

Waseda Applied Chemical Society Bulletin

No. 25

June, 1935



早稻田應用化學會報

第二十五號 昭和十年六月發行



報 文

山本 研一
阿部 望之

光電管に依る比色法の研究並に其應用(第2報)

武富 昇
武田 貞榮

沈澱法に依る麴アミラーゼの精製

資 料

小栗 捨藏

臺灣糖業の最近に於ける進歩

講 義

山口 榮一

極性 の 話 (承 前)

歐 文 抄 譯

Abstracts of Original Papers



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 市

淀 橋 區

早 稻 田 應 用 化 學 會 報

第 二 十 五 號 昭 和 十 年 六 月

〔 報 文 〕

山 本 研 一 阿 部 望 之	光電管に依る比色法の研究並に其應用(第2報)..... 1
武 富 昇 田 貞 榮	沈澱法に依る麴アマミラーゼの精製.....

〔 資 料 〕

小 栗 捨 藏	臺灣糖業の最近に於ける進歩.....
---------	--------------------

〔 講 議 〕

山 口 榮 一	極 性 の 話.....
---------	--------------

(報 文)

(早稻田大學理工學部應用化學科研究室)

光電管に依る比色法の研究並に其應用 (第2報)

山 本 研 一
阿 部 望 之

緒 言

予等は前報(本會報、第21號、1—16)に於て光電管を比色法に應用したる場合の基礎的測定を施行し又實例として青、黄、赤色3種の代表的色素溶液をとり、直接光電比色法に依り、濃度の變化が及ぼす光電比色感度を求め、選擇吸收又は端吸收に依り色相の變化せる場合の比色感度曲線に就て考察したり。尙前報に記述したる如く光電比色法は測定方法より便宜上(1)直接光電比色法(Direct Photo-Electric Colorimetry) (2)指零法(Null Method) (3)増幅法(Amplifying Method)等に區別し得べく、本報に於ては直接光電比色法に關し尙2—3の實驗例を報告し、次に指零法、増幅法等に依る光電比色法に就て比較實驗したる所を順次報告せんとす。

1. 反照微流計に依る直接光電比色法 (續)

直接光電比色法は前報第1圖に示すが如き配線圖にて光電管に生起せられたる光電流を直接測定する方式にして、檢電流計としては殆んど常に反照微流計(Mirror Galvanometer)が使用せらるゝ最も普通なる光電比色法なり。

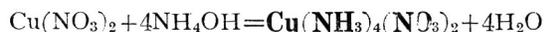
本章に於ては前報に引續き直接光電比色法の應用例として(4)硝酸銅アンモニア醋鹽溶液の光電比色法に依る銅の微量分析、(5)脱色劑に依り脱色せる有色石油の脱色率の光電比色的測定、に就て實驗したり。光電流測定裝置及び測定操作は前報(本會報、第21號3—14)と全く同一なり。

(4) 硝酸銅アンモニア醋鹽溶液の光電比色實驗

重金屬にはイオン状態に於て特有の色を與ふるものあり。例へば Cu^{2+} は青色、 Co^{2+} は桃色、 Fe^{2+} は綠色、 Fe^{3+} は黄色等の如し。然るに上記の金屬が單なるイオンとは異なる意味に於て顯著なる色彩を發現する場合あり、即ち金屬醋鹽の場合之なり。銅鹽に過剰のアンモニア水を加ふる時は一般に深青色を呈す。此深青色は銅醋鹽の生成に依る銅アンモニア醋イオンの色に起因す。鐵鹽はプロシアン・イオンに依りて青色のプロシヤ青を生じ又硫シアン・イオンに依りて赤色なる Fe SCN を生ず。コバルト・アンモニア醋鹽は其化學的構造に従て黄、紫、綠、紅等多數の色調を呈す。蓋し其化學的構造が光線の吸収と密接なる關係を有するに依るものにして、紫田雄次氏の學說に依れば醋鹽に於ける光線吸収の原因は常に醋基中なる中心金屬と之に配位せる原子團中の非金屬元素との結合點にあり、無機鹽に於て醋基の生成は其吸収を著しく深色的となし、其程度は醋基の中心金屬の性質に従て變じ、其著しきものは可視部に吸収を生じ、從て色彩を與へ、然らざるものは吸収、紫外部に止まり、肉眼には色感を與へざるなり。此の如く金屬醋鹽が豊富なる色彩關係を有するは學術上興味ある問題なるのみならず、其顯著なる呈色を利用して如上金屬の微量分析を行ひ、或は適當なる條件下に比色法を應用して夫等金屬の含有量を決定し、又其濃度を比較するを得るものなり。

本實驗に於ては硝酸銅アンモニア溶液を試料として比色分析法に指示せられたる比色標準溶液を調製し、此標準溶液に就て比色感度を光電的に測定したるものなり。

銅の比色分析法 銅の比色分析法には多數あれども就中アンモニア法を最良とす。本法は試料中に含む銅量が僅少なる場合 (0.001—0.01%) は比較的正確なる結果を與ふ。而して銅の鹽類例へば硝酸銅に過剰のアンモニアを加ふる時は溶液は次式に従ひ銅醋鹽を生成し深青色を呈す。



此銅醋鹽の青色の濃淡は容積相等しき時は存在する銅量の多少に比例す。因て基準溶液を造り之と、肉眼に依り、或は比色計に依り、又は光電比色的に、任意濃度の銅醋鹽溶液とを比較して銅量を定量し得るなり。

標準溶液の調製 純金屬銅 0.500g を極少量の硝酸に溶解し之を煮沸して亞硝酸ガスを追出し冷却後 500cc の劃度フラスコに移し稀釋して 500cc とす。此溶液 1cc より 10cc迄 (銅の含量 0.001g—0.01g) の各 cc を 100cc の劃度フラスコに收め、各々 20cc のアンモニア水を加へ更に水にて 100cc に稀釋す。此銅醋鹽溶液各 100cc 中には銅の含量 0.001g—0.010g を含み、銅の規定度にては 0.00031N—0.0031N の濃度に相當せり。

光電比色實驗結果 上記の如くにして硝酸銅アンモニア比色標準溶液を造りたれば、次に此溶液に就て 3種の光電管を以て光電比色感度を求めたり。

(i) 水素化カリウム真空光電管(K.H.V.—55)を使用したる場合、各種濃度の硝酸銅醋鹽溶液の光電比色感度。

實驗條件、光源電壓、8.25ボルト。光源電流、3 アンペア。光電管陽極負荷電壓、96.4ボルト。光窓直徑、2cm。液層の厚さ、10cm。微流計、シヤント挿入。暗電流、無し。無限稀釋溶液

通過後の光に依るフレ、(mm)。D、各種濃度の溶液通過後のフレ(mm)。

第3表 水素化カリウム真空光電管を使用せる場合、各種濃度の硝酸銅アンモニア錯鹽溶液の光電比色實測値

濃度(Cu%)	微流計のフレ(mm) (弧内は同對數)	吸光量(mm)	差(mm)	D/D ₀
蒸溜水 (無限稀釋溶液)	28.0 (1.447)	0		
1 × 10 ⁻³	25.25 (1.402)	2.75	2.25	0.9018
2 "	23.0 (1.351)	5.0	2.0	0.8213
3 "	21.0 (1.322)	7.0	3.0	0.7499
4 "	18.0 (1.255)	10.0	1.0	0.6428
5 "	16.9 (1.228)	11.0	1.15	0.6035
6 "	15.75 (1.197)	12.25	1.0	0.5624
7 "	14.75 (1.168)	13.25	1.0	0.5267
8 "	13.75 (1.138)	14.25	0.35	0.4910
9 "	13.75 (1.138)	14.6	0.4	0.4910
10 "	13.0 (1.114)	15.0		0.4641
蒸溜水	28.0 (1.447)	0.0		—

(ii) 水素化カリウム・ガス入光電管 (K.H.G.) を使用したる場合、各種濃度の硝酸銅錯鹽溶液の光電比色感度。

實驗條件 光電管回路に 10,000 オームの高抵抗を挿入、其他は前實驗と同一條件。

第4表 水素化カリウム・ガス入光電管を使用せる場合、各種濃度の硝酸銅アンモニア錯鹽溶液の光電比色實測値

濃度(Cu%)	微流計のフレ(mm)	光電流に依るフレ(mm) (弧内は同對數)	吸光量(mm)	差(mm)	D/D ₀
暗電流	9.25	0.0			
蒸溜水	59.0	49.75 (1.696)	0.0		
1 × 10 ⁻³	56.5	47.25 (1.674)	2.5	0.5	0.9497
2 "	56.0	46.75 (1.670)	3.0	1.0	0.9397
3 "	55.0	45.75 (1.660)	4.0	0	0.9196
6 "	55	45.75 (")	4.0	0	0.9196
7 "	55	45.75 (")	4.0	0	"
8 "	55	45.75 (")	4.0	0	"
9 "	55	45.75 (")	4.0	0	"
10 "	54.75	45.5 (1.658)	4.25		0.9145
蒸溜水	58.5				

(iii) セシウム・ガス入光電管 (Cs.G.) を使用したる場合、各種濃度の硝酸銅錯鹽溶液の光電比

色感度。

實驗條件 光電管陽極負荷電壓、12.5 ボルト、其他は前實驗と同一條件。

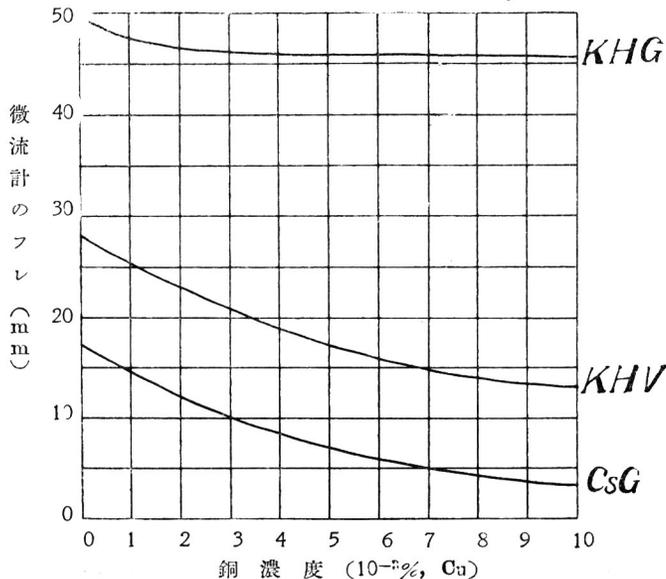
第5表 センウム・ガス入光電管を使用せる場合、各種濃度の硝酸銅

アンモニア錯鹽溶液の光電比色實測値

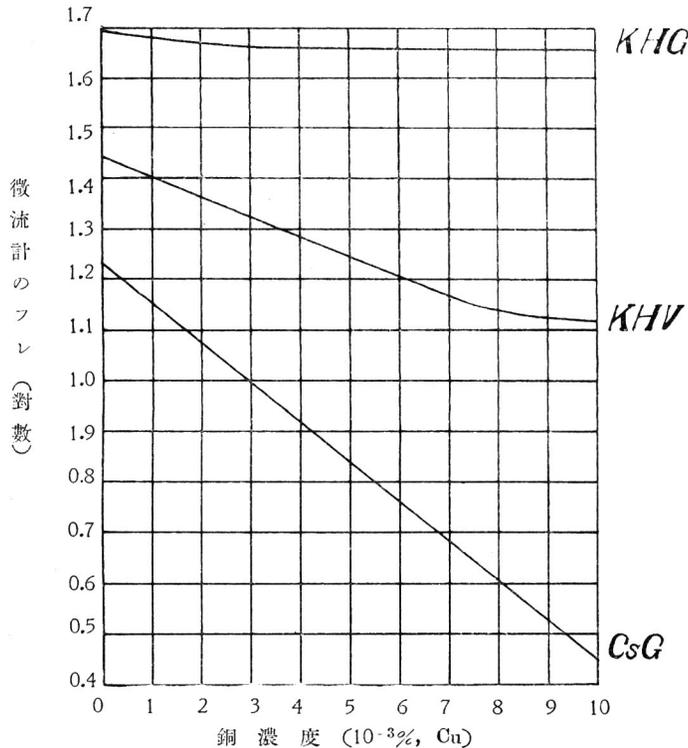
濃度 (Cu%)	微流計のフレ (mm)	光電流に依るフレ (mm) (弧内は同對數)	吸光量 (mm)	差 (mm)	D/D ₀
暗電流	30mm	0.0			
蒸溜水	47.0	17.0 (1.230)	0		
1×10 ⁻³	44.5	14.5 (1.161)	2.5	2.5	0.8531
2 "	42.0	12.0 (1.079)	5.0	1.8	0.7060
3 "	40.2	10.2 (1.008)	6.8	1.2	0.6001
4 "	39.0	9.0 (0.954)	8.0	2.0	0.5294
5 "	37.0	7.0 (0.845)	10.0	1.0	0.4118
6 "	36.0	6.0 (0.778)	11.0	1.0	0.3530
7 "	35.0	5.0 (0.699)	12.0	0.9	0.2942
8 "	34.1	4.1 (0.612)	12.9	0.2	0.2412
9 "	33.9	3.9 (0.591)	13.1	1.1	0.2295
10 "	32.8	2.8 (0.447)	14.2		0.1647
蒸溜水	46.5		0		

上記第3表—第5表の結果を圖示すれば第13圖に示すが如し。又縦軸にフレの對數をとり横軸に銅の濃度をとれる場合は第14圖に示す。

第13圖 硝酸銅アンモニア錯鹽溶液の光電比色感度曲線
(微流計のフレと銅濃度關係曲線)



第 14 圖 硝酸銅アンモニア錯鹽溶液の光電比色感度曲線
(フレの對數と銅濃度關係曲線)



實驗結果の考察 本實驗に於ては光窓直徑 2cm, 液層の厚さ 10cm に對し光源條件は 8.25 ボルト、3アンペア、即ち約 25 ワツトの場合なり。故に測定結果より考察するに光度少しく不足し居れり。従て第 13 圖に於けるが如く比色感度曲線の傾斜比較的小なり。特に錯鹽濃度比較的大なる場合に於て然り。故に更に鋭敏なる光電比色感度を得る爲めには光源の光度を増大し、又液層の厚さを増加するを要す。又光電管陽極負荷電壓を増大するも同一結果を得らるゝ筈なれども、ガス入光電管は一般に不安定にして殊に本實驗に使用せしカリウム及セシウム・ガス入光電管は古き爲めか高電壓の下に於ては極めて不安定にして漏洩電流多く測定不正確なりき。故に本實驗に於ては多少感度を犠牲として低電壓下にて測定したり。光電管電壓は使用光電管の種類及び装置に依り實驗的に豫め安全感度範圍を決定し置くべきなり。前報メチレン青の光電比色の場合に於て記したる如く比色感度は其吸收帯の位置に依り影響せらるゝ故、波光に對し適當なる感度範圍を有する光電管の選擇を必要となしたり。本實驗に於ても錯鹽溶液の吸收帯の位置を考察して光電管を選擇するを要するは勿論なり。本實驗に於ては吸收帯の範圍は別に測定せざりしも硝酸銅錯鹽溶液は青色を呈する故使用光電管としては恐らく、其餘色なる黄色に對し良好なる感度を有するセシウム真空光電管が適當なる事が推定せらる。而して實際上記 3 種の光電管の内、第 14 圖より明らかなる如く若しカリウム光電管と同電壓下に比較すればセシウム光電管が比色感度最も良好なり。但し本實驗に於ては第 13 圖に示したる如くセシウム光電管の比色感度曲線はカリウム真空光電管の夫れに類似し

居る如く見ゆるも、之は本實驗に於けるが如く極めて低電壓下に於ける値なればなり。

要するに本實驗の結果より硝酸銅錯鹽溶液の如き無機有色物質溶液に於ても光電管比色測定結果は大體に於てラムベールの法則に適合す。故に一定條件下に於ける比色感度曲線を豫め 2—3 の既知濃度に就て決定し置く事に依り、其後は光電比色法に依り極めて短時間内に容易に多數の比色分析を施行し得べし。又適當なる光電管を使用し、適當なる光源光度の下に於ては吸光差を増大せしめ得て、精確なる光電比色効果を期待し得べく、又微量分析として應用しても有効なり。

(5) 脱色劑に依り脱色せる有色石油の脱色率の光電比色的測定

予等は石油類、油脂類、其他の有色溶液に對する諸種脱色劑特に酸性白土等所謂脱色土類の脱色試験を常に施行し居れる關係上、肉眼に據る普通比色計の誤差多き事に就ては最も惱され來れり。予等の本研究施行の目的又此處にあり。石油類油脂類は黒褐色より黄色迄の各種の色相を呈し、多くは種々の有色物質を溶解し居り、色彩的にも極めて複雑なり。従て之等の脱色に際しても普通は脱色劑に依り有色物質は選擇的に吸着、脱色せられ同時に溶液は選擇吸收或は端吸收に起因する色相の變化を來すものなり。故に之等溶液の脱色後の色相は多くは原液と著しく相違し、普通比色計に依り正確に脱色率の測定は殆んど不可能なり。之に對し光電管比色法は如何なる結果を與ふるか本實驗は之に關し實驗したる所を報告するものなり。

本實驗には脱色劑の脱色力測定用として予等が最も多く使用し居る或種基準有色石油溶液を使用したり。該石油溶液は燈油にアスファルトを溶解したる橙褐色液にして脱色土類の脱色力評價用として所謂「抜け」が良く、濃度範圍廣く好適なり。著者の一人(山本)は該溶液を使用して普通比色計に依る多數脱色劑の脱色力評價法に關し報告せり。(工化、昭、5,1244; 同、昭、9,416; 本誌、第24號)

實驗結果 實驗に供したる基準有色石油溶液は米國、チェスター燈油³⁾に小倉石油會社製アスファルト10gを溶解濾過したる橙褐色液なり。脱色土類としては糸魚川産酸性白土(天産、市販品、淡黄)及び之を鹽酸溶液にて酸處理即ち活性化して脱色力を増大せしめたる所謂活性白土なり。尙脱色劑の脱色力測定法は該溶液一定量に種々の割合に脱色劑を添加し一定溫度にて振盪して吸着平衡に達せしめ、濾過して透明濾液の濃度を比色的に測定して原液濃度を100%として脱色率を算出す。次に脱色率を縦軸にとり脱色劑添加量或は添加率を横軸にとりて脱色劑の脱色力示性曲線を作り、以て各脱色劑の脱色力を比較評價するものなり。(本會報、第24號、3; 石油時報、昭、10,313)而して比色法としては簡便の爲め普通はデユボスク比色計を使用し居るものなり。今上記基準石油溶液各15cc宛をとり之等に前記2種の白土の0.5g、1.0g、1.5gを添加して脱色したる場合、濃度の變化をデユボスク比色計に依り測定したる結果は第6表に示すが如し。

第6表 脱色土類に依り脱色せられたる基準石油溶液のデユボスク比色計に依る測定値

A₁ 酸性白土 (糸魚川産、市販品、淡黄)

脱色液記號	脱色劑添加量 (g)	比色方法	比色計の讀み (mm)	原液との濃度比 (mm)	平衡濃度 (%)	脱色率 (%)
原液	0.0			—	100.0	0.0

(a)	0.5	原液 : (a)	4.6 : 20.8	1.0 : 4.4	22.7	77.3
(b)	1.0	(b) : (a)	12.2 : 4.0	1.0 : 13.4	7.5	92.4
(c)	1.5	(b) : (c)	9.9 : 23.5	1.0 : 31.8	3.2	96.8

B₁ 活性白土 (糸魚川白土を活性化す)

脱色液 記 號	脱色劑添 加量 (g)	比色方法	比色計の讀 み (mm)	原液との濃 度比 (mm)	平衡濃度 (%)	脱色率 (%)
原 液	0.0				100.0	0.0
(d)	0.5	(a) : (d)	20.0 : 16.3	1.0 : 10.9	9.2	90.8
(e)	1.0	(e) : (d)	12.7 : 6.2	1.0 : 22.35	4.5	95.5
(f)	1.5	(e) : (f)	16.5 : 32.8	1.0 : 44.4	2.3	97.7

第6表に於て「比色方法」はデュ・ボスク比色計を使用し原液に對し脱色率最も小なるものを比較し、次に後者と順次他を比色して、色相の相違に依る肉眼誤差を可及的防止する如くせり。「比色計の讀み」は其場合の同一色相に達せるときの液層の厚さにして、「原液との濃度比」は原液の單位液層の深さと同一色相の液層の深さなり。又平衡濃度は原液濃度を100%とせる場合、脱色後の濃度なり第6表の結果より此2種の脱色劑のデュ・ボスク比色計測定に依る脱色力示性曲線を求むるときは第17圖 A₁, B₁ の如し。

之に對し同一脱色劑に依り脱色せる同一脱色液を光電比色法に依り測定したる結果は第7表の如し。但し測定装置及び測定方法は前實驗と同様なり。

測定條件 水素化カリウム真空光電管(K.H.V.—65); 光電管負荷電壓96.4ボルト、光源電壓8.2ボルト、同電流3.5アンペア、光窓1cm. dia. 液層の厚さ0.25吋、零點0.75mm左、暗電流に依るフレ0.5mm. 微流計シャント無し。

第7表 脱色土類に依り脱色せられたる基準石油溶液の光電比色測定結果

A₂ 酸性白土 (A₁ と同一品)

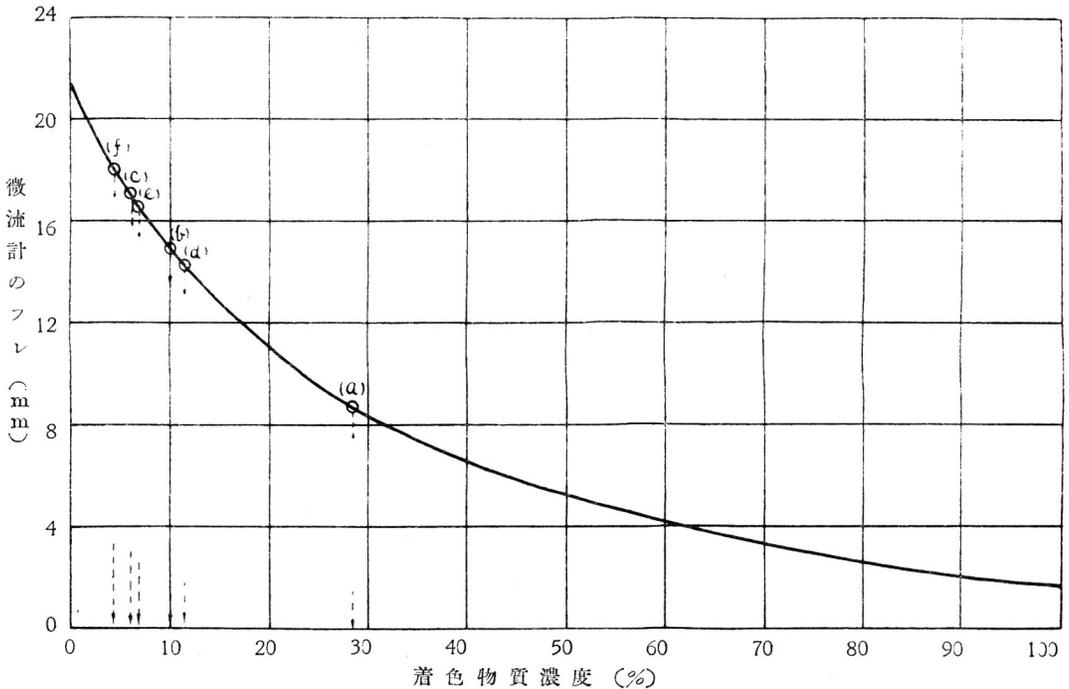
脱色液 記 號	脱色劑添 加量 (g)	微流計讀 み (mm)	光に依るフレ(mm) (弧内は同對數)	吸光量	D/Do	残留濃度 (%)	脱色率
原 液	0.0	2.75	1.5 (0.176)	20.0	0.0698	100.0	0.0
(a)	0.5	10.0	8.75 (0.942)	12.75	0.407	28.5	71.5
(b)	1.0	16.25	15.0 (1.176)	6.5	0.698	10.0	90.0
(c)	1.5	18.25	17.0 (1.230)	4.5	0.791	6.0	94.0
無限稀釋液	∞	22.75	21.5 (1.332)	0.0	—	0.0	100.0

B₂ 活性白土 (B₁ と同一品)

脱色液 記 號	脱色劑添 加量 (g)	微流計讀 み (mm)	光に依るフレ(mm) (弧内は同對數)	吸光量	D/Do	残留濃度 (%)	脱色率
(d)	0.5	15.50	14.25 (1.153)	7.25	0.663	11.5	88.5
(e)	1.0	17.75	16.50 (1.217)	5.0	0.768	6.8	93.2
(f)	1.	19.25	18.0 (1.255)	3.5	0.837	4.3	95.7

上表中残留濃度は該基準燈油溶液を無色燈油にて順次稀釋して光電比色的に微流計のフレと濃度との間の感度曲線を求め、之を作圖して第 15 圖に示すが如く、或はフレの對數と濃度の感度曲線より第 16 圖の如く圖式的に求めたるものなり。脱色率は残留濃度即ち平衡濃度より原液濃度を 100 として計算す。第 15 圖の感度測定數字は省略す。

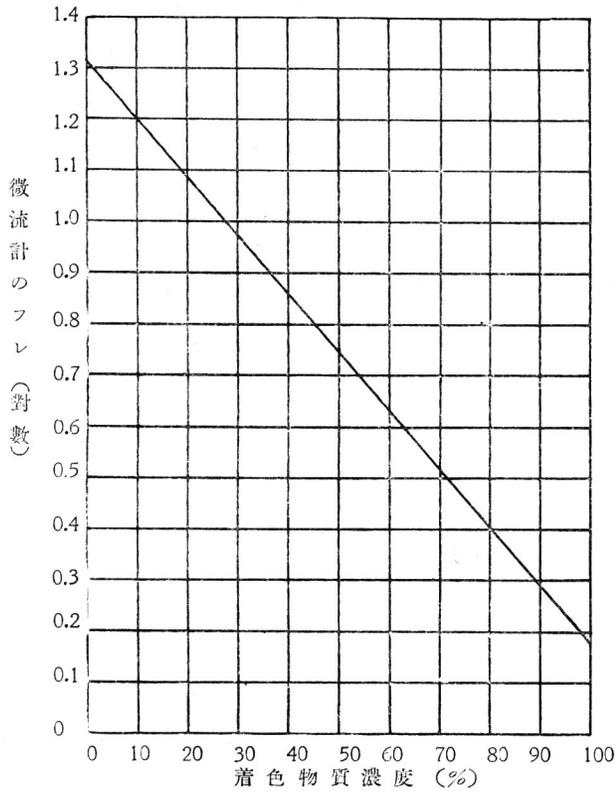
第 15 圖 稀釋に依る基準石油溶液の光電比色感度曲線
(微流計のフレと濃度關係曲線)



第 7 表の結果より此 2 種の脱色劑の光電比色測定に依る脱色力示性曲線を求むるときは第 17 圖 A_2 , B_2 の如し。

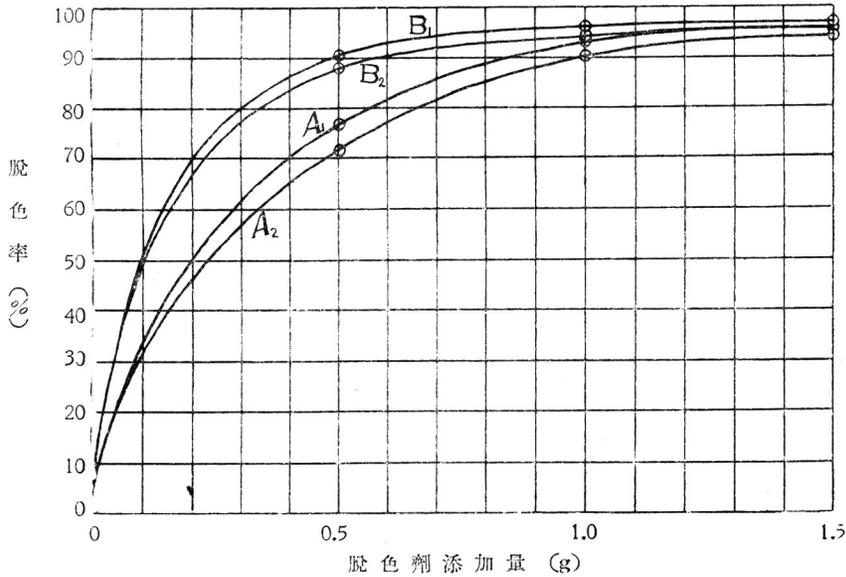
實驗結果の考察 基準着色燈油溶液を順次無色燈油にて稀釋したる場合の光電比色感度曲線は第 15 圖或は第 16 圖に示すが如く大體に於てラムベールの法則に適合するものなれども、該感度曲線より脱色劑添加の場合の最終濃度を光電比色的に求めたる數値はデュ・ボスク比色計に依り求めたるものと相當の開きあり。其第 1 の原因は光電管比色法に於ても脱色液の色相は基準原液を單に稀釋して同程度の濃度としたる液層の色相と相違ある事、換言すれば稀釋液の光電比色感度曲線と實際脱色せる脱色液の感度曲線との間に相違ある爲めなり。故に若し脱色液の着色物質の眞の濃度を他の方法に依り知るを得れば之より脱色液の濃度と微流計のフレの關係即ち光電比色感度曲線を豫め求め得て、夫以後は未知濃度の脱色液の濃度を容易に測定し得べし。然れども此處に使用せる基準着色石油溶液の着色物質の主體はアスファルト質にして其着色物質の原因、種類等不明なれば、眞の濃度の定量不可能なり。故に多少姑息の方法なれども他の適當な比色計例へば分光々度計の如きものにて脱色液の原液に對する各色相の濃度を求むるを得ば可なりと思ふ。但し油脂類の開き脱色

第 16 圖 稀釋に依る基準石油溶液の光電比色感度曲線
(フレの對數と濃度關係曲線)



第 17 圖 酸性白土及活性白土のデューボスク比色計並に光電比色法に依る脱色力示性曲線

A₁……酸性白土のデューボスク比色計測定に依る脱色力示性曲線
 B₁……活性白土の同
 A₂……酸性白土の光電比色法測定に依る脱色力示性曲線
 B₂……活性白土の同



後の色相の變化比較的僅少なるものに對しては本實驗に於けるが如く豫め光電比色感度曲線を求め置く事に依り正確なる光電比色測定値を得べきものと思ふ。一方デュボスク比色計に依り基準石油原液と脱色液の色相を比色する場合に、最終濃度 10% 以下の稀薄濃度の場合には、色相著しく相違し居れる故原液に對する濃度の比色測定値には相當の誤差ある事推定し得る所なり。故に第6表に於ける平衡濃度の數値は原液濃度に對しては必ずしも正鵠なりとは云ふべからざるなり。但し本實驗に於けるが如く脱色液の最終濃度が比較的近似せるものに就ては、比色方法が相互比較に依りて比色するものなれば、脱色液相互の比色誤差は僅少なるものと思ふ。

次に第 17 圖に於て酸性白土及び活性白土のデュボスク比色計及び光電比色法に依る脱色力示性曲線の形狀を觀察するに A_1 及び B_1 に對し A_2 及び B_2 の形狀は大體に於て能く類似し居れり。今同圖に於て假りに此の 2 種の脱色劑が着色物質を 90% 吸着、脱色するに要する脱色劑の所要量を求むるにデュボスク比色法にては

$$A_1/B_1=0.847/0.468=1.81$$

となり、光電比色法に依るものは

$$A_2/B_2=0.998/0.508=1.76$$

となる。即ちデュボスク比色計に依り脱色劑の脱色力を測定する場合には活性白土は酸性白土に比し（該基準石油溶液中の着色物質の 90% を吸着、脱色する場合に）1.81 倍の脱色効力を有す。之に對し光電比色法に依り測定すれば 1.76 倍となり、其差は 0.05 にして比較的僅少なり。之は前述せし如く脱色後の濃度範圍狭小なる場合には選擇吸收又は端吸收に依る色相の變化小なるに基因するものにして、此程度の差異は脱色劑の脱色力測定上許容せらるべき誤差なり。

要するに本實驗の結果より諸種脱色劑の脱色力の決定上光電比色法は最も簡單にして充分其目的を達成し得べしと信ず。但し選擇吸收又は端吸收に依り色相の變化する一般的光電比色分析に對しては豫め脱色液 2-3 に就て感度曲線を求め置かざる不便あるも一度感度曲線を作成し置けば其後は多數の測定を極めて短時間内に機械的に正確に施行し得べし。

總 括

(1) 前報に引續き直接光電比色法に關し研究し、無機有色水溶液の光電比色測定法の應用の一例として硝酸銅アンモニア錯鹽溶液をとり、又有機着色液體の一例として有色石油溶液をとり、前者に就ては光電比色法の比色分析上に於ける價値に就て考察し、後者に就ては光電比色法が吸着、脱色に際し、脱色劑の脱色力測定上に及ぼす影響に關し普通比色法と比較考察せり。

(2) 無機有色水溶液の比色分析上、光電比色法は適當なる光電管を使用し、適當なる光源光度或は液層の厚さの下に於て、豫め其感度曲線を求め置く事に依り、正確なる光電比色効果を期待し得べく、又微量分析法としても有效なり。

(3) 石油類油脂類の如き有機着色溶液の比色分析の應用として或種基準着色石油溶液を脱色劑にて脱色したる場合、脱色液濃度の光電比色測定結果も脱色液の光電比色感度曲線を豫め決定し置く事に依り、短時間内に多數試料に就て機械的に、正確なる比色分析を施行し得べく、普通比色法に比し極めて便利なり。

尙指零法、真空管使用に依る増幅光電比色法、容量分析上に於ける 2-3 の測定實驗、自動光度測定等に就ては次報に報告する豫定なり。

沈澱法による麴アミラーゼの精製

武 富 昇
武 田 貞 榮

酵素の研究に於て最も困難を感ずるは酵素の精製なり。酵素は水に溶解する時コロイド溶液となり各種の沈澱剤により容易に沈澱する性質あり。本研究は其性質を利用して沈澱剤に依り麴アミラーゼの精製を試みたるものなり。

1. 酵素試料及實驗方法

一般に酵素の沈澱の難易及び酵素に與ふる沈澱剤の害作用等は酵素試料の純粋度に依つて異なる故に、酵素試料は次の如き粗製のものと同様に精製したるものを用ひたり。

試料 (1) 50g のタカヂアスターゼを 500cc の水に溶解し、之に約 5cc のトルオールを加へ、1 晝夜放置したる後、遠心機により不溶解物を除去し、次で上澄液に水を加へて 550cc とし約 1% のトルオールを加へて冷蔵庫中に保存したり。此試料の水素イオン濃度は pH6.5 なり。

試料 (2) 50g のタカヂアスターゼを水 500cc に加へ溶解したる後、冷蔵庫中に 1 晝夜放置し、次で遠心機により不溶解物を分離して得たる上澄液に 1 規定醋酸を 1cc 加へ室温に 4 晝夜放置す。次で冷蔵庫中に 2~3 時間放置して冷却したる後、同じく冷却せる純アルコール 1250cc を加へ、生成せる沈澱を 500cc の水に溶解し 1 晝夜放置したる後、遠心機に依り沈澱を分ち、清澄液に 20% 醋酸鉛溶液 5cc を加へ再び遠心機により沈澱を除去し、清澄液に 1% のトルオールを加へて冷蔵庫中に保存したり。試料 (2) は pH6.3 なり。

アミラーゼの作用力測定法 可溶性澱粉 (此中には還元糖を殆んど含まず) の 4% 水溶液 50cc 宛に酵素試料 1cc 宛を加へ 30°C の恒温器中に 1 時間放置したる後、直に 1.5 規定炭酸ソーダ溶液 3cc 宛を加へ酵素作用を停止せしめ、次でフェーリング溶液にて生成せる還元糖を葡萄糖として定量し、其 cg 數を以てアミラーゼの作用力となしたり。可溶性澱粉溶液は豫め緩衝液を加へて pH4.6 となし置きたり。

インヴェルターゼの作用力の測定法 蔗糖 65g を約 800cc の水に溶解し、醋酸及び醋酸ソーダ緩衝液を加へ PH4.6 となせる後、之に水を加へて 1000cc とす。此溶液 50cc 宛に酵素液 5cc 宛を加へ 30°C の恒温器中に 3 時間放置せる後、直に 1.5N 炭酸ソーダ溶液 3cc 宛を加へ變旋光を完結すると同時に酵素の作用を止め、次で旋光度を測定し、其價より次式 (工化、昭和 9, 37, 841 参照) に依りて生成せる轉化糖の量を求め、其 cg 數を以てインヴェルターゼの作用力とす。

$$1494x = 600a - 153b$$

上の式に於て x は轉化により生成せる葡萄糖及び果糖の各々の量 (溶液 100cc 中の g 數) にして a は轉化を行はざる前の蔗糖溶液 100cc 中の蔗糖の g 數にして、 b は一定時間後 200mm の觀

測管にて 20°C にて測定せる旋光度 (Ventzke degre) なり。

本實驗に於ては蔗糖溶液 50cc に對し酵素液 5cc を加へ 3 時間の後炭酸ソーダ 3cc を加へて旋光度を測定したるを以て、其旋光度に 58/50 を乗じて b としたり。

2. エチルアルコールに依るアミラーゼの精製

エチルアルコールは酵素を沈澱するのみならず酵素溶液中の蛋白質、デキストリン等の不純物をも沈澱する力あり。アルコールの濃度を變ずる事によりアミラーゼと之等の不純物とを分別沈澱する事が可能なりや否やを検し、又アミラーゼの大部分を沈澱せしむるに必要なアルコールの濃度を決定せんが爲此實驗を行ひたり。

試料(1)の50ccに無水アルコールを 30cc 加ふる時、溷濁するも沈澱は殆ど生ぜず。アルコールの量を更に増し、加へたるアルコールの量を 50cc とする時、即ちアルコールの濃度を 50vol% とする時多量の沈澱を生ず。此沈澱を遠心機により分離して沈澱 (a_1) とす。此沈澱を分離せる清澄液に更にアルコール 50cc を加へアルコールの濃度を約 66.7vol% とする時再び多量の沈澱を生ず。此沈澱を (b_1) とす。上澄液に更にアルコール 25cc を加へ其濃度を 71.5vol% とする時少量の沈澱を生ず。此沈澱を (c_1) とす。

試料(2)に就ても同様にしてアルコールの濃度を 50vol% とする時生じたる沈澱を (a_2) とし 50vol% より 66.7vol% 迄に生ぜる沈澱を (b_2) とし、66.7vol% より 71.5vol% 迄に生ぜる沈澱を (c_2) とす。(c_1) 及び (c_2) を分離せる上澄液は之に更にアルコールを加ふるも微に溷濁するのみにして沈澱を生ぜず。沈澱 (a_1), (b_1), (c_1) 及び (a_2), (b_2), (c_2) を各々 50cc の水に溶解したるものを夫々溶液 (A_1), (B_1), (C_1) 及び (A_2), (B_2), (C_2) として前記の方法によりアミラーゼの作用力を測定し、アルコール処理を行はざる原酵素液即ち試料(1)及び(2)の作用力を空試験として測定せり。實驗結果は第1表に示す如し。

第 1 表		アミラーゼの作用力	
試料 (1)	100	試料 (2)	79
溶液 (A_1)	40	溶液 (A_2)	37
" (B_1)	73	" (B_2)	77
" (C_1)	6	" (C_2)	8

第1表より知る如く試料(1)及び(2)に於てアミラーゼはアルコールの濃度 50~33.7vol% の間に生ぜる沈澱中に最も多量に存在し、66.7~71.5vol% の間に生ぜる沈澱中には極僅に存在するに過ぎず。

3. アセトンに依るアミラーゼの精製

試料(1)の 50cc に純アセトン 35cc を加へ、アセトンの濃度を約 41vol% とする時、相當量の沈澱を生ず。遠心機により沈澱を分離し、之を (a_1) とす。沈澱 (a_1) は粘性なき白色沈澱なり。上澄液に更にアセトン 25cc を加へアセトンの濃度を 54.5vol% とする時、再び多量の粘性強き暗

褐色沈澱を生ず。此沈澱を (b₁) とす。(b₁) を分離せる上澄液に更に 15cc のアセトンを加へ其濃度を 60vol% とする時、再び褐色の膠狀沈澱を生ず。此沈澱を (c₁) とす。

試料 (2) に就ても同様にアセトンの濃度を變へる事により沈澱 (a₂), (b₂), (c₂) を得たり。

沈澱 (a₁), (b₁), (c₁) 及び (a₂), (b₂), (c₂) の各々を 50cc の水に溶解し、其溶液を夫々 (A₁), (B₁), (C₁) 及び (A₂), (B₂), (C₂) とし、之等の溶液の作用力を測定したり。實驗結果は第 2 表に示す如し。

		アマラーゼの作用力	ビュレット反應	ミロン反應
試料	(1)	100	++	++
溶液	(A ₁)	55	+	+
"	(B ₁)	100	++	++
"	(C ₁)	19	—	痕跡
試料	(2)	90	++	++
溶液	(A ₂)	46	+	+
"	(B ₂)	87	++	++
"	(C ₂)	17	—	—

アセトンはアルコールに比しアマラーゼを沈澱する力大にして、アセトンの濃度を約 54.6vol% とする迄に大部分のアマラーゼを沈澱すれども、少量のアマラーゼは尙液中に在り。アセトンの濃度を 60vol% とする時アマラーゼは全部沈澱す。

4. アセトン・アルコール混合液に依るアマラーゼの精製

試料 (1) 及び (2) の 50cc 宛にアセトン・アルコール (2 : 1) 混合液 35cc を加へたる時、生ぜる沈澱を夫々 (a₁), (a₂) とし、其上澄液に更に混合液 25cc を加へて生ぜる沈澱を (b₁), (b₂) とし、此沈澱を分離せる上澄液に更に 15cc の混合液を加へて生成したる沈澱を (c₁), (c₂) とし、之等の沈澱を前同様に水に溶解して溶液 (A₁), (A₂), (B₁), (B₂), (C₁), (C₂) とし、各溶液中のアマラーゼ及びインヴェルターゼの作用力を測定したり。其結果は第 3 表に示す如し。

		アマラーゼの作用力	インヴェルターゼの作用力	ビュレット反應	ミロン反應
試料	(1)	90	157	++	++
溶液	(A ₁)	50	21	—	痕跡
"	(B ₁)	82	116	++	++
"	(C ₁)	77	5	—	—
試料	(2)	93	184	++	++
溶液	(A ₂)	50	31	—	—
"	(B ₂)	75	157	++	++
"	(C ₂)	77	24	—	—

試料 (1) 及び (2) 中にはアミラーゼと共にインヴェルターゼを含有す。而して酵素の沈澱劑としてアルコール又はアセトンを各々單獨に加ふる時はアミラーゼとインヴェルターゼを分別沈澱する事は困難なり。然るに第3表に示す如く試料 (1) 又は (2) の 50cc に對してアセトン・アルコール (2:1) 混合液を 60cc 加ふる時は、大部分のインヴェルターゼ及び蛋白質は沈澱し、アミラーゼは尙多量に液中に在り。即ち酵素試料に適當量のアセトン・アルコール混合液を加ふる時は、蛋白質及びインヴェルターゼを含む事の少きアミラーゼ溶液を得。

5. アセトン・エーテル (2:1) 混合液によるアミラーゼの精製

實驗方法は前記のアセトン・アルコール混合液の場合と同様なり。實驗結果は第4表に示す如し

試料	アミラーゼの作用力	インヴェルターゼの作用力	ビュレット反應	ミロン反應
試料 (1)	98	162	++	++
溶液 (A ₁)	56	23	—	—
" (B ₁)	100	174	++	++
" (C ₁)	16	5	—	痕跡
試料 (2)	90	185	++	++
溶液 (A ₂)	39	12	—	—
" (B ₂)	96	119	++	++
" (C ₂)	33	4	—	—

第4表より知る如く此場合には酵素試料 50cc に對し混合液を 60cc 加ふる時アミラーゼもインヴェルターゼも大部分沈澱す。

6. 醋酸鉛によるアミラーゼの精製

アルコール又はアセトンに依るアミラーゼの精製の場合には、之等の沈澱劑によりアミラーゼを沈澱せしめたり。之に反し醋酸鉛の場合には酵素試料中の不純物即ち蛋白質、ガム質を沈澱除去せしめアミラーゼは液中に残さんとするなり。

試料 (1) の 100cc に醋酸鉛の 10% 溶液を 4cc 加ふる時、多量の沈澱を生ずれども、此沈澱の中にはアミラーゼは存在せず。更に 4cc の醋酸鉛を加ふれば再び多量の沈澱を生ず。此沈澱を除去せる液のアミラーゼの作用力は原酵素試料と殆ど變りなく却つて稍増す傾向を有す。此場合鉛鹽は液中には存在せずして不純物と結合して沈澱す。沈澱を分離せる液に更に 4cc の醋酸鉛を加へ、生成せる沈澱を除去したる液はアミラーゼの作用力は原酵素試料と變りなけれども、液中に鉛イオンを検出する事を得。即ち此場合には醋酸鉛の過剰を示すものにして、酵素試料中に鉛鹽を混するを以て、醋酸鉛を酵素液の精製に用ふる場合にはこれ以下を使用すべきなり。試料 (1) 100cc に對して 10% 醋酸鉛溶液 8cc 或はそれ以下を使用する時は、アミラーゼを沈澱せしむる事なく、又試料中に鉛鹽を混する事なく、よく不純物を除去する事を得。

試料 (2) の如く相當精製したる試料に於ては少量の醋酸鉛を加ふるも既に鉛の過剰を示し、液中

に鉛イオンの存在を検出し得、従つて試料(2)の如く相當純度の高きものに於ては醋酸鉛を使用するも有害無益なり。

7. 鹽化バリウムによるアミラーゼの精製

鹽化バリウムも亦醋酸鉛と同様酵素溶液より不純物を沈澱せしむる力あり。酵素試料(1) 100ccに對し 2.5% 鹽化バリウム溶液 10cc を加ふる迄はアミラーゼ及びインヴェルターゼは全く沈澱せず。實際生ぜる多量の沈澱は試料中の不純物なり。然れども更に過剰の鹽化バリウムを加ふる時は酵素試料中にバリウムを混するのみならず、アミラーゼ及びインヴェルターゼの一部をも沈澱せしむ。要するに鹽化バリウムも醋酸鉛と同様に適當量を使用すれば、酵素試料中の不純物をよく沈澱除去する事を得。

8. 總 括

(1) 酵素試料50ccに對し無水エチルアルコール 100cc を加ふる時、即ちアルコールの濃度を約 63.7vol% とする時アミラーゼの大部分は沈澱し、更にアルコール 25cc を加へ其濃度を約 71.5vol% とする時アミラーゼは完全に沈澱す。

(2) アセトンはアルコールに比しアミラーゼを沈澱する力強く、酵素試料 50cc に對し純アセトン 60cc を加へ、アセトンの濃度を約 54.6vol% とする時大部分のアミラーゼは沈澱し、更にアセトン 15cc を加へ其濃度を 60vol% とする時アミラーゼは全部沈澱す。

(3) アセトン・アルコール(2:1) 混合液の適當量を酵素試料に加ふる事によりインヴェルターゼ及び蛋白質の大部分を沈澱せしめ、之等の物を含む事の少きアミラーゼ溶液を得。

(4) 醋酸鉛及び鹽化バリウムは適當量使用すれば、酵素溶液より不純物を沈澱除去するに有效なり。然れども過剰に使用する時は酵素溶液中に之等の鹽類を混するのみならず酵素自身も亦其一部は沈澱す。

(資 料)

臺灣糖業の最近に於ける進歩

(昭和 10 年 2 月工業化學會關東支部常會に於ける講演)

小 栗 捨 藏

緒 言

舊臘工業化學會の臺灣支部發會式が臺北市に於て催された際に參列せる機會に製糖會社及臺南糖業試驗所を視察したので其時の見聞を經緯として次に簡単に臺灣に於ける糖業の近況を述べたいと思ふ。

人類が生理的に食鹽を要求するのは周知の事實であるが砂糖に對する要求は決して生理的ではないのであつて人類の食料が肉食より菜食に移るに從て甘味物質が要求されるやうになつた。昔は蜂蜜で其慾望を充して居たのであるが初て野生の甘蔗が甘味物質として利用されたのは恐らく印度であらう。歐洲人が甘蔗に關する智識を持つに至つたのはアレキサンドル大帝の印度遠征(紀元前327)の時であつて大王の從者は其地で甘蔗を見蜜蜂の活動なくして蜜の得らるゝことに驚いたと云ふ。

甘蔗は熱帶及亞熱帶に産する植物であるから甘蔗製糖は熱帶又は亞熱帶地方に限られるのであつて世界の代表的甘蔗糖産地は爪哇、玖瑪及布哇等である。之等の地方に比べて臺灣糖業の歴史は甚だ新しいのであつて領臺以後臺灣總督府の奨励の下に明治 40 年前後に續々と製糖會社が創立されたのである。

總ての製造工業を通じて明治時代と今日とを比較すると洵に隔世の觀があるが製糖の如き寧ろ歴史の古い工業には斯く迄著しい進歩があらうとは豫期しなかつたのであるが實際を目撃して豫想外の進歩に驚いたのである。是れ迄の歴史を見るに臺灣に於ける糖業の進歩は爪哇等に比較して遙に加速度的である。是れ偏に當業者の努力の結果であることを知て意を強くせる次第である。

(1) 臺灣糖業の研究機關

現今臺灣に於ける糖業の研究及指導機關としては總督府管下の糖業試驗所がある。之は前には總督府中央研究所の一部分であつたが臺灣糖業の重要性に鑑みて中央研究所から獨立したのである。此試驗所所屬の人員は技師 7 人、技手 19 人、庶務 2 人であり 1 ヶ年の經費 60~70 萬圓であつて共約半額が研究に投ぜられて居る。試驗所所管の仕事としては

- | | | |
|----------|---------|----------|
| i) 甘蔗の育種 | ii) 栽 培 | iii) 病 理 |
| iv) 昆 虫 | v) 農藝化學 | vi) 製糖化學 |

に分れて居る。即ち遺傳學の法則に從て種の交配を行つて新蔗苗を育成することから栽培や甘蔗の病理一切、更に甘蔗の害虫に關する研究、土壤肥料に關する農藝化學的研究及甘蔗の成熟、糖汁の清澄並に製糖化學に關する研究等原料甘蔗の育成から製品に至る迄の凡ゆる研究が行はれることにな

つて居る。然しながら研究者の多くが農學專攻の人々であるので自然研究も工業的色彩のある方面よりも農事關係が多いのではなからうかと思はれるのであつて殊に甘蔗の新種を育成すると云ふ方面に力が注がれ且期待が持たれて居るやうである。甘蔗は如何程優良種であつても 10 年位栽培して居ると次第に退化するものである。例へば收穫量も含有糖分も減少するものである。斯る理由を以て絶えず新らしく種の交配を行ひ優良種を作らなければならない。

(2) 甘蔗品種の選擇

臺灣の在來甘蔗には竹蔗、紅蔗等があるが之等は莖が細く糖分が少い。明治の糖業の初期に臺灣總督府が布哇から移入したのはラハイナ、ローズバンブーであつた。其中ラハイナは臺灣の風土に適しなかつた爲に何時の間にか廢れてローズバンブーのみが栽培された。ローズバンブーは在來種に比べて糖分多く莖も太いので大に歡迎されて明治 44 年から大正 2 年頃迄が全盛期で全島植付の 95% に達した。

臺灣は布哇の様な無風地帯でなく甘蔗の生育に大切な 7~9 月頃屢々暴風に襲來される有様であつて布哇に育つたローズバンブーは暴風に甚だ弱く大正 1~2 年の暴風には殊に大慘害を被り同年度の臺灣産糖高は僅に 1,050,000 擔にしか過ぎなかつた。斯る有様でローズバンブーを臺灣に移植したことは結局失敗に終つたのであつて其當時製糖會社の經營者は臺灣は本質的に製糖地として不適當でないかと迄悲觀したのであつた。

甘蔗は花を開いて實を結ぶのであるが甘蔗を植付けるには實を播くのではなく刈取つた甘蔗の頭の部分所謂梢頭部を短く切取つて苗とするのであるから一度甘蔗の收穫減を來たすと次年度に栽培すべき苗が不足するから暴風被害のあつた翌年の植付面積の激減すること明かである。然るに大正元年の暴風後に植付面積の回復を計つたことは臺灣糖業に面白からぬ結果を遺すことゝなつた。即ち甘蔗の梢頭部を切取つて苗としたのであるが苗が不足するので甘蔗の良否を選擇する餘裕もなく全部植付けたので之が臺灣の甘蔗退化に拍車をかけることゝなつた。次年度に生育した甘蔗は糖分も少く發育も悪く收穫も減すると云ふ有様であつた。

今更在來種の竹蔗のやうな劣等種を栽培する譯にも行かず、どうすれば暴風の被害を切抜け而も糖分の豊かな優良甘蔗が得られるかと云ふ點に就て甚だ迷つたのであるが兎も角風に強く而も收穫の多い甘蔗を要求することが臺灣全島の聲であつた。そこで總督府及製糖會社は爪哇から新しい蔗苗を輸入したのである。それは實生種と云ふのであつて詳しく云へば POJ 161, POJ 162 及 POJ 36 であつた。此輸入は大正 3~4 年であつたが實際工場で壓搾されるやうになつたのは大正 6~7 年であり、大正 14~15 年には全植付の 92% 位を占めるやうになつた。

この實生種は莖が細いので細莖種とも云はれるが概して纖維が多くて風に強いのであるが糖分が少くて工場の歩留も宜しくない。一方に於て製糖會社は自ら甘蔗の栽培をして居るものもないではないが、それは極て一部分であつて多くは總督府で指定された植付區域内の農民に進めて甘蔗の栽培をさせて收穫した甘蔗を買取るのである。農民側から見れば甘蔗を作るよりも米、バナナ、パイナップルの方が有利だと云ふことになれば甘蔗作を捨て、其等の栽培に轉向して了うのである。

因て製糖會社としては出来る限り單位面積當りの收穫高を増して農民の利益を計つてやらなければならぬ。

臺灣に上記實生種が大に流行を見つゝあつた時爪哇には更に新しい優良種が出来て居た。之は上の細莖種に對し大莖種と云はるゝものであつて大正 10 年頃臺灣に輸入された。乍併當業者は之が栽培を遂巡した。之は前のローズバンブーに懲りたからである。従て大莖種の普及には豫想外の時日を要したのであるが此大莖種の普及に就て最も努力を拂つたのは臺灣製糖と帝國製糖の兩會社であつて之等の會社が大莖種の栽培に成功して産糖高を大に高め得たので自然大莖種の栽培に二の足を踏んだ諸會社も兩社に見習う様になり、昭和 3~4 年頃には全島植付の 80% を占め細莖種は 15% に下つた。ローズバンブーは固より全く跡を斷つた。

大莖種として最初に輸入されたのは POJ 2714, POJ 2725 及 POJ 2727 である。其後輸入されたのは POJ 2878, POJ 2883 である。昭和 9~10 年度に於ける臺灣の植付面積は大約 98,000 町歩であつて栽培割合は次の通りである。

POJ 2725	80%	POJ 2878	15%
POJ 2883	2~3%		

斯の如く現在では POJ 2725 が最も盛に栽培されて居るのであるが之はクラガと云ふ細莖にして糖分の多い甘蔗と POJ 2364 との交配に依て生れたもので臺灣の氣候に適するが爪哇には適しない。また POJ 2878 は爪哇に於て非常な好成績を挙げた優良種であるが臺灣ではそれ程の優良性が認められず唯南部で栽培されて居るに過ぎず寧ろ之は減少の傾向にある。次に POJ 2883 は晩熟のものであるが特殊地方に適すと云はれ小面積であるが増加の傾向を辿て居る。

此大莖種と云ふのは莖が太く糖分多く單位面積當りの收穫量が多い。臺灣糖業今日の發展は POJ 2725 の如き優良種を發見した點に存するので、それに就ても臺灣製糖及帝國製糖兩社の勞を多しなればならぬ。

然るに前述の如く甘蔗は同じ種を繰返へし栽培して居ると次第に退化するのである。詰り甘蔗に色々の病氣が発生したり漫延したりするのである。優良な甘蔗程虫がつき易くて弱いのであつて外觀上健全に見えても隔世遺傳と云ふか數代前に潜んで居た缺點が現はれて来る。現在最も多く栽培されて居る POJ 2725 の如きも最最新種と取換へなければならぬ時機に至て居る様に思はれる。それで今後如何なる甘蔗を栽培すべきか今臺灣に於て問題とつて居るのである。従來は布哇や爪哇から苗を買來て他國の研究のお餘りを頂戴して他力的に進んで來たのであるが今日に於ては布哇は苗を供給して呉れないし工場設備も見せて呉れない。爪哇とても同様である。是れ迄我國は爪哇糖の需要國であつた爲に日本の歡心を迎へんが爲に苗を分配したり栽培法に就ても隔意なく教へて呉れたが既に日本の糖業は自給自足の域に達した爲に臺灣糖業の便を計ると云ふことは爪哇自身を苦めることになつたので新しい苗は一本も供給して呉れなくなつた。昭和 4 年から爪哇で新しく植付を始めた POJ 2961 の如きは全く手に入れる途がなくなつたのである。因て今後は臺灣で新蔗苗を育成する外に致方はない。即ち自力で立上らなければならぬ。斯る仕事が糖業試験所の重要な

研究事項となつて居る。

種の交配を行ふには蔗園の甘蔗に花が咲いた時に之に交配すべき父系の甘蔗の花を竹竿に括り付けて近づけ交配袋と云ふ堅 3 尺横 1.5 尺位の提灯の様な袋で包み花粉が散らぬ様に又悪い品種の花粉が飛んで来ることを防いで實を結ばせる。交配を終てから約 1 ヶ月後に種子を取て播く。3 日から 6 日目に芽が出る。發芽後 1 ヶ月を経て芽が 2 寸位になつた時に 1 本づゝ植木鉢に移し更に其後本床に移して選擇する。處が優良な品種程發芽の工合が悪く野生的のもの程善くのびると云ふ。

近年糖業試験所で交配したるものに F 103 と云ふのがある。之は小部分ではあるが本年から製糖に移され工場で壓搾されると云ふことである。

(3) 甘蔗栽培の進歩

前述の如く大莖種は糖分も收穫量も多いのであるから結局蔗園の同一面積から得られる産糖高は多い。従前は 14~15 萬町歩から 7,000,000~3,000,000 擔の砂糖が得られるに過ぎなかつたが現在に於て 10 萬町歩足らずから 15,000,000 擔が得られるやうになつた。

植付面積が少くてすむと云ふことには色々の利益が伴ふものである。譬へば耕地の整理、苗の選擇、植付の時期、灌溉の方法等に充分の注意が及び得るに至つた。特筆すべきは苗圃を設けた點である。曾ては工場に於て壓搾する甘蔗の頭を切て苗としたもの故自然壓搾期と植付期とを一致させなければならぬ。然るに苗圃を特に設けるとなれば出来るだけの注意の下に最も優良な苗を作ることが出来る。其外現在栽培しつゝある大莖種は従來のものに比較して成熟に長い期間を要するのであつて是れ迄の様に 10 ヶ月又は 12 ヶ月では不充分である。苗圃を設けるやうになつてから大體 6~7 月頃に植付を開始し遅くも 11 月に終るのである。製糖は例年 12 月に始まるもの故前年 6~7 月に植ゑたものを 12 月に壓搾するのであつて甘蔗に充分成熟の間間を與へ得るやうになつた。それで現在 10 萬町歩の植付面積があると云ふのは工場で壓搾する甘蔗の栽培面積が 10 萬町歩だと云ふ意味であつて其外に苗圃が 1~2 割あるのである。

かやうに苗圃が作られてから苗は充分に選擇が出来るのであるから此點のみを考へても利益のあることが分る。

次には甘蔗收穫高の變遷を示す。

第 1 表 臺灣に於ける甘蔗の甲當り收穫高 (單位斤)

大正 1 ~ 2 年	22,722	大正 11 ~ 12 年	56,878
3 ~ 4	46,199	13 ~ 14	67,805
5 ~ 6	65,463	昭和 1 ~ 2	76,454
7 ~ 8	46,768	3 ~ 4	113,740
9 ~ 10	71,191	5 ~ 6	116,656

猶比較の爲に爪哇及玖瑪の收穫高を示せば前者は 225,236 斤後者は 61,409 斤である。

大正時代と昭和時代との收穫高を比べると兩者の間に洵に著しい相違のあることが分る。蓋し之は大莖種栽培の賜物でなければならぬ。更に最近の收穫高は爪哇に比べると著しい遜色があるが玖

瑪をば遙に凌駕して居る。

(4) 甘蔗成熟期の判定

甘蔗が成熟期に達したか否かを識別する舊來の方法は工場の分析係が蔗園に出掛けて行つて2~3本の甘蔗を切て来て分析室で Handmill を利用して糖汁を搾つて糖分の分析を行つたのである。之も一の方法には相違ないが完全な方法ではない。何となれば甘蔗は未熟な場合は莖を上、中、下の3部分に分けると中部に糖分が最も多く次で下部、上部には糖分が最も少い。然るに成熟期に達すると上、中、下共に糖分の濃度は一致するものである。甘蔗に依て糖分が少ければ少いなりに一致するもの故一本の莖全體から汁を搾つて糖汁を調べたのでは果して成熟期に達したか否かは不明である。

殊に臺灣のやうに甘蔗の大部分を農民から買うと云ふのでは農民から見れば出来るだけ早く甘蔗を刈取て會社に引渡して土地を更に利用したいので此農民の希望を會社でも全く無視することが出来る甘蔗の成熟と刈取とは全く關係なく抽籤で刈取期を定めると云ふ不合理な方法が行はれて居たのである。處が合理的な成熟期判別法が発見されたので抽籤で刈取の時期を定めると云ふ様な事が全然防止されるやうになつた。

合理的方法とは何かと云ふと屈折計を使用する方法である。臺灣製糖會社の屏東工場で初め屈折計を蔗園に持出して甘蔗の莖の上、中、下の3部分から數滴の糖汁を取て糖分の試験をする方法に成功したのである。其結果的確に成熟期が分り刈取時期を嚴格に決定することが出来るやうになつたのである。此方法が次第に各製糖會社に採用されたのでツアイスの屈折計が非常に賣れるやうになつた。ツアイスでは不思議に思つて如何なる目的に使用するのかと臺灣迄社員が調査に來たことがあつた。ツアイスでも初め使用の目的が明になると共に製糖會社の要求に従て簡単な携帯用屈折計を造つたので今日に於ては一般に携帯用屈折計が使はれて居る。最近は本邦製のものも販賣されて居る。

確實に成熟期が分るやうになつてから最早抽籤で刈取の時期を定めると云ふやうな不合理な方法は廢せられ工場に於ける甘蔗の壓搾數量を明確にし其壓搾豫定數量に應じて刈取面積を決定し工場と農事關係者との連絡が緊密になつたのである。曾ては工場係は農事係に一泡吹かせやうと云ふので無暗に壓搾數量を増加するとか或は農事係は工場を困らせてやらうと能力以上の甘蔗を工場に送ると云ふこともないではなかつたが斯ることが全然無くなつて製糖會社の各係が善く統制が取れるやうになつた。

斯くして工場に於ける製糖歩留が非常に善くなつて大正の初年頃は甘蔗に對する砂糖の歩留が10%に達すると云へば寧ろ善い方であつが現在では1年の製糖期を通じて歩留が14%以上に達する工場も珍らしくない。

臺灣の南端に恒春と云ふ市街がある。此處には臺灣製糖會社の恒春工場がある。此工場は鹽水港製糖會社の所屬であつたが同社が整理の都合上旗尾工場を臺灣製糖會社に賣渡した時に是非恒春工場も買つて呉れと申出たのである。恒春は汽車の便もない處で此工場が一つだけ南の方に飛び離れ

て居る關係上監督にも困るし、また同地は非常に風の強い處で甘蔗の葉の如きも風の爲に裂けたりちぎれたりする有様であつて工場の能率も悪く設備は約 400 噸であつたが産糖高は僅に 20,000 擔を出てないと云ふ有様で鹽水港製糖會社でも寧ろ持て餘して居たのであつた。臺灣製糖會社も之が買收には大分難色があつたと云ふことであるが遂に旗尾恒春兩工場を 13,000,000 圓で買うことになつた。同社が此工場を引繼いだ當時は風の爲に甘蔗の葉が引ちぎれるやうなものを長く蔗園に置いても充分な成熟は望めぬのであらうと云ふので早く刈取て壓搾したので自然歩留も思はしくない。其後研究を重ねた所甘蔗の葉が風にさいなまれて殆ど無くなつて了つても猶蔗園に置けば再び新しい葉が出て更に糖分が莖の中に蓄積されることが分り且合理的な成熟時期が分るやうになつてから俄然此工場の歩留は向上し昨年製の製糖期に於ては臺灣製糖會社の 13 工場中第 2 位の成績を占めるやうになり産糖高も鹽水港時代の 10 倍にも達したのであつて洵に愉快な話である。

(5) 甘蔗の工場移入に関する改善

砂糖を製造するに要する甘蔗は莖の部分のみであつて甘蔗の全部でない。葉とか根とか梢頭部の如きは不必要である。蔗園から工場に甘蔗を運ぶには是非共莖の部分のみにしなければならぬが従來必ずしも之が勵行されて居らず大部分の葉は切取られても尙残つて居る葉がないと云へず梢頭部の切り方が不完全であつたり根が残て居たり、更に之に泥が附着して居たり又虫害に冒されて居るものがあつたりする。農民から見れば糖分の含量は何であつても甘蔗の重量に對して會社から金が貰へると云ふのであるから兎角重量を増したがる傾向のあることは無理もない。

工場側から見ると葉や根を壓搾すると云ふことは全く無駄である許りでなく糖分の損失ともなり全體の歩留が悪くなることは争はれぬ。其外梢頭部や病虫害に冒されて居る部分を壓搾すると糖汁に轉化糖の入る恐れがあり轉化糖が増せば廢蜜中に逃れる砂糖も増す理屈で是れ亦砂糖の損失になる譯である。

若しも 100 斤の甘蔗に 10 斤の夾雜物があつたとすれば夾雜物を込めて 110 斤を壓搾するよりも純粹な莖のみ 100 斤壓搾する方が砂糖は多く得られる。従て會社としては純粹な莖のみ 100 斤工場へ持込んで來れば之に對して 110 斤の價額を支拂ても採算はとれる次第である。因て臺灣製糖會社は 100 斤の清淨な莖のみを持って來れば之に 110 斤の價額を支拂ふことにした處成績は至極良好であつて農民も無用のものを運搬する勞が省けるので大に喜んで會社の方針を支持することになり會社自身も運搬費其他の負擔が軽くなり大に利益を得たのである。

實際工場で此邊をどう監督して居るかと云ふに先づ甘蔗を蔗園で貨車に積込む時に其積込驛の名前を記して置く。さて蔗園から幾臺かの貨車が到着して壓搾を開始すると壓搾して出て來る first expressed juice の中から其貨車を搾る間だけ試料を取て分析して轉化蔗比を調べる。幸に轉化蔗比が低ければ甘蔗の刈取期も適當であるし、新鮮な甘蔗であることも病虫害のない善い甘蔗だと云ふことが分る。反對に轉化糖比が高いと其甘蔗は善くないと云へるのであつて其旨を直に農事係に通知する。農事係は直に現場係に警告を與へて常に新鮮にして優良な甘蔗を工場に送る様に督勵する。

大正時代には甘蔗の中に不用な夾雜物が 20% 近くもあつたが最近に於ては大に改善され僅に 1

%以下になつた。是れ工場の化學的管理と農事係の協力の結果である。

(6) 工場に於ける技術的進歩

工場操作の上で先づ第一に必要なことは甘蔗の中に含まれて居る糖分を出来るだけ完全に搾り取ることである。昔は甘蔗が壓搾機に入る前に Knife で切り更に Crusher で潰したのであるが布哇で Searby 式の細裂機 (Cane shredder) が發明され今日臺灣でも之が用ひられるやうになつた。之は回轉せる軸の周圍に附屬せる装置で甘蔗を叩き潰すのであつて甘蔗は細く裂かれる結果糖汁は流出することはなくして其儘纖維質に吸収され少しも損失を起さない。斯る豫備的處理を経たものを壓搾すると完全に糖汁を搾り出すことが出来る。

細裂機を初て使用したのは臺灣製糖會社の臺北工場であつたが成績が宜しいので他の工場でも之を眞似るやうになつた。細裂機を使用する前は四重壓搾機を使用して砂糖の抽出率は 92~93 に達すれば好成績と言はれたものであるが細裂機を使用し始めてから大に増加して昭昭 6~7 年の製糖年度に於ける臺灣全島の平均數は 97.3% に上るやうになつた。無論之は平均値故工場に依て其以上のものもある筈である。従てバガス中に残る砂糖の損失は極て少い。また兩三年前から鹽水港製糖會社では製糖期間を通じて無休運轉の操業を開始した。之も亦非常な英斷であつて一進歩であるに相違ない。

此外工場内に於て出来る廢蜜の量が著しく減じた點も見逃すことが出来ない。前には砂糖 1 擔に對し約 30 斤の廢蜜が出来たが現在に於ては 15~20 斤に減じた。蓋し之は甘蔗の清淨新鮮なものが工場に運ばれ時を移さずして壓搾される爲である。

臺灣製糖會社當局者の言を聞くに工場技術に於て臺灣は世界一になつたと云ふ。譬へば昭和 7~8 年製糖年度に於ける歩留は臺灣全島を通じて 13.45% であり爪哇は 12.64% 玖瑪は 11.80% であつて臺灣は斷然最優位を占めて居る。また製品の品位に於ても世界何れの地に出しても耻しくないと云ふ。

(7) 糖業地としての臺灣の地位

本邦に於ける砂糖の生産高を見るに次の如くである。

第2表 本邦砂糖生産高表 (單位擔)

年 期	甘 蔗 糖			甜 菜 糖		合 計
	臺 灣	南 洋 廳	内 地	北 海 道	朝 鮮	
明治 38~39	1,273,884	—	847,875	—	—	2,121,759
43~44	4,505,647	—	1,142,733	—	—	5,648,380
大正 1~2	1,191,492	—	1,094,776	—	—	2,286,268
2~3	2,513,792	—	1,452,591	—	—	3,965,383
3~4	3,474,464	—	1,265,820	—	—	4,740,284
4~5	5,351,071	—	1,613,792	—	—	6,964,863
5~6	7,634,903	—	2,133,457	—	—	9,773,360
6~7	5,733,330	—	1,548,619	—	—	7,283,999

7 ~ 8	4,863,569	—	1,472,801	—	—	6,336,370
8 ~ 9	3,720,169	7,556	1,164,948	—	—	4,892,673
9 ~ 10	4,212,236	19,560	1,578,924	4,027	15,360	5,830,107
10 ~ 11	5,877,580	3,586	1,259,957	74,344	15,463	7,230,630
11 ~ 12	5,923,202	21,311	1,169,724	108,560	10,023	7,232,820
12 ~ 13	7,586,829	58,378	1,387,155	225,093	6,053	9,213,508
13 ~ 14	7,992,331	148,954	1,201,725	167,117	6,301	9,516,428
14 ~ 15	8,332,097	152,657	1,399,355	190,071	9,378	10,083,568
15 ~ 2	6,852,340	209,952	1,299,078	286,635	5,320	8,653,325
昭和 2 ~ 3	96,67,548	181,768	1,433,102	343,761	9,793	11,640,972
3 ~ 4	13,155,475	164,234	1,523,769	343,579	10,721	15,197,778
4 ~ 5	13,508,030	311,397	1,222,239	424,331	11,080	15,511,077
5 ~ 6	13,287,986	642,789	1,273,068	361,743	15,091	15,580,677
6 ~ 7	16,484,138	695,572	1,651,531	405,814	29,868	19,266,923
7 ~ 8	10,561,684	729,808	1,712,072	402,807	—	13,406,371
8 ~ 9	10,771,375	699,567	1,609,399	383,455	—	13,463,796

(砂糖年鑑に據る)

之に由て觀れば最近の本邦砂糖生産高は 13,000,000~15,000,000 擔であり昭和5~7年の 19,000,000 擔を最高とする。何れにせよ臺灣以外の生産高は 2,700,000 擔内外の略々一定額を示し臺灣が生産高の 80% を占めて居る。次に本邦の消費高を見るに昭和3年以降毎年 14,000,000 擔であつて略々自供自足の域に達して居る。更に甜菜糖は最近 500,000 擔に充たず尙に微々たるものである。

翻て世界に於ける甘蔗糖の重要産地及生産高を見るに次表の如くである。

第3表 甘蔗糖主要産地及生産高 (單位メートル噸)

産地	1933~32	1931~32	産地	1933~34	1931~32
英領印度	5,000	35,21	ポートルコ	870	900
玖瑪	* 1,700	2,678	臺灣	790	1,154
爪哇	1,510	3,004	オーストラリア	620	615
比律賓	1,350	999	ドミニカ及ハイチ	427	457
ブラジル	975	975	ペルー	410	409
布哇	940	933	英領南阿弗利加	345	296

(砂糖年鑑に據る)

因にアステリクスを附した數字は豫想數量である。

第3表を見るに臺灣は1931~32年度に於ては甘蔗糖産地等として世界第4位を占めたのであるが最近では世界第8位に下つた。由來本邦の製糖業は關稅(100斤につき 3.95圓)の保護下にあり世界經濟會議に於て中外に宣揚したやうに國內の自給自足を目的として居るのであるから海外に於て爪哇糖と價額を争ふことは至難と思はれる。従て 1931~32 年度の如く生産増加を來たす時は過剩糖

の重壓に苦しみ製造業者を不利に導くもの故生産高は忽ち調節されて國內消費を満足する程度に引下げられるのであらう。

また各國1人當り砂糖の消費量を記せば次表の如くである。

第4表 1931~32年度に於ける各國1人當り砂糖消費量 (單位 kg)

國	1人當り消費量	國	1人當り消費量	國	1人當り消費量
丁 抹	55,1	玖 瑪	40,4	佛 蘭 西	24,2
布 哇	49,8	ポートルコ・ヴ アージン群島	31,4	獨 逸	23,2
濠洲大陸	47,7	澳 地 利	30,0	ブ ラ ジ ル	20,1
英 國	47,1	アルゼンチン	29,5	英領西印度、ギアナ	19,4
合 衆 國	46,9	白 耳 義	28,7	南 阿 聯 邦	19,0
瑞 西	44,8	モウリシマス	28,1	西 班 牙	13,4
瑞 典	43,0	チエツコスロヴ アキア	26,7	日 本、臺 灣	13,2
加 奈 陀	41,8	ニウフアウンド ランド	26,0	英 領 印 度	12,5

(砂糖年鑑に據る)

此表に就て見るに本邦の砂糖1人當り年消費量は僅に13.2kgであつて丁抹の $\frac{1}{4}$ に充たず英國合衆國、瑞西、瑞典、加奈陀、玖瑪等の $\frac{1}{2}$ にも當らない。砂糖の消費量は國民の嗜好の如何にも因るであらうが大體に於て文化及生活の向上と共に増すものと考へて差支へないであらう。従て本邦の砂糖消費量は今後増すとも減すべき性質のものではない。固より短期間に於ては經濟界の動向過剩糖の處分等に關聯して減少を見ることなきに非ずとするも其は一時的の現象であつて大勢としては今後増加の趨勢にありと認めて差支へなかるべく臺灣の砂糖生産高も今後増産の筋にあるべきであらう。

結 語

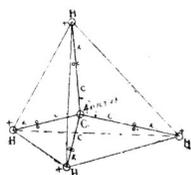
是れ迄述べ來つたやうに臺灣糖業の最近に於ける進歩には洵に見るべきものが少くない。殊に屈折計を糖業の實際に應用して成功を収めたのは世界に誇るべきものである。其研究に於て予が舊知間宮豐造氏の努力が與つて力があつたと聞くことは此上なき快心事である。然しながら仔細に進歩の跡を尋ねて見ると今日迄の進歩は外國の模倣に成功したと云ふべき點が少くない。例へば甘蔗の優良種を見つけたと云つても夫れは爪哇に生れたものを移したのであり細裂機を工場に備へたと申しても夫れは布哇の眞似をしたに止まるのであつて臺灣に於て生れた獨創ではない。因て吾人は今後臺灣糖業の種々な方面に獨創的革新の生れんことを切望するものである。何よりも先づ單位面積當りの甘蔗收穫量をして爪哇なみに引上げんことを希望する。氣候の點に於て臺灣は爪哇に比べて遜色があるであらうが學理を基礎とする合理的の研究を進め官民一致協力の下に目的の達成に邁進するならば恐らく不可能ではあるまい。(完)

(講 義)

極 性 の 話 (承前)

山 口 榮 一

13. 簡單なる炭素化合物の分子模型に對するモメントの算出 メタン分子に於て炭素原子に對し各水素原子の占むる位置は正四面體の重心に對する各頂點の關係にて表はし得るものとせらる。而して炭素水素間の四つの價結合線は正四面體の重心と各頂點とを結ぶ直線と一致す。故に四つの價



第一圖

結合線のなす六つの角は孰れも $109^{\circ}28'$ なり。炭素原子の有する六つの電子の内、内側軌道にある二つの電子の重心は炭素原子核上にありて其六つの正荷電の二つを中和す。他の四個の電子は所謂價結合電子にして夫々各水素原子の電子と組合ひて四つの價結合電子對を形成す。之等の電子對は各價結合線上の一點を占め、炭素核より c なる距離にあり、水素、炭素兩核間の距離即價結合線の長さは $c+h$ なり。以上の如く想定せるメタンの模型的分子に

つきモメントを算出せんとす。但し便宜上各電子は運動せず定位置を占むるものとせるも、此場合に於ては殆んど支障なきものなり。

モメントの算出は先づ正負、兩荷電系の各重心を求め、此距離に總荷電量を乗するなり。然るに c, h の値不明なる故、算出結果は充分活用するを得ず、猶複雑なる分子の場合には更に幾多の假定を設くる必要ありて往々實際と頗る背馳する結果を得る事あり、されど尠くとも極性有無の豫斷には用ひ得べく、又極性概念を明かにし得る一助となる故之を記す所以なり。

荷電系の電氣的重心を求むる方法は剛體の重心を求むると同様なり。即一つの直角坐標軸 X, Y, Z に對し各正荷電の坐標を $(x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2)$ 等、正荷電系重心の坐標を $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ 各電荷を e_1, e_2 等、總正荷電を E とすれば次の關係あり。

$$\Sigma ex = E\bar{x}, \quad \Sigma ey = E\bar{y}, \quad \Sigma ez = E\bar{z}$$

同様に負荷電系につきても

$$\Sigma ex' = E\bar{x}', \quad \Sigma ey' = E\bar{y}', \quad \Sigma ez' = E\bar{z}'$$

但し荷電の正負を區別する爲坐標記號に ' を附したり。

此等より $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}), (\bar{x}', \bar{y}', \bar{z}')$ を求む、次に次式により此二點の距離を算出す。

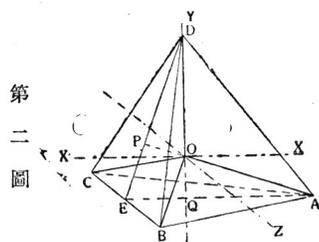
$$\text{兩重心間の距離} = \sqrt{\{(\bar{x} - \bar{x}')^2 + (\bar{y} - \bar{y}')^2 + (\bar{z} - \bar{z}')^2\}}$$

然らば求むるモメントは $\mu = E \times \sqrt{\{(\bar{x} - \bar{x}')^2 + (\bar{y} - \bar{y}')^2 + (\bar{z} - \bar{z}')^2\}}$

さて正四面體 ABCD の重心を O とし、之によりてメタンの分子模型を表せば、炭素核及び四つの水素核は夫々 O 及び A, B, C, D 上にあり。従つて O には正荷電四個(荷電一個の量は $4.774 \times 10^{-10} e. s. u.$)、A, B, C, D には各正荷電一個あり。OA, OB, OC, OD 上には O より c なる距

離に電子對あり、又 $OA=OB=OC=OD=c+h$ なり。然るに正四面體の性質により

$$\angle DOA = \angle DOE = \angle DOC = \angle AOB = \angle BOC = \angle COA = 109^\circ 28' \text{ 強}$$



又平面 AOD と稜 BC との交點を E, この平面上に於て O に於る OD の垂線を OX (BC と反對の方向) この平面の O に於る垂線を OZ とすれば

$$\angle BOE = 54^\circ 44', \quad \angle XOA = 19^\circ 28'$$

$$\angle XOZ = 144^\circ 44'$$

今 OX, OD, OZ を夫々 X, Y, Z 軸とすれば前述の如く各正

荷電のモメントの一軸上に於る正射影の和は原點 O に關し正荷電系重心のモメントの同じ軸に於る正射影に等しき故次の關係を得。

$$(c+h)\cos 19^\circ 23' + 2(c+h)\cos 54^\circ 44'\cos 144^\circ 44' + (c+h)\cos 90^\circ + 4 \times 0 = 8 \times \bar{x}$$

$$(c+h) + 2(c+h)\cos 109^\circ 28' + 4 \times 0 = 8\bar{y}$$

$$(c+h)\cos 90^\circ + (c+h)\cos 35^\circ 16' + (c+h)\cos 144^\circ 44' + (c+h)\cos 90^\circ + 4 \times 0 = 0 \times \bar{z}$$

従つて $\bar{x}=0$; $\bar{y}=0$; $\bar{z}=0$

同様に負荷電系につきても次の關係あり。

$$2c \times \cos 19^\circ 28' + 4c \times \cos 54^\circ 44'\cos 144^\circ 44' + 2c \times \cos 90^\circ = 8\bar{x}'$$

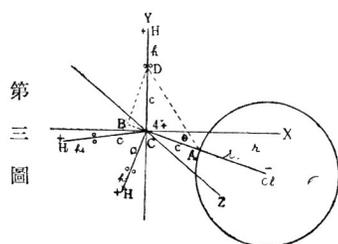
$$2c + 6c \times \cos 109^\circ 28' = 8\bar{y}'$$

$$2c \times \cos 90^\circ + 2c \times \cos 35^\circ 16' + 2c \times \cos 144^\circ 44' + 2c \times \cos 90^\circ = 8\bar{z}'$$

従つて $\bar{x}'=0$; $\bar{y}'=0$; $\bar{z}'=0$

即、正負兩荷電系の重心は共に坐標軸原點に一致し、兩重心間の距離は零なり、即モメントは零なる事を示し、諸家の實驗の結果と一致す。

次に如上のメタン分子模型に於て水素核一つ及之に屬する電子(炭素原子の價結合電子一つと組合ひて電子對を形成せるもの)を除けばメチル基を得。かゝるメチル基を二つ取り、夫々一つ宛有する價結合電子を組合して得るものは又對稱的構造を有する故そのモメントを算出すれば零なることを知るべし。この分子はエタンなるがモメントの實驗値も亦零なり。即メタンの水素一原子をメ



も零なり。

メタンの水素一原子を鹽素にて置換して得る鹽化メチルの分子は第三圖の如く表はし得べし。炭素と鹽素とを結合する價結合電子對は兩核結合線上にありて炭素よりの距離は c 鹽素よりの距離は

チル基にて置換するも同じく電氣的對稱性を有する分子を得、同様に鎖状飽和炭化水素の端水素原子をメチル基にて置換するも電氣的對稱性を保持する事を示し得べし。即凡て鎖状飽和炭化水素のモメントは零なる理なり。實際に於ても C_6 より C_{12} に至る各パラフィン族炭化水素のモメント零なる事知らる。又 C_4H_{10} の各異性體及 2, 2, 4-トリメチルペンタンのモメント

r なりと考ふ。此結合電子對の荷電は爾餘の鹽素電子と共に鹽素正核荷電を中和し、従つて鹽化水素分子を考察せる場合の如く鹽素原子に於ける電荷配置の状態は鹽素核の位置に一個の負電荷あるものと等價となる。かゝる鹽化メチルの分子模型につきモメントを算出せんとす、但し直角坐標軸の原點を炭素核にとり坐標軸の内 Y 軸を炭素水素結合線の一つと一致せしめ且つ C—Cl 結合を YX 面内に含ましむる如く坐標軸を取る。然らば前と同様に各電荷のモメントの各軸上に於る正射影を取る時は次の關係を得、

正荷電系につきては

$$\begin{aligned} 2(c+h)\cos 54^{\circ}44'\cos 144^{\circ}44' &= 7\bar{x} & \text{従て} & \bar{x} = -\frac{2\sqrt{2}}{3 \times 7}(c+h) \\ (c+h)\cos 0^{\circ} + 2(c+h)\cos 109^{\circ}28' &= 7\bar{y} & & \bar{y} = \frac{c+h}{3 \times 7} \\ (c+h)\cos 35^{\circ}16' + (c+h)\cos 144^{\circ}44' &= 7\bar{z} & & \bar{z} = 0 \end{aligned}$$

負荷電系につきては

$$\begin{aligned} (c+r)\cos 19^{\circ}28' + 4c \times \cos 54^{\circ}44'\cos 144^{\circ}44' &= 7\bar{x}' & \bar{x}' &= \frac{2\sqrt{2}}{3 \times 7}(r-c) \\ 2c \times \cos 0^{\circ} + 4c \times \cos 109^{\circ}28' + (c+r)\cos 109^{\circ}28' &= 7\bar{y}' & \bar{y}' &= \frac{1}{3 \times 7}(c-r) \\ 2c \times \cos 35^{\circ}16' + 2c \times \cos 144^{\circ}44' &= 7\bar{z}' & \bar{z}' &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{故兩荷電系の電氣的重心の距離} &= \frac{1}{7} \sqrt{\left\{ \left(-\frac{2\sqrt{2}}{3}(c+h) - \frac{2\sqrt{2}}{3}(r-c) \right)^2 \right.} \\ & \left. + \left(\frac{1}{3}(c+h) - \frac{1}{3}(c-r) \right)^2 \right\}} = \frac{1}{7}(h+r) \end{aligned}$$

$$\text{故に求むるモメント } \mu = 7e \times \frac{1}{7}(h+r) = 1.774 \times 10^{-10}(h+r)$$

前に鹽素と水素と化合して鹽化水素分子を構成する際兩原子は歪みを受けざるものとして此分子のモメントを算出したるが此結果とこゝに得たる鹽化メチルの結果とを對比して考へんとす。即ち兩分子に於て結合電子對より水素及鹽素核に至る距離夫々相等しく孰れの場合に於ても夫々 h 及 r にて表はし得るものとせば鹽化メチルの算出結果に於る h+r なる項は鹽化水素分子に於る兩核間距離に等しく、従つて兩分子のモメントは全く相等かるべし。又炭化水素分子につきて説明せるが如く其の水素をメチル基にて置換するも其モメントに影響なかるべき事を計算により示すを得。従つて化合の際兩原子の核間距離に歪みを起さざるものとするれば、凡ての鹽化アルキルのモメントは等しかるべき事を推論するを得。さて鹽化メチルにつき實測せられたるモメントの値は實驗者により同じからず。例へば Sanger は初め蒸氣につき 1.97×10^{-18} なりとし、後 1.85×10^{-18} と改めたるが Fuchs-Stuart の結果 1.89×10^{-18} と略々一致す。反之 Morgan は溶液に於て實驗を行ひ Sircar の結果 1.59×10^{-18} より僅かに高き値を得たり。又 Mahanti は近年 2.00×10^{-18} なりとせり。然るに Mahanti の結果は明かに信頼し得ざる理由別に存する故、此値は高きにすぎると考へ、又其他の結果を検討する時は鹽化メチルのモメントは 1.85×10^{-18} なりとするを得。然るに鹽化水素の實

測メントは既述の如く 1.03×10^{-18} なり。兩者相等からざる理由の一としてこの二つの分子の h の値の等しからざる事を挙げ得べし。蓋し鹽素イオン中に水素核が進入する時 h は負數となり得ればなり。

鹽化メチル及鹽化水素に於る鹽素原子は共に同様な歪みを受けをるものと假定してメチル基の蒙れる歪みの有様を研べんとす。勿論、かゝる考察は多くの假定に基きて、なし得らるるものなればモメントの算出、實測兩値の差異を單に概算的に説明し得るに過ぎざるは云ふを竣たす。先づメチル基のモル屈折度は炭素—水素結合のモル屈折 1,705 の三倍なりと考へ、之よりメチル基の誘極度を算出し得べし。更に又メチル基は鹽化水素分子の双極子と同様なものの作用を受け歪みを蒙るものと考ふ。此双極子の軸は炭素、鹽素兩核結合線上にあるべきもこの線上の何れの位置に在るやは不明なり。Smallwood 及 Herzfeld は二基置換ベンゼンの含む双極子の爲に誘發せられたるモメントを算出するに當り、双極子が炭素原子を限る假想的球面上に在りとせる時良好なる値を得ることを知れり。鹽化メチルの場合にも同様に假定すれば双極子の位置は第三圖の點 A に來るべし。従つて電子は位置的歪み、即變位を受く。此結果炭素原子を限る假想的表面の上にあるものと見做す。此假定は必ずしも斯くなすの要なきものなるも、荷電變位を近似的に表はし得るものなるべし。圖に於て A は炭素鹽素結合線と炭素原子を限る假想的球面との交點、D は何れか一つの水素原子と炭素とを結ぶ電子對の位置、B は炭素—鹽素結合線の延長に D より下せる垂線の足 $\angle BOD$ を θ とす。點 A にある双極子 (モメントを μ_0 とす) が及ぼす變位電子の位置に於る電場の強さは $\mu_0 \cos \theta / AD^3$ にして、又各炭素水素結合のモル屈折 1,705 より算出せる誘極度 a_0 の値は $3 \times 1,705 \div \pi N = 0.672 \times 10^{-21}$ なり。従つて AD の方向に誘發せられたるモメントは $(\mu_0 \cos \theta / AD^3) a_0$ 。故にこの μ_0 の方向に於る分力は $(\mu_0 \cos \theta / AD^3) a_0 \cos \theta$ 即 $a_0 \mu_0 \cos^2 \theta / AD^3$ 。然るに $\cos \theta = AB / AD$ 猶他の二つの炭素—水素結合に關し同様の關係成立すべき故 μ_0 の方向に誘發せられたる全モメントは $2 a_0 \mu_0 \times AB^2 / AD^5$ なり。次に圖に於て炭素核の位置を C とすれば AC 又は CD は已述の c に相等す。Huggins の X 線實驗の結果によれば炭素原子の半徑は 0.77×10^{-8} なり。之を c の値として用ひ、AD 及 AB を求むれば

$$AB = AC + CB = AB + CD \cos(180^\circ - 109^\circ 28') = 1.03 \times 10^{-8} \text{cm.}$$

$$AD = \sqrt{\{AB^2 + BD^2\}} = \sqrt{\{AB^2 + CD^2 \sin^2(180^\circ - 109^\circ 28')\}}$$

$$= \sqrt{\left\{ (1.03)^2 + (0.77)^2 \times \left(\frac{2\sqrt{2}}{3} \right)^2 \right\}} \times 10^{-8} = 1.26 \times 10^{-8} \text{cm.}$$

已述の如く $\mu_0 = 1.93 \times 10^{-18}$ 。 故に $\mu_1 = 0.69 \times 10^{-18}$ 。

此モメントは點 B に作用するものと思ふべきものなるが鹽素原子内に於て μ_0 の方向に一つのモメントを誘發す。此誘發モメント μ_2 の作用點が鹽素核 Cl なりと考ふれば $\mu_2 = \mu_1 a_0 / BCl^3$ 、然るに $BCl = BA + (\text{鹽素原子の半徑})$ 、而して鹽素原子の半徑は Huggins によれば $0.97 \times 10^{-8} \text{cm}$ 、従つて $BCl = 2.00 \times 10^{-8} \text{cm}$ 、又鹽素炭素結合のモル屈折 6.57 より a_0 を算出すれば 2.59×10^{-24} 、故に $\mu_2 = 0.23 \times 10^{-18}$ 、然るに鹽化メチル分子のモメントは已述三つのモメントの和にて大略表はし得る故 $\mu =$

$(1.03+0.69+0.23) \times 10^{-18} = 1.95 \times 10^{-18}$ 。然るに已述の如く平均實驗値は 1.85×10^{-18} なり。兩者略々一致せる事より直ちに以上の算出法の正しき事を結論するは早計なるが、誘發モメントの生成が斯る場合大なる影響を有する事を確認し得べし。

若し鹽化エチル乃至高級パラフィン族炭化水素の鹽化物が直線的鎖狀構造なりせば上に行ひたると同様の方法にて此等のモメントを容易に算出する事を得。此假定に基き計算を行はゞ誘發の結果鹽化エチルは鹽化メチルに比しモメント少しく大にして、鹽化プロピルは鹽化エチルに比し大なるも其差は前二者の差に比し小なる事を知るべし。即ちモメント増加の程度は炭素數の増大と共に減少し遂に増加認め得られざる程度となるべきも兎に角低級鹽化物間に於ては増加認め得べきなり。然るにメタンの各結合線のなす角は約 110° なるが故にこの水素一原子をメチル基にて置換し更に同様の置換を行はゞ各炭素結合線のなす角は當然 110° にして 180° に非ず。従つて此鎖の部分に μ_0 が誘發するモメントの値は上の計算値より小となる。Stuart によれば各炭素結合線のなす角は更に小なる爲鹽化プロピルの場合に於ては μ_0 の誘發モメントの一部は μ_0 と反對の方向を有し、従つてこの分子のモメントは鹽化エチルより小なるべしと云ふ。又鹽化プロピル及高級パラフィンの鹽化物に於ては各炭素結合線を軸とする回旋あり、此結果炭素數増加するもモメントの差僅少なる事は考へ得べき事なり。故に鹽化アルキル等が炭素數二個以上増大するときにもモメント増加せざる事は怪むに足らざるなり。更に Stuart によれば、負電荷を帯ぶる鹽素は炭化水素鎖を吸引し、吸引せざる場合よりも低きモメントを有すべき屈線鎖狀構造の生成を促す。斯る説明により氏は又鹽化物と青化物の極性上の差異を示せり。即後者に於てはシヤン基の正荷電炭素原子核は炭化水素鎖に斥力を及ぼし、従つてモメント小なる屈線鎖狀構造の生成を妨ぐるものと考へたり、されど青化物の μ^0 は鹽化物に比し大にして鹽化物等の場合よりも遠き鎖にモメントを誘發し得べき故、この理由のみによりて炭素數増大に伴ふモメントが鹽化物の場合より大なる事を説明し得らる。

再び鹽化メチルに歸り、其の水素一原子を鹽素にて置換すれば鹽化メチレンを得。鹽化メチルと同様にモメントを計算する時は其結果は $5.52 \times 10^{-10}(h+r)$ となる。更に鹽素置換を行ひて得るクロロフォルムの算出モメントは $4.77 \times 10^{-10}(h+r)$ にして鹽化メチルと同じ、又四鹽化炭素のモメントはメタンと同じく零なり。即、算出モメントは鹽化メチルに比し、鹽化メチレンは 15% 大なるも、實驗値は 1.6×10^{-18} にして鹽化メチルより小なり。又クロロフォルムは鹽化メチルと同じ實驗値を與へず、 1.05×10^{-18} にして著しく小なり。臭化物及沃化物につきても同様の關係見出さるべし。

ハロゲン化メチレンの不歪四面體型構造に基きて算出せる値と實驗値との差異を説明せんが爲この分子の荷電系を、炭素核と兩ハロゲン核とを結合する二線上に軸を有する二つの双極子に分ちて考ふるを便とす。即分子全體としてのモメントは此二つのモメントの合力なる故兩双極子の軸がなす角 180° に近き程小となる。然るに Pauling によれば炭素核と之に結合せる鹽素核との距離は 1.70\AA なり。今鹽化メチレンが正四面體的構造を有し歪なきものとすれば已述二つの双極子の軸の

なす角は $109^{\circ}28'$ にして兩鹽素核の距離は $\sqrt{2 \times (1.70)^2 - 2 \times (1.70)^2 \cos 109^{\circ}28'}$ $= 2.78\text{\AA}$ なり。Huggins の X 線實驗の結果によれば鹽素原子の半径は 0.97\AA なり、従つて鹽素外側電子間の最短距離は 0.84\AA となる。又強烈なる壓縮作用なき場合鹽素核相互が接近し得る最短距離は氣體分子運動論より得らるる原子の直径により概算し得べきも間接的方法により鹽素直径の近似値を求め得べし。Rankine-Smith 兩氏は粘性の實驗核果よりアルゴン原子の作用球面の半径を 1.44\AA なりとせり之と Huggins の算出せる原子半径 0.93\AA と比較する時は 1.55 倍なり。鹽素原子につきても同様の關係ありとせば鹽素原子の作用球面半径は $0.97 \times 1.55\text{\AA} = 1.50\text{\AA}$ となる。従ひて鹽化メチレンの兩鹽素核の距離は已述不歪四面體構造に基きて算出せる $0.78\text{\AA} \times 2$ に非ずして $1.50 \times 2 = 3.00\text{\AA}$ なるべし。勿論作用球は相切し壓縮作用を受けざるものとす。従ひて兩双極子の軸のなす角は $\cos^{-1} \{ [2 \times (1.70)^2 - (3.00)^2] / 2 \times (1.70)^2 \} = \cos^{-1}(-0.557) = 123^{\circ}51' \approx 124^{\circ}$ となる。従ひて分子のモメントは $2 \times 1.85 \times 10^{-18} \times \cos 62^{\circ} = 1.74 \times 10^{-18}$ にして已述不歪分子に對し計算せる値 $2 \times 1.85 \times 10^{-18} \times \cos 55^{\circ} = 2.13 \times 10^{-18}$ に非ず、猶 1.74×10^{-18} は實驗値とよく一致するを見るべし。

同様に臭化メチレンに就きても兩臭素核と炭素核との距離は 1.85\AA なりと云ふ。不歪四面體型構造なりとして即兩結合線のなす角を $109^{\circ}28'$ として算出する時は兩臭素の核間距離は $\sqrt{2 \times (1.85)^2 - 2 \times (1.85)^2 \cos 109^{\circ}28'}$ $= 3.02\text{\AA}$ となる。Huggins によれば臭素原子の半径は 1.09\AA にしてクリプトンは 1.06\AA なり。然るに Rankine-Smith 兩氏によればクリプトン原子の作用球面の半径は 1.55\AA なり。依りて鹽素の場合と同様に臭素の作用球面の半径を算出すれば $1.09 \times 1.55 \div 1.06 \approx 1.60\text{\AA}$ となる。従つて兩結合線のなす角は $\cos^{-1} \{ [2 \times (1.85)^2 - (3.20)^2] / 2 \times (1.85)^2 \} \approx 120^{\circ}$ なり。従つて兩臭素の核間距離は $\sqrt{2 \times (1.85)^2 - 2 \times (1.85)^2 \cos 120^{\circ}}$ $= 3.20\text{\AA}$ となる。即兩双極子の軸のなす角は 120° なる故臭化メチレン分子のモメントは臭化メチルと等しかるべし。然るに臭化メチルのモメントの信憑し得べき値文献に見出されず、されど S.O. Morgan 氏の未發表の値と比較する時は、實驗誤差の範圍内に於て臭化メチレンのモメント一致す。更に沃化メチレンに及びて考ふる時、炭素と兩沃素の核間距離を原子半径の和と考ふれば 1.96\AA にして計算を鹽化物、臭化物の時と同様に行へば兩双極子の軸のなす角は 135° となり、沃化メチレンのモメントは $2 \times 1.31 \times 10^{-18} \cos \frac{135^{\circ}}{2} = 1.01 \times 10^{-18}$ となり實驗値とよく一致す。但し 1.31×10^{-18} は沃化メチルのモメントなり。

以上は二原子のハロゲンを含む場合なるが三原子の鹽素を含むクロロフォルム分子の場合には三つの炭素—鹽素結合線に各々軸を有する三つの双極子より成るものとす。然るに三つの鹽素原子は正四面體の一面即正三角形の頂點にあり。已述鹽化メチレンの計算に用ひたる鹽素作用球の半径が壓縮を受けず、收縮せざるものとすれば炭素核が三個の鹽素核と同一平面上に來る程度に四面體構造歪まずとするも炭素鹽素結合線は伸長する事とならん。されば鹽素原子の半径稍壓縮せられ居るもの考ふるを至當とす。而して四面體構造の受くる歪みの程度はメチレン化合物に比し大なるは明なる故クロロフォルムのモメントは不歪四面體構造に基きて算出せる値より遙かに小なるべし。鹽素相互の核間距離は X 線により求められる原子半径より遙かに大なれば電子殻が認め得べき程度

に歪めるものと思ふる要なし。即同じ炭素原子に結合する鹽素の原子数一個より四個に變化するも鹽素の原子屈折殆んど同一なる事實と一致す。蓋し同一炭素原子に結合する鹽素の原子数増加すると共に鹽素電子殻の受くる歪み、其程度を増したらんには其原子屈折亦變化すべければなり。

ブロモフォルム及沃度フォルムに對し計算を試むれば同様の結果に達すべし。且つ又ブロモフォルムはクロロフォルム及沃度フォルムに比し其四面體構造の受くる歪み最小なる事を知らん。四面體構造歪みなき場合にはブロモフォルムのモメントは臭化メチルに等しかるべきも實際は兩分子の實測値異なる。而して此差異は鹽素及沃素化合物の場合の差異より小にして上記計算の結果を裏書す。上の計算に於ては分子の一部にある双極子が同じ分子の他の部分に誘發すべきモメントを無視したるがこの作用は Smallwood 及 Hejzfeld 兩氏もメタンの誘導體につきて計算し得ざりしものなり、而して上記計算に於て原子の大きさに推算的の値を用いたる事、並びにモメントの實測値にも誤差の有り得べき事を併せ考ふる時、メチレン化合物に對し計算、實測兩値の豫期以上に一致する事は稍偶然的なりと考ふべき程度なり。

此等の計算初めて試みられてより Debye は X 線實驗の結果より、四鹽化炭素の價結合線のなす角 110° ならば鹽化メチレンの二個の鹽素—炭素結合線のなす角は約 150° なるべきを計算せり。此角の値に基きてモメント μ を算出すれば $\mu = 2 \times 1.85 \times 10^{-18} \cos(150^\circ/2) = 0.96 \times 10^{-18}$ となる。實測値より著しく低き値なるも Debye の結果は分子内の原子間の斥力の影響ある事を示す一證左となる。

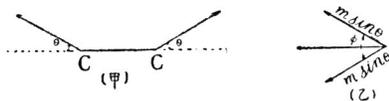
14. 分子内回旋のモメントに及ぼす影響 炭素鎖に於る炭素核結合線を軸とする回旋のモメントに及ぼすべき影響につきては高級アルキル青化物及鹽化物につき己に觸れたり。Smyth 氏は $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{X}$ 型の化合物のモメントにつき回旋の影響を認めたり。此種の化合物は一見、其分子の兩半部のモメント互ひに相消殺するが如きも、實際に於ては此型式の分子及 CHBr_2 , CHBr_2 はモメントを有する事知られたれば分子の兩半部に於て互ひに回旋あり、此結果モメントを表すこと示さるに到れり。再び第三圖に歸り、其水素—原子を $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基にて置換せば鹽素が C—C 軸に對し反對の側にある時に限り、兩半部のモメント互に相消殺する事明白なれば然らざる場合はモメントを有すべし。

Williams は對稱的二基置換エタンにつき更に詳細なる研究を行ひ、モメントの遙に正しき値を得たり。各分双極子の取扱は前項記載と同様なり。即 $\text{XCH}_2-\text{CH}_2\text{X}$ なる分子は各々 m なるモメントを有する二つの双極子を含み、其軸は夫々炭素核と X 基とを結合する線上にあり、且つこの二結合線は兩炭素核結合線 C—C と θ なる角をなすものとす。猶、習慣とは異なるも第四圖に於て矢の記號は正より負に向ふモメントの方向を示す。回旋は C—C を軸とするが故此二つの双極子の有効合力を求むればよし。然るに二つの角 θ は X 基が同一なる限り同一なれば合成モメントは C—C 線に垂直なる平面にあり。此平面上に於る二つのモメントの正投影は夫々 $m \sin \theta$ にして第四圖乙の示す如く其の間の角は ψ なりとす。Williams は双極子の一つは定位置を取り、他の双極子の投影は初めの双極子に對し凡ゆる位置を取り得るものとせり。且つ第二双極子の位置は孰れに有るも

其確率は同一なりとす。然らば平均有効モメントの平方 μ^2 は次の如く表はさる。

$$\mu^2 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (\sum m \sin \theta \cos \frac{\psi}{2})^2 d\psi = \frac{4}{\pi} m^2 \sin^2 \theta \int_0^{2\pi} \cos^2 \frac{\psi}{2} d\frac{\psi}{2} = 2m^2 \sin^2 \theta \quad (41)$$

故に $\mu = 1.41m \sin \theta$ (42)



第四圖

Williams は m の値として CH_3X 又は $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ のモメントを用ひ之により μ を算出し θ を計算せり。然るにメチル及エチル化合物の間に於ても尙屢々認めらるる差異を考ふる時は Williams の取扱法は勿論概算的なり。

上述の式の誘導に用ひたる原理正しく、二個の炭素原子を夫々重心とする四面體歪みを受けざれば θ は $109^\circ 28'$ の補角 $70^\circ 32'$ なるべし。されど鹽化、臭化及沃化エチレンにつき實測値より求めたる θ の値は夫々 28° 、 32° 及 33° にして又エチレングリコールは 41° なり。此算出法は概算的なる故此等の差異は寧ろ無視し得る程度なるべきも青化エチレンは 54° となる。斯く θ の値が 70° より低き理由として Williams は極性群相互間の斥力に基くものとせるがソヤン基の場合には炭素鎖長き故 θ は少かるべきなり。さて、ハロゲン化エチレンに於ける炭素の四面體的構造の受くる歪みはハロゲン化メチレンに對して算出せる歪みに比し略々二倍なるが後者に於ては兩ハロゲンの距離は前者に比し近く、従つて斥力は遙かに大なるべきなり。されば四面體の實際に受くる歪みは Williams の計算結果より遙かに少かるべく、又兩極性群相互間の斥力の結果兩極性群が可及的相離るるが如く排列せらるべき程度よりも遙かに少かるべし。換言すれば分子の兩半部に於る双極子は互に相斥け此結果分子全體としてのモメント減すべきも此際炭素の四面體的の構造は僅少なる程度以上の歪みを受けず。双極子の一つに對して他の双極子の、 $\text{C}-\text{C}$ に垂直なる平面上に於る投影の凡ゆる位置は已述の如くは等しき確率を有せざるは明なれば、此等しき確率の假定の下に誘導せる上の方程式は正しき結果を與へざるべし。

Meyer は兩双極子の相互間の位置のエネルギーを考慮しこの問題を更に詳密に取扱へり。電場 F の方向に於る平均モメント \bar{m} につきては氏は配位極性度に對する一つの式を得たり。

$$P_M = \frac{4\pi N}{3} \cdot \frac{2m^2 \sin^2 \theta}{3kT} (1-x) \quad (43)$$

但し x は次の如き値を有す。

$$x = \left\{ \frac{a}{kT} + \frac{\beta}{(kT)^2} + \frac{\gamma}{(kT)^3} + \dots \right\} / \left\{ m + \frac{n}{kT} + \frac{o}{(kT)^2} + \frac{p}{(kT)^3} + \dots \right\} \quad (44)$$

又 a, β, γ, \dots 及 m, n, o, p, \dots は双極子相互間の位置のエネルギーを決定する因子の簡單なる函數にして分子の幾何學的構造の如何により異なる。兩双極子間の位置のエネルギー、 $1/10kT$ より小なる時はその値は無視し得る程度に小となり、エネルギー、 kT の程度となる時、即ち室温に於て一個の分子につき約 4×10^{-14} エルグとなる時 P_M の値は相當の程度減少す。d なる距離にある二つのモメント m_1 及 m_2 の相互間の位置のエネルギーは約 $m_1 \times m_2 / d^3$ にして m_1 及 m_2 が夫々 1×10^{-18} にして、d が $3 \times 10^{-8} \text{cm}$ ならば此エネルギーは略 kT に等しくなる、換言すれば兩双極

子の距離が 3×10^{-8} より遙に大なるか、又は各々のモメントが 1×10^{-18} より遙かに小ならば x は無視し得る程度に小となる。茲に於て前號已述の (27) 式と (43) 式とを比較せば $2m^2 \sin^2 \theta = \mu^2$ となる。之即已に (41) 式として示したる關係なり。又 T が増加するも x は減ず、即高温に於ては (43) 式は (27) 式に近付く。更に又 m_1, m が大ならば d 大なる時にのみ x は無視し得べし。例へば $m_1 = m_2 = 2 \times 10^{-18}$ ならば d は $4 \sim 5 \times 10^{-8}$ なる必要あり。

Meyer は $m_1 = m_2 = 1.5 \times 10^{-18}$, 兩炭素原子の核間距離 $= 1.55 \times 10^{-8}$, 炭素と鹽素の核間距離 $= 1.85 \times 10^{-8}$ cm, C-Cl 結合線と C-C 結合線のなす角 $= 110^\circ$ なる時 T の種々の値に對し P_M を算出し P_M 對 $1/T$ の關係が (27) 式の要求する直線的關係なるや否やを對照せり。ベンゼン溶液に於る鹽化エチレンに對する測定の結果は P_M 對 $1/T$ の關係は直線的關係を保つ、されど C_7H_{16} を溶媒とする時は或る範圍の T の値に對しては直線的關係を示さず。而して溫度の増加に伴ひ、モメントは増加し (43) 式の關係を満足す。次項に述ぶるが如くハイドロキノン、ヂエチルイーサーは構造より考ふれば (43) 式に當嵌るが如く見ゆ、されど其兩双極子の距離、約 6×10^{-18} cm にして其モメント m_1, m_2 は略 1×10^{-18} なり。従つて相互間の位置のエネルギーは小なる故 P_M 對 $1/T$ の關係は直線にて表はし得べく、従つて μ の値は溫度に無關係なるべきなり。Werner の測定によれば此化合物のモメントは 20° に於て 1.72×10^{-18} にして 60° に於ては 2.00×10^{-18} なり。されどヂエチルイーサーと同様なる性質を示すべきハイドロキノン、ヂメチルイーサーにつき Meyer は同様なる實驗を行ひ P_M 對 $1/T$ の關係は直線的なる事を認め従つて計算の示す如く μ が溫度に無關係なる事を知り、Werner の結果は誤りなりとせり。(41) 式は Meyer の結果正しく、モメントが溫度により變化せざる時の極限の場合に當嵌まるものなるが此式により算出せる値に比し實驗値の稍大なる事も Meyer の意見を支持す。此に反し鹽化エチレンのモメントの實驗値は 1.4×10^{-18} にして計算極限值 2.4×10^{-18} に比し遙に小なるが、斯る化合物のモメントは溫度により變化する事を豫期せらるるなり。

前項及本項に於て述べたる事より分子のモメントは其構造に關係ある事、従ひてモメントの決定は分子構造研究の一助たり得べき事を知り得べし。已述の計算に於て稍憶測的の取扱ひなし且つ近似的の計算をなせるが其結果よりモメントが誘電作用をうくる場合の模様、同じ分子内の原子又は原子團の間に斥力がある爲にモメントの受くる影響及原子團の回旋の及ぼす影響等を少くとも定性的に示さんとせるなり。(未完)

寄 贈 圖 書

東京工業試験所報告 第 29 回 第 3,4 號
東京工業試験所

大阪工業試験所報告 第 15 回 第 3—13 號
同 第 16 回 第 1, 2 號
大阪工業試験所

九州帝國大學工學部彙報 第 9 卷 第 2—6 號
九州帝國大學工學部

工業化學雜誌(歐文附録共)第 37 編 第 7—12 號
同 第 38 編 第 1—5 號
工業化學會

日本化學會誌(歐文附録共)第 55 帙 第 7—12 號
同 第 56 帙 第 1—4 號
日本化學會

日本化學工業新聞 第 18 年 第 6—10 號
同 第 19 年 第 1, 2, 4 號
日本化學工業新聞社

化學工業時報 第 8 卷 第 1—20 號
化學工業時報社

理化學研究所彙報 第 14 輯 第 1—5 號
理化學研究所

燃料研究所研究報告 第 18 號
同 彙報 第 10 號
商工省燃料研究所

石油時報 昭和 9 年 第 7—12 月號
同 昭和 10 年 第 1—5 月號
石油時報社

顔料塗料印刷インキ 第 8 卷 第 7—12 號
同 第 9 卷 第 1—4 號
顔料塗料印刷インキ協會

染料塗料工業藥品新報 第 275—284 號
染料塗料工業藥品新報社

塗工の魁 第 350—370 號
塗工の魁新聞社

ペイント 第 71—74 號
東亞ペイント製造株式會社

セメント界彙報 第 316—326 號
日本ポルトランドセメント同業會

小川香料時報 第 8 卷 第 1—5 號
小川商店

高砂香料時報 第 年 第 號
高砂香料株式會社

纖維素工業 第 10 卷 第 7—12 號
同 第 11 卷 第 1—5 號
纖維素協會

日本蠶絲總覽 第 5 卷 第 7—12 號
同 第 6 卷 第 1—4 號
蠶絲科學研究會

日本農藝化學會誌 第 10 卷 第 6—12 號

同 第 11 卷 第 1—3 號
日本農藝化學會

大原農業研究所報告 第 6 卷 第 3 號
大原農業研究所

農 學 研 究 第 23, 24 卷
大原農業研究所

科學と工業 第 9 卷 第 8—12 號
同 第 10 卷 第 1—5 號
大阪工業研究會

内外文献彙報 第 64—73 號
大日本人造肥料株式會社工務部研究課

フォトタイムス 第 11 卷 第 8—12 號
同 第 12 卷 第 1—5 號
フォトタイムス社

東京工業大學學報 第 3 卷 第 6—12 號
同 第 4 卷 第 1—4 號
東京工業大學

セメント・コンクリート道路 第 24—30 號
日本ポルトランドセメント同業會

帝人タイムス 第 10 卷 第 1—5 號
帝國人造絹糸株式會社

電 氣 化 學 第 3 卷 第 1—5 號
電氣化學協會

寫 眞 新 報 第 45 卷 第 1—5 號
淺 沼 商 會

日本護謄協會誌 第 7 卷 第 6—12 號
同 第 8 卷 第 1—3 號
日本護謄協會

化 學 評 論 第 1 卷 第 2 號
化學評論社

人 絹 界 第 3 卷 5 月號
紡織雜誌社

Annali di Chimica Applicata, vol. 24 Fasc. 6—12
" " vol. 25 " 1
Associazione Italiana di Chimica
Chemical & Metallurgical Engineering.
vol. 41 No. 11, 12
vol. 42 No. 1—4
卒業生寄贈

Journal of The Franklin Institute.
vol. 218 No. 1—6
vol. 219 No. 1—4
The Franklin Institute

Seifensieder Zeitung Jahrgang 61 Nr. 9—52
" " 62 Nr. 1—18
Seifensieder Zeitung

Industrial & Engineering Chemistry
vol. 26 No. 8—12
" 27 " 1—4
The American Chemical Society

Waseda Applied Chemical Society Bulletin.

No. 25

June, 1935

Abstracts of the Original Papers.

Contents

Ken-ichi Yamamoto and **Mochiyuki Abe** : Studies in Colorimetry with
Photo-Electric Tube. (The 2nd Report)

N. Taketomi and **S. Takeda** : Purification of Kôji-amylase by Precipitation
Method.

Published by the Waseda Applied Chemical Society.

c/o Department of Applied Chemistry,

Faculty of Science and Engineering,

Waseda University.

Tokyo, Japan.

Studies in Colorimetry with Photo-Electric Tube.

(The 2nd Report)

Ken-ichi Yamamoto and Mochiyuki Abe.

Continuing the previous report, the authors have studied colorimetry with photo-electric tube by the so-called direct photo-electric method, i.e., photo-electric current produced in photo-electric tube is measured directly by the ordinary mirror galvanometer.

As an example of inorganic coloured solution, standard complex salt solutions of copper ammonium nitrate were taken, and colorimetric determination of copper was done by the direct method using potassium and cesium photo-electric tubes. As another example of coloring solution, coloured petroleum of which transparent kerosene tinted with asphalt was taken. This coloured petroleum has hitherto been adopted conveniently by the authors as the standard decolorizing solution for the valuation of decolorizing agents such as Japanese acid clay, etc. On this coloured petroleum, decolorization experiment was performed with Japanese acid clay and its activated clay or acid treated clay, and percentage of decolorization was determined by the direct photo-electric method and also by the ordinary Dubosque colorimeter. From these experiments the following facts have been ascertained.

(1) Photo-electric sensitivity curves towards various concentrations of copper in complex salt solution of $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_3$ have been obtained approximately in accordance with Lambert's law. The exact photo-electric colorimetry or micro-colorimetric analysis can be expected, if proper luminosity or proper thickness of layer is adopted using suitable photo-electric tube, and if photo-electric sensitivity curve is previously determined.

(2) In the case of decolorization of petroleums or animal and vegetable oils or fats, degree of decolorization or percentage of decolorization can also be determined immediately by photo-electric method, if photo-electric sensitivity curves of decolorized oils is preliminarily determined.

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Waseda University)

Purification of Kôji-amylase by Precipitation method.

By N. Taketomi and S. Takeda.

Enzymes are usually accompanied by foreign substances. These consist chiefly of proteins, carbohydrates and inorganic salts. Various methods have been proposed for the purification of enzymes. Different methods are required for enzymes from different sources. First

of all, we studied on the purification of Kôji-amylase (*Asp. Oryzae* amylase) by precipitation methods.

The effects of precipitants on enzymes are different according to the purity of enzyme. Therefore, the authors used two samples of amylase. One of the samples is a water extract of Taka-diastase, and the other is a purified sample. As precipitants, the authors used the following reagents: ethyl alcohol, acetone, lead acetate and barium chloride.

The results of experiments are summarized as follows:

(1) Amylase is mostly precipitated from an aqueous solution by the addition of double volume of ethyl alcohol.

(2) Precipitating power of acetone for amylase is greater than ethyl alcohol, and the most part of amylase is precipitated from an aqueous solution by adding acetone to produce about 55vol.% concentration.

The fractional precipitation of amylase and invertase by means of different concentration of acetone or ethyl alcohol is impossible.

(3) When suitable amount of the mixture of acetone and alcohol (2 : 1) is added, invertase and proteins are mostly precipitated, and amylase solution free from such impurities is obtained.

(4) In the case of the impure sample, lead acetate and barium chloride are very effective to remove impurities in the amylase solution. When suitable amount of these salts is used, amylase does not precipitate. These salts precipitate with impurities, and amylase solution is completely free from such a salt.

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10年6月28日印刷

昭和10年6月30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 東京市豊島區高田本町1ノ38 正木 正家

印刷所 東京市豊島區高田南町1ノ357 ユニオン社印刷所

發行所 東京市淀橋區早稻田大學 早稻田應用化學會
理工學部應用化學教室内

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

硫

酸

發烟
純硫
蓄電池用
硫酸

(其他各種)

液化亞硫酸瓦斯

メチル硫酸

ヂメチル硫酸

H 酸

クロールスルホン酸

東京市城東區大島町七丁目九百五十七番地



東硫化學工業株式會社

電話本所 (73) 三三一三八七番

振替貯金東京五三二四七番

電信略號(トウリウ)又ハ(トリ)

エノデルフキング ニホナルフキング

陸軍省
海軍省
鉄道省

御指定



- 特許 20034号
- " 31024 "
- " 73414 "
- " 79641 "
- " 88604 "
- " 90100 "
- " 90494 "
- " 100823 "
- " 104170 "
- 新案特許 127156 "
- " 158625 "
- " 160265 "

本社 東京丸の内 東京海上ビルディング新館四階
電話 丸の内738・739・4635 振替口座東京27059

日本建築紙工業株式会社

第二工場 東京市足立区千住元町69. 電話浅草5540 足立2076.
第三工場 大阪市西成区津守町443-1. 電話 櫻川2589.
出張所 大阪市西區江戸堀南通り44. 電話土佐堀4687.

