

# 早稻田應用化學會報

第17卷 第2冊 昭和15年4月發行 第43號

## 報 文

- [6] 山口榮一・中山總一郎・寺西 恭 : 油類媒質内還元觸媒の研究  
(第5報) 含銅鐵酸ニツケルに於ける兩金屬比量の影響…………… 1
- [7] 宇野昌平 : 肥料としての脛酸アンモニウムに關する研究  
(第3報) 脛酸バリウムと炭酸アンモニウムの複分解に就て…………… 5
- [8] 宇野昌平 : 肥料としての脛酸アンモニウムに關する研究  
(第4報) アンモニア水及び炭酸アンモニウム溶液中に於ける  
脛酸アンモニウムの溶解度…………… 11
- [9] 山本研一 : 酸性白土屬粘土の酸性度並に酸性機構に就て  
(第2報) 酸性白土屬粘土の指示薬に對する反應と酸性度に就て…………… 16

## 講 義

- [2] 小栗捨藏 : 日本紙に就て(其2) 日本紙の歴史(1)…………… 30

## Abstracts From Original Papers

- [6] Eiiti Yamaguti, Sooichiro Nakayama and Kyo Teranishi :  
Studies on Catalysts Prepared by Thermal Decomposition of  
Metallic Compounds in Oily Medium.  
V. Cupreiferous Nickel Formates Containing Different Proportions  
of Nickel and Copper. …………… 40
- [7] Shôhei Uno : Studies on Ammonium Oxalate for Use as Fertilizer.  
III. On the Double Decomposition between Barium Oxalate and  
Ammonium Carbonate in the Preparation of Ammonium Oxalate. …………… 42
- [8] Shôhei Uno : Studies on Ammonium Oxalate for Use as Fertilizer.  
IV. Solubilities of Ammonium Oxalate in the Ammoniacal Liquor  
and in the Ammonium Carbonate Solution. …………… 43
- [9] Ken-ichi Yamamoto : On the Acidity of Japanese Acid Clay (The  
2nd Report). …………… 45

## 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 稻田勇太郎 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 川崎平衛 棚橋幹一 百武寛 春日井佐太郎 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 川端郁太郎 南 侃 木村宗成 市川義雄 井川一雄 小場豊次 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 栗山秀彌
會計委員	村井資長 桂登 木村宗成 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 市川義雄 南 侃 小場豊次

## 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、講義等に対しては別刷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。(但し追加部數に対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、記號に関しては下記凡例に依り「.」を附せざること。  
km(キロメートル), m(メートル), m<sup>2</sup>(平方メートル), m<sup>3</sup>(立方メートル), l(リットル)  
cc(立方センチメートル), t(トン), kg(キログラム), g(グラム), %(パーセント), N(規定), pH(水素イオン濃度), 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

## 早稻田應用化學會報

第17卷 第2冊 昭和15年4月 第43號

〔報 文〕

(早稻田大學理工學部應用化學科) (昭和15年2月12日受理)

## 〔6〕 油類媒質内還元觸媒の研究 (第5報)

## 含銅蟻酸ニッケルに於ける兩金屬比量の影響

山口榮一・中山總一郎・寺西 恭

著者等は第1報(工化40編801頁)に於て銅, ニッケルを等量に含める蟻酸鹽を用ひて大豆油の水素添加を行ひたる結果を報告し, 第4報(本誌, 16卷41號4頁)に於て珪藻土を含める含銅蟻酸鹽の中, 兩金屬比量略々1のものが最も活力ある觸媒を與ふる事を示せり。されど珪藻土の如き擔物を加ふる時は觸媒活力聊か減退する事を觀たるを以て之を含まざる含銅蟻酸鹽に於ける兩金屬比量の影響を試験せり。以下この實驗結果を報告すべし。

含銅蟻酸鹽調製の爲, 銅及びニッケルの鹽基性炭酸鹽の混合物に蟻酸を作用せしめ, 過剩蟻酸驅逐の爲加熱するに當り溶解度小なるニッケル鹽が最初析出する傾向を示す。されば此際充分に攪拌すると否とは此より得らるべき觸媒の活力に多少影響す。此際珪藻土共存する時は兩鹽の析離を或る程度まで防止する傾向を有し, 金屬比量と觸媒活力と關係は珪藻土を缺く場合に比し遙に圓滑なるが珪藻土は又一面に於て油媒中に於ける蟻酸鹽の分解を遲滞せしむる故之を缺く場合に比し聊か活力の劣れる觸媒が生成するものと思惟せらる。

鹽基性炭酸鹽の調製 炭酸ニッケル。小島化學用硝酸ニッケル 30g を水 300cc に溶解濾過せるものを烈しく攪拌しつゝ同炭酸アンモニア 10% 濾過液を徐々に過剩に加へ猶 30分間攪拌し四號濾板硝子濾筒にて濾過し沈澱を多量の熱湯中に移し 15分間攪拌後濾別せり。此を3回反覆せるに沈澱はデフェニルアミン-濃硫酸液に對し硝酸根の反應を示さざるに到れり。之を 100°C 内外に充分に乾燥し粉末とせり。

炭酸銅 メルク製硫酸銅を用ひニッケル鹽と同様に調製せり。但し濾筒中の沈澱に約 100cc の熱湯を加へ少時攪拌せる後直ちに吸引濾過する方法にて約 10回洗滌せり。最初灰青色の嵩高の沈澱は次第に青綠色密質のものとなる。此際熱湯と長時間接觸せしむる時は膠質狀となり濾過困難となるか又は含水黑色酸化銅に變じ蟻酸溶解性を多少困難ならしむる虞あり; 約 100°C に乾燥し, 硫

昭和十五年五月三日

酸根の反應なき青綠色粉末を得たり。

蟻酸鹽の調製 前記せる兩炭酸鹽の分析結果に基き之等を粉末のまゝ所要の比に配合し硝子乳鉢中に混磨し少量の程ヶ谷曹達社製精製蟻酸にて一様に濕ほし充分に混磨す。100°C 以下にて蟻酸の過剰を驅逐し磨碎し粉末となす。

蟻酸鹽 記號	原 料					蟻 酸 鹽			
	炭酸ニッケル %Ni	同 秤取量(g)	炭酸銅 %Cu	同 秤取量(g)	蟻 酸 添加量(cc)	收 量	%Ni	%Cu	Ni:Cu
Y 19	46.9	0.05	55.7	0.38	1.2	0.58	4.0	36.5	1:9
Y 28	"	0.08	"	0.27	0.5	0.49	7.7	30.7	2:8
Y 37	"	0.25	"	0.49	1.3	1.07	11.0	25.5	3:7
Y 46	"	0.34	"	0.43	1.0	1.15	13.8	20.8	4:6
Y553	"	0.43	"	0.36	1.0	1.14	17.7	17.6	5:5
Y 64	"	0.39	"	0.22	0.9	0.95	19.1	12.9	6:4
Y'73	43.5	0.27	"	0.09	1.5	0.44	25.9	11.6	7:3
Y 82	46.9	0.38	"	0.08	1.0	0.66	27.0	6.8	8:2
Y 91	"	0.32	"	0.03	0.6	0.53	28.3	3.1	9:1

水素添加装置と操作 第2報(工化 42 編 409 頁)已述と同一の装置を用ひたり。即ち反應壘に蟻酸鹽を入れ大豆油 30.0 g を加へ排氣と水素送入を反覆せる後 3 mm Hg 以下に排氣し且つ振盪しつゝ電熱々氣浴にて 10 分内外にして油温を 200°C とし 30 分間此温度に保つ、次で反應壘を水素供給管に連絡し水素添加を行はしむ。此際反應熱により油温の上昇を防ぐため熱氣浴の温度調節器を加減し油温を 200±2°C に保てり。反應壘は一系列の水素洗滌乾燥壘を隔てて水素の電解發生器に連なる。電解に要せる電氣量を横河電流積算計にて讀みとり、最初反應壘を充填するに要せし量を控除し一定時刻毎に反應水素量を計算せり。猶最終反應物の沃素價を求め、反應水素量計算値と對檢せり。反應壘の振盪は振幅 2.5 cm、毎分 360 回なり。蟻酸鹽添加量は Cu+Ni として油に對し 0.13% 及び 0.07% 内外なり。

實驗結果 一括して次表に示せり。

實驗 番號	蟻酸鹽 記號	同 添加量 (g)	大豆油に對し		反應時間(分)									
			%Ni	%Cu	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
186	Y 19	0.10	0.013	0.12	138.7	—	83.8	76.3	71.4	67.9	65.1	62.8	60.4	58.0
179	Y 28	0.105	0.027	0.107	136.5	—	76.9	69.5	64.6	60.5	57.0	54.0	51.2	48.5
174	Y 37	0.11	0.040	0.093	136.5	—	75.1	66.5	60.2	54.5	50.0	45.9	42.1	39.0
165	Y 46	0.11	0.050	0.076	137.9	—	73.5	61.6	52.6	44.7	37.0	31.3	26.4	21.9
162	Y553	0.12	0.070	0.070	137.9	—	—	59.0	48.3	38.8	31.5	25.2	20.1	15.8
163	Y 64	0.125	0.079	0.052	137.9	—	78.1	58.2	46.3	36.2	29.2	23.1	17.7	13.3
189	Y'73	0.105	0.093	0.04	138.7	118.8	99.1	82.1	73.2	66.6	61.3	57.0	53.2	50.0
176	Y 82	0.12	0.108	0.027	136.5	—	74.7	64.8	56.1	48.5	41.5	34.9	29.3	24.4
184	Y 91	0.12	0.11	0.012	138.7	111.4	90.6	78.9	72.7	67.7	63.7	59.6	55.9	52.5

以上は Cu+Ni として蟻酸鹽を大豆油に對し 0.13 乃至 0.14% 用ひたる場合の結果なり。Cu:Ni 9:1 より 5:5 に近づくに従ひ次第に活力ある觸媒の生成するを見る。Ni:Cu 5:5 乃至 6:4 の

ものが最適比量なり。此點までは前報珪藻土を含める場合と同様の傾向を示す。但し珪藻土を含める場合に比し聊か良好なるを見るべし。即ち前報(本誌16卷41號5頁)第2表番號130~131の平均値と本表を對照せば下の如し。

實驗 番號	蟻酸鹽 記號	反應時間(分)										備 考
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
162	Y553	137.9	—	—	59.0	48.3	38.8	31.5	25.2	20.1	15.8	珪藻土を含まず
130—131	5	136.9	—	72.6	61.3	51.6	43.3	36.2	30.2	25.2	20.9	珪藻土含量は Ni+Cu と同一

Ni:Cu 6:4 より 9:1 に變ずる場合を見るに觸媒活力は 6:4, 8:2, 7:3, 9:1 の順序に遞減し 7:3 と 8:2 の順位は單に轉倒せるのみならず 7:3 は 8:2 に比し著しく劣る。此結果を確むる爲新たに蟻酸鹽を調製し數回水素添加試験を行ひたるが同様の結果を得たり。然るに珪藻土を含有せる場合は斯くの如き點を認めず(前報参照)。此意味に於て珪藻土は蟻酸處理物の均質化作用ありと云ふを得べし。即ち珪藻土を缺く場合に於て 7:3 含銅蟻酸鹽は特に難分解性のものを含有する疑あるなり。されど此比量の近傍を詳細に試験せざれば遽に斷ずるを得ず。次に Ni+Cu として大豆油に對し蟻酸鹽を 0.08% 添加せる場合の結果は下の如し。

實驗 番號	蟻酸鹽 記號	同 添加量 (g)	大豆油に對し		反應時間(分)									
			%Ni	%Cu	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
188	Y 19	0.06	0.008	0.073	138.7	119.1	108.6	101.9	97.4	93.9	91.1	88.7	86.6	85.0
180	Y 28	0.055	0.014	0.056	136.5	—	86.2	77.5	73.4	70.6	68.2	66.2	64.1	62.3
175	Y 37	0.06	0.022	0.051	136.5	—	79.3	71.4	67.3	60.6	56.0	51.9	48.3	44.8
173	Y 46	0.06	0.028	0.042	136.5	—	81.1	72.8	67.7	63.5	59.8	56.5	53.2	50.2
161	Y553	0.06	0.035	0.035	137.9	—	80.5	69.7	61.9	55.1	49.2	43.4	39.2	35.1
164	Y 64	0.06	0.038	0.025	137.9	—	80.2	71.2	64.5	58.6	53.4	48.9	44.6	40.9
189	Y'73	0.06	0.053	0.023	138.7	134.3	125.3	100.5	89.5	73.9	67.6	62.4	57.8	53.6
176	Y 82	0.06	0.054	0.013	136.5	—	84.3	78.6	69.0	63.3	58.0	52.7	48.3	44.0
185	Y 91	0.06	0.057	0.006	138.7	126.7	115.8	106.2	97.7	90.3	84.4	79.7	76.4	73.4

此場合に於ては Ni:Cu 比量と觸媒活力の關係は大體に於て(1:9)より 5:5 に向ひて増加し以後 9:1 に向ひて減少す。されど(4:6), (8:2)の點に於て上述の傾向と逆行するを見る。

H. P. Kaufmann 及び H. Pardun (*Fette u. Seifen*, 45, 224) は珪藻土を擔物とせる場合及び之を缺く場合に就て金屬比量の觸媒活力に及ぼす關係を試験せるが蟻酸鹽配合法, 分解法, 反應器(Glasfritten-apparat)を異にするのみならず蟻酸鹽添加量を Ni+Cu を基準とせず Ni として同率加へたる結果なるを以て前記のものとは直接比較するを得ざるも珪藻土を含む場合は Ni:Cu 2:8 最も良好にして珪藻土を含まざる場合は蟻酸鹽配合法によりて異なり乾燥物磨碎混合の場合は Ni:Cu 1:1 を良好とし混合溶液蒸發の場合は Ni:Cu 20:1 を良好とせり。又蟻酸鹽乾燥磨碎物を油に加へたる後珪藻土を追加せる場合は Ni:Cu 5:2 を良好とせり。然も 3 時間の反應後の結果を比較すれば珪藻土を缺くものより之を含有するものを可とせり。即ち少くとも Ni:Cu 1:1 の場合につきては余等の結果と反對なり。(珪藻土):(金屬含量)並びに珪藻土配合方法の相異も之が有力

なる原因なるべし。

更に Kaufmann 氏等は其の結果を大略次の如く説明せり。銅とニッケルは共に面心立方格子にして稜長，原子半径共に近似す。此故に銅原子はニッケル格子中に入り込み混晶を形成し得るものと考へらる。されど蟻酸鹽分解温度は之等の金屬の融點より遙かに低きを以て斯る混晶の生成は粒子の表面に限らる。されば兩蟻酸鹽混合溶液と珪藻土混合物を蒸發せる場合は珪藻土の表面に於て之等の混晶は充分に生成する機會を有する故 Cu:Ni の最適比は 1:1 なる事説明せらる。蟻酸鹽粉末混磨の場合に於ては均質度十分ならざる爲銅コロイド先づ生成し之がニッケル活性面を被覆す。之によりて Ni:Cu 5:1 の如く銅の少量なる場合が最良にして活性は前者に比し著しく劣る。此種の蟻酸鹽の分解中に珪藻土を添加すれば混晶生成の機會遙かに大なる爲 Cu:Ni の最適比の 5:2 なる事説明せらる。

此説明に従へば余等の場合に於て金屬最適比が常に珪藻土の存否に關係なく 5:5 又は 6:4 なる事は蟻酸鹽調製法が溶液蒸發法より遙かに均質なるものを與ふべき事となる。

均質度良好なる蟻酸鹽の熱分解の外觀を記せば淡青綠色-白色-モーヴ色-濃黒褐色の順序に變色す。之に反し均質度不十分なるものは淡青綠色-微赤色-亞酸化銅様赤色-黒色となる。而して均質なるもの程觸媒活力勝れる故兩金屬鹽の分解が並行して進行する事必要なり。蟻酸銅が蟻酸ニッケルに比し遙かに低温にて分解する性質は明かに後者の分解を前者が促進する事を示すも兩者の混在均密ならざる時は生成粒子は凝粒する性質あり。されば兩鹽が一種の分子化合物を形成するが如き場合は最も優良なる觸媒を生ずるものと考へらる。而して余等の調製法による含銅蟻酸鹽は斯るものを多量に含有するものと考ふ。

綜 括 1. 硝酸ニッケルより硝酸根を全く含まざる鹽基性炭酸ニッケルを容易に調製せり。銅鹽についても同じ。

2. 兩炭酸鹽を蟻酸にて處理し金屬比量 1:9 乃至 9:1 の含銅蟻酸鹽 9 種を調製せり。

3. 之等を用ひて得らるる觸媒の活力を大豆油の水素添加によりて比較し，珪藻土を含める場合と同じく金屬比量 5:5 又は 6:4 が最良なるも，4:6 又は 8:2 のものが稍不規則なる性質を示せり。

4. 珪藻土の存在は兩蟻酸鹽の析離を防止すべきも油媒中に於ける分解を遲滯せしむる作用あるものと考へたり。

本研究に要せし費用の一部は王子製紙株式會社藤原研究費の補助を受けたり。又程ヶ谷曹達株式會社高木外次博士より純良蟻酸の寄贈を受けたり。共に厚く感謝の意を表す。

(早稲田大學理工學部應用化學科) (昭和 15 年 2 月 16 日受理)

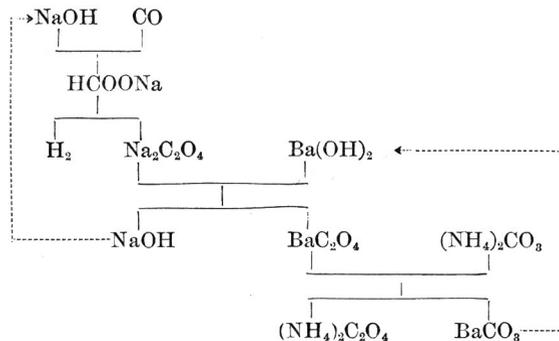
## 〔7〕 肥料としての蓚酸アンモニウムに関する研究

## (第3報) 蓚酸バリウムと炭酸アンモニウムの複分解に就て

宇野 昌平

## I. 緒 言

本報告は蓚酸アンモニウムの製造工程中の一段階の研究である。著者の考へて居る蓚酸アンモニウム製造の順序殊にバリウム鹽を使用した理由等は前報(早應化, 17, 5)に詳述したので茲には簡単に製造の経路を圖示して置く。

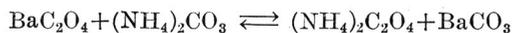


第1圖 蓚酸アンモニウム製造順序

蓚酸ナトリウムと水酸化バリウムとの複分解によつて苛性ソーダを回収し、蓚酸バリウムを沈澱させる工程の研究を前報に報告したので引続き蓚酸バリウムと炭酸アンモニウムとの複分解によつて蓚酸アンモニウム溶液と炭酸バリウムの沈澱とを得る工程の研究結果を報告せんとするものである。

## II. 蓚酸バリウム-炭酸アンモニウム間の複分解に就いて

蓚酸バリウムと炭酸アンモニウムとの複分解反應



は難溶性の蓚酸バリウムが更に難溶性の炭酸バリウムに変化するのであるから兩者の溶度積によつてこの反應の考察を爲すことが出来る。

蓚酸バリウム及び炭酸バリウムの常温に於ける溶度積としては夫々  $1.7 \times 10^{-7}$  及び  $7.0 \times 10^{-9}$  が知られて居る。今兩鹽が沈澱として同時に存在し溶液と平衡に達してゐる状態を考へると溶液中の  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  濃度を夫々 [ ] を附して表はす場合溶度積の理論から次の關係がある。

$$[\text{Ba}^{++}][\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = L_p(\text{BaC}_2\text{O}_4)$$

$$[\text{Ba}^{++}][\text{CO}_3^{--}] = L_p(\text{BaCO}_3)$$

従つて

$$\frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{--}]}{[\text{CO}_3^{--}]} = \frac{Lp(\text{BaC}_2\text{O}_4)}{Lp(\text{BaCO}_3)} = 24.3$$

即ち兩鹽が共存し得る溶液の  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  の濃度は  $\text{CO}_3^{--}$  の濃度の 24.3 倍であつて之より  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  濃度が小なれば  $\text{CO}_3^{--}$  が沈澱してゐる蓚酸バリウムに作用して炭酸バリウムへの變化が進み溶液中の兩イオンの濃度が上の割合になつた時に停止する譯である。

蓚酸バリウムと炭酸アンモニウムの複分解の場合に就いて炭酸アンモニウム及び蓚酸アンモニウムを完全に解離するものとして考へれば反應後の生成蓚酸アンモニウムの濃度が殘溜炭酸アンモニウム濃度の 24.3 倍になる迄は蓚酸バリウムを完全に炭酸バリウムになし得る筈である。然し實際には解離度の相違、固相内部への反應進行の困難其他の原因によつて以下述べる様な變化率に種々な差が生ずるものと考へられる。

### III. 實 験 方 法

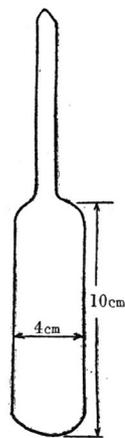
**A. 反應容器** 反應温度の比較的低い場合は第 2 圖の如き反應管に蓚酸バリウムと炭酸アンモニウム溶液を夫々適當量入れて熔封した後恒温槽中に於いて一定時間振盪し、又比較的高温度の場合は普通の硬質ガラス製耐壓瓶を使用した。

**B. 蓚酸バリウム** 本研究に使用した蓚酸バリウムは次の如くして自製した。純鹽化バリウム溶液に少量の鹽酸を加へ、又別に純蓚酸アンモニウム溶液も鹽酸を加へて酸性として兩液共煮沸して炭酸ガスを驅逐し置き熱時混合してアンモニアを以て弱アルカリ性とし、沈澱せる蓚酸バリウムを濾過し熱湯にてよく洗滌して乾燥した。斯くの如き蓚酸バリウムは分析の結果  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  として 99.6% を示した。

**C. 炭酸アンモニウム溶液の分析方法** 蓚酸バリウムに加ふべき炭酸アンモニウム溶液は市販重炭酸アンモニウム結晶に適宜アンモニア水を加へて溶解させたものを使用し、その中の炭酸量及び全アンモニア量を定量して置いた。

供試溶液 100 cc をピペットで共栓マイヤーフラスコに採り、1 N  $\text{BaCl}_2$  溶液 20 cc 及び濃アンモニア水 2.5 cc を加へ約 1 時間温めて 1 夜放置後濾過し、濾紙上の炭酸バリウム沈澱を 0.1 N  $\text{BaCl}_2$  溶液(中性)でよく洗滌して濾紙と共に元のマイヤーフラスコに戻し 0.5 N の標準鹽酸溶液を一定量加へて温め、炭酸バリウムを溶解させてからメチルオレンジを指示薬として 0.5 N 標準苛性ソーダ溶液で過剰の鹽酸を滴定する。消費された鹽酸量は炭酸アンモニウム溶液中の  $\text{CO}_2$  と當量の筈である。又供試溶液を 10 cc 採つて水で薄めメチルオレンジを指示薬として鹽酸で滴定する時は遊離アンモニア及び化合アンモニアの含量を知り得る。

**D. 反應液の分析方法** 反應管から出した反應液はその中の蓚酸根の定量を次の様にして行つた。供試液 10 cc を 300 cc マイヤーフラスコに採り 3 N  $\text{NaOH}$  10 cc と水 100 cc を加へて煮沸しアンモニアを驅逐してから 6 N 硫酸を入れて酸性となし更に過剰に 10 cc 加へて熱時 1/10 N 過



第 2 圖  
反 應 管

マンガン酸カリ標準溶液で滴定する。

**E. 變化率の計算** 脛酸バリウムの脛酸アンモニウムへの變化率は使用した脛酸バリウム量と反應液中の脛酸根の定量結果から計算した。

#### IV. 實驗結果

先づ脛酸バリウムに對する炭酸アンモニウム溶液の反應の速度に關する實驗を行つた結果 25°C に於て第 1 表の如く約 4 時間で反應が殆んど終結することを知つた。之より高い温度ではその反應の速度も當然速に進む筈であるが反應の終結點を知る目的から以下の諸實驗の反應時間を 4 時間とした。

第 1 表 反應時間と變化率 (温度 25°C)

實驗番號	炭酸アンモニウム溶液 組成	反應時間	變化率
0-1	組 成	1 時間	69.1%
0-2	CO <sub>2</sub> 0.498 mol/l NH <sub>3</sub> 1.022 "	2	76.0%
0-3		3	80.4%
0-4	添 加 量	4	83.8%
0-5	1.29 當 量	5	83.8%

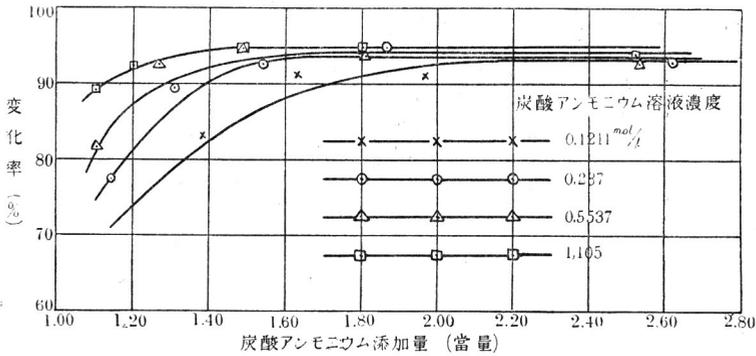
第 2 表及び第 3 表は濃度の異なる 4 種類の炭酸アンモニウム溶液を用ひて脛酸バリウムに對する添加當量比を變へた場合の變化率を求めた實驗結果である。之によつて一般に 25°C よりは 40°C の場合が僅かではあるが變化率高く、炭酸アンモニウム溶液の濃厚なる程反應の進行良好である事、又 0.1 M 炭酸アンモニウム溶液は脛酸アンモニウムに對して約 2 當量使つて最高變化率に達するが 1 M 炭酸アンモニウム溶液は 1.2~1.4 當量で既に同様な變化率に達すること等が明らかになつた。

第 2 表 炭酸アンモニウム溶液の添加量と變化率 (温度 25°C, 反應時間 4 時間)

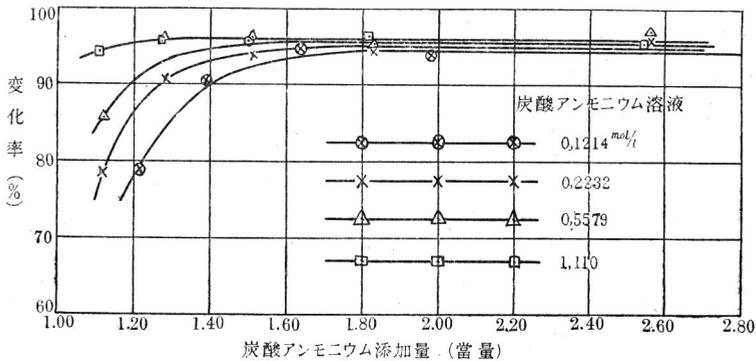
實驗番號	炭酸アンモニウム 溶液の組成(mol/l)	脛酸バリウム 1 當量に對 する (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 添加量	變化率
I-1)	CO <sub>2</sub> 0.1211 NH <sub>3</sub> 0.2527	1.20 (當量)	73.6 (%)
I-2)		1.38	84.0
I-3)		1.63	91.9
I-4)		1.97	90.5
I-5)		2.76	95.0
II-1)	CO <sub>2</sub> 0.2289 NH <sub>3</sub> 0.4792	1.14	77.7
II-2)		1.31	89.5
II-3)		1.54	93.3
II-4)		1.87	94.8
II-5)		2.62	93.4
III-1)	CO <sub>2</sub> 0.5537 NH <sub>3</sub> 1.245	1.10	81.1
III-2)		1.27	92.7
III-3)		1.49	94.6
III-4)		1.81	93.7
III-5)		2.53	92.8
IV-1)	CO <sub>2</sub> 1.1050 NH <sub>3</sub> 2.524	1.10	89.3
IV-2)		1.26	92.3
IV-3)		1.49	94.7
IV-4)		1.81	94.8
IV-5)		2.53	93.9

第3表 炭酸アンモニウム溶液の添加量と變化率(温度40°C, 反應時間4時間)

實驗番號	炭酸アンモニウム溶液の組成(mol/l)	蓚酸バリウム1當量に對する(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 添加量	變化率
V-1)	CO <sub>2</sub> 0.1214 NH <sub>3</sub> 0.2611	1.21 (當量)	78.8%
V-2)		1.39	90.5
V-3)		1.64	94.9
V-4)		1.98	94.0
V-5)		2.78	93.6
VI-1)	CO <sub>2</sub> 0.2232 NH <sub>3</sub> 0.4903	1.12	78.5
VI-2)		1.28	90.9
VI-3)		1.51	93.9
VI-4)		1.83	94.9
VI-5)		2.56	95.7
VII-1)	CO <sub>2</sub> 0.5579 NH <sub>3</sub> 1.275	1.12	85.7
VII-2)		1.28	96.3
VII-3)		1.51	96.4
VII-4)		1.83	95.5
VII-5)		2.56	97.2
VIII-1)	CO <sub>2</sub> 1.110 NH <sub>3</sub> 2.994	1.11	94.3
VIII-2)		1.27	95.8
VIII-3)		1.50	95.9
VIII-4)		1.82	96.4
VIII-5)		2.55	95.7



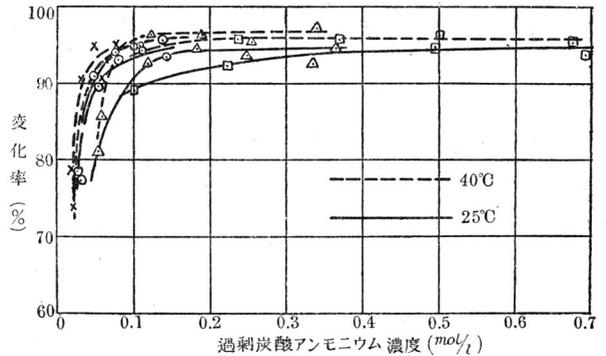
第3圖 炭酸アンモニウム添加量と反應率(25°C)



第4圖 炭酸アンモニウム添加量と反應率(40°C)

即ち稀薄炭酸アンモニウム溶液を大過剰に使つた場合も濃厚溶液を小過剰に加へた場合も大體同様な變化率に達することを知り得るが炭酸アンモニウム溶液の初期濃度は反應の速度に影響する處

が大きいであらうが平衡時の變化率の上には寧ろ過剰炭酸アンモニウムの濃度の影響の方が著しい事が容易に考へられる。従つて濃厚なる脛酸アンモニウム溶液を得る爲に濃厚な炭酸アンモニウムを使用し變化率を高くする爲には過剰炭酸アンモニウム濃度を大にすべきである。然しその過剰濃度は前實驗に見る如く0.1~0.2 mol/l 程度にて可なることを知り得る。今前實驗結果から過剰炭酸アンモニウムの濃度と變化率との關係を計算して見ると第5圖の如くなる。



第 5 圖

以上の實驗で温度の高い程反應率が高いことが知られたので反應温度を一舉に100°C に上げ耐壓瓶中で約 16~17 g の

脛酸バリウムを處理し、反應後の残渣を洗滌することなく濾紙と共に再び瓶中に入れ新しい炭酸アンモニウム溶液で同様處理を反覆した後よく洗滌して2回の反應液の分析を行つて見た。毎回原脛酸バリウムに對して 1.25 當量の炭酸アンモニウムを使用したか 97% 以上の變化率を得た。

第 4 表 100°C に於ける實驗

(炭酸アンモニウム溶液組成: CO<sub>2</sub> 1.110 mol/l, NH<sub>3</sub> 2.994 mol/l)

反應時間: 3 時間

實驗 番 號	炭酸アンモニウム溶液添加量		變 化 率		
	第 1 回	第 2 回	第 1 回	第 2 回	合 計
IX-1	2.50(當量)	2.50(當量)	98.3%	0.05%	98.8%
IX-2	1.25	1.25	92.4	4.88	97.3
IX-3	1.25	1.25	93.1	4.83	97.9
IX-4	1.25	1.25	92.7	4.70	97.4

以上の實驗に使用した炭酸アンモニウム溶液の組成は CO<sub>2</sub> 1 mol に對して NH<sub>3</sub> 約 2 mol 即ち (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> に相當する割合でその濃度を (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> として 0.1~1 mol/l にしてある。炭酸アンモニウム溶液は炭酸ガスとアンモニアの吹き込みによつて任意の割合に調製し得るものであるから次に CO<sub>2</sub> に對する NH<sub>3</sub> の量をモル比で 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 の如くしたものをを用いた實驗を試み次の如く 1:2 以上であればよい事が明らかになつた。

第 5 表 炭酸アンモニウム溶液の組成と反應率 (温度 40°C, 反應時間 3 時間)

實驗 番 號	炭酸アンモニウム溶液の組成 (mol/l)		脛酸バリウムに對する CO <sub>2</sub> 當量比 (當量)	變 化 率 (%)
	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>		
X-1	0.495	0.499	1.29	44.1
X-2	0.498	1.022	1.30	89.8
X-3	0.501	1.450	1.32	90.2
X-4	0.493	1.995	1.28	90.6

### V. 實驗結果の考察

以上の實驗から脛酸バリウムから脛酸アンモニウムへの變化は比較的容易であることを知つた。

即ち此の反應に要する時間は 25°C の場合のみしか實驗してないが他の實驗から 100°C 前後に於ては恐らく 1 時間位で充分であらうと想像され、炭酸アンモニウム溶液の組成は  $\text{CO}_2$  に對して  $\text{NH}_3$  をモル比で 1:2 以上にしたものが變化率高くアンモニアの量によつて餘り變化しないがアンモニアが 2 以下になつた場合即ち重炭酸アンモニウムの存在する様な場合には變化率が急激に低下することを知つた。又炭酸アンモニウムの濃度は高い程反應率がよくそしてその添加量も炭酸アンモニウムの濃度の高い程脛酸バリウムに對して過剰量を少なくし得られ 1.2~1.3 當量で最高變化率を示す様になる。

此處に云ふ炭酸アンモニウム溶液の濃度及び添加量の關係は脛酸バリウムに添加する前で反應後ではない。反應の速度に預るものは濃度であるが平衡後の變化率を左右するものは過剰にある炭酸アンモニウムの濃度であることは明瞭である。實際實驗の結果炭酸アンモニウムの濃厚溶液の小過剰の添加も稀薄溶液の大過剰の添加も平衡後には大體同様な結果を示した。

實際工業操作に於ては反應が大部分進行してから變化率を上げる爲にアンモニア及び炭酸ガスを壓入して炭酸アンモニウム溶液の濃度を高めることは容易であるが本研究に於ける小實驗裝置では殊に高温度の場合に不可能であるからその點の實驗はしてゐない。然し本實驗中に於て過剰炭酸アンモニウム溶液の濃度は 0.1~0.2 mol/l で充分であることが知られ又この濃度の高い場合に脛酸アンモニウムの結晶が炭酸バリウムの沈澱中に生じ易いことを觀察し得た。之は脛酸アンモニウムの溶解度が炭酸アンモニウム溶液中に於て低下する爲と思はれる。本實驗に於ては炭酸バリウムを水で洗滌する際この結晶は溶解し變化率の測定の上には支障とならないのであるが、實際工業化の場合に就いて考へる時は溶液の稀釋を來たして不利である。従つて反應後の過剰炭酸アンモニウム溶液の濃度には或る限度があるものと思はれるが之は炭酸アンモニウム溶液中に於ける脛酸アンモニウムの溶解度の測定によつて明瞭になるものと思はれる。著者は次報に示した様な炭酸アンモニウム溶液中の脛酸アンモニウムの溶解度の測定を行つたから、再び上記の問題の考察を行ひ度いと考へる。

## VI. 總 括

脛酸アンモニウム製造工程中の脛酸バリウム—炭酸アンモニウム間の複分解反應に関する研究を行つた。その結果を要約すると次の如くなる。

1. 反應は極めて容易で 100°C に於ては短時間で變化率 97% 以上に及ぶ。
2. 炭酸アンモニウム溶液の組成は  $\text{CO}_2:\text{NH}_3$  モル比 1:2 のもの又濃度は  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  1mol/l 以上のものを脛酸バリウムに對して 1.1~1.2 當量使用すればよい。
3. 炭酸アンモニウム溶液の過剰量は脛酸アンモニウムの溶解度の低下を來たすから或る限度を超えてはならない。反應後の炭酸アンモニウムの濃度が 0.1~0.2 mol/l 程度で充分である。

附記:- 本研究の經費は王子製紙株式會社より本大學への御寄附になる特別研究費に負ふ所大である。茲に記して深甚なる謝意を表す。尙實驗は主として助手金聲穆君によつて行はれた。

(早稻田大學理工學部應用化學科) (昭和 15 年 2 月 16 日受理)

## 〔8〕 肥料としての蓚酸アンモニウムに関する研究

### (第 4 報) アンモニア水及び炭酸アンモニウム溶液中 に於ける蓚酸アンモニウムの溶解度

宇 野 昌 平

#### I. 緒 言

前報(早應化, 17, 49)に述べた如く蓚酸バリウムより炭酸アンモニウムによつて蓚酸アンモニウム溶液を得る際浸出溶液中の過剰炭酸アンモニウムの多い時は蓚酸アンモニウムの結晶を生じて炭酸バリウム沈澱中に混入することあるを認め本工程を明瞭にする爲には炭酸アンモニウム溶液及びアンモニア水中に於ける蓚酸アンモニウムの溶解度を知る必要を感じた。猶著者は蓚酸ナトリウムより蓚酸アンモニウムの製造を蓚酸バリウムを経ずしてアンモニア・ソーダ法に於ける食鹽溶液に重炭酸アンモニウムを反應させて重炭酸ナトリウムの沈澱と鹽化アンモニウム溶液を得るが如く蓚酸ナトリウム溶液に重炭酸アンモニウムを反應させて蓚酸アンモニウム溶液及び重炭酸ナトリウムの沈澱を得る方法が可能なりや否やを考へた。然し蓚酸アンモニウムの溶解度が可なり小さい爲困難であらうと思へるがその程度を確める目的からも炭酸アンモニウム溶液中に於ける蓚酸アンモニウムの溶解度を測定して置く必要がある。斯かる 2 つの理由から茲に本實驗を試みた。

#### II. 實 験 方 法

前報に示した様な反應管に蓚酸アンモニウム及び種々なる割合のアンモニア水及び炭酸アンモニウム溶液或は市販重炭酸アンモニウム粉碎物を入れ、水を適量加へて熔封し、恒温槽中に於て振盪して平衡に達せしめた。暫時靜置して上澄液を採るのであるが此の際にアンモニア及び炭酸ガスの逸出があるから成るべく速かにピペットで採り直ちに秤量してある多量の水の中に入れて再び秤量して試料採取量を求める様にした。試料溶液は蓚酸、炭酸、遊離アンモニアに就いて分析したがその方法は前報に於いて述べた分析法と略同様であるから茲には記載を省く。

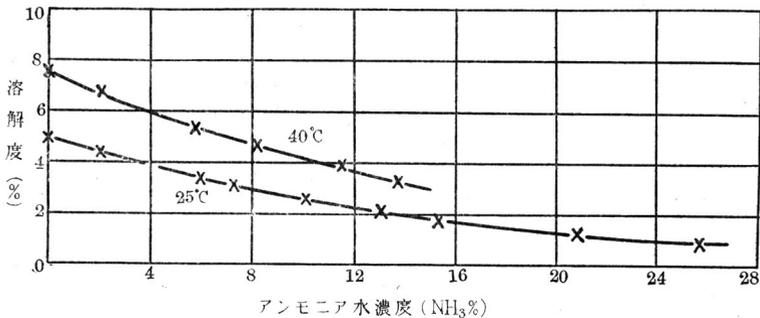
#### III. アンモニア水中に於ける蓚酸アンモニウムの溶解度

種々な濃度のアンモニア水中に於ける蓚酸アンモニウムの溶解度の測定値は次の通りである。數値は溶液 100g 中の溶質重量(g)を示した。

第 1 表 アンモニア水中に於ける蓚酸アンモニウムの溶解度

温 度	溶液組成 (g/100 g 溶液)			アンモニア水濃度 (%)
	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
25°C	0	94.99	5.01	0
	1.97	93.60	4.43	2.06
	3.93	92.16	3.91	4.08
	5.81	90.80	3.39	6.02
	7.03	89.87	3.10	7.26

	9.90	87.53	2.57	10.16
	12.8	85.1	2.10	13.08
	15.1	83.2	1.73	15.36
	20.7	78.1	1.22	20.90
	25.6	73.6	0.85	25.81
40°C	0	92.41	7.59	0
	1.96	91.16	6.88	2.11
	5.50	89.11	5.39	5.82
	7.81	87.50	4.69	8.19
	10.9	85.2	3.87	11.65
	13.3	83.4	3.26	13.78



第 1 圖 アンモニア水中に於ける脛酸アンモニウムの溶解度

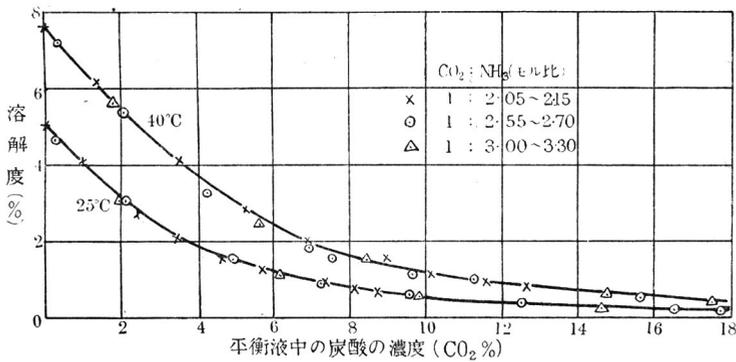
IV. 炭酸アンモニウム溶液中に於ける脛酸アンモニウムの溶解度

次に炭酸アンモニウム中に於ける溶解度を測定した。炭酸アンモニウム溶液はアンモニアと炭酸の割合を任意になし得るから先づ  $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$  のモル比を 2.0 : 1, 2.5 : 1, 3.0 : 1 の場合を測定した。その結果は第 2 表に示したが之を炭酸%—溶解度の曲線で示す時は第 2 圖の如くなり炭酸に對してアンモニアが増す程僅かに溶解度が減ずる様に見えるが炭酸アンモニウムの濃度が大きくなつた處では殆んどその差は見られない。稍々差の明らかなのは  $\text{CO}_2$  % の 2~6 の附近であるが更にこの関係を明瞭にする爲に別に  $\text{CO}_2$  に就いて 0.5 mol/l, 又  $\text{NH}_3$  に就いて 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mol/l の場合即ち第 1 のは  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , 第 2 のは  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  に相當するもので後の 2 つは  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  以上に  $\text{NH}_3$  の存在する場合で之等の溶液中に於ける脛酸アンモニウムの溶解度を測定した。第 3 表及び第 3 圖はその結果を示すものであるが之に依ると前實驗より明瞭に  $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$  と溶解度との関係を知ることが出来る。

第 2 表 炭酸アンモニウム溶液中に於ける脛酸アンモニウムの溶解度 (I)

温 度	炭酸アンモニウム溶液の組成			$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶解度 (g/100 g 溶液)
	$\text{NH}_3$ %	$\text{CO}_2$ %	$\text{NH}_3/\text{CO}_2$ モル比	
25°C	0.81	1.02	2.05~2.15	4.07
	1.96	2.43		2.71
	2.80	3.46		2.06
	3.85	4.65		1.54
	4.65	5.70		1.26
	5.84	7.30		0.930
	6.64	8.10		0.780
	7.19	8.80		0.689

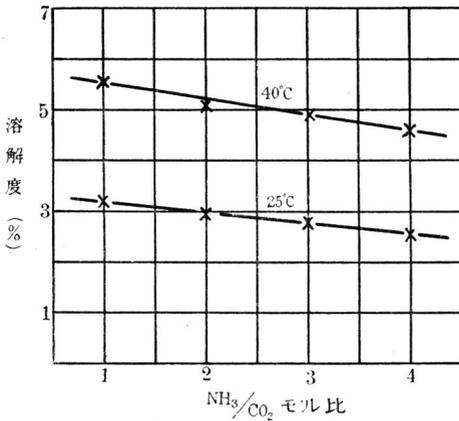
25°C	0,24	0,23	2,55~2,70	4,64	
	2,08	2,12		3,05	
	4,98	4,92		1,51	
	7,34	7,25		0,901	
	9,64	9,55		0,622	
	12,75	12,50		0,430	
	16,62	16,55		0,273	
	17,68	17,75		0,216	
	2,31	1,69		3,00~3,20	3,07
	7,23	6,12			1,08
11,58	9,80	0,573			
17,05	14,60	0,282			
40°C	1,09	1,35	2,05~2,15	6,12	
	2,89	3,50		4,15	
	4,30	5,23		2,89	
	5,75	6,90		2,05	
	7,42	8,98		1,62	
	8,59	10,12		1,18	
	9,67	11,56		0,994	
	10,51	12,66		0,894	
	0,309	0,308		2,55~2,70	7,19
	2,02	2,03			5,37
4,24	4,24	3,28			
6,98	6,91	1,86			
7,51	7,54	1,53			
9,91	9,67	1,16			
11,34	11,25	1,06			
16,38	15,68	0,545			
18,39	18,05	0,452			
2,22	1,78	3,00~3,20	5,60		
6,93	5,62		2,45		
10,63	8,45		1,55		
17,96	14,75		0,630		
21,79	17,56		0,420		



第 2 圖 炭酸アンモニウム溶液中に於ける  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  の溶解度

第 3 表 炭酸アンモニウム溶液中に於ける蓚酸アンモニウムの溶解度 (II)

	炭酸アンモニウム溶液の組成		蓚酸アンモニウム溶解度 (g/100g 溶液)	
	$\text{NH}_3$ (mol/l)	$\text{CO}_2$ (mol/l)	25°C	40°C
1	0,499	0,495	3,19	5,53
2	1,022	0,498	2,91	5,07
3	1,450	0,501	2,83	4,90
4	1,995	0,493	2,53	4,56



第 4 圖 炭酸アンモニウム溶液の組成と  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の溶解度(CO<sub>2</sub>0.5 mol/l)

ムの濃度が 0.1~0.2 mol/l 位がよく之以上でも餘り増進しないのであるが此の程度までの炭酸アンモニウム溶液中では脛酸アンモニウムの溶解度も僅かに低下するのみであるから此の點は好都合である。炭酸アンモニウム溶液中の脛酸アンモニウムの溶解度の測定は 25°C 及び 40°C の兩温度のみ行つたに過ぎないが第 2 圖及び第 3 圖から更に高温の場合も大體同様な傾向で溶解度の低下するものとして差支へなからう。

従つて脛酸バリウムより脛酸アンモニウムへの高變化率と濃厚な脛酸アンモニウム溶液を得ることは一回の處理によつては行ひ難く前回の處理殘渣を濃厚炭酸アンモニウム溶液で反應を高度に進め、その溶液で新しい脛酸バリウムを處理する様な所謂向流式を採用し殘存炭酸アンモニウムの濃度を低下させ専ら脛酸アンモニウムの濃厚液を得る様操作すべきものと考へる。

次にアンモニア・ソーダ法に於ける



なる可逆反應と同様に



なる反應を利用して脛酸ナトリウムより脛酸アンモニウムの製造が行へるかどうかを考察して見よう。

アンモニア・ソーダ法に於ける食鹽より重炭酸ナトリウムの製造は簡単に言へば重炭酸アンモニウム溶液中に於いて鹽化アンモニウムの溶解度が大きいのに反し重炭酸ナトリウムの溶解度が比較的小さい(7.8%) こと又更に鹽化アンモニウム及び重炭酸アンモニウムの共存する溶液中では重炭酸ナトリウムの溶解度は更に小さくなつてゐることに基づくものであるが脛酸ナトリウムの場合には脛酸アンモニウムの溶解度は重炭酸ナトリウムのそれよりも更に小さい。殊に脛酸アンモニウムの溶解度は炭酸アンモニウム溶液中に於いて極めて小さくなり濃厚な重炭酸アンモニウムの場合が測定して居ないが前記の測定から 25°C に於ける重炭酸アンモニウムの飽和濃度 19.9% 即ち CO<sub>2</sub> として 11.1% の様な場合には脛酸アンモニウムの濃度は約 0.5% 位であらう。従つて脛酸ナトリウムに対する重炭酸アンモニウムの作用によつて重炭酸ナトリウムを沈澱させ脛酸アンモニウムを

## V. 考 察

前報に於て脛酸バリウムに對する炭酸アンモニウムの作用を述べたが脛酸バリウムより脛酸アンモニウムへの變化率を高める爲には反應後の殘存炭酸アンモニウム濃度を大きくする様に過剰の炭酸アンモニウムを使用する必要がある。然し之は脛酸アンモニウムの溶解度を低下させる傾向があることを知つたので炭酸アンモニウム溶液中の脛酸アンモニウムの溶解度の測定を行つた譯であるがその結果炭酸アンモニウム溶液の濃度の増すと共に極めて急激な減少を來たすことを明らかにした。脛酸バリウムに對する炭酸アンモニウムの作用は過剰炭酸アンモニウ

溶液中に残す様なことは此の互變二對鹽の多相平衡圖を明らかにする迄もなく不可能で、寧ろ蓚酸アンモニウムを沈澱させて重炭酸ナトリウムを溶液中に残す方向に進み易いであらう。然し重炭酸ナトリウム溶解度は低い上に更に重炭酸アンモニウム中に於いて更に低下してゐるから濃厚な重炭酸ナトリウム溶液を回収することは出来ない譯である。即ちアンモニア・ソーダ法に於けるが如き重炭酸アンモニウムの作用によつて蓚酸ナトリウムから蓚酸アンモニウムの製造は不可能に近きものと推察し得る。

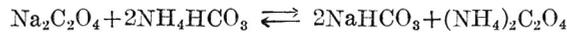
然し乍ら炭酸ナトリウムの溶解度は可なり大きいから蓚酸ナトリウムに對して炭酸アンモニウム  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  を作用させて次の様な反應により



蓚酸アンモニウムを沈澱させ、炭酸ナトリウムを溶液中に残す方法の方が寧ろ可能性のある様に考へる。この反應に関する研究を行つてゐるから追つて報告し度い。

## VI. 總 括

1. 25°C 及び 40°C に於けるアンモニア水中の蓚酸アンモニウムの溶解度を決定した。
2. 25°C 及び 40°C に於ける炭酸アンモニウム溶液中の蓚酸アンモニウムの溶解度を決定した。
3. 炭酸アンモニウム溶液中に於ける蓚酸アンモニウムの溶解度から次の 2 反應に依る蓚酸アンモニウム製造の可否を考察した。



附記:- 本研究の經費は王子製紙株式會社より本大學への御寄附になる特別研究費に負ふ所大である。茲に記して深甚なる謝意を表す。尙實驗は主として助手金聲穆君によつて行はれた。

(早稲田大學理工學部應用化學科) (昭和 15 年 3 月 14 日受理)

## 〔9〕 酸性白土屬粘土の酸性度並に酸性機構に就て (第2報)

## 酸性白土屬粘土の指示薬に對する反應と酸性度に就て

山 本 研 一

## 緒 言

酸性白土屬粘土は中和の指示薬に對し通常酸性反應を呈す。從來酸性白土の指示薬に對する反應に就ては極めて漠然と記述せられ居れり。本報に於ては先づ順序として中和の指示薬に對する酸性白土屬粘土の變色反應に關し實驗したる所を記し考察すべし。

又酸性白土屬粘土の酸性原因乃至酸性機構を確むる實驗に入るに先立ち、先づ酸性白土の所謂酸性度又は酸度に就き此處に再び實驗検討して確實なる認識を得置く事必要なり。故に本報にては酸性白土の酸性度に關し實驗せる所を記すべし。

天産する多數の酸性白土屬粘土即ち X 線的に同一結晶構造を有する結晶性珪酸アルミニウム鹽物を主體とするもの内には中和の指示薬溶液に對し中性のもの、又はアルカリ性を呈するものあれども例外にして、多くは酸性を呈するものなり。中性の白土又はアルカリ性の白土に就ては後記する事とし、此處には普通の酸性を呈する酸性白土の酸性度に就て考察すべし。

## I. 酸性白土の指示薬に對する反應

氣乾せる酸性白土原土又は粉末を指示薬溶液例へば青色リトマス水溶液中に投入するときは白土層は赤色に變じ所謂酸性反應を呈示するも、靜置後の上澄液は青色にして中性なる事を示す。酸性白土は天産品なれば種々の不純物を含有し、此場合時に上澄液が赤色に變ずるものあるも例外にして、普通は此場合の上澄液は中性にして沈降白土層のみが酸性反應を呈するものなり。酸性白土を青色リトマス溶液にて處理し靜置後、上澄液が赤色を呈する場合は勿論、溶液中に水素イオンが存在する事を示すものなれども、白土層のみが赤色に變じ上澄液が青色なる場合は白土より水溶液中に水素イオンを溶出し居らざるは明らかなり。從來酸性白土の指示薬に對する反應を記載せる報告書は何れも唯酸性白土懸濁液其儘が酸性反應を呈する事のみを漠然と記し、上記兩者を區別し居らざるなり。故に次に少しく之に就て實驗せる所を記すべし。中和の指示薬としてリトマスは成分不明なればメチル・オレンジ溶液に對する試験結果を示す。

第 1 表 酸性白土屬粘土のメチル・オレンジ溶液に對する反應

白土の名稱	沈降白土層の色相 (呈色)	上澄液の色相	蒸溜水にて沸騰 處理後の濃液	酸性度* (所要N/40Ba(OH) <sub>2</sub> )
1. 小 戸 白 土 (黄)	桃 (酸性)	黄 (中性)	黄 (中性)	6.25 cc
2. 糸 魚 川 白 土 (黄)	桃 ( " )	黄 ( " )	黄 ( " )	69.5
3. 那 谷 白 土 (白)	桃 ( " )	黄 ( " )	黄 ( " )	87.3
4. フ ー ラ ー 土	黄 (中性)	黄 ( " )	黄 ( " )	0.0
5. フ ロ リ ダ 土	黄 ( " )	黄 ( " )	黄 ( " )	0.0

\* 各試料 5g に 1 N.KCl 50 cc を添加し 20°C にて 1 時間處理し其濃液の酸性度を N/40 Ba(OH)<sub>2</sub> にて滴定せる結果なり。

上表中各白土は原土より製せる氣乾白土粉末の各 2g を試験管中に入れ之に pH 5.5 の蒸溜水約 10 cc を添加し之に常法にて調製せるメチル・オレンジ溶液を滴壺より 5 滴注加攪拌後靜置して沈降白土層及上澄液の色相を觀察したるものなり。又白土粉末 2g を同蒸溜水 100 cc と 30 分間沸騰處理せし透明濾液にメチル・オレンジ 數滴を添加觀察したる結果なり。メチル・オレンジは  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  なる分子式を有し弱鹽基性指示薬にして pH の 6 以上にて黄色、pH の 4 以下にて桃色に變化するものなり。従て上表の結果より各白土を蒸溜水にて沸騰處理後、透明濾液にメチル・オレンジを添加したる溶液の色相が黄色なる事は酸性白土より溶液中に水素イオンを溶出し居らざる證左なり。此事實は酸性白土懸濁液にメチル・オレンジを少しく過量に添加し全體を桃色に變ぜしめたるものも濾過すれば濾液は黄色に戻り酸性ならざる事よりも明瞭なり。上表中フラー土又はフロリダ土に就ては此處に使用したる試料は指示薬に酸性を示さざりき。尙上表中の酸性度は次項に記する間接法にて測定したる數字にして参考として白土の酸性度の比較値を示したるものなり。又上表中の本邦産酸性白土を pH 5.5 なる蒸溜水にてパイレックス製のエレンマイヤー・フラスコ中にて沸騰處理後、濾過せる透明濾液の酸性は比色法にて pH 5.5~6 にしてメチル・オレンジにて桃色に變ぜず黄色なりき。

フェノル・フタレン及リトマス青色溶液指示薬にて試験せる結果も亦上表と同様なり。本邦産白土にして酸性度あるものは何れも沈降白土層はリトマス青色液の場合赤色に變じ、上澄液は青色乃至紫色なりき。本邦産酸性白土懸濁液はリトマス青色液にて全體として赤色に變ずれど之を濾過せる透明濾液は青色乃至紫色にして酸性ならず。リトマス溶液は pH 6~7 にて紫色にして之を限界として變色するものなり。以上の結果より酸性白土はメチル・オレンジ又はリトマス溶液の如き中和の指示薬溶液に對しては白土層は變色して酸性なる事を示せども上澄液及處理濾液は指示薬に對しては中性なり。少くも酸性ならず。此事實は酸性白土が蒸溜水中に指示薬にて認め得べき水素イオンを溶出せざる事を示すものにして注目すべき事項なりとす。

更に酸性白土以外に分析用濾紙、脱脂綿、普通紙の如き纖維物質も青色リトマス溶液中に入ると時は上澄液は青色なれども固相は僅かなれど赤變し酸性反應を呈す。此事實は酸性白土の指示薬溶液に對する反應と何等かの關聯あるべしと思考して此處に試験結果の結論のみを参考として記し置くものなり。

岡澤鶴治氏(理研報, 大, 15, 5, 128)は「粘土類と指示薬との反應」なる報文中に於てメチル・オレンジの飽和溶液に糸魚川白土を量を變じて加へ 20°C に 2 時間振盪後、濾液の溶出成分を定量してアルミナの溶出を認め、其結果より酸性の白土はメチル・オレンジ溶液と處理すれば複分解に依りメチル・オレンジ中の  $\text{Na}^+$  と白土中の  $\text{Al}^{+++}$  が置換するものと爲し、吸着説に據りてはアルミナの溶出を説明し得ざるものと報告せり。然るに予の實驗に依れば此場合濾液中にアルミナの沈澱を認め得ず、反對の結果を得たり。次に其實験結果を記すべし。

試料としては(1)小戸白土(黄)、(2)糸魚川白土(黄)及(3)那谷白土(白)にしてメチル・オレンジはメルク製最純品の 0.5g を 500 cc の蒸溜水に溶解せるものなり。各試料の 10g に 100 cc のメチル・オレンジ溶液を加へパイレックス・フラスコ中にて 20°C に 2 時間振盪機にて振盪し、濾過して濾液を常法に依り其中のアルミナを定量せり。其結果は次表の如し。

第 2 表 酸性白土のメチル・オレンジ溶液處理實驗

	酸性度 (1g 白土を中和する KOH の mg 數)	濾液の色相	濾液中のアルミナの沈澱
(1) 小戸白土(黄)	8.6	黄	認めず
(2) 糸魚川白土(黄)	10.6	黄	認めず
(3) 那谷白土(白)	8.4	黄	認めず

上表中、白土の酸性度は直接法にて白土懸濁液一定量を中和するに要したる  $N/10$ , KOH 量より、1g の白土を中和するに要したる KOH の mg 數を以て示したるものなり。各白土の酸性度を示す數値なり。上表の結果より酸性度の比較的強き白土もメチル・オレンジ溶液處理に依り濾液中にアルミナを溶出せざりき。濾液中のアルミナの有無は前記の如く白土と處理せるメチル・オレンジ溶液の透明濾液の全部に少量の鹽化アムモニア溶液を加へアムモニア水を少しく過剰に添加し煮沸して過剰のアムモニアを蒸發せしめつゝアルミナの沈澱を觀察したるものなり。更に本實驗と平行して各白土 10g に前記メチル・オレンジ溶液の 100 cc を加へ同條件にて處理後、透明濾液を蒸發皿に移し蒸發し、少量になるに及んで白金坩堝に移し蒸發乾固し、熱灼してメチル・オレンジを分解燒却して後、之に少量の濃鹽酸及水を加へ微量の内容物を溶解し、試験管に移して之にアムモニア水を加へてアルミナの沈澱の有無を觀察したり。然るに此場合にも何等の沈澱を認めざりき。尙本實驗に使用したるメチル・オレンジの固體粉末 1g を白金坩堝中にて灼熱燒却して後之に少量の鹽酸及水を順次加へて微量の内容物を溶解し之を試験管に移し稀鹽化バリウム溶液を添加したるに直に硫酸バリウムの白色沈澱を生じ硫酸根の存在を示したり。

上記實驗の結果、酸性白土のメチル・オレンジ溶液處理に依る透明濾液中には Al イオン溶出し居らず。尙念の爲處理後の透明濾液を蒸發乾固し、メチル・オレンジを燃燒せしめたる後の灰分中にも Al イオン無し。尙メチル・オレンジの分子式中にはスルフォン酸ナトリウムが化合し居るを以て固體のメチル・オレンジを灼熱したる灰分中には其酸化に依り  $SO_4$  イオン存在し居るは當然なり。要するに此處に實驗したる所に據れば酸性白土をメチル・オレンジ溶液と處理するも濾液中に Al イオンは溶出せず。前記岡澤氏の發表と逆の結果となれり。氏の報文中には溶出 Al イオンの定量法等明記せられ居らざれば確言し得ざれども、元來メチル・オレンジは比較的複雑なる分子構造を有し有機染料に近きものなれば其製造上より少量の無機鹽類等が夾雜し來るは止むを得ざるものなり。且其分子式中にもスルフォン酸ナトリウムを結合し居れる程なれば少量の無機鹽類が存在し居る事は想定せられ得る所なり。従て極めて多量の濃度大なるメチル・オレンジ溶液を使用する事は結局酸性白土を無機鹽類溶液と處理する結果と同一となる危険性を有するものなり。岡澤氏の實驗結果に於て濾液中に少量の Al イオン及 Ca イオンが溶出し來りたるは恐らく此理由に基づくものに非らざるやと推定す。

更にメチル・オレンジ溶液に各種の鹽類溶液を添加すればアルカリ鹽類以外は何れも直にコロイド狀の沈澱を生成す。次に其實驗結果を表記す。メチル・オレンジは上記のものを飽和液として使用し之に各種鹽類の稀薄溶液を常溫にて添加したるものなり。

即ち次表に示したる如くメチル・オレンジ溶液はアルカリ・イオン以外の各種カチオンの極微量の添加に依り何れも直に之と化合して沈澱を生成するものなり。従て岡澤氏(理研報, 大, 15, p.

第 3 表 メチル・オレンジ溶液に対する各種鹽類の影響

添 加 鹽 類	沈澱状態及沈澱の色彩	添加後の溶液の色相
(1) $Al_2(SO_4)_3$ 溶液	赤褐色のコロイド状沈澱	原液の色
(2) $Fe(SO_4)_3$ "	濃褐色 "	"
(3) $CaCl_2$ "	黄色 "	黄色に變る
(4) $MgCl_2$ "	" "	"
(5) $BaCl_2$ "	" "	"
(6) $FeSO_4$ "	褐色 "	原液の色
(7) $AgNO_3$ "	濃赤褐色 "	"
(8) $NaCl$ "	沈澱せず	原液の色
(9) $NaSO_4$ "	"	"

132) が記載せる如く酸性白土中の Al 又は Ca 等がメチル・オレンジ中の Na と單に複分解に依り置換するとせば、此處に白土より溶出せる Al 若しくは Ca はメチル・オレンジの根と結合して上表の如く不溶性の沈澱を生ずべきなり。故にメチル・オレンジ溶液を酸性白土と處理するも濾液中に Al イオンが溶出し來らざるは當然にして前記予の實驗結果の妥當なるを證明するものなり。更に岡澤氏は「白土より Al が溶出する場合には生じた鹽が直に加水分解して其酸を生じ、從て濾液は酸性を呈し、メチル・オレンジは酸性の時の色を呈す」と複分解説を主張せらるゝも酸性白土をメチル・オレンジ溶液と處理したる透明濾液は前述の如く中性なり。決して酸性に非らず。白土をメチル・オレンジ溶液と處理して假りに白土より Al イオンが溶出するとせば、Al イオンはメチル・オレンジの僅に電離せる根と結合して上表の如く不溶性の Al 化合物を生成すべきなり。因て濾液中に Al イオンが溶出し來らざれば之が加水分解する事も無し。岡澤氏は酸性白土をメチル・オレンジ溶液と處理して濾液が酸性を呈する機構は吸著説に因りては説明し得ざる事を強調せられ居れるも、前述の如く濾液酸性を呈せず、又 Al イオンも溶出せざるを以て其所論は當を得ざるものなり。又氏の複分解説に依る説明法も頗る不合理たるを免れざるなり。

以上詳記したるが如く、酸性白土の指示薬溶液に対する反應は詳細に検討するときは處理濾液は中性にして白土層のみが變色して酸性を呈す。次に此機構に就て考察すべし。一般に中和の指示薬の變色理論はオストワルド氏 (W. Ostwald; Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, 4 Aufl. 1904) の所謂イオン説に依れば中和の指示薬は何れも極めて僅に電離する酸又は鹽基にして而も電離して生ずるイオンの色が電離前の中性分子の色と全く相違するものなり。故に之に酸又は鹽基を加ふれば共通イオンの影響に依り指示薬の電離は進行し又は逆行して此處に指示薬として有效なる色相の變化を生ずるものと説明す。然るに其後の研究はイオン説が指示薬理論の全部ならざる事を指摘し此處に所謂發色團説 (Chromophore Theory) がハンツユ氏 (Hantzsch: Z, f. Physik. Chem. Bd. 72. 1910) に依り提出せられたり。即ち指示薬の變色は單に電離に因る變化のみならず、同時に化學的構造變化を伴ふものなりとし現今一般に認定せらるゝ指示薬の變色理論なり。而して酸性白土の指示薬溶液に対する變色は白土層の固相のみに於て行はれ、上澄液は變色無き故遊離水素イオンは溶液中に溶出し居らざるは明瞭なり。從て白土の固相のみが指示薬溶液に依り酸性に變色する理由としては次の如き種々の原因を挙げ得べし。即ち(1) 指示薬が白土に接觸して白土の吸着作用乃至觸媒作用に因り指示薬の化學的構造の變化を惹起せしめて變色せしむるか

或は(2)酸性白土中に水素イオンを吸著乃至吸藏せる爲めに白土固相の酸性の變色を起すか、又は(3)酸性白土自身が不溶性の酸にして其の爲めに酸性反應を呈するか、若しくは(4)之等以外の他の原因に依り變色するか、何れかなり。然るに此處に留意すべき事實は稀薄なる指示薬溶液を使用し白土を多量に使用するときは指示薬は溶液より白土に依り吸著、脱色せられて上澄液は無色となり白土層は酸性の變色を爲し、又白土の此變色作用は次節に記する如く白土の所謂酸性度と關聯し酸性度無き白土は白土層も變色せざる事なり。従て上記(1)に記する指示薬變色の機構も直に不可なりとして否定し得ざるなり。但し指示薬に對する白土固相の變色原因が白土の他の呈色反應例へばビタミンA、カロチノイド類に對する呈色反應の機構と同一ならざる事は指示薬の白土に依る變色は酸性度ある白土のみに於て生ずるものなればなり。次に上記(2)又は(3)の原因に因れば指示薬の變色は當然なれども、白土の酸性現象は單に指示薬に對する變色のみに非ず、此變色機構が説明せらるゝとも夫れのみにして白土の酸性機構が解決せられたりと云ふを得ず。更に本報以下に於て詳記する各種の酸性現象が凡て説明し得るに非らざれば完全ならず。故に酸性白土の指示薬に對する酸性變色の機構は本問題のみにては解決し得ざるものなれば次に白土の各種酸性現象記述後に再び論議する事とすべし。

## II. 酸性白土の酸性度測定法に就て

從來、酸性白土の所謂酸性度又は酸度に關しては極めて漠然たる内容を以て取扱はれ來り。即ち酸性白土粉末の一定量に水を加へて懸濁液とし之に中和の指示薬を加へ規定アルカリ溶液を以て直接滴定中和して其酸性度を測定するか、或は酸性白土の一定量に中性鹽溶液を加へ振盪して濾過し、濾液が酸性を呈するを以て、之に指示薬を加へ規定アルカリ溶液にて中和點迄滴定して間接に其酸性度を求め居り。而も此兩者の方法の相違等に關し記述せるもの無し。予は酸性白土屬粘土の酸性度測定法は之を便宜上三法に別ち居り。即ち(1)直接法、(2)間接法及(3)電壓法とす。(1)直接法は上述の如く酸性白土懸濁液に指示薬を加へ直接滴定する法にして、(2)間接法は白土粉末を一定濃度の中性鹽溶液例へば KCl 又は NaCl 溶液を以て處理し透明濾液を滴定中和する方法なり。又(3)電壓法は酸性白土懸濁液又は中性鹽溶液處理濾液を電壓的に水素イオン濃度を測定し電壓滴定を行ひて電壓滴定曲線を求め之より其中和點を知る方法なり。次に之等に就ての實驗結果を記すべし。

(1) **直接法** 實驗試料は次の6種類の市販白土なり。此處に市販品を採用したるは白土の酸性度と吸着力等の關係の實際の場合を考慮に入れたればなり。即ち(a)小戸白土(黄)、(b)小戸白土(白)、(c)糸魚川白土(黄)、(d)糸魚川白土(白)、(e)英國産フラー土、(f)獨逸活性白土なり。此内(a)、(b)は白土專賣商會よりの寄贈品、(c)、(d)は舊越後酸性白土製造所よりの寄贈品にして共に新潟縣産なり。(e)は米國ニウヨーク市のサロモン商會よりの寄贈品にして又(f)は大阪市の武田化學藥品會社販賣の獨逸製品活性白土なり。参考として比較實驗したるものなり。次に参考の爲めに上記市販白土を170目/吋篩(穴の大きさ0.09mm)にて篩分けたる場合の百分率を示す。

即ち次表の結果より市販酸性白土の粒子は比較的微細なるものにして、大部分は0.09mm以下の大きさのものなり。以下本實驗に使用したる試料は何れも170目/吋篩を通過したるものを105°Cにて3時間乾燥して使用せり。之等各試料の1~3gをコニカル・ビーカーに精秤し之に100ccの

第 4 表 市販酸性白土の粒子の大き

試料名稱	試料重量 (g)	170目/吋以上の 大きさの粒子(g)	170目/吋以下の 大きさの粒子(%)
(a) 小戸白土(黄)	5,4062	1,2876	76,18
(b) " (白)	6,2680	1,1010	82,43
(c) 糸魚川白土(黄)	10,1626	1,6038	84,20
(d) " (白)	8,0079	0,9544	88,00
(e) フーラー土	13,1218	1,9228	85,30
(f) 獨逸活性白土	9,7440	2,4820	75,00

蒸留水を加へフェノルフタレンの 6~7 滴を加へ指示薬とし、N/10 KOH 溶液にて時々振盪しつつ滴定す。此直接法にては中和點の鑑識極めて困難なり。其理由は不均一系反應にして固相中の Al とアルカリ溶液が反應するものなれば眞の中和點に到達する迄に長時間を要するものなればなり。又黄色の白土は其色彩の爲め中和點の識別困難なり。故に別に空試験として二個宛のフラスコに各試料の同量を入れ一方のフラスコには水のみを入れ一方には水と過剰のアルカリ溶液を添加して赤色と爲し置き、之と比較しつつ振盪して 10 分間變色せざる所を中和點と見做したり。實驗結果は次表の如し。

第 5 表 小戸白土(黄)の直接法に依る酸性度

實驗回数	試料重量 (g)	所要 N/10 KOH (cc)	酸性度	
			試料 1g を中和する N/10 KOH 所要量(cc)	試料 1g を中和するに 要する KOH の mg 數
1	0,8095	1,05	1,30	7,28
2	1,1714	1,20	1,02	5,72
3	0,9168	1,10	1,20	6,72
4	1,8052	2,40	1,33	7,45
5	1,2026	1,30	1,08	6,05
平均	—	—	1,19	6,67

他の試料に就ても同様に 5 回宛測定せり。其一々の記述は省略し、一括して各試料の平均の値を表記す。

第 6 表 直接法に依る各白土の酸性度

試料名稱	酸性度	
	試料 1g を中和する N/10 KOH 所要量(cc) (平均値)	試料 1g を中和するに要する KOH の mg 數 (平均値)
(a) 小戸白土(黄)	1,19	6,67
(b) " (白)	0,03	0,18
(c) 糸魚川白土(黄)	1,39	7,66
(d) " (白)	0,92	5,07
(e) フーラー土	0,07	0,46
(f) 獨逸活性白土	3,69	20,33

上表中獨逸活性白土の酸性度特に大なるは此試料が酸處理したる製品なる爲めなり。上表に依り代表的酸性白土屬粘土の直接滴定法に依る酸性度の程度が判明したれば次に間接法に依る試験結果を示す。

(ii) 間接法 中性鹽溶液として規定鹽化カリ溶液各 100 cc を使用し大形試験管中に入れ、前記各

試料 5g 内外を精秤して加へ 30°C の恒温槽中にて強く 1 時間攪拌し後硬質濾紙にて濾別す。透明濾液の 40 cc をとり之を N/50 Ba(OH)<sub>2</sub> にて滴定す。次に処理後の白土は其儘再び同様に 1 規定鹽化カリ溶液 100 cc を加へ反覆處理し、濾液がフェノール・フタレンに全く中性となる迄繰り返す。普通の酸性白土にては 4~5 回にして濾液は殆んど中性となれり。尙此處に使用したる 1N, KCl 溶液に就ては豫め空試験を行ひ置くものとす。使用せる鹽化カリはメルク社製最純品なり。實驗結果の内 2~3 を示せば下表の如し。

第 7 表 間接法に依る酸性白土屬粘土の酸性度

(a) 小戸白土(黄), 試料重量 5.3322 g			(c) 糸魚川白土(黄), 試料重量 5.5744 g		
處理回数	濾液 40 cc を中和する N/50 Ba(OH) <sub>2</sub> の所要量 (補正值)	試料 1g に換算したる N/10 Ba(OH) <sub>2</sub> の所要量	處理回数	濾液 40 cc を中和する N/50 Ba(OH) <sub>2</sub> の所要量 (補正值)	試料 1g に換算したる N/10 Ba(OH) <sub>2</sub> の所要量
1	21.30 cc	0.80 cc	1	27.20 cc	0.98 cc
2	2.00	0.08	2	3.40	0.12
3	0.60	0.03	3	0.75	0.03
4	0.03	0.00	4	0.35	0.01
計	23.93	0.91	5	0.03	0.00
			計	31.73	1.14

其他の試料に就ても同様に實驗したるも一々の結果の記述は省略し一括して次表中に示す。

前記直接法に依る酸性白土屬粘土の酸度測定數値と間接法に依る酸度測定數値を比較したる結果は次表の如し。但し試料としては前掲のもの以外に尙 2~3 種を追加したり。酸度は白土 1g を中和するに要する N/10 KOH の cc 及同 KOH の mg 數を以て示す。何れも數回の平均値なり。

第 8 表 酸性白土の酸性度の比較値

	直接法		間接法	
(i) 小戸白土(黄)	1.19 cc	6.6 mg	0.91 cc	5.1 mg
(ii) " (黄)*	1.77	9.9	1.74	9.7
(iii) " (白)	0.18	1.0	0.16	0.9
(iv) 糸魚川白土(黄)	1.39	7.8	1.14	6.4
(v) " (黄)*	2.51	14.1	2.36	13.2
(vi) " (白)	0.87	4.9	0.87	4.9
(vii) 秋田・荒川白土*	3.80	21.7	3.30	18.4
(viii) 石川・那谷白土*	4.15	23.2	4.10	22.9
(ix) フーラー土	0.01	0.5	0.08	0.4

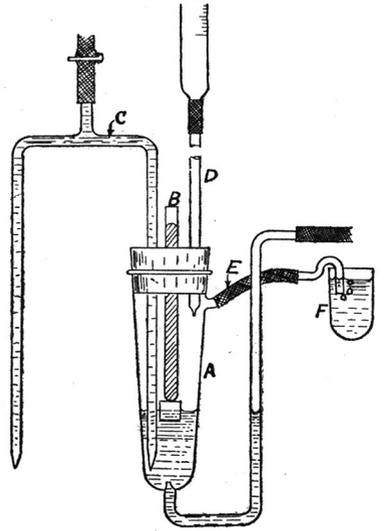
\* 印は新しく追加せし試料なり

上表の結果より見るに直接法と間接法に依る白土の酸性度は殆んど同一なり。直接法にては中和の眞の終點不明瞭なれば充分信頼し得る數値が得られざれば上表中 2~3 の數値に多少の開きを生じたれども、多くの試料に於て此兩法に依る誤差は僅に N/10 アルカリ溶液の 1 滴 (0.05 cc) 乃至 2 滴 (0.10 cc) なれば兩者同一と見做し得るものなり。

(iii) 電壓法 電壓法は白土懸濁液又は白土を中性鹽溶液にて處理せる透明濾液の水素イオン濃度を電壓的に測定せんとする方法にして溶液中に電離せる水素イオン濃度を直接に測定し得るものなり。即ち規定甘半電池と測定溶液を入れたる水素電極又はキンヒドリン電極の如きを組合せて

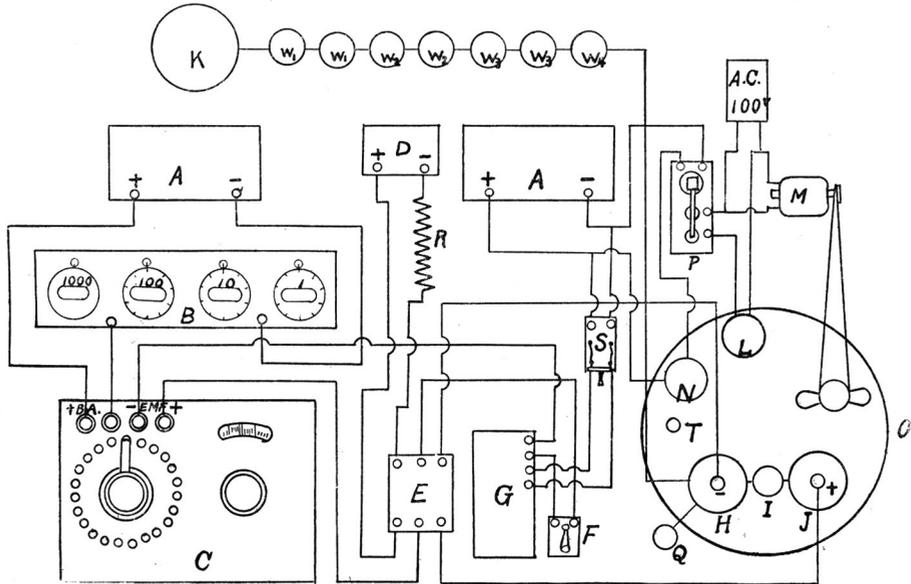
ガルバニ電池を造り其動電力を測定して溶液の pH 又は水素イオン濃度を求むるものなり。本實驗に使用したるは水素電極なり。勿論測定せんとする溶液は水素電極を有する装置中に入れ置き、必要に應じ之に規定アルカリ溶液を滴加して動電力の變化を求め、縦軸に動電力或は pH 價を、横軸に添加アルカリ溶液量をとれば此處に測定液の電壓滴定曲線が得らるゝものなり。

**實驗裝置** 本實驗に使用したる水素電極装置としては初めは普通のヒルデブランド型 (Hildebrande Type) 其他の種々の型式のものを使用したが、後種々工夫して第1圖に示すが如き水素電極装置を使用したり。甘汞電極は常法に依り造りたる普通型のものなり (Findlay; Practical Physical Chemistry 3rd Edition P. 228)。實驗全裝置は第2圖に示すが如し。但し第2



第1圖 水素電極装置

第2圖 水素イオン濃度測定全装置



- |   |  |
|---|--|
| A··蓄電池 (2 又は 4 ボルト, 大容量の鉛蓄電池)                                   | M··電動機 (1/10 H.P.)                       |
| B··抵抗箱 (十位抵抗箱)  | N··水銀トルオール型レギュレーター                       |
| C··電位差計 (Student or K Type Potentiometer, Leeds and Northrup 製) | O··恒温水槽 (Thermostat)                     |
| D··標準電池 (Weston Standard Cell)                                  | P··リレー (Relay)                           |
| E··轉換器 (Commutator)   | Q··水素ガス逸出装置                              |
| F··キー (Tapping Key)   | R··特殊微量可變型抵抗器                            |
| G··微流計 (箱型又は反照微流計, Leeds 製)                                     | S··閉閉器 (Switch)                          |
| H··水素電極 (Hydrogen Electrode)                                    | T··精密溫度計 (1/100°C 度)                     |
| I··鹽橋 (Salt Bridge)   | W <sub>1</sub> ··焦性没食子酸のアルカリ溶液 (水素ガス洗滌罐) |
| J··甘汞電極 (Calomel Electrode)                                     | W <sub>2</sub> ··過マンガン酸カリのアルカリ溶液 (同)     |
| K··水素ガス發生装置 (Kipp's Apparatus)                                  | W <sub>3</sub> ··昇汞水溶液 (同)               |
| L··恒温槽加熱用ランプ  | W <sub>4</sub> ··電導度水 (同)                |

圖中に於ては電位差計としては學生型 (Student Type) を示しあるも、K 型電位差計を多く使用し、微流計 (Galvanometer) としては多く反照微流計 (Lamp and Scale Mirror Galvanometer) を使用せり。

本實驗に使用したる蒸溜水は常法に依り調製したる電導度水にして pH 6.0~6.5 のものなり。水素電極に用ふる白金電極の調製法、其他も常法に據りたり。水素ガスは大型キツプの装置に依り發生せしめ之を第 2 圖に示す如く焦性炭食子酸のアルカリ溶液、過マンガン酸カリのアルカリ溶液、昇汞中にて各 2 回洗滌し最後に電導度水にて洗滌精製して前記水素ガス電極装置中の測定液中に送り、1 氣壓に調整しつゝ約 45 分後測定を開始する如くせり。動電力の測定法は常法の如くポグゲドルフの對照法 (Poggendorff's Compensation Method) に據るものとす。測定は全て 25°C (± 1/200°C) の恒温槽中にて行ひ N/10 又は N/100 規定の酸溶液にて豫め充分練習し置き装置の正確さ、誤差の範圍を決定し置きたり。甘汞電極は鹽化カリ溶液に就て 1/10 及 1 規定のものを造りたり。甘汞電極の水銀はメルク製純水銀を精製し、鹽化カリも同製品を再結晶して使用せり。甘汞はメルク製硝酸水銀を前記鹽化カリにて沈澱し精製して使用せり。甘汞電極は數個造り置き他法に依り造りたるものと比較して使用する。測定したる動電力 (E.M.F.) より pH の計算は次式に據りたり。

$$\text{pH} = \frac{\text{E.M.F. (測定値)} \pm E_0 - \epsilon (\text{甘汞電極})}{0.00019837 T}$$

$$E_0 = 0.00019837 T \cdot \frac{1}{2} \log \frac{760}{P}$$

但し上式中の  $E_0$  は水素ガスの氣壓に對する補正值、 $T$  は測定溫度 (絕對溫度) なり。

**實驗結果** 先づ酸性白土屬粘土の粉末其儘を電導度水中に懸濁せしめたるものゝ動電力を測定し pH 價を求めたるも白土懸濁液中には電解質殆んど無き故微流計のフレ殆んど無く測定極めて困難なりき。然れども多數の測定を行ひ空試験としての電導度水と比較して測定したるに遊離水酸イオンを有するアルカリ性の白土を除き普通の酸性の白土に於ては其 pH 價は 5.0~6.0 の範圍にあり、之を普通の蒸溜水の pH 5.5 内外に比するに殆んど其差違を認め難し。又普通の指示薬に酸性を呈する白土を蒸溜水にて處理し濾別して透明濾液を水素電極装置中に入れ其 pH を測定したるに之又 pH 5.0~5.5 にして蒸溜水の pH 價と殆んど其差違無かりき。故に酸性白土は水中に水素イオンを溶出し居るに非ず。假令溶出し居るとするも其水素イオン濃度は極めて微量にして次記する如く白土を中性鹽溶液にて處理せる濾液の酸性度に比すれば格段に相違して小にして普通の水又は中性鹽溶液程度の酸性度なり。従て此の如き程度の白土の酸性度は問題外のものなり。

次に酸性白土屬粘土の中性鹽溶液處理後濾別したる透明濾液の酸性度を電壓的に測定したる結果は次表の如し。但し試料白土は本報第 1 節中に記したるものと同一にして其 5g 内外を精秤し之に 1 規定鹽化カリ溶液 100 cc を加へパイレックス・ガラス製の攪拌器を附せるパイレックス製の大型試験管に入れ 25°C の恒温槽中にて 1 時間強く攪拌し直に濾過し濾液の pH を測定す。

次表中 (f) 獨逸活性白土は酸處理製品なれば遊離の水素イオンを含有し之を蒸溜水にて處理せる濾液の pH は 4.06 にして水素イオン濃度は  $0.88 \times 10^{-4}$  規定なりき。従て上表に掲げたるものは一

第 9 表 酸性白土屬粘土の 1 規定鹽化カリ溶液處理後の濾液の酸性度

酸性白土名稱	試料重量 (g)	E.M.F (volt)	pH	水素イオン濃度 [H <sup>+</sup> ] (N)	前記直接法に依り白土 1g を中和するに要する KOH の mg 數
(a) 小戸白土(黄)	4.9255	0.7234	4.01	$0.97 \times 10^{-4}$	6.67
(b) " (白)	5.0164	0.5219	7.42	$3.79 \times 10^{-8}$	0.18
(c) 糸魚川白土(黄)	4.9323	0.5170	3.93	$1.18 \times 10^{-4}$	7.66
(d) " (白)	4.9674	0.5355	4.24	$0.57 \times 10^{-4}$	5.07
(e) フーラー土	4.8900	0.7550	7.96	$1.11 \times 10^{-8}$	0.46
(f) 獨逸活性白土	—	0.5120	3.84	$1.43 \times 10^{-4}$	20.33

度水にて處理し遊離水素イオンを可及的に除きたるものを試料としたり。尚上表中に比較として前記直接法に依り白土 1g を中和するに要する KOH の mg 數を掲げ置きたり。上記實驗の結果指示薬に酸性を呈する酸性白土を 1 規定鹽化カリにて處理せる濾液の pH 價は約 4 内外即ち水素イオン濃度として約 1/10,000 規定にして中性の白土又はアルカリ性白土の夫れは 7.0~8.0 なり。又白土を中性鹽溶液にて處理せる濾液の水素イオン濃度と直接法に依り白土を中和せる場合の酸性度とは能く平行せり。

次に pH 測定後之に N/10 苛性カリ溶液を滴定して電壓滴定を行ひたる結果は次表の如し。参考として鹽化アルミニウム溶液、鹽酸、蓚酸をとり其 pH 價を白土の鹽化カリ溶液處理濾液の夫れと可及的同一として之等の電壓滴定を施行して比較したり。酸性白土として小戸白土(黄)、糸魚川白土(黄)及糸魚川白土(白)の場合のみを示す。

第 10 表 酸性白土の鹽化カリ溶液抽出液及之と略と同一水素イオン濃度を有する

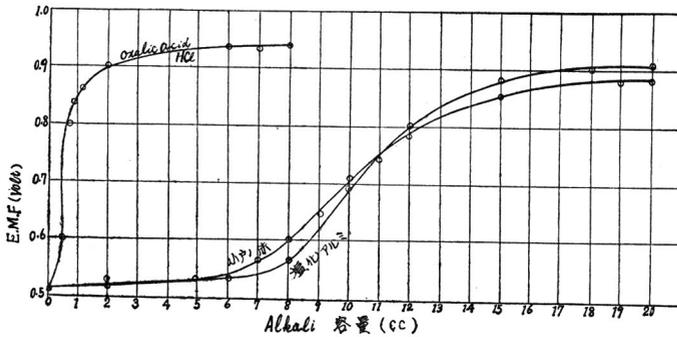
鹽化アルミニウム溶液、鹽酸、蓚酸の電壓滴定數値

N/10 KOH 添加量 (cc)	白土の鹽化カリ溶液處理濾液 E.M.F. (Volt)	鹽化アルミニウム溶液 E.M.F. (Volt)	N/10 KOH 添加量 (cc)	鹽酸溶液 E.M.F. (Volt)	蓚酸溶液 E.M.F. (Volt)
(i) 小戸白土(黄)					
0	0.5219	0.5228	0.0	0.5221	0.5204
2	0.5451	0.5388	0.2	0.5580	0.5514
4	0.5541	0.5486	0.3	0.7954	0.6101
6	0.5656	0.5580	0.4	0.8469	0.8640
8	0.6266	0.5700	0.5	0.8725	0.8807
10	0.7845	0.7418	0.7	0.8881	0.8951
11	0.8000	0.8161	0.9	0.9010	0.9049
12	0.8310	0.8486	1.1	0.9115	0.9125
13	0.8655	0.8847	1.3	0.9151	0.9175
15	0.8920	0.9197	1.5	0.9210	0.9207
17	0.9180	0.9355	2.0	0.9291	0.9274
19	0.9329	0.9423	4.0	0.9425	0.9413
21	0.9410	0.9539	6.0	0.9544	0.9490
			8.0	0.9569	0.9555
(ii) 糸魚川白土(黄)					
0	0.5170	0.5228	0.0	0.5169	0.5155
2	0.5417	0.5388	0.2	0.5489	0.5294
4	0.5484	0.5486	0.3	0.5894	0.5505
6	0.5555	0.5580	0.4	0.8350	0.5817
8	0.5639	0.5700	0.5	0.8644	0.7110

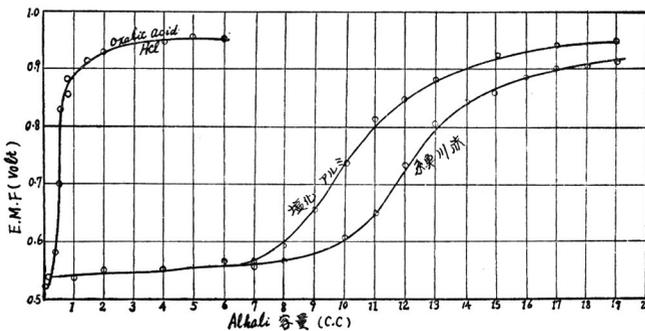
10	0.5964	0.7418	0.7	0.8875	0.8655
11	0.6310	0.8161	0.9	0.9023	0.8860
12	0.7371	0.8486	1.1	0.9106	0.9025
13	0.8055	0.8847	1.3	0.9174	0.9100
15	0.8589	0.9197	1.5	0.9235	0.9165
17	0.8760	0.9355	2.0	0.9311	0.9275
19	0.9116	0.9423	4.0	0.9475	0.9483
21	—	0.9539	6.0	0.9546	0.9561
			8.0	0.9615	0.9645

(iii) 糸魚川白土(白)

0.0	0.5357	0.5368	0.0	0.5360	0.5204
2.0	0.5610	0.5514	0.2	0.5852	0.5514
3.0	0.5966	0.5575	0.3	—	0.6101
4.0	0.7798	0.6430	0.4	0.8030	0.8640
4.5	0.8219	0.7826	0.5	0.8547	0.8807
5.0	0.8245	0.8225	0.7	0.8950	0.8951
5.5	0.8306	0.8540	0.9	0.9074	0.9049
6.0	0.8355	0.8884	1.1	0.9120	0.9125
6.5	0.8433	0.9068	1.3	0.9161	0.9175
7.0	0.8515	0.9184	1.5	0.9204	0.9207
8.0	0.8643	0.9288	2.0	0.9284	0.9274
9.0	0.8774	0.9366	4.0	0.9455	0.9413
10.0	0.8840	0.9447	6.0	0.9555	0.9490
			8.0	0.9604	0.9555



第 3 圖 小戸白土(黄)の 1 N. KCl 溶液處理濾液の電壓滴定曲線



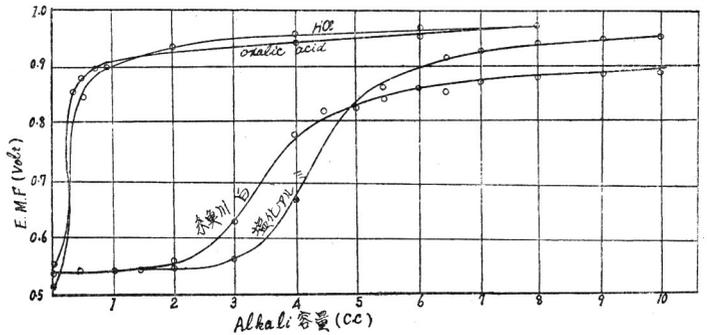
第 4 圖 糸魚川白土(黄)の 1 N. KCl 溶液處理濾液の電壓滴定曲線

上表の結果を圖示すれば第 3 圖～第 5 圖に示すが如し。

上記第 3 圖～第 5 圖に示したる如く酸性白土を中性鹽例へば鹽化カリ溶液にて處理したる濾液の電壓滴定曲線の形狀は略同一水素イオン濃度を有する鹽化アルミニウム溶液の電壓滴定曲線の夫れと能く一致す。之に反し略同一水素イオン濃度の鹽酸若しくは蓚酸溶液の電壓滴定曲線とは全く相違せり。従て鹽化カリ抽出液の酸性度は濾液中に存在する鹽化アルミニウムの加水分解に因りて生ずる酸性度にして、一方濾液中に Al イオンが存在する事が定量分析の結果よ

り明かなれば、酸性白土の酸性度は白土中より水素イオンが溶出したる爲めの酸性度に非らざるなり。尙此點を確實ならしむる爲め次に實驗したる所を記すべし。

**酸性白土屬粘土に含有せらるる遊離酸の試験** 酸性白土屬粘土中に含有せらるる遊離水素イ



第 5 圖 糸魚川白土 (白) の 1N.KCl 溶液處理液の電壓滴定曲線

オンの有無に關し電壓的に試験したる結果は前述したるが、更に大局より之に就て一般的試験を行ひたり。實驗方法は酸性白土試料の一定量を取り之を種々の温度の下に一定時間激しく蒸留水を加へ攪拌し、直に濾過し透明濾液の一定量を規定アルカリ溶液にて滴定したるものなり。即ち各試料の 5g 内外を精秤して之をパイレックス・ビーカー中に入れ之に 100 cc の蒸留水を加へ 30°C の恒温槽中にて 1 時間激しく攪拌し濾別し、透明濾液の 40 cc をとりフェノール・フタレンを指示薬として N/50 Ba(OH)<sub>2</sub> にて中和點迄滴定す。實驗結果は次表に一括表記す。試料は前實驗に使用したるものと同一なり。

第 11 表 酸性白土屬粘土の蒸留水處理濾液の酸性度

試料名稱	試料重量 (g)	濾液 40 cc を中和するに要する N/50 Ba(OH) <sub>2</sub> (cc) (平均値)	蒸留水處理濾液 40 cc の酸性度 (空試験との差) (cc)
(a) 小戸白土 (黄)	5.0413	0.13	0.00
(b) " (白)	5.0854	0.18	0.05
(c) 糸魚川白土 (黄)	5.1162	0.13	0.00
(d) " (白)	5.2036	0.10	-0.03
(e) フーラー土	5.0836	0.18	0.05

但し本實驗に使用したる蒸留水は其 40 cc を中和するに N/50 Ba(OH)<sub>2</sub> として 0.1~0.15 cc を要したれば之を空試験として實測値との差を求めて酸性度としたり。上表の結果より見るに各白土共蒸留水處理に依り水素イオンを水中に溶出せず。酸性度高き小戸白土 (黄) 及糸魚川白土 (黄) に於ても殆んど水素イオン溶出せず。實驗誤差の範圍に於て各酸性白土は蒸留水處理に依り水素イオンを溶出せずと思惟す。

更に處理温度を上昇して實驗したり。即ち酸性度高き糸魚川白土 (黄) の 20 g を取り之に蒸留水約 500 cc を加へ 1 l の化學硝子製のビーカー中に入れ之に同じく化學硝子製の攪拌器を附し約 100°C の沸騰状態に保ちつゝ強く攪拌して 40 時間處理したり。同時に同條件の下に白土を加へずして空試験を平行して行ひたり。白土懸濁液は濾別し透明濾液を比色法に依り水素イオン濃度を測定したり。其結果は酸性白土の蒸留水處理濾液の pH は 5.8 即ち水素イオン濃度 [H<sup>+</sup>]=1.58×10<sup>-6</sup> 規定なりき。空試験結果の pH は 5.6 即ち [H<sup>+</sup>]=2.51×10<sup>-6</sup> 規定なり。即ち空試験の方が却つて多少酸性度大なる程なり。故に酸性度強き酸性白土を蒸留水にて長時間煮沸攪拌處理するも水素イオンは殆んど全く遊離溶出せず。然るに中性鹽溶液處理に因り直に溶液中に Al イオンを溶出し濾

液が酸性を呈するものなり。此點は充分牢記すべき事なり。故に酸性白土中に酸又は酸性鹽を吸著し居れば蒸溜水處理に依り少くとも相當量の水素イオンを溶出すべき筈なり。然るに實驗の結果は水素イオンを溶出せず。唯中性鹽溶液を加ふる事に依りてのみ直に溶液中に Al イオンを溶出し濾液酸性を呈す。従て前報に記述したる磯部氏の酸又は酸性鹽吸著説は本實驗の結果より承服し難き所なり。

## 總 括

### 酸性白土の指示薬に對する反應

(1) 酸性白土屬粘土の中和の指示薬に對する反應に就ては從來は白土懸濁液に對し酸性反應を呈する事のみ報告せられ居れり。然るに之に關し少しく詳細に觀察するに酸性の白土を指示薬溶液に添加する場合に酸性變色を爲す部分は白土の固相のみにして上澄液は酸性を呈せず中性なり。酸性白土懸濁液を煮沸處理せし透明濾液も亦指示薬溶液に中性なり。

(2) 岡澤氏はメチル・オレンジの飽和溶液に酸性の白土を添加處理すれば濾液中に Al イオンが溶出し酸性を呈し、其機構は吸著説に據りては説明し得ず、複分解説に據りてのみ説明し得る事を報告せられ居れり。然るに予の實驗に依れば此場合 Al イオンを濾液中に溶出せず、且メチル・オレンジ溶液はアルカリ・イオン以外の微量の  $Al^{+++}$ 、 $Fe^{+++}$ 、 $Ca^{++}$ 、 $Mg^{++}$ 、 $Ba^{++}$ 、 $Fe^{++}$  等の各イオンの添加に依りコロイド狀沈澱を生ずる事を確めたり。因て岡澤氏が報告せる如く酸性白土中の Al 又は Ca イオン等がメチル・オレンジ中の Na イオンと單に複分解に依り置換するとせば、此處に白土より溶出せる Al 若しくは Ca イオンはメチル・オレンジの根と結合して不溶性の沈澱を生ずべきなり。故にメチル・オレンジ溶液を酸性白土と處理するも濾液中に Al イオンが溶出し來らざるは當然にして予の實驗結果の妥當なるを證するものなり。従て氏の所論は當を得ざるものなり。

(3) 指示薬溶液に對し白土固相が酸性を呈する白土は酸性白土屬粘土中に於ても中性鹽溶液處理に依り濾液酸性を呈する酸性の白土のみなり。中性の白土又はアルカリ性の白土に於ては此變色作用なし。故に指示薬溶液に對する此酸性の白土の變色機構は白土の所謂酸性度と關聯する問題なれば變色機構に對する考察は本問題のみに因りては解決し得ざるものなれば後に白土の各種酸性現象記述後に再検討すべし。

### 酸性白土の酸性度測定法に就て

(1) 酸性白土の所謂酸性度乃至酸度測定法に關し實驗したり。

(2) 酸性白土の酸度測定法は便宜上之を (i) 直接法、(ii) 間接法及 (iii) 電壓法に別ち得べし。而して直接法に依り測定せる白土の酸度も間接法に依る酸度も能く一致す。但し前者に於ては中和の終點不明瞭なれば此兩法に於て時に多少の相違あれども大局より見て此兩者は能く一致すと思考す。

(3) 次に酸性白土の懸濁液又は白土を中性鹽溶液にて處理せる透明濾液の水素イオン濃度を電壓的に測定したり。白土懸濁液又は白土を蒸溜水を以て處理し濾別せる透明濾液の水素イオン濃度は蒸溜水の水素イオン濃度と殆んど差異無く、従て酸性白土は水素イオンを溶出し居るに非ず。假令溶出し居るとするも其水素イオン濃度は極めて微量にして白土を中性鹽溶液にて處理せる濾液の酸性度に比すれば格段に相違して小なり。

(4) 然るに指示薬に酸性を呈する白土を中性鹽溶液例へば鹽化カリ溶液にて處理せる透明濾液の pH 價は電壓法に依るに約 4 内外即ち水素イオン濃度として約 1/10,000 規定にして中性の白土又はアルカリ性の白土の pH は 7.0~8.0 なり。又白土を中性鹽溶液にて處理せる濾液の電壓法に依る水素イオン濃度と直接法に依り白土を中和せし場合の酸性度と能く平行せり。

(5) 酸性白土を中性鹽溶液例へば鹽化カリ溶液にて處理したる濾液の電壓滴定曲線の形狀は略同一水素イオン濃度を有する鹽化アルミニウム溶液の電壓滴定曲線の形狀と殆んど同一なり。之に反し略同一水素イオン濃度の鹽酸若しくは蓚酸溶液の電壓滴定曲線とは全く相違せり。従て鹽化カリ抽出液の酸性度は濾液中に存在する鹽化アルミニウムの加水分解に因りて生ずる酸性度なり。故に白土の鹽化カリ溶液處理後の濾液の pH が比較的小なるにも拘らず、濾液の中和に多量のアルカリ溶液を要するなり。

(6) 酸性度強き白土の蒸留水處理溶液中には遊離水素イオンを含有せず。酸度大なる白土懸濁液を長時間沸騰處理するも殆んど認め得べき遊離水素イオンを溶出せず。勿論白土中より Al イオンも溶出し居らず。然るに酸性の白土を中性鹽溶液にて處理すれば忽ち濾液中に Al イオンも溶出し、濾液酸性を呈す。酸性白土中に酸又は酸性鹽を吸著し居れば蒸留水處理に依り少くとも相當の量の水素イオンを溶出すべき筈なり。従て本實驗の結果よりも磯部氏の酸又は酸性鹽吸著説は妥當ならず。

(附記) 本報告は昭和 3~4 年中に行ひたる實驗結果にして實驗に當りては尾藤堅氏の援助を受くる所多かりき。

其後一部再實驗を行ふに當り高安幸市氏を煩はしたり。此處に謝意を表す。

## 新 刊 紹 介

小栗捨藏先生著 「水」 理化學書院發行 定價 5 圓

水なき所に工業就中化學工業は成立し難い。吾々の專攻する化學工業界を通覽するも水を使はぬ化學工業は先づ見當らない。或る場合は原料、或る場合は溶媒、或る場合は洗滌、精製、又は冷却用となり又汽罐に供給されては加熱用或は動力用蒸氣に變る等その用途の廣き之れ又驚くべき程であることは多言を要しない。水は斯くの如く多方面に便利に用ひられて居るが一方天然水は決して純粹なものではなく種々な不純物を含有してゐる爲に之が様々な方面に支障となる事も亦極めて多く、化學工業界に水の問題は盡きない。化學工業が水を使へば又之を廢棄する場合があらう。此の場合の廢水中の含有物の四隣に及ばず害毒に關する問題も殆んど絶えない。

茲に於て水の化學は當然起らねばならぬ筈のものであつたが從來我が國に之が全く無かつたと謂つてよい。母校の小栗先生が新著「水」を刊行されて水に關する基礎知識、水の精製、廢水の處理其他水に關する諸問題に就いて明快な解説をされたことは隆盛の一途を辿る我が國化學工業界に大きな貢獻をされたものであつて吾々一同の慶賀に堪えぬ處である。化學工業界に活躍する、我が會員諸兄の御繙讀をお奨めする次第である。(編輯)

## 〔講義〕

(早稲田大學理工學部應用化學科) (昭和 15 年 2 月 7 日受理)

## 〔2〕 日本紙に就て (其 2)

## 日本紙の歴史 (1)

小栗 捨藏

## はしがき

筆者は本文其一に於て日本紙に關する文獻に就て述べた。因て本稿に於ては日本紙の歴史を述べて見たいと思ふ。乍併決して筆者の研究による獨創的見解を述べやうと云ふ譯ではない。多數の文獻を涉獵精讀し考證して系統的な歴史を編むと云ふやうなことは朝夕仕事に追はれて寸暇を惜しむ筆者の如き者の到底なし能はぬ處であり、本稿に綴る處のものは各種の書籍に散在するものを寧ろ雜然と拾ひ集めたに過ぎない。因て豫め此點に就て讀者の宥怒を乞ふ次第である。

なほ本稿には最初に總論的に歴史をかいつまんで述べ然る後各論的に各産地の歴史を述べるつもりである。

## (1) 紙の發端及び歴史

多數の文獻には紙の發祥地は支那であつて後漢和帝の元興元年(西曆 105 年)蔡倫初めて樹膚麻頭、敝布及び魚網より紙を作ると記るされてゐる。然るに高田直屹氏が未定稿として書窓(昭和 12, 第 4 卷, 第 5 號, 104)に發表せる一文は上記の説を否定し、蔡倫以前に既に紙の存在せることを述べ、更に紙の發祥地が支那であると云ふ點にも疑問を投げてゐる。また日本紙業總覽(昭和 12 年版, 3)にも蔡倫以前に紙はあつたのであらうが其を實用に適せしむる如く改良したのが蔡倫であると書かれてゐる。斯る詮索は暫く措いて本邦に於て紙は何時代からあつたであらうか。

前記高田氏は同じ文中に於て日本には神代より紙が存在して居た様であると言つてゐる。瀧本誠一及び向井鹿松氏(日本産業大系(5), 工業, 159)は神代より抄紙のこゝとありしと云ふ説があるが甚だ漠然たることであると述べてゐる。神代と云へば神武天皇御即位前千數百年間を指すのであらうが、固より其時代に紙があつたか、なかつたかは據るべき文獻のあるべき筈もなく全く漠然たることと云ふ外はない。推古天皇 18 年(皇紀 1270 年)に高麗より僧曇徴來朝し紙墨を作る法を傳へた(日本紀)とあるのが正史に現はれた紙の最初である。

曇徴の作つた紙は弱く裂け易く加ふるに蟲好んで之を食ひ久しく保存し難きを以て聖徳太子は我國在來の楮纖維を用ひて雲紙、縮印紙、白柔紙及び俗薄紙の 4 種を作り國々に楮の栽培を獎勵して製紙業を起し本邦製紙の基礎を築き給ふた、其後原料の煑熟に木灰を使用すること並に抄紙にノリを添加することが案出せられ本邦特有の強靱なる紙質が得られるに至つた。

下つて中古時代に入り所謂平安朝時代を迎ふるに至り諸工藝の進歩と相俟つて製紙業も發達し伊

勢、美濃、三河を始めとして製紙業は 40 餘國に及んだと云ふ。就中美濃國に於ける紙業は最も著名であつた。また其頃京都には紙屋院と稱する官立製紙工場が造られ官用品を抄造した。醍醐天皇（皇紀 1557～1590 年）の御代に制定された延喜式には諸國から貢すべき紙及び其原料が記るされてゐる。

其後鎌倉室町時代には戦亂相次いで起り紙業にも著しい發展を見なかつたが政權が徳川幕府に移り泰平打ち續き文運の興隆と共に紙の需要頃に加はるに及んで越前、美濃、幡磨、石見、周防、土佐、筑後、常陸、下野等を始め全國始と紙を産せざる地なしと云ふ盛況を呈した。就中明和、安永の頃は諸國競うて製紙に善美を盡したと云ふ。

製紙術が次第に各地に傳播するに従つて製法にも多少の地方色が加はり紙の種類も少なくなかつたが、然し何と云つても楮一色の原料では其性質も大同小異を免れなかつたが室町時代に雁皮が原料として用ひられるに及び紙は極めて優美となり品質は大に向上した。

今日の日本紙には木材パルプ、マニラ麻、藁纖維等が配合されてゐるものが少なくないが舊來の日本紙は楮、雁皮及び三桎以外の原料は殆ど用ひなかつた。之等 3 種の原料の中では三桎の歴史が最も新しい。三桎を使つて初めて漉かれた紙は駿河半紙である。片倉健四郎氏（内閣印刷局研究所調査報告、昭和 3、第 18 號、23）によると駿河半紙の起原は明和年間（皇紀 2424 年以降）甲斐國市川の人駿河國和田島村（静岡縣庵原郡兩河内村の内）に來り三桎を原料として製造したのが最初であつて地名に因んで和田島紙と呼ばれたが後之を駿河紙と稱し更に駿河半紙と改稱せられたとある。三桎の纖維は楮に比べて細く強靱なる點に於て後者に劣るが優美なる長處ある爲に漸次廣く日本紙原料として使用せられるやうになつた。

總じて徳川時代には諸國の藩主が幕府に紙を献じ紙の特色を誇つたのであるから領土内の紙業に保護を與へると共に製紙秘術の國外に洩れることを恐れて嚴重な掟を制定し、ひたすら優良紙を造ることを奨励したのであつた。製紙の掟が如何に嚴重であつたかは後に詳しく説くつもりである。

斯くして明治時代に入り外國との通商が開けてから海外輸出向きの日本紙が製造されるやうになつたが一方西洋紙の輸入が夥しき量に上り且歐式印刷術が採用されるやうになつてから紙の消費は非常な勢を以て増加するに至つたが日本紙は多量生産に適せず生産原價も西洋紙に比べて著しく高いので日本紙は恰も人絹に對する天然絹絲の如き地位に置かれるやうになつた。斯る状態は自然紙の用途にも幾變遷を來たし往時藩の厚き保護の下に漉いてゐた高級紙も保護を失ひ高價な爲に需要を減じ市場から全く影をかくして了つたものも少なくない。

大正を過ぎ昭和に入り殊に最近數年此方本紙の産額も増加の趨勢にあるが製紙家は紙商より取引値段の引き下げを要求せられる結果として自然原料に木材パルプ等の安價な纖維を配合せざるを得なくなり日本紙の品質は次第に低下しつゝある現状である。恐らく徳川中世以後に於けるが如き優秀なる日本紙は今後再び世に出づることはないであらう。然し之が需要の變遷であり又時代の要求であらう。

## (2) 土佐紙の發端

土佐紙は醍醐天皇の御代延喜式獻上品となつた點より想像すれば當時既に紙業は土佐にあつたものと思はなければならぬが、其後久しく土佐紙業に就ては文書に徴すべきものがない。近世に於け

る土佐紙の歴史は戦國時代に始まる。其起原に就ては高知縣伊野小學校郷土研究會編纂伊野讀本に次の如く述べられてゐる。

「今を去ること 350 餘年の昔、かの元龜、天正の頃我が日本國は所謂戦國時代といつて國內に群雄割據して互に戦争を事とした時代があつた。

其時我が土佐國內にも七守護といはれた 7 人の英雄があり其外數多の豪族が各地に城を築いて互に相争つてゐた。

其頃長岡郡豊岡の城より起つた長宗我部元親雄略最もすぐれ西土佐、吾川の大部分を定め、東安藝の城主安藝國虎を亡ぼした。其時國虎の次男三郎左衛門家友は 8 歳で阿波に逃れてゐた。又高岡郡波川の城主波川玄蕃清宗も元親に亡ぼされ、清宗の室は一家の没落を悲しんで、土佐郡成山村横藪（今の吾川郡神谷村成山）にかくれて尼となり養甫といつた。ところで、かの國虎の遺子家友は養甫尼の甥に當る關係にあつたから、ひそかに招き寄せて共に成山村に世をしのんでゐた。かうして年うつり星かはること 20 餘度、代は慶長の初頃となつて伊豫國の人、新之丞といふ者が、たまたま成山村に來た事があつた。この新之丞は朱善寺紙といふ紙の製法にくはしいものであつたので、三郎左衛門は養甫と相謀つてその紙の製法を新之丞から習得したといふことである。

養甫、家友は今世をひそめる落人の身であるが、元來名門英傑の血をうけてゐるだけあつて、何事にもさとくすぐれた氣質をもつてゐたであらう。殊に養甫は染色の法にも精しかつたので直に之を新之丞から習ひ覺えて製紙に應用した。それから後 2 人共に力を協せて研究した結果、遂に朱善寺紙、柿色紙、黄色紙、紫色紙、桃色紙、萌黄紙、淺黄紙等の 7 種の見事な色紙を作ることが出來た。これがそもそも我が土佐國に於ける色紙のはじめである。兩人の喜びは如何ばかりであつたのだらう、不遇な身の上にもめぐる春にあつた思ひがしたことであらう。

かうして苦心に苦心を重ねて土佐紙の基礎をつくつた養甫尼は後家財全部を家友にゆづり、唯 1 人紀國高野山に上つたが其後何の消息もなかつたといふことである。

それから後長宗我部氏も滅亡して山内一豊公が土佐國主となり、慶長 6 年入國せられた。その時家友は浦戸城で一豊公に謁見して土佐國內の製紙の有様を申し上げると共に製造した色紙 7 種を献上した。

一豊公はことのほか之を珍重して直に幕府に獻納された。その後色紙を毎年獻納する例となつたのである。

それ故に家友は一豊公から紙の製造を命ぜられ成山で田畑を賜り、姓を元の安藝に復した。7 種の色紙は此時から土佐藩の御用紙といはれ御用紙漉といふ藩の特別な保護の下に營む製紙家も出來て其數を 24 株に制限して、これを土佐郡成山村と吾川郡伊野村に配置して其數を増減することも賣買することも固く禁ぜられ、又製法の他に漏れぬ様に保護せられてゐた。

以上が土佐の歴史に残されてゐる土佐紙業の發端であるが初めて養甫及び家友に朱善寺紙の製法を傳へた新之丞（一名彦兵衛ともいふ）がどのやうな人であつたか明かでない。新之丞は其後故あつて殺され其碑が今成山村に建てられてゐる。新之丞に依て製法が傳へられ更に土佐の 7 種の色紙となつた朱善寺紙の紙質製法等は今全く明かでない。土佐紙業組合規約（本文其一参照）中に收められてゐる土佐紙の沿革には今の青土佐ならんかとあり又人に依ては伊豆修善寺に産した修善寺

紙と同種紙であると言つてゐるが伊豫の人新之丞が海を越え更に幾十百里の山川を隔てた伊豆の孤村修善寺に産する紙の製法にのみ通じてゐたと云ふのも受取り兼ねる點である。

また養甫が家友と分れて高野山に上つたには次の如き哀話があると云ふ。養甫は元親の妹であつて横藪に世をしのんでからも屢々豊岡城の元親から招かれたが養甫思ふに元親は實の兄ではあるが良人の仇敵である、同居せば遺恨も起らうかと、遂に應ぜず高野山に隠れたのである。

安藝三郎左衛門家友は土佐紙業の祖であると云ふので近年從六位を贈られた。

### (3) 土佐の御用紙

土佐紙業組合規約に合本されてゐる土佐紙の沿革を見ると獻上用紙と御用紙とが別に分類されてゐるが獻上用紙も亦御用紙に外ならない。上記土佐紙の沿革中に記るされた處に依て御用紙の名稱及び製法を轉載せば次の如くである。

- (1) 黄色紙 原料は蕘花皮(雁皮に同じ)にして原料 10 貫目に對し木灰 6 斗を 1.5 石の水に溶解濾過し煮熟する。而して洗滌後塵芥を除き石又は木檠に載せて叩解したものを更に木綿を布いた籠に投じ充分洗滌し水分を去り紙料とする。而して楊梅(やまもゝ)皮 2 貫目を 3 斗の水に煮出し、之に山礬(ひさゝき)の葉 100 貫目を焼き其灰殻を 4 斗の水に濾過したるものを混和し此液にて前記紙料を染色し巾 2 尺、長 5.6 尺、深 1 尺の漉船中に染色液を投入し染色したる紙料を少量づゝ投入攪拌し尙接骨糊を適量に混和し漉造する。漉器は檜製の杵に簀を布きて用ゆ。其他乾燥切截等は普通の法に據る。該紙は乾燥の際日光に接したる面變色して黄色となる。寸法は巾 10.4 寸、長 15.6 寸である。
- (2) 淺黄紙 原料蕘花皮にして製造法は黄色紙と同じである。染料には藍を用ひ藍瓶に籠を投じ其中にて染色する。漉船には水を投じ所謂水漉とする。寸法は巾 11 寸、長 15.8 寸である。
- (3) 桃色紙 原料楮皮にして製造法黄色紙と同様である。染料には辨柄を用ひる。其量原料 10 貫目に付 2 斤を要する。漉船には水を投じ水漉とする。寸法は巾 10.5 寸、長 16 寸である。
- (4) 柿色紙 原料蕘花皮にして製造法黄色紙に同じ。染色方は原料 10 貫目に對し楊梅皮 7 貫目を 2 斗の水に煮沸し紙料を染色したものに明礬 5 斤の溶液を投じ能く攪拌し之に蘇芳(すほう) 1 貫目を 2 斗の水にて煮沸したる液を加へ染色する。漉方は前記染色液を漉船中に投じ漉造する。寸法は巾 10.2 寸、長 15.6 寸である。
- (5) 紫色紙 原料は楮皮 70%、蕘花皮 30% の混合で製法は黄色紙に同じ。染色方は原料 10 貫目に對し蘇芳 2 貫目を 4 斗の水にて煮沸し、山礬の葉 100 貫目を焼き其灰を 4 斗の水に溶解濾過し、五倍子 0.3 貫目を粉末とし湯に溶き此 3 液を混和染色する。此染色液を漉船中に投入し漉造する。寸法は巾 10.2 寸、長 15.6 寸である。
- (6) 蒨黄紙 原料蕘花皮にして製法黄色紙と同様である。染料には原料 10 貫目に對し楊梅皮 7 貫目を 2 斗の水に煎出して纖維を染色し、之に明礬 5 斤の溶液を投じ能く攪拌する。漉船には水を投じ水漉とする。其寸法は巾 10.5 寸、長 16 寸である。
- (7) 青土佐紙(7 種の色紙中舊記に朱善寺紙なるものありと雖ども其質製法詳でない。蓋し今の青土佐ならんと思ひ茲に朱善寺紙に代ふるに青土佐紙を以てする)原料楮皮にして製法黄色紙に同じ。染料には藍を用ひる。寸法巾 11 寸、長 15.6 寸である。

以上 1~7 が往昔土佐に於ける 7 種の色紙である。

- (8) 御花紙 原料楮皮にして煮熟法黄色紙に同じ。煮熟洗滌の後水中にて塵芥を去りたるものを叩解し再び流水中に搬出し籠の中にて洗滌をなし日光に晒し乾燥する。乾燥すれば又水にて洗滌し此の如く數回繰返し充分晒したるを紙料となし水漉とする。寸法は巾 7.4 寸、長 10.4 寸である。
- (9) 廣言上紙 原料楮皮にして製造法黄色紙と大差ない。該紙は白色なる故染料を使用しない。漉造の際原料 10 貫目に付米糊 1 斗を混和し水漉とする。寸法は巾 11.6 寸、長 16.5 寸である。
- (10) 焦紙 原料蕘花皮にして製造法黄色紙に同じ。染料には原料 10 貫目に對し蘇芳 2 貫目を 4 斗の水に楊梅皮 3 貫目を 1 斗の水に煎し、之に山礬 100 貫目の灰汁を 4 斗に造り混和し染色する。漉造には以上の染液を漉船に投入して製造する。該紙は乾燥の際日光に接したる面變色し焦色となる。寸法は巾 10.4 寸、長 15.6 寸である。
- (11) 赤色水玉紙 原料三椶にして煮熟、洗滌、叩解等黄色紙と同様である。該紙の漉造には 2 槽の漉船を要し、一方の漉船にて染色せる原料を以て水漉にて漉上げたるものゝ上に更に他方の赤色に染色したる原料の漉船にて漉掛けたるものに水を滴下する時は上層の染色原料のみ飛散し滴の痕跡を残し所謂水玉となるのである。染料には近年コンゴ・レッドを用ふ。但し舊染料は詳かでない。寸法は巾 11 寸、長 16.6 寸である。
- (12) 桃色水玉紙 原料三椶にして製造法及び寸法赤色水玉紙と同一である。染料にはチカゴ・ブリウ 50 匁、硫曹 250 匁、洗濯ソーダ 50 匁の割に使用する。但し舊染料は明かでない。
- (13) 紫色水玉紙 原料は蕘花皮、楮の混合で製法及び寸法赤色水玉紙と同一である。染料は近年ヴァイオレット 10 匁、ソリュブル・ブリュー 4 匁、タンニン酸 10 匁の割合に使用する。但し舊染料は不詳である。
- (14) 黄色水玉紙 原料蕘花皮及び楮皮の混合であつて製法及び寸法赤色水玉紙と異なる處はない。染料はクリソフェニン 25 匁、硫曹 100 匁の割に用ひる。但し舊染料不明である。

土佐紙の沿革中に示された獻上紙及び御用紙は上記の如くであるが此外に土佐でお止め紙として極めて大切に取扱はれた獻上紙に藥袋紙と云ふがある。貿易備考(本文其一参照)には藥袋紙を一名こげ紙と云ふとあるので上記の焦紙が藥袋紙だと云ふ推定も生れる。土佐紙の沿革が他國人の手に成つたものならば兎も角土佐の紙業組合の出版であつて見れば藥袋紙を逸する筈もないと思はれ焦紙が藥袋紙だと云ふ説に同意したくなる。然るに宮崎御條氏の農工全書(本文其一参照)にある藥袋紙の製法は上記の焦紙とは異なる。それに依れば楮纖維を以て一度漉き、辨柄にて色を附したる蕘花皮を以て更に數邊重ねて漉き張板に貼り葛粉を適宜の楊梅皮汁に溶かして上より刷沫するのである。之に因れば上記の焦紙は藥袋紙とは断定し難い。

土佐紙業の恩人と云はれた吉井源太翁の日本製紙論(本文其一参照)について藥袋紙の項を見ると次の如く記るされてゐる。「藥袋紙の製造は土佐に限られ全國中未だ之と同種の紙類を漉造するものあるを聞かず。故に之が製造法を知らざるのみならず此名を知るもの實に尠なし。兵庫縣名鹽に同名のものあれども製造法全く異なりたるものなり。本紙は維新の變革と共に其製造も廢絶したれども若し今日之を製造して用途と效力とを世間に知悉せしめ得れば全く必要なきにあらざるべ

し、否實に必要な紙類たること信じて疑を容れざる所なり。本紙には白紙と黄紙と褐色紙との3種あり、其用途は王侯貴人の衣服を包み又侍醫の薬包に用ひたり。其效力の著しき點は少しも色澤の消失せざること薬劑の香氣の久しき年月の間に少しも滅失せざるにあり云々」とあつて製法は1種特別の方法に屬すとのみ記るして具體的の記述を避けてゐる。筆者は會々聚玉紙集(本文其一参照)中に薬袋紙のあるを見て檢鏡するに楮と雁皮の兩纖維(紙の裏に楮纖維が多い)を認めた。聚玉紙集中の薬袋紙が昔の土佐の薬袋紙と同じものだとすれば農工全書に記るされた製法は大體正しいものと想像される。従て既記の焦紙は薬袋紙でないと云ふ結論が生まれる。

#### (4) 土佐に於ける御用紙漉制度の一端

既記の如く往時土佐に於ける御用紙漉は24株に制限して土佐郡成山、吾川郡伊野の兩村に配置し奉行をして其監督に當らしめた。御用紙漉は之を「白紙方」と「浅黄方」とに分ち各種の紙類を分擔製造せしめ、是等が製造する處の紙類はすべて徳川家へ獻納用のものか又は藩廳使用のもので一切他に讓渡賣買することを得しめず、獻納品は奉行立會ひの上で切截、帖束を整理して嚴封した。御用紙の原料は之を廣く國中より徵發して兩地製紙場に搬入せしめ、製紙用のノリ及び燃料等は特に免許を與へて隨時藩所有の山林より伐採せしめた。

御用紙漉方の外部との交通は技術の漏洩を恐れて一切遮斷し、唯病氣の時のみ纔かに醫師の證明によりて有馬の湯治が許されたと云ふことである。或時焦色薬袋紙製造者が此禁を犯して仙臺に脱走して製造し、又竊かに大阪に販賣した者があつたが忽ち發覺して2人共に斬首せられたと云ふことで以て如何に當時の掟の嚴重であつたかゞ想像出来る。また御用紙御花紙(前出)を製造するに當つては藩主より3里四方の山燒を禁じ灰の飛散することなからしめた。若し之を犯す者あらば嚴譴に處したと云ふことである。

斯る掟に關聯して物集高見氏著廣文庫(本文其一参照)に次の如き佳話も傳へられてゐる。「松平阿波守殿領内海部郡の者土佐國に越えて紙を漉き習ひ阿州に歸り、土佐の薬袋紙を漉くべき由申しければ代官より家老中に告げたりしを阿波守殿聞こし召して其紙のことは土佐の名物なり、此方にて漉すこと然るべからず、密々に漉きたりとも曲事たるべきこと堅く仰せ付けられしとかや。因て其禁を犯す者なし。是れ賢君の澤隣國に溢ると云ふべし。況や其國の仁政に服するをや」。

上述する處に依て土佐藩が御用紙を如何に重く取扱つたか又其製造に如何に苛烈な制度があつたかゞ推察出来るのであるが猶之を如實に説明する興味ある文献が現在成山村の役場に保存され、其寫本が高知市の圖書館に藏されてゐる。それは伊野、成山御用紙漉立定目、御用紙漉立諸道具本居帳控、賀田村三右衛門養子願書付並實儀詮儀一卷差、及び賀田村甚介御用紙一卷御法度書一札の4種の書類である。何れを見ても御用紙の並々ならぬものであつたかゞ分るが其等の全部を此處に披露することは紙數の關係で差控へるが後の2つは洵に興味深々たるものがあるので煩を厭はず次に轉載する。此兩書は相關聯せるもので其中の一つは賀田村百姓三右衛門なる者が甚介と云ふ御用紙漉を養子に迎へんとして奉行所に差出した願書と甚介の親族、庄屋、年寄、御用紙漉の多數の組頭等の實儀詮儀書であり、他は養子に迎へられる甚介が今後御用紙漉に關する秘密は一切口外しないと云ふことを奉行に誓つた誓約書及び多數の人々の加判した證書である。

第一の書の表紙には「賀田村三右衛門養子願書付並實儀詮儀書一卷差」と記され元祿貳年巳ノ十

二月十二日と日附が書かれてゐる。表紙をめくると次の如く認められてゐる。因に書中の誤字も訂正を施さず有りの儘記すこととする。

奉願書付之事

一私儀加田村爾來之本百姓に而野々村玄卜百生相勤來申候處跡目次せ申駈（せがれ）持不申候末々養育可仕便も無御座米惑仕候然所に成山村御用紙漉甚介儀私おいに而御座候右甚介儀成山村養親仁右衛門五六年前に家並控地遣置候へ共此度私養子に被仰付被下候は、難有可奉存候旨成山村庄やとし寄を頼御訴申上候處に元來の子細御聞届被成上養子に被仰付難有奉存候依之今年より控地並家等不殘引渡し百生相勤申せ候未不言不實成儀申かけ住居仕候儀罷不成様仕候か又は何たる不埒之族（やから）申出候は、此證文を以急度御詮儀可被仰付候尤地所向も何の構無御座候に付所の類之者共判形爲仕上庄や平衛加判仕指上申候重而何之申分少も無御座候尤以來私儀何方に而も不實成儀仕置不申候右萬端に付類之ものとも加判爲仕申候爲後日書付如件

元祿貳年巳ノ十二月十二日

加田村野々村玄卜百生  
三 右 衛 門  
同村三右衛門弟  
五 左 衛 門  
同村三右衛門兄弟  
新 兵 衛

御奉行所様

右三右衛門願書付之通一々詮儀仕少も相違無御座候尤地所前構無御座候重而不實之儀申出候は、此證文を以急度御詮儀可被仰付候爲其私共加判仕差上申候已上

同 日

加 田 村 庄 や  
平 兵 衛  
同 村 と し よ り  
左 五 右 衛 門

右甚介儀加田村百生三右衛門養子に奉願に付私共一所に組頭平介を頼御訴申上候故私共一向何不實之族等を以一所之御訴申出候哉と御詮儀被仰付候へ共何たる子細御座候に付申上儀に而少も無御座候爲其加判仕さし上申候已上

同 日

甚 介 養 親 成 山 村  
仁 右 衛 門  
同 村 甚 介 弟  
與 右 衛 門  
同 村 甚 介 女 親  
太 右 衛 門

右賀田村百生三右衛門成山村甚介を養子に奉願儀に付成山村親兄弟共手前に疑敷儀等有之一所に申出と御吟味被仰付候へ共不實之儀少しも無御座に付私共加判仕さし上申候已上

成 山 村 甚 介 組 頭  
平 助

右成山村甚介儀御用紙すき組頭平介組に入居申に付紙漉様並切仕立役等仕御用相立申候へは不被

遣筈に付私共存候哉と御詮儀被仰付候へ共甚介儀は右之役目相勤申ものに而無御座不調法者に而業はい相調申迄に不出來申所私共奉存少も相違無御座候已上

		成山村御用紙漉組頭		
		所	右	衛門
	同	金	右	衛門
	同	五	兵	衛
同	日	惣	左	衛門
		文	右	衛門
		六	左	衛門
		長	兵	衛

右成山村甚介加田村百生三右衛門養子に仕度旨奉願申に付双方詮儀仕候處に不實之儀無御座候間奉願之通被仰付可被下候已上

		加山村庄や		
		彌	五	右衛門
	同	村	年	寄
同	日	吉	右	衛門
		同	權	右衛門

以上が奉願書付及び詮儀書である。原文は昔流の筆蹟で可なり読みづらい。尤も筆者は寫本から寫したのであるが、殊に名前の如きは極めて分り難い。故に多少の寫し違ひがないとは保し難い。それはそれとして1個の御用紙漉職人を1人の百姓が養子縁組せんと願ひ出た時に上記の如く驚くべき多數の人々に詮儀させたのであるから御用紙と云ふものが今日の吾々には一寸想像の出來ない程大切にされたものであることが分る。

次に他の第二の書は全く同じ日附を以て養子となるべき甚介から奉行所に差出した書付である。それは「賀田村甚介御用紙一卷御法度書一札」と云ふのである。之には次の如く書かれてゐる。

一 札

一私儀以來成山村組頭平介組に入御用紙一卷仕様奉存候此已後御法度之諸品何方に而相尋申候共爾來被仰渡御掟之通一言咄も仕間布候常々被入御念御法度之儀被仰付殊に去年段々神文等仕さし上ケ置申候に付今以奉承知居申候御事

一前々より御用紙漉之儀は當分商等にも國はしへ五三日逗留にも不被遣仰付並他村より縁組等仕候儀迄被入御念被仰渡萬一其者無縁に而差涙申時は其村庄や方へ此方庄やより御用紙一卷之儀不爲申筈付届仕置申様と迄被仰付儀に付向後不實成儀仕出し申ましく候事

一他國之儀は不及中上御國中に而も遠方へ賣買等にも參逗留しましく候事  
 右之子細に付兩村一類者共請人に相立さし上申候並加田村庄や平兵衛加判仕候上は不實之儀仕出  
 申間敷候仍爲後日一札如件

元祿貳年巳ノ

十二月十二日

野々村玄卜百生加田村  
 甚 助  
 同 甚 介 養 親 請 人  
 三 右 衛 門  
 同 甚 介 お ぢ 請 人  
 五 右 衛 門  
 同 村 三 右 衛 門 兄 弟  
 新 兵 衛  
 甚 介 前 養 親 加 山 村 請 人  
 仁 右 衛 門  
 同 甚 介 弟 請 人  
 與 右 衛 門  
 同 村 甚 介 女 之 親 請 人  
 太 右 衛 門

御 奉 行 所 様

右甚介儀御用紙御法度之一卷向後不實成儀爲仕申間敷候常々急度可申付候此上に而も不埒成儀被  
 爲逐聞取届候は、私共いか様共可被仰付候已上

加 田 村 庄 や  
 平 兵 衛  
 同 村 年 寄  
 左 五 右 衛 門

右御用紙之儀に付御法度條々前々より被仰付通申付置此度銘々請合申通私共慥に奉存候處實正に  
 御座候尤加田村甚介類之者共并同村庄や平兵衛年寄左五右衛門判本私共見届申所相違無御座候已  
 上

同 日

成 山 村 庄 や  
 彌 五 右 衛 門  
 同 村 と し よ り  
 太 右 衛 門  
 同  
 權 衛 門

賀田村甚介御用紙一卷御法度書一札は以上を以て終つてゐる。今後御用紙に就て尋ねられても決  
 して口外はしない、他村の者と縁組し萬一其が不縁になつた場合でも秘密の漏洩はさせない、更に  
 他國は無論のこと國內でも遠方へ行つて逗留はしないと云ふのであるから塞に念のいつた誓約書で  
 ある。尤も誓約書と云ふやうなものは今日でも随分入念なものを差出すのが一般であつて誓約書を  
 其儘に見て驚くのは聊か當を得てゐないかも知れないが一方に禁を破つたが爲に既記の如く斬首さ

れたことを思ひ合せると当時の御法度なるものが極めて嚴重な體裁と内容を備へてゐたと思ふべきである。之より推して御用紙漉制度の詳細は問はなくとも其精神がどのやうなものであつたかを窺うことが出来るであらう。

附記 本稿には御藏紙及び平紙に就ても言及して土佐紙の歴史的敘述を終るつもりであつたが既に豫定以上の紙數を費やしたので已を得ず次回に譲る。なほ本稿を草する材料は總て鹽水港製糖株式會社より與へられた援助金に據て調査したものである。因て此旨を記るして同社に謝意を表す。

[Abstracts From Original Papers]

[6] Studies on Catalysts Prepared by Thermal Decomposition  
of Metallic Compounds in Oily Medium, V.

Cupreiferous Nickel Formates Containing Different  
Proportions of Nickel and Copper.

By Eiiti Yamaguti, Sooichiro Nakayama and Kyo Teranishi.

In the fourth report (*This Bulletin* XVI, No. 41, 4) it was dealt with the results of hydrogenation of refined soya bean oil with kieselguhr-cupreiferous nickel formates containing different proportions of nickel and copper. Occasional observations revealed us that the decomposition of a certain type of cupreiferous formates is retarded in the presence of kieselguhr, though it favours to a certain extent the homogenization of the two formates, the segregation of the nickel salt being considerably reduced. It is the common practice in the formate process to do without any carrier and to use in its place partially used-up catalysts which, during the filtration of hardened fat, successfully assist the complete removal of suspended catalysts. These circumstances seemed us to justify the undertaking of the present study.

It must be noted beforehand that the identical subjects have already been studied by H. P. Kaufmann and H. Pardun (*Fette und Seifen*, 1938, 223); yet, there are more or less conspicuous divergences in the methods of preparing mixed formates, in the bases of comparison of differently proportioned formates, in the methods of decomposition of the formates, in the manner of hydrogenation, etc.

Cupreiferous nickel formates with different Ni:Cu (1:9 to 9:1) were prepared by wetting adequate mixtures of the two basic carbonates thoroughly with a smallest possible amount of purified and concentrated formic acid (99.5%) in a glass mortar, the reaction mixtures being frequently and thoroughly ground, and evaporated to dryness in an air oven at a temperature below 100°C. Basic carbonates used therefor were prepared in the following manner: a 10% solution of the nitrate was stirred vigorously and ammonium carbonate solution of similar strength was carefully added, the stirring being continued for half an hour; after draining under suction the precipitate was transferred into a large amount of boiling water and stirred vigorously for some time; the washing and filtering were repeated three times after which the carbonate was found to be completely free from nitrate. In the case of copper a prolonged treatment of boiling

water tends to convert the basic carbonate into gelatinous hydroxide; hence the washing was carried out in a large glass filter, which afforded us means to prevent any lengthy exposal of the carbonate to an excess temperature. The carbonate finally obtained was very permeable to water and completely free from the anion of the mother salt (sulphate).

The apparatus and procedure of hydrogenation were described in the 2nd report (*Journal Soc. Chem. Ind., Japan*, **42**, 409), hence, it will suffice for the present purpose to give our results obtained as well as the experimental conditions.

The formates were compared on the basis of their contents of nickel plus copper, that is, they were added to 30g of refined commercial soya bean oil in as much as their metallic contents, Ni plus Cu were 0.07 to 0.08% on the oil.

Decomposition of formates: at 200°C for 30 minutes under a vacuum of less than 3 mm Hg and under vigorous shaking (360 oscillations per min. with an amplitude of 2.5 cm). Temperature of hydrogenation: 200°C.

Ni : Cu in formates	Duration of hydrogenation (in minutes)									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
	Iodine value									
1 : 9	138.7	119.1	108.6	101.9	97.4	93.9	91.1	88.7	86.6	85.0
2 : 8	136.5	—	86.2	77.5	73.4	70.6	68.2	66.2	64.1	62.3
3 : 7	136.5	—	79.3	71.4	67.3	60.6	56.0	51.9	48.3	44.8
4 : 6	136.5	—	81.1	72.8	67.7	63.5	59.8	56.5	53.2	50.2
5 : 5	137.9	—	80.5	69.7	61.9	55.1	49.2	43.4	39.2	35.1
6 : 4	137.9	—	80.2	71.2	64.5	58.6	53.4	48.9	44.6	40.9
7 : 3	138.7	134.3	125.3	100.5	89.5	73.9	67.6	62.4	57.8	53.6
8 : 2	136.5	—	84.3	78.6	69.0	63.3	58.0	52.7	48.3	44.0
9 : 1	138.7	126.7	115.8	106.2	97.7	90.3	84.4	79.7	76.4	73.4

As the ratio Ni : Cu increases to 5 : 5 from 1 : 9 the activity of catalysts generally advances with the exception of the formate 4 : 6; with the further increase in the metallic ratio the activity generally recedes with the exception of the formate 8 : 2. With reference to the results described in the fourth report (*l.c.*) the following conclusion may be drawn.

1) The optimum metallic ratio of the cupreiferous nickel formates remains 1 : 1 or thereabouts irrespective of the coexistence of kieselguhr.

2) Kieselguhr assists to a certain extent the homogenization of the two formates; yet, it exerts a slight hindrance on the decomposition of the formates.

(Dept. of Appl. Chem., Faculty of Science

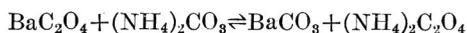
and Engineering, Waseda University, Tokyo)

## [7] Studies on Ammonium Oxalate for Use as Fertilizer.

### III. On the Double Decomposition between Barium Oxalate and Ammonium Carbonate in the Preparation of Ammonium Oxalate.

By Shōhei Uno

In continuation to the previous investigations, the author studied on the process of double decomposition between barium oxalate and ammonium carbonate,



in the course of preparation of ammonium oxalate, which had been shown in the previous report. The results of the experiments may be summarized as follows:

(i) This reaction was found to proceed very rapidly and the degree of conversion obtained was above 97% at 100°C.

(ii) The amount of total ammonia present in the ammonium carbonate solution must not be less than 2 mols to one mol of carbonic acid.

(iii) The concentration of the excess ammonium carbonate remaining after the reaction, must be kept 0.1~0.2 mol/lit., because the reaction are incomplete if it is less than 0.1~0.2 mol/lit., and because the solubility of ammonium oxalate decreases promptly, the more concentrated the ammonium carbonate solution is.

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

〔8〕 Studies on Ammonium Oxalate  
for Use as Fertilizer.

IV. Solubilities of Ammonium Oxalate in the Ammoniacal  
Liquor and in the Ammonium Carbonate Solution.

By Shōhei Uno

The author investigated the solubilities of ammonium oxalate in the ammoniacal liquor and in the ammonium carbonate solution at 25° and 40°C respectively. The data are shown as follows :

Table I. Solubility of Ammonium Oxalate in the Ammoniacal Liquor.

Temperature	Composition of Saturated Solution (g./100 g. Solution)		
	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
25°C	0	94.99	5.01
	1.97	93.60	4.43
	3.93	92.16	3.91
	5.81	90.80	3.39
	7.03	89.87	3.10
	9.90	87.53	2.57
	12.8	85.1	2.10
	15.1	83.2	1.73
	20.7	78.1	1.22
	25.6	73.6	0.85
40°C	0	92.41	7.59
	1.96	91.16	6.88
	5.50	89.11	5.39
	7.81	87.50	4.69
	10.9	85.2	3.87
	13.3	83.4	3.26

Table II. Solubility of Ammonium Oxalate in the Ammonium Carbonate Solution. (I)

Temperature	Composition of Amm. Carbonate Solution			Solubility of (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g./100 g. Soln.)
	NH <sub>3</sub> %	CO <sub>2</sub> %	Mol Ratio NH <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>	
25°C	0.81	1.02	2.05~2.15	4.07
	1.96	2.43		2.71
	2.80	3.46		2.06
	3.85	4.65		1.54
	4.65	5.70		1.26
	5.84	7.30		0.930

40°C	6.64	8.10	}	2.55~2.70	0.780						
	7.19	8.80			0.689						
	0.24	0.23			4.64						
	2.08	2.12			3.05						
	4.98	4.92			1.51						
	7.34	7.25			0.901						
	9.65	9.55			0.622						
	12.75	12.50			0.430						
	16.62	16.55			0.273						
	17.68	17.75			0.216						
	2.31	1.69			}	3.00~3.20	3.07				
	7.23	6.12					1.08				
	11.58	9.80					0.573				
	17.05	14.60					0.282				
	1.09	1.35					}	2.05~2.15	6.12		
	2.89	3.50							4.15		
	4.30	5.23							2.89		
	5.75	6.90							2.05		
	7.42	8.98							1.62		
	8.59	10.12							1.18		
	9.67	11.56							0.994		
	10.51	12.66							0.894		
	0.309	0.308							7.19		
	2.02	2.03							5.37		
	4.24	4.24							3.28		
	6.98	6.91							1.86		
	7.51	7.54							}	2.55~2.70	1.53
	9.91	9.67									1.16
	11.34	11.25									1.06
	16.38	15.68									0.545
	18.39	18.05									0.452
	2.22	1.78									5.60
	6.93	5.62									2.45
10.63	8.45	}	3.00~3.20	1.55							
17.96	14.75			0.630							
21.79	17.56			0.420							

Table III. Solubility of Ammonium Oxalate in the Ammonium Carbonate Solution (II)

Composition of Amm. Carbonate Soln.		Solubility of $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	
$\text{NH}_3$ mol/lit.	$\text{CO}_2$ mol/lit.	25°C	40°C
0.499	0.495	3.19	5.53
1.022	0.498	2.91	5.07
1.450	0.501	2.83	4.90
1.995	0.493	2.53	4.56

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

## [9] On the Acidity of Japanese Acid Clay (The 2nd Report.)

### Reaction towards Indicators and the Acidity of Japanese Acid Clay.

By Ken-ichi Yamamoto.

It has hitherto been reported that Japanese acid clay exhibits generally an acidic reaction towards indicators of neutralization such as litmus, methyl orange and phenolphthalein etc. From this fact the name of "acid" or "acidic" clay is used in this country. Hence the author has studied again, in the first place, the colour change of the indicator by the acid clay. Experimental results obtained by the author are summarized briefly as follows.

(1) A few c.c. of water solution of the indicator are mixed into water suspension of the acid clay in a test tube, and the mixture is agitated and stood still for several hours. The colour of the upper clear solution is found in its original colour of the indicator, while the lower sedimentary part of the acid clay changes its colour and shows the acidic reaction. For instance, in the case of methyl orange, the upper clear solution which is filtered from suspension of the acid clay is found in the original yellow colour of methyl orange, while the lower suspended or sedimentary particles of the acid clay take a pink colour and show the acidic reaction. The same fact is found in the case of the solution of these indicators which are even boiled. From these facts the colour change of these indicators is produced in particles or solid phase of the acid clay and the solution itself is found as neutral, namely, any perceptible hydrogen ion is not extracted from the acid clay.

(2) The solution of methyl orange which is adopted as the indicator produces readily insoluble or colloidal precipitation by mixing of  $Al^{+++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Fe^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$  etc. other than  $Na^+$  and  $K^+$  ions. While any perceptible colloidal precipitation could not be detected in the solution of methyl orange which was treated with the acid clay. Hence  $Al^{+++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Ca^{++}$  and  $Mg^{++}$  ions are not extracted from the acid clay by treating with the indicator.

(3) A transparent solution filtered from suspension of the acid clay which is treated with neutral salt solutions such as sodium chloride solution indicates distinctly the acidic reaction and solid particles of such acid clay only is acidic to indicators. When the filtrate of the acid clay which is treated with neutral solution is neutral, solid phase of the acid clay is not acidic to indicators.

In the next place, the author has investigated acidic value or the acidity of Japanese acid clay. The acidity of the acid clay can be determined by three methods, namely, (1) direct method, (2) indirect method and (3) potentiometric method. Direct method is to titrate directly suspension of the acid clay by the standard alkali solution, using indicator, until a neutral point is reached. Indirect method is as follows. Japanese acid clay is treated with the neutral solution such as potassium chloride solution and the acidity of the clear filtrate is titrated to the neutral point by the standard alkali solution using indicator and the residual acid clay is treated successively with the fresh neutral solution until the filtrate becomes neutral to the indicator. Thus the total quantity of the standard alkali solution to neutralize the filtrates amounts to the acidity of the acid clay. Potentiometric method is as follows. Hydrogen ion concentration of the clear solution which is filtered from suspension of the acid clay treated with the neutral solution is determined by the potentiometric method. By these methods the author has estimated the acidity of several typical Japanese acid clays and obtained the following conclusions.

(1) The acidic value or acidity of the acid clay by direct method coincides practically with the value obtained by indirect method, though the final point of the former method is slightly obscure.

(2) pH value of the clear solution which is filtered from suspension of the acid clay treated with distilled water is determined as 5~6 and this value is the same value of the distilled water used. Consequently any perceptible free hydrogen ion is not extracted from the acid clay.

(3) Any perceptible hydrogen ion and  $Al^{+++}$  ion etc can not be extracted from the acid clay of high acidity which is boiled with the distilled water in a pyrex flask during 20~30 hours. On the contrary, free hydrogen ion can be detected immediately from the acid clay by treating with the neutral salt solution. Therefore the adsorption theory of acid or acidic salt in Japanese acid clay may not be believed.

(4) pH value of the filtrate of suspension of the acid clay treated with the neutral saturated potassium chloride solution is estimated as 4~5, viz., as hydrogen ion concentration it becomes to  $N/10,000 \sim N/100,000$ . The acidity of the acid clay determined by direct method is just parallel to the value obtained by the potentiometric method.

(5) The form of potentiometric titration curve which is determined by titration of the extracted solution of the acid clay treated with potassium chloride solution coincides practically with the potentiometric titration curve determined from the same concentration of aluminium chloride solution. Consequently the acidity of the solution extracted

from the acid clay which is treated with potassium chloride solution is the same acidity of hydrolysis of aluminium chloride in the solution extracted.

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

## 〔雜 報〕

## 應用化學會 例會記事

## 卒業生送別會

先きに第六十四回例會には武井先生渡獨送別會をなし、又こゝに第六十五回例會に第廿回卒業生送別會を催しましたことは誠に感慨深いものがあります。二月九日、諸先生、卒業生、諸先輩、學生一同麴町平河町寶亭に會し、三年の永き星霜を懐しき應化の教室で學びそしてこの日螢雪の功なりて目出度く社會への第一歩を踏み出さんとする前途洋々たる卒業生に心からなる送別會を開催致したのであります。

會長小栗先生、前會長小林先生の兩先生の誠に温情あふるゝばかりの有難き御言葉があり、つゞいて先輩を代表されて第十五回卒業生堀米耕平氏の經驗に立脚しての力強い處世のお話があり、應化在學生一同を代表して二年市川君の弟の兄に對する愛情をもつての挨拶があり、つゞいて卒業生代表京都純義氏の聖戰下の卒業生として誠に力強く立派な御答辭がありました。引き続き各先生方の御挨拶に移り、富井先生、武富先生、山口先生、山本先生、秋山先生、村井先生、同じく現在應用金屬科助教鹿島次郎先生の各卒業生送別の辭とこんこんたる色々の之からの御注意あつて、別室食堂にて先生方及び先輩を圍んで歡談致したのであります。

食事後一同記念撮影を致し、卒業生一人一人の御挨拶あつて、最後に一年生野元惇君の獨唱及び二年生オーカールの第廿回卒業生諸兄に贈ると題しました歌の合唱あり、最後に一同起立の下に早稻田大學校歌を歌つて散會致しました。(川端記)

## 會 員 異 動 (會報第 42 號に發表以後の分)

第 2 回	佐藤源一郎	横濱市港北区篠原町 14
	長谷 與	東京市大森區桐里町 18
第 4 回	村雨 武	東京市牛込區矢來町 47
第 7 回	荒木 一郎	大同洋灰會社 滿洲國吉林市朝陽區榮町 同社内
第 11 回	木村 五郎	日本油脂株式會社佃工場 兵庫縣西宮市津門宇字ノ口町 98
第 12 回	堀江 康雄	臺灣拓殖株式會社嘉義化學工場 臺灣嘉義市新富町 2 の 60
第 13 回	内山 良知	大阪工業試驗所開放研究室六樓社派遣員 大阪府三島郡千里村旭ヶ丘 348
第 16 回	鎮目 達雄	林産化學工業合資會社 兵庫縣明石郡垂水町鹽屋 950
	藤崎 四郎	大阪市浪速町芦原町 1235
第 19 回	小森 正治	東京市品川區大井元芝町 766 東海電極製造株式會社内
	小林 清樹	(入營中) 東京市王子區 阿部部隊教育隊佐藤隊第二區隊
	中山 總一郎	(入營中) 留守宅 神戸市灘區六甲高羽老松 26
	中原 實	(入營中) 福岡縣太刀洗第一飛行集團第五航空教育隊第三中隊
	原 信治	(入營中) 北海道札幌月寒 長谷川部隊森口隊
	川久保 勇雄	(入營中) 關東軍安達部隊
	大原 正雄	(教育召集) 大阪府信太山 野砲第四聯隊
	永島 英一	(入營中) 朝鮮龍山 木越部隊宮ヶ原隊第一班

古田 建一 (入營中) 志甫部隊山崎隊  
 吉田 忠男 (入營中) 近衛步兵第一聯隊第四中隊

會 員 計 報

澤 木 轟 氏 (第二年學生) 昭和 15 年 2 月 15 日逝去せらる。

謹んで哀悼の意を表す。

寄 贈 圖 書

大阪工業試験所報告  
 九州帝國大學工學部彙報  
 東京工業大學學報  
 商工省燃料研究所報告  
 工業化學雜誌  
 日本化學會誌  
 理化學研究所彙報  
 化學工業時報  
 セメント界彙報  
 セメント・コンクリート道路  
 コンクリート叢書  
 電 氣 化 學  
 石 油 時 報  
 色 材 協 會 誌  
 染 織 文 化 社  
 染料塗料工業藥品新報  
 塗 工 の 魁  
 ベ イ ン ト  
 小 川 香 料 時 報  
 織 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 ズ  
 織 維 工 業 學 會 誌  
 織 維 文 獻 集  
 電 氣 試 驗 所 彙 報  
 化 學 機 械  
 燃 料 協 會 誌

第 20 回 第 6~8 號  
 第 14 卷 第 6 號  
 第 8 卷 第 12 號  
 第 9 卷 第 1 號  
 第 41~43 號  
 第 43 編 第 1~2 號  
 第 61 帙 第 1 號  
 第 19 輯 第 1 號  
 第 15 年 第 1~9 號  
 第 382~383 號  
 第 59 號  
 第 35 號  
 第 8 卷 第 1~2 號  
 第 15 年 第 1~2 號  
 第 14 卷 第 1~2 號  
 第 140~141 號  
 第 340~342 號  
 第 482~485 號  
 第 98 號  
 第 13 卷 第 1~2 號  
 第 16 卷 第 1 號  
 第 15 卷 第 1~2 號  
 第 11 卷 第 1~2 號  
 第 16 卷 第 1~2 冊  
 第 13 卷 第 1 號  
 第 6 卷 第 1~2 號  
 第 15 卷 第 1~2 號  
 第 7 卷 第 1~3 號  
 第 8 卷 第 1~2 號  
 第 6 卷 第 1 號  
 第 4 卷 第 1~2 號  
 第 4 卷 第 1~3 號  
 第 3 卷 第 4 號  
 第 19 年 第 208, 209 號

大阪工業試験所  
 九州帝國大學工學部  
 東京工業大學  
 商工省燃料研究所  
 工業化學會  
 日本化學會  
 理化學研究所  
 化學工業時報社  
 日本<sup>ポルトランド</sup>セメント<sup>同業會</sup>  
 同 會  
 同 會  
 電氣化學協會  
 日本石油株式會社  
 色 材 協 會  
 染 織 文 化 社  
 染料塗料工業藥品新報社  
 塗 工 の 魁 新 聞 社  
 東亞ベイント製造株式會社  
 小 川 商 店  
 織 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 ズ 社  
 織 維 工 業 學 會  
 織 維 文 獻 刊 行 會  
 遞 信 省 電 氣 試 驗 所  
 化 學 機 械 協 會  
 燃 料 協 會

日本印刷學會誌  
 大日本窯業協會雜誌  
 舍密社  
 日立評論社  
 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  
 道路技術協會  
 火藥協會誌  
 滿鐵中央試驗所報告  
 染料年報  
 工業化學モノグラフ  
 同水  
 化學工業年鑑

第 7 卷 第 1 號  
 第 48 卷 第 1~2 號  
 第 6 卷 第 1 號  
 第 3 卷 第 1~3 號  
 第 13 號  
 第 450~451 號  
 第 236~246 號  
 昭和 14 年 第 4, 5 號  
 第 9 卷 第 1, 2 號  
 第 2 卷 第 1~2 號  
 第 2 號  
 第 22 輯 第 1~19 號  
 第 3 卷  
 小栗捨藏著

昭和十五年度

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  
 白洋舍  
 滿洲帝國特許發明局  
 臺灣技術協會  
 大阪工研協會  
 プラスチック工業部  
 日本道路技術協會  
 火藥協會  
 高木智雄氏  
 東京工業大學染料化學科  
 小栗捨藏殿  
 化學工業時報社  
 同社

Annali di Chimica Applicata. Vol. 29, Fasc. 10~12

Associazione Italiana di Chimica

Chemical & Metallurgical Engineering. 1939 年 No. 11, 12

應用化學科第 19 回卒業生

〃

1940 年 No. 1

〃

Journal of the Franklin Institute. Vol. 229, No. 1

The Franklin Institute of PA.

Industrial & Engineering Chemistry. Vol. 32, No. 1, 2

The American Chemical Society

(禁無斷轉載)

本誌 定價四拾錢

昭和 15 年 4 月 20 日 印刷

昭和 15 年 4 月 25 日 發行

編輯兼  
 發行人  
 印刷者  
 印刷所  
 發行所

早稻田大學理工學部  
 應用化學科內  
 東京市神田區美土代町 16  
 東京市神田區美土代町 16  
 東京市澁橋區早稻田大學  
 理工學部應用化學教室內

宇野 昌平  
 武井 宗男  
 島 連太郎  
 三 秀 舍  
 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

(寫眞版, 凸版, 木版等は實費申受く)