

早稻田應用化學會報

第18卷 第3冊 昭和16年8月發行 第48號

報 文

- [5] 松田健治 : 瓦斯發生爐の研究
第1報 反應熱の回收、放散量を導入した熱化學式半水性瓦斯化反應に就いて…………… 1
- [6] 山口恒太 : 礦油内燃機油の酸化及び酸化生成物の性状に関する研究
第1報 溶媒不溶性物質の生成に對する一般的考察…………… 10
- [7] 山本研一 : 酸性白土屬粘土の酸性並に酸性機構に就て
第0報 白土の酸性度の増減性と人工珪酸ゲルの酸性度に就いて…………… 12

講 義

- [4] 小栗捨藏 : 高分子化合物としての纖維素…………… 18

Abstracts of Original Papers

- [5] Kenji Matsuda : Studies on Gas Producer (The First Report)…………… 30
- [6] Tsuneta Yamaguchi : Studies on the Oxidation of Mineral Lubricating Oils and the Properties of their Oxidation Product (The First Report)…………… 31
- [7] Ken-ichi Yamamoto : On the Acidity of Japanese Acid Clay (The 6th Report)…………… 32

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.

早稻田應用化學會報

第18卷 第3冊 昭和16年8月 第48號

〔報 文〕

(大野化學機械株式會社) (昭和16年6月1日受理)

〔5〕 瓦斯發生爐の研究

(第1報) 反應熱の回收、放散量を導入した熱化學式
半水性瓦斯化反應に就て

松 田 健 治

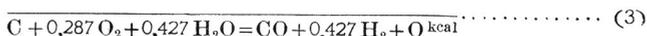
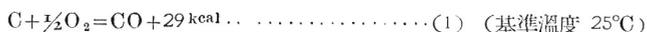
緒 言

瓦斯發生爐に依つて CO 及び H₂ を發生せしめる化學反應は工業的裝置に依つて行はれる時は多量の反應熱の放散回收が行はれるを以つて、反應物質の質と量と反應熱量の關係のみを現した普通の熱化學式を以てしては限られた特別の場合のみ適用し得るが一般の反應狀況は現はし得ない。

上述の缺陷を除き普通の熱化學式に反應熱の回收、放散を考慮するならば反應物の量並びに質の關係のみならず反應溫度、排出瓦斯溫度、回收熱量の量的關係が明らかとなり實際は一般状態に近い熱化學式が得られ、發生爐の管理(設計、運轉)の適正を期するに便ならんと考へ、今回反應熱の回收、放散の熱量を導入した一種の熱化學式を作製して見たが、發生爐反應に限らず他の反應熱をも伴ふ化學反應に廣く應用せられるものと考へ、其の概要を次に提示し、以つて大方の御批判を仰ぎたいと思ふ。

反應熱の回收放散量を導入した熱化學式の作製

一例として化學平衡の影響の少ない比較的簡単な半水性瓦斯化反應に就て述べる。化學平衡によつて生じた CO₂ を CO に換算補正して發生瓦斯組成の容量比が 7:3(CO:H₂) である反應式は次の二つの反應式が組合つて生じたものである。



$$\text{容 量 比} = \frac{CO}{H_2} = 7 : 3$$

即ち(3)の見掛の反應熱は吸熱と發熱とにより消去され零であるが、實際に(3)の反應を行ふためには反應速度、平衡關係より約 1200°C である事が必要で、基準溫度で O₂, H₂O を送風氣で送り、基準溫度の CO, H₂

發生瓦斯を(3)に依つて得るためには、發生瓦斯の保有發生する熱量を完全に反應系内に残せば可能となる。然しながら實際に於ては此の様な熱の出入を調整する熱交換は行ひ得られないので補助加熱冷却を行はない限りに於て不可能である。

従つて單に自己の反應熱のみにより反應を續行する場合には反應熱の放散が行はれ(1), (2)の組合せに於て(1)の發熱反應が多く行はれる事になり發生瓦斯の容量比(CO:H₂)は7以上:3以下と變化し反應熱の回收と放散量が平衡して一定の反應溫度を保つ如く(3)は變化する。此の場合の反應式を得るためには上述の如く發生瓦斯に隨伴して放散せられる熱量を考慮しなければならない。

CO, H₂; 1 mol が發生後に保有する熱量は次の如し。

$$Q_{CO} = \alpha \times t^{\circ}C$$

$$Q_{H_2} = \beta \times t^{\circ}C$$

$t^{\circ}C$: 反應溫度

α : CO の分子熱 ($\approx 7.6 \text{ cal/g-mol}$) $0^{\circ}C \sim 1200^{\circ}C$ 平均分子熱

β : H₂ の分子熱 ($\approx 7.4 \text{ cal/g-mol}$)

$$\therefore Q_{CO} : Q_{H_2} = 7.6 \times t : 7.4 \times t = 1 : 0.97$$

$$\text{即ち } Q_{CO} \approx Q_{H_2}$$

従つて CO 又は H₂ 1 mol = 隨伴して反應系外に放散する熱量を x^{kcal} とし、これを(1), (2)に挿入すれば

$$(1) \text{ は } C + \frac{1}{2} O_2 = (CO + x) + (29 - x) \dots \dots \dots (4)$$

$$(2) \text{ は } C + H_2 O = (CO + H_2 + 2x) - (39 + 2x) \dots \dots \dots (5)$$

(4), (5)に於て(4)の發熱 $(29 - x)^{\text{kcal}}$ が(5)の吸熱 $(39 + 2x)^{\text{kcal}}$ を充當して過不足なき様に(4), (5)を綜合すれば

$$\left(\frac{68+x}{39+2x}\right)C + \frac{1}{2}O_2 + \left(\frac{29-x}{39+2x}\right)H_2O = \left(\frac{68+x}{39+2x}\right)CO + \left(\frac{29-x}{39+2x}\right)H_2 + \left(\frac{97x}{39+2x}\right)^{\text{kcal}} \dots \dots \dots (6)$$

(6)に於て $\left(\frac{97x}{39+2x}\right)^{\text{kcal}}$ を Q_s とす。

Q_s は(6)を誘導した方法により明らかな如く發生瓦斯に隨伴して放散するものであるが、實際に於ては Q_s は發生爐の壁の炭層; 灰層; 及び熱交換器によつて裝入炭及び送風氣等を豫熱し、反應一系内に一部回收され、殘部が發生瓦斯に隨伴したり、爐壁等より輻射熱となつて放散される此等の放散熱の總てが發生瓦斯に隨伴するものとし此れを Q_L とす。

此の Q_L を連續して放散するためには、其の源泉となるべき Q_s を一定に保たねばならぬ。

Q_s と Q_L との關係を次の如く假定し、 y を放散率とすれば

$$Q_L = Q_s \cdot y \dots \dots \dots (7)$$

$$\left[\begin{array}{l} y=0 \text{ のとき・反應熱を放散せず全部回收する} \\ y=1 \text{ のとき・反應熱は全部放散する} \end{array} \right]$$

従つて Q_s を一定に保つためには、(4)の發熱反應上より Q_L に相當するだけのものを(6)の Q_s に加へなければならない。

即ち

$$\left\{ Q_s \cdot y \times \frac{(4)}{(29-x)} \right\} + (6)$$

斯くして C の係数を整理すれば

$$C + \frac{1}{2} \left\{ \frac{(39+2x)(29-x)+97xy}{(29-x)(68+x)+97xy} \right\} O_2 + \left\{ \frac{(29+x)^2}{(29-x)(68+x)+97xy} \right\} H_2O$$

$$= CO + \left\{ \frac{(29-x)^2}{(29-x)(68+x)+97xy} \right\} H_2 + \left\{ \frac{97x\{(29-x)+29y\}}{(29-x)(68+x)+97xy} \right\} kcal$$

.....(8)

(8) を簡略するために

O₂ の mol 数を a $a = \frac{1}{2} \left\{ \frac{(39+2x)(29-x)+97xy}{(68+x)(29-x)+93xy} \right\}$

H₂O 及び H₂ の mol 数を b $b = \frac{(29-x)^2}{(68+x)(29-x)+97xy}$

反應熱の kcal 数を q $q = \frac{97x\{(29-x)+29y\}}{(68+x)(29-x)+97xy}$

とすれば

$$C_{carbon} + a \cdot O_2 + b \cdot H_2O = CO + b \cdot H_2 + q \dots \dots \dots (9)$$

(9) に於て(8), (9) を誘導した方法により明らかな如く, q は放散する熱量であると同時に, (9) の反應を連續して行はしめるに必要な反應熱であつて, 回收熱量と共同して初めて反應溫度を維持するものである。

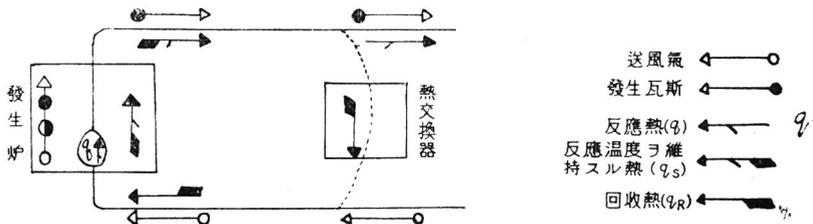
此の反應溫度を維持する熱量を q_s, 回收熱量を q_R とすれば (7) により

$$q = q_s \times y \quad \therefore q_s = \frac{q}{y}$$

又回收熱量は上述により

$$q_R = q_s - q = \frac{q}{y} - q$$

之等の熱の移動の状態を圖示すれば次の如し。



第1圖 熱及びガスの移動状態

以上の如く反應熱の回收・蓄熱・放散が行はれて連續的に反應が行はれるのであるから

$$\text{反應溫度 } (t_r + 25)^\circ C \quad t_r = \frac{q/y}{(\alpha \times 1) + (\beta \times b)}$$

$$\text{排出瓦斯溫度 } (t_g + 25)^\circ C \quad t_g = \frac{q}{(\alpha \times 1) + (\beta \times b)} \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} \text{但し輻射熱等總ての放散熱} \\ \text{を發生瓦斯が保有した場合} \end{array} \right.$$

交換熱量 (kcal/carbon, 1 mol) $q_R = q/y - q \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} \text{上記の如く } q \text{ を總て送風氣が保有せし} \\ \text{めたとすれば送風氣の溫度となる。} \\ \text{然して爐内溫度を均一にするために送風} \\ \text{組成の各成分に分割する事が考へられる} \end{array} \right.$

送風氣組成 $R_R(H_2 : O_2) = b : a$

送風氣容量 $V^A(O_2)/\text{carbon, 1 mol, at}^\circ C, 1 \text{ atm}) = 22.4 \times a$

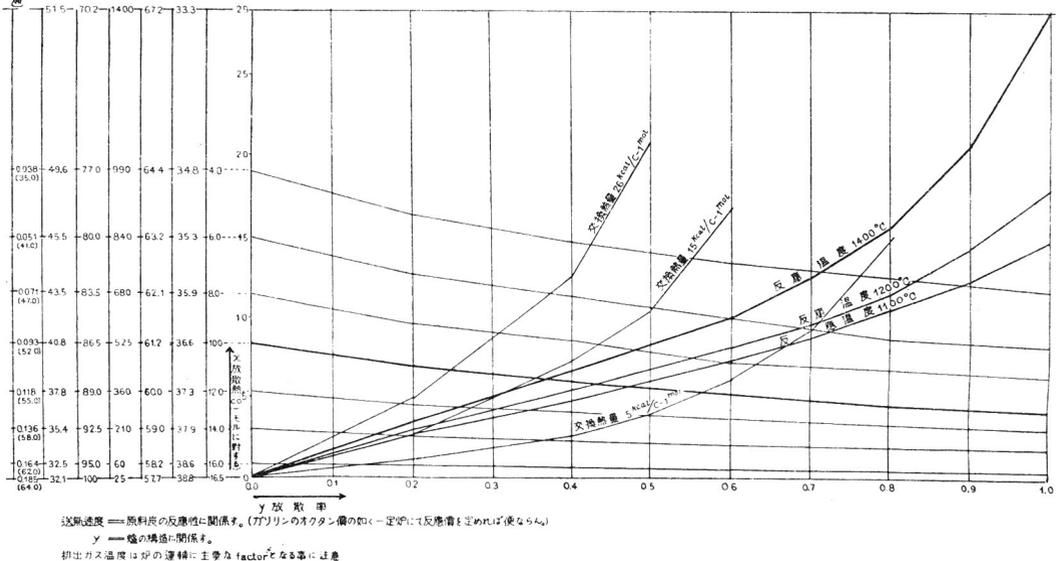
$$P_R(\text{CO}\%) = \frac{1}{1+b}; \quad P_R(\text{H}_2\%) = \frac{b}{1+b}$$

$$V_R(\text{l/carbon, 1 mol, at}^\circ\text{C, 1 atm}) = (1+b) \cdot 22.4$$

送風として空気を用いた場合には $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 4$ の mol 比で N_2 が混入する故に之れを上式に入れ夫々の x, y を變へて x, y に就いて等値曲線を書けば湿度圖示に類似する發生爐管理圖表を作製する事を得。

發生瓦斯組成 (C%)
 發生瓦斯容量 (l/carbon, 1 mol, at°C, 1 atm)
 發生瓦斯組成 (H₂%)
 發生瓦斯組成 (CO%)
 發生瓦斯組成 (H₂O%)
 發生瓦斯組成 (CH₄%)
 發生瓦斯組成 (C₂H₆%)
 發生瓦斯組成 (C₂H₄%)
 發生瓦斯組成 (C₂H₂%)
 發生瓦斯組成 (H₂)
 發生瓦斯組成 (CO)
 發生瓦斯組成 (H₂O)
 發生瓦斯組成 (CH₄)
 發生瓦斯組成 (C₂H₆)
 發生瓦斯組成 (C₂H₄)
 發生瓦斯組成 (C₂H₂)

發生爐管理圖表 (半水性瓦斯 CO:H₂=7以上:3以下)



第 2 圖

反應熱放散・回收を含む熱化學式の極限の考察

先に得た (8) の x, y の極限に就いて若干の考察を試みるに、 x の極限である $x > 29$ なる事は (4) が成立せず；又 $x < 0$ は發生瓦斯が基準温度より低い事を意味し (8) が成立するのは $0 \leq x \leq 29$ である。 y の極限は (7) により

$$y = \frac{Q_L}{Q_S} \text{ 又 } Q_L \leq Q_S \quad \therefore 0 \leq y \leq 1 \text{ なり。}$$

x, y の兩極限を組合せた四つの場合に就いて見るに、

- (i) No. 1 $\begin{cases} x = 29 \\ y = 0 \end{cases}$ No. 2 $\begin{cases} x = 27 \\ y = 1 \end{cases}$ なるときは (8) は

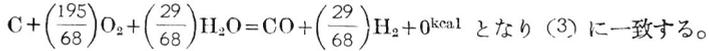
No. 1, No. 2 共に



(4) に於て明らかな如く $x = 29$ なる時は (2) 又は (5) が行はれない事を意味し H_2O 又 H_2 の係数は零となる。然して No. 1 は $y = 0$ なるにより蓄熱し實際的には成立しないものであるが理論的には考へ得るものである。又 No. 2 は普通の所謂乾式發生爐瓦斯の反應式に相當するものである。

(ii) No. 3 $\begin{cases} x=0 \\ y=0 \end{cases}$ No. 4 $\begin{cases} x=0 \\ y \parallel 1 \end{cases}$ なるときは (8) は

No. 3, No. 4 共に



No. 3 の場合は上述の如く断熱反應が可能なる發生爐に於ては成立するもので (3) と一致するのは當然である。

又 No. 4 の場合は $x=0$ なる故に自己の反應熱は放散しないが、(3) の兩邊に Q_s を加へた場合に成立するものである。

No. 3, No. 4 は原料炭素の發生する熱量を 100% 發生瓦斯に移行せしめるもので發生瓦斯の質を論外として此の見地のみよりするならば、熱交換は出来るだけ完全にし、若し適當の餘剩熱源があるならば、其れに依つて (ii) の場合即ち (3) に依つて發生爐反應を行ふべきであると思ふ。

反應熱の放散回収を含む熱化學式より得た計算値と 工業的操作より得た實測値との比較檢證

實測値としては、揮發分の異なるコークス、無煙炭、瀝青炭を用ひた場合と添加水蒸氣量の異なる場合とを手許にある文獻より選び、次の如く補正を加へて放散、回収熱化學式の計算値と比較検討した。

CO₂ の消去：—CO : H₂ の容量比が 7 以上 : 3 以下である場合は初めに述べた如く CO₂ は次の場合以外には發生されない筈である。

- (イ) 化學平衡關係により生ずる CO₂
 - (ロ) 爐の構造により生ずるもの、例へば壁冷却、瓦斯と赤熱炭との接觸惡きもの
 - (ハ) 操作により生ずるもの、例へば送風氣速度が過大なる場合
- (イ) による CO₂ 以外は適當の手段を構ずれば CO となるべきものである。

本式に於ては平衡を考慮せざるを以つて、CO₂ を CO₂ + C = 2CO - 39 kcal, 反應式により補正消去し、同時に發生瓦斯、排出温度も上式の反應熱により補正し之れと反應熱の放散・回収熱化學式との差を求めて見れば第 1 表の如し。第 1 表より其の差を檢討して要約して一覽表を作れば第 2 表の如し。

第 2 表 實測値と計算値との比較

	揮發分 (%)	添加水蒸氣 (飽和蒸氣温度) (°C)	差 (補正值 - 計算値) H ₂		排出ガス温度 (°C)
小 コ ー ク ス	3~4%	大 62°C	-1.0~0.0	-1.0~0.0	
中 無 煙 炭	8~13%	大 60°C	+2.5	+1.0	-100°C
大 瀝 青 炭	35~50%	大 60°C	-2.0~3.0	+1.0~0.5	-150°C
		中 50°C		+3.0~4.0	
		小 40°C		+5.0~6.0	

第 2 表に依つて揮發分小なる時には添加蒸氣が小なる場合がないが、殆んど計算値と補正值とは一致し、反應熱の回収・放散熱化學式が純炭素に近い原料炭を用ひた場合は適用し得るものと考へられる。然しながら揮發分が相當量含まれた場合は其の揮發分の乾溜・熱分解に反應熱が吸収され且つ又發生瓦斯の組成も純炭素を

第1表 實測値と計算値の比較

番 號	使用炭素 (揮發分%)	實 測 値							補 正 値				計 算 値		差 補正值-計算値				
		透 風 粗 成	飽 氣 和 溫 度 (°C)	反 應 溫 度 (°C)	排 氣 瓦 斯 溫 度 (°C)	瓦 斯 組 成 (%) 他 は N ₂				排 出 瓦 斯 溫 度 (°C)	瓦 斯 組 成 (%) 他 は N ₂			排 出 瓦 斯 溫 度 (°C)	瓦 斯 組 成				
						CO ₂	CO	H ₂	CH ₄		CO	H ₂	CH ₄		CO	H ₂			
																	CO	H ₂	CO
1	コークス (3%)	62	—	—	—	5.0	29.5	14.8	—	—	37.6	14.1	—	—	37.3	14.9	—	-0.7	-0.8
2		57	—	—	—	7.6	25.1	13.2	0.6	—	37.5	13.2	0.5	—	37.7	12.5	—	-0.2	-0.2
3	無煙炭 (10%)	60	1100	440	—	5.5	26.8	14.6	3.4	92	35.8	13.8	3.2	180	38.2	14.0	-88	-2.7	-0.6
4	瀝 青 炭 (36%)	45	—	—	—	2.4	31.6	11.6	2.1	—	35.5	11.3	3.0	—	36.2	7.3	—	-0.7	+4.0
5		56	—	—	—	2.5	30.6	12.4	3.0	—	34.7	12.1	2.9	—	36.8	9.3	—	-2.1	+2.8
6		55	—	—	—	4.4	28.1	15.5	3.0	—	35.2	14.8	2.9	—	37.8	11.7	—	-2.2	+3.1
7		60	—	—	—	5.3	27.3	16.6	3.4	—	35.9	15.7	3.2	—	38.2	14.4	—	-2.3	+1.3
8		65	—	—	—	7.0	25.4	18.3	3.4	—	31.8	17.1	3.2	—	38.7	16.5	—	-1.9	+0.6
9	瀝 青 炭 (40%~50)	50	—	670	—	3.6	27.6	13.2	3.9	480	33.7	12.7	3.8	620	36.2	9.3	-140	-2.5	+3.4
10		720	4.2	26.2	14.5	3.5	500	33.2	13.9	3.4	720	36.2	9.3	-120	-3.0	+4.1			
11		740	4.9	25.9	12.8	3.2	470	34.1	12.2	3.0	740	36.2	9.3	-150	-2.1	+2.6			
12		720	4.2	27.0	12.5	4.0	495	34.3	12.0	3.8	650	36.7	9.0	-155	-2.5	+3.0			
13		750	3.6	27.6	13.0	4.0	555	33.1	12.6	3.9	790	36.2	7.3	-235	-2.6	+5.3			
14		700	3.8	26.8	12.5	3.8	490	33.2	12.1	3.7	700	36.2	9.3	-300	-3.0	+5.8			
15		710	2.8	26.8	11.2	3.4	555	33.2	10.9	3.3	900	35.7	6.0	-345	-2.7	+4.9			
16		3.4	27.8	12.6	3.1	220	33.4	12.2	3.0	380	36.2	9.3	-380	-2.5	+6.2				

註 * 横山武一氏(燃料協會誌 19, 昭和 15 年 11 月號, 17 頁)

** 昭和石炭株式會社研究所報告第 2 輯(昭和 13 年度)瓦斯發生爐と其の燃料に就いて

*** 村田四郎氏(燃料協會誌 19, 昭和 15 11 月號, 994 頁)

用ひた場合と異なる。

然して添加水蒸氣が多量の場合は爐内の反應層の溫度が均一と考へられるため乾溜のみに止つて H_2 計算値と大差ないが、添加水蒸氣の小量なる場合は反應層の溫度不均一となり高温となつた處では タール分の熱分解が起つて H_2 を分離する事が考へられる、そのために H_2 の發生は添加水蒸氣量に逆比例して増加する。此の熱分解は排出瓦斯溫度の差が H_2 の發生が多くなるに従つて大となる事よりもうかはれる。即ちタールの吸熱分解により瓦斯發生の反應熱が吸収された排出ガス溫度が低下するものと考へられる。しかして計算値の排出瓦斯溫度は輻射熱等の放散熱量を含ましめたものであるから補正值との差により輻射熱等の放散熱量を推定する事が出来る。

揮發分が相當含まれてゐる場合の CO に就ては添加水蒸氣の大小に拘らず補正值が計算値より少ないのは CO_2 , CO も分解し、タール分に吸収されるのではないかと考へられるが、發生條件、ガス組成、タール分の分析等により此等の關係は分明される事と考へる。

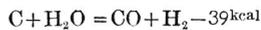
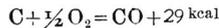
以上により揮發分が相當含まれた場合も乾溜・熱分解を考慮すれば作製した熱化學式は適用し得るものと考へる。従つて又逆に乾溜・熱分解の反應機構を研究するには有力なるものとなるのである。

結 言

以上により反應熱の回収・放散熱量を導入した熱化學式を實際に適用した場合、化學平衡關係を考察せざる結果それに依つて理論的に當然存在する CO_2 も消去した爲め、又揮發分の存在を考慮せざる結果反應熱に乾溜・熱分解による誤差が含まれるが、夫れ等を考慮すれば反應熱の回収・放散熱量を導入した熱化學式は發生爐を管理するに就て有力な一指針となるものと思ふ。

總 括

半水性瓦斯反應の熱化學式

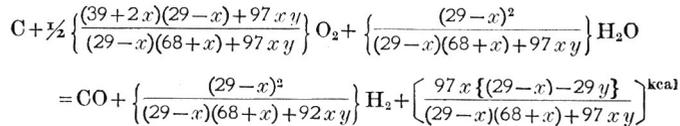


を一組とした式中に

CO 1 mol に依つて放散する熱量 $x \text{ kcal}$

反應熱の放散率 y

なるものを導入し、反應熱の回収・放散熱量を含む熱化學式を作製した。



上式の反應熱を q とすれば

反應熱を維持する熱量 : q/y

回収する熱量 : $q/y - q$

となる。之等の關係を用ひ、發生爐管理圖表を作製した。

上式を實則値と比較し原料炭の揮發分の少いものは良く一致する様であるが揮發分多きものは乾溜及タール熱分解に影響される。然しその影響は乾溜タール熱分解の反應機構を反映するものであると思はれる。

(東京市技術試験所油類研究室) (昭和 16 年 6 月 7 日受理)

〔6〕 礦油内燃機油の酸化及び酸化生成物の性状に関する研究

(第 1 報) 溶媒不溶性物質の生成に對する一般的考察

山 口 恒 太

序

曩に著者(早應化, 昭 12, **14**, No. 2, 14)は各種の市販内燃機油を試料として種々の自動車に依り走行試験を行つたものに就いて品質試験を行つた結果何れも使用前の油に較べて非常に品質の劣化してゐることを認めた。即ち一般的に粘度及び引火點の低下並びに蒸發減量, コンラードソン残留炭素, 酸價及び灰分の著しい増加である。斯様に自動車の内燃機潤滑油として使用された油の品質は劣化するものであるがこの原因を大別して考へてみると潤滑油自身の老化と外部よりの影響に依るものとみなすことが出来る。第一の潤滑油自身の老化は機關内の高熱に起因するのであつて W. A. Gruce 氏 (Oil & Gas J., 1933, **32**, No. 27, 15) に依ればクランクケース内に於いては油は空氣の存在に於いて約 200°F の溫度に曝されシリンダー壁に於いて油の薄層は空氣の存在なく 300~500°F の溫度に曝されると謂はれる。従つてクランクケース内に於いては油の酸化が徐々に進行したシリンダー壁に於いては油の一部に重合及び分解作用が惹起することが想起される。次に外部からの影響の主なるものを列挙すれば(1)燃料油の混入(2)煤の混入(3)摩滅せる鐵粉及び塵埃の混入等であり此等の影響は潤滑油自身の老化と共に重大なるものであつて時には此等に因る機關に與へる悪影響の方が大きい場合があるものゝ如くである。即ち少量の燃料油の混入に依り油の粘度は著しく低下し減摩効果が著しく減ずる上に混入せる鐵粉, 塵埃及び煤等の固形物が存在する故機械に與へる悪影響は想像に難くない。斯様に考察してみると燃料油の混入に依つて油が稀釋されると謂ふことは重要な問題であるが稀釋化の原因に就いては E. H. Kadmer 氏 (Oel u. Kohle, 1937, **13**, 101) が數多の實驗的事實より説明して居り又稀釋に依る潤滑油の性状變化に就いては既に著者(早應化, 昭 13, **15**, No. 3, 13; 同誌, 昭 13, **15**, No. 4, 5; 同誌, 昭 16, **18**, No. 2)の發表せる所である。

以上述べた如く潤滑油を實際自動車の内燃油として使用せる場合には潤滑油自身の酸化と同時に外部よりの多くの影響を受ける爲めに實驗室に於いて行つた酸化試験の結果と實際の自動車運轉試験の結果とは一致しない場合が多いことは容易に想像し得ることであつて又多くの學者もこれを實驗的に認めてゐるのであるが潤滑油自身の酸化に對する安定度と謂ふものは酸化試験に依つて判別し得るわけである。従つて潤滑油の酸化に関する研究文獻は非常に多く一々此處に枚舉する違がない位である。然しながら此等多數の文獻を總合してみると大體に於いて酸化試験の方法とか酸化生成物の定量とか又は酸化に對する添加劑の影響等の研究が多い様である。是等の研究と少しく趣きを變へて著者は種々の酸化階程に於ける酸化生成物の性状並びに除去法に就いて考察せんとして本研究に着手した次第である。

緒 言

先づ第一着手として本報に於いては市販モビール油を試料とし酸化試験に於ける酸化生成物である 溶媒不溶性物質の生成に對する溶媒の種類と酸化試験に於ける温度、酸化時間及び 空氣送入速度等の影響に就いて吟味し此等を考慮に入れて行へる市販モビール油の安定度の比較並びに 石炭酸精製法に於ける石炭酸使用量と精製油の安定度との關係等の概括的の實驗結果に就いて報告する。

尙酸化試験の装置並びに操作は曩に著者（早應化. 昭 14, 16, No. 4, 1）が反覆再生油の安定度に就いての實驗に於いて用ひたのと同様であり、溶媒不溶性物質の定量に於いては試料 5g. を 100cc の溶媒と約 3 分間振盪し一晝夜 20°C の恒温室に靜置せる後濾過したのである。

試 料

本實驗に供した試料は下記の如き性状を有する四種の市販モビール油である。その内粘度は 特にセイボルト粘度にて示し之より E. W. Dean, A. D. Baner & J. H. Berglund 氏等 (Ind. Eng. Chem., 1940, 32, 102) の最近提唱せる方法に依つてその粘度指數を求めた。

第 1 表 試料モビール油の物理恒數

試料番號	比 重 (150°C)	セイボルト粘度		粘度指數	引 火 點 (P&M)	凝 固 點 (°C)
		100°F	210°F			
I	0.941	694	60	24.4	195	— 5
II	0.941	810	62	11.9	196	— 10
III	0.907	806	71	69.6	208	— 11
IV	0.933	785	62	18.8	210	— 5

實驗 1. 酸化試験に於ける溶媒の種類と不溶性物質の生成量

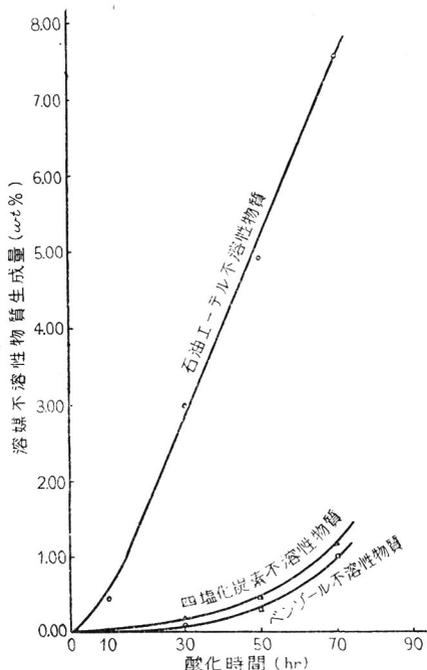
先づ種々の酸化程度に於ける各種の溶媒に不溶性の酸化生成物の量を比較してみた。尙酸化試験は 175°C の温度に於いて空氣の送入速度は 4l/hr である。又使用せる溶媒は石油エーテル (b.p 28°~82°C), ベンゾール, 四鹽化炭素及びクロロフォルム等である。

第 2 表並びに第 1 圖にその結果を示す。

第 2 表 溶媒の種類と不溶性物質の生成量

酸化時間 (時)	溶媒不溶性物質の生成量 (wt. %)			
	石油エーテル	ベンゾール	四鹽化炭素	クロロフォルム
0	0.00	0.00	0.00	0.00
10	0.44	—	—	—
30	2.99	0.11	0.18	—
50	4.90	0.29	0.45	0.15
70	7.61	1.00	1.16	0.13

第 2 表及び第 1 圖に示された如く各種溶媒に不溶性の酸化生成物は本實驗の範圍に於いては 石油エーテルに不溶性のもの極めて多く次いで四鹽化炭素, ベンゾール, クロロフォルムの順序であつて その内四鹽化炭素とベンゾールに不溶性の物質は略々量が接近して居りクロロフォルムに 不溶性物質は極めて微量である。これを酸化時間より考察すると石油エーテルに不溶性の物質は酸化の比較的初期より 酸化時間と共に急激に増大する傾向があるがベンゾール及び四鹽化炭素に不溶性物質は酸化の初期に於いては極めて 微量であつて酸化時間と



第 1 圖

共に徐々に増大する。しかしながら酸化時間が永くなると段々急激に増大する傾向がある。又クロロフォルムに不溶性の物質の量は本実験の範圍に於いては極めて微量であつて酸化、時間の増加に對してもさしたる増加を示さなかつた。

以上の實驗結果より酸化の順序を考察してみるに本實驗の範圍に於いては先づ石油エーテル不溶性物質を生成しこれが更に酸化されて四塩化炭素並びにベンゼン不溶性物質となり次いでクロロフォルム不溶性物質まで酸化されるものと思せられる。酸化生成物の各種の溶媒に對する溶解度なる問題は酸化程度の異なる酸化生成物の性状を探究する上にも又酸化機構を考究する上にも重要な意義を持つものと考へられるからこれに就いては後報にて逐次詳細なる實驗結果を示すことにし此處では單に以上の様な簡單なる事實に就いてのみ記載するに止めて置く。

實驗 2. 酸化試験に於ける酸化温度、酸化時間及び空氣送入速度等の影響に就いて

試料 (1) に就いて酸化試験に於ける 石油エーテル不溶性物質の生成に對する酸化温度、酸化時間並びに空氣送入速度等の影響を考察してみた。

先づ空氣送入速度を一定に保ちたる場合の石油エーテル不溶性物質の生成に對する酸化温度並びに酸化時間の影響は第 3 表及び第 2 圖に示す如くである。

第 3 表 酸化温度並びに酸化時間と石油エーテル不溶性物質の生成量との關係 (空氣送入速度 4l/hr)

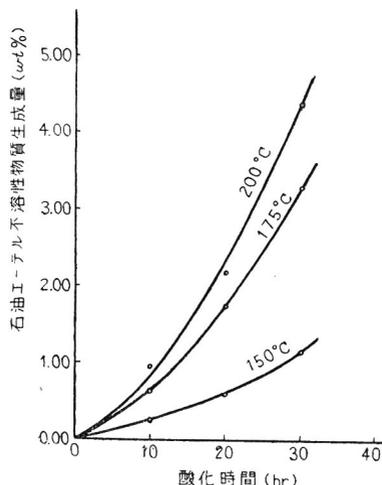
酸化時間 (時)	石油エーテル不溶性物質生成量 (wt. %)		
	150°C	175°C	200°C
0	0.00	0.00	0.00
10	0.25	0.63	0.95
20	0.60	1.75	2.17
30	1.16	3.30	4.38

以上の實驗結果を考察すると酸化試験に於ける 温度の影響は温度の高い場合には石油エーテル不溶性物質の生成量は多いが本實驗の範圍では 175°C 以上に於いてはそれ以下に於ける影響程大きくないことがわかる。

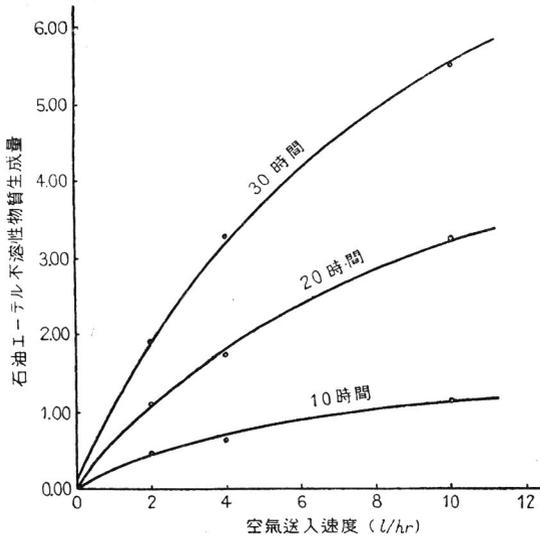
又酸化時間の影響は酸化時間の短い内は酸化時間に對して石油エーテル不溶性物質の生成量は左程急激に増大しないが酸化時間の永くなるに従つて急激に増大する傾向がある。

次に一定温度に於ける空氣送入速度と石油エーテル不溶性物質の生成量との關係を求めてみる。

即ち空氣送入速度の石油エーテル不溶性物質の生成に對する影響は送入速度の 小なる場合には送入速度に依つて著しく影響されるが送入速度が大となるに及んで左程影響しなくなる。もつとも酸化時間が永くなるに従



第 3 圖



第 3 圖

第 4 表 空気送入速度と石油エーテル不溶性物質生成量との關係 (加熱温度 175°C)

空気送入速度 (l/hr)	石油エーテル不溶性物質生成量 (wt. %)		
	10 時間	20 時間	30 時間
0	0.00	0.00	0.08
2	0.47	1.11	1.93
4	0.63	1.75	3.30
10	1.16	3.27	5.51

つて空気送入速度の影響も大きくなるのがわかる。

實驗 3. 市販モビール油の安定度及び石炭酸製精油の安定度に就いて

石油不溶性物質の生成に對する酸化温度，酸化時間並びに空気送入速度等の影響を明らかにしたので今度はその應用として第 1 表に示せる如き物理恒数を有する四種の市販モビール油に就いて石油エーテル不溶性物質の生成量よりそれ等の酸化に對する安定度の比較試験を試みた。第 5 表にその結果を示す。

實驗 2. に於いて酸化試験に於ける石油エーテル

第 5 表 市販モビール油の安定度比較試験 (加熱温度 175°C, 空気送入速度 4l/hr)

酸化時間 (時)	石油エーテル不溶性物質生成量 (wt. %)			
	試料 (I)	試料 (II)	試料 (III)	試料 (IV)
10	0.63	0.44	0.08	0.12
20	1.75	1.47	0.33	0.52
30	3.30	2.99	0.74	1.23

第 5 表に示す如く酸化試験の結果石油エーテル不溶性物質の生成量より各試料の安定度を比較してみると試料 (III) が主も優秀で次いで試料 (IV), 試料 (II), 試料 (I) の順序となる。

次に上記の安定度試験に於いて安定度の比較的小なる試料 (II) を石炭酸にて精製したる場合石油エーテル不溶性物質の生成がどの程度まで減少するか換言すればどの程度に安定度が向上するかを知らんとし試料に對し 95% 石炭酸を 50%, 100%, 200% (容量) の種々の割合にて精製しその安定度を比較してみた。石炭酸處理の操作は試料と石炭酸の規定量を 40°C の恒温槽中にて 15 分間攪拌混和したる後同一温度に静置せしめ完全に二層に分離せる後上層 (Raffinate) を採り之を真空蒸溜にかけて精製油に若干含まれてゐる石炭酸を除去した。

第 6 表 石炭酸精製度と安定度との關係 (酸化温度 175°C, 空気送入速度 4l/hr)

酸化時間 (時)	石油エーテル不溶性物質生成量 (4 wt. %)			
	石炭酸處理せざる油	石炭酸 50% 處理油	石炭酸 100% 處理油	石炭酸 200% 處理油
10	0.44	0.26	0.13	0.05
20	1.47	0.65	0.41	0.22
30	2.99	1.28	0.76	0.50

上表に依つて明らかな如く石炭酸使用量の増加と共に精製油の酸化試験に於ける石油エーテル不溶性物質の生成減少し安定度の向上することがわかる。

總 括

礦油内燃機油の酸化及び酸化生成物の性状に就いての研究の第一着手として本報に於いては市販内燃機油に就いて酸化試験に於ける基礎的事項に就いて概括的に考察した。即ち各種溶媒に不溶性の酸化生成物の生成量に就いて比較し次いで石油エーテルに不溶性の酸化生成物の生成に對する酸化速度、酸化時間及び空氣送入速度等の影響に就いて吟味し、然る後これが應用として市販モビール油及び石炭酸精製油に就いて石油エーテル不溶性物質の生成量より其等の酸化に對する安定度の比較を試みた。此等の結果を要約すれば次の如くである。

1) 各種溶媒に不溶性の酸化生成物の生成量は、溶媒として石油エーテル、ベンゾール、四鹽化炭素及びクロロフォオルムを使用せる場合には石油エーテルに不溶性のもの最も多く次いで四鹽化炭素、ベンゾールの順であつてクロロフォオルムに不溶性の物質は極めて微量である。これを酸化時間より考察すると石油エーテル不溶性物質は酸化の初期より比較的多く酸化時間と共に急激に増加する。四鹽化炭素及びベンゾールに不溶性物質は酸化の初期に於いては極めて少量であつて酸化時間と共に除々に増大するが酸化時間が長くなるに従つて段々急激に増大する傾向がある。

2) 酸化試験に於ける温度の影響は一般的には温度の高い場合には石油エーテル不溶性物質の生成量は多いが本實驗の範圍内に於いては 175°C 以上に於いてはそれ以下に於ける影響程大きくない。

3) 酸化試験に於ける空氣送入速度の影響は送入速度の小なる場合には石油エーテル不溶性物質の生成量は送入速度に依つて著しく影響されるが送入速度が大となるに及んで左程影響されなくなる。

附記：—— 本稿を草するに當り種々御助言を賜つた早稻田大學教授山本研一博士に對し深甚なる謝意を捧ぐると共に實驗の一部を擔當せる黃錦旺君に對し其の勞を謝す次第である。

(早稻田大學理工學部應用化學科教室) (昭和 16 年 7 月 22 日受理)

〔7〕 酸性白土屬粘土の酸性度並に酸性機構に就て

(第 6 報) 白土の酸性度の増減性と人工珪酸ゲルの酸性度に就て

山 本 研 一

前報に詳記したる如く白土の酸性度は白土中に偶々共存する少量 Al の化合物に因るものにして此 Al 化合物としては結合弱き矽珪酸化合物、若しくは極端に推定すれば遊離狀の含水アルミナの形態にて存在すと考へらるるを以て、本報に於ては此點に關し種々の實驗を行ひたり。即ち白土の酸性を中性鹽溶液の連續處理に依り全く消失せしめ之を電解透析し完全に中性鹽、其他を除去し、之に別に電解透析して造れる中性のアルミナ・ゲルを添加し、之等を中性鹽溶液にて處理し、濾液の酸性度の増加を測定し又其中より溶出アルミナ量を測定せり。又別に天産する中性の白土及他方に酸性白土を酸處理して不純成分を除き活性化したる活性白土を完全に水洗し、尙電解透析して完全に脱酸し、之等に對しても中性のアルミナ・ゲルを加へ中性鹽溶液にて處理して

濾液の酸度の上昇度並に濾液中の溶出アルミナ量を定量し、白土の酸性度の増加性を實驗したり。

更に人工的に造りたる珪酸ゲルとアルミナ・ゲルを同様に中性鹽溶液を以て處理し、濾液の酸性度及溶出アルミナ量を定量して、天産する酸性の白土中に存在する溶出し易き Al 化合物の形態を間接に推定し、一方天産白土中に存在する非晶質含水珪酸が白土酸性に對し何等かの役目を爲すに非らざるやに就て本實驗を施行したるものなり。本實驗は數年に亙り實驗を繰り返して多數の結果を得たれども、次には其内の 2~3 を摘記す。

I. 中性の白土の酸性化に就て

白土の酸性度は第 3 報に記したる如く中性鹽溶液を以て反覆處理する事に依り白土中の溶出し易き Al を溶出せしめて全く其酸性度を消失せしめ得べし。若し白土の酸性度が白土中に存在する特殊の形態にある Al 化合物、極端に推定して遊離狀の含水アルミナに因るものとせば、中性と爲したる白土又は天産する中性の白土にアルミナ・ゲルを添加し、之を中性鹽溶液にて處理すれば濾液は再び酸性を呈しアルミナを溶出せしめ得べき筈なり。本項に於ては此點に關し實驗したるものなり。

(i) 實驗試料

(a) 中性の白土の製法 酸性度大なる糸魚川白土(黄)を第 3 報, 第 1 項に記したると同様の方法を以て N・KCl 溶液を以て 8 回反覆處理して其酸性度を全く消失せしめ、又濾液中に全く Al イオンの溶出を皆無ならしめ、此中性白土を蒸溜水を以て完全に水洗して洗液に鹽素イオン無き迄水洗し、尙之を約 30 間電解透析して鹽類を除去したるものを 105°C に乾燥し中性白土の試料とせり。

(b) 電解透析装置 電解透析装置は硝子製角罐 3 個を組合せ、1 個は兩壁を取り去り中間室とし、2 個は 1 壁を夫々取り去り陽極室及陰極室とし、中間室と兩極室の間には硫酸紙又はセロファン紙或は牛の腸膜を以て隔膜とし、3 室を組合せ、兩極室には夫々 4cm² の白金板を入れ兩極としたるものなり。各室は内容約 1l にして兩極室ともサイフォン式に依り任意其中に液を出入せしめ得べく、尙中間室には透析せんとする試料を入れ、試料の洗降を防ぐ爲め攪拌装置を附せり。兩極に加ふる電源は直流發電機よりの直流 110 ボルト又はラジオ用 B 蓄電池にして適宜抵抗にて落し、又ミリ・アムペアを讀みつゝ電解透析を繼續す。以下電解透析は凡て此装置にて行ひたるものなり。

次に天産の鶴岡白土(微アルカリ性)を充分水洗し OH イオンを除き更に同様に電解透析に附して中性と爲したるものをも試料とせり。

(c) アルミナ・ゲルの製法 メルク製純硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ の 11g をとり 200cc の蒸溜水に溶解し 2 規定の苛性ソーダ溶液を徐々に注加して水酸化アルミニウムのゲルを造り、内容 20l の大型ビーカーに移し蒸溜水を加へ硫酸根の無き迄數十回水洗す。後上記 3 室電解透析装置の中間室に移し、陰極室に硫酸紙を陽極室に牛の腸膜を夫々隔膜として附し約 1 週間時々兩極室の水を換へ電解透析を繼續す。負荷電壓は直流 100 ボルトにして透析して 1 ミリ・アムペア程度の電流となるに及び中間室のアルミナ・ゲルをとり出して減壓 50mm Hg. 約 70°C に蒸發乾燥してアルミナ・ゲルの試料とせり。此人工アルミナ・ゲルは指示薬に全く中性なり。約 2g を得たり。

(ii) 實驗方法及實驗結果

前記中性白土の一定量を取り之に一定量のアルミナ・ゲルを加へ次に 1N・KCl 溶液の一定量を添加し特別製共口圓筒罐中に入れ、恒温水槽中にて 40°C に 4 時間攪拌し、濾過し濾液の酸度を測定し、又濾液中に溶出し來るアルミナを定量せり。又アルミナ・ゲルを添加せざる中性の白土に就いても平行して空試驗を行ひたり。又 1N・KCl 溶液の微量の酸性度に對しても補正を行ひ置くものとす。實驗結果は次の如し。

(a) 中性と爲したる白土にアルミナ・ゲルを添加したるものの酸性度、前記糸魚川白土(黄)及鶴岡白土を中性としたるもの 5.0g をとり之に 0.03g 又は 0.09g のアルミナ・ゲルを添加し 1N・KCl 溶液 100cc を添加處理したる場合の結果は次表の如し。

第 22 表 中性の白土にアルミナ・ゲルを添加したる場合の酸性度

試料	添加アルミナ量	溶出アルミナ量
糸魚川中性白土(黄)	0.0mg	0.6mg
同	30.0	1.4
鶴岡中性白土	0.0	0.4
同	30.0	1.4
同	90.0	1.6

即ち上表に示す實驗結果に依れば中性にしたる糸魚川白土及鶴岡白土に中性のアルミナ・ゲルを少量添加すれば中性鹽溶液と處理後の濾液中に明らかに Al イオンを溶出し居れり、尙濾液も酸性を呈し濾液を中和するに要する N/10 KOH 溶液の量は 1.0cc なりき。次に前記の如く電解透析して製したる鶴岡白土の 2.0g をとりバイレックス硝子製の三角フラスコに入れ之に電解透析して中性と爲したるアルミナ・ゾルを其儘少量添加し、3N・KCl 100cc を加へ、處理温度を高めて沸騰状態にて 60 分間處理攪拌す。冷後濾過し濾液を N/10 KOH にて滴定し、空試験と比較して補正せるに此場合、1g の白土を中和するに要する N/10 KOH の所要量は 0.8cc なりき。又濾液を常法に依り分析せるに 1g の白土より 3.7mg のアルミナを溶出せり。尙同様な實驗を多數繰り返して行へるも、今其一々の記載は省略す。要するに中性としたる白土に中性のアルミナ・ゲルを添加する事に依り白土の酸性度を再び或程度に回復せしめ得たり。

(b) 中性と爲したる活性白土にアルミナ・ゲルを添加したるものの酸性度

次に白土中に存在する非晶質含水珪酸の活性度高き所謂活性白土に就て同様に實驗したる結果を記すべし。中性の活性白土は次の如くして製したり。原料酸性白土は岡山縣産及新潟縣糸魚川産酸性白土の 2 種にして各 20g に 3N・HCl 溶液を 3 倍重量添加し、之をバイレックス硝子製フラスコに入れ逆流凝縮器を附し 103°~105°C に煮沸、攪拌する事 4 時間にして活性化を終り、蒸溜水を以て洗液に鹽素イオン及水素イオン無き迄完全に水洗し、尙蒸溜水を以て煮沸し約 1 週間之等の操作を繰り返す。次で此懸濁質溶液を前記電解透析装置中の中間室に入れ數十時間透析し減壓下に約 70°C に乾燥して活性白土の試料とす。

次に此中性としたる活性白土の一定量に 3N・KCl 溶液の 100cc を添加し、バイレックス硝子製三角フラスコに收め逆流凝縮器を附して 103°C に 60 分間煮沸攪拌し、濾過し濾液の酸性を N/10 KOH 溶液にて滴定す。空試験及 3N・KCl 溶液の補正を行ひ 1g 白土に換算して其酸性度を示すものとす。實驗結果は次に一括表記す。尙アルミナ・ゲルは前實驗のもと同様に製したり。

第 23 表 中性の活性白土にアルミナ・ゲルを添加したる場合の酸性度

試料	活性白土 使用量 (g)	アルミナ・ゾ ルの添加量 (g)	全濾液の酸性 度 N/10 KOH の cc 数 (補正值)	1g の活性白土を中和 するに要する N/10 KOH の cc (換算)
糸魚川白土より製したる活性白土	5.0	0.50	5.0	1.0
岡山白土より製したる活性白土	3.0	0.30	3.2	1.1

上記實驗の結果、充分脱酸し電解透析し中性としたる活性白土に中性のアルミナ・ゲルを添加し、之を中性鹽溶液を以て處理すれば此處に濾液は再び比較的強き酸性を呈するに至るものなり。

(iii) 實驗結果の考察

之等の實驗に依り酸度高き酸性白土を豫め中性鹽溶液を以て處理し其酸性度を消失せしめ、即ち白土中の溶出し易き Al 化合物を除去したるものも、之を充分、電解透析して鹽類を除き、之にアルミナ・ゲルの如き

を添加すれば、再び中性鹽溶液處理に依り濾液中に Al イオンを溶出し、又濾液酸性を呈し、白土の酸性度を或程度に回復せしめ得たり。天産の中性白土の場合に於ても同様なり。但し之等の中性白土の場合にはアルミナ・ゲルの添加に依りても酸性度の回復度・比較的小なり。次に活性度大なる中性の活性白土を使用して同様に實驗したるに此場合は比較的酸性度高きものを得たり。以上の結果より考察するに天産の酸性度無き白土中にはアルミナ・ゲルの如き形態の溶出され易き Al 化合物無き事が明らかとなると共に、一方白土中此の如き形態の Al 化合物が存在するとも、他に此 Al 化合物を溶出せしむべき他の原因乃至物質の存在が必要なる如く推察せらる。而して此原因乃至物質としては酸性白土又は活性白土に所謂活性度乃至活性力を賦與する所の白土表面層に存在すると考察せらるゝ非晶質含水珪酸を想定せしめ得べし。此點を更に確めんとして次項の諸實驗を施行したり。

II. 人工珪酸ゲル並に之にアルミナ・ゲルを添加せしものの酸性度に就て

(i) 人工珪酸ゲルの酸性度

天産する非晶質含水珪酸或は人工的に調製したる珪酸ゲルが酸性なるか否かに就いては從來よりも種々論議せられ居れり。此處には先づ種々の方法にて調製したる珪酸ゲルに就て其酸性度を考察すべし。人工珪酸ゲルの調製法としては普通珪酸ソーダ溶液に稀酸を添加する方法なれども、此法に依るときは酸の殘存が問題となる故、此處には全て鑛酸を使用する調製法は省略したり。

珪酸ゲルの調製法

(A) 水硝子溶液に炭酸ガス吹込法 化學用純水硝子の 30g をとり蒸溜水にて 1l に稀釋し攪拌しつゝ精製したる炭酸ガスを吹込む。もはや珪酸ゲルの生ぜざる迄炭酸ガスを通じ、2 時間にして終り、一夜放置し 20l 大型ビーカーに移し蒸溜水を加へ攪拌、洗滌し上澄液はサイフォンにて抜き取り、水洗を繰り返し、洗液が鹽化バリウム溶液にて白濁を生ぜざる迄、數日間數十回洗滌す。電解質が除去せらるゝに従ひ最後には珪酸ゲルはゾルとなり散亂 (Disperse) す。此珪酸ゾルの半量を取り減壓蒸溜器に移し 50mmHg の減壓下に約 70°C に乾燥して試料 (a) とす。此方法に依り充分注意して調製したる珪酸ゲルは炭酸ガスに感ぜざる指示薬たるメチル・オレンジに酸性を呈す。

次に残りの珪酸ゾルの半量を前記 3 室電解透析装置の中間室に移し精製したるセロファン紙を隔膜として攪拌し乍ら兩極室の液を蒸溜水にて時々換へ乍ら陰極にアルカリの生ぜざる迄約 1 ヶ月電解透析を繼續す。負荷電源は初め直流電動機よりの直流 110 ボルトを使用し後にはラヂオ用の 90~180 ボルトの B 蓄電池を用ひたり。電解透析の最後には 1 ミリ・アムペア以下の電流となれり。之を前記の如く減壓下に乾燥して試料 (b) とす。約 3g を得たり。リトマスに酸性なり。尙電解透析に於ける隔膜の影響を考へて充分精製したる硫酸紙を隔膜として、使用して、水硝子に炭酸ガスを吹込み前記の如く調製し水洗したる珪酸ゾルを電解透析し減壓乾燥したるに得られたる珪酸ゲル (c) も亦リトマス、メチル・オレンジに酸性を呈せり。

(B) 珪酸ソーダ溶液の電解透析法 前法に於ては強酸は使用せざれども尙弱酸たる炭酸ガスを使用せり。本法に於ては珪酸ソーダ溶液のみを電解透析装置の中間室に入れ何等酸を用ひず其儘、加水分解に依り生ずる Na イオン及水酸イオンを除去して珪酸ゲルを製造せんとする方法なり。メルク製の $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ なる白色固體珪酸ソーダの 20g に苛性ソーダ 4g を 50% 溶液として加へ 1l に稀釋し煮沸し、冷後濾過し電解透析器の中間室に移し約 1 ヶ月同様に電解透析を繼續す。兩極液は勿論時々蒸溜水にて新しく置換し、1 ヶ月にして中間室が中性となるに及びて隔膜を精製したる牛の腸膜と變へ更に一週間電解透析を繼續し、減壓下に蒸發乾燥して珪酸ゲルの試料 (d) とす。收量約 0.5g の割合にしてリトマスに酸性を呈す。尙本法並に本法に

て製したる珪酸ゲルの性質に就ては龜山・岡兩氏の詳細なる報告あり。(工化, 31, 1281) 本試料は之に據り製したるものなり。

上記の製法にて注意して調製せる人工珪酸ゲルは何れも リトマス, メチル・オレンジに酸性を呈したり。此結果より珪酸ゲル自身は本来酸性なるものと思惟す。電解透析に當り使用する隔膜の影響(工化附録, 第8號, 岡俊平氏講義)も考へらるれど植物性膜の陰性の爲め透過を阻止せらるゝものは炭酸ガス法の場合 CO_2 以外に認められず。然るに假想酸たる H_2CO_3 は分解し易きものなれば後に減壓乾燥に於て分解し去るものなり。又本法に依る調製法にては珪酸ゲルがアルカリ性になる懸念こそあれ、酸の附着の心配は無きものなり。故に本法にて製したる珪酸ゲルの酸性は珪酸ゲル本来の性質なりと思惟す。尙本法に依り調製したる珪酸ゲルの酸性度は試料(d)の0.1214gを50ccの蒸留水に添加し振盪後濾過し、濾液の酸性度を N/10 KOH 溶液にてフェノール・フタレンを指示薬として滴定中和したるに KOH の mg 數として、5.83mg を要したり。依りて 1.0g の珪酸ゲルの酸性度は N/10 KOH の 8.5cc にして 48.0mg の KOH を要する事となり、相當強き酸性なり。而して此場合濾液酸性となれども之は恐らく珪酸ゲルがゾルの状態にて濾液中に溶出し來れる爲めなるべし。何んとなれば此珪酸ゲルは指示薬に對し固相のみが酸性變色を呈する故なり。

(ii) 珪酸ゲルにアルミナ・ゲルを添加せしものゝ酸性度

次に上記の如くにして調製したる珪酸ゲルの一定量に本報, 第I項に記したる製法にて同じく電解透析して造りたるアルミナ・ゲルの一定量を添加して、之に 3N・KCl 溶液 50cc 又は 100cc を加へ常温 20°C に4時間振盪し、濾過し濾液の酸性度を N/10 KOH にてフェノール・フタレンを指示薬として滴定して其酸性度の上昇程度を測定したり。實驗結果は一括して次表中に表記す。

第 24 表 人工珪酸ゲルにアルミナ・ゲルを添加せしものゝ酸性度

3N・KCl 使用量	アルミナ・ゲル	珪酸ゲル	全濾液を中和する所要 KOH の mg 數 (補正值)	溶出アルミナ量	濾液のリトマスに對する色調
(1) 50cc	0.1378g	0.5370g	13.07 mg	—	赤
(2) 50	0.1226	0.000	4.14	—	赤 紫
(3) 50	0.0000	0.5008	6.48	—	赤 紫
(4) 100	0.150	0.500	17.30	—	赤
(5) 100	0.050	0.500	10.82	1.8mg	赤
(6) 100	0.150	0.000	0.00	—	赤
(7) 100	0.000	0.500	5.26	—	赤 紫
(8) 100	0.5312	5.000	33.84	6.2mg	赤

上表中珪酸ゲルは (1), (2), (3) は前記(d) 試料, (4), (5), (6), (7) は(b) 試料にして (8) の場合は(c) 試料なり。アルミナ・ゲルは全部前項に記したる方法に據りたるものなり。但し(1), (2), (3) の場合のアルミナ・ゲルは(4), (5), (6), (7), (8) の場合の試料と異なるものなり。溶出アルミナ量は特別の場合の外定量せざりき。尙之等の實驗に於ては使用したる 3N・KCl 溶液の微弱なる酸性度並に其他の空試験を行ひ、全濾液を中和するに要したる N/10 KOH 溶液に對し補正を爲したるものなり。

上記實驗の結果より人工珪酸ゲルにアルミナ・ゲルを添加し中性鹽溶液にて處理する事に依り、濾液は珪酸ゲル處理のみの場合と相違して著しく濾液の酸性を増大し且濾液中に Al イオンを溶出せり。

總 括

(1) 白土の酸性度は白土中に共存する少量の結合弱き Al 化合物, 極端に推定してアルミナ・ゲルの如きも

のに因るものと思惟し得るを以て、此 Al 化合物の形態を知らんとして天産する中性の白土又は酸性ある白土を中性鹽溶液處理して中性としたる白土に注意して製したる中性のアルミナ・ゲルを少量添加し、之を中性鹽溶液を以て處理したるに豫想の如く濾液酸性を呈し濾液中に Al イオン溶出せしめ得たり。之に依り酸性の白土中に共存する白土酸性に關係ある Al 化合物としてはアルミナ・ゲルの如き非結晶質含水アルミナにても可なる事が實證せられたるものなり。

(2) 然れども酸性の白土を中性鹽溶出を以て處理する場合には濾液中に珪酸を溶出するを以て、酸性の白土を中性白土としたるもの、又は天産の中性の白土中には此の如き 中性鹽溶液處理に依り溶出する形態の珪酸は既に消失し居れるものと思惟し得べし。故に中性の白土にアルミナ・ゲルを添加し再び 中性鹽溶液を以て處理するも其酸性度の回復は比較的小なるものなり。此處に 活性度大なる中性と爲したる活性白土にアルミナ・ゲルを添加すれば更に酸性度高きものが得らるべしと考へ、酸處理して製したる活性度大なる 活性白土を完全に電解透析して中性としたるものに中性のアルミナ・ゲルを添加し 中性鹽溶液にて處理したるに豫想の如く酸性度比較的高きものを得られて、白土酸性の原因としては白土中にアルミナ・ゲルの如き酸にて容易に作用され易き Al 化合物の存在が必要なると同時に、又白土中の非晶質含水珪酸も白土の酸性に對し關聯し居る事を推定し得たり。

(3) 更に此推定を確むる爲め人工的に注意して珪酸ゲルを造り之に中性のアルミナ・ゲルを加へたるに、此場合も 中性鹽溶液處理に依り濾液酸性を呈し、又濾液中に Al イオンが溶出せる事を實證し得たり。而して人工的に鑛酸を使用せずして注意して調製したる珪酸ゲルは酸性にして珪酸ゲル 其物も元來酸性なるべしと思惟す。

(4) 之等實驗の結果白土酸性に關係ある、中性鹽溶液にて作用せられ溶出する Al 化合物は少くとも非晶質含水アルミナの如き形態にありても差支へ無く、又白土の酸性には 白土中の非晶質含水珪酸も或種の役目を爲し居るものなるべしと推定せらる。

(附記) 本實驗に對しては米山忠氏の援助を得たり。謝意を表す。

〔講 義〕

(早稲田大學理工學部應用化學科) (昭和 16 年 7 月 5 日 受理)

〔 4 〕 高分子化合物としての纖維素

小 栗 捨 藏

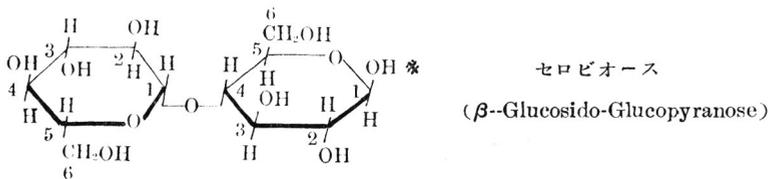
最近纖維素に関する研究は誠に微に入り細に互つて殆ど止まる處を知らざるかの觀があり、之が研究に従事する者化學者のみに止まらぬのであるから自然研究の發表せられる雑誌も極めて多數に上り是れ程廣範圍に亘れる發表は恐らく他の化學のブランチには見られぬのではなからうか。因て 1 人にして其等の總てに目を通すことは殆ど不可能とすら考へらる。研究者の多いだけ觀察を異にしたり或は現象の説明の一致せぬ場合も少なくないが、然しそれだけ進歩にも目覺ましいものがあるとも言へる。本文は纖維素が如何なるものであるかを一通り説明しやうとして筆を起したものであるが此一文を以てしたのでは只概略を傳へ得るに過ぎないであらう。

緒言 纖維素は化學的に正確に定義し得るやうな単一な物質ではない。之は植物組織から抽出せる或プレバートに附せられた名稱と云ふべきで無論單純な化合物でなく、寧ろ重合同族列の混合と見るべきであらう。纖維素としての或プレバートの特性並に構造は或制限の下にのみ理解されるのであつて、特性にしる構造にしるプレバートの特徴であるから纖維素には色々の種類があるものと云はなければならない。因て次には纖維素の主な特徴及び其特徴に相當する構造に就て一瞥したい。

(1) 纖維素の化學構造

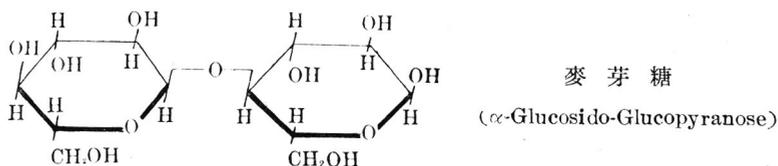
纖維素を酸で加水分解する時に葡萄糖となることは久しい前から知られてゐたが其葡萄糖がどんな具合に結合して纖維素を構成するかは最近まで明かでなかつた。然るに Franchimont 並に Skraup 等の研究に依て纖維素を酯化分解 (Acetolysis) に附すると二糖類なるセロビオースの誘導體が出来ることが分り、纖維素が葡萄糖に分解する中間階梯にセロビオースを生ずるものであり、更に分解が進むと葡萄糖となるのでなければならぬ。

一方葡萄糖の分子構造が明かになり之には旋光性の強い α 型と旋光性の弱い β 型のあることが明確にされ、セロビオースは次の構造を持つことが確定された。



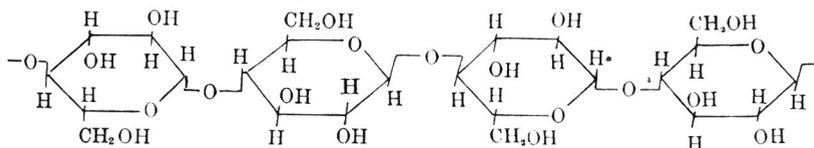
詰り β 型の葡萄糖がグルコシド型に酸素を介して結合してゐるのであり、グルコースの炭素原子に符號を附するならば左のグルコースの 1 の位置の炭素と左のグルコースの 4 の位地の炭素とが、酸素橋に依て結び付いてゐるのである。更に※なる符號を附したのは還元性の基であつて互變異性形になつてアルデヒド基として反應する。

セロビオースと同じ分子式を持つ麥芽糖は次の如く



α 型の葡萄糖が結合して出来てゐるのである。之等2つの二糖類の性質上の相違も斯る構造上の差に歸着するのである。

纖維素を特定の條件の下に分解する時にセロビオースが得られるのであつて一旦グルコースにまで分解してそれからセロビオースが出来る譯ではない。因で纖維素中には先づセロビオースが出来てゐるのであつて而も後者は2つのグルコースから成るのであるから總てのグルコースは同じ様な條件の下にあるものと考へられる。また Freudenberg によりトリメチル・グルコース無水物の研究があり、更に纖維素の分解物としてのセロトリオース、セロテトラオース、セロヘキサオース等が分離せられるに至つて纖維素の構造は次の如くであるとするが妥當だと云ふことになつた。

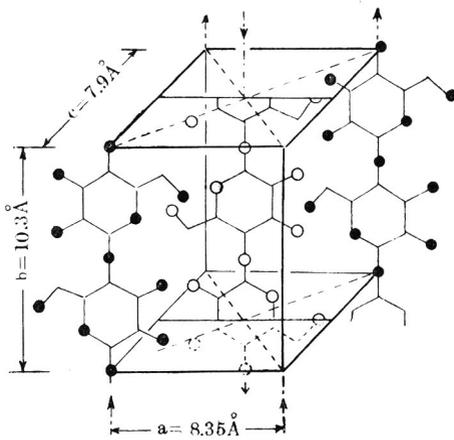


即ちグルコース殘基の1の位地の炭素原子が次のグルコース殘基の4の位置の炭素原子と酸素を介して結合して長い鎖状分子をなし何れのグルコース殘基も隣の夫れと丁度 180° 回轉させた位置を占めてゐる。従て加水分解に依て連絡の役目をなす酸素の處で鎖が切斷すると切れ方次第でグルコース、セロビオース、セロトリオース、セロテトラオース等の出来ることが説明される。更に此構造式を見ると何れのグルコース殘基に於ても夫々3ヶの OH 基が有つて2,3,6の位置の炭素原子に結合してゐる。之は纖維素に酸基又はアルキル基を誘導させる時に其等の結合する位置に相當するものである。例へば纖維素をメチル化してトリメチル纖維素を造り、次で加水分解すると2,3,6トリメチル・グルコースを生ずる事實は此構造式の確實性を示すものと云てよい。

(2) 結 晶 構 造

X線的方法による植物纖維の研究は纖維素の構造に重大なる結果を招致したのであつた。初めて纖維素をX線的方法に依て研究したのは本邦に於ける西川、小野兩氏であつた。氏等はX線圖より纖維素中には微細な結晶が纖維軸に平行に並列すると云ふ結論を得た(1913)。其後 Scherrer も亦 X線研究を行ひ1920年にX線圖を得た。また殆ど時を同じくして Herzog 及び Janeke はラミー、綿、木纖維等に就てX線研究を行ひ其等のX線圖は總て同一であることを認めた。更に其後 Po anyi, Sponsler, Dore, Meyer 及び Mark 等が此方面の研究に従事した。普通の分子の結晶に於ては結晶の單位胞は分子より大きい。此考へを纖維素に適用することに因て初期に於ては纖維素分子は小さな分子であると云ふ説が唱へられたが其後此考へが改められて纖維素の長い鎖状分子は結晶單位胞を貫いて存在すると考へられるやうになつた。現在 Meyer 等に依て模型化された纖維素の單位胞は第1圖に示したものである。圖中の圓及び黒圓は孰れも酸素原子を示す。

纖維素の長い分子は規則正しく平行に並列して結晶の單位胞を構成する。而も此結晶粒子は例へばラミーの場合には分子の長さの方向が纖維の長さの方向に平行であるやうな構造をなしてゐる。單位胞の四隅には4個のセロビオース殘基があり、中央にも1個の同様な殘基がある。四隅にある殘基は孰れも4個の單位胞中に跨



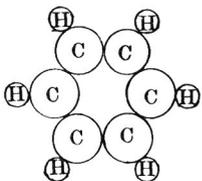
第1圖 天然纖維素の單位胞の圖解

つてゐるのであるから四隅には夫々 $\frac{1}{4}$ づゝの残基があることとなり、併せて1個のセロビオース残基となる。更に中央にある1個の残基と共に單位胞中には2個のセロビオース残基が存在することになる。猶第1圖に就て留意すべきは四隅の纖維素分子の鎖と中央のそれとは全く方向が反対である點である。例へば四隅の鎖に於てはグルコース残基の4の位置の炭素原子が上に1の位置の炭素原子が下にある様に鎖が並列してゐるとすれば中央の鎖は正に逆立ちしてゐることになる。

さて第1圖の如き構造を考へるに至つたのはX線的に得られた單位胞の**b**稜の長さ即ち結晶の纖維周期が次の如くして計算したセロビオース残基の長さと同じから外ならない。

ならない。

原子間の距離は同じ結合に於ては化合物が變つても一定であることが明かにされた。例へば相隣れる炭素原子間の距離 C—C は脂肪族に於ては 1.54 \AA 芳香族に於ては 1.39 \AA であつて大體 $1.4 \sim 1.5 \text{ \AA}$ である。炭素原子と酸素原子との間の距離はそれより僅に小ではあるが先づ 1.4 \AA に近い値である。原子が球形だとすれば斯る間隔から其半径を計算することが出来る。斯の如き方法で炭素原子の半径は 0.7 \AA であり、酸素原子のそれは幾分か小である。



第2圖 ベンゼー
ルの模型

は幾分か小である。

ベンゼール分子の模型は第2圖に示した様なもので、化學的方法に依てベンゼールの炭素原子は同一平面内にあり孰れも同じ條件にあることが明にされてゐる。詰り炭素原子は同一面の六角形の角にある譯である。

之と全く同様な基礎に立つてセロビオース残基の空間模型は第3圖の如きものであることが考へられる。空間模型が定まれば上述の原子間の距離の數値を利用してセロ

ビオース残基の長さが計算出来るのであつて、其値が 10.3 \AA となつた。而して此値が X 線的方法に依て定められた纖維周期と一致したのである。

かくセロビオース基が纖維の長さの方向に規則正しく連結した分子を考へると其分子構造は化學的方法に依て定められた分子構造と全く同一になる。

Meyer 及び Mark に依れば纖維素の結晶單位胞は第1圖に示した様に次の恒數を持つ。

$$\begin{aligned} a &= 8.3 \text{ \AA} \\ b &= 10.3 \text{ \AA} \\ c &= 7.9 \text{ \AA} \quad \beta = 84^\circ \end{aligned}$$

β は第1圖に示した角度である。而して結晶は單斜晶系に屬する。

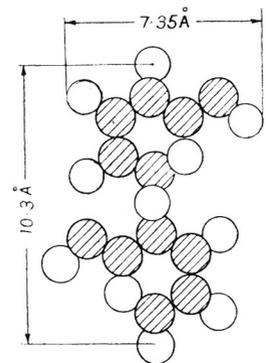
さて單位胞に2個のセロビオースがあるとすれば其分子量は

$$4 \times (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) = 648$$

であり、之を Avogadro 恒數で除すれば1個の粒子の重量が得られる。

$$648 / (6.07 \times 10^{23}) = 1.07 \times 10^{-21}$$

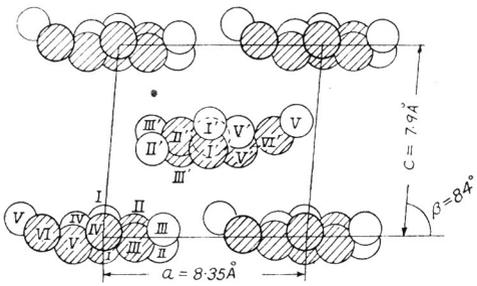
此粒子の容積が $a \times b \times c = 6.70 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ に近似的に等しいものとする。但し a, b, c は單位胞の稜の長さで



第3圖 セロビオース
残基の模型

ある。然る時は比重は

$$1.07 \times 10^{-21} / 6.70 \times 20^{-22} = 1.59$$



第 4 圖 單位胞の投影圖

となる。之が上の如き模型を前提として得た比重であつて實驗的に定められた纖維素の比重 1.56 に良く一致する。

第 1 圖に示した單位胞の模型を上から投影すれば第 4 圖が得られる。

(3) 高分子化合物としての纖維素

既述の如く纖維素の分子はグルコース殘基の多數が結び付いて鎖状分子を形成するのであるから、グルコース殘基の数が其分子を論ずるに當て重要であることは明かである。其数が幾個かと云ふことは簡單には答へられない。物質の分子量を測定する最も都合のよい方法は 溶液に於ける分子濃度を知るものであり、それには氷點降下、沸點上昇或は滲透壓を測定するにある。然るに纖維素の場合には斯る方法は有效な結果を與へない。尤も此様な實驗も纖維素分子が非常に大きいものであることを知るには役に立つ。分子中のグルコース殘基の数は大體 50 以上であることは確實であり、天然纖維中の變化を受けてゐない纖維素に於ては 500 よりも大であらう。従て纖維素は高分子物質に屬することは明かである。

高分子化合物は非常に多數の原子が主原子價力に依て結合して分子を形成する物質である。結合が主原子價によるや否やを決定するには化學的方法による。主原子價に因て結び付いてゐる分子は主原子價鎖 (Hauptvalenzkette) 或は巨大分子 (Makromolekül) と呼ばれてゐる。高分子物質は亦高重合體とも云はれる。後者は多數の分子或は分子基が結合して一つの化合物をなすものである。

主原子價鎖が出来る最も簡単な例はヴィニール化合物の重合である。例へばステイロールに於ては次の如く



ポリステイロールの巨大分子となる。此場合に於てはヴィニール基に於て結合が起るのである。之と同様にグルコース殘基は互に 1 の位置と 4 の位置で炭素が結合し水を生ずる縮合に依て纖維素鎖が出来るのである。然しながら未だ斯る方法で纖維素の合成を實現することは出来ない。

(4) 高分子の性質

高分子物質の特性を知る爲には分子中にある單位構成體の数のみが異なる物質を比較して見るのが便利である。低分子同族列の場合に於ては沸點や融點は鎖の長さの増すに従て上昇する。其理由は容易に了解することが出来る。液體中及び結晶中にある各分子は相互引力に依て關係的位地が保たれてゐる。結晶中に於ける配列及び液體中に於ける關係的位地を亂さんとするのは熱運動である。溫度が上るにつれて熱運動が次第に増加し最後には Kohäsionskraft に打勝つに至るであらう。若し之が結晶に起れば格子狀に配列せしめる凝聚力は弛緩されて個々の分子は互に滑り始めんとし結晶は溶融せんとする。更に溫度が上れば熱運動は益々劇しくなつて Kohäsionskraft は完全に打破されて分子は全く獨立的になり流れ出すやうになる。分子が關係的位置を變ずるに要する運動エネルギーは分子の大きさに關係はないが Kohäsion は同族列又は重合同族列に關する限り鎖の長さと共に増加する。分子に新しい基(重合同族列)に例を取れば 重合單位を指し、同族列に例を取れば次

ぎ次ぎに増加する原子團を指す)の増す毎に Molkohäsion に略一定の増加を來たすのであつて之は蒸發熱に依て測ることが出来る。分子が大きくなつた爲に蒸發熱が一定の値以上となると化合物を分解させずに蒸溜することが出来なくなる。

高重合體の特性には膨潤がある。膨潤とは純粋な重合體或は重合體を主成分とする物質が低分子物質を吸収する現象を云ふのであつてゴムがトルオールを吸収し、木材や纖維が水を吸収するが如きは其例である。一般に有機性天然重合體は著量の液體を吸収し而も固體としての凝聚性を失はない。纖維素プレパラートの如きは溶媒中にて完全なる分散状態に達する前に先づ膨潤を越すのが常である。またゲルは膨潤系とソルとの中間階梯にして固體の性質が液體の性質に次第に變化する場合の過渡的の系であつて溶媒が増すにつれて漸次液體に近づく。膨潤は亦容積の増加を伴ふ。

膨潤にはミセル間膨潤 (Intermicellar swelling) とミセル内膨潤 (Intramicellar swelling) とがある。前者に於ては液體がミセルの間に入り込むのであつてミセル内には變化がない、從て X 線圖に變化を生ずることはない。之に對してミセル内膨潤はミセルの内部に膨潤劑が喰ひ込んで主原子價鎖に溶媒和 (Solvation) が起るのであるからミセル間膨潤の場合と異りミセル内の凝聚力に弛緩を來たさしめるのであつて、之は X 線分析に因て認めることが出来る。紡織纖維に施すアルカリの膨潤作用の如きは後の場合に屬する。

高分子物質は溶解状態に於てコロイド溶液をなしてゐる。普通の定義に従へばコロイド溶液に於ける分散粒子の大きさは $1\sim 500\text{ m}\mu$ の範圍にあるものである。主原子價鎖の全長が時に $100\text{ m}\mu$ よりも大なることがある。巨大分子に屬せざる分子の平均直径は $1\text{ m}\mu$ より小なるものであるから斯る分子がコロイド状態となる爲には幾個かの分子がファンデルワールス力其他の作用に依て凝聚しなければならない。高分子化合物に於ては上記の如く單獨粒子にして既にコロイド状粒子をなすのであるから低分子化合物より成るコロイドと區別する爲に Standinger は分子コロイド、Wo. Ostwald はユーコロイド (Eucolloid) なる名稱を與へた。之を以て觀れば高分子化合物は分子状に分散しても既にコロイド溶液としての特性を有する譯である。

高分子物質の特性は溶液の濃度が小であつても其粘度は著しく高い。分子の大きさと粘度との關係は後に述べる。

(5) 平均鎖長の觀念

一般に同族列の高位のものゝ混合を各フラクションに分けることは可なり困難と云はなければならない。パラフィンの如き例に就て見れば明かである。混晶を作り得る傾向のあること及び沸點に著しき差がない爲に再結晶や蒸溜法を適用してフラクションに分けることは難事である。此困難は鎖の長さが増す程加重される。一般重合體の製造に於ては總ての場合に種々鎖の長さを異にする分子の混合體が得られるのであるから上記の如く鎖の長さによつて分けることが出来ない。また鎖の長さの相等しい分子より成る均一な物質を調製することも不可能であるから常に得られる物質は調製條件並に分別法の如何に因て多少共大さの異つた分子の混合してゐる重合同族體である。從て分子量や鎖の長さを論ずるに當ては平均分子量或は鎖の平均の長さを基礎として考へるより外に致し方はない、之に反して生活せる有機體は均一な重合體を造り得る能力がある。蛋白質、纖維素共に然りである。けれども纖維素を植物原料から抽出しやうとすると全く不可避なる主原子價の崩壊を惹起するので得られるものは大さの異なる分子の集團となる。因て決して嚴密な意味に於て均一な純粋な物質は得られないのである。

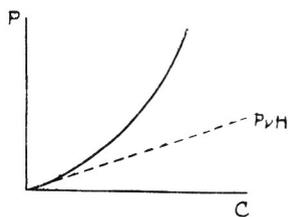
(6) 滲透壓及び沈降による纖維素の鎖の平均長の測定

高重合體に於ては分子濃度は比較的小であつても大きな分子量に相應して重量濃度は大である。重量濃度が高いと粘度が高くなり溶液の彈性も大きくなるため種々の物理化學的測定が困難になる。稀薄な溶液に於ては

氷點降下や沸點上昇が極めて僅少であるから其等を測定して分子量を決定することは難かしくなる。溶解状態に於て高重合物の分子濃度を知らんと欲すれば先づ第一に考へられるのは比較的鋭敏なる滲透壓を測定する方法に據るべきであらう。

纖維素は溶媒に其まゝ溶けない。溶かせば鎖の何處かに分解を起すことは免れない。従て天然纖維素の分子量は之を溶液状にして滲透壓を測定しても正しき分子量は得られない。纖維素のエステル及びエーテルは種々の溶媒に溶けるが然しエステル化或はエーテル化の際に矢張り鎖に分解が起ると考へられる。また纖維素は酸化銅アンモニア溶液に溶けて錯イオンを造る。此溶液から纖維素は見掛け上餘り變らないで再生せしめ得る。因て酸化銅アンモニア纖維素溶液につきて分子量測定法を適用して纖維素の分子量を決定する方法は嚴密な意味に於て正確なものではないにしても便宜的方法として用ひられてゐる。

約 30 年前 Duclaux 及び Wollman が初めて硝酸纖維素溶液の滲透壓を測定せんとする方法を研究したが極めて困難であつた。それに依れば滲透壓は van't Hoff の定律より期待し得るが如き濃度に比例するものでなく第 5 圖に示した様により急に上向きになることが示された。但し其圖に於て C は濃度、P は滲透壓、 P_{vH} は van't Hoff の定律を支持する滲透壓である。斯る性質は高重合物の溶液に於て見られる處であつて斯の如き abnormal なる滲透壓の性質は溶解せる分子と溶媒との結合に歸着するものと思はれる (Wo. Ostwald Kolloid-Z., 1929, 49, 60; Z. physik. Chem., 1931, A159, 375 参照)。即ち溶媒の 1 部分は溶媒和に依て其



第 5 圖 濃度と滲透壓の關係

自由を失ふ爲に實際の濃度は分析的に知られる濃度よりも大きいのである。斯る偏倚より脱却せしめんが爲には自由状態にある溶媒を出来るだけ多からしめなければならない。換言すれば可及的稀薄な溶液に就て實驗を行ふべきで非常に稀薄な溶液に於ては van't Hoff の定律が支持するものと假定される。

他方 Wo. Ostwald (Kolloid-Z., 1929, 49, 60; Z. physik. 1931 Chem., A159, 875) は滲透壓につきては次の關係のあることを指示した。

$$p = (RT/M)c + K \cdot c^n$$

但し p は滲透壓、 R は氣體恒數、 T は絶対温度、 c は重量濃度、 K は溶媒及び溶質に因て定まる恒數、 n は同様な第二の恒數である。此式は第二項が存する點に於て van't Hoff の定律と異なる。此式は實驗式として多くの場合に適合すると云ふ。Duclaux 及び Wollman が硝酸纖維素のアセトン溶液に就て得た測定値を利用して此式で分子量を計算したのに 41000 なる値が得られた。

Duclaux 及び Wollman は其後硝酸纖維素のアセトン溶液に水を加へて硝酸纖維素を分別析出せしめた。最初に沈澱する部分は纖維素の鎖の崩壊度は最も小さい筈である。斯くして得たる 3 種の分別試料の稀薄溶液に就て滲透壓を測定して分子量を求めたのに夫々 70000, 47000 及び 21000 なる値を得た。因て 1 分子のグルコース殘基の數は夫々 270, 180, 80 となる。

R. O. Herzog 及び W. Herz は醋酸纖維素を分別的に分ちたるものに就て滲透壓を測定して分子量を計算し次表の結果を得た。但し溶媒としてはメチル・グリコール・アセテートを用ひ測定は 53.3° で行つた。

此表から觀れば分子の大きなフラクシオン程濃度に左右せられる處が大きい。フラクシオンに分けない此試料の平均分子量は大體 50000 と云ふ處である。

強い遠心力の働く場に於ける沈降も亦粒子の大きさに對する測定法を與へる。此方法を利用し Stamm は Sve iberger の限外遠心機を用ひ酸化銅アンモニア溶液に於けるリンターの α 纖維素に關する研究を行つた。其結果から粒子の分子量として 55000 を得た。之を銅を含まない纖維素に換算すると約 40000 なる値となる。

第 1 表 醋酸纖維素の平均分子量

分別試料	濃 度 (%)				
	1	1/2	1/4	1/8	1/16
I	27000	29000	21000	30000	37000
II	46000	45000	32000	57000	—
III	51000	65000	58000	52000	—
IV	75000	68000	93000	110000	—
V	62000	72000	160000	142000	—

因にリンターは単一分散系 (Monodisperse system) を生成するが之に反して亜硫酸パルプは複分散系 (Polydisperse system) を生ずる。但し分散粒子が略く均一な大きさを有する時に単一分散系と云ひ、粒子の大きさが異なる場合に複分散系と云ふ。

Kramer 及び Lansing も亦限外遠心機を使用して酸化銅アンモニア溶液に於ける綿の分子量を求め 220000 を得た。此値は 1 個の分子に對するグルコース殘基の数は 1,300 に當る。更に崩壊せる纖維素及び再生せる纖維素の試料に就て分子量を測定した處分子中のグルコース殘基は夫々 900 若しくは 500 と云ふ値になつた。此値は前記 Stamm の得た數値に比すれば著しく大である。

因に限外遠心器による測定結果より分子量を計算するには次の式に因る。

$$M = \frac{2RT \ln c_2/c_1}{(1-Vd)\omega^2(x_2^2 - x_1^2)}$$

但し c_1 及び c_2 は夫々限外遠心機の回転軸より x_1 及び x_2 の距離に於ける濃度、 V は溶質の分比容 (Partial specific volume), d は溶媒の密度、 ω は角速度、 M は分子量である。

(7) 主原子價鎖の長さと粘度

高分子物質の溶液の粘度と分子の長さとの間に密接な關係のあることは久しき以前に知られてゐたのであつて殊に纖維素溶液の粘度の測定は既に實際家が纖維素分子の崩壊度を知る方法として利用して來た。粘度が大なれば其分子量も大であつて兩者に平行的關係のあることは逸早く Bilz (Ber. 1913, 46, 1532) に依て指摘され、Stobbe (Liebigs Ann. Chem. 1909, 371, 259) もステイロールの重合を粘度を測定することに依て追究した。また 1927 年以後 I. G. の中央研究所に於て纖維誘導體、ゴム及び他の高分子物質の粘度の系統的研究が爲され、纖維素やパルプの特性を酸化銅アンモニア溶液に於ける粘度に依て調べた。一方 Staudinger (Ber. 1926, 59, 3031; 1903, 63, 222 其他) も分子量と粘度との關係を研究して 1930 年に其結果を纏めた。無論それは實驗式の形で表はされたものである。即ち重合同族列の同濃度溶液の粘度 η_{sp} は分子量に比例すると云ふのであつて式で表はすと

$$\eta_{sp}/c = K_m M$$

今比粘度を η_{rel} 、溶液及び溶媒の粘度を夫々 η 及び η_0 で表はすと η_{sp} は次の如くなる。

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$$

詰り η_{sp} は溶媒に物質を溶かした爲に増加した比粘度である。次に c は濃度であつて溶液 1 l 中の重合基のモル數である。例へばポリステイロールに於てはステイロール殘基のモル數、纖維素の場合にはグルコース殘基のモル數である。 c の代りに溶液 1 l 中の溶質の濃度を g 數で表はしそれを c' とすれば

$$\eta_{sp}/c' = K_m P$$

である。但し P は重合度である。纖維素の場合にはグルコース残基の数である。 K_m は 1 系の重合同族列換言すれば重合度のみを異にする 1 系の化合物の一定濃度に就ては重合度に関係な恒数である。滲透壓を利用して分子量 M を求めて置けば η_{sp} を測定することに依て K_m の値が分る。既に K_m が分つてゐれば M 又は P は粘度の測定に依て求めることが出来る。因に粘度は總て極めて稀薄な溶液に於て測定しなければならない。

粘度の測定は滲透壓の測定よりも遙に簡單である。従て粘度法は大に人氣がある。次には Staudinger 及び Schulz の得た粘度法及び滲透壓法に依て得た分子量を示す。

纖維素の分子量

	分子量 (粘度法)	分子量 (滲透壓法)
リントー, 弱漂白	450000	443000
リントー, 強漂白	210000	176000
リントー, 強漂白	82000	82000
ヴィスコース人絹	59000	50100

次には Staudinger 及び Feuerstein の求めた重合度を示す。

纖維素の重合度

原料纖維	1 回の析出後	2 回の析出後
原料綿	2020	1760
リントー	1440	1340
ラミー	2660	1760
マルセル化ラミー	1600	—
バーデン産亞麻	2420	1820
獨逸産麻	2200	1890

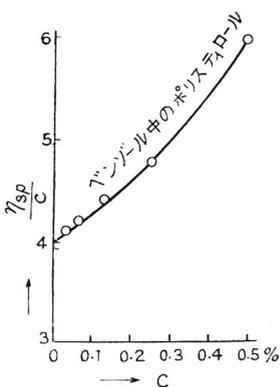
此重合度に 162 を乗ずれば分子量が得られる。天然纖維素の分子量を之から求めると凡そ 200000~400000 となり鎖の長さは 0.65~1.3 μ である。分子の直径と長さの比は 1:1000 である。また此表の如く溶解析出による重合度の減退は割合に小である。

木材の纖維素は其まゝでは溶け難い。因て ClO_2 で共存物質を除いて溶解性にして重合度を測定すれば凡そ 1500 なる値が得られる。

Meyer (Hochpolymere Chemie. Band. II, 1940, 22) に依れば Staudinger は 1 系の低分子物質の少數の例に就て K_m を求めて彼の式に依て高分子量物質にエキストラポレートし次には逆に粘度を測定して分子量を

計算してゐるが斯るエキストラポレーションは大膽に過ぎる。其後ポリステイロールの如きものに就て分子量の測定が行はれた結果に依れば Staudinger の得た分子量は眞の分子量とオーダーに於て一致するのみで多くは眞の分子量の 1/2 乃至 1/3 に過ぎないと。因て彼は文献に記載されてゐる Staudinger の分子量には不安があると云つてゐる。更に Meyer は次の如く述べてゐる。

Staudinger は稀薄な纖維素の酸化銅アンモニア溶液で粘度を測定すれば η_{sp}/c は一定であると云つてゐるが Kratky (Cellulosechemie, 1935, 16, 85) が重合體に就て極めて稀薄な溶液を用ひ實驗した處に依れば η_{sp}/c の値は一定ではない。また Danes (Kolloid-z, 1934, 68, 110) がポリステイロールに就き慎重に測定した粘度は第 6 圖の如くである。同様な曲線は纖維素エステルのアセトン溶液及び纖維素の酸化銅アンモニア溶液に就ても得られ



第 6 圖 c と η_{sp}/c との関係

てゐる。Staudinger の研究にゾル溶液の範圍で η_{sp}/c が一定だと述べられてゐるのは測定の不正確によるものではないか。寧ろ η_{sp}/c をは圖上で c が零なる處までエキストラポレートした値を以て其物質の特數と考へるが至當である。曲線を $c=0$ までエキストラポレートして求めた

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_{sp}}{c} \right]$$

を限界粘度と云ふ。但し c の濃度單位は $\text{g}/100 \text{ cm}^3$ で表はす。此限界粘度は Kraemer (Ind. Eng. Chem. 1938, 30, 1200) の Intrinsic viscosity の限界値

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_{rel}}{c} \right]$$

と一致する。枝を持たない均一な鎖状重合體に於ては限界粘度は確に鎖の長さの函數である。

重合體の混合に於ては滲透壓法に依て求めた平均分子量と粘度法に依て求めた平均分子量は一致しない。滲透壓法に依ると本質的に低分子部分に偏倚する値が得られるので平均分子量は少なきに偏するのであり、粘度法に據る値は高分子部分に偏する値である。例へば分子量 100 の分子が 10 個と分子量 1000 の分子が 5 個とより成るものありせば滲透壓法では分子量 400 となり粘度法では 851 なる値が得られる。従て同じ様な滲透壓的平均分子量を有するプレパラートも異つた限界粘度を持ち得るのであつて限界粘度と分子量との比即ち Staudinger の粘度式に於ける K_m 恒數は一定とならないのである。例へば硝酸纖維素の場合には 100% の偏倚を認めた (Meyer und Wolf, Kolloid-Z. 1939, 89, 194)。

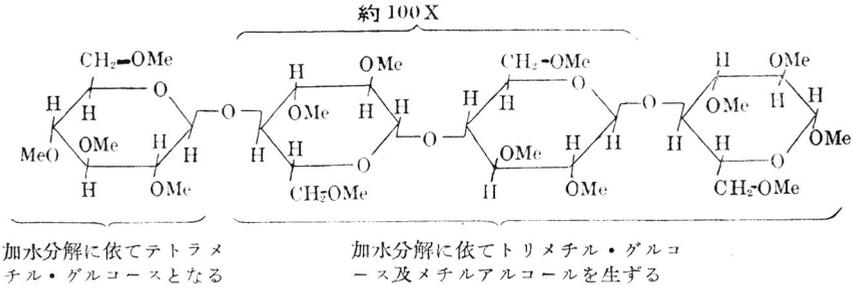
一般に粘度測定は分子量の非常に大きいことを知ることはなるが正確な分子量の測定法としては不適當である。尙ほ粘度の測定は側鎖を有せず且會合を起さぬ鎖状重合體に適用すべきであつて分子量の變化 (例へば鎖の崩壊或は重合による) を追究するには有效である。

(8) 鎖の長さの化學測定法

化學的方法に因て分子の大きさを知るの上記と全く異なる基礎の上に立つ方法であつて主原子價鎖の末端基が鎖の他の基と化學的に異なる點に重點を置くものである。纖維素及び纖維素誘導體に適用し得る方法には 2 の方法がある。

其中の一は一定條件の下に纖維素が次亜沃素酸鹽を消費する量即ち沃素價を測定するのである。纖維素の鎖の末端にはセロビオースの構造式にて述べた様に遊離のアルデヒド基を有するグルコース殘基があるので、之が次亜沃素酸鹽溶液に依て酸化されると云ふ假定の下に糖の定量同様の原理に従てするものである。之を纖維素に適用するに當つては試料を細かく粉末化して水中に分散せしめて反應せしめるものである。綿及びラミーに對しては分子量として 20000 から 30000 までの價が得られ、醋酸纖維素を鹼化せる纖維素試料に就ては上記より稍々小なる價が得られた (M. Bergmann 及び Machmer.)。此方法は餘り信用は出來ないやうに思はれる。何分にも此方法では重量的に極めて微量のものを定量しやうとするのであるから誤差の影響が決して少なくないのであつて遊離アルデヒド基の本當の價を知ることが出來ないであらう。殊に試薬の作用に因て新らしく還元基の生ずることを防ぎ得ないからである (Hess, Dziengel und Maas, Ber. 1930, 63, 1922)。加之不均質なる懸濁系の反應である爲に甚だ反應が不活潑であつて次亜沃素酸鹽の作用に長い時間を要すると云ふ缺點もある。

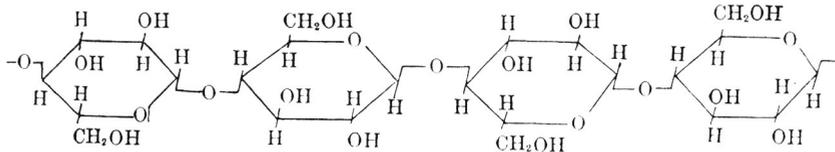
第二の化學的方法はメチル纖維素を完全に加水分解させて分解成生物を分析して鎖の長さを決定する方法である。メチル纖維素の構造は次の如きものであるから鎖の末端基のみテトラメチル・グルコースとなり他は 2, 3, 6 トリメチル・グルコースとなる筈である。但し Me はメチル基を示す。



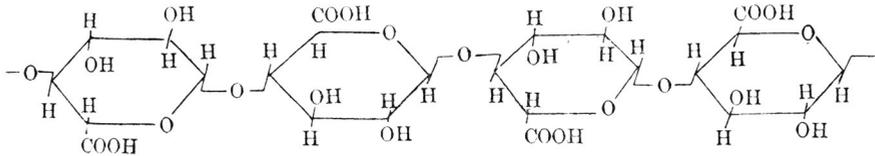
Haworth は加水分解させてテトラメチル・グルコースを定量したのに 0.6% の收率を得たのであつて、之より推算すれば鎖の長さはグルコース残基が 100 より小ならず又 200 より大ならずと云ふことになり分子量に換算すれば 20000~40000 となる。また Hess は充分注意して崩壊を來たさしめない様にしてメチル纖維素を造つて更に加水分解したのに定量可能なテトラメチル・グルコースを得るに至らなかつた。

(9) 理想的纖維素よりの偏倚

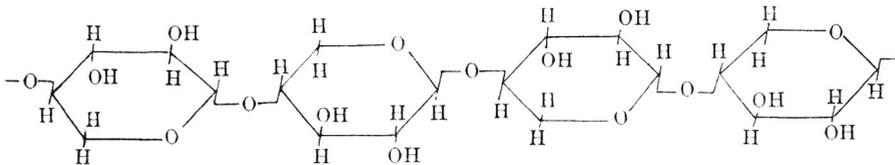
天然纖維素は例外なく常に夾雜物を伴ひ其構造は理想的纖維素の夫れとは異つてゐる。夾雜物として先づ指を屈すべきはリグニンであるが之は適當な試薬で除くことが出来る。之を除いた纖維素プレパラートは猶へミ纖維素就中キシランを含んでゐる。其外多くの纖維素プレパラート中にはポリグルクロン酸も檢出される。之等三者の構造を Meyer によりて比較すれば次の如くである。



纖維素



ポリグルクロン酸



キシラン

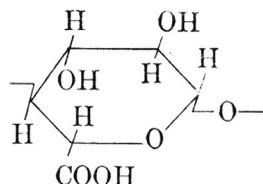
此構造が果して事實であるとすれば纖維素は酸化されてグルクロン酸となり後者が CO₂ を失つてキシランになることが分る。纖維素の共存物質としてポリグルクロン酸やキシランが存在するのは植物中に於て斯る變化の結果として含まれてゐるものであらう。

從て天然纖維素の鎖の中で少數のグルコース残基がグルクロン酸残基若しくはキシラン残基に變化して存し得るものであらうことは容易に想像出来るのである。詰り天然纖維素も常に理想的なセロビオースの鎖から成

るものとは限らないのである。

(10) 纖維素中のカルボキシル基

纖維素をば出来るだけ損はない様にして抽出しても Schmidt 等 (E. Schmidt, M. Hecker, W. Jandebaur und M. Atterer, Ber. 1934, **67**, 2037) の研究に見られる様にカルボキシル基が含まれてゐる。上述の説明に依てカルボキシル基を有するものとして問題となるのは



なる殘基であつて此基は纖維素の鎖の中に見られるのであるがミセル束の縁にのみ存するのであらう。また天然纖維素中にてカルボキシル基の1部分はエステル化されてゐる。

工業的製品なるパルプ中のカルボキシル基はアルカリ或はカルシウムに依て中和されてゐるのであるから、之が定量をなさんにはパルプを先づ稀薄鹽酸溶液で處理して注意して洗滌するか或は電解透析に依て精製しなければならない。Schmidtは遊離のカルボキシル基を稀薄なアルカリで電導度滴定を行つたのであるが外に濃醋酸カルシウム水溶液或は醋酸カリウム酒精溶液中の NaOH で滴定する方法も研究された。更に Neale (Nature 1935, **135**, 583; S. M. Neale and W. A. Stringfellow, Trans. Faraday Soc., 1937, **33**, 881) は中性の比較的濃い食鹽溶液から Na イオンを吸収せしめる方法に據つた。最後の方法が最良であるかに思はれる。

カルボキシル基は Na^+ 及び Ca^{++} イオンを吸着し、鹽の水溶液より陽イオンを奪取して自ら鹽を生じ、また鹽基性染料を固定し或は有機鹽基を吸着するが如き固有の性質の爲に微量ではあるが其存在が認められる。纖維素が電導度を有し又電氣的研究に於て纖維素が負の荷電を有すること及び纖維素フィルムが陽イオンを透過し得ること等の性質は總て纖維素の有するカルボキシル基に歸せしむべきで纖維素のアルコール性的水酸基に起因すとなすは誤りである。

纖維素中のカルボキシル基はプレパラートの調製法及び處理法に依て異なるのであるが Schmidt の研究によれば綿纖維素中には CO_2 として計算してカルボキシル基が 0.28% あると云ふ。此數値はグルコース殘基 100 に對してカルボキシル基 1 に相當する。即ち 100 個のグルコース殘基に對し 1 個のグルクロン酸殘基があることになる。

天然纖維素中 OH の基の少數は其まゝに存在しないで隣に並列してゐる鎖のカルボキシル基とエステル結合をなすつゝあるかに思はれる。少なくとも Karrer の實驗に依れば天然纖維素中の少數の OH 基はデメチル・サルフェートに依るメチル化に執拗に抵抗するのであつて此事實は上記のエステル結合を消極的に支持してゐるとも考へられる。

(11) 水和纖維素

溶液から纖維素を析出させるか或は天然纖維素の附加化合物例へばナトロン纖維素又はクネヒト化合物 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{HNO}_2$) から纖維素を再生させると鎖は天然纖維の空間格子を形成しないで變態を生ずるのであつて之に水和纖維素なる名前が與へられてゐる。マルセル化纖維素、ヴィスコス人絹の如きは何れも水和纖維素である。

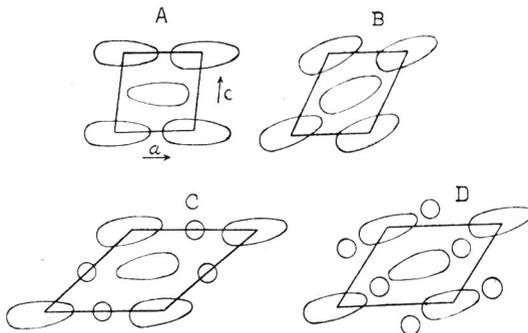
Andress 並に Burgeni 及び Kratky 更に Weissenberg 等に依て測定られた水和纖維素の單位體は單斜晶系で次の如き値を持つと云ふ。

$$a=8,14 \text{ \AA}, \quad b=10,30 \text{ \AA}, \quad c=9,14 \text{ \AA}, \quad \beta=62^\circ$$

水和纖維素の空間的基の配置は纖維素と同じである。

天然纖維素は水和纖維素からは直接には出來ない。然し水和纖維素をば $140^\circ\sim 300^\circ\text{C}$ の溫度でグリセリン又は水の中で加壓下で處理すれば天然纖維素に變化することが Meyer, 久保及び金丸氏等に依て見出された。蓋し斯る溫度に於ては天然纖維素は安定な形態であり水和纖維素は不安定な物であらう。同じ關係が室温に於ても存するや否やは未だ確實にされてゐないが次の事實から若干の暗示は得られる。ナトロン纖維素は冷温で水で分解すると水和纖維素となり、熱湯で分解すると水和纖維素と共に天然纖維素となる。因て纖維素誘導體からは先づ第一に不安定な水和纖維素となり、其が出來た瞬間に 100°C と云ふ溫度に出會ふと天然纖維素に轉移するのだと説明が出來ない譯ではない。水和纖維素が低温で極めて緩慢な速度で轉移する時は見掛け上殆ど轉移が中絶するのと變りはない。

纖維素の最初の分解物として水和纖維素を生ずると考へることは鎖の配置から 或は誘導體例へばナトロン纖維素 I 及びクネヒト化合物に於ける置換基の位置から妥當であらう。斯る化合物の空間格子を解析すれば鎖の間に試薬が這入るのであつて圖解すれば第 7 圖の如くである。但し A は天然纖維素, B は水和纖維素, C はナトロン纖維素 I, D はクネヒト化合物である。猶隨圓形を以て示したものはグルコース環, 圓は這込んだ指薬である (第 4 圖參照)。



第 7 圖 纖維素及誘導體の投影圖解

圖に示した圓は試薬の入る位置を示したものである。試薬が格子内に這入ることに依て鎖は a の方向に押し擴げられることになり、同時にグルコースのピラノース環の面は ab の面から若干回轉して向きを變ることとなり、且同時に β の角が小となり菱形となる。斯くしてナトロン纖維素は圖に示した様な配置を取る。ナトロン纖維素を水で分解して試薬を完全に取除くと押し擴げられた鎖は再び接近し來るが然し一旦押し擴げられた鎖は舊の位置に復歸しないでピラノース環の向きも依然として其まゝに残る。斯く試薬の一度這入つた孔は狭くなるにしても其跡を留めてゐる爲に水和

纖維素は天然纖維素に比べて吸濕性、染色性及び反應性が大きいのである。因に水和纖維素は櫻田氏が解説した如くナトロン纖維素 I のアルカリの入つた位置に H_2O が入つたものであらう。

天然纖維素を纖維素 I とし水和纖維素を纖維素 II とすれば此外に纖維素 III が見出されてゐる。後者はアンモニア纖維素 I を -20°C 以下で分解する時に得られるものである。櫻田氏に依れば更に纖維素 IV があると云ふ。之はアルカリ纖維素或は纖維狀の纖維素キサンテン酸ナトリウムを 200°C 以上の溫度でグリセリン中で分解すると得られるものだ云ふ。斯くの如く纖維素には數種の變態が見出されてゐるのである。

結 語

以上の如き構造を有する纖維素が如何にして吾人の眼に影ずる様な纖維に組立てられてゐるか云ふ問題については前に本誌第 17 號に述べて置いたから此處には觸れない。

化學的には $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ なる式を以て表はされると考へられた纖維素が探れば探る程愈々深くして猶多くの未知の問題が残されてゐるには驚くの外はない。化學者のメスが纖維素の本態に深くつき進んで行つたのは最近の 20~30 年間のことである。人智の進歩は瞬時も停止することなしとは言へ宇宙に存在する幾千幾萬の化合物中のたつた 1 つにしか過ぎぬ纖維素にして既に然りであるから物質の世界の廣くして深いのに唯々驚嘆するのみである。

[Abstracts From Original Papers]

[5] Studies on Gas Producer, I.

A Thermo-Chemical Equation of Semi-Water-Gas Reaction ; Equation Containing Correction Terms for Heat Recovered and Dissipated.

By Kenji Matsuda.

The chemical reactions predominating in the gas producer are usually given by the following equations: (1) $C + \frac{1}{2}O_2 = CO + 29 \text{ kcal}$; (2) $C + H_2O = CO + H_2 + 39 \text{ kcal}$. With a view to develop the direct applicability of these equations in the domain of engineering calculations an attempt was made to modify them by introducing some correction terms for the quantities of heat recovered from and carried away by the gas produced, and for the heat radiated from the outer surfaces of the producer. The equations presented below were derived under the assumption that the heat flowing out of the system was just counterbalanced in quantity by the heat put into it. In the derivation the influence of the point of chemical equilibrium and the reaction velocities was not taken into consideration. Accordingly, the effect of excess water vapour and excess air was also ignored.

Let x be the quantity of heat carried away by one gram-mol of hydrogen or carbon monoxide, y the degree of heat dissipation, that is, *that part of the heat of reaction which is carried away by the gas produced plus that radiated from the other surfaces of the producer, divided by the heat of reaction*; then the following relation will be obtained:

$$C + \frac{1}{2} \left\{ \frac{(39+2x)(29-x)+97xy}{(29-x)(68+x)+97xy} \right\} O_2 + \left\{ \frac{(29-x)^2}{(29-x)(68+x)+97xy} \right\} H_2O \\ = CO + \left\{ \frac{(29-x)}{(29-x)(68+x)+97xy} \right\} H_2 + \left[\frac{97x\{29-x+29y\}}{(29-x)(68+x)+97xy} \right] \text{kcal}$$

This relation may be considered to be a fundamental thermo-chemical equation for the operation of a gas producer, since it may be kept working in a stationary state if it is operated under the condition in which the above relation holds.

Further, let $a = \frac{1}{2} \left\{ \frac{(39+2x)(29-x)+97xy}{(68+x)(29-x)+97xy} \right\}$, $b = \frac{(29-x)^2}{(68+x)(29-x)+97xy}$,

$$q = \frac{97x(29-x+29y)}{(29-x)(68+x)+97xy}, \quad \alpha = \text{Molecular heat of carbon monoxide,}$$

$\beta = \text{Molecular heat of hydrogen, then the following relations will be obtained:}$

$$\text{Temperature of reaction, } t_F = \frac{q/y}{(\alpha \times 1) + (\beta \times b)},$$

$$\text{Temperature of issuing gas } t_G = \frac{q}{(\alpha \times 1) + (\beta \times b)},$$

Heat exchanged (kcal/l gram-atm of C), $q_R = q/y - q$, Composition of blown gas R_R ($H_2O:O_2$) = $b:a$, Volume of blown gas, $V_A = (O_2 \text{ l}/1 \text{ gram-atom C at } 0^\circ, 1 \text{ atm}) = 22.4 \times a$

$$\text{Composition of gas produced, } P_R(\text{CO}_2\%) = \frac{1}{1+b}; \quad P_R(\text{H}_2\%) = \frac{b}{1+b},$$

$$\text{Volume of gas produced, } V_P(l/1 \text{ gram-atom C at } 0^\circ, 1 \text{ atm}) = 22.4(1+b)$$

Based on the relations obtained, those for the case in which air is used as blown gas was computed, and a chart which is practically valuable for controlling gas producers was prepared.

Further, considerations on the limitation in the applicability of the thermo-chemical equation are given along with their interpretation. Various published data obtained by several authors were compared with the compositions of gas produced which were computed from the above relations and they were found to check well provided that the charge do not contain any appreciable amount of volatile matter as is the case with coke.

In conclusion, the thermo-chemical equation has been confirmed to be a valuable weapon in attacking certain problems involved in the studies on gas producers.

(Ōno Works for Chemical Machinery, Tokyo).

[6] Studies on the Oxidation of Mineral Lubricating Oils and the Properties of their Oxidation Products. Part One.

By Tsuneta Yamaguchi.

In the present investigation the author examined some basic points involved in the oxidation of market automobile oils and investigated the oxidized oils which would separate insoluble matter on treatment with organic solvents. The results obtained may be summarized as follows:

(1) The amounts of the insoluble matter produced on treatment with solvents vary considerably with the nature of solvents used. Among the solvents investigated petroleum ether gave a very large quantity of oxidation products. Benzene and carbon tetrachloride gave smaller amount of insoluble portions. In chloroform the oxidized oils were dissolved almost completely leaving an unestimable quantity of insoluble matter.

(2) As the oxidation of the automobile oils proceeds the portion insoluble in petroleum ether increases rapidly with the duration of oxidation, while that insoluble in benzene and carbon tetrachloride is much less in amount and increases gradually with the time of oxidation.

(3) In general the oils oxidized at higher temperatures contain a very large quantity of petroleum ether insoluble portion. But in the vicinity of 175° the effect of the temperature of oxidation is not so marked as expected.

(4) A variation in the velocity of air bubbled through the oil to be oxidized shows a smaller influence at higher velocities than at lower velocities.

(The Tokyo Municipal Laboratory of Technology)

[7] On the Acidity of Japanese Acid Clay (The 6th Report)

On the Variability of the Acidity of the Acid Clay and the Acidity of Artificial Silica Gel.

Ken-ichi Yamamoto.

From the previous reports it is considered that the acidity of Japanese acid clay is caused by a small quantity of reactive aluminium compound which is combined with the acid clay. In this paper the author has done various experiments in order to assume the solid phase or form of this aluminium compound. The results obtained are summarized briefly as follows.

(1) The acidity of the acid clay is reduced to neutral by successive treatments of the neutral salt solutions and this neutral clay or the natural non-acidic clay is dialysed completely in an electrical dialyser for the purpose of removing various electrolytes. On the other hand, neutral hydrous alumina gel is prepared cautiously from aluminium sulphate and ammonia and dialysed electrically in the same manner. This neutral alumina gel is mixed with the above-mentioned neutral clay and the mixture is treated with the neutral salt solution as the usual way. While, in this case, the filtrate is ascertained as acidic and aluminium ion is also contained in it.

(2) In the next place, silica gel is prepared artificially from sodium silicate and carbon dioxide gas or by electrical dialysis of sodium silicate solution, and silica gel is dialysed completely to remove all electrolytes. This silica gel is acidic towards indicators and when mixed with the neutral alumina gel and treated with the neutral salt solution, the filtrate is also acidic and aluminium ion is contained in it.

(3) From these results it has been considered that the acidity of Japanese acid clay is concerned with the reactive or relatively soluble aluminium compound such as hydrous alumina.

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

〔雜 報〕

昭和 16 年度 定期役員會

昭和 16 年 5 月 8 日午後 5 時半より大隈會館に於て昭和 16 年度定期役員會を開催す、出席役員氏名下記
の如し。

會 長	小 栗 捨 藏氏				
監 事	竹 内 榮 次氏				
評 議 員	富 井 六 造氏	武 富 昇氏	山 本 研 一氏	山 口 榮 一氏	
	秋 山 柱 一氏	宇 野 昌 平氏	石 川 平 七氏	村 井 資 長氏 (教室側)	
	岸 文 雄氏	高 木 外 次氏	福 島 信 之 助氏	宮 本 五 郎氏	
	栗 田 茂 晴氏	大 坪 義 夫氏	鹿 島 次 郎氏	水 谷 策 平氏	
	棚 橋 幹 一氏	百 武 寬氏	木 村 宗 成氏	(以上先輩)	
	栗 山 秀 彌氏	小 場 豐 次氏	山 田 啓氏	井 川 一 雄氏	
	伴 篤氏	小 野 千 冬氏	棚 橋 久 雄氏	上 田 隆 三氏	
	織 田 宗 光氏	石 川 正 男氏	甲 谷 孝 一氏	西 尾 一 氏	
	森 田 義 郎氏	佐 藤 達 朗氏	松 岡 弘 道氏	(以上學生側)	

- 議事 1. 昭和 15 年度會務報告の件
 1. 昭和 15 年度收支決算承認ノ件
 1. 昭和 16 年度豫算審議ノ件
 1. 會則變更ノ件
 1. 役員一部改選ノ件
 1. 小林先生御引退記念事業ノ件
 1. 其ノ他

經過 1. 小栗會長司會に始り審議に入る、秋山庶務委員より昭和 15 年度會務報告あり 2, 3 質疑ありし後一同承認す。尙ほ關西支部に關する經過説明あり。其の地域抱括範圍は當事者が適當に決定する事に一任す。
 2. 有志會員募集の狀況に就いての説明及び其の報告あり。
 3. 宇野編輯委員より昭和 15 年度會誌發行に關する件報告第 17 卷第 4 冊を紀元 2600 年紀念特輯號として發行す。最近當會誌の内容充實し斯界に認められるに至つた事の報告あり。
 4. 村井會計委員より昭和 15 年度收支決算報告あり昨年度は會務委員の努力により比較的會費の收支良好なる事に就き説明あり 2, 3 質疑應答後異議なく承認す。
 5. 村井委員より 16 年度豫算の提出及び説明あり 2, 3 質疑應答ありたる後滿場異議なく可決す。
 6. 「會則第五條四、評議員會長……各年度卒業生及び各年度學生中よりは次の如く會長之れを依囑す。其ノ任期ヲ貳ケ年トス……」以上の會則を會務の都合及び學生會員の期間等を考慮に入れ次の如く改變す。即ち「……其ノ任期ヲ參ケ年トス……云々」
 「第八條 正會員中學生ハ年額四圓其ノ他ハ年額金六圓ヲ又終身會費トシテ一時金六拾圓ヲ納付スルモノトス。」下記の如く改變「……又終身會費トシテ卒業後 10 年以上ノ者ハ一時金六拾圓其ノ他ノ者ハ一時金百圓ヲ納付スルモノトス」

以上滿場一致可決す。但し改案は即時有效なるものとす。

7. 前會長小林先生が此の度學校の方を御引退なされ名譽教授待遇を受けられる事になり其の御引退にあつたの記念事業に關し小栗會長より提案あり種々意見あり結局先生の御意向をも伺つて取り極める可く主役會に一任す。以上 9 時散會す。

昭和15年度會務報告 (庶務擔當事項)

1. 會 合

役 員 會		2 回	
新入會員歡迎會		1 回	
例 會		4 回	
第廿一回卒業生送別會		1 回	
(內 譯)	會 場	年 月 日	
役 員 會	大 隈 會 館	15, 5, 1	
新入生歡迎會	〃	15, 5, 11	
第 67 回 例 會	レインボーグレル	6, 5	堀内先生謝恩及高木先輩祝賀會
第 68 〃	〃	10, 8	山本忠興先生講演
第 69 〃	〃	11, 7	宇野先生御講演
第 70 〃	〃	15, 12, 6	兼坂常氏送別並びに石川先生歸還歡迎會
送 別 會	第 一 ホ テ ル	16, 2, 5	
臨 時 役 員 會	〃	16, 2, 5	

2. 會員增減

入 會	昭和十六年本大學理工學部應用化學科第一年入學者入會		
本 科 學 生	40 名	工 經 分 科 學 生	13 名
死 亡 會 員	白 須 登 氏	昭和十五年六月十二日	
	上 羽 平 八 郎 氏	昭和十五年七月二日	
	田 原 利 弘 氏	(學生) 同九月十日	
舊 講 師	近 藤 清 治 氏	小 室 靜 夫 氏	

3. 會 員 數	昭和十五年四月	增 加	死 亡	昭和十六年四月現在
講 師	31	—	—	31
舊 講 師	42	—	—	40
講 師 會 員	12	—	—	12
卒 業 生 會 員	456	36	2	490
學 生 會 員	132	53	1	148
有 志 會 員	3	48	—	51
合 計	603			701

4. 應召又は入營者氏名

石 田 資 郎 氏,	平 田 薰 氏 (10 回)	松 岡 健 一 氏 (11 回)
北 島 五 郎 氏 (13 回)	上 杉 欽 治 氏 (14 回)	山 科 義 彥 氏 (15 回)
本 間 一 雄 氏,	桑 原 幸 二 郎 氏,	久 我 克 巳 氏,
平 山 廉 吉 氏,	比 良 野 拓 夫 氏 (16 回)	今 村 竹 利 氏,
大 森 作 造 氏,	大 久 保 義 夫 氏,	片 桐 進 氏,
宗 方 千 里 氏,	日 下 部 勇 氏,	森 章 彥 氏 (17 回)
井 上 正 雄 氏,	熊 澤 千 代 彥 氏,	山 田 元 四 郎 氏,
三 橋 剛 氏,	設 樂 正 雄 氏,	東 海 林 正 雄 氏 (18 回)
石 本 經 治 氏,	入 江 卓 氏,	原 信 治 氏,
原 田 駿 一 氏,	橋 爪 惟 公 氏,	遠 山 正 三 氏,
大 原 正 雄 氏,	川 久 保 勇 雄 氏,	好 本 太 郎 氏,
吉 田 忠 夫 氏,	永 島 英 一 氏,	中 原 次 郎 氏,
中 山 總 一 郎 氏,	古 田 健 一 氏,	小 林 清 樹 氏,
佐 々 木 壘 夫 氏 (19 回)	板 倉 昇 氏,	稻 見 俊 輔 氏,

濱野裕氏,	部坂恒夫氏,	小沼英夫氏,
川崎博三氏,	横山佳雄氏,	吉川長太郎氏,
筒井傳氏,	中島忠國氏,	小坂直太郎氏,
三野廉藏氏,	京都純義氏,	清水昭一氏,
吉田龍郎氏,	村松林太郎氏 (20回)	

5. 歸還者

第一回 山澤松男氏	第四回 末松逸郎氏	第五回 渡邊治郎氏
第十三回 澤山源太郎氏	第十四回 米山忠氏	第十五回 谷内伊之助氏
白井泉氏		

6. 役員改選之件

1. 副會長，監事第十八回以前の卒業生役員及3年2年學生の役員は全部重任
2. 新評議員氏名

第19回	大友恒夫氏	山本研二郎氏		
第20回	大津榮輔氏	渡井榮一郎氏	江口文雄氏	
第21回	川端郁太郎氏	木村宗成氏	鈴木眞二氏	
第1學年	甲谷孝一氏	西尾一氏	森田義郎氏	佐藤達郎氏
	松岡弘道氏	以上		
3. 會務委員

庶務委員	山本研一氏	編輯委員	村井資長氏
會計委員	武富昇氏		

昭和15年度早稻田應用化學會賞

本年度早稻田應用化學會獎學賞受賞者は印藤英次郎氏に決定4月3日會長小栗先生より賞狀並びに時計を受與せられた。

昭和15年度通常會計支收決算書 (自昭和15年5月1日 至昭和16年4月30日)

(豫算額)	(收入之部)	(科 目)	(支出之部)	(豫算額)
	3535,30	前年度繰越金		
2087,30	2472,61	會 費		
	1998,61	卒業生及講師會員		
	438,00	學生會員		
	36,00	有志會員		
350,00	269,40	廣告料金		
	40,00	卒業生寄附 (20,21回)		
50,00	129,61	利 子		
	49,51	雜 收 入		
	32,61	會報分讓代金		
	16,90	別刷追加分代金		
		會報及名簿印刷費		
		43號 369,08		
		44號 424,97		
		45號 358,83	1604,48	1570,00
		46號 307,60		
		名簿 144,00		
		通 信 費	225,71	230,00

		會報及名簿發送費	123.84	
		例會其他通信費	93.71	
		振替手数料	8.16	
		集會費		
		役員會	47.80	
		歡迎會	47.50	
		送別會	75.50	
		例會	109.00	
		圖書費	151.79	150.00
		製本代	45.30	100.00
		理工學會費	20.00	20.00
		事務謝禮	25.00	20.00
		文具費及び雜費	19.76	20.00
		鴨內先生及び兼坂氏へ記念品	97.00	92.30
		香奠	15.00	
		翌年度繰越金	4012.59	
4287.30	6496.43	合計	6496.43	2487.30

特別會計收支決算書

特志寄附積立金之部

(收入)	(科目)	(支出)
2083.41	前年度繰越金	
87.44	豫金利子	
	應用化學會賞用時計三ヶ買入費	93.50
	翌年度繰越金	2077.35
2170.85	合計	2170.85

清洲商店寄附金之部

(收入)	(科目)	(支出)
500.00	寄附金	
	圖書買入れ費	154.05
	翌年度繰越金	345.95
500.00	合計	500.00

貸借對照表

(借方)	(科目)	(貸方)
	通常會計繰越金	4012.59
	特志寄附積立金	2077.35
	清洲商店寄附金	345.95
2077.35	定期預金	
2407.04	信託預金	
527.97	振替貯金	
872.38	郵便貯金(二口)	
551.15	現金	
6435.89	合計	6435.89

新入會員歡迎會記事

5月7日我々は希望に溢れた50有餘名の新入會員を迎へさゝやかながらも當應用化學科教室に於て例年の歡迎會の型式を改めて歡迎茶話會を開催致しました。庶務委員栗山君の開會の辭に始り同君の司會により會長小栗先生、副會長肝付先輩より御祝辭を兼ね有難き訓辭がありました、次いで新入會員の自己紹介應化志望の動機趣味の發表等あり2,3と各自自己紹介を行ひ諸先輩先生方の御話があり後秋山先生の閉會の辭あり和氣譚々の内に會を閉ぢました。出席者次の如し(順不同敬稱略)

小栗, 山本, 山口, 富井, 宇野, 秋山, 山内, 石川, 村井(教室側) 肝付兼英, 竹内榮次, 細田市郎,
木村宗成(以上先輩) 學生60名 以上

5月9日新入會員歡迎のため見學旅行を兼ね箱根強羅へ一泊の歡迎旅行を行ひました。見學先は「富士フィルム足柄工場」の豫定でしたが監督廳の不許可のため餘儀なく斷念致しました。9日午前中の授業を濟せた後午後零時半新宿發にて箱根強羅觀光旅館に投宿當夜歡迎晚餐會を行ひました。一同愉快に傑作續出裡に一夜を過し翌朝朝食後解散致しました。參加者山本先生, 山口先生, 秋山先生, 新入會員25名, 2年生21名, 3年生12名(以上小野記)

第21期卒業生就職先及住所

氏名	就職先	
市川義雄	商工省化學局	澁谷區青葉町20
印藤英次郎	海軍燃料廠	徳山市上本町4037 大塚方
苔米地和雄	大學院	荏原區中延町1102
貫名鍊太郎	日本電池株式會社	杉並區天沼1ノ213 鎌漣方
岡部辰之助	朝鮮皮革株式會社	京城府堂山町222 同社内
小野隆	海軍技術研究所	澁谷區幡ヶ谷本町2ノ202
鴛淵誠男	自營	澁谷區千駄ヶ谷5ノ903
川端郁太郎	海軍燃料廠	横濱市戸塚區笠間町小笹醫院方
金子忠夫	第二陸軍造兵廠	世田ヶ谷區船橋町144
神谷哲夫	朝鮮石油株式會社	元山府浦下洞14 同社内
横澤隆夫	明治製糖株式會社	臺南州曾文郡麻429 同社内
高橋昌典	日本樂器製造株式會社	濱松市廣澤町252 清瀧案内
竹川裕淑	北海道人造石油株式會社	大牟田市大正町 高田莊内
竹内孝	海軍火藥支廠	宮城縣柴田郡船岡村青柳旅館内
竹内賢三郎	ブリッジストンタイヤ株式會社	久米米市旭同社篠山寮
名和野龍雄	旭電化株式會社	小石川區高田老松町46 成田館
中島信行	滿洲航空機株式會社	新京特別市同社寫眞處
山岡恒一	滿洲電氣化學工業株式會社	新京特別市大街301 同社設立事務所内
山田保	日本油化學工業株式會社	横濱市鶴見區生麥町1983
前嶋庄司	國際電氣通信株式會社	赤坂區臺町31 永島正明方
近藤龍郎	三菱石炭油化學工業株式會社	樺太斗郡内幌同社内幌鑛業所氣付
香坂武	樺太人造石油株式會社内幌工業所	
澤田信六郎	東邊道開發株式會社	新京特別市大同大 東坂ビル
木村宗成	樺太人造石油株式會社	赤坂區青山高樹町14ノ2
南侃	日本輕金屬株式會社	清水市末弘町43 池上方

三宅正
 芝山正
 砂原章舜
 岩崎馨
 稻葉康夫
 伊藤正士
 柱登

日本石油株式會社
 日本石炭株式會社
 日本油脂株式會社
 小倉石油株式會社
 日本光學工業株式會社
 陸軍被服本廠
 商工省燃料研究所

澁谷區穩田 3 / 167
 淀橋區百人町 3 / 323
 仁川府同社內
 杉並區松ノ木町 1144
 世田ヶ谷區成城町 399
 浦和市本太 2231

工業經營分科 第4回卒業生就職先及住所

氏名
 武田貞觀
 長澤幾
 下村麟太郎
 鈴木眞二

就職先
 日本肥料統制株式會社
 石油共販株式會社
 北海道人造石油株式會社
 東京芝浦電氣株式會社マツダ支社

麻布區三軒家町 2
 麴町區六番町 5 / 1
 中野區江古田 4 / 2001
 小石川區西青柳町 12

新入會員

氏名
 阿久津兼二
 荒山寛
 石井欣二
 石川隆
 岩崎隆久
 植田吉一
 大饗茂
 甲谷孝一
 鹿島讓治
 香谷三郎
 後藤恭吉
 小森田藤夫
 佐藤達郎
 佐野一男
 澤井要
 鹽崎睦男
 鈴木久雄
 柴田嘉一郎
 鈴木亮一
 瀧本汪明
 田崎茂
 多田長定
 田中良
 中村敏夫
 西直義
 西尾一章
 二瓶章多
 荻原阿爾
 春海浩
 平野勝郎
 福島健重
 眞榮城守哲
 正田勸
 眞鍋眞之

住所
 目黒區自由ヶ丘 122
 澁谷區穩田 2 / 30
 杉並區西荻窪 1 / 85
 王子區稻付 5 / 980 沼田榮三方
 本郷區丸山新町 15
 川崎市渡田新町 1 / 324
 淀橋區戸塚町 1 / 471 市田方
 杉並區東荻町 63
 板橋區板橋町 3 / 474
 立川市壽町 2667
 大森區調布嶺町 1 / 469
 牛込區矢來町 149
 横濱市神奈川區平沼町 3 / 132
 淀橋區下落合 2 / 575
 淀橋區諏訪町 236 工藤方
 神奈川縣川崎市生田海外教育協會內
 麴町區麴町 5 / 6 / 2
 芝區二本榎町 23 木村一義方
 淀橋區戸塚 1 / 513 山水莊
 中野區小瀧町 9
 中野區上高田 1 / 271 關方
 牛込區戸山町 29 杉浦方
 淀橋區下落合 4 / 2250
 淀橋區諏訪町 212 鴻雲莊內
 中野區宮園通 1 / 27
 豐島區池袋 2 / 1125 保坂信治方
 足立區千住町 2 / 30 小澤兄旨方
 世田ヶ谷區世田ヶ谷 2 / 1990
 中野區鷺宮 5 / 55
 澁谷區代々木富ヶ谷町 1394
 世田ヶ谷區經堂町 293
 中野區上ノ原町 16 宮川方
 澁谷區宇田川町 14 浩々莊
 淀橋區戸塚町 3 / 865

原籍
 (栃木縣)
 (鳥取縣)
 (東京府)
 (栃木縣)
 (東京府)
 (神奈川縣)
 (岡山縣)
 (東京府)
 (東京府)
 (奈良縣)
 (福岡縣)
 (熊本縣)
 (神奈川縣)
 (三重縣)
 (神奈川縣)
 (米國ワシントン洲)
 (東京府)
 (愛知縣)
 (東京府)
 (東京府)
 (京都府)
 (京都府)
 (鳥取縣)
 (香川縣)
 (東京府)
 (京都府)
 (京都府)
 (福島縣)
 (東京府)
 (兵庫縣)
 (東京府)
 (沖繩縣)
 (布哇島)
 (愛媛縣)

丸田芳樹	牛込區若松町 72	荒川方	(兵 庫 縣)
成專二	本郷區駒込林町 238		(東 京 府)
森田義郎	川崎市木月 2 / 688		(群 馬 縣)
吉田忍	赤坂區青山北町 1 / 8		(東 京 府)
吉山正義	大森區雪ヶ谷 771		(山 口 縣)
吉田元徳	牛込區筑土八幡町 20		(東 京 府)
大塚克己	澁谷區千駄ヶ谷 4 / 686		(鹿 兒 島 縣)
遠藤隆也	赤坂區中ノ町 21		(東 京 府)
酒井義高	神田區神保町 1 / 59		(東 京 府)
佐藤憲雄	世田谷區上馬 1 / 444		(東 京 府)
杉崎秀吉	芝區白金三光町 486		(東 京 府)
高橋勤	牛込區原町 3 / 68		(香 川 縣)
遠山雄一	小石川區雜司ヶ谷町 11		(福 島 縣)
東濱義男	城東區龜戸町 2 / 7		(大 分 縣)
仁賀保成之	蒲田區仲蒲田 3 / 9		(東 京 府)
野口義一	豊島區巢鴨 6 / 303		(東 京 府)
林清七郎	中野區打越町 6 信濃寮		(長 野 縣)
松岡巖	杉並區阿佐ヶ谷 6 / 224		(宮 城 縣)
松岡弘道	王子區中十條 1 / 1		(東 京 府)

以上 53 名

會 員 異 動

第 4 回	小林潤弋	柳泉炭鑛々業所	江蘇省銅山縣柳泉站同所内
第 6 回	烏居敬文		東京市澁谷區穩田町青山アパート 8 / 108
第 7 回	福島信之助		東京市世田ヶ谷區下代田町 273
第 13 回	宇野澤順平		東京市大森區雪ヶ谷町 637
第 11 回	後藤勝三	太陽石油株式會社	愛媛縣越智郡龜岡村同社々宅
第 17 回	今村竹利	東京第二陸軍造兵廠監督課	東京市板橋區板橋町
第 20 回	長谷川昌之	滿洲輕金屬株式會社研究部	撫順市山本町同社内
工經第 1 回	小倉忠彦		東京市芝區白金三光町 276
工經第 3 回	秋山悌四郎	旭電化工業株式會社	臺灣高尾市前鎮 127

寄 贈 圖 書

合成ゴム文獻集	壹 冊	神 原 周氏
オキシソによる金屬分析法	壹冊(宇野昌平譯)	宇 野 昌 平氏
Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry.		fourth edition
Vol. I~IV	四 冊	鴻 田 道 治氏
滿洲產物分析試驗表(第 8 版)	壹 冊	滿鐵東京支社調査室資料系

(禁無斷轉載)

昭和 16 年 9 月 25 日 印 刷
 昭和 16 年 9 月 30 日 發 行

編 輯 兼 早稻田大學理工學部 宇 野 昌 平 男
 發 行 人 應 用 化 學 科 内 武 井 宗 平
 印 刷 者 東京市神田區美土代町 16 嶋 誠
 印 刷 所 東京市神田區美土代町 16 三 秀 舎
 發 行 所 東京市澁谷區早稻田大學 早稻田應用化學會
 理工學部應用化學教室内

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

本誌廣告扱所 東京市神田區錦町 1 の 6 富 源 社 電話神田(25)2774 番
 廣 告 料 半頁 金貳拾圓以上(寫眞版, 凸版, 木版等は實費申受く)

營業種目

化學機械

油脂工業

鑛山用諸機械

コンプレッサー

真空ポンプ

ポンプ一式

(各種専門製作)

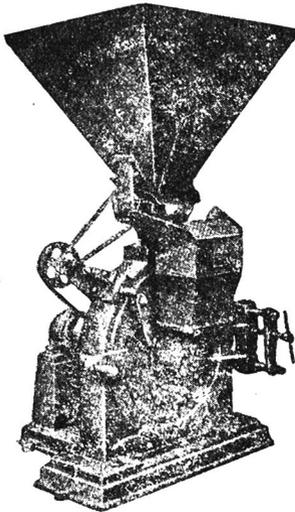
丸山機械工作所

丸山好次郎

東京市城東區龜戸町五ノ二二八

電話 墨田 (74) 五六八八番

四號粉砕機 (十五馬力)



特許實用新案

マキノ式粉砕機

並に

空氣分離裝置

用途廣汎

礦鑛石・燃料・藥品

食料品・飼料・肥料

蕙能槓野式粉砕機



最古、歴史最新、機構

槓野鐵工所

槓野義一郎

東京市本所區錦糸町一丁目八番地

電話 本所 (73) 三四七三・九七五二番

振替口座東京三七〇三八番