

て其真相を確めんとて實驗中なり其結果は後報すべし

要之本編は從來分離困難なりし膠狀體飴狀縮合物を銅鹽に誘導する事により分離し得る最も簡單なる事實の報告なるも或は是れが端緒として從來暗中摸索なりしベークライト化學に幾分の暗示を與ふるものにあらざるやを考へ豫報として報告し置くものなり(完)

(大正一〇年二月一日佐藤工業化學研究所研究室にて)(大正一〇年二月一六日受理)

## 生 護 謨 に 關 する 研 究

工 學 士 淺 野 敬 一 郎

### 緒 言

余は或種の研究の豫備實驗として生護謨に對する種々の溫度に於ける各種瓦斯の作用、光の作用及び銅の作用を研究せり但此實驗の主眼は護謨の酸化とデポリメリゼーションの二點に就て行ひたるものなり余は目下一會社に在職せるを以て研究の全部を發表するの自由を有せず且實驗の結果は特に新らしきものあるにあらずれども此種の報告は甚だ乏しきを以て差支なき範圍にて報告する事とすべし

文獻によるに各種の瓦斯に關する研究は水素の護謨布擴散度に就て多少の報告あれども特に今余が研究せんとする目的に對しては至つて少しフ、ケンデー氏は(E. Fickendey, *Zeit. Chem. Ind. Kolloids*, 1911, 9, 81)は空氣及他の瓦斯を充せる管に護謨を入れて日光に晒して實驗し粘着性を生ずるには酸素の必要なるを稱へ、ホルター氏(K. Gortler, *Le Grand-banc et la Guttap-ercha*, 1915, 12, 8724)は之が確証をなせり之より前ヘルブスト氏(Herbst, *Ber.*, 1906, 39, 523)は護謨の酸化を研究して $C_{10}H_{16}O$ 及び $C_{10}H_{14}O_2$ の二種を得、キルヒホッフ氏(Kirchhof, *Koll. Zeitschrift*, 1913, 49)は護謨は自動的に酸化すとなし、ピーチー氏(Peachy, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1912, 1103; *ibid.* 1918, 55F)は護謨の最終酸化物として $C_{10}H_{16}O_2$ を得、且之に至る迄に種々の複雑なる酸化物の存在を見たり、ハリーヌス氏(Harries, *Ber.*, 1904, 37,

842; *ibid.*, 1905, 38, 1195, 3985) のオゾンに關する研究は頗る有名にして特に學ぐる必要もなき程なり氏の得たるものは結局  $C_{10}H_{16}O_6$  なりき(ウヘーバー氏の *Chemistry of India Rubber* 参照)炭酸瓦斯水素空氣等の作用に關しては僅に前述のフィッケンデー及ゴルター二氏の記載あるのみ

光の護謨に對する作用に關しては百年前既にトーマス・ハンコック氏 (T. Hancock) 之を知り護謨の表面を黒く塗れば其作用を避け得べしとなし次で一八六五年スピレル氏 (J. Spiller, *J. Chem. Soc.*, 1865, 8, 44) は光と空氣との共同作用にて護謨よりスピレル樹脂の生成するを發見し一九一〇年にはビクトル・アンリ氏 (V. Henri, *Le Caout. et la G.P.*, 1910, 7, 4371) は護謨の薄膜を水銀燈より發する紫外線にあてゝ其の實驗の結果を記載せり氏は眞空中にては變化せざる故に光の作用は實は酸化作用なりと信ぜり同時に護謨の薄膜は波長三六五〇迄を通過し三六五〇より三一二五迄を少しく吸收し三一二五より三三〇二迄を完全に吸收する事を發表せりヘルンスタイン氏 (Bernstein, *Koll. Zeitschrift*, 1914, 14, 292) は水銀燈の光は護謨の二%ベンゾール溶液を三分間の曝露にて濾紙を通過する程度迄變化せしむるを記し一九一五年ヘルブレンネル氏及ベルンスタイン氏 (He Hbresner & Bernstein, *Le Caout. et la G.P.*, 1915, 8720) は紫外線に護謨を硫化する作用あることを實驗し一九二〇年ルボニー氏 (D. Reponey, *Le Caout. et la G.P.*, 1921, 10138, 10376) は四〇%護謨につき太陽の直射光線にて實驗して矢張硫化作用あることを知り光線自身が酸化能力を有するものと考へたりボール氏 (G. Barr, *I. Rubber Journal*, 1920, 53, 987) は四〇〇〇以下の波長の光が作用するを示し太陽による作用は唯光の強さのみに關係するものとなしたりポリット氏 (B. D. Porritt, *I.R.J.*, 1920, 60, 1159) も護謨に對する光の作用につきて記述する處あり

生護謨に對する銅の作用は極めて烈しきに拘らず其報告に乏し一八九一年トムソン氏及ルイス氏 (W. Thomson and F. Lewis, *Proc. Manchester Lit. and Phil. Soc.* [4], 4, April, 1891) はスピレル樹脂の生成は光と酸素以外に銅の共存によりて速に進行するを記しフランク及マークワルドの二氏 (F. Frank & E. Markwald, *Gummi Zeitung*, 1914, 28, 1280; *India Rubber Journal*, 1915, 50, 763) は護謨絶縁電線の場合につきて研究したり之より先ウヘーバー氏 (C.O. Weber) は其著書 [The Chemistry of India Rubber, 1909] に於て銅の護謨に對する作用を發表して銅は酸素媒介物となりて護謨を酸化せしむとなし其後次の如き各種の報告あり Eaton, *J.C.I.*, 1913, (66; A. van Rossem, *Comm. Nederland Gov. Inst. for Advising Rubber Trade*, 1917, 12; C.P.Fo., *J. Ind. Eng. Chem.*, 1917, 1092) 要するに未だ其機作不明にして確説なしロッセム氏は生護謨が銅によりて生ずる粘性物質を酸化物ならずして多分ポリメライゼシ結果ならむと考へし

も未だ斷定を下し得ざりき

# 〔一〕 各種の溫度に於て各種瓦斯の生護謨に及ぼす影響

實驗に供したる試料は最上等栽培スモークド・シートの厚さ平均一二〇ミリを有するものなり實驗用試料作製の際機械的操作によりて受くる變質を避くるために捏和工程を省き此護謨を適當の大きに切りてそのまま使用したり

本實驗に於ては光の影響を餘く爲に試料を褐色瓶に入れ之に二孔を有する栓を附し電熱恒溫器中に於て攝氏一四〇度より順次溫度を低下し七〇度迄試験せり加熱時間は何れも四時間宛とす此電熱器内にはモートルにて廻轉する煽風器を有し器内の溫度を平均せしむ

實驗せし瓦斯は炭酸瓦斯、水素、空氣、酸素にして何れも外部より瓶中に導入し一分間に一泡以下の極めて緩徐なる速度を以て通過せしめ瓶中の溫度の低下を避くると同時に若し生護謨より發生する物質あらば之を排除すべく試みたり斯くて加熱後其外觀を検し次に其一部を市販最純ベンゾール（沸點八〇・三度）に溶解し之を石英毛とグーチ坩堝にて濾過し溶液は正確に〇・五〇%となしオストワルド粘度計を以て攝氏四〇度に於ける粘度を測定比較したり溶液は次に之を三〇—四〇度に於て眞空乾燥を行ひ充分にベンゾールを以て蒸發殘渣を認めざる迄幾度も洗淨し後之を眞空乾燥して元素分析を行ひたり各測定は何れも三—四回の平均を以て其結果とす以下各章に於ける實驗は總て方針全く同一なれば以後記述せざるべし

粘度測定の目的は種々の瓦斯が如何に護謨の崩壞に關係するかを知らむためなり蓋し此研究は蘭領東印度護謨栽培組合の研究報告に發表せられ且實驗によりてアセトン抽出分と粘度との關係は實驗誤差の範圍内なるを確め得たるにより粘度を測定すれば護謨分子凝集の状態を比較し得る事を知り得たればなり元素分析を行ひし目的は酸化の起りしや否やを確むるには是以外に信用し得る方法なきを知りし爲なり但元來護謨の如きコロイドの元素分析は極めて困難なる事は明かなるも止むを得ず之によりたり

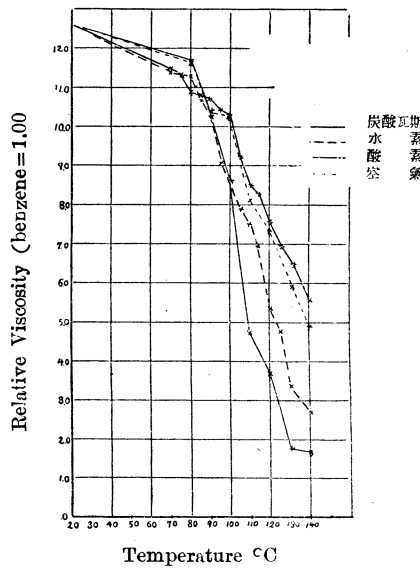
（イ）炭酸瓦斯の作用 炭酸瓦斯は常法により大理石に鹽酸を注ぎて發生せしめ強硫酸にて乾燥して護謨中に通じたり加熱後は各溫度に於て何等外觀に變化を生ぜず又全部ベンゼンに溶解す粘度の減退は恐らく全く熱によりて受けし變化のためなるべし（粘度表は一括して後に掲ぐ）

(ロ) 水素の作用 水素はキップ装置に依り無砒亜鉛と硫酸とにて發生し硫化水素、酸素等の痕跡を洗淨精製したる後乾燥して使用せり本實驗試料も各温度を通じ外觀に著しき變化を示さず唯一四〇度にてのみ新しき切口に少しく粘着性 (Tackiness) を見たり全くベンゾールに溶解す

(ハ) 空氣の作用 空氣は鹽化カルシウムにて乾燥して使用せり試料は九〇度附近より次第に粘着性を表し一三〇度にては甚だ著しく一四〇度にては半流動狀となりたり而して粘着の甚だしきものはベンゾールに溶解せしむる時多量の不溶解物を生ぜり

(ニ) 酸素の作用 酸素は鹽酸加里と二酸化マンガンを加熱して發生し一度タンクに貯へ鹽素及炭酸瓦斯を洗除せし後乾燥して使用に供せり其結果は一〇〇度頃迄は空氣の場合と殆ど同様なれども一〇〇度附近にて粘着甚しく一三〇度にては半ば融解して試料は原形を止めず酸素の逃散口附近には褐色油狀の溜出物を認む一四〇度に至りて更に甚し一三〇度以上に於ては多量のベンゾール不溶解物を生じたり溶液粘度の減退は益甚しきを見る

Fig. 1.(第一表参照)  
Viscosity of 0.50% solution  
of rubber film at 40°C.



り其結果は第二表の如く此間に信すべき關係あるを見出す能はざりき恐らく使用せし護謨が厚かりし爲變化は表面のみに止まり爲に結果に不正を生ぜしならむ依て更に試料を薄くして實驗を行ふ事とせり

### 第一表 攝氏四〇度に於ける粘度表

(溶液濃度〇・五〇%、ベンゾールの粘度を一・〇〇とし原試料の粘度一二・六〇)

加熱温度

七〇

炭酸瓦斯

一一・五〇

水素

一

空氣

一一・三九

酸素

一

報

文

生護謨に關する研究

工學士

淺野敬一郎

三三九

第二表 元素分析

(原試料)  
炭素 八六・六四  
水素 一一・一一  
酸素 二・二五

炭素	水素	酸素	炭酸瓦斯	作用瓦斯
一一・三〇	一一・八五	一一・六四	八六・三〇%	八六・三〇%
一〇・八〇	一〇・七〇	一〇・四〇	一一・二〇	一一・二〇
一〇・四〇	一〇・三〇	一〇・二四	二・五〇	二・五〇
九・二〇	八・四三	八・一六	二・一三	二・一三
八・三〇	七・五八	七・三四	一・八七	一・八七
七・五八	六・九〇	五・九三	二・九六	二・九六
六・九〇	五・五八	四・八九		
六・五〇				
五・五八				
一四〇				

一四〇度に熱せられし分

八〇度に熱せられし分

炭素	水素	酸素	炭酸瓦斯	作用瓦斯
一一・三一	一一・七五	一一・六三	八六・〇九	八六・三〇%
一〇・七〇	一〇・二四	一〇・三六	一一・三七	一一・二〇
九・一〇	八・六三	八・七七	二・五四	二・五〇
七・九〇	七・四九	七・七三	二・三一	二・一三
七・四九	六・九五	六・八〇	二・四六	二・九六
六・九五	五・三四	五・八〇		
五・三四	四・七九	四・六七		
四・七九	三・三九	三・七三		
三・三九	二・七〇	二・七〇		
二・七〇				

生護謨には少量の窒素あり原試料の同含量はキールダール法により定量せしに〇・三五%に過ぎず且可溶分の方へは殆ど混入する事なきにより元素分析の際には全く省略したり

## 〔二〕 各温度に就て各種瓦斯の生護謨に及ぼす影響(第二回實驗)

今回は薄膜狀試料を作成する爲に前回と同一の試料(常に濃厚なる褐色瓶に貯へ氣密に保存せり)をベンゾールに溶し石英毛にて

丁寧に濾過して得たる液を褐色瓶に入れ常温にて真空乾燥に附し以て厚さ約二ミルの護膜を得たりこゝに是等の操作の爲に受くる變化は止むを得ざるものとせざるべからず

是等試料を前回と同法により七〇度より一四〇度の間に於て四時間宛各種瓦斯の下に熱したり其後の方法は總て「一」に同じ今回はオゾン及窒素の二瓦斯を加へたり

(イ)炭酸瓦斯の作用 各温度に熱せしもの何れも完全にベンゾールに溶解し毫も粘着 (Tackiness) の現象を示したるものなし但溶液の粘度は温度の上昇と共に低下す分析によるに酸化の形跡なし

(ロ)水素の作用 皆完全にベンゾールに溶解す一〇〇度以上に於て次第にタツキネスを表し來る

(ハ)空氣の作用 七〇度の時には變化を認めざりしも一〇〇度に熱せしものはベンゾールに著しく不溶となり粘着性も亦著しく恰も掲き上りの餅の如き粘度となりたり之より温度上れば益粘着甚しくなる此時に得たる不溶解物は之を精製乾燥せしに赤褐色を呈し極めて脆く恰もシラックの如き外觀を呈せり(分析表は後にあり)空氣は高温に於て次第に生護膜を酸化してベンゾールに不溶解物を生ずるに至る同時に溶液の粘度も著しく減ずるなり

(ニ)酸素の作用 七〇度迄は外觀上變化なし一〇〇度に至りて甚しく粘着し一三〇度に於ては脆き不溶物の生成既に明白にして此爲に却て空氣の時の相當試料よりも粘着性少く一四〇度に於ては一部燃焼して砂糖の燃ゆるが如き臭氣を發し全く融解せるも冷ゆる時は生ぜる酸化物の爲又空氣の場合に比較し却て粘着性少し但酸素のみの試料につきて見れば温度の上昇するほど粘着性の増す事は勿論なりかくて溶液の粘度は益減じ不溶解物の生成量は空氣の場合に比し著しく多量なりき

こゝに注意すべきは一〇〇度の場合に生ぜし不溶解物は前に得たるが如きものと全く異にして灰色の無定形粉末なりき此事實はヘルブスト氏 (Herbst, Ber., 1906, 33, 522) の記載と一致す而して不溶解物の組成は後表の如く  $C_{10}H_{16}O_3$  なり

次にベンゾール可溶性分の分析表に見るが如く此分も他の場合の可溶性に比し酸素に富めり故に酸化物も或程度迄はベンゾールに可溶なるが如し

(ホ)オゾンの作用 先づ乾燥空氣をシメンス式オゾナイザーにてオゾン化して使用せり其濃度は沃度法にて定量せしに平均空氣一立中に〇・〇〇五瓦を含めり此實驗の結果は他の場合と著しく異なりて溶液の粘度は常温(約二〇度)より既に減退を初め他の

場合にては殆ど變化なき七〇度にて甚だ減少せるを認む二〇度にては不溶解物の生成は未だ不明なれど七〇度にては既に明かに認めらる之より高濃となる程益増加せり不溶分は赤褐色の脆き固體なり粘着性は八〇度以上にて初まれり此場合には特に加熱後のアセトン抽出物を定量せり即ち黑色硝子より成るソックスレー抽出器にて日光の作用を避け二〇時間抽出せしに次の如し

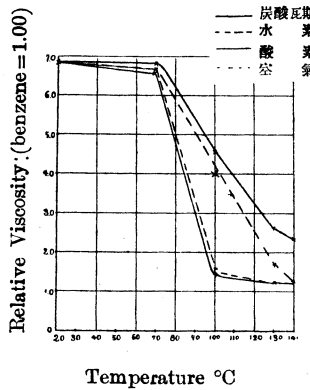
第 三 表

種 類	アセトン抽出分(%)
原 試 料	三・〇五
二〇度にてオゾンに四時間接觸	三・六八
七〇度にて同上	四・八九
一〇〇度にて同上	四・九六

之に見るもオゾンは常温に於ても烈しく生護謨を害する事明かなり

Fig. 2(第四表参照)

Viscosity of 0.50% solution  
of rubber film at 40°C°



第四表 攝氏四〇度に於ける粘度表

加熱温度	炭酸瓦斯	水素	空氣	酸素	オゾン	窒素
七〇	六・八二	六・六五	六・六九	五・二三		
一〇〇	四・五八	四・〇二	一・五八	一・四七	二・九〇	
一二〇					一・七〇	
一三〇	二・六〇	一・六七	一・二三	一・二二		
一四〇	二・三三	一・二二	一・二一	一・二一		
室温(約二〇)					八・三九	一・五五

(へ)窒素の作用 窒素の無作用なる事は初めより想察せらるる處なれ共空氣の主成分たるの故を以て一度其作用を確め置く必要あり窒素は亞硝酸曹達と鹽化アンモニアより發生せしめ洗淨精製乾燥して使用せり而して作用最も著明なるべき一四〇度にて實驗したり加熱後は完全にベンゾールに溶け不溶物を生ぜず元素分析の結果もゴム分子特有の  $C_{54}H_{68}$  の關係を保ち化學變化の跡を認めず但し溶液の粘度は著しく減退せり(本節の實驗により別表に見る如く生護謨は酸化によりても次第に溶液の粘度を減退する事明かなり又不活性瓦斯例へば炭酸瓦斯と水素とは粘度を減ぜしむる作用異なるが如き此原因は尙研究を要す)

(ベンゾールの粘度を一・〇とす 原試料の粘度六・八五 但しオゾン及窒素の分)  
(の原試料の粘度九・〇八とす)

第五表 ベンゾール可溶成分々析表 (原試料)

加熱温度	七〇						一〇〇						炭素 水素 酸素 (八六・六四%)					
	C	H	O	C	H	O	C	H	O	C	H	O	C	H	O	C	H	O
炭酸瓦斯	六・四三	二・二五	二・四三	六・三二	二・二七	二・五一	六・三二	二・二七	二・五一	六・三二	二・二七	二・五一	六・三二	二・二七	二・五一	六・三二	二・二七	二・五一
水素	六・五三	二・四三	二・三三	六・五三	二・四三	二・三三	六・五三	二・四三	二・三三	六・五三	二・四三	二・三三	六・五三	二・四三	二・三三	六・五三	二・四三	二・三三
空 氣	六・五二	二・四四	二・三三	六・五二	二・四四	二・三三	六・五二	二・四四	二・三三	六・五二	二・四四	二・三三	六・五二	二・四四	二・三三	六・五二	二・四四	二・三三
酸 素	八・五二	二・二六	二・三三	八・五二	二・二六	二・三三	八・五二	二・二六	二・三三	八・五二	二・二六	二・三三	八・五二	二・二六	二・三三	八・五二	二・二六	二・三三
オゾン	八・五二	二・二六	二・三三	八・五二	二・二六	二・三三	八・五二	二・二六	二・三三	八・五二	二・二六	二・三三	八・五二	二・二六	二・三三	八・五二	二・二六	二・三三
窒 素	二・二七	二・二七	二・二七	二・二七	二・二七	二・二七	二・二七	二・二七	二・二七	二・二七	二・二七	二・二七	二・二七	二・二七	二・二七	二・二七	二・二七	二・二七

第六表 ベンゾール不溶解物元素分析表

加熱温度	一〇〇						一二〇						一三〇					
	C	H	O	C	H	O	C	H	O	C	H	O	C	H	O	C	H	O
空 氣	六九・二八	八・六八	二・二〇・四	六九・二八	八・六八	二・二〇・四	六九・二八	八・六八	二・二〇・四	六九・二八	八・六八	二・二〇・四	六九・二八	八・六八	二・二〇・四	六九・二八	八・六八	二・二〇・四
酸 素	六六・五五	八・一三	二・五・三二	六六・五五	八・一三	二・五・三二	六六・五五	八・一三	二・五・三二	六六・五五	八・一三	二・五・三二	六六・五五	八・一三	二・五・三二	六六・五五	八・一三	二・五・三二
オゾン	六二・五一	八・五三	二・八・九六	六二・五一	八・五三	二・八・九六	六二・五一	八・五三	二・八・九六	六二・五一	八・五三	二・八・九六	六二・五一	八・五三	二・八・九六	六二・五一	八・五三	二・八・九六

誤謬の如きコロイド物質は精製極めて困難なれば此分析結果も近似の數を示すものと考ふべし

### 〔三〕 光 の 作 用

此目的に對しては通常石英水銀燈を使用すれども此裝置は一定時間を経れば次第に光力を減じ又電孤の性質として光の強度常に一定に保たれざるを欠點す餘は此光度の不變を要求するを以て 水銀燈によらずして特に紫外線用として便利に設計せるカーレント・トランスフォーマーとコンデンサーを用ひ二五・二・五ミルの直径を有する鐵とアルミニウム極間に一〇耗の長さの火花を發生せしめ之を光源とせり兩電極間の電位差は約二、〇〇〇ボルトなり 紫外線を發生せしむる時は常に熱を發し且オゾンを生成す余は此熱の影響を除く爲に光の裝置に特殊の考案を施し又オゾンが試料に作用するを防ぐ爲に試料を Thermal Syndicate Co. 製の "Virtail" 透明石



英管に入れて實驗せり此管は試驗の結果波長二、二〇〇迄の紫外線を完全に通過するを確めたり 試料は光源より七種距離に置き八時間連續して曝露するも溫度四〇度を超えざるの好成績を得たり

試料は前章の實驗に用ゐしと同一の護謨をベンゾールに溶し透明石英試驗管にて眞空蒸發に附し薄膜となせり其際護謨が管の半周のみを覆ふ様にし管を横にして光に曝露し以て光が完全に護謨膜に達する様になせり斯くて空氣及炭酸瓦斯の氣流中に於て比較試驗を行ひたり炭酸瓦斯は紫外線に對し透明にして空氣は日光の二九〇〇又は二八〇〇以下の紫外線を吸收すれども地上に於て實驗用に發生せしむる光に對しては波長二〇〇〇附近迄を通す故に充分に紫外線に對して透明と考へらる (E. Lyman, *The Spectroscopy of the Extreme Ultra Violet*) 實驗は少くとも四〇時間施行する考なりしも一八時間半の後蓄電器破損せしを以て之にて中止せり此際空氣中にありしものは少しく粘着性を示し居るを見たり試料をベンゾールに溶解せしむるに何れも著しく不溶解分を生じ如何に振盪するとも溶解する事なし之を「一」に記せし方法によりて處理し可溶分を〇・五〇%溶液とし四〇度に於て粘度を測定たるに次の如し

第七表 攝氏四〇度に於ける粘度表 (ベンゾールの粘度を一・〇〇とす)

試料種類	原試料	炭酸瓦斯中にて光に曝露	空氣中にて光に曝露
粘度	八・五六	四・七二	四・〇二

前節の實驗により此粘度の減少の原因は熱にも瓦斯にも依らざる事明にて全く光の特有の作用なる事を確認せり  
ベンゾール可溶分の分析表次の如し

第八表 ベンゾール可溶分々析表

	炭酸瓦斯中にて處理	空氣中にて處理
炭素	八五・一二%	八五・三三%
水素	一一・二六%	一一・四一%
酸素	三・六二%	三・二六%

第九表 ベンゾールに不溶解分々析表

	炭酸瓦斯中にて處理	空氣中にて處理
炭素	八四・五一%	八五・〇八%
水素	一〇・四四%	一〇・七五%
酸素	五・〇五%	四・一七%

此場合の不溶解物は其外觀生護謨と同一にして組成も酸素少く前章に記述せしが如き不溶分と全然異なるものと考へらる  
次に蓄電器に改良を施し再び實驗を開始せり方法は全く同一なれども光源より今回は八種の距離に置けり四〇時間の後護謨の状態

を検せしに炭酸瓦斯中にて處理せしものは少しく黄色となりしのみなれども空氣中にありしものは著しく粘着性を生じ黄褐色となりたり是をアセトンにて二〇時間抽出せし結果は次の如し

第一〇表

原 試 料	アセトン抽出分	炭酸瓦斯中にて處理せしもの
	〇・八五%	空氣中にて處理せしもの
		一・三二%
		三・四四、

ベンゾールにて處理すれば双方共に著しく不溶物を生ずるを前回の如くなして粘度と組成を研究したり

第一一表 攝氏四〇度に於ける粘度表 (ベンゾールの粘度を一・〇〇とす)

原 試 料	粘度	炭酸瓦斯中にて處理せしもの
	八・五六	空氣中にて處理せしもの
		六・〇〇
		五・八〇

第一二表 元素分析表

	不 溶 解 分	可 溶 分
炭 素	炭酸瓦斯中に處理 八四・一二	炭酸瓦斯中に處理 八四・一二
水 素	一一・〇五	八五・四五
酸 素	四・八五	一一・二一
		四・七七
		三・二六

此實驗に於ても矢張溶液の粘度は光獨特の作用によりて減する事明かにして又今回の實驗にては可溶分も不溶分も殆ど組成同一にして決して後者が酸化生成物ならざる事を確證す恐らく光は物理的作用によりて分子を重合せしめて不溶解性とすると同時に他方には又護膜分子を崩壊せしむるものならむか

(附記) 其後余は硫黄及填充料を混ぜる末硫化護膜を此光線に曝露せしに數時間にして表面は生護膜獨特の粘き感じを失し脆弱なる表面となり明かに一種の變化の起りし事を見たり此事實はルポニー氏(Heponey)の記載と全く符合するを認む

#### (四) 銅 の 作 用

余は大正八年一月一三日より厚さ一二〇ミルのスモークド・シート(前實驗の試料と同一物)を平滑なる二枚の銅板に狹みて壓搾し

放置せしに（温度は室温とす）大正九年一月初に於て空氣と接觸せる新しき切口は粘着し始め九年三月には全面に廣がり五月には粘着甚しくして銅板を離す爲に非常に力を要する程度に達し甚しき所は半液體となりたり

余は此生成物が如何なる性質を有するかを確めん爲に大正九年五月二十九日に至り半流動性の部分を削り取り之をベンゾールにて處理せしに難溶性のものあれども其色は少しも他と異らず烈しき振盪により全く溶解せり之を一度濾過し〇・五〇％溶液となして攝氏四〇度に於ける粘度の測定及び元素分析結果次の如くなりき

第一三表 粘度表（ベンゾールの粘度を一・〇〇とす）

原 試 料	一・三・一四
試 驗 品	七・三五

第一四表 元素分析表

炭 素	八七・〇〇％
水 素	一一・二六
酸 素	一・七四

此組成は原試料と同一にして少しも酸化せる形跡なし試験品は大正九年の夏に於て變化益進行し半流動狀となれる部分は益擴大したるも此現象は單に表面のみに止まり内部に及びし形跡を認むる能はず

大正九年一〇月一三日最も粘着性の烈しき處を取りてベンゾールにて處理したるに全く溶解し認め得べき不溶分を示さず性質次の如し

第一五表

攝氏四〇度に於ける粘度	五・二四
炭 素	八六・〇一％
水 素	一一・四三％
酸 素	二・五六

即ち崩壞の度は益進行しつゝある事粘度數にて知り得べきも酸化したる跡は依然として認むる能はず（前分析に比し酸素多きもこは實驗の誤差内にあり即ち生護謨は部分によりて酸素の量に二％以上の差あればなり）之によれば銅の接觸によりて促成せられし粘着性の生成物はデポリメリゼーションの爲粘着性となりしものにして酸素を多量に含まず但此現象が空氣に觸るゝ點より先づ始まるを見れば酸素の影響なしとは考ふる能はず恐らくウェーバー氏の説ける如く微量の酸化物が觸媒となりて全體を破壞するものなるべく其酸化物は到底元素分析の如き方法にては發見し得ざる程度に微少なるべしと斷定するものなり（此崩壞せし護謨の灰分中には銅を認めざりき）

# 〔五〕 デポリメライズせし護謨の硫化試験

從來此種の實驗を發表せし者殆ど無し熱、光其他の原因によりて性質を損ぜられし護謨が製品としての價值を如何程低下するかは極めて興味あり且重要な問題なりと信ず次に一、二の例を示すべし

(第一例) 前掲の銅にて崩壊せし護謨の硫化 一方には原スモークド・シートを用ひ護謨三〇%、硫黃三%、充填料六七%の配合とし同一時間出来るだけ同溫度にて練り上げ同時に四〇封度の壓力下に四〇分及一時間半夫々硫化したり崩壊せし試験用護謨は大正九年一〇月一三日迄銅板にて壓搾したるものなり

第一六表

址 斷	力(一平方吋に付)	四〇分間硫化		一時間半硫化	
		原試料	崩壊護謨	原試料	崩壊護謨
伸 長	(原長三吋にして此數字は切斷の 際原長の長さと原長との差なり)	一一・三	一〇・三七	一一・三	一〇・八一
永久伸張率	(原長の二倍に二四時間伸張し開放後 六時間を経て後の伸張率)	七・三八	六・八八	四・五〇	四・〇〇
アセトン抽出分(%)		三・三	五・〇	切 斷	切 斷
游離硫黃(%)		三・三六	三・五二	一・三五	二・〇八
粘 度		一・八七	一・八	〇・二四	〇・四五
數		一三・一四	五・二四	一三・一四	五・二四

此の如く總ての性質不良となる

(第二例) 一三〇度の空氣中に一五時間加熱し粘着性となせし生護謨の硫化前回の如く一方に原スモークド・シートをそのまゝ用ひ護謨六二%、硫黃四%、充填劑四四%の配合とし同一狀況に於て四〇封度にて一時二〇分間及二時間硫化したり

第一七表

址 斷	力(一平方吋に付)	一時二〇分間硫化		二時間硫化	
		原試料	加熱崩壊試料	原試料	加熱崩壊試料
一〇・一五			四九九	一四八一	七八五

伸 張	(原長三時にして切斷の時の長)	一三・八八	一二・八八	一五・五〇	一四・二五
永久伸張率	(原長の四倍に引き去りし差時)	二〇・〇	三一・〇	一八・三	二三・三
アセトン抽出分(%)	(開放六時間後の伸張%)	四・九〇	四・九八	四・二五	四・九四
遊離硫黄(%)		二・三三	二・二二	一・九九	二・〇八
粘度		一三・一四	二・四三	一三・一四	二・四三

是等の實例により護謨業者は如何に生護謨の取扱に就て注意を要するかを推察し得べし

## 〔六〕 總 括

上記實驗結果を綜合すれば次の如し

(一) 光を遮斷すればオゾンを除く他の瓦斯即ち炭酸瓦斯、水素、窒素、空氣及酸素は生護謨に對しては七〇度迄は作用極めて微弱なり

(二) オゾンは常溫に於てもよく生護謨を酸化し且デポリメライズせしむ

(三) 生護謨の酸化物は酸素が或量を超ゆればベンゾールに不溶解となる而て少くとも二種類の酸化物あり一は灰色無定形の粉末にして一は赤褐色乃至黃褐色の脆き固體なり著者の得たる最高酸化物は略ほ  $C_{10}H_{16}:10$  にしてピーチー氏の結果に一致す其他  $C_{10}H_{16}:30$  等をも得たり

(四) 溫度の上昇によりて生護謨は次第にデポリメライズす但し七〇度迄は此變化甚だ少し

(五) 生護謨は空氣又は酸素等の酸化性瓦斯によりても其粘度を減ず蓋し酸化と同時にデポリメライゼーションが惹起せらるゝ爲なるべし

(六) 炭酸瓦斯は生護謨のデポリメライゼーションを抑止し粘着性 (Tackiness) の生ずるを防ぐ特別の作用あり

(七) 粘着性は生護謨のデポリメライゼーションが一定の度に達せし後に起る

(八) 粘着性は光、空氣又は酸素の存在により又銅の存在によりて促進せらる

(九)銅の爲に生ぜし粘着性護謨は酸化物にあらず

(一〇)光は生護謨を分解し又重合せしむ重合せしものはベンゾールに不溶にして酸素の媒介なくしても生ず故に光の作用は決して酸化作用にあらず

(二)デポリメライズしたる護謨又は酸化せる護謨は硫化後著しく製品の品位を低下す特に扯斷力を減ずる事夥し

終に臨み光に關する實驗には京都帝國大學理學部物理學教室の木村教授より種々の指導を受け又硫化護謨の實驗には河野薫男氏の助力を受けたること記して感謝の意を表す

(追記)前述の實驗には總てアセトンにて抽出せざる護謨の元素分析表を示したり蓋しアセトン抽出を行ひしものと行はざるものととの差は下表の如く其成分大差なく寧ろ元素分析には免るべからざる實驗誤差の方が影響大なるにより抽出操作は省略するも差支なきと又アセトン抽出操作によりて護謨の物理的性質變化するが爲粘度測定の際には成るべく此變化を避けむと欲してアセトン抽出をなさざるものに就て施行せしかば從て元素分析もそのまゝ此試料に就て行ひたるなり

尙本研究には次の各論文を參照せし所多し (1) The State of Colloidal Aggregation of Rubber in the Latex *India Rubber Journal*, Aug. 4, 1917, 150. (2) Studies on the Viscosity of Rubber Solutions (A, Van. Fossem, *The J. Sept.* 29, 1917, 433; *ibid.*, Oct. 7, 1917, 471.) (3) Depolymerisation and Oxidation of Raw Rubber. (*Indian Rubber World*, 1918, 147)

### アセトン抽出操作の有無の影響表

#### (一) 八〇度に四時間熱したる試料

	アセトンにて抽出せざるもの			アセトンにて抽出せしもの		
	接觸瓦ス	炭素	水素	炭素	水素	酸素
炭酸瓦斯	八六・〇九	一一・三七	二・五四	八五・六四	一一・三六	三・〇〇
水素	八六・二八	一一・四一	二・三一	八五・五七	一一・三二	三・一一
酸素	八五・三四	一一・二〇	三・四六	八五・五九	一一・三六	三・〇五
炭酸素	八六・三一	一一・五七	二・一二	八五・五八	一一・一四	三・二八

#### (二) 一四〇度に四時間熱したるもの

媒 質	アセトンにて抽出せざるもの			アセトンにて抽出せしもの		
	炭 素	水 素	酸 素	炭 素	水 素	酸 素
炭 酸 瓦 斯	八六・三〇	一一・二〇	二・五〇	八六・一四	一一・一一	二・七五
水 素	八六・四五	一一・四二	二・一三	八五・四〇	一一・〇一	三・五九
空 氣	八六・八六	一一・二七	一・八七	八五・八〇	一一・一八	三・〇二
酸 素	八五・九〇	一一・一四	二・九六	八五・九七	一一・〇七	二・九六

(完) (大正一〇年二月一六日受理)

## 電氣アルカリ工業に於ける陽極としての黒鉛及炭素に就て (其二)

工 學 士 吉 村 倫 之 助

### 緒 言

本研究は大正九年二月より同六月に至る五ヶ月に涉り九州帝國大學に於て卒業論文として研究せし處に先輩中山廉氏の酸化鐵に關する研究數字を加へ一論文としたる者にして陽極材料としては當時福岡市に開催せられたる工業博覽會出品物より日本カーボン、關西カーボン、揖斐川電化、東海電極の四大會社製品を撰び別に大正六年度に講入せしエヂソン氏黒鉛及日本人造黒鉛會社製品を加へ白金を標準として之に比較考慮し併せて内國品と外國品との長短を究め白金の代用品として最も優秀なる材料を見出さんとするを目的とする者にして徒に内國各製造會社製品に優劣を附せんとする者にあらざれば記號を以て之を表す事とす

尙時日の許さざる事と研究者の未熟なる事より満足なる結果を報告し得ざるを遺憾とするも使用者並に製造者の爲に細微なりと雖も參考となる所あれば筆者の満足亦之に若くものなし本研究の完成に就て教授寺野博士の御指導を仰ぐ事多大なり茲に謹みて感謝す