

早稻田應用化學會報

第15卷 第4冊 昭和13年10月發行 第37號

報 文

- 山口榮一・山田元四郎 : 油類媒質内還元觸媒の研究(第3報)
蟻酸=ッケル法による油脂の水素添加に於ける油脂の逐次添加の影響 1
- 山口 恒太 : 稀釋に因る潤滑礦油の性狀變化に關する研究(第2報)
粘度—稀釋曲線と粘度—溫度曲線 5
- 小栗捨藏・小倉達郎・武井宗男 : 斑芝綿の分析 10
- 秋山 桂一 : 磷酸礬土鑛よりアルミナセメントの製造に關する研究(第3報) 15

講 義

- 小栗 捨藏 : 日本紙の科學 18
- 宇野 昌平 : 煨燒法による磷酸質肥料の製造 25

Abstracts From Original Papers

1. Eiiti Yamaguti, Motoshiro Yamada : Studies on the Catalysts prepared by the Thermal Decomposition of Metallic Compounds Suspended in Oily Medium (Part 3.) Influence of Successive Addition of Fresh Oil during the Course of Hydrogenation of Soy bean Oil by Formate Process..... 34
2. Tsuneta Yamaguchi : Studies on the Change in Property of Mineral Lubricating Oil By Dilution (The 2nd Report), Viscosity-Dilution Curve and Viscosity-Temperature Curve..... 36
3. S. Oguri, T. Ogura, M. Takei : Studies on Red Silk Cotton 36
4. Kei-ichi Akiyama : Preparation of Aluminous Cement from Aluminium Phosphate Ore (3) 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内(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
監 事	竹内榮次
評 議 員	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 村井資長 武井宗男 (以上教室側) 山澤松男 原達一 稲田勇太郎 石川三郎 高木外次 岸文雄 坂田誠 佐野龍二郎 杉浦喬造 福島信之助 高木暢太郎 宮本五郎 神原周 栗田茂晴 大坪義雄 鹿島次郎 澤山源太郎 村田卓 安生信平 水谷策平 田中良雅 川崎平衛 棚橋幹一 坂口孝 春日井佐太郎 中村功 (以上卒業生側) 橋爪惟公 佐藤信夫 入江卓 桂登 御所讓吉 安倍通夫 印藤英次郎 多久正臣 竹川裕淑 秋山悌四郎 (以上學生側)
庶務委員	秋山桂一 橋爪惟公 御所讓吉 多久正臣
會計委員	村井資長 佐藤信夫 桂登 印藤英次郎
編輯委員	宇野昌平 武井宗男 入江卓 安倍通夫 竹川裕淑

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。猶は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), 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(水素イオン濃度), mmHg(水銀柱ミリメートル), V(ヴォルト), A(アンペア), cal(カロリー), °C(攝氏度)。

原稿送附先： 東京市淀橋區早稻田大學理工學部應用化學科教室内本會編輯宛

早稲田應用化學會報

第15卷 第4冊 昭和13年10月 第37號

〔報 文〕

(早稲田大學理工學部應用化學科研究室) (昭和13年9月21日受理)

油類媒質内還元觸媒の研究 (第3報)

蟻酸ニッケル法による油脂の水素添加に
於ける油脂の逐次添加の影響

山口 榮一・山田元四郎

油脂の水素添加に於て精製せる原料を用ひ溫度、壓力、反應物混和の程度、觸媒の種類、觸媒濃度等一定せる場合に於ても反應速度は單に二重結合濃度のみの函數に非ず。各脂肪酸基に於る二重結合の位置、其相互の位置的關係、炭素數等の差異に基き反應は階段的乃至選擇的に進行するのみならず、中間物生成量の消長の影響を受くるを以て、反應速度を單純なる關係にて表はし得ざるは明なり。されど觸媒濃度、反應物混和の程度等が適當なる時は略と一次反應式に順應するが如く見ゆる場合あり。

本報は蟻酸鹽法による大豆油の水素添加に於て Ni として 0.12% 以上の含銅蟻酸ニッケルを加へたる場合は一次反應式に略順應する如く見ゆるも 0.06% の場合は「速度恒數」が反應の進行と共に減退する事を述べ、次で水素添加の進行中に於て更に大豆油を追加したる場合の影響を観察し、大豆油と硬化油との混合物は同じ沃素價の硬化油より水素添加し易き事を述ぶるを目的とす。

實驗第 1, 一次反應式に略と順應する場合の例

(1) 反應壺は上下兩端半球形の直立圓筒にして外徑は約 4.5cm なり。上部に水素導入管と溫度計挿入口を有す。溫度計は下面を木栓にて被覆せるゴム栓を附し挿入口を密閉す。此反應壺を上下に毎分 280 回 2.5cm の振幅にて振盪す。大豆油 45.0g, 含銅蟻酸鹽 0.33g (大豆油に對し Ni, Cu 各と 0.12%) を反應壺に入れ, 1mm 以下の水素壓下に 200° に 30 分間排氣振盪しつゝ加熱し觸媒を生成せしめ次で水素を導入し吸收水素量により反應を追跡せり。反應の初期に於ては反應熱著しき爲熱氣浴の溫度調節器を加減し油温 (200°) の維持に努めたり。又水素の總吸收量は最終果成物の沃素價により對檢せり。

時 間 (分) t	0	30	60	90	120	150
沃 素 價 $a-x$	137.0	62.6	30.9	14.2	6.2	2.9
$\left(\frac{1}{t} \log_{10} \frac{137}{a-x}\right) \times 10^3$	—	11.3	10.8	10.9	11.2	11.1

(2) 大豆油 30.6g 含銅蟻酸鹽 0.22g 振盪毎分 280 回, 其他すべて (1) と同じ, 油に對して Ni, Cu は各と 0.12%

時間 (分)	t	0	20	30	40	50	60	80
沃素價	$a-x$	137	63	45	30	19	11	5
	$\left(\frac{1}{t} \log_{10} \frac{137}{a-x}\right) \times 10^3$	—	17	16	17	17	18	18

以上は一次反應式に順應するが如く見ゆる場合の例なるが、反應の進行と共に一次式の要求する値より偏差大なる場合あり。

實驗第 2, 一次式に順應せざる場合

(1) 大豆油 30.0g 單鹽蟻酸ニッケル 0.24g (大豆油に對し Ni として 0.25%), 分解溫度 230°, 分解時間 30 分, 反應溫度 230°, 上下振盪毎分 280 回, 振幅 2.5 cm.

時間 (分)	t	0	60	120	180	240	300
沃素價	$a-x$	137.0	67.7	30.3	11.3	7.1	4.1
	$\left(\frac{1}{t} \log_{10} \frac{137}{a-x}\right) \times 10^3$	—	5.12	5.47	6.03	5.4	5.1

(2) 大豆油 30.0g 單鹽蟻酸ニッケル 0.24g (大豆油に對し Ni として 0.25%) 分解溫度 230°, 分解時間 30 分, 反應溫度 180° 上下振盪毎分 280 回, 振幅 2.5 cm.

時間 (分)	t	0	15	30	60	90	120
沃素價	$a-x$	137.0	111.3	83.9	67.6	59.6	52.5
	$\left(\frac{1}{t} \log_{10} \frac{137}{a-x}\right) \times 10^3$	—	6.0	7.1	5.1	4.0	3.4

前 2 例に示す如く 0.43k の値は反應の初期に於ては増加し次で減少す。單鹽蟻酸ニッケルの場合は前述の分解條件にては充分に活性ニッケルを生ぜず反應中水素又は加熱の作用により活力を更に増加し得るものとも考へらる。又冒頭已述の影響も關與し居るべし。

(3) 大豆油 30.0g 含銅蟻酸鹽 0.11g (大豆油に對し Ni, Cu 各 0.06%) 分解溫度 200°, 分解時間 30 分, 反應溫度 200° 振盪條件同前。

時間 (分)	t	0	33	60	90	120	150
沃素價	$a-x$	137.0	71.3	46.8	31.6	19.2	12.3
	$\left(\frac{1}{t} \log_{10} \frac{137}{a-x}\right) \times 10^3$	—	8.6	7.8	7.1	7.1	7.0

含銅蟻酸鹽の場合は已述の分解條件にて充分活力大なる觸媒を形成するものと思惟し得べし。實驗第 1 に比し觸媒濃度小なる爲原料殊に水素の含有不純物の影響著明に表はるるものとも思惟し得べし。されど主として蟻酸鹽調製の際過剩蟻酸量大なる時常にかゝる傾向を示せり。

更に觸媒濃度を減少すれば 0.43k は反應の進行と共に更に減少す。

(4) 大豆油 45.0g 含銅蟻酸鹽 0.11g (大豆油に對し Ni, Cu 各 0.038%) 振盪毎分 280 回, 振幅 2.5 cm。分解反應兩條件は (3) と同じ。

時間 (分)	t	0	30	60	90	120	150
沃素價	$a-x$	137.0	73.0	56.4	42.1	31.2	23.7
	$\left(\frac{1}{t} \log_{10} \frac{137}{a-x}\right) \times 10^3$	—	9.1	6.4	5.7	5.4	5.1

實驗第 3 油脂逐次追加の影響 凡て含銅蟻酸鹽 (Ni:Cu 1:1) を用ひ分解溫度 200°, 分解時間 30 分, 反應溫度 200° とし, 又振盪は毎分 280 回, 振幅 2.5 cm なり。油脂追加に當りては所定反應時間後直ちに排氣しつつ冷却し, 油脂を追加し, 再び排氣しつつ加熱し 200° に達せる時直ちに水素を導入し反應を始めしむ。

(1) 大豆油追加試験 蟻酸鹽 0.11g 大豆油 15.8g (Ni 0.12%), 大豆油第 1 追加量 15.0g (Ni 0.06%となる), 同上第 2 追加量 15.0g (Ni 0.04%となる), 油量合計 45.8g

×比較試験 蟻酸鹽 0.11g, 大豆油 45.0g (Ni 0.04%)

時間 (分)	0	15	30	45	60	75	90
沃素	137.0	65.0	34.6	—	—	—	—
大豆油追加試験	第 1 回追加後	—	—	84.7	47.6	33.5	—
	第 2 回追加後	—	—	—	—	67.6	43.0
比較試験*	137.0	—	73.0	—	56.4	—	42.1

(2) 大豆油追加試験 蟻酸鹽 0.22g 大豆油 15.0g (Ni 0.25%), 大豆油第 1 追加量 16.9g (Ni 0.12%となる), 同上第 2 追加量 15.0g (Ni 0.08%となる) 油量合計 46.9g

×比較試験 蟻酸鹽 0.22g 大豆油 45.0g (Ni 0.08%)

時間 (分)	0	15	30	45	60	75	90
沃素	137.0	37.5	3.7	—	—	—	—
大豆油追加試験	第 1 回追加後	—	—	74.6	29.3	11.7	—
	第 2 回追加後	—	—	—	—	51.9	23.0
比較試験*	137.0	—	70	—	40	—	26

(3) 大豆油追加試験 蟻酸鹽 0.33g 大豆油 15.0g (Ni 0.37%), 大豆油第 1 追加量 15.0g (Ni 0.18%となる). 同上第 2 追加量 15.1g (Ni 0.12%となる), 油量合計 45.1g

×比較試験 蟻酸鹽 0.33g 大豆油 45.0g (Ni 0.12%)

時間 (分)	0	15	30	45	60	75	90
沃素	137.0	37.2	5.4	—	—	—	—
大豆油追加試験	第 1 回追加後	—	—	71.5	24.0	7.1	—
	第 2 回追加後	—	—	—	—	50.7	20.4
比較試験*	137.0	—	62.6	—	30.9	—	14.2

油脂の逐次的追加は比較試験の結果より夫々有利なる効果と見ふるを見る。但し主試験に於て油脂追加の前後に行へる排氣加熱は上述の試験に用ひたる含銅鹽の分解生成觸媒に對しては再生的賦活作用なき事を平行に觀察せり。

大豆油追加試験第 1 段に於る觸媒濃度は常に比較試験の場合の 3 倍なる故、前者の反應速度の大なるは明なるも第 3 段に於ては比較試験に於けると同濃度なるを以て第 3 段に於ける反應速度が大なる事は注目すべき事柄なり。

而して追加試験第 3 段初期に於る二重結合の分布が比較試験 60 分に於けるものより不平均なる事によりて、この現象を説明し得るものと思惟す。即ち追加試験第 3 段の混合油は大豆油 1 と硬化油 2 とより成り反應し易き大豆油を含める事が第 3 段に於る反應速度の大なる原因なるべし此説明の當否は容易に實驗的に檢證し得べきを以て後報に於て記述すべし。併せて追加回数増加の影響をも報告する豫定なり。

大豆油追加試験に於て各段反應時間を延長すれば追加の効果は減退乃至惡化する。此理由は明瞭なるが此に對する實驗結果は次の如し。

實驗第 4, 油脂の逐次追加に於る各段反應時間延長の影響

(1) 大豆油追加試験 蟻酸鹽 0.11 g 大豆油 15.6 g (Ni 0.12%), 第1 追加油量 15.0 g (Ni 0.06% となる), 第2 追加油量 15.0 g (Ni 0.04% となる) 油量合計 45.6 g

×比較試験 蟻酸鹽 0.11 g 大豆油 45.0 g (Ni 0.04%)

時間 (分)	0	15	30	60	75	90	120	135	150
沃素價	大豆油追加試験	137.0	62.3	28.7	3.3	—	—	—	—
	第1回追加後	—	—	—	69.1	33.8	22.7	8.8	—
	第2回追加後	—	—	—	—	—	—	51.1	31.2
比較試験*	137.0	—	73.0	56.4	—	42.1	31.2	—	23.7

}比較

(2) 大豆油追加試験 蟻酸鹽 0.33 g 大豆油 15.0 g (Ni 0.37%) 第1 追加油量 15.8 g (Ni 0.18% となる), 第2 追加油量 15.0 g (Ni 0.12% となる) 油量合計 45.8 g

×比較試験 蟻酸鹽 0.33 g 大豆油 45.0 g (Ni 0.12%)

時間 (分)	0	15	30	60	75	90	120	135	150
沃素價	大豆油追加試験	137.0	36.0	6.4	4.0	—	—	—	—
	第1回追加後	—	—	—	72.5	25.5	6.5	1.7	—
	第2回追加後	—	—	—	—	—	—	46.0	16.3
比較試験*	137.0	—	62.6	30.9	—	14.2	6.2	—	2.9

}比較

即ち各段反應時間大なる時は追加の効果は失はる。

總 括

(1) 蟻酸鹽法による大豆油の水素添加に於て反應條件適當なる時一次反應式に従ふ場合ある事を述べたり。

(2) 觸媒濃度の減少と共に反應時間に伴ふ「速度恒數」の減少は増大す。

(3) 一定量の油脂を水素添加するに當り之を數部分に分ち、逐次的に追加して行ふ場合と最初より全量を取りて行ふ場合とを比較し、前者の場合に於て各段に於る反應時間を必要以上に延長せしめざる時、前者は後者に比し反應時間を短縮し得る事を述べ(1)と矛盾する點に關し説明を與へたり。

(東京市役所技術試験所) (昭和 13 年 9 月 7 日受理)

稀釋に因る潤滑礦油の性状變化 に關する研究 (第2報)

粘度—稀釋曲線と粘度—溫度曲線

山口 恒 太

前報(本誌, 昭 13, 15, No. 3, 13)に於いて著者はモビール油の如き粘稠潤滑油を種々の輕質油で稀釋せる場合に於ける粘度の變化に就いて一般的に考察せる結果を述べ燃料油(輕油, 燈油, 揮發油)の様に極めて粘度の小なる油で稀釋した場合の粘度—稀釋曲線は粘度—溫度曲線に良く似てゐることを認めた。然らば粘度—稀釋曲線と粘度—溫度曲線とは果してどの様な關係にあるか, 換言すれば粘度—稀釋變化は粘度指數(Viscosity index)に影響されるかどうかと云ふ甚だ興味のある問題が残されてゐるわけである。

本報告は數種類の資料モビール油に於いてその粘度—稀釋曲線と粘度—溫度曲線とを比較對照せる結果である。尙, パラフィン系の油をパラフィン系はナフテン系の燃料油で稀釋せる場合及びナフテン系の油をパラフィン系或はナフテン系の燃料油で稀釋せる場合に於ける粘度の變化に就いては次報に於いて述べる豫定である。

實 驗 結 果

(1) 資料モビール油の粘度—溫度曲線

本實驗に用ひた資料モビール油は 30°C に於ける絶対粘度 2~3 にして産地を異にする次の5種類のものである。

資料符號	産 地	比重(30/4°C)	絶対粘度(30°C)	上記の資料油の各溫度に於ける粘度測定結果を第1表に示す。表中の粘度指數は Dean & Davis 兩氏の提案せる方法に依り算出せるもので表中の値は 30°C に於けるレッドウッド粘度を 100°C に於けるレッドウッド粘度で除したものである。
A	不 詳	0.9323	2.502	
B	米 國(加州)	0.9335	2.919	
C	" (不 詳)	0.8729	2.173	
D	" (ベンシルバニヤ)	0.8820	3.160	
E	露 國(バクー)	0.8982	2.773	

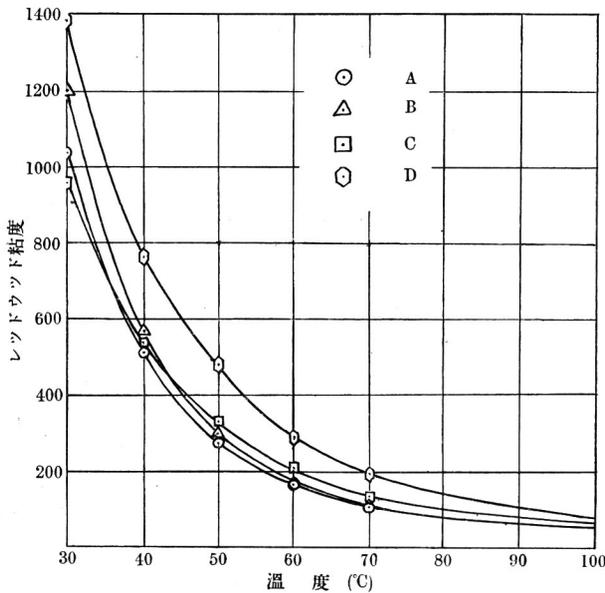
第1表 資料モビール油の各溫度に於ける粘度測定結果

測定溫度	レ ッ ド ウ ッ ド 粘 度				
	A	B	C	D	E
30°C	1033	1203	958	1383	1188
40°C	511	567	536	765	580
50°C	276	299	323	480	332
60°C	165	—	208	285	205
70°C	105	109	139	188	133

100°C	50	50	64	77	60
粘度指數	21	24	15	18	20

第1表の測定結果より粘度—温度曲線を求めてみると第1圖の如くなる。但し資料—Eは圖が不明瞭になるため省いた。

第 1 圖



上圖に示した粘度—温度曲線をみるに C 及び D は A 及び B に比較して温度による粘度の變化が緩慢である。

(2) 資料モビール油の粘度—稀釋曲線

稀釋用の燃料油としては燈油を用いた。その理由は揮發油で稀釋する場合は粘度測定時に於いて揮發に因る誤差が多く又實際に廢モビール油中に混入してゐるものは比較的高沸點分の重質油であつて著者の得た結果 (本誌, 昭 12, 14, No. 3, 21; 本誌, 昭 13, 15, No. 1, 21) に依ると 15°C の比重は 0.802, 0.824 で

あつて燈油の品質を示して居り斯様な點を考慮に入れて稀釋用としては燈油を用ひるのが最も適當であると考へたからである。

第 2 表 資料モビール油を燈油にて稀釋せる場合の粘度測定結果(測定温度30°C)

(I) 資料 A			
全容量に對する燈油の容量(%)	比 重	粘 度	
		レッドウッド(秒)	絶対粘度(ポイス)
0.0	0.9323	1033	2.502
5.7	0.9252	607	1.458
11.3	0.9187	386	0.818
22.3	0.9061	171	0.398
43.3	0.8810	65	0.126

(II) 資料 B			
全容量に對する燈油の容量(%)	比 重	粘 度	
		レッドウッド(秒)	絶対粘度(ポイス)
0.0	0.9335	1203	2.919
5.7	0.9275	657	1.582
11.3	0.9205	395	0.941
22.3	0.9074	173	0.399
43.4	0.8820	60	0.127

(III) 資料 C			
全容量に對する燈油の容量(%)	比 重	粘 度	
		レッドウッド(秒)	絶対粘度(ポイス)
0.0	0.8729	958	2.173
5.4	0.8703	634	1.432
10.7	0.8670	437	0.982
21.2	0.8610	222	0.490
41.8	0.8489	78	0.153

(IV) 資料 D			
全容量に對する燈油の容量(%)	比 重	粘 度	
		レッドウッド(秒)	絶対粘度(ポイス)
0.0	0.8820	1383	3.160
5.4	0.8790	888	2.028
10.9	0.8755	593	1.347
21.4	0.8684	317	0.641
42.0	0.8630	89	0.212

(V) 資料 E

全容量に對する燈油の容量(%)	比重	粘 度	
		レッドウッド (秒)	絶対粘度 (ポイス)
0.0	0.8982	1188	2.773
5.5	0.8938	692	1.606
11.1	0.8890	441	1.059
21.7	0.8805	207	0.466
42.4	0.8630	71	0.138

10.8	0.8636	401	0.897
21.4	0.8593	218	0.480
42.1	0.8393	78	0.152

以上第 2 表の測定結果より粘度—稀釋曲線を求めてみると第 2 圖及び第 3 圖の如くなる。

第 2 圖及び第 3 圖に示した粘度—稀釋曲線と第 1 圖に示した粘度—温度曲線とを對照してみると全く同じ傾向を示してゐる。即ち A 及び B に較べて温度による粘度の變化の少い C 及び D は稀釋による粘度の變化も亦少いことを示してゐる。

第 3 表 資料モビールを酒精 (20)—燈油 (80) 混合油にて稀釋せる場合の粘度測定結果 (測定温度 30°C)

(I) 資料 A

全容量に對する燈油の容量(%)	比重	粘 度	
		レッドウッド (秒)	絶対粘度 (ポイス)
0.0	0.9323	1033	2.502
5.7	0.9252	541	1.299
11.5	0.9187	326	0.774
22.5	0.9050	144	0.328
43.6	0.8789	56	0.101

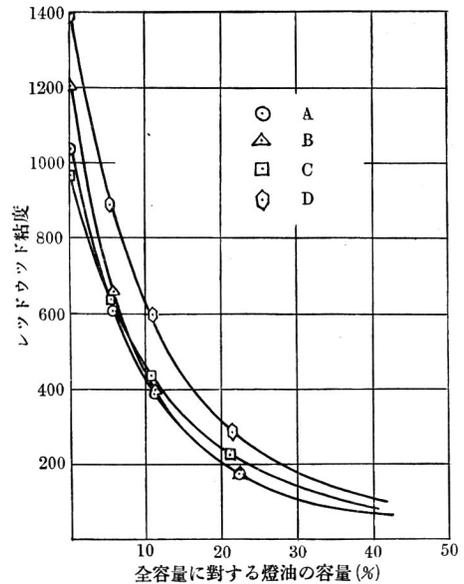
(II) 資料 B

全容量に對する燈油の容量(%)	比重	粘 度	
		レッドウッド (秒)	絶対粘度 (ポイス)
0.0	0.9335	1203	2.919
5.7	0.9268	589	1.417
11.5	0.9197	340	0.808
22.5	0.9060	144	0.328
43.9	0.8800	56	0.101

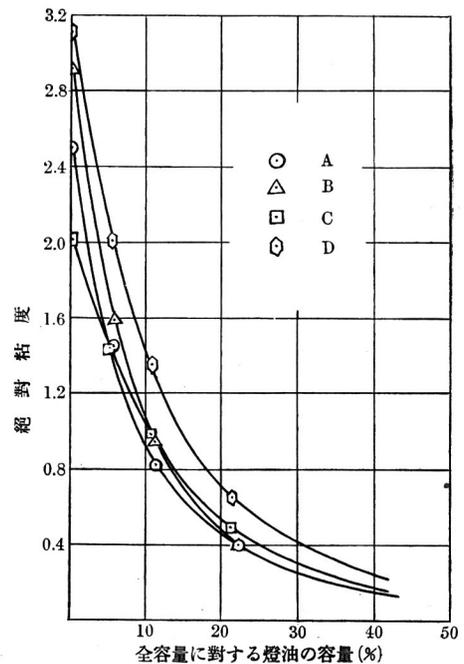
(III) 資料 C

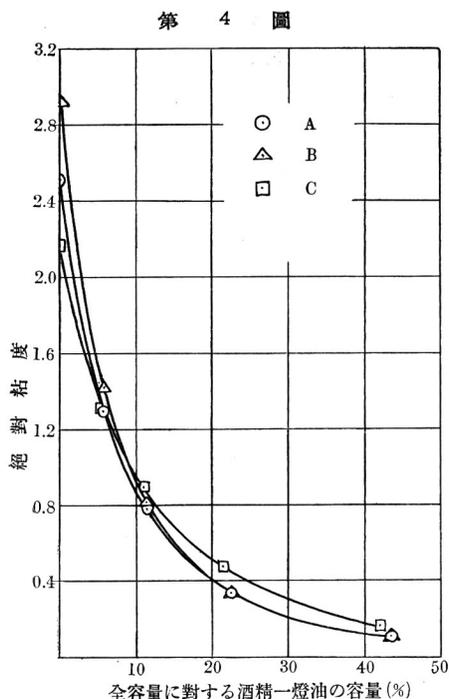
全容量に對する燈油の容量(%)	比重	粘 度	
		レッドウッド (秒)	絶対粘度 (ポイス)
0.0	0.8729	958	2.173
5.4	0.8681	584	1.315

第 2 圖



第 3 圖





第 4 圖で明らかである様に酒精—燈油混合油で稀釋した場合も燈油のみで稀釋した場合と全く同じ傾向を示してゐる。只この場合には粘度の變化が若干大きい様である。

實驗結果の考察

以上の實驗結果より資料モビール油の粘度—稀釋曲線と粘度—溫度曲線とは極めて密接なる關係のあること、即ち粘度指數の小なる油は大なるものより粘度—稀釋變化が小であることが定性的に明かにされたが果して粘度—稀釋變化は資料油の粘度指數によつてどの様に異なつてくるかと謂ふ疑問が残されてゐる。

第 3 圖及び第 4 圖より各資料油を一定量の燈油及び酒精—燈油混合油で稀釋せる場合の粘度及び粘度低下率を求めてみると第 4 表の如くなる。

第 4 表 資料モビール油を一定量の油で稀釋せる場合の粘度及び粘度低下率の比較表 (30°C)

(I) 燈油で稀釋せる場合

全容量に對する燈油の容量 (%)	A		B		C		D		E	
	粘 度 (ポイス)	粘度低下率 (%)								
0.0	2.50	—	2.92	—	2.17	—	3.16	—	2.77	—
5.0	1.54	38.4	1.72	41.1	1.47	32.2	2.11	33.9	1.72	37.9
10.0	0.96	61.6	1.06	63.7	1.03	52.5	1.40	55.7	1.12	59.9
20.0	0.45	82.0	0.48	83.5	0.53	75.6	0.70	77.8	0.52	81.2
40.0	0.14	94.4	0.14	95.2	0.17	92.1	0.24	92.4	0.16	94.2

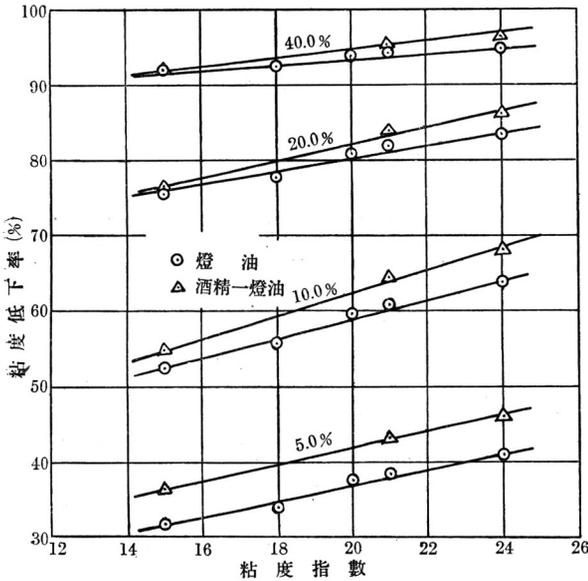
(II) 酒精 (20)—燈油 (80) で稀釋せる場合

全容量に對する酒精—燈油の容量 (%)	A		B		C	
	粘 度 (ポイス)	粘度低下率 (%)	粘 度 (ポイス)	粘度低下率 (%)	粘 度 (ポイス)	粘度低下率 (%)
0.0	2.50	—	2.92	—	2.17	—
5.0	1.42	43.2	1.58	45.9	1.38	36.4
10.0	0.88	64.8	0.98	68.2	0.96	54.9
20.0	0.40	84.0	0.0	86.3	0.51	76.5
40.0	0.12	95.6	0.11	96.3	0.17	92.1

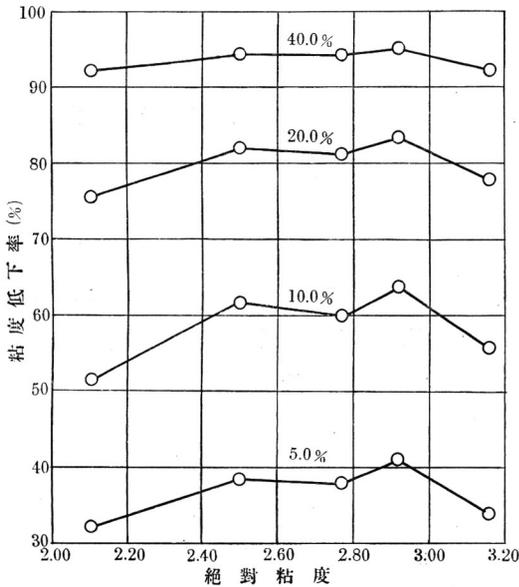
第 1 表、第 4 表より粘度指數と粘度低下率との關係圖を求めてみると第 5 圖の如くなる。

第 5 圖に示された様に資料モビール油の粘度指數と稀釋による粘度の低下率とは大體に於いて直線的關係があること即ち一定量の燈油亦は酒精—燈油混合油で稀釋した場合の粘度低下率は粘度

第 5 圖



第 6 圖



指數に對して正比例的に變化することが判る。

次に著者は前報(前出)に於いて種々の粘度の油を一定量の燃料油で稀釋した場合に一般的にみて被稀釋油の粘度が比較的に小さいもの即ち大體に於いて 0.5 ポイス以下の場合には被稀釋油の粘度の大小に依つて粘度低下率は著しく異なるが大略 1 ポイス以上のものになると粘度の大小は殆んど影響しないことを述べたがこれを再検討する意味で第 4 表より各資料油の 30°C に於ける粘度と粘度低下率との關係圖を求めてみると第 6 圖の如くなる。

第 6 圖によつて明らかな如く被稀釋油の 30°C に於ける粘度が大きく且つ接近してゐる場合には粘度低下率は粘度の大小には影響されない。即ち粘度の大きい油は小さい油に較べて粘度低下率は大きいとは限らず反つて小さいものもある。

之を要するに粘度-稀釋變化はその油の粘度指數と密接な關係があり兩者の間には正比例的關係がある。従つて稀釋による粘度の低下を少くする意味から云つても粘度指數の小なる油を選ぶことが得策であると考へる。

要 旨

30°C に於ける粘度の接近せる 5 種

類の資料モビール油に就きその粘度-温度曲線と燈油及び酒精-燈油混合油にて稀釋せる粘度-稀釋曲線とを比較對照せる結果兩者の間に極めて密接なる關係のあることを認めた。即ち温度による粘度の變化の小なる油は大なるものに較べて稀釋による粘度の變化も小さい、換言すれば粘度指數の比較的小なるものは稀釋による粘度の低下率も小さく且つ兩者の間には正比例的關係のあることを認めた。

附記：本研究に於いて工學士珠川慶二氏より御便宜を賜つた、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 13 年 9 月 15 日受理)

斑 芝 綿 の 分 析

小栗捨藏・小倉達郎・武井宗男

斑芝綿は斑芝樹の蒴果より得らるる淡黄色光澤ある綿又は羊毛状の物質にして「キワタ」又は木棉と呼ばれる事もあり學名 *Bombax malabaricum* DC と稱せらる。熱帯又は亞熱帯地方に多く生産せられ臺灣に於いては中南部の山野に自生するも栽培も簡單である。挿木又は播種に依つて繁殖せられ成長極めて早い。斑芝樹の蒴果は長楕圓形にして内部五隔壁を有し種子を包繞する纖維を内部に藏し其の蒴皮は極めて堅硬にして黒褐色を呈する。尙之が纖維は外觀極めて弾力性に富み光澤を有し且耐水性なる事を特徴とするを以つて其の利用の一段階として其の化學的分析を試みた。

I. 纖維の長さ及幅

斑芝綿纖維の長さは相當に長いため顯微鏡のみにては測定する事不能にして蟲眼鏡の助をかりて 100 本の纖維に就いて測定するに次の如し。

20~21mm	31 本
17~19.5mm	64 本
15~16.5mm	5 本

幅を測定する際は 55 本の纖維を顯微鏡に依り擴大シマイクロメーターを用ひて測定した。

0.01~0.03mm	7 本
0.03~0.04mm	45 本
0.04~0.08mm	3 本

以上を見るに纖維の長さに於いては 17~21mm 位の範圍にあり綿纖維の 20~40mm に比べて稍劣るも針葉樹、潤葉樹、藁等の纖維の 0.5~3mm に比べれば遙に長い値を示し幅に於いては大體 0.03~0.04mm の間にあり綿纖維及び針葉樹纖維の 0.02mm に比べて稍太い。

II. 分析結果

1. 水分

試料 1~2 gr を約 105°C の電氣恒温槽中にて恒量に達するに至らしめ水分の測定を行ふ。

試料番號	1	2	3
風乾試料 (gr)	1.3214	1.1264	1.4439
水分 (gr)	0.1500	0.1273	0.1604
" (%)	11.35	11.31	11.37
恒量に達する迄の時間(時)	6	6	9
平均 水分(%)		11.34	

2. 灰分

試料 1~2 gr を磁製坩堝に取り電氣爐中にて全く白色の灰を残すに至る迄熱し秤量し恒量とする。約 1~1.5 時間を要する。

試料番號	1	2	3
乾燥試料 (gr)	1.0102	1.0462	1.6382
灰 分 (gr)	0.2562	0.2662	0.4167
灰 分 (%)	2.55	2.54	2.54
	平均 2.54		

灰分は縮木材等の 0.2~1% に比べては遙に多量を含むが藁等に比れば少なくラミーの含有灰分と大體同程度と考へられる。

3. 有機溶剤抽出量

試料 1~2gr をアルコール、ベンゾール、及びアルコール、ベンゾール混合溶剤を用ひてソツクスレー抽出器にて 6 時間の抽出を行ふ。

試料番號	1	2	3	4		5
溶 剤	アルコール	ベンゾール	アルコール ベンゾール(1:1)	アルコール ベンゾール(1:2)		
乾燥試料 (gr)	1.1705	1.0011	1.2832	1.3669	1.5220	
抽出分 (gr)	0.0243	0.0167	0.0336	0.0374	0.0454	
〃 (%)	2.08	1.66	2.61	2.74	3.01	

上記の結果より見るにアルコール、ベンゾール混合溶剤に依る抽出量は木材等と略同程度である。

4. 窒素分

ケールダール法に依つて窒素をアムモニアとして定量した。(Kleeman; Z. Angew. Chem., 1921, 34, 627)

試料番號	1	2	
乾燥試料 (gr)	1.2907	1.0062	
窒素分 (%)	0.30	0.32	平均 0.31

一般植物體內に含まる窒素分は大體 0.1~0.3% であり依つて斑芝綿の含有量は大體に於いてこの範囲内にある。

5. ペントザン

試料 1~2gr を 12% 鹽酸 100cc と共にペントザン蒸溜用フラスコに入れ約 160°C の油浴にて加熱し蒸溜し溜出液 30cc を得る毎に 12% 鹽酸 30cc を加へて溜出液がアニン紙を赤色を呈せざるに至る迄蒸溜しフロログルシン溶液 (フロログルシン 10gr を 12% 鹽酸 1l に溶かす) を 50cc 加へ之に 12% 鹽酸を加へて全體を 400cc とする。之は 80°~85°C に約 2 時間熱し沈澱を沈下せしめて後ゲーヂ坩堝にて濾過し 100°C にて乾燥秤量する。

試料番號	1	2	
乾燥試料 (gr)	1.8494	1.1014	
沈澱重量 (gr)	0.4399	0.2656	
ペントザン (%)	23.83	23.63	平均 23.73

ペントザンは木質纖維に於いては 10~25% 含有するを普通とするが種毛纖維にして 23% 以上も含まれるは極めて稀にしてこの點斑芝綿の特異性が見られる。

6. リグニン

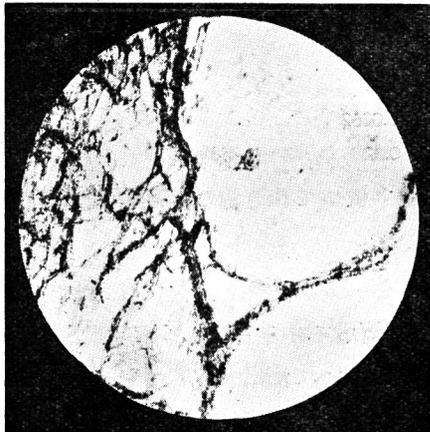
リグニンの定量法は硫酸法と混酸法とに依つて行つた。硫酸法、有機溶剤 (ベンゾール、アルコ

ール等容混液)にて浸出せる乾燥試料 1~2gr を 1l フラスコに取り 72% 硫酸 50cc 加へ一定時間放置後蒸留水にて 3% に稀釋し 2 時間煮沸しグーチ坩堝にて濾過し 105°C に乾燥し秤量し後之を灰化し其の重量を差引いてリグニン量とした。リグニン定量法に於いては硫酸の作用する温度並びに時間が重要な要素であつて本操作に於いては之等の條件を種々變へて施行した。

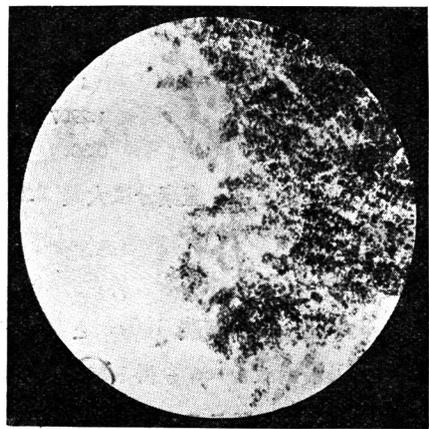
試料番號	1	2	3	4	5	6	7
乾燥試料 (gr)	1.3197	2.1827	1.0722	0.9560	0.7120	1.9966	1.6446
硫酸作用時間 (時)	24	48	72	72	72	72	9晝夜
硫酸作用温度 (度)	室温	室温	室温	室温	室温	0°C~2°C	4°C附近
リグニン (gr)	0.3053	0.4798	0.2172	0.2142	0.1456	0.4492	0.3426
リグニン (%)	23.13	21.82	20.26	22.40	20.45	22.49	20.86

試料 1 は顯微鏡下に之を検するに明に纖維の殘存せるを認め、2 の試料も又然り、試料 3 は顯微鏡下にては極めて均一なる視野を得る。試料 4 は 3% 硫酸に稀釋後其の煮沸を行はざるが爲に稍々高き値を示し試料 5 は纖維組織を全く認めず試料 6 は温度低き爲に硫酸の作用緩慢にして纖維が殘存せるを認めた。試料 7 は約 4°C の冷蔵庫中に放置し他に顯微鏡用試料を同條件下に置いて 48, 72, 96 時間後及び 6 日目, 9 日目に檢鏡し 9 日目に完全に纖維を認めざるに至つた爲に試料を取り出し後處理を施し定量を行つた。第 1 圖は試料 2 にして第 2 圖は試料 7 を顯微鏡にて示せるものである。

第 1 圖



第 2 圖



混酸法、試料約 1gr に硫酸 30cc を 0°C 附近にて作用せしめ三日放置後發煙鹽酸 30cc を加へ再び 2 日放置し前法同様に後處理を施して定量を行ふ。尙試料 1 に作用せしめたる硫酸は 72% にして試料 2 に作用せしめたるものは 65% である。

試料番號	1	2
乾燥試料 (gr)	0.8300	1.0024
リグニン (gr)	0.1652	0.2104
リグニン (%)	19.91	20.98

以上の結果より見るに硫酸法に於いて均一なる視野を有するリグニンを得るに至る時は其の量 20~21% の間にあり且混酸法に依つても大體同一の結果を得た。従つて 72% 硫酸を用ひて室温(この場合 10°C 内外)にてリグニンを定量するには少くとも 3 晝夜を要し尙低温に於いて 72%

硫酸及び發煙鹽酸の混酸を用ひて定量する際には 72% 硫酸のみにて 9 晝夜を要す可き所を 5 晝夜にて足りる事を見出した。

リグニンは綿に於いては殆んど零であり麻に於いても 5% 以下である事よりして斑芝綿はこの點木材に近く其の外観よりして極めて奇異の感を懐かざるを得ない。

7. 纖維素分

纖維素の定量は一般の鹽素法に依り (Dore; Ind. Eng. Chem., 1920, 12, 264) 試料はアルコール、ベンゾール等容混液に依り抽出乾燥を行へるものである。

試料番號	1	2	3	4	5	6
乾 燥 試 料 (gr)	1.0206	1.0650	0.6988	1.3146	1.3498	0.9680
1% NaOH 處理減量 (gr)	0.2940	0.2992	—	—	—	—
〃 (％)	22.38	22.18	—	—	—	—
全 纖 維 素 (gr)	0.5539	0.5787	0.3556	0.7748	0.7962	0.5715
〃 (％)	54.20	54.50	55.75	59.72	58.50	59.95
α 纖 維 素 (gr)	—	—	0.3042	—	—	—
〃 (％)	—	—	43.44	—	—	—

試料 1~3 は何れも 1% 苛性ソーダ處理を行つて後鹽素處理を施せるものであつて 4~6 の試料はこの操作を行はなかつた。1% 苛性ソーダに依る減量が 22% もある事はペントザンの量多き事よりも推察される所であるが 1% NaOH に依つて抽出せる試料とせざる試料とでは全纖維素に於いて約 4% の差を示すと云ふ事は鹽素法に依る定量がペントザン多き試料に於いては尙ペントザンを多く殘存する事を意味して居る。

III. 膨潤状態の觀察

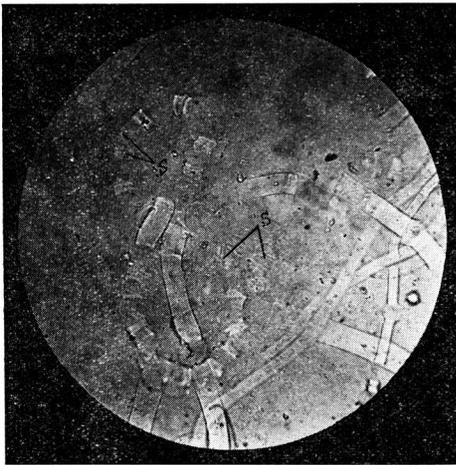
中野美知磨氏 (織工昭和 4 年以降) は弱ザントゲネーションに依る纖維の膨潤状態に就いて研究し纖維の膨潤には連球狀膨潤並びに螺旋狀膨潤とがあり前者は纖維内部の膨潤であり後者は主として纖維外表皮に起るものである事を述べ一般に纖維は精製する程螺旋狀膨潤を起し易く不純物を多く含む程連球狀膨潤を起し易い事を見出された。著者等は斑芝綿に關し次の如き實驗を行ひ其の膨潤状態を觀察した。

前 處 理	18% 苛性ソーダ處理	二硫化炭素處理	膨 潤 状 態
ベンゼン, アルコール混液にて 3 時間浸出	18% 苛性ソーダ處理は 10 分, 20 分, 30 分, 1 時間 2 時間と變化せしめた。	二硫化炭素氣流中に 1 日 2 日 3 日と放置し又二硫化炭素液中に 8 時間, 24 時間と浸漬す。	何れの場合も膨潤起らず。
ベンゼン, アルコール浸出後 1% 苛性ソーダにて 1 時間加熱處理する。	同 上	同 上	同 上
ベンゼン, アルコール浸出後 10% NaOH にて常温にて 16 時間放置する。	同 上	同 上	同 上
ベンゼン, アルコール浸出後 10% NaOH にてオートクレーブ中に 140° ~ 160°C に加熱 4 時間, 次に水洗後飽和鹽素水にて 0°C に 30 分處理し	18% 苛性ソーダにて 1 時間處理する。	二硫化炭素氣流中に 16 時間處理する。	外見ビスコース状となりたるものに一滴の水を加へて觀察するに連球狀膨潤を認めた。之は第 3 圖参照。

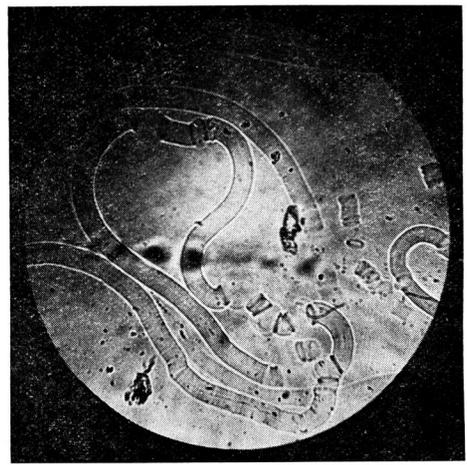
水洗し 0.1% $KMnO_4$ 及び亜硫酸溶液 (1:50) にて漂白する。			
同	上	同	上
		二硫化炭素氣流中に 24 時間處理。	連球狀膨潤し一部は螺旋狀膨潤を示した。之は第 4 圖參照。

尙酸化銅アムモニヤ液に 24 時間浸漬せるも膨潤を起さなかつた。又比較の爲青梅綿に就いて全く前處理を行はずに 18% 苛性ソーダに 10 分間、二硫化炭素氣流中に 16 時間の處理を行へるに膨潤状態を認めた。(第 5 圖參照)

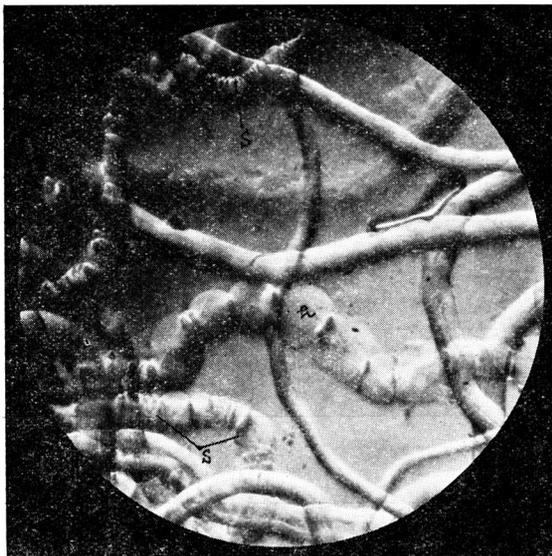
第 4 圖



第 3 圖



第 5 圖



以上の結果より見るに斑芝綿は極めて膨潤し難く殊に其の外表皮は著しい。其の理由とする所は斑芝綿中に多量に存在するリグニン、ペントザン等の不純物の影響に依るものと思はれ之等を除去して始めて膨潤が行はれる。即ち前處理として苛性ソーダと加壓蒸煮を行ひペントザン並びにリグニンを除去すれば膨潤状態を觀察出来る。

IV. 總 括

1. 外觀は光澤あり弾力性に富み容易に水にぬれない。
1. 外觀上は綿に酷似するも分析的には木材に近い。

1. 纖維の長さは綿よりも稍短く、巾は稍大きい。
1. リグニン、ペントザン等不純物多き結果として其儘にて膨潤を起さしめる事は困難である。

(早稲田大學理工學部應用化學科研究室)(昭和13年9月26日受理)

磷酸礬土鑛よりアルミナセメントの 製造に関する研究 (第3報)

秋 山 桂 一

第2報に述べた大規模實驗に依り得られた鑛滓は珪酸含有量が稍多くセメントとしては聊か不當であると考へられたが一應凝結及強度試驗を行つた。次で純粹の磷酸アルミニウムを使用し實驗室的に珪酸分少いアルミナセメントを試製した。其等に関し簡単に述べる。

凝結及強度試驗

既述の如く製造時の異なる鑛滓が多數あるので本實驗に於ては其等の中數種を選んで試料とした。試料は何れも鐵製ボールミルを以て粉碎し、4900メツシュ篩で殘渣1%程度の粉末度に揃へた。凝結及硬化試驗結果は次の第1表の如くである。

第1表 鑛滓の水硬性

試料 爐番號	期日	凝結時間		型中 日數	空中養生強度(kg/cm ²)						水中養生強度(kg/cm ²)			
		始發	終結		1日	2日	3日	7日	14日	28日	3日	7日	14日	28日
A(6)'	7.6	0.45	1.15	2	0	0	32	36	38	40	tr	tr	—	33
A(6)'	7.7	0.35	1.00	1	0	0	2	4	10	10	0	0	0	0
A(6)'	7.8	1日後始發す		2	0	0	5	6	8	10	0	0	0	0
C(9)	7.2	2日後始發す		3	0	0	tr	tr	tr	tr	水中にて直ちに崩壞			
C(9)	7.7	0.15	0.20	2	10	14	31	32	45	34	0	0	tr	tr
C(9)	7.8	凝結せず		2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C(9)	7.9	2日後始發す		2	0	0	2	4	8	11	0	0	0	tr

第1表に見られる様に何れの鑛滓も水中強度は零に等しく、空中硬化強度又極めて微弱である。僅かに A(6)'~7.6 及 C(9)~7.7 が空中に於て稍硬化力ある事を示して居る。特に後者は稍急結性である。然しながら斯くの如く微弱ながらも水硬性のある事は大規模製造に於ても硬化力ある鑛滓を得る事は不可能でない事を示すものであり、化學成分さへうまく調節すれば優秀なセメントを得る事は容易であらう。

さて前記の鑛滓は $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の如き鑛物より成るものと考へられ、特に珪酸分多いものは $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 即ちゲーレンイトを多量に含む様に想像される。故に強度が殆ど無いのは當然であるがそれと同時に石灰、石膏、ポルトランドセメントの如きものを少量混和すれば其の潜在水硬性は誘發されて水硬性を發現するものと考へられる。此の事に就ては既に第1報(本誌, 昭12, 14, 1)にも述べた所である。依て著者は前記鑛滓中比較的硬化性のある C(9)~7.7 及殆ど硬化性なき C(9)~7.9 に石灰、石膏等を少量添加し其等の水硬性を試験した。第2表に其の結果を示す。

第2表 添加物の影響

試料	添加物	添加量 %	凝結時間		養生法	軟練モルタル強度 (kg/cm ²)			
			始	終		1日	3日	7日	28日
C(9)-7.7	焼石灰	2	極めて急結		水中	12	22	24	26
"	"	"	"		空中	12	54	68	68
"	"	4	"		水中	12	15	12	15
"	"	"	"		空中	19	36	40	43
"	天然石膏	3	0.21	0.48	—	—	—	—	—
"	"	5	0.30	0.47	空中	25	60	69	75
"	"	8	0.28	0.41	—	—	—	—	—
"	白,ボ,セ	5	0.02	3.37	水中	0	0	0	0
"	"	10	0.09	4.00	水中	0	10	20	27
"	"	20	0.10	0.20	水中	14	20	39	121
"	"	30	0.02	0.02	水中	33	46	69	132
C(9)-7.9	焼石灰	4	0.03	0.24	水中	5	10	12	13
"	"	"	"	"	空中	20	19	21	18

先づ焼石灰の影響を見ると凝結を急結性にする作用があると同時に強度にも幾分好影響を與へる様である。特に空中養生にはよい。然しながら此の程度では僅かに中塗りのプラスターの代用になる位のものである。而も急結性であるからプラスターとしても極めて不便である。故に殆ど用途は考へられぬ。天然石膏を 5% 加へたものは凝結も稍緩かになり強度も石灰の場合に類似する。故にプラスター代用には使ひ得るであらう。白色ポルトランドセメントを 20~30% 添加したものは相當良好な水中硬化強度を示した。依て充分にプラスター代用に使ひ得る様に思へるが急結性の點がどうなるか注意せねばならぬ。然し此の事實から普通のポルトランドセメントを 20~30% 添加する時は急結性にして而も比較的水硬性のあるセメントが得られる様に思はれる。之等の點は別報（本誌，昭 11，13，7）に於ても詳述した所である。

良質のアルミナセメントの試験

次に著者は従來の研究結果を基礎として一層珪酸分の少いアルミナセメントを試製せんと欲し第 1 報第 1 表に示した磷酸鐵礬土鑛の礬土分の不足を純粹の磷酸アルミニウムで補給し更にクリスマス磷灰石，石灰等を使用し之等にコークスを適量に混じ黑鉛ルツボ中に入れ，ガス爐中にて 1450°C に加熱熔融し磷を充分氣化分散せしめ，次の第 3 表に示すが如き鑛滓を得た。之を 4900 メツシュ篩上殘渣 1% 程度の粉末度に粉碎し試験に供した。

第 3 表 試製アルミナセメント

番號	調合原料	加熱時間	融成物の状態	融成物の化學成分(%)				
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅
E-41	A ₁ , A ₄ , C ₄	180 分	黒色	6.44	42.50	3.43	42.10	2.70
E-42	A ₁ , A ₄ , C ₁	180	黒色	9.00	39.05	5.42	42.99	0.22
E-43	A ₁ , A ₄ , C ₁	240	黒色	11.25	43.41	3.39	38.81	0.73

但し A₄ は磷酸アルミニウム

第 4 素 試製アルミナセメントの凝結硬化試験

番號	凝結時間		軟練モルタル強度 (kg/cm ²)				
	始	終	1日	2日	3日	7日	28日

E-41	0.25	1.15	310	420	471	480	479
E-42	1.10	1.55	127	195	232	289	301
E-43	2.40	3.55	99	143	197	219	321

第4表の結果は試製せるセメントが極めて優秀な水硬性を有し、高級早強セメントなる事を示したものである。而して第3表に見るが如く記載した様な化学成分に於ては燐の驅出も極めて良好な事を示した。斯くして原料に珪酸の少いものを用ひるなら磷酸礬土鑛より優秀なアルミナセメントを製造し得る事は明かである。

依て著者は之等に関し一層詳細なる実験を進めたが其等に就ては別報を以て報告したい。

要 旨

第2報に述べた大規模試験に依り得られた鑛滓の水硬性を試験したが、其等は何れも原料の關係上珪酸を多く含むに至つた爲充分の水硬強度を示さなかつた。依て著者は工業原料の礬土分の不足を純粹の磷酸アルミニウムを以て補給し実験室的に珪酸分少いアルミナセメントを磷酸礬土鑛、燐灰石、石灰石等より試製した所極めて優秀なアルミナセメントが得られた。斯くして珪酸分少い原料を用ふれば本研究の目的は充分達し得らるゝ事を明かにした。

附記 本研究に就ては日本製練株式会社より援助を賜り、又実験に於て彦根元男氏及相場弘造氏の助力を得た。之等に對し厚く感謝の意を表する。

新 刊 紹 介

工學博士 小栗捨藏先生著 「無機化學工業」 昭和13年6月 共立社發行 ¥3.80

昭和6年の金輸出再禁止の影響と滿洲事變後の軍需産業の急激な勃興に伴ふ我が國一般産業の活況は實に目覺しきものがあり、之を無機化學工業のみに就いて見ても板ガラス、陶磁器、硫酸、過磷酸石灰、硫安、石灰窒素、カーバイド、セメント、ソーダ等の工業は何れも忽ちにして世界列強の上位に進出するに至つた。そして之等は産額の上の増加のみでなくその内にある技術の進歩の實に盛んなることを忘れてはならぬ。化學工業の何れの部門に携る者も他部門の現状を認識することの如何に必要であるかは茲に多言を要しない。更に最近の産業の多角經營的傾向は化學工業以外の産業に従事する者も化學工業を知らなければならぬ様にさせてしまつた。

本書は化學工業の中の無機化學工業の方面を取扱つたものであつて昭和5年の初版であるが今回無機化學工業界の現状に即した徹底的な改版を行つたものであつて、無機化學工業の根幹をなす諸工業に関する一般的基礎知識を供給するのを目的とし、實に専門に走らず、通俗に流れず、そして尙要所々々の参照文献が記載されてゐる。讀者の便益計り知られざるものがあらう。

急激な進歩發展をなしつつある我が國無機化學工業界の現状に遅れざらんが爲に工業化學を學ばんとする學生諸君へ、既に化學工業に従事してゐる人々へ、又各産業經營者へ最新刊の本書の一讀を奨め度いと思ふ。(宇野)

〔 講 義 〕

(早稲田大學理工學部應用化學科) (昭和 13 年 9 月 8 日受理)

日 本 紙 の 科 學

小 栗 捨 藏

本文は JOAK 第二放送國民講座に於て昭和 13 年 5 月 28 日筆者の放送せる草稿に多少の筆を加へたものであつて學術的の講演ではないのであるから讀者は豫め之を諒せられんことを望む。

先年亡くなられた寺田寅彦博士が言はれたさうですが日本人の惡い癖は自分の持つてゐるものを見る目がないと云ふことです。博士が例に引かれたのは線香花火と金米糖であります。線香花火の特異な形をした火花、また芥子粒を心として砂糖をくつつけて行くと圓く大きくならないで自然に角が出来る。何故にさうなるのか。之等は夫々立派な研究題目であるに拘らず誰も研究しない。恐らく外國人が之に關する論文でも書いたならば日本人は大騒ぎして研究を始めるであらうと云はれたさうです。私は日本紙を見る時幾分それに似た感がしてなりません。日本紙は日本人が一番善く知つて居るべき筈ですか之を調べやうとしても中々調べる方法が見付かりません。之は寡聞な私に文献が見付からないか或は一向之に關する研究をしないのか。若し後者でなければ幸とする處であります。

今夕私は日本紙の科學と題してお話することになつたのでありますが事情は只今申したやうな譯で、お聞き下さる皆さんを首肯させるやうな含蓄のあることを申し上げ兼ねるかも知れません。それだけ話は六つかしい方面に互る恐れはありませんからどうか氣樂な心持でお聞き取り下さらんことを希望致します。

さて日本紙とは一體どう云ふ紙かと申しますと常識的には分りきつた様ですが之を總ての場合に當て嵌まるやうに定義するのは洵に困難でありまして中には西洋紙か日本紙か區別の出來難いのも少なくありません。機械漉を西洋紙と云ひ手漉を日本紙と云ふことも當て居りません。上質の懷紙に京花と云ふ紙がありますが之は機械漉ですが紙其物は純然たる日本紙であります。それでは原料で區別が出来るのかと云ふと日本紙も常に必ずしも楮、三極、雁皮のみで漉くとは限らず例へば現在の奉書紙の如きはサルフェイト・パルプを相當に配合してゐるのでありますから之も適當とは思はれません。又人によると接骨糊(タヅノリ)、黃蜀葵(キョウフノリ)と云ふ様な獨特な「のり」(越前では「ねり」と云ふ)を使用するのが日本紙であると云ふ説もあります昔土佐藩の御止紙であつた往時の藥袋紙又は明治時代の東洋紙の如きは「のり」を使はなかつたやうですから之も當てゐないと思ひます。此様に總ての場合に當嵌るやうな定義は先づないと云はなければならぬのであります。然し色々の方面から見て「のり」を使つて漉いた紙を日本紙と定義して差支へないでせう。其例外に屬する紙はそんなに多くはありますまいから。

(1) 歴史

一體いつ頃から日本で紙が漉かれるやうになつたかと云ふことは誰れでも起す疑問かと思ひますが日本書記に依ると推古天皇の 18 年に高麗の僧曇徴が日本に来て紙墨を造つたとあります。處が其紙は弱く裂け易く加之蟲が好んで食ふので久しく保存が出来ない。そこで聖徳太子が工夫を凝されて楮紙を漉かれ日本の製紙術を確立されると共に諸國に楮の栽培を奨励され紙業の開發に努められたと云ふことであります。

先年私は伊東忠太博士から法隆寺の建築の話の聞いたことがあります、それに依ると法隆寺は聖徳太子の御設計になると云ふことです。其時法隆寺の五重の塔は曲線美の洵に豊かな優雅な塔であることを知つたので御座います。それ迄吾々素人はどの塔を見ても同じ様にしか目に影じなかつたのですが博士の説明に依て蒙を啓くと共に如何にそれが洗練された美しさを持つて居るかと分ると共に之を設計された聖徳太子の洵に優れた方であることにつくづく感じたのであります。また日本紙の場合に於ても聖徳太子に負ふ處が甚大でありますので愈々以て太子の不世出な方であるのに賛嘆する次第であります。太子が崩御されてから今日迄ザツト 1300 年程の歳月を經過して居ります。

其後平安朝時代に入りまして諸工藝の進歩と共に紙業も盛になり更に醍醐天皇の延喜年間には諸國から紙を貢として献上する風が盛になりました。鎌倉、室町時代は戦亂が相次ぎ其爲に紙業の發達も見なかつたのであります。檀紙と云ふ高貴な紙が現はれたのは其少しく前ではなかつたでせうか。雁皮が初めて使用されたのも其頃かと思ひます。其前は楮のみが原料とされ製法も聖徳太子の祖法を墨守した爲に紙の種類は幾百種と云ふ多きに達したに拘らず品質の點に於て大同小異の域を脱しなかつたのであります。雁皮が使はれるに至つて品質も大に向上し紙は著しく優美な特徴を持つやうになつたのであります。徳川幕府が政權を握り泰平が續くやうになつて大に發展し十代將軍家治の治世當時即ち明和、安永年間には諸國競つて紙業に善美を盡したと云ふことであります。總じて徳川時代には諸國の藩主が幕府に紙を獻じましたので領土内の紙業に保護を與へる一方に於ては製紙技術の國外に洩れることを極度に恐れ特殊の紙の紙漉人の國外旅行を禁じたり又紙漉場へは他の者を一步も入れさせなかつたと云ふ様な嚴重な掟があつたのであります。藩で一般の使用を嚴禁した御止紙の如きは限られた紙漉人の外は漉くことを許さず又之を他に販賣することも絶対に出来なかつたのであつて禁を犯す者は斬首せられたと云ふことであります。

其後明治に至つて外國との通商が開けてから海外輸出向きの日本紙が新らしく製造されると共に西洋紙の輸入があり兼ねて歐式印刷術が採用せられるやうになつて日本紙は次第に西洋紙の壓迫を受けるに至つた。斯る状態は自然紙の用途にも種々の變遷を生じ往時藩から保護を受けてゐた御用紙の中の高級紙も保護を失ひ高價な爲に需用を減じ市場から全く影を沒して了つたものも少なくないのであります。

(2) 日本紙の原料

日本紙は世界に於ける紙の中では全く異彩を放つてゐる獨特な紙であります。先年歐洲大戰後の平和會議の時にヴェルサイユ條約を記す爲に世界に於ける最優良紙を使ひたいと云ふので選ばれたのが日本の程村だと云ふことであります。斯様に日本紙が西洋紙の追隨を許さないと云ふのは其原因が何處にあるかと申しますと原料として楮、三椏、雁皮の纖維を使ふからであります。日本紙としての長所を發揮させる爲には之等の原料は缺くべからざるものであります。然し日本紙にも高級紙のみではないのであり取引價額に於て紙商の要求を充たさんとせば勢ひ品質の劣つた補助原料を使はなければならぬのであつて、その様な補助原料として今日選ばれてゐるものは藁、マニラ麻、木材パルプ等であります。また長野縣産の松崎と云ふ帳紙に使ふ紙は桑の纖維で漉いて居ります。

楮、雁皮、三椏の中で楮が最も古く、雁皮之に次ぎ三椏の歴史は最も新らしく今から約150年前に駿河の國で之を原料として駿河半紙を漉きましてから一般に認められて廣く使はれるやうになつたのであります。今改良半紙とか改良美濃紙とか改良と云ふ字の付く紙は多くは三椏の纖維で漉いてゐます。雁皮は栽培が引合はぬ爲に野生のもののみを使用するので漸次減少の傾向があり最も不廉な原料であります。楮や三椏は共に栽培されて居りますが楮は三椏よりも値段が高いので今日では三椏が最も多く使はれて居ります。

此外特殊の原料としては麻があります。古代麻も原料として使はれてゐたやうですが中世以後は絶えて此事を聞きません。然るに最近再び之が原料として復活したのであります。尤も麻は一般には使はれてゐないのであつて好んで之を使用しつゝあるのは恐らく福井縣今立郡岡本村の岩野平三郎氏（早稻田大學圖書館を飾る横山大觀畫伯の揮毫になれる壁畫紙の製造者）のみではないでせうか。同氏の談に依ると麻紙を漉き始めたのは内藤湖南博士の進めによると云ふことで其研究に多大の苦心を拂つて麻紙を大成したのであつて麻纖維は處理法に依て奉書紙のやうにもなれば又鳥の子の様にもなると云ふ面白い特徴を備へてゐるとのことです。

(3) 日 本 紙 の 製 法

さて化學的に日本紙とはどう云ふものと云ひますと植物性纖維を縦横にからみ合せた薄い膜であつて纖維と纖維との間には無数の小さな穴があります。典具帖の様な薄い紙になりますと紙の下にある物がすけて能く見える程穴は多く且大きいのであります。次に其纖維は何から出來てゐるかと申しますと主成分は化學上の纖維素でありますが天然の植物纖維は此外に夾雜物としてリグニン、ペントザン、ガラクトン、マンナン、窒素化合物及無機化合物等を含んで居ります。斯る夾雜物の多い纖維で紙を漉きますと美しいものが得られない許りでなく變色したり又は裂け易くなつたりして良質の紙が得られませんから紙を漉く爲の第一の仕事は夾雜物を取去つて出来るだけ純粹な纖維素にすることです。此目的を果たす爲には楮、雁皮、三椏等の皮を苛性ソーダ、ソーダ、石灰或は植物の灰と共に釜の中で煮るのであります。煮た後で之を水で洗ひますと夾雜物は取去られて純粹に近い纖維素が残ります。之を流水の中へ漬けて所謂川晒を行ひますと晒されて白くなりますが更に完全に晒すには晒粉を使用します。

次の仕事は此繊維に膠着性とかからみ合ふ性質を與へなければならぬので斯る操作を叩解と云ひます。西洋紙ですと叩解にはビーターと云ふ機械を使ひます。日本紙でも之を使ふ場合がありますが楮の様な長い繊維を原料とする場合にはビーター處理は面白くない爲に濡れた繊維を木、石又はコンクリートの臺の上に擴げて角形の木の棒（美濃では木の槌を使用する）で凡そ1時間叩くのであります。さうすると繊維はほごれて押し潰され又繊維は水を吸ひ膨脹し粘りを生ずるに至ります。此叩解は製紙作業の上では極めて重要な操作であつて叩解の程度が進むに従て紙に漉いた後で紙の斷裂長と伸張率が増すのが常であります。但し斷裂長と云ふのは紙の一端を支へて置いて紙を長く垂らしたとする時に紙自身の重量に依て紙の斷ち切られる時の紙の長さを意味するのであります。斷裂長の大きいことは詰り紙が強いことでもあります。次に伸長率と云ふのは紙を引張りますと遂には斷ち切られますが斷ち切られる迄には幾分伸びますので其伸びた長さが舊の長さの幾%であるかと云ふことを示す値であります。之等は何れも特殊の装置で計ることが出來ます。概して楮、雁皮、三桠の繊維は木材パルプや綿の繊維に比べて叩解に依て粘り易くなる言ひ換へれば粘狀叩解を起すのであります。粘りの出た繊維は紗又は竹の簀の上で紙を漉く時に水切れは悪いが繊維は互に絡み易くつて紙は能く締つて強くなります。

かゝる處理を経た繊維を水に散らしただけでは繊維が均一に水の中に分散しませんから水に粘性を與へる必要があるので其爲に「のり」を加へます。斯くして初めて繊維は漉き易い状態になります。「のり」と云ふのは吾々の家庭で使ふ糊ではありません。日本紙に多く使はれるのは黄蜀葵であります。之は「とろろあほい」、「さるこま」、「ねじうめ」等とも云はれ植物學上の錦葵に屬する1年生の顯花植物であつて其根を使用するのです。此根をエッチランナーで磨り潰し（埼玉縣では金槌で叩いて縦に裂いてゐる）水の中へ漬けて置くと粘液が出来るので布で濾して滓を除いて「のり」として使用します。少し白濁した粘りのある液體であります。

黄蜀葵の外には接骨糊（たづのり）を使ひます。之は「にべ」或は「のりの木」と稱する木の甘皮より造る「のり」であります。其甘皮を刻んで桶の水の中へ漬けて置くと1日で粘液が得られるので之を布で濾して黄蜀葵同様に使用します。接骨糊は黄蜀葵に比べると繊維が善く締る長所はあるが高價な爲に粘液の多く得られる黄蜀葵の方が多く使はれます。

私の見た處では高知縣、岐阜縣、埼玉縣では何れも黄蜀葵を使用してゐます。其等の地方での例外は高知縣伊野町の中田鹿次氏の工場で、こゝは明治神宮繪畫館の壁畫用紙を製造した工場であります。接骨糊を使用してゐます。それから越前の五箇（福井縣今立郡岡本村の大瀧、新在家、岩本、定友、不老の五字を總稱して五箇と云ふ）では例外なく接骨糊を使用してゐます。猶五箇に於て他と異なる點は甘皮から「のり」を造る時に水で皮を善く煮ることです。

「のり」の粘質物が化學的に如何なるものであるかと云ふことに就ては殆ど研究が行はれて居りません。私の知る限りに於ては黄蜀葵に就ては今から20年餘りも前に澤村眞博士の研究があるのみであります。其研究によると主成分は確かガラクトン、アラバンの様なものであると云ふ様に記憶してゐます。黄蜀葵にしても接骨糊の甘皮にしても非常に微び易く殊に夏季は忽ち粘性を失うので昔は貯藏に全く苦んだものであります。今はフォルマリンに依る貯藏法が工夫されて目的を達し

てゐます。然るに岐阜縣ではクレゾール石鹼を用ひて貯藏してゐます。岐阜縣製紙試験場の坂井久之技師の話によるとクレゾール石鹼による貯藏法は同試験場の研究の結果であつて「のり」とした後の性質がフォルマリン貯藏のものに優つてゐると云ふことであります。

さて繊維を水と共にふねと云ふ長方形の木槽の中へ入れ「のり」を加へて能く攪拌して漉くのですが手漉では木の漉枠に竹を細く削つて絹絲で編んだ簀をはめたもので漉きます。漉き方に流し漉と溜め漉がありますが後法は越前の五箇の一部に行はれてゐます。手漉紙を光にすかして見る時に現はれる線は竹の簀の跡と編んだ絹絲の跡であります。典具帖の様な非常に薄い紙又は繊維の短いものを漉く場合には簀の上に更に絹絲で織つた紗に漆又は澁を塗つた布を置いて漉きます。漉いて簀から剥ぎ取つた紙は幾百枚と重ねて置きますが其翌日位に之を壓搾して一枚づゝ剥がして貼板に張り付け馬毛で作つた刷毛で皺を延して乾かさか又は蒸氣で温めた鐵板上に張つて乾かします。

斯る操作が支障なく出来るのは全く「のり」の特性による處であります。「のり」の粘性は時間と共に變るのであつて簀の上で紙を漉く時の粘着性がいつ迄も保存されてゐるならば何百枚と云ふ紙を濡れたまゝで壓搾する時全部は一の塊となつて一枚づゝ完全な形で引き剥がすことは不可能であります。此處に「のり」の面白い特性があるのです。

また糊入と云ふ紙は米粉を混ぜて漉きます。杉原なども昔は米粉を使用したのですが今でも行はれてゐるかどうかでせうか。現在の奉書紙は白土を混ぜて漉いて居ります。さうすると繊維間の穴が塞がれ且色が白くなります。

(4) 水

次に日本紙を漉くに閑却すべからざるものは水であります。原料を晒したり洗つたりする爲には豊富な水が無ければならないので由來紙の製造は水の便ある處に限られてゐます。而も其れは美しい水でなければならぬので自然都會に遠い山間の水と空氣の美しい處に紙漉は發達したので土佐の仁淀川の沿岸にある伊野町又は美濃の長良川の上流等は其適例であります。昔土佐の御用紙の漉場では數里以内では決して野原を焼かせなかつたと云ふことであつて之は空氣と水を汚すことを恐れたからであります。

無論西洋紙を漉くにも良質の水を要求することは同様であります。水は無色透明で浮游物を含まず硬度の低いものがよいのです。殊に上質の紙を漉くには鐵、マンガン等の化合物又は細菌を含まぬ水がよいのです。鐵やマンガンがあると紙に不愉快な色を與へますし、バクテリアも紙に汚點を残す原因になります。處が西洋紙は製法が大規模である爲紙の消費地である都會に近い處に工場を建設するのが便でありますから水の問題は犠牲にされ勝ちのやうであります。

昔から日本紙は寒に漉いたのが最も善いと云はれてゐます。殊に寒に漉いたことを示す爲に商標に寒製と記したのがあります。今から約140年前に國東治兵衛(くにさきぢへい)と云ふ人の著はした紙漉重寶記と云ふ本には寒に漉いた紙には虫がつかないと記してあります。果してさうかどうか分かりませんが寒製の紙がよいと云ふのは冬は水と空氣が綺麗だと云ふこともありませうが主因は「のり」の関係であります。前にも述べた様に特に夏は「のり」が腐敗し易く「のり」を造

る黄蜀葵の根、接骨糊の甘皮も夏は貯藏中に腐敗して粘質物を失ひ易いのですから自然不良な「のり」を多量に使はなければならぬので變敗した「のり」の有する色を紙に附與することになり紙質を損すると云ふのでありませう。然し今日では「のり」の原料の貯藏も工夫され腐敗を防ぐ方法も考案されたので昔程のことはないと思はれるが然し「のり」の用量は夏季は冬季の2倍位を要すると云ふことであります。

(5) 日本紙の性質

次に日本紙の性質であります之は私が申す迄もなく軽くて美しく絹絲様の光澤があり且強い點に於て他に並ぶものがありません。更に保存に堪へること耐折度の大きなることも長所であります。最近私は安永年間に漉いた土佐の清帳と云ふ紙を高知縣の深田繁美技師から寄贈されました。之は今から150年許り前の紙ですが漉いた當時と殆ど變つて居らぬらしく思はれます。之を檢鏡した處纖維は楮であつて而も極めて善く揃つて居て而も殆ど傷められて居りません。比較の爲に最近の鳥の子、美濃紙、大直紙、清帳、小杉原等を檢鏡したのに之等は纖維が甚だ不揃であるのみならず可なり傷められてゐて前者と比べものになりません。之を以て觀ると昔の製紙技術が如何に丁寧であつたか想像出來ます。西洋紙ですと此様に長く置くくと變色したり破れ易くなるのですが恐らく強さに於て此紙は殆ど變つてゐないのではないかと思ひます。

日本紙の強さがどの位かと云ふ一つの例を申すと内閣印刷局で漉いた紙に局紙と云ふのがあります。之は鳥の子紙を模造したものであります。局紙を更に模造したのが今市場にある模造紙であります。本來鳥の子類は雁皮で漉くのであります。三極を使つて鳥の子に眞似たのが局紙であります。今ではあるかどうか分かりませんが明治の中頃土佐で漉いた東洋紙と云ふのが局紙と同質の紙のやうに聞いてゐます。此局紙の1m²の目方160gのものを四隅を支へて其真中に大人1人が載つても紙は破れないのであつて如何に強靱であるか想像が出來やうかと思ひます。先年關東大震災の殉難者の靈を慰める爲に氏名を残したいと云ふので10000年の保存に堪へる紙として選ばれたのも此局紙の一種であります。

日本紙の中に生漉(きずき)と云ふのがあります。之は純質の原料で漉いたものですが其例を申すと埼玉縣の細川、長野縣の松崎、栃木縣の五杷西、及飛駒、奈良縣或は高知縣の宇陀、岐阜縣の森下、鳥取縣の楷田、高知縣の清長等があります。斯る紙を檢鏡すると實に美しいものです。纖維を水で濡らすと美しさは失はれますが其まゝだとガラスか水晶から出來てゐるかと思はれる程綺麗な透明な纖維が互に絡み合つて居ります。最初原料を苛性ソーダで煮ると同じ晒方をしてソーダや石灰で煮たものよりも色の白い紙が出來ますが纖維其物は半分傷められてゐることが顯微鏡下に分ります。纖維の傷められる順序で云ふと苛性ソーダ、ソーダ、石灰次が灰と云ふこととなります。詰り強い藥品で煮る程纖維は傷むのであつて紙の纖維の状態を觀察すると凡そ如何なる藥品で煮たかと云ふ見當もつく譯です。前に述べた安永年間に漉いた清長の纖維は少しも傷んでゐないので恐らく灰即ち灰汁の様な緩やかな藥品で煮たものと思はれます。纖維を傷めないで純白にすることは出來難いので生漉の強靱な紙を造らうとすれば眞白くならぬ程度で我慢しなければなりません。

ん。尤も日本紙の色は純白でなくとも極めて上品なもので鳥の子の如き決して純白ではないのであり石州紙の如き寧ろ純白でない處に特徴があるとも云へます。

日本紙を食べる蟲を紙魚(しみ)と云ひます。之は節足動物であつて翅を持たず 10 mm 内外の細長い蟲で白色の細かい鱗を持つて居ります。之は時を問はず我國の至る處に生棲してゐます。人間は紙を食べて生命を支へることは出来ませんが特殊の動物にはそれが出来ます。紙の繊維は纖維素であると云ひましたが之は澱粉と丁度兄弟の様な關係にあります。

人間の消化器は弟分の澱粉を消化する力がありますが兄分の纖維素を消化する力を持ちません。處が蝸牛の消化器内の液汁中には纖維素を分解するセルラーゼと云ふ酵素のあることが見出されました。恐らく紙魚の體中にも同様な酵素が存在して纖維素を分解して栄養とするのでありませう。紙魚は米粉を混ぜて漉いた糊入類には一層つき易いと云ひます。

要するに日本紙の特徴は結局原料繊維の長所に歸すべきものであります。鳥の子や楮紙又は改良紙の美しく優雅な光澤を有するものも雁皮、楮、三桠の繊維の特性に因るものです。殊に雁皮は繊維が細く緻密で艶があり原料中では最優等のものであります。楮の繊維は最も強大であつて紙は緻密とは云へないが強靱性に富み長期の保存用紙には缺くべからざるものであります。三桠は楮に比べると繊維が密であつて楮の如く強くはありませんが紙として光澤があります。且紙が密である爲に厚いものはペンの運びも差支へなく西洋紙の代用になります。

日本紙が西洋紙に比べて遙に強いものも之等の繊維が強く且長いからであります。マルクと云ふ人の計算に依ると同じ太さの繊維又は金屬の線の抗張力は鑄物に使う鐵を 1 とすると銅は 2, 天然絹絲 1.7, 綿纖維 1.4, 麻 5, 良質の鋼 8 と云ふ割合であつて麻纖維の強さは鑄物の鐵や銅の數倍であつて正に鋼の壘を摩する有様であります。楮や雁皮の繊維も麻に劣るまいと思はれますから如何に之等の繊維が強いかに分るのであります。

然し 1 本の繊維が如何に強からうとも隣の繊維と善く絡み合つてゐなければ全體としての強さはありませんから充分に絡み合うことの出来る様に繊維が長くなければ強さは出ない筈であります。そこで楮繊維の長さがどの位かと云ふと木材パルプの原料となる針葉樹繊維の 3 倍以上であり、竹やバガス繊維の 6~7 倍であります。雁皮、三桠の繊維は楮程長くはありませんが他の繊維に比べると遙に長いと考へてよいでせう。桑の皮の繊維は殆ど楮に匹敵する長さを持つてゐるので松崎と云ふ桑紙も相當強いのですが然し桑の繊維は長くはあるが繊維それ自身の強さは楮に比べて可なり劣つてゐるやうです。

以上述べた處に依て日本紙に就て或程度の解説が出来たと思ひます。また日本紙の特徴に就ての數字的な説明は致しませんでした。然し何がしかをお傳へし得たと思ひますので之を以て終ることに致します。

(早稲田大學理工學部應用化學科) (昭和 13 年 9 月 19 日受理)

煨焼法による磷酸質肥料の製造

宇野 昌平

I. 緒 言

磷礦石中の磷酸は植物に對して殆んど肥料的效果がない處から肥料として用ひるには水溶性磷酸又は 2% 枸橼酸或は枸橼酸アンモニウム溶液に溶ける磷酸としなければならない。そこで硫酸で分解して磷酸を水溶性の形にしたものが普通の過磷酸石灰で之は既に一般的になつてゐることは言ふ迄もない。之に對して所謂煨焼法によつて枸溶性磷酸とする事も亦古くから種々考案され、レナニア磷肥 (Rhenania Phosphate) 等の 2~3 は工業的に實施されてゐる。即ちレナニア磷肥は磷礦石に石灰石、珪酸アルカリ等を混じり 1,200~1,300°C に加熱して半熔融體とした後冷却粉碎したもので珪酸アルカリとして Phonolith 又は Leucite の様な加里含有量の多い礦石を使用し製品中に加里を含有せしめる。製品は大體 P_2O_5 15~25% (大部分枸溶性) K_2O 約 8% を含有する。其他磷礦石に珪酸、炭素質物を加へ又は加へずして炭酸又は硫酸アルカリと共に高温に焙焼する方法等 2~3 を算へることが出来るが何れも其の反應の機構に就いて詳細な研究業績至つて少く未だ明瞭にされてゐない。

然し最も注目すべきものは水蒸氣の存在に於て磷礦石を煨焼して大部分の弗素を除き磷酸を有效化する方法である。此の方法はソビエト聯邦の研究者によると其の工業化に經濟上の難點あると稱してゐる由であるが米國 Bureau of Chemistry and Soils の肥料研究部に於ては斯くして得られるものを煨焼磷礦石 (Calcined phosphate) と稱して盛に研究し既に小型の工業爐による試験も行はれ更に製品の肥效試験も實施し之等の結果が續々發表されてゐる。[Ind. Eng. Chem., **26** (1934) 406; **27** (1935) 87, 205; **28** (1936) 678; **29** (1937) 766, 1144, 1294, 1299; **30** (1938) 304] この方法は過磷酸石灰の製造に於て硫酸の多量を使用し之が肥料としては殆んど不要の石膏の形になつて廢棄されてゐるのに比べて甚だ興味ある方法である。即ち從來硫黃資源豊富なりと稱されてゐた我が國も近年の急激な化學工業の發展による硫酸需要の激増から硫化鐵礦の供給不足を憂慮されてゐる今日に於て特にその感が深い。我が國の硫酸消費の約 70% を肥料工業に於て占めその内硫酸の製造に大體 45%, 過磷酸石灰製造に大體 25% 使はれてゐるのであるから此の方法は硫酸節約の意味からも注目に値するものと考へられる。煨焼磷礦石中の有效磷酸は水溶性でなく枸溶性であるが肥效上過磷酸石灰と殆んど差がないと云ふことであるから前述の如き理由で本邦に於ても大いに研究して然るべきものと考へる。

この方法に關しては既に柳隆三氏 (日本土壤肥料學雜誌 **11** (昭 12) 70 頁) により紹介されて

ゐるが其後にも多数の研究報告があるから前者と多少の重複の點はあるが茲に概要を記載し参考に供し度いと思ふ。

II. 磷礦石中の弗素に就いて

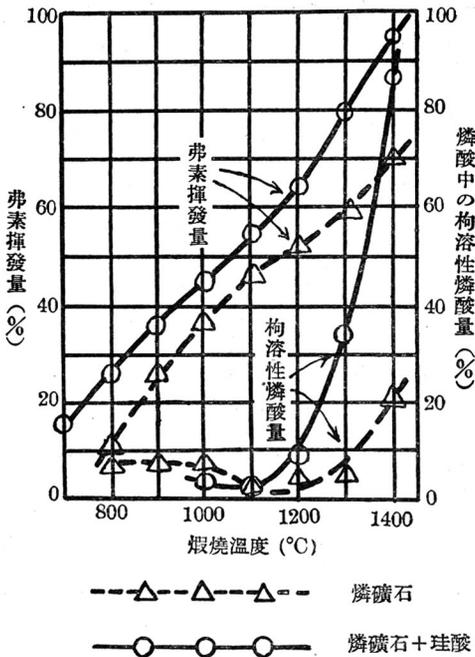
磷礦石の主要成分は磷酸三石灰 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ であつて之に種々の夾雜物を伴ふが常に弗化物を多少共含んで居り、概して大陸産の磷礦石に多く島嶼産のものは少いとされてゐた。然しこの弗素化合物は單に弗化石灰 (CaF_2) として夾雜するのでなく磷礦石の重要な一組成であつて米國産磷礦石に於ては磷酸量と弗素量が大體比例し又 X 線研究によると Fluorapatite $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ の結晶構造と同一である點等から磷礦石の主成分は磷酸三石灰でなくこの $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ であることが明瞭になつた。そして磷酸が Calcium fluorphosphate として存在する事が比較的拘溶性低く又肥料としての効果の少い原因となり又磷酸と磷礦石との反應の緩漫な理由ともなつてゐると言はれてゐる。従つて磷礦石中の磷酸を有效な状態に變へることは何等かの方法で Calcium fluorphosphate を破壊することに歸着する。そこで肥料の効果の比較的少いと言はれるメタ磷酸石灰やピロ磷酸石灰を生成させずに磷礦石中の弗素を完全に又は完全に近く除くことが出来れば目的を達し得ることが推察される。

高温に於て磷礦石から弗素が揮發することは有效磷酸量と關係なく別箇に知られてゐたが次第に磷礦石をアルカリ鹽と焙焼する場合の生成物の有效磷酸量と弗素揮發量との關係に觸れてゐる特許が出現して來た。そして之等の特許の多くは反應に珪酸が重要であることを言ひ又或るものは水蒸氣が重要であることを指摘してゐる。遂に Kunsck は高温に於ける磷礦石と珪酸との反應を詳細に研究したが尙水蒸氣の影響に就いて全然無關心であつた。又 Caldwell は磷礦石を酸素の存在に於て $1,400\sim 1,450^\circ\text{C}$ で半融状態まで熱すると弗素を完全に除去し得るといふが之も亦水蒸氣や珪酸には觸れてゐない。然るに米國 Bureau of Chemistry and Soils に於て Reynolds, Jacob, Rader 等は (Ind. Eng. Chem., 26 (1934) 406) 磷礦石から磷酸を得る熱氣化法の基本研究から進んで高温に於ける磷礦石に對する水蒸氣の作用を明瞭にするため多くの實驗を重ね茲に磷礦中の弗素を完全に揮發させるには珪酸及び水蒸氣の両者が必要で磷酸を有效化し得ることを發見した。

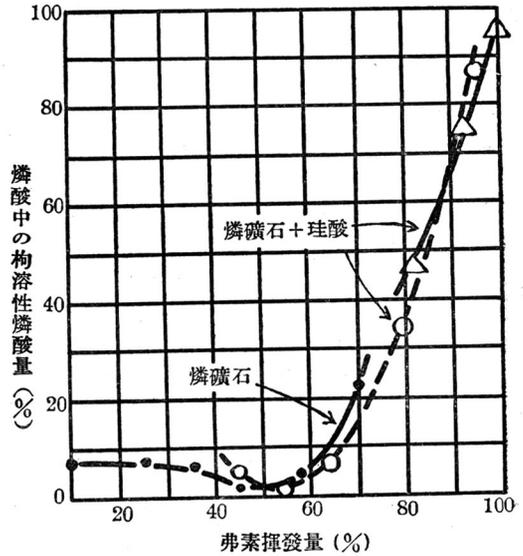
この研究報告によると磷礦石を煨焼して弗素を揮發させるには適量の水蒸氣と珪酸との存在を必要とし更に温度、時間、粒子の大小は反應に影響する條件で、Caldwell の言ふ様な酸素の必要は全く認めてゐない。珪酸約 5~10% を含有するフロリダ磷礦石の場合に 20~40 ヲツシュのもの 25g を 1g 當り毎分約 0.2g の水蒸氣を通じつゝ 30 分間 $1,375\sim 1,425^\circ\text{C}$ に、又は最初 950°C より同温まで約 90 分間灼熱した後急激に冷却する事が必要で最好適條件に於て弗素の約 95% 以上を揮發し磷酸の約 80% 以上を拘溶性とすることが出来るといふ。

III. 弗素揮發量と拘溶性磷酸量

Reynolds, Jacob, Rader 等の實驗結果の一つを第 1 圖及び第 2 圖に掲げる。第 1 圖は煨焼温度と弗素揮發量及び有效磷酸量との關係を示し第 2 圖は弗素揮發量と有效磷酸量との關係を示したものである。之に依つても弗素の充分な揮發並びに磷酸の有效化に或る程度の珪酸が必要であり又弗素の揮發全量と拘溶性磷酸量との間には一定の關係のないことがわかる。即ち弗素の約 65% 以上を



第1圖 煨焼温度と弗素揮發量及び枸溶性磷酸量の關係



第2圖 弗素揮發量と枸溶性磷酸量の關係

揮發する迄は一般に磷酸の溶解度に著しい増加なく之以下の場合には却つて焙焼によつて減少を來たしてゐる。既に述べたる如く米國産磷礦石の磷酸鹽は主に $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$ であるが弗素は之より 20~35% 過剰に含有されてゐる。假に磷酸を悉く $Ca_{10}F_{2.2}(PO_4)_6$ の形態にあり之以外の弗素を CaF_2 として存在するものとし後者の弗素を FA, 前者の弗素の一半を FB, 他の一半を FB' とする時は煨焼によつて FA 及び FB に相當する弗素を揮發するまでは磷礦石の枸磷酸溶解量は増加せず, この點を超へて弗素を揮發する時は FB' の揮發量に比例して枸磷酸溶解量を増加する。即ち反應は第一段に於て $Ca_{10}(F \cdot OH)(PO_4)_6$ を形成し, 第二段に残りの弗素を揮發して $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ となるものと考へられる。即ち $Ca_{10}F_2(PO_4)_6 \rightarrow Ca_{10}(F \cdot OH)(PO_4)_6 \rightarrow Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ の變化で第一生成物は實際上枸磷酸溶液に溶解せず, 第二生成物は之亦枸溶性は低いが珪酸の存在の下に 1,400°C に於て反應させ急冷すると枸溶性に變化する。而して適當の條件に於ても FA 及び FB の全部が揮發するまで枸溶性に著しい變化の起らぬ事は $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ が形成される以前に先づ $Ca_{10}(F \cdot OH)(PO_4)_6$ の形成が殆ど完了することを示すものである。

IV. 有效磷酸の生成條件

磷礦石を煨焼して弗素を揮發させた後の取扱方法は處理品の磷酸溶解性に著しい影響があり, 1,400°C に煨焼後徐々に 1,300°C まで冷却してから常溫まで急冷しても有效磷酸を減少しないが徐々に 400~1,200°C に冷却する時は甚だしく減少する。その減退の模様から脱弗素磷礦石を三種型に分つことが出来る。即ち (a) 乾濕兩氣流中に於ても減退を示さないもの (b) 濕潤氣流中に於て緩冷した時減退を示すもの (c) 乾濕兩氣流何れに於ても減退を示すもの等である。そして一般には有效磷酸の減退は乾燥氣流中に於けるより濕潤氣流中の緩冷に於て甚だしい。特に 700~1,200°C か

ら徐々に冷却したものに甚だしいが 200° 附近でも有効磷酸の減退が起つてゐる。その間にも程度の差があり $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ 間及び $1,100\sim 1,200^{\circ}\text{C}$ 間に顯著な極小點がある。有効磷酸の減退の速さは緩冷の初めの 15 分間に於て急激に起り其れ以後はずつと衰へる。又緩冷で有効性を失つた煨焼磷酸石は再び $1,400^{\circ}\text{C}$ に短時間熱して急冷すれば容易に拘溶性を取戻すことが出来る。

この原因に就いて未だ深く研究が行はれてゐないが磷酸三石灰が $1,200^{\circ}\text{C}$ 附近で互變二形變化 (Enantiotropic change) を起し、高温形態のものは低温形態のものより拘溶性大なる事を示す 2~3 の文献に徴し Reynolds 等 (Ind. Eng. Chem., **29** (1937) 1294) は煨焼磷酸石に於ても $1,200^{\circ}\text{C}$ 附近に同様な變化があり $1,300^{\circ}\text{C}$ から急激に冷却したものは高温形態のままで存在し徐々に冷却したものは低温形態をとり、この兩者の拘溶性に相違があるものと推測してゐる。

更に Hill, Hendrick, Jefferson, Reynolds 等 (Ind. Eng. Chem. **29** (1937) 1299—304) が脱弗素磷酸石の組成に近いものを磷酸三石灰、炭酸石灰、珪酸等の混合物を $1,400^{\circ}\text{C}$ に焼いて調製し、この合成品の組成と緩冷による有効磷酸の減少の關係を研究した所によると $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ なる組成で示される附近に於て最も著しいことがわかつた。そして急冷による有効品には α -磷酸三石灰 (高温形態)、Silicocarnotite ($5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$)、及び組成不明の B 相等が認められ緩冷の爲有効度を減じたものには磷灰石が重要な組成となつてゐることが知られた。

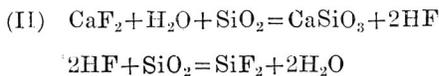
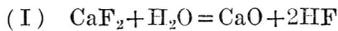
煨焼の際の水蒸氣の存在は必要であるが有効磷酸の増加には又乾燥空氣も亦一つの役割をしてゐることが知られてゐる。一つの實驗例を挙げると (Ind. Eng. Chem. **27** (1935) 87) $40\sim 80$ メツシュのフロリダ磷酸石 $0.3\sim 0.6\text{g}$ を水蒸氣の存在のもとに $1,300^{\circ}\text{C}$ に 30 分間焙焼する時は弗素の $92\sim 95\%$ 即ち FB' の $80\sim 86\%$ までを揮發する。この際更に高温で煨焼した多くの實驗から拘溶性磷酸は 60% 以上であらうと豫想されるにも拘らず 40% 以下である。之を乾燥空氣中に $1,400^{\circ}\text{C}$ に 15 分間加熱すると之以上殆んど弗素を揮發することなく約 70% に増加する。然し $1,300^{\circ}\text{C}$ に乾燥空氣中で熱したときは 40% 位に止まる。之に對し最初から乾燥空氣中に $1,400\sim 1,475^{\circ}\text{C}$ に 30 分間加熱したものは弗素の揮發 40% 以下で拘溶性磷酸は 60% を超えない。Bredig, Frank, Fuldner 其他に依れば $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ は乾燥空氣中に熱する時は約 $1,400^{\circ}\text{C}$ で $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ と高温形態の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ とに分解する。従つてこの際に起る反應が $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ の $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ への變化及びその分解を包含するとすれば濕潤空氣中で磷酸石を $1,300^{\circ}\text{C}$ に加熱して得た弗素含有量低いものを乾燥空氣中に $1,400^{\circ}\text{C}$ に熱する時は拘溶性を著しく増加すべきことが考へられる。そしてこの考へは實驗と適合することを認めた。

又此の場合にも珪酸の存在が重要であつて珪酸 2% 以下の磷酸石を水蒸氣の存在のもとに $1,400^{\circ}\text{C}$ に熱する時はその拘溶性磷酸は FB' の揮發量から豫期されるよりも一層低い。之を乾燥空氣中に $1,400^{\circ}\text{C}$ に熱する時は殆んど完全に拘溶性となる。即ち $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ は乾燥空氣中に約 $1,400^{\circ}\text{C}$ に熱する時は殆んど完全に拘溶性となるが濕潤空氣中では珪酸の存在を必要とするのである。

要するに弗素の揮發と拘溶性磷酸との間の密接な相關關係は乾燥空氣中に於て二次的に $1,400^{\circ}\text{C}$ に加熱するか又は水蒸氣中に $1,400^{\circ}\text{C}$ に加熱前、珪酸を $5\sim 10\%$ まで添加する事によつて得られる。而して水蒸氣は拘溶性磷酸の生成に絶対に必要であるが $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ を $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$

に變化する範圍に於てのみ役立つもので原料の珪酸が約 2% 以下の場合は $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ が枸溶性に變化するのを妨げる。珪酸は弗素の揮發に又枸溶性の増加に共に缺くべからざるものである。

尙弗化石灰（螢石）より弗素の揮發に就いて Fremy は赤熱の下に水蒸氣を作用させる時は (I) 式の如く、Treadwell 及び Hall は濕潤空氣中に珪酸と熱する時は (II) 式の如く反應して完全に分解すると稱しゐる。



Jacob 等の實驗成績に於ても水蒸氣珪酸共に高温に於ける弗化石灰の分解に必要で珪酸を殆んど等量に混合した物を水蒸氣の存在に於て $1,200 \sim 1,300^\circ\text{C}$ に 30 分間煨焼する時は弗素の 85~90% を揮發し、而して水蒸氣は珪酸に比し重要であるが兩者の結合が一層效果大であることを示してゐる。

V. 磷礦石の種類による影響

磷礦石はその産地により成分に可成りの相違があるから同様な煨焼處理によつて同様な製品が得られる譯ではない。磷礦石の産地の相違又成分の相違に基づく煨焼生成物への影響に関する事項を次に述べる。

フロリダ礫狀礦、テンネッシー褐色礦、同青色礦、アイダオ礦、モンタン礦、ワイオミング礦等の SiO_2 4% 以上のものを 40~80 メッシュに粉碎し水蒸氣の存在の下に $1,400^\circ\text{C}$ に 30 分間加熱すれば弗素の 97% 以上を揮發し磷酸の 90% 以上が枸溶性となる。之等の礦石が何れも珪酸を 4% 以上含むのに對して Fluorapatite, テンネッシー白色礦、モロッコ礦及び島嶼産礦石等の SiO_2 2% 以下のものは同様な處理によつて弗素の揮發 80% 以下で磷酸の 28% 以下が枸溶性となるに過ぎない。之に珪酸を添加して處理すれば磷酸の 80~85% が枸溶性に變化する。然し磷礦石が珪酸を餘り多量に含有する爲に $1,400^\circ\text{C}$ で殆んど完全に熔融し水蒸氣の接觸が不充分となるもの及び酸化鐵や礬土に富むものは良結果を得ない。

磷酸三石灰に珪酸を加へ又は加へずに濕潤又は乾燥空氣中に $1,400^\circ\text{C}$ に加熱する時は著しく枸溶性を増加する。F. Körber 及び G. Trömel によればこの増加は約 $1,200^\circ\text{C}$ に於て起る磷酸三石灰の互變二形變化によるものである。

蒸製骨粉は濕潤空氣中に $1,400^\circ\text{C}$ に熱する時枸溶性磷酸を著しく減少する。M. A. Bredig 其他の研究によれば骨の磷酸鹽は主に $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ で之は乾燥空氣中で熱すれば約 $1,400^\circ\text{C}$ で $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ と高温形態の磷酸三石灰に分解し兩者は殆んど完全に枸溶性である。骨製品及び $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ を水蒸氣の存在のもとに $1,400^\circ\text{C}$ に加熱する時に枸溶性の低い事はこの條件に於ては $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ は殆んど又は全く分解しない事を示すものである。併し之を乾燥空氣中に又は 10% の珪酸を加へて濕潤空氣中に $1,400^\circ\text{C}$ に加熱すると枸溶性が約 90% 位まで増加する。

Bartholomew 及び Jacob は人造磷酸アルミニウム (AlPO_4) は $1,100^\circ\text{C}$ まで熱する時中性枸溶性アムモニウム溶液に完全に溶解し、コンネタブル島産の磷酸礬土礦は 105°C より 800°C に熱す

るとき枸溶性磷酸約 9% より 60% 以上に増す事を報じた。この両者は珪酸を加へ又は加へず濕潤又は乾燥空氣中に 1,400°C に加熱すると比較的不溶性に變化する。磷酸鐵 (FePO₄) は水蒸氣の存在の下に 1,400°C に熱すると熔融して磷酸定量が困難となつたが Bartholomew 及び Jacob は人造磷酸鐵は 900°C で殆んど全く不溶性に變化する事を認めて居る。之等の理由から磷酸鐵及び磷酸礬土に富む磷酸石は煨焼法による磷酸質肥料を製造するに適しない事がわかる。

クリスマス磷酸及びキユラソー磷酸の弗素含量は磷酸量より換算した Ca₁₀FX (PO₄)₆に必要な量の夫々 53.8%, 81.5% に過ぎない。若し弗素が Ca₁₀(OH F) (PO₄)₆として存在するとすれば磷酸の一部分は弗素を含まぬ化合物の形態にある事は明かである。之等の磷酸を主に Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆として存在するとす事は不合理ではないがキユラソー磷酸には無水磷酸三石灰の存在する證據が認められる。又之等は多くの磷酸鐵及び磷酸礬土を含有しないので若し Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆及 Ca₃(PO₄)₂の一つ又は兩者を含むならば乾燥空氣中に 1,400°C に熱する時は既に述べた所より磷酸の溶解度を増加すべきことが考へられるが事實之等の磷酸石を乾燥空氣中に加熱する時は同一條件で濕潤空氣中に熱するよりも弗素の揮發少きにも拘らず枸溶性磷酸を著しく増加する。又濕潤空氣中に熱する時に F'B の揮發量と磷酸の溶解度の間に著しい相違を示すが之は珪酸含量の極めて少いことによるものである。

VI. 小型爐による試験

従來の煨焼試験は凡て管狀爐で少量の試料をボートに入れて行つたが工業的煨焼操作の準備として四種の小型高熱爐を以て其性能を試験した [Ind. Eng. Chem, 29 (1937) 766]。

(1) 小型間接電氣爐, Detroit の礦石熔融電弧爐で爐上の多數の管から水蒸氣, ガス等を熔融物中に吹き込む様にし直径 1.5" の黒鉛電極を使用し 20~25kw で 20lb の磷酸石を約 1 時間で熔融し得た。

(2) 回轉爐, 爐は珪石耐火煉瓦製でガス油に空氣を吹き込んで燃焼させ 2 メツシュ位の磷酸石を使用した。

(3) 可動式轉化爐, 重油を 2 本のバーナーで焚き爐中で過熱水蒸氣を發生させ之を熔融磷酸石中に吹き込んで 1 日に 1.0~1.7t の原料を處理した。然しこの爐では燃料の消費多く又爐材が浸蝕される缺點がある。

(4) 火床爐, 反射型重油爐で二つの火床とバーナーとを持ち, 此の上で 1~1/4" の磷酸石が熔融され, 爐の中部の凹みに流れ込む様にした。

原料の充填は連続式及び一回式の兩者で操作試験した處後者が好成績を得た。總じて本法は熔融物の機械的操作の困難及び熔融物による爐材の侵蝕, 磷酸石の融點範圍廣き事等の缺點があるが生成物の分析結果は次の如く極めて良好であつた。

爐 型	充 填 法	生 成 率	生 成 物 分 析 結 果			燃 料 油 消 費 量		
			全 磷 酸	殘 留 弗 素	枸 溶 性 磷 酸	lb/hr	lb/hr 生 成 物	lb/biP ₂ O ₅
回 轉 爐	連 續 式	65lb/hr	30.8% P ₂ O ₅	0.25%	83%	94	1.45	5.7
可 傾 爐	一 回 式	80	29.8	0.34	80	90	1.12	4.7
火 床 爐	"	110	31.5	0.19	85	108	0.98	3.7
"	連 續 式	191	30.2	0.47	70	80	0.42	2.0

VII. 肥料としての煨焼燐礦石

或る物質が肥料として適するかどうかの要件の第一は植物に對する肥料効果であることは論ずる迄もないが他に取扱上の便不便是相當大きな問題である。その中に數へられる主要な化學的問題は肥料の吸濕性に關すること及び他の肥料と混合した場合に化學反應によつて肥料成分の損失又は有効性の減退等を起すかどうかの問題である。

肥料の吸濕性は運般、貯藏、混合及び肥料の撒布等に關係する處大きい。水溶性鹽類は空氣中の濕度はその鹽の飽和水溶液の示す水蒸氣壓以上になつた時著しく濕氣を吸収して潮解するに至るのであるから肥料鹽類が吸濕するかしないかはその地方の溫度及び濕度等の外的條件により決せられるのである。之に對して不溶性鹽類はその粒子の表面に水分が吸着されるのみであるから潮解等の現象は全くない。

今、煨焼燐礦石及び之と他の肥料鹽類との混合物の吸濕性に關する Whittaker, Adams, Jacob 等の研究 (Ind Eng, Chem., 29 (1937) 1144~8) の大要を摘録してみる。

煨焼燐礦石は水には殆んど溶解せず枸橼酸鹽溶液に磷酸分が溶解するのであるからそれ單獨では 96% 位の高い濕度になつても僅か 1.2% 位の水を吸着するのみで潮解はしない。この點は極めて好都合である。

又水溶性鹽類を混合した時は其等の間に化合又は複鹽生成等の起らない限り混合物の潮解に至る濕度は夫々の單獨の場合のそれ以下に下がるのが普通であるから過磷酸石灰や重過磷酸石灰の様な吸濕性の少いものでも之を他の肥料鹽類に混合すれば大抵の場合その肥料鹽類の單獨の潮解濕度以下で水を取るに至らしめるが煨焼燐礦石に於てはこのものが大體不溶性なのであるから水溶性肥料鹽類と混合しても潮解濕度を低下させることはない。然し煨焼燐礦石と炭酸ソーダ又は炭酸カリとの混合物は夫々 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 又は K_2CO_3 が單獨にあるときの潮解濕度に於て同じく潮解し兩者間に反應を起して水溶性磷酸を生ずるに至る。然し鹽化カリ又は硫酸カリ等との混合物には斯くの如き磷酸の溶解度に影響を與へる様な反應は起らない。そして Whittaker 等の實驗の範圍内では混合物中の有效カリ量に大きな損失を起さなかつた。

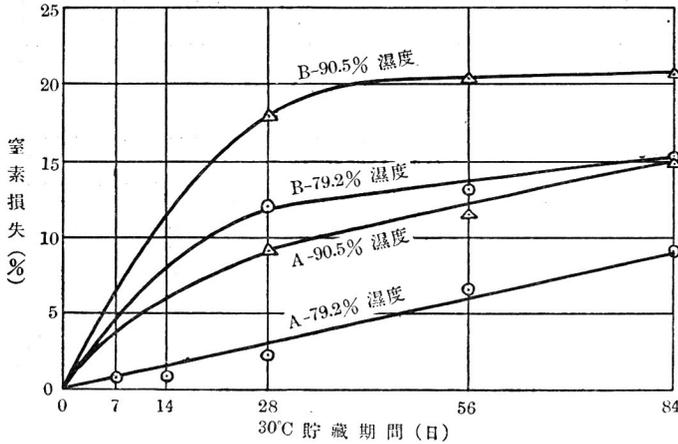
尿素や硝酸石灰の様な吸濕性の大きいものに他の不溶性物質を混合すると潮解濕度を上げる譯ではないが吸濕の速度を減ずるものがある。Whittaker 等は煨焼燐礦石を尿素に混合してこの點を試驗したが効果は認められなかつた。

煨焼燐礦石の混合肥料中に於ける化學反應に就いては Beeson 及び Jacob が研究結果を發表してゐるから (Ind. Eng. Chem., 30 (1938) 304) 次に此の論文の要點を述べよう。

煨焼燐礦石は水に極く僅か溶解しアルカリ性を呈する (J. Assoc. Official Agr. Chem., 19 (1936) 449) ので他の肥料鹽類との混合物中の反應も鹽基としての働きと見られるものが多い。先づ硫酸との混合物は空氣中に置くと次第にアムモニアを失ふ。この損失の割合は最初の混合物の水分含量、混合物の表面積、大氣中の濕度及び KCl の様な他の鹽類の存在等によつて可成りの變動がある。混合物中の水分量が 1% 以下の様な乾燥状態で密閉器中に置けば實際上窒素損失はないが水分が 3~7% では全窒素の 8~10% が失はれた。KCl を加へると窒素損失は更に大きくなる。此の窒素損失

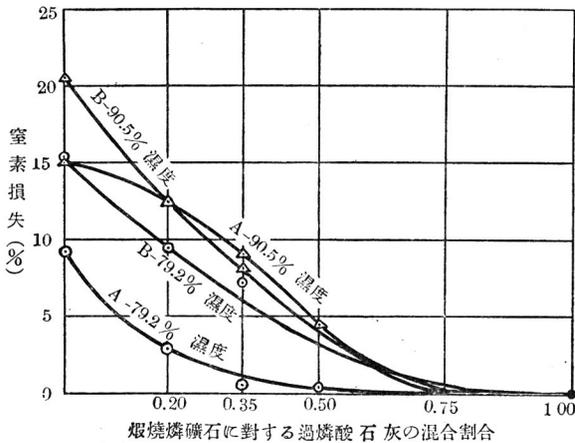
第3圖 煨焼磷礦石混合肥料の窒素損失

A: 一般煨焼磷礦石—硫安混合物
B: 一般煨焼磷礦石—硫安—鹽化加里混合物



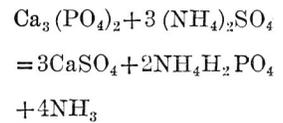
第4圖 煨焼磷礦石混合肥料の窒素損失に對する過磷酸石灰添加の影響 (貯藏期間 84 日)

A: 一般煨焼磷礦石—過磷酸石灰—硫安混合物
B: 一般煨焼磷礦石—過磷酸石灰—硫安—鹽化加里混合物



は磷礦石を 1,400°C に煨焼して急冷する際に生成される磷酸三石灰の作用に依るもので徐冷して有效磷酸分を失つたものは反應せず従つて窒素損失も殆んどない。煨焼磷礦石と硫安の混合物に更に過磷酸石灰を加へると窒素の損失は減じ過磷酸石灰を煨焼磷礦石の半分以上混合すると全く窒素損失はなくなる。

煨焼磷礦石と硫安との混合物は貯藏中枸橈酸鹽溶液に不溶解の磷酸分が極めて僅かであるが増加し水溶性磷酸が少し増加してゐる。之は次式に示す様な反應が起り窒素損失と一致すべきものと考へられる。



又煨焼磷礦石に過磷酸石灰を混じたものは枸溶性磷酸の減少が起る。この減少の程度は空氣中の湿度の増加により

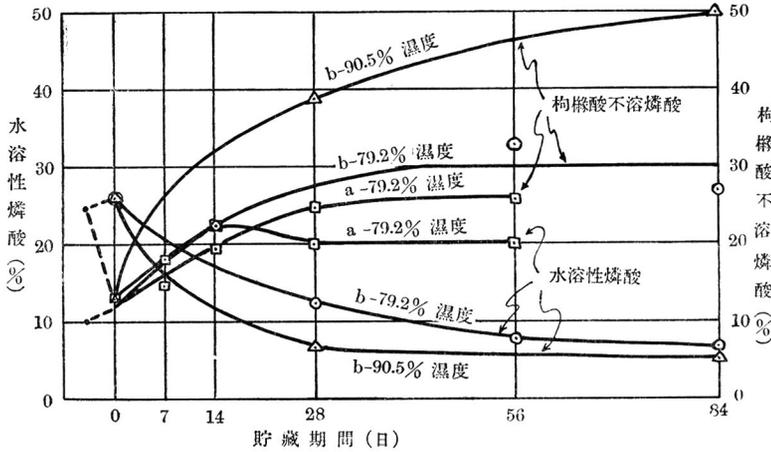
著しく増し更に硫安を添加することによつても大いに増す。斯くの如く枸溶性磷酸の減少は單に煨焼磷礦石と過磷酸石灰との間の反應のみでなく煨焼磷礦石と硫安とから生ずるアムモニアが更に過磷酸石灰中の成分と反應するからであることは明らかである。

又粉末度による影響は硫安との混合物に一例を採るならば粒子の細くなる程窒素損失は増加するが 60~80 ヲツシュの時が最高で之より細くなると又損失は減少する。

次に煨焼磷礦石による栽培試験も數多く行はれその結果の發表されたものも既に數個に及んでゐる。[Amer. Fert., 81 (1934) No. 13; Amer. Fert., 85 (1936) No. 8; Agr. Research, 50 (1935) 837-48; Soil. Sci., 44 (1934) 175-84; J. Assoc. Official Agr. Chem., 20 (1937) 231~49]

之等の栽培試験に於ける供試作物としては稷, 牧草, 黍, 燕麥等が擧げられ之等に對して弗素及

第5圖 煨焼磷酸石混合肥料の水溶性磷酸量及枸橼酸不溶磷酸量の變化
 A:—煨焼磷酸石—過磷酸石灰混合物
 B:—煨焼磷酸石—過磷酸石灰—硫酸混合物



び有效磷酸量を異にした煨焼磷酸石を與へた硝子室植木鉢試験の結果によれば煨焼磷酸石の肥料的效果は弗素の揮發量による枸溶性磷酸の多少に比例し弗素の50%以下を除いたのみものは枸溶性磷酸量が原礦石より却つて低く肥料的效果も亦甚だ少い。然るに

弗素の50%以上を除けば磷酸の有効性を累進的に増し93.3%以上の除去は枸溶性磷酸量78%以上に達し植物の磷酸吸収量は過磷酸又は磷酸二石灰に匹敵してゐる。土壤は中性又は酸性に於てその肥效良好であるが石灰質土壤では明かに劣つた成績を示した。(完)

新 刊 紹 介

工学博士 小林久平先生著 人造石油工業 昭和13年7月25日發行 丸善株式會社 530頁 定價 ¥5.00

小林先生の最近著人造石油工業は多年に亙る先生の蘊蓄を傾けられしもので殊に現在世界各國で研究工業化せられつゝある斯業全般に就て述べられた著書で時局柄此の方面の指導参考書として最高峯である。内容は石炭の本體を明らかにし頁岩油工業、石炭低温乾溜、工業的水素の製造法、石炭酸化工業、低温タール及び頁岩油の高壓水素添加法、水成ガスを主原料とする合成代用燃料油及びガソリン合成法等の9編に分れ又各國の石油政策及び現状等を明快にせられてゐる。(村井)

[Abstracts From Original Papers]

**Studies on the Catalysts Prepared by Thermal
Decomposition of Metallic Compounds
Suspended in Oily Medium. Part. 3.**

**Influence of Successive Addition of Fresh Oil during the Course
of Hydrogenation of Soybean Oil by Formate Process.**

By Eiiti Yamaguti & Motoshiro Yamada.

(1) In spite of complications arising from the specific activity of various ethylene linkages due to their positions in fatty acid radicals and their mutual influence, we observed in agreement with several previous investigators that under certain proper conditions the hydrogenation of a refined soybean oil proceeds with a velocity apparently proportional to the concentrations of ethylene linkages left unattacked.

30 or 45 g of refined soybean oil were shaken at 200° in an atmosphere of hydrogen of 760 mm. or thereabouts in the presence of copper-nickel catalyst which had been produced from 0.22 or 0.33 g of the compound formates containing 17% of each metal. The shaking apparatus used consisted of a reducing worm-gear and a self-starting synchronous motor, giving 280 vertical oscillations per minute with an amplitude of 2.5 cms. The course of the reaction was followed with the amount of hydrogen consumed and the total absorption was checked with the iodine value of the final product. Previous to the hydrogenation the oil to be hardened and the formates were shaken and heated at 200° for 30 minutes in a vacuum less than 1 mm of hydrogen pressure, the decomposition products (carbon dioxide, hydrogen and water) being continually eliminated with a Cenco pump.

(2) The hydrogenation, however, was found to deviate from a monomolecular reaction as the amount of the formates added was reduced below the proportion given above.

(3) Then, we proceeded to examine the effect of successive addition of fresh oil on the reaction velocity. Of 5 examples described in Japanese one may be cited :

(a) Successive addition.

Formates, 0.11 g ; soybean oil, 15.8, 15.0, and 15.0 g (total 45.8 g).

The thermal decomposition of the formates was carried out in the first portion of oil.

	Total amount of oil (g)	%Ni (present)	Time (minutes)	0	30	60	90	
First stage	15.8	0.12	I. V.	137.0	34.6			
Second "	30.8	0.06			84.7 ×	33.5		
Third "	45.8	0.04				67.6 × ×	33.0	
					$\times 84.7 = 15.8 \times 0.346 + 15.0 \times 1.37$ $\times \times 67.6 = 30.8 \times 0.335 + 15.0 \times 1.37$			

(b) Reference test.

Formates, 0.11 g; soybean oil, 45.0 g.

The whole amount of oil was subjected to hydrogenation, previous to which the formates had been decomposed therein.

Total amount of oil (g)	%Ni	Time (minutes)	0	30	60	90
45.0	0.04	I. V.	137.0	73.0	57.8	46.0

For the same weight of oil and the same concentration of catalyst the iodine value decreased from 67.6 to 33.0 in the case of successive addition, while it fell from 57.8 to 46.0 in the reference test (in 30 minutes' hydrogenations).

The different results obtained in (a) and (b) may be explained if the composition of the oil directly after the addition of the third portion is taken into account. It was composed of 30.8 g of hardened oil (I.V. 34.6) and 15.0 g of fresh oil. (I.V. 137.0) Such a striking inhomogeneity could not be supposed to prevail in the oil of the corresponding period in the reference test (I. V. 57.8 at 60 minutes), to which we may ascribe the result obtained.

Studies on the Change in Property of Mineral Lubricating Oil by Dilution

(The 2nd Report)

Viscosity-Dilution Curve and Viscosity-Temperature Curve

Tsuneta Yamaguchi

In the present report, the author studied on the relation between viscosity-temperature curves and viscosity-dilution curves of 5 automobile oils diluted with fuel oil (kerosene and ethanol-kerosene mixture).

The result may be summarized are as follows :—

1. The viscosity-dilution curve shows a similar tendency with the viscosity-temperature curve; the oil which has a good quality in the viscosity-temperature curve also shows a good quality in the viscosity-dilution curve.

2. There are a linear relation between the viscosity index and the decrease of viscosity (%) by dilution. (The Tokyo City Technical Research Laboratory)

Studies on Red Silk Cotton

By S. Oguri, T. Ogura, and M. Takei

The red silk cotton (named Kiwata in Japanese) is produced in tropical and subtropical regions, and in Japan it grows wild specially in the southern mountainous district of Formosa. The fibre of this cotton is of a glossy yellowish color in appearance and has a elastic nature.

We investigated the chemical constituents of this fibre and the microscopical examinations were carried out.

The data obtained are summarized in the following table, the figures being in percent based on the weight of absolutely dry sample.

Table 1 Analyses of red silk cotton

The length of fibre	17~21mm	Lignin (72% H ₂ SO ₄ method)	20.50 "
The width of fibre	0.03~0.04mm	Methoxyl value	3.55 "
Benzene extract	1.66 (%)	Total cellulose	54.90 "
Alcohol-Benzene (1 : 1) extracts	2.61 "	α-cellulose	43.44 "
N-content	0.31 "	Ash	2.54 "
Pentosan	23.73 "		

Preparation of Aluminous Cement from Aluminium Phosphate Ore (III)

By Kei-ichi Akiyama

The hydraulic properties of the slags obtained in a larger scale experiment were poor, because their chemical compositions were in the range of lime alumina cement.

Then the author prepared several good aluminous cements of low silica content in our laboratory from the raw materials shown in Table 1 of the 1st report and using pure aluminium phosphate for complement of alumina.

Results of these experiments were given in Table 1 and 2.

Table 1—Analyses of aluminous cements

No.	Raw mixture	Heating time min	Chemical composition (%)				
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅
E-41	A ₁ A ₄ C ₄	180	6.44	42.50	3.42	42.10	2.70
E-42	A ₁ A ₄ C ₁	180	9.00	39.05	5.42	42.99	0.22
E-43	A ₁ A ₄ C ₁	240	11.25	43.41	3.39	38.81	0.73

Table 2—Hydraulic properties of prepared cements

No.	Setting time		Compressive strength of plastic mortars (kg/cm ²)				
	initial	final	1 day	2 days	3 days	7 days	28 days
E-41	0.25	1.15	310	420	471	480	479
E-42	1.10	1.55	127	195	232	289	301
E-43	2.40	3.55	99	143	197	219	321

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

〔雜報〕

例會記事 (第55回)

昭和13年7月2日午後6時より大阪ビル内、レインボーグリルに於て第55回例會を開催せり。

出席者 27名

講演 滿洲視察談 貴族院議員 肝付兼英氏

一同會食を共にしたる後、曩に月餘に亙つて滿洲國産業部囑託として同國各方面の現状を視察せられたる先輩 肝付兼英氏を招き時局に因み誠に興味あり且つ有益なる御視察談を拜聴せり。

因みに當日の出席者左の如し(敬稱省略)

小栗捨藏	肝付兼英	宇野昌平	横田信彦	伊越節雄
長谷川昌之	小林久平	部坂恒夫	中山總一郎	中原資郎
宮武和海	山本研一	尾立維恒	武富昇	橋爪惟公
桂登	兒島俊夫	大坪義雄	高橋昌典	宮森清朝
大原正雄	田中良雅	小林清樹	武井宗男	美馬勤
稻田勇太郎	桑原幸二郎	御所讓吉		(庶務委員 御所讓吉記)

會員勤務先及住所異動 (昭和13年7月會報發行以後)

第3回	上野至	滿洲輕金屬製造株式會社 滿洲帝國撫順市松岡町4の18
第12回	畑中申	昭和草炭工業所
	河野和夫	國華工業株式會社
	長行司清味	造幣局東京出張所
第14回	宮森清朝	鹽水港製糖株式會社東京工場
	佐々木浩	朝鮮總督府遞信局
第15回	吉富計夫	横濱市中區境の谷町102
	齋藤泰一	大日本製糖株式會社北港製糖所
	正住弘	臺灣臺南州北港郡大日本製糖株式會社社宅
		日産化學工業株式會社王子研究所
		東京市淀橋區下落合4の2200
	福島巖二	兵庫縣武庫郡鳴尾村鳴尾字燒屋敷10
第16回	出雲敏男	大日本特許肥料株式會社鶴見工場
	町田欣二郎	朝鮮羅南野戰重砲兵第16聯隊第2中隊
第17回	野崎勝豐	日本化成工業株式會社黒崎コークス工場
		八幡市大字曲里775番地 日本化成工業株式會社社宅
	筋益太郎	日本高周波工業株式會社城津工場 朝鮮咸鏡北道城津邑同社
	宮田隆吉	千葉縣松戸町陸軍工兵學校幹部候補生隊
	大久保美夫	東京市板橋區陸軍造兵廠火工廠技術幹部候補生
第18回	似鳥次郎	東京市江戸川區平2の894 眞風莊内

藤田 信俊
植田 忠衛

古河電氣工業株式會社
東洋紡績株式會社 神戸市灘區岩屋中町 4 の 6

寄贈圖書 (昭和 13 年 月)

東京工業試驗所報告	第 33 回	第 1 號	東京工業試驗所
大阪工業試驗所報告	第 19 回	第 1~4 號	大阪工業試驗所
九州帝國大學工學部紀要	第 13 卷	第 2, 3 號	九州帝國大學工學部
東京工業大學學報	第 7 卷	第 5~8 號	東京工業大學
臺灣總督府中央研究所工業部報告	第 207~209	211, 212, 218, 219	臺灣總督府中央研究所
臺灣總督府瓦斯研究所彙報	第 7~10		同 天然瓦斯研究所
海軍燃料廠研究成績報告	第 128		海軍燃料廠
工業化學雜誌	第 41 編	第 6~8 號	工業化學會
日本化學會誌	第 59 帙	第 5~8 號	日本化學會
理化學研究所彙報	第 17 輯	第 6~8 號	理化學研究所
化學工業時報	第 11 卷	第 23~36 號	化學工業時報社
セメント界彙報	第 363~366	號	日本ポルトランドセメント同業會
電氣化學	第 6 卷	第 6~8 號	電氣化學協會
石油時報	昭和 13 年	第 6~8 號	石油時報社
色材協會誌	第 12 卷	第 7, 8 號	色材協會
染織	第 121~123	號	染織文化社
ペイント	第 92	號	東亞ペイント製造株式會社
染料塗料工業藥品新報	第 322~324	號	染料塗料工業藥品新報社
塗工の魁	第 443~449	號	塗工之魁新聞社
小川香料時報	第 11 卷	第 6~9 號	小川商店
纖維素工業	第 14 卷	第 6~8 號	纖維素協會
帝人タイムス	第 13 卷	第 6~9 號	帝國人造絹絲株式會社
日本蠶絲總覽	第 9 卷	第 5~8 號	蠶絲科學研究會
日本農業化學會誌	第 14 卷	第 6~8 號	日本農藝化學會
大原農業研究所報告	第 8 卷	第 1~2 號	大原農業研究所
日本護謨協會誌	第 11 卷	第 6~8 號	日本護謨協會
化學評論	第 4 卷	第 6~8 號	化學評論編輯部
科學と工業	第 13 卷	第 6~9 號	大阪工研協會
プラスチック工業	第 7 卷	第 4, 5 號	同 會
農村工業	第 5 卷	第 7~9 號	農村工業協會
自然科學と博物館	第 102~104	號	東京科學博物館
レヨンエーヂ	第 6 卷	第 6~8 號	レヨンエーヂ社
舍密	第 卷	第 6~8 號	舍密社
臺灣技術協會誌	第 2 輯	第 4 號	臺灣技術協會
纖維工業學會誌	第 4 卷	第 6~8 號	纖維工業學會
電氣試驗所彙報	第 2 卷	第 6~8 號	電氣試驗所
化學機械	第 2 卷第 2 號及年報第 1 卷		化學機械協會
日本印刷學會誌	第 5 卷	第 5 號	
日立	第 1 卷	第 5~9 號	日立評論社
治療藥報	第 431~434	號	三共株式會社

特許公報	第 141~160 號	滿洲帝國特許發明局
纖維文獻集	第 2 卷 第 5~8	纖維文獻刊行會
燃料問題資料	第 2 卷 第 5~8	燃料問題研究所
東京道路研究會彙報	昭和 13 年 7, 8 月 號	東京道路研究會
陶磁器試驗所報告	第 20 號	陶磁器試驗所
染料織	第 121, 123 號	染色文化社
染料と藥品	第 20 號	タール化學同業會
Annali di Chimica Applicata.	vol. 28 Fasc 3~5	Associazione Italiana di Chimica
Chemical and Metallurgical Engineering (1938 年版)	5~8	應用化學科第 18 回卒業生寄贈
Franklin Institute	vol. 226 Nr. 1~2	The Franklin Institute of the State of PA
Industrial & Engineering Chemistry	vol. 30 No. 4~8	The American Chemical Society

(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 10 月 25 日 印 刷

昭和 13 年 10 月 31 日 發 行

編輯兼 發行人	早稻田大學理工學部 應用化學科 內	宇野 昌平 武井 宗男
印刷者	東京市神田區美土代町 16	島 連太郎
印刷所	東京市神田區美土代町 16	三 秀 舍
發行所	東京市澁橋區早稻田大學 理工學部應用化學教室內	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