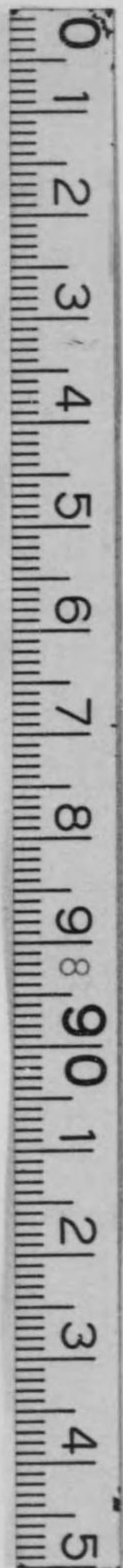


1421
117

工業試驗所報告 第十二回 第十一號

まぜんた及其誘導體染料製造試驗

(大正六年十二月)



始



142A-117

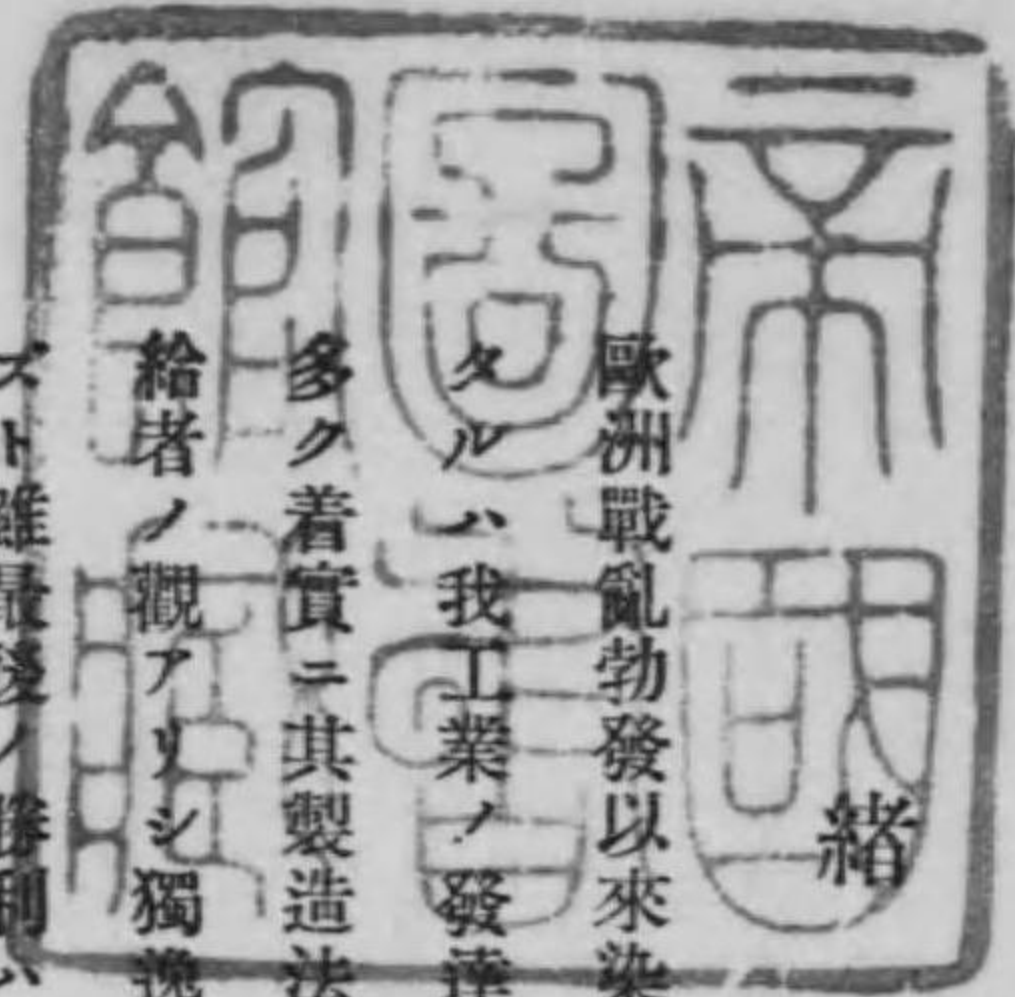
一、	一、	一、	目 次
材	製	緒	
料	造	言	
費	法		

二〇	二	一
頁	頁	頁



まぜんた及其誘導體染料製造試験

工業試験所囑託 樫田 茂一



言

歐洲戰亂物發以來染料ノ輸入杜絶シ其價格暴騰スルヤ之レガ製造ヲ企圖スル者各所ニ勃興スルニ至リタルハ我工業ノ發達上喜ブベキ現象ナリト雖概ネ目前ノ營利ニ專ラニシテ一時的糊塗ヲ事トスル者多ク着實ニ其製造法ヲ研究シテ永遠ノ計ヲ爲サントスルモノ尠キハ遺憾トスル所ナリ戰前世界染料供給者ノ觀アリシ獨逸ガ戰後各地ノ染料工業ニ對シ如何ナル商略ヲ以テ之ガ壓迫ヲ加ヘンモ計ルベカラズト雖最後ノ勝利ハ技術ノ優秀ナル者ニ歸スベキコト言フ俟タズ然リト雖多年ノ研究ニ依リ而カモ其製法ノ複雑ナル幾千百ノ染料製造法ヲ研究シテ一時ニ之ヲ製出セントスルガ如キハ到底行フベカラザル所ナルヲ以テ其製法比較的簡單ナルモノヲ擇ビ精密ニ之レガ製造法ヲ研究シ漸次複雑ナルモノニ及ボスノ外ナク又染料製造ハ彼是互ニ相關聯スルモノ多ク我國ニ於テ未ダ生産不十分ナル強度ノ酸あるかり等ヲ用ヒザレバ製造シ得ザルモノ多シ其製造ヲ開始セントスル者宜シク此等ノ點ニ就テモ考慮セザルベカラズ

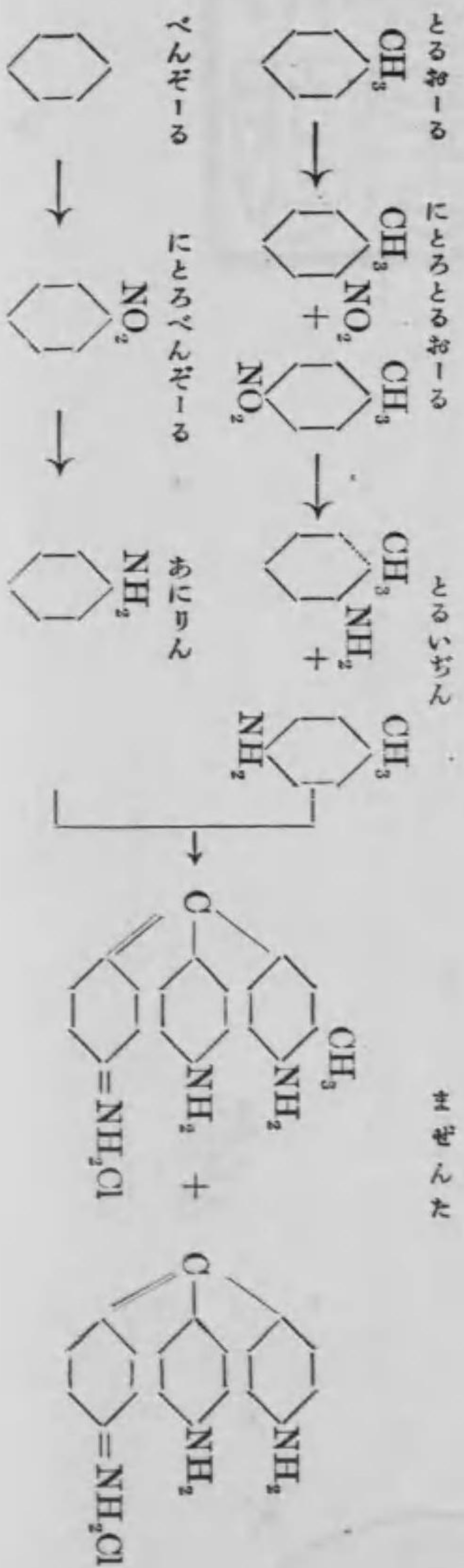
まぜんた 其誘導體染料製造試験

正大
7. 1. 12
内交

まぜんた(一名ふくしん)ハ染料トシテハ最良ノモノト云フベカラズト雖無烟火藥ノ色附、玩具用紙料ノ着色等ニ使用シ且之レヨリ容易ニ誘導セラルルあるかりぶりゆい、そりゆいぶるぶりゆい等ノ如キ染料ハ其用途廣ク製造法比較的簡單ナルモ未ダ本邦ニ於テ之レガ製造ニ着手スルモノアルヲ聞カズ是レ玆ニ本染料ノ製造法ヲ試験シ其要點ヲ報告スル所以ナリ但シ本報告ニハ主トシテ研究事項及普通書籍ニ記載ナキ事項ノミヲ記シタレバ實地ニ之ヲ製造セントスル者ハ要所ニ記入セル書籍ヲ参照スルヲ要ス

製造法

まぜんたノ製造ハ普通次ノ工程ニ依ルモノトス



以下順次各工程ニツキ記載セム

一、にとろおいるの製法 普通行ハルルにとろべんぞいるノ製法ト略同様ナルモ唯此場合ニハにとろ化物ニあると及ばらノ兩異性體ヲ生ズルノ差異アリ而シテ其兩者ヲ適當ノ割合ニ得ンニハ所用酸ノ濃度、硝化ノ溫度等ニ就キ特別ノ注意ヲ要スルナリ普通參考書ノ示ス處區々ニシテ反應ノ條件明白ナラズト雖モ其摘要ヲ記セバ大約次ノ如シ

(1) 一〇〇瓦ノとろおいるニ對シ一〇瓦ノ硝酸(比重一・四五六)及一四三瓦ノ硫酸(比重一・八四二)ノ混合物ヲ徐々ニ滴下シツツ攪拌シ其溫度ヲ約五〇度ニ保チ終ニ一〇〇度ニ上昇ス (G. Schultz u. J. Flackständer: Journ. Prakt. Chem., 1902 [2], IXVI, 156.)

(2) とろおいる(工業用九〇%)一〇〇瓦ニ對シ硫酸(比重一・八四)一四七・四瓦、硝酸(比重一・四二)一〇五・五瓦(理論數ヨリ一二%過剩)ノ混合物ヲ加ヘ其溫度ヲ約二二度ニ保持シ最後ニ九五度ニ上昇セシムにとろおいるノ收量ハ理論數ノ九六%ナリ(Laugeschicht: Zeitsch. gesammte Schiess Sprengstoffwesen, 1912, 426; Irwin W. Humphrey: J. Ind. Eng. Chem., 1916, 998.)

又二〇度以下ニテ硝化セシムル様記載セルモノアリ (G. Green, A Systematic Study of the Organic Colouring Matter, 1908, p. 9.)

以上何レノ方法ニ依リテとろおいるヲ硝化セシムルトモ主トシテあると及ばらノ二種ノ硝化物ヲ得ル

モノナルガ此兩者ノ割合ハ硝化ノ溫度ト所用酸ノ強弱トニ關スルモノニシテ一般ニ溫度高キトキハ比較的多クノあるト化合物ヲ生ジ加フル所ノ酸濃厚ナルトキハばら化合物比較的多シトス (Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 1912, vol. V, p. 514; A. Wall and E. W. Atack, Organic Dyestuffs, 1914, p. 46.) 發烟硝酸ヲ用フレバばら異性體ヲ多ク含有スルにとろ化物ヲ得ラルベキモ (Beilstein u. Kuhlberg: Ann., 1870, 155; Rosenstiehl: Ber., 1870, III, 144.) 普通ノ方法ニテハ實際上ばら化合物ヲ四〇%以上ナラシムルコト能ハズ (Frieswell: J. Soc. Chem. Ind., 1903, 258.) 而シテまぜんた製造用トシテハ比較的ばら化合物ノ多キヲ良トス(普通ニハばら三五%, あると六三%ノモノヲ用フ), 然レドモ當今本邦ニ於テ製造セラルル硝酸ハ前記ノ如キ強度ノモノニ非ズ硫酸モ亦比較的稀薄ニシテ普通工業用硝酸ノ比重ハ一・三七五(ぼーめ三九・四度)ニシテ硫酸ノ比重ハ一・八二五(ぼーめ六五・二度)ナリ今此等ノ酸ヲ用ヒ前記ノ處方ニヨリテ同様ニ硝化ヲ行フトキハにとろとるおいるノ收率ハ僅ニ六〇%ニシテ其ばら異性體ノ含量ハ五乃至六%ニ過ギズ, 茲ニ此等本邦産ノ酸ヲ以テ前記強度ノ酸ヲ用ヒタルモノト同様ノ收量ヲ得且所要ノばら異性體ヲ含有スルにとろとるおいるヲ得ント欲シ次ノ實驗ヲ行ヒタリ, 此實驗ニ供シタルとるおいるハ東京瓦斯會社製(含量九〇%)ニシテ一一〇度迄ニ蒸溜スル分六・一%, 一一〇乃至一一二度ニ蒸溜スル分八九・七%, 一一二乃至一一五度ニテ蒸溜スル分四・二%ナリ

實驗(1) とるおいる一〇〇瓦ニ付硫酸一七五〇瓦、硝酸一一三八瓦(約計算量)ノ混酸ヲ加へ一〇

乃至一五度ニテ終始硝化ス而シテ其混酸ノ六分の一ヲ加フル毎ニ硝化作用ヲ受ケタルとるおいるノ比重ヲ測定シテ其硝化ノ度ヲ驗シ次ノ結果(第二表)ヲ得タリ但シとるおいるトにとろとるおいるノ混合物ノ比重ト成分トノ關係次ノ如シ(第一表)

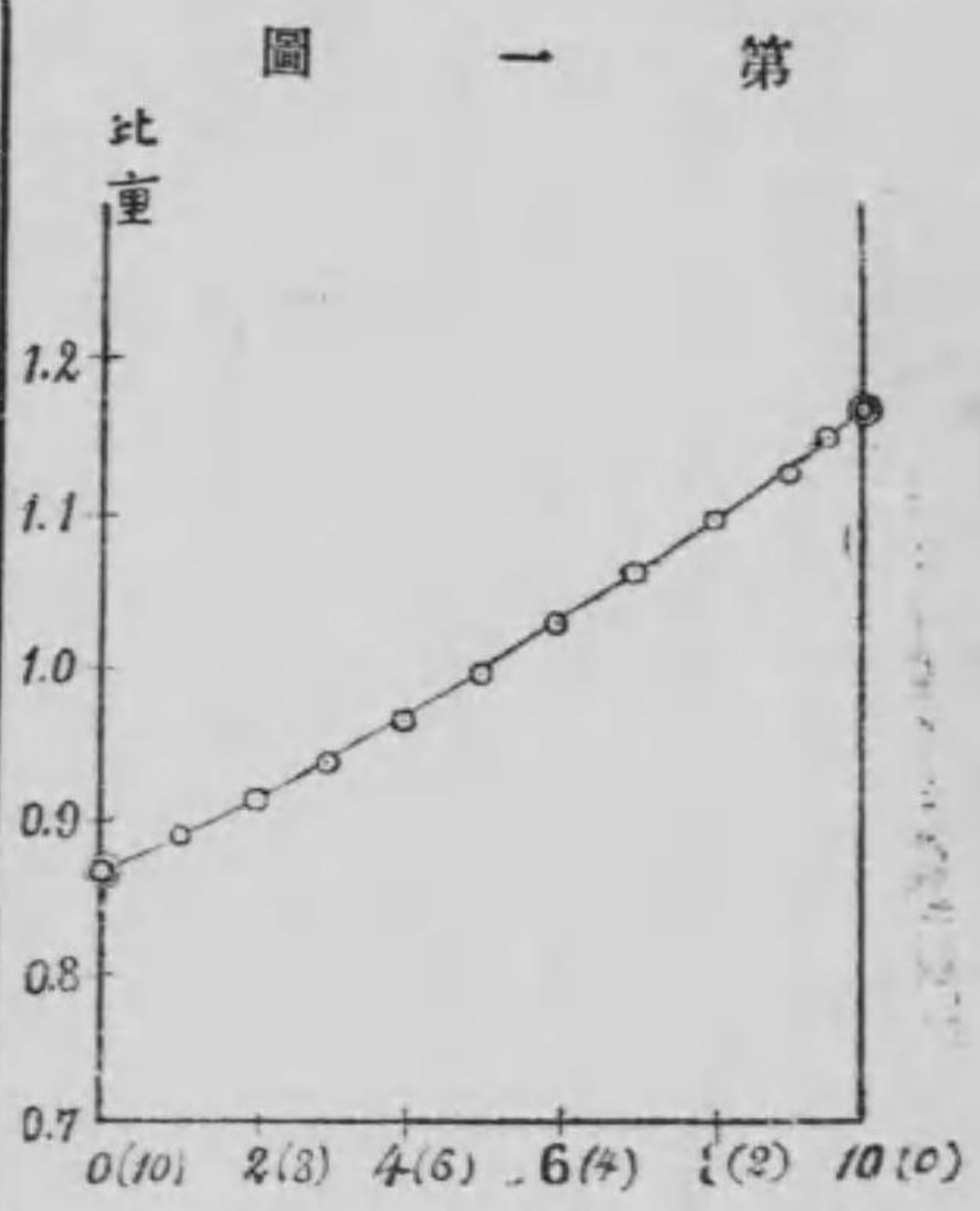
第一表

とるおいるトにとろとるおいるトノ重量比	比重 <small>攝氏一五度ニテ測定</small>	比重ノ差	とるおいるトにとろとるおいるトノ重量比	比重 <small>攝氏一五度ニテ測定</small>	比重ノ差
一〇ニ對スル〇	〇・八六二	—	四ニ對スル六	一・〇二六	〇・〇三二
九同	〇・八八七	〇・〇二五	三同	一・〇五九	〇・〇三三
八同	〇・九一一	〇・〇二四	二同	一・〇九二	〇・〇三三
七同	〇・九三六	〇・〇二五	一同	一・一二四	〇・〇三二
六同	〇・九六四	〇・〇二八	同	一・一四七	〇・〇二三
五同	〇・九九四	〇・〇三〇	同	一・一六四	〇・〇一七

備考

此等ノ數字ハ前記工業用とるおいるト之ヨリ得タル粗製にとろとるおいるトヲ混合シテ得タルモノ故大略相互ノ關係ヲ示スニ止ルモノトス

第一圖ハ第一表ヲ圖示シタルモノニシテ右軸ノ圈點ハにとろとるおいるノミノ比重、左軸ノ分ハとる



にとりおる (とるおる)

おいるノミノ比重ヲ示シ其間ノ曲線中ノ各點ハ混合物一〇ノ中下ノ横軸ニ表シタル數量ダケノにとりおるおいるヲ含有セルモノノ比重ヲ示スモノトス而シテ此ノ如キ圖ヲ作りオク時ハ硝化ノ際被硝化とるおいるノ比重ヲ測定スルニ當リ直ニ其含有セルとるおいる及にとりおるおいるノ量ヲ知り得ベシ

第二表

加ヘタル混酸ノ量(瓦)	被硝化とるおいるノ比重	混酸ヲ加フル比重ノ差	加ヘタル混酸ノ量(瓦)	被硝化とるおいるノ比重	混酸ヲ加フル比重ノ差
(0) 四八一	〇・八六二	—	(5) 四八一	一・〇八五	〇・〇四〇
(1) 同	〇・九一〇	〇・〇四八	(6) 同	一・一一九	〇・〇三四
(2) 同	〇・九五六	〇・〇四六	(7) 同	一・二四五	〇・〇二六
(3) 同	一・〇〇四	〇・〇四八	(8) 同	一・二六三	〇・〇一八
(4) 同	一・〇四五	〇・〇四一	(9) 同	一・二六五	〇・〇〇二

備考

(7)以下ハ過剰ノ混酸ナリ即チ硝化ヲ完結スルニハ始メニ準備セシ混酸ノ外尙ホ九六〇瓦餘ノ混酸ヲ要ス

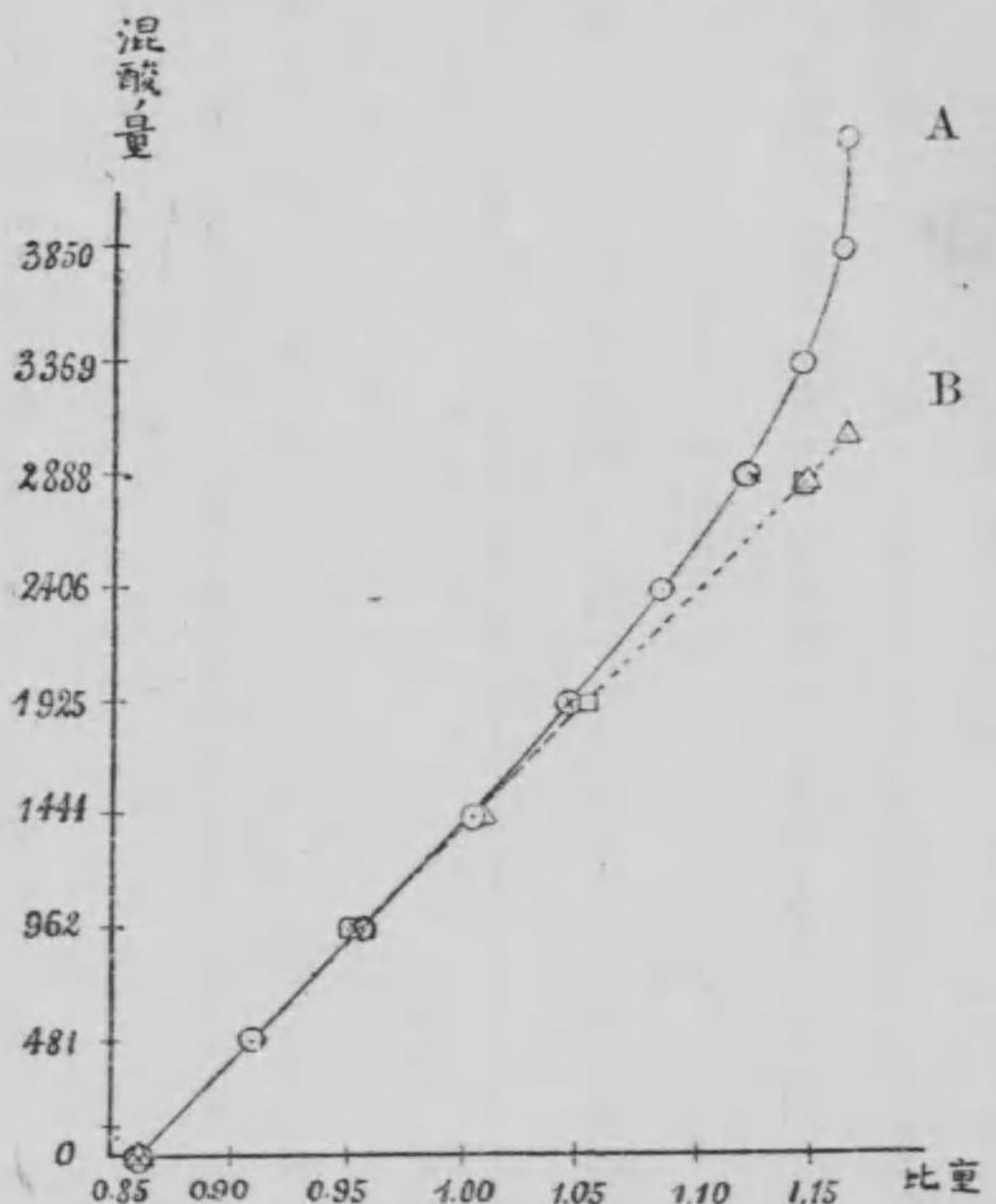
之ヲ圖ニ示セバ第二圖曲線A、點〇ノ如シ
 實驗(2) 前實驗ト同様ノ割合ニテ同量ノ混酸ヲ製シ其三分ノ一ヲ加フル毎ニ硝化セララルとるおいるノ比重ヲ測定シ次ノ結果ヲ得タリ

第三表

加ヘタル混酸ノ量(瓦)	被硝化とるおいるノ比重	混酸ヲ加フル比重ノ差	加ヘタル混酸ノ量(瓦)	被硝化とるおいるノ比重	混酸ヲ加フル比重ノ差
(0) 九六二	〇・八六二	—	(2) 九六二	一・〇四六	〇・〇九一
(1) 同	〇・九五五	〇・〇九三	(3) 同	一・一二二	〇・〇七五

之ヲ圖ニ示セバ第二圖曲線A、點Xノ如シ即チ右ノ二ツノ實驗ヨリ硝化ノ進ムニ從ヒテ次第ニ硝化能力及其反應速度ノ減退スルコトヲ見ルベシ
 此等ノ反應ハ硝酸ト硫酸トノ混合物トとるおいるナル油トノ二相ノ間ノ反應ナレバ其反應速度ハ兩相ノ接觸表面ノ大小及硝酸トとるおいるトガ各反應相ニ滲透スル速度ニツキ大ナル影響ヲ受クルコト明カニシテ此硝化反應ガ次第ニ減退スル理由ハ (1)硝化ノ進ムニ從ヒ未硝化とるおいる中ノにとりおると

第 二 圖



コトニヨリテ容易ニ除キ得ルモノナリ實地工業ニ於テにとろ化操作業中少時攪拌ヲ止ムルトキハ直ニ油ト酸トノ二相ニ分ルル故其下層ノ酸ヲ下部ノ排除口(にとろ化器ニ具有ス)ヨリ時々抜き去ルコトニヨリテ容易ク實行シ得ルモノナリ

實驗(3) 前實驗ニ用ヒタル混酸ト同様ノモノヲ作り其三分ノ一ヲ加フル毎ニ廢酸ヲ去リ順次硝化シ

テ其被硝化とるおいるノ比重ヲ測定ス

其結果第四表並ニ第二圖曲線B、點□ノ如シ

加ヘタル混酸ノ量(瓦)	被硝化とるおいるノ比重	混酸九六二ニ瓦ヲ加フル毎ニ起ル比重ノ増加	廢酸ノ比重
(0) 九六二	〇・八六二	—	—
(1) 九六二	〇・九五三	〇・〇九一	一・五七〇
(2) 九六二	一・〇五三	〇・一〇〇	一・五七五
(3) 九六二	一・一四五	〇・〇九二	一・五九二
(4) 九六二	一・二四七	—	一・五七七

備 考

(4)ハ(3)ノ果成物ヲ八〇度迄徐々ニ加熱シタルモノナリ即チ加熱ニヨリテ進ム硝化度ノ少キコトハ低温ニ於テ硝化ノ充分進行シ居レルコトヲ示スモノニシテ之ニ拘ラズ酸ノ比重ノ減少セルコトハ加熱ノ爲ニ硝酸ノ飛散シタルコトヲ示スモノトス

實驗(4) 前實驗ト同様ノ混酸ヲ用ヒ之ヲ二分シテ二段ニ硝化ヲ行フ

其結果第五表並ニ第二圖曲線B、點△ノ如シ

第 五 表

加ヘタル混 酸ノ量(瓦)	被硝化とる ノ比重	混酸 ^{二四四} 瓦ヲ加 フル毎ニ起ル	比重ノ差	加ヘタル混 酸ノ量(瓦)	被硝化とる ノ比重	混酸 ^{二四四} 瓦ヲ加 フル毎ニ起ル	比重ノ差
(0)	〇・八六二			(2) 二四四	一・一四六		〇・一三六
(1) 一四四	一・〇一〇	〇・二四八		(3) 二〇六	一・一六二		

備考

(3)ハ過剰ノ酸ヲ加ヘタルモノトス

以上ノ實驗ニヨリテ硝化ノ途中ニ於テ廢酸ヲ除去スルトキハ反應ノ著シク進行スルコトヲ認メ得ベク、反應器中ノとるおゝるヲ全部硝化シ、被硝化とるおゝるノ比重ガ一・一六五ニ達スルニハ一段ニ行ヒタル場合ニハ計算量ノ外更ニ混酸九六〇瓦ヲ加フルヲ要シ二段又ハ三段ニ行フ場合ニハ其混酸僅ニ二〇〇瓦ニテ足ル即チ此方法ニヨルトキハ一〇〇〇瓦ノとるおゝるヲ硝化スルニ混酸七六〇瓦即チ硫酸四六〇瓦、硝酸三〇〇瓦ノ利益アリ又攪拌容易ニシテ動力上ノ利益尠ナカラズ右ノ硝化ハ二段(又ハ三段)ニ行ヒ時々廢酸ヲ除去スベキモノトス

斯ノ如クシテ得タルにとるおゝるヲ蒸氣蒸溜ニ付スル時ハ最初ニ水ヨリ輕キ約五〇瓦ノ油ヲ溜出ス(此油ハとるおゝるニ非ズシテ主トシテ一二〇乃至一三〇度ノ沸點ヲ有スル非硝化油ヨリ成ル)残りタル粗製にとるおゝるノ量ハ一四五〇瓦(純にとるおゝる一三五〇瓦)ニシテ一〇〇〇瓦

ノとるおゝるヨリ得ベキ量ノ九七%ナリ但シ其中ニ存在スルばらにとるおゝるノ量ハ強度ノ酸ヲ用ヒタルモノヨリ少ク約三〇%ナリ而シテ含有セル純にとるおゝるノ約三二%トナル又此時得ラルル廢酸ハ少量ノ硝酸(約一%)ヲ含有スル硫酸(約六六%)ニシテ其硝酸ハ之ヲ熱スルトキ飛散スルヲ以テ容易ニ分離シ得ベク種々ノ用途アリ

尙ホ混酸ノ割合ヲ種々ニ變ジテ硝化ノ度ヲ測定スルトキハ一般ニ硫酸ノ量ヲ増セバ硝化度大ナレドモ其影響ハ特ニ著シキモノニ非ラズ

又前記ノ實驗ハとるおゝるノ硝化ニ就テ行ヒタルモノナレドモにとるべんぞゝるノ如ク之ト同様ニ行ハルル硝化ニモ適用シ得ルモノナリ、にとるべんぞゝるノ製造法ハにとるおゝるノ製法ト大同小異ノモノナル故茲ニ記サズ

二、とるいぢんノ製法 にとるおゝるヨリとるいぢんヲ製造スル方法ハにとるべんぞゝるヨリあにりんヲ製造スル方法ト同様ニシテ實驗ノ結果良好ナリシモノ次ノ如シ (A. Wahl and E. W. Arack, Organic Dyestuffs, 1914, p. 57. 参照)

鑄鐵製還元器ニ鐵粉三〇〇瓦、水四〇〇瓦及鹽酸一〇〇瓦ヲ加ヘ攪拌ヲ行ヒにとるおゝる一〇〇〇瓦及鐵粉(鐵分七二%)二七〇〇瓦ヲ徐々ニ加ヘ絶エズ攪拌シテ各成分ヲ均一ニ混和シ溫度ヲ八〇度附近ニ保チテ反應ヲ完成セシム反應ノ當初ニ於テハ水蒸氣ヲ吹キ込ミテ之ヲ促進スル必要アレドモ

鐵粉ヲ加フルニ從ヒ其必要ナシ

次ニ此工程ニ於テ最モ困難ナル點及注意スベキ事項ヲ記載スベシ

(1) 攪拌裝置 此反應ハ鐵ナル固形體ト稀鹽酸トにとりたるナル油トノ互ニ相溶ケザル三相ノ間ノ反應ニシテ其反應ノ遲速ハ一ニ三者ノ接觸表面ノ大小ニヨルコト言フ俟タズ即チ攪拌裝置ノ完全ナルコトハ最モ重要ナル事項ナリ殊ニ鐵粉ハ重キモノ故沈降シ易ク可成リ強ク攪拌スルコトヲ要ス而シテ不完全ナル攪拌裝置ヲ以テセンカ單ニ還元速度ノミナラズ完全ニ還元スルニ要スル鐵粉ノ量ニ大差ヲ生ス又同様ノ理由ニヨリテ鐵粉ノ粒ノ大小及品質ノ善惡ハ反應速度及難易ニ對シ大ナル影響アリ注意スベシ

(2) 外部ヨリノ加熱裝置 還元釜ニハ普通外部ヨリノ加熱裝置ナク反應ノ始メニ於テハ水蒸氣ヲ通ジテ熱シ其後ハ鐵粉又ハにとりたるおいるヲ加フル量ニヨリテ溫度ヲ加減シ最後ニハ又水蒸氣ヲ吹き入レテ其溫度ヲ保タシムルモノナリ而シテ其反應ノ難易ハ鐵粉ノ品質ニヨルコト大ニシテ粗惡ナル鐵粉ヲ用フルトキハ水蒸氣ヲ吹き入レテ溫度ヲ必要アリ永ク水蒸氣ヲ吹き入レテ溫度ヲキハ水蒸氣ノ凝結ニヨリテ反應液ノ著シク増加スルコトヲ見ル斯ル場合ニハ外部ヨリノ加熱裝置必要ナリ即チ反應器ヲ二重釜トシ水蒸氣ヲ以テ隨時外部ヨリ熱シ得ル様裝置スルコトヲ要ス蓋シ直接加熱ハ過熱ノ惧アリ尙ホ二重釜トナシ置ケバ鐵粉良質ニテ反應激烈ニ起ル場合ニハ其釜ノ間ニ溫湯ヲ通ジテ其溫度ヲ調

節シ得ル利益アレバナリ以上ハ前ニ記シタル小規模ノ實驗ニ於テ特ニ其必要ヲ感ジタルモノナレドモ大規模ノ製造ニ於テハ還元釜ノ冷却表面比較的小ナルヲ以テ其必要ナキコトアルベシ

(3) 反應ノ終結 反應ノ終結ハ水蒸氣ヲ通ジテ溜出スル油ガ無色トナルマデ又ハ其比重一・〇〇二附近ニ達スルヲ度トス而シテ此度ニ達セザレバ更ニ鐵粉ヲ加ヘテ加熱ヲ加續スベキナリ此還元ヲ不完全ナル儘ニ止メ蒸溜ニヨリテ還元セラレザリシにとりたるおいるヲ分離セントセバ溜出物ニ比較的多クノおるとりいぢんヲ含有シ残留セルにとりたるおいるニ多クノばらとりいぢんヲ含有スルモノヲ得ベシ之ヲ其儘まぜんた製造用あにりん油ニ用ヒンカばら異性體ノ量少キ爲まぜんたノ收量減少ス注意スベシ

此時得ラルルとりいぢんノ收量ハ用ヒタル粗製にとりたるおいるノ約五五% (理論數ノ約七六%) ナリ殘リタル酸化鐵ハ石炭瓦斯精製ノ材料又ハ製鐵ノ原料トナルモノナリ

あにりんノ製造法ハとりいぢんノ製造法ト同様ナル故茲ニ記サズ

三、まぜんた製造用あにりん油 まぜんた製造用あにりん油ハ普通とりいぢん二、あにりん一ノ割合ニ混合シテ製スルモノトス併シ此等二物ノ原料タルとりいぢん及べんぞいるノ品質製造ノ狀態等ニヨリテ幾分組成ヲ異ニスルモノナルガ故ニ先ヅ一定ノ方法ニヨリテ製シタルあにりん及とりいぢんヲ分析シテ其混合ノ割合ヲ定ムベシ但シ此分析ハらゐんはト氏ノ法 (Reinhardt: Chem. Zeit., 1893, 413;

Schaposchnikoff and Snehowsky: Journ. Chem. Soc., 1903, LXXXIV, 395.) ニヨルヲ可トス而シテとるいちん中ばらとるいちんの量ハ所要ノ割合ヨリ少キ場合多ク特ニ前記ノ如ク比較的稀薄ナル酸ヲ用ヒテにとろ化シタル場合ニ於テ然ルヲ見ル而シテとるいちんノ中ノおると及ばら兩異性體ノ割合ハまぜんたノ收量ニ大ナル影響アルモノニシテあにりん又ハとるいちんの量過多ナルトキハ熔融ノ際副作用ヲ起シテ多量ノいんじゆりんヲ生ズ故ニ別ニばらとるいちんヲ添加シ又ハ一部分おるととるいちんヲ除去スル必要アリ何レノ方法ニヨルモ可ナレドモ別ニ次ノ方法ヲ推奨スルモノナリ。

先ヅ粗製にとろとるおいるヲ分析シテおると及ばらにとろとるおいるノ割合ヲ知り其中ヨリおるとにとろとるおいるノ過量(まぜんた製造用トシテ過量)ヲ蒸氣蒸溜法ニヨリテ分別採收ス其おるとにとろとるおいるハまぜんた熔融ノ際(参照)にとろべんぞいるノ代リニ用フレバ更ニ良好ナル結果ヲ得ベシ、にとろとるおいるノ分析ハればドールン氏ノ法 (F. Reverdin and c. de la Harpe: Chem. Zeit., 1888, 787; J. Soc. Chem. Ind., 1888, 593.) ニ依ル

四、まぜんたノ製法　まぜんたハ最モ古キ人造染料ノ一ニシテ其製造法種々アリト雖當今用ヒラルル主ナル方法ハ砒酸法及にとろべんぞいる法ノ二ナリ

砒酸法ハ酸化劑トシテ砒酸ヲ使用シ工業的ニ成功シタル第一ノ方法ナリ此方法ニヨルトキハ製造容易ニシテ比較的收量多ク (理論數ノ三五乃至四二%) 且ツ大ナル結晶ヲ造リ易シト雖砒素化合物ヲ使用

スルタメ職工ニ害毒ヲ及ボシ且ツ液内ニ存スル砒素化合物ヲ全部除去スルコト困難ナルヲ以テ製品中ニ微量ノ亞砒酸ヲ殘留シ使用者ニ害毒ヲ及ボスコトアリ

にとろべんぞいる法ハ酸化劑トシテにとろべんぞいる又ハにとろとるおいるヲ使用スルモノニシテ砒酸法ノ缺點ヲ改良シタル方法ナリ此方法ハ前者ニ比シ砒素化合物ヲ含マザル特長ヲ有スレドモ收量少ク且結晶ヲ析出シ難キ缺點アリ發明以來長年月ノ間發達ヲ見ザリシガ現今ニ於テハ殆ンド全部此方法ヲ採用スルニ至レリ (川口徳三氏著色素製造化學參照)

砒酸法ニ就テハ已ニ一定ノ方法アリテ其製造方法ノ詳細ヲ記載セシモノ多シト雖にとろべんぞいる法ニ就テハ記載少ク其記述セル處區々ニシテ何レヲ是トスベキカ判斷シ難キ點多ク研究ノ餘地十分ナルコトヲ認メタルヲ以テ主トシテにとろべんぞいる法ヲ研究セリ

熔融法　にとろべんぞいる法トシテ多ク記載セラレ大體ニ於テ良好結果ヲ與フルモノハうるつ氏ノ方法 (Wurtz: Dictionnaire de Chimie, Suppl. p. 155; Heumann, Die Anilinfarben, 1888, p. 192.) ニシテ次ノ如シ

まぜんた製造用あにりん油一〇〇分中其三分ノ二ニ對シ之ト化合スベキ濃鹽酸ヲ加ヘ一旦一四〇度ニ熱シ冷却シタル後あにりん油ノ殘量 (全用量ノ三分ノ一) 及五〇分ノにとろべんぞいるヲ加ヘテ一〇〇度ニ熱シ攪拌ヲ持續シツ、徐々ニ三乃至五分ノ鐵粉ヲ加ヘ後一八四乃至一九五度ニ於テ六乃至八時

間加熱ヲ持續ス

此反應ニ於テ最モ興味アリ且ツ注意スベキ事項ハ鐵ノ接觸作用ト水ノ逆作用トナリ次ニ此操作ニ付改良ヲ要スル點及注意スベキ事項ヲ記サム

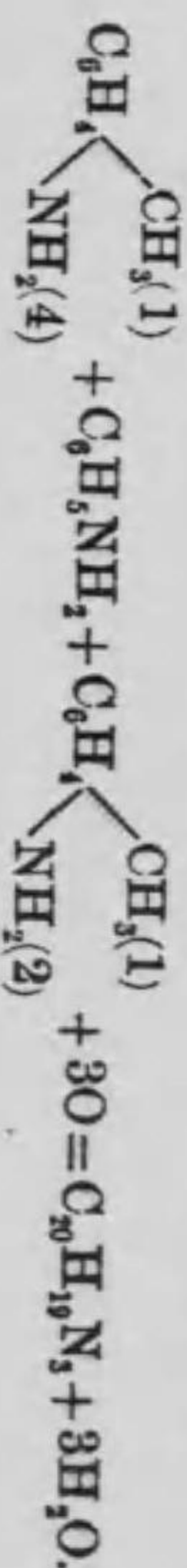
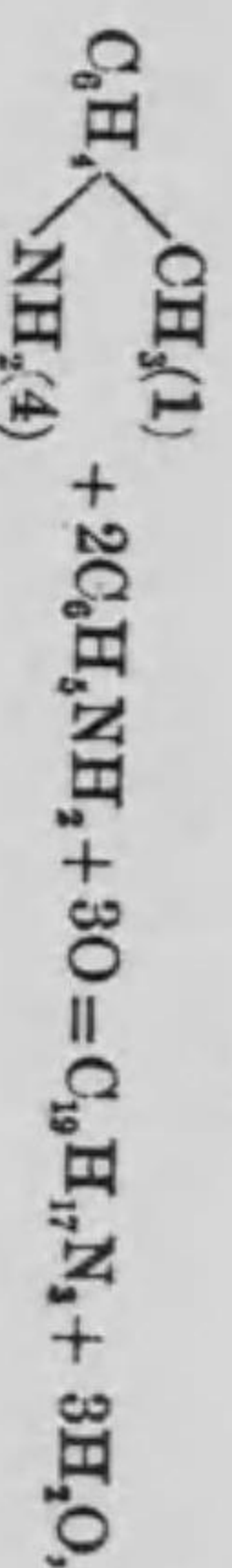
(1) 最初鹽酸ヲ加ヘテ一四〇度ニ加熱スルハ其含有セル水分ヲ除去スル爲ナルベシ故ニ別ニあにりん油ニ相當量ノ鹽酸ヲ加ヘ冷却シテ得タルあにりん鹽ノ全部ヲ乾涸シタルモノ九〇分ニとるべんぞゝる五〇、あにりん油三三・三分(全量ノ三分ノ一)ヲ加ヘテ熱スレバ可ナリ即チ此方法ニ依レバ操作簡便ニシテ水分ヲ完全ニ取り去り得ル利益アリ

(2) 鐵ヲ鹽酸ニ溶解セシメテ加フル方法 (Cain and Thorpe, The Synthetic Dyestuffs, 1913, p. 272. 等) ハ更ニ水分ヲ反應液内ニ誘導スルコトナリテ好マシカラズ、良質ノ鐵粉ヲ用フルトキハ別ニ鹽酸ヲ加フル必要ナク微量ノ水分トあにりん鹽トノ解離ニヨリテ生ズル酸ノ作用ヲ受ケ第一鹽化鐵ヲ生ズルモノノ如ク完全ニ其促進作用ヲ遂行スベシ

(3) 加熱ノ溫度ハ多ク一八四乃至一九五度トセラル、モ (Hermann, Die Anilinlarben, 1888, p. 163. 等) 實際スル高溫度ニ熱セザルヲ可トス蓋シにとるべんぞゝるノ酸化作用ハ一九〇度附近ニ於テ最モ急激ナレドモ同時ニ反應ニヨリテ生ズル水ノ分解作用激シタルベケレバナリ而シテ一八〇度以上ニ熱スレバ其反應速カニ進行シ少時間ニテ完結スベク之ニ反シ低溫度ヲ以テスレバ反應速度遅ク長時間(一

〇時間以上) 加熱スルヲ要スレドモ副反應少ク收量ヲ増加スル利益アリ而シテ加熱ノ溫度ハ一七五度附近ヲ適當ト認ム (Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry vol. V, p. 539. 參照)

(4) あにりん油ノ酸化ニヨリテまぜんたヲ生ズル時其反應ニヨリテ發生スル水ノ量ハあにりん油一〇〇瓦ニ付約一〇瓦ナリ



茲ニ生ジタル水分ハまぜんたノ生成ヲ妨ゲ其收量ヲ減少スルコト尠ナカラザルガ如シ、反應ニヨリテ生ズル水分ヲ除去スル事ニ就テハ更ニ進ミテ種々ノ研究ヲ要ス即チ水分ヲ伴ヒテ溜出スベキ揮發性ノ物質ヲ加ヘ又ハ生ジタル水分ト結合シテ沈澱スベキ物質ヲ加フル等ノ工夫ヲナスベシ (Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, 1907, p. 592. 參照)

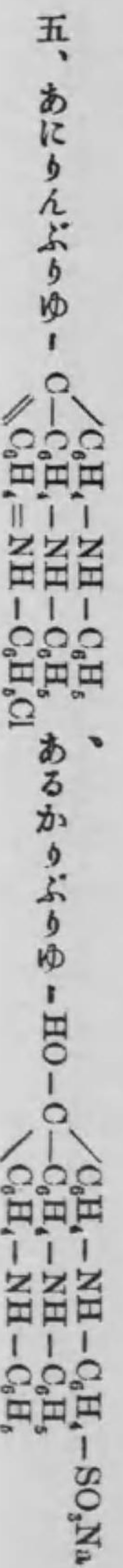
まぜんた熔融法ニツキテハ尙ホ研究スベキ事項多シ

結晶分離法 まぜんた熔融塊ヨリまぜんたノ結晶ヲ分別スル方法ニ就テ種々複雑ナル操作ヲ要スル

ガ如キモ (Heumann, Die Anilinfarben, 1888, p. 188. 等) 實際上次ノ如ク處理セバ簡單ニシテ有効ナル

熔融塊ノ凝固セザル間ニ約四倍量ノ水中ニ流入セシメ之ニ蒸氣ヲ通ジテ溜出スル油分ヲ去リ同時ニ色素ノ溶液ヲ冷却スル時ハ良好ナルまぜんたノ結晶ヲ得ベク水ニ不溶性ノ部分ハ更ニ水ヲ加ヘ煮沸シテ色素ヲ溶解セシムレバ稍下等ノまぜんたノ結晶ヲ得ベシ母液ハ主トシテあにりん鹽ヲ含有スルモノ故石灰ヲ加ヘテ蒸氣蒸溜ニ附スルトキハ油分溜出シ粗惡ナル赤色染料ヲ沈澱ス又まぜんたヲ精製スルニハ少量ノ鹽酸ヲ加ヘタル水ニテ再結晶セシムベク大ナル結晶ヲ得ンニハ木製ノ桶中ニテ徐々ニ溶液ヲ冷却シテ結晶セシムベシ但シ油分ハ結晶ヲ妨グルモノ故特ニ注意シテ除クベシ水ニ不溶性ノ帶紫色ノ固體ハ主トシテあるこゝルニ可溶性ノいんじゆりんヨリ成ル故ニ之ヲ約六倍量ノ濃硫酸ト共ニ熱シ (Sulphonation) 水ニ可溶性ノモノト爲シテ使用スベシ

右ノ方法ニヨリテ得ラル、結晶まぜんたノ收量ハ理論數ノ四〇%餘ニシテ砒酸法ニ依ルモノニ劣ラズ又同時ニ生ズルいんじゆりん其他ノ染料ハ下等染料トシテ販賣シ得ベク又殘油ハ主トシテあるととるいんじゆりんヨリ成リまぜんたにんノ製造原料トナル



及そりゆーぶるぶりゆー ClC1=CC=C(NC2=CC=CC=C2)C=C1 $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Na} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Na} \end{matrix}$ ノ製法 此等ノ誘導體ハ次ノ方法

ニ依リテ容易ニ得ラルベシ (Gain and Thorpe, Synthetic Dyestuffs, 1903, p. 276-277; Heumann, Die Anilinfarben, 1888, p. 351-367. 等参照)

あにりんぶりゆーハ主トシテ酒精わにすノ着色料ニ使用セラル、モノニシテろいざにりん鹽基(まぜんた)溶液ニあんもにあ又ハ苛性曹達ヲ加フルトキハ赤色ノ沈澱トシテ得ラル(二五分、あにりん二五〇分、安息香酸三分ヲ混和シ鑄鐵器内ニテ徐々ニ熱シ一八〇度ニ至レバあんもにあ及過剰ノあにりんヲ溜出スベシ仍チ其生成物ヲ冷却シテ稀鹽酸中ニ投ズルトキハ過剰ノあにりん、ろいざにりん鹽基、安息香酸ハ溶解シあにりんぶりゆーハ不溶性ナルヲ以テ濾過シテ分別スルヲ得ベシ斯クシテ得タルあにりんぶりゆーハ所用ろいざにりん鹽基ニ對シ約一六〇%(理論數ノ約八九%)ナリ安息香酸ノ製造法ニ就テハ大正六年四月十日官報所載田原衛生試驗所技師外二氏所報安息香酸ノ製造試驗成績報告ヲ見ルベシ

あるかりぶりゆーハ毛及絹染ニ適スル染料ニシテ特種ノ色彩ヲ有シあにりんぶりゆーニ硫酸ヲ作用セシメテ製ス即チ一〇分ノ濃硫酸ニ一分ノあにりんぶりゆーヲ徐々ニ加ヘ全部溶解スルニ至レバ溫度ヲ三五乃至四〇度ト爲シ試ニ其少量ヲ取り水ニテ稀釋シ濾過シテ得タル不溶性ノ物質ガ苛性曹達ノ稀

薄溶液ニ溶解スルニ至レバ加熱ヲ止メ冷水中ニ投ジ濾過水洗シテ遊離ノ硫酸ヲ除去シ更ニ之ヲ少量ノ水ト共ニ煮沸シテ泥狀トナシ苛性曹達ノ溶液ヲ以テ中和スルトキハ青色ノ溶液トナル但シあるかりノ量過剰ナルトキハ褐色トナルヲ以テ稀硫酸ヲ加ヘテ再ビ青色トナシ此溶液ヲ蒸發シ五〇度ニ於テ乾燥シタル後粉砕スベシ斯シテ得タルあるかりぶりゆーノ收量ハ所用あにりんぶりゆーニ對シ約一一〇% (理論數ノ約九七%) ナリ

そりゆーぶるぶりゆーモ亦あにりんぶりゆーニ硫酸ヲ作用セシメテ製スルモノニシテ良好ナル酸性染料ナリいんきノ製造ニモ多用ヒラル之ヲ製スルニハあにりんぶりゆー一分ヲ濃硫酸四分中ニ徐々ニ添加シ九〇乃至一〇〇度ノ下ニ加熱シ其少部分ヲ採リテ試験シ温湯ニ溶解スルニ至レバ之ヲ冷水一〇〇〇分中ニ投ジテ濾過シ更ニ少量ノ水ト共ニ煮沸シテ溶解セシメ苛性曹達ノ溶液ヲ以テ中和シ青色溶液トナルニ至レバ蒸發乾燥シテ粉粹スベシ但シあるかりノ過剰ナルトキハ褐色トナル故稀硫酸ヲ加ヘテ青色トナスヲ要ス本品ノ收量ハ所用あにりんぶりゆーニ對シ約一四〇% (理論數ノ約九二%) ナリ

材料費

以上ノ實驗ニヨリテ得タル結果ヨリ各染料一斤ヲ製スルニ要スル材料費ヲ概算スルトキハ次表ニ示ス如シ但シ此等材料ノ價格ハ大正六年四月ノ時價ヲ標準トセリ

第六表

甲、まぜんだ一斤ヲ製スルニ要スル材料費

材料	用量	單價 百封度 ニ付キ	價格	材料	用量	單價 百封度 ニ付キ	價格
とるちーる	一七〇〇 _瓦	三六〇 _円	一四三六 _円	鹽	一六〇 _瓦	三八 _円	〇・三三 _円
べんぞーる	一三三〇	三〇〇	〇八八六	鐵粉 還元用	一〇七〇〇	四五	一〇七〇
硫酸	五八五〇	三五	〇四五五	鐵粉 まぜんだ 用	七七	一一〇	〇〇二二
硝酸	三六〇	一三五	一二五六	合計			五・一六一

備考

同様ノ計算ニヨリ中間物にとるちーる一封度ヲ製スルニ要スル材料費四二錢、とるちーる同
一圓、にとるべんぞーる同三七錢、あにりん同九〇錢ヲ得ベシ
乙、あにりんぶりゆー一斤ヲ製スルニ要スル材料費

材料	用量	單價 百封度 ニ付キ	價格	材料	用量	單價 百封度 ニ付キ	價格
まぜんだ	四〇〇 _瓦	五二・二〇 _円	三四八三 _円	あんもにあ	一七三 _瓦	二二〇 _円	〇・九二 _円
あにりん	三七五〇	九〇〇	七五〇〇	合計			一一・五五 _円
安息香酸	四五	四六八〇	〇四六八				

備考

まぜんだ及其誘導體染料製造試驗

まぜんた及あにりんノ價格ハ表甲ニ示サレタル材料費ヨリ計算シタルモノニシテ安息香酸ノ價格
 ハ大正六年四月十日官報所載田原衛生試験所技師外二氏所報安息香酸ノ製造試験成績報告ニヨル
 丙、あるかりぶりゆー一斤ヲ製スルニ要スル材料費

材料	用量	單價 百封度 ニ付キ	價格	材料	用量	單價 百封度 ニ付キ	價格
あにりんぶ りゆー 硫 酸	五 四 五	八 六 五 八	一 〇 四 八 七	苛性曹達	四 〇	一 四 五	〇 〇 一 三
合 計		三 五	〇 四 三 四				一 〇 九 二 五

丁、そりゆーぶるぶりゆー一斤ヲ製スルニ要スル材料費

材料	用量	單價 百封度 ニ付キ	價格	材料	用量	單價 百封度 ニ付キ	價格
あにりんぶ りゆー 硫 酸	四 三 〇	八 六 五 八	八 二 六 五	苛性曹達	八 〇	一 四 五	〇 二 六 〇
合 計	一 七 〇	三 五	〇 一 三 四				八 五 五 九

備考

表丙及ビ丁ニ於ケルあにりんぶりゆーノ價格ハ表乙ニ示サレタル材料費ニ依ル
 此等材料費ノ比較的高價ナルハ主トシテ原料ノ價格ノ暴騰セルニ由ルモノナレドモ又試験ノ規模小ナ
 リシ爲比較的收量ノ少ナカリシニ由ル若シ此製造ヲ大規模ニ行ヒ(特ニまぜんた熔融ハ大規模程
 温度ノ調節行ヒ易ク收量多シ)且にとろ化

工程ニ於ケル硫酸、還元工程ニ於ケル鐵粉、まぜんた熔融ノ際ニ用ヒタル過剰ノあるととるいぢん等
 ノ回收を行ヒ尙ホまぜんたト同時ニ生ズル下等染料ノ利用ヲ謀ラバ一層安値ニ此等ノ染料ヲ製造シ得
 ベシ

大正六年十二月十四日印刷
大正六年十二月十五日發行

東京市深川區越中島

工業試驗所

電話本所
九四五
九四二

東京市京橋區西紺屋町廿七番地

印刷人 石川金太郎

東京市京橋區西紺屋町廿七番地

印刷所 株式會社 秀英舍

終