

Waseda Applied Chemical Society Bulletin

No. 18.

November, 1932.

早稻田 應用化學會報

第十八號 昭和七年十一月發行



報 文

- | | | |
|----------------|----------------------|----|
| 小栗捨藏・水科元安・井上幸彦 | 乾燥劑としての鹽化カルシウムの效率に就て | 1. |
| 武富昇・堀越武雄 | 酵素使用量と反應速度との關係 | 4. |
| 野田秀雄 | 山形縣産杉葉油の成分に就きて(第一報) | 6. |

講 義

- | | | |
|------|---------|-----|
| 山本研一 | X線結晶分析法 | 19. |
|------|---------|-----|

Abstracts of Original Papers 1. A



早稻田大學理工學部應用化學科教室內

早 稻 田 應 用 化 學 會

東 京 牛 込

營 業 品 目

各種パイロメーター
各種ポテンシヨメーター
電氣諸計器
電氣測定用精密器械
各種抵抗器
變壓器變流器
各種電熱器
電氣醫療器械
一般理化學研究用器械

製 作 販 賣

理化學用電氣器械ノ製作ハ
是非弊所へ御下命ヲ

◎弊所ハ早稻田大學講師工學博士松井元太郎先生ノ懇篤ナル御指導ノ許ニ不斷ノ研究ヲ怠ラズ常ニ品質ノ優秀、親切ナル設計、價格ノ低廉ノ三大主義ヲ標準トシテ御註文ニ應ジテ居リマス

福永電機製作所

東京市板橋區三丁目三四八番地
電話 板橋 九二〇番

早稻田應用化學會報

第十八號 昭和七年十一月

〔報 文〕

- | | | |
|----------------|----------------------|----|
| 小栗捨藏・水科元安・井上幸彦 | 乾燥劑としての鹽化カルシウムの効率に就て | 1. |
| 武富昇・堀越武雄 | 酵素使用量と反應速度との關係 | 4. |
| 野田秀雄 | 山形縣産杉葉油の成分に就きて(第壹報) | 6. |

〔講 義〕

- | | | |
|------|---------|-----|
| 山本研一 | X線結晶分析法 | 19. |
|------|---------|-----|

〔報 文〕

乾燥劑としての鹽化カルシウムの効率に就て

小栗捨藏・水科元安・井上幸彦

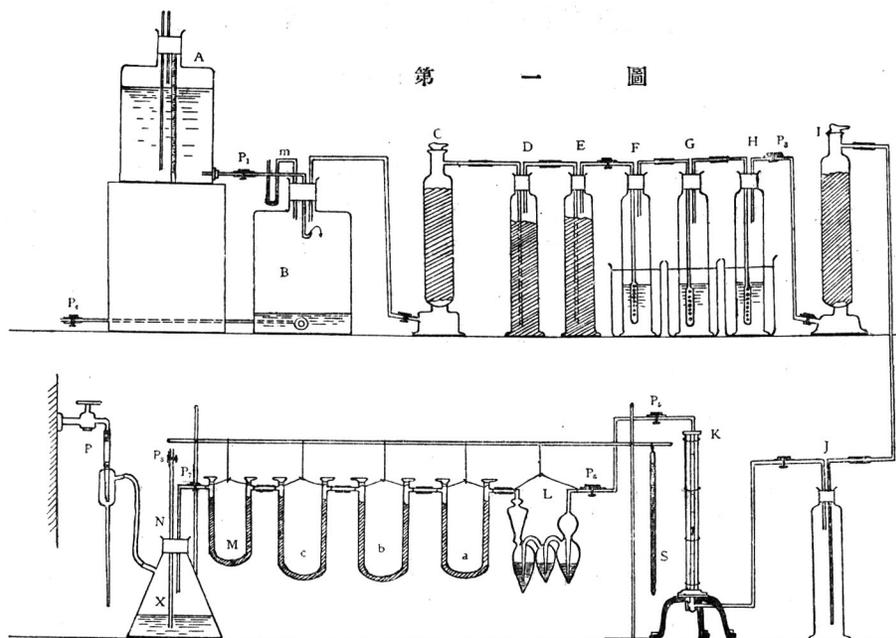
緒 言

元素分析を初めとし各種の實驗に於て鹽化カルシウムは氣流中の定量的乾燥劑として使用される。斯る場合多くは鹽化カルシウムの水分吸収は完全なるものと假定して實驗が行はれる。乍併如何なる鹽化カルシウムを用ふるとも氣流中の水分を完全に奪取することの不可能なるは平衡の理論が吾々に教ふる處である。果して然らば奪水が如何なる程度に行はれるものかを知らんとして二、三の鹽化カルシウムを使用して本實驗を試みたのである。

之と同種にして稍、趣を異にせる實驗は曾て Baxter 及 Sparkweather 氏 (*J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 2038) に依て行はれたことがある。又當實驗室に於ては過ぐる一年有餘の間に宇野澤、長濱、井上、阿部諸氏に依て行はれたが更に善き結果を得んが爲に重ねて實驗を繰返へした。次に其結果を報告するであらう。

(1) 實驗裝置及操作

先づ裝置を圖に就て説明しやう。*A* はマリOTT 壺であつて測定系に空氣流を送る爲の裝置、*B* は空氣の原であつて *m* なる水銀壓計附屬し空氣流が大氣壓に對して如何なる壓を有するかを知る爲の用に供する。*C, D, E* は何れも鹽化カルシウムを詰めた乾燥塔、*F, G, H* は濃硫酸(約 98%) を充たした洗氣壺である。空氣をして可及的均一に且靜に流れしめんが爲に硫酸中に浸漬せる硝子管の先きには多數の小孔を穿ち大なる氣泡の發生を避けるに努めた。次に *I* は粒狀苛性加里(小西製)を詰めた乾燥塔、*J* は空氣溜、*K* はロータメーターである。*L* は再蒸溜水を充たしたガイスレル球にて實驗前後に秤量して水の減量を知る。*a, b, c* は効率を測定せんとする鹽化カルシウムを詰めた U 字管にて實驗の前後に秤量して重量の増加を知る。最後の U 字管 *M* は鹽化カルシウムを詰めた保護管、アスピレーター *P* に連結せる吸引壺 *N* 中には濃硫酸を充たしアスピレーターに使用する水の影響が *a, b, c* の U 字管に及ぶことなからしめてある。猶アスピレーターを設けし所以は裝置内の空氣を吸引



して空気流を促進する爲である。

操作としては下口壘 *A* 中の水を P_1 なるスクリウ・ピンチコックを適當に開きて *B* 中に滴下し P_4 なるピンチコックを使用して *B* 中の空氣壓を適宜調節して成るべく均一の速さを以て空氣を乾燥系に送る。斯くして *B* より來れる濕空氣は三種類の乾燥装置を通つて乾燥せられ *I* を經てロータメーターに入る。ロータメーターは空氣が徐々に均一に流るるや否やを知る爲に連結せるものにて P_4 及 P_5 のピンチコックの調節に意を用ひ浮標が可及的靜に一定の高さに留まるやう努めた。アスピレーターは上記の如き理由に依て設けたものなるが *B* 中の壓の調節に留意し殆ど之を使用するに至らなかつた。最後に實驗の溫度は寒暖計 *S* に依て知つた。

U 字管の秤量には最も注意を拂ひ装置より取外すや否や直に枝管に一端に硝子棒を詰めた護謨管を箆め枝管の内側に多少の濕氣が附着しつつあるとも之が秤量中に蒸發することなからしめた。更に秤量毎に **U** 字管の外側は乾きたる布にて丁寧拭ひ理由なき重量増加を來たすことなからしめた。

實驗の結果ガイスレル球の重量減が三個の **U** 字管 *a, b, c* の重量増加の和に等しき時鹽化カルシウムの吸濕效率を 100% と假定した。

(2) 測定結果

本實驗に使用せし鹽化カルシウムは Schering-Kahlbaum 製の分析用粒状のもの及 Pregl の微量分析用 hirsekorngross のものの二種である。

次に之等に就て得た實驗結果を記す。

第一表 第一號鹽化カルシウムの測定結果

實驗 番號	溫度 (C)	測定時間 (分)	A 塚中の水 の減量(<i>l</i>)	鹽化カルシウ ムの増量(<i>g</i>)			計	ガイスレル球 の減量(<i>g</i>)	吸濕効 率(%)
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
1	25.2	50	1	0.0100	0.0002	0.0000	0.0102	0.0102	100.00*
2	25.0	90	2	0.0330	0.0000	0.0000	0.0330	0.0332	99.40*
3	24.0	80	1.5	0.0185	0.0004	0.0000	0.0189	0.0195	96.92
4	26.1	120	2.5	0.0545	0.0004	0.0000	0.0549	0.0561	97.86
5	26.5	120	2.5	0.0614	0.0006	0.0000	0.0620	0.0637	97.33
								平均	97.31

第二表 第二號鹽化カルシウムの測定結果

實驗 番號	溫度 (C)	測定時間 (分)	A 塚中の水 の減量(<i>l</i>)	鹽化カルシウ ムの増量(<i>g</i>)			計	ガイスレル球 の減量(<i>g</i>)	吸濕効 率
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
1	25.1	120	2.5	0.0524	0.0011	0.0004	0.0539	0.0555	97.12
2	26.0	90	2.0	0.0366	0.0009	0.0000	0.0375	0.0382	98.17
3	26.4	120	2.5	0.0526	0.0009	0.0004	0.0539	0.0545	98.90
4	23.6	120	2.5	0.0414	0.0001	0.0000	0.0415	0.0423	98.11
5	22.2	90	2.0	0.0385	0.0000	0.0000	0.0385	0.0388	99.23
								平均	98.31

(3) 考 察

本實驗は甚だ簡單なるものなれども最初の 8 回は記録し得る程度の結果を得るに至らず第 9 回以後の結果を初て第一表に記した。而も第一表に於ける實驗番號 1 及 2 も亦未だ充分信頼し得ざるかに思はれたるを以て平均値の計算に除外した。實驗番號 3 以下は次第に経験を積みたるを以て稍自信を有する數字として公表し得る次第である。

溯つて本實驗に於ける失敗の原因を尋ぬるに空氣の乾燥度の不完全にあつたもののやうである。何となれば初めは常にガイスレル球の失ふ水の量より鹽化カルシウム管の得る水の量が大であつて效率は 100% 以上となつた。詰り空氣が完全に乾燥されないでガイスレル球に入る爲に溫度相當の水分を奪取することを得ないで而も鹽化カルシウム管にはガイスレル球で奪つた以上の水を與へたものと解せざるを得ない。茲に於て乾燥を充分にする爲に洗氣塚中の濃硫酸を發煙硫酸を濃硫酸に溶かした約 98% 硫酸に取換ふる外苛性加里の乾燥塔を第一圖の如く追加した。

更に U 字管の秤量に當つて初めは單に布を以て拭ふに止めたが後にはアルコール、次でエーテルにて拭ひ暫時デシケーター中に安置して秤量することとした。

次に第一圖に明にせし如く空氣流を促進せん爲最後にアスピレーターを附したが之の使用は装置内の壓に變化を來さしむる恐れあり正確な結果を得難きことを知りたるが故にアスピレーターの使用を避け幸に支障なく實驗を終了し得た。

第一表及第二表に示したる結果は測定値として自信あるものと思ふのであるが果して著者等の使用する試料が夫々シェリング・カールバウム及プレーグルの代表的の製品でありや否やを知らない。従て此處に兩種製品の優劣を論ずることは避けたいと思ふ、唯優良なる鹽化カルシウムは著者等の實

験せし如き條件の下に於ては 98%前後の吸濕能力を有するものと云ふことを以て結論とする。

要 旨

- (1) 二種類の鹽化カルシウムを試料とし奪水効率を測定した。
- (2) 優良なる鹽化カルシウムは 98%前後の効率を有することを明にした。

酵素の使用量と反應速度との關係

武 富 昇・堀 越 武 雄

緒 言

多くの場合酵素の作用速度は酵素の使用量に比例すと信ぜらる。而して今日酵素の強さの測定は此考へに基いて行ふものなり。然るにシュッツ氏(E. Schütz)は蛋白質をペプシンにて消化せる際に消化せる蛋白質の量はペプシンの量に比例せずしてその平方根に比例する事を提唱せり。恐らく酵素量と反應速度との關係は酵素の種類、酵素の濃度及作用物質 (Substrate) の濃度等により異なるものなるべし。本報は酵素としては麴インヴェルターゼを使用し、酵素の濃度及作用物質の濃度を變化し、酵素量と反應速度との關係を攻究せるものなり。

酵素試料の調製

市販タカヂアスターゼ 28 g を水 170 cc に溶解し、溶液に對し 1%のトルオールを加へたる後、N/2 醋酸溶液 3 滴を加へて微酸性とし、次に 25°C の恒温器中に一晝夜放置しデキストリンを可及的糖化せしめ、遠心分離器にて不溶性物質を沈澱せしめ、清澄液に約 20 g の白陶土を攪拌しながら加へ、蛋白質及アミラーゼの一部を吸着せしめ、再び遠心分離器により白陶土を分離し、清澄液に 2.5 倍量の純アルコールを加へたる後 3 分間放置し、上澄液を除去し沈澱を 200 cc の水に溶解しトルオール 2 cc を加へ冷蔵庫に一晝夜放置せる後再び遠心分離器によつて不溶解物質を除去し透明なるインヴェルターゼの溶液を冷蔵庫中に貯藏し之を酵素試料として使用せり。

實 驗 方 法

150 cc のエーレンマイヤー、フラスコに醋酸、醋酸ナトリウム緩衝劑にて pH 4.7 とせる蔗糖溶液 50 cc を取り、豫め調製せる濃度異なる酵素液 5 cc を加へ 40°C の恒温器中に 3 時間放置後 M/5 Na₂CO₃ 溶液 5 cc を加へて酵素作用を停止し、又變旋光を完結せしめ、25°C にて旋光度を測定せり。反應速度は速度恒數 k を以て比較せり。而して k は次式より之を求めたり。

$$k = \frac{1}{0.4343t} \log \frac{\gamma_0 - \gamma_\infty}{\gamma - \gamma_\infty}$$

上の式に於て γ_0 は蔗糖溶液の最初の旋光度、 γ は t 分間後の旋光度、 γ_∞ は轉化が完結せる後の旋光度にして之は計算値を採れり。

實 驗 結 果

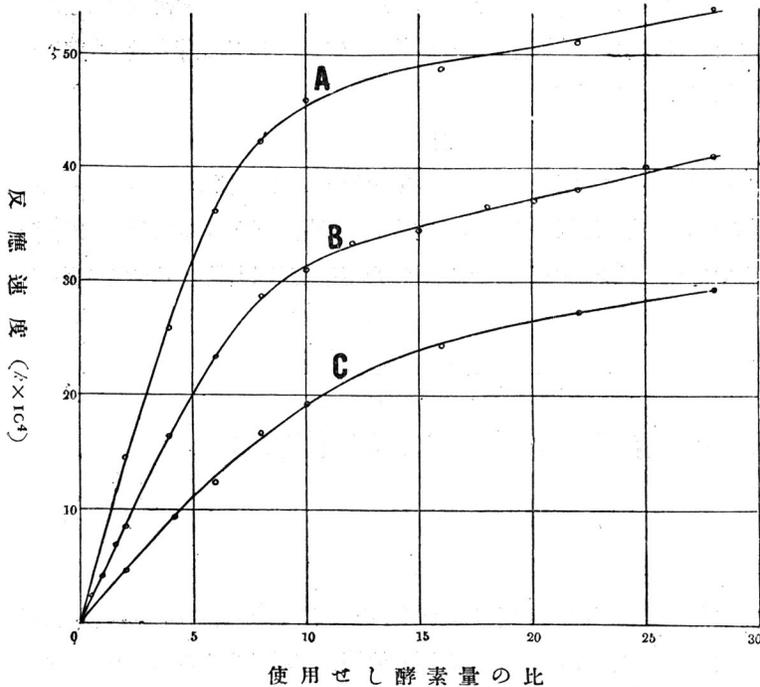
蔗糖溶液は水 100 cc に蔗糖 5 g、10 g 及 20 g を溶解せる三種の濃度のものを用ひて實驗を行へり。實驗結果は第一表及第一圖に示す如し。全く純粹の酵素を得る事は今日尙殆ど不可能にして従つ

て酵素量は其重量を以て示さずして使用せる酵素量の比を示せり。

第一表

A (水 100 cc 中に蔗糖 5 g を含む)		B (水 100 cc 中に蔗糖 10 g を含む)		C (水 100 cc 中に蔗糖 20 g を含む)	
酵素量の比	k	酵素量の比	k	酵素量の比	k
2	0.00174	0.5	0.00024	2	0.00047
4	0.00258	1.0	0.00050	4	0.00094
6	0.00361	1.5	0.00071	6	0.00129
8	0.00432	2.0	0.00087	8	0.00171
10	0.00458	4.0	0.00165	10	0.00195
16	0.00482	6.0	0.00233	16	0.00244
22	0.00490	8.0	0.00289	22	0.00274
28	0.00539	10.0	0.00309	28	0.00295
		12.0	0.00333		
		15.0	0.00342		
		18.0	0.00366		
		20.0	0.00372		
		22.0	0.00382		
		25.0	0.00402		
		28.0	0.00410		

第一圖



第一圖より知る如く使用せし酵素量を廣い範圍に於て變化せしむる時は、反應速度は使用せし酵素量に比例するものに非ず。酵素量の増加するに従ひ單位酵素量による作用速度は減少するものなり。尙狹い範圍に於て比例する所有りや、又 Schütz 氏の云ふ如く反應速度が酵素量の平方根に比例するやを認めんが爲第二表を示せり。

第二表

酵素量の比 (c)	$k \times 10^5$	$\frac{k \times 10^5}{c}$	$\frac{k \times 10^5}{\sqrt{c}}$
0.5	24	48.0	34.0
1.0	50	50.0	50.0
1.5	71	47.3	57.5
2.0	87	43.5	58.7

4.0	165	41.2	82.5
6.0	233	38.8	95.5
8.0	289	36.0	102.0
10.0	309	30.9	97.5
12.0	333	27.7	96.1
15.0	342	22.8	88.2
18.0	366	20.4	86.5
20.0	372	18.6	83.4
22.0	382	17.4	81.8
25.0	402	16.1	80.5
28.0	410	14.6	79.8

麴インヴェルターゼの作用速度が該酵素の濃度に比例するとせば第二表中の $k \times 10^5/c$ は恒数を示さざるべからず。又酵素量の平方根に比例するとせば $k \times 10^5/\sqrt{c}$ は恒数とならざるべからず。然るにいずれの場合も恒数とならず。従つて反應速度はインヴェルターゼの濃度に比例或は濃度の平方根に比例すと云ふを得ず。

著者等は酵素量と反應速度との關係を或實驗式を以て表さんと試みたるも本研究に使用せる如き酵素量の廣き範圍に於ては一つの實驗式を以て表す事は困難にして、使用せる酵素量の範圍を2分する時は2つの拋物線の式を以て表し得る事を知れり。

結 論

酵素としては専ら麴インヴェルターゼを使用せり。本實驗の結果によればインヴェルターゼの作用速度は使用せしインヴェルターゼの量に比例するものに非ず。酵素量の増加するに従ひ單位酵素量による作用速度は減少するものなり。又シュッツ氏の云ふ如く反應速度が酵素量の平方根に比例するものにも非ず。

山形縣産杉葉油の成分に就きて〔第壹報〕

野 田 秀 雄

緒 言

一般に針葉樹は含油量少なしと雖も樹種及び樹體の各部分を通じて殆んど普遍的に精油を含有し居れば之が成分により或は賦香料用に採取し又は溶媒、選礦油等に實用せらるるに至れり。而も其針葉樹中我が國特有なるは杉〔*Cryptomeria Japonica*, Dougl.〕にして其材の用途廣きも全國的植栽と共に衆知の事なり。さきに内田壯氏（工業化學會雜誌大正五年七月號）は東京附近産杉の生葉より採集せる精油の成分研究あり著者は此度山形縣西置賜郡豐源大平に於きて昭和五年九月上旬採伐せる樹齡 30 年以上 50 年位の杉葉より同年十月上旬蒸氣蒸溜法にて採集せる精油に就き成分試験中茲に游離醜類游離フェノール類並にテルペン類の檢索結果を以て第壹報とし記する次第なり。

實 驗 之 部

1. 原精油の性状：—

原精油を燒芒硝にて脱水せる物は淡黃褐色流動性にして刺戟性芳香強き油なり。—15°C 附近に數時間放冷せるも何等析出物を認めず。

恒數の測定値を示すと。

d_{15}^{15}	0.8785;	n_D^{15}	1.4765;	n_D^{20}	1.4718;	α_D^{20}	+8.71°
A.V.	1.045;	E.V.	9.01;	E.V. (after acetyl.)	31.15;	I.V.	204.8

原精油 200 瓦を秤取し常壓直火にて分溜状態を検せるに初溜 153°C に始り終溜 240°C 以上に至る迄殆んど連続的に溜出せり、而も加熱蒸溜によりて相當樹脂化し易き成分の含有せらるを知る、即ち

番號	沸點(主溜分)	得量	性状	d_{15}^{15}	n_D^{20}	α_D^{20}
1.	153°~165°C [155°~163°C]	45%	無色流動性油	0.8542	1.4635	+4.69°
2.	165°~200°C [165°~170°C]	29.5%	〃	0.8662	1.4680	+19.02°
3.	200°~240°C	9.5%	帶黃色稍粘稠性油	0.9432	1.4775	+10.48°
4.	240°C~	16.0%	茶褐色粘稠性油	0.9615	1.5010	$[\alpha]_D^{20} + 0.87°$

(10%クロ、ホルム溶液)

原精油の化學的豫試験を行ひたるに

- A. リトマスに對する反應：— 酸性を呈し游離酸類又は游離フェノール類の存在を示したり。
- B. 窒素の検査：— 原精油を金屬ナトリウムと共に乾燥せる試験管中にて加熱したる後其水溶液に第一硫酸鐵及び鹽化鐵を加へ煮沸し後鹽酸にて酸性とせしに黃褐色を呈し陰性結果なるを知れり°
- C. アルデハイドの検査：—
- イ、Fuchsine aldehyde Solution に對する呈色反應は陰性。
- ロ、Fahling's Solution に對する呈色反應も同じく陰性。
- ハ、Sodium bisulphite Solution による定量試験を行ひたるも同様使用檢油の減量を認めず。依りて原精油中に aldehydes 並に Ketones の成分無きを知れり。
- D. アリル基の呈色試験：—

カール、コーベルト氏 [Karl Kobert; Zeits für Chem. 1907. 46. 711.] はフロログルシン鹽酸溶液により精油成分中にアリル基 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 又は其の同族體例へば $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ あるもの含有する結果赤色反應を起因するものと論ぜり。

更に古川清治氏 [工業化學雜誌號、244] は該檢出法に就きて行ひたる實驗結果より次の事實を擧げて居る、即ち分子中にアリル基を含有する芳香族化合物の新鮮なるものは同檢液により赤色反應を呈せざるも、此等の化合物は何れも常温にて變化し易く而して此の變成物質は該反應を呈すること判明せり、而して此の變成物質は一般に原物質よりも沸騰點高く爲に原物質を減壓の下に精溜するに際し常に後溜部若しくは殘溜部に比較的多く存在する。脂肪族化合物に於ては全部該反應を呈するものに非ざる事、該反應を與ふるものは何れの溜分に於ても常に同様の反應を與ふる事を觀察し、又赤變するもの内にてリナロールを除く外は何れも不安定なる赤褐色 (朱色を帶ぶ) を呈し芳香族化合物と色調著しく異なる事、故に同氏は本反應に就き物體固有のアリル基直接の反應に

非ずして多くの場合には原物體の變生成物に基くものなれば少くとも數ヶ月を經過せる試油に就きて試験するを要すと共に未知物體中のアシル基の完全なる檢出法とはなし難しと論ず、著者は採油期より半年以上經過せる原精油に就き試験せる結果赤色(稍褐色を帶ぶ)を認めたるにより此反應がアシル基含有の脂肪屬化合物、芳香屬化合物、又は其等の變生成物或は他に起因する物質の存在によるものか未だ試験中に就き報を追ふて觀察結果を記さんと欲する者なり。

- E. 臭素に對する作用；— 原精油に臭素を常溫にて滴下せるに反應激烈にして次第に綠色を増し暗綠に變じ粘稠となる。
- F. 硫酸に對する作用；— 原精油約 1 cc を同量の氷醋酸に溶し之に濃硫酸を常溫にて滴加せるに反應激烈ならず、始め黃褐色を呈せるも次第に暗褐色となり粘稠性を増せり。
- G. 硝酸に對する作用；— 原精油約 1 cc を同量の氷醋酸に溶したる上に濃硝酸を常溫にて滴加せるに反應急激ならず淡黃褐色に變じたるのみ。
- H. アルコールに對する溶解度；—

アルコールの%	溶解度(溶質に對する溶媒の倍容數)	アルコールの%	溶解度(溶質に對する溶媒の倍容數)
95	0.25	90	20.00
80	85.00	70	328.00

2. 游離酸類の檢索；—

先ず游離酸分を除く爲原精油 500 瓦に對し毎回 100 cc の 5% 炭酸曹達溶液にて逐次 3 回充分振盪したる後アルカリ液を分別し精油は充分水洗ひを行ひて洗液がリトマスに對し中性となるに及びて燒芒硝により脱水せしめ黃褐色のアルカリ液並に淡黄色の洗液は又逐次 3 回エーテルと充分振盪し莢雜せる油を抽出し此のエーテル液を別に水洗脱水操作後エーテルを蒸發せしめたる上尙完全にエーテル臭無き迄に減壓器中にて發散を行ひて得たる少量の油は先の原精油に加へたり、斯くて得たる全アルカリ液を硫酸にて酸性としたる後數回エーテルを加へて充分振盪し此エーテル液を分別收集し前述同様脱水、操作後エーテル臭の無くなる迄發散を完全に行ひたる結果稍高級脂肪酸臭に似たる不快臭の暗褐色強粘稠性物質を得たり。其收量僅に原精油 4800 瓦より 4.4 瓦(約 0.09%)にして之を更に 5% 重炭酸曹達液より精製(夾雜するフェノール分を除去する目的)せる 4.2 瓦に就き次の檢索を行ひたり。

分子量を求めしに(Cryoscopic method による)

試量(瓦)	溶劑 Benzene (瓦)	氷點降下(°C)	分子量
0.5237	18.0725	0.464	312.3

元素分析の結果は

試量(瓦)	炭酸瓦斯(瓦)	水(瓦)	炭素(%)	水素(%)
0.2276	0.4137	0.1685	49.57	8.22
0.1480	0.2739	0.1106	50.47	8.30
			平均值 50.02	8.26

以上の測定値より分子式を求めしに $C_{14}H_{28}O_7$ となれり。

次に沃素價〔ハヌス氏法〕を測れば I.V. = 95.32 [2 回の平均値] を示し酸價を求むれば A.V. = 150.6

〔2 回の平均値〕となれるを以て本物質を鹽基性不飽和脂肪酸類に屬す物と推定上種々の不合理を知る、因に本物質のフロログルシン鹽酸溶液に對する反應は暗赤色を呈出し原精油の場合と稍趣きを異にし數時間後には汚暗褐色に變化するを認む、更に殘量 2.2 瓦を 3 m.m. 減壓分溜に附したるに

(イ)	105°-108°C 溜分	0.5瓦	黃褐色弱粘稠性油	n_D^{20} 1.4722
(ロ)	108°-120°C 溜分	0.8瓦	暗褐色強粘稠性油	
(ハ)	120°C~ 殘溜分	0.7瓦	暗褐色薄片結晶	M.pt. 156°~158°C

となり各溜分共水に難溶アルコールエーテルに易溶 $FeCl_3$ 溶液には陰性反應なり、依りて更に(イ)(ロ)兩溜分に就きアルカリ熔融を試みベンゼン誘導體の檢出を試みたるも確證をつかみ得ず、檢體微量に就き以上行ひ得たる結果にて推察する時本物質は樹脂酸類の一種又は其の變生化合物の疑ひ深き物なり。

3. 游離フェノール類の檢索;—

游離酸を除去せる原精油を次に 5%苛性加里溶液にて處理し〔處理操作は前述と同じ〕游離フェノール分として 4.0 瓦(約 0.09%)の暗褐色有臭強粘稠性物質を得たれば更に再び之をエーテルに溶し等容の 5%重碳酸曹達溶液と充分振盪後其エーテル液より精製せる 3.4 瓦に就き先ずフロログルシン鹽酸溶液に對する反應を檢せば始め暗赤色を呈せしも次第に暗褐色に變るを認む、次に 5 m.m. の減壓分溜に附したるに

(イ)	~118°C 溜分	0.4瓦	淡茶褐色弱粘稠性油	n_D^{20} 1.4905
(ロ)	118°~123°C 溜分	0.8瓦	赤褐色粘稠性油	〃 1.5000
(ハ)	123°~128°C 溜分	0.7瓦	〃	〃 1.5060
(ニ)	128°C~ 殘溜分	0.9瓦	暗褐色強粘稠性無定形	

にして(ニ)溜分は、60°C 附近にて油狀となるを知る、各溜分共水、アルコール、エーテルに易溶にして $FeCl_3$ 溶液に對する反應は

	(イ)溜分	(ロ)溜分	(ハ)溜分	(ニ)溜分	Pure Brenzcatechin
$FeCl_3$ 水溶液	淡紫色	紫色	紫色	紫色	暗綠色
$FeCl_3$ アルコール溶液	帶褐紫色	帶褐綠色	帶褐綠色	帶褐紫色	〃

更に Fahling's Solution に對する反應を檢せしに(イ)(ロ)(ハ)(ニ)四溜分共に Cu_2O の微量沈澱析出するを認めたり、Pure Brenzcatechin は同溶液に陰性反應なるも之をエーテルに溶し別にエーテルとアセトンにて洗滌せる酸化銀の 2 倍量を加へ約 1 時間振盪法にて酸化を行はしめ生成せる暗赤褐色液を濾過したる後エーテルを發散せしめて得たる淡褐色偏平結晶性酸化生成物は陽性反應なるを知る、又 Pure Brenzcatechin は醋酸鉛に對し白色沈澱を生成するも本四溜分並に此の前記酸化物は陰性なりき、此の外 Benzoyl esters, methyl esters, Nitrocompounds 等の試製は檢體微量の爲行ひ得ず、故に二價 Phenols 中 Brenzcatechin の酸化變生成物に非らざるかと思考するものなり。

4. 原精油の分溜;—

豫試験に於て原精油に樹脂化し易き成分あるを想像せしめし爲之が分溜に當りて可及的各溜出分の純度高きを望むと共に含有成分の變化を防ぎ實驗の正確を期さんと欲し稍其煩の嫌ひありたるも其操作法を變へ二つの分溜結果を求めたり。

(イ) 第壹操作法としての分溜

游離酸並にフェノールを除去せる原精油 1050 瓦を炭酸瓦斯の氣流を通じつつ先ず 15 m.m. の減壓にて分溜せり。

(A) 溜分	50°~100°C	788.0瓦(75.0%)	有香無色透明流動性
(B) 溜分	100°~150°C	184.0瓦(17.5%)	有香黃色稍粘稠性
(C) 溜分	150°C~	63.0瓦(5.0%)	有香暗褐色強粘稠性

次に (A)溜分は金屬ナトリウム使用の下に 3 回 50 m.m. の減壓にて蒸溜を繰返したる後最後に常壓にて分溜に附す。

(B) 溜分は之を減壓 15 m.m. の精分溜に附せり、但し今回は炭酸瓦斯の氣流を通ぜず。

(C) 溜分は減壓 14 m.m. にて精分溜に附す、同様炭酸瓦斯を通ぜず。

斯くて得たる分溜結果は次表の如し。

第 壹 表

番號	沸 點	得量	性 狀	d_{15}^{15}	n_D^{20}	α_D^{20}	M.R.
(A) 溜分	a. 155°~163°C	386.0瓦	快香無色透明流動性	0.8534	1.4625	+ 3.74°	43.85
	b. 163°~168°C	96.5 〃	〃	0.8551	1.4644	+ 13.97°	43.92
	c. 168°~173°C	102.0 〃	〃	0.8538	1.4660	+ 19.17°	44.11
	d. 173°~178°C	56.0 〃	〃	0.8587	1.4674	+ 23.41°	43.97
	e. 178°~183°C	30.5 〃	〃	0.8664	1.4690	+ 24.49°	43.71
	f. 183°~200°C	31.0 〃	芳香淡黃稍粘稠性	0.9001	1.4712	+ 21.31°	
	g. 200°~	21.5 〃	芳香黃色稍粘稠性	0.9319	1.4878	+ 8.65°	
	h. 80°~150°C	28.0 〃	芳香茶褐色稍粘稠性	0.9322	n_D^{20} 1.4793	+ 0.22°	
〔但し番號 h は金屬ナトリウムによりキヤツチされし油を分取し之を 15 m.m. の減壓蒸溜に附せるもの〕							
(B) 溜分	i. 56°~100°C	11.0 〃	芳香淡黃色稍粘稠性	0.8948	1.4707	+ 2.04°	
	j. 100°~110°C	12.6 〃	〃	0.9201	1.4750	+ 9.15°	
	k. 110°~120°C	38.0 〃	〃	0.9337	1.4776	+ 8.75°	
	l. 120°~180°C	25.0 〃	〃	0.9393	1.4812	+ 5.72°	
	m. 130°~140°C	18.5 〃	〃	0.9394	1.4874	+ 3.91°	
(C) 溜分	n. 140°~150°C	38.5 〃	芳香黃色粘稠性	0.9405	1.4953	+ 10.29°	
	o. 150°C~	34.0 〃	芳香茶褐色強粘稠性	0.9657	1.5008		
	p. 150°~170°C	22.0 〃	芳香綠色粘稠性	0.9607	n_D^{20} 1.5000	- 10.70°	
	q. 170°~190°C	13.0 〃	〃	0.9754	〃 1.5080	- 8.05°	
r. 190°C~	23.0 〃	芳香暗褐色強粘稠性	0.9974	〃 1.5240			

(ロ) 第貳操作法としての分溜

原精油 2200 瓦を常壓にて次の二溜分に分かてり。

(A)溜分	180°C以下	1220瓦(55.45%)	d_{15}^{20} 0.8548	n_D^{20} 1.4677	α_D^{24} + 15.4°	快香無色透明流動性
(B)溜分	180°C以上	950瓦(43.18%)	d_{15}^{20} 0.9363	n_D^{20} 1.4916	α_D^{24} + 16.0°	芳香黃色稍粘稠性

E.V. 12.01, E.V. (after acetyl.) 23.7

次に(A)溜分 350 瓦を秤取し金屬ナトリウム 10 瓦を細粒狀にて加へ一晝夜放置せる後更に金屬ナトリウム上に 3 回常壓分溜を繰返せり。此の場合ナトリウムによりてキヤツチされたる油分は微量

なりき。

(B) 溜分 480瓦を秤取し最初 12 m.m. 次に 6 m.m. の減壓分溜に附したるに初溜 37°C より終溜 188°C の間にて 19 溜出分を得たる中始めの 9 溜出分は無色透明流動性なりたるを以て 188°C 迄常壓にて分溜し其れ以後は残り着色溜出分と共に 5 m.m. の減壓にて 120°C 迄分溜し更に 2m.m に減壓を高めて精分溜を行ひたるものなり。〔此の場合の減壓分溜には凡て炭酸瓦斯は使用せざりき〕分溜結果は次表の如し。

第 貳 表

番號	沸 點	得量	性 狀	d_{19}^{15}	n_D^{19}	α_D^{20}	M.R.	
A 溜分	イ、	~153°C(常壓)	19.0瓦	快香無色透明流動性	0.8544	1.4625	+ 4.15°	43.80
	ロ、	153 ~158°C(ハ)	141.0ハ	ハ	0.8524	1.4630	+ 0.85°	43.93
	ハ、	158 ~163°C(ハ)	77.0ハ	ハ	0.8529	1.4654	+ 14.25°	44.05
	ニ、	163 ~168°C(ハ)	25.0ハ	ハ	0.8549	1.4665	+ 18.33°	43.81
	ホ、	168 ~173°C(ハ)	7.0ハ	ハ	0.8624	1.4680	+ 22.20°	43.94
	ヘ、	173 ~183°C(ハ)	9.0ハ	芳香帶綠黄色稍粘稠性	0.9268	1.4935	+ 9.80°	
	ト、	~153°C(ハ)	1.0ハ	快香無色透明流動性	—	—	—	
	チ、	153 ~158°C(ハ)	1.5ハ	ハ	—	—	—	
	リ、	158 ~168°C(ハ)	1.5ハ	ハ	—	—	—	
B 溜分	ヌ、	163 ~168°C(ハ)	7.0ハ	ハ	0.8531	1.4702	+ 21.20°	44.47
	ル、	168 ~173°C(ハ)	22.0ハ	ハ	0.8553	1.4708	+ 24.90°	44.41
	ヲ、	173 ~178°C(ハ)	25.0ハ	ハ	0.8552	1.4723	+ 30.30°	44.62
	ワ、	178 ~183°C(ハ)	10.0ハ	快香無透明弱粘稠性	0.8594	1.4738	+ 30.00°	44.46
	カ、	183 ~188°C(ハ)	1.5ハ	ハ	—	—	—	
	(減壓)				d_{19}^{25}	n_D^{25}	α_D^{25}	
	コ、	~ 45°C(5 m.m.)	8.0ハ	ハ	0.8545	1.4668	+ 26.60°	
	ク、	45 ~ 50°C(ハ)	11.0ハ	ハ	0.8551	1.4674	+ 26.30°	
	ケ、	50 ~ 55°C(ハ)	18.0ハ	ハ	0.8568	1.4698	+ 28.80°	
	コ、	55 ~ 60°C(ハ)	6.0ハ	芳香淡綠色弱粘稠性	0.8809	1.4706	+ 23.60°	
	セ、	60 ~ 65°C(ハ)	7.0ハ	ハ	0.8812	1.4710	+ 21.80°	
	ソ、	65 ~ 70°C(ハ)	17.0ハ	ハ	0.9122	1.4730	+ 14.80°	
	タ、	70 ~ 75°C(ハ)	16.0ハ	ハ	0.9377	1.4728	+ 9.00°	
	チ、	75 ~ 80°C(ハ)	45.0ハ	ハ	0.9336	1.4720	+ 9.85°	
	リ、	80 ~ 90°C(ハ)	44.0ハ	ハ	0.9386	1.4730	+ 6.20°	
	ニ、	90 ~ 100°C(ハ)	29.0ハ	芳香帶綠黄色粘稠性	0.9396	1.4855	+ 0.80°	
	ホ、	100 ~ 105°C(ハ)	10.0ハ	ハ	0.9243	1.4860	+ 3.00°	
	ヘ、	105 ~ 110°C(ハ)	16.0ハ	ハ	0.9499	1.4882	+ 4.80°	
	ト、	110 ~ 115°C(ハ)	12.0ハ	ハ	0.9482	1.4911	+ 5.60°	
	チ、	115 ~ 120°C(ハ)	27.0ハ	芳香黄色強粘稠性	0.9506	1.4930	+ 6.75°	
リ、	115 ~ 125°C(2 m.m.)	13.0ハ	ハ	0.9631	1.4961	+ 6.80°		
ニ、	125 ~ 135°C(ハ)	18.0ハ	ハ	0.9673	1.5008	+ 2.80°		
ホ、	135 ~ 145°C(ハ)	18.0ハ	ハ	0.9644	1.4982	- 1.20°		
ヘ、	145 ~ 155°C(ハ)	30.0ハ	ハ	0.9651	1.4978	- 3.10°		

コ、155°~165°C(ハ)	20.0ハ	ハ	0.9613	1.5000	+ 4.25°
エ、165°~175°C(ハ)	10.0ハ	ハ	0.9737	1.5128	- 16.60°
テ、175°~	(殘溜部) 56.0ハ	有臭暗赤褐色強粘稠性	—	〔常溫にて塊狀〕	

5. テルペン炭化水素類の檢索;—

第壹並に第貳分溜表の常壓溜出分に就きテルペン炭化水素類中其含有疑はしく觀察せる 各個の檢索を行ひたるに α -Pinene. 並に Camphene を確認し得たり。各テルペンの檢索結果は次の如し。

a. α -Pinene の檢索;—

第壹表番號 a 溜分は分子屈折を求むると 43.85 となるを以て双環式テルペンなる を推察し得るものにして且その特數を較ぶる時施光度以外は略 α -Pinene に類似するを以て次の 二法を試みたり。

1. Pinene nitrosochloride の試製;—

溜分 5 瓦を氷醋酸 5 瓦と溶し之に亞硝酸アミル 5 瓦を加へたる混液を氷と食鹽との起寒劑にて冷却せしめつつ別に冷却せる濃鹽酸 1.5 cc を徐々に滴加し振盪したるに美麗なる白色結晶を得たり。之を濾過し酒精にて洗滌したる後乾燥せしめ融點を測定せるに 99°~100°C を示せり、更に之を Chloroform に溶し methyl alcohol を加へて再結晶せしめしものは 103°C にて融け α -Pinene nitrosochloride の融點に一致せり。

2. Pinene nitrolpiperidine の試製;—

更に此の nitrosochloride を piperidine の酒精溶液の多量に溶し湯煎上に除熱せるに烈しく泡立ちたり。此の反應終了後除熱を止めて冷却し多量の水を加へしに溶液は白濁したるも析出物無し。之を一晝夜放置したる 結果白色結晶型析出物を得依りて之を吸濾乾燥せしめ其の融點を検せしに 117°C となり。更に石油エーテルより 2 回再結晶せしめしに 118°C となり α -Pinene nitrolpiperidine の融點 118°~119°C に一致せり。

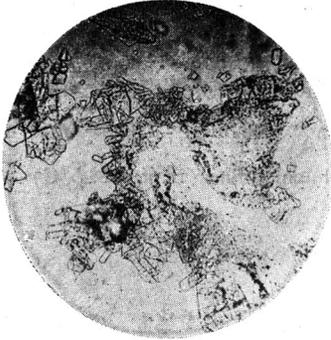
依りて第壹表番號 b, c, d, e. 四溜分並に第貳表番號 1. ロ. ハ. ニ. ホ. 五溜分に就き同試製を行ひたるに

溜分番號	Pinene-nitrosochloride.		Pinene-nitrolpiperidine.		
	Crude.	Purified.	Crude.	Purified.	
第壹表	b. M.pt.	99°C	102°~103°C	117°C	117°~118°C
	c. "	99°C	102.5°C	117°C	117°~118°C
	d.	試製出來ず			
	e.	"			
第貳表	1. M.pt.	101.5°C	103°C	117°C	117.5°C
	ロ. "	102.0°C	102~103°C	117°C	117°~118°C
	ハ. "	100.5 C	102°C	117.5°C	117.5°C
	ニ. "	101.5°C	102~103°C	117°C	117°~118°C
	ホ.	試製出來ず			

即ち第貳表の 1. ロ. ハ. ニ. 四溜分より得たる nitrosochloride の方が第壹表の a. b. c. d. 四溜分より得たるに比し少しく粗成物の融點高きを知る、而も之等の nitrosochloride は凡て不活性物にし

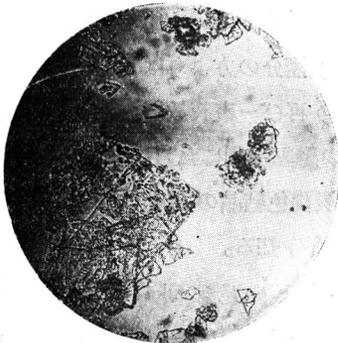
Pinene-nitroschloride の結晶寫眞
 米國産松印ターペンティン油ヨリ得タル
 l- α -pinene = 就キテ

300 X



a. 溜分(第壹表)ヨリ得タル
 d- α -pinene = 就キテ

300 X



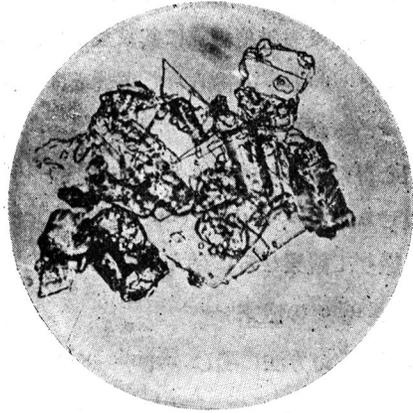
イ. 溜分(第貳表)ヨリ得タル
 d- α -pinene = 就キテ

300 X



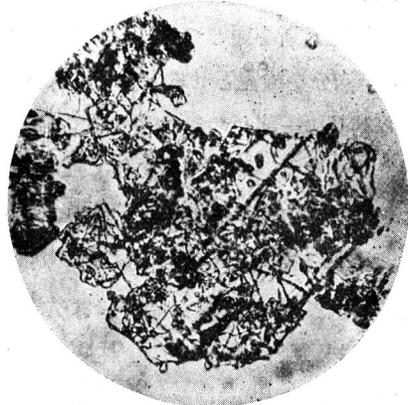
Pinene-nitrolpiperidine の結晶寫眞
 米國産松印ターペンティン油ヨリ得タル
 l- α -pinene = 就キテ

300 X



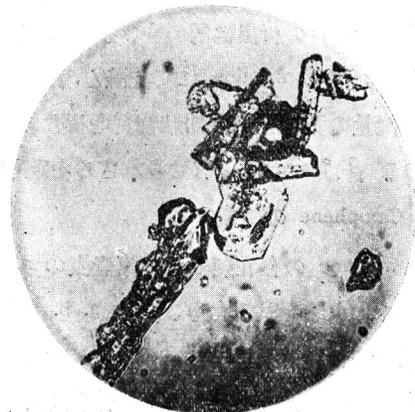
a. 溜分(第壹表)ヨリ得タル
 d- α -pinene = 就キテ

300 X



イ. 溜分(第貳表)ヨリ得タル
 d- α -pinene = 就キテ

300 X



てその收量も溜分の沸点高まるにつれて減少を示せり。且之等諸溜分中には後述の如く Camphene 以外に含有分無き結果より推定する時旋光度小さき *d*- α -pinene たるなり、nitroschloride の成否が pinene の旋光度と深き關係あるは明にして従來旋光度大なるものよりは試製困難とされて居る、然れども近來種々の針葉樹並に其枝葉油に於ける α -pinene の研究によりて旋光度大なるものより活性強き nitroschloride の得られし事實或は活性強き α -pinene より融點低き nitroschloride の得られ居るは興味ある點なり。前記 a. 溜分並に 1、溜分より得たるものと別に米國産松印ターペンテイン油を精溜し得たる 1- α -pinene (B. pt. 154~156°C d_{15}^{20} 0.8536 n_D^{20} 1.4675 α_D^{20} -23.05° M.R. 43.99) に就き試製せる nitroschloride (m. pt. 102.5°~103°C) 並に nitropiperidine (m.pt. 118.5°C) とを檢微鏡寫眞に撮りて觀察せるに殆んど同狀なるを認む。

b. β -pinene の檢索;—

Wallach の方法に隨ひ nopinic acid の試製により確かめんと欲し先ず第壹表の a, b, c 三溜分を檢體とし各溜分 5c.c. に對し過マンガン酸加里 12 瓦苛性曹達 5 瓦とを 200c.c. の水に溶し更に 500 瓦の細粉狀氷を加へたる混液を攪拌器にて 3 時間充分攪拌せしめ酸化反應を行はしめたる後蒸氣蒸溜にて未反應油を溜去し(溜出液中に油分を認めざる迄行ひ) 殘存液を濾過して泥土を除き濾液に炭酸瓦斯を通じつつ重疊煎上にて濃縮し約 100c.c. の濃液とせしめて一晝夜夫々放置したるに a, c. 溜分を檢體とせる方よりは淡褐色の結晶析出し b; 溜分の方よりは何等析出物無し、依りて之等結晶の一部づつを取り少量の稀硫酸にて分解せしめ再び一晝夜放置したるに白色粉末結晶を共に生成せり。而して型の如く之等を濾過、乾燥し其の融點を測にたるに何れも 200°C を超えるに更に熔融の様子を認めず、依りて此の結晶並に前述淡褐色結晶の殘部に就き定性試験の結果硫酸曹達並に炭酸曹達の陽性反應より推して β -pine の不存を知る。

更に第貳表の ロ. ハ. 二溜分には次法を施せり。即ち各溜分 6 瓦を alkali-pe manganate solution ($KMnO_4$ 14 瓦、NaOH 3 瓦 H_2O 180 瓦の混合液) を以て -10°~0°C に冷却を保ちつつ、攪拌器にて 4 時間攪拌酸化を行ひ後蒸氣によりて不反應油分は驅除し滿俺泥を濾過し酸化液を炭酸氣流中に濃縮せしめ之を酸性を帶びせしめたる後 ether にて抽出せり。斯くて得たる淡褐色 etheral solution を 20% 炭酸曹達溶液と振盪したるに淡褐色は ether 層より溶液層に移行したるも何等 Sodium salt の析出は認めず、依りて其の溶液層を分離し酸性とし再び ether にて抽出したる後 10% の NaCl solution にて洗滌し、燒芒硝にて脱水せる後 ether を可及的完全に發散せしめしに共に微量の黃色粘稠性油狀物質を得たり。之等を乾燥器中に 2 週間放置したるも析出物を認めず依りて β -pinene は含有せられざるを確む。

C. Camphene の檢索;—

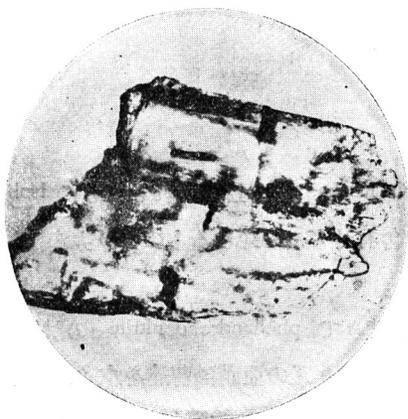
Camphene の存在疑はしき第壹表の a. b. 第貳表の ロ. ハ. 二. 5 溜分に就き Bertram Walbaum による加水法を試みたり、先ず a. b. 2 溜分の各 10 瓦に氷醋酸 25 瓦、濃硫酸 1 瓦を加へ時々振盪しつつ湯浴上に 50°~60°C で 3 時間加熱し其の混液が茶褐色均一層を呈せるに及びて放冷後水を加へて油分を分離し充分水洗し中性に至りて燒芒硝にて脱水したる醋化物を酒精加里(苛性

加里 5 瓦、酒精 25 瓦) にて 30 分間鹼化反應を行ひたる後大部分の酒精を先ず溜去し殘溜部に多量の水を加へたるに茶褐色芳香の油分を共に得たり、依りて試みに兩者を混合して 9m.m. の減壓蒸溜に附したるに 82°~90°C にて溜出し稍イソボルネオールの香氣ある淡褐色油にして析出物は認めざりき、故に、ロ・ハ・ニ・3 溜分に就き同じく Bertram Walbaum 法を行ひて得たる汚褐色芳香弱粘稠油、(ロ・溜分より) 暗褐色芳香弱粘稠油(ハ・溜分より)、暗褐色芳香弱粘稠油(ニ・溜分より)、は次の如く操作せり。先ず之等を夫々石油エーテル (B.p. 50°C 以下なる精溜品)、に溶し 10% の食鹽水にて完全に中性となる迄洗滌後燒芒硝にて脱水せる後石油エーテルを完全に發散せしめて夫々減壓分溜に附したり、

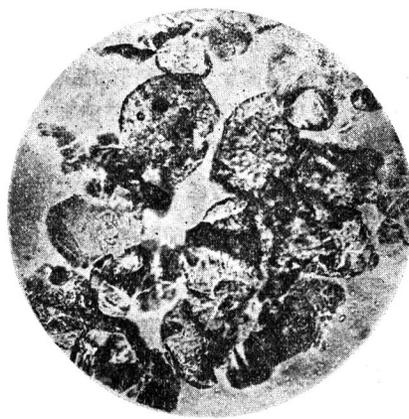
1. ロ・溜分より得たる加水物の減壓分溜結果、

先ず 9m.m. の減壓蒸溜に附したるに 55°C より 100°C 間に連続溜出せり、但し主溜温度は 60°~75°C を示せり、而もその主溜出分はイソボルネオールの香氣強き無色透明粘稠油なり。分溜殘渣としては暗褐色強粘稠性油を微量得たり。依りて此の無色主溜部を更に 6m.m. の減壓にて分溜を繰返したるに 48°~78°C 間にて溜出し主溜分は 50°~65°C にして而も冷却器並にフラスコの上壁に溜出中白色結晶析出せり、之を採集し乾燥板にて乾したるものは M.pt. 205°C にして 3 回石油エーテルより再結晶せしめしものは 209°C 迄上昇せり、之に米國産松印ターペンティン油の 1- α -pinene より合成せる M.pt. 211.5°C のイソボルネオールと混融せるに 209°~210°C を示せり、今兩者の檢微鏡寫眞を比較すれば次の如し。

米國産松印ターペンティン油ヨリ
合成セル Isoborneol (M. pt. 211.5°C)
300×



ロ・溜分(第貳表)ヨリ Bertram Walbaum ノ加水法
ニヨリテ得タル結晶生成物(M.pt. 209°C)
300×



2. ハ・溜分より得たる加水物の減壓分溜結果、

8~7m.m. の減壓にて 45°~130°C 間に連続溜出す、主溜部はイソボルネオールの香氣ある淡黄色弱粘稠油にして 70°~80°C を示す、更に之を 5°~4m.m. にて分溜したるに、

- | | |
|----------------|-------------------------|
| a. 45°~70°C 溜分 | 無色透明弱粘稠油(イソボルネオールの香氣強し) |
| b. 70°~125°C 〃 | 黄色粘稠油(イソボルネオールの香氣有り) |

而も分溜中冷却器に微量白色結晶の析出を認めたるも精取し得ざりき。

3. 二溜分より得たる加水物の減壓分溜結果。

6 m.m. の減壓にて 24°C~130°C 間に連続溜出せり。主溜部は 50°C~75°C にしてイソボルネオール様香氣強き黄色弱粘稠油なり。之を更に 5 m.m. にて精分溜せるに

- | | |
|-----------------|------------------------------------|
| a. 50°C~70°C 溜分 | 無色透明弱粘稠油(イソボルネオールの香氣強し) |
| b. 70°C~80°C " | 微量の純白結晶(イソボルネオールの香氣にして M.Pt.206°C) |
| c. 80°C~ 残部 | 茶褐色強粘稠油(イソボルネオールの香氣あり) |

更に O. Aschan 法によりて第貳表ロ、溜分の加水を行ひたり、即ち同溜分 20 c.c. に對し ether-fuming sulphuric acid の作用によりて其の加水生成物を調べたり。先ず absolute ether 16 c.c. [金屬 Na を細粒狀にて多量に加へ、B. pt. 34.5°C~35°C 間に精溜せるもの] に發煙硫酸 2.4 c.c. 濃硫酸 3.6 c.c. を注意して氷冷しつつ混和せる上に徐々に同溜分を滴加せしめし後 2 時間放置して炭酸曹達と碎氷との混合物を以て微アルカリ性とせり。然るに上層は淡黄綠色油、下層は白濁液にして之を水蒸氣蒸溜に附したるに溜出分は無色透明のエーテル臭強き油分を含む、依りて之を分取し洗液が中性となる迄洗滌し脱水後エーテル分を完全に發散せしめて減壓分溜に附せり。即ち 3 m.m. にて

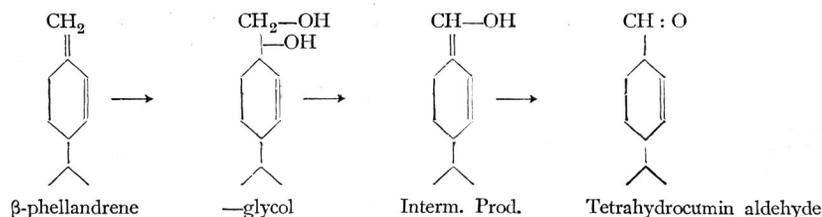
- | | |
|---------------------------|---------------------|
| a. 40°C~80°C 溜出分、無色透明流動油、 | b. 80°C~ 残溜分暗黒色粘稠油、 |
|---------------------------|---------------------|
- に分れ此の(a)溜分を更に 3 m.m. にて再度分溜したるに 30°C~45°C 溜分は無色透明流動油にして稍イソボルネオール香氣し、次に 45°C~70°C 溜分はイソボルネオールの香氣強き微量の白色結晶を析出せり、M. pt. 208°C にして 2 回石油エーテルより再結晶せるに 209°C に昇れり、前記合成 Isoborneol (M. pt. 211.5°C) と混融せるも融點下らず、更に前述蒸氣蒸溜の際溜出せざりし黄色殘油分を ether にて抽出し完全に水洗後脱水し ether 臭の無くなるまで發散せしめて 5 m.m. の減壓分溜に附したるに

1. 43°C~53°C 溜分 淡黄色流動油、テルピネオール様香氣
2. 53°C~80°C 溜分 白色偏平結晶微量析出 m.Pt. 198.5°C
3. 80°C~110°C 溜分 濃黄色粘稠油 香氣あるも不明
4. 110°C~140°C 溜分 " "

なる結果を示せり、故に Bertram Walbaum 法、並に O. Kschan 法に對し何れも直ちに Isoborneol の結晶は得られざりしも前記諸溜分中に Camphene の含有せらるを認むるものなり。

D. Phellandrene の檢索；一

第一表 c.d. 2 溜分並に第貳表ル、ヲ、ワ、3 溜分に就きて phellandrene nitrite の試製を行はんと欲し各溜分 5 c.c. を石油エーテル 10 c.c. に溶し之を別に 5 瓦の亞硝酸曹達を水 8 瓦に溶かせる溶液に加へ混液を氷と鹽との起寒劑にて充分冷却せしめし後 5 c.c. の氷醋酸を攪拌しつつ徐々に滴加せしに次第に青綠色を増し下層は次第に綠褐色に變りたるも何等粥狀物質すら生成せず、更に一晝夜冷暗處に貯へたるも析出物を認めず、略 phellandrene の不存を知りたるも更に Wallach に依りて示されたる次式の變化による



Tetrahydrocuminaldehyde の試製を第貳表ル、ヲ、2 溜分に就きて行はんとし各溜分 4.5 瓦を KMnO_4 4.2 瓦水 420 瓦の 1% solution にて 0°C にて振盪し徐々に酸化せしめて更に一夜放置したるものを蒸氣蒸溜に附して不反應油分を驅逐し残留物より泥土を濾別し之を熱湯浴上に蒸發濃縮して後硫酸にて弱酸性となしたるものを繰返し CHCl_3 にて抽出し之を型の如く洗滌、次に脱水して後 CHCl_3 を可及的完全に蒸發驅逐せるに少量の黃褐色油(弱粘稠性)を共に得たり。故に結晶性 Semicarbazone を求めて檢出せん爲之等を少量の醋酸に溶し必要量の Semicarbazide hydrochloride 並に Sodium acetate を加へて型の如く處理したるも何等結晶性析出物を生成せず更に數日間冷暗處に貯へ檢したるも變化なし。

E. Limonene, Dipentene の檢索;—

臭化物の試製並に其の性状によりて確かめんと欲し第壹表 d.e 2 溜分、第貳表ヲ、ワ、2 溜分に就き各溜分 5 c.c. を 3 倍容の水醋酸に溶し之に通法により臭素を滴加し其の色の消えざるに及びて止め更に 3 時間冷却を續け放置したるも結晶析出せず、依りて之等に水を加へ生成せる茶褐色の臭化油分を分離し充分水洗し游離の臭素を完全に除去せるを確かめたる〔10%の KI solution と 0.5~1%の boiled starch solution〕後脱水乾燥せしめし液體臭化物を更に數日間冷暗處に貯へたるも析出物なし。故にヲ、ワ、2 溜分より得たるものに就き試みに其の臭素定量を行ひ以て臭化性を調べたり。而して從來芳香油方面の揮發成分に於きても一般にハロゲン化合物の定量法はカリウス氏法が行はれて居るも著者は同法より操作簡單にして然も正確なる結果を與へらると報ぜらる處ステパノー及びベーコン法の改良法〔工業化學雜誌大正十二年 1133 頁〕を試用し同法の好結果なるを知りたり。本法は始めステパノー〔Stepanow., Ber., 34, 4050, 1906〕によりて發表せられ後ベーコン〔Bacon, J.A.C.S. 31, 49, 1909〕によりて條件が研知され、更に改良されしものにして、即ち發生機水素の還元作用より有機ハロゲン化合物のハロゲンを定量するものにして有機ハロゲン化合物をアルコール及び金屬ナトリウムにて處理しハロゲンを水に可溶性の化合物に變じ之に過剰の硝酸銀を加へて後硫酸化アムモニアの逆定滴 (Volhard) により所要の銀量を知り之をハロゲン量に換算するものなり。

同改良法の諸條件に適する様行ひたる實驗結果は次の如くにして

試料	硝酸銀	(因數 1.00753)	硫酸化アムモニア(因數 1.0857)	臭素百分率
ヲ、溜分の液體臭化物	1. 0.2799瓦	25 c.c.	5.3 c.c.	55.49%
	2. 0.2697,,	,,	6.0 c.c.	55.34%
				平均 55.41%
第、溜分の液體臭化物	1. 9.2935瓦	25 c.c.	3.6 c.c.	57.94%

2. 0.2502..	6.5 cc.	57.72%
		平均 57.83%
	$C_{10}H_{17}Br_2$ トセバ	54.00%

即ち之等液體臭化物を生成せる溜分は凡て臭化性なるを知ると共に Limonene, Dipentene は含有せられず。

F. Sylvestrene の検索;—

Wallach と Courady によりて示されたる Sylvestrene (又は Calvestrene) の呈色反應を試みる爲に第壹表 c.d.e. 並に第貳表ル、ヲ、5 溜分の各無水醋酸溶液の一滴に強硫酸の一滴を加へたるに何れも赤黄色となり陰性結果(陽性反應は深青色)なるを知れり。更に chlorhydrate の試製によりて確かめんと欲し各溜分 5 cc. を同容の ether に溶し冷却しながら乾燥鹽酸瓦斯を通じて飽和せしめしに茶褐色となるも析出物生成せず、瓦斯を止めて2時間冷却を續け更に2日間冷暗處に貯へたるも暗褐色になりたる外變化を認めず依りて之等を減壓にて ether を發散せしめし後2時間—20 C に保ちたるも析出物を認めず、試みに其の中ル、溜分の液體 chlorhydrate を充分水洗し脱水後前述のステパノー、及びベーコンの改良法にて chlorine を定量せるに

ル、溜分の液體 chlorhydrate.	硝酸銀	硫青化アムモニア	鹽素百分率
1. 0.2553瓦	25 cc.	5.6 cc.	26.57%
2. 0.2875,,	”	3.6 cc.	26.21%
			平均 26.39%
		$C_{10}H_{16} \cdot HCl$ トセバ	20.58%
		$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ トセバ	34.13%

にして Sylvestrene. 又は dipentene の chlorhydrate とは思考し得ず。

F. Terpinene の検索;—

第壹表 d.e. 2 溜分 5 cc. を同容の氷醋酸に溶し之に乾燥鹽酸瓦斯を通じて飽和せしめしに(此の間絶えず冷却を續く)暗褐色となりたるも、析出物無く、更に2時間—15°C に冷却を保ちたるも同じ故に完全に中性となる迄水洗後脱水し此の液體 chlorhydrate を一晝夜冷暗處に置きたるも析出物認めざるに依り chlorine を定量せるに(ステパノー及びベーコン改良法による)。

試料	硫青化アムモニア	鹽素百分率	平均
d. 溜分 { 1. 0.2497瓦	6.1 cc.	26.48%	} 26.65%
{ 2. 0.2748瓦	4.8 cc.	26.82%	
e. 溜分 { 1. 0.2823瓦	4.2 cc.	25.97%	} 26.10%
{ 2. 0.2591瓦	5.05 cc.	26.23%	
	$C_{10}H_{16} \cdot HCl$ トセバ		20.58%
	$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ トセバ		34.13%

なれば terpinene dihydrochloride に非らざるを知る。

更に各溜分 3 cc. を試験管にとり氷醋酸 $1\frac{1}{2}$ cc. 水 $4\frac{1}{2}$ cc. を加へ此の混液を充分冷却したる後亞硝酸曹達の 1.5 瓦を溶かせる濃液を加へしに始め綠色を呈せるも更に亞硝酸の作用進むにつれて黄褐色粘濁となりたるも何等析出物無く terpinene nitrosite は試製されず、依りて terpinene は

含有せられざるを確む。

H. P-Cymene の檢索；—

第壹表 d.e. 溜分と第貳表ヲ溜分の各 2 瓦を夫々 300 cc の水に 12 瓦の過マンガン酸加里を溶かせる溶液に加へ逆流冷却器を附して湯煎上に約 6 時間加熱し其等溶液が完全に變色せるに及びて放冷せしめ濾過し、濾液を蒸發乾燥し次にアルコール 100 cc をづつ加へて煮沸せしめし後再び之を濾過し其アルコール性濾液に稀硫酸を加へて酸性としたるに d.e. 2. 溜分よりのものは暫く白濁せるも其後淡黄色透明となり何等析出物無く、ヲ溜分よりのものは少量の白色粉末狀析出物を認めたり、依りて之を濾別乾燥先づ融點を測りたるに 200°C を超えて尙融けず、更に定性試験により K_2SO_4 なるを知る、故に求むる P-hydroxy-Isopropyl-benzoic acid の試製は失敗にして P-cymene は含有せられざるなり。

[本實驗は高砂香料技師長堀内博士並に當應用化學科長小林博士始め諸先生の御懇篤なる御教導に依り尙續行中に就き報を追ふて結果を記すると共に茲に深謝する次第なり]

〔講 義〕

X 線 結 晶 分 析 法

山 本 研 一

緒 言

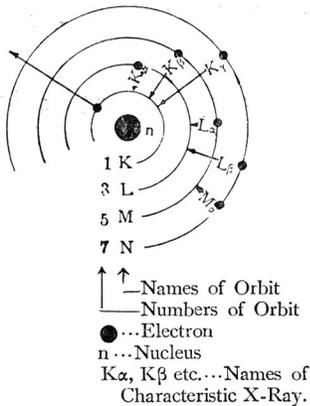
近代科學分析の最高峰を彩る X 線結晶分析法 (X-Ray Crystal Analysis) は X 線の廻折理論に對するラウエ (M. v. Laue) の先覺的豫言より彼の助手フリードリッヒとクニッピンゲ (W. Friedrich u. P. Knipping) が實驗的成果を收めたる所謂ラウエ斑點 (Laue Spot or Laue Pattern) に始る。時に 1912 年春末だ淺き候にして實にレントゲン (W. C. Röntgen) の X 線發見以來 17 年後に相當する。續いてブラッグ父子 (W. H. Bragg and W.L. Bragg) の結晶分析に關する超人的研究を初めとして 1913 年以來現在 (1932 年) に到る近々 20 年間に殆んど全ての固體元素並に千に垂んとする無機並に有機化合物の結晶構造が闡明せられた。特に從來化學的方法よりしては到底解決至難とせられし複雑なる珪酸鹽礦物類の結晶構造即ち原子配列の問題を明快に解決したる X 線分析法の功績は蓋し最も注目に價する。(W.L. Bragg; The Structure of Silicates)

X 線分析法 (X-Ray Analysis) は之を便宜上 (1) X 線透寫法 (X-Ray Radiography) (2) X 線元素分析 (X-Ray Spectral Analysis) (3) X 線結晶分析 (X-Ray Crystal Analysis) に分ち、X 線結晶分析法は更に之を其分析操作より (a) ラウエ法 (Laue's Method) (b) ブラッグ法 (Bragg's Method) (c) 粉末法 (Powder Method) に分類する。此内粉末法に依る X 線結晶分析は實驗試料として單一結晶 (Single Crystal) を要せず従て微小結晶體例へば普通の金屬或は粘土類の如きものの結晶分析には甚だ重要な方法にして又其操作も比較的簡單なれば吾々化學方面の業に携る者には好適である。故に此處には紙面の都合上主として粉末法に依る結晶分析法を述べ其他の方法に就ては極めて大要を簡單に記述するに止む。

I. X線の発生

先づX線に就て略述する必要がある、X線は波長大略 $0.1 \sim 200 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = \text{Angstrom Unit} = 1 \times 10^{-8} \text{ cm.}$) を有する電磁波にして原子内電子の移動に依る過剰エネルギーが電磁波として發散せるものである。即ち原子はラザフォード、ボーアの原子模型 (Rutherford-Bohr's Atom Model) に依れば原子の構造は陽核(Nucleus)の周圍に種々の軌道(Orbits)を有する電子が恰も太陽系に於ける各遊星の如く運行して居る。ボーアは是等軌道を圓と楕圓の組合せとし且立體的に考えたが此處には簡單の爲に第一圖の如く全て電子輪を圓で示し内部より順次之に K,L,M,N...等の名稱を與ふる事とする。勿論之

第一圖



等各軌道に屬する電子輪は一つではなく澤山あつて各元素に依り異なる。例へば水素はK軌道一個であるが Al は K.3 個、L.7 個、M.3 個よりなる。今此原子に外來の電子が衝突したとする、而して例へばK電子の一個を其軌道より原子の外周に移轉せしめたとすればK電子の空位は直に夫の外部の L,M,N...等の電子の孰れか一個に依り補はれて平衡を保つ、各軌道上にある電子の有するエネルギーは外周にあるもの程大であるから此電子の移轉に依りエネルギーの過剰を生ずる。此遊離エネルギーが電磁波となり原子外に發散せしものがX線でK電子の空位が補充せられた時に發するX線をK系列(K Series)と云ひ同様に L,M,...等のX線と呼び、又第一圖に示す如く各系列に屬するX線は

補充する電子の舊軌道の種類に依り $K\alpha, K\beta$ 等に區別して居る。而して原子に衝突する電子の速度が充分大となり又其數が或一定値以上となる時即ち外より加へる電壓が或一定以上になると各元素より發生するX線の波長は一定する。之即ち特性X線(Characteristic X-Ray)にして例へばモリブデンより發生する特性X線の波長は $K\alpha = 0.710 \text{ \AA}$, $K\beta = 0.633 \text{ \AA}$ にして之を發生する極限電壓は約 20,000 ボルトである。之に反し加へる電壓が低い場合は種々の波長の混じたるX線即ち白色X線(White X-Ray)を生ずる、恰も光學に於ける單色光に對する白色光に相當する。

II. X線の發生装置

X線を發生せしむる装置はX線を放射せしむる所謂X線管球(X-Ray Tube)と之に高電壓を與ふる爲の電源装置よりなる。X線管球は瓦斯管(Gas Tube)とクーリッジ管(Coolidge Tube)に分けられる。前者はレントゲンがX線を發見せし以來引續き使用せられ來りしもので其後多くの改良型があるが何れも管内に多少の瓦斯(0.01~0.001 m.m. Hg)を残留せしめ其電離に依り生ぜる陽イオンが高壓下に Al 陰極へ衝突して之より電子を發生せしめ之が所謂陰極線となり對陰極(Anti-Cathode or Target)に衝突してX線を發生せしむる。之に反しクーリッジ管はラヂオ用真空管の如く高度の真空下に白熱纖維を電流で加熱して電子を熱電子(Thermo-Electron)として發生せしめる、之は 1913 年クーリッジに依り考案せられた硝子製の管球である。X線管球は始め何れも硝子製のものが使用せられて來たが硝子製では種々の不便があるので近來は種々の型の金屬管球が用ひられて來た、例へばハ

ツチング(Hadding), ボードアン(Baudoin), シーラー(Shearer), デーグバーン(Siegbahn)の如きものがある。之等の金屬管球は何れも真空ポンプを以て適當の真空下に働かし、且對陰極として種々の金屬を取換へて使用出来る。又對陰極は高温度に加熱せられるから多くは水冷式となつて居る、故に兩極間を通る高壓電流も多くし得る。従つてX線寫眞の撮影の如きも極めて短時間に行ひ得る便がある。

之等のX線管球に依り發生せる特性X線を特に一次特性X線(Primary Characteristic X-Ray)と云ふ。之が物質に當れば其物質よりも亦特性X線即ち二次特性X線(Secondary Characteristic X-Ray)を發生する。二次特性X線は勿論其物質に特有のもので一次特性X線の波長には無關係である。

X線用電源として兩極間に與ふる高電壓は勿論使用する管球と目的に依り相違するが少なくとも5 K.V. より高きは100~300 K.V. を要し、兩極間の電流も普通のクーリッジ管に於ては5~10 ミリアンペアであるが或種金屬管球に於ては100 m.a. を流すものもある、クーリッジ管の纖維電壓は普通8—15 ボルトの低壓電源で普通3—5 アムペアを流す。之等高壓電源、低壓電源共何れも管球に適當する容量の變壓器と抵抗に依り管球の規定電壓、規定電流の下に使用して特性X線を發生せしめる。尙兩極に加ふる高電壓は直流であるから高壓整流管球のケネトロン(ケネトロン)の如きを用ひて整流する必要がある、尤もクーリッジ管及び或種金屬管球の内には自身整流作用をするものもある。

又X線管球より發生する一次特性X線中特に一種のX線のみを必要とする場合は適當の濾過板を使用して其他のX線を吸収せしめる。例へばMoより出る $K\alpha$, $K\beta$ 線の内 $K\beta$ は厚さ0.3 m.m. のジルコン板($ZrSiO_4$)に依り濾過し得る。

III. X線透寫法

X線透寫法はX線の發見直後より不透明體に對する透過性を利用してX線檢出法(Radioscopy)として主として臨床醫學方面に使用せられて來たが近來工學方面に於ても諸金屬の鑄造又は銲接其他金屬加工の技術上の研究に重要となつて來た。即ち之に依り金屬内部に存在する空洞、不均質を検出し得る。例へば鋼板の透寫能は約10 cm. の厚さに於て300 K.V. 5 m.a. にて約1時間又5 cm にては200 K.V. 5 m.a. に於て約一分位の露出にて其内の瓦斯囊や砂礫等を寫眞フィルム上に檢出し得る。一般に厚さ x の材料を通過してX線の強さが I_0 より I に減するとせば $x = KV \ln. \frac{I_0}{I}$ にて與へらる、 V は管球に加へられた電壓を示し K は物質に特有な恒數である、 I 及 I_0 は後に述ぶるブラッグ法にても測定し得る。而して物質に依りX線の強さの減少即ち吸収の割合は又X線の波長に關係し波長大なる程吸収率増加する。又特性X線の強さは原子内に於ける新舊軌道の接近せるもの程移動する電子の數多く其強さも強いから従つて $K\alpha$ 線は $K\beta$ 線よりも其強さが強く又新舊軌道の接近せるもの程遊離エネルギー量僅少なれば波長は短くなる、従つて例へば $K\alpha$ 線は $K\beta$ 線より波長小となる。

IV. X線元素分析

光學に於て各元素の輝線スペクトル線が元素分析に應用せられる如く各元素より發生する特性X線は元素に特有なるX線輝線スペクトルを與へ従つてX線スペクトルに依る元素分析が可能となる。

即ち物質より發散する特性スペクトルは物質中に存在する原子の種類に依りて定り原子外圍の状態例へば化學結合状態には無關係に一定の波長を示す。然るに普通の化學分析は物質中に存する原子の化學的性質の相違に依り分析し化學的性質は原子内に存在する外部電子の函數として與へられる。元素の原子番號は電子の數と其作用を決定し従つて原子の化學的性質を定むる、而して此外部電子の數が増加して 8 となる時には此元素は他の元素と化合物を作らざる安定なる元素となり従つて化學的性質は零と考えられる、故に此場合化學分析は無効となる。又多くの稀土類元素は原子番號が相違せるに係らず、外部電子數は類似し従つて化學的性質も殆んど同じく化學分析上甚だ困難を感じる。

次に光學的スペクトルは原子の化學的性質と同様に一般に甚だ複雑にして原子番號と簡單なる關係を有せず。之に反しX線スペクトルは各元素を通じて輝線の數も少なく相似の構造を有し互に相對應する特性X線に就ては例へば $K\alpha$ 線に就て言へばモズレー法則(Moseley's Law. $\sqrt{\gamma} = K(Z - k)$ $\gamma \dots X$ 線の波長に對應する振動數、 $Z \dots$ 原子番號、 $K \dots K$ Series のスペクトル、 $k \dots$ Constant.) の如きが成立し $K\alpha$ 線の波長が原子番號の増加するに従ひ極めて法則的に且精密に減少する、従つて元素の定性的又は定量的檢出が可能で新元素の發見等にも利用されて來た。

X線スペクトル分析は比較的簡單で物質のX線スペクトルを撮影し其波長及強度を測定し線がK又はL系列等の何れかに屬する事が判ればモズレー法則或は各元素の特性X線波長の表から元素分析が出来る、而して此際得られる感度は勿論装置並に物質の組成に依り異なるも一般に物質中に 0.001% を含有する元素を定量分析をし得て化學分析よりも精密である。

物質により一定する此特性X線は更に近年の研究に依れば精密には原子外圍の状態には無關係ではなくて原子の化合又は配位の状態に依り極めて僅少の差異を生ずる。故に此僅少の波長の差を測定して化學構造式決定上の重要な指針とし得る。

次に結晶構造の分析に入る前に結晶面の記號と結晶の構造に就て極めて大要を次に略記する必要がある。

V. 結晶の構造と結晶面の記號

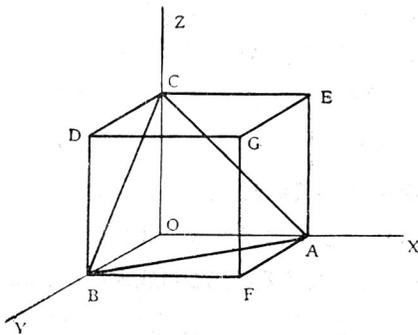
固體は之を結晶質個體(Crystalline Solid)と非晶質固體(Amorphous Solid)に分つ前者は固體内に於ける原子が一定の幾何學的配置に存在し後者は然らざるものを言ふ。従つて固體内に於ては分子も固定せられ居る故固體に於ては液體氣體と異り最早分子を考ふる必要はない。

結晶は原子の規則的配置より成る故空間に於ける點の幾何學的配置の研究は結晶構造の研究上甚だ重要となる。是は結晶學の理論に従つて解かれる。全ての結晶は結晶内部に對象にある面(Symmetry Plane). 對象軸(Symmetry Axis)又は對象の中心(Center of Symmetry)を考えて 6 個の結晶系に區別し之は 32 の結晶級或は點群(Class or Point Group)[例へばシェーンフリース(Schoenflies)が與へた記號は等軸晶系を(1) Tetartohedry (T)(2) Paramorphic hemihedry (T^h)(3) Hemimorphic hemihedry (T^d)(4) Enantimorphic hemihedry (O)(5) Holohedry (O^h)の各點群に分つ。正方晶系以下省略]と 230 の結晶群或は空間群(Crystal Group or Space group)[例へば等軸晶系の完面像晶族(Holohedry. O^h)には $O_h^1, O_h^2, O_h^3 \dots O_h^9, O_h^{10}$ の 10 の空間群がある。其他省略。]に區別せらる。而して結晶

の最小の單位を單位體 (Unit Cell) と呼び之は結晶の凡ゆる對象の性質を有する最小なるもので之が規則的に三次元方向に一定配列を以て反覆して生成せられしものが普通の結晶である。單位體は其内に規則的配列にある原子の數個乃至數十個を含み化學分子としても數個を包含する。單位體の隅點は空間格子 (Space Lattice) を形造る、單位體の隅にのみ原子の存在する空間格子を簡單空間格子 (Simple Space Lattice) と云ひ 6 個の結晶系に相當して 6 個の簡單格子があり其他單位體の中心に原子を有する格子即ち體心格子 (Body Centered Lattice) 及び面の中心に點を有するもの面心格子 (Face Centered Lattice) 等があり空間格子は全結晶系に於て 14 の空間格子に分ち得る。(例へば等軸晶系では其符號 $Ic, I'c, I'c'$; 正方晶系では $I'c(a), I'c(b), I'c(a)I'c(b)$ 等。)

三個の格子點 (Lattice Point) を通る平面を格子面 (Lattice Plane) と云ふが結晶體內に任意の面を考ふる時其面は第二圖に示す如く結晶軸 (例へば XYZ) を切り取る長さ即ち標軸 (Parameter) にて示さ

第二圖

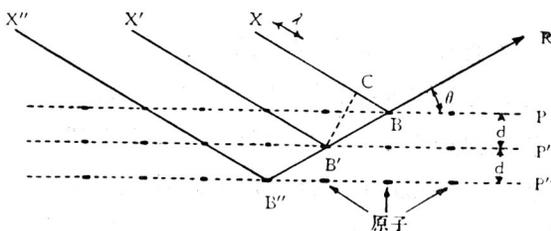


る。例へば同圖に於て任意の結晶中其軸の方向に坐標軸 XYZ を取り各軸に對する長さの單位を a, b, c とすれば或平面 ABC は $\frac{OA}{a} : \frac{OB}{b} : \frac{OC}{c}$ の比にて其傾きが決定される、此比を今 ra:sb:tc とすると之等 r,s,t なる係數に依り此面が表されるが又此逆數に比例する最小の整數を取り之を h:k:l とすれば此 h,k,l に依りても亦此面が決定される。之が結晶面のミラー記號又は指數 (Miller Index) にして例へば上圖に於ては a=b=c ならば AFG E 面は 100 面、BFGD 面は 010 面、ABC 面は 111 面と表す。

VI. ラウエ法に依る結晶分析

結晶の内部構造が原子の規則正しき配置に依ると云ふことは古くより考えられて來たが其實験的證查はラウエがラウエ斑點を得たるに依り解決せられた。ラウエ法は間隙を通過せる X 線を任意の小結晶に投射せしめるにある、其透過光線を寫眞乾板上に受くる時は結晶の種類に應じて規則正しく分散せる點寫眞を得る。ラウエ斑點を生ずる理由は恰も光線が廻折格子 (Diffraction Grating) を通過して廻折線を生ずる如く波長小なる X 線を廻折格子に相當せる結晶に投射せしむる時は同様に廻折に依り廻折點を生ず。ラウエ斑點の説明はブラック法則 (Bragg's Law) より直に理解される、即ち第三圖に示す如く結晶體內に原子を含む面 (Atomic Plane) p p' p'' を考え其距離を d とす、之に XB なる方向の X 線が當れば各原子より X 線の

第三圖



球狀波を發し其波竝の方面は可視光線の反射と同様に入射角 θ に等しき方向 BR に向ふ、又 p 面を通過した X'B' なる X 線も p' 面にて反射されて B'R に向ふ。X 線の波長を λ とし X より直接 B に達す

る路と X' より B' にて反射されて B に達する路との差(行差)は

$$X'B'B - XB = B'B - CB = d \sin \theta - B'B \cos 2\theta = d \sin \theta [1 - (1 - 2 \sin^2 \theta)] = 2d \sin \theta.$$

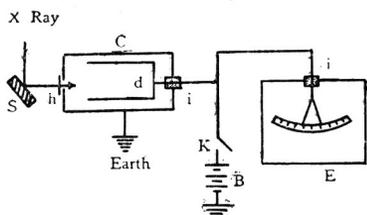
此差が λ の整数倍即ち $n\lambda = 2d \sin \theta$ なる時反射線 BR は助合つて強めらる。然らざる時は反射線の位相一致せず互に打消し合つて反射起らず、斯の如くしてラウエ斑點を生ずる。而して $n=1$ なる時の反射が一次反射、 $n=2$ の時は二次反射で其場合の $\sin \theta$ の値は 1:2 の比となるべきである。

ラウエ斑點を撮るには對陰極がタングステンの如き或範圍の澤山の波長を含んだ白色 X 線を用ひる。ラウエ斑點から其結晶内の原子配列を求むる事も出来るが計算は複雑であるから現在では撮影に時間を比較的要しない點と操依が簡單なるためとで定性的の研究に用ひられるのが普通である。故に此處には紙數の都合上省略するが若し必要の場合には Wyckoff 著、*The Structure of Crystals*, p. 109-148 を参照せられたい。

VII. ブラッグ法に依る結晶分析

1913 年ブラッグ (W.H. Bragg) は X 線が瓦斯をイオン化することを利用しイオン化の度を測り λ 射せる X 線の強さを計算して之より結晶分析を行つた。ブラッグの X 線スペクトロメーター (X-Ray Spectrometer) の説明圖は第四圖に示す、C は金屬の圓筒にしてイオン化室 (Ionization Chamber) と云

第四圖 Bragg's X-Ray Spectrometer.

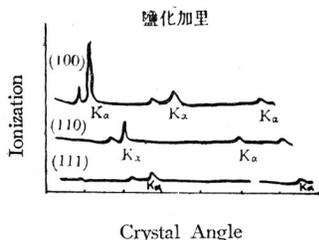


はれ其中に種々の瓦斯を稀薄にして入れて置く、i は絶縁物で針金 d を保つ、E は電流計例へば金箔檢電氣の如きもので K はスイッチ、B は 400 ボルト位の電池 (ラジオ用の B 電池の如き) である。先づ可成大なる單結晶 S をとり之を試料臺の上に置く、結晶面は臺に垂直とし臺の中心の垂直軸の周りに廻轉して廻轉角を計り得る。イオン化室も同様に廻轉し得て之には二次 X 線の入口 h が

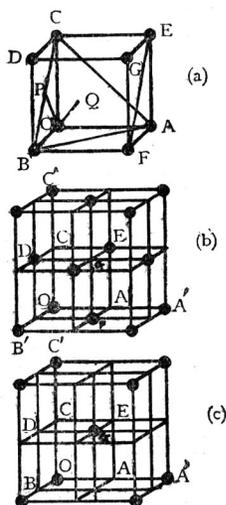
ある、h は薄い Al 箔の如き金屬膜を用ふ、初め K を閉ぢると金箔が開く次に K を開き h より結晶面で反射せる X 線を C に入れ其中の瓦斯をイオン化させると針金 d に滯電せる電氣は瓦斯イオンに依り地中に逃げ金箔の開きは漸次減少する、其速度を顯微鏡で測定してイオン化室に入り来る X 線即ち結晶面に依り反射された X 線の強さの曲線を求め得る。同様な事を結晶を廻轉して色々な結晶面に就て繰り返して反射 X 線の強さを決定して之より前述のブラッグの反射式 $n\lambda = 2d \sin \theta$ に依り反射次數を計算し得て結晶の原子配列を決定し得る。尙上式の示す如く食鹽の如き既知の格子常數の結晶を用ひて一次の反射角 θ を測定すれば X 線の波長を測定することも出来る。尙イオン化室の代りに寫眞乾板を直角に立て結晶を廻轉しても同一である。

次に此方法の一例として鹽化加里の結晶を X 線分析した一例を述べる。今バラヂウムより出る特性 X 線 $K\alpha$ を用ひて鹽化加里結晶の (100) 面に就ての反射角 θ を求めると第五圖に示す如く最も強き反射角として $5^\circ 23'$, $10^\circ 49'$, $16^\circ 21'$ を得る之等の正弦の値は $\sin 5^\circ 23'$; $\sin 10^\circ 49'$; $\sin 16^\circ 21' = 1:2:3$ となり夫々の反射が一次二次三次の反射角に相當するを知る。次に (100), (110), (111) 各面に就て $K\alpha$ の第一次の反射角を同様にし測定すると其値は $5^\circ 23'$, $7^\circ 37'$, $9^\circ 23'$ を得る。而して此場合ブラッ

第五圖



第六圖



式の $n=1$ ならば $\frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ となる。故に上の値及び $K\alpha = 0.587 \times 10^{-8} \text{cm.}$ を此式に入れて各面の $\frac{1}{d}$ を計算すると

$$\frac{1}{d(100)} : \frac{1}{d(110)} : \frac{1}{d(111)} = 0.938 : 1.326 : 1.630 = 1 : 1.413 :$$

$1.739 = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$ を得る。之は何を意味するか。一般に等軸晶系の空間格子は第五章に述べたる如く三種の空間格子型より誘導し得る。即ち第六圖 (a) に示す如き簡單空間立方格子

(b) 面心立方格子 (c) 體心立方格子にして (a) に於て立方體の一邊の長さを a とすれば (110) 面即ち BCEF 面への垂線 $OP = \frac{OD}{2} = \frac{a}{\sqrt{2}} = d$

(110) にして (111) 面即ち ABC 面への垂線 $OQ = \frac{OG}{3} = \frac{a}{\sqrt{3}} = d(111)$

となる、勿論 $d(100) = a$ なり、即ち $\frac{1}{d(100)} : \frac{1}{d(110)} : \frac{1}{d(111)} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$ となる。同様にして (b) 面心立方格子に於ては $\frac{1}{d(100)} : \frac{1}{d(110)} = 1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{3}}{2}$ (c) 體心立方格子に於ては

$\frac{1}{d(100)} : \frac{1}{d(110)} : \frac{1}{d(111)} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \sqrt{3}$ となる。故に前記鹽化加里結晶の場合には空間格子は (a) の簡單空間格子型に屬し第十三圖の如き原子配列となる。二種の小圓の内何れかが Cl 原子であれば

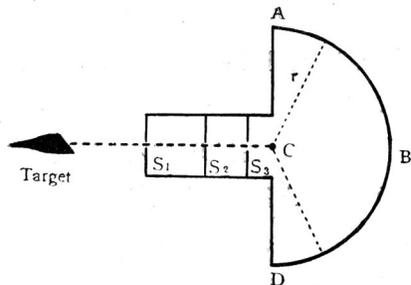
他は K 原子に相當する。

VIII. 粉末法に依る X 線結晶分析

此方法は 1915 年獨逸のデバイとシェラー (P. Debye u. P. Scherrer)

及同年米國のハル (A.W. Hull) に依り各獨立に發見せられた結晶分析法にして實驗試料として單結晶を要せず粉末を使用するものなれば一般的の X 線結晶分析に應用し得る。大體の説明圖は第七圖に示

第七圖 粉末法説明圖

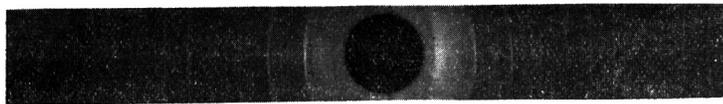


す如く分析せんとする結晶粉末は豫め瑪瑙乳鉢にて充分粉末 (200 メッシュ以下) に爲し之を圓筒形 X 線用カメラ取枠 ABD の中心 C の位置に直径約 0.1~0.3 m.m. 位の硝子棒にコロヂオン膜又は糊にて徑 0.2~1 m.m. の一様の圓筒狀に附着せしめて置く。對陰極より發せられたる特性 X 線束は幅 0.1~1 m.m. のスリット S_1 及び S_2, S_3 を通過して粉末試料を照射して粉末結晶中にある有力なる結晶面例へば (100)(110)(111) の如き面

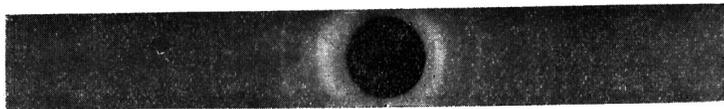
に依り反射せられて夫等第二次 X 線は取枠 ABD の圓筒にあるフィルムに特有の同心圓的のスペクトル線を投射する之を後に現象すれば宜しい。其一例として第八圖に著者が撮影した食鹽並に酸性白土の粉末結晶 X 線寫眞を掲げる。之等は銅の對陰極を有するクーリッジ管を使用し管球と試料との距離約 8.5 cm. で實測電壓 15 K.V. 高壓電流 20~25 ミリアムペヤにて約 4~6 時間の露出時間で撮影せ

第八圖 X線廻折寫眞2枚(原板)

(a) 食鹽の粉末結晶X線廻折寫眞

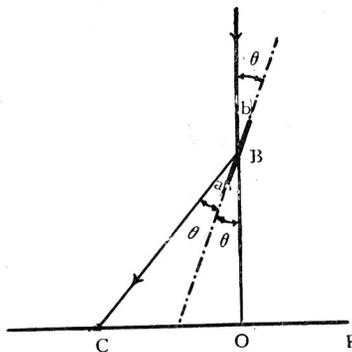


(b) 酸性白土のX線廻折寫眞



しものである。粉末法に依り得られるX線寫眞が多數の同心圓より成る事の説明が次の第九圖に依り直に理解される。即ち圖に於てZOなる特性X線を粉末結晶に当たると小結晶中にある多くの原

第九圖 Z

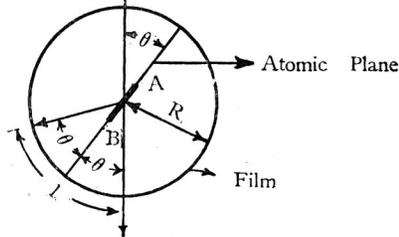


子を含んだ有力なる原子面(Atomic Plane)例へば ab にて反射される、而して二次X線 ab としてフィルム又は乾板 PC 中のC點に印像する。結晶は單一結晶でなく無数の小結晶の集合であるから原子面 ab と云ふ面は無数にある故試料を出たX線はOZを軸としOCを半径とする圓錐筒の形狀で進行してOCを半径とする圓をフィルム上に結像する。結晶中に原子を含む面は種々考えられるから得られる廻折像は結局Oを中心とする多數の同心圓である。而して若しフィルムの幅を狭くすれば同心圓の一部分だけが寫される事になるから第八圖の如く左右一對の廻折線になる。

次に粉末法で撮影したX線寫眞から結晶分析する一般の方法を述べる。簡單の爲に實例として第八圖に示せる食鹽の粉末スペクトル寫眞にて説明する。此寫眞は銅の對陰極から出た $K\alpha=1.549\text{\AA}$ 及 $K\beta=1.402\text{\AA}$ の二種の波長の特性X線を以て照射して得たものである。而して之等左右一對のX線スペクトル線が結晶中の如何なる面から反射して來たかを求むるには先づ反射角 θ を知る事を要する。然るに反射角 θ は第一〇圖に示す如くカメラ取枠の半径R(フィルムの半径R)及び各スペクトル線と中心との距離 l から $\frac{2\theta}{2\pi R} = \frac{360}{2\pi R}$ に依りて求められる。實際にはスペクトル線の太さは試料の直

X-Ray

第十圖



徑に依り影響される故實際のスペクトル線の位置を求むるには實測せし l の値に或補正を行はねばならない、此補正式として種々の式があるがハッチング式[A. Hadding; Cent. Min. 1921, 631, 高根氏; 岩石鑛物鑛床學雜誌, 昭6, p. 15] が普通用ひられて居る、即ち $2l_{corr} = 2l - \rho' [1 \pm \sin(90^\circ - 2\theta)]$ 、但し $2l_{corr}$ は補正後の左右對稱する兩線間の距離、 $2l$ は同實測値(各スペクトル線の中心)、 ρ' は試料の直徑、 θ は $2l$ に補正せずして求

めたる廻折角である、此式にて補正して求めたる l_{corr} の値より補正したる廻折角 θ' を求め之より $\sin\theta'$ 及 $\sin^2\theta'$ を計算する。而して食鹽は偏光顯微鏡其他から其結晶系が等軸晶系に屬せる事が豫め判つて居る。等軸晶系に於ては hkl なる面指數を與ふる平行面間の距離は

$$\text{等軸晶系} ; d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

に依りて與へらる、 a_0 は單位體の一邊の長さである。上式とブラッグ式より

$$\text{等軸晶系} ; n\lambda = \frac{2a_0 \sin\theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

上記の二式は結晶系に依り夫々異なる。上式より等軸晶系に於ては

$$\text{等軸晶} ; a_0^2 = \frac{n^2 \lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4 \sin^2 \theta}$$

上式に於て λ は同じ特性X線を使用せる故同一にして a_0^2 は單位體の一邊の長さの平方にして之又或一定の値を有す可き筈なり。h,k,l,n は必ず 0,1,2,3, 等の正整数の未知數なり。上式の n,h,k,l に種々の整数(0,1,2,3 等)を代入して最も恒數を示す a_0^2 の値は求むる結晶の單位體の平方値にして其時の n,h,k,l の値が各反射を與ふる面の面指數である。

或は等軸晶系に於ては $\sin^2 \theta = n^2 \lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2) / 4a_0^2$ となれば各廻折角の $\sin^2 \theta$ の比を求め其比を最小の正整数とせる場合の値より n,h,k,l を求め得る。今實例に依りて説明する。前記食鹽の粉末結晶のX線廻折線寫眞に於て實測の結果次の數値が得られた。

第一表 食鹽の粉末結晶X線分析表(著者實測値)
(Exp. 200. NaCl)

スペクトル線の番號(中心ヨリ命名)	強さ	中心よりの距離 / mm.	廻折角 θ	中心よりの距離 (補正) / corr. m.m.	同廻折角 (補正) θ'	$\sin \theta'$	$\sin^2 \theta'$	d/n (K α)	d/n (K β)	Indices hkl(n)	a_0^2 (Å ²)
1	(1)V.W	15.2	14°28'	14.98	14°14'	0.2458	0.06042	3.115	2.851	111(α)	29.786
2	(4) W	16.2	15 24	15.98	15 11	0.2619	0.06859	2.957	2.957	100(2)(β)	23.633
3	- V.W	16.8	15 53	16.58	15 45	0.2714	0.07366	2.853	2.332	—	—
4	(10)V.S	17.0	16 9	16.78	15 56	0.2755	0.07590	2.810	2.543	100(2)(α)	31.615
5	- V.W	18.3	17 20	18.09	17 11	0.2954	0.08762	2.621	2 373	—	—
6	- W	20.0	19 0	19.79	18 43	0.3222	0.1033	2.403	2.175	112(β)	29.06
7	(3) S	21.8	20 43	21.59	20 31	0.3504	0.1225	2.210	2.000	110(2)(β)	32.091
8	-V.W	23.4	22 14	23.20	22 2	0.3751	0.1407	2.064	1.863	130(β)	34.98
9	(9)V.S	24.4	23 11	24.20	22 59	0.3903	0.1521	1.984	1.795	110(2)(α)	31.552
10	(1) W	26.2	24 47	26.06	24 45	0.4186	0.1752	1.852	1.674	221(α)	30.816
11	(1) W	27.0	25 39	26.31	25 28	0.4299	0.1848	1.801	1.635	111(2)(β)	31.952
12	(1) W	28.8	27 22	28.52	27 10	0.4565	0.2084	1.696	1.535	311(α)	31.664
13	(4) S	30.2	28 41	30.02	28 31	0.4775	0.2280	1.621	1.467	111(2)(α)	31.573
14	(1) W	31.2	29 33	31.02	29 28	0.4919	0.2422	1.574	1.425	100(4)(β)	32.489
15	- W	32.6	30 58	32.43	30 48	0.5120	0.2621	1.512	1.369	223(β)	31.872
16	-V.W	33.9	32 12	33.74	32 3	0.5311	0.2820	1.453	1.319	—	—
17	(3) S	35.5	32 43	35.33	33 31	0.5529	0.3057	1.400	1.267	100(4)(α)	31.398
18	(1)V.W	38.2	36 17	38.05	36 18	0.5920	0.3505	1.308	1.184	331(α)	32.519
19	V.W	39.8	37 49	39.65	37 40	0.6110	0.3733	1.267	1.147	—	—
20	(7) V.S	40.2	38 11	40.05	33 2	0.6163	0.3799	1.256	1.137	210(2)(α)	31.58
21	V.W	42.5	40 22	42.37	40 15	0.6461	0.4200	1.198	1.084	—	—
22	(6) V.S	44.8	42 34	44.67	42 30	0.6789	0.4505	1.140	1.032	211(2)(α)	31.976

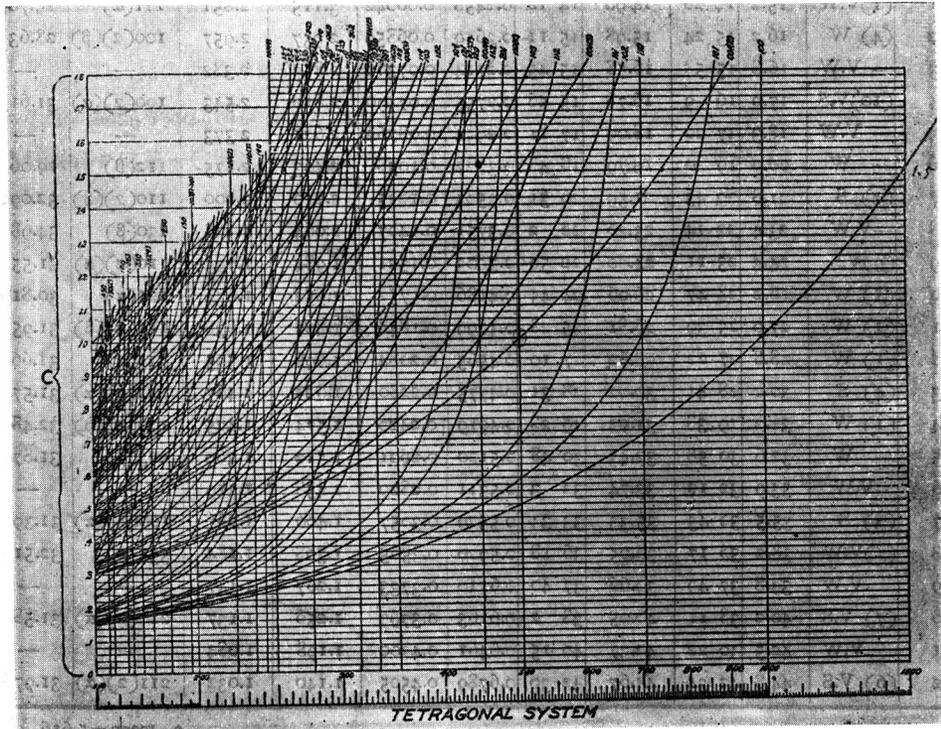
a_0 mean = 5.616 Å

上表の第一列のスペクトル線の番號は中心に近きものより數へて假りに番號を附したるもので、第二列の強さはスペクトル線の見掛けの強さ或は黒さを肉眼にて觀察したるものにして弧内は最強のものを10として示す、又 V.S. (Very Strong) S. (Strong) W. (Weak) V.W. (Very Weak) の意味である。第三列は前述の如くして求めたる廻折線の中心よりの距離である。(コムパレーター上に測定する)。但し此場合のフィルム直徑は 60,30 m.m. にして試料の直徑は 0,24 m.m. であつた。何れもキャリパー (Vernier Caliper) で測定した數値である。第十二何の a_0^2 の値は前述の如くして求めた單位體の一邊の長さの平方値で之等 a_0^2 なる恒數の平均値より a_0 として 5,62 Å を得。即ち此場合の食鹽單位體の一邊の長さにして格子常數 (Lattice Constant) である。此恒數を與ふる反射次數 n 及面指數 hkl の値は第十一列に示す通りである。即ち第十一列は各スペクトル線を生ずる結晶體中の原子面である。

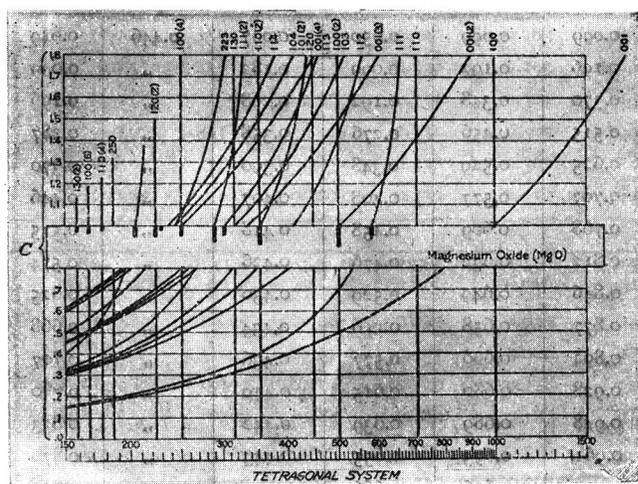
IX. 粉末結晶法の圖式決定法

以上の如くにして等軸晶系の結晶に於ては實驗的に得られた廻折角 θ より $\sin^2\theta$ の値を求めて之より多くの計算を繰返して格子常數、面指數等を求めらるるが結晶系が複雑になりて正方晶系 (Tetragonal System) 六方晶系 (Hexagonal System) となると未知數としては更に軸率 C (水平軸に對する垂直軸の比、Axial Ratio) が入り來る故數式的に之を求むる事は更に厄介となる。故にハル (A. W. Hull and W.P. Davey; —Determination of Crystal Structure by Graphical Method, Physical Review 1921. 17. p. 549~570) は簡單に圖式法に依り直ちに結晶系、面指數、軸率を決定する方法を考案し

第一一圖



第一二圖



た、其方法は實測したる廻折線より廻折角 θ を求め之をブラッグ式 $\frac{hkl}{n} = \frac{\lambda}{2\sin\theta/n}$ に代入して d_{hkl}/n の値を求め其對數値を取りて之を第一二圖に示す如く小紙片上に畫きて之を第一一圖の正方晶系の曲線上に求めて第一二圖に示す如く各 d_{hkl}/n の値の最も一致する所を曲線上に求むる。其時に得られた軸率 C 及 n, h, k, l が結晶の求むる面指數である。而して等軸晶系に於ては $C=1$ なれば正方

晶系の曲線圖中の軸率 1 の横線上に左右にのみむらして面指數を求められ極めて簡單である。結晶系が正方晶系か六方晶系かに屬する場合には得られた $\log \frac{d_{hkl}}{n}$ の値を小紙片上に畫きて夫々の曲線平面上を探して結晶系、軸率、面指數、反射次數を同時に求め得る。但し結晶系が更に複雑になりて單斜晶系、斜方晶系、三斜晶系となると未知數は更に増加して圖式法に依りては到底求め難くなり、數式的に計算を繰返して結晶系を解く外はなくなる。而して之等の結晶系の場合には單に粉末法にのみよりては到底完全な結晶分析は出來難い。其場合には前のプラグ法又はラウエ法等の助けをかりねばならない。然し等軸晶系、正方晶系、六方晶系の場合には此圖式法により極めて簡単に結晶系を解き得る。尙是等曲線圖は前記ハルの報告中に掲載しある圖面に依りても求められるが圖面が小さく又軸率の範圍も狭く夫等圖面上から求むるのは不便であるから著者は各晶系に就て各軸率に對する種々の d_{hkl} の値をを一々計算したから之を一括して次に掲げる。之等數字を半對數大方眼紙 (Semi-logarithm Section paper) 上に軸率を縦軸にとり d_{hkl} を横軸上の對數尺度上にとりて畫けば第一一圖の如き各晶系に對する曲線圖を得る。又各晶系に於て面心格子體心格子、其他の空間格子に對しても同様に計算して曲線圖を作り得る。

第二表 軸率と d_{hkl} の關係(等軸晶系、正方晶系、六方晶系)

(1) 等軸晶系 ($a:b:c=1:1:1$) $d_{hkl} = \frac{a_0}{n\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$. ($a_0=1, n=1$)

hkl	100	010	001	110	101	011	111
d_{hkl}	1.000	1.000	1.000	0.707	0.707	0.707	0.577

尚面指數高き面の値は次の正方晶系の $C=1.0$ に示す。

(2) 正方晶系 ($a:b:c=1:1:C$) $d_{hkl} = \frac{a_0}{n\sqrt{h^2+k^2+(l/c)^2}}$. ($a_0=1, n=1$)

(反射次數、 n の高き面指數間の距離は下表の値を n にて除せば與へらる)。

C \ hkl	100 010}	001	110	101 011}	111	112	121 211}	120 210}	102 012}
0.1	1	0.1	0.707	0.099	0.099	0.050	0.097	0.446	0.049
0.2	"	0.2	"	0.196	0.192	0.099	0.182	"	0.099
0.4	"	0.4	"	0.370	0.348	0.192	0.298	"	0.196
0.6	"	0.6	"	0.515	0.456	0.276	0.358	"	0.287
0.8	"	0.8	"	0.625	0.529	0.348	0.390	"	0.370
*1.0	"	1.0	"	0.707	0.577	0.408	0.407	"	0.446
1.2	"	1.2	"	0.768	0.609	0.458	0.418	"	0.515
1.4	"	1.4	"	0.812	0.632	0.476	0.426	"	0.574
1.6	"	1.6	"	0.846	0.649	0.529	0.430	"	0.625
1.8	"	1.8	"	0.877	0.658	0.556	0.434	"	0.668
2.0	"	2.0	"	0.894	0.666	0.577	0.436	"	0.707
2.5	"	2.5	"	0.928	0.680	0.615	0.440	"	0.780
3.0	"	3.0	"	0.948	0.689	0.639	0.442	"	0.833
3.5	"	3.5	"	0.961	0.693	0.655	0.443	"	0.870
4.0	"	4.0	"	0.970	0.696	0.666	0.444	"	0.894
5.0	"	5.0	"	0.980	0.700	0.687	0.445	"	0.928

C \ hkl	201 021}	221	122 212}	200 020}	002	202 022}	220	222	131 311}
0.1	0.098	0.096	0.049	0.500	0.050	0.049	0.353	0.049	0.095
0.2	0.185	0.174	0.097	"	0.100	0.098	"	0.096	0.169
0.4	0.312	0.264	0.182	"	0.200	0.185	"	0.174	0.248
0.6	0.384	0.304	0.249	"	0.300	0.257	"	0.228	0.279
0.8	0.424	0.323	0.298	"	0.400	0.312	"	0.264	0.294
*1.0	0.447	0.333	0.333	"	0.500	0.353	"	0.288	0.301
1.2	0.461	0.339	0.358	"	0.600	0.384	"	0.304	0.305
1.4	0.471	0.342	0.369	"	0.700	0.407	"	0.315	0.308
1.6	0.477	0.345	0.390	"	0.800	0.424	"	0.323	0.310
1.8	0.481	0.346	0.400	"	0.900	0.437	"	0.329	0.311
2.0	0.485	0.348	0.408	"	1.000	0.447	"	0.333	0.312
2.5	0.490	0.350	0.421	"	1.250	0.464	"	0.340	0.313
3.0	0.493	0.351	0.428	"	1.500	0.474	"	0.344	0.314
3.5	0.495	0.352	0.433	"	1.750	0.480	"	0.346	0.315
4.0	0.496	0.353	0.436	"	2.000	0.484	"	0.348	0.315
5.0	0.497	0.353	0.440	"	2.500	0.490	"	0.350	0.316

C \ hkl	113	103 013}	310 130}	301 031}	313 133}	331	223	322 232}	203 023}
0.1	0.033	0.033	0.300	0.095	0.033	0.092	0.033	0.049	0.033
0.2	0.066	0.066	"	0.171	0.065	0.152	0.066	0.094	0.066
0.4	0.131	0.132	"	0.256	0.122	0.203	0.125	0.162	0.129
0.6	0.192	0.196	"	0.291	0.168	0.224	0.174	0.204	0.186
0.8	0.245	0.257	"	0.307	0.202	0.226	0.210	0.228	0.232
*1.0	0.301	0.316	"	0.316	0.229	0.229	0.243	0.243	0.277
1.2	0.348	0.371	"	0.321	0.248	0.231	0.264	0.252	0.313
1.4	0.389	0.423	"	0.324	0.261	0.232	0.282	0.258	0.341

1.6	0.425	0.469	..	0.326	0.232	0.233	0.295	0.262	0.365
1.8	0.457	0.515	..	0.327	0.281	0.234	0.305	0.265	0.384
2.0	0.485	0.554	..	0.328	0.285	0.234	0.312	0.267	0.400
2.5	0.539	0.640	..	0.330	0.295	0.234	0.326	0.271	0.429
3.0	0.580	0.707	..	0.331	0.301	0.235	0.333	0.273	0.447
3.5	0.603	0.753	..	0.331	0.305	0.235	0.338	0.274	0.459
4.0	0.623	0.800	..	0.332	0.307	0.235	0.342	0.275	0.468
5.0	0.651	0.857	0.300	0.333	0.310	0.235	0.346	0.276	0.479

C \ hkl	230 320}	302 032}	332	233 323}	123 213}	132 312}	231 321}	003	300 030}
0.1	0.277	0.049	0.049	0.033	0.033	0.049	0.094	0.033	0.333
0.2	..	0.096	0.092	0.065	0.066	0.095	0.162	0.067	..
0.4	..	0.172	0.153	0.120	0.128	0.169	0.228	0.133	..
0.6	..	0.229	0.185	0.162	0.183	0.218	0.252	0.200	..
0.8	..	0.250	0.203	0.190	0.226	0.248	0.262	0.262	..
*1.0	..	0.277	0.213	0.213	0.267	0.267	0.267	0.333	..
1.2	..	0.292	0.219	0.228	0.298	0.280	0.270	0.400	..
1.4	..	0.301	0.223	0.238	0.323	0.288	0.272	0.467	..
1.6	..	0.308	0.226	0.249	0.343	0.294	0.273	0.533	..
1.8	..	0.313	0.228	0.252	0.359	0.298	0.274	0.601	..
2.0	..	0.316	0.229	0.256	0.371	0.302	0.275	0.667	..
2.5	..	0.322	0.230	0.263	0.394	0.307	0.276	0.833	..
3.0	..	0.326	0.233	0.267	0.408	0.310	0.276	1.000	..
3.5	..	0.327	0.234	0.270	0.417	0.311	0.276	1.157	..
4.0	..	0.329	0.234	0.272	0.424	0.312	0.277	1.333	..
5.0	..	0.330	0.235	0.274	0.432	0.315	0.277	1.667	..

C \ hkl	330	303 033}	333	C \ kkl	330	303 033}	333
0.1	0.236	0.033	0.033	1.6	..	0.283	0.216
0.2	..	0.055	0.063	1.8	..	0.291	0.219
0.4	..	0.124	0.116	2.0	..	0.298	0.222
0.6	..	0.172	0.153	2.5	..	0.310	0.227
0.8	..	0.206	0.175	3.0	..	0.316	0.229
*1.0	..	0.236	0.193	3.5	..	0.320	0.231
1.	..	0.257	0.203	4.0	..	0.323	0.232
1.4	..	0.271	0.210	5.0	..	0.327	0.233

*印は等軸晶系各面指數の d_{hkl} の値を示す事になる。

(3) 六方晶系 (a) 六方體 (Hexagonal Unit). ($a : b : c = 1 : 1 : c$)

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + (l/c)^2}} \quad (a_0=1, n=1.)$$

($n=2$ 以上の各 d_{hkl} は下表の値を n にて除して得る)。

C \ hkl	010 100}	001	110	101 011}	111	120 210}	112	102 012}	201 021}
0.2	0.866	0.2	0.500	0.195	0.186	0.327	0.098	0.099	0.182

0.4	"	0.4	"	0.363	0.312	"	0.186	0.195	0.293
0.6	"	0.6	"	0.493	0.384	"	0.257	0.283	0.351
0.8	"	0.8	"	0.588	0.424	"	0.312	0.363	0.381
1.0	"	1.0	"	0.655	0.447	"	0.354	0.433	0.397
1.2	"	1.2	"	0.702	0.462	"	0.384	0.493	0.407
1.4	"	1.4	"	0.737	0.471	"	0.407	0.544	0.414
1.6	"	1.6	"	0.762	0.477	"	0.424	0.588	0.418
1.8	"	1.8	"	0.780	0.482	"	0.437	0.624	0.421
2.0	"	2.0	"	0.795	0.485	"	0.447	0.655	0.423
2.2	"	2.2	"	0.806	0.488	"	0.455	0.680	0.424
2.5	"	2.5	"	0.818	0.490	"	0.464	0.712	0.427
3.0	"	3.0	"	0.832	0.493	"	0.474	0.750	0.429
3.5	"	3.5	"	0.841	0.495	"	0.481	0.776	0.430
4.0	"	4.0	"	0.846	0.496	"	0.485	0.795	0.431
4.5	"	4.5	"	0.850	0.497	"	0.488	0.808	0.431
5.0	"	5.0	"	0.853	0.498	"	0.490	0.818	0.431

C \ hkl	221	211 121	122 212	301 031	310 130	103 013	113	331	131 311
0.2	0.156	0.171	0.096	0.164	0.240	0.066	0.066	0.128	0.154
0.4	0.212	0.253	0.171	0.234	"	0.132	0.129	0.154	0.206
0.6	0.231	0.287	0.221	0.260	"	0.195	0.186	0.161	0.223
0.8	0.239	0.303	0.253	0.272	"	0.255	0.235	0.163	0.230
1.0	0.243	0.311	0.274	0.277	"	0.311	0.277	0.164	0.234
1.2	0.245	0.316	0.287	0.281	"	0.363	0.312	0.165	0.236
1.4	0.246	0.319	0.297	0.283	"	0.411	0.342	0.165	0.237
1.6	0.247	0.321	0.303	0.284	"	0.454	0.365	0.166	0.238
1.8	0.248	0.322	0.308	0.285	"	0.493	0.384	0.166	0.238
2.0	0.248	0.323	0.311	0.286	"	0.528	0.400	0.166	0.239
2.2	0.248	0.324	0.314	0.286	"	0.560	0.413	0.166	0.239
2.5	0.249	0.325	0.317	0.287	"	0.600	0.429	0.166	0.239
3.0	0.249	0.325	0.320	0.287	"	0.655	0.447	0.166	0.239
3.5	0.249	0.326	0.322	0.288	"	0.695	0.460	0.166	0.240
4.0	0.250	0.326	0.323	0.288	"	0.726	0.468	0.167	0.240
4.5	0.250	0.326	0.324	0.288	"	0.750	0.474	0.167	0.240
5.0	0.250	0.327	0.325	0.288	"	0.768	0.479	0.167	0.240

C \ hkl	313 131	123 213	321 231	132 312	104 014	114
0.2	0.064	0.065	0.141	0.092	0.050	0.050
0.4	0.117	0.123	0.181	0.154	0.099	0.098
0.6	0.154	0.171	0.189	0.188	0.148	0.144
0.8	0.178	0.207	0.193	0.206	0.195	0.186
1.0	0.195	0.234	0.195	0.216	0.240	0.224
1.2	0.206	0.253	0.196	0.223	0.283	0.257
1.4	0.214	0.268	0.197	0.227	0.325	0.287
1.6	0.219	0.279	0.197	0.230	0.363	0.312
1.8	0.223	0.287	0.197	0.232	0.399	0.334

2.0	0.226	0.294	0.198	0.234	0.433	0.354
2.2	0.228	0.299	0.198	0.235	0.464	0.370
2.5	0.231	0.305	0.198	0.236	0.507	0.390
3.0	0.234	0.311	0.198	0.237		
3.5	0.235	0.315	0.198	0.238		
4.0	0.236	0.318	0.198	0.238		
4.5	0.237	0.320	0.198	0.239		
5.0	0.238	0.321	0.199	0.239		

尙六方晶系は普通四本軸にて結晶軸を示すが上表より計算して容易に四本軸のブラヴェー指數 (Bravais's Indices) を求め得る。

前章の食鹽の粉末結晶分析表中第九及第一〇列 ($K\alpha$ 線及 $K\beta$ 線に對する) 中の d_{hkl}/n は上述の如くして求めた値で之の對數を小紙片上に畫きて第一二圖 (此圖は MgO の例であるが) の如くして求めた結果は又第一一列に示す面指數及反射次數と同一である。

結晶系が斜方晶系以上となると各面指數を與へる平行面間の距離は次の如くになり、次の數式より何回も繰返して結晶系を解く。數式的の解法は C. Runge; —Physikal. Z. 18, 509, 1917) を参照せられたい。

(3) 六方晶系 (Hexagonal System)

(b) 菱形體 (Rhombohedral Unit)

$$a : b : c = 1 : 1 : 1, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

$$d_{hkl} = \frac{a_0 \sqrt{1 + 2\cos^3\alpha - 3\cos^2\alpha}}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}}$$

$$n\lambda = \frac{2a_0 \sqrt{1 + 2\cos^3\alpha - 3\cos^2\alpha} \cdot \sin\theta n}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}}$$

(4) 斜方晶系 (Orthorhombic System)

$$a : b : c = a : b : c \text{ and } \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$d_{hkl} = \frac{c_0}{\sqrt{(h/a)^2 + (k/b)^2 + l^2}}$$

$$n\lambda = \frac{2c_0 \sin\theta n}{\sqrt{(h/a)^2 + (k/b)^2 + l^2}}$$

(5) 單斜晶系 (Monoclinic System)

$$a : b : c = a : b : 1 \text{ and } \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$$

$$d_{hkl} = \frac{c_0}{\sqrt{(h \cdot a)^2 + (k/b)^2 - \frac{2hk}{ab} \cos \gamma + l^2 \sin^2 \gamma}}$$

(6) 三斜晶系 (Triclinic System)

$$a : b : c = a : 1 : c \text{ and } \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{2hk \cos \alpha}{2ab} + \frac{2hl \cos \beta}{2ac} + \frac{2kl \cos \gamma}{2bc}}}$$

X. 結晶構造の決定法

以上の如くして供試結晶の結晶系、格子常数が求められたとして次に之より結晶體中に各原子が如何なる配列を以て存在して居るか即ち結晶構造解決の問題が起る。簡單の爲め例を再び前述食鹽の結晶に取る、食鹽は密度(比重) 2.17 にして分子量は 58.5 である。而して一般に一の空間格子(Space Lattice) に於て ρ を比重とし M を分子量とし單位體中に存在する分子数を n とする時は

$$\rho V = n \times M \times 1.65 \times 10^{-24}$$

上式の $1.65 \times 10^{-24}g$. は水素原子の質量にして V は各單位體の容積で等軸晶系は $V = a_0^3$ なるが正方晶系は $V = a_0^2 C_0$ 、六方晶系の内六方體は $V = a_0^2 C_0 \sin 60^\circ$ 、菱體は $V = a_0^3 \sin^2 \alpha \sin \alpha$ にして $\sin \frac{\delta'}{2} = \sin \frac{1}{2} a / \sin \alpha$ (斜方晶系 $V = a_0 b_0 c_0$ 、單斜晶系 $V = a_0 b_0 c_0 \sin \gamma$ 、三斜晶系 $V = a_0 b_0 c_0 \sin \beta$ 、

$\sin \gamma \cdot \sin \delta; \sin \frac{\delta}{2} = \sqrt{\frac{\sin \left(\frac{\alpha - \beta + \gamma}{2} \right) \sin \left(\frac{\alpha + \beta - \gamma}{2} \right)}{\sin \beta \sin \gamma}}$) に依り與へらる。而して食鹽の場合には單位體の容積は $(5.62)^3 \text{ \AA}^3$ にして此單位體中にある分子数は $n = 2.17 \times (5.62)^3 / 58.5 \times 1.65 = 3.99 \approx 4$ となり單位體中に 4 分子の NaCl を含むことが判る。即ち 5.62 \AA の立方體の中に 4 個の Na 原子と 4 個の Cl 原子が存在することになる。然らば之等の各原子が此單位體中の如何なる位置に配列して居るか即ち各原子を點 (point) と考へたる場合各點の點群(Point Group) は如何、又空間配列乃至空間群(Space Group or Crystal Group) 如何と云ふ問題に到達する。然るに NaCl の場合 4 個の Na 原子及 4 個の Cl 原子は空間に於て 4 個づつ夫々等しい勢力の位置即ち等價點位置 (Equivalent Positions) にあると考へられるから空間群の表から (Wyckoff-The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Group, 1930, p. 177.) 其場合の空間群は等軸晶系 (T_h) の完面像級 (Holoehedry Class) の空間群 O_h^1 か O_h^2 (Schönflies が各空間群に與へた記號) に屬することが判る。而して其點位置は空間群の表から (同書 P. 103.)

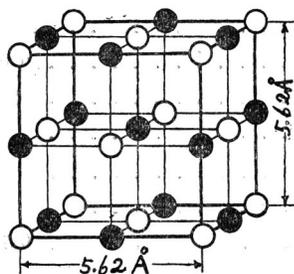
$$(4b) \quad 0,0,0 \cdot \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \cdot \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \cdot 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$(4c) \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}, 0, 0 \cdot 0, \frac{1}{2}, 0 \cdot 0, 0, \frac{1}{2}$$

即ち之を圖示すると第一三圖の如き位置に各原子が存在する事が判る。圖の黒圓を Na 原子とすれば白圓は Cl 原子となり丁度 $(5.62)^3 \text{ \AA}^3$ 中に 4 個の NaCl 分子が存在し單位體の一邊の長さは 5.62 \AA と云ふ事になる。Na 原子又は Cl 原子だけを基として考へれば面心立方格子である。

以上は結晶分析法の極めて簡單なる場合の話である。結晶形が複雑になり化學原子數が増加する程其解決は益々困難となる。而も撓まざる努力と忍耐は到底到達不可能と迄考へられし高峯に存在する複雑極りなき物質構造開明の鍵ともなり全ての物質の原子構造が解決せらるるの日も亦遠から

第一三圖 食鹽の原子配列



るものと考えられる。

尙食鹽以外 2~3 礦物の X 線分析は掲載の豫定なりしも紙面の都合上省略する。酸性白土中の結晶礦物の X 線分析の詳細は工業化學雜誌、酸性白土の物理化學的性質、(第六報)酸性白土の X 線研究(第一報、昭 6. p. 680~698. 第二報、昭 7. p. 1218) に掲載して置いた。

結晶分析の詳細は次の参考書に據られ度し。但し○印は當教室所蔵のものなり。尙此外 X 線分析の報文は各國物理、化學の研究雜誌に殆んど毎號 1~2 の報文が掲載され居る程の盛況にある。

(△印は邦語出版書籍)

Books of Reference.

- Adams, J.** Transmission of Röntgen-Rays through Metallic Sheets 1907
- Astury and Yardley.** Tabulated Data for the Examination of the 230
Space Groups by Homogeneous X-rays 1924
- Barker, T. V.** The Study of Crystals 1930
" " " Systematic Crystallography 1930
- Becker, K.** Die Röntgenstrahlen als Hilfsmittel für die chemische Forschung 1924
" " Metallröntgenröhren 1925
- Berthold, R.** Grundlagen der technischen Röntgendurchstrahlung 1930
- Bohr, N.** The Theory of Spectra & Atomic Constitution 1924
- Born, M.** Dynamik der Kristallgitter 1915
" " Probleme der Atomdynamik 1926
- Bowes, K. P.** X-Rays Apparatus its Arrangement and Use 1927
- ◎ **Bragg, W. H. and W. L.** X-Rays and Crystal Structure. (5. Ed.) 1925
" **W. H.** Concerning the Nature of Things 1925
" **W. L.** Die Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen 1928
- " **W. H.** An Introduction to the Crystal Analysis 1928
- ◎ " **W. L.** The Structure of Silicates 1932
- Briggs, D. B.** The Study of Crystals 1930
- Broglie, M.** de Les Rayons X. 1922
" **M.** de L. de Introduction A La Physique des Rayons X et Gamma 1928
- Cermark, P.** Die Röntgenstrahlen 1923
- Clarke, J.** X-Rays 1925
- **Clark, L. G.** Applied X-Rays 1927
- Compton, A. H.** Secondary Radiations Produced by X-Rays 1922
" " " X-rays and Electrons 1926
" " " Crystal Structure and Chemical Constitution. (A general discussion held by the Faraday Soc.) 1929
- Dauvillier, A.** La Technique des Rayons X. 1924

Debye, P.	Elektroneninterferenzen	1930
Dushman, S.	Hochvakuum Technik	1926
Eggert, J. and Schiebold, E.	Ergebnisse der technischen Röntgenkunde	1930
Bd. I.	Die Röntgentechnik in der Materialprüfung	1930
Bd. II.	Fortschritte der Röntgenforschung in Methode u. Anwendung	1931
Ewald, P. P.	Kristalle und Röntgenstrahlen. (2 Aufl.)	
Freud, L.	Fortschritte auf der Gebiete der Röntgenstrahlen	
Geiger, H. and Scheel, K.	Handbuch der Physik	
Bd. 24.	Negative u. Positive Strahlen Zusammenhängende Materie	1927
Glocker, R.	Materialprüfung mit Röntgenstrahlen	1927
Goetz, A.	Physik und Technik des Hochvakums	1926
Günther, P.	Tabellen zur Röntgenspektralanalyse	1924
Groth, P.	Elemente der Physikalischen u. Chemischen Kristallographie	1921
△ Hamazumi, M.	Kinzoku Soron	1927
Herz, R.	Röntgenstrahlen (Sammlung Göschen)	1927
Hillton, H.	Mathematical Crystallography and the Theory of Movements	1903
Jaeger, G.	Die Beugungsspektren der Licht- und Röntgenstrahlen	
○ James.	X-Ray Crystallography	192
Joffe, A. F.	The Physics of Crystal	1928
Kantner, C. and Herr, A.	Die Verwendbarkeit der Röntgenverfahren in Technik	1928
Kaye, G. W. C.	X-Rays, (4. Ed.)	1923
" " " "	Practical Applications of X-Rays	1923
Kempton, P. H. S.	The Industrial Application of X-Rays	1922
Kolle, F.	X-Rays	1898
Kossel, W.	Valenzkräfte und Röntgenstrahlen	1924
Kreutz, S.	Elemente der Theorie der Kristallstruktur	1910
◎ Mark, H.	Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie u. Technik	1926
Marx, E.	Handbuch der Radiologie	1919
Bd. V.	Kathodenstrahlen und Röntgenstrahlen	1919
Mauguin, Ch.	La Structure des Cristaux	1924
Mohler, F. and Forte, P.	Characteristic soft X-Rays from Arcs in Gases and Vapors	1922
○ Morse, J. K.	Bibliography of Crystal structure	1928
Neuburger, M. C.	Kristallbau und Röntgenstrahlen	1924
" " "	Röntgenographie des Eisens u. seiner Legierungen	1928
" " "	Röntgenographie der Metalle u. ihrer Legierungen	1929
Niggli, P.	Geometrische Krystallographie des Diskontinuums.	1919
" "	Krystallographische u. Strukturtheoretische Grundbegriffe	1928
△○ Osawa, A.	X-Sen to sono Oyo	1926
Pockels, F.	Lehrbuch der Kistalloptik	1906
Pullin, V. E.	X-Rays Past and Present	1927
Rinne, F.	Einführung in die Kristallographische Formenlehre	1922
" "	Das Feinbauliche Wesen der Materie nach dem Vorbilde der Kristalle	1922
Rosenthal, J.	Praktische Föntgenphysik u. Röntgentechnik	1925

○ **Eggert u. Schiebold.** Die Röntgentechnik in Materialprüfung

Schleede, A. and Schneider, E. Röntgenspektroskopie und Kristallstruktur analyse. Bd. I. & Bd. II. 1929

Schoenflies, A. Kristallsysteme und Kristallstruktur 1891

 " " Theorie der Kristallstruktur 1923

Siegbahn, M. Spectroskopie der Röntgenstrahlen. (2 Aufl.) 1931

Sommerfeld, A. Atombau und Spektrallinien. (4. Aufl.) 1924

Sommerfeldt, E. Die Kristallgruppen nebst ihren Beziehungen zu dem Raumgittern 1911

Sohncke, L. Entwicklung einer Theorie der Kristallstruktur 1910

Terrill, H. M. and Ulrey, C. T. X-Ray Technology. (The Production, Measurement and Application of X-Rays 1930

Trillat, J. J. Les Applications des Rayons X. 1930

Tutton, H. The Natural History of Crystals 1924

 " " Crystallography and Practical Crystal Measurement 1922

Voigt, W. Lehrbuch der Kristallphysik 1910

Wien und Harm. Handbuch der Experimentalphysik

Bd. VII. Teil 1. Kristallographische und Structurtheoretische Grundbegriffe. (Niggli, P.) 1928

 " **Teil 2.** Strukturbestimmung mit Röntgeninterferenzen (Ott, H.) 1928

B. d. XXIV. Teil 1. Allgemeine Physik der Röntgenstrahlen. (Kirchner, F.) 1930

 " **Teil 2.** Röntgenspektroskopie. (Londh, A. E.) 1930

Wolff, F. Einführung in die Kristallstrukturlehre 1928

 " " Einführung in die Allgemeine Mineralogie Kristallographie Kristallphysik Mineralchemie . . 1925

◎ **Wyckoff, R. W. G.** The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups. 2 Ed.) 1930

◎ " " " " The Structure of Crystals. (2. Ed.) 1931

Zsigmondy, K. Kolloidchemie. (Mit Einen Beitrag, Scherrer, P. Röntgenalyse.) 1922

(附記) 當講義の掲載に當り X 線寫眞の撮影計算其他に亘り援助せられし當教室實驗補助員工學士石川平七氏、同大坪義雄兩氏の勞を深謝す、又種々の點に就て教示せられたる東京帝國大學工學部採鑛冶金教室工學博士志村繁隆氏の御好志に感謝の意を表す。尙實驗上御教示と御便宜を與え下されたる小林博士に深謝す。(昭、7. 10. 1.)

本誌	定價 四拾錢	廣告料規定	料金は表紙拾五圓、1 頁拾圓、半頁六圓。但し圖面挿入の場合は他に代金を申受く。
		昭和 7 年 11 月 15 日 印刷	
		昭和 7 年 11 月 20 日 發行	
編輯兼	早稻田大學理工學部	山口 榮 一	
發行人	應用化學科内	秋 山 桂 一	
印刷者	本郷區湯島切通坂町 51 番地	加 藤 晴 吉	
印刷所	本郷區湯島切通坂町 14 番地	正文舎 第二工場	
發行所	東京市牛込區早稻田大學理工學部應用化學教室内	早稻田應用化學會	
	電話牛込 513 (應用化學教室呼出しのこと) 振替口座東京 62921 番		

Waseda Applied Chemical Society Bulletin.

No. 18.

November 1932.

Abstracts of the Original Papers.

Contents.

S. Oguri, M. Mizushina and U. Inoue: The Efficiency of Calcium Chloride as Drying Agent.

N. Taketomi and T. Horikoshi: The Relation between the Amount of Enzyme and its Reaction Velocity.

H. Noda: Studies on the Essential Constituents of the Leaf-Oil of *Criptomeria Japonica*, Don.

Published by the Waseda Applied Chemical Society.

c/o Department of Applied Chemistry,

Faculty of Science and Engineering,

Waseda University

Tokyo, Japan.

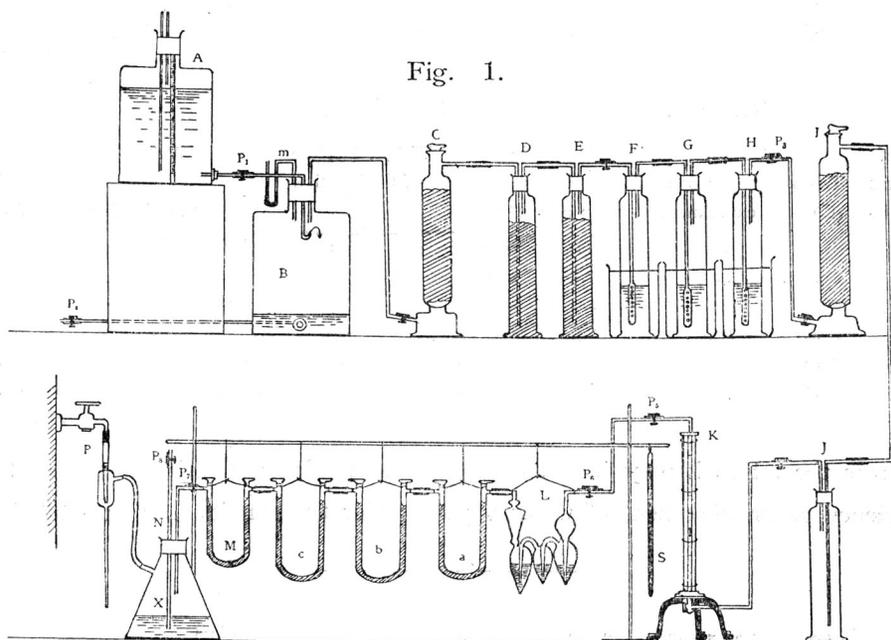
The Efficiency of Calcium Chloride as Drying Agent.

By

Sutezo Oguri, Motoyasu Mizushina and Yukihiko Inoue.

Calcium chloride is used in various quantitative analyses as an absorbent of water vapour in stream of air. So the authors performed experiment in order to learn the efficiency of chloride as absorbing agent of water vapour.

(1) Apparatus. The air current method was employed, the details of apparatus is shown in the accompanying diagram where C, D, E, F, G, H, and I are a series of drying apparatus of air, which consists of three calcium chloride drying towers, three concentrated sulphuric acid (98 %) bottles and one potassium hydroxide tower.



K and L is, respectively, a rotameter and a Geissler bulb filled with redistilled water, and a, b, and c are absorbing U tubes containing calcium chloride to be observed the absorbing efficiency of water vapour. Finally M is a protecting calcium chloride tube and P a aspirator to which a filter flask with a side tube containing concentrated sulphuric acid is connected. The aspirator was fitted in order to accelerate the air current, but it was never used since it had been acknowledged that the pressure of air in the apparatus had been changed slightly by making use of it.

The current of air was produced by dropping water from bottle A into bottle B. After passing through the drying system the dried air absorbed some water corresponding to its temperature from the distilled water in the Geissler bulb and delivered it to calcium chloride in V tubes. Accordingly, if the weight increase of calcium chloride tubes were equal to the weight decrease of the Geissler bulb, the efficiency of the calcium chloride used would be 100 %.

(2) Results. Two kinds of calcium chloride were used as samples. The results of estimation were as follows.

No. of experiments	Temp. (C)	Time required for one experiment (min)	Volume of air passed through the apparatus (l)	Weight increase of CaCl ₂ tubes (g)				Weight decrease of the Geissler bulb (g)	Efficiency of CaCl ₂
				a	b	c	Total		
1	24.0	80	1.5	0.0185	0.0004	0.0000	0.0189	0.0195	96.92
2	26.1	120	2.5	0.0545	0.0004	0.0000	0.0549	0.0561	97.86
3	26.5	120	2.5	0.0614	0.0006	0.0000	0.0620	0.0637	97.33
mean 97.31									

No. of experiments	Temp. (C)	Time required for one experiment (min)	Volume of air passed through the apparatus (l)	Weight increase of CaCl ₂ tubes (g)				Weight decrease of the Geissler bulb (g)	Efficiency of CaCl ₂
				a	b	c	Total		
1	25.1	120	2.5	0.0524	0.0011	0.0004	0.0539	0.0555	97.12
2	26.0	90	2.0	0.0366	0.0009	0.0000	0.0375	0.0382	98.17
3	26.4	120	2.5	0.0526	0.0009	0.0004	0.0539	0.0545	98.90
4	23.6	120	2.5	0.0414	0.0001	0.0000	0.0415	0.0423	98.11
5	22.2	90	2.0	0.0385	0.0000	0.0000	0.0385	0.0388	99.23
mean 98.31									

From the tables it may be seen that excellent calcium chloride has nearly 98% of efficiency as an absorbent of water vapour under the conditions above-stated.

The Relation between the Amount of Enzyme and its Reaction Velocity.

by

Noboru Taketomi and Takeo Horikoshi.

It is generally believed that reaction velocity of enzyme is proportional to the amount of enzyme. Schütz had found experimentally that in the action of pepsin on egg albumen, the amount of egg albumen digested (to peptone) in a given time

with different quantities of pepsin was proportional to the square roots of the concentration of pepsin. In this experiment we studied on the relation between the amount of enzyme (*Koji*-invertase) and its reaction velocity. We used three sucrose solutions of different concentration. The results of experiments are expressed in Fig. I and Table I.

Fig. I

{ A 5 g sucrose in 100 cc water
 { B 10 g " " " "
 { C 20 g " " " "

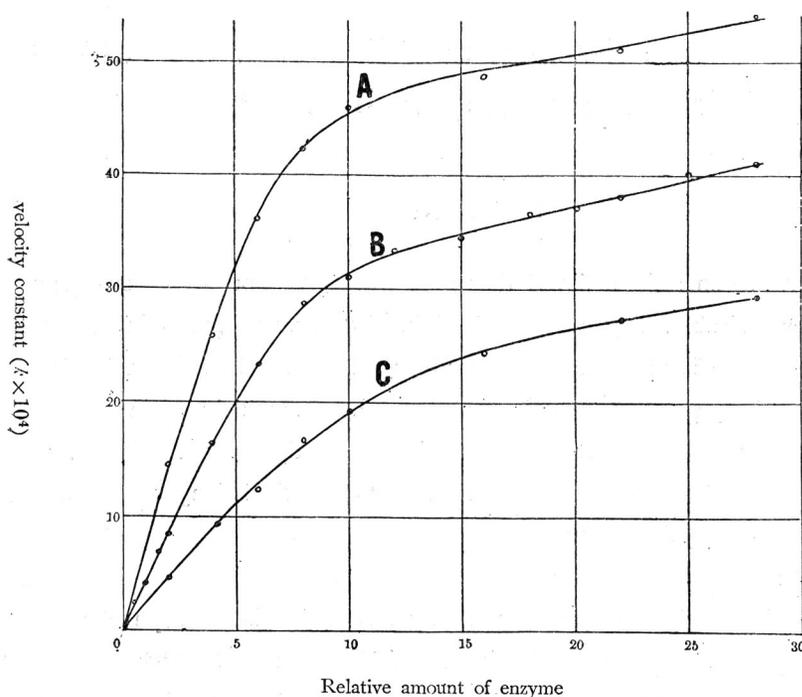


Table I. (Sucrose solution A)

Relative amount of enzyme (C)	$k \times 10^5$	$k \times 10^5$ C	$k \times 10^5$ \sqrt{C}
0.5	24	48.0	34.0
1.0	50	50.0	50.0
1.5	71	47.3	57.5
2.0	87	43.5	58.7
4.0	165	41.2	82.5
6.0	233	38.8	95.5
8.0	289	36.0	102.0
10.0	309	30.9	97.5

12.0	333	27.7	96.1
15.0	342	22.8	88.2
18.0	356	20.4	86.5
20.0	372	18.6	83.4
22.0	382	17.4	81.8
25.0	402	16.1	80.5
28.0	412	14.6	79.8

From Fig. I and Table I we have found that the velocity of enzyme action is not proportional to the amount of enzyme and also not proportional to the square roots of the amount of enzyme.

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering,

Waseda University, Tokyo).

Studies on the Essential Constituents of the Leaf-Oil of *Criptomeria japonica*, Don. (Part 1.)

By

Hideo Noda.

Though it is generally believed that pine trees give not so much quantity of essential oils as desirable, they are contained in almost every part of the tree (wood, leaves, roots) and are used in perfumery and as solvents. Of different kinds of pine-trees, *Criptomeria japonica*, Don is found in Japan, widely as well as almost exclusively. The present report is a part of my investigation on this oil, which is yet carried on, and concerns those constituents which belong to free acids, free phenols and terpene hydrocarbons.

Summary :

1) The oil investigated was collected by steam distillation from the leaves of *Criptomeria japonica*, Don, in the Prefecture of Yamagata in Northern Japan.

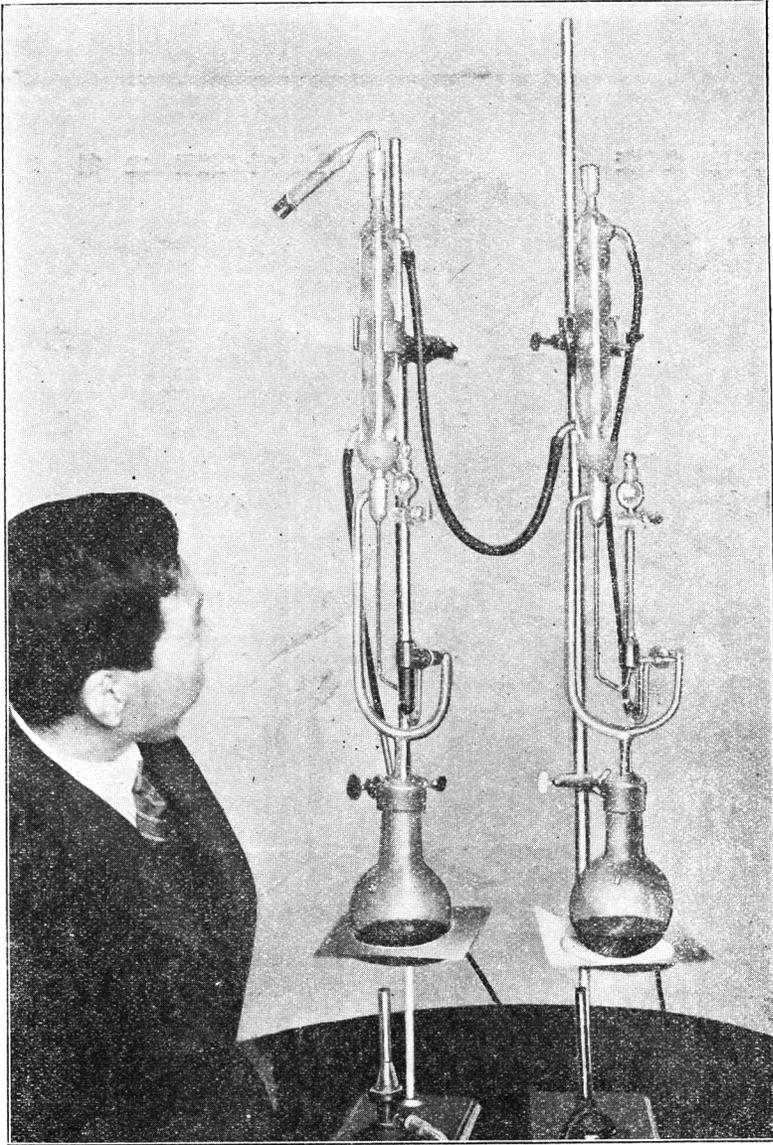
2) A free acid contained in this oil seems to be one of resin acids or its oxidized product, yet its yield was so small (0.09 %), that its exact identification could not be effected.

3) A free phenol is also contained in this oil (0.09 %); and seems to be a derived substance (by oxidation) from Brenzcatechin; its identification failed owing to its small yield.

4) The presence of *d*- α -pinene and camphene was confirmed in a low boiling distillate (from 153°~180°C) of this oil, the former forming the chief constituent of the terpene fraction.

(Dept. of Applied Chem., Waseda University, Tokyo).

特許
友田式水分定量器



定量迅速(30分完了)

[説明書進呈]

密度最高(99.5%以上)

絶対安全(消化液を媒劑とす)

操作簡易(數回連續定量可能)

定價金參拾貳圓也(本器及附屬品一式)

東京市麴町區丸ノ内二ノ六 八重洲ビル七階(支店大阪、門司、名古屋、小樽、吳其他)

株式會社・高田商會

電話丸ノ内(23)1321(代表)

