

素の増加はアドリバクター類の空中窒素固定なるべしと思惟す。

(5) 活性汚泥、それを消化せる消化残渣の消化残渣を乾溜せる結果は上記の順に記して 12.5, 12.0% の粗燃料油, 硫酸アンモンに換算して 15.4, 8.06 に當るアンモニアを溜出せり。燃料油は主として汚泥中に再凝集せるも蛋白質及び油脂より生ぜるものと思惟するも、それ等を消化に依て失つた後の残渣の乾溜結果が、消化以前の試料に劣らぬ採油率を與ふるを以て、消化中に石油母體類似物質が形成さるることも原因なるべしと思考せり。

(6) 10,000t の廢水よりは乾燥活性汚泥の 2.4t を生じ、そ

れの消化によりては 1,116m³ のガスを得べくその發熱總量は 5,113,512 kcal なり。更に消化残渣の乾溜により 10,000t の廢水當り 196 kg の燃料油(粗), 131 kg の硫酸アンモン及び 853 kg の殘留炭を得べき事を試験結果は示せり。

附記 大豆蛋白廢水の研究は厚生省技師井口幸一氏の示唆により始めたものにして同氏に負ふ所多し。更に昭和産業一宮工場の梶田俊二氏には試料の毎 4 日目毎の提出を受けたり。以上の兩氏に對し發表に際し厚き感謝を捧ぐるものなり。

(臺灣總督府臺南高等工業學校應用化學科) (昭和 15 年 10 月 29 日受理)

(45) 木蠟漂白に關する研究 (第 11 報)

佐久間 巖・百瀬 五十・頼 再得

著者等は前報に於て各種木蠟溶液の紫外部に於ける吸收状態を觀察してこれを報告せり(本誌, 昭和 12, 40, 337)。其の後引き續き研究を行ひ、棉質油色素ゴソールの吸收寫眞を撮りて木蠟色素のそれと比較し、又木蠟中の灰分及び鐵分を測定し、更に生蠟の 94% 酒精可溶部分に就て研究したる結果(臺南高工學術報告, 昭和 14, 第 3 號, 16, 29), 木蠟の漂白粉漂白(同報告, 37), 木蠟色素の酸化防止劑的作用(同報告, 昭和 15, 第 4 號, 1), 金屬石鹼を觸媒とし空氣送入に依る木蠟の酸化現象(同報告, 13), 漂白粉漂白に關する繼續研究(同報告, 23) を夫々發表せり。本報告に於ては木蠟の空氣漂白に際するマンガン石鹼の觸媒的影響に就て述べんとす。

I. マンガン石鹼の調製

マンガン石鹼はソーダ石鹼液と硫酸マンガン水溶液とを以て復分解法に依り調製したるものなり(H. J. Braun, Die Metallseifen, 1932), 即ちカブリン酸及び大豆油を用ひ、前者はその 2g を正確に秤取し約 25 cc の 95% 酒精に溶解し、N/5 苛性ソーダにてフェノールフタレインを指示薬として中和を行ひたり。併して大部分の酒精を驅逐し去り殘液に水を加へて 150 cc となし、2~5% 過剰の硫酸マンガンを 30 cc の水に溶かし、攪拌をなしつつソーダ石鹼液に添加せり。温度は 60°C に於て作用せしめしものにして豫め兩液を同温度になして混じたり。析出せる沈澱は約 1 時間靜置し濾過せる後復水洗し、次に酒精にて洗滌して水及び殘留脂肪酸を除去し、最後に冷エーテルにて洗ひ 40°C に於て眞空乾燥に附したるものなり。大豆油は先づ鹼化價を測定し鹼化せしむるに相當量の N/2 酒精性苛性カリにて鹼化し、大部分の酒精を蒸發し去れるものをカブリン酸の場合と同様にして調製せ

り。カブリン酸は中和價 323.14, 沃素價 0.91, 大豆油は化學用品にして酸價 0.60, 鹼化價 195.36, 沃素價 129.22 なる數値を示せり。マンガン石鹼の分析は次の如くなしたるものなり。即ち水分は試料約 1g を直徑 8 cm の時計皿に擴げ 60°C 16 時間眞空乾燥したるものにして、金屬石鹼の分解は石鹼をエーテルと稀鹽酸との混液にて分液漏斗中に於て反復振盪し、次にエルレンマイヤーフラスコに入れて温浸し、容易に分解せしめ得たるを以て、遊離せる脂肪酸は分液漏斗にてエーテルに移行せしめ水洗後エーテルを驅逐し、40°C 眞空乾燥後中和價及び沃素價の測定を行ひたり。

第 1 表

金屬石鹼	水分 (%)	灰分 (%)	中和價	沃素價 (ウィイス法)
カブリン酸マンガン	2.40	18.57	326.08	0.55
〃 (熔融)	1.06	18.83	322.05	0.41
大豆油脂肪酸マンガン	1.41	15.65	212.51	60.32

熔融と記せるは大部分脱水完了後温度を上昇して熔融状態に保ち以て殘留せる水分を脱却したるものなり。漂白に使用せる木蠟は市販の生蠟にして沃素價(ウィイス法) 35.30, 過酸化物 0.72, 酸價 46.48 にして Hess-Ives チントフォトメーターに依る色價は青 219.0, 青緑 211.0, 緑 170.5, 黄緑 137.8, 赤 137.8 にして過酸化物は A. Taffel 及び C. Revis の行へる方法(J. Soc. Chem. Ind., 1931, 50, 89 T) に依りて測定し木蠟 1g に對する N/10 チオ硫酸ソーダ溶液の cc 數にて示せるものにして、色相は試料 20g を直徑 9 cm のベトリ氏皿中にて冷却固化せしめたるものを測定し、Meal-Haris の色價にて表したるものなり。

第 2 表

脂 肪 酸	マンガン石鹼 添加量 (%)	色 價					沃素價	過酸化物	酸 價
		青	青 緑	緑	黄 緑	赤			
カブリン酸	0.0125	219.0	211.0	182.0	155.0	146.2	34.1	1.09	47.56
〃	0.0250	229.0	211.0	182.0	150.6	141.9	33.97	1.16	48.14
〃	0.0500	150.6	113.3	70.9	42.8	28.6	11.24	10.19	54.69
〃	0.2000	146.2	110.3	68.9	42.8	28.6	7.28	5.81	59.66
大豆油脂肪酸	0.0125	229.0	229.0	189.0	160.0	146.2	34.46	1.49	48.15
〃	0.0250	239.5	219.0	196.0	160.0	150.6	34.65	1.60	47.18
〃	0.0500	165.0	134.0	96.2	50.8	35.5	15.50	12.15	50.82
〃	0.2000	155.0	116.5	70.9	38.4	24.7	6.17	6.27	63.00

II. マンガン石鹼の添加量

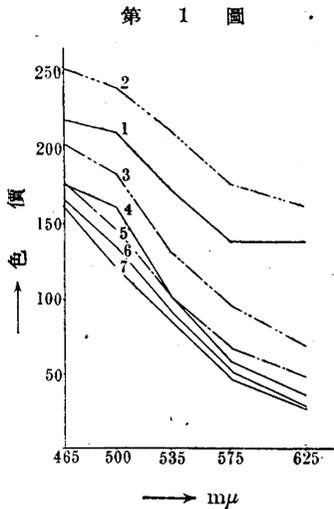
木蠟 50 g を 300 cc の平底フラスコにとり毎分約 3 l の空気を 40 時間送入し 100°C に於て空気漂白を試みたり。

第 2 表に依て見るにカプリン酸マンガン及び大豆油脂肪酸マンガン共に 0.025% に於ては色相却て不良化し, 0.05% 以上にして初めて漂白の現象相當顯著なるを認めたり。されど沃素價は急激に低下し過酸化物及び酸價はこれに反して増加するもの如し。

III. 漂白中に於ける木蠟の變化

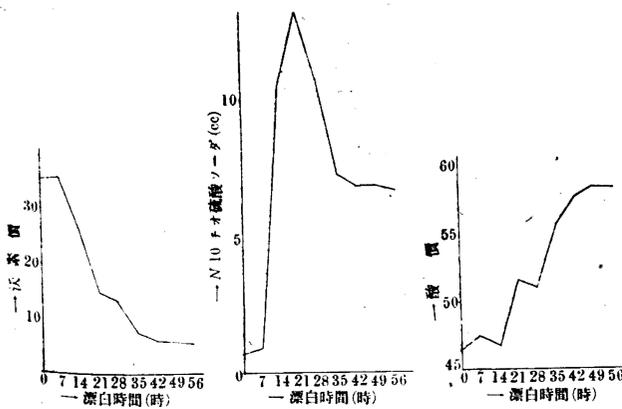
0.1% の大豆油脂肪酸マンガンを加へ前項同様漂白試験を行ひたり。

第 1 圖 1 は生蠟, 2 は漂白 7 時間, 3 は 14 時間, 4 は 21 時間, 5 は 28 時間, 6 は 35 時間, 7 は 56 時間なり, 即ちこれによつて知る如く漂白時間 7 時間迄は色價却て増大し, 7 時間以後に於て漸く減少し, 沃素價は漂白中次第に低下し, 酸價は之に反して逐増し又過酸化物は 21 時間に於て最大値を示し, 以後これ亦漸減を來すは第 2 圖に見るが如し。更に König-



Martens スペクトロフォトメーターに依り吸光係数を測定せり。即ち試料のキシロール溶液を入れたる観測管を向て左側に置き測角を α とし兩者の位置を代へたる場合の角を α' とし, 観測管中に於ける可検液の光線透過距離を cm にて表はしたるを d とせば、
$$\epsilon = \frac{\log \tan \alpha - \log \tan \alpha'}{kg/l \times d}$$
 より ϵ を計算し得べきが故に, 斯くして求め圖示したるを第 3 圖とす。但し圖中 1 は生蠟, 2 は漂白 7 時間, 3 は 14 時間, 4 は 56 時間にして漂白 14 時間 に於て生蠟特有の 6,500~6,600 Å の吸収を失ふを認めたり。

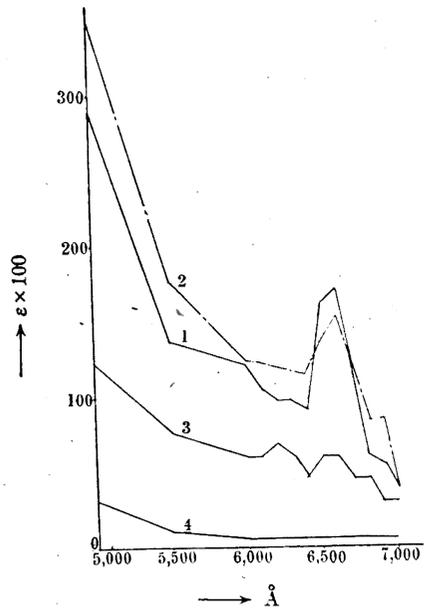
第 2 圖



IV. 酒精處理蠟の漂白

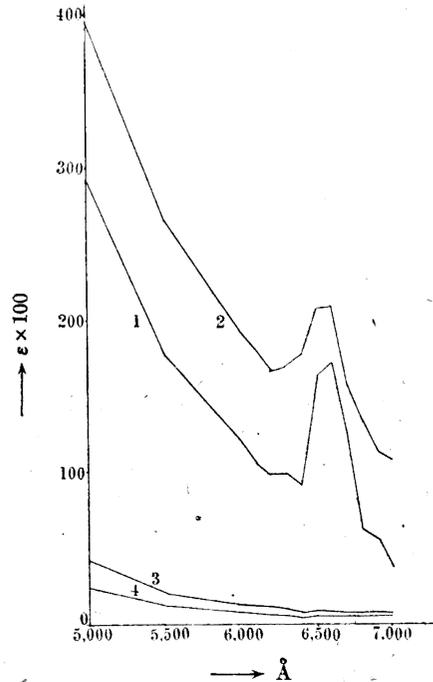
生蠟の酒精處理を行ひその可溶性物質を除去せるものが, 其然らざるものに比し漂白容易なるは既に報告せる所なり (臺南高工

第 3 圖



學術報告, 昭和 14, 第 3 號, 29), 本實驗に於ては生蠟 400 g を 3 l のフラスコにとり, 95% 酒精 2,000 cc を加へ, 還流冷却器を附して約 8 時間湯浴上にて加温しつつ抽出し冷却後抽出液を分離せる後, 残渣に再び 2,000 cc の酒精を添加し同様の抽出を反復すること 5 回にして大部分の可溶性物質を除去し, 斯くして得たる處理蠟に大豆油脂肪酸マンガン 0.1% を加へ, 毎分約 3 l の空気を送入し 100°C にて漂白せり。

第 4 圖



König-Martens スペクトロフォトメーターに依り ϵ を測定したる結果第 4 圖の如し。但し 1 は生蠟, 2 は酒精處理蠟, 3 は漂白 7 時間, 4 は 35 時間なり。併して之等の結果に依て明かなる如く酒精處理は著しく漂白効果を大ならしむるものなり。

第3表

実験番号	漂白時間(時)	色 價					沃素價	過酸化物	酸價
		青	青緑	緑	黄緑	赤			
1	0	239.5	211.0	189.0	165.0	165.0	19.78	0.92	3.91
2	7	150.6	113.5	79.4	46.0	27.3	10.00	13.82	8.82
3	14	141.9	110.3	67.0	38.4	27.3	7.99	8.03	9.79
4	21	130.2	101.6	67.0	32.6	27.3	5.61	8.09	11.65
5	28	130.2	101.6	67.0	32.6	27.3	5.58	12.84	14.75
6	35	130.2	101.6	67.0	32.6	27.3	3.93	13.39	14.95

V. 酒精抽出物のパラフィン中に於ける漂白

前項実験の酒精抽出物より酒精を驅逐せるを化学用パラフィンに15%添加して溶解せしめ、これに大豆油脂脂肪酸マンガン0.1%を加へ、毎分3lの空気を送入し100°Cに於て漂白したり。

実験番号	漂白時間(時)	色 價					沃素價	過酸化物	酸價
		青	青緑	緑	黄緑	赤			
1	0	211.0	196.0	160.0	132.0	119.7	17.99	0.57	16.53
2	7	79.4	54.2	28.6	26.0	16.2	11.11	2.02	13.70
3	14	73.0	47.6	28.6	22.2	16.2	8.56	2.17	12.64
4	21	68.9	47.6	28.6	22.2	16.2	8.50	2.78	11.95
5	28	68.9	47.6	28.6	22.2	16.2	7.49	3.11	10.76
6	35	68.9	47.6	28.6	22.2	16.2	6.61	3.16	10.63

次に空気漂白7時間の試料に就てε測定の結果次の如し。

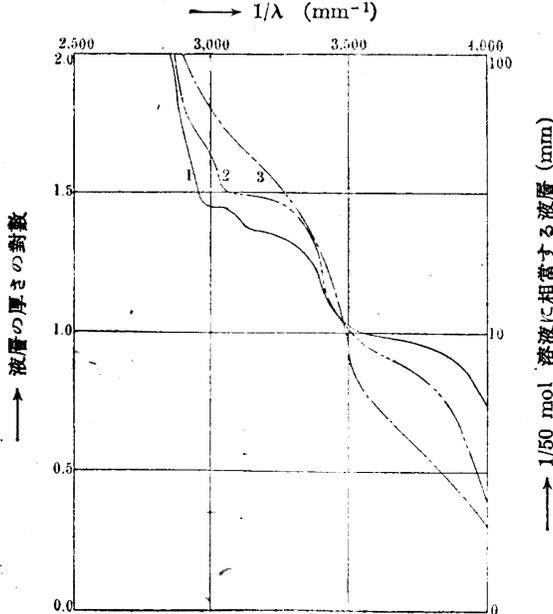
第5表 (ε×100)(其の1)

試料	4,500	5,000	5,500	6,000	6,100	6,200	6,300
1	195.17	86.33	61.92	47.17	44.26	40.80	46.61
2	13.41	3.41	0.68	0.57	0.26	0.34	0.45

(其の2)

試料	6,400	6,500	6,600	6,700	6,800	6,900	7,000	Σε×100
1	54.77	56.34	53.27	40.44	30.06	25.40	25.15	807.69
2	0.44	0.46	0.46	0.46	0.46	0.57	0.57	22.64

第5圖(實驗I)



生蠟酒精可溶性物質は空気送入7時間にして赤褐色粘稠性物質となりてパラフィン不溶性に變じ容器の底部に沈降す、併して此の沈降せるものは酒精及び石油エーテルに不溶にしてエーテルには少量溶解しベンゾール、アセトンには相當の溶解度を有す。

VI. 漂白と紫外部に於ける吸収

以上の實驗に於て III, IV, V の3項の試料並に次の實驗 I, II に於ける試料に就て紫外部吸収の状態を検したり。

實驗 I 市販生蠟300gを熔融し10倍量の0.01%苛性ソーダ溶液中にて蠟花をつくり1cm以下の大きさを有するものを50×50cmのガラス板上に擴げ、昭和15年3月中毎日約7時間午前9時30分より午後4時30分迄日光曝露を行ひたり。

第6表

実験番号	日時間(時)	経過日数	色 價					沃素價	過酸化物	酸價
			青	青緑	緑	黄緑	赤			
1	0	0	219.0	211.0	171.8	137.8	137.8	35.30	0.72	46.48
2	12	½	170.5	165.0	130.2	116.4	104.4	31.90	18.92	46.68
3	19	1½	155.0	150.6	116.2	98.9	79.4	28.95	17.32	49.88
4	19	2½	155.0	123.1	93.6	75.1	35.5	25.66	9.56	47.22
5	19	6	126.6	98.9	79.6	59.4	35.5	24.35	12.64	47.19
6	19	8	104.4	98.9	75.1	50.8	35.5	21.57	17.00	47.32
7	19	10	98.9	91.1	59.4	35.5	22.2	18.17	14.82	49.07
8	40	13	81.6	77.2	42.8	35.5	22.2	15.74	7.94	48.80
9	61	17	91.1	68.9	42.8	28.6	16.2	14.80	7.46	49.82

實驗 II 市販生蠟(實驗 I と異なる試料)を前實驗と同様漂白處理をなしたり。

第7表

実験番号	日時間(時)	経過日数	色 價					沃素價	過酸化物	酸價
			青	青緑	緑	黄緑	赤			
1	0	0	251.0	229.0	211.0	165.0	155.0	17.28	0.45	21.61
2	12	½	280.0	251.0	219.0	182.0	130.0	15.55	16.01	20.81
3	19	1½	203.0	189.0	155.0	107.3	83.9	14.50	23.27	19.19
4	19	2½	189.0	155.0	119.7	79.4	50.8	13.80	14.66	19.32
5	19	6	182.0	146.2	110.2	75.1	46.0	13.78	18.23	19.16
6	19	8	137.8	123.1	91.1	63.1	42.8	12.35	16.84	19.17
7	19	10	134.0	116.5	83.9	61.3	38.4	11.75	16.58	19.57
8	40	13	104.4	86.2	68.9	38.4	28.6	11.38	21.95	19.41
9	61	17	91.1	75.1	39.9	22.2	16.2	9.97	17.53	20.10

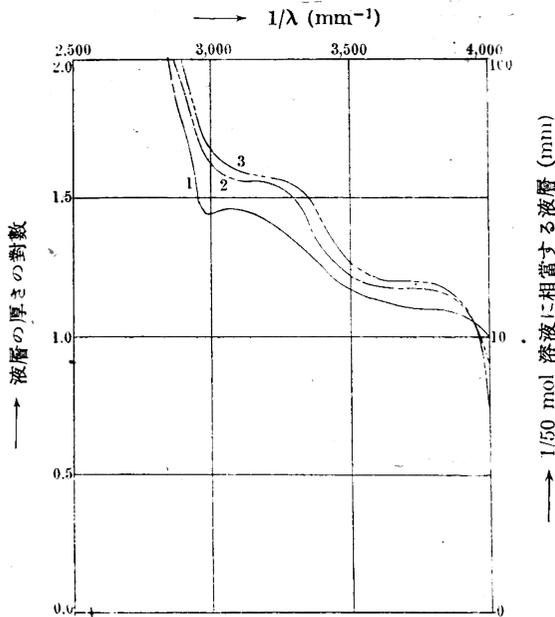
各圖曲線1, 2, 3は第5圖に於ては第6表實驗番号1, 3, 5に、第6圖に於ては第7表實驗番号1, 3, 5に、第7圖に於ては第1圖及び第2圖實驗漂白時間0, 14, 28時間に、第8圖に於ては第3表實驗番号1, 2, 6に、第9圖に於ては第4表實驗番号1, 2, 4に夫々相當す。

可檢液濃度は木蠟混合脂肪酸の平均分子量を264.0として計算し1/50mol、溶剤はエーテルを用ひ前報と同様の Quartz Spectrograph に依りたるものにして、乾板は第5, 6圖は Ilford special rapid panchromatic plate, 他は Apem Noskrene plate を使用して撮影したるものより吸収曲線を書きたるものなり。

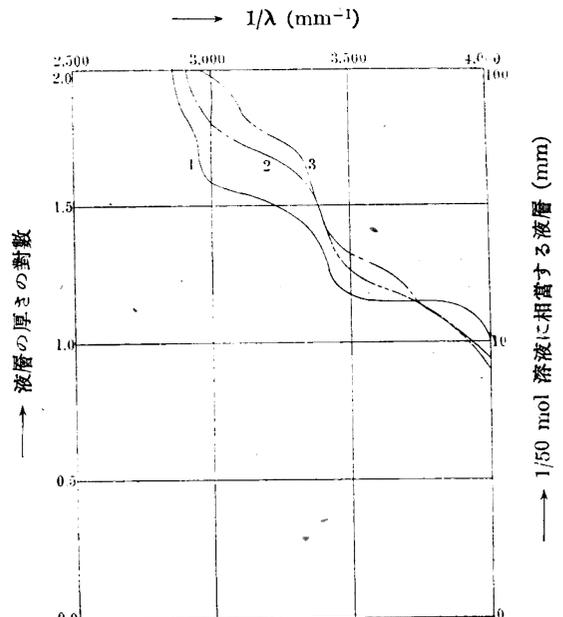
總 括

(1) カプリン酸及び大豆油混合脂肪酸のマンガン石鹼を調製

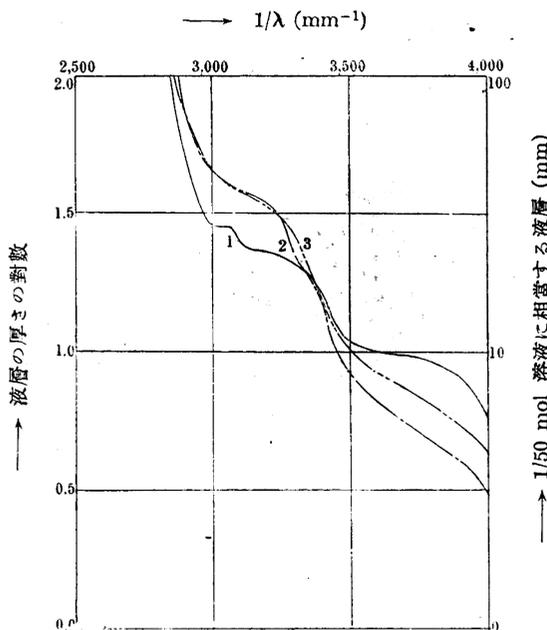
第 6 圖 (實驗 II)



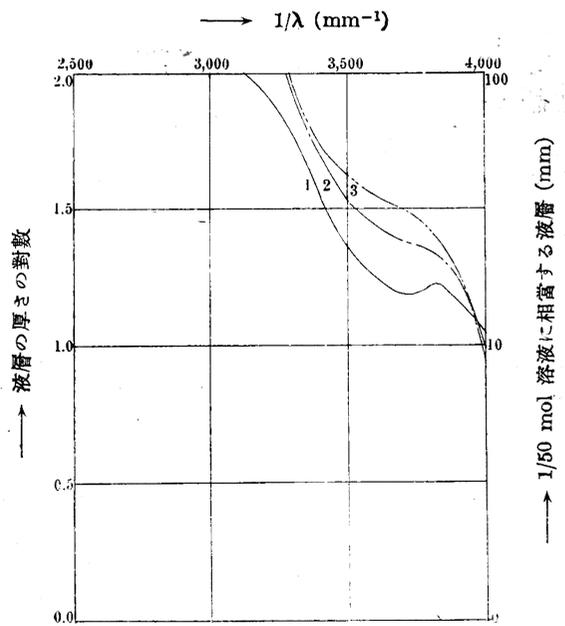
第 8 圖 (第 IV 項實驗)



第 7 圖 (第 III 項實驗)



第 9 圖 (第 V 項實驗)



して觸媒となし木蠟の空氣漂白を試みたり。

(2) マンガン石鹼の添加量は 0.05% 以上に於て漂白效果相當に現はるλを認めたり、然れども沃素價は急激に低減し酸價はこれに反して上昇著しく過酸化物の含量亦増大す。

(3) 漂白時間 7 時間迄は色相却て不良化し 7 時間以後に於て初めて色價及び沃素價の漸減を來たし、酸價は漂白中絶えず増し又過酸化物は漂白時間 21 時間に於て最大値を示し以後漸減せり。

(4) König-Martens スペクトロフォトメーターに依り ε を測定せる結果、漂白時間 14 時間にして 6,500~6,600 Å に於ける

特有の極大吸収を失ひたり。

(5) 生蠟を 95% 酒精にて其の抽出物を除去したるものは生蠟に比しその漂白頗る容易なり。

(6) 95% 酒精抽出物をパラフィンに溶解せしめ空氣漂白を行ひたるに色素物質はパラフィンに不溶化し大部分沈降せり。

(7) 生蠟及び其の 95% 酒精可溶部並に不溶部は共に紫外部に於ける吸収を検したるに弱き吸収帯を有するも、日光漂白及び空氣送入處理に依りて漂白を行ふ時は何れもこれを消失し、其の吸収端は液層長さ分光に於ては短波長に、液層短き場合は長波長に移動す。