當局、業界、學界等各方面に於て研究、試験乃至は論議が行はれて來たが最近に至つて漸く此の工業の成立を見るに至つた。近年本邦工業界の躍進が謳はれるが多くの工業が非常な進歩をなし又新たに勃興してゐる。アルミニウム工業も當然この中に數へらるべきもので本邦化學工業界史に於て特筆さるべきである。

筆者は豫てより之に關心を有し文献を集め又少しばかりの研究も行つて來たが、此の時に當つて茲に本工業の輪廓を記し参考に供し度いと思ふ。然しアルミニウム工業の技術的方面に關する詳細な文献が海外にも稀で且つ本邦に今興りつゝあるアルミニウム工業の微細な點は未だ窺ひ知ることが出來ない。其の上筆者素より淺學不敏、茲に記す處に或は誤謬獨斷の嫌なきを保し難い。幸にして識者の御教示是正を得ば筆者の光榮とする處である。

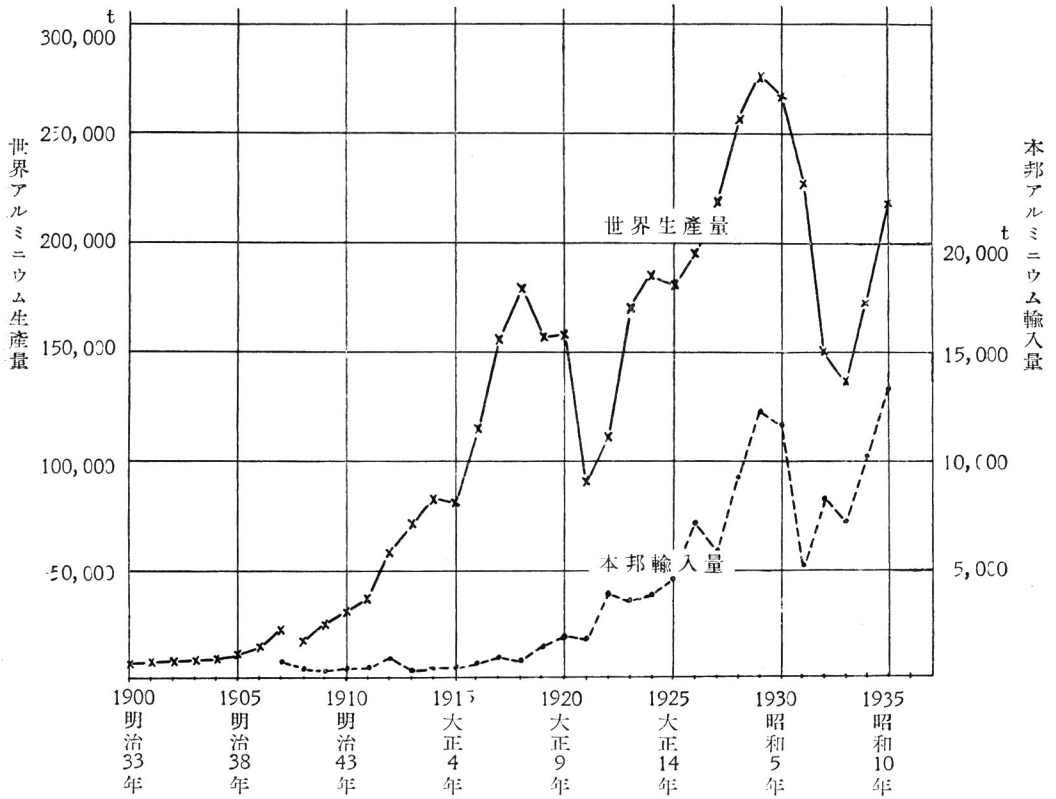
II 世界のアルミニウム生産狀況

1825~7年頃金屬加里を使用して鹽化アルミニウムを還元し金屬アルミニウムを得たのがアルミニウムの最初で1854年に金屬曹達を代用してから價格を低下して工業用金屬としての用途を豫想し得るに至り、1857年のパリー世界博覽會には1~2kgのアルミニウム塊が出品され世人の驚異の的となつた。この純化學的方法によるアルミニウム製造會社が成立してその後約30年間に少量宛ではあるがアルミニウムを供給してゐた。1886~8年に至つてHérault氏及びHall氏は各々獨立に現在行はれてゐる様なアルミナを熔融状態で電解する方法を發明し1890年頃には既に從來の純化學的方法を全く驅逐して電氣化學的な大規模工業が確立してしまつた。以後年々其の生産額を増加して來たが世界大戰を一段階として急激な躍進を示したことは第1圖にも見られる所である。更に最近約8年間の各國の生産額を第1表に示したから之に依つて各國の斯業の大勢を推察し得ると思ふ。今世界のアルミニウム製造會社はアメリカ系統のトラスト並びに歐洲方面のカルテルによつて大體二分されてゐるが是も或る點までは協定してゐる状態である。即ち其の内に日本に對する販賣統制をなし又從來唯一の自由市場であつた日本にアルミニウム工業の成立するのを極度に警戒してゐる等は吾々の關心を持つべき事項である。

III 本邦のアルミニウム消費狀況

本邦には今迄アルミニウムの生産は無かつたがアルミニウムを輸入して之を加工することは可成

第 1 圖



第 1 表 世界アルミニウム生産量 (単位 1,000 t)

國 別	1928年	1929年	1930年	1931年	1932年	1933年	1934年	1935年
フ ラ ン ス	25.9	29.1	24.6	24.0	13.9	14.3	16.4	16.0
ド イ ツ	31.7	32.7	50.2	26.9	13.5	13.7	30.0	60.0
ス ペ ー ン	19.9	20.7	20.5	12.5	13.6	12.4	14.0	8.0
イ ギ リ ス	10.7	13.9	14.0	12.5	8.7	11.6	14.7	14.0
イ タ リ ー	3.6	7.4	8.0	11.0	13.0	12.0	13.7	13.0
ス ペ イ ン	1.0	1.0	1.2	1.2	1.2	1.0	1.2	1.2
オーストリア	4.0	4.0	3.5	3.0	3.1	2.0	2.2	2.0
ノルウェー	24.8	29.1	27.4	21.4	19.2	14.9	16.0	15.0
アメリカ	95.3	102.1	103.9	80.3	46.8	38.6	32.4	45.0
カナダ	25.4	38.6	32.5	29.5	17.5	16.2	15.5	17.5
ソヴイエット	—	—	—	—	—	—	15.0	24.0
日 本	—	—	—	—	—	—	0.7	3.5
合 計	256.0	276.8	267.1	227.6	150.4	137.6	172.1	219.2

り盛んで最近はアルミニウムの輸入は1萬tを下らず、鋳及び食器類の加工品の海外輸出は250萬圓に達してゐる。最近約10年間の輸入數量を第2表に掲げた。之によるとアルミニウム屑の輸入の激増が見られる。此の外に内地に於けるアルミニウム屑よりの再生アルミニウムを加へた或る量が本邦に於けるアルミニウム消費の現状である。第2表中のt當り價格は輸入金額を數量で割つたものでアルミニウムの品質の相違は考へてないし又爲替の變動もあるから一樣な比較は出來ないが大體の傾向を示すものと思つて記載して置いた。アルミニウムが如何なる方面にどれだけ使用されてゐるか即ち消費の内譯はどうかといふと我が國では大體次の様な見當であるとされてゐる。

食器類50%，輕合金25%，電線15%，其他（箔，粉等）10%

之を自動車工業の盛な米國の消費内譯の自動車航空機用が其の主位を占めて38%，電線が15%，食器類が同じく16%に比べると本邦の自動車工業の程度を推量することが出来る。然し近年の一般軍需品の好況と共に自動車，航空機，昇降機，建築用材等への用途も著しく増大するであらう。最近アルミニウム箔の利用は錫の値上りの爲め著しく増し菓子の包装の如き完全に錫箔を壓倒するに至つたが之も完全に箔としての輸入は防遏する程度に生産されてゐる。以上の如くアルミニウムの品質から見て餘り高級品を必要としない食器類の使用が半を占めてゐる點から見ても我が國に於ける安價なアルミニウム屑の大量使用は當然であつて、本邦アルミニウム製造會社の競争目標が寧ろ屑物よりの再生アルミニウムの値段であることは可成り不利な點であると考へられる。

第2表 本邦アルミニウム輸入狀況

年次	塊・錠・粒		屑 其 他		合計數量	合計金額
	數量	t當り平均價格	數量	t當り平均價格		
1928年	9,168 t	1,010 圓	167 t	770 圓	9,337 t	9,360,000 圓
1929	11,893	935	408	740	12,301	11,402,000
1930	10,965	875	743	415	11,708	9,865,000
1931	2,788	780	2,426	465	5,214	3,312,000
1932	4,793	1050	3,491	785	8,285	7,794,000
1933	3,606	1610	3,632	1,220	7,238	10,233,000
1934	5,341	1380	4,835	1,065	10,176	12,576,000
1935	9,735	1475	3,568	1,140	13,303	18,372,000

IV 本邦アルミニウム工業の成立まで

約40年前にアルミニウムが本邦に輸入されて砲兵工廠が飯盒材料としてアルミニウムを使用したのが初めてで以來家庭用食器類に多量に使用されつゝあつた。我が國でアルミニウム製造の研究に着手した最初は明治35年頃よりの竹島安太郎氏の研究である。同氏は札幌電燈會社内で同社の電力を用ひ北海道産粘土を使用してアルミナの分離を研究し幾度か苦き經驗を重ねた後明治39~45年に4つの特許を得るに至つた。この當時殆んど注意を拂はなかつた世人も世界大戰を迎ふるに至つて用途の急激な發展，輸入數量の激増，米國以外からの輸入困難，價格の騰貴等に遭ひ漸くアルミニウムの國內生産を要望し此處に自給問題が起るに至つた。大正5年肝付兼行氏を委員長とする日本輕

銀製造株式會社が創立され前記竹島氏の特許を買収し同氏を主任技術者とする資本金 100 萬圓の株式會社の經營を見るに至つた。此の會社が我が國に於けるアルミニウムの製造を目的とした會社の最初であつて史上に特筆さるべきものである。大正 5 年同社はアルミニウムの製造に着手したが電解用炭素電極の海外からの輸入が杜絶した爲國內産の灰分 5% 以上含有のものを使用しなければならぬ状態であつた。従つてアルミニウムも 95% 程度の品位で約 10 t を製造した。然るに大正 6 年に至り國內産の炭素電極も機械の故障から供給が止まることとなり更に曹達灰は戦前 1 t 70 圓位のものゝ 330 圓に騰貴し其の上技術上曹達灰の消費も多く到底收支償ふ見込のないことを知り工場を閉鎖することとなり竹島氏も同社を去るに至つた。我が國の化學工業の躍進を見て炭素電極の自給に不安もなく且つ曹達灰の自給自足を先づ完成してゐる今日から考へると誠に同情に堪へない結末となつた。

之と略時を同じくして高峰讓吉博士は當時世界のアルミニウム界の重鎮と認められた Aluminum Co. of America に交渉を開始し同社と提携して日本に於けるアルミニウムの製造を計畫した。そして原料ボーキサイト及び電力の問題を決める迄進んだが世界大戰の終末に米國側は出資に躊躇するに至つたので日本側のみで大正 8 年に東洋アルミニウム會社を設立した。然し日米の提携が未だ成立するに至らない間に高峰博士が死去せられた爲同社のアルミニウム製造は遂に實現を見るに至らないで日本電力株式會社に合併せられた。

一方日本輕銀株式會社を去つた竹島氏は更に大正 7 年以來東京郊外で愛知縣産の粘土を用ひて研究を行ひ翌年其結果を纏めて日米兩國の特許を得ると共に大日本アルミニウム株式會社を創立しやうとしたが間もなく大正 9 年の財界の恐慌に遭つて遂に不成立に終つた。

大正 8 年迄にアルミニウム製造に關する特許は前記竹島氏外 1~2 の人によつて得られて居たに過ぎぬが大正 9 年以後は他の人々による特許が遽かに増加し、研究報告も次第に現はれるやうになつて枚擧に追ない位である。即ちアルミニウム製造に對する關心が一時に起り各方面に於てその研究の必要が痛感されたことを意味するものであつてそれ以後昭和 9~10 年のアルミニウム製造會社の再成立の頃までを特にアルミナ研究時代とも稱すべきものであつて此の間約 15 年である。

V アルミナ製造法の諸提案

元來本邦に於てアルミニウム製造の困難な理由として (1) アルミニウムの原料なるボーキサイトが我が國に産出しないこと (2) 電力の高價なこと (3) 本邦産のアルミナ原料よりアルミナを經濟的に分離する方法が發明されないことの三點が擧げられてゐた。特にアルミニウム製造には多量の電力を要し後述する如くアルミナを電解するのみで金屬アルミニウム 1 t を得るのに 30,000 KWH 以上を要する有様で生産費中の電力料は甚だ重要な地位を占めつつある。然るに我が國に於ては電力料は甚だ高價でアルミニウム生産國の數倍に當つてゐたことは今日迄アルミニウムの製造を遅延させた有力な一原因であつたことは疑ひない。大正 10 年頃より昭和 10 年頃迄は本邦産のアルミナ原料即ち粘土、明礬石、磷酸礬土礦等より純アルミナを得る方法の研究が盛んに行はれ、同時に電力料の低下を待ち望んでゐたのである。此の間に各方面で研究されたアルミナ製造法の主なるものを分類し説明をする。但し今工業化されてゐる方法に就いては後章に譲ることとした。

アルミナ原料 其の前にアルミナ原料に就いて一言する。歐米に於けるアルミニウム原料は凡てボーキサイト (Bauxite) である。その成分の大體の範圍は第3表の様なものであるが印度産のものは TiO_2 が多く 8% 位に達する。後に述べる如くこのボーキサイトを苛性曹達で處理してアルミナをアルミ酸曹達として溶し出すのであるが酸化鐵は不溶解残渣となつて分離されるが珪酸及チタン酸は曹達又はアルミナを伴つて不溶解物を作るのでアルミナ及び曹達の損失となるから酸化鐵は多少多くとも差支へないが珪酸の少いものが好ましい。そして少くとも Al_2O_3 52% 以上, SiO_2 4.5% 以下, Fe_2O_3 6.4% 以下でなければ精製の費用に堪えないといふ。歐米に於て一般的に使用してゐるボーキサイトが我が國には全く産出しないので之に代るアルミニウム原料としては粘土及び明礬石が擧げられてゐる。その組成は種々で特に粘土は組成の範圍が廣いがアルミナ原料として研究の對象となつた様なものの例を第3表中に示した。粘土はボーキサイトに比べるとアルミナが遙かに

第3表 アルミナ原料の組成

	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	H_2O	K_2O	Na_2O	SO_3	P_2O_5
ボーキサイト	50~65%	2~20%	1~5%	0.2~3%	12~30%				
粘土	30~35	1~2	40~60		13~30				
明礬石	25~30	0.5~1.5	9~12		9~12	6~8%	0.2~2%	25~30%	
礬土頁岩	40~60	5~15	15~35		13~17				
磷酸礬土礦	20~25	10~15	10~20		15~20				25~30%

少いがその主成分をなすカオリナイト (Kaolinite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) から計算すると Al_2O_3 39.5% 弱, SiO_2 45.6% であるから上の様なものが天然に得られる最上のものであらう。更に最近満洲煙臺産の礬土頁岩が注目されこれを利用する研究が滿鐵中央試験所で考究されて來た。其の成分は表に示した程度のもので埋藏量は莫大であるらしい。又大東島にある磷酸礬土礦の利用が以前からアルミナ及び磷酸の兩方面から研究されたが最近に至つて加藤與五郎氏の方法によつて工業化が計畫されつゝあると聞く。又近頃南洋の委任統治領でボーキサイト礦床の發見が傳へられてゐるが未だ品質、礦量の發表はない様である。

硫酸法 粘土を其儘硫酸で處理してもアルミナが少しづつ溶出されるが豫め粘土を焙燒してその主成分であるカオリナイトの結晶を破壊するとアルミナが硫酸によく溶解する様になる。その温度は $700 \sim 800^\circ$ が好適であつて 900° 以上では又アルミナと珪酸の結合が起つて硫酸に溶け難くなる粘土に對して硫酸を作用させる代りに酸性硫酸曹達を使用することが出来る。即ち粘土粉末に酸性硫酸曹達を混じり爐で $400 \sim 600^\circ$ に加熱すると硫酸アルミニウムを生ずる。又加藤與五郎氏は粘土類に濃硫酸を混じて泥状となし放置するときは反應熱の爲めに水分が蒸發して固結し更に温度が上昇して完全な分解が起るから之を温水で浸出させる粘土類の硫酸處理方法を提案してゐる。以上の如くして得られる硫酸アルミニウム溶液は硫酸鐵を含有してゐるから結晶法によつて精製をするか或は之に硫酸アモニウムを加へてアモニウム明礬を晶出せしめる。この際鐵分を第一鐵の形に還元して置く方が硫酸アルミニウム又は明礬の結晶に附隨する量が著しく少なくなる。硫酸アルミニ

ウムの結晶は母液を含み易いが明礬はこの性質がないから精製が容易である。

次は之等から粉末状の水酸化アルミニウムを製造する操作であるが普通アルミニウム鹽溶液にアルカリを加へて作つた水酸化アルミニウムは所謂凝膠状沈澱であつてバイヤー法で得られるやうな粉末結晶状の水酸化アルミニウムは得られない。前者の如きものは工業的な濾過並に洗滌が不可能であることは勿論である。硫酸アルミニウムを灼熱すると硫酸根は亞硫酸になつて去り後にアルミナを残留する。その分解は 800° 位から起るが完全に硫酸根を除くには 1000° 以上を要する。又加里明礬も灼熱によつて硫酸アルミニウムが分解し硫酸加里とアルミナとなり前者を水で溶し出してアルミナを得ることが出来るが斯くして得られるアルミナは粉末状の緻密なものであるが實際上硫酸根を完全に除くことと硫酸の回収が困難である。之等の研究も1~2本邦で行はれたが硫酸アルミニウム或は明礬から結晶状の水酸化アルミニウムを作る特種な2方法の研究が詳細發表された。その第1は明礬或は硫酸アルミニウムの結晶にアムモニア瓦斯を作用させ水で硫酸アムモニウムを浸出除去する方法であり、第2は明礬の結晶をアムモニア水の中に投入直ちに加壓下に加熱する方法である。何れに於てもこの水酸化アルミニウムを焙焼してアルミナとなし硫酸根は硫酸として活用される。

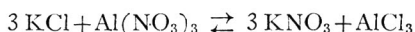
アムモニウム明礬の結晶にアムモニア瓦斯を作用させると發熱するが 80° を越すとアムモニウム明礬が熔融するから 75° 位に保つことが必要である。又温度が餘り低いと出來た水酸化アルミニウム中に硫酸根を多く含む様になる。山崎甚五郎氏の研究によると生成した水酸化アルミニウムは細粉状でその組成は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に近い。そして硫酸根は7%位はどうしても残りこれは焙焼に際して全く損失となる。この硫酸量はアルミナに對して 50°Be 硫酸として14%、全硫酸使用量に對しては2.5%位に相當する計算である。又加藤與五郎氏は硫酸アルミニウムの結晶に對して同様アムモニア瓦斯を作用させて結晶状水酸化アルミニウムを得る特許を得てゐる。第2のアムモニウム明礬をアムモニア水中で處理する方法は滿鐵中央試験所の有森氏によつて發表されてゐる。アムモニウム明礬を4N以上のアムモニア水の中に入れて密閉し 60° 以上に熱するときは結晶状の水酸化アルミニウムが得られ、その容積はアルミ酸曹達を炭酸瓦斯で分解して作つたものや結晶明礬にアムモニア瓦斯を通じて作つたもの等に匹敵する。生成水酸化アルミニウム中に硫酸根が多少残留するがアムモニア水の濃度及び使用量の増大、處理温度の高い程又アムモニウム明礬の結晶の細い程減少する。そして $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ は最低2.5~3%である。これを焙焼すれば硫酸根が除かれること前法と同じである。

亞硫酸法 アルミニウムの亞硫酸鹽の加水分解による鹽基性鹽の沈澱を利用するアルミナの製造方法は1899年頃からノルウェー、スウェーデン、ドイツ等の特許に現はれてゐるが本邦に於ては山本豊次氏の大正元年の特許を最初とし大正10年頃より東京工業試験所に於て山崎甚五郎、田中弘兩氏が詳細な研究をなし報告を發表してゐる。先づ粘土を亞硫酸で處理して含有するアルミナ及び酸化鐵を亞硫酸鹽として溶解させる。此の溶液を煮沸するときは亞硫酸鐵は其の儘残るが亞硫酸アルミニウムは分解して亞硫酸ガスを發生し鹽基性亞硫酸アルミニウムを沈澱する。この鹽基性鹽の組成は $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ で 900° 以上に灼熱すると全く硫酸根を含まない純粹なアルミナとなる。

亞硫酸は硫酸又は鹽酸に比べて弱酸であるのみでなく常壓では温度の上昇と共に著しく溶解度を減ずるからアルミナの溶解速度並に生成する亞硫酸アルミニウム溶液の濃度を低下する缺點を持つてゐる。そこで田中氏は加壓罐を使用して濃厚な亞硫酸で處理することを考案し又更に滿鐵中央試験所の有森氏は滿洲煙臺産の礬土頁岩を加壓罐中で亞硫酸處理をする際に弗化物（螢石）を添加して珪酸と結合してゐるアルミナにも作用を及ぼしアルミナ溶出率を増加させる工夫をした。

又前記山本豊次氏は亞硫酸による粘土の處理が困難な處から初め硫酸によつて處理して硫酸アルミニウム溶液を得、之と亞硫酸アムモニウムとの複分解によつて亞硫酸アルミニウム溶液とすることを考へ、田中弘氏は石灰乳に亞硫酸を送入して作つた酸性亞硫酸石灰液を粘土又は明礬石の硫酸處理液に加へて亞硫酸アルミニウムを得一方石膏を副産する方法を提案した。之を別に酸性亞硫酸石灰法と名付けて詳細な研究並に中規模試験を行ひアルミナ 1 t の生産原價を 132.6 圓と算出してゐる。

硝酸法 硝酸アルミニウムと鹽化加里との複分解



を利用するアルミナ製造法が田中弘氏によつて創案された。即ちアルミナ礬石を先づ硝酸によつて處理し硝酸アルミニウム溶液を得、鹽化加里を加へて複分解により硝酸加里を析出させる。その母液を濃縮して鹽化アルミニウムを採取し之を加熱分解してアルミナ及び鹽酸となすもので硝酸加里は肥料に向ける。粘土中のアルミナに對する硝酸の溶解速度は硫酸や鹽酸の場合と大差なく濃度によつても大なる差異がないから次工程の複分解に最も都合のよい濃度を選ぶことが出来る。第 2.3 工程の相律的研究から出した加里及び硝酸の利用率は實驗値とよく一致してゐる。即ち加里利用率の最高は 90%，硝酸利用率の最高は 88% である。本方法の工業的成否には硝酸加里及び鹽酸等の副産物の處分に關聯する處が多いであらう。

明礬石の利用 明礬石は古くから兵庫縣より産出し之より明礬の製造が行はれてゐたが朝鮮及び臺灣に多量に發見されそのアルミナ原料としての利用が考究される様になつた。その數例を挙げると次の様なものがある。但し現在工業的にアルミナ製造法として實施されてゐる 2 つの方法は次章に於て稍々詳細に説明する豫定である。

明礬石は 550° 附近に焙燒すると脱水が起り硫酸、亞硫酸等によつて含有アルミナを溶し易くなる。前に述べた硫酸法又は亞硫酸法によつて同様な處理が出来る筈であるが明礬石は加里を含有してゐるから之を能率よく回收すれば採算上有利であるからこの方面の考究が行はれた。硫酸に溶解させて遊離酸を中和し加壓下に加熱すると鹽基性加里明礬が沈澱する。即ち人工的の明礬石を造りこれを焙燒して水で硫酸加里を溶し出しアルミナを残す方法は住友アルミニウム製錬株式會社の採用してゐる方法である。又明礬石に生石灰を混じり 550~600° に加熱し湯湯で硫酸加里を抽出し（約 85%）更に硫酸又は亞硫酸處理を行つてアルミナを溶し出す方法、明礬石を鹽化加里と混じり水蒸氣の存在で 500~700° に加熱して鹽酸を捕集し燒成物より硫酸加里を抽出し（約 90~98%）更に殘渣より硫酸によつてアルミナを溶出させる方法等の提案がある。明礬石を 550~600° に 2~3 時間焙燒し 1.5~6.0 N のアムモニウム水を加へて 60° 以上で 30~60 分間作用させると硫酸加里と同時に硫酸

根を硫酸アモニウムとして約 80%取り出すことが出来る。アモニア処理残渣を硫酸又は亜硫酸で処理してアルミナを溶し出す方法もある。この方法の前半は現在日本電氣工業株式會社に於て實施してゐる。此の外炭素質還元劑で硫酸根を還元し硫化物となし加里をアルミナと反應させてアルミ酸加里を作るやうな方法や前記の生石灰の代りに酸化マグネシウムを加へて焙燒する方法等特許を調べるとその數は非常なもので盡くを茲に述べ得られない。

醋酸法 最近筆者の考案したものであるがその原理は硫酸アルミニウム溶液に醋酸アモニウム溶液を加へて100°位に加熱すると結晶狀の鹽基性醋酸アルミニウムの沈澱を生ずることに存する。この際鐵分が第2鐵の形で共存すると同様な沈澱を生ずるが第1鐵に還元して置けば之を溶液中に留め純粹な鹽基性醋酸アルミニウムが得られる。鹽基性醋酸アルミニウムは 300° 位で水蒸氣を送ると醋酸の分解を起さずに完全に醋酸を放出するから之を回収することが出来る。そして後には $Al_2O_3 \cdot H_2O$ 位に相當する水酸化アルミニウムを残すから焙燒してアルミナとする。硫酸根は硫酸として液中に存在し全然沈澱の中には混入しない。この方法は醋酸基を循環させて硫酸アルミニウムから容易にアルミナを得而も硫酸根を硫酸として完全に利用するのであるから便利であるが何分醋酸を使用することはそれ自身の價格の點及び材料の點等でその工業化迄には可成りの難問があるものと思はれる。

Ⅵ 本邦に於けるアルミニウム製造會社とそのアルミナ製造法

久しく待たれたアルミニウム製造工業がこの 2~3 年來急に勃興し今尙計畫されつゝあるものもあり頗る活況を呈してゐる。今その製造會社を一瞥しやう。

1, 日本電氣工業株式會社 昭和9年春日本沃度株式會社其の他の合併により資本金 2,500 萬圓となし朝鮮聲山の明礬石を横濱工場に送り東京工業試験所に於て田中弘氏の發明したアモニア處理法を根幹とする方法でアルミナを製造し長野縣大町の工場で電解してゐる。年産 7,000 の能力を有する。

2, 日滿アルミニウム株式會社 資本金 500 萬圓で昭和8年10月創立され富山縣東岩瀬に工場を置く。初めは滿洲産の礬土頁岩を使用する計畫であつたがそれが輸入出来なくなつたのでポーキサイトを輸入してゐる。その産地はギリシヤといふことである。アルミナ製造の方法は理化學研究所の鈴木庸生氏等の發明になる乾式法に依つてゐる。現在は年産 1,500 t の規模であるが將來は 5,000 t を目標としてゐる。富山縣營電力を利用してゐる。

3, 住友アルミニウム製錬株式會社 資本金 1,000 萬圓で兵庫縣飾磨の飾磨化學工業株式會社(舊淺田明礬製造所)と住友化學工業株式會社との提携により昭和9年創立されたもので朝鮮玉埋山産の明礬石を使用しアルミナを製造してゐる。住友化學工業株式會社と飾磨化學工業株式會社とでアルミナを半々に製造し之を四國新居濱の工場に於て電解する。年産 1,500 t の規模であるがこれは斯業の經濟的單位でないとし倍額 3,000 t に擴張しつつある。生産アルミニウムは當分住友關係の會社内で消費し市場には出さないといふ。

4, 日本アルミニウム株式會社 三井、三菱、古河、住友等の大財閥の聯合で資本金 1,000 萬圓を以て昭和10年6月に創立された。工場は臺灣高雄に建設された。使用原礦は蘭領印度支那リョ群

島産のボーキサイトでバイヤー法によつてアルミナを製造する。又技術者は外人を招聘し使用器械類も多く外國製である。電力は日月潭の豊富な電力を使用する。第1期計畫は年 6,000t といふ。

以上4社の中初めの3社は既にアルミニウムを製造しつつあり、日本アルミニウム株式會社は工場の建設を殆んど終り昭和12年度にはアルミニウムの生産を見るものと期待されてゐる。此の外工場建設中のものに日本曹達株式會社のアルミニウム工場あり又アルミナの製造までではあるが計畫中のものに大日本製糖株式會社がある。更に本邦と密接な關係を有する滿洲國には日滿共同出資による滿洲輕金屬股份有限公司が昭和11年末創立され昭和13年春には操業開始の豫定といふ。

5、日本曹達株式會社 資本金 2,500 萬圓の日本曹達株式會社は更にアルミニウム工業にも手を染め富山縣高岡市に工場を建設中であるといふ。印度産ボーキサイトを輸入しバイヤー法によつてアルミナを製造するもので年 3,000t のアルミニウム製造を目論んでゐる。

6、大日本製糖株式會社 傍系の資本金 1,000 萬圓の獨立會社を設立し加藤與五郎氏發明の方法により大東島より産する磷酸礬土礦を利用する計畫である。生産能力は磷酸礬土礦年額 15,000t を處理してアルミナ 5,000t, 過磷酸 45,000t 硫酸 18,000t を製造する。昭和12年春には新會社の創立を見る豫定である。

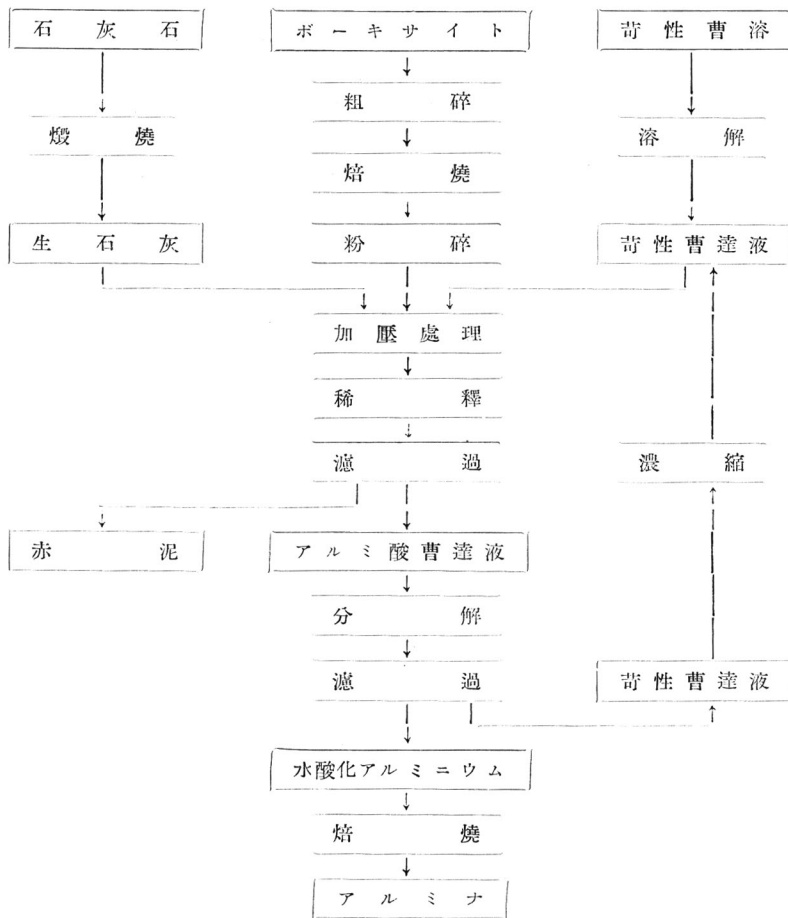
7、滿洲輕金屬股份有限公司 滿鐵が永年研究した方法による新會社設立の計畫が具體化したものであつて煙臺の礬土頁岩を原料とし撫順に於てアルミナを製造し吉林の電解工場に送る。電力は松花江上流の滿洲國々營水力發電所の電力を之に充てる模様である。先づ年産 4,000t を計畫してゐる。資本金は 2,500 萬圓で内 1,000 萬圓は滿洲國政府の出資である。

以上のアルミニウム製造會社のアルミナ製造法は皆獨特のものであつて日本アルミニウム株式會社と日本曹達株式會社とが歐米に於て採用されてゐる様なボーキサイトからバイヤー法によるアルミナ製造をなし他は盡く本邦に於て考案研究された方法に依つてゐる。之等は世界に全く例のない處であつてそれも本邦に歐米に於て一般的に使用されてゐるボーキサイトの産出がない爲に本邦産原料よりのアルミナ製造法の研究に力を注いだ賜物であつて世界中で之等の成否を注目してゐる。以下バイヤー法を始めとして諸會社の方法の概略の説明をする。

バイヤー (Bayer) 法。 ボーキサイトを先づ粗碎してから 350~500°C に焙焼し更に細かく粉砕する(80~100メッシュ)。この焙焼は次の粉砕を容易にし又脱水されるから後の苛性曹達溶液による處理に際して液を稀釋させず又有機物が破壊されるから最後のアルミ酸曹達液から水酸化アルミニウムの結晶沈澱の生成に利益がある。此の粉末焼成物を約 44% の苛性曹達溶液と加壓罐中で 150~170°C, 5~7 氣壓に處理するとアルミナはアルミ酸曹達となつて溶解する。然し此の際鐵は Fe^{+++} の形態であれば溶解しないから完全に分別される。前の焙焼が Fe^{++} から Fe^{+++} への酸化にも役立つてゐる。アルカリ液を 23% NaOH 位まで稀釋して酸化鐵其他の不溶解物を壓濾機で濾去する。アルミナを濾過後まで溶液中に完全に保つためにアルカリは過剰に必要で $Al_2O_3 : Na_2O$ を 1 : 1.8 位とする。この濾過は相當困難である。不溶物は酸化鐵が多いから赤泥 (Red mud) と稱せられるが酸化鐵の他にボーキサイト中の SiO_2 は $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot xH_2O$ (x は 2 又は 9 といふ 2 様に文献に出てゐる) なる難溶性の珪アルミ酸鹽となり、 TiO_2 は $NaHTiO_3$ となつて混入してゐる

結局ボーキサイト中の SiO_2 1lb は Al_2O_3 の 1.1~2lb, Na_2CO_3 として 1~3 lb. の損失となるのであるからバイヤー法には酸化鐵は多少多くとも珪酸の少い礦石を必要とする以故である。不溶解残渣を除いて得たアルミ酸曹達溶液は大體 Al_2O_3 80 g/l, 苛性曹達としての Na_2O 96 g/l, 炭酸曹達としての Na_2O 24 g/l 位の組成で比重 1.23~1.30 であるが之に結晶水酸化アルミニウムを少量種子として (前回の操作で得たもの) 入れて攪拌すると之を核としてアルミ酸曹達が分解し安定な純粹な水酸化アルミニウムの結晶 ($\text{Al}(\text{OH})_3$, 若しくは $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) が得られる。或はアルミ酸曹達を破壊するのに炭酸ガスを通ずることもあるが不純になり勝であるといふ。何れにしても結晶性の水酸化アルミニウムを得るのに濃度, 温度, 攪拌の程度, 遊離アルカリ量等の綿密な調節が

バイヤー法圖解



必要である。之を濾過及洗滌して曹達分を除き廻轉爐で $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ に焙燒してアルミナとするアルミナ中に水分が残ると電解に際して浴中の弗化物の加水分解を起させる不利益があるから焙燒に要する費用と弗化物補充の費用との間で均衡を取らねばならない。ボーキサイトの苛性曹達處理に際して生石灰を併用することがある。これは苛性曹達の循環中に生ずる炭酸曹達の苛性化と、 SiO_2 存在の爲に前記複鹽の生成するのを或る程度防ぎ珪酸を石灰鹽に保たしめる目的である。バイヤー法は加熱, 稀薄液の蒸發濃縮, 更に焙燒に多量の熱を必要とする。その量はアルミナ 1t の生産に石炭 4~5t と稱せられる。又曹達の損失は普通アルミナ 1t 當り 0.1t 位とのことであるが礦石中の珪酸量の増加によつてこの曹達損失も急激な増加を示すこと前述の通りである(此章未完)

フイツシャー法に依る合成液體燃料に就て

日 野 西 資 長

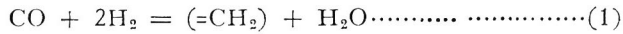
最近の本邦化學工業界に於ける緊要なる研究問題の一は實に合成液體燃料の工業化である。本問題は吾が國の如く天然資源に乏しき國家にあつては、海軍無條約時代其他國際的或は國內的非常時に於ける本邦工業界の前途並び國家存亡に懸る重大問題であつて最近朝野を擧げての燃料國策は歐洲諸國に比し聊か立遅れの感深きものがある。而し乍ら吾が國に於てもその研究は相當進められてはゐたが直接法による研究多くフイツシャー法の方面は手薄の感が多かつた。早稲田大學應用化學科に於て小林久平氏、山本研一氏、石川平七氏等はその先鞭をつけた。(工業化學、雜誌 32, 54(1929)) 又、京都帝國大學に於ても兒玉信次郎氏、常岡俊三氏、村田義夫氏等は喜多博士の下に永くその研究を續け詳細なる研究結果を發表してゐる。一方最近に到りその工業化計畫が進められ、直接法並びにフイツシャー法等の設備に着手してゐる。本問題に關しては我國同様天然資源に乏しい歐洲諸國、英、獨、佛等の政府に於ては極めて多大なる犠牲を拂ひつゝその工業化を急いでゐる。既に獨逸並びに英國に於ては技術的には完全に近き結果を得、政府に於て補償法を制定して經濟的成功を期してゐる。以下茲に記す所は既に本邦に於ても多くの話題となつてゐるフイツシャー法に就て同原報 (Brennstofchemie 1935, p.1—10 其他)並びに最近の英國燃料雜誌 (Protues: The Gas World, October 24, 1936) の記事を参照紹介せんとするものである。

緒言 フイツシャー法は石炭を一度ガス化し之を液化するもので 1902 年サバチエー氏 (Sabatier) がメタンを合成した原理に基づいて研究完成されたものである。即ち原料ガスはサバチエーのメタン合成法と同様に一酸化炭素と水素を用ひ、觸媒も鐵、コバルト及ニッケル等を用ひるのである。唯温度の條件が異なるのである。即ちフイツシャー法に於てはコバルト觸媒の時は温度 180°—200°C; 鐵觸媒の場合は 250°C である。本法は常壓で行はれるもので装置の點から他の石炭液化法に比し有利な點が多い。例へばベルギウス (Bergius) 法或は I. C. I 法の如く石炭或はタール等に直接高壓ガスを送入し壓力下に瓦斯反應を進行させるものに比し装置は極めて簡單でこの點はその將來性に對し多大の期待を與へてゐるものである。

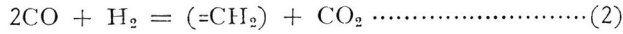
本法の研究は過去 9 年餘に亘つて獨逸 Mühlheim-Ruhr に於ける Kaiser Wilhelm Institute に於てフイツシャー氏 (Franz Fischer) 及びその共同研究者に依つてなされた。殊に Tropsch, Röhlen, Meyer 及び Koch 氏等の功績は大である。獨逸に於ては數基の大装置が既に建設され合成ガソリン並びにヂーゼル油が製出されてゐる。

方法の原理 フイツシャー法の原理は一酸化炭素が化合して $[\text{CH}_2]$ なる基を生じ之より飽和或は不飽和のパラフィン系炭化水素を生成するのである。而して液狀炭化水素の基礎生成物 $[\text{CH}_2]$ の生成反應は次の如くである。

觸媒が Co 及び Ni の場合



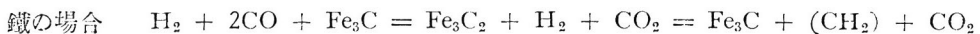
觸媒が Ni の場合



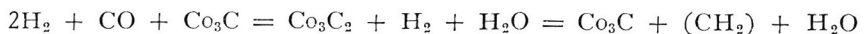
反應生成物としては觸媒の相違の外反應溫度の相違或は他の反應條件の相違に従つてメタンより固體パラフィンに至る各種の炭化水素が得られる。而し乍ら製法の性質より反應條件に依りその所要成分を相當に限定する事が出来る。種々の操業條件の相違に依る生成物に及ぼす影響を示せば次の如くである。

- | | |
|-------------------------|--------------------------------------|
| 1. 壓力の増加 | シントール即ちアルコール類, アルデハイド等の生成量を増大する。 |
| 2. 溫度の上昇 | メタン及び遊離炭素量を増加する依つて合成油分を多く得る爲には低溫を要す。 |
| 3. 水素含量の増加 | メタンと飽和炭化水素量を増加 |
| 4. 水素含量の低下 | オレフィン系炭化水素の増量 |
| 5. 觸媒 Fe; Co; Ni の順序に従ひ | 飽和炭化水素は減少し, 不飽和分増加す。 |
| 6. CO ₂ の存在 | 影響は無く稀釋劑として有效 |
| 7. 觸媒の老化 | 石油分増加, 油分減少す |

觸媒の作用 フィツシャー氏は本法に於ける觸媒作用に就ては次の如く説明した。即ち觸媒金屬は CO と作用して一般の金屬カーバイド Me_3C を生成し水素が之を還元し CH_2 と金屬を生ずるのである。又この金屬カーバイド (Me_3C) が更に他の CO と作用し更に高次の炭化物 Me_3C_2 例へば Co_3C_2 或は Fe_3C_2 となり之が再び水素により還元せられて Me_3C と CH_2 を生ずる兩炭化金屬が交互に生ずるのである。之を鐵及びコバルトの場合に就て表示すれば



コバルトの場合



觸媒は實際使用に際しては Co と Fe の混合觸媒を用ふれば單獨の場合に比しその壽命を延長する事が出来る。この他觸媒に少量の銅, 或はトリウム等を添加すれば收量を増加し同時に觸媒の壽命を増加する。之等の現象は反應溫度を低下する爲觸媒の化學性と反應生成物の收量を良化するものである。珪酸ゲル, 珪藻土, アスベストス等の添加は物理的影響をもたらすもので金屬の接觸面を増大するに役立つ。

トリウムとマンガンを加へた場合の影響はやや複雑であるので茲には省略する。現在はコバルト—トリウム—珪藻土系觸媒が最も良いとされてゐる。觸媒金屬は一般の硝酸鹽溶液より沈澱せしめて生成する方法に依つてゐる。

反應ガスを完全に精製する事は重大要件である。若し有機性硫黄分が 100 立方米中に 0.2g ある場合でも觸媒を徐々に侵すのである。併し幸ひに觸媒作用を回復せしむる事は比較的容易な事である。觸媒にパラフィンを浸み込ませれば反應速度を遅くする事が出来て過熱を防止するのに有效である。

反應熱とその放散 反應溫度を必要溫度の小範圍内に保つ事は極めて重要な事であるが、この反應は發熱反應なるため生成熱は部分的に反應系の溫度を容易に上昇せしめる。この爲に作業條件を變化せしめ生成物の一定のものを得難くする。

ガス 1 c. ft は 67.5 B. T. U. の熱量を發生する。この熱量に依りガスの溫度を數百度に上昇せしめる事は容易で寧ろその熱を放散せしむる事が重要でこれに適する反應室を考案するのに多くの努力を拂つた。而して種々の異つた型のものが公表されてゐるが實際使用されてゐる大規模の設計は不明である。

操作及び生成物とその收量 合成原料ガスは水成ガスと石炭ガスの混合物でその組成は大體 $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$ [(1) 式参照] でガスは酸化物精製法 (oxide purifier) に依り塵埃と硫化水素を除き觸媒法に依り有機性硫黄分を除去するのであるがその方法に就ては殆んど發表されてゐない。併し、一般に良く知られて居る處の Carpenter-Evan の方法に依つてゐるものと信じられる。更に生成硫化水素を除去する。斯くて得たる原料ガスの硫黄含量は 10,000 c. ft 中 8.5 グレイン以下である。

操作は觸媒を容れたコンバーターに入る前にガスの檢量をなし反應器を通過後再び檢量する。ガス容積の變化に依つて反應度を見之に依つて作業のコントロールをするのである。反應後のガス容積は反應前のガスの約 25 % である。

生成物の高沸點分のもの及び水分は冷却して凝集せしめ、低沸點分は活性炭に依つて收着捕集する。粗製物の油分と水溶性分との比は 1:1 乃至 1:2 である。上記の外融點 $50\sim 60^\circ\text{C}$ パラフィンワックス等も生成する。猶ほ觸媒用のパラフィンよりは沸點 $70^\circ\sim 80^\circ\text{C}$ 或は夫以上のセレンシが得られる。製品の主要成分は沸點 200°C 迄のガソリン分である。潤滑油は直接この方法だけに依つては生成されないが一次生成物のオレフィンを無水鹽化アルミニウムと共に煮沸せしめて製することが出来る。而してその量は重量に於て原料の 5 % 以下であるが性質は優良なものを得られる。

すべての生成物は脂肪屬化合物の性質を有し飽和炭化水素とモノオレフィンの混合物である。而して透明で極めて高き純度を有してゐるのでその精製法としては極めて微量に含まれてゐる有機脂肪酸の除去を行へば足るのである。無論硫黄分は含まれてゐない。全收量は操作條件觸媒の老化程度に依つて異なるが大體 1 立方メートルのガスより 100~120 gr. (6~7.5 lbs. per 1000 c. ft) である。而してその量は理論量の約 $2/3$ に相當する。即ち 1 立方メートルのガス中の CO 量は 29%, H_2 量は 58% で理論量は 180g. (1,000 c. ft より 11 lbs.) である。而し乍ら熱効率より計算すれば僅かに 25% である。

生成物の關係的組成はその操作條件、觸媒、原料ガス組成等により異なるが觸媒にコバルトを用ひ $\text{CO}-29\% \quad \text{H}_2-58\%$ 即ち $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$ の時得らるる組成を示せば次の如くである。

ガス油分 (Gasol) : 沸點 30°C 以下	4~8%
揮發油分 (Petrol) : 沸點 $30^\circ\sim 200^\circ\text{C}$	60%
ディーゼル油 (Diesel oil) : 沸點 $200^\circ\sim 300^\circ\text{C}$	20~25%
パラフィン (Paraffin Wax) : 融點 $50^\circ\sim 60^\circ$	2~7%

セレシン (Ceresin) : 融點 70°~80°C

4%

製品の使用

揮發油:— 之は量並びに價値に於て主要成分にして少量の有機酸を除く外全く加工する事なく市場製品とする事が出来る。この油分のオクタン價は比較的低く 47~62 であるから低壓縮比のエンジンにしか使用出来ない。アンチノック性を増大するためには 10~20% のペンゼール或はアルコール、容積に於て 0.05% の四エチル鉛を添加する必要がある。又この油の將來に對する問題は -70°C 附近迄使用し得る程度の低沸點の油を得ることが急務である。この問題は航空用として極めて重要な事である。

ディーゼル油:— ディーゼル油分は固體パラフィンを除去して得られる極めて優秀なもので機關がオーバーロードの状態にあつても透明な廢氣ガスを出し、全くノッキングを起さない。水素含量の多きため油量消費率は他の油に比し少く、1 馬力時 170~190 g. である。

ガソリン分の收量を増加するためにはこのディーゼル油を分解して高アンチノック性のものとするのである。方法は Dubbs 法を採用しその結果に就ても詳細に發表されてゐる。

パラフィン、ワックス:— ディーゼル溜分を除去した残分より得られる融點 50~60°C のもので蠟燭の原料として優秀であるが純度極めて高きため一般に高級脂肪酸の製造原料に用ひられる。融點 120°C 以上のパラフィンワックスは優良なる誘電性を有してゐるので絶縁材に使用する事が出来る。

潤滑油:— ガソリン分或はディーゼル油分中のオレフィンにアルミニウムにより重合せしめて得られるものでこの潤滑油は極めて重要な製品である。オレフィンの生成量は原料ガス組成と、觸媒に依り著しく異なるもので、その量は全溜出油中最低 5%、最高 55% 位である。生成潤滑油の性質は、原料オレフィンの分子量に依り夫々異なるが全體的に見れば一般の天然原料のものより高級品である。同様の製品は比較的オレフィン分の少い高沸點油分を鹽素化しても製出することが出来る。即ち 1 鹽化或は 2 鹽化パラフィン類を活性アルミニウムで処理し鹽素を除去して高粘度性油を得るのである。此際芳香屬炭化水素例へばキシロールの如きものを加へて重合を行へば普通之を加へない場合よりの潤滑油に比し高比重のものが得られる。

[Abstracts From Original Papers]

Effect of chlorination on the properties of cellulose.

By **Sutezo Oguri & Muneo Takei.**

When wood sample is chlorinated, the action of chlorine is at first very rapid but is soon retarded by the protection of lignin-chlorine compound formed. When this is removed by the sulphite solution, chlorine acts rapidly again. But it must be considered that when the chlorination is continued the cellulose which has been already free from lignin may produce a residue containing more degenerated cellulose. Besides, it is sure that pure cellulose suffers a gradual and continual degeneration on prolonged chlorination. Now authors attempted to examine the effects of chlorination on standard cellulose at ordinary temperature and 60°C. for different treating durations.

Sample: Standard cellulose (Ind. Eng. Chem., 1923, 15, 748)

copper number (Schwalbe-Braidy method) 0.0413

viscosity (1% aceton solution of nitrocellulose with Ostwald viscometer) 798sec.

Our experimental results are given in the following tables.

Table 1 (ordinary temperature)

	oven-dried sample		
	30	60	120
Time (chlorination) (min)			
Weight of sample used (g)	1.3209	1.7046	1.3392
Weight of sample after chlorination (g)	1.3832	1.6860	1.3137
Loss in weight (g)	0.0070	0.0186	0.0165
Loss (%)	0.50	1.09	1.24
Copper number	0.0486	0.052	0.074
Viscosity (sec)	542	319	195
	air-dried sample		
	30	60	120
Time (chlorination) (min)			
Weight of sample used (g)	1.8139	1.9676	1.7460
Weight of sample after chlorination (g)	1.7958	1.9418	1.7331
Loss in weight (g)	0.0181	0.0258	0.0309
Loss (%)	0.99	1.31	1.75
Copper number	0.105	0.112	0.181
Viscosity (sec)	320	178	125
	wet-sample		
	30	60	120
Time (chlorination) (min)			
Weight of sample used (g)	1.5833	1.6781	1.0860
Weight of sample after chlorination (g)	1.5648	1.6535	1.0107
Loss in weight (g)	0.0185	0.0246	0.0753
Loss (%)	1.17	1.47	6.93
Copper number	0.130	1.170	5.77
Viscosity (sec)	289	87.6	20.7

Table 2 (60°C.)

	oven-dried sample		
	30	60	120
Time (chlorination) (min)			
Weight of sample used (g)	0.6275	0.7448	0.6633
Weight of sample after chlorination (g)	0.6185	0.7355	0.6466
Loss in weight (g)	0.0090	0.0093	0.0167
Loss (%)	1.43	1.25	2.84
Copper number	0.107	0.170	0.391
Viscosity (sec)	425	295	165
	air-dried sample		
	30	60	120
Time (chlorination) (min)			
Weight of sample used (g)	0.6870	0.6827	0.6955
Weight of sample after chlorination (g)	0.6722	0.6628	0.6570
Loss in weight (g)	0.0148	0.0199	0.0385
Loss (%)	2.15	2.91	5.33
Copper number	0.468	0.957	1.708
Viscosity (sec)	63.7	33.1	17.0
	wet sample		
	30	60	120
Time (chlorination) (min)			
Weight of sample used (g)	0.6398	0.7349	0.6955
Weight of sample after chlorination (g)	0.6300	0.7018	0.6570
Loss in weight (g)	0.0098	0.0331	0.0385
Loss (%)	1.56	4.58	5.53
Copper number	3.785	11.381	11.078
Viscosity (sec)	26.8	11.6	11.6

It has been shown that the properties of sulphite pulp were improved by chlorination and also reported that the copper number of the purified cotton cellulose decreased and the viscosity was constant after chlorination. (S. Masuda & J. Murakami, Cell. Ind. Japan, 1930, 7, 173) But their repetition of these experiments showed very different results. Our experimental results have something in common with this later results. That is, the copper number always increased and the viscosity of the nitrocellulose-aceton solution decreased with an increase in the duration of chlorination. Mr. Murakami showed that the viscosity of cuproammonium solution decreased rapidly during the initial periods of chlorination and then at a slower rate during the rest of time, (Cell. Ind. Japan, 1930, 10, 223) but this was not recognized by our nitrocellulose solution.

Conclusion.

At high temperature (60°C.) cellulose was affected considerably by the chlorine treatment, but at ordinary temperature the copper number was almost constant especially for those samples which had been chlorinated for thirty minutes, but a corresponding decrease in the viscosity due to its hydrolysis was observed.

(Laboratory of Applied Chemistry, Waseda University, Tokyo.)

On the Action of Carbonic Acid on the Aqueous Solutions of Sodium Aluminate.

Jiro Kajima.

To aqueous solutions of various concentrations of sodium aluminate containing five grams of glycerine per litre, sodium bicarbonate was added under constant stirring; the temperature of the starting aluminate solutions was $15 \pm 2^\circ\text{C}$. The stirring was maintained for some definite hours, after the lapse of which the mixtures were analyzed. The result obtained may be summarized as follows:

Solution No. 1							
Conc. of NaOH(g/l)	91.2	61.5	41.5	29.5	21.2	15.4	6.0
Conc. of Na_2CO_3 (g/l)	4.8	77.1	119.4	142.2	157.0	166.1	181.3
Conc. of Al_2O_3 (g/l)	42.3	39.0	37.0	32.4	24.5	17.9	6.5
Solution No. 2							
Conc. of NaOH(g/l)	45.5	30.7	19.5	12.5	9.4	6.2	2.7
Conc. of Na_2CO_3 (g/l)	2.4	38.6	62.1	75.2	80.7	85.7	91.4
Conc. of Al_2O_3 (g/l)	21.1	19.4	18.4	14.2	11.0	7.0	3.4
Solution No. 3							
Conc. of NaOH(g/l)	22.2	13.4	10.0	6.6	5.0	3.50	2.25
Conc. of Na_2CO_3 (g/l)	1.1	22.6	29.2	35.5	37.3	40.7	42.6
Conc. of Al_2O_3 (g/l)	10.35	9.75	9.40	7.90	5.87	3.85	2.50

Refining of Light Lubricating Oil Distillates By phenal. Part II.

Iodine Values and Stability for heat treatments of refined oils.

By **Tatsuichi Hara.**

In the continuation to the previous studies (This Journal, 1936, **28**, 17) the author reports the results of the further researches on the properties of the refined oils obtained by the phenol treatments upon the two kinds of spindle oil distillates from the vacuum distillation of California crudes. The summaries of the original papers are abstracted as follows:

- (1) For each refined oils quantities of unsaturate hydrocarbons were determined by Wijs iodine values, for products at several treating temperatures as shown in table 1.

Table 1—Iodine values of refined oils according for treating temperatures.

(on the Wijs methods, sample taken 0.3 gr, time 1 hr, temp 5~10°C for each test)

Distillate "A" I. V. 25.63 (200% vol of 95% phenol used)			Distillate "B" I.V. 23.16 (200% vol of nonaqueous phenol used)	
temp (C)	I. V.		temp (C)	I. V.
30	16.40		—	—
40	15.79		40	10.19
50	15.42		50	9.71
60	14.61		60	9.51

- (2) The author measured the Iodine Values of refined oils obtained by several solvent ratios and compared these values for the products from ordinary sulphuric acid treatments as shown in table 2.

Table 2—Comparative table of Iodine Values of refined oils obtained

by several solvent ratios with those from the sulphuric acid treatments.

(I) Distillate "A"

95% phenol used at 30°C			sulphuric acid (Sp gr. 1.84) used	
Solvent %	I. V.		Sulphuric Acid lbs/lb	I. V.
100	18.19		22.8	21.03
200	16.40		45.5	19.36
300	13.02		68.2	18.03
400	10.41		90.9	16.59
500	8.71		113.7	14.47

(II) Distillate "B"

Nonaqueous phenol used at 40°C

Solvent %	I. V.
100	12.40
200	10.09
300	8.29
400	6.23
500	4.13

Sulphuric Acid (Sp. gr. 1.84) used.

Sulphuric Acid lb/lit.	I. V.
22.8	20.46
45.5	18.60
68.2	16.95
90.9	14.76
113.7	12.20

- (3) From the above results it can be recognized easily that the refined oils by the phenol treatments are more stable for heat treatments than the products of sulphuric acid treatments. But by the experiences of laboratory treatments the author pointed out that it is absolutely necessary to remove any traces of phenol compounds remaining in raffinate oils completely to obtain the superior results for severe sludge forming tests.

On the Catalytic Action of Japanese Acid Clay on Vapour mixtures of Aniline and Methyl alcohol.

By **Kiuhei Kobayashi** and **Motoyasu Mizushina**.

It has already been reported by Harashige Inoue that methyl aniline formed by the direct condensation of methyl alcohol and aniline was transformed into p-toluidine by contact action of Japanese acid clay at higher temperature, with the formation of methyl aniline and dimethyl aniline, and the mechanism of the reaction for the formation of p-toluidine and dimethylaniline by the interaction of aniline and methyl alcohol in presence of the catalyst will be explained by the following Hoffmann reaction;



(Bulletin of the chemical society of Japan No. I (1916) 157—162)

We have studied on the catalytic action of Japanese acid clay on mixtures of aniline and methyl alcohol. In our first report we have described the experimental apparatus and operation and the results of the preliminary experimental test. We have confirmed that we can obtain p-toluidine as chief product by using Japanese acid clay. In our second report we have described the influence of the reaction temperature to the yield of p-toluidine and methylaniline, and the mechanism of the catalytic reaction.

A mixture 61.5g~63.5g of aniline and methyl alcohol (1 mol; 1.2 mol) was passed over 80g of Japanese acid clay, dried at 130°C for five hours, duration of reaction being seven hours and reaction temperatures being 220°C, 250°C, 300°C, 350°C and 400°C. Each of the reaction products obtained at each of the above mentioned reaction temperatures was fractionated by distillation. We have examined the physical constants and the melting points of the acetates of each fractions. Chief results will be seen in table I and II

Table I

Reaction temperature °C	Mixture taken g	Distillate g (190~207°C)	Refractive index (n_D^{20})	% of variation
220	61.5	15.0	1.5778	64.6
250	63.5	30.2	1.5733	89.9
300	62.0	29.5	1.5575	97.9
350	62.0	32.0	1.5680	96.1
400	63.0	23.5	1.5631	96.6

Table II.

Reaction temperature °C	% of methyl-aniline in fraction (190~207°C)	% of p-toluidine in fraction (190~207°C)	% yield of methyl aniline for the theoretical yield	% yield of p-toluidine for the theoretical yield.
220	27.3	68.8	8.3	20.8
250	28.2	65.4	16.6	38.7
300	19.0	76.0	11.0	44.9
350	11.5	78.2	7.4	50.1
400	5.0	85.0	2.8	47.7

Both methylaniline and p-toluidine were obtained as main reaction products at 250°C but methylaniline decrease in quantity at higher reaction temperature and p-toluidine increase in quantity as shown in Table I and II.

The mechanism of the catalytic reaction may be considered as follows; When a equimolecular mixture of methylalcohol and aniline was passed over Japanese acid clay at 250°~350°C, the clay strongly absorb the $[\text{NH}_2]$ radical of aniline and then $[\text{H}]$ on para position of benzene ring directly combines to $[\text{OH}]$ radical of methyl alcohol. Thus p-toluidine are obtained from aniline by simple dehydration by the action of Japanese acid clay. Japanese acid clay is not a mere mixture of silica and alumina. It may be considered that the principal composition is an intimate mixture of hydrated aluminium silicate such as montmorillonite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{aq.}$) and amorphous silica. ($\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$).

〔雜 報〕

應用化學科教室と竣成披露會

小林 久 平

本誌前號第 13 卷第 4 には新築應用化學科教室見取圖を掲載して置いたが猶ほ各室の配置を此處に記して参考に供する。

場 所 第二高等學院と演劇博物館との間
起 工 昭和 10 年 9 月 13 日
竣 工 昭和 11 年 9 月 10 日
構 造 鐵筋コンクリート造四階建地階並屋階付
大 さ 總面積 3,357.64 平方米

内譯 地階 604.80 //

一階 679.96 //

二階 656.00 //

三階 656.00 //

四階 672.00 //

屋階 88.88 //

高さ 最高 20.35 米

設備 地階

倉庫四室 ボイラー室 變電室 X線室 工作室 低溫實驗室 元素ガス分析室
 爐室 セメント養生室 化學工學實驗室 危險藥品倉庫

一階

應接室 事務室 試藥調製室 蒸溜水室 器具藥品室 天秤室 第一實驗室 第 1
 研究室 第 2 研究室

二階

天秤室 物理化學實驗室 第 3 研究室 第 4 研究室 第 5 研究室 恒溫槽室 光化
 學研究室 顯微鏡寫眞室 暗室 第二實驗室 手洗所

三階

第 6 研究室 第 7 研究室 第 8 研究室 蓄電池室 醱酵室 揮發物實驗室 物理化
 學研究室 第三實驗室 主任室 講師室

四階

第 9 研究室 製圖室 測定器具庫 學生更衣室 第 1 講義室 第 2 講義室 第 3 講
 義室 圖書室 列品室 手洗所

屋階

臭ガス室 プラフー室

竣成披露會

校賓に向け田中穂積總長の名を以て本人學理工學部應用化學科實驗室今般竣成致候に就ては來る 11 月 1 日 (日曜日) 午前 10 時御來觀の榮を得度旨の案内狀を差上げられた。又山本理工學部長及び予兩人の名を以て化學工業に關係ある學者、實業家諸氏に向け同一の趣旨を以て午後 1 時より來觀の榮を得度き旨の案内狀を發送し又我が應用化學科卒業者諸氏に向けても午後 2 時半より來觀あり度き旨案内狀を發送し案内狀に添へて新築記念繪葉書 3 枚及び新築教室各階平面圖一葉を贈呈したのである。

11 月 1 日の當日は夕刻に至つては多少冷氣を増して來たが日中は秋晴れの好天氣に恵まれた。屋階には天幕を張り來觀者に茶菓を饗應するの準備萬端を調べた。教職員一同並びに當科學生一同總出勤し夫々擔當部署に就て萬遺漏なきを期した。

午前 10 時半予及び小栗教授先導となり校賓高田前總長、商議員淺野應輔博士、同高松豐吉博士代理江副貫之氏、山本理工學部長其他數氏を案内し地階より順次 1, 2, 3, 4 階及び屋階の各室及設備を觀覽に供した。建築に關しては桐山技師より詳細の説明があつた。1 時間半を経て終了した。次で田中總長、大島庶務の御案内にて大隈會館にて校賓に午餐を饗せられた。

午後 1 時より學界業界の名士續々來觀された。何れも工業化學、化學工業の權威者の事とて建築構造や實驗室の配置や研究室の設備や其他研究業績、現時の研究狀態等微に入り細に亘れる質問もあつた、大體に於て校舎の明るき事、各室内の整然として統一され居る事、排氣換氣の行き届き居る事、特殊研究室の多き事等に關し賞讃を博した様である。

來觀者の氏名を擧ぐれば次の如くである。

平野茂氏	小林良之助氏	龜山直人氏	渡邊幸吉氏
志水直彦氏	吉山虎市氏	河瀬眞氏	棚橋寅五郎氏
山上謙一氏	永井彰一郎氏	黒澤武雄氏	鹽原又策氏代
鴨居武氏	石黒克己氏	陸川辰五郎氏	平澤嘉正氏
黒川眞武氏	本松憲和氏	植村琢氏	川村綠太郎氏
菅沼市藏氏	多木文彌氏代	草鹿砥裕吉氏	矢野道也氏
宗宮尙行氏	西澤勇志智氏	高野新一氏	戸矢權右衛門氏
楠正伯氏代	長尾欣彌氏	星埜守一氏	鹿島清三郎氏
青木芳彦氏	佐久間衡治氏	福野晶夫氏	尾田秀雄氏
篠田瞭氏	齋藤晴五氏	長谷川英一氏	稻波爲一氏
野田眞一氏	山田孝雄氏代	井上春成氏	酒見恒太郎氏
伴義定氏	澤全雄氏	莊司毅氏	小林正直氏
磯部愉一郎氏	山田櫻氏	桂井富之助氏	赤堀昇三郎氏

富山新一氏 堀部氏 松本純三氏 上村藤若氏
 宇式令吉氏 大島親貞氏 多田喜年氏 井手速水氏
 大橋福松氏 小倉秀道氏 佐久間長吉郎氏 川田久長氏 其他

午後2時頃よりは當科卒業！諸氏續々來觀され益々盛況を呈した。來會者氏名は次の如くである。

松田謙治氏 米津新松氏 遠藤多嘉雄氏 山田一夫氏
 呂駒九氏 増淵吉長氏 武田貞榮氏 竹内光雄氏
 肝付兼英氏 出雲敏男氏 神谷香一氏 山本明正氏
 磯野好治氏 山科義彦氏 阿部望之氏 大坪義雄氏
 土井内清氏 内山良知氏 青木一郎氏 花村重久氏
 佐野龍二郎氏 横山鹿之亮氏 山口恒太氏 杉浦喬造氏
 石井秀成氏 増田伍郎氏 稻川勇太郎氏 浦川倍藏氏
 佐藤英三氏 竹内榮次氏 渡邊儀一氏 藤田邦雄氏
 青山固氏 原達一氏 細井信三氏 小寺孝男氏
 松島喬氏 山本一郎氏 内海碩夫氏 小倉正照氏
 小倉美代氏 伊藤誠一氏 國崎金満氏 福島巖二氏
 細田市郎氏 福島信之助氏 岸文雄氏 伊藤日出夫氏
 熊谷徳氏 富岡安二氏 島田國郎氏 宮森清朝氏

披露會に際し祝電又は祝辭を寄せられた當大學理工學部商議員高松豊吉博士、大阪帝國大學工學部長鈴木太郎博士、京都帝國大學理學部小松茂博士、東京工業大學松本容吉博士、航空研究所岩本周平氏、九州電氣化學會社阪田貞臣氏、南洋興發會社中島文彦氏、滿洲石油會社阿部二郎氏、第16回卒業生關西一會、松岡製油所松岡健一氏其他卒業生諸氏に謝意を表する。

此日の竣成披露會も無事終了したのは各部署に就いて多大の盡力を賜はつた我科學生諸君の御蔭である、此處に是等諸君の好意を謝する。

午後5時校舎を閉ぢ教室一同、來觀卒業生、及學生諸氏欣然として三々五々相携へて6時開會のレインボーグリの新築祝賀懇親會に赴いた。

校舎開放供覽

11月3日——明治節の佳日を卜し我校友秋季人會は大隈會館庭園内に開催された。豫め校友會よりの御通知により來會者中希望の人々には隨意我科新築教室を開き觀覽に供する事としてあつた。又我科學生諸氏の父兄の隨意來觀に供する事とした。此日は實に稀有の秋晴れであつた。校友會出席者實に二千數百名に達したとの事である。此日は専門部主催の運動會が戸塚グラウンドで行はれた。午前10時前から熱心な來觀者は續々我教室に殺到して吾等を面喰はした。午前中に既に百名餘の來觀者があつたが午後には實に300名を算する様になつて實に雑沓を極むる程の盛況を呈した。來觀者の多くは化學工業には餘り智識を有せられざる法、文、商又は政治經濟學方面の専攻卒業生先輩並に其家族であつた爲めに皆驚異の眼を以て各室を觀望された。且工業化學の如何なる

ものであるかの概念を會得了解された様である。明治 20 年代の卒業生所謂大先輩の内には我科屋階に上り一望の下に眺みし得る本大學の廣壯なる近代式の校舍建設物、武道館、野球場、庭球コート等を見、今日大學の發展を祝福すると同時に往時の早稲田學園、早稲田田甫、大隈候爵邸等の有様が全く一變し追懷するだに苦しむ状態を想起して實に感慨深いものゝ様であつた。予は明治30年頃の此附近の有様を知つて居る、先輩に引連れられて大隈候爵邸に參つた事があり其後屢々此附近に來た事がある。當時と今日とは全く一變して居る。年々歳々花相似たり歳々年々人同じからずの句を想起し感慨無量であつた。

學生諸氏の父兄は學生の案内にて各室を巡覽された、何れも大に満足の様であつた。

(昭和 11 年 11 月 11 日記)

特 志 寄 附

1. 三角愛三殿より昭和 11 年 10 月早稲田大學應用化學科後援の爲金五百圓の御寄附ありたり。
2. 藤井榮三郎殿より同じく金壹千圓の御寄附ありたり。

以上の特志御寄附に對し本會は 11 月 14 日附を以て謝狀を呈したり。

早 稻 田 應 用 化 學 會 記 事

實驗室落成祝賀懇親會

昭和 11 年 11 月 1 日 (日) 午後 5 時 30 分麴町區内幸町レインボーグリルにて開催す。卒業生諸氏多數の御出席があり總數 155 名の盛會にて非常に意淺深き一夕を送つた。當日は午後より卒業生諸氏に實驗室を御覽に入れたので皆新しい實驗室のことを語り合ひ乍ら愉快に會食、終つて先づ小林先生の御挨拶があり、次で肝付副會長には會員一同を代表して小林先生の御盡力に對し感謝の意を表された。次で先輩及學生數氏の祝辭があつて最後に小栗先生の御挨拶があり一同肝付氏の發聲にて我が應用化學科の萬歳を高唱して 9 時頃散會した。

出 席 者

小林 久平	小栗 捨藏	富井 六造	武 富 昇	山口 榮一	山本 研一
宇野 昌平	秋山 桂一	石川 平七	竹内 榮次	肝付 兼英	原 達一
岸 文 雄	伊藤日出夫	佐野龍二郎	増田 伍郎	小倉 正照	河内 春雄
杉浦 喬造	石川映一郎	伊藤 誠一	細田 市郎	七井 永壽	福島信之助
花村 重久	増淵 吉長	高木暢太郎	竹内 光雄	宮本 五郎	福田豊太郎
浦川 倍藏	熊 谷 徳	青木 一郎	細井 信三	彦根 元男	青 山 固
大坪 義雄	堀江 康雄	日野西資長	内山 良知	阿部 望之	富岡 安二

横山鹿之亮	村田卓	佐藤良順	福島巖二	藤田邦雄	山本明正
渡邊儀一	宮川保一郎	山科義彦	吉富計夫	出雲敏男	呂駒九
山口恒太	山本一郎	松島喬	舟橋六助	内海碩夫	山田一夫
川崎平衛	岡久隆雄	武井宗男	伊藤周藏	石川廣次	今村竹利
石津俊夫	池田泰三	西片兵衛	徳本雄吉	大西陸雄	小川吉一
大久保美夫	小倉達郎	金子武二	片桐進	横山省吾	柵橋幹一
高中順一	中岡敏雄	宗方千里	野崎勝豊	乗松惣一郎	日下部勇
山田治一	保田茂藏	矢部進	矢田敬三	的場坦	小松芳男
勘益太郎	坂口孝	宮田隆吉	進藤喜信	平池成一	百武寛
東正夫	森章彦	森下俊雄	飯島義郎	井上正雄	伊藤源造
原田繁	似鳥次郎	殿井緑郎	春日井佐太郎	太刀川正一郎	中村功
植田忠衛	熊澤千代彦	山田元四郎	松橋茂	藤田信俊	三橋剛
篠原功	設楽正雄	東海林正雄	篠原武夫	勝屋疆	鈴木省三
小倉忠彦	小野和雄	小菅喜一	齋藤文男	石本經治	入江卓
井上勇	蓮見恵世	原信治	原田駿一	橋爪惟公	大友恒夫
大原正雄	尾上維恒	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	久保田穰亮	鞍掛剛
山本研二郎	前原信正	古田健一	小森正治	小林清樹	古城鴻介
佐藤信夫	佐々木圭夫	中野大輔	木村泰之	宮武和海	岡見正一
南正一	以上155名				

第45回例会

昭和11年12月7日(日)午後6時麴町区内幸町レインボーグランドにて開催次の講演があり9時盛會裡に散會致した。

「最近の合成ゴムに就て」

神原周氏

合成ゴムの問題は最近国防上より重要視される様になり獨逸、ソヴィエツト聯邦等は最も眞剣に研究して居り、特に獨逸に於ては本年9月9日ニュルンベルグに於て開催されたナチス黨大會に於てヒツトラー氏が原料自給4ヶ年計劃の發表をなしその中で合成ゴムに關して力説したのは注目されて居る。一方本邦に於てもこの問題が頗る喧しくなり帝國發明協會に於てもその重要性に鑑み1萬圓の懸賞付にて合成ゴムの研究を助勢する旨11月3日附をもつて發表された。斯かる際、ゴム化學に御造詣の深い先輩神原氏より世界各國の合成ゴムの研究状態を詳しく且一々標本を示し乍らお話下さいましたことは誠に時宜に適したもので非常に有益でありました。誌上を以て氏に厚く御禮申し上げます。

出席者

山口榮一 秋山桂一 宇野昌平 石川平七 小寺孝男 神原周

呂 駒 九	荻布 佐一	浦川 倍藏	内海 碩夫	伊藤 周藏	石津 俊夫
平池 成一	久喜 靜次	宮田 隆吉	進藤 喜信	百 武 寛	日下部 勇
宗方 千里	金子 武二	中岡 敏雄	山田 治一	東 正 夫	今村 竹利
矢 部 進	蒔 益太郎	春日井佐太郎	設樂 正雄	山田元二郎	井上 正雄
三 橋 剛	淺野佐世保	藤田 信俊	中 村 功	井上 勇	尾立 維恒
好本 太郎	吉田 忠男	鞍 掛 剛	大友 恒夫	中原 資郎	兒島 正徳
中野 大輔	橋爪 惟公	蓮見 恵世	古田 健一	中山總一郎	

以上 47 名 (順序不同)

寄 贈 圖 書

大阪工業試験所報告	第 17 回	第 7—9 號	大阪工業試験所
九州帝國大學工學部彙報	第 11 卷	第 4 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 70 及 175 號		臺灣總督府中央研究所
臺灣總督府天然瓦斯研究所彙報	第 1—5 號		同 天然瓦斯研究所
工業化學雜誌	第 39 編	第10—12號	歐文共 工業化學會
日本化學會誌	第 57 帙	第 9—11號	歐文共 日本化學會
化學工業時報	第 9 卷	第41—53號	化學工業時報社
理化學研究所彙報	第 15 輯	第 6—12號	理化學研究所
海軍燃料廠研究實驗成績報告	第 114—117 號		海軍燃料廠
石 油 時 報	昭和 11 年	第 10—12 月號	石油時報社
顏料塗料印刷インキ	第 10 卷	第 9—12號	顏料塗料印刷インキ協會
染料塗料工業藥品新報	第 302—304 號		染料塗料工業藥品新報社
塗 工 の 魁	第 403—408 號		塗工の魁新聞社
ペ イ ン ト	第 82—84 號		東亞ペイント製造株式會社
セメント界彙報	第 343—345 號		日本ボルトラントセメント同業會
小川香料時報	第 8 卷	第10—12號	小 川 商 店
纖維素工業	第 12 卷	第10—12號	纖維素協會
日本護謨協會誌	第 9 卷	第 9—11號	日本護謨協會
日本蠶絲總覽	第 7 卷	第 9—11號	蠶絲科學研究會
日本農藝化學會誌	第 12 卷	第10—12號	日本農藝化學會
科學と工業	第 11 卷	第10—12號	大阪工業研究會
内外文獻彙報	第 8 卷	第89—90號	
			大日本人造肥料株式會社工務部研究課
フォトタイムス	第 13 卷	第 9—12號	フォトタイムス社
東京工業大學學報	第 5 卷	第10—12號	東京工業大學

帝人タイムス	第 11 卷	第 10—12 號	帝國人造絹絲株式會社
電 氣 化 學	第 4 卷	第 10—12 號	電氣化學協會
寫 眞 新 報	第 46 卷	第 10—12 號	淺沼商會
化 學 評 論	第 2 卷	第 6 號	化學評論編輯部
大陸化學院研究報告第 1 卷第 1, 2 號			大陸化學院
接觸硫酸製造の概要			納五平
同 上			松井元太郎
農 村 工 業	第 3 卷	第 10—12 號	農村工業協會
印刷タイムス	第 9—11 號		小倉正照
プラスチック工業	第 5 卷	第 9—11 號	大阪工研協會
創立三十周年記念糖業研究報告集			明治製糖株式會社
我國に於ける觸媒作用の研究	第一輯		日本學術振興會
舍 密	第 2 卷	第 10—12 號	舍密社
染 織	第 101—103 號		
染料と藥品	第 17 號		
Annali Di Chimica Applicata vol. 26 Fasc. I—9			Associazione Italiana di Chimica
Chemical & metallurgical Engineering year 1936, 1—11			應用化學科第 16 回卒業生寄贈
J. Franklin Institute vol. 222 Nr. 3, 4, 5			The Franklin Institute of the State of Pa.
Industrial & Eng. Chemistry vol. 28 Nr. 1—11			The American Chemical Society

會員名簿編輯後住所勤務箇所異動

6 鳥 居 敬 文	東京府立川町陸軍航空技術研究所 東京市澁谷區糀田町青山アパート 1 號の 7
10 草 山 茂 郎	大阪府堺市向陽町 347
11 藤 平 重 雄	壽工業株式會社
14 松 田 謙 治	東京市世田谷區玉川奥澤 2 の 638
15 吉 富 計 夫	彌富商會 橫濱市神奈川區北幸町 1 の 3 鶴屋アパート
15 荒 川 昌 文	グリコ株式會社 大阪市天王寺區阿部野筋 1 の 96 南山莊
9 福 田 豊 太 郎	東京市葛飾區金町 1 の 850
5 林 浩 明	東京市中野區任吉町 47
15 石 橋 春 雄	鐘淵紡績株式會社武藤理化學研究所 神戸市林田區和風寮
16 米 津 新 松	共和レザー株式會社
11 照 井 總 治	尼ヶ崎市宮内町 2 の 115

御 断 り

理工學會名簿中應用化學會學生會員第 1 學年に下記前原君の一欄が印刷中に脱落致しました。御手許の名簿に御記載を願ふと共に同君に陳謝致します。

東京市麻布區富士見町 6 番地

前 原 信 正

庶務係

前 號 目 次 (昭和11年10月發行第29號)

報 文

小栗 捨藏・吉田 忠	: 氷熱量計に依る標準纖維素の吸濕熱測定	1
山口 榮一・松島 喬・高木 智雄	: 二三脂肪油の臭素價に就て	7
宇野 昌平	: 新アルミナ製造法に關する研究(第2報)	12
山本 研一	: 酸性白土屬粘土懸濁液の電氣泳動速度, 電氣滲透速度及電位に就て	18
秋山 桂一	: セメントペーストの發熱測定	30

講 義

牧 親 彦	: 潤滑油のオイリネスの意義と其の價値	36
宮本 五郎	: 感光材料の感度測定法に就て	42
武井 宗男	: 蛋白質人造纖維の話	54

Abstracts of Original Papers

Sutezo Oguri, T. Yoshida	: Direct Determination of The Heat of Sorption of Water Vapour on Cellulose With Ice Calorimeter	60
Ei-ichi Yamaguchi, K. Matushima and T. Takagi	: Bromine Value of Some Fatty Oils	61
Shohei Uno	: A new Method for the Preparation of Alumina. II. On the preparation of Alumina from Basic Aluminum Acetate	62
Ken-ichi Yamamoto	: On Electrophoresis, Electroendosmosis, Viscosity and ζ -potential of Suspension of Japanese Acid Clay	63
Kei-ichi Akiyama	: Measurement of Temperature Rise of Cement Paste	64

正 誤 訂 正

頁	行	正	誤
45	3	cc	g
45	17	Roscoe	Rosco
47	11	7.275g	7.25g
49	16	dD d log E	d log E
51	下ヨリ 6	青色フィルター	青色フィルター

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。
一ヶ年四回、1頁參拾圓、半頁拾八圓。
但し圖面挿入の場合は他に代金を申受く。

昭和11年11月25日印刷

昭和11年11月30日發行

編輯兼
發行人早稲田大學理工學部
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

東京市荒橋區早稲田大學
理工學部應用化學教室内

早稲田應用化學會

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