

Waseda Applied Chemical Society Bulletin

Vol. 14 No. 2 April 1937 No. 31

早稻田應用化學會報

第14卷 第2冊 昭和12年4月發行 第31號

報 文

- 小栗 捨藏・武井 宗男 : グリセリンに依る竹材リグニンの分離..... 1
山口 榮一・松島 喬 : 鹽化大豆油の部分的鹽素脱却.....10
庄司 眞治・山口 恒太 : モビール油に關する研究(第1報).....14
秋山 桂一 : マンガンクロムセメントの耐蝕性(第1~3報).....18

講 義

- 宇野 昌平 : 本邦アルミニウム工業概説(Ⅱ).....32
石川 平七 : 化學藥品による石炭酸化と石炭の本體.....44

雜 報

Abstracts of Original Papers

- Sutezo Oguri and Muneo Takei : Isolation of Glycerin-Lignin
from Bamboo.....52
Ei-ichi Yamaguchi and Takashi Matsushima : A partial Dechlorination
of Chlorinated Soybean Oils 53
Shinji Shoji and Tsuneta Yamaguchi : On the Quality of Waste
Mobile Oils(1)63
Kei-ichi Akiyama : Chemical Resistance of Mangan Chrom
Portland Cement (1~3)54

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³⁴513—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 大西睦雄 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 近藤喜信 大西睦雄 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總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 : 東京市澁橋區早稻田大學理工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2冊 昭和12年4月 第31號

〔報 文〕

グリセリンによる竹材リグニンの分離

小 栗 捨 藏 ・ 武 井 宗 男

リグニンは所謂木質化せる植物材質中に常に纖維素と共に見出される化合物である。多數の先覺研究者の努力に依りて部分的片鱗を窺ひ得ると雖も其の本體は依然として不明である。一般にリグニンを纖維素より分つには強化學藥劑の助けを借りなければならず其結果としてリグニンも亦化學的變化を遂げて木材中に在るがまゝの状態にて取出すことが出来ない。従つて吾々がリグニンを研究するに當り最初に遭遇すべき難關はリグニンの分離法として如何なる方法を採用すべきかと云ふ點である。

文献に徴するに従來行はれた分離法はリグニンの溶解抽出法と殘留法との2つに大別される。

(1) リグニン溶解抽出法

此の方法はリグニンを含む植物試料を種々の化學藥劑溶液にて處理してリグニンを溶解し纖維素より分つ方法であつて使用せらるゝ化學藥劑には次の數種がある。

- (a) 苛性アルカリ
- (b) 酸性亞硫酸鹽
- (c) 鹽素及亞硫酸ナトリウム
- (d) 二酸化鹽素及亞硫酸ナトリウム
- (e) 硝酸
- (f) フェノール
- (g) アルコール類

(a) 及 (b) を用ふる方法は工業的にパルプを製造する場合に利用せられるのであつて斯る藥劑を以つて處理して得られる溶液にはリグニンの外に木材中の非纖維素物質或は其分解生成物が含まれ斯の如き溶液が本來のリグニン研究に適するや否やは疑問としなければならぬ。

木材を苛性ソーダ溶液にて熱處理して得たる溶液を酸性として沈澱を造りアルコール、醋酸エステル等の溶解度を利用して調製せる褐色のプレパラートはランゲ氏 (G. Lange, Z. Physiol. Chem., 1889, 14, 15, 217) が種々の木材を濃アルカリと共に 150° — 185°C に熱して得たるリグニンプレパラートに近似するものゝ如くランゲ氏は氏のプレパラートが酸性なるよりリグニン酸と稱した。斯るプレパラートは單一なる化合物より成るものでなくリグニンも亦本來の状態に於て存せず若干の

化學的變化を遂げて居るものと考へられる。乍併斯るプレパラートにもメトキシル基の存在は検出し得るのであるからリグニン中のメトキシル基は甚だ安定な存在と云はなければならぬ。ベックマン氏等 (E. Beckmann und O. Liesche, *Z. angew. Chem.*, 1921, **34**, 285; *Biochem. Z.* 1921, **121**, 293) はライ麦の葉より 15% の冷苛性ソーダ酒精溶液處理に因りて溶液を造り遊離アルカリを中和しアルコールを減壓蒸溜に附しリグニンプレパラートを酸にて析出せしめた。斯る穏和な方法に依つて得たものは亦單一なる化合物だと云ふ明かな證明がなく且抽出中に二次的の變化が起らなかったと云ふことは出来ぬ。

(b) の如く酸性亞硫酸カルシウム溶液を以つて木材を蒸煮する時はリグニンはスルホン酸のカルシウム鹽となつて溶解するを以つて其溶液よりトレンス氏等 (J. B. Lindsey und B. Toliens, *Ann.*, 1892, **267**, 355) は醋酸鉛を、クラソン氏 (P. Klason, *Br.*, 1920, **53**, 708) は鹽化カルシウム或は鹽化カルシウムと β -ナフチルアミンを、メランダー氏 (K. H. A. Melander, *Chem. Zentralblatt*, 1919, I, 862) は食鹽を添加してスルホン酸鹽を沈澱せしめた。之等の調製試料はリグニンとしての純粹性に就ては規範より著しく偏するものであり唯獨りヒョーニッヒ氏等 (M. Hönig und J. Spitzer, *Monatshfte. f. Chem.*, 1918, **39**, 6) の方法のみ考慮の餘地存するものゝ如くである。氏等は濃縮せる蒸煮液に無機酸を加へて遊離リグニン酸を析出させ次でカルシウム及びバリウム鹽に變じ水溶液に漸次アルコールを加へて分別的に析出せしめた。氏等は異常なる苦心を拂つたに拘らず結晶性のプレパラートは得られなかつた。

(c), (d) 及び (e) の方法はリグニンを分離せんが爲に屢々使用される處であるが斯る方法に依つて得られたリグニンは (a) 及び (b) の場合よりもより以上の變質が豫想される。

(f) のフェノールを利用する方法はビューラー氏 (Bühler, *Z. angew. Chem.*, 1898, **11**, 119) に依つて始められたのであつて上記の水溶液を用ふる諸法と異なり有機溶媒を利用する點に特異があり且觸媒として鹽酸を添加する。一般にフェノールを用ひて分離せる所謂フェノール・リグニンは水溶液を用ひて分離せるリグニンプレパラートに比し炭素の含量多く化學的にリグニン變質物と考へられる。

最後の (g) に屬する方法はアルコール又は多價アルコールを利用してリグニンを抽出するものであつて其作用甚だ緩和なる爲にリグニンは殆ど木質中に存在せる儘の形にて得られると云ふ。但し其收率はよくない。

(2) リグニン残留法

之に屬する方法は木質中のリグニンを残留せしめ其以外の化合物を溶解せしめるのであつて最も普通に使用せられるものは 41% 鹽酸又は 72% 硫酸であり其の外には酸化銅アンモニア溶液がある。

一般に纖維素を溶解せしめてリグニンを残す方法に依つて得らるゝリグニンプレパラートは (1) の溶解抽出法に依つて得たリグニンプレパラートに比して化學的變質度小にして母體中に存する天然の状態に近い。

此の外上述の (1) 及び (2) の方法に屬せざる特殊の細菌の作用を利用してリグニン以外の化合

物を分解せしめ木質中のリグニンを分離する方法もある。併しながら此の方法を採用せんとせば選擇的作用を有する特殊の細菌を見付けなければならぬ不便がある。

斯の如く従来提案せられたリグニン分離法は其數少なからざれども未だ満足すべき方法はない。乍併リグニンの研究を目的とする場合には成るべく穏和な方法に依つてリグニンを分離することに心掛けなければならぬ。斯る理由より縦令收率は甚だ少しとするも(1)に屬するアルコール法を最も適當と考へる。エチルアルコールを用ふる方法はクライネルト氏(Th. Kleinert und K.v. Teyenthal, *Z. angew. Chem.*, 1931, **44**, 788)に依つて行はれ多價アルコールを利用する分離法はヒパート氏(H. Hibbert, *Paper Mill.*, 1928, **51**, 6, 18, 20, 26)ラッソウ氏等(B. Rassow und H. Gabriel, *Cellulosechem.*, 1931, **12**, 249)に依つて行はれた。著者等は竹材を試料として多價アルコールのグリセリンを用ひリグニンを分離せんとして此實驗を行つた。實驗の目的は如何なる條件に於て有効にリグニンが分離し得らるゝやを決定せんとしたのであつて次に其の結果を報告する。

因に竹材リグニンに關する研究報告は甚だ稀であつて著者の知る限りに於ては穴戸圭一氏(纖維素工業, 昭和5, **6**, 166)並にラッソウ及びリュエデ氏(B. Rassow und R. Luede, *Z. angew. Chem.*, 1931, **44**, 827)の報文存するに過ぎない。

(1) 試 料

日黒産の2年生孟宗竹を小刀にて削り更に粉碎して144目(目/cm²)の篩を通過せる部分を集めてアルコール、ベルゾール(1:1)の混合液を以て6時間ソックスレー抽出器中にて抽出後、アルコールにて洗滌し湯浴上竝に真空乾燥器中にて乾燥して試料とした。

此試料に就てリグニン、ペントザン及メトオキシル價を定量せし結果は次の如くである。何れも乾燥物に對する100分率である。

リ グ ニ ン	28.57 %
ペ ン ト ザ ン	28.59 %
メトオキシル價	5.48 %

但しリグニンは72%の硫酸を用ふるマフッド及びケーブル氏法(S. A. Mahood and D. E. Cable, *Ind. Eng. Chem.*, 1922, **14**, 933), ペントザンは一般に用ひらるゝフルフラール・フロログルシッド法、メトオキシルは朝比奈氏法(藥學雜誌, 昭和5, 7月)に依つて定量した。

(2) 溶解抽出操作及結果

試料よりリグニンを溶解抽出するに當り溫度は150°Cとしグリセリン濃度は25, 50及び75%の3種を選び抽出時間は夫々1, 2, 4及び8時間とした。先づ試料凡そ1.5g内外を秤取しフラスコに移し上記のグリセリン溶液25-30ccを加へ逆流冷却器を附して150°Cの油浴中にて上記時間處理を行つた。然る後グーチ埴堦にて濾過し残渣を105°Cにて乾燥し恒量に至らしめ其重量を以つて殘留量とした。夫々の操作に依つて得た殘留量を第1表に示す。

第1表 グリセリン溶液にて溶解抽出せる後の殘留量及び溶解量

處 理 時 間 (時間)	1			2		
グ リ セ リ ン (%)	25	50	75	25	50	75

試 料 (g)	1.8621	1.1825	2.0060	1.3341	1.4472	1.5183
残 留 量 (g)	1.6642	1.1341	1.9033	1.2728	1.3818	1.4422
差より求めた溶解量 (g)	0.1979	0.0484	0.1027	0.0613	0.0654	0.0761
残 留 率 (%)	89.37	95.90	94.88	95.41	95.48	94.99
溶 解 率 (%)	10.63	4.10	5.12	4.59	4.52	5.01
處 理 時 間 (時間)	4			8		
グ リ セ リ ン (%)	25	50	75	25	50	75
試 料 (g)	1.4348	1.3567	1.3855	1.2001	1.3100	1.3431
残 留 量 (g)	1.3631	1.2860	1.2943	1.1545	1.2531	1.2754
差より求めた溶解量 (g)	0.0717	0.0707	0.0912	0.0456	0.0569	0.0677
残 留 率 (%)	95.00	94.79	93.42	96.19	95.66	94.96
溶 解 率 (%)	5.00	5.21	6.58	3.81	4.34	5.04

第1表の残留物に就きリグニン及びペントザンの定量を行つた。定量法は試料分析の場合と同様である。定量結果を第2表及第3表に示す。

第2表 残留物のリグニン定量結果

處 理 時 間 (時間)	1			2		
グ リ セ リ ン (%)	25	50	75	25	50	75
試 料 (g)	0.7467	0.5390	0.8279	0.5212	0.5643	0.5944
リ グ ニ ン (g)	0.1848	0.1420	0.2072	0.1304	0.1405	0.1456
リ グ ニ ン (%)	24.75	26.35	25.03	25.23	25.11	24.70
リグニン残留率 (%)	77.42	88.45	83.12	84.26	83.92	82.12
處 理 時 間 (時間)	4			8		
グ リ セ リ ン (%)	25	50	75	25	50	75
試 料 (g)	0.5434	0.5463	0.6117	0.3596	0.5091	0.3825
リ グ ニ ン (g)	0.1232	0.1240	0.1491	0.0800	0.1613	0.1103
リ グ ニ ン (%)	22.67	22.70	24.37	22.25	31.68	28.83
リグニン残留率 (%)	75.38	75.31	79.69	74.91	106.1	95.82

第3表 残留物のペントザン定量結果

處 理 時 間 (時間)	1			2		
グ リ セ リ ン (%)	25	50	75	25	50	75
試 料 (g)	0.4738	0.4972	0.4148	0.3669	0.6500	0.5319
フルフラール・フロ ロ グ ル サ イ ド (g)	0.1680	0.1834	0.1260	0.1182	0.2050	0.1446
ペ ン ト ザ ン (%)	31.44	32.70	28.93	29.81	28.67	24.97
ペントザン残留率 (%)	98.28	109.70	89.37	99.48	95.74	83.00
處 理 時 間 (時間)	4			8		
グ リ セ リ ン (%)	25	50	75	25	50	75
試 料 (g)	0.5376	0.5279	0.4747	0.6129	0.5967	0.6560
フルフラール・フロ ロ グ ル サ イ ド (g)	0.1767	0.1751	0.1526	0.1940	0.1902	0.1946

ペントザン(%)	30.00	30.28	29.47	28.81	29.03	27.00
ペントザン残留率(%)	99.69	100.40	96.30	96.93	97.13	89.68

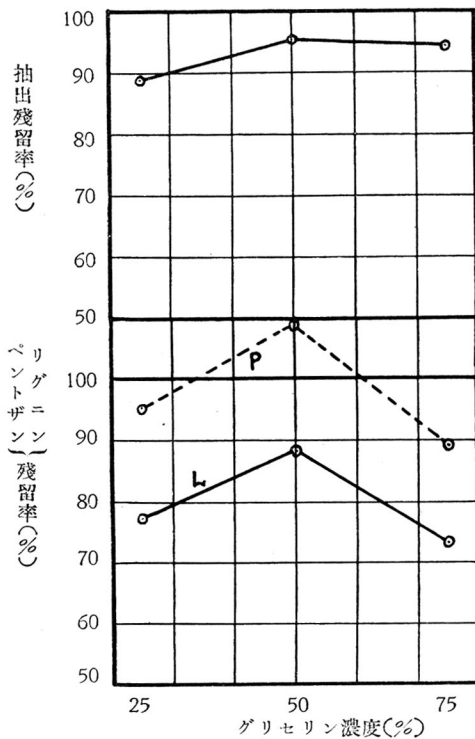
但し表中グリセリン(%)とは抽出に用いたグリセリン溶液中のグリセリンの%, 又リグニン及びペントザン残留率(%)は次の式に依つて計算した値である。

$$\left[\frac{\text{残留量} \times \text{リグニン(或はペントザン)の残留物中の\%}}{\text{試料中のリグニン(或はペントザン)}} \right] \times 100$$

第1表以下第3表の数値を1, 2, 4及び8時間処理の場合に就て圖に點綴して第1圖以下第4圖を得た。圖中點線にて表はしたるはペントザン残留率, 下圖の實線にて表はしたのがリグニン残留率である。

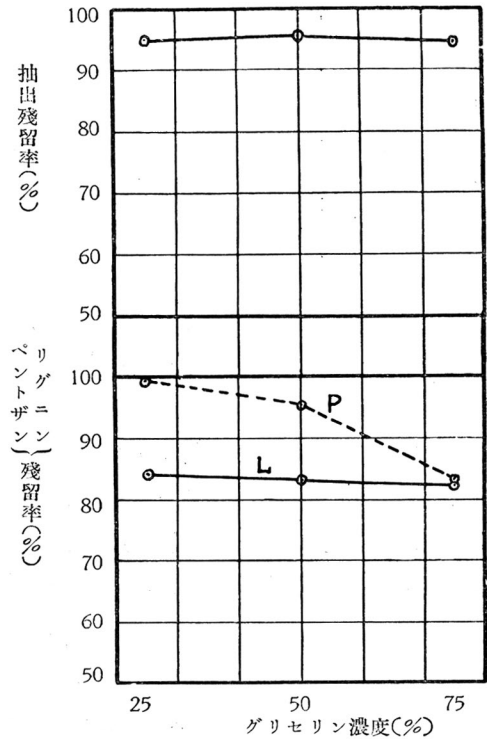
第 1 圖

1 時間處理



第 2 圖

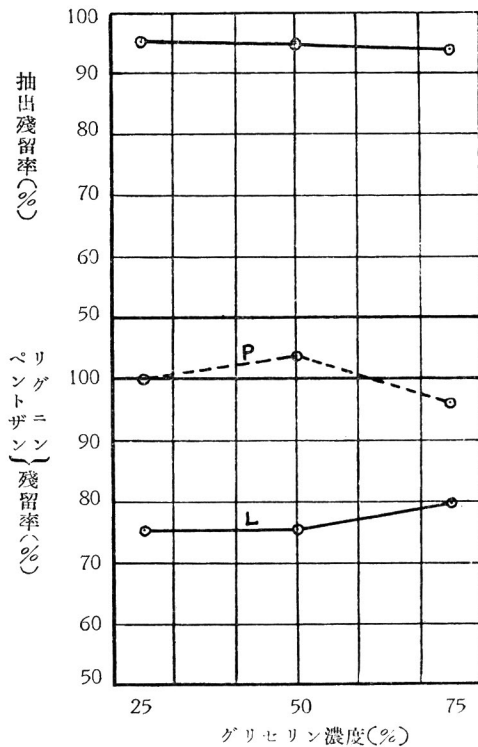
2 時間處理



第1圖以下第4圖を見るに抽出残留率は25%のグリセリン溶液にて1時間處理せる場合を別とし其他の場合には殆ど差違を認めない。詰り條件を變へても抽出量は殆ど變らない。次にリグニン及びペントザンに就て言へば其等の残留率の少なきは即ち抽出率の大なるを意味する。理想としてはリグニン残留率最小にしてペントザン残留率の最大なるを要求すべきである。此處に於て圖を通覽するに25%のグリセリン溶液を用ひ4時間抽出を行ひたる場合が比較的善く上記の主意に叶ふものである。従つてグリセリン溶液を用ひ150°Cに於てリグニンを抽出するには溶液の濃度は25%, 時間は4時間が最も善い。斯る條件に於てはペントザン或はペントザンの加水分解物は殆ど抽出されない。

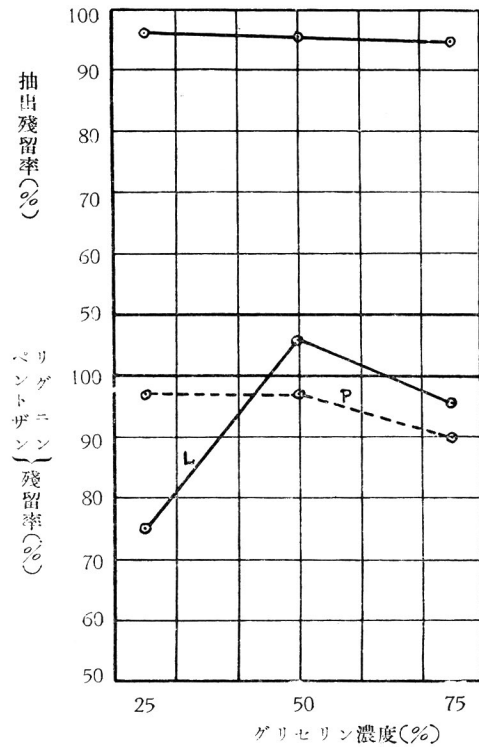
第 3 圖

4 時間處理



第 4 圖

8 時間處理



(3) 抽出に與ふる水素イオン濃度の影響

既にしてグリセリン溶液を用ひリグエン抽出を行ふ場合に最も有效なる條件を知り得たるを以つて飽く迄此の條件を維持せしめ更に水素イオン濃度を變じ PH 價をして 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 ならしめ、之が抽出に如何なる影響を與ふるやを檢せんとして次の實驗を行つた。但し PH は鹽酸及び苛性ソーダを用ひ變化せしめた。其結果を記せば次表の如くである。

第9表 PH 價が抽出殘留率に與ふる影響

PH		1	3	5	7	9	11	13
試	料 (g)	1.5883	1.9164	2.1658	1.4348	1.7566	1.8154	2.0369
殘	留 量 (g)	1.4100	1.8374	2.0674	1.3631	1.6742	1.7132	1.7575
殘	留 率 (%)	88.77	95.88	95.46	95.00	95.31	94.37	82.28

各回の實驗に依つて得た殘留物を試料としてリグエン竝にペンタゼンを定量せる結果を第5表に掲げる。

第5表 殘留物のリグエン定量結果

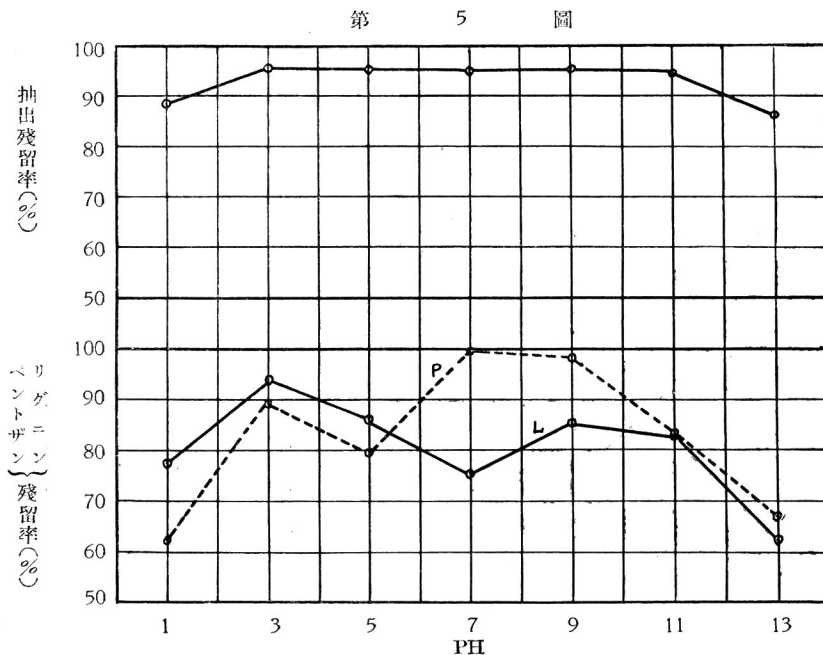
PH		1	3	5	7	9	11	13
試	料 (g)	0.5622	0.7229	0.7440	0.5434	0.7472	0.7191	0.5921
リ	グ エ ン (g)	0.1409	0.2029	0.1923	0.1232	0.1922	0.1808	0.1218

リグニン(%)	25.05	28.06	25.85	22.67	25.74	25.14	20.57
リグニン残留率(%)	77.86	94.17	86.37	75.38	85.84	83.04	62.12

第6表 残留物のペントザン定量結果

PH	1	3	5	7	9	11	13
試料(g)	0.6247	0.7652	0.7456	0.5376	0.6640	0.7888	0.7453
フルフラール・フロログルサイド(g)	0.1372	0.2280	0.1962	0.1767	0.2169	0.2209	0.1821
ペントザン(%)	20.21	26.67	23.95	30.00	29.65	25.41	22.28
ペントザン残留率(%)	62.75	89.44	79.97	99.69	98.84	83.87	67.24

第4表以下を纏めて図示する時は第5圖となる。



第5圖の抽出残留率を見るに PH が 3~11 の範圍に於ては残留率は殆ど一定であるが PH が 1 或は 13 となると残留率は稍小となる。換言すれば抽出溶媒が中性或は弱酸性又は弱アルカリ性なる時は抽出率に殆ど變化はないが或範圍を越えて酸性又はアルカリ性となると抽出率は増加する。而してリグニン及びペントザン残留率曲線を見ると斯る PH に於てはリグニン、ペントザン共に抽出率を増すことが分る。更に詳しく云へばリグニンは概して酸性であるよりもアルカリ性の強くなる程抽出率が増し本實驗の範圍に於ては PH が 13 の時最大の抽出率を得た。之に對してペントザンの方は中性の場合に抽出率が最小であつて溶媒が酸性となり又はアルカリ性となるに従つて抽出率は増加する。是れ恐らくは媒質が酸性又はアルカリ性となるに従つて加水分解的作用が増進しペントーズとして溶解する割合を増す爲であらう。

(4) 抽出せるリグニンのメトキシル定量

リグニンに就て簡單なる實驗を行はんが爲に抽出液より次の方法に依つてリグニンを分離した。即ち PH 價9の 25% グリセリン溶液を用ひ 150°C にて 4 時間抽出せし溶液を取り稍水を以

つて稀釋し湯浴上にて溫めながら稀鹽酸を徐々に加へてリグニンを析出せしめ遠心分離器により沈降せしめ液を分ち、之に水を加へて再び湯浴上にて溫め濾過した。更に熱水に依り沈澱を洗ひ醋酸と共にビーカーに流し込み湯浴上で溫めながら溶解する。溶けた部分は多量の水の中に劇しく攪拌しながら少量づつ注入して1夜放置して沈澱を底部に集め上澄液を捨て、小ビーカーに移し湯浴上に加溫し濾過し洗滌し乾燥した。

因に PH 價 9 の抽出液より沈澱を造つた理由は成るべく夾雜物を含むこと少なき溶液よりリグニンを得んとしたこと、中性の抽出液よりもアルカリ性抽出液の方がリグニンの析出容易なる爲とである。

斯くして得たるリグニンを朝比奈氏法に依りメトキシル定量に附した。其の結果を第7表に掲げる。猶比較の爲に竹材試料より鹽酸リグニンをウィルシュテッテル及びツェヒマイステル氏等 (R. Willstätter und L. Zechmeister, *Ber.* 1913, **46**, 2401) の方法により、石炭酸リグニンをヒルマー氏等 (A. Hillmer und W. Fuchs, *Cellulosechem.* 1925, 169) の方法により、アルカリ・リグニンをメータ氏 (M. M. Mehta, *Biochem. J.*, 1925, **19**, 979) の方法により、アルコール・リグニンをクライネルト氏等 (Th. Kleinert und K. V. Tayenthal, *loc. cit.*) の方法に依つて調製し夫々に就きて定量せるメトキシル値を併せて示す。

第7表 調製法異にせる種々のリグニンのメトキシル値

リグニンの種類	試料(g)	AgI(g)	メトキシル値(%)
グリセリン・リグニン	0.0156	0.0165	13.96
フェノール・リグニン	0.0257	0.0228	11.71
アルコール・リグニン	0.0172	0.0155	11.90
アルカリ・リグニン	0.0422	0.0151	4.72
鹽酸リグニン	0.0437	0.0303	9.11

メトキシル値の多少を以てリグニンの純度を批評し得るものとするならばグリセリン抽出法は他の方法に比してより善き結果を與ふるものと云ふことが出来る。

(5) X 線 的 観 察

最近數年間に行はれた研究に依れば或リグニン・プレパラートは結晶構造を有するものゝ如くである。例へば ヴェデキント及びカツ 兩氏 (A. Wedekind und J. R. Katz, *Ber.* 1929, **62**, 1172) はフェノール・リグニン及びウィルシュテッテル氏リグニンをX線的研究に附したのに無定形であり、アルコール溶液より分ちたるアセチル・フェノール・リグニンは結晶性なるを認めた。其の外ラッソウ及びリュエーデ氏 (Rassow und Lüde, 前出) も亦竹材よりグリコール及び少量の無機酸を用ふる所謂穩和なる方法に依つて抽出せるリグニンのX線干渉圖は結晶構造を有することを暗示すと述べて居る。

本實驗に於て著者等が得たるリグニン・プレパラートが果して上記研究者の言及せるが如き結晶構造を有するや否やを知らんとしてデバイ・シェラー法に依つてX線干渉圖を作らしめた。試料はメトキシル定量に使用せるグリセリン・リグニンと同様のものである。猶比較の爲にリグニン試料

精製の際醋酸に溶解せずして残りし部分及び硫酸リグニンを併せ用ひた。

得られたX線寫眞明瞭を缺きたる爲明確なる斷定を下し難きも、其の結果を要約すればグリセリン・リグニンは稍々幅の廣い Diffuse ring に相當するものゝみを赤道線上に認めたが他の試料に就ては遂に之すら認め得なかつた。X線圖に於ける Diffuse ring の存在は試料が溶液内に於て分子狀に分散せる場合はコロイドゲルの場合に見らるゝ處なるが故に著者の得たるグリセリン・リグニンが結晶性なりと云ふ實驗的證明は遂になし得られなかつた。

要 旨

1. 抽出溫度を一定としグリセリン濃度及び抽出時間を変じ竹材試料よりリグニン抽出の有効條件を決定した。
2. リグニン抽出に水素イオン濃度の變化が如何なる影響を有するやを検した。
3. 抽出せるグリセリン・リグニンのメトキシル値を測定し他の方法に依つて抽出せるリグニンの夫れに比較した。
4. グリセリン・リグニンのX線圖を作つた。其の結果は本實驗にて得られたグリセリン・リグニンが結晶性であると云ふ證據を與へなかつた。

鹽化大豆油の部分的鹽素脫却

山口 榮一・松 島 喬

含ハロゲン有機化合物を金屬ナトリウム、アルコールと共に煮熱すればハロゲンは屢々定量的に水素にて置換せらる、この反應はハロゲン定量法の一として知らるゝステパノウ・ベーコン法 (Stepanow, *Ber.* 1906, 405; Bacon, *J. Am. Chem. Soc.* 1909, 49) に於て利用せらるゝものなり。又含ハロゲン有機物を水酸化アルカリにて適當に處理すればハロゲンの大部分は水酸基にて置換せらるゝことあり、例へば鹽化ベンゼンより高度の收率にてフェノールを得らる (W. J. Ha'e and E. C. Britton, *Ind. Eng. Chem.* 1928, 114)。猶又含ハロゲン有機化合物を亞鉛末、無水アルコール、鑛酸にて處理すればハロゲン化物の種類によりては二重結合を生成しつゝハロゲン脫却せらるゝことあり、例へば木村和三郎氏 (*Fettchem. Umchau*, 1935, 78) は鑛酸として硫酸を用ひ四臭化ステアリン酸、六臭化ステアリン酸より高度の收率にてリノール酸、リノレン酸を製取されたり。本報は臭素化及び鹽素化大豆油に對する亞鉛末、メタノール、硫酸法の作用を實驗せる結果の一部にして又比較上、四臭化ステアリン酸に對する結果を附記す、因みに此研究は低度不飽和酸にハロゲンを添加し進んで置換により高度ハロゲン化物となし、このハロゲン脫却により高度不飽和物を得る目的にて着手せるものなるがハロゲンとして鹽素を用ゐたる場合脫却反應は完全に進行せざる爲此報告に於ては單に脫却の進行程度を記すに止む。

I. 鹽素化大豆油の部分的鹽素脫却 1. 大豆油の鹽素化 試料とせる大豆油は市販精製油にして鹼化價 192.2, ウィス沃素價 136.6 なり、之を次の3種の條件に於て鹽素化せり。(i) 特に加熱せず、油中に鹽素を泡出せしむ、大豆油 10~15g を徑 5cm の試験管に取り、中庸の速度にて 75~120 分鹽素を通じたり。此際自然に發熱し、鹽素送入開始 50° 分にして 103~110° となり以後は次第に冷却す。(ii) 特に加熱せず且つ日光を遮斷し、油面に沿ひて鹽素を通過せしむ、大豆油 10~35g をペトリ皿にとり、油層の厚さを 3~5mm とし、之を硝子活栓 2 個を有する小除濕器型褐色硝子製容器に收め一は 2 時間鹽素を通じ 18 時間放置し、更に 4 時間通じ他は 48 時間連續通過せり。(iii) 外部より加熱しつゝ散光下に鹽素を通ず、大豆 10g 油をペトリ皿に取り、減壓蒸發器に入れ湯浴を 80° とし 11 時間作用せしむ。

2. 鹽素化大豆油の鹽素含量 既述3種の條件にて得たる鹽化油は鹽化後、孰れも 35°~65° に減壓加熱し、溶存未反應鹽素及置換によりて生ぜる鹽化水素を可及的に除きたり。沃化加里、醋酸法による遊離鹽素量は無視し得る程度なりき。全鹽素含量はステパノウ、ベーコン法 (i.e. 猶 W. A. Cook and K. H. Cook, *Ind. Eng. Chem.; An. Ed.* 1933, 186 参照) を用ひたり。但し硫青酸アムモニア滴定の終點判別は個人的誤差導入の因をなすものなれば重量法を用ひたり。この濾過にはツアイス 10 G 4 濾過器を用ひ、不溶性有機物の除去はアルコール及びエーテルにて行へり。凡て對照試験により、豫め良好なる結果を得たるものなり。此の對照試験の結果は過酸化ナトリウムマイクロポンプ熔融法の結果と共に他日報告する豫定なり。

第 1 表 鹽素化大豆油の外觀、得量及び鹽素含量

鹽化油 番 號	鹽化 條 件	大 豆 油 秤取量 (g)	鹽 化 油 得 量 (g)	大豆油に對す る重量増加率	鹽素含量	外 觀
1	i	—	—	—	29.48 } 29.50 29.51 }	—
2	i	—	—	—	30.21 } 30.28 30.34 }	—
3	ii	9.6039	14.2300	48.17	32.57 } 32.50 32.43 }	淡黃色水飴狀
4	ii	35.05	50.44	43.9	28.21	3 より粘度稍小
5	iii	10.0226	17.8488	78.05	—	帶赤黃色, 3 より粘度大

3. 鹽素の部分的脱却 (i) 亞鉛末, メタノール, 硫酸法 鹽化油 (3) の 6.39g を醋化用フラスコに取り, 亞鉛末 5g, メタノール 20cc を加へ 35° に加熱するも發熱せず, 1 時間煮熱後メタノール 18cc, 硫酸 2cc を加へ猶 1 時間煮熱せり。次にアルコールと等容の水を加へ, 石油エーテル (沸點 35—60°C) 100cc にて抽出し, 水洗, 除酸後, 無水硫酸ナトリウムにて除水し溶劑を驅逐す, 油狀物 4.82g を得。

(ii) 亞鉛末, メタノール, 硫酸法 鹽化油 (1) の 4.83g を取り, 亞鉛末 5g, メタノール 20cc を加へ, 湯浴上に時々振盪しつつ 6 時間加熱せり, 初め鹽化油はメタノールに溶解せず亞鉛末と混じて器底に存せるも, 順次反應進行すると共にメタノール層中に入り, 加熱 5 時間にして全く溶解せり。猶 1 時間加熱後, メタノール 16cc, 硫酸 2cc の混合物を加へ 1 時間加熱せり。以下石油エーテル抽出は (i) と同じ, 淡黃色粘度小なる油狀物, 得量 4.23g。

(iii) 亞鉛末メタノール硫酸法, 鹽化油 (2) の 8.47g をメタノール 27cc, 亞鉛末 7g と共に (ii) と同じく湯浴上に 6 時間煮熱せり, 油層は 3.5 時間にしてメタノールに溶解せり, 次にメタノール 24cc, 硫酸 3.5cc を加へ 5 時間加熱し, 以下 (i) と同様に處理せり, 帶赤黃色, 粘度小なる油狀物得量 6.43g。

(iv) 亞鉛末, 氷醋酸法 鹽化油 (4) の 8.65g を氷醋酸 86.5g, 亞鉛末 17.3g と共に加熱せり, 即ち先づ氷醋酸に溶解せしめ, 湯浴上に加熱しつつ上記の亞鉛末を少量づつ加ふ, 5 時間後, 直火にて 1 時間更に加熱す。之より (i) と同じく石油エーテルにて抽出す, 稍濃稠なる赤褐色油狀體, 得量 7.18g。

4. 部分的鹽素脱却油の鹽素含量及び沃素價 前記各處理の鹽素含量はステバノウ, ベーコン法にて求めたり。

第 2 表 部分的鹽素脱却油の鹽素含量及び沃素價

實驗 番號	試料鹽化油		處理方法	處 理 油		見懸上の脱却率 (A - B) × 100 / A
	番 號 (第一表)	鹽素含量(A) %		鹽素含量(B) %	ウイス沃素價	
i	3	32.50	亞鉛末, メタノール, 硫酸法	8.66	62.8	73.3
ii	1	29.50	同	11.62	55.4	60.6
iii	2	30.28	同	19.17	40.0	37.2
iv	4	28.21	亞鉛末, 氷醋酸法	8.74	67.0	69.0

原料鹽化油がグリセリドを主成分とし, 處理油がメチルエステルを主成分とせる事を考ふれば上

表最終行の値は一見無意味なるが如きも大豆油のウムエステルングに伴ふ理論重量増加率は 0.5% 以下なる故前述の値を以つて略し鹽素脱却率と見做すを得。

又鹽素含量は鹽化油、處理油各試料に對する百分率含量なれば沃素價表示法の如く非鹽素部分に對して換算し、鹽素脱却率を求むれば次表の如し、但し此の場合もウムエステルングに伴ふ重量増加の影響は考慮せず。

第3表 鹽素脱却率

参 照 實 驗 番 號	1	2	3	4
鹽化油非鹽素部に對する鹽素百分率(A')	48.15	41.83	43.43	39.30
處理油非鹽素部に對する鹽素百分率(B')	9.48	13.46	23.72	10.76
鹽素脱却率 $100 \times (A' - B') / A'$	80.3	68.7	45.4	72.6

更に第2表處理油沃素價より非鹽素部に對する沃素價を求め、第3表 B' より沃素換算價を求め次表に示す。兩者の和 (S) はウムエステルングに伴ふ重量増加率を考慮するも 136内外 (大豆油の沃素價 136.6) なるべきに遙かに少し、之脱却處理の際生成する二重結合の一部が直ちに重合するものなるか又は鹽素化の際發熱する爲鹽化水素として逃れ重合する事を示す。假りに $[(136 - S) / 136] \times 100$ を以つて重合率とす。

第4表 重 合 率

番 號	1	2	3	4
處理油沃素價より換算せる非鹽素部沃素價	68.5	62.7	49.5	73.5
第3表 B' より換算せる沃素換算價	33.9	48.1	84.9	38.5
和 (S)	102.4	110.8	134.4	112.0
重合率 $100 \times (136 - S) / 136$	25.%	18.%	—	18.%

鹽化油は置換により結合せる鹽素を含む事明かなる故重合率は上表の値より大なり。

II. 臭化大豆油の臭素脱却 1. 大豆油の臭素化 試料大豆油は鹽素化に用ひたるものと同じ、之を下の如く直接に又は溶劑に溶解して臭化せり。(i) 直接に臭素を添加す、試料 100g に臭素 44cc を 1.4 時間を要して加へ、曹達石灰管を附して 3 日間放置す。(ii) 試料 10g をエーテル 10g に溶解し、臭素 10cc を 3 日に分割して加へ更に 3 日間作用せしむ。(iii) 溶劑としてクロロフォルムを用ふ、他は (ii) に同じ。(iv) 溶劑として四鹽化炭素を用ふ。各混合物はペトリ皿に移し油層を 2mm 内外とし減壓蒸發器中に加溫し (60°), 溶劑及び過剰臭素を除去せり。

2. 臭化大豆油の遊離臭素及び全臭素含量

第5表 臭化大豆油の遊離臭素及び全臭素含量

番號	臭化條件	遊離臭素(%)	全臭素(%)
1	i	0.35	47.57 { 47.45 47.32 }
2	ii	0.07	50.16 { 50.28 50.40 }
3	iii	0.00	50.80 { 50.47 50.15 }
	iv	0.00	50.18 { 50.34 50.50 }

但し全臭素量はステパノウ、ベーコン法を用ひたり、但し重量法を用ひず。重量法によれる鹽化物の結果に比し、並行分析結果の差違に大なるを見る。

3. 臭化大豆油の臭素脱却 亞鉛末, メタノール, 硫酸法によれり。(I, 3 参照)

第6表 臭化大豆油の臭素脱却

番 號	供試臭化油		第一次添加劑		煮熱 時間	第二次添加劑		煮熱 時間	脱 却 油	
	第5表 番 號	供試量 (g)	亞鉛末 (g)	メタノール (cc)		メタノール (cc)	硫 酸 (cc)		得 量 (g)	外 觀
1	1	6.30	3.5	13	¼	10	1.3	1	2.8	帶赤黄色油狀物
2	2	8.03	5.2	24	¼	20	2.0	1	3.8	淡黄色油狀物
3	3	8.63	5.5	26	¼	22	2.2	1	4.0	黄赤色油狀物
4	4	8.96	5.8	27	¼	23	2.3	1	4.3	黄色油狀物

4. 臭素脱却油の臭素含量, 酸價及び沃素價

第7表 臭素脱却油の臭素含量, 酸價及び沃素價

番 號	原料臭化油 臭素含量(A) %	脱 却 油			見懸の臭素脱却率 $100 \times (A - B) / A$ %
		臭素含量(B) %	酸 價	沃 素 價	
1	47.45	2.26	—	109.2	95.2
2	50.28	0.33	1.3	127.7	99.3
3	50.47	1.64	2.8	121.3	96.7
4	50.34	0.49	2.7	119.6	99.0

III. 四臭化ステアリン酸の臭素脱却 1. 四臭化ステアリン酸の製取 大豆油 (鹼化價 195.3, 沃素價 137.2) 100g より常法により混合脂肪酸を分取し, 石油エーテルに溶解せるまゝ, -5°C 以下に臭化し, 2 時間攪拌して臭化を完了せしむ, 次に速かに濾別して過剰臭素を除き寒冷石油エーテルにて洗滌し, 石油エーテルと共に加熱して濾別し不溶解性の六臭化物を除き濾液を放置して生ずる結晶を再結晶法により精製して四臭化ステアリン酸を收む, 得量 27g, 融點 117° , 臭素含量 (3 回の平均値 53.36%)、

2. 四臭化ステアリン酸の臭素脱却, 方法は I の 3 に準ず。

3. 脱却物の性質, 酸價 3.3, ウィス沃素價 167.9 (リノール酸メチルとして理論沃素價 173.2), 臭素含量 0.11%。

綜括 1. 大豆油を 3 種の條件にて鹽素化し鹽素含量 28.21~32.50% の鹽化大豆油を得たり, 之を亞鉛末, メタノール, 硫酸法及び亞鉛末氷醋酸法にて 6 時間處理し, 鹽素含量 8.66~19.17% のものを得たり。

2. 部分的鹽素脱却油の沃素價, 及び鹽素含量より處理油は 20% 内外の重合せる事を示せり。之は恐らく鹽素化の際に已に起れるものなりと考ふ。

3. 大豆油を臭化し臭素含量 47.45~50.47% の臭化大豆油を得たり。之より臭素含量 0.33~2.26% のものを得たり, 處理油の沃素價は 109.2~127.7 なり。

4. 参照試験として四臭化ステアリン酸の臭素脱却を行へり。

モビール油に関する研究（第 1 報）

廢モビール油の品質に就いて

庄 司 眞 治 ・ 山 口 恒 太

（東京市役所技術試験所）

1. 緒 言

一旦自動車の内燃機潤滑剤として使用したるモビール油は現在の處、廢油として殆んど廢棄してゐる状態にあるが東京市の如く極めて多數の自動車を有する都市に於いてはこの廢モビール油の最も莫大なるものがあり、これを簡単に再製して、再び使用し得れば本邦の如き石油資源に乏しき國家にとつては極めて有意義である。著者等はかかる目的の爲めに先ず廢モビール油の品質に就き種々試験した。

2. 試料及び試験方法

本試験に供したる資料モビール油は下記の如き三種類のものである。

- | | |
|----------------------------|--------|
| (1) 東京市財務局經理課規格に依る第二種モビール油 | |
| (2) 東洋製油工業所 | トルビード油 |
| (3) 小林長藏商店 | テキサコ油 |

以上三種の内 (1) 及び (3) は純礦油にして (2) は礦油に若干量の魚油を混合せるものにして、(1) 及び (2) は帶緑褐色、(3) は帶赤褐色の透明油である、之等の試料を東京市財務局經理課自動車車庫に依頼し各種の自動車のクランクケース（油槽）に充填して走行試験を行ひたる後、廢油を採取し、それ等に就いて物理及び化學的試験を施行し、原油（便宜上使用前の油を原油と稱す）と比較した。

廢油は何れも暗黒色を呈し容器の底部に黒色の沈積物を認めた。比重、粘度、引火點、凝固點、蒸發減量、殘留炭素、灰分等の試験にては試料を少しく暖め充分に振盪したる後供試し、鹼化價、酸價、全酸價、沃素價等の試験にありては暗黒色のまゝにては測定不可能なるを以てこれを加熱漏斗にて濾過したる後供試した。

比重は比重計を用ひて測定し粘度、引火點、凝固點、殘留炭素、灰分、酸價、全酸價等は日本標準規格にて指定せる装置及び操作に依つて測定し、蒸發減量は直徑 5.5cm、深さ 3.5cm、の硝子皿に試料約 30g を採取し $150^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ の恒温槽内にて 5 時間加熱したる後その減量を測定した。沃素價の測定はウ・ス氏法に依り試料の採取量は約 0.5g、沃素吸収時間は 1 時間にして、測定時の温度は $10^{\circ} \sim 15^{\circ}\text{C}$ であつた。

鹼化價は試料約 6g を採取しこれに $\frac{1}{2}$ 規定酒精性加里液 25cc 及びこれと同量のベンゾールを混合し 30 分間加熱したる後 $\frac{1}{2}$ 規定鹽酸液にて滴定して求めた。

3. 試験結果

東京市規格に依る第二種モビール油に就いて試験したる結果は次表の如し。但し廢モビール油は

フォード自動車を 1350 哩走らしめたる後採取せるものである。

第1表 東京市規格油試験結果

	原油	廢油
比重 (15°C)	0.942	0.931
粘度(レッドウッド秒)		
{ 30°C	1164	427
{ 50°C	312	144
{ 100°C	50	45
引火點 (°C)	201	53
凝固點 (°C)	-11	-24
蒸發減量 (%)	0.58	7.84
殘留炭素 (%)	0.11	1.11
灰分 (%)	0.008	0.056
酸價	0.013	0.057
全酸價	0.169	0.271
沃素價	11.1	2.1

次に若干量の魚油を礦油に混合せるトルピード油に就いて試験したる結果を第2表に示す。但し廢油はパツカード自動車を 1216 哩走らしめたる後採取せるものである。

第2表 トルピード油試験結果

	原油	廢油
比重 (15°C)	0.947	0.922
粘度(レッドウッド秒)		
{ 30°C	1495	555
{ 50°C	374	114
{ 100°C	58	42
引火點 (°C)	203	53
凝固點 (°C)	-14	-28
蒸發減量 (%)	0.41	12.54
殘留炭素 (%)	0.40	0.91
灰分 (%)	0.01	0.09
酸價	0.011	0.066
全酸價	0.165	0.463
鹼化價	14.7	5.8
沃素價	10.7	9.5

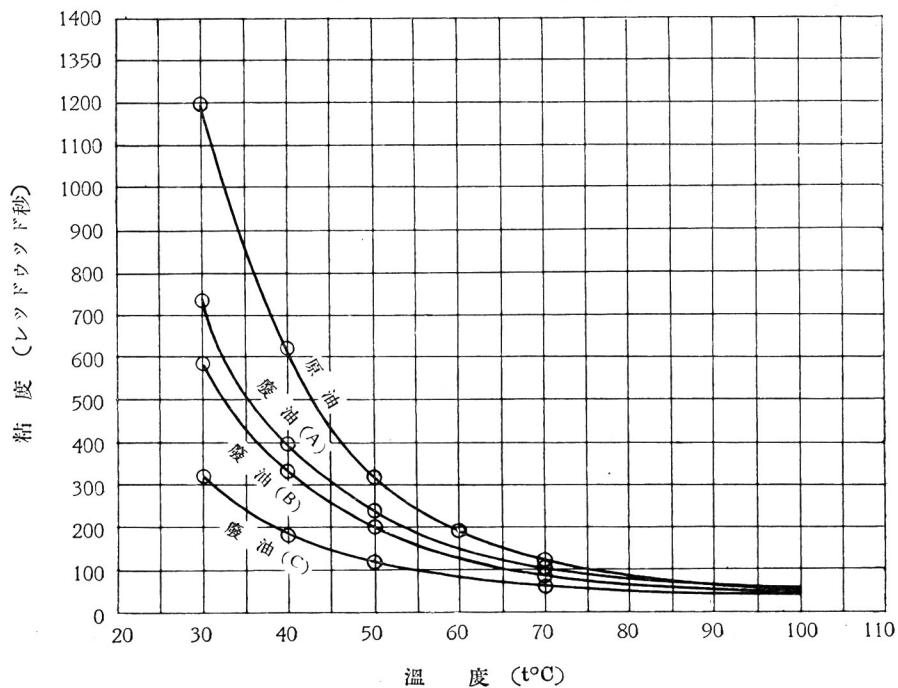
次に米國テキサス州の原油より製造したるテキサコ油に就いて試験したる結果を第3表に示す。但し表中の廢油 (A) はパツカード自動車を 1861 哩, (B) はプリムス自動車を 1351 哩, (C) はフォード自動車を 1253 哩走らしめたる後採取せるものである。

第3表 テキサコ油試験結果

	原油	廢油		
		(A)	(B)	(C)
比重 (15°C)	0.934	0.934	0.932	0.921
粘度(レッドウッド秒)				
30°C	1198	745	685	320
40°C	622	391	334	182
50°C	316	242	202	113
60°C	191	—	—	—
70°C	118	97	84	63
100°C	51	54	49	42
引火點 (°C)	200	70	65	52
凝固點 (°C)	-18	-15	-17	-22
蒸發減量 (%)	0.50	4.66	5.29	9.93
殘留炭素 (%)	0.15	1.17	0.46	0.78
灰分 (%)	0.014	0.025	0.115	0.116
酸價	0.007	0.125	0.058	0.043
全酸價	0.047	0.520	0.299	0.230
沃素價	11.6	7.1	7.9	1.8

第3表より温度と粘度との関係曲線を求め、これを第1圖に示す。

第1圖 テキサコ油粘度曲線



4. 試験結果の考察

以上の試験結果を観察するに廢油は概して原油に比し、比重は低下し、低溫度に於ける粘度及び引火點等は著しく低下し蒸發減量は著しく増大してゐる。この原因は燃料として用ひたガソリンの混入に因るもので、原油をクランクケース（油槽）に充填して置くと走行に際してギアポンプに依りクランクシャフト、カムシャフト、ベヤリング其他に送られ一部は飛沫となつてピストン及びシリンドーに抛げかけられ、斯くしてエンヂン全體に給油された油は再びオイルレーヴァーザーに還流し再び循環給油せられる。従つて油はピストンの往復運動に際して燃料として用ひたガソリンと交互にシリンドー壁を濡潤せしめる結果、クランクケース内のモビール油は走行に相應じて漸次ガソリン含有量を増大するものである。而してガソリン混入の割合は、自動車の種類、荷重、燃料消費量、走行速度、走行哩數等と密接なる關係がある様に考へられる。第3表及び第1圖に於いて明らかなる如く粘度、引火點、蒸發減量等は使用自動車によつても著しく異なつてゐる。

その他殘留炭素、灰分、全酸價等は一般に増大し、沃素價は減少し、脂肪油を混合せる油に於いては、鹼化價は減少してゐる。

殘留炭素の増加に關しては J. C. Livingston, W. A. Gruce 兩氏 (Nat. Pet. News, 1936, **28**, No. 25, 24F~30D; Oil & Gas J., 1936, **35**, 62) により詳細に研究せられてゐるが、要するに殘留炭素の増加は内燃機關内の高熱の爲めモビール油の成分なる炭化水素の酸化、分解、重合等に因るものである。

灰分は褐赤色を呈し著しく増加してゐる、これは摩滅せる鐵粉の混入に因るものと推察される。

全酸價の増加は石油酸の生成に因るものにして大略、自動車の走行哩數に従つて増加する様である。

マンガンクロムセメントの耐蝕性 (第1報)

規格モルタルに依る耐蝕試験

秋 山 桂 一

著者は少量の酸化クロム及酸化マンガンを含む特殊ポルトランドセメントに關し研究を進め
遂次發表中である (工業化學雜誌, 昭 9, 37, 1297, 1439; 昭 10, 38, 1515, 1626; 昭 11, 39,
203; 昭 12, 40, 251)。其の第2報及第4報に於てマンガンクロムセメントは稀硫酸に對する抗抵
性が大なる事を報告した。然るに之等の試験に使用したるセメントは何れも實驗室に於て瓦斯爐を
以て試製されたものである故尙工業的に製造されたセメントに就ても試験し確める必要あるは云ふ
を待たない。マンガンクロムセメントの大規模製造試験は既に豐國セメント株式會社の名古屋工場
に於て行はれ興味ある結果が得られて居る。其等に就ては特殊ポルトランドセメントの研究報告
(工業化學雜誌参照)に順を追ふて報告する豫定である。本報告は前記の工業的製造試験に依り得
られたマンガンクロムセメントの耐蝕性に關し試験した所を他の報告と切離して纏めたものであ
る。此の耐蝕試験は豐國社名古屋工場の岡田千早氏と同社門司工場の富永邦太郎氏と著者とが別々
に行つた。著者は之等の三者の結果を對比研究した。本報に於ては規格モルタルに依る耐蝕試験結
果に就て考察を加へたい。

試 験 方 法 に 就 て

規格モルタルに依る試験は名古屋工場に於て行はれ、門司工場に於ては海水試験が行はれた。

名古屋工場の方では1%硫酸及15%硫酸マグネシウムの溶液中に各モルタルを浸漬したのであ
るが此の方法には次の様な缺點がある事を認めねばならなかつた。

1) 單に特殊セメントと普通セメントとを別の浸漬槽にしそれだけで各材令毎に容器を別にし
なかつた爲め均一性を失した事、例へば普通と特殊では液に作用される速度が異なるかも知れぬ。然
る時は短期の材令のものを浸漬槽から引上げた場合、後の溶液の濃度は特殊と普浸とでは異つて來
る筈である。そうなると長期硬化物に作用する液の濃度が異なる爲め侵蝕狀件に差異を來すことにな
る。それが爲めに時々溶液を追加補給又は入れ換へれば益々狀件に差異が起きて來る事は明瞭であ
る。従て後には此の方法を廢して最初から一定濃度の液を各モルタル毎に一定量加へ後は補給しな
い方法を取つたのであるが此處では上の様な多少不合理ある事を念頭に置く必要がある。

2) 次に各モルタルは最初7日間だけ水中硬化し次で直ちに各侵蝕液中に浸漬した。此の7日の
硬化だけでは稍早きに失し不都合ある事は後に到つて認めた爲め、後の試験では最初14日間水
中硬化させ次で各溶液に浸漬する方法を取つたのであるが此處では7日間硬化後浸漬した試験結果
に就て述べる。従て本當の耐蝕性をあらはして居るかどうか疑問がある。何となれば未だ充分に硬
化しない中に既に自然には起り得ざる濃厚液中に浸漬されたので之が充分硬化した後なら濃厚溶液
中に浸漬される事も化學工場では度々見受ける事である。

試 験 結 果

試料のセメントは別報（工業化學雜誌，昭 11，39，203）に於て述べたる NO-1 及 NS-1 で前者は普通セメント，後者は特殊セメントである。次の各表に試験結果を掲げる。

第 1 表 水中及 1% 硫酸中に浸漬したる規格モルタル強度 (kg/cm²)

材令	7 日	14 日		28 日		56 日		3 ケ月	
		水 中	硫 酸 中	水 中	硫 酸 中	水 中	硫 酸 中	水 中	硫 酸 中
セメント									
抗張力 { NO-1	38	40	40	46	46	45	43	51	48
NS-1	33	38	36	41	38	39	34	43	41
耐圧力 { NO-1	525	579	570	610	510	663	333	625	279
NS-1	426	493	466	499	409	530	233	498	302

第 2 表 1% 硫酸中浸漬モルタルの強度指數

材令	I				II			
	14 日	28 日	56 日	3 ケ月	14 日	28 日	56 日	3 ケ月
セメント								
抗張力 { NO-1	100	100	96	94	105	121	113	126
NS-1	95	93	87	95	109	115	103	124
耐圧力 { NO-1	99	83	50	45	108	97	63	53
NS-1	95	82	44	61	110	96	55	71

但し { I……各材令の水中強度を 100 とした場合の侵蝕液中浸漬モルタルの強度指數
 II……7 日強度を 100 とした場合の侵蝕液中浸漬モルタルの強度指數

第 3 表 15% 硫酸マグネシウム溶液中に浸漬したる規格モルタルの強度(kg/cm²)

材令	14 日	28 日	56 日	3 ケ月
セメント				
抗張力 { NO-1	41	46	51	54
NS-1	33	40	37	43
耐圧力 { NO-1	559	506	548	491
NS-1	444	458	437	412

第 4 表 15%硫酸マグネシウム溶液中浸漬モルタルの強度指數

材令	I				II			
	14 日	28 日	56 日	3 ケ月	14 日	28 日	56 日	3 ケ月
セメント								
抗張力 { NO-1	102	100	113	105	108	121	134	142
NS-1	87	98	95	100	100	121	112	130
耐圧力 { NO-1	97	83	83	79	107	93	104	93
NS-1	90	92	82	83	104	103	98	93

強度指數 I は各材令に於ける水中強度と侵蝕液中強度との比較にして耐蝕性の強弱を最もよく示すものと考へられ，II は侵蝕液中に於ける強度の増進或は減退を考察する上に於て便宜ある數値である。1% 硫酸の侵蝕作用は抗張力より見る時は特殊も普通も大差がない。特殊の方が幾分普通より耐蝕性が劣つて居る様に見受けられる。次に耐圧力に就て見るに 56 日迄は同様に特殊の方が悪

い成績を示しては居るが3月に至り普通より優れた成績を示した。15%硫酸マグネシウムの侵蝕作用は甚だ鈍く最初の間は稍増強作用を有する様にも思はれる。強度指数を見るに56日迄は兩者共大同小變であるが3月に至り特殊の方が稍優る様である。

元來規格モルタルの如く水量少い試験片を以て強度を見る時は此のマンガクロムセメントは全く特性を示さず普通セメントと大差ないのである。従て斯かる不利なる試験片に依る耐蝕試験に於ては特殊セメントが充分特性を發揮し得ない事は當然の様に思ふ。只長期に於ては漸次特性を發揮する様に思はれたが之は第2報の軟練モルタルに依る試験結果に於て明瞭に示されて居る。規格モルタルに依る強度試験が甚だ不合理なものである事は今や各方面に於て認識せられて居る所であり従て耐蝕性の比較も軟練モルタルに依り比較する事が最も合理的であると考へる。其等に就ては第2報に詳述する。

次に門司工場に於て行はれた海水試験は自然の儘海水中に放置したものであるから試験期(冬期)の気温に支配され養生温度低くなり更に之と同じく並行する清水試験を行つて居ない爲めに侵蝕抵抗は明瞭になし得ないが参考となる點尠くない。第5表は其の結果である。

第5表 海水中硬化強度 (kg/cm²)

		NO-1		NS-1		水	温
		規格モルタル	軟練モルタル	規格モルタル	軟練モルタル		
抗 張 力	水 量	6.6%	62%	6.6%	62%		°C
	1 日	29	8	33	14	濕空中	20
	2 日	30	11	32	14		8
	3 日	32	13	32	17		8
	7 日	30	17	27	18		8
	28 日	38	25	34	21		8
	聯結28日	37	24	38	23	空中	8
	56 日	42	30	35	30		9
	3 ケ 月	41	26	36	25		12
	6 ケ 月	30	19	32	19		18
耐 壓 力	水 量	6.7%	62%	6.7%	62%		
	1 日	390	55	484	86	濕空中	20
	2 日	416	66	468	102		8
	3 日	460	72	482	116		8
	7 日	502	117	530	148		8
	28 日	540	177	560	220		8
	聯結28日	622	203	642	257	空中	8
	56 日	606	229	594	249		9
	3 ケ 月	614	220	606	243		12
	6 ケ 月	656	229	574	216		18

海水試験に使用した軟練モルタルは規格型を用いたものである。第5表を見るに海水試験は充分長期間に渡り行はなければ結果の判断がつかねると云ふことが云へる。先にも屢々述べた様に規格モルタルの如き水量少き場合に於ては特性を發揮しない特殊セメントも軟練モルタルに依る時は初期強度頗る大きく長期も亦充分なる事を示して居り、酸化マンガンを及酸化クロムが鹽水により何等恐るべき影響を受けずして充分抵抗性ある事を示して居る。

要 旨

工業的大規模に製造されたマンガクロムセメントの耐蝕性に關し規格モルタル試験片を以て 1 %硫酸、15%硫酸マグネシウム溶液及海水中の硬化試験が行はれた。其等の結果に關し考察した。

元來規格モルタルの如き水量少き場合に於てはマンガクロムセメントは全く特性を發揮しない爲、規格モルタルの侵蝕試験結果に於ても亦充分の特性を發揮しなかつた。1 %硫酸中に於ては長期に於て普通セメントより抵抗性大なる事を認めた。15%硫酸マグネシウム溶液の侵蝕作用は甚だ鈍く最初は寧ろ増強作用もある模様であるが3ヶ月に至り侵蝕作用を示し、特殊の方が稍普通より優る模様である。海水試験に於ては特殊及普通の抵抗性の優劣はわからなかつた。

本誌験の結果よりして耐蝕試験は水セメント比の大なる軟練モルタルに依ることが合理的であると考へ引續き試験を行つた故其等に就ては第2及3報に於て述べることにする。

附記 本研究に就ては豊國セメント株式會社より甚大なる援助を受けた。同社取締役坂本信義氏の御好意並びに岡田千早技師及富永邦太郎技師に負ふ所大である。爰に厚く感謝の意を表する。

マンガクロムセメントの蝕性 (第2報)

軟練モルタルに依る耐蝕試験 (I)

秋 山 桂 一

規格モルタルの如き水量の少い試験體を以て耐蝕試験を行ふ時はマンガクロムセメントは充分其の特性を發揮しない事は既に第1報に於て述べた所である。よつて著者はマンガクロムセメントが充分特性を發揮する軟練モルタル即ち水セメント比の大なる試験體を以て耐蝕試験を行つた所マンガクロムセメントは化學的抵抗性に於て普通セメントよりも遙かに優れた特性を示し、實驗室に於て焼成したマンガクロムセメントより得た結果と全く同様なる結論に達した。

規格モルタルの如き水量の少い型打ちされた様なセメントの施工は實際上稀なことであり、且つ規格モルタルで耐蝕性が強いものでも軟練では甚だ弱い場合がある。此の事は耐蝕性が水密性のよい施工物程よいと云ふ説、即ち普通のセメントなれば耐蝕性はセメントコンクリートの透水性に逆比例すると云ふ説とも相通するものであつて、規格モルタルの様な強固な組織のものではコンクリートとした場合の耐蝕性を示さず、單に表面に生成した被覆物の剝離性に重大影響を持つと云ふものだけになる。従て耐蝕試験と云ふものは實際施工物に近き状態のもの、即ち水泡、氣泡を多

分に内部に藏する状態の試験體例へばコンクリート、或は軟練モルタルで試験すべきものであらう。

試験方法及試験結果

本報の試験は名古屋工場に於て行はれたものである。従て試験方法は第1報所載のものと同様で單に試験體が規格モルタルの代りに軟練モルタルが使用されたに過ぎない。規格モルタルの場合は7日間の軟化でも相當強固な組織となるが軟練モルタルでは水量が多い爲未だ充分強固な組織となるに至つて居ないのであつて其の時に侵蝕液中に液漬されるのであるから、規格モルタルの場合よりは一層劇しい優蝕作用が見られる筈であるが、それと同時に多少不合理な點がある譯である。即ち屢々述べた様に浸漬液に漬ける試験體は充分硬化したものを以てする方が合理的である筈で未だ水和が初期である時に侵蝕液に漬けると云ふことは不合理かも知れぬ。従て著者は次の第3報に於ては最初14間水中硬化を行ひ然る後に侵蝕液に漬ける方法を取つた。然し本報の結果に就ても亦興味ある事實を知る事が出来た。以下其の結果に關し考察を進めたい。

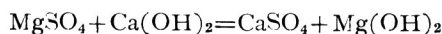
第1表 1%硫酸及15%硫酸マグネシウム溶液中に
浸漬したる軟練モルタルの強度 (kg/cm²)

材 令	NO-1			NS-1		
	水 中	1% H_2SO_4 中	15%Mg SO_4 中	水 中	1% H_2SO_4 中	15%Mg SO_4 中
7 日	80	—	—	80	—	—
14 日	112	73	139	119	66	117
28 日	142	76	148	148	95	160
56 日	143	28	116	147	43	124
3 ケ 月	151	4	75	148	22	108

第2表 浸漬モルタルの強度指數

		I				II			
		14日	28日	56日	3 日 月	14日	28日	56日	3 ケ 月
硫 酸 中	NO-1	65	53	20	2	91	95	35	5
	NS-1	55	64	29	16	82	119	54	27
硫 酸 マグネシウム 中	NO-1	124	104	81	50	174	185	145	94
	NS-1	99	108	84	73	146	200	155	135

硫酸マグネシウムはセメントの水和作用に依り生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と次式の如く



反應してモルタル表面に硫酸カルシウムの白色フィルムを形成するがモルタルの内部に對する作用は1%硫酸に比し比較的緩慢の模様である。

第1、2表より明かな様に本試験に於てもマンガクロムセメントは普通セメントに比し遙かに耐蝕性大なる事を示して居る。此點に關し著者は次報に於て一層詳細に實驗した所を報告したい。

附記 本研究に就ては豊國セメント株式會社より甚大なる援助を受けた。同社取締役坂本信義氏の御好意並びに岡田千早技師に負ふ所大なるものがある。爰に厚く感謝の意を表する。

マンガクロムセメントの耐蝕性 (第3報)

軟練モルタルに依る耐蝕試験 (Ⅰ)

秋 山 桂 一

第2報に於ては名古屋工場に於ける試験結果に關して考察した。該試験に於てはモルタルを侵蝕液に漬ける迄に7日間水中硬化させたのみである。著者は尙一層水中養生をしたものに對し試験する必要ある事を感じ、水中硬化を14日間として、然る後に侵蝕液に漬ける方法を採用し、尙試料の數を増して試験研究を行つた。侵蝕液は15% 硫酸マグネシウム溶液を廢して、1%及3%の硫酸を用ひ、侵蝕方法は各材令毎に容器を別として最初より一定量の硫酸を與へて、後では補給しない方法を採用した。其の詳細は別報(工業化學雜誌, 昭9, 37, 1439; 昭10, 38, 1626)に於けると同様である。依て本報の結果は第2報の結果と對比しても興味のある所と考へる。

試 料

著者は耐酸試験をなすに當り市販のセメントをも試料に加へる必要ありと考へ特殊、普通、市販品等合計12種のセメントを撰んだ。即ち次の如くである。

NO-1 及 NS-1 は既報の如く名古屋工場に於て大規模に焼成された普通セメント及特殊セメントの第1回試造セメントで兩者は對比されるものである。

NS-1b 及 NS-1c は第1回特殊クリンカーに3%の石膏を加へ試験ミルを以て微粉碎したセメントで、前者は門司工場で微粉碎したものであり、後者は當研究室に於て充分に微粉碎したものである。これはNS-1が稍石膏が多かつた爲めそれが耐酸性に悪影響を及ぼして居ては比較にならぬと考へ、普通セメントと同量の石膏を加へた特殊セメントを以てNO-1と比較すべきであると考へたのである。

NS-2 は名古屋工場に於て試造された第2回特殊セメントである。然るに第2回特殊セメントに對比すべき普通セメントはバツトが不安定であつた爲め比較すべき普通セメントが無い爲め之は他の市販のセメントと比較したい。

MO-5 は門司工場の普通セメント

PR-115 は市販の早強ポルトランドセメント (A 社)

PO-116 は市販の普通ポルトランドセメント (O 社)

PO-117 は市販の普通ポルトランドセメント (T 社)

MO-6 は門司工場に於て試験ミルで微粉碎した普通セメント

MO-5 及 MSL-5 とあるのは酸化クロム及酸化マンガンを稍多量にした場合は如何なる成績を示すかと考へ實驗室に於て試製し試験したものである。調合原料は門司工場に於て作り之を當研究室に於て焼成したもので、前者は普通セメント、後者は特殊セメントである。其の化學成分は次の如くである。

第1表 MOL-5 及 MSL-5 クリンカーの成分 (計算%)

名 稱	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	CaO	MgO
MSL-5 (特殊)	21.53	5.06	2.22	1.65	1.65	66.30	1.63
MOL-5 (普通)	23.13	5.33	3.14	—	—	66.55	1.18
但し	特殊 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =4.31, SiO ₂ /R ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃ +Mn ₂ O ₃ =2.03, S. H. M=2.09 普通 " =4.22, SiO ₂ /R ₂ O ₃ =2.72, H. M=2.13						

上記の調合原料を 1500°C に 30 分間焼成し、得たるクリンカーに 3% の石膏を加へて粉碎し其の小型強度を求めた結果に依ると短期は特殊の方が劣へて居り従來の成績と稍反した。尤も 14 日以後では特殊の方が普通に優つた強度を示したが之は化學成分の關係も一因をなして居る。第 2 表は其の強度試験結果である。

第2表 MOL-5 及 MSL-5 の小型強度 (kg/cm²)

試料 / 材令	1 日	2 日	3 日	7 日	14日	28日	42日	56日	84日
MOL-5 (普通)	24	48	64	110	128	155	202	221	231
MSL-5 (特殊)	21	43	54	88	155	231	220	223	236

試 験 結 果

上記の各セメントより軟練モルタルを作り 1% 及 3% 硫酸に浸漬し、水中硬化のモルタルと強度を比較をした。次の各表及各圖が其等の結果である。

第3表 軟練モルタルの水中硬化強度 (kg/cm²)

試料セメント	記 號	2 週	4 週	6 週	8 週	12週
第1回仕上普通セメント	NO-1	144	175	204	210	232
第1回仕上特殊セメント	NS-1	164	186	198	222	228
第1回特殊セメント	NS-1b	182	197	228	236	234
第1回特殊セメント	NS-1c	223	273	295	300	296
第2回仕上特殊セメント	NS-2	170	183	196	212	234
門司工場普通セメント	MO-5	151	214	221	214	228
A社早強セメント(市販品)	PR-115	216	234	245	250	241
O社普通セメント(市販品)	PO-116	180	203	218	220	232
F社普通セメント(市販品)	PO-117	97	147	131	172	—
門司工場普通セメント	MO-6	177	212	226	199	234
試製普通セメント	MOL-5	123	170	202	221	231
試製特殊セメント	MSL-5	155	210	220	223	236

第4表 1% 及 3% 硫酸中浸漬モルタルの強度 (kg/cm²)

試料セメント	記 號	1% 硫酸中			3% 硫酸中			
		6 週	8 週	12週	4 週	6 週	8 週	12週
第1回仕上普通セメント	NO-1	87	75	0	118	54	26	0

第1回仕上特殊セメント	NS-1	178	169	167	155	109	82	41
第1回特殊セメント	NS-1b	184	175	140	163	120	89	27
第1回特殊セメント	NS-1c	239	219	179	221	154	117	77
第2回仕上特殊セメント	NS-2	165	162	139	159	105	82	42
門司工場普通セメント	MO-5	140	85	0	117	66	64	0
A社早強セメント(市販品)	PR-115	181	146	75	147	92	64	30
O社普通セメント(市販品)	PO-116	130	95	15	127	65	32	0
T社普通セメント(市販品)	PO-117	108	75	—	109	55	0	—
門司工場普通セメント	MO-6	98	124	21	125	90	44	0
試製普通セメント	MOL-5	80	65	20	94	61	21	14
試製特殊セメント	MSL-5	193	150	105	168	126	80	63

第5表 1%硫酸中浸漬モルタルの強度指數

試料セメント	記 號	I			II		
		6 週	8 週	12週	6 週	8 週	12週
第1回仕上普通セメント	NO-1	43	38	0	60	52	0
第1回仕上特殊セメント	NS-1	90	75	73	108	103	102
第1回特殊セメント	NS-1b	81	74	60	101	96	77
第1回特殊セメント	NS-1c	81	73	60	107	98	80
第2回仕上特殊セメント	NS-2	84	76	59	97	95	82
門司工場普通セメント	MO-5	63	40	0	93	57	0
A社早強セメント(市販品)	PR-115	84	58	31	84	68	35
O社普通セメント(市販品)	PO-116	60	43	4	72	53	8
T社普通セメント(市販品)	PO-117	82	44	—	111	77	—
門司工場普通セメント	MO-6	43	38	9	55	70	12
試製普通セメント	MOL-5	44	29	9	62	51	16
證製特殊セメント	MSL-5	88	67	44	124	97	68

第6表 3%硫酸中浸漬モルタルの強度指數

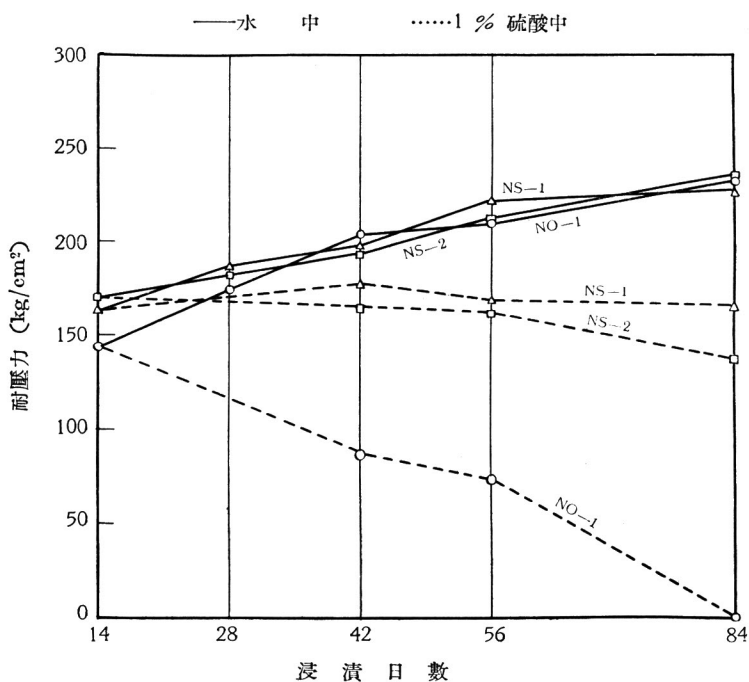
試料セメント	記 號	I				II			
		4 週	6 週	8 週	12週	4 週	6 週	8 週	12週
第1回仕上普通セメント	NO-1	67	26	12	0	82	46	22	0
第1回仕上特殊セメント	NS-1	83	55	37	18	95	67	50	25
第1回特殊セメント	NS-1b	84	52	38	11	90	66	49	15
第1回特殊セメント	NS-1c	81	52	39	25	99	69	53	35
第2回特殊仕上セメント	NS-2	87	54	39	18	94	62	48	25
門司工場普通セメント	MO-5	55	30	31	0	78	44	42	0
A社早強セメント(市販品)	PR-115	63	38	26	12	68	43	30	14

{	O社普通セメント(市販品)	PO-116	63	30	15	0	71	35	18	0
	T社普通セメント(市販品)	PO-117	65	42	0	—	112	57	0	—
	門司工場普通セメント	MO-6	59	40	22	0	71	51	25	0
{	試製普通セメント	MOL-5	55	30	10	6	73	48	16	11
	試製特殊セメント	MSL-5	78	53	36	27	108	81	52	41

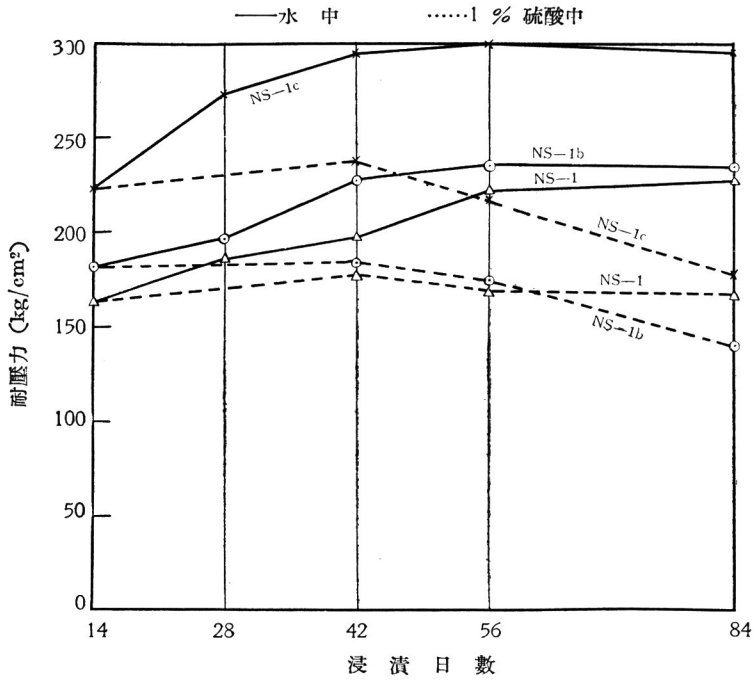
以上の諸結果に就て考察するに先づ順序として1%硫酸の侵蝕作用に就て考へたい。

第1圖は特殊及普通の仕上セメントに就て其の化學的抵抗性を示して居る。即ち4週以後に於ては普通、特殊共に水中強度は大差がないが1%硫酸中では大差があることが認められる。硫酸中に

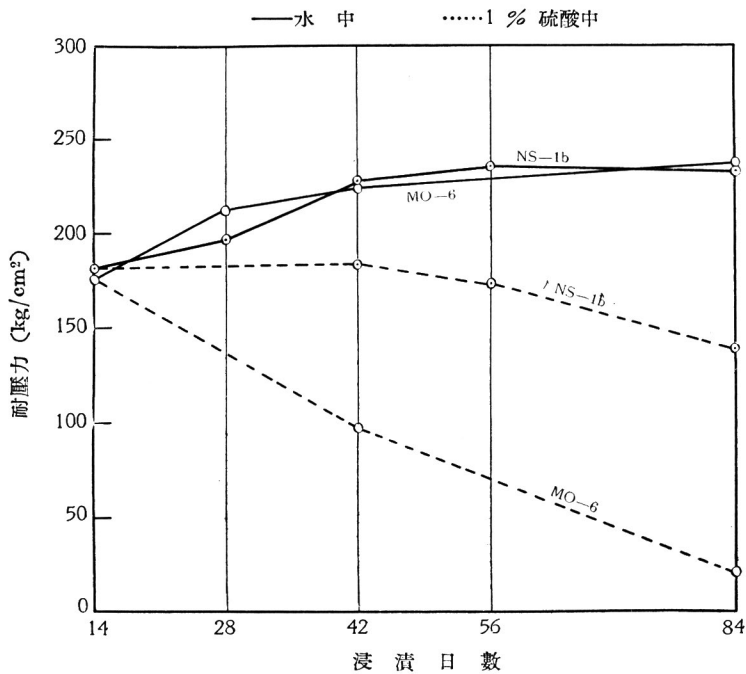
第1圖 水中及1%硫酸中浸漬モルタルの強度

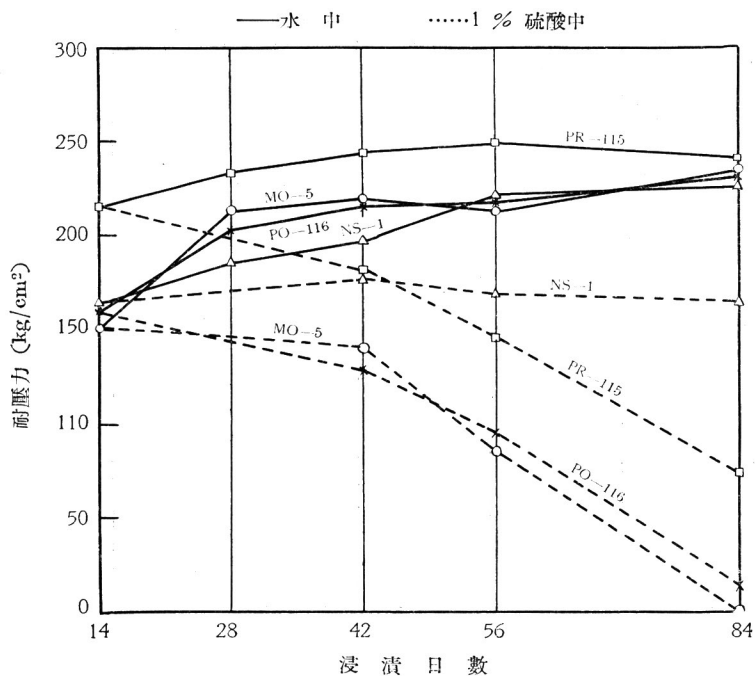


於ては特殊セメントは斷然強い。12週の如きは普通セメントが既に強度零なるに對し特殊は何れも100kg/cm²以上の頑強なることを示して居る。之を強度指數(第5表及第6圖參照)より見るに12週に於て硫酸中強度はNS-1に於て水中強度の73%を保有し、NS-2に於て59%を保有して居る。更に水中2週強度を基礎として考ふるなれば(強度指數II參照)特殊はNS-1に於て反て強度を増進し、NS-2に於ても水中強度の82%を示して居る。即ち18%しか強度の減退が無く、普通セメントの100%減退より見れば雲泥の差がある。斯くして工業的に製造されたマンガンクロムセメントは豫期の如く化學的抵抗性に於て充分優れたものであると云へよう。次に粉末度を異にせる特殊セメントの耐酸強度に就て比較したのが第2圖の如くである。之等3種の特殊セメントの物理性は別報工業化學雜誌に詳述の豫定である。第2圖に見るが如く特殊セメントに於ても微粉碎した高強度のもの程耐酸強度もよい様に見受けられるが三者とも大差がない。強度指數も相

第2圖 水中及1%硫酸中浸漬モルタルの強度 (kg/cm²)

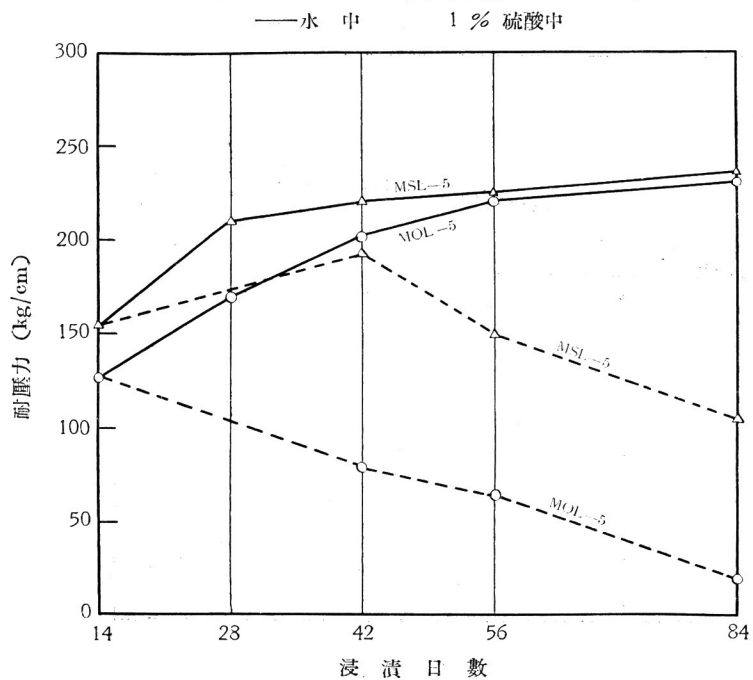
前後して居る。第3圖は門司工場に於て第1回特殊クリンカーを微粉碎したもの (NS-1b) と同工場の普通クリンカーを同様の方法で微粉碎したもの (MO-6) との比較試験で此圖でも特殊は

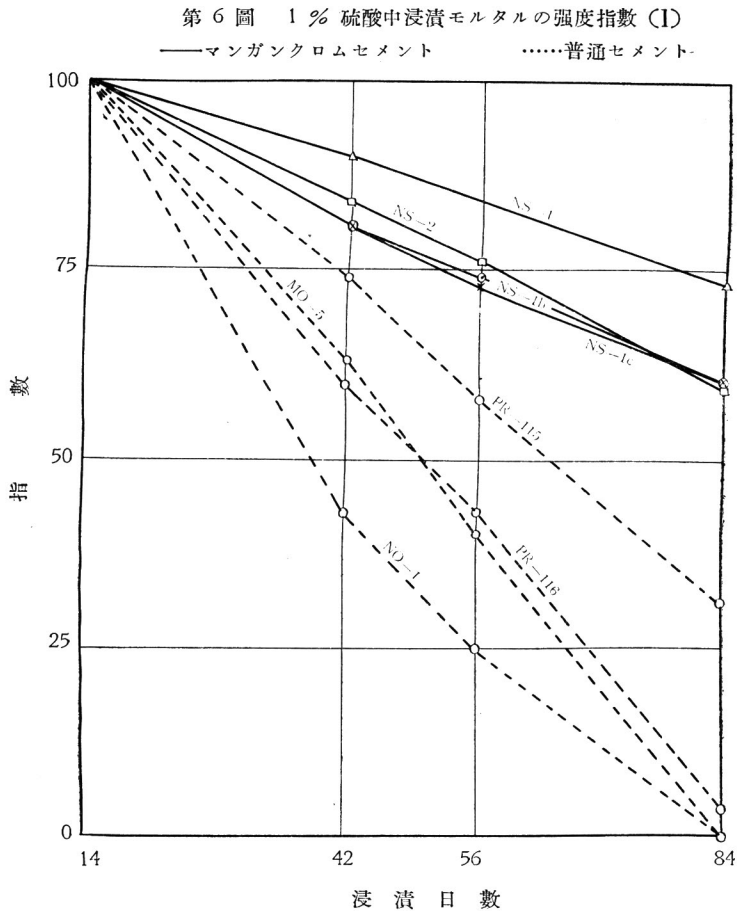
第3圖 水中及1%硫酸中浸漬モルタルの強度 (kg/cm²)

第4圖 水中及1%硫酸中浸漬モルタルの強度 (kg/cm²)

斷然普通に優る事を認むる事が出来る。12週に於ける普通セメントの強度指數(I)は9であつて問題にならない(II)も亦12で問題にならぬ。第4圖はNS-1と市販の各普通セメントを比較

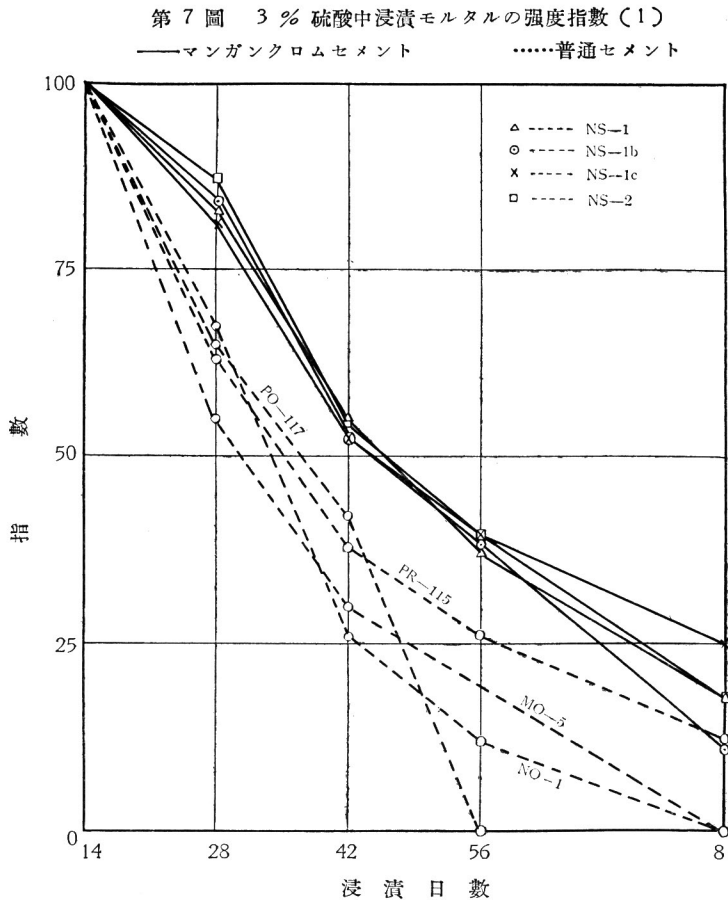
第5圖 水中及1%硫酸中浸漬モルタルの強度





したものである。普通セメントが12週に於ては1%硫酸中強度が零になる傾向あることはNO-1と同様である。然し早強セメント (PR-115) は水中強度最も良く耐酸強度も普通セメントよりはよい。勿論NS-1には劣る。従来早強セメントは耐酸性が悪い様に云はれて居たが本実験に於ては異つて居る。此の事は著者の別な試験 (別報に報告の豫定) に於ても認められて居る。従てマンガンクロムセメント、早強セメント等が耐酸性がよいのは一面に於て出来上りモルタルの水密性がよい事にも一因があるかと考へる。此の早強セメントの強度指數は12週に於て (I) は31, (II) は35を示し普通ポルトランドセメントよりは良好であるがマンガンクロムセメントには遙かに劣つて居る。次に第5圖の結果はMOL-5及MSL-5の比較試験で之も亦従前同様の事が云へる。然し酸化クロム及酸化マンガンあまり多量に入れることも考へものである。斯くして1%硫酸に対する抵抗性はマンガンクロムセメントは斷然優秀であることを認め得らるゝであらう。

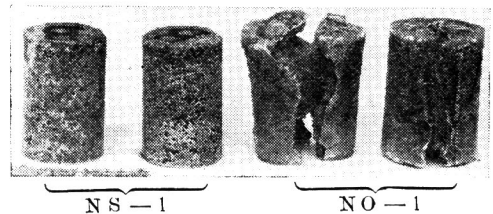
次に3%硫酸の侵蝕作用を見るに此の場合は酸があまり濃過ぎて各モルタルが一様に早く侵蝕され充分の特性があらはれない。これは強度指數を以て考察した方が宜しい。第7圖は強度指數 (I) の曲線で特殊セメントは一様に普通セメントの上位にあるが強度の低下の傾向は普通セメントと類似して居る。此の場合に於ても市販早強セメントは特殊セメントと普通セメントの中間に位し耐酸



性は普通セメントより良い事を示して居る。斯くして3%硫酸はあまりに強烈にしてマンガンクロムセメントの特性を破壊する傾向があると見られる。

最後の第8圖の寫眞は NS-1 及 NO-1 を1%硫酸中に12週間浸漬した時の侵蝕状況を示すもので特殊が殆ど浸漬前の状態を保つに反し普通は猛烈に侵蝕せられ膨脹龜裂した。

第8圖 1%硫酸中に12週浸漬したるモルタルの状態



第2及3報の要旨

軟練モルタルに依り1%硫酸、15%硫酸マグネシウム、3%硫酸に對する耐蝕試験を行つた。規格モルタルに依る試験と異り軟練モルタルに依る時は各セメントの特性を明瞭に知る事が出来た。従て耐蝕試験は軟練モルタルを以て行ふべきであると思ふ。

本試験に依る時はマンガンクロムセメントは普通セメントに比し1%硫酸に對し長期に於て斷然大きな抵抗性ある事を示した。即ち12週間に於て硫酸中硬化モルタルの強度が普通セメントが零となる時マンガンクロムセメントは同材會の水中強度の60~75%を示した。即ち40~25%しか

強度は低下しない事を知つた。15%硫酸マグネシウム溶液の作用は1%硫酸に比し稍緩かであるが此の際に於ても特殊の強度指數(I)は3ヶ月に於て73を示し普通の50に較べ優れて居た。更に(II)に於ては前者135に對し後者は94を示した。3%硫酸は稍濃厚に過ぎ各セメントに激しく作用し其等のセメントの特性を破壊する傾向があつた。勿論此の場合に於ても特殊の方が普通より優れて居たが侵蝕の速度は兩者共に早かつた。次に本實驗に於て市販の早強セメントは普通のポルトランドセメントよりも耐蝕性大なる事を示した。勿論マンガンクロムセメントよりは劣つて居るが、此の事は耐蝕性がモルタルの水密性に影響される事が大なる事を示すものであらう。即ち早強セメントはプラスチックであり且つ粉末度高き爲め充分水密性高きモルタルが得らるゝ事となり耐蝕性が大となるものと考へられる。此の考へはマンガンクロムセメントにも適用出来る。即ちマンガンクロムセメントは既に屢々述べた數に非常にワーカブルであり非常に早く水密なモルタルを作り易い。即ち早く密な組織を造る爲め侵蝕溶液に對する抵抗性が大きくなるのであつて之が充分一因となつて居るかと考へる。

斯くして本研究に依れば工業的に大規模に製造されたマンガンクロムセメントは稀硫酸、硫酸マグネシウム等の侵蝕溶液に對し、普通ポルトランドセメントよりは遙かに大なる抵抗性を有することは明かである。

附記 本研究に對し豊國セメント株式會社より甚大なる援助を與えられた。又同社取締役坂本信義氏より種々御援助を與へられた。爰に深甚の謝意を表する。尙實驗に當り彦根元男氏、岸田良一氏の助力を得た事に對して併せて謝意を表する。

〔講 義〕

本邦アルミニウム工業概説 (II)

宇 野 昌 平

(早稲田大學理工學部應用化學科)

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 (續)

Bayer法に於ける使用ボーキサイトはその中の SiO_2 含有量が重大であることは繰返し述べて來たが米國では 6~7% SiO_2 迄のボーサイトを使用し優良ボーキサイトの豊富な歐洲では普通 5% 以下のものが使用されてゐる。アルミニウム工業でボーキサイトの賣買には SiO_2 の或る所定量 (例へば 3%) を超過する毎に或る減額率が掛かる有様である。歐洲では原礦ボーキサイトの Al_2O_3 58%, SiO_2 3% を標準にしてゐる。數字が少しく古いが 1926 年南佛に於ける埠頭渡し價格は前記標準品に當り 50~75 フラン (當時 1 フラン 8 錢として 4~6 圓) を稱へてゐたが Al_2O_3 1% を増す毎に 1 フランを増し SiO_2 1% を増す毎に 2 フランを減ずる。そしてこの計算は 0.1% の桁まで行ふことになつてゐる。

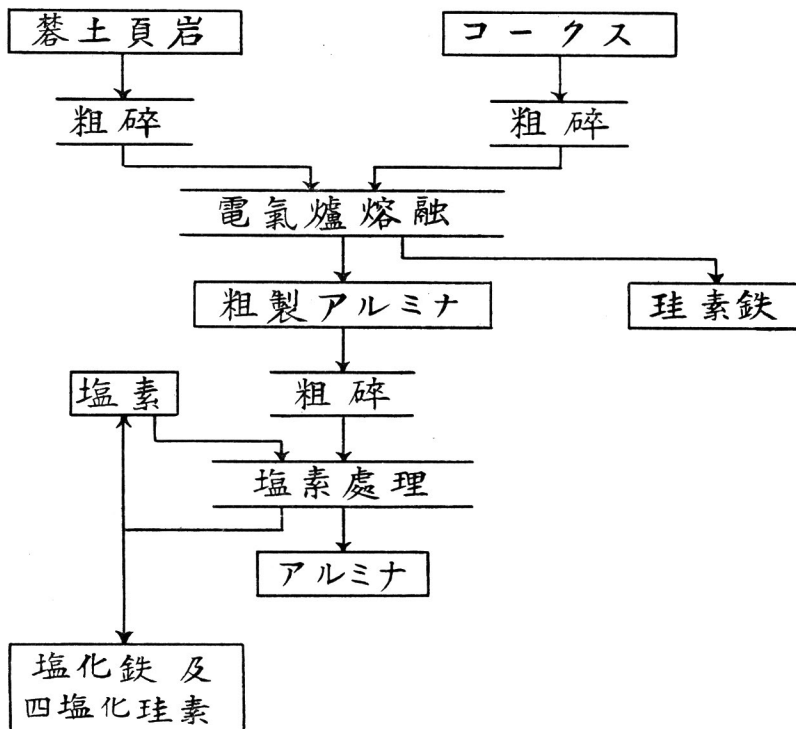
斯くの如く Bayer 法によるアルミナの製造に於て使用するボーキサイトは品質の上で可成りの制限を受ける。高級ボーキサイトはフランス其他に相當あるが之を産出しない國では低級ボーキサイトでも使用し得るやうな方法を盛んに考究して來た。そして珪酸及酸化鐵の多い様なボーキサイトは濕式では先づ見込みがない處から何れも乾式法或は乾濕連結法を採用してゐる。乾式法では Hall 法及び Haglund 法, 乾濕連結法では Pederson 法が知られてゐる。

本邦に於ける乾式二方法。 滿洲にある礬土頁岩が Al_2O_3 40~60%, SiO_2 15~35%, Fe_2O_3 5~15% といふ組成であるのでこれの利用法として鈴木庸生氏が Hall 法に一改良を附した方法を研究し日滿アルミニウム株式會社の設立となつたのであるが同社は其後都合によつてギリシヤ方面からボーキサイトを輸入することとなり滿洲の礬土頁岩は滿鐵で研究して來た同様乾式法によつて滿洲輕金屬股份有限公司に於て使用することとなつた。これが本邦及び滿洲で行はれんとする乾式アルミナ製造法の二つである。

アルミナ原礦を充分な炭素質材料と混じて電氣爐で熱し Fe_2O_3 , SiO_2 及び TiO_2 等を還元して珪素鐵とし爐底に沈め純粹な熔融アルミナを得ることは Hall 氏が考案したが電氣エネルギーの消費の大きい事とアルミナが充分純粹でなく酸化物 (Fe_2O_3 , SiO_2) として計算して 3~7% 位の珪素及び鐵を含有する事が缺點である。このアルミナの精製に就ては多くの方法が提案されたがその中で Aluminum Co. of America の改良法に次の様なものがある。即ち爐から熔融アルミナを流出させるとき直ちに壓搾空氣又は過熱蒸氣で吹き飛ばすのである。そうするとアルミナは小さな空洞の球となる。その大きさは細かい砂位から大きいもので 3~5mm で厚さは 0.25mm 以下の薄い

膜である。この時不純物の一部が燃焼又は揮發して減少するが更に長時間 10 %位の硫酸で洗ふと 99.75 % Al_2O_3 位まで純粹にする事が出来ると云ふ。處が鈴木庸生氏は粗アルミナ熔塊を鹽素ガスで處理し鐵及び珪素を鹽化物として揮發し去る方法を考案した。これは粗アルミナ中の不純物が金

日滿アルミニウム株式會社法圖解



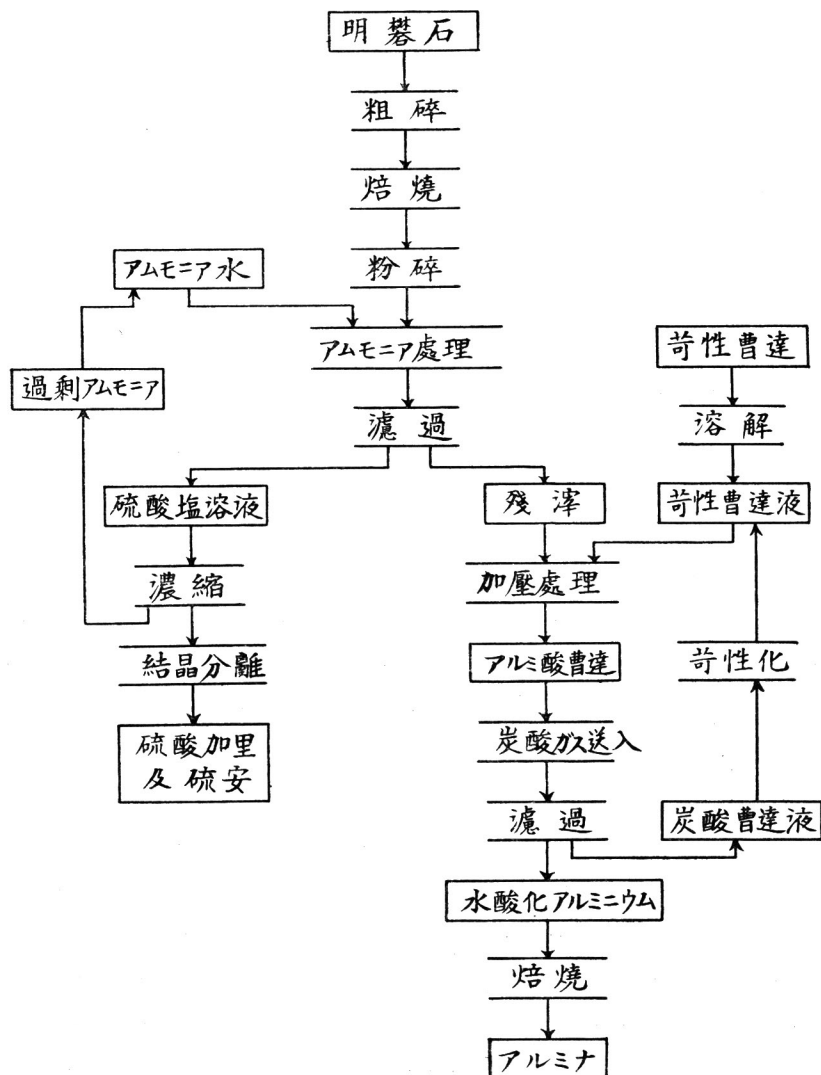
屬狀の鐵、チタニウム及び珪素であるからこれが鹽素と 200° 以上で容易に反應し更に生じた鹽化物 FeCl_3 , TiCl_4 , SiCl_4 , 等が何れも揮發性であることを利用したもので粗アルミナは之等の不純物によつて結合され硬い塊であるが鹽素處理の後には碎け易い純アルミナとなり容易に粉末にすることが出来且つ熔融氷晶石に能く溶解する利益がある。要するに本法は Hall 氏の方法により得た粗アルミナに鹽素による精製の一階段を加へたものである。礬石の還元熔融は 2500°C 位で 1.5 ~ 2時間、鹽素處理は $500 \sim 600^{\circ}$ で 3 ~ 4時間であるから礬石からアルミナ迄 15 ~ 18 時間位で出来、鹽素處理後は Al_2O_3 99.9 % 以上で不純物としては Si が 0.02 % 鐵は 0 に近くチタニウムは 0.07 % 位であるといふ。

滿鐵の考案した方法は始め Hall 法によつてアルミナを熔融狀態で得、直ちに多量の水の中に注ぐか或は水流に激突させて純白の多孔質の脆い塊となし之によつて夾雜物は易溶性に變るから薄い酸で洗ふのである。即ち此の方法も熔融アルミナの精製操作に於ける一改良である。

明礬石を利用する 2 方法。 日本電氣工業株式會社と住友アルミニウム精鍊株式會社との 2 會社

は前述の様に朝鮮の明礬石を使用してアルミナを製造してゐる。その方法は前者はアムモニアで分解させる方法であり後者は硫酸で溶かし鹽基性の加里明礬を再生させる方法を採用した。今その大要を説明すると日本電氣工業株式會社の方法は東京工業試験所に於て田中弘氏が研究した方法を更に改良したものである。明礬石を先づ $550\sim 600^{\circ}\text{C}$ で焙焼してその結晶を破壊し $1.5\sim 6.0\text{N}$ のアムモニア水で處理し硫酸根を硫酸として浸出させると同時に硫酸加里も溶かし出す。濾過後濃縮して硫酸及び硫酸加里を結晶せしめるから明礬石中の硫酸根及び加里分は有効に利用される。アムモニア水處理を終へた殘滓は明礬中のアルミナを主とし酸化鐵及珪酸をその儘含んでゐる。田中弘氏の始めの考案によると以下を亞硫酸法に依つて處理するやうになつてゐるが日本電氣工業株式會社

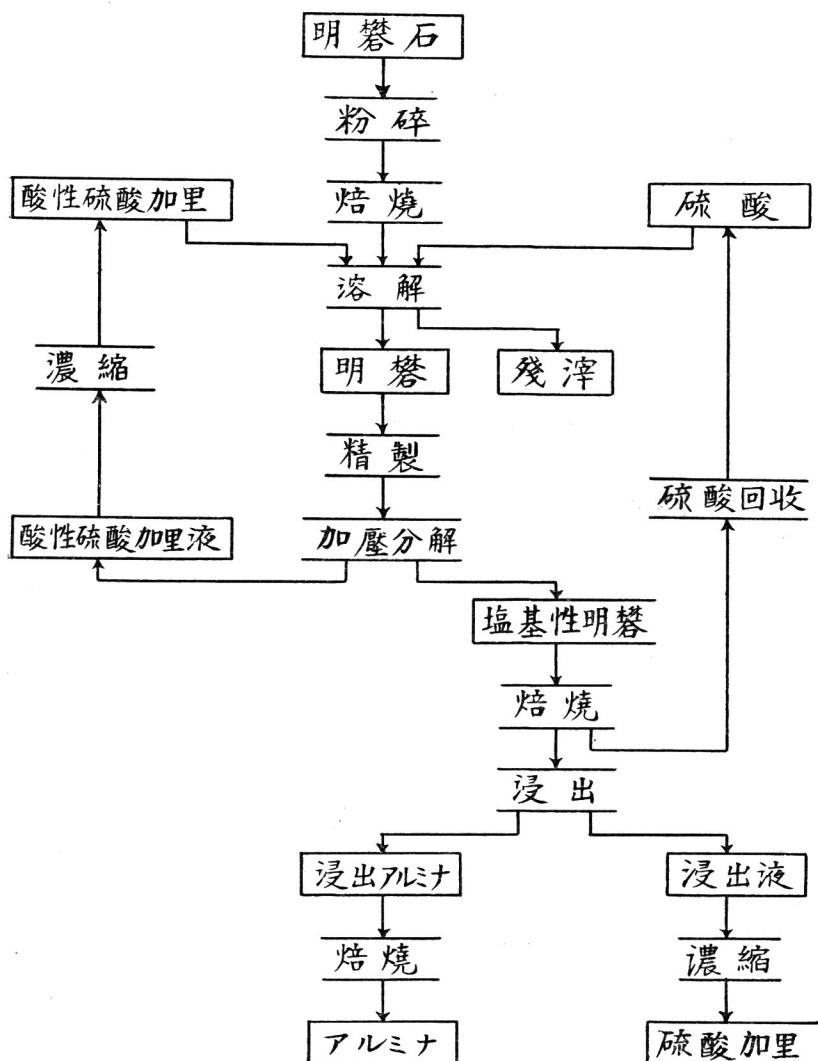
日本電氣工業株式會社法圖解



では苛性アルカリで処理する前述の如き Bayer 法によつてゐる。アムモニア水による処理が完全に硫酸根を浸出しないから苛性曹達を使用した場合に芒硝を生ずる。之は苛性曹達溶液の循環中に苛性化が容易でない。又明礬中の珪酸は全部残渣に入つて来るからアルミナとの割合は原礬中のそれと少しも變らずボーキサイトの場合と比較すると相當大きな割合になる。この珪酸によるアルミナ損失が起れば明礬中のアルミナの大半を失ふ筈であるが然しアルカリ処理を實行して居る所を見るとボーキサイト中の珪酸が多く非晶質であるに對し明礬中の夫れは結晶質でアルカリに對する溶解性の少いといふ事實が有利に現れてゐるのであらう。同社に於ては苛性加里を使用する方法に變更したと聞くが前述の點に關聯あるものと想像する。

住友アルミニウム精鍊株式会社の方法は同じく明礬を焙焼した後酸性硫酸加里及び硫酸で溶解さ

住友アルミニウム精鍊株式会社法圖解

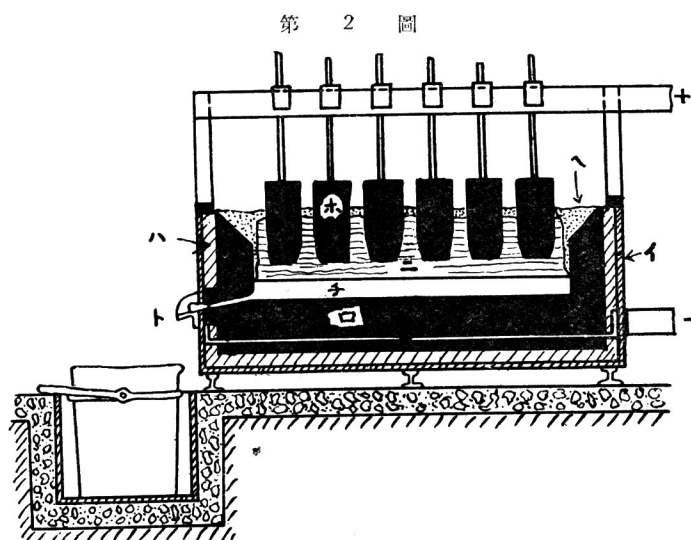


せた珪酸を廢棄し溶液よりは加里明礬を得るが遊離硫酸量を極く僅かにして加壓罐で $140\sim 160^{\circ}$ 位に加熱すると加水分解が進行して酸性硫酸加里を溶液中に残し鹽基性の加里明礬即ち人工的の明礬石が沈澱する。此の時硫酸鐵は分解せず殊に第一鐵なれば沈澱に附着することはない。結局以上の操作は明礬石の精製をやつたわけである。これを焙焼して硫酸アルミニウムを分解させ水で硫酸加里を浸出し純粹なアルミナを残す。この焙焼によつて硫酸根は SO_2 として出るからこれを硫酸にしなければならぬ。

磷酸礬土礦の利用法。 磷酸礬土礦の利用に就いては古くから研究はされてゐたが磷酸とアルミナを有効に利用する完全なものがなかつたが最近加藤與五郎博士によつて研究された方法が大日本製糖株式會社の傍系會社設立の計畫となつてゐる。之に關聯すると思はれる加藤氏の特許は多數見られるがその計畫で採用せんとする方法の詳細な事は未だ發表がない。

VII. アルミナの電解

アルミニウムは氷晶石其他の熔融浴中にアルミナを溶解させ 950° 位で電解して製造する。電解槽は第2圖に大略を示したが多くは角形で比較的に淺い。外側は鋼板で包み其内側に厚い炭素層を充填して裡張りとする。圖中の(イ)が鋼板で(ロ)が炭素裡張りである。又その間に耐火煉瓦(ハ)を入れて熱の絶縁をすることもある。炭素裡張りの内に $15\sim 25\text{cm}$ の厚さに熔融鹽(ニ)があるが側壁に接して居る部分は凝結して居る。更に其上部には通常アルミナの粉末が覆ふてあつて熔融鹽自身



は直接外へ曝露して居ない。太く短かい炭素陽極(ホ)が數列に多數上から釣つてある。この炭素陽極は電解中次第に消耗されるからそれと共に位置を下げてゆく。陽極は炭素裡張りの爐底の部分であるが之に電流を導入するには大きい電流であるから抵抗の少い様に注意しなければならず、種々な方式が用ひられる。例へば鋼格子或は小數の太い直立の鋼棒を爐底から或は側壁から炭素中に埋め或は炭素塊

を各陽極の下に對立させ其上に炭素を填めるが如きである。炭素裡張りは石油コークス、ピツチ等を煉り合せ敲き填めるもので其厚みは側壁で $20\sim 30\text{cm}$ 、爐底では更に厚い。電解によつて出來たアルミニウムは熔融狀で爐底に(チ)の如く集まるから爐底に近い側壁に設けた熔融アルミニウムの流出口(ト)から取り出す。2~3 の電解槽の大きさ及び操業の例を挙げると

槽の大きさ	電 流	D_A	溶電壓	C_{eff}
1. 外 $7' \times 4' \times 2\frac{1}{2}'$	7000~15,000 amp.	60~180 amp/dm ²	6~8 Volt	60~95%

2.	—	8,000	130	6.3	79
3.	{ 外 $8' \times 4\frac{1}{2}' \times 2\frac{1}{2}'$ 内 $6' \times 3' \times 6'$	14,500	100	6.5~7.5	71

電解の進行と共にアルミナが減じて行くが或程度以下になると陽極効果を生ずるから時々熔融鹽上のアルミナを押込んで飽和に保つ様にななければならない。溶剤として使用する氷晶石或は螢石等は理論上減少しない筈であるが事實は操業上の損失を免れ難い、分解電壓は Fedotieff 及び Iljinsky 兩氏によつて氷晶石にアルミナを熔融したもので 2.1~2.2 volt と測定された。Richards 氏が測熱値から算出した所によると諸成分の分解電壓の略値は NaF 4.7 volt; AlF_3 4.0 volt; Al_2O_3 2.8 volt で大體を知り得る。即ちアルミナのみが分解される筈である。

電流效率は大小種々あり得る電流損失の主因は金屬霧と短絡とである。兩電極間の距離は 5~10 cm 位しか離れて居らず且つアルミニウムの融點より餘程高いから金屬霧による損失は少くない。距離の調節は陽極の高さで行ひ陽極の消耗は各極一様になり難いから自然短絡は免れ難い。兩極間の距離を大きくすれば是等の缺點は避けられるが其の代りに浴電壓が高くなる。それ故電流效率の良いのが必ずしもエネルギー效率が良いとも限らない、是等の事情で 90 % の様に大きい電流效率を採る處も 70 % で我慢する工場もある。電氣エネルギーに就いても亦同様の關係がある。次にアルミニウム 1t 製造するに要する原料其他を掲げたが之によつて上記の概念を與へるが細かい所は各工場の模様で異つてゐる。

第4表 アルミニウム 1t の生産に要する原料

ボーキサイト	4 t	}	アルミナ	2 t	}
石炭	10 t		氷晶石	0.9~0.12 t	
苛性曹達	1 t		電極	0.5~0.8 t	
			電力	2,5000~30,000 K. W. H	

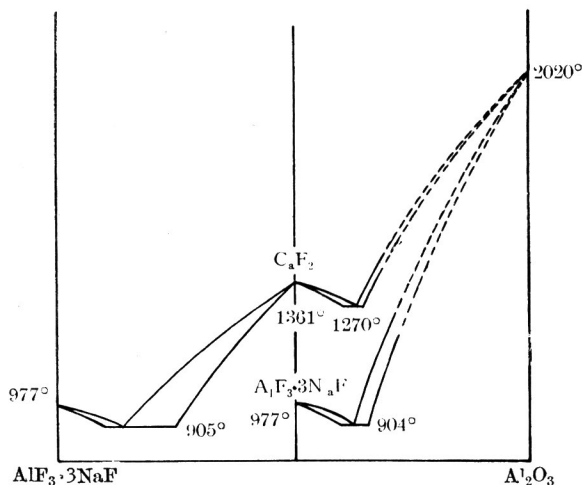
電解浴に就て アルミナの電解に於ける浴は AlF_3 -NaF の熔融浴にアルミナを溶解したもので AlF_3 と NaF の割合は $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ (氷晶石, Cryolite) 或は之より稍 NaF を多くする。それは氷晶石に NaF 及び AlF_3 の何れを加へても融點は低下するが AlF_3 はアルミナの溶解度を減少させるからである。又之に CaF_2 (螢石) を加へることもあるが加へても $\text{Na}_3\text{AlF}_6 : \text{CaF}_2$ を 64:36 以上にはしない。熔融浴にアルミナを溶かす割合は $\text{Na}_3\text{AlF}_6 : \text{Al}_2\text{O}_3$ の比が 80:20 から 75:25 の程度を實用してゐる。電解熔融浴としては (1) 熔融點が成るべく低い事。(2) 比重が輕くて速くアルミニウムを沈降させる事及び (3) 電氣傳導性が良い事等が要求される。尙電解浴の性質としては粘度や熔融鹽とアルミニウムとの界面張力等が重要な因子を爲すであらう。然し茲では上の三性質に就いて説明する。

熔融點。 電解浴を Na_3AlF_6 - CaF_2 - Al_2O_3 の三元系と考へ其の融點を先づ考へよう。 Na_3AlF_6 の熔融點に就いては多數の測定が發表されたが 1000° 附近で最高 1023° 最低 975° で 50° の差がある。龜山、増田兩氏は昭和 3 年 1014° と測定した。 CaF_2 及び Al_2O_3 は Pascal, Jouniaux 兩氏によると夫々 1361° 及び 2020° であり、兩氏による二元系の融點圖は第 3 圖の様に一つ宛の共

融點があり且つ固溶體を作る事を示してゐる。更に之を基にして得た三元系の融點圖は第4圖の如くである。實用の組成は第4圖中の ABCD に囲まれた範圍であるが之は熔融點の最も低い範圍であつて良く理論に合致して居る事が判る。然し共融點の溫度や組成の詳細に就いては測定者の結果が一致して居ない。Pascol 氏等による三元共融點は 868° で其組成は次の様である。

Na_3AlF_6 59.3 %, CaF_2 23.0 %, Al_2O_3 17.7 %

第 3 圖



比重。 アルミナの電解を行ふ時は電

氣爐の底が陰極となるのでアルミニウムが熔融状態に於て熔融浴より重く常に液底に沈んでゐることが必要であつて若し金屬の方が軽くて液面に浮び上るのでは折角生成した金屬は陽極で酸化されて不可である。熔融アルミニウムの比重は溫度に對して殆んど直線的に變化する。

Edwards 氏によると 1000° で 2.289 である。電解熔融浴の比重は之より小でなければならぬ。Pasca 氏等は氷晶石の比重は 995° で極大點に達し 2.220 である

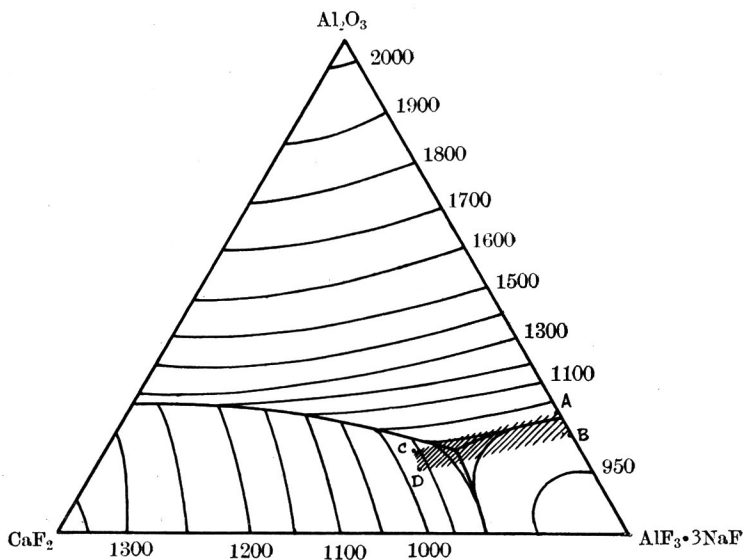
と云ふが龜山氏等の實驗ではこの點は認められぬ。Edwards 氏の著書には 1000° で 2.095, 1050° で 2.048, 1100° で 2.000 と出てゐる。電解浴に CaF_2 の量を増すときは融點は著しく降下するが比重が大きくなり 23 % 以上になると 950° でアルミニウムの比重より大きくなる。従つて電解浴中の CaF_2 の量には一定の限度があるわけである。

AlF_3 を加へると前述の如くアルミナの溶解度を減少するが比重を軽くする利益がある。熔融鹽とアルミニウムとの比重の差が大きいが普通 0.1 あれば分離は完全に行はれるといふ。

電導度。 實用電解浴の比電導度(κ)として擧げられた數値は 19 或は 3.3 等がある。Arudt 及び Kaass

兩氏の研究によると $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の κ は Al_2O_3 含量に比例して減少し其直線を Al_2O_3 100%

第 4 圖



に補外すると殆んど $\kappa=0$ になるから此混合物中の Al_2O_3 は唯稀釋劑であるのみで電氣傳導は Na_3AlF_6 のみが與へること並びに $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{NaF}$ 系即ち AlF_3-NaF 系の κ は NaF に比例する故 Na_3AlF_6 の電導に貢獻するのは主として Na^+ であつて AlF_6^{3-} の方は貢獻が殆んど無い事等が報告されて居る。

VIII. アルミニウム製造に於ける副原料

ボーキサイトより Bayer 法によつてアルミナを製造し更に電解によつてアルミニウムを製造する際に直接間接必要な材料の概念は先に示した第4表によつて得られる。即ち 1t のアルミニウムを生産する爲に 16.1t の直接間接の材料を必要とする。ボーキサイト 4t からアルミナ 2t が生産されこの 2t のアルミナの電解によつてアルミニウム 1t が出来る。アルミナを電解するときにはアルミナ中の不純物も亦大部分還元されてアルミニウムの中へ入つて合金を作る。假に 0.1% の不純物がアルミナ中にあるとすれば之から得られるアルミニウム中の不純物は 0.2% に近くなる。同時にアルミナの製造費の高低はアルミニウムの製造中に 2 倍になつて入つて来る。假へばアルミナ 1t の生産費を 50 圓安くすればアルミニウム 1t の製造費は他の経費が同じでも 100 圓廉くなつて来る。斯かる理由からアルミニウム工業にはアルミナの最も純粹なものを廉價に得ることが重要な問題となり又大きな興味が起つて来るわけである。

石炭の 10t, 苛性曹達の 1t は共に Bayer 法に於て必要なもので後者は損失に對する補充である。電極及び氷晶石はアルミナの電解に必要であることは前にも述べたが電極はアルミニウムの生産と殆んど同量、氷晶石はその 10 分の 1 であつて之等の経費がアルミニウム製造原價に對する割合は高橋本校氏の著書にある例では前者が 15~20%, 後者が 4~10% に達してゐる。之をアルミナ経費の同様な割合の 30~40%, 電力の 15~25% に比べると電極及び氷晶石等もアルミニウム製造の有力な原料と見做すことが出来る。

炭素電極 アルミナを電解するとき陽極に酸素が發生しこれが極の炭素と反應して CO 及び CO_2 になるのでこの様に炭素陽極の消耗が大きな量になるのである。現在我が國の電極用炭素の需要は年約 5 萬t であるが國內生産で十分に間に合つてゐる。其内熔融鹽電解の工業に使用されるものは昭和 11 年度に於て 6,000t と稱せられる。各アルミニウム會社は電極の自家生産を計畫してゐるから各社の作業開始と共に上の數字は激増するであらう。

アルミニウム工業用の炭素陽極に就ては無機質夾雜物(灰分)が成るべく少ない事及び抵抗の小さい事の二點が肝要である。陽極の消耗量が大きいから其灰分は悉く電解浴に入るものと思はなければならない。陽極夾雜物中 CaO , MgO の如きは電解浴中に入つてもアルミニウムに入る心配は少いけれども SiO_2 , Fe_2O_3 , MnO , P , S 等の夾雜物があると電解浴に溶解し又容易に還元されて製品に入る。故に第一の條件が必要で灰分は 0.3% 以下でなければならない。従つて通常のコークスは原料として用ひ難く普通石油コークス(灰分 0.5% を越えない)を基材とし此の粉末を焼いて揮發分を除いた後ピッチ或はタール等を調合する。Clacher, Winteler 氏等の推舉してゐる電極結合劑調合の割合を一例として掲げる。

第5表 電極結合劑の調合割合

レトルトコークス (又は石油コークス)	80%
タ ル	8
ビ ツ チ	4
煤 煙	3
ア ル ミ ナ	5

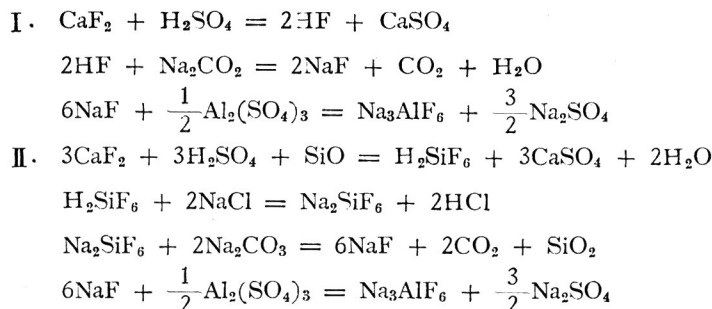
混合は蒸氣ジャケット釜で煉り合せるのである。之を 90°C の温度で 140 kg/cm² の壓力の下で希望の型に押し固め適當の時日空氣乾燥を行つて後 1050~1150° に焼いて製品とする。通常の電氣爐に使用する電極は長いが之は電流が比較的少いから差支へない。然るにアルミニウムの電解では小さい溶電壓で大きい電流を用ふる爲に電極内で落ちる電壓は比較的著しいエネルギーの損失になるから出来るだけ比抵抗を減じなければならない。然るに陽極の消耗が大きいから比電導度の點では良いが高價な黒鉛は使用し得ない。加ふるに黒鉛の比重が大きいから(常溫で2.2)で微粉末が熔融鹽に浮遊し製品中にも入つて来る懼れがある。故に止むを得ず無定形炭素で形を太く短かくして抵抗を少なくする事に努めるのである。其の頭に孔を穿ちアルミニウムを鑄込み其内に鐵棒を差込んで凝結させて電流を導入する。電極の水平斷面は 20cm 角から 40cm 角、長さは之より稍長い程度である。見かけの比重 1.45~1.7、眞比重 1.85~2.22、比抵抗 $5 \times 10^{-6} \Omega/\text{cm}$ 程度である。D_A を大きくして使用することと電壓及び電極消耗の點では利益ではない。使用電極は著しく消耗されるが 10~20% は残る。これは石油コークス等の粉碎の際に混じて再生させる。アルミニウム製造會社が皆自營の電極工場を持つてゐるのはこの様な便宜もあるからである。

氷晶石。 氷晶石は弗化曹達と弗化アルミニウムとの複鹽であつて $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ なる組成を有し天然品は比重 2.95~3.0 硬度 2.5 である。元來グリランドに大礦床があつてそれから供給されて居たがアルミニウム工業には純粹なものが必要とされる處から人造品が次第に使用されて來た。我が國には天然品なく珪瑯及びガラス工業用として僅かに年 400 t 位の不純品を輸入して居たがアルミニウム工業が興るに際して當然問題となり既にその製造が行はれる様になつた。次に天然品及び人造品の分析表を示し參考とする。

第6表 氷晶石分析表

	F	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃	Na
天 然 品 A	52.46%	0.61%	0.10%	0%	25.90%	32.07%
〃 B	51.42	1.35	0.50	0	25.95	35.63
人 造 品 A	52.67	0.37	0.07	0.17	24.78	30.32
〃 B	51.96	1.13	0.06	0.28	30.88	26.17

氷晶石の製造方法も昔から様々な方法が研究されたが之を大體次の二つに別ける事が出来る。即ち(1)螢石から直接弗化物として造る方法(2)一度珪弗化曹達としてから造る方法である。之等の方法の製造順序を述べる筈であるが紙面にも限りがあるからその原理を示した反應式を掲げるに止める。



弗化アルミニウム曹達の沈澱は乾燥した後低温度で焼いて充分脱水しなければならない。水分を含んだ儘アルミナ電解の際の如く高温度に熱すると加水分解を起して弗化水素を発生しアルミナを生ずるからである。

現在日本では大日本人造肥料株式会社、帝國人造肥料株式会社及び日本電氣工業株式会社其他のアルミニウム製造会社等で製造又はその計畫をしてゐる。

原料の螢石も朝鮮に優良なものが産出すると云ふ事であるが磷礦石から過磷酸石灰を製造する際に多量に發生する珪弗酸ガスが從來殆んど利用の途がなかつたのであるが之が肥料会社の方の有利な原料となつてゐる。本邦で使用する磷礦石は昭和 10 年に約 85 萬 t であつた。其の中の弗素量は 1~4 % であるから全弗素量は先づ 1~2 萬 t に昇るであらう。假に其の 10% を回収したとしても 1,500 t の弗素即ち氷晶石としては 3,000 t 得られることになる。處が日本のアルミニウムの需要を年 12,000 t と見て之が全部本邦で生産される時が來ても氷晶石の必要量は 1,500 t 位であるから先づ弗素源には心配は要らないと見てよい。

K. アルミニウムの純度とアルミニウム合金

金属材料を用途の上から大別すれば鍛鍊用と鑄造用の二種類となる。鍛鍊用金属材料は加工に依つて最後の形態を與へるものであるから強さの點は兎も角として先づ第一に充分な延展性を具有してゐなければならない。この意味からその材料には比較的純粹なものが必要で硬度の高い脆弱な第2, 第3の相を多量に混在しない様な組成範圍の素材が要求される。之に反して鑄造用金属材料は鑄造のみに依つて最後の形態を與へるものであるから先の場合の様に後から常溫加工を施して材料の強度を増加すると言ふ様な事は出来ない。そこで勢ひ最初から相當の強さを有つ様な組成範圍の合金が選ばれる理である。即ち鑄造用合金には前の場合よりも一般に多量の第2, 第3の金屬を添加するのが普通で、或る種の不純物はあつても差支へない許りでなく却つてその存在を必要とするものさへある。

アルミニウムを用途別に見るとその需要の過半が其儘加工されて棒、線、板、箔等となり之が食器具、化學工業用器機、送電線として利用される。何れも先の第1の場合に屬し純粹なものがよいが特に送電線としては電氣傳導性の良好なことを生命とすることは勿論である。普通アルミニウムの傳導性は銅の 61 % であるのが不純物によつて急激に減退するのでこの目的のアルミニウムは極めて純粹なことが絶対に必要である。又化學工業用器機に於ても耐蝕性の上から純品を必要として居る。この方面の用途は我が國でも盛んになつて來たが將來更に増進することゝ思はれる。斯くの

如く純粹なアルミニウムを必要とする處からアルミニウムは次第に純粹なものが作られる様になつた。然しその進歩の跡を観ると 1876 年頃が 98.04 %, 1890 年頃が 98.7 %, 1900 年頃が 99.3 % そして現在が 99.5~99.7 % 位が普通となつてゐる。斯く遅々たるのも不純アルミニウムの精製が困難で一舉に純アルミニウムへと行かねばならぬからである。この爲不純アルミニウムの價值は著しく削減されてゐた。

然しアルミニウムは近年自動車、航空機其他の製作に輕合金としてその用途の伸展をみ、我が國にも此の工業は益々發達すべきものであるがこの方面の輕合金の用途には大部分鑄物としてその部成品となつてゐる。これは前述の第 2 の場合に屬し不純アルミニウムも斯かる鑄造用輕合金の素材と言ふ意味に於てならば必ずしも無價値なものではないと考へ得る。そこで鑄造用に使用するアルミニウム地金としてはどの程度迄不純であつても差支へないかと言ふ問題が起きて来る。若し可成り不純な地金でもよいと言ふ事になれば斯うした目的の爲に特別に低廉な鑄造用アルミニウム地金を製造して見る事もこの金屬の用途の擴大に伴つて是非必要な事となつて来る筈である。そのみでなく現行アルミニウム製鍊法は直接純粹な金屬の製造を目的としてゐるにも拘らず前述の如く案外に不純で品位は 99.0~99.7 % で鐵 0.2~0.5 %, 珪素 0.1~0.57, 及び微量のチタニウムの混入は避け得られぬ様であるから不純アルミニウムの利用と言ふ問題以外にもアルミニウムに及ぼす之等の不純物の影響を知つて置く事は材料使用者の立場から言つても極めて大切な事柄である。

アルミニウム——鐵合金に關する研究は相當あつて FeAl_3 と Al との共晶點は Fe 1.7 %, 655° 附近となつてゐる。鐵が約 1.7 % 程度迄即ち FeAl_3 が初晶として現はれない程度 of 含鐵量ならば著しくアルミニウムの靱性を害する事なく強さ硬さを増大するものである。然し乍ら之以上の鐵を含有する場合には FeAl_3 が粗大な針狀初晶となつて現れ著しくアルミニウムの靱性を害する許りでなく質極めて粗鬆となつて旋盤仕上の際にも平滑な面を得難い。含鐵アルミニウムの他の大きな缺點は耐蝕性が劣等な點である。前述の様に少量の鐵はアルミニウムの機械的性質を寧ろ改善するものであるが耐蝕性を考慮する時はこのものゝ存在を極力避ける必要がある。之に反し含鐵アルミニウムの鑄造性は比較的良好である。

アルミニウム——珪素合金は單一共晶系に屬しその共晶點の位置は 577°, 珪素 11~12 % と測定されてゐる。珪素の少量はアルミニウム中に固溶しその溶解限度は共晶溫度で約 1.6 % 常溫で 0.05~1 % の程度である。この合金はシルミンと呼ばれナトリウム熔劑による合金組織の微細化が成功してから一躍有名となつた鑄造用輕合金で機械的性質、鑄造性共に極めて優秀であり又珪素の比重が小さい爲この合金はアルミニウムより更に軽い特徴がある。この方法を行ふと共晶點が若干珪素側に移動する結果シルミンの標準組成としては普通珪素 13 % 附近のものが選ばれる。従つてこの合金の地金として使用するアルミニウム中には相當多量の珪素を含んで居ても差支へない理である。少量の珪素はアルミニウムに固溶する關係上普通の鍛鍊用材料に對しても 1 % 程度の珪素の存在は敢て差支へないものである。特に少量の珪素の存在はジュラルミン系鍛鍊用合金の主要な硬化素 (Mg_2Si) として役立つものであるからこの意味から言つても構造用材に對して無珪素アルミニウムの製鍊を企圖する必要はない様である。但し珪素の存在は送電線の様な電導度を問題にする場

合や化學工業用器機に於けるが如く耐蝕性を必要とする場合には著しい害がある。シルミンの中に鐵の入つた場合の研究も多數あるが鐵は 0.8 % までならば差支へないといふ結果に一致してゐる様である。

アルミニウム——チタニウム合金に於ては共晶點が極めてアルミニウム側に接近し、チタニウム 0.03 %, 659.8° となつて居る。含チタニウム量 0.8 % 程度で既に著しく脆弱となるが 0.5 % 程度迄ならば機械的性質を減殺せず鑄造性に却つて好影響があるといふ。然も鐵、珪素とは反對にアルミニウムの耐蝕性を改善する事は注目すべき點で有機酸又は食鹽水に對する抵抗を著しく増大することが報ぜられ、事實耐蝕性を目的とするアルミニウム輕合金にはチタニウムを含むものが出現してゐる。

更に鑄造用アルミニウム輕合金に對する鐵及び珪素の影響を總括的に見ると鐵の混入を或る限度に止め得るならば珪素の存在は敢て差支へない場合が多い。鐵は一般に歡迎すべき不純物ではないが鑄造用輕合金に對しては 1~1.5 % 程度の存在は寧ろ好影響を與へる場合がある。然し乍らシルミンに對しては前述の様に 0.8 % 以下に止める必要がある。電氣傳導度を重視する送電線の如き場合には極力不純物の低下を必要とする事勿論で又鍛鍊用地金に對しても多量の鐵珪素の含有は避くべきであるが鑄造用輕合金の地金に對しては必ずしもその必要のない事が判る。種々な場合があつて一概に論ずる事は出来ないが鐵は最大 1.5 % 程度、珪素單獨ならば 12~14 % 位の範圍内ならば許されるであらう。原礦の組成から言つてチタニウムは餘り多量に混入し來ることはないが少し許りのチタニウムは却てアルミニウムの性質を改善するからこの不純物に對しては餘り心配する必要はない。

將來自動車、飛行機其他鑄造用合金を多量に消費する工業が盛んになり又金屬材料の研究が進んで完全に上記の様なことを突き止めることが出來たならばこの方面のみへの供給を目的として上記の限度に不純物を含む様なアルミニウムを始めから製造してもよいわけでアルミナの精製に可成りの餘裕が出来ることとなる。原料に恵まれない本邦に斯様な行き方が可能になれば幸なことである。

X. 結 語

以上で本邦に於て新たに興りつゝあるアルミニウム工業の概要を述べたから最後に今後の見透しを述べるべきであるが之は仲々容易なことではない。前述のアルミニウム製造會社の生産能力は計畫中のものも加へると年約 2 萬 t となる。又近年本邦に於ける消費は 12,000~13,000 t である。そこで早くも數年先の生産過剰を懸念する聲もあるが現在通りの計畫が實現され需要が現在程度であれば當然生産過剰に苦しむことになる。その時海外輸出が容易なれば問題はないが然らざれば生産制限等の手段に出なければならなくなる。之に對して需要増加を豫想して樂觀してゐる人もある。全く近年の一般工業界の發展の狀態から見れば何とも言へない。事實昭和 12 年度の需要は既に 15,000 t と豫想されてゐる。又本邦市場で外國アルミニウム會社がダンピングをやるとの心配も一部にあつたが却て去る 2 月末アルミニウムの國際カルテルたるアルミニウム・ユニオンで日本向け輸出を禁止したと新聞紙が報じた。これは各國の軍備擴張に伴ふアルミニウムの拂底に原因するものであるが日本にとつては暫くはアルミニウムの缺乏に悩むかも知れないけれども結局本邦アルミニウム會社の基礎確立に拍車をかける結果とならう。(完)

化學藥品による石炭酸化と石炭の本體

石 川 平 七

石炭は昔時繁茂せる植物の地質的炭化生成物であつて其の地質年代と生成條件とにより極めて多種多様の種別を有する黑色稍無定形のコロイド物質である。尤も最近のX線の研究の結果によれば炭化の進んだ無煙炭の如きものは結晶性を現はすと説かれて居る。而して是等石炭類の本體を構成するものはフミン又はウルミン (Humins or Ulmins) と稱する多環状有機物であつて何れもフミン酸の脱水縮合生成物を本體とし之に地質的變化を経た樹脂、ゴム質、蛋白、脂蠟並に不純物として灰分を夾雜するのである。從來石炭を空氣中に放置すると所謂自然酸化を起し酸素を吸収し一酸化炭素及び炭酸ガスを放出して其本體に著しき變質を與ふる事が認められて居つたのである。而して筆者の此處に述べんとするものは更に一步を進め最近石炭の本體に對し歐米の諸學者の間で行はれて居る化學藥品による強制酸化の研究を述べたいと思ふのである。

石炭を酸化すると生成するものは炭酸ガス、醋酸、修酸及び各種芳香族カルボン酸であつて現在の所之を工業的に實施する迄には勿論至つて居らないが石炭の本體即ちフミンの化學構造を決定する上に於て専ら有力な根據となつて居る。又石炭の成因に對しても或種の指示を提供して居るのである。從來石炭の根原說に對しては獨逸フィッシャー氏一派のリグニン根原說と英國ウィーラー氏一派の信ずる纖維素說とがあつて今日尚議論が続けられて居るのであるが此酸化による研究結果はフィッシャー氏說の基礎をなして居るとも言ひ得るのである。而して是等論争の中心は前記フミン酸の根原物質と其生成機構に懸つて居る様である。従つてフミン酸の構造を知る事が此問題を解決に導く有力な鍵となる事は當然である。以上の考へよりすると石炭の酸化研究は單に學術上興味あるのみならず一面其等の化學構造究明と共に現今の石炭化學利用工業の進歩は勿論更に合理的な石炭利用の化學工業の勃興も當然豫想されるのである。

石炭を還元する事即ち接觸的に高壓水素添加を施して石炭の H/C 比を高めて液化し、之より各種有用な炭化水素を人造する問題は現在立派に工業として生長して居るのであつて其昔ペルテロー氏の基礎的な實驗を高壓高壓反應により之が水素添加に成功したベルギウス氏及びパール氏等の研究も矢張石炭の化學構造並に人造石炭の研究結果より得られたものであつて是等の人々は共に石炭の纖維素根原說を提唱して居るのである。而して一方前記フィッシャー氏及びボーン氏等の石炭を酸化し様とする研究及び氏等のリグニン根原說との關係は面白き對象である。

石炭の強制酸化に對して最初に手を染めた人は前記フィッシャー氏であつて石炭粉末を水に懸濁し之をオゾンにより酸化して居るのである、生成物はアルコールに可溶であるが石油類には不溶の物質である事を認めたのである。其後 1920 年フィッシャー氏及シュレーダー氏 (Fischer and Schrader) は瀝青炭 100 g を 50 氣壓下に空氣と處理酸化して 0.43g の安息香酸、0.4g のフタル酸、0.33g のイソ・フタル酸、0.16g のトリメジツク酸 (trimesic acid)、0.6 g のベンゼン・ペンタ及びべ

クサカルボン酸 (Benzene pent-and hexa-carbonic acid) を得たのである。1925年フランス及びウェーラー氏も石炭から得た再生フミン酸を過酸化水素で酸化して蔞酸及び琥珀酸の多量を得且ベンゼンポリカルボン酸及びピロメリット酸 (Pyromellitic acid) の多量を収得して居る、更に是を30% の HNO_3 で処理してピクリン酸を得て居る。次に石炭をアルカリ性過マンガン酸加里によつて酸化する事に對してはボーン氏によつて初めてなされたのであつて此結果によれば多量のテトラ及びヘキサベンゼンカルボン酸が生成さるゝ事を認めたのであつて石炭母體が芳香族環より構成されて居る事に對する決定的の解決を見たのである、而してリグニン→亞炭→石炭→無煙炭と云ふが如き成因も同時に氏等により提唱されたのである、又シェファスキー氏も同様な目的で既に芳香族環の近くの結合に酸素が作用してベンゼン又はヒドロキシ・フェニル醋酸の誘導體と其側鎖の酸化生成物として CO_2 又は二鹽基酸を生成する事を認めたのである。次にボーン氏 (W.A. Bone) の研究結果を詳記して見様と思ふ。

1. 石炭酸化の實驗方法

石炭本體試料の調製 先づ石炭を粉碎し 10~40 目 (對吋) に篩分したるものを試料となす、之を 500g 秤量し乾燥したベンゼン 3.5l と共に 250~700 封度/ロ" の加壓釜中に入れ 240°乃至 285°C にて 5~6 日間抽出を續行するのである。此場合の溶劑としてはベンゼンに他の溶劑即ちアニリン、石炭酸、キノリン等を添加してもよい、此外ピリジン、ベンツアルデヒド、クロホルム、シクロヘキサノール、フルフラール、ナフタレン、テトラリン等も良好なる溶劑であるが此内には多少石炭本體のフミンに直接化學的に作用するものもあるので先づ通常はベンゼン高壓處理の方が安全である。要するに此操作では石炭に夾雜するフミン以外の樹脂、炭化水素、脂蠟其他を溶解除去するのが目的である、而してフィッシャー氏は此抽出物より所謂液體及び固體ピチュメンを分離し之を検討してコークス生成理論に對する學説を提出して居る、斯くの如くして得た殘滓即ち石炭本體の元素分析結果より C/H 重量比を各種石炭に就き検査して見ると次表の如くである。

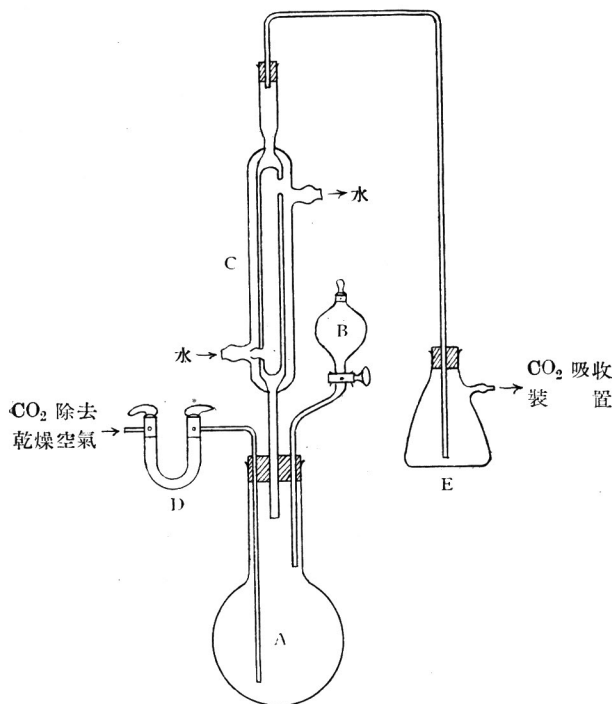
殘 滓 炭 の C/H 重 量 比

炭 種	C/H 比	
	原 料 炭	殘 滓 炭
亞 炭 (イリツシュ産)	10.8	17.2
褐 炭 (モーウイル")	13.5~15.0	19.2
" (レニツシュ")	13.7~14.0	16.7~18.2
" (サクソン")	12.8~13.0	15.7~17.0
" (イステバン")	15.7	19.6
" (アルベルタ")	17.3	20.3
瀝 青 炭 (アフリカ")	18.2	22.2
同上輝炭 (ダルトン")	15.5	16.7
同上暗炭 (ダルトン")	16.6	17.6
瀝 青 炭 (ドルハム")	17.5	19.5

即ち原料炭の C/H 比は、炭種により異なる事は當然であるが之を高壓ベンゼンにて處理して得

た残滓炭は其比概して一定であつて大體に於て 17~20 であり平均すると 18.2 となる、而して石炭中には遊離炭素殆んどなく又之を芳香族核として計算すると大體 C_6H_4 の實驗式に一致する事を見るのである、勿論之は酸素の影響を無視して居るのである。

酸化實驗裝置圖



本體の酸化 上記試料 5g を秤量し之を圖示Aフラスコ内に採り、更に500ccの水を添加す、次に8gのKOHを溶存する溶液を添加し圖示の如く連結して内容を煮沸す、次に分液漏斗B中より 3.5% 濃度の $KMnO_4$ 溶液を一滴づつ入れ上澄液に $KMnO_4$ の赤色を認むる迄添加す。次に操作を止め使用された $KMnO_4$ 量を讀む、而して此際發生する CO_2 は C 及 E を通過して一度脱水された後更に充分 $CaCl_2$ により脱水され然る後常法の如く濃 KOH 溶液を入れた加里球にて吸收される。更に F より乾燥空氣を導入し處理液中に生成溶解せる CO_2 を追出し、之を吸收定量す。而して残液中には K_2CO_3 , CH_3COOH , $(COOH)_2$, ベンゼンカルボン酸の鹽及び $MnO(OH)_2$ がある、之を一度濾過し、アルカリがなくな

る迄洗滌す、濾液及び洗滌液は CO_2 を含まざる空氣中にて 11 以下に濃縮し之を 11. メス・フラスコに收めて 11 とす。

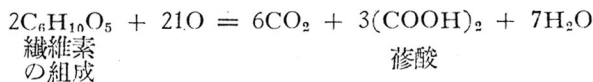
上記反應液 100cc を分解裝置に採り分液漏斗中より 3cc の濃硫酸を 100 cc, に稀釋したものを滴々添加し靜かに沸點に上昇す。此溫度に 10 分間保持し然る後冷却す、此間絶えず CO_2 を含まざる乾燥空氣を送入して CO_2 を追出し之を前記の如く吸收定量す。斯くの如くして得た残滓は蒸氣蒸溜にかけ揮發酸を溜出する。此ものは CH_3COOH 其他の揮發性酸であるから之を N/10 NaOH で滴定して其含量を定量す。次に残りの 900 cc 中から蓚酸及びベンゼン・カルボン酸を別々に定量するのである。更に各種のベンゼン・カルボン酸を定量するために次の如き方法で之を多量に製造するのである。前記試料 100g を採り之を 10.1 の水に懸濁し、160g の KOH を含有する溶液を添加し、之を煮沸せしめたる後 10g づつ個體の $KMnO_4$ を添加し充分酸化を完了し、然る後沈澱する $MnO(OH)_2$ を濾過し、残滓を 5.1 の煮沸水で 3 回洗滌し濾液及び洗液は之を一にして 21 に濃縮する。次に此のものに H_2SO_4 を徐々に加へ CO_2 を發散せしむ、酸性とし然る後蒸氣蒸溜を施し溜出物は之を NaOH 溶液で中和し醋酸なる事を確めるのである。而して残液中には K_2SO_4 及び不揮發性の酸があるから蓚酸を除去した後之を蒸發乾固し、次の如き方法にてメチレーション

(methylation) を行つてエステル化を行ふのである、即ち揮發性物とするためである。(1) 乾燥エーテルとアセトンとでゾーレー装置で抽出し、之を CH_3I でメチル・エステルとする。(2) 鹽酸を飽和した CH_3OH と煮沸して出来るだけ多く不揮發酸をエステル化する。(3) 先づ銀鹽とし之を CH_3I と作用せしめてエステル化を完全にするのである、而してエステル化されたものは時として結晶を析出する事がある、然し其大部分は液體である。斯くして得られた各酸のメチル・エステルは之を通常 1 乃至 4 mm (Hg. 壓) の減壓下に於て 260°C 以下で分溜を行ふのである。此場合溜出温度と成分との關係は次の如くである。 120°C 以下; サクシニツク・エステル (Succinic ester), $120^\circ\sim 160^\circ\text{C}$; フタル・エステル (Phthalic ester), $160^\circ\sim 200^\circ\text{C}$; ベンゼン・トリ・カルボキシル・エステル (Benzene tri carboxylic ester), $200^\circ\sim 220^\circ\text{C}$; ベンゼン・テトラ・カルボキシル・エステル (Tetra carboxylic), 220°C 以上; ベンゼン・ペンタ及びヘキサ・カルボキシル・エステル (Penta and Hexacarboxylic ester) である。而して 220° 以上は 40~60% であつて之は先づエーテルに溶解し更に石油エーテル (沸點 $40^\circ\sim 60^\circ\text{C}$) を添加しタール物質を除去したる後 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ で加水分解するのである、此處に得られた Ba 鹽は酸で分解し、Ba を除去した後 NH_3 を飽和す、然る時は不溶性のメリット酸アンモン (ammonium-mellitate) が沈澱し、ペンタカルボン酸アンモンより分離されるのである。尙是等の各溜分は適當な溶剤で抽出して結晶を析出せしめたり、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ で加水分解して元の酸に戻し更に高度減壓下に分溜精製して各種理化學的恒數を測定して前記の各酸に該當する事を確めるのである。

2. 纖維素、リグニン、石炭本體及構造既知の二・三有機化合物の酸化實驗結果

石炭本體の根原物質は纖維素とリグニンの何れかである事に就いては前述した通りであるが是等の酸化生成物の種類は如何なるものであり、又如何なる割合から出來て居るかと云ふ事を實驗した結果は次の如くである。

先づ纖維素を酸化した結果は芳香族系統の化合物は少しも得られず、唯多量の蓚酸と少量の醋酸が生成したのみである、而して其結果より纖維素酸化の反應式を次の如く推定したのである。



又ボン氏は此纖維素酸化の結果を各種糖類及び澱粉の如き炭水化物に於ける酸化結果と比較検討したのである。此場合も矢張ベンゼン・カルボン酸は少しも生じなかつたのである。此大體の比較は次表の如くである。

反應生成物への炭素變化割合%

酸化生成物	葡萄糖	麥芽糖	澱 粉	纖維素
CO_2	60	60	65	48
CH_3COOH	10	10	10	3
蓚 酸	30	30	25	48

ボン氏によれば是等の結果は纖維素中には芳香族環は毫も存在するなく、又石炭の根原物質が纖維素及其他炭水化物にあらざる有力なる根據であるとして居る。併し一方反對派の纖維素説を支

持する諸學者中でも特にパール (E. Berl) 教授は彼の有名な人造石炭 “Cellulose Coal” 即ち加壓下に $225^{\circ}\sim 350^{\circ}\text{C}$ にてアルカリ溶液と共に纖維素を加熱すると天然産の石炭と凡ての點に於て一致したものとなるとし、更に是を酸化する事によつて CO_2 , 蔞酸、安息香酸、フタル酸、メロファン酸 (mel'ophanic acid), ペンタ及びヘキサベンゼン・カルボン酸が出來且ブチリン酸 (Butyric acid) の様な脂肪酸も生成する事を認め、フィッシャー氏及びボーン氏に反駁を試みて居る。最近の報告中にも盛んに是等を中心とした議論が掲載されて居る。

次にリグニンに對する酸化生成物は各種生成物及び生成量の點に於て石炭の初期生成物である亞炭及び褐炭のそれと良く一致して居るのであつて、フィッシャー及びボーン兩氏の最も得意とする所である。リグニン原料中の炭素が各種酸化生成物中の炭素へ變化した炭素變化割合は次の如くである。即ち CO_2 に $57\sim 60\%$, 醋酸に $3\sim 6\%$, 蔞酸に約 20% 及びベンゼン・カルボン酸に $12\sim 16\%$ が變化したのである、尙之を各種石炭の酸化生成物の炭素變化割合に比較して見ると次の表の如くである。

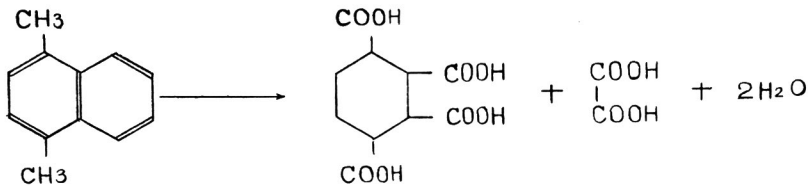
酸 化 生 成 物	酸化生成物への炭素變化割合%				
	リグニン	亞炭	褐炭	瀝青炭	無煙炭
(1) CO_2	57~50	49~61	45~57	36~42	43
(2) $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$	2.5~6.0	3.0~5.5	3.0~7.5	1.5~4.5	2
(3) 蔞 酸	20~21	15~28	9~23	13~14	7
(4) ベンゼンカルボン酸	12~16	10~25	22~34	39~46	50
(4)/(3) の割合	0.5~0.75	0.65~0.9	1.5~2.0	3.0	7.0

尙是等の實驗に於て琥珀酸は亞炭及び褐炭よりは常に少量得らるゝがリグニン、瀝青炭及び無煙炭からは生成されないのである。又安息香酸以外の凡てのベンゼン・カルボン酸即ちフタル酸以上の多鹽基酸が生成されて居るが特にペンタ及びヘキサカルボン酸が多く無煙炭の場合はヘキサカルボン酸即ちメリツト酸が大部分である。フタル酸はリグニンからの生成物中には認められないが亞炭褐炭中には少量、又瀝青炭及び無煙炭中には相當量含有されて居るのである。又上表中 (4)/(3) 比は石炭種が古くなるに従つて増大して行くのであつて石炭構造の複雑性を暗示するのである。更にフィッシャー及びボーン兩氏によれば其生成機構を次の如く説いて居るのである、即ちリグニンは纖維素に比較して細菌の作用に強く木材中の纖維素は容易に腐蝕されて CO_2 と H_2O となるのであつて炭坑中の空氣中には現在も尙バクテリアの一種の菌が生活して居る事を實證し且年代を異にせる亞炭を系統的に分析して見ると CH_3O - 即ちメトキシ基が古いもの程増大し、反對にペントーザンが減少して居る事も検討して居る。斯く細菌の生化學的變化を受けたるリグニン縮合生成物は即ち亞炭であつて是に水蒸氣の高壓作用により生じたものが即ちリグノ炭又は褐炭である。此場合 CH_3O 基は OH 基と CH_4 とを生成する階程である、更に脱水作用を経て眞の石炭即ち瀝青炭となるのである。従つて瀝青炭中には最早 CH_3O - 基は完全に消滅され、脱水による縮合が行はれるのであつて石炭は一種のフェノール性物質である、従つてアルカリに對し反應性あり、フミン酸と稱される所以である。更に地質年代を経るに従つて益々縮合と脱水作用を伴ひ、且 CO , CO_2 , CH_4 及び H_2O を放出しフミン酸はフミン質 (Humic body) に變化しアルカリ溶液

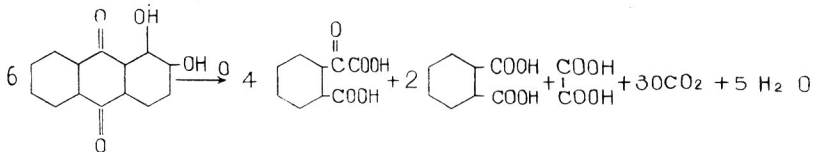
には不溶となるのである。即ち氏等はリグニン→亜炭→褐炭→石炭→無煙炭の生成機構を説明して居るのである。

次に構造既知の芳香族化合物で之を酸化すれば容易にベンゼン・カルボン酸を生ずる様な化合物數十種につき極めて廣範圍に酸化實驗を行つて石炭中の化學構造核の闡明に勉めたのである。其内最も代表的なもの二・三を記載すると次の如くである。

トリ・メチル・ベンゾイツク・アシッド ($C_6H_2 \cdot (CH_3)_3 \cdot COOH$) は圓滑に酸化されて主として 1.2.3.5 ベンゼン・テトラ・カルボン酸 (Prenitic acid) に、又 1.4 デメチル・ナフタレンは同様 1.2.3.4 ベンゼン・テトラ・カルボン酸 (Mellophanic acid) 及び蓚酸を生成するのである。即ち



又アントラセン (Anthracene) は徐々に主としてアンスラ・キノーン (Anthraquinone) に又 1:2 デ・ヒドロキシ・アンスラキノーンは徐々にフタロイツク (Phthalonic), フタリツク (Phthalic) の各酸並に蓚酸及び CO_2 に酸化されるのである、此量的關係より次の如き反應式が成立する。

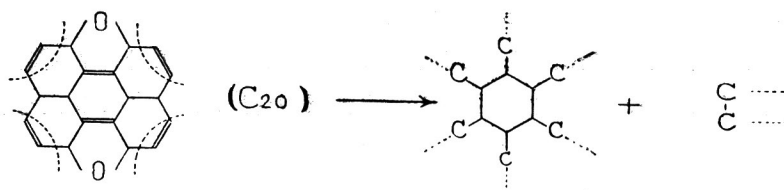


而して石炭本體に至つては以上の何れよりも酸化され易いのである、然し石炭が古くなるにつれ多少酸化は困難となつて来る。

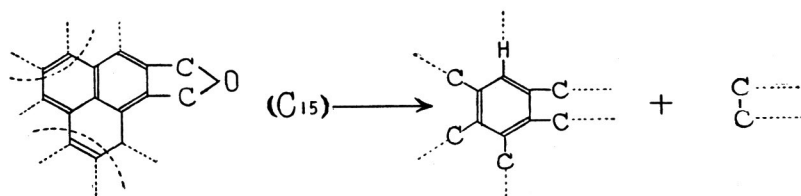
3. 石炭本體の化學構造核

上記の如く石炭は其の化學構造に於て核心をなすものは芳香族である事に對しては最早世界的に異存がないのである。併し其具體的構造が如何なるものであるかと云ふ事については猶議論が多々ある様である、今ボーン氏の上記實驗の結果より考へらるべき核の構造は次の如く推定されるのである。

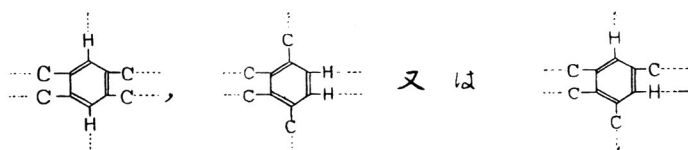
即ち石炭が古くなるにつれて其のベンゼン抽出殘滓即ち石炭本體の酸化によりて得らるゝベンゼン・カルボン酸は多カルボン基の酸即ちペンタ及びヘキサ・カルボン酸である、即ち無煙炭の場合に於てはヘキサ・カルボン酸が非常に多量に生成されて居る。又極端の例として石墨を酸化すると生成物は CO_2 とヘキサカルボン酸とである。此の事より該石炭本體の化學構造核は次の如く考へられる。



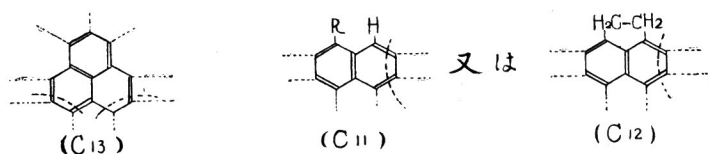
又ペンタ・カルボン酸が出来ると考えらるゝ化學構造は次の如くである。



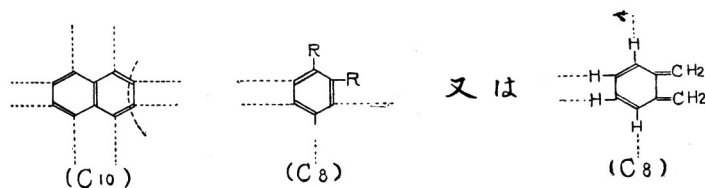
猶其他のカルボン酸生成も同様にして得らる。テトラ・カルボン酸生成には次の3つの場合がある。



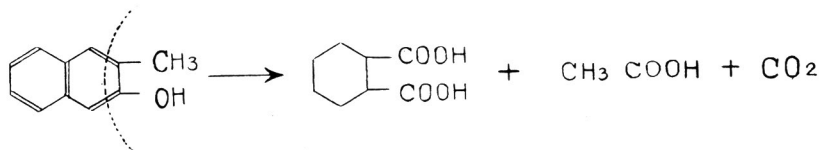
又トリ・カルボン酸は次の如き3つの場合がある。



又フタル酸の生成に對しては



修酸の如きものは上記の如く芳香族結合の酸化さるゝ時には容易に生成される、又 CO_2 及び醋酸の如きものも同様鎖狀に酸素が作用して次の如くなる。即ち

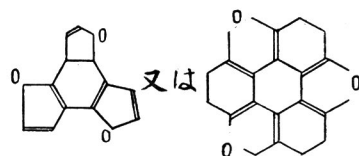


以上の事柄は亦石炭がアルデヒド、フェノール及びアンハイドライドの如き過程を経て生成されたものなる事を暗示して居るのである。尙是等の構造は石炭の基本核をなすものゝ構造を酸化生成物より推定したに過ぎないのであつて實際の石炭を構成するフミン酸の化學構造は更に2・3の諸氏により推定さるゝ如く側鎖を有し又は等分子の幾つかゝ縮合した形のものである事は言ふ迄もない。而して其具體的の構造が如何なるものであるかについては以上の各成分の量的關係、熱的生成物、自然酸化、溶劑に對する作用水素添加其他X線的な検討を行ふ事によつてのみ決定的に求められるのである。

4. 其他の酸化剤による石炭酸化に就て

以上の外グリノー氏 (V. G. Guinov) は經濟的見地より重クロム酸を使用しアンスラキノーン, フタル酸及び蓚酸の合成を試みたのである。硝酸々化の研究も古くより知られて居つた, 1891年のフリスウィル氏 (Friswell) を初めとしグーネー氏 (Guignet), キャリック及びアンダーソン氏 (Carrick and Anderson), フレミー氏 (Fremy), ドナス及びブロインリッヒ氏 (Donath and Bräunlich) 其の他最近ではボーン氏 (A. Bone), ヘンドリックソン氏 (A. V. Hendrickson) 等がある, 硝酸々化によつて得らるゝものは今日言ふフミン酸, 蓚酸, CO_2 其の他ニトロ化合物であつて當時はフミン酸の事を “Coal acid” 又は “Ulmic acid” と云つて居つたのである, 其組成は $\text{C}=58.0\sim63.5\%$, $\text{H}=2.75\sim3.3\%$, $\text{O}=28.0\sim32.5\%$, $\text{N}=3.3\sim4.8\%$, $\text{S}=0.3\sim0.7\%$ なる事が知られ, 又實驗式として $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_9$ 又は $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{11}$ が與へられて居る, 此酸は水には不溶であるがアルカリには容易に溶解するのである, 最近のフックス氏 (Fuchs) の發表によるとフミン酸の分子式は $\text{C}_{59}\text{H}_{35}\text{O}_{27}\text{N}(\text{COOH})_4(\text{OH})_3(\text{CH}\cdot\text{CO})$ なる事を認め, 又シール氏 (W. Scheele) は褐炭より調製したフミン酸を電導度滴定により其當量價は 190 である事を測定して居る。次に苛性ソーダによる自己酸化生成物に對する研究としてはグーネー氏, シュラデル氏 (H. Schrader), マルキューソン氏 (J. Marcusson) 等がある, 即ちアルカリ熔融によつて得らるゝものは前記フミン酸と同時に琥珀酸及び蓚酸等が得らるゝのである。尙此實驗結果によつて得られたものは石炭中にはフラン核 (C_6H_5) が多量に存在する事が知られ, 次の如き構造の存在が推定されて居る, 而して此の事は主に纖維素根原説を支持する人々によつて説かれて居

るのであつてフミン質のアルカリ熔融其他の手段による解重合生成物であるフミン酸の化學構造の主體をなすものも亦フラン核であつて此ものは纖維素のみより各種地質條件により得らるゝ安定性生成物であると説いて居る。又最近ハン



ス・スタック氏 (H. Stack) はフミン酸のアルカリに對する作用を研究しフミン物はフミン酸が脱水縮合したものではなくして唯フミン酸がコロイド化學的に變化したにすぎずとなし, 其各階段を α , β , γ の 3 つに分類して居る, 又ドレス及びコワルスキー氏 (Dress and G. Kowalski) はアルカリと 150 氣壓 350°C で處理し多量のフミン酸を抽出して居る。最近グローサー氏 (E. M. Crowther) 及びレンメルマン氏 (O. Lemmermann) 等により此フミン酸のアンモニウム鹽と硫酸との肥料價值が検討された結果前者の有效性極めて大なる事が實證されるに至つたのである。又ピンク氏 (L. A. Pink) はフミン酸のアンモニウム鹽を 35 氣壓 80°C に 4 時間處理して多量の尿素を収めて居る。

以上は石炭本體の基本體たるフミン酸の構造核につき酸化生成物の立場から之を推論したのであるが現在尙其構造は全く未知であつて更に熱分解生成物, 水素添加生成物, 空氣中に於ける酸素吸收, 溶剤に對する作用, 其の他物理化學的の検討にまつて初めて全體的な構造が鮮明されなければならないと思ふ, 併し石炭の本體がフミン物であり, 其の化學構造が最近明かにならうとして居るのであつて一方に於て此の構造闡明に努力すると共に他方に於て其の構造に基づき之を現在より更に有利に利用する問題が近き將來擡頭することゝ確信する次第である。(昭和 12 年 3 月 13 日記)

[Abstracts From Original Papers]

Isolation of Glycerin-Lignin from Bamboo.

Sutezo Oguri & Muneo Takei.

It has often been recognized by previous workers that various isolating methods of lignin affect its properties, but to our regret no conclusive data are available in the literature at present. As it is obvious, however, that the choice of isolation method plays a deciding roll in the study of lignin and that there is no perfect method of isolation and purification of lignin, it is quite easy to understand that each worker follows his own opinion and adapts his own method.

The alcohol method is very often adapted by several workers and the glycol method has also been tried and given tolerably a good result, we, on our part, attempted to determine the best isolating conditons of lignin by means of glycerin.

For this purpose finely crushed shavings of bamboo material were used as the starting material, and the experiments were carried out under following condition, the temperature being constant at 150°C glycerin concentrations were 25%, 50%, 75% under various treating duration, while the pH value were controlled by the hydrochloric acid and caustic soda.

Since the bamboo sample used, contained 28.57% lignin (estimation by 72% H_2SO_4 method) and 28.59% pentosan, and there had been the danger of contaminating pentosan in the extracted lignin, after the extraction with solvents the retaining lignin and pentosan contents of bamboo residue were determined and traced their whereabouts. Thus by so doing the conditions are determined.

Our experimental results are summarized as follows :

- (1) As most effective conditions for the extraction (bamboo material) by means of glycerin, treatment under 150°C., four hours, 25% concentration, pH 9, are proposed.
- (2) In lignin isolation, low concentration of glycerin must be used, otherwise pentosan will also be extracted contaminating the lignin.
- (3) Methoxyl content of glycerin lignin is higher than those of any other extracted lignins. (alcohol-lignin, phenol-lignin, Mehta-lignin)
- (4) Although crystalline structure of glycol-lignin from bamboo material may be concluded by B. Rassoo & his co-workers, our experimental results indicate rather an amorphous structure for glycerin-lignin from bamboo.

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

A PARTIAL DECHLORINATION OF CHLORINATED SOYBEAN OILS.

By Eiiti Yamaguchi and Takashi Matsushima.

There were several attempts to obtain highly unsaturated hydrocarbons from highly chlorinated products by the elimination of hydrogen chloride. This procedure is obviously inadequate in the case of halogenated glycerides which will undergo polymerizations and decompositions at the rather high temperatures required. The zinc dust-methanol-sulphuric acid method, which has successfully been applied by Mr. W. Kimura (Fettchem. Umsch. 1935, 78) to tetra- and hexabromostearic acids, seems to be more promising as compared with the first method.

Our communication in Japanese may be summarized as follows:

(1) Chlorinated soybean oils, prepared under several conditions and containing 28.21—32.50% of chlorine, were treated with Kimura's method which resulted in partially chlorinated products containing 8.66—19.17% of chlorine.

(2) Chlorination is conceived by the authors to bring about polymerization on account of the unavoidable elimination of hydrogen chloride, the chlorination being carried out without any artificial cooling. This conclusion is based on the chlorine content and the iodine value of partially chlorinated oil with the assumption that the dechlorination, adopted in the present study, could not forward the polymerization to any considerable extent. This premise might be found reasonable, if the experimental conditions and the figures presented in the original text should be carefully weighed in mind.

(3) The debromination of brominated soybean oil was also carried out and found out far satisfactory.

(4) If halogenation by substitution could be carried out in some way or other without polymerization accompanied, the task of producing drying oils from semi-drying would not be hopeless, although the product by the present method is corresponding methyl esters.

(Department of Appl. Chem., College of Science and Engineering, Waseda University)

Chemical Resistance of Mangan Chrom

Portland Cement. 1 ~ 3

By Kei-ichi Akiyama

The author studied on chemical resistance of the mangan chrom Portland cement manufactured on large scale. The corrosion tests of dry mortar and wet mortar against 1% sulphuric acid and 15% magnesium sulphate solution were carried out at Nagoya plant of Hokoku Cement Co., Ltd. by Mr. Chihaya Okada. The soaking test of dry mortar in sea-water was carried out at Moji plant of Hokoku Cement Co., Ltd. by Mr. Kunitaro Tominaga. The corrosion tests of wet mortar against 1% and 3% sulphuric acid were carried in our laboratory. The author collected the results of these tests and discussed in the present report.

(Part I)

In the first report the results of corrosion tests of dry mortars in 1% sulphuric acid and 15% magnesium solutions; are noted. The test piece is first cured in distilled water for one week and then soaked in 1% sulphuric acid or 15% magnesium sulphate solution. The soaking bath is used one to every cement. The corrosive solution was first given in a definite quantity and was not given afterwards, hence the concentration of the solution varied with soaking age of mortar. The speed of change of concentration was depend upon the character of cement and the condition of mortar. In these tests the first curing age in distilled water was short in some degree.

The samples of cement used are those noted in the other report (K. Akiyama, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1936, **39**, 203), namely an ordinary Portland cement No—1 and a mangan chrom Portland cement NS—1 manufactured on large scale.

The results of the corrosion test are shown in Table 1, 2, 3 and 4.

Table 1—*Strength of dry mortars cured in water and 1% sulphuric acid (kg/cm²)*

Cement		7 days	14 days		28 days		56 days		3 months	
		in water	in water	in H ₂ SO ₄	in water	in H ₂ SO ₄	in water	in H ₂ SO ₄	in water	in H ₂ SO ₄
Tension strength	NO—1	38	40	40	46	46	45	43	51	48
	NS—1	33	38	36	41	38	39	34	43	41
Compressive Strength	NO—1	525	579	570	610	510	663	333	625	279
	NS—1	426	493	466	499	409	530	233	498	303

Table 2—*Indices of strengths of corroded mortars in 1% sulphuric acid*

Cement		I*				I*			
		14 days	28 days	56 days	3 months	14 days	28 days	56 days	3 months
Tension strength	NO—1	100	100	96	94	105	121	113	126
	NS—1	95	93	87	95	109	115	103	124

Compressive strength	NO—1	99	83	50	45	108	97	63	53
	NS—1	95	82	44	61	110	96	55	71
* I (Strength in sulphuric acid at a certain period/Strength in water at the same period) $\times 100$									
II (Strength in sulphuric acid at a certain period/strength in water at 7 days) $\times 100$									

Table 3—Strength of dry mortars soaked in 15% $MgSO_4$ solution (kg/cm^2)

Cement		14days	28days	56days	3months
Tension strength	NO—1	41	46	51	54
	NS—1	33	40	37	43
Compressive strength	NO—1	559	506	548	491
	NS—1	444	458	437	412

Table 4—Indices of strengths of corroded mortars in 15% $MgSO_4$ solution

Cement		I				II			
		14 days	28 days	56 days	3 months	14 days	28 days	56 days	3 months
Tension strength	NO—1	102	100	113	106	108	121	134	142
	NS—1	87	98	95	100	100	121	112	130
compressive strength	NO—1	97	83	83	79	107	98	104	93
	NS—1	90	92	82	83	104	103	98	93

Next, the results of the soaking test in sea-water are given in Table 5. These tests were carried out of doors in winter season. The size of the test piece of wet mortar was the same as that of dry mortar.

Table 5—Strengths of mortars soaked in sea water (kg/cm^2)

		NO—1		NS—1		Temp. °C
		Dry mortar	Wet mortar	Dry mortar	Wet mortar	
Water cement ratio		6.7%	62%	6.6%	62%	
Tension strength	1 day	29	8	33	14	20
	2 days	30	11	32	14	8
	3 days	32	13	32	17	8
	7 days	30	17	27	18	8
	28 days	38	25	34	21	8
	28 days(comb.)	37	24	38	23	8
	56 days	42	30	35	30	9
	3 months	41	26	36	25	12
	6 months		19	32	19	18
Water cement ratio		6.7%	62%	6.7%	62%	Temp. C
Compressive strength	1 day	390	55	484	86	20
	2 days	416	66	468	102	8
	3 days	460	72	482	116	8
	7 days	502	117	530	148	8
	28 days	540	177	560	220	8

28 days(comb.)	622	203	642	257	8
56 days	606	229	594	249	9
3 months	614	220	604	243	12
6 months	656	229	574	216	18

By comparing the strengths of dry mortars soaked in 1% sulphuric acid, it is known that when the corrosion test carried by means of dry mortar the difference of chemical resistance of both cement is not great. The chemical resistance of the mangan chrom cement was appeared to be somewhat inferior to the ordinary cement at early period, but somewhat superior at three month.

Mangan chrom cement does not show essentially its special character when water cement ratio is small as dry mortar for instance.

Hence the corrosion test by means of dry mortar might be unprofitable to mangan chrom cement.

The strength test by means of dry mortar is said to be a unsuitable testing method. Therefore, the author considered that corrosion test must be carried out by means of wet mortar.

The curing test in sea-water did not also give any distinct difference between NO—1 and NS—1. The aggressive action of 15% magnesium sulphate solution is less weak than that of 1% sulphuric acid, and at early period have a tendency to an accelerating action for strength.

(Part I)

In the second report the corrosion results of wet mortars of both cements in 1% sulphuric acid and 15% magnesium sulphate solution were noted. The size of test piece is cylindrical of diameter 1.5cm and height 3cm. The water cement ratio was set at 0.65. The details of the soaking method is the same as that of noted in the first report. The results of the test are shown in Table 1 and 2.

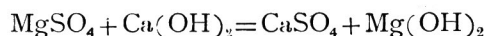
Table 1—Strengths of wet mortars soaked in 1% H_2SO_4 and 15% $MgSO_4$ solutions(kg/cm^2)

Soaking age	NO—1			NS—1		
	in water	in H_2SO_4	in $MgSO_4$	in water	in H_2SO_4	in $MgSO_4$
7 days	80	—	—	80	—	—
14 days	112	73	139	119	66	117
28 days	142	7	148	148	95	160
56 days	143	28	116	147	43	124
3 months	151	4	75	148	22	108

Table 2—Indices of strengths of corroded mortars in 1% H_2SO_4 and $MgSO_4$ solutions

		I				II			
		14 days	28 days	56 days	3 months	14 days	28 days	56 days	3 months
H_2SO_4	NO—1	65	53	20	2	91	95	35	5
	NS—1	55	64	29	16	82	119	54	27
$MgSO_4$	NO—1	124	104	81	50	174	185	145	94
	NS—1	99	108	84	73	146	200	155	135

Magnesium sulphate reacted with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ come from cement as following formula and formed white film on the surface of test piece.



On considering above results, it is clear to be seen that when corrosion test is carried out by means of wet mortar the special character of mangan chrom cement is shown clearly. The chemical resistance of the mangan chrom cement is very much stronger than the ordinary cement. These results coincided with that of several previous reports.

(Part III)

In the third report more detailed experiments were carried out. In this case the first curing in distilled water was kept for 14 days. The corrosive solutions were 1% and 3% sulphuric acids. The bath for soaking is used one to every soaking period. The corrosive solution was first given in a definite quantity and was not added afterwards. The samples of cement used are as follows:

NS—1b..... a mangan chrom cement ground NS-1 clinker with 3% gypsum in a laboratory mill at Nagoya plant

NS—1c..... a mangan chrom cement ground NS-1 clinker with 3% gypsum in a laboratory mill at Moji plant

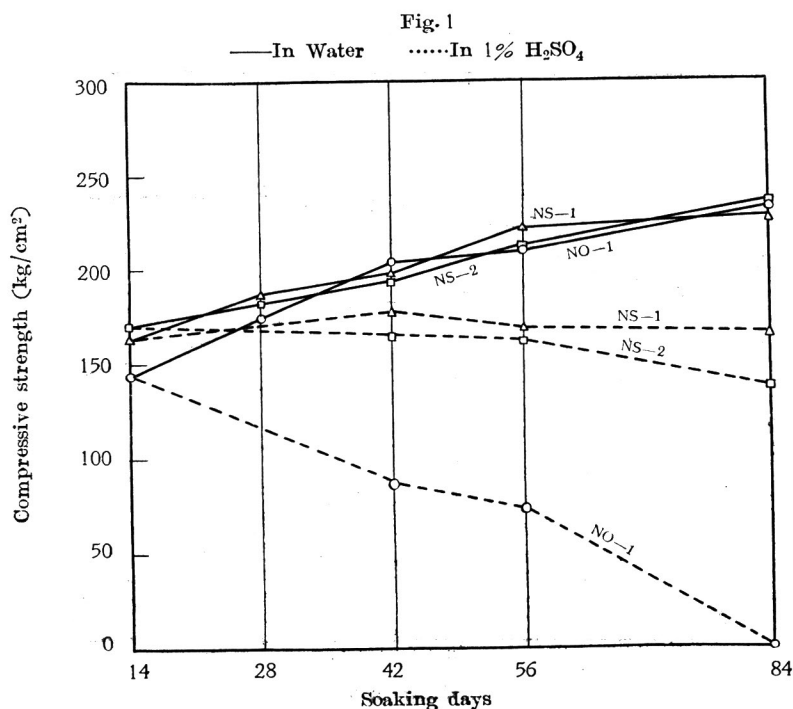


Fig 2

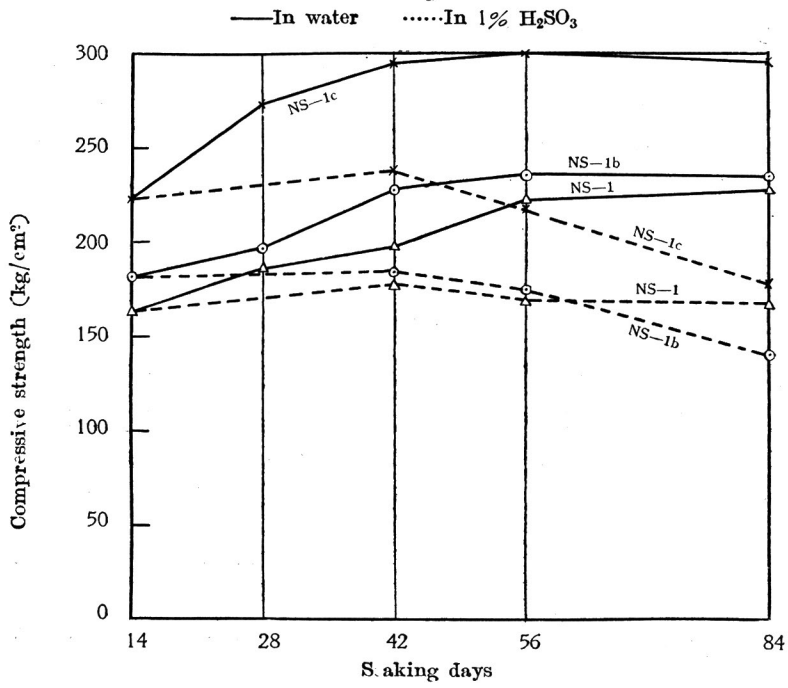


Fig. 3

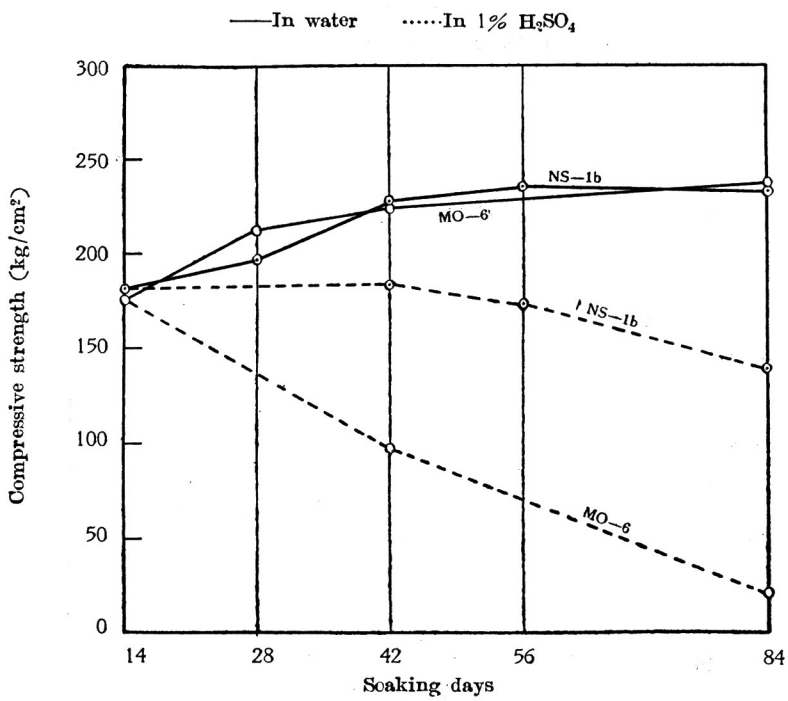


Fig. 4

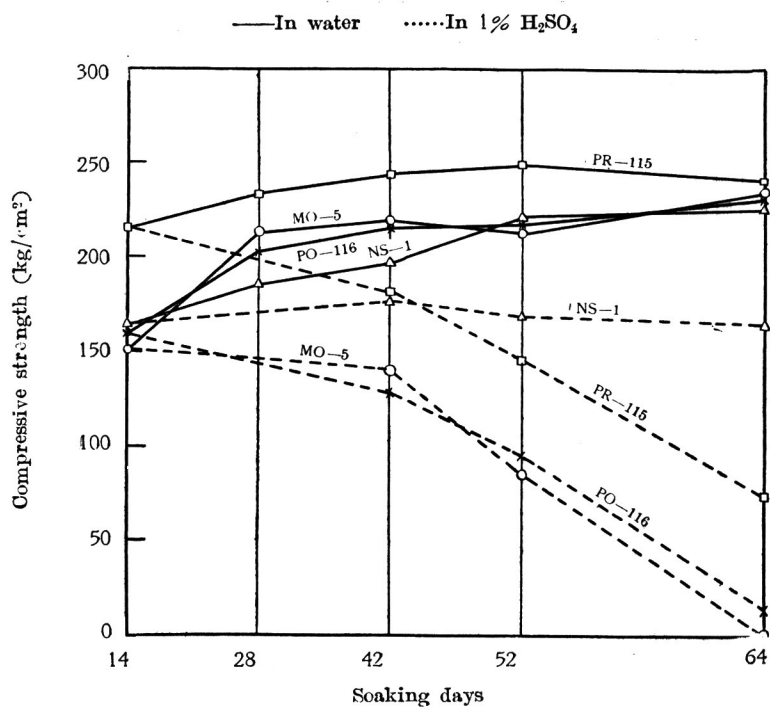
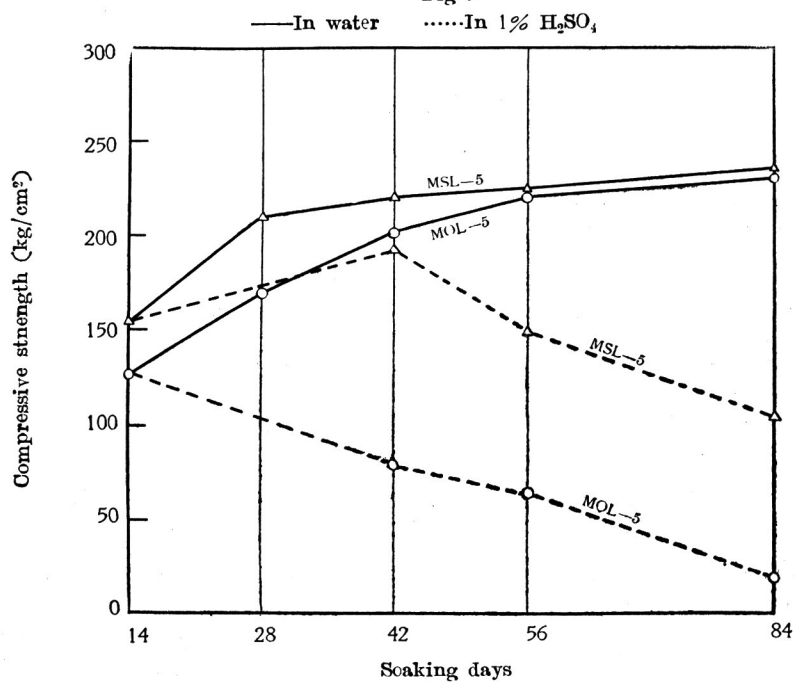
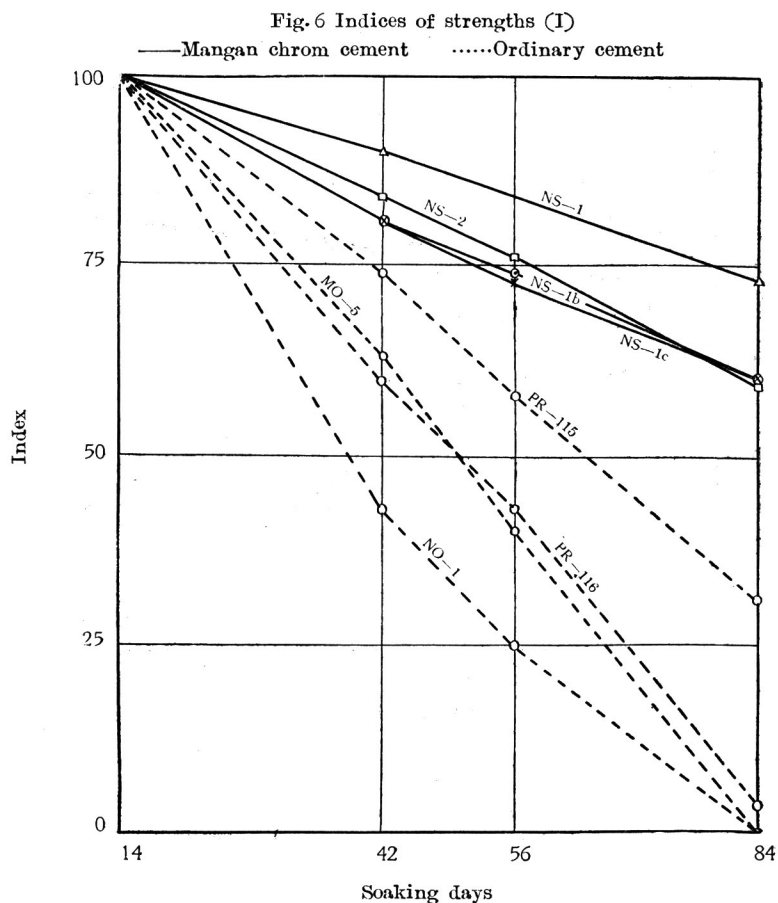


Fig. 5





NS-2.....a mangan chrom cement manufactured secondary on large scale at Nagoya plant

MO-5..... an ordinary Portland cement manufactured at Moji plant

PR-115.....a high early strength Portland cement obtained from a market

PO-116 & 117.....ordinary Portland cements obtained from a market

MO-6 ... an ordinary Portland cement ground with 3% gypsum in a laboratory mill at
Noji plant

MOL-5.....an ordinary Portland cement burnt in our laboratory

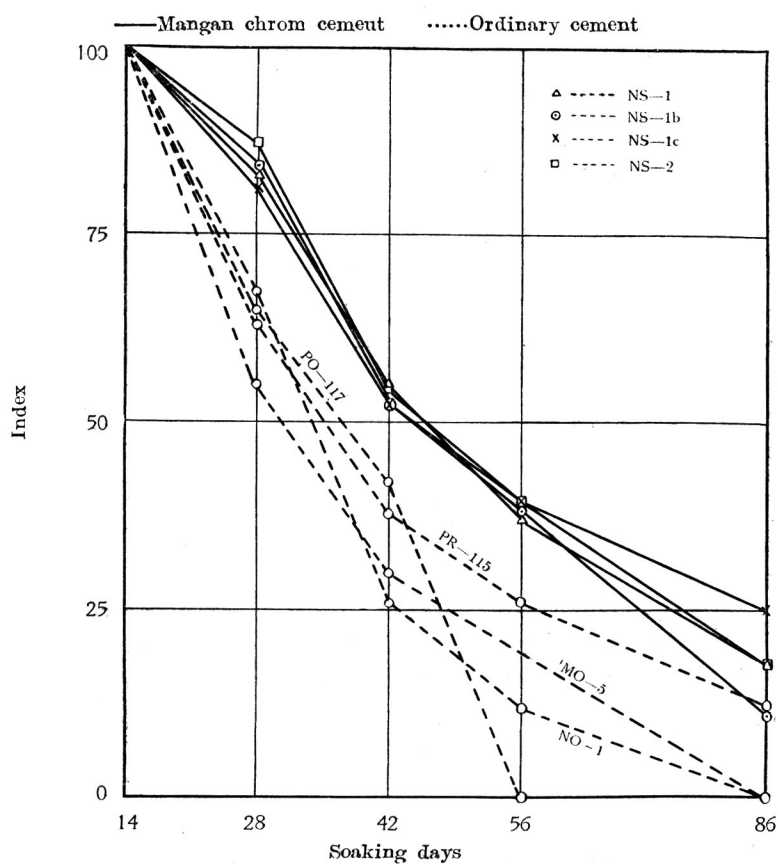
MSL-5.....a mangan chrom cement containing each 1,65% of Cr_2O_3 and Mn_2O_3 , burnt
in our laboratory.

The results of corrosion test are given in Table1, 2, 3, and 4, and Fig. 1~7.

Table 1—Strengths of wet mortars cured in water (kg/cm^2)

No. of cement	2 weeks	4 weeks	6 weeks	8 weeks	12 weeks
NO-1	144	175	204	210	232
NS-1	164	186	198	222	228
NS-1b	182	197	228	236	234
NS-1c	223	273	295	300	296
NS-2	170	183	196	212	234

MO—5	151	214	221	214	228
PR—115	216	234	245	250	241
PO—116	180	203	218	221	232
PO—117	97	147	131	172	—
MO—6	177	212	226	199	234
MOL—5	128	170	202	221	231
MSL—5	155	210	220	223	236

Fig 7 Indices of strengths (I) (3% H_2SO_4)Table 2—Strengths of wet mortars soaked in 1% and 3% sulphuric acid (kg/cm^2)

No. of cement	In 1% H_2SO_4			In 3% H_2SO_4			
	6 weeks	8 weeks	12 weeks	4 weeks	6 weeks	8 weeks	12 weeks
NO—1	87	75	0	118	54	26	0
NS—1	178	169	167	155	109	82	41
NS—1b	184	175	140	163	120	89	27
NS—1c	239	219	179	221	154	117	77
NS—2	165	162	139	159	105	82	42
MO—5	140	86	0	117	66	64	0

PR—115	181	146	75	147	92	64	30
PO—116	130	95	15	127	65	32	0
PO—117	108	75	—	109	55	0	—
MO—6	98	124	21	125	90	44	0
MOL—5	80	65	20	94	61	21	14
MSL—5	193	150	105	168	126	80	63

Table 3—*Indices of strengths of corroded mortars in 1% sulphuric acid.*

No. of cement	I			II*		
	6 weeks	8 weeks	12 weeks	6 weeks	8 weeks	12 weeks
NO—1	43	38	0	60	52	0
NS—1	90	75	73	108	103	102
NS—1b	81	74	60	101	96	77
NS—1c	81	73	60	107	96	80
NS—2	84	76	59	97	95	82
MO—5	63	40	0	93	57	0
PR—115	84	58	31	84	68	35
PO—116	60	43	4	72	53	8
PO—117	82	44	—	111	77	—
MO—6	43	38	9	55	70	12
MOL—5	44	29	9	62	51	16
MSL—5	88	67	44	124	97	68

Table 4—*Indices of strengths of corroded mortars in 3% sulphuric acid*

No. of cement	I				II*			
	4 weeks	6 weeks	8 weeks	12 weeks	4 weeks	4 weeks	8 weeks	12 weeks
NO—1	67	26	12	0	82	46	22	0
NS—1	83	55	37	18	95	67	50	25
NS—1b	84	52	38	11	90	66	49	15
NS—1c	81	52	39	25	99	69	53	35
NS—2	87	54	39	18	94	62	48	25
MO—5	55	30	31	0	78	44	42	0
PR—115	63	38	26	12	68	43	30	14
PO—116	63	30	15	0	71	36	18	0
PO—117	65	42	0	—	112	57	0	—
MO—5	59	40	22	0	71	51	25	0
MOL—5	55	30	10	6	73	48	16	11
MSL—5	78	53	36	27	108	81	52	41

*II.....(Strength in sulphuric acid at a certain period/Strength in water at 14 days)×100

From the above results the author confirmed following fact that the mangan chrom cement manufactured on large scale have very strong chemical resistance against dilute sulphuric acid as compared with ordinary Portland cement. Such strong chemical resistance may be partly

due to the good water-tight property of mangan chrom cement.

[Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Waseda University]

On the Quality of Waste Mobile Oils.

By Shinji Shōji & Tsuneta Yamaguchi.

For the purpose of regenerating waste mobile oils the authors studied on the quality of various waste mobile oils which had been used for the lubrication in the internal combustion engines of motor cars. The results obtained may be summarized as follows:

Compared with the original mobile oils, the waste oils generally showed the following changes in their characteristics;

- 1) Specific gravity, viscosity, flash point, and iodine value decreased whereas volatilization loss, carbon residue, ash content and acid value increased;
- 2) Oils containing fatty oils showed decreases in saponification value.
- 3) Above all, the increase in the volatilization loss and the decrease in the viscosity at low temperatures, both of which were due to the gasoline blended, were seriously observed.

〔 雜 報 〕

教 室 消 息

母校應用化學科教室の諸先生は皆御健康で相變らずの御精勵である。4 月の新學期から永らく我が應用化學科科長として盡粹せられた小林先生は後進に道を開く意味に於て辭意を表明せられてゐたが今般應用化學科主任を辭され小栗先生が代られることになつた。而し小林先生は尙ほ教授として留任される。又新たに石川平七氏が助教授に、武井宗男氏が教務補助になられ我が應用化學科も益々陣容を整へるに至つた。之に伴つて講義の擔任も次の様な變更が行はれた。

科 目	新 擔 任 者
化 學 工 業	從來通り小林先生
化 學 工 學	石 川 先 生
製造化學實驗	小栗先生、山内先生
物 理 化 學	山 本 先 生
物理化學實驗	山本先生、石川先生
理論化學 (電氣科)	宇 野 先 生
工 業 藥 品	秋 山 先 生

寄 贈 圖 書

東京工業試験所報告	第 31 回	第 2~4 號	東京工業試験所
大阪工業試験所報告	第 17 回	第 10 號	大阪工業試験所
九州帝國大學工學部紀要	第 11 卷	第 5, 6 號	九州帝國大學工學部
東京工業大學學報	第 6 卷	第 1, 2 號	東京工業大學
臺灣總督府中央研究所工業部報告	第 177, 178, 182, 183, 186		臺灣總督府中央研究所
臺灣總督府瓦斯研究所彙報	第 6 號		同 天然瓦斯研究所
商工省燃料研究所報告	第 33 號		商工省燃料研究所
海軍燃料廠研究實驗成績報告	第 118 號		海軍燃料廠
工業化學雜誌	第 40 編	第 1, 2 號 (歐文共)	工業化學會
日本化學會誌	第 58 帙	第 1 號	日本化學會
理化學研究所彙報	第 16 輯	第 1, 2 號	理化學研究所
化學工業時報	第 10 年	第 1~9 號	化學工業時報社
セメント界彙報	第 346~348 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 42~44 號		同 會
電氣化學	第 5 卷	第 1, 2 號	電氣化學協會
石油時報	昭和12年	第 1, 2 號	石油時報社

色材協會誌	第 11 卷 第 1, 2 號	色材協會
染 織	第 104, 105 號	染織文化社
ペイント	第 85 號	東亞ペイント製造株式會社
染料塗料工業藥品新報	第 305, 306 號	染料塗料工業藥品新報社
塗工の魁	第 409~414 號	塗工之魁新聞社
小川香料時報	第 10 卷 第 1, 2 號	小川商店
纖維素工業	第 13 卷 第 1 號	纖維素協會
帝人タイムス	第 12 卷 第 1~3 號	帝國人造絹糸株式會社
日本蠶糸總覽	第 8 卷 第 1, 2 號	蠶糸科學研究會
日本農藝化學會誌	第 13 卷 第 1, 2 號	日本農藝化學會
大原農業研究所報告 (歐文の分)	第 7 卷 第 3 號	大原農業研究所
日本護謨協會誌	第 10 卷 第 1 號	日本護謨協會
化學評論	第 3 卷 第 1, 2 號	化學評論編輯部
科學と工業	第 12 卷 第 12 號	大阪工研協會
プラスチックス工業	第 6 卷 第 1, 2 號	同 會
内外文献彙報	第 8 卷 第 91 號	大日本人造肥料株式會社 工務部研究課
資料 (曹達晒粉同業會)	194~201 號	同 上
農村工業	第 4 卷 第 1, 2 號	農村工業協會
フォトタイムス	第 14 卷 第 1~3 號	フォトタイムス社
寫真新報	第 47 卷 第 1~3 號	淺沼商會
自然科學と博物館	第 85~87 號	東京科學博物館
レーヨンエーヂ	第 5 卷 第 1 號	レーヨンエーヂ社
印刷タイムス	第 16 卷 第 1 號	小倉正照氏
舍 密	第 3 卷 第 1 號	舍密社
臺灣技術協會誌	第 1 輯	臺灣技術協會
研究報告	第 63 號	專賣局中央研究所
日本學術振興會學術部第 5 小委員會報告	第 1~6 號	日本學術振興會學術部
愛知縣工業試驗場報告	第 8 回	愛知縣工業試驗場
ゴムとゴム類似物		神原周氏
Annali di Chimica Applicata vol. 26 Fasc. 10, 11.	Associazione Italiana di Chimica	
Chemical & Metallurgical Engineering. 1936 年 December	應用化學科 16 回卒業生寄贈	
J. Franklin Institute. vol. 223 Nr. 1	The Franklin Institute of the State of P.A.	
Industrial & Eng. Chemistry. vol. 29 No. 1, 2	The American Chemical Society.	

會報第 30 號發表後住所勤務箇所異動

第 2 回	原 達 一	東京市大森區池上德持町 80 中村方
第 15	谷 内 伊 之 助	日本アルミニウム株式會社高雄工場臺灣高雄市同工場内
16	藤 崎 四 郎	大阪府豐中市麻田 1191
10	武 田 裕 雄	日本鑛業株式會社 東京市麻布區筈町 118
15	宮 森 清 朝	大正製油株式會社
9	高 橋 參 之 助	兵庫縣西宮市今津洲島 9
13	澤 山 源 太 郎	東京市蒲田區蓮沼町 112
12	沖 繁 喜	三重縣四日市昌榮町
16	山 田 一 夫	岡山縣倉敷市外酒津倉敷絹織中央研究所内
15	西 本 勇 吉	尼崎市神田南通 3 ノ 70
〃	宮 川 保 一 郎	東京市豐島區長崎東町 3 ノ 469
16	久 我 克 己	兵庫縣垂水町舞子 175 加藤國安氏方
9	尾 藤 堅	大森區石川町 155

新 卒 業 生 就 職 先

氏 名	就 職 先	氏 名	就 職 先
伊 藤 周 藏	東京人絹株式會社	野 崎 勝 豐	日本化成工業株式會社
石 川 廣 次	日本ベークライト株式會社	乘 松 惣一郎	古河合名會社
今 村 竹 利	古河電氣工業株式會社	日 下 部 勇	鐘ヶ淵紡績株式會社
石 津 俊 夫	東洋高壓工業株式會社	久 喜 靜 次	日本製鍊株式會社
池 田 泰 三	徳山曹達株式會社	山 田 治 一	王子製紙株式會社
西 方 兵 衛	滿洲ペイント株式會社	保 田 茂 藏	自營
徳 本 雄 吉	大日本人造肥料株式會社	矢 部 進	日本製鐵株式會社
大 西 陸 雄	王子製紙株式會社	矢 田 敬 三	南滿洲鐵道株式會社
大 森 作 三	東京人絹株式會社	的 場 坦	日本ペイント株式會社 (大阪工場)
小 川 吉 一	日本砂鐵工業株式會社	小 松 芳 男	三河セメント株式會社
大久保 美 夫	北越製紙株式會社 (市川工場)	筋 益太郎	日本曹達株式會社 (黒井工場)
小 倉 達 郎	日本人絹パルプ株式會社 (敷香)	秋 山 剛	日本加工製紙株式會社
金 子 武 二	大日本製糖株式會社	坂 口 孝	大日本特許肥料株式會社
片 桐 進	大日本人造肥料株式會社	宮 田 隆 吉	日本石油株式會社
横 山 省 吾	鐘ヶ淵紡績株式會社	進 藤 喜 信	電氣化學工業株式會社 (大牟田工場)
棚 橋 幹 一	理化學研究所鈴木庸生研究室	平 池 成 一	大阪瓦斯株式會社
田 中 謹 吾	昭和酒造株式會社	百 武 寛	倉敷絹織株式會社
高 中 順 一	廣島瓦斯電軌株式會社	東 正 夫	南滿洲鐵道株式會社
中 岡 敏 雄	日本製鍊株式會社	森 章 彦	森永製菓株式會社
宗 方 千 里	チタン工業株式會社	下 俊 雄	大日本雄辯會講談社

武富教授外遊

母校武富教授は今般海外砂糖、澱粉工業研究、視察を兼ね五月十二日午後九時半東京驛發西下同十

三日神戸出帆伏見丸にて獨逸へ向け出發する事になりました。同先生の旅路御安泰を祈ると共に多數諸兄の御見送りあらん事を切望します。

前 號 目 次 (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 允安 : 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
 Ji'ō Kajim : 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

本 定費四拾錢 廣告料 料金は表紙拾五圓、1頁拾圓、半頁六圓。
 誌 規 定 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12年4月25日 印 刷

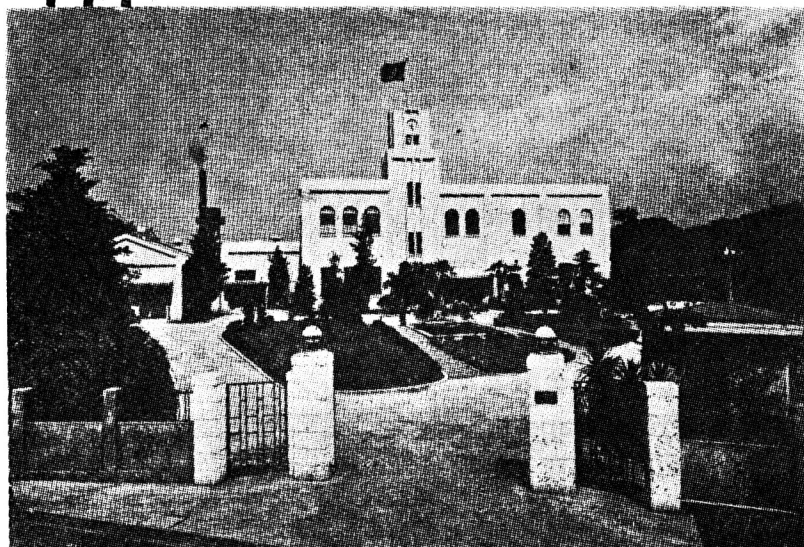
昭和12年4月30日 發 行

編 輯 兼	早稻田大學理工學部	秋 山 桂 一
發 行 人	應用化學科内	日 野 西 資 長
印 刷 者	東京市豐島區高田本町1ノ38	正 木 正 家
印 刷 所	東京市豐島區高田南町1ノ357	ユニオン社印刷所
發 行 所	東京市荒川區早稻田大學 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



オリエンタル の 寫眞材料



フイルム

クロームX・SSパン・オリクローム

乾板

ソフト1200・赤外乾板・プロセス・バンクロ

印畫紙

オリエント・OK・ナショナル・引伸密着兩用ブライト紙

オリエンタル寫眞工業株式會社

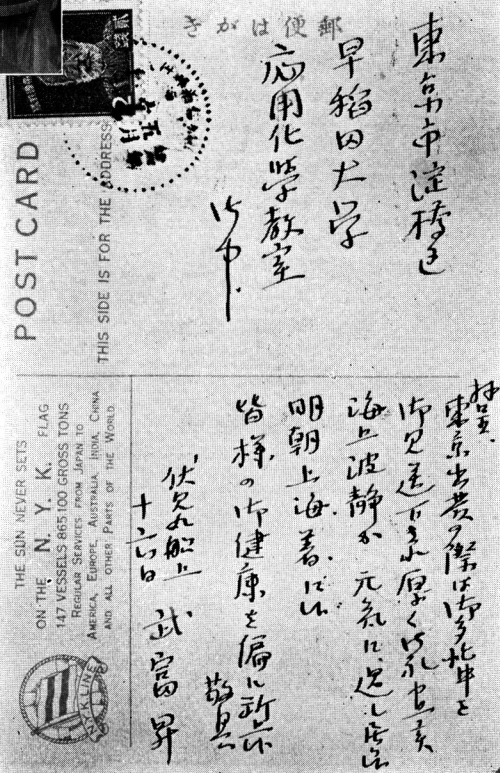
東京市淀橋區西落合二丁目四三〇番地

——出張所——

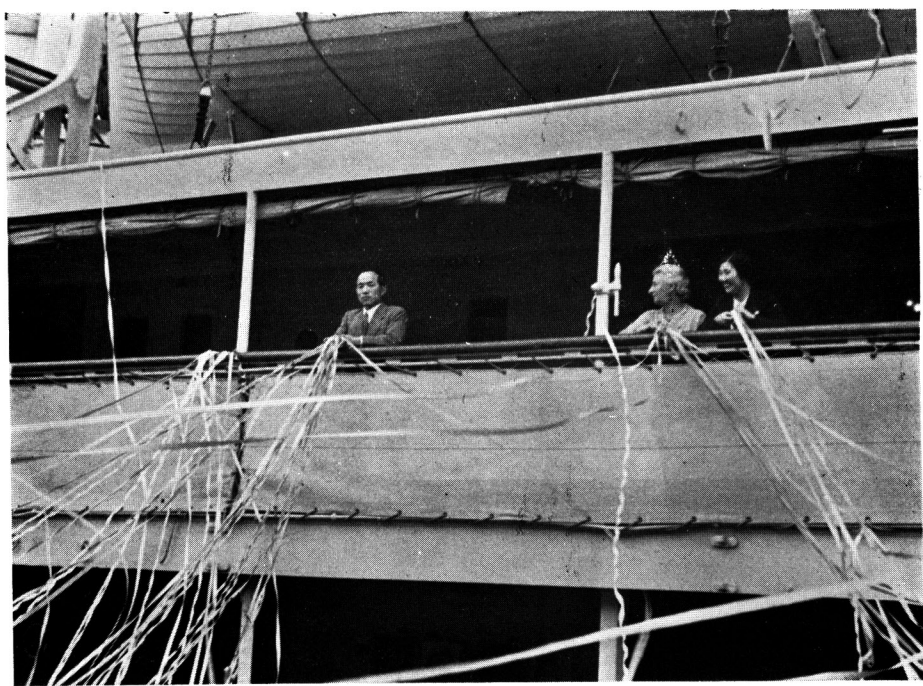
東京 大阪 名古屋 福岡
廣島 札幌 京城 大連



送別會（レインボーグリン）



伏見丸デツキで記念撮影



御別れのテープに名残りを惜しむ武富先生（神戸 江崎孝一氏撮）