



# Waseda Applied Chemical Society Bulletin

Vol. 14 No. 4 October 1937 No. 33

# 早稻田應用化學會報

第14卷 第4册 昭和12年10月發行 第33號

## 報 文

- 秋山 柱一 : 磷酸礬土鑛よりアルミナセメントの製造に關する研究 ..... 1
- 鹿島 次郎 : アルミン酸曹達溶液に對する炭酸の作用に就て(第2報) ..... 8
- 小栗 捨藏・武井 宗男 : 竹材リグニンの吸收曲線 ..... 17

## 講 義

- 石川 平七 : 石炭の接觸的高壓水素添加法 ..... 23

## Abstracts of Original Papers ..... 34

- Kei-ichi Akiyama** : Preparation of Aluminous Cement from Aluminium Phosphate  
O.c. .... 34
- Jiro Kajima** : On the Action of Carbonic Acid on Aqueous Solutions of Sodium  
Aluminate. (2) ..... 40
- Sutezo Oguri, Muneo Takei** : Absorption Spectra of Lignin Solutions of Bamboo ..... 37

## 雜 報

# 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<sup>(34)</sup>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

前 會 長	小林久平
會 長	小栗捨藏
副 會 長	肝付兼英
庶務委員	宇野昌平 中村功 橋爪惟公 御所讓吉
會計委員	石川平七 藤田信俊 佐藤信夫 桂登
編輯委員	秋山桂一 武井宗男 三橋剛 井上勇 安倍通夫
監 事	竹内榮次
理 事	小林久平 小栗捨藏 富井六造 武富昇 山内眞三雄 山口榮一 山本研一 宇野昌平 秋山桂一 石川平七 日野西資長 武井宗男 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 村田卓 青木均次郎 安生信平 水谷策平 川崎平衛 内海碩夫 棚橋幹一 坂口孝 中村功 三橋剛 藤田信俊 井上勇 橋爪惟公 佐藤信夫 御所讓吉 桂登 安倍通夫

## 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て本文中に挿入のこと。
- (10) 數量は成可くメートル法 (C. G. S式) を用ひ、記號に關しては下記凡例に依り「・」を附せざること。  
km(キロメートル), m(メートル), m<sup>2</sup>(平方メートル), m<sup>3</sup>(立方メートル), l(リットル)  
cc(立方センチメートル), t(トン), kg(キログラム), g(グラム), %(パーセント), *N*(規定), pH(水素イオン), 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4冊 昭和12年10月 第33號

〔報 文〕

(早稲田大學理工學部應用化學科研究室) (昭和12年9月15日受理)

燐酸礬土鑛よりアルミナセメントの  
製造に関する研究

秋 山 桂 一

從來アルミナセメントはボーキサイトと石灰石とを混和し之を加熱熔融する事に依り製造せらるゝを普通とした。然る所本邦にはボーキサイトが産出なき爲其の製造に就てはあまり考へられなかつた。然し其の短期強度の絶大なる事は如何なる早強セメントでも匹敵出来ず、従つてボーキサイトではなくとも他の何等かの原料から造り得るなら軍事上よりしても重要な利益ある事は云ふ迄もない。從來とてもボーキサイト以外の原料よりアルミナセメントの製造に關しては二三の提案があつた。例へば鈴木庸生氏及田中寛氏等の粘土類又はボーキサイト含有粘土類よりの製造法(本邦特許)、岸一太氏及寺田賢造氏等の九州火山灰よりの製造法(本邦特許)等であるが不幸にして之等は實現に至らなかつた。

著者は昭和11年旭化學工業獎勵會よりアルミナセメントの製造法に關する研究に關し研究費の下附を受け其の基礎的研究及各種原料より製造法に關する研究をなし既に同會報告書に其概要は報告済みであり、尙詳細は工業化學雜誌上に報告の豫定である。而して著者は該研究に於てボーキサイト以外に滿洲北支等に産出するデアスポア質粘土類よりアルミナセメントの製造をなし得る事を認め其の詳細なる製造條件を決定した。更に又燐酸礬土鑛よりも製造し得る事を既に早く認め二三の比較試験を行つた。デアスポア質粘土類よりの製造に關しては著者の研究に引續き本邦に於ても工業的に製造が開始されるに至つた。

燐酸礬土鑛よりの製造に關しては著者は昭和8年頃より斷續的に研究を行ひつゝあつたが鑛石に良質のものが得られず最初は充分なる成果を擧げ得なかつた、然し其後の研究に依り鑛石に良質のものを使用するなれば純良なるアルミナセメントが燐と同時に製造し得らるゝ事を明かにした。

本報告は燐酸礬土鑛よりの製造法に關する豫備研究の結果である、従つて甚だ不完全なものであるが著者としては極めて興味ある結果であると考へて居るものである。

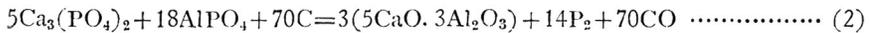
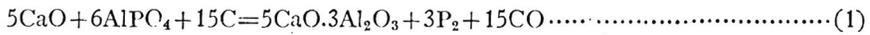
## 製 法 の 概 要

燐酸礬土鑛は沖繩縣大東島、及南洋群島其他に産出し燐酸アルミニウムを主體とし不純物として

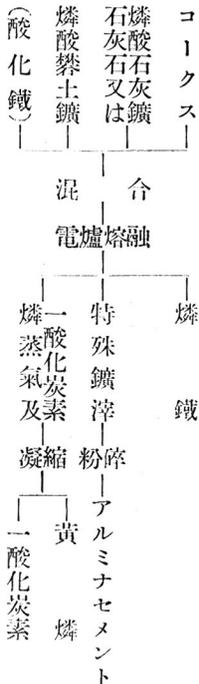
磷酸石灰，磷酸鐵，珪酸等を含む。不純物の量は非常に多いものと，極めて僅少のものとなり用途に依り價值を異にする。従來磷酸礬土鑛は磷の製造に使用されて居り，肥料の製造にはあまり適當しなかつた。磷の製造の場合は磷酸礬土鑛に珪石，石灰石，コークス等を配合し電氣爐中に加熱熔融する，然る時は磷は氣化分離し爐底には磷鐵を生じ，上層に礬土分及珪酸分の多い  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  系鑛滓を生ずる，1 例を挙げれば  $\text{CaO}$  20%， $\text{SiO}_2$  40%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  40% の如き組成のもので酸性鑛滓である。此の種鑛滓は充分なる利用の途なく廢棄されて居た。

アルミナセメントを製造する場合は前記の電氣爐法に於て珪石の使用を行はず，磷酸礬土鑛に磷酸石灰鑛又は石灰石のみを混じ，必要に応じて酸化鐵質原料を混じ，炭分の存在に於て電氣爐中に加熱熔融する，而て此際原料の配合は磷を完全に驅出した残りの鑛滓が礬土セメントの組成になるが如く原料の配合を行ふ。之が著者の研究した方法である。之を圖解すると第 1 圖の如くなる。

然るにアルミナセメントにする爲には鑛滓が相當鹽基性に近づいて來る。鹽基性スラグに於ては磷の氣化が悪いと云ふ事は製鐵の方面に於てよく知られて居る所である。従つて此の點を一度根本的に研究して見る必要がある。依て著者は先づ純粹の藥品を以つて次の様な反應が起り得るや否やを研究した。即ち



第 1 圖 製造工程圖



上記反應は著者の研究に依れば 1500°C 附近に於て充分進行し水硬性ある  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  が得らるゝ事は明かになつた、(著者，工業化學雜誌，昭 9，37，390)。斯くして天然の磷酸礬土鑛よりも水硬性ある高礬土質鑛滓が得られる可能性ある事を認めた。

然し此の電氣熔融の際鑛滓中に酸化鐵が残留せず且つ炭化石灰が出來るとセメントの品質が悪化するものと考へる。著者は別報に於てアルミナセメント中には酸化鐵が多少含まれる必要ある事を述べた (著者，工業化學雜誌，昭 9，37，887)，従つて使用する磷酸礬土鑛中に酸化鐵分少き時は酸化鐵原料を混加する必要ありと考へた。又アルミナセメントは石灰又はポルトランドセメントと混合して混練する時は急結性を呈する事が知られて居る故，若しも電氣熔融の際微量なりとも炭化石灰が生成される時は之が水に逢ふてアセチレンガスを發生し水酸化石灰を生成するためセメントとして非常に急結性となりセメント的性質を悪くする缺點ある故注意する必要ありと考へた。

**ガス爐に依る還元**

著者は第 1 圖の製造工程に就て先づ實驗室的に研究を行つた。而して電氣爐に依る製造實驗は電氣爐が相當大きいものでないと完全なる試験が出來ぬ，依つて著者は本研究に於て先づガス爐を以つて還元熔融研究を行つた。第 1 表は使用原料の成分である。

第 1 表 原料の分析 (%)

記號	名 稱	灼熱減量	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
A <sub>1</sub>	大東島産磷酸鐵礬土鐵	4.43	4.95	32.47	6.33	4.94	46.95
A <sub>2</sub>	"	23.28	5.61	20.33	7.83	5.05	33.41
C <sub>1</sub>	クリスマス燐灰石	2.18	0.66	2.58		56.22	39.97
C <sub>3</sub>	"	4.30	0.60	0.74	0.61	52.95	38.79
C <sub>4</sub>	石灰石	—	0.99	0.02	0.15	49.63	—
C <sub>5</sub>	"	43.00	0.15	tr.	tr.	54.00	—

第 2 表 原料調合割合 (重量比)

實驗番號	礬土質原料	石灰質原料	コークス		磷酸鐵
			理論所要量	混合量	
E-20	A <sub>1</sub> 100	C <sub>1</sub> 60	30	32	—
E-22	A <sub>1</sub> 100	C <sub>1</sub> 60	—	32	8
E-24	A <sub>1</sub> 100	C <sub>5</sub> 57	20	31	—
E-25	A <sub>2</sub> 100	C <sub>4</sub> 40	16	20	—
E-26	A <sub>2</sub> 100	C <sub>3</sub> 40	23	30	—
E-28	A <sub>2</sub> 100	C <sub>1</sub> 27	14	25	—

第 3 表 調合物の組成 (コークスを除く)

番號	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
E-20	5.3	33.0	6.9	38.6	70.9
F-22	3.3	20.1	6.8	23.7	45.8
E-24	4.9	32.5	6.3	35.7	46.9
F-25	5.3	18.8	7.4	23.4	44.6
E-26	5.9	20.6	10.1	26.3	48.9
E-28	5.6	20.3	9.9	18.6	33.4

第 4 表 鑛滓の豫想成分 (%)

番號	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
E-20	6.4	39.4	8.3	46.0
E-22	6.1	37.4	12.6	43.9
E-24	6.2	41.8	8.0	45.0
E-25	9.6	34.2	13.5	42.6
E-26	9.3	32.8	16.1	41.8
E-28	10.3	37.4	18.2	34.1

原料の調合は豫め各原料を粉碎して置いて混和した。磷酸を完全に還元して氣化した場合の鑛滓

の豫想化學成分は第4表の如くで、礬土セメントとしては稍礬土が不足して居るが、兎に角其儘各調合原料を夫々黒鉛ルツボに入れ蓋を半開にしてガス爐中に於て還元焰を以つて種々なる條件に加熱熔融した。第5表は熔融結果であり第6表はスラグの分析結果である。

第5表 熔 融 結 果

番號	加熱溫度	加熱時間	スラグの状態	備考
E-20	1500~1530°C	60分	内部は茶褐色透明ガラス 外部は灰白色	—
E-22	1500±10	180	灰白色不透明	—
E-24	1500±10	180	黒色	礬鐵生成
E-25	1450~1540	240	灰色	礬鐵生成
E-26	1450~1540	240	灰色	礬鐵生成
E-28	1500~1530	240	淡黒色	—

第6表 各スラグの分析(%)

番號	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
E-20	10.73	33.75	3.64	46.70	3.08
E-22	14.00	28.05	13.37	39.90	5.42
E-24	14.40	31.07	5.63	45.23	0.84
E-25	12.28	35.69	7.30	40.57	3.98
E-26	14.14	34.85	7.22	41.19	3.65
E-28	11.40	40.00	10.12	36.02	2.79

加熱熔融物の分析結果は著者の豫想したものと著しく異つた。即ち珪酸分が著しく増大し、礬土分が著しく減少した、而も礬酸分も完全に氣化出來ず E-24 を除いては多少残留した。之等の原因として考へられる事は黒鉛ルツボ中の粘土分が鑛滓中に熔け込み之が組成の變化を來す最大原因になつた様である、更に又使用コークスの灰分も鑛滓中に這入り多少の影響を與へた模様である。礬酸分の氣化が完全でなかつた事は炭素量の配合が稍少かつた事及ガス爐なるが爲めに電氣爐の場合よりも熔融溫度が低い爲と、尙スラグの鹽基性に基因して普通の場合よりも稍還元が困難なる爲かと思はれた。酸化鐵はガス爐なる爲電氣爐の場合よりは幾分鑛滓中に残留し易い傾向にあつたが、それにしてもかなり還元され礬鐵として粒狀をなしルツボの下底及鑛滓中に分離した。鑛滓中の鐵分は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の外に一部は FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe 等の形になつて居るものもある筈であるが之等を全部 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として示した。斯くして得られた鑛滓は礬土セメントより幾分變化した石灰礬土セメント (Kalktonerdezement) に類似したものとなり水硬性の優秀性は成分上から云つても望めぬものとなつた。然し珪酸が 15% 以下であるから多少の強度は發揮する筈である。

#### 水 硬 性 の 試 験

鑛滓を鐵製ミルにて微粉碎し 4900 メツシュ篩にて殘渣 1% 程度にした後小型軟練モルタル法に依り水硬強度を求めた。

E—20 は3日にして  $25\text{kg/cm}^2$  の耐壓力を示し稍々硬化性ある事を示したが、E—22 は殆ど硬化力なく僅かに4週聯結強度が  $13\text{kg/cm}^2$  であつた。E—24 は非常によく硬化した、但し稍々急結性の傾向があつた。E—25 は全く硬化せず、E—26 は稍々硬化性があつた。E—28 は全く硬化しなかつた。

第7表は E—24 及 E—26 の強度を市販のシマンフオンジュ、市販のポルトランドセメント及早強ポルトランドセメントと比較したものである。

第7表 小型軟練モルタルの強度 ( $\text{kg/cm}^2$ )

試料 / 養生日数	1日	2日	3日	7日	28日	聯結28日
E—24	64	99	119	135	151	183
E—26	10	11	13	17	18	38
シマンフオンジュ	171	260	312	348	359	—
市販普通ポルトランド112番	9	20	34	79	137	189
市販早強ポルトランド104番	16	36	58	140	214	234

第7表に依れば E—24 はかなりにより強度を發揮して居る事がわかる、市販の普通ポルトランドセメント及早強ポルトランドセメントを遙かに凌駕する強度を示し、4週に於ても兩者の中間に位して居る、勿論シマンフオンジュに比しては斷然劣るが之は化學成分上止むを得ない。然しながら E—24 が斯く良好な強度を示した事は磷酸礬土鑛よりも充分に良好なアルミナセメントを製造し得る事を立證するものと考えらる。而して E—24 のみが斯く良好な成績を示した事は磷酸分が1%以下に迄揮發し去つた事を認めねばなるまい。他のものは何れも3%附近より以上であり、之が珪酸の多い事及礬土の少い事と相俟つて水硬性化合物の生成を妨害して居る爲かと考へる。

今鑛滓中の残留  $\text{P}_2\text{O}_5$  は石灰及礬土に夫々結合して居るものと假定し、鑛滓中から磷酸石灰及磷酸礬土を除き、其残りの成分が如何なる組成になつて居るか計算すると第8表の如くなる。

第8表 磷酸鹽を除いた鑛滓の残留成分

番號	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	4成分分子比			
					CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
E—20	10.73	32.64	3.64	44.88	4.5	1.8	0.5	1
E—22	14.00	26.10	13.37	36.70	2.8	1.1	0.4	1
E—24	14.40	30.77	5.63	44.75	3.3	1.3	0.1	1
E—25	12.23	34.26	7.30	38.22	3.3	1.6	0.2	1
E—26	14.14	33.49	7.22	38.97	2.9	1.4	0.2	1
E—28	11.40	38.93	10.12	35.26	3.3	2.0	0.3	1

今酸化鐵は  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  の如き形になると假定して、残りの成分より之等鑛滓の鑛物組成を計算し豫想すると次の第9表の如くなる。酸化鐵はかかる鑛滓組成の場合大體に於て  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  の如き形になる事は既に著者の研究した所である(著者、工業化學雜誌、昭12、40、253)。但し本研究の鑛滓に於ては酸化鐵の一部は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  以外に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$ 、等になつて居るもの

もあり、従つて充分石灰に結合して居るか否かは疑問であるが便宜上全部  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  となるものと假定した。

第 9 表 鑛滓の組成鑛物の推定

番號	組成鑛物
E—20	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , Gehlenite
E—22	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Gehlenite, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$
E—24	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
E—25	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Gehlenite, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$
E—26	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Gehlenite
E—28	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Gehlenite

第 9 表より見て E—24 が稍急結性にして強度大なるは當然なるべし、又 E—20 も E—24 に次いで強度がよい事は當然であらう。而して外のものは何れもゲーレンイトの如き化合物が含まれて居り他に水硬性大なる化合物を多量に含まぬため硬化力が充分でないと考へられる。而して若しもゲーレンイが生成されて居るとすれば此のものは潜在水硬性がある事が知られて居る故に之等の鑛滓に少量のポルトランドセメントを混合すれば潜在水硬性が誘發され強度が出るのではあるまいかと考へた。依つて著者は水硬性を全く發現せざる E—25 及水硬性微弱なる E—26 に對し早強ポルトランドセメント 104 番を少量混和し、該混合セメントの水硬性を試験した所第 10 表の如き結果を得た。

第 10 表 鑛滓混合セメントの強度

混合割合		E—25+ポルト ランドセメント 1日	E—26+ポルトランドセメント		
鑛滓	ポルトラン ドセメント		3日	7日	聯結28日
100%	0%	0	13	17	38
95	5	0	21	36	51
90	10	29	32	46	94
85	15	30	30	44	82
80	20	34	34	45	76

若しも鑛滓が不活性の微砂の如きものと同一なら少量のポルトランドセメントの混合に依り第 10 表の如き強度には到底達するものでない。即ち此の結果は當然鑛滓が潜在水硬性を持つて居て、これがポルトランドセメントに依り誘發されたものと考へる事が出来よう。

然し此の結果に就ては次の様な想像も出来る、即ち礮土セメントにポルトランドセメントを混合すると漸次急結性になり且つ強度が悪くなる事は一般に知られて居るが、此際磷酸一石灰を少量添加すると急結性を緩和し且つ強度の低下をも或程度防止する作用がある事は既に著者が報告した所である(著者、早稲田應用化學會報、昭 11, 13, No. 28, 7), これは元來磷酸一石灰はセメントに對し凝結を極度に遅延させ強度を低下させる作用を持つて居る爲兩種セメント混合物に對しては其の

急結性を適度に緩和する事が出来るのであらう。然るに本研究の場合に於て鑛滓中 E-24 以外のものは磷酸分が多量に残留して居る、従つて鑛滓を水と混練する際此の磷酸分が少し溶出し來り、凝結及硬化作用を全く阻害する、従つて鑛滓は硬化しない、これにポルトランドセメントが少量添加されると其の水和に依り生ずる水酸化石灰が水溶性磷酸鹽を吸収結合して不溶性の磷酸三石灰となり、従つて鑛滓は硬化性を發揮するに至る、と斯くの如く想像する事も出来るのである。然しなから鑛滓中に残留した  $P_2O_5$  は  $3Ca_3(PO_4)_2$  及び  $AlPO_4$  となつて居り簡單には水に溶解しないものと考へられる。従つて上の想像は大體に於て否定出来るであらう。

斯くして E-24 以外の鑛滓が大體に於て硬化性小なるは其の中に單獨にては硬化せぬゲーレンイトの如きものが多量に生成されて居る爲であると考へる。

### 結 論

以上の實驗に依り磷酸礬土鑛に磷酸石灰鑛又は石灰石を配合し還元熔融する事に依り磷を分離し同時に鑛滓をアルミナセメントになす事は可能なる事を認めた。但し原鑛には成るべく珪酸の少いものを使用し炭分の使用量にも相當注意する必要があると考へる。

本研究に於ては試製中に珪酸が混入し珪酸量多きセメントを得た爲充分の良結果を得るに至らなかつたが其後の研究に於ては原鑛に良質のものを使用し、ガス加熱法以外に電氣熔融法に依り行ひ充分の成果を擧げ得た。其等の結果に就ては別報を以て報告したい、

附記 本實驗に於ては佐久間一彦氏及栗城虎雄氏の助力を得た。これ等に對し厚く感謝の意を表する。

(早稲田大學理工學部應用化科學研究室) (昭和 12 年 9 月 15 日受理)

## アルミン酸ソーダ溶液に對する 炭酸の作用に就いて (第 2 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析離するに當つて、工業的に大體二種の方法が考へられる。その一法、攪拌自然析離の方法は頗る有利であるが、その溶液の析離に適する條件が必要であり、他の一法、炭酸瓦斯に依る析離の場合には析離の條件は可なり自由であるが、種々の缺點がある、(第 1 報)に於てはこの二方法を併合することに依つて、有利に水酸化アルミニウムを析離することが出来ることを述べたが、今回は炭酸瓦斯析離法の最も缺點とせられてゐる問題、即ち溶液中の不純物が析出水酸化アルミニウムへ混入して行くと云ふ現象に就いて、(第 1 報)の方法を試験して見た。

不純物としては、燐酸分を使用した。即ちアルミニウムの原料として、燐酸礬土礦が從來可なり問題にせられ、この原料に對しソーダアルカリ溶出の方法が使用せられたことも可なり多い。例へば

1. 燐酸礬土礦に苛性アルカリ又は炭酸アルカリの溶液を作用せしめて、その溶液より燐酸アルカリを結晶として分離する方法。

この方法では濃厚アルカリ溶液を使用しても、溶液中のアルミナ分の 10% 位は燐酸分( $P_2O_5$ )として残留することになる。

Prentice [英國特許 1178]; Townsend [英國特許 995]; Robinson [英國特許 2069]

2. アルカリ溶出の際に石灰を作用せしめ、3~6 氣壓の元、燐酸石灰と珪酸石灰を沈澱せしめる方法。小野田虎藏 [大正 14 年 3 月 日本特許 63082]
3. 石灰分と共に加熱熔融し、燐酸分は燐として揮發せしめ 礬土石灰を中間に製出して、アルカリにて、可溶性アルミン酸鹽を作り、アルミナを製造する方法。Peacock [米國特許 1000290, 1909] E. Collet [諾威國特許 41453, 1924]; W. Kyber [獨逸國特許 495436, 1926]; E. Urbain [佛國特許 658184, 1927]; 秋山桂一 [日本特許 114016, 1936]

4. アルカリ土屬とアルカリ鹽の混合物に原礦を加へ 900°C 以上に加熱して、過熱蒸氣を通過せしめ、アルミン酸アルカリ溶液と、不溶性カルシウム、アルカリフオスフェイトを作る方法。

Rhenania Kunheim Verein Chemisch Fabriken A-G. [英國特許 283072, 1928]

等がある。そしてこれ等の場合には多かれ少なかれこのアルカリ母液中に燐酸分が一部混入せられる心配がある。そしてこの燐酸分の母液との分離の際には、可溶性アルミナの一部を損失することは免れぬ處であり、特に 2 及 3 法に於ける石灰使用の場合には、更に不溶性礬土酸石灰鹽を作つ

てメカニカルロス以外の損失をも考へに入れなければならぬ、そこでもし磷酸分がある程度迄混入せる場合にも、これに關係なく水酸化アルミニウムの析離が出來得る時には頗る好都合なわけである。

實 驗

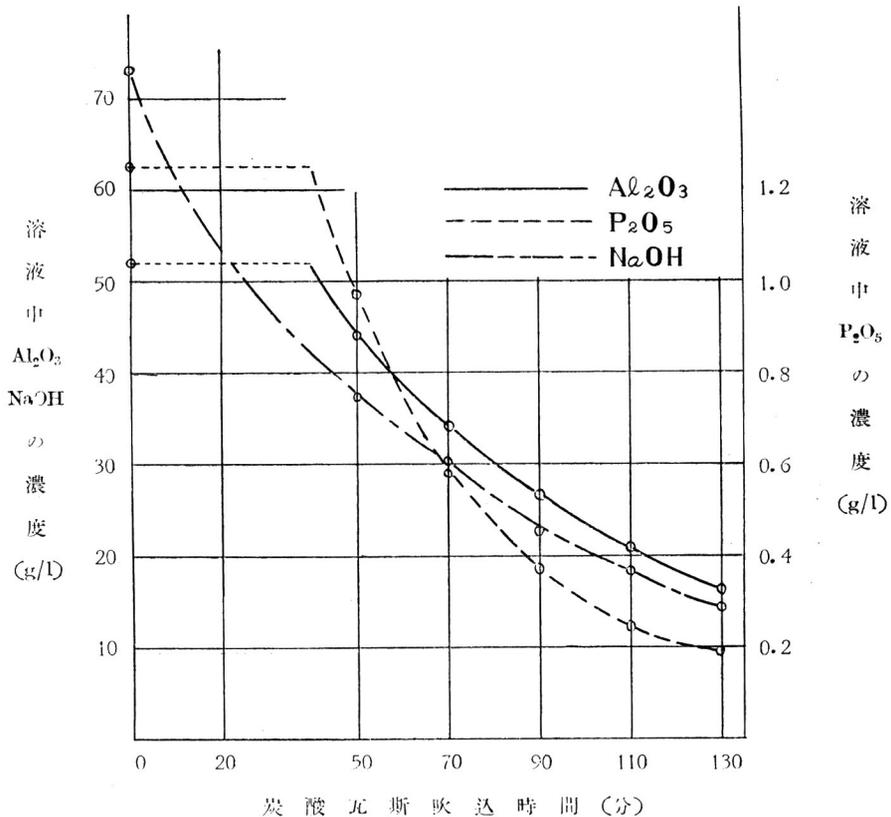
第 1. 磷酸根を含有するアルミン酸ソーダ溶液に炭酸瓦斯を吹込みたる場合

本實驗に使用せる溶液は、金屬アルミニウム、苛性ソーダ及び第三正磷酸ソーダを水に溶解して作れるもので、その溶液の組成は次の様である。

	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
溶液の濃度 (g/l)	75	10	52	1.25

この溶液の苛性ソーダ及びアルミナの濃度は實際工業的に使用せられてゐる範圍にて定めたるもので、磷酸分の濃度も出來得るだけ實際作業に近いものを目標として定めた。即ち前記 1 の方法磷酸ソーダを結晶状態に分離する法に於ては、その場合のアルカリの濃度及び温度等に依つて異なるが、大體 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=5~10g/l に定むべきであるが、2, 3, 4 の方法に依る時は 2g/l 以下の溶液となるもの故、實驗中その操作を出來るだけ簡單にする目的で、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=5g/l 以下の濃度選んだ。炭酸瓦斯は瓦斯ポンプを使用し、これを重碳酸ソーダ溶液にて洗滌して使用した。この瓦斯の吹込に際しては

第 1 圖



溶液を機械的に攪拌しつゝ、常温にて（約  $15^{\circ}\sim 17^{\circ}\text{C}$ ）、大體一定速度にて挿入を行つた。その結果は次の様である。

初めよりの吹込時間 (分)	0	50	70	90	110	130
溶液中 NaOH の濃度 (g/l)	75	37.2	30.2	29.8	18.4	14.4
溶液中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の濃度 (g/l)	52	44.0	34.6	26.4	21.0	16.2
溶液中 $\text{P}_2\text{O}_5$ の濃度 (g/l)	1.25	0.97	0.58	0.37	0.24	0.19

之を圖に示せば第 1 圖の通りで、溶液中の苛性ソーダ分及びアルミナ分の變化に應じ、それ等とある關係を持つて、磷酸分も同時に變化を受けぬ様である。かゝる状態にあつては、この溶液中から水酸化アルミニウム沈澱のみを炭酸瓦斯法にて析離することは困難な様である。

## 第 2. 攪拌析離法に依る場合

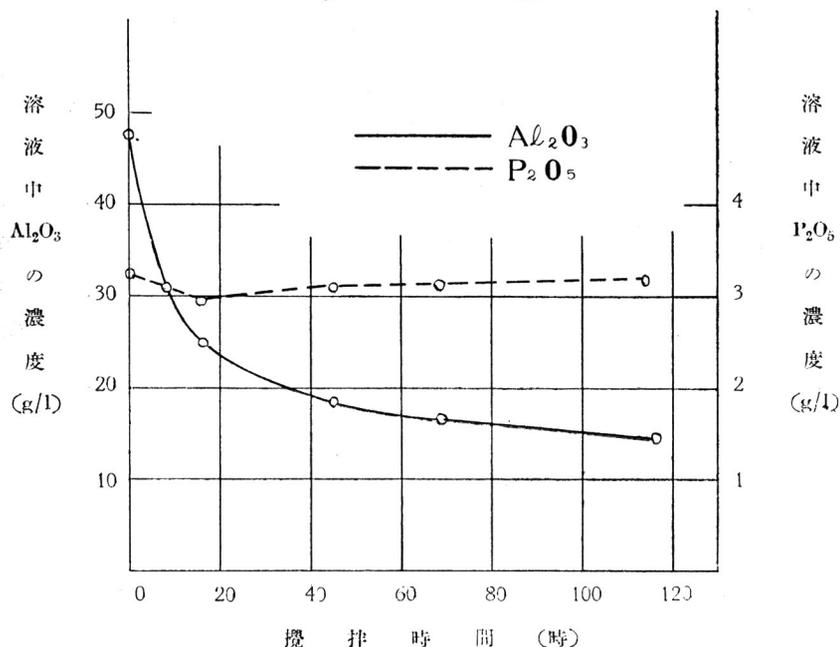
第 1 の試験に於けると同様に、金屬アルミニウム、苛性ソーダ及び第三正磷酸ソーダを水に溶解して溶液を作れり。その溶液の濃度組成は、

	NaOH	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$
溶液の濃度 (g/l)	51.0	17.2	47.6	3.25

にして、これを常温 ( $20^{\circ}\text{C}$ ) にて、水酸化アルミニウム 2.0 グラムを 400 cc. の溶液に種として加へ、攪拌せる結果は次の様である。

初めよりの攪拌時間 (時)	0	8	16	45	69	117
溶液中 NaOH の濃度 (g/l)	51.0	—	—	—	—	46.5
溶液中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の濃度 (g/l)	47.6	31.0	24.6	18.4	16.9	14.6
溶液中 $\text{P}_2\text{O}_5$ の濃度 (g/l)	3.25	3.10	2.94	3.10	3.15	3.20

第 2 圖



之を圖に示せば、第2圖の様である。この結果で見ると溶液中の磷酸分は第1の試験に於けるとは異り、アルミナ分の析出と共に磷酸分が析離せられることなく、殆んど溶液中の磷酸分には無關係にアルミナ分を析出することが可能な様である。

第3. 炭酸瓦斯に依る中和を緩慢にしたる場合。

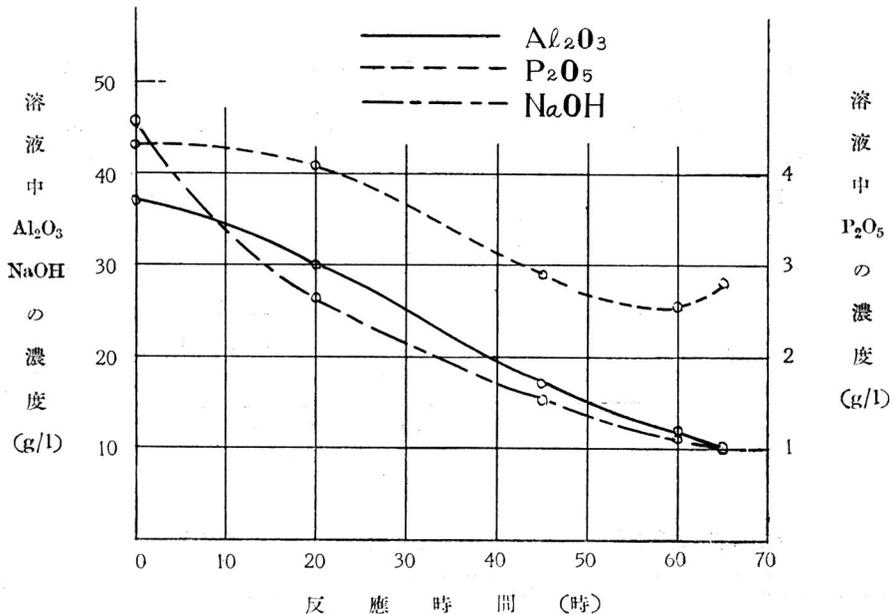
第1の炭酸瓦斯吹込に依る時は溶液中の磷酸分は大部分析出水酸化アルミニウム沈澱中に含有せられ、第2の攪拌析離の時は磷酸分の大部分が溶液中にそのまま残留してゐるので、この兩試験を接近せしめることに依つて、或る程度迄析出水酸化アルミニウムから磷酸分の混入を減少せしむることが出来るのではないかと考へ、溶液の攪拌を充分に行ひつゝ炭酸瓦斯の吹込を出来るだけ緩慢に行つて見た。この試験に使用の溶液は前回同様の方法にて、その濃度組成は、

	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
溶液の濃度 (g/l)	45.7	7.9	37.0	4.32

であつて、第1の試験同様にポンプで炭酸瓦斯を作用せしめた。その結果は次の様である。

初めよりの時間 (時)	0	20	45	60	65
溶液中 NaOH の濃度 (g/l)	45.7	26.3	15.2	11.0	10.0
溶液中 AlOH の濃度 (g/l)	37.0	30.0	17.1	11.9	9.9
溶液中 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の濃度 (g/l)	4.32	4.07	2.90	2.56	2.81

第 3 圖



これを圖に示せば第3圖の様で、この場合には炭酸瓦斯吹込の初期に於いては、第1の試験同様水酸化アルミニウムの析出に従つて、磷酸分をも一緒に析出してゐるが、稍々反應が進むにつれて、磷酸分はその析出を弱め遂に母溶液中に逆行溶出せられて行く様である。

第4. 炭酸瓦斯中和後更に攪拌析離を行つた場合。

第3の試験に於て一旦水酸化アルミニウム沈澱中に含有せられた磷酸分が、長期の攪拌中和作業中更に溶液中に逆行するものとすれば、溶液を始め或る程度迄炭酸瓦斯にて中和し、これを數日間攪拌せしめることに依つて、或る程度迄析出水酸化アルミニウム沈澱中に混入したる磷酸分を逆に引出すことが出来るのではないかと考へ、次の様な試験を行つて見た。之に使用せる溶液は前回同様のもので、その濃度組成は、

	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
溶液の濃度 (g/l)	37.2	11.1	34.0	3.10

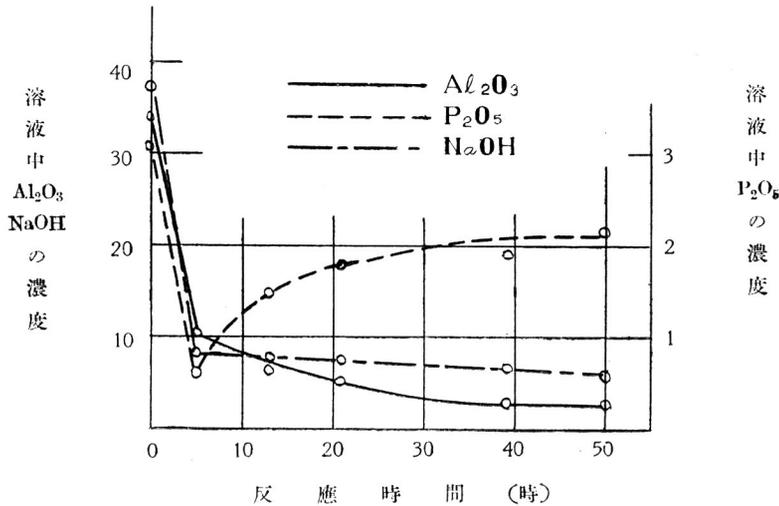
にして、これを 62°±2°C の湯浴上にて、約5時間炭酸瓦斯を吹込み、

	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
溶液の濃度 (g/l)	8.2	49.5	10.4	0.60

となし、これを放冷しつゝ攪拌して見た。その結果は次の様である。

初めよりの時間(時)	0	1	5	13	21	39	47
溶液中 NaOH の濃度 (g/l)	37.2	26.8	8.2	7.8	7.4	6.4	5.8
溶液中 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の濃度 (g/l)	34.0	30.3	10.4	6.4	5.0	2.8	2.6
溶液中 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の濃度 (g/l)	3.10	2.83	0.60	1.49	1.78	1.91	2.16

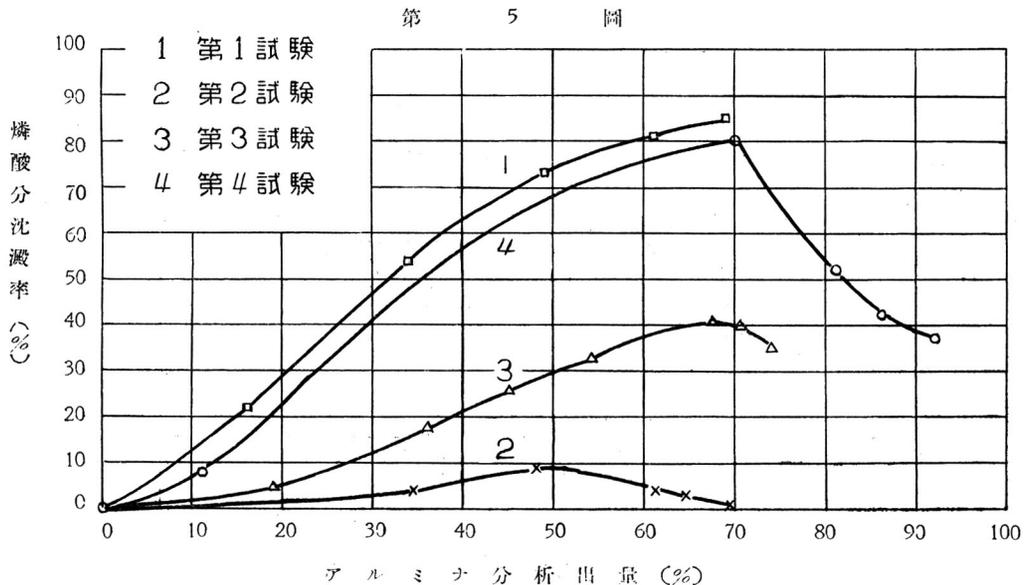
第 4 圖



之を圖に示せば第4圖の様である。この圖で見ると明かに攪拌中析出水酸化アルミニウム中に混入せる磷酸分は溶液中に逆行してゐる。唯此處で、炭瓦斯吹込温度 63°C を採つたのは、この場合に析出せられる水酸化アルミニウムの粒子を大きくし、吸着其の他に依る磷酸分の混入を減少せしめる目的である。

此處で以上4種の試験を比較する爲に、その各の水酸化アルミニウム析出率に對する磷酸分の沈澱率、並びに析出アルミナ分 100 部に對する。その中に混ぜられた磷酸分 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の部数を表にすれば、次の如し

第 1 試 験							
アルミナ分析出率 (%)	0	15.4	33.4	49.2	61.0	69.0	
磷酸分沈澱率 (%)	0	22.4	53.6	70.3	80.7	85.0	
磷酸分混入部数	—	3.50	3.86	3.44	3.18	2.96	
第 2 試 験							
アルミナ分析出率 (%)	0	34.8	48.3	61.3	64.5	69.2	
磷酸分沈澱率 (%)	0	4.6	9.6	4.6	3.1	1.5	
磷酸分混入部数	—	0.905	1.35	0.51	0.32	0.14	
第 3 試 験							
アルミナ分析出率 (%)	0	18.9	54.0	67.5	70.2	73.8	
磷酸分沈澱率 (%)	0	5.7	33.0	40.7	40.2	35.0	
磷酸分混入部数	—	2.90	7.12	7.01	6.72	5.53	
第 4 試 験							
アルミナ分析出率 (%)	0	10.9	69.4	81.2	85.3	91.7	92.2
磷酸分沈澱率 (%)	0	8.7	80.7	52.0	42.6	38.4	30.3
磷酸分混入部数	—	7.35	10.60	5.85	4.55	3.82	3.00

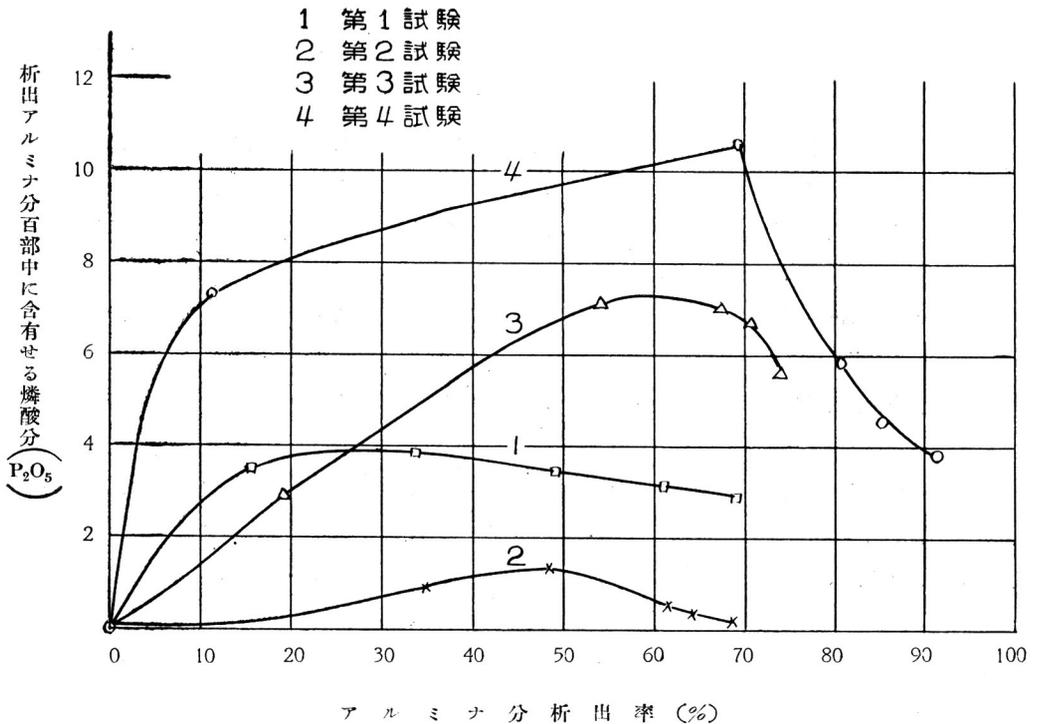


之を圖に示せば第5,6圖の様である。之等の圖で見ると、磷酸分は一度は水酸化アルミニウム沈澱と共に析出沈澱するものであるが、長時間の攪拌に依つて、又溶液中に逆行することが知る。そして全く始めより攪拌析離の方法に依る時は殆んど沈澱物中に磷酸分を含有しないことが知る。

第 5. 磷酸分を有するアルカリ溶液に水酸化アルミニウムを挿入したる場合。

以上の實驗に於て、長時間に亘る攪拌に依つて磷酸分が溶液中に逆行することは知つたが、果してその終局に於てそれが痕跡状態に迄収斂し得るかどうかを見る爲に次の實驗を行つた。即ちアル

第 6 圖



ミン酸ソーダ溶液より析出せられたる水酸化アルミニウムは、自然析出に依るものと、炭酸瓦斯その他の中和に依つて析出せられたるものとは、その析出物の形、性質が異なるものとせられ、炭酸瓦斯にて析出せられたる水酸化アルミニウム沈澱は、攪拌自然析離の場合の種子としては無能であると云はれてゐる。それ故或はこの場合、第2の自然析離試験の場合に、その含有磷酸分が痕跡状態になることがあつても、炭酸瓦斯に依る沈澱物は相異するとも考へられるので、次の実験を行つた即ち

	NaOH (g/l)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g/l)	全Na <sub>2</sub> Oモル/リター
A 溶液	0	106.0	1.0
B 溶液	19.5	79.6	1.0
C 溶液	82.0	0.	1.0

なる3種のアルカリ溶液に就て、これ等溶液に磷酸分を種々の割合に溶解せしめ、その中に水酸化アルミニウム沈澱(母液の温度、60°C に保ちつゝ炭酸瓦斯中和にて沈澱させたるもの)を挿入し、34±1°C の恒温槽中に、時々攪拌しつゝ2時間入れ、圓心分離器にかけ、その溶液内の磷酸分を分析して見た。唯この場合C溶液は多少挿入沈澱物を溶解する傾向があるも、その量は全アルミナ分の5%以下なる故、大した問題にならず。使用せる水酸化アルミニウム沈澱量は1.0瓦。その溶液量は50cc.~60cc.である。

溶液中 $P_2O_5$ の理論濃度 (g/l)	0.590	1.157	2.737	5.020	
溶液中 $P_2O_5$ 溶液實際濃度	A 溶液 (g/l)	0.560	1.122	2.645	4.90
	B 溶液 (g/l)	0.591	1.157	2.780	4.95
	C 溶液 (g/l)	0.606	1.158	2.70	5.01

この結果から見ると、A溶液の場合にだけが理論濃度に對して、多少磷酸分の減少を認めただけである。従つて第4の試験に於ける場合には終局に於て、痕跡状態に迄磷酸分を放逐し得る筈であるが、唯この場合には終局迄の攪拌に多分の時間を必要とすることになるので實際には不都合である。故にこの攪拌時間を減少せしめる爲に次の實驗を行つた。

第 6. 炭酸に依る中和を最小量に行ひたる場合

〔第1報〕に於ては、 $Al_2O_3/Na_2O$  なるモル比が約 0.85 以上になる時には、アルミン酸ソーダ溶液中のアルミナ分が（常温にて）析出を始めると云ふことを實驗した。従つて今回の實驗に於て  $Al_2O_3/Na_2O=0.85$  附近迄炭酸の中和を行ひ、後種子を挿入し攪拌析離法を行ふ時は、磷酸分に對して、比較的安全に水酸化アルミニウムを析出し得るものと考へ、次の實驗を行つた。炭酸中和の際には、特に水酸化アルミニウムの自然析離の起り難い温度  $60^{\circ}C$ （一般に  $50^{\circ}C$  以上なること）に保ち、充分攪拌しつゝ、炭酸瓦斯吹込を行つた。使用せる原溶液は、

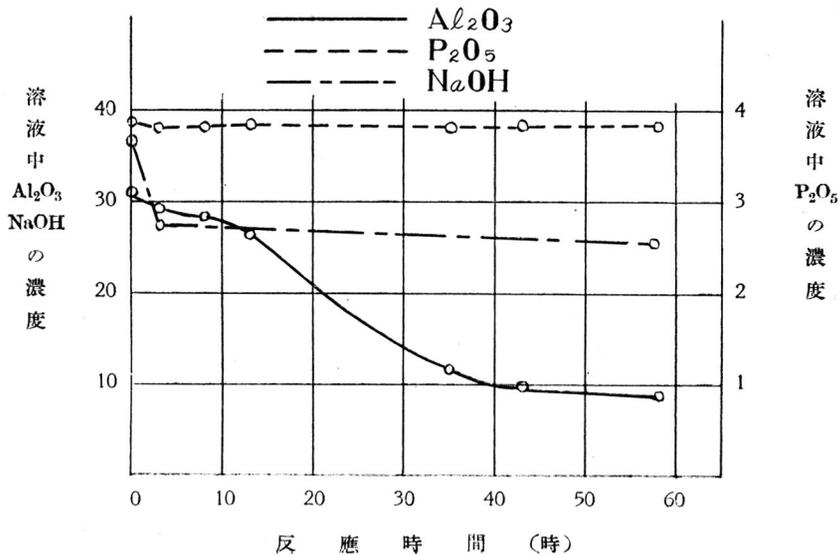
	NaOH	$Na_2CO_3$	$Al_2O_3$	$P_2O_5$
溶液の濃度 (g/l)	36.8	13.15	31.0	3.87

にして、炭酸瓦斯中和3時間の後

	NaOH	$Na_2CO_3$	$Al_2O_3$	$P_2O_5$
溶液の濃度 (g/l)	27.4	28.6	29.5	3.80

となし、これに種子として、攪拌法水酸化アルミニウム沈澱2瓦を母液 400 cc. 中に挿入し、攪拌

第 7 圖



した結果は次の様である。

初めよりの時間(時)	3	8	13	35	43	58
溶液中 NaOH の濃度 (g/l)	27.4	27.4	—	27.0	—	25.5
溶液中 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の濃度 (g/l)	29.5	28.6	26.4	11.2	9.7	8.8
溶液中 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の濃度 (g/l)	3.80	3.82	3.85	3.81	3.84	3.84
アルミナ分析出率 (%)	4.8	7.7	14.8	63.8	68.6	71.5

之を圖に示せば、第7圖の様である。この圖で見ると如く溶液中のアルミナ分は磷酸分には殆んど關係なく、70% 以上を析出し得ることが出来た。

### 總 括

以上を綜合して見ると、〔第1報〕には、アルミン酸ソーダ溶液に炭酸瓦斯を吹込んで、水酸化アルミニウムを析出する作業に於て、二段の化學變化が認められ、第一段はアルミン酸ソーダとしての過剰のアルカリ分が炭酸に作用せられ、第二段はアルミン酸ソーダ自身が炭酸の爲に分解せられると云ふことで、この第一段の變化と第二段の變化との轉移點は、液の濃度、溫度、不純物の影響に依つて異なるが、大體 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O のモル比は 0.85 附近に存在すること。

〔第2報〕には、溶液中不純物として磷酸分が溶解せられてゐる時にはこの第二段の變化に於て、析出水酸化アルミニウム沈澱中に混入せられること。及び第二段の變化を攪拌自然析離法にて行ふ時は、磷酸分には殆んど影響せられないと云ふことから、第一段の變化だけに炭酸瓦斯中和を行ひ第二段の變化を攪拌析離法にて行ふことに依つて、比較的多量にアルミナ分を、不純物(特に磷酸分)に對して、安全にアルミン酸ソーダ溶液より析離し得ることを述べたるものである。

本實驗を行ふに當り厚き御指導、御助力を賜りたる秋山先生並びに相場弘造氏に深謝の意を表す。

(早稲田大學理工學部應用化學科研究室) (昭和 12 年 9 月 30 日受理)

## 竹材リグニンの吸収曲線

小 栗 捨 藏  
武 井 宗 男

リグニンの與ふる紫外線吸収スペクトルに就いてはヘルツォーグ氏等 (R. O. Herzog & A. Hillmer, Ber., 1927 365; 1931, 1288) ヘツグルンド氏等 (E. Hägglund & F. W. Klingstedt, Z. Physik. Chem., 1931, 152, 295) スタム, ハリス氏等 (A. J. Stamm, J. Semb, & E. E. Harris, J. Physical chem., 1932, 1575) 及び八濱氏等 (八濱義和 三枝八郎, 竹村和助, 工化, 昭 10, 8 月 954) の研究がある。ヘルツォーグ及びヒルマー兩氏はリグニン溶液が紫外部に特別な吸収帯を有する事を示し纖維素及び他の炭水化合物は紫外部に特別な吸収帯の無い所から假令リグニン中に炭水化合物が混在して居ても吸収曲線がリグニン研究に役立つものなる事を示した。更に進んでは吸収スペクトルの測定がリグニン分子構造の決定に役立つ許りでなく色々な方法に依つて分けられたリグニンの純度を調べるに有効である。前記諸氏の研究結果を綜合せばヒルガー法に依るも直接法に依るも殆んど結果に於いて一致し何れの方法に依り分離せるリグニンも樹種を同じくせる時は大體に於いて近似せる吸収曲線と與へる如くである。尙リグニン溶液の有する吸収帯は針葉樹及び潤葉樹に依り

針葉樹 280~285  $m\mu$ 潤葉樹 274~276  $m\mu$ 

なる範圍に吸収最大なる所ある事に一致して居る一年生植物にては大體この中間にあり或種は針葉樹に或種は潤葉樹に近きものと思はれる。著者等は之等の實驗結果を基礎として下記方法に依り抽出せる種々のリグニンの醋酸溶液の吸収曲線を求め竹材リグニンは果して針葉樹リグニンに近きか潤葉樹リグニンに近きかの検討を行つた。

## 1. 實驗試料

原試料は目黒産二年生孟宗竹で本誌 (昭 12, 14 卷, 31 號, 3) に報告せる方法と同様に調製した。即ちアルコールペンゾール (1:1) の混合液にて 6 時間ソックスレー抽出器にて抽出後アルコールにて洗滌し真空乾燥せるものにしてリグニン 28.57%, ペントザン 28.59%, メトオキシル 5.48% を含んでゐる。以下測定用に用ひた各リグニンの分離法は次の如し。

## a) アルカリリグニン

メータ氏法 (Mehta; Biochem., 19, 979, 1925) 5gr の試料を 12 時間水で蒸煮し濾過する。次に 5% の苛性ソーダ溶液夫々 24 cc., 8 cc., 14 cc. と共に 8 時間蒸煮し濾過する。次に之等前處理を行つた試料に 4% の苛性ソーダを加へオートクレーブ中に 17°C に一時間保つ。その色褪せた残渣は濾別し濾液は薄い鹽酸で稍酸性となし生じた沈澱は濾過しよく洗ふ。次に 95% アルコールを

加へ 36 時間放置し之を濾過す。之を醋酸に溶かし水で再び沈澱せしめてメータ リグニンとす。

b) フェノールリグニン

A. Hillmer & W. Fuchs (Cell. chem., 169, 1925) の方法. 4gr の試料を 35gr のフェノールと 0.35 gr の鹽酸とにて約 30 分 80°~90°C に加熱する。稍冷却してから脱水せるエーテルを加へ吸引濾過する濾液を攪拌しながら 200 cc. のエーテル中に注入するとリグニンは薄紫の絮狀沈澱となる。之を濾別しエーテルで洗ひ乾燥する。

c) アルコール・リグニン

Th. Kleinert & K. V. Tayenthal (Z. Ang. Chem., 44, 789, 1931) の方法 45~50% のアルコールに苛性曹達少量加へアルカリ性となし丸底フラスコに試料を入れ之を注加し逆流冷却器を附して油浴中で約 150°C とする。そして 8 時間抽出し稍冷却せる時之を濾別し濾液に稀薄なる鹽酸を加へる。そして中和すると沈澱を生じ之をよく洗ひ乾燥してアルコールリグニンとする。

d) 鹽酸リグニン

R. Willstätter & L. Zechmeister (Ber, 1913, 46, 2401) の方法. 共栓フラスコに試料を入れ約 20 部の發煙鹽酸を加へ翌々日に水を加へ暫時煮沸し酸性の無くなる迄よく水洗する之を約 100°~105°C に乾燥す, 所謂 Willstätter I'gnin なり。

e) 硫酸リグニン

S. A. Mahood & D. F. Cable (Ind. & Eng. Chem., 1922, 14, 933) の方法. 72% の硫酸を試料の約 10 倍加へ約 16 時間放置し之を約 3% 濃度の硫酸に薄め 2 時間逆流冷却器を附して煮沸し之を濾過し乾燥する。

f) グリセリンリグニン

著者等の決定せる方法 (本誌, 1937, 14, 1) 即 PH 9 の 25% グリセリン溶液 20 部を用ひ 150°C にて 4 時間抽出し水で稀釋し湯浴上で温めながら稀鹽酸を徐々に加へ遠心分離器に依り析出せるリグニンを沈降せしめ水を加へて後温め濾過し熱水にて洗ひ醋酸に溶かし之を多量の水中に激しく攪拌しながら注入し沈澱を生ぜしめ濾過洗滌乾燥する。

## 2. 實驗方法及び結果

分光寫眞器は理化學研究所製作にかゝるもので光源に用ひしは鐵アーク (鐵棒の直徑 5mm. 100V DC. 5Amp) である。溶媒には氷醋酸を用ひ氷醋酸はこの條件に於いては 2500Å 以上の紫外部に何等の吸收帯をも認め得ない。リグニン溶液濃度は何れも約 0.01% である。

第 1 表

液層 (mm)	液層の對數	1/λ 波數 (mm <sup>-1</sup> )		
		アルカリリグニン	フェノールリグニン	アルコールリグニン
1	0.00	4120	4090	4120
2	0.30	4090	4080	4110
4	0.60	4040	4040	4050
6	0.78	3970	3990	3980

			3570	3610
			3510	3460
8	0.90	3960	3940	3880
		3590	3780	3420
		3490	3710	
			3620	
			3460	
10	1.00	3910	3890	3830
		3790	3840	3340
		3660	3440	3150
		3450		3020
12	1.03	3830	3420	3020
		3420		2980
14	1.15	3400	3410	2970
16	1.20	3380	3400	2960
18	1.25	3370	3390	2940
20	1.30	3340	3375	2930
		3270		
22	1.34	3210	3370	2910
25	1.40	3180	3360	2890
28	1.45	2150	3360	2860
			3220	
32	1.50	3080	3120	2820
			3110	
40	1.60	2970	2940	2770
45	1.65	2940	2920	2750
50	1.70	2350	2910	2720
56	1.75	2810	2900	2710
63	1.80	2760	2880	2690
71	1.85	2730	2880	2670
79	1.90	2725	2880	2660
89	1.95	2720	2875	2640
100	2.00	2720	2870	2640

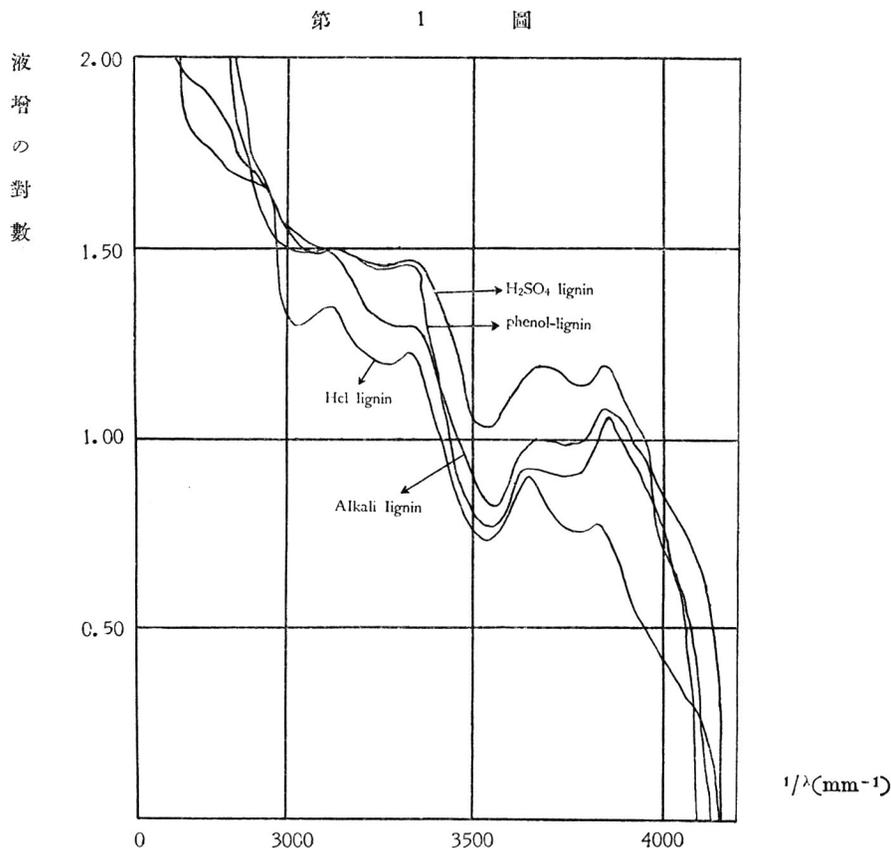
## 第 2 表

液層 (mm)	液層の對數	$1/\lambda$ 波數 (mm <sup>-1</sup> )		
		鹽酸リグニン	硫酸リグニン	グリセリンリグニン
1	0.00	4150	4150	4150
2	0.30	4090	4150	4150

4	0.60	3910	4120	4130
6	0.78	3730	4040	4020
		3835		
		3590		
		3490		
8	0.90	3650	3980	3980
		3440		
10	1.00	3410	3750	3950
12	1.08	3385	3910	3830
			3580	3610
			3490	3450
14	1.15	3370	3830	3830
			3810	3420
			3760	
			3525	
			3480	
16	1.20	3350	3340	3400
		3260	3630	
			3470	
18	1.25	3190	3450	3350
20	1.30	3150	3430	3200
		3030		
22	1.34	3130	3420	3080
		3000		
25	1.40	2990	3390	2940
28	1.45	2980	3370	2890
32	1.50	2975	3130	2850
			3050	
40	1.60	2970	2930	2730
45	1.65	2960	2960	2760
50	1.70	2930	2920	2730
56	1.75	2910	2870	2710
63	1.80	2900	2860	2690
71	1.85	2900	2340	2670
79	1.90	2890	2800	2660
89	1.95	2880	2740	2650
100	2.00	2870	2710	2640

之等各種リグニン溶液の吸収スペクトルをハートレー・ベリール (Hartley-Baly) の方法に依り吸

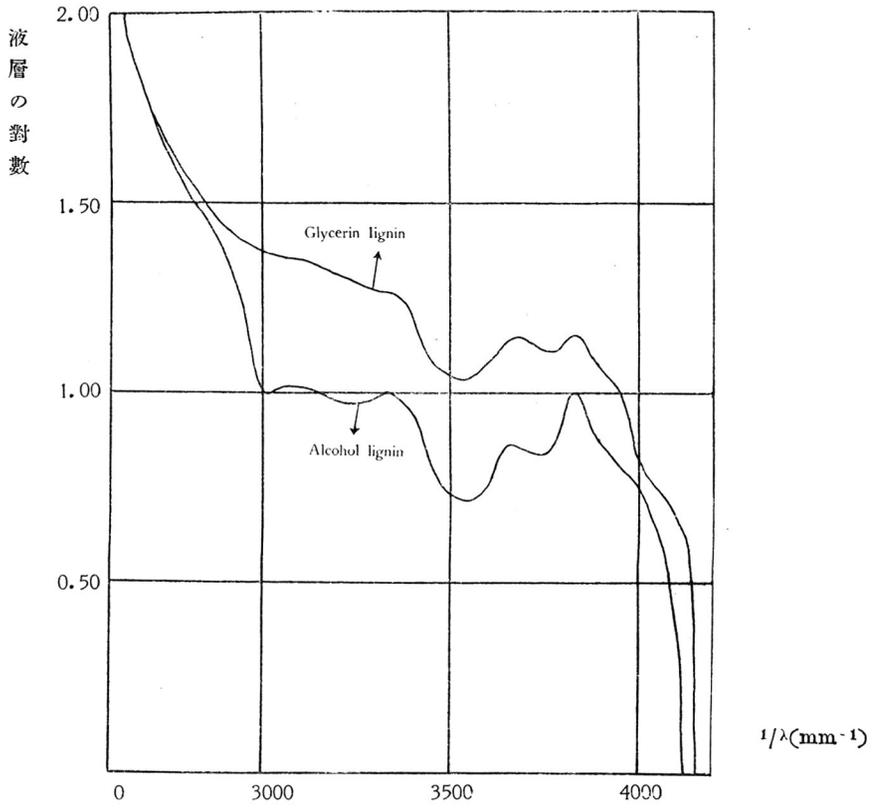
収曲線を示すと第一圖以下となる即ち横軸には波長の逆數即ち波數を取り縦軸には液層を mm で表はした數の對數を取つた。第一圖は硫酸リグニン、鹽酸リグニン、フェノールリグニン、アルカリリグニンで第二圖はアルコールリグニン、グリセリンリグニンである。



第一圖及び第二圖を見れば何れの方法に依るリグニンも最大吸収帯は波數3540を中心として3530乃至3550の間にあり波長にては2820Åを中心として2810乃至2830の間となる。従つてこの試料のリグニンは前研究者の結果に徴して見れば針葉樹リグニンと同一の最大吸収を與へて居る。この點より竹材リグニンは針葉樹リグニンに近きものなる事が判明せり。又吾々の結果より見れば硫酸鹽酸フェノール等酸性藥劑を用ひし場合は其の吸収曲線は明に相似性を示すも苛性曹達グリセリンアルコール等アルカリ性のものを用ひたる時前記リグニンと稍異りたる結果を與へる之はアルカリ性なる時は抽出せしリグニンに他の不純物の混在せるが爲に斯かる非相似性となりたるかアルカリ性に依る時と酸性に依る時にてリグニン成分に變化があり従つて吸収曲線の異つたリグニンを現出せるものなるか理解し難し。然しながら前研究者達の結果に依れば如何なる方法に依り分離せるリグニンも同一樹種を試料に用ふる時には其の示す吸収曲線は相似性であると云ふ。

この結果よりすればアルカリ性リグニン分離は可成り困難なる方法にして純粹なるリグニンを得難く思惟さるゝも之等の事は尚今後の研究に待つ他は無く何等かの定量的結果を待つて始めて明

第 2 圖



にさるゝものなりと信ず。

## 〔講義〕

## 石炭の接觸的高壓水素添加生成物

石川平七

石炭を高壓水素氣流中にて徐々に加熱すると 370°C 前後より急に水素の吸収が起り石炭の構造中に水素が添加されるのである、又更に溫度を上昇すると益々水素の吸収が起り同時に石炭は液化してアスファルト状になつて行くのである。尙 430 ~ 450°C に至れば聯立的に熱分解が伴はれて多量の輕質油が生成されるのである、是等の各階段に於て如何なる性質成分の變化が起つて行くか又石炭を構成する各成分は如何なる變化を受くるかについて是等を工業的問題と結びつけて以下述べたいと思ふ、石炭自身の構造及び成分と水素添加の關係については餘り多くの文献がないのであるが此處に述べ様と思ふ事は主として英國燃料研究所 (English fuel reserch board) の報告である之を基として種々工業的の考察をして見様と思ふのである。

## (1) 部分水素添加と骸炭化性質の改善

石炭を 400°C 以下の溫度で無觸媒の儘初壓 100 氣壓位で處理すると約 1% 前後の水素が添加され液化はしないが其外觀著しく熔融狀態を呈するのであつて同時に生成炭の性質成分を異にして來るのである。即ち其骸炭化性を増大し、タール收率を増加し反對にガス液及びガス生成量を減少するのである、其一例を示すと長烟非粘結炭 (long flame noncaking coal) を 380°C、初壓 100 氣壓水素を以て處理すると添加された水素量約 0.9% で 600°C に於けるコークス試験の結果は極めて熔融性の硬質膨潤且金屬光澤に富めるコークスを生成するのである、此際生成せるタールは原料炭の約 1.5 倍で約 20%、ガス液量及びガス收量を夫々 30, 40% 減少する、又乾溜ガス中に  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{C}_m\text{H}_n$  を著しく減少し水素及び  $\text{C}_m\text{H}_{2m+2}$  飽和炭化水素を少しく増大する。

次に原料炭の種類によつて如何に變化して行くかと云ふと大體に於て若い石炭程水素添加量が大で且反應が容易である、又乾溜試験の結果は多量のタールを生成するのである、何れも上記の良質のコークスを生成するのである。今揮發分 67.3~13.9%、全分析の結果  $\text{C}=58.3\sim 92.5\%$ 、 $\text{H}=5.5\sim 3.5\%$ 、 $\text{N}=2.4\sim 1.2\%$ 、 $\text{S}=0.7\sim 2.6\%$ 、 $\text{O}=33.1\sim 1.9\%$  の範圍にある亞炭より無烟炭迄の色々の石炭について初壓 100 氣壓、最高反應溫度 370~390°C、處理時間 2 時間、最高反應壓 240~300 氣壓の場合の生成物を試験して見ると無烟炭以外は何れも良質のコークスを生じ、亞炭及褐炭の如き若い石炭程水素吸収量を増大し従つて乾溜によるタール收率を 1.5~2.0 倍に増大し又反應前後に於ては其ベンゼン抽出量を著しく異にする事は特筆に値する、即ち窒素氣流中にてゾーレー抽出器により粉末炭の試験結果は原料炭の場合 0.1~4.9% のものが水素添加炭に於ては 3~43% 位に増大し又 C/H 比を 17 前後より 9~10 に減少して居るのである。次に英國燃料研究所の研究結果を要録すると概して所謂ウェーラー氏の  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  組成の内水素添加すると  $\alpha$  を減少し  $\beta$ 、 $\gamma$  を増大す

る、又フィツシャー氏の所謂ピチューメン（瀝青）の量を増大する事になる、尙  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  及固體並液體ピチューメンの間の關係については次の溶劑に對する性質に於て述べ様と思ふので此處には省略する。同研究所に於て試験に供した原料炭は英國ミソチル炭の暗炭及び輝炭で先づ是等の石炭よりベンゼン不抽出殘滓、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、及  $\gamma$  の各成分を分離し是等に對し最高水素壓 210~230 氣壓、最高溫度 420°C に水素添加し前後のコークス試験及溶劑に對する兩試験を行つたのである、水素吸收量は  $\beta$ 、 $\alpha$ 、ベンゼン不抽出殘滓の順に少なく、 $\beta$  の場合 3.1~3.6% である、乾溜の結果タール量を約 40% 増大しコークスは何れも強粘結性且膨潤性であつた、又ベンゼン抽出量も 16% 前後より一躍 34% 前後に上昇し、ピリヂン法による成分試験の結果は次表の如くである、但し括弧内は原料炭のそれである。

炭種	ベンゼン抽出量 %	$\alpha$ %	$\beta$ %	$\gamma$ %	油 %
輝炭	34.5(16.5)	49.4(66.0)	24.4(25.5)	24.3(8.5)	1.9
暗炭	33.4(15.3)	54.3(80.9)	17.8(13.2)	21.2(5.9)	1.7

即ち原料炭中のベンゼン抽出殘滓、 $\alpha$  及  $\beta$  成分は以上の部分水素添加によつて  $\gamma$  成分に移行した事が見られるのである、又粘結示度 (Caking index) 及びコノスフェア數 (Conosphere Number) を原料炭及び水素添加炭中の各對應成分につき測定した結果それ等は全く同一物である事を推定したのである、要するに水素添加によつてコークス化性を著しく改良し、タール收率を増大する事を認め其原因がベンゼン抽出物又は  $\beta$ 、 $\gamma$  等の成分増加に依る事が判明したのである。

是等の基礎的研究を工業的の問題と結び付けて考へて見るに先づ良質のコークスを製造するに波々たる本邦製鐵用コークスの資源問題がある、勿論此の様な方法では經濟的に引合ふものでないと思ふが此研究によつて暗示される事がある様にも思はれる。次に之も本邦に於て問題となつて居る燃料重油の代用品として膠質燃料又は混炭油 (Colloidal fuel) がある、石炭を極度に細粉するとか石鹼樹脂等の如き安定劑を使用するとかの多くの特許があるが現在の所優秀なものは見當らない様である、此部分水素添加した石炭は夫自身溶劑に可溶性であり、又不可溶性の部分も其粒子表面に特殊性を有し懸濁體としての安定性を現すものと推定される、本邦に於ても是等に關する 2, 3 の特許があるが將來益々重要な問題となると思はれる、最近研究されつゝある石炭の高壓抽出の問題と深き關係にあるものと思はれる。元來石炭中には 10% 前後の酸素がフェノール型又エーテル型の状態で存在して居るのであつて次に述ぶる如き完全水素添加に於ては此酸素は全部高價な水素と反應して水として生成されるのである、此他同様の反應をなす窒素、硫黃等を考察すると約 2% 位の水素が損失されて居るのであつて、廣く石炭の利用の立場より考慮の餘地あるものと愚察する次第である。此部分水素添加炭の利用を如何にするか、亦大きな問題を將來に残して居る様に思ふのである。

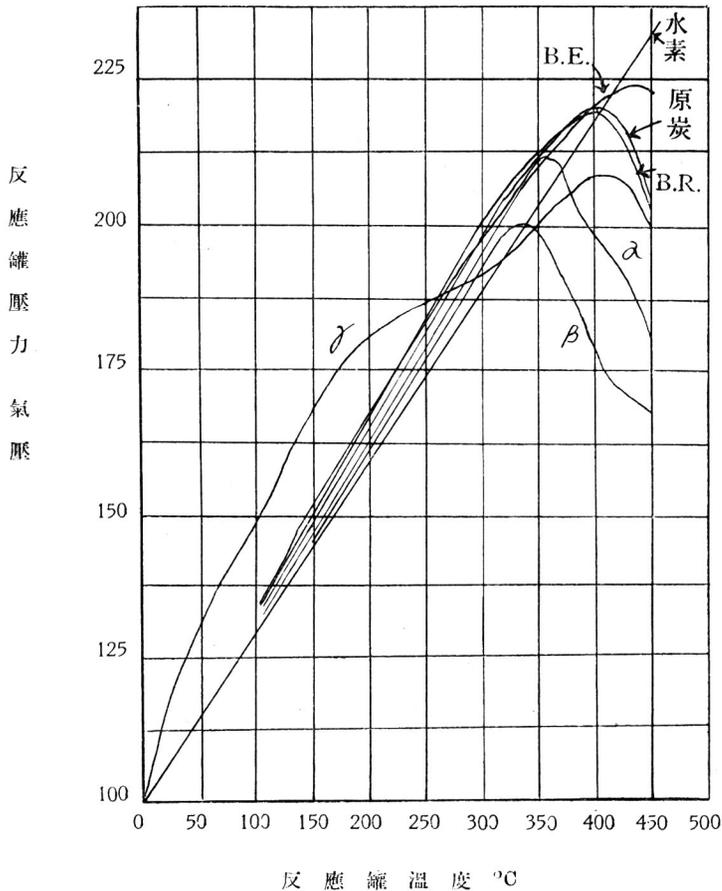
## (2) 完全水素添加熱分解法による輕質炭化水素の生成

水素添加の反應溫度を更に上昇した場合更に一層多量の水素が吸收され同時に次第に液化されて行き更に一部の熱分解をも併起して次第に低沸點炭化水素を生ずるのである、又此種の水素添加油中には相當量のフェノール類、アルコール類及びアンモニアを主成分とする鹽基性油も含有されて

居るのである。尙此目的には約5%前後の Fe Zn Mo, W, V 等の酸化物又は硫化物を夾雜せしむる際は極めて有利に此反應を起さしむる事が出来るのである。

英國燃料研究所に於ける實驗操作の概要を摘記するに試料粉炭 (60 mesh. I. M. M. 篩) 150 瓦を 3.75g の酸化錫と同量の酸化亜鉛の混合物と共に内容約 1.5l の高壓釜に封入し振盪しつゝ 1 分間 3°C の上昇速度で加熱し最高 450°C に約 2 時間反應せしめた後冷却しガスは計量器を通つて其成分を分析し、タールは 350 cc 廣口フラスコに取り次の如く其組成を検査するのである。此場合の原料炭は前記英國ミツチェル炭の輝炭暗炭及び其等のベンゼン抽出物、同殘滓並に  $\alpha, \beta, \gamma$  成分等につき系統的に行つた、是等の溫度壓力曲線は別圖の如くである。

溫度—壓力曲線  
ミツチェル炭 (輝炭)



反應罐溫度 °C

B. E. = ベンゼン抽出物

B. R. = ベンゼン抽出殘滓

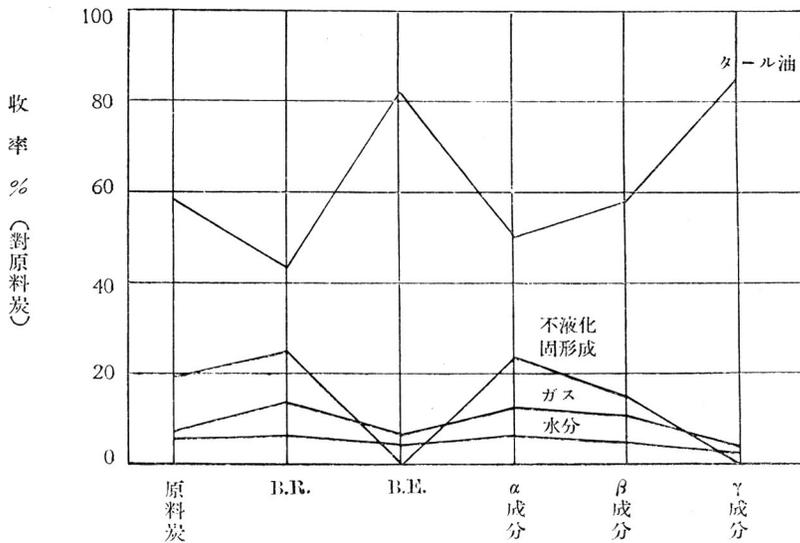
此場合使用した原料水素の組成は  $H_2=98\%$ ,  $CO_2=0.8\%$ ,  $CO=0.5\%$ ,  $H_2=1.0\%$  であつた、水素反應量並反應後に於ける不凝縮ガスの組成は次表の如くである。

	水素反應量(重量%)						不凝縮ガス組成(原炭の場合)						
	原料炭	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 抽出残滓	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 抽出物	α成分	β成分	γ成分	CO <sub>2</sub>	CmHn	H <sub>2</sub>	CO	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	N <sub>2</sub>	n
輝炭	4.1	5.8	4.4	5.7	6.1	4.2	0.2	—	76.6	1.1	20.0	2.1	1.52
暗炭	4.4	4.6	3.2	5.9	5.9	3.3	0.2	—	79.0	1.1	17.5	2.2	1.57

n が 1 より大であるから相當量のエタン及びプロパン等の高級ガス状炭化水素が含有されて居ると思ふ。

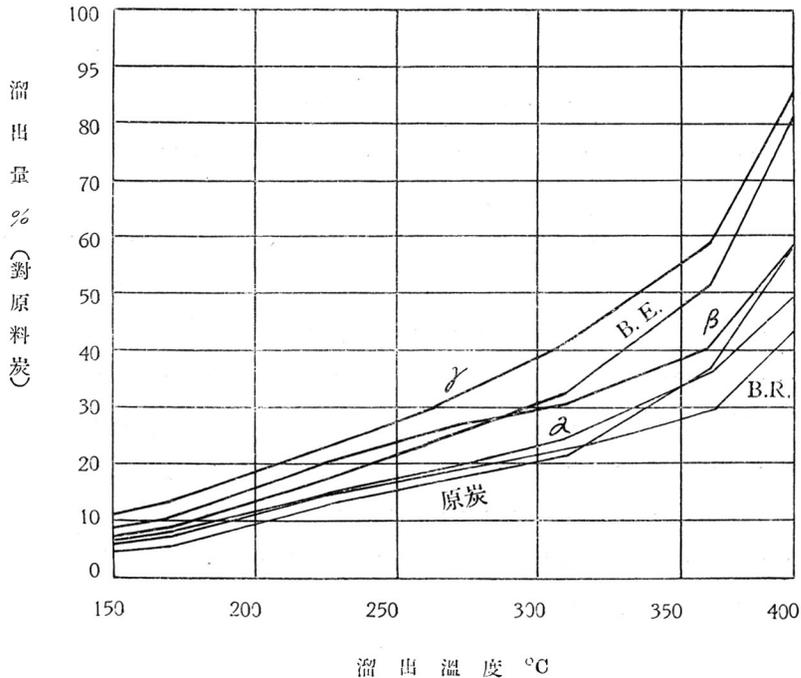
是等の水素添加タール油は極めて粘度大、水を密に混和しアンモニア臭氣旺盛である、此タール油は水分を分離するために先づ 170°C に蒸溜し水分の全部と油の一部とを溜出せしめ水を正確に測るのである、油は水を分離した後大部分の残油に戻し、再び 170°C 迄を溜出する、然る後此釜残油はクロ、ホルムで熱処理、油分を溶解し炭粉其他の固形物を分離す、クロ、ホルム抽出油は先づクロ、ホルムを蒸發せしめた後常法の如く 360°C 迄 4 つの溜分に分溜する、此際のクロ、ホルム不溶の残滓は固體であるが原料炭とは其外觀異なつたものが多量に混入される。是等の原料炭 100g (灰分除去物に換算) に對する收量及性状は次圖の如くである。

水素添加生成物收率 ミツチェル炭(輝炭)



以上の實驗結果より見ると輝炭の方が暗炭に比し反應水素量大にして否油化物又は固形残滓の小なる事水の生成が多く廢ガス中に炭素原子の高い飽和炭化水素を多く含有する事並に前者の方がタール油の收量大にして特に 230°C 以下溜分を多く含む事従つてピツチ溜分小にして同時に水素添加の際の溫度壓力曲線の極大値低き等の事實が知られるのであつて前記部分水素添加の場合と同様輝炭の方が暗炭に比し水素に對する反應性大にして輝炭の構造核の特殊性に原因するものと推定される。又成分の定量結果より見るとタール油の收量は α 及びベンゼン抽出残滓に比し β, γ 成分及びベンゼン抽出物の方が大であり、α 成分よりのタール中には多くの鹽基性物質を含有し、反對

タール油蒸溜曲線



にベンゼン抽出物よりのタール中には同抽出残滓よりのものよりも多量の鹽基性物を含有する事實が見られる、中性油の收量は  $\alpha, \beta, \gamma$  成分又ベンゼン抽出残滓、ベンゼン抽出物と次第に増大し、飽和炭化水素量も亦同一の傾向を示す。水素添加温度壓力曲線より見ると  $\beta$  と  $\gamma$  とは同一形状であつてしかも其生成物の結成は異なる、又タール酸含量及び水素添加狀況より見るとベンゼン抽出物と  $\gamma$  成分とは良く似て居るが、前者の方は多量のピッチを含有して居る事が異なつて居る。

### (3) 水素添加タール油中の各種成分の定量法

此處で水素添加油の成分を分析する方法を一言すると次の如き方法が現在最も確であるとされて居る様である。

#### (A) 170°C 以下溜分

有栓 U 字管中に試料 0.2~0.5 g を採り一方より徐々に乾燥空氣を吹送して油を蒸發させ之を 98%  $H_2SO_4$  と其量の 16% に相當する  $KNO_3$  の混合物を入れた加里球中に導き不飽和芳香族炭化水素を吸收除去し飽和炭化水素を逃せしめる、此蒸發には 2~8 時間を要し、48 時間後も尚 4~9% の油を残留するのである、此油量は試料より控除して計算す、前後に於ける加里球の重量増加より是等炭化水素の和を測定す、更に此加里球を湯盞上に 2~3 時間加熱し不飽和炭化水素は之を酸化し芳香族は充分硝化す、然る後内容を全部水中に注入し更にベンゼンにて抽出し、該抽出物を秤量したものに 0.455 を掛けて芳香族炭化水素量を測定する、而して前記含量より控除したものは不飽和炭化水素である。次に飽和炭化水素中のパラフィン及びナフテンはエグロフ及びモーレル法 (Egloff and Morrell) 即ち 98%  $H_2SO_4$  で芳香族及び不飽和炭化水素を除去した後アメリ

ン點を測り其曇り點を次式に代入してパラフィン炭化水素量を測定する、而して殘餘をナフテン炭化水素とする。 
$$\text{パラフィン炭化水素 \%} = \frac{70 - P}{0.3}, \quad P = \text{曇り點 } ^\circ\text{C}$$

(B) 170~360°C 間溜分

此溜分にはタール酸タール鹽基其他を含有するから先づ試料 3~18g を 50cc. のガソリン (40~60°C の溜分にして無タール酸及び無タール鹽基のもの) に溶解し之を試料として以下の如く各成分を定量す。

(イ) タール酸 (Tar Acid) 試料に 20% NaOH 溶液を最初に 1/2 容次に 1/4 容、最後に 1/8 容を各々添加し各添加毎に攪拌處理し溶解フェノール類は之を一にす、タール酸以外のものを分離除去するためガソリンで一度洗滌し更に CO<sub>2</sub> を吹込み之を飽和した後エーテルで 2 回タール酸を抽出し此抽出エーテルは無水芒硝で乾燥しエーテルを除去して其量を秤量し定量するのである。

(ロ) 多水素加フェノール及びカルボン酸 (Polyhydric Phenols and Carboxylic Acids) タールエーテル抽出の殘液は鹽酸で充分酸性とし之をエーテルで (イ) の如く抽出定量する。

(ハ) 鹽基性物 (Bases) 上記タール酸を除去した殘滓油は之を 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (比重 1.07) を初め 1/2 容、次に 1/4 容 2 回で各々處理此溶液は NaOH 溶液で充分アルカリ性とし 2 回エーテルにて抽出し上記と同様乾燥後エーテルを除去秤量して定量する。

(ニ) 中性油 (Neutral Oil) 以上 3 つ以外の油を中性油と稱す、必ずしも炭化水素のみと云ふ譯ではない。

(ホ) 飽和性油 (Saturated Oil) 此中性油は同容の各々 60% (比重 1.50), 70% (比重 1.62), 80% (1.73), 及び 90% (1.82) の各硫酸で順次處理し最後に強硫酸を以て 2 分間振盪するも淡黄色以外ならざるに及んで殘油は水、稀 NaOH 溶液次に水で處理し乾燥後蒸溜して石油エーテルを除去し殘油を秤量する。

(ヘ) 芳香族及不飽和油 (Aromatic and Unsaturated Oils) 以上行つた 4 成分の和を試料より控除したものを以つて是の含量とするのであるが結果が大に失する缺點がある。

(ト) ナフテン (Naphthenes) 測定困難である。

(4) 水素添加タール油の成分

(3) の方法によつて行つた英國燃料研究所製水素添加タール油の成分測定の結果を更に簡略して一表にすると次表の如くである、收量は凡て無灰炭に對する % であり、又輝炭に對するものであつて暗炭は一般に稍水素添加し難く不液化殘滓多く之を省略した。

成分	原料	原料炭	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 抽出 殘滓	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 抽出物	α 成分	β 成分	γ 成分
不液化殘滓		19.3	25.8	微量	23.4	14.9	微量
水分		5.6	6.5	4.1	6.5	4.9	2.1
ガス分		7.4	13.9	6.6	12.2	10.8	3.8
タール油合計		58.5	40.1	81.4	49.7	58.0	84.2
内タール酸		4.6	2.9	5.4	2.9	3.3	2.8

〃 鹽 基	1.7	1.5	2.5	1.4	1.6	1.0	
〃 中 性 油	30.4	24.6	42.7	30.9	35.4	54.3	
中性油 の 内	不飽和及 芳香族	20.0	18.3	26.1	21.8	19.1	28.3
		飽和物	10.4	6.3	16.6	9.1	16.3
〃 ビツチ分	21.8	11.1	30.8	14.5	17.7	26.1	
全反應水素量	4.1	5.8	4.4	5.7	6.1	4.2	
反應水以外に使用 された反應水素量	3.5	5.1	3.9	5.0	5.6	4.0	

上表の不液化残滓は原料が其儘残つて居るものではなくして前記の如く水素添加されたものであるから之を乾溜すると更に相當な收量でタール油が得られる、又水分と稱するものは大部分石炭の構造中のエーテル型酸素又は水酸基或は酸無水物並にメトキシ型の酸素が水素還元によつて得られたものである、ガスはメタン、エタン、プロパン其他の炭化水素ガスを主成分とするガスである、尙タール油の蒸溜曲線は別圖の如く概して重質である、タール油中性油の主成分は芳香族と不飽和性の油であつて、飽和性油の大部分は矢張りナフテン核を有して居るのである、加熱温度は 450°C 前後であるから石炭を構成する核が芳香族核を有する化合物である事が推定出来る。

更に此水素添加實驗に於て生成した 170°C 以下溜分の成分實測の結果は次表の如くである、極めて芳香族とナフテン族炭化水素に富んだ油である事が判明した。括弧内は暗炭よりのものゝ成分である。

	芳香族炭化水素	不飽和炭化水素	飽和炭化水素	不揮發性残滓
原 料 炭	% 20.9(17.3)	% 2.7(12.2)	% 68.4(62.3)	% 8.0(8.2)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 抽 出 残 滓	34.7(20.2)	8.5(11.6)	52.3(63.2)	4.5(5.0)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 抽 出 物	20.6(20.6)	6.6(12.1)	63.2(62.5)	9.6(4.8)
α 成 分	27.0(26.5)	20.1(7.4)	49.6(62.3)	4.3(3.8)
β 〃 〃	25.7(18.0)	5.1(8.3)	66.7(70.5)	2.5(3.2)
γ 〃 〃	15.7(17.4)	10.0(10.4)	64.9(63.7)	8.7(8.5)

### (5) 石炭の接觸的高壓水素添加工業に對する諸問題

工業化に際しては以上述べた所より豫想する如く規模の大且精細なる機械装置を必要とする事が略推定せられるのであるが現在歐州各國に於て實施せられる例は年産ガソリン 10 萬 t を以つて單位とせざれば工業的成立不可能とさへ稱せられて居る。而して其工業化に際しては凡ゆる近代的工學の粹を以つてして居るのであつて以下其最も重要なものゝ内三四を代辯し様と思ふのである。

(a) 原料炭を如何に選擇すべきかの問題又之を如何に加工すれば最も合理的に圓滑に水素添加反應を實施すべきかの事柄である、英國燃料研究所の報告によれば勿論若い石炭程水素添加され易いのであるが、若い石炭は酸素含量多く收量を減退するのみならず高價な水素を水の形で反應するので原料として採用する事は不可能である、又酸素含量の極端に少ない且重合の進んだ無烟炭の様な

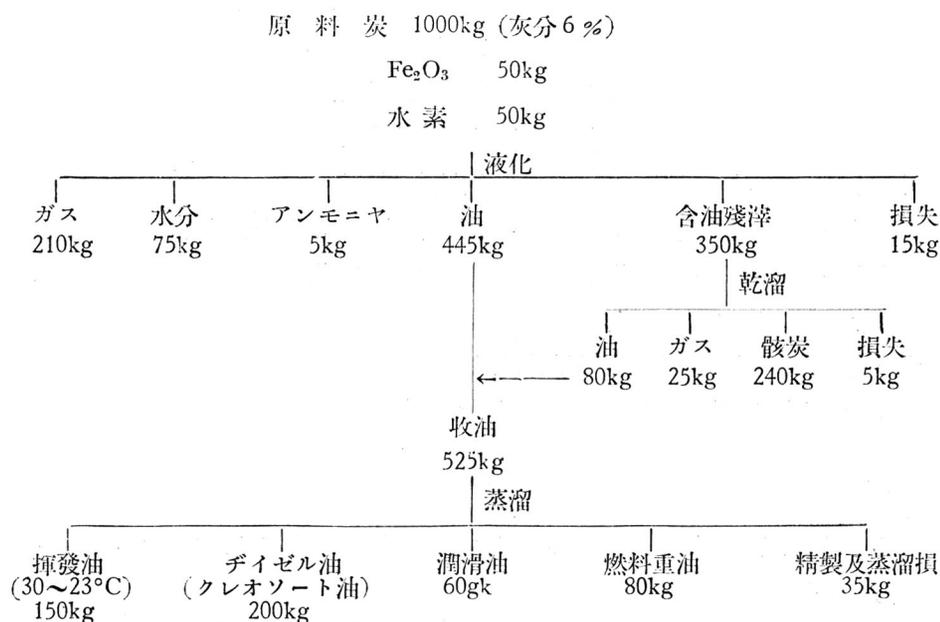
ものでは水素添加反應が極めて困難である、従つて褐炭より瀝青炭位の間が最も合理的で且上記の如く暗炭より輝炭の方が更に良果があると稱せられて居る。次に原料炭の加工の事柄は觸媒の研究と同様最も化學者の努力が必要とされるのであつて要するに原料炭を水素添加するに容易ならしむる事即ち水素添加反應を促進する事である、是には現在消極的方面ではあるがレッツィング氏 (Leising) 其他の方法によつて浮撰法を採用し灰分其他の非水素添加物質を除去し更に水素添加され易い部分のみを採取して之を原料に供する研究がある。又積極的方面としては原料炭を 200~450°C に豫熱して反應を促進する事がある石炭は極度に脱水重合された化合物であるから之を加熱すれば或程度の解重合を生じて容易に水素添加され易くなる理である、此解重合に關しては溶劑に對する作用の項で詳述し様と思ふ。又石炭は元來不飽和化合物であるからハロゲンガス其他酸及びアルカリと化合して添加體を作り易いのである、而して之が加熱によつて離脱する時は極めて活性基を石炭の構造中に生成するのであつて此活性基に水素添加せんとする研究があるが實際の工業的裝置の問題があるので餘り目立たないのである、併し石炭の化學構造鮮明上極めて興味ある事柄でもある等は原料加工問題には更に一段の努力が化學者によつて拂はれてもよいと思ふ。

(b) 次に高壓高溫水素に耐ゆる裝置即ち反應罐の事がある、猶部分加熱を防止する事、溫度制御を容易且精確にし其の上連続操業を行ふ事の出来る様にしなければならない。高壓工業の經驗は既にアンモニヤ合成工業に於て得られて居るのであるが此水素添加は反應物質が固體とガス體とであるから更に困難がある、前述の如く現在諸外國にて實施して居る例は水素添加によつて生成された重油分、低温タール又は石油系の重油等を混和して反應を圓滑ならしめて居る。ペルジュス氏は既に 1921 年頃反應罐中に攪拌器を取付け且外部を熱ガス循環によつて加熱する事を考案して居る、又 I. G. でも同様水素、炭酸ガス及び窒素ガスを加熱爐で加熱し此ガスを反應罐内の壓力よりも低い壓力で外のジャケット中に入れ加熱と同時に循環によつて溫度を制御して居る、マンハイム及英國燃料研究所等の半工業的液化工場にて行つて居る結果では溫度は 5°C 内外の精度で操業して居るとの事である、同所の反應罐は 3 つを備へ最初は 460~480°C に次の 2 つの罐は 490°C で操業して居る、此反應溫度特に最初の罐の溫度は石炭種によつて多少變る必要がある、又此反應罐は内徑 80 吋長さ 8 米のもので 24 時間に 20 t. の原料炭を處理すと云はれて居る、併し最近では原料そのものを加熱して後反應罐に壓入して居る様である。此罐の材質は高壓水素を使用する關係上炭素の少い Ni, Co, Cr, Mo, W, V, Mn 等の特殊鋼で最近では金屬狀 B, As, Sb, Si 等を入れて CH<sub>4</sub> 及び固定炭素の生成を防止して居る様に聞く、一般に通常の鋼では水素の擴散が大きく之を吸収し甚だしく蝕されるのである。要するに反應罐内部は化學的に安定な合金で被覆し外部は水素の高壓に對する機械的に強い鋼で製造する事が必要である。又高壓發生裝置である壓縮機等も其シリンダー及びパッキング材質等に甚だ困難を感じたのであるが最近では相當優秀のものが出来たと聞いて居る。

(c) 次は水素の資源であるが之は勿論原料炭によつて其使用量が異なる事は周知の事である、通常瀝青炭であると原料炭に對し最初の液化工程だけで約 5% 位の水素が必要である、此水素の内 20~40% は脱酸素、脱窒素及び脱硫黄等に使用消費されるのである。又次の熱分解水素添加工程に

於ても略5%位の水素が必要とされるのである。高壓水素を原料とするアンモニヤ合成工業に於て水素を安價に製造する事が其運命を左右する最大なる因子であると同様更に此種燃料工業に於ては製品が比較的安價であるから更に水素源の問題が重要性を加ふる事は容易に推定する事が出来る。此見地より現在は大部分水性ガスの化成によつて原料水素を得て居る。又一部は反應廢ガス中より水素を回収した後の殘ガス即ちメタン其他を高溫熱分解 (1,000~1,200°C) か水蒸氣反應 (Ni 觸媒上に 1,000°C, 2~3 氣壓) によつて水素を回収して居るのである、又コークス爐ガスの化成によつても同様水素が得られる。斯の様にして得られた水素は尙多少の CO 又は CH<sub>4</sub> 等の毒を含んで居るので此ガスを -150 度、400 氣壓下に精製する、更に同溫度に液化されたメタンで洗滌し次に鹽化銅のアンモニヤ溶液で洗滌されるのである。又活性炭、珪酸ゲルアルミナゲル、チ、バサイト又は褐炭等で吸着法により精製されるとも云ふ。此様にして得られた水素ガスはアンモニヤの合成にも使用され得る純度となると云ふ。而して此水素製造工業に於ても耐熱性且永續性の觸媒研究が最も緊急の問題であると思ふ、現在は Ni 又は Fe を本觸媒とし助觸媒として Cr, Mn, Si 等が其儘又は化合状態に混入されたものが提唱されて居る。

(d) 次に液化生成物の收量は工業的成立上最も重大であるから之を諸氏の實驗結果に見ると 1926年頃例のベルジ、ス氏は瀝青炭より次の作業系統表を得た、此處に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とは所謂ルツクスマツス (Lucsmasse) と稱する脱硫兼觸媒である。



又 1929 年ランデル (Lander) 氏の發表によると英國燃料研究所の 1 日 1 t 處理の連續操作の成績では石炭 1 t と水素 114 封度及び觸媒より 175°C 以下溜分 83 封度、175~230°C 溜分 208 封度、230~270°C 溜分 197 封度 270~310°C 溜分 105 封度、310~360°C 溜分 208 封度、ピツチ 329 封度、ガスペンデン 42 封度、ガス 325 封度、水分 199 封度未變化炭 363 封度、灰分 161

封度、損失 154 封度、合計 2340 封度であつた。是等の結果より見ると最初の液化工程に於ては揮發油 15 %、全液化油 53 % 收量と計算されるのである、又無灰炭に對する收率は液化油全量 56 % となる。此灰分が Ti, Ge 等の稀金屬を含有するので其觸媒性が検討されたが現在の所殆んど作用のない事が知られるに至つた。更に熱分解水素添加の工程に於ては更に 5 % 位の水素が必要なのであるが此の一例として英國アンモニヤ窒素會社のピリングラムに於ける 1 日石炭 15t 處理の液化工場の成績を計算して見るに原料炭 100t、水素 10t 及觸媒より揮發油 58t アンモニヤ液 13t、炭化水素ガス 27t 固形殘滓 6t、其他損失量であつた、勿論此 10t の水素は 2 段に使用されたのであつて各々 5t づつ使用されたのである。

次に此様にして得られた油の成分をベルジュス氏の報告によつて見ると芳香族とナフテン族が主で他に脂肪族もある、従つてオクタン價高く壓縮比の高い内燃機燃料に適すと稱せらる、即ち直溜ガソリンとモーターベンゾールとを混合したものゝ性質に似て居る。酸性又はフェノリツクの油は主としてクレゾールで満足すべき潤滑油は得られなかつたとの事である。又石炭中の窒素の約 50 % は  $\text{NH}_3$  として他の 50 % は有機鹽基として生成され、所含硫黄は完全に  $\text{H}_2\text{S}$  を生成すると云ふ。又スピルカー (Spilker) 氏の研究によれば此潤滑油の主成分はクリセン (Chrysene  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}$ ) であると云ふ。猶英國燃料研究所の最近の成績を一表にすると次の如くである、原料炭はビームショー (Beam-haw) 産の石炭である。

水素添加溫度 450°C、水素添加壓 200 氣壓、水素添加第 1 工程の成生物：— (無灰乾燥炭 1 匁に對し) 200°C 以下揮發油 30 ガロン、200°C 以上油分 135 ガロン、水素反應量 24,000 立方呎  
水素添加第 2 工程の成生物 (第 1 工程 200°C 以上油分を氣相反應) 200°C 以下揮發油 110 ガロン、200°C 以上油分 13 ガロン、水素反應量 24,000 立方呎

以上合計、揮發油 (200°C 以下) 140 ガロン、燃料油 13 ガロン、

揮發油の性質：— 100°C 以下溜分 40%、100~200°C 溜分 58% 比重 (15°C) 0.78、オクタン價 88  
成分：— 芳香族 24% 不飽和 7% ナフテン 28% 飽和物 41%

此結果から計算して見ると 1 匁の揮發油を得るに約 1.7 匁の原料無灰炭が水素添加されねばならぬ、又汽罐及び水素製造用に要する原料無灰炭は約 1.6 匁を必要とする、即ち 3.3 匁の無灰炭が必要である、又灰分等を計算すると 20 % と見て實に 4 匁の石炭が必要である。今無灰炭の發熱量を 8,000 カロリーとし揮發油のそれを 11,000 カロリーとすると此水素添加の熱効率率は約 42% となるのである。

(e) 次は觸媒の回收及び再生の問題であるが工業的方面は尙明らかにされて居ない。

## (6) 其他の關係事項

石炭の間接液化即ち フィツシャー法の事を少しく述べ様と思ふ、先づ石炭を一度水性ガスの形とし之を加壓又は常壓下で各種の燃料を合成するのである。先づ加壓の方では水性ガスを 100~150 氣壓下に酸化鐵觸媒に通じ液化する、此主成分はメタノール其他の高分子アルコールで反應條件によつてメタノールのみを多量に生成する事も出来る、即ちシントール (synthol) と稱する燃料である。メタノールの合成は既に各國に於て工業化されて居る。次に常壓下に Ni, Co, Fe, 及 Cu 等

の觸媒及び  $\text{ThO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{C}_3$ ,  $\text{U}$  等の助觸媒又は是等の合金觸媒上に  $200^\circ\text{C}$  に上記水性ガス又は  $\text{CO}:\text{H}_2=1:2$  の如きガスを通じて主としてパラフィン系炭化水素を主成分とする揮發油潤滑油又は石蠟等を收めるのである、1926年フイツシャー氏の發明にかゝるもので其收量は現在1立方メートルの原料ガスより約120~160gの合成油を得、收率理論量の約60~80%にも達して居る、現在獨逸で工業化され、近時觸媒の研究進むにつれ直接液化法と競争的地位に進出したものである、原料ガスの製造、並に精製反應條件の制御、觸媒の高活性と永續性等に多大の困難があるが常壓操作であるから建設費の安價、優秀潤滑油及び無硫黄ガソリン並に高級ディーゼル油等を製造し得られ其他良質パラフィン等も多量に得られる。

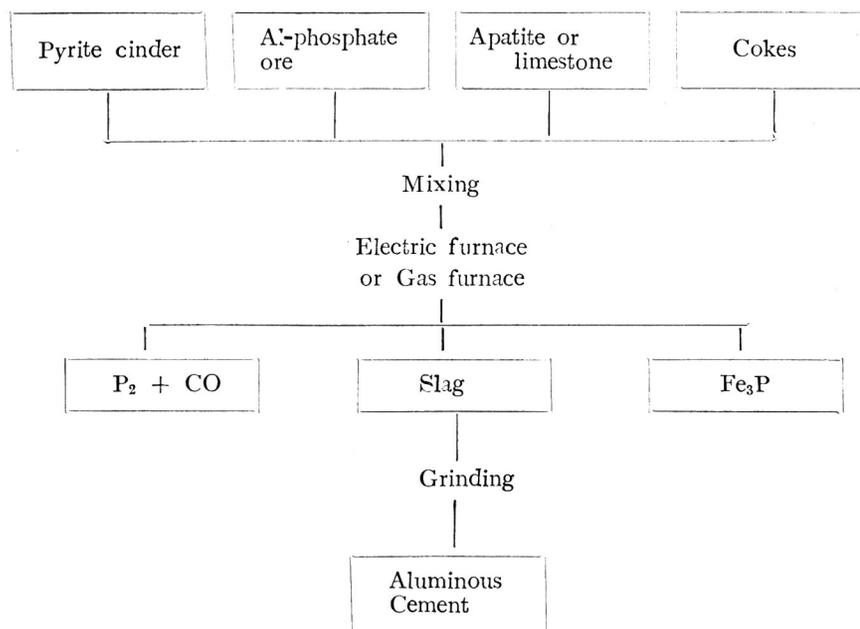
以上の他直接液化油を2次的に $500\sim 1,000^\circ\text{C}$ に各種金屬酸化物 $\text{MnO}$ 、又は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等を觸媒とし氣相に於て作用せしめてベンゼン、アンスラセン及びフィナンスレン等の高温タールと同一物を收むる方法、水素添加せずして唯褐炭とタールとを加熱加壓下に處理、半液化状となし更に乾溜して低温タールと良質コークスとを收むるもの、水素添加劑として、石灰又はソーダの水素化物(hydrides)を使用するもの等もある、又最近はウルマン(Uhlmann)氏の説く如き高周波電場に於ける石炭粉と水素又は水蒸氣とよりの液化法又電氣のアーク中にて石炭を強熱し直接 $\text{C}_2\text{H}_2$ を生成するもの即ち1kgの石炭より50lの $\text{C}_2\text{H}_2$ が生成せられる等の事柄が報告されて居る。(昭和12年9月30日記)

## [Abstracts From Original Papers]

### Preparation of Aluminous Cement from Aluminium Phosphate Ore By Kei-ichi Akiyama

The author studied on the method of the simultaneous production of phosphorus, ferro-phosphorus, and aluminium cement from aluminium phosphate ore, calcium phosphate ore or limestone, and cokes. The method of the production, is as shown in Fig. I. The experiment was carried out on a laboratory scale. The raw materials as shown in Table 1 were ground, mixed, placed in a graphite crucible, and heated in a gas furnace.

Fig. I



In the Present experiment a gas furnace was used for fusion instead of electric furnace.

Table 1— Analyses of raw materials (%)

Name		Ig. loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Al-phosphate ore	A <sub>1</sub>	4.43	4.95	32.47	6.33	4.94	46.95
//	A <sub>2</sub>	23.28	5.61	20.33	7.88	5.05	33.41
Apatite	C <sub>1</sub>	2.18	0.66	2.58		56.22	39.97
//	C <sub>2</sub>	4.30	0.60	0.74	0.61	52.95	38.79
Limestone	C <sub>4</sub>	—	0.99	0.02	0.15	49.63	—
//	C <sub>5</sub>	43.00	0.15	tr.	tr.	54.00	—

Table 2— Mixing ratio of raw materials

NO.	Aluminous material	Limymaterial	Cokes	Ferric Phosphate
E—20	A <sub>1</sub> 100	C <sub>1</sub> 60	32	—
E—22	A <sub>1</sub> 100	C <sub>1</sub> 60	32	8
E—24	A <sub>1</sub> 100	C <sub>5</sub> 57	31	—
E—25	A <sub>2</sub> 100	C <sub>4</sub> 40	20	—
E—26	A <sub>2</sub> 100	C <sub>3</sub> 40	30	—
E—28	A <sub>2</sub> 100	C <sub>4</sub> 27	25	—

Table 3— Results of heating

No.	Heating Temp(°C)	Heating Time (min)	Colour of slag	Fe <sub>3</sub> P
E—20	1500~1530	60	Grey and glassy	—
E—22	1490~1510	180	Grey	—
E—24	1490~1510	180	Black	Remarcable
E—25	1450~1540	240	Grey	Remarcable
E—26	1450~1540	240	Grey	Remarcable
E—28	1050~1530	240	Light black	—

Table 4— Analyses of slags (%)

NO.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
E—20	10.73	33.75	3.64	46.70	3.08
E—22	14.00	28.05	13.37	39.90	5.42
E—24	14.40	31.07	5.63	45.23	0.84
E—25	12.28	35.69	7.30	40.57	3.98
E—26	14.14	34.85	7.22	41.19	3.65
E—28	11.40	40.00	10.12	36.02	2.79

During the fusion some siliceous impurities entered into slags.

Therefore the quantities of the slags obtained were too much and that of alumina were too less. Thus various lime alumina cement were obtained. The strength of these cements were tested by the small piece testing method.

E—20, E—22, and E—26 showed weak hydraulic property, but E—24 showed higher strength. E—25 and E—28 had not hydraulic property. The results of the test are shown in Table 5.

Table 5—Compressive strengths (Kg/cm<sup>2</sup>)  
(W/c 0.65)

Cement	1 day	2 days	3 days	7 days	28 days	Comb. 28 days
E—24	64	99	119	135	151	183
E--26	10	11	13	17	18	38
Ciment Fondu	171	260	312	348	359	—
Portland cement, No. 112	9	20	34	79	137	189
High early Portland cement, No. 104	16	36	58	140	214	234

The quantity of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> of E—24 is very small, and its strength is good. This fact is noteworthy.

From these results the author considered that if the raw materials containing less quantities of silica are used and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is sufficiently evaporized a good aluminous cement may be obtained.

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

## Absorption Spectra of Lignin Solutions of Bamboo

### Sutezo Oguri & Muneo Takei

The absorption spectra measurements of various lignin solutions were made by R. O. Herzog & A. Hillmer (Ber., 1927, 367; 1931. 1288; Z. Physiolog. Chem., 1927, 163, 117) E.Hägg-lund & F. W. Klingstedt (Z. physik. Chem., 1931. 152. 295) A. J. Stamm. J. Semb. & E. E. Harris (J. physical Chem., 1932. 1575) and Y. Hachihama. H. Saegusa & W. Take-mura (J.Soc. Chem. Ind. Japan, 1935. 38. 954).

These authors showed that the lignin solutions gave a characteristic light absorption band in a definite displacement in the absorption band maxima between lignins prepared from hard woods and those from soft woods. And their results of determinations gave a conclusion that the shape of absorption curves of various kinds of lignins were very much in accordance with each other, if prepared from same original materials.

In this experiment the ultraviolet absorption spectra of a number of lignin solutions of bamboo material were determined, using the photographic method of Hartley-Baly. For this purpose finely crushed shavings of bamboo were used as the starting material and various lignins were prepared as following methods.

Alkali lignin	The method	by	M. M. Mehta (Biochem. J., 1925. 19. 979)
Phenol lignin	“	by	A. Hillmer & W. Fuchs (Cellulosechem., 1925. 169)
Alcohol lignin	“	by	Th. Kleinert & K. V. Tayenthal (Z. Ang.Chem., 1931, 44, 788)
HCl lignin	“	by	R. Willstätter & L. Zechmeister (Ber., 1913, 46. 2401)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> lignin	“	by	S. A. Mahood & C. E. Cable (Ind. Eng. Chem., 1922 14, 933)
Glycerin lignin	“	by	S. Oguri & M. Takei (This Journal, 1936, 14, No2, I)

These lignins were dissolved in acetic acid and made about 0.01% concentrations. Our experimental results are obtained as follows ;

Logrism of Liquid Layer(mm)	Wave-Number(mm <sup>-1</sup> )		
	HCl-Lignin	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lignin	Glycerin-Lignin
0.00	4150	4150	4150
0.30	4090	4150	4150
0.60	3910	4120	4130
0.78	3730	4040	4020
	3835		
	3590		
	3490		

0.90	3650	3980	3980
	3440		
1.00	3410	3950	3950
1.08	3385	3910	3880
		3580	3610
		3490	3450
1.15	3370	3880	3830
		3810	3420
		3760	
		3625	
		3480	
1.20	3350	3840	3400
	3260	3680	
		3470	
1.25	3190	3450	3350
1.30	3150	3430	3200
	3000		
1.40	2990	3390	2940
1.45	2980	3370	2890
1.50	2975	3130	2850
		3050	
1.60	2970	2980	2780
1.65	2960	2960	2760
1.70	2930	2920	2730
1.75	2910	2870	2710
1.80	2900	2860	2690
1.85	2900	2840	2670
1.90	2890	2800	2660
1.95	2880	2740	2650
2.11	2870	2710	2640
	Alkali-Lignin	Phenol-Lignin	Alcohol-Lignin
0.00	4120	4090	4120
0.30	4090	4080	4110
0.60	4040	4080	4050

0.78	3970	3990	3980
		3570	3610
		3510	3460
0.90	3960	3940	3880
	3590	3780	3420
	3490	3710	3880
		3460	
1.00	3910	3890	3830
	3790	3840	3340
	3660	3440	3150
	3450		3020
1.08	3830	3420	3020
	3420		2980
1.15	3400	3410	2970
1.20	3380	3400	2960
1.25	3370	3390	2940
1.30	3340	3375	2930
	3270		
1.34	3210	3370	2910
1.40	3180	3360	2890
1.45	3150	3360	2860
		3220	
1.50	3080	3120	2820
		3110	
1.60	2970	2940	2770
1.65	2940	2920	2750
1.70	2850	2910	2720
1.75	2810	2900	2710
1.80	2760	2880	2670
1.85	2730	2880	2670
1.90	2725	2880	2660
1.95	2720	2875	2640
2.00	2720	2875	2640

All of the previous workers suggested that the maxima for hard woods were found to be within the narrow range of 2740—2760 Å and soft woods, on the other hand, showed a

range for the maxima from 2800 to 2870 Å.

The lignins from bamboo material studied in our investigations all give characteristic absorption bands with maxima at 2810 to 2830 Å.

Then the authors reach to a conclusion that lignin from bamboo is similar to lignin from hard wood.

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

## On the Action of Carbonic Acid on Aqueous Solutions of Sodium Aluminate (Report 2)

By Jiro Kajima

When the aqueous solutions of sodium aluminate containing phosphoric acid were neutralized with carbon dioxide it was found that greater portion of the phosphoric acid was precipitated with aluminium by hydroxide together. Besides it was found that phosphoric acid was again liberated from the precipitate when the mixture was agitated for many hours as seen in the following example:

Hour, from Start	Results of CO <sub>2</sub> bubbled time			Results of agitated time			
	0	1	5	13	21	39	47
Concentration (g./l.)							
NaOH	37.2	30.8	8.2	7.8	7.4	6.4	5.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.0	30.3	10.4	6.4	5.0	2.8	2.6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.10	2.83	0.60	1.49	1.78	1.91	2.16

By using this behaviour of phosphoric acid the author investigated that on the preparation of pure alumina from aqueous solutions of aluminate contaminated with phosphoric acid.

## 〔 雜 報 〕

## 例 會 記 事 (第 46 回)

昭和 12 年 7 月 6 日午後 6 時より大阪ビル内、レインボーグリルに於て第 49 回例會を開催した。

出席者 36 名

講 演 「本邦人絹工業に就て」 吉田 忠氏

例に依て一同晚餐を共にしたる後、先輩吉田忠氏より上記の演題に基いて色々と有益なる御話を拜聴致しました。

先づ本邦に於る人絹の價格低廉なる理由より始まつて、製品或ひは工程等細微に亘つて斯界の状況を述べられ最後に人絹界今後の任務は (1) 熟成度の測定、(2) 漂白の可否、(3) 斷截器問題、(4) X線による纖維素のクリスタリットの測定等にあると結ばれました。

續いて小林先生、山口先生、武井先生等より衛生問題等を中心として詳細な質問應答が交され、出席者一同色々の角度より本邦人絹界の認識を新に、且つ深くするを得た次第です。

長時間に亘るこの御講話に對しまして會員一同に代り厚く御禮申上げ、以て御報告に代へたいと存じます。

因みに當日の出席者は次の諸氏でありました。(庶務委員記)

小林先生、小栗先生、山口先生、宇野先生、日野西先生、武井先生、吉田 忠、渡邊儀一、宮森清朝、吉富計夫、山本一郎、内海碩夫、田中良稚、山科義彦、藤田邦雄、中村 功、安倍通夫、小沼英夫、京都純義、長谷川晶之、井上正雄、佐藤信夫、東海林正雄、中原資郎、鞍掛 剛、宮武和海、大友恒夫、吉田忠男、山田元四郎、松橋 茂、桂 登、澤村三郎、濱野 裕、橋爪惟公、中野大輔、御所讓吉、

## (第 50 回)

昭和 12 年 10 月 6 日、午後 6 時より大阪ビル内レインボウグリルに於て、第 50 回例會を開催す。

出席者 43 名

演題及講演者

「北海道見學旅行談」 富井六造先生

「九州方面見學旅行談」 石川平七先生

夕食後、今宵は富井、石川の兩先生圍んで今夏の有益且つ愉快的な二つの見學旅行談を伺ふ事となり、先づ石川先生より詳細なる九州方面の御報告を承はりました。

今夏は新に四國路の新コースを開拓せられ同地の住友化學工業等を訪はれ、其工場の近代施設化など御専門の化學工學方面より見た報告談を詳しく御話し下さいました。

「嘗て私がまだ學生時代富井先生に引率せられて見學に参りました當時と比較して……」と冒頭せられて、(1) 現在では各工場内に完備した試験所、研究所等の存する事。(2) 製造装置、工程等に少しの無駄もなく chemical plant の design が非常に進んでゐる事。及び (3) 近代化學工業の多角經營振等には吾人の注目に値すべき處であらうと結ばれました。

次いで富井先生の北海道報告談に移り、今夕の爲に態々御用意下さつた大地圖を擴げて、巧みな講諭を交へ乍ら彼地の各工場或ひは大阿寒の勝景、層雲の仙境等、愉快的涼しい御講話を拜聴致しました。

今夕の兩先生の御講話は必ずや吾々の頂門の一針となることでありませう。

謹んで兩先生に厚く御禮申し上げます。

因みに當夜の出席者は次の 43 氏でありました。(順序不同)

設樂正雄, 山田元四郎, 百武 寛, 宇野昌平, 山口榮一, 石川平七, 鹿島次郎, 日野西資長, 勝屋 彊,  
 安倍通夫, 中野大輔, 岡見正一, 大原正雄, 濱野 裕, 宮本五郎, 大坪義雄, 内山良知, 呂 嗣九, 内海  
 碩夫, 東海林正雄, 鈴木省三, 井上正雄, 春日井佐太郎, 古田健一, 中山總一郎, 中原資郎, 富井六造,  
 尾立維恒, 武井宗男, 久保田稷亮, 棚橋幹一, 藤田邦雄, 京都純義, 藤田信俊, 小沼英夫, 似島次郎, 山  
 中繁, 山田治一, 秋山桂一, 伊藤源造, 淺野佐世保, 橋爪惟公, 御所讓吉, (庶務委員記)

### 寄 贈 圖 書

東京工業試験所報告	第 32 回	第 4—7 號	東京工業試験所
大阪工業試験所報告	第 18 回	第 2—5 號	大阪工業試験所
九州帝國大學工學部紀要	第 12 卷	第 3 號	九州帝國大學工學部
東京工業大學學報	第 6 卷	第 6—9 號	東京工業大學
臺灣總督府中央研究所工業部報告	第 6, 7 卷及	181, 187, 194 號	臺灣總督府中央研究所
商工省燃料研究所報告	第 34 號		商工省燃料研究所
海軍燃料廠研究實驗成績報告	第 119—123		海 軍 燃 料 廠
工業化學雜誌	第 40 編	第 6—9 號	歐文共 工業化學會
日本化學會誌	第 58 帙	第 5—8 號	歐文共 日本化學會
理化學研究所彙報	第 16 輯	第 7—9 號	理化學研究所
化學工業時報	第 10 卷	第 24—40 號	化學工業時報社
セメント界彙報	第 352—354 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 47—49 號		同 會
セメントコンクリート叢書	第 28 號		同 會
電 氣 化 學	第 5 卷	第 6—9 號	電氣化學協會
石 油 時 報	昭和 12 年	第 6—9 號	石油時報社
色 材 協 會 誌	第 11 卷	第 6—8 號	色 材 協 會
染 織	第 109—112 號		染織文化社
ペ イ ン ト	第 88—89 號		東亞ペイント製造株式會社
染料塗料工業藥品新報	第 310—313 號		染料塗料工業藥品新報社
塗 工 の 魁	第 421—427 號		塗工之魁新聞社
小川香料時報	第 10 卷	第 8, 9 號	小 川 商 店
織:維 素 工 業	第 13 卷	第 6—9 號	織維素協會
帝人タイムス	第 12 卷	第 7—9 號	帝國人造絹糸株式會社
日本蠶糸總覽	第 8 卷	第 6—9 號	蠶糸科學研究會

日本農藝化學會誌	第 13 卷 第 6—9 號	日本農藝化學會
大原農業研究所報告	第 7 卷 第 4 號	大原農業研究所
日本護謄協會誌	第 10 卷 第 6—9 號	日本護謄協會
化學評論	第 3 卷 第 6—9 號	化學評論編輯部
科學と工業	第 12 卷 第 7—9 號	大阪工研協會
プラスチック工業	第 6 卷 第 8—8 號	同 會
資 料	第 211—212 號	日本化學工業株式會社企畫第一部研究所
農村工業	第 4 卷 第 7—10號	農村工業協會
フオートタイムス	第 14 卷 第 7—10號	フオートクイムス社
寫 眞 新 報	第 47 卷 第 7—10號	淺 沼 商 會
自然科學と博物館	第 12 年 8 月 9 月號	東京科學博物館
レーヨンエーヂ	第 5 卷 第 6—9 號	レーヨンエーヂ社
印刷タイムス	第 16 卷 第 5—8 號	小 倉 正 照 氏
舍 密	第 卷 第 號	舍 密 社
臺灣技術協會誌	第 1 輯 第 3, 4 號	臺灣技術協會
研 究 報 告	第 64 號	專賣局中央研究所
纖維工業學會誌	第 3 卷 第 7, 8 號	纖維工業學會
染料と藥品	第 18 號	タール化學同業會
陶磁器試驗所報告	第 18 號 19 號	陶磁器試驗所
大陸科學院彙報	第 1 卷 第 2 號	大 陸 科 學 院
大陸科學院研究報告	第 1 卷 第 5—8 號	大 陸 科 學 院
製糖化學彙報	第 5 卷 第 1 號	臺北帝大農學部製糖化學教室
日本學術振興會學術部委員會報告	第 7, 8 號	日本學術振興會
燃料問題資料	第 4, 5 號	燃料問題研究所
日本印刷學會誌	第 4 卷 第 2, 3, 6—8 號	日本印刷學會
治 療 藥 報	第 420—422 號	三共株式會社
Annali di Chimica Applicata vol. 27 No. 4—6		Associazione Italiana di Chimica
Chemical & metallurgical Engineering year 1937 5—8		應用化學科第 17 回卒業生寄贈
Franklin Institute vol. 223 Nr. 5, 7, 8		The Franklin Institute of the State of Pa.
Industrial & Engineering Chemistry. vol. 29 Nr. 6—9		The american Chemical Society

## 住 所 移 動 (會報第 32 號發表後異動の分)

第 3 回	藤 本 勳	扶桑紙業株式會社山梨工場	山梨縣加納岩町同工場内
第 5 回	山 本 貴 之 助	神戸市葺合區熊内町 3 の 63	
"	藤 本 資 雄	横濱市中區本牧町和田 25	

## 昭和12年度總目次

## 報文

## 第1冊

- 纖維素の鹽素處理に依る影響……………小栗 捨藏……武井 宗男… 1  
 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… 5  
 石炭酸に依る輕質潤滑油の精製に就いて(第2報)……………原 達…11  
 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  
 就いて(第1報)(第2報)……………小林 久平…17  
 水科 元安

## 第2冊

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

## 第3冊

- 纖維素纖維の吸濕中に於ける溫度の變化……………小栗 捨藏……中岡 敏雄… 1  
 潤滑油の粘度~溫度曲線に對する實驗式の一考案……………石川 平七……珠川 慶二… 9  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3-\text{H}_2\text{O}$  系の平衡……………宇野 昌平…18  
 モビール油に關する研究(第2報)  
 酸性白土に依る廢モビール油の再製實驗(1)……………庄司 眞治……山口 恒太…21

## 第4冊

- 燐酸礬土礮よりアルミナセメントの製造に關する研究……………秋山 桂一… 1  
 アルミン酸曹達溶液に對する炭酸の作用に就て(第2報)……………鹿島 次郎… 8  
 竹材リグニンの吸收曲線……………小栗 捨藏……武井 宗男…17

## 講義

## 第1冊

- 北海道に於ける甜菜糖業に就いて……………武富 昇…28  
 本邦アルミニウム工業概説(Ⅰ)……………宇野 昌平…84  
 フイツシャー法に依る合成液體燃料に就いて……………日野西資長…44

## 第2冊

- 本邦アルミニウム工業概説(Ⅱ)……………宇野 昌平…32  
 化學藥品に依る石炭酸化和石炭の本體……………石川 平七…44

## 第3冊

- 本邦に於ける人造石油工業……………小林 久平…27  
 列強諸國の人造石油政策……………小林 久平…37  
 石炭の接觸的高壓水素添加……………石川 平七…41

## 第4冊

- 石炭の接觸的高壓水素添加法……………石川 平七…23

第7回	石川 暎一郎	東京市杉並區清水町 91
第9回	高橋 參之助	ライジングサン石油株式會社名古屋營業所 名古屋市東區小松町 3 の 13
第11回	參 成 辰 雄	南洋パラオ島南洋興發株式會社 ペリリュー燐礦所内
第12回	小 寺 孝 男	東京市大森區調布嶺町 2 の 1047
第15回	宮 森 清 期	大正製油株式會社 東京市王子區赤羽町 1 の 295
第16回	呂 關 九	東京市目黒區自山ヶ丘 70
"	高 木 智 雄	關東州大連市楓町 52
"	久 我 克 己	神戸市葦合區中尾町 54 旭アパート内
第17回	蒔 益 太 郎	日本曹達株式會社黒井工場 新潟縣直江津町古城同社合部合宿
"	坂 口 孝	東京市江戸川區小松川町 3 の 92
"	森 下 俊 雄	日本石油株式會社鶴見製油所 濱横市鶴見區安善町同所内
"	百 武 寛	商工省燃料局利用課

第17回 小松芳男君は昭和 12年 7月 21日御逝去になりました。謹んで哀悼の意を表します。

(禁無斷轉載)

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 12 年 10 月 30 日 印 刷

昭 和 12 年 11 月 5 日 發 行

編 輯 兼 發 行 人	早稻田大學理工學部 應用化學科内	秋 山 桂 一 武 井 宗 男
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	東京市澁橋區早稻田大學 理工學部應用化學教室内	早稻田應用化學會
電話 牛込 513 (應用化學教室呼出しのこと) 振替口座東京 62921番		

大阪帝國大學  
教授理學博士

千 谷 利 三 著

# 化 學 反 應

## 新刊

化學反應論は物理化學の諸部門中に於て、いはば最も「化學らしきもの」の一つであつて、これを正しく理解し又廣く了解することが一般化學の研究にあつて頗る重要なは改めて云ふまでも無い。本書は著者が大阪帝國大學理學部冬期講習會に於て主として工場技術家及び中等學校教員諸家の爲に講述したる所を骨子とし、之を補遺加筆せるものであつて、その説く所は氣體分子運動説に基ける氣體反應、液體反應及び觸媒反應等の實際及び理論なれ共、その記述は飽く迄も簡潔平易を旨とし、煩瑣なる數式を避け、この小冊の通讀によつて化學反應の理論の現狀を彷彿たらしむるを以て目的として居る。故に化學反應を究めんとする學生には勿論、化學の實際に携はり或は中等及び専門程度の化學教授に従事せらるる人々にとつても好適の通覽書である。

菊判横組  
二六二頁  
挿圖一四  
上製函入  
定價2.60  
送料0.21

玉蟲文一・白井俊明著

化學概說

總 論

第一部  
第二部  
菊判平均二七〇頁  
1冊・〇〇2冊・二〇  
送 料 各・二一

北 岡 馨 著

化學概說

非 金 屬

菊判上製 四六頁  
價二・〇〇送・二一

井上 敏・白井俊明著

化學概說

金 屬

菊判上製三八二頁  
價二・五〇送・二一

菅原 健・漆原義之・都築洋次郎著

化學概說

炭素化合物

菊判上製四七八頁  
價二・八〇送・三三

津田 榮・北岡 馨著

改訂  
高等化學

問題と解義

菊判上製四一四頁  
價二・五〇送・三三

鮫島 實三郎著

化 學

通 論

岩波全書四一四頁  
價・八〇 送・〇九

漆原義之著

有 機 化 學<sup>1</sup>/<sub>2</sub>

岩波全書  
1一七二頁 2二五四頁  
價各・八〇送・〇九

有馬純三著

有機化合物分析法

岩波全書二三八頁  
價・八〇 送・〇九

東 恒 人 著

有機合成・抽出法

岩波全書二七〇頁  
價・八〇 送・〇九

柴田雄次著

無機化學 I (非金屬)

岩波全書一九四頁  
價・八〇 送・〇九

後藤格次著

合成有機化學

菊判上製九二六頁  
價九・五〇送・三三

東京神田  
一ツ橋

岩波書店

振替東京  
二六二四〇