

早稻田應用化學會報

第15卷 第1冊 昭和13年 2月發行 第34號

報 文

- 秋山 桂一 : 燐酸礬土鑛よりアルミナセメントの製造に關する研究 (第2報) 1
棚橋 幹一 : 本邦產海綠石の研究 8
庄司 眞次・山口 恒太 : モビール油に關する研究 (第3報)21

講 義

- 小栗 捨藏 : 化學者の面影 ベルゼリウス26

學内記事

Abstracts of Original Papers 45

- Kei-ichi Akiyama ; Preparation of Aluminous Cement from Aluminium Phosphate
Ore.....45
Kan-ichi Tanahashi ; Studies on Japanese Grauwertite.....47
Shinji Shoji & Tsuneta Yamaguchi ; Studies on Mobile Oil50

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(34)513—517)

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

本 會 役 員

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 稻田勇太郎 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 青木恂次郎 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 : 東京市淀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15卷 第1冊 昭和13年2月 第34號

〔報 文〕

(早稲田大學理工學部應用化學科研究室) (昭和13年1月20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 (第2報)

秋 山 桂 一

燐酸礬土鑛に燐酸石灰鑛又は石灰石及炭素を混合し、混合物を加熱熔融する事に依り燐を製造すると同時にアルミナセメントを製造せんとする事は前報に述べた研究に依り其の可能性のある事は明かである。然し乍ら前報の實驗に於てはガス爐に依り加熱を行つた爲加熱溫度低く而も使用鑛石中に珪酸含有量が多かつた爲充分良質のセメントが得られず、單に相當の強度を示す水硬性セメントが一二得られたに過ぎぬ。依て著者は電氣爐に依りガス爐よりも遙かに高温熔融を行ひ第1報の結果と比較研究する事にした。

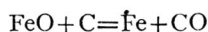
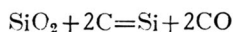
燐製造の際鑛滓の組成をアルミナセメントにせんとして研究又は考案された方法は以前よりあつたが其の大部分は燐酸石灰鑛を使用し之に普通の礬土質原料を配合して行ふ方法であり且つ其の詳細なる實驗結果に就て發表されたものは殆ど無い。ダイス氏(Dyes, Chem. Ztg., 1927, 973, 994)の記事は極めて抽象的のものであり、ヤコブ及レイノルツ氏の研究(Jacob and Reynolds, Am. Fertilizer, 1929, 70, No. 6, 19),及多數の特許(Kuber, British Pat., 1925, 23594; Canadian Pat., 1927, 274862; Mehner, British Pat., 1925, 235924; Canadian Pat., 1926, 262339; Urbain, British Pat., 1927, 280763; I. G., 日本特許, 昭3, 78259)は何れも燐酸石灰にボーキサイトの如き燐酸鹽ならざる礬土を混合し、之を電氣爐中に加熱熔融しアルミナセメントを得んとする方法であるが詳細な實績に就て居ない。本研究に於ては礬土質原料に燐酸礬土鑛を使用し之に燐酸石灰鑛又は石灰石を混合しては何等報告されて製造するものである故前記のボーキサイトを使用する場合と比較して終局に於ては同じであるが原料選擇の意義に於て異り又電氣熔融中の化學反應も幾分は異り、且つ反應の難易もあり得る筈である。燐酸礬土鑛は前報に述べた様に本邦に於ては硫球の大東島及南洋方面に多量に産出するが歐米に於てはあまり多量に産出しない模様である。従て歐米に於ては之が使用の研究はあまり多くない。シュレージグ氏(Schloesing, Compt. rend., 1864, 59, 384)は燐酸礬土鑛は炭素のみでは簡単に還元し難いと述べて居るがヤコブ、レイノルツ、及ヒルの三氏(K. G. Jacob, D. S. Reynolds, and W. L. Hill, Ind. Eng. Chem., 1929, 1126)は燐酸礬土鑛の方が燐酸石灰鑛

よりも還元され易いと述べて居り、Wavellite の形にある磷酸礬土はストース氏 (Stose U. S. Geol. Survey, Bull., 1907, 315, 474) に依れば以前ヨークハーベン (Yorkhaven) に於て磷の製造に使はれたと述べて居る。本邦に於ては之を磷の製造に使用すべく棚橋寅五郎博士等は相當苦心研究せられた模様であり、之は成功して現に各磷製造會社に於て實施されて居る所である。從來磷は磷酸石灰礬を炭素に依り還元して製して居たものであつて、此の際珪酸を原料中に含む時は還元作用が著しく促進される爲に珪石を配合使用し、鑛滓は融點の低い珪酸石灰鹽であつた。之が磷酸礬土の場合に於ては之に珪石を混すべきか或は石灰を混すべきか或は兩者を混すべきか、要するに熔融點を低くして而も磷の氣化率を大ならしむる爲に原料配合上相當の苦心研究が行はれた譯である。鑛滓の組成が酸性なる時磷が驅出され易い事は既に早くより知られて居る所であり、從て磷酸石灰礬に珪石を加へて磷を採取する事は合理的であるが之が礬土をを以てした場合はどうか。礬土は加熱に際しては酸基として働く場合もあり鹽基として働く場合もある。例へば石灰に對しては酸基として働き磷酸と同様であるが珪酸に對しては鹽基として働く。從て一般に礬土の酸性度は珪酸に劣る様に考へられて居る。故に磷酸石灰礬に礬土を加へ還元を行ふ場合礬土は勿論石灰と結合して酸基として働くが其の際磷の氣化率が珪酸の場合に比し劣るのではあるまいかと云ふ心配がある。ヤコブ、レイノルツ及ヒル氏の研究 (前出) に依れば磷酸石灰に珪酸及礬土を別々に加へ鑛滓中の $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ 及 $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ を夫々 1:1 となる様にして炭素の存在の下に 30 分間加熱し兩者の還元状態を比較研究した所磷の氣化率は珪酸の場合 97.7% を示し礬土の場合は 87.0% を示し明かに後者の方が稍氣化率が悪い事を報じて居る。然し乍ら此場合加熱時間を 40 分にする時は礬土の場合に於ても 95.8% を示し、磷の氣化を完全に行ひ得る事を明かにして居る。故に礬土と雖も珪酸に比し大差あるものでは無い事がわかる。本邦に於ては磷酸礬土より磷を採取する場合は之に少量の磷酸石灰礬又は石灰石及珪石を稍多く加へ鑛滓の組成を珪酸礬土質となし之に少量の石灰を含む所の酸性鑛滓になして居る故に磷の驅出が良好なる事は當然であるが、之の場合珪石を使用せずして石灰石又は磷酸石灰のみで行く場合は前述のヤコブ・レイノルツ氏の如き事實からしても、更に又磷酸礬土が磷酸石灰礬より還元され易いと云ふ報告からしても脱磷が珪酸石灰の場合に比して大に劣るものとは思はれず、先づ稍劣る程度ではあるまいかと考へられる。從て磷酸礬土より磷を製造すると同時に礬土セメントを製造する事は上述の考へからしても、更に又第 1 報の研究よりしても大した困難はないと思はれる。之に關し其の具體的研究又は特許は殆ど無く前記ヤコブ氏等の研究に於ても磷酸礬土に磷酸石灰礬又は石灰石を配合する實驗は行はれて居らず、況んや鑛滓の水硬性等に就ては全く論じられて居ない。僅かにイーゲーの特許 (I. F., 日本特許, 昭 5, 86331) に於て磷酸礬土及磷酸石灰より電氣熔融法に依り高爐鑛滓に類似する潛在水硬性結合劑を製する方法があるのみにして、之はアルミナセメントとは組成に於て異り夫れ自體は硬化せず、アルミナセメントと價值に於て雲泥の差があるものの製造法であり本研究とは意義を異にする。

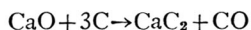
實驗の性質及目的

著者は第 1 報の結果に基づき直ちに工業的實驗を試みた。之に就ては日本化學工業株式會社の原

源六氏、三井尚志等の好意により同社郡山工場の燐爐を二基本研究の爲提供せられ昭和8年6月下旬より7月中旬にかけて試験研究を行つた。其の終局の目的としては良質な礬土セメントを得るにあつた事は勿論であるが、使用の燐酸礬土鑛に良質なものが入手出来ず、珪酸分の甚だ多いものを以て行はねばならぬ事情となつた爲、既に原料關係よりしてアルミナセメントを得べく不可能な状態であつた。即ち著者の研究に依ればアルミナセメントは珪酸分 10% 以上となる時は水硬性急激に低下し、15%以上となる時は全く硬化せざる状態になる事は別に報告して居る所である（別報アルミナセメントの製造法に關する研究、急結性發熱セメントの研究等参照）。從て燐酸礬土鑛中に最初より珪酸分が多量に含有されて居る事は致命的で到底アルミナセメントは得られぬ事は最初よりわかつて居たのであるが只著者としては電氣爐に於て非常に高熱に熔融するのであるから電極附近で



なる反應が起り珪素鐵が出来て鑛滓中に珪酸分の殘留する事が幾分なりとも少くなりはしまいかと考へた。然し不幸にして最初の實驗であり、實際作業上熔融鑛滓の湯の流れを心配して原料配合に於て石灰分を多くして鑛滓の熔融點を低下する様努めた爲鑛滓の組成が鹽基性に傾きこれは後に不可能である事がわかつたが最初はそう云ふ希望をも持つた。更に珪酸は多少多くても石灰分を多くして石灰礬土セメントの如きものを造れば多少は水硬性あるものが得られはしないかと考へた。又電氣爐の場合は非常に高熱であるから



の如き反應が起り炭化石灰生成の機會がある、之がどうなるか。更に石灰分を稍多くした調合に於て燐の氣化度が如何になるか研究の餘地がある。以上の様な疑問を解決する爲非常に不適當な原料である事を充分に知りながら大規模の試験を行つた。從て最初よりアルミナセメントを得る望は頗る薄弱であつたが或は多少水硬性を持つ鑛滓が得らるゝかも知れずと考へ試験を行つた譯である。

原料の配合及熔融操作

使用原料は第1表の様なものであるが之が配合並びに爐中への装入は何分工場實驗の事ではあり相當粗雑に流れ易かつたが出来るだけ注意して行つた。

第1表 原料の分析 (%)

記號	名 稱	灼熱減量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅
A ₂ '	大東島産燐酸礬土鑛(假燒物)	—	6.28	22.50	8.80	5.67	37.50
C ₆	大東島産燐酸石灰鑛	7.22	5.64	14.92	4.18	36.34	31.70
C ₇	石 灰 石	44.30	0.40	—	0.44	55.30	—
C ₀ —1	コ ー ク ス	70.20	16.30	6.08	5.96	1.71	—
S—1	珪 石	—	97.50	—	—	—	—

第2表 原料調合割合 (重量比)

爐番號	期 日	磷酸礬土鑛	磷酸石灰鑛	石灰石	コークス		珪 石
					理論所要量	混合量	
A (6)	6.24—7.1	100	150	—	36	50	—
A (6)'	7.2 —7.11	100	100	20	30	50—44	—
C (9)	6.25—7.16	100	—	44	16	27—23	—
D	6.17—7.15	100	10	—	18	29—30	13—14

第3表 調合物の成分組成 (コークスを含む%)

爐番號	期 日	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	C
A (6)	6.24—7.1	8.5	17.8	6.7	22.6	31.3	13.0
A (6)'	7.2 —7.11	8.6	17.2	6.8	23.0	29.4	14.9
C (9)	6.25—7.16	8.3	16.8	8.9	20.4	25.0	20.6
D	6.17—7.15	18.9	19.3	8.2	7.3	30.2	15.7

第4表 鑛滓の豫想成分 (%)

爐番號	期 日	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
A (6)	6.24—7.1	17.4	36.4	46.3
A (6)'	7.2 —7.11	17.6	35.2	42.2
C (9)	6.25—7.16	18.3	37.0	44.8
D	6.17—7.15	41.5	42.3	16.1

各原料は1~4cm 程度の大さに粗碎したものを配合し電氣爐中に裝入した。爐は普通の半電孤半抵抗型の磷爐で單相交流に依り操作し一極はカーボン電極にして他の一極は爐底にある型のものである。爐から氣化して出る磷の蒸氣及COガスは通路を水封して置き水中に磷を冷却凝縮させ、COガスは他の加熱爐中に導き燃焼させて原料の煅焼其他に使用した。

第1表に示す如く磷酸礬土鑛の Al₂O₃/SiO₂ は 3.57 にしてアルミナセメントの理想値である 4 以上にはならぬが此の程度なら、若し他の原料より SiO₂ が這入らなければ使用出來ぬ事はない。然し乍ら他の磷灰石、石灰石、コークス等に SiO₂ が含まれて居る以上上記の比は鑛滓中に於て一層低下すべき筋合ひにあり、これにより A' の磷酸礬土鑛ではアルミナ分少く不適當と云はねばならぬ。原料配合は第2表の A 及 C の如く行ひ著しく石灰分を多くして石灰礬土セメントに近似させた。之は最初の實驗の事ではあり、且つ工業的試験である爲大事を取り、スラグの熔融點を出來るだけ低下させる目的より出たものである。後に至つて此の石灰分を多くした事が良くない影響を與へた事がわかつた。コークス混合量は理論値より遙かに多くして居る故磷の還元は勿論の事酸化鐵をも充分還元し磷鐵形成の機会が多い筈である。従て酸化鐵の鑛滓中に残留する量が僅少になるべく、之はアルミナセメントとしては好ましからざる事であるが、本實驗に於ては磷を鑛滓より充分に除去せんと欲し、先づかゝる調合を行つたものである。而してコークス混合量は第3表に見るが如く調合物全體としては少量であり、之が多少残留しても熔融鑛滓の流動性を阻害する様な事はあるまいと思はれる。斯くして磷、酸化鐵、及炭素の全部或は大部分が鑛滓より分離されるものと

すれば鑛滓の豫想化學成分は第 4 表の如くなり A 及 C は何れも珪酸分甚だ多くなりアルミナセメントとしては勿論の事、石灰礬土セメントとしても礬酸分が多過ぎて多くは水硬性のないものとなるかも知れぬ。此の珪酸分は珪石中に最初より含まれたものの外にコークス中の灰分から多量に來る事は注意せねばならぬ。例へば A(6) の調合に於てコークスの灰分を考慮せざる時は鑛滓の豫想成分は SiO_2 12.3%, Al_2O_3 37.5%, CaO 50% となり珪酸分の影響は 5% 近くのものがある。従てコークスにもう少し灰分の少ないものを使用すべきである事も注意する必要がある。爐は A, C 及 D の三基であり A(6) は 6 月 24 日よりアルミナセメントの調合にて作業を開始し 7 月 1 日迄續けたが 7 月 2 日より原料配合割合を少しく變化し A(6)' の配合割合で同一爐中に装入し、之を 7 月 11 日迄續けたのである。C(9) の爐では同一番號の配合割合に従ひ 6 月 25 日より 7 月 16 日迄連續作業を續けた。D は A 及 C と比較する爲鑛滓の鹽基度を減少し珪石を用ひて酸基成分を多くし、燐の氣化分離を通常の作業の如くした。従て D に於て得らる鑛滓には水硬性等は到底望めず全く廢棄せねばならぬ成分のものである。

A 及 C の爐に於ては本試験の以前より繼續作業中の普通配合より特殊配合に轉換する爲爐の狀態に急激なる變化を與へぬ様、數日前より中間的配合を採用し漸次特殊配合に轉換し 6 月 24 日及 6 月 25 日より全く特殊配合に轉換した。従て普通配合時代の多珪酸質鑛滓が爐中に残留し之が特殊配合物中に混入して鑛滓の珪酸含有量を大ならしむるが如き事を出来るだけ避けた。

作業は比較的順調に繼續された。然し鑛滓の熔融點は幾分 A 及 C の特殊配合物の方が高い様でタツピングに稍努力を要し且つ湯の流れも幾分悪かつた様である。然し特に困難のあるものではなかつた。A(6) が中途より A(6)' に配合を變へたのは A(6) では燐の回收率が幾分悪い様に思はれ且つ湯の流れを良くする爲試みに行つたものであるが前後を通じて大差はなかつた。

鑛滓は適時爐より流出せしめ空中に放冷した。此の徐冷に依り鑛滓は著しく硬いものになつた。これを粉碎し試料とした。

熔 融 結 果

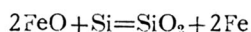
前記の如くして得られたスラグ中數種のものの分析結果は第 5 表の如くである。

第 5 表 各 ス ラ グ の 分 析 (%)

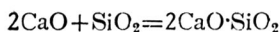
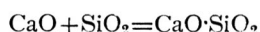
爐番號	期日	試料番號	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	P_2O_5	燐氣化率
A(6)	6.30	A—7	15.98	36.81	0.50	38.33	7.15	80
A(6)'	7.6	A—13	15.50	33.01	1.63	45.26	3.02	91
A(6)'	7.7	A—14	16.53	30.12	4.19	45.31	2.75	92
A(6)'	7.8	A—15	16.40	33.71	0.74	45.40	3.45	90
A(6)'	7.9	A—16	14.77	31.01	6.13	43.10	4.01	88
C(9)	6.28	C—4	21.01	34.82	2.31	40.37	0.52	99
C(9)	6.29	C—5	20.97	35.17	0.82	41.53	痕跡	100
C(9)	7.2	C—7	16.54	29.83	4.90	43.57	1.54	95
C(9)	7.6	C—11	17.72	34.30	3.06	45.37	3.98	88

C(9)	7.7	C—12	15.62	32.43	2.73	45.42	1.12	97
C(9)	7.8	C—13	18.61	30.88	2.76	44.03	1.23	96
C(9)	7.9	C—14	15.76	32.50	3.06	45.58	3.12	91
D	7.7	D—14	40.50	39.71	1.03	17.52	1.51	96

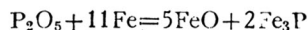
上記の鑛滓は何れも灰色を呈し幾分炭化石灰の臭のあるものがあつた。第5表に示す如く各鑛滓は作業開始初期のもの即ち6月中のものに於ては豫想成分のものと磷酸及石灰の量に於て異り、爐中に残留した通常鑛滓の熔入の影響を受けた事を認め得るが7月の鑛滓即ち作業期間の最初より略7~8日過ぎた後の鑛滓は第4表に豫想した成分に殆ど近似した。其の個々に於て多少成分に變動あるのは多量の原料を長い期間中使用した關係上原料の成分に變動があつた爲と思はれる。磷酸化率は配合原料中の P_2O_5 に對し鑛滓中に残留した P_2O_5 より計算したもので、概略の値である。これに依ると分析結果から見る限りは磷の氣化率はアルミナセメントに近き石灰分及び礬土分多き配合にしても畧90%以上に達し得べき事は明かであり、C—4、C—5の如きは99~100%の氣化率を示し從來の通常配合たる珪酸礬土質鑛滓例へばD—14の如きものよりも良好な成績である事は注目せねばならぬ。然しC—4、C—5以外のものは稍氣化率悪く90%前後を示して居るが大體は90%以上のものが多い。何分最初の試験ではあり斯かる鹽基性鑛滓に傾ける成分のものを熔融する事は経験少い所であるから此の程度の成績で止むを得ないと思ふ。而して著者が最初に希望した珪酸の還元除去は分析結果から見て全く行はれて居ないのみならず別に還元された鐵は大部分磷と結合して磷鐵を形成した。即ち電極附近に於て珪酸が假りに一部還元されても直ちに



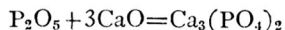
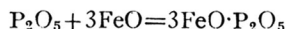
の如き反應を起すか或は最初から石灰と結合して



の如き反應に依り鑛滓中に残留し、脱珪酸は不可能の状態であつた。鑛滓が酸性度大なる時は磷の驅出もよく磷鐵の形成も次の式



に依り盛に行はれる譯であるが、鹽基性に傾いた爲に $Ca_3(PO_4)_2$ 又は $AlPO_4$ が多少分解されずに残り更に又



の如き再結合作用が起り残留磷酸を多からしめたとも想像し得る。然しC—4、C—5の如く100%近く氣化せしむる事が決して難事でない事を認め得た事は本試験の意義ある結果と云はねばならぬ。又A系の如く磷酸礬土鑛に磷酸石灰鑛を配合した場合とC系の如く磷酸石灰鑛の代りに石灰石を配合した場合に於ては後者の方が調合原料中の P_2O_5 含有量少く従て磷の氣化率も多少良好の如く見受けられた。

次に本試験の作業能率其他の諸點を比較すると第6表の如くなる。

第 6 表 1 日の平均作業成績

爐番號	消費電力 K.W.H.	磷酸礬土 kg	磷酸石灰 kg	石 灰 kg	コークス kg	回收黃磷 kg	副生磷鐵 kg	鑛滓量(計算) kg
A(6)	3.520	760	1140	—	380	128	145	1072
A(6)'	4.025	830	830	165	390	—	—	1032
C(9)	3.540	1470	—	650	380	—	—	1014
D	3.865	1580	158	220(珪石)	465	189	177	1132

第 6 表より見て 1 日に畧同量程度の電力量を使用し畧同量の鑛滓が出来るが磷及磷鐵の生産數量は使用原料に對して特殊配合の方が A(6) を見ても悪い様に思はれる。A(6)' 及 C(9) に於ては A(6) よりも遙かに實績は悪かつたが其の結果が不確實なる爲本表には採録せず、今後の研究に待つ事にした。磷回收率を計算する時は之又頗る不確實な値となる故避けたが之は第 5 表の説明に於て詳論した様に作業をうまく運べば特殊配合に於ても磷回收率を 100% 近くまでする事が出来ると思ふ。只本試験の成績に於てはどうも特殊配合の場合は普通配合に比し磷回收率頗る悪かつた様で之は前記第 5 表に掲載しなかつた鑛滓中に残留 P_2O_5 が 6% 前後あるものがあつた様で之は作業不熟練のためかかる結果に陥つたものと思はれる。著者ではもう少しアルミナを多くして石灰を少くするなら熔融點は多少上るが磷の氣化は一層良好になり且つセメント的性質も良くなるのではあるまいかと思つた。之に就ては今後の研究に俟ちたい。要するに第 5 表及第 6 表より見て作業を順調に運び得るなら磷を充分に氣化させてアルミナセメントを製造する事は容易であらうと云ふ事が考へられる。これに就ては今後の報告に於て詳述する豫定である。

要 旨

前報の研究に基き、本報に於ては磷酸礬土鑛、磷酸石鑛、石灰石及コークス等を配合し工業用電氣爐を使用し熔融試験を行つた。使用した磷酸礬土鑛は磷酸含有量が稍多く、アルミナセメントを製造する爲には不適であつた爲本實驗に於ては單にアルミナ及石灰の多い配合に於ける磷の氣化狀態を求めるに止めた。試験の結果は普通の場合に比し磷の回收率頗る悪かつたが之は配合の變化に對する處置の不馴れと一部はスラグの鹽基性に基因するためかと思はれた。然し鑛滓の分析結果よりして高石灰高礬土のアルミナセメントに近きスラグに於ても磷を 100% 近く氣化させる事が容易なる事を認め得た事は本實驗の大なる收穫と云はねばならぬ。斯くして鑛石に良質のものさへ使用するなら磷と同時にアルミナセメントを製造する事は頗る容易であると考へられた。其等に就ては後報に於て報告したい。

附記 本研究に就ては日本化學工業株式會社より援助を賜り、同社の元郡山工場長原源六氏及び現龜戶工場長三井尙志氏より種々助力を與へられた。又實驗に當り市川多門氏、栗城虎雄氏等の助力を得た。之等に對して厚く感謝の意を表する。

(理化學研究所)

本邦産海緑石の研究

棚 橋 幹 一

緒 言

海緑石 (Glauconite) は 1828 年にケフースタイン (Kefersstein) に依つて命名せられ 1855 年にエーレンベルヒ (Ehrenberg) に依つて始めて研究せられ 19 世紀の初期から堆積岩の組成礦物の 1 つとして重要視せらるゝに至つたもので其分布は寒武利亞系から現在迄の堆積岩特に海底のみの堆積物中に限られ今尙陸地周圍の現世海底に於ても生成せられつゝある。此礦物は礦物學的には其成分及び他の諸性質が最も複雑する綠泥石屬及び雲母屬のそれと類似し幾多の問題があり其生成作用即ち泥土の海底分解によつて鐵及び加里の集中作用は陸上風化に於ける礬土の集中即ちラテライト化作用と對比せらる可きもので堆積學上重要な位置を占め其生成集中が特殊なる環境を必要とし地質學的に興味あるものである、のみならず本邦の如き加里資源の乏しき國情にあつては唯一の加里資源礦物たるべく國家有事に際しては工業的にも充分考慮する必要がある。

此礦物の研究に關してはエーレンベルヒ以來地質學的及び現世海底に於ける産狀、光學的諸性質、化學成分及び成因等に關し幾多の報告がある。

本邦海緑石に關しては高橋教授 (東北帝大) が本邦第 3 紀含油層中に發見せられて以來堆積學上の問題として漸く世人の注意を惹くに至り今井半次郎博士 (東北帝大地質古生物學研究邦文報告第 1 號) 市村毅學士 (臺灣博物學會報 19, 1929) 其他多數の報告がある。就中八木教授 (岩石礦物礦床學 3 1 號, 1929, 3 3 號, 1930) の之が礦物學的及び堆積岩學的研究は最も有名である。尙應用方面に於ては山田賀一博士 (水曜會誌 5 3 號, 5 號, 1931) 及び大杉繁博士 (農業及園藝 6 5 號) 等の研究がある。

以上の如く本邦各地に相當廣く分布せる堆積學上重要な礦物で其方面の研究は多くの人々に依つてなされてゐるが其物理、化學的性質や更に進んで其工業的應用方面に關する研究は比較的少いので之が研究を思ひ立ち先づ山形縣鶴岡市の西南面田川郡の各處に産出する海緑石を實際に見學し同時に産地に於て實驗の試料を採取せり。

而して海緑石には砂岩狀をなすものと頁岩狀をなすものの 2 種あるが何れも玄武岩の起伏せし部分の上層に大なる厚層とし廣く分布し屢々附近に酸性白土層が發見せられる。斯く海緑石は其産出狀態が酸性白土と類似せるのみならず其性質上も種々の共通點が見出されるので其物理化學的研究にあたつては常に酸性白土と比較考察せり。

實 驗 の 部

I. 試 料

本實驗に使用せし試料は先に述べたる如く山形縣鶴岡市の西南西田川郡各處に産出する海綠石にして著者自ら産地に於て採取したるものなり。

之等の海綠石は何れも結粒狀海綠石 (Granular Glauconite) 又は集粒狀海綠石 (Globular Glauconite) にして砂岩質のものと頁岩質のものと2種に大別することが出来る。

供試海綠石の種類及び産出個處次の如し。

砂岩 (Sand stone) に屬するもの、

- (1) 山形縣西田川郡田川村鬼坂峠
- (2) 山形縣西田川郡上郷村水澤入口
- (3) 同 田川村五十川俣

頁岩 (Shale) に屬するもの、

- (4) 山形縣西田川郡田川村坂野下
- (5) 同 蓮花寺
- (6) 同 五十川俣

以下の實驗に於て上記の6つの試料について夫々各個に實驗を行つた場合もあるが砂岩と頁岩の2種に分けて實驗を行つた場合が多い。而して斯かる場合には上記試料の中砂岩の代表として(1)を選び頁岩の代表として(4)を選んで夫を試料として種々の實驗を行へり。

II. 物理的性質に関する研究

(1) 色 相

海綠石砂岩及び頁岩は淡綠乃至綠色にして濕潤狀態に於ては鮮明なる綠色を呈するも、水分が發散し稍乾燥せるものは淡綠色を呈す。露頭附近及び表土に接せる部分にして著しく風化せるものは黃綠色乃至黃褐色を呈す。併し斯く自然に風化せるものは其量極めて僅少なり。而して大體に於て頁岩質のものの方が砂岩質のものより鮮明なる綠色を呈す。

海綠石砂岩及び頁岩が上記の如く綠色を呈するは化學的成分によつて明らかなる如く多量の第1酸化銀を含有する爲にして風化に依り若くは煅燒により酸化を受くる時は漸次黃色となり酸化の程度が進むに従ひ褐色を呈す。

(2) 臭及び味

砂岩、頁岩何れも通常の粘土の如き土臭若くは土味を有せず、之は殆ど有機物を含有せざる爲なり。

(3) 硬 度

砂岩質のものは極めて軟かく乾燥狀態に於ても手を以て完全に粉末狀となし得る。之に反し頁岩質のものは乾燥狀態に於ては相當の硬度即ち油頁岩に匹敵する硬度を有するが濕潤狀態に於ては硬度稍小となる。

(4) 風化性

頁岩質のものは採掘當初に於て岩石狀態なるも日光及び風雨に曝露さるゝ時は崩壊性を生じ漸次粗粉狀となる。斯くの如く頁岩が次第に風化して遂に砂岩になるものと思はれる。而して此海綠石頁岩の崩壊性は酸性白土類に比して遙かに小なり。即ち乾燥せる酸性白土の一塊片を水中に投入するときは直ちに膨潤して崩壊すれども海綠石に於ては斯の如き現象を呈さない、之は海綠石が酸性白土に比して其氣孔率小なる爲なる可し。

(5) 比重

固體粉末物質の眞比重測定法としては種々の考案あれど本實驗に於ては最も簡單なる次の方法に依れり。

氣孔中に空氣が包含したる試料粉末の一定容量の重量を水の同一容量の重量を以て除したる數を假比重とす。即ち豫め重量を秤りたる 50 c.c. 劃度フラスコを取り試料粉末を少量宛入れては軽く叩き終に 50 c.c. の劃線に迄入れて秤量する。次に空氣を全く包含せざる狀態にて試料粉末の有する重量を同容積の水の重量を以て除したる値を眞比重とす。即ち 50 c.c. 劃度フラスコの重量を測定し置き粉末試料 10w を入れ一定量の水を注加して充分混和せしめ其全く沈降せる後更に水を加へ精密に 50 c.c. の劃線に充てたる後秤量し次式に依り計算す。

$$\text{眞比重} = \frac{M}{(B-A) - (C-A-M)} = \frac{M}{B-C-M}$$

但し A : 比重壺の重量
 B : 水を滿したる比重壺の重量
 C : 試料及び水を入れたる比重壺の重量
 M : 試料添加量

實驗溫度は測定結果に相當影響する故恒溫槽を用ふ可きであるが本實驗に於ては室溫 (20°C) にて測定し溫度の補正は省略せり。試料は 250 mesh/inch の篩にて篩ひたるものを使用せり。

測定結果次の如し。

試料	假比重	眞比重
海綠石砂岩	1.35	2.39
〃 頁岩	1.67	2.63
酸性白土類	0.8~1.4	2.7~2.9

即ち海綠石砂岩及び頁岩の眞比重は酸性白土類に比し少々小なり。

6) 氣孔率

海綠石砂岩及び頁岩の氣孔率を通常の土壤の氣孔率計算法に依つて求めた。即ち次の如き計算式に依る。

$$C = \left(1 - \frac{A}{B}\right) \times 100$$

但し A : 假比重
 B : 眞比重
 C : 粉末 100 に對する氣孔率%

本式に依り計算せる結果次の如し。

試料	氣孔率%
海綠石砂岩	48.51
〃頁岩	36.50
酸性白土類	50~65
粘土類	30前後

即ち氣孔率は酸性白土類よりは遙かに小なるも粘土類に比し稍大なり。

(7) 可塑性

海綠石砂岩及び頁岩は粘土類と全く異り毫も可塑性を有せず。此點は酸性白土類と同様なり。

(8) 吸着性

海綠石砂岩及び頁岩の化學成分が酸性白土類中の或る種のものと類似し且之等砂岩及び頁岩の層の附近に酸性白土層が屢々見られるので酸性白土類の特性なる吸着性を之等と比較研究するため次の實驗を行ひたり即ち。海綠石砂岩及び頁岩の使用量と吸着性との關係を知るため貯藏中黃褐色に着色せる燈油を脱色用試料として先づ此試料 15 c.c. づつを各栓付試験管に取り之に粉末 (100 mesh/inch), 乾燥 ($105^{\circ}\sim 110^{\circ}\text{C}$ = 約 1 時間) せる海綠石を種々の量加へ振盪機にかけて 1 時間振盪し濾過せるものをディボスクの比色計にて最初の脱色用試料と比較し次の計算式によつて脱色率を求む。

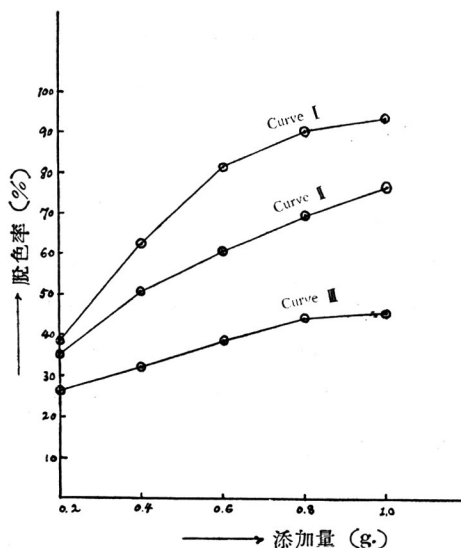
$$\text{脱色率}\% = 100 - \frac{A}{B} \times 100$$

但し A : 原脱色用試料に對する比色計の讀み

B : 試料を加へ振盪し脱色せる液に對する比色計の讀み

而して以上の如く種々の量の試料に對する脱色率を求め試料の使用量と脱色率との關係を示す曲線表を作製し酸性白土の夫と比較す。

第 1 圖



添加量	脱色率		
	海緑石砂岩 (Curve I)	海緑石頁岩 (Curve II)	酸性白土(糸魚川産黄原土) (Curve III)
0.2 g	26.4%	35.6%	38.4%
0.4 g	32.1 "	50.8 "	62.7 "
0.6 g	38.7 "	60.5 "	81.5 "
0.8 g	44.2 "	69.2 "	90.2 "
1.0 g	45.7 "	76.1 "	93.4 "

本結果に依れば海緑石の吸着性は酸性白土に比し遙に劣る、而して海緑石の中では頁岩質のものの方が砂岩質のものより其吸着性大なり。

(9) 顯微鏡的觀察

海緑石は後述のX線的觀察に依つても明らかなる如く或種の結晶礦物を含有す。而して該結晶礦物に就ては Lacroix A (Mineralogie de la France, I, 406~9, 1893~95), Schneider, H. (Journ. Geology 289, 1927), Winchell, A. N. (Elements of Optical Mineralogy) 等の研究がある。従つて之が礦物學的研究の必要を痛感して著者は其X線的觀察と平行して偏光顯微鏡により海緑石砂岩及び頁岩の光學的性質に關して種々の觀察を行へり。

先づ海緑石砂岩及び頁岩の各試料の薄片を調製して通常の顯微鏡に依り觀察するに微黃色又は黄褐色の物體が存在し其間に綠色の海緑石の結晶と思はれるものが存在し更に石英、長石等の結晶が處々に散在してゐる。而して微黃色又は黄褐色のものは直交=コル下の觀察によつて褐色の酸化鐵なる事が明らかとなれり。而して此酸化鐵は非晶質にして頁岩質のものは砂岩質のものより此量が多く砂岩質のものは石英及び長石等の結晶が頁岩質のものより多量に存在する。次に各試料の粉末を水中に浸漬して觀察するに倍率 500 倍以上に於ては細粉は皆ブラウン運動をなして居り海緑石砂岩及び頁岩は此微小粒の集合體より成るものなる事を知る。

薄片試料を直交=コル下に觀察するに頁岩質のものも頁岩質のものも其中に綠色の海緑石の結晶と思はれるものが存在し倍率を 200 倍以上として少しく詳細に之を觀察すると非常に複雑なる組織を有しその結晶形は判然としないが光學的 1 軸性結晶 (Optical uniaxial Crystal) にあらざる事は明らかなり。即ち十字=コル下に石膏檢板を使用して見るとほぼ 30° 位廻轉する毎に綠色から黄綠色に變化する。

而して此主成分たる結晶礦物と共に存在する多種類の不純物は鐵、カルシウム、マグネシウム、珪酸等で之等が如何なる化合物として存在するか十字=コル下に於て或る程度迄觀察し得た。即ち珪酸の 1 部は石英として存在し其量は砂岩質のものの方が頁岩質のものより多い、鐵は殆ど總て酸化鐵として其特異の非晶質赤褐色の存在を確認した。其他マグネシウムは滑石、又は輝石として、アルミナの 1 部は白雲母としてカルシウムは方解石としてナトリウムは長石類として、相當量存在するは明らかなれど夫等は充分觀察し得なかつた。

(10) X線的觀察

海緑石に對するX線的研究は Schneider, (H. Journ. Geology. 289, 1927)に依つて始めて行はれ其

粉末法に依るX線分析の結果海綠石の結晶構造は雲母屬に類似し、特にチンワル雲母 (Zinwaldite) に酷似せる事を發表せり。又前記の顯微鏡的觀察の結果海綠石砂岩及び頁岩の何れも其本體は或る種の結晶性礦物なる事を認めたる故著者は此結晶礦物が如何なるものかを知るため次に示す如きX線の觀察を行へり。

本實驗に使用せるX線管球は初め東京電氣會社試製品の水冷式ガラス製クーリヂ管を使用したるも、容量少く撮影に長時間を要して良結果が得られなかつたので志村式の水冷式クーリヂ管を使用せり。而して

對陰極——銅

使用電壓 35~40 K.V. 電流 m. Amp.

Filament current 4~4.5 amp.

Kenetron 7~7.2 amp.

撮影時間 8~10 時間

試料と管球との距離 約 8 cm.

使用カメラは志村氏考案の Universal X-Ray Spectrograph にしてフィルム取枠は内徑 6.0cm のものを多く使用せり。

本實驗に於ては何れもデバイ、シェラー兩氏 (P. Debye u. P. Scherrer) 又はハル氏 (A. W. Hull) の粉末法に據れり。即ち試料は何れも瑪瑙乳鉢にて最微粉として硝子棒にコロヂオンにて附着せしめて直徑約 1 m.m. の圓筒狀試料として之をカメラの中央に置き廻轉せずそのまゝ靜置せり。銅の對陰極より發生したる特性X線束 (Cu K線) は3個のスリットを通つて試料を照射し廻折せられてカメラ取枠中のX線フィルム上に其廻折像を結ぶ。X線フィルムはイーストマン會社製X線フィルムを黒紙にて1回被覆して取枠中に收む。現像にはX線フィルム用メトール・ハイドロキノン指定濃溶液を使用し15°Cにて約5~7分間にて現像を終了して明瞭なるX線スペクトルを與ふる如く曝寫時間を選定す。

得たる廻折寫眞は其左右對稱の廻折線の距離を肉眼又はX線スペクトル用コンパレーターを用ひて測定して其中心を求め中心より各スペクトル線への距離を同様に測定したり。

此實測値に對する補正式としては通常ハツデング氏式 (A. Hadding; Ceut. Min. 19. 21. 631~636. 高根氏: 岩石礦物礦床學, 昭和6, 1月號, 15 p) が用ひられる。

$$2l_{\text{corr.}} = 2l - \rho' [1 \pm \sin(90^\circ - 2\theta)]$$

但し $2l_{\text{corr.}}$: 補正後の左右對稱する兩線間の距離

$2l$: 同じく實測側

ρ' : 試料粉末の直徑

θ : 補正せずして求めた廻折角

而して廻折角 θ は $\theta = \frac{90}{\pi} \frac{l}{R}$

但し R : フルムの半徑

l : スペクトル線と中心との距離

により求め格子常数 α は

$$\alpha_{nkl} = n\lambda / 2 \sin \theta_n$$

なるブラッグ氏の反射の式より求むるのであるが、本實驗に於ては以上の如き定量的測定結果は到底求め得られず單にスペクトル線の距離及び強さを實測して比較觀察せるに止る。

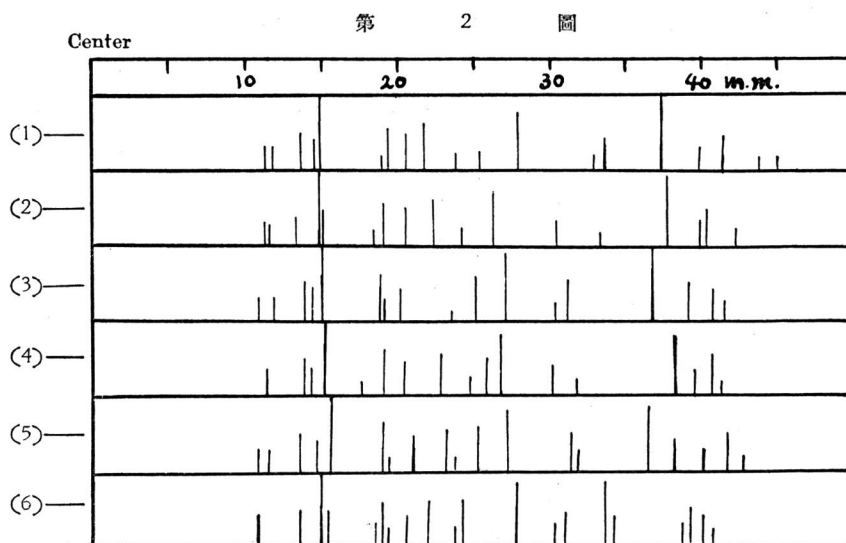
測定結果

試料番號

- (1) — 1.15(3), 1.20(3), 13.8(5), 14.9(4), 1.50(10), 1.95(2), 2.03(6), 2.20(4), 2.40(6)
2.55(2), 2.80(8), 3.30(2), 3.40(4), 3.75(9), 4.00(3), 4.15(5), 4.40(2), 4.52(2)
- (2) — 1.15(3), 1.18(3), 1.35(5), 1.50(10), 1.52(4), 1.80(2), 1.92(6), 2.07(4), 2.25(6)
2.42(2), 2.64(8), 3.05(4), 3.34(2), 3.79(9), 4.00(3), 4.05(5), 4.22(2)
- (3) — 1.10(3), 1.20(3), 1.42(5), 1.46(4), 1.52(10), 1.80(6), 1.82(3), 2.02(4), 2.38(2)
2.52(5), 2.73(8), 3.05(2), 3.14(5), 3.70(9), 3.94(5), 4.10(4), 4.18(?)
- (4) — 1.15(3), 1.41(5), 1.46(4), 1.53(10), 1.72(2), 1.80(2), 1.92(6), 2.06(4), 2.30(6)
2.48(2), 2.59(5), 2.68(9), 3.02(4), 3.17(2), 3.82(8), 3.95(4), 4.06(4), 4.12(2)
- (5) — 1.10(3), 1.16(3), 1.42(5), 1.50(4), 1.56(10), 1.92(6), 1.98(2), 2.12(4), 2.34(6)
2.38(2), 2.52(5), 2.74(9), 3.14(5), 3.18(2), 3.65(8), 3.82(4), 4.02(3), 4.22(5)
- (6) — 1.10(3), 1.38(5), 1.52(10), 1.55(5), 1.79(3), 1.84(6), 1.92(2), 2.08(4), 2.22(6)
2.40(2), 2.45(6), 2.78(9), 3.02(3), 3.10(5), 3.36(8), 3.42(4), 3.88(3), 3.94(5)
4.01(4), 4.08(2)

單位は何れも Cm. にして () 内の數はスペクトル線の比強度を示す。

以上の結果を圖示すれば次の如し。



以上の圖表より考察するに海綠石砂岩及び頁岩は其產出個處の異なる各試料に依り弱きスペクトル線に於て相當の相異があるが之は含有する不純物によるので強き線に於てはほぼ一致するものと考へられる。即ちX線に依て一定の廻折線を與へる結晶物質がその本體をなせる事は明らかである。

Ⅲ. 化學的性質に関する研究

(1) 定量分析と綜合實驗式

定量分析法は大體に於て通常の粘土類と同様の方法を用ひたが唯アルカリ中の加里及び曹達の分析に於て鹽化白金水素酸法を用ひて加里と曹達とを分離して正確に加里の量を測定せり。

分析結果：—

試料番號 灼熱減量 (110°C 以上)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
H ₂ O %	7.38	6.69	6.49	5.73	6.15	7.69
SiO ₂ %	58.35	56.77	60.88	68.07	64.79	61.54
Al ₂ O ₃ %	15.43	16.05	9.47	3.96	2.74	7.36
Fe ₂ O ₃ %	7.95	8.52	10.76	11.40	14.71	11.77
FeO %	0.87	1.18	2.85	3.42	4.54	2.90
CaO %	3.86	4.03	3.43	0.69	0.54	1.68
MgO %	1.58	1.93	1.73	2.32	3.11	2.05
K ₂ O %	1.96	1.35	2.46	2.66	2.95	3.14
Na ₂ O %	2.46	2.78	1.86	1.31	0.87	1.73
TiO ₂ %	tr.	tr.	tr.	none.	tr.	tr.
MnO %	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	none.
P ₂ O ₅ %	0.02	0.14	0.09	0.05	tr.	0.06
NiO ₂ %	0.61	0.36	0.14	0.37	0.20	tr.
Total %	100.47	99.85	100.16	100.44	100.61	99.91

上記供試品は何れも 250 mesh/inch に粉細し 110° に約 1 時間乾燥したるものにして同一試料に就て 2 回或は 3 回分析せる結果を平均せる値なり。

上記の結果より見るに海綠石砂岩及び頁岩は採取場所に依り其成分に可成の相異がある。而して砂岩質のものは頁岩質のものに比して硅酸及び第 1 第 2 酸化鐵の量が非常に少く、その代りアルミナの量が非常に多い。加里の含有量は一般に頁岩質のものの方が遙に多い。

分析結果に於て TiO₂, MnO は none 或は trace, P₂O₅ は tr.~0.14, NiO₂ tr.~0.61 にして之等は不純物と見做さるべきものである、之等の不純物を除去し 100 分比に換算せるものより各成分の分子比を計算せるものは次の表に示す通りである。

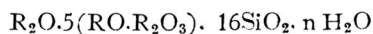
試料番號	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
H ₂ O	0.410	0.372	0.360	0.318	0.342	0.427
SiO ₂	0.972	0.946	1.015	1.135	1.080	1.026
Al ₂ O ₃	0.151	0.157	0.093	0.039	0.027	0.072
Fe ₂ O ₃	0.049	0.053	0.067	0.071	0.092	0.073
FO	0.012	0.016	0.039	0.055	0.063	0.040
CaO	0.069	0.073	0.061	0.011	0.010	0.030
MgO	0.039	0.048	0.043	0.057	0.077	0.051

K_2O	0.021	0.014	0.026	0.028	0.031	0.033
Na_2O	0.040	0.045	0.030	0.021	0.014	0.028

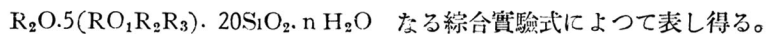
其處で此分子比の表に於て各成分を SiC_2 , $R_2O_3 + RO = Fe_2O_3 + Al_2O_3 + FeO + MgO + CaO$, $R_2O = K_2O + Na_2O$, H_2O の4つにまとめ、珪酸の分子比に對する $R_2O_3 + RO$, R_2O , H_2O なる3つのものゝ分子比が可成く一致する様に珪酸の分子比にある一定の値を與へるのであるが、今(1), (2), (3)の砂岩質のものに就ては珪酸の分子比を160とし(4), (5), (6)の頁岩質のものに就ては珪酸の分子比を200とすると次の表の如くなる。

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
SiO_2	160	160	160	200	200	200
$R_2O_3 + RO$	52	59	48	42	50	52
R_2O	10	10	10	8	10	12
H_2O	67	63	58	60	63	84

以上の數値より平均して砂岩質のものは



頁岩質のものは



(2) 中性鹽類に對する作用

中性鹽としては $1/10$ N. 1N. 3N. の KCl. 溶液を用ひパイレッツクのフラスコに試料 1~2gr. 入れ、更に KCl 溶液を各 250 c.c. 入れ、一定時間振盪或は煮沸してから濾過し其濾液中に溶出せる成分を分析した。

實驗結果：——

反 應 時 間		溶 出 成 分			
		砂 岩 (Sand)		頁 岩 (Shale)	
		CaO.	MgO.	CaO.	MgO.
$1/10$ N.KCl. sol.	約 50 時間	0.66 %	0.10 %	0.25 %	0.14 %
1 N.KCl. sol.	約 10 時間煮沸	0.68 %	0.03 %	0.30 %	0.15 %
3 N.KCl. sol.	約 10 時間煮沸	0.92 %	0.14 %	0.39 %	0.17 %

次に 1 N. KCl. sol. で海綠石砂岩及び頁岩を約 50 時間反應せしめたる濾液に就て PH を比色法に依つて測定せる結果殆ど中性なるを認む。此點は海綠石砂岩及び頁岩が酸性白土と全く異なる所である。

(3) 酸及びアルカリに對する作用

1 N. HCl. 1 N. NaOH sol. を用ひパイレッツクのフラスコに前と同様に粉末試料 1~2 gr. 入れ更に HCl. NaOH. 夫々 250 c.c. を加へ約 50 時間時々振盪して反應せしめてから濾過し其濾液中に溶出せる成分を分析す。

實驗結果：——

1 N. HCl. (反應時間約 50 時間)

	溶 出 成 分	
	砂 岩	頁 岩
SiO ₂	0.68 %	1.46 %
Al ₂ O ₃	1.62 %	0.52 %
Fe ₂ O ₃	5.13 %	6.47 %
FeO	1.07 %	2.02 %
MgO	1.18 %	0.09 %
CaO	1.25 %	1.58 %

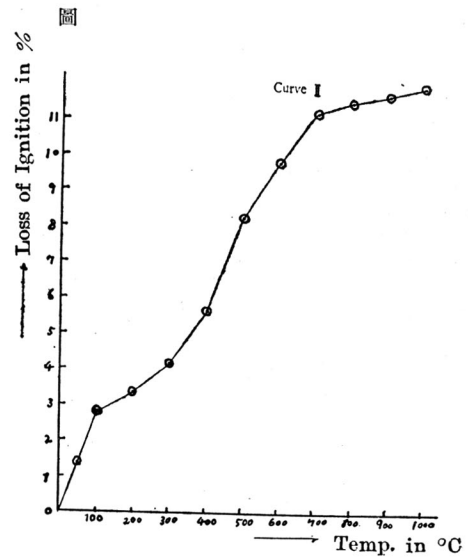
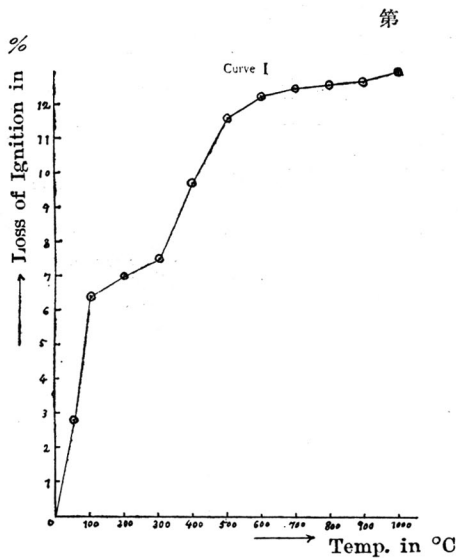
1 N. NaOH. (反應時間約 50 時間)

	溶 出 成 分	
	砂 岩	頁 岩
SiO ₂	10.03 %	11.04 %
Al ₂ O ₃	2.47 %	1.15 %
Fe ₂ O ₃	1.20 %	4.97 %
FeO	0.08 %	1.05 %
MgO	tr.	0.03 %
CaO	0.12 %	tr.

(4) 温度に依る脱水現象

温度に依る脱水速度の變化の測定法は所謂熱天秤によるものが最普通に行はれる方法であるが、最も簡單なのは各温度に熱し冷却秤量する方法である。後者による海緑石の温度による脱水速度の變化を測定せる結果を次に示す。

試料は 250 mesh/in.ch の篩にて篩ひたるものをデシケーター中に於て充分乾燥せるものを用ひ、最初 300°C 迄は電気恒温槽にて約 1 時間各一定温度に保つた。400°C より 1000°C 迄は白金坩堝に試料を入れ電気爐中で同様約 1 時間各一定温度に保つた。



測定結果：——

海緑石砂岩 Sample (1)

(Curve I)

Temp. in °C	Loss of Ignition in %
50	2.70
100	6.47
200	7.05
300	7.52

海緑石頁岩 Sample (4)

(Curve I)

Temp. in °C	Loss of Ignition in %
50	1.35
100	2.78
200	3.36
300	4.12

400	9.72	400	5.59
500	11.63	500	8.20
600	12.25	600	9.77
700	12.48	700	11.14
800	12.57	800	11.45
900	12.66	900	11.67
1000	12.95	1000	11.90

圖で明らかなる如く 100°C 迄の脱水は吸着水にして 300°C からの脱水は組成水を示し、大體 700°C 位で其脱水を完了する。而して砂岩の方が頁岩より其吸着水が多く 100°C 迄の脱水速度が非常に早く、且つ 300°C からの組成水も頁岩に比較して可成多い。併し海綠石砂岩及び頁岩は酸性白土に比較すれば吸着水組成水共に稍少い。

Ⅲ. 海綠石に對する高壓アルカリ處理

永井彰一郎氏の各種粘土類の水熱反應生成物の研究（工・化・雜・昭和 10 年 8 月以降）の結果各種粘土類を高壓の下にアルカリ處理したるものはその鹽基交換性が増す事を發表してゐるので、海綠石砂岩及び頁岩に同様の高壓アルカリ處理をほどこして其鹽基交換性特にアルカリ類に依るカルシウム置換性を増大せしめ、強力なる硬水軟化剤を得んとする目的で本實驗を行へり。

先づ試料に高壓アルカリ處理をほどこす方法として、加壓水熱式の方法をとつた。即ち内部を白金で密封せる西式の振盪式オートクレーブ中に試料とアルカリ溶液を入れ、オートクレーブに附屬せる電熱裝置によつて加熱し、寒暖計によつて一定壓一定温度の加熱條件を調節保持せしめた。

次に以上の如くにして加壓アルカリ處理せる試料の鹽基置換性は次の如くにして試験した。即ち共栓付試験管に鹽化カルシウムの 2 N. の溶液 15c.c. を入れ、その中に試料 3gr. を正確に秤量して加へ 60°~70°C の恒温槽中で約 3 時間廻轉によつて振盪せしめて後濾過し、濾液より正確に 5c.c. 取つて其中の CaO を定量し blank test に於ける CaO, 量との差を 100 倍したものを其試料のカルシウム置換率とした。

而して試料は最初 100 mesh/inch の篩にて篩ひたるものを用ふ。但し試料を加壓アルカリ處理せるものは最初の試料より遙かに微粉末となつた。

實驗結果を次に表示す。

處 理 條 件			石 灰 置 換 率		
壓 力	溫 度	時 間	NaOH. Sl. の 濃 度	海綠石砂岩 (Sample. (1))	海綠石頁岩 (Sample. (4))
常 壓	50°C	3 時間	10 %	5.04 %	4.52 %
"	"	"	30 "	5.14 "	4.88 "
10 氣壓	170°C	"	10 "	5.26 "	5.69 "
"	"	"	30 "	5.37 "	6.07 "
30 氣壓	220°C	"	10 "	5.32 "	5.73 "
"	"	"	30 "	5.76 "	5.35 "

50氣壓	250° C	"	10 "	5.52 "	5.44 "
"	"	"	30 "	5.64 "	5.86 "
				石灰置換率	
海綠石砂岩 (Sample (1)) 原礦				4.03 %	
海綠石頁岩 (Sample (2)) "				3.92 %	
G. ビュ アライト (日本製錬會社製硬水軟化劑)				5.33 %	
酸性白土 (糸魚川產) 黃 原土				3.15 %	
"				30 % NaOH. 10 氣壓 170° C 3 時間 處 理 物	4.46 %
"				30 % NaOH 50 氣壓 250° C 3 時間 處 理 物	

以上の結果より見るに頁岩質のものに於ては 30 % NaOH. Sol. で 30 氣壓に處理せるものが最其石灰置換率大にして、頁岩質のものに於ては 30% NaOH. Sol. で 10 氣壓に處理せるものが最も其石灰置換率大なり。而して砂岩、頁岩共に NaOH. Sol. の濃度は大なる方が良い結果が得られる様である。

次に以上の如く高壓アルカリ處理した海綠石砂岩及び頁岩に就て前記と同様の方法によりX線の觀察を行つた。其結果砂岩質のものに於ては 30 % NaOH にて 50 氣壓、250° C に3時間處理せるも尙原礦とほぼ同一なる廻折線を得たるも、頁岩質のものに於ては 30 % NaOH にて 30 氣壓 170° C に3時間處理したものがすでに全然廻折線があるは免れなかつた。此事から海綠石を高壓アルカリ處理すれば程度の差はあるが結局海綠石の本體をなす結晶形が破壊され非晶質になるものと思はれる。従つて海綠石の鹽基交換性を増大せしめるためにほどこす高壓アルカリ處理の壓力及び溫度に一定限界のある事は此方面からも考へられる。而して實驗の結果其限界は砂岩質のものに於ては 30% NaOH にて 50 氣壓 250° C、頁岩質のものは 30% NaOH にて 30 氣壓 170° C なる事を知る。

總 括

海綠石砂岩及び頁岩は物理的特性として淡綠乃至綠色を呈し風化しやすく、崩壊性を有し硬度比較的大なる頁岩質のものから軟い砂岩質のものに變化する。可塑性を有せざる點は酸性白土と同様なれど、比重、氣孔率共に酸性白土より小にして更にその吸着性に於ては遙かに之に劣る。

而して顯微鏡及びX線の觀察の結果は海綠石砂岩及び頁岩共にその本體は複雑なる結晶礦物にしてそれと共に多種類の不純礦物が存在することを認めた。更に化學分析の結果 $R_2O_5(RO \cdot R_2O_3)$, 16~20 SiO_2 , u H_2O . なる實驗式を得其中に含有する K_2O の量は僅かに 2~3% に過ぎず之より工業的に加里を製造する事は不利なる事を知つた。次に海綠石砂岩及び頁岩は中性鹽によつてカルシウム及びマグネシウムが溶出されるが此マグネシウム及びカルシウムが果して海綠石の構成々分と見做すべきものなるやは問題であるが之等マグネシウム及びカルシウムが少くとも化學的には不

安定なるものであると云ふ事は出来る。更に酸及びアルカリに依つて分析上得られる主成分の何れも溶解するを以て海綠石の一部はその成分上異なる状態に存する事は明らかなり。而してマグネシウム、第1酸化鐵、第2酸化鐵及びアルカリ處理に於ける溶出珪酸の量は比較的大で恐らく之等は海綠石の主成分ではなく、他の不純物に依るものと思はれる。

次に海綠石砂岩及び頁岩が工業的に利用される重要な性質である鹽基置換性を増大せしめるために高壓アルカリ處理をほどこした結果、砂岩質のものに於ては 30% NaOH にて 30 氣壓、220°C、頁岩質のものに於ては 30 % NaOH にて 10 氣壓、170°C に處理せるものが最良く何れも既製硬水軟化前に比し其石灰置換率に於て 1 % 前後高率なるものを得た。

(附記) 本研究は早稻田大學應用化學科研究室に於て小林、山本兩先生指導の下に行ひたるものにして之等に對し此處に深謝の意を表す。

モビール油に関する研究 (第3報)

酸性白土に依る廢モビール油の再製實驗 (2)

庄 司 眞 次 ・ 山 口 恒 太

(東京市役所技術試験所)

米國に於いては一般に廢モビール油を蒸溜し輕質油分を除いた殘渣油に白土を加へて再製する方法が多く用ひられてゐる様である (E. Graefe ; Pet. Zeit., 1937, 33, Nr. 21, 1)。然しながら著者等の研究 (本誌, 昭 12, 14, No. 3, 21) に依れば輕質油分, アスファルト質及び微細なる炭素様沈積物を多量に含み品質の著しく劣化した廢モビール油は上記の様な方法では再製困難であつてむしろ廢油を眞空蒸溜にかけて溜出せる高沸點油を白土處理して再製する方が有利である様に思はれる。

前報に於いては廢油資料の不足の爲め眞空蒸溜に依つて再製した油の品質に就いては充分に述べ得なかつたので此處に引き續いて行つたその實驗結果に就いて述べる。

實 験 の 部

本實驗に用ひたる資料モビール油は前報と同じく東京市規格に依る第2種モビール油で, これを本市經理課自動車々庫に依頼しフオード八氣箭自動車の油槽に充填し約千哩を走行したる後採取せるもので原油及び廢油の品質を第1表に示す。

第1表 原油及び廢油の品質

	原 油	廢 油
比 重 (15°C)	0.942	0.936
粘 度 (レッドウッド, 秒)		
{ 30°C	1245	719
{ 50°C	312	210
{ 100°C	50	47
引 火 點 (°C)	201	74
凝 固 點 (°C)	-11	-16
殘 留 炭 素 (%)	0.11	1.03
灰 分 (%)	0.01	0.36
全 酸 價	0.169	0.299
鹼 化 價	0.0	1.9

第1表に示した廢油の品質は前報に於いて用ひた廢油に比し粘度及び引火點に於いて勝れ殘留炭

素分及び灰分に於いてやゝ劣り全酸價及び鹼化價は略々同等の價を示してゐる。

上記の如き品質を有する廢油を Hg 4 mm の眞空度の下に數回にわたり割温蒸溜を行ひ各溜出油の品質を觀察した。以下その結果を示す。

第2表 廢モビール油の眞空蒸溜試験結果

(試料 1000cc 眞空度 Hg 4 mm.,
室 温 30°C 初 溜 34°C)

溜出温度 (°C)	溜 出 量 (cc)	溜出油の比重(15°/4°C)
~100	78	0.824
100~150	0	—
150~200	126	0.930
200~250	586	0.942
250~300	200	0.943
溜出總量	990	

上記の如き割温蒸溜を數回にわたつて行ひ各溜出油分をそれぞれ合してそれ等の品質を検した。その結果を第3表に示す。

第3表 各 溜 出 油 の 品 質

	~100	150~200	200~250	250~300
粘度(レッドウッド, 秒)				
30°C	—	208	1403	—
50°C	—	82	333	927
100°C	—	—	52	81
150°C	—	—	—	41
分溜(95%溜出温度)	270	—	—	—
引 火 點 (°C)	48	156	204	220
凝 固 點 (°C)	—	-24	-10	-2
殘 留 炭 素 (%)	—	0.09	0.20	0.45
灰 分 (%)	—	0.00	0.00	0.00
鹼 化 價	2.4	2.3	1.5	2.2
全 酸 價	0.452	0.342	0.233	0.232
腐 試 驗	合格	合格	合格	合格

第3表の試験結果を日本標準規格の石油製品の項と對照し各溜出油の用途を觀察するに次の如し

第4表 各 溜 出 油 の 用 途

溜 出 油	用途(日本標準規格に依る)
~100°C	燃料油第3種(燈油)第1號, 第2號 燃料油第4種(輕油)第1號

150~200°C	潤滑油第3種（マシン油）第1號
200~250°C	潤滑油第5種（内燃機油）第3號 東京市規格に依る第2種モビール油
250~300°C	潤滑油第6種（シリンダー油）第1號

第4表に示した如く各溜出油はそれぞれ使用の途を有し少しも無駄がないわけである。全溜出量の約 60 % を占める 200~250°C の溜出油は第2種モビール油として東京市規格に適合し原モビール油に比し何等遜色のない品質を示してゐる。

次にこの 200~250°C の溜出油、即ちモビール油分に少量の活性白土を添加しその品質の變化を觀察した。即ち白土を豫め 120°C の恒温乾燥器中にて1時間加熱乾燥したる後 120°C の温度に保てる油に加へ攪拌器にて 30 分間攪拌したる後1晝夜靜置し上層の油を濾過しその品質を白土處理せざる油及び原油と比較してみた。

第5表 原油及び再製油の品質

	原 油	再 製 油	
		白土處理せざるもの	10%白土處理せるもの
色度（タグロビンソン色度）	8 $\frac{3}{4}$	8 $\frac{1}{2}$	8 $\frac{3}{4}$
比重（15°/4°C）	0.942	0.942	0.942
粘度（レッドウッド, 秒）			
{ 30°C	1245	1403	1354
{ 50°C	312	333	329
{ 100°C	50	52	51
引 火 點（°C）	201	204	204
凝 固 點（°C）	-11	-10	-10
殘 留 炭 素（%）	0.11	0.20	0.05
灰 分（%）	0.01	0.00	0.00
全 酸 價	0.169	0.233	0.107
鹼 化 價	0.0	1.5	1.1

白土處理に依り油の酸價の減少することは前報に於いて述べたが第5表に示した如く粘度及び殘留炭素分も減少する様である。これを一層明確にするために前よりも粘度大にして殘留炭素分の多い油に前より多量の白土を添加しその品質の變化を觀察した。本實驗と同時に時日の経過に伴ふ油の色度の變化を比較觀察するために新に廢油を Hg 4 mm の真空度の下に割温蒸溜を行ひ 200~250°C 及び 250~300°C の溜出油を合しこれに 20% の活性白土を添加し直ちにこれを濾過して供試した。

第6表 白土處理に依る油の品質變化

	白土處理せざる油	20%白土處理油
色度（タグロビンソン色度）	2 $\frac{3}{4}$	10 $\frac{1}{2}$

粘度 (レッドウッド, 秒)

$\left\{ \begin{array}{l} 30^{\circ}\text{C} \\ 50^{\circ}\text{C} \\ 100^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$	1811	1757
	423	416
	59	58
残留炭素 (%)	0.26	0.07
全酸價	0.231	0.062

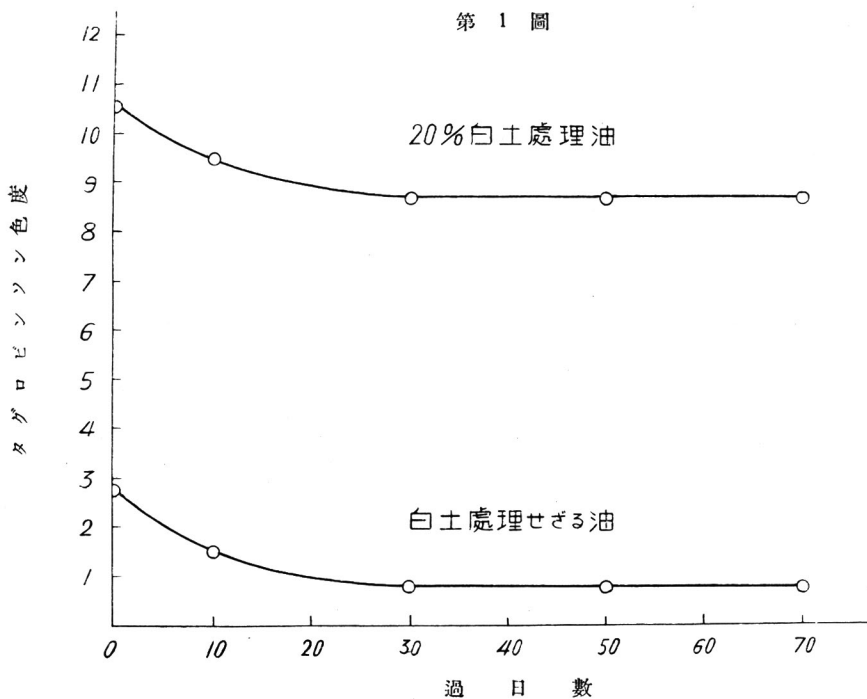
以上の實驗結果に依り明らかなる如く白土處理に依り油の粘度は少しく低下し残留炭素分及び全酸價は著しく減少した。

第6表に示した2種の油に就いて上記の實驗と同時に時日の経過に伴ふ色度の變化の状態を比較してみた。即ち各試料を各31立容量の無色硝子製試薬瓶に同量づつ (500c.c) 入れて室内の一定位置に靜置し一定の日數經過後それ等の色度を測定したのである。第7表及び第1圖にその結果を示す。

第7表 時日の経過に伴ふ再製油の色度の變化

経過日數	油の色度 (タグロビンソン色度)	
	白土處理せざるもの	20%白土處理せるもの
0	2 $\frac{3}{4}$	10 $\frac{1}{2}$
10	1 $\frac{1}{2}$	9 $\frac{1}{2}$
30	$\frac{3}{4}$	8 $\frac{3}{4}$
50	$\frac{3}{4}$	8 $\frac{3}{4}$
70	$\frac{3}{4}$	8 $\frac{3}{4}$

第1圖



第7表及び第1圖をみると白土処理せる油も白土処理せざる油も全く同じ傾向を示してゐる。即ち何れも始めの1ヶ月間には色度の變化は相當著しくその後は殆んど變化せず安定である。

次に著者等は簡單なる方法にて再製油及び原油の加熱安定度を比較してみた。即ち直徑 7.5cm., 深さ 5cm. の硝子皿に第5表に示した品質の油を各 100cc. づつ採り 110°C の恒温乾燥器中に一定時間加熱したる後各試料の酸價及び生成せるアスファルテンを定量した。

第8表 原油及び再製油の簡單なる加熱試験結果

(加熱溫度 110°±3°C)

加熱時間	原 油		再 製 油			
			白土處理せざるもの		10%白土處理せるもの	
			全酸價	アスファルテン(%)	全酸價	アスファルテン(%)
0	0.169	0.00	0.233	0.00	0.107	0.00
5	0.212	0.05	0.237	0.00	0.106	0.00
10	0.259	0.12	0.252	0.07	0.127	0.00
20	0.279	0.14	0.275	0.09	0.127	0.03

上記の様な簡單なる試験方法では老化に對する安定度の大小を云々するのは早計かも知れないが上表に示した全酸價及びアスファルテン生成量より各油の老化の傾向を比較してみると白土處理せざる再製油は原油と大體に於いて同様の傾向を示したが白土處理せる再製油は他の油に比し老化し難いことを示してゐる。既に第5表及び第6表に示した如く白土處理せる油の残留炭素分は極めて少く、又人工老化油を白土で處理すると老化に對する安定度の大きな油となると謂ふ Suida 氏 (Oel u. Kohl, 1937, Nr. 9, 201) の研究を照合して考察してみると矢張り第8表の加熱試験結果に表れた如くに白土處理に依り再製した油は老化に對する安定度から云つて勝れてゐるのではないかと思はれる。なほこの問題に就いては後日詳細に述べるつもりである。

總 括

以上の實驗結果を總合して觀察するに輕質油分、アスファルト質及び微細なる固形物を多量に含み品質の著しく劣化せる廢モビール油でも眞空蒸溜法に依り劃溫蒸溜を行へば簡單に且つ合理的に再製し得る。即ち油自身の質を損ねずに輕質油分、アスファルト 及び微細なる固形物を同時に除去し得られると共にモビール油分以外の輕質油分及び粘稠なる重質油分もそれぞれ使用の途があるかくして得たるモビール油分は後處理を行はずとも原モビール油に比し何等遜色のない品質を示し更にこれを少量の白土で處理することに依りその品質は一層向上する。即ち白土處理に依り残留炭素分及び酸價少く熱に對し安定なるものとなり原モビール油より遙に勝れた品質を示すに到つた。

〔講義〕

化 學 者 の 面 影
ベ ル ゼ リ ウ ス

小 栗 捨 藏

(1) ベルゼリウスの事業

ベルゼリウス (Jöns Jacob Berzelius) は瑞典の化學界に於てはシェーレ (Carl Wilhelm Scheele) の後繼者であつた。彼はストックホルム大學の教授であつたが彼の業績を見て頭の下るのは實に熱心な彼の研究的態度であつた。彼の残した仕事は少くないが特筆すべきものは各種の定律の實驗的證明であり原子量の測定であつた。

ラボアジエに依て定量的研究の必要が提唱され質量不變の定律が確立されて此かたプールの定比例の定律、ダルトンの倍數比例の定律及原子說、アヴォガドロの假說等重要な定律や説が續々として發表されたが其等の定律や説の實驗的證明の點に於ては實驗化學が甚だ幼稚であり且又其當時の化學の大家は實驗の技術に餘り秀でゐないために其等の法則をして掌を指すが如く人々を納得せしめることが困難であつた爲に上記の諸法則にしても色々の疑ひが持たれて居た。斯る時にベルゼリウスが化學界に出現したのは天の配劑洵に妙を得たと云ふか化學の進歩の上に此上もなく幸せなことであつた。それ程彼は實驗的方面に特徴と優れた技能を持つてゐた。

ベルゼリウスがダルトンの倍數比例の定律に關する論文を讀んだ時彼の感じたことは若し果して斯る事實が存在するならば、これこそ化學をして完全な科學たらしめる基礎的な法則であり千古に輝く大發見に相違ないと云ふことであつた。然しながら残念なことはダルトンが此法則の實證として挙げた例は彼から見れば洵に偏したものであるのみならず、實驗の結果も不精密極まる穴だらけのものであつた。そこで彼は此法則の眞疑を確めるべく得意の實驗上の手腕を揮つて同一元素から成る異種化合物を集めて其等の精密な分析に着手した。其時彼の實驗の俎上に上つた化合物としては黄色の PbO と褐色の PbO_2 、赤色の Cu_2O と黑色の CuO 、 SO_2 と SO_3 及 FeO と Fe_2O_3 等であつた。彼が之等の分析結果を整備綜合して見ると確かにダルトンの謂ふが如き倍數比例的關係が嚴として存在することが結論され倍數比例の定律は嚴密な法則として疑ふべくもないことが明になつたのである。

上記の彼の研究は倍數比例の定律の眞實性を證明しただけに止まらなかつた。同時にプールの定比例の定律の妥當性をも證明すべき研究でもあつた。彼の得た化合物の組成は從來の何人の分析の結果よりも正確であつて實驗的誤差の範圍に於て總ての分析結果が一致してゐたので此處に他の追隨を許さぬ特徴があつた。

またベルゼリウスに依て明かにされた事實に逆比例の定律と云ふのがある。即ち甲元素に對し他

の元素乙と丙が夫々或重量の割合で化合するものとすれば乙丙の2元素が直接結合する時には上記の重量上の割合で結合するか或は其簡単な倍数の割合で結合すると云ふ定律である。尤も之は決してベルゼリウスの発見ではない。獨逸のリヒテルが18世紀の終に発見したものであつたが廣く世に知られずして看過されたのである。之は要するに其頃の獨逸の化學界の地位が甚だ低く世人の注意を引くに足らなかつた結果であらう。然るにベルゼリウスに依てリヒテルの発見が取上げられ精密に検討された結果此法則が化合量に關する重要な定律であることが確められたのである。

ダルトンの原子の實在すると云ふ説は既に遠いギリシヤ時代哲學者の頭に生れた思想であるがダルトンに依て之に新時代の衣が着せられて新らしい光を放つに至つたのであつて疑ふべくもない思想である。果して然らば元素は夫々化合する時に單位重量の定まつてゐるであらうことは疑問の餘地がない。其單位重量に原子量と云ふ名前を附するならば此原子量は化學的現象の定量的研究に重要な恒數であることも明かである。因て若し原子量の測定が不正確であるならば化學研究上色々の支障を來たすべきは明かであり又折角のダルトンの原子説の價值も少なからず損はれる譯であるダルトンが發表した其價は不幸にして確からしさに於て缺けてゐる様でベルゼリウスには満足出來なかつた。因て彼は原子量の測定に手を初めたのである。

固より原子量は比較的な數値であるから何かを標準としなければならない。然らば何を標準とするかゞ先決問題であらねばならぬ。ダルトンは最も原子量が小さいと云ふので水素を標準とし、それに1と云ふ値を與へた。處がトーマス・トムソンやウオーラストンやベルゼリウスは酸素を標準とすべきを主張した。次に酸素の原子量を幾何とすべきかゞ問題となつた。トムソンは酸素を1としウオーラストンは10とした。ベルゼリウスは1や10では小さきに過ぎると云ふので100とした。斯くしてベルゼリウスは教授としての傍ら僅に10年餘りの間に1人の助手の手をも借らずに無限の勢力と驚くべき正確さを以て2000種以上の化合物の分析を行ひ約50種の元素の原子量を定めたのである。

原子量の標準を酸素の16とすることは其後ベルギーのスタス(J. S. Stas)に依て創められた今日慣用されてゐるのであるがベルゼリウスの定めた値を酸素を16とする數値に換算すると今日慣用されてゐる原子量に甚だ近いものが得られるのであつて如何に彼の分析的技能の勝つてゐたかゞ分る。

なほ彼が原子量を定める時に佛國のデュロン及ペティーに依て発見された原子熱に關する定律やミッチェルリッヒに依て発見された同形の法則(Law of Isomorphism)等をも利用した。ベルゼリウス以後も之等2定律は原子量の測定に屢々利用を見たことは人の知る通りである。

ベルゼリウスの事業は猶此外に少なくないが唯代表的なものを述べるに止めて次には彼の生涯を語ることにしよう。

(2) ベルゼリウスの生涯

ベルゼリウスの傳は瑞典語で書かれたのであるが彼の門下であり且一生變らざる親友であつた獨逸のウェーレルの女 Fräulein Emilie Wöhler —— 彼女も亦ベルゼリウスの門下であつた、親子共にベルゼリウスの教を受けた點からもウェーレルが如何にベルゼリウスに傾倒してゐたかゞ想像出

来る——に依て獨譯され廣く知られるやうになつた。

彼は瑞典の Linköping と云ふ小さな町で 1779 年の 8 月 20 日に生れた。父は Samuel Berzelius と云ひ學校の校長をしてゐた。彼が 6 歳の時に父は世を去つた。彼の母は數年後に獨逸人の牧師 Anders Ekmarck に嫁した。ベルゼリウスも共に住んだがエクマルクは彼に對しては誠に善き繼父であり又善き指導者であつた。

然るに間もなく母が死しエクマルクの家庭の世話をしてゐた叔母が他に嫁するに及んでエクマルクは 3 人目の妻を迎へたのでヤコブ・ベルゼリウスは母方の叔父の家に妹と共に引取られた。其時 12 歳であつた。叔父には 7 人の子供があつたが子供と甥に隔てを設けるやうな人ではなかつたが其子供達はベルゼリウス兄妹に取て善き従兄弟ではなく殊に叔母は強い酒を飲んだりするやうな婦人でヤコブ兄妹を厄介者扱ひにするので子供心にも苦勞の絶え間がなかつた。後年ベルゼリウスは子供の時を思ひ出すと面白かつた記憶よりも叔父の家にゐた頃の苦しかつたことが思ひ出されるので昔話はしないと述懐してゐたさうである。

ベルゼリウスは數へ年 15 歳の時 (1793) Linköping のギムナシウムへ入つたが不幸なことに其翌年學校を休學して Norköping と云ふ土地の農家へ家庭教師として住み込まねばならなかつた。勉強を見るべき其家の子供は 1 人は彼と同年で 1 人は彼より 1 年の年長者であつた。家庭教師としての仕事の外に大部分は野へ出て勞働に従事するのであつて殊に冬は木を切つて、それを家に運ぶのが主な仕事であつた。北歐の寒い冬の日にさへ彼の部屋では薪をたくことが出来なかつた。それは彼の部屋に馬鈴薯が貯藏されて居り馬鈴薯からは霜を絶やすことが出来ないからである。

1 年許り働いて 1795 年の 2 月には學校に歸つたが 1 年間の報酬として農家より受けた額は貨幣 4 ターレルと 1 足の毛の長靴下であつたが、それよりも豫期せざる賜物は新鮮なる空氣と勞働との爲に虚弱な體質が頑丈になり著しく強健になつたことであつた。

其頃ギムナシウムには自然科學を擔當する C. F. Hornstedt と云ふ勢力的の先生が居つて、ベルゼリウスは其影響で自然に關する知識並に觀察力に著しい進歩が見られた。それで彼は町や學校よりも森林や野により多く心が引れた。校則に反して鐵砲を持つてゐたと云ふやうなことで學校當局から睨まれたりしたこともあつた。校長は證明書に素質は佳いが惡習慣と疑はしい功名心を持つた青年だとすら書いた。

彼は父祖の業たる牧師にはなりたくはない、自然科學に興味を有する關係から醫學を專攻しやうと云ふ決心を固めて 1796 年の 9 月には僅かな遺産を携へてウプサラの大學に入つたが學資が足りないで 1 年間家庭教師を稼いで再び大學に戻つたりした。大學には彼の義理の兄弟である Lars Kristofer Ekmarck も在學して居り電氣學に興味を持つてゐて彼の實驗を手傳つたりした。そして此 2 人の青年は非フロヂストンに立脚せる基礎化學の獨文の教科書を讀みふけつたりした。遂にベルゼリウスはアフゼリウス教授に頼み込んで其實験室でガスに關する實驗などをし、斯くして化學の方面に彼の興味は追々に移つて行つた。

1499 の初にベルゼリウスは大學の課程の關係から解剖學の勉強を始めたが日々餘暇には化學の勉強をも忘れなかつた。彼の叔父には藥劑師を業とする者があつたが藥局内に彼の出入するを許さ

す周囲の事情は彼の化學の勉強に幸ひして呉れなかつた。其頃伊太利人のガラス吹きに近づきになつてガラスを吹くことや氣壓計や溫度計の作り方を教つたり、或は叔母の居るブロンマに赴いて、Sven Hedin と云ふ醫者の助手になつたりした。此助手をしてゐた時鑛泉水を分析する機會に恵まれ其水の蒸發殘渣をウブサラに持つて行つて分析したこともあつた。彼の得意中の得意の分析に手を染めた之が最初であつたらう。水の分析に關するものにはベルグマンに依て 1782 年に既に公にされた文献があつて其が其當時唯一の手引きであつたがベルゼリウスはベルグマンに依て何等教へられる處はなかつたと云てゐる。かやうに彼は修學中に色々なことを経験し種々の困難に遭遇したそれは彼が主として貧乏であつたからである。

ヴ、ルタに依て Electric pile の發見があることを聞くやベルゼリウスは直に銅貨と亞鉛板から之を作り大學附屬の病院で一方の手の自由を失つた軍人の患者の治癒に試みて稍々好果を認めたこともあつた。上記の醫師ヘデンよりの俸給は 1801 年の 6 月に最後となつたが然しヘデンの周旋で外科醫の職に就きて収入を得同年の秋に行はれた學士試験の準備を完成し 1902 年の 5 月には總ての課程を終了して醫學士の稱號を得たのである。

幾多の曲折を経多くの困難を克服して學業を終へた彼は職を求めての旅先で得たものは何かと云ふと熱病であつた。恐らく苦學と過勞の疲れが病氣を誘發したものであらう。病床に倒れてから 2 ヶ月の療養で漸く立つことは出来たが彼の苦難は猶之で盡きなかつた。豫て彼は其頃未だ新しい化合物であつた酸化窒素に關する論文を草してアフゼリウス教授の手許に差出し後から College of Medicine に送られ更に瑞典の學士院に提出されたが 3 年後になつて學士院の Secretary から學士院は之を公表しないと聞かされた。其理由は學士院は新しい化學命名法に賛成しないからと云ふのであつた。

病氣の恢復を待つて彼はストックホルムに赴きフ、ン・ヒシゲルの家に假寓し其處で後者と共同的に pile の化學作用に關する研究を行つた。此研究は後 Gehlen's Journal der Chemie に發表された。生活の資と研究の資を得る爲に連續的の學術講演を企てたり或は友人と共に鑛水の人工的製造を試みたりしたが聴講の申込者がなかつたり又鑛水の方は經濟的に引合はなかつたり總て失敗に終つた。唯鑛泉應用の治癒法に依て僅かな収入があるのみであつた。最も甚だしい失敗は共同的に酢の製造を計劃した友人の破産に遇ひ而もベルゼリウスは連帶保證人として債務を引受けなければならぬことであつた。債務は 10 年間償還の約束の下に債權者側の諒解を得て漸く落着したが然し彼は決して悲觀はしなかつた。

1805 年に Adolferger-brunnen の水を分析し其報酬を得てフ、ールンに旅行し其處で鑛物學者ガーンを知る機會を得更に製鐵所や鑛山などを見學した。水の分析を纏めて論文とし學士院に送つたのも此頃であつたが再び拒絶された。其時彼の失望はどんなであつたであらう、彼はもう今後決して論文は學士院に出すまいとさへ決心させた程であつた。

斯様にベルゼリウス半生の歴史は困苦と窮乏と失敗の連續であり洵に慘憺たるものである。然しながら天は自ら助くる者を助くで斯の如く窮乏と失敗に耐へ聊かも元氣を失はなかつた彼の生涯には追々花咲き實を結ぶ時節が到來したのである。1807 年には Quensul 教授の後を襲ふて Karl-

berg Military Academy の化學の Reader となり更にストックホルムの外科醫學校の教授となつた。因て彼は學校所屬の家に移り助手の Dr. Pontin と共に室を分ち合つて彼自身は臺所を改造してラボラトリーとし政府より支給される費用に依て装置や材料を整へて藥學及化學の研究に従事したのである。其夏の休暇に彼は南部瑞典及コッペンハーゲンを訪ね其處で有名な物理學者 Oersted と知り終生親交を結ぶ機會に恵まれた。

其頃彼は瑞典語で化學の教科書を著した。全部で 5 卷から成る此書は後ウェーレルに依て獨譯された。此時分から彼の研究的精神は頗る旺盛となり化學の實驗に油が乗つて既記の如き大きな事業を次ぎ次ぎに完成したのであつた。尤もベルゼリウスと雖も最初から實驗が上手であつた譯ではない。初めの研究は中々思ふ様に運ばなかつたらしい。それは經驗にも乏しく必要な装置もなかつたからである。當時瑞典には白金の Capsule が國內に 1 個しかなかつた。其 Capsule は彼の友人ヒシングルの所有であつたので彼は之を借りて研究に使はうとしたが彼の天秤には大き過ぎて乗らなかつたと云ふ話もある。此時分の實驗上の苦心と困難は全く想像も及ばぬ處であつて、之につけても如何に彼が強靱な意志と旺盛な努力の持主であつたかと思はれる。

彼の地位も次第に向上して來た。學士院に定期刊行物アンナーレン發行の議が熟するに及び彼は迎へられて其編輯に參與することゝなつた。曾て論文は再び學士院に出すまいと決心させた其學士院が辭を低くして彼を招いたものであらう。翌年アンナーレンの編輯は全く彼に依て主宰される處となつた。ベルゼリウスに取つて更に重要なことは新らしく設立される Karolinisches Medico-Chirurgisches Institut も彼の主宰に任されたことである。斯様に色々な職を兼ねるに至て公務の多端は彼をして醫學や外科醫學の講義を他に譲て自らは化學及藥學の講義のみ擔當するに至らしめた。そして出来るだけ多くの時間を作つて化學研究に精進することゝなつた。1808 年には推されて學士院の正會員となり 2 月から 8 月に至る迄院長の事務を執つた。

1810 年に瑞典の皇太子が急逝し巷間に毒死など云ふ騒かならぬ噂があつたのでベルゼリウスは選ばれて真相の調査に従事し長い期間を空費したのであつた。彼の發表に依れば毒死の證據はないと云ふことであつたが當時の騒然たる瑞典の國情は猶一部より疑ひの眼を向けられたものであつた。

ベルゼリウスが佛國のベルトレー及英國のデーヴィーと親交を結んだのも此頃であつた。前者は頻に巴里訪問を進めた。旅費は皇太子より下賜されると云ふので準備に取掛つたが折悪しく瑞典と佛國との國交險惡となつたので遂に其計劃を中止して英國を訪問した。英國では其頃歐洲に名聲の高かつたデーヴィーを訪ねた。デーヴィーは其頃金持の未亡人と結婚した時であつて初めは寧ろベルゼリウスを冷やかに迎へたが二度目に Royal Institution の實驗室で面會した時にはデーヴィーの態度はガラリと變つて最初の冷膽さは更になかつた。デーヴィーはベルゼリウスを評して次の如く記してゐる。「彼は現代が持つ最大なる寶の 1 人である。彼の無限の努力と精密なる實驗とは彼以外の何人も持合はせぬものである」ベルゼリウスはグリーンウィッチでデーヴィーに依て、Royal Institution の代表者たる天文學者 Pond に紹介され更に後者により會員なる多數の大家に紹介された。其處で會食した時ベルゼリウスは主賓として Wollaston と Thomas Young の間に坐り其

向ひ側には Sir Joseph Bank^s 及 Sir William Herschel が坐つた。他の人々も夫々有名な人達でベルゼリウスは此日の印象を終生忘れることが出来ぬと記るしてゐる。滞留 5 ヶ月にして英國を去りストックホルムに歸つた。此旅行の無駄でなかつたことを感謝すると共に種々の器具や装置を携へて再び研究室の人となつた。有形無形の旅の獲物は其後の彼の研究に少なからず寄與する處があつた。

伯林の Klaproth が死んだ時には獨逸から化學の教授として招聘されたが之を斷つて故國に留まつた。瑞典の皇太子の化學補導に奉仕したのも其頃 (1816—1817) であつた。多年の研究の努力と過勞の爲に聊か健康に衰へを覺えたので身體と頭腦の休養の爲に巴里に旅行した。其處ではベルテローに迎へられ佛國の化學界の錚々たる人々即ちゲールサック、テナールド、デューロン、シェブルール、ビオー、ヴォーケラン等に會つた。巴里では度々講演を聽いたり最新機械や装置を見る機會が與へられたりしたことは彼の爲に裨益する處なくなかつたであらう。巴里からは瑞西や獨逸を経てストックホルムに歸つた。

彼の健康は著しく持ち直し再び科學に對する興味は旺盛となつたが其後間もなく頭に痛みを覺えるやうになり進められてカールスバッドに湯治に出かけた。此旅行は豫期以上の効果があつた。殊に彼の爲に思出で深く吾々が聞いても面白く思はれることは旅行先で文豪ゲーテに會ひ親しく言葉を交はしたことであつた。既に 70 歳を過ぎた文豪は初對面の時は誠に冷やかで言葉も交へなかつたが、其後ゲーテはベルゼリウスを晝食に招いたり、散歩を共にしたり、小火山に登つて火山の性質を語合つたり、ベルゼリウスに滯留を進めたりした。次の日にはベルゼリウスはゲーテを訪ねて後者の集めた鑛物の鑑定をしたり吹管の使用法を説明したりした。ゲーテは吹管に大に興味を覺えたいが既に 70 を越した老翁には吹管の熟練は無理であつた。文豪ゲーテが北歐の化學界の偉人にブローパイプの使用法を教はつたなどと云ふことは誠に面白い語草である。

此旅行の歸りにベルゼリウスは幼い頃世話になつた繼父エクマルクを訪ねた。此時繼父は明日をも知れぬ老齡に達してゐたのであつてベルゼリウスの訪問を心から喜んでゐた。恐らく之が此世に於ける最後の對面であらうことをお互に覺つてゐたものであらう。其翌日エクマルクは 81 歳で此世を去つた。

後有機化學界に於て劃時代的の發見を遂げたウェーレルが教を乞ふ爲にベルゼリウスを訪ねたのも此頃であつた。ベルゼリウスの名聲は歐洲の學界に隆々たるものがあつたのでウェーレルは友人 Gmelin の進めもあつて此不世出の偉人の聲咳に接したいと考へて瑞典に向て旅立つたのであつた其時の印象をウェーレルは次の如く述べてゐる。

「私は只ならぬ心臓の鼓動を聞きながら門口に立つてベルを押した。すると服裝のキチンとした偉丈夫が戸を開いて迎へて呉れた。それが誰であらう憧れのベルゼリウス先生自身であらうとは。直に招ぜられて實驗室に通された。私は全く夢心地で歴史に残るべきクラシッな實驗室に立つた。此時實驗室には誰も居なかつた。此室は前にはミッチェルリッヒ、ハインリッヒ又はグスタフ・ローゼ等が來つて研鑽に精進した化學界有數の道場であり自分の後にはマグヌスが遙々先生を慕つて研究にいそしんだ室である。實驗室は何處にも見られる普通の住宅の 2 室から成り實に簡素なものであ

る。爐もなければ通氣室もない、ガスもなければ水口もない。一方の室には簡単なテーブルが2脚備へられ一方をベルゼリウス先生自身が使い他を自分の使用に任せて呉れた。壁には試薬棚があつて中央には水銀溜が置かれ暖爐の處にガラスのブローパイプがある。其外には磁製の容器が桶の中に置かれて在り其桶は婆やのアンナが毎日装置を洗ふ場所である。次の室には天秤と器具を入れる戸棚があり其傍に仕事場が設けられグライ盤がある。實驗室の隣は臺處であつて其處はアンナが食事を用意する處であり稀に使用する爐と絶えず熱せられてゐたサンドバスがある。」

以上がウェーレルの手記になるベルゼリウスの實驗室の風景である。如何にも貧弱なものである然もあれだけの大事業をしようとは。實に人の事業は設備にあらず其人の能力と努力であることが痛感される。

ウェーレルがベルゼリウスの家に留まつてゐた期間はそれ程長いことではなかつた。最初は鑛物の分析法を習つた。日々實驗室の仕事を終へると夜はベルゼリウスの論文を翻譯したり、ベルゼリウスの暇な夜は一所に坐つてフランスや英國の旅の話を耳を傾けたり、ベルゼリウスの交友の噂を聞いたりした。ベルゼリウスは特にゲールサック、デーヴィーの2天才に敬意を拂つてゐたやうである。家庭と云ふものを持たないベルゼリウスの單調ではあるが意味深い生活や、諸外國の科學界の大家の噂話などがウェーレルの若い心に如何にも多くの感銘を齎したであらうか。

ウェーレルがベルゼリウスの許を辭してから師弟相會する機會は3回位しかなかつたが兩人の間にはベルゼリウスが世を去る迄溫い交際が續き眞情の流露した通信が交はされた。ウェーレルは死ぬ迄ベルゼリウスの溫情の中に生きてゐたやうなものであつた。ウェーレルに死期が近づいた時のことである。見舞に來た友人の前で机の抽出しから小函を取りして如何にも手離すに忍びぬと云ふ様子で之を友人に渡し自分の形見と思つて呉れと云つた。然し門口を出る迄其函を開かぬやうに、また申兼ねるがすぐ歸つて貰ひたいと附加へた。友人は辭去するや否や函を開いて見たら使ひ古した白金の小匙が出て來た。そして紙片に「ベルゼリウス先生よりの贈物、先生遺愛の白金の匙」と記してあつた。

1834年の夏ストックホルムにコレラが流行した。其時ベルゼリウスは防疫委員長として活動したが其時の過勞で健康を損つたのみならず、其時遭遇した人生の生々しい悲劇に心を打たれて著しく心も弱りめつきり年を取つた。心持も懷疑的となり憂鬱を覺えるやうになつた。之より遙に前彼は屢々人から結婚を進められたが旺盛なる研究慾に他を顧みる暇もなく終談などには全く耳を傾けなかつた。然し今はひしひしと迫る孤獨感到自然旅先で會つた多くの科學者達の幸福さうな家庭生活の有様が記憶に蘇つて來るのをどうすることも出来なかつた。そこで彼は眞情を訴へて友人の意見を尋ねた。友人の答は「勿論人は結婚しなくとも幸福であるかも知れない、然し家庭の幸福を解せざる者は人生の最も善き味が分らない。決して今からでも遅くはないから眞の幸福を味はんとせば結婚生活に入るべきである」であつた。數日後彼は意を決して友人 Poppius を訪ねて長女を所望した。年齢に著しい差があつたに拘らず此申出は心よく受入られて 1835年の12月彼の57歳の時華燭の典を擧げた。結婚の日國王は彼に親書を寄せて彼の研究上の業績を賞へた。そして貴族に列せられた。翌年の夏夫人を携へてデンマークに旅行し夫人の伯父の瑞典大使を訪ねた。其時コッ

ペンハーゲンではデンマークの國王や皇太子に謁を賜はつた。

其後 10 年間は學會の創設等の爲に骨を折つたが最後の 2, 3 年は老衰の爲に活動を斷つた。そして 1848 年の 8 月 7 日數へ年 70 歳で遂に偉大なる生涯を終へた。それにしても結婚生活 13 年は彼の爲に幸せであつた。彼の先輩シェーレは死の 2 日前に結婚し、ボイル、キ、ヴェンディッシュ、ダルトン等は終生娶らず孤獨の中に一生を終つた。

最後に此一文を草する爲に使つた主な書を掲げる。

Thorpe, Eessays in Historical Chemistry,

Tilden, Famous Chemists,

山岡望, 化學史傳

〔學 内 記 事〕

助教山本研一氏はかねて下記の如き學位論文を本學理工學部に提出中の所教授會を通過し昭和 12 年 12 月 28 日附を以て工學博士の學位を授與せられたり。其の論文審査要旨次の如し。

論 文 審 査 要 旨

酸性白土屬粘土の理論化學的研究

提出者 山 本 研 一

酸性白土は明治 32 年小林久平氏に依りて初めて本邦に於て發見せられ學界及び工業界に提出せられたる特殊の作用を有する粘土の一種にして今日石油工業、油脂工業其他一般製造工業に於て脱色、吸濕、重合、縮合、精製又は觸媒の諸劑として廣く使用せらるゝものなり。而して酸性白土はコロイド化學的見地より頗る興味ある對象物なるを以て之が學術的研究を試むる者少なからず。且其報文も少しとせず。然れども元來粘土物質は常に種々の夾雜物を伴ひ化學的純一なる物質として產出せざるを以て研究は頗る困難なる状態にあり他研究者の研究も多くは斷片的研究に墮し本論文の如く其本體を究め且凡ゆる性質を闡明し且其應用方面に及べるものなし。實に本論文は著者が大正 10 年以降今日に至る迄 10 有餘年間酸性白土に關し徹底的に研究せる結果の集録なり。

本論文は 5 編より成る。即ち第 1 編總説、第 2 編酸性白土屬粘土の物理化學的性質、第 3 編酸性白土屬粘土の諸作用、第 4 編活性白土に關する研究、第 5 編總括、是れなり。更に各編は數多の章より成り各章には又數多の節あり。

第 1 編總説に於ては第 1 章酸性白土屬粘土の意義、第 2 章產地、地質及成因、第 3 章一般性状、第 4 章製造法を記述せり。

第 2 編酸性白土屬粘土の物理化學的性質に於ては第 1 章に物理的性質として色調、臭、硬度、膨潤性、粒子の大きさ、沈降速度、沈降體の體積、比重、氣孔率、電氣泳動速度、電氣滲透速度、 ζ 電位、可塑性等を記述し、第 2 章に熱天秤による水分の測定及水蒸氣壓測定結果を記して酸性白土屬粘土中の水分の状態を推論し、第 3 章に於て化學的組成より綜合實驗式を求め、第 4 章に於てアルカリ溶液に對する溶解度の測定結果より非晶質珪酸の存在を認むると共に白土の主體をなせる結晶性珪酸アルミニウムの實驗式を推定し、第 5 章に於て酸に對する溶解度の測定より白土活性化の研究に進み、第 6 章に於て顯微鏡的研究、第 7 章に於て X 線的研究の結果を述べ、第 8 章に於て酸性度及び酸性機構に就て記述せり。

第 3 編酸性白土屬粘土の諸作用として第 1 章に於ては溶媒中に於ける吸著、脱色作用、第 2 章に於ては氣體に對する收著、第 3 章に於ては肝油、ビタミン A、カロチン及び棕櫚油に對する呈色

反應と其機構、第4章に於ては吸濕及び脱水作用、第5章に於ては重合及び縮合作用の下にアセチレンの重合、テレピン油並に α ピネンの重合、石炭酸とフォルマリン縮合に於ける促進作用、第6章に於ては熱分解作用の下に大豆油より石油炭化水素の生成、重質油の熱分解による輕質油の生成、石炭低温乾溜に於ける白土添加の影響に就て、第7章に於て醋酸エステル類、蔗糖、澱粉に對する加水分解の實驗結果及び其機構に關する考察を記述せり。

第4編活性白土に關する研究に於ては第1章として先づ各種吸著劑の脱色示性式と活性白土の活性度表示法、第2章に於て原料粘土の選擇と活性白土製造上の最適條件、第3章に於て活性化機構、第4章に於て活性白土の作用と應用、第5章に於て活性白土の需要と市價、生産原價、經濟的工場、生産單位、作業系統表並に製造裝置に就て、第6章に於て活性化の廢液よりアルミナ製造に關する數多の實驗結果を報じ且之が工業的の考察を記述せり。

第5編は上記研究の中重要な結論を要約總括したるものにして第1酸性白土屬粘土の本體、第2酸性白土の名の因て起れる酸性機構の考察、第3諸作用、第4活性白土に就て研究結果より歸納せる結論を記述せり。

以上は本論文の各編及各章の要項を示したるものにして其等の各に亘りて著者の研究が齎せる結果を述べ能はざるが故に左に本論文の骨子をなせる著者の結論中最も主要なる點を要録せんとす。

著者は研究の結果酸性白土屬粘土を定義して含水珪酸アルミニウムを主成分とする一般粘土類中に於て特殊の結晶質珪酸アルミニウム水化物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を主成分とする粘土の一種なりと云へり。邦産酸性白土、英國産フラー土、米國産酸處理土原土、獨逸産活性白土原土、或種の石英粗面岩及び或種の凝灰岩よりの分解生成物並に或種の黑色頁岩は何れも之に屬し多くは一次粘土として産出し火成岩特に石英粗面岩又は其凝灰岩に接觸賦存す。地理的分布は極めて廣汎にして粘土中「カオリナイト」に次ぐ分布を有するものと云へり。

著者が上記の定義を妥當とせる論據を示せば次の如し。著者は本邦産代表的酸性白土十數種及び粘土類並に成因に關係ありと認めらるゝ岩石、礦物等の數10種を取り多大の勞力を傾倒してX線的研究を行ひたる結果酸性白土の本體に關し1の重要な結論を得たり。即ち酸性白土は産地の相違により異種夾雜物の影響により弱き廻折線に差あれども總てを通じて同じ特殊のX線廻折線の存在することを發見せり。これ酸性白土屬粘土は常に同一の結晶性物質を含有する證左にしてこれこそ著者の認めたる酸性白土屬粘土の主要構成要素なり。

次に該結晶物質の結晶構造を知らんため著者はX線粉末結晶分析法を應用して其格子常數を求めたり。更に定量分析及アルカル溶液に對する溶解現象に關する研究成績を參照檢討せる結果該結晶物質は珪酸アルミニウム礦物にして實驗式として $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を與ふべきことを明にし測定の結果2.6の比重を得たり。X線分析の結果によれば該結晶物質は6方晶系に屬し單位體の大きさは $a_0 = 10.20\text{\AA}$, $c = 0.98$; $c_0 = 10.00\text{\AA}$; $V = 901.87\text{\AA}^3$ なり。單位體の容積、分子量、比重等を基として計算すれば1個の6方單位體中に包含せらるゝ分子數4即ち1個單位體は $4(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ より成る。従て單位體中には8H, 8Al, 16Si, 48O 都合80個の原子が存在す。而して之等が如何なる原子配列をなせるやは末だ二・三の假定を設くるに非ざれば推定し得られず。之れに相當する確

らしき空間群としては D_{3h}^2 又は D_{3h} と推定さるとせり。

酸性白土屬粘土中の結晶礦物は 500 度以下の溫度にありては比較的安定にして X 線的に觀たる結晶形は全く同一なり。然れども 700 度以上に於ては結晶構造は漸次崩壊し 1,000—1,200 度に於ては全く異なる結晶形を現はし後者は本邦産蛋白石の X 線廻折線と全く一致す。また人工珪酸ゲルを約 1,000 度に加熱せるものの廻折線とも一致す。之に由て觀れば酸性白土屬粘土を 1,000—1,200 度に加熱する時は其内の珪酸は蛋白石質石英としての結晶に變ずるものと推定せらる。而して加熱溫度更に高く 1,400 度に達すれば溶融し非晶質となる。

次に酸性白土屬粘土中の結晶礦物の光學的性質を偏光顯微鏡に依りて觀察するに一軸性結晶にして晶帶光學性正にして結晶は負性を示せり。即ち軸率一より小にして横軸の方向に發達せる結晶なり。結晶形極めて小なる爲 6 方晶形か正方晶形かを偏光顯微鏡の觀察に依て決する能はざれども既に X 線的研究に依て 6 方晶系に屬することを明かならしめたること上の如し。

斯くして著者は酸性白土屬粘土中に常に共通的に存在せる結晶性礦物を認め且其物の組成及性質を闡明せしを以て次で酸性白土屬粘土は當該結晶の外に如何なる成分を有するやを知らんとして研究を進めたり。

酸性白土の特徴の 1 は灼熱減量の大なることにして此減量の大部分は水分なり。此水分が如何なる形態に於て含まれつゝありやは重大なる點なるを以て著者は電磁對照式熱天秤に依り水分の失はるゝ有様を調べたるに水の大部分は 100—200 度の間にて放出せらる。此水分は恐らく吸著水ならん。更に 500—700 度に熱せられる時は他の水分を失ふ。此水分は水を放出する時の試料の變化の状態より見て 1 分子に相當する結晶水と斷ぜらる。一方に於て著者が代表的酸性白土として集めたるもの 11 種に就て定量分析をなしたる結果アルミナが全部珪酸と化合せるものと假定すれば綜合實驗式として $Al_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot xH_2O$ を得。而して此白土を稀薄アルカリ溶液にて處理して可溶分と殘留分とに分ち後者を X 線的に觀察するに原白土と全く同一なり。又殘留分を定量分析してアルミナに對する珪酸比を求むれば 4—5 となる。此ことは獨り邦産酸性白土のみに限らず英國產フラー土、獨逸活性白土に就ても同様なり。斯る事實を基として考ふれば白土中の珪酸の 1 部は非晶質として存し他はアルミナと結合して結晶性含水珪酸アルミニウムとして存するものと認めらる。酸性白土中の非晶質珪酸は全珪酸量の 30—50% に當り又分子比に於て 1 個の Al_2O_3 に對し $3SiO_2$ — $5SiO_2$ に當る。斯る事實を上記の綜合實驗式と對比して考察するも結晶性含水珪酸アルミニウムの實驗式に $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ を與ふべきを至當とす。

また天然の酸性白土、酸性白土を酸處理して酸可溶分を除きて得られる活性白土及アルカリにて處理せる酸性白土等につき屈折率及複屈折率差を測定せる處其等は組成に依り異り一般にアルミナ含量の高き程又珪酸含量の低き程其値大なることを認めたり。此事實より考察するも酸性白土は結晶性珪酸アルミニウムと非晶質珪酸より成ると云ふ上記の結論に妥當性を與ふるものなり。

結晶性珪酸アルミニウムの實驗式 $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ に相當する天然礦物には「パイロフィライト」及「モンモリナイト」存す。然るに前者は X 線的に白土中の珪酸アルミニウムと異なるものにして白土中の結晶性礦物は恐らく「モンモリナイト」なるべし。

斯くして著者の到達せる結論は酸性白土屬粘土の本體は結晶性珪酸アルミニウムと非晶質珪酸 ($m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) より成ると云ふ説なり。但し天然に産するものは環境によりて種々の夾雜物を伴へり。而して本體として結晶性珪酸アルミニウムが骨骼をなし種々の割合に非結晶質珪酸が緊密なる同伴者として存するものにして酸性白土の價値は後者の質及量に重大なる關係を有す。概して珪酸比高きもの程即ち非晶質珪酸多きもの程一般に吸著、脱色力大なりと云ふも此結論に附帶せる著者の見解なり。

酸性白土の呈する酸性現象は極めて特異なる現象にして普通の場合の如く水素イオンの含有によるものにあらず。酸性白土は中性鹽溶液を以て處理する場合にのみ濾液中に水素イオンを有するものなり。此現象は小林久平氏によりて發見せられたるものにして酸性白土の名ある所以も斯る特性を有すればなり。

土壤の酸性原因も同種の現象なるのみならず岩石鑛物の成因、絹及羊毛の染色等の理論にも關聯する處あるが如し。酸性白土が理論化學的研究の對象物として最も興味あるは蓋し斯る理由に依るものなり。白土の此酸性現象の説明所謂酸性機構に關しては小林、奥野、龜山、磯部及岡澤諸博士の研究報文あり。大體に於て諸氏の説く處は吸著作用説、鹽基置換説、酸及酸性鹽吸著説及び自己酸性説の四に分たる。

著者も亦此方面に研究を進めて (1) 指示薬に對する反應、(2) 中性鹽溶液處理に依る溶出成分量、(3) 中性鹽溶液の陽イオンの減量、(4) 白土中のアルミニウム化合物、(5) 酸性度の増減、(6) 白土及中性鹽混合の固相に於ける加熱反應、(7) 人工珪酸ゲルの酸性度に就て實驗を行ひ其等の綜合的結果と白土本體の性質より歸納推論し白土の酸性を呈する直接原因は白土中に少量に含有せらるゝ酸、アルカリ又は中性鹽溶液に依りて極めて容易に作用せられ且溶出せられ得べき可溶性非晶質アルミナ及酸化鐵の存在に因るものにして白土の本體に起因するものに非ずとして酸性機構を説明せり。此外間接的には白土本體中の非晶質含水珪酸も之に關與するものとしてヘルムホルツ氏電氣二層説を引用して説明を下せり。

既にして酸性白土屬粘土の本體を明にし且之等の呈する酸性作用の機構を闡明せる著者は進んで酸性白土屬粘土の諸作用の研究に入れり。蓋し其作用の研究は之が工業的應用を擴大する上に大なる貢獻をなすものなればなり。著者は諸作用中最も重要なるは吸著及收著作用なりとし先づ吸著力試験法の研究をなせり。

即ち廣く各種吸著劑に亘り石油、油脂に對する吸著、脱色力を検査しフロイドリツヒ氏吸著式の變數を轉換して新らしき吸著乃至脱色力示性式

$$m = \frac{Ax}{(100-x)N}$$

を誘導せり。但し m は吸著劑の添加率 (%), x は之に對應する吸著率 (%), A 及 N は恒數、初濃度を 100% とす。更に圖式的に吸著若しくは脱色示性曲線を求め各種吸著劑の吸著力を簡單且正確に比較せり。

酸性白土屬粘土の脱色力を見るに系を異にせる石油系炭化水素に對しては夫々比例するも油溶性

色素のベンゾール溶液に對し若しくは鹽基性色素溶液に對しては比例せざることを認め從來外國文獻に記述されたる脱色土類の脱色力試験法の誤れることを指摘し標準液としては直溜石油アスファルトを無色燈油に溶解したるものを採用するの妥當なるを提唱せり。其結果斯法は今日一般に採用せらるゝ機運に向ひつゝあり。

各種酸性白土屬粘土の脱色力に關する著者の研究の結果は動植物油脂に對しては夫々比例すること、溫度上昇は脱色力を減退するも其速度を促進すること一般的吸著作用の場合に一致することを明にせり。

更に著者は炭酸ガス、アセチレン、一酸化炭素、水素、水蒸氣、アンモニア、ベンゾール、石油エーテル、アルコール、エーテル、四鹽化炭素及び二硫化炭素等の氣體或は蒸氣に對する酸性白土、活性白土、珪酸ゲル及び活性炭の收著を實驗したる結果收著作用は2段に行はれ第1段の收著速度は極めて大なれども第2段のそれは甚だ緩漫なること、一成分氣體の場合には單位重量の酸性白土の氣體收著量は珪酸ゲルより大にして活性炭に及ばざれども單位容積の收著量は活性炭に匹敵すること、又活性白土の收著作用は酸性白土に勝ること、溶劑蒸氣の收著に於ては酸性白土は概して活性炭、珪酸ゲルに及ばずと雖も活性白土は是等と匹敵することを明にせり。從て活性白土は今後溶劑蒸氣の收著劑として工業的に利用の途あることを説けり。

此外酸性白土屬粘土の呈色、吸濕、脱水、重合、縮合の諸作用、熱分解に於ける作用及び加水分解作用等に就て研究を進め其等の機構に關して重要なる報告をなせり。

最後に要録すべき著者の研究は活性白土に關するものなり。或種の酸性白土を原料とし活性化すれば吸著性優秀なる活性白土を製造し得ることを確め工業的製造上の最適條件を定めたり。活性白土は酸性白土屬粘土を酸處理して製造するものにして酸として鹽酸を使用する場合には4—6規定、硫酸の場合には20—30%水溶液を好適とし酸使用量は乾燥原土に對し2倍量、酸處理溫度即ち活性化溫度は100—110度、時間は3—5時間、製品たる活性白土の乾燥溫度は200—250度を最適とすることを明にせり。而して活性化の機構は酸により白土中の夾雜物を溶解除去して白土本來の活性度を恢復すると共に酸性白土屬粘土の結晶本體なる結晶性珪酸アルミニウムの1部分を分解して活性面を有する新らしき非晶質含水珪酸を結晶の表面層に形成せしむるにあることを認めたり。

更に活性化の際生ずる廢液が鹽化アルミニウム或は硫酸アルミニウムを含むことより之よりアルミナの製造に關する研究をなせるを初めとし活性白土の製造裝置の考察及活性白土の諸作用に就て研究を行ふなど工業的方面に寄與する處少なからず。

之を要するに一般に粘土と稱せらるゝものは其組成極めて複雑にして結晶性珪酸アルミニウムの外石英、酸化鐵、石灰、苦土等を含み時に非晶質珪酸も見出さる。

結晶性珪酸アルミニウムの内、最も分布廣きカオリナイトに關しては數多の學術報告あれどもカオリナイト以外の結晶性珪酸アルミニウムに就ては未だ闡明せられざる點頗る多し。特に之を主體とせる粘土の研究に關しては研究至難なるを以て殆ど文獻に徴すべきものなし。

著者は最近特に進歩せる理論化學的研究法を基礎とし酸性白土屬粘土の諸性質及諸作用を研究して其の本體を明にし其特異的性質なる酸性機構を説明し且カオリナイト屬粘土に次で賦存のなるこ

とを結論せり。著者の論文は獨り酸性白土の研究上貢獻多きのみならず一般粘土類に對する研究上寄與する所極めて大なるものあり。

活性白土は著者の研究を利用して現に新潟縣西頸城郡青海町に於て製造せられつゝあり。因て著者の研究は本邦活性白土製造の先驅を爲したるものにして活性白土の優秀性は漸次工業家に認められつゝあり。

以上要録せる如く本論文は學術的には酸性白土屬粘土の理論的研究に貢獻し工業的には活性白土の製造に寄與する處少なからず。因て著者は工學博士の學位を受くる資格あるものと認む。

昭和 12 年 11 月 17 日

主 査 委 員

早稻田大學教授 工學博士 小 林 久 平

「擔 任 講 座 應 用 化 學」

早稻田大學教授 工學博士 小 栗 捨 藏

「擔 任 講 座 應 用 化 學」

山 本 研 一 氏 學 位 論 文

酸 性 白 土 屬 粘 土 の 理 論 化 學 的 研 究

目 次

上 卷 (1 頁 ~ 706 頁)

緒 言	
第 1 編 總 說	
第 1 章 酸性白土屬粘土の意義	
第 1 節 粘土の定義、成因及分類法に就て	
第 2 節 酸性白土の名稱に就て	
第 3 節 酸性白土屬粘土の定義	
第 2 章 酸性白土屬粘土の產地、地質及成因	
第 1 節 酸性白土屬粘土の產地	
第 2 節 酸性白土屬粘土の地質及成因	
第 3 章 酸性白土屬粘土の一般性狀	
第 1 節 物理化學的一般性質	
第 2 節 化學的成分と本邦酸性白土の本体	
第 3 節 酸性白土屬粘土の諸作用	
第 4 章 酸性白土屬粘土より製品の製造法、産額、用途	
第 1 節 酸性白土屬粘土より製品の製造法	
第 2 節 製品の産額及價格	
第 3 節 本邦酸性白土工業	
第 4 節 酸性白土屬粘土の用途	
第 5 節 酸性白土工業企業、施業上の諸問題に就て	
第 1 編の總括	
第 2 編 酸性白土屬粘土の物理化學的性質	
第 1 章 酸性白土屬粘土の物理學的性質	
第 1 節 酸性白土屬粘土の色調、臭、及味に就て	
第 2 節 酸性白土屬粘土の硬度、膨潤性及粒子の大きさに就て	
Ⅰ. 酸性白土屬粘土の硬度及膨潤性に就て	
Ⅱ. 酸性白土屬粘土の粒子の大きさに就て	
第 3 節 酸性白土屬粘土の沈降速度並に沈降體積に就て	
第 4 節 酸性白土屬粘土の比重と氣孔率に就て	
Ⅰ. 酸性白土屬粘土の假比重に就て	
Ⅱ. 酸性白土屬粘土の眞比重に就て	
Ⅲ. 酸性白土屬粘土の氣孔率に就て	

第 5 節 酸性白土屬粘土懸濁液の電氣泳動速度、電氣滲透速度、粘度及ζ電位	
Ⅰ. 酸性白土屬粘土の電氣泳動速度に就て	
Ⅱ. 酸性白土屬粘土の電氣滲透速度に就て	
Ⅲ. 酸性白土懸濁液の粘度に就て	
Ⅳ. 酸性白土屬粘土懸濁液粒子のζ電位に就て	
第 6 節 酸性白土屬粘土の可塑性に就て	
第 2 章 酸性白土屬粘土の水分に就て	
第 1 節 熱天秤に依る酸性白土屬粘土中の水分の測定	
第 2 節 酸性白土屬粘土の蒸氣壓に就て	
第 3 章 酸性白土屬粘土の化學組成と綜合實驗式に就て	
第 1 節 酸性白土屬粘土の元素分析及示性分析	
Ⅰ. 酸性白土屬粘土の元素分析	
Ⅱ. 酸性白土の示性分析	
Ⅲ. 實驗結果の考察	
第 2 節 酸性白土屬粘土の綜合實驗式の考察	
第 4 章 酸性白土屬粘土のアルカリ溶液に對する溶解度と白土中の結晶性珪酸アルミニウムの實驗式	
第 1 節 酸性白土屬粘土のアルカリ溶液に對する溶解度に就て	
Ⅰ. 炭酸ソーダ溶液に依る溶出量	
Ⅱ. 稀苛性アルカリ溶液に依る溶出珪酸量	
Ⅲ. 各種濃度の苛性アルカリ溶液に依る溶出量	
第 2 節 酸性白土屬粘土中の結晶性珪酸アルミニウムの實驗式に就て	
Ⅰ. 酸性白土中の非晶質珪酸量と結晶性珪酸アルミニウムの實驗式の決定	
Ⅱ. 實驗結果の考察	
第 5 章 酸性白土屬粘土の酸に對する溶解度と活性化の研究	
第 1 節 豫備實驗	

- I. 酸處理に依る白土活性度の變化
- II. アルカリ溶液處理に依る活性度の變化
- III. 中性鹽溶液處理に依る活性度の變化
- IV. 鹽酸に依る活性化
- V. 硫酸に依る活性化
- VI. 硝酸に依る活性化
- VII. 修酸に依る活性化
- VIII. 醋酸に依る活性化
- K. 鹽酸硝酸併用に依る活性化

第2節 鹽酸に對する溶解度と酸性白土活性化の研究

- I. 鹽酸濃度の影響
- II. 鹽酸使用量の影響
- III. 鹽酸處理回数の影響
- IV. 鹽酸處理温度の影響
- V. 處理時間の影響
- VI. 酸性白土屬粘土活性化の最適條件

第3節 硫酸に對する溶解度と酸性白土活性化の研究

第4節 硝酸に對する溶解度と酸性白土活性化の研究

第5節 修酸に對する溶解度と酸性白土活性化の研究

第6章 酸性白土屬粘土の顯微鏡研究

第I節 酸性白土屬粘土の限外顯微鏡研究

- I. 實驗裝置、實驗方法及試料
- II. 限外顯微鏡に依る觀察狀態
- III. 限外顯微鏡に依る酸性白土屬粘土懸濁液中に於けるコロイド粒子の大きさの測定
- IV. 煅燒に依る酸性白土屬粘土組織の變化

第2節 酸性白土屬粘土の偏光顯微鏡研究

- I. 觀察試料の調製法
- II. 天然酸性白土屬粘土の偏光顯微鏡觀察
- III. 加熱せる酸性白土屬粘土の偏光顯微鏡觀察
- IV. 酸處理白土（活性白土）の偏光顯微鏡觀察
- V. アルカリ處理白土の偏光顯微鏡觀察
- VI. 酸性白土屬粘土の屈折率及複屈折率差に就て

第7章 酸性白土屬粘土のX線研究

第I節 酸性白土屬粘土のX線觀察

- I. 實驗裝置及實驗方法
- II. 酸性白土屬粘土のX線廻折圖

III. 酸性白土屬粘土に關係ある礦物岩石類のX線廻折圖

IV. 變成礦物類のX線廻折圖

V. 蛋白石類及ゲル物質のX線廻折圖

VI. アルカリ處理白土のX線廻折圖

VII. 加熱酸性白土のX線廻折圖

VIII. 酸處理白土のX線廻折圖

第2節 酸性白土屬粘土のX線分析

- I. 酸性白土屬粘土中の結晶本體の結晶系の決定
- II. 酸性白土屬粘土中所含結晶礦物の結晶構造の推定
- III. 加熱に依る酸性白土屬粘土の結晶構造の壞崩と蛋白石質石英の新生

第8章 酸性白土屬粘土の酸性度並に酸性機構に就て

第1節 酸性白土の酸性機構に關する從來の學說

- I. 吸著說
- II. 複分解說
- III. 酸及酸性鹽性吸著說
- IV. 自己酸性說

第2節 酸性白土屬粘土の指示薬に對する反應と酸性度に就て

- I. 酸性白土の指示薬に對する反應
- II. 酸性白土の酸性度測定法に就て

第3節 酸性白土の中性鹽溶液處理に依る溶出成分量と酸性度は及ぼす諸條件の影響

- I. 酸性白土の鹽化カリ溶液處理に依る溶出成分量と其組成
- II. 白土の酸性度に及ぼす諸條件の影響
- III. 各種中性鹽溶液處理に依る溶出成分量

第4節 中酸鹽溶液のカチオンの減少量と溶出成分量

第5節 酸性白土中のアルミニウム化合物と白土本體より酸性の考察

- I. 酸性白土中のアルミニウム化合物に就て
- II. 白土本體より酸性の考察

第6節 白土の酸性度の増減性と人工珪酸ゲルの酸性度に就て

- I. 中性の白土の酸性に就て
- II. 人工珪酸ゲル並に之にアルミナゲルを添加せしもの酸性度に就て

第7節 高温度に於ける酸性白土——中性鹽系

固相の加熱反應

I. 酸性白土の煅焼に依り瀉出する水分の酸度

II. 酸性白土に固體鹽化ナトリウムを添加乾溜せる場合

第8節 白土の酸性に關聯する其他の事項

I. 蔗糖の轉化力と酸性度

II. 酸性白土鑛床の酸性度

III. 中性の白土とアルカリ性の白土

第9節 酸性白土屬粘土の酸性機の考察

下巻 (07 頁~1306 頁)

第4編 酸性白土屬粘土の諸作用

第1章 酸性白土屬粘土の吸著脱色作用

第1節 各種吸著劑の新吸著示性式並に吸著力測定法に就て

I. 各種吸著劑の近似吸著示性式に就て

II. 各種吸著劑の新吸著示性式に就て

III. 各種吸著劑の吸著力乃至脱色力測定法に就て

第2節 石油類に對する吸著脱色作用に就て

I. 就酸白土試料の調製及實驗方法

II. 酸性白土に依る石油類の脱色試験にフロインドリツヒ氏の吸著式の適用に就て

III. 天産石油類に對する酸性白土屬粘土其他の脱色作用

IV. 系を異にせる各分溜油に對する脱色作用

V. 石油製品に對する脱色試験

VI. 色素溶液に對する酸性白土等の脱色試験

VII. 種々の石油類の燈油又はベンゾール溶液に對する脱色試験

VIII. 脱色に對する處理温度の影響

IX. 脱色に對する酸性白土の加熱度の影響

第3節 油脂類に對する吸著脱色作用に就て

I. 實驗裝置實驗操作及試料

II. 動植物油に對する吸著脱色

(I) 酸性白土屬粘土の植物油に對する脱色曲線

(2) 酸性白土屬粘土の動物油に對する脱色曲線

III. 石油類に對する脱色力と油脂の場合との比較

IV. 油脂類の脱色に及ぼす温度の影響

V. 油脂類の脱色が特數に及ぼす影響

VI. 酸性白土屬粘土の油脂類に對する吸油價

VII. 油脂類の脱色より見たる吸著劑の撰擇に就て

第4節 鹽基性色素溶液に對する脱色作用と石油類に對する脱色作用

第2章 氣體收著作用

第1節 純粹氣體の收著作用

I. 實驗結果

(a) アンモニアガスの收著

(b) 炭酸ガスの收著

(c) アセチレンガスの收著

(d) メタンガスの收著

(e) 一酸化炭素ガスの收著

(f) 空氣の收著

(g) 水素の收著

III. 實驗結果の考察

第2節 溶劑蒸氣の收著作用

I. 實驗試料, 裝置及操作

II. 實驗結果

(a) 收著に對する收著温度の影響

(b) 收著に對する共存空氣の影響

(c) 收著に及ぼす收著劑の粒の大きさの影響

(d) 各種收著劑の水蒸氣の收著

(e) ベンゾール蒸氣の收著

(f) 四鹽化炭素蒸氣の收著

(g) 石油エーテル蒸氣の收著

(h) 二硫化炭素蒸氣の收著

(i) アルコール蒸氣の收著

(j) エーテル蒸氣の收著

III. 實驗結果の考察

第3章 酸性白土屬粘土の呈色反應

第1節 酸性白土屬粘土の酸化酵素的酸化作用

第2節 肝脂類市販ビタミンA 其他に對する酸性白土屬粘土の呈色反應

IV. 酸性白土屬粘土其他一般粘土類の呈色反應試驗

II. 呈色反應に對する白土加熱度の影響

III. 呈色反應に對する溶劑の影響

III. 酸性白土に依る呈色反應限度試驗法

V. 加熱に依る肝油呈色反應の減退

VII. 肝油中に現存する呈色物質の考察

VIII. 白土呈色反應と硫酸呈色反應の關係

XI. 酸性白土の呈色反應をなす作用

第3節 カロチンに對する酸性白土屬粘土の呈色反應

- I. カロチンの調製
 - II. 溶液中のカロチン比色定量法
 - III. カロチンに對する呈色
 - IV. 酸性白土の加熱度と呈色反應
 - V. 呈色に關する理論
 - VI. 實驗結果の應用に就て
- 第4節 棕櫚油のカロチンに對する酸性白土屬粘土の呈色反應
- I. 酸性白土屬粘土其他陶土粘土，類の棕櫚油に對する呈色反應
 - II. 呈色反應に及ぼす溶劑の影響
 - III. 酸性白土の呈色反應は各種脱色縮合劑の呈色反應と同一なり
 - IV. 吸著呈色白はより抽出色素の再呈色反應
 - V. 抽出色素の分光學的實驗
 - VI. 呈色反應の機構の推定
- 第4章 酸性白土屬粘土の吸濕脱水作用
- 第1節 酸性白土屬粘土の水に對する吸濕熱
- 第2節 酸性白土屬粘土の脱水作用
- 第5章 酸性白土屬粘土の重合縮合作用
- 第1節 酸性白土屬粘土のテレピン油並にビネンに對する重合熱の測定
- 第2節 石炭酸とフォルマリン縮合に於ける酸性白土の促進作用
- 第3節 酸性白土に依るアセチレンガスの重合作用
- 第6章 酸性白土屬粘土の熱分解作用
- 第1節 酸性白土の熱分解作用に依る大豆油より石油系炭化水素の生成に就て
- I. 原料大豆油及酸性白土に就て
 - II. 收得率に及ぼす諸條件の決定
 - III. 乾溜原油及各分溜油の性狀
 - IV. 乾溜ガスの成分
 - V. 溜出油の化學的成分
 - VI. 酸性白土の油脂類熱分解作用に及ぼす機構
- 第2節 酸性白土に依る重質油の分解
- I. 實驗裝置及實驗方法
 - II. 酸性白土に依る加州産ビ拔含蠟重油に對する熱分解實驗
 - III. 酸性白土に依る邦産輕油に對する熱分解實驗
 - IV. 酸性白土に依る加州産重油に對する熱分解實驗
 - V. 實驗結果の考察及各種分解法の成績比較
- 第3節 酸性白土添加の石炭低溫乾溜に及ぼす影響
- I. 溜性白土添加の石炭低溫乾溜に及ぼす影響總括（總括）
 - II. 乾溜油の成分（總括）
 - III. 石炭の組成と本乾溜法の機構（總括）
- 第7章 酸性白土屬粘土の加水分解作用
- 第1節 エステル類の加水分解作用
- I. 白土添加量が醋酸メチル溶液の加水分解度に及ぼす影響
 - II. 醋酸メチル溶液の濃度が加水分解度及ぼす影響
 - III. 各種粘土類の醋酸メチル溶液に對する加水分解度
- 第2節 蔗糖の轉化作用
- 第3節 酸性白土に依る澱粉の糖化及其機構
- 第4編 活性白土に關する研究
- 第I章 各種吸著劑の脱色示性實驗式と活性白土の活性度の表示法
- I. 各種吸著劑の脱色試験に使用せるアスファルトの性狀に就て
 - II. デュボスク比色計に依る脱色率測定誤差に就て
 - III. 脱色示性實驗式の脱色恒數の計算
 - IV. 脱色示性實驗式の精度
 - V. 吸著劑の秤量誤差の影響
 - VI. 供試各種吸著劑
 - VII. 各種吸著劑の脱色示性實驗式より計算したる脱色恒數
 - VIII. 活性白土の活性度の表示法
- 第2章 活性白土製造の最適條件
- I. 活性白土製造に好適なる原料土
 - II. 活性化土適なるは酸溶液なり
 - III. 活性化酸最適なる酸の種類及濃度
 - IV. 酸性の使用量活性化温度及活性化時間
 - V. 乾燥温度（賦活温度）
 - VI. 硫酸に依る活性化の最適條件
- 第3章 活性白に原料土の撰擇と活性化の機構
- I. 活性白に原料の撰擇
 - II. 活性化機構の考察
- 第4章 活性白土の諸性質
- I. 吸油價
 - A. 吸油量の測定

B. 測定結果

Ⅱ. 活性白土の一般的性質

第5章 活性白土製造に関する工業的考察

Ⅰ. 酸性白土の需給と市價

Ⅱ. 活性白土の需給と市價の關係

Ⅲ. 活性白土製造の經濟的最小工業單位

Ⅳ. 活性白土製造原料に就て

Ⅴ. 活性白土製造装置に就て

Ⅵ. 活性白土製造の工場生産原價

Ⅶ. 鹽酸回收を伴ふ活性白土製造の工業的考察

第6章 活性化廢液の利用

Ⅰ. 活性化廢液の成分

Ⅱ. 回收鹽酸量とアルミナ收量

Ⅲ. 工業的考察

Ⅳ. 硫酸に依る活性化廢液の利用

第5編 結論

Ⅰ. 酸性白土屬粘土の本體に就て

(1) X線研究結果

(2) 顯微鏡研究結果

(3) 熱天秤に依る研究結果

(4) 定量分析と綜合實驗式

(5) アルカリ溶液に對する溶解度の測定

(6) 酸に對する溶解度の測定

(7) 酸性白土屬粘土の本體

Ⅱ. 酸性白土屬粘土の酸性機構の考察

(1) 指示薬に對する反應と白土の酸性度

(2) 中性鹽溶液處理に依る溶出成分と酸性度に及ぼす諸條件の影響

(3) 中性鹽溶液のカチオンの減少量と溶出成分量

(4) 酸性白土中のアルミニウム化合物と白土本體より酸性の考察

(5) 白土の酸性度の増減性と人工珪性ゲルの酸性度に就て

(6) 高温度に於ける酸性白土——中性鹽系の固相加熱反應

(7) 白土の酸性に關聯する其他の事項

(8) 白土酸性機構の考察

Ⅲ. 酸性白土屬粘土の諸作用

(1) 酸性白土屬粘土の吸著脱色作用

(i) 各種吸著剤の新吸著示性式と吸著力法定測

(ii) 石油類に對する吸著脱色作用

(iii) 油脂類に對する吸著脱色作用

(iv) 鹽基性色素水溶液に對する脱色作用と石油類に對する脱色作用

(2) 氣體吸著作用

(i) 純粹氣體の吸著作用

(ii) 溶劑蒸氣の吸著作用

(3) 呈色反應

(i) 酸化酵素の酸化作用

(ii) 肝油類市販ビタミンA其他に對する呈色反應

(iii) カロチンに對する呈色反應

(iv) 棕櫚油のカロチンに對する呈色反應

(4) 吸濕・脱水作用

(i) 水に對する吸濕熱

(ii) 脱水作用

(5) 重合・縮合作用

(i) テレピン油並にαビネンに對する重合熱

(ii) 石炭酸とフォルマリン縮合に對する促進作用

(iii) アセチレンガスの重合作用

(6) 熱分解作用

(i) 大豆油より石油系炭化水素の生成

(ii) 重質油の熱分解作用

(7) 加水分解作用

(i) エステル類の加水分解作用

(ii) 蔗糖の轉化作用

(iii) 澱粉の糖化作用

Ⅳ 活性白土に關する研究

(1) 各種吸著剤の脱色示性實驗式と活性白土の活性度の表示法

(2) 活性白土製造の最適條件

(3) 活性白土原料土の撰擇と活性化の機構

(4) 活性白土の諸性質

(5) 活性白土製造に關する工業的考察

(6) 活性化廢液の利用問題

(完)

[Abstracts From Original Papers]

Preparation of Aluminous Cement from Aluminium Phosphate Ore (II)

By Kei-ichi Akiyama

In the present report the author noted about the larger scale experiment of preparing aluminous cement from aluminium phosphate ore. This experiment was carried out at the Kōriyama Work of Nippon Chemical Industry Co.

The analyses of the raw materials are given in Table I.

Table 1—Analyses of raw materials (%)

Name		Ign. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅
Al-phosphate ore A' ₂		—	6.23	22.50	8.80	5.67	37.50
Ca-phosphate ore C ₆		7.22	5.64	14.92	4.18	36.34	31.70
Lime stone	C ₇	44.30	0.40	—	0.44	55.30	—
Cokes	C ₀ -1	70.20	16.30	6.03	5.96	1.71	—
Quarzite	S-1	—	97.50	—	—	—	—

Table 2—Mixing ratio of raw materials

Furnace No.	Date	Al-phosphate	Ca-phosphate	Lime stone	Cokes	Quarzite
A (6)	6.24—7.1	100	150	—	50	—
A (6)'	7.2—7.11	100	100	20	50—44	—
C (9)	6.25—7.16	100	—	44	27—23	—
D	6.17—7.15	100	10	—	29—30	13—14

The electric furnaces used were of ordinary single phase type for manufacturing phosphorus.

The slags obtained contained silica more than 15 %, owing to the impurities of aluminium phosphate ore and cokes.

Table 3—Analyses of slags (%)

Furnace No.	Date	Sample No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	Evaporation modulus of P ₂
A (6)	6.30	A-7	15.98	36.81	0.50	38.33	7.15	80
A (6)'	7.6	A-13	15.50	33.01	1.63	45.26	3.02	91
A (6)'	7.7	A-14	16.53	30.12	4.19	45.31	2.75	92

A (6)'	8.8	A—15	16.40	33.71	0.74	45.40	3.45	90
A (6)'	7.9	A—16	14.77	31.01	6.13	43.10	4.01	88
C (9)	6.28	C—4	21.01	34.82	2.31	40.37	0.52	99
C (9)	6.29	C—5	20.97	35.17	0.82	41.53	tr	100
C (9)	7.2	C—7	16.54	29.83	4.90	43.57	1.54	95
C (9)	7.6	C—11	17.72	34.30	3.06	45.37	3.98	88
C (9)	7.7	C—12	15.62	32.48	2.73	45.42	1.12	97
C (9)	7.8	C—13	18.61	30.88	2.76	44.03	1.23	96
C (9)	7.9	C—14	15.76	32.50	3.06	45.58	3.12	91
D	7.7	D—14	40.50	39.71	1.03	17.52	1.51	96

The author confirmed that the evaporating phosphorus in these basic composition is not so much difficult.

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

Studies on Japanese Grauwolite

Kan-ichi Tanahashi

The samples of Grauwolite studied in this paper, have been produced from several localities in the Prefecture of Yamagata. And they may be regarded as representatives of Grauwolite in Japan. They are classified into two forms that is sandstone and shale. And they were compared with Japanese acid clay. The importance of Grauwolite in industrial practice is based mainly upon its peculiar property of base exchange. And this capacity is increased by the treatments of high pressure and alkali.

The increased capacity has been measured in terms of the amount of Ca removed from a CaCl_2 solution.

The results of these studies are as follows: physical properties:

appearance:

Pale or dark green, efflorescent and non-plastic.

True specific gravity:

sand stone	2.4
shale	2.6

(they are smaller than Japanese acid clay)

The rate of porosity:

sand stone	43.5%
shale	36.5%

(they are smaller than Japanese acid clay)

Adsorption power:

The rate of decolourization of both sandstone and shale are far smaller than Japanese acid clay.

The results of observation by microscope and X-ray:

The realform of Grauwolite is complicated crystalline mineral and many kinds of impure crystalline or non-crystalline minerals have been found in it.

Chemical properties;

The results of analyses:

	sandstone			shale		
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Igni. loss	7.38	6.69	6.49	5.73	6.15	7.69
H ₂ O%						
SiO ₂ %	58.35	56.77	60.88	68.07	64.79	61.54
Al ₂ O ₃ %	15.43	16.05	9.47	3.96	2.74	7.36
Fe ₂ O ₃ %	7.95	8.52	10.76	11.40	14.71	11.77
FeO%	0.87	1.18	2.85	3.92	4.54	2.90
CaO%	3.86	4.08	3.43	0.69	0.54	1.68
MgO%	1.58	1.93	1.73	2.32	3.11	2.50
K ₂ O%	1.96	1.35	2.64	2.66	2.95	2.14
Na ₂ O%	2.46	2.78	1.86	1.31	0.87	1.73
TiO ₂ %	tr.	tr.	tr.	non	tr.	tr.
MnO%	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	non
P ₂ O ₅ %	0.02	0.14	0.09	0.05	tr.	0.05
NiO%	0.61	0.36	0.14	0.37	0.20	tr.
Total%	100.47	99.85	100.16	100.44	100.61	99.91

Synthetic experimental formula:

sandstone $R_2O.5(RO.R_2C_3)16SiO_2$

shale $R_2O.5(RO.R_2O_3)20SiO_2$

$RO=FeO+MgO+CaO$

$R_2O_3=Fe_2O+Al_2O_3$

$R_2O=K_2O+Na_2O$

The action with a neutral salt:

By a neutral salt solution, the Ca and Mg are exchanged with the cation of the neutral salt and dissolved into the solution. This is the exchange adsorption phenomenon. It is questionable that these calcium and magnesium must be regarded as the elemental components of Grauwacke, but there is no doubt that these in Grauwacke are unstable at least chemically.

The action with acid and alkali:

Almost every principal components of Grauwacke are dissolved by acid and alkali, and as the residue still remains unchanged in the physical and chemical properties, it is considered that a part of the components of Grauwacke is in a colloidal state. But the amount of dissolved MgO, Fe₂O₃, FeO, and SiO₂ is comparatively large.

Therefore, it is no doubt that both sandstone and shale have these impurities.

The rate of dehydration by heat:

sandstone		shale	
Temp. °C	Ignition Loss	Temp. °C	Ignition Loss
50	2.70%	50	1.35%
100	6.47%	100	2.78%
200	7.05%	200	3.36%
300	7.52%	300	4.12%
400	9.72%	400	5.59%
500	11.63%	500	8.20%
600	12.25%	600	9.77%
700	12.48%	700	11.14%
800	12.57%	800	11.45%
900	12.66%	900	11.67%
1000	12.95%	1000	11.90%

Effect of pressure and alkali on base exchange of Grauwacke:

press. in atm.	temp. in °C	time in hr.	conc. of NaOH solution.	% of base exchange of CaCl ₂ solution.	
				sandstone	shale
1	50	3	10%	5.04%	4.52%
"	"	"	30%	5.14%	4.88%
10	170	"	10%	5.26%	5.69%
"	"	"	30%	5.37%	6.07%
30	220	"	10%	5.32%	5.73%
"	"	"	30%	5.76%	5.35%
50	250	"	10%	5.52%	5.44%
"	"	"	30%	5.64%	5.86%
sandstone, original ore				4.03%	
shale, "				3.92%	
G. Purelite (commercial water softener)				5.33%	
Japanese acid clay, original ore				3.15%	
"				treated 30% NaOH 10atm. 170° C 3hr.	
"				4.46%	
"				treated 30% NaOH 50atm. 250° C 3hr	
"				4.02%	

Studies on Mobile Oil (Report III)

Regeneration of Waste Oil by Japanese Acid Clay (Part I)

by

Shinji Shoji & Tsuneta Yamaguchi

In succession to the previous study (This Journal, 1937, 14, No.3, 53) the authors studied on the regeneration of waste auto-mobile oil.

The results obtained may be summarized as follows:

1. The waste oil contained a vast amount of gasoline, asphalts and carbonaceous precipitates, but it could be regenerated easily by vacuum distillation.
2. The quality of the regenerated oil was not inferior to that of the original oil.
3. The regenerated oil which was refined with a small amount of Japanese acid clay showed to be of a better quality than the original oil.

(The Tokyo City Technical Research Laboratory)

〔雜 報〕

寄 贈 圖 書

東京工業試験所報告	第 32 回	第 8~14 號	東京工業試験所
大阪工業試験所報告	第 18 回	第 7~9 號	大阪工業試験所
九州帝國大學工學部紀要	第 12 卷	第 5 號	九州帝國大學工學部
東京工業大學學報	第 6 卷	第 10~12 號	東京工業大學
臺灣總督府中央研究所工業部報告	第 190~193 號		臺灣總督府中央研究所
海軍燃料廠研究實驗成績報告	第 124, 125 號		海軍燃料廠
工業化學雜誌	第 40 編	第 10~12 號(歐文共)	工業化學會
日本化學會誌	第 58 帙	第 9~12 號(歐文共)	日本化學會
理化學研究所彙報	第 16 輯	第 10~12 號	理化學研究所
化學工業時報	第 10 卷	第 41~53 號	化學工業時報社
セメント界彙報	第 355~358 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 50 號		同 會
セメントコンクリート古書	第 28, 31 號		同 會
電 氣 化 學	第 5 卷	第 10~12 號	電氣化學協會
石 油 時 報	昭和 12 年	第 10~12 號	石油時報社
色 材 協 會 誌	第 11 卷	第 9, 10 號	色 材 協 會
染 織	第 113~116 號		染織文化社
ペ イ ン ト	第 90 號		東亞ペイント製造株式會社
染料塗料工業藥品新報	第 314~316 號		染料塗料工業藥品新報社
塗 工 の 魁	第 428~433 號		塗工之魁新聞社
小川香料時報	第 10 卷第 10~12 號	第 11 卷第 1 號	小川商店
纖維素工業	第 13 卷	第 10~12 號	纖維素協會
帝國人タイムス	第 12 卷	第 10~20 號	帝國人造絹絲株式會社
日本蠶糸總覽	第 8 卷	第 10~12 號	蠶糸科學研究所
日本農藝化學會誌	第 13 卷	第 10~12 號	日本農藝化學會
農 學 研 究	第 28 卷		大原農業研究所
日本護謄協會誌	第 10 卷	第 10~12 號	日本護謄協會
化 學 評 論	第 3 卷	第 10~12 號	化學評論編輯部
科學と工業	第 12 卷	第 10~12 號	大阪工研協會
プラスチック工業	第 6 卷	第 9~11 號	同 會

農 村 工 業	第 4 卷	第 11,12 號	農村工業協會
寫 眞 新 報	第 47 卷	第 11,12 號	淺 沼 商 會
自然科學と博物館	昭和 12 年	第 10~12 號	東京科學博物館
レーヨンエーヂ	第 5 卷	第 10~12 號	レーヨンエーヂ社
印刷タイムス	第 16 卷	第 10,11 號	小 倉 正 照 氏
舍 密	第 3 卷	第 10~12 號	舍 密 社
臺灣技術協會誌	第 1 輯	第 526 號	臺灣技術協會
纖維工業學會誌	第 3 卷	第 10~12 號	纖維工業學會
纖維文獻集	第 5~8 號		纖維文獻刊行會
治 療 藥 報	第 423~425 號		三共株式會社
化 學 機 械	第 2~4 號		化學機械協會
染料と藥品	第 19		タール化學同業會
燃料問題資料	第 6~8 號		燃料問題研究所
電氣試驗所研究報告	第 411,412		電 氣 試 驗 所
研 究 報 告	第 三 輯		旭硝子工業獎勵會
大陸科學院研究報告	第 1 卷	第 9~12 號	大 陸 科 學 院
大陸科學院要覽	(1937 年度)		同 上
學 術 報 告	第 3 號		名古屋高等工業學校
Annali di Chimica Applicata vol. 27 Fasc. 7, 9			Associazione Italiana di Chimica
Chemical & Metallurgical Engineering Year 1937, 9~11.			應用化學科第 17 回卒業生寄贈
Franklin Institute vol. 224 Nr. 3~5.			The Franklin Institute of the State of PA
Industrial & Engineering Chemistry vol. 29 No. 10~12.			The American Chemical Society

住 所 移 轉 (昭和 12 年 11 月名簿編輯以後)

第 2 回	荒 木 宗 策	大阪府吹田町糸田町 3294
第 3 回	高 崎 半 平	富國セメント株式會社葛生工場
第 4 回	奥 川 敏 藏	東京電氣株式會社
第 7 回	内 山 保 壽	東京市下谷區上野櫻木町 17
第 8 回	神 谷 香 一	東京市瀧野川區上中里 182
第 11 回	照 井 總 治	横濱市神奈川區白幡町 587
第 15 回	西 本 勇 吉	大阪府三島郡富田櫻ヶ丘 154 の 7
	興 津 精 二	滿洲帝國撫順市南大街南寮
第 17 回	池 田 泰 三	東京バームチット商會 東京市蒲田區御園 1 の 24 太眞川莊内
	大 久 保 美 夫	東京市麴町區三番町 20 の 1

前 號 目 次 (昭和 12 年 11 月發行第 33 號)

報 文

- 秋山 桂一 : 燐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 Ore 34

- Jiro Kajima** : On the Action of Carbonic Acid on Aqueous Solutions of Sodium Aluminate. (2) 40

- Sutezo Oguri, Munee Takei** : Absorption Spectra of Lignin Solutions of Bamboo 37

雜 報

(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 13 年 2 月 27 日 印 刷

昭和 13 年 2 月 28 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

東京市淀橋區早稻田大學
理工學部應用化學教室内

早稻田應用化學會

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

理學博士 芝 龜 吉 譯

プランク熱力學

菊判横組三八六頁 クローズ装函入 定價 四・五〇 送料・三三

新刊

ドイツ理論物理学の碩學マクス・プランク教授の盛名は量子論の先驅者として、又眞摯な合理的實證的科學精神の具有者として我が國にも普く知られてゐる。茲に新に譯出せられた“Vorlesungen über Thermodynamik”は數ある教授の著書のうち最も精彩ある力作とせられ、一九世紀末初版刊行以來數回に亙る嚴格な改訂を経て、熱力學解説の定本として廣く學界に認められてゐるものである。その平明にして而も嚴正な「科學的」解説に接する時我々は群書に於て知り得ない斯學眞理の内奥に導かれ、廣大な學的視野を惠まれる。就中、熱力學の第一、第二法則の卓拔無比な解明に至つては、從來我が國に行はれた平板的解釋の卑俗性を見事に超克し、眞理のまことの理解に味到せしめるものとして本譯書刊行の意義を一段と加重するものである。尙、譯者芝博士が我國に於ける數少い熱力學研究者として重んぜられる學徒であり、その苦心の譯業が原著の内容を正しく傳へて餘す處なきは、改めて茲に告げる迄もないであらう。

目次 第一篇 基礎的事項及び定義 溫度 分子量 熱量 第二篇 熱理論の第一主則 一般説明 均質系への應用 不均質系への應用 第三篇 熱理論の第二主則 緒論 證明 一般的の推論 第四篇 特殊な平衡狀態への應用 均質系 種々の聚合狀態にある系 任意に多くの獨立成分からなる系 氣態體系 稀薄溶液 エントロピーの絶對値、Nernst の定理 附録 舊版に於ける第二主則の證明

東京神田
一ツ橋

岩波書店

振替東京
二六二四〇