

Waseda Applied Chemical Society Bulletin

Vol. 20 No. 1 Nov. 1949 No. 54.

早稻田應用化學會報

第20卷 第1冊 昭和24年 11月發行 第54號

報 文

- [1] 大坪義雄：酸性白土及びベントナイトの化學式 (II) 2
- [2] 山本研一・森田義郎・倉林正弘：高分子パラフィン炭化水素に對する
珪酸アルミニウムゲル觸媒の接觸熱分解に就て 5
- [3] 山口榮一・寺西 恭：蟻酸鹽法による油脂硬化の研究
(第七報) 二、三のナトリウム鹽夾雜の影響 7
- [4] 關根吉郎：尿素樹脂メラミン樹脂に對するフルフラール添加の影響について 9
- [5] 篠原 功・中曾根莊三：結晶表面の濡れの變化に就て (第一報) 11
- [6] 鹽澤清茂：纖維素含有原料の糖化及び酸酵に關する研究 15
- [7] 富井六造・遠山俊二郎：天然ガス鹹水の沃素回收 (第一報) 19

綜 說

- [8] 上田隆三；結晶内に於ける分子廻轉 22

Abstracts From Original Papers

- [1] Chemical Formulas of Japanese Acid Clays and Bentonites (11) 2
- [2] Contact Cracking of High Molecular Paraf. Hydrocarbon
By Al-Silicate Gel. 5
- [3] Studies on the formate process of oil hardening. VII. Influence
of some sodium salts contained in copper nickel formates. 7
- [4] Urea. Melamine Resins. Effects of furfural. 9
- [5] On the change of wettability of crystal Surface. (1) 11
- [6] Studies on the saccharification and fermentation
of cellulose materials 15
- [7] Recovery of Iodine from Brines of Natural gas Fountains. 19
- [8] Rotations of Molecules in Crystals 22

雜 報

早稻田應用化學會

東京都・新宿區・早稻田大學理工學部應用化學科教室内(電話牛込(34)513—517)

Published by the Waseda Applied Chemical Society
c/o Department of Applied Chemistry, college of Science and Engineering,
Waseda University, Tokyo, Japan.



秩父セメント株式會社

取締役社長 諸井貫一

本社 東京都千代田區丸ノ内1ノ2
日本工業俱樂部内
工場 埼玉縣秩父郡秩父町



—— 主 要 製 品 ——

汽 動 唧 筒 渦 卷 唧 筒 タービン唧筒
暖 房 用 唧 筒 眞 空 唧 筒 氣 體 壓 縮 機
空 氣 力 輸 送 機 電 動 プ ラ ン チ ャ ー 唧 筒

株式
會社

宇野澤組鐵工所

取締役社長 宇野澤辰次

本社及澁谷工場 東京都澁谷區山下町六二
電話三田 (45) 2044, 2910, 2911, 2912
玉川工場 東京都大田區矢口町九四五
電 話 浦 田 (30) 2 4 0 6

再 刊 の 辭

早 稻 田 應 用 化 學 會 長 武 富 昇

終戦後文化國家の建設と言ふ語がよく使用される。しかし言ふは易く、行ふは難い。日本が文化國家となるためには、國民がよほどの覺悟が必要である。朝鮮、臺灣、樺太を失ひ、狹隘な國土に 8 千萬の國民がひしめき合つた生活をしなければならぬ。我國は今後何によつて國を立て、行くべきか。農業では全國民が單に生きてゆくだけの食糧さえ生産する事は出來ない。文化の高い國をつくり、國民が幸福な生活を送るためには工業立國の外にないであらう。しかし鐵鑛も石油資源も少い我國では重工業の發達は期待出來ない。幸ひに我國は電源は充分にあり又石炭、石灰石、硫黃資源等を有し、且つ近隣諸國より燐鑛石、ゴム、油脂原料等を輸入し得るので、化學工業を本邦工業の大宗とすべきである事は多くの識者の認めている所である。化學工業の發達の裏付けとなるものは化學の進歩である。

しからは日本の化學界は如何なる状態にあるか。大學、研究所等に於ては終戦後非常な不便を忍びながら出來る限りの研究を續けて來た。そして本年 4 月の日本化學會年會の講演數は實に 649 に達している。しかし發表機關が少いため印刷として發表される數は、その内の少部分に過ぎない状態である。研究報告は單に講演しただけでは、發表の意義があまりない。價值ある研究は是非印刷として廣く學界、業界に知らせるべきである。

顧みるにわが應用化學會は戦前迄は年に 4 回會報を發行し、主として研究報告を掲載して來た。然るに昭和 19 年 3 月以來止むを得ずして會報の發行を一時中止していたが、時局が落着くにつれ、會員諸君より會報再刊の希望を聞く様になり、又前述の如く研究發表機關の不足を認め、こゝに會報再刊を決行する事にしたのである。

本會報が日本の再建に最も重要な化學工業の發展に貢獻し又研究發表機關の不足を聊かでも補う事が出來れば幸甚である。内容の充實した會報をなるべく回數多く發行出來る様、會員諸君の御協力と大方各位の御支援を念願する次第である。

(早稲田大學理工學部應用化學科) (昭和 24 年 7 月 29 日受理)

酸性白土及びベントナイトの化學式 (II)

大 坪 義 雄

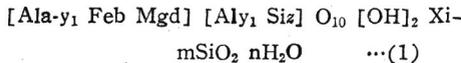
Chemical Formulas of Japanese Acid Clays
and Bentonites (II)
by Yoshio Otsubo

Resumé:

The chemical formula of a clay which essentially composed of montmorillonite group clay minerals and silica may be derived from the concept of the crystal structure and the chemical composition of this clay mineral under some assumptions in the calculation. The relation of these assumptions and the obtained chemical formulas are discussed in this paper.

目 的

モンモリロナイト族粘土礦物と珪酸とからなる酸性白土の様なモンモリロナイト族粘土の組成は一公式 (1) で示すことができる¹⁾。この式で m より左の項は粘土礦物の組成²⁾を



表わす。[Ala- y_1 Feb Mg d] は粘土酸の結晶である三重層を構成する八面體配位層内の陽イオンを示し、その總數 Σ は 2.00~2.17 である⁴⁾。この項は プルサイト附加が消去されているが、これを表わすと [Ala-(y_1+y_2)Feb Mg d Al y_2] となる⁷⁾。[Al y_1 Si z] は八面體配位層を狭む二枚の四面體配位層を示し、その陽イオンの和即ち y_1+z は 4 である。X は三重層の表面で粘土酸を中和している鹽基で、Ca, K, Na などを示す。m SiO₂ は粘土の結晶構造には關係のない珪酸で、酸性白土では可溶性珪酸⁸⁾一酸には過剰珪酸²⁾をあらわす。又 Mg は Fe⁺⁺をも含み、d はモンモリロナイト置換⁷⁾、 y_1 はバイデライト置換⁷⁾、 y_2 はプルサイト附加⁷⁾、i は鹽基置換量を示す⁴⁾。これらの各サブスクリプトは分析値の各原子比、Si, Z; Al, A; Fe, B; Mg, D; Ca アルカリの總當量, I; バイデライト置換, Y₁; プルサイト附加, Y₂ 等から次の様にして算出される。

$$Z'/K' = z', \quad Y_1 K' = y_1, \quad (A - Y_1) K' = a - y_1, \quad BK' = b, \\ DK' = d, \quad z = 4 - y_1, \quad m = z' - z, \quad (IK' = i)$$

こゝに用いる係数 K' は分析値の Si を用いなくて決定

しなければならぬ。ところでモンモリロナイト族粘土礦物の結晶構造と化學組成の間には次の關係⁷⁾がある。そこで置換

$$-d - y_1 + 3y_2 = -i \quad \dots(2)$$

$$7Y_1 - 17Y_2 = A + B - 5D \quad \dots(3)$$

$$K' = 2 / \{A + B + D - (Y_1 + Y_2)\} \quad \dots(4)$$

及び附加と正電荷不足量の關係式 (2) の i を 1/3 と假定し、(2) 式から誘導される (3) 式に於て、 $A + B > 5D$ のときは $Y_2 = 0$ と假定して、 $Y_1 = (A + B - 5D) / 7$ を求め、又 $A + B < 5D$ のときは $Y_1 = 0$ と假定して、 $-Y_2 = (A + B - 5D) / 17$ を求め、(4) 式に代入すれば K' を算出することができる。これによつて分析値の Si を用いなくて先づモンモリロナイト族粘土礦物の組成をきめ、次で過剰珪酸の量を算出し全體の化學式を決定することができる。これらの算出法に關する説明及び過剰珪酸を含む約 70 種の酸性白土及びベントナイトの化學式については前報⁷⁾に述べてある。

本報に於ては (3) 式より Y_1 或は Y_2 を決定するときの假定と得られる化學式の關係を考察した。

經 過

係数 K' を算出するには、 Y_1 或は Y_2 のいづれか一つを假定してから Y_1 或は Y_2 を求め、これを (4) 式に代入しなければ解けない。ところで、 $A + B < 5D$ のとき $Y_1 = 0$ と假定して求めた化學式は (5) 式の様になり、粘土がバイデライトを [Al_{1.42}Fe_{0.13}Mg_{0.51}]Si₄O₁₀[OH]₂X_{0.33}1.47SiO₂ ... (5) 全く含まない形となる缺點がある。尙前記の假定はその粘土が過剰珪酸を含むや否やを判断するため又その他の理由から m が最小になる様にきめたものである⁷⁾。

化學式 (5) がバイデライトを全く含まない缺點を改らためるには次の二つの手段が考えられる。一つは $Y_1 = 0$ とする代りに $y_1 = 0.01$ として最小量のバイデライトを豫想して Y_2 を算出する方法である。もう一つは八面體配位層内の陽イオン數 Σ を 2.00~2.17 の間のある値に假定する即ち y_2 を 0~0.17 の間の適當な値に假定する方法がある。これらの方法によると、 Y_1 、 Y_2 及び K' をいかにして算出したらよいか、その計算法を求めると次の様になる。

$y_1 = 0.01 = Y_1 K'$ と假定した場合 (2) 及び (4) 式に $y_1 = 0.01$ 或は $Y_1 = 1/100 K'$ を代入して解けばよい。

$$d-3y_2=1/3-1/100=97/300=K'(D-3Y_2)$$

$$K'=2/\{A+B+D-(Y_2+1/100K')\}$$

$$=2.01/(A+B+D-Y_2) \quad \dots(6)$$

$$Y_2=\{A+B-5D-3(A+B+2D)/100\}/17.12 \quad \dots(7)$$

(7)式より求めたY₂を(6)式に代入してK'を算出する。

y₂>0と仮定した場合 y₂が變化するときのY₁及びK'は次の様にして求められる。

$$d+y_1=1/3+3y_2=(1+9y_2)/3=K'(D+Y_1)$$

$$K'=2/\{A+B+D-(Y_1+y_2/K')\}$$

$$=(2+y_2)/(A+B+D-Y_1) \quad \dots(8)$$

$$Y_1=\{(1+9y_2)(A+B)-(5-6y_2)D\}/(7+12y_2) \quad \dots(9)$$

この一般式に一例としてy₂=0.05を代入してY₁及びK'を算出すると次の様になる。

$$Y_1=\{(1+0.45)(A+B)-(5-0.30)D\}/(7+0.60)$$

$$K'=(2+0.05)/(A+B+D-Y_1)$$

y₂の決定. 化学式の算出にあたり、y₂をいくらにしたらいいか、これは粘土の種類によつてそれぞれ相違するものであるから簡単に假定することはできない。前報⁷⁾にあつた珪酸ゲルを除去した酸性白土結晶體のΣは2.01~2.09の範圍にあつて平均は2.05である。又本邦産の過剰珪酸を含まないベントナイトのΣは2.02~2.11で平均は2.07と算出される。尙C.S. Ross氏⁴⁾の取扱つた多くの實例の平均は2.06である。これらの實驗事實からΣの値を2.00以外の値に假定するなら2.05或は2.06と假定するのが適當と考えられる。

Σを2.00以上とすることは、マグネシウムモンモリロナイト⁷⁾或はアルミ=アンバイデライト⁷⁾の存在を豫想するものである。Σ=2.05とするとこれらの存在を約30%と見つけるわけである。y₂=0.05と假定することによつてSiが4と算出される例は少くなるが、粘土の結晶構造内に入るSiの量が減り、又K'が大きくなるから過剰珪酸の量はY₁=0のときより大きくなる。以上の假定と得られる化学式の關係を實例をあげて次に比較検討してみる。

酸性白土及びベントナイトの化学式 前報⁷⁾にあげた86種の試料について上記の取扱いを行うと數が多くなるから考察に必要な一部について計算を行い第1表に示した。尙試料の化學分析値その他に関する記載はすべて省略したが、これらは前報⁷⁾に詳細に記してある。

考 察

y₁=0.01とする場合 No.1に見られる様にy₁=0.01と改らためてもΣの増加はごく僅かで四捨五入内に入つてしまう。理論上のΣの増加は0.01/3である。又粘土礦物の組成に於てもほとんど變りがなく、約3%のバイデライトの存在を示すにすぎない。一方過剰珪酸の含有量もΣ及びy₁の變化が小さいからほとんど影響を受けない。但し

第1表 酸性白土及びベントナイトの化学式と八面體層内の陽イオン數とバイデライト含有量の關係

試料 No.	化学式 算出法	八面體配位層				四面體配位層		過剰 SiO ₂	試料 100g中の過剰 SiO ₂ (g)
		Al	Fe	Mg	Σ	Al	Si		
1	Y ₁ =0	1.42	.13	.51	2.06	.00	4.00	1.47	19
1a	y ₁ =0.01	1.42	.13	.51	2.06	.01	3.99	1.50	19
2	Y ₁ =0	1.39	.19	.47	2.05	.00	4.00	1.68	21
2a	y ₂ =0.05	1.39	.19	.47	2.05	.01	3.99	1.77	21
8	Y ₂ =0	1.43	.26	.31	2.00	.02	3.98	2.60	28(31)*
8a	y ₂ =0.05	1.44	.28	.33	2.05	.15	3.85	3.30	32
8b	y ₂ =0.06	1.44	.28	.34	2.06	.18	3.82	3.46	33
9	Y ₂ =0	1.46	.28	.26	2.00	.07	3.93	2.67	29(31)*
9a	y ₂ =0.05	1.47	.30	.28	2.05	.21	3.79	3.37	34
17	Y ₂ =0	1.57	.17	.26	2.00	.07	3.93	0.61	9
17a	y ₂ =0.05	1.58	.19	.28	2.05	.20	3.80	1.13	15
18	Y ₂ =0	1.36	.38	.26	2.00	.07	3.93	0.12	2
18a	y ₂ =0.05	1.36	.41	.28	2.05	.20	3.80	0.60	8
50	一般法 ^{***}	1.72	.01	.28	2.01	.08	3.92	0	0
50a	y ₂ =0.05	1.74	.01	.30	2.05	.18	3.82	0.38	6
66	Y ₁ =0	1.46	.16	.41	2.03	.00	4.00	2.51	26
66a	y ₂ =0.05	1.46	.17	.42	2.05	.06	3.94	2.84	29
80	Y ₁ =0	1.51	.15	.35	2.01	.00	4.00	0.87	12
80a	y ₂ =0.05	1.51	.16	.38	2.05	.11	3.89	1.35	17
81	一般法 ^{***}	1.50	.21	.31	2.02	.09	3.91	0	0
81a	y ₂ =0.05	1.51	.22	.32	2.05	.16	3.84	0.26	4

* 實測可溶性珪酸含有量⁶⁾

** K=(22-0.33)/(3A+3B+2D+4Z) ⁴⁾

1. 糸魚川白土¹⁾, 2. 糸魚川白土³⁾, 8. 小戸大澤白土⁶⁾,
 9. 小戸白土⁶⁾, 17. 上の山白土⁶⁾, 18. 秋田白土⁶⁾,
 50. 鶴岡白土結晶體⁶⁾, 66. ジレット産ベントナイト²⁾,
 80. 岩内ベントナイト⁵⁾, 81. 山形ベントナイト⁵⁾

この様にして化学式に取り入れたy₁はどこ迄も假定値であつて眞のバイデライト含有量を示すものではない。實際に化学式を求むるには、先づ一般法で計算を行いZ'が4.00以上となつたら、(3)式で計算をしてA+B<5Dである事を知り、最後にy₁=0.01と假定してY₂を求めK'を決定する順序をへることになる。この様に計算が多少面倒になり、得られる化学式はY₁=0のときのものほとんど變りがないのである。従つてY₁=0として化学式を求

め、Si が 4 となつてもバイゼライトを含まないと考えないで、その含有量が少いと見なした方が取扱いが簡単である。

$y_2=0.05$ とする場合 この様に 假定して化学式を求めると、 $Y_1=0$ として求めた化学式の Σ が 2.05 以下の場合 y_1 が零となる事はない。併し No. 1 の様に $Y_1=0$ のときすでに $\Sigma=2.06$ となる場合は、 $y_2=0.05$ と假定してもやはり $Y_1=0$ と假定しなければならない様になる。 y_2 を大きく假定しておけば $Y_1=0$ とする必要はなくなるのであるが、前に述べた理由でむやみに大きな値を假定することはできない。

$y_2=0.05$ とすることによつてバイゼライト含有量及び過剰珪酸含有量がいかに變るか比較してみる。 $Y_1=0$ 或は $Y_2=0$ と假定して算出した化学式の Σ が 2.00 である場合に影響が最も大きくあらわれ、 $0.05 \times 3 = 0.15$ に近いバイゼライトの存在を豫想することになる。このことは No. 8, 9, 17, 18 に見られる。併し $Y_1=0$ のときの Σ が 2.05 に近いときは、No. 2, 66 に見られる様に、 $y_2=0.05$ としても y_1 の増加は少い。一方過剰珪酸に対する影響はその含有量が 20% 以上の場合はあまり著しい増加とならない。No. 8, 9, 66 参照。又 No. 2 に見られる様に Σ に變化のない場合は勿論その増加は極めて少い。ところが過剰珪酸含有量が 10% 以下の場合、No. 17, 18 に見られる様に影響が大きくなつてくる。過剰珪酸の増加は最高 4~6% としてあらわれるのであるが、含有量の少い方に大きく影響して来る。

$y_2=0.05$ と假定した場合の缺點の一つは、一般法によつて過剰珪酸を含まない粘土礦物として算出できるものが、No. 50, 81 に見られる様に過剰珪酸を含む粘土としての化学式も算出される事である。この様なことは一般法によつて得られる化学式の Σ が 2.05 以下の場合には必ずおこる。一般法によつて化学式が得られたから過剰珪酸を含まないと断定することはできないから、いづれの式が正しいか分からぬが、得られた化学式を判断するには $Y_1=0$ と假定したときより $y_2=0.05$ としたときの方が多少複雑になつてくる。

$Y_1=0$ 或は $Y_2=0$ と假定した場合は、得られた化学式は最小量の過剰珪酸を示し、又 Si が 4 であつてもバイゼライトの含有量がきわめて少いとのかで判断すればよいのである。ところが $y_2=0.05$ とした場合は、過剰珪酸の量は算出値より多いかも知れぬが又それより少いかも知れぬと考えねばならない。バイゼライトの含有量に對しても同様である。 $y_2=0.05$ とすることは最高 $y_1=0.15$ と見なすわけであるから、アルミアンバイゼライトとして約 20%、バイゼライトとしては約 50% の存在を想像する事になり、假定値としてはあまり大きい様に考えられる。又化学式の算出にあたり、No. 50, 81 の様な場合には取扱いの判断にまよう事が起る。

この様に種々考察してみると、いづれにしてもこゝに得られる粘土の化学式は、化学成分を詳細に表わしてはいるが、礦物組成の表現は多少誇張され、厳密には定性的のものであるから、 $y_2=0.05$ とか $y_1=0.01$ の様な假定をとらないで、簡単に $Y_1=0$ 或は $Y_2=0$ と假定して計算を行つた方が種々の意味でよい様に考えられる。

本研究は早稲田大學理工學部應用化學科に於て山本研一教授指導のもとに行われた酸性白土に關する研究の一部である。本研究に對しては C. S. Ross 氏のモンモリロナイト族粘土礦物に關する論文、又東京大學理學部地質學教室須藤俊男助教授の助言に負ふところが極めて多い、これらの方々に深謝の意を表する。

- 文献 1. 磯部甫：理研報，9，440 (1930).
 2. J. W. Gruner : Am. Mineralogist, 25, 587 (1940).
 3. 小林久平：酸性白土 (1949).
 4. C. S. Ross : U. S. Geol. Survey Prof. Paper 205-B (1945).
 5. 内田宗義：膨潤土 (1946).
 6. 山本研一：工化，36，1146 (1933); 37，595 (1934).
 7. 大坪義雄：化學の研究，第8集 (1949); 化學と工業，vol. 2. No. 9, 10 (1949).

(早稲田大學理工學部燃料化學科) (昭和 24 年 7 月 29 日受理)

高分子パラフィン炭化水素に対する珪酸アルミニウムゲル觸媒の接觸熱分解に就て

山本研一 森田義郎 倉林正弘

Contact Cracking of High Molecular Paraf. Hydrocarbon By Al-Silicate Gel.

K. Yamamoto, Y. Morita, M. Kurabayashi

Abstract:—

High molecular paraf. hydrocarbon was cracked at 325~550°C by the catalyst of synthetic aluminium silicate gel. The yield of gasoline was the highest at 400~425°C, and most of this hydrocarbon was converted gaseous at 550°C. Then, we studied on the properties of this gasoline and gas. There were little naphthain hydrocarbon, C₂H₂, C₂H₄ and H₂. The aromatic hydrocarbon was increasing and paraf. hydrocarbon decreasing in accordance with the elevation of temperature. We calculated the reactant velocity and active energy. At 425°C, the active energy was 5848 cal./mol., which was about 1/10 of thermal cracking. The effect of space velocity and contact time was also studied.

1. 緒言

石油類の接觸分解の基礎研究として、高分子パラフィン炭化水素の接觸熱分解に就て研究を行った。パラフィン炭化水素としては、凝固點 58.0~59.3, D₄²⁰ = 0.7850 C₂₄~C₂₇の物を用いた。觸媒は 1 N 水硝子溶液に 4 N 硫酸アルミニウム溶液をアルカリ性の無くなる迄加へ、SO₄²⁻がなくなる迄水洗乾燥後使用した。又接觸分解装置としては一般の氣相に於ける石油接觸分解装置と同様なものを用ひ、たゞ石蠟を液化させる爲に滴化装置にニクロム線を巻いて加熱出来るやうにした。

2. ガソリン並びにガス分析法

200°C 迄のガソリン溜分に就て比重を測定したが、之は室溫で測定したものを D₄¹⁵ に換算した。又ガソリン成分分試験としては、85% 硫酸に吸収されるものを不飽和脂肪族炭化水素分とし、98% 硫酸で吸収されるものを芳香族炭化水素分とし、殘部に就てはア=リン點によりナフテン分並びにパラフィン分を測定した。200~300°C溜分は非常に少く問題とするに足らぬので成分試験は行はなかつた。又ガス分析に就ては吸収法により、次の様に行つた。

(1) CO₂—30% KOH (2) O₂—アルカリ性ピロガロール (3) イソ C₄H₂—65% H₂SO₄ 15分振盪 (4)

n-C₄H₈+C₃H₆—87% H₂SO₄, 8分振盪 (5) C₂H₄—1.5% Br 水 (6) C_nH_{2n+2} (C₂~C₄のパラフィンガス)—30~35% 發煙硫酸 20分振盪 (7) CB—アンモニア性 Cu₂Cl₂ (8) CH₄ 及び H₂—爆發燃燒法. (9) N₂—殘部.

以上は全部ヘンペルの二球或は四式式ガスビペットを用ひた。

3. 接觸温度の影響

本實驗は液空間速度 1, 通觸時間 18分45秒, 接觸温度は 325°C より 25°C 間隔に 550°C 迄實驗した。その結果は第一表の如く 325°C 迄は殆ど分解がおこらず以下温度の上昇と共に急激に分解を初め、200°C 迄のガソリン分は 400~425°C で最高を示し、更に温度が上昇するとガス量を増大し、550°C を過ると大部分がガス化する。

第一表 分解油及びガス収量 (c.c./100g 石蠟)

接觸温度 °C	収量			ガス量	全分解率
	~150°C	~200°C	200~300°C		
325	0.8	2.6	0.8	983	10.8%
350	22.4	30.5	7.8	9560	66.1
375	27.3	34.6	7.1	10360	65.8
400	28.0	35.4	6.4	13260	74.6
425	31.5	37.5	5.3	16740	77.3
450	27.5	32.3	3.7	19600	82.7
475	19.5	24.5	2.6	22800	86.1
500	13.4	16.4	1.7	27290	93.3
550	—	—	—	39730	95.8

但し全分解率は重量%である。

又 200°C 迄の溜分と分解ガスとの成分を測定した結果は第二表及び第三表の如く、接觸温度の上昇と共に芳香族炭化水素、不飽和炭化水素等が増し、飽和炭化水素は減少してゐるが、一方分解ガスは 500°C 程度でオレフィン量の最高を示し、500°C を越すと急にメタン量を増加する。又異性化も相當に行はれ 500~550°C でイソペンテン量は最高を示してゐる。

第二表 200°C 迄溜分の性状 (容量%)

接觸温度(°C)	350	400	425	450	475	500
オレフィン	6.40	5.46	14.60	14.80	9.18	12.66
芳香族	15.21	21.27	22.76	22.69	30.60	34.92

飽和炭化水素	78.33	73.27	62.64	62.51	60.19	52.49
ア=リン點(°C)	69.9	71.1	74.6	73.7	71.3	72.6
比重D ₄ ¹⁵	0.712	0.713	0.704	0.709	0.717	0.721

第三表 分解ガス成分(容量%)

接觸温度(°C)	350	400	425	450	500	550
i-C ₄ H ₈	11.5	24.7	33.2	37.6	41.4	41.0
nC ₄ H ₈ +C ₃ H ₆	14.5	26.0	27.2	26.8	28.4	18.3
C ₂ H ₄	1.2	2.3	1.2	1.2	1.9	6.6
C _n H _{2n+2}	59.1	42.3	34.7	28.7	22.2	18.4
CH ₄	10.5	4.3	3.7	5.0	5.3	13.9
H ₂	3.2	0.0	0.0	0.8	1.0	1.8
全オレフィン	27.2	53.0	61.6	65.6	71.7	65.9
全パラフィン	69.6	47.0	38.4	33.7	27.5	32.3

又分解油の蒸溜曲線とをり考察した。60~80°C溜分が最も多く全體の10%以上を占め、次で140°C前後に一つの山を見出すが、之等はパラフィン H. C. が分子の中央より切れ易く、而も一次反應では停止せず、二次以上の高次反應が行はれてゐるものと思はれる。

4. 反應速度と活性化エネルギー

第一表の全分解率を基礎として活性化エネルギーを求めた。即ち反應速度恒数 K は次の如くあらはされる。

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (1)$$

a=1, x=全分解率/100 とすれば

$$K = -\frac{2.303}{t} \log (1-x) \quad (2)$$

然るにアレレ=ウスの式より

$$d \ln K/dT = E/RT \quad (3)$$

Eは活性化エネルギーである。この(3)式を積分すれば

$$\ln K = \frac{-E}{RT} + C \quad (4)$$

2) 及び 4) より

$$-2.303 \log \{-\log (1-x)\} = (E/RT) - (C - 2.303 \times \log 2.303/t) \quad (5)$$

時間 t は本實驗に於ては一定なので、

$-2.303 \log \{-\log (1-x)\}$ と $\frac{1}{T}$ は直線となる。

即ち之等を計算して圖に畫くと、375~475°Cでは略々同一直線上にあり、之より E を計算すれば E=5848 cal/mol なる値を得た。然るに 400°Cに於ける C₁₁~C₂₃ のパラフィン H. C. の裂斷分解に於ける E は60000 cal/mol であるから、この觸媒の存在で石蠟の分解反應の活性化エネルギーは約 1/10 に引き下げられた譯である。然るに分解温度の變化による反應速度の變化は熱分解より接觸分解の場合の方が非常に緩慢である。今反應速度を 2 倍にするに x°Cの温度上昇を要するとすれば 3) 式を T より T+x と積分すれば。

$$\int_{T+x}^T \ln K = \frac{-E}{R} \int_{T+x}^T \frac{dT}{T} \quad \therefore \ln \frac{K_{T+x}}{K_T} = \frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+x} \right), \quad K_{T+x} = 2K_T \quad \text{なる故}$$

$$2.303 \log 2 = E/x \cdot 1.985 T (T+x) \quad (6)$$

之より x を計算すれば、375°C の接觸温度に於ては熱分解では 9.8°C 接觸分解では 117°C であり、475°C に於ては前者は 132°C 後者は 161°C である。斯くの如く分解温度の上昇による反應速度の増加の割合は熱分解の方が非常に大であるので、ある温度以上では石蠟は接觸作用を受ける事なく直ちに熱分解される事になるが、この限界温度は明らかでない。

5. 接觸時間の影響

接觸温度 450°C で液空間速度を 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5 等に變化して石蠟を分解した。その結果は四表の如くである。

第四表

液空間速度(c.c./cm ³ h)	0.300	0.506	0.688	0.933	1.498
流出物(重量%)	33.1	39.9	45.5	55.4	55.7
ガス(%)	53.6	46.2	37.5	34.5	33.0
~190°C溜分(%)	20.6	22.1	24.0	26.2	25.8
~190°C迄溜分の性質(容量%)					
不飽和炭化水素	16.28	12.20	8.94	7.05	12.37
芳香族	21.20	19.50	18.59	18.67	189.8
飽和	62.62	68.30	72.47	84.28	68.65
ア=リン點(°C)	68.2	7.7	72.3	75.3	76.0
比重 D ₄ ¹⁵	0.726	0.714	0.716	0.702	0.715
分解ガス成分(容量%)					
C ₂ H ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
i-C ₄ H ₈	14.9	20.6	25.1	29.2	24.0
nC ₄ H ₈ +C ₃ H ₆	21.5	28.2	21.6	26.2	33.8
C ₂ H ₄	10.8	3.4	4.8	3.9	3.4
C _n H _{2n+2}	44.4	41.3	40.9	33.9	31.8
CH ₄	8.5	6.6	7.6	6.9	7.0
H ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

C_nH_{2n+2} は n が 2~4 のパラフィンガスである。以上の如くガソリン分に就ては液空間速度が小になる程、飽和 H. C. や A. P. は減少し、芳香族 H. C. やオレフィン H. C. は増大する。一方分解ガスは液空間速度の減少と共にメタン、パラフィンガス等を増し、オレフィンを減少してゐる。

又液空間速度 1.0, 接觸時間 18 分 45 秒, 接觸温度 425°C にて原料パラフィンを滴下し、触媒を再生する事なく繰り返し通した。その結果は第五表の如くである。但し各 18 分 45 秒毎の實驗値を示した。

第五表

通續時間(分)	18.75	37.50	7.500	112.50	150.00
---------	-------	-------	-------	--------	--------

~200°C (c.c./100g石蠟)	32.5	29.8	25.8	21.9	18.5
200~300°C(〃)	4.2	4.6	5.1	4.4	4.8
ガス	14740	12180	8420	6220	7220
~200°C 迄溜分の性質					
オレフィン分	11.58	14.02	16.32	15.66	17.00
芳香族分	20.4	21.53	20.13	22.29	22.72
飽和 H. C. 分	67.64	64.45	63.55	61.75	60.28
アクリン點(°C)	73.9	78.4	78.9	79.1	78.8
比重 D ₄ ¹⁵	0.707	0.713	0.713	0.717	0.720
分解ガス成分					
i-C ₄ H ₈	36.4	48.5	44.5	43.1	48.3

n-C ₄ H ₈ +C ₃ H ₆	17.2	15.4	22.2	24.3	26.6
C ₂ H ₄	1.4	1.4	1.4	0.8	2.7
C _n H _{2n+2}	38.0	21.8	24.7	22.2	19.1
CH ₄	6.9	7.5	6.5	9.3	11.8
H ₂	0.2	0.5	0.8	0.2	1.7

以上の如く触媒は初期に於て著しく活性を失ひ、通燻時間40分を越へると餘り影響はなくなる。又反應生成物も初期に於て著しい變化を受け、通燻時間が長くなるに従つて A. P., オレフィンガス、芳香族 H. C., オレフィン H. C., メタン等は増し、飽和 H. C., 全パラフィンガス等は減少する。

(早稲田大學理工學部應用化學科) (昭和 24 年 9 月 4 日受理)

蟻酸鹽法による油脂硬化の研究(第七報)

二、三のナトリウム鹽夾雜の影響

山口栄一・寺西 恭

STUDIES ON THE FORMATE PROCESS OF OIL HARDENING. VII. INFLUENCE OF SOME SODIUM SALTS CONTAINED IN COPPER-NICKEL FORMATES.

By Eiichi Yamaguchi and Kyo Teranishi.

Abstract:—

With a view of getting decisive informations on any harmful influence of sodium salts exerting upon the activity of catalyst from copper-nickel formates a mixture of carefully prepared basic carbonates and one of the 5 salts (sodium sulphate, carbonate, chloride, nitrate or hydrous monohydrogen phosphate), and subsequently treated with a specially prepared pure strong formic acid. From the results of hardening a soja bean oil with 1:1 copper-nickel formates containing 10, 50, or 100, on Ni, of one of the salts and with those not containing any of them the following conclusions were obtained:

(1) All of the 5 salts retard the hardening, among which the fatal influence of nitrate and carbonate (present as sodium formate) could never be overestimated.

(2) In view of rather ignoble effect exerted by any of the 5 salts kept in fine suspension in the oil to be hardened on the reduced metallic catalysts,

the injurious effect mentioned in (1) may be ascribed mainly to their hindrance from giving the intimately mixed copper-nickel formate which will give an active catalysts at 200°.

蟻酸鹽法の觸媒原料なる蟻酸=ツケルは水に難溶性なるため硫酸=ツケルと蟻酸ナトリウムとの複分解でつくられるが著量の硫酸ナトリウムが夾雜し易い。著者等は純良なる鹽基性炭酸=ツケルとその銅鹽をつくり之に高木外次氏監製の純濃蟻酸を作用させて比較的簡單に所定金屬比率の蟻酸銅=ツケルを得たが之は X 線的検査の結果兩蟻酸鹽の單なる混合物ではないが判つてゐるものである。

しかし周知の様に水溶性の=ツケル鹽や銅鹽と炭酸アルカリとより得られる鹽基性炭酸鹽は殆んど必ず原料金屬鹽を含み之を全く除くことはなかなか難かしい。硝酸鹽と炭酸アムモニウムを使へばかなり簡單に純良なるものが得られる。但し收率は勿論良くない。

乾式還元法と異なり、蟻酸鹽が硫酸ナトリウムを含んでゐても大なる支障なく或ひは却つて有利と考へてゐる人々もある。この點を検べることが主な目的である。無機鹽が夾雜して來る場合として 1) 鹽基性炭酸鹽に含まれてゐる場合、2) 蟻酸鹽分解用の油媒に分散して居る場合、3) 還元後油中に分散して居る場合とに分け、いづれも其影響を検べたが本報は主に 1) の場合だけである。

實驗の部 炭酸アムモニウム法で=ツケルと銅の鹽基性炭酸鹽を別々に作り、原料硝酸鹽を含まぬことを確かめ、

分析により兩金屬量を求め、金屬として等量に混ぜ下記(表参照)ナトリウム鹽のいづれか一つを Ni に對し夫々 0, 10, 50, 100%均質に配合し、(混合物總量 1g 内外) 前記純濃蟻酸(95%以上)を逐次磨碎しつゝ徐々に混じ(瑪瑙乳鉢) 磨碎しつゝ約 100°に乾燥粉末とした。

硬化原料は市販精製大豆油(酸價 0.6-0.7; ハヌス沃素價 136.3-137.3)である。この30gに Ni として前述蟻酸鹽を 0.06%加へ水素壓 2mm以下で 200°に 30分振盪(振幅 2.5cm, 毎分360回, 同期電動機とウォームギア仕掛)し

次に同温度で常壓の電解水素で硬化せしめた。反應熱に注意し反應油温は 200±2°に保つた。反應器と精製器を経て直結せる電解器を通過したアムペア時を測り且つ反應最後の沃素價と對照し、各時刻に於る反應水素量と沃素價を求めた。勿論反應器より水素室に至るまで漏洩なく、反應器内の水素壓は大氣壓に保つ様に努めた。

次表は實驗結果を一括したものである。すべて前記(1)の場合に相當する。

實驗 番號	添加ナト リウム鹽	Ni 對する 添加率 (%)	沃 素 價									
			0分	10	20	30	40	50	60	70	80	90
46	—	0	136.9	—	—	39.3	30.5	22.5	15.3	10.4	6.9	5.0
22	Na ₂ SO ₄	10	137.3	—	—	61.1	50.0	41.3	34.0	27.4	21.6	17.1
24	„	50	137.3	—	—	60.2	50.5	41.9	35.9	30.2	25.1	21.0
23	„	100	137.3	—	—	65.4	57.0	50.0	43.7	38.4	33.4	29.4
45	Na ₂ CO ₃	10	136.9	122.5	112.8	106.1	100.9	96.8	93.2	89.9	86.9	84.8
44	„	50	136.9	136.3	135.7	135.0	134.3	—	133.0	132.3	131.5	131.1
43	„	100	136.9	—	135.8	—	—	—	134.1	—	—	134.1
28	NaCl	10	137.3	—	—	69.3	68.5	58.6	54.2	50.2	46.7	43.6
27	„	50	137.3	—	94.4	86.8	82.7	79.0	76.4	73.9	71.8	70.3
25	„	100	137.3	—	96.8	90.4	85.9	82.4	79.6	77.4	75.3	73.7
42	NaNO ₃	10	137.0	117.3	102.8	93.8	87.8	83.4	80.1	77.2	74.8	73.0
40	„	50	137.0	130.6	126.6	124.3	122.4	120.5	118.9	117.5	116.2	115.1
31	„	100	137.0	—	130.7	129.0	127.2	126.1	124.7	123.1	122.3	121.5
67	Na ₂ HPO ₄ ·12aq	10	136.3	—	—	46.3	34.4	25.6	18.5	13.6	10.0	7.5
64	„	50	136.3	—	70.4	60.2	52.8	47.0	42.1	37.8	34.0	30.7
62	„	100	136.3	—	74.7	66.1	62.2	57.0	53.4	50.1	46.9	44.1

上表より明かな様に Na₂SO₄ は Ni に對し 10%含まれてゐても影響は顯著であるが添加率増加の影響は大きくない。原ニッケル鹽を全く含まぬ鹽基性炭酸鹽取得が困難なことを併せて考へると複分解法の蟻酸ニッケルの芒硝含有を支障なしとする意見の生れるのも亦尤もであらう。但し蟻酸銅ニッケルは水分を忌む點などに於て(工化, 42, 409)。單鹽と異なるから單鹽の場合は改めて檢べたいと思ふ。次に NaCl は已に 10%で Na₂SO₄ 100%の場合より影響が大きい、しかし 50%と 100%とは大差がない。NaCO₃ と NaNO₃ とは已に 50%で致命的である。但し前者は蟻酸處理で蟻酸鹽となるからその作用である。Na₂HPO₄·12aq は含水鹽を配合したから無水鹽にすると Ni に對し約 4, 20, 及び 40%に相當する。されば Na₂SO₄ と NaCl の中間に位することになる。又分解の際にこの程度の水分は大害のないことも知られる。

上述の如き無機鹽存在の影響は蟻酸處理に際し冒頭に

述べた 200°で分解する特別な蟻酸鹽の形成を阻むことが原因の主なものと考へられる。殊に易溶性の硝酸鹽の如きは 200°では分解し難い硝酸ニッケルを相當量に生じることとも大きい原因であらう。炭酸ナトリウムの場合は蟻酸の一部を消費して終りことも原因となる。分解後活性面にこれ等の無機鹽が吸着して活力をおとす可能性も考へられるが其の影響の少いこと、ある場合には油脂中の不純物を除害する様な觀を呈し得ることは下記の結果が示してゐる。

即ち蟻酸處理の場合に於ける混在無機鹽の影響を檢べる爲(2)の場合即ち蟻酸鹽分解用の油中に無機鹽が分散して居る場合の一例(Ni に對し 100%の場合)を記して見る。猶参考のため原油を更にアルカリ法・NA 白土處理並びに 3 號ガラス濾板濾過を順次に行つて精製したものをナトリウム鹽を含め蟻酸銅ニッケルで處理した一例を記す。

實驗 番號	油に添加せる ナトリウム鹽	Niに對する %	沃 素 價									
			0分	10	20	30	40	50	60	70	80	90
70	Na ₂ SO ₄	100	136.3	—	69.1	54.2	41.9	32.2	25.1	19.9	16.1	13.3
43	Na ₂ CO ₃	100	136.9	—	—	53.0	48.2	40.5	33.6	29.0	25.1	21.9
71	NaCl	100	136.3	—	67.9	51.6	33.7	28.4	21.9	14.9	11.6	8.7
41	NaNO ₃	100	137.0	—	—	52.9	39.8	31.4	24.8	20.1	16.5	13.8
65	Na ₂ HPO ₄ ·12aq	100	136.3	—	53.8	40.1	25.2	15.5	9.3	5.5	3.5	2.0
53	精製油	0	136.3	—	58.4	39.8	25.6	15.9	9.8	5.9	3.7	2.3

この結果から少くとも活性面吸着に基づく影響は大きくないことが知られる。

(總括) 1. 銅とニッケルの硝酸鹽と炭酸アモモニウムより硝酸根を含みぬ鹽基性炭酸鹽を別々に作り、Ni:Cuが1になる様に混合し、NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃, Na₂CO₃又はNa₂HPO₄·12aqを夫々別々にNiに對し0, 5, 10, 50, 100%の様に配合し均質混合物に特製純濃蟻酸を作用せしめたものを觸媒原料としこれ等のナトリウム鹽混在の影響を檢べた。

2. Na₂SO₄は50%でも100%でも餘り纏らないが10%含んでみてもよくない。

3. Na₂CO₃, NaNO₃は50%含まれると致命的の悪影響を與へる。

4. 蟻酸鹽還元用油媒中にこれらのナトリウム鹽が分散してゐる場合と比較し、上述の影響は主として200°で觸媒を生ずる蟻酸鹽の生成を阻むためであると説明した。(第三研究室に於て)。

(早稲田大學理工學部應用化學科小栗研究室) (昭和24年9月3日受理)

尿素樹脂・メラミン樹脂に對する フルフラール添加の影響について

關 根 吉 郎

Urea, Melamine Resins.

Effects of furfural.

by Yoshiro Sekine

Abstract:—

The property of furfural has been studied, when it acts as aldehyde, in the production reaction of condensed product of urea and melamine with aldehyde. Results show that by addition of furfural, resin is made porous and its mechanical strength is decreased, but the property of heat resistance is remarkably improved.

緒 言

石炭酸系並びに尿素系合成樹脂製造に際して、フォルマリンに代るべきアルデヒドとして、その資源を廣く農産物中に求め得るフルフラールが注目されたのは、原料の乏しい我國に於ては當然の試みであつた。然し乍ら現今までの研究結果は、主として石炭酸系の縮合物に就いてはあつたが、その色調、強度、その他種々の理由からフルフラールが全面的にフォルマリンに代り得るには至つていないよう

に見受けられる。筆者は尿素並びにメラミンに對してフルフラールを縮合せしめたが、フルフラールの添加は機械的強度の低下をきたし、特に耐水性は悪く、大體ポーラスな縮合物を得るが、唯熱的性質のみは相當顯著に改良されることを知つた。この點につき簡単に報告する。

實 驗

試料とした縮合物

尿素並びにメラミンに對して、アルデヒドとしてフォルマリンを使用する際は、フォルマリン中の蟻酸の量に従い、適當量の苛性ソーダ或はアンモニア水を使用するが、この場合總て苛性ソーダを使用した。

配合のモル比は、尿素の場合は1モルに對し1~3モル、メラミンならば3~6モルの場合が、實用化し得る樹脂を得易い。然し乍らアルデヒドとしてフルフラールのみを使用しては、何れのモル比を試みても、多少の縮合反應は見られるが、所謂合成樹脂と呼ばれる強靱な物質は得られず、極めてポーラスな脆い縮合物が得られるに過ぎない。(酸を縮合劑として使用すると硬化するが、この硬化反應は別の反應と考えられるので、同一に取扱わぬことにする)故

にフォルマリンの何%をフルフラールに代え得るかを検討した。

即ち尿素に於ては、尿素：アルデヒドのモル比を1:2にとり此のモル比に於て、フォルムアルデヒド：フルフラールのモル比を 2.0:0; 1.8:0.2; 1.5:0.5; 1.0:1.0 までを、常法に従い縮合せしめた。縮合温度は總て 80°Cとした。

メラミンの方は尿素と異り、6箇のH原子がアルデヒドと反応するので、1~6までのメチロールメラミンの生成が考えられるが、その中で最も安定しているのは6メチロールメラミンであり、6メチロールメラミンが互いに縮合して得られる樹脂を検討するのが最も明瞭であるのでメラミンに對し 6モルのアルデヒドを使用し、尿素の場合と同様に試料を作製した。

試験片の作成

適當な充填劑を加えない、所謂純粹樹脂は尿素樹脂でも亦メラミン樹脂でも、加壓成型は極めて困難であり、流し込み成型も、後に加熱する場合に龜裂乃至は歪を生じ、少くとも機械的強度等に對する試験片とはなし難い缺點がある。その上フルフラールを添加すると、樹脂は脆くなるので極めて測定がなし難くなる。故に純粹樹脂試料からはその耐水性のみを測定し、それから他の機械的強度を推察した。一般に縮合による合成樹脂に於ては耐水性と機械的強度は比例すると見做されるからである。

機械的強度の測定には石綿を充填劑として混入した試料により加壓成型して製した。混入割合は樹脂：石綿の比が重量で 1:2 であり、加熱温度は 130~140°C、壓は 150 kg/cm² 時間は 2~5min. 亦試験片の大きさは、抗析力に使用したものは、70×10×5mm. の角棒状のもの、抗壓力に使用したものは、高さ 3cm直径 3cmの圓鑄である。

實驗結果

i 耐水性の低下：耐水性試験の方法は、20×20×2mmの表面平滑なブロックを一試料につき5箇ずつ造り、それを 20°Cの蒸溜水中に入れ、所定時間に取り出し、表面を脱脂綿でふき取り、秤量し、増量を水分吸水量とした。試験片は連続して使用し、最良の數値を吸水量とした。この試験片の加熱乾燥條件はメラミン樹脂の場合は、105°Cで 70 hr. であり尿素樹脂の場合は 95°Cで 10 hr. である。共に加熱乾燥は不十分であり、縮合は未完結と考えられる。特に尿素樹脂の場合は明瞭である。結果は第 1 表、第 2 表の通りである。

第 1 表

モル比			吸水量 (%)			
メラミン	フォルマリン	フルフラール	24 時間	3日	6日	21日
6	0	0.4	0.8	1.3	2.0	

1	5	1	0.25	0.5	0.7	1.1
1	4	2	0.9	1.6	2.5	4.8
1	3	3	1.9	3.5	6.0	9.0

第 2 表

尿素	フォルマリン		フルフラール	時間		
	2	0		5時間	10時間	24時間
1	1.8	0.2	3.0	4.4	7.0	
1	1.5	0.5	7.2	9.5	11.5	

メラミン樹脂の場合は第 1 表の通りであるが、6モルのアルデヒド中、その 1 モルをフルフラールで置換したものは、外觀も淡黄色透明堅牢な樹脂で却つてよい結果を與えたが、2モルを越すと、色調を黄から茶褐色に移り、次第に不透明なガラスなものとなり、耐水性は急速に低下する。尿素樹脂の場合は試験片の履層からみて耐水性の悪いのは當然であるが、メラミン樹脂と同様にフルフラール量の増加と共に耐水性は極度に低下している。

ii 加壓成型品の機械的強度：抗析力並びに抗壓力を測定したのであるが、共に 20箇の平均的値を採用した。

第 3 表

モル比	強度 (Kg/cm ²)			
	抗析力	抗壓力		
メラミン	フォルマリン	フルフラール		
1	6	0	800~1000	2000~2500
1	3	3	350~450	1500~2000

第 3 表の如く、メラミン樹脂の場合はフルフラールの添加は性質を低下せしめている。尿素樹脂に於ても第 4 表に示す如く結果は同様である。

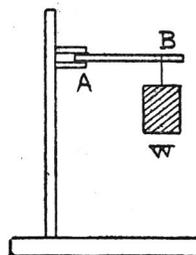
第 4 表

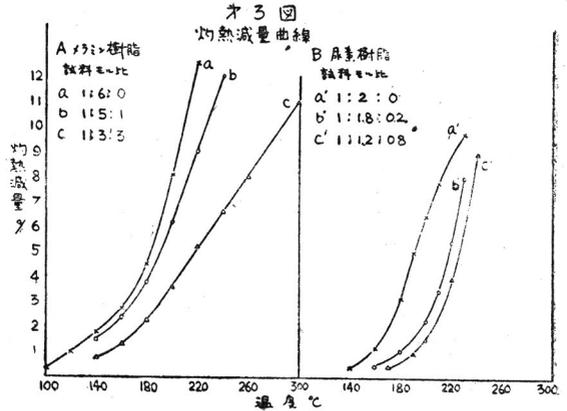
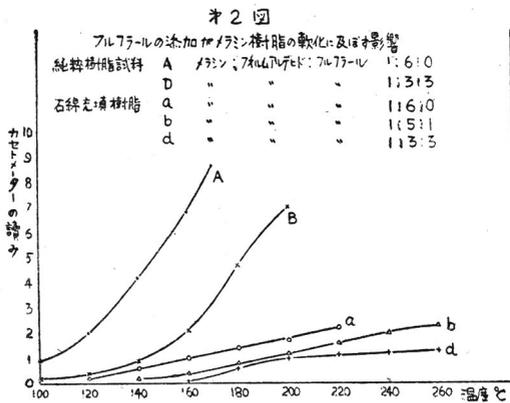
尿素	フォルマリン		フルフラール	強度	
	2	0		抗析力	抗壓力
1	1.5	0.5	200~260	1000~1500	

耐熱性の問題

尿素並びにメラミン樹脂は所謂熱硬化性の樹脂であつて、加熱して反応を進めると更に加熱しても殆んど軟化しなくなる。この限界の温度は兩樹脂とも大體 110~140°C と考えられる。然し乍ら、一旦 140°C に加熱したものはもう絶対に軟化しないというものではなく、樹脂を實際に利用する場合問題となるのは分解に到らない温度に於て僅か

オ 1 図
軟化度測定装置





でも軟化するということであつて、熱分解乃至解重合を始める温度を知ると同時に、それ以下の温度に於ける軟化の状態を知ることが必要であつた。軟化状態を知る方法としては、第一圖のような装置に前記抗力試験に使用したと同種の試験片を使用し、電気爐中に入れ、温度を上昇させながら試験片の曲り具合を測定した。試験片を點 A で支へ、水平に保ち、點 B に於て 300g の重りを吊した。A、B 間を 5 cm に保ち、點 B の温度上昇に伴う下降を爐外よりカセットメーターで測定した。温度の變化は 1min につき 1°C の割で上昇させた。メラミン樹脂のみ測定したが、純粋樹脂並びに石綿充填樹脂共にフルフラールの置換は極めて顯著に耐熱性を向上せしめている。又 140°C に於て加壓成型しても尙多少の軟化は明瞭となつた。石綿充填試料の場合では軟化し始める温度に於て、1 モルのフルフラール添加は約 40°C、3 モルの添加では 60~80°C の差が見られる。

熱分解状態の測定は熱天秤で行つた。爐の調節は 1min につき 1°C 上昇とし、その間の粉末試料の重量變化を測定したものである。これに使用した樹脂は總て充填剤を含

まぬ粹純樹脂であり、メラミン樹脂に於てはフォルムアルデヒド：フルフラールのモル比を 6:0 5:1, 3:3 の種を尿素樹脂に於ては、2.0:0, 1.8:0.2, 1.2:0.8 の種を試みた。結果は第 3 圖に示されたように、軟化の場合と同様に、フルフラールの添加は相當明瞭に熱的性質を改善していることを示した。

結 論

以上の結果から尿素樹脂並びにメラミン樹脂に對して次の結論が得られた。

1. フルフラールの添加は樹脂をもろくしたために耐水性は低下する。フォルムアルデヒドに對しフルフラールが 10% 以上添加されると、その耐水性は顯著に低下する。
2. 耐水性の低下に比例して機械的強度も低下する。
3. 熱硬化性樹脂といつても、加熱温度以上にさらすと尙軟化する。
4. フルフラールの添加は熱的性質を向上せしめる。
5. 耐熱性は改善されても、實用化に當つては、フォルムアルデヒドに對し、10% が限度ではないかと考えられる。

(早稲田大學理工學部應用化學科) (昭和 24 年 8 月 22 日受理)

結晶表面の濡れの變化に就て（第一報）

篠原 功 中曾根莊三

On the change of wettability of crystal Surface. (I)

By- Isao Shinohara and Shozo Nakasone

Abstract: -

Investigations on the wettability of pulverized particles have already been employed in reference to flotation. by a very simple method, observing the

behavior of pulverized particles at the interface of water and benzene when the test tube containing them is shaken. In the past, only insoluble compound in water has worked out on the change of wettability, now we deal with a many familiar soluble salts of metals in a chemical laboratory, discovering many results referred to salting out effect of soaps and

adsorption of soap to the pulverized particles. Particularly the remarkable difference of Na and K salts on the adhesion of oil, i. e., K salts have a strong wettability to oil than Na salts, has noticed.

From this fact separation mechanism of K and Na salts by flotation may be explained.

[I] 緒言

固體が液體で濡れるか濡れないかと云ふ事は古くから現象論的に取扱はれ、固液界面の特性の一つとなつてゐる。¹⁾ 固體表面に液體の一滴を落した時、自然に擴がつて行く場合とレンズ状をなして靜止する場合とがある。そして濡れの平衡、即ち液體が完全に靜止した時、古く Young によつて次の式が成立するとされている。

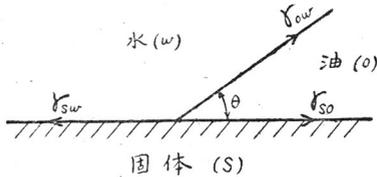
$$\gamma_{LA} \cos \theta = \gamma_{SA} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

こゝに γ_{LA} は液體と空氣の界面張力、 γ_{SA} は固體と空氣の界面張力、 γ_{SL} は固體と液體の界面張力、 θ は三相界面の接觸角である。但し $\theta=0$ 、即ち液體が無限に擴展しうる時は Bartell ²⁾ によつて次の如くかきかへられた。

$$\gamma_{LA} \cdot K = \gamma_{SA} - \gamma_{SL} \quad (2)$$

こゝに K は接着定數と稱される 1 より少しく大なる値である。Harkins ³⁾ は最近に至り (1), (2) 式の信頼性は固體が今濡れんとする液體の飽和蒸氣と平衡に在る時、即ち飽和蒸氣を吸着せる固體、液體、及びその飽和蒸氣の三相界面の場合にのみ存するとしている。

本研究は水又は水溶液及び之等と混合せざる液體——以下油と呼ぶ——と固體界面の濡れに關するものであるが、かかる場合にも平衡状態に於ては



$$\gamma_{OW} \cos \theta = \gamma_{SW} - \gamma_{SO} \quad (3)$$

なる式が成立すると考へて差支へないであらう。但し γ_{OW} は油と水又は水溶液の平衡状態に於ける界面張力、 γ_{SW} 及び γ_{SO} は夫々固體が水或は水溶液、及び油と平衡状態にある時の界面張力である。 θ は圖の如く三相界面で油の側に測つた接觸角である。 $\theta=0^\circ$ の場合は $\cos \theta$ は他の定數 K でおきかへられる。

濡れの尺度としては $\gamma_{LA} \cos \theta$ (接着張力) ⁴⁾ として表はす場合、 $\cos \theta \times 100$ ⁵⁾ 或は單に θ で表はす場合等種々あるが、何れにしても固體の表面エネルギーの正確な決定法がない爲に (1), (2), (3) 式から判る如く接觸角なる測定の不便な且つヒステリシスの多い量を用ひねばならない。二液體と固體界面の場合には、既に固體と濡れの平衡に在る

一つの液體を他の液體で置換する時の壓力を測定する方法 ⁶⁾ があるが之も仲々論議の在る所である。

粉體の親水性・疎水性は浮游選鑛法に於ては最も本質的な問題とされている。之に關連して E. Berl, B. Schmitt ⁷⁾ は方鉛鑛、閃亜鉛鑛等の粉末の濡れを互に混合せざる二液體中にて振盪後の粉體の移動方向によつて測定した。この方法の利點は粉體の種々な形や大きさによる濡れの効果を集約して居り、又浮游選鑛法では鑛石を直接粉體にする點で共通性がある。彼等は之等の粉體が水、ベンゾール界面で如何に舉動するか又捕集劑 (例へばエチルザンセートカリ、オレイン酸ソーダ) 抑制劑 (例へば炭酸ソーダ、シアン化カリ) 活性劑 (例へば硫酸銅) 等の添加による濡度の變化を試験管による簡単な方法で研究している。

浮游選鑛法に於ては從來殆んど硫化鑛が取扱はれ粉體の濡れの研究も不溶性の固體のみに就いて行はれて來たが、著者等は水に可溶の結晶をも含めて廣く非硫化物に就き、石鹼の如き界面活性劑で處理された場合濡れが如何になるか一界面活性劑がなければ水溶性鹽は勿論親水性である一を試験管による簡単な一新方法で觀察した。

本研究の目的とする所は採鑛方面で行はれている浮游選鑛作を化學工業に開拓せんとする基礎的研究でありその應用は極めて多岐に亘るものと考へられる。

[II] 濡れの變化の觀察方法。

E. Berl, B. Schmitt ⁷⁾ の實驗法は試験管に 1~2g の粉體 (100mesh 以下) を入れ、3 c.c. の水又は電解質溶液を加へて 15 秒振盪し 5 分後 3 c.c. のベンゾールを加へ 15 秒振盪する、然る後マイクロピレットより捕集劑溶液を 0.50c.c. 0.02 c.c. 0.01c.c. 間隔に加へ各々の添加後に 15 秒間振盪し 30 秒の間隔をおく。斯かる操作を行つたのは實驗の再現性を確保する爲である。粉體の濡れによつて次の様な場合が生ずる。

(1) 粉體は接觸角 0 、則ち完全に濡れる液體の方にうつる。

(2) 二液體に對し一定の接觸角をもつならば、粉體は界面に集る。そして接觸角の小さい方の液體により多く濡れる事になる。もし粉體、二液體の量が適當であると安定なエマルジョンを生じ、この際 (a) 粉體が水の方によりよく濡れるならば水中油型エマルジョンとなり、(b) 油の方に餘計濡れるならば、油中水型のエマルジョンが出来る。このエマルジョンの轉移を生ずるに必要な界面活性劑の量より Benetzungskurve を作つて濡れを比較する事が出来る。著者等が實驗方法は原理的には之と全く同一であるが粉體の量を比較的多くした事、油の量を少くし且粘度の相當に高い mobile oil を用ひ粉體の移行状態を觀察する代りに振盪後の油の移行状態を觀察した事である。尙從來非硫

化物に対しては石鹼浮游選鑛法が考へられているので浮選劑として石鹼を用いた。この際水溶性の鹽類を用ふる事から耐鹽析性を考慮して合成洗滌劑モノゲン（第一工業製藥製品）を使用した。

(i) 實驗方法 内容 30c.c. の試験管に 10g の試料を秤取りし、可溶性鹽の場合はその飽和水溶液を、不溶性物質に対しては蒸留水を 15c.c. 添加し 10秒間振盪し、之に 4 c.c. の油をピウレットより滴下し更に界面活性劑水溶液をミクロピウレットにて 0.10~0.50c.c. 添加し内容物を約 30秒間充分振盪し、次で試験管を數回倒したり起したりした後、數分間放置し油の状態を観察する。この方法によれば粉體表面が完全に疎水化されるならば油はすべて粉體表面に接着して一晝夜放置するも試験管上部には少しも油の分離が認められぬが、もし粉體表面の疎水化が不充分であれば數分後には油層が判然と上部に分離する。本來疎水性の粉體では界面活性劑が存在しなくとも振盪により油の接着が起る。Berl 等の方法では粉體の移動方向を観察して居るが、著者等の方法は油の移動方向によつて濡れの變化を検討して居るのである。

(ii) 實驗試料

a. 粉體 普通の化學實驗室にて取扱ふ多くの金屬化合物、主として鹽類、酸化物等を市販品のまゝ使用した。尤も餘り大きな結晶となつたものは適當に粉碎して使用した。

b. 油. mobile oil (日本石油 20番) D_{20}^{20} 0.9371. 粘度 2257.6 ミリポイズ 20°C. 表面張力 36.4 dyne/cm 8.3°C

c. 飽和溶液. 加温して室溫に於ける溶解度以上に溶解せるものを液底體の存在する瓶中に貯へ使用に臨み濾過して用ふ。

d 界面活性劑 高級アルコール硫酸エステルソーダ鹽を主體とし之にロート油、石鹼等を配合せる市販洗滌劑モノゲンを 1% 水溶液として 0.5c.c. を添加す。又同時にオレイン酸ソーダ水溶液に就ても 10% のものを 0.5cc 添加し、モノゲンの場合と比較した。

[III] 實驗結果

(i) 界面活性劑なき場合、モノゲンの場合、オレイン酸ソーダの場合を一括して表とする。實驗はすべて 15° ± 2°C の室溫にて行つたものである。表中 + は油の接着完全なるを意味し、- は全く油の接着せざる場合。↑ は粉體全部が浮上する場合。↓ は一部浮上一部沈下を意味する。± は接着不完全なる場合。

固體	界面活性劑 無き場合	モノゲン	オレイン酸 ソーダ	固體	界面活性劑 無き場合	モノゲン	オレイン酸 ソーダ
Li ₂ SO ₄	-	-	-	CaCl ₂ ·6H ₂ O	-	-	-
NaCl	-	±	-	CaCO ₃	+ ↓	+	+
NaNO ₃	-	-	-	CaSO ₄ ·H ₂ O	+	+	+
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	-	-	-	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	-	-	-
KCl	-	+	+	ZnO	+ ↑	+ ↑	+
KNO ₃	-	+	+	SrCl ₂ ·6H ₂ O	-	-	-
K ₂ SO ₄	-	+	+	SrCO ₃	+	+	+
NH ₄ Cl	-	+	+	BaCl ₂ ·2H ₂ O	-	+	+
NH ₄ NO ₃	-	+	±	BaSO ₄	+	+	+
(NH ₄) ₂ SO ₄	-	+	±	HgCl ₂	-	+	+
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	-	+	+	HgO	+	+	+
CuCl ₂ ·2H ₂ O	-	-	-	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	-	-	-
Cu(OH) ₂	+	+	+	Al ₂ O ₃	+ ↓	+	+
AgNO ₃	-	+	+	C (活性炭粉末)	+ ↑	+ ↑	+ ↑
AgCl	+	+	+	SiC	+	+	+
MgCl ₂ ·4H ₂ O	-	-	-	quartz	-	-	-
MgO	+ ↑	+ ↑	+	silicagel	-	-	-

界面活性劑 固體	無き場合	モノゲン	オレイン酸 ソーダ	界面活性劑 固體	無き場合	モノゲン	オレイン酸 ソーダ
SnO ₂	—	+	+	MnO ₂	+	+	+
Pb(NO ₃) ₂	—	+	+	Fe ₂ O ₃	+	+	+
PbO	+	+	+	CoSO ₄ ·7H ₂ O	—	—	—
BiONO ₃	+	+	+	CoO	+	+	+
S (硫黄華)	+↑	+	+	NiSO ₄ ·7H ₂ O	—	—	—
Cr ₂ O ₃	—	±	±	NiO	+	+	+
MnSO ₄ ·7H ₂ O	—	—	—				

(ii) 他の界面活性劑による實驗結果

K₂SO₄ を粉體代表試料として (i) と全く同様の條件下に實驗を行ふ。但し界面活性物質には各々最適の濃度がある故下記の如き濃度にて實驗す。

- a. 油の接着を可能ならしむるもの。+は活性の度を示す。オレイン酸カリ 1% 0.5c.c. ++
- カリウムエチルザンセート 5% 1.0c.c. +
- サポニン 5% 1.0c.c. +
- 硫酸化油 1% 0.5c.c. +++

特に硫酸化油はモノゲンに次ぐ界面活性をもっている。

- b. 油を接着せしめざるもの。

アミルアルコール、酪酸、オレイン酸（アルコール溶液）
 フルフラール、フェノール、アニン、クレゾール、ピリジン、テレピン油。

(iii) 他の油を用ひた場合

粉體は K₂SO₄ を 10g. 界面活性劑はモノゲン 1% 水溶液 0.5 c.c. 油は何れも 4.0 c.c. を用ふ。

- 蓖麻子油 +++
- 大豆油 ++
- 鯨油 ++
- 流動パラフィン +
- クロシン ±
- 石油エーテル —
- オレイン酸 +++

蓖麻子油はモビール油と殆んど變りなき被接着能を示す。

[IV] 實驗結果に對する考察

(i) 油の粉體表面への接着並びに擴展を自由エネルギー變化により考察すると

$$\text{接着の仕事 } W_{Ad} = \gamma_{S.W} + \gamma_{O.W} - \gamma_{S.O}$$

$$\text{擴展の仕事 } W_{Sp} = \gamma_{S.W} - \gamma_{O.W} - \gamma_{S.O}$$

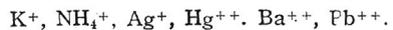
ここに $\gamma_{S.W}$ は固體と水又は水溶液の界面エネルギー、 $\gamma_{O.W}$ は油と水又は水溶液の界面エネルギー、 $\gamma_{O.S}$ は粉體と油の界面エネルギーである。振盪により油が粉體表面に移行するには W_{Ad} W_{Sp} が正の値を取り且つ出来る丈大きい事が望まれる。従つて界面活性劑としては、單に起泡性があると云ふだけでは駄目であつて、二つの界面張力、則ち固體と油、水又は水溶液と油の界面張力を相當に低下せしむる能力あるものでなくてはならない。則ち石鹼がこの要求に應ずる事になるが鹽類の飽和溶液を用ふる關係から耐鹽析性の高い、モノゲン、硫酸化油等が良好の結果を示したのは當然であらう。

(ii) 油としては動植礦物油何れでもよいが、被接着能に寄與する最大の要素は粘度である。モビール油、蓖麻子油の如く粘度高き油程被接着能が大である。

(iii) 粉體の粒度如何は油の見掛上の被接着能を相當變化せしめると思はれるが、本實驗にては市販の純薬をそのまま用ひたが極めて粗大なもの、微細なもの等は成可くさけた。

但し MgO、活性炭素粉末等極めて多孔性の、見掛比重の小なるものは油と共に浮上する。尙粒度の影響に就ては後報に記す。

(iv) 可溶性鹽類の内界面活性劑の存在下に油の接着能を示すのは次の陽イオンをもつものである。



陰イオンの如何は陽イオンに比し影響が少い。之等鹽類の接着能は極めて大きく、試験管實驗に於て振盪後一週間放置するも殆んど油の分離が認められない。

(V) 粉體表面が始めから疎水性であれば 界面活性劑が存在しなくとも油の接着がおこるが、可溶性の鹽類に在つては界面活性劑なしで油を接着せしめるものは全くない。之は飽和溶液中で液底體表面は強く水合している事か

ら考へて當然であろう。難溶性固體は大部分親油性であるが、 SnO_2 、 SiO_2 等は例外でむしろ親水性である。尙結晶水を有する鹽類の多くは、界面活性剤の存在下にも殆んど油に濡れない。

粉體の油接着能は段階的に變化して居り之は界面活性剤の存在によりはつきりと認められる。

(VI) Na鹽、K鹽の濡れの相違は甚だ興味ある事實で、K鹽は陰根の如何に不拘大なる油接着能をもっているがNa鹽は何れも微弱な接着能しかない。尙オレイン酸リチウムを作つてNaClに作用せしめた所界面活性を發揮して、油の接着が起つた。之等の現象に關連してカリ、ソーダの浮游分離の機構を解明する研究も行つて居るが、之に就ては改めて報告する。

[V] 總括

(i) 固體表面の濡れの變化を著者等の考案せる新方法により觀察した。則ち試験管に粉體を入れ之に、蒸溜水又は飽和溶液(液底體が可溶性の場合)並びに之と混合せざる油を加へ全體を振盪して油の移動方向を、更に界面活性剤を加へて振盪したる後の油の移動方向と比較して粉體表面の濡れの變化を觀察した。

(ii) 従來浮游選鍍法に關連して難溶性硫化物表面の濡れの變化が多く研究の對象となつて居たが、水溶性鹽類をも含めて廣く非硫化物一般に擴張した。

(iii) 難溶性物質の大部分は界面活性剤なしで油に濡れる。水溶性鹽で界面活性剤の存在下油接着能を示すものは

陽根に K^+ 、 NH_4^+ 、 Ag^+ 、 Hg^{++} 、 Ba^{++} 、 Pb^{++} を有するもので陰根の影響は少い。

(iv) 特にNa鹽とK鹽の結晶表面の濡れの相違は兩者の浮游分離の機構の説明に役立つものと思はれる。

(附記) 本研究に對し昭和23年度文部省自然科學研究費の補助を受けた。又研究に使用せるモノゲン是第一工業製藥より、モビール油は日本石油より寄贈を受けた。茲に深謝の意を表する。

參考文獻：

- (1) 濡れに就いては
小栗捨藏：浸潤作用の理論及び應用：早應化 19 120 (昭19) 佐々木恒孝、三井志郎：濡れに關する研究：現代膠質學の展望(昭23) 195.
- (2) F. E. Bartell and H. J. Osterhof; Ind. Eng. Chem. 19. 1277. (1927)
- (3) W. D. Harkins and H. K. Livingston; J. Chem. phys. 10, 342 (1942)
- (4) H. Freundlich; "colloid and Capillary chemistry" London, (1926) p. 157.
- (5) 櫻田一郎、谷口政勝; 工化 49, 35 (昭21)
- (6) F. E. Bartell and H. Y. Jennings; J. phys. chem. 38, 495. (1934)
- (7) E. Berl and B. Schmitt, Koll.: Ztschr. 61, 81 (1932); 63, 327 (1933); 65, 93 (1933)

(早稻田大學理工學部應用化學科) (昭和24年9月3日受理)

纖維素含有原料の糖化及び醱酵に関する研究

鹽澤 清 茂

Studies on the saccharification and fermentation of cellulose materials

Kiyoshige Shiozawa

Abstract:—

Sugar, obtained by the acid hydrolysis of cellulose material such as corncobs, may be used as the source of carbohydrate to produce yeasts and alcohol.

The result of my experiment is as follows: At first, corncobs were boiled with 3% H_2SO_4 for 3 1/2 hours, whereby the pentosans were converted into pentose.

The solution contained 32% reducing sugar.

The solution was neutralized, and nutrients were

added, and then the solution was cultivated with *Torula utilis*.

The yield of yeast was 39.3% of the fermentable sugar.

After hemicellulose element of corncobs had been extracted, the residues were subjected to hydrolysis by dilute H_2SO_4 under pressure, or by concentrated H_2SO_4 .

The reducing sugars, obtained by the hydrolysis were 21.7% of dry samples when dilute H_2SO_4 were used and 26.1% when concentrated H_2SO_4 were used.

Liquors, obtained by the hydrolysis of cellulose element, were very fermentable and produced alcohol

with high yields by the fermentation with Rasse XII.

(1) 緒 言

自然界には木材を始め纖維素含有原料が非常に豊富に存在し、これらはセルローズ、ヘミセルローズ、リグニンを主成分としているが、これらを有効に分解し、或は醱質させて食糧、家畜の飼料或は化學藥品を製造することが出来る。藁類、籾殻、棉實殻、玉蜀黍芯、バガス等には纖維素の他にペントザンを多量に含有している。このペントザンは酸によつて比較的容易に加水分解されてペントーズとなり、これはペントーズ同化性酵母或は細菌により利用することが出来る。さて、上のように纖維素含有原料の糖化に於てペントザン等のヘミセルローズを先ず加水分解によつてこれを溶液に抽出すると、残渣は纖維素を主成分としているので、纖維素は加水分解をうけてグルコースとなり、斯くて纖維物質の完全糖化を行い、その糖化液をアルコール、その他の醱酵工業に利用し得られる。

(2) 試 料

筆者は試料としてキシランを多量に含み比較的入手容易な農産廢物である玉蜀黍芯を選んだ。試料は東京都産のもので乾燥後粉碎し試料に供した。分析結果は、水分11.5%、灰分 5.1%、粗纖維素 28.8%、ペントザン 25.4% である。

(3) ヘミセルローズの加水分解

試料の分析結果から明らかな様にペントザンは多量に含まれているので、先ずこれを加水分解によつて溶液に抽出する。

加水分解は常壓で行つた、即ち試料 10g をとりこれに 3~5% 硫酸を 5~7 倍量加へ逆流冷却器を附して 100°C で 3~6 時間煮沸した。冷却後中和しフェーリング氏溶液によつて還元糖の定量を行つた。その結果は第一表に示す如くである。

(第一表) ヘミセルローズの加水分解

硫酸濃度 (%)	倍 量	時 間	無水試料に對する糖收量 (%)
3	5	3	29.5
”	”	4	33.4
”	”	5	34.0
”	6	3	33.0
”	”	4	34.5
”	”	5	35.2
4	5	3	32.6
”	”	4	33.8
”	”	5	33.9

”	6	3	32.8
”	”	4	35.4
”	”	5	33.9
5	5	3	36.0
”	”	4	34.7
”	”	5	32.7
”	6	1 1/2	31.0
”	”	3	34.3
”	”	4	33.2
”	”	5	30.8
”	7	4	32.9

以上の結果から試料無水物に對して 30~36% の糖收量を得ることが出来る。

(4) ヘミセルローズ加水分解液より酵母の培養

ヘミセルローズ加水分解液の還元糖はペントーズを多量に含みアルコール醱酵をすることが少いのでペントーズ同化性酵母により飼料酵母の製造を目的とした。

酵母として *Torula utilis* を用いた。

加水分解液を炭酸石灰で pH 5~6 に中和し活性炭で脱色精製した。(活性炭處理によつて通氣培養中消泡剤の必要はなかつた。又酵母の重量測定に便宜を得た。)

以上の糖液に栄養物を添加し市瀬式洗滌瓶に收容し 30°C の恒温槽中でアスピレーターを使用し通氣培養を行つた。

栄養物として硫酸 1g、磷酸 1カリ 0.66g、硫酸マグネシウム 0.1g、鹽化カルシウム 0.6g を 100 c.c. の水に溶解したものを 5~30c.c. を培養液に添加してその影響を調べた。

新鮮な *Torula utilis* を無菌水に懸濁して、その一定量を採つて加へた。

栄養物の要求は顯著で、上述した混合鹽類溶液は培養液 100c.c. に對して 10c.c. で充分である。

今玉蜀黍芯のヘミセルローズ加水分解液について行つた結果を挙げれば、

培養液の組成	栄養物
全糖量 1.52g	硫酸 0.2g, 磷酸 1カリ 0.066g,
液量 100c.c.	鹽化カルシウム 0.016g,
糖濃度 1.52%	硫酸マグネシウム 0.001g,

以上の培養液に 0.05g の酵母を接種して、48時間培養後一定量を取り糖消費率及重量法によつて酵母増殖量を測定した。

糖消費率 95.7%
酵母増殖量 0.570g

消費糖に対する酵母収量 39.3%

(5) 纖維素部分の加水分解

玉蜀黍蕊試料に 3% 硫酸を 5 倍量使用して 100°C で 3 時間 30 分煮沸すれば試料無水物に對し 32.1% の還元糖を得、その残渣は無水物として試料の 65.2% に相當する。

この残渣は、無水物として

粗纖維素 37.7%, (原試料に對し) 24.6%

ペントザン 5.8%, (原試料に對し) 3.8%

を含み大部分纖維素を含有しているので この部分の加水分解は纖維素を對照としていて、分解の方法に稀酸で加壓の下で加水分解する方法と、濃厚酸を用ひ常壓で分解する方法を比較實驗した。

(1) 稀酸で加壓加水分解を行つた場合

試料 10g (水分 8.0%) を 100c.c. エルレンマイヤーフラスコにとり 5 倍量の各種濃度の稀硫酸を加へ、締栓してオートクレーブ中で所定の溫度及び壓力で一定時間保ち分解終了後濾過し濾液と残渣を洗滌した糖液を合してフェーリング氏溶液で還元糖の定量を行つた。その結果を第二表に示す。(第二表) 纖維素部分の加水分解 (1)

硫酸濃度 %	蒸煮溫度 °C	蒸煮壓力 lb	蒸煮時間 分	無水試料に對する糖收量 %
0.5	160	90	15	16.5
"	"	"	30	19.4
"	"	"	60	21.4
1.0	"	"	15	17.8
"	"	"	30	20.5
"	"	"	60	21.7
1.5	"	"	15	19.8
"	"	"	30	21.8
"	"	"	60	22.3
0.5	170	115	15	20.7
"	"	"	30	22.4
"	"	"	60	20.8
1.0	"	"	15	21.0
"	"	"	30	22.6
"	"	"	60	19.9
1.5	"	"	15	21.3
"	"	"	30	22.2
"	"	"	60	18.8
0.5	180	145	15	21.5

"	"	"	30	18.7
1.0	"	"	15	22.0
"	"	"	30	18.0
1.5	"	"	15	22.7
"	"	"	30	16.8

以上の結果から 0.5% 硫酸を 5 倍量加へ 170 °C, 115 lb の壓力で 30 分加水分解して無水物に對して 22.4% の糖收量を得 (これは玉蜀黍蕊原試料に對して 14.6% に相當する)。残渣は 73.0% (原試料に對して 47.6% に相當する) を得ている。

この残渣について更に加水分解を繰返した。即ちこれに 5 倍量の各種濃度の硫酸を加へ前同様に加水分解を行つた。その結果を第三表に示す。

(第三表) 纖維素部分の加水分解 (2)

硫酸濃度 %	蒸煮溫度 °C	蒸煮壓力 lb	蒸煮時間 分	無水試料に對する糖收量 %
0.5	160	90	15	4.6
"	"	"	30	5.8
"	"	"	60	7.3
1.0	"	"	15	7.4
"	"	"	30	7.7
"	"	"	60	8.2
1.5	"	"	15	7.9
"	"	"	30	7.6
"	"	"	60	7.2
0.5	170	115	15	8.2
"	"	"	30	7.3
"	"	"	45	6.2
1.0	"	"	15	8.4
"	"	"	30	7.6
"	"	"	45	6.0
1.5	"	"	15	8.6
"	"	"	30	8.0
"	"	"	45	5.5
0.5	180	145	15	8.3
1.0	"	"	15	8.0
1.5	"	"	15	7.8

以上の結果から 0.5% 硫酸を 5 倍量加へ 170°C, 115Ib の壓力で 15 分加水分解して無水物に對して 8.2% の糖收量を得(これは玉蜀黍蕊原試料に對して 6.0% に相當する)。

残渣は 80.2% (原試料に對して 33.2% に相當する) を得ている。

纖維素部分の二回の加水分解を終つた残渣について更に第三回の加水分解を前同様に行うと 2.5~3.0% の糖收量が得られる。これは原玉蜀黍蕊試料に換算すると 0.9~1.1% に相當する。

加壓の下で稀硫酸により三回の糖化を行い夫々原試料に對し 14.6%, 6.0%, 1.1%, の糖收量を得 合計 21.7% である。そして残渣は 50.3% であつた。

(2) 濃厚度で常壓加水分解を行つた場合

筆者は純粹な纖維素について濃硫酸糖化の基礎的研究を行つた。この結論を述べると、試料として濾紙を用いて、これに 73% 前後の濃度の硫酸を試料に對し 1~2 倍量加えよく捏和し、これを 45~55°C で 1~3 時間熟成させ、その後これに注水し硫酸濃度を 3~5% に迄稀釋し 100~144°C で 30~60 分糖化を行い、試料の 70~83% の糖化率をえている。糖化の行程は常壓でも充分その目的を達しえた。糖化液についてアルコール醱酵を行つてアルコール醱酵歩合 82.4% の好收量で得ている。

以上の基礎的實驗に基づいて玉蜀黍蕊のヘミセルローズ加水分解残渣に就て濃硫酸糖化を行つた。

比較的良好な糖化率を得た場合について挙げると第四表の如くである。

(第四表) 濃硫酸による纖維素部分の加水分解

實驗 番 號	硫 酸		捏和處理		熟 成		糖化條件			糖化率 %
	濃 度 %	量 倍 量	温 度 °C	時 間 分	温 度 °C	時 間 分	硫 酸 濃 度 %	温 度 °C	時 間 分	
1	73.6	1.5	25	10	50	1	5	100	30	31.4
2	"	"	"	"	"	1	2	144	"	35.6
3	"	"	"	"	55	1	5	100	"	35.8
4	"	2.0	"	"	50	1	10	100	"	38.4
5	"	"	"	"	"	2	5	100	"	40.0
6	"	"	"	"	55	2	5	100	"	37.4

上の結果によるとヘミセルローズ加水分解残渣(無水物に對して)の 35~40% を糖化していることとなる。最高收量は 40.0% であり、これは原玉蜀黍蕊に對して 26.1% に相當する。

(6) 纖維素部分加水分解液のアルコール醱酵

上述した様に稀硫酸で三回に亘り加水分解した糖化液及

び濃厚酸糖化液についてアルコール酵母 Rasse XII により醱酵を行ひ、アルコール生成率を求めた。

加水分解の條件は稀酸糖化の場合は試料に對し 0.5% 硫酸 5 倍量加へ 170°C で 30 分糖化を行つた第一段糖化液を [I] とし、その残渣を 0.5% 硫酸 5 倍量加へ 170°C で 15 分糖化した第二段糖化液を [II] とした。

又濃硫酸糖化の場合は試料に對し 73.6% 硫酸を 2 倍量加へ 50°C で 2 時間熟成後、注水し 5% 酸濃度に迄稀釋し 100°C で 30 分糖化したものである。

以上の糖液を減壓で濃縮し pH 5.6 に調整し糖に對し 0.5% の硫酸 0.2% 酸性磷酸カリ及び 1% 糠を醱酵促進劑として加へた。

培養基の組成は次の通りである。

	濃硫酸 糖化液	稀硫酸糖化液	
		[I]	[II]
糖 濃 度 (%)	3.80	6.54	5.36
液 量 (c.c.)	1.50	1.50	1.50
全 糖 量 (g)	5.70	9.81	8.04

醱酵終了後分析を行つた。その結果は次の通りである。

	濃硫酸 糖化液	稀硫酸糖化液	
		[I]	[II]
pH	4.4	4.6	4.6
殘 渣 (g)	0.62	0.70	0.15
醱酵性糖 (g)	5.08	9.11	7.89
糖消費率 (%)	89.2	92.9	98.2
酒精重量 (g)	2.34	4.21	3.61
醱酵歩合 (%)	80.3	83.9	88.0

(7) 總 括

ペントザンを豊富に含有する纖維物質の有効な利用を目的として、玉蜀黍蕊を試料として實驗を行い、次の結論をえた。

(1) 3% 硫酸を試料に 5 倍量加へ 3 時間 30 分 100°C で加水分解を行い、ペントザンの 86.8% を抽出し、無水物に對し 32.1% の還元糖を得、残渣は 65.2% であつた。

(2) 上述の方法で得られた糖液について Torula utilis で通氣培養を行い、糖消費率 95.7%、消費糖に對し 39.3% の酵母收量を得た。

(3) 加水分解残渣の纖維素を主成分とする部分を稀硫酸で三回に亘り逐次糖化を行い、夫々原試料無水物に對し

14.6%, 6.0%, 1.1%の糖を生成し合計 21.7%の糖収量を得、残渣は 30.3%であつた。

(4) 又同時に濃硫酸で常壓糖化を行ひ、原試料無水物に對し 26.1%の糖収量を得、稀硫酸糖化の場合より収率は良好であつた。

(5) 稀硫酸（第一段、第二段）糖化液と濃硫酸糖化液に

ついて Rasse XII によりアルコール醗酵を行つたが、前者の方が共に醗酵歩合は良かった。又この部分の糖化液は易醗酵性であつた。

附記：本研究に際し御懇切な御指導を賜つた武富教授に深謝の意を表します。

（早稲田大學理工學部應用化學科）（昭和 24 年 8 月 30 日受理）

天然ガス鹹水の沃素回収（第一報）

富井 六造 遠山俊二郎

Recovery of Iodine from Brines of Natural gas Fountains.

Rokuzo Tomii, Shunjiro Tōyama.

Resumé:—

The authors determined, that the optimum air flow for driving out iodine from synthesized iodine solution (50mg/l) imitating brines of natural gas fountains, lies between 10 l/min. and 12.5 l/min., and at the former rate 90% of iodine is blown out in 160 minutes from 5 litres of the solution at 13.5°C; and that the remaining quantity of iodine B at any instant t may well be represented by $\log B = \log A - kt$, where A being the initial quantity of iodine and k a constant. As to the effect of temperature on expulsion of iodine, it is found to be pretty big, while that of common impurities in the brine is relatively small, if any; and the concentration of caustic soda solution to absorb the expelled iodine, on the other hand, should preferably be so concentrated as 1/20 N., since even with the said concentration in 2 hours at air flow rate of 10 l/min. only 80% of the expelled iodine can be caught from 5 litres of

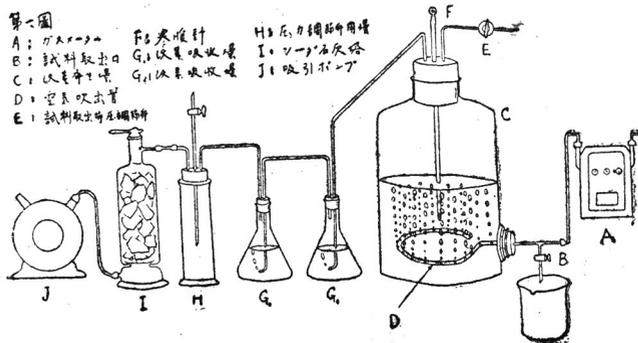
the iodine solution, suggesting the necessity of some more effective absorbing equipment e. g. absorbing towers etc.

本研究の目的と方法要旨

天然ガス泉の鹹水中に含有される沃素を回収することを目的とする方法には銅或銀鹽法、活性炭素法、澱粉法、石油法等があるが普通鹹水中の沃素が 50 mg/l 程度の稀薄さであるためにこれより直接に沃素を回収する事は困難である本研究に於ては燃料入手難の現状に鑑み空氣流により先づ沃素を吹き出し濃縮を試みた。而して其方法の要旨は先づ鹹水中の沃化物に鹽素導入或は硫酸と亞硝酸鹽を作用して沃素を遊離せしめこの遊離沃素を空氣流に依て追ひ出し是を苛性曹達溶液に捕集濃縮してこの溶液より第二段的に常法により沃素を回収せんとするのである。而して本報告は主として空氣流の條件に就て述べ他條件は別機會に譲る事とする。

試料。本研究試料としては天然ガス鹹水を其儘使用する事が當然ではあるが何分稀薄溶液の事とて相當の容積を要し現今の狀勢では運搬その他が不自由であるので便宜上大體天然品に類似した成分の溶液を調合し先づ是に就いて實驗し最良條件を決定し後に更めて天然品に適用を試みる事とした。調合の割合は大體 50 mg/l の沃素を含む純水溶液と天然鹹水に似た成分含有沃素液を用ひて是より空氣流により沃素を追ひ出すこととした。

装置。使用装置は第一圖に示す通り 10 l 壺 C に沃素溶液 5 l を入れガス量計 A と沃素吸収用 400 cc 三角壺 G₁G₂ に苛性曹達液を入れ吸引ポンプ J に依て空氣を C 中に泡起せしめて沃素を吹き出す事とした。但し C 壺は徑 20 cm にして底部横穴より徑 7 mm 管にて作れる徑



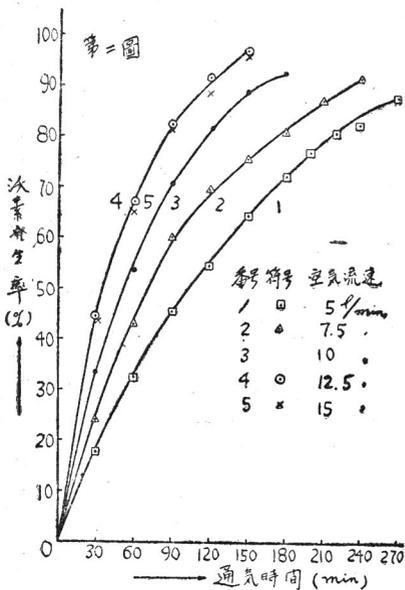
14.5 cm の環を挿入し是管に約 2 cm 間隔に穿てる徑 1 mm の空氣吹出小孔 16 を設けた。空氣吸引 10 分間毎に B 管より試料を取出しチオ硫酸液に依て殘存沃素量 B を測り初量 A との差を其時刻迄の排出量とし A にて割れる 100 分率 $\frac{A-B}{A} \times 100$ を發生率と名付け 10 分毎に全體中の排出程度を推知する事とした。

沃素發生率と空氣量。實驗條件決定の爲 10 l 場に 50 m³/l 純水沃素溶液 5 l を入れ第一表の條件で發生率を求めた。

第一表

實驗番號	1	2	3	4	5
通氣流量/min	5	7.5	10	12.5	15
通氣時間 min	270	255	210	150	150
液温 °C	14	15.5	13.5	14	13.5

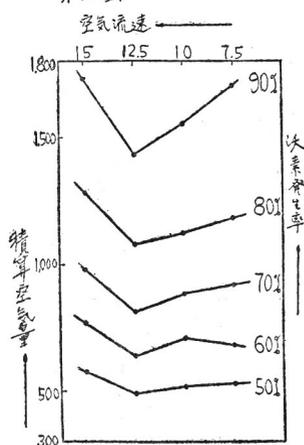
第二圖は其の結果である。圖上毎分の空氣通過容積即ち



流量が大なる時は發生率も大で且發生率自身が初期には殆ど直線的に急増する事を示して居る。茲で注目すべきは曲線 4 と 5 とが殆ど重なる事である。これ

で見ると空氣流量を 12.5 l/min 以上に大にしても同時間に殆ど同量しか沃素が發生しない事が推測される。即ち此附近の空氣流量が本装置と試料條件に就ては最有効である事が知れる。今此理由を考ふるに流量が過大なる時は各氣泡中に沃素を液と平衡程度迄含まず素通りするものが有り従つて一定沃素に對して比較的少量の空氣を要する事となるからと思はれる。然らば積算空氣量は如何にといふに 50% 乃至 90% 迄の發生率に於け

第三圖



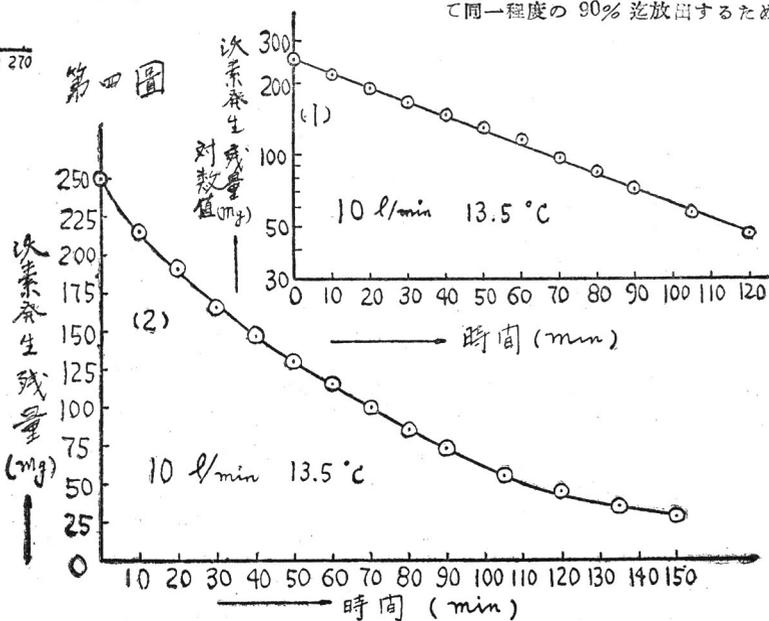
る積算量は偶然か第三圖の示すが如く空氣流量 10 と 12.5 l/min の間に於て最少即ち空氣能率最良の處がある事を示して居る。従て今後は便宜上 10 l/min の流量を使つて實驗する事とした。尚沃素放出量即ち發生率の時間的關係であるが

此量は時間的に漸減する事は明かであるが試みに毎瞬間の殘存沃素量 B の對數と時間とを坐標に取るに例へば第二圖實驗 3 の場合は第四圖(1)に例示するが如く殆ど直線を示して居る即ち實驗式は $\log B = \log A - kt$ (但 A: 初沃素量, B: t 時の沃素量, k: 定數) である。

温度と發生率。沃素の發生率に及ぼす温度の影響に就ては同一空氣流量で實驗を行つて季節温度 7°, 10°, 13.5°, 29° C の諸結果を比較するに第五圖に示す通りである。

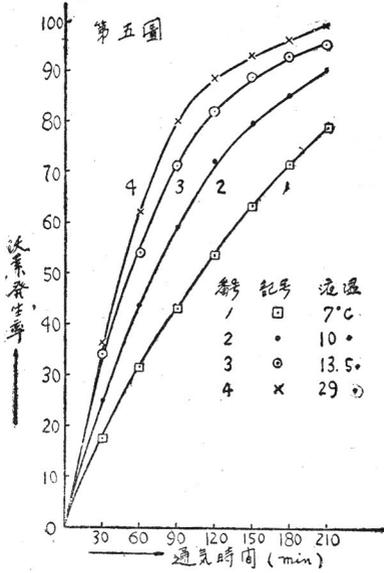
圖上で明白であり又豫想通り温度高き程沃素發生放出は迅速に行はれ而も温度の影響は比較的甚大である事が認め得るのである。例へば 3 時間半に於て 7° で 80% 以下 10° で 90% 13° で 90% 29° で實に 98% に至るのである。而して同一程度の 90% 迄放出するために

第四圖



沃素發生殘量 (mg)

時間 (min)



は13°で約150分29°に於ては約2時間で充分である。従て空氣積算量は13°で1500lが29°では1200lですむのである。一層高温度に就ては遙かに容易に放出を見る事明白だが燃料を節す可き現状を目標としたので行はぬ事とした。不純物の影響。

以上は沃素の純水溶液に就てであるが天然ガス鹹水には種々の不純物が含まれて居る今第二表の代表的の成分を混

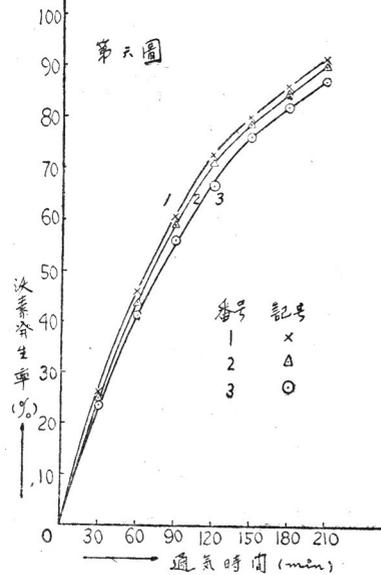
第二表

混入種類(%) 實驗番號	NaCl	MgCl ₂	KCl	KBr
	1	0	0	0
2	0	0.052	0.024	0.00037
3	1.2	0.052	0.024	0.00037

入せしめ其の場合の沃素放出の影響を試験した結果は第六圖である。本圖で見て明かな通り之れ等不純物の含有が沃素の放出には大きい影響がないと云へるが、食鹽等含有物多き時には多少沃素の發生が遅延する事を認める。

沃素捕集率。前述の通り空氣流に依て選ばれた沃素は二個の三角壘の苛性曹達溶液に吸収されたがチオ硫酸鹽によ

る分析より大體第三表に示す通りの結果を與へた。



即ち第一實驗に於ては二個の三角壘の中第一壘には苛性曹達1/100N 第二壘には1/50N 各200 ccを用ひたが初沃素量250mg中發生量160mgなる時第一壘に發生量の32%第二壘に38%を得た。殘餘は空氣と共に逃げ去たものと思はれる。第二實驗では375mg中發生量250mg中80%が第一壘に8%が第二壘に捕集された。之で見るとNaOH 1/100 Nでは發生沃素1.25ミリモルに對してNaOHが2ミリモルあるも32%しか捕集出來ぬから之では捕集用に薄過ぎる譯である。第二實驗のNaOH 1/20 Nでは沃素2ミリモルに對し10ミリモルではあるが80%捕集されるから大體満足だが第三第四實驗でNaOHを1/10 N程度にしても72%で必しも捕集率は増進しない。NaOH 1/50 Nで第一實驗第二壘の示す如く1.25ミリモル中第一壘での32%の殘部68%中約半量即38%しか捕收されぬし第二實驗では殘30%中8%しか捕收されぬ事から見て1/50Nでも未だ薄過ぎると考へられる。之を要するに捕集用には塔式等特別の吸收装置が必要と考へられる。

第三表 沃素捕集率

實驗番號	原液		沃素量			捕集 NaOH 溶液 200. cc					
	沃素濃度 (mg/l)	液量 (l)	含有總沃素量 (mg)	發生沃素量 (mg)	發生沃素量 (milli-mol ca.)	I 壘 捕集率			II 壘 捕集率		
						濃度 (N)	濃度 (milli-mol ca.)	濃度 (%)	濃度 (N)	濃度 (milli-mol ca.)	濃度 (%)
1	50	5	250	160	12.5	1/100	2	32	1/50	4	38
2	75	5	375	250	2	1/20	10	80	1/50	4	8
3	100	5	500	250	2	1/10	20	72	1/50	4	8
4	200	5	1000	500	4	1/10	20	72	1/10	20	8

共通條件：液温(室液) 8±0.5°C；送入空氣流量(毎分通過容積) 10l/min；捕集 NaOH 溶液量 I. II 共 200cc

綜 説

(早稲田大學理工學部應用物理學科) (昭和 24 年 9 月 7 日受理)

結晶内に於ける分子廻轉

上 田 隆 三

Rotations of Molecules in Crystals

Ryuzo Ueda

Résumé: —

A general survey of the molecular rotations in the crystals is given, which explains the anomalies in specific heat, thermal expansion and X-ray spectra due to the rotational transitions of the second order.

Assuming a simple model some theoretical calculations are shown, illustrating the examples found in the crystals of the nitrate and the paraffine hydrocarbon.

§ 1 まえがき

物質に熱を加えると固体は液体になり(融解),液体は気体になり(蒸発),或はまた固体が気体になる(昇華)。このように物質の相が温度と共に變化する現象は,良く知られているように,一般に熱力学に於けるクラウジウスクラペロンの式で律することができる。しかし,このように見掛上簡単な現象でも,ひと度構造論的な立場をとつて問題を追求すると決して簡単なものでない。それは状態變化の相積分が容易には定まらず,しかもそれぞれの物質に特有な条件によつて多種多様な相違が現れて来るからである。例えば融解の現象を例にとつても構造缺陷のない或は殆んどない固体から構造中に穴の多い液体に移る際に適當な模型を作つて自由エネルギーの温度變化から一應の説明を試みることができるが,實際の結晶又は液体でも必ず二次的な構造の變化が起つて,融解に關しての物理化學的性質の變化を手深よく説明するのは中々難かしい。われわれがこれから考えようとする結晶の中に於ける分子廻轉も温度變化に伴つて起る結晶の一次的又は二次的な變化のひとつと見做すことができよう。

融解とか蒸発とかのように相の變化に際して著しい潜熱の出入を伴う現象ではなく,問題をもつと極限して固体中の現象に限るとしても,通常結晶の多形轉移(Allotropic transition)と呼ばれている變化では結晶格子内の原子配列の變化が起つて潜熱の出入が認められる。鐵を例にとると,室温から温度をあげるに従つて約790°Cで強磁性を失いこれまで體心立方格子であつた α 鐵が910°Cで面心立方格子を有する γ 鐵になり,更に再びこれは1400°Cで體心立方格子の δ 鐵に變態して融點に達する。この場合の910°C

と1400°Cの二つの轉移點では構造の變化する多形轉移であるが,790°Cの轉移點では強磁性は消失するがその温度の前後では結晶構造は變らない。ところが,強磁性がなくなることは電子スピンの配向が亂れてしまうことであるから,比熱の温度變化を測定すると,この温度(キュリー點と呼ばれる)で著しい異常が現れる。このように構造の異常を伴はずに,つまり潜熱の出入を伴はずに,しかも或種の物理的性質の變る變態を二次又は高次の相轉移といつている。そしてこのような轉移に特徴的なことは,結晶中の原子又は原子團の動きに着目すると,原子相互に關連があり協同的(cooperative)に進行することである。原子論的にみて現象が cooperative に生起することが二次またはそれに近い轉移の大きな特徴である。鐵やニッケルに見られる強磁性轉移(ferromagnetic transition),ロツシエル鹽やチタン酸バリウム等に見られる強電性轉移(ferroelectric transition), β -真鍮等の合金に見られる秩序無秩序轉移(order-disorder transition),それからこゝで述べようとする結晶内分子の廻轉性轉移(rotational transition)等は皆この種の相轉移に屬するものである。

さて,結晶の中で分子の廻轉を考えることによつて,その物理化學的性質の説明されるものは澤山あるが,その中の興味ある一例として水の結晶即ち水の中に於ける水分子 H_2O の廻轉と水の誘電的(dielectric)性質との關係を述べよう。先づ液体の水から言うと,水はよく知られているように,通常の液体に比べると融點,沸點等を始め物理化學的性質や誘電率などの電氣的性質が著しく異なり,例えば通常の液体の誘電率は10以下であるのに水は極性液体の中でも大きな80という値をもつている。そしてこの原因は構造中に含まれる $O-H\cdots O$ の水素結合の作用に基くものである。液体の水はMorganとWarren¹⁾によると水の構造のくずれたものといはれているが,V型の分子($H-O=1.0A$)が Sp^3 の電子構造をもつて,一つの酸素を中心にとると水素結合を作りながら四面體的に四つの酸素を配位して三次元的な網目につながっている。勿論これらの水素結合は熱的擾亂によつて絶えず切れたり結びついたりしている。電場を加えると水分子はその双極子モーメントが電場の方向に一致するようにその二等邊三角形の二等分線を廻轉軸として一種の分子廻轉を起すものと考えられ,この場

合の誘電率は²⁾

$$\frac{\epsilon - n^2}{4\pi} = \frac{1+k}{3-k} \frac{N\mu^2}{KT} \quad (1.1)$$

で與えられる。こゝで μ は分子の自由な状態での双極能率、 N は單位體積中の分子數、 n は屈折率、 ϵ は問題の誘電率である。 k は水素結合の破れていないものの割合である。即ち $k=1$ は水の場合に相當するが、この場合 $k=0$ 即ち重合の無い場合に比べて ϵ は大體3倍になる。

Bernal と Fowler,³⁾ が與えた氷の構造は六方晶系の石英(トリヂマイト)型の構造でSiの代りにOをOの代りにHを置きかえると得られる。勿論水素結合は水の場合よりも三次元的に網目を完全に保存している。そしてエネルギー的に H_3O^+ 、 HO^- 等は H_2O に比べて不安定で存在の確率が極めて少いとすれば、氷の構造では一つの H_2O 分子から始まつて H_2O の双極子の長い鎖が出来る可能性が出て来る。その際、水の場合と同じように H_2O 分子をHO結合の一つを軸として 120° 廻轉して、O-Hが頭をつき合せたり、尻切れにならないようにすれば、電場がかゝつた際の氷の結晶の誘電分極を説明できる。この場合理論的に得られる誘電率の式は(1.1)式で水素結合が完結した場合の $k=1$ としたものに全く一致する。ロツシエル鹽 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ の誘電分極も結晶中の水分子の廻轉によつてその機構が或程度了解される。

これらの例からも知れるように、結晶内の分子廻轉を調べるためには、できるだけ多くの物理的及び化學的性質を温度の函数として測定することが必要である。熱膨脹率、壓縮率、比熱(特に連続測定)、電氣傳導度、誘電率、壓電常數、その他光學的、磁氣的測定も行はれる。その他、構造上の見地からX線、電子線による相轉移の研究は最も望ましいことである。次に比熱及びX線の測定について若干の説明を試みよう。

§ 2. 分子廻轉の比熱及び熱膨脹

結晶内分子廻轉に基く高次の比熱異常を實驗的に見出したのは Simon 等⁴⁾ による NH_4Cl の低温轉移の測定が最初である。その後 Bonhoeffer と Harteck⁵⁾ その他によるオルト水素の極低温に於ける比熱測定から結晶内分子廻轉の可能性が指摘された。1930年 Pauling⁶⁾ は結晶内分子廻轉の問題を量子力學的に取扱ひ、結晶格子の平衡點に存在する原子團が振動廻轉をする可能性を論じ、温度と共にその確率が増大することを述べた。彼は $-W\cos\theta$ なるポテンシャルエネルギーの場合(θ は分子軸と場の方向とのなす角)での分子廻轉を考えた。轉移點は $2W=kT$ の處で現れ、低温では分子は $\theta=0$ の附近で振動し、高温側では分子が自由廻轉をしているとしたが、勿論これは最も簡単な模型にすぎない。結晶内分子廻轉に基く異常比熱の理論

的研究は最初 Fowler⁷⁾ によつて提出された。與えられた結晶について、温度の函数としての状態和(Partition function) $f(T)$ が、求まれば自由エネルギーは $-kT \log f(T)$ で與えられ、これから比熱その他の熱的平衡にある諸性質を導き出すことができる。殊に比熱は容易に實驗と比較できる點で重要である。

周知のように、固体の比熱に対する經驗的な Dulong-Petit の法則に對して、Einstein は結晶を $3N$ 箇の同一の振動數を有する調和振動子の集合體として低温に於ける比熱の値の低下を説明した。後に Debye は振動子の振動數が或上限以下で同一でないとして一層よい近似を得た。更に Blackman⁸⁾ が一般化して結晶内原子の normal mode に對する比熱の式は一應完成した。それ故比熱曲線が“異常”になるということは normal mode によつて生ずる比熱曲線からのずれを指すものとする。もつとも、高温になつて格子振動の振幅が大きくなつてもこの定義にあてはまるわけであるがこゝではそれは除くことにする。そこで異常と考えられるものは次の三つの型に含まれる。

(i) 或温度範圍で比熱曲線が極大を有し、その兩側でゆるやかに降下するもので $GdCl_2(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ の比熱などはこれに屬する。

(ii) 温度上昇と共に極大値を有し、不連続的に降下して零になるもので二次の相轉移をもつ物質の比熱はこの中に含まれる。

(iii) 潜熱の出入のため比熱曲線の異常點が無限大となるもので、前にあげた融解、蒸發、昇華、多形轉移等の一二次轉移の屬する型である。

然し、これらの三つの型が完全に獨立して存在する場合は少く、實際にはどれかを主として他を従とする場合が多い。さて(ii)の型のうち結晶内分子廻轉によつて生じた比熱の異常 C_{Rot} について考えよう。温度が低くて振動子の振幅が小さい場合には、分子軸を中心とする往復運動は小さな振動と區別できず格子の normal mode の一部を形成する。温度が高くなると分子の振動は調和的でなくなり、前の定義から“異常”になつて来る。もし各分子の振動廻轉状態が隣接分子に無關係であるとするれば、結晶の自由エネルギーの寄與は簡単に計算できるが、その結果は實測とは非常に異なる。今、分子廻轉が對稱軸を有するときこの系のハミルトニアンは次式で與えられる。

$$H = \frac{1}{2I} \left(P_\phi^2 + \frac{p_\theta^2}{\sin^2\theta} \right) - W\cos\theta \quad (2.2)$$

こゝで I は慣性能率、 θ, ϕ はオイラーの角、 p は運動量の角成分であり、第二項の $-W\cos\theta$ は周囲の分子によるポテンシャルである。従つて状態和は

$$f(T) = \frac{1}{h^2} \iiint e^{-H/kT} dp_\theta dp_\phi d\theta d\phi$$

$$= \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \frac{kT}{W} \sinh \frac{W}{kT} \quad (2.3)$$

N箇のこのような分子に対する廻轉振動エネルギーは

$$\bar{E} = NkT \left[2 - \frac{W}{kT} \coth \frac{W}{kT} \right] \quad (2.4)$$

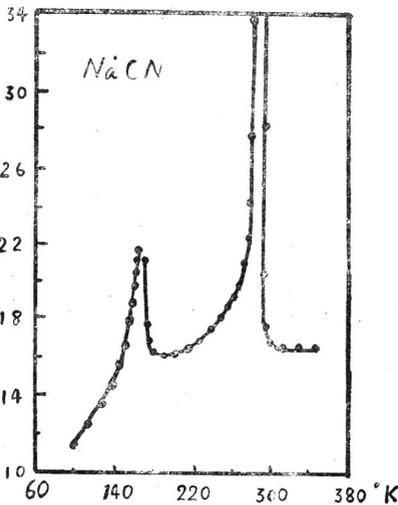
となり比熱の寄與は

$$C_{Rot} = Nk \left[2 - \frac{(W/kT)^2}{\sinh^2 W/kT} \right] \quad (2.5)$$

となる。

實際に結晶内の分子に対してポテンシャルの形を定めて解析することは未だ餘り多く行はれていない。それは H₂ や CH₄ のような簡單なものでも水素のもつ量子効果が問題を複雑にし、また O₂, N₂ の結晶などでも磁気効果がきいて來るため簡單には取扱えないからである。比熱測定の実例として Ziegler と Messer⁹⁾ が行つた NaCN についての傳導型熱量計による結果を次に示そう。

NaCN は室溫で食鹽型の等軸格子をしているが、温變が降つて 11°~16°C で X 線で調べると斜方晶系に僅かに變化する。¹⁰⁾ 比熱曲線の測定値は第 1 圖に示す如くであるが、



第 1 圖
NaCN の比熱
(Ziegler - Messer)

171.2°K と 288°K に鋭い山が見える。轉移のエネルギーは小さい轉移では 150cal/mol-deg, 大きい轉移では 700cal/mol deg の程度である。Ziegler と Messer は Eucken の方法¹¹⁾ を用いて分子廻轉の比熱を求めた。處で定壓比熱は次の諸項から成つている。

$$C_P = C_L + C_{Rot} + C_{vib} + (C_P - C_V)$$

こゝで C_L は格子振動の比熱, C_{vib} は CN⁻ 基の内部廻轉

の比熱 最後の (C_P-C_V) の項は熱膨脹による項で次の近似的半實驗式で與えられる。

$$C_P - C_V = AC_D^2 T$$

C_P として NaCl の Debye 温度 θ_D=280° とした Debye 函數 D(θ_D/T) の 2 倍をとり, C_V は無視し, A としては 273°K に於ける C_P-C_V の値を 0.7cal/mol-deg. として

1.1×10⁻⁵ mol/cal の値となる。これらの値から C_{Rot} を求めると次の如くなる。

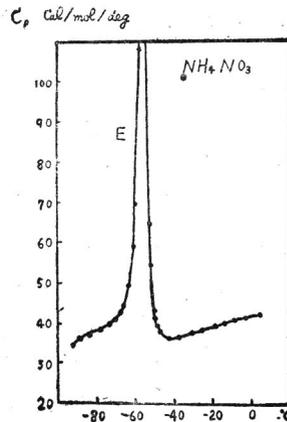
T°K	C _{Rot} cal/mol/deg
200	4.8
240	5.6
320	4.0
350	3.8

もし分子が完全に自由廻轉をしていれば $\frac{1}{2} R$ cal/mol (R は氣體恒數) の値をとり, 束縛廻轉をしていれば R cal/mol より大きいことが期待されるからこの場合 CN⁻ なる亜鈴型分子は或特定の方向に束縛廻轉をしていることになる。勿論, 温度が上昇して充分高温になれば, 束縛廻轉から自由廻轉に移り, CN⁻ なる廻轉基は球對稱分子となる。また實測の廻轉に伴うエントロピー變化は略々 0.7 であるが, もし CN⁻ 基の束縛廻轉による方向に関する Order-disorder の轉移であるならばエントロピー變化は

$$R \log 2 = 0.693$$

になる筈であるから, 上の模型が支持されることになる。尙, この問題に関する理論的計算は永宮氏¹²⁾ により行はれている。(172°K の轉移については詳細は知られていない。)

結晶内分子廻轉のも一つの顯著な例として有名なもの



第 2 圖 A
NH₄NO₃ の比熱 (低温)
(Crenshaw - Rutter)

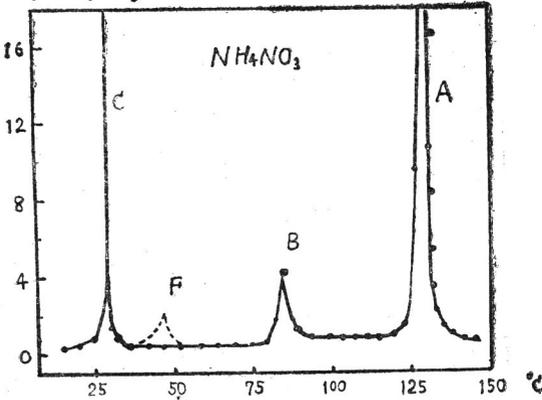
のに硝酸アンモン NH₄NO₃ 結晶がある。この結晶の轉移の詳細は初め X 線的に Kracek, Hendricks 及び Posnjak¹³⁾ によつて研究され, 比熱の連續測定は低温部が Crenshaw 等¹⁴⁾, 高温部が筆者等⁵⁾ によつて行はれた。(第 2 圖 A, B). Hendricks 等によるとこの結晶は第 1 表の如き

5 箇の轉移點を有している。

第 1 表

相	I	II	III	IV	V
轉移點	125°C(A)84.5°C(B)32.5°C(C) - 16°C(D)				
結晶系	等軸	正方	斜方	斜方	六方

C_p cal/gr/deg.



第 2 図 B

NH_4NO_3 の比熱 (高温)
(上田市・川)

-60°C の轉移は轉移の前後で結晶構造は變らず、Crenshaw 等及び Jaffrey によると第 2 圖 A に示す比熱の異常がみられる。水素原子は X 線の廻折強度に無關係であるから構造の變化は直接にはわからないが、他のアムモニウム鹽に於けるような NH_4 の廻轉によるものと考えられている。第 2 圖 B の (B), (C), (D) の轉移は結晶構造の變る通常の多形轉移であるが、125°C の (A) の轉移は NH_4^+ と NO_3^- の兩者が廻轉することに原因すると考えられている。こゝで興味のあることは第 2 圖 B の (F) に示す小さな比熱の異常で、これはこの物質を 125°C 以上に熱して降下するとき必ず現れる比熱で、筆者等の熱膨脹の測定によると 80°C の轉移 (B) の消滅と密接な關係がある。125°C 以上を越すと NO_3^- の廻轉があることから (F) の轉移は分子廻轉のヒステレシスと何等かの原因を有するものと思はれる。然し、この物質の吸濕性のためか、熱膨脹の測定と比熱測定とヒステレシスその他の點で對應しない處があり、筆者等は目下測定をくりかえしている。Hendricks 等の X 線の解析にも不充分なところがあり、また柿内氏⁽¹⁶⁾ による誘電率の温度變化の測定からみても既に正方晶系の (II) の相に於て NO_3^- の振盪廻轉が一部行はれているのではないかとみられる。この誘電率及び損失の測定から NH_4^+ と NO_3^- が廻轉を起すと同時にプロトンの授受が行はれて、多價アルコールの誘電分極の機構とも關係する現象として興味深い但未だ詳細はわかつていない。

その他の硝酸鹽結晶でも NO_3^- 基の廻轉が或温度以上で

始まることが知られているが、廻轉が始つて廻轉分子が球對稱をとる前に或軸を中心として平面内で振盪廻轉することが考えられ、事實 $TiNO_3$ 結晶の 80°C に見られる比熱の小さな異常はこの種の効果によるものと見做されている⁽¹⁷⁾

さて分子が廻轉し始めると空間的には分子容が増すから轉移點に至るとそれに対応して結晶の熱膨脹の異常が期待される。Einstein の近似を使つて自由エネルギーを求めると、 $F = 3\alpha NkT \log(1 - e^{-h\nu/kT})^0 + N\alpha\chi$

$$-NkT \log \left[\frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \frac{kT}{SW_0} \frac{\sinh \frac{SW_0}{kT}}{kT} \right] \quad (2.6)$$

こゝで S は廻轉していない分子の割合を表すパラメーターで $W = SW_0$ の關係があり、N 箇の廻轉分子を含む結晶の normal mode を $3\alpha N$ とする。 $-aF/aV = p \rightarrow 0$ になる平衡條件から T と V との關係式つまり熱膨脹の式が導かれるが、分子廻轉による異常部分は次の式で表はされる。

$$\left[\text{Coth} \frac{SW_0}{kT} - \frac{kT}{SW_0} \right] \frac{\partial}{\partial V} (SW_0) = 0 \quad (2.7)$$

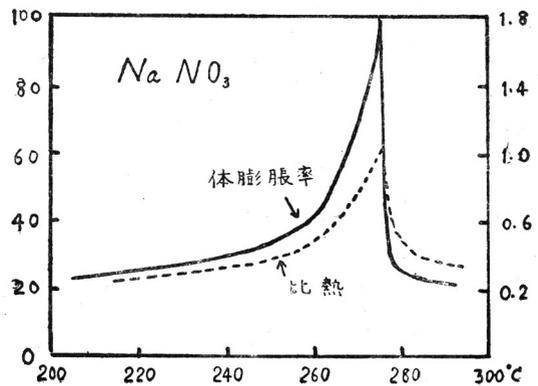
温度が轉移點よりも高い場合には $S=0$ で、温度が低く $S \rightarrow 1$ のとき $\partial W_0 / \partial V$ が異常部分と與える。 $S=1$ から $S=0$ のときの體積増加 δV は V_0 を温度零のときの體積とすると

$$\delta V = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\partial W_0}{\partial \chi} \frac{\partial \chi}{\partial V} \quad (2.7)$$

従つて、分子廻轉による體積の異常は比熱曲線の異常に似て λ 型になることが予想される。事實、Simon-Bergman⁽¹⁸⁾ による NH_4 鹽の研究、及び次に示す $NaNO_3$ の例でもこの効果が見出されている。

$NaNO_3$ は 275°C に轉移點を有するが、その前後で格子常數の差はあるが結晶構造は變らない。轉移は 160°C 附近より始まり非常に緩慢に進行する。第 3 圖は Kracek⁽¹⁹⁾ による熱膨脹係數の測定及び筆者等⁽²⁰⁾ による比熱測定の結果を示すが、兩者がよく對應した入型を示すことは興味深

$$\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \times 10^5 \quad C_p \text{ cal/gr/deg}$$



第 3 図

$NaNO_3$ の体膨脹率と比熱
(膨脹率 ----- Kracek 比熱 ----- 上田市・川)

い。この轉移の前後に對するX線による詳しい追求が行はれぬは面白いと思ふ。X線の散漫散亂(diffuse scattering)に關する Raman と Nilakantan の研究, NO₃ 基の廻轉についての Ketelaar の X線廻折強度の計算もあることはあるが、廻轉機構を明らかにするには不充分である。

§3 X線による研究

X線による結晶内分子廻轉の研究は、從來度温効果による廻折強度の研究に關連をもっている。X線による研究の際に注意すべきことは、X線の廻折強度を測定する限りに於ては、結晶内の分子が實際に力學的な廻轉體として運動しているか、或は結晶全體としての對稱の要求を満足しながら分子がポテンシャル極小の位置に統計的に種々なオリエンテーションをとり全體としては分子廻轉と同一の効果を與へるかの區別がつかないことである。然し、普通廻轉という言葉を広くとつてこの兩方の意味を含めて使うことにしている。委しい模型をつくるためには分光學的研究が必要である。

最も簡単な場合を考えて分子廻轉についてのX線廻折強度計算の原理を述べよう。原子散亂因子 f なる中心原子の周りに $\rho_1, \rho_2 \dots \rho_s$ なるベクトル距離にあり且つ散亂因子 $f_1, f_2 \dots f_s$ を有する原子が圍んでいて廻轉分子を構成しているとす。N箇の中心原子が空間格子に固定されている。廻轉が温度効果であればその速度は入射X線の振動數に比べて遅いから、原子團の配置は光の場に比して不變と見做してよい。原子からの r_n の距離にある n 番目の格子點の瞬間的な配置を定めるベクトルを $\rho_{n1}, \rho_{n2} \dots \rho_{ns}$ とすると、入射及び廻折方向がベクトル S で定められる時の構造振幅は次式で與えられる。

$$A = \sum_n f_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{S}\cdot\mathbf{r}} + \sum_n \left(\sum_s e^{i\mathbf{k}\mathbf{S}\cdot(\mathbf{r}+\rho_{ns})} \right) \quad (3.1)$$

廻折スペクトルの方向が $e^{i\mathbf{k}\mathbf{S}\cdot\mathbf{r}_n} = 1$ なる場合には

$$A = \sum_n f_n + \sum_n \left(\sum_s e^{i\mathbf{k}\mathbf{S}\cdot\rho_{ns}} \right) \quad (3.2)$$

もし原子團の廻轉が各方向に一樣で且つ格子點の數 N が大きければ (3.2) の S に關する求和は散亂物質が球の表面に一樣に分布したものになり、この球殻からの廻折は次式で與えられる。

$$A = N \left\{ f_n + \sum_s f_s \frac{\sin \phi_s}{\phi_s} \right\} \quad (3.3)$$

但し $\phi_s = 4\pi |r_s| (\sin \theta) / \lambda$

つまりこの場合は球殻としての有効散亂因子を考えればよい。

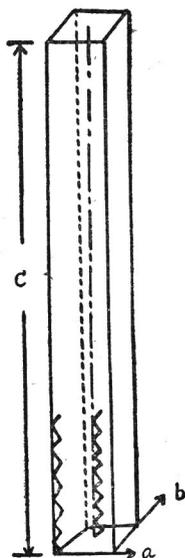
例えば前述のNO₃⁻基の廻轉の場合には有効散亂因子は $f_N + 3f_s (\sin \phi_s) / \phi_s$ になる。NO₃⁻の廻轉球の半徑は1.25Åで、酸素原子の散亂能は Bragg 角 θ の増加と共に急激に減じ $\sin \theta / \lambda = 0.2$ の處では零になつてしまふ。従つて次

數の高いスペクトルでは酸素項がまきいて來ないことになる。尙、實際の結晶での分子廻轉が多くは事情がもつと複雑である。

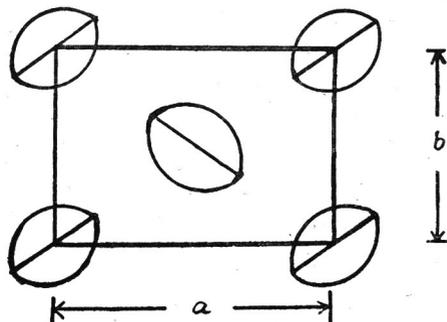
結晶内分子廻轉のX線の研究で興味のあるのは Müller 21) によつて究究された長鎖炭化水素結晶の融點近くでの研究がある。同様な長い分子の廻轉はアキルアミン類について Hendricks によつて見出されている。彼によると、室溫と液體空氣での測定による廻折スペクトルの消滅と強度の差から C₅H₁₁ のジグザグな長い鎖が溫度上昇に伴い廻轉を起すのであると説明されている。

Müller は正パラフィンの C₅H₁₂ から C₅₀H₁₀₂ の純純な試料について液體空氣の溫度、室溫及び融點の附近でX線的に研究した。そしてパラフィンの結晶格子の熱膨脹を測定した處、C軸には殆んど膨脹がないが、b軸は1.9%、a軸は6.9

%の熱膨脹のあることがわかつた。溫度による構造の變化を調べると分子中の炭素の數によつて著しく變り、(i)低い對稱から連續的に六方晶系に變るもの、(ii)轉移を起す前に融解するもの、(iii)急激な一次轉移を伴うもの等に分けることができる。こゝで分子廻轉に屬するものは第一の部類に屬するものである。第4圖のパラフィンの格子をC軸に垂直に切つたのが第5圖である。楕圓は鎖狀分子の切斷面を表すものである。圖から知れるように、この楕圓の配置には2種類あつて、このまゝ融點のすぐ近くまで續くが、融點の數度下の處で分子の配列が變る。このことをX線スペクト

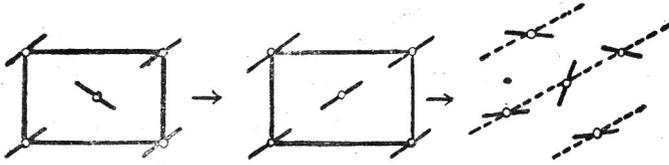


第4圖
パラフィンの結晶格子



第5圖
パラフィン格子の(001)面

ルから調べると、(200)の反射が(110)のそれにくらべて次第に弱くなり遂に消滅するのに(110)は依然として鋭くて變化がないが、結晶が融解して始めて消滅し新たに液體のハローを興える。このことを構造の方から考えると(200)スペクトルが消えた處から結晶は一種の層狀構造をとつて



第 6 圖

炭化水素鎖の振動廻轉

來て、第6圖に示すような経過をたどり、遂に分子廻轉を起す。そして第5圖の分子の2種類の配置がなくなり融解前驅現象として液體構造への道を開くのであろう。詳細には分子軸方向の力とそれに垂直な方向の力との關係で考えられているが、鎖状分子の亂れと廻轉角などの關係については委しい測定は行はれていない。またパラフィンの比熱については Ubbelohde²²⁾ によつて測定されている。この研究で大切なことは純粋な試料を得ることで、然らざれば不純物による異常と本質的な構造異状との區別がつけ難い。

この他、Timmermanns⁽²⁴⁾ が指摘しているように有機分子性結晶のあるものは柔粘性結晶(Cristaux plastique)と呼ばれ、融解エントロピーが轉移エントロピーに比べて小さく轉移點と融點との間で柔粘性を有し分子廻轉を伴っている。これは Lonsdale 等及び我國でも研究が行はれ、⁽²⁴⁾ 甚だ興味の深い領域を示しているが、こゝでは多くふれる餘裕がない。

(1949・8・30)

参考文献

- (1) J. Morgun and B. E. Warren: J. Chem. Phys. 6 666 (1938)
- (2) 高橋秀俊: 化學物理 12 (1949)
- (3) Bernal and R. H. Fowler: J. Chem. Phys. 1

515 (1933)

- (4) F. Simon: Ann. d. Phys. (4) 68 (1922)
- (5) K. F. Bonhoeffer and P. Hartek: Z. phys. chem. B 4 136 (1929)
- (6) L. Pauling: Phys. Rev. 36 430 (1930)
- (7) R. H. Fowler: Proc. Roy. Soc., 151 1 (1935)
- (8) Blackman: Proc. Roy. Soc., 148 365, 384 (1934), 147 117, 126 (1935)
- (9) T. Ziegler and E. Messer: J. A. C. S. 63 2694(1941)
- (10) J. M. Bejvoet et H. J. Verweel: Rec. Trav. Chim. 54 631 (1935)
- (11) A. Euchen: Z. Elektrochem. 45 126(1939)
- (12) 永宮健夫, 松原武生: 物性論研究 1 14 (昭 18)
- (13) F. C. Kraek, S. B. Hendricks and E. Posnjak: Nature 128 40 (1931) J. A. C. S. 54 2766 (1932)
- (14) J. L. Crenshaw und I. Ritter: Z. phys. chem. 16 143 (1932)
- (15) 上田隆三: 科學 19 45 (1949)
- (16) 柿内賢信: 物理學會年會講演 (1949年5月)
- (17) 上田隆三: 市ノ川竹男: 化學と工業 2 91 (1949)
- (18) F. Simon und R. Bergmann: Z. phys. chem. B. 8 255 (1930)
- (19) F. C. Krack: J. A. C. S. 53 2609 (1931)
- (20) 市ノ川竹男: 日本化學會卒業論文發表會 (1949年4月)
- (21) A. Müller: Proc. Roy. Soc., 114 542 (1928), 120 437 (1928)
- (22) A. R. Ubbelohde: Trans. Faraday Soc., 34 282 (1938)
- (23) Timmermanns: J. Chim physique: 35 331 (1939)
- (24) 例えば, 仁田勇, 關集三: 物性論研究 1 26(1943)

記 事

應用化學科教室便り

昭和19年以來廢刊になつて居つた吾等の應化會報も待望久しく6年後の今日その再刊を見たことは校友の皆様と共に深く喜びを感じず次第でありまして校友教室及び在學生が緊密な連絡の下に親睦を増進し吾國化學工業技術の發展に貢献せんと切望したことは應化會報の主眼とした所であつた様に思はれます。誠に御同慶の至りに存じます。茲に吾等の母體である應化教室の諸先生の近況を報告申し上げ又その活動の一端に觸れて挨拶に代へたいと思います。尚山本先生以下燃料化學科の諸先生の動靜に就いても一筆報告申し上げ度いと思ひます。と云ふのは新制大學より應化に合併されることになりました。小林先生、數年前教授を退かれ引續き名譽教授として相繼らずの當會並に應化教室に對し御支援を賜り一同深く感激を致して居るのであります。その後自宅にあり専ら著述にあつて居られたのであるが昨年3月頃軽い腦溢血を病まれ病臥されて居つたのである。併し最近次第に回復に向つて居られるのであつて一日も早く全快を御祈り申上げる次第であります。尙最近丸善より酸性白土の改版が発刊されましたが先生の御努力の跡を親しく御伺ひすることが出来ると思ひます。小栗先生、應化の長老として又前會長として後進學徒は勿論職員に至る迄親しく御訓育を受けつゝあり、又研究に著述に益々精勵され壯者を凌ぐの垂範ぶりには一同尊敬致して居る次第であります。尙先生は今度の戦災を受けたものゝ中最大被害者の一人であつて最近元の池袋の焼跡に御住居を新築されたのである、御祝申上げる次第であります。又昨年10月以來大學院設置を目前にして再度應用化學主任の重責を御願したのであります。武富先生、前應化會々長として會のため色々御指導を受けて居り會の再建のため御指導を賜り深く感謝致して居る次第であります。研究に著述に或は對外活動に寧日なき位であつて御健康も極めて良好様に拜察されます。富井先生、二、三年前一寸健康を害された事があつたが最近全く回復され現に電氣化學協會副會長として御活躍され、又後進學徒の指導研究に御精勵されて居られます。山本先生、御承知の如く内外多端な吾理工學部の振興のため現理工學部長として名實共に献身的の御努力でありまして吾理工學部の難關時代に處して無事その任を全うされたことはその努力精勵の賜物と一同感謝致して居ります。只先生の健康に關しては必ずしも樂観は禁物でありまして御壯健を御祈り申上げる次第であります。山口先生、應用化學科出身の最大の先輩として卒業生の良き相談相手として吾々は常に尊敬致して居ります。極めて御壯健で卒業論文と云はず又若い研究生等の研究等に極めて懇切な御指導を賜つて居る次第であります。宇野先生、永い間應化會の庶

務を御頂い申上げて居つて會の爲めには極めて献身的な努力をされ今日の會の隆昌を來したのは一に先生の御蔭であると感謝致して居ります。終戦直前戦災に遇まれ引續いて應召心身共に御支れのことゝ拜察致して居りますがそれにも不拘現在極めて御壯健で御研究に學徒の指導に寧日なき次第であります。今度理工學部教務副主任として部長補佐の大任を負へ活躍されて居る、大坪先生、高等學院で教鞭をとられ續いて燃料化學科助教授に編任され現在酸性白土、ベントナイトの如き珪酸鹽巨大分子礦物に關し研究されて居る。村井先生、大坪先生同様應用化學科より同科に轉出され山本先生が部長になられた後教務主任の事務を執られ複雑な同科の育成に専心されて居つた、現在草炭中のフミン酸の研究及び1,2の有機合成反應の研究をやつて居られる吉田先生、15回の卒業生で日東化學、東大龜山講座で勉強され昭和19年母校に歸られたのである。現在クロム電氣鍍金の研究をされ最近特許廳より研究助成金を與いられた。武井先生、17回の卒業で直ちに獨逸に留學され各種の事情で歸國が不可能であつたが終戦直前に歸朝され、留學中の研究をまとめて東大理學部に論文を提出され最近日田度く學位を得られた、併し不幸にも目下病臥されて居る、一日も早く全快することを御祈り申上げる次第である。篠原先生、18回の卒業で大日本特許肥料より母校に迎へられ、現在加里ソード混合鹽の浮遊選礦法による分離に關し研究されて居る。柴田先生、2回の卒業で燃料科の講師より昨年助教に就任され理論有機化學を擔當されることになつた。以上の外専任講師として森田義郎(24回卒業)、加藤忠藏(石油分科1回卒業)長谷川肇(石油分科2回)藤井修治(石油分科2回)の諸君並に城冢正(25回)鈴木晴雄(72回)の兩氏も夫々元氣で學生の實驗とか自己の研究に専念されている。尚山内先生は教室及び會の爲め30年もの永い間孜々として盡力されたが宿病のため昨年勇退され只今は自宅で療養中である、御快癒を御祈り申上げる次第である。秋山先生も昨年以來講師となられ、又吉米地先生も一身上の都合で昨年3月以來退職された、更に應化卒業生で芳賀徳治(5回)、宮本五郎(9回)神原周(10回)の諸氏が講師として講義に來て居られる、又關根、小野及び田中並に大學院特別研究、諸氏も各先生の指導の下に熱心に勉強して居られる。最後に應用化學科後援會のことを一寸報告申し上げ度いと思ひます。先般來皆様の大支援の下應用化學教室の設備の増設を計畫致して居ります、現在迄に御寄附を願つた額は約60萬圓でありまして取敢えず應化の4階東側を全部實驗室に改造する計畫で近日中工事に掛かる事になつて居ります、延坪約55坪であります、明年度よりの新制大學院新設のため實驗室が次第に狭くなつて來たための擴張でありま

して更に西側(約38坪)も近き將來實驗室に改造し度いと思つて居ります更に皆様御支援を御願し應化教室と校友の皆様と連絡を一層更に緊密に致し度いと念願して已まないものであります。

(昭 25. 1. 26. 石川記)

1 回

十九名の第一回同窓も齡五十を過ぎ三名死亡十六名となつた。永らく漢洲のアルミ工業で活躍した金城君は引揚後湯淺電地で苦闘を續けたが、長男の大學卒業を寸前に他界心残りの事と哀悼に耐へない。同窓相會して篤く葬ふ念願が、學校にある山口君の積極的な活動によつて果される事を期待したい。石田君は自木屋の事務所で塗料販賣面に活躍。山澤君は終始日建工業にあり、技術的發展と豊かな趣味を楽しんでゐる。千代君は金澤の實家で元氣な様子だ。清山君は戦後自立し新橋の事務所で印刷關係の部品を扱ひ大發展。關君も半年前からこゝに來り力をかしてゐる。城口君は大阪近郊に研究所を立派に復興戦後の厚生に盡力し、久我君は日本電線で研究に努めてゐる。永井君は鐵道の研究所の民主的課長で人氣的。川原君は神出鬼没元氣らしい。柏木君は東京人絹退職後静岡で自適中。上田君はサントリウイスキーの山科工場に居、高崎君は西新井で矢張鉛筆を作つてゐる。(竹内)

6 回

紅一點淺居女史を交えて10名が3名缺けて7名、男は皆50面、發展してゐるのはガス關係だけ、先づ齊藤君が旭川で旭川炭化工業の社長、彼はこの外に旭川瓦斯の専務をし、札幌近くのコークス會社にも關係してゐる。旭川炭化ばコーライト製造會社だが豆炭も造つて東京にも賣出してゐる。次に東京瓦斯の程原君は同社六藩の工場長。さて他の4名の内四屋、鳥居が在京し四屋君は立教女學院の先生をしてゐる。近頃會うと原子核や天文氣象の話持出す。年とつて先生も樂ではないらしい。鳥居は陸軍大佐で追放。武藏野の一角自宅の空地を耕してゐる、時々天を仰いでゐるが飛行機の油がなつかしいらしい、杉浦君は病を得て郷里半田に引つこみ療養の傍ら化粧品店を自營してゐる、健康も大分恢復し今秋には上京する由、渡邊君、淺居博士期日迄に消息を得ず、戦後初の子籍調べ(先着順除未着)杉浦(17男15女7男)齊藤(19女17男15男)四屋(16女14男7女)鳥居(3女)、鳥居ルツボ會(9回)

戦争中から戦後にかけて公私の多忙の爲親友間の連絡も仲々思ふにまかせず、最近になつて大體の消息がわかつた様な次第である、この間お互に苦勞が多かつたわけであるが、最も御氣毒に思ふのは外地にあつた阿部、三浦、御尉の三君で十數年に亘る粒々辛苦も全く泡と消え無一物で引揚げて來たことである。

阿部君は大連に抑留されること2年23年の夏に十數年

振りて歸つて來た、だか彼特有の仙臺辯は少しも變つてゐない、時々學校に姿を現はす、最近横濱のスタンダード石油の試験室にもぐり込んだと言つてゐた。

三浦君 戦時中に應召し終戦時はタイに居た、内地に還られて、臺灣から引揚げてゐた家族と遭つた由、今妻君の郷里愛知縣の山の中にある、製材會社を手傳つてゐること。

御尉君 朝鮮から引揚げてゐると誰かに聞いたが普信なし御健直なりや。

福田 戦後東京に轉勤、江戸川工業所の金町工場で藥品部長をしてゐる。

宮本君 戦後會社生活を切り上げて東京寫眞専門學校の教授になつてゐる、又母校でも寫眞化學の講義をしてゐるので小生とは毎週顔を合せてゐる。

秋山君 最近學校を辭めて講師となつて毎週の講義だけに來てゐる、戦争中から關係の日本化工産業の社長をして大いに活躍中である。

高橋君 戦争中にライジングサンを辭めて北海道に行つてゐるが最近京都に歸つてゐる再びサンの大阪支社に勤務することになつた由。

牧君 ずつと日本石油にゐて今は新潟製油所長となつてゐる。

竹内、藤好兩君は變りなし、國崎君は三井鑛山の三池にゐる筈だが戦争中から消息なし、鈴木君は大日本塗料を辭めて何か商賣を始めたと言つてゐる。(宇野)

十化會(10回)

この同名古屋に行つた時、久しぶりで加藤健次君にあつた、名古屋市立工業研究所で陶磁器の顔料など研究されなかなかな元氣だつた、松本堯司、準日茂郎君ら噂も出たが消息不明、石田資郎君は帝石の研究所によられる筈、近くにすまいながらつい御無沙汰している、武田浴雄君は健康を害し東京ゴムをやめて療養中、石川平七君相變らずの巨體に汗をかき早稲田の應化を一人でしよつてたつような活躍ぶり、山川岸雄君、株式會社永徳壽社長さん税金攻撃には大弱りの由、浦河倍藏、森平榮一君昭和石油の株もえらく上り、大分景氣がいいらしい、野田秀雄君、栃木縣小山町でおつとめとか、海軍をやめられた富樫稔君自營で商賣をしておられる由、林史人君も元氣だと思ふが……小生おかげさま大いに勉強をつづけているが、「うたたわのいとまもあらでにしひがしい」わま一番ほしいものはジープです。神原)新樹會(15回)

大戦の最中昭和18年正住の世話で日本樺子藥家に會合あの時元氣な顔を見せた西本行方不明(戦死?)宮川戦死で悲しい、昨年6月上旬月島漢洲商店に武富先生を招いて痛飲集る者安生、山本、中島、武田、宮森、齊藤、正住、谷内、堀米、吉田。安生の心盡しに愉快な時を過した。關東では水谷、吉富

岡田は元気で活動關西では前島大いに出世したとか稻生も大活動の由、九州では山科、興津、元氣の由、名古屋の服部も大活動とか鷹居、白井、桑原、田村、廣瀬の、消息を知りたい、志村、荒川福島も元氣らしい。吉田は昭和19年から母校に歸つてメツキ屋開業。藤田、宮川、西本、渡邊、石橋の冥福を祈つて擱筆。御互に年をとつた。近い中又會合したい、名古屋以西の級友達に消息連絡を御願する。(吉田)

18回(クロヨンクラブ便り)

中村、藤田と惜しい秀才を失つてたどさえ少いクラスのメンバーが今度の戦争で工經分科の野を失つてゐる、第一工業製薬社長の御曹子でお父さんも期待されてゐた丈に非常に落膽されてゐるが我々にとつても、大きな損失である、熊澤も終戦後死んだ、學生時代の野球好きの彼を思ひ出す。消息のわからぬのは心藏氏で、どうしてゐるだろうと時々話に出るが連絡はない、一番安否を心配してゐた東海林は日陶に元気で居る、奥さんに死なれて下宿生活をしてゐる、ニタも最近奥さんをなくした、大勢で彼の所へ押しかけて奥さんに大分迷惑を掛けた事もあつたが、細君思ひの彼の事で誠に氣の毒だ、外の連中は皆元氣、學生時代と變つた事は子供が、二、三人ある事だけだ。大體三人で打止めにしてゐるのが多い、ウエ患の上京を湯ヶ原で待ち受けて會を開いた事があつたが、卒業十五年日には關東、關西の中間で全部集まつて賑やかにやりたいものだ、その前にダラの學位獲得の祝をやる様だ。(S)

23回

學窓を出た途端に戦争に直面し、我々の世代は戦陣に銃後にその青春を捧げた、山本は比島に戦死し、松岡、湯池、村松の三君は銃後に斃れた、村瀬は比島で行衛不明と言う、敗戦と共にインフレの波に或者は乗り或者は溺れた、有賀は山梨でブドー園の自營を、齊藤英は九州で、また棚橋、橋爪の兩君は協同して東京で、夫々自營の道を開拓してゐる、猪熊(砂鐵)、織田(日鐵)、小野(日立)、太田(日本産業)、岡村(王子製紙)、氣松(三菱化成)、岸(秋田木材)、小池(日陶)、齊藤(實)(東京ガス)、服部(小西化工)、山崎(壽屋)、吉本(日曹)の諸君は既に一かどのヴェテランであろう。大隅、田村(化研)は一時のイントンを捨て、最近東京にカムバックした。相かわらずの基礎研究には種村(日東)、柴田(徳川研)、上田(早大應物)の三名がいる。稻垣、大野、桑野、佐藤、崎尾、篠崎、玉木、永島、樋口の諸君の消息御存知方は連絡請う、クラス諸君の健闘と多幸を祈る(上田)

27回

本會誌再刊を機に舊交を温る意味で學友諸氏の状況を御知らせしたいと思ひます。先づ慶事としては次の諸兄が結婚されました。天海孝君(二十三年秋、子供一人)、片岡雅志君(二十三年春、子供一人)、鈴木義太郎君(子供一人)、長東敬造君(二十四年春)、長谷川宏君(二十二年春)、次に勤

務先等の變つた諸君は、小池守得君(合成一號試驗工場)、坂井彌君(三菱化成=黒崎)、鈴木晴男君(當應化助手)、竹内中也君(地球鉛筆)、田島一徳君(萬成科學工業)、戸田英夫君(大學院退學自營)、西山尚男君(日本ニューゴルト)、長谷川宏君(日本彩鐵退社)、平田和民君(青山學退院職)、奈良崎雅彦君(横濱ゴム三島工場に轉勤)、病床にあつた橋谷次郎君は全快され今春より小西六日野工場に勤務されて居ます。卒業後僅か三年で次の諸氏が不幸病に斃られました。誠に哀惜の學に堪へません、此處に謹んで弔意を表します、大野謙二郎君(二十二年七月肝臓萎縮)、桂原太郎君(二十三年八月心臟麻痺)、島田五一君(二十三年八月肺患疾)。(宮崎)

23回

卒業1周年を記念して4月3日高田牧舎で第1回同窓會を開催した、集ふ者石野、石井、山崎(林)矢野、兒島、伊藤(守)、平野、瀧本、遠藤、澁谷、服部等。皆元氣な顔を見せ楽しみ半日を過した、今後は更に多數の参加を望む、厚味、田中は結婚された由、こゝに兩君の前途を祝福する、厚味は鈴木と改姓、愛知縣西加茂郡猿投村四郷へ、伊藤悟は日本ゴム工業へ變り自宅通勤、伊藤(守)は大田區池上徳持町46池上寮内へ、鈴木は政経をやめ經濟科學局へ、平野は新築なつて澁谷區代々木富ヶ谷町1394へ、矢代は豊島區雜司ヶ谷1ノ52へ矢野は大阪大學理學部へ、山崎(剛)は大田區上池上町57洗足教會内へと夫々昨年の名簿作成後變更があつたのでお傳へする、今後この紙面で諸兄の近況や住所、勤務先の移動を傳へたいと思ふ故服部迄時々連絡して貰ひたい、諸兄の御奮闘を祈る。(服部)

早稲田用化學會 昭和23年度役員

- 前會長 小林 久平
- 同 小栗 捨藏
- 會長 武富 昇
- 副會長 肝付 兼英
- 監事 竹内 榮次
- 評議員 小林 久平 小栗 捨藏 富井 大藏
- 武富 昇 山口 榮一 山本 研一
- 宇野 昌平 石川 平七 大坪 義雄
- 村井 實長 吉田 忠 武井 宗男
- 篠原 功 苦米地和雄 鈴木 正義
- 森田 義郎 加藤 忠藏 長谷川 肇
- 藏井 修治 鈴木 晴男 (以上教室側)
- 竹内 榮次 山澤 松男 稻田勇太郎
- 中澤 克己 石川 三郎 桑原 光雄
- 岸 文雄 高木 外次 佐野龍三郎
- 増田 伍郎 鳥居 敬文 海野 景正
- 高木暢太郎 秋山 桂一 宮本 五郎
- 神原 周 浦川 倍藏 木村 正次
- 細井 信二 青山 固 小寺 孝男
- 鹿島 次郎 平野 靜夫 横山鹿之亮
- 畑山 三郎 安生 信平 中島 文彦
- 田中 良雅 舟橋 大助 百武 寛
- 久喜 靜次 山中 繁 三橋 剛
- 大友 恒夫 山本研二郎 小坂道太郎
- 安倍 延夫 市川 義雄 小野 隆
- 關根 吉郎 寺西 恭 種村 哲哉
- 岡村 薫 佐藤 達郎 石井 欣二
- 城塚 正 西脇 六郎 鹽澤 清茂
- 古關 敬三 宮崎 智雄 中曾根莊三
- 太田 節三 長谷川敏夫 矢野 泰
- 服部 裕 市ノ川竹男 岡本 重晴
- (以上卒業生側)
- 新井 市男 伊藤 政晴 横溝 洋
- 影山 星二 杉山 馨 田中 忠雄
- 村井 弘一 齊木禮次郎 長谷川四子男
- 山田 早太 渡邊 敏雄 山本 智也
- 小澤三千夫 (以上學生側)
- 庶務委員 石川 平七 會計委員 苦米地和雄
- 編輯委員 吉田 忠

昭和23年度庶務報告(自昭和23年4月1日 至昭和24年3月31日)

(1) 會員狀況

正會員	799人
贊助會員	0人
有志會員	58人
學生會員	343人
計	1200人

(2) 刊行物

會員假名簿の作製(騰寫版) 100部

(3) 集會

新入會員(學生)歡迎會	1回	昭和23年5月
新卒業生送別會	"	昭和24年3月
役員會	"	" 4月
應用化學科後援會幹事會	"	" 6月

昭和23年度會計報告(自昭和23年4月1日 至昭和24年3月31日)

(1) 貸借對照表(昭和24年3月31日現在)

科目	借方	科目	貸方
貯藏出版物	1,000.00	前期繰越金	12,181.00
信託貯金	2,631.73		(13,345.71)
	(3,100.00)	當期餘剩金	18,165.00
銀行預金	4,448.04	借入金	5,500.00
	(5,100.00)	(教室より)	
振替貯金	22,194.71		
郵便貯金	1,772.52		
	(1,817.00)		
現金	3,799.00		
計	35,846.00	計	35,846.00
	(37,010.71)		(37,010.71)

備考：前期繰越金=貯藏出版物+信託貯金+銀行預金
 12,181.00 1,000 2,631.73 4,448.04
 +振替貯金+郵便貯金
 2,328.71 1,772.52
 括弧は元利合計の推定額

(2) 收 支 決 算 表

收 入 の 部		支 出 の 部	
正 會 員 會 費 (253人分)	25,300.00	假 名 簿 作 製 費	1,100.00
後 年 度 分 拂 込 會 費	1,400.00	郵 便 料	870.00
諸 利 息	(300.90)	新 入 生 歡 迎 會	5,000.00
		集 會 費 { 卒 業 生 送 別 會	2,000.00
		{ 役 員 會	3,000.00
		事 務 謝 禮	500.00
		交 通 費	200.00
		印 鑑 2 個	230.00
		收 入 印 紙	100.00
		小 切 手 用 紙	35.00
計	26,700.00	計	8,535.00

(27,000.00)

當期收入超過金: 18,165.00 (18,465.00)

(3) 昭 昭 2 4 年 度 收 支 豫 算 表

收 入 の 部		支 出 の 部	
正 會 員 會 費 550人	165,000.00	會 報 發 行 費 (年 2 回)	160,000.00
學 生 會 員 會 費 300圓	60,000.00	名 簿 作 製 費	40,000.00
400人		集 會 費 { 例 會 4	18,000.00
150人		{ 定 期 2	
諸 利 息	500.00	郵 便 料	25,000.00
廣 告 料	20,000.00	豫 備 費	2,500.00
計	245,500.00	計	245,500.00

特 殊 試 験
化 學 藥 品
工 業 藥 品
理 化 學 器 械
醫 學 器 械

製造販賣
特殊製作品注文=應ズ

佐藤化學器械店

營業所 東京都中央區日本橋人形町3の10

電話 (66) 6 3 7 6

工場 足立區大川町1番地

新潟營業所 新潟縣新津町旭町

硝子化學理
硝子器械化學理
硝子學光

硝子濾過器
超硬質硝子
篩振盪器各種
乾燥器各種
其他

製 作 販 賣



株式會社 東洋理化學工業株式會社

(舊東洋ミクロン社製作所)

東京都新宿區東大久保一ノ四六四

電話 淀橋 (37) 2 5 2 6 番

投 稿 規 約

- (1) 報文は本誌に掲載される前に、未發表のものである事。
- (2) 圖及び表を含めて、報文は 400 字詰原稿用紙 13 枚 (5,000字) 資料、綜説及び講義は 25 枚 (10,000字) 以内とする。
- (3) 本文には平假名を用ひ、B5 版型 400 字詰原稿用紙に横書とし、原則として常用漢字、新假名使ひによる事。
- (4) 文献は本文著者名の右肩に追番號を附し、本文の最後に其番號順に列記する事。
- (5) 報文、資料、綜説、講義共に 150 語以内の英文抄譯 (タイプライター或は印刷用ローマ字書) を添附の事。
- (6) 圖面は必ず白紙に墨書し、掲載場所を 定 の事
圖は本誌掲載時の大きいサイズの數倍に丁寧に墨書し、縮寫を考慮して特に圖中の文字は 8 ミリ角以上に記入の事。
- (7) 其他投稿規約上の詳細は日本化學會投稿規定に準 する。
- (8) 原稿の取捨、掲載順序は編集委員會に一任の事。又編集委員は原稿中の文字に就て加除、修正する事あるを承認されたい。
- (9) 掲載報文、講義等に對しては別刷 30 部を贈呈する。
- (10) 原稿送先 東京都 新宿區、戸塚町早稻田大學理工學部應用化學科教室内早稻田應用化學會編集宛

(禁無斷轉載)

昭和24年11月21日印刷
昭和24年11月21日發行

編輯兼	早稻田大學理工學部	石川平七
發行人	應用化學科内	吉田忠
印刷者	東京都豊島區椎名町7ノ4027	鴻田章
印刷所	東京都豊島區椎名町7ノ4027	學界之指針社
發行所	東京都新宿區早稻田大學 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

工業藥品
化學藥品
染料・塗料

東京都豊島區高田南町1の371

黒岩商會

一般理化學用器械器具
石英細工
瓦斯細工
製造販賣

小川理化學器械製作所

新宿區新宿2の79番地
電話 淀橋 (37) 1675番

石英硝子及容器
度量衡計量器
耐熱耐酸低膨張
超硬質アイレックス硝子製
理化學醫療用硝子器及器械

合資
會社 昭 商 目

代表社員 校友 森川 尙

東京都中央區日本橋室町四丁目三番地
電話 日本橋 (24) 2671番
振替 東京 47324番

營業品目

理化學器械 分析用硝子器具
化學磁器 度量衡計量器
マツフル爐 瑠璃器具
乾燥器 高壓釜
トランス 高溫度計
フィルタープレス 光學器械

其ノ他設計製作販賣

東京都千代田區神田花房町三番地

井上商事株式會社

電話 下谷 (83) 36番 37番
萬世橋都電停直前



大野の 化 學 機 械

油脂抽出装置 油脂精製装置

魚糧製造装置 乾 燥 機

その外 粉碎・壓搾・壓縮・蒸溜・捏和に必要な

諸 機 械 及 装 置

大 野 化 學 機 械 株 式 會 社

東京都大田區森ヶ崎70番地

電話 大森 (06) 1055. 1056. 1238.

化 學 工 業 用 装 置

設計製作建設工事施工

油 脂 工 業 用 諸 装 置

醱 酵 工 業 用 諸 装 置

農 産 並 水 産 加 工 用 諸 装 置

製 藥 並 食 品 加 工 用 諸 装 置

其他一般化學工業用諸装置

入 江 鐵 工 所

東京都江東區大島町七ノ八二〇

電 話 深 川 (64) 1035, 3024,

日本石油株式會社

社長取締役 佐々木彌市

東京都千代田區丸ノ内三ノ一〇

電話 丸ノ内(23) 二一七〇—七九
二二二二—二三

ミヨシ化學株式會社

取締役社長 平井美雄

本社 東京都江戸川區東篠崎町三〇番地
(Tel. 小岩 547 615 629)

東京營業所 東京都臺東區淺草柏橋2丁目11番地
(Tel. 淺草 (84) 5855 5856 5857)

銀座出張所 東京都中央區銀座1丁目6番地
皆川ビル五階
(Tel. 京橋 (56) 0979 0988)

營業品目 纖維工業用石鹼、纖維油劑、工業用石鹼
家庭用一號石鹼、藥用石鹼、海水石鹼
硬化油、脂肪酸、シャンプー

澱粉、糖、葡萄酒、食鹽、陶磁器

日本化工產業株式會社

取締役社長 秋山桂一

本社 東京都港區芝田村町二丁目八番地

電話銀座(57)三〇五〇・七五五六

四日市工場 三重縣四日市市尾上町三番地

電話 六五

靜岡工場 靜岡市西島一三八一

電話 三五九七

日本窯業工場 岐阜縣多治見市生田宮平

電話 七一七

印 斯 利
人 造 バ タ ー



カ デ ア
石 鹼

旭電化工業株式會社

鹽素製品

液體鹽素・鹽
酸・高度晒粉
グリコール・D・D・T・B・H・C
有機鹽素製品

油脂製品

工業硬化油・食用硬化油・人造バター
脂肪酸・グリセリン・石鹼

曹達製品
苛性曹達・硅酸曹達

本社工場—東京都荒川區尾久町9丁目2850番地

電話 下 谷 (83) 1 1 4 7 ~ 9