

有機合成最近の進歩

第 2 集

社 団 法 人

有機合成化学協会編

技 報 堂



有機合成最近の進歩 2 集

定 価 650 円

昭和 30 年 9 月 10 日 印 刷

昭和 30 年 9 月 15 日 発 行

編 纂 者 有機合成化学協会
東京都千代田区神田駿河台1-5

発 行 兼 者 大 沼 正 吉
印刷 者 東京都港区赤坂溜池 5

印 刷 所 株式 技 報 堂
会社 東京都港区赤坂溜池 5

発 行 所 株式 技 報 堂
会社

東京都港区赤坂溜池 5
電話 赤坂 (48) { 3834
 { 8581~4
振替口座東京 10 番



自然科学書協会会員

工学書協会会員

編 集 委 員

(アイウエオ順)

○印 実行委員兼任

- | | | | |
|--------------------------|-----------|-----------------------------|-----------|
| 保土ヶ谷化学K K
技 術 部 長 | 青 山 敏 貞 | ○住友化学工業K K
課 長 | 小 池 栄 二 |
| 東京大学生産技術
研究所助教授工博 | 浅 原 照 三 | ○東 京 理 科 大 学
教 授 理 学 博 | 都 築 洋 次 郎 |
| 東京大学工学部
教授 工 博 | 安 東 新 午 | 東京大学生産技術
研究所教授工博 | 永 井 芳 男 |
| ○慶応義塾大学工博
部教授 理 学 博 | 梅 沢 純 夫 | 三菱化成工業K K
三 研 究 所 長 博 | 長 沢 不 二 男 |
| ○東京工業試験所
課長 試 験 農 博 | 太 田 暢 人 | ○東 京 工 業 大 学
教 授 大 理 学 博 | 林 茂 助 |
| ○東京工業大学
助教授 工 博 | 岡 崎 光 雄 | 日本曹達K K
高 岡 工 場 長 | 日 比 野 英 一 |
| ○東京工業大学 | 笠 井 俊 保 | 高砂香料工業K K
社 長 工 理 博 | 平 泉 貞 吉 |
| 東京工業大学
教授 工 博 | 神 原 周 | 東洋レヨンK K
研 究 部 長 理 博 | 星 野 孝 平 |
| 日本化学工業
日 協 会 参 与 | 北 脇 市 太 郎 | 東京工業大学
教 授 理 学 博 | 星 野 敏 雄 |
| 東京大学工学部
教授 工 博 | 桑 田 勉 | 東京大学工学部
教 授 工 博 | 故 牧 鋭 夫 |
| 第一製薬K K
社 長 薬 博 | 篠 田 淳 三 | ○早稲田大学理工学
部 大 教 授 工 博 | 村 井 資 長 |
| 三井化学工業K K
名 古 屋 工 所 長 | 下 山 吉 郎 | 大阪大学産業科学
研 究 所 教 授 理 博 | 村 橋 俊 介 |
| 東京大学医学部
教授 薬 学 博 | 菅 沢 重 彦 | 化成品工業協会
理 事 | 山 口 四 郎 |

序

本書刊行の目的は第一集の序文に本会前会長黒田泰造氏が述べられたように、目覚ましく進展する有機合成化学界の進歩をとらえ、有機合成化学に携わる学界ならびに業界のため裨益しあわせて去る昭和 26 年多大の努力を払って初版を刊行、四版を重ねている「有機化学ハンドブック」以後の進歩を年を追って紹介したいためであります。本書は毎年あるいは隔年引き続いて刊行する予定で本協会創立 10 周年記念事業の一つとして採りあげられたもので、その第一集は上・下二巻に分けて昭和 28 年 7 月と 11 月に発刊されました。したがって本書はハンドブックならびに第一集と関連のあるものでこれらと併読していただければ幸いです。

学問・技術の研究とその進歩のためには常に独創の精神とその努力が望まれるのでありますがそのためには絶えず斯界の現状把握がなされその基盤に立つて初めて無駄のない努力が報いられるのであります。その意味において本書が活用されれば編集者の意図は達せられるのであります。

本書は編集委員長に林茂助氏が、実行委員長には村井資長氏があたり、多数の編集委員と執筆者の尊い御協力によって出版されたもので、私はここにこれらの関係各位に衷心から御礼を申述べます。

昭和 30 年 8 月

有機合成化学協会会長

柴田勝太郎

発 刊 の 趣 旨

本書発刊の目的は会長序文にあるように、年々進歩する内外の有機合成化学に関する学界ならびに業界の各般の問題を捕えて集録、要約し、単行本として継続出版し関係諸氏の便に供するためである。この目的を達するため諸項目についてそれぞれの権威者に執筆の労を取つて頂いたのである。

本書第一集においては上・下2巻とし実験操作編では1940年より1950年末までの進歩について、単位反応工程編ならびに応用編では本協会刊行の「有機化学ハンドブック」との重複を避けて1950年より1951年末までの2ケ年の内外の進歩を、また同ハンドブックにない項目については1940年以後のものが載録された。

本第二集では実験操作編と応用編のみについて、第一集以後1952年末までの進歩について載録された。本第二集では各編について第一集に記載された項目を網羅してはいない。これらについては第三集以後に載録する予定である。実験操作編では実験室的のものを主とし、工業的のものを従とした。応用編においては工業的のものを主として製品別にまとめられた点は第一集と同じである。

なお本書は前年度中に発行される予定であつたが諸種の事情で出版が非常に遅れ今日に至つたことは載録されたものが1952年末までであつたので執筆者においても読者においても遺憾に思われると思うが各位の御諒恕をお願いしたい。

本書の実務には河本敏尙氏が当り多大の労を取られた。

昭和30年8月

社団法人 有機合成化学協会

「有機合成最近の進歩」編集委員会

凡 例

(1) 文体は口語体とし、用字については「当用漢字表」(昭和 25 年 1 月発行)および「現代かなづかい」により、化合物の名称および述語は「新制化学用語集」(文部省監修昭和 24 年)によることを原則とした。たとえばつぎのとおりである。

Acetoacetic ester を アセト酢酸エステル

Agitator を カキマゼ機

p-Aminophenol hydrochloride を 塩酸パラアミノフェノール

Ammonium sodium oxalate を 修酸アンモニウムナトリウム

Arsenide を 比化物

Borofluoric acid を ホウフッ化水素酸

Chlorophenol を クロルフェノール

Cyclohexane を シクロヘキサン

Diazo compound を ジアゾ化合物

Dimethyl sulfate を 硫酸ジメチル

Filtration を ろ過

Formaldehyde を ホルムアルデヒド

Iodide を ヨウ化物

Phosphoric acid を リン酸

Silicon を ケイ素

Vinyl を ビニル

Vitamine を ビタミン

(2) 本文中数量を表示する略号はつぎの例のようにし、略号としての \cdot をはぶく。

略号実例：

長さ：km (キロメートル), m (メートル), cm (センチメートル), mm (ミリメートル), m μ (ミリマイクロン), Å (オンGSTROOM)

面積：m² (平方メートル), cm² (平方センチメートル)

体積：m³ (立方メートル), l (リットル), cc (立方センチメートル)

重量：t (トン), kg (キログラム), g (グラム), mg (ミリグラム)

濃度：% (パーセント), vol% (容積パーセント), mol% (モルパーセント), *N* (規定), *N*/₁₀(¹/₁₀規定), pH (水素イオン濃度指数)

圧力：atm (気圧), mmHg (水銀柱ミリメートル)

時間：hr (時間), min(分), sec(秒), ただし相関的な場合でなく時刻を示す場合は昭和 26 年 1 月 9 日午前 8 時 45 分 30 秒等のようにする

熱量：cal (グラムカロリー), kcal (キログラムカロリー)

その他：bp (沸点), mp (融点), V(ボルト), A(アンペア), W(ワット), °C(摂

氏), °K (絶対温), Ω (オーム), HP (馬力), d_4^{20} (比重), $[\alpha]_D$ (比旋光度)
 2種の量の積: kg·m (キログラムメートル), kW·hr (キロワット時), A·hr (アンペア時)

2種の量の商: m/sec (毎秒メートル), rpm (1分間の廻転数), kg/cm² (1平方センチメートル当りのキログラム)

(3) 文献の略号は欧文雑誌名については, アメリカ化学会発行の“Chemical Abstracts”の方式, 邦文雑誌名については「日本化学総覧」の方式によることを原則とした。おもなものを挙げるとつぎのとおりである。

Am. Chem. J	American Chemical Journal
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy
Analyst	Analyst
Analytical Chem.	Analytical Chemistry
Ann.	Annalen der Chemie, Justus Liebig's
Ann. chim.	Annales de chimie
Ann. méd.	Annales de médecine
Ber.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft
Brit. Chem. Abst., A	British Chemical Abstracts, A
Bull. Bur. Standards	Bulletin of the Bureau of Standards
Bull. soc. chim.	Bulletin de la société chimique de France
C. A.	Chemical Abstracts
Chem. & Ind.	Chemistry & Industry
Chem. Ind.	Chemical Industries
Chem. News	Chemical News
Chem. Rev.	Chemical Reviews
Chem. Weekblatt	Chemische Weekblatt
Chem. Zentr.	Chemisches Zentralblatt
Chem.-Ztg.	Chemiker-Zeitung
Compt. rend.	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'academie des sciences
Electrochem. Met. Ind.	Electrochemical and Metallurgical Industry
Friedl.	Friedländer Fortschritte der Teerfarbenfabrikation
Helv. chim. Acta	Helvetica chimica Acta
Ind. Eng. Chem.	Industrial and Engineering Chemistry
J. Am. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society
J. Am. Pharm. Assoc.	Journal of the American Pharmaceutical Association

J. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society (London)
J. Indian Chem. Soc.	Journal of the Indian Chemical Society
J. Org. Chem.	Journal of Organic Chemistry
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry (London)
J. Soc. Dyers Colourists	Journal of the Society of Dyers and Colourists
Kolloid-Beihefte	Kolloid-Beihefte
Kolloidchem. Beihefte	Kolloidchemische Beihefte
Kolloid Z.	Kolloid Zeitschrift. Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie
Modern Plastics	Modern Plastics
Monatsh.	Monatsheft für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften
Nature	Nature
Naturw.	Naturwissenschaften, Die
Org. Syn.	Organic Syntheses
Trans. Roy. Soc. London	Transactions of the Royal Society of London, Philosophical
Z. anal. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie
Z. Chem.	Zeitschrift für Chemie

単行本についてはすべて略号を用いないことを原則とする。

特許の主なものの略号はつぎのとおりである。

Australian P.	オーストラリア特許	F. P.	フランス特許
Berg. P.	ベルギー特許	It. P.	イタリア特許
B. P.	英国特許	Swed. P.	スウェーデン特許
Can. P.	カナダ特許	Swiss P.	スイス特許
D. R. P.	ドイツ特許	U. S. P.	アメリカ特許

邦文の文献中主要なものの略号はつぎのとおりである。

衛生試	衛生試験所彙報	科	学	科	学
工	工業化学雑誌	衛生	化学	日本	衛生化学会誌
日医新報	日本医事新報	日	化	日本	化学会誌
日化総覧	日本化学総覧	燃	研	報	燃料研究所報告
燃	燃料協会誌	農	化	日本	農芸化学会誌
日	日本薬報	理	研	報	理化学研究所彙報
東工試報	東京工業試験所報告	薬	学	薬	学雑誌
有機合成化学	有機合成化学協会誌				

総目次 (担当者・執筆者)

I 実験操作編

1. 透析・電解透析・電気泳動	担当者	加藤 二郎	1
	執筆者	加藤 二郎	
2. 蒸発および乾燥	担当者	梅沢 純夫	6
	執筆者	水原 裕	
3. ポーラログラフイー	担当者	館 勇	16
	執筆者	館 勇	
4. 電解反応操作	担当者	水口 純	30
	執筆者	鈴木 周一	
5. 質量分析	担当者	荒木 峻	36
	執筆者	荒木 峻	
6. 光学法による分析	担当者	益子 洋一郎	43
	執筆者	{ 益子 洋一郎 佐伯 慎之助 橋本 哲太郎	

II 応用編

1. コールタール系分溜製品	担当者	唐沢 保雄	77
	執筆者	唐沢 保雄	
2. ペトロケミカルス			83
2.1, 2.2	担当者	日比野 英一	86
	執筆者	{ 沢 芳郎 原 賢二	
2.3	担当者	安東 新午	97
	執筆者	山田 省三	
2.4, 2.5, 2.6, 2.7	担当者	日比野 英一	103
	執筆者	{ 沢 芳郎 原 賢二	
3. 石灰窒素系製品	担当者	杉野 喜一郎	122
	執筆者	{ 大戸 敬二郎 山下 素治 白井 孝三	
4. オキシ製品	担当者	浅原 照三	143

	執筆者	{	浅原照三	
		{	後藤健一	
5. レッペ製品	担当者		村橋俊介	146
	執筆者	{	村橋俊介	
		{	萩原信衛	
6. 有機工業薬品	担当者		鳥居保治	157
	執筆者		河合敏美	
7. 染料	担当者		小池栄二	163
	執筆者	{	小池栄二	
		{	鈴木茂	
8. 香料	担当者		平泉貞吉	182
	執筆者		桂重雄	
9. 合成医薬	担当者		津田恭介	192
	執筆者		吉田茂	
10. 有機合成農薬	担当者		住木論介	207
	執筆者		宗像桂	
11. 写真用有機薬品	担当者		西村竜介	217
	執筆者		西村竜介	
12. 燃料および潤滑油の添加剤 並びに配合剤	担当者		山本晴次	230
	執筆者	{	山本晴次	
		{	豊田満	
13. 合成樹脂				236
13.1	担当者		水谷久一	236
	執筆者		水谷久一	
13.2	担当者		山田貞吉	244
	執筆者	{	山田貞吉	
		{	金指元憲	
14. 合成繊維	担当者		星野孝平	247
	執筆者	{	星野孝平	
		{	小林治男	
15. 天然物合成の進歩				263
15.1	担当者		星野敏雄	263
	執筆者	{	星野敏雄	
		{	市来崎 巖	

15.2.....	担当者	中馬操	275
	執筆者	{ 中馬操 塩田三千夫	
15.3.....	担当者	吉岡一郎	279
	執筆者	吉岡一郎	
15.4.....	担当者	梅沢純夫	
	執筆者	{ 梅沢純夫 奥田朝晴	
16. 同位元素を含む有機化合物.....	担当者	島村修	303
	執筆者	島村修	
17. 触媒.....	担当者	太田暢人	316
	執筆者	太田暢人	
索引.....			334

I. 実験操作編

1. 透析・電解透析・電気泳動

1-1 透析	1	1-3 電気泳動	4
1-2 電解透析	2		

1-1 透析¹⁾

透析とは隔膜をもつてコロイドを包み、コロイド内に含まれる溶質を拡散によつて隔膜を通じて除去する方法である。これを広義に解釈する場合には分子量の小さな溶質(非コロイド質)を互に分別することも含まれる。

拡散現象は濃度の勾配によるものであり、したがつて拡散を利用する透析法は高濃度の成分(電解質ならびに非電解質)を分離するのに用いられ、適当な条件で行えば大規模操作にも適当な方法である。T. Graham (1831) の発見以来種々な系特にコロイド溶液に応用されている。本法は一般にその作用が遅く、非効率であると考えられているが、これはその本質上濃度が小になると、その作用が進まなくなること、適当な隔膜が得がたいことなどが原因の主なものと考えられる。しかし、工業廃液や副生物の回収、利用には応用されており、その第一は人糞廃液より NaOH の回収である。その他化学薬品に対して反応しないものあるいは反応しても同じように分解されるようなものの分別(たとえば澱粉転化シラップより 2 種の糖の分離、ポリマーよりモノマーの除去など)、各種の成分の同時分離(たとえば亜硫酸廃液より酸、塩、糖の除去)、他の物質によつて汚染させずに行う分離(たとえば乳漿成分の分別)、熱あるいは化学薬品に敏感な物質(たとえば蛋白質)の精製、分別等各種の場合に応用されている。最近イオン交換樹脂の利用が発達してきたが、これは濃度大なるものの処理にはまだ不経済であり、場合によつては透析法との併用が望ましいと考えられる。

透析を支配する主因子は、拡散と隔膜の性質であり、拡散は分子あるいはイオンを押し進める力であり、隔膜の性質はこれらを通過させるか否かを定めるものである。隔膜としては、半透性膜が用いられ、丈夫で質が均一であり且つ選択性であることが望ましいが市販のものにはなかなか適当なものがない。通常、動物膀胱膜、パーチメント紙、セロファン、コロジオン、マーセル化綿布などが用いられ、またプラスチックの膜もつくられている。最近隔膜については K. Sollner などの研究を始めとして

1) Encyclopedia of Chemical Technology No. 5 (1950)

多数の研究があり、性質、機構の解明が行われている。電解質の透析においては隔膜の電気化学的性質が最も重要な因子となり、これが陽に帯電するか陰に帯電するかは陽イオンあるいは陰イオンの透過に影響をおよぼす。最近イオン交換樹脂の発達とともにその透析への応用も試みられている。

装置は実験室で小規模に行う場合には、パーチメント紙などで袋をつくり、試料をこれに入れて水中につるす。少し大きく連続的に行う場合には、幅の狭い枠の両面に膜をはりつけたものを十数個圧濾機のごとく組みたてたものがある。言うまでもなく透析速度は膜の面積に比例するから透析面は大なる方が良く、液 1cc に対して少く共 1cm² を必要とする。工業的の装置（人絹廃液より NaOH の回収など）ではこれを大きくしたもので、枠の数 121 (22in×56in)、透析面 780ft²、収容液量 325gal のものがあり (Webcell dialyzer)、またタンク型と称してたとえば長さ 10ft、幅 5ft、高さ 4ft のタンク中にマーセル化綿布の袋 50 をつり下げたもので全透析面積 2500ft² におよぶものもある (Cerini dialyzer)。装置ならびに操作方法としても最近迅速透析法⁴⁾、小分子量物質の分離法⁵⁾、減圧下における連続透析など多数の研究がある。

最近の応用としては、透析法による分子量・イオン量の決定⁶⁾、有機化合物の極性および非極性溶媒中における分子の分布状態の研究⁸⁾、リグニンスルホン酸の分離および精製など多数の報告がある。

10) 1.2 電 解 透 析

電解透析法は電解質を含んだ物質を隔膜をもつて水と隔て、直流電流を通じて電解質を隔膜外に除去する操作で、電解と透析とを併用するものである。前述の如く透析法では拡散を利用する故濃度が小になるとその作用は進まなくなるが、電解透析では除去の原動力は電気力で、濃度によらないから濃度小なところでよくその効果を發揮する。

装置は普通 2 枚の隔膜で区分した 3 室装置を用い、時に 2 室、4 室あるいは 5 室容器も用いられる。工業的の装置（水の精製用）では 3 室装置を 10 組圧濾機のごとく組

2) K. Sollner: J. Phys. Chem., **49**, No. 2, 47; No. 3, 171; No. 4, 265 (1945); **50**, No. 1, 53 (1946); J. Colloid Sci., **6**, 557 (1951); **7**, 37 (1952) 等

3) G. A. Gilbert, A. J. Swallow: Biochem. J., **47**, 502 (1950)

4) A. M. Biget: Compt. rend., **224**, 827 (1947)

5) P. V. Tavel: Helv. Chim. Acta, **30**, 334 (1947)

6) G. C. H. Stone: J. Chem. Education, **21**, 440 (1944)

7) A. Kiss, M. Gego: Z. Anorg. allgem.

Chem., **244**, 57 (1940); G. Jander, H. Spandau: Z. physik. Chem., A, **188**, 65 (1941); H. Brintzinger: Z. Anorg. Chem., **256**, 89 (1948)

8) H. Spandau: Angew. Chem., **63**, 41 (1951)

9) J. L. Mc Carthy, et. al.: J. Am. Chem. Soc., **70**, 1324 (1948); Paper Trade J. **126**, No. 16, 58 (1948)

10) 加藤: 界面電解 (共立社) (昭 12); 駒形: 界面電気化学概要 (産業図書) (昭 23); 電気化学要覧 (電気化学協会) (昭 28) 234, 858.

み合せたものがある。電極は陽極に白金、黒鉛など、陰極に銅、亜鉛、鉄、真鍮などの板が用いられる。3室装置では中室に試料を入れ、両側室に浄水を入れて電極を挿入する。このとき液を静止させたまま行う場合と流通させながら行う場合とある。

本法を行う場合に隔膜の選択は非常に重要である。隔膜の作用の原因となるのはその電荷であつて、液中で負に帯電するものでは陽イオンの通過は容易になるが陰イオンの移動は困難になり、液中で正に帯電するものではその逆である。したがつて陽極側には正帯電の膜を、陰極側には負帯電の膜を使用することが望ましい。陰性隔膜としてはパーチメント紙、コロジオン、セロファン、石綿布、素焼板、ガラス濾過板などがあり、その種類も多いが、常に陽電荷を有する隔膜はまだなく、一般に陽性膜と言われるものとしては動物膀胱膜、鞣皮、あるいは蛋白質のごとき両性電解質を塗布あるいは吸着させたもの、すなわちクロムゼラチン膜などが用いられる。最近ではプラスチックの膜もつくられ、またイオン交換樹脂膜が研究されている。イオン交換樹脂膜は、陽イオン交換膜を陰極側に、陰イオン交換膜を陽極側に用いるならば、電解質除去の効率を著しく促進するのに役立つ、従来本法の特長と考えられている除去の速やかで徹底的なこと、洗水量が少なくてすむことなどの特長をますます生かし、また欠点としてあげられている液の中性状態を保つことが困難なこと（多くの場合酸性を呈する）、莫大な量の処理が困難なことなどが著しく改善されることは明かである。なおまたイオン交換樹脂で塩類の除去を行う場合には樹脂の化学的な再生操作が必要であるが、イオン交換膜を用いて電解透析を行うならば、膜の交換基によつて交換吸着されたイオンは直に電極室に除かれて脱イオンが行われると共に交換基が電氣的に再生され、化学的再生を必要とせず、連続的に精製などの操作を行うことができる。

電解透析法の応用は、物質の精製、洗滌、沈澱、分離、回収など多方面にわたつている。その中で最も早く実用化したのは、水の精製で、1921年頃 Siemens-Elektroosmose A. G. により考案された。前述の圧濾機型の装置でサイフォンによつて中室を連絡し、電極室には洗水を流して電流を通じ、水中のイオンを除去して浄水を得る。精製程度は浄水の使用目的により自由に変えられ、 $(5\sim 6)\cdot 10^{-6}$ mho/cm 程度のものも得られる。本邦においても駒形、奥野らにより電気滲透を主体とし電解透析を併用する方法が考案された。本法はまた蔗糖密、葡萄糖、果糖などの含糖溶液の精製、膠、ゼラチン、ペクチン、ケラチンなどの精製に應用される。生化学方面においては血清、蛋白質の精製が行われ、その他インペルターゼ、アルカロイド、ストレプトマイシンなどの精製も試みられている。蛋白質の精製については多数の研究がある。塩類が固体に吸着されていて水洗では容易に除去できかねるものも本法によれば可能で、水酸化ニッケルの沈澱、辨柄、バルカナイズトファイバー、電気絶縁紙、乾電池用二酸化マンガンなどの洗滌に應用されている。脱脂乳を処理して灰分を除去しつつ液の pH をカゼインの等電点至らしめてこれを凝固、沈澱させ、分離乳漿から乳糖の回収もでき、同様に大豆蛋白抽出液より大豆カゼインの製造も可能である。野生の果実を処

理して臭気、苦味、色素などを除去すれば食用化することができ、牧草などを処理してビタミンに富む飲料の製造も試みられている。また Na_2SO_4 のごとき中性塩を処理すれば陽極室に酸、陰極室にアルカリの回収ができる。本法はまた灰分、酸、アルカリなどの定量にも用いられ、大豆粉中の非蛋白性Nの定量、動植物製品中のジアミノ酸、ヒスチジンの定量など興味ある応用が提案されており、土壤中の有効磷酸、交換性塩基の定量その他土壤研究にも多く用いられている。またエチレンジアミンの塩酸塩よりエチレンジアミンを得るには化学法では NaOH は中和するのであるが、本法によつて2室容器を用い、陰極室に試料を入れ、陽極室に水を入れて Cl^- の除去を行えば陰極室にアミンが得られる。この場合隔膜として陰イオン交換樹脂膜を用いるならばその効果は一層著しい。かような応用は他にも多数考えられる。

1.3 電気泳動¹²⁾

微粒子が水中に懸濁している場合、これに直流電圧をかけると粒子は移動をおこす。この現象を電気泳動と言う。これは粒子の界面にある電気二重層に帰因するのであつて、粒子の電気泳動速度 u は $u = \zeta DH / 4\pi\eta$ 、で表わされる。ここに ζ は二重層の電位差、 D 、 η はそれぞれ液の誘電恒数および粘度、 H は電場の強さである。なお粒子の大きさ、形状が電気泳動速度におよぼす影響については色々検討されている。

電気泳動測定法としては、 u 字管による法、顕微鏡あるいは限外顕微鏡による法、粒子の輸率測定による法、電極に附着した量を測る法、紫外線吸収スペクトルを測る法、シュリーレン法によつて界面移動を記録する方法などがある。

本法の応用としては、粒子が液中に懸濁している場合には、粒子の帯電に応じて陽極あるいは陰極に移動させて粒子のみを集めることができ、あるいは ζ -電位が異つている場合にはその泳動速度によつて混合成分を分離することができ、広汎な応用がある。工業的に行われているものとしては陶粘土の精製があり、ラテックスより直接ゴム製品を得ることも試みられ、金属面上にゴム被膜を生成させることも可能である。同様にシェラック、ラッカーなどの電着も試みられた。最近では合成樹脂の電着が色々試みられ、Feinleib¹³⁾は塩化ビニル、塩化ビニルアセテート共重合体などビニル系プラスチックを有機溶剤に溶かし、洗滌剤を加えて懸濁液をつくり、電着を行つた。本法の特長は有機溶剤を用いる故、二次的の電極反応あるいは生成物がなく、また水を含まない為被膜の電気的性質が良好であり、且つ消費電力少くまた可塑剤を直接電解液に入れて行うことができる。しかし被膜が薄く、浴濃度が小さくて抵抗大きく、溶剤の損失があるなどの欠点がある。金属の防蝕、電気絶縁あるいは薄いシートやプ

11) A. G. Winger, G. W. Bodamer, R. Kunin

: J. Electrochem. Soc., **100**, 178 (1953)

12) 加藤 ; 界面電解 (共立社) (昭 12); 駒形 :

界面電気化学概要 (産業図書) (昭 23); 電気化

学便覧 (電気化学協会) (昭 28) 234, 856.

13) M. Feinleib : Trans. Electrochem. Soc.,

88, 11 (1946)

ラスチック製品の製造が考えられる。次いで Fink¹⁴⁾らは水溶液よりの電着を企て Salan latex, Geon latex などについて行い、好適条件を示している。製品としては相当に厚いものが得られ、物理的、化学的性質共に良好で、電圧も低く、したがって消費電力も少く (Salan の場合 101kg/kwh)、適当に熱処理を行えば、柔軟で弾性のあるものあるいは強靱で硬い電着が得られる。したがってシートや複雑な形のもの直接製造あるいは電気絶縁、金属の保護被覆などへの応用が考えられる。同様にメラミン・ホルマリン樹脂¹⁵⁾、エチレン系ポリマー¹⁶⁾、ブタジエンスチレン系共重合体の電着も試みられている。電着への応用としてはまたタンタラム、ジルコニウムなどの金属粉末、酸化トリウム、アルミナ、アランダムなどの電着も行われている。また防水布の製造やアルミニウムへの着色への応用もある。この他に電位を異にするものの分離はコロイド化学、生化学方面で多数行われており、蛋白質の精製、成分の分離、分析などの方面¹⁸⁾で重要視されている。またペーパークロマトグラフと電気泳動を結合した方法¹⁸⁾についての報告も数多く見られる。

14) C. G. Fink, M. Feinleib : Trans. Electrochem. Soc., **94**, 309 (1948)

15) R. W. Moncrieff : Paint Manuf. **17**, 149 (1947)

16) A. G. Gray : U. S. P. 2,530,366 (1951)

17) S. H. Maron : J. Am. Chem. Soc., **70**,

3893 (1948)

18) E. L. Durrum : J. Am. Chem. Soc., **72**, 2943 (1950) ; V. Schwarz : Nature, **167**, 404 (1951) ; H.H.Strain, J. C.Sullivan : Analy. Chem., **23**, 816 (1951) など。