

海藻類を原料とする臭素の製造に関する研究

太田冬雄

Studies on the Manufacture of Bromine from Marine Algae

Fuyuo OTA

緒言

海藻類中の臭素に関する研究は極めて少く、僅かに三山氏⁽¹⁾、Kylin氏⁽²⁾、高橋氏⁽³⁾等が其の存在を確認し、一部藻類中の含有量を測定しているに過ぎず、一般にその含量は少ないものとされている。従つて海藻類より臭素の製造を試みることにについては殆ど例を見ないのであるが、本邦における臭素の主原料が海洋に関する以外に於て求められない限り、一方同族である沃素が海藻の種類に依つて甚しくその含有量を異にしている事よりしても、海藻類中の臭素についても更に充分な検索を要することが考えられる。

即ち本研究は海藻類を原料とする臭素製造の実現性如何を考察すると共に、比較的豊富な数量を予想され、且つ現在利用途の知られない海藻類の開発を希つた事は勿論であるが、従来の臭素測定法にも再検討を加える必要が認められたので、之らの適否を考察すると共に一測定法を考案し、之に依つて多数藻類中の臭素量を測定した結果、紅藻類中のフヂマワモ科に屬する数種に著しく多く含有することを発見した⁽⁴⁾。(その後白浜氏⁽⁴⁾、福原氏⁽⁵⁾、鈴木氏⁽⁶⁾等も同様に之らに多い事を認めている)。

依つて、この種類の分布、生育状態を実地に踏査し、其の生産量を予測すると共に之らを原料とする臭素の製造に関する基礎実験を実施し、特に設備、操作の簡易を主眼として、其の製造処理に関する諸条件と、副産物の採取との関係を考察し、更に之についての製造試験をなし工業的製造の基礎条件を明らかにし得たので茲にその大要の報告を行うものである。

尙海藻中の臭素に関連して、沃度製造の排液も又臭素原料として價值あることを認め、更に之が製取に関する方法を試験し、其の結果を得たので併せて報告するものである。

〔I〕 海藻類中の臭素定量法

前述の如く海藻類中の臭素に関する研究は僅かに二三、を数えるに過ぎず、其の測定法も満足すべき良法は極めて少い。

元來、臭素の定量は、共存する沃素及び塩素との分離を主眼とするもので、従来の多く

の方法も又この点について種々の工夫がなされている。

即ち Friedheim & Meyer 両氏⁽⁷⁾, Rupp & Hollatz 両氏⁽⁸⁾, Winkler 氏⁽⁹⁾, Bertram 氏⁽¹⁰⁾, 高橋氏⁽²⁾等は夫々特殊の試薬による蒸溜法を, 又 Baughman & Skinner 両氏⁽¹¹⁾, Hibbard 氏⁽¹²⁾, 加藤氏⁽¹³⁾等は再蒸溜法を提案しているが, 海藻類の如く臭素, 沃素量に比し甚しく多量の塩素の共存する場合に対しては, 更に厳密な反応条件の制約を必要とすることが認められたので, 筆者は特に多量の塩化物の影響を考慮して, 硫酸及沃素酸加里を以てする通気測定法の条件について検索し, 其の適用性の如何を考察した。

尙臭素の定量法には Treadwell 氏⁽¹⁴⁾の沈澱法, 石橋氏⁽¹⁵⁾, Sweeny & Withrow 両氏⁽¹⁶⁾等の比色法, 三宅氏⁽¹⁷⁾のスペクトル法等あるが茲では蒸溜法のみを対象とした。

(1) 臭素の分離定量

前述の如く臭素の定量は, 共存する沃素, 塩素との分離をなすことにあるが, 沃素の分離についてはすでに比較的簡易な種々の良法があるので, 本実験に於ては専ら塩素との分離を主眼として検索を進めた。

即ち, 予め沃素を測定除去せる残液について臭素を分離測定することも考えられるのであるが, 既述の如く塩素との分離は測定における反応条件に制約されるのであるから, 沃

素測定のための残液に対する処置の煩雑を考慮して, 臭素と沃素の含量を求め別に測定せる沃素量によつて算出することとした。

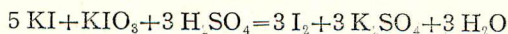
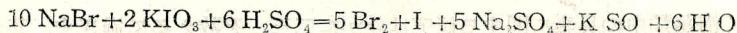
装置及試薬

通気法に用いられる装置には大同小異種々あるが, 筆者は前述の Hibbard 氏⁽¹⁵⁾による Fig. I. の如き装置を使用した。

即ち反応管 (A) に検液, 吸接管 (B) に沃度加里及少量の澱粉と磷酸塩, ビューレット (D) にチオ硫酸曹達を採り, 装置を

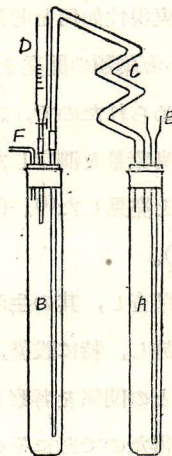
連絡試薬の添加 (E) と共に室温で通気し (B) に於る反応を逐次 (D) で消去し, 遊離ハロゲンの吸収を完全ならしめた。

又測定試薬には種々考えられるのであるが特に酸化力の点を考慮して酸化剤として沃素酸加里を選び硫酸と共用した。而してこの場合に於ける反応は



の如く考えられるから, 測定における滴定数は実測の臭素或は沃素量に対する以上の数値

Fig. I.
Apparatus
for
bromine determination



- A. Aerator
- B. Absorber
- C. Splash trap
- D. Burette
- E. Funnel tube
- F. Outlet to suction

を示すものと考えられる。

Table I. Comparison of titrate number induced by oxidizers in bromine determination

Test sol. (c.c.)		Oxidizer			
		CrO ₃	KMnO ₄	KIO ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃
NaBr	1.0	2.42	2.42	2.91	—
	0.5	1.12	1.21	1.46	—
KI	1.0	0.84	—	1.01	0.84

即ち Table I の結果から明らかに上式の成立することが認められるから、測定せる滴定数の 5/6 を以て実滴定数とすべきである。従つて臭素沃素の含量より臭素量を求める場合には、総滴定数より沃素量に対する実滴定数の 6/5 を差引き、残余の 5/6 を以て臭素量に対する実滴定数とすべきである。

5NH₂SO₄, 0.6% KIO₃ による場合

各種濃度の NaBr, KI, NaCl の溶液を以て、各単独の場合について、試験液の容量を 3 c.c. に保ち之に 5NH₂SO₄ 3 c.c., 0.6% KIO₃ 1 c.c. を夫々添加、室温で 5 時間通氣し、臭素及沃素量を測定し、塩素に対する影響を観察した。(Table II)

Table II. Accuracy of the method and influence of chloride upon the determination

Br mg			Error %	I mg		Cl mg	
taken	found			taken	found	taken	found
0.96	0.93	-3.1	0.116	0.113	27.6	—	
1.92	1.87	-2.6	0.580	0.575	55.3	—	
3.84	3.74	-2.6	1.16	1.147	82.9	—	
5.76	5.66	-1.7			110.5	±	
7.68	7.50	-2.3			138.1	+	
9.60	9.39	-2.2					

即ち臭素、及沃素量の測定には比較的長時間を要するが、極めて良好な結果を示し、最も懸念された塩素の影響は、臭素量に対し甚し多量の場合にも全く認められなかつた。依つて更に之らの混合液について測定したが Table III. の如く測定確度にも殆ど差異はなく、試験液 3 c.c. 中に約 100 mg の塩素が共存するも臭素の測定には影響しないことが認められた。

尚本法における測定時間の短縮を計るために同一条件において 20 分間加熱しつゝ通氣して、夫々を測定した結果は Table IV の如くで、臭素の測定誤差は却つて少いが、明

Table III. Accuracy of the determination method
in the presence of chloride and iodide

Halogen in test sol.			Br found mg	Error %
Br	Cl	I		
0.936	110.5	—	0.914	-2.4
//	//	1.16	0.901	-3.7
4.68	//	—	4.58	-2.1
//	//	1.16	4.53	-3.4
9.36	//	—	9.11	-2.7
//	//	1.16	9.05	-3.3

らかに測定し得る程度の塩素の遊離があり、その上加熱蒸汽の吸収液に対する影響も認められ、方法としては室温による場合に劣るものと考えられた。而して之は又、試験液 3 c.c. に $5\text{NH}_2\text{SO}_4$ 及び 0.6% KIO_3 の各 1 c.c. を加え、加熱しつゝ 20 分間通氣した場合 (Table V) にも同様に認められた。

Table IV. Accuracy of the method and influence
of chloride upon the determination

Br		Error %	Cl	
taken	found		taken	found
4.95	4.85	-2.0	7.65	0.02
9.90	9.73	-1.7	38.26	0.04
14.85	14.61	-1.6	57.39	0.06
19.80	19.50	-1.5	76.51	0.07

Table V. Accuracy of the method and influence
of chloride upon the determination

Br		Error %	Cl	
taken	found		taken	found
1.98	1.94	-2.0	7.34	0.02
9.90	9.72	-1.8	8.35	0.03
14.85	14.60	-1.7	16.70	0.05
19.80	19.35	-2.3		

$20\text{NH}_2\text{SO}_4$, 7.5% KIO_3 による場合

本法も又前法における測定時間の短縮を計るために考慮したもので、同様に NaBr , NaCl の各単独及び混合液について、試験液の容量を 5 c.c. に保ち、之に $20\text{NH}_2\text{SO}_4$,

7.5% KIO_3 の各 2 c.c. を添加室温で 1 時間通氣し、夫々臭素量を測定し、塩素による反応を観察した(Table VI)。

Table VI. Accuracy of the determination method in the presence of chloride

Halogen in test sol. mg		Br found mg	Error %	Cl mg	
Br	Cl			taken	found
1.51	33.95	1.47	-2.7	6.79	—
3.78	〃	3.69	-2.4	16.97	—
7.56	〃	7.32	-3.2	33.95	±
15.12	〃	14.73	-2.6	67.90	+

即ち、臭素の測定誤差は前法よりも稍大なる値を示し、塩素の許容量も試験液 3 c.c. 中約 30 mg で前者に比し遙かに少ないが、測定時間に於て明らかに短縮し得ることが認められた。

(2) 試料の灰化による臭素の損失

海藻試料中の臭素量を測定する場合先づ灰化処理を施すが、当然之による臭素の損失が考えられるので、その損失比及び之に対するアルカリ処理の効果を明らかにするために、試料を各種濃度のアルカリ溶液で処理し、乾燥後 500°C で灰化し、その抽出液中の臭素量を、前述の常温通氣法で測定し、対照値と比較した (Table VII)。即ち無処理の場合には約 5—10% の損失があり、アルカリ処理には一定量以上のアルカリを要することが認められた。

(3) 小 括

a) 海藻中の臭素量を測定する場合の試料の灰化には、風乾物に対し約 5% 量以上のアルカリによる前処理の必要なることを認めた。

Table VII. Effect of alkali treatment for the loss of bromine in making kelp

Treatment	Br recovered	1		2		3	
		g	%	g	%	g	%
Weight of NaOH used to dried algae (%)	7.0	1.67	100	1.69	100	1.73	100
	5.0	〃	〃	—	—	〃	〃
	2.0	1.64	97.8	—	—	1.68	97.3
	1.0	1.62	96.9	—	—	1.63	93.8
None		1.53	91.7	1.63	95.1	1.50	86.9

b) 海藻灰化物中の臭素量の測定には、硫酸及沃素酸加里を以てする通氣法の適用し得ることを認め、測定における共存塩素の許容量を示した。

〔II〕 海藻類中の臭素含有量

定 量 法

風乾試料 20 g を約 2 g の炭酸曹達を溶解せる溶液にて潤し、乾燥後灰化し熱水で抽出して 100 c.c. とし、この 3 c.c. を採つて、前記の如く臭素、沃素の含量を測定し、別に Hibbard 氏⁽¹⁵⁾法で沃素量を求めて臭素量を算出した。

海藻類の臭素含量

海藻類中主として現在利用途がなく、然も比較的大量の産出を予想される種類を対象として、地理的には北海道、樺太産の試料約 40 種について其の臭素量を測定し、Table VIII の結果を得た。即ちフヂマツモ科 (*Rhodomelaceae*) に屬する次の数種は、他の種類のそれの約 100~200 倍に相当する多量を含有している。

フヂマツモ	<i>Rhodomela larix</i> (Turn). Ag.
イトフヂマツモ	<i>Rhodomela lycopodioides</i> (L). Ag.
ハケザキノコギリヒバ	<i>Odonthalia corymbifera</i> (Gm). J. Ag.
カムサツカノコギリヒバ	<i>Odonthalia kantschatica</i> (Rupr). J. Ag.
シノブノコギリヒバ	<i>Odonthalia ochotensis</i> (Rupr). J. Ag.
アリユウシヤンノコギリヒバ	<i>Odonthalia aleutica</i> (Mert). J. Ag.
モロイトグサ	<i>Polysiphonia morowii</i> Harv.
イソムラサキ	<i>Symphyocladia latiuscula</i> (Harv). Yamada.

フヂマツモ類の産地別臭素含量

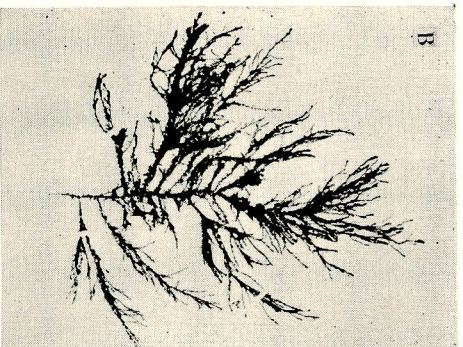
臭素含量の多いフヂマツモ類中、特に量的に多くの産出を予想される、フヂマツモ、イトフヂマツモ、ハケザキノコギリヒバ、カムサツカノコギリヒバ等を対象として、之らの地域的含量的の差異を求めむために、北海道、樺太の沿岸各地で採集せる試料約 30 種の臭素量を測定し、Table IX の結果を得た。即ち地域的には勿論多少の差異はあるが、何れも他の種類に比すべくもない著量を含んでいる。

小 括

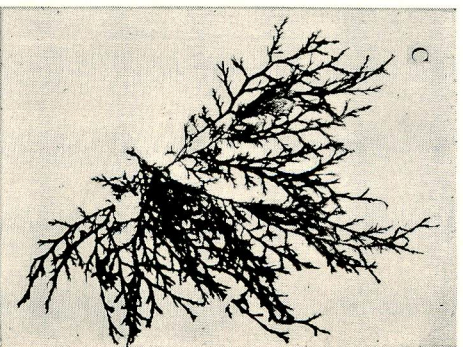
フヂマツモ科の数種が甚しく多量の臭素を含有し、然も之らが何れも未だ利用途の知られない種類であること等から、本研究の当初の目的である、海藻類を原料とする臭素の製造に対する原料的利用價值を考えさせられた。



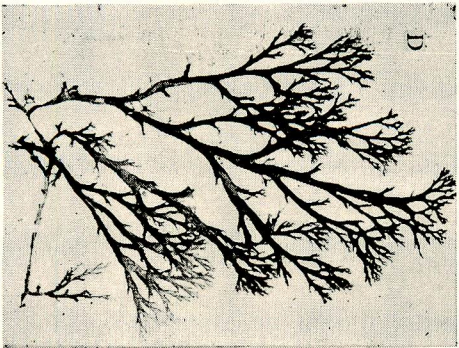
Rhodomela larix. (Turn) C. Ag. \times 0.25



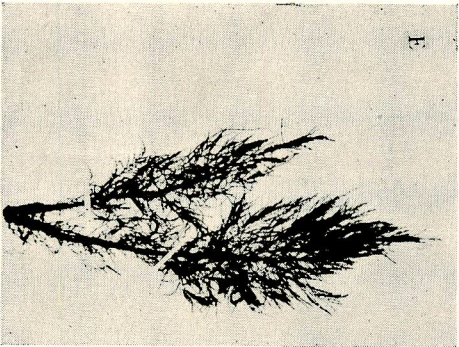
Rhodomela lycopodioides (L.) Ag. \times 0.24



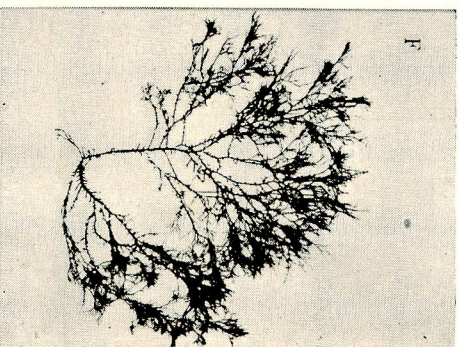
Odonthalia kamschatica (Rupp.) J. Ag. \times 0.28



Odonthalia corymbifera (Gm.) J. Ag. \times 0.23



Polysiphonia mironii Harv. \times 0.26



Symphyocladia latiuscula (Harv.) Yamada \times 0.40

Table VIII. Variation of bromine contents in marine algae g/dry matter 100 g

Species of algae		Date	Localities	Pr
<i>Alaria yezoensis</i>	アイヌワカメ	1941, 5	Muroran Hokkaido	0.06
<i>Iridaea laminarioides</i>	クロハ ギンナンソウ	〃	〃 〃	0.12
〃 <i>pulchra</i>	アカバ ギンナンソウ	〃	〃 〃	0.08
<i>Costaria Turneri</i>	スヂメ	〃	〃 〃	0.04
<i>Gymnogongrus paradoxus</i>	スヂフノリ	〃	〃 〃	0.13
<i>Pelvetia wrightii</i>	エゾイシゲ	〃	〃 〃	0.35
<i>Fucus evanescens</i>	ヒバマタ	〃	〃 〃	0.02
<i>Sargassum Junbergii</i>	ウミトラノオ	〃	Shikabe 〃	0.11
<i>Cystophyllum hakodatense</i>	ウガノモク	〃	Toyoura 〃	0.06
<i>Zostera marina</i>	アマモ	1941, 6	yoichi 〃	0.00
<i>Laminaria ochotensis</i>	リシリコンブ	—	— —	0.12
〃 <i>angustata</i>	ナガコンブ	—	— —	0.16
<i>Arthrothamnus bifidus</i>	ネコアシコンブ	1941, 7	Nemuro Hokkaido	0.14
<i>Ecklonia cava</i>	カヂメ	—	— —	0.02
〃 <i>Kurome</i>	クロメ	—	— —	0.03
<i>Digenea simplex</i>	マクリ	—	— —	0.22
<i>Gelidium Amansii</i>	テングサ	—	— —	0.01
<i>Monostroma</i>	ヒトヘグサ	1942, 5	Mitsuishi Hokkaido	0.10
<i>Lomentaria catenata</i>	フシツナギ	1942, 6	Todohokke 〃	0.31
<i>Ptilota dentata</i>	ベニヒバ	—	〃 〃	0.12
<i>Fucus evanescens</i>	ヒバマタ	—	〃 〃	0.04
<i>Tichocarpus crinitus</i>	カレキグサ	—	Tobetsu 〃	0.21
<i>Ahnfeltia plicata</i>	イタニソウ	1942, 8	Tobuchi Karafuto	0.28
<i>Ptilota asplenioides</i>	カタワベニヒバ	1942, 9	Sakaehama 〃	0.21
<i>Odonthalia Lyalii</i>	ライアル ノコギリヒバ	〃	Minaminayoshi 〃	0.07
<i>Grateloupia divaricata</i>	カタノリ	〃	〃 〃	0.01
〃 <i>filicina</i>	ムカデノリ	〃	— —	0.02
<i>Ceramium hypnaeoides</i>	エゴノリ	〃	— —	0.10
<i>Farlowia irregularis</i>	ニセカレキグサ	1942, 9	Shiranushi 〃	0.31
<i>Ptilota pectinata</i>	クシベニヒバ	1942, 10	Samani Hokkaido	0.23
<i>Chondria crassicaulis</i>	ユナ	〃	Watanoha Miyagi	0.01
<i>Polysiphonia urceolata</i>	シヨウジヨウ ケノリ	〃	〃 〃	0.02
<i>Rhodomela larix</i>	フヂマツモ	1941, 5	Muroran Hokkaido	1.82
〃 <i>lycopodioides</i>	イトフヂマツモ	〃	〃 〃	1.90
<i>Odonthalia corymbifera</i>	ハゲザキ ノコギリヒバ	〃	〃 〃	3.62
〃 <i>kamtschatica</i>	カムサツカ ノコギリヒバ	1942, 9	Motodomari Karafuto	2.83
〃 <i>ochotensis</i>	シノブ ノコギリヒバ	〃	Sakaehama 〃	3.04
〃 <i>aleutica</i>	アリユウシヤン ノコギリヒバ	〃	〃 〃	2.25
<i>Symphocladia latiuscula</i>	イソムラサキ	1942, 10	Watanoha Miyagi	4.57
<i>Polysiphonia morrowii</i>	イトグサ	〃	Muroran Hokkaido	1.45

Table IX. Local difference of bromine contents in some algae of *Rhodomelaceae*

g/dry matter 100g

Species of algae	Date	Localities	Br
<i>Rhodomela larix</i> (フデマツモ)	1942, 5	Muroran Hokkaido	1.61
〃	〃	Oshoro 〃	1.40
〃	〃	Samani 〃	1.46
〃	〃	Akkeshi 〃	1.94
〃	〃	Kiritappu 〃	1.86
〃	〃	Suttsu 〃	1.31
〃	〃	Tomoshiri 〃	1.53
〃	1942, 7	Yoichi 〃	1.52
〃	〃	Todohokke 〃	2.30
〃	〃	Osatsube 〃	1.81
〃	〃	Mitsuishi 〃	1.36
〃	〃	Kamaya 〃	1.52
〃	1942, 8	Naihoru Karafuto	2.02
〃	〃	Shiranushi 〃	2.35
〃	〃	Minaminayoshi 〃	2.71
〃	〃	Motodomari 〃	2.06
〃	〃	Sakaehama 〃	2.24
〃	〃	Shiraura 〃	3.16
〃	1942, 9	Rumoi Hokkaido	2.46
〃	〃	Rikibiru 〃	2.52
〃	〃	Nemuro 〃	1.87
〃	〃	Muroran 〃	1.86
<i>Rhodomela lycopodioides</i> (イトフデマツモ)	〃	Minaminayoshi Karafuto	3.34
〃	〃	Motodomari 〃	2.08
〃	〃	Shiraura 〃	2.49
<i>Odonthalia corymbifera</i> (ハケザキノコギリヒバ)	〃	Naihoru 〃	5.24
〃	〃	Shiranushi 〃	4.63
〃	〃	Minaminayoshi 〃	4.82
〃	〃	Sakaehama 〃	3.84
<i>Odonthalia kantschatica</i> (カムサツカノコギリヒバ)	〃	Matodomari 〃	2.83
〃	〃	Shiraura 〃	3.06
〃	〃	Sakaehama 〃	2.41

〔III〕 フデマツモ類の分布及生産予想量

フデマツモ類が実際に臭素製造の原料となるためには、数量的に相当の生産が予想されなければならない。仍て筆者は之らの生育地帯に赴き、其の分布及生育状態を踏査し、産業的生産量を予測した。

(1) 調査方法

調査地帯及期間

北海道, 昭和 17, 4-6.

室蘭, 尾札部, 榎法華, 当別, 松前, 江差, 壽部, 余市, 忍路, 日高三石, 様似, 幌泉
厚岸, 霧多布, 根室, 友知, 羅臼, 網走, 留萌, 増毛, 稚内, 宗谷。

樺太, 昭和 18, 8-9.

栄浜, 白浦, 元泊, 南白主, 北白主, 内幌, 南名好, 樂磨。

予測方法

原藻生産量の予測は甚しく困難であるが, 普通に考えられる如く, 主要産地の地先生育地帯の総面積及生産地の坪当りの採集量より概算し, 関係業者及専門学者による附近一帯の状況に関する意見を總括して生産予測量とした。(調査当時, 盛期前後の種類については最盛期の場合として推算した)。

(2) 結果

分布生育状態

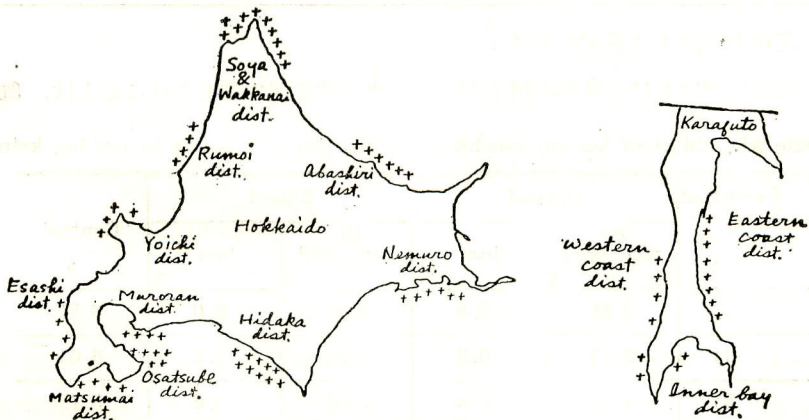
フデマツモ類

北海道, 樺太共に殆ど全沿岸に広く分布し一般に干満線間の平坦なる岩盤上に密生し, 他の藻類と判別区別され, 干潮時の採集は極めて容易であつた。

ノコギリヒバ類

北海道は主に太平洋岸, 樺太は東西両沿岸に拡く分布し, 一般に干潮時と露出せざる岩

Fig II. Forecast production of algae of Rhodomelaceae in the coast of Hokkaido and Karafuto.



Remark: + Sign indicates 20 tons of sun-dried algae. (dist.=district)

床部位に生育し、樺太沿岸の打揚藻中には多量混在していた。

生産予想量

フヂマツモ類、ノコギリヒバ類を合算せる乾藻生産予想量は Fig. II. の如くで、北海道に於て約 1100 噸、樺太に於て約 300 噸が見込まれた。(その後、大規模な北水試を中心とする調査⁽¹⁸⁾に依つて、北海道に於ける生産量約 2800 噸が予測された)。

(3) 小 括

フヂマツモ類の分布、生育状態を調査し、その生産量として北海道、樺太を合し、約 1400 噸を予測した。勿論不十分な調査方法による結果であるから之を以て根據とすることは甚だ杜撰であり、且つ又予測量による産業的價値は甚だ貧弱ではあるが臭素資源の活用といふ点から、その原料としての意義を認めた。

[IV] フヂマツモ類を原料とする臭素の製造

フヂマツモ類より臭素を製造する方法には、種々考えられるが、本実験では特に操作、設備の簡易を主眼として原料処理には沃度製造におけるケルプ法、臭素の採取には苦汁の場合を適用することゝして、其の処理条件を考察し、更に Table X の如く加里塩の副産が予想されたので、之の製取に対する関係を吟味した。

Table X. Component of some algae in *Rhodomelaceae*

(dry matter %)

algae	Crude protein	Crude fat	Crude fiber	Ash	Br	Cl	I	K ₂ O	Ca	SO ₄
<i>Rhodomela larix</i> (フヂマツモ)	24.87	1.12	5.87	25.24	1.83	6.98	0.02	6.29	0.66	4.58
<i>Odonthalia corqmbifera</i> (ハケザキノコギリヒバ)	21.04	0.39	6.19	30.78	3.53	6.77	—	5.73	0.61	—

(1) 灰化方法による臭素の損失

原藻の灰化処理における臭素の損失が、アルカリ前処理で防止されることは、既述の如

Table XI. Effect of burning condition for the loss of bromine in making kelp.

Condition	Opened		Closed		Control
	Br recovered g	loss %	Br recovered g	loss %	
1)	3.28	6.6	3.44	2.0	3.51
2)	2.75	9.2	2.95	2.6	3.03
3)	2.94	5.8	3.04	2.6	3.12

Remark: Control was treated with alkali.

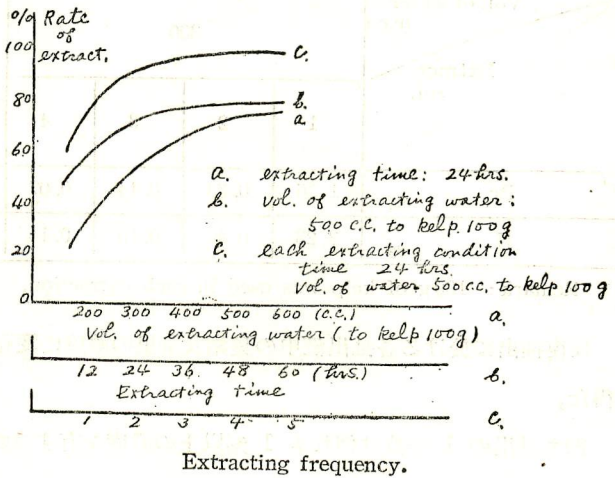
くであるが、実際に之を実施することは困難と思われたので、茲では單に灰化方法の影響について考察した。

即ち、試料を鉄板上に開放状態及び鉄製レトルト内に密封状態として灰化し、夫々における臭素の損失量を比較した (Table XI)。

即ち予想される如く後者において明らかに損失量は少いが、之に対する抽出は甚しく困難で、同一條件に於ては却つて前者の抽出率が大なる如く推察された。之は後者の灰化物が殆ど炭化状態であつた爲と思われる。

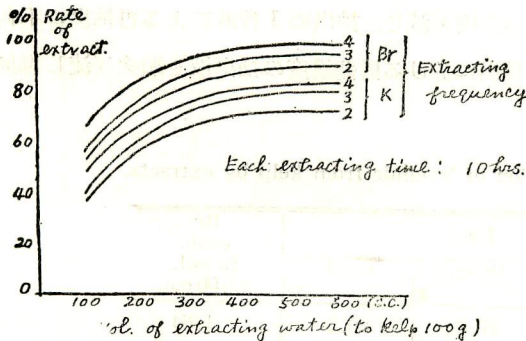
(2) 灰化物より成分の抽出
灰化物より有效成分を抽出するには、勿論熱水処理によるのが有効であるが、実際に適用するには、種々の難点が予想されたので、以下冷水抽出による場合の條件について考察した。

Fig. III. Effect of volume of using water, extracting time and frequency upon the bromine extraction.



用水量, 抽出時間, 及び回数^の效果

Fig. IV. Effect of volume of using water and frequency on the repeating extraction.



原灰の 100 g を用いて、用水量、時間、回数を異にした場合の臭素の抽出量を測定し Fig. III の結果を得た。

即ち抽出率は、用水量、時間の増加と共に漸次増加するが、用水量 4 倍量以上、抽出時間 36 時間以上では殆ど効果が認められなかつた。而して之ら単一の抽出では 80 % 以上の抽出率は得難いが、反復抽出によ

れば 3 回で殆ど大部分、5 回で完全に抽出されることが認められた。

反復抽出に於ける用水量, 抽出回数^の效果

原灰 100 g について一定時間毎に種々量の水で反復抽出し、臭素及加里の抽出率を測定し、Fig. IV. の結果を得た。(加里の定量は以下、Wilcox 氏⁽¹⁹⁾の方法に依つた)。

即ち原灰に対し約 3~4 倍量の水で約 10 時間毎に抽出し之を 3~4 回反復すれば殆ど全部の臭素と約 80~85% の加里が抽出され、臭素に比し加里塩の抽出され難いことが認められた。

反復抽出に於る各抽出液の濃度

Table XII. Concentration of each extracts in repeating extraction.

Vol. of water (c.c.)	Extract sol.	300				400			
		1	2	3	4	1	2	3	4
Br	%	1.36	0.33	0.14	0.07	1.02	0.28	0.08	0.06
K	%	2.23	0.46	0.19	0.14	1.72	0.43	0.21	0.08

Remark: 100 g of kelp was used in each extraction.

反復抽出に於ける各抽出液中の臭素及加里の濃度の變化を測定し Table XII. の結果を得た。

即ち抽出の 1 番液は何れも 1% 以上の濃度を有するから、直ちに濃縮或は蒸溜に適用し得ると思われるが、2~4 番液は更に次の再抽出に利用するのが適當と考えられた。

抽出液による再抽出の効果

海藻灰を一定量の水で処理して得た抽出液を更に新しい原灰の抽出に反復利用して、その抽出効果を測定し Table XIII の結果を得た。

即ち、抽出回数と共に抽出率及び臭素の濃度を減じ、抽出の 1 番液による再抽出の不利なことが認められた。従つて前述の反復抽出に於ける稀薄濃度の抽出液を順次反流し再抽出に利用するのが得策と考えられた。

Table XIII. Effect of extraction of bromide from kelp by extracts.

Extracting frequency	Br			Br conc. in sol. g/100 c.c.
	extracted g	theor. g	yield %	
3	14.8	17.52	80.3	1.64
4	16.0	23.36	68.9	1.33
5	19.1	29.20	65.4	1.27

Remark: 100 g of kelp & 300 c.c. of water were used in each extraction.

(3) 抽出液の濃縮と加里塩の分離

抽出液より直ちに臭素を採取することも出来るが、之が濃縮された状態に於てはより有利なことが予想され又同時に加里塩の副産が考えられたので、之を濃縮することによつて得られる加里塩の生成量と濃縮液中の臭素含量及其の濃度の変化を考察した。

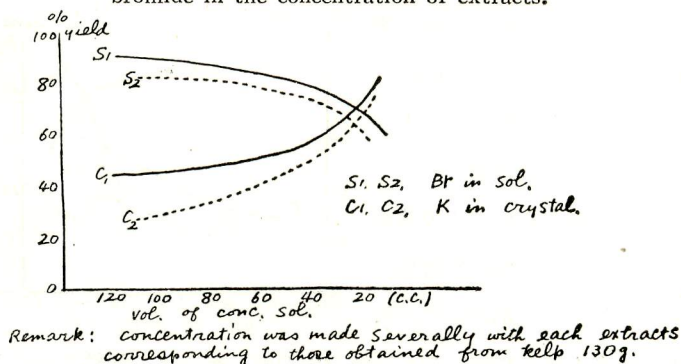
加里塩の析出と臭素含量の変化 (1)

抽出液の各一定量を夫々別々に種々の割合に濃縮し、其の際に析出する加里塩と濃縮液とを分離し夫々に含まれる臭素、加里量を測定し、

Fig. V. の結果を得た。

即ち、濃縮による加里塩の析出増加率は比較的緩慢で、その收率を充分に高める如き濃縮度に於ては、同時に液中の臭素量を減じ、臭化物の析出することが認められた。

Fig. V. Relation between the crystallizing out of potassium salt and the decrease of dissolving bromide in the concentration of extracts.



故に臭素を主体とする限り、加里塩については相当量の損失を見込まねばならぬと考えられた。

Table XIV. Relation between the separation of potassium-salt and the recovery of bromine in the progressive concentration of extracts.

Vol. of conc. sol. (c.c.)	S. G. of sol. (Bé)	Weight of crystal separated (g)	K in crystal (g)	Br in sol. (g)	Conc. in sol. g/100 c.c.	
					Br	K
1000	22	102.10	22.85	45.59	4.55	5.24
700	27	111.74	26.04	45.18	6.45	7.04
600	29	121.05	29.40	45.02	7.50	7.65
500	31	142.15	37.15	44.60	8.92	7.63
450	32	143.09	37.44	44.55	9.88	8.42
400	34	—	—	44.36	11.09	9.48
350	36	157.31	38.87	44.12	12.60	10.42
300	37	184.11	46.37	42.67	14.22	9.35
250	—	222.01	59.99	36.33	14.55	6.07
200	—	222.28	60.03	36.30	18.15	7.65

Remark: 1) Concentration and cooling were repeated progressively with extracts obtained from kelp 2 kg.

2) 53.71 g of Br & 75.34 g of K were contained in 2 kg of kelp.

加里塩の析出を臭素含量の変化 (2)

抽出液を種々の濃度に濃縮、冷却することを反復し、各々の場合に於る加里塩の析出量と濃縮液中の臭素量を測定し、Table XIV. 及び Fig. VI. の結果を得た。

即ち濃縮によつて加里塩を析出し、臭素濃度は増加するが、前の場合と同様に臭素の損失を見込まぬ以上、加里塩の充分なる收得は困難であつた。このことは沃度及加里製造の場合⁽²⁰⁾と異なる点であつて、

表に明らかな如く各濃縮液に於る臭素の濃度は漸次増加するが、加里の濃度には殆ど変化がなく、却つて部分的には増加が認められた。

(4) 臭素の蒸溜

臭化物を含む溶液より臭素を分離採取する方法には種々考えられているが^{(21),(22),(23)}、

実際に多く行われているのは酸及固形酸化剤による加熱蒸溜法と酸及塩素ガスを以てする連続式通気法で、前者は本邦に於て最も普通に採用されている方法で間断的小規模の製造に適し、後者は臭素濃度の稀薄な大量原料の場合に有効とされ、設備、操作に於て遙かに前者の場合が簡易であるから、本実験では前者の場合を対象として考察を進めた。

原液濃度と蒸溜効果

臭素原液より臭素を蒸溜する場合、原液濃度の異なる程その製造条件に於て有利なることが考えられるので、之を明らかにするために、各種濃度に臭素を含む濃厚抽出液について、種々量の硫酸及び塩素酸加里を以て処理、臭素を蒸溜した場合の夫々に於る其の溜出率と薬劑の必要量を求め Table XV. の結果を得た。(臭素の收率には当然、臭素水及び臭素ガスとして溜出される量をも含むべきであるが、何れも回収或は再溜の処置を要するので茲では純臭素のみを以て算出した)。

即ち何れの場合も薬劑は理論量以上の添加を要するが、原液濃度の稀薄な場合程その添加必要量は大で、例へば濃度 3% の場合の臭素量に対する薬劑の添加必要量は 12.4% の場合の約 2 倍量を要し、その上溜出臭素の液化は比較的困難で、蒸溜時間も比較的長く、明らかに原液濃度の異なる場合に於て有利なることが認められた。然も実際には、濃縮によつて加里塩を副産するから、既述の Table XIV の結果との関連に於て、原液の臭素濃度

Fig. VI. Relation between the crystallizing out of potassium salt and the decrease of dissolving bromide in the progressive concentration of extracts.

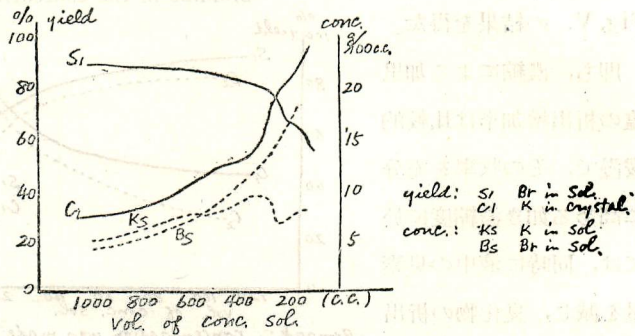


Table XV. Influence of concentration of mother-solution upon the distillation of bromine.

Conc. of Br in mother sol. (%)	Vol. of sol. taken (c.c.)	Wt. of added reagent (g)		Br		
		KClO ₃	H ₂ SO ₄	obtained (g)	theor. (g)	yield %
2.02	450	5	18	7.3	9.1	80.5
	//	//	33	8.3	//	91.2
	//	7	25	8.4	//	92.4
	//	9	33	8.6	//	94.6
3.00	450	5	27	9.0	13.5	66.8
	//	//	36	12.1	//	90.0
	//	7	//	12.8	//	94.6
4.52	450	7	36	15.5	18.1	86.0
	//	//	45	17.5	//	96.5
	//	6.5	42	17.4	//	96.4
12.40	200	8	36	*	24.8	—
	//	10	//	23.6	//	95.2
	//	12	//	23.6	//	95.2
	//	16	//	23.7	//	95.6
	//	12	27	20.1	//	80.1
	//	//	36	23.8	//	96.3
	//	//	45	24.0	//	97.0
	//	//	54	24.0	//	97.0

- Remark: 1) In the case of conc. 2.02~4.52 %, mother-sol. added KClO₃, was heated to 90~95°C, then added H₂SO₄ diluted by a little mother-sol.
 2) In the case of conc. 12.4 %, KClO₃ & H₂SO₄ were added to mother-sol. before being heated.
 3) Bromine water is excluded from the yields.
 4) * Sign indicates the distilling out of too much bromine water.

を約 10 % 前後にするのが適当と考えられた。而してこの場合に必要な硫酸及び塩素酸加里の添加量は臭素量に対し、夫々 2 倍量、及び 1/2 倍量を要することが認められた。

酸化剤の種類と蒸溜効果

一般に加熱蒸溜法に於て用えられる薬剤は硫酸及び塩素酸加里であるが、特に酸化剤については他の種類についても考慮する必要が認められたので、実際に使用し得られると思

Table XVI. Effect of oxidizing agents on the distillation of bromine.

Conc. of Br in mother sol. (%)	Vol. of sol. taken (c.c.)	Oxidizing agent added		H ₂ SO ₄ added g	Br		
		kind	g		obtained g	theor. g	yield %
8.15	200	KClO ₃	7	32	15.9	16.3	97.5
	∥	Na ₂ Cr ₂ O ₇	7	32	8.0	∥	48.2
	∥	∥	9	∥	11.0	∥	67.3
	∥	∥	12	∥	13.0	∥	79.8
	∥	∥	14	∥	13.5	∥	83.0
	∥	∥	7	40	9.0	∥	55.0
	∥	∥	16	40	11.0	∥	67.3
	∥	∥	∥	45	15.2	∥	93.2
	∥	∥	∥	48	15.7	∥	96.2
7.90	200	KClO ₃	7	32	15.5	15.8	98.0
	∥	Na ₂ Cr ₂ O ₇	20	48	15.35	∥	97.3
	∥	∥	∥	54	15.45	∥	97.8
9.10	200	KClO ₃	8	32	18.0	18.2	99.0
	∥	Na ₂ Cr ₂ O ₇	18	32	12.2	∥	67.7
	∥	∥	∥	48	17.8	∥	98.8
	∥	∥	23	32	12.2	∥	67.7
	∥	MnO ₂	18	32	12.9	∥	71.6
	∥	∥	20	36	13.3	∥	73.3
	∥	∥	18	48	16.5	∥	90.0
	∥	∥	16	54	16.8	∥	92.5

Remark: 1) H₂SO₄ & KClO₃ were added to mother-solution before being heated.

2) Bromine water is exclude from the yields.

られる, 二酸化マンガン, 重クロム酸曹達について塩素酸加里による場合との効果を比較し, Table XVI の結果を得た。

即ち何れの場合も, その添加量は理論量に対し約2倍量前後を要するが, 臭素量に対しては, 二酸化マンガン, 重クロム酸曹達の場合は共に, 等量の硫酸の添加に於て約3倍量を要し, 塩素酸加里が 1/2 量の硫酸の添加に於て約2倍量で充分なのに比し明らかに不利であつた。殊に二酸化マンガンの場合は反応時の泡立等大で不適當と思われた。

(5) 小括

a) 原藻の灰化処理による臭素の損失は、窯焼きの如き方法の場合において少かつたが、其の抽出は却つて困難なることを認めた。

b) 灰化物よりの成分の抽出における、用水量、抽出時間、抽出回数等の必要にして充分なる条件を指摘し、其の抽出率は、反復抽出における各抽出液の濃度によつて夫々反流、循環する場合に大なることを認めた。

c) 抽出液よりの臭素の採取は、直接採取よりは濃縮によつて、ある程度の加里塩を分離し、臭素の濃厚液として蒸溜する場合において得策なることを認め、同時に臭素を主体とする限り、加里塩の収率は十分に高め得ないことを明らかにした。

d) 臭素の蒸溜に用いる酸化剤として、塩素酸加里が、他の二酸化マンガ、重クロム酸曹達等よりも優に適當なることを認め、併せて硫酸との共用における添加必要量を示した。

[V] フデマツモ類を原料とする臭素の製造試験

既述の実験結果に基き、更に実際に近い製造条件を求める爲に、大量の試料によつて製造試験を実施した。

試料

北海道に於る各産地の漁業者に指示、依頼し現地に於て焼成せる灰化物を収集使用した。

灰化物中の臭素含量

Table XVII. Bromine contents in kelp made at the various ingathering districts.

g/kelp 100 g

Localities	Br	Localities	Br
Usujiri (a) Hokkaido	3.18	Shikabe Hokkaido	3.74
" (b) "	1.91	Suttsu "	4.26
Toi "	0.88	Yoshioka "	4.60
Utoma "	3.54	Otaru "	3.37
Kamaya "	2.22	Kamuenai "	4.01
Yubetsu "	3.08	Horoizumi "	3.19
Harutachi "	4.38	Abuta (a) "	2.11
Higashishizunai "	4.76	" (b) "	1.89
Setana "	2.98	" (c) "	3.16
Otoshibe "	3.76		
Esashi "	4.35	Average	3.26

収集せる約 20 種の試料について測定せる結果は Table XVII. の如くで、いづれも基礎実験における如き値を示し、含量の大なることが確認された。特に含量の少い 2~3 は他の藻類の混入によるものと考えられる。

臭素の製造と加里塩の副産

灰化物の抽出は、木槽（灰化物約 100 kg 容）を用いて反流循環する方法によつて爲し、抽出液の濃縮は鉄製平釜（約 200 l 容）を用いて直火加熱で行い、濃縮中に生ずる塩類を除去しつつ、31~33°Be' 迄濃縮、之を鉄製丸釜中にて冷却して、析出する粗加里塩を分離、母液中の臭素を蒸溜採取した。（蒸溜装置は耐酸性蒸溜釜、鉛製冷却管及び木製冷却槽、陶製受器の主要部と未液化臭素の吸収管等より成る）。

製造試験の結果は Table XVIII. の如くであつて、臭素の収率は前記各地産灰化物中

Table XVIII. Yields of bromine and crude potassium-salts in manufacturing test.

Wt. of kelp. (kg)	Br		Crude K_2SO_4 (kg)	Crude KCl	
	obtained (kg)	%/kelp		obtained (kg)	%/kelp
300	11.60	3.85	2.25	15.4	5.10
"	10.73	3.58	2.80	17.9	5.96
"	7.71	2.57	2.60	16.2	5.40
"	7.40	2.47	2.20	12.2	4.05
"	10.90	3.63	2.85	18.7	6.14

Remark: 4 kg of $KClO_3$ & 18 kg of conc. H_2SO_4 were used in each distillation.

Table XIX. Purity of crude potassium sulphate.

(dry matter %)

	K		Halogen
	K_2O	K_2SO_4	
1)	29.4	55.8	8.7
2)	27.4	51.8	6.9

Table XX. Purity of crude potassium chloride.

(dry matter %)

S. G. of conc. sol. ($^{\circ}B\acute{e}$)	Depositing part	Moisture	K		Halogen	Br	Note
			K_2O	KCl			
33	side	0.70	55.3	88.1	—	3.8	dried on the straw-mat for a few days
	bottom	—	57.7	91.6	44.7	—	"
34	side	4.22	49.7	78.4	40.5	5.6	after separation
	bottom	4.53	46.6	73.7	40.1	5.5	"
31	side & bottom	1.43	56.3	89.1	40.6	3.9	dried for a day

Table XXI. Relation between the specific gravity and the bromine contents of mother solution.

S. G. °Bé	31	32	33	34	35
Br g/100 c.c.	7.41	7.42	7.95	9.6	11.39

のその平均値に対し約 85~95 % を示し、殆ど全部が収得されるに反し、加里塩の収率は甚しく低く、基礎実験の結果に一致する値を示した。

尙濃縮中に生ずる塩類及び冷却に依つて得られる析出物の成分は、Table XIX, XX. の如くであつて、前者の大半が硫酸加里、後者の大部分が塩化加里なることは明らかで、収量は少いが副産物としての價値が考えられた。

又臭素母液の濃度と臭素含量との関係は、Table XXI. の如くであつて、その濃度と臭素含量とは殆ど比例的に増減している。

小 括

a) 各地産灰化物中の臭素含量がいづれも同様に多量なる事から、原藻の採集灰化処理の比較的容易な事が認められた。

b) 灰化物よりの臭素の製造処理は、極めて簡易なる設備と操作によつて可能なる事を認め、且つ臭素製造を主体とする限り、ケルプ法は簡易なる一方法として適當なることを認めた。

[VI] 沃度排水を原料とする臭素の製造

沃度製造排水中の臭素に関する研究は從來殆ど無く、其の製造に關して試みた例も又殆ど無い。然し、臭素の原料的観点からすれば当然注目されるべき原料であつて、元々沃度製造の原藻は、何れも多少の臭素を含有しているから、その排水中には之が相當に濃縮された状態にあることが予想される。

事実分析の結果、殆ど濃厚苦汁のそれに相當する臭素含量を認めたので、更に之を回收

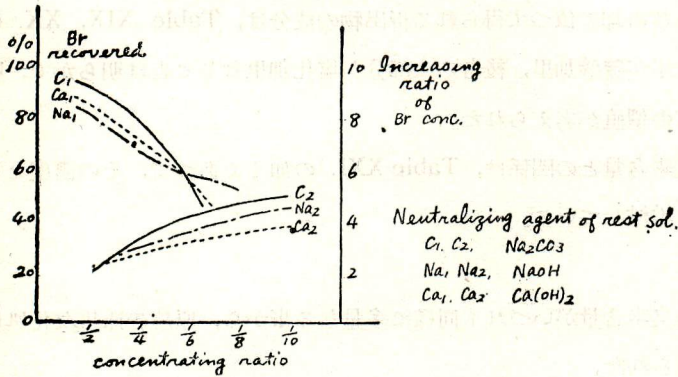
Table XXII. Bromine contents in the rest-solution of iodine-manufacture. g/100 c.c.

Name of factory		Br	Halogen	SO ₄
Usu	(a) Hokkaido	0.36	17.34	0.46
〃	(b) 〃	0.29	—	—
Esashi	(a) 〃	0.46	—	—
〃	(b) 〃	0.56	15.29	2.62
Habomai	〃	0.33	—	—
Iwanai	〃	0.47	13.67	1.57

する方法について考察した。

即ち製取方法としては、排液中の臭素濃度及酸度等の点から、前述の連続式通気法によるのが適当と思われるが、実際の沃度工業は多数の転在せる小規模工場によつて行われているのであるから、その排液の集荷には甚しく困難が予想され、又部分的に実施すること

Fig. VII. Change of amounts of dissolving bromide and bromine concentration in concentrating the rest-solution of iodine-manufacture.



も不利である。

故に本実験に於ても操作、設備の簡易を主眼として、排液を単独又は既述のフヂマツモ類と併用して利用する場合について実験を進めた。

排液中の臭素量

排液試料6種について

測定せる結果は Table XXII. の如くで、実測例は少いがその平均含量は約 0.4%前後で、殆ど濃厚苦汁のそれに匹敵する。

排液の中和濃縮

Table XXIII. Effect of extracting bromine from kelp by the rest-solution of iodine-manufacture.

Extracting frequency		(a)			(b)			(c)		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
Extracting sol. (c.c.)	water	400	350	350	800	700	700	200	200	150
	rest sol.	—	—	—	—	—	—	600	500	550
Extracted sol.	vol. (c.c.)	300	350	350	600	700	700	600	700	700
	S.G.	1.058	1.020	1.018	1.034	1.014	1.010	1.242	1.183	1.238
Br	extracted	4.81			6.36			14.20		
	theor.	7.35			7.35			16.45		
Total vol. of extracted sol. c.c.		1000			2000			2000		
Yield %		65.3			86.7			86.6		
Br conc. g/100 c.c		0.48			0.32			0.71		

Remark: Each 300 g of kelp was used in extraction.

Table XXIV. Effect of extracting bromine from kelp of *Rhodomelaceae* by the rest-solution of iodine-manufacture

Wt. of kelp used (g)	Extracting frequency	Extracting sol. (c.c.)		Extracting time (hrs)	Extracted sol.		Br ex-tracted (g)	Br conc. %	Total ex-tracted Br (g)	Total vol. of rest. sol. used (c.c.)	Total ex-tracted sol. (c.c.)	Br conc. g/100c.c.	
		water	rest sol.		vol. (c.c.)	S. G.							
150	(a)	1	100	—	2	63	1.162	2.22	3.62	4.07	0	240.5	1.69
		2	50	—	36	47	1.103	0.996	2.11				
		3	45	—	8	43	—	0.46	1.07				
		4	45	—	24	37.5	1.042	0.185	0.49				
		5	45	—	35	50	1.032	0.21	0.42				
	(b)	1	—	100	2	50	1.280	2.15	4.30	4.69	195.00	222.0	2.11
		2	—	50	36	35	1.263	0.88	2.51				
		3	—	45	8	47	—	0.81	1.73				
		4	45	—	24	45	1.216	0.49	1.08				
		5	45	—	35	45	1.174	0.36	0.80				
100	(a)	1	70	—	2	50	1.136	1.66	2.32	2.84	0	179.0	1.58
		2	35	—	36	21	1.071	0.39	1.85				
		3	35	—	8	43	—	0.46	1.07				
		4	35	—	24	26.5	1.052	0.21	0.78				
		5	35	—	35	38.5	—	0.12	0.31				
	(b)	1	35	35	2	35	1.225	1.36	3.88	3.08	105.00	165.0	1.87
		2	—	35	36	29	1.249	0.71	2.42				
		3	—	35	8	35	—	0.62	1.78				
		4	35	—	24	32	1.180	0.22	0.69				
		5	35	—	35	34	1.112	0.18	0.53				

Remark: Conc. of rest-sol. used was 34° Bé.

排液中の臭素は、直接之を原液として蒸溜することに依つても採取し得るが、既述の如く、臭素の蒸溜には濃厚原液によるのが有利であり、且つ濃縮によつて更に副産物の製取も考えられるので、排液を中和濃縮せる場合の析出物と臭素の含量及濃度の変化を確かめる爲に、排液を夫々消石灰、炭酸曹達、苛性曹達等にて中和し生ずる沈澱を除去せる溶液について種々の割合に濃縮し、夫々の場合における臭素の濃度及含量の変化を測定し、Fig. VII の結果を得た。

即ち、濃縮度の増加と共に臭素の濃度は増加するが、液中の臭素の絶対量は漸次減少し従つて濃度の増加も濃縮度に比例せず、特に濃縮度が 1/3 以上の場合に於てこの変化が著しい。故に濃縮によつて、その濃度を 1.0~1.5% 以上にすることは却つて不利と思われた。

フヂマツモ灰に対する排液の利用

排液をフヂマツモ灰の抽出に利用し、両者の臭素を同時に回収することは極めて簡易にして有効な方法と考えられたので、其の効果と影響を求める爲に、原料灰の一定量を夫々清水、排液、及び両者の混合液によつて抽出し、抽出液中の臭素量其の他を測定し、Table XXIII, XXIV. の結果を得た。

即ち排液による抽出効果は清水の場合に比し何ら遜色なく、排液中の臭素が共に回収され、同時に排液の酸度も殆ど中和されることが認められた。故に排液中の臭素の回収法として有効なる一方法と考えられるが、排液のみの場合には、抽出時に相当の泡立等が認められ不都合であつたから、実際にはある程度の清水と混じて利用し、最後に清水のみであるのが適当と考えられた。

小 括

- a) 沃度製造における排液が、臭素原料として利用価値あることを認めた。
- b) 排液中の臭素の採取を有利にする爲に之を中和濃縮することは概して不利であつた。
- c) 排液をフヂマツモ灰の抽出に利用することは、処理の簡易、臭素の回収等の点から適当な方法と思われた。

〔VII〕 考 察

以上海藻類を原料とする臭素の製造に関し諸種の実験を試み、特にフヂマツモ類を対象とする臭素製造の処理条件を検索し、略々目的を達し得たのであるが、更に産業的観点より次の事が考察された。

a) ケルプ法による臭素の製造は、操作設備が簡易で、収率が比較的大である等の点から、臭素の製取を主体とする限り適当な方法と思われるが、灰化処理及び副産物の製取については、尙その方法、条件に対する考慮が必要であり、又抽出液からの臭素の採取に対しても、より簡易で経済的な方法に関し検索する必要がある。

b) フヂマツモ類が斯く多量の臭素を含有することは、臭素原料としての利用価値を認めしめるものであるが、更に臭素以外の成分に関する検索によつて、充分な利用方法を考究する必要がある。

c) 沃度製造の排液は明らかに臭素原料としての価値を有するのであるが、之の製取方

法については、尙充分な検索が必要である。之をフヂマツモ灰の抽出に利用することもその一法で臭素の回収に於て有效なばかりでなく、原料的に必ずしも充分でないフヂマツモ類による製造をより有利ならしめるものと思われるが、之らの総合的採取については更に充分な処理条件の検討を必要とする。

〔VIII〕 總 括

海藻類を原料とする臭素製造の実現性如何を考察する目的で諸種の実験を試み次の結果を得た。

(1) 海藻類中の臭素含量の測定に対する従來の方法を検討し、特に多量の塩化物による影響を考慮して、硫酸及沃素酸加里を以てする通氣測定法を考案し、其の適用性を認めた。

(2) 北海道、樺太産の海藻類中の臭素含有量を測定し、紅藻類のフヂマツモ科に屬する数種が極立つて多量の臭素を含有することを認め、更に之らの分布及生育状態を実地に調査してその生産量を予想し、工業原料としての價値を推定した。

(3) フヂマツモ類を原料とする臭素の製造に関し、ケルプ法による処理条件を検索し次の事を確かめ得た。

i) 原藻の灰化及び灰化物からの成分の抽出は、沃度製造の場合に準ずるのが適當である。

ii) 抽出液の濃縮によつて加里塩を副産するが、臭素を主体とする限り、その收率を充分に高めることは困難である。

iii) 臭素の蒸溜に於る原液の濃度は、濃厚な場合に於て有利である。又蒸溜に用いる酸化剤は従來最も普通に用いられている塩素酸加里によるのが、他の二酸化マンガ、重クロム酸曹達等の場合よりも遙かに適當である。

(4) フヂマツモ類を原料とする臭素の製造を実施に試験し、極めて簡易なる設備と操作によつて、臭素の約 90—95% を製取し、若干の加里塩を副産し得ることを認めた。

(5) 沃度製造の排液が臭素原料としての價値を有することを明らかにし之を回収する方法として、單獨の利用よりも、フヂマツモ類の場合と併用するのが有利なることを認めた。

(6) フヂマツモ類を原料とする臭素の製造及び沃度排液中の臭素の回収に関し、産業的観点より若干の考察をした。

終りに本研究に関し、終始絶大なる御指導と御援助を賜つた、鐘ヶ淵工業株式会社取締役化学工業部長中本実博士及び同社附属理化学研究所研究部長増田義一博士に深甚の謝意

を表す。又試料に関し御指導を賜つた北大海藻研究所々員故神田千代一博士及び北大教授時田郁博士並に製造試験に援助された日野篤夫、近藤 尙、瀧川一三の三氏及び北海道各地の漁業組合の方々に併せて感謝の意を表す。

Résumé

For the purpose of manufacturing bromine from marine algae, some series of experiments were carried out.

(1) It was proved that the aeration method with sulphuric acid and potassium iodate was applicable to estimate the amount of bromine in the presence of much chlorides, and that it was possible to use the above method to the determination of bromine in marine algae.

(2) Some 40 species of marine algae, collected at the coast of Hokkaido and karafuto, were examined for bromine contents by above method, and it was found out that some species of *Rhodomelaceae* (Rhodophyceae), contained for greater amount of bromine than other algae, and that the forecast production, calculated roughly by the investigation of the distribution and growing state of these, would enable us to utilize these as an industrial material.

(3) Some factors, which had to be performed in manufacturing bromine from that algae by kelp method, were researched, and the results obtained were as follows:

a) The parallel procedure in manufacturing iodine, might be applied to that of burning algae and of extracting bromine from kelp.

b) Potassium salts are to be produced by the concentration of extracts, but it was hardly possible to make the yield of potassium salts sufficient as long as the recovery of bromine was the first purpose.

c) The recovery of bromine in the case of the concentrated extracts was more profitable on the yield, adding weight of chemicals etc., than the dilute solution.

d) Potassium chlorate was more suitable as the oxidizer in distilling bromine from mother solution, than manganese dioxide, sodium chromate etc.

(4) The often-repeated test of manufacturing bromine from the algae of *Rhodomelaceae*, enabled us to ascertain that about 90~95% of bromine in the algae was to be recovered by simple apparatus and procedure with some quantities of potassium salt.

(5) It was found out that the rest-solution of iodine-manufacture contained considerable amount of bromine, and that it was more simple and profitable than manufacturing directly bromine from the rest-solution only, to apply it to the process of extracting bromine from kelp of *Rhodomelaceae*.

(6) Some considerations were given from a industrial point of view, on manufacturing bromine from the algae of *Rhodomelaceae*, and from the rest-solution of iodine-manufacture.

文 献

- (1) 三山喜三郎 : 工試報告., 第 11 回, 1 号 (1916)
- (2) Kylin, H. : *Z. physiol. Chem.*, 186, 50 (1929)
- (3) 高橋武雄 : 東工試報告., 第 28 回, 4 号 (1933)
- (4) 白浜 潔
佐々三郎
宇野 勉 : 日水学., 12, 224 (1944)
- (5) 福原忠信
山本正夫 : 北水試月報., 1, 111 (1944)
- (6) 鈴木 昇 : 水産調査報告., 45, 23 (1947)
- (7) Friedheim, C., and Meyer, R. T. : *Z. Anorg. Chem.*, 1, 407 (1892)
- (8) Rupp, E., and Hollatz, E. : *J. Chem. Soc.*, 112, 327 (1917)
- (9) Winkler, L. W. : *J. Soc. Chem. Ind.*, 36, 665 (1917)
- (10) Bertram, S. H. ; *Biochem. Z.*, 261, 202 (1933)
- (11) Baughman, W. F., and Skinner, W. W. : *Ind. Eng. Chem.*, 11, 954 (1919)
- (12) Hibbard, P. L. : *Ind. Eng. Chem.*, 18, 57 (1926)
- (13) 加藤虎郎 : “標準定量分析法” 128 (1942)
- (14) Treadwell : “*Analyt. Chem.*” II, 284
- (15) 石橋雅義
佐原良太郎 : 日化., 15, 513 (1940)
- (16) Sweeny, O. R., and Withrow, J. R. : *Ind. Eng. Chem.*, 9, 671 (1917)
- (17) Miyake, Y. : *Bull. Chem. Soc. I.*, 14, 55 (1939)
- (18) 北水試. : 水産調査報告., 45, 15 (1947)
- (19) Wilcox, L. V. : *Ind. Eng. Chem., Anal., Ed.*, 9, 136 (1937)
- (20) 奥田行雄
菅原辰郎
竹内 正 : 北水試月報., 1, 13 (1944)
- (21) Stewart, L. C. : *Ind. Eng. Chem.*, 26, 361 (1934)
- (22) Stine, M. A. : *Ind. Eng. Chem.*, 24, 547 (1932)
- (23) 福永範一 : 日水学., 9, 125 (1940)