

Waseda Applied Chemical Society Bulletin

Vol. 21 No. 2 March 1953 No. 59.

贈呈

土本 昭

# 早稲田応用化学会報

第 21 卷 第 2 册 昭和 28 年 3 月発行 第 59 号



小倉房藏先生を想う.....山本研一(1)

## 報 文

- [1] 結晶表面の濡れの変化について.....篠原功・中曾根莊三(2)
- [2] Allylchloride の  $\gamma$ -置換硫黄誘導体の反応性.....大 饗 茂(8)
- [3] 細菌アミラーゼに関する研究 (才 2 報)  
培養条件のアミラーゼ生成に及ぼす影響.....武富昇・塩沢清茂(11)

## 講義・総説

- [1] 石油の燐光及び螢光について.....後 藤 勝 三(14)
- [2] 試薬について.....多田長定・中村敏夫(18)
- [3] Partition Chromatography.....植 田 有 三(23)
- [4] 金属チタンの概略.....新 井 武 二(26)

## 学内記事・その他

## Content

- [1] I. Sinohara, S. Nakasone: On the Wettability change of Crystal Surface.....(2)
- [2] S. Ōae.: Reactivity of Sulfur-containing Group Substituted Allylchloride.....(8)
- [3] N, Taketomi, K. Shiozawa: Studies on the Bacterial Amylase (part 2)  
Effect of Culture Conditions on Amylase Production.....(11)
- [1] K. Goto,: On the Phosphoresence and Flouoresence of Petroleum.....(14)
- [2] C. Tada, T. Nakamura: On the Reagent Chemicals.....(18)
- [3] Ueda: Partition Chromatography.....(23)
- [4] Arai: Outline of Titanium.....(26)

早 稲 田 応 用 化 学 会 氏 寄 贈  
昭和 28 年 4 月 28 日

東京都・新宿区・早稲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.



主要製品

硫 硫  
酸 安  
メ タ ノール  
液 安  
脂 肪 酸 ア マ イ ド

# 日本水素工業株式会社

取締役社長 莊野精二郎

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 福島県小名浜町字高山三四

## 小倉房藏先生を憶う

山本研一



昭和27年7月17日、その日、私は校外のある会議に出席していたが、漸く盛夏に復した天候は曇天であつたが、午後の蒸し暑さは耐えられなかつた事を記憶する。後に思えば、丁度その頃、先生はあの日の暑さとその当時のお仕事の過労から倒れられたのではないかと思う。日頃の先生の立派な恰幅と声量豊かに話される御様子では、私達は先生の今後の大活躍を期待こそすれ、あの様に急逝せられるとは全く夢想だにしない所であつて、真に残念至極、言うべき言葉もない。

先生の家は代々埼玉県深谷町にあつて、油脂の製造及び加工を業とせられたが、明治以後は輸入石油の販売も兼ねられたと聞く。少年時代から学業の傍

ら家業を助けられたが、後に東京で石油精製業を営まれた伯父君の旧小倉石油店主、小倉常吉氏の御養子となられた。明治41年本大学商科を卒業せられ、ついで兵役の義務に服され陸軍主計中尉となられた。明治43年、雄志を抱いて英国に渡りロンドン大学に学び又ベルリンに赴いて経済学と工場経営学を研究せられ、帰国後は再び家業に従事し、業務の實際に精通する為に勤務者、店員と寝食を共にして刻苦精励された。大正11年、米国並にメキシコの石油事業を視察せられ、帰国後は次々と新しい技術や装置を率先、輸入されて、我が国の石油業界の発展の為に大いに尽力貢献せられた。その後、小倉石油会社の社長となり、戦時中、同社が日本石油会社と合併後は同社の副社長に又、後に社長となられ、その外、液体燃料協議会理事、石油精製業联合会々長等にも就任せられ、我が国、石油業界の先達として又指導者として斯界に貢献せられた功績の顕著なことは周知の通りである。終戦後は日本石油会社の社長であつた為めに、一時、追放の難に遭われたが、昭和25年秋、解除されて自由の身となられた。最近は多年の経験を基として、雄大な構想の下に、一大事業の実現を計画せられ、我々もその成功を石油業界と祖国再建の為に衷心より祈願したのであつたが、計画途中に於て卒然、急逝せられたことは真に痛恨極まりないことである。

先生は石油の家に生れ、石油と共に育ち、我が国石油業の進展と共に大成せられた。そして最後には我が国石油業の自主的再建を念じつつ逝かれたのであつた。先生の資性は豪放豁達、常に積極的で、我が早稲田精神の率先、実践者であつた。それは先生が学生時代から親しく大隈老侯の薫陶をうけ、又老侯に私淑せられたたまものと思う。先生の母校に対する熱烈な愛校心は最後まで、母校の事を憂えられ、その為めには、時に、かなり積極的な言動に出られたこともあつたが、後に考えれば、皆、先生の母校を思う愛校心の発露であつて、その純粹さには我々母校に職を捧ずるものにとつて、特に頭の下る思いを禁じ得なかつた。

先生の石油に対する情熱と母校に対する愛校心とは昭和16年、当時の時勢に鑑み、石油業の海外発展と石油技術者の育成を目指して我が学園へ創立以来、最も巨額な寄付をせられ、之により我が理工学部が石油工学科が創設せられた。爾来、同科よりは幾多の技術者を世に送つたが、敗戦、続いて戦後の我が国情の大変革に伴う種々の事情の為め、旧石油工学科は燃料化学科と改名し、其後、大学制度の改革に由る旧制学部の廃止と共に、新制理工学部に於ては新制大学の理念に従い同科は応用化学科と合併し、新制大学院の出発と共に旧燃料化学科は大学院工学研究科の燃料化学専修として、その本来の使命を担当して将来の発展を期して居る。

先生の石油業界再建の為めの御熱意と限り無き母校愛とは将来、愈々斯界並に我が学園の為に幾多の貢献と寄与とを期待したのであるが、このたび、卒然として御他界せられたことは我が大学にとつて、殊に私達、先生の驥尾に附するものにとつては、暗夜に光明を失つた如く、失望落胆たとへ様もない。然し乍ら私達は先生の御遺志を継いで石油工学発展の為に益々精進致すことが、取りも直さず、先生への御報恩であることに思いを致し、斯学興隆の為に、微力とは云え、渾身の努力を傾げん事を念願するものである。

それにつけても、今も尙、私達が遺憾至極に思う事は、既に大学当局の承認を得た小倉記念館（燃料化学研究室）の建設を目前に控えて、その竣功を先生の御目に懸ける事が出来なかつた事である。然し同館は現応用化学科の隣接地へ近く着工の予定であり、その竣功の際には、先生の石油工学発展に対する御祈願と我が学園への母校愛を永く記念し、此処に集るものはその存する限り、先生の御遺志を相継いで斯学興隆の為に勉勵することと確信する。

此処に我が偉大な先達を偲んで哀惜の情禁じ難く、先生の御生涯と御功績を進憶して一文を草した次才である。

(早稲田大学理工学部応用化学科) (昭和27年7月1日受理)

## 結晶表面の濡れの変化に就て (第四報)

篠原 功・中曾根 莊三

## 〔緒 言〕

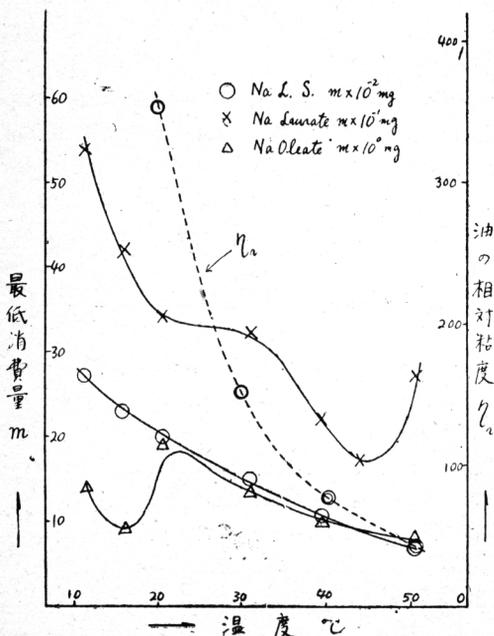
前報迄に吾々は飽和溶液と平衡に在る水溶性塩の濡れの観察法として高粘性の鉱油(精製モビール油)との接着を疎水化の目安とする振盪法を提案し更に塩類の疎水化には界面活性剤の最低消費量(Threshold Value以下 T.V.と省略)の存する事実を認めた。

T.V.は種々の因子に左右されその追究は塩の濡れの機構を窺う重要な手がかりとなつてゐる。前報迄に研究せる諸因子は結晶の分散度, 界面活性剤の添加法及び濃度, 液底体及び飽和溶液の量, 油の量等であつた。本報では振盪系の温度, 油に添加せる極性物質(高級アルコール及び脂肪酸), 油と塩の飽和溶液との界面張力等の諸元とT.V.との関係を検討した。

## (I) 実験試料

(i) 液底体, 塩化カリウム(市販特級品)を塩の代表試料とし100~150meshに篩分け, その10.00gを使

オ 1 図 最低消費量の温度変化



用する。

(ii) 飽和溶液 同上の試料をオ一報に記した調製法によりpH6.4の飽和溶液となす。

(iii) 精製油 前報に記した方法で日石30番モビール油を精製し諸恒数を測定したが比重, 相対粘度, 表面張力, 酸価等殆んど同一の値を得た。又 KCl の T.V. は 20°C にて 0.1% Na L.S. では  $20 \times 10^{-2}$  mg, 2% NaL では 2.7mg で前回の油と同一値であり之等の結果から前報の方法による精製油の同一性が確認された。

(iv) 界面活性剤 オ三報の試料と同一である。

## (II) 最低消費量の温度変化

前報の〔III〕及び〔IV〕にて, 塩の疎水化は結晶表面の疎水化層の状態及び油と結晶の界面エネルギーがある一定の範囲に達した時に起ると推定された。従つて系の温度を上昇させれば一般に界面エネルギーは低下するから T.V. は小となると予想したが実験結果は必ずしも之に従わず却つて界面活性剤の特性を現す結果となつた。実験せる温度範囲は 10°~50°C の間である。室温 (20° ± 1°C) 以外の実験は所定温度の恒温槽に試料入共栓試験管を約20分間浸漬後同温度に保持せる界面活性剤溶液をマイクロピペットにて1~2滴間隔に添加し, その都度試験管を外氣中に取り出し約10秒間振盪し数回反転せしめ直ちに恒温槽に戻し3分の間隔を置いて界面活性剤の添加を継続し, T.V. を求めたものである。室温及び夫以下の場合振盪は摩擦熱の為に幾分系の温度を上昇させる恐れがあるので濡れの変化点にて直ちに試験管内の温度を測定し実験温度とした。結果をオ1表及びオ1図に示す。

Na Lauryl Sulfate の T.V. は温度の上昇につれ次々に低下しその曲線は折点を示さない。又 T.V. の対数と温度の逆数も直線関係を示さず, 温度と T.V. は簡単な函数関係とはならない。其原因としては油の粘度変化の大なる事, 塩の溶解度の増大 (10°C と 50° の間の変化は約15%) 界面活性剤のミセル状態の変化等が考えられる。Na Laurate は図からも判るように特異な変化を示す。殊に 20°C より 40°C の間にみられる階段は恐らく油と飽

オ 1 表 最低消費量の温度変化

温 度	最 低 消 費 量								
	0.10% Na Lauryl Sulfate			2.00% Na Laurate			10.0% Na Oleate		
	滴 数	体 積 平均値	Na.L.S. 重 量	滴 数	体 積 平均値	Na.L. 重 量	滴 数	体 積 平均値	Na Ol 重 量
50.2 °C	3~4	cc 6.8 × 0.068	10 <sup>-2</sup> mg	13~14	0.135	27.0 × 10 <sup>-1</sup> mg	7~8	0.079	7.9mg
44.0				8~9	0.085	17.0 "			
39.5	5~6	0.109	10.9 "	10~12	0.110	22.0 "	9~10	0.100	10.0
31.0	7~8	0.149	14.9 "	15~17	0.160	32.0 "	12~14	0.138	13.8
20.5	10~11	0.198	19.8 "	16~18	0.170	34.0 "	18~20	0.201	20.1
15.8	11~12	0.228	22.8 "	20~22	0.210	42.0 "	8~9	0.090	9.0
11.5	13~14	0.267	26.8 "	26~28	0.270	54.0 "	12~14	0.138	13.8

和溶液，結晶と飽和溶液の界面に吸着されたSoap micelleの相転移に関連するものと考えられる。又 Na Laurateに於ては45°C，Na Oleateに於ては15°C附近に極小値を生ずるが，之は脂肪酸アルカリ塩の界面活性がその脂肪酸の融点附近で極大を示す事実によく適合する。因みにLauric Acid，Oleic Acidの融点は夫々 44°C 15°Cである。

一般にdetergentの界面活性は温度の上昇と共に増大する。しかし乍ら，一方(1)液底体たる塩の溶解度は上昇する。(2)油の密度，粘度は低下する。従つて(1)に着目すれば塩の活量又はイオン強度は増大する故共存する電解膠質の溶解度は低下する。しかるに電解膠質の塩析は殆んど発熱的であるから温度上昇は寧ろ界面活性剤の塩類水溶液中への溶解性を増大せしむべきである。故にこの相反性より界面活性を一義的に論ずることは出来ぬ。(2)は油，結晶，空気の作る泡沫を不安定化する。事実40°C以上の実験では濡れの変化点に於ける油と結晶の接着状態は振盪直後，夫以下の温度の場合と大差ないが測定後数十分にして相当量の遊離油の浮上が認められる。(1)，(2)の効果の綜合されたものとしてT. V. は一般に低下しているから，界面活性剤の界面活性は塩類飽和溶液中に於ても温度上昇と共に増大するものであると結論されよう。

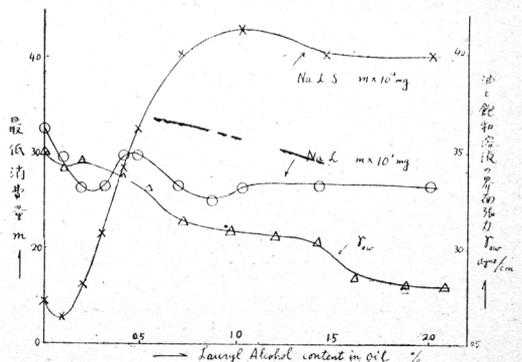
(III) 最低消費量に対する極性物質の効果

本研究の開始当初は市販のモビール油をそのまま使用したが，その色相の濃い事，その高粘性の故に，油，気泡による三相泡沫の形成を肉眼的に観察する場合結晶疎水化のindicatorとしては極めて好都合であつた。しかるにT. V. を測定するに至りその値は油の試料，精製度如何により著しく相違する事実を認めたのでオ三報に記せ

る厳密な精製法を施し，始めて最低消費量値の恒常性を確保する事を得た。市販モビール油はその酸価，屈折率，水との界面張力色相蛍光等から考えても極性基をもつ化合物を含む事は明らかであるから此等と金属塩を作る可能性ある多価金属塩の場合疎水化のindicatorと見做すことは出来ぬ。この章では塩化カリウムと反応の恐れなき高級アルコール，高級脂肪酸を精製油に添加し界面活性剤の T. V. が如何に変化するかを検討したものである。高級アルコールとしては Lauryl Alcohol 高級脂肪酸としてはLauric Acidを使用した。該試料はオ三報に記した界面活性剤の原料と同一のものである。各濃度の試料油は精製油及び極性物質を秤量混合し約 70°C にて時々振盪しながら 1hr 保ち溶解を完全ならしめた。実験温度は 30° ± 0.5°C。之以下では油の混濁が起り溶解不充分なる事を示す。尙界面活性剤溶液も同一恒温槽に浸漬しマイクロピペットにて 1~2 滴間隔に添加し観測を行つた。

a. Lauryl Alcohol添加の影響

オ 2 表及びオ 2 図から明らかなように Lauryl Alcohol オ 2 図

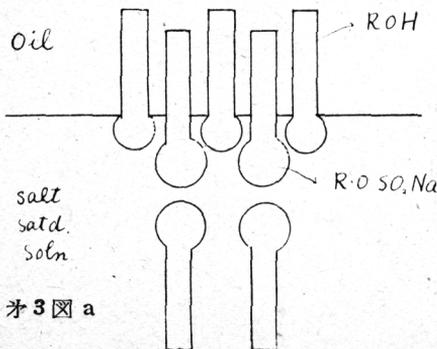


オ 2 表 Lauryl Alcoholを含む油の最低消費量

Lauryl Alcohol content in %	最低消費量					
	0.112% Na Lauryl Sulfate			2.006% Na Laurate		
	滴数	体積平均値	Na.L.S 重量	滴数	体積平均値	Na.L 重量
0	10~11	0.126	cc 14.2 × 10 <sup>-2</sup> mg	20~22	0.164	cc 32.8 × 10 <sup>-1</sup> mg
0.1	9~10	0.114	12.8 "	18~20	0.148	29.6 "
0.2	11~13	0.144	16.1 "	16~18	0.133	26.6 "
0.13	15~17	0.192	21.5 "	16~18	0.133	26.6 "
0.41	20~25	0.252	28.4 "	16~18	0.148	29.6 "
0.48	23~25	0.288	32.3 "	18~20	0.148	29.6 "
0.55				18~20	0.133	26.6 "
0.71	29~31	0.360	40.3 "	16~18	0.133	26.6 "
0.87				15~17	0.125	25.0 "
1.03	31~33	0.384	43.0 "	16~18	0.133	26.6 "
1.45	29~31	0.360	40.3 "	16~18	0.133	26.6 "
2.00	29~31	0.360	40.3 "	16~19	0.133	26.6 "

添加量1.0%迄T.V.はNa L.S, Na L.の場合共に著しい変化を示す。則ち前者に於ては、0.1%に於て極小値を示し以後急激に増大し始め1.0%附近にて極大を示し以下殆んど一定値を示す。後者に在つてはT.V.の変化は特異であり0.25%及び0.85%附近に極小値を0.45%附近にて極大値を示す。此等の現象を統一的に把握する為に次の三つの仮定を試みよう。

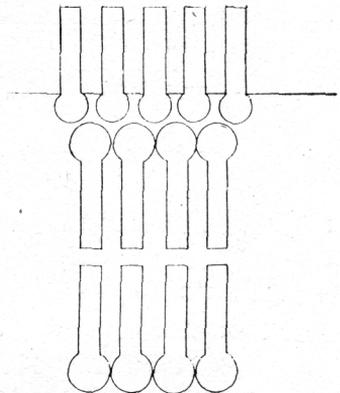
1. T.V. は液底体に吸着される部分と飽和溶液一油面に吸着される部分とから成立している。此れは既に前報にて提出されている。
2. 油に添加されたLauryl Alcoholは結晶表面に吸着されるよりは寧ろエネルギー的に容易な飽和溶液一油界面に吸着される。一方結晶一飽和溶液界面には界面活性剤が吸着される。
3. 従つて飽和溶液一油界面には油中のLauryl Alco



オ 3 図 a

hol 及び界面活性剤が共に吸着され両者の混合吸着膜乃至混合ミセルを作る。

以上の仮定から次の事が推論される。イ. 最初のT.V.の低下はLauryl Alcoholの飽和溶液油界面への吸着量が少いからdetergent micelleと共同配位して（オ 3 図 a 参照）混合膜を作る為Lauryl Alcoholなき場合に比して稍少い量のdetergentで界面エネルギーの低下が起る。

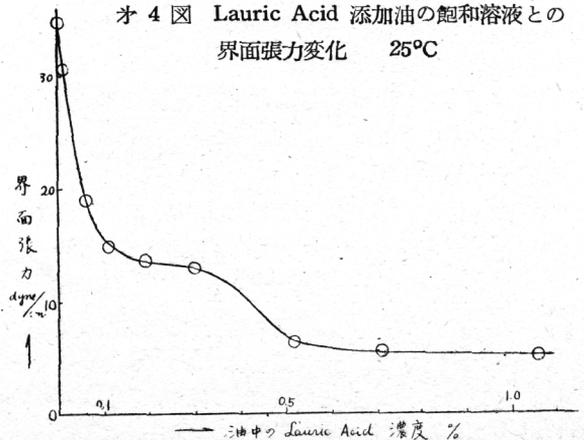


オ 3 図 b

ロ. Lauryl Alcohol濃度1%迄のT.V.の急激な上昇はその飽和溶液油界面への吸着の律則的増大、且又0.1%に於て既にNa L.S.の配位にはそのdipoleの向きを変えLauryl Alcoholと混合膜を作り得る部分は次オに少くなる事等に起因すると考えられる。（オ 3 図b参照）

ハ. Lauryl Alcoholを含む油と飽和溶液との界面張力曲線はオ 3 図の如く幾つかの階段を生じHarkins<sup>(1)</sup>らが指摘したように電解質溶液上の吸着膜の相転移現象を示すがT.V.は此れとの関連性を示さないから界面活性剤のLauryl Alcohol吸着膜に対する配位の仕方（イ, ロ, の推論）がT.V.値に決定的な効果を与えるものであろう。ニ. Na LaurateのT.V.の極小、極大値も恐

オ 4 図 Lauric Acid 添加油の飽和溶液との界面張力変化 25°C



才3表 Lauric Acid添加量と最低消費量

Lauric Acid Content %	界面活性剤ナキノ油ノ結晶ノ接着	飽和溶液ノ油ノ界面張力 dyne/cm	最低消費量							
			0.112% Na Lauryl Sulfate			2.006% Na Laurate				
			滴数	平均体積 cc	Na. L. S 重量 $10^{-2}$ mg	滴数	平均体積 cc	Na. L 重量 $10^{-1}$ mg		
0.00	-	35.0	10~11	0.126	14.2	8.8	20~22	0.164	32.8	11.8
0.012	±	30.6	6~7	0.078	8.8	8.8	7~8	0.059	11.8	11.8
0.058	+	18.8	6~7	0.078	8.8	8.8	5~6	0.043	8.6	8.6
0.11	++	14.9	4~5	0.054	5.0	5.0	1~2	0.012	2.4	2.4
0.19	++	13.7	2~3	0.030	2.8	2.8	1~2	0.012	2.4	2.4
0.30	++	12.8	1~2	0.018	2.0	2.0	1~2	0.012	2.4	2.4
0.52	+++	6.2	0	0	0	0	0	0	0	0
0.72	+++	5.6	0	0	0	0	0	0	0	0
0.06	+++	5.0	0	0	0	0	0	0	0	0

± 振盪直後はつくが直ちに分離  
 + その数は接着の強さを示す。+++では一昼夜放置するも油殆んど分離せず。

らく Soap molecule の配向の逆転する点と思われるが充分な説明は未だつかない。

b. Lauric Acid 添加の影響

脂肪酸の添加は T. V. に対し著しい効果を顕わす。才3表, 才四図から明らかなように極めて微量の添加も著しく T. V. に影響し界面活性剤を別に添加しなくても油中の Lauric Acid 含量 0.5% にて油と結晶の完全接着が起つている。之は Lauric Acid が塩類飽和溶液一油, 及び結晶一油の2つの界面エネルギーを十分に低下せしめる事を示唆し, 又アルカリ塩が脂肪酸により浮遊分離されている事実に関連性があるものと思われる。飽和溶液の pH は 6.4 であるから Lauric Acid が Soap となる可能性は全くないが 2つの界面エネルギーの減少に寄与している事は明らかである。文献(2)によれば fatty acid が結晶と molecular compound を作るかも知れぬとの推定がなされている。T. V. は Lauric Acid の添加により著しく低下しているのは遊離脂肪酸が detergent と混合ミセルを作り易い事(特に detergent が脂肪酸アルカリの場合に著しい)に起因するものであろう。又界面張力曲線も明らかに界面に於ける液体膨脹膜の存在を示す。混合膜が膨脹膜を形成し易い事は薄膜の研究でよく知られた事実である。界面活性剤を要せずに濡れの変化の起る脂肪酸添加濃度 0.5% は界面張力の著しい低下点(之より先は恐らく固体膜)と一致する。Lauryl Alcohol の場合は界面張力低下度も小さく且界面活性剤の添加なくしては濡れの変化は生起しない。かかる観点より考察すると脂肪酸は脂肪アルコールに比して結晶表面に分極され易いとの結論を得るのである。

(IV) 最低消費量の界面張力による考察

前章に於ても T. V. と界面張力の関係に就て一寸触れたが, 本章に於いて之を完全に補足しよう。

濡れの変化をエネルギー的に解釈しようとする場合, 結晶の界面張力及び界面活性剤の添加によるその変化を検討する事が望ましいが固体の界面張力の信頼し得る測定値なき現在, 又飽和溶液と平衡に在る溶解度高き塩類という如き厄介な系に於てはその測定は殆んど不可能に近い。しかし乍ら液体間の界面張力は容易に測定しうるし又塩類飽和溶液は構造上むしろ固体に近い状態と考えられているから, その油との界面張力は結晶一油間の夫と相似性を持つてあろう。又振盪法に於ける濡れの変化点は油, 結晶, 空気による三相泡沫の形成に在るので油の飽和溶液中への分散はその界面エネルギーの減少に帰せられよう。この点より吾々は飽和溶液一油間の界面張力を測定する意義を見出した。

単に飽和溶液一油の界面張力というも油に極性物質を添加し, 又飽和溶液に界面活性剤を添加すれば parameter が 2つになるので次の四つの case を生ずる。

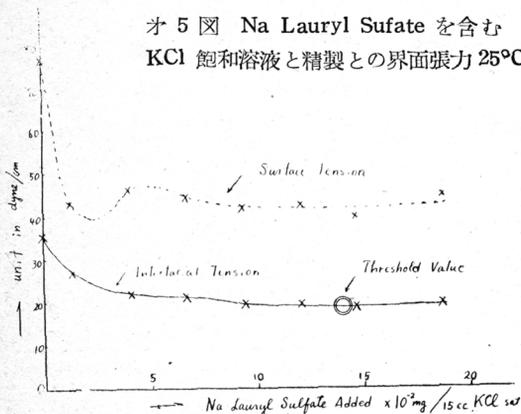
1. 精製油に対し飽和溶液中の界面活性剤濃度を变化せしむ。
2. 精製油中の極性物質の濃度を一定に保ち, 飽和溶液中の界面活性剤濃度を变化しむ。
3. 飽和溶液に対し精製油中の極性物質の濃度を变化せしむ。
4. 飽和溶液に対し一定量の界面活性剤を添加し精製

油中の極性物質の量を変化せしむ。

この内3は既に前章で報告した。4は比較的重要性少く又2から類推可能な case であるから測定しなかつた。この章では1の結果を報告する。

界面張力の測定は Du Nouy's Tensiometer (Cenco 製品) によつた。Ring の直径は 1.2126cm 白金線の直径は 0.0335cm, cell は直径 5cm 深さ 1.5cm Ring は始め飽和溶液と接触せしめ次いで油を添加し(その厚さは 5mm) 界面の形成5分後に Ring を飽和溶液より油側に引上げる方式による。一旦作成せる同一界面による反復測定は界面張力を次々に低下せしめ(恐らく detergent が塩析過程に在る為と考えられるが) 平衡値に達する迄放置すれば何れの場合も極めて小さい値となるので一つの測定は界面の形成後正確に5分と規定した。同一実験をくり返す場合新しく界面を作る限り実験結果の再現性は 0.5% 以内に保障された。実験温度は 24~26°C の室温で気温の急変, ガスの発生等は極力さけて実験を行つた。

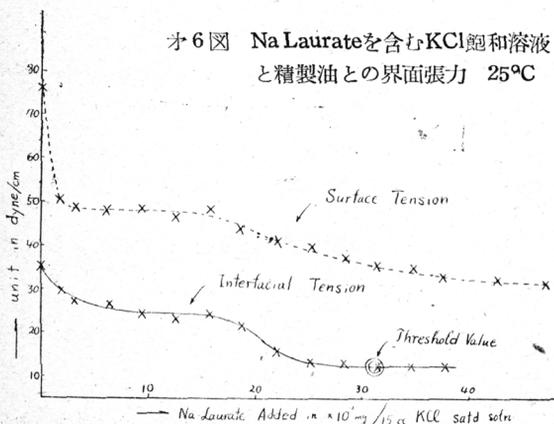
オ5図 Na Lauryl Sulfate を含む  
KCl 飽和溶液と精製との界面張力 25°C



(1) 飽和溶液中の界面活性剤濃度と油の界面張力との関係。

Na Lauryl Sulfate の場合オ5図, Na Laurate の場合をオ6図に示す。図中の破線は表面張力変化を示す。

オ6図 Na Laurate を含む KCl 飽和溶液  
と精製油との界面張力 25°C



Na L. S. の場合添加量は極めて僅か ( $10^{-6}$  mol/l の濃度となる程度) である故表面張力変化は極めて不規則である。

恐らく micelle cluster 生じ表面に均一に吸着されない為であろう。一方界面張力曲線は僅かに階段をもつが全体に滑かである。T. V.  $14 \times 10^{-2}$  mg に於ける界面張力値は 18.6 dyne/cm である。

Na L. の場合表面張力及び界面張力曲線共に典型的な膨脹膜曲線となつている。T. V. =  $30 \times 10^{-1}$  mg に於ける界面張力は 12.8 dyne/cm である。

何れの場合にも T. V. は界面張力が最低の範囲に達してよりいくらか先に在るがこの差は結晶と油の接着を完全ならしむべき結晶表面の吸着量となるのではあるまいか、此点の検討は後報に委ねる。油と結晶の接着状態は界面張力が最低レベルに達する頃から急激に安定化するの認められる。しかし尙 T. V. に達しない間は油の遊離が認められる。於是結晶の疎水化は改めて次の如く解釈してもよいであろう。1. 界面活性剤の連続的添加は次々に油の飽和溶液中への分散を容易にする。2. 飽和溶液油間の界面張力  $\gamma_{ow}$  が相当に低下せしめられ(実験値より明らか) 3. detergent を吸着して結晶が飽和溶液に対して有限の接触角をもつに至る、 $\theta$  は  $0 \sim 90^\circ$  の間に在るものと予想される。90° より大なれば結晶は油中に浸漬される部分が多くなり鉱化気泡の生成は不可能となる(オ二報オ2図参照) 4. 而して安定な鉱化気泡の生成される時次の条件が満たされるものと考えられる。

結晶, 油の全接着張力 + 結晶の重量 = 鉱化気泡全体に作用する浮力, もしこの関係が正しいものと仮定すれば之より接触角を計算する事も可能である。此の点尚検討中である。

Na L. S. は Na L. に比し遙かに少量で(後者の約20分の1) 且又  $\gamma_{ow}$  の値は逆に後者よりも遙かに大なるに拘りなく結晶を疎水化せしむるは接着張力は  $\gamma_{ow} \cos \theta$  にて表わされるので  $\cos \theta$  が大則ち  $\theta$  を小ならしむる作用大なるものと考えられる。従つて Na L. S. は Na L. よりも結晶表面に吸着され易く, 固体液体間の界面活性が高いと結論してもよいであろう。

### 〔總括〕

前報に続いて飽和溶液と平衡にある水溶性塩の疎水化に対する界面活性剤の最低消費量に影響する諸元に就き検討し次の結果を得た。

1. 系の温度上昇は塩類飽和溶液中に於ても一般に界面活性剤の界面活性を増大せしむ。則ち最低消費量は小となる。但し Na Laurate, Na Oleate の如き脂肪酸アルカリ塩はその脂肪酸の融点附近にて極小値を生ずる。

2. 油に Lauryl Alcohol を添加すれば Na Lauryl Sulfate

teの最低消費量は著しい変化を受ける。則ち最初低下し次で急激に増大し一定値に達して以後殆んど変化しない。NaLaurateは極大、極小値を示しはするが全体として最低消費量の変化は僅かである。之等の変化は界面に於ける混合吸着膜及び混合ミセルの生成及びその配向を仮定することによりよく説明される。

3. 精製油に対するLauric Acidの添加は微量にて最低消費量を著しく低下させ、0.5%の添加にて略0となる。之はLauric Acidが飽和溶液-油、結晶-油の2つの界面エネルギーの低下能大なる結果と考えられ、且アルカリ塩が脂肪酸により浮游分離されている事実に関連

するものであろう。

4. 飽和溶液-油の界面張力の界面活性剤添加の影響をみると最低消費量は界面張力が最低の範囲に達してより尙いくらか先に存在する。

#### 〔参考文献〕

(1) Harkins W.D. "The Surface of Solids and Liquids and the Film that form upon them," in Colloid Chemistry, Alexanders, vol.5 Reinhold Publishing Corp, (1944)

(2) E. Mayer; Chem. Ztg. Nr.17. 148 (1939)

---

(大阪大学産業学科学研究所) (昭和27年6月15日受理)

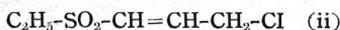
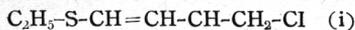
Allylchloride の  $\alpha$ -置換硫黄誘導体の反応性

大 饗 茂

## 緒 言

遊離対を有する異項原子がハロゲンの  $\alpha$  位に結合せる  $\alpha$ -halogeno-ether とか  $\alpha$ -helogeno-thioether が異常に反応性が大きいことは著者等によつて報告され<sup>(2)(3)</sup> 異項原子の遊離対が隣の炭素原子と結合を共有して更に二重結合になろうとする遊離対による効果に帰因する事を明らかにされ、更に chloromethyl-ethyl-sulfide の硫黄の遊離対を酸化して塞いだ Chloromethyl-ethyl-sulfone は遊離対による効果が無く従つて反応性が逆に減退する事を明らかにして来た<sup>(2)</sup>

所が上述の如き  $\alpha$ -置換体では 1- 効果の大きな影響が余りにも強くて動的効果を主として観察する事は出来ぬ不便がある。そこで著者はそのハロゲンと官能基の間に vinyl を入れた chloromethylvinyl-ethyl-sulfide (i) 及び chloromethylvinyl-ethyl-sulfone (ii) を作り

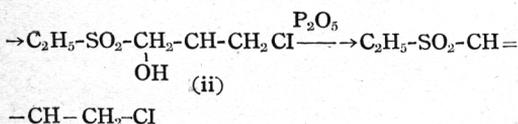
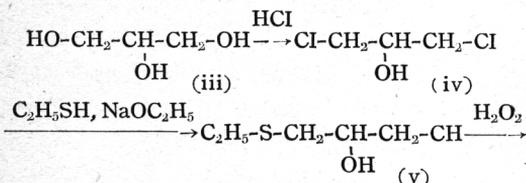


得たならば vinylogy で S と SO<sub>2</sub> と動的効果のみを主として測り得ると考えこれ等の合成を企てた。

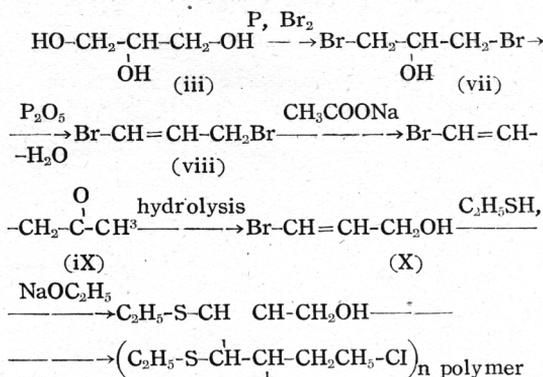
chloromethylvinyl-ethyl-sulfone (ii) は安定に合成し沃度カリとの反応速度を測定し得たが chloromethylvinyl-ethyl-sulfide (i) は直ちに重合し安定にとり出すことが出来なかつた。

合成法及反応速度の測定結果、

chloromethylvinyl-ethyl-sulfone (ii) は次の図に示す如く合成した。



chloromethylvinyl-ethyl-sulfide (i) もグリセリンを出発物質として次の図に示す方法で合成したが最後の (XI)  $\rightarrow$  (i) への反応は色々試みたが何れの場合も重合して累体と安定にとり出すこと



- (1) HOI
- (2) POI<sub>5</sub>
- (3) SOCl<sub>2</sub> in Pyridine

が出来なかつた。

Chloromethylvinyl-ethyl-sulfone の反応性は allylchloride の反応性と比較して Conant の方法<sup>(4)</sup> を用い沃度カリとの反応とアセトン溶液中で測定し次の結果を得た。

オ1表 Allylchloride と Chloromethyl-ethyl-sulfone との 25° に於けるアセトン溶液中の沃度カリとの反応速度 KI の濃度: 0.04N, ハロゲン化合物 0.2N

Allylchloride			Chloromethylvinyl-ethyl-sulfone		
Time (hr)	反応率 %	k (mol, l, hr <sup>-1</sup> )	Time (hr)	反応率 %	k (mol, l <sup>-1</sup> , hr <sup>-1</sup> )
0.25	24.6	2.46	1.00	12.32	0.288
0.5	32.9	1.80	2.10	22.90	0.278
0.75	44.7	1.81	3.90	36.63	0.394
1.0	52.8	1.73	6.30	54.35	0.288
1.5	59.0	1.39	7.50	61.00	0.294
av 1.84			av 0.288		

かくの如く Chloromethylvinyl-ethyl-sulfone の方が Allylchloride より SN<sub>2</sub> 反応で早い事が分つた。

## 考 察

(Xi) 及 (i) の重合し易い事はその構造を見ても想像出来る所であつたといピリジンの多量存在下に於いて thioxyIchloide を用いても極少量の酸と去ける事は不可能であり酸が重合をこの際助けている様である。その例として若し (Xi) に極少量の塩酸を滴下して数分間放置すると粘稠になり一夜放置すると殆んどタールの如き状態

になる。熱空气中の酸素によつても非常に重合し易いのは Peroxide 効果を受け易い硫黄が隣りの vinyl 基の共鳴系に入つて来ている事から推察し得る。

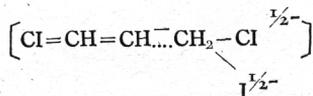
Chloromethylvinyl-ethyl-sulfone の反応性が KI との反応の如き  $SN_2$  反応で allylchloride に比して大きいのは既に指摘せる<sup>(6)</sup>如く $\gamma$ 位に置換せる sulfone 基の大きな電子求引効果による反応中心の炭素上の電子密度の減少によるものでそれにより  $I^-$  アニオンの接近を容易にする為であると思われる。これは同じ様な電子求引性クロールの置換したトランス、 $\gamma$ -chloroallylchloride (Xii) についてもあてはまり  $20^\circ$  に於ける KI との反応性は次の表 Cl-OH=OH-CHI-Cl (Xii)

の如くなる事が知られている。<sup>(6)</sup>

オ 2 表 Allylchloride に trans- $\gamma$ -chloroallylchloride との  $20^\circ$  に於ける アセトン 溶液中の沃度カリとの反応速度, KI の濃度, 0.04N, ハロゲン化合物, 0.2N

Allylchloride			trans-chloroallylchloride		
time 反応率	k		time 反応率	k	
(hr) %	(mol, l <sup>-1</sup> , hr <sup>-1</sup> )		(hr) %	(mol, l <sup>-1</sup> , hr <sup>-1</sup> )	
3.0	22.4	0.187	1.0	55.3	1.87
4.5	34.6	0.212	1.5	72.3	20.4
5.0	41.5	0.243	2.0	79.3	1.84
6.0	44.1	0.221	2.5	85.9	1.92
7.0	50.0	0.230	3.25	91.0	1.76
av. k=0.218			av. k=1.87		

溶の様 Trans の  $\gamma$ -chloroallylchloride は allylchloride に比し KI との  $SN_2$  反応でははるかに大きい反応性を示している。又前者は chloromethylvinyl-ethyl-sulfone よりも更に幾分大きい反応性を示している。即ち、 $20^\circ$  に於ける反応速度恒数から  $25^\circ$  に於ける速度恒数を外挿して推定すると約 2.47 程度の値と見る事が出来幾分早い事が分る。これは、trans- $\gamma$ -chloroallylchloride では Cl の効果によつて反応中心の電子密度を減少するのみならず  $SO_2$  基には考えられない次の様な Cl の共鳴効果が



加わり transition state のエネルギーを低下している故であらうと考えられる。

## 実験

### (A) chloromethyl-ethyl-sulfone の合成

#### 1) $\alpha, \gamma$ -dichloroglycerine (iv)

org, Syn 記載の方法<sup>(7)</sup>により少量の硫酸の存在下に  $100^\circ \sim 110^\circ$  にグリセリンを保ち乾燥せる塩酸ガスを通じて所期の目的物を得た。

#### 2) I-Ethylmercapto-2-hydroxy-3-chloropropane (V)

先ず ethylmercaptan 14.7g (1/4.4mol) を金属ナトリウム 5.6g (1/4.4mol) を溶かした 100c.c. の無水エタノールに冷却し乍ら加えて sodium-ethylmercaptide のエタノール溶液を作る。別に滴下ロート, 攪拌器, 還流冷却器をとりつけた 500c.c. のミロフラスコに  $\alpha, \gamma$ -dichloroglycerine 42g (1/3mol) を 100c.c. の無水エタノールに溶かした溶液を入れ温浴上に  $70 \sim 80^\circ$  に加温し乍ら先に調製した sodium mercaptide の溶液をよく攪拌せる上溶液中に徐々に 90 分間に滴下する。滴下終了後更に 30 分煮沸, 攪拌を続けて反応を終了せしめ冷後生成せる食塩を濾去し次いでアルコールを溜去して後蒸圧蒸溜すれば 14mm で  $105 \sim 115^\circ$  の溜分 40g を得。之は更に再蒸溜して 14mm で  $109 \sim 110^\circ$  の溜分 16.5g (46%) を得

分析値: 実測値 (マクロカリウス法) Cl 23.2%  
 $C_3H_7SOCl$  としての計算値 Cl 23.0%

#### 3) 1-Ethylsulfonyl-2-hydroxy-3-chloropropane (Vi) 1-Ethylmercapto-2-hydroxy-3-chloropropane (V)

10g (0.065mol) を氷醋酸 30cc に溶解し之に 30% の過酸化水素水 30cc (計算量の 1.5 倍) を冷却し乍ら徐々に滴下し滴下終了後 1 夜放置す。翌日過剰の過酸化水素とメタノール少量加えて分解し沃度カリ澱粉紙の着色しなくなるのを確かめて後醋酸を減圧下に蒸溜し去り後油浴上減圧蒸溜し 4mm で  $180 \sim 183^\circ$  で蒸溜する溜分 8.5g (71%) とる。之を更に再蒸溜し  $181 \sim 2^\circ/4mm$  の溜分 7g を得。之は放冷すると結晶し融点  $48 \sim 48.5^\circ$  なり。

分析値 実測値 (マクロカリウス法) Cl : 19.3%  
 $C_3H_7SO_2Cl$  としての計算値 Cl : 19.0%

#### 4) Chloromethylvinyl-ethyl-sulfone (ii) 1-Ethylsulfonyl-2-hydroxy-3-chloropropane (vi)

20g (約 0.11mol) を 150cc の枝附フラスコに入れ次いで五酸化磷 8.7g (0.061mol) を入れてよく混和し密栓して 1 夜放置し翌日減圧下に直火に熱し乍ら蒸溜し溜出した粘稠な油 6g を集め洗滌して後塩化カルシウム上に乾燥す。よく乾燥せる油は 7mm で蒸溜し  $158 \sim 162^\circ$  溜分 5.4g (30%) を得。之は更に再蒸溜し 6mm で  $153.5 \sim 155^\circ$  の溜分 4g を得。

分析値: 実測値 (マクロカリウス法による) Cl : 24.4%  
 $C_3H_9SO_2Cl$  としての計算値 Cl : 21.1%

#### (B) Chloromethylvinyl-ethyl-sulfide (i) の合成 1) $\alpha, \gamma$ -Didromoallylbromide (vii)

organic Synthesis 記載の方法<sup>(8)</sup>により好数量で所期のものと得た。

#### 2) $\gamma$ -Bromoallylbromide (xiii)<sup>(9)</sup>

Lespieau の古い報告<sup>(9)</sup>に従つて  $\alpha, \gamma$ -dibromoglycerine 90g (0.41mol) を 500cc の枝附フラスコに入れ五酸化

隣45g (0.31mol) を徐々に冷却し乍ら投入し1夜放置後減圧下に直火でフラスコを徐々に温め乍ら蒸溜す。猛烈な勢で発泡する故時々火を引き減圧コックを開いて調製する。刺戟臭、催涙性の粗油66.5gを得。これを重曹水で洗い塩化カルシウムで乾燥して後減圧蒸溜すれば7mmで46~47°の溜分27.5gを得(33%)。

### 3) $\gamma$ -Bromoallylacetate (iV) (9)

250ccのマイクロフラスコに $\gamma$ -bromoallylbromide50g (0.25mol) を醋酸60ccに溶かし之に新たに燒いて脱水せる無水醋酸カリ25g (0.25mol) を入れ攪拌し乍ら還流冷却器をつけ約1時間煮沸して後放冷す。冷後多量析出せる臭化ソーダを濾去し濾液を約5倍の水に稀釈し分離せる油を分ち水溶液は重曹で中和して後エーテルで抽出しエーテルは前の油と合して芒硝で乾燥し後エーテルを追い出して後蒸圧蒸溜すれば常圧で175~176°の芳香の油35gを得(78.27%)

### 4) $\gamma$ -Bromoallylalcohol (X) (9)

$\gamma$ -Bromoallyl-acetate (iX) 10gを苛性カリ5g (0.09mol) 及水を溶かしたメタル[50cc中に投じ攪拌し乍ら30分煮沸しエステル臭の消え去りたるを以て終末点とし冷後多量の水で稀釈し析出する油をとり水溶液は醋酸で中和して後エーテルで抽出し先の油と合して芒硝で乾溜して後蒸溜す。169~171°の溜分7gを得(93%)

### 5) $\gamma$ -Ethylmercapto-allyl-alcohol (Xi)

金属ナトリウム2.4g (0.1mol) と45ccの無水エタノールに溶解し之に ethylmercaptan 7.4cc (0.11mol) を加える次いで $\gamma$ -bromoallyl alcohol 14g (0.1mol) を加えて全体の溶液は容積250ccの圧力瓶に入れ密栓し100°に2時間加熱すると臭化ソーダを析出して反応する。冷後臭化ソーダを濾去しエタノールを溜去して後減圧蒸溜し6mmで84~85°の溜分4.5gを得。(3.7%)

分析値：実測値(マクロカリス法による) S : 26.7  
C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>SOとしての計算値 S : 26.9

### 6) Chloromethylvinyl-ethyl-sulfide (i) の試み

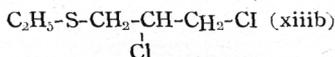
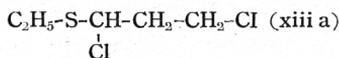
#### a) Thionylchloride のみによる試み

$\gamma$ -Ethylmercapto-allylalcohol 6.0g SOCl<sub>2</sub>7g (mol) を徐々に氷冷し乍ら滴下すると SO<sub>2</sub> と HCl とを發して次々に黒色化し次々に粘稠になる。次いで減圧下に SO<sub>2</sub> と HCl とを追い出して後油浴上減圧蒸溜するもすべて重合し固化して何もとり出し得ず。

#### b) Thionylchloride と Pyridine による試み

Ethylmercapto-allylalcohol 6g (0.05mol) を4.7g (0.06mol) のピリジンに溶かし之に氷冷し乍ら SOCl<sub>2</sub> を徐々に滴下すると白煙を挙げて反応して後次々に赤味がかつて来て結晶を析出す。之が次々に黒く重合し始めるので滴下後直ちに水を100cc入れて分解し手早く分解

を終えて重曹水で洗い後異黒褐色化した油と分離乾燥 (Ca Cl<sub>2</sub> 上) 後蒸溜して8mmで380°で溜出する油1.3gを得後の残りはすべて固化してその後同く溜出せず。この1.3gの油は次の(xiii)に示す如き二重結合に塩酸1mol附加したものの何れかであるらしく



分析値はよく一致する。

分析値：実測値(マクロ・カリス法) Cl : 40.8%

C<sub>2</sub>H<sub>10</sub> SCl<sub>2</sub>としての計算値 Cl : 40.5%

恐らく後者の方が尤もらしい、何故なら前者であるとすればこの化合物はClがSの隣の炭素に結合しているため異常に反応し易く不安定の管であるがそうでないからである。

## 總括

(1) Chloromethylvinyl-ethyl-sulfone (ii) を分成しその沃度カリとの反応(SN<sub>2</sub>)の反応速度を測定しそれが, allylchloride よりはるかに早く反応することが判つた。

(2) Chloromethylvinyl-ethyl-sulfone (i) の合成は目的化合物が不安定で重合し易いため安定にとり出すことが出来なかつた。

(3) Chloromethylvinyl-ethyl-sulfone, allylchloride 及  $\gamma$ -chloroallylchloride の反応性の相違の理由を考察した。

## 文献

- (1) 有機ハロゲン化合物の構造と反応性オ3報
- (2) (a) M. Murakami and S. Oae: Proc. Japan Academy 25, No. 11 12 (1949)
- (d) 村上・大饗・日化 72 595 (1951)
- (3) M. Murakami, S. Oae & S. Takeuchi: Bul. Chem. Soc., Japan 24, 1 (1951)
- (4) Conant, Kirner and Hussdy, J. Am. Chem. Soc., 46, 232, (1924) 47, 478, 477
- (5) 村上, 大饗: 化学の領域 6 337 (1950)
- (6) L. F. Hatch, L. B. Gordon and J. J. Puss, Am. Chem. Soc., 70, 1093 (1948)
- (7) Organic Synthesis Col. Vol., 1 286 (1941)
- (8) Organic Synthesis Col Volume 11, 308 (1948)
- (9) Lespieau, BI. (3) 6, 420; A. ch (7) 11, 245 (1891)

(早稲田大学理工学部応用化学科) (昭和27年11月2日受理)

# 細菌アミラーゼに関する研究

(才2報) 培養条件のアミラーゼ生成に及ぼす影響

武富昇・塩沢清茂

## 1. 緒言

前報に於てはアミラーゼ生産力の強い細菌を分離し、それに適する培養基の選択を行った。本報に於てはその培養基を使用して、工業的生産を目的として培養条件のアミラーゼ生産に及ぼす影響に就て実験を行った。

## 2. 実験の部

### (1) 培養に於ける最適温度及び最適pH

培養基は麩蒸煮液 90%，アミノ酸液 10%の混合液に澱粉 2%，エチルアルコール 2%を添加した培養基を使用した。

培養に於ける最適温度は 37°C であつた。

培養に於ける最適 pH の決定に於ては培養基の始発 pH を NH<sub>4</sub>OH 或は磷酸塩緩衝液 (1/ 中 4.0g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0.84g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O を含む) で調節した。72時間培養後、液の pH 及びデキストリン化時間を測定した。

オ 1 表

271 菌	始 発 pH	8.5	8.0	7.6	7.0	6.4	6.0	5.6
	最 終 pH	7.2	7.0	7.2	6.6	5.8	5.8	5.6
	デキストリン化時間 (分)	5.5	2.0	2.0	1.5	0.5	0.6	1.3
477 菌	始 発 pH	8.5	8.0	7.6	7.0	6.4	6.0	5.6
	最 終 pH	6.8	7.4	5.8	5.8	6.0	5.8	5.6
	デキストリン化時間 (分)	5.0	2.0	2.2	2.0	2.0	2.5	3.3

上の結果から培養の最適 pH は 271 菌では 6.0~6.4, 477 菌は 6.4~7.0 にある。

オ 2 表

培養基の液深 (cm)	単位容積に対する表面積 cm <sub>2</sub> /cc	デキストリン化時間 (分)				
		24時間	48時間	72時間	120時間	
6.4	0.157	上	20+半	20+	1.8	2.0
		中	20+	20+	10+	10+
		下	20+	20+	10+	10+
		混合	20+	20+	4.5	8.5
		上	4.0	4.0	3.1	2.0
4.6	0.217	中	8.5	8.6	9.0	10+
		下	10+	10+	10+	10+
		混合	5.5	5.5	4.5	10.0
3.7	0.270	3.0	2.8	2.2	3.5	
2.4	0.416	3.0	2.5	2.0	4.0	
1.8	0.555	2.7	1.5	1.0	1.2	

半 + は以上を示す

### (2) 培養基の液深と表面積の関係

Boidin, Effront 等<sup>(1)</sup>は細菌アミラーゼの培養は薄い層で培養する時アミラーゼ活性が大なる事を云つている。

アミラーゼは表面の薄い菌膜に於て生成され、分泌されて菌膜の下層の方へ拡散するものと考えられるので、静止培養の際は深い層で培養する事は培養基が損失になるばかりでなく、アミラーゼの稀釈な溶液を得る結果となる。そこで単位容積に対する最大のアミラーゼ活性を得る為に培養基の液深と表面積の関係を求めた。培養基の組成は麩蒸煮液 90%，アミノ酸液 10%の混合液に澱粉 2%を添加したものであり、その容積を一定として液深を夫々 6.4cm, 4.6cm, 3.7cm, 2.4cm, 1.8cm となる如く円筒形の培養瓶に入れ 271 菌を接種して培養を行った。

液深 6.4cm, 4.6cm の如きは培養基のアミラーゼ活性の値を表わすに、菌膜の真下から 1/2, 液の中層から 1/2, 液の下層から 1/2 を取り、それを混合したもののデキストリン化力を以てした。又培養基の上, 中, 下の部のデキストリン化力を夫々測定して、アミラーゼの分布状態を調べた。その結果はオ 2 表に示す如くである。

オ 2 表より明らかな如くアミラーゼは主として表面の菌膜に於て生成されるので、液の上層部アミラーゼの濃厚な液となつている。又液層の浅い程アミラーゼの濃厚な液を得るのであるが、培養の際の適当な液深の選択として液深 1.8cm ~ 3.7cm 程度が満足な結果を示している。

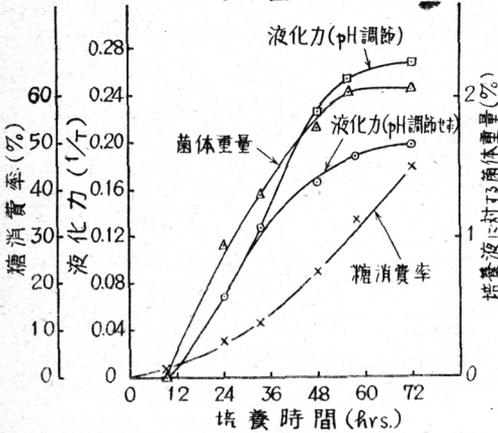
### (3) 菌膜の形成とアミラーゼ生成との関係

培養基に細菌を接種し、37°C に保つと約 24 時間後培養基の表面に薄い灰白色のや、皺のある膜を形成し、次に厚く白い明瞭な皺のよつた膜を形成して行く。5 日位経つと膜は部分的に破壊を始め、そして遂には完全に破壊し始める。

43°C の高い温度で培養を行う時には膜の破壊は一層速か  
で、自己消化の如く溶解するに至る。

菌膜の形成とアミラーゼ生成との関係はオ1図に示す  
如くである。但しこの際培養基の炭素源として葡萄糖  
2.5%を添加した。培養に際しては最適 pH に保つよう  
にアンモニア水で pH を調節し、一方 pH を調節しない  
ものとアミラーゼ生成の相異を比較した。

オ1図



オ1図より明らかな如く、培養基の pH を菌のアミラー  
ゼ生産に於ける最適 pH に保つ事が必要であり、pH を調  
節しない時は液の pH が酸性に傾きアミラーゼ生産が減少  
する。又菌膜の形成とアミラーゼ生成とは大体比例して  
いて、菌膜の生成が停止し破壊し始めるとアミラーゼ  
活性も減少する。3日後アミラーゼ活性は最高に達し、  
以後は漸次減少する。そこで菌膜に栄養物質を補給し、  
出来る丈新陳代謝物質を移動し、菌膜のアミラーゼ生産  
能力を延長させる試みを行った。

円筒形のガラス製容器の底部より 25mm の高さによく  
多くの穴をあけたガラス板を置き、培養液は底部から送入  
或は排除される如く工夫されている。先づ培養液を入れ、  
その液の表面はガラス板より多少上にあるようにし、菌を  
接種して 37°C で培養を行った。

72時間後培養液のデキストリン化時間は2.5分を示  
した。そこで容器の底部より培養液を排除した。菌膜は  
ガラス板に附着して乱されない。次で新しい培養液を送  
入し、同じ液深に保ち、そのまま 37°C で培養を続けた。  
デキストリン化時間を測定すると、72時間前培養基  
の 48時間のデキストリン化時間 3.5分に達した。かゝ  
る操作を 3回繰返したが、3回目の時は結果は著しく落  
ちた。以上の装置で連続的に培養する事は好ましくない  
が、菌膜に新しい栄養物質を補給する事はアミラーゼ生  
産能力を延長する事が出来る。

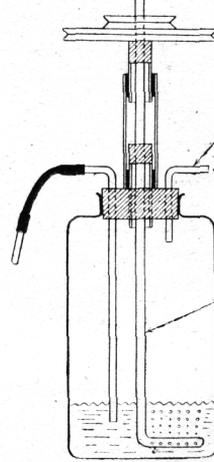
(4) 攪拌, 通気, 振盪による影響

オ2表より培養基中に於けるアミラーゼ活性は菌膜に

接する部分が最も強く、下にいく程弱くなっている。表  
面積を広くし、薄い層で培養する事は濃厚なアミラーゼ  
溶液を得るのであるが、工業的には不利であり、大量生  
産の方式へ発展する必要がある。以上の目的のため培養  
基を攪拌, 通気, 振盪により、これがアミラーゼ生産に  
如何なる影響を及ぼすかに就て実験を行った。

■ 麩蒸煮液 90%, アミノ酸液 10% の混合液に澱粉 2%  
を添加した培養基をオ2図の如き円筒形の罐に液深 30  
mm にして収める。

オ2図



攪拌の影響の実験の際は攪拌  
棒は 13 r. p. m. で液深の中位  
の位置を回転する。

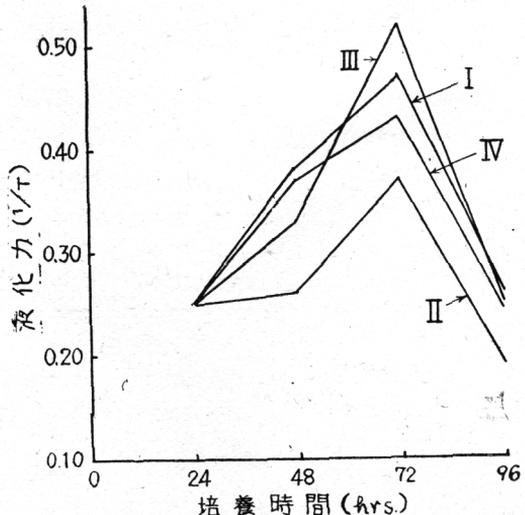
通気及び攪拌の影響の実験の  
A時は攪拌棒は容器の底を 6r. p.  
m. で回転し、管Aよりアスピレ  
ーターで空気を吸引し、攪拌棒  
の上部から無菌の空気が入り、  
B から泡立ち出る。攪拌棒の  
回転と共に培養基全体に通気す  
る如く通気、攪拌を同時に行つ  
た。

次に振盪の影響の実験に於て  
は培養液を丸底フラスコに収め

振盪機により水平に振盪した。

以上の操作を行うに先だち、始め培養基に菌を接種  
し、37°C で 24時間静止培養を行い、菌膜の形成した後  
操作を開始した。その結果はオ3図に示す如くである。  
図に於て液化力(1/T)はデキストリン化時間(分)の逆  
数である。

オ3図



- I 対照
- II 攪拌
- III 通気及び攪拌
- IV 振盪

攪拌、通気、振盪等の操作に於て菌膜は殆ど破壊されて、アミラーゼ生産は静止培養に於けるより少い。破壊された菌膜からのアミラーゼ生産は少い事を示している。併し乍ら適當の量の通気と攪拌を併用する事によりアミラーゼ生産は静止培養の時よりある時期に於て高い結果を示した。

### 3. 總 括

(1) アミラーゼ生産に於ける培養の最適温度は 37°C で、最適 pH は 6~7 の微酸性にある。培養に於て培養基を各菌の最適 pH に調節する事が必要である。

(2) アミラーゼは表面の菌膜に於て生成される量が多いので、培養基の液深を深くするとアミラーゼ生産量が少くなり、その深さは 20mm 程度が良い。

(3) 菌膜の形成とアミラーゼ生成との間には重要な関係があり、菌膜に新しい栄養物質を補給する事により菌膜の老化を防ぎ、アミラーゼ生産能力を延長する事が出来る。

(4) 攪拌、振盪、通気等により菌膜を破壊して培養する事はアミラーゼ生産を減少するが、適當の量の通気及び攪拌はアミラーゼ分泌量を増大する事が出来る。

(註) 実験には松尾昭二、川手昭平、和田マスマ諸君の助力を得た。その勞を謝す。

### 文 献

- (1) A. Boidin, J. Effront, U. S. Patent  
1227374 (May 22, 1917)

## 石油の燐光及び螢光について

後 藤 勝 三

## 1. 燐光及び螢光の定義

(A) 燐光 (Phosphorescence) とは或る物質に光を当てた後、この刺戟光をとり去つても発光する現象をいう。燐光を発する物質を燐光体といい亜鉛、アルカリ土金属の硫化物に少量の重金属等を含むものがこの例である。

(B) 螢光 (Fluorescence) とは或る物質が光の照射を受けその光のエネルギーを吸収してその物質が新に(照射光の反射或は透過によらずして)光を発し原光線を取り去ると同時にその発光が止まる種類の発光をいう。硫酸キノン水溶液、石油はこの種類に属する。

(C) 燐光及び螢光の一般性質<sup>2)</sup>。光を放出する現象には散射 (Rayleigh 及び Raman 散射の2種ある)、温度輻射及びルミネッセンスの3種がある。ルミネッセンスにもその原因によつて発熱光、電気発光、摩擦発光、音発光、化学発光、生物発光等種々ある。普通にいうのは刺戟光を吸収してそれを再び光として放出する現象所謂光発光である。光発光の中で吸収した刺戟光が一度光化学変化のエネルギー Photoluminescence として蓄えられ後に熱刺戟により活性化過程を経て徐々に再放出せられるを燐光という。大した活性化過程を伴わず、殆んど可逆的に吸収光が再放出されるのを螢光という。燐光は概して残光時間長く数箇月に及ぶものがある。螢光は一般に残光短く  $10^{-8}$  秒から長くても数秒程度である。燐光と螢光の区別は残光時間からは厳密につけられないので、その温度特性に注意せねばならぬ。燐光の明るさは低温になると減じ大きい活性化エネルギーを伴う。螢光は低温にしても殆んど明るさが変わらないか或は却つて明るくなり、活性化エネルギーはある場合でも僅かである。ガス及び液相における光発光は衝突による脱活 (deactivation) がひどいので刺戟状態は永く止まらず、従つて燐光は認められない。ガスや液相で永い残光を示すのは多くは光分解生成物の再結晶による化学変化である。ただ極めて低温に冷して粘潤となつた液相や、液晶の如き中間相になると多少の残光が認められることがある。これに反して固相及び吸着層では比較的永い残光をもつた螢光及び極めて永い残光を持つ燐光が珍らしくない。光発光は光化学変化の中で最も単純な場合である。

長い共軛二重結合を持つ分子は複雑であつても螢光を

発し易い、ベンゼン、アニリン、アンストラセン、フタレイン色素 (フルオレザインその他)、ポリフィリン系色素 (クロロフィルその他)、シアニン系色素等である。アンストラセンなどは蒸気、各種溶媒中の溶液、結晶状態でも良く螢光を発し、その波長的位置は大差がない、それは長い共軛二重結合に属する  $\pi$  電子の特性によるものである。有機物において、 $>C:C<$ 、 $>C:N-$ 、 $>C:O-N:N-$ 、 $>C:S$ 、 $-N:O$ 等の二重結合を含むときは吸収が著しく長波に移る。二重結合には強い電子即ち  $\pi$  原子を含む。シクロヘキサンの吸収は  $200 m\mu$  以下の短紫外にあるがベンゼンは  $255 m\mu$  の近紫外に吸収が移る。脂肪族飽和炭化水素はすべて  $150 m\mu$  附近の短紫外を吸収するがアルデヒド、ケトン、カルボン酸等は吸収が  $240-300 m\mu$  に移る。吸収は二重結合の数の多い程、特に一重結合と二重結合と交互に並んだ形即ち共軛二重結合は著しく長波にづれる。長くなると吸収は著しく長波に延びて可視部に及び発光する。窒素原子は孤立  $\pi$  原子対をもつて、相当大きい深色作用を呈することあり、アゾ化の如し。

原子においては螢光と刺戟光とは波長が等しい、一般に線スペクトルをなす。分子になると振動や廻転構造が附随するため単色光で刺戟しても螢光は帯スペクトルとなつたり、また螢光と刺戟光とが波長範囲の異なることが多い。

螢光の強さは他分子の衝突により重大な影響を受け、大抵の場合は暗くなる。例えば酸素は水銀やアニリンの蒸気の螢光、アンストラセンやクロロフィル溶液の螢光など気、液両相の螢光に対し強い消光作用を呈する。鉄及び沃素イオンは液相の螢光を一般に強く抑制する。螢光物質自身の衝突によつてさへ影響を受ける。ガスの圧力の増加、溶液中の螢光物質の濃度を大にすると螢光は弱くなつたり、そのスペクトル的構造を変化することが多い。アニリン蒸気の螢光は無関係ガスの添加により却つて強くなる。

$$\text{螢光効率 } \eta = \frac{1}{I_0} = \frac{k_1}{k_1 + k_2(Q)} = \frac{1}{1 + \tau k_2(Q)}$$

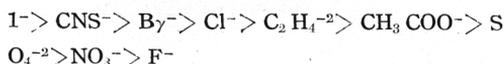
- 1 螢光の強さ、 $I_0$  刺戟光の強さ、  
 $k_1$  発輝の反応速度恒数  $k_2$  消光の反応速度恒数、

Q 消光物質,  $\tau = \frac{1}{k_1}$  消光物質の無いときの螢光分子の平均寿命

螢光分子が複雑になると衝突によつて分子内にエネルギーの再配分が起り、消光が起ると共に螢光の模様も変わる。溶液では溶媒分子が消光物質となるが螢光効率  $\eta$  と溶媒種類との関係の例は次に示す、これは 0.005 モル/立程度のアンストラセンの稀薄溶液につき  $366\text{m}\mu$  で刺戟したときの常温の螢光効率を示す。

液状ペラフィン (螢光効率 0.28) エテル・アルコール (0.22) テトラリン (0.19) ベンゼン (0.19) 四塩化炭素 (0.02) モノブロムベンゼン (0.01)

固体では 0.8—1 であるが溶液では大いに低下する。フルオレザインの溶液の螢光は陰イオンによつて強く影響される。



弗素イオン以外のハロゲンイオンは特に消光作用が大きい。螢光性物質は屢々光酸化を促進する。電気親和力の小さなイオンに対して光酸化作用が強い。励起された螢光物質が陰イオンより電子を奪うためと考えられている。励起された分子には電子が最初にいた位置が空いている。こゝえ他の陰イオンから電子を奪つて收容すると考えられる。励起分子の電子親和力は非励起分子の電子親和力に励起に要するエネルギーを加えたものに等しい。大抵の螢光物質は濃度を高めると螢光が弱くなる。これは物質自体の衝突による。

## 2. 動物の發光

生物の發光<sup>4</sup>は1887年フランス人デュボアが地中海産のカモメガヒなる生物の發光ガルスフェリンとルシフェレースなる物質の混合により起ることを証明した<sup>5</sup>。ルシフェリンガルスフェレースにより酸化されて酸化ルシフェリンとなる過程において發光する。この酸化現象は水素分子を放つによる。人工合成は未だ出来ていない。

植物において發光バクテリア、發光茸があり何れも冷光である。動物には源氏螢があり、幼虫はミズボタルと称し蛹も發光する。その他海螢(甲殻類に属す)、夜光虫あり。又鞭毛虫、放散虫のような原生動物に原因するものあり。深海魚の螢烏賊は紫青色に發光するがこの發光物質は不明である。

螢、海螢、螢烏賊、夜光虫は自力發光であり、団子烏賊、耳烏賊は發光バクテリアによる。深海性の魚には發光性のものが多い。發光動物の多くは海産にして淡水に産するは諏訪湖の發光蝦である、發光バクテリアにより夏季燐光を發する。陸産動物では螢の外にミミズ、ムカデ、ヤスデ等あり、馬來半島では發光カタツムリがあ

る。

脊椎動物で發光するものは魚類であつて、無脊椎動物である軟体動物には、ヒカリウミウシ、ウミシヤボテン等あり。

生物の發光は体内で起る或る特定の代謝の結果生ずる現象である。

## 3. 燐光体及び螢光体

上記の固体は紫外線、赤外線、X線、電子線、 $\alpha$ 線等の多くの不可視線を直接可視化する徴がある、而も發光の継続時間を変えることが出来る、例えば瞬間的に發光するもの、目に残像程度のもの、数秒から数時間に及ぶもの、刺戟エネルギーを吸収凍結して望みの時間に再放出するものがある。

組成は純粹のもの又は微量の不純物所謂附活剤を含むものとする、0.01%前後が普通である。Fe. Co. Ni は發光抑制剤として作用することが多い。

天然鉱物には發光性を持つものが多い、マンガン又は稀土類の混在に原因している。結晶性と非結晶質のものがある、非結晶質のものは發光が概して弱い。稀土類には  $\text{RCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ , R は稀土類を示すものである。BaPt(CN)<sub>4</sub>,  $8\text{H}_2\text{O}$  シヤン白金錯塩、精製するほど發光は強くなる。以下同じ、

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3$  又は  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  ウラニウム塩、

$\text{EU}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $8\text{H}_2\text{O}$  稀土塩、

$\text{CaWO}_4$ ,  $\text{MgWO}_4$  タングステン酸塩

$\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{MgMoO}_4$ ;  $\text{ZnMoO}_4$  モリブデン酸塩

芳香族炭化水素

附活剤を含有するものは次の如し、

オ1種 不純物を含むもの、還元型又は酸化型半導体に属す、 $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnS-CdS}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{SrS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,

オ2種  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Bi}$  等の  $\text{H}_2\text{S}$  で酸性から沈澱する重金属。 $\text{ZnS}$  に対する  $\text{Cu}$  及び  $\text{Ag}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{SrS}$  に対する  $\text{Br}$ ,  $\text{KCl}$  に対する  $\text{Tl}$  等である。オ1種と同種類の母体及びハロゲン、アルカリに効あり、珪酸塩、硼酸塩及び燐酸塩等には殆んど利かない。

オ3種  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$ , 稀土類, 鉄属等である。これらの酸化物, 硫化物, ハロゲン化物, 珪酸塩, 硼酸塩, 燐酸塩, タングステン酸塩は母体に対して有効である。Fe, Co, Ni は多くの場合發光に対して抑制剤として作用し殊に Zn 系に対しては 0.001% 存在しても甚だ悪い、Cr は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に対して有効にして  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CaS}$  等には殆んど作用なく、タングステン酸塩には抑制的に作用する。天然鉱物には發光性を持つものが多いがその多くは Mn が稀土類の混在による。

オ4種 有機性色素で半融した硼酸やゼラチン、各種の

高分子に溶かし込んだ場合並にアルミナやシリカのゲルに吸着された場合に発光する。多くは螢光であるが短い残光を伴う場合もあり螢光と残光と著しく色調の異なる場合がある。

固体燐螢光体には結晶性のものと非結晶性のもの（硝子状、高分子、ゲル状）とある。非晶質のものは概して発光が弱く殊に電子線、X線、α線などによる発光が弱い。

発光の色は ZnS-CdS 系では Zn と Cd の比を変えることにより青から赤外まで連続的に変化出来る。Cd, Sr. 硫化物, Se 化物系では有効なる附活剤が多いから任意の可視発光が得られる。

4. 石油の燐光について

石油の燐光は原油においてのみ認められる。溜分中には硫黄が存在するが他の無機系物質が存在するとは言い難い、特に精製せるものにおいて然りである。螢光は認められる。

A, 原油中の硫黄について、例として0.044乃至0.980%或いはそれ以上を含有する。

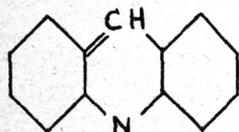
B, 原油中の元素について、Si, Fe, Al, Ca, Mg, Mn, V, Ni, Na, K, Li, P, Cl, Ti, Cd, Sr, Sn, Mo, U の存在が証明されている。油田の地質が影響する。

C, 原油中の無機化合物について、A 及び B に述べたところを総合すると、ZnS, SrS, CuS, CaS 等を原油が含有し燐光を発することが考えられる。

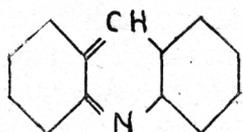
従つてアスファルトが燐光を有することはあり得る。鋪道に使用したときに燐光を発することはあり得る。又光沢に關係ありと考える。

5. 有機化合物系燐光について

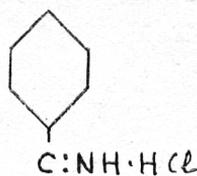
芳香族炭化水素の燐光は溶液とすれば螢光となることも考えられる。有機化合物特に芳香族炭化水素において共軛二重結合を有する複雑なる分子が種々の硝子状剛体溶液に溶解すると強い燐光体となり燐光は特にアクリジン系色素が強くオーラミンが次ぎキサントレン、トリフェニール、メタン系色素に認められる<sup>7</sup>。アクリジン系色素は黄色の塩基性染料である。医薬用リバノールはこの種類に属する。



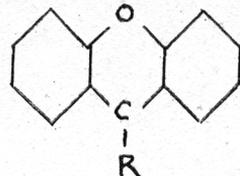
アクリジン



リバノール

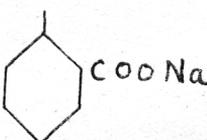
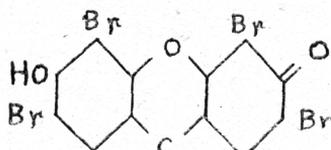


オーラミン

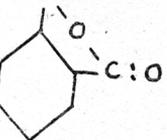
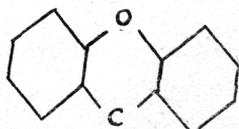


キサントレン族の環

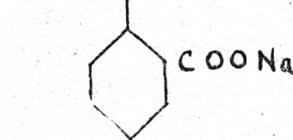
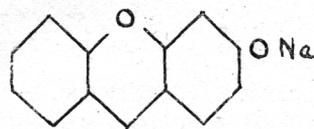
オーラミンはカーボニウム染料と称する。キサントレン族染料は次の環を有しエオシンは代表的紅色酸素染料であつて筆記用インキに用り、黄色の螢光を有



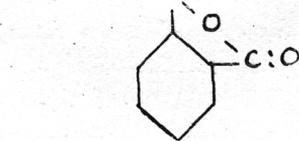
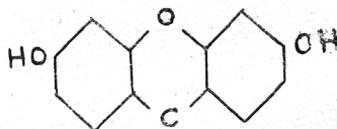
エオシン



フルオラス



ウラニン



フルオンザイ

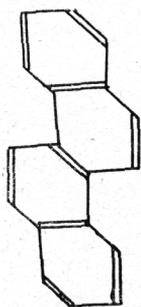
する<sup>8</sup>。Brが入つて螢光を弱めている。エオシンの原料であるフルオレザインは黄緑色の螢光を有す、絹や毛に螢光ある黄色は染着するが色が堅牢でないから使用されず染物に螢光を

与えるために混用されることがある。

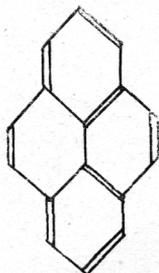
フルオラスは染色の強い螢光がある。ウラニンはアルカリ溶液において強烈なる緑色螢光を発するものにフルオレンがある。フルオレンの結晶は藍色螢石彩を放つが純粹なるものは無色の光輝ある小葉状の結晶である。

### 6. 石油の螢光について

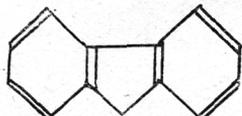
石油の螢光の原因はクリセン、ビレン及びフレオレンと考えられる<sup>9, 10</sup>。最底分子はフルオレンである、シクロペンタジエンの重合物が螢光を有するか否かは今資料がない。



クリセン (B, P, 448°C)



ビレン (B, P, 260°C/60mm)



フレオレン (B, P, 295°C)



シクロペンタジエン (B, P, 42.5°C)

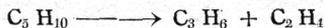
### 7. フルオレンの生成について

イ. 赤熱管中にデフェニール・メタンを通すと生ずる<sup>11</sup>。コールタール中に多量存在する。

ロ. コールタールピッチを分解蒸溜すると生ずる<sup>12</sup>。

ハ. アセチレンを活性炭上にて 640—650°C において通すと 1% 位生ずる<sup>13</sup>。

シクロペンタジエンの生成について、ブタン芳香族化反応において明かにオレフィンの中間的生成を経てブタジエン及びシクロペンタジエンの生成を認める<sup>14</sup>。ナフテン系炭化水素の開環は非常に苛酷なる分解条件において生ずる。Frey<sup>15</sup> によると次の反応は 574°C,



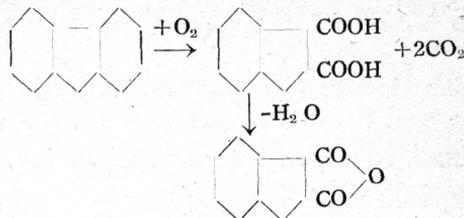
シクロペンタン プロペン エチレン

760mm Hg にて 10 分間に 35.5% が分解し、同時にシクロペンテン及びシクロペンタジエンを生ずると言う。

原油中にはパラフィン系、オレフィン系、ナフテン系、ポリナフテン系、アセチレン系、ジアセチレン系、シクロオレフィン系、テルペン系、ベンゾール系及びナフタリン系炭化水素等が存在する。苛酷なる蒸溜において分解、環化、又は重合の生ずることは衆知の事実である。

### 8. 螢光の除去について

石油溜分の精製には濃硫酸、発煙硫酸等を使用する。故にスルホン酸を生ずる。酸化すればフルオレンは側環を開き炭酸ガスを放出し、脱水すれば無水物を生ずる。潤滑油使用中スラッジの生成する原因の 1 つと考えられる。この他の反応の生ずることが又酸化条件の変化によ



り考えられる。是くて螢光を失なり。螢光の除去は困難である、フラン環のみになると重合し易い<sup>16</sup>。α又はβ-ニトロナフタリンを作用せしめるか無水マレイン酸と反応せしめる Diels-Alder 反応の方法も考えられる。

由来螢光のない白油の芳香族は零である。兎に角螢光の除去には努力と工夫を要する。

### 9. 結 論

以上燐光及び螢光について論じたが燐光は主として原油に認められ螢光は石油溜分に認められる。前者は無機化合物を主とするに対して後者は有機化合物に主として原因する。

### 引用文献

- 工業化学辞典 P. 141; 丸善 K. K. 昭和 16 年版。
- 物理化学, 共立出版株式会社発行 P. 1094; 牧島象二, 東京大学理工学研究所, 光化学及び P. 1145. 螢光と燐光. 昭和 24 年 10 月版。
- 押田勇雄, 小林理学研究所; 化学と工業, No. 5, Vol. 5., P. 19. 1952.
- 加藤光次郎, 科学知話, 昭和 19 年 8 月,
- 杉山登, 佐藤辰男, 井出耕一郎, 東京教育大学理化学部; 海螢のハシフェリン及びルシフェラーゼの研究; 日本化学会, 才 5 年会, 昭和 27 年 4 月, 講演番号 No. 1201—1202,
- 牧島象二, 東京大学理工学研究所, 化学と工業, 才 1 巻, 才 7 号, 1948,
- 山本大二郎, 岩城良次郎, 東京教育大学, 日本化学会, 才 4 年会, 講演番号 176, 昭和 26 年 4 月,
- Fluorescence and Phosphorescence, 1947; Peter Pringsheim, P. 423, Table 83; Inter Science Publishers, Inc., N. Y.
- Emulsion and Foam; Sophia Barkman and Gustav Egloff, P. 2. 1941; Reinhold Publishing Corporation.
- Text-Book of Organic Chemistry; Louis F. Fieser and Mary, 1952; P. 140.
- Graef. Ann. 1874, 174, 1941
- Zerfe and Eckert; Brennstoff-Chem., 1933, 14, 1; British. Chem. Afs. B. 1933, 210.
- Zelinsky, Compt. rend., 1923, 177, 882.

14. Frey and Hepp; Ind. Eng. Chem., 24, 282, 1932.  
 15. Erey; Ind. Eng. Chem., 26, 198, 1934.  
 16. 有機化学ハンドブック, P. 212—217. ゼン合成法, 有機合成化学協会編, 技報堂発行. 昭和26年4月発行。

日本化学会才5年会, 昭和27年4月, 講演番号1168, 山梨大学, 東大工田中誠之, 武内次夫両氏はシクロペンタジエン, デシクロペンタジエンの赤外線吸収スペクトルに依る分析と題して研究発表があつた。

(大阪有機工業株式会社) (昭和27年10月15日受理)

## 試薬について

多田長定・中村敏夫

### はしがき

化学関係の研究室, 現場の試験室等では, 試薬は文字通り必需品で, 試薬なしでは全く仕事にならぬことは言う迄もない。処でその割に, 試薬そのものについて認識の深い人は少い様に見受けられる。“試薬とは要するに試験用に使い化学薬品だろ”位の処で, これ以上の事を知ろうともせず又知らせる材料も無い。この事は化学研究者, 技術者の盲点の一つであろう。目立たないが化学関係の仕事の根本には必ず試薬が一役買っている訳であるから, 今後は更に関心を持つようにされたいものである。

### 試薬の定義

“試薬”に断然として定義を一義的に与える事は難かしいが, 次の様な定義が成書に見られる。

“試薬とは科学教育, 試験研究, 分析実験および特殊工業等に使用されるために必要な, 特定純度のある薬品類を一般に言う。”

(試薬協会, “試薬” Nol. 1 (1951) まえがき)

“試薬とは科学的試験(化学分析, 医療診断, 医療品及び食品の検査など), 研究, 教育, 特殊工業などに使うために必要な, 特定純度を有する薬品類を言う”

(長沢佳熊, 化学の領域 Vol. 6. No. 2)

“試薬は科学教育, 試験研究, 分析実験, 医療診断並に特殊工業等に用いられる, 純度の規定された薬品類であり, その品質が保証されていないとその価値はほとんどなくなるもの”(通商産業省化学製品検査所事業報告(23.9~27.4)(1952))

Rosin: Reagent Chemicals and standards には “high grade chemicals”, A. C. S.: Reagent Chemicals には “reagents to be used in precise analytical wo-

rk”等の文字が見受けられる。

一般に“試薬”と言ふ時には, 前記の目的等に使用される化学薬品類をばくぜんと指すことが多い。

### 試薬の純度

教科書などを見ると, 例えばベンゼンの m. p. 5.4°C, b. p. 80.1°C, sp. gr. 0.879; エチルエーテルでは b. p. 34.6°C, sp. gr. 0.714 と書いてあり, 我々も簡単にこの通りであると思ひ込みがちである。処で現実にベンゼンを蒸溜してみれば, 最初から終りまで 80.°C で溜出せず, エチルエーテルを全部 34.6°C で蒸溜出来る訳のものでもない。勿論使用する温度計の狂いもあり, 蒸溜時の気圧の高低もある訳だが, この差異の本質はやはり試料のベンゼン自体にあり, エチルエーテルそのものに存する訳である。“どうせ100%純粋なものは存在しないのだからそのためだよ”と片付けてしまい勝ちだが, この様な雑な考え方で居たのでは, 研究も試験も結果に信用のおけぬものになるおそれがある。勿論100%純粋な物質は思考の中のみあつて現実には恐らくないのであるから, 所謂純粋物質にも不純物の存在する事を前提として, その上で正当な使用法を考えるのが一番正しい態度だと言ふことになる。そこで試薬の純度規格が問題になつてくる。使用目的によつて品質を使いわけることが合理的であり, このためからも規格の定められている試薬にあつては予めその規格を検討しておくことがのぞましく, “良い品に越したことはないから”とその必要もないのに特級品を使用する等は無駄なことである。

石橋雅義: 定量分析実験法には, 化学薬品の純度について, 絶対的に純粋であるというものはないが, 不純物の量が極めて微量で, 普通の定性検出反応の限度(10<sup>-6</sup> gr.)以下にあつて検出し難い程度に於ては, この所要

物質は化学的純粋であるというのである”と記されているが、標準試薬は上記の意味での化学的純粋のものであると見做されるが、一般試薬に於ては、一般的に特級品といえどもこの意味の純度からは少し距離がある。需要面からの要求純度、製造の難易、薬品自体の安定度等を考慮して規格は定められるのであるが、何と言つても“試薬”も現在の自由主義経済の枠の中の“商品”である事には間違いがない。価格によつて規格も支配されることをまぬがれないのである。ちなみに米国の試薬価格から例を引くと、

アセトン	b. p. 55.5~55.8°C	540円/lb,
	A. C. S.:	198円/lb
メノタール	b. p. 64.5~65.0°C	540円/lb
	A. C. S.:	162円/lb
トルオール	b. p. 110.2~110.4°C	2,880円/lb
	A. C. S.:	212円/lb
氷酢酸	m. p. 16.6°C (99.9%)	720円/lb
	A. C. S.:	220円/lb
ギ酸	m. p. 6~8°C	1,620円/lb
	A. C. S.:	357円/lb
無水酢酸	99~100%]	524円/lb
	普通品 (93~95%?)	普通品 (93~95%?)
		216円/lb

A. C. S. は米国化学会分析試薬委員会で定められた分析用試薬の規格で、多少の相違はあるが JIS 試薬特級に相当するものと見て差支えない。物理恒数で定めてあるのは Eastman Kodak Co. の規格で、これは現在の分析化学の段階から言つて上記の化学的純粋のものであると思われる。我国の経済力から言えば少し贅沢すぎることもかも知れないが、Eastman Kodak Co. の規格が JIS 試薬特級に、A. C. S. の規格が JIS 試薬一級に相当する程度迄日本の試薬規格も向上しなければならないのである。

我々は、生産の合理化による品質の向上には努力を惜しまないものであるが、現在の市場価格ではこれもある程度迄に制約される。品質に対する需要者の正しい理解と強い要求によつて、これが規格中に織込まれ試薬規格を逐次向上させることこそ、試薬の純度の向上の正しい方向であると信ずる。

次に大切な事は試薬の純度の保持である。

試薬の純度が規格通りに保持されているか否かの問題である。戦後の混乱期に比べるとこの点は余程改善され、故意に粗悪品を販売する様な業者は次第に淘汰されてきている。誤つて不良品を入手した場合には嚴重にクレームをつけて良品と交換され、又その都度注意して粗悪品をボイコットする様にされたい。需要者の試薬に対する

関心が品質の保持向上に大きな役割を果すのである。

### 試薬の規格と種類

現在規格が制定され公布されているものには JIS 試薬規格と JES 試薬規格がある。

JES 試薬 10001~1531 戦後から工業標準化法施行までの規格で性質、純度規格のみ記されてある。(工業品規格統一調査会オ二部会オ 203 委員会)

JES 暫定 8001~8289 文字通り一時的のもので性質、純度規格のみである。(同上)

JIS 試薬 K 8011~9039 工業標準化法施行後制定されたもので性質、純度規格、試験方法が規定されている。JES で既に制定されている規格でも、新たに JIS が制定された場合には旧 JES 規格は廃止される。(日本工業標準調査会化学部会試薬専門委員会)

規格の制定されていない試薬では、各メーカーが夫々独自の立場で規格を作り、これに基づいて製品を出すのが普通である。

試薬には官封試薬(正式の名称)と私封試薬(俗称)の別がある。もとより責任ある良心的メーカーの製品は、レッテルの表示と内容の品質が相違することはないとみて信用してよいが、(一般市販品の中には未だレッテルに信用のおけぬものがあるから注意しなければならない)更にこれを製造者の任意依頼による格付検査を行い、国家保証をしたものが官封試薬である。詳しく言うとメーカーが自社製品に就いて、通商産業省工業品検査所(旧称化学製品検査所、試薬試験所)へ官封試験を依頼する。これに対して検査所ではメーカー、試験官立合の上サンプリングを行い、爾余の製品に仮封印をして、このサンプルについて規格の試験法(JIS K 8001~8006)に基いた試験を行つて合格すると、先に仮封印した製品に立合の上で官製の封緘紙を貼附して、その表示品質を国家が保証する訳である。従つて官封試薬は JES 又は JIS によつて規格の公布されている品目に限られる。ここで注意しなければならないことは、“法律は最低の道徳である”と言われる様に、試薬にあつても表示されて居る品質はその最低が保証されている訳である。例えば特級の場合、その特級規格に合格さえしていれば一応それで良いのであつて、必ずしもそれ以上の純度を保有して居なくても一向差支えないし、官封品でも規格に合格していることを保証する丈であつて、それ以下でないことは勿論だがそれ以上である事については何の保証も与えて居らぬことである。従つて同じ官封品でも規格ぎりぎりのもあれば、規格よりはるかに品質のよいものもあり得る訳で、これには矢張りメーカーなり問屋なりを信用するか、或いは自分で試験する以外にない。尤も実際問題としてまず問題になることは

ないだろうが、上記のことは一応心得て置く必要があり、私封試薬にあつても同断である。

JIS に規定している試薬には、標準試薬、特殊試薬、一般試薬、検定試薬の別がある。

標準試薬 (JIS K 8005) は日本工業規格試薬特級以上の純度を有し、更に乾燥したもの (乾燥条件も規定されている) について、99.95%以上 (乾燥温度 100°C 以下のものにおいては 99.90%以上) の含量を小数第 2 位まで明記したもので、炭酸ナトリウム、スルファミン酸、シユウ酸、ナトリウム、ヨウ素酸カリウム、銅、塩化ナトリウム、亜鉛、フタル酸水素カリウム、亜ヒ酸、重クロム酸カリウム、スルファニルアミドの 11 種がある。(勿論これらのものは一般試薬にも含まれている) 官封品のみ。

特殊試薬は特殊の分析用、検定用に使用されるもので、例えばメチルアルコール不含エチルアルコール、無ヒ素塩酸の如く、ある一項目についてのみ厳重な規格を設け他の項目については比較的ゆるやかなものである。官封品のみ。

検定試薬はこれ以外の試薬が任意企業であるのに比し、夫々の法規により一定の認許を必要とするもので、試薬エチルアルコール 99.5%; 95% 試薬塩化ナトリウム、火薬類試験用試薬 (精製滑石粉、青色リトマス試験紙、ヨードカリでん粉紙、標準色紙) がある。官封品のみ。

その他は所謂一般試薬で純度の高いものから順に特級、一級、二級 (特級又は二級を欠くものあり) の規格が訪けられている。これには前述の標に官封品と私封品とある。

### 試薬の試験方法

JIS 規格には試薬の純度規格と共にその試験方法も併記されている。この試験方法は、簡単な設備で而も短時間に試薬の純度を検定できる様に、比較的要領よくまとめられているが、始めて読む者には一寸とりつき難い点も少なくなく、又規格自体も一応まとまつてはいるがせんざくすると決して完全なものではないので、これについてベンゼンを例にあげて説明してみよう。

試験方法 JIS K 8858 ベンゼン (別表) の試験方法はつぎの規定によるものとする。

#### (1) 特 級

##### a) 外観 無色

一般試験方法による。

##### b) 比重 0.880~0.885

一般試験方法による。

##### c) 留分 79.5~81.0° 95容量%以上

一般試験方法による。

#### JIS K 8858 ベンゼン

	特 級	一 級	二 級
外 観	無 色	無 色	ほとんど無色
比 重	0.880~0.885	0.878~0.885	0.878~0.887
留 分	79.5~81°	79~82°	77~82°
凝 固 点	95容量%以上 5°以上	95容量%以上 4°以上	95容量%以上 —
水 分	限 度 内	—	—
不揮発物	0.001%以下	0.005%以下	0.02%以下
酸またはアルカリ	限 度 内	限 度 内	限 度 内
全 硫 黄 (S)	0.005%以下	0.01%以下	—
硫酸着色物質	限 度 内	限 度 内	限 度 内
チ オ フ エ ン	限 度 内	限 度 内	—

##### d) 凝固点 5° 以上

一般試験方法による。

##### e) 水分

本品 10cc → 試験管 (150×16mm) にとりかゝるくセンをする氷 → 水中に入れる。3分間以内に濁りを生じない。(水分約 0.02%)

##### f) 不揮発物 0.001%以下

本品 100g (約 113cc) → 湯溶上蒸発乾固 → 105~110° で乾燥……残分 1mg 以下

##### g) 酸またはアルカリ

本品 20cc + 炭酸を含まない水 10cc → 振る → 水層を分離 → 水層 + メチル・レッド溶液 1 滴

(A) 赤色ならば +N/50 水酸化ナトリウム溶液 0.1 cc 以下……黄色

(B) 黄色ならば +N/50 塩酸 0.1cc 以下……赤色

##### h) 全硫黄 (S) 0.005%以下

本品 6cc + N/2 アルコール性水酸化カリウム溶液 30cc → 30 分間加熱 (還流冷却器を用いゴムセンをさける) + 水 50cc → 湯溶上加熱 (ベンゼン、エチルアルコールを揮散) + 臭素水 50cc → 15 分間加熱 + 塩酸 (1+3) 中和 + 塩酸 (1+3) 1cc → 蒸発 (→ 50cc) → 必要あればこす → 煮沸するまで加熱 + 塩化バリウム溶液 (10%) 5cc → 湯溶上 2 時間加熱 → 1 夜放置 → 沈デンをこす → 熱水で洗う → 灰化……強熱残分 2 mg 以下

##### i) 硫酸着色物質

本品 25cc + 硫酸 15cc → 15~20 秒間振る酸 10 分間放置……両層ともに着色しない。

##### j) チオフェン

i 項の混液 + イサチン溶液 (イサチン 0.1g + 硫酸 20cc) 0.5cc → 振る → 1 時間放置……層は黄色に止る。

## (1 級, 2 級の試験方法は略す)

以上がベンゼンの規格及び試験方法であるが、これについて説明しよう。

## a) 外観 無色

試薬の一般試験方法によれば、試料の色相及び透明度は内径約2.3の平底の試験管にとつて水平に透視してみる。

## b) 比重

比重瓶を用いて  $15^{\circ}/15^{\circ}$  の比重を測定する。純粋のベンゼンは0.883である。これより比重の小さいものはパラフィン炭化水素 (sp. gr. 約0.7) 又はナフテン炭化水素 (sp. gr. 約0.75), 比重の大きいものはチオフェン (sp. gr. 1.07) 二硫化炭素 (sp. gr. 1.27) を含むものと考えてよい。

## c) 留分

A. S. T. M. の石油試験法の蒸溜試験と同じ様な方法による。枝付フラスコは内容約200ccのものを用いる。温度計は試薬試験用として特別の浸点付温度計が規定されているが、残念ながら現在の市販の温度計は信頼できないので、標準温度計で補正したものを使用することが必要である。測定温度は勿論温度計の露出部の補正及び気圧の補正を行わなければならない。

この留分の試験を精確に行うことによつて、ある程度定性的に試料の純度を知ることができる。ベンゼンの場合でも、初留温度が  $79.5^{\circ}$  より低いものは水分及びパラフィン分が存在し、 $81^{\circ}$  以上になる場合はトルオールが存在するものと考えられる。

## d) 凝固点

純粋のベンゼンの凝固点は  $5.5^{\circ}$  である。この凝固点の測定は最も簡便な純度検定法である。一級品では  $4^{\circ}$  以上と規定されているが、 $5^{\circ}$  以下のものは不純物としてトルオール又はパラフィン炭化水素を約1%含んでいる。ベンゼンの不純物としてのパラフィン炭化水素は乾溜温度に支配されることが多く、コークス炉よりのベンゼンは市ガス炉よりのものに比べて凝固点が低い。乾溜温度の低いためと思われる。

## e) 水分

正確に定量し難い不純物を試験する場合には、しばしば“限度内”試験が行われる。これはある限度を規定して、試料がその限度以内にあるか否かを試験するのである。多くの場合は標準になるものを用いて、それと比較するという方法が用いられている。

(比色, 比濁等)

この水分の試験法には規格の盲点がある。オーに氷水という言葉自身があいまいであるし、例えば氷水の温度を  $0^{\circ}\text{C}$  とすれば、 $0^{\circ}\text{C}$  に3分間保つと余程注意しない

限りベンゼンは凝固してしまふ。A. C. S. でもこの方法を採用しているが明らかにこれは誤りである。カール・フイツシャー試薬にでもよつて試験するのが妥当である。

## f) 不揮発物

浮遊しているホコリ等の他に、熱重合し易い物質、溶解している無機物質等もこの不揮発物として定量される。

## g) 酸またはアルカリ

酸性またはアルカリ性の不純物の試験であるが、ベンゼンの場合には殆んど問題にならない。

## h) 全硫黄 (S)

ベンゼン中の硫黄化合物は主としてチオフェン、二硫化炭素であるが、硫化水素、メルカプタン類、遊離の硫黄、 $\text{SO}_2$  等も混入のおそれがある。勿論石炭中の硫黄分が乾溜中に化学変化を受けて生ずるのであるが、未だに信頼できる測定法は確立されていない。この全硫黄の試験法では試料をアルコール性水酸化カリウム溶液と加熱して、二硫化炭素をキサントゲン酸カリウムとして捉え、臭素水で酸化し、塩化バリウムで硫酸バリウムとして沈澱させ定量するのであるが、これによつて前述の予想される硫黄の不純物が全部定量出来るとは思えない。この試験法よりも今少し信頼されるものにポンプ法と云うのがあるが、操作の面倒な割に正確度は充分とは言えない。緊急に解決すべき問題である。

## i) 硫酸着色物質

ベンゼンの場合には、オレフィン炭化水素、ダイオレフィン炭化水素、シクロペンタジエン等の不飽和化合物がこの試験によつて検出される。

アルコール類、エステル類等にもこの硫酸着色物質の試験はしばしば採用されているが、簡単な割に便利な試験法である。不飽和化合物の他にアルデヒド類も硫酸によつて着色する。ブチルアルコールやアミルアルコール等の醗酵製品中にはしばしば微量のテルペン類が存在するが、この硫酸着色試験によりある程度判定出来る。

## j) チオフェン

チオフェンとイサチンとの反応によりインドフェニンを生成する呈色反応を利用したものである。チオフェンの多いものは黄緑色、赤緑乃至赤紫色を呈する。この方法では0.003%迄確認できる。

ベンゼンの不純物として量的に最も多いのはパラフィン類であるが、現在の所これの定量法については適当な方法が確立されていない。

以上述べた様に試薬の試験法はどの実験室でも簡便に試験できる様に比較的簡単な試験法が多い。然し乍ら簡便な丈にその精度及び不純物の確認限界が非常に狭

い。殊に有機分析に於ては然りである。クロマトグラフ、ポーラログラフ、分光分析等の分析化学の新しい武器が試薬の分析にも導入されるのでなければ、この問題は解決されないと思われる。

### 試薬工業の特異性

試薬製造業は全く縁の下力持ちである。同じ化学畑でも医薬新薬の様に華々しく世間の注目を集めるものでなければ、巨大な近代化学工業生産物の如く、その存在自体が一国の化学技術力を誇りし経済面に大きく影響を及ぼすものでもない。併し化学技術の花を立派に咲かせるための基礎的研究、試験、生産品の検査等々には文字通り必要欠くべからざるものであり、試薬工業の存在そのものは決して人目を引くものではないが、これなくしては一日も済ませる訳にゆかぬものである。そのためには必然的に他の化学工業とは一見異なる面が現われてくる。以下に簡単にふれてみよう。

#### i) 企業規模の小さいこと

試薬はその性質上使用量が限定されて居り、従つて取引量も産業全体よりみれば微々たるものである。且つ製品の種類も多く一品目当りの生産額も自然少量となり、又一面製品の純度に一定の規格を保持させることが絶対必要で、このためにも生産規模は小とならざるを得ず、同時に製造の手間も大きくなるため大企業では取扱いかねるもので、小企業で行う事が経済的に最適規模となる。

試薬には一品目で所謂工場の米の飯になり得るものは先ずあり得ない。俗に無機有機を合わせて3,000種から細かく勘定すると10,000種、その中で汎用されるものが約300種類程度と言われることから推測される様に、個々の品目当りの生産量は微々たるものである。一種乃至数種類程度の製品を一定規格の下に大量生産するのと異り、A製品を暫く続けると次はBに移り次にはCを手掛けるといった具合で、元よりその間計画的に製産するとは言え、大企業の様に年間を通じて一定計画の下に生産を続行することは至難に近い。

#### ii) 多種類にわたること

従つて必然的に品種が増加する傾向がある。その他に常用試薬として間屋がストックして置く品以外の試薬を需要者から要求される場合一又その殆んどが少量であるが一には、小規模に製造する必要がある、ますます手掛ける品種が増大することになる一定原料を一定装置に流して一定の製品を多量生産する場合と異つて、精しい原価計算を試みることも難かしい。

#### iii) 信用保持とその裏づけ

凡そどの様な仕事でも信用を重んじなければならぬことは当然乍ら、試薬では殊に信用の置ける製品を続けて

出すことが必要で試薬の用途よりしてもこれを軽視することは許されない。間屋がメーカーより仕入れる際には品質試験も行われるが、一般消費者はレッテルを信用して買以外に品質を一々検査することは先ずないことであるにも関わらず、使用結果にはその品質が大きく物を言う。JIS, JES 試薬規格のすでに制定されているものでは一応品質の目安が判然としているからまだよいのであるが、この規格の制定されて居らぬ試薬を買入れる時には、製造業者、販売業者の信用に任す以外に方法がない。従つて試薬製造業者としては信用を保持すること、品質を能率的に高めてゆくことは何より大切で、このためには誠意以外に製造全般にわたつて不断的努力と注意が大切で、同時に化学の基礎知識と化学界の時潮やトピックスにも常に関心を払い、これを消化して需要者の要求に沿い得る必要がある。製品そのものは縁の下力持であり一向に華々しくないが、各方面にわたる努力を要求されることは相当なものである。

以上を一言で言えば、原料の精製や有機、無機合成品を小規模にコツコツ行つて、その間細く頭を働かせて地味に科学技術や工業の下地にサービスするのが試薬製造業の進んでゆく道であらう。猶企業として投機的な面が皆無に近いことも特徴の一つであらう。

### 国産試薬と輸入試薬

“日本の試薬は大方小分け品でしょう”。“試薬はやはり輸入の方が品がよいんだらう”等々時々聞かされる。それも化学畑の相当知識程度の高い人からも聞かされて驚くことがあるが、又“Merckのものは良い”、“色素はGrüblerに限る”等との一種信仰的な考え方があつたり、例えば生体組織の染色をやつて甘くゆかぬと、国産品を使つた時には“試薬が悪いのだ”ですませ、MerckやGübler等の製品だと“自分のやり方が悪いのかもしれない”と考えてみる等、国産試薬の品質について世人の認識のうすいことを痛感させられることがある。

Merck, Kahlbaum等の有名商品にも、レッテルの表示と内容品質と異なることは我々がしばしば経験することである。外国某有名会社のイソアミルアルコールの沸点の規格は128~132°となつているが、初溜点124°C、128~132°C間は75 vol.%でJIS 1級にも合格しない(JIS 1級では90 vol.%以上)と言う商品が、その会社のマークの故に国産品より高価に販売されていたり、又ある米国製試薬の不揮発物が規格以上に多いために輸入業者がクリームをつけた処、“ゴミは瀧過してお使い下さい”。と言う人を馬鹿にした返事が来たと言う話もある。

JIS 試薬規格はRosin, Merck, U.S.P. XIV等を

参考にする一面、試薬業者その他関係者等の研究、経験等を十分に織り込んで定められているものであるが、まだ日浅く限られた人間で短期間に制定に当たっているため、決してすべて完全なものではない。だが関係者はこの点については鋭意改善に努力しているから、国際的な水準の規格が出来上る日も速くないであろう。

“どうせ国産試薬だから”と色目で見ているは何日になつても試薬の品質は向上しないのだから、この様な考

えは一日も早く改めて貰いたい。勿論個々に比較した場合、色々互いに優劣の出ることは止むを得ないが、現在国内で良心的に作られている試薬は見劣りする様なものではない。国産品で充分間に合うものを、わざわざ高い費用をかけて輸入品に頼る様な愚は避けたいものであり、お互いに協力して品質を高め保持してゆく様に努めたいものである。

(大学院 高分子化学) (昭和27年12月25日受理)

## Partition Chromatography

植田有三

### 序 言

現代 Chromatography への発展の基礎を築き上げた Michel Tswett が 1906 年沈降炭酸カルシウムを充填したガラス管に粗製の葉緑素を石油エーテルに溶解して流し込み吸着層へ黄と緑の Chromatogram が生成する事を発見して以来 Karrer, Kuhn その他の多くの人々によつて発展させられた吸着 Chromatography は今日古典的 Chromatography とされている。之に反して最近10年間に目ざましい進歩をとげている Partition Chromatography は最も新しい Chromatography の一つで極めて理論的であり応用の範囲も広く且つ微量の試料で比較的簡単な装置で容易に操作が出来て近代の Chromatography とされている。特に Paper Partition Chromatography は極めて広範な応用範囲を有し可溶性で不揮発性の殆ど全ての化合物に及んでいる。Chromatography と云へば Paper Partition Chromatography の事かと思つてゐる人が現はれている程である。然しながら Partition Chromatography の物質分離の原理に関しては存外に認識する人が少く以下この原理を簡単に説明しようと思う。若し読者に多少とも益する所あれば望外の喜びとするものである。

### 発展の跡

Partition (分配) Chromatography は 1941 年 Martin, Syngé によつて発表されて以来この 10 年間に目ざましい発展を遂げ既に数百種の物質分離に応用され我国へは 1948 年漸く輸入された。従来の Chromatography の多くは吸着 Chromatography である為分離現象を数

量的に取り扱おうとしても分離の基礎となつている溶質の吸着剤と溶液間の分配傾向が正確に表現出来ない為困難であつたが分配 Chromatography では液相(固定)と液相(移動)の分配係数を用いれば良くこの為に分離現象の数量的取扱いが非常に容易となつた。即ち本法は理論的であり簡便でしかも正確な点で分折の分野に於て革命的な方法となりその応用分野は今猶拡大されている。又 1944 年英国の化学者 Consden, Gordon, Martin によつて従来の毛管分折法に劃期的な改良がほどこされ数年にして今日最も重要な地位を占める Paper Partition Chromatography の発展となつた。即ち毛管分析法では濾紙の繊維に毛管作用で液が滲透する場合大気中で溶剤の蒸発が起るにまかしてある為液の濃縮、吸着等の現象によつて溶質の析出が起る。Partition Chromatography では密閉器中で行い濾紙面から溶剤の蒸発を絶対に起させないのである。この Chromatography は装置や操作に種々の工夫改良がなされ主として有機化合物の微量分析法として重要視され比較的短時日の間に多数の物質に応用され近年は無機塩の分離にまで拡張されている。特にその利点とする所は (1) Chromatogram 上の各吸着帯の位置を  $R_f$  なる値に基き数量的に表現出来る。(2) 正方形濾紙を用いて二次元展開を行うと物質の分離度が極度に改善される。(3) 夫々の成分を分離した濾紙へ色々な呈色試薬を噴霧して発色させると大部分の無色物質の定性にも応用出来る。(4) 簡単に条件を一定出来るし従つて  $R_f$  の値は再現的なる故吸着帯の移動の仕方でも夫々の成分の判定が非常な確実性を以て行い得る等の事柄である。

原 理

吸着 Chromatography は主として溶液より溶質を活性固体に吸着させる事により分離したが Partition Chromatography では一つの液相を不活性固体に保持させ之と任意に混和しない他の液相を流し二液相間に溶質を置き分配係数の差を利用して物質の分離を行うものである。

互に混和しない二液相間に或る溶質が溶けていて両液相間に濃度平衡が成立しているとき各液相中に於ける溶質の濃度比は溶剤と溶質の相関に於て一定でありこの比の値を分配係数と云う。溶質が混合物であれば二液相間に反復分配を行わせると各成分の分配係数が異なる事により遂に各成分を分離し得る。この分離を充填塔或は濾紙上で連続的に際限なく行わせると混合物中の各成分はその分配係数に応じて一定箇所を集り分別帯を形成し溶剤の流れに沿つて移動する。その状況は精溜塔内で混合した液体の蒸気が互にエネルギーを交換して同一性質のものが一定の所へ集結する状態に酷似している。従つて Partition Chromatography の理論も精溜塔の理論及びそれから発展した向流分散の理論より導かれている。向流分散と Partition Chromatography とはその実施方法はかなり相異しているがその原理とする所は全く同一である。

今軽重二種の任意に混和しない液体 A, B が存在し軽い方を A, 重い方を B とし A, B 二液に於ける或る物質の分配係数を K とする。数個の分液漏斗を並べて之を順次に 1, 2, 3 …… と番号をつけて1番の漏斗に A, B 二液を夫々 Vcc づつ入れ物質 1g を投じて平衡に達せしめる。A, B 両液に分配される物質が二液相中に同一の分子として存在し分配の法則が成立する時物質の夫々の濃度を  $C_A, C_B$  とすれば一定温度では次の二式が成立する。

$$K = \frac{C_A}{C_B} \quad V = 1$$

この両式より

$$(C_A V)_1 = K/1 + K \quad ( ) \text{ の上部の数字は漏斗番号。下の数字は操作回数}$$

$$(C_B V)_1 = 1/1 + K$$

但し  $C_A V, C_B V$  は夫々 A 液中, B 液中の物質の量である。

次に1番の漏斗中の B 液を2番に移し新しい B 液を Vcc 1 番に, 新しい A 液を Vcc 2 番に加えて夫々を分配平衡に達せしめると1番中の物質量は

$$(C_A V)_2 = (K/1 + K)^2$$

$$(C_B V)_2 = (K/1 + K)(1/1 + K)$$

2番の漏斗に於ては

$$(C_A V)_2 = (1/1 + K)(K/1 + K)$$

$$(C_B V)_2 = (1/1 + K)^2$$

の如くなる。

次に2番の漏斗の B 液を3番の漏斗に移し之に新しい A 液 Vcc を加える。又1番の B 液を2番の漏斗に移し1番の漏斗へは新しい B 液 Vcc を加え夫々の漏斗を振りまぜて分配を充分行わせる。かかる操作をくり返すとその結果は次表の如く表わす事が出来る。

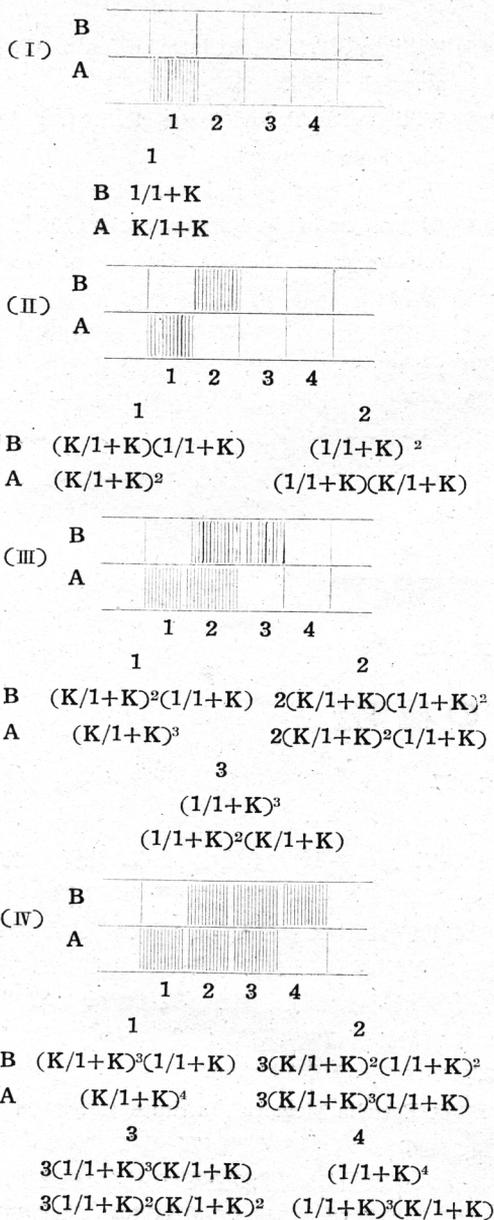
Partition Chromatography に於てはこの現象が連続的に行われるのであつてこの Chromatography に対し精溜塔の概念を導入して固定相内の小さな断面を考えて之が Plate に相当すると考えるならば之に移動相が流れて一つ一つの少断面で分配平衡が成立するとすればこの時の状況は次の如く表現する事が出来るだろう。A を固定相, B を移動相とする。

オ ー 表

漏斗番号 操作回数	1	2	3	4
A 液 相	$K/1 + K$			
B " "	$1/1 + K$			
A " "	$(K/1 + K)^2$	$(1/1 + K)(K/1 + K)$		
B " "	$(K/1 + K)(1/1 + K)$	$(1/1 + K)^2$		
A " "	$(K/1 + K)^3$	$2(K/1 + K)^2(1/1 + K)$	$(1/1 + K)^2(K/1 + K)$	
B " "	$(K/1 + K)^2(1/1 + K)$	$2(K/1 + K)(1/1 + K)^2$	$(1/1 + K)^3$	
A " "	$(K/1 + K)^4$	$3(K/1 + K)^3(1/1 + K)$	$3(1/1 + K)^2(K/1 + K)^2$	$(1/1 + K)^3(K/1 + K)$
B " "	$(K/1 + K)^3(1/1 + K)$	$3(K/1 + K)^2(1/1 + K)^2$	$3(1/1 + K)^3(K/1 + K)$	$(1/1 + K)^4$

オ二表

濾斗番号	1	2	3	4	5
操作回数					
1	1.00				
2	0.50	0.50			
3	0.25	0.50	0.25		
4	0.125	0.375	0.375	0.125	
5	0.0625	0.25	0.375	0.25	0.0625



$$Tr = \frac{n!}{r!(n-r)!} \cdot \frac{K}{(1+K)^n}$$

で与えられる。K の値は各物質が当該溶剤に対して特有な恒数であるから二つの物質を同時に分散させると夫々の K の値に応じて各濾斗中の含量が異なり遂に分離する事が出来る。溶質の分散曲線の極大が表われる濾斗番号 r と分配係数 K と間の関係は前式の Tr が K の函数で n 個の中で Tr が極大値となる為は  $d \ln Tr / dr = 0$  となる r を求めればよいから一般項を r で微分して Lieberman は、

$$\ln K = \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{r-1} + \frac{1}{r-2} + \dots \right) - \left( \frac{1}{n-r} + \frac{1}{n-r-1} + \frac{1}{n-r-2} + \dots \right)$$

なる式を導き出している。従つて分散曲線の極大の現われる濾斗番号より当該物質のその溶剤に対する分配係数 K を知る事が出来る。この極大値の現われる濾斗に相当する位置が Partition による Chromatogram の出現する位置になるのである。又逆に K が分つている物質ならば極大に相当する濾斗 r の中に含まれる物質の全量と二項定理の一般項とから他の濾斗中に於ける量を容易に算出する事が出来る。

以上の様な事柄から物質の分配係数によつて極大の現われる位置即ち物質移動の速さが定まつてくるのであつて混合物を分離する際には各成分の分配係数の比が 1 より大になる程分離は容易になつてくる。従つて分離能を良くする為には溶剤を適当に組合わせて分配比を大にするか又は操作回数を多くすればよい。即ち Partition Chromatography はかかる分配を連続的に無限に操作したと同じ事になる。

結 び

以上で極めて簡単に Partition Chromatography の原理を述べたがその実際の操作及び応用に関しては稿を改めて述べたいと思う。Chromatography は比較的近代の発展であるとは云え実施に当つては必ずしも高価

今若しオ一表に於ける K の値を 1 とすれば各分液濾斗中の A, B 両液中の試料の全量はオ一表より計算してオ二表を得る。オ二表より分る様に或る物質の二溶剤に対する分配係数が定まると何回かの操作後に各濾斗中に分散される物質と最初に採つた試料との比は定まつてくる。

即ち溶質の分配は n 回操作を行つた場合には操作後の各濾斗中の濃度の総和は二項展開

$$(K/1+K+1/1+K)^n$$

で表わされその時の r 番目の濾斗中に含まれる全溶質量は一般項

器具装置を必要とせず簡単なる操作で行え今までの物理的・化学的方法の企図し得ざる繊細性と確実性を有し然も速に良結果が得られ有機無機を問わずあらゆる化学分野に適応せられるものでその理論及び實際を身につける事は現代化学の要求となりつつある。敢て拙論を寄せた次である。最後に主なる文献を記述して置く。

### 文 献

- (1) Strain, H. H. : Chromatographic Adsorption Analysis (1945)
- (2) Zechmeister, L. and Chohnoky, L. : Die chromatographische Adsorptions-methode (1937)
- (3) Zechmeister, L. : Principles and Practice of Chromatography (1943)
- (4) Zochmeister, L. : Progress in Chromatogra-

phy (1950)

- (5) Williams, T.I. : An Introduction to Chromatography (1948)
- (6) Williams, R.T. and Synge, R.L.M. : Partition Chromatography No. 3 (Cambridge University Press. 1950)
- (7) Discussions of the Faraday Society No. 7; Chromatographic Analysis (Gurney and Jackson, 1949)
- (8) 桑田智 ー クロマトグラフィ ー (広川書店)
- (9) 桑田敬 ー クロマトグラフ (化学実験学オ二部)
- (10) " " (有機化学の進歩オ一輯)
- (11) 谷久也 " ( " オ八輯)
- (12) 佐竹一夫 " (共立社)

(大学院電気化学教室) (昭和27年12月25日受理)

## 『金属チタンの概略』

新井武二

### i 緒 言

最近金属チタン並にその合金が、鉄、アルミニウム等の従来の金属材料に比してその比重に対する強度、耐蝕性、耐熱性等が非常に優秀な事が明らかになつてこれが大量生産された際にはチタン時代が到来すると迄云われる様になり、金属チタン工業が注目の的となつて来た。元来チタンは資源的には極めて豊富でルチル、イルメナイト、砂鉄の中に地殻構成金属としては、鉄、アルミニウム、及びマグネシウムに次いで多量に存在している。しかしその融点が極めて高く且酸素、窒素等との親和力が特に大である為近年迄金属チタンは工業的に製造する事が不可能であつたが、Kroll法の発明及びその後の改良により、戦後米国に於て急激に金属チタン工業が起り今や生長期に入らんとしている。一方我国でも本年に到りその生産を開始し今後の発展が期待されている。以下金属チタンの概略について述べる事にする。

### ii 一般的性質

金属チタンの物理的性質として得られている中<sup>1)</sup>から主なものをあげると次の如くなる。

原子番号: 22. 原子量: 47.90, 比重: 4.50, 融点:  $1725 \pm 10^\circ\text{C}$ , 熱膨張係数:  $8.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  (於  $20^\circ\text{C}$ ), 比熱:  $0.126\text{cal/g}$ , 電気抵抗:  $56 \times 10^{-6}\Omega/\text{cm}^2$ ,  $885^\circ\text{C}$

で  $\alpha\text{-Ti}$  より  $\beta\text{-Ti}$  に変態し、 $\alpha\text{-Ti}$  は稠密六方格子 ( $a=2.935\text{\AA}$ ),  $\beta\text{-Ti}$  体心立方格子 ( $a=3.32\text{\AA}$ )

又機械的性質はその純度により可成り異なるが最も純粋と考えられる沃度法により製せられたものを試験した場合<sup>2)</sup>をとると次の如き値となる。抗張力:  $22.4\text{kg/mm}^2$ , 降伏点 (0.2%永久伸):  $12.3\text{kg/mm}^2$ , 伸 (2時): 55% ヤング率:  $11760\text{ kg/mm}^2$

更に Battelle Memorial Institute に於て Du Pont 製の金属チタンを 18-8 鋼, 75-S-T アルミニウム合金について比較した試験の結果<sup>3)</sup>を見ると焼鈍材の抗張力及び降伏点は他材に比べて優秀であり、冷間加工材の硬化能も大きく、衝撃試験の値も他より高い値を示している。切削性は不銹鋼と同程度であり、高温強度はアルミニウム合金よりも一層耐熱性がある。しかしチタンは一般に赤熱温度以上では酸素、窒素の吸収が大きくその材質を脆くし故に焼鈍や溶接は真空中或は不活性ガス中で行う必要があるがこれも容易に行えるとの事である。

一方化学的性質としては、Taylor<sup>4)</sup>の研究によれば海水に対する金属チタンの耐蝕性は極めて強く海水中に4ヶ月浸漬しておいても全然腐蝕の痕跡すら認められぬ程で白金以上とも考えられる程である。又化学薬品については濃塩酸、濃硫酸には犯されるが硝酸、稀硫酸、稀

塩酸、苛性ソーダ等には相当の耐蝕性を示している。

チタン合金については多くの人々に研究されて<sup>5)6)</sup>、チタンを基とする合金を構成する諸元素としては、Ca, Ni, Sn, Fe, Al, Cr, Co, Mo, W, Ta, 及び C 等が考慮され、それらの優秀性が認められているが詳細は省略する。

### iii 主なる用途

金属チタン及びその合金は以上の如き優れた性質を有するので、その用途は広く各方面に次の如きものがあげられる。

- 1) 高温強度の大なる特徴からジェットエンジン、ガスタービン、過熱蒸気機関、
- 2) 重量の軽くて且つ耐蝕性を有する事から航空機の機体及び構造部品、
- 3) 海水に対する耐蝕性の大な事から船舶、軍艦等の構造部品、
- 4) 化学薬品に対する耐蝕性から各種の化学工業に於ける諸装置、
- 5) 強度と重量から可搬用材料として好適であり、その他ベアリング、シリンダー、スプリング等の各種機械部品、
- 6) チタンのガス吸収能、ゲッター作用を利用して、小型真空管、X線管、カイガー管等の真空管工業、
- 7) 強度の大的事から戦車の装甲板等各種の兵器類、
- 8) 家庭用品

これらの中現在生産されているチタンは主としてジェット機関や各種兵器類等の純軍事目的に使用されている。

### iv 製法

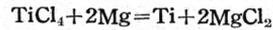
金属チタンは前記の如く融点が高く且つ高温に於て O, N, C, Si, 等と容易に結合し易いのでその製造は甚だ高度の技術を要するが今日迄研究されて来た主な製法を大別すると次の如くなる<sup>7)</sup>。

- 1) チタン化合物をより活性な金属で還元する方法（還元法）
- 2) チタン化合物を熱分解する方法（沃度法）
- 3) チタン化合物を電解する方法（電解法）

以上の中現在延性チタン製造に用いられている方法は還元法を利用した Kroll 法と熱分解を用いた沃度法で殊に工業的規模に於ける生産は全く前者によつてゐる。

- 1) チタン化合物をより活性な元素で還元して金属チタンを得んとする方法は前世紀の終りより Nilson Pettersson, Moisson 等により行なわれて来たがその後 Hinter<sup>8)</sup> の  $TiCl_4$  で Na で還元する方法が Kroll 法が出現する迄最も良いものとして認められて来た。しかしこの製品は粉状でその純度も極めて低いものであつた。1940年

Kroll<sup>9)</sup> は Mo 容器のアルゴン気流中で  $TiCl_4$  を Mg で還元して延性となり得るスポンジ状チタンを得る事に成功した。

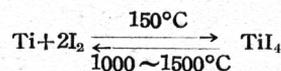


その後本法は Bureau of Mines<sup>10)</sup> に於て容器を鉄製を用いる等の改良を施して、多くの会社により工業化された。その操業法を説明すると 15 ポンドのチタンを作るには、鉄製の鍋（直径 12 吋、高さ 14 吋）に装入用管と温度測用の穴のある蓋をし初め 500°C に加熱して鍋の内面の酸化物を水素で還元し、冷却後純粋の 20 ポンド Mg 塊を装入し 150°C に加熱 10.005mm Hg の真空にして Mg の吸収しているガスを外に出しその後 He ガスを通じて 750°C に温度を上げる。そして  $TiCl_4$  の液を初めはゆつくりと、反応の進むにつれて急速に注入する。反応熱の為加熱は全工程の 3/4 位で充分で結局  $TiCl_4$  の全量を注入してから 1.5 時間位で 900°C になる。

反応後は冷却して旋盤で小さく削り、生成した  $MgCl_2$  と未反応の Mg は冷塩酸でチタンと分離し、チタンを乾燥して所要の大きさに砕き再び塩酸で洗いボールミルで細粉にした後、鉄を磁選機で分離する。かくして得た金属チタンは次に高周波炉又はアーク炉で真空中或はアルゴンガス気流中にて熔融、焼結又は鋳造してブロックとし延性金属チタンを得る。本法の欠点と云えば割合と高価な金属 Mg を大量に使用する事と不活性ガス中で作業する為高度の技術を要し、為に我国などに於ては相当コストが高くつく点等である。

### 2) チタン化合物を熱分解する方法

沃度法は Van Arkel, De Boer<sup>12)</sup> が発表した沃化チタンより直接熱分解により純チタンを得る原理を利用したもので、その後 Fast, Campbell Jafee<sup>13)</sup> Gonser<sup>14)</sup> 等により研究されている。この方法は反応管中に粗チタンとヨードを入れて容器を真空にして外部から 150°C 位に熱して沃化チタンを生成せしめ、これを容器中に封入した加熱線条（タングステン線又はチタン線）の上で 1000°C ~ 1500°C で熱分解せしめて金属チタンを線条の上に析出せしめるのである。



この際ヨードは循環的に反応するので少量ですむ。本法により得られた金属チタンは極めて純度の高いものであるが、直接電流で加熱する為線条の切れやすい事と線条の太さに制限を受ける事によつて大量に金属チタンを得る事が出来ぬのが沃度法の最大の欠点である。これを除く為高周波誘導による加熱法も研究<sup>15)</sup> されているが未だ成功していない。

### 3) チタン化合物を電解する方法

金属チタンを電解法により得んとする方法はもしそれが成功すれば Kroll 法、沃度法に比べて大量且つ安価に生産し得るから最も有望であるので多くの研究者により実験されて来たが工業化に成功した例は殆どない、たゞ最近の News によると Du Pont に於てアルゴンガス中への連続的溶融塩電解により陰極に金属チタンを得る方法に成功したとか云うことであるが詳細は不明である。

水溶液電解法については、 $TiO_2$  や  $Ti(OH)_4$  の強アルカリ液や硫酸塩による研究<sup>16) 17)</sup>があるが果して金属チタンを得たかも疑わしく、チタンの標準電極電位がアルミニウムとマンガンの間にあるのであろうかと考えられる事から判断して水溶液電解は恐らく不可能と思はれる。

非水溶液電解は Naverse の研究<sup>18)</sup>以外にはないが未だ開拓の余地が多分にあるのではないと思われる。

溶融塩電解は最も有望でありそうなので Huppertz<sup>19)</sup> Andrieux<sup>20)</sup>, Sklyarenho-Liphes<sup>21)</sup>, 岡本<sup>22)</sup>, 等が  $CrCl_2$  浴や  $NiCl$  浴,  $K_2TiF_6$  浴やその他これらの混合浴につき種々の条件で研究を行つて来たが成功した者はいない。たゞ最近神戸製鋼の高尾氏等<sup>23)</sup>, が  $KCl-TiO_2-K_2TiF_6$  (6:1:1) 浴で W を陰極とし黒鉛坩堝を陽極として温度  $800^\circ C$  Dk  $150\sim 250 A/dm^2$  で電解して純度 42.12% のものを得る事に成功したと報じている。

## V 金属チタン工業の現況

金属チタンの生産は 1946 年には全世界に於て僅か年 4.5kg に過ぎなかつたものが本年には米国だけでも年 2000t も製造され、来年度には年産 5000t にも及ぶであろうと云われている。そして Du Pont, Titanium Metal, Rem-Cru, National Lend, Dow Chemical 等の大会社が生産を行つているがその方法は全部 Kroll 法か或はその改良法である。

一方我国に於ては全国致る処にある砂鉄の中に 10~30% のチタンが含まれ電力の豊富と共に資源的に恵まれているのでチタン工業の将来は約束されて居り、本年 6 月には大阪特殊製鉄 (現大阪チタニウム) に Kroll 法

のプラントが建設されて生産も開始され、来年度には他の数社も製造を始めるであろうから今後の発展が期待されるものである。

## iv 結 論

以上金属チタンについて、性質、用途、製法、工業化の現況を極めて簡単に記したが不充分的処も多いと思うので詳細については、J. Ind. Eng. Chem. (1950), Metal Progress (1949), 日本金属学会誌 (1950) の各「チタン特輯号」を参照れ度い。

## 文 献

- 1) Metals Handbook, A S M 1143 (1948)
- 2) R Vaill : Iron Age 41 162 (1948)
- 3) F. B. Fuller : Metal Progress 348 56 (1949)
- 4) D. F. Taylor : Ind Eng Chem 635 42 (1950)
- 5) G W. Gonser : Ind Eng Chem 222 42 (1950)
- 6) Iron Age 28 Dec (1950)
- 7) 竹内 : 日本金属学会誌 5 8 (1950)
- 8) Hunter : J. Amer Chem Soc 330 32 (1910)
- 9) Kroll : J. Trons Electrochem 35 78 (1940)
- 10) Deam : Bur Mires Crie 7381 38 (1948)
- 11) Waggamam : Chem Eng News 377 6 (1951)
- 12) Arhel-DeBoer : Z. Unorg ally Chem 345 148 (1925)
- 13) Cumpheli : J Electrochem Soc 291 93 (1948)
- 14) Gonser : Metallprogress 1932 (1942)
- 15) 高橋 : 神戸製鋼 5 1 (1951)
- 16) I. G. Jarbemid, Ger 605551. Nov 13 (1934)
- 17) Haissinshy : Chem Phys 641 34 (1937)
- 18) Naverse : Legil Metal 4 No. 4 (1935)
- 19) Huppertz : Metallurgie 336 (1904)
- 20) Andrieerx : Rev Met 49 45 (1948)
- 21) Shlyarenho, Liphes : J. Applied chem U. S. S. R 31 13 (1946)
- 22) 岡本 : 金属の研究 46 14 (1937)
- 23) 高尾 : 前出 (15)

## (学内記事其の他)

## 見学旅行報告(関西班)

## 四年 飯 高 建 士

私達四年生有志は大学最後の夏休みに北陸及び関西の二班に分れて恒例の工場見学旅行を行いました。北陸班は富井先生、関西班は宇野先生にひきいられて各地の工場を実地に見学し又諸先輩の皆様のいろいろなお話をお聞きする事が出来ました。之は私達の学生生活のうちで最も有意義なことのひとつであつたと思います。

7月6日夜11時に急行「大和」で東京を発つた宇野先生と私達一行7名は7日早朝名古屋に着き直ちに「東亜合成」名古屋工場を見学、午後はまず、「東海電極」に於て人造黒鉛製造設備を見学し直ちに御好意に依る自動車にて「日本陶器」をお訪ねしベルトコンベアーの縦横にはしる清潔な工場を見学し、いろいろなお話をうかがつたのち結構なおみやげまでいただいて辞し午後6時半の汽車で四日市に向い先輩のお迎えをうけて石原産業寮に到着一泊。翌8日は午前中近所の日本板ガラスを拝見、午後は渡し船で「お化け煙突」のそびえる「石原産業」に渡り硫酸、化成肥料工場等を見せていただき次でバスにてお隣にある問題の燃料廠あとに東海硫酸をおたづねし内海先輩の御案内でトラックにて工場内を一巡見学後、帰寮、夜は四日市在住の諸先輩がわざわざお集り下さり会をもよおされビールと共にいろいろなお話をうかがい散会一泊。

9日は朝関西線にて大阪湊町へ行き午後は藤木先輩の御案内で2ヶ所にわたる新光製糖の精糖、氷糖工場を見学しお砂糖をおみやげにいただいて辞去、堂島ホテルにて宿泊。

10日午前中は雨の中を「大阪窯業セメント」工場見学、午後は日新化学(現在住友化学)春日出工場に於て傘をさしつつ染料、中間物製造工場等を見学、夜は「阪急」にて開かれた応化会大阪支部会に出席し大先輩の皆様よりいろいろ激励などのお話をうかがい校歌を合唱して散会。

11日は国電山陽電車と乗りついで先夜来の雨で水をかぶつた塩田を車窓からながめつつ三菱製紙高砂工場に到着特殊紙の製造仕上げ工場を見学し直ちに再び山陽電車にて広畑へ行き「富士製鉄広畑製鉄所」を勝屋能率課長の御案内でバスにて一巡見学、1000屯高炉や鋼板製造工場の偉容に圧倒され又他の諸設備見学後ランチにて港内を一まわりした後工場をおいとまし晩は広畑の先輩の皆様のお好意による会合に出席しいろいろなお話をうけたまわつた後校歌を合唱して散会、その夜は寮の二階にて一泊、かくてさしもの大見学旅行もつつがなく終りを

告げ、先生は更に足を伸ばされて九州方面へ、私達学生は解散してめいめい京都大阪等を見物して帰京しました。

以上が今回の関西見学旅行の日程であります私達は今度の見学が我国の化学工業等の現状の一端を知る事が出来又諸先生の御論議の実際面を実物を以て学ぶ事が出来ました事は知識に活を入れるという意味からも大変勉強になつたものと考えます。

又各地に於て諸先輩の御活躍の様子を拝し又いろいろと有益なお話をうけたまわることの出来ました事は来春卒業する私達4年生にとつて大いに心強く又私達の責任の重大さを感じさせました。

この点から考えますと休みの日を利用しての今回の如き見学旅行はもつと早くからひんぱんに行う方がさらに有効であると考えます。

終りに5日間にわたり私達を御指導下さいました宇野先生並びに御多忙中をわざわざ私達のために特に御配慮下さりいろいろ御心配御世話下さいました各地の諸先輩の皆様にも厚く御礼申しあげますと共に将来共御指導下さいます様お願い申しあげます。

## (東北北陸班)

松本俊雄

◇ オ1日(7月7日)朝5時30分上野発平行き列車に乗つたのは学生ばかり7名で大いに嘖り大いに笑つていた。日立からは前日立の精煉所を見られた富井先生が乗車された。11時20分小名浜への分岐点泉駅につく。ホームには応化先輩の堀江、金子両氏(12, 29回)が態々バスを用意して迎えに来て下さつた。そのバスで15分、小名浜の日本水素に着き、昼食後上野山工場次長から説明を伺い、メタノール合成工場を皮切りに硫酸プラント、過磷酸石灰工場を3時間に亘り見学、

メタノール合成ははじめての為もあつて興味深く見学し、5時半頃宿舎に入り、入浴後先輩主催の観迎パーティーに望み、ビールを痛飲大いに騒ぎました。

◇ オ2日(7月8日)7時頃から差向けられたバスで40分平駅へ、8時35分発の列車で11時34分郡山に着き、郡山の工場は連絡出来なかつた為、市内を散歩するにとどまり、13時35分郡山発、15時少し過ぎ、大寺駅着、荷物を宿に置いてすぐ日本曹達会津工場に行き、塚原係長から説明を伺い、すぐ同氏の案内で約2時間半に亘つて亜鉛、鉛カドミウム等の電気精錬工場を見学、はじめて見る電錬に富井先生の講義を思い出し、又試験に出てわからなかつた亜鉛の電錬を熱心に見学、百

聞一見に如かずの感を強くしました。

◇ オ3日(7月9日)8時43分大寺駅発、次の東長原駅で下車、昭和電工広田工場に行き、金属ソーダ、次亜塩素酸カリ及びソーダ並びに苛性ソーダ等の電解工場見学、あわただしく辞去して、11時22分発15時25分新湯につき沼重から態々乗車して御出迎え下さつた栗田先輩(24回)に案内して頂き宿に入り、入浴後新潟市の中央を散歩、6時頃から日石新潟製油所長牧先輩(9回)主催の勸迎パーティーに望み、河野先輩の温顔を拝し、校友新潟新報会長坂口氏よりビール一打等の寄贈を受け、食事の入る余裕のない程大いに飲み、大いに語り、楽しい気持で一夜を過しました。

◇ オ4日(7月10日)9時頃から日本石油で所長牧氏、製造部長から説明を伺い、2時間程でアラビヤ原油の精製を見学、1時43分新湯を発つて、もうすつかり夜の帷の降りた7時半青海駅につき、3人の先輩に迎えられて、電気化学工業のクラブに落つき、「これ皆1人で食べるんですか」という程の盛沢山な夕食を頂き、食後9時半頃から工場次長の弁舌さわやかな説明を伺い、池田、今津両先輩(30回、燃6回)と法学部先輩を囲んで団樂の後日本海の波の音を聞きながら夢の国へ行きました。

◇ オ5日(7月11日)9時から4時まで電気化学青海工場で石灰窒素工場を見学、ビニール、メラミンの合成工場を見学、昼食後は石灰山から石灰石を掘り出すところなど東京の工場では見られない壯観でした。5時半青海発7時半高山につくや1時間以上も電車に乗つて、新湊の日本高周波鋼業寮につき一泊しました。

◇ オ6日(7月12日)9時から高周波鋼業を見学、すぐ伏木に向い、十條製紙を見学、化学パルプの製造法を原料木材から紙になるまで見学、昼食を頂いて、高岡市を経て、大門に至り吳羽紡績庄川工場で窓のない工場を見学した。織物工場は化学工場と異り奇麗なのに驚き、窓のない理由や仕事に対する影響など工場次長にいろいろ質問して、大門を後にして、再び新湊に一泊、諸先輩は留守との事であつたがビールの寄贈をうけ、見学団の解散パーティーを催し、10時頃から2時頃まで麻雀大会など開いてさわいだ。

◇ オ7日(7月13日)この日はさすがに疲労の色濃く、眼をこすりこすり7時起床高山に戻り、それからバスで20分日星化学富山工場で小久保氏(新1回)の案内でウィンクラー等硫酸プラントを見学、この工場を最後に見学旅行を終つた。学生は奥津に行かれる富井先生、大学院諸兄と別れて、金沢で遊び、京都辺りまで足を延し、青春を楽しみました。

◇ 最後に吾々のこの見学旅行が予想以上に楽しく、

且予定の時間通りに進み、又大いに勉強になりましたことは旅行中各方面に心細やかな御配慮を贈つた富井先生、並びに応化諸先輩、更に各工場の方々の御厚意によるものと一同深く感謝して居ります。

今後は吾々もこの旅行で得た経験を有益に生かす様心掛けるつもりで居ります。

### 「廃用化学科に四年間在籍して」

4年 霜田 幸雄

新制大学の本務としては次の諸点が挙げられると思ふ。

(1) 学問の為の学問の研究、(2) 教養としての学問の教授、(3) 職業の為の練習、(4) 健全なる学生生活、しかして工学部にあつては卒業生の大部分が engineer として身をたてていくのであるから以上の4項目の中でも特に(3)項は重視せられねばならないと思ふ。即ち工学部にあつては将来社会に於て中心となる教養ある職業人を養成することを主目的とすべきであつて、その意味では現在我々が応用化学科にあつて修得しつつある授業内容は大いに検討されねばならないと思ふ。

即ち従来の教課内容は實際上化学工業に従事する場合に大して重要性をもたぬハンドブック的知識のものに重点が置かれ、実際に大切な化学工学及び化学一般の基礎的な課目は軽く取扱われ勝ちであつた。工学部の一学科としてこの様な有り方は余りにも不都合であり、その意味では米国の諸大学でその例を見る如く、授業内容が従来の応用化学科的な有り方から化学工学的な有り方へと移行するということは極めて自然であり、我が応用化学科にあつてもその方向へと改善されて然るべきであると思ふ。

しからば具体的には如何に教課内容を変えて行くべきであるか、

1、無機及び有機化学、物理化学等の基礎的なものは従来通り或いはそれ以上に授業内容を充実せしめる。又物理化学演習の時間を設け、計算問題を充分行わせる。(来年からは物理化学演習の時間が設けられそうであるが、誠に結構なことであると思ふ)。

2、従来の無機及び有機工業化学等の講義は chemist としての常識程度にとどめ、もつと概括的に取扱う。出来れば専門必修課目としては工業化学概論的なものを講義、撰択課目として個別的な題目について講義を行う。

3、製図、化学工学及び化学工学実験には従来の倍以上に時間をさき、又化学工学演習の時間を設ける。

以上は私が応用化学科に4年間在学して得た実感であり、又希望を述べた次才であるから、余りにも不躰けに

わたつたことをお許し下さい。

### 三年級のこのごろ

熊 木 三 郎

私たちの級もいつの間にか3年になった。本当にいつの間にかである。この間いろいろの事があつたが現在非常になごやかに学生生活を楽しんでいる。お互いに仲良く争い事など微塵もない。今春の級会には57人の同級生中52人が出席した。又秋の理工学部祭には51人が参加している。本当に全員がすべての事に一致して当つている。これは級会の時などは真先に来ているいろいろざつぱらんにお話して下さる現担任の石川先生、又オルガンを弾いて余興の先頭を飾つて下さる前担任の柴田先生の人徳による所と思つています。しかし人を押しのけると云うのではありませんが現在の私たちの級には覇気がなくなつているのではないかと思つてあります。ある時には同級生間にも激しい競争があつてしかるべく思つています。私たちの級の欠点はここだと思つています。それはそれ私は良い先生と良い同級生を持つたことをほこりとします。

### 理工学部祭後記

熊 木 三 郎

3年に1度の理工学部祭は10月19日より3日間行われた。応用化学科部門は9号館の実験室その他を使い展示及び簡単な実験を行つた。応用化学部門の参観者は19日1300人20日1500人21日1500人(受附調)と4000人を越した。かく多数の参観を得た事及びこの中に多数の先輩諸兄及び父兄の方々のおられた事は在學生にとつて大変心強いものであつた。丁度入社試験期にあつた為3年以下が主としてこの準備に当つた。それで未経験者のみであつたので初めから終りまで先生方に御心配をおかけした。先づ篠原先生に写真、食品、燃料、樹脂、セメント、繊維、電気化学と入部門に分れやるように指導していただき各別別に専門の諸先生に展示、実験の方針方法などを指導していただいた。又諸先輩を通じて各種会社より器具品を貸していただいた。そのおかげで理工学部祭の応用化学科部門は予期以上の成果を揚げ得た。私は非常に成切だと自信している。オーに殆んど過失なくしてこの祭を終了した。又私たちを理解して下さる沢山の方々を参観を得た。オ三に私たち学生がいろいろの工場研究所などを参観し実地に勉強する機会を得た。そして最後に私はこれが最大の収穫だと信じているが諸先生諸先輩と在學生及び学生同志で接触する

機会を得た事です。私たちは4年の卒論の時まで先生方に直接お話しする機会に恵まれない。又先輩方の所へ行く事も少ない。それを理工学部祭によつて先生方先輩方に直接に指導を得た又これら各位が非常に親切に指導して下さいました。これは私が偶々3年の委員であつた関係上何回も会い感謝している所です。そして在學生としてかかる先生方先輩諸兄をもつ事に非常に幸福を感じている。私たちは在學生は今後益々直接先生方先輩方に接触する機会を持ち、光輝ある早稲田応用化学科の伝統を益々伸ばすべく努力したいと思つている。

### 二年X生の思う事

我々が入学してからもう満2年になんなんとし、3年に移る時期ももう目前に迫つて居ます。此の間、対科ポートレースや科内学年対抗野球試合或は写真研究会等色々な催しが、従来よく叫ばれた縦の関係を密にする為という事から盛大に開かれて来ましたが、特に本学70周年記念の応化展などで、一層その効果があるようになったのではないかと思われまふ。此の様にして多くの人と接し応化科が一つの家族の様に親しくなる事は大変嬉しい事でもあり、又各自にとつてもプラスになるものであり、今後も屢々聞きたいものです。

2年生となり、科内の東西がやつと分る様になりましたが、まだ接した先生方といえば授業を通じて知つた先生方ばかりで、指で数えられる位のものです。此の様な点の改善は不可能ではないと思われまふ。例えば、先生と一緒に寛いで飲みながら人生を論じるとかする会があつても悪くはないと思つていますが……

冒頭から注文ばかり出したついでに恐縮ですが、次も注文を出させて戴きます。2年の授業で我々が期待していたのは実験であります。ピーカーや試験管を握つた時は化学徒としての誇りを感じ、実験台への愛着の念は終生忘れ得ないものと思つて居ます。そして本では左の目から右の目へと通つて抜けてしまつても、実験ではその色や匂いと共に脳に印刷されてしまつて忘れる事なく、その威力たるや実に偉大だと痛感しました。且つ今迄は遠い彼岸にあるとしか思えなかつた元素が恋人よりも親しくなり、化学に一層の興味と研究の欲求を持たした寄与は何人も否み得ないと思つて居ます。其故に我々は勿論これから2年になつて始めて実験衣を着る人達の為にも実験を豊富にし、可能ならば自由実験の時間とでもいうのを休暇中の数日でよいから割いて作つて頂けたらと思つて居ます。又2年の時間割を見ると解りますが暇なように出来て居ます。これは3年以上でうんと油をしぼるから今の内充分貯めておけというのかも知れませんが、その親心

に照して自身の学力をより以上につけた人も居たでしょうし、その反対の人も居たかもしれません。ぎつしりつまつた時間割をみると、小生の不勉強のせいかもしれませんが、あせりを感じます。

更にもう一つ、好学の士が多く集つているというこの科では、他の学科の科目を聴講する熱心な者がいる以上、全学年共通の課外学科とでもいうのがあつてもよいのではないのでしょうか、何も其は専門に限定された事を意味するのではなく広い教養を培うのに役立つ物であつて欲しいと願う次第です。学生にとつて成績は勿論重要なものでしょうが、大学の使命として、又其の場にある我々学生は単に成績のみでなくその学科を通じて、我々の内にある真善美の情操の育成により深い教養を持ち、汲めども尽きる事のない真理の泉の傍で探究の情熱を抱いてたゞずんでいる感激をはつきり味わいたいと切望する者です。併し現代の大きな渦潮の中にあつてそれすら出来難くなつている事実を考える故にこそ尙更これに沿う様な講義があつて欲しいと切望する次第です。

大分色々な事を書きましたが、技術者として社会に進出する我々は、技術が科学と社会が関連を持つ時に生れる以上は、其等の間にある訳です。それ故一般の人達が我々の啓蒙により科学的合理的的精神をもつならば、彼等によつて構成される社会はより合理的になる事が期待され、しかも其により科学をよく理解しその認識も一段と深まり、近代科学の戦争の被害に対する影響も認識する様になれば平和の為にプラスになる事は確かと思ひます。問題はかく簡単でない事はよく御承知と思ひますが、技術者としての使命を改めて考え直し戦の脅威に強いレジスタンスを展開する事は今でも遅すぎると思われませんし、科学徒として情熱ある者ならば誰でも其処に大きな価値を認めるものと信じます。応用化学会でこういう事を話し合うのもそして批判し合う事もお互いの為非常によい事だと思います。

## 常 会

昭和 27 年 10 月 18 日、三州クラブに於て開催。出席者

講演、欧州視察談 森永製菓株式会社 小川政得氏  
小川氏の視察談はローマ法王に会われた話等の見聞談及び体験談にも及び参会者一同大いに得る所があつた。

引続いて南米アコンカグア (7035 メートル) 遠征隊長として出発間際の関根吉郎氏 (昭和 16 年卒) より計画の概要等を御伺した。

無事に征頂の目的を果して元気で帰国される様、小栗

会長より壮行の辞があつた。

現在応用化学科に於て購入中の外国雑誌

Chemical Abstracts (A)

Journal of the American Chemical Society (A)

Journal of Physical and Colloid Chemistry (A)

Journal of Chemical Physics (A)

Journal of the Chemical Society (E)

Journal of Applied Chemistry (E)

Journal of Organic Chemistry (A)

Chemische Berichte (G)

Chemical Engineering Progress (A)

Journal of the Electrochemical Society

Journal of the American Ceramic Society (A)

Journal of the American Oil Chemistry (A)

Journal of Biological Chemistry (A)

Oil & Gas Journal (A)

Modern Plastics (A)

Rayon & Synthetic Textiles (A)

Transactions of the Faraday Society (E)

尚ほ次記雑誌は卒業生の卒業記念寄附金にて購入致して居ります。

Industrial and Engineering Chemistry (A)

Analytical Chemistry (A)

## 小 倉 房 蔵 氏 逝 去

本会名誉会員小倉房蔵氏は昭和 27 年 7 月 17 日小倉ビル内社長室にて執務中、心筋コウサク症のため急逝されました。告別式は 7 月 22 日芝増上寺で行われました。本会より会長の弔辞並に花輪を靈前に供へ御冥福を祈りました。

之に対し御遺族小倉重勝氏より鄭重な挨拶状を頂き、又小倉家から慰霊のため寄附を頂いた旨東京都共同募金会会長藤山愛一郎氏より本会宛の礼状を受取りました。

尚逝去前三州クラブで行われた常会に御多忙中出席され、祖国再建の熱意を披歴し参会者一同に深い感銘を与えましたが、其の折御招待したにも拘わらず 1 万円頂きましたので、之を応用化学会に対する寄附として頂戴する事に致しました。併せて報告致します。

## 岩 崎 馨 氏 米 国 留 学

昭和 16 年卒業岩崎馨氏は Yale 大学に於いて Pellowship を受け Dodge 博士の許で化学工学研究の為昭和 26 年 8 月 23 日出発されました。

## 投 稿 規 約

- (1) 報文は原則として本誌に掲載される前に、未発表のものである事。
- (2) 図及び表を含めて、報文は5,000字、資料及び綜説及び講義は凡そ10,000字以内とする。
- (3) 本文には平仮名を用い、原稿用紙に横書とし、原則として常用漢字新仮名使いによること、尙原稿用紙は成可く400字詰程度のものを用いる事。
- (4) 文献は本文著者名の右肩に追番号を付し、本文の最後にその番号順に列記する事。
- (5) 図面は必ず白紙に墨書し、挿入場所を指定の事。図は本誌掲載時の大きさの数倍に丁寧に墨書し、縮写を考慮して特に図中の文字は大きく記入の事。
- (6) 其の他投稿規約上の詳細は日本化学会投稿規定に準ずる。
- (7) 原稿の取捨、掲載順序は編集委員会に一任の事。又編集委員は原稿中の文字に就いて加除、修正する事あるを承認されたい。
- (8) 掲載報文、講義等に対しては別刷30部を贈呈する。
- (9) 原稿送先、 東京都新宿区戸塚町早稲田大学才一理工学部応用化学科教室内  
早稲田応用化学会編集宛

早 稻 田 大 学 御 用  
各 種 理 化 学 器 械  
工 業 用 実 験 用 電 気 炉  
科 学 玩 具

株 式 社 森 岡 製 作 所

板 橋 区 志 村 中 台 町 八 七

主要製品  
 農 硫 硫 硫 塩 粉  
 化 酸 酸 化 末  
 化 酸 亞 亞 硫 黃 各 種  
 藥 鐵 銅 鉛 鉛

# 細井化学工業株式會社

取締役社長 細井信三

本社 東京都中央區日本橋室町二丁目八番地

工場 東京都江東區大島町七丁目十番地

電話 日本橋(24)〇四六二・〇八六五・三六〇一・六七七六  
 電話 深川(74)一二八〇・一六四五・四二八〇



# 日東化學工業株式會社

營業品目

硫安、過磷酸、各種化成肥料、各種試藥  
化學工業藥品、農藥、油、脂

資本金拾億圓

取締役社長

藤山愛一郎

本社 東京都千代田区丸ノ内一丁目四番地一  
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

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 スタンダード・ヴァキューム石油会社

## 營 業 案 內

醫 藥 品 原 料  
特 殊 工 業 藥 品  
特 殊 化 學 藥 品  
顯 微 鏡 用 色 素  
化 學 研 究 用 藥 品  
分 析 用 試 藥

製 造 販 賣  
特 殊 注 文 ニ 應 ズ

## 純 正 化 學 株 式 會 社

本 社 東京都中央区日本橋本町3ノ5  
電 話 日本橋 (24) 5124 2873 7344 1685  
工 場 東京都中野区沼袋308  
電 話 中野 (38) 2 6 2 9 番



# 電気化学

石灰窒素  
軍配肥料

カーバイト

醋酸

醋酸ビニール

ヂシアン・ヂアミド

塩化ビニール

ホルマリン

メラミン

チオ尿素

軍配セメント

社長 野村 與 曾 市

本社 東京・日比谷・三信ビル

工場 新潟県青海・大牟田・東京本所・澁川

土木建築工事其他  
建設工事全般設計施工



# 大成建設株式会社

(舊稱 大倉土木株式會社)

取締役社長 藤田武雄

本社 東京都中央区銀座三丁目四番地  
電話 京橋(56)六一五一—一九番  
関西事務所 大阪市東区釣鐘町二丁目二九番地  
支店 大阪・名古屋・福岡・札幌・仙台・広島・横浜・新潟・高松

# 試 藥

分 析 試 藥

写 真 用 藥 品

特 殊 有 機



化 学 工 業 藥 品

研 究 用 藥 品

一 般 無 機 試 藥

## 伊 東 藥 品 株 式 會 社

東 京 都 中 央 区 日 本 橋 本 町 四 丁 目 十 三 番 地

電 話 日 本 橋 (24) 5 0 6 3 番

小川製作所  
器械、器具の御用命は  
せひ 当店へ

### 営 業 種 目

理 化 学 ・ 応 用 ・ 物 理

藥 業 ・ 電 氣 ・ 化 粧

分 析 器 械 及 器 具

度 量 衡 並 計 量 器

東 京 都 豊 島 区 巢 鴨 六 丁 目 一 二 八 八 番 地

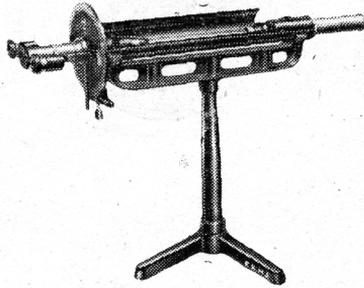
電 話 大 塚 (86) 四 八 六 〇

最良の協力者

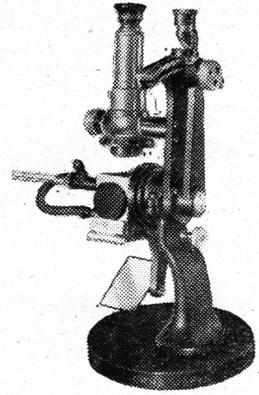
エルマ光学器械



エルマ光電比色計 II 型  
フィルター 8 種付 ¥80,000



エルマ旋光計半影式  
200 m/m 用 ¥60,000



エルマアツベ屈折計  
¥ 60,000

其他のエルマ製品

- デュボスク 10cm ¥ 25,000 顕微鏡 1,500×KB ¥38,000
- 分光光度計 ¥120,000 同上 900×KE ¥26,000
- 分光器 M 型 ¥ 28,000 鉱物顕微鏡大型 ¥95,000
- 直視分光器 ¥ 6,500 同上 小型 ¥40,000
- 臨末化学検査器械・光学計器一般

(御用命は全国各地器械店にて承ります)

発売元 株式会社 松永商店

東京都千代田区神田鍛冶町2ノ4  
電話 神田 (25) 0350番6707番

製造元 株式会社 エルマ光学器械製作所  
東 京 ・ 尾 久

テ レ ッ ク ス 硝 子 及 容 器  
 石 英 硝 子 及 容 器  
 度 量 衡 計 量 器  
 理 化 学 用 硝 子 及 器 械  
 624°C  
 650°C 棒 状 高 温 度 計

合 資 社 昭 商 會

代表社員 森 川 尙

東 京 都 中 央 区 日 本 橋 室 町 4 ノ 3  
 電 話 日 本 橋 (24) 2 6 7 1 番  
 振 替 東 京 4 7 3 2 4 番



主要製品

ア  
ー  
ト  
紙  
・  
洋  
紙  
・  
和  
紙  
・  
蠟  
紙  
・  
其  
他  
加  
工  
紙  
製  
品  
各  
種

# 日本加工製紙株式会社

社 長 井 口 誠 一

本 社	東 京 都 北 区 上 十 条 町
分 室	電 話 王 子 (81) 五三〇五番 駒 込 (82) 三三〇三番 日 本 橋 室 町 三 井 ビ ル 新 館 内 電 話 日 本 橋 (24) 三三〇三番、 内 線 三三、三三
大 阪 出 張 所	大 阪 市 東 区 南 本 町 明 治 屋 ビ ル 内
工 場	王 子 京 都

— カルテックス石油提携 —



日本石油株式会社

東京  
丸の内

# 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, 電話 東 1571  
東京出張所・東京都江東区深川佐賀町 1-1・電話 深川 0077・1884・2072

