

Waseda Applied Chemical Society Bulletin

Vol. 16 No. 4 Oct. 1939 No. 41

早稻田應用化學會報

第16卷 第4册 (昭和14年10月發行) 第41號

報 文

- [10] 山口 恒太 : モビール油に関する研究 (第4報)
反覆再生油の加熱安定性に就て..... 1
- [11] 山口 榮一・山田元四郎・中山總一郎 : 油類媒質内還元觸媒の研究 (第4報)
珪藻土—含銅蟻酸ニッケルに於る銅ニッケル比量の影響..... 4

講 義

- [3] 武富 昇 : 酵素化學の進歩 7
- [4] 宇野 昌平 : 尿素複鹽に就いて 15

論 說

- [1] 百武 寛 : 石炭の節約に就いて 25

Abstracts From Original Papers

- [10] Tuneta Yamaguti: Studies on Mobile Oil (The 4th Report)
On the stability of Oils which are repeated the Regeneration 30
- [11] Eiiti Yamaguti, Motoshiro Yamada & Sooichiro Nakayama :
Studies on Catalysts Prepared by Thermal Decomposition of
metallic Compound in Oily Medium, IV.
Cupriferous Nickel Fermates-Kieselguhr Containing Different
Proportions of Nickel and Copper. 31

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 増田伍郎 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 川崎平衡 棚橋幹一 百武寛 春日井佐太郎 中村功 入江卓 大友恒夫 (以上卒業生側) 桂登 御所讓吉 安倍通夫 小阪直太郎 印藤英次郎 川端郁太郎 南 侃 木村宗成 井川一雄 小場豐次 栗山秀彌 宇田川朝司 秋山悌四郎 鈴木茂雄 (以上學生側)
庶務委員	秋山桂一 御所讓吉 川端郁太郎 木村宗成 栗山秀彌
會計委員	村井資長 桂登 印藤英次郎 井川一雄 宇田川朝司
編輯委員	宇野昌平 武井宗男 安倍通夫 小阪直太郎 竹川裕淑 南 侃 小場豐次

投 稿 規 約

- (1) 報文は本誌に掲載せらるゝ以前に、他の邦文雑誌に發表せられざるものたるを要す。
- (2) 報文は總て一報に付圖及表を含みて本會原稿用紙 (15×30) にて20枚以内とす。原稿用紙は御請求次第送附す。
- (3) 本文には平假名を、外語の名詞地名及人名は成る可く片假名を用ひ、必要に依りては括弧内に原語を用ひられたし。猶ほ用語は成る可く工業化學語彙に依られたし。
- (4) 圖面は白紙に丁寧に墨書し、次の各項に留意ありたし。
 - A. 圖面、寫眞等の挿入位置は之を原稿中に指定すること。
 - B. 原稿添附の圖面は刷上後の體裁、大小等を考慮し、縮尺後不鮮明とならざる様注意すること。
 - C. 圖面の大きさは餘り大なるものを避け、出來上りの約 2~3 倍を適當とす。
- (5) 報文にはタイプライター使用の英、獨或は佛語の抄譯 500 語以内の添附を要す。
- (6) 論說、講義、綜說、資料も報文に準ず。但しこの場合は歐文抄譯を要せず。
- (7) 原稿の取捨は編輯委員に一任のこと。編輯委員は原稿中の字句に就て加除、修正を行ふ事あるべし。
- (8) 掲載報文、講義等に對しては別刷30部を贈呈す。30部以上御入用の節は原稿御送附と同時に申込まれたし。(但し追加部數に對しては實費を申受く)
- (9) 文献は、著者名：雑誌名：年：卷：頁の順に記し、卷數の下部には横線を引きて本文中に挿入のこと。
- (10) 數量は成可くメートル法 (C. G. S 式) を用ひ、記號に關しては下記凡例に依り「.」を附せざること。
km(キロメートル), m(メートル), 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16卷 第4冊 昭和14年10月 第41號

〔報 文〕

(東京市技術試験所) (昭和14年9月23日受理)

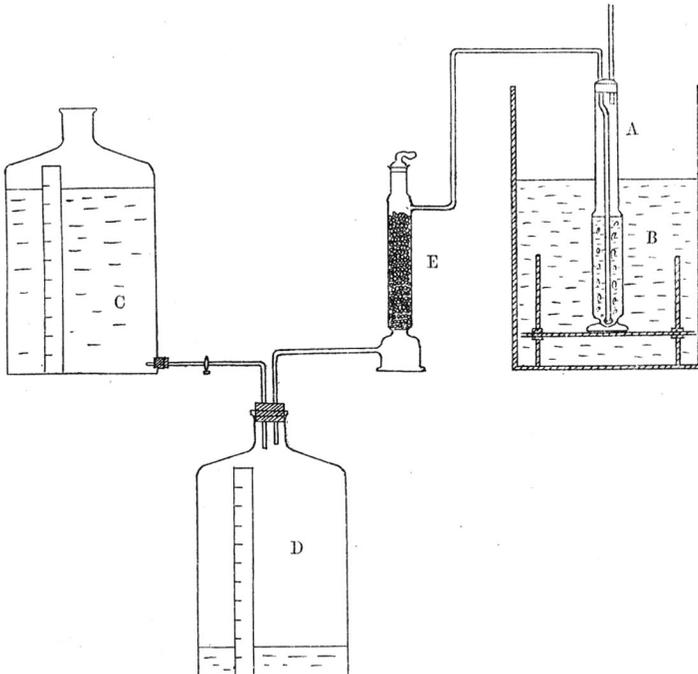
〔10〕 モビール油に関する研究 (第4報)

反覆再生油の加熱安定性に就いて

山 口 恒 太

廢モビール油を真空蒸溜にかけて得たる再生油の加熱安定性は原油に比較して何等の遜色のないのみならず更に少量の白土で處理することにより却つて原油よりも安定性の大なる油を得ることは前報に於いて述べた。亦劣化潤滑油を酸性白土で處理した再生油は原油より安定性が大きいことは從來知られてゐることである。然しながら再生を何回も反覆する場合に油の加熱安定性は如何様になると云ふことを知ることは大量的に再生を行ふ場合に大いに参考になると思ふ。依つて著者は市

第 1 圖



販モビール油に就いて人工老化と再生の操作を反覆し各再生油に就いてスラッジ試験を施行しそれ等の加熱安定性を比較してみた。

實 験 方 法

先ず資油 1l を容量 2l の圓形フラスコに入れ $150^{\circ}\pm 10^{\circ}\text{C}$ の油槽中にて一定時間空氣を吹き込みつゝ加熱したる後油を取り出しこれを再生してスラッジ試験にかけるのであつて以上の操作を反覆するのである。スラッジ試験の装置としては著者は第1圖に示す様な装置を考案して用ひた。

圖中の A はガラス製の圓筒であつてこれに試油を一定量 (150 cc) 入れ $150^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ に保たれたる B なる恒温油槽に浸す。C

に水を満しこれより略々一定量の水を D 中に滴下し D 中の空気を鹽化カルシウムのつめてある E を通過せしめて脱濕したる後 A の下部より試油の中を絶えず通過せしめる様になつてゐる。本實驗に於いて試油中を通過せしめる空氣の量は 5 時間に 10 l の割合である。

以上の装置及び操作に依り一定時間経過する毎に試油の一部 (5 g) をぬき取り秤量し市販石油エーテル (小島化學株式會社鹿印最純) の 100 cc を加へ充分に振盪し一夜暗所に靜置したる後濾過し石油エーテルに不溶解物を秤量し試油に對する % を求めこれをスラッジの重量 % とした。

實 驗 結 果

(1) 反覆老化と反覆酸性白土處理

資油を 150°C にて 10 時間の老化と 20% の酸性白土處理とを反覆し各再生油に就いてスラッジ試驗を行ひたる結果を第 1 表に示す (酸性白土處理は油温 150°C にて豫め乾燥せる白土を加へ 20 分間攪拌したる後濾過した)。

但し表中の再生油 (1), 再生油 (2), 再生油 (3) とあるは次の操作を経たることを示すものである。

再 生 油 (1)	資油→老化→再生
再 生 油 (2)	資油→老化→再生→老化→再生
再 生 油 (3)	資油→老化→再生→老化→再生→老化→再生

第 1 表 反覆白土處理油のスラッジ試験結果

加熱時間 (時)	生成せるスラッジの重量 (%)			
	資 油	再生油 (1)	再生油 (2)	再生油 (3)
10	0.25	0.13	0.21	0.23
20	0.74	0.44	0.54	0.78
30	1.16	0.82	1.21	1.25
40	1.55	1.30	1.47	1.79

第 1 表に示した様に一旦 150°C にて 10 時間老化し白土處理により再生した油は資油より却つてスラッジの生成量少く加熱安定性は大きいが老化と再生を反覆するに従つて再生油のスラッジ生成量も大きくなる傾向がある。

次に参考の爲め老化時間を前實驗の 2 倍即ち 20 時間老化したる後白土處理に依つて再生した油のスラッジ試験を行つた結果を示す。

第 2 表 150°C にて 20 時間老化したる後白土處理せる油のスラッジ試験結果

加熱時間 (時)	生成せるスラッジの重量 (%)	
	再生油 (20% 白土處理)	再生油 (40% 白土處理)
10	0.29	0.26
20	0.84	0.69
30	1.64	1.44
40	2.25	2.09

第 1 表と第 2 表の結果を比較してみると 150°C で 20 時間老化した後再生した油は資油より加熱安定性は遙に小さく 40% の白土處理しても 10 時間づつ 3 回反覆老化し 20% の白土で反覆處理した油より安定性が小さいことを示してゐる。要するに酸性白土處理によつて老化油を再生せん

とする場合は油の變化程度の少ない内に行ふべきであつて本實驗の結果からみると老化程度は大體スラッジの重量 0.2% 以下ならば比較的少量の白土により再生して品質の良好なる油を得べく又反覆再生も可能であると思ふ。

(2) 反覆老化と反覆真空蒸溜

前實驗に於いて 150°C にて 20 時間老化した油は多量の白土で處理してもその加熱安定性は甚だ小さく反覆再生は困難なるにつきこのものに就いて反覆真空蒸溜を行つた結果を第 3 表に示す(但し蒸溜は真空度 Hg 10~12 mm にて行ひ溜出油が蒸溜にかけた油の量の 95% に達した時に打ち切つた)。

但し表中の再生油 A₁, A₂, A₃ は蒸溜後白土處理を行はざるものであつて再生油 B₁, B₂, B₃ は蒸溜後 10% (重量) の酸性白土で處理したものである。

再生油 A₁, B₁: 資油→老化→再生

再生油 A₂, B₂: 資油→老化→再生→老化→再生

再生油 A₃, B₃: 資油→老化→再生→老化→再生→老化→再生

第 3 表 反覆真空蒸溜油のスラッジ試験結果(後處理を行はざるもの)

加熱時間 (時)	生成せるスラッジの重量(%)			
	資油	再生油(A ₁)	再生油(A ₂)	再生油(A ₃)
10	0.25	0.24	0.44	0.39
20	0.74	0.76	0.98	1.00
30	1.16	1.38	1.62	1.66
40	1.55	1.89	2.51	2.53

(10% 酸性白土で處理せるもの)

加熱時間 (時)	生成せるスラッジの重量(%)			
	資油	再生油(B ₁)	再生油(B ₂)	再生油(B ₃)
10	0.25	0.08	0.12	0.09
20	0.74	0.15	0.19	0.21
30	1.16	0.46	0.49	0.58
40	1.55	1.23	1.22	1.32

第 3 表で明らかのように老化油を真空蒸溜にかけ後處理を行はずして再生した油はスラッジ試験に於いて最初の再生油に比しさしたる遜色はないが蒸溜を反覆するに従つてスラッジ生成量増加し安定性の低下することを示した。亦蒸溜後 10% の白土で處理した反覆再生油は何れも資油より加熱安定性大きく 3 回反覆した再生油も最初の再生油に比して殆んど遜色は認められない。

總 括

市販モビール油に就いて人工老化と再生操作を 3 回反覆し次に示す様な事實を認めた。

1. 酸性白土に依り老化油の再生を行はんとする場合は老化程度の比較的少ない内に行ふべきである。即ちスラッジ重量 0.2% 以下の範囲内ならば 20% 或はそれ以下の白土で容易に再生し得るし又反覆再生も可能である。然しながら再生を反覆するに従つて油の加熱安定性は低下する。

2. 老化油を真空蒸溜に依り再生する場合に蒸溜後白土で處理せざるときは再生を反覆するに従つて油の加熱安定性は低下するが少量(10%)の白土で處理するときは再生を反覆するも油の加熱安定性は殆んど低下しない。

(早稲田大學理工學部應用化學科) (昭和 14 年 9 月 25 日受理)

(II) 油類媒質内還元觸媒の研究 (第 4 報)

珪藻土—含銅蟻酸ニッケルに於る銅ニッケル比量の影響

山口榮一・山田元四郎・中山總一郎

鹽基性炭酸銅と炭酸ニッケルとの器械的混和物の蟻酸處理によりて得らるる粉末(以下含銅蟻酸鹽と稱す)が單なる蟻酸銅と蟻酸ニッケルとの混合物に非ることは前報(工化 40, 801; 42, 409)既述の事柄より明かにして又 X 線的觀察によりても是認し得らる。著者等は含銅蟻酸鹽究明の一助として其の金屬比量を変じ、之等より得らるる觸媒の活力に及ぼす比量の影響を觀察せり。本報は珪藻土を配合せる場合の結果を記す。珪藻土は一般に蟻酸鹽法觸媒の活力を低減せしむる傾向を有するものなるが珪藻土を缺く場合に比し銅ニッケル比量の觸媒活力に及ぼす影響は遙かに簡單なる關係を示せり。

1. 炭酸鹽の調製 硫酸銅又はニッケル鹽の溶液に炭酸ソーダ溶液を加へて得らるる沈澱より硫酸根を全く除くには手数を要す。されど沈澱劑として炭酸アムモニアの溶液を用ふる時は硫酸根の除去は頗る簡單なり。既報の實驗結果は總て市販の炭酸鹽を用ひて得たるものなるが本報は自製品を用ひたる結果なり。

銅又はニッケルの硫酸鹽の 10% 水溶液に炭酸アムモニア又は重炭酸ソーダ 10% 水溶液* を攪拌しつゝ徐ろに加へ約 30 分間充分に攪拌せる後硝子爐器(内容 300 cc, 3 號濾板)にて濾過す。濾器中の沈澱に多量の温湯を加へ 15 分間攪拌し吸引す。斯る水洗法により全く硫酸根を含まざる炭酸鹽を得。銅鹽は 60° 内外, ニッケル鹽は 100° 内外に乾燥し粉末とし, 前者は沃素法, 後者は灰化法により金屬含量を分析せり(* 少しく不足量)。

2. 蟻酸鹽の調製 各炭酸鹽の分析結果に基き之を所要の比に配合せる混合物を硝子乳鉢にとり(混合物の總量は約 1g), 豫め硝酸にて煮焚し水洗乾燥せる珪藻土を加へ 99.5% 蟻酸約 1cc を注ぎ充分に混磨しつゝ 80~100° に乾燥せり。珪藻土添加量は兩炭酸鹽より得らるべき蟻酸鹽量に等しくせり。

第 1 表 蟻 酸 鹽 の 調 製

(原料として用ひたる炭酸ニッケル(重炭酸鹽)の Ni 含量は 25.1%, 炭酸銅の Cu 含量は 55.7% なり)

番 號	原 料 秤 取 量 (g)			99.5% 蟻酸 (cc)	蟻 酸 鹽			Ni:Cu
	炭酸ニッケル	炭酸銅	珪藻土		得量(g)	% Ni	% Cu	
1	0.16	0.65	1.01	1.8	2.01	2	18	1:9
2	0.25	0.45	0.78	1.6	1.59	3.95	15.8	2:8
3	0.42	0.43	0.86	1.4	1.75	6	14	3:7
4	0.55	0.37	0.46	1.4	1.87	7.4	11	4:6
5	0.40	0.18	0.50	1.0	1.09	9.2	9.2	5:5
6	0.50	0.15	0.52	1.4	1.22	10	6.8	6:4
7	0.52	0.10	0.53	1.4	1.09	12	5.1	7:3
8	0.40	0.045	0.30	0.7	0.70	14	3.5	8:2
9	0.80	0.04	0.56	1.2	1.26	16	1.77	9:1

原料混和物の蟻酸處理に當り毎回混磨の程度同一なりや否やを知る爲(5)は3回,(9)は2回反覆調製せり。而して夫々觸媒原料として用ひ混磨度の充分なりし事を確めたり。

3. 油脂 水素添加に供せる油脂は市販精製大豆油にしてウゝス沃素價は 136.9, 138.2 のものなり。

4. 水素添加装置 第2及3報(工化, 42, 409; 早應化, 昭13, 10, 1頁)に既述せるものと同じ。但し電氣量は横河積算電流計を専用せる爲種々の強さの電流に對し表示量の誤差を検度せり。猶前報に同じく最終の硬化油は毎回ウゝス沃素價を求め電氣量よりの算出値と對檢せり。

5. 實驗結果 大豆油供試量 30.0 g, 蟻酸鹽添加量, 大豆油に對し金屬含量(Ni+Cu)として 0.11~0.13%, 蟻酸鹽分解條件は 2 mm の減壓下に 200° に於て 30 分間なり。水素添加温度は 200°, 反應壘は毎分 360 回振盪せり(振幅 2.5 cm)。水素添加は同一蟻酸鹽につきて 2~4 回反覆せり。

第2表 水素添加試験

實驗 番號	蟻酸鹽 番號	蟻酸鹽 に於る Ni:Cu	水素添加時間(分)									
			0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
			沃 素 價									
114	1	1:9	138.2	113.3	96.4	86.6	80.9	77.2	74.3	72.4	70.4	68.8
115	"	"	138.2	112.3	95.4	84.2	78.4	74.6	71.3	69.5	68.3	65.9
111	2	2:8	138.2	106.0	84.3	74.3	68.6	63.9	59.8	56.0	52.7	49.7
110	"	"	138.2	106.2	84.1	74.8	69.0	64.4	60.3	56.3	—	49.7
124	3	3:7	136.9	104.4	81.9	71.9	65.3	60.1	55.2	50.8	46.7	43.3
127	"	"	136.9	—	79.3	69.7	63.1	57.4	52.2	47.9	44.0	40.4
120	4	4:6	138.2	—	77.7	67.8	60.2	53.1	47.2	41.5	36.5	32.1
139	"	"	136.3	—	76.7	65.7	57.4	50.8	44.6	39.8	35.8	32.2
130	5	5:5	136.9	—	72.9	61.7	52.1	43.7	36.6	30.6	25.5	21.2
131	"	"	136.9	—	72.2	60.9	51.0	42.9	35.7	29.7	24.8	20.5
122	6	6:4	136.9	101.9	76.3	64.2	53.8	44.6	37.1	30.4	25.2	20.5
129	"	"	136.9	—	72.7	61.6	52.2	44.1	38.3	30.8	25.7	21.3
126	7	7:3	136.9	—	79.8	67.7	58.2	49.8	42.8	36.9	30.9	26.4
128	"	"	136.9	—	76.8	65.3	56.3	47.0	41.2	33.6	28.5	25.8
112	8	8:2	138.2	116.9	92.3	80.0	74.0	69.6	66.0	62.5	59.0	55.9
113	"	"	138.2	114.2	92.1	80.0	73.7	69.4	65.8	62.7	59.5	56.5
116	9	9:1	138.2	131.6	128.4	125.4	122.7	119.4	116.3	112.8	109.5	105.7
117	"	"	138.2	133.6	130.6	127.8	124.2	121.0	118.2	115.2	111.9	108.4

6. 考察 前表の結果より各蟻酸鹽毎に平均値を求め時間と沃素價との關係を曲線により表示すれば各曲線は殆んど交はる事なし。即ち水素添加時間 90 分の沃素價より中間に於る活力の大小を略判定し得。よりに觸媒活力の優劣により其原料なる蟻酸鹽の順位を優れるものより記せば下の如くなる。即ち 5, 6, 7, 4, 3, 2, 8, 1, 9 の順位なり。但し 5 と 6 は略等しく, 次で殆んど等差を以て 8 まで下り, 最後の 9 は 1 に比して頗る劣る。されば珪藻土を含有する場合に於ては Ni:Cu の比が 5:5 乃至 6:4 のものが最も勝れたる觸媒を生ず。然るに Ni と Cu の原子量は略等しき故含銅蟻酸鹽が分解して金屬ニッケルを生成するに當り, 共存する銅が最も有力なる援助

作用を呈する場合は Ni, Cu の原子比が 1 なる時なり。よりにて含銅蟻酸鹽が含む易分解性成分は略當量の Ni 及び Cu を含むものと推定す。

7. 綜括 (1) 銅及びニッケルの硫酸鹽を原料とし全く硫酸根を含まざる鹽基性炭酸鹽又は重炭酸鹽を調製し、之等を種々の比に配合せるものに精製珪藻土を加へ Ni:Cu が 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1 なる 9 種の珪藻土—含銅蟻酸鹽を造りたり。

(2) 前記 9 種の蟻酸鹽を觸媒原料として大豆油の水素添加を行ひ Ni:Cu が 5:5 及び 6:4 のものが最も良好なる結果を與ふることを知れり。

(3) 含銅蟻酸鹽に含まるる易分解性の成分に於る Ni:Cu の原子比が 1 なる可き事を推定せり。

〔講 義〕

(早稲田大學理工學部應用化學科) (昭和 14 年 9 月 21 日受理)

〔3〕 酵 素 化 學 の 進 歩

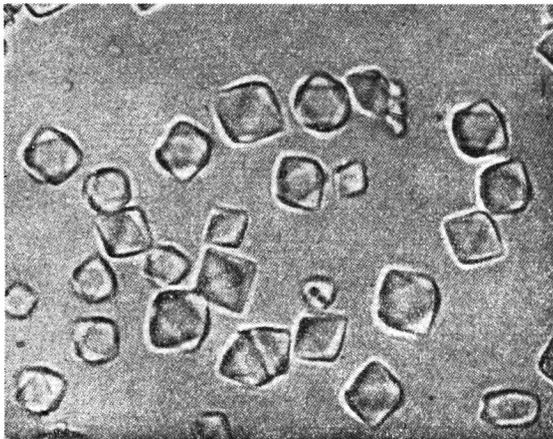
武 富 昇

酵素は化學的に如何なる物質であるか尙其本質は充分明かでないが、近來或種の酵素は結晶として分離せられ、其化學的組成も或程度迄明かになつて來たので、以下3項目に就て最近の主なる研究を紹介する事とする。

(I) 結晶酵素の分離及び性質

1926年 Sumner⁽¹⁾が、なた豆のウレアーゼを結晶として得て以來、數種の酵素が結晶として分離せられるに至つた。Sumnerの方法は極めて簡單で、アセトン 158 cc に水を加へて 500 cc とし、之になた豆の粉末 100 g を加へて數分間攪拌し、次で直ちに冷蔵庫で濾過し一晚放置する。翌日は濾液中にウレアーゼの結晶が析出する(第1圖)。

第 1 圖 結晶ウレアーゼ (×1,420)



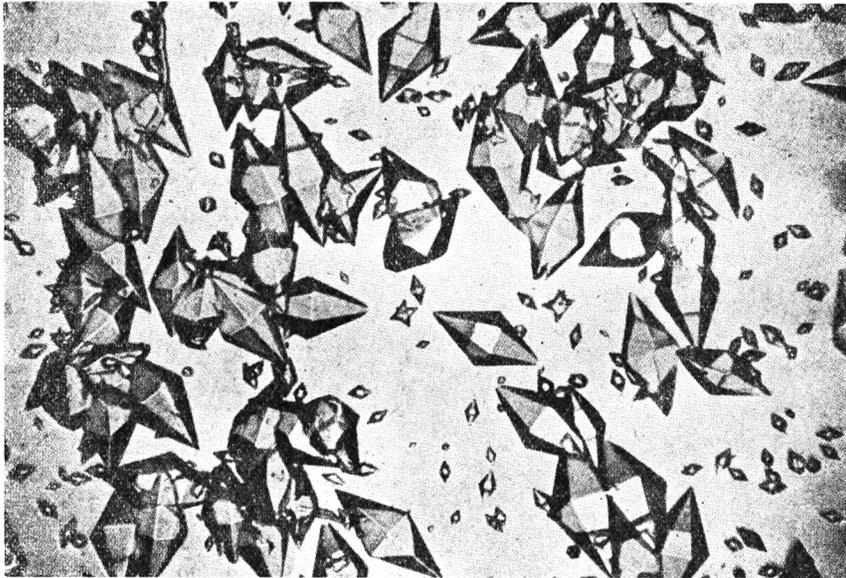
再結晶を行ふには遠心機にかけ結晶を分離し、母液を除く爲に、32%のアセトンで2回洗つた後、結晶を少量の水に溶解する。此液に再びアセトンを加へて、アセトンの濃度を32%にして冷蔵庫中に入れ、次で32%アセトン中に溶解した磷酸鹽緩衝劑(pH 5.9~6.1)を極徐々に加へる。此緩衝劑を急に多量に加へる時は極めて細かい結晶を生じ、遠心機に依つて沈澱せしめる事が困難である。32%アセトンから再結晶せしめる代りに30%のアルコールを使用する事も出来る。再結晶するとなた豆粉末より700~1,400倍強力な作用

力を有する結晶が得られる⁽²⁾。結晶ウレアーゼは水に可溶性で、種々の蛋白反應を呈し、又元素分析の結果も一種の蛋白質である事を示す。等電點は約 pH 5 である⁽³⁾。紫外線に照射すれば不活性となる⁽⁴⁾。結晶ウレアーゼは蛋白分解酵素により消化されて不活性となる⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

1929年に Northrop⁽⁶⁾はペプシンを結晶として分離した。其方法は Parke, Davis ペプシン (U. S. P.) 500 g を水 500 cc に溶解し、これに N 硫酸 500 cc を加へ、次で飽和硫酸マグネシウム 1,000 cc を攪拌しながら加へる。濾過し濾液を捨て、沈澱に水を加へて濃厚な糊狀にした後、M/2 苛性ソーダ液を加へて完全に溶解する。此際苛性ソーダの過剰を避け、pH 5.0 以下に於て溶かす

様にする。次で M/2 硫酸を攪拌しながら加へ約 pH 3 とする時重い沈澱が出来る。8°C で 3~6 時間放置した後吸引濾過し、濾液は捨て、沈澱を 45°C で水と攪拌して濃厚な糊状となし、これに M/2 苛性ソーダ液を注意しながら加へて溶解する。必要があれば濾過し沈澱は捨てる。濾液を入れたビーカーを 45°C の水 4 l を入れた容器の中に入れ、結晶の種を加へた後徐々に放冷する。30~35°C で重い結晶状の沈澱が生ずる。20°C で 24 時間放置した後吸引濾過し少量の冷水で洗ひ、次で半飽和硫酸マグネシウム溶液で洗滌する。再結晶を行ふには糊状の結晶體を吸引濾過し、冷い M/500 鹽酸で 3 回洗つた後、沈澱を取りその重量の半量の水 (45°C) を加へて攪拌して糊状にする。これに M/2 苛性ソーダ液を絶へず攪拌しながら加へて溶液が微に濁る程度にする。次で數個のペプシンの結晶を種として加へて溶液を前述の如く徐々に放冷する時 24 時間の後結晶が析出する (第 2 圖)。其儘で 45°C に温めた後硫酸を加へて pH 3.0 とする。徐々に冷却し 24 時間の後濾過し、結晶を SO_4 が消失する迄 M/500 鹽酸で洗滌する。

第 2 圖 結 晶 ペ プ シ ン



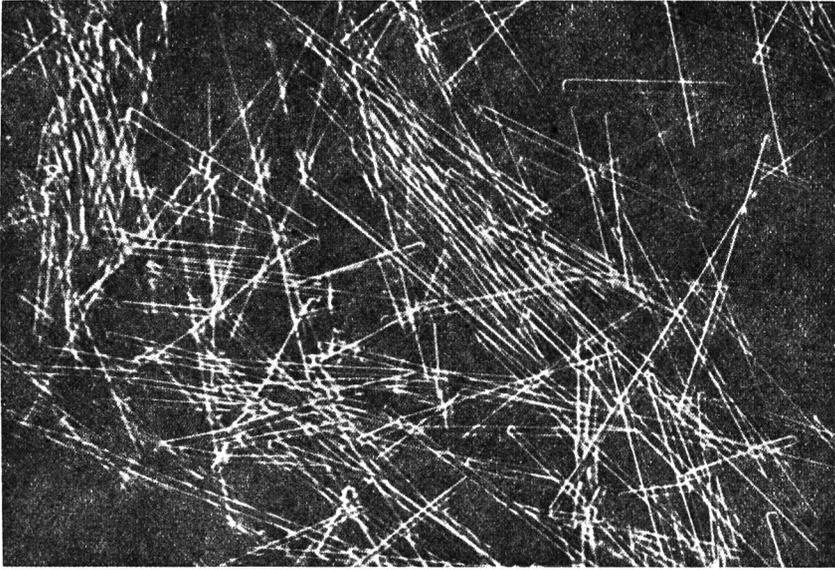
Northrop に依れば結晶ペプシンは単一の化合物である。再結晶を繰返しても光學的性質、組成及び酵素作用力が變化しない。化學的及び物理的性質から結晶ペプシンは一種のアルブミンであると述べて居る。

1932 年には Northrop 及び Kunitz⁽⁷⁾⁽⁸⁾ がトリプシンを結晶状に分離した。そして結晶トリプシンも亦一種の蛋白質である事を結論した。此時使用した原料は凍結した牛の膵臓であるが、これから直接結晶トリプシンを得る事は操作が複雑で甚だ困難である。後で述べるが、結晶トリプシンは尙容易に間接に結晶トリプシノーゲンから作る事が出来る。

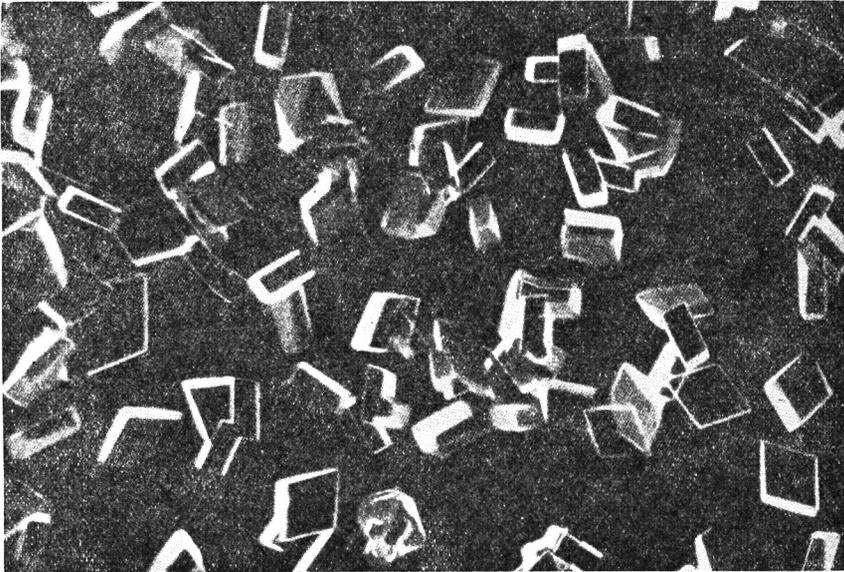
1935 年に Kunitz 及び Northrop⁽⁹⁾ は酵素作用力を有しない新鮮な膵臓浸出物から一種の蛋白質の結晶を得た (第 3 圖)。

此結晶は酵素作用力は無く、これにキモトリプシノーゲン (Chymotrypsinogen) と命名した。此物

第3圖 結晶キモトリプシノーゲン



第4圖 結晶キモトリプシン



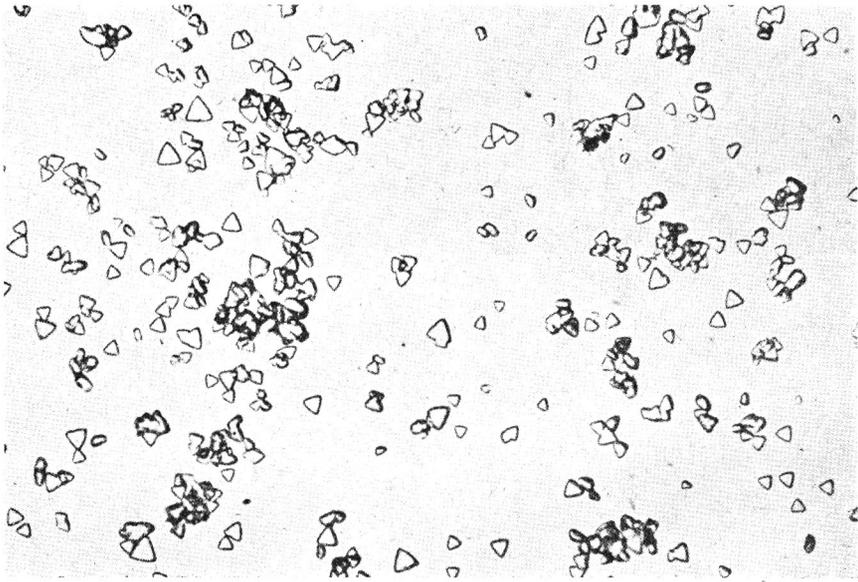
はエンテロキナーゼに依つては賦活されないが、トリプシンに依つて活性（酵素作用を有する）酵素に変化する。此活性化したものにキモトリプシンと命名した。キモトリプシンも亦結晶として得られる（第4圖）。

キモトリプシンはキモトリプシノーゲンと結晶形、光學的性質、アミノ基の數等が異なる。Waldschmidt-Leitz 及び赤堀⁽¹⁰⁾ は膵臓の蛋白質分解酵素は恐らくトリプシンとキモトリプシンの混合物であらうと述べてゐる。Kunitz 及び Northrop によれば、新鮮な膵臓浸出物中には少くとも二つの不活性チモゲン即ちキモトリプシノーゲンとトリプシノーゲンとが存在し、エンテロ

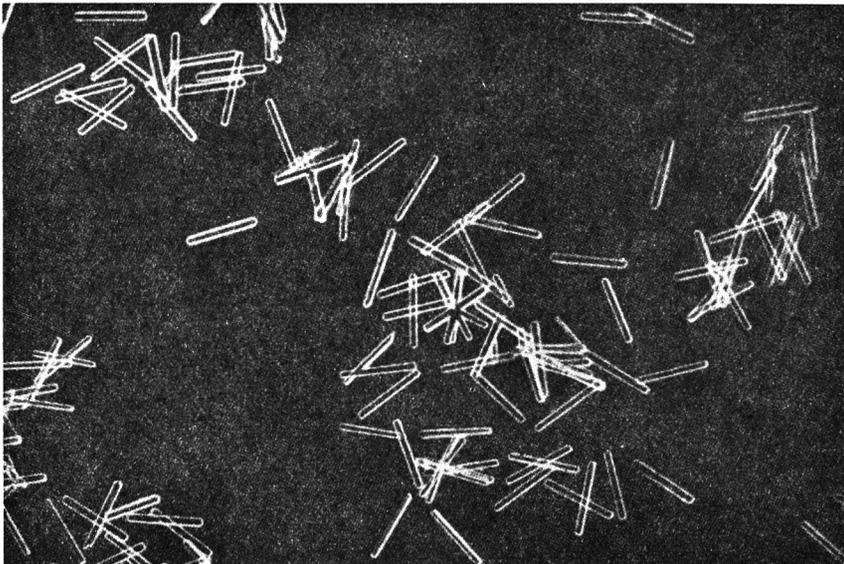
キナーゼに依りトリプシノーゲンがトリプシンに變り、そのトリプシンがキモトリプシノーゲンをキモトリプシンに變化する。此變化の際には光學的性質、アミノ態窒素の量の増加は有るが、分子量の變化はないので此活性化は分子内配列の相違に依つて起るものであらうと述べた。結晶キモトリプシノーゲンも結晶キモトリプシンも亦純粹な蛋白質である。

Kunitz 及び Northrop⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ は更にキモトリプシノーゲンを分離した母液から結晶性のトリプシノーゲンを得た(第5圖)。此トリプシノーゲンは pH 7~8 に於て硫酸マグネシウムに依つて活性化されてトリプシンになる。活性化されたトリプシンも亦結晶として分離する事に成功した

第5圖 結晶トリプシノーゲン



第6圖 結晶トリプシン



(第6圖)。

かくの如くして得た結晶トリプシンは、先に述べた牛の膵臓から直接得た結晶トリプシンと同一物である事を Northrop 等が證明した。結晶トリプシンも亦蛋白質であつて、その等電點は pH 7~8, カゼイン消化の最適 pH は 8~9 である。ペプチドは結晶トリプシンに依つては分解を受けない。

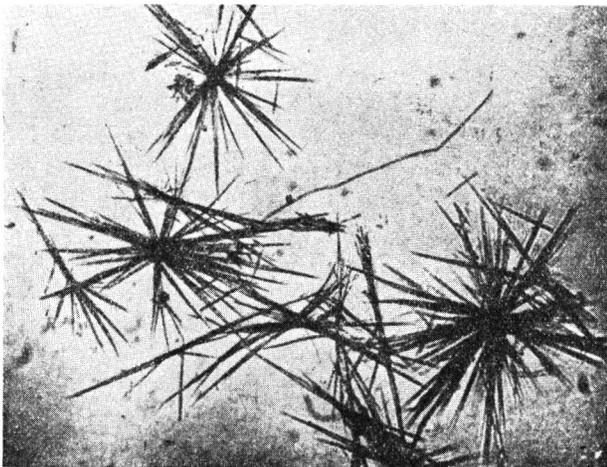
(II) 酵 素 の 本 體

酵素の本體が化學的に如何なる物質であるか尙不明である。Willstätter は酵素は酵素作用を司る活性原子團 (aktive Gruppe) とコロイド狀の擔體 (Träger) より成る説を發表した。前に述べた如く Sumner 及 Northrop 一派の人々に依つて得られた結晶酵素はいづれも一種の蛋白質であるので、Northrop は酵素は特種な蛋白質の一種であるとして、Willstätter の擔體説に反對して居る。然しながら今日迄に得られて居る結晶酵素はいづれも蛋白質分解酵素であつて、其他の酵素は今尙結晶として、分離せられて居ない。多くの酵素は水に溶解すればコロイド溶液となり、コロイド溶液の總ての性質を示すのである。

生物の體内では多糖類も蛋白質も遊離の狀態に在る事は少く多くは他の物質と結合して存在する。近時窒素を殆ど含有せぬ酵素も分離されて居り、又蛋白質分解酵素により少しも分解されない酵素も有るので、Northrop が總ての酵素の本質は蛋白質であると述べて居る事に對しては筆者は賛成する事は出来ない。

酸化酵素、醗酵酵素等に就ては最近 Willstätter の説を支持する結果が得られて居る。1932 年 Warburg 及び Christien⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ は酵母より黄色酵素(一種の酸化酵素)を分離した。此酵素はラ

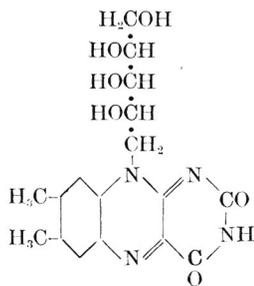
第 7 圖 ラクトフラビン(ビタミンB₂)



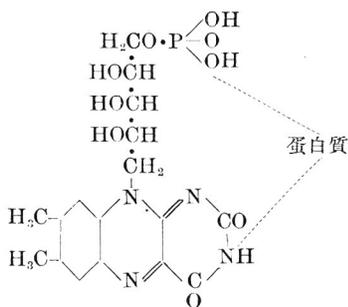
クトフラビン (Lactoflavin) の磷酸エステルが特種の蛋白質と結合したものである。Kuhn 等⁽¹⁵⁾ はラクトフラビンを結晶として分離し(第7圖)、これがビタミン B₂ の作用を有する事を明にした。

ラクトフラビンの化學構造は Kuhn 竝に Karrer 等の研究に依つて決定されるに至つた。Kuhn 及 Rudy⁽¹⁶⁾ は 1935 年にラクトフラビンの磷酸エステルを合成し、更に 1936 年に此磷酸エステルと黄色酵素の蛋白質成分とを結合せしめる事に依り半合成的に黄色

酵素が得られる事を示した⁽¹⁷⁾。兩氏に依ればラクトフラビンの磷酸エステルと蛋白質との結合は次の如く 2 箇所に於て行はれて居る⁽¹⁸⁾。

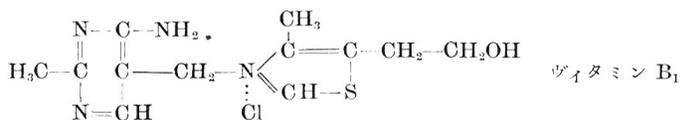


ラクトフラビン(ビタミンB₂)

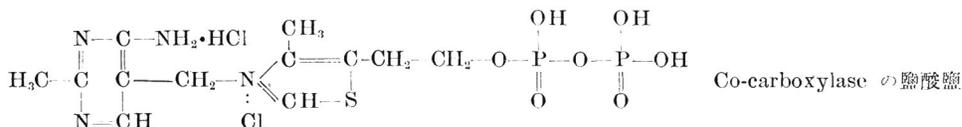


黄色酵素

1937年 Lohmann⁽¹⁹⁾等はカーボキシラーゼの助酵素即ち Co-carboxylase を鹽酸鹽の形で結晶として分離し、Co-carboxylase はビタミン B₁ のピロ磷酸鹽である事を明にした。そしてカーボキシラーゼはビタミン B₁ のピロ磷酸鹽と特種の蛋白質の結合したものであると述べて居る。



ビタミン B₁



Co-carboxylase の鹽酸鹽

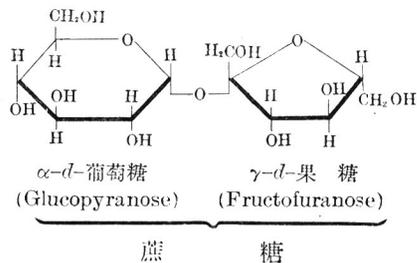
Kraut 等⁽²⁰⁾は肝臓エステラーゼの活性原子團がビタミン C 様物質であると述べて居る。

以上に述べた様に或種の酵素に於てはビタミン類が其酵素を構成する一成分をなしてゐる事は興味深いものと考へる。

(III) 酵素の合成作用

炭水化物、蛋白質、脂肪等を分解する酵素は極めて多數知られて居る。これ等の分解酵素の内、或種のもの例へばマルターゼ、リパーゼ、エマルジン等は適當な條件の下では可逆的に合成作用を有する事が實證されて居た。酵素の合成作用に就て最近の主なるものを舉ぐれば Wasteneys 及び Borsook⁽²⁰⁾は卵アルブミンをペプシンに依り分解し、此分解物から可逆的に其 39% を再びアルブミンに合成する事に成功した。Rona 等⁽²¹⁾⁽²²⁾⁽²³⁾は酵素に依るエステル合成作用を詳細に研究した。Rona 等に依れば *d* 及び *l* 乳酸とアミルアルコールとのエステルは豚の膵臓エステラーゼに依つて極めて速に生成せられる。

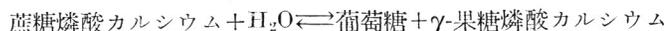
1931年に Oparin 及び Kurssanov⁽²⁴⁾は適當な條件の下に轉化糖にインヴェルターゼを作用させると可逆的に蔗糖が合成される事を報告した。これより先に Pietet は蔗糖の分子中の果糖は γ -糖として存在する事を確定し、1928年に γ -果糖の誘導體と普通の葡萄糖を用ひて化學的に蔗糖の合成に成功した。



α -*d*-葡萄糖 (Glucopyranose) γ -*d*-果糖 (Fructofuranose)
蔗 糖

蔗糖を加水分解すれば、先づ所謂ピラノーズ型(炭素原子5つと酸素原子1つよりなる環を有す

る)の葡萄糖とフラノーズ型(炭素原子4つと酸素原子1つよりなる環を有する)の果糖即ち γ -果糖を生ずるがフラノーズ型の糖は遊離の状態では存在する事が出来ないので、直ちにピラノーズ型の果糖(普通の果糖)に変化する。ピラノーズ型の果糖は蔗糖の合成には不適當である。此見地から Oparin 等は Neuberger 及び Pollak の方法により、先づ蔗の磷酸エステルをカルシウム鹽に変じ、これに酵母インヴェルターゼを作用せしめた所が、次の如く可逆反應が行はれる事を認めた。



即ち加水分解の結果、 γ -果糖磷酸カルシウムを生じ、これはピラノーズ型に変化しないのでインヴェルターゼに依る轉化は完結しないで、蔗糖の40%が加水分解する時に、加水分解と合成作用が平衡に達すると述べて居る。又兩氏に依れば磷酸鹽を轉化糖溶液の中に加へて置く時は、同様に蔗糖の合成が行はれる。例へば5%の轉化糖溶液100cc宛を取り、一方には酵素10mg(インヴェルターゼ+フォスファターゼ)を加へ、他には之れを加へずして兩方共 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ を10gと少量のトルオールを加へて 30°C に保つ時、酵素を加へたものは18日後、還元力が非常に減じ、これに稀鹽酸を加へて加熱すれば還元力が再び増加する事を認めた。 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ の代りに KH_2PO_4 を用ふる時も同様の結果が得られ、生成せる二糖類の比旋光度が $+66.5^\circ$ で蔗糖と一致し、又インヴェルターゼに依り再び分解される事等より推して蔗糖である事を確めた。

1930年に西村氏⁽²⁵⁾は麥酒酵母中にアクロデキストリンより高級デキストリンを合成する酵素の存在を證明し、これをアミロシンテアーゼと命名した。氏は常温で乾燥した麥酒酵母の水浸出液をアクロデキストリン溶液に加へ、醋酸鹽或は磷酸鹽緩衝液を加へて放置する時は、1,2日の後沃度により青紫色を呈する様になり、溶液は次第に濁濁し、遂には白色糊狀の沈澱を生ずる事を認めた。其後皆川氏⁽²⁶⁾はアミロシンテアーゼに就て詳細な研究を行つた。氏は室温で乾燥したパン酵母を先づグリセリンで浸出し、浸出殘渣を水洗し乾燥した後、此乾燥物を水で浸出した。そしてグリセリン浸出液は澱粉を分解する作用はあるが、合成する作用は無いのに反して、グリセリン浸出殘渣の水浸出液は澱粉の分解作用は殆ど無く、合成作用が極めて強い事を見出した。皆川氏は馬鈴薯や玄米等からも此方法でアミラーゼとアミロシンテアーゼを分離する事に成功した。又皆川氏に依ればアミロシンテアーゼは醋酸鉛に依り沈澱し、次で脱鉛すれば強力なアミロシンテアーゼが得られる。

文 獻

- (1) J. B. Sumner: The isolation and crystallization of the enzyme urease. *J. Biol. Chem.*, 1926, **69**, 435.
- (2) J. B. Sumner: The recrystallization of urease. *J. Biol. Chem.*, 1926, **70**, 97.
- (3) J. B. Sumner and D. B. Hand: The isoelectric point of crystalline urease. *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1255.
- (4) H. Tauber: Studies on crystalline urease. *J. Biol. Chem.*, 1930, **87**, 625.
- (5) J. B. Sumner, J. S. Rirk and S. F. Howell: The digestion and in activation of crystalline urease by pepsin and by papain. *J. Biol. Chem.*, 1932, **98**, 543.
- (6) J. H. Northrop: Crystalline pepsin. *Science*, 1929, **69**, 580.
- (7) J. H. Northrop and M. Kunitz: Crystalline trypsin. *J. Gen. Physiol.*, 1932, **16**, 267, 295, 313, 333, 339.

- (8) J. H. Northrop and M. Kunitz: Isolation and properties of crystalline trypsin. *Ergebnisse der Enzymforschung. II. Band*, 104.
- (9) M. Kunitz and J. H. Northrop: Crystalline chymotrypsin and chymotrypsinogen. *J. Gen. Physiol.*, 1935, **13**, 433.
- (10) E. Waldschmidt-Leitz and S. Akabori: Über die enzymatischen Komponenten der Proteinase aus Pankreas. *Z. physiol Chem.*, 1934, **228**, 224.
- (11) M. Kunitz and J. H. Northrop: The isolation of crystalline trypsinogen and its conversion into crystalline trypsin. *Science*, 1934, **80**, 505.
- (12) M. Kunitz and J. H. Northrop: Isolation from beef pancreas of crystalline trypsinogen, trypsin, a trypsin inhibitor and an inhibitor trypsin compound. *J. Gen. Physiol.*, 1936, **19**, 991.
- (13) O. Warburg and W. Christian: Über das neue oxydationsferment. *Naturwiss.*, 1932, **20**, 980.
- (14) O. Warburg and W. Christian: über ein neues oxydationsferment und ein absorptions-spectrum. *Biochem. Z.*, 1932, **254**, 438.
- (15) R. Kuhn und H. Rudy: Über Lacto-flavin (Vitamin B₂) *Ber.*, 1933, **66**, 1950.
- (16) R. Kuhn und H. Rudy: Synthetische Vitamin B₂-phosphorsäure. *Ber.*, 1935, **68**, 383.
- (17) R. Kuhn und H. Rudy: Synthese des gelben Ferments. *Ber.*, 1936, **69**, 1974.
- (18) R. Kuhn und H. Rudy: Lactoflavin als Co-ferment; Wirkstoff und Träger. *Ber.*, 1936, **69**, 2557.
- (19) K. Lohmann und P. Schuster: *Naturwiss.* 1937, **25**, 26; K. Lohmann: Über die Co-Carboxylase. *Angew. Chem.*, 1937, **50**, 221.
- (20) H. Wasteneys and H. Borsook: The enzymatic synthesis of proteins. *Physiol. Rev.* 1930, **10**, 110.
- (21) P. Rona, P. Chain und R. Ammon: Beiträge zur enzymatischen esterbildung und ester-spaltung. *Biochem. Z.* 1932, **247**, 8.
- (22) P. Rona, R. Ammon und H. I. Trurnit: Die enzymatische Bildung von Mandelsäureestern. *Biochem. Z.*, 1932, **247**, 100.
- (23) P. Rona und R. Ammon: Versuche über enzymatische Ester-hydrolyse und Synthese. *Biochem. Z.*, 1932, **249**, 446.
- (24) A. Oparin und A. Kurssanov: Die enzymatische Synthese von Sucrose. *Biochem. Z.*, 1931, **239**, 1.
- (25) 西村資治: 澱粉合成酵素に就て, 農化, 1930, **6**, 160, 887.
- (26) 皆川豊作: アミロシンテアーゼに就て, 農化, 1932, **8**, 176, 508, 510, 811, 1068.

(早稲田大學理工學部應用化學科) (昭和 14 年 9 月 26 日受理)

[4] 尿素複鹽に就いて

宇野 昌平

I. 緒 言

尿素は約 160 年前に人尿中から発見された。即ち哺乳動物の体内に於て蛋白質が分解される際生成され、之が尿中に排泄されるものである。1828 年に至つて Wöhler 氏によりシアン酸アンモニウムから尿素が造られ、従來の有機化合物の定義を変更せしむるに至り、有機化合物も無機化合物から人工的に合成し得ることを知つた最初のものとして化學史上有名な物質である。其後幾多の尿素合成法が発見されたが何れも理論的興味を主とするもので實驗室的合成の域を出でなかつた。然るに 20 世紀に入り空中窒素固定工業が確立されるに及び石灰窒素からの變成、アンモニア及び炭酸ガスからの合成が工業的製造の可能性を見るに至り、その製造法の研究が益々盛んに行はれ、遂に近年に至りアンモニアからの合成品及び之を利用する數種の肥料製品が製造される様になつた。斯くして尿素工業は將來を大いに囑望される新興高壓化學工業の一つとして登場するに至つたものである。

尿素は種々な方面に用途を持つてゐるが最も大なるものは尿素—フォルマリン系樹脂の製造及び肥料である。尿素は肥料として極めて効果の著しいものであつてアンモニア態窒素や硝酸態窒素と全く同様に働き又硫酸アンモニウムの如き硫酸根殘留の害等は全くない。又尿素中の窒素は 46.7% で工業製品でも 45% 以上はあるから硫酸の 21.2% に比すれば 2 倍以上で包装費、運賃等に大いに利益がある。然し従來肥料として硫酸其他を驅逐する程の發展を見なかつたのはその價格が充分安くなかつたことも大きな理由であつたが他の一半の大きな理由はその吸濕性であると言へる。吸濕性が強ければ貯藏、運搬、撒布に不便であり、其の程度が過ぎれば使用出来ない様になることは言ふ迄もない。そこで尿素的吸濕性を減する工夫が爲されつゝあり、その考案にも種々あるが尿素的複鹽を作らせるものがその大部分を占めてゐる。又將來も此の方向に向つて進むものと思はれる。歐米諸國に比し多濕多雨である我が國に於ては一層この事が重要である。茲に従來よく知られてゐる尿素的複鹽の 2, 3 を記し参考に供したいと思ふ。

II. 肥料鹽類の吸濕性

肥料に供せらるゝ各種の物質が大氣中から水を採る所謂吸濕なる現象は大體 2 種の手段即ち吸着と吸収に依つて起るものである。一般的に言へば膠質物は結晶質物より吸着作用が強い。従つて有機質肥料の吸濕は主として吸着によるものと解釋してよい。之に反して可溶性無機鹽類を主とする無機質肥料(尿素を含む)に於ける吸濕は主として吸収である。大氣中の濕度が比較的低い場合は可溶性鹽類も他の場合と同様にその表面に少量の水分を吸着し薄層(可溶性鹽類の場合は飽和溶液層)を形成し又水の一部は鹽類の内部にも滲透して一定温度に於ては大氣中の水蒸氣分壓と全吸濕

量との間に平衡を保つてゐる。此の程度の吸濕はその吸濕量は僅少であつて肥料の取扱上に何等の支障はないから殆んど問題にしない。そして大氣中の水蒸氣分壓が鹽類飽和溶液の水蒸氣壓に等しくなる迄は此種の平衡が存在するが更に大氣中の濕度が高くなるとその表面の飽和溶液が水分を吸収して稀薄溶液にならうとする。そこで内部の固體鹽類の溶解が始まり、遂には固體が全部消失し大氣中の水蒸氣分壓に等しい水蒸氣壓を持つ溶液にまで稀釋されて停止する。之が所謂「潮解」なる現象で肥料の吸濕性として喧しく論ぜられるものである。

以上の事柄を相律の上から考察すると更に明瞭である。鹽類の純粹な結晶と大氣中の水蒸氣とのなす系は二相よりなる二成分系であるから自由度は2である。即ち結晶の表面に溶液層を考へなければ此の系は溫度及び壓を自由に取捨得ることになる。従つて潮解現象は起らない筈である。然し實際は飽和溶液の存在を充分想像し得るから之を加へると相の數は3で自由度は1である。従つて一定溫度では一定水蒸氣壓を示すのみである。實際上大氣中の水蒸氣分壓は水蒸氣の一部分の凝縮によつて何等の變化を受けないものと考へて差支へないから飽和溶液が水を吸収して結晶を溶解し大氣中の水蒸氣分壓と等しい水蒸氣壓を持つ稀薄溶液となつて平衡に達する。

結晶の表面にその飽和溶液を生じた状態から大氣中の濕度が低下すれば水の蒸發が起り再び鹽類の結晶を生ずる。此の新たに生成した微少結晶が元の結晶粒の間隙を充たす時は全體が固結し塊状となる。此の現象も肥料の貯藏中に屢々起り極めて嫌はれてゐる。

要するに可溶性鹽類の吸濕は飽和溶液の水蒸氣壓と大氣中の水蒸氣分壓との高低によつて起るので吸濕は程度の問題で有無の問題ではない。肥料鹽類の吸濕性の比較が常に飽和溶液の示す水蒸氣壓によつて爲されて居る理由は茲に存する。然し之が肥料鹽類の吸濕現象の凡てを支配するものでなく、他の第二次的因子例へば鹽類の水に對する溶解度、鹽類結晶の溶解速度、結晶表面の性質及び結晶粒の大小更に實際的には不純物の存在及び化學變化等に影響され極めて複雑である。之等は當然吸濕性の問題を取扱ふ以上忽になし得ぬ重要な事柄であるが茲では之以上深入りせず尿素及び尿素複鹽の問題に歸り、鹽類混合物の吸濕、複鹽の吸濕等と共に又別の機會に詳述し度いと思ふ。

今常溫に於ける尿素飽和溶液の水蒸氣壓と之と平衡にある空氣の相對濕度を他の代表的肥料鹽類のそれと比較する爲に J. R. Adams 及び A. R. Merz 兩氏 (Ind. Eng. Chem. 21, 305, 1929) による測定値を第1表に掲げる。之に依つて見ると尿素は低溫度 (15°C) では硫安と同様 80% 濕度まで耐へるが溫度が高くなると (30°C) 硫安が殆んど變りないのに反し尿素は 72.5% 濕度中で既に潮解するに至ることがわかる。我が國の氣候は夏期に濕度高く冬期に低いが如きは尿素に取つては最惡の氣候であると言へる。

鹽類の混合物の吸濕性は其の混合した鹽類中吸濕性の大きいものよりも更に大きくなる。即ち2つの鹽の混合物であれば兩鹽夫々單獨の場合より大なる吸濕性を示すのである。又2つの鹽類が化合物又は複鹽を作る時は其の組成をなす鹽類中で吸濕性の大きい方よりは小さくなるが他の吸濕性の小さい方よりは必ずしも小さくなるとは限らない。換言すれば兩鹽の何れよりも吸濕性の小さい複鹽が出来る事もあり又兩鹽の中間の吸濕性を示す様な複鹽もあるが混合物と異つて兩鹽の何れよりも低下する様なことはない。同じく Adams 及び Merz 兩氏の測定値の中から尿素を配合した場

第1表 肥料鹽類の吸濕性

	飽和溶液の水蒸気圧 (mm)				大氣の相對湿度(%)			
	15°C	20°C	25°C	30°C	15°C	20°C	25°C	30°C
CO(NH ₂) ₂	10.24	14.05	18.06	23.09	79.9	80.0	75.8	72.5
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	7.16	9.73	12.04	14.88	55.9	55.4	50.5	46.7
NH ₄ NO ₃	8.95	11.74	14.94	18.93	69.8	66.9	62.7	59.4
NaNO ₃	9.85	13.53	17.73	23.07	76.8	77.1	74.4	72.4
NH ₄ Cl	10.15	13.92	18.12	24.61	79.2	79.3	76.0	77.2
(NH ₄) ₂ SO ₄	10.16	14.22	19.50	25.22	79.3	81.0	81.8	79.2
KCl	11.05	15.05	19.89	26.75	86.2	85.7	83.4	84.0
KNO ₃	12.26	16.21	21.94	28.84	95.6	92.3	92.0	90.5
NH ₄ H ₂ PO ₄	12.44	16.10	21.91	29.18	97.0	91.7	91.9	91.6
CaH ₄ (PO ₄) ₂ ·H ₂ O	12.67	16.52	22.89	29.85	98.8	94.1	96.0	93.7
KH ₂ PO ₄	12.62	16.89	22.76	29.60	98.4	96.2	95.4	92.9
K ₂ SO ₄	12.78	17.30	23.56	30.68	99.7	98.5	98.8	96.3

第2表 尿素混合物及び複鹽の吸濕性 (30°C)

	混合物	飽和溶液の水蒸気圧	相對湿度
	NH ₄ NO ₃ + CO(NH ₂) ₂	5.75 mm	81.1%
	NaNO ₃ + "	14.49	45.6
	(NH ₄) ₂ SO ₄ + "	17.95	56.4
	NH ₄ Cl + "	18.42	57.9
	KCl + "	19.20	60.3
	KNO ₃ + "	20.77	65.2
	KH ₂ PO ₄ + "	22.32	70.1
	K ₂ SO ₄ + "	22.77	71.5
複 鹽	Ca(NO ₃) ₂ ·4CO(NH ₂) ₂ (工業製品)	21.25	66.7

合の價を抜き出して見よう。(第2表)

即ち尿素を他の吸濕性の少い鹽類中に混合してもその兩者の間に複鹽を作らない限り却つて尿素以上の吸濕性を示す様になるが、若しも尿素が自身より吸濕性の少い鹽類との間に複鹽を作れば吸濕性は必ず減する筈である。現在までに知られてゐる尿素複鹽の數は極めて多いが未だ肥料として使用し得る様な複鹽は少く今尙充分な解決はしてゐない。尿素の吸濕性の改善はこの複鹽の生成を利用する事が最も根本的であると思ふ。幸にして尿素は次に述べる様に極めて多くの無機鹽類と複鹽を作る性質があるから更に一層研究が進められたならば斯かる肥料用の尿素複鹽が得られるかも知れない。

III. 尿 素 複 鹽

尿素は極めて多くの酸又は鹽或は種々な有機化合物と複鹽乃至附加化合物 (Addition compound) を作る性質がある。次に今日までに知られてゐるものの中から主として無機化合物との附加化合物を列挙して見る。



- [4] $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$
 [5] $3[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$
 [6] $2[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{HCl}$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$
 [7] $2[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{HBr}$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HBr}$
 [8] $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HI}$
 [9] $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$; $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$; $4[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (枸橼酸-尿素)
 [10] $2[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2[\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$ (酒石酸-尿素)
 [11] $4[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$; $2[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$
 [12] $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (三鹽化醋酸-尿素)
 [13] $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ (マロン酸-尿素)
 [14] $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$
 [15] $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
 [16] $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$
 [17] $3[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{HCl}$
 [18] $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NaNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 [19] $4[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{CaNO}_3$
 [20] $4[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{CaSO}_4$
 [21] $6[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{CaI}_2$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 [22] $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HgCl}_2$
 [23] $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{AgNO}_3$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{AgNO}_3$
 [24] $2[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{CuCl}_2$
 [25] $6[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{MgBr}_2$; $4[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{MgBr}_2$
 [26] $4[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
 [26] $2[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{ZnCl}_2$
 [28] $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CdCl}_2$

IV. 硝 酸 尿 素

尿素の飽和溶液に計算量の 10 N 硝酸を加へれば直ちに硝酸尿素の白色結晶性の粉末が沈澱する。1 例を挙げれば尿素 60 g に水 65 cc を加へて溶かし 10 N 硝酸 100 cc を加へよく振盪して 1 夜放置し、ブフナー-濾過器上に集めて局法アルコール 100 cc で洗つて乾燥する時は約 110 g の硝酸尿素を得る。水又はアルコール中から再結晶法によつて極めて純粹にすることが出来る。

硝酸尿素は尿素及び硝酸各々 1 分子よりなる附加化合物 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ である。従つて窒素含有量は 34.15% でその内 22.77% が尿素態窒素, 11.38% が硝酸態窒素である。

硝酸尿素の水に對する溶解度は尿素より遙かに低く, 吸濕性も亦尠い。徳岡松雄氏(日本農藝化學會誌, 10, 917, 昭9)に依る硝酸尿素の溶解度, 飽和溶液の水蒸氣壓等は次の通りである。

温 度	溶 解 度 (g/100g 溶液)			吸 濕 性	
	水	エタノール	メタノール	飽和水溶液蒸氣壓	相對濕度
30°C	26.28	11.65	5.05	29.1 mm	91.6%
35	30.01	13.58	6.18	38.2	90.5
40	34.94	15.78	7.46	49.8	90.2

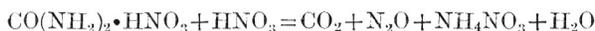
又徳岡氏に依る硝酸中の溶解度は次の通り硝酸濃度の増加と共に著しく減少する。従つて硝酸尿

素の製造に際しては濃硝酸に依る分解の起らない限りに於て成る可く硝酸の濃度を高めるべきである。尙硝酸-尿素-水系の平衡に關しては L. H. Dalman 氏 (J. Am. Chem. Soc., 56, 549, 1934) の研究がある。

第 4 表 硝酸尿素の硝酸中の溶解度 (30°C)

硝酸濃度 (N)	0	0.1	0.2	0.5	1.0
溶解度 (g/100g 溶液)	26.28	24.7	22.0	18.5	15.62

硝酸尿素の結晶は比重 1.63 ± 0.013 (30°C) で單斜晶系に屬する。157°C で熔融し同時に分解し始める。濃硫酸で處理すれば = トロ尿素 $\text{NH}_2\text{CONHHNO}_2$ となり又濃厚な硝酸で處理すれば



の如く分解する。急激に熱すると爆發的に分解する。

硝酸尿素は前述の如く吸濕性尠く尿素より著しく減じてゐる。今之と同程度のものを第 1 表中に求むれば KNO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等であり普通の肥料鹽類中でも最も吸濕性尠い方に屬する。此の點は硝酸尿素の最も好都合な點であるが硝酸が遊離酸の儘で附加されてゐるので硝酸尿素が強酸性を呈し之は反對に極めて不利である。即ち此の酸性は他の肥料と混合した時、貯藏中包装物と接觸してゐる時、土壤に撒布した時等何れも好ましからざるもので硝酸尿素の非吸濕性の利點を打ち消して餘りある事は誠に残念である。

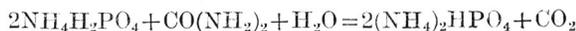
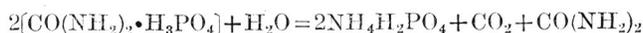
V. 磷酸尿素

磷酸と尿素との附加化合物には Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, III, S. 55, (1921) に $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 及び $3[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4$ の 2 形が記載されてゐるが C. Matignon 氏等 (Compt. rend., 194, 1289, 1932) は尿素-磷酸尿素系の融點圖から、又 A. Cochet 及び J. Hondin 兩氏 (Compt. rend., 195, 324, 1932) は磷酸-尿素-水系の平衡圖から何れも前者のみの存在を報じてゐる。以下に述べる磷酸尿素とは前者を指してゐる。

磷酸尿素は尿素 120 g を水 150 g に溶解し強く攪拌しつつ之に濃磷酸を 215 g を添加すると細かい結晶狀の沈澱として得られ、母液に水 50 g, 尿素 120 g 及び磷酸 215 g を加へれば再び結晶を生ずる。

之は文獻に記載してある方法であるが筆者の研究室で何回もこの通り行つたが結晶の生成が見られなかつた。そこで先づ水を使はずに磷酸及び尿素を當量に混じ-20°C に冷却して結晶を作り之を種として初めて上記の方法から磷酸尿素を得ることに成功した。

磷酸尿素は斜方晶系に屬する結晶で比重は 10°C で 1.764, 21°C で 1.759 である。二硫化炭素、クロロフォルム、ベンゼン、アセトン、エーテルには溶解しないが水、エタノール、メタノール等には次表の如く溶解する。磷酸尿素の融點は 117.5°C で尿素との共融點は 72°C で共融混合物は磷酸尿素 1.00-尿素 1.53 の組成に相當する。水溶液は常温では 2 ヶ月放置するも加水分解を起さないが加熱すると急速に進行する。その加水分解は次の 2 段に進むものと考へられる。



加水分解の程度は 3% 溶液を煮沸 (100~101°C) した場合に 30 分後に 8.25%, 3 時間後に 45.25

%, 7 時間後に 61.7% 位で, 50% 溶液は 80°C に 3 時間半加熱して 3.3%, 100°C に 3 時間加熱して 38.0% の分解を起す。

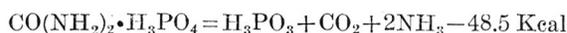
第 5 表 磷酸尿素的解溶度 (g/100 g 溶媒)

温度 (°C)	水	メタノール	95% エタノール
10.0	70.7	34.2	9.0
13.0	78.6	38.1	10.0
18.0	91.9	43.3	11.6
24.5	110	52.9	14.9
32.0	135	59.5	19.9
46.0	202	112.3	39.0

又加熱に依る分解は 180°C では



500°C では



である。斯くの如く磷酸尿素は分解に多量の吸熱があるから消火剤として役立つ。又生成熱は次の如く計算されてゐる。



A. Cochet, J. Houdin 兩氏 (前記) は 20°C に於ける磷酸-尿素-水素の平衡を測定し, 平衡圖中の不變點 (Invariant point を譯したものであるが此の場合は尿素と磷酸尿素との兩者に飽和してゐる點を意味する) の組成を尿素 53.30%, 磷酸 23.14%, 水 23.56% と決定した。

磷酸尿素的吸濕性に關する記述は餘りないが, Whittaker 氏等 (Ind. Eng. Chem., 26, 1307, 1934) は磷酸一石灰 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ と尿素とは水溶液中でもアルコール溶液中でも, 或は固相でも反應して磷酸尿素と磷酸二石灰 $[\text{CaHPO}_4]$ とになり, 磷酸尿素は常温で湿度 79.6% の時濕潤するに至る事を報告してゐる。

VI. 尿素硝酸石灰

之は尿素と硝酸石灰の複鹽で $4[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ に相當する。往時の硝酸尿素に代るものとして出現したもので獨逸 I. G. 染料工業會社の製品の “Kalurea” なる商品名を有する肥料は即ち之である。上記の分子式から計算すると全窒素量 34.65% 内尿素態 27.72%, 硝酸態 6.93% で此の外石灰 (CaO) 13.87% であるが通常の工業製品は全窒素約 34%, 石灰約 13% を含有してゐる。第 2 表中にも既に記した如く 30°C で約 67% 湿度中で濕潤するに至る。之は尿素と硝酸石灰との中間に位する。故に未だ充分吸濕性を減じ居らず我が國の如きは使用極めて困難である。

尿素硝酸石灰は溶液から簡単に結晶し得られる (獨特許 No. 295548) が母液を蒸發する際に尿素が分解して損失になるから工業的には不便であるので I. G. 社では濃厚な硝酸石灰の溶液に適當量の尿素を加へよく攪拌して之を吹き飛ばして直ちに粒狀に固化させる新しい方法 (獨特許 No. 423958) によつて製造する様になつたといふ。又現今の農業上の使用目的によつて尿素態窒素と硝酸態窒素の比率を調和させるに便なる様尿素量を減じて尿素:硝酸石灰の混合比を 1:1 位にしたものもある (獨特許 No. 431766)。

VII. 尿 素 石 膏

近年合成アンモニア工業の發達に依りアンモニアガス及びアンモニア水が安價且つ豊富に供給される様になつた處から過磷酸石灰にアンモニアガス又はアンモニア水を添加し化合させて燐酸と窒素の兩者を含む肥料を造ることが 1928 年頃からアメリカで行はれ、之を過磷酸石灰のアンモニア化 (Ammoniation) と稱した。後更に窒素含有量を高める爲に尿素のアンモニア溶液を過磷酸石灰に作用させる方法が考へられた。

C. W. Whittaker, F. O. Lundstrom 及び S. B. Hendricks 氏等は此の場合の化學反應に關する研究から硫酸カルシウムと尿素との間に新化合物 $4(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) \cdot \text{CaSO}_4$ が生成される事を發見した (Ind. Eng. Chem., 25, 1280, 1933). 之が尿素石膏である。

此の化合物は窒素含有量 29.78% (理論數) に達し、後に述べる様に吸濕性が尿素より遙かに少く、肥效も顯著であるので遽に注目を惹くに至つたものである。殊に吸濕性の點から尿素の使用が困難である我が國では尿素の耐濕化と副産石膏 (重クロム酸鹽の製造及び燐酸液の製造の際の結晶石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 並びに氷晶石の製造の際の無水石膏 CaSO_4 等) の利用といふ 2 つの意味から大いに期待され、既に特許、研究結果の發表等が相當見られるに至つた。

尿素石膏は三斜晶系に屬する結晶で比重は 1.8000~1.8006 である。S. B. Hendricks 氏 (Phys. Chem., 37, 1109, 1933) は X 線によりその結晶構造の研究をなし又杉野喜一郎氏等 (電氣化學, 5, 390, 昭 12) は尿素石膏の生成を X 線的に検討してゐる。徳岡松雄氏 (熱帯農學會誌, 8, 1, 昭 11) は尿素石膏の肥效の説明の爲にその水に對する溶解度として次の如き數値を掲げてゐる。然し尿素石膏は水で直ちに分解されて結晶石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と尿素水溶液とになり尿素的殆んど飽和に近い様な濃厚溶液中に於てのみ安定である事はよく知られてゐる事で著者の 2~3 の實驗中にも觀察し得られてゐる。徳岡氏の水に對する溶解度は懼らく尿素飽和液中の溶解度の誤りであらう。

第 6 表 徳岡氏に依る尿素石膏の溶解度

温 度 (°C)	30	40	50
溶 解 度 (g/100g 溶液)	3.67	3.82	3.95

尿素石膏は加熱時間が短かければ 100°C で乾燥しても尿素の損失を來す事はない。又直火にて靜かに熱すれば尿素は融解する事なく空氣中に揮散する。尿素石膏の吸濕性に關することは未だ研究が爲されず僅かに Whittaker 氏等が 30°C で相對濕度 79.2% にて始めて濕潤し尿素の 72.5% 濕度に比して著しく吸濕性を減じ硫酸アンモニウムの 79.2% に匹敵すると報じてゐる。前述の如く尿素石膏は水により尿素と石膏に分解するのであるから、尿素石膏が吸濕した場合はその表面でこの分解が起り硫酸アンモニウム其他の普通の鹽類の場合とその状態が可成り相違するものと思はれる。この事に關聯して著者の研究室で 2~3 の實驗を行つてゐるから何れ發表する豫定である。

尿素石膏はその分子式から計算した窒素含有量は 29.78% で、尿素の 46.7%, 硫安の 21.2% の中間に位する。白色粉末乃至結晶狀に得られ性状は極めて良好であるから我が國に於て將來最も有望な尿素系肥料と考へられてゐる。尿素石膏の肥效に就いては既に徳岡松雄氏が試験され水稻に對しては硫安に勝る事が認められた。即ち數種の肥料に就いて試験した結果、籾の收量は硫安の肥效を 100 として比較すれば尿素石膏 122, 尿素 97, 硝酸尿素 76 の割合となつてゐる。又發芽期間

も尿素石膏最も勝り、收穫物の品質は硫酸、尿素等と比較して遜色がないといふ（熱帯農學會誌，8, 1, 昭 11）。

次に尿素石膏の製造法を述べよう。従来知られてゐる尿素石膏の生成法を大別すると次の3通りになる。即ち（1）水溶液法，（2）固相反應法，（3）熔融法である。（1），（2）は Whittaker 氏が最初行つたもので（3）は杉野氏等によるものである。

（1）水溶液法 尿素有飽和溶液に結晶石膏と尿素とを等量混じ時々攪拌して暫時放置し反應を進ませ、尿素を週期的に補充して 4:1 分子比まで追加し、尿素石膏の生成を促進し遂に石膏結晶の存在せぬ様にする。此の方法は反應が緩慢で數週間を要する。

（2）固相反應法 尿素と結晶石膏とを 4:1 の分子比に混じた混合微粉末（100 目節通過）を 30°C，60~70% 相對湿度中に放置する方法で Whittaker 氏等は 67.5% 湿度が最もよいが之も亦極めて緩慢な反應で3週間に 80% の生成を見る位である。

（3）熔融法 尿素と結晶石膏との 4:1 分子比の混合物を大氣中で加熱し、尿素有熔融温度の 130~132°C 以上に到らせるので杉野氏等の報告によると反應の速度は 100°C を超える頃から急速になり、130°C 以上では殆んど瞬間的であるといふ。然し生成物が極微結晶であることは1つの缺點とされる。之に反して（1）及び（2）の結晶石膏と尿素とから得たものは何れも立派な結晶となるが反應が緩慢な短所を持つてゐる。

永井彰一郎氏等（工業化學雜誌，42, 398, 昭 14）は以上3種の製造法に就いて無水石膏（ CaSO_4 ），燒石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ），結晶石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）等と尿素との間の反應を比較検討した。即ち結晶石膏及び燒石膏は何れの場合も尿素石膏の生成が比較的良好であるが其の内でも前者が更に良結果を示し、無水石膏は水溶液法及び固體反應法では尿素石膏の生成極めて不良で熔融法で稍反應が進行するのみである。

又同氏は可溶性硫酸鹽を含む尿素飽和溶液と可溶性石灰鹽を含む尿素飽和溶液との適當量を混合して尿素石膏の極めて良好なる結晶を得る方法を考案した（日本特許公告昭和 14 年 No. 3552）。

筆者の研究室で尿素石膏の純粹な結晶を得るために採用してゐる方法は次の2つである。第1の方法は1回に少量宛しか採れないが極めて純粹であり、第2の方法は稍大量に得られるが時に結晶石膏の過剰を包藏することがある。

第1法 水 100 g に尿素 140 g を溶解させると約 30°C に於ける飽和溶液を得る（此の飽和溶液は室温に準じて適宜調整する）。之に結晶石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8 g と尿素 15 g を加へて 50~60° の温度に數時間保ち、濾過して溶解しない石膏を除去し1夜放置すれば結晶の生成がある。小粒狀の結晶は尿素石膏で針狀結晶は尿素である。尿素有結晶を生じた場合は微温湯中で温めて溶解させてから母液を他に移し、無水アルコール 30 cc 位宛で數回傾斜法で洗滌する。アルコールを加へた際生ずる白濁は母液中に溶けてゐた尿素石膏が急に析出した爲に出来る微細結晶であるから洗滌の際なるべく流し出した方がよい。又過剰の尿素有アルコールに溶けて除かれる。低温度でアルコールを蒸發させて約 2~3 g の尿素石膏を得る。分離した母液に再び尿素及び石膏を加へて之を繰返へし得る。

第2法 先づ 50°C に於ける尿素飽和溶液を作り之が室温にまで冷却した時生ずる尿素的量を4として結晶石膏1(分子比)を採り、數時間 50~60°C に時々攪拌しつつ保つて1夜放置冷却する。

VIII. 尿素とマグネシウム鹽との複鹽

尿素は硝酸カルシウム及び硫酸カルシウム等と複鹽を造ると同様に硝酸マグネシウム及び硫酸マグネシウムとも數種の複鹽を作る。

マグネシウム鹽は植物生理上缺くべからざるもので植物體中に於て有機化合態をなすマグネシウムは葉綠素及びフィチンの一成分をなし、又燐酸の移行に重要な役割をなすと考へられてゐる。即ち燐酸カルシウムより燐酸マグネシウムの方が水に對する溶解度が大きいから良く燐酸分を所要の場所に運搬することが出来るといふ。斯くの如くマグネシウム鹽は植物に必要なものであるがカルシウム鹽が無ければ却つて害を及ぼすもので植物體内のカルシウムとマグネシウムの比(CaO/MgO)を石灰率と稱して之が適當な時に植物は最も良き生育をするといふ説もある。

斯くの如く植物生理上必要なマグネシウムも普通は土壤中に充分存在し殊に我が國では土壤に之を施すことは殆んどないが歐米では近年マグネシウム肥料なるものが現はれてゐる。従つて硫酸マグネシウム又は硝酸マグネシウムと尿素との複鹽も肥料的に見てはマグネシウムは第2義的のもので尿素態窒素(後者では更に硝酸態窒素をも含む)を主とするものであることは勿論である。

硫酸マグネシウムと尿素との間には

1. $MgSO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 3H_2O$
2. $MgSO_4 \cdot 5[CO(NH_2)_2] \cdot 2H_2O$
3. $MgSO_4 \cdot 6[CO(NH_2)_2] \cdot 2H_2O$

等の複鹽が知られ、硝酸マグネシウムと尿素との間には

4. $Mg(NO_3)_2 \cdot 4[CO(NH_2)_2] \cdot 2H_2O$

なる複鹽が発見されてゐる。尙 Beilstein には $Mg(NO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ なる無水鹽が記載されてゐる。最初の $MgSO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot H_2O$ は Whittaker 氏等 (J. Am. Chem. Soc., 58, 1975, 1936) が硫酸マグネシウム-尿素-水系の平衡の研究から発見したものであり、次の2つは Yee 氏等 (J. Am. Chem. Soc., 59, 570, 1937) がメタノール溶液中から造り、又最後の硝酸鹽複鹽も同氏等が水溶液中から得たものである。

今之等の研究報告中から結晶形及び比重を拾録して見ると次の様になつてゐる。後の3種の複鹽に就いては前記 Yee 氏等の報告に光學的及び X 線的試験の結果が載つてゐるが肥料的に見た諸性質に關する研究は未だ行はれてゐない。

第7表 尿素マグネシウム複鹽の結晶及比重

1. $MgSO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 3H_2O$	比重	...
2. $MgSO_4 \cdot 5[CO(NH_2)_2] \cdot 2H_2O$	斜方晶系	複錐狀		1.596
3. $MgSO_4 \cdot 6[CO(NH_2)_2] \cdot 2H_2O$	〃	〃		1.458
4. $Mg(NO_3)_2 \cdot 4[CO(NH_2)_2] \cdot 2H_2O$	單斜晶系	柱狀		1.596

之等の複鹽の分子式から窒素及びマグネシア含有量を計算して見ると次表の通りで第2, 第3の複鹽は從來知られてゐる複鹽中で尿素含有量の最も大きいものである。

第 8 表 尿素マグネシウム複鹽の肥料成分含有量

	尿素含量	全窒素含量	マグネシア含量
1. $\text{MgSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	25.68%	11.94%	17.20%
2. $\text{MgSO}_4 \cdot 5[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	65.75	30.68	8.83
3. $\text{MgSO}_4 \cdot 6[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	69.73	32.56	7.85
4. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	56.56	33.00	9.50

Whittaker 氏等による 30°C に於ける硫酸マグネシウム-尿素-水系の平衡の研究によると $\text{MgSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は 29% 以上の濃度の尿素溶液中に於てのみ安定であることが判る。又此の複鹽を得るには餘り面倒もなく又吸濕性も尿素に比して大いに改善されてゐることは想像出来るが窒素含有量が 12% 弱といふ程度では肥料として餘り大きな期待を持ってない。

Yee 氏等による $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ なる 2 つの複鹽の製法を簡単に述べると前者は 1g の硫酸マグネシウム ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) を 9 cm の結晶皿中に於て 20 cc のメタノールに溶かし 2.5 g の微粉狀の尿素を加へて靜かに動かして完全に溶解させ、蓋をしてメタノールの蒸發を防ぎ 30°C に放置する時は美しい結晶となつて生じ、又後者は 2g の硫酸マグネシウムを結晶皿中に於て 95% メタノールの 25 cc に溶かし 4g の微粉狀尿素を加へて前と同様に靜かに動かして溶解し蓋をして約 25°C に置く時に結晶を生ずるに至る。斯くの如く 95% 以上のメタノール溶液中からのみ生ずることは極めて不利な點である。兩鹽共一般的な性質の記述がないから明瞭でないが若し吸濕性が輕減されて居り、又更に簡単な製造法が発見されれば窒素含有量の高い點から注目に價するものと考へられる。

最後の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は硝酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 及び尿素の等量 (100 宛) から次の様にして得られる、先づ硝酸マグネシウム及び尿素を 8:1 の割合に少量採つて約 55°C に保ち一部に液相を生じてから靜かに攪拌しつゝ兩者を此の割合で少しづつ加へて硝酸マグネシウムが全部加へ終つてから尿素の殘部を次第に添加し、室溫に放置する時は此の複鹽が生成される。斯くして複鹽は約 100 g 得られるといふ。又此の複鹽の大きい完全な結晶は硝酸マグネシウム 6 水鹽 30 g と尿素 40 g とを 40°C で 30 cc のエタノール中に溶解し 20°C に放置すれば得られる。此の複鹽の吸濕性其他に就ても未だ知られて居ないが前述した尿素硝酸石灰 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 程度の吸濕性はあるものと想像し得る。(完)

〔論 說〕

(商工省燃料局) (昭和14年9月24日受理)

〔1〕 石炭の節約に就いて

百 武 寛

本稿は最近固體燃料界に於て急激に其の必要性を認められて來た事に對し愚見を述べましたものでありまして、此の小編が各位の燃料問題に對する御理解と御協力を得る一つの資料ともなりますれば幸甚と存する次第であります。

I. 緒 言

近時石油、石炭等の燃料の需要は國防並に産業上著しい増加を來すに至つたのでありますが、數量的に云ひまして最も重要なのは石炭であります。

抑々石炭は明治、大正、昭和年間を通じまして凡ての産業の基礎的資材であり、特に我國の如く石油資源に恵まれぬ國に於ては、石油を石炭より生産する事になりまして、國防上第1線の重要物たる石炭の價値は益々高くなつて參りましたが、古來我國に於きましては石炭の産出は豊富であり統計によりますと、明治以來大正11年頃まで供給過剰の時代もありまして他の資源と比較しまして寧ろ恵まれて略自給自足を爲し得て來た次第であります。

然るに東亞の新事態に對應して計畫せられました生産力の擴充計畫の遂行に従ひ我國産業界は躍進的の活況を示しまして急激なる需要の膨脹を見るに至り之に應じ石炭の増産計畫も着々實行されては居りますが尙之に應じ兼ねる状態に立到るやも計られず、商工省に於ては今後の石炭需給の圓滑を期するために全面的な配給統制を圖ることになつたのであります。即從來製鐵用コークス、鑄物用コークス、瓦斯コークス等の製造に必要な所謂原料炭に付きましては主として適性利用の見地より石炭配給統制規則を施行しまして、配給規正を實施して來たのであります。最近の狀況に鑑みて瓦斯發生爐用其の他の一般燃料炭にも配給の統制を及ぼす事になり、先般8月16日附を以て石炭販賣取締規則を制定し、國內使用炭に對し全面的なる統制を加へ、炭質に應じ適性用途への合理的配給を實行すると共に用途別産業の重要性を考慮して、適正な消費の節約を斷行し、戰時體制下の國防經濟の綜合的計畫の遂行に遺憾なからしむることとなつたのであります。

凡そ石炭の埋藏量は我國に於ては百數十億tと稱され、是を米國の五千數百億t、英國の1千數百億t、獨逸の9百億t等と比較しますと甚ださいのではありませんが、友邦滿洲國の豊富なる石炭埋藏量と北支の龐大なる埋藏量とは我國石炭界の前途の洋々たる事を示して居ります。然し之等の開發も運輸施設、港灣の設備、船腹等に於て充分でなく且つは熟練鑛山勞働者の應召、轉職等の原因により急速なる増産は容易ならざるものであり差當り最近の需要を滿すには充分ではなく、從來一般民間に於て保有されてゐた貯炭も今年に於ては充分ではありませんので、一方に於ては極力配給の合理化を圖つて配給規正を實施しますと共に他方に於ては燃焼指導を實施し、各石炭使用工場等に於て積極的に燃料の有効利用を圖り消費の節約に力めねばならないのであります。

II. 燃 焼 指 導

石炭の消費を制限し然も従来通りの工場生産を維持して行く爲には燃焼設備を改善して熱効率の良いものとし、充分に科學的熱管理を行ひ、燃料の完全燃焼を圖り、發生蒸氣は有効に利用する等の方法を講ぜねばなりません。汽罐の検査や汽罐士の養成等が相當に行はれてゐる汽罐方面に於ても従來の経過に徴して未だに燃焼方面に改善の餘地が多いのでありまして、陶磁器焼成爐、金屬加熱爐方面等に於ては熱の利用上更に科學的研究の餘地が多いものと思ひます。

主として汽罐方面に就いて述べますと石炭を燃焼せしめる方法には手焚と機械焚とがありますが後者の機械焚の場合にはチェングレートストーカー、上込式ストーカー、下込式ストーカー、跳込式ストーカー等夫々特徴はありますが石炭を燃焼層に送入する人力を省略して機械的に裝炭する方式でありまして炭層の厚さ、送炭速度、送入空氣量等は結局人力により調節すべきでありまして使用方法を誤まれば手焚にも劣る結果を生じますが、一般に給氣と送炭とを連続的に行ひ得て燃焼効率を高め汽罐の能力を増大せしめ煤煙發生量を減少させ石炭の節約を行ふことが出来るのであります。

手焚の場合にも投炭と給氣に充分注意して焚焼を行ふべきことは勿論でありますが特に投炭様式を變更して相當の効果を擧げることが可能でありまして投炭様式として近年推奨されておりますのは次の如きものであります。

(イ) 交互平焚式 交互平焚式は先づ火床面の右側半分に火層の厚さに不平均の無い様に投炭し、時間を置いて後左側半分に右側の場合同様水平に近く投炭する方式であり、右側に投炭した際は投炭された石炭が加熱せられ水分及揮發分が先づ多量に發生するがこれらの揮發分は左側の燠を通して上の過剩空氣により完全に焼焼し揮發分が燃え切らずに逃散する如き事はない。又其の際左側の燠も充分空氣に觸れて燃焼する。次に左側に投炭した際は投炭された炭は左側の殘留燠及右側の燠より受ける輻射熱により乾溜されて一時に揮發分が發生するが之も右側の燠を通して來る過剩空氣により充分に燃え切ることになり斯様に左右交互に投炭する事により燃焼は良好となり煤煙の發生も少く爐内は高温を維持出来るのである。

(ロ) 交互側焚式(側焚) 交互側焚式は交互式と同様汽罐火床面の右半分と左半分とに投炭するのであるが火層の構成に當つて爐床の中央部を薄くして兩側を特に厚くする方法で厚層の部分より生ずる揮發分は爐床の中央部の炭層の薄い部分より上昇する空氣流により一種の旋廻運動が與へられ空氣を充分に混合し燃焼するのであり、従つて煤煙の發生は少く燃焼率が大でない場合には良果を擧げることが出来るのである。

其の外焚方としては乾溜式、散布式、斑焚、棒焚等と稱する方法もありますが使用石炭の性質、使用爐型、負荷の狀況、汽罐の種類等を考察して各々自工場の標準方法を決定すべきであります。

散布式(平焚)と交互側焚式との比較

ランカシヤ罐に對する側焚の效果(燃料局:石炭の合理的使用:21)

燃 料	焚 方	石炭發熱量 (Cal)	給 炭 量 (kg/hr)	燃 燒 率 (kg/m ² /hr)	汽罐負荷率 (%)	汽罐効率 (%)	吐煙時間 (min/hr)
ピッチ煉炭	平 焚	6,066	225	75	146	64.3	2.5
	側 焚	6,066	225	75	157	68.6	0.0

美唄切込炭	平	焚	6,841	375	125	207	57.6	25.1
	側	焚	6,916	375	125	225	61.7	3.8
幌内粉炭	平	焚	6,683	335	112	170	54.1	24.5
	側	焚	6,681	339	113	185	58.0	0.0
撫順粉炭	平	焚	6,727	341	114	181	56.2	21.4
	側	焚	6,727	338	113	190	59.6	1.1

吐煙時間はリングルマン濃度3以上の煙が1時間に出る分數で示してあります。

石炭の工業分析を對照として考ふれば、石炭の燃焼は主として揮發分の燃焼と固定炭素の燃焼を完全ならしむべく上記の様な投炭様式が考案されたものであつて揮發分は石炭の生因並に成分と密接な關係があり同一發熱量の石炭でも揮發分の成分が相違しておる場合があるし又其の量の相違することもあり揮發分の多い炭は概して長焰を發し燃焼も速いものが多いが不完全燃焼せしめると煤煙を發生する事になります。揮發分の集團は爐内に於て灼熱され給氣により外部は燃えるが集團の内部は酸素缺乏のため揮發分は炭素微粒子に分解され、これが高熱の輻射を受けて輻射光を發して赫灼たる火焰が認められるのであります。然して酸素の供給不充分の場合燃焼出來ず或ひは火焰に包まれた煤を含んだ集團が水管面等に觸れて焰の外圍が破壊せられて燃焼廢氣中に煤が擴散せられることになるのでありまして、固定炭素の燃焼に充分の空氣を供給し更に過剰の空氣を送つて揮發分の完全燃焼を圖ることになるのであります。

然して石炭が完全燃焼してゐるや否や、即ち給氣が充分でありますや否やの標準は煙道瓦斯の炭酸瓦斯濃度を測定すれば大體判るのであります。大抵の工場に於て煙道瓦斯の CO_2 % は 6~8% 程度のものであります。例へば CO_2 6% であつたとすると空氣は理論所要空氣量より 3.48 倍入つておることになり、此の時の煙道瓦斯溫度を 350°C とすると煙突へ逃げる熱は 39.8% であり使用石炭の約 40% を無駄に煙突から逃がす事になります。之を焚方を改め、送炭量、送風量を加減すれば煙を出さずに CO_2 % は 12% 位となり此の際煙道瓦斯溫度を此の際前と同一と假定しますと此の場合の空氣は理論量の 1.74 倍で濟み煙突への熱損失は 20.4% でありますから差引 19.4% は石炭が節約されることになります。然して燃焼に當つて CO_2 % を高めても不完全燃焼を起して煤煙が發生して居たのでは其の爲の損失が却つて大でありますので、炭酸瓦斯の濃度を高めると同時に煙を出させぬ様にせねばなりません。

炭酸瓦斯の濃度の標準目標は手焚の場合には 10~12%、機械焚の場合には 11~14% としてよいと思ひます。但し間歇的跳込式ストーカーでは一回の投炭量が多すぎると一時的に給氣の不足を來たし煤煙が出易いので斯様なストーカーでは CO_2 % を 14% まで高める事は不可能な場合も生じて來るのであります。

斯くの如く CO_2 % を調節する上に必要な通氣の調節はダンパーで加減するのですがダンパーが重すぎたり又は人手を借りねば操作出來ぬ様では充分な仕事は出來ぬのであつて、容易く動かす事が出来る様にして置くべきであります。ダンパーの調節以外に罐と煉瓦の隙間、煉瓦の龜裂部等から空氣が洩入する事は當然防がねばならないのであります。ダンパーの調節には通風計及 CO_2 メーター等を備へつけて之等により管理せねば充分ではないと思ひます。

工場廢熱の利用も種々考慮されてゐるものと思ひますが、汽罐への給氣を之等の廢熱で温めて入れると水の溫度が攝氏 6°C 昇る毎に石炭は約 1% 節約される計算になります。例へば 100 封度

の蒸気を 1t 発生させるのに 10°C の水を入れたとし使用石炭の發熱量を 6,000 Cal, 汽罐効率を 60% と見て石炭は計算上 181 kg を要するが給水を 70°C に温めたと假定しますと計算上 164 kg の石炭となり約 1 割の節約が可能となります。更に汽罐に荷が過重されてゐる場合には給気を豫熱したが爲に効率は良くなり汽罐の無理がなくなり石炭は著しく節減されることになる場合があります一方蒸気は一定に保ち得て工場の生産過程に好影響を齎らす場合があります。

以上甚だ通俗に燃焼指導に關係ある事項を述べ來た次第でありますが工場街又は多數に工場を有する會社等に於ては燃燃部門を獨立せしめ、燃焼に關する集中管理を實施し、從來固々別々に作業してゐたものを事燃焼に關係ある限り一箇所で統制する事にすれば、相當の専門技術者に擔當させる事が出來、擔當者も正確なる取扱指令を出して作業の合理化、燃焼設備の改善による燃料の節約に一段の進歩を見ることとなるものと信じます。

III. 指導の實例

從來燃料局に於て燃焼指導を實施した指導例を二三極簡単に述べると次の如くであります。

指導例 (1)——(A) 工場に於ける設備は横置多管式汽罐 2 罐 2 基、傳熱面積は 178 m^2 (バブコックチェングレートストーカー附) 及 167 m^2 (榎戸式ストーカー附) とランカシヤ汽罐 1 基であるがチェングレートストーカー附は調査の結果平均燃焼率 $140\text{ kg/m}^2/\text{hr}$ グレート速度最高送り 4, 炭層の厚さ 73 mm, 汽罐出口の温度 240°C 通氣力水柱 11.9 mm, CO_2 11%, 使用炭は大ノ浦洗粉炭で焚焼状態は概して良好であつたが、火層の燃え切り状態が不均等であり之の原因としては (1) グレートと爐壁との間隙部よりの侵入空氣量が大であること, (2) 燃焼室容積が不調和であることであつて之の改善方法を指導したのである。又此の汽罐に於ては燃焼率 $140\text{ kg/m}^2/\text{hr}$ であるが通氣ダンパーは全開で作業しており、工場の仕事の性質上此の汽罐に更に負荷をかける場合は排風機備付の必要を説明した。

榎戸式ストーカー焚の汽罐は燃焼率 $140\text{ kg/m}^2/\text{hr}$, 通氣力水柱 12 mm, 排氣温度 300°C , ダンパー開度 130 cm, CO_2 9~14% で大ノ浦洗粉炭を使用してゐたが、此の汽罐に於ては、(1) 火格子に於ける給炭が平均に前進せず不均等なること, (2) 裝炭槽より石炭を押し込む方法が當を得てゐないこと, (3) 爐格子下に未燃焼炭の落下の多いこと, (4) クリンカーが爐壁に附着するものが多いこと, (5) 給氣が不均等になり易いこと等指示し夫々具體的方法に就いて説明したのである。

指導例 (2)——(B) 工場に於ては調査の結果汽罐壁に龜裂甚だしく外氣の侵入大にして焚焼技術も拙劣であつたので之を交互平焚式に改めさせた。現在使用炭量に對しては爐格子面積が廣すぎるので之を縮少することにし通氣の調節に標準を與へた。火層の手入は不充分で厚焚の傾向があつたので鎌入操作を勵行せしめた。ドレーンはインゼクターにより回收給水してゐたので高温度給水には不都合であるのでウォシントンポンプ又はプランジャーポンプを設備しドレーンを全部汽罐に回收する様態とした。指導前に煙道炭酸瓦斯濃度は平均 7~9%, 通氣力水柱 8 mm, 煙道温度 380°C であつたのが指導後は CO_2 % 平均 10~11%, 通氣力水柱 5.5 mm, 煙道瓦斯温度は 270°C となり約 1 割 5 分の節約が明示された。

指導例 (3)——(C) 製陶所に於ては陶器焼成用角窯に於て火網上に火層が出來たときは直ちに側

焚に移ること、對稱の一對の焚口毎に投炭し投炭時隔に差をつけないこと、ダンパーでドラフトを調節する等の極普通の指導を行つたのみで石炭は従來の 3,000 kg 以上のものが 2,592 kg で濟み焼成時間は従來と大差なく製品の出來上りも良好であつた由の報告に接したのである。

IV. 結 言

燃焼指導の實行による石炭消費の節減を圖るべきは石炭需給の關係に鑑みて急務中の急務に屬しますが、更に石炭は一旦燃焼させれば瓦斯となり飛散し去るものでありまして、化學原料資源としても有用なる天恵の石炭を徒らに燃焼し去ることは化學者の一員としても看過し得ぬ所であります。現在燃焼指導に有能なる技術者は日本全國に於ても十指を屈する程度でありまして此の儘に放置する時は指導陣の擴充強化も満足に行はれぬ程であります。燃料局に於きましては差當り燃焼指導員の養成の目的にて昭和 14 年 9 月 22 日より同月 30 日迄講習會を開催しましたが其の外燃焼關係のパンフレットや讀本を發行し燃焼知識の普及に務むると共に従來にも増して實地燃焼指導を全國に對して行ひつゝあります。然して此の燃焼合理化による石炭の節約効果は實務に當る者の不斷の努力に俟つのであります。工場其の他の石炭使用者の幹部即社長、重役、工場長等は卒先して之が認識を深め實務者と協力し、燃焼方法、設備等の改良に多大の注意を拂ひ、燃焼合理化に關する精神的並に實際的運動を展開し以て實効を收めねばなりません。

石油の 1 滴が血の 1 滴ならば石炭の 1 塊は肉片の 1 塊であります。石炭の配給統制は全面的に實施せられ加ふるに歐洲に於ては戰火再び相交ゆる時燃料問題解決に各位の御協力を希望して止まぬ次第であります。(終り)

(著者は昭和十二年當應用化學科卒業、現在商工省燃料局技師)

[Abstract From Original Papers]

Studies on Mobile Oil (The 4 th Report)
On the Stability of Oils which are repeated
the Regeneration

By Tuneta Yamaguti

In the present report, the author studied on the stability of the oil which were subjected to repeated artificial agings and regenerations.

The result may be summarized as follows :—

(1) The regeneration must be carried out in the beginning of aging to regenerate the aged oil with Japanese acid clay.

According to the result of author's experiment, for the oil which contains 0.2% or less sludge, the regeneration may be repeatedly carried out with 20% or less Japanese acid clay.

However, the stability of the oil decreases gradually on the repetitions of regenerations.

(2) The stability of the oil which is regenerated by vacuum distillation decreases gradually on the repetitions of regeneration, but the stability of oil which was refined with small amount of Japanese acid clay after distillation is superior to that of the original oil and does not decrease on the repetitions of regenerations.

(The Tokyo City Technical Research Laboratory)

Studies on Catalysts Prepared by Thermal Decomposition of Metallic Compounds in Oily Medium, IV.

Cupriferous Nickel Formates-Kieselguhr Containing Different Proportions of Nickel and Copper

By Eiiti Yamaguti, Motōshiro Yamada and Sooichiro Nakayama

In the previous reports (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 40, 366 B; 42, 215 B) it was concluded that cupriferous nickel formates prepared by the action of formic acid on mechanical mixture of carbonates of nickel and copper essentially differ from simple mixture of formate of copper and that of nickel. When they are heated in oily medium at 200° the formates of the first type produce finely divided particles with catalytic activity while the decomposition products of the latter type are coarser in size, and much inferior in activity. With a view to gain some insight into the formates of the first type those with different metal ratios have been investigated. Formates-Kieselguhr dealt with in the present report were prepared by the action of formic acid upon mixtures consisting of different proportions of both carbonates and refined kieselguhr, followed by evaporation and fine grinding. The amount of kieselguhr added was so adjusted that the resulting formates should contain 17 to 20% of metals (as Ni plus Cu).

Cupriferous nickel formates-kieselguhr have already been investigated by H. P. Kaufmann (*Fette und Seifen*, 1938, 223). We nevertheless carried out similar experiments with a view to compare their results with those accumulated in our laboratory. Our experimental conditions differ in several respects from those of the German author, especially in these of hydrogenation.

30 g. of refined soybean oil were mixed in a reaction vessel (cf. the 2nd report, loc. cit.) with formates containing 0.11 to 0.13% of metals (as Ni plus Cu) on the oil; the mixture was heated at 200° for 30 minutes and under a vacuum of 2 mm Hg, the vessel being shaken at a constant speed (360 oscillations per minute through an amplitude of 2.5 cm); hydrogen was then admitted into the shaking vessel; the temperature of the oil was kept at 200°; the rise in temperature due to the heat of hydrogenation was obviated through proper controlling of the heating bath; the course of hydrogenation was followed electrometrically.

With each formate the experiment was repeated twice at least, often giving fairly

concordant results. The following table contains averaged results obtained with each formate since discrepancy exceeding 3 units of iodine value was seldom observed.

Ni : Cu in formate	Duration of hydrogenation (minutes)									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
1 : 9	138	113	96	85	80	76	73	71	60	67
2 : 8	138	106	84	75	69	64	60	56	53	50
3 : 7	137	104	81	71	64	59	54	49	45	42
4 : 6	137	—	77	67	59	52	46	41	36	32
5 : 5 I.V.	137	—	73	61	52	43	36	30	25	21
6 : 4	137	102	75	63	53	44	38	31	25	21
7 : 3	137	—	78	67	57	48	42	35	30	26
8 : 2	138	116	92	80	74	70	66	63	59	56
9 : 1	138	113	130	127	123	120	117	114	110	107

From these results the formates may be arranged into the order beginning with that giving the most active catalysts: (5) (6) (7) (4) (3) (2) (8) (1) (9). Hence we may conclude that cupriferos nickel formates containing equal amounts or thereabout of nickel and copper decompose the most easily.

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

〔雜 報〕

會員住所勤務箇所異動 (前號發表以後の分)

第 1 回	近 藤 次 郎	宮城縣柴田郡舟岡村海軍舟岡火藥工廠
第 4 回	難 波 義 雄	朝鮮無水酒精株式會社 朝鮮新義州同所内
第 5 回	横 原 敏 之	〃 〃
第 8 回	高 木 暢 太 郎	東京市大森區調布嶺町 1 の 239
第 12 回	大 坪 義 雄	早稻田第一高等學院 東京市本郷區西片町 10 い 129
第 15 回	桑 原 義 久	東亞燃料工業株式會社 東京市小石川區水道端 1 の 29
	渡 邊 儀 一	千葉縣市川市市川 2 の 247
	前 島 申 孝	東洋紡績株式會社堅田工場 滋賀縣堅田町昭和園東通 2 の 5
第 16 回	磯 野 好 治	茨城縣新治郡石岡町石岡 1108
	米 津 新 松	千葉縣市川市市川 市乃家アパート内
	平 山 廉 吉	埼玉縣所澤町 陸軍航空整備學校整備學生隊内
第 17 回	伊 藤 周 藏	沼津市常盤町 1 の 1
	池 田 泰 三	澁谷區幡ヶ谷原町 幡ヶ谷パシオン内
	進 藤 喜 信	福岡縣大牟田市不知火町 2 の 52 江藤方
	的 場 坦	日本ペイント株式會社品川工場 東京市京橋區入舟町 3 の 3
第 18 回	設 樂 正 雄	東京市板橋區板橋町 陸軍造兵廠火工廠技術幹部候補生
	似 鳥 次 郎	東京市神田區猿樂町 1 の 4 の 5 駿河臺アパート 53 號室
第 19 回	中 原 資 郎	福岡縣八幡市竹下町 3 の 927 小林亮政方
	宮 武 和 海	福岡縣八幡市羽衣町 1 丁目 中尾方
	佐 藤 信 夫	西宮市宮西町 51 堀池方
	大 原 正 雄	兵庫縣加古郡高砂町魚町 250 酒井方
	中 山 總 一 郎	八幡市岩淵町 1 丁目 林方
	久 保 田 穰 亮	四日市市 石原産業海運株式會社四日市工場製鍊所内
	橋 爪 惟 公	六櫻社淀橋工場
工經第 2 回	井 比 亨	東京市澁谷區代々木初臺 480 林方

寄 贈 圖 書

大阪工業試驗所報告	第 20 回	第 2, 3 號	大阪工業試驗所
九州帝國大學工學彙報	第 14 卷	第 3 號	九州帝國大學工學部
東京工業大學學報	第 8 卷	第 5~8 號	東京工業大學
商工省燃料研究報告		號	商工省燃料研究所
海軍燃料廠研究實驗成績報告	第 1 3 1 號		海軍燃料廠
工業化學雜誌	第 42 編	第 6~9 號	工業化學會
日本化學會誌	第 60 帙	6~8	日本化學會
理化學研究所彙報	第 18 輯	第 6~8 號	理化學研究所
化學工業時報	第 12 年	第 24~38 號	化學工業時報社
セメント界彙報	第 376~378 號及總目次集		日本 ^{ポルトランド} セメント ^{同業會}
電氣化學	第 7 卷	第 6~9 號	電氣化學協會
石油時報	第 14 年	第 6~9 號	日本石油株式會社
色材協會誌	第 13 號	第 6~8 號	色材協會
染織	第 1 3 3~1 3 6 號		染織文化社

染料塗料工業藥品新報
 塗工の魁
 ペイント
 小川香料時報
 纖維素工業
 帝人タイムス
 日本蠶絲總覽
 日本農藝化學會誌
 日本護謨協會誌
 化學評論
 科學と工業
 農村工業
 レヨン・エーヂ
 纖維工業學會誌
 纖維文獻集
 電氣試驗所彙報
 化學機械
 燃料問題資料
 燃料協會誌
 日本印刷學會誌
 大日本窯業協會雜誌
 舍密
 日立
 治療藥報
 洗濯化學研究所所報
 特許公報
 臺灣技術協會誌
 プラスチック工業
 日大醫學雜誌
 道路
 日本香料年報
 大陸科學院研究報告

第 334~336 號
 第 469~474 號
 第 9 6 號
 第12卷 第6~9號
 第15卷 第6~8號
 第14卷 第7~9號
 第10卷 第6, 7號
 第15卷 第6~8冊
 第12卷 第6~8號
 第5卷 第6~9號
 第14卷 第6~9號
 第6卷 第7~8號
 第7卷 第6~9號
 第5卷 第6~8號
 第3卷 第5~8號
 第3卷 第7~9號
 第3卷 第2號
 第3卷 第5號
 第201~208號
 第6卷 第5, 8號
 第47集 第559~561號
 第5卷 第7~9號
 第2卷 第7, 9號
 第444~446號
 第11號
 第200~212號
 昭和14年第3輯第2, 3號
 第8卷 第1~9號
 第3卷 第2號
 第1卷 第3~5號
 第6卷
 第3卷第8~6號及要覽

染料塗料工業藥品新報社
 塗工の魁新聞社
 東亞ペイント製造株式會社
 小川商店
 纖維素協會
 帝國人造絹絲株式會社
 蠶絲科學研究會
 日本農藝化學會
 日本護謨協會
 化學評論編輯部
 大阪工研協會
 農村工業協會
 レヨン・エーヂ社
 纖維工業學會
 纖維文獻刊行會
 逓信省電氣試驗所
 化學機械協會
 燃料問題研究所
 燃料協會
 日本印刷學會
 大日本窯業協會
 舍密社
 日立評論社
 三共株式會社
 白洋會
 滿洲帝國特許發明局
 臺灣技術協會
 大阪工研協會
 日本大學醫學會
 日本道路技術協會
 日本香料藥品株式會社
 大陸科學院

Annali di Chimica. Applicata vol. 29, Fasc. 4, 6
 Chemical & Metallurgical Engineering. 1939, No. 6~8
 Journal of Franklin Institute. Vol. 227, No. 6
 " Vol. 228, No. 2
 Industrial & Engineering Chemistry. Vol. 31, No. 6, 7

Associaziosse Italiana di Chimica
 應用化學科第19回卒業生
 The Franklin Institute of Pa.
 "
 The American Chemical Society

(禁無斷轉載)

本誌 定價四拾錢

昭和 14 年 10 月 30 日 印刷

昭和 14 年 11 月 5 日 發行

編輯兼 發行人	早稻田大學理工學部 應用化學科 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

~~~~~  
廣告ハ下記へ願ヒマス

|       |                |                   |
|-------|----------------|-------------------|
| 本誌廣告部 | 東京市神田區錦町 1 の 6 | 富 源 社             |
|       |                | 電話 神田 (25) 2774 番 |

|     |             |               |
|-----|-------------|---------------|
| 廣告料 | 普通 1 頁 金貳拾圓 | 特別 1 頁 金參拾圓以上 |
|-----|-------------|---------------|

(寫真版、凸版、木版等は實費申受く)

西村製



印化學磁器

蒸發皿(丸底、平底)

坩堝(A、B、C型)

グーチ氏坩堝

ローズ氏還元坩堝

管狀坩堝

灰皿(角型、丸型)

燃燒管

燃燒ポート

保護管

絶緣管

木柄カッセル

ビーカー

共柄カッセル

染色用ビーカー

化學磁器御入用の節は特に

●●●●●●●●●●  
CC印と御指定御用命の

程奉懇願候

西村工業株式會社

本社 東京市日本橋區本町四丁目七番地  
電話日本橋(24)二七五四番

支店 振替貯金東京五六七六七番

支店 大阪市浪速區芦原町一一九七

支店 電話櫻川七七八番

工場 振替貯金大阪三三八三〇番