

化学大辞典

化学大辞典編集委員会編

8

ENCYCLOPAEDIA
CHIMICA

79 へ 木 可

化学大辞典

化学大辞典編集委員会編

8

ENCYCLOPAEDIA
CHIMICA

へ ホ マ



 共立出版株式会社

化学大辞典 8

特製本 定価 4,000 円

昭和 37 年 2 月 28 日 初版第 1 刷発行

編 集 者	化学大辞典編集委員会
発 行 者	南 條 初 五 郎
印 刷 者	平 尾 秀 吉
発 行 所	共立出版株式会社 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 9 番地 電話 東京 291 局 7121 (代) ~ 7 番 振替口座 東京 57035 番

本文用紙	三菱製紙株式会社	中川工場
表紙クロス	日本クロス工業株式会社	京都工場
表紙皮	松 本 商 店	

本文整版印刷	新日本印刷株式会社
扉・面貼	工芸印刷株式会社
製 版	大 森 製 版 所
製 本	中 條 製 本 工 場
製 函	嶋 田 富 秀 堂

プリー [英pulley 独Scheibe] 回転力をベルトを通じて伝えたり受けたりするときに用いられる車。ベルト車またはシラベ車ともいう。原理 回転する軸Oとその回転を受ける軸O'とが相当離れている場合、両軸にこの車P、P'を固定し、それらに掛けたベルトとの摩擦を利用して回転力をO'に伝達するものである。回転はベルトを図Iのようにケサ掛けす



図 I



図 II

ると同方向に、図IIのようにタスキ掛けすると反対方向に伝達される。そのときのP、P'の回転数 N 、 N' と半径 r 、 r' との間に $N'/N=r/r'$ なる関係があるが通常 $1/6 \sim 6$ を限度とする。構造 ベルトの断面が丸形、V形、平らなものなどによりプリーの周囲の形が決まる。実験室では図IIIのような木製もしくは金属製の丸形ベルト(またはロープ)用のプリー数個をいっしょにし、回転数によって適当に径を選ぶものが広く用いられる。軸Aは中空でカクハン棒などをそうし、ネジSで固定するようになっている。B、Cはプリーをスタンドに支持するワクおよび棒である。二つのプリーの距離があまり小さいとベルトの接触角が小さいため、また大きすぎるとベルトが波を打つのでスベリを生ずる。電動機によるカクハン棒の回転のように実験室における回転伝達の媒体としてしばしば用いられる。

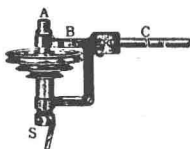


図 III

(伊藤三夫)

プリアニガン [英puglianite 独Puglianit] 火成岩の一種。1917年A. Lacroixが命名した。粗粒、顕晶質。鉱物組成 フォウキ石、カイチョウ石、ハクリュウ石を主とし、少量のクローンモ、カクセン石、セイチョウ石などを伴うことがある。化学組成 SiO_2 46.71, TiO_2 2.05, Al_2O_3 12.80, Fe_2O_3 4.45, FeO 3.96, MnO 記載なし, MgO 8.97, CaO 17.20, Na_2O 0.71, K_2O 2.93, H_2O 0.03, P_2O_5 0.10, F 0.35% (F. Pisani)。イタリアのVesuvius, Somma火山の溶岩中に岩塊として含まれる。

(宮川邦彦)

ブリアマイシン [英bryamycin] 抗生物質の一つ。放線菌類に属するStreptomyces hawaiiensisの培養液から分離された。性質 ポリペプチドの白色結晶。分解点 $223 \sim 235^\circ$ 。 $[\alpha]_D^{25}$ -68.5° (1%, クロロホルム中)。紫外部吸収極大 $310\text{m}\mu$ (1%溶液, 1cm液層における吸光係

数 125, 6N硫酸中)。ビリジン、酢酸、テトラヒドロフルフリルアルコールに可溶; クロロホルム、エチレングリコール、ジオキサン、2N塩酸に微溶; 水、エタノール、アセトン、ベンゼンなどに不溶。加水分解するとグリシン、アラニン、トレオニン、シスチン、イソロイシンなどを生ずる。グラム陽性菌に対し強い発育阻止作用を有する。肺炎双球菌に対するED₅₀ 0.004mg/kg (マウス、腹コウ), 62mg/kg (マウス、経口)。LD₅₀ 750mg/kg 以上 (マウス、静脈), 1000mg/kg 以上 (マウス、腹コウまたは経口)。(中村昭四郎)

フーリエかいせき — 解析 <結晶構造> [英Fourier analysis 独Fourieranalyse] = 結晶構造のフーリエ解析法

フーリエのほうそく — の法則 [英Fourier's law 独Fouriersches Gesetz] 熱伝導*における基本法則。物体内に温度差があるとき、温度の高いほうから低いほうに熱伝導によって熱が流れるとき、熱の流れに直角方向の面を考えると、その面を単位時間当りに通過する熱量 q (kcal/hr)は、その温度コウ配 dt/dx (deg/m)および面積 A (m²)に比例することを示したもの。すなわち

$$q = -kA \frac{dt}{dx}$$

ここに負号のつくのは、熱が温度コウ配の負の方向に流れるためである。比例定数 k (kcal/m²·hr·deg)はその物質の熱伝導率といわれる。たとえば一様な太さの棒の一端から他端に伝導によって熱が流れるとき、棒の両端の温度が t_1 、 t_2 、棒の断面積が A 、長さが L であれば、単位時間当りの伝熱量は

$$q = kA(t_1 - t_2)/L$$

この法則は初め1804年J. B. Biotにより見いだされたものであるが、1768~1830年熱伝導におけるJ. B. J. Fourierの業績の大きなことから彼の名が付けられたものである。またフーリエ級数、フーリエ積分なども熱伝導を解く数学理論において、彼がその応用を試み、かつその重要性を強調したためにその名がつけられたものである。なお、フーリエの法則は導体内を流れる電流の強さを表わすオームの法則と全く同形である。

(若尾法昭)

ブリオビック [英Pliovic] アメリカThe Goodyear Tire & Rubber Co. 製のポリ塩化ビニル樹脂の商品名。→ポリ塩化ビニル

ブリオフィルム [英Pliofilm] アメリカThe Goodyear Tire & Rubber Co. 製の接着剤として用いられる塩酸ゴムの商品名。→塩酸ゴム

ブリオライト、ブロムストランジン [英priorite, blomstrandine 独Blomstrandin] イットリウム、エルビウム、セリウム、ウラ

ンのニオブタンタル酸塩鉱物。この鉱物を分析したイギリスの G. T. Prior の名にちなんで命名された。産地 アフリカのスワジランド Emballani。組成 AB_2O_5 ($A = Ce, Ca, Fe(II), Th, Y, Er, U; B = Ti, Nb$)。分析値 CaO 1.94, PbO 0.42, MgO 0.23, FeO 2.61, $(Y, Er)_2O_3$ 21.21, Ce_2O_3 3.71, UO_2 1.75, SnO_2 コン跡, ThO_2 2.48, ZrO_2 2.62, SiO_2 0.71, Al_2O_3 0.78, TiO_2 21.95, Nb_2O_5 35.51, 残留物 3.77% (ノルウェー-Frikstad産)。性質 斜方晶系。(010) に平行な板状。カタサ 5.5. d 4.8~4.9。カッ色—カッ黒色。(下田 右)

ブリョライト NR [英Pliolite NR] アメリカ The Goodyear Tire & Rubber Co. 製の環化ゴムの商品名。→ 環化ゴム

ブリーかん — 管 [英Burri tube 独Burrisches Rohr] 一端にゴムセンの付いた 15×1.5cm の厚壁のガラス管で、通性および偏性ケン気菌の培養に使用されるもので、その培養法は重層法、ブリー法などといわれる。この重層法は試料を三段希釈した寒天培地を、ゴムセンの付いたほうを下にしたブリー管に含菌数のより少ない寒天が下になるように3層に重ね、一端を綿センして培養するもので、培養後ゴムセンを取り寒天を抜き出して集落を取り出すことができる。管の両端をゴムセンにする場合もある。(飯塚 宏)

ブリキいた — 板 [英tin plate 独Weissblech] スズメッキ鋼板の俗称。スズメッキ原板は帯鋼の連続圧延によって製造され、炭素含有量は 0.1% 前後である。製法 スズメッキの方法は溶融メッキまたは電気メッキである。溶融メッキ用のスズは純度 99.80% 以上を要し、99% 以下では耐食性不良である。メッキ工程は原板を脱脂、酸洗および水洗後スズ浴にガイドロールで導く。スズ浴前後には、それぞれ溶融フラックス層(塩化アンモニウム 10% を含む塩化亜鉛)とバーム油層を絞リロールとがあり、以後付着油をぬぐって研摩する工程がある。電気スズメッキは酸性浴かアルカリ性浴を使用するが、一般には硫酸スズ(II)を主成分とする酸性浴が多く、原板を表面清浄後電気メッキし、次いで溶融処理してメッキ密着性の向上、ピンホール減少、表面光沢の増大を図る。以後は 1% クロム酸で処理し綿実油を塗布して乾燥する。また 2500 ft/min の高速メッキ用には塩化スズ(II)とアルカリハロゲン化物から成るハロゲン浴が完成したといわれる。性質・用途 表面が美麗で耐食性とハンダ性にすぐれた性質がない。食品類の貯蔵用カン用材、その他各種容器材として広く賞用される。(松下幸雄)

ブリケットコークス [英briquette coke 独Brikettkoks] 石炭粉またはコークス粉にビッチなどの粘結剤を加え、練炭機で成形したの

ち乾留して製造したコークスをいう。普通のコークス製造法に適さない原料を使えること、形状が一定していることなどが特長である。わが国では直径 7cm ぐらいのやや丸みをもった円柱形のもので、焼物用として一部で用いられている。(吉田雄次)

ふりこどうりよくけい 振り子動力計 [英pendulum dynamometer 独Pendelkraftmessgig] 引張試験機に使用される荷重測定機の一つ。アムスラー引張試験機*に備えられており、試験片に加えられた荷重は時々刻々、荷重目盛盤上を移動する荷重指針で示されるもので、指針を動かす歯車を回転させるネジ棒の変位は荷重の変化に比例するようにつくり出ている。荷重が増加すると振り子の重錘が上昇し、その振れ角に比例してネジ棒が動き指針を動かすようになっている。振り子は油圧で動くので荷重は油圧による。(寺沢正男)

フリゴリー [英frigory 独Frigorier] 熱量の単位で冷凍能力を表示するときに用いる。すなわち、冷却水入口温度 10°, 同出口温度 15°, プライン*入口温度 -2°, 同出口温度 -5° の状態で冷凍を行なうときに、低温から高温へ移動する熱量の 1 kcal を特に 1 フリゴリーとよぶ。→ 冷凍トン (宮内閣卿)

ブリサイト [英blythite] — マンマンザクロ石

ブリジ [英Brij] アメリカ Atlas Powder Co. 製の非イオン活性剤の商品名。その主成分は $RO(C_2H_4O)_nH$ (R : ラウリル) なる構造を有する。ブリジ 30 およびブリジ 35 その他があり、HLB (親水性親油性バランス) はそれぞれ 9.5 および 16.9 で水、油に可溶である。O/W 型乳化剤として用いられる。→ ポリエチレングリコールエーテル (関口自然)

ふりじお 振塩 [英dry salting] 塩蔵*法の一つ。食塩を貯蔵物に振りかけ、これを積み重ねるか、または容器内で貯蔵物と食塩とを混ぜて食塩を浸透させる方法である。食塩含量が高いため脱水作用が強く、貯蔵物は長期の保存に耐えるし、また乾製品などをつくる場合に便利である。しかし食塩が貯蔵物中に一緒に浸透せず、また空気に触れる部分が多いため油焼けを生じやすい欠点もある。ツケ物、肉、魚などの塩蔵に用いられる方法である。用塩量は一般に貯蔵物の 10~35% である。(藤吉正生)

ブリージング [英bleeding] (1) (血 Ausbluten, Durchbluten) — ニジミ

(2) (血 Bluten) 完全なゲルを形成していないグリース*から油が分散する現象をいう。グリースを長時間放置しておくか、あるいは使用中に認められる現象であり、これはゲル構造が不十分なために油を完全に保持することがで

きないことによるものである。一般にセッケン含有量が少なくなるとブリージンは増加する傾向にある。グリスから油が分離する原因には、このブリージンのほかにシネレシス*とよばれる現象があり、これは低粘度油を用いたときや、急冷のときに起こりやすい。これら両者を総称して油分離(英oil separation)とよんでいる。(古崎・八巻)

ブリーズ [英breeze 独Koksgrus] = コークブリーズ

フリースく — 則 [英Fries rule 独Fries-Regel] 縮合多環芳香族化合物中の結合の二重結合性に関する規則。ナフタリンの構造式はベンゼンのケクレ式(→ベンゼンの構造式)をもとにすれば、次のような3種の式が考えられる。古く E. Erlenmeyer はナフタリンに



(I)



(II)



(III)

対称式(I)を与えた。1933年 H. W. Thompson はミルス-ニクソン効果*をもとにすれば、(II)および(III)式のほうが張力がより少ないと考えられるにもかかわらず、この炭化水素が Erlenmeyer 形で存在しようとする強い傾向のあることを指摘した。この問題は1935年 K. Fries により簡明に解決された。彼はもし(II)、(III)式のような構造をとるとすれば、一方の核は芳香臭でなくなり、きわめて反応性に富み、熱力学上にも不安定な特性を示すであろうと考えた。もちろん、対称式であっても中央の二重結合は両環に共有されているため完全なベンゼノイドではないが、各々の環はできるだけ個々のベンゼン環に近づこうとしている結果、ナフタリンの場合にはある程度二重結合が局在化されていて(I)式が有利になると考えられる。Fries により認められた効果は、ほかの多核芳香族化合物にも適用されフリース則とよばれている。たとえばアントラセン、フェナントレンでは、それぞれ次式で表わされる。



アントラセン



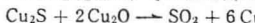
フェナントレン

(三輪外史郎)

ブリスター [英blister 独Blase] 表面膜の一種で、別名ガマ膚ともいう。材料を加圧すると表面下にあったガスが膨張して表皮を押し上げ、表面にフクレができることをいう。非常に細かいブリスターをピンヘッド(英pin-head)またはペーパーブリスター(英paperblister)ともいう。メッキした表面や、亜鉛ダイカトの表面をバフ研磨すると発生することがあ

(寺沢正明)

ブリスター銅 [英blister copper 独Blasenkupfer] 普通粗銅*と訳されるが、もとの意味は気ホウを含み、ブツブツした面を有する不純銅のことで、転炉*から産出するものが代表的である。転炉の造銅期においては、吹き込まれた空気により、炉内の Cu_2S が Cu に還元されて粗銅となるが、これは若干の Cu_2S と Cu_2O を含み、鋳込んでから固化する間に次式により SO_2 を発生し、そのため気ホウに富ん



だ固体となる。これは電解により精製して純銅とするのが普通である。鋳込む前の融体もブリスター銅という。(木内保二)

ブリスタン [英pristane 独Pristan] → オクタデカン

フリースてんい — 転位 [英Fries rearrangement 独Fries'sche Umlagerung] = フリース反応

ブリストサイクリン [英Bristocycline] アメリカ Bristol Lab. Inc. 製の抗生物質テトラサイクリン*の商品名。

ブリーストリー PRIESTLEY, Joseph

1733. 3/13 ~ 1804. 2/6. イギリスの牧師、化学



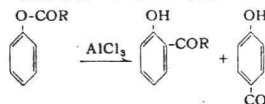
者。北部イングランドの Leeds 近傍の Fieldhead の生れ。幼いとき母に死別し、おばの手で育てられ、宗教的ふんい気の中に暮した。1752年型職者を志して神学校にはいり卒業後 Needam Market を振出しに牧師生活を始めた。その後生がいの間

に各地を転々と移ったが、Leeds 居住中1771年ごろから化学に関心をもち研究を始めるようになった。二酸化炭素を溶かした水、すなわちソーダ水を発明したのが最初の業績で、次いで一酸化窒素、二酸化窒素、酸化二窒素、塩化水素、アンモニア、二酸化イオウなどの重要な気体を次々に発見し、同時に気体を取り扱う装置、実験技術を工夫改良した。また酸化窒素の研究に関連して、空気の良いさ(酸素含有量)を測定する方法を発見、その装置をユージオメーターと名づけた。最後に最も重要な業績である酸素の発見を加え、気体化学の父と称せられた。酸素の単離は1774年8月1日赤色酸化水銀を、レンズを用いて太陽熱によって熱することににより行なわれたが、この気体が真に独特の新気体であることをはっきり認識し、脱フロギストン空気*と名づけて報告したのは、1775年3月15日である。酸素の発見は近代化学のとりを聞くカギとなったものであり、その酸素を発見し、その性質を当時だれよりも詳しく研究した

Priestleyこそ、フロギストン説の誤りを正しうる第一人者であったはずであるが、皮肉にも彼は最も熱心なフロギストン説信者であった。すべての化学者がフロギストン説を捨て去ったのにも、最後の息をひきとるまでフロギストン説を擁護したのが Priestley その人である。一方彼は牧師、神学者、社会思想家としても盛んに活躍したが、当時のイギリスにおいては、彼の思想はあまりにも急進的で世論の反感をよび、1791年7月、当時住んでいた Birmingham で彼の家は暴徒に襲撃され、研究記録や実験装置をことごとく破壊されてしまった。ついに1794年母国を離れ新天地を求めてアメリカに移住、ここでは大いに歓迎されたが、Pennsylvania 大学教授としての招へいも断り、Northumberland に引きこもって牧師として Priestley 自身にとっては、化学はあくまで余技であり、牧師こそ本来の天職であった）さびしい晩年を送った Priestley は非常な健筆家で、彼の著作（宗教、教育、社会問題などに関するもの）は百を数えるといわれる。化学上の著述は気体の研究に関するものがおもである。主著 *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*, 3巻, 1774, 1775, 1777. その後更に追補された分が3巻あり(1779, 1781, 1786年), その6巻をまとめたものが1790年に発行されている。(奥野久輝)

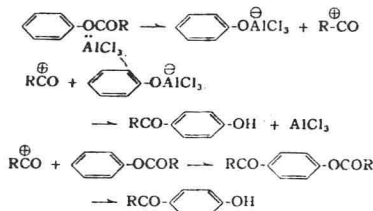
ブリストルゆう — 軸 [英 Bristol glaze 軸 Bristolglasur] イギリス Bristol において初めてつくられた建築用陶磁器や低火度磁器用の白色不透明エウ。組成の一例は $0.18 K_2O \cdot 0.38 CaO \cdot 0.44 ZnO \cdot 0.243 Al_2O_3 \cdot 1.58 SiO_2$ で、 ZnO は乳白剤成分として加えられているが、強い乳白を与えるためには SnO_2 を使用する。組成上の特徴は無鉛または低鉛の点である。エウ焼温度は $1200 \sim 1250^\circ$ の一度掛けである。(山口悟郎)

フリースはんのう — 反応, フリース転位 [英 Fries reaction, Fries rearrangement 軸 Fries'sche Reaktion, Fries'sche Umlagerung] o-またはp-アシルフェノールの合成法の一つ。フェノールのアシルエステルが塩化アルミニウムあるいは塩化亜鉛のような触媒の作用によってアシル基がオルトまたはパラ位置に転位し、o-またはp-アシルフェノールを生成する反応である。K. Fries はクマロンノ合成中にこの反応を見いだした。高温ではオルトが



多く、低温ではパラを多く生成する。脂肪族の炭素鎖の長いアシルのほうはオルト転位率が多いといわれる。ニトロ基やベンズイル、アセチ

ルのような電子吸引基がオルトまたはパラにあると反応を阻害する。溶媒としてニトロベンゼンを用いることもある。反応機構としては最初分子内転位と考えられたが、その後分子間転位が確かめられ、現在では塩化アルミニウムとフェノールエステルの複合体からオキシカルボニウムイオン (RCO^+) を生じ、これが芳香環置換を行なうものと考えられている。



(湯川泰秀)

ブリズマチン [英 prismatine 軸 Prismatin] コルネルビンの一種で Mg が NaI で置換したもの。柱状に結晶するのでこのように命名された。ドイツ Saxony 地方 Waldein に産する。(下田 右)

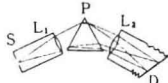
ブリズム [英 prism 軸 Prisma] 光学系* に用いる光学部品の一種。光学的になめらかにみがかれた平面を二つ以上もつ透明体である。1) 光の進行方向を変えるために用いるもの、2) 白色光を各波長の光に分散させるために用いるもの、3) 偏光*を得るために用いるものなどがある。1)には主として全反射を利用するいわゆる全反射ブリズム(英 total reflection prism)が用いられるが、ときには反射面を銀メッキする場合もある。また望遠鏡その他で像の正立用として用いるブリズムは、正立ブリズム*とよばれる。一つの反射面に屋根形の二つの面を用いたものを特に屋根形ブリズム(英 Dachprisma)という。これらのブリズムは主として光学ガラスでつくられる。2)は主として分光器*に用いられるもので、分散ブリズム(英 dispersion prism)ともよばれる。またブリズム自体を回転することによって、各波長の光は最小偏角*の状態、しかも一定の偏角で屈折させるものを定偏角ブリズム*という。分散ブリズムは使用する波長領域に応じてスィショウ(→コルニュブリズム)、光学ガラス、その他人工結晶(たとえば NaCl, KBr)などでつくられる。3)の偏光を得るために用いるブリズムは、主として透明な単軸結晶でつくられる。代表的なものとしてニコルブリズム*、ウォラストンブリズム*、ロションブリズム*などがある。これらはいずれも偏光ブリズムとよばれ、特にロションブリズム、ウォラストンブリズムのように、二重の像を生ずるものを複像ブリズム(英 double image prism)という。(日置隆一)

プリズムガラス [英prism glass 独Prismenglas] 建築用ガラスに属し、ガラスレンガ*の一種である。押型成形により一面をプリズム状につくったもの。大きさは100~150mm×100~150mm 角、厚さ30~60mm 程度。たとえば歩道→地下室、天井→室内のような、狭い空間から十分に採光する必要のある場所に用いられる。散光を行なわせるもの、光線の方角を曲げるものなどの差別がある。鉄またはコンクリートのワクに取り付けて用いる。ある程度の重量がかかるので耐圧力を必要とする。

(金沢孝文)

プリズムぶんこうき — 分光器 [英prism spectrograph 独Prismenspektrograph]

プリズムを用いる分光器*。図は最も普通のもので、入射スリットSを通った光はコリメーターレンズL₁で平行光になってプリズムPに入射する。プリズムで分散された光は対物レンズ(カメラレンズ)L₂によってレンズの焦点面上に各波長ごとに並



んだスリットの像を結ぶ。この焦点面に写真乾板Dを置いてスペクトルの写真を撮影するものと、対物レンズ以後の部分を見望鏡で置き換え直接に目でスペクトルを観測するようにしたものがある。直視分光器*や定偏角分光器*もプリズム分光器の一種で、このほかにプリズムを数個用いたスペクトルの分散度*を大きくしたものがある。プリズム材料に可視域ではガラス、紫外域では石英*が多く用いられ、紫外域ではガンゲンそのほかの材料でつくった赤外用プリズム*が使用される。またプリズムの配置法によってリトロー形分光装置*、ワズワース形分光装置*などに分けられる。回折格子分光器*と比較して分解能が小さく、スペクトル線の位置と波長との間に簡単な幾何学的関係がなく、また波長範囲によっては適当な透過プリズム材料が得られないが、一般に取扱の容易な利点がある。

(田中俊一)

ブリタニアメタル [英Britannia metal]

スズ合金。Sn-Sb-Cu 系合金で、かつてはヨ

合 金 名	化 学 成 分 (%)					備 考
	Sn	Cu	Sb	Pb	Zn	
Britannia metal	残	1~3	5~10	—	—	一般的用途 おもに食卓 用器具
"	95.0	2.5	—	2.5	—	
Queen's metal A	50.5	—	16.5	16.5	16.5	
" B	73.4	—	8.9	8.9	8.8	純造物とし て使用 一般家庭用 器物 板に加工し て使用
" C	87.0	3.5	8.5	—	1.0	
Tutania metal	91.4	0.75	—	7.6	0.25	
"	80.0	2.7	16.0	—	1.3	
"	90.0	2.7	—	6.0	1.3	

ーロッパにおいて盛んに食器装飾品に使用された。クイーンメタル、チュータニアメタルとよばれる合金も同類のものである。表にその数例を示す。

(西川精一)

フリチミン [英fritimine 独Fritimin]

C₃₃H₅₂N₂O₅=595. ユリ科 *Fritillaria roylei* Hook. に存在するアルカロイドで構造は不明。

性質 融点 167°. [α]_D²⁵ -50° (エタノール中)。

誘導体 塩酸塩: 融点 230°. (今関和泉)

フリチラリン [英fritillarine 独Fritillarin]

C₁₉H₃₃NO₂=307. バイオフリチラリン *verticillata* var. *thunbergii* (ユリ科) の球茎に存在するアルカロイドで構造は不明。性質 無晶形。融点 130~131°. (今関和泉)

ブリックウェット BRICKWEDDE, Ferdinand Graft 1903. 3/26~. アメリカの物理学者。Maryland 州 Baltimore の生れ。Johns Hopkins 大学に学び、1925 年物理学の研究によって学位を得た。直ちに National Bureau of Standards の研究助手、翌年低温実験室の主任となり、1946 年以後 Division of Heat and Power の主任をつとめた。また 1942 年 Maryland 大学教授をも兼任した。1931 年 H. C. Urey とともに液体水素の大部分を蒸発させた残留部分の吸収スペクトルから、重水素の存在を初めて確認した。また水素および重水素の蒸気圧などに対する量子効果の統計力学的研究 (1948 年) も知られている。

(奥田典夫)

ブリッグえん — 塩 [英Brigg's salt 独Brigg-Salz]

(NH₄)₂[Cu(NH₃)₂(CrO₄)₂] (濃緑色結晶) の別名。クロム酸銅(II) のアンモニウム水溶液から得られる。

フリッケせんりょうけい — 線量計 [英Fricke dosimeter 独Fricke-Dosimeter] = 硫酸第一鉄線量計

ブリッケンリッジ-シャウプのアル・ユー・シー・エスきどず — の RUCS 色度図 [英Breckenridge-Schaub RUCS diagram]

UCS 色度図*の一種。RUCS は rectangular uniform chromaticity scale の略である。1939 年に F. C. Breckenridge と W. R. Schaub とが提案した UCS 色度図(x', y'')で、CIE 標準表色系の色度図(x, y)との間には次の関係がある。

$$x'' = 0.0750 - x'$$

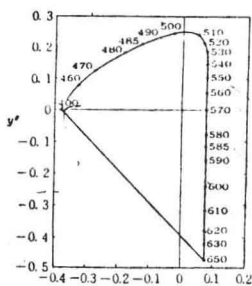
$$y'' = y' - 0.5000$$

る。ただし

$$x' = \frac{0.82303x + 0.82303y - 0.82303}{1.00000x - 7.05336y - 1.64023}$$

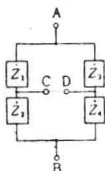
$$y' = \frac{3.69700x - 5.07713y - 1.36896}{1.00000x - 7.05336y - 1.64023}$$

ブリッゲンリッ
ッジ-シャウ
ブのRUCS色
度図は、図に
示すように第
一象限には
緑、第二象
限には青、第三
象限には赤
紫、第四象
限には黄、オ
レンジ、黄の
色相をもつ色
度相がほぼ存
在する。



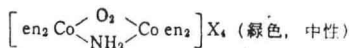
(日置隆一)

ブリッジ [英bridge] 4個のインピー
ダンス(Z_1, Z_2, Z_3, Z_4)から成り、図に示すよ
うな構成をもつ電気回路をいう。CD端子をそ
れぞれ電源と検出器に接続し、 $Z_1 Z_4 = Z_2 Z_3$ のと
き回路が平衡することを利用して未知インピー
ダンスを測定する。4辺がすべて純抵抗
から成り、電源として電池、
検出器として検流計を使用し
たものをホイートストーン
ブリッジ(狭義)および、交流電
源と交流検出器を使用した水
溶液用のものをコールラウ
シュブリッジ(広義)と称する。また両者を総称し

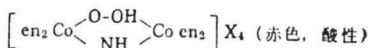


4辺抵抗のブリッジ形式をホイートストーン
ブリッジ(広義)といい、電源としてブザー、検
出器として受話器、可変抵抗辺としてシュウ動
抵抗線を使用した特定の液体用ブリッジ装置を
コールラウシュブリッジ(狭義)ということもある。
狭義のコールラウシュブリッジは歴史的な
ものであって、今日そのままの形で用いられる
ことは学生実験以外にはあまりない。正確な測
定には真空管発振器と増幅検出装置が使用さ
れ、好条件下では $10^{-4} \sim 10^{-6}$ 程度の測定精度
が得られる。4辺の構成要素によってブリッジ
には多くの種類がある。また使用電源によって
直流ブリッジ、交流ブリッジあるいは高周波ブ
リッジのように区別することもある。交流ブリ
ッジは溶液の導電率や誘電率の測定、あるいは
分析回路として広く使用される。(古賀正三)

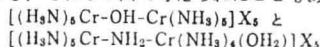
ブリッジせい — 異性 [英bridge isom-
erism 英Brücke-Isomerie] 多核錯塩*にお
けるブリッジ配位子*の相違によって生ずる異
性現象をいう。たとえばその例として次のもの
がある。



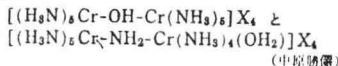
および



また、このほか古くロドクロム塩*とエリトロ
クロム塩*の構造が次のようであるとされてい
たとき、それらの間で考えられたこともある。



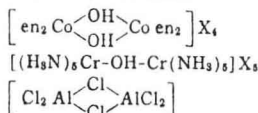
および



(中原鶴彌)

ブリッジさくえん — 錯塩、橋形結合錯
塩 [英bridged complex] 多核金属錯塩*の
ことを、その中心金属を結ぶ配位子が橋(ブリ
ッジ)形に結合していることからこのようによ
ぶことがある。

ブリッジはいし — 配位子 [英bridge
ligand] 多核錯体中で中心金属を橋形に結び
つける配位子をいう。たとえば

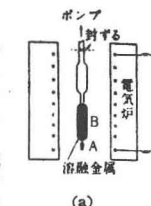


などにおける OH, Cl はいずれもブリッジ配
位子である。OH, NH₂, CH₃COO, SO₄, Cl, Br, I
などの例が多くみられる。(中原鶴彌)

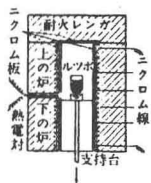
ブリッジマン BRIDGMAN, Percy Wil-
liams 1882. 4/21~1961. 8/20. アメリカの物理
学者。Massachusetts 州 Cambridge の生れ。
1904年 Harvard 大学卒業, 1919 年同大学物理
学教授, 1926 年同 Hollis 数学および自然科学
教授。1942 年 American Physical Society
会長。超高压圧縮機を発明し高圧下における物
性の研究をしたので有名である。高圧下で液体
の粘度の増加, セシウムおよびマグネシウムの
ちょう密構造への変化, 種々の金属の圧縮率,
電気抵抗の変化, 12000 気圧, 2000° でリンが
黒色, 不燃性, 導電性になることなどを発見し
た。超高压の発生装置並びにそれを用いて高圧
物理学の領域内でなした発見に対して 1946 年
ノーベル物理学賞を受賞。なお科学方法論に関
心を有し, 操作主義(英operationalism)を提唱
した。主著 *Dimensional Analysis*, 1922; *The
Thermodynamics of Electrical Phenomena in
Metals*, 1934; *Physics of High Pressure*,
1949; *Reflections of a Physicist*, 1950; *Studies
in Large Plastic Flow and Fracture
with Special Emphasis on the Effects of
Hydrostatic Pressure*, 1952。(岡 小夫)

ブリッジマンほう — 法<結晶> [英
Bridgman's method 英Kristallisor nach
Bridgman] 単結晶製作法の一つ。その原理

は溶融体の一端を冷却して結晶化させ、これを徐々に成長させることを用いたものである。1925年 P. W. Bridgman はビスマス、亜鉛、カドミウムなどの比較的融点の低い金属の単結晶を次の方法でつくった。すなわち図(a)に示すように、先端部を毛管にした結晶化用ガラス管の中に試料を入れ、炉の中で十分加熱して溶融させ真空に引いて管の上部を閉じる。そののち加熱炉を固定したまま容器を徐々に下げると、毛管Aの部分に結晶化が起りB全体に結晶が成長する。この際試料を固定して加熱炉を移動させたり、移動操作を水平にしてもよいが、試料容器の先端の形状と冷却速度については、物質の性質に応じた工夫を必要とする。溶融法の原理は金属だけではなく大きい塩類の単結晶をつくるのにも利用され、ストックパーチャー法として知られている。図(b)に示すように上下二つの部分から成る炉を用い、上の炉は融点以上に、下の炉はそれ以下に保ち、試料を入れたルツボは徐々に下げて温度コウ配を利用して結晶化を進める。この方法は広く工業的に利用され、光学用材料としてのハロゲン化アルカリ、フッ化カルシウム、フッ化鉛(Ⅲ)などの単結晶はもちろん、半導体や合金にまで試みられている。



(a)



(b)

フリツシュ FRISCH, Otto Robert 1904 年: オーストリア生れのイギリスの実験物理学者。ウィーンの生れ。Vienna 大学に学び、のちドイツ、イギリス、アメリカなどに渡り、分子ビーム、原子核物理学などの研究に従った。1938年 O. Hahn, F. Strassmann はウランの中性子照射の結果バリウムの放射性同位体が生ずることを発見したが、Frisch は L. Meitner とともにこの現象が中性子によるウランの核分裂であるとして説明し、電離箱*を用いて核分裂破片のエネルギーを検出してこれを証明した。1947 年来 Cambridge 大学教授。Progress in Nuclear Physics, vol. 1~7(1950~1959年)の編者として知られている。主著 Trends in Atomic Physics, 1959。

(横山祐之)

フリツシュ [英 flysch 独 Flysch] 地角斜の造山運動に伴って造山帯に形成されるタイ復相の一つ。この名称はアルプス造山帯中のスイス、地中海沿岸、カルパチア地方に発達する古第三紀層の岩相に対するこの地方の方言に基づく。アルプス地角斜の末期に、地角斜内の一

部がシュウ曲して隆起帯が現われ、それに伴って地角斜は浅くなり、いくつかの浅海に分化した。これらの分化した浅海のタイ復相域へ、隆起帯から運び込まれて形成する地層は変化に富み、レキ岩、砂岩、ケツ岩から成っているが、主として粗粒物質と細粒物質が細かく繰り返される特有な地層から成り、かつ非常に厚く形成される。タイ復相物はアルプス造山帯の造山運動の始まりから最盛期に向かって形成されたために、一般に上部ほどあらゆる傾向があり、造山運動の影響を受けてシュウ曲構造を示していることが多い。またツキ上ゲ(→断層)により、タイ復相物を供給した隆起地塊の下敷になって分布していることもある。一般にアルプスの場合と同様な条件下で生じたタイ復相をフリツシュとよび、造山運動開始の時期や有様を推定する重要な手がかりとなる。(桑原 徹)

フリット [英 frit 独 Fritte] 陶磁器またはホウロウ用ウラグスリ、焼付け用フラックスなどを製造する場合、その成分の一部または全部を溶融してガラス状としたもの。したがって広義のガラスの一種である。フリットにする理由は成分を均一化すること、溶融しやすくなること、水溶性成分を不溶性にすることなどにある。フリットだけをウラグスリとすることは、コロイド性がなくてタスリ掛けを実施しにくいので、粘土などの生原料を配合して使用するのが普通である。(山口橋郎)

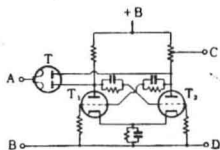
フリットがま — 窯 [英 frit kiln 独 Fritteofen] 陶磁器ウラグスリフリットを溶融するカマ。ルツボ式、反射炉式、回転式の3種があり、1) ルツボ式はカマの底部に流出口のあるルツボを備えたもので、溶融後、流出口をあけて流し出す。2) 反射炉式は反射炉中に側壁に流出口のあるタンクを備えたもの。3) 回転式はカマを回転できるようにしたもので、溶融後回転してフリットを流し出す。(山口橋郎)

フリットじき — 磁器 [英 fritted porcelain 独 Frittenporzellan] → 軟磁器

フリットゆう — 釉 [英 fritted glaze 独 gefrittete Glasur] 陶磁器ウラグスリの成分の一部または全部を溶融してフリット*として配合するもの。フリットとすることにより、i) 成分を均一化することができる。ii) 難溶性成分を易溶性にすることができる。iii) 水溶性成分を不溶性にすることができるなどの利点がある。生原料配合のウラグスリよりコスト高となるため低廉な陶磁器には応用されないが、ユウ焼温度の低い陶器ユウには実用される。(山口橋郎)

フリップフロップかいり — 回路 [英 flip-flop circuit] 図に示すような対称形回路を利用した二進法計数回路をいう。双三極管 T_1 、

T₂ の両方の特性は正確には等しくないから、この回路に電源を接続するといずれか一方だけにプレート電流が流れ(on)、他方は電流シャ断(off)の状態になる。たとえば T₁ が on であるとして、左方から負のバースを入れてやると、T₂ のプレート電圧のほうが高いので双二極管 T の上半分を通り、T₂ のプレートを経て T₁ のグリッドに負バースが達する。そのために T₁ が off になり、そのプレート電圧が瞬間的に正になるので、T₂ のグリッドが正のバースを受けて on の状態になる。このとき C には負のバースが現われるが、次のバース入力による動作状態の逆転のため正のバースが現われる。したがって右側に負バースのみに応じて動作する装置(または回路)を接続しておけば、バース数を 1/2 にすることができ、フリップフロップ回路はまた、デジタルコンピュータにおいて命令の伝達および識別に広く用いられている。



(古賀正三)

フリーテライト [Friedelite 融Friedelit]

塩素を含むマンガンの塩基性ケイ酸塩鉱物。フランスの鉱物学者 E. Friedel の名にちなんで命名された。産状・産地 フランス Hautes Pyrénées 地方 Adervielle 鉱山。組成 Mn₂(OH, Cl)₁₀Si₆O₁₈。パイロスマルタイトの一端成分鉱物で普通 Fe を含む。性質 六方晶系。板状。塊状。へき開: (0001) に完全。カタサ 4~5。d 3.07。バラ紅色。光学性: 一軸性。負。No 1.654, N_E 1.625, No-N_E 0.029。多色性: O 暗赤色, E 淡黄色。(下田 右)

フリーデリン [Friedelin 融Friedelin]

C₃₀H₅₀O = 427。トリテルペンの一つ。存在

コルク中にセリンとともに含まれる。製法 コルク粉末のエタノール-ベンゼンまたは酢酸エチル抽出物のクロマトグラフィー、再結晶による。性質 無色の結晶。融点 255~261°。[α]_D -29°。エタノール、エーテル、クロロホルムに可溶。

誘導体 ベンゾアート C₃₀H₄₉(OCOC₆H₅) : 融点 255~262°。[α]_D +66°。(松本太郎)

フリーデル FRIEDEL, Charles 1832.

3/12~1899. 4/20。フランスの化学者、鉱物学者。Strasbourg の生れ。Sorbonne 大学で C. A. Wurtz に師事、鉱山学校で鉱物学を学び、1876 年 Sorbonne 大学鉱物学教授、8 年後有機化学



主任。人造宝石の製造、結晶の電気的研究、イソプロピルアルコール、乳酸、グリセリンを合成。ケイ素と炭素化合物の類似性を示し、ケイ酸のエステルの調製および塩化アルミニウムによる芳香族誘導体の合成について

研究、J. M. Crafts と共同でいわゆるフリーデル-クラフツ反応*を発見した。これらの業績により Davy Medal(1880 年) その他多くの賞を受け、名誉会員に選ばれた。フランス化学会創設者のひとり。著書 *Recherches de minéralogie et de cristallographie; Methode générale de synthèse organique; Cours de chimie organique.* (山下愛子)

フリーデル-クラフツはんのう — 反応

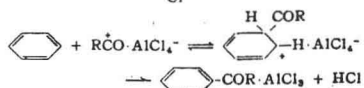
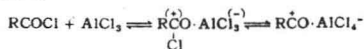
[Friedel-Crafts reaction 融Friedel-Crafts-Reaktion] 無水塩化アルミニウムなどの存在下で、芳香族化合物やオレフィン(エチレン列炭化水素)のうち不飽和結合に関与している炭素原子が、ハロゲン化アルキルやハロゲン化アシルなどと反応して、アルキル化またはアシル化される反応をいう。1877 年に C. Friedel と J. Crafts がハロゲン化アルキルと金属アルミニウムの反応を研究しているときに見いだした反応であるが、その後いろいろな変化が発見されている。反応の形式のうち典型的なものをあげれば次のようである。1) ハロゲン化アルキルによるベンゼン環のアルキル化:



2) ハロゲン化アシルによるベンゼン環のアシル化:

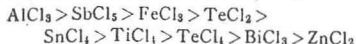


反応機構: アルキル化またはアシル化される芳香核の置換基が反応性に及ぼす影響は(反応しやすさ) $-OCH_3 > -N(CH_3)_2 > -H > -Cl, -Br, -I > -NO_2, -CHO, -COOCH_3$ (反応しにくい) の順になっている。すなわちフリーデル-クラフツ反応はカチオノイド置換反応である。その反応機構はケトン合成の場合、次のように考えられている:

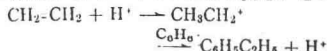


アルキル化のときもその機構は大同小異であって、中間にできる R⁺ のイオンが反応する。触媒になりうるものは、この反応の機構からも明らかのように、電子受容体すなわちルイス酸で

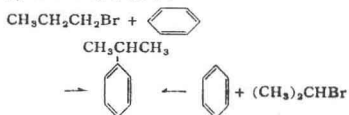
ある。いろいろなルイス酸がフリーデル-クラフツ反応の触媒になることが知られているが、その触媒としての強さは次の順序である：



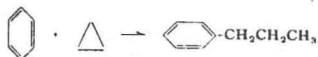
これら塩化物のほかに酸の触媒としての強さも、 $\text{HF} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{H}_3\text{PO}_4$ の順であることが知られているが、この両者の間の関係はついていない。その他三フッ化ホウ素も触媒として用いられる。ケトン合成のときには、生成したケトンが塩化アルミニウムなどと複塩をつくるので、酸ハロゲン化物1モルに対して触媒は1モル以上必要であるが、アルキル化のときには触媒量だけでよい。また硫酸、フッ化水素、ポリリン酸などは、アシル化の際に触媒と溶媒を兼用して用いられる。(1) アルキル化：ハロゲン化アルキル、オレフィン、エーテル、アルコール、エステルなどがアルキル化試剤となるが、このうちベンジウム形および *tert*-アルキル形のものの反応性がいちばん強い。ハロゲン化物のうちではその反応性は $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ の順である。オレフィンでアルキル化を行なうときは、微量の水または塩化水素が必要であるといわれる。水は塩化アルミニウムと反応して塩化水素になるが、塩化水素のプロトンがオレフィンに付加して、そのイオンによる反応が起こる：



アルキル化の際に長い鎖のアルキル基は転位を起こして、枝分れのある化合物を与えることが多いが、この理由は中間体のカルボニウムイオンが *tert* > *sec* > *prim* の順の安定度であるためである。例をあげると、ベンゼンに臭化イソプロピルを作用させても臭化プロピルを作用させても、クメンを与える。



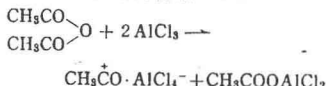
特殊なアルキル化試剤として、シクロプロパンはベンゼンと反応してプロピルベンゼンを与える：



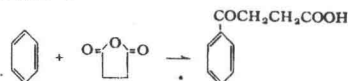
芳香環にアルキル置換が起こると、その化合物は更に容易にアルキル化を受けるようになる。したがって一般にはポリアルキルベンゼンができやすく、モノアルキルベンゼンを得るためには、アルキル化試剤を芳香族化合物よりも少量にする必要がある。アルキル基が何個導入されるかは、その基の大きさに関係がある。メチル、エチル、プロピル基は6個はいりうるが、イソ

プロピル基では4個、*tert*-ブチル基では2個(3個のものも少量できる)が限度である。アルキル基が多数置換する場合には反応条件が強ければメタ位にはいりやすく、弱ければオルト位やパラ位にはいりやすいことも知られている。

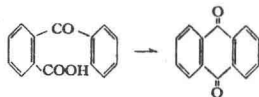
(2) アシル化：試剤としては酸ハロゲン化物以外に酸無水物がよく使われる。ただし酸無水物の場合には塩化アルミニウムは2モル以上必要である。例を無水酢酸にとると



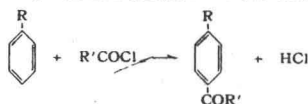
となるからである。無水酢酸を使った場合に、上の式から計算すると100%以上の収率になることがあるが、その理由は過剰の塩化アルミニウムの存在下で酢酸がアシル化剤として働くからである。環状の無水物を使用するとケトン酸が生成する：



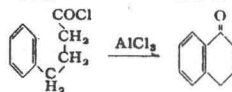
ケトン合成では一つのベンゼン環に二つ以上のアシル基はいることは非常に困難であるが、アントラキノン生成の場合は例外であって、*o*-ベンゾイル安息香酸からはアントラキノンが容易に生成する：



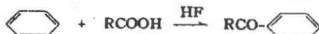
一般には、既にある置換基のパラ位にはいる。



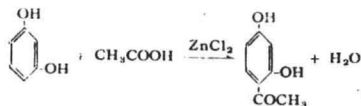
ただし環をつくりうる化合物は例外であって、 γ -フェニル酪酸はテトラロンを与える：



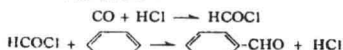
アシル化の反応では、非常に多くの変法または応用例が知られている。以下にその例をあげる。i) ポリリン酸やフッ化水素を使うと、カルボン酸そのままをアシル化剤として使える：



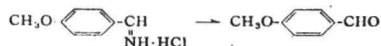
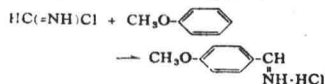
ii) フェノール誘導体では芳香環が活性化されているので、カルボン酸をアシル化剤として触媒も塩化亜鉛のような弱いものでよい：



iii) 一酸化炭素と塩化水素の作用でアルデヒドが生成する(→ ガッターマン-コッホ合成)。この反応では中間体として塩化ホルミルがあると考えられる:



iv) シアン化水素と塩化水素ではアルジミンが生成し、加水分解してアルデヒドとなる(→ ガッターマンのアルデヒド合成):



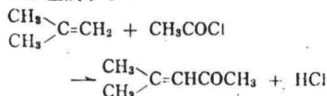
v) ホスゲンを作用させるとベンゾフェノン誘導体となる:



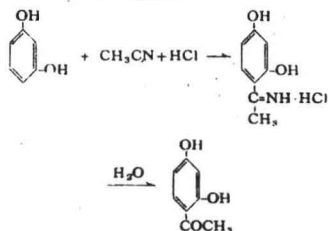
vi) カルバミン酸塩化物の作用で安息香酸アミドの誘導体を与える:



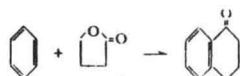
vii) オレフィンと酸塩化物の反応で不飽和ケトンが生成する:



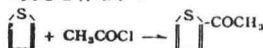
viii) フェノール誘導体にニトリルと塩化水素を作用させると、ケタミンを経てケトンが生成する(→ ヘッシュ反応):



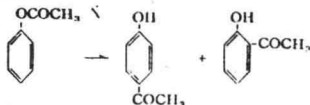
ix) 特殊な例として、エステルを用いてアルキル化とアシル化を同時に行なうような反応も知られている。ブチラクトンをベンゼンに作用させるとテトラロンを与える:



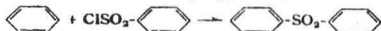
x) チオフェン、フランなどの複素環式化合物もこの反応を行なう:



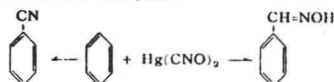
xi) フリース反応*もこの種の反応と考えられている:



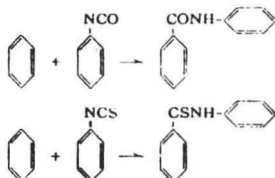
xii) イオウの誘導体もこの反応を行なう。たとえば塩化ベンゼンスルホンとベンゼンからはジフェニルスルホンが得られる:



xiii) 雷酸水銀とベンゼンとの反応では、塩化アルミニウムが完全に無水の状態で作用するときはニトリルを、水を少し加えて反応させるとアルドキシムを与える:



xiv) イソシアナ酸フェニルを作用させるとアニリドが生成し、イソチオシアナ酸フェニルではチオアニリドが生成する:



用途 有機合成工業に広く利用されている。次にそのおもなものを示す。1) プロピレンとベンゼンからのクメンの合成 2) エチレンとベンゼンからのエチルベンゼンの合成 3) プロピレン四量体とベンゼンからのドデシルベンゼンの合成 4) *tert*-ブチルアルコールまたは *tert*-オクチルアルコールとフェノールから *p*-*tert*-ブチルフェノールまたは *p*-*tert*-オクチルフェノールの合成 5) 無水酢酸とベンゼンからアセトフェノンの合成 6) 無水フタル酸とベンゼンからアントラキノン合成 7) ホスゲンとジメチルアニリンからミヒラーケトンの合成など。

(板原・大木)

フリテルのきそく — の規則 [Friedel's rule, Friedel's law 曲Friedelsche Ge-

setz] 結晶によるX線(または電子線)回折において、対称心のありなしにかかわらずに(hkl)面と(hkl)面の反射強度は等しいという規則。ただしh, k, lは反射面の指数, G. Friedelにより1913年見いだされた。この規則によればX線法によっては結晶の極性は検出できない。X線の異常分散*を起こす原子が結晶中にあるときはこの規則は破れ、対称心のないときは(hkl)と(hkl)は異なった強度をもち、その絶対構造*を知ることが可能である。

(証室勇次郎)

フリードハイム FRIEDHEIM, Carl



1858-1909. スイスの化学者。K. F. Rammelsbergの門下で、のちに助手。ベルンの大学教授。リンモリブデン酸、リタンゲステン酸の研究、ハロゲンの分離に関する研究、過酸化水素およびヒドロキシルアミンの分析化学への利用、その他無機化学、分析化学に貢献があった。またL. GmelinのHandbuch第7版の編集に参加した。

(奥野久輝)

ブリトライト [英britholite] リンカイ石群の一種。組成 (Ca, Ce)₂(F, OH)(Si, P)₃O₁₂。性質 斜方晶系。カタサ 5.5, d 4.4。カッセ。光学性: 二軸性。負。X=c, Y=a, Z=b。2V小。N_x 1.772, N_y 1.775, N_z 1.777, N_z-N_x 0.005。

(下田 石)

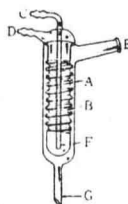
フリードリッヒの たんすいそぶんせきほう —の炭水素分析法 [英Friedrich's method for determination of carbon and hydrogen 独Friedrichsche Methode für Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff] 有機化合物の炭水素微量定量分析法の一つ。ブレーグ法*の改良法でA. Friedrichは燃焼管の充填物として銀-白金コンタクト-銀-過酸化鉛系を用い、酸化剤の代わりに触媒によって完全燃焼させ、ハロゲンとイオウ酸化物は銀網に吸収させる。ブレーグ法よりも燃焼管の構成が簡単で寿命も長い。その後G. Ingramは白金コンタクトの代わりに酸化銅の網の前部に酸化セシウムをしまった軽石粒、後部に酸化銅-タロム酸鉛混合物を用いる変法を発表している。

(湯川幸秀)

フリードリッヒのれいきゃくき —の冷却器 [英Friedrichs condenser 独Kühler nach Friedrichs] 1910年ドイツのGreiner & Friedrichs社によって初めて発売された還流冷却器*の一種。ガラス製で円筒Aの内側にラセン状のアウトツをつけ、冷却面積を大きくした内管Bがある。Cは冷却水の入口、Dは出口で

他端FはBの底付近まで達している。蒸気はA, Bの間で冷却される。還流に用いるときはAの下端のガラス管Gをフラスコに接続し、Cから冷却水を通じて蒸留する。蒸留の場合は蒸留フラスコからの蒸気を上端の口Eから導き、留分をGから取る。蒸気が最初に最も冷たい部分に触れるため、また冷却面積が広いために冷却能率がよく、ジムロー冷却器よりもすぐれている。

(伊藤三夫)



フリードレンダー FRIEDLÄNDER, Paul

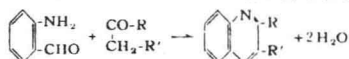
1857-1923. ドイツの化学者。Königsbergの生れ。父は同地の大学の古典および歴史学の教授であった。当時同大学の化学教授であったK. Graebeによって彼の化学への目が開かれ、ギムナジウムを卒業後Graebeの研究室にはいった。その後München, Straßburgなどに学び、1876



年A. Baeyerの門にはいり、講師となった。1887年一時工場に出て勤めたが、やがてKarlsruheの教授に招へいされ、更に1895年から1911年までウーレン大学の教授として活躍した。早くから染料の化学構造に興味をもち、Baeyerのインジゴ合成研究に大きい功績があった。イサチンおよびその誘導体の研究、チオナフテンの合成、有名なTyrian Purple(古代紫*)の構造決定などの研究がある。1888年から染料関係の特許を収集したことも有名である。染料工業の発展の功労者のひとりである。

(奥野久輝)

フリードレンダーのキノリンごうせい —の合成 [英Friedländer's quinoline synthesis 独Friedländersche Chinolin Synthese] キノリン環合成法の一つ。2-アミノベンズアルデヒドに活性メチレンを有するケトン、アルデヒドを、常温水溶液中で希アルカリを触媒として縮合させるとキノリン類が得られる。



キノリンの含窒素環に置換基を有するものを合成するのによく、R=H すなわちアルデヒドを用いるとβ-置換体、R'=H すなわちメチルケトンを用いるとα-置換体を得られる。これに反しベンゼン環に置換基を有するものの合成にはスクラップ合成のほうがよい。反応液のpHによって収量に著しい差を生ずる。(湯川幸秀)

ふりながしこみ ふり流し込 [英slushing]
＝スラッシュ成形

ブリニアンがたふんか — 型噴火 [英
eruption of Plinian type 独Plinianische
Eruption] → 噴火

ブリネル BRINELL, Johann August
1849. 11/21～1925. 11/17. スウェーデンの技術者。
1900 年金属材料のカタサを測定する装置を考
案した。ブリネルカタサという方式はこれに由
来するものである。(奥野久輝)

ブリネルカタサ — 硬さ [英Brinell hard-
ness 独Brinellhärte] カタサ表示の一種。
ブリネルカタサ試験機で求めたカタサ。→ ブ
リネルカタサ試験

ブリネルカタサしけん — 硬さ試験 [英
Brinell hardness test 独Brinellhärteprü-
fung] 鋼球圧子を用い荷重を加えて試料
面に球状のクボミをつくり試料面のカタサを求
める試験。荷重を取り除いたあとの永久クボミ
の表面積で荷重を除いた商をもって表わしたカ
タサをブリネルカタサという。試験面は平面で
あることを原則とし、弾性回復後の永久クボミ
は球面であるとみなして計算する。ブリネルカ
タサ H_B は次式で示される。ここに P は荷重

$$H_B = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (\text{Kg/mm}^2)$$

(Kg)、 D は鋼球径 (mm)、 d はクボミの径 (mm)
である。総合カタサを知ることができるが、ク
ボミが大きいため製品に目だったキズを付ける
欠点をもっている。現場試験として広く使用さ
れている。(寺沢正男)

ブリネルカタサしけんき — 硬さ試験機
[英Brinell hardness tester 独Brinellhärte-
prüfmaschine] ブリネルカタサを測定する
試験機。試験機にはテコ式で重錘をかけるもの
と油圧で荷重をかけるものがある。前者は操
作がめんどうであるが正確な測定値が得られる
ので検定用に多く使用され、後者は迅速操作が
できるので現場用に實用されている。圧子は主
として 10mm 径の鋼球を用い、3000 Kg の荷
重をかけるが、荷重と球径との間には相似の法
則が成立するので、鋼球は 5mm 径のもの用いら
れ 750 Kg の荷重をかけることもあり、軟質材
には 500 Kg、1000 Kg も用いられている。油
圧式はパスカルの原理を用い、テコで重錘をもち
上げるのとちょうど所定の荷重がかかるように
できており、レバーで油圧をかけるようになって
いる。圧力はゲージを読み、クボミは加圧除
去後、読取り顕微鏡でその径を読んで数式に代
入してカタサを求める。(寺沢正男)

ブリノール [英plinol 独Plinol] $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$
＝154. 製法 リナロールをオートクレーブ中、
高圧不活性ガス下に加熱し、生成物を分留して

得た結晶を 50% エタノールで
再結晶する。性質 ボルネオ
ール様の清涼な香気をも有する無
色針状結晶。昇華性を有する。融
点 91° 、沸点 209° 。 $[\alpha]_D^{22.5} +11.86^\circ$ 。

誘導体 フェニルウレタン $\text{C}_{10}\text{H}_{17}(\text{OCONH}$
 $\text{C}_6\text{H}_5)$ ：融点 87° 。

ナフチルウレタン $\text{C}_{10}\text{H}_{17}(\text{OCONHC}_{10}\text{H}_7)$ ：融
点 118° 。(内藤力)

フリーボード [英freeboard 独Steigraum]
イオン交換装置においてイオン交換樹脂層の
上の空間をいい、その体積の樹脂層体積に対す
る百分率で表わし、通常 100% 程度とする。フ
リーボードは逆洗の際に樹脂層が膨張すること
を考慮して設けたものである。(山辺武郎)

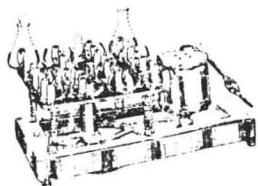
ブリマイシン [英primycin] $\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{NO}_7$
＝392. 抗生物質の一つ。放線菌類に属する未
同定の菌株の培養液から分離された。性質 白
色結晶。分解点 $166\sim 168^\circ$ 。メタノールに可溶：
ピリジン、酢酸、水に難溶。熱に対して安定で
ある。強い界面活性がある。濃硫酸を加えると
最初黄色を呈し、しだいに赤色になる。ベッ
テンコップフェル反応は陽性、フェーリング反応
は陰性である。特にブドウ球菌に対し強い阻止
作用を有する。血清によって一部活性が失われ
る。毒性は強く L.D_{50} 2.5 mg/kg (マウス)、
10 mg/kg (ラット)。(中村四郎郎)

ブリマキン [英primaquine] $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$
＝259. 合成抗マラリ
 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ ア剤。製法 8-アミノ
 NH -6-メトキシキノリン
と 1-アミノ-4-ブロム
 CH_3O ベンタンとを縮合す
る。性質 液体。沸点
175～179/0.2 mm。用途 瘧を医薬とする。

誘導体 リン酸塩、リン酸ブリマキン (U.S.P.)
 $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O} \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4$ ：トウ赤色の粉末。融
点 $200\sim 205^\circ$ 。水に可溶：クロホルム、エ
ーテルに不溶。抗マラリア剤。用量：1 回
15 mg。(吉川 徹)

ふりまぜき 振混ぜ機、振トウ機 [英shak-
er, shaking apparatus 独Schüttelapparat]

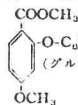
急速なフリマゼ、長時間のフリマゼ、大量の
物質のフリマゼなどに用いられる電動機付の装
置。振り混ぜようとする物質を入れた容器を取
り付けるワク
があって、こ
れを上下、水
平運動、偏心
運動させる機
械的機構およ
び電動機をも
ったものであ
る。カクハン



機に比べ2種以上の物質を急速に接触させることができるので反応速度、溶解速度、抽出速度を上昇させたい場合に用いられる。振り混ぜの際密容器の内圧は温度上昇のために高くなるから、厳密なセンをする必要はある。(伊藤三夫)

ふりまわしつどけい 振回し湿度計 [英slings psychrometer 独Schleuderpsychrometer] 乾湿球湿度計の一種で、乾湿球面上の風速を大きくすることにより、外周からの熱フラク射*による示度の誤差を無視できる程度に小さくして、正しい乾湿球温度を測定できるように工夫されたもの。図に示すように乾湿球温度計の一つのワタAに固定し、これがハンドルBのまわりに回転するようにつくられており、ハンドルをもって急速に振り回すことにより得られる乾湿球面上の風速は普通 3~6m/sec 程度である。→ 湿球温度 (稲積彦二)

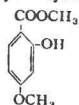
プリムベリン [英primeverin 独Primverin] $C_{20}H_{28}O_{13}=476$ 。配糖体の一つ。プリムラベリンの異性体でイソパニリン酸メチル-2-プリムベロシドである。存在 キバナノク



リンザクラ *Primula veris* L. (サクラソウ科)の根にプリムラベリンと共存している。95%エタノールまたはアセトンで炭酸カルシウムの存在下抽出する。性質 針状晶(エタノール-酢酸エチルから再結晶)。融点 206° 。[α]_D²⁰ -72°。エタノール、アセトン、水に可溶；酢酸エチルに微溶。フェーリング液の還元力は弱い。2%硫酸で加熱するとイソパニリン酸メチル(融点 49°)と D-グルコース、D-キシロースに加水分解され、プリムベラーゼの作用でプリメベロースとイソパニリン酸メチルを生ずる。(庄司順三)

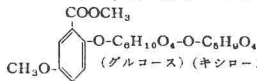
プリムベロース [英primeverose 独Primverose] = プリメベロース

プリムラカンファー、4-メトキシサリチル酸メチル [英primulacamphor, methyl 4-methoxy-salicylate 独Primulacampher, 4-methoxysalicylsäures Methyl] $C_{11}H_{10}O_4=182$ 。



存在 配糖体プリムラベリンを希酸あるいは酵素プリムベラーゼで加水分解して得られる。性質 板状晶(リグロインから再結晶)。融点 49° 。オイキョウ油に似た芳香をもち、水に難溶；エタノール、エーテルに可溶。水酸化カリウム溶液に溶け、塩化鉄(III)溶液により紫に呈色する。(原田謙郎)

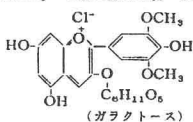
プリムラベリン [英primulaverin 独Primulaverin] $C_{20}H_{28}O_{13}=476$ 。配糖体の一つ。



プリムベリンの異性体で 5-メトキシサリチル

ル酸メチル-2-プリムベロシドである。存在 キバナノクリンザクラ *Primula veris* L. (サクラソウ科)の根にプリムベリンと共存している。95%エタノールまたはアセトンで炭酸カルシウムの存在下で抽出する。性質 2分子の結晶水を有するフサ状晶(酢酸エチルから再結晶)、または針状晶(エタノールから再結晶)。融点 163° 。[α]_D²⁰ -67°。プリムベリンよりも水、エタノール、アセトン、酢酸エチルに可溶；ベンゼン、クロロホルムに不溶。フェーリング液の還元力は弱い。希硫酸で加水分解すると m-メトキシサリチル酸メチルとグルコース、キシロースになり、プリムベラーゼでプリメベロースと塩化鉄(III)反応陽性のアニス様物質を生ずる。(庄司順三)

プリムリン [1] [英primulin 独Primulin] $C_{23}H_{25}ClO_{12}=529$ 。存在 サクラソウ



一種チュウカザクラ(中華桜) *Primula sinensis* Lindl. (*P. chinensis* Hort.)の花に0.8%含まれる。性質 紫紅色棒状晶。

冷水に易溶。これを希釈すればピンクとなり、ついに異性化して無色となる。1~2%塩酸に最も溶けやすい。メタノール、エタノールに易溶(希釈すれば異性化する)；アセトンに微溶；酢酸エチルに不溶。アルコール液は塩化鉄(III)でトウ赤色を呈する。アルコール溶液は炭酸ナトリウムで紫色、水酸化ナトリウムで青色になる。酢酸鉛(II)で青紫色の沈殿を生じ、酢酸カリウムでは青色沈殿を生ずる。20%塩酸で加水分解すればマルビジン、ガラクトース各1分子を生ずる。(森田直賢)

[2] [英primuline] $C_{21}H_{14}N_3NaO_5S_3=476$ 。直接染料。最初のイングレイン染料でもある。製法

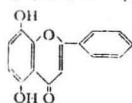
4-トルイジン(2モル比)とイオウ(4.5原子比)とを $200\sim 280^{\circ}$ に融解し、生ずるプリムリン塩基を発煙硫酸でスルホン化する。性質・用途 水に淡黄色に溶ける。濃硫酸には緑色ケイ光ある淡黄色に溶け、水でうすめるとトウ黄沈殿を生ずる。市販品は高次の縮合体も含み単一化合物ではない。モメンを直接黄色に染める。堅牢度：日光に弱、洗たくに可。このままだと実用されず、おもに顕色法で後処理し耐光性などを改善する。文献 Colour Index: Direct

Yellow 59, 49000.

(橋本泰吉)

ブリムレチン [英primuletin 独Primuletin] = マルビジン

ブリメチン [英primetin 独Primetin]

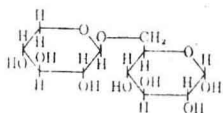


$C_{15}H_{10}O_4 = 254$. フラボノイドの一つ。存在 ユキワリソウ *Primula modesta* Biss. et Moore や、その変種ユキワリソウ *var. fauriei* Takeda (サクラソウ科) の葉の裏面、葉柄、花柄、サク果の表面にフラボンと混じた黄色の粉末として分泌される。性質 鮮黄色針状結晶。融点 $230 \sim 231^\circ$ 。塩化鉄(III)で緑色を呈する。この緑色はアンモニウムまたは炭酸アルカリ液の少量の添加により紅変する。アルカリ液に黄色に溶解する。中沢、堀井らは 1939 年ブリメチンが 5,6-ジオキシでなく 5,8-ジオキシフラボンであることを合成により決定した。

(森田直賢)

ブリメヘロース、ブリムベロース [英primeverose 独Primverose] $C_{11}H_{20}O_{10} = 312$. 二糖類の一つ。D-キシロースと D-グルコースが β -1,6 結合で連なったもの。存在 アカネ *Rubia tinctorum* L. の根の配糖体ルベトリン酸の糖成分である。その他種々の配糖体の糖成分として、主としてサクラソウ科の植物に含まれる。製法 1) *Primula officinalis* の配糖体ブリムベリンとブリムラベリンをブリムベラーゼという酵素で加水分解して得る。2) アセトブロムキシロースと 1,2,3,4-テトラアセチルグルコースとを酢酸水銀(II)の存在下で縮合させて、そのアセタームを得る。性質 結晶。融点 $209 \sim 210^\circ (190^\circ \text{で黒色化する})$ 。変光を示し、 $[\alpha]_D^{20} +23 \rightarrow -3.2^\circ (5\% \text{ 水中})$ 。水、メタノール、80% エタノールに可溶。2% 硫酸と 5 時間加熱すると等モルの D-グルコースと D-キシロースになる。フェーリング液を冷時ではゆるやかに、熱時では急激に還元する。

ブリメヘロース、ブリムベロース [英primeverose 独Primverose] $C_{11}H_{20}O_{10} = 312$. 二糖類の一つ。



α-ブリメベロース

D-キシロースと D-グルコースが β -1,6 結合で連なったもの。存在 アカネ *Rubia tinctorum*

L. の根の配糖体ルベトリン酸の糖成分である。その他種々の配糖体の糖成分として、主としてサクラソウ科の植物に含まれる。製法 1) *Primula officinalis* の配糖体ブリムベリンとブリムラベリンをブリムベラーゼという酵素で加水分解して得る。2) アセトブロムキシロースと 1,2,3,4-テトラアセチルグルコースとを酢酸水銀(II)の存在下で縮合させて、そのアセタームを得る。性質 結晶。融点 $209 \sim 210^\circ (190^\circ \text{で黒色化する})$ 。変光を示し、 $[\alpha]_D^{20} +23 \rightarrow -3.2^\circ (5\% \text{ 水中})$ 。水、メタノール、80% エタノールに可溶。2% 硫酸と 5 時間加熱すると等モルの D-グルコースと D-キシロースになる。フェーリング液を冷時ではゆるやかに、熱時では急激に還元する。

誘導体 フェニルオサゾン $C_9H_{10}O_3(C=NNH(C_6H_5)_2)$: 融点 $221 \sim 226^\circ$ 。(森 謙治)

ブリモシアニン 6GX [英Primocyanine 6 GX] 住友化学(NSK)製の塩基性染料。→ ブリアントブルー 6G(NAC)

ブリモフラビン 8G [英Primoflavine 8G] 住友化学(NSK)製の塩基性染料。→ チオフラビン(Ciba)

ブリュアンたい —帯、ブリュアン帯 [英Brillouin zone] 結晶格子中を運動する電子

が取りうる可能なエネルギー値の三次元的表示のある領域をいう。結晶内電子は格子の周期的ポテンシャルの影響を受けて運動するため自由にはふるまえないが、特にブラッグの式*を満足するような波については、電子と格子の干渉によって波は停止波となることが示され、したがって電子の進行運動はない。すなわち結晶内のこのような方向に関して電子の運動は、それがあるエネルギー値をもつことが禁止されることに相当する。これを図に示すと図 I のようになり、このように運動量空間において運動量 $P = h/\lambda$ (h はプランク定数、 λ は波長) が連続的に変化することを許される領域が区別されることを示している。実際には、あらゆる方向について上の関係が成立するから、このような境界は当然三次元の面になる。いま $2\pi/\lambda$ の長さをもち進行方向を向いた波動ベクトル $k(k_x, k_y, k_z)$ の空間の各点で電子の状態を示すと、ブラッグの式はこの空間内において無数の平面を与える。電子のエネルギー $E(k)$ はこの平面の上で不連続を生ずる。これらの平面で囲まれた領域は立方体にならず、結晶格子の形によって種々の形になることが示されるが、これを内側から数えて第一ブリュアン帯、第二ブリュアン帯、第三ブリュアン帯…とよぶ。図 II は正方平面格子のブリュアン帯を示したものである。この概念は結晶内電子の運動を自由電子として取り扱う立場から、その改良として発展してきたものであり、結晶の弾性振動におけるばかりでなく電気伝導の理論においても、きわめて重要なものである。

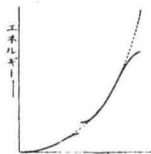
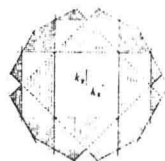


図 I



正方平面格子に対するブリュアン帯
I, II, III, IVの領域を示す

図 II

は結晶内電子の運動を自由電子として取り扱う立場から、その改良として発展してきたものであり、結晶の弾性振動におけるばかりでなく電気伝導の理論においても、きわめて重要なものである。

(橋本泰吉)

ブリュイング [英bluing 独Blauglühen]

冷間加工後の鋼線や銅管に施す低温焼ナマシ操作をいう。加工ヒズミを軽減しフェライトに過飽和の炭素、窒素、酸素などを十分に析出凝集させて安定組織とするものである。熱処理は鉛浴またはマッフル炉を使用し、約 375° で行なう。この処理によって冷間加工後のヒズミ時効*によるゼイ化を防止し、また強さをほとんど低下させることなく、じん性を改善し、かつ表面に濃紺色のきわめて薄い酸化皮膜を生成させて、耐食性を向上させることができる。

(松下幸雄)