

早稻田応用化学会報

第 21 卷 第 1 冊 昭和 27 年 10 月発行 第 58 号

早稻田大学創立七十週年記念号

早稻田大学創立七十週年記念号発行に当つて……………小 栗 捨 藏…(1)

報 文

- 〔1〕 細菌アミラーゼに関する研究 (才 1 報)
細菌の分離及び培養基の組成について……………武富昇・塩沢清茂…(2)
- 〔2〕 油脂硬化用濕式触媒原料としての電解法
水酸化銅ニッケルについて……………山口栄一・熊沢章・熊田利司…(5)
- 〔3〕 Chloromethyl ethyl sulfone 及び
 β -haloethyl ethyl ether の反応性について……………大 饗 茂…(7)
- 〔4〕 モンモリロナイトーバイデライト系粘土の
構造水の放出温度について……………大坪義雄・加藤忠藏…(11)
- 〔5〕 膠質土の本体とその化学利用に関する研究 (才 2 報)
膠質土の光学的性状 (其の 1) ……………田中甫・堀田亮…(16)

總説・講義

- 〔1〕 エマルジョンの巨視的性状……………福 島 健 重…(20)
- 〔2〕 石炭の化学的構造について……………藤 井 修 治…(25)
- 〔3〕 膠質土の接触的作用……………石川平七・横溝克己…(31)
- 〔4〕 文献に見る石油化学工業の発展……………櫻 井 貞 幸…(40)
- 〔5〕 電子顕微鏡の概略と應用……………川 合 慧…(43)
- 〔6〕 アメリカ醗酵工業の最近の進歩……………東 野 朴…(48)
- 〔7〕 最近の樹脂加工について……………鈴 木 弘 茂…(52)

学内記事・會務報告・その他

早 稻 田 応 用 化 学 会

東京都・新宿区・早稻田大学理工学部応用化学科教室内 (電話九段 (33) 8481-5・8581-6)

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

Content

[1]	N. Taketomi, K. Shiozawa : Studies on the Bacterial Amylase [I] Separation of the Bacteria and the Composition of Culture medium...	(2)
[2]	E. Yamaguchi, A. Kumazawa, Y. Kumada : Electrolytically Prepared Cupriferous hydroxide of Nickel; a Catalyst Material for Oil-Hardening.....	(5)
[3]	S. Ōae : The Reactivities of Chloromethyl Ethyl Sulfone and β Haloethyl Ethyl Ether	(7)
[4]	Y. Otsubo, C. Kato : Dehydration Temperature of Structural Water of Montmorillonite-Beidellite Series Clays	(11)
[5]	H. Tanaka, R. Hotta : Studies on the Essential Properties and Chemical Applications of Japanese Colloidal Earth (II) On Optical Character (No. 1)	(16)
[1]	T. Fukushima : Macro-Properties of Emulsion	(20)
[2]	S. Fujii : On the Chemical Structure of Coal.....	(25)
[3]	H. Ishikawa, K. Yokomizo : Catalytic Action of Japanese Colloidal Earth	(31)
[4]	S. Sakurai : An Aspect of the Progressing Petrochemical Industry Appeared	(40)
[5]	S. Kawai : Outline and Application of Electron Microscope	(43)
[6]	M. Higashino : Recent Advances in American Fermentation Industry	(48)
[7]	H. Suzuki : Resins as Finishing Agent.....	(52)

早稲田大学創立七十周年記念号発行に当つて

小 栗 捨 藏

今秋は早稲田大学創立七十周年に該当するので、本大学にはその祝意を表するための式典その他の行事の計画がある。本会も亦応用化学会報の記念号を発行して会員と共に悦びを共にせんと欲するものである。

七十年は悠久なる歴史から見れば真に一瞬に過ぎないのであるが、吾人の一生を単位として観察すれば決して短い年月とはいえない。殊に日本の歴史に於てその七十年間には重要な事件が少くなかつた。寧ろ重要な事件の連続であつたといえぬこともない。その間早稲田大学が多数の人材を社会に送り、順調な発展の一路を辿つて今日に至つたことは、真に慶すべき亦祝すべきことと謂わなければならない。

早稲田大学が七十年の歴史を有するとはいへ、その傘下にある総ての部科が同一の歴史を有する譯でなく、本会の母体である理工学部応用化学科の創設は大正六年に属し、爾来三十五年余の歴史を経て今日を迎えたのであるが、応用化学科の創設については次のような話が伝えられている。

大正の初め応用化学科新設の議が当局の間に持ち上つた時、大隈老侯は当時の応用化学界の泰斗高松豊吉博士を招かれて応用化学科設置の可否について意見を訊ねられた。その時博士の答としては日本の将来を考えると当然置かなければならない学科ではあるが、応用化学科の運営には工学の他科に比べて遙に多額の経費を要するので、国として必要であるとしても、私学で之を経営することは無理ではないか、という意味のことであつたそうである。處が老侯は国として必要なものであれば、経費の点など顧慮するに及ばないといわれて、応用化学科の新設が確定されたと伝えられて居り、如何にも老侯らしい面目が躍如としている。

また応用化学科の外廓団体とでもいふべき早稲田応用化学会は、大正十二年に設けられたのであるから、三十年の歴史を経た今日に至り会員約千五百名を擁している。本会は理工学部応用化学科の専任教員、学生及び卒業者を会員としているが、その機関誌早稲田応用化学会報は漸次社会的に認められ、化学工業諸会社の研究機関で之が購読を希望する向きが少くないので、特別会員又は有志会員として入会を乞ひ会誌を頒布している。また同誌に発表された研究は戦前アメリカの専門雑誌にも抄録されていた。

最近に於ける早稲田大学の大きな変革は新制大学への転換であり、また昭和26年4月から修士課程の大学院の創設があつて、工学研究科応用化学専攻として高分子化学特論、燃料化学、醗酵化学及び電気化学特論の四専攻が設けられた。更に明年4月からは博士課程が新設せられるべき予定である。

新制大学の企図する處は單に技術的才能を有する人材を教育するためのものでなく、一市民として立派な識見と教養を有し兼ねて技術的才能の豊かな人材を教育する處に重点が置かれているのであるから、今後この教育方針を活用して勝れた人生觀を有する技術人を社会に送つて、我が国の化学工業界に貢献せんことを期している次矛である。

報 文

(早稲田大学理工学部応用化学科) (昭和 27 年 6 月 15 日受理)

細菌アミラーゼに関する研究

(第 1 報) 細菌の分離及び培養基の組成について

武富 昇・塩沢清茂

1. 緒 言

アミラーゼ製剤は医薬用、工業用に広く使用されているが、紡織工業に於て織布の糊裁作業に使われるアミラーゼ製剤は液化力の特に強いこと、比較的高温に於て作用し得る事などが要求される。この目的の為に細菌アミラーゼが適している。即ち馬鈴薯菌、枯草菌を培養し、培養液に分泌するアミラーゼを利用する。著者等は以上の目的に適する菌の分離を行い、アミラーゼ生産の培養条件に就て実験を行つたので茲に報告する。

2. 実験の部

(1) アミラーゼ活性の測定法

細菌アミラーゼの液化力の測定として、Sandstedt 等の方法¹⁾、皆川豊作氏の沃度曲線法²⁾が簡便且つ合理的な方法と考え、これに依つた。即ち α -アミラーゼが澱粉に作用すると加水分解して次々に低分子量のデキストリンに変化する。そのデキストリン化力をデキストリン化するに要する時間を以て表わした。1%可溶性澱粉溶液 10 cc を沃度により赤褐色に呈するに要する時間を分として表わした。反応温度は 70°C で、培養終了後の酵素液の 1 cc を用いた。

(2) 菌の分離

液化力の強力な菌としては *B. mecentericus*, *B. subtilis* が適しているが、この種類の菌の分離法として次の方法に依つた。

馬鈴薯、穀類、大豆粉末等の試料の細片を 100 cc の三角フラスコ中に水 30 cc と共に加え、100°C の蒸気浴中で 15~20 分加熱処理し冷却後 37°C で 24 時間保持する。液面に灰白色の菌膜が発生した時、これより白金耳をとつて、麩蒸煮液 90%, アミノ酸液 10% 混合液に 2% 馬鈴薯澱粉を含む液体培養基に接種して、37°C で 3 日間保持する。培養終了後液化力を測定してアミラーゼ活性の強力な株を選択した。更に菌株は扁平培養による純粋分離を行つて次の如き優秀な数株の菌を得た。

菌株番号	所 在
271 菌	馬鈴薯
477 菌	大 豆
760 菌	大 豆

此等の菌株は全て有胞子桿状菌で *B. mecentericus* に属するものである。

以上の結果よりアミラーゼ分泌的顕著なものは主に穀類及び豆類に存する。

(3) 培養基の組成の決定

細菌を培養してアミラーゼを生産するには培養基の組成がアミラーゼ分泌量に大きな影響を及ぼす。

培養基の組成については、福本³⁾、Eferont⁴⁾ 氏等は種々研究を行い、細菌アミラーゼの生産条件に就て検討している。工業的にアミラーゼを生産する為には培養基の原料として廉価、豊富に存在し、酵素生成量の大なるものを選択する必要がある。著者等は分離した細菌によりアミラーゼ分泌量の大きい培養基の組成の決定に多くの実験を行つたが、茲ではその結果に就て要約して述べる。

(a) 基本培養基の選択

各種培養液は以下の如く調整した。

記号	培養基の種類	処 理 方 法
A	大豆粕蒸煮液	各試料に 20 倍量の水を加え、120°C で 1 時間蒸煮して後濾過した。その濾液である。
B	麩 蒸煮液	
C	糠 蒸煮液	
D	豆腐粕蒸煮液	
E	アミノ酸液	大豆粕に 10 倍量の 18% 硫酸を加え、100°C で 12 時間煮沸後、石灰で中和し、濾過した。その濾液である。
F	corn steep liquor	米国から輸入したもの。
G	肉 汁 溶 液	肉汁 1%, ペプトン 1% を含む溶液。

以上の培養液に炭素源として馬鈴薯澱粉 2% を添加したものを培養基として、その 30 cc を 100 cc 三角フラスコに収め、菌を接種して 37°C に保つて培養を行つた。その結果はオ 1 表に示す如くである。表に就てデキ

ストリン化時間は 72 時間培養の液化力を示すものである。

オ 1 表

培養基の種類	デキストリン化時間（分）		
	271 菌	477 菌	760 菌
大豆粕蒸煮液	2.4	3.5	3.5
麩 蒸煮液	2.1	3.1	3.3
糠 蒸煮液	3.1	4.5	3.8
豆腐粕蒸煮液	*10+	10+	10+
アミノ酸液（40%）	1.9	2.8	2.0
corn steep liquor	10+	10+	10+
肉 汁 溶 液	10+	10+	10+

* 10+ は 10 分以上なる事を示す。

上の結果より大豆粕蒸煮液、アミノ酸液、麩蒸煮液がアミラーゼ生成のため培養基として良好である。

（b）混合培養基の組成

大豆粕蒸煮液、麩蒸煮液、アミノ酸液がアミラーゼ生成のため良好であるが、大豆粕蒸煮液とアミノ酸液、麩蒸煮液とアミノ酸液を種々の割合に組合せて混合培養基を作り各菌株によりデキストリン化時間を測定した。その結果の 1 例をオ 2 表に示す。表に於てデキストリン化時間は 72 時間培養の液化力を示す。

オ 2 表

		デキストリン化時間（分）	
		271 菌	760 菌
大豆粕蒸煮液(A) とアミノ酸液(E) の混合培養基	A 100%, E 0%	2.1	3.6
	A 95%, E 5%	1.8	2.0
	A 90%, E 10%	1.3	1.9
	A 80%, E 20%	0.7	1.9
	A 60%, E 40%	0.5	3.5
麩 蒸 煮 液(B) とアミノ酸液(E) の混合培養基	B 100%, E 0%	1.3	3.4
	B 95%, E 5%	0.7	2.0
	B 90%, E 10%	0.3	1.0
	B 80%, E 20%	0.5	1.0
	B 60%, E 40%	0.5	2.4

大豆粕蒸煮液とアミノ酸液、麩蒸煮液とアミノ酸液の混合培養基に於て各菌株によりアミノ酸液を多く要求しているものと、少く要求しているものがあり、その割合は菌株により異つた。以上の混合培養基が単一組成の培養基より一般に良好である。

（c）炭素源として葡萄糖と澱粉の比較

大豆粕蒸煮液 80 %、アミノ酸液 20 % の混合培養液に炭素源として葡萄糖或は澱粉を 1~3% 添加して培養

基を調整した。各菌株により培養を行つた。その結果はオ 3 表に示す如くである。表に於てデキストリン化時間は 72 時間培養の液化力を示す。

オ 3 表

		デキストリン化時間（分）		
		271 菌	477 菌	760 菌
対 照		2.8	4.0	4.0
	葡萄糖の			
	添加量(%)			
1		2.0	1.2	2.6
	2	0.8	0.3	0.8
	3	2.0	0.8	1.8
澱 粉 の				
	添加量(%)			
	1	0.8	0.8	1.2
2		1.0	0.7	1.7
	3	0.8	0.8	1.0

次に 271 菌、477 菌を用いて炭素源として澱粉及び葡萄糖を夫々 2% 使用した時の生酸性に就て調べた。培養基の始発 pH は夫々菌の最適 pH に調節し、37°C で 72 時間培養した。その結果はオ 4 表に示す如くである。

オ 4 表

		始発 pH	最終 pH	デキストリン化時間（分）
271 菌	澱粉 添加の場合	6.4	6.0	0.8
	葡萄糖添加の場合	6.4	5.4	1.0
477 菌	澱粉 添加の場合	6.8	5.8	2.2
	葡萄糖添加の場合	6.8	5.0	2.8

オ 3 表、オ 4 表より知る如く培養基に澱粉或は葡萄糖を炭素源として添加する事はアミラーゼ生成に良好である。又炭素源としては葡萄糖より澱粉が良好である。その理由として澱粉はアミラーゼの分解対照物である事、又オ 4 表に示す如く菌は澱粉より葡萄糖の方が生酸性が大であり、培養基の pH が低下してアミラーゼ生産に阻害を及ぼすと考える。そして炭素源として澱粉は 2% の添加が最適である。

以上の結果より培養基の組成としては菌株により異なるが、著者等の分離した 271 菌、477 菌、760 菌等に就ては麩蒸煮液或は大豆粕蒸煮液 80~90%、アミノ酸液 10~20% の混合液に炭素源として澱粉を液に対して 2% 添加した培養基が良好である。

（4）アミラーゼ生成に及ぼす各種物質添加の影響

（a）無機態窒素の影響

培養基として麩蒸煮液 90%、アミノ酸液 10% の混合培養基を用いた。無機態窒素として $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 等を添加して、その影響を調べた。その結果これらのもの 1~2% の添加はアミラーゼ生成量の増加を認めた。

(b) 無機塩類及び微量塩類の添加の影響

前と同じ培養基を使用した。無機塩類の混合物 (KH_2PO_4 0.1%, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.01%, NaCl 0.5%, CaCl_2 0.01%) 及び微量塩類の混合物 (FeSO_4 0.0002%, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.0002%, H_3BO_3 0.0002%) の添加の影響を調べた。その結果はオ3表に示す如くである。デキストリン化時間は72時間培養の値を示す。

オ 3 表

	デキストリン化時間 (分)	
	271 菌	477 菌
対 照	1.8	2.2
無 機 塩 類	1.5	1.7
微 量 塩 類	1.8	2.4
無機塩類+微量塩類	0.7	1.6

上の結果より無機塩類及び微量塩類の添加はアミラーゼの生成に良好である。

(c) アルコール添加の影響

エチルアルコールがアミラーゼ分泌力を増強する事は福本氏³⁾が指摘している。著者等もこれにつき実験を行つた。その結果はオ4表に示す如くである。デキストリン化時間は時72時間培養の液化力を示す。

オ 4 表

	デキストリン化時間 (分)	
	271 菌	477 菌
対 照	1.6	2.5
メチルアルコール 1%	1.3	1.2
" 2%	1.0	1.3
エチルアルコール 1%	1.0	1.2
" 2%	0.8	1.0

アルコールとしてはエチルアルコール、メチルアルコールはアミラーゼの分泌力を増すが、アミルアルコールは菌膜も生成せず阻害作用をすることを認めた。

3. 総 括

著者等は液化力の強力な細菌の分離を行い、数株の菌を得た。これら細菌は穀物、大豆等に主として存在し、馬鈴薯菌に属する。

これらを用いて培養基の組成の決定を行い、次の結論を得た。

1. 培養基としては麴蒸煮液 或は 大豆粕蒸煮液 80~90% と アミノ酸液 10~20% の混合液に炭素源として澱粉 2% を添加した組成のものが良好である。

2. 上述の基本培養液に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等の無機態窒素、又無機塩類として KH_2PO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaCl , CaCl_2 の少量、又微量塩類として FeSO_4 , $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 等の添加はアミラーゼ分泌量を増加する。

3. メチルアルコール、エチルアルコールの 1~2% を培養基に添加するとアミラーゼ分泌量を著しく増加する。

(附記) 本研究には埼玉澱粉工業株式会社より援助を受けた。厚く感謝の意を表する。尙実験には松尾昭二、川手昭平、和田マスミ諸君の助力を得た。その労を謝する。

文 献

- 1) R.M. Sandstedt, E. Kneen, M.J. Blish, Cereal Chem., 16, 712 (1939)
- 2) 皆川豊作, 日農化, 18, 1073 (1942)
- 3) 福本喜一郎, 日農化, 19, 689, 789 (1943)
- 4) J. Eferont, Compt. rend., 164, 415 (1917)

(早稲田大学応用化学科) (昭和 27 年 6 月 15 日受理)

油脂硬化用湿式触媒原料としての電解法水酸化銅ニッケルについて

山口栄一・熊澤章・熊田利司

油脂硬化用触媒原料の塩基性炭酸ニッケル、水酸化ニッケル等が痕跡の硫酸塩・硝酸塩・塩化物等を含んでいると乾式又は湿式法還元により強活性の触媒を与えぬことはいうまでもない。ニッケルの硫酸塩や、硝酸塩と炭酸ソーダ又は苛性ソーダから得られる沈殿は洗液が酸根を含み程度まで十分に水洗しても沈殿は猶著量の有害酸根を含んでいる。重炭酸ソーダで沈殿させても煮沸してニッケルを全部沈殿させるとすぐれたものは得難い。井上春成氏(東工試 18 回 7 号)は有機酸アルカリの溶液中でニッケルを陽極として電解し簡単な水洗によりすぐれた乾式還元触媒を得た。後年 Sieck (米国特許 205 4889), Patterson (同上 2123342) 等も電解法触媒原料の製法をのべている。乾燥粉末の作り易いことも特長と数えられている。

しかるにニッケルの水酸化物や塩基性炭酸塩の湿式還元温度は碳酸塩の場合より高いので銅の配合によりニッケルの還元温度を下げるのが通例である(例えば Dean: *Utilization of Fats*, London, 1938, 129)。但し銅の配合は同時沈殿法などで行う必要がある(田中芳雄氏, 工化 36, 24)

銅は油脂の重量の 5×10^{-3} 量含まれていても油脂が変敗を初めるまでの時間を半減する(King *et al.*, *Oil and Soap*, 1933, 204)。従つて食用油脂処理用の器具は真鍮製品でもさけるという(Bailey: *Industrial Oil and Fat Products*, 2 版 63 頁)。されど硬化油より蒸溜脂肪酸を得んとする様な場合は支障がないと考える。

余等はニッケルと銅とを同時に陽極として電解法により有害な酸根を含み水酸化銅ニッケルを製造し鯨油の硬化試験を行い、Ni:Cu の比率や、還元硬化温度の影響をしらべ且つ常法により製造せる水酸化銅ニッケルと比較試験を行った。

(1) 水酸化銅ニッケルの電解的製造

下記硬化試験に用いた水酸化銅ニッケルの製法は下の如し。醋酸ソーダ 0.2% 水溶液にメタノール 1~2% 又はフォルマリン 0.5% を加えたものを電解液とし、銅板とニッケル板とを共に陽極とし液を十分に攪拌しながら常温で電解する。メタノール等はニッケル極不溶化防止の目的で加へた。CO₂ 吹込による方法もあるが HCO₃' が出来易く、従つて半溶性 Ni (HCO₃)₂ を生じ陰極に

電着するので現在の目的には不都合である。ニッケル溶解(水酸化物生成)の電流効率は同極電流密度 2 A/dm₂ の程度ならばアルコールの時 30~40 %, フォルマリンの時 60~70 %, 銅極の場合は夫々 Cu として 70 %, 及び 100% である。

従つて Cu:Ni 比率 1:1 又は以下の水酸化物を得る場合にはニッケル極と陰極とを近づけ、銅極と陰極とを遠ざけ内部抵抗の適当なる調節により各陽極電流を加減する。(銅極の電流を減ずる目的で外部に抵抗をいれると溶解の電流効率が陰極との電位差の影響を受け易い)。各陽極電流効률을考慮しつゝ各陽極電流を調節すれば概ね希望通りの Ni:Cu 比率の水酸化物が得られる。

電解後電極と攪拌器を除き電解液を沈殿と共に軽く煮沸し 4 号ガラス濾器にて濾別、沈殿中の金属含量 1 g につき 6~700 c.c. の煮沸蒸溜水で洗い約 90° に乾燥、秤量後粉碎する。この分析結果は乾燥物の収量と各陽極の減量(陰極は通常変らない)とから計算せる値と通常少くとも % の桁で一致する。

電解後の煮沸の程度にもよるが Cu:Ni 比率 1:1 以下の粉末は少くとも緑色を帯び概ね淡青緑色である。通常の沈殿法粉末は煮沸のため黒褐色のものを生じ易い。但し静置製品はかなり黒色でも常に通常の沈殿法製品に勝るから、粉末の色と其の還元触媒の活力とを無条件に結びつけることは差控える。

(2) 硬化試験装置 各種水酸化銅ニッケルの湿式還元触媒原料としての性能(還元物の活力)を比べるために用いた硬化試験装置は常圧水素通流——恒速振盪型のもので、苛性ソーダ電解水素を冷却、濃硫酸乾燥、火花放電による酸素除去、団体苛性ソーダ乾燥により精製せるものを反応器に送り、反応せざる水素は水封受器中に收容した。送水素は 0.001 Ah まで読取れる Ah 計で測り、逸出水素は簡単な水準壺の操作により大気圧で毎回 250 c.c. づつ測り取つた。之を N.T.P. の値に換算し反応水素量を求めた。反応器の振盪は同期電動機とウォームギアを用い振盪の画一性に注意した。又温度調節器附属の熱気浴で加熱した。下記還元硬化温度は反応器内の油温である。

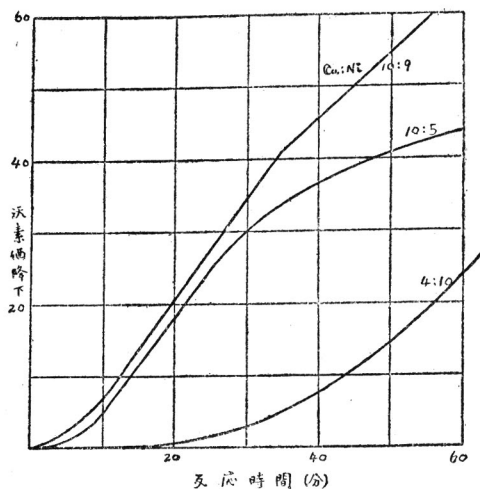
(3) 硬化試験操作 水酸化銅ニッケル細末と精製鯨油とを反応器内に秤取し、振盪しつゝ水素を送り受器を満

たすに要する Ah 数を読み、受器容積の N.T.P. 補正值に対応することを毎回少くとも 4 回宛確める。この際反応器容積の少くとも 6 倍 (31) 以上水素が通るから反応器の酸素は十分置換される。次に水素送入口活栓を閉じ受器の水準槽を下げ器内を僅かに減圧とせる状態で恒量の水素中で反応器を所定温度まで振盪しつつ加熱する (10~13 分)。所定温度 $\pm 2^\circ$ に猶 5 分間保つた後常圧水素の送入を始める。この時油温が変わるから調節器を加減する。水素送入時刻より反応時間を測る。加熱による水素の膨脹量は別に油脂のみを反応器に入れて求め最初の反応水素量を補正した。水素送入速度は鯨油 10 g に対し毎分 50 cc である。

総反応時間は概ね一時間としたが原油と硬化油の沃素価の差は以上の方法で求めた総反応水素量と沃素価 0.5 単位内外の範囲で一致した。

(4) 試験結果

(a) Cu:Ni 比率の影響



第一図 Cu:Ni 比率の影響

Cu:Ni 比率 2:1 1:1 1:2 に近いものを一種づつ製造し、還元硬化共に 200° に於て比較し 1:1 のものが最も良いことを認めた。但し Ni として鯨油 (A) に対し 0.1% を用いた。

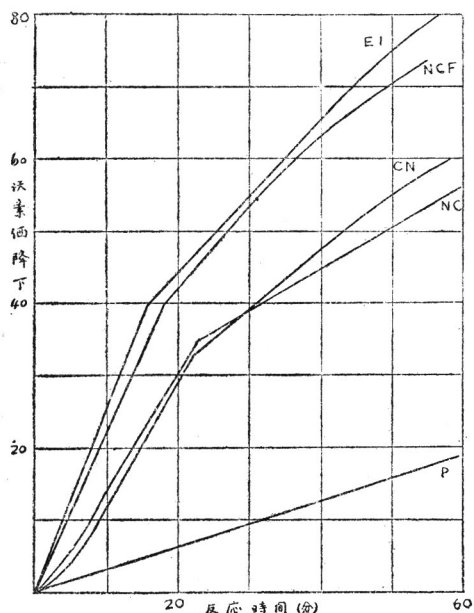
銅が少いと還元速度はおそいが銅が多い場合の様に活力減退の傾向がない。銅はニッケルの還元を助けると共に過剰の銅は次々に活性ニッケルを被覆すると考える。

(b) 水酸化銅ニッケル製法の影響。

次の 3 種の製法のもの进行比较した。但し いづれも Ni:Cu 比率が 1:1 のものである。

(i) (1) にのべた方法でつくった電解法水酸化銅ニッケル、記号 E

(ii) 同じく電解法製品であるが両陽極を同時に用い



第二図 水酸化銅ニッケル製法の影響

ず、一方の水酸化物をつくつたものの上に攪拌しつつ他の水酸化物を形成させたものである。Ni, Cu の順序でつくつた場合の製品の記号 NC, 逆の場合の製品の記号 CN. NC を酸塩とせるものの記号 NCF。

(iii) 通常の沈澱法の製品 等量の金属銅とニッケルを濃硝酸に溶解し煮詰めた後濃硫酸を加へ白煙を生ずるまで加熱して硝酸根を除き水を加へて 10% 程の濃度とし烈しく振盪しながら 10% 苛性ソーダを滴下し少しく過剰となるまで加える。煮沸、静置後 4 号ガラス濾器で濾別、熱湯にて (i) の場合より更に丁寧に洗い、乾燥秤量後粉砕す。記号 P。

オ 2 図は E, NC, CN, NCF の比較せる試験結果を示す、いづれも Ni として鯨油 B に対し 0.1% を用い、還元-硬化温度 200° として行つた。即ち両陽極を同時に使用せる場合のもの (E) がいづれか一方づつ順次に用いた場合のもの (NC, CN) より明白にすぐれている。後者の一つ (NC) に酸を加へ攪拌しつつ蒸発乾燥粉砕して酸塩 (NCF) にするとニッケルと銅との混在が密接になるから E と同様になる。従つて Ni:Cu 比率が 1:1 ならば酸塩も水酸化物も湿式触媒原料としては同等である。されば銅が密接に混在していれば酸塩を用いる必要がないことを知つた。

猶通常の沈澱法の水酸化銅ニッケルは著しく劣るのを見る (P)。

又市販触媒 2 種、他の試験結果は P より僅かに優れている程度であつた。

(c) 還元-硬化温度の影響。

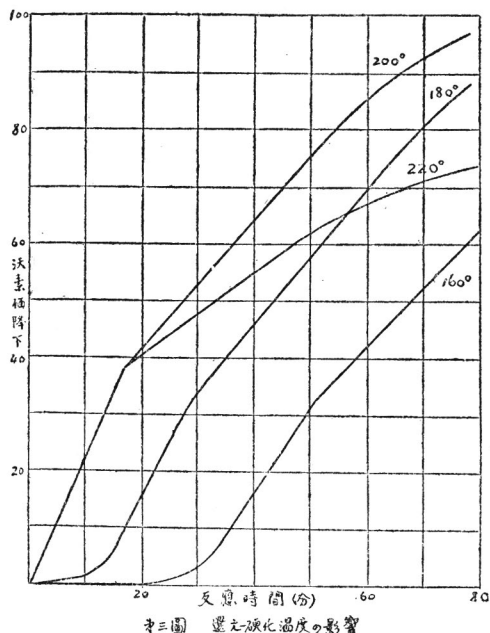


図3 還元硬化温度の影響

オ3図は鯨油Bに対しNiとして0.1%量のEL(Eと同様の条件で多量に作ったCu:Ni比率1:1の水酸化銅ニッケル)を用い、還元-硬化温度を160°, 180°, 200°, 220°とせる場合の結果を示す。温度の上昇と共に還元速度が早くなるが200°と220°とは同一である。しかも220°の場合は硬化の進行に伴い活力が減る。銅

のニッケル活性点被覆、ニッケル活性点の相互満足、又は熱分解物の作用の二によるものと考えられる。

四曲線はいづれも沃素価降下32又は38(沃素価76又は70)の点で明白に方向を急変する。鯨油の飽和酸量は約20%であるから選択的に反応が進行すれば飽和酸が生成し始める時の沃素価は $86 \times 0.80 = 70$ である。ポリエン酸が水添される時間に3個以上の CH_2 基を狭むジエン酸が生成し其活性がモノエン酸と同等なものを生ずる可能性は徒に否定し得ないが200°及び220°に於ける折点が沃素価降下38(沃素価70)の点に認められることは偶然と考え難い。されば上述の如き条件に於ては硬化反応は相当に選択的に進行するものとする。猶蟻酸銅ニッケルの場合に於て大豆油については折点に相当する試料が厚大ひ油と同量の飽和酸を含んでいることを報告したことがある。又飽和酸含量25%の棉油の場合の折点が $86 \times 0.75 = 65$ なることも認めたことがある。(綜括)油脂硬化湿式還元触媒原料として電解法で水酸化銅ニッケルを製造し、精製鯨油2種に対しNiとして0.1%を加へ還元硬化温度を200°とせる時Ni:Cu比率1:1のものが通常の沈澱法でつくつたものより著しくすぐれた活力を有する触媒を生ずることなどを報告した。

以上の実験は26年度文部省科学研究費の補助を得て行つたものである。

(大阪大学産業科研究所) (昭和27年5月20日受理)

Chloromethyl ethylsulfone 及び β -haloethyl-ethyl ether の反応性について⁽¹⁾

大 饗 茂 *

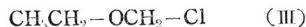
1 結 言

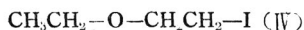
遊離電子対(遊離対と言うことにする)を有する異項原子がハロゲン原子の結合せる炭素に結合したつまり α -halogenoetherの如きものは反応性が異常に大きくそれは異項原子の遊離対が隣の炭素原子と二重結合を作つて共有対を形成しようとする遊離対の特殊効果によるものであることは先に著者等により指摘され報告されて来たが⁽²⁾そうであればchloromethyl-ethyl ethyl sulfone(II)の如き硫黄の遊離対を酸化して失つたものと前に報告した⁽²⁾chloromethyl-ethylsulfide(I)の如き未だ遊離対を有するも



のとの反応性を比較すると甚だしい相違が見られる筈である。そこで著者はChloromethyl ethylsulfideを酸化してChloromethyl ethylsulfone(II)を作り反応性を検討した。

又遊離対によるこの特殊な効果はその性質上 α -位のみで起り β 位では起り得ず β 位に於ける遊離対を有する異項原子団による置換基はむしろ電子求引のinductive effectのみによつて反応性は支配され SN_1 では遅くなり SN_2 では早くなる事が予測される。そこで著者は β -Chloroethyl ethyl ether(III)及 β -Jodoethyl ethyl ether IVを作り苛性カリとの反応及IIIの





硝酸銀との反応の速度を測定した。

(合成並びに反応速度測定結果)

(a) 合成法

Chloromethyl ethylsulfone (II) は文献記載の所法⁽³⁾により Chloromethyl ethyl sulfide のエーテル溶液に新たに作った Phthalic monoperacid のエーテル溶液を冷時加えて酸化し目的物を得た。

β -Chloroethyl ethyl ether (III) も文献記載の通り⁽⁴⁾ ethylene Chlorohydrine と ethylalcohol を硫酸で縮合させて作り更に β -iodoethylethylether (IV) は前の Chloroether (III) を alcohol 中で沃度カリ又はソーダと煮沸して作った。

(b) 測定結果

Chloromethylethyl sulfoneは SN_1 でも SN_2 でも予想通り小さい反応性を示した。比較のため前報に報告したChlormethylethyl sulfide 及 n-butyl Chloride の値も一緒にオ1表に挙げる。

オ1表 Chloromethylethylsulfon 等の acetone 溶液中での沃度カリ及 alcohol 溶液中での硝酸銀との反応

化合物	50° に於ける無水 アセトン中での KI との反応 $k(\text{mol}^{-1}, \text{hr}^{-1})$	50° に於ける無水エ タノール中での Ag NO ₃ との反応 $10^3k(\text{l. mol}^{-1}, \text{min}^{-1})$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	<0.01	0.4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{Cl}$	(453)*	瞬間的に反応して 測定不能
n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	0.0415	1.2

* この値は 10° に於ける k の値 (3.42) から Conant の式⁽⁵⁾に従って出したもの

β -halogenoether は Chloromethylether に比し SN_1 SN_2 共に問題なく反応性が違いのであるが、 β -iodoethyl ether の場合 normal alkyl halide である Ethyl-iodide に比し更に遅い反応性を示し然も反応の進行に伴い k の値がどんどん減少する。何回か繰り返し時に別に新しく作った試料を用いても見たが全く同じ様な結果を得た。その典型的な 1 run と ethyliodide を比較してオ2表に挙げる。

(オ2表) β -iodoethyl ethyl ether 及 ethyliodide の ethanol 中での苛性カリによる 50°±0.1° に於ける加水分解速度

時間 (分)	EtOCH ₂ I		Et I	
	%reacted	10^3k (g mul/sec)	%reacted	10^3k (g mol, l ⁻¹ , sec ⁻¹)
10	6.2%	2.49	10.6	3.91
20	10.9	2.31	17.6	3.41

30	14.1	2.06	24.6	3.59
60	15.7	1.17	36.8	3.21
120	17.9	0.68	53.0	3.11
240	22.5	0.45		
360	25.2	0.35		
480	28.2	0.31		

Chloromethyl ethylsulfide Chloromethyl ethyl ether は alcohol 中で alcohol 自身と瞬間的に反応する。

又 β -Chloroethyl ethyl ether alcohol 中での KOH との反応の場合には更に異常な現象が起り 25° 以上では 50° でも 70° でも全く同じ様に最初の 10 分で殆んど 20%ばかり反応してそれ以後全く反応は進行しない。その典型的な 1 例を 50° の場合にとつてオ3表に示す。

オ3表 β -Chloroethylethyl ether の 95% ethyl alcohol 中での苛性カリとの反応

$$50^\circ \pm 0.1^\circ, [\text{KOH}] = [\text{EtOCH}_2\text{Cl}] = \text{N}/20$$

時間 (分) 10, 20, 30, 60, 120, 180, 270

反応率(%)	2.10	21.2	20.7	21.0	21.1	20.8	21.0
--------	------	------	------	------	------	------	------

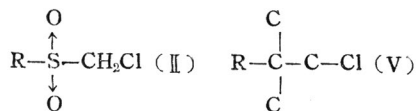
α -Chloroethyl ethyl ether の硝酸銀との反応は予期の如く n-butyl Chloride より更にはるかに遅く次のオ4表の如き k の値を得

オ4表 β -Chloroethyl ethyl ether 及 n-butylchloride の無水アルコール中での硝酸銀との反応

β -Chloroethyl ethyl ether	n-butylchloride
10^3k (l, mol ⁻¹ , min ⁻¹)	0.23 1.2

考 察

Chloromethyl ethyl sulfone が AgNO_3 との反応の如き SN_1 型反応で非常に遅反応性を示すのは、 α -炭素に (+) の Charge を有する大きな電子求引性の SO_2 基が結合していてその inductive effect によつて Cl の ion 化を困難にしているためであると考えられる。一方沃度カリとの反応の如き SN_2 反応では若し電気的影響のみを考えれば Chloroacetone の如く⁽⁶⁾ α 位の炭素が Positive になる程 nucleophilic attack は容易になり従つて反応性は大きくなる筈である。然るに事實は逆である。この原因は neopentyl Chloride⁽⁷⁾ (V) に見られるき如 SO_2 の大きな立体的障碍のためと解釈されよう。

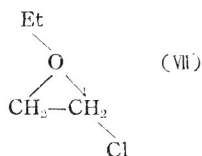


共有結合半径及 Van der Waals 半径から推定すると⁽⁸⁾ α -炭素に結合せる残基の大きさは殆んど変らぬことが分る。若しそうであれば SO 基の間に vinyl基を挿入した様な化合物 (VI) の様なものを作ればこの化合物は(II)



の化合物と vinylogy であつて電気的影響は全く同じであつても立体的影響を去けることが出来る。そこでこの SN_2 反応は比較的大きな反応性を示す筈である。事実著者の次報⁽⁹⁾でその事実が明かにされ (VII) は allyl Chloride に比しはるかに大きい反応性を示すことが分つた。

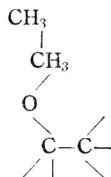
β -Chloroethyl ethyl ether が n-butyl chloride に比して SN_1 型反応である AgNO_3 との反応で小さい反応性を示すのは β 位の ethoxy group が電子求引の inductive effect としてのみ作用し次の (VII) の如き neighboring group effect が Ethoxy 基でも非常に小さ



いことを示すもので Winstein 等も OH , OCH_3 等の neighboring group による driving force は非常に小さい事が明かにしている事⁽¹⁰⁾から考え Ethoxy の場合にも同じ程度小さいと当然考えられよう。

又この化合物が Chloromethyl ethylsulfone より更に遅く反応するのは面白い現象でこれは恐らく Chloromethyl ethylsulfone では Steric strain のため反応性が増して来るのではなからうかと考えられる。

所が苛性カリとの反応に於いて β -Iodoethyl ethylether も β -Chloroethyl ethyl ether も非常に不規則な反応速度恒数を与えるが兎も角 ethyl iodide β -iodoethyl ethyl ether を比較すると後者は前者よりうんと遅く反応する。 α -位の炭素上の電気的影響のみと考えれば酸素の電子求引の inductive effect のため α -位の炭素上の電子密度が小さくなり nucleophilic reagent の攻撃を容易にし従つて反応性を大きくする筈である。この場合 Chloromethyl ethylsulfone (II) や neopentylchloride (V) に見られる如き立体的影響は考えられぬ。唯一つ考えられることは β -iodoethyl ethyl ether の最も安定な原子配置は次の様な trans の位置と考えられその場合 nucleophilic reagent が近接するのを EtO



の酸素の遊離対が反撥する事が考えられる。或いはこの trans から反応に容易な別の位置に振れるだけの幾らかの energy を加へてやらねばならなくなる筈である。

この事が起れば SN_2 に於ける反応速度は小さくなる筈である。同じ様なことが β -Chloroethyl phenylether 及 ethyl γ -Chloropropionate と沃度カリとの反応の場合にも見られ⁽⁵⁾これ等は皆 β 位の酸素による一種の field 効果としてのみ解釈され得る。この場合に見られる反応の進行に伴う k の値の異常な減少及 β -chloroethyl ethyl ether の場合の異常な現象は或いは異常反応を伴うものであるかも知れず更に今後の検討を必要とし実験を重ねないと結論は得られない。

実験の部

(1) 合成 Chloromethyl ethylsulfone は Böhme の方法通り⁽³⁾ Chloromethylethylsulfide の ether 溶液に新たに作った phthalic monoperacid の ether 溶液 (計算量)を入れて一夜放置し反応を完了せしめて後 ether を蒸発して後残つたものを減圧蒸溜して 16 mm で $131\sim 132^\circ$ の溜分をとる。之を Benzene 石油エーテルで再結晶し柱状結晶の m.p. 32° のものを得之を試料に用う。

β -Chloroethylethylether 及 β -iodoethyl ethyl ether はそのまゝ文献⁽⁴⁾の通りに従つて作った。

(2) 反応速度の測定。

沃度カリとの acetone 溶液中での反応の測定法は余りにも有名であり⁽⁵⁾省略する。

硝酸銀との alcohol 溶液中での反応は既に著者等の既報せる所で⁽⁹⁾暗室中で行つた。

苛性カリとの alcohol 溶液中での反応は Gant & Hinghelwood⁽¹¹⁾の行つた方法を modify し次の様な所法で行つた。100 c.c. のメスフラスコに 90 c.c. の absolute ethanol を入れそれに 100 c.c. にしたときに丁度その溶液が N/20 になる様に一定量の alkylhalide を入れ氷水中に 30 分間入れて置く。一方氷水中につけて 1 N の KOH の溶液から 5 c.c. とりて之を前の alkylhalide の alcohol 溶液中に投じ次いですぐ alcohol をメスフラスコの目盛りまで入れて振盪しその中より 0 分の分 10 c.c. をとつて溜定し更に 10 c.c. づつとりて首を短くした test tube にとり Seal して置く。すべて test tube は氷水中につけて置きこの氷水中の反応速度は非常におそく 0 と見なす Seal 終れば直ちに 50° の Thermostat 中に入れよく振盪しその時間を 0 分として出発さす。各時間毎に test tube のアンブールをとつて直ちに氷水中に浸し反応を中止せしめ次いでこのアンブールを切つてビーカーに洗い出し残存のアルカリを N/50 HCl で溜定す。k の値は次の二次式で求めた。

$$k = \frac{1}{t} \frac{X}{a(a-X)}$$

総 括

① 遊離対を失った Chloromethyl ethyl sulfone は SN_1 , SN_2 共に反応速度が非常に遅いことが分つた。

② β -halogenoethylethylether は SN_1 でも SN_2 でも normalalkyl halide に比して反応性が小さい事が分つた。

③ これ等の反応性の理由を種々考察した。終りにこの研究を御指導して下さい大阪大学教授恩師村上増雄博士に深甚の感謝をさしげる。

* 現在 University of Kansas, Department of Chemistry Lawrence, Kansas.

(1) 有機ハロゲン化合物の構造と反応性 (オ 3 報)

(2) 村上, 大饗. 日化, 72 595 (1951), Proc. Jap. Acad. 25 No.11,12 (1949)

(3) Böhme, H; Ber.69 1610 (1936)

(4) Swallen & Boord, J. Am. Chem. Soc., 52 651 (1930)

(5) Conant and Corworkers, J. Am. Chem. Soc. 46 232 (1924) 47 478,488 (1925)

(6) Murakami, Oae, Bull. Chem. Soc. Japan. 24 1 (1951)

(7) I. Dostronsky, E. D. Hughes, 2 C. Kmgold. J. Chem. Soc. (1946)

(8) Pauling The Nature of Chmical Bond. 173 cornell Univ. Press 1940, p.p. 189

(9) 早応化会報 続報

(10) Winstein and Grunwald, J. Am. Cham. Soc., 70 828 (1948)

(11) Grant Hinshelwood. J. Chem. Soc., (1933) 258

(早稲田大学オー理工学部応用化学科) (昭和27年6月20日受理)

モンモリロナイトーバイデライト系粘土の 構造水の放出温度について

大坪義雄・加藤忠蔵

序

筆者らは新しい粘土鉱物の概念をもととして化学分析値から複雑なモンモリロナイト族粘土の化学式及び組成を算出する方法を提案した。これによつて今まであまり参考にならなかつた粘土の化学分析値を種々の考察、例えば活性白土原料土の適否とか、酸処理による活性化の機構などの考察に役立たしめることを試みてきた。モ族粘土の研究に対し鉱物学的観察またX線的方法によつて同族ないの各員特にモンモリロナイトーバイデライト系の識別確認を行うことは未だ困難とされている。これに対し近年示差熱分析法が極めて有効であることが分り多くの研究が発表されている。しかし同分析曲線にみられる数種のピークのうち結晶構造ないの水酸基に起因する

ピークの変動については未だ充分な考察があたえられていない。本報で筆者らの算出組成(1e)によつてこれが説明できることを述べたい。

ここに取扱うモンモリロナイト族粘土とはモンモリロナイトーバイデライト系の粘土すなわちパイロフィライト誘導体型のマグネソフィライト酸であるモンモリロナイト、鉄モンモリロナイトとこれらの高マグネシア型のもの及びアルミノフィライト酸であるバイデライト、ノントロナイトとこれら的高アルミナ型のもの計8種のend members(1.a.c.)から構成される系列のものを意味し、タルク誘導体は含まないものとする。モンモリロナイトなる名称は族、系列、員を表わしまぎらわしいから注意を要する。モンモリロナイトーバイデライト系粘土

オ2表 本邦産試料の鉱物組成とピーク温度(°C)

試料	M%	W%	B%	N%	オ1区域 オ2区域 オ3区域					
					吸熱	吸熱	吸熱	吸熱	吸熱	発熱
1	96	4	0	0	140	155*	—	690*	850	920
2	82	18	0	0	148	—	—	650*	870	—
3	86	11	3	0	142	—	—	675*	900	—
4	79	0	5	16	135	—	—	700	920	—
5	77	0	11	12	140	165	—	700	885	920
6	76	0	12	12	150	—	—	680	885	920
7	58	0	25	17	150	192	—	695*	910	935
8	54	0	35	11	140	—	550**	650**	900	930*
9	45	0	51	4	140	175*	550	665	875	930
10	36	0	52	12	150	—	570	650	910	940
11	26	0	59	15	150	—	555*	650	870*	960
12	14	0	74	12	140	—	575	—	—	910*
13	12	0	80	8	140	—	580	—	—	930
14	12	0	76	12	140	—	580	—	—	940
15	6	0	75	19	155	—	567	—	—	915

* 温度範囲の広いピーク(中心温度を記す)

** あまり明瞭でないピーク

オ1表 本邦産試料の化学式

試料	八面体配位層				四面体配位層		過剰H ₂ O
	Al	Fe	Mg	Σ	Al	Si	
1	1.58	0.07	0.36	2.01	0.00	4.00	3.47 0.36
2	1.36	0.29	0.36	2.01	0.00	4.00	3.38 0.70
3	1.45	0.23	0.32	2.00	0.01	3.99	3.51 0.83
4	1.46	0.28	0.26	2.00	0.07	3.93	2.67 0.58
5	1.50	0.21	0.31	2.02	0.09	3.91	0 0.33
6	1.54	0.21	0.25	2.00	0.08	3.92	2.68 2.12
7	1.52	0.31	0.15	1.98	0.11	3.89	0 0.96
8	1.62	0.20	0.18	2.00	0.15	3.85	1.97 0.95
9	1.785	0.066	0.149	2.00	0.184	3.816	0.515 0.965
10	1.65	0.23	0.12	2.00	0.21	3.79	0.59 1.36
11	1.337	0.576	0.087	2.00	0.246	3.754	7.323 0.944
12	1.741	0.228	0.057	2.026	0.355	3.645	0 0.972
13	1.821	0.165	0.057	2.043	0.406	3.594	0 2.063
14	1.77	0.24	0.07	2.08	0.51	3.49	0 1.87
15	1.605	0.376	0.022	2.003	0.324	3.676	0 1.788

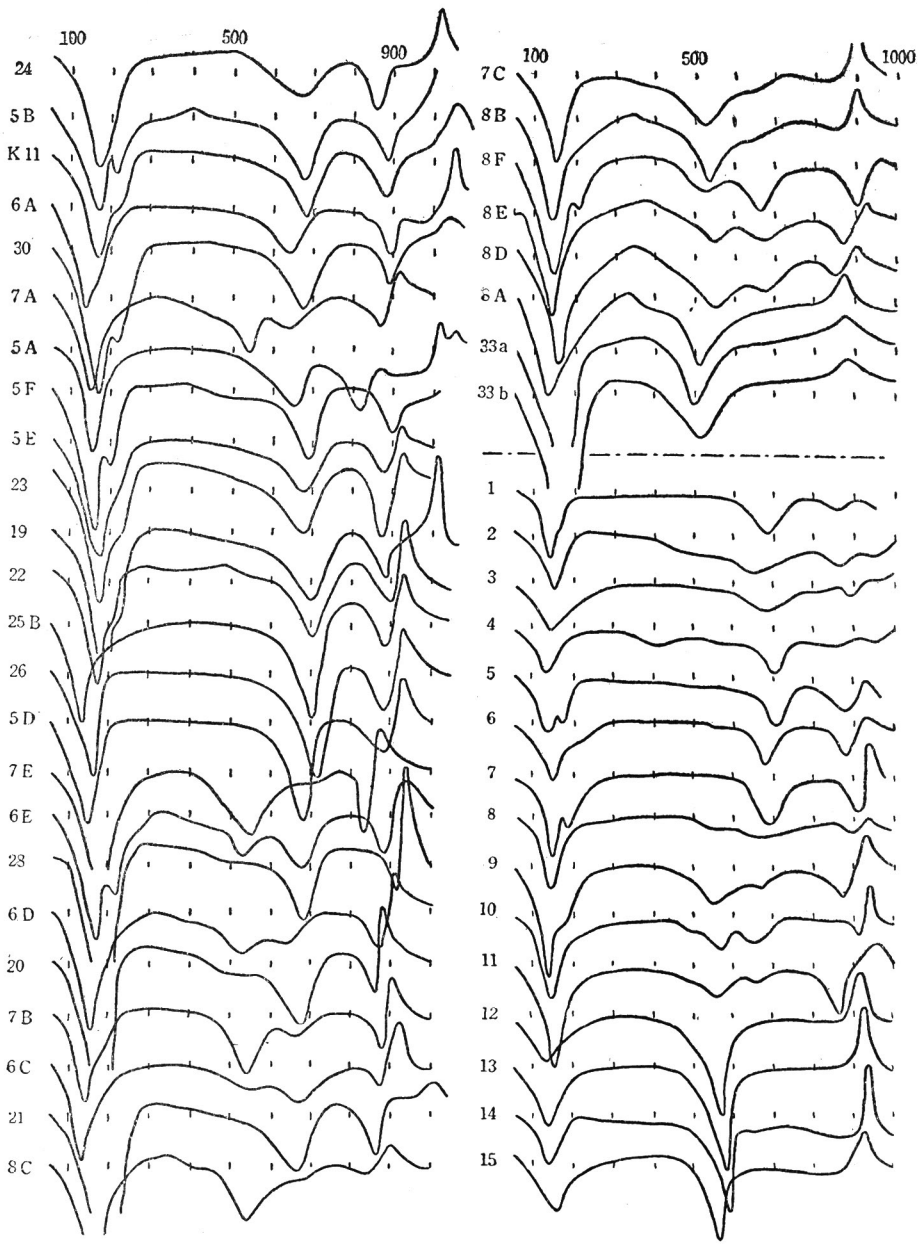
オ3表 外国産試料の化学式

試料	八面体配位層				四面体配位層		過剰 SiO ₂	H ₂ O
	Al	Fe	Mg	Σ	Al	Si		
24	1.43	0.03	0.64	2.10	0.01	3.99	—	—
5B	1.52	0.04	0.49	2.05	0.00	4.00	1.29	0.41
K11	1.48	0.05	0.52	2.02	0.00	4.00	—	—
6A	1.53	0.05	0.46	2.04	0.00	4.00	0.42	0.58
30	1.47	0.06	0.52	2.05	0.00	4.00	—	—
7A	1.45	0.231	0.312	1.955	0.003	3.997	0	0.74
5A	1.37	0.05	0.75	2.17	0.09	3.91	—	—
5F	1.36	0.003	0.42	2.053	0.07	3.93	0	0.88
5E	1.38	0.25	0.39	2.02	0.00	4.00	0.39	0.77
23	1.51	0.13	0.40	2.04	0.07	3.93	—	—
19	1.49	0.09	0.53	2.11	0.10	3.90	—	—
22	1.49	0.21	0.28	1.98	0.06	3.94	—	—
25b	1.55	0.15	0.33	2.03	0.08	3.92	—	—
26	1.54	0.16	0.33	2.03	0.09	3.91	—	—
5D	1.59	0.15	0.26	2.00	0.07	3.93	0.45	0.17
7E	1.33	0.31	0.45	2.09	0.14	3.86	0	0.61
6E	1.43	0.28	0.35	2.06	0.16	3.84	0	0.58
28	1.57	0.23	0.19	1.99	0.09	3.91	—	—
6D	1.35	0.32	0.43	2.10	0.20	3.80	0	0.92
20	1.53	0.19	0.31	2.03	0.15	3.85	—	—
7B	1.50	0.26	0.26	2.02	0.13	3.87	0	0.50
6C	1.43	0.33	0.29	2.05	0.19	3.81	0	0.64
21	1.44	0.13	0.51	2.08	0.42	3.58	—	—
8C	1.37	0.39	0.33	2.09	0.27	3.73	0	0.83
7C	1.42	0.45	0.18	2.05	0.31	3.69	0	0.79
8B	1.60	0.28	0.27	2.15	0.50	3.50	0	1.30
8F	1.73	0.16	0.33	2.22	0.65	3.35	0	0
8E	1.58	0.33	0.19	2.10	0.45	3.55	0	1.01
8D	1.46	0.50	0.08	2.04	0.37	3.63	0	0
8A	1.69	0.36	0.14	2.19	0.75	3.25	0	0.90
33a	0.05	1.93	0.12	2.10	0.50	3.50	—	—
33b	0.03	2.02	0.005	2.055	0.50	3.50	—	—

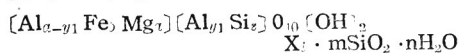
オ4表 外国産試料の鉱物組成とピーク温度 (°C)

試料	M%	W%	B%	N%	オ1区域			オ2区域		オ3区域	
					吸熱	吸熱	吸熱	吸熱	吸熱	吸熱	吸熱
24	98	0.5	1.5	0	170	—	—	670	850	1010	
5B	97	3	0	0	170	220	—	680	895	1000	**
K11	97	3	0	0	175	230	—	695	890	1060	
6A	97	4	0	0	140	160	—	645	900	1050	
30	96	13	0	0	180	215	—	670	895	1030	
7A	86	0	0	1	150	—	530	645	870	910	
5A	89	0	8	3	150	—	—	650	810	1010	
5F	85.8	15	14	0.2	160	200	—	695	905	—	
5E	85	0	0	0	175	—	—	680	880	910	
23	85	0	7	8	170	230	—	680	860	920	
19	84	0	10	6	190	230	—	700	890	1020	
22	82	0	6	12	170	220	—	700	900	930	
25b	80	0	11	9	140	—	—	700	890	930	
26	79	0	12	9	160	—	—	710	890	930	
5D	79	0	12	9	150	—	—	695	885	925	
7E	76	0	5	19	180	—	550	—	820	870	
6E	69	0	15	6	175	220	530	680	880	940	
28	68	0	20	12	180	—	—	680	910	930	
6D	68	0	13	19	150	—	530	630	870	910	
20	67	0	22	11	170	190	—	680	865	890	
7B	67	0	18	15	140	205	540	650	880	900	
6C	60	0	21	19	135	—	520	660	880	920	
21	55	0	37	8	—	210	—	670	870	1005	
8C	55	0	23	22	160	—	535	675	840	895	
7C	37	0	39	24	150	—	530	640	860	900	**
8B	35	0	50	15	140	—	545	650	860	900	**
8F	34	0	58	8	150	205	550	675	900	960	
8E	30	0	53	17	140	—	550	685	875	920	
8D	18	0	56	26	160	—	540	680	850	900	
8A	12	0	66	18	135	—	510	—	—	860	
33a	2	17	0	81	180	—	500	—	—	880	
33b	1	0	0.5	98.5	170	—	505	—	—	880	

オ 1 図 各 試 料 の 示 差 熱 分 析 曲 線



の化学式は次の様にあたえられる。



オ1項は八面体層内の陽イオンを表わしこの総和を Σ で示す。オ2項は四面体層内の陽イオンを、 mSiO_2 は過剰珪酸を示す。表示する場合はこれらの subscript のみを記し陰イオン及び置換性塩基Xは省略した。通常この種粘土は単独の end member に相当する組成を有するものは極めて少く多くは種々の end members の固溶体からなっている。したがってその組成は end member の比をもつて表わすべきであるがこれは複雑なので概略組成によることにした。すなわちモンモリロナイト (高マグネシア型をも含む、Mと略記)、鉄モンモリロナイト (高マグネシア型をも含む、Wと略記)、バイデライト (高アルミナ型をも含む、Bと略記)、ノントロナイト (高アルミナ型をも含む、Nと略記) の4成分をもつて表わした。化学式及び組成算出法は別報 (1.a.b.c.d.e.) を参照されたい。

オ5表 構造水による吸熱ピークと算出組成の関係

ピーク	温度範囲 °C		500~600	500~700	600~700
	数		1	2	1
外国産	試料の数		4	11	17
	算出	B型%	100~84	82~31	45~0
	組成	M型%	0~16	18~69	55~100
	例 外		1	1	なし
本邦産	試料の数		4	4	7
	算出	B型%	94~86	74~46	42~0
	組成	M型%	6~14	26~54	58~100

M型=M+W, B型=B+N

特性ピーク

モンモリロナイト-バイデライト系粘土の示差熱分析曲線にみられる特長は主として吸着水及び置換性陽イオンの水和水による 100~250°C の吸熱ピーク、次は構造水による 500~700°C の吸熱ピーク、最後は結晶構造の変換にともなう 850~1000°C の吸熱及び発熱ピークの3種である。オ1の 100~250°C の吸熱ピークは置換性陽イオンの種類²⁾ やその水和度に支配されるがモ族各員間の構造の相違による影響は認められない。オ3の 850~1000°C の結晶構造の変換にともなうピークと各員の構造の間には未だ定説はないが鉄置換体の影響は認められている。オ2の構造水による 500~700°C に現われる

1~2 の吸熱ピークはモ族各員の構造と密接な関係がある様に思われる。このピークの変動とその算出組成の間に一定の関係があることを筆者らが見出したのでこれについてここに報告する。

測定法

示差熱分析装置については別報 (3.a.b.4.5.) を参照されたい。炉の加熱上昇速度は 50°C/6 分。各試料は 100 目篩を通したものを約 20°C で 50% 硫酸上に 1 週間放置してから使用した。

試料

本研究は多数の測定結果についての考察を必要とするので試料の数は47種に及んでいる。このうち本邦産 15 種の試料は小林久平氏、山本研一氏らによつて二十数年間に互つて集められた酸性白土の一部であつて化学式及び鉱物組成は小林氏、山本氏及び筆者らによる分析値から算出したものである。外国産 32 種は Grim 氏⁴⁾ 及び Ke r^r 氏の報文⁵⁾ から引用したもので明らかにモンモリロナイト-バイデライト系の粘土であることが確認され化学分析値及び示差熱分析曲線があたえられているものである。これらのうち分析値のみのものは化学式を算出し、組成はすべて筆者らの算出法によつて求めた。以上 47 種のモンモリロナイト-バイデライト系粘土の化学式及び算出組成はオ1, 2 表に示した。47 種の試料名称は次の如くである。

本邦産試料

1 新潟ベントナイト, 2 鶴岡白土, 3 菩提白土, 4 小戸白土, 5 山形ベントナイト, 6 笠目白土, 7 三石白土, 8 糸魚川白土 I, 9 糸魚川白土 II, 10 山代白土, 11 新潟白土 N, 12 帯岡白土 N, 13 須沢白土, 14 栗津白土, 15 石川白土 N。

外国産試料

24 Montmorillonite Otay California, 5B Mont. Rideont, Utah, K11 Mont. New Mexico, 6A Acid-activated bentonite Jackson Mississippi, 30 Mont. New Mexico, 7A Fuller's earth Twiggs County Georgia, 5A Mont. Otay California, 5F Mont., Tata-tila Vera Cruz Mexico, 5E Mont. Aberdeen Mississippi, 23 Mont. Chambers Arizona, 19 Mont. Polkville Mississippi, 22 Mont. Amory Mississippi, 25b Mont. Wyoming, 26 Mont. Wyoming, 5D Mont. Upton Wyoming, 7E Mont. Sierra de Cuadzupe Mexico, 6E Bentonite Phillips County Kansas, 28

Mont. Little Rock Arkansas, 6D Bentonite Pontotoc County Mississippi, 20 Mont. Lorena Mississippi, 7B Bentonite Harris County Texas, 6C Bentonite Salien County Arkansas, 21 Mont. Burns Mississippi, 8C Twin Falls Idaho, 7C Bentonite Ouachira Pansh Louisiana, 8B Fairview Utah, 8F Nashville Arkansas, 8E Wagon Wheel Gap Colorado, 8D Beidell Colorado, 8A Namiquipa chihuahua Mexico, 33a, 33b. Nontronite Grafield and Manito Wash.

熱分析結果

各試料の示差熱分析曲線はオ1図の如くである。これらの熱分析曲線を3種の区域に分け各ピークの温度を算出組成と共にオ1~4表に示した。

考 察

オ1~4表における47種の算出組成と構造水によるピークの温度との関係を一括分類するとオ5表の様にまとめることができる。

オ5表の関係からしてこれまで説明されていなかった構造水による吸熱ピークのうち500~600°Cに現われるものはバイデライト型 end members によるものと、600~700°Cのものはモンモリロナイト型 end members によるものと推定することができる。また500~700°C間に現われる2つのピークはこの両型の end members によるものと推定される。このことはパイロフィライト類似型の結晶構造を有する含水珪酸塩において珪酸層に置換が行われたものと、水酸化アルミニウム層に置換が行われたものとは構造水の安定度に相違があることを示している様に思われる。次にこれらの end member が共存するとき、その複合形式が mixed layer か mixed piller によるものかは明らかでないが相互の影響をみるとその度合が異なる様に見られる。一般傾向としてバイデライト型を主成分とする場合には約20%のモンモリロ

ナイト型を含む様になればバイデライト型のピークの他にモンモリロナイト型によるピークが現われてくる。ところがモンモリロナイト型を主成分とする場合には約40%のバイデライト型が含まれるまでそのピークが現われない。これはモンモリロナイト型がバイデライト型と複合することによって後者の構造水の熱に対する安定度が高められる傾向があることも一つの原因ではないかと考えられる。次に鉄の影響についてみるとその量が多いと一般傾向としてオ2区域のピークにもオ3区域のピークにも温度の低下がみられる。元来粘土の純度には問題があり特に鉄は含水酸化鉄の様な不純物として含まれることが多いからこれがいちがいノントロナイト、鉄モンモリロナイトによるものと断定することは早計である。

モンモリロナイト型とバイデライト型では構造水の放出温度が相違する事実はこの種粘土を活性白土として用いるときの活性、耐熱性その他に關聯がある様に思われることを終りに附言しておく。

本研究には山本研一教授の助言を戴いた。また研究費は主として文部省科学研究費に仰いだ。厚く感謝の意を表する。

文 献

1. 大坪：a) 化学と工業, 2, 227 (1949); b) 早応化, 54号, 2 (1949); c) 早応化, 55号, 4 (1950); d) 化学の研究オ8集, 85 (1950); e) 日化, 71, 415 (1950)
2. S. B. Hendricks : J. Am. chem. Soc., 62, 1456~64, (1940)
3. 大坪, 加藤：a) 日化 71, 475 (1950); b) 日化オ3年会議演 (1950)
4. R. E. Grim : Am. Mineral., 26, 756~61, 801~18, (1942)
5. P. E. Kerr : Am. Pet. Ins. Project 49, (1949)

（早稲田大学理工学部応用化学科石川研究室）（昭和 27 年 6 月 18 日受理）

膠質土の本体とその化学利用に関する研究（第2報）

膠 質 土 の 光 學 的 性 状（其の1）

田 中 甫・堀 田 亮

（I）緒 言

さきにオ1報として代表的地域の膠質土の比重及全分析等の結果に関して考察をなし、夫々の化学成分組成より化学式を導いたのであるが、更に膠質土本体の構造、及び出でたる母岩、該土の歴史等についての正しき認識を深め、一般粘土類と異なる該土の特性を究明するためには鉱物学的観察が必要となるのである。従つて本報に於ては、X線電子顕微鏡観察は次にゆづり先づ光学的特性研究のオ一段階として偏光顕微鏡の観察をなした。即ち

（1）、各地産の膠質土粒子の形状、色彩等を検し、次に各粒子が光学的に結晶質であるか否かを調べ、更に屈折率及び大きさを測定し、該土の光学的性状を明かにして、次に（2）、代表的土を選び 1200°C 迄に焼成してその温度による色相及光学的性質の変化、粒子形状変化を観察した。又（3）、一部の硫酸処理土についても観察した。以上述べた諸結果に就いて報告する。

（II）試料及其の調製法

試料は前報に示した如く、赤城山系の黄色土の代表として寺内、男体山系の黄色土として鹿沼、赤色土として大沼の膠質土を選び充分観察検討し、栃木県下の今市、城山、大平下附近のもの及岩手県黒沢尻、長野県大町のものをも併せて観察した。方法はいづれも粉末法によつた。原料土を夫々オ1報と同様にノーベル式水噴装置により尾鉱約 40 % に精製し、之を 120°C に充分乾燥せしめ常法の如く、カナダバルサムで処理し、Slide Glass と Cover Glass の間にはさみて粉末試料を得た。猶不純物の観察に使用するため原土（未精製）の粉末試料をつくり、又各試料は 3~4 枚づつ作った。

（III）膠質土の偏光顕微鏡観察

粉末試料の観察は倍率 300 倍で次の三つの過程に分けて行つた。即ち（A）下方ニコルのみによる一般的観察により各試料の粒子の形状色彩等を見極めた。（B）直交ニコル下の観察により各粒子が結晶質か否かを決定して、更に結晶質のものに消光位等を測定した。（C）詳細観察、之により各粒子の大きさ、量及び屈折率等を観察した。（下方ニコルのみ使用）。粒子の大きさは載物

台微尺板を使用した。粒子の量は視野に映ずる粒子数を数回場所をかえて概略数え、全粒子数に対する各粒子の % により表わした。又屈折率は浸液法にて Becke 線の観察を以てした。

以上の方法により各地の膠質土粒子の観察をなし、その結果諸種の鉱物粒子の代表的なものをまとめて示すとオ1~オ8図の如くである。上段は無色鉱物、下段は有色鉱物である。又各鉱物は夫々含有量に大凡比例する様に表現した。

寺内土（オ1図）をみるに、無色のものは大部分ガラス様の光沢をもつた透明のものである。形状は種々あつて一定しないが特に目だつものは（イ）で示す様に気孔を含んだものや、その破砕部分と思われる彎曲した部分を有しているものや更に繊維状のものが集合した様なものが多いことである。又（ロ）で示す如く脂肪の様な光沢ある粒状のもの、（ハ）で示す如く劈開を有していると思われるものが見うけられた。又（ニ）で示す様な珪藻の遺骸の如きものがみられた。次に有色のものは大体黄色を呈しているものが多い、之にも大小、濃淡あるが大部分は淡黄色をしている。その他淡緑色、黒色、濃黒褐色等をしたものがある。形状はいろいろあるが、（ホ）の如き繊維状の集合した様な形のもの（ケ）で示す様に塊状のものが多い。（ハ）は淡黄緑色又は無色に近いもので（ヘ）は黄緑色及び黄褐色を呈している。その他（オ）で示す黒色のものが存在している。次に直交ニコル下の観察で無色鉱物では、その大部分は光学的に等方体で非晶質のものである。これに相当するものは（イ）で（ニ）も亦之に属す。結晶質のものは小さく鑑定困難であるが、未精製の試料と共に観察しその鉱物の外観、形態、色及び固有の光学的性質を調べてゆくと（ロ）は石英、（ハ）は斜長石であることが判つた。有色鉱物も大部分は非晶質で（ホ）、（ヘ）はこれである。然し（ホ）には鹿沼土程量は多くないが晶出化したものが見られる。又（オ）に相当するものは不透明鉱物で磁鉄鉱と思われる。

鹿沼土（オ2図）では大体寺内土と同様であるが、全体として粒子大で無色のものでは繊維状のものや（ロ）で示す板状のものが多い。有色のものも寺内と似ていて淡黄の繊維状の集合した形のもの多く、（ヘ）で示す様な黄緑色の塊状のもの、（ロ）で示す黄色のゼリー状のもの、（オ）で示

オ1表 膠質土の含有鉱物の分類及性状の比較

分類	試料	寺内土	鹿沼土	大沢土(赤色)
		量	量	量
破屑物	大きさ	約 70 %	約 60 %	極 少
	屈折率	5~15 μ ×10~50 μ	5~20 μ ×10~70 μ	/
	屈折率	1.482~1.494	1.480~1.493	/
板状のもの	量	少 量	約 10 %	な し
	大きさ	/	15 μ ×30 μ 以上	/
	屈折率	/	1.480~1.493	/
繊維状のもの	量	約 10 %	約 20 %	約 50 %
	色	無色, 淡黄色	無色, 淡黄色, 淡草色	赤褐色, 濃褐色
	大きさ	10~30 μ ×30~70 μ	10~30 μ ×30~100 μ	20~50 μ ×40~90 μ
集合せるもの	屈折率	1.485~1.510	1.482~1.505	1.535~1.555
	量	約 20 %	約 5 %	約 25 %
	色	淡黄緑色, 淡黄褐色	淡黄緑色, 淡黄褐色	黄褐色, 濃褐色
塊状のもの	大きさ	直径 5~30 μ	直径 5~40 μ	直径 5~60 μ
	屈折率	1.525~1.540	1.520~1.534	1.548~1.560
	量	極 少	約 5 %	約 25 %
ゼリー状のもの	色	/	淡黄色	黄褐色
	屈折率	/	1.547~1.555	1.548~1.560
その他	/	珪藻の遺骸少量	/	/

た板状の周縁が光の干渉により繊維状として観察されることが考えられるものがある。

(V) 加熱膠質土の観察

前記寺内, 鹿沼, 大沢の精製土を一定温度に各3時間加熱し, 急冷したものをバルサムにて処理して観察した。加熱により各試料の色はオ2表の如く変化する。

この変化を偏光顕微鏡にて観察すると各粒子の夫々の変化を追求する事は出来ないが, 大体 700°C 迄は殆んど変化なく原土中であつた黄褐色の割合に濃い塊状のもの

の, 又はゼリー状のものが濃い茶褐又は黒褐色に変化しているのが 1000°C, 又は 1200°C にて認められ, 殊に大沢土にて著しい。(オ10~12図参照)。之は $\text{FOe}(\text{H})_2$ が Fe_2O_3 となつたためと思われる。寺内土中の珪藻の遺骸は 1200°C にても殆んど変化を認めない。又直光ニコール下にみるに, 原土と同様不純物以外は光を認めない。即ち加熱による原土の晶質化はないと思われる。次に屈折率の変化をオ3表に示す。之は各粒子が加熱により水分を放出しているための変化と考えられる。

(VI) 硫酸処理土, アルカリ処理土等の観察

オ2表 加熱による色相の変化

試料	加熱温度	常 温	300°C	500°C	700°C	1000°C	1200°C
寺内土		黄 桃 色	淡黄桃色	"	白 桃 色	淡白桃色	白
鹿沼土		淡 黄 色	淡黄桃色	"	"	白 黄 色	白
大沢土(赤)		淡黄褐色	"	やや濃い黄褐色	淡朱土色	朱 土 色	焦 茶 色

膠質土を 35% H_2SO_4 にて処理したものは灰白色粉末で、之を顕微鏡下にみると勿論非晶質で原土にみられる黄色は殆んどなくなり、屈折率も又小さくなっている。

（オ 13, 14 図）。次に、寺内土、大沢土を夫々 5% $NaOH$ にて処理、洗滌して得たるアルカリ処理土、及びそれを更に 5% H_2SO_4 にて処理したアルカリ-酸処理

オ 3 表 加熱による屈折率の変化

産地	粒子分類	加熱温度					
		常 温	300°C	500°C	700°C	1000°C	1200°C
寺内土	破 屑 物	1.482~1.494	1.490~1.498	1.496~1.501	1.500~1.506	/	/
	繊維状の (淡黄)	1.485~1.495	/	/	1.525~1.530	1.529~1.536	1.542 以上
	集合せるもの (黄褐)	1.495~1.510	1.515~1.525	1.520~1.529	/	/	/
鹿沼土	塊状のもの	1.525~1.540	1.545~1.554	1.552~1.560	1.564~1.574	1.572~1.578	1.580 以上
	破 屑 物	1.482~1.493	1.485~1.495	1.490~1.498	1.495~1.504	/	/
	繊維状の (無色)	1.482~1.494	1.485~1.495	1.490~1.498	1.495~1.504	/	/
大沢土	集合せるもの (淡黄)	1.498~1.505	1.510~1.520	1.515~1.520	/	/	/
	塊状のもの	1.520~1.534	1.538~1.550	1.548~1.558	1.555~1.567	1.569~1.575	1.575 以上
	繊維状のもの	1.535~1.550	1.558~1.565	1.563~1.569	1.568~1.575	1.575 以上	/
大沢土	塊状、ゼリー状のもの	1.548~1.560	1.564~1.571	1.568~1.574	1.573~1.580	1.580 以上	/

土についてみた。アルカリ処理土では繊維状のものが激減している様にみられ、 $NaOH$ のために溶け去つたと思われる。又寺内土中の珪藻の遺骸は半分位形がくづれて侵されているのが観察された。アルカリ土が原土より屈折率大となつているのはアルカリの一部が粒子内に浸透したためと思われる。アルカリ-酸処理土は多少屈折率が減少している。

(VII) 結 び

以上の諸観察の結果より、次の事が判つた。

- (1)、膠質土は産地により含有粒子の種類、量が異つてゐるが、光学的にみて非晶質のものが大部分で之が膠質土の中心本体と思われる。結晶質のものは少量で不純物として含まれていて石英、斜長石、輝石、及磁鉄鉱等が観察された。
- (2)、本体をなす粒子には、無色のものと有色のものがあるが、その形状は立体的に複雑で一般に稜角を有し、気孔を含んだもの、或はその破砕部分と思われる様な形をしたもの、更に繊維状に集合したもの等の多い事で、之により此等の粒子は何れも火山噴出物であると考えられる。
- (3)、繊維状の集合した形のものの中には鹿沼土に於てみられる様に一部結晶質（複屈折率が非常に小さい）のものがあるが、これは、Zeolite group のものと思われ、その光学性からして恐らく Natrolite 又は Fe-

rrierite ではないかと思われる。その他の繊維状のものは玻璃で、これは玻璃がまだ流動状態の時に、泡の移動によりその後繊維状のものが出来たと思われる。

- (4)、寺内土にみられる如く珪藻の遺骸を含んでいる点から考えても該土が湖底或は河床等に堆積して出来たものと思われる。
- (5)、膠質土の基岩は、確定的でないが、諸般の事情より考察すると、石英安山岩ではないかと考えられる。
- (6)、加熱膠質土の偏光顕微鏡観察により、各試料とも加熱度に応じて屈折率が増加し、1000°C 以上になると、一部のものは不透明鉱物へと変化してゆく事を認めた。更に不透明鉱物に変化しない他の粒子は、常温時と同様非晶質であることを確めた。アルカリ、及酸処理土はいづれも非晶質なるを認めた。
- (7)、本体粒子の立体構造、屈折率、及その化学成分、酸処理、アルカリ処理、併びに X 線の考察等から総合し判定するに、膠質土は鉱物学的にみて Allophane であると考えられる。

〔附 記〕

本研究にあたり御懇切なる御指導を賜つた石川平七助教授並びに御助力を受けた研究室の方に、更に御助言をうけた採鉱学科早瀬先生に感謝致します。尙鉱物鑑定のため特別に御援助戴きました東京大学理学部地質学科の須藤俊男教授に厚く御礼を申上げる次第であります。

綜 説 講 義

(日本石油中央技術研究所) (昭和 27 年 6 月 21 日受理)

エマルジョンの巨視的性状

福 島 健 重

緒 言

エマルジョンはいうまでもなく液-液不均一系であつて、その性質はコロイド溶液を含める一般不均一系の性質と関聯するものであるが、又液-液であるため独特の性質も存在する。不均一系の性質は理論的にも実際上にも重要な意義を持つもので、それは自然界のものも、工業上取り扱われるものも大部分がこの系であることを考えれば充分了解される。エマルジョンも又多くの現象及び工業にあらわれることは周知のことであるが、例を石油工業にとつても、まづ原油エマルジョンの問題があり、洗滌精製における乳化、潤滑油の劣化に伴う抗乳化性低下の問題、農業用、紡績用、舗装用乳剤の製造、乳化切削油の問題、或いは乳化重合等多くの問題があり、これらを最も有利に解決するには、エマルジョンの、生成及び分離と並んで、出来たエマルジョンの性状を充分知つてゐることが必要である。

エマルジョンの性状は大別して2つに分けることが出来る。1つは微視的性状ともいふべきもので、粒子の分散度及び分布、電荷、界面二重層の性質、電気派動、流動電位、乳化剤の状態等が之に属し、今1つは巨視的性状というべきもので、この中には次のような諸性質が含まれる。

- I. 動力学的性質-粘性、弾性、
- II. 電磁氣的性質-透電率、電気伝導度、透電体損失
- III. 熱的性質-比熱、熱伝導度
- IV. 光学的性質-光の吸収、散乱、流動複屈折
- V. 音響学的性質-音波及び超音波の伝播速度、吸収、散乱

勿論これらの巨視的性状も、各成分の性質、量的関係、分散状態等の函数である限り、両者を切り離すことは出来ないものであり、又それではなれば巨視的性状の本質を明らかにするには不充分であるが、研究の対象として、一応分けて考えてよいであろう。

ただこれを研究するに当つて、完全な2成分系では特

殊な場合以外エマルジョンとして成立しないため、通常水3物質として乳化剤が必要となり、且つ均質でないから、問題が複雑になるばかりでなく、再現性と安定性をね備えた試料を得ることが困難で、特に温度、圧力、場、音場等の影響を検討する際の障害となつており、これまでの研究結果を評価することも容易でないので、本稿に於ては、これまで最も多く研究されてきた粘性と透電率とを中心として、簡単な紹介を試みるに止めたい。

粘 性

一般にエマルジョンの粘性は

1. 分散相の濃度
2. 分散媒の粘性
3. 分散相の粘性
4. 粒子の分散度及び分布状態
5. 乳化剤の種類及び量
6. 剪断力
7. 温 度

等が複雑にからみ合つてゐる。不均一系の最も理想化された場合に対しては、有名な Einstein⁽¹⁾ の式

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi)$$

がある。ここで η_0 は媒質の粘度、 η は不均一系の粘度 ϕ は分散相の容積濃度である。(η_0 及び η の記号は以下これにならう。) この式でみると、不均一系の粘度は分散粒子の大きさに関係なく、単位体積の系中に含まれる分散相の容積の総和によつてのみ支配されることになる。然し Lawrence⁽²⁾ 及び Richardson⁽³⁾ が示した如く、この式は粒子相互の影響を考慮しない低濃度の場合のみあてはまる。Guth 及び Shimha⁽⁴⁾ はこれに対し

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2 + \dots$$

なる補正式を提出し、Taylor⁽⁵⁾ は分散相の変形を考慮して

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + 0.025 \phi \left(\frac{\eta_i + 2/5 \eta_0}{\eta_i + \eta_0} \right) \right\}$$

η_i は分散相の粘度

なる式を提案した。又小さな液滴が剛体として振舞うに

は、ある限界半径以下の場合に限るということも主張されている。⁽⁶⁾ Hatschek⁽⁷⁾ は濃厚エマルジョンに対し

$$\eta = \eta_0 \frac{1}{1 - \frac{1}{3} \frac{V}{h}} \quad V: \text{容積化}$$

を提案し、Sibree⁽⁸⁾ は V に対する補正項(水和因子) h を入れて

$$\eta = \eta_0 \frac{1}{1 - \frac{1}{3} \frac{V}{hV}}$$

とし、パラフィン-水のエマルジョンに於ては $h=1.3$ で、この数値は粒子表面の乳化剤による水和膜が粒子容積の増大として現われるからであると考えた。又 Richardson⁽⁹⁾ はベンゼン-水エマルジョン (乳化剤 Na-Oleate) に対し

$$(\eta/\eta_0) = e_c V \quad c: \text{恒数}$$

の方がよくあてはまると主張している。

然しながら濃厚エマルジョン粘度を、廻転粘度計のごとき粘度計によつて測定すると、剪断力が粘度に関与し、所謂異常粘性を示すことが知られてからエマルジョンの流動は非ニュートン流動であることが強調されるに到り、エマルジョンの Rheology なる問題が注目されるようになった。上述したようにいろいろの式が提案されたということは、一面からいえばこの rheological な性質の複雑さを示すものとも考えられる。

Rheology の観点から、Broughton 及び Squires⁽¹⁰⁾ は 7 種の o/w (水中油滴型) エマルジョンについて測定し、粘度が rate of Shear の増大と共に低下し、ある値に漸近することを認め、これを militing viscosity (η) となづけ、分散相濃度と $\log(\eta/\eta_0)$ とをプロットし、大体のエマルジョンで直線になることから

$$\log(\eta/\eta_0) = a + b \cdot V$$

なる式を得、Richardson の式と同一型式に従うことを報告している。この測定で rate of shear(r.p.m) を横軸にとり、Mc Michael degree を縦軸にとれば直線となり、この直線は原点を通らず、所謂 yield value を示し、その値は分散相濃度と共に増し、 η の函数となりこの η は乳化剤の型によつて決まると論じた。又 Lytleton 及び Traxler⁽¹¹⁾ はアスファルトエマルジョンの流動を研究し、rate of shear(r.p.m) と粘度の $\log$ - $\log$ 関係から、このものが他のエマルジョンと異なる流動性を示すことを報告している。

其後 Rheology の理論が進み、エマルジョンの示すごとき流動性が pseudo-plastic flow として分類され、Krakauer⁽¹²⁾ はトマトケチャップの流動を論じ、Reiner⁽¹³⁾ の式の適用性について検討し、Mardles 及び Dewaele⁽¹⁴⁾ はエマルジョンの rheological な性質は界面膜の性質に依存すると主張している。

以上の研究では分散相の分散度及び分布については考慮されていないが、これがエマルジョンの流動性に大きな影響を持つことが次第に認められるようになった。

Traxler⁽¹⁵⁾ はエマルジョンの流動性が、ある程度まで分散媒の添加によつて調節されることから見て、両相の量比が流動性の重要な因子であることは認めるが、両相の比を変えなくても、粒子の大きさ又はその分布を変えることによつて、流動性を変えることを示し、Terry 等⁽¹⁶⁾ はこの原理を利用し、大きな粒子と小さな粒子を同一系中に作つて粘度を下げることを特徴とする特許を得た。Lytleton⁽¹¹⁾ もこれと同様の研究を行ない、アスファルト含量の変わらないエマルジョンでも、粒子の均一なものが不均一なものより 10 倍も大きい粘度を示すことを報告した。この問題の重要性については Richardson⁽¹⁷⁾ も強調し、rate of shear が無限大の場合の粘度と平均の粒子半径の積によつて、粒子分布を定量的に表現しようと述べている。

これに関連し、Anderson なる人が、ガウス分布による統計的諸量を導入すべきだと主張しているという。⁽¹⁸⁾

このようにしてエマルジョンの粘性は今後 Rheology の一分野に於て次第に開明されてくるであろう。

なお粘性と関連し、エマルジョンの分散相濃度を次オに増して行くとき、転相が起り、粘度が不連続に変化することはよく知られているが、転相そのものの問題としてここでは触れない。

透電率

不均一系の透電率に関しては、1926 年までの研究について、Lichtenecker⁽¹⁹⁾ が詳細に紹介している。初期の理論として彼があげているのは、Poisson (1822), Clausius (1879), Mosotti (1850), Lorenz (1880), Lorentz (1875~1880), Lamper (1895), Beer (1853) Gladstone & Dale (1863), Lord Rayleigh (1892) 等の研究であるが、其の後 Wiener (1912)⁽²⁰⁾ の理論が最も多く検討されている。

一般に 2 成分系の透電率 (ϵ) と各成分の透電率 (ϵ_1, ϵ_2) との関係は函数的加成性が成立し

[以下これに倣う]

$$f(\epsilon) = \epsilon \cdot f(\epsilon_1) + (1 - \delta) f(\epsilon_2) \quad \delta: \text{容積比}$$

であらわされると考えられ、 $f(\epsilon)$ の函数型としていろいろ提案されている。例えば

$$f(\epsilon) = \epsilon \text{ (Newton, Silberstein)}$$

$$f(\epsilon) = \sqrt{\epsilon} \text{ (Beer)}$$

$$f(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) \text{ (Lorenz-Lorentz)}$$

$$f(\epsilon) = \log \epsilon \text{ (Lichtenecker)}$$

$$f(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(\epsilon + n) \text{ (Wiener)}$$

Bruggeman⁽²¹⁾ は別個の考えから次の式を提出した。

$$1 - \delta_1 = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \sqrt[3]{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon}}$$

Wiener は u を Form coefficient とし、混合体が等方的配列をしていれば、分散相の形にのみ関係し、球形であれば $u = 2\varepsilon_2$ となり、異方性配置ではその配置と力線との角度に応じて $u = 0$ から $u = \infty$ まで変ると考え、 $f = u/\varepsilon$ を Formzahl とよんだ。其後 John⁽²²⁾ は空気と固体の混合物の透電率を測定し、粒子が球形でその大きさが距離に比して小さい場合には $\varepsilon_{\text{air}} = 1$ 故 $f = u$ でその値は 2 となり Lorenz-Lorentz の式と一致することを示し、又球形から遠ざかるか、粒子が接近して来ると、2 より大になると報告した。又 Stoecker⁽²³⁾ も KCl 粉末について実測して Wiener の式を承認し Hydweiller⁽²⁴⁾ も 27 種の塩類粉末につき同様な結果を得た。然し Bruggeman⁽²⁵⁾ は Wiener の式が等方性物質の場合にのみ適用されるとし、準等方性多面体では $u = \sqrt{2\varepsilon_1\varepsilon_2}$ になると主張した。以上はすべて固体-気体の不均一体についての議論であるが、果してエマルジョンの場合成立するであろうか。

エマルジョンの透電率について行なわれた研究は少く、この問題を主として取り扱ったのは Piekara のみであった。彼は最初の論文⁽²⁶⁾で水-トランス油又はパラフィン油、アルコール水溶液-パラフィン油、水銀-パラフィン油、水銀-ワゼリン (2 種) の 5 種のエマルジョンについて透電率を測定し、その Lorenz-Lorentz の式から計算した ε と純媒質の透電率 ε_0 との差 $\Delta\varepsilon$ をあらわす式を誘導し、分散相の容積濃度に対する $\Delta\varepsilon$ の実測値と計算値とを比較した結果、いづれも実測値の方が大きく、又その偏差は粒子が小さくなる程著しいことを報告した。

其後⁽²⁷⁾低い透電率の液体を分散媒とするエマルジョン (A) と、高い透電率の液体を分散媒とするエマルジョン (B) とについて検討した結果、(A) の場合 $\Delta\varepsilon$ は大体計算値より小さく、粒子の大きさによって偏差はあるが、(B) の場合は殆んど計算値と一致し、粒子の大きさが殆んど影響しないことを示した。ただ濃度が大きい場合は、粒子が小さい程透電率は大きい値を示すとのべている。

更に次の報告⁽²⁸⁾では Clausius-Mosotti の式を一般化して

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon + 2\varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon} \cdot \delta$$

なる式を得ているが、これは Wiener の式で $f = 2$ とした場合に相当する。この式による計算値と水銀-ワゼリ

ン混合物の実測値とを比較し、透電率が分散度によって影響を受け、粒子が小さくなる程透電率が大きくなることをたしかめた。しかしこの 3 報とも分散相濃度は極めて小さく 10^{-3} のオーダーであるから、普通考えられるエマルジョンとは相当状況が異なるものと見なければならぬ。Piekara は才 3 の報文の後半で、電場における透電体の分極について研究するため、空气中に金属球又はパラフィン球を 1 ケ置いた場合、2 ケを力線に平行又は垂直に置いた場合、アルコール中にパラフィン球を同様 1 ケ乃至 2 ケ置いた場合等、極めて簡単化された模型の実験に対し、理論式と計算式が一致していることを報告しているが、一般のエマルジョンに対して拡張することには成功していない。

最近 Kurilenko⁽²⁹⁾ はサスペンション及びエマルジョンについて測定した結果から、分散系の透電率は吸着と電気二重層の変形によって影響され、成分の透電率の両数としては表現出来ないと主張している。

Piekara の後で Bruggeman⁽²¹⁾ が不均一混合系の透電率に対して理論的研究を行なつて以来、しばらくこの問題に関する研究は発表されなかつたようであるが、1947 年に至り Voet⁽³⁰⁾ が重要な研究を行なつた。彼は shear を加えた状態で透電率を測定する装置を考案し、各種の分散系について測定した結果、静止状態に於ける透電率が、shear を加えた場合より常に著しく大きいことを見出し、Bruggeman の式から

$$\varepsilon = \varepsilon_2(1 + 3a_r f V) \quad \varepsilon_2: \text{分散媒の透電率}$$

なる式を誘導し (f は形状因子で球の場合 1, それ以外は 1 より大), a_r を agglomeration factor とよび、静止の場合の透電率が著しく大きいのは、分散相粒子の agglomeration によるものであると解釈した。鈹油中に 0.5 N の NaOH を分散せしめたエマルジョンでは 5% で既に静止の透電率は shear をかけた時の透電率より著しく大きく、粒子の agglomeration が存在することを示している。なお a_r が濃度と共に増大することを示されている。

Voet は引續いて行なつた研究⁽³¹⁾で $a_r = 1$ のとき流動はニュートン流動であるが $a_r > 1$ のとき非ニュートン流動となることを主張している。彼のこれらの研究は透電率と粘性とを結びつけ、新しい研究手段を提供すると共に、エマルジョンの粒子状態に関する知見を与えるものとして注目すべきものと思われる。

エマルジョンの透電率については、後藤、小泉両氏⁽³²⁾も興味ある研究を行なつた。即ち大豆油のエマルジョンについて測定した結果、O/W 型の場合は比較的よく Wiener の式に一致するが、W/O 型の場合は実測値

がはるかに大きいことを示し、又其後の報告⁽³³⁾によれば、テトラリンと CCl_4 のエマルジョンで、O/W 型の時は同じく Wiener の式に近く、又 Bruggeman の式に一層よく近似するが、W/O 型ではいづれの式による計算値より相当大きい値を示しておりこれは水滴中の乳化剤の電離性によるものと推定している。筆者等⁽³⁴⁾は原油エマルジョンの透電率を測定した結果、やはり Wiener の式に一致しないことを示したが、其後の検討によつて寧ろ Lichtenecker の式があてはまることを見出している。又外島氏⁽³⁵⁾はエマルジョンの低周波に於ける異常分散に関する理論的考察を発表した。

以上のごとくエマルジョンの透電率については研究が比較的少なく、殊に乳化剤や分散度及び分布の影響については多くの問題が残されている。

其 他

最初のにべたごとく、エマルジョンの巨視的性状としては、まだ多くの項目があるが、極めて僅かな研究しか発表されていない。そのうち二、三の問題にふれて置かう。

透電率に關聯するが、透電体損失も重要な問題と思われ Maxwell-Wagner の理論や Cole-Cole の研究があるが、エマルジョンについてはまだ余り検討されていない。電気伝導度は O/W 型の場合に考察される問題で、主として分散相の容積に支配される⁽³³⁾。然し乳化剤の性質が關聯すると思われる。電気伝導度はエマルジョンの転相を研究する手段として使われる。

光学的性質としては、コロイド溶液に於ける光の散乱により、分子量を測定する方法が發展していることは周知のごとくであるが、エマルジョンの場合は稀薄な場合を除き甚だしく不透明である上に、均一な分散系が得にくいこと、粒子の内面で反射や吸収が一度以上くりかえされる可能性があること、乳化剤の影響があること等の理由であまり取扱はれない。

Sogani⁽³⁶⁾ はエマルジョンの透過光及び散乱光の強さをあらわす複雑な指数函数を提案しているが、Stamm 及び Svedberg⁽³⁷⁾ は特にエマルジョンであるための考慮を加えず、サスペンションに対してある仮定の下に誘導した簡単な式を用いて benzene の 0.5~2.0% エマルジョンの粒子分布分析を行ない、顕微鏡による写真測定の結果と比較し、よく一致した結果を得た。この問題は比濁計の理論とも関係がある。

熱的性質のうち、比熱は特に乳化剤の量が多くない限り算術的加算が成立するであろうが、熱伝導度は必ずしも簡単な加成性が成立するとは限らない。この問題について行なわれた研究は殆んど見当らない。Bresler⁽³⁸⁾ は

コロイド系に於ける熱伝導を Debye の弾性波伝播の考えから論じているが、実測値は記載されて居らず、エマルジョンについても言及していない。其後この問題を取り上げた Tareev⁽³⁹⁾ は、均一媒質中に球が分散している系の熱伝導度 (μ) が近似的に次の式であらわされると述べている。

$$\mu = \frac{2+n+e(n-1)}{2+n-e(n-1)}$$

e : 球の容積濃度, n : 球の熱伝導度

しかしこの原典を見ることが出来ず、C.A. の記事も上記の報導だけで詳細は分らない。しかし着眼としては重視してよいと思われる。

なお従来もいわれているように、これまでの熱伝導度は純物質についてさえ不確実なものが多いので、まして不均一系について論じようとする場合には、測定法自体に相当の進歩がなければ困難である。これについては、最近の超音波の測定技術が役立つのではなからうか。熱的弾性波は 10^{10} Hz のオーダーと考えられて居り、超音波の測定は現在最高 10^9 Hz に達しようとしているから、この方面の研究が進めば、熱伝導に關し重要な結果が現われるものと期待される。

Urlick⁽⁴⁰⁾ は Xylene-Water 系エマルジョンの音速を 1 MC(10^6 Hz) で測定し、エマルジョンの型に關係なく容積濃度の全域にわたり簡単な加成性が成立することを発表し、エマルジョンの音響学的性質のオ 1 歩を踏み出した観があるが、この程度の周波数では勿論熱的弾性波への類推を得ることは不可能である。しかし音波の吸収及び分散はエマルジョンについて試みられて居らず、又弾性の研究も将来行なわれるであろう。

結 語

以上エマルジョンの巨視的性状に關するこれまでの研究を概観したが、これらの研究の多くはまだ単なる研究に止まり、応用面に対する寄与はすべて今後の發展にまたなければならぬ。この目的を達するには、常に現実の問題との關聯を念頭に置きつつ、研究技術として高周波、超音波、トレーサー等の新しい方法を駆致して行くことが必要であると考えらる。

引用文献

- (1) Einstein, A, Ann Physik [4] 19, 289(1906).
[34] 591(1911)
- (2) Lawrenc, A.S.C., Proc. Roy. Soc. London
A 148 59(1935)
- (3) Richardson, E.G., Proc. Phys. Soc. London
45 142(1933)

- (4) Guth & Simha, Kolloid Zeit. 74 266(1936)
- (5) Taylor, Proc. Roy. Soc. London A 138 41 (1932)
- (6) Bond., Phil. Mag. 5 794(1928)
- (7) Hatschek, E., Kolloid Zeit. 8 34(1911)
- (8) Ribree, Trans. Faraday Soc. 26 (1930)
- (9) Richardson, E. G., Kolloid Zeit. 65 32(1933)
- (10) Broughton, G., & Squires, L., J. Phys. Chem. 42 897 (1938)
- (11) Lyttleton, D. Y., & Traxler, R. V., Ind. Eng. Chem. 40 2115(1948)
- (12) Krakauer, V. O., J. Applied Phys. 21 850 (1950)
- (13) Reiner, M., & Rivlin. R., Kolloid Zeit. 43 1(1927); J. Rheo. 1, 5(1929)
- (14) Mardles, E. W. J., & Dewaele, A., J. Colloid Sci. 6 42(1951)
- (15) Traxler, R., Ind. Eng. Chem. 28 1010(1936)
- (16) Terry, A. G., Gabriel, L. G., & Blott, J. P. T., B. P. 362, 577(1931); U. S. P. 2, 009, 821(1935)
- (17) Richardson, E. G., J. Colloid Sci. 5 404 (1950)
- (18) Harrison, V. G. H., Nature 165 182(1950)
- (19) Lichtenecker, K., Physk. Zeit. 27 115(1926)
- (20) Wiener, O.; Physk. Zeit. 5 322(1940), Leipzig Ber. 61 113(1909); 62 256(1910); Leipzig Abh. 32 508(1912)
- (21) Bruggeman, D. A., Ann. Physik 24 636(1935)
- (22) John, W. Ann. Physik 55 299(1918)
- (23) Shoecker, E., Zeit. Physik 2 236(1920)
- (24) Hydweiller, A., Zeit. Physik 3 308(1920)
- (25) Bruggeman, D. A. C., Naturwiss. 21 577 (1933)
- (26) Piekara, A., Kolloid Zeit. 49 97(1929)
- (27) " ibid. 58 283(1932)
- (28) " iqid. 59 12(1932)
- (29) Kurilenko, O. D., Kolloid Zhur. 12 326 (1950); C. A. 45 927 g(1951)
- (30) Voet, A., J. Phys. & Colloid Chem. 51 1037(1947)
- (31) " .Proc. Intern. Rheol. Congr. 2 15(1948); C. A. 45 6462 h(1951)
- (32) 後藤康平, 小泉直一, 京大化研講演集 才 18 集 (1949)
- (33) 後藤康平, 高分子展望才 5 集 p. 47(1951)
- (34) 福島健重, 市村孝, 早稲田応用化学会報 20 No. 2, p. 9(1950)
- (35) 外島忍, 電気化学会誌 18 254. 301. 334(1950)
- (36) Sogani, C. M., Phil. Mag. 7(I) 321(1926)
- (37) Stamm, A. J., & Svedberg, T., J. Am. Chem. Soc. 47 1582(1925)
- (38) Bresler, S., Kolloid Zeit. 64 H-2 178 (1933)
- (39) Tareev, B. M., Colloid J. (U. S. S. R.) 6 545(1940) C. A. 36 1236*(1942)
- (40) Urick, R. J., J. Applied Phys. 18 983(1947)

(早稲田大学第一理工学部応用化学科)

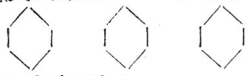
石炭の化学的構造に就て

藤 井 修 治

緒 言

石炭の化学的構造を考える場合に、石炭は勝手な化合物の勝手な割合の混合物であるか又は同一系列の分子（或程度規則的な結合状態に依つて結合した分子）の混合物と考えるかという事が第一に問題となる。もし前者の如くであるならば石炭を化学的に取扱ふ事は非常に困難で恐らく不可能に近いと考えざるを得ない。我々石炭化学者としては自然の規則性よりして後者を期待すると共に後者である事が石炭を化学的に取扱ふ上の假定でもある。又事実以下に述べる種々の実験結果からみて後者の如き考えが良いと思われる。

次に問題となるのは同一系列の分子というのは Fuchs の考えているような同族体（例えば飽和炭化水素のエタンとプロパンの如き）であるか或は Gillet の考への如く所謂 monomer（単位構成体）の polymerize した一連の分子（polymer）であるかという点である。もし後者の如くであるとすれば monomer の構造を明らかにすればよいのであつて、又何等かの方法（例えば水素添加分解等）に依つて解重合する事に依り monomer を作り得る筈であり（この事に関しては Biggs が研究結果を発表している）取扱は前者よりもはるかに容易である。又もし前者の如くであれば第一段として規則的な原子間の結合様式を明らかにする必要がある。

次に問題となる事は極端な例をとれば graphite の如く非常に condense した結合様式か又はリグニンがそうであると考えられて居る如く  の如き結合様式かであるかという事である。

これ等の点に就て Fuchs, Gillet, Krevelen, Biggs, Glenn, Weiler, Haward 等々の石炭学者が如何なる実験結果を基として石炭の化学構造に対して如何なる model を推定して居るかを述べ、最後に之等に就て著者に出来得る限りの考察を加へてみる事にする。

W. Fuchs

Fuchs は石炭の熱分解を熱力学的に考察した。即ち彼は aliphatic C-C linkage, C-H linkage, の Bond equation に依り free energy を計算し、更に aromatic C-C linkage に就ては resonance 其他に依るものを考慮

して free energy を計算した。其の結果 aliphatic C-C 結合, C-H 結合, aromatic C-C 結合と順次安定になり切断され難くなり aromatic の C-C 結合は石炭の熱分解の温度範囲では安定であると考えられる。

次に酸素を含む結合に就ては例えば水を生成する反応に於ては水の生成に伴つて大なる Free energy の減少を起す為にその反応は促進される。又 CO, CO₂ に就ても同様な事が存在する故酸素を含む構造は炭化水素構造よりも一般に容易に分裂する。即ち 400~700°C で酸素を含むコンプレックス及び其他の酸素環構造が分裂する。

故に石炭を加熱する場合に揮発性の分裂した生成物（タール及びガス）を与える為にはこれ等の比較的小分子の化合物が本体に酸素を以て結合していると考えざるを得ない。即ち石炭の熱分解に於て 850°k 迄ではガス, aliphatic, naphthenic 及びその酸化された化合物よりなる沢山の低温タール及びセミコークスを生じ、水素の発生が少い。これ等の事からして石炭の熱分解に於ては圧倒的な aromatic の性質を有する固体構造と前述の如き揮発性物質とに酸素結合の部分で分解する事が分る。又 850°k 以上では aromatic linkage は安定になり C-H 結合が弱くなる為に水素の発生が増大して高温コークスを生ずるという事も説明がつく。

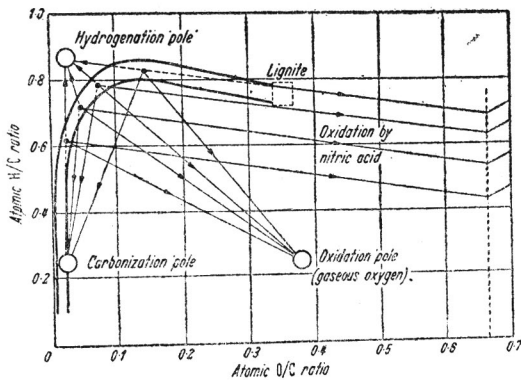
又 kinetic を適用すると各温度に於ける反応の割合をガスの生成量で測定してこれを Arrhenius の方程式に当てはめて活性化エネルギーが求められる。その値は平均して 1,600 small cal/gram/°C となる。一方多くの単一分子の分解反応に於ては一モル当りの活性エネルギーが大抵 32,000 カロリーなる事が分つているので石炭の熱分解に於て反応のメカニズムが単一分子反応に類似していると假定すれば $32,000/1,600=20$ の分子量が得られる筈であるが之は明らかにガスの平均分子量によく一致する。この結果より次のメカニズムを考える事が出来る。瀝青炭に特有な原子配列の中に於て、若し或量のエネルギーが与えられるならば原子配列から分裂するようなグループがあるのであらう。このグループを配列中の他の原子との結合より分離して自由に動く分子となる為には単分子分解の活性化エネルギーに等しい量のエネルギーを供給しなければならぬ。Fuchs は上述の事を総合してオ 1 図の如き式を推定して熱分解の説明、其

たものである事が分つた。且オレイン酸-石炭に結合した石炭物質中に含まれる C の数及び石炭中にもともと存在した C との比は 29/26 であるので C_{20} が原炭の式となる。

又アルカリ中に可溶の酸化された石炭中に残っている C の数はそれに非常に近くて 20 であり故に C_{20} の式が酸化炭に当てはまるのでオ 3 図の如き構造式を推定しており酸化炭への変化もオ 3 図の如く説明している。

D. W. Krevelen

彼は graphical-statistical method を用いて石炭化過程及び石炭の多くの反応過程の研究の結果興味ある結論を得ている。即ちセルローズ、リグニン、亜炭、褐炭、瀝青炭、無煙炭等に就てオ 4 図の如く夫々の H/C, O/C の図を作ると石炭化の順序に従つて一つの帯の中に集まり、且之等炭化、酸化（空気）、水素添加に依つて夫々 carbonization pole (H/C=0.25, O/C=0.02) Oxidation Pole (H/C=0.25, O/C=0.375), hydrogenation pole (H/C=0.9, O/C=0.02) に向つて炭種の如何を問わず移動する。



オ 4 図

又オ 4 図の如き各種の炭化水素のモデルに就て H/C と 1/ (1分子中の炭素数) とのグラフを石炭のそれと比較して余り condense した物ではなく



に近い構造であらうといつている。

又熱分解の [kinetics に就て更に研究する為に反応速度の理論を規則的に温度を上昇せしめる条件の下で展開しその理論的結果を実験結果に適用すると石炭の熱分解は一次反応の Reaction course で記述し得る事を証明した。次に反応速度を一次反応として計算し、実験的な値

(加熱割合, 最大分解の温度 T_m , 温度 T) よりして基礎的な量 (分解の活性化エネルギー A 等) を導いた。又この式を用いて各種石炭及びリグニン等の活性化エネルギーを計算しその値はオ 5 図の如くである。

Substance	Average formula	T_m °C	ΔT	A	k_a l/min
Polythene	$[-CH_2-CH_2-]_n$	452	26	49,000	0.8×10^3
Polystyrene	$\left[\begin{array}{c} -CH-CH- \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	388	25	41,000	0.6×10^3
Polyindene	$\left[\begin{array}{c} -CH-CH- \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	358	23	41,000	0.2×10^3
cyclo-Hexanone Polycondensation product	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array} \right]_n$	439	45	26,000	1.0×10^4
Cellulose	$\left[\begin{array}{c} HOH \quad HOH \\ \quad \\ C \quad C \\ \quad \\ -O-CH \quad CH- \\ \quad \\ O \quad CH_2OH \end{array} \right]_n$	315	40	20,000	0.5×10^4
Dibenzanthrone		488	15	95,000 (?)	—

Sample		Analysis %				Characteristic data of pyrolysis				
		Proxi- mate		Ultimate						
		V.M.	C	H	O	T_m (°C)	ΔT	A	k_o (l/min)	
Cellulose		97	44.4	6.2	49.4	315	40	20,000	0.5×10^4	
Lignin		70	61.2	6.1	32.7	354	64	14,000	0.4×10^2	
Brown coal		51	—	—	—	400	180	6,000	0.1	
Bituminous coal	Low rank	43.0	81.3	4.9	11.8	413	49	22,000	0.2×10^4	
		39.5	83.0	5.2	8.3	424	47	24,000	0.5×10^4	
		33.2	87.1	5.2	4.5	435	41	29,000	0.9×10^4	
		31.7	86.6	5.2	5.2	439	41	29,000	0.7×10^4	
	Medium rank	25.7	89.2	4.9	3.7	467	56	22,000	0.6×10^4	
		25.4	89.3	4.9	3.4	460	58	21,000	0.4×10^4	
		20.5	90.1	4.5	3.2	467	52	24,000	0.2×10^4	
	High rank	18.8	91.0	4.6	2.2	473	45	29,000	0.4×10^4	
		14.2	91.5	4.1	2.2	489	42	32,000	1.0×10^4	
	Semi-anthracite		14.2	91.5	4.1	2.2	489	42	32,000	1.0×10^4

オ 5 図

又オ 6 図の如き各種 model について同様活性化エネルギーを求めそれを比較して非常に condense した aromatic structure は無煙炭以前の炭化系列に於ては現われないという事と仮定しなければならないといつて

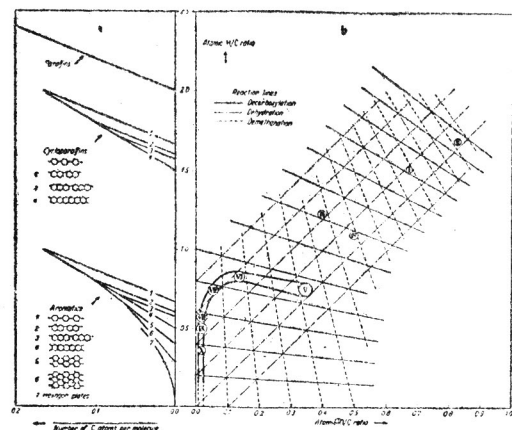


Figure 4. H/C versus O/C diagram—I Wood, II Cellulose, III Lignin, IV Peat, V Brown coal (lignitic), VI Low rank bituminous coal, VII Medium rank bituminous coal, VIII High rank bituminous coal, IX Semi-anthracite, X Anthracite

オ 6 図

R. A. Glenn

彼は Adkins 触媒にて 375°C で石炭を水添分解し分解生成物をクロマトグラフ、分子蒸留にて溜分に分け紫外線並に赤外線スペクトルを取り次の結果を得た。即ち酸素を含まないものからは pyrene 及びその homologues の如き 4 又はそれ以上の condensed aromatic ring を有する polynuclear hydrocarbon が得られた。又中性の N は condensed pyrrole ring compounds であり中性の酸素は alcohol 又は sterically hindered phenols のアセチル化し得る OH 基及び cyclic エーテル結合である事が明かになった。分子量は $240\sim 433$ である¹⁰⁾。

B. S. Biggs 及 J. F. Weiler

彼等は次の如く種々の実験結果より結論を導き出している。

(1) 石炭を加圧でベンゾールにて抽出し抽出物即ち bitumen と残渣即ち humin とに分離し bitumen 及 humin より同様の方法で酸化する事に依りフミン酸を得之の元素組成、当量及分子量を測定した所、大差無かつた¹¹⁾。

(2) 又加圧ベンゼン抽出物及残渣を繰返し水添して 80% カシクロヘキサンに可溶となつた。

(3) 加圧ベンゼンが抽出残渣の水添に依つて得られた pseudo-bitumen はベンゾール抽出に依つて得られたピチコーメンによく一致する。

(4) ベンゼン抽出物を更に I 石油エーテル可溶 II エーテルエーテル可溶 III エーテルエーテル不溶の 3 つの部分に分け II 及び III より 425°C の水素添加で 50% の水蒸気蒸溜の出来る油を得てそれが大体同一組成であつた

(5) ベンゼン抽出物の分子量はカテコール中では 280 の近辺であり又 II 及び III の分子量はカテコール中では 285 で同一であるが diphenyl 中では II は 470 で III は 1,000 以上である。これは恐らくカテコールの如き極性の大なる溶媒に依り解重合が行われたのであらうと思われる¹²⁾。

以上述べた如き事実よりしてベンゼン可溶部及び不溶部の相違及び II 及び III の相違は本質的な化学構造の相違ではなく polymeric aggregate であると考えられる。

次に石油エーテル可溶部をラネーニッケルにて 220°C で水添し水添生成物に就て組成、分子量、屈折率を測定して 200°C 以上の沸点のものは condensed polycyclic hydroaromatic substance であり分子量は $200\sim 520$ である¹³⁾。又水添生成物の脱水素にて 1 環, 2 環, 多環等が得られた。例えば Naphthalene, β -methyl naphthalene, dimethyl naphthalene, pyrene の誘導体 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}$ を得た¹²⁾。

又 Weiler は臭素化に依り 0°C の如き低温でも HB_7 が取れて来る。 65°C に於てはこの反応は更に顯著に起りその結果実際の反応としては石炭から脱水素する事になる。このように HB_7 の除去が起り易い事は hydroaromatic structure からベンゼン化合物に変化する事を示す。又 100 倍の 5 塩化アンチモンを用いて 400°C で石炭の徹底的塩素化を行つた。脂肪族及び単環構造では塩素炭素化合物 C_6Cl_6 , C_2Cl_6 , CCl_4 となり放出されるが縮合環では高度塩化物として残る。この方法を用いて瀝青炭の 85% は複雑な縮合環として存在する事が分つた¹⁴⁾。

更に以上の如き事実よりして石炭の炭素の大部分は大部分飽和された縮合環として存在する事が結論づけられる。又 O 及び N は Adkins 触媒に依つて 425°C の温度で除去されるので O 及び N は石炭中にヘテロ環としてか又は二つの炭素環の間の結合として存在していると考えられる。

H. C. Howard

先ず酸化に依る研究に就ては瀝青炭の緩慢な酸化に依り比較的簡単な単位フミン酸に分解する。このオ一段の酸化生成物の検索及びこれ等の酸の脱炭酸に依つて生ずるガスの検索に依り、明確には分らないが condensed Cyclic 構造を有するであらうといい又これのカルボキシル基の当量は $200\sim 300$ であるといつている。又激しい酸化分解に依つては炭酸、硝酸、修酸、琥珀酸及び多くのベンゼンカルボン酸系列であり低炭化度物質の酸化生成物は炭酸及び簡単な脂肪族の酸及び低塩基度のベンゼンカルボン酸系列であり高炭化度物質に就ては高塩基度

のベンゼンカルボ酸系列特にメリット酸である。植物、リグニン等が余り高塩基度のベンゼンカルボン酸を生じない事及びグラフアイトの酸化に依りメリット酸及び炭酸ガスを生ずる事より石炭は植物と完全に condense した炭素環構造のグラフアイトとの中間にある。又水添に依つて中位の分子量の炭化水素を得るには中間の炭化度のもので最大になる事も分っている。又メリット酸に類似の水添分解生成物はまだ得られていないが高炭化度のものでメタンを得ているのは酸化で炭酸ガスを得たのと同じである。然し低炭化度のものについては水添分解に於ては高温を用いるので酸化に比してあいまいな結果となる。その理由は水添に於ては相当急速に内部構造が変化するためである。例えばセルローズは 100° 過マンガン酸カリ酸化で2つの炭素構造以上の複雑なものを生じないが、430°C の水添分解では 10~30 の炭素原子を含む瀝青炭からの物に似た物が得られる¹⁵⁾。

次に分子蒸溜に依る研究を行っている。特殊な分子蒸溜の装置を用い加熱割合、石炭粒子の大きさ及び圧力等を変える事に依つて生成物の組成及び収率の変化をみた。その結果 350°C 迄に非常に少量の蒸溜物しか得られないし又重合体の生成する前にガスが生ずる事より蒸溜し得る縮合した物質は原炭中には遊離の状態では存在しなく熱分解の結果生ずるのであろう。又蒸溜物中の塩基を定量しこれは加圧、溶剤抽出に依るのと同じオーダーであるが、幾分蒸溜に依る方が多量の塩基を生ずる。得られたものは主として2級 cyclic amin, アルキル化された dihydro quinon 又は pyrrole 類でベンゼン核は水添されていなくて N=C 間の二重結合が水添されている。これ等の事よりして蒸溜に依つて得られた塩基はそのまま存在するのでなく脱アルキル化、分子の再配列及部分的脱水素を含む熱分解に依つて生ずるのであろう。又 Fischer のレトルトの乾溜では溜出物中のエーテル不溶物が 2.8% であるのにこの分子蒸溜では 7% となる。これは即ち常圧の乾溜ではこの部分が二次分解を起して重合して巨大分子になって溜出しない為であらう。故にこの量からして二次分解の起る割合を推定出来る。この事は粒子を小さくした場合にも当てはまる。即ち粒子を小さくして一次生成物が外に出るに要する時間を短くすると二次反応の重合が起らないので溜分物中のエーテル不溶物が増大する。又この場合エーテル不溶物の増大に従つてフェノリックの物が減少する現象が現われる事及びベンゼン加圧抽出残渣の分子蒸溜にてフェノールが少い事よりしてフェノール分はベンゼン抽出物の分解に依つて生ずる事が明かである。又分子蒸溜にてガス中の 50% が水素である事よりして恐らくこのガスが

一次分解生成物であらうと推定される。又時間と共にガス中の水素の量が増大する事は常圧の乾溜の場合と同様であるが高温乾溜に於ては水素の生成はメタンの熱分解であらうとされているが分子蒸溜にてはガスの二次分解の起る機会が無いのでこの事は一次分解の様子の変化の為であらう。即ち分解の初期に於ては脂肪族側鎖が水素に依つて還元されガス状となつて出てくるが時間が経つに従つてこの反応は少なくなつてくるのでこの反応の為に消費される水素の量が減少する為にガス中の水素の量は増大するのであらう¹⁶⁾。

以上の事よりして分子蒸溜生成物は石炭の一次分解生成物であつて二次分解生成物を余り含まない事が分り常圧乾溜よりも石炭の構造研究に有力な事が分つたが未だ溜出物が少量なので生成物の検索が充分行われていないのでこれより石炭の構造を推定出来ないが分子蒸溜にて溜出する位の大きさの単位のものでそのまゝ存在するのではなくて一次熱分解にて切断され易い結合にて結合しているであらうと推定される。

W. A. Bone

彼は一定化された条件でアルカリ性で過マンガン酸カリに依り lignin-peat-coal-anthracite 系列の酸化に依つて CO₂, 醋酸, 醋酸及びベンゼンカルボン酸を得た。その場合リグニンが生じたベンゼン型の酸の中には全くフタル酸を認めないし又泥炭及炭炭より得られた物の中にも比較的少量しか得られなかつたのに対して bituminous coal 及 anthracite には相当量得られ尙相当量の penta 又は hexa カルボン酸を得た。又基礎実験として約 60 種の有機化合物について同一条件で酸化をして酸化生成物を検索して酸化の法則を求め之を石炭物質に適用して石炭の酸化及び石炭の基本構造を推定し石炭分子は酸素の複素環と縮合するヒドロ芳香環を有し縮合環は余り沢山には存在しないといつている¹⁷⁾。

考 察

以上述べた外 G. L. Stadiukoff, H. Strache, R. Lant Wheeler, F. Fischer, I. G. C. Dryden, J. D. Davis, A. C. Fieldner, H. Koppers, A. Pictet, H. C. Porter, W. A. Selvig, H. H. Storch, H. Tropsch, 等の石炭化学者がいゝるが紙面の都合上次回到述べる事と致します。

Fuchs のいう大分子の縮合環構造は Biggs 及び Weiler の繰返し水添に依り石炭の 80% がシクロヘキサンに可溶になる点及びカテコール中の分子量がベンゼン抽出物中エーテル可溶及び不溶物の分子量と共に 280 であるという事実の説明がつかない。又彼が熱分解を採取するのに一度生成した不安定な一次分解生成物が二

次的に重合するという点を考慮に入れていない点に欠点がある如く思われる。この点については Howard も分子蒸溜に依る結果からも常圧の熱分解に於ては二次的な分解及び重合を考えると述べている。唯全体分子の大きさは J. Reilly の X 線の結果と同じ値を取っているがこの問題も Gillet の考えている如く "monomer" の polymerize した macromolecule と考える事に依つても又之と少し異なるが Biggs 等のいう polymeric aggregate と考えても良い。

最近 Gillet の考えは余りに現象を単純化し過ぎてみている様に思われる。又 monomer の分子量を誘導している石炭-オレイン酸結合は最近化学的な結合ではなく物理的な結合であろうといわれている。もしそうであるとすればこれに依つて得られた C_{21} の式の信用度も問題となつてくる。

又 Krevelen の考えに於ては石炭の H/C と $1/(1 \text{ 分子中の炭素の数})$ との関係と純粋物質のそれとを比較するのに純粋物質として完全に芳香族の炭化水素を持つてきているが比較物質として Biggs 及び Weiler 等がいっている如く hydrate した芳香族の化合物並に酸素及び N の入った化合物を持つてくる必要がある。又石炭の活性化エネルギーと純粋物質のそれと比較する場合にも同様な事がいえ比較物質中にもしもエーテル結合が存在したならばこの活性化エネルギーの値も相当変化するのでないかと考えられる。

又 Glenn, Biggs 及び Weiler 等の水添分解に依る研究に於ては F. Fischer は余り苛酷でない温度でセルローズより C_6 リングが熱分解の際生ずる事を述べているし、又 Howard はセルローズの 430°C の水添分解に依り 10~30 炭素原子を含む瀝青炭からの水添生成物に似た物を得た事を指摘しているので水添分解もこの様な高温に於ける重合（水添分解は圧倒的な水素の存在下の反応である故 free な C^- が生じた場合は他の C^- に結合するよりも恐らく水素と結合するので環化は起らないであろうと考えられるが）も成程度考慮に入れて考えなければならぬ。

又カテコール及びディフェニールの分子量の相違の問題であるが、もし分子量が 1,000 近いものであつた場合この様な分子量大なるものに通常の氷点降下が当てはまるかどうか問題になり又単に溶けているといつても分散している場合も存在するのでこの点も相当吟味する必要はあるが水添分解の結果及びピチューメン及びフミン両者の酸化に依つて生じたフミン酸の性質の一致よりして Biggs 及 Weiler のいう所の polymeric aggregate であるという考えは一応もつとも思われる。

又 R. A. Glenn は pyrene その homologue を得たと

いつているが pyrene を結晶として取出して純粋化学的に取扱つて確認したのではなく、紫外線吸収スペクトルのみより推定したのであつて如何程の信用度があるか分らないがもし確に存在するとすれば Gillet の酸化炭よりの推定構造の裏付けとなつて興味ある問題である。

又 Howard の分子蒸溜に依る研究は常圧乾溜に於ては二次的な分解及び重合を起す事を示して興味深い。且水添分解及び溶剤抽出と比較して或る程度 condense した物質が比較的弱い結合にて互に結合して石炭分子を形成している事の証明の一つともなる様に考えられる。

以上を綜合して考えるに石炭は Gillet のいえる如き単一の monomer ではなく成る系列の恐らくは condensed hydroaromatic 化合物の各種の物質が比較的弱い結合力で重合している polymeric aggregate であろうと考えられる。

文 献

1. W. Fuchs 及び A. G. Sondhoff; Ind. Eng. Chem. 34, 576(1942)
2. A. Gillet and M. L. Fastre; Bull. Soc. Chim. Belg. 50, 239(1941), C. A. 37, 3249(1943)
3. A. Gillet; ibid 53 27(1944); C. A. 40, 4866
4. A. Gillet; Rev. Universelle Mines 89, 145, (1946) C. A. 42, 1078(1946)
5. A. Gillet; Bull. Soc. Chim. Belges. 57, 298 (1948) C. A. 43 8639(1949)
6. A. Gillet; Fuel 30, 181
7. A. Gillet; Bull. Soc. Chim. Belg. 51. 23(1942) C. A. 37 5569(1943)
8. D. W. Krevelen; Fuel 29, 269 1950)
9. D. W. Krevelen; ibid 30, 253(1951)
10. R. A. Glenn & A. N. Basn; ibid 29 134
11. B. S. Biggs; J. Am. chem Soc. 58 1020-4(1936)
12. B. S. Biggs; ibid, 53, 484-7, 1020-4
13. B. S. Biggs; ibid, 59, 369-72
14. J. F. Weiler; Fuel 14, 190-6(1935)
15. H. C. Howard; Chemistry of coal utilization p. 346
16. H. C. Howard; J. Am. Chem. soc. 26 1115-8(1934)
17. W. A. Bone; Proc. of the Royal Soc. series 165, 920-923

附 記

この総説を書く上の参考として山本研一教授の大学院ゼミナールの資料及舟阪渡教授の「戦時中外国で行われた石炭化学に関する研究」を用いました。両教授に感謝の意を表します。

(早稲田大学第一理工)

膠質土の接

石川平七・横

ここに膠質土と云うのは本部各地に広く賦存して居り通称栗土、味噌土又は浮石土と言われて居る所の一種の火山灰の堆積風化されて出来たものでその埋藏量は実に数億屯に達する所のものである、先づこれを全分析し、色々な方法で示性分析し、色々な薬品で処理してその成分を確め、又色々な光学的方法で検査してその組成構造を検討した結果その主成分は非晶質の含水珪酸アルミニウム・ゲルと含水アルミナ・ゲルとの複合物か或は緊密な是等成分の混合物の何れかであることを推定した。又夾雑物として10~25%の安山岩の風化物、磁鉄鉱、水酸化鉄ゲル等の混合したものであることも確められた、即ち、105°Cの乾燥試料の化学式として次の如きものである

〔I〕 吸着

膠質土は極めて親水性の強に水溶液中では余り吸着性の溶液から吸着されて

めて大で夫々珪酸ゲルの場合約 11%, 膠質土の場合 15% 位であること、或は何れも X 線的にも偏光顕微鏡の観察下でも全く非晶質であつたこと等より容易に推定される。但しこの場合はこれ等の吸着作用は化学的反應性をも考察すると或は活性化吸着より更に進んで一種の化学吸着 (Chemo-sorption) を起して居る様にも思われる。唯前述の如く吸着等温線が大略 Freundlich の式に良く適合するのでこの辺の決定に関しては更に吸着熱の測定その他による試験を行う要があると思う。要するに以上の実験の結果灯油に溶解されて居る各種有機酸の吸着の場合膠質土が珪酸ゲルと略同様に極めて優秀な脱酸能があることを確めた。更にその脱酸能旺盛な原因として膠質土中のアルミナの中の遊離状にある一部のアルミナゲルの作用に帰着することが出来る様に推定された。

(b) ペニシリン溶液中よりペニシリン及び夾雑色素類の吸着に就て

この場合に使用された供試ペニシリン溶液はペニシリン G-Na 塩の水溶液、エチルエーテル溶液、夾雑色素の水溶液及びエチルエーテル溶液の 4 種であつた。

られた、但しナフテン酸は日
り得られたものである。又以
育剤について吸着等温線を計
くである。

35% 硫酸処理活性珪酸ゲルの吸着に於ける吸着速度式を考えるため $\log x - \log t$ 関係をとつて見るとオ 18 図の如く吸着飽和時間迄は直線関係となる、即ち次の実験式を得るのである。

$$x = 3.02 \times t^{0.61} \quad (35\% \text{ 処理})$$

$$x = 3.16 \times t^{0.52} \quad (30\% \text{ 処理})$$

但し恒温 (15°C), 恒圧 (25 mm) の飽和蒸気の吸着速度を表す式である。この結果より見るとこの吸着速度は Bangham の式によく似ている。

$$x = kt^n$$

又飽和吸着量 S とすると上式の Bangham の式は

$$\log \frac{S}{S-x} = kt^n$$

即ち $\log \left\{ \log \frac{S}{S-x} \right\} - \log t$ の関係も亦略直線関係となることを認めた。

実験の結果を見るに先づ水蒸気の場合は膠質土 1% 硫酸処理の場合が最も低く原料膠質土より相当悪い、更に 5% 及び 10% の処理と次次に吸着量を高めて 10% 処理の場合は既に原料及び活性白土に比較して相当良く、遂に 20% 以上の処理に於ては遂に高い吸着性を示すのである。即ち 35% 硫酸処理の場合が最も良く活性白土又は原料膠質土に比し約 2 倍である。又ベンゾールの吸着に於ては活性白土、活性炭等に比し著しく良好で約 3 倍の吸着容量を持つて居る。又実験中屢々認められたことは吸着と脱着とを繰返して行く程吸着平衡に達する時間を短絡することを見た。更にビリジンの如き塩基性溶剤蒸気の場合は一層良好なる吸着能を爾すことを認める。又この吸着溶剤を容積單位に換算して計算して見ると略同一吸着容量を示すのである。このことは膠質土又はその加工物が示す吸着は一種の毛管凝縮を主とするものではなからうかと思われる。又水蒸気メタノール、アンモニア等は比較的徐々に吸着を起すのであつて毛管凝縮と収着とが同時に起るものではなからうか、要するに膠質土の原土は活性白土、活性炭等に比し略同等の結果

を示すのであるがこれを硫酸で処理した場合生成するものは 1~5% 濃度の硫酸処理では却つてその吸着性を低下する特に 1% 処理の場合相当悪くなる。然し更にその濃度を高めると次次にその吸着強度と容量とを増大し 35% 硫酸処理に於て最大となり、水蒸気の場合活性白土の約 2 倍、ベンゾール及びビリジンの場合約 3 倍の容量を示す様になる、又吸着と脱着とを繰返すと次次に吸着に要する時間を早めることが出来る。即ちこのことは被吸着蒸気の凝縮と蒸発とによつて他のガスの洗滌が行われて吸着表面を清浄にするためと推定される。

(c) トルオール溶液中よりビタミン A の吸着

某社製 V-A (1 粒中の油量 0.2434 g) を純トルオール 230 cc に溶解して供試油とした、又分析用試薬は SbCl_5 50 g をトルオール 100 cc に溶解し氷中に冷却する、先ず吸着後の濃液に就き SbCl_5 溶液を添加してその呈色を Lovibond tintometer で測定して吸着率を測定した。その結果はビタミン A は殆んど吸着しないことを認めた。然るに酸性白土は非常に吸着が強いことを認めた。又脱色は相当良好で膠質土の 5~10% の添加によつて色調は褐黄色より微黄色に変わり特に螢光物質が完全に除去される結果を認めた。尙この場合に吸着温度は 7°C 位 CO_2 ガスを吹込む必要がある。空気中で脱色を行うと濃厚な褐色となる。又その酸価は 10% の添加によつて 2.54 より 0.71 に低下した。又少量のアルカリを膠質土の表面に附着せしめたものを使用すれば更に酸価を低下せしめることが出来る。要するにビタミン A は吸着しないが脱色と脱酸とに相当の吸着効果があることを認めた。

以上行つた色々の実験の結果とその考察の結果とを綜合して次の事が言ひ得ると思う、

- (1) 膠質土は水溶液よりの吸着には殆んど無効であるが一般に疎水性溶剤の溶液よりの液相吸着には極めて良く有効であることが確められた。
- (2) 特に石油類等の溶媒中より色々な有機酸の脱酸の効果は特に良好である、これは恐らく膠質土中にあると推定されて居る遊離性アルミナゲルによつて強い化学的吸着作用に基づく吸着現象であると思われる、尙この際略 Freundlich の式があてはまる。
- (3) 膠質土を色々な濃度の硫酸で処理して得られた吸着剤又は膠質土より分離されたアルミナ・ゲル及びシリカ・ゲル等のベニシリン及びその附随色素、石油アスファルト溶液又は気相吸着に於ける

各種溶剤蒸気等の吸着現象より考察して膠質土の本体中には少くとも2種類のアルミナの構造が考えられ膠質土の吸着特性に主なる役割を果たして居るものはそれ等アルミナの中遊離性アルミナゲルによることが明瞭められた、

- (4) 硫酸処理を次々に苛性にするると遂にこの遊離性アルミナ・ゲルは溶解除去されて非晶質含水珪酸アルミニウム・ゲルを残留するがこのものはこの実験の範囲内では吸着性は極めて小さい。
- (5) 更に硫酸処理を苛性にするると35%硫酸処理の場合に完全に右アルミナは除去され活性珪酸ゲルを残留する、このものはベニシリン及びその附随色素に対しては余り効果がないが石油-アスファルト溶液及び気相よりの吸着には特に後者の場合に極めて有効であることを認めた。

性良好で再生に対し附着した有機物を単に燃焼するのみでその効果をあげることが出来る。

附記 この記述中ベニシリンの検定に関して武田氏を煩した、ここに深謝の意を表する次第である。

(大学院燃料化学専修) (昭和27年6月20日受理)

文献に見る石油化学工業の発展

櫻 井 貞 幸

は し が き

米国で生産される有機化学薬品の中今日では約半分が石油から導かれるものであるが、この有機化学薬品に消費される石油及び天然ガス量は石油及天然ガス総使用量の僅か0.7重量%というから米国の石油化学工業はこれから発展の一路を辿るであろう事が伺われる。米国と別に、英、仏、独等も規模は各々異なるであろうが独自の方法で石油化学工業を進めている。

石油化学工業(Petrochemical Industry)とは出発原料を石油或は天然ガスに求めたケミカルズ或いはプラスチックの製造工業である。米国では既に1920年後より低級オレフィン類の化学の発展に導く様な研究を行い1925年には実質的に石油化学工業が活動を開始し、石油が有機化学薬品製造に0.1%参加し、1946年には、28%、1950年には40%となつている¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。始め以来低級オレフィン特にエチレンを背骨としてこの工業は発達して来た。オ2次大戦後は石油から芳香族の製造が大々的に行われ盛況を呈している。

石油化学工業の総合的文献としてはR. F. Goldsteinの著書⁵⁾をあげられる。この著や各部の文献から石油化学工業の特徴を次の様にうかべる。

- i 石油及び天然ガスに出発原料を求める合成工業である。
- ii 総合的の工業であつて他工業の領域を往々侵蝕する—この工業は醗酵工業とかゴム工業等の様に特定のものを製造する目的を有せず石油系原料が経済的であれば、又その技術が経済的であればどの工業にも侵入する。
- iii ユニットプロセスとして論じうる—石油工業でオレフィン類や芳香族類等を産み出したならば有機合成の常用のユニットプロセス即ち、酸化、アルキル化、ハロゲン化、加水反応、脱水素及脱水反応、硝化反応等を以てケミカルズ及プラスチックを製造する。iiの理由からより多くのユニットプロセスの集りであるといえる。
- iv 石油工業と合成化学工業の緊密な連絡を要する。
- v 以上を総括して石油化学工業は米国で育てられただけあつて派手好みの工業であるということが出来る。

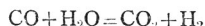
2. 出発原料の製造

天然ガス中メタン以上の炭化水素を含む湿性ガスは之等を主成分たるメタンと分ち、分解してエチレンにコンバートするがメタンは水添工業、アンモニア合成工業用等の水素製造原料とするのを始めアルコール類製造用の

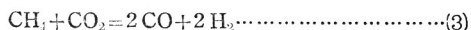
合成ガス (Synthesis-gas) アセチレン等の原料として用いられている。天然ガスから水素を製造するには水性ガス反応と同様な反応、次の(1), (2)により、合成ガス製造は(1), (3), (4)の反応に依る。



(無触媒 1300°C 内外, Ni-Al₂O₃ 触媒 850~900°C) …(1)



(Fe₂O₃-Cr₂O₃ 触媒で約 450°C) ……(2)



(1) の半分, (3) が進行すると



合成ガスからメタノールを合成するのは勿論、近年“Synol”合成⁶⁾と称する高級アルコール製造法も行われている。合成ガスは Fischer-Tropsch 液体燃料合成の原料でもあるので“石炭から人造石油”ならずして“石油から人造石油”という珍現象ある訳である。

アセチレンの製造は加熱分解法⁷⁾、電弧分解法⁸⁾及び CH₄ の一部燃焼で分解せしめる熱を供給する部分燃焼法⁹⁾等に依っている。

石油から導かれる出発原料の双璧をなすものはエチレンを主体とする低級オレフィンと芳香族炭化水素である。石油工業でガソリンを得る目的で重質油のクラッキングを行おうと、ガソリンのオクタン価向上の目的で軽質油のリフォーミングを行おうとエチレン、プロピレン及びメタン、水素、重炭化水素等から成る分解ガスを副生する。之を各成分ガスに分離して合成原料となす。石油化学工業で原料として甚だ用途の多いエチレンの製法としては之等分解ガスから分離回収する他、天然ガスからのエタン、プロパン等を脱水素又は熱分解して製造される¹⁰⁾。エチレンの分離方法にはボドビルニアク低温分溜を加压で行う様な冷温加压法、特殊選択溶剤による吸収法、移動床式活性炭によつて連続的に吸着分離する Hypersorption 法¹¹⁾等がある。

米国のクラッキングの発達は著しいものであるが、特に接触分解法は固定床式から流動式接触分解法に移りつゝあり、重質油の分解を行うものと共に、ナフサ、ガス油等を芳香族に変える改質を主眼としたりフォーミングも活況を呈しつつある。

諸分解法の中特にエチレンの製造に重きを置いた分解法もあるが現在の段階ではエチレンの製造は主に熱分解によるより他になく、英国で工業化された Catarole 法¹²⁾と称し、銅触媒を用い接触分解の常用温度範囲より高温で分解しエチレンを稍多く、他に各種オレフィン及び芳香族を得る方法とて、エチレンの生成は主に熱的作用によるものと見られる。又熱による高温分解法の特徴

のものに T.P.C (Thermoform Pyrolytic Cracking) 法¹³⁾なる触媒性を有さぬ小石を加熱して置いて、移動床に原料油を短時間接触させて芳香族と共に約 20% のエチレンを得る方法もある。最近注目を引いているのは U. O. P の自然分解法¹⁴⁾と称する分解方式で、炭化水素の分解は相当の吸熱反応故空気が酸素を反応剤に送り内部燃焼熱でそれを補いて分解し、主にエタン、プロパンを原料とし約 20% エチレンを得る。

当初に於ては“石油は脂肪族の源”であり“石炭は芳香族の源”なりと考えられて居たものが Moldavsky 氏¹⁵⁾、その他¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾による脂肪族炭化水素の触媒による芳香族化の研究によりその間の区別が無くなり、今日諸種の芳香族化の装置が運転され、米国に於ける石炭からの芳香族の不足を補うばかりでなくその生産は全く石油系のものに置き代えられつつある。石油からベンゼン等を製造するのは殆ど芳香族化条件下でのリフォーミングに依つて居り、工業化は Hydroforming 法から始まり、Platforming 法、Shell 法、その他各種の接触リフォーミング法に依つて居る。Hydroforming 法はアルミナを担体とする酸化モリブデン触媒を用い、50~80% の水素を含む 15 気圧のガス圧下に約 500°C でガソリン溜分の接触コンバージョンを行つて、オクタン価を上昇させる方法で芳香族が生成する¹⁹⁾。1949 年以来 Platforming 法なる白金を触媒とするリフォーミング法が工業化され、ガソリンのオクタン価向上を目的とするものと芳香族の製造を目的とするものがあるが何れにしても転化率 95% という高率と触媒活性が 200 日以上持続するという特徴があり原料を適当に選べばエチルベンゼンの収率も多くしうる²⁰⁾。又ガソリン溜分中よりメチルシクロペンタンを分離し塩化アルミニウムと塩化水素で異性化、シクロヘキサンとしシクロヘキサン溜分と混合し硫化タングステン/硫化ニッケル触媒で脱水素してベンゼンとする Shell 法²¹⁾や移動床式 Houdriforming 法、Fluid Hydroforming 法、Thermoform Catalytic Reforming 法等がある。

3. 合成法と石油化学製品

既述のところは石油工業の領域であり、これからのところはむしろ化学工業の領域である。今日米国の石油化学製品 (Petrochemicals) は著名の製品で 6,000 種もあるといわれ、最終製品としてアルコール、酸、エステル、アルデヒド及びケトン、塩化物、スルホン化物、肥料、アンモニアその他の化合物、合成樹脂、合成ゴム、界面活性剤、添加剤、可塑剤、特殊溶剤、医薬、農薬等々数え上げればきりが無い。これらの中には石油化

学工業特有のものもあり、例えばナフテン酸クレジル酸の如き或はアリルアルコールの如きものがある。之等石油化学薬品は全て既述のユニットプロセスを組合せて製造されるのであつて、“かようなユニットプロセスは主に何々を製するのである”という方向がないでもない。その例が酸化は主にアルデヒド、ケトン、アルコール等を得、アルキル化は H_2SO_4 , HF , $AlCl_3$ 等の触媒を用いてアルコール、合成樹脂原料等々、又塩素化は各種薬品中間体を得るを目的とし、エチレンの加水反応ではアルコールとなり、脱水素及脱水反応は中間製品から各種最終製品又は異つた中間製品とする等々である。限りない合成法と製品をこゝで述べ得ないがアルコール類等はシノール法、オキソ法、アルキル化、加水反応等合成反応も多くメタノールから諸高級アルコール、諸価アルコール等 70~90% が石油化学製品である。又合成ゴムも然りであつてブタジエン、スチレンの重合せるタイヤ用 GR-3、イソプレンとイソプレンの共重合せるチューブ用ブチルゴム GR-I、ブタジエンとアクリロニトリルによる副化学力の大なるニトリルゴム GR-A 等がある。ニトリルといえば新しいユニットプロセスなる Ammonolysis (加安分解) をも一員とせねばならず、炭化水素とアンモニアの直接反応でニトリル類を製している²³⁾。

最近の石油化学工業では諸種異項環化合物の製造に逆領域が拡がつて来て居り、この方面で最も早く着手されたのはチオフェンで気相 600~650°C でブタンと S の反応で生成する²³⁾。工業的製造も Socony-Vacuum 石油会社で行っている²⁴⁾。

之迄コールタールの蒸溜に依つてしか得られなかつたピリジンでさえも石油から誘導の可能性が見られるに到つた。独逸ではレッベ合成の副産物たるアリルカルピノール又は 1,4-デオールとシアン水素とを高温で反応させて 1943 年以來 I-G 社で行っているが石油化学工業での工業化は未だ見られぬ様であるが研究は行われている。前記加安分解を用いエチレンとの反応によりピコリンを得²⁵⁾、アリルアルコールと反応せしめピコリンを得²⁶⁾、更にブタジエンとの反応でニトリルとピリジンを得るが如くである²⁷⁾。有機金属化合物も用途が待つて居り、これら諸異項環化合物の領域にも石油化学工業の範圍は拡がりつゝある。

4. 結 び

日本で今日市場に見るベトロケミカルスはアルキルアリルスルホン酸塩なるソープレスソーブ位であるが、石油資源が無く其日本の事情に適合した石油化学工業を

やりたいものだと考える。

学術的にも興味ある資源を振り返りもせずむざむざ燃やして了うのは勿体ない。燃やすならば振り返つてから燃やしても遅くはないのであつてそうすれば石油化学工業は樂觀などとても出来ないが我國にも発展を期待出来るのである。

文 献

- 1) G.Egloff, M.C.Alexander, Ind. Eng. Chem., 43, 809 (1951)
- 2) G.Egloff, Oil & Gas J., Aug. 30 (1947)
- 3) G.Egloff, ibid 99. June 15 (1950)
- 4) Oil & Gas J., June 14 (1951)
- 5) R.F.Goldstein. "The Petroleum Chemicals Industry" (1949) E. & F.N.Spon Ltd.London
- 6) Advances in Catalysis Vol.I. F.W.Sullivan., Chem.Eng.Progr., 43. No.12.13 (1947)
- 7) R.L.Hasche, U.S.P., 2,432,685. (1947)
- 8) 藤尾, 燃協誌. 13. 435 (昭 9)
- 9) I.G., B.P., 265234
- 10) Nelson, W.L., "Petroleum Refinery Engineering" 3rd edition (1949) Mc.Graw-Hill Book Co. New York.
- 11) Berg, Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., 42. 665 (1946)
- 12) Oil & Gas J., 143, Mar. 24 (1949).
- 13) Petroleum Refiner, 27. 72 Sept (1948)
- 14) Deansly, Chem.Eng.Progress 47. 134 (1951)
- 15) Moldavsky, Kamusher, Chem. Zentr., II 2339, 6713 (1936); II, 1023 (1938)
- 16) Grosse, Morrel & Mattox, Oil & Gas J., Nov 24, (1939), Tailor & Tvrkevitch, Trans. Farad. Soc., 35. 921 (1939)
- 17) Archibald & Greensfelder., Ind. Eng.Chem., 37. 356. (1945), Greensfelder. Voge & Good Ind. Eng. Chem., 41. 2573 (1949).
- 18) C.Weizmann, et al., J. Soc. Chem. Ind., 67. 114 (1948), C. Weizmann, et. al., Ind. Eng. Chem., 43. 2312 (1951).
- 19) Oil & Gas J., 48. 179 (1950),
- 20) Merrit L.Kasten., R.Sutherland, Ind.Eng. Chem., 42. 582 (1950), V. Haensel, G. R. Donaldson, Ind.Eng.Chem., 43. 2102 (1951) Pet. Processing, 6, 249 (1951),
- 21) Chem. & Eng. News. 28, 3866 (1950).
- 22) Ind. Eng. Chem., 42. 1664 (1950).

- 23) Rasmussen, Hanford & Sachanen, Ind. Eng. Chem., 38 376 (1946),
- 24) Howard, Hartough, "Thiophene and its derivatives" Interscience Pub., (1952) p.55
- 25) Gumbolt & Feichtinger, Naturforschung, 46. 123 (1949)
- 26) Hoog. H., & Engel, W. L., Dutchpatent 62.562 (1949)
- 27) Chem. Abst. 46. 2563 e (1952).

(大学院電気化学専修) (昭和 27 年 6 月 20 日受理)

電子顕微鏡の概略と應用

川 合 慧

I. 電子顕微鏡の発達

電子顕微鏡が昨今、応用化学方面の研究にも極めて良く利用されている事は周知の通りである。金属表面構造の研究、材料工学への応用、化学反応生成物や沈澱物の研究、化学分析への応用、蛋白質コロイド分子の形状及び大きさの研究、高分子化合物及び天然繊維素等の研究、其の他微生物、医学方面の分野に亘って広く応用されている。

1873 年に Abbe が光学顕微鏡の分解能に関する関係式を発表して以来、可視光線を用いる限り 200 m μ が分解能の最高と考えられて来た。然るに de Broglie⁽¹⁾ は電子線が波動性を有する事を理論的に導き、Busch⁽²⁾ は電子が一点より発して廻転対象の磁界内を通過する時屈折せられて磁界通過後再び一点に収斂する事を見出した。其の後 Brüche⁽³⁾, Johansson 及び Scherzer⁽⁴⁾ に依り、電界型にも拡張され、此の様な電子レンズの出現に依り電子顕微鏡の基礎が成立したのである。

独逸では Krause⁽⁵⁾, Borries 及び Ruska⁽⁶⁾ の研究に依り Siemens, Halske 会社で 1938 年初めて商品化に成功した。そして 1940 年に加速電圧 220 kV, 最大拡大率 30,000 の超電子顕微鏡が製作されるに至った。一方 Mahl⁽⁷⁾ に依つては 1939 年に分解能 8 m μ , Ardenne⁽⁸⁾ は分解能 3 m μ , で明視野暗視野で立体像可能な顕微鏡を完成した、又米国では, Burton を初めとする, Kohl, Hillier 等の研究が 1936 年より行われ、1940 年に R. C. A 会社で Zworykin, Marton 及び Vance⁽⁹⁾ に依り Universal Type が市販されるに至り、G. E 会社でも 1942 年に、Desk Type が Bachmann 及び Simon Ramo⁽¹⁰⁾ に依り完成している。日本では 1939 年に電子顕微鏡委員会が設立され 1940 年に最初の撮影が成功し 1943 年には分解能 5 m μ の電子顕微鏡が完成した。戦後日立、東芝、島津、日本電子光学、電

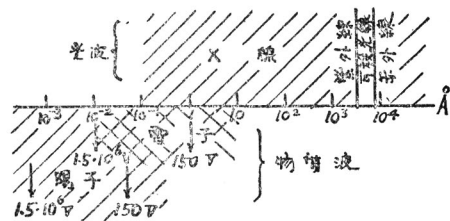
子科研及び明石製作所の商品が実用に供せられている。

II. 電子顕微鏡の構造⁽¹¹⁾

多くの光学系では分解能は次式で示される。

$$\delta = \frac{0.61}{n \sin \alpha} \lambda [\mu]$$

此処に $n \sin \alpha$ は開口数で物体が空气中に置かれた場合には 1 より大なる事はなく、1.4 なる油浸系で才 1 図に示す様に青色光の波長 550 m μ を使用すれば分解能は約 240 m μ となり、人間の眼が平均 0.3 mm の分解能を持っているとすれば約 1,500 倍の拡大率となる。此の値は光学顕微鏡の限界と見做される。



才 1 図 光波及び物質波の波長

電子の波長入は U を加速電圧とすると

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{U}} [\text{\AA}]$$

で示され 80 kV の加速電圧で分解能は 2.5 m μ , 倍率は数万倍となる。加速電圧を高くすれば分解能は増進するが装置に隘路が存在するので 30~50 kV が実用加速電圧である。陽子を使用すれば分解能は更に 1 Å 以下に達し得る。

電子レンズは電界型及び磁界型に区別され、電子が U_1, U_2 なる電位の媒質を通過する時、焦点距離 f は次式で示される。

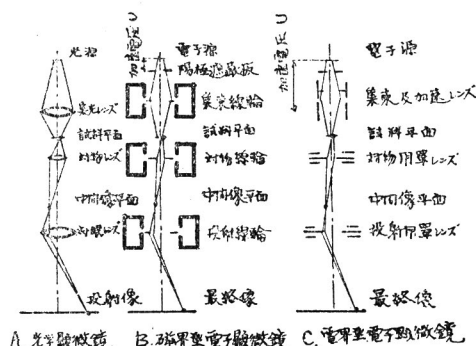
$$\frac{1}{f} = \frac{\sqrt{U_2} - \sqrt{U_1}}{\sqrt{U_1}} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

r_1, r_2 は曲率半径である。此の式は幾何光学系の屈折率が電位に置き換えられたものであるが、実際には電位は連続変化するものである。磁界型は電界型と同様な働きをなすが電子がH型軌道を描く為、其の径路はオ2図に示される。電子レンズの理論は省略するが操作に当つて各種の収差が表れるのは光学顕微鏡と同様であり設計には、多大の苦心が払われている。



オ2図 一様磁場内の
電子径路

電子群の流れである陰極線は物体に依つて散乱、吸収又は透過されるが透過型電子顕微鏡を光学顕微鏡と比較して図示すればオ3図のようになる。



A. 光学顕微鏡 B. 磁界型電子顕微鏡 C. 電界型電子顕微鏡

オ3図

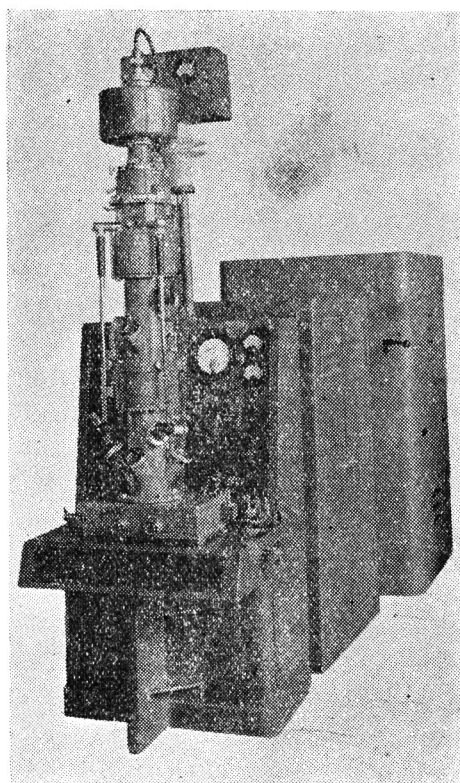
陰極線はタングステン等の高温で熱せられた繊維から出る熱電子に高電圧を加えて加速するが空気分子に依り散乱或は吸収され易いので高度の真空中に保つ必要がある。勿論陰極線は眼に見えないから螢光板上にこれを受けて映像を得ている。

早大顕微鏡は写真オ1に示す様に日立製品 H.U-6 型で加速電圧 30 kV、直接最低倍率 1,500、最高倍率 12,000 である。又間接倍率として最高 100,000 倍が可能である。

III 電子顕微鏡の応用

電子顕微鏡の観察の対象となる各種の試料の分類⁽¹²⁾をオ1表に示す。

試料支持膜としてはコロジオン膜⁽¹³⁾、フォルムパール膜⁽¹⁴⁾、シリカ膜⁽¹⁵⁾及びアルミナ膜等が使用される。この様な膜は光学的並びに電子光学的に無構造透明で且つ電子線の吸収散乱が少くて一様な厚さのものでなければ



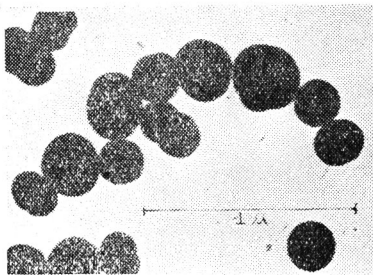
写真オ1

	分類	固定方法	試料名	備考
直 接 観 察 資 料	煙霧質	直接固定法	各種の煙、塵、金属の燃焼に依る煙状の酸化物	支持膜を使用しない場合が多いガラス、ゴム、アスベスト、紙等の繊維を支持台に張る事もある。
	固体微粒子 (乾燥状態)	振掛法 支持膜包埋法	カーボンブラック、製紙充填剤、顔料、金属の酸化物、螢光材料、無機有機微粒子、電池電極材料、	振掛法で支持膜に附着し難い時、金属の悪いとき等は次の懸濁法を用いる。
	固体微粒子 (液中に懸濁しているもの)	懸濁法	各種コロイド、高分子化合物、写真乳剤、研磨剤、無機有機微粒子	分散の程度により種々な分散媒を用いる。
料	固体微粒子 (グリース)状	油中懸濁法	グリース中の固体成分、印刷インキ中のカーボンブラック、無機有機微粒子、	分散し難い乾燥固体微粒子に適用して良い分散の得られ事が多い。

微生物	懸濁法	細菌, スピロヘータ, 原虫, ヴィールス, 赤血球, 白血球, 珪藻並に珪藻土,	試料により別の固定法を用いる事がある。
固体薄片薄膜	直接固定法	鉍物繊維, 蒸着, 薄膜	別の固定法を用う
非直接観察試料	金属表面	酸化被膜法 レプリカ法	金属表面, 廻折格子の条痕その他あらゆる物体表面 シャドーイング法併用
	固体表面	レプリカ法	歯牙, 骨, 染色体, 毛髪, 植物の葉その他の表面構造 " "

オ ー 表

ばならない。そして $0.05 \sim 0.1 \text{ mm}$ の小円孔のある金属支持台か 200 メッシュの金網の上に薄膜を附着して、更に此の上に試料を分散する。分散法はオ ー 表の様に試料に従って適当に応用する。写真オ 2 はカーボン

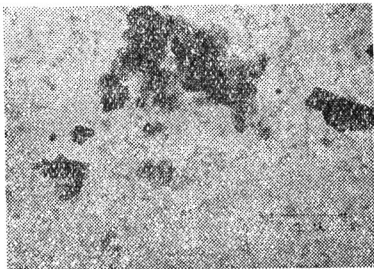


写 真 オ 2

カーボンブラック

(三井合成提供試料 早大撮影)

ラックを振掛法に依りコロジオン膜上に分散したものである。写真オ 3 は珪酸ゾル粒子であつて、水溶液懸濁法に依りコロジオン膜上に分散したものである。



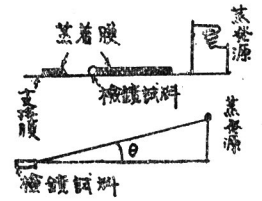
写 真 オ 3

珪酸ゾル

(旭電化提供試料 早大撮影)

透過型の電子顕微鏡

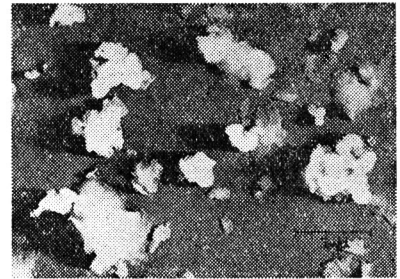
像は電子線の透過度の相異にのみ止まるが Williams 及び Wyckoff⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ は金属蒸気をオ 4 図の様に斜に真空蒸発して生じた影の長さから試料の高さを求め且つコントラスト



オ 4 図

メタリックシャドーイング法

を増加して微細部分を鮮明に映像する事を発見した。続いて一瞬の研究が蒸発金属の問題⁽¹⁸⁾, 及び粒状化の問題⁽¹⁹⁾に就いて行われ、所謂メタリック・シャドウイング法は目覚しき進歩をなした。写真オ 4 は酸性白土を水熱



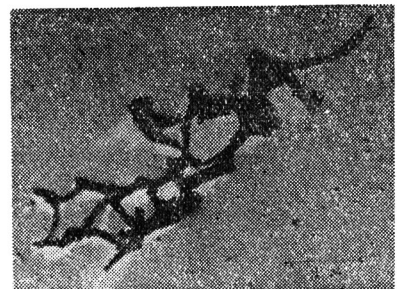
写 真 オ 4

合成酸性白土

Cr-Shadow $\tan^{-1} \frac{1}{4}$

(大坪先生提供試料 早大撮影)

合成したモンモリロナイトを主成分とする物でコロジオン膜上に懸濁法に依り分散し、クロムシャドウイングを施した写真である。写真オ 5 は五酸化バナジンの凍結乾燥物でスケルトンと称せられるものである。試料調整条件は上記と同じである。写真オ 6 は紅柄にノズルを使用して二方向からシャドーイングを施した物で形状を可成り評価する事が出来る。



写 真 オ 5

五酸化ウアナジン凍結乾燥物

Cr-Shadow $\tan^{-1} \frac{1}{4}$

(宇野先生提供試料 早大撮影)

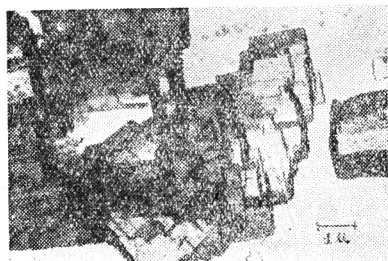


紅 銅

Cr-Shadow $\tan^{-1} \frac{1}{4}$

(上田先生提供早大撮影)

金属表面のレプリカ法は Mahl⁽²¹⁾ に依り創案された。此の方法は電気化学的又は化学的に金属表面を酸化し、次いで酸化被膜を母体より剝離して検鏡試料とする方法⁽²²⁾である。ニッケル⁽²³⁾、アルミニウム、銅及び鉄⁽²⁴⁾に対して報告が出ている。写真オ7はアルミニウム表面のエツチビットを酸化被膜法で試料を作製し撮影した物である。此の方法は一部の金属に対しては有利であるが

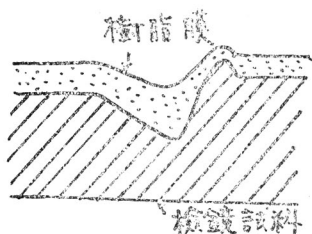


写 真 オ 7

アルミニウムエツチビット

(上田先生提供試料早大撮影)

普遍性はないので Mahl はギボンブラックの稀薄溶液を作り、物体表面に流し乾燥させ 100 m μ 以下の膜を



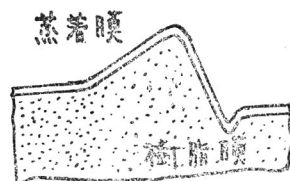
オ5図 一段レプリカ

方法もあつて高分子方面に應用されている。然しながら此の方法は試料面の凹凸に倣つてオ5図の様に膜表面に凹凸が出来、コントラストは試料面の傾斜に依存するので Heidenrich 及び Peck⁽²⁷⁾ はオ6図の様に二段レプリカを考案した。即ち樹脂膜で最初厚めの転写膜を作り (a), 更に其の面にシリカ又はアルミニウムを真空

中で 10~30m μ の厚さに蒸着し、適当な溶剤で樹脂膜を溶解し(b), レプリカを得るのである。此の方法は原試料面の転写の忠実度が酸化被膜法には及ばないが、応用方面が広いので盛に使用せられている。



(a) 検鏡試料

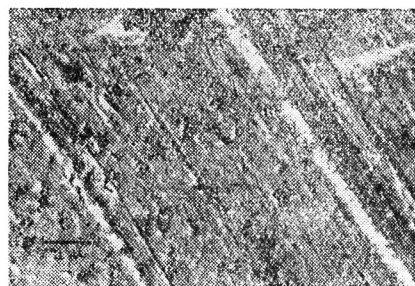


(b)

樹脂剤として

オ6図 二段レプリカ

はコロジオン、ポリスチレン、ポリビニールアルコール、ポリメチルメタクリル等が、オ2段膜としてはシリカ、アルミニウムを初のポリビニールフォーマル等が使用せられる。従つて一段及び二段の材料の組合せに依り種々のレプリカ法が出来るわけが研究報告⁽²⁸⁾は極めて多い。写真オ8はブチルメタクリレート-アルミニウム⁽²⁰⁾ 及びクロムシャドウイングに依る白金電極表面で

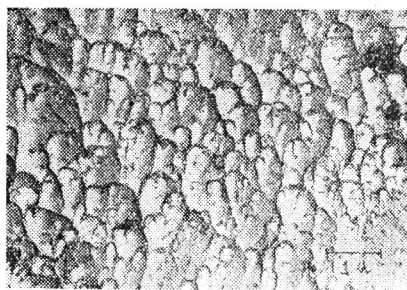


写 真 オ 8

白金電極表面

Cr-Shadow $\tan^{-1} \frac{2}{5}$

(早大撮影)



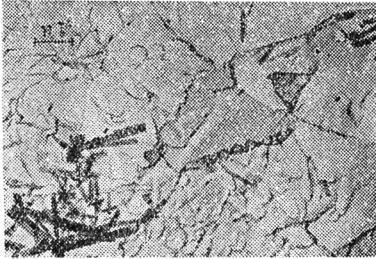
写 真 オ 9

白金電極電解面

Cr-Shadow $\tan^{-1} \frac{2}{5}$

(早大撮影)

ある。写真オ9は同じ電極を濃塩酸溶液で5ボルト A.C. 8Amp/dm² で電解した表面である。レプリカ法では物体表面の析出物が屢々附着して来る事があり、異物混合の分散が研究の対象となり得る。此の様な例として写真オ10は碍子表面に針状結晶の析出が認められる。



写真オ10

碍子腐蝕表面

Cr-Shadow tan⁻¹ s/2

(後藤先生提供試料 早大撮影)

電子顕微鏡の応用は上記の他結晶及び巨大分子の成長⁽³⁰⁾とか合成高分子の重合⁽³¹⁾、又電子線干涉縞模様の研究⁽³²⁾等が盛んに行われている。

IV 後 記

電子顕微鏡は電子光学、装置設計工作、電源回路、真空技術、写真技術及び応用方面と急速に進歩を遂げつつあり、僅に数十年間に一つの学問として発達して来た。最近高分解能三段レンズ式電子顕微鏡が完成し、更に超高压電子顕微鏡の実験も進行している。然しながら極微の世界への探究は多少とも見るべきものが現われ出したと言う時代で自然科学の凡ての分野に諸問題が未解決の儘残されている。筆者は極めて簡単に電子顕微鏡を説明したが今後の発展には益々期待されるものがある。

終りに種々の御便宜を計つて下さった上山隆三先生、及び電子顕微鏡室渡辺勝氏に感謝の意を表すると共に写真掲載の許可を頂いた宇野昇平、大坪義雄先生、その他の教授先輩、会社の各位に御礼を申し上げる。又電子顕微鏡室の大頭に、近藤万作両君に感謝する。

V 文 献

- (1) L. De Broglie: Ann. Physique, 3, 22 (1925)
- (2) H. Busch: Arch. Electrotechn., 18 (1927)
- (3) E. Brüche: Z. Phys., 73, 26 (1932)
- (4) H. Johansson u. O. Scherzer: Z. Phys., 80 183 (1933)
- (5) F. Krause: Naturwiss., 26, 8, 122 (1938)
- (6) B. V. Borries u. E. Ruska: Wiss. Veröff. Siemens-Werke 17 99 (1938)

- (7) H. Mahl: Z. Techn. Phys., 20, 11, 316 (1939)
- (8) M. V. Ardenne: Z. Phys. 115 339 (1940)
- (9) V. K. Zworykin, J. Hillier and A. W. Vance: J. Appl. Phys., 12 738 (1941)
- (10) C. H. Bachmann and Simon Ramo: J. Appl. Phys., 14 8, 69, 155 (1943)
- (11) 此の項は笹川久吾編纂「電子顕微鏡」(1951)を参照した。
- (12) 深見章: 電子顕微鏡講習会講義予稿 (1950)の一部変更した。
- (13) M. V. Ardenne: 超電子顕微鏡 p. 284.
- (14) V. J. Schaefer and D. Harker: J. App. Phys., 13 427 (1942)
- (15) C. H. Gerould: J. App. Phys., 18 333 (1947)
- (16) R. C. Williams and R. W. Wyckoff: J. App. Phys 15 712 (1944)
- (17) R. C. Williams and R. W. Wyckoff: J. App. Phys 17 23 (1946)
- (18) R. C. Williams and R. C. Bachus: J. App. Phys, 19 98 (1949)
- (19) R. S. Sennet and G. O. Scott: J. O. S. A., 40 203 (1950)
- (20) 大坪義雄, 加藤忠茂: 日化, 73 82 (1952)
- (21) H. Mahl: Z. Tech. Physik 21 17 (1940)
- (22) R. T. Phelps, E. A. Gulbrausen and J. W. Hickmann: Ind. Eng. Chem., 18 391 (1946)
- (23) 只野文哉, 土倉秀次: 科学 17 316 (1947)
- (24) 只野文哉, 土倉秀次: 科学 17 286 (1947)
- (25) J. Trotter: Nature, 164 227 (1949)
- (26) W. Kaye: J. app. Phys., 20 1209 (1949)
- (27) R. D. Heidenrich and V. G. Peck: J. app. Phys., 14 23 (1943)
- (28) 谷安正, 只野文哉, 深見章: 電子顕微鏡 1 78 (1950)
- (29) 赤堀宏, 土倉秀次: オ5回電子顕微鏡学会講演 (1951)
- (30) 例えば J. T. Mc Cartney and R. B. Anderson: J. App. Phys., 18 902 (1947)
- (31) 例えば J. H. L. Watson, A. E. Liger and C. Quillet: J. Phys. Coll. Chem., 54 969 (1950)
- (32) 例えば R. D. Heidenrich: J. App. Phys., 20 993 (1949)

(大学院醱酵化学専攻) (昭和 27 年 6 月 20 日受理)

“アメリカ醱酵工業の最近の進歩”

東 野 朴

1949 年以後 Sylvan B. Lee 氏 (現在 Commercial Solvent Co. の微生物研究所長) が、毎年 Ind. Eng. Chem. の 9 月号に “Fermentation” と題しアメリカを主にして過去 1 年間に発表された醱酵工業に関する文献及び特許の要約を紹介している⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。この文献集を基にしてアメリカ醱酵工業界の最近の状況を記述してみた。多少なりと読者諸氏の参考になれば幸である。

最初文献の紹介を主体にして筆を進めてみたが原報には数百の論文が抄録されており、比較的興味のあるもののみを抜書きしても枚挙に足えないので紙数の制限上勢い記述が綜説的になった。又抗生物質工業は今やアメリカ醱酵工業の一大部門となり豊富な資本力と大きな研究規模は他国の追従を許さず文献に発表される新しい抗生物質の数は年々急速に増加しているが、抗生物質工業については専門誌を初め多数の著書が出版されており今更、記述の要もないと思うので敢て割愛する次才である。

§ エチル・アルコール

アメリカに於ける最近のアルコール生産量

	1947	1948	1949	1950
全生産アルコール量 (ガロン)	149,400,000	171,800,000	187,500,000	203,000,000
醱酵によるもの (全生産量に対する%)	55	64	52	47

アメリカに於けるアルコールの全生産量は終戦後は急激に減少し 1945 年の 6 億ガロンから 1947 年には 1 億 5 千万ガロンに達したが 1947 年以降は漸次上昇を続けている。然し全生産量に対する醱酵アルコールの量は次才に減少しており長期間の傾向としては合成アルコール工場の発展の方が相対的に目ざましい様である。1950 年に於ける生産量の増加は主に 10, 11, 12, の 3 ヶ月間に起つたものであり、朝鮮動乱の非常時態により潜在アルコール製造能力が再活動を始めたからである。アメリカ政府筋は 1951 年のアルコール需要量は 3 億 5 千万ガロンになると観ており、これは 1945 年最高生産量の 1/2 強に相当する。

醱酵原料としてはオ二次大戦中はアルコール需要量の激増に伴う糖蜜の不足から澱粉質原料 (甘藷, 馬鈴, 小麦等) 亜硫酸パルプ廢液等がかなり使用されたが、終戦後は漸次糖蜜にその地位を譲りつつあつた。然し朝鮮動乱以後はアルコール需要量増加による糖蜜の不足と、輸出入量の増加、更に家畜飼料としての用途のため 1950 年には糖蜜 1 ガロン 3 cent から 18 cent に騰貴し再び澱粉質原料が一部登場して来ている。併し正常な傾向としては澱粉質原料の使用は減少している。

微生物の生産する Amylase の利用

上記の如く戦時中は薯類がアルコール原料に用いられたので糖化菌特に麹菌の研究が盛に行われ Underkofler 氏等⁽⁴⁾により麹製造の機械化が考案され澱粉質原料の糖化剤として麹菌の優秀性が確認された。

一方、液体培地に麹菌を深部培養する所謂液体麹に関する研究が Le Mense 氏等により行われ 1947 年彼等は 35 種の菌について研究した結果 Aspergilli 属が他の Rhizopus, Mucor, Penicillium, Monilia 等より優れ

更に Aspergilli 属より N. R. R. L. 337 なる Asp. Niger を深部培養に適する菌として選択し⁽⁵⁾、同年 Adams 氏等は同菌を用いて半工業的アルコール製造試験を行い

⁽⁶⁾、1948 年 Ruf 氏等は薯類酸糖化醱の連続醱酵に Asp. Oryzae の液体麹を添加することにより酸糖化醱の欠点を除き好結果を得たことを報告している⁽⁷⁾。更に 1949 年に Le Mense 氏等は N. R. R. L. 337 によるアルコール製造工業試験をして液体麹が麦芽に代用し得ることを認め⁽⁸⁾、更に同氏等は 1951 年 Grain Processing Corp. Ionwa に於て液体麹法の大規模な工業試験を行い次の結論を得た⁽⁹⁾。12,000 bushel/day の薯物を処理する工場では 1 日 1,000 ドル 以上節約となる。生成アルコールは麦芽法のそれに比して優るとも劣らぬ品質である。副産飼料も實際上麦芽法のそれと何ら変化がない。この他多くの人が液体麹法について研究し収量の増加、醱酵

時間の短縮等の利点を挙げている。然し乍ら現在アメリカに於ては液体麹法による飲料用アルコールの製造は法規により禁止されている⁽³⁾。

細菌アミラーゼも亦麦芽の代用として試験されており⁽⁴⁾利点として耐熱性大なること、容易に乾燥粉末或は濃厚溶液に出来る事等が挙げられているが今の所研究不十分で実用的ではない。

連続的アルコール醱酵

醱酵を連続的に操作することは時間及び労力の非常な節約となるので最近連続醱酵に就いて多大の関心が払われている。就中エチルアルコール醱酵は連続的操作の工業的応用に対して最も適切でありその結果大部分の研究が此の方面に行われている。色々の醱酵原料について研究されて来たがいずれも有望であり、多数の方法が考案され若干の特許が取られているが或は装置そのもの或は操作が実用的でないため現在の所、連続的操作を大規模な工業的アルコール生産に実用している所はなく半工業的試験に留まつている。

E. W. Ruf 氏等は酸糖化による連続醱酵を研究し糖化醱に小麦麴、麴麴、液体麹等を補助的に添加して Fermentation cycle 12 時間 Plant efficiency 87% の麦芽法に優る好結果を得⁽⁷⁾、又 Adam 氏は連続醱酵の Fermentation cycle は回分式醱酵 (batch fermentation) で得た菌の生育曲線から理論的に算出されると述べている⁽¹⁰⁾。

§ アセトンブタノール

アセトンブタノール醱酵工業は 1950 年下半期から著しく盛んになつている。1950 年の総生産量は次の如くであるが、

アセトン	481,600,000 ポンド
n-ブタノール	147,300,000 "

醱酵生産物と合成品との割合は不明である。

Vergnaud 氏は糖蜜とか菊芋汁の如き安価な原料を使用し、培養液の酸度が頂点に達した後に塩酸、硫酸、燐酸の如き無機酸を培養液中に加え、更に一層 pH を酸性に保てば、Solvent の収率を増大するという⁽¹¹⁾。

§ クエン酸

最近の研究に於ては、深部培養技術⁽¹²⁾の発展と無機微量物質⁽¹³⁾の影響について特別の注意が向けられている。1950 年に於けるリエン酸生産量は 3,500 万ポンドであつたが 1951 年には 5,000 万ポンド以上になると見做されていた。この原因は Miles Laboratory が深部培養法によるリエン酸製造工場を建設した為であり、この工場は年産 500 万ポンドの能力があり 1951 年 7 月迄に操業された筈である。然し尙、需要に対しては十分な

生産量とはいえない⁽¹⁴⁾。

§ 乳 酸

Finn⁽¹⁵⁾ 及び Kempe 氏⁽¹⁶⁾等は乳酸醱酵に於ける連続的 pH control の効果について研究した。Finn 氏は *Lactobacillus delbrücki* による葡萄糖を原料とした乳酸醱酵に於て pH を自動的に control して醱酵中一定に保ち、乳酸の生成速度を連続的に記録出来る様に装置を工夫し pH 3.5~6.0 の範囲について研究した。乳酸生成速度の最高は pH 5.7 のときであり乳酸量で表せば醱酵液 100 c.c. について 0.13 g/hr で最少とも 5~10% の間では糖濃度に無関係であつた。又 pH の如何によらず Yeast extract の如き補助的栄養源の添加は或る限度迄乳酸生成を促進するという。

又原料として亜硫酸パルプ廃液の利用法も色々と研究されている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。

§ 微生物によるビタミンの生産

微生物によるビタミンの生産及びビタミンに富む食飼料の製造は、アメリカ醱酵工業界に於て益々その重要性を増しつつある。

リボフラビン

リボフラビンの用途は食品及び飼料の強化である。食品としては主として小麦粉に混ぜて用いその使用量も年々増加している。使用生産菌は主として *Eremothecium ashbyii*⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ であるが、最近は *Ashbya gossypii* に興味を持たれ、それについて多数報告されている⁽²¹⁾⁽²²⁾⁽²³⁾。

Pfeifer 氏等は後者の深部培養試験を半工業的に行い殺菌法、培地の組成、通気、攪拌、温度等の影響を研究した。培養液は葡萄糖 2%、Corn steep liquor 1.8~2.1%、Animal stick liquor 1.0% 及び少量の消泡剤を含み、殺菌は pH 4.5 で 275°F に 5 分間保持する。種菌は上記組成の培地で培養し接種量は醱酵液に対して 0.5~1 vol. % を用いた。攪拌は機械的に行い培養液を十分に混合したが、これにより菌の生長が妨害されることはない。通気量は醱酵液に対し 1 分間 1/4 量が効果的で、最適温度は 28~30°C であり、96~120 時間で 500~848 mg/c.c. のリボフラビンを収得した。醱酵液はシラップ状に濃縮した後、drum drier で乾燥する。最終製品は 2.5% のリボフラビンを含み年間 9,000 kg のリボフラビンを生産するとなると、リボフラビン 1g、3.75 セントの生産費であるという。

ビタミン B₁₂ 及び動物性蛋白質因子

ビタミン B₁₂ 及び B₁₂ 様物質の生産はすでに醱酵工業的に大きく発展し、その研究も活潑である。これは主に B₁₂ が抗貧血性因子として人間の医薬用、栄養上必要である為であるが、亦動物用飼料の補助物質、特に家

禽類の生長及び孵化力増進に役立つからでもある。現在 B_{12} は動物性蛋白質因子 (APF) とは極めて関係の深いものと思われ、 B_{127} 、 B_{128} の如き変化した形で動物蛋白及び醱酵液中に含まれる。多くの微生物により生産されるが、特に放線菌は優れている。Hall 氏等によれば、微、酵母、actinomycetes、細菌等約 5,000 株の B_{12} 生産状態を調べた所、酵母及び菌は全く生産せず actinomycetes が最も多く B_{12} group を生成したという⁽²⁴⁾。

B_{12} の構造は今だ不明であるが、コバルトが B_{12} に対し先駆物質的に作用することが認められている⁽²⁵⁾。又 B_{127} 及び B_{128} についても色々論議されているが、 B_{127} は B_{12} を触媒的に水素添加して得られており⁽²⁷⁾、又 *Streptomyces aureofaciens* の培養液から分離した B_{127} は B_{12} とは異なる吸収スペクトラムをもつが、両者の生理的作用は同一であるという⁽²⁸⁾。更に Folker 氏等は B_{127} と B_{128} は同一物であつて hydroxocobalamin であり⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾、一方 B_{12} は Cyanocobalamin であるという⁽³⁰⁾。*Lactobacillus leichmanii* による B_{12} の微生物的定量法についても研究されている⁽³¹⁾。

B_{12} を動物に投与する場合にオーレオマイシンと併用した場合に一層効果的であることが判明し、その後の研究の結果ペニシリン、ストレプトマイシン、バシトラシン、テラマイシン等の抗生物質が同様の作用を有すという。このことは輸出量の減少等により生産過剰気味なアメリカ抗生物質工業界にとつて一つの福音となつている

§ デキストラン (Dextran)

デキストランとは *Leuconostoc mesenteroide* により蔗糖を醱酵して得られる多糖類であつて生成された儘の天然デキストランは、4~5 百万の分子量を持ち、グリコーゲンに類似した構造を持つと見做されている⁽³²⁾。米国の主要生産会社は Commercial Solvent Corp. であるが、Refined Syrups & Sugars, Inc., 等も生産に着手しており N.R.R.I. に於ては約 50 人が研究に従事している。

このデキストラン醱酵は現在でこそ米国醱酵工業界の一分野であるが、過去に於ては長い間砂糖精製工程中の癌であり濾過機目を詰らせたり、結晶化を妨げたりするだけであつた。所が 1944 年スエーデンの Gronwall 及び Ingelman の両氏が天然デキストランを一部分加水分解すると血漿の代用となると発表し⁽³³⁾、一躍、増血剤 (plasma extender) として世界的な関心の的となつた。

培養液は通常、蔗糖、無機塩類、有機窒素源、酵母抽出物 (或は生長促進因子源) から成り、醱酵により蔗糖

はデキストランと果糖になる。Jeans 氏等によればデキストランの type は培養条件により大きく左右され、その粘度にも非常に高低があり、培養当初の pH が高いと粘度も高く、接種菌が老けている時は粘度が低下するという⁽³⁴⁾。

増血用デキストランを工業的に生産する際に主として問題となる点は加水分解、精製、無菌的包装であるといわれ、製造工程を略記すれば次の如くである。

Leuconostoc mesenteroide により蔗糖を醱酵して得たデキストランはメタノール (或はエタノール、アセトン) で分別され塩酸で加水分解される。分解程度は分子量が 3~40 万になる迄行い、酸加水分解の外、アルカリ、酵素、超音波振動による方法もある。分解されたデキストランはメタノールで再分別して精製し、filter press で濾過した後、tunnel drier で乾燥し Isotonic salt solution で溶解して 6% の溶液となし、無菌的に瓶詰めして製品となる。

§ 食餌料としての微生物

微生物を食餌料に利用する事は全世界を通じて益々関心を集めつつある。蛋白源としてのみならず、油脂源としても微生物の有する意義は大きく、昨今は微生物の油脂合成に関し、多数の研究報告がある。又最近酵母のみならずクロレラ (緑藻) の如き藻類や、マツシエルームの如き微生物を大量生産することも研究されている。

酵 母

酵母は米国に於ては主としてパン酵母として生産されるが、近年動物用飼料の補助物質として、主に連続的に *Torulopsis utilis* 酵母を生産するに致つた。同酵母は pentose の同化力に優れるので木材加水分解物の Wood sugar やバルブ廃液を利用する方法が色々研究されたが、最も成功したものは、独特の通気方法による Waldhof⁽³⁵⁾ の process であり、オ二次大戦中ドイツに於て発展した。

米国に於てはウイコンシン及びミシガン州のバルブ工場が主体となつて、1939 年 pentose を利用して酵母の製造が研究されたが、本格的に研究されたのは 1943 年頃からであり、1944 年末期に大規模な試験工場が建設され、1948 年 Lake States Yeast Corp. によつて始めて工業的に生産され、Waldhof 式醱酵槽を使用して日産 4.5 t の飼料用乾燥酵母を連続的に製造した。同工場に於ける製造工程及び装置の詳細は文献 (36) に発表されている。

Torula 酵母は蛋白質約 45% 及び各種ビタミンに富み⁽³⁷⁾、ヒヨコや牝鶏に対して適当な蛋白及びビタミン源であるという。又 Harris 氏等は Waldhof 式タンク

で培養した6種の *Tolura* 酵母について、ネヅミに対する飼育試験を行い Casein と比較した結果、酵母飼料に methionine を添加した場合には Casein と比肩しうるが、未添加のときは Casein に劣ると述べている³⁸⁾。

油脂合成に関しては、Pan 氏等は *Rhodotorula gracilis* に対する培地組成の影響を研究し³⁹⁾、又 Nielsen 氏等によれば同酵母が木材加水分解物中の糖を利用し、順馴した後は Xylose も利用し得るといふ⁴⁰⁾。Bernhauer 氏も酵母による油脂合成に就いて多くの実験を行つてゐるが、現在の段階では工業的生産は経済的に困難で、非常時態以外には実用し得ないと結論している⁴¹⁾。

その他の微生物

Hesse 氏は酵母以外の微生物、*Oosporalactis*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Fusarium* 等による油脂合成を深部培養法を主にして研究したが、同氏も工業化は経済的に困難と観ている⁴²⁾。

藻類が食飼料として注目されていることは前述したが、Yin 氏は人間に対する炭水化物源としてクロレラを大量培養する可能性があると述べ、1 エーカーの土地で培養したとすると8日で約4屯の乾燥物が得られ、その半分が炭水化物であるが、Corn を栽培すれば1~1.5屯の収穫であり、而も90日も要するので結局クロレラは Corn より25~30倍程生産的であると計算している。又藻類を連続的にタンク培養すれば大豆を栽培して得る蛋白質の130倍も得られるとの計算もある。Vinson 氏は又藻類と酵母を共棲的に培養して、藻類が太陽エネルギーを炭水化物に転じ、その炭水化物を酵母が栄養に富む食品に転化する方法を提案している⁴³⁾。更に Meier 氏はクロレラの大量培養について詳細に考案し、イスラエルや日本の如き人口稠密にして耕地の極限に達した土地に於て将来用いられよう、と示唆している。

日本に於ても逸早く徳川研究所に於て、クロレラの培養が研究され、既にクロレラを混ぜたそば等が試作されているが、結局は人間の味覚を如何にして満足させるか、その加工法の確立が根本問題であり食品として一般に普及するには、余程の非常時態がない限りまだまだ遠い将来のことではなからうか。

文 献

- (1) S.B.Lee: Ind.Eng.Chem., 41, 1868 (1949)
- (2) S.B.Lee: Ibid. 42, 1672 (1950)
- (3) S.B.Lee: Ibid. 43, 1948 (1951)
- (4) L.A.Underkofler et al: Ibid. 38, 980 (1946)
- (5) Le Mense et al: J.Bact., 54, 149 (1947)
- (6) S.L.Adams: Ind.Eng.Chem., 39, 1615(1947)
- (7) E.W.Ruf: Ibid., 40, 1154 (1948)
- (8) Le Mense: Ibid., 41, 100 (1949)
- (9) Le Mense: Chem.Inds.Week., 63, 19 (1951)
- (10) S.L.Adams & R.E.Huugate: Ind.Eng.Chem., 24 1815 (1950)
- (11) Vergnaud: U.S.Patent, 2,541,561 (Feb., 13, 1951)
- (12) Perlman: Econ.Botany., 3, 360 (1949)
- (13) Tomlinson: J.Bact., 61 17 (1951)
- (14) : Chem.Inds.Week., 63, 19 (1951)
- (15) Finn: Ind.Eng.Chem., 42, 1857 (1950)
- (16) Kempe: Ibid., 42, 1852 (1950)
- (17) Fries: U.S.Patent., 2,474,046 (June, 21, 1949)
- (18) Ekelund: Ibid., 2525214 (Oct., 10, 1950)
- (19) Dulancy & Grutter: Mycologia., 42, 717 (1950)
- (20) Chin: J.Fermentation Technol., 25, 140 (1949)
- (21) : Brit.Patent, 640,452 (July, 19, 1950)
- (22) Pfeifer: Ind.Eng.Chem., 42, 1776 (1950)
- (23) Pridham & Raper: Mycologia., 42, 603(1950)
- (24) Hall: Bact.Proc., 1950, 21.
- (25) Hendlin & Ruger: Science, 111, 541 (1950)
- (26) Folker. K: Chem. Eng. News., 28, 1634, (1950)
- (27) : Proc.Soc.Exptl.Biol.Med., 75, 745 (1950)
- (28) Folker. K: J.Am.Chem.Soc., 73, 335 (1951)
- (29) Folker. K: Science., 112, 354 (1950)
- (30) Hendlin: J.Biol.Chem., 188, 603 (1951)
- (31) : Chem.Eng.News.Feb., 19, 650
- (32) Gronwall & Ingelman: Nature, 155, 3924.
- (33) Jeans: J.Biol.Chem., 176, 603 (1948)
- (34) Seaman. J.F: Paper Trade J., 123 (12), 38 (1946)
- (35) : Ind.Eng.Chem., 43, 1830 (1950)
- (36) A.J.Wiley: Ibid., 42, 1830 (1950)
- (37) Harris, Hajny, & Johnson: Ibid., 43, 1593 (1951)
- (38) Pan: Arch.Biochem., 23, 419 (1949)
- (39) Nielson & Nilsson: Ibid., 25, 316 (1950)
- (40) Bernhauer: Fette u. Seifen., 52, 203 (1950)
- (41) Hesse: Advances in Enzymology., 9, 653(1949)
- (42) Vinson: The Frontier., 12, 9, 24 (1949)

(大学院高分子化学専攻) (昭和 27 年 6 月 24 日受領)

最近の樹脂加工について

鈴木 弘 茂

最近の樹脂加工について

最近合成樹脂は各種の新分野に発展しておりその性たの優秀さが指摘されている。その内で織物、紙、皮革等の纖維状或は無定形物質に樹脂の処理を施し品質を向上する用途が急速に進展している。又合成樹脂は接着剤、バインダーとしても従来みられなかつた様な特色を示している。これらの用途に於て樹脂は何れも単量体或は初期縮合物の形で使用され、後に加熱或は常温に於て縮合硬化するのである。尿素、メラミン樹脂初期縮合物は水溶性であるという特色によりすぐれた適用性を持つている。これらの樹脂は熱処理により硬化して水に不溶性のものとなるのである。

最近の尿素及びメラミン樹脂による樹脂加工に関する総説が、Modern Plastics 誌に掲載されているので、次にその一部を紹介することにする。猶この他最近銻物砂用粘結剤として初期縮合物が極めて高い温度に於て使用され新しい用途が開拓されつつあるので、これに関し附記した。

I 紙の加工

製紙工業に於ける最近の最も著るしい発展は濕潤強力紙の製造であろう。米国に於ては 10 年前は微々たる状態であつたが 1949 年には 400,000,000 ボンドを越えている。この加工には色々の樹脂のタイプが用いられるが尿素或はメラミン樹脂によるものは直接抄紙工程中にスラッシュストック中に於て処理される特徴をもっている。

メラミン樹脂は酸性コロイドの形で、尿素樹脂はアニオン性、カチオン性の何れもが用いられる。濕潤強度の増加は結合の本質はまだよくわからないが主として纖維間の接着の増加によるものと思われる。

スラッシュストックから製紙する際パルプの濃度は約 1%位であり樹脂使用量はパルプの乾燥重量の 1~5% である。この様な稀薄溶液から樹脂の歩留をよくするのは困難な仕事である。これは主として樹脂の組成とイオンの性質、電解質の存在、及びパルプの性質によつてきまる。

メラミン樹脂を使用する際には重合度が或る臨界点に

達すると樹脂の歩留は急激に上昇する。濕潤強度も歩留の曲線と本質的に同一の形をとつている。尿素樹脂の場合も同様な傾向をとる。

普通使用される尿素樹脂は主としてアニオン性とカチオン性とに大別される。樹脂のイオンの性質は歩留に重要な役割を果す。カチオン性のものは沈澱剤を加える必要はない。これは纖維素は普通負電荷を帯びているのである。アニオン性尿素樹脂に対しては明礬の様な沈澱剤を必要とする。

次にパルプの性質であるがこれも歩留に影響を与える。アニオン性尿素樹脂の場合は未晒しパルプの方が良い結果を与える。カチオン性のメラミン及び尿素樹脂の場合は晒の程度の影響は少い。一般に精製を高度に行うことはパルプの表面積をますので歩留に対しては好ましいと考えられる。

結局上記樹脂使用量に対する歩留はメラミン酸性コロイド 65~95%, アニオン性尿素樹脂 30~60%, カチオン性尿素樹脂 45~75%, という所で濕潤強度は乾燥強度の 20~60% となる。

II 織物の加工

§ 人絹及び木綿の防皺、防縮：— ビスコース人絹織物の二大欠陥は着用の際形がくずれ易い点と洗濯による寸法の変化とである。木綿も多少とも同様欠陥をもっている。これらの中殊に人絹に対し防皺、防縮を果す目的で尿素及びメラミン樹脂の使用は広範囲に及んでおりその効用も増大している。

この耐皺の機構は未だ完全に解明されてはいない。樹脂が単に纖維の間に沈積しているのか或はセルローズ分子と網状結合を生じているのかは不明である。最近使用樹脂の一部は明確に網状結合を生じており残部は纖維の非結晶領域中の間に沈積しておりこの両者の作用により纖維の性質が改善されるとする混合説が出ている。樹脂加工された纖維が示す吸濕性の低下、水中に於ける膨潤及び吸水性の減少、銅安溶液に対する抵抗性、及び直接染料に対する免疫性等によつても樹脂の少くとも一部はセルローズ分子の OH 基を閉塞していることは明かである。防縮性は纖維の水に対する許容性が低下する程増進される。防縮は恐らく接着剤として作用する樹脂

との接合点に於ける繊維の結合によるものと思われる。

加工の工程は通常次の段階から成っている。1) 酸遊離化合物より成る促進剤により触媒化された10~40%樹脂溶液中に織物を浸漬する。2) 機械ロールを通して水をしばらく含水量を調節する。3) 280~350°F で数分間織物を加熱して熱処理を行う。4) 未反応樹脂、酸触媒等の除去の為洗滌、中和を行う。

樹脂使用量は通常織物の乾燥重量の5~10%である。防皺性は5~8%樹脂量で良好な結果が得られるが、十分な防縮を得る為には通常10% 或はそれ以上を使用する。

樹脂加工の有効性は当然使用樹脂の性質に大きく左右される。防皺性は樹脂の重合度が増大すると減少することが示されている。これは重合物の大きさが増すに従い樹脂分子が繊維の内面に浸入して OH 基を塞ぐのが困難になる為である。防皺の為には単量体樹脂が用いられる。これに反し重合体樹脂は繊維の表面に沈積し易い為、防縮に対しては有効である。

織物加工に際し考慮されねばならない多くの副作用がある。不明確な言葉であるが“手触り”の問題は織物にはつきものである。重合体樹脂は繊維上に不均一に分布する為原則として当量の単量体樹脂よりも硬い又粗い手触りを与える。又加工により引裂強度、摩耗抵抗等の種々の強度的性質の減少がみられる。この事実は屢推測される様な熱処理の際に於ける熱或は酸によるセルロース分子の認めえられる程度の崩壊によるものではなく寧ろ繊維の伸長性の減少及び脆性によるものである。

洗滌の際織物が漂白されると塩素は樹脂により保持せられ時間の経過と共に織物を黄色に褪色させる。これは重亜硫酸ソーダーの如き塩素消去剤の使用により避けられる。

最後に染色され樹脂加工された織物の色彩は多くの場合洗濯安定性を増し又染料の浸出の傾向を減少する。この染料固定作用は同様羊毛にも有効である。

§ 羊毛の防縮：羊毛を樹脂加工する目的は防皺性の向上の為ではなく、羊毛を過度の収縮、纏れ、或はフェルト化なしに洗濯し得る様にする為である。羊毛は防皺性に対しては優良な性質をもっている。防縮には現在塩素化及び樹脂加工の両工程が一般化している。後者の工程に於ては現在メチル化したメチロールメラミンが殆んど独占的に使用されている。尿素樹脂の使用は一般に十分に満足すべきものではないが、最近メチロール尿素のブチルエーテルが有効であると主張されている。応用工程は殆んど木綿及び人絹の場合と同様である。樹脂使用量は一般に羊毛原料の5~10%の範囲である。ごく最近

の工程ではメラミン樹脂酸性有機コロイドが推奨されている。若干の羊毛に対してはこれはメチル化したメラミン単量体よりも有効であると言われている。其他塩素化と樹脂加工を併用した工程も使用されている。

メラミン樹脂の使用による収縮の制御は繊維のスポットウエルディングの効果によるものである。即ち繊維は接合点に於て、その周囲の繊維と結合されそして繊維の網目を形成する。顕微鏡試験によると樹脂は主として羊毛繊維の表面の鱗片の辺に沿つて沈積していることが明らかになっている。又樹脂加工は羊毛繊維の先端及び根本の両方向に於ける摩擦的性質の相異を等しくし得るので収縮傾向を減少させることが出来るということが示唆されている。然し未処理及び樹脂加工された繊維の方向性摩擦係数の実際の測定は、係数の変化は加工による収縮の著しい減少を説明し得る程十分大きくなることが指摘されている。

§ 織物の永久機械効果：一 樹脂加工及び機械操作の組合せは又織物の仕上げに広く応用されている。重要な例としては木綿シャツに施される永久つや出し更紗がある。織物は樹脂及び澱粉液中に浸漬し、乾燥後艶出ロールにかかる。熱処理された後は光沢は以後の洗濯に耐えうるものとなる。他の例としては型押ロールを使用するエンボッシング仕上げがある。

§ 織物の永久撥水性：織物加工の際尿素又はメラミン樹脂を高度に疎水性の基をもち又樹脂或は繊維生地と反応する能力をもつた物質と一緒に使用すると織物は防皺、防縮性に加うるに永久的に撥水性のものとなる。若干の著しい疎水性の基としては、メチロールステアラマイド、オクタデシルオキシメチルピリジニウムクロライド、及び塩酸ステアラマイドメチルピリジニウム等がある。ステアリルアルコールの如き高級アルコールを使用してエーテル化したメラミン樹脂を使用する工程も用いられている。

III 皮革の加工

“樹脂なめし”或は“重合なめし”とは、“水溶液中の単量体が皮革中に浸入して皮革内に於て自発的或は触媒の助けを借りて重合する工程”と定義されている。最近では主としてメラミン樹脂単量体がなめし剤として満足に用いられている。メラミン樹脂は所謂合成タンニンと異り加工後に分子量の変化を生ずることを注意しておく。次の様な性質がなめし剤として要求される。即ち、水溶性、溶液は高濃度の塩を許容出来る。皮革中へ均一に又十分な速度で浸入出来る様な低分子量のもの、低温に於て容易に重合し又無害の触媒を持つたもの、寧ろ無色、

貯蔵安定性及び重合後不溶性であること等である。

メラミン樹脂単量体同様トリチメロールメラミンは貯蔵安定性を除けばこの要求によく一致する。尿素樹脂も又なめし剤として考えられているが工業的重要性は未だない。メラミン樹脂による加工は次の段階から成る。1) 調製— 塩漬された皮革を十分中和する。メラミン樹脂は低い pH では縮合硬化するので pH 4 以下で浸漬するのは好ましくない。2) 浸漬— 稀薄樹脂溶液中に数時間或はそれ以上浸漬する。同時に補助なめし剤としてナフタリンスルホン酸型の合成タンニンを入れる。樹脂使用量はストック重量の 4~8% である。3) 硬化— 液を pH 3~4 にして硬化する。4) 仕上及び中和。

クロムなめしされた皮革も又メチロールメラミンで加工される。十分向上した美しい肌、強度さ、及び鮮明な色彩が得られる。

加工の機構は未だ確立されていない。メチロール基と皮革の蛋白質との間の化学反応は可能である。併し反応が実際に起るのか或は単に充填剤として沈積しているのかは不明である。

IV 種々の用途

§ セロファン防湿：— セロファンが高度の含水物質例えば冷凍食料の如きものと直接接触して使用される際には防湿性が要求される。通常は相当量の蠟を含んだ硝酸纖維素タイプのラッカーで被覆される。しかしながら疎水性の被覆と親水性の再生纖維素との間の接着性は良好でない。この剝脱を防ぐ為には、セロファンと被覆との間に定着剤 Anchoring Agent を用いねばならない。この目的の為水溶性尿素— フォルムアルデヒド樹脂及び水溶液、或は多価アルコール中のメラミン樹脂酸性コロイドが使用される。

§ 澱粉の耐水性増進：— 澱粉は紙のクレイコーティングの接着剤及びバインダーとして用いられているが耐水性の欠除が大きな欠点となつている。尿素樹脂或はメラミン樹脂の添加は耐水性を非常に増進する。樹脂のメチロール基と澱粉の OH 基との間のエーテル結合が示唆されている。

§ 樹脂— パルプ混濁材料：— 従来積層或は模造板の様な紙を主成分とする可塑性材料が長い間使用されて来た。原則としてこの場合には樹脂は溶液又はエマルジョンの形で紙板に適用された後成形し熱処理される。最近主に系のイオンの性質に基いて樹脂が直接スラッシュスエック中に使用出来る新しい工程が発展しつつある。最初にパルプを少量のカチオン性メラミン樹脂酸性コロイドで処理すると後者は負に帯電したセルローズ繊維により吸着され、そしてセルローズは順次に正に帯電す

る。次にパルプを粒子が負に帯電した樹脂分散又はエマルジョン、例えばポリスチレン、ポリエチルアクリレート等を以て処理する。これ等がパルプに接触すると電気的に中和されそして自身繊維上に沈積する。パルプの乾燥重量に基いて 100% までの乳化樹脂がこの方法で保持される。次に成型、熱処理される。この方式は非常に将来性のあるものである。

V 鑄物砂用粘結剤

この方面への樹脂の応用は比較的最近の発展である。従来鑄物用有機粘結剤としては中子砂用に亜麻仁油の如き乾性油が用いられた。この代用としては亜硫酸パルプ廃液の利用も行われているが吸湿性の点等ですぐれたものとは言えない。樹脂粘結剤のすぐれた点をあげると、1) 乾燥時間が油を使用する場合の半分以下ですむ。更に高周波乾燥の利用は樹脂硬化の時間を数分間に短縮出来る。2) 使用後の砂型の崩壊性にすぐれている。4) 熔融金属と接触の際のガス発生が比較的少い。

欠点としては熱分解による樹脂の不臭、貯蔵安定性の欠除、乾燥温度範囲のせまい点等である。樹脂粘結剤は初期縮合物の液状のものが使用される。尿素樹脂は比較的他の樹脂に較べて低温で分解するので Al, Mg, 真鍮鑄物等の低熔融点の金属の使用に適していると言われる。この他種々のタイプの樹脂の利用が考えられるが現在の所米国ではフェノールタイプのもの及び尿素樹脂が主力を占めている。

結 語

以上簡単に最近の樹脂加工の発展の概要をのべたが、この中には我が国では未だ実用化されていないものもあるが、今後この方面の樹脂の利用は大いに期待されるものと思われる。

参 照 文 献

- 1) D. D. Patterson, E. B. Detwiller, & T. J. Suen
Modern Plastics 29, march, 151 (1952)
- 2) Campbell, Casting & Forming Process in
Manufacturing, p. 124 (1950)

石
油
精
製

東亞燃料工業株式會社

取締役社長 中原延平

本社 東京都千代田区大手町二丁目四番地
製油所 和歌山・清水
販売元 スタンダート・ヴァキューム石油會社

大阪有機化学の杉印



検定試薬 99.5% エチルアルコール

ツエーデル油, カナダバルサム

特級, 一級 有機試薬

分析に, 研究に, 試験に

純度の正しい大阪有機の試薬をお使い下さい

御用命は著名試薬問屋へ

鎮 目 達 雄

大阪有機化学工業株式会社・大阪市東成区大今里町 559. 東 1571

東京出張所・東京都江東区深川佐賀町 1ノ1・深川 0077・1884・2072



秩父セメント株式会社

早強ポルトランドセメント・普通ポルトランドセメント
チチブシリカセメント・波型及厚型スレート
軽量ホローブロック・石綿 高 圧 管
石 綿 煙 突・

取締役社長 諸 井 貫 一

本 社 東京都千代田区丸ノ内一―二―一 日本工業倶楽部ビル内
電 話 丸ノ内 (23) 代 表 一 三 六 一 一 (6)
工 場 埼 玉 県 秩 父 市 大 字 大 宮 七 九 四 一 六
電 話 秩 父 代 表 三 〇 一 一 (3)



Eat Well Be Well

銀リス印人造バター

金リス印人造バター

シヨートニング・オイル



アデカ 洗 濯 石 鹼

リス 洗 濯 石 鹼

アデカ 化 粧 石 鹼

アデカ 農 芸 石 鹼

アデカ 工 業 石 鹼

營
業
品
目

曹達製品 苛性ソーダ

珪酸ソーダ

塩素製品

液 体 塩 素

塩 酸

高 度 晒 紛

グ リ コ ー ル

B H C

P C P

有機塩素製品

工 業 硬 化 油

脂 肪 酸

油脂製品

食 用 硬 化 油

グ リ セ リ ン

人 造 バ タ ー

石 鹼

旭電化工業株式會社

東京都荒川区尾久町

電話 下谷 (83) 1147-9



主要製品

硫 硫
酸 酸
メ タ ノール
液 安
脂肪酸 アマイド

日本水素工業株式會社

取締役社長 莊 野 精 二 郎

取締役副社長 美 濃 部 洋 次

本 社

東京都千代田区有楽町一ノ一〇(三信ビル内)

電話 銀座(57)五七七五

工 場

福島縣小名浜町字高山三四



日東化學工業株式會社

資本金拾億圓

營業品目

〔硫安、過燐酸、各種化成肥料、各種試藥〕
〔化學工業藥品、農藥、油、脂〕

取締役社長 藤山愛一郎

本社 東京都千代田区神田富山町二番地
工場 八戸・横浜・東京・釧路
出張所 仙台・青森・北海道・名古屋
駐在所 門司・

"TONCELLO"

BRAND
TOKYO SEROFAN CO., LTD.



東京セロファン紙株式会社

銀座営業所・東京都中央区銀座 3 の 3 (巴川ビル)

電話 京橋 (56) 1943-3573-7583

工場・東京・浜松・喜多摩

昭和二十七年九月廿五日
發行所
東京市千代田区
早稲田五番地
大洋社印刷株式會社

發行所
東京市千代田区
早稲田五番地
大洋社印刷株式會社

無機藥

品（クロム鹽類・カリ鹽類・燐製品・其他）
料（熔成燐肥・四五%重過燐酸石灰）
藥（最新強力殺虫劑 ニツカリン・T）
藥（純正各種）



日本化學工業株式會社

取締役社長 大塚寛治

本社 東京都江東区亀戸町九丁目二〇〇番地

電話代表 城東(78)二一二一—九

営業出張所 大阪市東区北浜一丁目六番地（北浜野村ビル）

電話 北浜(23)五七五七

工場 東京、大阪、郡山、三春