

早稻田應用化學會報

第18卷 第4冊 昭和17年2月發行 第49號

報 文

- [11] 小林久平・石川平七・磯田忠雄：酸性白土及コロイド壤土の中性鹽接觸
分解結果による生成鹽酸に就て…………… 1
- [12] 松田健治・管 誠：瓦斯發生爐の研究
第2報 發生瓦斯組成の平衡關係を導入した熱化學式の作成合成水性
瓦斯連續發生反應に就て…………… 7

講 義

- [5] 小栗捨藏：ゴム並に類似性質を有する人造物に就て…………… 17

資 料

- [1] 秋山桂一：朝鮮“聲山蠟石”產地視察報告…………… 28

Abstracts of Original Papers

- [11] K. Kobayashi, H. Ishikawa and T. Isoda : On the Hydrochloric Acid-
Produced by the Catalytic Decomposition of the Common Salts with
Japanese Acid Clay and Japanese Colloid Earth under Existence of
Steam…………… 35

雜 報

早 稻 田 應 用 化 學 會

東京市・淀橋區・早稻田大學理工學部應用化學科教室內(電話牛込(34) 513—517)

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

製鉄・鑛山化学艦船用加熱装置ユニタム

發生爐用瓦斯バーナー

並各種燃燒裝置

勤務先御記入の方へ

カタログ…進呈

工業窯爐

東京高熱工業株式會社

本社・營業所 東京市日本橋區茅場町 日本信託銀行ビル四階 (電話茅場町 (66) 4328 番)
大阪出張所 大阪市北區濱通堂ビル七一七號 長澤商店内 (電話專用北 (36) 5660 番)
代理店 大倉商事株式會社

A・Pグリーン東洋總代理店

重クロム酸カリ	過マンガン酸カリ	亞	鉛	ク	ロ	ム	鐵
重クロム酸ソーダ	スパークリングサンド	黃	磷	硅	素		鐵
無水クロム酸	(硬水軟化劑)	赤	磷	硫	化	亞	鉛
酸化クロム	苛性カリ	硫	化	磷	光	明	丹
クロム明礬	硫酸アルミニウム	磷	鐵	鐵	リ	サ	チ
珪酸カリ	無水精製硫酸ソーダ	磷	化	石	灰	バ	リ
珪酸ソーダ	はやかため液	磷	酸	酸	硝	酸	カ
珪酸ソーダTR	(セメント用)	磷	華	各	種	沃	度
珪酸ソーダTT	セイレン防水液	亞	鉛	各	種	及	沃
珪酸ソーダTT	(セメント用)	リ	ト	各	種	化	合
メタ珪酸ソーダ	硫酸	リ	ト	各	種	妻	木
次亜磷酸石灰	グリセロ磷酸石灰	青				式	ワ
	群					ノ	ス
						各	種



營業所 東京市本郷區駒込東片町一五七番地 電話小石川 (85) 代表1135番

日本製煉株式會社

本社工場 東京市江戸川區小松川一ノ一 電話 城東 (68) 668・669・696・697
第二工場 東京市江戸川區小松川一ノ三 龜戸工場 東京市城東區龜戸町九ノ二〇〇
電話城東 (68) 735 番 電話城東 (68) 1118・1119 番
大阪工場 大阪市大正區泉尾濱通三ノ七 郡山工場 福島縣郡山市高南
電話泉尾 2231・2185 番 電話郡山 173・868 番

早 稻 田 應 用 化 學 會 報

第 18 卷 第 4 冊 昭和 17 年 2 月 第 49 號

〔報 文〕

(早稻田大學理工學部應用化學科教室) (昭和 16 年 9 月 20 日受理)

〔II〕 酸性白土及コロイド壤土の中性鹽接觸分解
結果による生成鹽酸に就て

小林 久 平・石 川 平 七・磯 田 忠 雄

緒言, 酸性白土類に中性鹽例へば NaCl 又は KCl 等を添加し之を乾溜する時は此處に鹽酸が生成する現象は久しく著者等の屢々認めた所である; 又陶土類或はボーキサイト類の如き其組成中に Al_2O_3 を豊富に含有するものに NaCl を添加し之を水蒸氣の存在下に處理する時は同じく鹽酸を生成し残留物中にアルミン酸ソーダを生成することも古く佛國特許並に本邦の特許に屢々見られたのであつた。併し是等酸性白土屬粘土其他類似礦物類の中性鹽に對する接觸的分解反應に關しては殆んど定量的の報告がなかつたのである。今同著者等は主として酸性白土其他の各種接觸作用と此中性鹽の接觸分解作用との關係を檢討する目的で高温水蒸氣の存在下に此種の接觸分解反應を廣く探究し中性鹽特に NaCl に對する各種接觸劑の分解作用を確め, 又各種反應條件と分解率並に人工的に處理された各種接觸劑と分解率との關係等より夫等の分解機構を確め之を報告したのであつた, (工化, 昭和 16 年 3 月(第 1 報), 6 月(第 2 報), 7 月(第 3 報), 8 月(第 4 報第 5 報))

而して是等の實驗結果より見るに NaCl の分解率が豫想外に大なるを認めたので此處に是等反應の一つの應用として一方の反應生成物である鹽酸の工業的製造實驗を試みたのである。即ち酸性白土と工業鹽との緊密な混合物を成型し, 之を電氣爐中の磁製反應管中に置き水蒸氣の存在下に高温で反應せしめた時生成さる HCl 收量及生成鹽酸の濃度並に純度等に関し實驗した所を報告する次第である。

1. 供 試 料 及 其 調 製 方 法

實驗に使用した接觸劑は糸魚川酸性白土及コロイド壤土各一種で前者は市販品後者は一名鹿沼土と稱されて居るもので赤色, Al_2O_3 分約 40%, Fe_2O_3 約 10%, SiO_2 約 50% 程度の組成を有する

第 1 表

試料	水分(130°C乾燥)		乾燥無水物の組成 % (130°C 乾燥)					不溶解殘滓%
	%	NaCl%	CaO%	MgO%	R ₂ O ₃ %	SO ₃ %		
長蘆鹽	2.87	97.51	0.54	0.67	0.14	0.88	0.76	
米國鹽	0.11	99.96	0.12	0.10	痕跡	0.15	痕跡	

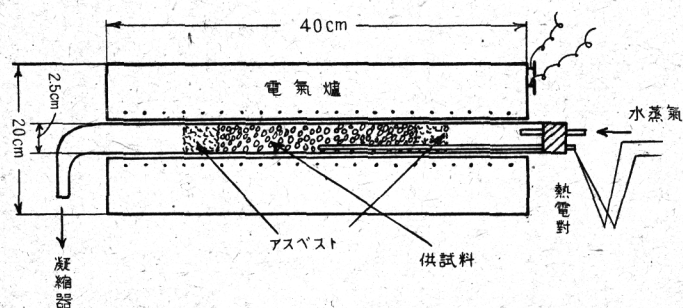
ものである。又中性鹽は凡て工業鹽で比較的純度の高い米鹽と然らざる長蘆鹽とであつて全 Cl^- 全 SO_4^{2-} 及其他の不純物の所含量は第1表の如くである。

但し此 NaCl は $\text{N}/10$ AgNO_3 滴定法によつて求めた全 Cl^- が全部 NaCl となつて居ると假定して表示したのである。尙此種接觸反應に於ては CaCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 , 又は MgCl_2 等は NaCl より更に一層分解され易く従つて是等アルカリ土類金屬以上重金屬の鹽化物は定量的に完全に分解されるのである。其他の分析は常法の如く操作したのである。

工業鹽は室温固形物として 20% の溶液を調製し此液 250 cc に豫め 105°C に乾燥した接觸劑粉末 100 g を徐々に添加し攪拌し湯浴上にて蒸發乾固す。次に少量の水を添加し充分捏和した後直徑 4 mm の硝子管に詰め少しく加壓した後一方を壓し他方より壓出せしめ之を約 4 mm に切断し直徑 4 mm 高さ 4 mm の圓筒狀に成型し之を 105°C の恒温槽中にて再び乾燥す。此様にして得たる供試料は質相當硬く衝撃力大なり、即ち工業鹽の室温固形物として酸性白土に對し約 50% の混合割合である。最後に此成型物を全部秤量したる後次の實驗裝置に於て示す如き磁製反應管に詰め殘部を再び秤量して供試物の重量を算出し又供試料中の全 Cl^- の重量を計算す。

2. 實驗裝置及操作法

實驗裝置は前掲工化雜誌記載の如く電氣爐中に横置された磁製反應管中に前記試料 50~100 g を採り一方より水蒸氣を導入し湯浴上に電氣爐の温度を高め $700\sim 800^\circ\text{C}$ に至れば水蒸氣の通過速度を一定 (20 g/h) とし又電氣爐の温度も出來得る限り一定として操作を開始するのである。此際反應管を加熱する電氣爐の温度調節は變壓器と抵抗とで加減し精度は $\pm 5^\circ\text{C}$ 位に保つた。又水蒸氣發生裝置の電氣恒温槽はバイ・メタル調節器付であつて之を 140°C に保てば 20 g/h の水蒸氣通過速度が得られる、其加熱温度の精度は $\pm 22^\circ\text{C}$ である。第1圖に示す如く磁製反應管中に詰められた供試料は半径 1.3 cm 高さ 20~25 cm の圓筒に相當する體積を持つて居るから水蒸氣通過の空間速度は約 500 の程度となる。此様にして反應した鹽酸は過剰に存在する水蒸氣と共に凝縮器に入り冷却凝縮されて受器に入る、受器は更に吸收罐に接続され最後は吸引ポンプに接続す。電氣爐中



第 1 圖

として表示す。

反應管の位置及反應管内供試料の位置は第1圖の如くである。

斯くして得られた凝縮液は吸收液と共に $\text{N}/2$ NaOH を以て滴定され生成 HCl の重量を算出すると共に供試料中の全 Cl^- より生成さる理論 HCl 量に對する百分率を求め之を分解率

3. 實驗結果

以上 1~2 の實驗條件を以て順次水蒸氣通過量 20 cc 毎に $\text{N}/2$ NaOH を以て滴定し HCl 生成

量を測定し此結果より通過水蒸氣量と HCl 生成量合計又は前記理論 HCl 生成量に對する百分率を求む。又一方生成鹽酸の濃度を求め之を表示すれば第 1 表の如くである。

第 2 表

(1) 糸魚川白土に米國鹽を添加せる場合

供試料, 糸魚川白土, 市販品 57.52 g

米 國 鹽 28.76 g

理論鹽化水素生成量 17.94 g

反 應 溫 度	水蒸氣通過量	N/2 NaOH	生成 HCl 量	鹽 酸 濃 度	鹽 酸 累 計	理論 HCl に對する生成 HCl の割合計%
°C	cc	滴定量 cc	g	規 定 濃 度	規 定 濃 度	
700	20	128.81	2.351	3.22	3.22	13.1
"	"	60.71	1.108	1.52	2.37	19.3
"	"	63.85	1.165	1.60	2.11	25.8
"	"	47.54	0.868	1.19	1.88	30.6
"	"	21.61	0.394	0.54	1.61	32.8
"	"	37.52	0.685	0.94	1.50	36.6
"	"	32.61	0.595	0.82	1.40	40.0
"	"	29.47	0.538	0.74	1.32	42.9
"	"	31.43	0.574	0.79	1.26	46.1
"	"	27.90	0.509	0.70	1.21	49.0
"	"	30.65	0.559	0.77	1.17	52.1
"	"	28.10	0.513	0.70	1.13	55.0
"	"	27.31	0.498	0.68	1.09	57.8
"	"	20.63	0.377	0.52	1.05	59.8
"	"	16.70	0.305	0.42	1.01	61.5
800	"	14.34	0.262	0.36	0.97	63.0

(2) 鹿沼土に長蘆鹽を添加せる場合

供試料, 鹿 沼 土 21 g

長 蘆 鹽 10.26 g

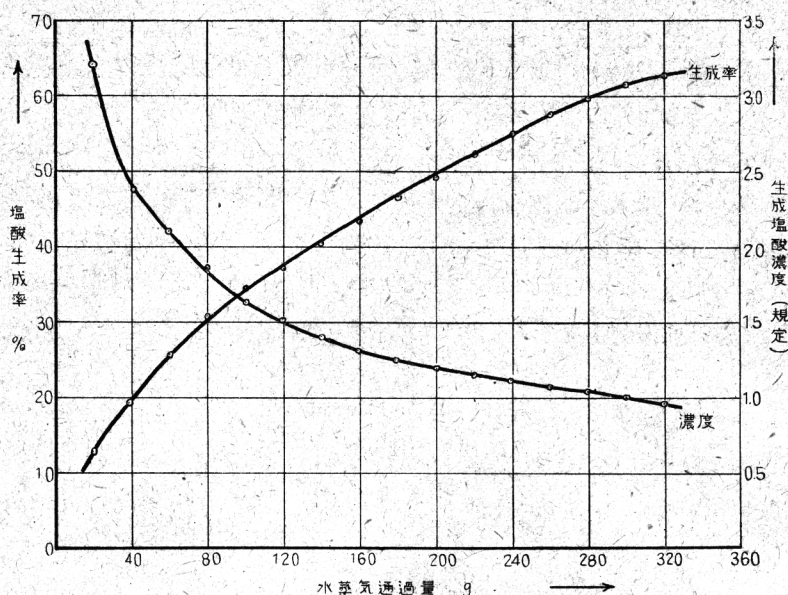
理論鹽化水素生成量 6.24 g

反 應 溫 度	水蒸氣通過量	N/2 NaOH	生成 HCl 量	鹽 酸 濃 度	鹽 酸 累 計	理論 HCl に對する生成 HCl の割合計%
°C	cc	滴定量 cc	g	規 定 濃 度	規 定 濃 度	
800	10	80.55	1.470	4.03	4.03	23.6
"	10	22.99	0.420	1.15	2.59	30.3
"	10	19.84	0.362	0.99	2.06	36.1
"	10	18.66	0.341	0.93	1.78	41.6
"	10	8.84	0.161	0.44	1.51	44.1

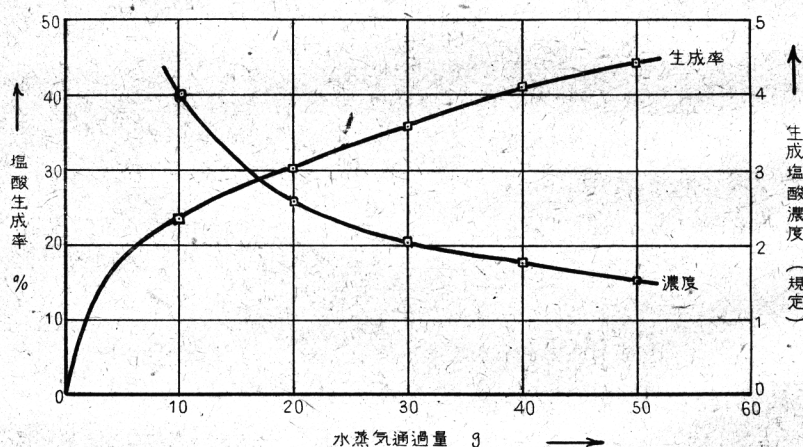
以上の結果を圖示すれば夫々第 2 及第 3 圖の如くである。

4. 生成鹽酸の純度

3 によつて得られた HCl 溶液は凡て無色透明僅かに土臭を有する液である。前記の如く此實驗條件では酸性白土の場合白土に對し約 0.5 倍の工業鹽を添加し之を處理すれば HCl の約 1N 溶液を理論量に對し 63% の收率を以て收得することが出来ることを認めたので此様な工業鹽添加量の供試料で同一實驗條件で實驗を行つた時生成された鹽酸の品質及純度に関し實驗したので次に報告



第 2 圖



第 3 圖

する次第である。

即ち糸魚川白土市販品 30g に對し長蘆鹽 15g を前記の如く溶液の状態で添加し之に前同一條件の處理を施して 120cc の HCl 溶液を收得す。此溶液は比重 1.02 の無色透明溶液で、此液 10cc を蒸發皿上に取り湯浴上に蒸發乾涸したるに殘渣を認めず。又 N/2 NaOH を以て滴定したるに 1.05N に相當する HCl 溶液なるを認めた。

次に此液に對し日本藥局法稀鹽酸の試験法を適用し各砒素、遊離鹽素、硫酸根又は亞硫酸根及び鐵イオン等を検討したのである。

(1) 砒素の檢出は本製品 5cc に約 10% SnCl_2 の鹽酸溶液 15cc を添加し之を 1 時間放置するも暗色又は變色せず無色透明なり。従つて此試験には合格である。

(2) 遊離鹽素の檢出は本製品 5cc を稀アンモニア溶液にて中和した後ヨード亞鉛澱粉溶液 5cc を添加し密封暗所に一夜放置せるも變化なし。従つて此試験にも合格である。

(3) 硫酸根及亞硫酸根の檢出中前者は本製品 1cc を約 10 倍に稀釋し之に約 1 規定の硝酸バリウム 10cc を添加し放置するも白濁を生ずることなし。後者は本製品 5cc に沃度溶液 2~3 滴を添加し少しく加温した後同様硝酸バリウム 10cc を添加し放置するに僅かに白濁を生ず。

従つて硫酸根はないが亞硫酸根は多少含有するものと考へらる、是は白土中に夾雜する硫化物より來たるものと推定されるので此の亞硫酸を除去するには原料白土中に硫化物の少ないものを選択することが肝要であると思はれる。

(4) 鐵イオンの檢出は本製品 5cc に 5cc の蒸溜水を添加し之に約 3% 黃血鹽溶液 2cc を添加し放置せるに直ちに青色を呈せざるも之を一夜放置する時は淡青藍色を呈す。

従つて此試験には合格であるが多少の鐵イオンの夾雜はあるものと考へられる。

以上を要するに日本藥局方に基づく試験法には略々合格であるが尙亞硫酸と鐵の混入原因を探究して原料の選擇と操作法を適當ならしむることが肝要であると思ふ。

5. 實驗結果に對する考察

比較的簡単な實驗裝置に於て實驗したのであるが前記の如く最初に得られた鹽酸の濃度は酸性白土の場合は 3.22 規定、コロイド壤土の場合は 4.03 規定であつたが次第に水蒸氣の通過を繼續すると其濃度は低下し理論分解量に對する割合夫々 63% 及 44% 迄迄反應が進行すると其全溶液の濃度は夫々 0.97 規定及 1.51 規定の程度となるのである。勿論此理論分解割合の程度は接觸劑に對する NaCl の添加量を更に減少することによつて 100% 近く迄殆んど完全に NaCl が分解する迄反應せしめ而かも比較的濃度を減少せざる様操作することも可能である。是等の濃度漸減の現象は此様な反應には當然起る事柄であつて分解生成物たる NaOH は接觸劑と作用し又は其粒子表面を被覆して水蒸氣の滲透を妨害するのである。従つて添加した NaCl を完全に分解し而かも最も濃度の高い鹽酸を得るには接觸劑に對し添加される NaCl 量に最適量が存在する譯である。尙此點に關しては更に實驗裝置就中反應管の直徑及び長さ並に熱傳導度、過熱蒸氣發生裝置等が影響を及ぼし、又操作法例へば試料の調製法特に接觸劑と食鹽との混合法並に食鹽の混合割合、試料の粒度並に乾燥度、過熱水蒸氣の通過速度又は空間速度等の影響が極めて大である。又工業的には耐熱耐酸磁器又は陶器の反應管並に連續的操業が望ましいのである。是等の工學的諸問題に關しては目下小規模裝置ではあるが實驗中であつて堅型の反應管である、高さ約 1m であるから更に NaCl の理論分解量に對する分解割合の大なる能率を有し且濃度の高い鹽酸を收得し得ると信ずるのである。

次に生成鹽酸の純度に関しては前述の如く略満足した程度のものが得られたのであつた。併し乍ら酸性白土の種類によつては少量の硫化物が混入され又食鹽中にも硫酸鹽が少量含有されて居る故反應溫度が過高となると是等の不純物は H_2SO_4 又は H_2SO_3 或は硫化水素等となつて鹽酸中に混入されて來る傾向があるから原料白土及食鹽中の夫々硫化物及硫酸鹽は出來得る限り避くべきである。又工業的には裝置の腐蝕による鐵等の混入が考へられ又過熱水蒸氣等の風壓による塵芥の混入溶解が考へられるから是等に對する手當が肝要である。更に是等の原料中より來る不純物を未然に

防止するには反應溫度を出來得る限り低下せしむる事である。即ち此接觸反應を更に促進する方法を考慮なくてはならないのである。此事に關しては此接觸反應の機構上色々の方法が考ひられるのであるが著者等は先づ炭素添加による促進作用を實驗しつつある。此結果によれば炭素として木炭粉を添加した場合最も良好で白土に對し其 10~30% 添加した場合は無添加の場合に比し同一分解量を得るに溫度攝氏 100~150°C 低下せしむることが出来るのである。尙其他の促進作用に關しても實驗中である。

要するに此實驗の結果によつて之を工業的に製造を實行した場合生成される鹽酸が工業的に使用し得る濃度と純度とを持ち得る可能性を確めたのである。

總 括

1. 酸性白土粘土及其他礦物類の中性鹽に對する接觸分解作用の一つの應用研究として鹽酸の製造に關する實驗を試みた。

2. 使用した接觸劑は糸魚川白土市販品及コロイド壤土で工業鹽としては米國鹽及長蘆鹽である。又裝置は横型電氣爐中に直徑 2.5 cm 長さ約 50 cm のシリカ管を置き此中に粒狀試料を充填し水蒸氣通過の空間速度約 500 で反應溫度 700~800°C で實驗を行つた。

3. 酸性白土の場合は反應比較的緩徐でコロイド壤土の場合は急速である。最初溜出鹽酸の濃度は夫々 3.22 規定及 4.03 規定で添加 NaCl の理論分解量に對する分解割合夫々 63% 及 44% 迄の總溜出鹽酸の濃度は夫々 0.97 規定及 1.51 規定であつた。

4. 生成せる鹽酸の純度を概ね日本藥局方の試験法に準じ検討したるに亞硫酸以外は凡て合格した。此亞硫酸の生成防止法に關し論じた。

5. 實驗の結果を要するに此反應を工業的に利用實施せる場合生成鹽酸は工業的に使用し得る濃度と純度とを持つことを確めた。又此場合の工業的に起る諸問題に關し論じた。

附記 本實驗に使用した工業鹽は日産化學王子工場の七井永壽氏の好意により寄贈を受けたのである。又一部の研究費は王子製紙株式會社より當科に寄附されたものの補助によるものである。共に厚く此處に感謝の意を表する。

(大野化學機械株式會社) (昭和 16 年 9 月 25 日受理)

[12] 瓦斯發生爐の研究(第2報)發生瓦斯組成の 平衡關係を導入した熱化學式の作製

合成用水性瓦斯連續發生反應に就て

松田 健治・菅 ^{カン} 誠 ^{マコト}

緒 言

第1報(早應化 18, No. 3, 52)に於て反應熱の回収及び放散量を考慮し發生瓦斯組成中に水蒸氣が含有しない又水素の含有量の少ない發生瓦斯を得る熱化學式を作製したが、今回は發生瓦斯組成の平衡關係のみを考慮し過剰蒸氣を含有する、水素の含有量多い人造石油・アンモニア等の合成に用ひらるゝ水性瓦斯の連續發生する場合の熱化學式の作製を試みた。

然して瓦斯發生爐による合成用水性瓦斯は所謂 Run, Blow の操作を行ふ非連續瓦斯發生法が主として採用されて居るが、此の方法は反應熱を間歇的に利用する爲め、其の利用充分ならず連續瓦斯發生法により此の缺點を防止せんとする氣運は既に熟し。

昭和 16 年度の試験研究命令項目中「人造石油用連續瓦斯發生爐の試作」が掲げられて居る。

又獨逸 I. G. 所有の日本特許(第 131, 298 號)の水性瓦斯製造法は爐體の異なる位置に酸素の導入口、水蒸氣の導入口を夫々別に設け Run, Blow の操作を異なる場所で時間的に同時に行ひ、水素の含有量多い又一酸化炭素の少ない水性瓦斯を連續的に發生する水性瓦斯製造法が發表されて居る。

又横山武一氏(燃協誌, 昭和 15 年 19, 1016)は瓦斯發生爐に酸素を加へた空氣と水蒸氣を送り合成用水性瓦斯を連續發生する工業實驗を發表されてゐる。

以上の如く合成用水性瓦斯の連續發生の研究は未だ緒に就いた程度のもゝ如く筆者寡聞にしてそれらの理論的研究を殆んど見ない。然して時局は液體燃料、窒素の固定工業の確立を必要とする今日に於て未だ上述の状態に止どまる事は遺憾の極みである。依つて筆者等の行ひつゝある研究が幾分か斯界に參考となり得れば幸ひなりと考へ未完ながら、筆者等の研究の大要を提示する次第である。

發生瓦斯組成の平衡關係を導入した熱化學式の作製

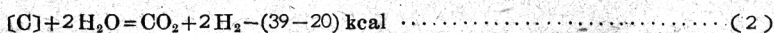
熱により反應物質の相の變化は化學式の製作を複雑とする故に此れを除くために原系を炭素; 酸素; 水蒸氣とする。従つて次の化學式により CO_2 , H_2 を發生する場合を考へるに;—



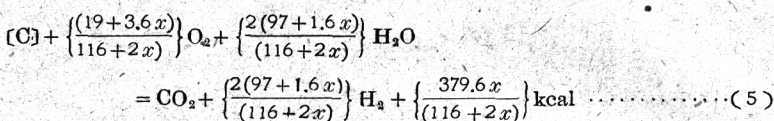
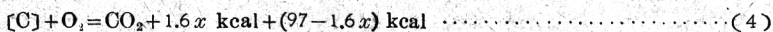
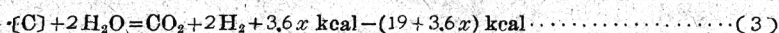
但し [] は固體; () は液體; 括弧無きものは瓦斯なる事を示す。又熱化學式の基準溫度は 25°C とす、以下同じ。

右邊の $(2\text{H}_2\text{O})$ を $2\text{H}_2\text{O}$ で置換すれば其の $2\text{H}_2\text{O}$ が保有する蒸發潛熱 $(9.8 \text{ kcal/grmol} \rightleftharpoons 10$

kcal/grmol) が遊離して左邊の吸熱反應の熱量の一部を充當する故に近似的に(1)は次の如くなる。



依つて發生瓦斯に隨伴する熱量を考慮し H_2 ; CO に隨伴する熱量を x kcal/grmol とすれば CO_2 に就ては $1.6x$ kcal/grmol となる故に第一報(6)で誘導した如く CO_2 ; H_2 を連續發生する爲には次式(3), (4)の反應熱〔()内のもの〕を差引零となる様な割合に組合せた(5)で行はれる。



然して(5)に於て $x=0$ とすれば $CO_2:H_2=1:1.67$ である故に H_2 が CO_2 1 容に對し 1.67 容以上であるときは x は負數となる。

以上は平衡關係を考慮せず CO_2 ; H_2 を發生する一種の熱化學式(註——普通の熱化學式と異なり此の熱量は反應熱に非ずして生成物に附隨する熱量なり。)にしてこの化學式と同時に平衡關係により CO 並びに H_2O が一定の割合(平衡恒數)で發生混合すると考へれば次の如くなる。説明を簡略にするため(5)の夫々の mol 數を h_C ; h_{O_2} ; h_{H_2O} ; h_{CO_2} ; h_{H_2} ; 隨伴熱を h_0 ; 平衡關係により發生する CO の mol 數を h_{CO} ; 同じく平衡關係により分解せずに發生瓦斯に混合する水蒸氣(平衡蒸氣)の mol 數を分解蒸氣の n 倍 mol (n を平衡倍數と名付けたい)即ち nh_{H_2O} とす。

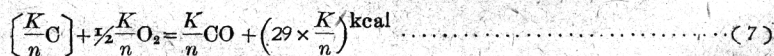
又之等發生瓦斯の CO_2 ; H_2 ; CO ; H_2O の平衡恒數 $K_p = K$ とすれば K_p の定義により發生瓦斯の組成は次の關係が成立する。

$$K = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} = \frac{h_{CO} \cdot nh_{H_2O}}{h_{CO_2} \cdot h_{H_2}} \dots\dots\dots (6)$$

(5)により $h_{H_2O} = h_{H_2}$; $h_{CO_2} = 1$ なる故に(6)より

$$h_{CO} = \frac{K}{n}$$

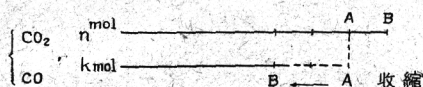
依つて h_{CO} mol の CO が發生する爲には次の反應が行はれる。



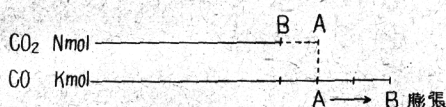
又分解しない平衡蒸氣は反應中に於ては他の物質化學的に分解化合するを以て物理的に保有する蒸發熱を遊離するものと推定する。然して其の分解化合の經過は不明なる故に單に恒壓蒸發熱を遊離するものと假定して後述(第1表、及び附圖)するが如くして熱力學第三法則により得られた K と反應溫度と比較するに CO_2 ; CO が等量な點に於て一致す。依つて次の如く反應の最終段階に於ける容量變化に關係あるものと推定した結果熱力學第三法則により得た K と反應溫度と殆んど等しい傾向の關係を得たるを以て、該推定の誤りなきものと斷定を下した。即ち平衡水蒸氣の遊離熱量は反應中の容量變化により恒壓蒸發熱の外に一部は恒容蒸發熱が適用され、其の容量變化は CO_2 ; CO 等分壓の状態より炭素と化合せる酸素の量を變化せずに、 K で現はされた最終の CO_2 ; CO の分壓比に變化するときの CO の容量變化に相當すると假定すれば(5), (6)より $h_{CO_2} = 1$; $h_{CO} = K/n$,

依つて $\text{CO}_2 : \text{CO} = n \text{ mol} : K \text{ mol}$

依つて $n > K$ するとき



$n < K$ するとき



註. A: 發生機炭素に接するときの状態, $\text{CO}_2 \cdot \text{CO}$ の分壓比等し。
B: 發生機炭素より離れたときの状態。

CO_2, CO の容量變化は略圖で見る如く A の状態 $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{CO}$ より炭素と化合せる酸素の量を変化せず ($\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$) B の状態になる時, CO に就ての容量變化は $(n-K) \frac{2}{3} \times 22.4 \text{ l/H}_2\text{O mol}$ となる。然して $n < K$ の時には膨脹し, $n > K$ の時には収縮する故に恒容蒸發熱が $n < K$ のとき $\oplus$, $n > K$ のとき $\ominus$ になる様に符號をつけると;

$$-(n-K) \frac{2}{3} \times 9 \text{ kcal/H}_2\text{O} \quad [\text{註水, 恒容蒸發熱} = 8.9 \text{ kcal/grmol} \div 9 \text{ kcal/grmol}]$$

依つて平衡水蒸氣の反應完結直前の遊離熱は次の如くなる。

$$nh_{\text{H}_2\text{O}}\text{H}_2\text{O} = nh_{\text{H}_2\text{O}}\text{H}_2\text{O} + nh_{\text{H}_2\text{O}}[10\{1 - (n-K) \frac{2}{3} \cdot \frac{10}{100}\}] \text{ kcal} \dots \dots \dots (8)$$

以上により $\text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}$ が (6) の平衡關係を保ちつゝ發生するのであるから (5), (7), (8) の反應が同時に行はなければならない。依つて之等を加へ合はせれば次の如くなる。

$$\begin{aligned} [\text{C}] + \left\{ \frac{2nh_{\text{O}_2} + K}{2(n+K)} \right\} \text{O}_2 + \left\{ \frac{n(h_{\text{H}_2\text{O}} + nh_{\text{H}_2\text{O}})}{(n+K)} \right\} \text{H}_2\text{O} = & \left\{ \frac{n}{(n+K)} \right\} \text{CO}_2 + \left\{ \frac{nh_{\text{H}_2\text{O}}}{(n+K)} \right\} \text{H}_2 + \left\{ \frac{K}{n+K} \right\} \text{CO} \\ & + \left\{ \frac{n^2 h_{\text{H}_2\text{O}}}{(n+K)} \right\} \text{H}_2\text{O} + \left\{ \frac{h_{\text{CO}} n}{(n+K)} + \frac{29K}{(n+K)} + \frac{10[1 - (n-K)(0.6)] n^2 h_{\text{H}_2\text{O}}}{(n+K)} \right\} \text{ kcal} \\ & \text{CO}_2, \text{H}_2 \quad \text{CO} \quad \text{H}_2\text{O} \end{aligned} \dots \dots \dots (9)$$

hetc. に x を入れ整理すれば;

$$[k_{\text{C}}\text{C}] + k_{\text{O}_2}\text{O}_2 + k_{\text{H}_2\text{O}}\text{H}_2\text{O} = k_{\text{CO}_2}\text{CO}_2 + k_{\text{H}_2}\text{H}_2 + k_{\text{CO}}\text{CO} + k'_{\text{H}_2\text{O}}\text{H}_2\text{O} + k_{\text{Q}} \text{ kcal} \quad (\text{基準溫度 } 25^\circ\text{C}) \dots \dots \dots (10)$$

$$\begin{aligned} \text{よって} \quad \begin{cases} k_{\text{C}} = 1 \\ k_{\text{O}_2} = \frac{2n(19 + 3.6x) + K(116 + 2x)}{2(n+K)(116 + 2x)} \\ k_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2n(97 - 1.6x)(n+1)}{(n+K)(116 + 2x)} \end{cases} & \begin{cases} k_{\text{CO}_2} = \frac{n}{n+K} \\ k_{\text{H}_2} = \frac{2n(97 - 1.6x)}{(n+K)(116 + 2x)} \\ k'_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2n^2(97 - 1.6x)}{(n+K)(116 + 2x)} \\ k_{\text{CO}} = \frac{K}{n+K} \end{cases} \\ & \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2 \quad \text{CO} \quad \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

$$k_{\text{Q}} = \frac{n(379.6x) + 29K(116 + 2x) + 2n^2(97 - 1.6x)(10)\{1 - (n-K)(0.6)\}}{(n+K)(116 + 2x)}$$

反應熱 k_{Q} を發生瓦斯が保有せるものとすれば、反應終結箇所の溫度が算出される故に其の溫度を反應溫度とすれば;

$$\begin{aligned} \text{反應溫度 } (t_F^\circ\text{C}) &= \frac{k_{\text{Q}} \times 1000}{11.4k_{\text{CO}} + 7.3k_{\text{H}_2} + 8.9k'_{\text{H}_2\text{O}} + 7.4k_{\text{CO}}} \\ t_F + 25 &= t^\circ\text{C} \dots \dots \dots (11) \end{aligned}$$

註	11.4.....	CO ₂ の分子熱 (cal/grimol)	
	7.3.....	H ₂ " (")	
	8.9.....	H ₂ O " (")	
	7.4.....	CO " (")	

發生瓦斯組成の平衡關係を導入した熱化學式の理論的考察

(11) より t_F と K の關係を求めて熱力學第三法則より得た結果 (Lwis Randall 氏による) と比較して見る。然して (11) 中の變數 $K; n; x$ があるが、之等を理論的に定め得る特別の場合は熱損失なしに基準温度の發生瓦斯を得る場合である。即ち熱損失なしに發生瓦斯が基準状態 (25°C , 1atm) にある場合は發生瓦斯の初めの保有熱の大部分は反應系内に回収され排出する發生瓦斯の保有熱は平衡水蒸氣の保有する蒸發熱のみである。又今發生瓦斯中の $\text{CO}_2; \text{H}_2$ の發生により持出される熱量は (5), (10) により $x=0$ とする事により零となる。従つて CO の發生により生じた生成熱が發生瓦斯中の平衡蒸氣の蒸發熱 (恒壓) に相ひ等しいとすれば CO の生成熱が平衡蒸氣の蒸發熱となりて、平衡蒸氣を凝縮せしめる事なしに K で現はす組式の 25°C の發生瓦斯を得る事になる。上述に依つて (10) の x を零とすれば發生瓦斯の mol 數並に反應熱は次の如くなる。

$$\left. \begin{aligned} {}_0k_{\text{CO}_2} &= \frac{n}{(n+K)} \\ {}_0k_{\text{H}_2} &= \frac{2n(97)}{(n+K)(116)} \\ {}_0k_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{2n^2(97)}{(n+K)(116)} \\ {}_0k_{\text{CO}} &= \frac{K}{(n+K)} \\ {}_0k_Q &= \frac{29K+2n^2(97)(10)\{1-(n-K)(0.6)\}}{(n+K)(116)} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (12)$$

又本熱化學式の作製に於て反應熱を平衡蒸氣の恒壓蒸發熱のみ遊離すると假定した場合の反應熱を ${}_0k'_Q$ とすれば式の作製に於て述べた如く;—

$${}_0k'_Q = \frac{29K+2n^2(97)(10)}{(n+K)(116)}$$

依つて保有熱の回収により熱損失なく 25°C で排出する發生瓦斯の保有熱は平衡蒸氣の蒸發熱なりといふ關係より;—

$$\frac{2n^2(97)(10)}{(n+K)(116)} = \frac{(29)K(116)}{(n+K)(116)} \dots\dots\dots (13)$$

(13) により K を決定すれば従つて n も決るから、この K と n を (12) に入れ (11) により ${}_0k_Q$ 並に ${}_0k'_Q$ を夫々反應熱とする二種類の反應温度を計算し熱力學第三法則により得た反應温度と平衡恒數との關係を標準とし前に得た二種類の K と t_F の關係を夫々比較すれば第 1 表の如くなる。

又平衡恒數と此等三種類の反應温度との關係を曲線で示せば附圖の如くなる。

即ち單に平衡蒸氣の恒壓蒸發熱を遊離することにより生じた反應熱による (b) の曲線は $K=n=1.735$ 附近に於て熱力學第三法則による (c) の曲線と交叉する。依つて本熱化學式の作製法を述べた際に記した如く $\text{CO}_2; \text{CO}$ の容量變化が平衡蒸氣の遊離熱に關係あるものと推定し「發生機炭素に接した薄膜中の $\text{CO}_2; \text{CO}$ は等分壓なり」と云ふ假定に着想し、この假定を基として $\text{CO}_2; \text{CO}$ の

第1表 本熱化學式より得た二種類の反應溫度と熱力學第三法則より得た反應溫度との平衡恒數に對する關係比較

K	n	炭素 1mol による發生 瓦斯の比熱 (cal)	反應熱 (cal)		反應溫度 (°C)			反應溫度誤差	
			(a) ΔH_Q	(b) ΔH_Q	本熱化學式		熱力學第三法則によるもの (C)	熱力學第三法則基準 %	
					(a) によるもの	(b) によるもの		(a) によるもの	(b) によるもの
0.2	0.509	26.1	13000	14750	525	590	500	+ 5.0	+ 18.0
0.5	0.931	26.9	17600	20300	680	780	650	+ 4.5	+ 15.4
1.0	1.315	27.8	22400	25000	845	925	825	+ 2.5	+ 12.1
1.5	1.610	28.2	27100	28000	985	1020	955	+ 3.2	+ 6.8
2.0	1.865	28.5	32000	29900	1145	1075	1070	+ 6.5	± 0.0
2.5	2.085	28.9	35500	31600	1255	1115	1215	+ 3.3	- 8.3
3.0	2.248	29.1	40000	33000	1400	1155	1340	+ 4.5	- 13.8
3.5	2.465	29.1	44000	33900	1550	1190	1470	+ 5.4	- 19.0
5.0	2.945	30.6	61000	37850	2015	1255	1900	+ 6.1	- 34.0

註 K = n = 1.735

容量變化を考慮した結果、式の作製の項中に於て述べた如くなり、これに依る (a) 曲線は標準曲線と殆んど同一傾向の曲線となり、式の作製法の考へ方が正しきものと推定を下した。然して (a) の曲線は (c) 曲線より同一 K に對し反應溫度約 +5% の誤差があるが、之れは水蒸氣の蒸發熱並びに發生瓦斯の分子熱等の撰定の誤差により生じたものと考へる。

平衡關係を含む熱化學式の工業的實測値による考察

緒言に於て述べた如く横山武一氏(燃協誌, 昭和 15 年, 19, 1016)は酸素、空氣並に水蒸氣との混合割合を種々變化せしめて合成用水性瓦斯を連續發生せしめる實驗を工業的規模の裝置を以つて行はれた。今上述の實驗に依つて得られた結果を用ひ平衡關係を含む熱化學式を作製して得た熱化學式により瓦斯成分; 瓦斯發生量; 平衡恒數に對する反應溫度を計算し、實測値又は理論的に推定された推定値と比較して見る。横山氏が燃協誌(同上)に發表された數値を參考のために計算に必要な部分を其依轉載する。

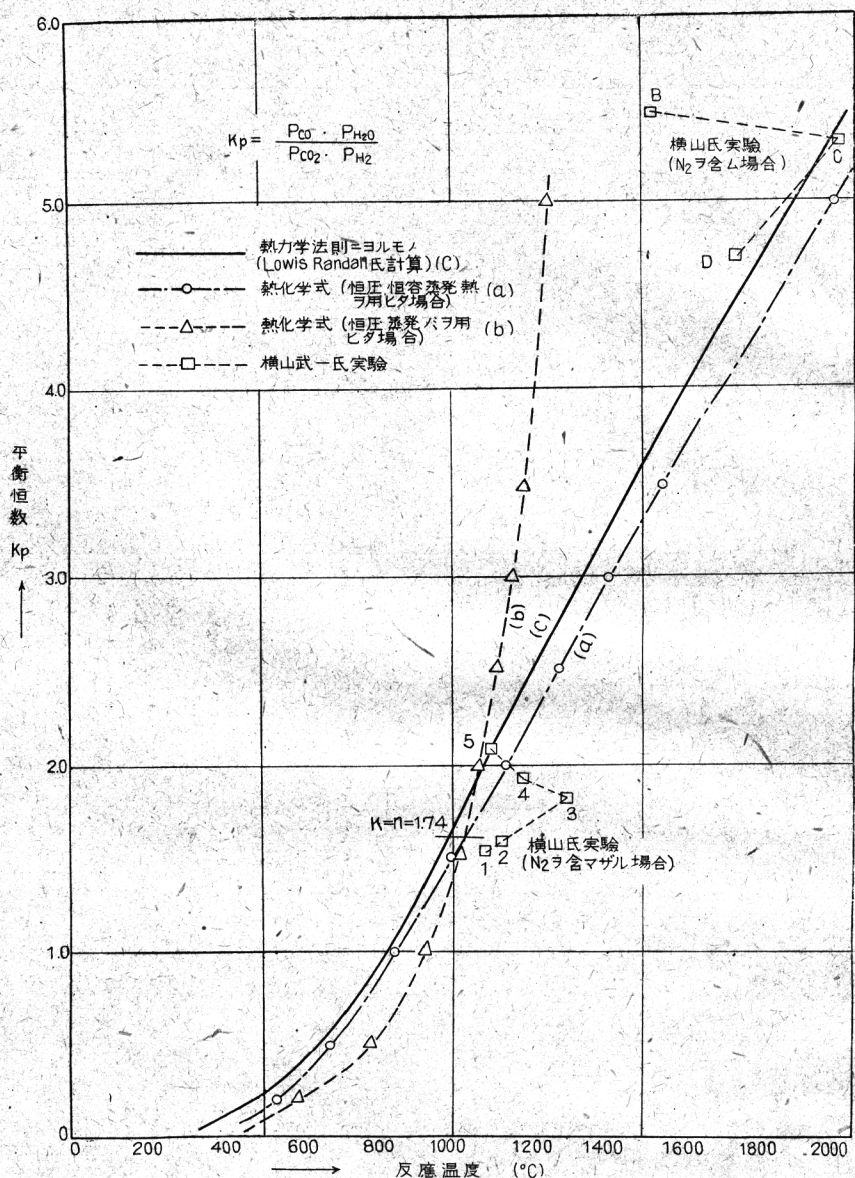
以上第2表及び第3表の如く實驗的に既に送風組成發生瓦斯組成が定つて居る場合に次の如くして n (平衡倍數); K_p (平衡恒數) 及び x ($\text{CO} \cdot \text{H}_2$ の假想隨伴熱量) の三變數を求める事が出来る。

n; K の 求 め 方

送風組成及び發生瓦斯組成より炭素又は酸素の單位量に對する水蒸氣の添加量及び分解量を求めて、次の如く n を求める事が出来る。

$$n = \frac{\text{平衡蒸氣量}}{\text{分解蒸氣量}} = \frac{\text{添加蒸氣量} - \text{分解蒸氣量}}{\text{分解蒸氣量}} \dots\dots\dots (14)$$

次に K は普通の如く平衡蒸氣及び發生瓦斯組成より求められるが、別に本熱化學式を用ひて求める事が出来る。即ち (14) で得た n 及び發生瓦斯中の CO_2 ; CO の容量%より K を求める。



即ち (10) により $CO_2 \text{ mol/C-1 mol} = \frac{n}{n+K}$

$CO \text{ " " " " } = \frac{K}{n+K}$

従つて $\frac{CO\%}{CO_2\%} = \frac{K}{n+K} \cdot \frac{n}{n+K} = \frac{K}{n} \dots\dots\dots (15)$

斯して (14), (15) より K を求める事が出来る。今第 2 表 (横山氏第 5 表) に分壓より求められた K_p が示めされて居るので、前述の如く n を経て求めた K_p を比較すれば第 4 表如く殆んど一致する。

第2表 窒素を含まざる場合(枠内の表題表番號は便宜上横山氏が發表されたものを併記す)

◎第3表 一定量の酸素に對し蒸氣量を種々に變化せしめた場合の瓦斯發生量並瓦斯成分								
番號	酸素吹入量 (m³/hr)	熱吹込量 (kg/hr)	發生瓦斯量 (m³/hr)	平均瓦斯成分(%)			コークス適當 りガス發生量 (m³)	
				CO ₂	CO	H ₂		
1	400	852	1,950	15.2	47.0	36.4	1,950	
2	400	1,112	2,080	18.5	39.9	28.4	2,080	
3	400	1,375	2,010	22.2	34.6	29.2	2,140	
4	400	1,985	2,010	27.3	28.2	43.1	2,180	
5	400	2,332	1,980	29.1	25.2	43.1	2,230	
〔備考〕 酸素量蒸氣量は實測による。 瓦斯發生量は瓦斯成分より計算, コークス適當り量はコークス中の有効炭素 65%として計算。								
◎第4表 蒸氣分解率 ◎第5表 爐内に於ける $K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}$								
番號	添加蒸氣 量 (kg)	分解蒸氣 量 (kg)	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	K _p	K _p に相當 する溫度、 (°C)
1	2,130	1,427	12.9	39.9	30.9	15.2	1.52	960
2	2,780	1,604	14.4	31.1	30.0	22.0	1.58	975
3	3,438	1,584	15.2	23.7	26.9	31.4	1.82	1,040
4	4,968	1,736	15.2	15.7	23.9	44.5	1.91	1,060
5	5,830	1,775	14.3	12.4	21.2	50.8	2.09	1,110
〔備考〕 蒸氣量は酸素 1 m³ 當り數を示す 〔備考〕 CO ₂ , CO, H ₂ , H ₂ O 欄の數字は分壓を示す。 分解蒸氣量は瓦斯中の H ₂ から計算す。								

第3表 窒素を含む場合

◎ 第1表 衝風酸素百分率を變化せしめた場合の瓦斯成分							
	衝風口酸素 (%)	衝風口溫度 (°C)	CO ₂ (%)	CO (%)	H ₂ (%)	N ₂ (%)	
A	第1報により發生瓦斯中に平衡水蒸氣なし						
B	41.0~42.0(42.0)	79.0~80.5(80.0)	8.5~ 9.0(9.0)	39.0~42.0(40.0)	27.0~28.0(28.0)	21.0~33.0(23.0)	
C	45.0~46.0(46.0)	84.0~85.0(85.0)	14.5~15.5(15.0)	33.5~36.0(35.0)	28.5~32.0(30.0)	16.5~20.0(20.0)	
D	51.5~52.0(52.0)	86.0~86.0(86.0)	15.5~16.5(16.0)	33.5~34.5(34.0)	30.0~32.0(31.0)	17.0~19.0(79.0)	
〔備考〕 衝風口溫度とは上記に蒸氣を混合せしめた飽和溫度を示す。 (筆者註) () は計算に用ひた數値なり, 平均値にあらず。							

第4表 K_p の 比 較

番 號	1	2	3	4	5
分壓より求めた K _p	1.52	1.58	1.82	1.91	2.09
nより求めた K _p	1.52	1.58	1.81	1.92	2.08
差	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01

x の 求 め 方

上述の如く n ; K が求められればこれを (10) に入れ發生瓦斯成分比より次の如くして方程式を作り之れより x を算出する事が出来る。

$$\frac{\text{CO}_2\%}{\text{H}_2\%} = \frac{n(116+2x)}{2n(97-1.6x)} \dots\dots\dots (16)$$

又は

$$\frac{\text{CO}\%}{\text{H}_2\%} = \frac{K(116+2x)}{2n(97-1.6x)} \dots\dots\dots (17)$$

第5表 實測値による熱化學式の作製結果並びに實測値との比較

表 番 號	(筆者による)		第二表 (N ₂ を含まず)					第3表 (N ₂ を含む)		
	(横山氏による)		第 3 表					第 1 表		
			1	2	3	4	5	B	C	D
平衡係数 n			0.492	0.733	1.170	1.920	2.399	1.236	2.280	2.234
平衡恒数 K_p ($P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}$)			1.520	1.582	1.824	1.920	2.079	5.493	5.320	4.747
CO ₂ ; H ₂ 發生式 (3) に於ける假想隨伴熱量 x (kcal/H ₂ 1mol)			-10.4	-6.4	-1.6	+1.7	+3.6	-17.7	-5.3	-4.4
平衡關係を導入した熱化學式	原 系	k_{O_2}	0.313	0.315	0.314	0.358	0.871	0.306	0.349	0.344
		k_{N_2}	—	—	—	—	—	0.422	0.410	0.317
		$k_{\text{H}_2\text{O}}$	0.876	1.130	1.496	2.215	2.696	1.276	1.969	1.984
	生 成 系	k_{CO_2}	0.244	0.316	0.390	0.492	0.535	0.783	0.300	0.375
		k_{H_2}	0.587	0.658	0.689	0.774	0.793	0.571	0.609	0.612
		$k'_{\text{H}_2\text{O}}$	0.289	9.482	0.807	1.441	1.903	0.705	1.369	1.368
		k_{CO}	0.755	0.683	0.603	0.507	0.464	0.816	0.700	0.671
		k_{N_2}	—	—	—	—	—	0.423	0.470	0.317
		k_{Q}	16.427	19.638	26.816	32.458	34.783	33.417	48.240	40.623
	炭素 1mol による生成物の比熱 C_p (cal)		15.270	17.800	21.830	27.630	32.340	21.750	24.170	23.760
	反應溫度 (°C)	K_p に相當する理論値 (C)	960	970	1,040	1,060	1,110	2,050	1,999	1,825
		熱化學式より算出した計算値 (a)	1,085	1,125	1,300	1,185	1,100	1,525	2,020	1,745
		誤 差 (%) ($\frac{a-C}{C} \times 100$)	+13.0	+16.0	+20.0	+11.0	-1.0	-26.0	+1.0	-4.0
瓦斯成分 (%)	計 算 値	CO ₂	15.4	19.0	23.0	27.7	29.1	9.2	14.9	16.4
		CO	47.5	41.2	36.0	28.5	25.2	41.0	24.8	35.0
		H ₂	37.3	39.7	40.7	41.9	43.1	28.9	29.8	32.0
		N ₂	—	—	—	—	—	21.2	20.4	16.5
	誤 差 (計算値—實測値)	CO ₂	+ 0.2	+ 0.5	+ 1.2	+ 0.3	+ 0.7	+ 1.0	- 0.2	+ 1.0
		CO	+ 0.5	+ 1.3	+ 7.4	+ 0.3	+ 0.6	+ 0.2	- 0.1	+ 0.4
		H ₂	+ 0.8	+ 1.3	+ 1.5	- 1.2	+ 1.1	+ 0.7	- 0.2	+ 1.0
		N ₂	—	—	—	—	—	- 1.8	+ 0.4	- 2.5
瓦斯發生量	第2表 CO ₂ N ₂	發生瓦斯量 (m ³ /hr) 計算値	1,930	2,100	1,930	1,980	1,930	—	—	—
		誤 差 (%)	- 1.0	+ 0.9	- 4.0	- 1.5	- 2.5	—	—	—
	第3表 CO ₂ N ₂	應當り發生瓦斯量 (m ³ /C-650 kg)	1,960	2,010	2,050	2,750	2,170	2,200	2,080	1,950
		誤 差 (%)	+ 0.2	- 3.3	- 4.2	- 1.4	3.7	—	—	—

以上の如くして三變數 n, K, x を求め之れを (10) に入れれば一定の發生瓦斯を連續發生せしめた場合の熱化學式を求める事が出来る。

依つて第 2 表, 第 3 表により三變數 n, K, x を求め夫々の實驗に於ける熱化學式を求め、之れを基として反應溫度, 發生瓦斯量等を算出して、横山氏の求められた結果と比較すれば第 5 表の如し。

以上不活性瓦斯 (N_2) の存在する場合、然らざる場合に就いて行へる實測値と熱化學式より求めた計算値と比較するに反應溫度以外は略 2~5% の誤差があるが、之れは前述した如く熱化學式作製に用いた分子熱 蒸發熱等の定數の誤差によるものと考へる。然して反應溫度に就ては八回の實驗中に五回は約 10~25% の誤差が出た。此の原因に就ては式の作製上に用いた考へ方の誤りか又は測定方法の誤に依つて生じたるものか筆者等の疑問とする處で尙多數の實驗により確かめなければならぬ。即ち本熱化學式は連續する安定狀態に於て成立するもので、若し測定値が不安定の狀態に於て求めたものとすれば(例へば送風氣組成の變化直後の狀態)其の實値値は本熱化學式に適合しないものと考へる。

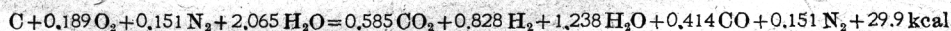
本熱化學式により任意一定組成の發生瓦斯を得る條件の選定

本熱化學式は n, x, K の三變數を含む故に三個の方程式を作れば定まるも、その一つとして必ず用ひなければならぬ方程式は (11) の反應溫度の式で他の一個又は二個の方程式は希望條件により夫々定めて之等より最適條件を滿足する熱化學式を作製する。一例として人造石油に用ひる $CO:H_2=1:2$ 發生瓦斯を得る場合を述べる。送風氣として空氣を用ひるとすれば(空氣組成 $O_2:N_2=1:4$) 反應溫度の式より

$$t_F = \frac{k_Q \times 1000}{11.4 k_{CO_2} + 7.3 k_{H_2} + 8.9 k_{H_2O} + 7.4 k_{CO} + 7.4 \times 4 k_{O_2}} \text{ 及び } [tr = f(K)] \dots\dots (18)$$

$$\text{瓦斯組成より } \frac{CO}{H_2} = 1/2 = \frac{k_{CO}}{k_{H_2}} \dots\dots (19)$$

(18), (19) の二式より數組の n, K, x を求めこれより反應溫度が少くとも炭素の着火溫度以上である條件、又所要瓦斯の收量等の條件を考慮して適當のものを選定する。今 $x=5, n=1.5, K=1.06$ (反應溫度 $840^\circ C$) として石油合成用の發生瓦斯を得る熱化學式を計算すれば次の如し。



上式より 送風氣の飽和溫度 = 約 $83^\circ C$ (若し飽和溫度大にして炭素の燃焼を妨害する恐れあれば緒言に於て述べた I. G. の如き方法が必要となる)
 空氣の送入量 = $42.5 l/C-1 \text{ mol}$ { 送入速度は炭素の反應性に關係するので爐溫を約 $850^\circ C$ }
 蒸氣の送入量 = 37.4 gr/C-1 mol { とし此の溫度を持續する様に種々の速度で送入し適當な速度を定めなければならぬ。 }
 發生瓦斯量(コークス順當りの $(CO+H_2)$) = 1500 m^3
 有效炭素 65%
 發生瓦斯組成(無水) CO_2 17.5%, H_2 24.6%, CO 12.4%, N_2 45.4%

{ 送風氣として空氣を用ひれば N_2 の含有量約 50% となるが、 N_2 の大量混入が石油合成反應に與へる影響については筆者不學にして知らざるも、 N_2 が合成反應熱を吸收する事により合成反應溫度は安定するものと考へる。 }

以上の如く本熱化學式により所要瓦斯を得る炭素に對する送風氣發生瓦斯に就ての諸條件を明らかに得るが、夫々の時間に對する數値は原料炭素の反應性に支配され、夫々實測により定めなければならぬ缺陷が残されてゐる。然しながら從來送風氣組成送風氣速度兩者共に變化して漠然と所

要瓦斯を得るのを待つよりは實驗の變更條件を送風氣速度のみとなし得るため實驗を遙かに容易ならしめるものと考へる。

總 括

1. 水性瓦斯發生反應機應に就て「發生機炭素に接する CO , CO_2 同容なり」といふ假定を設け熱力學第三法則により得たと同様の反應溫度と平衡恒數の關係を示す熱化學式を得た。

$$\text{平衡恒數 } K_p = K = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}, \quad \text{平衡倍數 } n = \frac{\text{平衡蒸氣量}}{\text{分解蒸氣量}}$$

CO_2 ; H_2 の假想隨伴熱量 x , kcal/ H_2mol

$$\begin{aligned} & [\text{C}] + \left\{ \frac{2n(19+3.6x)+K(116+2x)}{2(n+K)(116+2x)} \right\} \text{O}_2 + \left\{ \frac{2n(97-1.6x)(n+1)}{(n+K)(116+2x)} \right\} \text{H}_2\text{O} = \left\{ \frac{n}{h+K} \right\} \text{CO}_2 \\ & + \left\{ \frac{2n(97-1.6x)}{(n+K)(116+2x)} \right\} \text{H}_2 + \left\{ \frac{2n^2(97-1.6x)}{(n+K)(116+2x)} \right\} \text{H}_2\text{O} + \left\{ \frac{K}{(n+K)} \right\} \text{CO} \\ & + \left\{ \frac{n(379.6)(x)+29K(116+2x)+2n^2(97-1.6x)(10)[1-(n-K)(0.6)]}{(n+K)(116+2x)} \right\} \text{kcal} \end{aligned}$$

2. 熱損失なくして排出瓦斯溫度 25°C なる特定の場合により K ; n ; ($x=0$) を定め、本熱化學式に入れ反應溫度と平衡恒數との關係を平衡蒸氣の恒壓蒸發熱のみよりと、恒壓、恒容蒸發熱より得た二種の反應熱を以つて求め之れと熱力學第三法則による結果と比較した結果後者の反應熱を用ひ略熱力學第三法則によるものと同一の結果を得た。

3. 工業的規模により行はれた實驗値により本熱化學式を作り實測値と熱化學式による計算値と比較した結果反應溫度に於て一部約 10~25% の誤差を生じた。此の誤差は式の作製上の誤りか、安定状態に於て測定を行はなかつたか何れかによると考へる。依つて尙多數の實測により確めなければならない。

4. 任意の一定組成の發生瓦斯を得る條件を熱化學式より計算する方法を $\text{O}:\text{H}_2=1:2$ なる發生瓦斯組成のものを空氣の蒸氣より得る場合を一例として述べた。

附記。 本研本研究を行ふに當り研究掛金子琢次、江口誠之君及び今夏實習生として來社せる早稻田大學工業經營科生藤原千尋、金久保茂、伴篤君より終始絶大なる御援助を受けた。茲に記して感謝の意を表す。又本研究を命ぜられ且つ發表を許可せられた社長大野巖氏に深厚なる謝意を表す。

[講 義]

〔5〕 ゴム並に類似性質を有する人造物に就て

小 栗 捨 藏

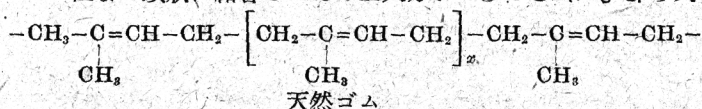
天然ゴムの加硫前に於ける高可塑性及び加硫後に於ける高弾性は製作材料として重要な意義がある。斯る特性を有するゴムは天然物として特異な存在であるだけに夙に研究が行はれると共に能くくば之を合成せんとすることも試みられた。獨人 Hilmy はゴムの乾溜に於て得られる揮發性にして油狀の混合物質中より 33~44°C にて沸騰する部分を分離しフアラダイン (Faradayin) と名づけた。英人 Williams は更に斯る混合物に就て研究を進め 30~37°C の溜分を得てイソプレンなる名稱を與へた (1860 年)。其後 15 年を経てイソプレンを放置するとゴム様物質の出来ることが知られ、更に Tilden に依て斯る反應の經濟的が可能が認識された。彼は初めてターペンティンからイソプレンを得これより白色の彈性體を造つた。其後ゴムを對象とする研究が益々發展しゴムに關する智識が積まれ、ゴムは如何なる組成を有するかの問題も漸次解決されつゝあるかに見える。

(1) 天 然 ゴ ム

天然ゴムは熱帶植物ゴム樹の分泌物ラテックス中に約 35% の程度に於て含まれて居り、酸凝固法、蒸發法等の方法に依て得られる。ラテックスより得られるゴムは純粹なるものでなく本來のゴム物質の外に蛋白質、樹脂、糖類様物質及び鹽等を含んでゐる。

ゴムの本體を明かならしめんが爲に長い間純化學的研究が行はれた。ゴムそれ自身は比較的簡單なもので其組成は $(C_5H_8)_n$ であることが明かにされた。其分子量或は重合度も最近の 10~15 年間に物理的方法に依て決定された。即ち滲透壓や粘度の測定から分子量は 170,000 であると考へられ、超遠心器による測定の方面からも略同じ値が得られてゐる。また近時の研究に依ると必ずしも均一分散 (粒子が全く同じ大さで分散してゐる時に均一分散と云ふ) でないことも示された。多くの高重合物同様にゴムも亦大さの異なる粒子より成るのであるから分子量或は重合度の異なるものの集合であつて分子量と云ふも平均分子量であることは申すまでもない。

ゴムの熱分解に依て 30% までのイソプレンが得られ更に後者は C_5H_8 であることが明にされた。Harries のオゾン酸化分解の研究はゴムの構造の智見に寄與する處が少なくなかつた。彼の説に依ればイソプレンの繰返へされた結合より成る環狀體であると云ふ。一方 Weber 更に其後 S. Sh. Piekles はゴムの分子はイソプレン殘基が鎖狀に長く結合してゐるのであり、ゴムの性質は斯る構造に負ふ處が少なくない云ふ見解を持つてゐた。また Staudinger 一派に依ればイソプレン殘基が凡そ 2000 位まで鎖狀に結合してゐる巨大分子であると云ふ。即ち次の如くである。



これ等に従へば 5 個の炭素原子毎に 1 個の二重結合があり、其二重結合の處で種々なる反應が起り、ハロゲン、水素及び他の試薬の附加結合が行はれ、多くの場合それに因て弾性が失はれる。

ゴムの數も重要な反應は加硫である。ゴムを硫黄と共に後者の融點以上の溫度に熱すると、ゴムは粘着性を失ひ弾性を持ち且一般的溶劑に溶け難くなる。Goodyear による加硫法の發見(1839 年)に依て初めてゴムの工業的用途が開けたのである。使用する硫黄の量に依て成生物の種類も異なる。即ち硫黄が 4% 以下であれば軟質ゴムとなり弾性に富み伸張性を持つやうになる。40% までの硫黄を加へると硬質ゴムとなる。加硫を促進させるためには加硫促進劑が使用され、これに種々の物質が使用されるが有機物も亦其一部分である。促進劑の發見は 1906 年であつたが、促進劑が使はれるやうになつてからゴムの物理的性質も改善され加硫時間も短縮し得られるやうになつた。

生ゴムの重要な性質は捏和に依て可塑性を有する加工容易な状態となし得る點である。素練法(Mastication)の發見(1820 年)は Hancock の功に歸すべきものである。近時の研究に因れば冷温に於て之を行へば分子の機械的崩壊が起つて硬度を減じ且溶液とした時の粘度の減退も目立つてくる。之に反し高温に於て行へば酸化的軟化が起る。

引張せるゴムの X 線的觀察は 1925 年に爲され分子の規則正しき排列が承認された。其後ゴムを強く引張するほど X 線干渉線は鋭くなることが明になつた。斯る事實及び其他の性質から引張すれば其方向に纖維狀分子が定方位を持つて並ぶことが分る。例へば完全な等方性ゴムも引張に依て複屈折を示し而も引張の度が強ければ複屈折的現象もそれだけ強くなる。

ゴムの本體に關する最も確からしい説はゴムは長いイソプレン鎖狀分子から成るのであるが熱運動の爲に分子は規則正しい排列を取り得ないで統計的に安定な状態となり纏れてゐるのであり、外力が作用して初めて其状態を失ふのである。引張に因てエントロピーの小なる状態となり鎖狀分子は初めて定方位を取り異方性となる。引張を中止すると再び舊の等方性に歸へる。未加硫の状態では分子の鎖は互に滑つて關係的位地を變ずる。變形は斯の如くして起る。生ゴムの歪みは可逆的ではない。然るに加硫作用に附すれば、それに依て生ずる硫黄橋に因て變形能は著しく抑制される。

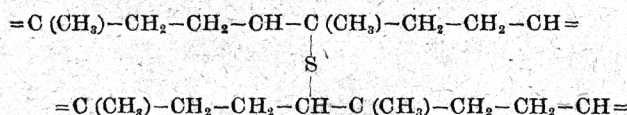
筋肉蛋白質、フオスフォトリクロリド及び最近造られる合成重合物はゴムと化學的組成を異にするに拘らず著しい弾性を有するのであつて、其因で來る處は分子構造上に類似性があるからだと思はれる。詰り高い弾性を持つためには引き伸ばし得べき分子が存在するのであつて夫等の内部凝集機構に因て再び舊の形に復歸し得るのでなければならぬ。然し種々の緩和時間(Relaxation time)と種々の弾性係数を有する凝集機構を異にする系に於ては夫々に就て別の考察を必要とすることは言ふまでもない。

弾性體としてのゴムの場合に於ては分子のミクロブラウン運動及びマクロブラウン運動が重要性を持つのであつて、それに依て緩和時間と弾性係数とが異つてくる。ミクロブラウン運動は緩和時間の極めて小なるを特徴とし變化も分子内に限られる。マクロブラウン運動と云ふのは全分子の振動であつて分子の位置に互に狂ひを來たす。従てマクロブラウン運動による變化は極めて大なる緩和時間を要する。可塑的變形にはマクロブラウン運動が關與するのであつて爲に高弾性は抑制される。

分子間運動は硫黄橋の交錯に依て阻害される。この意味に於て加硫作用は物理的考察の範圍にも

關聯を持つこと明かである。

加硫反應の化學に就ては未だ全く明確にされたとは云へないのであつて多數の説が提出されてゐる。然しながら多くの説は恐らく次の兩極端の説の間に介在するやうである。(1) 硫黄とゴムとの化學的結合と見る説、(2) 附加化合物を生ずると云ふ説である。最も多く慣用されてゐる見方は次の如く硫黄がゴム分子の間に橋渡しをして結び付くと云ふのである。



(2) 重 合

或種の有機化合物が特發的に樹脂狀成生物或は彈性體に變ずると云ふことは決して近年に知られたことではない。然しながら從來は斯る樹脂も殆ど省みる處とならず、利用の途を知らなかつた。斯る物質が工業的に利用されて注意を集めるやうになつたのは最近のことに屬する。樹脂成生反應の化學が明かにされたのもつい此頃のことである。

重合 (Polymerisation) と縮合 (Polykondensation) とは一般に區別されてゐるが、兩反應共に樹脂様化合物の成生に與かる。重合の特徴とする處は原物質と成生物質との總體的の化學式が同一である點である。合成ゴムの重合に用ひられ化合物としては次の如きものが考へられる。

ブタディエン	$CH_2=CH-CH=CH_2$
イソブレン	$CH_2=(CH_3)-CH=CH_2$
ディメチルブタディエン	$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$
クロロブレン	$CH_2=C\cdot Cl-CH=CH_2$

また是れ以外の物質の重合に依てもゴムに類する樹脂が得られる。例へばイソブチレン $CH_2=C(CH_3)_2$ からも直接的に彈性を有する—但し加硫能は持たない—物質が造られる。更に他の例にはヴィニールクロライド $CH_2=CH\cdot Cl$ がある。後者の重合に依て熱可塑性物質が得られ、之に軟化劑を配すれば彈性を示すやうになる。

次に縮合に於ては同じ分子或は異つた分子が水、アンモニア、鹽酸又は他の化合物を分離して結合する。縮合に因て出来る合成ゴムにはチオプラスト (Thioplast) がある。これは有機性二ハロゲン化合物に多硫化ナトリウムを作用せしめて造る。

重合可能な化合物は分子中に容易に分裂或は弛緩を來たす結合が見出され、そこへ勵起分子の 2, 3 或は多數が集結し得るものである。即ち $=CO$ 、 $-CN$ 或は $>C=CH_2$ の如き不飽和のグループを有する化合物が主なるものである。工業的利用の立場から興味を惹くものはヴィニール誘導體である。この種化合物を重合させると少量の二量體、三量體及び低位重合體と共に多量の高分子物質が得られる。條件を適當に選擇することに依て低位重合體の成生に都合よくもなれば、また極めて高分子の物質の成生に都合よくすることも出来る。スティロールを低い溫度で無觸媒で重合させたポリスティロールは凡そ 800,000 の分子量を有する。固より斯の如き大きな分子は一度に出来ぬことは明かであつて逐序的に行はれる重合の結果である。種々のヴィニール化合物に於ては重合は鎖

状の機構にて行はれるのである。而して其重合は單なる加熱により、觸媒の作用により或は特別な活性化勵起状態によりて惹起されるが就中後者による場合が反應は最も著るしい。活性化分子は不活性分子或は他の活性化分子と反應を起し、其時遊離されるエネルギーは續いて活性化に費される。斯る反應と活性化の進行は極めて迅速に起るものである。分子はこの様にして次第に成長するのであるが成長完了の機構につきては色々に論ぜられてゐる。最近の或研究は特殊の分裂反應がこれに與かることを示してゐる (G. V. Schulz, *Z. physik. Chem.* (B) 1935, 30, 379)。詰り分子の大きさ或は重合度は鎖の成長及び分裂の夫々の速度關係に因て完まる。多數の化合物に於ては主として鎖が直線的に生成するのであり、温度の上昇と共に分岐度 (Verzweigungsgrad) が増加する。ゴムの處で述べた様にかくして得られる重合體は決して單一なものでなくして重合同族體の混合に外ならぬのであつて合成樹脂はゴムの如き天然物よりも重合度が一層不均一であるかに見える。

重合反應の経過は著るしく實驗の條件に支配される。理論的には原料の純粹であること及び装置の清潔であることが望ましい。重合促進劑としては酸素、ベンゾイルパーオキサイド等が知られて居り工業的にも利用されてゐる。一方重合可能な物質も重合前に重合の起らない様に保護する必要があつて其爲には適當な停止劑 (ハイドロキノン) を加へる。また重合を行はしめる媒質も大きな影響を與へる。また反應に關與する溶媒 (例へば四鹽化炭素) 及び重合に關與せず而も影響を與へない溶媒 (例へばトルオール) も知られてゐる。温度係数は多くの他の反應に於けるが如く重合速度に關係する。温度が上るにつれて得られる重合物の量を減少し、同時に鎖の分岐が増加する爲に高温では鎖狀重合體が出来るよりも前に球形重合體が出来る。

物質が異なれば重合能も異なる。特に著るしいのは鹽素化合物であつて相應せる炭化水素よりも遙に速かに重合する。

曾てメチルゴム W はディメチルブタジエンの加熱重合に依て造つたが現在工業的重合方法として單なる加熱は殆ど用ひられない。蓋しゴムの場合には可及的分子が長くして而も分岐してゐないことが要求せられるのであるから、既記の理由に因て比較的低温で重合させなければならず、従て工業的に利用し得る程の反應速度を持たしめ得ないからである。因て工業的重合には觸媒を用ひる。觸媒としては一般に金屬ナトリウムが用ひられる。この觸媒は炭化水素と共に不安定な中間物を生じ次いでこれが分解する。何と云つても重合法の進歩はエマルジョン重合法 (Emulsion polymerisation) の發見にある。この方法では單量體に乳化劑と觸媒とを加へて水中に分散せしめた後重合を行はしめるのである。かゝる方法に依て造つたラテックスは直接利用することもあり又酸を加へて凝固せしめることもある。ブタ N, ブタ S 及びネオプレンは孰れもエマルジョン重合體である。

最近混合重合體も發見された。2 種類の單量體を適當な條件の下に同時に重合させると兩成分單獨の重合體の混合に非ざる所謂混合重合體が得られる。このやうな混合重合物は 1 種類の成分より成る重合物よりも屢々性質が優れてゐる。然しながら重合可能な化合物がいつでも利用價值ある混合重合物を造り得る譯ではない。混合重合物となり得る化合物としての例にはブタジエン及びアルキルエステル、鹽化ヴィニール及び醋酸ヴィニール等がある。混合重合物を造る場合にも一般觸媒が利用され獨逸のブナ類は斯る方法に依て製造されてゐる。

(3) ブ ナ

既に第一次歐洲戦争當時獨逸ではゴム代用物が造られてゐた。メチルゴム H 及び W がそれである。これはディメチルブタディエンの加熱重合物であつて硬質加硫ゴムの代用物として用ひられたが、軟質ゴムの代用物としては弾性に乏しく冷温に於ては革の如くなり脆弱なる缺點がある。

其後獨逸の I. G. 染料會社は合成ゴムとしてブナ類を造つた。これはブタディエンの重合體であつて、ブタディエンはアセチレンよりアセトアルデヒド、アルドール及びブチレングリコールの階梯を経て造られるものである。これは元來ブタディエンとナトリウムを用ひて重合せしめたものであるから兩化合物の頭文字を取つてブナ (Buna) と命名された。ブナ 35, ブナ 85 及びブナ 115 は孰れも斯る方法に依て造られた。然しながら實用上には僅に要求に應じたに過ぎなかつた、其當時ブナ 32 は軟化劑として用ひられた。

ブナ類の中で最も重要なものはエマルジョン重合體なるブナ S 及びブナ N 或はペルブナン (Perbunan) である。これ等はブタディエンと夫々ステイロール及びアクリル酸ニトリルとの混合重合物である。この様にエマルジョン重合を行はしめて初めて有用な成生物が得られたのである。ブナ類は粉狀或は帶狀として利用され、更にゴム工業に慣用されてゐる方法に依て加工することが出来る。只留意すべき點は未加硫の状態に於ては天然ゴムと性質が異つてゐるから圓滑な作業をするには多少作業變改の必要はある。

粗製ゴムの加工は普通次の如く行ふ。粗製ゴムを大きなローラー或は適當な素練機にかけて機械的處理に附する。然る時は可塑性が與へられる。この工程に於ては解重合の起ることに留意すべきである。素練操作に於ては分子の破壊が起るので素練を加硫狀態に於てする時は物理的の特數を惡化せしめることは明かである。最も善き混合に於ては破裂強を約 300 kg/cm^2 となし得るが、ラテックス加硫を行ひ直接利用する場合には破裂強を 400 kg/cm^2 以上ならしめ得る。

素練を終つたものには充填劑を加へ加硫を行ふ。充填劑は混合ローラー或は捏和機に於て素練ゴムに加へる。屢、充填劑と共に軟化劑を加へる。其目的は加硫狀態に於ける性質を改善し、また製品の單價を廉ならしめ或は加工を容易ならしめるにある。次に加硫に必要な物質としては硫黃を第一とし、次で酸化亞鉛、ステアリン酸及び加硫促進劑等である。配合すべきものを總て加へ終つた混合物はカレンダー或は他の機械にて處理し、最後にプレス加硫機、蒸氣中、或は他の方法に依て加硫する。合成ゴムに於ても斯る工程を整備せしめることが要求される。

元來ブナ類は素練能は極めて小である。軟化劑を充分に與へることに依て可塑性を持たしめ得るが斯くしたのでは機械的性質の劣化する缺點がある。ブナ S に對しては 1937 年に一つの方法が指示された。ブナ S を酸素の存在に於て熱すると分解の結果軟かくなる。ゴムの分子構造の破壊に於けるが如くこの場合に於ても軟化が進むと共に性質の劣化が現はれるから實際上に於ては加硫狀態に於ける良好な性質と未處理狀態に於ける良好な可塑性との中間を選ばなければならぬ。また本來の軟化反應は硬化反應とは矛盾してゐることも明かであるから從て分解も或程度を超えしめてはならぬのであつて Verharzungspunkt を越すと工業的の利用價值を失ふ。因て實際上ではブナに弱い程度の分解を起さしめることに依て然らざるブナよりもより良き性質を持たしめるやうに努め

てゐる。其結果軟くなる爲に充填剤の分布も改善される。

善き素練能を有する爲に特に知られてゐる重合物はブナ SS である。之に充填剤等を配合した混合體はブナ S より造つた同様なものよりも變形の彈性的効果が小である。従て射出機からの射出が滑かに行はれ且加工も容易である。更に斯る物質は極めて粘着性に富む。

ブナ SS はブタディエン及びスティロールより成る混合重合體であつてブナ S と異なる點はスティロール含量の多い點である。このものは熱可塑性に富み、特に加硫物の弾性は小であるから使用範圍は限定される。

純粹なブナの機械的性質は相應する天然ゴム混合體のそれに劣る。活性化カーボンブラックの如きものを配合して初めて良好な機械的性質を持つ様になり天然ゴムに匹敵し、一部では後者を凌駕するものとなる。ブナの混合處方は天然ゴムの場合と異なるのであつて第 1 表にブナ S と天然ゴムとのそれを比較する。

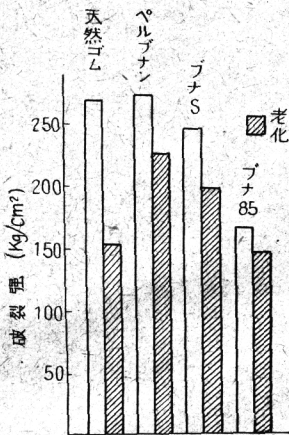
第 1 表 加硫後に於けるブナ混合體と天然ゴムの組成及び性質

	ブ ナ S		天 然 ゴ ム	
	高 弾 性	耐 摩 擦 性	高 弾 性	耐 摩 擦 性
ブナ S (少しく軟くしたもの)	100	—	—	—
ブナ S (著しく軟くしたもの)	—	100	—	—
天 然 ゴ ム	—	—	100	100
軟 化 剤	5~15	5~10	2~5	2~5
ス テ ア リ ン 酸	0~1.5	1.5~2.5	0.5~1.0	1.5
酸 化 亜 鉛	5~15	5~10	5~10	5~10
活 性 ホ ー ボ ン ブ ラ ッ ク	—	35~45	—	40~50
カ ー ボ ン ブ ラ ッ ク (半活性)	15~30	—	0~10	—
硫 黄	1.5~1.8	1.5	2.5	2.0
促 進 剤	一 般 に は 使 用 し な い			
強 さ (kg/cm^2)	50~100	250~300	200~250	250~300
伸 度 (%)	650	550	700	600
硬 度	50~52	58~62	48~52	58~62
彈 性 (%)	55~60	38~43	65~75	38~43
Grasselli による摩擦 $cm^2/馬力時$	—	250	—	300

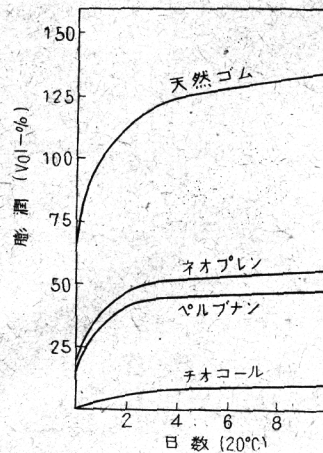
ブナの耐熱性及び耐老化性は天然ゴムに勝つてゐる。之を第 1 圖に示す。ブナ混合體には老化を防止すべき物質を加へる必要がなく事實加へてゐないことは極めて重要な特徴と云はなければならぬ。加熱や加壓の必要な部分に對してはペルブナンが殊に優つてゐる。

ブナ S は有機溶媒中に於て天然ゴム同様に著しく膨潤するかブタディエンとアクリル酸ニトリルの混合重合體なるペルブナンは膨潤に對して甚だ安定である。第 2 圖はベンゾールに對する膨潤を示したものである。またペルブナンはブナ S と同等の高弾性を有する爲に最近油に接觸する部分の種々の材料に用ひられてゐる。

ペルブナンの加工はブナ S のそれとは幾分異なるものがある。ペルブナンは熱に依て殆ど分解さ



第1圖 70°C にて4週間老化を行ひたる前後の破裂強



第2圖 膨 潤

第2表 加硫後に於ける2種のペルブナンの組成及び性質

	弾性を有する耐膨潤性混合體	革の硬さを有する混合體
ペ ル ブ ナ ン	100	100
軟 化 剤	15~30	10~20
ス テ ア リ ン 酸	1.5	1.5
酸 化 亜 鉛	5~15	5~10
活性カーボンブラック	—	40~60
カーボンブラック(半活性)	20~40	—
硫 黄	1.5~2.0	2.0~2.5
促 進 剤	一般に使用することは出来ない	
強 さ (kg/cm²)	80~150	100~180
伸 度 (%)	600	200~300
硬 度	50~55	75~85
弾 性 (%)	50~55	30~35

第3表 天然ゴム及びブナの電氣的性質

	比抵抗(オームcm)	誘 電 恒 数
天 然 ゴ ム	$10^{14} \sim 10^{15}$	2.7
ブ ナ S	$10^{14} \sim 10^{15}$	2.9
ペ ル ブ ナ ン	$10^8 \sim 10^7$	15~20

れない。普通はペルブナン混合體には耐化剤を配してゐる、それによつて殆ど問題なく加工が可能になる。第2表にペルブナン混合體の處分及び性質を示す。

ブナSの電氣的性質は天然ゴムと同様であり、ペルブナンは半導體であつてカーボンブラック及び黒鉛混合物を添加すると比抵抗を 10^8 オーム cm までにすることが出来る。或特殊の用途に向ては導體ゴムが要求せられるので斯る要求に對してペルブナンは注目されるものと思はれる。天然ゴムは老化と共に誘電恒数が劣化するが斯る合成ゴムに於ては斯る事實はない。次に第3表に天然ゴム及び合成ゴムの電氣的性質を示す。

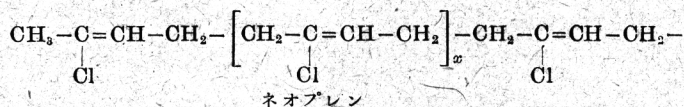
ゴムを海底電線の被覆に使用する場合には水蒸氣の透過性は可及的小なることが必要である。斯る用途に對してはブナSSはブナS、ペルブナン及び天然ゴムよりも勝つてゐる。

ブナ加硫物の本質的な特徴は天然ゴムより耐消耗性が大なる點である。殊にブナSは消耗の大なる方面の製作材料としては理想的であつて自動車タイヤ靴底等に好適である。

(4) ネ オ プ レ ン

ネオプレン (Neopren) は米國のデュボンにて造られ 1931 年から市場に現はれた合成ゴムである。ネオプレンも亦エマルジョン重合物であつて 2-7 ロールブタディエン即ちクロロプレンから造られる。この單量體はアセチレンからヴィニールアセチレンを経て造る。此工業は中間階梯に得られ

るヴィニールアセチレンが爆発性である爲に甚だ危険である。然しながら一方に於てネオプレンの重合は極めて迅速に行はれる特徴であつてナトリウムの如き觸媒も加熱も必要としない。このものは次の如く



分岐の少ない高分子化合物であつて天然ゴム同様に引張に依て X 線干涉を與へる。ネオプレンの比重は天然ゴムより大であつて約 1.27 である。ネオブレンも亦ラテックスとして直接用ひることが出来る。ゴム工業に於て直接利用するネオブレン・ラテックスは凡そ 45% の乾燥物と 2.5% の乳化剤を含んでゐる。ネオブレンの加工には固有の不快臭を感じる。

ゴム工業に於ける種々の用途に應ずる爲に種々のネオブレンが造られてゐる。其中ネオブレン G は素練性があつて洗滌ロールに於て水で處理して良好なる可塑性を與へ得る。デオーストリルグワニデンの如き有機鹽基を加へると素練は促進される。また特に耐熱性のものにはネオブレン H がある。

ネオブレン及び其混合體は常溫に於て徐々に加硫狀態に轉移する。彈性狀態に於ける轉移は加工に際して少なからず作業の妨害となる。種々の化學藥品を添加することに依つて混合體をして或程度溫度に對し不感性たらしめ得る。ネオブレンは加硫の際更に重合を起すのでネオブレン混合體は天然ゴム或はブナの場合に許された過加硫を避けなければならない。加硫に對しては必ずしも硫黃を必要としないが、少量の添加は機械的性質を改善し且ネオブレンに於て強く現はれる後硬化を柔げる效がある。加硫速度は硫黃の添加に依て増進する。

加硫を 141°C に於て 30 分間行つたネオブレン混合體の組成と性質を第 4 表に示す。

第 4 表 ネオブレン混合體
の組成及び性質

ネオブレン	100
煅製マグネシア	10
酸化亜鉛	5
コロホニウム	5
強度 (kg/cm ²)	200
伸度 (%)	1000
弾性 (%)	50

第 4 表に明かな様に重要な添加劑は煅製マグネシア、酸化亜鉛及びコロホニウムである。殊に前者は焼け (Burning) を防ぐに效がある。軟化劑としては好んで綿實油が用ひられる。またネオブレン加硫物を造る時の促進劑としては種々の 2 價のフェノールが效あることが見出されてゐる。斯る物質は機械的性質の向上にも多少の効果がある。天然ゴム及びブナと反對に活性カーボンブラックに依る強化はネオブレンにありては殆ど見受けられない。

ネオブレン加硫物は鑛油、ベンゼン及び類似物質に依つて膨潤を起すことはない。従てネオブレンは油槽ホース、パッキング其他種々の工業的製品の材料として好適である。

(5) チオプラスト

既に 1840 年に二ハロゲン化有機化合物は多硫化アルカリと縮合を起し得ることが見出されたが、耐油性を有するこの成生物の工業的利用は 1927 年に至り初めて Patrick に依て示された。これの製法は極めて簡單ではあるが均質なものは得難い。また縮合成分を色々に選擇することに依て

性質の異つたものが得られる。

チオプラスト (Thioplast) に屬する合成ゴムには米國のチオコール、獨逸のチオコール A, ペルデュレン G, H, L 及び SP 等が市場に送られてゐる。これ等の比重は總て 1~1.5 の間にある。1つの例外としてはペルデュレン L がペルブナンとチオプラストの混合成生物である點である。従て此ものは比重も幾分か小である。ペルデュレン SP はペルデュレン H の懸濁體であるからラテックス同様に利用することが出来る。其外チオコールも亦懸濁の形に於て得られてゐる。

チオプラストの加工は天然ゴムのそれとは種々の點に於て異なる。就中チオプラストは不快臭を持ち、殊に熱せられた時に著しい。従て混合、カレンダーリング等は成るべく低い温度でしなければならない。チオプラストは或物質例へばテトラチウルアミド・ディスルフィドの添加に依て加工し

第5表 チオコール混合體の組成

チ オ コ ー ル	100
天 然 ゴ ム	10
チ ウ ラ ム	0.015
ディベンゾ・チアヂル・ディスルフィド	0.03
酸 化 亜 鉛	10
不 活 性 カ ー ボ ン ブ ラ ッ ク	25
ス テ ア リ ン 酸	0.05

易くなる。普通は若干の天然ゴムを附加する、それに依て膨潤安定度を害することなく而も加工には著しく好都合となる。チオコール混合體は大體左の如き組成からなる。

加硫に對して硫黄を必要としないが屢、附加せる天然ゴムに對して必要な量を添加する。其他の加工は普通の方法でよいが、出来るだけ低い温度を用ふべきである。

チオプラストの最も重要な性質は有機溶媒及び膨潤劑に對して著しく安定な點である (第2圖参照)。加之種々の化合物の化學作用殊にオゾンに對して甚だ安定である。この加硫體は弾性に乏しく革の様になるので弾力を必要とするものゝ製造には適しない。然しチオプラストはパッキング、ホース、等に適する。第6表にチオプラストの重要な性質を示す。

第6表 チオプラストの主な性質

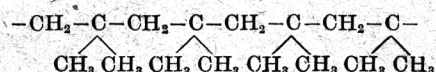
	チオコール A	ペルデュレン G	ペルデュレン H	ペルデュレン L
比 重	1.6	1.68	1.56	1.17
50% カーボンブラックを配合せる混合體の達し得る實驗値				
強 度 (kg/cm^2)	50	50	70	100
伸 度 (%)	200	200	350	400
彈 性 (%)	25	25	35	35
膨潤安定度但し 20°C にて 8 週間膨潤せしめ後の容積増加 (%)				
ベンジン中にて	0	0	~5	~5
ベンゾール中にて	~20	~25	~100	~100

(6) 加硫し得ざる弾性人造物

廣義のゴム類似合成物には加硫不能の人造物も包含される。夫等は或温度範圍に於ては天然ゴム同様な高弾性を示すが高温 (150°C 及び其以上の) にては可塑性となりロール、カレンダー及び吹付け機にて加工可能である。凡そ次の如く分類される。

1. 弾性を有する重合或は縮合成生物（ポリイソブチレン、低重合のポリアクリルエステル、或種のアルキド樹脂）
2. 硬質ゴム或はセルロイドに類似し或軟化剤を附加して高弾性となる重合或は縮合成生物並に纖維素エステル（ポリヴィニールクロリド、ポリヴィニールアルコール、ベンデル纖維素より成る弾性體）

この分類（1）に屬するものにして重要なものは獨逸のオッパノール (Oppanol), 米國のヴィスタンネックス (Vistanex) があり、何れもポリイソブチレンであつて次の構造を有するものと思はれる。



これは解媒を利用しインブチレンの重合に依て得られる。オッパノールは天然ゴムに極めて善く類似し引張すれば X 線干渉を現はす。市場に於て入手し得るものは分子量が 20,000 乃至 200,000 のものである。このものは引張すれば其のまゝの状態を保つ性質を持つてゐる、恐らく此性質は分子の網狀組織をとることの少なきに歸すべきであらう。一般に加硫し得ざる弾性人造物は持久的變形能が大である。オッパノールの電氣的性質は第 7 表の如くであつて電纜工業に重要な意義を持つ。

第 7 表 オッパノールの電氣的性質

温 度	比 抵 抗 (ohm, cm)	誘 電 恒 数
20°C	10 ¹⁵	2.3
85°C	10 ¹⁵	2.2

オッパノールのみならず此類の成生物は一般に腐蝕に對して安定であり、就中オッパノールは酸素及びオゾンに對しても、また多くの酸及びアルカリ而も濃厚なものに對しても全く安全である。唯日光の存在に於ける酸素及び濃硝酸には多少侵される。酸アルカリ及び種々の

溶媒に對する安定度は夫々のものに依て相違があるが一般にゴムよりも抵抗性は佳良である。更に長所の一つは所謂ゴム毒即ち銅及びマンガンと共に在る場合にも影響を受けない。之に反してゴムは夫等と共に存在すれば酸化に因る分解を惹起する。

次にアクリル化合物の中ではポリメタアクリル酸メチルエステルは極めて硬く且 70°C 以上の温度にて軟化し曲げ易くなる。高級アルコールのエステルも亦同様な性質を有するが唯異なる點は軟化温度の低いことである。弾性重合體はアクリル酸エステルより造られる。ポリアクリル酸エチルエステルは常溫に於て既にゴムに似た性質を持つてゐる。同種のブチルエステルは更に伸長性を有するが、これも軟化温度は低い。この種の成生物で市場にあるものはアクロナール (Acronal), ルクリラン (Lucrylan) 及びプレキンゴム (Plexigum) 等である。

第 8 表 ポリヴィニールクロライド及混合重合體の性質

性 質	ポリヴィニールクロライド	混合重合體
強 さ (kg/cm ²)	600	600
曲 げ 強 さ (kg/cm ²)	1100	1000
熱安定度(マルテンス)	67°C	58°C
内部抵抗 (Megohm)	>3×10 ⁶	>3×10 ⁶
誘 電 恒 数	3.4	3.5

前記分類 2 に屬する重合體にはポリヴィニール化合物がある。例へばポリヴィニールクロライド、ポリヴィニールアルコールの如きである。イゲリット (Igelit) と稱するはポリヴィニールクロライドに屬するものである。第 8 表にポリヴィニールクロライド及び混合重合體の性質を示す。

ポリヴィニールクロライド及び混合重合体に適當な軟化剤を混合すれば軟質ゴム類似の性質を持つやうになる。添加すべき物質の種類及び量は其用途並に目的とするものゝ性質に依て一様でない。ポリヴィニールクロライドに對する軟化剤としてはトリクレシルフオスフェートが最も善く其外にはフタル酸エステル(ダイノルマルブチルフタレート)が考慮される。イゲリット MP (ヴィニールクロライドの混合重合物)に於ては目的とする硬さに依て 20~70% の軟化剤が、またイゲリット PCU に於ては 60% までのそれが添加される。第 9 表に軟化剤の量と混合體の性質との關係を示す。

第 9 表 ポリヴィニールクロライドに對する軟化剤の影響

	強 (kg/cm^2)	伸 (%)	弾 (%)
ポリヴィニールクロライド 50 分+なり クレシルフオスフェート 50 分	150~170	約 350	約 4
ポリヴィニールクロライド 65 分+なり クレシルフオスフェート 35 分	250	約 250	約 4

次にポリヴィニールアルコールを弾性化する爲にはグリセリン或は類似物が利用される。斯る成生物は軟質ゴムに似て特に良好な耐油性及び耐溶媒性がある。このやうな弾性體は特殊の目的に用ひ得るが製品は水に對して弱いので其保護が必要である。

加硫能を持たない人造物を工業的に利用せんとせば夫等が弾性を失はない溫度範圍に於てするこ

第 10 表 弾性溫度範圍

物 質	溫度範圍
加硫天然ゴム	-30~160°C
オ ッ パ ノ ール	-50~100°C
ポリヴィニールクロライド+軟化剤 (55:45)	-10~90°C
ベンデル纖維素+軟化剤 (70:30)	0~60°C

とが必要である。其溫度範圍を示せば第 10 表の如くである。

加硫し得ざる人造物の加工は高温に於て行ふ。オッパノールは 180~200°C にてローラー處理することが最良であり、イゲリット MP は 80~100°C、イゲリット PCU は 150~160°C にてすべきである。低温に於ける機械的處理は分子の崩壊を起さしめる恐れがあつ

て強さ其他の性質を劣化せしめる。オッパノールは粘着性がある故これから造つた製品は滑石末を振りかける必要がある。加壓状態に於てオッパノールは伸びる爲に之を防ぐべく屢、オッパノールにはゴム及び加硫剤を加へる。斯る混合物は電纜の材料として適する。何となれば電線に被覆して變形せず、また一方に於て純粋なゴムよりも水の透過性小なる爲である。其他オッパノールの主たる用途は耐酸の床、建築物に於ける地下水の防水、鐵、セメント、木のタンク及び管の耐酸被覆、ゴム及びブナの耐老化性、化學的安定性、耐寒耐濕安定性及びオゾンに對する抵抗性を増さしめる爲の添加剤に用ひられる。ヴィスタネックスも亦オッパノールと略、同様な用途に向け得るものと考へられる。

次にポリヴィニールクロライドは老化に對して安定であり、更に酸、アルカリ、水、油等にも安定である。因て化學操作に使用する容器及び管の被覆に利用される。また電纜工業に於ては鉛の如き金屬を節約する爲にも用途がある。斯る人造物を以て被覆した電纜は金屬を用いたものよりも軽い點に特徴がある。

[資 料]

(早稻田大學理工學部應用化學科研究室)

朝鮮“聲山蠟石”產地視察報告

秋 山 桂 一

緒 言

蠟石は蠟石煉瓦製造原料として年々多量の消費を見て居る。蠟石煉瓦は粘土質シャモット煉瓦、珪石煉瓦と共に耐火煉瓦の三大王座を占め、製造方法の容易なる事、利用範囲の大なる事、價格の比較的低廉なる事を以て一般に廣く愛用されて居る。殊に蠟石煉瓦は製鋼作業に於ける鍋、注入管、湯道用耐火材として他の追従を許さぬ優れた性質を持つて居る處により、今や蠟石煉瓦は本邦鐵鋼業の基礎資材として全く缺く可からざるものとなつて來た。されば其の原料蠟石の産狀如何は等閑に附すべき問題でない事は明かであらう。一般に知られて居る事であるが原料の蠟石は本邦に於て岡山縣三石町に於てのみ良質のものが稍多量に採掘され、他は兵庫縣、廣島縣、山口縣等に極めて少量宛品位の悪いものが採掘されるに過ぎぬ爲め、三石町は本邦に於ける蠟石の唯一の産地と考へられ、而して蠟石煉瓦製造は岡山縣特に三石町を中心とする地域に於て最も發達した。然るに此の三石町に於ける蠟石は明治の初め頃より採掘されて來た爲め今ややうやく掘り盡され、良質のものは極めて少くなり、今後耐火度低き蠟石のみを残す状態となり、從て三石町の蠟石を原料とする蠟石煉瓦工業と言ふものは前途極めて困難な状態に立至つて居る。これがため場合によつては低耐火度の蠟石に耐火度を附する爲めわざわざ滿支方面より高礬土質粘土を輸入して配合し以て現在を糊塗しつゝあるものもあるときぐが斯くては本來の蠟石煉瓦の特徴は失はれ一般シャモット煉瓦に移行しつゝあると考へても仕方がない譯である。

元來蠟石煉瓦と言ふものは本邦獨得のもので諸外國に於ては殆ど其の例を見ない。これは諸外國に於ては三石産の様な蠟石は極めて稀れである爲である。從て諸外國では本邦で蠟石煉瓦を用ふべき所へも粘土質シャモット煉瓦を用ひて居る。然らば本邦に於ても蠟石が無くなればシャモット煉瓦でやればよいと言ふ議論になるが、さうなると蠟石煉瓦の持つ特徴を利用する事が出來ず著しく不便になる事は否み難き事實である。從て蠟石が多量に埋藏されて居る所が他に發見されるなら極力その採掘利用を圖る必要があらう。朝鮮に於て近來、二、三蠟石の產地例へば聲山蠟石、密陽蠟石、統營蠟石等が發見され開發されつゝある事は如上の意味からして喜ばしい事であるが特に聲山蠟石は他の産地が何れも海岸より離れた陸地又は山中にあるに反し、この方は海岸に産出し直接船積して内地に移入し得る地位にある爲め、重要視せねばならぬ所であらう。

内地にある粘土は何れも耐火度 35 番以下の木節粘土、蛙目粘土を主とし、而も良質のものは割合に少く且つ夫等は粘性を附與する原料としては良好であるが夫等單味では特に良質な煉瓦は出來ず、從て多量の燒粉を使用する必要あり、よつて値は聊か高まり、品質は使ひ場所によつては蠟石

より劣る結果ともなる場合がある。これ内地に於けるシャモット質耐火煉瓦の主原料が満洲復州北支那等より年々數十萬吨輸入されて居る原因であり、従て本邦耐火物工業は原料的に見て滿支に依存しなければやつて行けぬと言つても差支へない。勿論或る程度迄は外地を頼らず近時發見された岩手粘土その他各地の木節粘土を動員してやつて行けばやれぬ事はない。然し朝鮮に若し優良な蠟石が賦存するなら先づ以てこれを大量に内地に輸入して優良な蠟石煉瓦製造に資する事も又極めて必要なことと考へられる。然し三石蠟石は比較的安價なものである故、假りにそれと同様のものが朝鮮に出て運賃の関係で内地に持つて來ても仕様がなない場合が考へられる。その時は現地利用を考慮する必要があらう。

今回余は朝鮮に於ける蠟石産地を親しく視察する機会が與へられたので先づ聲山蠟石に就き調査した所を記し本蠟石が本邦耐火物工業の原料として極めて重要な資源である事を強調したいと考へる。尙本蠟石の詳細な試験結果は別に適當な雑誌上に發表する豫定である故爰には概括的に視察した所を報告したい。密陽蠟石に就ては耐火物年鑑昭和 16 年版に浮洲武彦氏が報告されて居る。よつて余はそれに就ては別稿に於て試験成績に就て報告しよう。

位 置 及 交 通

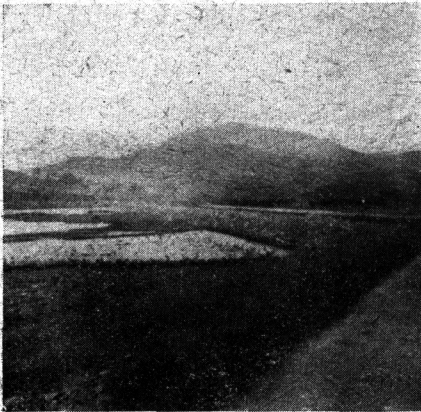
聲山蠟石の産出地は朝鮮全羅南道海南郡黃山面の聲山と言ふ標高 85 米の丘陵及其附近でなる。此の地は南鮮、木浦の南方 20 杆の地點に位し木浦よりは海上約 40 杆にて達し細長さ半島の一角に位する。此の附近は半島、島礁、海岸が入り亂れ複雑なる地形を呈し、海は遠淺の泥地が多い。即ち潮の干満により舟運の交通が大に影響を受ける模様である。聲山は海岸に面し麓は直に海面に連り、而して其の南面の遠淺は約 1 杆に達するも西南方 2 杆の地點の海面には遠淺はない。然し何れにしても潮の干満の差は劇しい様である。従て聲山面の海岸では沖の方約 2 杆の海面へ數千吨級の船を停め岸壁よりハシケを以て沖積みをして居る。

斯くの如き狀況は彼の有名な滿洲の復州粘土の産地と全く同様である。即ち復州も亦海岸に位するが海は遠淺で干満の差劇しく従て岸壁よりハシケを以て沖の本船に積み換へて内地へ輸送して居るが斯くして年間〇〇萬吨以上の粘土を内地に輸送して居る。復州は冬期 4 ケ月は海面結氷して輸送不可能であるが聲山は冬期も心配がないとの事である。一般に土石原料の産地は大體に於て山地の不便な所が多く大抵はトラック、貨車等を経て海岸又は需要地へ出すものであるが此の點聲山は海岸に面して居る爲め 頗る好都合である。尙聲山から木浦迄は陸路達する事も出来るが鑛石輸送上此の陸路を利用する事は萬事不便であり、それを考慮に入れる必要はない。

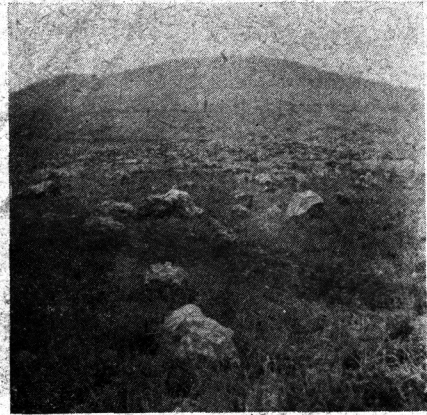
地 質 及 鑛 床

聲山蠟石とは聲山及び其の隣の玉女峯に埋藏されて居る蠟石を云ふ。此の附近の地質は珪長石英粗面岩、石英斑岩及び其凝灰岩、玢岩、明礬石、高嶺土、蠟石、頁岩等が雜然と入り亂れて居る模様である。然し乍ら聲山及玉女峯は主として蠟石及高嶺土より成りこれに石英斑岩又は玢岩或は頁岩が少量入り込んで居る。聲山は地表上東西の幅 300 米、南北の長さ 600 米を以て南北に延びた細長き丘陵で南端は稍南西に走つて居る。(第 1, 2 圖参照) 玉女峯は(第 3, 4 圖参照) 聲山の西方

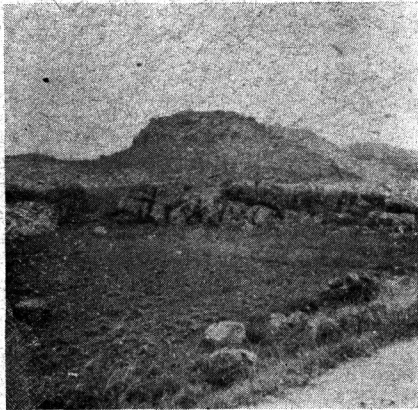
第1圖 本山の遠望



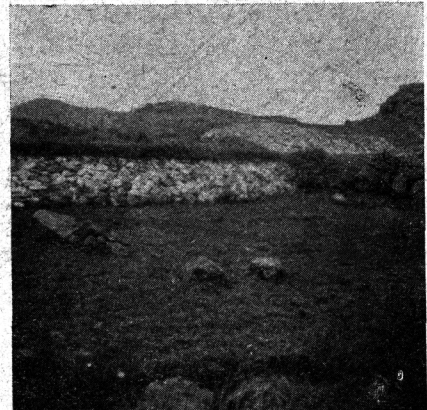
第2圖 聲山の全容



第3圖 玉女峯



第4圖 玉女峯隣接地遠望



略500米の個所にある標高60米程度の小丘陵地で地域は聲山の約1/3の面積である。元來聲山は昭和電工株式會社が數年前アルミナ採取用として明礬石を採掘した所として有名であつたが明礬石は聲山の北西部の中腹以上に胚胎して居たものでこれは殆ど採掘し盡し現在は殆ど殘されて居ない。玉女峯の方は殆ど蠟石、高嶺土、頁岩等より成つて居り明礬石は含まれて居ない。

本地域附近には明礬石の產地多く例へば聲山の南西方2杆迄には堯山其他の小丘陵が連なり何れも明礬石を含み、又西北4杆には有名な玉理山があり、遙か海上には袈沙島がある。聲山附近の明礬石は珪酸分多く明礬化低いため價值が低いのに對し、蠟石、高嶺土は頗る良質である。

明礬石、蠟石、ヂアスポア等が入り亂れて賦存するのは廣島縣の勝光山に類似するが、勝光山の方は密接に混存する爲め、三者を分離するのに困難がある模様であり従て明礬石の混入による耐火度の部分的低下が大なるに反し、聲山の方は明礬石と蠟石又は高嶺土の賦存區域が比較的劃然として居り蠟石中に明礬石の混入は殆ど認められぬ故非常に都合のよい状態にある様である。

埋藏量並に品質

蠟石は一般に3種類に分類されて居る。即ちヂアスポア質蠟石、カオリナイト質蠟石及びパイロフライト質蠟石である。之等は何れも蠟の如き脂肪感に富む點は共通であるが其の熱的性質は著

しく異なる。蠟石はパイロフィライトを主成礦物とする脂肪感に富むものを稱するを以て本来とするのであるがパイロフィライトばかりのものは殆どない。カオリナイト又はdiasporaが多くてパイロフィライトが従の様なものも脂肪感さえ伴へば蠟石と稱する様になつたのである。そこで前記の如く三大別される譯である。

爰で説明の必要上蠟石を構成する三礦物の熱的性質を簡単に述べるとdiaspora ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) は可塑性なく耐火度は理論的には、SK 42 番であるが灼熱減量は約 14% で加熱収縮は可成り大きく焼き締り難い。カオリナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) は純粹なものは可塑性はないが不純物が這入ると極度に可塑性を發揮する場合が多く、耐火度は SK 34 乃至 SK 35 番であるが加熱収縮は矢張り可成り大きい。

パイロフィライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) は軟質のものは可成可塑性大にして、耐火度は SK 32 番以下であるが灼熱減量は約 5% で加熱収縮は極めて小さい。可塑性があつて加熱収縮が小さいと云ふ所にパイロフィライトの特徴があるのであつて、これが爲めにパイロフィライトは生のまゝ焼粉を使はずに變形を招かずして一度焼きで而も低熱焼成で煉瓦を造る事が出来る譯である。蠟石は多かれ少かれ此のパイロフィライトを含むものを云ふべきであるから従て何れの蠟石でも此の傾向がある譯である。さてdiaspora質蠟石と云ふのはdiasporaを主としこれに幾分かのカオリナイト及パイロフィライトを含むものである故に耐火度は 36 番以上 40 番位迄ある。カオリナイト質蠟石とはカオリナイトを主としこれに幾分かのパイロフィライトを含むもので耐火度 35 番以下 32 番位迄ある。パイロフィライト質蠟石はパイロフィライトを主としこれにカオリナイト及び其他のものが含まれて居るもので耐火度は 33 番以下 28 番位のもので耐火度は低いが生のまゝ使へる所に特徴がある。三石蠟石は主として此の種のものであり更にdiaspora質のものも多少出る。

さて聲山にはカオリナイト質蠟石とパイロフィライト質蠟石が最も多くdiaspora質蠟石は極めて少量である。從來採掘して居たのはカオリナイト質ばかりであつたが余の調査した所ではパイロフィライト質のものも可成りある。カオリナイト質蠟石はこれに類似するものとして高嶺土が平壤方面にも出るし北支にも出るのでそれだけでは三石蠟石に匹敵出来ないがパイロフィライト質があるとすれば注目すべきである。而してカオリナイト質のものは耐火度は 35 番位あるので本邦耐火物工業にとつては極めて重要な資源であらう。聲山に於けるカオリナイト質蠟石は褐色がゝつた脂肪感あるものと暗黒色の脂肪感稍少ないものと 2 種類ある。前者は主として中腹以上にあり後者は中腹以下にある。これ等の埋藏は全山の全般的にわたつて居り其の埋藏量は地表だけで約 000 萬噸は確實であらう。然るに斯かる土石類は地下深く埋藏されて居る事は想像に難くない。例へば彼の復州粘土の如きは地表上を採掘した後二、三年前より地下に採掘を移し今や海面下數十米に迄深く採掘して居る。従て聲山に於ても海面下を考へると 000 萬噸位は確實にあらう。従て上下合して 0000 萬噸の埋藏は見込まれる。然れども其の可採量に於ては地上と地下では同一に行かぬ故先づ 000 萬噸と考へる可きであらう。而して復州粘土にしても平壤粘土にしても或は北支粘土にしても夫等は全部二疊石炭紀の無煙炭層と互層をなし更に低級頁岩等も混在して入り亂れて賦存する爲めに其の粘土層は複雑になつて居り採掘には可成り技術を要するが聲山に於けるカオリナイト質蠟石は完全に大きな山塊をなし 異物層を殆ど支へぬ爲め便利である。現在は露天掘であたかも石灰

岩採掘の如くベター面にとり進める事が出来る。斯くの如き事は耐火粘土産地としては稀な事であらう。内地の木節粘土の如く薄い層を追ふて採掘する場合等とは雲泥の差があり如何にも大陸的である。

次に聲山のパイロフィライト質蠟石には略2種ある事が發見された。其の1は所謂蠟石粘土と稱する部に屬する灰白色、淡褐色、乃至黄緑色の稍軟質のものでこれは第3採掘所（聲山の西部）の入口の左右に露出して居る厚さ約2米の層でこれは第1採掘所（聲山の北部）第2採掘所（聲山の中部）を貫いて居る故其の鑛量は概算〇〇萬噸は見込まれる。尙もう少し試掘調査すれば一層増加する事であらう。この蠟石粘土は灼熱減量約7%、耐火度SK 32番でパイロフィライト質のものと考へられ可塑性極めて大なる爲め三石の蠟石粘土と匹敵するものとして價値があると思はれる。次に聲山の南西端に白色蠟石が露出して居りこれは漸次聲山の頂上に及んで居る。頂上から更に北部にかけ峰を走つて居る。頂上以北は約0.5~2米の表土に覆はれて居るがこれは灼熱減量7%前後で耐火度はSK 32~SK 33あり、三石蠟石の上質のものと同様である。此のものゝ鑛量は現在覆はれて居る所よりの推定しても約00萬噸は下るまい。故に此の白色粘土を大量に採掘する事は望ましき事である。これを現在迄打ち棄てゝ顧みなかつた事は遺憾である。更に爰に注意すべきは白色蠟石中灼熱減量14%餘で耐火度SK 36番以上のものがある。これは稍硬質であり、從てヂアスポア質蠟石と考へられる。是は0萬噸程度で大して多くはないやうに思はれるがこの採掘も行ふ必要があらう。只此の地の白色岩中砂質がゝつたものは灼熱減量4%以下で珪酸分75%以上となりアルミナは少くなり耐火度は30番以下に低くなる故注意を要する。これは熟練によつてわかると思ふが何れにしても灼減の少いものは耐火度低くて用をなさぬ、つまり母岩に近づく譯である故注意する必要があらう。

次に玉女峰の蠟石に就て述べる。

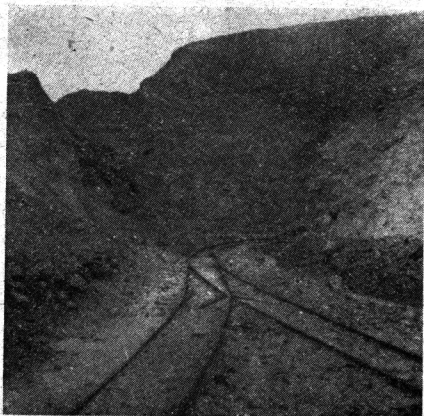
地質は聲山と同様である。玉女峰中60米高地のものは上表程珪酸分が多く下に行くに従つてパイロフィライト質蠟石、カオリナイト質蠟石となる様である。表土2~3米は耐火度低く問題にならぬが其の下數米迄はパイロフィライト質であり、下部は地下深くカオリナイト質の様である。60米高地のパイロフィライト質蠟石は約0萬噸、カオリナイト質蠟石は000約萬噸であらう。次に60米高地の西部に隣接して30米高地あり、こゝも埋藏状態は60米高地と略同様なるも鑛量はパイロフィライト質層は約1米程度にして約0萬噸弱、カオリナイト質は約00萬噸程度であらう。

玉女峰に就ては尙もう少し調査しないとばかりした事は言ひかねる。

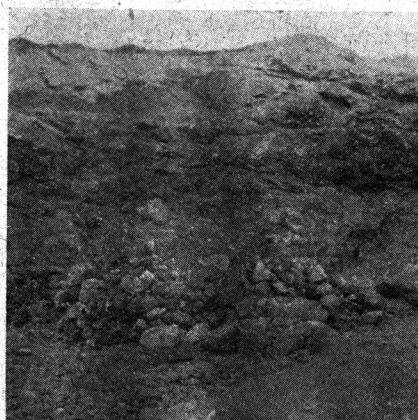
採掘及び運搬

さて現在稼行して居る聲山の方は目下の處階段式の露天掘りをして居る。而して上段で採掘したものは下段へ轉がし落して居る。第5圖は第3採掘場より第1, 2採掘場を望んだもので階段式になつて居る。これを全部第3採掘場の水平位置に集めトロで運搬する仕組になつて居る。かくて蠟石は下に落ちるに従つて破碎せられ小片又は粉末になつて賣物にならぬ様な部分が多量に出て来る。(第6, 7圖は各採掘場で第8圖はトロ積込場である)これは折角掘つた貴重な資源を無駄に

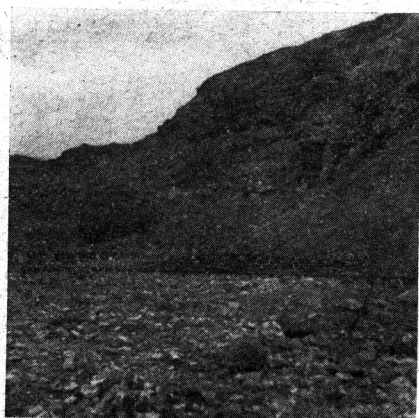
第5圖 採掘場の一部



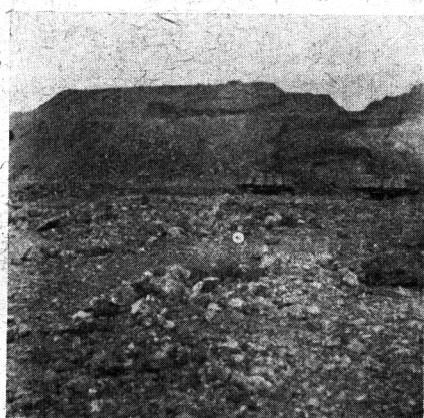
第6圖 採掘場の一部



第7圖 採掘場の一部



第8圖 トロ投込場



してしまふ事である。更に第3採掘場の水平位置から海岸寄りの最下段のトロ積込場を下ろす所でも同様な事が云へる。即ち折角選鑛した大塊を同様にして落す爲め可成りの屑が出る事は否めない。故に余の考へでは各段階毎にもう少し簡単な索道なりインクラインなりを設備して利用したらよくはないかと考へる。又鑿岩機等も近代化すべきである。聲山は近代設備をする事により月額3萬吨位即ち年間35萬吨位は此處1個所から内地に入り得る可能性が生じるであらう。これは當事者として本邦耐火物工業については重工業發展の爲めにも是非共同努力善處す可き所であらう。

總括並に結論

次上の總括をすると次の如くである。

- 1) 聲山には二、三年前より採掘販賣して居るカオリナイト質蠟石約 0000 萬吨餘、三石蠟石に匹敵すべきパイロフィライト質蠟石が未開發の儘で 00 萬吨、ダイアスポア質蠟石が 0 萬吨程度埋藏されて居る模様である。
- 2) 聲山の蠟石層は他の炭層に附隨する粘土と異り一つの大きな山塊をなして夾雜層を殆ど交へない。従てあたかも石灰山の如く階段的露天掘で大量に安價に採掘する事が出来る。
- 3) 聲山のカオリナイト質蠟石は耐火度 SK 34~35 番で耐火度高く使用して幾分ガサつくが研

究して馴れば可成り使ひ易い。パイロフィライト質蠟石は耐火度 SK 32~33 番で其の性質は三石蠟石に類似する。又耐火度極めて高いヂアスポア蠟石も多少ある。

4) 聲山は海岸に面し内地に移入すべき所としては比較的便利であらう。

以上の如くで聲山蠟石は現在より將來にかけ可成り有望にして而も本邦耐火物工業ひいては重工業の發達に重要な要素かと考へらるゝ故是非ともこれが擴張と輸送の整備に萬善の策を講ずべき必要あらう。現今本邦耐火物工業は滿支方面より約 00 萬噸の耐火粘土を輸入して居る。然るに滿支のものは何れも炭層粘土で複雑なる地層を苦心して採掘して居り且大陸のものはどうしても鐵分が多くなり勝ちであるが聲山蠟石は採掘簡單であり鐵分も少く且つ輸送も比較的便利である様である。

以上により聲山蠟石は今後もつと大量に採掘、開發を計るべき價值があらう。

[Abstract of Original Paper]

[11] On the Hydrochloric Acid produced by the Catalytic Decomposition of the Common Salts with Japanese Acid Clay and Japanese Colloid Earth under Existence of Steam.

Kiuhei Kobayashi, Heishichi Ishikawa
and Tadao Isoda

(Received September 1941)

The authors had reported on the results of the catalytic decomposition of neutral salts with Japanese Acid Clay and the other minerals under existence of steam and especially on the chemisms of the catalytic decomposition of NaCl with Japanese Acid Clay (Jour. Soc. Cem. Ind. Japan, 1941 Vol. 44, p. 222, 449, 540, 646)

From these experimental results it was confirmed that a considerable amount of HCl is evolved and then, as one of the utilization study of this reaction, the authors have made an experiment on the preparation of hydrochloric acid by the decomposition of the common salts with Japanese Acid Clay and Japanese Colloid Earth.

The intimate mixture of the salt and the clay was prepared as follows; the powdered clay (Taylors 100 mesh sieve) of 100 g after drying at 110°C was added into 250 cc of 20% solution of the salt and was dried moderately with stirring and then shaped into the granule of 4 mm size. And about 30-100 g of the samples packed compactly into silica or porcelain tube (dia. 2.5 cm, length about 50 cm) and the tube was heated at 700°C-800°C after settled in horizontal into the electric furnace and steam was passed at about 500 as "space velocity" and then the evolving velocity of HCl, the concentration and the purity of the hydrochloric acid were observed.

The experimental results are summarized as follows;

1. In the case of the reaction with Japanese Acid Clay HCl is gradually evolved but the decomposing rate of NaCl for the theoretical one is relatively large while in the case with Japanese Colloid Earth it is rapidly evolved but the decomposing rate is relatively small.

2. The concentrations of HCl in 20 cc and 10 cc of the initial distillates are 3.22N and 4.03N in the case of Japanese Acid Clay and Japanese Colloid Earth respectively and the concentrations of the total hydrochloric acid evolved so far as the decomposing degrees for the theoretical decomposing quantities of NaCl reach to 63% and 44% respectively. are 0.97N and 1.51N.

3. The purities of the hydrochloric acids prepared also satisfied the analytical provisions described in Japanese Pharmacopocia except the test of SO₂. The prevention methods of SO₂ were considered.

4. From these experimental results it may be presumed that the hydrochloric acid pre-

pared by the process carried out in this experiment have the satisfied concentration of HCl and the purity, which is suitable for the special application of the industrial purpose, when the chemical process will be magnified to the industrial scale in future.

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

[雜 報]

寄 贈 圖 書

大阪工業試験所報告
九州帝國大學工學彙報
東京工業大學々報
講演石油化學概論
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
日本^{ポルトランド}技術會報告
電氣化學
色材協會誌
染料塗裝藥品新報
塗工の魁
小川香料時報
纖維素工業
帝人タイムス
日本蠶絲總覽
日本農藝化學會誌
日本護謄協會誌
化學評論
農村工業
レーヨンエーヂ
纖維素工業學會誌
纖維文獻集
電氣試驗所彙報告
內閣印刷局報告
(本邦常用漢字の研究)
化學機械
日本印刷學會誌
燃料協會誌
日大醫學雜誌
大日本窯業協會雜誌
日立評論社
舍密工業
ケミカルタイムス
治療藥報
工業獎勵
滿洲特許公報

第 22 回 第 1 號
第 16 卷 第 1, 2 號
第 10 卷 第 4~7 號
1 冊
第 44 編 第 5~9 號
第 62 帙 第 4~8 號
第 20 輯 第 4~8 號
第 569~590 號
第 397~402 號
{第 4 卷 26 號, 第 5 卷 26 號}
{第 6 卷 26 號, 第 10 卷 26 號}
第 9 卷 第 5~9 號
第 15 卷 第 2~8 號
第 155~161 號
第 354~359 號
第 514~524 號
第 14 卷 第 4~9 號
第 17 卷 第 3~7 號
第 16 卷 第 5~9 號
第 12 卷 第 4~8 號
第 17 卷 第 4~9 號
第 14 卷 第 2~7 號
第 7 卷 第 4~8 號
第 16 卷 第 4~9 號
第 9 卷 第 4~9 號
第 7 卷 第 4~8 號
第 5 卷 第 4~8 號
第 5 卷 第 4~9 號
1 冊
第 5 卷 第 2 號
第 8 卷 第 3~8 號
第 223~227 號
第 5 番 第 1 號
第 581~585 號
第 4 卷 第 5~8 號
第 7 卷 第 4~7 號
第 9 卷 第 4~8 號
第 19 卷 第 2~6 號
第 465~486 號
第 7 號
第 299~318 號

大阪工業試験所
九州帝國大學工學部
東京工業大學
第三海軍燃料廠圖書室
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^{ポルトランド}同業會
日本^{ポルトランド}業技術會
電氣化學協會
色材協會誌
染織文化社
塗料塗裝藥品新報社
塗工の魁新聞社
小川商店
纖維素協會
帝國人造絹絲株式會社
蠶絲科學研究會
日本農藝化學會
日本護謄協會
化學評論編輯部
農村工業協會
レーヨンエーヂ社
纖維素工業學會
纖維文獻刊行會
逓信省電氣試驗所
內閣印刷局
化學機械協會
日本印刷學會
燃料協會
日本大學醫學會
大日本窯業協會
日立評論社
舍密工業會
ケミカルタイムス社
三共株式會社
東京府立工業獎勵館
滿洲帝國特許發明局

中 島 研 究 報 告	第 6 卷	第 2 號	中 島 飛 行 機 株 式 會 社
上海自然科學研究所彙報	第 10 卷	P. 163~179	
	第 10 卷	別 冊 12	上海自然科學研究所
	第 10 卷	P. 173~142	
		別 冊 10	
油 脂 文 獻 集	第 1 卷	第 3~5 號	油 脂 文 獻 刊 行 會
化 學 研 究 報 告	第 7 號		東京府立商工獎勵館
化學肥料實驗法(宇野昌平著)	1 冊		宇 野 昌 平 氏
昭和 16 年度耐火物年鑑	1 冊		日 本 耐 火 物 協 會
昭和 15 年度業務功程報告	1 冊		奈良縣工業試驗所
昭和 15 年度土木試驗所報告	1 冊		東京市土木試驗所
潤滑油の酸化防止劑に関する研究	1 冊		日 本 學 術 振 興 會
Natural and applied Science Bulletin			University of the Philippines
カ ー ボ ン 評 論	第 8 卷	第 3 號	カ ー ボ ン 研 究 會
合 成 ゴ ム 文 獻 集			神 原 周 氏
臺灣總督府工業研究所報告	第 25, 30, 31, 35, 38, 40 號		臺灣總督府工業研究所
北人油技術研究叢書	第 1 號		北海道人造石油株式會社
製鐵技術總覽	第 1 卷	第 1, 2, 3 號	日本製鐵株式會社技術研究所
Industrial and Engineering Chemistry	Vol. 33, No. 4~9.		The American Chemical Society
Chemical & Metallurgical Engineering	Vol. 48, No. 4~3.		應 化 20 回 卒 業 生 寄 贈

會 員 異 動

第 1 回	柏 木 登	轉 居	本郷區弓町 1 の 14
第 2 回	阪 田 貞 臣	"	別府市四野口 1648 (別府市公會堂裏通)
第 3 回	加 藤 賢 治	"	澁谷區代々幡町幡ヶ谷 244
"	關 山 猛 夫	"	門司市大里町北深田日糖社宅
第 5 回	佐 野 嘉 彦	"	大阪府池田市小阪前町の場山莊 2226
第 6 回	渡 邊 新 十 郎	"	室蘭市藻町室蘭中學校
第 8 回	神 谷 香 一	"	杉並區井荻 2 丁目 126
"	森 川 修 行	" 自動車運輸業 自營	京市都上京區出今川上ル
"	元 木 秀 一	應 召	香川縣仲多度郡普通寺町西部第 36 部隊 (少尉)
			留守宅 東京市豐島區要町 1 / 26
第 9 回	牧 親 彦	轉 居	秋田市土崎港旭町旭受 162
第 11 回	三 村 倫 治 郎	改 姓 (舊姓菊樂)	岡山縣眞庭郡勝山町勝山 618
第 13 回	井 上 良 夫	應 召	留守宅 東京市大森區市の倉町 342, 森吉五郎方
"	佐 藤 英 三	轉 居	山口縣玖珂郡和木村興亞石油株式會社麻里布製油所
第 14 回	藤 木 茂	應 召	留守宅 兵庫縣武庫郡魚崎町魚崎 150 岡田方藤木日出子
			滿洲國牡丹江第 16 軍事郵便所氣付
			滿洲第 652 部隊松本隊
第 15 回	白 井 泉	轉 居	臺灣臺中州北斗郡浚州鹽水港製糖浚州製糖所
第 16 回	山 田 一 夫	"	岡山市海岸通り一丁目倉敷絹織研究所
"	山 口 恒 太	"	世田ヶ谷區上馬町 2 の 1390, 福田均三方
"	大 塚 欣 二 郎	" 改 姓 (舊姓 町田)	米子市錦町 1 の 18
第 17 回	日 下 部 勇	轉 居	廣島市旭町廣島陸軍被服支廠 (陸軍主計中尉)
"	坂 口 孝	理研光學工業 株式會社	東京市赤坂區表町 3 丁目 12 番地
"	西 片 兵 衛	轉 居	大連市不老街 221 番地 / 2
"	進 藤 喜 進	"	大牟田市正山町 91

“ 石 津 俊 夫 “
 “ 古 屋 迪 男 轉 屬
 第 18 回 原 田 繁 轉 居
 “ 三 橋 剛
 “ 飯 島 義 郎 轉 居
 “ 原 田 繁 “
 第 19 回 好 本 太 郎
 第 21 回 平 野 靜 夫
 “ 岩 崎 馨
 “ 竹 内 賢 三 郎

大牟田市花園町 65 東歷職員社宅第 7 號
 關東州柳樹屯滿洲第 399 部隊
 東京市板橋區練馬南町 2 の 3839
 東京市王子區下十條町東京第一陸軍造兵廠研究所
 臺灣臺南州虎尾街 70, 大日本製糖株式會社獨身宿舍內
 東京市板橋區練馬南町 2 の 3339
 滿洲國牡丹江省東寧滿洲第 4 部隊梶谷隊 (見習士官)
 橫濱市神奈川區實町 5, 日本石油株式會社中央研究所內
 同 上
 橫濱市戸塚區柏尾町 14, 合成ゴム研究所內

有志會員會社名

日本製鐵株式會社
 昭和電工株式會社
 秩父セメント株式會社
 滿洲石油株式會社
 日本製粉株式會社
 大日本特許肥料株式會社
 日本染料製造株式會社
 日本化成工業株式會社
 大連窯業株式會社
 大日本セルロイド株式會社
 關西ペイント株式會社
 日本人造羊毛株式會社
 東洋レーヨン株式會社
 王子製紙株式會社
 東洋セメント工業株式會社
 愛知時計電機株式會社

大日本印刷株式會社
 電氣化學工業株式會社
 日本窒素肥料株式會社
 古河電氣工業株式會社
 三池染料工業所
 徳山智達株式會社
 東京芝浦電氣株式會社マツダ支社
 朝鮮窒素肥料株式會社
 日本石油株式會社
 東京瓦斯株式會社
 三共株式會社
 古河電氣工業株式會社研究所
 日本醋酸製造株式會社
 高砂化學工業株式會社
 日産化學工業株式會社
 日本油脂株式會社三國塗料工場

花王石鹼株式會社長瀬商會
 旭ベンベルグ絹絲株式會社
 早山石油株式會社
 日本油脂株式會社
 淺野セメント株式會社
 東京人造絹絲株式會社
 ライオン油脂株式會社
 矢作水力株式會社
 九州耐火煉瓦株式會社
 三井鑛山株式會社
 黑崎窯業株式會社
 鹽水港製糖株式會社
 保土谷化學工業株式會社
 日本製鍊株式會社
 株式會社多木製肥所
 滿洲ペイント株式會社

小林先生・秋山先生祝賀會 六月十九日午後六時より大隈會館に於て小林前會長の早稻田大學名譽教授就任並びに本會々員秋山桂一氏學位獲得の祝賀の會を開催致しました。

一同會食後山本庶務委員の開會の辭に次いで小栗會長の挨拶、小林・秋山兩先生の挨拶並びに秋山氏より提出論文の概略説明がありし後先輩を代表して福島信之助氏の祝賀の言葉がありました。次いで學生代表及び先輩諸氏の祝賀並びに思ひ出の言葉等あり、九時頃和氣麗々裡に散會致しました。終りに我々役員一同より兩先生に御喜びの言葉を述べると同時に今後益々御研鑽に御努力あらむ事と後進の御指導御鞭撻に御盡力下さむことを御願ひ致します。

出席者芳名 (83 名) (順不同敬稱略)

小林 久 平	秋 山 桂 一			
小 栗 捨 藏	武 富 昇	山 内 眞 三 雄	山 口 榮 一	山 本 研 一
宇 野 昌 平	石 川 兵 七	村 井 資 長	(以上教室)	
小 川 政 得	出 雲 敏 男	吉 富 計 夫	船 橋 六 助	福 島 信 之 助
岸 文 雄	村 上 義 比 古	中 野 大 輔	久 喜 靜 次	棚 橋 幹 一
増 田 伍 郎	宮 本 五 郎	百 武 寛	篠 原 功	遠 藤 多 喜 雄
河 内 春 夫	青 山 固	村 雨 武	小 野 田 倫 一	畑 中 申
小 寺 孝 男	橋 爪 惟 公	美 馬 勳	田 中 民 夫	宇 野 澤 順 平
久 賀 斐 郎	浦 川 倍 藏	山 口 恒 太	呂 闢 九	三 橋 剛
鈴 木 眞 二	奥 川 敏 藏	高 木 外 次	藤 田 邦 雄	杉 浦 喬 造

河野和夫 金子武次（以上先輩）

阿部，山田，佐々木，栗山，小場，野本，木下，井川，小坂，森下，谷村，永島，齋藤（英），稻垣，種村，兼松，崎尾，棚橋，上田，小野，服部，柴田，小池，織田，樋口，猪熊，村瀬，湯池，甲谷，佐藤，森田，光成，吉田（元），西尾，丸田，岸田（以上學生）

第22回卒業生送別會記事 卒業期繰り上げのため此の十二月大東亞戰爭勃發と共に學生生活を終へ社會の一員として巣立つて行く第22回卒業生の送別の會は例年の如き會合の形式を改め記念品を贈呈することに致し去る十一月十二日午後三時より大隅會館學生ホールに於て記念品贈呈を兼ねて送別茶話會を開催致しました。

小栗會長始め諸先生方小野田先輩の送別並びに處世の御言葉あり，次いで卒業生を代表して小場氏の挨拶後卒業生各自々個紹介就職先の發表等あり午後五時和氣霽々裡に散會致しました。終りに役員一同に代り卒業生諸兄の御健康と御活躍あもんことを祈つて筆をき擱きます。

出席者 卒業生 16名 教室側 9名 先輩 1名 在校生 50餘名 （以上）

(禁無斷轉載)

昭和 17 年 3 月 25 日 印 刷

昭和 17 年 3 月 30 日 發 行

編 輯 兼 早稻田大學理工學部 宇 野 昌 平
發 行 人 應 用 化 學 科 內 武 井 宗 男

印 刷 者 東京市神田區美土代町 16 嶋 富 士 雄

印 刷 所 東京市神田區美土代町 16 株式會社 三 秀 舍

發 行 所 東京市淀橋區早稻田大學 早稻田應用化學會
理工學部應用化學教室內

電話 牛込 513 (應用化學教室呼出しのこと) 横替口座東京 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 (寫真版, 凸版, 木版等は實費申受く)

(新型高能率真空ポンプ)



丸山機械工作所

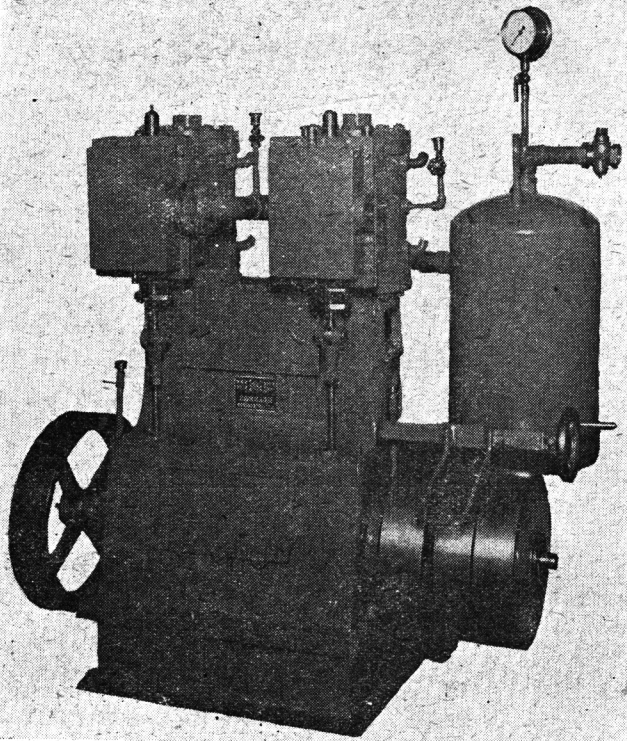
所主 丸山好次郎

東京市城東區龜戸町五ノ二三八番
電話 墨田(74)五五八八番

營業種目

化學機械・油脂工業
理化學工業・真空ポンプ
鑛山用諸機械・ポンプ一式

各種専門製作

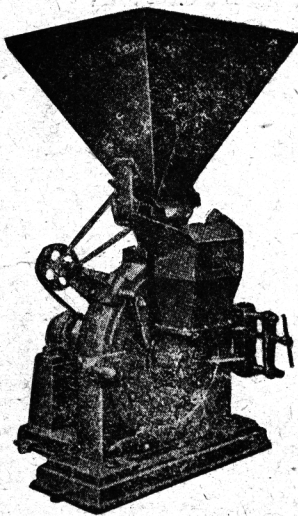


特許
實用新案

マキノ粉碎機

空氣分離機

主要用途



四號粉碎機
(15—馬力)

納期最短

礦	鑛	石
燃		料
藥		品
食	料	品
飼		料
肥		料

槇野鐵工所

(校友) 槇野義一郎

營業所・工場 東京市本所區錦糸町一丁目八番地

電話本所(73) 3473・9752 番 振替東京 37038 番

喜多村の試験器

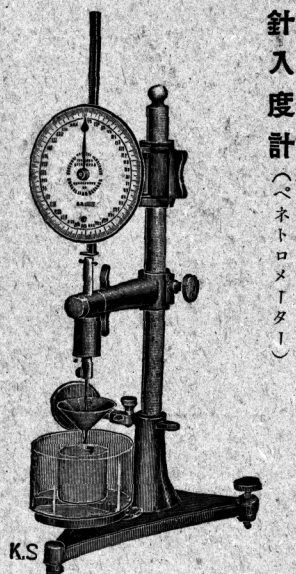
“K. S. S.”

石炭類分析装置
熱量計
金属材料試験機
電気分析装置

油類試験器
瓦斯分析装置
炭塵測定器
炭塵爆發試験器

高級化學器械製作販賣並輸入

喜多村製作所



K.S.

東京市日本橋區室町四丁目五番地
電話日本橋(24) 2823・夜間用小石川(85) 4536
工場 東京市豊島區駒込一丁目六六番地・電話大塚(86) 7679
京都營業所 京都市左京區丸太町・電話(上) 3028

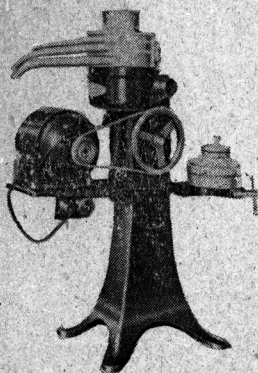
研究室備品

マルサス式

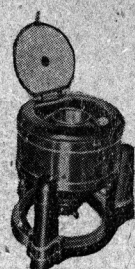
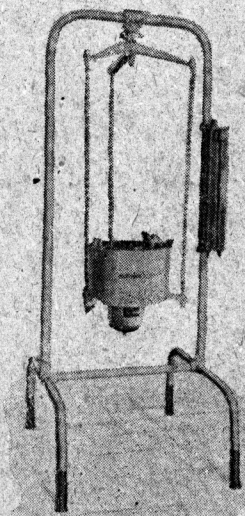
遠心器



← 研究室に最適
No. 90...
三基懸垂式
遠心器
50cc×4 本架
R.P.M. 4000
沈澱分離用
容量 50~500 cc



→ コロイド及ヒ濁
過性病氣體沈澱
分離研究用
No. 180...
超高速垂直
懸垂式
遠心器
5cc×8 本架
R.P.M.
1200~16000
他ニ大型超高速
遠心器アリ



濾過・脱水・清澄・残渣採取
實驗用小型脱水器
(ステンレス製耐酸アルカリ)
R. P. M. 4000 回転調節器付
使用法種々アリ、バスケット径
15cm, 20cm, 25cm, 他ニ大型
アリ吸引ロータ代用、フィルタ
ープレス代用 ↓



細菌及ヒ微細沈澱物ノ連續分離、エマルジョン及油
水トノ完全分離 連續式遠心分離器 清淨及
ビ清澄用 1/4 馬力毎時 40 立處理他ニ大量用アリ

佐久間幸二商店

營業所 東京市日本橋區室町三ノ一 電話日本橋(24) 3952・5478
工場 東京市蒲田區南六郷三ノ一六 電話蒲田 5270 番

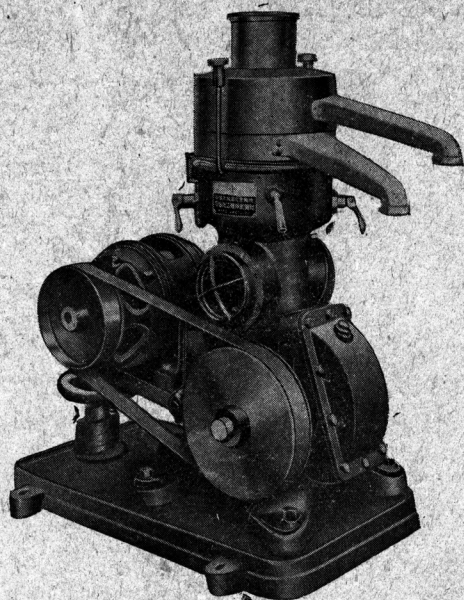
日盛 — 超遠心機

化學工業方面の主なる用途

各種溶液の分離・清澄・濾過・沈澱
の作用には最も輕便にして經濟的なり

製品種目

超	遠	心	清	淨	機
遠	心	脫	水	機	
濾		過		機	
化	學	工	業	用	諸
機	械				



固定型—開放電動直結式 日盛標準型遠心清淨機

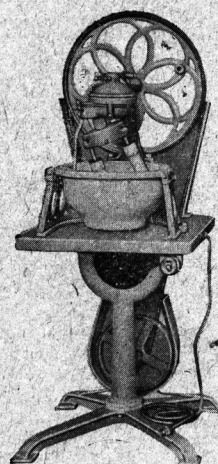
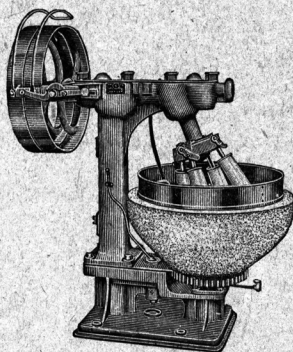
日盛化工機株式會社

東京市品川區南品川二丁目四六番地 電話 高輪 (44) 461 番

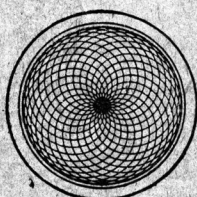
特許 石川式攪拌搗潰機

搗潰、混合、攪拌
捏和を同時になす
機械の搗り鉢

大、小、加熱用
等十數種
TRADE MARK



力タロク進呈



鉢の軌跡

株式會社 石川工場

東京市芝區三田四國町二番地二號
電話 三田 (45) 3448番 振替東京五五六七三番