

142
117

東京工業試験所報告 第十六回 第七號

鹽化硫黃ニ依ル無水醋酸製造試験

(大正十年十二月)



始



142_A-117



鹽化硫黃ニ依ル無水醋酸製造試驗



大正
11. 1. 20
内交



鹽化硫黄ニ依ル無水醋酸製造試験

目次

緒言	一
第一 無水醋酸ノ理化學的性質	二
第二 無水醋酸ノ製法概要	三
第三 接觸劑ノ存在ノ下ニ醋酸曹達ニ鹽化硫黄ヲ作用セシメテ無水醋酸ヲ製造スル實驗	五
一 原料	六
二 分析	八
三 實驗裝置並ニ操作	一一
四 溫度及ビ時間	一三
五 醋酸曹達ノ量	一七
六 接觸劑トシテ混入セル「アンチモン」ノ量	二〇
七 「アンチモン」以外種々ノ接觸劑ニ對スル試験	二五

目 次

二

八 稀釋劑ニ使用セル無水醋酸ノ純度ノ影響……………二八

第四 他種ノ原料ニ依ル生成試験……………二九

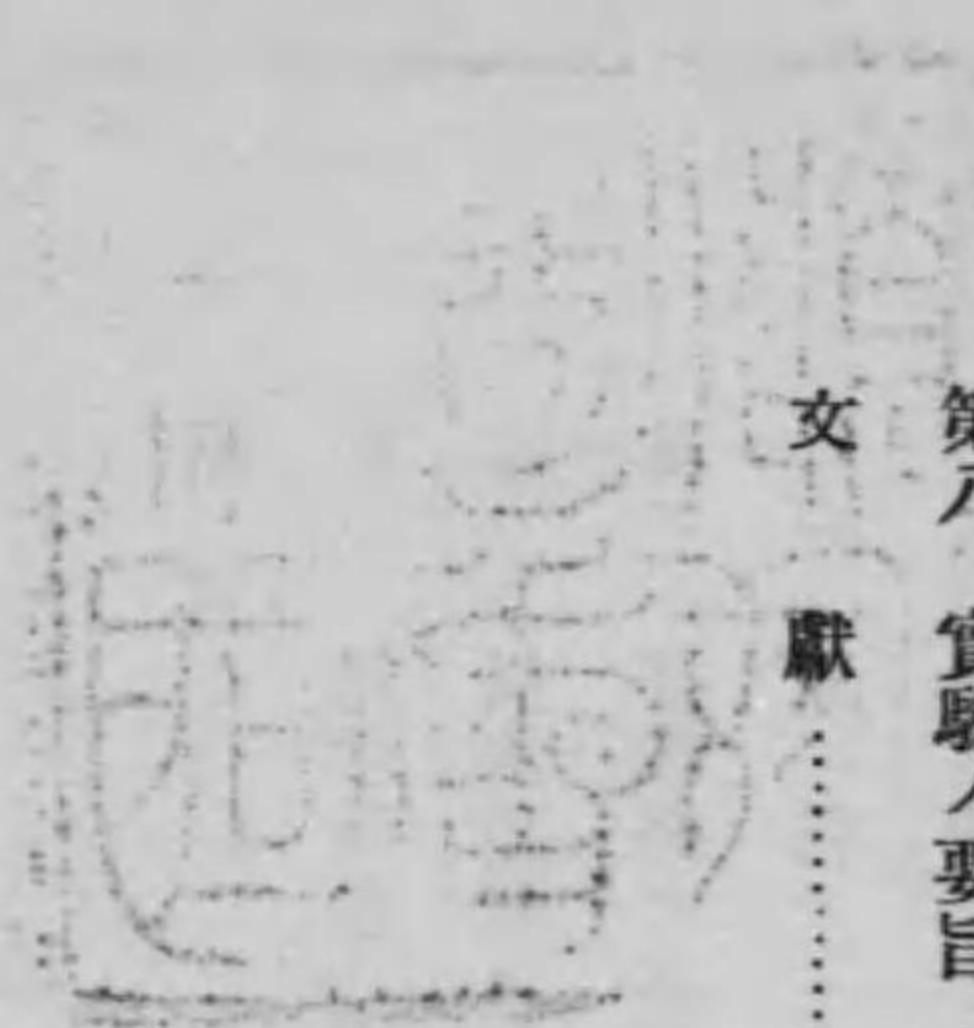
第五 精 製……………三一

第六 製造ニ要スル原料及ビ藥品代價……………三五

第七 醋酸「アルカリ」ト鹽化硫黃トノ反應ニ依リ無水醋酸ヲ生成スル際ニ起ル反應機構ニ就テ…三六

第八 實驗ノ要旨……………四〇

文 獻……………四二

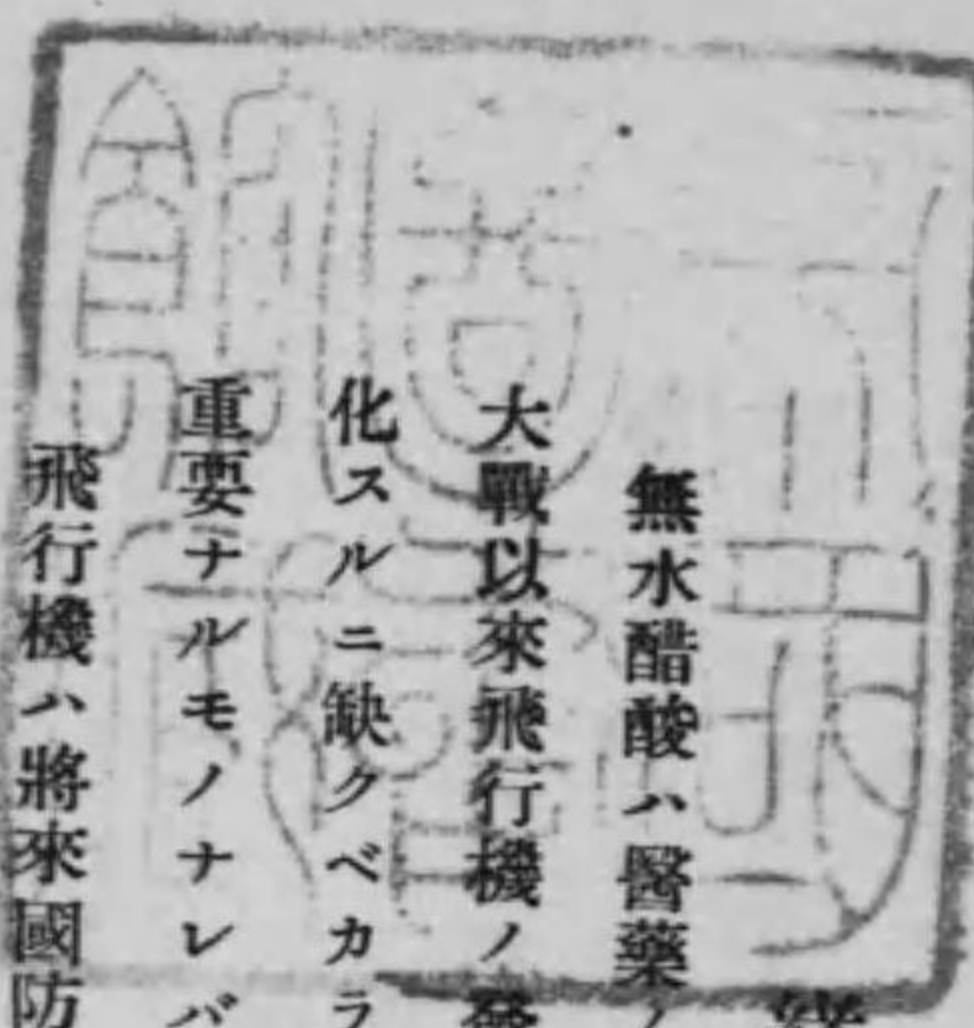


鹽化硫黃ニ依ル無水醋酸製造試験

工業試験所技師 越智主一郎
工業試験所技手 増野實

緒 言

無水醋酸ハ醫藥ノ原料トシテ現今重要ナルノミナラズ工業用トシテ必要ナル藥品ナリ、這般ノ歐洲大戰以來飛行機ノ發達著シク從ツテ無水醋酸ノ需用頓ニ増加セリ、何トナレバ無水醋酸ハ纖維素ヲ醋化スルニ缺クベカラザル藥品ニシテ醋化シテ得タル醋化纖維素ハ飛行機翼ノ塗抹原料トシテ現今最重要ナルモノナレバナリ



飛行機ハ將來國防上ノミナラズ平時ニ於テハ交通、通信機關トシテ缺クベカラザルモノナレバ其製作ニ必要ナル無水醋酸ノ需用ハ飛行機ノ發達ト共ニ益増加スベキコト敢テ疑ヲ容レザル所ナリ、尙醋化纖維素ハ不燃性「セルロイド」、「フィルム」、人造絹絲ノ原料トシテ使用セラルベキモノナレバ此等工業上ノ方面ニ於テモ無水醋酸ノ用途ハ益開發セラルベシト思惟ス

然ルニ目下無水醋酸ハ濃硝酸ニ比スレバ價格ノ點ニ就テ多少不利ノ状態ニアルモ醋化纖維素ヨリ成レル製品ハ不燃性ナルト耐水性ナル特長ヲ有スルガ故ニ用途ニ依リテハ硝化纖維素ノ製品ニ優レルコ

鹽化硫黃ニ依ル無水醋酸製造試験

ロロ・スルフォン」酸或ハ其鹽類ヲ作用セシムル方法、(2)同鹽ニ鹽化「サルフェリル」、或ハ(3)亞硫酸瓦斯ト鹽素トノ混合物ヲ作用セシムル方法、(4)醋酸鉛或ハ醋酸銀ト二硫化炭素トヲ一六五度ニ於テ熱スル方法、醋酸鹽類ニ鹽化硫黃ヲ作用セシムル方法等アリ、此等種々ノ方法中余等ハ最モ工業的製造ニ有望ナル鹽化硫黃ヲ使用スル方法ニ就テ特ニ實驗ヲ試ミタリ、尙以上記述セル方法ノ外近來(5)「アセチレン」瓦斯ヨリ「エチリデン・デアセテート」ヲ合成シ之ヲ種々ノ觸媒ノ存在ニ於テ熱シテ無水醋酸ヲ生成スル方法發表セラレタルモ未ダ工業的製造ノ實施ハ報告セラレズ、蓋シ此問題ハ將來研究スベキ價値アルモノナルベシ

鹽化硫黃ヲ使用スル方法中從來施行セル様式ノ概要ヲ舉グレバ次ノ如シ

(一)⁽⁶⁾「ケスラー」氏ハ醋酸曹達ニ鹽化硫黃ヲ作用セシメテ鹽化「アセチル」及ビ無水醋酸ヲ製出セリ、其操作ハ醋酸曹達八〇五疋ニ鹽化硫黃五〇〇疋ヲ添加シテ減壓ノ下ニ加熱スレバ五—六時間ノ後無水醋酸ヲ生成ス、此際尙一層壓力ヲ減ズレバ無水醋酸ノ溜出スルヲ見ル、但シ醋酸曹達ト鹽化硫黃トノ反應生成物ヲ二五耗ノ壓力ノ下ニテ蒸溜スレバ其無水醋酸ハ亞硫酸瓦斯、硫化水素及ビ硫黃ヲ伴フコトナシト云フ

(二)⁽⁷⁾「ゴルドシュミット」氏ノ方法ハ鹽化硫黃ノ代リニ醋酸曹達ニ硫黃ヲ混ジ之ニ鹽素ヲ作用セシメテ鹽化硫黃ヲ生成セシムルニ在リ、即チ八—九分子量ノ醋酸曹達ニ一原子量ノ硫黃ヲ混ジ密閉セル器

中ニテ六原子量ノ鹽素ヲ作用セシム、此際發熱スルヲ以テ二〇度ニ冷却スルヲ要ス、反應後鹽化「アセチル」ヲ無水醋酸ニ變ズルタメニ約八〇度ニテ二時間熱シ其生成セル無水醋酸ヲ減壓ノ下ニテ蒸溜ス、猶同氏ハ其後上述ノ方法ヲ改良シテ反應溫度ヲ零度以下一五度ニ保チ硫黃ノ代リニ硫化物ヲ使用セリ

(三)⁽⁸⁾「伯林」アニリン」製造會社ノ方法ハ醋酸曹達ニ鹽化硫黃ト鹽素瓦斯トヲ作用セシムルモノニシテ鹽化硫黃ノミヲ使用スル場合ヨリモ收得量ヲ増加スル利益アリト云フ

(四)⁽⁹⁾「ドレウス」氏ハ醋酸曹達ニ鹽化硫黃ヲ作用セシメ無水醋酸ヲ製造スルニ方リ、(一)鹽素六原子ニ對シテ「アセチル」基八個ノ割合ニ配合スルコト、(二)稀釋劑トシテ無水醋酸ヲ使用スルコト、(三)鹽化硫黃ヲ全部添加シ終ル迄ハ溫度ヲ一〇—一五度以下特ニ零度以下ニ保ツコト等ノ條件ニ從ヒテ操作スル方法ヲ提出シ、同法ニ依ルトキハ亞硫酸瓦斯ノ發生ヲ防ギ且鹽化物ノ製品中ニ混入シ來ル量少ナシトセリ

第三 接觸劑ノ存在ノ下ニ醋酸曹達ニ鹽化硫黃

ヲ作用セシメテ無水醋酸ヲ製造スル實驗

醋酸曹達ニ硫黃ヲ混入シ鹽素瓦斯ヲ作用セシムル無水醋酸製造法、鹽化硫黃ト鹽素トヲ使用スル方法、及ビ「ドレウス」氏ノ改良法ハ何レモ醋酸曹達ニ鹽化硫黃ヲ作用セシムル方法ニ改良ヲ加ヘテ無水

鹽化硫黃ニ依ル無水醋酸製造試驗

醋酸ノ收得量ヲ高メントシ或ハ不純物ノ混入ヲ防ガントセルモノナレドモ其要旨ハ醋酸曹達ト鹽化硫黃トノ反應ニ外ナラズ、而シテ余等ノ實驗及ビ經驗ニ依レバ單ニ醋酸曹達ト鹽化硫黃トヲ反應セシムル方法(及ビ其改良方法)ニテハ無水醋酸ノ收得量少ク從ツテ其原料ノ利用率良好ナラザルノミナラズ純粹ノ製品ヲ得ル能ハザルガ故ニ余等ハ本方法ニ於テ未知ニ屬セル接觸作用ニ就キテ研究ヲ行ヒシニ接觸劑ノ存在ニ於テハ無水醋酸ノ收得量ヲ增加シ從ツテ原料ノ利用率ヲ良好ナラシメ且製品ヲシテ比較的純粹ナラシムルヲ得タリ、依テ茲ニ其接觸劑ノ種類及ビ適當ナル製造條件ヲ決定センガタメニ左記ノ實驗ヲ行ヘリ

一 原料

原料ノ主ナルモノハ醋酸曹達及ビ一鹽化硫黃ニシテ尙接觸劑トシテ種々ノ金屬及ビ其硫化物、又稀釋劑トシテ無水醋酸ヲ使用セリ

醋酸曹達 醋酸曹達ハ無水物ニシテ且全ク乾燥セルヲ要ス、然ラザレバ水ノタメニ鹽化硫黃ハ分解セラレ又無水醋酸ハ水ト熱トノタメニ加水分解ヲ受ケテ醋酸ニ變化スルタメ其收得量ヲ減ズ、結晶醋酸曹達ノ組成ハ $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ナル式ニ相當シ其含有セル結晶水ハ風化ニ依リテ除去シ得レドモ空氣中ノ濕氣ノ狀態等ニ依リテ全然除去シ能ハザルコトアリ、故ニ眞空中或ハ通常ノ乾燥器中ニ放置シテ完全ニ之ヲ除去スルヲ要ス、其減量ハ結晶鹽ニ對シ理論上三九・七%ナリ、又結晶鹽ヲ九七—一〇〇

度ノ蒸氣浴中ニ一—二時間放置スレバ其結晶水ヲ除去スルヲ得ベシ、結晶醋酸曹達ハ一〇〇度以下ニ於テ極メテ速ニ自己ノ結晶水中ニ溶解シテ甚シク泡沫ヲ生ジ尙加熱シテ四〇〇度以上ニ達スレバ分解シテ「アセトン」ヲ發生スルガ故ニ結晶水ヲ除去スルタメニハ四〇〇度以下ノ溫度ニ熱スルヲ要ス
余等ノ實驗ニ使用セル醋酸曹達ハ市販ノ無水物ニシテ純醋酸曹達ノ含有量ハ分析ノ結果九六—九八%ニ止リ殘餘ノ二—四%ハ酪酸曹達、「プロピオン」酸曹達等ノ夾雜物ナリ、此原料ヲ使用スルニ當リ先ヅ之ヲ粉末ト爲シテ八〇度附近ニ保テ爾空氣浴中ニ六時間放置シ時々攪拌シテ乾燥ノ後再ビ粉末ト爲シ之ヲ乾燥器中ニ放置スルコト一晝夜以上ニシテ全ク冷却乾燥セシメ以テ實驗用ニ供セリ
一 鹽化硫黃 鹽化硫黃ハ二鹽化硫黃 (S_2O_3)、三鹽化硫黃 (S_3O_3) 何レモ使用シ得ラル、モ余等ハ最モ安定ナル一鹽化硫黃 (S_2O_3) ヲ使用セリ、市販ノ鹽化硫黃ハ純精品ニアラザルヲ以テ之ヲ精製セリ、即チ市販品一封度ニ對シ二〇瓦(約四%)ノ硫黃ヲ加ヘテ一時間許熱シ次ニ蒸溜シテ鹽化硫黃ト過剩ノ硫黃トヲ分離シ前者ハ再ビ之ヲ蒸溜シテ一三七・五—一三八・五度ニ於ケル溜出物ヲ集メ純精品ト見做シ實驗ニ供セリ

接觸劑 「アンチモン」等ノ金屬又ハ其硫化物ヲ接觸劑トシテ使用セルガ此等ハ何レモ市販品ヲ其儘粉末ト爲シ乾燥シテ使用セリ

無水醋酸 醋酸鹽ノ粉末ニ液狀ナル一鹽化硫黃ヲ作用セシムル際攪拌ニ便利ノタメ稀釋劑トシテ無

鹽化硫黃ニ依ル無水醋酸製造試驗

水醋酸ヲ使用セリ、其無水醋酸ハ市販ノ純良品ニシテ鹽素、硫黃等ノ不純物ヲ含有セズ、其比重ハ一・〇八三—一・〇八八(一五度、水四度)ヲ示シ純無水醋酸ノ含有量ハ八〇—九四%ニシテ殘餘ノ六一—二〇%ハ醋酸ナリ

二分 析

原料ノ醋酸鹽、無水醋酸及ビ製品ノ分析法ヲ左ニ掲グ
醋酸鹽ノ分析法 二・五—三瓦ノ試料ヲ内容五〇〇珉ノ蒸溜「フラスコ」ニ投入シ之ニ五〇珉ノ蒸溜

水ヲ加ヘテ試料ヲ溶解シ次ニ磷酸二〇珉及ビ「ザイロル」三五〇珉ヲ添加シテ該「フラスコ」ヲ「リービッヒ」氏冷却器ニ連結シタル後「フラスコ」ノ内容物ヲ熱スレバ醋酸鹽ハ磷酸ノ作用ニ依リテ醋酸トナリ「ザイロル」ト共ニ溜出スルヲ以テ其溜出物ヲ一〇〇〇珉ノ「フラスコ」ニ採集ス、蒸溜ハ磷酸ノ溶液ノ表面ニ「ザイロル」ノ薄層ガ殘留スル迄繼續ス、夫レ以上熱スルトキハ磷酸ハ「ザイロル」ト共ニ溜出スルヲ以テ此點ヲ超エザル様注意ヲ要ス、若シ試料中ニ鹽化物ノ存在スルトキハ鹽酸ハ醋酸ト共ニ溜出ス、溜出液ハ二層ニ分離ス、其上層ハ幾分醋酸ヲ含有スル「ザイロル」ニシテ下層ハ醋酸ノ水溶液ナリ、此溜出物中鹽酸ノ存否ハ硝酸銀ヲ以テ又磷酸ノ存否ハ「モリブデン」酸「アンモニウム」ヲ以テ試験シ此兩者ノ存在ヲ認メザルトキハ全部ノ溜出物ヲ「フェノル・フタレイン」ヲ試示薬トシテ苛性曹達ノ規定液ニテ滴定シ、全酸量ヲ醋酸ト看做シ之ヲ醋酸鹽ニ換算シテ試料ノ純度ヲ定メタリ

無水醋酸ノ純度測定法 無水醋酸ノ純度ヲ測定スル方法ニ就キ略述スレバ水ニテ無水醋酸ヲ加水分解セシムル方法、(a)水酸化「バリウム」溶液ヲ以テ加水分解ヲ起サシムル方法、(b)「アニリン」ヲ使用スル方法、(c)水ト「アニリン」トヲ使用スル方法、(d)「アニリン」ト漂白粉トヲ使用スル方法等アリ、而シテ余等ハ比較的正確ニシテ且簡便ナル水酸化「バリウム」法ニ依レリ、此方法ニ於テハ無水醋酸ノ試料約一瓦ヲ小硝子管中ニ精秤シ之ヲ内容五〇〇珉ノ丸底「フラスコ」中ニ備ヘタル濃度既知ノ水酸化「バリウム」ノ水溶液一五〇珉中ニ移入シ該「フラスコ」ニハ逆流冷却器ヲ接續シ其上部ニ石灰曹達管ヲ附シテ「フラスコ」ノ内容物ヲ徐々ニ熱スレバ無水醋酸ハ加水分解ニ依リテ醋酸ニ變ジ約二〇分間ニシテ加水分解完了ス、此際生成セル醋酸ハ水酸化「バリウム」ノタメニ中和セラル、ヲ以テ過剰ノ水酸化「バリウム」ヲ「フェノル・フタレイン」ヲ試示薬トシテ鹽酸ノ一〇分ノ一規定液ニテ滴定シ定量スルトキハ試料中ノ醋酸及ビ加水分解ニ依リ生成セル醋酸ノ量ノ和ヲ算出スルコトヲ得ベシ、今Pヲ試料ノ重量トシXYヲ夫々其試料中ノ無水醋酸及ビ醋酸ノ量トシQヲ試料中ノ醋酸及ビ加水分解ニ依リ生成セル醋酸ノ量ノ和トスレバ次ノ方程式ヲ得ベシ

$$\begin{aligned} X+Y &= P \\ D &= X+Y+P \\ \text{故} &= X = \frac{1}{n-1} (Q-1) \end{aligned}$$

鹽化硫黃ニ依ル無水醋酸製造試験

344 而シテルノ値ハ次ノ如シ

$$a = \frac{2C_2H_3O_2}{C_2H_3O_2} = \frac{150 \cdot 064}{102 \cdot 048} = 1.47151$$

$$x = \frac{1}{a-1} = 5.0841$$

精算 $x = 5.0841 (q-p)$

生成無水醋酸ノ含有セル亞硫酸瓦斯ノ測定 醋酸曹達ニ鹽化硫黄ヲ作用セシムル際ニハ亞硫酸瓦斯ヲ發生スルタメ無水醋酸中ニモ多少ノ混入ヲ免レズ而シテ無水醋酸中ニハ常溫ニテ亞硫酸ノ外沃素ト作用スルモノナキヲ認メタルヲ以テ此亞硫酸ノ量ヲ測定スルニ次ノ方法ヲ用ヒタリ、試料約一瓦ヲ精秤シ之ヲ三角「フラスコ」中ニ容レタル一〇〇ㄉノ蒸溜水中ニ溶解セシメテ加熱スレバ無水醋酸ハ加水分解ニ依リテ醋酸ニ變ジ亞硫酸ハ其中ニ溶解スルヲ以テ之ニ沃素ノ一〇分ノ一規定液(沃化加里ヲ含ム)一〇ㄉヲ加ヘ二〇分間放置シタル後、「チオ」硫酸曹達ノ一〇分ノ一規定液ヲ以テ滴定シ過剩ノ沃素ヲ測定シタル後亞硫酸ノ含有量ヲ算出セリ

生成無水醋酸ノ含有セル鹽素ノ測定 生成無水醋酸ノ含有セル鹽素ヲ測定スルニ「ボクタンデー」氏ノ有機液體化合物中ノ鹽素測定法ニ依レリ、即チ硫酸ノ作用ニ依リ鹽素ヲ鹽酸ト爲シ此鹽酸ヲ硝酸銀ノ水溶液中ニ導キ鹽化銀ノ沈澱ヲ收集シ常法ニ依リ鹽素ノ量ヲ求メタリ

生成無水醋酸中ノ硫黄ノ測定 生成無水醋酸中ニ含有スル硫黄ノ量ヲ測定スルニハ密閉器中ニテ酸

素ニ依リ燃焼セシメ以テ無水硫酸ニ酸化シ之ヲ硫酸「バリウム」ト爲シテ定量スル方法ヲ用ヒタリ

三 實驗裝置並ニ操作

反應器ハ硬質硝子ニテ造リタル「ネック」四箇ヲ有スル特種ノ丸底「フラスコ」ニシテ内容約五〇〇ㄉナリ、中央ノ「ネック」ハ口徑約六種ニシテ之ニゴム栓ヲ施シテ氣密攪拌器ヲ附ス、又其周圍ノ三箇ノ「ネック」ハ逆流冷却器及ビ寒暖計ヲ挿入シ或ハ鹽化硫黄注下口ニ供ス、反應器ハ半バ油浴中ニ没シ油浴下ノ「バーナー」ニ瓦斯調節器ヲ連結シテ火口ヲ加減シ以テ反應ノ溫度ヲ所定ノ溫度ニ保持セシメタリ 先ヅ醋酸鹽ノ無水物及ビ接觸劑ノ一定量ヲ精秤シ、兩者ヲ緻密ニ混合シタル後反應器中ニ入レ内容物ヲ攪拌シツ、所定量ノ鹽化硫黄ヲ無水醋酸ニテ稀釋シ注下口ヨリ之ヲ添加ス、此際一時ニ多量ニ注下スルトキハ反應激甚トナリ溫度上昇シテ内容物ハ沸騰シ遂ニハ噴出スル虞レアルヲ以テ少量宛注意シテ添加スベク又添加ノ際ニハ盛ニ攪拌シテ局部的ニ反應スルヲ避クベシ、茲ニ稀釋劑トシテ使用スル無水醋酸ノ量ハ鹽化硫黄六〇瓦ニ對シ約一五〇ㄉ以上混用スルヲ便利トスルヲ以テ其最低限度タル一五〇ㄉヲ精秤シテ使用セリ、鹽化硫黄ヲ全部注下シ終レバ反應器ノ各口ノゴム栓ニ石膏ヲ塗布シテ充分ニ氣密ナラシメ、電動機ニ依リテ攪拌器ヲ廻轉シ充分ニ内容物ヲ密混セシム、次デ油浴ヲ加熱シテ反應器内ノ溫度ヲ所定ノ溫度ニ保持スルトキハ暫時ニシテ反應急進ス、然レドモ溫度一二〇度以上ニ上昇スルトキハ液ハ帶赤黄色トナリ且收得量ヲ減ズルヲ以テ適宜ニ冷却スルヲ良シトス、而シテ急

鹽化硫黄ニ依ル無水醋酸製造試驗

激反應ノ時期ヲ過グレバ漸次平穩ニ進行スベク其反應ノ進行程度ハ鹽化硫黃ノ黃色ガ漸次褪色シ行クヲ以テ外部ヨリ大體推察スルコトヲ得ベシ、斯クシテ所定ノ時間後加熱ヲ止メ蒸溜裝置ニ接続シテ減壓蒸溜ヲ行ヒ其生成セル無水醋酸並ニ稀釋劑トシテ添加セル無水醋酸ヲ收集ス

蒸溜裝置ハ反應器ニ枝附蒸溜管ヲ附シ之ヲ「リービッヒ」氏冷却器及ビ約四度ノ冷水ヲ通ゼル蛇管冷却器ニ連結シタルモノヨリ成リ又溜出物ノ全部ヲ收集スル受器ハ更ニ「マノメートル」ヲ經テ真空「ポンプ」ニ連結ス、此蒸溜裝置ハ充分氣密ナルヲ要シ真空「ポンプ」ニ依リ二〇—三〇耗ノ氣壓ト爲シタル後「ポンプ」トノ連結ヲ斷チ蒸溜ヲ行ヒ、湯浴ハ初メ六〇—七〇度ニ保チ終リニハ一〇〇度近ク迄加熱シテ出來得ル限り蒸溜シ溜出物ハ悉ク之ヲ收集ス、而シテ其大部分ハ上記ノ如キ低壓ノ下ニ於テハ四五—五七度ノ間ニ溜出スルヲ見ルベシ

溜出液ハ先ヅ其容積及ビ比重ヲ測定シ更ニ水酸化「バリウム」法ニ依リ其中ノ無水醋酸含有量ヲ求メ其純度ヲ知り無水醋酸ノ總量ヲ算出ス、次ニ初メニ稀釋劑トシテ添加セル無水醋酸ノ純分ヲ算出シ之ヲ前者ヨリ差引シタル量ヲ以テ反應ニ依リ生成セル純無水醋酸ノ量トナス、尙溜出液中ニハ微量ナレドモ亞硫酸瓦斯ヲ含有スルヲ以テ水酸化「バリウム」法ニ從ヒ無水醋酸ノ純度ヲ定量スル際ニハ多少ノ誤差ヲ生ズルヲ免レザルガ故ニ前章分析ノ項ニテ詳記セル方法ニ依リ亞硫酸瓦斯ヲ定量シ、其レニ依リ影響セラル、水酸化「バリウム」ノ量ヲ得、以テ無水醋酸含有量ヲ正確ニ補正スルコトニ努メ

タリ

而シテ醋酸曹達ト鹽化硫黃トノ反應機構ニ就テハ種々異說アリト雖結局ハ



ナル式ニ從ツテ進行スト云フ說最モ合理的ナルヲ以テ原料ノ配合、收率ノ計算等ニ關シテハ凡テ此式ノ割合ヲ以テ理論數ト看做シテ算出シ而シテ反應溫度、時間、醋酸曹達、鹽化硫黃及ビ接觸劑ノ分量ニ關シ最良條件ヲ求ムルタメ次ノ實驗ヲ行ヘリ

四 溫度及ビ時間

醋酸曹達ニ鹽化硫黃ヲ作用セシメ無水醋酸ヲ製造スル際最モ適當ナル溫度及ビ時間ニ就テ從來ノ研究ヲ見ルニ「ヒュービット」及ビ「ラムステン」兩氏ハ九〇度ノ油浴ニテ反應完結スト稱シ、「ケスラー」氏ハ減壓ノ下ニ於テ五—六時間ニテ無水醋酸ノ生成終結スト唱ヘリ、余等ハ接觸劑ヲ混入セル場合ノ溫度及ビ時間ヲ決定センタメニ次ノ實驗ヲ行ヘリ

無水醋酸曹達、鹽化硫黃及ビ「アンチモン」ノ量ハ次ノ如ク固定シ八〇度、一〇〇度、一二〇度ノ三溫度ニ於テ各二時間、三時間、四時間ト夫々時間ヲ變更シテ反應ヲ起サシメ以テ反應溫度及ビ時間ノ收得量並ニ原料利用率ニ及ボス影響ヲ比較セリ

原料ノ配合ハ次ノ如シ

鹽化硫黃ニ依ル無水醋酸製造試驗

一 鹽化硫黃

六〇瓦

醋酸曹達

九五瓦(一鹽化硫黃六〇瓦ニ對スル理論數ノ約三〇%過剩)

「アンチモン」

三 瓦(一鹽化硫黃ニ對シテ五%)

醋酸曹達ハ前述ノ如キ法ニ依リ無水物ト爲シ其純分含有量ハ每回定量シテ實際ノ使用量ヲ明カニセリ以下表中醋酸曹達使用量トアルハ之ヲ指ス

溫度ヲ八〇度以上ニ選定セルハ豫備試驗ニ於テ八〇度以下ニ於テハ生成無水醋酸ニ不純物ノ混入スルタメ到底純良ナル製品ヲ得ラレザルト又溫度八〇度附近ニ至リテ初メテ活潑ナル反應ヲ起スヲ認メタルヲ以テナリ、加熱ノ進行ニ伴ヒ一時ニ激發スル反應ハ内容物ノ攪拌ヲ充分ニ行ヒ徐々ニ熱スル様注意ヲ拂ヘバ避クルコトヲ得ベシ、余等ハ實驗中若シ反應激甚トナリ溫度急激ニ上昇スルトキハ加熱ヲ中止シテ漸次放冷セシメ然後再ビ熱シテ所定ノ溫度ニ達セシメタリ、此急激ナル反應ハ加熱ノ始メヨリ一二—一五分間ニシテ起リ、又所定ノ溫度ニ達セシムルニハ普通三〇—六〇分間ヲ要シタリ

第一表 八〇度ニ於ケル時間ノ影響

實驗番號	醋酸曹達ノ使用量(瓦)	常溫ヨリ所定ノ溫度迄(分)	時間	所定ノ溫度ニ於テ(時間)	無水醋酸ノ收得量(瓦)	醋酸曹達ノ利用率(%)	鹽化硫黃ノ利用率(%)	亞硫酸瓦斯ノ含有率(%)
一	九一・九八一	三〇	三〇	四	一七・八〇	三一・〇五	三九・二四	〇・〇〇
四	九三・二〇九	三七	三七	三	二三・七四	四〇・九三	五二・三一	〇・〇三

九 九二・九四四

三〇

二

一二・四六

二一・二七

二七・五六

〇・〇四

第二表 一〇〇度ニ於ケル時間ノ影響

二	九一・九八一	三五	三五	四	一八・九八	三三・一一	四一・八七	〇・〇〇
五	九二・一六一	四〇	四〇	三	二七・一六	四七・二九	五九・九一	〇・〇〇
八	九二・〇九八	三五	三五	二	二六・九四	四七・〇八	五九・三七	〇・〇四

第三表 一二〇度ニ於ケル時間ノ影響

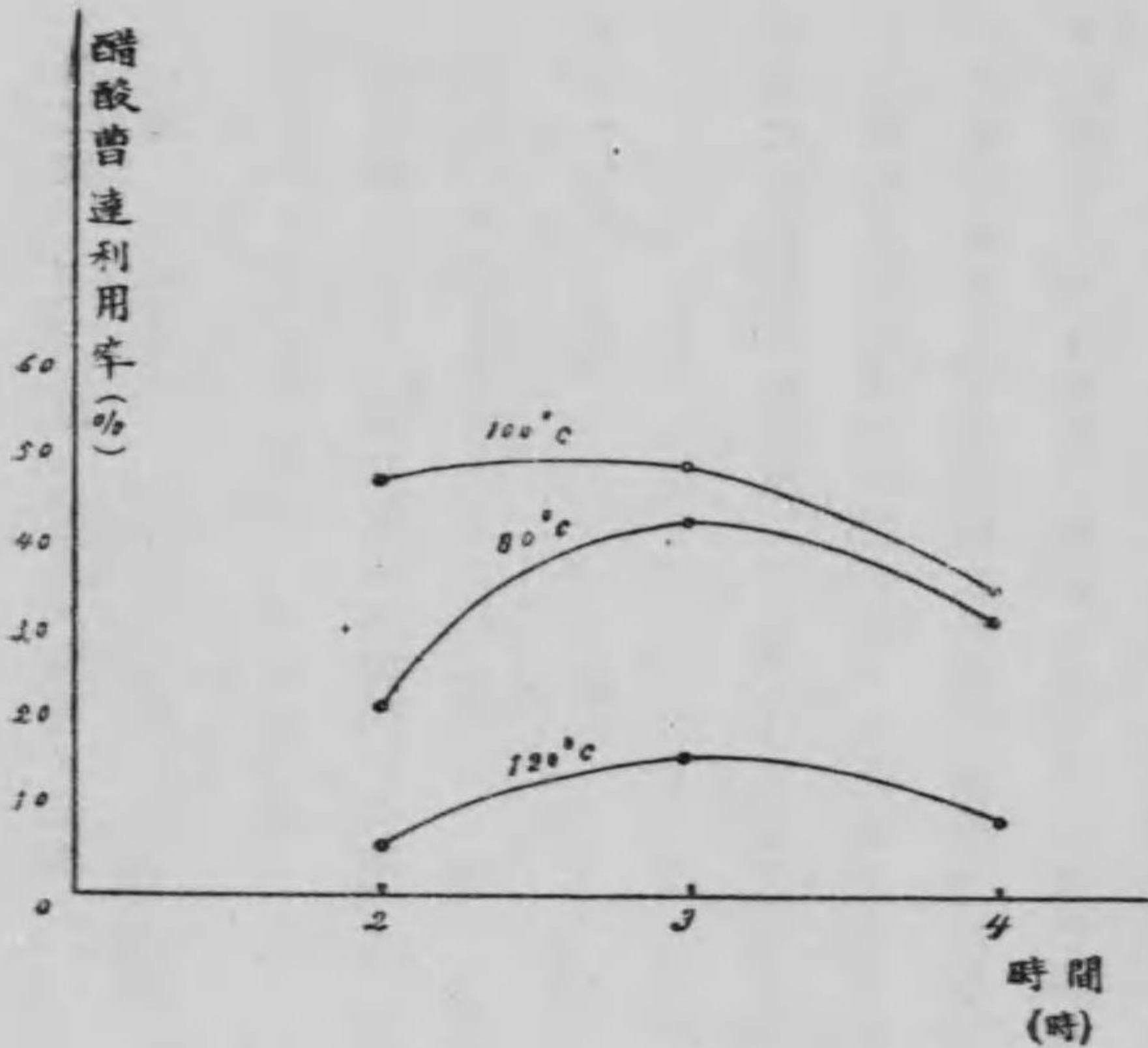
三	九一・九八一	四〇	四〇	四	九・九〇	一七・二一	二一・八四	〇・〇〇
六	九二・一六一	五〇	五〇	三	一五・二一	二六・四七	三三・五三	〇・〇〇
七	九二・〇九八	四五	四五	二	四・二一	七・三三	九・二八	〇・〇〇

以上ノ結果ヲ通覽スルニ何レノ溫度ニ於テモ三時間反應ヲ繼續セシムル場合ニ最高ノ收得量ヲ示シ、溫度ニ關シテハ一〇〇度ヲ最良トシハ八〇度之ニ次ギ一二〇度ノ場合最モ不良トナレリ、而シテ一〇〇度ニ於テハ反應時間二時間ノ場合モ亦收得量佳良ニシテ三時間ノ場合ヨリ僅ニ劣ルノミナルヲ以テ、以上ノ如キ原料ノ配合ニ在リテハ反應溫度ヲ一〇〇度ト爲シ二—三時間反應セシムルヲ最モ適當ト稱スルヲ得ベシ、生成セル無水醋酸ノ含有セル亞硫酸瓦斯ノ量ハ極メテ少量ニシテ溫度高ク時間長キ程其含有量少キガ如シ

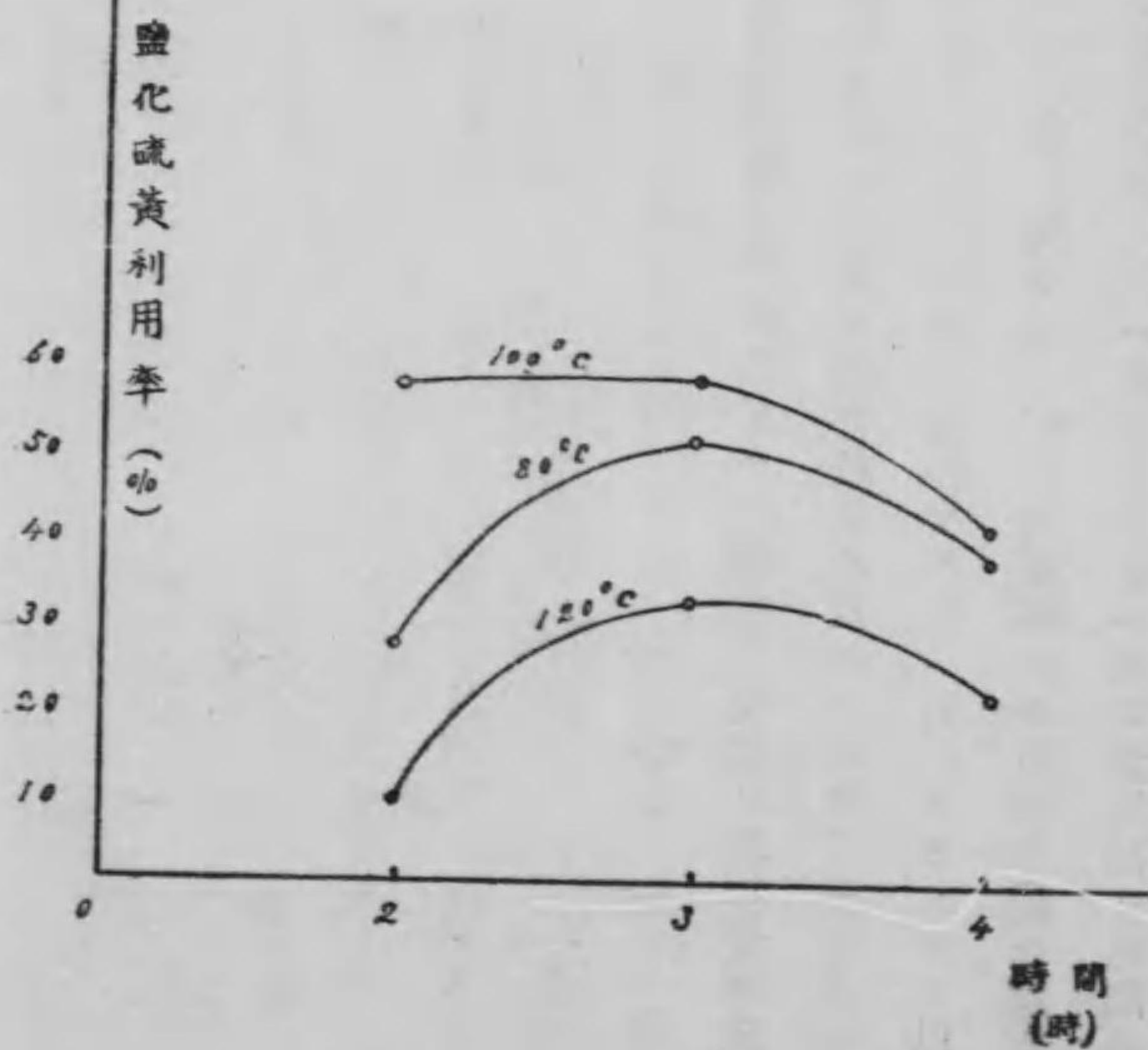
以上ノ結果ヲ曲線ニテ示セバ第一圖及ビ第二圖ノ如シ

鹽化硫黃ニ依ル無水醋酸製造試驗

第一圖 作用溫度ト時間トガ醋酸曹達利用率ニ及ボス影響



第二圖 作用溫度ト時間トガ鹽化硫黄利用率ニ及ボス影響



五 醋酸曹達ノ量

一定量ノ鹽化硫黄ニ對シテ醋酸曹達幾何ヲ使用スベキカニ就テ從來「ケスラー」氏並ニ「ヒュービツト」及ビ「ラムステン」兩氏ノ研究發表セラレ其結果ハ何レモ約三〇%ダケ醋酸曹達ヲ理論量ヨリ過剰ニ使用スルヲ良シトセリ、然レドモ余等ハ接觸劑ヲ使用スル場合ニハ醋酸曹達ノ量ハ此等研究者ノ使用セルモノヨリ少ク使用スルトモ原料ノ利用率ヲ相當ニ保チ得ベシト思惟シ前實驗ニ依リ優良ト認メタル一〇〇度、二時間ノ場合ニ於テ一鹽化硫黄六〇瓦ニ對シ「アンチモン」三瓦（一鹽化硫黄ニ對シテ五%）ヲ使用シ醋酸曹達ノ量ヲ種々ニ變ジテ之ガ原料利用率ニ及ボス影響ヲ檢セリ

一鹽化硫黄六〇瓦ニ對シ所要ノ醋酸曹達ノ理論數ハ七二・八八八瓦ニシテ余等ハ此理論量ヲ使用シ、又理論量ヨリ約二%、七%、一六%及ビ二三%ダケノ過剰量ヲ使用シ、或ハ又理論量ヨリ約八%及ビ一二%ダケノ不足量ヲ使用セル場合ニ就キ實驗ヲ行ヒ以テ其成績ヲ比較セリ

第四表 醋酸曹達使用量ノ影響

實驗番號	醋酸曹達ノ使用量(瓦)	理論數ニ對スル醋酸曹達ノ過剩或ハ不足率(%)	無水醋酸ノ收得量(瓦)	醋酸曹達ノ利用率(%)	鹽化硫黄ノ利用率(%)	亞硫酸瓦斯ノ含有率(%)	生成物ノ着色
一九	八九・五二一	(+二二・八二〇)	四三・一〇	七七・四五	九五・三二	〇・一二	無色
二〇	八四・四七〇	(+一五・八六三)	四〇・四六	七七・〇六	八九・四七	〇・〇七	無色
二二	七七・九〇六	(+六・八八五)	三八・二四	七八・一〇	八四・五七	〇・〇九	無色
二三	七四・三五四	(+二・〇一一)	三六・四五	七八・八七	八〇・六二	〇・二四	無色

鹽化硫黄ニ依ル無水醋酸製造試驗

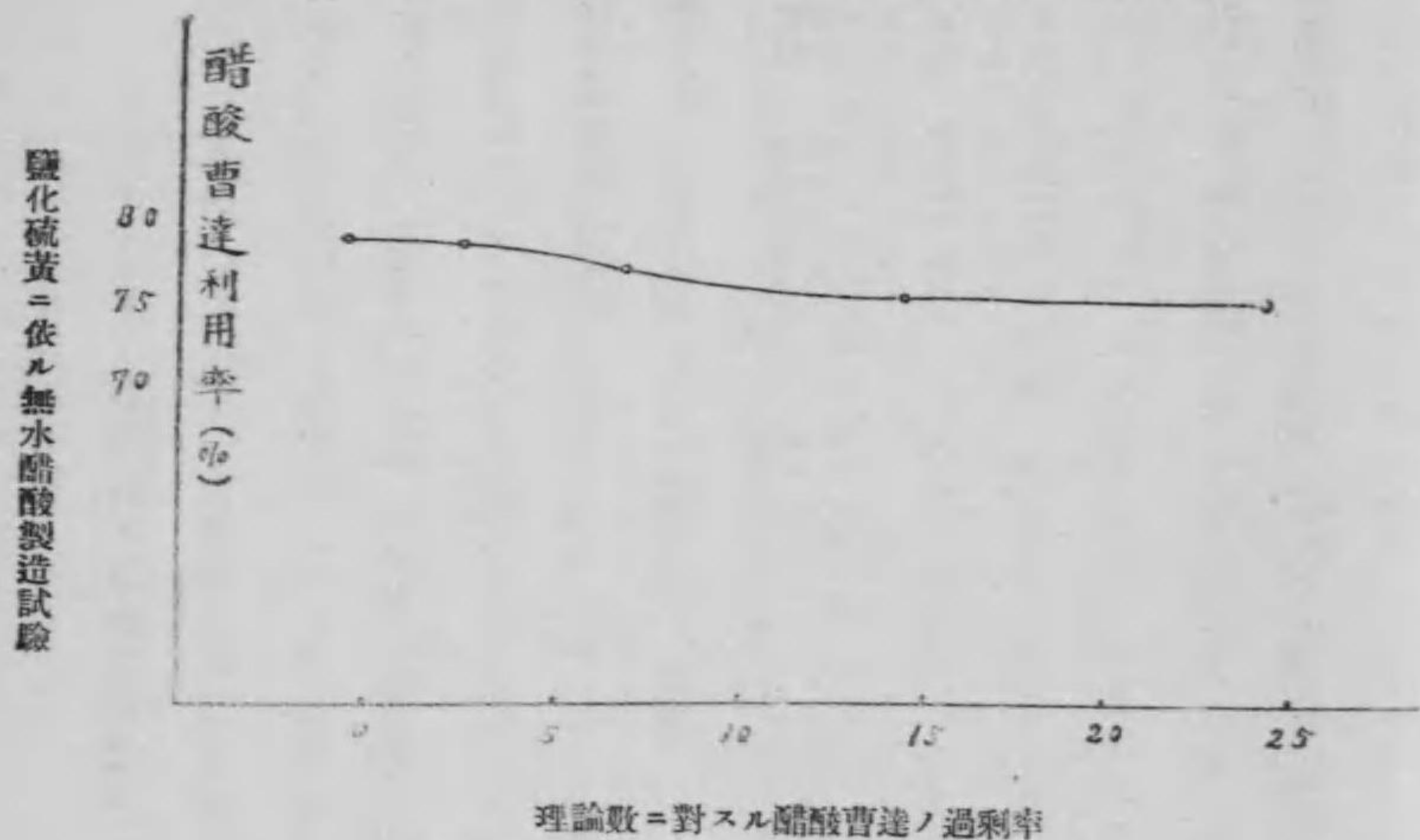
二四	七二・〇七七	(一) 一・一一一	三五・三〇	七八・七九	七七・七九	〇・二五	僅黃色
三一	六七・二三九	(二) 七・七四九	四・九五	一一・八三	一〇・九五	〇・二九	僅黃色
三二	六三・八一八	(三) 二・四四二	二・九五	七・四四	六・五二	〇・二六	僅黃色

以上ノ表ニ於テハハ過剰ヲハ不足ヲ示ス

以上ノ結果ヲ通覽スルニ醋酸曹達ノ量ヲ理論量以上ニ増加スルニ從ヒ無水醋酸ノ收得量ヲ増加シ從ツテ鹽化硫黃ノ利用率モ増加スレドモ醋酸曹達ノ利用率ハ反ツテ幾分減少スル傾向ヲ示ス、而シテ醋酸曹達ガ理論量ヨリ不足セル場合ニハ無水醋酸ノ收得量ハ著シク減少スルノミナラズ不純物ノ混入スルタメニ生成品ノ着色スルヲ免レズ、從ツテ後段記載ノ如ク無水磷酸ヲ以テ精製ヲ行フ場合ニ一層損失ノ多キヲ見ルベシ

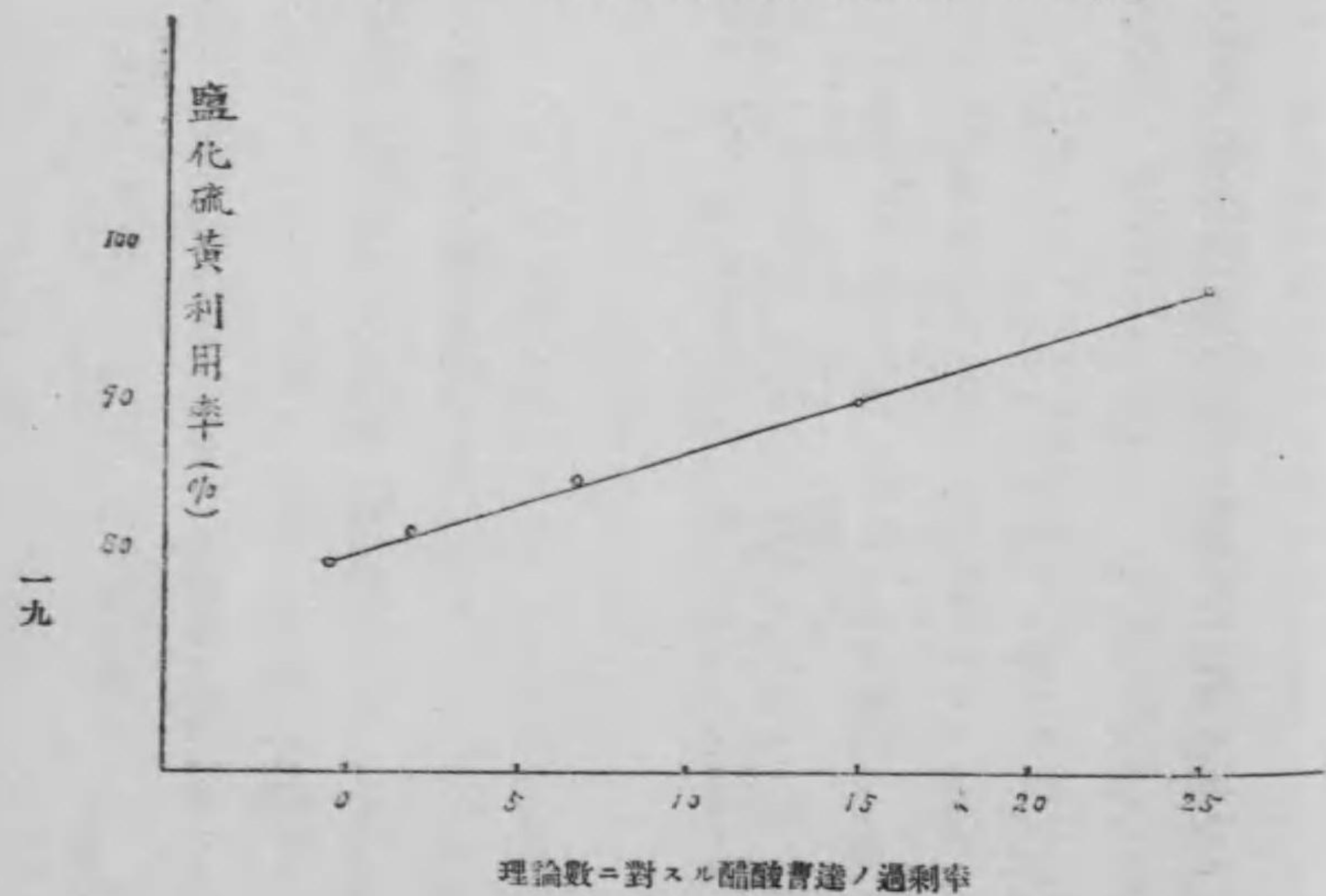
一 鹽化硫黃ニ對シテ醋酸曹達ノ最モ有利ナル使用量ハ醋酸曹達ノ利用率ノ良否及ビ製品中ニ來ル不純物ノ多寡ヲ考究スルト同時ニ兩者ノ價格如何ニ依リテ決定スル要アルベシ、而シテ上表ニ依レバ醋酸曹達ハ無水物トシテ鹽化硫黃ニ對スル理論數ヨリ二一六%ダケ過剰ニ使用セル場合ニ於テ最良ノ成績ヲ示スモノナリ、本項ニ於ケル實驗ノ結果ト溫度及ビ時間ノ影響ニ關スル實驗ノ結果トヲ比較スルニ無水醋酸ノ收得量ニ於テ幾分ノ差違アルヲ認ムルハ本項ノ實驗ニ於テハ前者ニ於ケルヨリモ攪拌器ノ廻轉數ヲ増加セルガタメナリ、即チ攪拌ノ遲速ハ成績ニ著シキ影響ヲ及ボスモノニシテ余等ハ常ニ之ガ程度ヲ均一ナラシムルニ努メタリ、以上ノ結果ヲ曲線ニテ示セバ次ノ如シ

第三圖 醋酸曹達ノ量ガ醋酸曹達利用率ニ及ボス影響



鹽化硫黃ニ依ル無水醋酸製造試驗

第四圖 醋酸曹達ノ量ガ鹽化硫黃利用率ニ及ボス影響



一九

六 接觸劑トシテ混入セル「アンチモン」ノ量

以上ノ實驗ニ示ス如ク一鹽化硫黃六〇瓦ニ對シテ醋酸曹達ヲ理論數ヨリモ五%過剩ニ使用シ一〇〇度ニ於テ二時間反應ヲ行フ方法ニ於テ接觸劑タル「アンチモン」ノ量ヲ種々ニ變ジテ其最モ有利ナル使用量ヲ定メントス、「アンチモン」ノ量ハ鹽化硫黃ニ對シテ約一〇%、五%、三・六%、一%、〇・五%ヲ使用シ、又「アンチモン」ヲ混入セザル場合ノ實驗ヲモ併行シテ參考ニ供セリ

其成績次表ニ示スガ如シ

第五表 「アンチモン」添加量ノ影響

實驗 番號	醋酸曹達ノ 使用量(瓦)	鹽化硫黃ニ對 セル「アンチモン」 ノ量(%)	「アンチモン」 ノ量(瓦)	無水醋酸ノ 收得量(瓦)	醋酸曹達ノ 利用率(%)	鹽化硫黃ノ 利用率(%)	亞硫酸瓦斯ノ 含有率(%)
二五	七四・三八七	一〇	六・〇二	二九・三四	六三・四七	六四・九〇	〇・一五
二三	七四・三五四	五	二・九七	三六・四五	七八・八七	八〇・六二	〇・二五
二九	七五・五五五	三・六	二・一五	三七・三六	七九・四九	八二・六三	〇・二五
二六	七四・二四四	一	〇・六一	一六・一一	三四・八七	三五・六三	〇・二八
二七	七五・五七八	〇・五	〇・三三	二〇・四三	四三・五五	四五・一八	〇・一九
二八	七五・四〇〇			一六・七三	三五・六〇	三七・〇一	〇・二六

以上ノ結果ヲ通覽スルニ同一條件ノ下ニ於テ醋酸曹達ニ鹽化硫黃ヲ作用セシメテ無水醋酸ヲ生成スル際適量ノ「アンチモン」ノ存在ニ依リ其收得量ガ二倍以上ニ増加スルヲ認メ得ベク、又「アンチモン」ノ量ハ使用スル鹽化硫黃ニ對シテ三・五—五%ノ範圍ニ於テ最モ適當ナルヲ認ムベシ

此反應ニ於テ「アンチモン」ノ接觸作用如何ヲ考フルニ金屬「アンチモン」ハ先ヅ鹽化硫黃ト作用シテ五鹽化「アンチモン」ヲ生成シ此鹽化物ガ醋酸鹽ニ接觸シテ鹽素化作用ヲ起シ自身ハ低級ノ三鹽化「アンチモン」ニ還元セラレ再ビ鹽化硫黃ト化合シテ五鹽化「アンチモン」ヲ生成ス、此作用ヲ反覆シテ醋酸曹達ト鹽化硫黃トノ反應ヲ促進スルモノナルガ如シ、「ゲルハルト」氏ハ醋酸曹達ニ鹽化磷或ハ酸鹽化磷ガ作用シテ無水醋酸ノ生成スル反應ハ先ヅ第一ニ鹽素化作用ヲ起シ其中間生成物トシテ鹽化「アセチル」ヲ生成スルコトヲ説ケリ、鹽化「アンチモン」ハ一般ニ鹽素化ニ對シ強力ナル接觸劑トシテ知ラル、所ニシテ本實驗ニ於テ鹽化「アンチモン」ガ有力ナル接觸作用ヲ遂行スル點ヨリ見ルニ此醋酸曹達ト鹽化硫黃トノ反應ハ先ヅ鹽素化ガ起リ「ゲルハルト」氏ノ説ノ如ク中間ニ鹽化「アセチル」ガ生成スト推定スルヲ至當トスベシ

「アンチモン」ヲ鹽化硫黃ニ對シテ約一〇%混入セルトキ却テ約五%混入セルトキヨリモ其收得量ノ劣ル理由ハ「アンチモン」ノ鹽化物トナリタルモノガ全部其鹽素ヲ醋酸曹達ニ與フルコトナク幾分鹽素ヲ保留スルタメ從ツテ利用セラレザル鹽素ノ量増加シ延テ無水醋酸ノ收得量ニ影響ヲ及ボスモノト思考セラル

右實驗ノ製品ヲ檢スルニ「アンチモン」ヲ多量ニ使用セル場合ハ其製品ニ着色ヲ認メザルモ「アンチモン」ノ量少キトキハ微黃ノ着色ヲ認メ其量少キ程着色程度ノ著シキヲ觀察セリ、斯ク製品ニ着色ス

鹽化硫黃ニ依ル無水醋酸製造試驗

ルハ硫黄化合物或ハ鹽素化合物ノ無水醋酸中ニ不純物トナリテ混入セルタメニシテ適量ノ「アンチモン」ノ存在スル場合ニハ反應終局迄進行シ從ツテ不純物ノ製品中ニ混入スルコト微量ナレドモ「アンチモン」ノ量少キカ又ハ全ク混入セザル場合ニハ反應ノ進行充分ナラザルタメニ此等不純物ノ無水醋酸中ニ混ジ來ル量モ多ク着色ノ原因ヲナスモノト考ヘラル

以上ノ實驗ニ依リ得タル製品ヲ各五〇坵宛取り之ニ夫々無水磷酸ト醋酸曹達トヲ約〇・五瓦宛加ヘテ精製ヲ行ヒ其損失ノ多寡ニ依リテ大體ノ純度ヲ比較スレバ次ノ如シ

第六表 無水磷酸ト醋酸曹達トヲ以テ精製スル際ニ起ル損失

實驗番號	鹽化硫黄ニ對スル「アンチモン」ノ量(%)	「アンチモン」ノ量(瓦)	精製ニ依ル損失(坵)	損失ノ百分率(容積%)
二五	一〇	六・〇	一	二
二三	五	二・九七	一	二
二九	三・六	二・一五	一・五	三
二六	一	〇・六一	二	四
二七	〇・五	〇・三三	三	六
二八	—	—	三	六
精製品	—	—	一	二

實驗第二五及ビ第二三ノ未精製品ハ無色ナルモ第二九ノ未精製品ハ微黄色ヲ呈シ其以下次第二着色セルモノナレドモ此等ノ未精製品ヲ無水磷酸及ビ醋酸曹達ニテ精製ヲ行ヘル後ニハ何レモ完全ニ脱色

セラレテ無色トナル

後章述ル所ノ精製ノ實驗ニ依リテ知ラル、ガ如ク粗製無水醋酸中ノ硫黄化合物ハ無水磷酸ニ依リ又鹽素化合物ハ醋酸曹達ニ依リ除去セラレ、モノナルガ此粗製品ノ黄色ハ無水磷酸ノミニテ處理シテ無色タラシムルヲ得ル事實ヨリ推論スレバ黄色ニ着色セルハ硫黄化合物ニ因ルモノナラン
尙接觸劑ヲ添加セルトキト添加セザルトキトノ製品中ニ存在スル不純物中ノ硫黄及ビ鹽素ノ量ヲ舉グレバ左ノ如シ

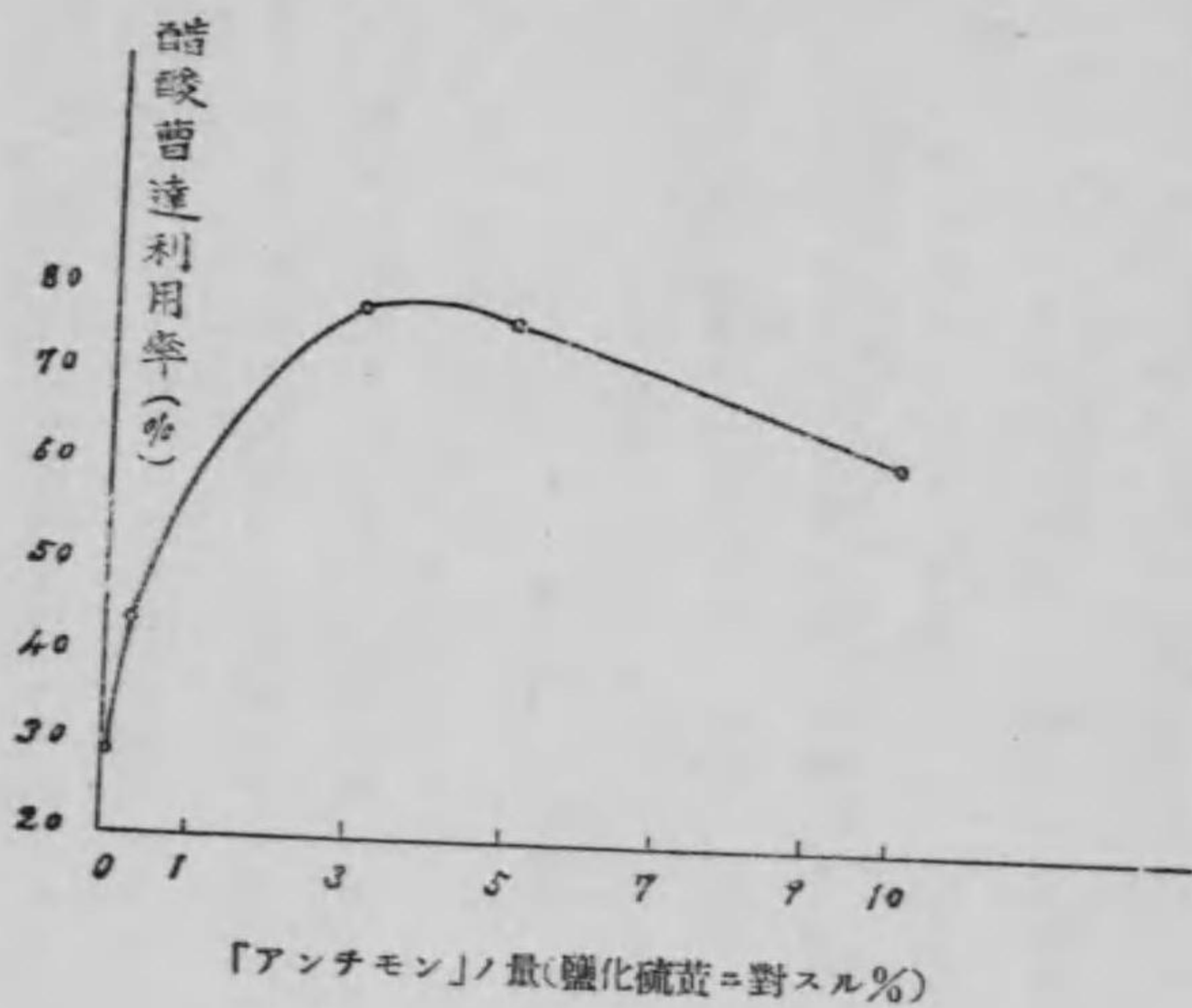
亞硫酸瓦斯以外ノ状態ニテ含マル、硫黄	接觸劑トシテ揮安鐵ハ、四五ヲ添加セルトキ	接觸劑ヲ添加セザルトキ
〇・〇二三%	〇・〇四七%	〇・〇四七%
〇・一一〇%	〇・五二三%	〇・五二三%

即チ接觸劑ヲ添加セルトキト添加セザルトキトニ於テ製品中ニ存在スル不純物ノ量ニ著シキ差違アルヲ認ム

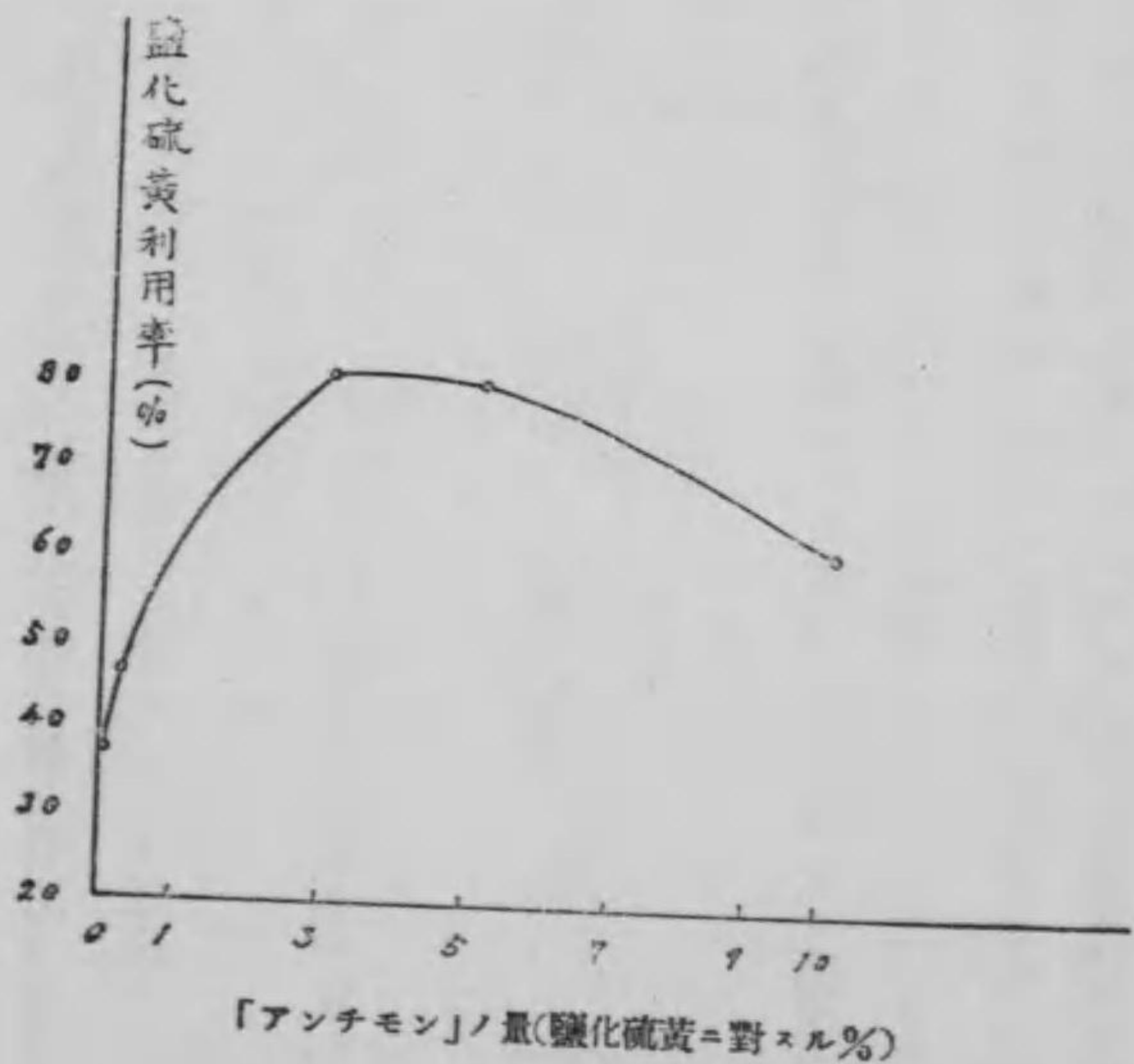
「アンチモン」ノ使用量ヲ決定スルニハ無水醋酸ノ收得量ノ良否ト同時ニ其製品ノ純否ヲ考究スルノ要アルベシ、本項ノ實驗ノ結果ヨリ見ルニ無水醋酸ノ收得量ニ就テハ「アンチモン」ヲ鹽化硫黄ニ對シテ三・五—五%使用セル場合ニ於テ最モ良結果ヲ示セドモ純粹ナル製品ヲ得ル點ニ就テ考フレバ接觸劑「アンチモン」ヲ稍多量即チ鹽化硫黄ニ對シテ約五%使用スルヲ適當ト認ム

鹽化硫黄ニ依ル無水醋酸製造試驗

第五圖 「アンチモン」ノ量ガ醋酸曹達ノ利用率ニ及ボス影響



第六圖 「アンチモン」ノ量ガ鹽化硫黄ノ利用率ニ及ボス影響



「アンチモン」ノ量ガ醋酸曹達ノ利用率及ビ鹽化硫黄ノ利用率ニ及ボス影響ヲ曲線ニテ示セバ第五圖及ビ第六圖ノ如シ

七 「アンチモン」以外種々ノ接觸劑ニ對スル試驗

醋酸曹達ト鹽化硫黄トノ反應ニ依リ無水醋酸ヲ生成スル場合ニ「アンチモン」ヲ適量ニ混入セル場合ニハ接觸作用アルヲ認メタリ、且此反應ハ鹽素化ニ依ルモノナラント推定セラル、ヲ以テ鹽化「アンチモン」以外ノ金屬ノ鹽化物ニモ此接觸作用ヲ有スルモノ存在スルナラントノ豫想ノ下ニ種々ノ金屬及ビ其鹽化物ニ就テ試驗ヲ行ヒ其種類及ビ量ノ收得量ニ及ボス影響ニ就キ比較研究ヲ行ヘリ、接觸劑ナル金屬ノ使用量ハ鹽化硫黄ニ對シテ五%、一〇%ノ二様即チ鹽化硫黄六〇瓦ニ對シテ約三瓦ト六瓦トニ就キ試驗シ其鹽化物ニ就テハ其中ニ含マル、金屬ノ量ヲ鹽化硫黄ニ對シテ三%含マル割合ニ秤量セリ、試驗ニ使用セル金屬元素ハ錫、鐵、「アルミニウム」、「マグネシウム」、亞鉛等ニシテ何レモ粉末ノ市販品ヲ乾燥シテ使用シ鹽化物ハ硫化鐵、硫化「アンチモン」、硫化「アルミニウム」等ニシテ、硫化鐵ハ市販品ノ粉末、硫化「アンチモン」ハ輝安鑛ノ粉末ヲ乾燥シテ使用シ又硫化「アルミニウム」ハ「アルミニウム」ヲ坩堝中ニテ暗赤色ニ熱シ之ニ硫黄ヲ投入シテ造リ粉末ト爲シタルモノヲ使用セリ

此等接觸劑ノ影響ニ就キ行ヒタル試驗ノ成績ハ第七表ニテ示スガ如シ、但シ本試驗ニ於テハ一鹽化硫黄六〇瓦ニ對シテ醋酸曹達約七六・五瓦ヲ使用シ溫度一〇〇度ニテ二時間作用セシメタリ

鹽化硫黄ニ依ル無水醋酸製造試驗

第七表 種々ノ接觸劑ノ影響

實驗 番號	接觸劑 ノ種類	接觸劑ノ 量(五)	醋酸曹達ノ 使用量(五)	無水醋酸ノ 收得量(五)	醋酸曹達ノ 利用率(%)	鹽化硫黃ノ 利用率(%)	亞硫酸瓦斯ノ 含有率(%)
四四	「アルミニウム」	三・一二	七四・六九九	八・二六	一七・七八	一八・二六	〇・〇四
四一	「アルミニウム」	六・〇八	七四・四三四	一四・一〇	三〇・五〇	三一・一九	〇・〇三
四八	「アルミニウム」	二・二九	七四・四二八	二七・二四	五八・八八	六〇・二四	〇・〇〇
五一	「アルミニウム」	三・〇六	七四・八〇三	二六・五九	五七・一八	五八・八〇	〇・〇〇
四七	「アルミニウム」	四・七八	七四・四一〇	二六・七七	五七・八七	五九・二一	〇・〇四
五二	「アルミニウム」	三・〇九	七四・二七六	一三・八九	三〇・〇九	三〇・七二	〇・〇八
四五	「アルミニウム」	六・一一	七五・五一六	一三・七八	二九・三五	三〇・四七	〇・〇九
五〇	「アルミニウム」	三・〇五	七四・九一四	一二・三八	二六・五九	二七・三八	〇・〇一
四二	「アルミニウム」	六・一二	七四・四三四	一九・九六	四・二五	四・三四	〇・〇一
四九	「アルミニウム」	三・〇八	七四・六九三	二八・〇八	六〇・四七	六二・〇九	〇・〇一
二三	「アンチモン」	二・九七	七四・三五四	三六・四五	七八・八七	八〇・六二	〇・〇二
二五	「アンチモン」	六・〇二	七四・三八七	二九・三四	六三・四七	六四・九〇	〇・一五
四六	「アンチモン」	八・四六	七四・二二九	三一・七四	六八・八〇	七〇・二一	〇・二五
二八	「アンチモン」	—	七五・四〇〇	一六・七三	三〇・一七	三七・〇一	〇・二五

上表ニ於テ見ルガ如ク錫及ビ鐵ヲ使用シタル場合ニハ成績相當ニ佳良ニシテ、鹽化硫黃ニ對シ約三%ヲ混入シテ原料ノ利用率ヲ六〇%附近迄上昇セシムルコトヲ得タリ、即チ「アンチモン」ヲ使用シタル場合ノ利用率ノ約八〇%ニハ及バズト雖、此等ノ金屬モ亦相當ニ強力ナル接觸作用ヲ有スルコト明白ナリ、「アルミニウム」ニ就テハ豫期シタル成績ヲ見ズ

又金屬「マグネシウム」及ビ亞鉛ヲ使用シタルトキハ無水醋酸ノ收得量何レモ少量ニシテ接觸劑ヲ使用セザル場合ヨリモ却ツテ醋酸曹達及ビ鹽化硫黃ノ利用率ヲ減少スル結果ヲ來ス、此原因ニ就キ考察スルニ此等ノ金屬ハ鹽化硫黃ニ依リテ鹽化物トナレドモ更ニ鹽素ヲ醋酸曹達ニ供給セザルガタメ其鹽化硫黃ハ全然空費セラレ、ヲ以テ利用率ノ減少ヲ來スモノナルベク又此等ノ金屬ヲ多ク混入スル程利用率ノ減少スルコトモ亦同一ノ理由ニ依リテ説明スルヲ得ベシ

硫化「アルミニウム」、硫化鐵、硫化「アンチモン」等ノ金屬硫化物ヲ使用シタル場合ニハ相當ノ成績ヲ示セリ、即チ硫化「アルミニウム」ハ金屬其儘ヲ使用セルヨリモ收得量ヲ増加シ、硫化鐵ハ金屬ヲ使用セル場合ト殆ド變ナク、硫化「アンチモン」(輝安鑛粉末)ハ金屬「アンチモン」ニハ幾分劣ルモ醋酸曹達及ビ鹽化硫黃ノ利用率七〇%附近ニ達シ相當ノ成績ヲ示セリ、而シテ一般ニ金屬硫化物ハ鹽化硫黃ニ依リ圓滑ニ鹽化物ヲ生ジ金屬其儘ヲ使用セルトキノ如ク急激ナル反應ヲ起スコトナキヲ以テ實施上便利多シ、工業的ニ無水醋酸ヲ製造スルニ當リテハ金屬「アンチモン」ヨリモ廉價ニシテ且相當ニ有効ナル輝安鑛ヲ以テ最モ適當ナル接觸劑トスベシ

之ヲ要スルニ「アンチモン」、錫、鐵等ノ金屬又ハ其硫化物ヲ適量添加スルトキハ其然ラザル場合ニ比シテ原料ノ利用率遙ニ優良ト成ルヲ見ル、即チ此等ノ金屬或ハ硫化物ハ鹽化硫黃ニ依リ金屬鹽化物ヲ形成シ之ガ接觸作用ヲ營ミテ反應ヲ促進シタリト認ムルヲ至當トス、而シテ接觸作用ヲ有スル鐵、

「アンチモン」、「アルミニウム」等ハ何レモ二個ノ原子價ヲ有シ此作用ヲ有セザル「マグネシウム」、亜鉛等ハ唯一個ノ原子價ヲ有スルノミナルコトハ先ニ第六項「アンチモン」ノ項ニ於テ詳述セル接觸作用ノ機構ニ依リテ解説スルヲ得ルナリ

尙接觸作用ハ金屬ノ鹽化物ニ在ルヲ以テ必ズシモ本實驗ノ如ク金屬又ハ其硫化物ヲ使用スルノ要ナク、無水状態ノ金屬鹽化物ハ勿論其他金屬化合物ニシテ鹽化硫黃ニ依リテ鹽化物ヲ生ズルモノハ皆混入シテ接觸作用ヲ營マシメ得ベシ

八 稀釋劑ニ使用セル無水醋酸ノ純度ノ影響

余等ノ實驗中稀釋劑トシテ使用セル無水醋酸ハ比重一・〇八三—一・〇八八（一五度、水四度）ニシテ其純度ハ八〇—九四%ノモノナリ、若シ其純度ノ低キモノヲ使用セル場合ニハ無水醋酸ノ收得量及ビ原料ノ利用率ヲ高ムルコトヲ得ザルヤ、此豫想ニ對シ余等ハ次ノ實驗ヲ行ヘリ

市販ノ無水醋酸ニシテ純度ノ高キモノヲ取り蒸溜水ヲ以テ之ヲ稀釋シ約九〇%、六〇%、三〇%ニ相當スルモノヲ造リ從來ノ實驗ニ於テ得タル優良ノ條件ノ下ニテ實驗ヲ行ヘリ、即チ鹽化硫黃六〇瓦ニ對シテ醋酸曹達約七六・五瓦ヲ使用シ、又接觸劑トシテ輝安鐵八・四瓦ヲ添加セリ、其稀釋劑トシテ添加セル無水醋酸ノ量ハ一五〇吨ニシテ一〇〇度ニ於テ二時間作用セシメタリ、其結果左ノ如シ

第八表 稀釋劑ニ使用セル無水醋酸ノ純度ノ影響

實驗番號	稀釋劑ニ使用セル無水醋酸ノ比重	稀釋劑ニ使用セル無水醋酸ノ純度(%)	無水醋酸ノ收得量(瓦)	使用セル醋酸曹達ノ量(瓦)	醋酸曹達ノ利用率(%)	鹽化硫黃ノ利用率(%)	亞硫酸瓦斯ノ含有率(%)
四六	一・〇八九	九四・四五	三一・二三	七四・二二九	六八・八〇	七〇・二一	〇・二五
五三	一・〇七八	六五・五〇	三〇・九八	七四・七二六	六六・四一	六八・五一	〇・三〇
五四	一・〇七三	六〇・三七	三〇・八一	七四・八六六	六六・二〇	六八・一四	〇・二五
五五	一・〇七〇	二八・七六	二九・六八	七四・七四九	六四・一三	六五・六五	〇・二〇

以上ノ結果ヲ通覽スルニ稀釋劑タル無水醋酸ノ純度ノ高キ程醋酸曹達及ビ鹽化硫黃ノ利用率ノ大ナルヲ認ムレドモ純度ノ低キモノニ於テモ其利用率ハ甚ダシク低下スルモノニ非ズシテ唯幾分劣ルト云フニ過ギザレバ稀釋劑ノ純度ニ依ル影響ハ僅少ナリト結論スルヲ得ベシ

第四 他種ノ原料ニ依ル生成試驗

(一) 醋酸ヲ原料トセル場合

市販ノ氷醋酸中ニ鹽化硫黃ヲ添加スルトキハ氷醋酸中僅ニ存在スル水分ノタメニ鹽化硫黃ハ分解シテ硫黃ヲ分離スルガ故ニ市販ノ氷醋酸ニ無水醋酸ノ少量ヲ加ヘテ其水分ヲ除去シ之ニ依テ得タル比重一・〇六五（一五度、水四度）ヲ有スル醋酸一五〇吨ニ鹽化硫黃六〇瓦ト「アンチモン」六瓦トヲ加ヘ一〇〇度ニ於テ四時間作用セシメタルモ鹽化硫黃ノ黃色ハ依然トシテ消失セズ、其反應物ヲ常壓ノ下ニテ分溜セシモ無水醋酸ノ生成ヲ認メズ、即チ「アンチモン」ノ接觸作用ニテ醋酸ト鹽化硫黃トノ反應

鹽化硫黃ニ依ル無水醋酸製造試驗

ニ依ル無水醋酸ノ生成ハ失敗ニ歸セリ

(一)醋酸石灰ヲ原料トセル場合

醋酸石灰ト鹽化硫黃トニ依リ無水醋酸ヲ生成スル場合ニ反應ガ次ノ方程式ニ從フモノトスレバ鹽化硫黃六〇瓦ニ對スル醋酸石灰ノ理論數ハ七〇・二二瓦ニ相當ス



余等ノ實驗ニ於テハ鹽化硫黃六〇瓦ニ對シ乾燥セル醋酸石灰粉末ヲ理論數ノ約五%過剩ト爲シ七三・七三瓦ヲ使用セリ、稀釋劑トシテ水醋酸一五〇瓦及ビ接觸劑トシテ「アンチモン」六瓦ヲ添加シ一〇〇度ニ於テ四時間作用セシメタルモ無水醋酸ノ生成ヲ認メズ

次ニ前實驗ト同様ニ操作ヲ行ヒツ、更ニ反應ヲ誘起セシムル目的ニテ鹽化「アセチル」ヲ時々添加スル實驗ヲ行ヒタリ、鹽化「アセチル」ハ全部ニテ一〇瓦添加シ一〇〇度ニ於テ四時間作用ヲ繼續セシモ無水醋酸ノ生成ヲ認メズ

(二)醋酸「アムモニウム」ヲ原料トセル場合

鹽化硫黃六〇瓦ニ對シテ醋酸「アムモニウム」ノ理論數ハ前同様ノ方程式ニ基キ計算スレバ六八・四五瓦ニ相當ス、實驗ニハ此五%過剩量即チ七一・八七瓦ヲ使用シ之ニ「アンチモン」六瓦及ビ水醋酸一五〇瓦ヲ添加シ一〇〇度ニテ三時間作用セシメタルモ無水醋酸ノ生成ヲ認メズ

之ニ依テ鹽化硫黃ト水醋酸、醋酸石灰及ビ醋酸「アムモニウム」トノ反應ニ依ル無水醋酸ノ生成ハ不成功ニ終レリ

第五 精 製

接觸劑ヲ適量ニ使用シテ醋酸曹達ト鹽化硫黃トノ作用ニ依リテ生成セル無水醋酸ハ無色透明ニシテ夾雜物ノ量極メテ僅少ナルヲ以テ通常ノ工業的用途ニ向ツテハ敢テ精製ヲ要セザル場合少カラザルベシ、現今盛ニ使用セラル、醋化纖維素製造用ノ無水醋酸ハ其工程中濃硫酸ト混合スル必要上硫酸ニ依リ黑變スルヤ否ヲ試験スルコト最モ必要ナリ、其方法ハ無水醋酸ノ試料一〇瓦ヲ試験管ニ入レ之ニ濃硫酸一―二瓦ヲ加ヘテ呈色反應ヲ檢スルニ在リ、若シ全ク着色セザルカ或ハ着色スルモ淡黄色ニ止ルモノハ之ヲ良品トシ又濃褐色殊ニ黑色ヲ呈スルモノハ不良品トス、接觸法ニ依ル製品、例ヘバ實驗第一二三ニ於テ得タル粗製品ニ就キ上記ノ硫酸呈色試験ヲ行フニ僅ニ淡黄色ヲ呈スルノミニシテ一般市販品ヨリモ其着色著シカラザルヲ認メタリ

然レドモ無水醋酸ヲ「アスピリン」ノ如キ醫藥品ノ製造原料ト爲シ或ハ化學試験用試薬ト爲ス場合ニハ醋酸以外ノ不純物ハ完全ニ除去スル必要アリ、次ニ其精製法ニ就キ實驗セル所ヲ詳記スベシ

(一) 蒸溜ニ依ル精製法

鹽化硫黃ニ依ル無水醋酸製造試験

接觸劑ヲ全ク混入セザルカ又ハ混入量少キ場合ノ製品ハ黄色ニ着色スルコト前述ノ如シスル製品ハ本報告ノ方法ニ從ヘバ普通ニ生ズルモノニ非ザルモ、不純物ノ量多キヲ以テ結果ヲ著明ナラシムルタメ此實驗ニ供セリ、實驗第二七ノ製品即チ鹽化硫黃六〇瓦、醋酸曹達七五・五七八瓦、「アンチモン」〇・三瓦ヲ使用シテ生成セル淡黄色ヲ呈セル無水醋酸一〇〇珉ヲ「フラスコ」ニ取り之ニ「デフレグメーター」ヲ附シテ割温蒸溜ヲ行ヒ各溜出物ニ就テ着色ノ程度、亞硫酸瓦斯及ビ鹽素ノ存否ヲ檢セリ、此試驗ニ使用セル試料ハ比重一・〇八二二（一五度、水四度）、純度六五・〇一%、亞硫酸瓦斯〇・〇六八%、鹽素〇・二二七%ナリ、割温蒸溜ノ結果ヲ示セバ次ノ如シ

温度	收得量(珉)	比重(一五度、水四度)	無水醋酸ノ純度(%)	亞硫酸瓦斯(瓦)	鹽素(瓦)	溜出物ノ色
一二六度以下	一三・〇	一・〇七二	〇・〇〇	〇・〇六六 (全亞硫酸瓦斯ノ九〇%)	〇・二〇八 (全鹽素ノ四六・三%)	淡黄色
一二六—一三〇度	一五・〇	一・〇七四	三・五二四	〇・〇〇〇	〇・〇一三 (全鹽素ノ五・八%)	無色
一三〇—一三七度	一九・五	一・〇八二	八・〇九五	〇・〇〇〇	〇・〇〇五 (全鹽素ノ二・一%)	無色
一三七—一四〇度	四一・〇	一・〇八七	九・〇四九	〇・〇〇〇	〇・〇〇〇	無色
合計	九一・五			〇・〇六六 (全亞硫酸瓦斯ノ九〇%)	〇・一二七 (全鹽素ノ五四・二%)	褐色
損失	八・五			〇・〇〇七 (全亞硫酸瓦斯ノ一%)	〇・二〇七 (全鹽素ノ四五・八%)	

以上ノ結果ヲ見ルニ亞硫酸瓦斯ハ殆ド全部一二六度以下ノ溜出物中ニ含マレ鹽素モ亦一二六度以下ノ溜出物中ニ總量ノ約二分ノ一含有セラル、ヲ知ルベシ、斯ク低温度ノ溜出物中ニ多量ノ鹽素ノ來

ル事實ヨリ考フレバ此鹽素ハ沸點ノ低キ揮發性ノ中間生成物ナル鹽化「アセチル」ノ状態ニテ存在スルモノナルベシ

(二) 無水磷酸ニ依ル精製法

イ、鹽素ニ就テノ試驗 實驗第五五即チ醋酸曹達七四・七四九瓦、鹽化硫黃六〇瓦、輝安礦ノ粉末八・四瓦ヲ作用セシメテ得タル比重一・〇七四（一五度、水四度）、純度三九・九五%、亞硫酸瓦斯ノ含有率〇・一〇二%、鹽素含有量〇・一四四瓦（〇・二六八%）ナル製品五〇珉ニ約一瓦ノ無水磷酸ヲ添加シテ處理シタル後蒸溜ヲ行ヒタルニ次ノ如キ結果ヲ得タリ

收得量	比重	鹽素
無水醋酸ノ純度 四〇・六七%	一・〇七四（一五度、水四度）	〇・一三一瓦（〇・二五%）

當初試料中ニ鹽素〇・一四四瓦含有セラレタルモノガ無水磷酸ニテ精製ノ後ハ〇・一三一瓦トナリ鹽素ノ除去セラレタル量ハ〇・一三瓦ニシテ試料中ノ全鹽素ニ對シテ僅ニ八・六%ニ過ギズ、即チ製品中ニ含有セル鹽素ノ無水磷酸ニ依リ除去セラレタル量甚ダ僅少ナルヲ知レリ

ロ、硫黃ニ就テノ試驗 實驗第五五ニテ得タル製品中ニハ亞硫酸瓦斯ノ状態以外ニテ含マル、硫黃ハ〇・〇二二%ニ過ギズ、而シテ此製品五〇珉ニ約〇・五瓦ノ無水磷酸ヲ添加シテ蒸溜シ其ノ精製セルモノニ就キ硫黃ヲ檢査セルニ其存在ヲ認メズ、即チ無水磷酸ニテ精製ヲ行ヘバ硫黃ノ完全ニ除去セラ

(三) 醋酸曹達ニ依ル精製法
 鹽化硫黃ニ依ル無水醋酸製造試驗

實驗第二八ニテ得タル製品中ニハ〇・五二三%ノ鹽素ヲ含有ス、而シテ此製品五〇珉ニ約〇・五瓦ノ乾燥セル醋酸曹達ノ粉末ヲ添加シタル後蒸溜ニ依リ精製ヲ行ヒ其精製品ニ就キ鹽素ヲ檢セルニ全ク含有セザルコトヲ確メタリ、即チ無水醋酸ニ對シテ約一%ノ醋酸曹達ヲ加ヘ蒸溜スレバ鹽素ハ完全ニ除去セラレ、無水醋酸ノ收得量ハ四八珉ナリ、尙醋酸曹達ニ依リ鹽素ノ除去セラレ、事實ハ鹽素化合物ガ鹽化「アセチル」ノ状態ニテ存在セルヲ證明スルモノナラン、又醋酸曹達ニ依ル處理ニテハ硫黄ハ除去セラレザルコトヲ認メタリ

之ヲ要スルニ粗製品中ノ亞硫酸瓦斯ハ低溫度ノ溜出物中ニ全部入り來ルヲ以テ單ナル分溜法ニ依リ除去シ得ラルベク又鹽素ハ醋酸曹達ノ添加ニ依リ又硫黄ハ無水磷酸ノ添加ニ依リ蒸溜後完全ニ除去スルヲ得ベシ

(四) 割温蒸溜ニ依リ純度ヲ高ムル試驗

純無水醋酸ト醋酸トガ混合セル場合ニ之ヲ割温蒸溜スレバ純無水醋酸ハ如何ナル濃度ニテ溜出スルカヲ檢セリ、比重一・〇七八(一五度、水四度)、純度六五・四五%、純無水醋酸ノ量七〇・五七瓦ノ精製無水醋酸一〇〇珉ヲ「フラスコ」ニ注下シ「デフレグメーター」ヲ附シテ割温蒸溜ヲ行ヘルニ次ノ如キ結果ヲ得タリ

溜出溫度	比重(一五度、水四度)	溜出セル容積(珉)	無水醋酸ノ純度(%)	各溜出液中ノ純無水醋酸ノ量(瓦)	全無水醋酸ニ對シ溜出セル無水醋酸ノ量(%)
一二五度以下	一・〇四一	一一・五	〇・〇〇	〇・〇〇	〇・〇〇
一二五—一三〇度	一・〇七一	一四・〇	一八・五八	二・七八	三・九四
一三〇—一三五度	一・〇七八	一九・五	七〇・〇八	一四・七四	二〇・八八
一三五—一三九・五度	一・〇八六	四九・〇	九二・八八	四九・四五	七〇・〇七
合計		九四・〇		六六・九七	九四・八九
殘渣		三・〇			
損失		三・〇			
合計		一〇〇		三・六〇	五・一一

以上ノ割温蒸溜ノ結果ヨリ或ル溫度間ノ溜出物ノ容積、比重、純度、純無水醋酸ノ含有量及ビ純無水醋酸ノ收得量ヲ計算スレバ次ノ如シ

溜出溫度	溜出セル容積(珉)	比重(一五度、水四度)	無水醋酸ノ純度(%)	各溜出物中ノ純無水醋酸ノ量(瓦)	全無水醋酸ニ對シ溜出セル無水醋酸ノ量(%)
一二五度以下	一一・五	一・〇四一	〇・〇〇	〇・〇〇	〇・〇〇
一二五—一三五度	三三・五	一・〇七一	四八・六四	一七・五二	二四・八三
一三五—一三九・五度	八二・五	一・〇八二	七五・二四	六六・九八	九四・九〇
一三〇—一三九・五度	六八・五	一・〇八四	八六・四二	六四・一九	九〇・九六

第六 製造ニ要スル原料及ビ藥品代價

本製造試驗ノ成績ニ基キ純度九〇%ノ無水醋酸一〇〇珉ヲ製造スルニ要スル原料及ビ藥品ノ數量ト其價格ヲ算出スレバ次ノ如シ

品名	數量(珉)	單價(一珉ニ就テ錢)	價格(圓)
水醋酸(九六%)	一四二・五	七〇・五	一〇〇・四六
鹽化硫黄ニ依ル無水醋酸製造試驗			三五

曹達灰(九五%)	一二八・五	一五・九	二〇・四三
鹽素	一〇一・一	三四・二	三四・五四
硫黃	一一三・二	九・九	二・三〇
「アンチモン」	七・四	二四・二	一・七九
合計			一五九・五二

即チ九〇%濃度ノ粗製無水醋酸一〇〇疋ニ對スル原料費ハ一五九・五二圓ニシテ之ヲ精製品ト爲スニハ精製用藥品トシテ醋酸曹達一疋價格七七錢及ビ無水磷酸一疋價格四・八五圓ヲ要シ之ニ操作中ノ損失量二%ヲ計上スルトキハ九〇%濃度ノ精製無水醋酸一〇〇疋ノ價格一六八・五一圓トナル

第七

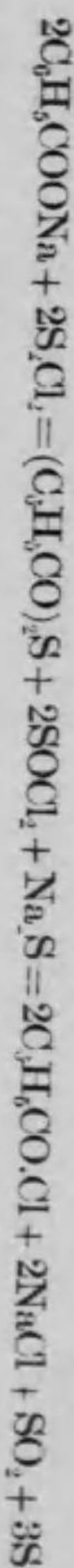
醋酸「アルカリ」ト鹽化硫黃トノ反應ニ依リ無水醋酸ヲ生成スル際ニ起ル反應機構ニ就テ

「ハインツ」氏⁽⁵⁾ハ有機酸鹽類ノ無水物ニ鹽化硫黃(S₂Cl₂)ヲ作用セシムルトキハ先ヅ有機酸ノ鹽化物ヲ生成スルト同時ニ鹽酸鹽、硫酸鹽及ビ遊離硫黃ヲ副生スルモノニシテ例ヘバ安息香酸ノ曹達鹽ニ鹽化硫黃ヲ作用セシムルトキハ次ノ反應式ニ依リ「ベンゾイル・クロライド」ヲ生成スト説ケリ

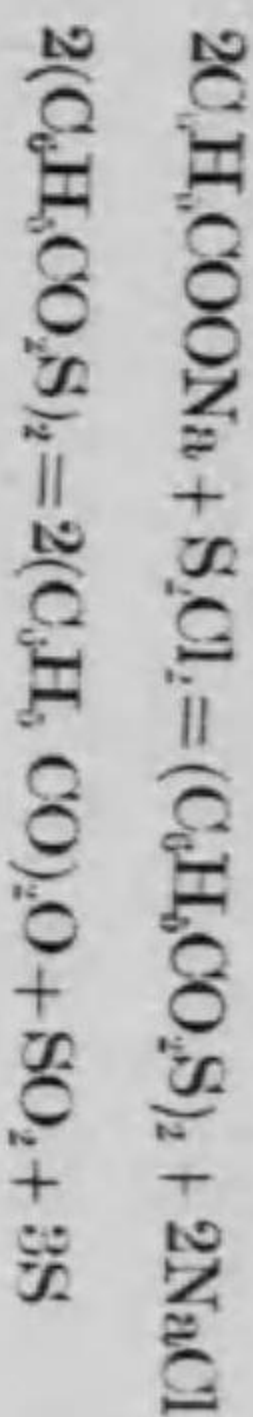
$$4C_6H_5CO_2Na + 3S_2Cl_2 = 2S + Na_2SO_4 + 2NaCl + 4C_6H_5CO_2Cl$$

而シテ此際過剰ノ鹽類ヲ使用シ一五〇度ニ於テ反應セシムレバ鹽化安息香酸ハ無水安息香酸ヲ生成スルニ至ル、即チ「ハインツ」氏ノ説ニテハ二鹽化硫黃ト有機酸鹽類トノ作用ニ依リ無水有機酸ノ生成スル場合ニ中間物トシテ有機酸ノ鹽化物ノ生成ヲ認メタルモノナリ

「カリウス」氏⁽⁶⁾ノ研究ニ依レバ安息香酸ノ曹達鹽ニ之ト等分子ノ一鹽化硫黃ヲ作用セシムルトキハ「ベンゾイル・クロライド」ヲ生成ス、其反應式ハ次ノ如シ



「デンハム」氏⁽⁷⁾ノ説ニ依レバ一鹽基有機酸ノ曹達或ハ銀鹽ト一鹽化硫黃(S₂Cl₂)トノ反應ハ揮發油、「エーテル」、「ベンゾル」等ノ存在ニ於テ圓滑ニ進ミ、先ヅ金屬ノ鹽化物及ビ酸ノ水酸根ノ水素ノ代リニ硫黃ノ置換セル不安定ナル誘導體ヲ生成シ而シテ後者ハ容易ニ分解ヲ起シテ更ニ無水有機酸、亞硫酸瓦斯及ビ硫黃ヲ生成ストナセリ、次ニ掲グル反應式ハ安息香酸曹達ト一鹽化硫黃トノ反應ヲ示ス



尙同氏ハ「オーソ・トルイン」酸、「メタ・トルイン」酸、「バラ・トルイン」酸、醋酸、「フェニル」醋酸、「プロピオン」酸等ノ鹽類ヨリモ同様ニ不安定ナル誘導體ヲ得タリト報ジ、其一例ニ依レバ二・五瓦ノ醋酸銀ニ二〇疋ノ「エーテル」ヲ加ヘ次ニ〇・四疋ノ一鹽化硫黃ヲ「エーテル」ニ溶シタルモノヲ加ヘ、密閉シテ一分間振盪スレバ鹽化硫黃ノ黄色ハ消失ス、之ヲ濾過シテ濾液ヲ蒸發シ「エーテル」ヲ放出セバ(CH₃CO₂S)₂ナル化合物ヲ得、此化合物ハ透明ニシテ僅ニ黄色ヲ帶ビタル粘稠性液體ニシテ僅ニ刺戟性ノ臭氣ヲ有ス、此物ヲ密封セル「フラスコ」中ニ入レ冷所ニ於テ三日間放置セルニ完全ニ分解シ硫黃、

亞硫酸瓦斯及ビ無水醋酸ヲ生成セリ

尙「デンナム」及ビ「ウッドハウス」兩氏⁽²³⁾ノ説ニ依レバ上述ノ中間化合物 (RCO)₂S₂ハ有機酸ト未知ノ酸 S(OH)₂トノ混合無水物ニシテ一鹽化硫黃ハ此酸ノ鹽化物ナリト考ヘラル

又兩氏ノ研究ニ依レバ無水安息香酸ニ鹽化硫黃ガ作用スルトキハ「ベンゾイル・クロライド」ヲ生成スルコト次式ノ如シ



而シテ安息香酸曹達ニ鹽化硫黃ヲ作用セシメ無水安息香酸ヲ生成スルニ要スル鹽化硫黃ノ二倍量即チ安息香酸曹達一分子ニ對シ一分子ヲ作用セシムルトキハ「ベンゾイル・クロライド」ヲ生成ス

「ドレウス」氏⁽²⁴⁾ノ説ニ依レバ八分子ノ醋酸ニ六原子ノ鹽素ヲ含ム割合ニ鹽化硫黃ヲ作用セシムレバ亞硫酸瓦斯及ビ鹽化物等ノ如キ不純物ノ生成ヲ防グコトヲ得、其反應式ハ次ノ如シ



以上ヲ總括スルニ「カリウス」、「デンナム」、「ウッドハウス」ノ三氏ハ八分子ノ有機酸ノ曹達鹽ニ四原子ノ鹽素ヲ含ム割合ニ鹽化硫黃ヲ作用セシメ無水有機酸ノ生成ヲ説キ、「ドレウス」及ビ「ハイנטツ」

兩氏ハ八分子ノ有機酸曹達鹽ニ對シテ六原子ノ鹽素ヲ含ム割合ニ鹽化硫黃ヲ作用セシメ無水有機酸ヲ生成スルヲ説ケリ、而シテ「カリウス」及ビ「ハイנטツ」兩氏ハ中間生成物トシテ鹽化物ヲ認メ「デンナム」及ビ「ウッドハウス」兩氏ハ中間生成物トシテ硫黃ノ化合物ヲ認メ居レリ

醋酸曹達ト鹽化硫黃トノ反應ハ先ヅ鹽素化ノ起ルベキ豫想ノ下ニ其接觸的效果ニ就キ研究ヲ行ヘル結果ハ前章迄記述セル所ノ如シ、此結果ヲ綜合シテ之ニ關スル反應機構ヲ略述スレバ、第一ニ適量ノ「アンチモン」ヲ醋酸曹達ニ混入シテ接觸劑トナシ鹽化硫黃ヲ作用セシムルトキハ混入セザル場合ニ比較シテ原料ノ利用率頗ル良好ナリ、即チ「アンチモン」ハ此反應ニ於テ接觸作用ヲ有スルコト確實ナリ、次ニ「アンチモン」以外ノ金屬即チ鐵、錫又ハ「アンチモン」、鐵、「アルミニウム」等ノ硫化物モ同様ニ此作用アルヲ認メタリ、此等ノ金屬或ハ硫化物ハ何レモ鹽化硫黃ト作用シテ容易ニ金屬ノ鹽化物ヲ生成スルモノナリ

而シテ「アンチモン」、鐵、錫、「アルミニウム」等ノ鹽化物ハ有機化合物ノ鹽素化ニ當リ何レモ強力ナル接觸作用ヲ營ムコト明白ナルガ、斯ノ如キ作用ヲ有スル金屬鹽化物ガ醋酸曹達ト鹽化硫黃トヨリ無水醋酸ヲ生成スル反應ニ於テ等シク接觸作用ヲ有スル事實ハ一旦醋酸曹達ヨリ鹽化「アセチル」ヲ生ジ次デ之ガ殘餘ノ醋酸曹達ニ作用シテ無水醋酸ヲ生ズル反應トシテ鹽素化説ヲ支持スルモノニシテ即チ「ゲルハルト」氏、「カリウス」氏及ビ「ハイנטツ」氏等ノ意見ニ一證左ヲ與ヘタルモノナリ

第八 實驗ノ要旨

以上記述セル諸實驗ノ成績ニ就テ要旨ヲ掲グレバ次ノ如シ

(一) 一鹽化硫黃ヲ乾燥セル醋酸曹達ニ反應セシメテ無水醋酸ヲ製造スル方法ニ於テ「アンチモン」、錫、鐵等ノ金屬又ハ硫化物ヲ混入シ鹽化硫黃ノ作用ニ依リテ之ヲ鹽化物ト爲シ以テ接觸作用ヲ行ハシムルトキハ各原料ノ利用率ヲ著シク良好ナラシメ且製品ヲ純粹ナラシムルコトヲ得、亞鉛及「マダネシウム」ハ斯ル接觸作用ヲ有セズ

(二) 金屬鹽化物中接觸作用ノ最モ強力ナルハ鹽化「アンチモン」ニシテ之ヲ使用シテ無水醋酸ノ製造ヲ行フ場合ニハ次ノ條件ヲ最良トス

反應 溫度 一〇〇度
反應 時間 二時間

鹽化硫黃ト醋酸曹達トノ割合 理論量(一鹽化硫黃一分子ニ對シ醋酸曹達二分子ノ割)ヨリ醋酸曹

達ヲ二—六%過剩ニ使用スルコト

「アンチモン」ノ量 金屬「アンチモン」トシテ鹽化硫黃ニ對シテ約5%

稀 釋 劑 鹽化硫黃六〇瓦ニ對シ無水醋酸一五〇吨(稀釋劑タル無水醋酸ノ

濃度ハ收得量ニ影響スル所少ナシト雖濃厚ナル程收得量ヲ増加スル傾向アリ)

而シテ斯ノ如キ條件ノ下ニ於テハ各理論量(醋酸曹達二分子、及ビ鹽化硫黃一分子ヨリ無水醋酸一分子ヲ生成ス)ニ對シ醋酸曹達ノ利用率ヲ七八・七%ニ又鹽化硫黃ノ利用率ヲ八〇・六%ニ達セシムルコトヲ得

(三) 粗製品中ニ含有セララル、亞硫酸ハ蒸溜ニ當リ最初ニ溜出スルヲ以テ之ヲ分離スルコトニ依リ又鹽素化合物ハ醋酸曹達ニテ硫黃化合物ハ無水磷酸ニテ處理スルコトニ依リテ容易ニ除去スルコトヲ得ベシ

(四) 前記ノ「アンチモン」ヲ接觸劑トシテ使用スル方法ニ依リ無水醋酸ノ製造ヲ行ヒ且前項ニ從ツテ精製スルトキハ純度九〇%ノ精製無水醋酸一〇〇砵ヲ製造スルニ原料費並ニ精製材料費トシテ一六八・五一圓ヲ要ス

(五) 醋酸曹達ノ代リニ氷醋酸、醋酸石灰、醋酸「アンモニウム」等ヲ使用シ金屬鹽化物ヲ接觸劑ト爲シ一鹽化硫黃ヲ作用セシムルニ無水醋酸ノ生成ヲ認メズ

(六) 醋酸「アルカリ」ト一鹽化硫黃トノ反應ニ依リ無水醋酸ヲ生成スル反應機構ハ鹽素化的接觸劑ノ有効ニ作用スル點ヨリ推論シテ先ヅ鹽化「アセチル」ヲ生成シ、此物ガ過剩ノ醋酸鹽ト作用シテ無水

鹽化硫黃ニ依ル無水醋酸製造試驗

本編ノ實驗ハ増野技手専ラ之ヲ擔當シ雇宍戸忠雄氏助手トシテ助力セリ

文 獻

- (1) Orton and Jones, Chem. Soc. Trans., 1912, 1720.
- (2) Kahlbaum, Ber., 1883, 2481.
- (3) Orton and Jones, Chem. Soc. Trans., 1912, 1720.
- (4) Landolt.
- (5) Gerhardt, Annalen, 87, 149.
- (6) Lachowicz, Ber., 1885, 2890.
- (7) Minumi and Carbeti, Gazzetta, 1890, 655.
- (8) Hentschel, Ber., 1884, 1285.
- (9) Rudolph Sommer, D. R. P., 171146, 1905.
- (10) Dreyfus, Brit. Pat., 130660, 1918.
- (11) Muller and the Deutsche Celluloid Fabrik, Fr. Pat., 468963, 1914.

- (12) Gentler, Annalen, 1862, 114.
- (13) Durraus and Benke, Roberts and Co., Brit. Pat., 128282, 1917.
- (14) Denham and Woodhouse, Chem. Soc. Trans., 1913, 1861.
- (15) Badisch Anilin und Soda Fabrik, D. R. P., 146490, 1902.
- (16) Farbenfabriken vormals F. Bayer, D. R. P., 127350, 1900.
- (17) Farbwerkes vorm. Meister, Lucius und Brünning, D. R. P., 210805.
- (18) Broughton, Z., 1865, 306.
- (19) Bosnische Elektrizitäts-Akt. Ges., D. R. P., 284996, 1914.
Soc. Chim. des Usines du Rhône, Paris, Brit. Pat., 110906, 1907.
Koetschet and Bendet, U. S. P., 1306963.
- (20) Kessler, D. R. P., 132605, 1900.
- (21) Goldschmidt D. R. P., 222236, 1908.
- (22) Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, D. R. P., 273101, 1902.
- (23) Dreyfus, Brit. Pat. 100450, 1906.
- (24) Trendwell, Analytischen Chemie, 1914, Vol II.

- (25) Menschutkin and Vasilieff, J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1889, 190.
- (26) British Expert Committee's method, Report on the Analysis of Crude Glycerine, 1911.
- (27) Edwards and Orton, Chem. Soc. Trans., 1911, 1181.
- (28) Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organisch Verbindung, 226.
- (29) Heintz, Jahresber. Chem., 1856, 569.
- (30) Carius, Annalen, 1858, 291.
- (31) Denham, J. Chem. Soc. Trans., 1909, 1235.
- (32) Denham and Woodhouse, J. Chem. Soc. Trans., 1913, 1867.
- (33) Dreyfus, Brit. Pat., 100450, 1916.

大正十年十二月十二日印刷
大正十年十二月十五日發行

東京府豊多摩郡代々幡町幡ヶ谷

東京工業試験所

電話番町 五五五
八五五
四五五
二一〇

東京市神田區美土代町二丁目一番地

印刷人 島 連太郎

東京市神田區美土代町二丁目一番地

印刷所 三 秀 舍

終