



衛生試驗所彙報

第五十七號

厚生省衛生試驗所

昭和十六年三月

緒 言

本號は醫藥品製造試験、醫藥品並藥用植物の化學的及藥理學的試験に關する報告を収録せしものなり

昭和十六年三月

目 次

1. ビタミンB ₁ 結晶抽出法に就て	衣山 笠 豊 本 允 秋	1
2. エブリコの成分	刈 米 達 夫 黒 野 吾 市	4
3. カカオ種皮竝にカカオケーキよりテオブロミンの製造研究 (其の一)	近 藤 龍 光 富 陽	7
4. 蔞酸の電解還元によりグリオキシル酸を経て葡萄酸に到る製造法 に就きて(第二報) 無攪拌電解液の擴散と電流能率との理論的關係に就きて(其の一)	藤 岡 忠 仁	12
5. 合成カルバクロールの製造試験	山 本 允 秋 大 原 三 郎	81
6. 内地産ロベリア草の評価に就て	近 藤 龍 市 川 重 春 藤 田 知 一	89
7. 鹽酸ロベリン水溶液の安定度に就て	近 藤 龍 市 川 重 春 藤 田 知 一	101
8. ロベリンの安定性と藥理作用に就て	寺 田 安 一 苗 村 德 次 郎	115
9. チモールの合成に就て	山 本 允 秋 大 原 三 郎	140
10. 蔞酸コデインの結晶水に就て(補遺)	青 山 新 次 郎 山 口 和 一	145
11. ヨードクロルオキシヒノリン(キノホルム)の製造法(第二報) (5-クロル-8-オキシヒノリンの新製造法)	篠 崎 好 三 大 三 久 保 守 正 三 谷 榮 作	149
12. テオフィリン中に混在せる僅少クロルテオフィリン の除去法に就て	宮 永 謙 介 佐 藤 輝 夫 大 崎 銀 藏	154
13. 石炭酸の新合成法に就て	山 本 允 秋 大 原 三 郎	156

衛生試験所彙報

第五十七號

ビタミン B₁ 結晶抽出法に就て

技師 衣笠 豊 技師 山本 允 秋

緒 言

ビタミン B₁ を結晶状態に抽出せしは 1927 Jansen 及 Donath を以て嚆矢となす。Funk によりてビタミン発見以來漸く 17 年後に始めて其本體判明の曙光を認め得るに至れり。而して従來他のビタミンに比し寧ろ半歩の感ありし B₁ の研究も此 Jansen の劃期的報告更に Windaus の B₁ 中硫黄の発見を契機とし急速の進歩を促し終に其構造の決定を見たるのみならず百尺竿頭一步を進めて合成の凱歌を奏するに至れり。即ち Jansen の報告に刺戟を受け東西の學者は相競うて之を追試し或は改良法を考究して専ら B₁ の純結晶の抽出に努力せり。就中大嶽, Kinnersley 及 Peters, Windaus, ... Seidell 等諸氏の業績は最も顯著なるものなり。斯くして B₁ 結晶の抽出に成功し其分子式も C₁₂H₁₆ON₄S に一致するや Windaus 並 Williams 兩派の學者は相争つて其構造の闡明に努めたる結果 1936 年の終に構造式の確定を見るに至り更に其合成に突進し同年 Williams 及 Cline (米) Greve (獨) 及 Bergel (英) 等の諸學者によりて一氣呵成的に合成を遂行せられたり。

ビタミン B₁ 結晶の抽出に對し一次的精製階梯として最も重要なる役を演ずるものは Seidell 創案の活性白土吸着 (水素イオン濃度の調節により一層有效となる) Jansen 等の水素イオン濃度による銀分別沈澱法, Kinnersley 等の各水素イオン濃度による活性炭分別吸着法及磷ウ、ルフラム酸分別沈澱法, Seidell のベンツオール化法にして其他 Williams の硫酸キニーネ應用による吸着土より B₁ 分離法を擧ぐべく殊に Jansen が Kossel 及 Kutscher の銀分別法を B₁ 抽出法に應用するに當り巧妙なる水素イオン濃度利用により B₁ の沈澱するフラクチオンを検討せしことが B₁ 結晶抽出成功の鍵となりしものにて 2 次的精製には無水酒精, 鹽化白金, 鹽化金, ピクロン酸等を專用し最後に鹽酸鹽の結晶を收得せり。

余等も亦兩 3 年以來前諸氏の B₁ 結晶抽出法を追試したるに其操作煩雜にして多大の勞力及經費を要し而かも收得量少く純結晶を得ること頗る困難なるを體驗せるを以て此等の缺點を補ひ經濟的に且つ迅速に結晶物を得んことを期し幾多の實驗を重ねたるに未だ所期の目的完遂の域に達せずと雖も幾分改善し得たるものあるを信ずるを以て茲に其概要を報告せんとす。

I. B₁ 結晶抽出方法

第 1 階梯 米糖類の浸出

米糖類に數倍量の水を加へ鹽酸を用ひて pH 4.0~4.5 となし適度の温に於て攪拌しつゝ浸出したる後濾過し濾液にナトロン鹼液を加へて殆ど中和し其際沈澱を生ずるときは之を濾別す。

第 2 階梯 活性炭吸着並吸着炭よりビタミンの浸出

澄明の浸出液に活性炭を加へ善く攪和して B_1 を之に吸着せしめたる後濾過し茲に得たる吸着炭に數倍量の $N/2$ 鹽酸を加へ 80° に於て攪拌しつつ 10 分間温浸したる後吸引濾過し、次に活性炭に $N/10$ 鹽酸數倍量を加へて同様に處理し尙ほ此操作を反復して浸出液を合す。

第3階梯 磷ウオルフラム酸ソーダ處理

前項の浸出液にナトロン鹵液を加へて弱酸性となし濃縮して少量となし更にナトロン鹵液を加へて殆ど中和し沈澱を生ずるときは之を濾過し濾液を pH 4.0 となし之に pH 4.0 の磷ウオルフラム酸ソーダ溶液を加へ茲に生ずる沈澱を濾過し沈澱をバリットにて處理し濾液に稀硫酸を加へて弱酸性となして過剰のバリットを除き次に鹽化バリウムを加へて硫酸イオンを除き 60° 以下の低温に濃縮し最後に乾燥器中ナトロンカルク上に蒸發乾涸せしむ。

第4階梯 アルコール處理

前項の蒸發殘渣に純アルコールを加へて鹽酸酸性に於て反復温浸し浸液を放冷し析出物を生ずるときは之を濾別し濾液に少量の水を加へ低温に於てアルコール分を溜去す。

第5階梯 磷ウオルフラム酸處理

アルコール蒸溜殘渣に適量の水を加へて得たる鹽酸酸性溶液に磷ウオルフラム酸溶液を少量宛加へて遠心分離して分割沈澱を行ひ斯くして最初より $\frac{2}{3}$ の沈澱を集めバリット分解を施し以下第 3 及第 4 段階に於けると同様に處理す。

第6階梯 硝酸銀處理

アルコール蒸溜殘渣に適量の水を加へ pH 3 に於て硝酸銀溶液を加へて生ずる沈澱を遠心分離して之を除き溶液に過剰の硝酸銀存在に於てバリット溶液を加へて pH 7.5 となし茲に析出する沈澱を遠心分離し之を鹽酸にて處理し銀を除去す。

第7階梯 鹽化金處理

前項の鹽酸酸性溶液に稀ナトロン鹵液を加へて pH 4.0 となし低温に濃縮して少量となし之に鹽化金溶液を加へ生成する沈澱を吸引濾過し沈澱を 1% 鹽酸中に取り硫化水素を通じて金を除き稀ナトロン鹵液にて pH 4.0 となし低温濃縮し最後にナトロンカルク上に蒸發乾涸せしむ。

第8階梯 アセトン處理

前項のアルコール蒸發殘渣に純アルコールを用ひ鹽酸々性に於て適温を與へて B_1 を浸出し之に適量の無水アセトンを加へ冷蔵庫中に放冷するときには數 10 分にして B_1 は器壁に晶出す。翌日溶液を傾瀉し結晶を更にアルコール及アセトンを用ひ數回反復再結晶せしめて精製す。

II. 抽出せる結晶 B_1 (鹽酸鹽)

(イ) 融點 前記の如くして抽出し得たる B_1 鹽酸鹽は長板狀の結晶にして $249\sim 250^\circ$ に熔融す。而して該鹽酸鹽の融點に關しては 1927 年 Jansen 及 Donath 兩氏によりて 250° と報告せられてより以來諸他の研究者も亦多くは $249\sim 250^\circ$ に 1 致せるも獨り Kinnersley 一派は特殊の方法によりて抽出せる結晶は融點 $230^\circ \pm 1\sim 2^\circ$ を示し其效力は從來報告せられし他の結晶に比し劣らざることを報告せり。余等の抽出法中には Kinnersley 氏等の方法を應用せるもの多く更に之に數階梯の精製操作を施したるものなるを以て之等より考察するときは Kinnersley 等の製品は或は精製尙ほ不充分なるにあらざるかを思惟せしむ。

(ロ) 組成 B₁ 鹽酸鹽を分析 (昭和 11 年 5 月) したるに次の結果を得たり。

試料 4.10mg : CO₂ 6.12mg, H₂O 2.06mg
 2.61mg : BaSO₄ 1.70mg
 2.18mg : N₂ 0.29cc (15°, 764mm)
 2.19mg : AgCl 1.94mg

(C₁₂H₁₈O₂N₄S₂HCl) 計算値 C 40.54 H 5.68 N 15.78 S 9.03 Cl 19.97
 實驗値 C 40.71 H 5.62 N 15.28 S 8.95 Cl 20.25

即ち余等の成績は 1933 年 Jansen 等の米糖より得たる結晶の分析結果とよく一致す。

(ハ) 生物學的效力 上記結晶を用ひて鳩の多發神經炎に對する治癒試驗を行ひたるに次の成績を得たり。

給與量	時期	鳩のNo	治癒期間(日)	γ/day-dose
10γ	5 月	1	6	1.67
"	6 月	2	5	2.00
"	8 月	3	4	2.50
"	9 月	4	5	2.00
"	9 月	5	7	1.43
"	9 月	6	5	2.00
"	9 月	7	6	1.67
平均				1.90

附記 本研究に於ては助手野原弘及梅木清四郎兩君の實驗上多大の助力を得たり。

引用主要文献

H. W. Kinnersley, J. R. O'Brien and R. A. Peters: Biochem. J. 27, 225, 232 (1933); 29, 701, 716 (1935).
 H. W. Kinnersley, R. A. Peters and Vera Reader, Biochem. J. 22, 276 (1928).

B. C. P. Jansen, J. P. Wibaut, P. J. Hubers and P. W. Wiardi: Mededeelingen Deel 11 (Laboratorium voor physiologische Chemie-Amsterdam) (1932—1935).

昭和 12 年 1 月

エブリコの成分

技師 刈米達夫 技手 黒野吾市

エブリコ *Polyporus officinalis* Fris の成分としてはアガリチン酸 Agaricinsäure の他に J. Schmierer 氏 (Arch. Pharm. 1886. 641.) は Agaricol $C_{10}H_{16}O$ なるアルコール (Fp 233° 未補正), セチルアルコール, フイストレリン, 炭化水素 ($C_{22}H_{46}$, $C_{28}H_{54}$) 等を含含有すると報告してゐる。余等は當所に於てアガリチン酸製造中エブリコのアルコール浸出液より析出する粗アガリチン酸を60%アルコールで再結晶する場合之に不溶解の物質を得之をアルコール性カリで鹼化して水に難溶の物質を得た。之を純アルコールから再三再結晶すると Fp 283°(未補正)の結晶となつた。該物質は Liebermann 反應は微弱で其クロロホルム溶液はテトラニトロメタンで淡黄色に着色する。原素分析の結果及滴定による分子量測定の結果から $C_{30}H_{48}O_3$ なる分子式を與へた。尚ヨード數は 55.31 で $C_{30}H_{48}O_3$ が一個の二重結合を有する場合に相當する。又之を酸化白金を觸媒として接觸還元を企てたが全く水素を吸収せず。分子式 $C_{30}H_{48}O_3$ はオレアノール酸及 Desoxoglycyrrhetinsäure と全く一致する故三個の酸素中一個は OH の酸素, 残り二個は COOH の酸素であらうと考へ、ジアゾメタンでメチル化した處 Fp 141°(未補正)の物質を得, 分析の結果 $C_{31}H_{50}O_3$ に一致した, 又ピリジン無水醋酸で醋化した處 Fp 240°の物質を得, 分析の結果は $C_{28}H_{50}O_4$ に一致した。尚又 Fp 141°のメチルエステルをピリジン無水醋酸で醋化した處 Fp 150°の物質を得, 分析の結果 $C_{28}H_{42}O_4$ に一致した。即ちメチルエステル, アセタート, Acetylmethylester を得た故三個の酸素はオレアノール酸及 Desoxoglycyrrhetinsäure と同様 OH と COOH である事が明かとなつた。即ち該物質は一オキシカルボン酸である故余等は之を Eburikosäure と命名した, 今 Eburikosäure オレアノール酸及 Desoxoglycyrrhetinsäure の誘導體の恒數を比較すれば次表の様である。

		Eburikosäure	Oleanolsäure	Desoxoglycyrrhetinsäure
分子式		$C_{30}H_{48}O_3$	$C_{30}H_{48}O_3$	$C_{30}H_{48}O_3$
融點		283°	305°	330°
methylester	融點	141°	196°~190°	248°
	$[\alpha]_D$	+37.2°	+75.0°	+108°
Acetat	融點	240°	261°~262°	
	$[\alpha]_D$	+80.0°		
Acetyl-methylester	融點	150°	217°~219°	266°
	$[\alpha]_D$	+56.9°	+69.0°	+120°

Eburikosäure は Oleanolsäure 及 Desoxoglycyrrhetinsäure と其分子式は同一であり, 又其メチルエステルは甚だ鹼化し難く 10% アルコール性カリ液で數時間煮沸しても回収し得たものは元のメチルエステルであつた。又接觸還元により還元されない事等の性質はオレアノール酸及 Desoxoglycyrrhetinsäure の性質に良く似てゐるのである。物質少量の爲更にセレン乾溜による詳細の

		5g 中のカリウム鹽	アガリチン酸%
樺太産	I	1.167g	18.5
	II	1.3320g	21.1
日光産	I	0.8316g	13.1
	II	1.1430g	17.8

追及を行ふ事が出来なかつたが以上の結果より見て Eburikosäure はオレアノール酸及 Desoxoglycyrrhetinsäure の異性體でありたゞ COOH の位置が異なるものであらう。尙又余等は此際アガリチン酸製造原料として樺太及日光よりエブリコを採集し

	5g 中のカリウム鹽	アガリチン酸%
上層	0.7837g	12.91
中層	0.8885g	14.03
下層	1.1185g	17.67

得たので之等のアガリチン酸含量を簡単に比較し度いと思ひ種々の定量法を行つたがカリウム鹽による重量分析を採用する事にした。其結果は次表の様である。

各地産エブリコのアガリチン酸含有量の比較。I は何れも比較的老齡のもの II は比較的新生のものであつた。エブリコ各層中のアガリチン酸含有量の比較。以上の結果より見ればエブリコ中老齡のものの方が新生のものよりアガリチン酸の含有量悪く、又樺太産と日光産が優れ、又一個のエブリコに於ては新しく生じた下層の部分の方が上層の部分より含有量の良い事が解つた。

實驗之部

エブリコ酸: 60% アルコール不溶物質 20g を 10% アルコール性カリ 100cc に溶解し重湯煎上にて加熱する事約一時間の後酸性となし水蒸氣を通じて過剰のアルコールを溜去するに白色の沈澱を生ずる。之を濾取水洗し純アルコールより再三再結晶して Fp 283° のエブリコ酸約 1g を得た。クロロホルム溶液はテトラニトロメタンで淡黄色を呈する。

試料 4.190mg: CO₂ 12.080mg, H₂O 3.895mg. 一試料 0.1219g: N/10 アルコール性カリ 2.68cc. 一試料 0.2784g: N/10 Na₂S₂O₃ 12.12cc.

C₃₀N₄₆O₃ 計算値 C 78.95, H 10.52, 分子量 456.4, ヨード數 55.60.

實驗値 C 78.63, H 10.40, 分子量 454.9, ヨード數 55.31.

エブリコ酸メチルエステル: エブリコ酸 0.5g をジアゾメタンのエーテル溶液に溶解し一夜放置後エーテルを溜去し残渣を純アルコールより再三再結晶すれば Fp 141° の針狀結晶 0.3g を得る。

試料 3.700mg: CO₂ 10.745mg, H₂O 3.575mg.

C₃₁H₅₀O₃ 計算値 C 79.33, H 10.63. 實驗値 C 79.20, H 10.81.

鹼化數測定: 鹼化數測定を行つたが全然鹼化されず回収し得たる結晶は Fp. 141° を示し之をメチルエステルと混融するも融點降下せず。即ちメチルエステルを回収し得たのみである。

旋光度測定: C 0.1480 (クロロホルム), 1.2dm, α_D²⁵: +0.11, [α]_D²⁵: +37.2°.

エブリコ酸アセテート: エブリコ酸 0.2g を 10cc のピリジンに溶解し氷冷しつつ之に同量の無水醋酸を加へ一夜放置後氷水中に注入し析出する結晶を濾取水洗し之を純アルコールより再三再結晶すれば Fp 240° の針狀結晶 0.15g を得た。

試料 3.875mg: CO₂ 11.005mg, H₂O 3.535mg.

C₃₂H₇₀O₄ 計算値 C 77.11, H 10.04. 實驗値 C 77.45, H 10.21.

旋光度測定: C 0.275 (クロロホルム), 1.1dm, α_D^{17} : +0.22, $[\alpha]_D^{17}$: +80°.

エブニコ酸アセチルメチルエステル: 0.2g のエブニコ酸メチルエステルを 10cc のピリジンに溶解し之に同量の無水醋酸を加へ一夜放置後氷水中に注入し析出する結晶を濾取水洗し之を純アルコールより再三再結晶して Fp 150° の針状結晶 0.1g を得た.

試料 3.940mg: CO₂ 11.200mg, H₂O 3.600mg.

C₂₃H₃₂O₄ 計算値 C 77.32, H 10.16. 実験値 C 77.53, H 10.22.

旋光度測定: C 0.825 (クロロホルム), 1.1dm, α_D^{22} : +0.47, $[\alpha]_D^{22}$: +56.9°.

エブニコ中アガリチン酸のカリウム鹽法による定量: 乾燥したエブニコの粉末 5g をとり 50cc の醋酸エチルで 30 分間浸出し濾過し醋酸エチルを完全に溜去した後残渣を純アルコール 30cc に溶解し濾過し之に 10% 純アルコール性カリ液 10cc を加へ析出した沈澱を吸引濾取し, 濾液がアルカリ性を呈しなくなるまで純アルコールで十分に洗滌した後 100° で 3 時間乾燥し恒量を得るに至つて秤量した. 尙カリウム鹽を灰化してカリウム鹽は大體アガリチン酸カリウムである事を知つた. 故に 1g カリウム鹽 = 0.79g アガリチン酸である.

試料 0.6385g, 灰分 0.1815g.

C₂₂H₂₇O₇K₂ 計算値, K₂O 0.1700g

カカオ種皮竝にカカオケーキより

テオブロミンの製造研究 (其の一)

技師 近藤 龍 囑託 光 富 陽

戦時體制下の我邦に於て醫藥品自給自足の聲高き秋、余等は從來其の全部を外國品に仰ぎたるヂウレチンの原料たるテオブロミンの製造研究に着手せり。然して此の種の製造研究は從來我邦に於ても屢々行はれたるも其の製造原價高きため未だ工業化するに到らざりしものなり。テオブロミンはカカオ種子中に含有せらるるアルカロイドにして其のサリチル酸ソーダ複鹽たるヂウレチンは年々我邦に數廻輸入せられたり。

然るに本邦に於ける製菓事業の廢物たるカカオ種皮竝にカカオケーキは年額百數拾噸に達し其のテオブロミン含量は定量の結果 0.8~2.0% なるを以て之を原料とするテオブロミンの製造研究に着手せり。

尙カカオ種皮を原料とするテオブロミン製造に關しては東京衛生試験所藥品製造試験成績報告第一卷中に平山、伏見、志倉 3 氏の報告及び衛生試験所彙報第 40 號に刈米、黒田兩氏に依る報告あり。余等の製造研究に供したる原料は南米産カカオ種皮、カカオケーキ竝に明治製菓株式會社より購入せるカカオ種皮竝にカカオケーキにして以下順を追ふて報告すべし。

A. カカオ種皮竝にカカオケーキ中のテオブロミンの定量

定量法には種々あれど其の操作簡單なる J. Dekker 法¹⁾ を用ひたり。而して其の方法に少しく補正を加ふれば比較的正確なる結果を得たり。其の方法次の如し。

カカオ種皮末(ケーキ末) 10g を内容約 500cc のコルベンに入れ煨製マグネシア 5g 及び蒸溜水 300cc を加へ還流冷却器を附して直火にて 3 時間煮沸したる後熱時吸引濾過す。其の殘滓は毎回蒸溜水 150cc を用ひ 1 時間宛 6 回煮沸浸出したる後吸引濾過すべし。斯くして得たる全濾液を合し水浴上に扇風機を用ひて濃縮し液の粘調となるに到らば之に精製海砂 30g を加へ攪拌しつつ乾涸す。其の殘滓を内容約 300cc のコルベンに移し毎回 100cc のクロロホルムを加へて温浸すること 8 回、温時濾過したる後クロロホルムを溜去せば黄白色の粉末を得べし。之を 100°C にて乾燥秤量せば總鹽基の量を得べし。

更に上記の乾燥粉末にベンゾール 30cc を加へ 1 時間煮沸したる後濾過し、殘滓は毎回 20cc のベンゾールにて 4 回同様に處理したる後全濾液を合しベンゾールを溜去して得たる粉末を 100°C にて乾燥秤量せばカフェインの量を得べし。故に上記の總鹽基の重量よりカフェインの重量を減じたる量は檢體 10g 中に含有せらるるテオブロミンの重量なり。

實驗成績次の如し。

実験 番號	検體の種類	検體量 (g)	粗製マグ ネシアの 量 (g)	總鹽基量 (g)	カフェ イン量 (g)	テオプロ ミン量 (g)	收得率 (%)	融 點 (°C)
1	南米産カカオケーキ	10	5	0.2009	0.0012	0.1997	1.997	337
2	"	10	5	0.1999	0.0012	0.1987	1.987	338
3	明治製菓株式会社より 購入せしカカオケーキ	10	5	0.1501	0.0017	0.1484	1.484	337
4	"	10	5	0.1536	0.0022	0.1514	1.514	337
5	南米産カカオ種皮	10	5	0.0894	0.0017	0.0877	0.877	337
6	"	10	5	0.0910	0.0020	0.0890	0.890	335

B. テオプロミン製造法

1. カカオ種皮末を 80% アルコールにて抽出する法⁷⁾

カカオ種皮末 600g をコルベンに取り之に消石灰 300g 及び 80% アルコール 3l を加へ還流冷却器を附し水浴上に 1 時間煮沸したる後温時吸引濾過し残滓は 3 回各同 80% アルコール 3l を加へて上記の如く處理すべし。得たるアルコール抽出液を合し減壓下にアルコールを蒸溜回収したる後稀塩酸にて中和 (pH 1.8 位まで) し水浴上に濃縮せば粗製テオプロミン析出し來る故冷後濾取精製すべし。

之の操作に依り粗製テオプロミン 11g を得たり。再結晶に依り純白色のテオプロミン 2.05g を得たり。收得率 0.342%, 融點 337°C。

2. カカオケーキを石炭酸にて抽出する法

元來テオプロミンは有機溶劑に對する溶解度甚だしく不良にして、エーテル、アルコールに殆んど不溶僅かに熱クロロホルムに依りやゝ溶解さるるに過ぎず。従つて從來の研究は主としてアルカリ性無機物質の水溶液に依り抽出する方法を採用し來れり。然るに石炭酸は濃厚なる状態に於てかなりの溶解度を示せり (100~80% まで 1:20)。依つて余等は石炭酸に依る抽出に着手せり。以下之の方法に就き報告すべし。

攪拌器及び寒暖計を有する内容約 5l の三頸コルベンにカカオケーキ 400g 及び 80% 石炭酸 4l を加へ攪拌しつつ水浴上約 85°C に 6 時間加熱す。然る後吸引濾過し得たる濃褐色の抽出液に新たに 80% 石炭酸を加へて總量を 4l とし之の液を以て新原料 400g を上述の方法にて處理す。後更に 3 回同法を行ひ最後に得たる抽出液を減壓濃縮し殆んど石炭酸を溜去し、冷却したる後少量のエーテルを加へて振盪し残存せる石炭酸を完全にエーテルに移行せしめたる後濾過乾燥せば融點 216°C の淡褐色の粉末 185g を得たり。再結晶に依り融點 335°C のテオプロミン 18.74g を得たり。實驗成績を次に表示す。

実験 番號	原料の種類	原料の使 用量 (g)	80% 石 炭酸の量 (cc)	テオプロ ミンの收 得量 (g)	收得率 (%)	定量値に 對する收 得率 (%)	融 點 (°C)
1	南米産カカオケーキ	2000	8000	18.15	0.9075	45.44	335
2	"	"	"	18.74	0.9370	46.92	335

附記 テオブロミンの精製法

粗製テオブロミンを精製するに種々の方法あれど次の2法は他法に比し良好なる結果を得たり。

- (1) 苛性ソーダ溶液に依る再結晶法¹⁾
- (2) 減壓昇華に依る法(後述)

苛性ソーダ法に依りて上述の融點 216°C の粗製品を精製するに、檢體 10g を取り 30~70cc の蒸溜水に浮遊せしめ、攪拌しつつ 10% 苛性ソーダ溶液 20cc を徐々に注加し濾過後冷却しつつ炭酸ガスを飽和せしめ氷室内に放置し析出せる沈澱を吸引濾取し水冷せる蒸溜水にて充分洗滌したる後乾燥す。尚必要あらば本再結晶法を數回繰り返すべし。之に依り融點 335°C のテオブロミン 0.1g を得たり。實驗成績次の如し。

實驗 番 號	檢體の種類	檢 體 量 (g)	蒸溜水の量 (cc)	得たるテオブ ロミンの色	收 得 量 (g)	收 得 率 (%)	融 點 (°C)
1	A	10	70	淡 桃 色	0.26	2.6	317
2	B	10	70	〃	0.24	2.4	311
3	A	10	50	〃	0.24	2.4	318
4	B	10	50	〃	0.25	2.5	324
5	A	10	40	淡 黄 色	0.23	2.3	315
6	B	10	40	〃	0.20	2.0	328
7	A	10	30	帶 黄 白 色	0.10	1.0	335
8	B	10	30	〃	0.13	1.3	333

但しAは融點 216°C 淡褐色粉末。Bは融點 211°C 褐色粉末にして共に石炭酸にて抽出せる時の粗製品なり。

3. 水蒸氣蒸溜に依る法

粉碎せるカカオケーキ 500g を取り之に飽和食塩水を加へて攪拌し全體を粥狀にしたる後水蒸氣蒸溜に附さば溜液と共に白色鱗片狀物質を溜出す。溜液約 2l に到らば蒸溜を止め溜出液を少量のエーテルと共に振盪せば白色鱗片狀物質はエーテルに溶解するが故に之を分離したる後水浴上に濃縮せばテオブロミンの粗製品を得、冷後濾過再結晶に依りテオブロミン 0.203g を得たり。融點 337°C 收得率 0.0406%。

4. 減壓昇華に依る法

本法は原料たるカカオ種皮(ケーキ)を直接減壓昇華することに依りテオブロミンを製造する方法にして其の操作の單純なる點に於て又經費竝に時間の僅少なる點に於て前述の諸法に比し勝るのみならず且又得量の良好なる事竝に製品の純度高き事等前諸法の比に非ざるなり。

以下此の方法に就いて述べんに先づ粉碎せるカカオ種皮末(ケーキ末) 10g を取り之に精製海砂 30g 及び原料物質の 5~10% 量の昇華補助劑(乾燥せる脱色炭、珪藻土、鋸屑等にして之等の物質は昇華の際傍生せる樹脂様物質の吸着劑として作用す)を加へ攪拌混和したる後昇華器中に入れ 2~3mm 225°C にて 20 分間昇華せば純白色のテオブロミンは褐色の樹脂様物質と共に管壁に昇華し來れり。昇華器の内容物を取り出し乳鉢にて充分にすりつぶしたる後上記の方法にて再昇華を行へば更に少量のテオブロミンは褐色樹脂様物質と共に昇華し來れり。冷後第一、第二の昇華物質を集め少量のメタノールにて洗滌せば樹脂様物質は容易にメタノールに溶解し來る故テオブロミンを

濾取し得べし。

尙必要あらば乾燥後少量の精製海砂を加へ再昇華を行へば純白色のテオプロミンのみを得べし。收得量 0.1462g, 收得率 1.462%, 融點 339°C. 實驗成績を一括表示す。

南米産カカオケーキに依る實驗値

實驗 番號	檢體量 (g)	第一昇華			第二昇華			收得量 (g)	收得率 (%)	定量値 に對す る收得 率(%)	融點 (°C)	備 考
		溫度 (°C)	壓力 (mm)	時間 (分)	溫度 (°C)	壓力 (mm)	時間 (分)					
1	10	215	3	10	215	3	10	0.1124	1.124	56.27	335	脱色炭5%を加へたり
2	10	220	3	15	220	3	15	0.1239	1.239	64.55	331	"
3	10	220	4	15	220	4	15	0.1396	1.396	69.88	337	"
4	10	230	3	15	230	3	15	0.1398	1.398	69.98	338	昇華促進劑を加へず管壁に樹脂様物質多量に生成せり
5	10	230	3	15	230	3	15	0.1432	1.462	73.19	339	"
6	10	225	3	15	225	3	15	0.1201	1.201	60.12	337	"
7	10	225	3	20	225	3	20	0.1456	1.456	72.89	337	珪藻土10%を加へたり
8	10	225	2	20	225	3	20	0.1324	1.324	66.28	339	"
9	10	225	3	20	225	3	20	0.1378	1.378	68.99	337	"
10	10	225	3	20	225	3	20	0.1318	1.318	65.98	339	檢體量の30%に相當する乾燥せる鋸屑を加へたもの管壁に析出するHarz著し
11	10	225	3	20	225	3	20	0.1458	1.458	73.08	337	"
12	10	225	3	20	225	3	20	0.1405	1.405	70.35	337	檢體量の20%に相當する乾燥せる鋸屑を加へたり。可なりのHarz管壁に附着せり
13	10	225	3	20	225	3	20	0.1239	1.239	62.04	338	"
14	10	225	3	20	225	3	20	0.1199	1.199	60.04	338	檢體量の10%に相當する乾燥せる鋸屑を加へたり。Harzの析出少し
15	10	225	3	20	225	3	20	0.1498	1.498	75.01	336	"

明治製菓株式会社より購入せるカカオケーキに依る實驗値

實驗 番號	檢體量 (g)	第一昇華			第二昇華			收得量 (g)	收得率 (%)	定量値 に對す る收得 率(%)	融點 (°C)	備 考
		溫度 (°C)	壓力 (mm)	時間 (分)	溫度 (°C)	壓力 (mm)	時間 (分)					
1	10	225	3	20	225	3	20	0.1059	1.059	69.88	338	珪藻土10%を加へたり
2	10	225	3	20	225	3	20	0.1413	1.413	93.32	335	"
3	10	225	3	20	225	3	20	0.1387	1.337	91.61	335	"
4	10	225	3	20	225	3	20	0.1314	1.314	83.79	337	檢體量の10%に相當する乾燥せる鋸屑を加へたり。
5	10	225	3	20	225	3	20	0.1298	1.298	85.73	338	"
6	10	225	3	20	225	3	20	0.1070	1.070	70.67	338	"
7	10	225	3	20	225	3	20	0.1357	1.357	89.63	337	昇華促進劑を加へず管壁に樹脂様物質多量に生成せり
8	10	225	3	20	225	3	20	0.1432	1.432	94.58	335	"
9	10	225	3	20	225	3	20	0.1422	1.422	93.92	334	"
10	10	225	3	20	225	3	20	0.1214	1.214	80.18	337	脱色炭5%を加へたり。
11	10	225	3	20	225	3	20	0.1328	1.328	87.71	337	"
12	10	225	3	20	225	3	20	0.1321	1.321	87.11	337	"

尙南米産カ、オ種皮竝に半工業的装置に依る實驗報告は次報に譲ることとせり。
尙本研究の最初助手水野辰次氏の助力を得たり。謹んで謝意を表す

引用文献

- 1) 衛生試験所彙報, 40, 211—213
- 2) Beilstein: 26, 457—460
- 3) G. Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse,
Algemeiner Methoden, 126—130
Spezielle Analyse I, 600—604
Spezielle Analyse 3, 362—367
- 4) Ullmann: Enzyklopädie der technischen
Chemie 8, 570, 571
- 5) Ber. 11, 1689
- 6) Chem. Zentr. 1903, I, 219
- 7) Ann. 41, 125—127
// 217. 287—306

蓚酸の電解還元によりグリオキシル酸を經 て葡萄糖に到る製造法に就きて (第二報)

無攪拌電解液の擴散と電流能率と の理論的關係に就きて (其の一)

技師 藤岡忠仁

予は先に本彙報第四十號に於て蓚酸の電解還元によりグリオキシル酸を經て葡萄糖に到る製造法を發表せるが、其の概要は蓚酸の硫酸溶液を鉛網陰極にて電解還元して先づグリオキシル酸となし次に之を苛性ソーダにて中和し陰極を金、白金、銀、銅等に取り代へて電解を續行する事によりピナコン生成と同様の反應機構によりて葡萄糖をを製造するにあり。其の2行程に別るゝ電解行程の中蓚酸還元に関する電流能率は極めて良好なれども、其の次の行程たるグリオキシル酸の葡萄糖への還元に関する電流能率は満足に價せず。故に其の後その電流能率増進に關して研究を續行せるが此の研究中その電解溶液の擴散速度と電流能率とに關して些か闡明する所ありしを以て茲に第二報となす次第なり。尤も本報告は専ら蓚酸の電解還元に関するもののみを記録して第二報其の一となせり。グリオキシル酸の還元に關する部分は後日第二報其の二として報告すべし。

(一) 溶液の線狀擴散と無攪拌電解との關係

(A) 電解反應速度の極めて大なる場合

電解液が直立する極面に向つて垂直に擴散する事によりてのみ即ち溶液の線狀擴散によりてのみ極面の濃度補充が行はるゝ場合の電解現象は熱傳導論に於ける所謂有限體の線狀熱傳導に相當す。即ち先づその時の擴散現象は

$$\frac{\partial v}{\partial t} = k \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \quad (1.1)$$

なる擴散條件を満足せざるべからず。茲に x は電極面よりの垂直距離にして v は x 點に於ける t 時の電解液の濃度、 k は電解物質(被還元物質)の擴散恒數なり。

今角型電解槽の兩端に電極を垂直に設備し電解槽の長さを l としたる時、電解液の中に電極の單位面積を以て境界せらるゝ長さ l なる長方液層を想像し、電解による單位時間に於ける電解物質の消費量を Q とすれば(但し他の一極は電解物質の増減には全く無關係なるものとす)、 Q は前掲(1)に於て $\frac{\partial v}{\partial t}$ を 0 より l の距離に亘りて積分したるものに等しからざるべからず。

$$\text{即ち } Q = \int_0^l \frac{\partial v}{\partial t} dx = k \int_0^l \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} dx = k \left[\frac{\partial v}{\partial x} \right]_0^l \quad (1.2)$$

然るに $\left[\frac{\partial v}{\partial x} \right]_0^l$ は極面より l の距離に於ける濃度傾斜にして常に零なり。蓋し極面より l の距離にある點即ち電解槽の他端に於ける濃度の變化は外部より溶液の補充なく又當該電極の作用によりて何等變化を受くる事なく唯だ全く擴散現象によりてのみ減少の一途あるのみなれば、宛も熱傳導

に於ける斷熱境界に相當す。即ち有限體に於ける熱の線狀傳導に於てはその斷熱境界面に於ける溫度傾斜は常に零なり。

然る時 (1.2) の Q は

$$Q = k \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (1.3)$$

となり、電極の單位面積にて單位時間に電解消費せらるゝ物質の量は全く該極面に於ける濃度傾斜と擴散恒數の相乘積に等し。

故に今極面の單位面積にて單位時間に電解せらるゝ物質の量を恒數 F とすればその時の擴散現象は次の諸條件を具備し、從つて之等の諸條件を解く事により電解液中の濃度の變化を究明し得。

$$\frac{\partial v}{\partial t} = k \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \quad (1.1)$$

$$x=0 \text{ に於て } \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{F}{k} \quad (1.4)$$

$$x=l \text{ に於て } \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \quad (1.5)$$

$$t=0 \text{ に於て } v=f(x) \quad (1.6)$$

(1.6) の條件は $t=0$ 即ち電解開始瞬間に於ける濃度の分布條件を示す一般式なるが電解開始に於ける濃度分布は常に恒數なれば $v=f(x)$ の代りに $v=V$ と爲すは普通なれども先づ上述 4 條件を満足する一般式を掲ぐれば次の如し。(計算 1)

$$v = \frac{2}{l} \left[\frac{1}{2} \int_0^l f(x') dx' + \sum_{n=1}^{\infty} e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t} \cos \frac{n\pi x}{l} \int_0^l f(x') \cos \frac{n\pi x'}{l} dx' \right] \\ - \frac{F}{kl} \left(kt - lx + \frac{x^2}{2} + \frac{l^2}{3} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{l} \cdot \frac{e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t}}{n^2} \quad (1.7)$$

(7) 式に於て $f(x) = V$ と置けば

$$v = V - \frac{F}{kl} \left(kt - lx + \frac{x^2}{2} + \frac{l^2}{3} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{l} \frac{e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t}}{n^2} \quad (1.8)$$

即ち (8) 式は電解初濃度 V なる時 t 時後に於ける極面より x なる距離にある點の濃度を示すものなり。從つて極面濃度は該式の $x=0$ に相當するが故に

$$v_0 = V - \frac{F}{kl} \left(kt + \frac{l^2}{3} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t}}{n^2} \quad (1.9)$$

(9) 式に於て k が極めて大なる場合即ち擴散恒數極めて大なる場合を想像すれば

$$v_0 = V - \frac{Ft}{l} \quad (1.10)$$

となる。然るに k が極めて大なる場合には (8) 式に於ても

$$v = V - \frac{Ft}{l} \quad (1.11)$$

となる。即ち擴散恒數極大なる時は電解槽中濃度分布は常に均一にして

$$t = \frac{lV}{F} \quad (1.12)$$

なる時間に於て濃度零となる。即ちかゝる理想電解液に於ては終始 100% の電能を持続し $\frac{lV}{F}$ 時を以て電解終了する事自明なり (但し V は單位容積に於ける電解液の濃度、 F は前掲の如く單位

電極面に於て消費(電解)せらるゝ單位時間の量).

前掲(9)式に於て $v_0=0$ 即ち電極面濃度が 0 に達すれば電解量は最早や F の恒量を持続する能はずして茲に電能 100% は終末を告げ爾後は極面に擴散到達する量自身によりてのみ電解は續行せられ而して電解量は全く擴散量と等しくなる(勿論上述の所論は電解反應速度が極大の場合を想像したる場合なり. 然らざる場合は後述す).

電解量 F の終末時を λ とすれば λ は

$$V = -\frac{F}{kl} \left(k\lambda + \frac{l^2}{3} \right) - \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 \lambda}}{n^2} \quad (1.8)$$

を解く事によりて算出せらる.

かくて電解開始後 λ 時に於て極面濃度が零に達すれば爾後の擴散條件は次の如くなる.

$$\begin{cases} \frac{\partial v}{\partial t} = k \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \\ x=0 \text{ に於て } v=0 \\ x=l \text{ に於て } \frac{\partial v}{\partial x}=0 \\ t=0 \text{ に於て } v=f(x) \end{cases} \quad (1.14)$$

但し $t=0$ は電解開始後 λ 時に相當し其の瞬間の濃度分布を $f(x)$ にて示すものとす. 而して $f(x)$ は(1.8)により

$$f(x) = V - \frac{F}{kl} \left(k\lambda - lx + \frac{x^2}{2} + \frac{l^2}{3} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{l} \frac{e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 \lambda}}{n^2} \quad (1.15)$$

なり. (14) を解けば次の如くなる.

$$v = \frac{1}{l} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-k \left(\frac{(2m+1)\pi}{2l} \right)^2 t} \sin \frac{(2m+1)\pi x}{2l} \int_0^{2l} f(x') \sin \frac{(2m+1)\pi x'}{2l} dx' \quad (1.16)$$

之に $f(x')$ として (15) を代入すれば

$$v = \frac{8F}{k\pi l} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1 - e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 \lambda}}{(2m+1) \left[n^2 - \left(\frac{2m+1}{2} \right)^2 \right]} \sin \frac{(2m+1)\pi x}{2l} e^{-k \left(\frac{(m+1)\pi}{2l} \right)^2 t} \quad (1.17)$$

$$\text{或は } v = \frac{4F}{lc} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right)^2 \left[\frac{1}{(2m+1)\pi} - \frac{2(2m+1)}{\pi(2m+2n+1)(2n-2m-1)} \right] \\ \times \sin \frac{(2m+1)\pi x}{2l} e^{-k \left(\frac{(2m+1)\pi}{2l} \right)^2 t}$$

$$\text{故に } \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{8F}{k\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{1}{(2m+1)^2} - \frac{2e^{-k \left(\frac{m\pi}{l} \right)^2 \lambda}}{(2n+2m+1)(2n+2m-1)} \right) \\ \times e^{-k \left(\frac{(2m+1)\pi}{2l} \right)^2 t} \cos \frac{(2m+1)\pi x}{2l} \quad (18)$$

$$\text{或は } \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{4F}{k\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1 - e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 \lambda}}{n^2 - \left(\frac{2m+1}{2} \right)^2} e^{-k \left(\frac{(2m+1)\pi}{2l} \right)^2 t} \cos \frac{(2m+1)\pi x}{2l}$$

故に極面に於ける濃度傾斜 $\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0}$ は

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_0 = \frac{4F}{k\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1 - e^{-k\left(\frac{2n}{l}\right)^2 \lambda}}{n^2 - \frac{(2m+1)^2}{4}} e^{-k\left(\frac{(2m+1)\pi}{2l}\right)^2 t} \quad (19)$$

$$\text{或は} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_0 = \frac{8F}{k\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{1}{(2m+1)^2} - \frac{2e^{-k\left(\frac{2n}{l}\right)^2 \lambda}}{(2n+2m+1)(2n-2m-1)} \right] e^{-k\left(\frac{(2m+1)\pi}{2l}\right)^2 t}$$

故に 電解量/單位時間, 單位面積 (f とすれば)

$$f = k \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_0 = \frac{4F}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1 - e^{-k\left(\frac{2n}{l}\right)^2 \lambda}}{n^2 - \frac{(2m+1)^2}{4}} e^{-k\left(\frac{(2m+1)\pi}{2l}\right)^2 t} \quad (20)$$

故に電流能率 R は

$$R = \frac{f}{F} = \frac{4}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1 - e^{-k\left(\frac{2n}{l}\right)^2 \lambda}}{n^2 - \frac{(2m+1)^2}{4}} e^{-k\left(\frac{(2m+1)\pi}{2l}\right)^2 t} \quad (21)$$

$$\text{或は} \quad R = \frac{f}{F} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{1}{(2m+1)^2} - \frac{2e^{-k\left(\frac{2n}{l}\right)^2 \lambda}}{(2n+2m+1)(2n-2m-1)} \right] e^{-k\left(\frac{(2m+1)\pi}{2l}\right)^2 t}$$

即ち電解反應速度が無限大にして初濃度が充分大なる場合而して電解液は少しも攪拌せられざる場合は先づ t 時迄は電流能率 100% を持續し爾後は (21) 式にて示さるゝ如き電流能率を以て電解は續行せらるべし。

(B) 電解反應速度 g なる場合

前述は電解反應速度が無限大若しくは極めて大なる場合につきて論述せるものなるが今電解反應速度を g なる恒數とすれば, 電解量/單位面積, 單位時間 (f) は極面濃度 v_0 の n 乗に比例す。

$$\text{即ち} \quad f = gv_0^n \quad (1)$$

$$\text{然るに前述 (1.2) により} \quad f = k \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{x=0} \quad (2)$$

$$\text{故に} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_0 = \frac{g}{k} v_0^n \quad (3)$$

となり此の時の擴散現象は次の諸條件を満足せしむる式によりて表現せらる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial t} &= k \frac{\partial v^2}{\partial x^2} \\ x=0 \text{ に於て} \quad \frac{\partial v}{\partial x} &= \frac{g}{k} v_0^n \\ x=l \text{ に於て} \quad \frac{\partial v}{\partial x} &= 0 \\ t=0 \text{ に於て} \quad v &= f(x) \end{aligned} \quad (4)$$

然るに前條件中 $x=0$ に於て $\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{g}{k} v_0^n$ 即ち電解反應速度を n 分子反應と見る時の電解式を算出する事は極めて困難なり。故にその特別なる場合即ち電解反應を一分子反應と假定する時は, 熱傳導論の所謂 $x=0$ なる境界に於て温度 0 なる媒質に輻射が行はるゝ場合に相當し容易にその解は算出せらる。即ち

$$\frac{\partial v}{\partial t} = k \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$$

$$x=0 \text{ に於て } \frac{\partial v}{\partial x} = hv_0$$

$$x=l \text{ に於て } \frac{\partial v}{\partial x} = 0$$

$$t=0 \text{ に於て } v=f(x)$$

但し $h = \frac{g}{k}$ (5)

の解は次の如し.

$$v = 2 \sum_{\alpha} \frac{h^2}{h + l(h^2 + \alpha_n^2)} \left(\sin \alpha_n x + \frac{\alpha_n}{x} \cos \alpha_n x \right) e^{-k \alpha_n^2 t} \\ \times \int_0^l f(x') \left(\sin \alpha_n x' + \frac{\alpha_n}{h} \cos \alpha_n x' \right) dx' \quad (6)$$

但し α_n は $\tan \alpha l = \frac{h}{\alpha}$ の正根なり.

前條件中 $t=0$ に於て $v=f(x)$ なる條件は電解開始瞬間の濃度の分布を示すものなるが一般には $t=0$ に於て $v=V$ なる均一値を取るべき事は當然なり. 而して若し使用電流の大きさ(或は電流密度)に相當する理論電解量 F が hv_0 よりも小なれば電流能率は 100% 以下にて電解は開始し

$$F = khv_0 \quad (7)$$

に相當する極面濃度に達するに及んで前掲(6)の如き擴散式を取るに到る. 故に電解初濃度 V が $\frac{F}{kh}$ より大なれば其の時の擴散式及電解式は全く前述(1.8)に等しく

$$v = V - \frac{F}{kl} \left(kt - lx + \frac{x^2}{2} + \frac{l^2}{3} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{l} \cdot \frac{e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t}}{n^2} \quad (8)$$

となり

$$\frac{F}{kh} = V - \frac{F}{kl} \left(k\lambda + \frac{l^2}{3} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 \lambda}}{n^2} \quad (8)$$

を解きて得らる λ 時に於て極面濃度は(7)の v_0 となり爾後は前掲(6)にて示さる λ 擴散状態に入る. 而して極面濃度は時間 t に對して次の如き經緯を取る.

$$v_0 = 2 \sum_{\alpha} \frac{h \alpha_n}{h + l(h^2 + \alpha_n^2)} e^{-k \alpha_n^2 t} \int_0^l f(x') \left(\sin \alpha_n x' + \frac{\alpha_n}{h} \cos \alpha_n x' \right) dx' \quad (9)$$

但し t は電流能率が 100% より低下し始めてより以後の時間なり. 又(9)式中 $f(x')$ は其の瞬間の濃度分布にして即ち前掲(8)に於て $t=\lambda$ の場合なり. 即ち

$$f(x') = V - \frac{F}{kl} \left(k\lambda - lx' + \frac{x'^2}{2} + \frac{l^2}{3} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x'}{l} \cdot \frac{e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 \lambda}}{n^2} \quad (10)$$

を(9)に代入して解けば

$$v_0 = \frac{2Fh}{kl} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{\alpha} \frac{h \sin \alpha_m x + \alpha_m \cos \alpha_m x}{l(h^2 + \alpha_m^2) + h} \frac{e^{-k \alpha_m^2 t}}{\alpha_m^3} \left[1 + \frac{2e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 \lambda}}{1 - \left(\frac{n\pi}{l \alpha_m} \right)^2} \right] \quad (11)$$

故に極面濃度 v_0 は(即ち前式に於て $x=0$ の場合)

$$v_0 = \frac{2Fh}{kl} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\alpha} \frac{e^{-k \alpha^2 t}}{l(h^2 + \alpha_m^2) + h} \frac{1}{\alpha_m^3} \left[1 + \frac{2e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 \lambda}}{1 - \left(\frac{n\pi}{l \alpha_m} \right)^2} \right] \quad (12)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{x=0} = hv_0 = \frac{2Fh^2}{kl} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\alpha} \frac{e^{-kx_m^2 t}}{l(h^2 + \alpha_m^2) + h} \frac{1}{\alpha_m^2} \left[1 + \frac{2e^{-k\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \lambda}}{1 - \left(\frac{n\pi}{l\alpha_m}\right)^2} \right] \quad (13)$$

従つて電解量/單位面積, 單位時間 (f) は

$$f = k \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_0 = \frac{2Fh^2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\alpha} \frac{e^{-kx_m^2 t}}{l(h^2 + \alpha_m^2) + h} \frac{1}{\alpha_m^2} \left[1 + \frac{2e^{-k\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \lambda}}{1 - \left(\frac{n\pi}{l\alpha_m}\right)^2} \right] \quad (14)$$

従つて電解能率 R は

$$R = \frac{2h^2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\alpha} \frac{e^{-kx_m^2 t}}{l(h^2 + \alpha_m^2) + h} \frac{1}{\alpha_m^2} \left[1 + \frac{2e^{-k\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \lambda}}{1 - \left(\frac{n\pi}{l\alpha_m}\right)^2} \right] \quad (15)$$

但し以上いづれも α_m は $\tan \alpha l = \frac{h}{\alpha}$ の根なり.

若し電解初濃度 V が次の如くなれば

$$V \leq \frac{F}{kh} \quad (16)$$

其の時の擴散及電解式は (6) 式に於て $f(x') = V$ を代入する事によりて得らる.

$$v = 2V \sum_{\alpha} \frac{h^2}{h + l(h^2 + \alpha_n^2)} \left(\sin \alpha_n x + \frac{\alpha_n}{h} \cos \alpha_n x \right) \frac{e^{-kx_n^2 t}}{\alpha_n} \quad (17)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_0 = 2V \sum_{\alpha} \frac{h^2}{h + l(h^2 + \alpha_n^2)} e^{-kx_n^2 t} \quad (18)$$

$$R = \frac{2kV}{F} \sum_{\alpha} \frac{h^2}{h + l(h^2 + \alpha_n^2)} e^{-kx_n^2 t} \quad (19)$$

然るに $t=0$ に於て (19) 式は

$$R = \frac{2kV}{F} \sum \frac{h^2}{h + l(h^2 + \alpha_n^2)} = \frac{khV}{F} \quad (20)$$

$$\left(\because \sum \frac{h}{h + l(h^2 + \alpha_n^2)} = \frac{1}{2} \right)$$

即ち電流能率は $\frac{khV}{F}$ に初まり以下 t の経過に伴ひて (19) 式の値を取る.

(二) 溶液の放射狀擴散と無攪拌電解との關係

(A) 電解反應速度が極大なる場合

前記所載は溶液の擴散が極面に直角に線狀擴散をなすものと假定して論じたる場合なるが予の電解實驗は概ね圓筒素燒の内面に沿ひて圓筒様に電極を捲きたればその時の溶液擴散を上述の如き線狀擴散と見做す事は理論的に不十分なり. 故に今圓筒の中心線を座標の 0 とし, 電極の周縁に向けて等しく水平に放射狀をなして行はるゝ圓筒擴散と見做して之を考へんに此の場合は宛も熱傳導論に於ける無限圓筒の熱傳導に相當す. 故にその時の擴散現象は先づ

$$\frac{\partial v}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} \right) \quad (2.A.1)$$

なる條件を満足せしめざるべからず. 但し上述條件に於て v は圓筒の中心より r なる半徑にある點の溶液の濃度, k は所謂擴散恒數なり. 従つて $\frac{\partial v}{\partial t}$ は中心より r なる半徑にある點に於ける單

位時間に對する濃度の變化, $\frac{\partial v}{\partial t}$ は同點に於ける單位距離に對する濃度傾斜を示すものとす。

今電解液中に半径 a , 高さ單位距離なる液層(但し中心線に垂直)を想像すれば, 該液層全體にわたる濃度の變化は, 中心線より r なる半径に於ける濃度の變化を半径 0 より a まで積分したるものならざるべからず。即ち前掲 (1.A.1) を應用すれば

$$Q = \int_0^a \frac{\partial v}{\partial t} \times 2\pi r dr \quad (2.A.2)$$

但し Q は該液層全體にわたる濃度の變化量にして, 即ち電解に於て電極の周縁 $2\pi a$, 高さ單位距離の極面に沿つて單位時間になさるゝ電解還元量に等し。故に電極の有效高さを h とすれば hQ は即ち該電解に於てなさるゝ實際還元量なり。(1) により Q は又

$$Q = 2\pi k \int_0^a \left(r \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{\partial v}{\partial r} \right) dr \quad (2.A.3)$$

$$= 2\pi k \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right)_0^a = 2\pi k \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right)_{r=a} = 2\pi k a \left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)_{r=a} \quad (2.A.3')$$

然るに $\left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)_{r=a}$ は半径 a 即ち極面上に於ける濃度傾斜を示す。

$$(3') \text{ より } k \left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)_{r=a} = \frac{Q}{2\pi a} \quad (4)$$

故に極面の單位面積に對する電解量/單位時間は常に核極面に於ける濃度傾斜と擴散恒數との相乗積に等し。此の事は全く前述線狀擴散の場合と同様なり。

故に(電解量/單位時間)が恒數なるが如き電解に於ける溶液の變化は

$$\frac{\partial v}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} \right) \quad (2.A.4)$$

$$r=a \text{ に於て } \frac{\partial v}{\partial r} = \frac{-F}{k} \quad (2.A.5)$$

$$t=0 \text{ に於て } v = f(r) \quad (1)$$

の擴散條件及境界條件を滿足する式によつて示さる。

但し (5) の F は極面單位面積に對する(電解量/單位時間)なり。特に $-F$ として負號を附したるは圓壩の中心を坐標の中心として横軸を r , 縦軸を v にて表はしたる時 $r=a$ に於ける濃度傾斜が r 軸に對して常に鈍角を爲すべきが故なり。

又茲に極面の單位面積と言ふは圓壩の中心に面せる極面積の謂にして電解の有效極面積に非ず, 即ち $\frac{Q}{2\pi a} = F$ の意味なり。故に實際電解に於て電極の兩面が同時に電解に與るものとしても此を單面に於ける電解と見做し從つて極面濃度の變化も亦之に應ずるものと見做すなり。かゝる假定の正否を判斷する事は極めて難事なれば本論文には終始此の假定に基づきて種々の算定を行へり(線狀擴散の場合も亦同様なる事前述の如し)。

前掲 (1) (5) (6) の條件を滿足する式は次の如し(算出法 60 頁)。

$$v = \frac{2}{a^2} \sum_{\alpha} e^{-k \alpha^2 t} \frac{\int_0^a r f(r) J_0(\alpha r) dr}{(J_0(\alpha a))^2} J_0(\alpha r) - \frac{2F}{ka} \left[kt + \frac{1}{4} \left(r^2 - \frac{a^2}{2} \right) \right] + \frac{2F}{ak} \sum_{\alpha} \frac{J_0(\alpha r)}{J_0(\alpha a)} \frac{e^{-k \alpha^2 t}}{\alpha^2} \quad (2.A.7)$$

但し α_n は $J_0(\alpha a) = 0$ の正根.

電解初濃度を V とすれば前掲(2.A.7)式に於て $t=0$ のときの $f(r)$ を V とする事により若しくは之を直接に算出する事によつて次の式を得(計算法 61 頁).

$$v = V - \frac{2F}{ka} \left[kt + \frac{1}{4} \left(r^2 - \frac{a^2}{2} \right) \right] + \frac{2F}{ak} \sum_n \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{e^{-k\alpha_n^2 t}}{\alpha_n^2} \quad (2.A.8)$$

或は
$$v = V - \frac{2F}{ka} \left[kt + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{1 - e^{-k\alpha_n^2 t}}{\alpha_n^2} \right] \quad (2.A.9)$$

但し α_n は $J_0'(\alpha a) = 0$ の正根にして $\alpha=0$ を除く.

故に又極面濃度 (v_a) は次の如く.

$$v_a = V - \frac{2F}{ka} \left[kt + \frac{a^2}{8} \right] + \frac{2F}{ak} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k\alpha_n^2 t}}{\alpha_n^2} \quad (2.A.10)$$

となる.

かくて極面濃度が 0 に達する迄は(電解量/単位面積)は F なる恒数を保つ. 即ち一般に電解は 100% の電流能率を持続す. 而して極面濃度が 0 に達すれば爾後は極面に擴散到達する量自身が直ちに電解消費せられ, 極面濃度は見掛け上常に 0 なり. 故に擴散に於ける境界條件は次の如くなる.

$$\frac{\partial v}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} \right) \quad (2.A.1)$$

$$r=a \text{ に於て } v=0 \quad (2.A.11)$$

$$t=0 \text{ に於て } v=f(r) \quad (2.A.12)$$

(12) に於て $v=f(r)$ は極面濃度が零になりたる瞬間の濃度分布を示す. 故に前掲(8)式に於て $w=0$ となして t の値を求めその値を λ とすればその時の濃度分布式は(12)の $v=f(r)$ に相當し又 $t=0$ は電解當初よりの時間に換算すれば $t=\lambda$ に相當す.

前掲(1)(11)(12)の三條件を満足する擴散式は次の如し

$$v = A_m \sum J_0(\beta_m r) e^{-k\beta_m^2 t} \quad (2.A.13)$$

$$A_m = \frac{2}{a^2} \frac{\int_0^a r f(r) J_0(\beta_m r) dr}{(J_0'(\beta_m a))^2} \quad (2.A.14)$$

$$f(r) = V - \frac{2F}{ka} \left[k\lambda + \sum_n \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{1 - e^{-k\alpha_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2} \right] \quad (2.A.5)$$

但し α_n は $J_0'(\alpha a) = 0$ の正根
 β_m は $J_0(\beta a) = 0$ の正根

$$\lambda \text{ は } V = \frac{2F}{ak} \left[k\lambda + \frac{a^2}{8} - \sum_n \frac{e^{-k\alpha_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2} \right] \text{ を満足する } \lambda$$

故に結局
$$v = \left[\frac{-4F}{a^2 k} \sum_n \frac{1}{\beta_n^3 J_0'(\beta_n a)} + \frac{2F}{k} \sum_n \frac{J_1(\beta_n)}{\beta_n(\beta_n^2 - \alpha_n^2)} e^{-k\alpha_n^2 \lambda} \right] J_0(\beta r) e^{-k\beta_m^2 t} \quad (2.16)$$

而して
$$\left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)_{r=a} = \frac{-F}{k} + \left(\frac{4F}{a^2 k} \sum_n \frac{1}{\beta_n^2} + \frac{2F}{k} \sum_n \frac{(J_1(\beta_n))^2}{\beta_n^2 - \alpha_n^2} e^{-k\alpha_n^2 \lambda} \right) (1 - e^{-k\beta^2 t})$$

故に極面電解量 (f とすれば)

$$f = -k \left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)_{r=a} = F - \left(\frac{4F}{a^2} \sum_n \frac{1}{\beta_n^2} + \frac{2F}{k} \sum_n \frac{(J_1(\beta_n))^2}{\beta_n^2 - \alpha_n^2} e^{-k\alpha_n^2 \lambda} \right) (1 - e^{-k\beta^2 t}) \quad (2.13)$$

故に又 λ に於て電流能率 100% の終末とすればそれ以後の電流能率 (R) は

$$R = \frac{f}{F} = 1 - \left[\frac{4}{a^2} \sum \frac{1}{\beta_m^2} + 2 \sum \frac{J_1(\beta_m a)^2}{\beta_m^3 - \alpha_n^2} e^{-kx_n^2 \lambda} (1 - e^{-k\beta_m^2 t}) \right] \quad (2.19)$$

によつて示さる。

(B) 電解反応速度 g なる場合

此の場合には前述線状拡散の場合と同じ考へ方にて

$$\frac{\partial v}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} \right)$$

$$r=a \text{ に於て } \frac{\partial v}{\partial r} = -\frac{g}{k} v a^n = -h v a^n \quad (1)$$

$$t=0 \text{ に於て } v=f(r)$$

を解く事によりて放射状拡散式及それによる電解式は得らるべき筈なり。然るに線状拡散に於けると同様 $r=a$ に於て $\frac{\partial v}{\partial r} = h v a^n$ なる条件を満足する解を得る事は至難なり。故に暫らく電解反應を一分子反應に限定して計算を進む。即ち

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial t} &= k \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} \right) \\ r=a \text{ に於て } \frac{\partial v}{\partial r} &= -h v a \quad (v_a \text{ は電極面濃度}) \\ t=0 \text{ に於て } v &= f(r) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

前條件中 $r=a$ 即ち極面に於てその濃度傾斜に負號を付ける理由は前述と同様なり。

此の場合の擴散式は次の如し。

$$v = \frac{2}{a^2} \sum \frac{\int_0^a r f(r) J_0(\alpha_n r) dr}{[(J_0(\alpha_n a))^2 + (J_0'(\alpha_n a))^2]} J_0(\alpha_n r) e^{-kx_n^2 t} \quad (2.B.1)$$

但し α_n は $\frac{J_0'(\alpha a)}{J_0(\alpha a)} = -\frac{h}{a}$ の正根なり。(計算・7)

$t=0$ の時 $v=f(r)$ は電解初濃度の分布を示すものなるが之れは電解初濃度 V が

$$V \equiv \frac{F}{kh} \quad (2.B.2)$$

なる關係の如何によりて夫々異なるべき事前述線状擴散の場合と同様なり。即ち V が $\frac{F}{kh}$ より大なる間は擴散式及電解式は前掲 (2.A.8) に従ひ極面濃度が電解に伴ひて減少し遂に $\frac{F}{kh}$ に等くなれば

$$f(r) = V - \frac{2F}{ka} \left[k\lambda + \sum \frac{J_0(\beta_m r)}{\beta J_0(\beta_m a)} \frac{1 - e^{-k\beta_m^2 \lambda}}{\beta_m^2} \right] \quad (2.B.3)$$

を (1) に代入したる擴散式に従ふ。但し β_m は $J_0'(\beta a) = 0$ の正根なり。

茲に λ は極面濃度が初濃度 V より遂に $\frac{F}{kh}$ に等しくなるに到る迄の時間にして

$$\frac{F}{kh} = V - \frac{2F}{ka} \left[k\lambda + \sum \frac{1 - e^{-k\beta_m^2 \lambda}}{\beta_m^2} \right] \quad (2.B.4)$$

を解く事によりて算出せらる。

(3) を (1) に代入して得たる擴散式は次の如くなる。

$$v = \frac{2h^2F}{a^2k} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{J_0(\alpha r) e^{-kx^2t}}{\alpha(\alpha^2+h^2)J_1(\alpha a)} \left[\frac{a}{h} + \frac{2(1-e^{-k\beta^2\lambda})}{\beta^2-\alpha^2} \right] \quad (2.B.5)$$

或は
$$v = \frac{4h^2F}{a^2k} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{J_0(\alpha r) e^{-kx^2t}}{\alpha(\alpha^2+h^2)J_1(\alpha a)} \left[\frac{1}{\alpha^2} - \frac{e^{-k\beta^2\lambda}}{\beta^2-\alpha^2} \right] \quad (2.B.6)$$

但し α は $\frac{J_1(\alpha a)}{J_0(\alpha a)} = \frac{h}{\alpha}$ の正根

β は $J_1(\beta a) = 0$ の正根

故に
$$\frac{\partial v}{\partial r} = \frac{4h^2F}{a^2k} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{J_0'(\alpha r) e^{-kx^2t}}{\alpha(\alpha^2+h^2)J_1(\alpha a)} \left[\frac{1}{\alpha^2} - \frac{e^{-k\beta^2\lambda}}{\beta^2-\alpha^2} \right] \quad (2.B.7)$$

従つて極面濃度傾斜は

$$\left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)_{r=a} = \frac{-4h^2F}{a^2k} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{e^{-kx^2t}}{(\alpha^2+h^2)} \left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{e^{-k\beta^2\lambda}}{\beta^2-\alpha^2} \right) \quad (2.B.8)$$

故に電能能率 R は

$$R = \frac{k \left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)_{r=a}}{-F} = \frac{4h^2}{a^2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{e^{-kx^2t}}{(\alpha^2+h^2)} \left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{e^{-k\beta^2\lambda}}{\beta^2-\alpha^2} \right) \quad (2.B.9)$$

但し α は $\frac{J_1(\alpha a)}{J_0(\alpha a)} = \frac{h}{\alpha}$ の正根 }
 β は $J_1(\beta a) = 0$ の正根 }

(b) $V \neq \frac{F}{kh}$ の場合.

電解初濃度 V が $\frac{F}{kh}$ に等しきか或はそれよりも小なる場合には前掲(1)に於て $f(r) = V$ を代入する事によりて次の如き擴散式及電解式を得.

$$v = \frac{2Vh^2}{a} \sum_{\alpha} \frac{J_0(\alpha r) e^{-kx^2t}}{\alpha(\alpha^2+h^2)J_1(\alpha a)} \quad (2.B.10)$$

或は
$$v = V \left\{ 1 - \frac{2h^2}{a} \sum_{\alpha} \frac{J_0(\alpha r)}{\alpha(\alpha^2+h^2)J_1(\alpha a)} (1 - e^{-kx^2t}) \right\} \quad (2.B.11)$$

故に
$$\frac{\partial v}{\partial r} = \frac{2Vh^2}{a} \sum_{\alpha} \frac{J_0'(\alpha r) e^{-kx^2t}}{(\alpha^2+h^2)J_1(\alpha a)} \quad (2.B.12)$$

従つて
$$R = k \frac{\frac{\partial v}{\partial r}}{-Fa} = \frac{-2Vkh^2}{-Fa} \sum_{\alpha} \frac{e^{-kx^2t}}{\alpha^2+h^2} \quad (2.B.13)$$

或は
$$R = \frac{Vkh}{F} \left\{ 1 - \frac{2h}{a} \sum_{\alpha} \frac{1 - e^{-kx^2t}}{\alpha^2+h^2} \right\}$$

$$\left(\because \sum_{\alpha} \frac{1}{\alpha^2+h^2} = \frac{a}{2h} \text{ 但し } \frac{J_1(\alpha a)}{J_0(\alpha a)} = \frac{h}{\alpha} \right)$$

即ち電流能率は $\frac{khV}{F}$ に初まり以下 t の経過に伴ひて (13) 式に従ふ.

(三) 線狀擴散式と圓壩擴散(放射狀擴散)式との比較

(A) 極面反應速度無限大にして極面濃度傾斜が $\frac{F}{k}$ なる恒數の場合.

1. 線状擴散式 $v = V - \frac{F}{kl} \left(kt - lx + \frac{x^2}{2} + \frac{l^2}{3} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{l} \frac{e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t}}{n^2}$ (1.A.8)

2. 圓筒擴散式 $v = V - \frac{2F}{ka} \left(kt + \frac{r^2}{4} - \frac{a^2}{8} \right) + \frac{2F}{ka} \sum_{\alpha} \frac{J_0(\alpha nr)}{J_0(\alpha na)} \frac{e^{-k\alpha^2 t}}{\alpha^2}$ (2.A.8)

(但し α_n は $J_0'(\alpha a) = 0$ の正の根)

前者に於て $\frac{F}{kl} \left(-lx + \frac{x^2}{2} + \frac{l^2}{3} \right) = \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{l} \cdot \frac{1}{n^2}$ (計算 3) (3.A.1)

又後者に於て $\frac{2F}{ka} \left(\frac{r^2}{4} - \frac{a^2}{8} \right) = \frac{2F}{ka} \sum_{\alpha} \frac{J_0(\alpha nr)}{J_0(\alpha na)} \cdot \frac{1}{\alpha^2}$ (計算 6) (3.1)

故に前者は之を $v = V - \frac{Ft}{l} - \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{l} \frac{1 - e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t}}{n^2}$ (3.3)

又後者は之を $v = V - \frac{2Ft}{a} - \frac{2F}{ka} \sum_{\alpha} \frac{J_0(\alpha nr)}{J_0(\alpha na)} \frac{1 - e^{-k\alpha^2 t}}{\alpha^2}$ (3.4)

然るに前者に於て $\frac{n\pi}{l} = \alpha$ とすれば

$$v = V - \frac{Ft}{l} - \frac{2F}{kl} \sum_{n=1}^{\infty} \cos \alpha_n x \frac{1 - e^{-k\alpha_n^2 t}}{\alpha^2}$$
 (3.5)

(但し α_n は $\sin \alpha l = 0$ の根)

之によりて見るに兩者の式は同型なり。ただ前者は三角函數 $\cos \alpha_n x$ の總和を含むに對して後者はベッセル函數 $\frac{J_0(\alpha nr)}{J_0(\alpha na)}$ の總和を含む事に形の相違あり。然るに今兩式につきて $x=0$ 及 $r=a$ なる場合即ち兩者に於ける極面濃度を比較するに

前者は $v_0 = V - \frac{Ft}{l} - \frac{2F}{kl} \sum \frac{1 - e^{-k\alpha_n^2 t}}{\alpha^2}$ (α_n は $\sin \alpha l = 0$ の根) (3.5)

後者は $v_a = V - \frac{2Ft}{a} - \frac{2F}{ka} \sum \frac{1 - e^{-k\alpha_n^2 t}}{\alpha_n^2}$ (α_n は $J_0'(\alpha a) = 0$ の根) (3.6)

後者の α_n は前述の如くベッセル函數 $J_0'(\alpha a) = 0$ の正の根にして下の如きベッセル函數表によりて之を求め得。

第一表 ベッセル函數表

n	$\frac{\alpha a}{\pi}$ for $J_0(\alpha a) = 0$	$\frac{\alpha a}{\pi}$ for $J_1(\alpha a) = 0$	n	$\frac{\alpha a}{\pi}$ for $J_0(\alpha a) = 0$	$\frac{\alpha a}{\pi}$ for $J_1(\alpha a) = 0$
1	0.7655	1.2167	7	6.7519	7.2448
2	1.7571	2.2330	8	7.7516	8.2454
3	2.7546	3.2383	9	8.7514	9.2459
4	3.7534	4.2411	10	9.7514	10.2466
5	4.7527	5.2428	11	10.7512	11.2463
6	5.7522	6.2439	12	11.7511	12.2469

之に對し前者の α_n は三角函數 $\sin \alpha l = 0$ の根にして即ち $\alpha l = n\pi$ より算出せらる。故に前者の \sum は

$$\sum \frac{1 - e^{-k\alpha_n^2 t}}{\alpha_n^2} = \frac{1 - e^{-k \left(\frac{\pi}{l} \right)^2 t}}{\left(\frac{\pi}{l} \right)^2} + \frac{1 - e^{-k \left(\frac{2\pi}{l} \right)^2 t}}{\left(\frac{2\pi}{l} \right)^2} + \frac{1 - e^{-k \left(\frac{3\pi}{l} \right)^2 t}}{\left(\frac{3\pi}{l} \right)^2} + \dots \quad (3.7)$$

なるに對し後者の Σ は

$$\Sigma \frac{1 - e^{-k_1 n^2 t}}{\alpha n^2} = \frac{1 - e^{-k \left(\frac{1.2197\pi}{a}\right)^2 t}}{\left(\frac{1.2197\pi}{a}\right)^2} + \frac{1 - e^{-k \left(\frac{2.2330\pi}{a}\right)^2 t}}{\left(\frac{2.2330\pi}{a}\right)^2} + \frac{1 - e^{-k \left(\frac{3.2383\pi}{a}\right)^2 t}}{\left(\frac{3.2383\pi}{a}\right)^2} + \dots \quad (3.8)$$

故に (3.5) に於て $l = \frac{a}{2}$ とすれば

$$v_0 = V - \frac{2Ft}{a} - \frac{2F}{ka} \left[\frac{1 - e^{-4k \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 t}}{2 \times \left(\frac{\pi}{a}\right)^2} + \frac{1 - e^{-4k \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 t}}{2 \times \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} + \frac{1 - e^{-4k \left(\frac{3\pi}{a}\right)^2 t}}{2 \times \left(\frac{3\pi}{a}\right)^2} + \dots \right] \quad (3.9)$$

となる。然るに (3.8) に於ける Σ 總和と (3.9) に於ける Σ 總和とは同じ k 及 t の値に於て極めて僅少の差にして特に b 即ち擴散恒数が 10^{-4} cm/分級の如き小なる値に於て然り。故に半径 a なる素焼圓筒の内壁に電極を無底圓壺狀に設置して行へる電解の擴散狀況は同一面積の電極を $\frac{a}{2}$ なる擴散層を持つ角型電槽に直立設置したるものと假定して計算するものと其結果に於て大差なし。

之を實驗例に就きて吟味すれば次の如し。

(B) 硫酸銅溶液の電解による兩式の吟味

予は硫酸銅の硫酸溶液を電解液となしその電解析出に就きて上述の吟味を行へり。蓋し硫酸銅の電解析離は大體に於て cu^{++} イオンの析離によるものと見做し cu^+ の生成及其析離を無視するも上述の吟味には殆ど影響無かるべきを期待せるなり。即ち硫酸酸性硫酸銅の陰極的反應は全く cu^{++} により然も析離速度の極めて大なる單一反應と見做せるなり。電極には兩極とも鉛網を使用せり。即ち素焼圓筒の内部を陰極室となし、無底圓筒狀鉛網を設置して硫酸酸性硫酸銅溶液を納め外部は陽極室にして鉛極及び硫酸を納めたり。硫酸の濃度は内外共 5% 濃度なり。陰極は可及的素焼の内壁及底部に密着せしめ而して常に液面上若干露出する様に電解液量を調制せり。蓋し液面が電極の上にある場合には溶液の擴散方向は必しも極面に垂直ならず従つて上述の擴散式を歪曲する事あるべきを恐れたればなり。

以上の實驗裝置による各數値次の如し。

(第二表)

使用電流 (amp.)	λ (分) 實側値	a = 圓壺狀溶液層の半径(大體に於て素焼圓筒の半径に等し) = 3.5cm
1	86.0	V = 硫酸銅濃度 = 1.49×10^{-4} mol/cc
1.5	48.1	F = 單位時間(分)に極面の單位面積 (cu^2) に析離す cu の量 = 2.22×10^{-4} mol/amp. 分
2.0	29.0	
2.5	17.2	
3.0	9.5	λ = 電解當初より H_2 發生に到るまでの時間(分)
4.0	3.5	

以上の數値の内正確を期し難きは a の算出と F の決定なり。 a は一定容量の電解液を(圓筒内外の液面を可及的同様に)電解したる後極面に析離せる銅鍍の高さを以て電解液層の高さとなして之れより算出したるもの、又 $F = 22.2 \times 10^{-4}$ mol/amp は電極の片面に對する cu の析離量なるが實際に於ては上述の實驗裝置にては兩面共銅電鍍せらるゝが故にこの片面を以て有效極面積と

見做すは不合理なる事勿論なるが更に両面に於ける電流密度の分布も同様とは豫想せられ難く従つて電解液の極面に於ける濃度傾斜も極面各部に涉りて同様なりとは豫想せられ難けれども實際上には之を単一面と見做し電流による極面濃度の減少若しくは濃度傾斜は偏に之の単一面に於て生ずるものと見做して全く差支へ無き事後述の計算値によりて知るべし。次に實測上多少困難を感じるは λ の測定即ち電流能率 100% の終點を知る事なり。

予は陰極室を密栓して發生水素ガスを可及的常壓に於てガス捕收管に捕收しその最初の一泡を以て電能100% の終末點と見做せり。

以上の假定及び實測上の誤差を許容して上述數値につき先づ圓壩擴散式 (3.6) を吟味せん。

前述の如く極面濃度が零に達したる時は電流能率 100% の終點なり。即ち

$$V = \frac{2F\lambda}{a} + \frac{2F}{ka} \sum \frac{1 - e^{-ka_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2} \quad (3.10)$$

を解きて得らる λ は即ち所要の時間なり。

今 (3.10) を書き改めて i amp に對する理論析出量を F_i , 其の時の電能 100% の終點を λ_i と

$$\text{すれば} \quad \frac{kaV}{2F_i} = k\lambda_i + \sum \frac{1 - e^{-ka_n^2 \lambda_i}}{\alpha_n^2} \quad (3.11)$$

の式を得。然るに相異なる使用電流 i_1, i_2 に對する (3.11) は次の如し。

$$\frac{kaV}{2F_{i_1}} = k\lambda_{i_1} + \sum \frac{1 - e^{-ka_n^2 \lambda_{i_1}}}{\alpha_n^2}$$

$$\text{及び} \quad \frac{kaV}{2F_{i_2}} = k\lambda_{i_2} + \sum \frac{1 - e^{-ka_n^2 \lambda_{i_2}}}{\alpha_n^2}$$

$$\text{故に} \quad \frac{kaV}{2} \left(\frac{1}{F_{i_1}} - \frac{1}{F_{i_2}} \right) = k(\lambda_{i_1} - \lambda_{i_2}) + \sum \left(\frac{1 - e^{-ka_n^2 \lambda_{i_1}}}{\alpha_n^2} - \frac{1 - e^{-ka_n^2 \lambda_{i_2}}}{\alpha_n^2} \right) \quad (3.12)$$

然るに右邊に於て λ 總和は λ_{i_1} 及 λ_{i_2} の差が餘り大ならざる限りは極めて小にして殆ど零と見做し得るが故に (3.12) は

$$\frac{aV}{2} \left(\frac{1}{F_{i_1}} - \frac{1}{F_{i_2}} \right) = (\lambda_{i_1} - \lambda_{i_2}) \quad (3.13)$$

となる。即ち「相異なる使用電流の逆数の差は電能 100% の終點の時間の差に比例す」と結論せらる。

若し果して然りとすれば使用電流の逆数の差と電能 100% の終末時間の差をグラフ化すれば原點を通り $\frac{aV}{2}$ に相當する傾斜度を保つ一直線と成るべし。之を實驗値によりてグラフ化すれば第 1 圖の如く之によれば各點は極めてよく一直線上にあり。而してその傾斜は 113.5 なり。故に次の式を得。

$$113.5 \left(\frac{1}{i_1} - \frac{1}{i_2} \right) = (\lambda_{i_1} - \lambda_{i_2}) \quad (3.14)$$

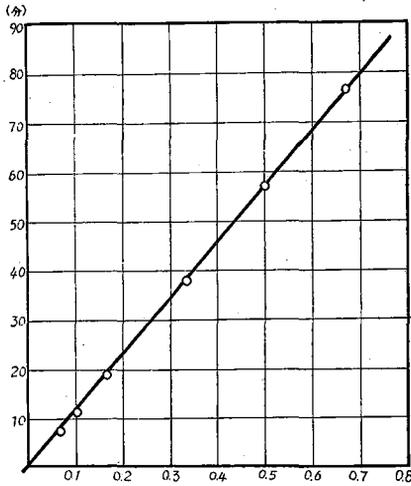
之を (3.13) と比較すれば $F_i = 2.22 \times i \times 10^{-6}$ なるが故に $\frac{aV}{2 \times 2.02 \times 10^{-6}} = 113.5$

$$\text{即ち} \quad aV = 5.05 \times 10^{-4}$$

然るに實際の測定値 a 及 V より算出すれば $aV = 1.49 \times 10^{-4} \times 3.5 = 5.21 \times 10^{-4}$

故に a 即ち圓筒狀液層の半径測定に 97% の正確度を許容すれば (3.13) の式は全く理論と實驗

(第一圖)



値と一致を示すものとなる。従つて又 (3.12) 式の眞實性を認め得べし。即ち上述の如き實驗裝置に於て又電解條件の範圍にては (3.12) に於ける Σ 總和はほとんど無視し得る迄に小なりと見做す事によりて (3.10) の式は又眞實なり。

次に同様の計算法を (3.5) 即ち線狀擴散式に應用すれば $l = \frac{a}{2}$ とする事によりて全く同様の結果を得。但し上述の計算法に於て注意すべきは (3.13) 式に於て擴散恒數が全く該計算に關與せざる事なり。然れども之れは (3.12) 式に於て右邊の Σ 總和が殆ど零に近きが故に事實上之を無視し得る事に依るものにして若し精密に該總和を根の無限大數の各値につきて算出すれば其處に若干の正の數値を得べき筈なり。従つて之の Σ 總和を精密に算入する事に

よりて (3.12) 式より溶液の擴散恒數は算出せらるべきなり。即ち 100% 電能の終點 λ_1 及 λ_2 を測定する事によりて k は算出せらるべし。然るに一般に k は 10^{-4} 級と推定せらるゝ程小なるが故に $\Sigma \frac{e^{-kx^2\lambda_1}}{\alpha^2}$ 級數の收斂性極めて悪しく従つて之による k の算出法は極めて不便なり。

(四) 電流能率が 100% 以後の電解式の數值的吟味

—電解反應速度が極めて大なる場合

(A) 100% 終末時に於ける濃度分布を示す初等函數による近似式

電解反應速度が極めて大なる時は極面濃度が零に達したる時に 100% 電能は終り、以後は極面への擴散量それ自身が電解量となるべき事は屢々述べたる如し。今之を數值的に圓壩擴散式に就きて吟味せん。

$$R = \left(\frac{4}{a^2} \sum \frac{1}{\beta_m^2} + 2 \sum \frac{J_1(\beta_m a)^2 e^{-kx^2 \lambda}}{\beta_m^2 - \alpha_n^2} \right) e^{-k\beta_m^2 t} \quad (2.19)$$

但し λ は $V = \frac{2F}{ak} \left(k\lambda + \frac{a^2}{8} - \sum \frac{e^{-k\alpha_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2} \right)$ の解。

α_n は $J_1(\alpha a) = 0$
 β_m は $J_0(\beta a) = 0$ の正根。

(2.19) を級數に展開すれば

$$R = (A_0 + A_1 e^{-k\alpha_1^2 \lambda} + A_2 e^{-k\alpha_2^2 \lambda} + \dots) e^{-k\beta_1^2 t} + (B_0 + B_1 e^{-k\beta_1^2 \lambda} + B_2 e^{-k\beta_2^2 \lambda} + \dots) e^{-k\beta_2^2 t} + \dots \quad (4.1)$$

但し $A_0 = \frac{4}{a^2} \frac{1}{\beta_1^2}$, $A_1 = \frac{2(J_1(\beta a))^2}{\beta_1^2 - \alpha_1^2}$

$$B_0 = \frac{4}{a^2} \frac{1}{\beta_2^2}, \quad B_1 = \frac{2(J_1(\beta_2 a))^2}{\beta_2^2 - \alpha_1^2} \dots\dots\dots$$

$$C_0 = \frac{4}{a^2} \frac{1}{\beta_3^2}, \quad C_1 = \frac{2(J_1(\beta_3 a))^2}{\beta_3^2 - \alpha_1^2} \dots\dots\dots$$

以上の如く攪拌せざる溶液の電解に於ては、その電流能率の理論的計算は極めて厄介なり。即ち擴散恒數 k は一般に 10^{-4} cm/分 と推定せらるゝが故に λ 若しくは t が $10^3 \sim 10^4$ 分級の數値を取るに非れば如上の級數は容易に收斂せず。例へば前式第 1 項に次の諸數値

$$k = 10^{-4} \text{cm/分 (推定)}$$

$$\beta_1 = \frac{0.7655\pi}{a} \dots\dots\dots \text{前頁 Bessel's function の表参照}$$

$$a = 3.5 \text{cm (實測)}$$

$$\alpha_{1,2} = \frac{12.2469\pi}{a} \dots\dots\dots \text{前頁 Bessel's function の表参照}$$

$$\lambda = 86 \text{分 (1 amp 實驗 前 23 頁参照)}$$

$$t = 10^4 \text{分}$$

を代入して見るに

$$A_0 = \frac{4}{a^2} \frac{1}{\beta_1^2} = 0.689, \quad A_0 e^{-k\beta_1^2 t} = 0.5728 A_0 = 0.396$$

$$A_{12} = \frac{2(J_1(\beta_1 a))^2}{\beta_1^2 - \alpha_{12}^2} = -4.43 \times 10^{-3}, \quad A_{12} e^{-k\alpha_{12}^2 \lambda} \times e^{-k\beta_1^2 t} = -0.900 \times 10^{-3}$$

即ち A_0 の項に對して A_{12} の項は辛じて省略し得る程度に收斂するのみ。換言すれば第一の括弧の中は少くとも A_{12} 項まで算入せざれば計算は精確ならず。同様の吟味を第二の括弧につきて試みるに

$$B_0 = \frac{4}{a^2} \frac{1}{\beta_2^2} = 0.132 \quad \therefore \quad B_0 e^{-k\beta_2^2 t} = 0.01104$$

$$B_6 = \frac{2(J_1(\beta_2 a))^2}{\beta_2^2 - \alpha_6^2} = -7.91 \times 10^{-3} \quad \therefore \quad B_6 e^{-k\alpha_6^2 \lambda} e^{-k\beta_2^2 t} = -0.503 \times 10^{-3}$$

$$\text{但し} \begin{cases} \beta_2 = \frac{1.7571\pi}{a} = 1.575 \\ \alpha_6 = \frac{6.244\pi}{a} = 5.59 \end{cases}$$

即ち A_0 の項に對し第 2 の括弧の中は B_0 の項に及んで辛うじて省略し得る値に收斂す。換言すれば第 2 の括弧の中は少くとも B_0 の項まで算入せざれば計算は精確ならず。以下 C 項を含む括弧の中に於ても同様なり。

かくの如く $t = 10^4$ 分 $\lambda = 86$ 分を以てしても猶約 20 項に及ぶ計算の總和を求めざれば Σ 總和は算出せられず。況や實際に於ては 100% 終末以後 10^4 分即ち約 16 時間にも及ぶが如き電解は想像せられざるをや。故に上述の理論式を直ちに實驗數値に適用する事は實際上寧ろ不得策なり。

上の如く理論と實際計算の検討の困難は一に $\sum_{\alpha} \sum_{\beta}$ の二重總和の煩雜なる計算にあり。此の二重總和の内 \sum_{α} は 100% 能率の終末時に於ける濃度の分布に關し、 \sum_{β} はそれ以後の電解に伴ふ濃度分布に關するものなるが、此の内少くとも前者に關してはフーリエ函數若しくはベッセル函數を應用する代りに x 若しくは r に關する初等函數を以て近似的に表現し得べき手段あるべきを期待し

予は次の便法を案出せり。

今電解が 100% 終末時に達したる時の濃度分布を想像するに、極面に於ては零、而てその濃度傾斜は $\frac{F}{k}$ (線状拡散) 及び $-\frac{F}{k}$ (圓壩拡散) なり。極面を遠ざかるに従ひて漸時濃度を増し線状拡散に於ては極面より最長距離、圓壩拡散に於ては圓壩の中心線に於て濃度は最大、而してその濃度傾斜は零なり。

故に若し當該濃度分布が

$$f(r) = A_0 + A_1(a-r) + A_2(a-r)^2 + A_3(a-r)^3 + \dots \quad (\text{圓壩拡散}) \quad (4.2)$$

$$f(x) = B_0 + B_1x + B_2x^2 + B_3x^3 + \dots \quad (\text{線状拡散}) \quad (4.3)$$

にて示し得らるゝものとすれば A_0, A_1, \dots 若しくは B_0, B_1, \dots は次の諸条件によりて決定せらるべし。

$$\begin{aligned} \text{(i) 圓壩拡散の場合} \quad f(a) &= 0 & \text{(ii) 線状拡散の場合} \quad f(x) &= 0 \\ \left(\frac{df(r)}{dr}\right)_{r=0} &= 0 & \left(\frac{df(x)}{dx}\right)_{x=0} &= \frac{F}{k} \\ \left(\frac{df(r)}{dr}\right)_{r=a} &= -\frac{F}{k} & \left(\frac{df(x)}{dx}\right)_{x=l} &= 0 \end{aligned}$$

$$\text{而して } 2\pi \int_0^a r(V - f(r))dr = 2\pi aF\lambda \quad \text{而して } \int_0^l (V - f(x))dx = F\lambda$$

但し $\lambda = 100\%$ 終末時。 $V =$ 電解初濃度

以上の諸条件を満足する A_0, A_1, \dots 若しくは B_0, B_1, \dots は次の如し。

$$\text{(i) } A_0 = 0, A_1 = -\frac{F}{k}, A_2 = \frac{10}{a^2}(Va - 2F\lambda) - \frac{3F}{ka}, A_3 = \frac{5F}{3ka^2} - \frac{20}{3a^4}(Va - 2F\lambda) \quad (4.4)$$

$$\text{(ii) } B_0 = 0, B_1 = \frac{F}{k}, B_2 = \frac{6}{l^2}(Vl - F\lambda) - \frac{5F}{2kl}, B_3 = \frac{4F}{3kl^2} - \frac{4}{l^4}(Vl - F\lambda)$$

而して更に

$$\text{(i) に於ては } \frac{5}{a^2}(Va - 2F\lambda) > \frac{F}{k} > \frac{4}{a^2}(Va - 2F\lambda) \quad \text{及} \quad \frac{3}{a} \left[\frac{10}{3a}(Va - 2F\lambda) - V \right] < \frac{F}{k} \quad (4.5)$$

$$\text{(ii) に於ては } \frac{3}{l^2}(Vl - F\lambda) > \frac{F}{k} > \frac{4}{l^2}(Vl - F\lambda)$$

の条件を必要とす。本条件は濃度傾斜が $\frac{F}{k}$ より連続的に $x=0 \rightarrow l$ の間に於て 0 まで降下 (線状拡散) し若しくは 0 より連続的に $r=a \rightarrow 0$ の間に於て $-\frac{F}{k}$ まで降下し然も $x=a$, 若しくは $r=0$ に於て、 $f(x)$, 若しくは $f(r)$ が常に初濃度 V より小なる事の爲に必要なり。(圓壩拡散)

即ち k が (4.5) の条件範囲に於て (4.2) — (4.4) は成立す。

然るに該電解の理論的終末時間 (終始電解が 100% 能率と假定したる場合) を T とすれば

$$Va = 2FT \quad \text{及} \quad Vl = FT \quad (4.6)$$

故に (4.5) は夫々

$$\text{(i) } \frac{a^2}{10(T-l)} < k < \frac{a^2}{8(T-l)} \quad \text{及} \quad \frac{20F(T-l)}{a^2} - \frac{3V}{a} < \frac{F}{k} \quad (4.7)$$

$$\text{(ii) } \frac{l^2}{3(T-l)} > k > \frac{l^2}{4(T-l)} \quad \text{及}$$

a は圓筒擴散層の半徑 (l は線狀擴散の厚み) にして既知, $T-\lambda$ は又既知の數値なるを以て以上を計算すれば (4.2) — (4.4) の成立すべき k の範圍は限定せらる.

前記硫酸銅の電解數値につきて之を吟味すれば次表の如き結果を得.

第三表

使用電流 i (amp)	$T-\lambda$ (分)	$\frac{a^2}{10(T-\lambda)} < k < \frac{a^2}{8(T-\lambda)}$	$k < F \left[\frac{20F(T-\lambda)}{a^2} - \frac{3V}{a} \right]$
1	34.5	3.54 — 4.42	$k > -0.74$
1.5	32.2	3.78 — 4.74	$k < 7.04 \times 10^{-2}$
2.0	31.25	3.91 — 4.88	$k < 4.51 \times 10^{-2}$
2.5	31.0	3.94 — 4.92	$k < 3.6 \times 10^{-2}$
3.0	30.7	3.98 — 4.96	$k < 3.29 \times 10^{-2}$

$V = 1.5 \times 10^{-4} \text{mol/cm}^2$
 $a = 3.5 \text{cm.}$
 $F = 2.22 \times 10^{-6} \text{mol/amp.cm}^2$

即ち之によりて見るに $k = 3.91 - 4.42 \times 10^{-2}$ の範圍に於てのみ即ち使用電流 1~2amp の小電流の範圍に於てのみ (4.2) — (4.4) の式は應用せられ得べきを知る. 蓋し使用電流の小さき事は即ち λ の大なる事にして前掲擴散諸式の $\Sigma e^{-k\alpha n^2 \lambda}$ の小なる事なり. 換言すれば擴散式に於て $\Sigma e^{-k\alpha n^2 \lambda}$ の收斂良好なる場合 (λ が大なる爲) は前掲便法 (4.2) — (4.4) による近似値式が許容せらるゝ事を示す.

今 $k = 3.91 \sim 4.42 \times 10^{-2}$ の範圍に於て $k = 4.0 \times 10^{-2}$ を假定して 1~2amp 實驗に於ける電能 100% 終末點の濃度分布を圖示すれば次の如し (計算は圓筒擴散の場合即ち前掲(4.2)によれり).

$$f(a) = i \times 7.77 \times 10^{-9} [0.548(T-\lambda) - 8.33]$$

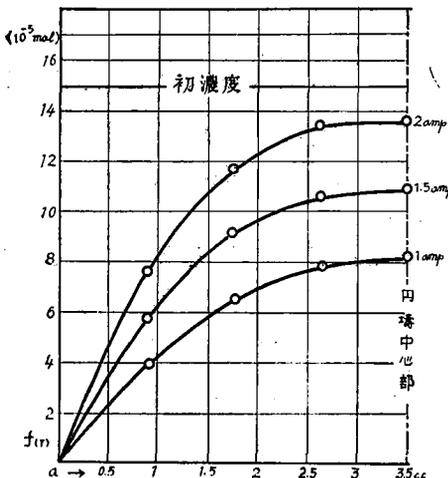
$$f\left(\frac{3a}{4}\right) = i \times 7.77 \times 10^{-9} [0.461(T-\lambda) - 575]$$

$$f\left(\frac{a}{2}\right) = i \times 7.77 \times 10^{-9} [0.274(T-\lambda) - 1.00]$$

$$f\left(\frac{a}{4}\right) = i \times 7.77 \times 10^{-9} [0.0854(T-\lambda) - 2.22]$$

但し $i < 2.0 \text{ amp}$,

第二圖 100% 電解終末時の濃度分布圖



(B) 前記濃度分布近似値式を利用したの100% 終末以後の電解式

(A) に於ける 100% 終末時に於ける濃度分布近似式を前掲 (2.13) — (2.15) に代入し圓筒擴散式を求めれば

$$f(r) = A_1(a-r) + A_2(a-r)^2 + A_3(a-r)^3 \quad (4.2)$$

$$v = \frac{2}{a^2} \sum_{\beta} \frac{J_0(\beta r) e^{-k\beta^2 t}}{(J_0'(\beta a))^2} \times \int_0^a r f(r) J_0(\beta r) dr \quad (2.14)$$

の兩式を計算して次の擴散式及電解式を得.

$$\text{擴散式 } v = \frac{2}{a^2} \sum_{\beta} \frac{J_0(\beta n r) e^{-k\beta^2 t}}{(J_0'(\beta n a))^2} \left[\frac{-a}{\beta n^3} (4A_2 + 3A_3 a) \times J_1(\beta n a) - \frac{9A_3}{\beta^4} \int_0^a J_0(\beta n r) dr \right] \quad (4.9)$$

$$\text{電解式 } R = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial r}\right)_{r=a} \times k}{-F} = \frac{+2k}{a^2 F} \sum \frac{e^{-k\beta n^2 t}}{\beta n^2}$$

$$\times \left[-a(4A_2 + 3A_3 a) - \frac{9A_3 \int_0^a J_0(\beta_n r) dr}{\beta_n J_1(\beta_n a)} \right] \quad (4.10)$$

但し β_n は $J_0(\beta_n r) = 0$ の正根.

$$\text{又} \begin{cases} 4A_2 + 3A_3 a < 0 \\ A_3 > 0 \end{cases} \quad (\text{前掲 (4.7) の範囲に於て.})$$

線状拡散式に於ては

$$f(x) = A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3 \dots \dots \dots \quad (4.2)$$

$$v = \frac{1}{l} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-k \left(\frac{(2m+1)\pi}{2l} \right)^2 t} \sin \frac{(2m+1)\pi x}{2l} \int_0^{2l} f(x') \sin \frac{(2m+1)\pi x'}{2l} dx' \quad (1.16)$$

の兩式より

$$\text{擴散式} \quad v = \frac{4}{l} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-k \left(\frac{(2m+1)\pi}{2l} \right)^2 t} \sin \frac{(2m+1)\pi x}{2l} \left[-A_2 - 3A_3 \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right) \right] \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right)^3 \quad (4.11)$$

$$\text{電解式} \quad R = \frac{4k}{lF} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-k \left(\frac{(2m+1)\pi}{2l} \right)^2 t} \left[-A_2 - 3A_3 \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right) \right] \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right)^2 \quad (\text{計算. 8}) \quad (4.12)$$

$$\text{但し} \quad A_2 = \frac{6F}{l^2} (T - \lambda) - \frac{5F}{2kl}, \quad A_3 = \frac{4F}{l^3} \left[\frac{l^2}{3k} - (T - \lambda) \right]$$

$$\text{及び} \quad \frac{l^2}{4(T - \lambda)} < k < \frac{l^2}{3(T - \lambda)}; \quad A_2 + 3A_3 l < 0.$$

如上の條件範囲に於て、初濃度 V 、電解反應速度無限大、擴散恒數 k なる電解はその電能 100% 以降に於て前掲 (1.15) 若しくは (2.19) の二重總和を含む電解式の代りに (4.10) 若しくは (4.12) の單總和式を以て表現せられ得べし.

(4.10) 及 (4.12) を一般級數式に書き改むれば次の如くなる.

$$R = B_1 e^{-k\beta_1^2 t} + B_2 e^{-k\beta_2^2 t} + B_3 e^{-k\beta_3^2 t} + \dots + B_n e^{-k\beta_n^2 t} \dots \dots \dots \quad (4.13)$$

但し $B_1 B_2 \dots B_n$ は常に正數なり (證明: 計算. 2)

今 (4.13) を t に關して微分すれば

$$\frac{d^2 R}{dt^2} = +k^2 (B_1 \beta_1^4 e^{-k\beta_1^2 t} + B_2 \beta_2^4 e^{-k\beta_2^2 t} + B^3 \beta_3^4 e^{-k\beta_3^2 t} + \dots) \quad (4.14)$$

即ち $\frac{d^2 R}{dt^2}$ は常に正值にして t が無限大ならざる限り零値を取る事なし. 即ち R は t に關して凸函數なり. 故に t を横軸とし電流能率 R を縦軸に取りて圖示すれば R は常に座標軸に對して凸曲線を描く事となる. 然るに實際電解に於て得らる 100% 終末以後の電流能率線圖は常に彎曲點を有す. 即ち實際の電解線圖は常に (4.14) に於て $\frac{d^2 R}{dt^2} = 0$ なるべき點を有す. 此の事は無攪拌の電解に於ては直ちに前掲擴散諸式を採用すべからざる事を示すものなり.

定性的に見るも電解中溶液の擴散が終始同じ擴散恒數に於て爲さるべしとは考へられず、抑々電流能率が 100% を降下する事は同時に極面より水素の發生する事を意味し、水素の發生は又同時に極面溶液の攪拌を意味す. 即ち水素の發生に依りて溶液の擴散恒數は最早や恒數なる能はず、溶液は自己の擴散恒數を持つて電極面に到達するに非ずして可變擴散係數を持つて電解に參與する事となる. 而して水素の發生益々大なるに従ひ擴散係數は益々増大せん. 若し果して然らば先に熱傳導論に従ひて得たる擴散の基本條件

線状拡散 $\frac{\partial v}{\partial t} = k \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$

円筒拡散 $\frac{\partial v}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} \right)$

$k = \text{拡散恒数} = \text{一定}$

に於て k を可變と爲さざるべからず (後述).

更に考慮すべき事は電解に於て其の電流能率は單に溶液の擴散現象によりてのみ決定せられざる點なり. 即ち普通の化學反應と同様極面に於ける反應速度の存在を考慮せざるべからず. 極面に於ける反應速度は又極面自身の性状によつて遲速を生ず. 極面の性状は又電解其れ自身によつて變化す. 故に上述硫酸銅の電解還元に於てその還元速度を極めて大なるものと假定し, その極面濃度が零値に達する迄は水素發生を伴はずと想像したるものが, 事實は電解中極面の濃度が零値ならざるに既に水素の發生を伴ひ爾後の電流能率は其の減少せる還元速度によりて決定せらるゝものなるやも知るべからず. 即ち之によつて電流能率一時間曲線は常に彎曲點を示すものなるやも知るべからず. 故に可變擴散係數による電解を吟味するに先立ち次に電解速度の無限大ならざる場合を吟味せざるべからず.

(五) 電解反應速度 g なる場合の電解式の數值的吟味

(A) 初濃度 V に於ける線状擴散式及電解式の吟味

擴散式 $v = 2V \sum_n \frac{h^2}{h+l(h^2+\alpha_n^2)} \left(\sin \alpha_n x + \frac{\alpha_n}{h} \cos \alpha_n x \right) e^{-\frac{e}{\alpha_n} - kx_n^2 t}$ (1.B.17)

電解式 $R = \frac{2kV}{F} \sum_n \frac{h^2}{h+l(h^2+\alpha_n^2)} e^{-kx_n^2 t}$ (1.B.19)

但し $\left\{ \begin{array}{l} h = \frac{g}{k} \quad (g \text{ は反應速度}) \\ V = \text{初濃度/cm}^3 \quad (\text{但し } V \leq \frac{F}{kh} \text{ の場合}) \\ F = \text{電解理論量/cm}^2 \text{ 分} \\ \alpha_n \cdot \tan \alpha l = \frac{h}{\alpha} \text{ の正根} \end{array} \right.$

α_n の解法は (5.1) による.

扱て R を一般級數化すれば

$R = A_1 e^{-kx_1^2 t} + A_2 e^{-kx_2^2 t} + A_3 e^{-kx_3^2 t} + \dots + A_n e^{-kx_n^2 t} + \dots$ (5.20)

となる. 但し $A_n = \frac{2kV}{F} \times \frac{h^2}{h+l(h^2+\alpha_n^2)}$

然るに A_n は常に正值にして n の増大と共に漸次收斂す. 即ち

$A_1 > A_2 > A_3 \dots$

$\therefore \frac{d^2 R}{dt^2} = A_1 (k\alpha_1^2)^2 e^{-kx_1^2 t} + A_2 (k\alpha_2^2)^2 e^{-kx_2^2 t} + \dots$

故に擴散恒數 k が一定なる限り常に $\frac{d^2 R}{dt^2} > 0$ にして, かゝる R -線圖は t 軸に對して彎曲點を示さず. 故に電解反應速度 g なる場合に於ても電流能率線 R 線は實際の電解に見らるゝか如き曲

線とは成らず。

(B) $V > \frac{F}{kh}$ なる場合

V が大にして $V > \frac{F}{kh}$ なる時には極面濃度が $\frac{F}{kh}$ に等しくなる迄は極面濃度傾斜 $\frac{\partial v}{\partial x}$ は常に $\frac{F}{k}$ にして従つて電流能率 100% なる事は前述の通りなるがその時の電能 100% 終末以後の電解式を吟味せんに

$$R = \frac{2h^2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\alpha}^{\infty} \frac{e^{-kx^2 mt}}{l(h^2 + \alpha_m^2) + h} \frac{1}{\alpha_m^2} \left[1 + \frac{2e^{-k\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \lambda}}{1 - \left(\frac{n\pi}{l\alpha_m}\right)^2} \right] \quad (1.B.15)$$

但し λ は

$$\frac{F}{kh} = V - \frac{F}{kl} \left(k\lambda + \frac{F}{3} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \lambda}}{n^2} \quad (1.B.8)$$

の解なり。

即ち此の場合の電流能率線 R は n 及 α に関する二重總和にて示され其の計算極めて煩雜なり。故に今之を前例反應速度無限大の場合に倣ひ電能 100% 終末時に於ける濃度分布式

$$v = V - \frac{F}{kl} \left(kh - lx + \frac{x^2}{2} + \frac{F}{3} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{u=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{l} \frac{e^{-k\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \lambda}}{n^2} \quad (1.A.8)$$

の代りにその近似値式

$$f(x) = A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3 \dots \dots \dots (5.1)$$

$$\left\{ \begin{aligned} A_0 &= \frac{F}{K}, A_1 = \frac{hF}{K}, A_2 = \frac{6F}{F^2} (T - \lambda) - \frac{F}{Kl} \left(\frac{6}{l} + \frac{5h}{2} \right) \\ A_3 &= \left[\frac{4}{K} \left(\frac{3}{l} + h \right) - \frac{12}{F^2} (T - \lambda) \right] \frac{F}{3F^2} \end{aligned} \right.$$

但し $\left\{ \begin{aligned} F \left(\frac{4}{l} + h \right) &< K < \frac{F \left(\frac{3}{l} + h \right)}{3(T - \lambda)} \text{ 及び } K < \frac{1 + \frac{hl}{6}}{\frac{2}{l}(T - \lambda) - \frac{V}{F}} \end{aligned} \right.$

$T =$ 電解が 100% にて終了するものとしての理論時間
 $\lambda = 100\%$ 電流能率の終末時間

を (1.A.9) に代入して極面濃度 v_0 及電流能率 R を求むれば次の如くなる。

$$R = \frac{4kh^2}{F} \sum_a \frac{e^{-kx_n^2 t}}{h + l(h^2 + \alpha_n^2)} \left[\frac{1}{\alpha_n^2} \left(\frac{3A_3}{h} - A_2 \right) - \frac{3A_3}{\alpha_n^2} \left(\sin \alpha_n l + \frac{\alpha_n}{h} \cos \alpha_n l \right) \right] \quad (5.2)$$

但し α_n は $\tan \alpha = \frac{h}{\alpha}$ の解。 (以上計算. 11.)

然るに右邊括弧の中は常に正値を取り而して α_n の増大に伴つて漸次収斂する性質を有す (計算 12)。

故に一般に $R = A_1 e^{-kx_1^2 t} + A_2 e^{-kx_2^2 t} + \dots + A_n e^{-kx_n^2 t} + \dots$ (5.3)

の如く示さるゝ事電解反應速度無限大の場合に同じ。故に此の場合も電流能率時間曲線には彎曲點なし。即ち電解反應速度 g を考慮したる時も擴散式其の儘にては電解の實相を示さず。

(C) 圓壩擴散式及電解式の吟味

但し初濃度 $V \leq \frac{F}{hk}$ の場合.

初濃度 V が $\frac{F}{hk}$ に等しき場合及それよりも小なる場合の電解式は前掲 (13) の如く

$$R = \frac{2Vkh^2}{Fa} \sum_n \frac{e^{-kx_n^2 t}}{\alpha_n^2 + h^2} \quad (13)$$

に従ふ. 即ち $R = A_1 e^{-kx_1^2 t} + A_2 e^{-kx_2^2 t} + \dots$ (5.14)

但し α は $\frac{J_1(\alpha a)}{J_0(\alpha a)} = \frac{h}{\alpha}$ の正根.

$$A_n = \frac{2Vkh^2}{Fa} \cdot \frac{h^2}{(\alpha_n^2 + h^2)}$$

A_n は常に正にして n の増大に伴つて収斂す. 故に (13) によつて表現せらるゝ R 一時間曲線は彎曲點を示さず, 即ち常に凸型曲線なり.

(D) 初濃度 $V > \frac{F}{hk}$ の場合

此の場合は極面濃度が $\frac{F}{hk}$ に達するまでは電能 100% の電解は續き然る後に漸次 100% 以下に降下すべき事前述の如し. 故に此の場合の擴散式及電解式は二種の異なる境界条件によつて求められるゝ事も前掲の如し. 即ち電能が 100% 以後の電解式を再録すれば

$$R = \frac{4}{a^2} \sum_n \sum_\beta \frac{h^2 e^{-kx_n^2 t}}{\alpha_n^2 + h^2} \left[\frac{1}{\alpha_n^2} - \frac{e^{-k\beta_m^2 t}}{\beta_m^2 - \alpha_n^2} \right] \quad (9)$$

但し λ は $\frac{F}{kh} = V - \frac{2F}{ka} \left[k\lambda + \sum_\beta \frac{1 - e^{-k\beta_m^2 t}}{\beta_m^2} \right]$ の解.

又 β_m は $J'_0(\beta a) = 0$ の正根

α_n は $\frac{J'_0(\alpha a)}{J(\alpha a)} = -\frac{\lambda}{\alpha}$ の正根

而して 10) % 終末時の濃度分布 $f(r)$ は

$$f(r) = V - \frac{2F}{ka} \left[k\lambda + \sum_\beta \frac{J_0(\beta m r)}{J_0(\beta m a)} \frac{1 - e^{-k\beta_m^2 t}}{\beta_m^2} \right] \quad (3)$$

依つて此の場合の R は α_n 及 β_m に関する二重總和によつて得らる. 故に (3) の $f(r)$ の代りに

$$f(r) = A_0 + A_1(A-r) + A_2(a-r)^2 + A_3(a-r)^3 \quad (5.15)$$

をその近似値式として計算し (9) を簡易化すれば

$$R = \frac{2kh^2}{Fa^2} \sum_n \frac{e^{-kx_n^2 t}}{\alpha_n^2 (\alpha_n^2 + h^2)} \left[\left(\frac{2hF}{K} + 3A_2 a^2 + \frac{9A_3 a^4}{h} \right) - 9A_3 \int_0^a \frac{J_0(\alpha r)}{\alpha J_1(\alpha a)} dr \right] \quad (5.16)$$

但し $A = \frac{F}{K}$, $A_1 = \frac{hF}{K}$, $A_2 = \frac{F}{a^2} \left[\frac{20}{a}(T-\lambda) - \frac{1}{K}(10+3ha) \right] < 0$ $T =$ 電解理論時間

$A_3 = \frac{F}{3a^2} \left[\frac{1}{K}(20+5ha) - \frac{40}{a}(T-\lambda) \right] < 0$ $\lambda = 100\%$ 終末時間

而して前掲 (5.15) が $r=0$ に於て $\frac{df(r)}{dr} = 0$ より漸次連続的にその濃度傾斜 $\frac{df(r)}{dr}$ を増し $r=a$ に於て $-\frac{F}{k}$ となり然もその間に彎曲點無き爲には K の範圍に次の制限を必要とす.

$$\frac{a(5+ha)}{10(T-\lambda)} < K < \frac{a(4+ha)}{8(T-\lambda)} \quad \text{若しくは} \quad \frac{a(5+ha)}{10(T-\lambda)} < K < \frac{a(7+ha)}{2(7T-10\lambda)} \quad (5.17)$$

即ち以上の K の制限範囲に於て (5.15) は之を (3) に代用し得(計算 13 及 14).

故に R の一般式は

$$R = A_1 e^{-kx_1^2 t} + A_2 e^{-kx_2^2 t} + A_3 e^{-kx_3^2 t} + \dots \quad (5.18)$$

の如く $A_n e^{-kx_n^2 t}$ の總和函数を以て示さるゝ事從來の如し.

而して A_n は常に正にして n の増大に伴つて收斂する事も同様なり(計算 15).

故に電流能率 R-時間曲線を圓筒擴散による反應速度 g の場合につきて吟味するも實際の電解曲線とは異なる.

但し之の所論は電解反應を 1 分子反應と見做したる所に不十分なる所あり. 蓋し之を高次反應と見做したる時の計算は極めて難解なれば他日機を得て之を別途より追求せんとす.

(六) 電解反應速度が可變係數 ρ を持つ時の電解式

以上の所論は擴散係數及び反應速度係數をいづれも恒數と見做したる場合なり. 而してその結果はいづれも所期する所に相違せり. 然るに實際の電解反應に於てはその反應速度係數はその極面の性質によりて異なり然も極面の性質は電解中に於て徐々に若しくは急激に變化する事あるべきは容易に想像せらるゝ所なり. 故に電解反應速度恒數を g なる恒數に限定するは少しく不合理なり. 尤も同様の事は擴散係數に就いても考へざるべからざるも問題を簡單にする爲に先づ擴散恒數 k を一定とし而して反應速度係數 g のみ可變なる場合に就きて攻究せん.

(A) 線狀擴散に於て初濃度 $V \equiv \frac{F}{kh_1}$ なる場合

先づ線狀擴散の場合反應速度係數 g は電解時間 λ までは g_1 λ 以後は g_2 なる場合を考ふるに電解時 0 より λ までの間の擴散式従前通りなり.

$$\text{即ち, 境界條件} \quad \begin{cases} t=0 \\ v=V \end{cases} \quad \begin{cases} x=0 \\ \frac{\partial v}{\partial x} = hv_0 \end{cases} \quad \begin{cases} x=l \\ \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \text{但し} & V \leq \frac{F}{kh_1} \\ \text{及び} & h_1 = \frac{g_1}{k} \end{cases}$$

$$\text{故に} \quad v = 2V \sum \frac{h_1}{h_1 + l(h_1^2 + \alpha_n^2)} \left(\sin \alpha_n x + \frac{\alpha_n}{h_1} \cos \alpha_n x \right) \frac{e^{-kx_n^2 t}}{\alpha_n} \quad (1.17)$$

但し α_n は $\tan \alpha l = \frac{h_1}{\alpha}$ の根.

$$R_1 = \frac{2kV}{F} \sum \frac{h_1^2}{h_1 + l(h_1^2 + \alpha_n^2)} e^{-kx_n^2 t} \quad (1.B.19)$$

次に電解時 λ_1 より以後の擴散式は

$$\text{境界條件} \quad \begin{cases} t=0 \\ v=f(\varphi) \end{cases} \quad \begin{cases} x=0 \\ \frac{\partial v}{\partial x} = hv_0 \end{cases} \quad \begin{cases} x=l \\ \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \end{cases} \quad \text{を満足せざるべからず.}$$

$$\text{故に } v = 2 \sum_{\alpha} \frac{h_2^2}{h_2 + l(h_2^2 + \beta_m^2)} \left(\sin \beta_m x + \frac{\beta_m}{h_2} \cos \beta_m x \right) e^{-k \beta_m^2 t} \int_0^l f(\alpha') \left(\sin \beta x' + \frac{\beta_n}{h_2} \cos \beta_m x' \right) dx' \quad (6.1)$$

但し β_m は $\tan \beta l = \frac{h_2}{\beta}$ の根.

$$\text{而して } f(\alpha) = 2V \sum \frac{h_1^2}{h_1 + l(h_1^2 + \alpha_n^2)} \left(\sin \alpha_n x + \frac{\alpha_n}{h_1} \cos \alpha_n x \right) \frac{e^{-k \alpha_n^2 t}}{\alpha_n} \quad (6.2)$$

(6.2) の $f(\alpha)$ を (6.1) に代入して解けば λ 以後の濃度分布は次の如くなる.

$$v = 4V \sum_{n=1}^{\infty} \frac{h_1 h_2 (h_2 - h_1) \left(\sin \beta_n x + \frac{\beta_n}{h_2} \cos \beta_n x \right)}{[h_2 + l(h_2^2 + \beta_n^2)][h_1 + l(h_1^2 + \alpha_n^2)][\beta_n^2 - \alpha_n^2]} \frac{e^{-k(\alpha_n^2 \lambda + \beta_n^2 t)}}{1/\beta_n} \quad (6.3)$$

$$\text{従つて電解式は } R_2 = \frac{4kV}{F} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{h_1 h_2 (h_2 - h_1) e^{-k(\alpha_n^2 \lambda + \beta_n^2 t)}}{[h_2 + l(h_2^2 + \beta_n^2)][h_1 + l(h_1^2 + \alpha_n^2)] \left[1 - \left(\frac{\alpha_n}{\beta_n} \right)^2 \right]} \quad (6.4)$$

但し α_n は $\tan \alpha l = \frac{h_1}{\alpha}$ の正根.

β_n は $\tan \beta l = \frac{h_2}{\beta}$ の正根.

然るに $h_1 < h_2$ ならば $\alpha_n < \beta_n$ (計算篇 5.1 の圖を参照).

故に (6.4) R 於て R を構成する Σ 總和の各項は常に正なり. 故に λ 以後の R-時間線も矢張り凸函数なり. (6.4) 式に於て $t=0$ とすれば

$$R_2 = \frac{4kV}{F} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{h_1 h_2 (h_2 - h_1) e^{-k \alpha_n^2 \lambda}}{[h_2 + l(h_2^2 + \beta_n^2)][h_1 + l(h_1^2 + \alpha_n^2)] \left[1 - \left(\frac{\alpha_n}{\beta_n} \right)^2 \right]} = \frac{h_2 R h}{h_1}$$

$$\left(\because t=0 \text{ の時には } 2 \sum \frac{(h_2 - h_1)}{[h_2^2 + l(h_2^2 + \beta_n^2)] \left[1 - \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)^2 \right]} = h_1 h_2 \right) \quad (6.5)$$

$$\text{而して } R \lambda_1 = 2V \sum \frac{h_1^2 e^{-k \alpha_n^2 \lambda}}{h_1 + l(h_1^2 + \alpha_n^2)}$$

即ち初濃度 V 而して電解反應速度恒数 g_1 を以て電解が行はれる λ 時間の電流能率は R_1 式に従つて定まりその描く電能-時間曲線は凸函数なり. 次に電解 λ 時にして突如電解反應恒数が g_1 より g_2 に上昇したりと假定すればその電流能率は λ 時に於て突如 $\frac{g_2}{g_1}$ 倍丈 (或は $\frac{h_2}{h_1}$) 上昇し次いで (6.4) 式によつて示さるゝ電流能率を取る. 而してその電能時間曲線は依然凸函数なり. ただ $e^{-k(\alpha_n^2 \lambda + \beta_n^2 t)}$ の數函指數は $e^{-k(\alpha_n^2 \lambda)}$ なる指數函数に比してその收斂性良好なるを以て電能-時間曲線の降下程度は λ 時間のそれに比して急激なり.

次に (6.4) によつて表現せらるゝ電解が更に λ 時を経て g_3 なる反應速度恒數を得たりと假定すれば前と同様の計算法にて

$$R_3 = \frac{8kV}{F} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{h_1 h_3 (h_2 - h_1) (h_3 - h_2) e^{-[(\alpha_n^2 + \beta_n^2) \lambda + r_n^2 t]}}{[h_3 + l(h_3^2 + r_n^2)][h_2 + l(h_2^2 + \beta_n^2)][h_1 + l(h_1^2 + \alpha_n^2)] \left[1 - \left(\frac{\alpha_n}{\beta_n} \right)^2 \right] \left[1 - \left(\frac{\beta_n}{r_n} \right)^2 \right]} \quad (6.6)$$

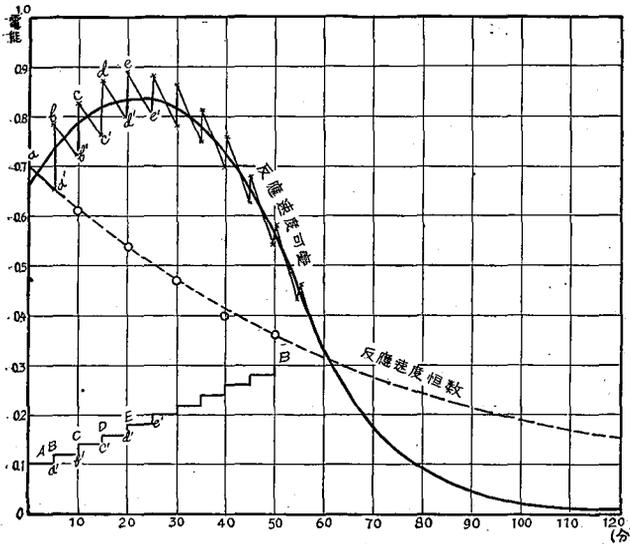
但し $t=0$ 即ち電解時 2λ に於ては

$$R_3 = \frac{h_3}{h_2} R_{2\lambda} \quad \text{但し} \quad \frac{h_3}{h_2} = \frac{g_3}{g_1} \quad (6.7)$$

$h_3 > h_2$ ならば $\gamma_n > \beta_n$, 故に R_3 による電解一時間曲線は矢張凸函數なり。

かくて今一つの電解に際して電解時間 t を多くの小時間 λ に分割して各 λ 毎に反應速度恒數が

第三圖 反應速度可變なる時の電能一時



變化するものと考ふれば其の時の電解一時間曲線は定性的に次の圖の如くなるべし。

圖に於ては λ を5分に分割せり。
 aa' 及其の延線は反應恒數が電解當初の儘に最後まで持續する時に描くべき電能時間曲線なり。今かゝる電解に於て5分時の後突如として反應速度恒數 A' より B に即ち 1.2 倍丈上昇したりと假定すれば電能曲線は a' より突如として b まで上昇し次いで bb' の常規の電能曲線を描く(圖上にはほとんど直線にて示さる。但しその傾斜は aa' よりも大なり)。かくて電解を續くる事5分にして

又突如として反應速度恒數が B' より C に即ち 1.168 倍に上昇したりと假定すれば電能曲線は b' より突如として c まで上昇し次いで cc' の常規の電能曲線を描く(曲線の傾斜は bb' よりも大)。以後5分毎に階段的に反應速度恒數が上昇したりと假定すれば其の度毎に電能曲線は當量丈上昇し全體として圖の如く鋸齒状をなせる電能曲線を描くべし。されば若し λ を無限に小さく分割すれば而して反應速度係數の變化を一つの連續函數とすれば其處に一つの連續電能曲線を得べき事は容易に想像せらる。而してその型は最早や單なる $\Sigma e^{-kx^2 t}$ 型に非ずして反應速度係數の變化に應じ圖の如く山と彎曲點を兼ね備へたるもの或は單に彎曲點のみを有するもの等實際の電解曲線類似のものを得らるべき事明かなり。

今 (6.5) の式を更に擴張して m 番目の R を計算すれば

$$R_m = \frac{2^m kV}{F} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{h_1 h_m (h_m - h_{m-1}) \cdots (h_2 - h_1) e^{-k[(\alpha_n^2 + \beta_n^2 + \gamma_n^2 + \cdots)\lambda + \mu_n^2 t]}}{\left(1 - \frac{\lambda_n^2}{\mu_n^2}\right) \cdots \left(1 - \frac{\beta_n^2}{\gamma_n^2}\right) \left(1 - \frac{\alpha_n^2}{\beta_n^2}\right) [h_m + l(h_m^2 + \mu_m^2)] \cdots [h_2 + l(h_2^2 + \beta_n^2)] [h_1 + l(h_1^2 + \alpha_n^2)]} \quad (6.8)$$

次に λ を無限に小に取れば

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{h_m - h_{m-1}}{1 - \frac{\lambda_n^2}{\mu_n^2}} = \frac{\mu}{2} \frac{dh_m}{d\mu}$$

然るに $\frac{\mu dh_m}{d\mu} = h_m + l(h_m^2 + \mu_m^2) \quad (\because \tan \mu l = \frac{l}{\mu})$

$$\text{又} \quad \lim_{\lambda \rightarrow 0} e^{-k(\alpha_m^2 + \beta_n^2 + r_n^2 + \dots)\lambda} = e^{-k\lambda x^2} \quad (6.9)$$

故に結局 (6.7) 或は

$$R_t = \frac{2kV}{F} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{h_n \rho e^{-k\lambda_0^2(\varphi)^2 n^2 t}}{h_0 + l(h_0 + (\alpha_0)_n^2)} \quad (6.10)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{但し } \phi_n \text{ は } \tan \phi_l = \frac{\rho}{\phi} \\ (\alpha_0)_n \text{ は } \tan \alpha_0 l = \frac{h_0}{\alpha_0} \end{array} \right\} \text{の正根}$$

$$\text{今之を } R = \sum A_n \rho e^{-k\lambda_0^2 \varphi^2 t} \quad (6.11)$$

と書き改めて $\frac{dR}{dt}$ 及 $\frac{d^2R}{dt^2}$ を計算すれば

$$\frac{dR}{dt} = \sum A_n \left(\frac{d\rho}{dt} - hk\phi^2 \right) e^{-k\lambda_0^2 \varphi^2 t} \quad (6.12)$$

$$\text{及} \quad \frac{d^2R}{dt^2} = \sum A_n \left(\frac{d^2\rho}{dt^2} - 2k\phi^2 \frac{d\rho}{dt} - 2k\rho\phi \frac{d\alpha}{dt} + \rho k\phi^3 \right) e^{-k\lambda_0^2 \varphi^2 t} \quad (6.13)$$

故に $\frac{d\rho}{dt} > 0$ 即ち反應速度係数が電解時間に伴ひて上昇する場合には (6.12) 式に於て $\frac{dR}{dt} = 0$ なる條件の可能なる事を知る。即ちかかる場合の電能-時間曲線は山を有す。又 (6.13) に於て $\frac{dh}{dt} > 0$ ならば $\frac{d\alpha}{dt} > 0$ 、従つて $\frac{d^2R}{dt^2} = 0$ の條件の可能なる事を知る。即ちかかる場合電能-時間曲線は變曲點を示す。故に (6.10) 若しくは (6.11) 電解式によつてなされる曲線は若し反應速度係数が時間に伴つて上昇する場合にはよく實際の電解曲線の形と一致す。

(B) 圓壩擴散に於て初濃度 $V \leq \frac{F}{k h_0}$

圓壩擴散より論じたる電解式に於ても略同様の手段にて次の式を得(計算 16)。

$$R = \frac{2kV}{aF} \sum \frac{h^2 \rho e^{-k\lambda_0^2(\varphi n^2) t}}{h_0^2 + (\alpha_0)_n^2} \quad (6.14)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{但し } \phi_n \text{ は } \frac{J_1(\phi a)}{J_0(\phi a)} = \frac{\rho}{\phi} \\ \alpha_0 \text{ は } \frac{J_1(\alpha_0 a)}{J_0(\alpha_0 a)} = \frac{h_0}{\alpha_0} \end{array} \right\} \text{の正根}$$

(七) 擴散速度が可變係數を有する時の電解式

(A) 反應速度恒數無限大なる場合

電解反應速度恒數が無限大なる場合の電解は一般に 100% の電流能率を以て始まり(特に初濃度が少からざる限りは)若干時にして極面濃度が零に達すれば始めて 100% を降下するを常とす。而して之の時は電解還元には常に水素ガスの發生を伴ふ。水素ガスの發生は又自ら極面の攪拌となるべき事は容易に想像せらる。而して此の攪拌は電流能率の降下に伴つて益々顯著なるべきは論を俟たず。

たとへ 100% にて續行する電解中と雖も直立極面の上下に沿うて生ずべき比重の相違によりて自

らなる液の移動は行はるべく、又無隔膜電解にありては陽極發生のガスによる攪拌も行はるべく、隔膜電解に於ても猶陽極室の O₂ 發生による攪拌の影響を受くべし。

故に無攪拌の電解と稱せらるゝものは實は存在せず。電解現象には常に必ず極面液層の攪拌が附隨するものと見るべきなり。

従つて前に論じたる如くに擴散係數 k を恒數と見る事によつて極面濃度の變化若しくは電流能率の變化を吟味する事は單なる理想の場合を假想したるに過ぎず以て實相を闡明するには猶不十分たるを免れざるや必せり。先に反應速度係數が可變なる場合につきて吟味したる結果は略々電解の實相に近きものたるべき事を論じたるが猶此の擴散係數の變化を無視したる所に不十分なる點あり。

溶液の攪拌はその擴散速度を高むる事は勿論なるが之をその擴散恒數の増大若しくは擴散係數の増大と見做して差支なかるべし。故に本文には之を攪拌に伴ふ「擴散係數 k の増大」といふ言葉を以てせり。

電解反應速度恒數が無限大なる時(或は極めて大なる時)而して初濃度 V が十分大なる時はその擴散恒數 k が大なれば大なる程より永く 100% の電能が繼續すべき事は前式 (8) 若しくは (2.10) の吟味を俟たで明瞭なるが問題は 100% 以後の電能—時間曲線が k の増大によりて如何に影響せらるゝかを吟味するにあり。即ち前式 (17) 乃至 (20) (線狀擴散) 若しくは (2.16) 乃至 (2.19) (圓壩擴散) が如何に可變 k によつて變型せらるゝかを吟味するに在り。

先づ線狀擴散に就きて吟味せん。

(a) 線狀擴散による電解の場合

$$\text{基本式} \begin{cases} v = \frac{1}{l} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-k \left(\frac{2m+1}{2l} \pi \right)^2 t} \sin \frac{(2m+1)\pi}{2l} \int_0^x f(x') \sin \frac{(2m+1)\pi x'}{2l} dx' & (1.17) \\ f(x) = A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3 \dots \text{ (電解 100\% 終末時の濃度分布状態式)} & (4.2) \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \text{但し } A_1 &= \frac{F}{k} \\ A_2 &= \frac{6}{l^2} (Vl - F\lambda) - \frac{5F}{2kl} \\ A_3 &= \frac{4F}{3kl^2} - \frac{4}{l^4} (Vl - F\lambda) \end{aligned}$$

電解100%終末時を t 計測の起點とすればそれより λ 時後の濃度分布 v_1 は(以下計算 17)。

$$v_1 = \frac{4}{l} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-k_1 \left(\frac{2m+1}{2l} \pi \right)^2 \lambda} \sin \frac{(2m+1)\pi x}{2l} - A_2 - 3A_3 \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right) \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right)^3 \quad (7.1)$$

$$\text{従つて } R_1 = \frac{4}{lF} \sum_{m=0}^{\infty} B_m k_1 e^{-k_1 \left(\frac{2m+1}{2l} \pi \right)^2 \lambda} \quad (7.2)$$

$$B_m = \left[-A_2 - 3A_3 \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right) \right] \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right)^3$$

かくて λ 時毎に k が k_2, k_3, \dots, k_n の如く變化するものと假定すれば $n\lambda$ 時に於ける濃度分布 v_n 及電流能率 R_n は次の如し。

$$v_n = \frac{4}{l} \sum_{m=0}^{\infty} A_m e^{-\left(\frac{2m+1}{2} \right)^2 (k_1 + k_2^2 + \dots + k_n) \lambda} \sin \frac{(2m+1)\pi x}{2l} \quad (7.4)$$

$$R_n = \frac{4}{lF} \sum_{m=0}^{\infty} B_m k_n e^{-\left(\frac{2m+1}{2} \right)^2 (k_1 + k_2^2 + \dots + k_n) \lambda} \quad (7.4)$$

$$\text{但し } A_m = \left[-A_2 - 3A_3 \left(\frac{2l}{(2n+1)\pi} \right) \right] \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right)^3$$

かくて λ を無限に小さく取れば次の R の一般式を得.

$$R = \frac{4}{lF} \sum B_m \kappa e^{-\left(\frac{C_m+1}{2}\right)^2 \beta_0^2 x d t} \quad (7.5)$$

(6) 圓筒擴散による電解の場合 (計算 18)

$$\text{基本式} \begin{cases} v = \frac{2}{a^2} \sum \frac{J_0(\beta r)}{(J_0'(\beta a))^2} e^{-k^2 \beta^2 t} \int_0^a r f^{(v)} J_0(\beta r) dr \\ f^{(v)} = A_1(a-r) + A_2(a-r)^2 + A_3(a-r)^3 \dots \dots 100\% \text{ 終末時の濃度分布状態} \end{cases} \quad (2.14)$$

100% 終末時を t 計測の起點とすれば爾後 λ 時後の濃度分布は (但し擴散恒數 k_1)

$$v_1 = \frac{2}{a^2} \sum \frac{J_0(\beta r)}{(J_0'(\beta a))^2} e^{-k_1 \beta^2 t} \left[-a(4A_2 + 3A_3 a) J_1(\beta a) - \frac{9A_3}{\beta} \int_0^a r J_0(\beta r) dr \right] \frac{1}{\beta_1} \quad (4.9)$$

次に λ より 2λ までの間の擴散恒數を k_2 とすれば 2λ 時に於ける濃度分布は

$$v_2 = \frac{2}{a^2} \sum A_n \frac{J_0(\beta r)}{(J_0'(\beta a))^2} e^{-\beta^2 (k_1 + k_2) \lambda}$$

同様にして $n\lambda$ の濃度分布は (但し擴散恒數 k_n)

$$v_n = \frac{2}{a^2} \sum A_n \frac{J_0(\beta r)}{(J_0'(\beta a))^2} e^{-\beta^2 (k_1 + k_2 + \dots + k_n) \lambda}$$

故に λ を極めて小さくし n を極めて大にすれば

$$v = \frac{2}{a^2} \sum A_n \frac{J_0(\beta r)}{(J_0'(\beta a))^2} e^{-\beta^2 \sum \lambda x d t} \quad (7.6)$$

$$\text{故に} \quad R = \frac{2\kappa}{a^2 F} \sum_{n=1}^{\infty} B_n \frac{e^{-\beta^2 \sum \lambda x d t}}{J_1(\beta_n a)} \quad (7.7)$$

$$\text{但し} \quad A_n = \left[-a(4A_2 + 3A_3 a) J_1(\beta a) - \frac{9A_3}{\beta} \int_0^a r J_0(\beta r) dr \right] \frac{1}{\beta^n}$$

$$B_n = \left[-a(4A_2 + 3A_3 a) J_1(\beta \lambda) - \frac{9A_3}{\beta} \int_0^a r J_0(\beta r) dr \right] \frac{1}{\beta^n}$$

κ = 可變擴散係數

β は $J_0(\beta a) = 0$ の正の根.

以上によりて明かなる如く擴散係數が可變にして κ なる時は之を線狀擴散より論ずるも又圓筒擴散より論ずるも等しく同型なる電解式

$$R = \kappa \sum C_n e^{-\alpha_n^2 \sum \lambda x d t} \quad (7.8)$$

なる式となる. 即ち擴散係數が可變なりと假定する時の電解式は一般に

$$R = \kappa (C_1 e^{-\alpha_1^2 \sum \lambda x d t} + C_2 e^{-\alpha_2^2 \sum \lambda x d t} + \dots) \quad (7.9)$$

の無限級數にて現はさるべし. 但し c_n は常に正なる事前述の如し.

$$\text{故に} \quad \frac{dR}{dt} = \frac{d\kappa}{dt} (C_1 e^{-\alpha_1^2 \sum \lambda x d t} + C_2 e^{-\alpha_2^2 \sum \lambda x d t} + \dots) \\ - \kappa^2 (\alpha_1^2 C_1 e^{-\alpha_1^2 \sum \lambda x d t} + \alpha_2^2 C_2 e^{-\alpha_2^2 \sum \lambda x d t} + \dots) \quad (7.10)$$

$$\text{又} \quad \frac{d^2 R}{dt^2} = \frac{d^2 \kappa}{dt^2} (C_1 e^{-\alpha_1^2 \sum \lambda x d t} + C_2 e^{-\alpha_2^2 \sum \lambda x d t} + \dots) \\ - 3\kappa \frac{d\kappa}{dt} (C_1 \alpha_1^2 e^{-\alpha_1^2 \sum \lambda x d t} + C_2 \alpha_2^2 e^{-\alpha_2^2 \sum \lambda x d t} + \dots) \\ + \kappa^3 (C_1 \alpha_1^4 e^{-\alpha_1^2 \sum \lambda x d t} + C_2 \alpha_2^4 e^{-\alpha_2^2 \sum \lambda x d t} + \dots) \quad (7.11)$$

故に若し $\frac{dn}{dt} > 0$ ならば即ち n が時間に伴ふて増大する性質の場合には、 $\frac{dR}{dt}$, $\frac{d^2R}{dt^2}$ 共に正號と負號の二群の總和よりなるを以て n の増大型式によりては明かに R - 時間曲線に彎曲點を生じ又時によりては一の山をも生ずる事あるべし。之を實際の電解に就て見るに電解液を攪拌せずにも擴散係數の可變なる場合と云へば専ら極面よりのガス發生によるものなれば從て擴散係數は時間と共に増大する事は當然なり。

即ち (7.10) 及 (7.11) に於て $\frac{dn}{dt} > 0$ の場合なり。故に電解に於ては擴散係數を可變と見て擴散現象を攻究すべき事を知る。但し前述の所論に於ては可變擴散係數は電解槽の各部に於て同一時間には同一の値を取るものとなし、從て擴散距離を l (線狀擴散に於ては電解槽の長さ) 若しくは a (圓筒擴散に於ては素燒圓筒の半径) 自身と見做せり。嚴密に言へば之の假定は明かに誤りなり。なんとすれば無攪拌の場合、溶液の擴散係數が單に極面ガスの發生によつて變化する時は極面に近接して擴散速度最も大きくそれを遠ざかるに従つて漸次減少すべければなり。即ち同一時間に於ての擴散係數は極面を遠ざかるに従つて小となるべき事明かなり。茲に前述所論の誤謬伏在す。この誤謬を訂正する爲には上述の可變擴散係數は t 及 x (若しくは r) に關して可變なる場合を攻究せざるべからず。本報告に於ては未だそれに論及せず。他日の研究に俟つ事となせり。

(B) 反應速度恒數 g なる場合

(a) 線狀擴散による電解の場合

$$\text{基本式 } v = 2 \sum \frac{h^2}{h^2 + l(h^2 + \alpha^2)} \left(\sin \alpha x + \frac{\alpha}{h} \cos \alpha x \right) e^{-kx^2 t} \int_0^t f'(\alpha') \left(\sin \alpha x' + \frac{\alpha}{h} \cos \alpha x' \right) dx' \dots (6.1)$$

$$\text{但し } \tan \alpha l = \frac{h}{\alpha}$$

之に $\frac{g}{k} = h$ を代入すれば

$$v = 2 \sum \frac{g^2}{gk + l(g^2 + k\alpha^2)} \left(\sin \alpha x + \frac{k\alpha}{g} \cos \alpha x \right) e^{-kx^2 t} \int_0^t f'(\alpha') \left(\sin \alpha x' + \frac{k\alpha}{g} \cos \alpha x' \right) dx' \quad (7.1)$$

$$\text{但し } \tan \alpha l = \frac{g}{k\alpha}$$

今初濃度 V が

$$V \leq \frac{F}{g}$$

なる時而して擴散係數が K , なる時電解當初より短時間 λ 時後に於ける濃度分布は

$$v_1 = 2V \sum \frac{g^2}{gk_1 + l(g^2 + k_1\alpha^2)} \left(\sin \alpha x + \frac{k_1\alpha}{g} \cos \alpha x \right) e^{-k_1\alpha^2 \lambda} \quad (7.13)$$

而して電流能率 R は

$$R_1 = \frac{g}{k_1} \times v_0 \times \frac{k_1}{F} = \frac{gv_0}{F} = 2V \sum \frac{k_1 g^2}{gk_1 + l(g^2 + k_1\alpha^2)} e^{-k_1\alpha^2 \lambda} \quad (7.14)$$

次に λ より 2λ までの間の擴散係數を k_2 とすれば電解後 2λ 時に於ける濃度分布 v_2 及電流能率 R_2 は

$$v_2 = 4V \Sigma \frac{g^2(k_2 - k_1) e^{-(k_1 \alpha^2 + k_2 \beta^2) \lambda} \left(\sin \beta x + \frac{k_2 \beta}{g} \cos \beta x \right)}{[gk_1 + l(g^2 + \bar{k}_1 \alpha^2)] [gk_2 + l(g^2 + \bar{k}_2 \alpha^2)] \left(\frac{\alpha^2}{\beta^2} - 1 \right) \beta} \quad (7.15)$$

$$R_2 = \frac{gV_0}{F} = \frac{4V}{F} \Sigma \frac{g^2 k_2 (k_2 - k_1) e^{-(k_1 \alpha^2 + k_2 \beta^2) \lambda}}{[gk_1 + l(g^2 + \bar{k}_1 \alpha^2)] [gk_2 + l(g^2 + \bar{k}_2 \alpha^2)] \left(\frac{\alpha^2}{\beta^2} - 1 \right) \beta} \quad (7.16)$$

かく λ 時毎に擴散係数が變化するものとして $(m-1)\lambda$ より $m\lambda$ 時までの間の擴散係数を k_m とすれば $m\lambda$ 時に於ける濃度分布 v_m 及電流能率 R_m は

$$v_m = 2^m V \Sigma \frac{g^{m+1} (k_m - k_{m-1}) \cdots (k_2 - k_1) e^{-(k_1 \alpha^2 + k_2 \beta^2 + \cdots + k_m \mu^2) \lambda} \left(\sin \mu x + \frac{k_m \mu}{g} \cos \mu x \right)}{[gk_1 + l(g^2 + \bar{k}_1 \alpha^2)] \cdots [gk_m + l(g^2 + \bar{k}_m \alpha^2)] \left(\frac{\alpha^2}{\beta^2} - 1 \right) \cdots \left(\frac{\mu^2}{\beta^2} - 1 \right) \mu} \quad (7.17)$$

$$R_m = \frac{2^m V}{F} \Sigma \frac{k_m g^{m+1} (k_m - k_{m-1}) \cdots (k_2 - k_1) e^{-(k_1 \alpha^2 + k_2 \beta^2 + \cdots + k_m \mu^2) \lambda}}{[gk_1 + l(g^2 + \bar{k}_1 \alpha^2)] \cdots [gk_m + l(g^2 + \bar{k}_m \alpha^2)] \left(\frac{\alpha^2}{\beta^2} - 1 \right) \cdots \left(\frac{\mu^2}{\beta^2} - 1 \right) \mu} \quad (7.18)$$

然るに λ を極めて小さくすれば

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{k_m - k_{m-1}}{\frac{\mu^2}{\beta^2} - 1} = -\frac{\mu}{2} \left(\frac{dk}{d\mu} \right)_m = \frac{1}{2g} [k_m g + l(g^2 + \bar{k}_m \mu^2)]$$

m が 2, 3, ... に就きても同様。而して

$$e^{-(k_1 \alpha^2 + k_2 \beta^2 + \cdots + k_m \mu^2) \lambda} = e^{-\int_0^\lambda \kappa \phi_n^2 dt} \quad \kappa = \text{可變擴散係數}$$

$$\phi_n \tan \phi l = \frac{g}{\kappa \phi} \text{ の根}$$

$$\therefore \text{一般に } R = \frac{2V}{F} = \frac{k_0 g^2 e^{-\int_0^\lambda \kappa \phi_n^2 dt}}{g k_0 l (g^2 + \bar{k}_0 (\phi_0)^2)} \quad (7.19)$$

$$\text{但し } \begin{cases} k_0 = \kappa_0 \\ \alpha = \phi_0 \end{cases}$$

(b) 同上。圓筒擴散による電解の場合

初濃度 $V \leq \frac{F}{g}$ とし、可變擴散係数を κ にて示せば (計算 17)

$$v = \frac{2Vg}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\kappa e^{-\int_0^\lambda \kappa \phi_n^2 dt} J_0(\phi_n r)}{g^2 + \bar{k}_0 (\phi_0)^2 J_0(\phi_n a)} \quad (7.20)$$

$$R = \frac{2Vg^2}{aF} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\kappa e^{-\int_0^\lambda \kappa \phi_n^2 dt}}{g^2 + \bar{k}_0 (\phi_0)^2} \quad (7.21)$$

但し ϕ_n は $\frac{J_1(\phi x)}{J_0(\phi a)} = \frac{g}{\kappa \phi}$ の正根

ϕ_0 は $t=0$ の時の ϕ

k_1 は $t=0$ の時の κ

即ち極面反應速度が有限にして擴散係数が t に関して可變なる時の電流能率はその線狀擴散た

ると圓壩擴散たるとを問はず等しく

$$R = \kappa \sum C_n e^{-\int_0^t x p_n^2 dt} \quad (7.22)$$

の形に於て表現せられ κ が t に就いて増大する場合には 實際の電流能率—時間曲線と同形の曲線を描くべき事前逆反應速度無限大の場合につきて吟味せると同様なり。但し可變擴散係數が全擴散層に亘りて同一時間には同一なりと假定せる事に不十分なる點ある事も前述同様なり。

(八) 蓚酸溶液の無攪拌電解還元による擴散式及電解式の吟味

蓚酸の電解還元(本彙報第四十號 9—44 頁蓚酸の電解還元によりグリオキシル酸を経て葡萄酸に到る製造法参照)に就きて前述所論の擴散式及電解式を吟味せん。

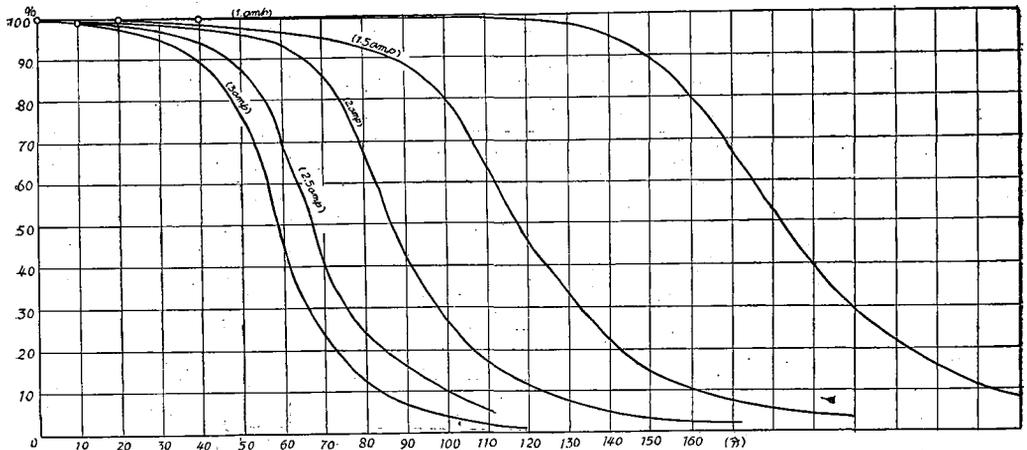
電解條件 陰極—鉛網 陽極—鉛板 圓筒隔膜使用

陰極液 { 蓚酸 7.14g を 5% H₂SO₄ 50cc に溶解, 陽極室液 —5% H₂SO₄ 溫度 5°—6°C
陰極面積 片面 150cm²。

無攪拌にて 1, 1.5, 2, 2.5, 3 amp に就きて行へる結果次圖の如し。

之を半對數方眼紙に作圖したるものは第五圖なり。

第四圖 蓚酸の電解還元に於ける電能—時間線



電能測定は専ら陰極室發生水素の量によれるがガス捕收器の開閉栓を調節する事によりて可及的常壓にて H₂ ガスを捕收する事に努めたり。

(A) 反應速度無限大と假定しての電解吟味

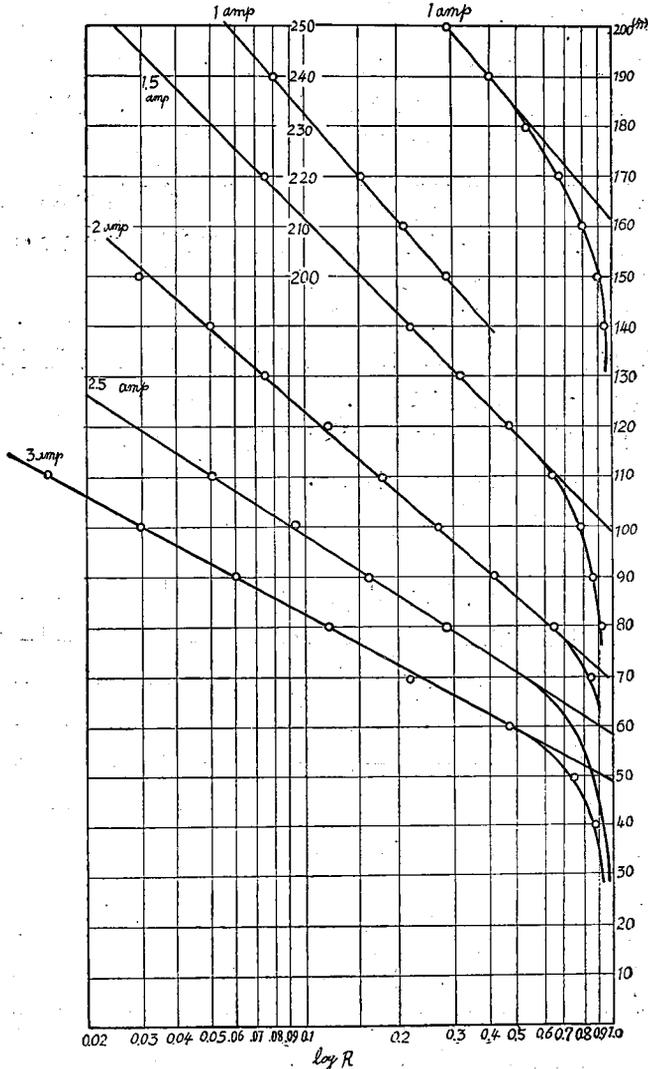
蓚酸が電解還元を受けてグリオキシル酸に變ずる反應を無限大なりと想像すれば先づ極面濃度が零に達する迄は 100% 電能を以て行はるべく其の時迄の電解溶液の濃度及極面濃度の變化は次の如く表現せらる(但し爾後圓壩擴散によるものとして算出せり)。

$$v = V - \frac{2F}{ka} \left[kt + \frac{1}{4} \left(r^2 - \frac{a^2}{2} \right) \right] + \frac{2F}{kI} \sum_a \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{e^{-kx_n^2 t}}{\alpha_n^2} \quad (2.8)$$

$$v_a = V - \frac{2F}{ka} \left(kt + \frac{a^2}{8} \right) + \frac{2F}{ka} \sum_a \frac{e^{-kx_n^2 t}}{\alpha_n^2} \quad (8.1)$$

$$v_\lambda = V - \frac{2F}{ka} \left[k + \frac{1}{4} \left(r^2 - \frac{a^2}{2} \right) \right] + \frac{2F}{ka} \sum_a \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{e^{-kx_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2} \quad (8.2)$$

第五圖 半對數方眼紙による電能—時間線



$$(v_\lambda)_a = 0 = V - \frac{2F}{ka} \left(k\lambda + \frac{a^2}{8} \right) + \frac{2F}{ka} \sum_a \frac{e^{-ka_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2} \quad (8.3)$$

{ α は $J_0(\alpha na) = 0$ の正根
 $\lambda = 100\%$ 終末時間(分) } λ 即ち 100% 終末時間の實測値次の如し。

第 四 表

使用電流	1	1.5	2	2.5	3
λ (分)	35.0	14.0	3.0	1.5	0
T (分)	182	121	91.0	72.8	60.7
T- λ	147	107	83	71.3	60.7

$$T = \text{電解理論時間(分)} = \frac{Va}{2F}$$

(9.3)に $T = \frac{Va}{2F}$ を代入すれば

$$\frac{a^2}{8} - k(T - \lambda) = \sum_1^{\infty} \frac{e^{-k\alpha_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2} \quad (8.4)$$

之に上表の $T - \lambda$ を代入すれば k は算出せらる (計算. 19).

その結果次の如し.

第 五 表

使用電流 (amp.)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
$k(10^{-3})$	4.4	3.7	1.6	1.6	—

以上の計算によれば拡散恒数は大體に於て 10^{-3} 級と算出せらるゝも之を使用電流と對比すれば電流の大なるに従つて漸次小となるが如き結果となり使用電流の大小に拘らず拡散恒数は恒数なるべしとの豫期に反す.

然らば反應速度を無限大と假定せず之を有限値と假定して吟味すれば如何. 以下少しく之に就きて論述せん.

(B) 反應速度恒数を有限値 g と假定しての電解吟味

反應速度恒数を g とすれば極面濃度 v_λ が次の關係に達する迄は 100% 電能を保つ事は前述の如し.

$$gv_\lambda = F$$

(F = 使用電流に相當する電解量 = (本實驗の場合は $i \times 2.22 \times 10^{-6} \text{mol/cm}^2 \text{分}$)

今 100% 電能の終點を λ 分とすれば其の時の濃度分布及極面濃度を示す式は次の如し.

$$v_\lambda = V - \frac{2F}{ka} \left[k\lambda + \frac{1}{4} \left(r^2 - \frac{a^2}{2} \right) \right] + \frac{2F}{ka} \sum_1^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{e^{-k\alpha_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2} \quad (9.2)$$

$$(v_\lambda)_a = \frac{F}{g} = V - \frac{2F}{ka} \left(k\lambda + \frac{a^2}{8} \right) + \frac{2F}{ka} \sum_1^{\infty} \frac{e^{-k\alpha_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2} \quad (9.5)$$

(9.5) を變形すれば (即ち $Va = 2FT$, T = 理論時間)

$$\frac{a^2}{8} - k \left[(T - \lambda) - \frac{a}{2g} \right] = \sum_1^{\infty} \frac{e^{-k\alpha_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2} \quad (9.5)$$

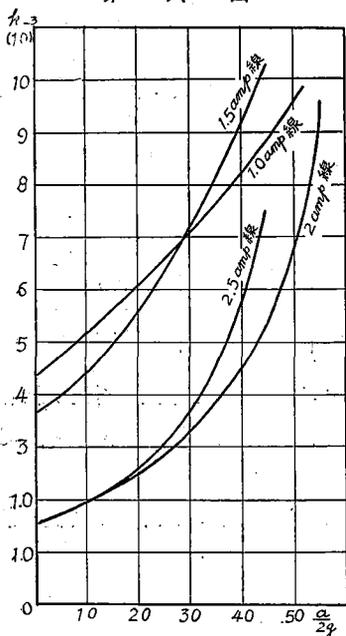
之れに實驗値を代入して k 及 g を計算すれば次の如くなる (計算. 20).

第 六 表

$\frac{a}{2g}$	0	10	20	30	40	50	$\max \frac{a}{2g}$
amp. 1 $k_{1.0}$ (10^{-3})	4.4	5.2	6.1	7.1	8.3	—	147
amp. 1.5 $k_{1.5}$	3.7	4.5	5.5	7.2	9.2	—	107
amp. 2.0 $k_{2.0}$	1.6	1.9	2.5	3.4	4.6	6.8	88
amp. 2.5 $k_{2.5}$	1.6	2.0	2.6	3.8	5.9	13.15	71.3

以上の數値に於て若し擴散恒数 k が使用電流の大小に拘らず常に恒数ならば適當なる $\frac{a}{2g}$ に對し

第 六 圖



て各實驗共共通なる k が求め得らるべき理なり。即ち次圖の如く各 amp. に對して前數値より k 及 $\frac{a}{2g}$ の各グラフを作成すれば各曲線は一點に於て交はりその交點に相當する $\frac{a}{2g}$ 及 k は即ち求むる數値なるべき筈なり。然るに圖上明かなる如く各直線は夫々相當の廣き範圍に於て各交點を持つ。故に單に

$$v_n g = F$$

なる假定によりては本電解現象を完全に説明するを得ず。

然るに之の假定に於て g 即ち反應係數を各 amp に於て恒數と見做す事の代りに使用 amp に應じて可變なるものと考ふれば、即ち

$$g = pi^n \tag{9.6}$$

の如く反應速度は使用電流の n 乗に比例するものとすれば前掲 Fig(6)の曲線の組合はせは次の如くなる(計算法は前圖を應用)但し(9.6)に於ては $p > 0$ にして n は零若しくは正負の任意の數を取り得るものとす。 n が 0 に等しき時は即ち前述の場合に合致す。

第 七 表

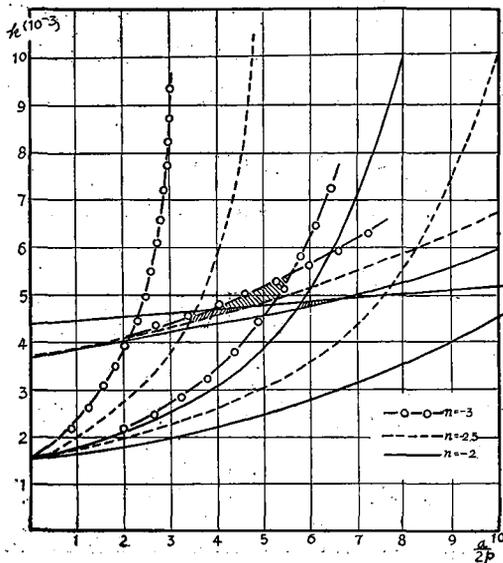
		$n = -2$ $g = pi^{-2}$				$n = -2.5$ $g = pi^{-2.5}$					$n = -3$ $g = pi^{-3.0}$				
		$a/2p$				$a/2p$					$a/2p$				
		0	5	7	10	0	3	5	8	10	0	2	4	6	
amp.	$k(10^{-3})$														
1	k_1	4.4	4.8	4.95	5.2	4.4	4.6	4.8	5.0	5.2	4.4	4.55	4.7	4.9	
1.5	$k_{1.5}$	3.7	4.6	5.1	5.95	3.7	4.35	4.9	5.9	6.75	3.7	4.2	4.85	5.65	
2.0	$k_{2.0}$	1.6	2.5	3.2	4.5	1.6	2.3	3.1	5.5	10.1	1.6	2.2	3.5	6.2	
2.5	$k_{2.5}$	1.6	4.0	7.2	>20	1.6	3.8	13.15	>20	—	1.6	3.9	>20	—	

上表に於て縦列の數値を比較してその一致したる列若しくは比較的近似値を示せる列の k, p, n が求むる解なり。又之を右圖の如く作圖したる場合よく一點に會合するか若しくは比較的小區域を圍みて會合したる點若しくは區域に相當する k, p, n が夫々求むる解なり。然るに不幸にして上掲の實驗數値は之を十分に満足するものに非ずと雖も之を通覽するに $k = 4 \sim 5 \times 10^{-3}$, $\frac{a}{2p} = 3.5 \sim 6.5$ は比較的許容に値すべき解の如し。

即ち蓆酸の無攪拌電解還元に於ける恒數若しくは係數は次の如くなる。

$$\begin{cases} k = 4 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ cm/分} \\ p = 0.27 \sim 0.5 \\ g = pi^{-2} \sim pi^{-3} \end{cases}$$

第 七 圖



以上の數値を 100% 電能終末時の極面濃度式

$$(v_a)_\lambda = \frac{F}{g} = V - \frac{2F}{ka} \left(k\lambda + \frac{a^2}{8} \right) + \frac{2F}{ka} \sum_1^\infty \frac{e^{-k\alpha_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2} \quad (9.5')$$

但し α_n は $J_1(\alpha_n a) = 0$ の正解

に代入すれば各 amp 毎の 100% 電能終末時に於ける極面濃度を得次いで電解初濃度 V (今の實驗にては $V = 2.26 \times 10^{-4}$ mol/cm³) に對して 100% 電能を許すべき電流の大きさの限界を求め得べし。

但し次の計算には上掲諸恒數及係數の範圍内に於て最も許容せられ得べき數値を假定して

$$\begin{cases} k = 4.7 \times 10^{-3} \text{ cm/分} \\ p = 0.438 \\ g = 0.438i^{-3} \end{cases}$$

を採用せり。即ち

$$\text{極面濃度 } (v_a)_\lambda = \frac{F}{0.438i^{-3}} = 5.06i^3 \times 10^{-6} \text{ mol/cc} \quad (9.6)$$

第八表

	v_λ
amp. 1	5.06×10^{-6}
amp. 1.5	2.57×10^{-5}
amp. 2.0	8.10×10^{-5}
amp. 2.5	1.98×10^{-4}
amp. 2.59	2.23×10^{-4}限界電流

此の計算によりて限界電流 2.59 amp なるを知る。之を實驗的に求むる事はもとより困難なるが事實使用電流 3 amp に於ては電解當初より水素ガスを發生するを見れば上記の理論限界電流の大きさはよく實際と一致するものと謂ふべし。

以上吟味したる如く蔞酸の電解還元速度はその還元速度恒數が使用電流の m 乘に逆比例する事を假定する事によりてよく擴散論にて説明せらる。

然るに還元速度恒數が使用電流の m 乘に逆比例するとの假定は又當該還元速度は極面濃度の $\frac{1}{m}$ 乘に正比例する事の假定とも一致す。なんとすれば今

$$f = gv^{\frac{1}{m}} \begin{cases} f = \text{還元量/分 cm}^2 \\ g = \text{反應速度恒數} \\ v = \text{極面濃度} \end{cases}$$

を假定すれば電解が 100% を持續する限は極面濃度の如何に拘らず $f = F$ (i に相當する理論還元量)。換言すれば $F < gv^{\frac{1}{m}}$ なる限りは電能 100% が持續せられ $F = gv^{\frac{1}{m}}$ に於て電能 100% の終末に達す故に t 時に於ては $F^m = g^m v_\lambda$ (9.7)

の關係存在す。然るに $F = i \times 2.22 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ 分}$

$$\therefore F^m = F \times (i \times 2.22 \times 10^{-6})^{m-1}$$

$$\therefore F^m = g^m v_\lambda = \frac{F \times (2.22 \times 10^{-6})^{m-1}}{i^{-(m-1)}} \quad (9.8)$$

$$\text{故に } v_\lambda = \frac{F \times (2.22 \times 10^{-6})^{m-1}}{g^m i^{-(m-1)}} \quad (9.8)$$

之を (9.6) に比ぶれば

$$p = \frac{g^m}{(2.22 \times 10^{-6})^{m-1}}$$

に相當す。之を前實驗値に合致せしむる爲には

$$\begin{cases} m=4 \\ g=4.68 \times 10^{-5} \end{cases}$$

故に $f = 4.68 \times 10^{-5} v^{\frac{1}{2}}$ (9.9)

なる式を想像しても亦前實驗値は満足せらるべし。

故に電解が 100% を持続する範圍に於て及電能が 100% を終る時の極面濃度を論ずる限りは (9.6) 式を採るも亦 (9.9) 式を取るもその結果に於て同一なり。然れども之等を更に電能 100% 以後の電解速度に資せん事は然かく簡單に非ず。即ち前者の考へ方を以てすれば使用電流の大きさに従ひて反應速度恒數が減少する事を前提とするものなれども結局は同一の電流の大きさに於て同一の反應速度を持続する場合なるを以て之を直ちに前掲擴散諸式に代入し得べくも後者の場合は反應速度は使用電流の大小に拘らず同一の反應速度恒數を有し而して被還元物質の $\frac{1}{m}$ 乘に比例する事を前提とするが故に之を以て直ちに前掲擴散式に代入し得ざる憾みあり。蓋しかゝる場合は宛も彼の熱傳導論に於て熱の表面輻射が表面温度の n 乘に比例する事を前提とする事に相當し此の解法は極めて難事なればなり。

反應理論としては前者の考へ方即ち使用電流の大きさに従ひて還元反應速度恒數の減少する事は水素原子が水素分子にまで結合する事の反應速度をも合せ考ふる事により肯定に價するものけれども猶後者即ち被還元物質の濃度の $\frac{1}{m}$ 乘を當該反應に誘入する事の考へ方の合理的なるに如かざるもの如し。

其のいづれが正しきやは本報告所載の實驗方法にては決定せられず。他日機を得て之が再検討を試みんとす。

(C) 100% 電能終末時に於ける濃度分布及濃度の減少より算定する電流能率の誤差

$$\begin{aligned} v_{\lambda} &= V - \frac{2F}{ka} \left[k\lambda + \frac{1}{4} \left(r^2 - \frac{a^2}{2} \right) \right] + \frac{2F}{ka} \sum_1^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{e^{-k\alpha_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2} \\ &= \frac{2F}{a} (T - \lambda) - \frac{F}{2ka} \left(r^2 - \frac{a^2}{2} \right) + \frac{2F}{ka} \sum_1^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{e^{-k\alpha_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2} \end{aligned} \quad (9.2)$$

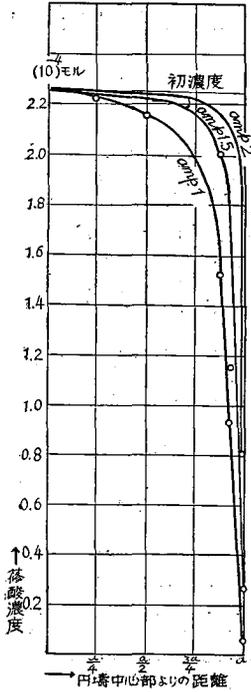
前述 $k = 4.7 \times 10^{-3}$ を代入すれば次の如き濃度分布を得。

第九表

r	a	$\frac{15a}{16}$	$\frac{7a}{8}$	$\frac{3}{4}a$	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{4}$	0
amp. 1.0	5.06×10^{-6}	9.35×10^{-5}	1.52×10^{-4}	2.00×10^{-4}	2.16×10^{-4}	2.21×10^{-4}	2.26×10^{-4}
amp. 1.5	2.57×10^{-5}	1.155×10^{-4}	2.01×10^{-4}	2.16×10^{-4}	2.22×10^{-4}	2.25×10^{-4}	2.26×10^{-4}
amp. 2.0	8.10×10^{-5}	2.0×10^{-4}	2.18×10^{-4}	2.22×10^{-4}	2.23×10^{-4}	2.26×10^{-4}	2.26×10^{-4}

上表の數値及第八圖によれば amp.1 35 分間の電解に於ても圓槽の中心部は殆ど濃度不變なり。故に若し此の中心部液層より少しも溶液を攪亂する事無しに試料を採取して之を定量し得るものとすれば此の定量による電解進行の経過は電能 0 と算定せらるゝに到るべし。之を電極面に於ては事實

第八圖 100% 電能の終末時に於ける濃度分布圖



100% に電解進行しつゝある事に對比すれば定量用試料の採取方法の輕視すべからざるを知る。

一般に電流能率の測定は當該電極發生ガスの捕收測定によるか或は反應物質の減量 $\frac{\partial v}{\partial t}$ を全電解液量に換算して之を理論電解量に對比するか
に在れども若し之を後者の測定法に依る時はその試料採取の個所の如何によりて夫々誤差を生ずべき事は擴散の原理より當然豫想せらる所なり(勿論溶液の移動は擴散のみに依る場合と假定して)。

今 100% の電解が行はれつゝある電解量を F /單位面積・單位時間とすれば前述所論により圓電極に於ては

$$-2\pi aF = 2\pi \int_0^a r \frac{\partial v}{\partial t} \times r dr \quad (1.B.2)$$

然るに今中心部より r なる個所に於ける試料につき $\frac{\partial v}{\partial t}$ を測定し

$$-2\pi a f = \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_r \times \pi a^2$$

の如き f を算出して之を當該時刻の電解量/單位面積, 單位時間とする測定法に依らんか (1.B.2) に於ける眞の電解量 F は

$$-F = \frac{1}{a} \int_0^a r \frac{\partial v}{\partial t} dr$$

なる式より明なる如く $r \frac{\partial v}{\partial t}$ 曲線が r 軸との間に $0-a$ 間に包む面積の

$1/a$, 換言すれば $\left(r \frac{\partial v}{\partial t} \right)_{0 \rightarrow a}$ の平均値なるに對し後者による計算電解量 f は

$$-f = \frac{a}{2r} \times r \frac{\partial v}{\partial t}$$

によつて示さるる量なり。故に

$$\frac{1}{a} \int_0^a r \frac{\partial v}{\partial t} dr = \frac{a}{2r} \left(r \frac{\partial v}{\partial t} \right)$$

を満足するが如き t 及 r の個所に於ての試料についてのみの結果は眞の電解量を示し其の他の個所に於ての定量はいづれも正值を示さず。

電解が 100% に行はれつゝある時の濃度分布式は

$$v = V - \frac{2F}{ka} \left[kt + \frac{1}{4} \left(r^2 - \frac{a^2}{2} \right) \right] + \frac{2F}{ka} \sum_1^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{e^{-kx_n^2 t}}{\alpha_n^2} \quad (2.8)$$

なるにより之を t に關して微分して

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{2F}{a} \left(1 + \sum_1^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} e^{-kx_n^2 t} \right)$$

を得るが故にその時の計算電解量 f は

$$f = F \left(1 + \sum_1^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} e^{-kx_n^2 t} \right)$$

但し α_n は $J_1(\alpha_n a) = 0$ の正根

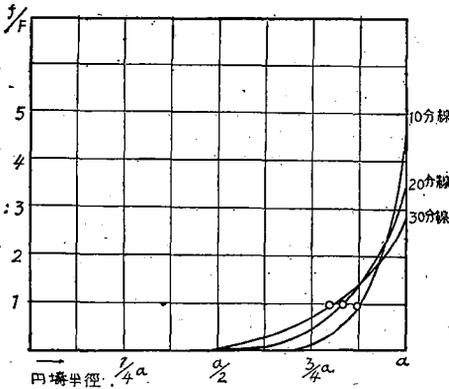
故に
$$\frac{f}{F} = 1 + \sum_1^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} e^{-k\alpha_n^2 t}$$

故に計算量 f と眞の電解量 F との誤差は r 及 t に關する數なり。 $a = 3.5\text{cm}$ 。 $k = 4.7 \times 10^{-8}$ cm/分 として (f/F) を計算すれば次の如くなる。

第十表 (實驗例 amp. 1)

t (分)	r	0	$\frac{a}{4}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{3a}{4}$	a
10		≈ 0	—	0.000	0.155	4.82
20		≈ 0	—	0.003	0.498	3.50
30		≈ 0	—	0.026	0.800	2.91

第九圖



上表を作圖すれば第九圖の如し。之によれば電解開始後 10 分に於ては極面より $\frac{7}{8}a$ 附近の試料が眞の電解量を示し 20 分後に於ては約 0.86a 附近に於て又 30 分後に於ては約 0.8a 附近にての試料が眞の電解量を示す。

かくて電解後 30 分に到りても圓筒の中心部に於ては勿論、 $\frac{a}{2}$ 附近に於ても見掛上殆ど電解液の濃度に變化無きに反し極面及其の近接層に於ては見掛上常に理論電解量の數倍に等しき電解量あるものの如き結果を與ふべし。之れ無攪拌電解に於てその試料を採取する手段の注意を必要とする所以なり。

(D) 電能が 100% 以下に降下したる時の電解吟味

蓆酸の電解還元に於て其の還元速度を有限値 g とし、而して其の擴散速度を k とすれば其の電能が 100% 以下に降下したる時の濃度分布及電流能率式は次の如し。

圓筒擴散式
$$v = \frac{2}{a^2} \sum \frac{h^2 J_0(\alpha_n r) e^{-k\alpha_n^2 t}}{(\alpha_n^2 + h^2) (J_0'(\alpha_n a))^2} \int_0^a r f(r) J_0(\alpha_n r) dr \quad (2.B.1)$$

電解式
$$R = \frac{2h^2 k}{F a^2} \sum \frac{\alpha_n e^{-k\alpha_n^2 t}}{(\alpha_n^2 + h^2) J_1(\alpha_n a)} \int_0^a r f(r) J_0(\alpha_n r) dr \quad (2.B.1')$$

$$\left\{ \begin{array}{l} t = 100\% \text{ 電能が終りたる時を } 0 \text{ とす。} \\ h = \frac{g}{k} \\ \alpha \text{ は } \frac{J_0'(\alpha a)}{J_0(\alpha a)} = -\frac{h}{\alpha} \text{ の根。} \\ f(r) = 100\% \text{ 電能終末時の濃度分布式} \end{array} \right.$$

但しそれ等はいづれも

$F = gv_0$ 或は $F = khv_0$ (v_0 は極面濃度)

を假定として導き出したる諸式にして若し前述の如く蓚酸の電解還元が $F=g(v_0)^{\frac{1}{m}}$ なる場合には勿論適合せず。然れどもかかる場合の擴散式は極めて難解なるが故に此處には暫く上掲 (2.B.1) 及 (2.B.1') に基きて本電解の推移を吟味せん。

(2.B.1) 及 (2.B.1') 中 $f_{(r)}$ は先にも述べたる如く當該電解の電能が 100% 終末時 (t) に於ける濃度分布式なるが此のものは $J_1(\alpha a) = 0$ の正根 α に關するベッセル函數なるを以て結局 (2.B.1) 及 (2.B.1') 兩式は α 及 β に關する二重總和にして、直ちに之に實驗數値を代入して種々數值的解決を得る事は極めて煩雜にして然も計算に誤差を生じ易し。故に先には $f_{(r)}$ を初等函數に換算して近似的にフーリエ函數若しくはベッセル函數に代用せしめたり。

今は其の別法として第九表及第八圖を應用し、 $\int_0^a r f_{(r)} J_0(\alpha n r) dr$ を圖上に計算し次いで之を其の他の實驗數値と共に (2.B.1') に代入して電流能率 R の推移を考究せん (計算 21)。

次は amp. 1 の實驗例に基きて算定せる 100% 以後の電能式なり。

$$R = \frac{2h^2k \times 10^{-4}}{Fa^2} \left[\frac{13.17a}{8} \cdot \frac{\alpha_1 e^{-kx_1^2 t}}{(\alpha_1^2 + h^2) J_1(\alpha_1 a)} - \frac{3.16a}{8} \frac{\alpha_2 e^{-kx_2^2 t}}{(\alpha_2^2 + h^2) J_1(\alpha_2 a)} + \frac{1.163a}{8} \frac{\alpha_3 e^{-kx_3^2 t}}{(\alpha_3^2 + h^2) J_1(\alpha_3 a)} \dots \dots \right]$$

$$= \frac{2k \times 10^{-4}}{Fa} \left[\frac{13.17}{8} \cdot \frac{\alpha_1 e^{-kx_1^2 t}}{\left[1 + \left(\frac{\alpha_1}{h}\right)^2\right] J_1(\alpha_1 a)} - \frac{3.16}{8} \frac{\alpha_2 e^{-kx_2^2 t}}{\left[1 + \left(\frac{\alpha_2}{h}\right)^2\right] J_1(\alpha_2 a)} \right.$$

$$\left. + \frac{1.163}{8} \frac{\alpha_3 e^{-kx_3^2 t}}{\left[1 + \left(\frac{\alpha_3}{h}\right)^2\right] J_1(\alpha_3 a)} \dots \dots \right] \quad (11.1)$$

但し α_n は近似的に $J_0(\alpha_n a) = 0$ の根(第十六圖参照)

第十 一 表

n	1	2	3	4	5	6	7
α_n	0.686	1.55	2.48	3.40	4.23	5.16	6.06
$\frac{\alpha_n}{h} (10^{-3})$	7.37	16.68	26.5	36.6	45.8	55.5	65.2
$J_1(\alpha a)$	+0.5.9	-0.340	+0.2714	-0.2324	+0.2065	-0.1877	+0.1733

但し $h = 93.1 \left(= \frac{g}{k} \right)$

(11.1) に $k = 4.7 \times 10^{-3}$, $F = 2.22 \times 10^{-6}$, $a = 3.5$ 及第十一表に於ける α_n 及 $J_1(\alpha_n a)$ を代入して計算すれば

$$R = 0.0605 (4.35 e^{-kx_1^2 t} + 3.58 e^{-kx_2^2 t} + 2.76 e^{-kx_3^2 t} + 2.25 e^{-kx_4^2 t} + 1.58 e^{-kx_5^2 t} + 0.725 e^{-kx_6^2 t} + \dots \dots) \quad (11.2)$$

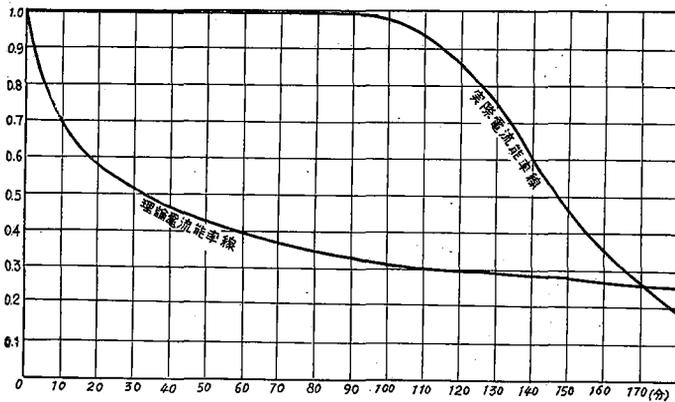
但し $4.35 + 3.58 + 2.76 + \dots \dots = 16.5$

本式に於て $e^{-kx_n^2 t}$ の計算は稍煩雜なれども n の數が大になれば此等數値は半對數方眼紙を應用する事によりて比較的容易に算出せられ得べく即ち之によりて次の數値表を得たり 又之を作圖したるものは第十圖理論電流能率線圖なり。

第十二表

t(分)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
α_1 項	0.263	0.254	0.249	0.245	0.242	0.235	0.230	0.224	0.219	0.215	0.212	0.207	0.203
α_2 項	0.217	0.199	0.184	0.171	0.158	0.146	0.135	0.126	0.116	0.108	0.100	0.092	0.085
α_3 項	0.167	0.124	0.094	0.0695	0.052	0.039	0.029	0.022	0.0166	0.012	0.0094	0.0069	0.004
α_4 項	0.136	0.032	0.050	0.030	0.018	0.011	0.0066	0.004	0.0025	0.0015	0.0009	—	—
α_5 項	0.096	0.024	0.0066	0.0018	0.0005	—	—	—	—	—	—	—	—
α_6 項	0.044	0.008	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
\dots	\dots												
α_{∞}	\dots												
R=計	1.00	0.691	0.583	0.517	0.470	0.430	0.400	0.376	0.354	0.336	0.322	0.306	0.292

第十圖



上圖の理論電流能率線とは前表數値より作圖せるもの、實際電流能率線は實際の電解成績なり。但し、いづれも 100% 電能の終點を t の起點 0 とせり。之によりて明かなる如く實際の電能—時間曲線は一の彎曲點を有するに反し理論電流能率線は t 軸に對して常に凸曲線なり。

即ち 100% 以後の電流能率を表す理論式は常に凸函數なり。尤も之の事は前掲 (11.2) 式に於て R は常に正の項の總和より成立する事によりても明かなる事なり。蓋し (11.2) に於て $\frac{d^2R}{dt^2}$ を求むるに之れまた正の項の總和にして t の如何なる値に對しても 0 となる事無ければなり。

(E) 可變擴散係數 κ を採用しての電解吟味

以上によりて明かなる如く電能が 100% 以降なるに及んでも猶電能が 100% 中の擴散恒數を持続するものとしての擴散式及電解式は實際の電解現象を説明するものに非ず。此の矛盾は矢張り前述の如く

$$R = \kappa \sum_{n=1}^{\infty} C_n e^{-\int_0^t \alpha_n \phi_n^2 dt} \quad (7.22)$$

$$\text{但し } \phi_n \text{ は } \frac{J_1(\phi_n a)}{J_0(\phi_n a)} = \frac{g}{\kappa \phi_n} \text{ の正根} \quad (\text{反應速度 } g)$$

或は ϕ_n は $J_0(\phi_n a) = 0$ の正根……………(反應速度 ∞)

を採用する事によりて訂正せられざるべからず。即ち電能が100%以降に於ては極面よりの發生水素ガスによる電解液の攪拌により溶液の擴散係數は最早恒數 k (前例の場合は $k = 4.7 \times 10^{-3}$ cm/分)を持続する能はずして必然的に増大したる數値となり然もその増大は水素ガスの發生盛なるに従ひて益々大となるべき事を豫想する事によりて擴散式及それより導かるゝ電解式を變改せざるべからず。

然るに又第五圖に明かなる如く各實驗共その電解後期に於ては等しく

$$R = qe^{-pt} \tag{11.2}$$

なる極めて簡單なる t の指數函數にて示さる。例へば

amp. 1 實驗	$R = 58.5 e^{-3.221 \times 10^{-2}t}$	(但 $t \geq 150$)	$\lambda = 35$ (分)
amp. 1.5 實驗	$R = 22.28 e^{-3.68 \times 10^{-2}t}$	(但 $t \geq 105$)	$\lambda = 14$ (分)
amp. 2.0 實驗	$R = 16.22 e^{-4.21 \times 10^{-2}t}$	(但 $t \geq 85$)	$\lambda = 3$ (分)
amp. 2.5 實驗	$R = 24.55 e^{-5.65 \times 10^{-2}t}$	(但 $t \geq 70$)	$\lambda = 1.5$ (分)
amp. 3.0 實驗	$R = 28.84 e^{-6.91 \times 10^{-2}t}$	(但 $t \geq 60$)	$\lambda = 0$ (分)

即ち電解後期に達すれば電流能率 R は C_n 及 ϕ_n に關する無限項の總和を以てする代りに單項のみを以て示され得るに到る。即ち

$$R = nC_1 e^{-\int_0^t \alpha \phi_1^2 dt} \tag{11.3}$$

なる單項式を以て充分電流能率は表現せらるゝに到る。此の事は $e^{-\int_0^t \alpha \phi_n^2 dt}$ の數値が $n=2$ 以上の場合にはほとんど無視し得らるゝまでに小になる事を意味するものにして換言すれば $\int_0^t \alpha \phi_n^2 dt$ が十分大になる事を意味するものなり。

然も前諸例の如く t がある値(以後この時間を z にて示す)に達したる後は(例へば amp. 1 實驗に於ては $z=150$ 分, amp. 2 實驗に於ては $z=105$ 分等の如し) R は専ら t のみに關する指數函數にして最早や擴散係數 n なる變數を含まざる事は, z 以後に於ては擴散係數が一つの恒數 K に達したる事を示す。従つて z 以後に於ては ϕ_1 も亦恒數 Φ となる。故に前掲(11.3)を

$$R = nC_1 e^{-\int_0^z \alpha \phi_1^2 dt} \times e^{-k\Phi^2(t-z)} \tag{11.4}$$

と變形すれば(11.2)に於ける p 及 q を

$$\left. \begin{aligned} p &= k\Phi^2 \\ q &= nC_1 e^{-[\int_0^z \alpha \phi_1^2 dt - zk\Phi^2]} \end{aligned} \right\} \tag{11.5}$$

と爲す事によりて(11.2)及(11.3)の意味確然と爲るべし。

然るに p は前表の如く實驗毎に既知なるを以て従つて $k\Phi^2$ は既知, 又

$$\frac{J_1(\Phi_1 a)}{J_0(\Phi_1 a)} = \frac{q}{k\Phi_1} \text{ 或は } J_0(\Phi_1 a) = 0 \text{ (反應速度} = \infty) \tag{11.6}$$

なるを以て Φ は算出, 従つて k も亦算出せらる。

反應速度が g なる場合に於てその Φ を求むるには後述の如く $\Phi a = x$ とし,

$$\begin{cases} y = \frac{J_1(x_1)}{J_0(x_1)} \\ y = \frac{gx_1}{pa} \end{cases}$$

として方眼紙上に各作圖しその交點に依つて求むるものとす (計算 22).

今反應速度を無限大と假定したる時及有限値 g と假定したる時の K の値を算出して示せば次の如し.

第十三表

		amp.	1	1.5	2.0	2.5	3.0
		$p \cdot 10^{-2}$	3.22	3.68	4.21	5.65	6.91
反應速度 ∞ の場合	Φ_1	0.687	0.687	0.687	0.687	0.687	0.687
	$K(10^{-2})$	6.82	7.80	8.90	11.98	14.62	
	$k(10^{-3})$	4.4	3.7	1.6	1.1	—	
反應速度 g の場合	$g(10^{-2})$	43.8	13.0	5.47	2.81	1.62	
	Φ_1	0.655	0.526	0	0	0	
	$K(10^{-2})$	7.5	13.3	∞	∞	∞	
	$k(10^{-3})$	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	

上表中 k は 100% 電能中の擴散恒數の計算値にして前述所論によりて既知なり. 又 g は前述 (45頁) により $g=0.438i^{-3}$ なる關係を採用して各 amp. に就きて計算したるものなり. 之によれば反應速度を g と假定する場合は恒數 k を得る代りに電解後期即ち水素ガスの發生盛なるに到ればその擴散係數は異常に大となり使用 amp. 2 の時に於て既に無限大になる. 定性的に之を見れば使用電流の大なるに従ひて水素ガスの發生最も大きく, 従つて溶液の攪拌も愈々激しく成り溶液の擴散係數も著しく増大すべき事は當然なれども果して無限大若しくは無限大に近きまで増大すべきや疑問なり. 之に反し反應速度を ∞ なりと假定する場合の電解後期の擴散恒數は略々使用 amp 數に比例する大きさを示して一見稍合理的に見ゆれども此の場合水素ガスが未だ發生せざる間の擴散恒數 k の値は各 amp を通じて恒數ならず然も amp の大なるに従ひて減少するが如き結果を示す憾あり. 故に此の二つながら未だ電解の眞髓に徹するものに非らず.

思ふに之れ水素ガスの發生に伴ふ溶液擴散係數の變化は

$$k=f(t,r) \quad (11.7)$$

の如く t 及 r 即ち電解時間と極面よりの距離との函數なるべきものを單に之を t のみに關する函數として取り扱ふ事の無理に起因するなるべし. 但し (11.5) なる條件を充たすべき擴散式及電解式は極めて難解なれば他日の研究に俟つ事とす.

(F) 水素發生に伴ふ擴散係數 κ の概算値

前表によれば使用電流が小なる中はその反應速度が無限大なると或は又 $g=0.438i^{-3}$ なることを聞はず Φ_1 , K 及 k の値は略々近似せり. 例せば前表に於て amp. 1 及 amp. 1.5 の場合それなり.

故に今擴散係數 κ は水素の發生に伴ひて如何に變化すべきやを以上の實驗數値によりて吟味せ

ん.

前掲 (11.4)

$$R = kC_1 e^{-\int_0^z x\varphi_1^2 dt} \times e^{-K\Phi^2(t-z)} \quad (11.4)$$

に於て $t=z$ とすれば

$$R = kC_1 e^{-\int_0^z x\varphi_1^2 dt} \quad (11.8)$$

は電解時間が z より小なる間の電解式を示す.

即ち擴散係数が K なる恒數に達する以前の電解式を示す. 尤も本式は前掲 (7.22) 式 $\sum_{n=1}^{\infty}$ の總和に於て $n=2$ 以上の各項を省略したるものと同型なり. 故に $\int_0^z k\varphi_1^2 dt$ が充分大なる間は (11.8) は常に成立す. 故に少くも電解時間が z に近き間は常に成立するものと見るべし.

今 t_m 及 t_n を z に近き二つの電解時間とすれば

$$R_m = \kappa_m C_1 e^{-\int_0^{t_m} x\varphi_1^2 dt}$$

$$R_n = \kappa_n C_1 e^{-\int_0^{t_n} x\varphi_1^2 dt}$$

$$\therefore \frac{R_m}{R_n} = \frac{\kappa_m}{\kappa_n} e^{-\int_{t_n}^{t_m} x\varphi_1^2 dt}$$

t_m 及 t_n の差が十分小さき時は

$$e^{-\int_{t_n}^{t_m} x\varphi_1^2 dt} = - \left[\frac{(\kappa\phi_1^2)_m + (\kappa\phi_1^2)_n}{2} \times (t_m - t_n) \right]$$

今 $\frac{\kappa_m}{\kappa_n} = \sigma$ とすれば

$$\frac{R_m}{R_n} = \sigma e^{-\kappa_n (\sigma\varphi_m^2 + \varphi_n^2) \cdot \frac{t_m - t_n}{2}}$$

若し反應速度が大なる時は $\phi_m^2 = \phi_n^2 = \dots = \text{恒數} = 0.4721$

$$\text{然る時は } \frac{R_m}{R_n} = \sigma e^{-\kappa_n \varphi_1^2 (1+\sigma) \frac{(t_m - t_n)}{2}} \quad (11.9)$$

今 $t_n = z$ とすれば (11.9) 式に於て $\kappa_n = K$ にして既知, 又 R_m 及 R_n は實驗値. 故に (11.9) を解く事によりて σ は算出せられ従つて κ_m は求められる. かくて順次に κ の値は算出し得らる. かくして得られたる κ の値は $\phi^2 \int_0^t x\varphi_1^2 dt$ が十分なる t の範圍に於ては常に正解なり.

又若し反應速度が g なる時は

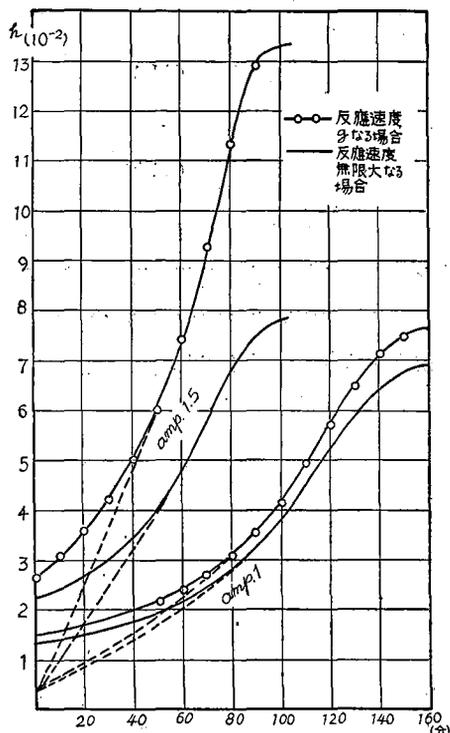
$$\frac{R_m}{R_n} = \sigma e^{-K\Phi^2(1+\sigma) \frac{(t_m - z)}{2}} \quad (11.10)$$

より σ を求め次いで κ_m を算出す. 而して κ_m に相當する ϕ_m を求め (計算 23)

$$\frac{R_l}{R_m} = \sigma e^{-\kappa_m \varphi_m^2 (1+\sigma) \frac{(t_l - t_m)}{2}}$$

より σ を求め次いで k_l 及 ϕ_l を算出す. 以下同様の算法にて逐次 κ 及 ϕ を求め得べし.

第十一圖 水素瓦斯發生に
依る擴散係數の變化圖



の計算によれば前者に於ては 132×10^{-2} 、後者に於ては 1.49×10^{-2} と成れり。又同様 1.5amp 實驗に於ては前者の場合 3.7×10^{-3} に對して今は 2.19×10^{-2} 、後者の場合 4.7×10^{-3} に對して 2.66×10^{-2} を得たり。いづれも相當大なる相違を示せり。

然れども之の相違は前述にもある如く Σ 總和の第一項のみを計算に入れて第二項以下を省略せる事に基くものなる事明かなり。故に Σ 總和の第二項以下が省略し得る程度に $\int_0^l k \phi^2 dt$ が大なる範圍に於てのみ上記の k 線圖は眞なり。而して水素の發生が盛に成り k が恒數を得るに近ければ近き程以上の省略は可能なり。故に上記 k 線圖に於て電解時間の大なる部分程 k の眞値に近く電解前期の部分程偏倚は大なり。即ち前述42頁所載の 100% 電能終末時の k と今の計算による k との偏倚を來せる所以なり。故に今前掲の k 線圖に於て k の出發値を 100% の電能値終末時の k となせば眞の k 線圖は恐らく圖上點線を以て補正したるが如きものなるべきか。

(九) 結 論

- (一) 本報告には蓆酸の無攪拌電解還元に関しその電流能率-時間線の性質を擴散論に従つて吟味せり。
- (二) 電流能率が 100% を持續する間の濃度分布式を次の如く算定せり。

$$\text{線狀擴散の場合} \quad v = V - \frac{F}{kl} \left(kt - lx + \frac{x^2}{2} + \frac{l^2}{3} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\pi x}{\cos n\pi l} \frac{e^{-k \left(\frac{x\pi}{l} \right)^2 t}}{n^2}$$

かくして實驗 amp. 1 及 amp 1.5 に就きて算出したる結果を圖示すれば左の如し。

表中電解時間は 100% 電能の終末點より計測せるものなり。

之によれば電解時間の経過に従ひ一つの變曲點を経て遂に殆ど一定値に達するを見るべく定性的にはよく常識に一致せり。

但し之を定量的に吟味する時は猶二、三の疑問を残せり。

即ち反應速度を有限値 g とすべきか或は極めて大なりと爲すべきかに依りて k の變化する速度に相當の相違を生じ然もその相違は使用 amp. の大なるに従つて大になる事圖上に明かなり。そのいづれか是にして非なるかは未だ之を審かに成し得ざるを遺憾とす。

次に前述 51 頁所載に依れば 100% 電能の終末時に於ける擴散係數は amp. 1 實驗に於て反應速度無限大と假定したる場合は 4.4×10^{-3} 反應速度 g と假定したる場合は 4.7×10^{-3} なり。然るに今

圓壩擴散の場合
$$v = V - \frac{2F}{ka} \left(kt + \frac{r^2}{4} - \frac{a^2}{8} \right) + \frac{2F}{ka} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{e^{-k\alpha_n^2 t}}{\alpha_n^2}$$

但し α_n は $J_1(\alpha_n a) = 0$ の正根

$V =$ 電解初濃度/cm

$x =$ 當該電極よりの距離

$F =$ 理論電解量/cm²分

$r =$ 圓壩中心よりの距離

$k =$ 擴散恒數cm/分

$a =$ 圓壩層の半径

$l =$ 擴散の最長距離

$t =$ 電解時間

(三) 100% 電能が持続せらるゝ時間を λ 分とすれば λ は次の式によりて算定せらる。

還元速度極めて大なる場合
$$\begin{cases} 0 = V - \frac{F}{kl} \left(k\lambda + \frac{l^2}{3} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 \lambda}}{n^2} & (\text{線狀擴散}) \\ 0 = V - \frac{2F}{ka} \left(k\lambda + \frac{a^2}{8} \right) + \frac{2F}{ka} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k\alpha_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2} & (\text{圓壩擴散}) \end{cases}$$

還元速度恒數 g なる場合
$$\begin{cases} \frac{F}{g} = V - \frac{F}{kl} \left(k\lambda + \frac{l^2}{3} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 \lambda}}{n^2} \\ \frac{F}{g} = V - \frac{2F}{ka} \left(k\lambda + \frac{a^2}{8} \right) + \frac{2F}{ka} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k\alpha_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2} \end{cases}$$

(四) 尿酸の電解反應を1分子反應と假定したる時上式圓壩擴散式に λ を代入して(溫度5°~6°C)

$k = 4 \sim 5 \times 10^{-3}$ cm/分

$g = pi^{-2} \sim pi^{-3}$

$p = 0.27 \sim 0.5$

を得たり、即ち尿酸の電解還元速度恒數は使用電流の大きさの 2~3 乘に逆比例するが如き結果を得たり。

(五) 電解中尿酸の減量 $\left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)$ を以て電流能率を算定する事の誤差を上掲擴散式に従つて吟味せり。

(六) 電流能率が 100% を降る時の濃度分布式を次の如く算定せり。

(A) 線狀擴散の場合

(a) 反應速度極めて大なる場合

$$v = \frac{8F}{k\pi l} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1 - e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 \lambda}}{(2m+1) \left[n^2 - \left(\frac{2m+1}{2} \right)^2 \right]} \sin \frac{(2m+1)\pi x}{2l} e^{-k \left(\frac{(2m+1)\pi}{2l} \right)^2 \lambda}$$

(b) 反應速度恒數 g なる場合

$$v = \frac{2Fh}{kl} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\alpha} \frac{h \sin \alpha_m x + \alpha_m \cos \alpha_m x}{l(h^2 + \alpha_m^2) + h} \frac{e^{-k\alpha_m^2 t}}{\alpha_m} \left(1 + \frac{2e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 \lambda}}{1 - \left(\frac{n\pi}{\alpha_m} \right)^2} \right)$$

但し
$$\begin{cases} \lambda & \text{電能の終末時間} \\ \alpha_m & \text{は } \tan \alpha l = \frac{h}{\alpha} \text{ の根} \\ h & = \frac{g}{k} \end{cases}$$

(B) 圓壩擴散の場合

(a) 反應速度極めて大なる場合

$$v = \left[\frac{4F}{a^2 k} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_m^3 J_1(\beta_m a)} + \frac{2F}{k} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{J_1(\beta_m a)}{\beta_m (\beta_m^2 - \alpha_n^2)} e^{-kx_n^2 \lambda} \right] J_0(\beta_m r) e^{-k\beta_m^2 t}$$

 α_n は $J_1(\alpha_n a) = 0$ の正根 β_m は $J_0(\beta_m a) = 0$ の正根(b) 反應速度恒數 g なる場合

$$v = \frac{2h^2 F}{a^2 k} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{J_0(\alpha_n r) e^{-kx_n^2 t}}{\alpha_n (\alpha_n^2 + h^2) J_1(\alpha_n a)} \left[\frac{a}{h} + \frac{2(1 - e^{-k\beta_m^2 \lambda})}{\beta_m^2 - \alpha_n^2} \right]$$

 α_n は $\frac{J_1(\alpha a)}{J_0(\alpha a)} = \frac{h}{\alpha}$ の正根 β_m は $J_1(\beta a) = 0$ の正根

(七) 以上の諸式より電流能率が 100% 以下なる時の電解式を次の如く算定せり。

(A) 線狀擴散の場合

(a) 反應速度極めて大なる場合

$$R = \frac{4F}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1 - e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 \lambda}}{n^2 - \frac{(2m+1)^2}{4}} e^{-k \frac{(m+1)\pi}{2l} x} e^{-k \frac{(m+1)\pi}{2l} t}$$

(b) 反應速度恒數が g なる場合

$$R = \frac{2h^2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{e^{-kx_m^2 t}}{l(h^2 + \alpha_m^2) + h} \frac{1}{\alpha_m^2} \left[1 + \frac{2e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t}}{1 - \left(\frac{n\pi}{l\alpha_m} \right)^2} \right]$$

(B) 圓壩擴散の場合

(a) 反應速度極めて大なる場合

$$R = 1 - \left[\frac{4}{a^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_m^2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(J_1(\beta_m a))^2}{\beta_m^2 - \alpha_n^2} e^{-kx_n^2 \lambda} \right] (1 - e^{-k\beta_m^2 t})$$

(b) 反應速度恒數 g なる場合

$$R = \frac{4h^2}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{e^{-kx_n^2 t}}{(\alpha_n^2 + h^2)} \left(\frac{1}{\alpha_n^2} - \frac{e^{-k\beta_m^2 \lambda}}{\beta_m^2 - \alpha_n^2} \right)$$

(八) 以上の諸式はどれも

$$R = B_1 e^{-k\beta_1^2 t} + B_2 e^{-k\beta_2^2 t} + B_3 e^{-k\beta_3^2 t} + \dots$$

の型の無限級数にして而して B_1, B_2, B_3, \dots は常にどれも正值なる事を決定せり。従つてかゝる式にて表はさる電能-時間曲線は常に t 軸に對して凸曲線を成し實際電解に於ける電能曲線が常に一つの彎曲點を有し若しくは更に一つの山を有する事に對し著しく相違する事を指摘せり。

(九) 従つて反應速度係數を恒數となす事の不可、及擴散係數を恒數となす事の不可を説き

(A) 可變反應速度係數 ρ に對しては $\left(V \leq \frac{F}{k} \right)$ の場合)

(a) 線状擴散

$$R = \frac{2kV}{F} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{h_0 \rho e^{-k \int_0^t \rho n^2 dt}}{h_0 + l(h_0^2 + (\alpha_0)_n^2)}$$

但し ϕ_n は $\tan \phi l = \frac{\rho}{\phi}$ の正根 ($\rho k =$ 可變反應速度係數)

$(\alpha_0)_n$ は $\tan \alpha l = \frac{h_0}{\alpha}$ の正根 ($h k =$ 電解當初の反應速度係數)

(b) 圓壩擴散

$$R = \frac{2kV}{a^2 F} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{h_0 \rho e^{-k \int_0^t \rho^2 n^2 dt}}{h_0^2 + (\alpha_0)_n^2}$$

但し ϕ_n は $\frac{J_1(\phi a)}{J_0(\phi a)} = \frac{\rho}{\phi}$ の正根

$(\alpha_0)_n$ は $\frac{J_1(\alpha a)}{J_0(\alpha a)} = \frac{h_0}{\alpha_0}$ の正根

(B) 反應速度恒數無限大なる時の可變擴散係數 u に対しては

(a) 線状擴散

$$R = \frac{4u}{lF} \sum_{m=0}^{\infty} B_m e^{-\left(\frac{m+1}{2l}\right)^2 \int_0^t u dt}$$

(b) 圓壩擴散

$$R = \frac{2u}{a^2 F} \sum_{n=1}^{\infty} B_n e^{-\beta_n^2 \int_0^t u dt} / J_1(\alpha n a)$$

(但し B_m, B_n は 100% 電能終末時の濃度分布式より決定せらる)

(C) 反應速度恒數 g なる時の可變擴散係數 u に対しては

(但し $V \leq \frac{F}{g}$)

(a) 線状擴散

$$R = \frac{2Vu g^2}{F} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\int_0^t u \rho n^2 dt}}{g k_0 + l(g^2 + k_0(\phi_0)_n^2)}$$

但し ϕ_n は $\tan \phi l = \frac{g}{u \phi}$ の正根

$(\phi_0)_n$ は $\tan \phi_0 l = \frac{g}{k_0 \phi_0}$ の正根

(b) 圓壩擴散

$$R = \frac{2Vu g^2}{a^2 F} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\int_0^t u \rho n^2 dt}}{g^2 + k_0(\phi_0)_n^2}$$

ϕ_n は $\frac{J_1(\phi a)}{J_0(\phi a)} = \frac{g}{u \phi}$

ϕ_0 は $t=0$ の時の ϕ

k_0 は $t=0$ の時の u

を算定せり。

(十) 電能が100%以下に降下する時は発生ガスによる擴散層の攪亂により擴散係數は最早恒數ならざる事は當然なり。故に可變擴散係數 κ を考慮した時に初めて擴散論は電解の實際に適合す。

(十一) 稀酸の電解還元數値を反應速度 g , 可變擴散係數 κ としての擴散式及電解式に代入して擴散係數 κ の概算を得たり。尤も此の算出には擴散係數が極面よりの距離によつても可變なるべき事を無視せり。先に取て擴散係數 κ の概算と稱せし所以なり。

(十二) 電解の後期に於て水素ガスの發生盛になれば常に

$$R = qe^{-\mu t}$$

なる式を満足せしむ。此の事は水素ガスの攪拌によりて擴散係數が既に恒數に達し然も十分大となりて前式 $\sum_{n=1}^{\infty}$ の總和に於て $n=2$ 以上の項は殆ど無視し得らるゝ程度に收斂する事を示すものなり。

(十) 計 算 篇

計算 (I) (1.8) 線狀擴散に於て電解反應速度が極めて大なる場合而して初濃度 $V = \text{恒數}$ なる場合の濃度分布の變化を示す式

$$v = V - \frac{F}{kl} \left(kt - lx + \frac{x^2}{2} + \frac{l^2}{3} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{l} \frac{e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t}}{n^2} \quad (1.8)$$

此の場合の擴散式は (1. A) の擴散條件を充たすと共に次の境界條件を満足せざるべからず。

$$\text{即ち} \quad \begin{cases} t=0 \\ v=V \end{cases} \quad \begin{cases} x=0 \\ \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{F}{k} \end{cases} \quad \begin{cases} x=l \\ \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \end{cases} \quad (1.1)$$

但し F は單位時間に單位面積に於て電解せられる量, k は擴散恒數, V は初濃度。然るに之の條件を満たす事は又

$$\begin{cases} t=0 \\ \omega=0 \end{cases} \quad \begin{cases} x=0 \\ \frac{\partial \omega}{\partial x} = \frac{F}{k} \end{cases} \quad \begin{cases} x=l \\ \frac{\partial \omega}{\partial x} = 0 \end{cases} \quad ((1.2)$$

$$\text{及} \quad \begin{cases} t=0 \\ u=V \end{cases} \quad \begin{cases} x=0 \\ \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} x=l \\ \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \end{cases} \quad (1.3)$$

を満たす式によつて満たさる。

然るに (1.2) の解は次の如し。

$$\omega = A \cos(l-x) e^{-kx^2 t} \quad (1.14)$$

を假定して之に (1.2) の境界條件を代入すれば

先づ $\begin{cases} t=0 \\ \omega=0 \end{cases}$ を満足するためには

$$\omega = \frac{A}{i\pi} \int \cos(\alpha - x) \frac{e^{-kx^2 t}}{\alpha} d\alpha \quad (1.5)$$

次に $\left(\frac{\partial \omega}{\partial x}\right)_l = 0$ 及 $\left(\frac{\partial \omega}{\partial x}\right)_0 = \frac{F}{k}$ を満足するためには

$$A = \frac{F}{k} \cdot \frac{1}{\alpha \sin \alpha l} \quad (1.6)$$

故に求むる解は、

$$\omega = \frac{F}{k\pi i} \int \frac{\cos \alpha(l-x)}{\sin \alpha l} \frac{e^{-kx^2}}{\alpha^2} d\alpha \quad (1.7)$$

この積分の解は次の如し。

先づ $\alpha^2 \sin \alpha l = 0$

根は $\alpha = 0$ 及 $\alpha l = n\pi$ ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$)

故に $\int \frac{\cos \alpha(l-x)}{\sin l} \frac{e^{-kx^2}}{\alpha^2} d\alpha = \pi i (A_1 + 2A_2)$ (1.8)

の如く解き得るものとすれば A_1 は (1.7) の周縁積分に於て $\alpha = 0$ を不規則点とする留数にして A_2 は同様の積分にて $\alpha = \frac{n\pi}{l}$ を不規則とする留数なり。

故に $A_1 = \frac{1}{l} \left[\frac{(l-x)^2}{2!} - \frac{l^2}{3!} + kt \right]$

$$A_2 = \frac{l}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{l} e^{-k\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 t}$$

故に $\omega = \frac{F}{k\pi i} \left[-\frac{1}{l} \left(\frac{(l-x)^2}{2!} - \frac{l^2}{3!} + kt \right) \pi i + \frac{2il}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{l} e^{-k\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 t} \right]$
 $= \frac{-F}{kl} \left(kt - \frac{l^2}{3!} + \frac{(l-x)^2}{2!} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{l} e^{-k\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 t}$ (1.9)

而して $u = V$.

又 $v = \omega + \mu$ なるを以て結局

$$v = V - \frac{F}{kl} \left(kt - \frac{l^2}{3!} + \frac{(l-x)^2}{2!} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{l} e^{-k\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 t} \dots (1.10)$$

計算 (2) (1.8) 別解。

(1.8) は上記の如く周縁積分を應用する代りに次の如き算法にて同様に求めらる。即ち

(1.7) 同前にしてただ初濃度分布が $f(x)$ にて示さるゝ場合の濃分布の變化を示す式。

$$v = \frac{2}{l} \left[\frac{1}{2} \int_0^l f(x)' dx' + \sum_{n=1}^{\infty} e^{-k\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 t} \cos \frac{n\pi x}{l} \int_0^l f(x)' \cos \frac{n\pi x'}{l} dx' \right]$$

$$- \frac{F}{kl} \left(kt - lx + \frac{x^2}{2} + \frac{l^2}{3} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{l} \cdot \frac{e^{-k\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 t}}{n^2} \quad (1.7)$$

先づ $\begin{cases} t=0 \\ v=f(x) \end{cases} \quad \begin{cases} x=0 \\ \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} x=l \\ \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \end{cases}$ (1.11)

の條件を考へる。即ち初濃度が $f(x)$ にて示さるゝ如き濃度分布に於て $x=0$ 及 $x=l$ に於て其のいづれもの濃度傾斜が零に等しき場合即ち熱傳導論に於ては斷熱の状態にして外部より若しくは外部に對して何等熱の授受なき場合、電解に於ては電極によりて何等濃度の増減を受けざる場合なり。

かゝる条件を具備する熱傳導式は既に一般の文献に記述せられ居れば其の計算を略して單にその結果のみを記載すれば

$$v = \frac{2}{l} \left\{ \frac{1}{2} \int_0^l f(x') dx' + \sum_{n=1}^{\infty} e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t} \cos \frac{n\pi x}{l} \int_0^l f(x') \cos \frac{n\pi x'}{l} dx' \right\} \quad (1.12)$$

然るに電解に於て電極面に於て常に一定量の F が消費せらるゝ事即ち電能 100% にて電解が行はるゝ事は宛も斷熱境界に於て $-Q$ なる熱源を繼續的に與ふる場合に相當す。

今 (1.12) 式に於て x' 點に熱源 $-Q$ を持續的に與ふれば

$$v = \frac{-2Q}{l} \int_0^l \left[\frac{1}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 (t-\lambda)} \cos \frac{n\pi x}{l} \cos \frac{n\pi x'}{l} \right] d\lambda \quad (1.13)$$

但し λ は熱源 $-Q$ が與へられ始めし時を示す。

故に極面即ち $x'=0$ に於ては

$$\begin{aligned} v &= \frac{-2Q}{l} \int_0^l \left[\frac{1}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 (t-\lambda)} \cos \frac{n\pi x}{l} \right] d\lambda \\ &= \frac{-2Q}{l} \left[\frac{1}{2} t + \frac{l^2}{k\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{l} \left(1 - e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.14)$$

然るに電解に於ける F はこの式に於ての Q に相當するが故に結局

$$v = -\frac{2F}{kl} \left[\frac{kt}{2} + \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{l} \left(1 - e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t} \right) \right] \quad (1.15)$$

となる。即ち (1.15) は宛も前掲 (1.9) に等し、但し外見上その形に相違あるものの様に見ゆれども實は全く同一なり (證明算計 3)。

故に之に初濃度 V なる条件を加算すれば

$$v = V - \frac{2F}{kl} \left[\frac{kt}{2} + \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{l} \left(1 - e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t} \right) \right]$$

$$\text{即ち } v = V - \frac{F}{kl} \left(kt - lx + \frac{x^2}{2} + \frac{l^2}{3} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{l} e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t} \quad (1.8)$$

$$\text{計算 (3) } \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{l} \left(1 - e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t} \right) = \frac{l^2}{6} - \frac{lx}{2} + \frac{x^2}{4} - \left(\frac{l}{\pi} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{l} e^{-k \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 t}$$

なる證明

$$\text{今 } f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{l} \quad (1.16)$$

$$\text{而して } f(x) = A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + \dots \quad (1.17)$$

即ち (1.17) なる $f(x)$ が (1.16) なる形のフーリエ級數にて表現し得るものとすれば

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \int_0^l \cos^2 \frac{n\pi x}{l} dx = \int_0^l (A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + \dots) dx + \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^l (A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + \dots) \cos \frac{n\pi x}{l}$$

を解く事により左右兩邊を對比して A_0, A_1, A_2, \dots 等の係数を決定すれば

$$\begin{cases} A_1 = -\frac{l}{2} \left(\frac{\pi}{l} \right)^2 \\ A_2 = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{l} \right)^2 \\ A_3 = \frac{l^2}{6} \left(\frac{\pi}{l} \right)^2 \end{cases}$$

而して A_3 以降は凡て零となるを知る。

$$\text{即ち } f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{l} = \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \left(\frac{l^2}{6} - \frac{lx}{2} + \frac{x^2}{4}\right)$$

之を (1.15) に代入すれば

$$v = -\frac{2F}{kl} \left[\frac{kt}{2} + \frac{F}{6} - \frac{lx}{2} + \frac{x^2}{4} - \left(\frac{l}{\pi}\right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{l} e^{-k \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 t} \right]$$

即ち全く (1.9) となる。

$$\text{又 } \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{l} = \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \left(\frac{l^2}{6} - \frac{lx}{2} + \frac{x^2}{4}\right)$$

に於て $x=0$ とすれば

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6} \quad (1.18)$$

$$\text{即ち } 1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{4^2} + \dots = \frac{\pi^2}{6}$$

即ち本證明は又既知の級數 (1.18) の證明ともなる。

計算 (4) (1.7) 反應速度無限大, 初濃度 $f(x)$ なる時, 濃度分布の變化を示す式。

$$v = \frac{2}{l} \left[\frac{1}{2} \int_0^l f(x)' dx' + \sum_{n=1}^{\infty} e^{-k \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 t} \cos \frac{n\pi x}{l} \int_0^l f(x) \cos \frac{n\pi x'}{l} dx' \right] - \frac{F}{kl} \left(kt - lx + \frac{x^2}{2} + \frac{F}{3} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi}\right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{l} \frac{e^{-k \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 t}}{n^2} \quad (1.7)$$

證明. $v = \omega + \mu$ となし

$$(I) \begin{cases} t=0 \\ \omega = f(x) \end{cases} \quad \begin{cases} x=0 \\ \frac{\partial \omega}{\partial x} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} x=l \\ \frac{\partial \omega}{\partial x} = 0 \end{cases} \quad (II) \begin{cases} t=0 \\ \mu = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} x=0 \\ \frac{\partial \mu}{\partial x} = \frac{F}{k} \end{cases} \quad \begin{cases} x=l \\ \frac{\partial \mu}{\partial x} = 0 \end{cases}$$

の二つの場合を組合せる事によつて容易に (1.7) は得らる。

若し初濃度 V ならば前式に於て $f(x) = V$ となす事によりて

前項 = V

$$\text{故に } v = V - \frac{F}{kl} \left(kt - lx + \frac{x^2}{2} + \frac{F}{3} \right) + \frac{2F}{kl} \left(\frac{l}{\pi}\right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{l} \frac{e^{-k \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 t}}{n^2} \quad (1.8)$$

となる。

計算 (5) (2.A.8) 圓筒擴散に於て, 電解反應速度が極めて大, 而して初濃度 $V = \text{恒數}$ なる場合の濃度分布の變化を示す式。

$$v = V - \frac{2F}{ka} \left[kt + \frac{1}{4} \left(r^2 - \frac{a^2}{2} \right) \right] + \frac{2F}{ak} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{e^{-k\alpha_n^2 t}}{\alpha_n^2} \quad (2.A.8)$$

$$\text{或は } v = V - \frac{2F}{ka} \left[kt + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{1 - e^{-k\alpha_n^2 t}}{\alpha_n^2} \right] \quad (2.A.9)$$

先づ次の條件を満足する擴散式を考へる。即ち

$$\begin{cases} t=0 \\ v=0 \end{cases} \quad \begin{cases} r=a \\ \frac{\partial v}{\partial r} = -C \end{cases} \quad (2.A.1)$$

a は圓壩の半径. 而して圓壩の中心線を座標の 0 に取る爲めに a に於ける濃度傾斜は負號となる. 又 C を電解量に換算すれば $\frac{F}{k}$ となる. (2'.A.1) を満足する解法は次の如し.

$t=0$ $v=0$ なる條件より

$$v = \frac{A}{i\pi} \int J_0(\alpha r) \frac{e^{-k\alpha^2 t}}{\alpha} d\alpha \quad (2'.A.2)$$

次に $r=a$, $\frac{\partial v}{\partial r} = -C$ なる條件より

$$A = \frac{-C}{J_0'(\alpha a)} \frac{1}{\alpha} \quad (2'.A.3)$$

$$\therefore v = \frac{-C}{i\pi} \int \frac{J_0(\alpha r)}{J_0'(\alpha a)} \frac{e^{-k\alpha^2 t}}{\alpha^2} d\alpha \quad (2'.A.4)$$

此の周縁積分の不正則點は

$$\alpha^2 J_0'(\alpha a) = 0 \quad (2'.A.5)$$

の根なり. 即ち $\alpha=0$ 及 $J_0'(\alpha a)=0$ の諸根が不正則點となる.

不正則點 $\alpha=0$ に関する留數は

$$\frac{2}{a} \left[kt + \frac{1}{4} \left(r^2 - \frac{a^2}{2} \right) \right] \quad (2'.A.6)$$

$J_0'(\alpha a)=0$ に関する留數は

$$\lim_{\alpha \rightarrow \alpha_n} \sum \frac{(\alpha - \alpha_n) J_0(\alpha r)}{J_0'(\alpha a)} \cdot \frac{e^{-k\alpha^2 t}}{\alpha^2} \quad \text{即ち} \quad \sum \frac{J_0(\alpha_n r)}{a J_0''(\alpha_n a)} \frac{e^{-k\alpha_n^2 t}}{\alpha_n^2} \quad (2'.A.7)$$

然るに $J_0''(\alpha_n a) = -J_0(\alpha_n a) + \frac{1}{\alpha_n a} J_1(\alpha_n a) = -J_0(k\alpha_n a)$ ($\because J_1(\alpha_n a) = 0$)

故に $J_0'(\alpha a)=0$ に関する留數は

$$- \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{a J_0(\alpha_n a)} \frac{e^{-k\alpha_n^2 t}}{\alpha_n^2} \quad (2'.A.8)$$

\therefore 結局

$$v = \frac{-2C}{a} \left[\left(kt + \frac{1}{4} \left(r^2 - \frac{a^2}{2} \right) \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{e^{-k\alpha_n^2 t}}{\alpha_n^2} \right] \quad (2'.A.9)$$

之に初濃度 V なる條件を加算すれば

$$v = V - \frac{2C}{a} \left[\left(kt + \frac{1}{4} \left(r^2 - \frac{a^2}{2} \right) \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{e^{-k\alpha_n^2 t}}{\alpha_n^2} \right]$$

而して $C = \frac{F}{k}$ なるにより

$$v = V - \frac{2F}{ka} \left[kt + \frac{1}{4} \left(r^2 - \frac{a^2}{2} \right) \right] + \frac{2F}{ka} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{e^{-k\alpha_n^2 t}}{\alpha_n^2} \quad (2.A.9)$$

同別解.

$$\text{先づ} \quad \begin{cases} t=0 \\ v=f(r) \end{cases} \quad \begin{cases} r=a \\ \frac{\partial v}{\partial r}=0 \end{cases} \quad (2'.A.10)$$

なる條件即ち初濃度が $f(r)$ なる函数を以て表はさるゝ電解條件を假定し而して極面に於て電極自身

による濃度の増減を受けざる、所謂熱の傳導に於ての斷熱状態の擴散式を求むるに

$$v = \frac{2}{a^2} \int_0^a r f(r) dr + \frac{2}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\int_0^a r f(r) J_0(\alpha_n r) dr}{(J_0(\alpha_n a))^2} J_0(\alpha_n r) e^{-\alpha_n^2 t} \quad (2'.A.11)$$

α_n は $J_0'(\alpha_n a) = 0$ の正根

之の解法は熱傳導に関する文献に既存す。

かゝる状態に於て今

$$\begin{cases} f(r) = 0 & \xi > r > 0 \text{ 及 } a > r > \xi + 4\xi \end{cases} \quad (2'.A.12)$$

$$\begin{cases} f(r) = \frac{Q}{4\xi} & \xi + 4\xi > r > \xi \end{cases} \quad (2'.A.13)$$

即ち半径 ξ 及 $\xi + 4\xi$ の小部分に一時的濃度 Q を與へその時の濃度が 4ξ の小部分に於て $\frac{Q}{4\xi}$ なる均一値を取り而て其他の濃度は凡て零位なりと想像すれば一時的濃度附與により次の如き擴散式となる。

$$\begin{aligned} v &= \frac{2}{a^2} \int_{\xi}^{\xi+4\xi} r \left(\frac{Q}{4\xi} \right) dr + \frac{2}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\int_{\xi}^{\xi+4\xi} r \left(\frac{Q}{4\xi} \right) J_0(\alpha_n r) dr}{(J_0(\alpha_n a))^2} J_0(\alpha_n r) e^{-kx_n^2 t} \\ \text{Lim } 4\xi \rightarrow 0 & \\ &= \frac{2Q}{a^2} + \frac{2Q}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi J_0(\alpha_n \xi)}{(J_0(\alpha_n a))^2} J_0(\alpha_n r) e^{-kx_n^2 t} \end{aligned} \quad (2'.A.14)$$

次に Q なる濃度附與が半径 ξ に於て時間 λ に始まり爾後持續せらるゝ場合には $Q = Sd\lambda$ として

$$v = \frac{2S\xi}{a^2} \int_0^t d\lambda + \frac{2S}{a^2} \int_0^t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi J_0(\alpha_n \xi)}{(J_0(\alpha_n a))^2} J_0(\alpha_n r) e^{-kx_n^2(t-\lambda)} d\lambda \quad (2'.A.15)$$

之を解けば

$$v = \frac{2S\xi t}{a^2} + \frac{2S}{ka^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi J_0(\alpha_n \xi)}{(J_0(\alpha_n a))^2} J_0(\alpha_n r) \frac{(1 - e^{-kx_n^2 t})}{\alpha_n^2} \quad (2'.A.16)$$

次に $\begin{cases} S = -F \\ \xi = a \end{cases}$

となし即ち極面 ($r = a$) に於て單位時間單位面積に F なる電解量あるものとすれば

$$\text{結局 } v = -\frac{2Ft}{a} - \frac{2F}{ka} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{1 - e^{-kx_n^2 t}}{\alpha_n^2} \quad (2'.A.17)$$

故に初濃度 V とすれば

$$v = V - \frac{2F}{ka} \left[kt + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{1 - e^{-kx_n^2 t}}{\alpha_n^2} \right] \quad (2.A.9)$$

計算 (6) (3.A.2) $\frac{r^2}{4} - \frac{a^2}{8} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{1}{\alpha_n^2}$ なる證明

但し α_n は $J_0(\alpha_n a) = 0$ の正根。

$$f(r) A_0 + A_1 r + A_2 r^2 + \dots \quad (3.1)$$

$$f(r) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n J_0(\alpha_n r) \quad (3.2)$$

右が同時に成立するためには

$$\int_0^a r(A_0 + A_1 r + A_2 r^2 + \dots) dr = \int_0^a r \sum_{n=1}^{\infty} B_n J_0(\alpha_n r) dr \quad (3'3)$$

$$\text{及} \quad \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^a r(A_0 + A_1 r + A_2 r^2 + \dots) J_0(\alpha_n r) dr = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^a r B_n (J_0(\alpha_n r))^2 dr \quad (3'4)$$

が成立する事を必要とす,

$$(3'3) \text{ の左邊} = \frac{A_0 a^2}{2} + \frac{A_1 a^3}{3} + \frac{A_2 a^4}{4} + \dots \quad (3'5)$$

$$\text{同じく右邊} = \sum B_n \left[\frac{r}{\alpha_n} J_0(\alpha_n r) \right]_0^a = 0 \quad (3'6)$$

$$\text{又} (3'4) \text{ の左邊} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{A_0 a^2}{\alpha_n^2} J_0(\alpha_n a) + \frac{2A_1 a^3}{\alpha_n^2} J_0(\alpha_n a) - \frac{A_1}{\alpha_n^2} \int_0^a J_0(\alpha_n r) dr + \dots \right] \quad (3'7)$$

$$\text{同じく右邊} = \frac{a^2}{2} \sum B_n (J_0(\alpha_n a))^2 \quad (3'8)$$

故に (3'7) 及 (3'8) が等しき爲には

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= 0, \quad A_2 = \frac{1}{4}, \quad A_3 \text{ 以下凡て零} \\ \text{而して } B_n &= \frac{1}{a^2 J_0(\alpha_n a)} \end{aligned} \right\} \quad (3'9)$$

$$\text{従つて} (3'5) \text{ に於て } \frac{A_0 a^2}{2} + \frac{a^4}{16} = 0. \quad \therefore A_0 = -\frac{a^2}{8} \quad (3'10)$$

$$\text{故に } f(r) = \frac{r^2}{4} - \frac{a^2}{8}$$

$$\text{而して } f(r) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{1}{\alpha_n^2}$$

\therefore 頭書は證明せられたり。

$$\text{即ち } \frac{r^2}{4} - \frac{a^2}{8} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} \frac{1}{\alpha_n^2}$$

之の関係より又次の事が知らる。即ち $r=a$ と置けば

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n^2} = \frac{a^2}{8}$$

但し α_n は $J_1(\alpha_n a) = 0$ の正根。

計算 (7) (2.B.10) 電極面に於ける電解反應速度 g なる場合 (圓筒擴散)。

$$i \quad \begin{cases} t=0 & \left\{ \begin{aligned} r &= a \\ \frac{\partial v}{\partial r} &= -h v_a \end{aligned} \right. \quad (\text{境界條件}) \\ v = f(r) \end{cases}$$

$$v = \sum A_n J_0(\alpha_n r) e^{-k \alpha_n^2 t} \quad (1)$$

境界條件より $f(r) = \sum A_n J_0(\alpha_n r)$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)_{r=a} = \sum A_n J_0'(\alpha_n a) \times \alpha_n e^{-k \alpha_n^2 t} = -h \sum A_n J_0(\alpha_n a) e^{-k \alpha_n^2 t} = -h \sum A_n J_0(\alpha_n a) e^{-k \alpha_n^2 t}$$

$$\therefore \frac{J_0'(\alpha_n a)}{J_1(\alpha_n a)} = -\frac{h}{\alpha_n} \quad (\alpha_n \text{ 根の條件}) \quad (2)$$

次に
$$\int_0^a r f(r) J_0(\alpha r) dr = \int_0^a r A_n (J_0(\alpha_n r))^2 dr = \frac{a^2 A_n}{2} [(J_0(\alpha a))^2 + (J_0'(\alpha_n a))^2]$$

$$\therefore A_n = \frac{2}{a^2} \Sigma \frac{\int_0^a r f(r) f_0(\alpha r) dr}{(J_0(\alpha a))^2 + (J_0'(\alpha_n a))^2}$$

$$\therefore v = \frac{2}{a^2} \Sigma \frac{J_0(\alpha r) e^{-kx_n^2 t}}{(J_0(\alpha a))^2 + (J_0'(\alpha_n a))^2} \int_0^a r f(r) J_0(\alpha r) dr \quad (3)$$

或は
$$v = \frac{2}{a^2} \Sigma \frac{h^2 J_0(\alpha r) e^{-kx_n^2 t}}{(\alpha_n^2 + h^2) (J_0'(\alpha_n a))^2} \int_0^a r f(r) J_0(\alpha r) dr \quad (4)$$

次に
$$\frac{\partial v}{\partial r} = \frac{2}{a^2} \Sigma \frac{\alpha_n h^2 J_0'(\alpha r) e^{-kx_n^2 t}}{(\alpha_n^2 + h^2) (J_0'(\alpha_n a))^2} \int_0^a r f(r) J_0(\alpha r) dr \quad (5)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial v}{\partial r}\right)_a = \frac{2}{a^2} \Sigma \frac{\alpha_n h^2 e^{-kx_n^2 t}}{(\alpha_n^2 + h^2) J_0'(\alpha_n a)} \int_0^a r f(r) J_0(\alpha r) dr$$

或は
$$\left(\frac{\partial v}{\partial r}\right)_a = -\frac{2}{a^2} \Sigma \frac{\alpha_n h^2 e^{-kx_n^2 t}}{(\alpha_n^2 + h^2) J_1(\alpha_n a)} \int_0^a r f(r) J_0(\alpha r) dr \quad (6)$$

従つて
$$R = \frac{k \left(\frac{\partial v}{\partial r}\right)_a}{-F} = \frac{2hk}{Fa^2} \Sigma \frac{\alpha_n e^{-kx_n^2 t}}{(\alpha_n^2 + h^2) J_1(\alpha_n a)} \int_0^a r f(r) J_0(\alpha r) dr \quad (7)$$

ii
$$\begin{cases} t=0 & \begin{cases} r=a \\ \frac{\partial v}{\partial r} = h v_a \end{cases} \end{cases} \quad \text{即ち初濃度 } V \text{ なる場合}$$

(3) 或は (4) の $f(r)$ に V を代入す (但し $V \leq \frac{F}{kh}$ の場合)。

$$\int_0^a r f(r) J_0(\alpha r) dr = V \int_0^a r J_0(\alpha r) dr = \left[\frac{Vr}{\alpha} J_1(\alpha r) \right]_0^a = \frac{Va}{\alpha} J_1(\alpha a)$$

$$\therefore v = \frac{2V}{a} \Sigma \frac{h^2 J_0(\alpha r) e^{-kx_n^2 t}}{\alpha_n (\alpha_n^2 + h^2) J_1(\alpha a)} \quad (8)$$

及
$$R = \frac{2kh^2 V}{Fa} \Sigma \frac{e^{-kx_n^2 t}}{\alpha_n^2 + h^2} \quad (9)$$

計算 (8) (4.12) 線状擴散に於て、電能 100% 以後の擴散式及電解式。

基本式
$$v = \frac{1}{l} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-k \left(\frac{(2m+1)\pi}{2l}\right)^2 t} \sin \frac{(2m+1)\pi x}{2l} \int_0^{2l} f(x') \sin \frac{(2m+1)\pi x'}{2l} dx' \quad (1.17)$$

$$f(x) = A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3 \quad (\text{但し } x=0 \rightarrow l \text{ の範圍に於て}). \quad (4.2)$$

計算
$$\int_0^{2l} (A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3) \sin \frac{(2m+1)\pi x'}{2l} dx' = 2 \int_0^l (A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3) \sin \frac{(2m+1)\pi x'}{2l} dx'$$

($\because f(x) = A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3$ は $x=0 \rightarrow l$ の範圍に於てのみ適用せらるべきが故に)。

$$\therefore \int_0^{2l} (A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3) \sin \frac{(2m+1)\pi x'}{2l} dx' = 4 \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right)^3 \left[-A_2 - 3A_3 \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right) \right]$$

$$\therefore v = \frac{4}{l} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-k \left(\frac{(2m+1)\pi}{2l}\right)^2 t} \sin \frac{(2m+1)\pi x}{2l} \left[-A_2 - 3A_3 \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right) \right] \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right)^3$$

$$\therefore R = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_0 \times \frac{k}{F} = \frac{4k}{lF} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-k \left(\frac{(2m+1)\pi}{2l}\right)^2 t} \left[-A_2 - 3A_3 \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right) \right] \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right)^2$$

$$\text{但し } A_2 = \frac{6F}{\beta^2}(T-\lambda) - \frac{5F}{2kl}$$

$$A_3 = \frac{4F}{l^2} \left[\frac{l}{3k} - (T-\lambda) \right]$$

計算 (9) $R = B_1 e^{-k^2 l^2 t} + B_2 e^{-k^2 2^2 t} + \dots + B_n e^{-k^2 n^2 t} + \dots$
に於て B_1, B_2, \dots, B_n が常に正なる事の証明.

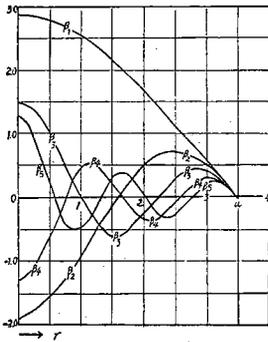
(1) (4.12) に於ける $\left[-A_2 - 3A_3 \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right) \right]$ の吟味

$A_2 < 0, A_3 > 0$. 故に第二項の値は $m=0$ に於て最大なり. 従つて $m=0$ の場合即ち $-A_2 - \frac{6A_3 l}{\pi} > 0$ ならば m の其の他の値に於て頭書の値は正值なり. 然るに之を $\frac{l}{3(T-\lambda)} > k > \frac{l}{4(F-\lambda)}$ なる k の範囲にて吟味すれば常に正なり. 故に頭書の値は常に正值なり.

(2) (4.10) に於ける $-\left[a(4A_2 + 3A_3 a) + \frac{9A_3 \int_0^a J_0(\beta n r) dr}{\beta_n J_1(\beta_n a)} \right]$ の吟味.

但し $\begin{cases} 4A_2 + 3A_3 a < 0 \\ A_3 > 0 \end{cases}$ 及び β_n は $J_0(\beta_n a) = 0$ の正根

第十二圖 $\frac{J_0(\beta r)}{J_0(\beta a)}$ 線圖 ($J_0 \beta a = 0$ なる場合)



圓壩擴散式による電解式には $\frac{\int_0^a J_0(\beta r) dr}{\beta_m J_1(\beta_m a)}$ なる項が介在するが故に、その計算は少しく厄介なれども左の如く圓壩層の半径 r を横軸に取り $\frac{J_0(\beta r)}{\beta J_1(\beta a)}$ 線を β_m の $m=1 \dots \infty$ までは關して作圖すれば夫々の包圍する面積は $\frac{\int_0^a J_0(\beta_m r) dr}{\beta_m J_1(\beta_m a)}$ の數値なり. 之によれば β_m が奇數の場合には正值を取り m が偶數の場合には負の値を取る. 而して其等の絶對値は m の増加に従つて漸次減少する事圖によりて明かなり.

故に B_m が常に正數なるか否かは

$$B_1 = \frac{-2k}{a^2 F} \left[\frac{9A_3 \int_0^a J_0(\beta_1 r) dr}{\beta_1 J_1(\beta_1 a)} + a(4A_2 + 3A_3 a) \right] \frac{1}{\beta_1^2}$$

が常に正なるかを吟味すれば足れり.

即ちその括弧の中が常に正なる事を決定すれば好し. 然るに之を前圖を應用して計算するに

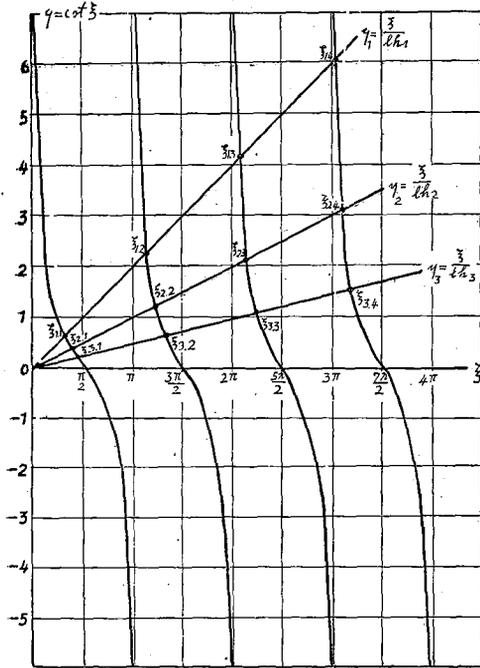
$$\frac{9A_3 \int_0^a J_0(\beta_1 r) dr}{\beta_1 J_1(\beta_1 a)} + a(4A_2 + 3A_3 a) = 4.55A_3 a + 4A_2 + 3A_3 a = 7.55A_3 a + 4A_2$$

然るに此の値は本文 (4.7) に掲げたる

$$\frac{a^2}{10(T-\lambda)} < k < \frac{a^2}{8(T-\lambda)}$$

の條件範圍に於て常に負なり. 即ち近似値式 $f(r) = A_0 + A_1(a-r) + A_2(a-r)^2 + A_3(a-r)^3$ が許容せらるゝ條件範圍に於て B_1 は常に正なり. 従つて B_m も亦常に正なり.

第十三圖



計算 (10) $\tan \alpha l = \frac{h}{\alpha}$ より α_m を求むる法

$\cot \alpha l = \frac{\alpha}{h}$ より α_m を求めても同様。

$\alpha l = \epsilon$ とし

$$\begin{cases} y = \cot \epsilon \\ y = \frac{\epsilon}{ha} \end{cases} \text{ として } \eta \text{ を縦軸に, } \epsilon \text{ を横軸に}$$

取り兩者を作圖すればその交點 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_m$ は求むる α_m の正根なり。圖上より明かなる如く一定の l (擴散距離) に對して $h (= \frac{g}{k})$ が大なる

程 $\eta = \frac{\epsilon}{lh}$ の線は横軸 ϵ に近づく。即ち $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots$ は夫々 $\frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}, \dots, \frac{(2m+1)\pi}{2}$ に近づく。即ち α は $\frac{(2m+1)\pi}{2l}$ に近づきその極限は $\frac{(2m+1)\pi}{2l}$ なり。即ち $\alpha_m = \frac{(2m+1)\pi}{2l}$ 。之れは前掲反應速度無限大の時の α に等し。

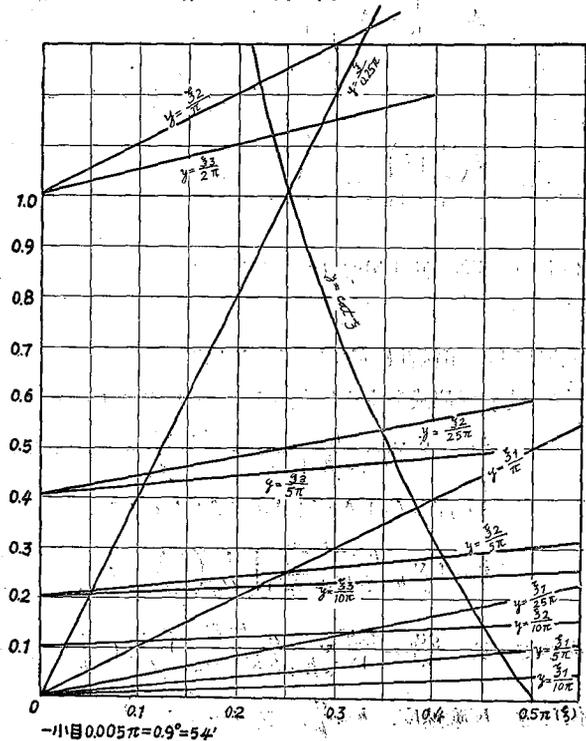
lh の値の變化に對し ϵ の値は如何に變化す

第十四圖

るかを計算して表に示せば第十四表となる。第 14 圖は特に ϵ が第 1 象限にある場合即ち ϵ_1 と hl との關係を

第十四表 lh と ϵ_1 の値に関する表

lh	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3
∞	0.500π	1.500π	2.500π
10π	0.485π	1.453π	2.421π
5π	0.470π	1.412π	2.360π
$\frac{10}{3}\pi$	0.455π	1.375π	2.305π
$\frac{10}{4}\pi$	0.443π	1.343π	2.265π
$\frac{10}{5}\pi$	0.431π	1.319π	2.233π
$\frac{10}{6}\pi$	0.420π	1.290π	2.206π
$\frac{10}{7}\pi$	0.410π	1.268π	
$\frac{10}{8}\pi$	0.400π	1.250π	
$\frac{10}{9}\pi$	0.391π	1.235π	
π	0.383π	1.218π	



少しく詳細に作圖したるものなり。

$$\alpha_n \text{ は } \tan \alpha l = \frac{h}{\alpha} \text{ の解。}$$

計算 (11) 線状擴散に於て反應速度恒數 g なる場合、100% の電能の終末時に於ける濃度分布を示す近似値式。

線状擴散に於て反應速度 g なる場合。

その 100% 電能の終末に於ける濃度分布がフーリエ級数による前掲の式の代りにその近値式として

$$v = A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3 + \dots \quad (1)$$

にて表現し得らるゝものとすれば A_0, A_1, A_2, \dots は次の諸條件によりて決定せらる。

$$\begin{cases} v_0 = B_0 = \frac{F}{k} \\ \left(\frac{dv}{dx}\right)_l = A_1 + 2A_2 x + 3A_3 x^2 + \dots = 0 \\ \left(\frac{dv}{dx}\right)_0 = h v_0 = \frac{hF}{k} = A_1 \\ \int_0^l (V - v) dx = F\lambda \end{cases} \quad (2)$$

又かくして得られたる $f(x)$ 曲線は連続的に減少する濃度傾斜を持ち其の間に彎曲點を持つべからず、而して $x=l$ に於ける値即ち v_l は常に初濃度 V より小なる事を必要とするが故に自ら K の値に制限範圍を生ず。以上の諸條件を考慮して計算すれば A_0, A_1, \dots 及 K の値次の如し。

$$A_0 = \frac{F}{K}, \quad A_1 = \frac{hF}{K}, \quad A_2 = \frac{6F}{l^2}(T - \lambda) - \frac{F}{Kl} \left(\frac{6}{l} + \frac{5h}{2} \right) \quad (3)$$

$$A_3 = \left[\frac{4}{K} \left(\frac{3}{l} + h \right) - \frac{12}{l^2} (T - \lambda) \right] \frac{F}{3l^2} > 0$$

$$\text{而して } \frac{l \left(\frac{4}{l} + h \right)}{4(T - \lambda)} < K < \frac{l \left(\frac{3}{l} + h \right)}{3(T - \lambda)} \quad \text{及} \quad K < \frac{1 + \frac{hl}{6}}{\frac{2}{l}(T - \lambda) - \frac{V}{F}} \quad (4)$$

但し T = 電能が 100% にて始終する時の理論時間、 λ = 實際の電解に於て 100% の電能の終末時。

故に以上の諸條件に於て前式 (1.A.8) に近似する (1) 式は存在す。

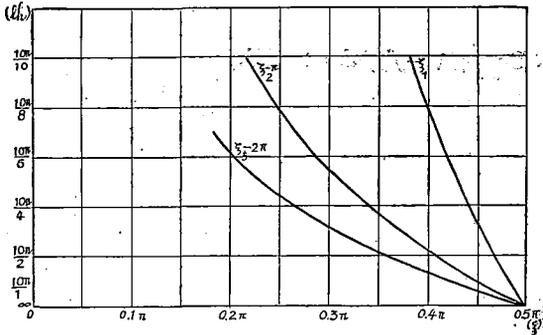
此の $f(x)$ 近似式を本文所載 (1.A.9) に代入し次いで電流能率 R を求むれば

$$\begin{cases} v_l = 2 \sum_n \frac{h \alpha_n}{h + l(h^2 + \alpha_n^2)} e^{-k x_n^2 t} \int_0^l f(x)' \left(\sin x' + \frac{\alpha_n}{h} \cos \alpha_n x' \right) dx' \\ f(x)' = A_0 + A_1 x' + A_2 (x')^2 + A_3 (x')^3 \\ v_0 = 4 \sum_n \frac{h e^{-k \alpha_n^2 t}}{h + l(h^2 + \alpha_n^2)} \left[\frac{1}{\alpha_n^2} \left(\frac{3A_3}{h} - A_2 \right) - \frac{3A_3}{\alpha_n^3} \left(\sin \alpha_n l + \frac{\alpha_n}{h} \cos \alpha_n l \right) \right] \end{cases} \quad (5)$$

$$\text{従つて } R = \frac{g v_0}{F} = \frac{4kh^2}{F} \sum_n \frac{e^{-k x_n^2 t}}{h + l(h^2 + \alpha_n^2)} \left[\frac{1}{\alpha_n^2} \left(\frac{3A_3}{h} - A_2 \right) - \frac{3A_3}{\alpha_n^3} \left(\sin \alpha_n l + \frac{\alpha_n}{h} \cos \alpha_n l \right) \right] \quad (6)$$

但し g = 反應速度、 $h = \frac{g}{k}$ 。又 $\tan \alpha_n l = \frac{h}{\alpha_n}$

第十五圖



計算 (12) 本文 (5.2) に於て

$$\left[\left(\frac{3A_3}{h} - A_2 \right) - \frac{3A_3}{\alpha_n} \left(\sin \alpha_{nl} + \frac{\alpha_n}{h} \cos \alpha_{nl} \right) \right]$$

は常に正值なる事の證明.

$$\left(\text{但し } \tan \alpha_{nl} = \frac{h}{\alpha_n} \right)$$

$$\left(\frac{3A_3}{h} - A_2 \right) - \frac{3A_3}{\alpha_n} \left(\sin \alpha_{nl} + \frac{\alpha_n}{h} \cos \alpha_{nl} \right)$$

$$= \frac{3A_3}{h} - A_2 - \frac{3A_3}{\alpha_n \sin \alpha_{nl}} = \frac{3A_3}{h} \left(1 - \frac{1}{\cos \alpha_{nl}} \right) - A_2$$

然るに $A_2 < 0, A_3 > 0$, なるにより $\cos \alpha_{nl}$ が第三象限にあれば頭書は常に正值を取る. 若し又 $\cos \alpha_{nl}$ が第一象限にあれば $\frac{3A_3}{h} \left(1 - \frac{1}{\cos \alpha_{nl}} \right) < 0$ となるが故に頭書の正負は $|A_2|$ との比較によりて定まる. 今 l 及 h を一定となし, $\alpha_{nl} = \xi_n$ として $\cos \xi_n$ の値を吟味するに第十三圖及第十四表に示す如く $n=1$ の場合即ち $\cos \xi_1$ は n の他の他の値の $\cos \xi_n$ の中最小なり. 故に $\left| \frac{3A_3}{h} \left(1 - \frac{1}{\cos \alpha_{nl}} \right) \right|$ の最大の値は $\left| \frac{3A_3}{h} \left(1 - \frac{1}{\cos \alpha_{l1}} \right) \right|$ 即ち $\left| \frac{3A_3}{h} \left(1 - \frac{1}{\cos \xi_1} \right) \right|$ なり.

今 $h=10\pi, l=\frac{\pi}{2}$ (之は全く假定なれども大體に於て本論文に取り扱へる線狀擴散の距離に近し). 即ち $h=20$ と假定すれば 第 14 圖 及第十四表より ξ_1 は 0.485π なるを知る. 之を前式に代入すれば

$$\frac{3A_3}{h} \left(1 - \frac{1}{\cos \xi_1} \right) = -3.01A_2$$

又若し $h=\pi$ 即ち $h=2$ と假定すれば $\xi_1=0.383\pi$. 故に上式は $-3.0 \times 0.805A_2$. 一般的にその極大極少を求めんに $\tan \xi_1 = \frac{h}{\alpha_1}$ なる前掲條件より

$$\cos \xi_1 = \frac{\alpha_1}{\sqrt{\alpha_1^2 + h^2}} \quad (\xi_1 \text{ は第 1 象限にある故に } \sqrt{\quad} \text{ は } + \text{ 號を取る})$$

$$\therefore \frac{1}{h \cos \xi_1} = \sqrt{\frac{1}{\alpha_1^2} + \frac{1}{h^2}} \quad \begin{array}{l} h \text{ が極大の時には } = \frac{1}{\alpha} \\ h \text{ が極小の時には } = \frac{1}{h} \end{array}$$

故に $\frac{1}{h} \left(1 - \frac{1}{\cos \xi_1} \right)$ は h が極大なる時は $-\frac{1}{\alpha}$, h が極小の時には 0 となる.

然るに今の場合 $\alpha = \frac{\xi_1}{l} = \frac{\pi/2}{l} = 1$. ($l = \frac{\pi}{2}$ と假定せるを以て)

故に $1 > \left| \frac{1}{h} \left(1 - \frac{1}{\cos \xi_1} \right) \right| > 0$ 然るに $|A_2| > |3A_3|$

故に頭書の數値は常に正なり.

計算 (13) 本文 (5.15) $f(r) = A_0 + A_1(a-r) + A_2(a-r)^2 + A_3(a-r)^3$ の係數 A_0, A_1, \dots の決定. A_0, A_1, \dots は次の條件より決定す.

$$f_{(a)} = \frac{F}{K} \cdot \begin{cases} \left(\frac{df_{(r)}}{dr}\right)_a = -hf_{(a)}, \\ \left(\frac{df_{(r)}}{dr}\right)_0 = 0. \end{cases} \quad \text{及び } 2\pi \int_0^a r(V - f_{(r)})dr = 2\pi aF\lambda.$$

而して K の範圍は次の條件より決定す。

$$f_{(r)'} < 0, f_{(r)''} < 0, f_{(a)} < V$$

第三の條件 $f_{(a)} < V$ は

$$K < \frac{a(7+ha)}{2(7T-10\lambda)}$$

を與へ第一及第二の條件は

$$\frac{a(5+ha)}{10(T-\lambda)} < K < \frac{a(4+ha)}{8(T-\lambda)}$$

を與ふ。即ち K の最大範圍に二通りあり。故にその小なるものを K の最大値となすべきは前掲(4.7)の場合と同様なり (反應速度無限大なる時の圓壻擴散の項参照)。

計算 (14) 圓壻擴散に於て反應速度 g なる場合、電能 100% 終末時以後の近似值的擴散式及電解式

$$R = \frac{2h^2k}{F\alpha^2} \sum \frac{\alpha_n e^{-kx_n^2 t}}{(\alpha_n^2 + h^2)} J_1(\alpha_n a) \int_0^a f_{(r)} J_0(\alpha r) dr \quad (7)$$

に於て $f_{(r)}$ として

$$f_{(r)} = A_0 + A_1(a-r) + A_2(a-r)^2 + A_3(a-r)^3 \dots \dots \dots$$

を代入すれば (但し $A_0, A_1, A_2 \dots$ は本文の條件に従ふ)。

$$\int_0^a f_{(r)} J_0(\alpha r) dr = \frac{J_1(\alpha a)}{\alpha^3} (A_1 - 2aA_2) + \frac{9A_3 a^2}{\alpha^4} J_0(\alpha a) - \frac{9A_3}{\alpha^4} \int_0^a J_0(\alpha r) dr$$

然るに $\frac{J_0(\alpha a)}{\alpha} = \frac{J_1(\alpha a)}{h}$ なるにより

$$\int_0^a f_{(r)} J_0(\alpha r) dr = \frac{J_1(\alpha a)}{\alpha^3} \left[(A_1 - 2aA_2 + \frac{9A_3 a^2}{h}) - \frac{9A_3}{\alpha^4} \int_0^a J_0(\alpha r) dr \right]$$

$$\therefore R = \frac{2h^2k}{F\alpha^2} \sum \left[A_1 - 2aA_2 + \frac{9A_3 a^2}{h} - \frac{9A_3}{\alpha_n^4} \int_0^a \frac{J_0(\alpha r)}{J_1(\alpha a)} dr \right] \frac{e^{-kx_n^2 t}}{\alpha_n^2 (\alpha^2 + h^2)} \quad (8)$$

$$\text{或は } R = \frac{2h^2k}{F\alpha^2} \sum \left[A_1 - 2aA_2 + \frac{9A_3 a^2}{h} - \frac{9A_3}{\alpha_n^4} \int_0^a \frac{J_0(\alpha r)}{J_0(\alpha a)} dr \right] \frac{e^{-kx_n^2 t}}{\alpha_n^2 (\alpha_n^2 + h^2)} \quad (9)$$

$$\text{但し } A_1 - 2aA_2 = 2A_1 + 3A_3 a^2$$

計算 (15) 本文 (5.16) に於て $\left(\frac{2hF}{K} + 3A_3 a^2 + \frac{9A_3 a^2}{h}\right) - 9A_3 \int_0^a \frac{J_0(\alpha r)}{\alpha J_1(\alpha a)} dr$ の正負の決定。

$$(a) \frac{J_1(\alpha a)}{J_0(\alpha a)} = \frac{h}{\alpha} \text{ より } \alpha \text{ の求め方。}$$

$$\alpha a = x \text{ とすれば } \alpha = \frac{x}{a}$$

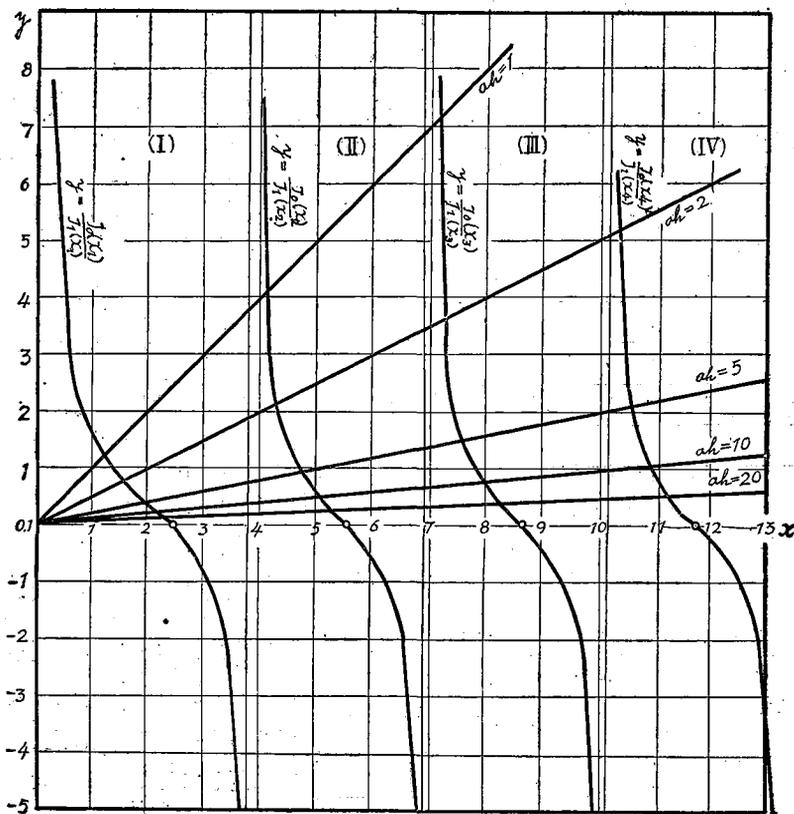
今 $\frac{J_1(\alpha a)}{J_0(\alpha a)} = \frac{h}{\alpha}$ を $y = \frac{J_0(x)}{J_1(x)} = \frac{x}{ah}$ と書き換へて y を縦軸, x を横軸としてグラフを畫けば $y = \frac{J_0(x)}{J_1(x)}$ と $y = \frac{x}{ah}$ 兩グラフの交點の凡ては求むる α なり。但し $y = \frac{J_0(x)}{J_1(x)}$ に於て $J_0(x)$ 及

$J_1(x)$ はベッセル函数表を使用する事によりて容易に得らる(此のグラフは大體に於て $y = \cot x$ に類似の型を取る). (第十六圖)

第十五表 $y = \frac{J_0(x)}{J_1(x)}$

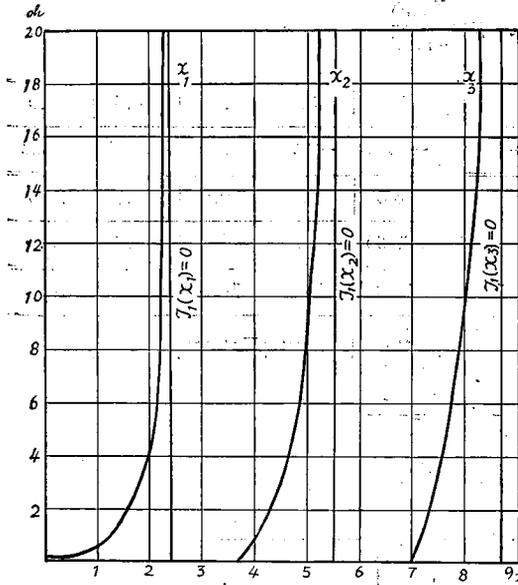
x	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
y	∞	3.86	1.74	0.92	0.388	-0.0975	-0.767	-2.76	6.01	1.384	0.542
x	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0	10.5
y	0.02	-0.542	-1.69	-64.0	1.97	0.731	0.1535	-0.339	-1.20	-5.65	3.0
x	11.0	11.5	12.0	12.5	13.0	13.5	14.0	14.5	15.0		
y	0.97	0.296	-0.212	-0.89	-2.95	5.66	1.23	0.452	-0.0692		

第十六圖 $y = \frac{J_0(x)}{J_1(x)}$ と $y = \frac{x}{ah}$



第十七圖 $y = \frac{J_0(x)}{J_1(x)} = \frac{x_n}{ah}$ に於て

ah による x_n の値 ($n=3$ まで)



第十六表

ah と x との値

$x_n = \alpha_n a$

ah	x_1	x_2	x_3
∞	2.4	5.5	8.65
20	2.5	5.24	8.28
10	2.2	5.05	8.00
5	2.0	4.70	7.63
2	1.6	4.30	7.30
1	1.24	4.08	7.17

第十六表の数値

を作図すれば第十

七圖となる。

(b) $J_0(\alpha_n r)$,

$\frac{J_0(\alpha_n r)}{\alpha_n J_1(\alpha_n a)}$ 及

$\int_0^a \frac{J_0(\alpha_n r)}{\alpha_n J_1(\alpha_n a)} dr$

の値。

$\alpha_n = \frac{x_n}{a}$ とすれ

ば $J_0(\alpha_n r) = J_0\left(\frac{x_n r}{a}\right)$. 之を ah のある値に對し第十七圖及第十六表より x_n を求め次いでベッセル函數表によりて $J_0\left(\frac{x_n r}{a}\right)$ を求む。

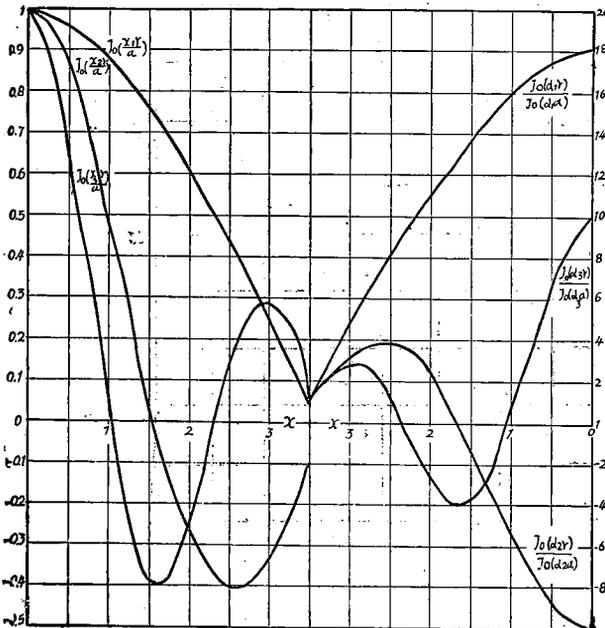
第十七表には $ah=20$ を假定して $n=1-3$ までを算出して掲げたり。之を作圖したるものは下圖第十八圖なり。 ah の其の他の値に對

する $J_0(\alpha_n r)$ 及 $\frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)}$ を作圖したるものは第二十圖及第二十一圖なり。

$\frac{J_0(\alpha_n r)}{\alpha_n J_1(\alpha_n a)}$ を求むるには $\frac{J_0(\alpha_n r)}{h J_0(\alpha_n a)}$ を求むれば好し。何となれば $\alpha_n J_1(\alpha_n a) = h J_0(\alpha_n a)$ なればなり。

第十八圖

第十九圖



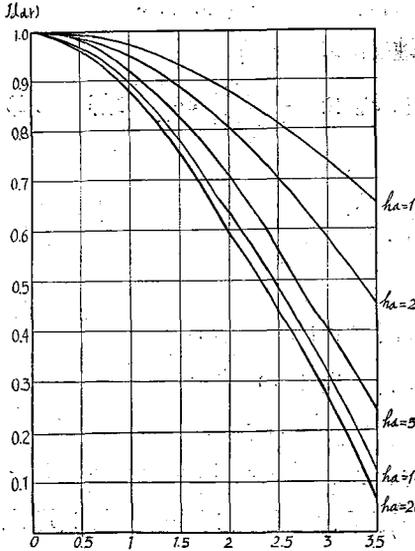
第十七表 $ah=20$ の場合

x_n	$J_0\left(\frac{x_1 r}{a}\right)$	$J_0\left(\frac{x_2 r}{a}\right)$	$J_0\left(\frac{x_3 r}{a}\right)$
r			
$\frac{a}{4}$	0.92	0.61	0.20
$\frac{a}{2}$	0.69	-0.10	-0.335
$\frac{3a}{4}$	0.38	-0.40	0.21
a	0.055	-0.10	0.10

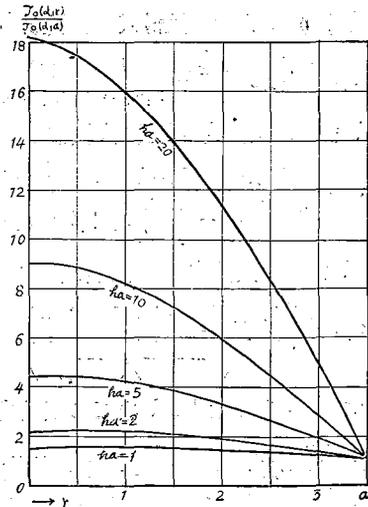
第十九圖は $ah=20$ の場合に就きて $n=1-3$ までの $\frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)}$ をグラフに示せるものなり。故に之等各曲線が r 軸に對してその $0-a$ 間に包む面積は即ち頭書 $\int_0^a \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)} dr$ の値なり。

之によりて明かなる如く n が奇數番なる時は之等積分値は常に正の値

第二十圖 h の變化と $J_0(a, v)$



第二十一圖 h の變化と $\frac{J_0(a, v)}{J_0(a, a)}$



なるに反し n が偶数なる時は負の値を取る. 故に本文 (5.16) の Σ 總和に於て n が偶数なる項は常に正の値なるに對し n が奇数なる項は

$$\frac{2hF}{K} + 3A_3 a^2 + \frac{9A_3 a}{h} - \frac{9A_3}{h} \int_0^a \frac{J_0(\alpha r)}{J_0(\alpha a)} dr$$

に就きて正負の吟味を要す. 然るに n が奇数なる項の中最大値を取るものは第十九圖よりも明かなる如く $n=1$ の場合なり. 故に若し此の $n=1$ なる項に於て正なれば其の他の凡ての n 項も正なり. $\int_0^a \frac{J_0(\alpha r)}{J_0(\alpha a)} dr$ を圖上にて計算すれば

$$\int_0^a \frac{J_0(\alpha r)}{J_0(\alpha a)} dr = 11.6a$$

$$\therefore \frac{9A_3 a}{h} - \frac{9A_3}{h} \int_0^a \frac{J_0(\alpha r)}{J_0(\alpha a)} dr = \frac{-9A_3 a}{h} \times 10.6 = \frac{-95.4A_3 a^2}{ha} = -4.77A_3 a^2 \quad (\because ha=20)$$

然るに $\frac{2hF}{K} - 1.77A_3 a^2 > 0$

(\because 本文(5.16)の條件より)

若し h が極大なる時は全く反應速度無限大なる場合に一致するが故に前證明に於ける如く(計算9) 正なり. 又 ha が極少の場合は

$$9A_3 \int_0^a \frac{J_0(\alpha r)}{\alpha J_1(\alpha a)} dr = \frac{9A_3}{h} \int_0^a dr = \frac{9A_3 a}{h}$$

故にその場合も亦正なり.

即ち反應速度が g なる時の電解式 R は之を圓筒擴散より論ずれば

$$R = A_1 e^{k-\alpha_1^2 t} + A_2 e^{-kx_2^2 t} + A_3 e^{-kx_3^2 t} + \dots$$

R を構成する總和の各項は常に正にして n の増大に伴つて收斂する事前述の種々の場合

に同じ.

計算 (16) (6.14) 圓筒擴散の場合反應速度係数が可變 ρ なる場合の計算法.

電解當初より λ までの擴散式 (初濃度 V) 反應速度恒數 $g_1 = kh_1$

$$v_1 = \frac{2V}{a} \sum e^{-k\alpha_n^2 t} \frac{h_1 J_0(\alpha_n r)}{(h_1^2 + \alpha_n^2) J_0(\alpha_n a)} \quad \text{但し } \alpha_n \text{ は } \frac{J_1(\alpha a)}{J_0(\alpha a)} = \frac{h_1}{\alpha} \text{ の解} \quad (6.1)$$

λ より 2λ までの擴散式 (反應速度恒數 $g_2 = kh_2$)

$$v_2 = \frac{4Vh_1}{a^2} \sum \frac{(h_2 - h_1)e^{-k(\alpha^2\lambda + \beta^2 t)}}{\left(1 - \frac{\alpha^2}{\beta^2}\right)(h_2^2 + \beta^2)(h_1^2 + \alpha^2)} \frac{J_0(\beta r)}{J_0(\beta a)} \quad (6.2)$$

2λ より 3λ までの擴散式 (反應速度恒數 $g_3 = kh_3$)

$$v_3 = \frac{8Vh_1}{a^3} \sum \frac{(h_3 - h_2)(h_2 - h_1)e^{-k[(\alpha^2 + \beta^2)\lambda + \gamma^2 t]}}{\left(1 - \frac{\beta^2}{\gamma^2}\right)\left(1 - \frac{\alpha^2}{\beta^2}\right)(h_3^2 + \gamma^2)(h_2^2 + \beta^2)(h_1^2 + \alpha^2)} \frac{J_0(\gamma r)}{J_0(\gamma a)} \quad (6.3)$$

同様にして $(m-1)\lambda$ より $m\lambda$ までの擴散式 (反應速度恒數 $g_m = kh_m$)

$$v_m = \frac{2^m V h_1}{a^m} \sum \frac{(h_m - h_{m-1}) \cdots (h_3 - h_2)(h_2 - h_1) e^{-k[(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + \cdots + \mu^2)\lambda + \mu^2 t]}}{\left(1 - \frac{\lambda^2}{\mu^2}\right) \cdots \left(1 - \frac{\beta^2}{\gamma^2}\right) \left(1 - \frac{\alpha^2}{\beta^2}\right) (h_m^2 + \mu^2)(h_{m-1}^2 + \lambda^2) \cdots (h_2^2 + \beta^2)(h_1^2 + \alpha^2)} \times \frac{J_0(\mu r)}{J_0(\mu a)} \quad (6.4)$$

然るに $\frac{J_1(\mu\alpha)}{J_0(\mu\alpha)} = \frac{h}{\mu}$ の關係より

$$\left(\frac{dh}{d\mu}\right)_m = \frac{a}{\mu} (h_m^2 + \mu^2)$$

然るに $\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{h_m - h_{m-1}}{1 - \frac{\lambda^2}{\mu^2}} = \frac{\mu}{2} \left(\frac{dh}{d\mu}\right)_m = \frac{a}{2} (h_m^2 + \mu^2)$

又 $e^{-k(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + \cdots + \mu^2)\lambda} = e^{-k \int_0^\lambda \phi^2 dt}$

故に $v_i = \frac{2Vh_0}{a} \sum \frac{e^{-k \int_0^t \phi^2 dt}}{h_0^2 + \alpha_0^2} \frac{J_0(\phi r)}{J_0(\phi a)} \quad (6.5)$

$$\therefore R = \frac{2kV}{aF} \sum \frac{h_0 \rho e^{-k \int_0^t \phi^2 dt}}{h_0^2 + \alpha_0^2} \quad (6.6)$$

但し ϕ は $\left. \begin{aligned} \frac{J_1(\phi a)}{J_0(\phi a)} &= \frac{\rho}{\phi} \\ \alpha_0 \text{ は } \frac{J_1(\alpha_0 a)}{J_0(\alpha_0 a)} &= \frac{h_0}{\alpha_0} \end{aligned} \right\} \text{ の正根}$

計算 (17) 本文 (7.5) 反應速度恒數無限大にして擴散係数が可變 n なる時の線狀擴散式及電解式.

$$\text{基本式 } v = \frac{1}{l} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-k \left(\frac{(2n+1)\pi}{2l}\right)^2 t} \sin \frac{(2n+1)\pi}{2l} \int_0^{2l} f(x) \sin \frac{(2n+1)\pi x'}{2l} dx' \quad (1.17)$$

$$f(x) = A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3 \cdots \cdots \text{(電解 100\% 終末時の濃度分布)} \quad (4.2)$$

電解 100% の終末時を t の 0 とすればそれより t 時までの擴散式は

$$v = \frac{4}{l} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-k_1 \left(\frac{(2m+1)\pi}{2l} \right)^2 t} \sin \frac{(2m+1)\pi x}{2l} \left[-A_2 - 3A_3 \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right) \right] \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right)^3 \quad (4.11)$$

λ 時に於て突如擴散係数が k_2 になりたりとすればその以後 2λ までの間の擴散式は (1.17) 式に於て $f(x')$ を代入する事によりて求めらる。

$$f(x') = \frac{4}{l} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-k_1 \left(\frac{(2m+1)\pi}{2l} \right)^2 \lambda} \sin \frac{(2m+1)\pi x'}{2l} \cdot A_m$$

$$\text{但し } A_m = \left[-A_2 - 3A_3 \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right) \right] \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right)^3$$

$$\text{然るに } \int_0^{2l} \sin \frac{(2m+1)\pi x'}{2l} \sin \frac{(2n+1)\pi x'}{2l} dx' = \begin{matrix} 0 \cdots \cdots n \neq m \text{ ならば} \\ ml \cdots \cdots n = m \text{ ならば} \end{matrix}$$

故に $n=m$ の時にのみ上式は存在す。即ち

$$v = \frac{4}{l} \sum A_m e^{-\left(\frac{(2m+1)\pi}{2l} \right)^2 (k_1 \lambda + k_2 t)} \sin \frac{(2m+1)\pi x}{2l} \quad (7.1)$$

かくて λ 時毎に k が變化したりと假定すれば $n\lambda$ 時に於いては

$$v_{n\lambda} = \frac{4}{l} \sum_{m=0}^{\infty} A_m e^{-\left(\frac{(2m+1)\pi}{2l} \right)^2 (k_1 + k_2 + \cdots + k_n) \lambda} \sin \frac{(2m+1)\pi x}{2l} \quad (7.2)$$

$$\begin{aligned} \text{従つて } R &= \frac{4k_n}{lF} \sum_{m=0}^{\infty} A_m e^{-\left(\frac{(2m+1)\pi}{2l} \right)^2 (k_1 + k_2 + \cdots + k_n) \lambda} \times \frac{(2m+1)\pi}{2l} \\ &= \frac{4k_n}{lF} \sum_{m=0}^{\infty} B_m e^{-\left(\frac{(2m+1)\pi}{2l} \right)^2 (k_1 + k_2 + \cdots + k_n) \lambda} \end{aligned} \quad (7.3)$$

$$\text{但し } B_m = \left[-A_2 - 3A_3 \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right) \right] \left(\frac{2l}{(2m+1)\pi} \right)^3$$

(7.3) に於て λ を極小にし n を極めて大にすれば

$$R = \frac{4k}{lF} \sum_{m=0}^{\infty} B_m e^{-\left(\frac{(2m+1)\pi}{2l} \right)^2 t} \int_0^{2l} x dt \quad (7.4)$$

計算 (18) 本文 (7.7) 圓壩擴散の場合の計算.

初濃度 $V \leq \frac{F}{g}$ とす.

電解當初より λ 時後の濃度分布 v_1 及電流能率 R_1 は (擴散恒數 = k_1)

$$v_1 = \frac{2Vg}{a} \sum \frac{k_1 e^{-k_1 \alpha^2 \lambda}}{g^2 + k_1 \alpha^2} \frac{J_0(\alpha r)}{J_0(\alpha l)} \quad (1)$$

$$R_1 = g v_0 = \frac{2Vg^2}{aF} \sum \frac{k_1 e^{-k_1 \alpha^2 \lambda}}{g^2 + k_1 \alpha^2} \quad (2)$$

2λ 時に於ける濃度分布 v_2 及電流能率 R_2 は (擴散恒數 = k_2)

$$v_2 = \frac{2Vg^2}{a^2} \sum \frac{k_2 (k_2 - k_1) e^{-(k_1 \alpha^2 + k_2 \beta^2) \lambda}}{\left(\frac{\alpha^2}{\beta^2} - 1 \right) (g^2 + k_1 \alpha^2) (g^2 + k_2 \beta^2)} \frac{J_0(\beta r)}{J_0(\beta l)} \quad (3)$$

$$R_2 = \frac{2^2 V g^3}{a^2 F} \sum \frac{k_2 (k_2 - k_1) e^{-(k_1 \alpha^2 + k_2 \beta^2) \lambda}}{\left(\frac{\alpha^2}{\beta^2} - 1 \right) (g^2 + k_1 \alpha^2) (g^2 + k_2 \beta^2)} \quad (4)$$

同様に於て $m\lambda$ 時に於いては (擴散恒數 = k_m)

$$v_m = \frac{2^m \nabla g^{m^2}}{a^m} \frac{\sum k_m(k_m - k_{m-1}) \dots (k_2 - k_1) e^{-(k_1 \alpha^2 + k_2 \beta^2 + \dots + k_m \mu^2) \lambda}}{\left(\frac{\lambda^2}{\mu^2} - 1\right) \dots \left(\frac{\alpha^2}{\beta^2} - 1\right) (g^2 + \overline{k_m \mu^2}) \dots (g^2 + \overline{k_1 \alpha^2})} \frac{J_0(\mu r)}{J_0(\mu x)} \quad (5)$$

$$R_m = \frac{2^m \nabla g^{m^2}}{a^m F} \frac{\sum k_m(k_m - k_{m-1}) \dots (k_2 - k_1) e^{-(k_1 \alpha^2 + k_2 \beta^2 + \dots + k_m \mu^2) \lambda}}{\left(\frac{\lambda^2}{\mu^2} - 1\right) \dots \left(\frac{\alpha^2}{\beta^2} - 1\right) (g^2 + \overline{k_m \mu^2}) \dots (g^2 + \overline{k_1 \alpha^2})} \quad (6)$$

λ を無限小にすれば

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{k_m - k_{m-1}}{\frac{\lambda^2}{\mu^2} - 1} = -\frac{\mu}{2} \left(\frac{dk}{d\mu} \right)_m$$

然るに $\frac{J_1(\mu a)}{J_0(\mu a)} = \frac{g}{k_m \mu}$ より

$$\left(\frac{dk}{d\mu} \right)_m = -\frac{a(g^2 + \overline{k_m \mu^2})}{\mu J}$$

$$\therefore \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{k_m - k_{m-1}}{\frac{\lambda^2}{\mu^2} - 1} = \frac{+a(g^2 + \overline{k_m \mu^2})}{2g}$$

m が 2, 3, …, m-1 につきても同様.

$$\therefore v = \frac{2 \nabla g}{a} \sum \frac{\mu e^{-\int_0^t \alpha \phi^2 dt}}{g^2 + \overline{k_0 \phi_0^2}} \frac{J_0(\phi r)}{J_0(\phi a)} \quad (7)$$

$$R = \frac{2 \nabla g^2}{a F} \sum \frac{\mu e^{-\int_0^t \alpha \phi^2 dt}}{g^2 + \overline{k_0 \phi_0^2}} \quad (8)$$

但し φ は $\frac{J_0(\phi r)}{J_0(\phi a)} = \frac{g}{k \phi}$ の正根.

φ₀ は t=0 の時の φ

k₀ は t=0 の時の k

計算 (19) (8.4) $\frac{a^2}{8} - k(T-\lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k \alpha_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2}$ より k を求むる計算法.

$$\left\{ \begin{aligned} y &= \frac{a^2}{8} - k(T-\lambda) & (1) \end{aligned} \right.$$

y を縦軸に k を横軸に取る二つのグラフを作製し兩者の交点を求むれば該交点は即ち k の値なり.

$$\left\{ \begin{aligned} y &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k \alpha_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2} & (2) \end{aligned} \right.$$

(2) の曲線を描く事は稍煩雜なれど k の値が大なるに到れば

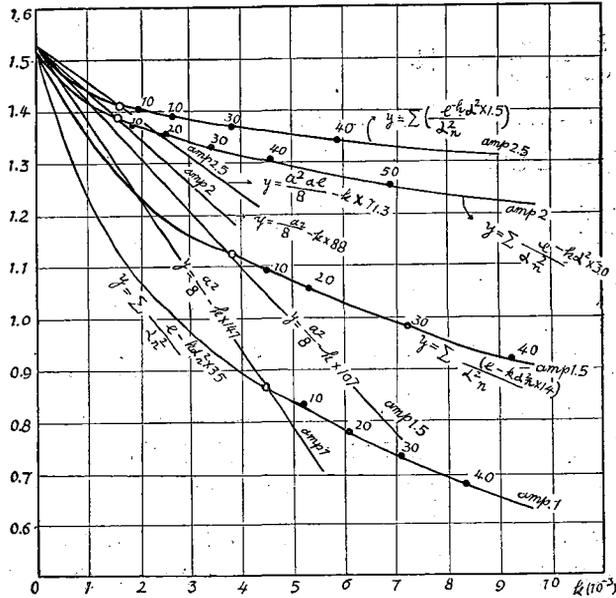
$$\frac{e^{-k \alpha_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2} = e^{-pk} \quad (3)$$

の如く Σ 各項は単一なる k の指数函数に近似するが故に半對數方眼紙上にて比較的簡単に夫々の近似値を求め得.

第十八表 $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k \alpha_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2}$ 數値表

amp. k 10 ⁻³	amp. 1	amp. 1.5	amp. 2	amp. 2.5
2	1.075	1.235	1.373	1.403
4	0.836	1.112	1.312	1.372
6	0.770	1.028	1.280	1.330
8	0.691	0.955	1.246	1.322
10	0.618	0.90	1.213	1.305

第二十二圖



圖上○印は夫々求むる兩線の交點にしてその k は即ち所要の擴散恒數なり、即ち第十九表の如し。

第十九表

amp.	1	1.5	2.0	2.5
$k(10^{-3})$	4.4	3.7	1.6	1.6

計算 (20) $\frac{a^2}{8} - k \left[(T - \lambda) - \frac{a}{2g} \right] = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k\alpha_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2}$ より k 及 g を求むる法。

$$\left\{ \begin{aligned} y &= \frac{a^2}{8} - k \left[(T - \lambda) - \frac{a}{2g} \right] \end{aligned} \right. \quad (4)$$

$$\left\{ \begin{aligned} y &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k\alpha_n^2 \lambda}}{\alpha_n^2} \end{aligned} \right. \quad (2)$$

前掲第二十二圖に於て y を縦軸に、 k を横軸に取り、 $\frac{a}{2g}$ の任意の値に對して前者(4)の直線グラフを描けば、該直線が後者(2)との曲線と交はる點は夫々の $\frac{a}{2g}$ 對する k の値を示す(但し後者曲線は第二十二圖のものと全く同一なり)。

之によれば各使用電流に對して夫々次の如き k と $\frac{a}{2g}$ とを得。

第二十表 反應速度 g と擴散恒數表

$\frac{a}{2g}$	0	10	20	30	40	$\max \frac{a}{2g}$
amp. 1 $k_1(10^{-3})$	4.4	5.2	6.1	7.1	8.3	147
amp. 1.5 (〃)	3.7	4.5	5.5	7.2	9.2	107
amp. 2.0	1.6	1.9	2.5	3.4	4.6	88
amp. 2.5	1.6	2.0	2.6	3.8	5.9	71.3

計算 (21) $\int_0^a r f(r) J_0(\alpha_n r) dr$ の数値計算.

$$\alpha_n \text{ は } \frac{J_1(\alpha_n a)}{J_0(\alpha_n a)} = \frac{h}{\alpha_n} = \frac{g}{k \alpha_n} \text{ の正根.} \tag{21.1}$$

$$g=0.438, \quad k=4.7 \times 10^{-3} \quad \therefore h=93.1$$

(21.1) に於て $\alpha_n r = x$ として

$$\begin{cases} y = \frac{J_0(x)}{J_1(x)} \\ y = \frac{x}{93.1a} \end{cases}$$

此の曲線及直線の交点は求むる α_n を與ふる事前述の如く、而して今の場合 $ha=326$ なるが故に α_n はほとんど $J_0(x)=0$ の根に一致す。勿論 n の増大するに従つて誤差を増加すれども同時に $|J_0(\alpha_n r)|$ の値が減少するが故に全體として大なる誤差を與へず。

$J_0(x)=0$ の解はベッセル函數表によりて容易に求め得らるゝが故に之に實驗數値 (例は amp. 1 の場合を採れり) を夫々適用すれば次の如き數値表を得。之を圖示すれば第 23 圖となり而して圖上各曲線によりて圍まるゝ面積は求むる $\int_0^a r f(r) J_0(\alpha_n r) dr$ となる。之を圖上計算によりて求めたるものは第二十二表なり。

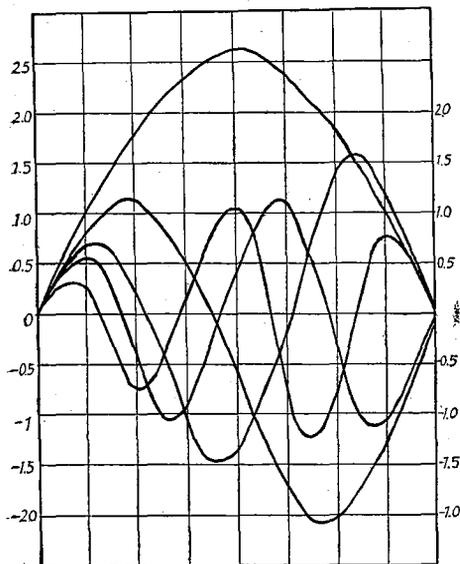
第二十一表

r	$f(r)$ (10^{-4})	$r f(r)$ (10^{-4})	$\alpha_1 a = 2.404$ $J_0(\alpha_1 r)$	$\alpha_2 a = 5.52$ $J_0(\alpha_2 r)$	$\alpha_3 a = 8.65$ $J_0(\alpha_3 a)$	$\alpha_4 a = 11.79$ $J_0(\alpha_4 a)$	$\alpha_5 a = 14.93$ $J_0(\alpha_5 a)$
0	2.23	0	1	1	1	1	1
$\frac{a}{8}$	2.25	0.985	0.9776	0.887	0.729	0.526	0.299
$\frac{2a}{8}$	2.24	1.96	0.9120	0.5776	0.1327	-0.2426	-0.4098
$\frac{3a}{8}$	2.21	2.90	0.8075	0.1837	-0.3303	-0.3381	0.0270
$\frac{4a}{8}$	2.16	3.78	0.6711	-0.1684	-0.3375	0.1220	0.2715
$\frac{5a}{8}$	2.10	4.60	0.5118	-0.3727	-0.0412	0.2807	-0.1636
$\frac{6a}{8}$	2.00	5.24	0.3399	-0.3842	0.2570	-0.0523	-0.130
$\frac{7a}{8}$	1.52	4.65	0.1666	-0.2314	0.2578	-0.245	0.210
a	0.0 1	0.177	0	0	0	0	0

第二十二表 $\int_0^a r f(r) J_0(\alpha_n r) dr$ 値

α_n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\int_0^a r f(r) J_0(\alpha_n r) dr$ (10^{-4})	+13.17a 8	-3.165a 8	+1.163a 8	-0.618a 8	+0.308a 8	-0.106a 8	+0.036a 8	-0.045a 8	+0.023a 8	-0.012a 8

第二十三圖



但し n の数が増加するに従ひて $\int_0^a r f(r) J_0(\alpha_n r) dr$ の絶體値は簡單なる指數函數に漸近し來るが故に半對數方眼紙を使用すれば容易に其の近似値を求め得べし。上表中 $n=6$ 以後の數値はかくして圖上計算によるものなり。

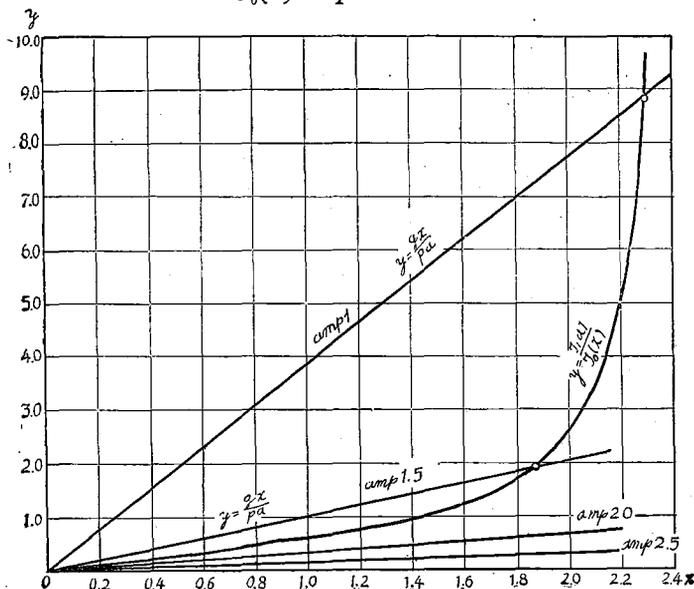
計算 (22) (11.6) $\frac{J_1(\phi/a)}{J_0(\phi/a)} = \frac{g\phi_1}{p}$ よりの求め方。

$$y = \frac{J_1(x_1)}{J_0(x_1)} \quad \text{但し} \quad \begin{cases} \phi x = x \\ g = \frac{0.438}{x^2} \\ p = 0.438 \end{cases}$$

$$y = \frac{gx_1}{pa}$$

y を縦軸に、 x を横軸に取りて夫々曲線と直線とを描けば夫等の交點は求むる x_1 に相當するが故に、次いで ϕ を計算し得(第二十四圖) かくして得たる之等の數値を表に示せば第二十三表の如し。

第二十四圖 $\frac{J_1(x)}{J_0(x)} = \frac{gx}{pa}$ を満足する a の求め方



第二十三表

amp.	1	1.5	2.0	2.5	3.0
$p(10^{-2})$	3.22	3.63	4.21	5.65	6.91
$g(10^{-2})$	43.8	13.0	5.47	2.81	1.62
$\frac{g}{pa}$	3.88	1.01	0.371	0.142	0.067
x	2.29	1.84	—	—	—
Φ	0.655	0.526	—	—	—
$K(10^{-2})$	7.5	13.3	—	—	—

計算 (23) 本文 (11.10) $\frac{J_1(\phi_1 a)}{J_0(\phi_1 a)} = \frac{g}{\pi \phi_1}$ より π を知りて ϕ を求むる方法.

$\phi_1 a = x$ とし

$$\begin{cases} y = \frac{J_0(x)}{J_1(x)} \\ y = \frac{\pi x}{ag} \end{cases} \quad \text{の交点より } \phi_1 \text{ を求む.}$$

$$g = 43.8 \times 10^{-2} \quad \text{amp. 1}$$

$$g = 13.0 \times 10^{-2} \quad \text{amp. 1.5}$$

$y = \frac{J_0(x)}{J_1(x)}$ 曲線は宛も $\cot x$ 類似の型を爲す. 而して $x = 1.8 \sim 2.4$ の小範圍に於てはほとんど直線と見做し得るを以て此の解は比較的容易なり.

即ち
$$\begin{cases} x = -1.020y + 2.400 \dots 1.8 > x > 2.4 \\ y = \frac{\pi x}{ag} \end{cases}$$

を解く事によりて x は求められ従つて ϕ_1 は求められる.

合成カルバクロールの製造試験

技師 山本允秋 囑託 大原三郎

緒 論

カルバクロールはチモールの異性體にしてアヨワン油、チミアン油及山紫蘇油等唇形科植物の揮發油中にチモールに隨伴して含有し其生理的作用も亦チモールに善く類似すと雖も常溫に於て液體なるとチモールの如く前記揮發油中の含量、豊富ならずして抽出困難なる爲、其の價格低廉ならざる等の事情によりチモールの如く醫療等に廣く使用せらるゝに至らず、然るにチモールは從來國産品なく、専ら外國産に依存せるを以て輸入杜絶の現時下に於ては殆ど拂底の状態にあり、茲に於て余等はチモール又は其の代用藥の製造研究の緊要なるを認め先づカルバクロールの製造試験に着手し次の成績を得たるを以て茲に報告す。

カルバクロールは之を文獻に徴するにバラシモールより人工的に極めて安價に製造し得べく之が原料たるバラシモールは製紙業に於けるパルプ廢液中に多量に含存し本邦に於ては各製紙會社は從來廢液と共に之を廢棄せしものなり。依つて余等は之を用ひてカルバクロールを合成し以てチモールの代用品に當てんと試みたり。而して之が製法には從來次の三種あり。

1. バラシモールスルフォン酸を造り次に之をアルカリ熔融して合成する方法

(J. of. Ind. and Eng. chem. 1918. 982)

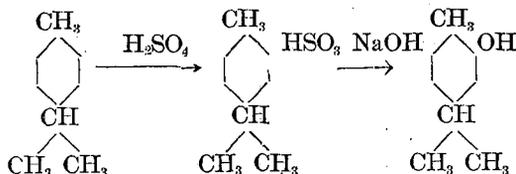
2. バラシモールにニトロ基を入れ還元してアミン體となし次で之をジアゾ化して水酸基と置換せしむる方法。(C. II. 996 1935.)

3. バラシモールにハロゲンを入れ水酸基と置換せしむる方法。(D. R. P. 545582)

余等は上記三法を追試して比較せるに(1)及(3)の方法最も簡單にして工業的に製造可能を認めたり。即ち次の如し。

A アルカリ熔融法

本法の製造過程は次式の如し。



(イ) 原料の精製

原料たるバラシモールは王子製紙株式會社十條工場研究所長秋山氏の厚意に依り入手せるものにして比重 0.858 を有し澄明殆んど無色なり。本品は一回蒸溜して大部分の夾雜物を除去したる後直ちに硫酸化及アルカリ熔融を施してカルバクロールを製し得べしと雖も其の得量多からず。

原料を一層精製せる場合の約半量に過ぎず。依つて精製に要する經費及精製による原料の損失と粗製原料に於ける得量の損失とを原價計算的に對照するときは結局精製原料より出發するを得策と考へたり。

次に精製方法を記載すべし。

粗バラシモール 4l を珪瑯引鐵器に容れ之に工業用硫酸約 400g を加へ水にて冷却しつゝ攪拌すること約一時間の後バラシモール液分を傾斜し殆ど黑色を呈せる硫酸洗滌液を去り更に同上硫酸約300g 宛を用ひて二回同様に洗滌操作を反覆したる後蒸溜に付し 171.5—178.5 度の溜出液を分取するに約 2550cc を得たり。

(ロ) スルホン化

上記精製バラシモール 200cc を硝子壺に取り同容量の濃硫酸 (Be66 度) を加へ迅速に攪拌しつゝ石綿板上に熱し内温を 100 度に保つこと約 1 時間にして反應完結す。其の際粗製バラシモールを用ふるときは黑色を呈す。

反應液に石灰乳を加へて (生石灰として 170g を使用せり) 中和し熱時之を濾過し殘渣を水と共に煮沸して濾過し其の操作を數回反覆して完全にバラシモールスルホン酸を溶出し濾液を合し之にソーダ灰約 85g を溶かせる溶液を加へ析出する沈澱を濾過し殘渣を洗滌し濾液を蒸發乾涸するに約 300g を得たり。之をアルカリ熔融す。

(ハ) アルカリ熔融

苛性ナトロン 300g を有蓋鐵製容器に容れ約 300 度に熱して熔融せしめ之にバラシモール 100g に相當するバラシモールスルホン酸ソーダを投入し速に 350 度に上昇せしめ 350—360 度に於て善く攪拌しつゝ熔融を行ふこと四時間の後融解物を多量の氷を加へたる冷水中に攪拌しつゝ注入して溶解せしめ次に硫酸約 300g を加へ化生せるカルバクロールを分離せしむ。

(ニ) カルバクロールの精製

上記アルカリ熔融によりて得たるカルバクロールをトリクレンを用ひて分取し次で之を蒸溜して溶剤を除き 215—240 度に於ける溜出液 32g を得たり。

(ホ) 實驗成績

精製バラシモール 100cc を用ひて施行せる成績次の如し。

第 一 表

	精製バラシ モールcc	硫酸化用 硫酸 cc	中和生石灰 g	ソーダ灰 g	苛性 ソーダ g	硫酸 g	カルバクロ ール得量 g
第 1 回	100	100	170	85	300	300	35
第 2 回	100	100	170	85	300	300	34
第 3 回	100	100	170	85	300	300	32
第 4 回	100	100	170	85	300	300	33
第 5 回	100	100	170	85	300	300	31
第 6 回	100	100	170	85	300	300	33
第 7 回	100	100	170	85	300	300	34
第 8 回	100	100	170	85	300	300	32
第 9 回	100	100	170	85	300	300	31
平均	100	100	170	85	300	300	33

新しくして得たる粗カルバクロール 145g を取り炭酸アルカリにて処理したる後再溜に附し沸點 220—240 度の溜出液 130g を得たり。

(へ) カルバクロール製造に要する原料及藥品價格

錶上の 實驗成績に 依れば粗バラシモール 1l より精製バラシモール 600cc を得べく之よりカルバクロール 177g を製出し得るを以て之に要する原料及藥品の數量價格を計上すれば左の如し。

第 二 表

品 名	使用量	單價(kg) 円	價格 円
粗バラシモール	1000cc(858g)	1.00(推定)	0.858
硫酸(精製用)	250g	0.18	0.045
硫酸(硫酸化用)	1800cc(3240g)	0.18	0.583
生石灰	1020g	0.075	0.077
ソーダ灰	510g	0.137	0.07
苛性ソーダ	1800g	0.247	0.445
硫酸(中和用)	1800g	0.18	0.324
ドリクレン	1000g 使用して 2700g 回収とみる	0.45	0.135
			計 2,537

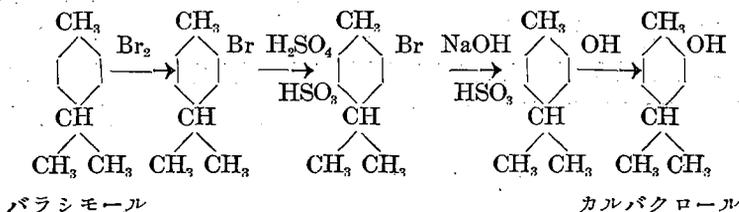
是より計算すればカルバクロール 1kg を製造するに要する原料及藥品價格は拾四圓參拾參錢なり。

B バラシモールのハロゲン化物を水酸基にて置換する法

バラシモールにハロゲンを附加し次で之を水酸基と置換せしむる獨逸特許製法(D. R. P. 545582)を検討せり。本法はハロゲンとしてブロム又はクロルを使用するにあるもブロム法はブロム高價なるを以て工業的製造に適せず、之に反しクロルを使用する方法は最も安價に且つ簡単に製造し得べきを驗知せり。次に兩者の實驗成績を記述すべし。

(1) ブロムを使用する法

本法の製造過程は次式の如し。



(イ) バラシモールのブロム化

原料はAに於て精製せるものを使用せり。即ち精製バラシモール、200gを三頸ホルベンに容れ之に鐵粉 2g 及ヨード 1g を加へ液温を約 10 度に保ち攪拌しつつブロム 265g を徐々に滴下し此の際傍生するブロム水素は之を水中に捕集し反應液を蒸溜し、228—234 度の溜出液を集む。其の成績次表の如し。

第 三 表

	パラシモール (g)	ブロム (g)	ブロムパラシモール 228—234度迄 (g)	得 量 %	回収ブロム水素 (g)
第 1 回	200	265	205	65	98
第 2 回	200	265	205	65	113
第 3 回	200	265	204	65	108
第 4 回	200	265	208	66	114
第 5 回	200	265	205	65	117
第 6 回	200	265	206	65	117
第 7 回	200	265	205	65	120
平 均	200	265	205	65	112
第 8 回	400	530	446	70	210
第 9 回	400	530	453	71	—
第 10 回	400	530	462	72	—
平 均	400	530	453	71	—

次に硫酸処理を省略せる原料を用ひ直ちにブロム化を行ひたるにパラシモール 400g よりブロムパラシモール 265g を得たるに過ぎず。又原料を硫酸にて唯一回処理せるものにブロムを作用せしめたるに、パラシモール 400g よりブロムパラシモール 380g を得たり。従つて原料は充分精製を必要とする事を認めたり。

(ロ) スルホ化

發煙硫酸(約15%)を最も適當なりとす(50%發煙硫酸 500g を局方硫酸 750g を以て稀釋せり)。

上記發煙硫酸 300g を三頸硝子壺に容れ攪拌しつゝ室溫に於てブロムパラシモール 100g を注入せり。反應速かにして少時の後完結す。反應液を約同量の水の中に加へ下層に分離せるブロムパラシモールスルホン酸を分取し之を放置して結晶狀となりたる後濾過すればスルホン酸の粗結晶を得べし。

(ハ) カルバクロールの製出

前記ブロムパラシモールスルホン酸の粗結晶を加壓釜に容れ、水を加へ苛性ソーダを以て中和し更に水を追加して約三倍量となし次に苛性ソーダを加へて約 15% 濃度となし、220—230 度にて 8 時間、加熱すればカルバクロールスルホン酸となる。此の際壓力は 20 氣壓前後を示せり。茲に於て反應液を硫酸にて酸性となし再び加壓釜中にて 230 度に加熱すれば忽ち分解してカルバクロールを得べし。依つて内溫約 100 度に下降せる時加壓釜より取出し之を分液漏斗に移して分液し次で蒸溜すれば約 228 度より溜出し始め大部分 232 度にて溜出す。其の成績次表の如し。

第 四 表

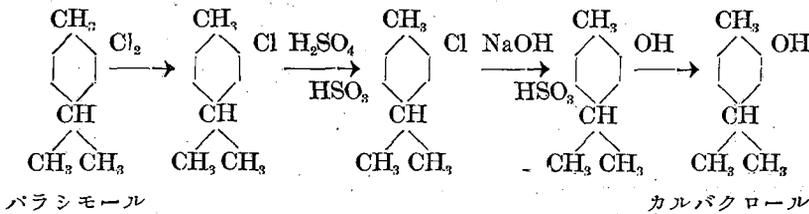
	ブロム パラシ モール(g)	硫酸化用 15% 發煙硫酸 量 (g)	中和に要 せる苛性 ソーダ量 (g)	添加せる 苛性ソー ダ量 (g)	水を加 へたる 液の分 量 (c.c.)	アルカリ 熔融液の 加熱溫度	同上加 熱時間 (時)	酸性溶 液の加 熱溫度	カルバ クロ ールの得 量 (g)
第 1 回	100	300		30	300	220—230	8	230	35
第 2 回	100	300		30	300	220—230	8	230	38
第 3 回	100	300		30	300	220—230	8	230	36
第 4 回	100	300		30	300	220—230	8	230	36

平均	100	300		30	300	220—230	8	230	36
第5回	200	600	約60	90	600	220—230	8	230	64
第6回	200	600	〃60	90	600	220—230	8	230	64
第7回	200	600	〃60	90	600	220—230	8	230	70
平均	200	600	60	90	600	220—230	8	230	66

備考 ブロムバラシモールスホン酸の收得量は統計を取らざりし爲め記載を省略せり。

(2) クロルを使用する法

本法に依る製造過程は左式の如し。



(イ) バラシモールのクロル化

精製バラシモール 400g をコルベンに容れ鐵粉 2g を添加し液温を約 10 度に保ちクロルを導入し全量 510g となるに至り反應液を蒸溜し、210—220 度の溜出液を集む。其の成績次の如し。

第五表 (原料を硫酸にて 2 回精製せるもの)

	バラシモール (g)	付加クロルの量 (g)	沸點 200—210 度の溜出分 (g)	沸點 210—220 度の溜出分 (g)
第 1 回	400	110	150	240
第 2 回	400	110	100	260
平均	400	110	125	250

第六表 (硫酸にて 3 回精製せるもの)

	バラシモール (g)	付加クロルの量 (g)	沸點 200—210 度の溜出分 (g)	沸點 210—220 度の溜出分 (g)
第 1 回	400	110	100	260
第 2 回	400	110	150	270
平均	400	110	125	265

(ロ) スルホ化

ブロムバラシモールの場合と同様に發煙硫酸 (約 15%) 600g を用ひ攪拌しつゝ室温に於てクロルバラシモール 200cc を注入せり少時にして反應完結す反應後水 200cc を加ふればクロルバラシモールスルホン酸は上層に分離し之を放置すれば結晶す。依つて之を濾過して可及的液分を除き直ちに次の階程に使用する。此の際注意すべきは反應後多量の水を加ふるときは比較的の不純物を含まざる結晶を得るも其の得量低下すること之なり。

(ハ) カルバクロールの製出

ブロムシモールスルホン酸を以てせる場合と同様に操作し初めアルカリに依つてクロルを水酸基と置換せしめ次で酸性に於てスルホ基を脱除したる後之を蒸溜し沸點 228—236 度の溜液を集

む其の成績次表の如し。

第七表

	クロル バラシ モール (g)	硫酸化用 15%發煙 硫酸量 (g)	中和に要 せるナト ロン量 (g)	添加せ る苛性 ソーダ 量 (g)	水を加へ たる後 の全容 量 (cc)	アルカリ 性溶液の 加熱度 (C)	同上加 熱時間 (時)	カルバク ロールの 得量 (g)	酸性溶液 の加熱温 度 (C)
第1回	200	600	約50	90	600	270	4	70	230
第2回	200	600	〃50	90	600	270	4	70	230
平均	200	600	〃50	90	600	270	4	70	230
第3回	100	300	〃35	60	400	270	4	43	230
第4回	100	300	〃35	60	400	270	4	43	230
第5回	100	300	〃35	60	400	270	4	45	230
第6回	100	300	〃35	60	400	270	4	43	230
第7回	100	300	〃35	60	400	270	4	45	230
平均	100	300	〃35	60	400	270	4	44	230

備考 第四表と同様にスルホン酸の收得量は省略せり。

270度に於ける加壓釜内の壓力は約60氣壓を示せり。前表中クロルバラシモール100gを使用せし場合カルバクロル收得量の多きはスルホン酸の析出に使用する水量を半減せる爲なるべく従つて又スルホン酸の中和に要せし苛性ソーダの量は増加せり。

(3) 工業的製法

以上バラシモールのブrom化物及びクロル化物とするカルバクロール製法を比較するにクロル化法の經濟的にして操作も亦容易なるを確認せるを以て余等は更に本法に依る工業的製法に就き研究を進め次の如く改良せり。

(イ) 原料

本法に於ては原料たるバラシモールはアルカリ熔融の場合の如く硫酸を用ひて數回精製するを要せず。即ち入手せる原料を直ちに蒸溜し、171.5—178.5度に於ける溜出液(原液の約80%)を取り次のクロル化に供す。

(ロ) クロル化

(イ)に於ける溜液を用ひ前述と同様にクロルを導入してクロル化した後、直ちに蒸溜す。然るときは其の大部分220度迄にて溜出し多量の黑色粘稠の物質を残留す。

210—220度の溜出液を集め210度未満の溜出液を更にクロル化して之を蒸溜し斯くして沸點210—220度のものを採取す。原料400gに對し附加クロル量200gにしてクロルバラシモール約350gを收得せり。

(ハ) スルホ化

スルホ化は前述と異なることなし、只化生せるスルホン酸化物の析出に對し(2)の(ロ)に於ける反應液の水の注加量200ccに對し100ccを用ひ損失を少かしめたり。

(ニ) カルバクロールの製出

附加クロルを水酸基と置換せしむべきアルカリ性溶液の全量をクロルバラシモール200gに對し600ccなりしを900ccに増加し従つて添加苛性ソーダ量90gを130gに増加せり。其の他に於ては前述と同様なり。其の得量次表の如し。

第 八 表

	クロルバ ラシモー ル (g)	硫酸化用15 %發煙硫酸 量 (g)	中和に要せ る苛性ソーダ 量 (g)	水を加へ たる液の 全容量	添加せる 苛性ソー ダ (g)	カルバク ロールの 得量 (g)	酸性溶 液の加 熱温度
第1回	200	600	約60	900	130	90	230
第2回	200	600	// 60	900	130	90	230
第3回	200	600	// 60	900	130	90	230
第4回	200	600	// 60	900	130	90	230
第5回	200	600	// 60	900	130	90	230
平均	200	600	// 60	900	130	90	230

斯くして製出せる粗カルバクロールは其の儘蒸溜するときは 220—230 度にて全部溜出せることあるも之をアルカリにて処理したる後蒸溜すれば 229 度前後に溜出し始め大部分 232~236° 度にて溜出するを見るべし。即ち粗カルバクロール 100g より精製品約 86g を得たり。

(ホ) カルバクロール製造に要する原料及薬品価格

以上の実験に依り入手せる粗バラシモール 1000g より蒸溜精製品 800g を得べく、之よりカルバクロールの純品 271g を製し得るを以て之に要する原料及薬品の數量價格を計上すれば左の如し。

第 9 表

品 名	使用量(kg)	単價(kg) 円	價 格
粗 バラ シ モ ー ル	1.000	1.00(推定)	1.00
ク ロ ル	0.800	0.60	0.48
15% 發 煙 硫 酸	2.100	0.668	1.403
中和に要する苛性ソーダ	0.210	0.247	0.052
15%濃度に要する苛性ソーダ	0.455	0.247	0°112
酸性に要する硫酸	0.556	0.18	0.102

計 3圓14錢9厘

即ちカルバクロール 271g の製造に要する原料及薬品の價格は 3圓 14 錢 9 厘なるを以てカルバクロール 1 kg を製造するに要する原料及薬品價格は 11圓 62 錢なり。大量生産の場合には之より一層低廉に製造し得べきを信ず

C アルカリ熔融法とハロゲン置換法との比較

今カルバクロール製法の兩者を比較するにアルカリ熔融の利點とする處は設備の容易なる事と簡単に異臭を除去し得るにあり。然れども其の製品は沸點 220—240 度に亘り之より更に精製すること困難なり。之に反しハロゲン置換法の利點はアルカリ熔融の如く熟練を要せず、簡單且つ確實に製造し得べし。然れども加壓釜の設備を要する不便あり。又製品中に含有する硫化水素の臭氣容易に脱却せず。而して兩者製品の沸點より觀るときはクロル置換法のものアルカリ熔融法のものに比し純度高きを認めざるを得ず、又其の製造費は原料及薬品の價格に於て製品 1g に對しアルカリ熔融法は拾四圓參拾參錢にしてクロル置換法は拾壹圓六拾貳錢なるを以て兩者製法の工業的優劣は自ら明瞭なるべし。

尙ほ實際に於てはアルカリ熔融に於けるアルカリの使用量は余等の實驗量よりも減少し得べきを
思考するもクロル法は發煙硫酸の代りに普通の硫酸を使用し得べきを期待するものにして然るとき
は更に一層低廉に製出し得べきを確信す。 (昭和十五年七月)

内地産ロベリア草 *Lobelia inflata* L. の評價に就て (第一報)

技師 近藤 龍 技手 市川重春
囑託 藤田知一郎

第一章 緒 言

ロベリア草 *Lobelia inflata* L. は桔梗科 Campanulaceae に屬する植物山梗菜屬 *Lobeliaceae* の 1 種にしてカナダ、バージニア等に原産する一年草植物なり。ロベリア (*Lobelia*) なる名稱は最初醫師 M. v. Lobel により命名されしものにして、北亞米利加に於てはインディア煙草と稱し古くから之を帶花の季節に採集乾燥し藥用に供せられ、1775 年 Gultel 氏¹⁾ は之を催吐劑として用ひ 1807 年 Thomson 氏は之を喘息に應用せしが、1813 年 Gultel 氏が本植物の喘息に特效あるを證明してより亞米利加局方に採用せられたり。歐洲に於ては 1741 年 Linne 氏初めて之を移植し Upsala に栽培し、1787 年 Schöpf 氏²⁾ 初めてその醫藥的效力に就て述べたり。又英國に於ては Reece に依つて醫藥の目的に使用されたり。斯くして 1829 年に至つて本植物は醫藥藥品として歐洲に輸出せられ之を帶花の季節に採集乾燥せるものをロベリア草 *Herba Lobelia* と稱し各國藥局方(ソ聯、フィンランド、スペインを除く)に收載せられたり。日本藥局方に於てもロベリア草は第三版並に第四版に收載され局方製劑ロベリア丁幾として又は浸劑として喘息、格魯布、ヂフテリア、百日咳等に應用されたるも第五版改正に際し之を削除しその代りにロベリア草の有效成分なるロベリンの鹽酸塩を新たに收載せり。然るに準藥局方第二版には今尙ロベリア草を收載し、其の製劑ロベリアチンキ(10倍稀酒精チンキ)及喘息散(ロベリア草、マンダラ草粗末、硝石等量混合物にして薰煙料とす)として醫藥に供せられつつあり。

されば本邦に於てもロベリア草の栽培試験は當所の粕壁藥用植物園場に於て若林技師の指導の下に研究され其の完成を見るに至れり。偶々支那事變勃發に依り當所に於ては應急藥第二號として鹽酸ロベリン製造を命ぜられ之が原料として和歌山縣、埼玉縣、千葉縣、茨城縣等各地産のロベリア草を使用し鹽酸ロベリンの國産化に成功せり。其の製造試験成績に就ては今日發表するの自由を得ざる故他日の機會に譲り本報告に於ては單に其原料として使用したる各地産ロベリア草の品位の比較試験並にロベリア草購入に際し其外觀上より撰別せる等級別とアルカロイド含量との關係を闡明せる試験成績に就て述べべし。

第二章 ロベリア草の成分

文献を按ずるにロベリア草の成分に就ては 1889 年 Dreser 氏³⁾ は本植物の有效成分 (*Lobelin*) を抽出して其塩類を製出したるも結晶性となす能はざりしが、1915 年 Hermann Wieland 氏⁴⁾ は結晶性 *Lobelin* を分離し從來の *Lobelin* に特有なる呼吸中樞を直接刺激する性質を備へ且嘔吐中樞を刺激せぬものを得たり、更に Heinrich Wieland 氏⁵⁾ はロベリアアルカロイドに就き精細なる研究を行ひ 1921 年には 5 種の塩基を分離し其化學構造を明かにしたるを初め今日迄發見されしアル

カロイドは Lobelin ($C_{22}H_{27}O_2N$ Fp. 130~131°), Lobelidin (racem. Lobelin $C_{22}H_{27}O_2N$ Fp 110°), Lobelanin ($C_{22}H_{25}O_2N$ Fp 99°), Lobelanidin ($C_{22}H_{25}O_2N$ Fp 150°), Isolobalenin (nor-Lobelanin $C_{22}H_{25}O_2N$ Fp 120~121°)等 約10種を數ふるに至れり。尙ロベリア草の成分としては之等10種に餘るアルカロイドの他にロベリン酸, ロベラクリン(配糖體或は不明の混合物), インフラチン, 不明の揮發油, 脂肪, 樹脂, 灰分等が檢明されたり。

然して上記の諸成分中アルカロイドの總量は約0.25%にして此アルカロイド中呼吸麻痺に有效なるは左旋性 Lobelin のみにして他のアルカロイドは不旋光性にして呼吸興奮作用を有せざるも就中 Lobelanin 及 Lobelanidin は Lobelin と化學上非常に密接な關係を有し, Lobelanidin 及 Lobelin を氷醋と無水クロム酸にて酸化すれば Lobelanin を生じ, 又 Lobelanin 及 Lobelin を Na-Amalgam にて還元すれば Lobelanidin を得⁶⁾

即ち Lobelanin 及 Lobelanidin も適當なる處理法に依れば Lobelin となし得るなり。

従つてロベリア草の品位決定は藥理作用の顯著なる有效成分 Lobelin の含量の多寡に依るは勿論なるも副アルカロイド中 Lobelanin 及 Lobelanidin の含量も亦品位決定の一因數と云ふを得べし。

第三章 ロベリアアルカロイドの定量法

ロベリア草の品位決定上最も重要なるアルカロイドの定量は化學的方法若くは Adrenalin-ausschwemmung に依つて生起する血壓上昇に依る生物學的方法に依つて施行せらる。

然るに此2法中ロベリンの生物學的檢定法は今日迄の研究の結果は未だ確實なる成績を與ふると云ふ證明を得ざるを以て吾々は化學的方法に従ひロベリア草の品位を決定せんとせり。ロベリア草アルカロイドの定量に關する文献を徵するに1926年に既に Lestra 氏⁷⁾がロベリア草のアルカロイドを Code francais のホミカ(Nux vomica)のアルカロイド定量法に従つて定量したるを初めとし, 1929年には David 氏⁸⁾はロベリア草及其ガレヌス製劑中のアルカロイド定量を發表し, 又1930年 M. Mascres 氏⁹⁾は Lestra 法並 David 法を追試験の結果之等の方法はロベリア草のアルカロイド定量法としては不適當なるを認め前2法と全く異なる立脚點よりしてロベリアエキス及注射液中のアルカロイド定量の1方法を發表し次で1932年に至り W. Peyer 及 F. Gstirner 兩氏¹⁰⁾は1改良法を發表せり, 更に最近1936年に至り W. A. N. Markwell 氏¹¹⁾は最も確實なる方法として1方法を推奨せり。

續つて各國藥局方のロベリア草の項を見るに日本藥局方第三版及第四版收載のロベリア草の項にはアルカロイドの含量に就ては何等の規定なく, 獨逸局方第六版に就てもロベリア草の試験としては灰分 12% を超ゆべからずの規定のみにしてアルカロイド含量は別に規定なきも獨逸局方註解にはアルカロイド定量法を記載し其含量は 0.25% なるべき旨を規定せり。然るに瑞西局方第五版のロベリア草の項にはアルカロイドの定量法を規定し少なくとも 0.3% のアルカロイドを含有すべしと規定せり。

各法の批判に入るに先だち上記諸法の定量實施法を抄録すれば次の如し。

I. L. David. 法實施法:

ロベリア草細末 5g を硝子棒と共に秤量せる磁製の皿中に於て 0.5% 醋酸 30g と混和し, 此の混和物を水浴上に致し時々攪拌しつつ 10g 減量する迄加熱す(約 15 分間)冷後 0.5% 醋酸を注加しその

内容物の重量を風袋量に生薬末 5g 及 0.5% 醋酸 20g を添加したるものに相當する様にす。然る後數回攪拌後濾紙を装置せる漏斗上に於ける乾燥濾過布を以つて重量已知の藥壘中に壓搾して濾入す。此濾液の中から 10g を秤取し次の定量に使用す。即ち $\frac{N}{10}$ -NaOH 1.5cc, KOH 0.5g, NaCl 4g 及エーテル 100cc を添加し此混合物を 15 分間激しく振盪す。エーテル性溶液は乾燥したる藥壘中に注入しトラガント末 0.5g 及水 0.5cc 添加後エーテル層が完全に澄明となる迄振盪す。茲に澄明となれるエーテル溶液の 50cc を豫め秤量せる小さきエルレンマイエルコルベン中に取り 3cc に濃縮しエーテルを完全に除去し、塩化カルシウムを容れたる除濕器中にて恒量を得る迄減壓乾燥す。然る後秤量し其重量を 80 倍すればアルカロイドの%を得。

II. M. Mascré 法實施法:

エキス或は注射液をアルコールに溶解し若くは水と混和し、アンモニア水にてアルカリ性となしたる後充分なる量のエーテルにて振盪す (5g のエキスに付エーテル 125cc にて 3 回抽出す)。エーテル性溶液を脱水芒硝にて乾燥し (後の蒸溜の際分解を生起するのを防ぐため) たる後蒸溜す。殘渣を n -HCl (25cc) に溶解しアルカロイドを塩酸々性の珪ウ、ルフラム酸溶液 (10cc) にて沈澱せしめ、此沈澱を洗滌乾燥し灰化し、其灰分を 0.414 倍す (0.414 は實驗上の因数)。

III. Peyer 及 Gstirner 法實施法:

ロベリア草 10g を 200cc のコルベンに取り 100g のエーテル及 7g のアンモニア水と混和し 30 分間時々劇しく振盪す。然る後エーテル液を硝子板で覆へる直径 9cm の漏斗 (脱脂綿を挿入せり) を以つて 150cc のコルベン中に濾入す。(漏斗中の殘滓には數滴の水を注加してエーテルを排除流下せしむ)。エーテル溶液 70g (=7g 生薬) を内容 250cc のコルベン中に取り完全にエーテルを溜去し、コルベンを冷後秤量す。然る後殘渣をエーテル 10cc に溶解し塩酸 [1V25% HCl + 99V 水] 30cc を添加しコルベンを數回劇しく動搖しエーテルを水浴上にて除去す。冷後溶液の重量を塩酸 (1+99) にて 35g として直径 10cm の鍍壁濾紙にて濾過す。濾液 30g (=6g 生薬) を 10% アンモニア水にて弱アルカリ性とし、25cc 宛のエーテルにて 2 分間宛 3 回振盪し、エーテル溶液は直径 7cm の平滑濾紙にて内容 200cc のコルベン中に濾入す。然る後エーテルを水浴上にて溜去し殘渣をアルコール 10cc に溶解し水 25cc を添加し、メチルロート溶液 3 滴を加へ $\frac{N}{10}$ -HCl にて變色する迄滴定す。1cc $\frac{N}{10}$ -HCl = 0.03372g ロベリン

$$\frac{N}{10}\text{-HCl の消費 cc 數} \times 0.562 = \text{ロベリン\%}$$

IV. Markwell 法實施法:

ロベリア草細末 10g を同量の灼熱放冷せる海砂と混じ長形の梨形分液漏斗 (排水管に綿束を充填せるもの) に容れエーテルアルコール混液 [4V+1V (アルコール 95%)] 75cc を添加し振盪し 15 分間放置後尙アンモニア水 (10%) 5cc を加へ 1 時間振盪す、次に第二の分液漏斗に容れ上記のエーテルアルコール混液 25cc を以て弱き加壓の下に抽出し然る後エーテルを以てマイエルの反應がなくなる迄抽出す。抽出液は 6 回 $\frac{N}{2}$ -H₂SO₄ を以て振盪し、合併せる酸性液はクロロホルムにて 3 回 (10, 5, 5cc) 振盪す。毎回のクロロホルム分は合併し尙ほ $\frac{N}{2}$ -H₂SO₄ 20cc にて他の分液漏斗中にて振盪す。總ての酸性溶液は合併しアンモニア水にてアルカリ性として數回クロロホルムにて振盪す (6 回)。クロロホルム溶液を數滴の水にて洗滌し分離し濾過後 2cc に濃縮し、純アルコール 2cc を添加し蒸氣浴上にて常壓にて蒸發す (純アルコール 2cc にて 2 回繰返し洗ふ) (總ての水

分を完全に除去する事によりのみ次の加熱の際に於けるロベリンの加水分解を豫防し得べし。次いで 1 時間 80° に於て乾燥し、 $2^{n}/_{100}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 10cc に溶解し、 $2^{n}/_{100}\text{-Na-Borat}$ 溶液にて逆測す (Methylrot)

1cc $2^{n}/_{100}\text{-H}_2\text{SO}_4 = 0.00674\text{g}$ ロベリン

V. D. A. B. VI 註解法實施法：

ロベリア草細末 7g をエーテル 70g にて振盪し、アンモニア水 7g を添加後屢々動揺しつつ 1 時間放置す。可及的完全に注出せるエーテル溶液を 0.5g のタルクと共に 3 分間振盪し、然る後水 3cc を加へて 3 分間激しく振盪し、静置後濾過す、澄明なる濾液の 50g (= 生薬 5g) を 5 分間空気を導入してアンモニアを除去し然る後 $^{n}/_{10}\text{-HCl}$ 10cc[⊗] にて振盪し、次で水 50cc 宛 3 回洗滌す。 $^{n}/_{10}\text{-HCl}$ 分及水洗分は合併しメチルロート溶液 2 滴を添加後此中に含有する酸の過剰を $^{n}/_{10}\text{-KOH}$ にて逆測するに多くとも 4.63cc を消費すべし。茲にアルカロイドと結合するに要したる酸の量は 5g 生薬中に少なくとも 0.0125g のロベリン (ロベリンの分子量は 337.2g なる故) なる事を示し即ち之は生薬中のロベリン含量は少なくとも 0.25% に相當す。

⊗ W. Peyer 及 F. Gstirner (Ar. 270, 46) によれば 10cc でなく 25cc ならざるべからず之は誤植なりと。

VI. Pharmacopoea Helvetica (1933) によるロベリア草定量法：

ロベリア草 12g を内容 200cc のコルベンに取り 84g のエーテル及稀アンモニア水を注加し時々激しく振盪して 30 分間抽出する。然る後此抽出液を直径 10cm の脱脂綿を挿入せる漏斗上に注入し漏斗は硝子板にて覆ひ内容 150cc のコルベン中に濾入する。若し最初の濾液が濁潤せる時は更に 1 度脱脂綿上に注ぎ濾過する。總てのエーテル溶液が流下したる時は残滓上に數滴 (約 5cc) の水を注ぎ水にて排除したるエーテルを完全に流下せしめる。エーテル性濾液 49g (= 7g 生薬) を内容 200cc の分液漏斗に取りエーテル 30cc にて稀釋し $^{n}/_{10}\text{-HCl}$ 20cc 宛 4 回 2 分間宛振盪し液層の分離する迄放置する。兩液層がエマルジョンの少量になる迄 (約 1cc) 分離するや否や (約 5 分間を要する) 直ちに塩酸性溶液を内容 150cc の他の分液漏斗 (2 滴のメチルロートを入れてある) に流下せしむ。毎回分離流下せしめたる塩酸抽出液は直ちに稀アンモニア水を滴加して黄色となるに至らしむ。最後の稀アンモニア水添加後尙更に稀アンモニア水 20 滴を添加する。扱て此混合液を 40cc 宛のエーテルを以て 2 分間宛 3 回劇しく振盪する。エーテル抽出液は合併しエーテルにて濕せる平滑濾紙 (直径 7cm) にて内容 200cc のマイエルコルベン中に濾入し尙少量のエーテルにて洗滌す。エーテル分を水浴 (約 45°) 中にて完全に蒸溜し殘渣をエーテル 2cc にて旋回せしめアルコール 5cc を添加して完全に溶解せしむ。次いで $^{n}/_{10}\text{-HCl}$ 2cc を添加し動揺し新に煮沸し再び冷却せる蒸溜水 30cc にて稀釋しメチルロート 3 滴を加へ直ちに酸の過剰を $^{n}/_{10}\text{-NaOH}$ を以て黄色となる迄逆測する。

1cc = $^{n}/_{10}\text{-HCl} = 0.033722\text{g}$ アルカロイド

上述の諸法を比較通覽するに Lestra 氏⁷⁾ 方法は 1930 年 M. Mascré 氏⁹⁾ の追試験の結果ロベリア草アルカロイド定量法としては不適當なる事が立證されたり。又 David 氏法⁸⁾、も次の二つの疑念あり：

2. (1.) ロベリア草を 0.5% 醋酸を以て水浴上に於て抽出する事及ロベリアチンキを水浴上に於て

て濃縮する事によりて熱に對し鋭敏なるロベリアアルカロイドは一部分分解するならん。

(2) エーテルにて抽出したるアルカロイドは何等精製操作を行はざるを以てアルカロイドに非らざるエーテル可溶性物質が一緒に秤量される恐あり。

加之 David 法は僅かに 5g の生薬を秤取して定量を開始し最後に秤量する時は 1.25g の生薬中のアルカロイドに相當するを以て其量極めて少量にして數耗に過ぎず、従つて此の秤量せるアルカロイドの量の瑣細なる相違と雖も之を何倍かする時には%に於て大なる差異を生ずべし。

次に Mascré 氏法⁹⁾はアルカロイドが珪ウ、ルフラム酸にて沈澱する作用を利用したるものにして前二者の法とは全く異なる立脚點より出發し純粹のロベリンに就き研究して n -HCl 溶液中に於けるロベリアアルカロイドは 5%の珪ウ、ルフラム酸によつて室溫に於て定量的に沈澱せらるる事實を確認し此事實を基礎としロベリアエキス及注射液中のアルカロイド定量の一方法として發表せるものにして同氏は本法により得たる結果とロベリアアルカロイドを佛國局方のベラドンナエキスのアルカロイド定量法に従ひ定量せる結果とを比較したるに珪ウ、ルフラム酸の沈澱によりて得たる結果は最も低きを示せりと雖も、ロベリアアルカロイドは珪ウ、ルフラム酸により定量的に沈澱せらるる故他の方法の時には他の塩基及アルカロイドに非らざる物質と一緒に定量さるるに相違なしとして彼の方法を推奨せり。此點より見れば正確度は充分ならんも此沈澱法は珪ウ、ルフラム酸の沈澱のみにて已に 12 時間放置せざるべからず其後も尙永らく洗滌せざるべからざる故時間を要する缺點あり。

獨逸局方註解法は獨逸局方第六版のベラドンナ葉中のヒオスチアミン定量法と同様の原理に基けるものなるが該法の操作中エーテル性溶液からアンモニアを除去すべく 2 分間空氣を導入し泡立たしむと規定せるもかかる處理法に依るもアンモニアは完全に除去する能はず殘餘のアンモニアは後の滴定に際し酸を消費し實際よりも遙に高き値を與ふる事となるべし。依つて Fromme 氏¹⁰⁾は此アンモニア誤差に基く不合理を完全に除くベラドンナ葉中のアルカロイド定量法を發表せり、即ち彼は常法に依りアルカロイドをエーテルにて抽出し、其のエーテル溶液を稀塩酸(1+99)にて振盪して酸性溶液となし之をアンモニア水にて弱アルカリ性となしたる後再びアルカロイドをクロロホルムにて振盪する事を推奨せり。又 Boehm 氏¹¹⁾は上述の不合理を除去すべく獨逸局方第六版のベラドンナ葉中のアルカロイド定量法を改良して局方に規定せる如くエーテルの $\frac{2}{3}$ のみでなくエーテルを完全に溜去すべきを主張せり。

依つて W. Peyer 及 F. Gstirner¹²⁾は先づ上記 Boehm 氏の改良法に従ひロベリア草のアルカロイドを定量したるに 1% 以上の有り得べからざる値を得たる故兩氏は更に Fromme 氏の改良法に準據しロベリア草のアルカロイドをアシドメトリー法に依り定量し、此の結果と抽出せるアルカロイドを滴定せずして Mascré の珪ウ、ルフラム酸沈澱法に依る結果とを比較し兩方法の結果の良く一致せるを確め最後に著者の 1 人 Gstirner 氏が更に簡單化し而かも同様なる値を與へ得る如く改良變型し兩氏は此改變法を最後の決定法として推奨せり。之即ち前述の Peyer 及 Gstirner 法なり。

瑞西局方法(1933年版第五版)は上述の Mascré 法並 Peyer 及 Gstirner 法とも比較追試験の結果最も適正なる方法として局方法として採擇制定せるものなり。

最後の Markwell 法は最も確實なる方法として 1936 年發表推奨せられたるものなるも未だ何人も追試験せる報告なきものゝ如し。依つて余等は上記諸法中簡單にして正確なりと稱せらるる III.

(Peyer 及 Gstirner 法), IV. (Markwell 法) 及 VI. (瑞西局方法) の 3 法を選択して原報の処理法を忠實に施行し追試を行ひ其結果を比較しロベリア草の品位検定上に最も適正なるは何れの方法なるやを決定せんと欲し次の如き試験を行ひたり。

第四章 Peyer 及 Gstirner 法, Markwell 法, 及瑞西局方法の 3 法比較試験

I. ロベリン塩基及ロベラニン塩基を検體とせる上記 3 種の

定量法の正確度比較試験

先づ上記 3 種の方法は如何なる程度に確實なる結果を與ふるものなりやを比較せんと欲し檢體としてロベリン塩基及ロベラニン塩基を使用して上述の各處理法に準據し定量を施行せり。

本試験に使用したる檢體は當所に於て製造したる自製品にしてロベリン塩基は熔融點 130°, ロベラニン塩基は熔融點 99° のものなり。

併して檢體の使用量は、瑞西局方收載のロベリア草の總アルカロイド含量は 0.3% の規定なるを以て生藥 10g 中には 0.03g を含み、又 12g 中には 0.036g を含有すべきにより此生藥を定量すると等しからしむるために各法の檢體秤取量は次の如く變更せり。

Peyer 及 Gstirner 法 (0.03g); Markwell 法 (0.03g); 瑞西局方法 (0.036g)。

上記の檢體に就き各法規定の處理法を忠實に施行して比較試験を行ひたるに各法共其操作極めて順調に進行し何れの方法も約 7 時間にして一定量を終了し其結果も第一表に見る如く各法とも大體なく其正確度は各法共に使用し得べき事を示せり。

第一表 各法の正確度比較試験成績表

定 量 法	檢 體	ロベリン塩基			ロベラニン塩基		
		理論數%	檢出數%	正確度%	理論數%	檢出數%	正確度%
Pharmacopoea Helvetica 法		0.3	0.305	+ 0.005	0.3	0.303	+ 0.003
Peyer 及 Gstirner 法		0.3	0.293	- 0.007	0.3	—	—
W. A. N. Markwell 法		0.3	0.291	- 0.009	0.3	0.278	- 0.022

II. 生藥を検體とせる上記 3 法の比較試験

次に種々の生藥を検體として上記 3 法規定の處理法に従ひアルカロイドの比較定量を施行せるに Peyer 及 Gstirner 法並瑞西局方法は生藥の種類に依り多少の乳狀體を形成するも之は靜かに攪拌して靜置すれば分離する程度にして定量操作順調に進行し一定量は約 7 時間にして終了するも、Markwell 法は殆ど總ての檢體とも頑固なる乳狀體を形成し之が分離には濾過を必要とし其の爲に長時間 (1 回の定量完了に 10~11 時間) を要す。而して生藥を検體とせる各法比較試験の結果は第二表の如き成績を得たり。

第二表 各法の比較試験成績表

檢 體		定 量 法		Pharmacopoea Helvetica		W. Peyer 及 F. Gstirner		W. A. N. Markwell	
生藥産地	可 檢 體	定量せ る部分	檢出數%	備考	檢出數%	備 考	檢出數%	備考	
厚生省東京衛 生試験所藥用 植物栽培園場	(I) 一等品生藥	全草	0.332		0.248	濃縮時 80° にて行ふ	0.177		

東衛薬植園場	(II)二等品生薬	全草	0.327	0.248	0.211
〃	(III)三等品生薬	〃	0.202	0.141	0.129
〃	(IV)葉多き生薬	〃	0.221	0.113	0.220
〃	(V)種子一等品	種子	0.399	—	0.253
埼玉縣	(VI)生薬番號718	果實	0.598	—	0.315
(I)に同じ	(I)一等品生薬	全草	(0.337%)	⊗0.3382	(I)の可檢體にて濃縮を50°にて行へる時(再試験)

第二表の比較試験成績を對照通覽するに各法の實施法を忠實に施行するときも方法の異なるに従ひ其の定量結果に著しき差異あるを認む。即ち(IV)可檢體に於ける瑞西局方と Markwell 法との定量結果が兩者よく一致せるのみにして、他の檢體に於ては3法共に其結果に大差あり。かかる差異の生起する原因を考ふるにロベリン塩基を檢體とせる際には第一表の如く3法共に大差なき結果を與へし故此各法の定量結果の差異は定量操作中の條件の差に起因するものと思惟せらる。即ち瑞西局方法に比し Markwell 法の結果の低きは上述の如く強き乳狀體を形成するを以て之を濾過する際にアルカロイドの損失を招くべく又乳狀體の分離に長時間を要する爲アルカロイドの分解を惹起するやも測られず。次に Peyer 及 Gstirner 法の結果が瑞西局方法に比し低きはエーテル蒸溜の際の溫度の差異に起因するならんと思惟せらる。依つて(I)可檢體に就き Peyer 及 Gstirner 法のエーテルの蒸溜を50°に於て行ひ再試験の結果は⊗印にて示せる如く瑞西局方法の定量結果とよく一致せり。

以上の試験の結果上記3法中 Peyer 及 Gstirner 法並 Markwell 法は純塩基を檢體とする時は原報の處理法にて可なるも生薬を檢體とする時は之に改變を加ふる(後文 III 注意事項参照)にあらざればロベリア草の定量法としては不適當なりと認む。然るに瑞西局方法は前2法に比し操作も最も簡單にして如何なる種類の檢體に於ても順調に進行し1回の定量に約7時間を要するのみにして信頼し得べき値を得るものなる事を認めたるを以て以下の内地産ロベリア草の檢定には瑞西局方のみを採用する事とせり。

本文に入るに先だち3方法の實施上に於ける優劣を比較し余等の經驗よりして各法の實施に際し改變又は注意すべき諸點を列擧して瑞西局方を採用するに至りし理由を明にせん。

III 3 方法の優劣並實施上の注意事項

(1) Pharmacopoea Helvetica 法の所見

1. 本定量法は Peyer 及 Gstirner 法、Markwell 法に比して操作も比較的簡單にして且つ正確なる値を得る(大體一定量に6~8時間を要す)。
2. 生薬に葉を多く附着せるときは塩酸酸性抽出時に強きエムルジョンを生成し此乳狀體は之を靜かに攪拌しては靜置して分離するときは大概分液することを程度にして濾過により分離するを要する程強き乳狀體を形成せず。
3. エーテル抽出時には強きエムルジョンは生成せず平均5~6分にて完全に分液出來る程なり。
4. 本定量中最も注意すべきは蒸溜時の溫度にして50°以下(例45~48°)に於て可及的速かにエーテルを蒸溜すべし、50°以上(例60~70°)にまで上昇するとロベリアアルカロイドは分解を

起し定量値が不良となる。

5. エーテル蒸溜の際蒸溜前のエーテル溶液につき pH を検するに平均 8.8 附近を示す。又塩酸を硝子棒に付して蒸溜コルベン中に静かに挿入するに塩化アンモンの白煙を生ず。因つて pH 8.8 を示すのはロベリアアルカロイドの塩基の爲ばかりでなくアンモニアが多少混入することも認めらる。併るに其の蒸溜後コルベン中の残渣に塩酸の反應を試みるも塩化アンモンの白煙は生ぜず回収せるエーテルについて pH を検するに大體 pH 8.4 附近を示し且つ塩酸の反應は陽性にして塩化アンモンの白煙を生ず。従つてアンモニアは回収エーテル中に飛散混入して來る、因てこの蒸溜操作に於いて蒸溜後尚スプレーにてエーテル臭がなくなり且つこの残渣特有の刺戟性芳香を感臭するまでエーテルを揮散せしむれば混入せるアンモニアが定量値に影響を與ふる虞なきものと認む。

6. 本定量法を 2 日間に亘つて操作するとアルカロイドの分解のためか定量値が不良となる即ち 1 日に一息に定量を完了すること肝要なり。

例へばロベリア草二等品を一夜放置して定量せるときはその定量値 0.0714% にして一息に 1 日で定量せるときは定量値 0.2018% を示せり。

(2) W. Peyer 及 F. Gstirner 法の所見

1. 本定量法は前の P. Helvetica 法よりも多少操作は複雑なるもエムルジョン分離等の時間を要する場合なきため操作が速かに進行し熟練すれば約 5~6 時間の短時間で一定量を終了し得。
2. 定量中蒸溜残渣を秤量後エーテル 10cc に溶解し次で塩酸溶液中に溶解せしめて後次の蒸溜(又は揮散せしめる)を行ふべし。然らざるときはエーテル蒸溜後(又は揮散せしめた後)塩酸溶液中に浮遊するクロロフィル等の残渣中にアルカロイドが吸着せられ定量値が不定となる(此のクロロフィルの残渣につきマイエル氏反應を検するに強陽性なり)。
3. エーテル抽出時には殆んどエムルジョンを生成せず。
4. 本法も蒸溜操作中 50° 以下に於いて蒸溜を行ひ且つ 1 日に一息に定量を完了すべし。

例	可 検 體	蒸 溜 温 度	
		80°	50°
	ロベリア草一等品	0.2480%	0.3382%

(3) Markwell 法の所見

1. 本法は前 2 法に比して定量法複雑にして且エムルジョン強きため長時間(9~11時間)を要す。
2. 初めのエーテルアルコール混液抽出後尚生薬をエーテルにて抽出するも約 30~40cc にて 3 回抽出(毎回 5 分間)を行ふ程度にてクロロフィル分除去せられ褪色せる生薬となる。エーテル溶液につきマイエル氏反應を試みるに標準滴瓶にて 1 滴にて微弱に陽性の程度なり。
3. 硫酸酸性抽出時には餘り強きエムルジョンを生成せざるも(葉多き生薬のときは多少強きエムルジョンを生成す)クロロホルム抽出時には比較的強きエムルジョンを生成するを以つて之れを濾過により分離するを要す(此際濾紙上をクロロホルム 5cc 宛にて 2 回洗滌すれば濾過操作はその定量値に影響を及ぼさず)。
4. クロロホルムを(分液漏斗にて)水洗後乾燥濾紙にて乾燥せるエーレンマイエルコルベンに濾

入る際容器の完全に乾燥せることが必要なり、特に水洗時の分液漏斗の足部が乾燥してゐることに注意を要す。水分が存在するときは次の蒸溜及1時間乾燥時にロベリアアルカロイドの分解を起す。

5. 本定量法に於いてクロロホルムの蒸溜まで(初の抽出より此の蒸溜終了までに約8時間を要す)1日に一息に行ひ一夜放置するもその定量値に影響せず(併しこのクロロホルム蒸溜操作を完了せざる前に定量を中止し一夜放置するときはアルカロイドの分解のために定量値を不良ならしむる)即ち昭和15年1月18日及22日に本定量法にて1日に一息に定量を完了せる定量値と一夜放置して2日間に亙つて同法にて定量せる定量値とに大差(實驗的誤差程度)を認め得ざりき。又クロロホルム蒸溜は70~72°の間に於て行ふべし、80°にては分解を起す。
6. 本法はロベリアアルカロイドの精製を反覆して行ふを以て學理的には最適の方法の如く思はるるも檢體の種類により強きエムルジョンを形成しその分離のために長時間を要し定量結果は前二者法に比して不良となる。

第五章 内地産ロベリア草の評価

ロベリア草の成分殊にアルカロイドの含量は氣候、風土、肥料等に依りて變化するは想像し難からざる處にして之を文献に徴するに *Lobelia inflata L.* の栽培試験は歐洲主として佛國に於て研究されしものの如く M. Mascré 及 H. Génot 兩氏¹⁹⁾ は巴里の氣候風土に於ける *Lobelia inflata L.* の發育竝アルカロイド含量に對する種々の肥料の影響を研究せる結果生藥收穫量とアルカロイド含量とは必ずしも平行せざるも隣、窒素及カリウムを與ふる場合はアルカロイド含量は増加す(P>N>K)と云へり。

余等は塩酸ロベリン製造の原料に仕込みたる埼玉・奈良・千葉・岩手及茨城各縣産のロベリア草に就き瑞西局方の定量法に従ひロベリアアルカロイドを定量せしに第三表の成績を得たり。

第三表 各地産ロベリア草定量分析表

昭和13年度使用原料					昭和14年度使用原料				
可檢體	Pharmacopoea Helvetica法				可檢體	Pharmacopoea Helvetica			
	定量せらる部分	定量番號	含量%	備考		産地	定量せらる部分	定量番號	含量%
茨城縣石岡農學校	全草	29	0.2791	藥研にて粉末とす	埼玉縣内牧村	全草	35	0.2356	M. T. 式切斷機にて切つたもの
奈良縣政治村	"	30	0.2694	"	"	"	33	0.2839	藥研にて粉末とす
千葉縣川間村	"	31	0.2356	"	" 日勝村	"	42	0.2743	"
"	"	32	0.2405	(雨食せるもの)	" 慈恩寺村	"	43	0.2598	"
埼玉縣幸松村	"	33	0.2984	"	岩手縣西山村	"	44	0.3564	"
" 内牧村	"	34	0.2501	"	埼玉縣百間村	"	46	0.2694	"
" 比企郡	"	37	0.1439	"	" 黒濱村	"	47	0.2743	"
奈良縣上牧村	"	38	0.2356	"	千葉縣川間村	"	48	0.2839	"
					埼玉縣幸松村	"	49	0.2018	"
					埼玉縣入間郡	"	50	0.2368	"
					茨城縣竹原村	"	45	0.3274	"

第三表の試験成績は明らかに産地の異なるに従ひ其の含有するアルカロイドの量に差異あるを認め

らる。

第六章 外観的各等級品見本のアルカロイド含有量試験

局方のロベリア草は總アルカロイド含量少なくとも 0.3% にあらざれば不適品なりと雖も塩酸ロベリン製造用としては含量多きは無論望む所なるも 0.3% に満たざるものも使用し得べく否非常時局下の現今資源愛護の見地より當然使用すべきものなりと思考す。

従來當所に於ては民間に於て栽培せるロベリア草を購入するに際し便宜上アルカロイド含量を定量せずして單に其外観上より生薬揀別を行ひ次の各等級品の見本を制定して 1 kg に對する單價を異にせり。

生薬：一等品，二等品，三等品，等外品の 4 種。

種子：一等品，二等品，等外品の 3 種。

屑葉：一等品，等外品の 2 種。

試みに上記の如き外観上より撰別せる等級別と其アルカロイド含量とは如何なる關係なるやを知らんと欲し之等の各等級品見本を検體として定量試験を施行したるに第四表の結果を得たり。

第四表 各等級品のアルカロイド含量試験成績表

可 檢 體		定 量 法		Pharmacopoea Helvetica 法	
産 地	可 檢 體	定量せる部分	定量番號	含 量 (%)	
厚生省東京衛生試験所薬用植物栽培試験圃場	一等品生薬	全草	2	0.3274	
	二等品生薬	〃	3	0.3322	
	三等品生薬	〃	5	0.2018	
	等外品生薬	〃	6	0.2018	
〃	一等品種子	種子	8	0.3998	
	二等品種子	〃	10	0.2839	
	等外品種子	〃	9	0.2066	
〃	屑葉一等品	屑葉	13	0.3950	
	屑葉等外品	〃	14	0.2791	

第四表の試験成績に依れば大體に於て外観上よりの等級別は正當なりと認めらる。

第七章 ロベリア草各器官のアルカロイド含有量に就て

ロベリア草のアルカロイドは其の採集の時季器官の差異に依つても亦其の含量を異にすべく之本生薬の採集時期の論議せらるる所以なり。局方のロベリア草の項を見るにロベリア草は花を帶ぶる *Lobelia inflata* L. を採集し乾燥せるものなり(日本薬局方第四版)とあり、又瑞西局方は *Lobelia inflata* L. の開花の終りに採集し乾燥せるものなりと規定しある如くロベリア草は *Lobelia inflata* L. の開花の終りに採集せる帶花の生薬を使用すべしとの説は Potter, Charke, Bentley 及 Trimen, Thoms, Hager, Schmidt 等の一致せる處なるも Dragendorff は種子をも採集すべきを主張せり。

後者の説に従ひ種子をも採集するとせば開花後結實する迄の時日を要し爲めに葉の一部凋落を來

し葉の部分の少き生葉を得べく之に反し開花の時に採集せんか、種子を得る能はざるなり。

更に此の採集時季は栽培者と生薬購入者との間の利害関係にも影響する處大なるものあり。即ち結實を待ちて採集するときは收穫量は増大する故栽培者には好都合なるも帯花時に採集せしものに比し葉の部分少く莖及果實多き生薬なるを以つてアルカロイドの含量少きやも保証し難く購入者としては此點一抹の不安を伴ふものなり。

此間の事情は實に微妙なる関係にあるべく、殊にロベリア草含有アルカロイドも其數10種に餘る故採集期の相違により至草中各アルカロイド間の含量比にも相違を來すべく又その器官の差違によりアルカロイドの種類も異なるやも測り難きものにして之の間の関係を闡明するは重要なる問題なりと思ふ。依て余等は先づ其の器官によりアルカロイドの含量に如何なる差異あるやを決定せんと欲して次の如く生薬を各器官に分類して定量せしに第五表の結果を得たり。

第五表 ロベリア草各器官のアルカロイド含量試験成績表
定量法：Pharmacopoea Helvetica

産地	根(%)	莖(%)	葉(%)	果實(%)	種子(%)	備考
埼玉縣 (生薬番號720)	0.2018	—	—	—	—	—
厚生省東京衛生試験所薬用植物栽培試験園場	—	0.1777	0.3419	—	—	全草の含量 0.3322
北米カナダ	—	0.1680	0.3514	—	—	0.2791
〃	—	0.1825	—	—	—	—
厚生省東京衛生試験所薬用植物栽培試験園場 (生薬番號717號)	—	—	0.1245	—	—	—
〃 (生薬番號714號)	—	—	0.2260	—	—	—
〃 (屑葉)	—	—	0.3950	—	—	—
〃	—	—	0.2791	—	—	—
埼玉縣 (生薬番號718號)	—	—	—	0.5978	—	—
埼玉縣 (生薬番號715號)	—	—	—	0.6996	—	—
厚生省東京衛生試験所薬用植物栽培試験園場 (生薬一等品)	—	—	—	—	0.3998	—
〃 (生薬二等品)	—	—	—	—	0.2339	—
〃 (生薬等外品)	—	—	—	—	0.2066	—

第五表の試験成績に依れば各器官中アルカロイド含量最多なるは果實にして葉の部之に次ぎ莖の部にはアルカロイド含量最小なるものの如し。根に就ては檢體唯1種にして茲に其含量如何を斷定し難きも此表の檢體に於ては莖よりも多き値を得たり。

元來ロベリア草各器官のアルカロイド含量の決定は同一のロベリア草の根、莖、葉、果實及種子に就きてのアルカロイド含量比較試験を行ふ可きなるも可檢體の入手不能なりしたため遺憾ながら今日は單に第五表に示せる如く各器官のアルカロイド含量比較試験のみの成績に止むるも他日機會を得ば各地産の同一のロベリア草より各器官を別々に採集せる檢體を入手して本試験の缺を補ふ考へなり。以上の試験成績を總括して結論すれば次の如し。

結 論

1. 塩酸ロベリン製造原料として使用したる内地産ロベリア草の品位を決定する一手段としてロベリア草のアルカロイド含有量を化學的方法に依り檢定せり。

2. ロベリア草中のアルカロイド定量法として今日迄公表せる諸法中 Peyer 及 Gstirner 法 Markwell 法、及瑞西薬局方の3法を選択しロベリア草中のアルカロイド定量法として適正なりや否やの比較試験を施行せり。

3. 上記3法共検體として純ロベリン又は純ロベラニンを使用する時は原報通りに施行するも順調に進行し3法ともに使用し得べき事を認めたり。

4. 生薬を檢體として上記3法に就き比較試験を施行したるに檢體の種類に依りては定量操作原報通りに進捗せず乳狀體形成のため分離に濾過を必要とする事ありその爲時間を要し一定量を1日に完了せざるに至りその結果アルカロイドの分解を惹起する事あり、或は原報規定の温度に於て蒸溜せしめ又アルカロイドの分解を來す等のために3法の結果は不同となる。

5. 上記3法中瑞西局方法は他の2法に比し操作も比較的簡單にして1回の定量に約6~8時間を要するのみにて如何なる檢體に於ても信頼し得べき値を與ふる事を認めたるを以てロベリア草のアルカロイド含量檢定には瑞西局方法を採用せり。

6. 内地産ロベリア草(埼玉, 奈良, 千葉, 茨城及岩手の諸縣下に於て栽培せるロベリア草)に就き瑞西局方處定の定量法に従ひアルカロイドを定量せしに昭和十三年度に購入せるものは其の含量何れも0.3%未滿にして局方不適品のみなりしが昭和十四年度に購入せるものの中岩手縣及茨城縣竹原産の2種は0.3%以上にして局方適品なりしも其他は何れも0.3%未滿なり。之を要するに産地の異なるに従ひ其含有するアルカロイドの量に差異あるを認め得べし。

7. ロベリア草購入に際し外觀上より撰別せる等級別と其アルカロイド含量との關係を知らんと欲し各等級品見本を檢體として定量比較試験を行ひたるに大體に於て外觀上よりの等級撰別は至當なるを認めたり。

8. ロベリア草採集時季を決定する一手段としてロベリア草各器官中のアルカロイド含量を知らんと欲しロベリア草を各器官に分類してアルカロイドの定量を施行したるに各器官中アルカロイド含量最多なるは果實にして葉及種子の部之に次ぎ莖の部には最小なるものゝ如し、根に就きては檢體唯1種なりしも該檢體に於ては莖よりも多き値を得たり。

引用文献

- | | |
|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1) Rev. M. Gultre: American Academy of Science. 1. 486 (1785). | 10) W. Peyer u. F. Gstirner: Arch. Pharm. 270, 44 (1932). |
| 2) Schöpf: (Mat. med. Americana, Erlauger, 1787). | 11) W. A. N. Markwell: C. 1936. II. 3568 (Pharmac. J. B. 6 ([4] 82), 617, 6/6, 1936 Potter & Charks Ltd.). |
| 3) H. Dreser: Arch. exp. Path. u. Pharmacol. 26, 237 (1889). | 12) Fromme: Jahresberichte von Caesar & Loretz 1924, 269. |
| 4) Hermann Wieland: Arch. exp. Path. Pharmacol. 79. 95 (1915). | 1) Boehm: Apoth.-Ztg. 50. 793 (1931). |
| 5) Heinrich Wieland: Ber. 54, 1784 (1821). | |
| 6) D. R. P. 532535. | |
| 7) Lestra: Bull. Soc. Pharmac. Bordeaux. 33, 16 (1926). | 14) C. 1932 I. 2610 |
| 8) David: Pharmaz. Ztg. 25, 419 (1929). | { Bull. Sciences pharmacol. 39.
165~72 März. 1932;
Bull. Sci. Pharmacol. 40(35).
453~59 Aug. 1 Sept. 1933. |
| 9) Mascré: Bul. Sciences Pharmacol. 37, 209~219, C. 1930. II, 277. | |

昭和十六年一月

塩酸ロベリン水溶液の安定度に就て (第一報)

技師 近藤 龍 技手 市川重春
囑託 藤田知一郎

第一章 緒 言

ロベリア草の有効成分ロベリンは 1915 年 Herm. Wieland¹⁾, Schmiedeberg, 1921 年 Herm. Wieland, A. Eckstein, E. Rominger²⁾ 等に依り呼吸麻痺に有效なるを立證せられて以來臨牀上に賞用せられ呼吸麻痺特效剤の一として治療界の王座を占むるに至り本邦に於ても第五改正日本薬局方に塩酸ロベリンを新に収載せり。

塩酸ロベリンは呼吸中樞に選擇的に作用して之を刺戟し呼吸頻數を減じ強さを増す有力なる興奮藥として麻酔時の呼吸麻痺, モルヒネ, 一酸化炭素, 炭酸ガス等の中毒, 初生兒假死, 肺炎の如き急性傳染性疾患の呼吸麻痺等に 0.01g を皮下筋肉, 0.003~0.006g を 0.3~1% 溶液となして靜脈注射に供するものにして, 0.3% (小兒用) 及 1% (大人用) 注射液各 1cc 入りとして Lobelin "Ingelheim," Lobelin "Sandoz," アトムラチン Atmulatin (大日本製藥會社) 等の商品名を以て市場に販賣せらる。

塩酸ロベリンの水溶液(1+99)は單に加熱するも分解してアセトフェノンの臭氣を發しナトロソ液一滴を和したる後之を煮沸すれば著しくアセトフェノンの臭氣を發する事實は日. 獨. 瑞何れの薬局方にも其性状の項に記載しあり, 獨逸局方は塩酸ロベリンの水溶液は加熱すべからずと規定し, 又瑞西局方は塩酸ロベリン溶液の滅菌は混合滅菌法(無菌的調製法)に従ひ行ふべきを規定せり。日本局方は本文には塩酸ロベリン溶液の滅菌に就き何等言及せざるも註解に於て塩酸ロベリンの溶液は加熱滅菌すべからずと規定せり。

上述の如く塩酸ロベリン注射液の調製に際しては加熱を避け無菌的調製法に依るべきは各國の薬局方の一致せる意見なるも元來無菌的調製法なるものは絶對無菌の状態に達せざる事あるべく加熱滅菌法に比し甚だ不安なる調製法なるのみならず其操作甚しく煩瑣なるの缺點あり。

さればかかる缺點を除去し安心して調製する事の出来る加熱滅菌法を塩酸ロベリン溶液にも適用せんと企て種々の研究がなされたり。其の主なるもの二三を紹介せん。

D. R. P. Patentanmeldung H. 129408³⁾ は加熱により滅菌し得べき安定なるロベリン鹽類の水溶液の製法は溶液の pH を 4 より小さくするにありと云へり。

又 Schwz. P. 172504⁴⁾ はロベリン鹽類の水溶液の分解防止法は其溶液に酸性反應の化合物を添加して溶液の pH を 4 より小にするに在り。例へば塩酸ロベリン, 硫酸ロベリン或は醋酸ロベリンの pH を 3.6~4.0 に調製すべしとせり。

然るに F. Reimers⁵⁾ は塩酸ロベリンの安定度に就て報告して曰く「塩酸ロベリン溶液は加熱の際及貯藏の際にも亦分解してアセトフェノンを生ず。此の分解は純粹の水溶液中に於て最も大なる故、塩酸ロベリンの溶液調製に際しては水の代りに $\frac{1}{1000}$ -HCl を使用して調製するを以て理想的と

す」と。更に F. Reimers⁹⁾ は塩酸ロベリン溶液の滅菌の際に於ける分解度を測定したる結果を再び發表し純水の水溶液中に於ては分解は著しく大なるも此分解は $\frac{1}{1000}$ HCl の添加により抑制し得べし ($\frac{1}{1000}$ -HCl により一層よく抑制せらる)。而るに此際にも加熱による滅菌は推奨すべきにあらずと主張せり。尙同氏は塩酸ロベリン溶液の安定度を1年半以上に亘り觀察したるに純水の水溶液に於ては分解は間もなく證明されしが $\frac{1}{1000}$ -HCl の添加により安定性を賦與したる製品にありては變化せず安定なる事竝非常に稀釋せる溶液にありては分解率(%)は少きを認めたりと報告せり。

以上は塩酸ロベリン溶液の分解に就ての化學的方面よりの研究なるが翻つて塩酸ロベリン溶液の分解と藥理作用との關係についての文獻を繙くに Hermann Wieland¹⁾ はロベリンを塩酸塩とし蒸溜水又はリンゲル液にて 0.1~0.4% に溶解せしめ軟質硝子製容器中に容れ貯藏したるに黄色に著色しアセトフェノン臭の發生するを認めたるも塩酸ロベリンのリンゲル溶液の 8 日間放置後黄變せるものに就き藥理試験を行ひしに其藥理作用には變化を認めざりし事を報告せり。上條氏²⁾ も亦塩酸ロベリン溶液を 8~12 ヶ月暗所に貯藏したるものに就き試験せし結果其藥理作用稍減弱せりと云へり。

上記諸氏の研究の結果は塩酸ロベリン溶液の分解すると云ふ點は何れも一致せる意見なるも黄變せるものも其效力には著しき影響なきものゝ如し。

曩に余等は官命に依り塩酸ロベリンの製造に著手したる際先づ塩酸ロベリン注射液の分解と效力に關する關係を闡明せんと欲し昭和 13 年 6 月 29 日武長より購入せるロベリン鹽基(融點 126°) を使用して 1% 注射液 2 種 [1 種は滅菌蒸溜水を使用し他の 1 種はクロレト飽和滅菌水(0.5%)に溶解し、2 種共其 pH を 5.4 (市販のロベリン“インゲルハイム” 1% 溶液 A: pH 4.8~5.0; B: pH 5.4, ロベリン“インゲルハイム” 0.3% 溶液 C: pH 4.0; ロベト “インゲルハイム” 0.3% 溶液 D: pH 5.4~5.6 なるを以て pH 5.4 に調製せり) に調製し硬質アンプルに熔閉し 1.1cc 入 85 本宛を暗所に貯藏し 2 ヶ年に至りしも何れも外觀上何等變化なく無色透明を保ちアセトフェノン臭の發生をも認めざるを以て昭和 15 年 7 月其效力試験を當所藥理室寺田技師に依頼せしに其藥理作用は顯著にして毫も效力減退せざるの報告に接せり。

於此余等は内地産ロベリア草を原料とせる自製の日本藥局方塩酸ロベリン溶液の分解に就て研究し加熱滅菌が不可能なりや否や、アセトフェノンへの分解防止法なきや否や著色しアセトフェノンの臭氣を發生するに至りしものゝ效力如何等を究明せんと欲し次に述ぶる如き種々の條件下に於ける分解試験を行ひたるを以て以下塩酸ロベリン溶液の種々なる條件下に於ける分解試験成績に就きて報告すべし。因みに此分解試験終了後の各檢體は當所藥理室寺田技師に依頼して藥理試験を施行せり。

第二章 塩酸ロベリン溶液の分解試験法に就て

塩酸ロベリン溶液が分解するときはアセトフェノンの臭氣を發するは周知の事實にしてアセトフェノン臭の有無はロベリン分解の重要な證徴なり、更に液色の變化も亦ロベリン分解の證徴と見做し得べし。勿論之等の證徴は分解せる事の證徴に止まり其分解度即ち何%迄分解したるかは不明なり。されば塩酸ロベリンの分解度を正確に知らんと欲せば分解して發生するアセトフェノンをエーテル中に轉溶し秤量して定量する³⁾か、或は Reimers 氏⁹⁾の法に従ひ塩酸ロベリンの酸性溶液を

エーテルにて振盪しエーテル溶液に就て紫外線吸収スペクトルを測定するを要す。

余等は之と全く原理を異にせるも比較的簡単に分解程度を推知し得べき方法を創案せり即ち塩酸ロベリンの 1% 溶液は調製したる當初は旋光度 -0.54° (但し塩酸ロベリンの純度により 1% 溶液となせる時の旋光度には多少の差異あり) なるも時日を経過するに従ひ塩酸ロベリンの分解に伴ひその旋光度も亦變化するは實驗に徴して明なり。故に余等は先づ局方塩酸ロベリンを使用して種々の含量の溶液を調製し其旋光度を測定して之を標準液としたるに第 1 表の如き結果を得たり。

第一表 塩酸ロベリン溶液の旋光度と含量關係表

濃度(%)	1%	0.85%	0.8%	0.75%	0.5%	0.3%
旋光度	-0.54°	-0.4°	-0.37°	-0.27°	-0.14°	-0.08°

備考 自製の日本薬局方塩酸ロベリンを使用し其含量を 0.3%~1% 間の數種に調製す溶液の pH は各%共 5.8~6.0 を示せり。

第一表の標準液の旋光度を通覽するに旋光度と含量との關係は其含量に比例して變化するものにあらざるを認むるも可檢液の旋光度を此標準液のそれと對照すれば大約の含量を推知するを得べし。

依つて余等は以下の塩酸ロベリン溶液の分解試験は臭氣、色の變化及旋光度の變化の三觀點より批判して分解せるや否やを判定せり。かゝる判定法は分解度を正確に幾何%と標示する能はざるも實際治療界に於て醫師の使用に際してはアセトフェノン臭の有無又は變色せるや否やに依り分解せるものと判定する慣習に従へば此程度の分解試験法にて充分なりと信するものなり。

第三章 塩酸ロベリン溶液の分解試験

塩酸ロベリン溶液の分解の原因は多々あるべきも光線、空氣、容器の品質並容積及溫度は分解を惹起する主要なる因數なるべしと思せらるるを以つて以下之等の條件を種々に變化せしめて行ひたる塩酸ロベリン溶液の分解状態に就きて述べべし。

(I) 塩酸ロベリン溶液に對する光の影響

各國薬局方とも塩酸ロベリンは其の貯藏の項に於て「壇中に容れ光を遮り貯ふべし」と規定せる故此の製劑なる塩酸ロベリン溶液は原則として遮光し貯ふべきものなり。然るに市販の塩酸ロベリン注射液を見るに何れも無色のアンプルに熔閉し遮光アンプルを特に使用せざるも之は該注射液の變色せる時に容易に觀破し得べき爲にして、且市販品の注射液は箱に詰め密閉して包裝せる故實際上は遮光し得るを以つてならんと思ふ。

依つて塩酸ロベリン溶液に對する光の影響を試験せんと欲し同一檢體同量を使用し同一内容の硬質硝子容器中に容れたるもの A, B 2 種を調製し A は暗所に貯へ B は明所に放置して 90 日間に亘りその外觀、臭氣、旋光度の變化に就きて觀察試験を施行せり。尙同一檢體同量を同一内容の褐色アンプル中に熔閉し明所に放置し比較試験を行へり。

その結果は第二表を得たり。

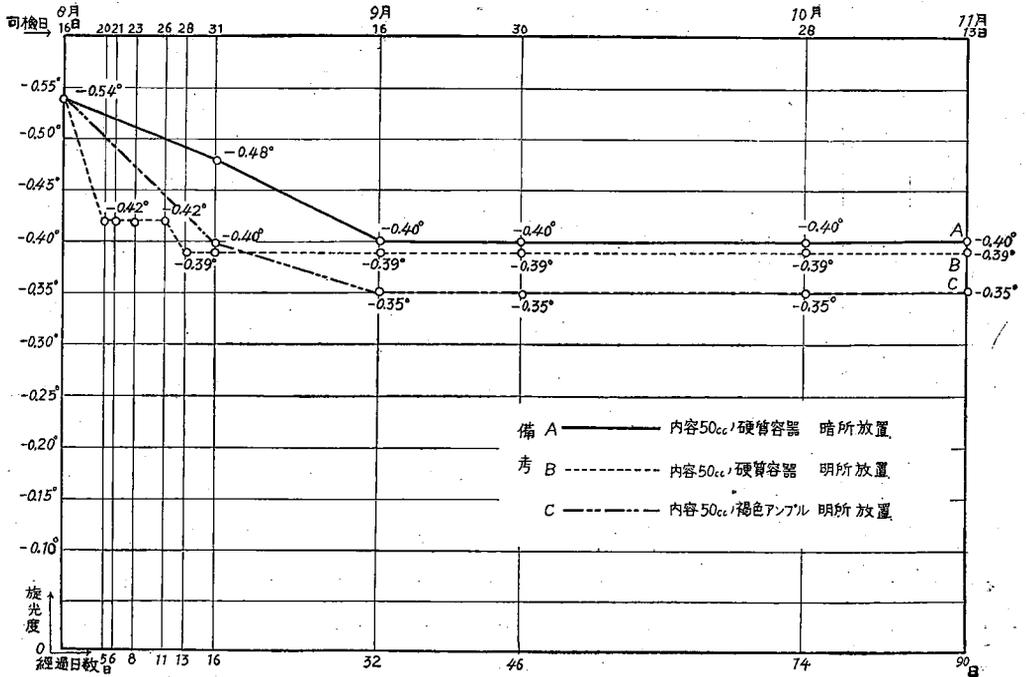
第 二 表 : 1% 塩酸ロベリン溶液の明所及暗所に放置せる場合の分解度比較試験成績表

備考 Fp 178° の塩酸ロベリンを用ひて 1% 溶液 20cc を調製す

検 體	可檢日 (昭和15年)	経過日数											
		8月16日	17日	19日	20日	21日	23日	26日	28日	31日	9月16日	30日	10月28日
容 器	1 日	2 日	4 日	5 日	6 日	8 日	11 日	13 日	16 日	32 日	46 日	74 日	90 日
容 器	容 器												
暗 所	暗 所												
放 置	放 置												
置	置												
旋光度	-0.54°	—	—	—	—	—	—	—	—	-0.48°	-0.40°	-0.40°	-0.40°
色	無色	同	同	同	同	同	同	同	同	無色	極微黄色	微黄色	微黄色
臭 (アセトン臭)	無	同	同	同	同	同	同	同	同	弱	有	有	有
旋光度	-0.54°	—	—	-0.42°	-0.42°	-0.42°	-0.42°	-0.42°	-0.39°	-0.39°	-0.39°	-0.39°	-0.39°
色	無色	同	同	微黄色	同	黄色	同	同	同	同	同	同	同
臭 (アセトン臭)	無	同	同	微	同	同	同	同	有	同	同	同	同
旋光度	-0.54°	—	—	—	—	—	—	—	-0.40°	-0.35°	-0.35°	-0.35°	-0.35°
色	無色	—	—	—	—	—	—	—	黄色	濃黄色	極黄色	同	橙 色
臭 (アセトン臭)	無	—	—	—	—	—	—	—	有	同	同	同	同

第二表の試験成績を比較對照するに硬質容器に容れ暗所に放置せる場合と明所に放置せる場合に於て暗所に於て光を遮ぎりしものは 46 日の後極めて微に黄色となるに反し明所に於けるものは 3

第一圖表 明所及暗所に於ける旋光度變化表



日目に已に微黄色に著色す。又アセトフェノン臭を前者は 16 日目に發現するに後者は 5 日目に發現するを認む。次に旋光度の變化は前者は徐々にして後者は速に行はるも長時間後(32日後)に於ては共に大差なき結果に到達するを認めたり。即ち前者は $\alpha_D = -0.54^\circ$ より -0.4° に變化するに 32 日を要するに反し後者は僅かに 13 日後に $\alpha_D = -0.54^\circ$ より $-0.38^\circ \sim -0.39^\circ$ に變化せり。之明かに塩酸ロベリン溶液の分解に光の影響する所大なるを立證せり〔第一圖表参照〕。

然して旋光度 -0.40° は標準液の旋光度と對照すれば約 0.85% に相當するを以て硬質容器に入れたる 1% 塩酸ロベリン溶液は暗所に放置せるときは 32 日して 0.15% 分解して 0.85% の溶液となる然るに明所に放置する時は 5 日にして約 0.15% 分解して 0.85% (強) の溶液となる事を示せり。

又褐色アンプルの成績を見るに意外にも不良にして硬質容器にして明所に放置せるもの(第二表 B)とアセトフェノン臭及變色は同様なるのみならず旋光度の變化は遙かに大にして 16 日後には硬質容器にて暗所に放置し遮光せるもの(A)の 32 日目と同様なる分解を示し 32 日目には -0.35° を示すに至れり。蓋し褐色アンプルは遮光の目的には好都合なるも硬質ガラスにあらず遊離アルカリの影響を受けしものならん。此事實は光以上に容器のアルカリ度の影響大なるを示唆するものなり。

而して A, B, C とも之以上は時日を経過するも旋光度に著しき變動なく其分解中止せる事を認めたる故 90 日に至り觀察を打ち切り檢體の藥理作用を寺田技師に依頼せり。

(II) 塩酸ロベリン溶液に對する空氣の影響

塩酸ロベリン溶液分解に對する空氣の影響を究明すべく同一檢體の同容量を同質なれどもその内容量を異にせる器物に容れ即ち空氣の量を變化したる條件の下に密栓しその分解状態を觀察したる

に第三表の結果を得たり。

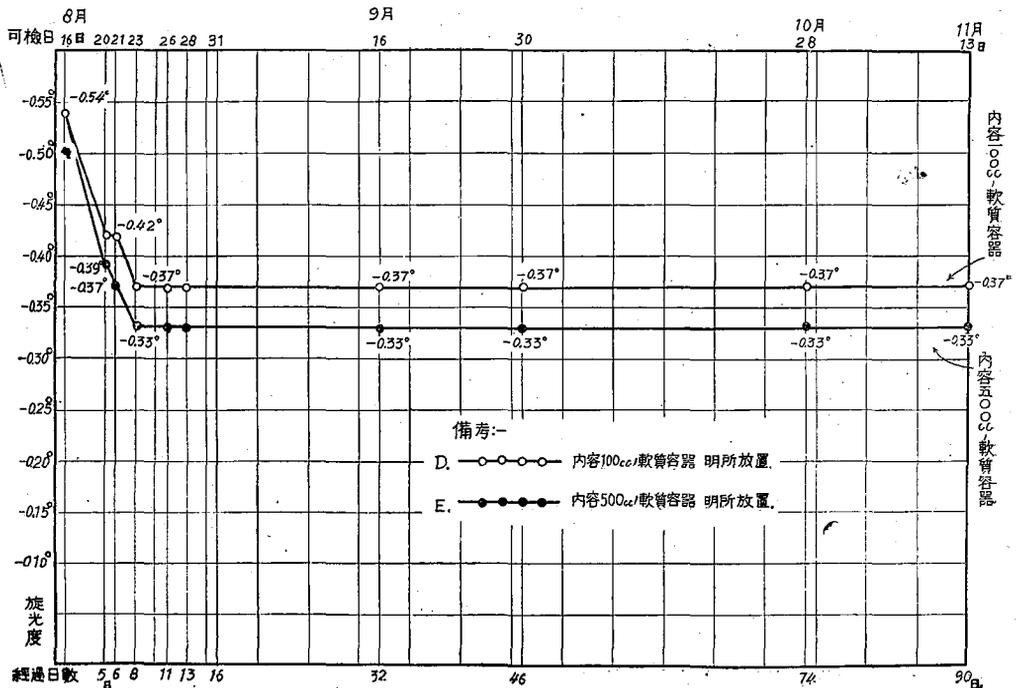
第三表：1%塩酸ロベリン

検 體	可檢日 眠(15)			8月16日	19日	20日	21日	23日	27日
	容器	放置 條件	經過 日數	1日	4日	5日	6日	8日	11日
D	内容 100cc の軟質容器	明	旋光度	-0.54°	-	-0.42°	-0.42°	-0.37°	-0.37°
		所	着 色	無 色	無 色	極微黄色	同	淡黄色	黄 色
		放 置	臭 氣 (アセトフ ェノン臭)	無	微 臭	同	同	有	強 臭
E	内容 500cc の軟質容器	明	旋光度	-0.54°	-	-0.39°	-0.37°	-0.33°	-0.33°
		所	着 色	無 色	極微黄色	微弱黄色	淡黄色	黄 色	濃黄色
		放 置	臭 氣 (アセトフ ェノン臭)	無	微 臭	同	有	同	強 臭

備考：Fp 178°の塩酸ロベリンを用ひて1%溶液 20ccを調製す。(可檢時の氣温 8月(27°~32°) 11

第三表の結果は容積大なるコルベン中の塩酸ロベリン溶液は容積小なるコルベン中のものよりも著色、アセトフェノン臭の發生速かにして且旋光度の變化も大なるを示す。即ち空氣との接觸面大

第二圖表 空氣の影響に依る旋光度の變化表



×
るときは然らざる場合より速に分解するを認め得べし。

溶液の分解に及ぼす空気の影響試験成績表

28日	31日	9月16日	9月30日	10月28日	11月13日	可檢日 期(15)	變化状態	放置 條件	容器	檢 體
13日	16日	32日	46日	74日	9)日	經過日数				
-0.37°	-0.37°	-0.37°	-0.37°	-0.37°	-0.37°		旋光度	明	器 容 一 〇 〇 cc ノ 軟 質 容	
濃黄色	同	黄橙色	同	同	同		着色	所		
強臭	同	同	同	同	同		臭氣 (アセトフ ェノン臭)	放 置		
-0.33°	-0.33°	-0.33°	-0.33°	-0.33°	-0.33°		旋光度	明	器 容 五 〇 〇 cc ノ 軟 質 容	
黄橙色	黄褐色	褐色	同	同	同		着色	所		
強臭	同	同	同	同	同		臭氣 (アセトフ ェノン臭)	放 置		

月(15° 附近)。

(III) 塩酸ロベリン溶液に對する容器の品質の影響

塩酸ロベリン溶液にナトロン鹼液 1 滴を和したる後煮沸する時は單に煮沸せる時に比しアセトフェノン臭の發生著しく顯著なるは公知の事實にして塩酸ロベリン溶液の分解とアルカリ性とは密接なる關係にあるべく上述の(I)の試験に於けるCの成績によるも光の影響よりも此のアルカリ度の影響の大なるは明なり。

塩酸ロベリン溶液の分解に及ぼすアルカリ度の影響を闡明するは塩酸ロベリン溶液の貯藏に使用する容器殊に注射液用のアンプルの品質選定上極めて重要事項なるを以て此問題を解決すべく自製の塩酸ロベリン(融點 178°)を滅菌水に溶解せる 1% 溶液(pH 5.8~6.0)及其 pH を 3.8 に調製せるものを檢體とし之を同容量の硬質並軟質容器に 20cc 容れ明所に放置して其の分解状態を比較試験したるに第四表の結果を得たり。

第四表の結果は塩酸ロベリン溶液の分解に及ぼす容器の品質の良否の影響は光に因る影響よりも大なるを示せり。即ち軟質容器に於ては着色, アセトフェノン臭の發生, 及旋光度の變化共に甚しきも, PH を 3.8 に調製せる檢體にありては容器の硬質或は軟質の如何を問はず明所に於て夏季並冬季共に着色, アセトフェノン臭を認めず旋光度の變化も極めて僅微なり〔第三圖表参照〕。

(IV) 塩酸ロベリン溶液の分解に及ぼす温度の影響

光, 空氣及容器の品質は何れも塩酸ロベリン溶液の分解を促進する事實は上記各項の試験成績に依り認められたるが, 貯藏の際の温度も亦分解に影響するは第四表夏季並冬季の試験成績を比較すれば首肯し得べし。

第四表：1%塩酸ロベリン溶液の

備考 Fp. 173° の塩酸ロベリンを用ひて 1% 溶液を調製す。

夏 季

検 體	可檢日 昭(15) 容器 放置 條件 pH5.8~6.0 明所 放置 變化 状態 經過 日數			8月16日	// 17日	// 19日	// 20日	// 21日	// 23日
				1日	2日	4日	5日	6日	8日
F	容器 内容五〇ccの硬質	明所 放置 pH5.8~6.0	旋光度	-0.54°	-	-	-0.42°	-0.42°	-0.42°
			着色	無色	同	同	微黄色	同	黄色
			臭氣 (アセトフエノン臭)	無	同	同	微臭	同	同
G	容器 内容五〇ccの軟質	明所 放置 pH5.8~6.0	旋光度	-0.54°	-	-0.37°	-0.37°	-0.36°	-0.36°
			着色	無色	微黄色	黄色	濃黄色	同	黄褐色
			臭氣 (アセトフエノン臭)	無	微臭	微弱臭	同	同	強臭
H	容器 内容五〇ccの硬質	明所 放置 pH3.8	旋光度	-0.54°	-	-	-	-	-
			着色	無色	同	同	同	同	同
			臭氣 (アセトフエノン臭)	無	同	同	同	同	同

冬 季 試 験

検 體	可檢日 昭(15) 容器 放置 條件 pH5.8~6.0 明所 放置 變化 状態 經過 日數			1日				6日	
				11月21日				26日	
I	容器 内容五〇ccの軟質	明所 放置 pH5.8~6.0	旋光度	-0.54°	同	同	同	-0.51°	同
			着色	無色	同	同	同	同	同
			臭氣 (アセトフエノン臭)	無	同	同	同	微臭	同
J	容器 内容五〇ccの軟質	明所 放置 pH3.8	旋光度	-0.54°	同	同	同	-0.53°	同
			着色	無色	同	同	同	同	同
			臭氣 (アセトフエノン臭)	無	同	同	同	同	同

即ち第四表夏季に於ける試験は 17~32° に於て貯藏したる場合の分解状態を示し、冬季試験は 8~17° に於て貯藏したる場合の分解状態を示すものにして、此兩試験の結果は明かに高温に於て貯藏するは低温度に於て貯藏するに比し不合理なるを立證せり。

然るにpHを3.8に調製したる溶液にありては気温によりて影響されざるを示せり〔第三圖表参照〕。

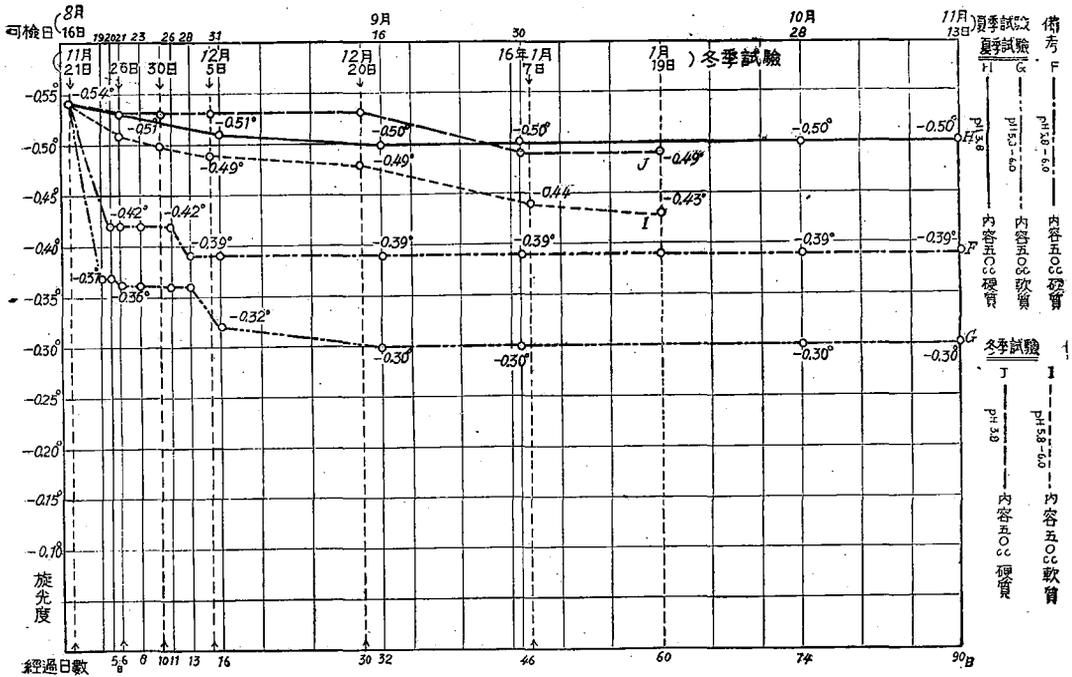
分解に及ぼす容器の性質の影響試験成績表

試 験 (17~32°)							可検日 昭(15)	経過日数	変化した態	放置 条件	容器	検 體
// 26日	// 28日	// 31日	9月16日	// 30日	10月23日	11月13日						
11日	13日	16日	32日	46日	74日	90日						
-0.42°	-0.39°	-0.39°	-0.39°	-0.39°	-0.39°	-0.39°	旋光度	明所放置	PH5.8~6.0	内容五〇ccの硬質	F	
同	同	同	稍濃黄色	同	同	同	着 色	(アセトフ ェノン)	臭 氣	容器		
同	同	有	同	同	同	同	濃黄色					強 臭
-0.36°	-0.36°	-0.32°	-0.30°	-0.30°	-0.30°	-0.30°	旋光度	明所放置	PH6.2~6.0	内容五〇ccの軟質	G	
同	同	同	褐 色	同	濃褐色	同	着 色	(アセトフ ェノン)	臭 氣	容器		
同	同	同	同	同	同	同	同					同
-	-	-0.51°	-0.50°	-0.50°	-0.50°	-0.50°	旋光度	明所放置	PH3.8	内容五〇ccの硬質	H	
同	同	同	同	同	同	同	着 色	(アセトフ ェノン)	臭 氣	容器		
同	同	同	同	同	同	同	同					同
(8~17°)												
10日		15日	30日	47日	60日		可検日 昭(15)	経過日数	変化した態	放置 条件	容器	検 體
30日		12月5日	12月20日	16年1月7日	19日							
-0.50°	-	-0.49°	-0.48°	-0.44°	-0.43°	-	旋光度	明所放置	PH5.8~6.0	内容五〇ccの軟質	I	
殆ど無色	同	僅微黄色	微 帶 褐 黄色	微 帶 濃 黄色	同	-	着 色	(アセトフ ェノン)	臭 氣	容器		
有	同	同	強 臭	同	同	-	同					
-0.53°	-	-0.53°	-0.53°	-0.49°	-0.49°	-	旋光度	明所放置	PH3.8	内容五〇ccの軟質	J	
同	-	同	同	同	同	-	着 色	(アセトフ ェノン)	臭 氣	容器		
同	同	同	同	同	同	-	同					

(V) 塩酸ロベリン溶液に對する加熱の影響

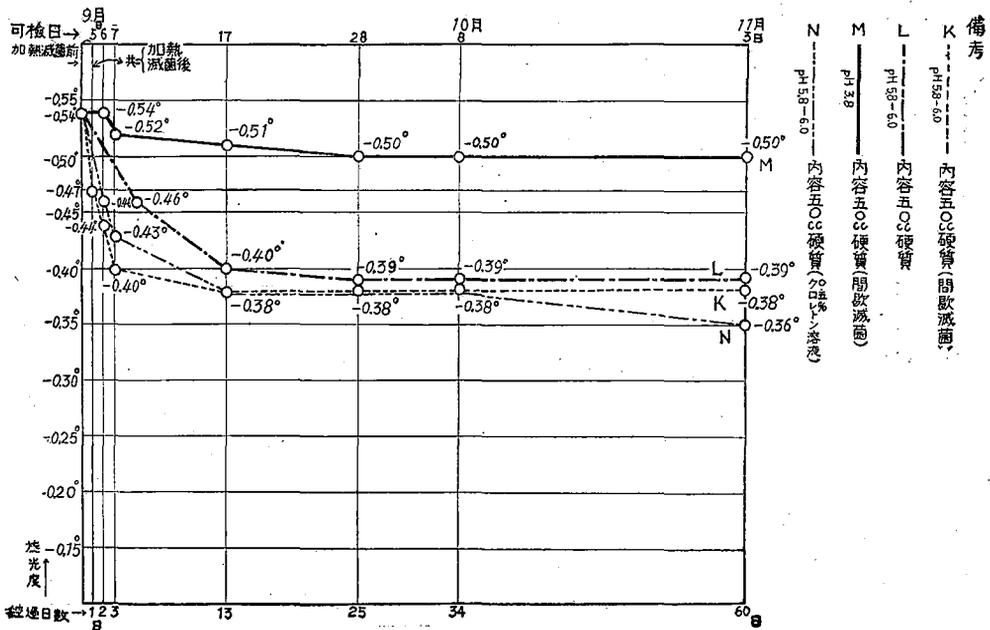
塩酸ロベリン溶液は可及的低温に於て貯藏する時は其分解を減少し得べきは上述の試験により明にして、又塩酸ロベリン溶液は單に加熱するも分解してアセトフェノンの臭氣を發する事實は從來の文獻に記載せる處なるも、余等は塩酸ロベリン注射液の加熱滅菌に耐へるや否やを決定せんと欲

第三圖表 容器の性質の影響に因る旋光度の變化表



1% 塩酸ロペリン溶液が間歇滅菌に依りて分解する状態を次の如くして試験せり。

第四圖表 加熱の影響に依る旋光度の變化表



上記の(III)の試験に依る容器のアルカリ度が塩酸ロベリン溶液の分解に対する影響の大なるを認めし故容器は何れも硬質硝子容器(内容 50cc) K. L. M. N. を使用し, 同一検體(自製塩酸ロベリン融點 178°)の 1% 滅菌水溶液 (pH 5.8~6.0) を K. L. に容れ, M には同一検體の pH を 3.8 に調製せるものを容れ又 N には同一検體を 0.5% クロレトン滅菌水に溶解せる 1% 溶液 (pH 5.8~6.0) を容れたるものを検體として K. M. は局方規定の間歇滅菌法に従ひ 65° に於て 24 時間毎に 30 分間宛加熱滅菌を行ひ L. N は常温に於て明所に放置し其分解状態を比較觀察したるに第五表の如き結果を得たり.

第五表 : 1%塩酸ロベリン溶液に対する加熱の影響試験成績表

検體	可滅日(15)	9月5日		〃 6日	7日	17日	〃 28日	10月8日	11月3日		
		1日	2日	3日	13日	25日	34日	60日			
K	容器内容五〇ccの硬質硝子	明所放置 pH5.8~6.0	旋光度	滅菌前 -0.54°	第一回滅菌後 -0.47°	第二回滅菌後 -0.44°	第三回滅菌後 -0.40°	-0.38°	-0.38°	-0.38°	
			着色	無色	同	極微黄色	淡黄色	稍濃黄色	帶濃褐色	同	帶褐色
			臭氣(アセトフェノン臭)	無	有	同	同	稍強臭	強臭	同	同
			旋光度	-0.54°	-	-	-0.46°	-0.40°	-0.39°	-0.39°	-0.39°
L	容器内容五〇ccの硬質硝子	明所放置 pH5.8~6.0	着色	無色	-	-	微黄色	黄色	同	稍濃黄色	同
			臭氣(アセトフェノン臭)	無	-	-	微臭	同	有	同	同
			旋光度	-0.54°	-0.54°	-0.54°	-0.25°	-0.51°	-0.50°	-0.50°	-0.50°
			着色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色
M	容器内容五〇ccの硬質硝子	明所放置 pH3.8	臭氣(アセトフェノン臭)	無	無	無	無	無	無	殆ど無	同
			旋光度	-0.51°	-	-0.46°	-0.43°	-0.38°	-0.38°	-0.38°	-0.36°
			着色	無色	-	無色	無色	淡黄色	黄色	同色	同色
			臭氣(アセトフェノン臭)	無	-	無	無	クロレトン臭強クシテアセトフェノン臭不明	同	同	同
N	容器内容五〇ccの硬質硝子	明所放置 0.5%クロレトン溶液 pH5.8~6.0	旋光度	-0.51°	-	-0.46°	-0.43°	-0.38°	-0.38°	-0.38°	-0.36°
			着色	無色	-	無色	無色	淡黄色	黄色	同色	同色
			臭氣(アセトフェノン臭)	無	-	無	無	クロレトン臭強クシテアセトフェノン臭不明	同	同	同
			旋光度	-0.51°	-	-0.46°	-0.43°	-0.38°	-0.38°	-0.38°	-0.36°

第五表の結果は塩酸ロベリン溶液 (pH 5.8~6.0) 及クロレトン溶液は硬質容器を用ふる場合と雖も加熱 (65°) する時は着色, アセトフェノン臭の發生及旋光度の變化著しきも, pH 3.8 に調製せる検體のみは加熱滅菌によるも旋光度に殆んど變化を見ず, 着色竝にアセトフェノンの臭氣の發生を認めず.

即ち K の旋光度 -0.54° は間歇滅菌により 3 日後には -0.38° となり硬質容器と雖も分解を防止し得ず. L は K より分解速度は遅きも長時間後に於ては其着色, 旋光度の變化等大差なき状態

に迄分解す。又 N. は 13 日後には其旋光度 -0.38° となり K より遅きも分解を防止し得ず、而るに M. のみは著色、アセトフェノン臭を認めず其の旋光度も亦殆ど變化なく塩酸ロベリン溶液の pH を 3.8 に調製する時は加熱滅菌にも耐へ尙且つ保存し得る事を認めたり〔第四圖表参照〕。

上記試験終了検體は其藥理試験を寺田技師に依頼せり。

(VI) 塩酸ロベリン溶液の分解に及ぼす濃度の影響

市販の塩酸ロベリン注射液は 0.3%(小用) 及 1%(大人用) の 2 種のみなるが貯藏用としては何れが好適なるや否やを知らんと欲し前述の種々の濃度の塩酸ロベリン溶液を検體として硬質容器中に容れ其分解状態を比較試験したるに第六表の結果を得たり。

第 六 表 : 塩酸ロベリン溶液の分解に及ぼす濃度の影響試験成績表

檢體	經過日數 分解狀態	第一日	第二日	第三日	第四日	第十五日	第九十日	第一百六十日
		1.0% 溶液	旋光度 着色 アセトフェノン分解	-0.54° 無色透明 ナシ	同 同 ナシ	-0.42° 微黄色 ナシ	-0.41° 微黄色 ナシ	-0.38° 黄色 分解ス
0.85% 溶液	旋光度 着色 アセトフェノン分解	-0.40° 無色透明 ナシ	— 同 同	— 同 弱ク分解ス	— 同 同	— 同 同	— — —	-0.32°
0.8% 溶液	旋光度 着色 アセトフェノン分解	-0.37° 無色透明 ナシ	— 同 同	— 同 微=分解ス	— 僅微黄色 同	— — —	— — —	-0.37° 微黄色 弱ク分解ス
0.75% 溶液	旋光度 着色 アセトフェノン分解	-0.27° 無色透明 ナシ	— 同 同	— 同 同	— 同 微=分解	— 微=黄色 同	— — —	-0.26° 淡黄色 弱ク分解ス
0.5% 溶液	旋光度 着色 アセトフェノン分解	-0.14° 無色透明 ナシ	— 同 同	— 同 同	— 同 同	— 同 微=分解ス	— — —	0.14° 殆ど無色 微弱=分解ス
0.3% 溶液	旋光度 着色 アセトフェノン分解	-0.08° 無色透明 ナシ	— 同 同	— 同 同	— 同 微=分解ス	— 同 —	— 同 —	-0.08° 同 微弱=分解

第六表の成績は濃度大なる塩酸ロベリン溶液の分解は濃度小なるものそれよりも概して大なるを示せり。即ち余等の試験成績は Reimers⁶⁾の報告と一致せり。

以上の試験成績を總括して結論すれば次の如し。

結 論

塩酸ロベリン溶液は貯藏中分解し易きものなる事實は、従來の文獻の一致せる意見なるもアセトフェノン臭を發生し黄變せるものと雖も其效力には著しき影響なきものゝ如し。依て余等は支那事變勃發に際し塩酸ロベリンの製造に着手したる當初此問題の解決を企圖し先づ市販のロベリン塩基を使用し1%塩酸ロベリン溶液を調製し2ヶ年暗所に放置したるに外觀上變色せずアセトフェノン臭の發生をも認めざりしを以て其效力試験を當所藥理室寺田技師に依頼せしに藥理作用は顯著にして毫も減退せざるの報告に接せり。

於此で内地産ロベリア草を原料とせる自製の日本藥局方塩酸ロベリン溶液(1%)の分解に就て研究し加熱滅菌の可能なるや否やを闡明せんと欲し次に述ぶる諸條件下の分解状態を試験せり。

- (1) 塩酸ロベリン溶液の分解に及ぼす光の影響。
- (2) 塩酸ロベリン溶液の分解に及ぼす空氣の影響。
- (3) 塩酸ロベリン溶液の分解に及ぼす容器の品質の影響。
- (4) 塩酸ロベリン溶液の分解に及ぼす温度の影響。
- (5) 塩酸ロベリン溶液の分解に及ぼす加熱の影響。
- (6) 塩酸ロベリン溶液の分解に及ぼす濃度の影響。

上記の影響に就き純水溶液(pH 5.8~6.0)、クロレオンにて防腐せる溶液及 pH 3.8 に調製せるものを檢體とし試験せし結果は次の如し。

1. 塩酸ロベリン溶液の分解に及ぼす光の影響に就て硬質容器に容れ明所に放置せる場合と暗所に放置せる場合とを比較するに變色、アセトフェノン臭の發生、旋光度の變化共に前者の方遙に速にして塩酸ロベリン溶液の分解に光の影響する所大なるを立證せり。

2. 塩酸ロベリン溶液の分解に及ぼす空氣の影響を究明すべく同一檢體同容量を同質なれ共其容量異なる大小2個の容器に容れ分解状態を觀察したるに容積大なる容器中の檢體は容積小なる容器中のものに比し著色、アセトフェノン臭の發生共に速にして且旋光度の變化も亦大なるを示せり。

3. 塩酸ロベリン溶液の分解に及ぼす容器の品質の影響を試験したるに品質の良否の影響は光に因る影響よりも大なるを示せり。即ち軟質容器は遊離アルカリの爲に著色、アセトフェノン臭の發生、旋光度の變化共に顯著なるを認めたり。此結果は塩酸ロベリン注射液のアンブレーは絶対硬質なるべきを要求せり。

4. 塩酸ロベリン溶液の分解と貯藏の際の温度との關係を夏季(17~32°)及冬季(8~17°)に施行せる成績より比較するに其分解速度は夏季の方遙に大なるを示し、塩酸ロベリン注射液の貯藏法は冷暗所に貯藏すべき事を立證せり。

5. 塩酸ロベリン溶液の加熱滅菌に耐へるや否やを決定せんと欲し局方處定の間歇滅菌による分

解状態を試験したるに純水溶液に於ては間歇滅菌により其旋光度 -0.54° より -0.38° と變化し硬質容器と雖も分解を防止し得ず、然るに純水溶液の pH を 3.8 に調製したるものは間歇滅菌にも耐へ尙且保存も可能なる事を認めたり。

6. 0.5% クロレトン溶液に塩酸ロベリンを溶解し 1% 溶液とせるものも分解を防止し得ず。

7. 塩酸ロベリン溶液は其濃度大なるに従ひ其分解速度も亦速なり。

8. 塩酸ロベリン溶液は上述の如く光、空氣、溫度、加熱、容器の品質等の影響に因り其分解速度に差異あるも一定の分解局限に到達したる後は旋光度の變化を認めざるに至る。例へば空氣の影響試験に於て旋光度の變化其局限に達したるものは之を空氣と自由に接觸せしめ放置するも最早旋光度の變化を認めず。

9. 塩酸ロベリン溶液の各試験終了後の pH は調製當初の pH と差異を認めず。

叙上諸試験の結果より考察する時は塩酸ロベリン溶液の分解を防止する最良の方法は溶液の pH を 3.8 に調製するに在り。斯くする時は余等の試験範圍に於ては容器の硬質、軟質の如何を問はず加温、光線の影響にもよく耐へ著色、アセトフェノン臭の發生も認めず旋光度も亦殆ど變化せず。

依て塩酸ロベリン注射液の調製は局方塩酸ロベリンを滅菌水に溶解したる後 pH を 3.8 に調製し無色硬質アンプルに熔閉し 65° に於て間歇滅菌を行ひたる後冷暗所に貯藏すべきを推奨す。

附記. 上記各試験終了後の檢體は其藥理試験を寺田技師に依頼せり、尙塩酸ロベリン溶液の pH を中性のまま加熱滅菌を施行すべく目下研究續行中なり。

引 用 文 獻

- | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>1) Hermann Wieland: Arch. exp. Path. u. Pharmakol. 1915. Nr. 79, S. 95.</p> <p>2) Eckstein, Rominger u. Wieland: Z. Kinderheilkunde 1921, Nr. 28, S. 218.</p> <p>3) Patentanmeldung: H. 129404 Kl. 30 N. Gr. 2. F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz. Verfür Dar. von haltbaren und durch Erhizen sterilisierbaren wäßrigen Lösungen von Lobelinsalzen.</p> <p>4) Chem. zentr. 1935 11. 175</p> | <p>F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Verhinderung der Zersetzung wässriger Lösungen von Lobelinsalzen.</p> <p>Schwz. P. 172504 vom 30/8. 1932, ausg. 61/1. 1935. D. Prior. 14/11. 1931.</p> | <p>5) Chem. zentr. 1938. I. 1621: F. Reimers, Die Haltbarkeit von Lobelinhydrochloridlösungly (Scientiar pharmac. 8 119~22. 1937. Beil zu Pharmaz. Presse. Kopenhagen, Labor. dän. Pharmacopöe-Kommission).</p> <p>6) Chem. zentr. 1938 I. 2534: F. Reimers, Über die Haltbarkeit von Lobelinhydrochloridlösungen. (Dansk Tidsskr. Earmac. 11. 269~305, Nov. 1937. Kopenhagen, Labor der Arzneibuch-Kommission).</p> <p>7) 上條信: 日本藥物學雜誌 第 29 卷 3 號 105. 昭和 15</p> <p>8) Heinrich Wieland: B. 54. 1787 (1927). 昭和十六年一月</p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

ロベリンの安定性と薬理作用に就いて

技 師 寺 田 安 一 囑 託 苗 村 徳 次 郎

目 次

第一章 緒 言
第二章 試料に就いて
第一節 ロベリンA
第二節 ロベリンB
第三節 ロベリンC
第四節 ロベリンD
第五節 ロベリンE
第六節 ロベリン I', I'', I'''
第三章 試験方法に就いて
第一節 毒性試験方法
第二節 呼吸血圧試験方法
第四章 試験成績
第一節 各種ロベリンの毒性に就いて
第一項 ロベリンBの毒性

第二項 ロベリン A, C, D, E I' 並 I'' の毒性
第二節 各種ロベリンの呼吸血圧作用に就 いて
第一項 ロベリンBの作用
第二項 ロベリンAの作用
第三項 ロベリンCの作用
第四項 ロベリンDの作用
第五項 ロベリンEの作用
第六項 ロベリン I''' の作用
小 括
第五章 結 論
文 獻

第一章 緒 言

ロベリンの薬理作用に就いては Dreser (1890) Hermann Wieland (1916) 以來東西の諸家が詳細に研究せるも、其化學的安定性と薬理作用との關係に就いての研究は少し。

ロベリンの安定性に就いて Heinrich Wieland は本藥品が水中にて 110°C に 6 時間熱せらるればアセトフェノンに分解する事を報告し、又 Hermann Wieland はロベリンを鹽酸鹽とし蒸溜水又は Ringer 氏液にて 0.1—0.4% に溶解せしめ、並製硝子容器中に入れ置きしに、黄色着色とアセトフェノン臭の發現を見たり。更にロベリンの安定性と薬理作用との關係に就きて Herm. Wieland は斯る鹽酸鹽を Ringer 氏液に溶解せしめ、8 日間貯へ置きたる場合に於いても、尙該液はロベリン本來の薬理作用を失はざりきと報告す。上條氏は、更に斯る鹽酸鹽を 8—12 ヶ月間冷暗所に貯へ置きたる場合には、其薬理作用稍減弱すると報告す。然るに兩氏は共に斯る溶液の化學變化狀態を明瞭に記載せず。従ひて化學變化狀態と薬理作用との相關關係を伺ふを得ず。依りて吾人は斯る點を明瞭にすべく研究に着手せり。

先づ其化學變化に就きて當所製薬部市川技手は次の如く報告す。

1. 三角コルベン在中の 1% 局方鹽酸ロベリン溶液(溶劑は滅菌蒸溜水)は貯藏條件の如何に關せず大體 15 日間にて濃褐色に着色し。強烈なるアセトフェノン臭を放つ。
2. 同溶液は 15 日間にて最悪の場合 25% の鹽酸ロベリンを失ふ。

No. 2	0.1	合 2850	不 變	60	200	+ 25	注直 射後	104	84	-19.2	〃	(1) 回復ス
No. 3	0.1	合 2450	0 増 大	50	0	-100	注直 射後	74	42	-43.2	1/5	(3) 回復ス
No. 4	0.1	合 2820	減 少 稍増大	110	不明瞭		注直 射後	74	不明瞭	-	-	(1/2) 〃
No. 5	0.1	合 2600	不明瞭	52	52	± 0	-	98	98	± 0	-	
No. 6	0.1	合 2760	増 大	102	102	± 0	-	86	76	-11.6	1/5	(2) 回復ス
No. 7	0.1	合 3350	不 變	72	72	± 0	-	110	110	± 0	-	
No. 8	0.1	合 2660	稍増大	45	45	± 0	-	110	110	± 0	-	4) 回復ス
No. 9	0.1	合 2400	不 變	60	60	± 0	-	110	98	-10.9	注射中	(1/3) 大體回復ス
No.10	0.5	合 2660	増 大	50	50	± 0	注射中	110	106	-3.6	注射中	(1) 回復ス
No.11	0.5	合 3350	0 強度= 増大	65	不明瞭		注射中	110	102	-7.3	注直 射後	2) 呼吸回復ス
No.12	0.5	合 2760	減 少 増 大	60	65	± 0	1/3	86	78	-9.3	注射中	(6) 血圧回復ス
No.13	0.5	合 2600	稍減少 稍増大	75	95	+26.7	注直 射後	96	82	-14.6	注直 射後	(5) 呼吸回復ス
No.14	0.5	合 2850	稍減少	100	70	-6.7	1/2	100	54	-46	〃	(3) 回復ス
No.15	0.5	合 2450	0 強度= 増大	64	0	-100	注射中	70	40	-42.9	1/5	(5) 〃
No.16	0.5	合 2720	0 増大ス	44	0	-100	3/10	86	56	-34.9	1/5	(5) 〃
No.17	0.5	合 2820	0 増大ス	82	55	+25	3/5	72	100	+16.3	2/5	(3) 〃
No.18	1.0	合 2820	減 少 増 大	74	0	-100	注直 射後	70	66	-23.3	2	(7) 〃
No.19	1.0	合 2720	0 増 大	57	94	+14.6	1/5	84	50	-30.6	1/5	(7) 〃
					100	+35.1	注直 射後		78	-7.1	注直 射後	
					52	-8.8	3 1/2		124	+47.6	1 1/2	

No. 20	1.0	合 2450	0 強度= 増大	72	0	-100	注射中	72	50	-30.6	注直 射後	(4.5) 回復ス
					92	+27.8	注直 射後					
No. 21	1.0	合 2600	0 増大	75	70	-6.7	注射中	94	78	-17	注射中	(2) 呼吸回復ス (6) 血圧 84
No. 22	1.0	合 3350	0 増減 大少	43	0 55 35	-100 +27.9 -18.6	注射中 1/5	116	94 142	-19.0 +22.4	注射中 1/5	4 1/2) 大體回復ス
No. 23	1.0	合 2760	0 減少 増大	57	76	+33.3	注射中 3/10	84	84	± 0	-	2 //
No. 24	1.0	合 2850	0 減少	216	240	+11.1	3/10	98	58	-40.8	3/10	(1) 呼吸回復ス (6) 血圧 92
No. 25	5.0	合 2600	0 強度= 増大 減少	39	0 45 44	-100 +15.4 +15.4	注射中 1/5 2	98	56	-42.9	1/5	呼吸ハ回復セズ (7) 血圧ハ回復 = 向フ80mm
No. 26	5.0	合 3350	0 増大	31	0 16	-100 -52.9	注射中 1/2	120	90	-25	注射中	(17) 大體回復ス
No. 27	5.0	合 2760	強度= 増大	66	8	-87.9	1 1/2	74	42	-43.2	1 1/2	(17) 呼吸振幅ノ ミ回復セズ
No. 28	5.0	合 2720	0 増大	48	0 55	-100 +14.6	注射中 1/5	94	60	-36.2	2 1/2	(17) 大體回復ス
No. 29	5.0	合 2820	0 減少 増大	57	88 57	+54.4 ± 0	注射中 1/2	90	40	-55.6	注直 射後	呼吸回復ス (17) 血圧 74
No. 30	5.0	合 2450	0 強度= 増大 0	56	0 40 0	-100 -28.6 -100	注射中 注直 射後 3/5	70	46	-34.3	1 1/2	(11) 大體回復ス
No. 31	5.0	合 2850	0 殆ド	178	110	-38.2	注射中	104	42	-59.6	1/5	(10) //
No. 32	10.0	合 2450	0 強度= 増大	80	0 35	-10.0 -56.3	注射中 注直 射後	61	30	-54.5	5 1/2	(60) //
No. 33	10.0	合 2820	0 増大	50	0 30	-100 -40	注射中 1/2	78	42	-46.2	注直 射後	呼吸復同ス 血圧ハ(3/5)ニ テ回復ノ傾向アリ シモ再ビ25mm トナル
No. 34	10.0	合 3350	0 稍増大 減少	33	0 53 42	-100 +60.6 +27.3	注射中 2/5 10	104	45	-55.8	3 1/2	(16) 呼吸回復ス 血圧 94
No. 3	10.0	合 2850	0 減少	156	104	-33.3	注射中	92	30	-67.4	3	(15) 回復ス
No. 3	10.0	合 2.20	0 増大 減少	153	0 70 38	-100 +32.1 -28.3	注射中 1/5 4	82	24	-70.7	4	血圧 26 (8) 呼吸稍々回復

第二項 ロベリンAの作用

第八表 ロベリンAの家兎に對する呼吸血壓作用統計 昭和 15 年 6~7 月實驗實施

作用 注射 分量 (mg)	呼吸振幅					血 壓					轉 歸			
	減少 (又ハ零)	減(又ハ零) 後増大	初次減少 (又ハ零)	後増大	増大	不 變	下 降	初 次		初 次	上 昇	不 變	生	死
								下 上	下 下					
0.1	2	2			1		5						5	0
0.5	1	3			1		3	2					5	0
1.0	2	3					3	1			1		5	0
5.0		5					3				1		5	0
10.0		2	3				3				1		2	3

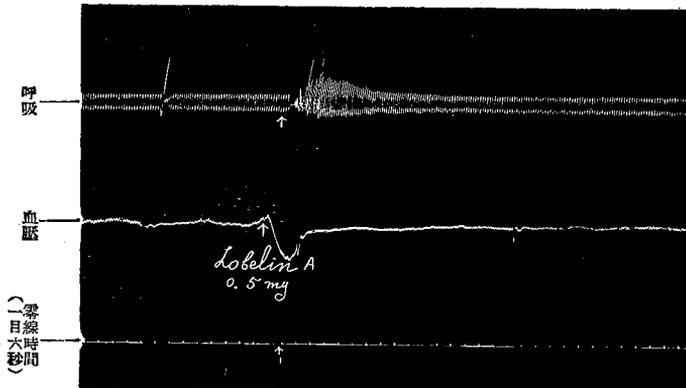
第八表の如くロベリンAも亦其多數例に於いて前者同様呼吸に對して初め抑制的に後興奮的に作用し、大量なれば更に呼吸を麻痺せしむ。而して 10mg 投與の際其 5 例中 3 例が呼吸麻痺性致死せり。又 0.1mg 注射の際呼吸血壓共不變例なし。

實驗例 3 昭和 15 年 5 月 31 日實驗す。2730g の雄家兎を使用す。其呼吸數 60, 振幅 8mm, 血

第九表 ロベリンAヲ 0.5mg 注射例

時 間 分 秒	呼 吸		血 水 銀 柱 (mm)	摘 要
	呼 吸 數 (1分間=換算ス)	振 幅 (mm)		
注 射 前	60	8	114	←0.5mg ヲ注射ス 呼吸停止ハ瞬時ナリ
注 射 直 後	0	0	114	
6	100	11	80	
18	100	30	104	
30	80	13	108	
1	70	9	108	
1 30	60	8	110	
2	60	8	110	
2 30	60	8	112	

附圖 3 ロベリンAの作用 2.73g の雄家兎に0.5mgを靜脈内に注射す



歴 114mm. 0.5mg 注射直後呼吸瞬時停止するも直に回復し 18 秒にして逆に最大となる。血圧は注射直後下降し始め、6 秒にして 80mm となり、2 分 30 秒にして回復す。呼吸回復は 1 分 30 秒後なり。(第九表並附圖 3 参照)

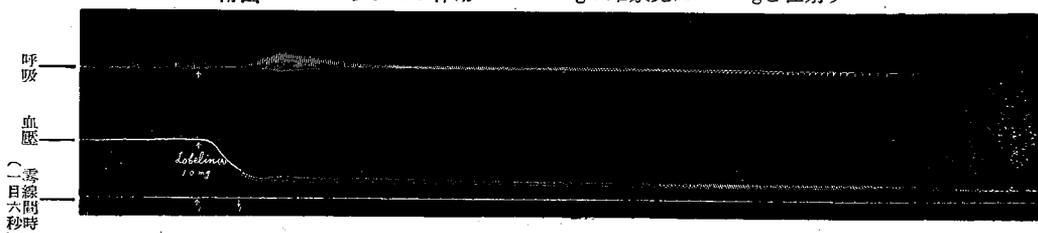
實驗例 4 昭和 15 年 6 月 1 日實驗す。2730g の雄家兎を使用す。其呼吸數 76, 振幅 6mm 血歴 102mm. 10mg を注射中呼吸停止し。注射完了時回復し初め、18 秒後最大となる。而して漸次減少し 5 分 42 秒にして再び停止。回復せず。血歴も呼吸同様注射中に急激に下降し、注射後 12 秒にして 32mm となりて後、稍回復の傾向ありしも回復せず。6 分 30 秒にて不整となりて後少時にして死す。

(第 10 表附圖 4 参照)

第十表 ロベリン A 10mg 注射例

時 間 分 秒	呼 吸		血 歴 水 銀 柱 (mm)	摘 要
	呼 吸 數 (1 分間=換算)	振 幅 (mm)		
注 射 前	76	6	102	
注 射 中	0	0	100	←10mg 注射 注射時間 20 秒 呼吸停止時間 18 秒 振幅最大
12	60	10	32	
18	57	17	34	
30	57	13	32	
1	66	3	32	
2	61	2	28	
2 30	52	1	27	
3	48	2	26	
4	36	2	26	
5	25	3	26	
5 42	0	0	26	
6	0	0	24	
6 30	0	0	22	後死ス

附圖 4 ロベリン A の作用 2.730 g の雄家兎に 10 mg を注射す



尙ほ第十一表に於いて其總實驗例を示さん。

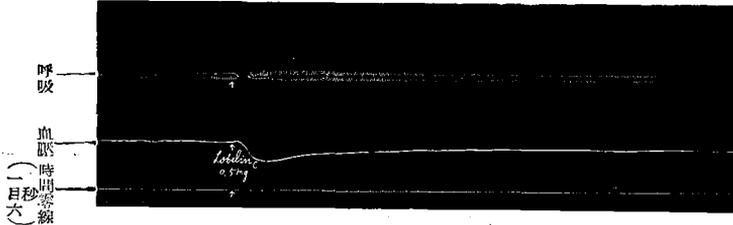
第十一表 ロベリン A ノ家兎血歴並ニ呼吸ニ對スル作用總括

實 驗 番 號	注 射 量 mg	家 兎 體 重 (g) 性	呼 吸				血 歴			備 考 () 内ノ數字ハ 時間(分)ヲ示ス		
			呼 吸 振 幅	呼 吸 數		最 達 ノ 時 間 強 達 ノ 時 間 作 用 マ デ (分)	mmHg		増 減 率 (±) (分)			
				1 分 間	増 減 率 ±		注 射 前	注 射 後				
No. 1	0.1		稍減少	315	315	± 0	注直 射後	110	102	- 7.3	注直 射後	1/2 大體回復ス

No. 2	0.1	合 2100	0 稍增大	80	0	-100	注射後	102	88	-13.7	$\frac{3}{10}$	(1 ^{1/2}) 回復ス
					100	+15	$\frac{3}{10}$					
No. 3	0.1	合 2730	減少 稍增大	70	—	—	注射後	116	106	-8.6	注射後	(1) "
					80	+14.3						
No. 4	0.1	合 2730	0	290	0	-100	"	108	100	-7.4	"	(1 ^{1/2}) "
No. 5	0.1	合 2700	稍增大	58	58	± 0	$\frac{1}{5}$	116	112	-3.4	$\frac{1}{5}$	($\frac{2}{5}$) 血壓回復 (1) 呼吸回復
No. 6	0.5	合 2700	增大	58	75	+29.3	$\frac{3}{10}$	114	102	-10.5	注射後	(-) 呼吸回復ス
									126	+10.5	$\frac{3}{10}$	(2) 血壓回復ス
No. 7	0.5	合 2730	0 稍增大	238	0	-100	注射後	106	82	-22.6	$\frac{1}{5}$	(1) 回復ス
					215	-9.7	$\frac{3}{10}$					
No. 8	0.5	合 2730	0 增大	62	0	-100	注射後	112	80	-28.6	$\frac{1}{5}$	(1) "
					85	+3.7	$\frac{3}{10}$					
No. 9	0.5	合 2100	0 增大	48	0	-100	注射後	100	50	-50	$\frac{1}{5}$	(5) 大體回復ス
					70	+45.8	$\frac{1}{5}$					
No. 10	0.5		0	350	0	-100	注射後	100	66	-34	注射後	(3) 回復ス
									120	+20	$\frac{2}{5}$	
No. 11	1.0		0	312	0	-100	注射後	94	74	-21.3	$\frac{1}{5}$	(4) 血壓ノミ回復ス
									108	+14.9	2	
No. 12	1.0	合 2100	0 稍增大	38	0	-100	注射後	90	44	-51.1	$\frac{3}{10}$	(6) 回復ス
					44	+15.8	2					
No. 13	1.0	合 2730	減少 稍增大	55	64	+16.4	注射後	110	74	-32.7	注射後	(5) "
					55	± 0	3					
No. 14	1.0	合 2730	0	192	0	-100	注射後	106	72	-32.1	$\frac{1}{5}$	(3) "
No. 15	1.0	合 2700	0 增大	70	0	-100	注射後	114	150	+31.6	注射後	(4) "
					40	-42.9	$\frac{1}{5}$					
No. 16	5.0	合 2700	0 強度=增大	56	0	-100	注射中	112	134	+19.6	注射中	(5) 大體回復ス
					52	-7.1	$\frac{1}{5}$				$\frac{3}{5}$	
No. 17	5.0	合 2730	0 增大	78	0	-100	注射後	104	74	-28.8	注射中	(6) 回復ス
					75	-3.8	1					
No. 18	5.0	合 2730	0 增大	50	0	-100	注射中	112	76	-32.1	注射中	(4) "
					28	-44	$\frac{2}{5}$					
No. 19	5.0	合 2100	0 增大	40	0	-100	注射中	90	40	-55.6	注射後	(10) "
					70	+75	1					

2	90	6	72
3	80	6	72
4	70	6	74

附圖5 ロベリンCの作用 2780gの雄家兎に0.5mg注射す

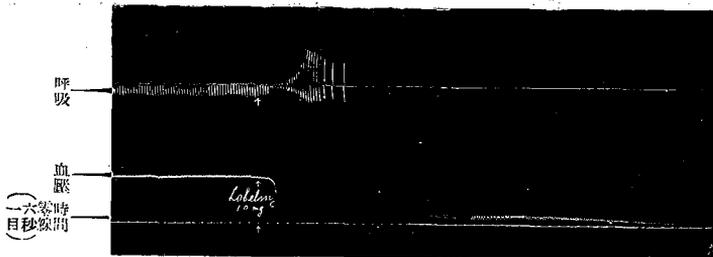


實驗例 6 昭和 15 年 5 月 23 日實驗す。2620g 雄家兎を使用す。其呼吸數 36, 振幅 10mm, 血壓 66mm. 10mg を注射後 6 秒にして瞬時呼吸停止し, 30 秒にして逆に最大となりて後, 呼吸數急減して 54 秒にて再び停止す。血壓は急激に下降し初め, 30 秒にして 10mm となりて後尙下降して, 呼吸停止後 4 分にして零となる。(第 14 表並附圖 6 参照)

第十四表 ロベリンCヲ 10mg 注射セル場合

時 間 分 秒	呼 吸		血 壓	摘 要
	呼 吸 數 (1 分間 = 換算)	振 幅 (mm)	水 銀 注 (mm)	
注 射 前	36	10	66	←ロベリンC 10mg ヲ注射ス 呼吸瞬時停止 呼吸最大 呼吸停止
注 射 後 6	0	0	66	
30	40	38	10	
54	0	0	10	
2	0	0	7	
3	0	0	6	
4	0	0	6	
4 48	0	0	0	死

附圖6 ロベリンCの作用 2.620gの雄家兎に10mg注射す



尙本實驗例を總括して第十五表に示さん。

第十五表 ロベリンC家兎呼吸並=血壓=對スル作用總括

實驗 番 號	注 射 量 mg	家 兎 體 重 (g) 性	呼 吸					血 壓			備 考 () 内ノ數字ハ 時間(分)ヲ示ス	
			呼 吸 振 幅	呼 吸 數		最 強 時 間 作 用 マ デ ノ (分)	mmHg	増 減 率 (±)	ニ テ 最 強 時 間 作 用 マ デ ノ (分)			
				1 分 間	増減率 (±)					注射前		注 射 後
No. 1	0.1	合 2750	不 變	66	63	± 0	-	90	76	-15.6	1/5	(1) 血壓 84
No. 2	0.1	合 2620	0 稍増大	89	89	± 0	注射後 3/10	90	82	- 8.9	1/5	(2/5) 回復ス
No. 3	0.1	合 2150	不 變	146	146	± 0	-	94	94	± 0	-	
No. 4	0.1	合 2400	稍増大	220	220	± 0	1/5	98	98	± 0	-	(1/2) 回復ス
No. 5	0.1	合 2750	不 變	79	79	± 0	-	118	118	± 0	-	
No. 6	0.5	合 2750	0	83	0	-100	1/5	118	100 146	-15.3 +23.7	1/5 2/5	(2 1/2) 回復ス
No. 7	0.5	合 2400	稍増大	238	220	- 7.6	1/5	94	94	± 0	-	(1) //
No. 8	0.5	合 2150	稍減少 稍増大	147	180 135	+22.4 - 8.2	注射後 3/10	88	68	-22.7	1/5	(2) //
No. 9	0.5	合 2620	0 増 大	84	0 105	-100 + 25	注射後 3/10	84	54	-35.7	1/5	(1) //
No. 10	0.5	合 2780	0 稍増大	66	0 100	-100 +51.5	注射後 1/2	84	52	-38.1	1/5	(4) 大體回復ス
No. 11	1.0	合 2780	0 稍増大	55	0 86	-100 +56.4	注射後 1	78	40	-48.7	1/3	(4 1/2) 回復ス
No. 12	1.0	合 2620	0 稍増大	50	0 70	-100 + 40	注射中 1/2	86	50	-41.9	注射後	(7) //
No. 13	1.0	合 2150	0 強度= 増大	140	0 15	-100 +89.3	3/10 1/2	86	64 96	-25.6 +11.6	1/5 1/2	(1) 呼吸數 86 血壓 82
No. 14	1.0	合 2400	減 少 増 大	230	100 60	-56.5 -73.9	注射後 2/5	96	118 88	+22.9 - 8.3	1/5 3/5	(4) 回復ス
No. 15	1.0	♀ 2750	0	69	0	-100	注射後	106	134 94	+26.4 -11.3	3/10 2 2/4	(5) 回復ス

No. 16	5.0	♀ 2750	0 稍増大	65 48	0 -100 -27.3	注射後 2	108	58	-46.3	2	(10) 大體回復ス
No. 17	5.0	♂ 2400	0 増大	220 80	0 -100 -63.6	注射後 3/10	98	56	-42.9	1 1/2	(7) 呼吸回復ス 血圧 86
No. 18	5.0	♂ 2150	0 強度=増大	56 30	0 -100 -46.4	注射中	83	66	-19.5	注射中	(2) 呼吸回復 (25) 血圧回復
No. 19	5.0	2620	0	41	0 -100	注射中	76	40	-47.4	3	(11) 大體回復ス
No. 20	5.0	♂ 2780	0 増大	56 52	0 -100 +26.8	注射後 1	76	44	-42.1	2/5	(2) 回復ス
No. 21	10	♂ 2780	0 増大	44 75	0 -100 +70.5	注射後 1/2	80	18	-77.5	5	(60) 大體回復ス
No. 22	10	♂ 2620	0 増大	33 75	0 -100 -100	注射後 1/2 1	66	0	-100	5	死
No. 23	10	♂ 2400	0	166	0 -100	注射後	94	0	-100	2	(3/5) 呼吸回復中ナ ルモ突然停止 シ死ス
No. 24	10	2750	0	52	0 -100	〃	96	0	-100	13/10	稍回復ノ傾 (13/10) 向アリシモ 呼吸停止死

第四項 ロベリンDの作用

第十六表 ロベリンDの家兎に對する呼吸血圧作用統計

注 射 分 量 類 (mg)	呼 吸 振 幅					血 壓					轉 歸			
	減 少 (又ハ零)	減 少 大 (又ハ零)	初 次 後 減 少 (又ハ零)	後 増 大 減 少	増 大	不 變	下 降	初 次	初 次 後	初 次	上 昇	不 變	生	死
								下 上	下 上	下 上				
0.1					2	3	3					2	5	0
0.5	1	3			2		5	1					5	0
1.0	2	3					2	1	1		1		5	0
5.0		4	1				4		1				5	0
10.0	1	4	1				6						5	1

ロベリンDの作用も亦前者と大體同じ。(第十六表参照)

今其實験例を示さん。

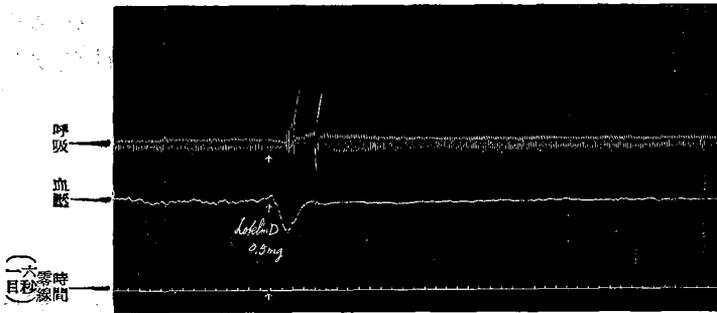
實驗例 7 昭和 15 年 11 月 實驗す。2000g の雄家兎を使用す。其呼吸數 70, 振幅 9mm, 血壓 104mm. 0.5mg 注射後 7 秒にして呼吸減少せしも、此時家兎暴れて瞬時増大す。而して 24 秒にて最大となりて 2 分にして回復せり。血圧は 7 秒にして最低となりて 2 分にて回復せり。

(第 17 表並附圖 7 参照)

第十七表 ロベリン D 0.5mg ヲ注射セル場合

時 間 分 秒	呼 吸		血 壓 水 銀 柱 mm	摘 要
	呼 吸 數 1 分間 = 換算	振 幅 mm		
注 射 前	70	9	104	←ロベリン D 0.5mg 注射 家兎アバテ呼吸大トナル
注 射 後 7	0	3(45)	68	
24	55	46	102	
1	70	10	102	
2	70	9	104	
3	70	9	104	
4	70	8	104	

附圖7 ロベリン D の作用 2000 g の雄家兎に 0.5 mg を静脈内注射す

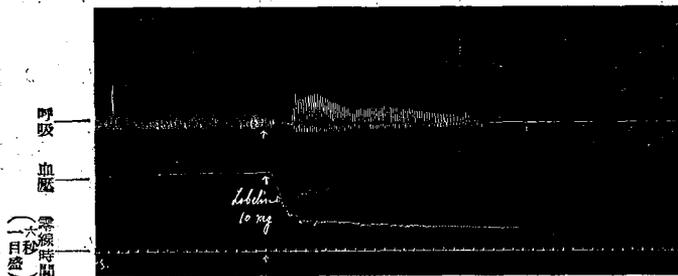


實驗例 8 昭和 15 年 7 月 8 日 實驗す。2500g の雌家兎を使用す。注射前の呼吸數 83, 振幅 10mm 血

第十八表 ロベリン D ヲ 10mg 注射セル場合

時 間 分 秒	呼 吸		血 壓 水 銀 柱 mm	摘 要
	呼 吸 數 1 分間 = 換算	振 幅 mm		
注 射 前	83	10	88	←ロベリン D ヲ 10mg 注射 呼吸停止時間 12 秒
注 射 後 6	0	0	74	
30	60	26	22	
1	55	15	20	
2	35	10	16	
2 12	0	0	16	
3	0	0	4	
4	0	0	0	死

附圖8 ロベリン D の作用 2500 g の雌家兎に 10 mg を注射す



壓 88mm 10mg 注射後 6 秒にして 12 秒間呼吸停止し、次に急速に回復して 30 秒にて逆に最大となり、次第に減少して 2 分 12 秒にて再び停止、回復せず。血壓は急激に下降して 30 秒後 22mm となり、次第に下降 4 分にて零となる。(第 18 表附圖 8 参照)

尚ほ他の實驗例を總括して第十九表に示さん。

第十九表 ロベリン D ノ家兎呼吸並ニ血壓ニ對スル作用總括

實驗 番 號	注 射 量 mg	家 兎 體 重 (g) 性	呼 吸					血 壓				備 考 () 内ノ數字ハ 時間(分)ヲ示ス
			呼 吸 振 幅	呼 吸 數		最 達 時 間 マ デ ノ 作 用 時 間 (分)	mmHg		增 減 率 (±)	最 速 ノ 作 用 時 間 (分)		
				1 分 間			注 射 前	注 射 後				
				注 射 前	注 射 後							
No. 1	0.1	♀ 2350	稍增大	76	105	+38.2	2/5	92	68	-26.1	2/5	(1) 呼吸回復ス (5) 血壓 84
No. 2	0.1	♀ 2550	不 變	295	295	± 0	—	86	86	± 0	—	
No. 3	0.1	♂ 2450	〃	170	170	± 0	—	90	90	± 0	—	
No. 4	0.1	♂ 2350	〃	44	44	± 0	—	100	88	- 12	1/5	(1 1/2) 回復ス
No. 5	0.1	♀ 2500	稍增大	285	265	- 7	注射後	112	104	- 7	注射後	直ニ回復ス
No. 6	0.5	♀ 2500	増 大	285	120	-57.9	3/10	112	96	-14.3	1/5	(4) 回復ス
No. 7	0.5	♀ 2350	0	44	0	-100	注射後	100	68	- 32	1/5	(6) 呼吸深度ハ 直ニ回復シ數ノ ミ増加セリ
No. 8	0.5	♂ 2450	稍增大	200	160	- 20	3/10	82	64	-22.0	3/10	(2) 〃
No. 9	0.5	♀ 2550	減 少 稍增大	290	290	± 0	注射後 1/5	86	70	-18.6	1/5	(3) 〃
No. 10	0.5	♀ 2000	減 少 稍增大	70	62	-11.4	注射後 2/5	110	70	-36.4	1/4	(4) 回復ス
No. 11	0.5	♂ 2000	減 少 稍增大	80	80	± 0	注射後 3/10	122	80	-34.4	1/5	(2) 回復ス
No. 12	1.0	♀ 2400	0 増 大	70	0	-100 +85.7	2/5 1	90	62 108 76	-31.1 + 20 -15.6	1/5 1/2 4	(4) 呼吸回復ス (8) 血壓回復ス
No. 13	1.0	♀ 2550	0	300	0	-100	注射後	90	132	+46.7	1/5	(7) 大體回復ス

No. 14	1.0	合	減少	170	+30.8	注射後							
		2450	稍増大	130		7/10	80	46	-42.5	3/10	(2 1/2) "		
No. 15	1.0	合	0	0	-10.0	注射中							
		2350	増大	44		1/5	100	66	-34		注射後	(3) 回復ス	
No. 16	0.5	♀	0	300	0	-100	注射後						
		2500					112	82	-26.8	1/2		(3 1/2) 大體回復ス	
								120	+7.1	1 1/2			
No. 17	5.0	♀	減少	90	-35.7	注射中							
		2550	増大	140			93	62	-35.4	1		(7) 大體回復ス	
No. 18	5.0	♀	0	0	-100	注射中							
		2400	稍増大	58		1/5	90	56	-37.8	1/5		(5) 呼吸回復	
			減少	54		2						(19) 血圧回復ス	
No. 19	5.0	♀	0	0	-100	注射中							
		2500	増大	172			110	96	-12.7		注射中	(20) 回復ス	
								120	+14.5				
								6)	-45.5	2			
No. 20	5.0	合	0	0	-100	注射後							
		250	稍増大	40		1/2	92	64	-30.4	1/5		呼吸數 52	
												血 壓 84	
No. 21	5.0	合	0	0	-100	注射中							
		2450	強度=増大	120		1/5	84	60	-28.6		注射中	呼吸數 90	
												血 壓 62	
No. 22	10.0	合	減少	60	-18.9	注射後							
		2450	稍増大	74		1/5	70	30	-57.1	1 1/2		(35) 大體回復ス	
No. 23	10	合	減少	52	-	注射後							
		2350	稍増大	52		1/5	84	16	-81.0	6 1/2		(9) 回復ノ傾向アリ	
No. 24	10	♀	0	0	-100	注射後							
		2500	増大	83		1/2	88	0	-100	4		死	
			0	0	-100	2 1/5							
No. 25	10	♀	0	0	-100	注射後							
		2400		66			84	34	-59.5	3/5		(3) 呼吸殆ど回復シ	
												後減少ス	
												(1) リシモ後次第に下降ス	
No. 26	10	♀	減少	--	--	注射後							
		2550	増大	100		3/10	82	42	-48.8	1 1/2		呼吸數 77	
												血 壓 78	
No. 27	10	合	減少	62	-	注射後							
		2000	増大	85		3/10	90	26	-71.1	4		(10) 呼吸回復	
												(15) 血圧回復	

第五項 ロベリンEの作用

第二十表の如くロベリンEの作用も大體前者と同じ。

今其實験例を示さん。

実験例 9 昭和 15 年 11 月 14 日 実験施行。2150g の雌家兎を使用す。注射前の呼吸數 46, 振幅 5mm, 血圧 122mm. 0.5mg 注射後振幅稍減少す。血圧も同時に下降して 12 秒にして最低となる。而して約 20 秒にて家兎痙攣的に暴れ、呼吸増大、血圧は注射前近くまで上昇して再び下降

せり、而して 6 分にして兩者共大體回復す。(第 21 表附圖 9 参照)

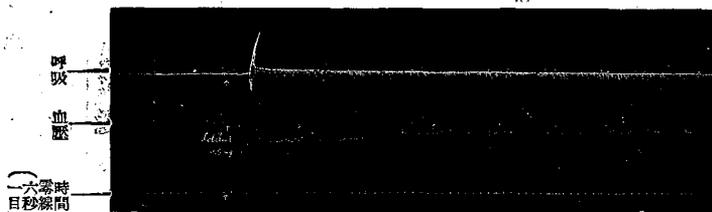
第二十表 ロベリン E の家兎に對する呼吸血壓作用統計

作用 注射分量 (mg)	呼吸振幅					血 壓					轉 歸			
	減少 (又ハ零)	初減 少(又 ハ零)	初増 大(又 ハ零)	後減 少(又 ハ零)	増 大	不 變	下 降	初次 下上 降昇	初次後 下上下 降昇降	初次 上下 昇降	上 昇	不 變	生	死
0.1	1	2				2	5						5	0
0.5	1	3	1				2	3					5	9
1.0	1	3	1				3	2					5	0
5.0	2	1	1	1			4	1					4	1
10.0		3	1				4						3	1

第二十一表 ロベリン E ヲ 0.5mg 注射セル場合

時 間 分 秒	呼 射		血 壓		摘 要
	呼 射 數 (1分間ニ換算)	振 幅 (mm)	水 銀 柱 (mm)		
注射前	46	5	122		←ロベリン E ヲ 0.5mg 注射 家兎痙攣的ニアバレル
6	60	3	122		
12	50	5	72		
約20	80	59	112		
30	70	14	92		
1	60	10	92		
2	60	9	100		
3	54	8	106		
4	54	7	108		
5	52	7	108		
6	50	6	108		
7	50	7	102		

附圖 9 ロベリン E の作用 2.150 g の雌家兎に 0.5 mg を靜脈内に注射す

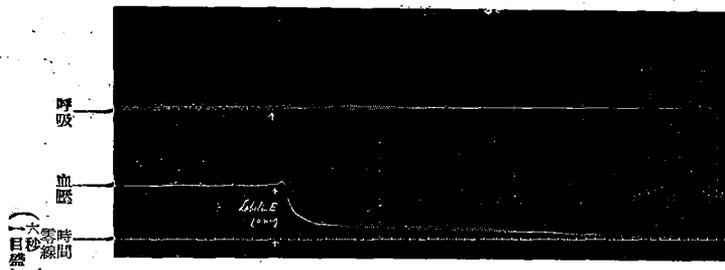


實驗例 10 前實驗に續いて同一家兎に 10mg を注射す。此際の呼吸數 75、振幅 4mm、血壓 80mm、注射直後呼吸は 8 秒間停止し、注射後 30 秒にて逆に最大となり、以後漸次減少して 1 分 54 秒にて再び停止せり、血壓は注射後急激に下降して 30 秒後 22mm となり、以後次第に下降 4 分後零となりたり。(第 22 表附圖 10 参照)

第二十二表 ロベリン E ヲ 10mg 注射セル場合

時 間 分 秒	呼 吸		血 壓		摘 要
	呼 吸 數 (1 分間 = 換算)	振 幅 (mm)	水 銀 柱 (mm)		
注 射 前	75	4	80		←ロベリン E ヲ 10mg 注射 血 壓 ノ 一 時 上 昇 ハ 注 射 ノ 影 響 カ 約 8 秒 間 呼 吸 停 止
注 射 直 後	0	0	84		
30	75	5	22		
1	46	3.5	20		
1 30	36	1	18		死ノ轉歸ヲ取ル
1 54	0	0	16		
3	0	0	10		
4	0	0	0		

附圖 10 ロベリン E の作用 2.150 g の雌家兎に 10 mg を注射



他の實驗例を總括して第 23 表に示さん。

第二十三表 ロベリン E ノ 家兎呼吸並ニ血 壓ニ對スル作用總括

實 驗 番 號	注 射 量 mg	家 兎 體 重 (g) 性	呼 吸					血 壓			備 考 () 内ノ 數 字ハ 時 間 (分) ヲ 示 ス	
			呼 吸 振 幅	呼 吸 數		最 達 時 間 強 ス 間 作 マ 用 デ ニ ノ (分)	mmHg					
				1 分 間	増 減 率 (±)		注 射 前	注 射 後	増 減 率 ±	最 速 強 達 作 用 時 間 (分)		
No. 1	0.1	合 2650	不 變	41	41	± 0	-	110	102	- 7.3	1/10	血 壓 (2%) = テ 回 復 ス
No. 2	0.1	合 2450	減 少	58	70	+ 20.7	注 射 後 1/2	84	70	- 16.7	1/6	(3) 呼 吸 回 復 (1 1/6) 血 壓 回 復
No. 3	0.1	♀ 2850	減 少 増 大	41	55	+ 34.1	注 射 後 2/10	82	70	- 14.6	3/10	(1 1/2) 回 復 ス
No. 4	0.1	合 2850	減 少 稍 増 大	92	100	+ 8.7	注 射 後 3/10	70	60	- 14.3	3/10	(1) "
No. 5	0.1	♀ 2150	不 變	48	48	± 0	-	124	108	- 12.9	注 射 後	(1) 血 壓 恢 復
No. 6	0.5	合 2850	0 増 大	88	100	+ 13.6	注 射 後 2/6	72	110	+ 52.8	1	(5) 呼 吸 回 復 (6) 血 壓 回 復

No. 7	0.5	♀	減少	33	-	-	注射後	70	48	-31.4	1/6	(2) 呼吸回復
		2850	増大	55	+44.7	1/2	92		+31.4	2	(5) 血圧 90	
No. 8	0.5	♂	0	58	0	-	注射後	82	48	-41.5	3/10	(4) 呼吸回復ス
		2450	0	0	-100	90	+9.8		4	(6) 血圧回復ス		
No. 9	0.5	♂	減少	40	-	-	注射後	110	70	-36.4	1/6	(3) 回復ス
		2650	増大	55	+37.5	1/5	55		+25.0			
No. 10	0.5	♀	減少	46	-	-	注射後	124	72	-41.9	1/6	(5) 呼吸回復ス
		2150	強度増大	70	+52.2	2/6	(8) 血圧 102					
No. 11	1.0	♂	0	40	0	-100	注射後	106	50	-52.8	1 1/2	(5) 呼吸回復
		2650	稍増大	46	+15	1/6	(20) 血圧 96					
No. 12	1.0	♂	0	48	0	-100	注射後	80	46	-42.5	1/6	(15) 呼吸回復
		2450	増大	29	+39.6	8	(9) 血圧回復					
No. 13	1.0	♀	0	36	0	-100	注射後	90	64	-28.9	1/5	(8) 呼吸稍々回復呼吸數 28
		2850	0	0	-100	(6) 血圧回復						
No. 14	1.0	♂	0	70	130	+85.7	注射後	70	46	-34.3	1/6	呼吸ノ注射直後(1/5)間停止、次ニ増大シ(2/5)ニ至ル時停止4分ニテ回復ス(30) 血圧 80
		2850	増大	0	-100	1 2/5	126		+80.0	17/10	(30) 血圧 80	
No. 15	1.0	♀	減少	52	-	-	注射後	102	64	-37.3	1/6	(2) 呼吸回復
		2150	稍増大	55	+5.8	1/2	(10) 血圧回復					
No. 16	5.0	♀	増大	48	55	+14.8	1	106	46	-56.6	2/6	(20) 回復ス
		2150	0	0	-100	注射後	42	-48.8	2/5	(45) 回復ス		
No. 17	5.0	♂	増大	42	85	+102.4	1/10	82	96	+17.1	3	
		2850	0	0	-100	2						
No. 18	5.0	♂	0	37	0	-100	注射後	76	0	-100	5	呼吸稍回復ノ傾向アリシモ(2 1/2)ニテ停止ス(5) 血圧 0. 死
		2450	0	0	-100	(6) 呼吸回復ス						
No. 19	5.0	♂	減少	46	-	-	注射後	90	30	-66.7	2	(20) 血圧 74
		2650	増大	44	-4.3	1						
No. 20	5.0	♀	0	34	0	-100	注射後	88	40	-54.5	3/10	(4) 呼吸回復
		2850	0	0	-100	(7) 血圧 72						
No. 21	10	♀	0	36	0	-100	注射後	72	28	-61.1	2	(4) 呼吸回復次後増大
		2850	強度増大	40	+11.1	2/6	(17) 血圧回復ス					
No. 22	10	♂	減少	50	-	-	注射後	80	18	-77.5	7	(6) 呼吸回復ス
		2650	増大	35	-30	1/2	(40) 血圧 75					
No. 23	10	♂	0	52	-	-	注射後	80	24	-70	3 1/2	(5) 呼吸回復ス
		2850	増大	52	± 0	1/6	(18) 血圧 70					

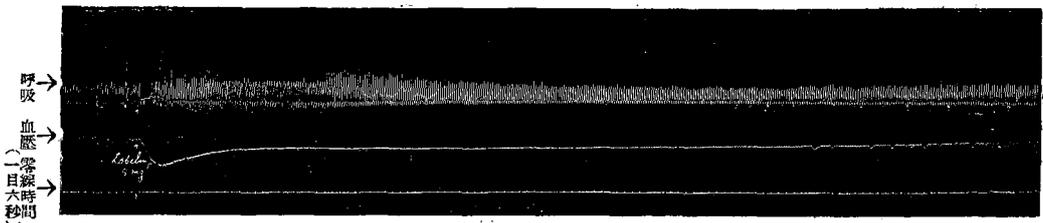
22	50	16	78	
23	50	15	78	
24	51	15	80	
25	52	15	80	
30	48	18	94~86	←5分休止
注射直後	0	0	90	←ロベリン1'''ヲ5mg注射 6秒間呼吸停止
30 約 20	40	24	46	
31	45	41	70	
31 30	46	47	76	
32	46	45	78	
32 30	46	36	78	
33	44	28	78	
34	39	22	78	
35	36	17	78	
36	35	15	78	
37	34	14	78	
38	33	13	80	
39	34	17	82	
40	34	17	84	
41	34	19	86	

尚ほ前者と比較對照せん爲附圖十一竝附圖十二を参照にされたし。

附圖 11 ロベリン I'' の作用 2,900 g の家兎に 0.5 mg を靜脈内に注射す



附圖 12 ロベリン I'' の作用 2,900 g の雄家兎に 5 mg を注射す



小 括

以上に依りて各種ロベリンの呼吸並血壓作用が大體同様にして、而も其間に於ける強弱の差異なきを知りたり。

但し詳細に觀察すれば、ロベリンAのみ 0.1mg にて全部呼吸血壓に作用し、10mg の致死率も亦高ければ、其作用稍強烈なる觀を呈す。又ロベリンCは 0.1mg にて無作用例 60%、而して10mg の致死率最高なれば、其毒性のみ強き觀を呈す、從ひて前述の如きラツテに對する致死率と相異なるも、手術技術の巧拙、動物健康状態、而して季節に依る動物の抵抗力相異を考ふれば、斯る程度

No. 24	10	♀ 2150	0 稍増大 0	75	0 70 0	-100 -6.7 -100	注射直後 $\frac{1}{2}$	80	0	-100	4	死
--------	----	-----------	---------------	----	--------------	----------------------	-----------------------	----	---	------	---	---

第六項 ロベリン 1''' の作用

本試薬は少量の爲、辛うじて同一家兎に 0.1mg, 0.5mg, 1.0mg, 5mg を 1 回宛注射し得たり。而して其作用の傾向並強度は前者と大體同様なり。

之を第二十四表に一括記載せん。試験時日は昭和 15 年 9 月 30 日。使用家兎は其體重 2900g にして雄なり。

第二十四表 ロベリン 1''' の家兎に對する呼吸血壓の作用

時 間 分 秒	呼 吸		血 壓		摘 要
	呼 吸 數 (1 分間 = 換算)	振 幅 (mm)	水 銀 柱 (mm)		
注 射 前	55	15	82		
注 射 直 後	0	0	82		←ロベリン 1'''ヲ 0.1mg 注射 呼吸停止時間 8 秒
8	0	0	70		
36	80	21	82		
1	72	20	80		
2	66	18	80		
3	63	12	76		
4	61	15	80		
5	60	15	78		
6	60	15	82		
注 射 直 後	0	0	80		←ロベリン 1'''ヲ 0.5mg 注射 呼吸停止時間約 8 秒
6 13	約 80	6	56		
30	80	29	78		
7	80	24	76		
8	75	20	76		
9	71	17	76		
10	69	18	76		
11	70	15	78		
12	67	15	78		
13	68	15	78		
14	64	15	78		
15	60	15	76		
注 射 直 後	0	0	78		←ロベリン 1'''ヲ 1mg 注射 呼吸停止時間約 7 秒
15 18	約 60	16	44		
15 48	50	31	72		
16	50	31	72		
16 30	54	26	72		
17	54	21	70		
18	49	16	70		
19	50	21	74		
20	51	19	76		
21	51	17	78		

チモールの合成に就て

技師 山本允秋 囑託 大原三郎

緒 論

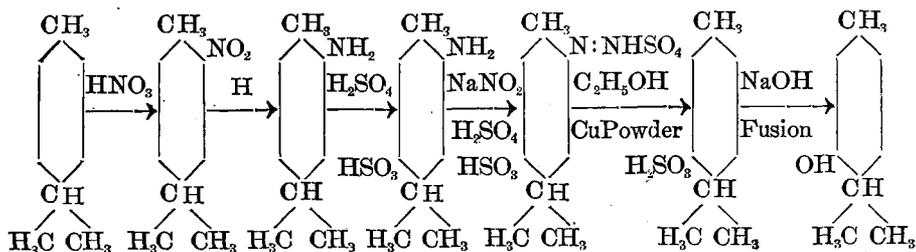
チモールを人工的に合成するは學術的には可能なるも未だ之を工業的に應用するに到らず。之れ其の異性體たるカルバクロールと異なり合成の容易ならざると其の得量の僅少なるとに基因すべし。而してチモール合成に關する研究は既に多數の發表を見たるものなるも其の原料としてはバラシモールを使用する方法を最も實用的なりとす。即ちバラシモールは製紙業に於けるパルプ廢液中に多量含存し、從來之を利用することなく廢棄せられたるものなり。

バラシモールよりチモール合成の困難なるは其のメチル基に對し、メタの位置、即ち 3 或は 5 の位置に水酸基を導入し、又は置換法により、同基を導入し得べき他の原子又は原子團の附加容易ならざるが爲にして原子又は原子團をバラシモールに作用せしむるときは、メチル基に對しオルトの位置の水素と作用して、之と置換するを以てなり。

従つてチモールを合成せんとせば先づ、オルトの位置を必要に應じ容易に脱却し得る他の原子又は原子團にて豫め占有せしめたる後、所要の原子又は原子團を 3 又は 5 の位置に導入せしめ次でオルトの位置に於ける原子又は原子團を除去して目的を達するを得べし。

該方法により、合成せる從來の報告中、其の代表的のものを擧ぐれば次の如し

- (イ) バラシモールをニトロ化して、2-ニトロバラシモールを造り、之れを還元してシミジンとなし、スルホ化して 3 又は 5 の位置にスルホ基を導入し、次にジアゾ化して、之を除きバラシモール、5-スルホン酸となし之を加里熔融する方法 (J. Ind and Eng. chem vol. 12. 1920)



- (ロ) バラシモールをブロム化しての 2 位置にブロムを導入し、次に之をクロル化して 3 又は 5 の位置にクロルを導入し、然る後ブロムを脱却して 3-又は 5-クロルバラシモールとなし、之を水酸基と置換せしむる方法 (D. R. P. 615470)

の相異は之を看過すべきものに非ずやと思考するものなり。

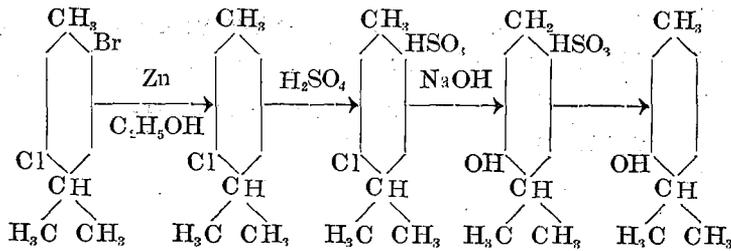
第五章 結 論

以上の試験成績よりして吾人は次の如く結論し得。

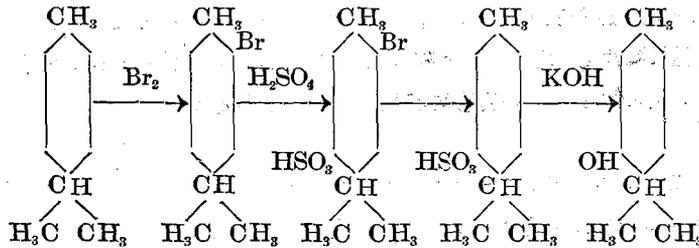
1. ロベリンの化學的純品と局方合格程度の精製品とは其薬理作用同じ。
2. ロベリンをアンプツレに封入すれば、2ヶ年経過するも、其薬理作用消失せず。
3. 貯藏の目的にてクロールエトン溶液を使用する必要を認めず。
4. 15年以上経過せるインゲルハイム製品は當所製品に比し其效力劣らざるも、其毒性稍弱し。
5. 化學的變性品と雖、尙新製品と同じ效力を有す。但し其毒性稍弱し。

文 獻

1. Walter, E. Dixon : Handbuch der experimentellen Pharmakologie von Heffter. Bd. 2, S. 719, 1924.
2. Dresser : Naunyn Schmiedeberg's Archiv. Bd. 26, S. 237, 1890.
3. 原 三郎 : 日新醫學第 26 年第 3 號 387. 昭 12.
4. 原 三郎 : 日新醫學第 19 年第 12 號 1. 昭 5.
5. 原 三郎 : 臨牀月報第 198 號 1. 昭 2.
6. 上條 信 : 日本藥物學雜誌第 29 卷第 3 號 105.
7. 小林芳人並牛島百合子 : 第十二回日本藥理會記事 76. 昭 13.
8. Heinrich Wieland : Ber. 54, 1785. 1921.
9. Heinrich Wieland : Ann. 444, S. 40, 1925.
10. Hermann Wieland : Naunyn Schmiedeberg's Archiv. Bd. 79, S. 95. 1916.
11. Hermann Wieland u. Rudolf Mayer : Naunyn Schmiedeberg's Archiv. Bd. 92. S. 195, 1922.



(ハ) 2-ブロムパラシモールを、スルホ化し、次にブロムヲ脱離せしめて加里熔融する方法
(D. R. P. 303095 (1917 年), D. R. P. 125097 (1901 年))



余等は前記の諸法を追試して比較研究の結果 (ハ) の方法 D, R. P 303095) の最も実用的なるを認めたるを以て、更に研究を進め、多少の改良補足し得たるものあり、依て茲に之を報告せんとす。

實 験 成 績

(1) 原料の精製

原料はカルバクロール合成に於けると、同一の粗製パラシモールを使用せり。チモール合成に於ては原料を充分精製するを要す。之れ高價なるブロムを使用するを以て成るべく、其の損失を防がんが爲なり。

而してパラシモールの精製に關しては、既に、カルバクロール合成の際、報告せる處なるも、其の一例を示さんに、粗製パラシモール 3700cc に對し、工様用硫酸 570g を用ひ、冷時、攪和して不純物を硫酸中に移行せしめ、更に、二回各々約 280g の硫酸を以て同様處理したる後、蒸溜に附し、171.5—178.5 度の溜出液 2300cc を得たり。

(2) ブロム化

(1) に於ける精製パラシモール 400g に鐵粉 4g 及ヨード 2g を加へ、約 10 度に於て攪拌しつ

第 一 表

	パラシモール (g)	ブ ロ ム (g)	220 度以下 の溜出物 (g)	220—250 度迄の溜 出物 (g)	觸 媒	
					鐵 (g)	ヨード(g)
第 一 回	400	530	85	547	4	2
第 二 回	400	530	80	580	〃	〃
第 三 回	400	530	—	570	〃	〃
第 四 回	400	530	—	560	〃	〃
第 五 回	400	530	—	550	〃	〃
第 六 回	400	530	—	571	〃	〃
平 均	400	530	82	563	〃	〃

1. ブロムを徐々に滴下してブロム化を行ふ。反應後、内容物を洗滌することなく、直ちに蒸溜に附し 220—250 度の溜出液を捕集す。本溜液中には 2-ブロムバラシモールの外、多少他のブロム化物を夾雜するも、次ぎの脱ブロム階程に於て、之を除去し得るを以て、純粹のブロムバラシモールの製出を必要とせず。其の成績第一表の如し。

斯くして得たるブロムバラシモール 100cc は約 136g を有せり。

(3) スルホ化

(2) に於けるブロムバラシモールを 200cc を三頸コルベンに容れ、硫酸 (Be. 66) 200cc を加へ、之を銅網上に熱し、活潑に攪拌しつゝ内温 100 度に保つこと 2 時間にして反應完結す。冷後適量の水を以て稀釋し石灰乳 (生石灰として 230g) を加へて中和し、熱時濾過して硫酸石灰を反覆熱湯にて洗滌し、洗液を濾液に合し、之にソーダ灰 110g を加へ生ずる沈澱物を除き蒸發して適當の濃度となし、次の脱ブロム用に供す (其の蒸發乾涸物は 348g を示せり)。

(4) 脱ブロム

(3) に於けるブロムバラシモールスルホン酸ソーダに苛性ソーダを加へ粉末亞鉛を添加して加壓攪拌して脱ブロムを行ふときは、ブロムは容易に除去せらる。余等、此の目的の爲に、西式攪拌器付、加壓釜を使用せり。

脱ブロムに於ける好適条件を見出さんが爲に、反應温度、亞鉛量及苛性ソーダ量を増減して種々の条件に於て試験を行ひたり。

(3) に於けるブロムバラシモールスルホン酸ソーダを取り、水を加へて 600cc となし、粉末亞鉛、及苛性ソーダを加へて加熱攪拌すればガス發生の爲、壓力の上昇を見るべし。壓力を調節して常に 15—20 氣壓に保たしむ。

反應完了後、温湯を以てビーカー中に洗入し、適當に稀釋し濾過し濾液に炭酸ガスを通じて、苛性ソーダの大部分を中和し再び濾過し蒸發して殆ど乾涸するに至り、メチルアルコールを使用して、無機鹽類の大部分を除き、更にアルコールを溜去す。

脱ブロム完全なるやを検する爲、毎回試験の後、其の一部を取り、少量の水を加へて、硫酸にて強酸性となし、約 40 氣壓に加壓してスルホ基を除き、茲に得たる油液を蒸溜に附しブロム化物の有無を検せしに次表に示す如く操作条件好適なときはよく其の目的を達せるを認めたり。

第 二 表

	ブロムバラシ モールスルホン 酸ソーダ (g)	亞鉛末	苛性ソーダ (g)	温度(度)	時間 (時)	壓力(氣壓)	スルフォ基を 除去せる油液
第一回	348	200	110	170	5	15—20	{180 度以下にて蒸 溜す
第二回	〃	200	140	150	5	15—20	〃
第三回	〃	200	140	130	5	15—20	〃
第四回	〃	180	130	120	5	15—20	〃
第五回	〃	160	110	120	5	15—20	〃
第六回	〃	160	110	120	4	15—20	〃
第七回	〃	160	110	120	3	15—20	〃

第八回	〃	160	110	120	4	2—3	未反応あり 180 度以上 200 度前後にて蒸溜す 圧不足の爲なるべし
第九回	〃	150	96	120	4	15—20	
第十回	〃	160	110	120	2	15—20	〃
第十一回	〃	120	86	120	4	15—20	〃
第十二回	〃	140	90	120	4	15—20	〃
第十三回	〃	140	90	120	1	15—20	〃
第十四回	〃	100	90	120	3	2—3	未反応あり
第十五回	〃	100	90	120	1	15—20	{180 度以下にて蒸溜す
第十六回	〃	80	90	120	3	〃	〃
第十七回	〃	120	90	120	1	〃	〃
第十八回	70	50	35	100	10	常 壓	未反応多し

上記の表より観察するに 120—130 度にて 1—2 時間にて脱ブロームは完全に行はれるを知るべし。亜鉛の使用量は 120g を以て、適當と認めらる。

勿論之より少量に於ても、反應完全なるも此の場合には時間を延長せざればガスの發生、不充分にして所要壓力に達せざるを以て反應完了せず。

(5) 加里熔融

(4) に於けるブロームパラシモール 250cc に相當するパラシモールスルホン酸ソーダは約 312g を示せり。之を豫め有蓋鐵製容器中に 300g の苛性加里を 300 度に熔融したるものの中に投入し、迅速に攪拌しつゝ溫度 315 度に上昇せしむ。同溫度にて 30 分間攪拌しつゝ持續せしめたる後、氷を添加せる水中に攪拌しつゝ流入せしめ、之に硫酸約 250g を加へて酸性とすればチモールは遊離するを以て、之を適量のトリクレンを用ひて分取し、蒸溜して、トリクレンを除きたる後 215—235 度の溜出液を集む。次表の如し。

第 三 表

	パラシモ スルホン 酸 ソーダ (g)	苛性加里 (g)	溫 度 (度)	時間 (分)	酸性にする爲 の硫酸 (g)	得量 (g)
第一回	312	300	310—320	30	250	85
第二回	〃	300	310—320	30	250	88
第三回	〃	300	310—320	30	250	88
第四回	〃	300	310—320	30	250	88
第五回	〃	300	310—320	30	250	80
第六回	〃	300	310—320	30	250	85
第七回	〃	300	310—320	30	250	88
第八回	〃	300	310—320	30	250	85
第九回	〃	300	310—320	30	250	88
第十回	〃	300	310—320	30	250	85
第十一回	〃	300	310—320	30	250	90
平 均	〃	300	310—320	30	250	86

アルカリの使用量はカルバクロールの場合に比し、甚だ僅少にて製造し得たり。

(6) チモールの精製

前記、油状の粗製チモールに苛性ソーダ溶液を加へて溶解せしめ、次に硫酸を以て酸性となして再びチモールを遊離せしめ、之を蒸溜して 220—235 度の溜液を取り、少量の結晶種を加へ、起寒剤を用ひ、冷却すればチモールの結晶を得べし。

(7) チモール製造に要する原料、及び薬品價格

粗バラシモール 1kg より精製して 600g のバラシモールを得るとして、之より油状の粗製チモール 213g を製出し得べし。之に要する費用を計上すれば次の如し。

		單價 kg/圓	圓
粗バラシモール	1000g	1.00(推定)	1.00
硫酸(精製用)	250g	0.21	0.052
ブ ロ ー ム	795g(内 315g を回収)	7.00	3.36
ヨ ー ド	3g		0.09
硫酸(スルホ化用)	619cc(1139g)	0.21	0.239
生 石 灰	711g	0.075	0.053
ソ ー ダ 灰	340g	0.17	0.058
苛 性 ソ ー ダ	278g	0.25	0.069
亞 鉛	371g	0.30	0.111
炭 酸 ガ ス			約 0.15
メチル・アルコール	500g	0.65	0.325
苛 性 加 里	742g	0.50	0.371
硫 酸	619g	0.21	0.130
ト リ ク レ ン	168g	0.45	0.075
		計	6圓8錢

即ち油状粗製チモール 1kg を製するに要する薬品價格は 28 圓 54 錢なり。

而して結晶チモールの得量は該粗製品 1kg より僅に、305g 程度に過ぎざるを以て甚だしく高價なるを免れず。

結 論

本法に依るときは、バラシモールより容易にチモールの結晶を製造し得るもブロームの價格、高價なるとチモール油より、結晶チモールの得量少きと、相俟つて結局、甚しく高價なるを免れず。依つて工業的製造法として推奨し得ずと云へども、若しクロールを代用し得ば相當安價に製造し得べきを信ず。他日、機を得て研究せんことを期す。

磷酸コデインの結晶水に就て (補遺)

技師 青山新次郎 囑託 山口和一

今野、青山等は衛生試験所彙報 51 號に於て磷酸コデインの結晶水に就きて研究し、該藥品を大氣中に放置せるもの乾燥減失量は6.3~6.7% なるが故に其結晶水は $1\frac{1}{2}$ 分子なりとせり。然るに其後往々にして其水分含量が 7.0% 以上に達するものあることを認めたり。この原因は磷酸コデインの製造時の條件に依りコデイン及磷酸が 1 モル宛結合して $C_{18}H_{21}NO_5 \cdot H_3PO_4$ の如き正常なる化合物を生成する以外に他の組成の化合物を生成するか若しくはコデイン又は磷酸を單に夾雜するに依るものならんと思惟し本試験を施行せり。即ちコデイン及び磷酸を種々の割合に混合して得たる製品の磷酸及びコデインの含量を定量し、同時に各製品を大氣中に放置して其水分量を測定し兩者の關係を調査せり。今其實験經過を示すに次の如し。

(I) 檢 體

余等は檢體として次の 11 種類を調製し併せて参考のために市販品 1 種に就きて試験せり。

No. 1 コデイン 1 分子に磷酸 $\frac{1}{2}$ 分子加へたるもの。

No. 2 " 1 " 1 "

No. 3 " 1 " $1\frac{1}{2}$ "

No. 4 " 1 " 2 "

No. 5 " 1 " $2\frac{1}{2}$ "

No. 6 No. 1 を再結晶せるもの (方法後文参照)

No. 7 No. 2 "

No. 8 No. 3 "

No. 9 No. 4 "

No. 10 No. 5 "

No. 11 No. 10 "

No. 12 市販品。二重の紙袋 (内側硫酸紙) に入れ之を更にボール箱に納めテープにて封緘しありたり。

No. 1~No. 5 の檢體は次の如くにして製造せり。予め滴定法に依り純度を測定せる精製コデイン (89.60%) 100g を約 70% のアセトン水に微温を與へて溶解し濾過し濾液に水を加へて適宜に稀釋したる後豫め濃度を測定せる磷酸溶液 (43.18%) の各計算量を注加し濾過す。濾液をよく攪拌しつゝアセトンを注加して析出せる磷酸コデインの結晶は吸引濾過しアセトンにて數回洗滌したる後素焼板上に壓搾す。

No. 6~No. 10 の檢體は No. 1~No. 5 の檢體を少量の水に溶解したる後アセトンを注加して結晶を析出せしめ、此操作を猶 2 回反覆して製す。No. 11 の檢體は No. 10 の檢體に就き同様の操作を行ひて調製す。

上記各種の檢體は瑪瑙乳鉢にてよく研磨均等となしたる後ベツヘル中に入れ、それを更に大なる

ベツヘルにて覆ひ下方は外氣との接觸を保つべく枕木を與へて間隙を作り、放置せり。

(II) 水分の定量

試験方法は衛生試験所彙報 51 號に記載せる如く 2 様の方法を採用せり。

(A) 檢體の一定量を上述のベツヘルより其都度採取し 100° に於ける乾燥減失量を測定し其時の水分量を知る方法。

(B) 檢體の調製後直ちに一定量を秤量瓶に採取し開栓の儘ベツヘルに入れ其の上を更に大なるベツヘルにて覆ひ下方は枕木を與へて放置し毎日又は時々秤量して其重量の増減を調査し其試験の最終日に 100° に於ける乾燥減失量を測定し其時の水分量を知りそれより最初又は中間の水分量を知る方法。

その結果略々同様の成績を與へたるが故に茲には A の成績のみを掲げ更に乾燥後の色相の變化をも併記せり。

第 1 表 水分定量成績表

月 日	水 分												備 考
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	
昭和15年 3月21日	8.01	7.71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃ ・H ₂ O PO ₄ +1 ¹ / ₂ H ₂ O 中の理論水分含 量は6.37%なり
22	7.82	7.53	8.23	8.09	8.18	—	—	—	—	—	—	—	
23	7.45	7.32	8.10	8.05	8.11	—	—	—	—	—	—	—	
25	7.17	7.18	8.05	7.99	8.05	7.73	8.24	8.10	—	—	—	7.12	
26	7.02	6.83	8.01	8.01	8.02	7.45	7.80	7.33	—	—	—	—	
27	6.95	6.95	7.97	7.95	8.02	7.19	7.59	7.34	7.71	7.92	—	—	
28	6.92	6.88	8.03	7.98	8.00	6.80	7.17	6.94	7.37	7.80	—	—	
30	6.89	6.71	7.94	7.98	8.02	6.69	6.94	6.72	7.04	7.78	—	—	
4月5日	6.75	6.64	7.91	7.95	8.00	6.59	6.84	6.49	6.81	7.70	—	—	
10	6.73	6.49	7.86	7.92	7.98	6.48	6.71	6.52	6.75	7.59	—	—	
15	6.69	6.55	7.86	7.91	7.95	6.43	6.64	6.47	6.69	7.63	—	—	
20	6.71	6.52	7.88	7.91	7.95	6.57	6.60	6.54	6.64	7.58	—	—	
30	6.64	6.50	7.85	7.89	7.98	6.50	6.55	6.50	6.71	7.51	—	—	
5月10日	6.57	6.47	7.80	7.86	7.94	6.52	6.52	6.53	6.67	7.49	—	—	
21	6.48	6.43	7.73	7.86	7.80	6.49	6.55	6.51	6.61	7.52	—	—	
30	6.46	6.45	7.78	7.78	7.85	6.45	6.50	6.51	6.54	7.43	—	—	
6月10日	6.54	6.43	7.80	7.85	7.90	6.39	6.43	6.50	6.49	7.38	—	—	
20	6.51	6.46	7.82	7.90	7.88	6.46	6.39	6.45	6.52	7.45	—	—	
7月4日	6.54	6.41	7.84	7.90	7.82	6.44	6.41	6.42	6.58	7.35	—	—	
20	6.57	6.38	7.82	7.82	7.87	6.37	6.37	6.45	6.50	7.31	8.21	—	
25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.87	—	
8月5日	6.54	6.43	7.80	7.86	7.85	6.41	6.39	6.40	6.55	7.45	—	6.79	
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.12	—	
20	6.57	6.41	7.84	7.88	7.92	6.36	6.35	6.37	6.60	7.39	7.08	6.70	
29	6.59	6.43	7.80	7.92	7.96	6.39	6.41	6.35	6.57	7.35	7.05	6.74	

乾燥後の色相

檢體番號	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12
色 相	淡灰白色	白 色	淡黄色	黄 色	淡黄褐色	白 色	白 色	白 色	白 色	黄 色	灰白色	白 色

(III)組成の決定

檢體は豫め 100° に於て真空乾燥して恒量となりたるもの約 0.5g を精密に秤取し水 30cc にて分液漏斗に入れクロ、ホルム 60cc を加へ次いで 10n-NaOH 1.0cc を加へアルカリ性となし 5 分間振盪浸出す。浸出液は豫めクロ、ホルムにて濡したる乾燥濾紙にて濾過したる後猶 2 回同様の操作を反覆す。浸出液より溶劑を溜去したる残渣は可及的少量のアルコールに溶かし $n/_{10}$ HCl 20cc に加温することなく溶解す。之を新に煮沸して再び冷却せしめたる蒸溜水 100cc にて稀釋しメチルロートを標示薬となし $n/_{10}$ KOH にて逆測し、 $n/_{10}$ HCl 1cc = 0.02992g $C_{18}H_{21}NO_3$ としてコデイン量を算出せり。

次にクロ、ホルム浸出液分離後の水溶液は B. Schmitz ²⁾ 法に依り焦性磷酸マグネシウムとなし磷酸を定量せり。

上記試験の結果を示すに次の如し。

第 2 表 磷酸コデインの組成決定試験成績表

檢體番號	第一回試験		第二回試験		平均		備 考
	コデイン (%)	磷酸 (%)	コデイン (%)	磷酸 (%)	コデイン	磷酸	
1	82.91	17.44	82.37	17.94	82.64	17.69	
2	74.72	25.67	74.17	26.21	74.45	25.94	$(C_{18}H_{21}NO_3)_2 \cdot H_3PO_4$ 85.92%
3	69.41	31.93	68.76	31.57	69.08	31.25	$\{C_{18}H_{21}NO_3$ $\{H_3PO_4$ 14.08%
4	67.68	32.26	67.79	32.51	67.74	32.49	$C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_3PO_4$
5	67.97	32.45	67.11	32.93	67.55	32.69	$\{C_{18}H_{21}NO_3$ $\{H_3PO_4$ 75.32% 24.68%
6	75.68	25.19	75.39	24.90	75.24	25.05	$C_{18}H_{21}NO_3 \cdot 1/2 H_3PO_4$
7	74.41	25.50	75.13	24.71	74.75	25.11	$\{C_{18}H_{21}NO_3$ $\{H_3PO_4$ 67.04% 32.96%
8	75.40	24.95	74.41	25.41	74.90	25.21	$C_{18}H_{21}NO_3 \cdot 2H_3PO_4$
9	74.03	26.19	73.89	26.49	73.89	26.95	$\{C_{18}H_{21}NO_3$ $\{H_3PO_4$ 60.41% 39.59%
10	69.45	30.49	69.72	30.12	69.59	30.31	
11	72.75	27.37	73.01	27.24	72.88	27.31	$C_{18}H_{21}NO_3 \cdot 2/3 H_3PO_4$ 54.96%
12	72.95	27.15	72.01	26.98	72.48	27.07	$\{C_{18}H_{21}NO_3$ $\{H_3PO_4$ 45.04%

著者等の 1 人(青山)は職務の都合上本研究を中止するの餘議なきに到れるにより未だ充分なる成績を得ざれども上記の表に依りてこれを總括するときは大體次の如くなるべし。

1) 磷酸コデインはコデイン及磷酸 1 モル宛より成る化合物 1 種のみを生成しその結晶水は 1.5 モルにして乾燥減失量は 6.3~6.5%, 其組成は先きに報告せる如く $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_3PO_4 + 1.5H_2O$ なり。

2) コデインを 1 モル以上用ひて製造したるものは少量のコデイン鹽基を夾雜するも、其水分約 6.6% 以下なり。

3) 磷酸を 1 モル以上用ひて製造したるものは常に磷酸を夾雜し其水分は 7.8% 附近を示せり。單にアセトンにて洗滌するのみにては夾雜磷酸を除去することを得ず。水とアセトンを用ひて數回再結晶することに依り初めて正常の磷酸コデイン $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_3PO_4 + 1.5H_2O$ となる。即ち乾燥減失量は 6.3~6.5% となる。

4) 正常の $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_3PO_4 + 1.5H_2O$ に近き組成のものは乾燥に依り殆んど着色せざるも比較的磷酸含量の多きものは乾燥に際し黄變せり。

5) 市販品にして水分7%以上を示すものは正常の磷酸コデインに少量の磷酸を夾雜せるものにして製造時磷酸の使用量が少しく過剰に過ぎたるものならん。

引用文献

1) 青山：本彙報 27, 131 (1929)

2) Treadwell, Analytische Chemie. II. 11 Aufl. 369

昭和十五年一月五日

ヨードクロロオキシヒノリン (キノホルム) の製造法 (第二報)

(5-クロル-8-オキシヒノリンの新製造法)

技手 篠崎 好三 助手 大久保 守正 助手 三谷 榮作

著者等の内篠崎・大久保は第1報に於て5-クロル-8-オキシヒノリンの製造法としてフェノールを原料とする方法に就き報告せり。即ちフェノールをニトロ化して先づオルトニトロフェノールを製し更に之を還元してオルトアミノフェノールとなし之等兩物質を原料としてスクラウプ反應を應用して8-オキシヒノリンを得たり。然るに之等兩物質はスクラウプ反應中樹脂化する傾向強く爲に8-オキシヒノリンの收得量主要原料オルトアミノフェノールに對し80%内外に過ぎず。更に又8-オキシヒノリンのクロル化に際しては前報にも詳述せる如く傍生物5-7-デクロル-8-オキシヒノリンの生成多く爲に5-クロル-8-オキシヒノリンの收得量少なく經濟的製法として應用し難し。

茲に於て余等はクロルの數竝に位置の確定せるクロロオキシヒノリンを得んと欲し先づ2-ニトロフェノールの4の位置にクロルを導入し4-クロル-2-ニトロフェノールとなし更に還元して4-クロル-2-アミノフェノールを製し此物質を主要原料とし之に酸化劑の目的を以て前記4-クロル-2-ニトロフェノールを加へスクラウプ反應を試みたるに兩物質は4の位置にクロル存在する爲反應中極めて安定にして樹脂化する傾向殆んどなく反應頗る圓滑に進行し5-クロル-8-オキシヒノリンを生成す。殊に酸化劑の目的を以て使用せる4-クロル-2-ニトロフェノールは酸化劑としての目的を果すと同時に自身は還元せられて4-クロル-2-アミノフェノールとなり共存するアクロレインに作用し更に殘存する酸化劑の作用を受け5-クロル-8-オキシヒノリンを形成し此反應を反覆するが故に本スクラウプ反應に於ては實質上酸化劑を使用せざるに等しく收得率は主要原料4-クロル-2-アミノフェノールに對し152%にして主要原料及酸化劑4-クロル-2-ニトロフェノール(反應中還元せられて4-クロル-2-アミノフェノールとなる)の總量より生成し得べき量の略々理論量に近く通常スクラウプ反應に於ては稀にみる現象にして工業上其價值甚大なりとす。然らば5-クロル-8-オキシヒノリンの製造原料4-クロル-2-ニトロフェノールは如何なる方法を以て之を製造すべきかこれ本研究中最も重大なる問題なりとす。

文獻を繙くに4-クロル-2-ニトロフェノールの製造法として次の方法あり。

(1) フェノールを原料とする方法

(イ) フェノールを先づクロル化してバラクロルフェノールとなし更にニトロ化して4-クロル-2-ニトロフェノールとなす。²⁾

(ロ) 最初にフェノールをニトロ化してオルトニトロフェノールとなし³⁾然後クロル化する⁴⁾か或はオルトニトロフェノールのメチルエーテル即ちオルトニトロアニソールを塩化アルミニウム⁵⁾存在の下にスルファリールクロリドを以てクロル化する法。

(2) モノクロルベンゾールを原料とし之をニトロ化して得たるオルトニトロクロルベンゾールを苛性アルカリ存在の下に長時間加熱してオルトニトロフェノールとするか或はオルトニトロアニゾールとなし第1法(ロ)の如く處理して4-クロル-2-ニトロフェノールを製出す。

(3) 1-4-ヂクロル-2-ニトロベンゾールを酒精性苛性アルカリと共に水浴上にて加温するときはテトラクロルアズキシベンゾール、ヂクロルアニリンの傍ら僅少の4-クロル-2-ニトロフェノールを生成す⁶⁾。此際酒精性苛性アルカリの代りにメタノール性苛性アルカリを使用するときは4-クロル-2-ニトロアニゾールを生成す⁷⁾。

以上の製法を通覽するに先づ第1法(イ)の方法はフェノールのクロル化に際しクロルガスを使用する場合にはオルト及バラ化合物を生成し且其分離困難にして兩者を分離せずして直にニトロ化せる場合には500gのフェノールより4-クロル-2-ニトロフェノールの收得量は僅に200gに過ぎざる事は文獻に示す處なり。又フェノールを四鹽化炭素を溶媒としてスルフリールクロリドを以てクロル化する場合に於てもバラクロルフェノールの收得率は64%に過ぎず⁸⁾。而して純バラクロルフェノールの硝化による4-クロル-2-ニトロフェノールの收得率も亦漸く76%餘なり⁹⁾。

第1法(ロ)の方法はフェノールをニトロ化する際公知の如くオルト及バラ化合物の混合物を生成し其總收得率67%内外にして而もオルトニトロフェノールは總收得量の半量に過ぎず更に其クロル化に當り目的物質の外に2-ニトロ-6-クロルフェノール及4-6-ヂクロル-2-ニトロフェノールを傍生し4-クロル-2-ニトロフェノールの收得量甚だ僅少なり。斯の如くフェノールを原料とする4-クロル-2-ニトロフェノールの製法は何れの階程に於ても傍生物を生成し其分離困難にして目的物質の收得量少なく従て製造費高價にして工業的ならず。

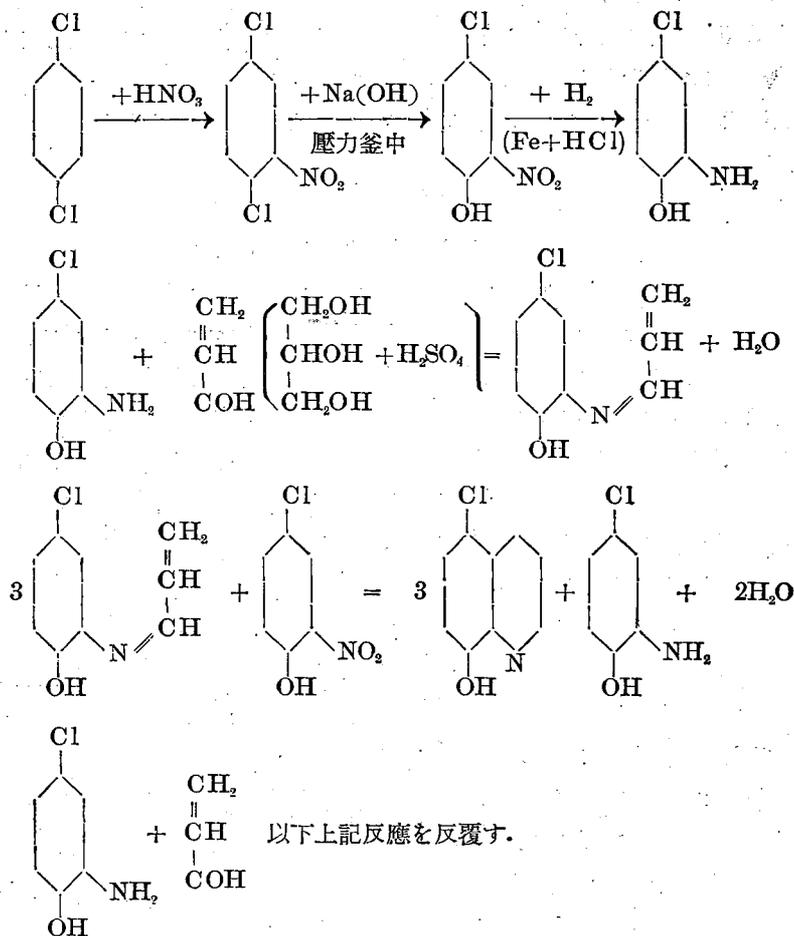
次に第2法に於てもモノクロルベンゾールのニトロ化に際しオルト及バラ化合物の混合物を生成し目的とするオルトクロルニトロベンゾールの收得率約30%¹⁰⁾にして之を更に苛性アルカリと共に長時間加熱してオルトニトロフェノールとなし次で第1法(ロ)の如くクロル化するものなるを以てこれ亦多くの手数を要し收得量僅少なれば經濟的製法として不適當なり。

第3法に於ては1-4-ヂクロル-2-ニトロベンゾールを酒精性苛性アルカリと共に水浴上にて加温するものなれ共文獻記載の如く傍生物及樹脂狀物質の生成多く4-クロル-2-ニトロフェノールの製法として全く價値なきものなり。

茲に於て余等は種々研究の結果石炭酸其他の有機化合物製造の原料モノクロルベンゾールを製造する際副産物として安價に得られ而も從來衣類の防蟲劑として使用せらるる以外に殆ど應用の途なかりしバラヂクロルベンゾールを原料とし之をニトロ化して1-4-ヂクロル-2-ニトロベンゾールとなし之にアルカリ溶液を加へ壓力釜中に於て170度内外の温度に約5時間加熱反應せしむる時はニトロ基に隣接せるクロルは容易に(OH)基に置換せられ4-クロル-2-ニトロフェノールを生成す。收得量約95%内外なり。此際少量の有機溶劑或は接觸劑を加へ反應せしむるときは加熱温度の低下及反應所要時間の短縮を促し收得量を増大せしむ。(尙本製造法の特許權確定後入手せるH.E. Fierz-Davidの著書に依れば1-4-ヂクロル-2-ニトロベンゾールに苛性ソーダの水溶液を加へ攪拌器を有する壓力釜中にて油浴上140°に18時間加熱反應せしめて85%の收得率にて4-クロル-2-ニトロフェノールを得たる旨記載しあり¹¹⁾)但1-4-ヂクロルベンゾールのクロルは其脱離極めて困難

にして文献に依れば之をメタノール性苛性アルカリと共に壓力釜中 190~195° に 40 時間加熱反應せしめて 4-クロルフェノールを得たる事を記載せらるれ共著者等の實驗に依れば脱クロル化は相當困難にして又各種接觸劑等を使用するも尙容易ならず。然るに前記の如く之にニトロ基を導入し 1-4-ジクロル-2-ニトロベンゾールとなせば容易に其目的を達する事を得。

以上記述せる方法を化學式を以て示せば次の如し。



次に 5-クロル-8-オキシヒノリンの沃度化即ち 5-クロル-7-ヨード-8-オキシヒノリン(キノホルム)の製法は大體文献¹²⁾に依れるものにして實驗の部にも詳述せる如く其反應竝に操作は割合容易なり。

以上記述せるキノホルムの製法は各階程に於ける反應頗る圓滑にして工業的大規模の製造に於ても小實驗の場合と同様收得量良好にして之等製造法の重要部分は既に特許を得て當所製薬部に於て大量生産を行ひ各方面の需要に應じつつあり。

終りに本研究竝に其工業化に當りては衣笠所長及近藤製薬部長の絶大なる御指導を得たり茲に謹謝す。尙本發明に對し帝國發明協會より表彰狀竝に賞牌を授與せらる同協會に對し謹謝の意を表す。

実験の部

1-4-ジクロル-2-ニトロベンゾール

攪拌器及寒暖計を有する四頸コルベンにパラジクロルベンゾール 147g 及濃硫酸 300g を容れ硫酸 130g (比重 1.4) を分液漏斗より徐々に注入するときは温度上昇するを以て外部を水にて冷却し 30~40° の温を保ちつゝ反應せしむる時はパラジクロルベンゾールは熔融して油状を呈す。同一温度にて約 3~4 時間反應を繼續せしむるときは内容物は次第に粥状を呈するを以て反應内容物を氷水中に烈しく攪拌しつつ注入するときは 1-4-ジクロル-2-ニトロベンゾールは顆粒状をなして固結する故に壓搾濾過しよく水洗して酸分を除去す。メタノールより再結晶せしむれば微黄色鱗片状 56~57° にて熔融する結晶を得。

收得量 189g 收得率理論量の 98.4% に相當す。

4-クロル-2-ニトロフェノール

1-4-ジクロル-2-ニトロベンゾール 60g, 苛性ソーダ 30g 及水 300g を壓力釜に容れ約 170 度の温度にて約 6 時間加熱反應せしむる時は冷後鮮紅色美麗なる 4-クロル-2-ニトロフェノールのナトリウム鹽を析出するが故にアルカリ性のまま水蒸氣蒸溜に附し未反應物質を除きたる後鹽酸を加へ酸性となすときは 4-クロル-2-ニトロフェノールの黄色結晶を析出す水蒸氣蒸溜に依り精製す。收得量 52g にして理論量の 95% に相當す。本品は黄色を呈し 87° にて熔融す。本工程に於て水溶液に 5~10% の割合にて酒精又はメタノール其他の有機溶劑を加ふる時は反應所要時間約 5 時間にて完結す。收得量 52.3g 97% に相當す。更に又上記の場合に各種の接觸劑を使用する時は一層反應温度の低下及反應時間の短縮を促し傍生物の生成を防ぎ收得率を増大せしむ。

4-クロル-2-アミノフェノール

攪拌器を裝備せる丸底コルベンに鐵粉 60g, 水 250cc を容れ攪拌しつつ 30% 鹽酸 20g を注ぎ水素ガスの發生殆ど熄みたる後 4-クロル-2-ニトロフェノール 50g を徐々に加へ強く攪拌しつつ約 5 時間反應せしめたる後注意して 25% 苛性ソーダ溶液 100g を注加して鐵分を沈澱せしめ且生成せる 4-クロル-2-アミノフェノールを水に溶解し壓搾濾過して鐵分を除去したる後水溶液を鹽酸にて中和する時は 4-クロル-2-アミノフェノールの帶微褐色葉狀結晶を析出する故に濾過水洗して減壓の下に乾燥せしむ。收得量 37.8g 理論量の約 90% に相當す。本品は 139° にて熔融す。

5-クロル-8-オキシヒノリン

4-クロル-2-アミノフェノール 30g 4-クロル-2-ニトロフェノール 20g, グリセリン 70g 及濃硫酸 60g を冷却器を有するコルベンに容れ注意して加熱し沸騰温度にて約 5 時間反應せしめたる後少しく冷却して水又は温湯にて稀釋し水蒸氣と共に蒸溜して未反應物を除きアルカリにて中和するときは灰白色の結晶を析出す。水蒸氣蒸溜により精製す。收得量 57g 弱にして收得率主要原料 4-クロル-2-アミノフェノール及酸化劑 4-クロル-2-ニトロフェノールの總量より生成し得べき量の約 98% に相當し主要原料に對しては實に 152% の好收得率なり。本品は白色針狀結晶にして 129~130° にて熔融す。

5-クロル-7-ヨード-8-オキシヒノリン(キノホルム)

5-クロル-8-オキシヒノリン 36g に 12g の苛性カリ及水 800g を加へ温めて溶解し之に 33.2g

の沃度カリを 100cc の水に溶解せる液を加へ温時濾過し室温に冷却しよく攪拌しつゝ 284cc の 5% 有効クロルを含有する晒粉溶液を加ふる時は微黄色の絮状の沈澱を析出す。次で 5% 鹽酸約 200cc を徐々に加へ一夜放置す。此際キノホルムと同時に游離沃度及變化せざるクロロオキシヒノリンを沈澱するが故に壓搾濾過して母液を除き次で次亜硫酸ソーダ溶液と研和して游離沃度を除き、更に 1% 鹽酸と共に 50° に温めて未反應のクロロオキシヒノリンを除去す。但鹽酸を以てする洗滌は反覆之を行ひ毎回乾燥して熔融點を検し 170° 以上を示すに至るべし。收得量 55g 以上なり。本品は殆ど無味無臭の灰黄色輕き粉末にして水に不溶、エーテル及アルコールに僅に溶解し攝氏 170~178° に於て熔融す。

〔註〕本品は第 1 報に於ては日本準藥局方の命名に倣ひクロルヨードヒノリンなる名稱にて報告したれ共其後日本藥局方に收載せられキノホルムと命名せられたり。

引 用 文 獻

- | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| (1) 篠崎・大久保: 當所彙報 49, 51(昭和13年) | (7) D. R. P. 137956 |
| (2) Faust, Saame: Ann. Spl. 7, 195 | (8) 山内: 軍醫團雜誌 252, 857(昭和9年) |
| (3) 内務省東京衛生試験所藥品製造試験報告 第1卷394頁 | (9) 高木・田中: 當所彙報 25, 108 |
| (4) Beilstein VI, 238 | (10) 青山: 當所彙報 42, 236 |
| (5) Gnehm, Knecht: J. pr. [2] 74, 95 | (11) H. E. Fierz-David: Farbenchemie 66 |
| (6) Laubenheimer: Ber 7, 1600 | (12) D. R. P. 117767 |
| | (13) 篠崎: 日本特許 130858, 137972, 138741
衛生試験所長: 142304 |

テオフィリン中に混在せる僅少クロル テオフィリンの除去法に就て

技手 宮永 謙介 囑託 佐藤 輝夫 助手 大崎 銀藏

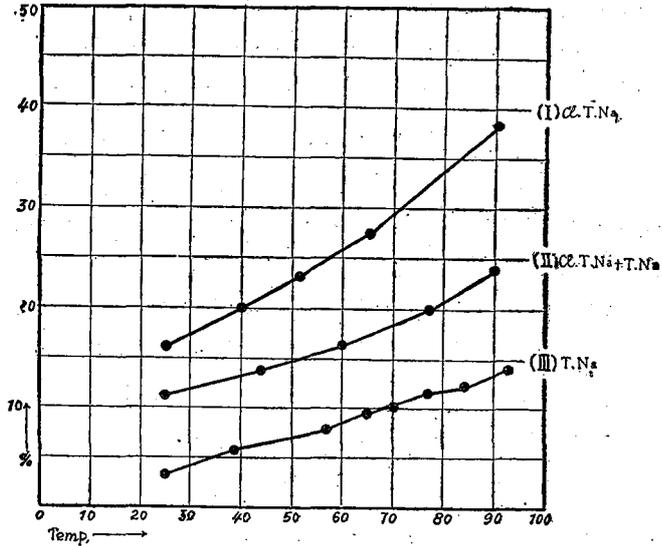
Theophyllin (1,3-Dimethylxanthin) は 1885 年 Kossel 氏が茶葉中より之を發見して以來其合成法の研究は累年發達を遂げたるものにして 1895 年に E. Fischer u. Fr. Ach 兩氏が Dimethylharnstoff と Malonsäure とより出發して其目的を達したるを始めとし爾後 1901 年には W. Traube 氏が同じく Dimethylharnstoff と Cyanessigsäure とよりの合成に成功し續いて Fischer u. Ach 兩氏等は又 Caffein (1,3,7-Trimethylxanthin) を原料として之を 8-Chlorthetheophyllin (1,3-Dimethyl-8-chlorxanthin) に誘導し脱ハロゲンして再度の研究發表をなし其後又 Ach 氏等は 8-Trichlormethylxanthin を加水分解して 1,3-Dimethylxanthin を得たりと發表せり。何れの合成法を案するも一長一短にして少しく多量に試製せんとする場合に於てすらも或は原料的に或は機械的に諸種の難點介在し況して其工業化に至りては容易に實行し得るもの甚だ少なきが如く考察せらる。然し之等諸法の内でも Caffein より出發する方法は原料的にも吾が國産品なるのみならず操作も比較的簡便なるが故に最も適當なるものにして此方法に依る 8-Chlorthetheophyllin の還元に就ては Fischer 氏等はヨード水素酸と共に水浴上にて加熱するか又はバラヂウムコロイドの觸媒で接觸還元し余等は嘗て電解還元してハロゲンを離脱したりき。斯くして得らるる Theophyllin 中には其終末反應明確ならざるため何れも往々不幸にして未還元 Chlorthetheophyllin の少量を含有し Theophyllin の純度を低下せしめ過剰の硝酸に依つて溶解せざるハロゲン 銀の沈澱を生じ又灼熱銅線によるハロゲン銅の焰色反應顯著なる事あり之を再度還元する事に依つて純粹なるものを得る事は勿論なれども然る時は收得量を甚だしく減少し又水或はアルコールによつて再三再結晶すれば其純度を高上し融點も多少は上昇し得ると雖も尚ハロゲン銅及ハロゲン銀反應の痕跡を認め之を然らざるまで反覆精製する事は相當煩雜なるのみならず著しく回收率を低下して割合に其效果少なき事を知れり。Chlorthetheophyllin の少量を混在せる Theophyllin を水を溶媒として再結晶する場合兩者の熱水に對する溶解度は甚だしく相違するにも拘らず而かも數回の再結晶を反覆するに尙後者に共存せる微量のクロル化合物を分離除去する事の至難なるは蓋し Theophyllin が弱鹽基性を有するが故に之の多量が水溶液となりてハロゲン化合物が溶解し易き状態となるためか或は暫定的に易溶性の錯化合物を形成する事に因り其分離を困難ならしむるものならんかと推考せらる。

茲に於てハロゲン化合物を完全に除去し極めて純粹なる Theophyllin を得んとせば兩者を同一の性態に誘導し然る後溶解度の差を利用して精製すれば所期の目的を達せらるべしと考へ二三關係物質のナトリウム鹽を作り其溶解度を調査し之を基礎として分離精製の實驗をなしたるに稍好結果を得たるを以て茲に報告せんとするものなり。即ち兩者のナトリウム鹽を試製し之の溶解度を調べたるに次圖に示すが如くハロゲン化合物の方が却つて溶解し易く遊離状態の場合と反對なる事を認知

せり。又一方兩ナトリウム鹽も錯化合物を作るが如き事なからむかと考へ兩者の當量を採りて一旦水溶液となし之を濃縮して得たる結晶に就て其溶解度を檢したるに Theophyllin-natrium よりは易溶性なる事を知れり。

曲線圖の横軸は溫度を示めし縦軸は溶媒 100 量中に殆ど飽和状態に溶存する溶質の量を指す。

- (I)..... Chlortheophyllin-natrium
- (II)..... Chlortheophyllin-natrium+Theophyllin-natrium
- (III)..... Theophyllin-natrium



故に少量の Chlortheophyllin を含む Theophyllin を弱アルカリ性を越えざる程度に稀ナトリオン滴液に加温溶解し冷後析出せる結晶を吸引濾過し(必要ある場合は食鹽を加へて鹽析し)少量の冷水にて洗滌して易溶性のハロゲン化合物のナトリウム鹽を完全に除去したる後沈澱を水溶液となし之に酸を加へて pH 2~3 位となせば徐々に Theophyllin の針狀結晶を析出す之を濾別し約 14~15 倍の熱湯より再結晶すれば容易に純粹なる Dimethylxanthin が得られ其熔融點を檢するに 265 度にしてハロゲン銀及ハロゲン銅の反應は勿論認めざる品質にまで到達し精製率は 80~90% なり。因みに最初ナトリウム鹽を濾過したる濾液に酸を加へて酸性となし析出せる沈澱を再結晶したるに茲に得らるる結晶はハロゲンの反應も顯著にして其熔融状態も甚だ不活發なり。本分離精製法の試験に就ては兩物質の混合比を定量的に採集し之に要する苛性ソーダ及水などの割合を算定すれば可良なるも實際製造上に之を利用するに於ては左程適確なる數字を必要とせず又時間的にも餘裕なかりしため今回はかかる検討を省略する事とせり。尙ハロゲンヂメチルキサンチンとしてブロムテオフィリンのナトリウム鹽を使用し又それ等のカリウム鹽の場合に就ても殆ど同様の結果を得らるべくも目下試験中なり本試験施行に關しては舊所員安東甫朗君も在職中御協力ありたる事を感謝す。

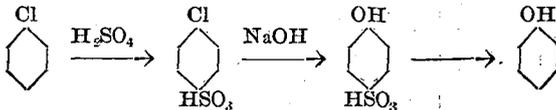
石炭酸の新合成法に就て

技師 山本 允秋 囑託 大原 三郎

緒 言

従來石炭酸の合成的製法として最も廣く應用せらるゝものはベンゾールスルホン酸のアルカリ熔融法なり。又一方クロルベンゾールを銅鹽の共存に於て稀ナトリオン鹼液を用ひて加壓釜中に高熱を與へてクロルを水酸基にて置換せしむる方法も研究せられ既に工業化せるものゝ如し。然れども該法は甚だしき高温・高壓(320 氣壓・340 度 *Farbenchemie H. E. Hierz-David, P 47.*)を要し通常の加壓釜を用ひて簡単に實施するを得ず。尙最近ベンゾールを用ひ加壓釜中にてハロゲン化及水酸基置換作用を連續的に營爲せしめて製造する方法を發見せりと云ふも未だ其の詳細を知悉せず。

余等偶々カルバクロールの合成試験に於て、ベンゾール核に附加せるスルホ基は適度の酸性に於て加壓釜中にて處理すれば極めて容易に之を脱離せしめ得る事を發見せるを以て之を應用し即ちモノクロルベンゾールをスルホ化し次で之を加壓釜中にてアルカリ處理を行ひて、クロルを水酸基と置換せしめたる後スルホ基を脱離せしめ以て石炭酸を合成し得たり。其の反應過程次式の如し



實 驗 成 績

(1) 原 料

市販のモノクロルベンゾールを蒸溜して 127—133 度の溜液を使用せり。

(2) スルホ化

濃硫酸 (Be 66 度—68 度) 250g をコルベンに容れ之に上記モノクロルベンゾール 100g を加へ銅網上に於て攪拌しつつ加熱し内温を 100 度に保たしむ。反應は 2—3 時間に於て完結す。反應液に適量の水を加へて稀釋したる後石灰乳(生石灰として 160g にて充分なり)を用ひて注意して中和し熱時濾過し殘渣を反覆水にて煮沸し充分に洗滌し、洗液を濾液に合し、之を蒸發濃縮し次の操作に供す。

(3) フェノールスルホン酸の製出

(2) に於て得たるグロルベンゾールスルホン酸石灰の溶液を内容 1l の加壓釜に容れ、水を加へて全量を 700cc となし、之に苛性ソーダ 100g を加へ、約 270 度に於て約 2 時間加熱す。此際の内壓 65 氣壓を示せり。

(4) 石炭酸の製出

(3) に於ける反應成績物を取り出し、硫酸約 75g を加へて酸性となし其儘又は必要に應じ濃縮

したる後、更に硫酸を以て強酸性となし再び加壓釜中にて約 230 度に加熱するときは直ちにスルホ基は脱離し、石炭酸を化成す。冷後化成する石炭酸の大部分は上層に分離す。エーテルを以て振盪して石炭酸を之に移行せしめ乾燥後エーテルを除き蒸溜して 175—182 度迄の溜出分を集むるときは防疫用石炭酸を得べし。

即ち次表の如し。

	モノクロ ルベンゾ ール(g)	スルホ化 に使用せ る硫酸 (g)	中和に使 用せる生 石灰(g)	苛性ソー ダ(g)	加圧時間 (時)	加圧温度 (度)	石炭酸 (g)	モノクロルベ ンゾールの理 論上の收得量 に對する%
第1回	100	250	160	100	3	270	48	57
第2回	100	250	160	100	2	270	49	58
第3回	100	250	160	100	4	270	47	53
第4回	100	250	160	100	2	270	46	55
第5回	100	250	160	100	2	270	47	56
第6回	100	250	160	100	2	270	48	57
第7回	100	250	160	100	2	270	45	54
平均	100	250	160	100		270	47	

結 語

本製法は現時モノクロベンゾールの高價なると石炭酸の收得量の少き點に於てベンゾールスルホン酸のアルカリ熔融法に比し寧ろ劣るを認めざるを得ずと雖もクロルベンゾールのスルホ化容易にしてクロルをして水酸基と置換せしむるに要するアルカリも亦少量にて足り、且つ比較的低壓に於て容易に反應し、更にスルホ基を簡単に除去し得るを特徴とす。而して收得量の改善等に對しては目下研究中なるを以て他日報告するの機あるべし。

昭和十五年九月

昭和十六年三月二十八日印刷

昭和十六年三月三十一日發行

著 者

厚生省東京衛生試驗所

東京市京橋區寶町一丁目六番地

印 刷 者 鈴 木 豐 吉

東京市京橋區寶町一丁目六番地

印 刷 所 日 章 社