

退 官 記 念 講 演

応 用 化 学 研 究 38 年 の 回 顧

高 橋 武 雄

緒 言

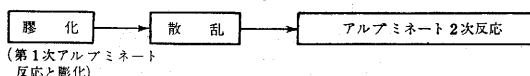
今度定年退官する機会にあたり、過去 38 年間の私の未完成的かつ平凡な研究生活を顧み、まことにお恥ずかしいしだいである。大学在学中 (1923 年) 関東大震災にあい、また大学卒業の年 (1926 年) には大正天皇の喪に会ったが、さらに満州事変 (1931 年)、支那事変 (1937 年) を経て大東亜戦 (1941~5) へと、わが国は一路破滅への道を歩んだあと、日米講和条約 (1951 年) を境として、わが国は再興の道を歩み今日に至った。この約 40 年の期間は私にとっては生涯の大部分であって、したがって私のささやかな応用化学研究の跡を顧みるときに、この空前にして絶後の日本の迎った波乱重畳を離れて考えることはできない。

ここでは私の研究内容を詳かに申し述べることを止め、過去の私の研究の背景と研究の発展の跡とを主として述べてみたい。

私の研究は大別すれば海藻化学工業化の研究と工業分析化学の研究とに分かつことができる。しかしこれをここでは私の研究の場に従って、つぎの 5 期に分け、(1) 日本絹糸紡績時代 (1926~8 年)、(2) 東京工業試験所時代 (1928~42 年)、(3) 京城帝国大学理工学部時代 (1942~5 年)、(4) 東京大学第二工学部時代 (1946~9 年)、(5) 同じく生産技術研究所時代 (1949~64 年) 年について回顧してみたい。

1. 第 1 期 (1926~8 年)

日本絹糸紡績 K K に在職した間に行なった絹精練の研究が主である。繭糸を石鹼あるいはアルカリの水溶液で処理 (多くの場合煮沸) した場合、絹膠 (セリシン) が絹糸 (フィブロイン) から溶出除去される。この絹練作用について研究し、セリシンの溶出は石鹼の洗濯作用とは大いに異なり、主としてアルカリの作用によるものであって、アルカリの作用は、つぎのような化学反応と物理化学的反應との結合せるものと推論した。



さらにフォルマリンがまた絹練作用に及ぼす関係、塩

酸の絹練作用、あるいは絹練液の粘性などについて研究し、当時すでに絹業試験所 (現在の繊維工業試験所) の角替利策技師の絹精練の研究において考えられた酸性石鹼によるコロイド化学的考察を検討した。

当時は絹糸工業はわが国産業において重要な地位を占め、したがって生糸屑、屑繭などの処分のために絹糸紡績業が隆盛であった。再生絹糸も鐘紡 K K で研究が着手され、当時大阪工業試験所にいたロシアの化学者 P. P. Von Weimarn によって中性塩の濃厚溶液における天然絹糸の分散、凝集に関する研究も発表されていたので、私もそれに興味を感じて絹糸を濃鉍酸にとかし、水で凝固させた非繊維性絹蛋白質のヨード吸収性を測定し、分子崩壊を伴うものにおいては、ヨード吸収性が減少するという興味ある結果を得た。

絹糸化学は私にとっては化学研究の忘れられない第一歩であり、その研究によって得られた経験は次期の研究において貴重なものとなった。

2. 第 2 期 (1928~42 年)

これは東京工業試験所における海藻化学工業の研究が主であった。海藻灰工業は木材乾溜工業とならんで約 300 年の古い歴史をもっていて、速くソーダ灰代用として木灰などとともに海藻灰が用いられた時代にさかのぼることができる。1812 年海藻灰中のヨードが発見されるとともに、まずヨード工業が 1824 年フランス Tissier で発足した。また 1865 年カリの肥料的価値が明らかにされるとともに海藻灰ヨード工業からの副産カリは新しい需要を迎えたのである。しかし 1868 年チリ硝石廃液中のヨードの採取、1861 年中部ドイツにおけるカリ鉍石の採掘が始められてから海藻灰工業はしだいに衰運の道をたどる外なかった。しかし 1883 年 C. C. Stanford によって褐藻類中にアルギン酸の発見されたことは海藻工業の復活の道を拓いた。

四面環海のがわが国海藻資源の開発は国家的に重要であることから越智主一郎博士の指導の下にその研究に携わることとなった。当時寒天工業の研究は大阪工業試験所の柳川鉄之助技師によって始められていたので、私は海藻灰原料以外にほとんど用途のなかったカジメ、アラメなどの褐藻類からアルギン酸の製造研究に着手した。そ

これらの褐藻類の中には特有の黒褐色々素が含まれ、アルギン酸を抽出する際同時に抽出される。この着色アルギン酸に対し塩素水による漂白法を試み、純白製品を得ることができた。つぎに黒褐色々素の研究に入った。本来褐藻類が海中で棲息しているときは青緑色を呈しているが、乾燥すれば黒褐色となる。この黒褐色々素を熱アルコールで抽出し、エーテルに転溶し鹼化して脂肪酸、葉緑素、カロチンをエーテル層に移して比較的純粋な色素を単離しその本性を検索した結果、多数の不飽和結合、フェノール性水酸基、カーボニル基をもつ化合物、 $C_{46}H_{88}O_8(OH)_{10}(CO)_2$ であることを明らかにし、カリ溶融すればタンニン性物質の分解生成物であるフロログルシンの生成が認められたことからタンニン性物質の酸化変成物であることを確かめた。この色素はその後、北大の白浜潔教授によって研究され藻体中ではリポイドとして存在していることが明らかにされている。

この黒褐色々素とアルギン酸との酸性度の差異に注目して適当な濃度のアルカリを用いて両者を分別抽出する方法を案出した。この場合における希塩酸による前処理、アルカリ抽出条件などの詳細な実験的研究を行なった。さらに炭酸ソーダ、苛性ソーダなどのアルカリ性抽出剤と異なって中性あるいは微酸性で抽出できる抽出剤としてシウ酸アルカリ、アンモニウム塩類を用いる方法を発明した。この方法では黒褐色々素の溶出がなく、またアルギン酸のアルカリによる解重合作用もほとんどないすぐれた特長をもっている。これと同じ反応を用いるアルギン酸抽出剤がその後、北大の鈴木昇教授によって研究された。

アルギン酸のアルカリ金属塩類は著大な粘性をもっている。しかも極めて透明均一な粘性をもつ点に私は著しい興味を感じた。その1%水溶液の粘性が水の粘性の数百倍に達し、外にあまり類がないと思われた。粘性と濃度との関係については濃度0.15%付近において粘性濃度係数(Reduced viscosity), $(\eta - \eta_0)/C$ (η は溶液粘度, η_0 は水の粘度, C は溶質濃度)が極小を示す事実を明らかにした。このようなことは1923年H.R. Kruyt等が寒天ゾルにおいて認めたところであり、現在では高分子電解質の一般特性として知られている。また毛管上昇性が濃度0.15%以上において零となり、またその濃度を境として粘性濃度式, $\eta = \alpha C^{1/n}$ における係数 α, n の異なることなどからアルギン酸ソーダの水和性が粘性に対して大きな原因となっていることを確かめた。さらに中性塩添加による電気粘性低下からアルギン酸ソーダの電荷も粘性に深い関係をもつことを確かめた。アルギン酸ソーダの粘性は今日では糸繭状鎖状体模型から説明されている。

アルギン酸ソーダ糊は時間の経過とともに腐敗するこ

とを免かれないが、澱粉糊を混合するとほとんど腐敗しない事実が認められた。この奇異な現象に対し過超粘性と結びつけて考察したが、コロイド化学的にも、工業的にも興味あるものと考えている。アルギン酸ソーダ水溶液のコロイド的性質については表面張力・金数・滲透圧・拡散恒数・電気泳動速度・油脂に対する乳化性などを測定し、一応その概略を明らかにすることができた。また水中のCa, Mg, Feイオンなどに対する反応性(今日のイオン交換性)、乾燥フィルム状態における機械的性質あるいは木材片に対する膠着性などの試験をも行なった。

つぎにアルギン酸の応用研究に入り、水中鉄分の除去作用、清缶作用、煉炭粘結作用、セメントモルタルの耐圧力、耐水性、耐鹹性に対する影響、製紙工業における粘土充填作用、サイズ効果、ラテックス濃縮作用、加硫ゴムの耐油性に対する影響など、いはば手当たりしだいに実験的研究を重ねた。これら応用研究のどの一つをとっても物理化学的に興味あるものばかりであったが、私の研究の使命がアルギン酸工業の確立のための応用面の開発にあったため、とうてい学問的に掘り下げた実験をするとはなかった。

アルギン酸の繊維化の研究は1912年L. Sarsonの特許に見るだけであって私はとくに興味をもってこの実験に当たった。凝固浴としては $CaCl_2$ 10%, NaCl飽和の水溶液を選び、紡糸糸條を加温索伸することによって繊維の配列をとらせ、さらに硫酸アルミニウム処理による耐水化、塩基性クロム明礬処理による耐アルカリ化などの研究を行なった。これらの結果抗張力約2g/d程度の繊維を得たが、伸度が10%以下であり、実用的価値はあまり認められなかった。ほぼ同じ頃英国リーズ大学のJ.B. Speakman教授は酢酸ベリリウムを用いる耐アルカリ化法を発表した。この繊維は第2次世界大戦において英国ではAlginate hessianと称して軍用カムフラージュに使用された。また戦後わが国においては外科用ガーゼ・縫糸としての応用も研究された(外科手術後とり除く必要はない)。

私は本邦産褐藻類の化学工業原料としての価値を知る上においてその化学的組成を明らかにすることも重要課題であることを考えて、本邦各地の褐藻約50種、100余の試料について故角谷仙之助君の助力を得てアルギン酸、ラミナリン、マンニット、脂肪、蛋白、繊維質などの有機物とともにヨード、カリ、ソーダなどの無機物の定量分析を行なって、これを1933年発表した。その結果本邦産のものは欧米産のものに比してマンニット、ヨードに富み、ラミナリンに乏しいことを認め、アルギン酸工業にはヨード、マンニットの採取がわが国においてとくに有利であることを知った。

アルギン酸の半工業規模の製造試験は幡野佐七君の設計の援助をえて 1932 年から着手し抽出・濾過・漂白・凝固・中和・乾燥などの諸工程について化学工学的な研究を行なった。とくに濾過は抽出液の高粘性のために極めて困難な操作であり、漂白はアルギン酸の品質に影響するところが大きく、乾燥はまた餅状物（ペースト）を対象とするため容易でなかった。しかし一応 1936 年完了したのでこれらの試験研究に基づいて直ちに日本アルギンサン K K および東北興業 K K 大槌工場においてアルギン酸の製造が開始された。

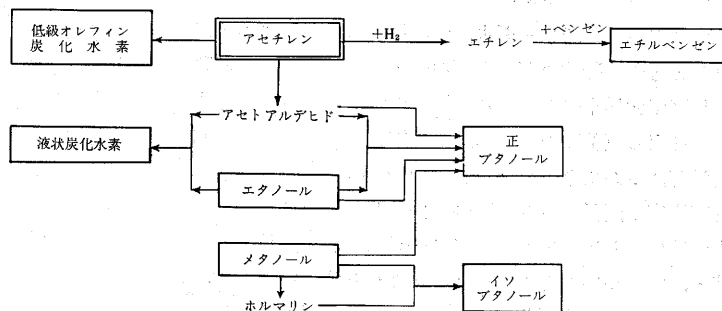
アルギン酸工業の発足とともに副産マンニット、ヨードの製造法の研究も緊要となった。ヨード、マンニットは原藻から水洗によって浸出されるので、それらの希薄な浸出液からマンニットの製造に対して、私は沈殿法を用いることが有利であると考えヨード、マンニットを銅塩あるいは銅錯塩として沈殿させる方法を発明した。浸出液の清澄化にはアルギン酸法を応用して成功した。この方法は浸出液を清澄にしてから硫酸銅水溶液（硫酸銅量をマンニットの 3 モル倍量）を加え鉄粉・亜硫酸アルカリなどの還元剤を少量添加してヨードを CuI として沈殿させ、溶液に苛性ソーダあるいは炭酸ソーダを加えて pH 9~10 としてマンニットを塩基性銅錯塩として沈殿させた。後者の沈殿に完全に硫酸銅とする所要の半量の硫酸を加えるとマンニットは水中にとけ銅はなお塩基性硫酸銅の形で不溶性であるから、この操作で約 10% 濃度のマンニットを含む水溶液が得られた。それから灰存せる硫酸銅の除去に銅電解法を応用し、中和後蒸発してマンニット結晶を得た。不溶性の塩基性硫酸銅はさらに残りの硫酸にて処理し硫酸銅にかえ、ふたたび循環使用することとした。この方法において硫酸銅の損失量、マンニット沈殿率などを知らるために、半工業試験を 1934 年からアルギン酸の半工業試験と並行して開始し、1936 年一応試験を完了した。その結果 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 kg 当たりマンニット沈殿量は 0.2 kg（理論量は 0.25kg）、マンニット 1 kg 当たり $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 損失量 0.5 kg にまで達することができた。この頃日産化学 K K 富山工場では液安抽出法によってマンニットの採取を行なっていたが、マンニットの需要はあまりなかったため操業を中止した。この情勢の下ではマンニットの銅沈法による工業化は当然実施が困難であった。

3. 第 3 期 (1942~45 年)

1941 年末大東亜戦が勃発するとともに軍需物資としてカリ塩の自給対策が強化され、原料海藻のアルギン酸

工業への割当量は減少し、終戦直前にはわが国のアルギン酸工業は壊滅した。このような時代を私は京城帝国大学理工学部応用化学教室で過ごした。アルギン酸工業の壊滅をさけるために浸出液からヨード・カリの製造法を確立すべく、浸出液の凍結濃縮を行なってから NaClO_4 を加えてカリウムイオンを KClO_4 として沈殿させる方法を研究した。また本邦産カリ原料海藻や朝鮮産褐藻類の化学的組成の研究を行なった。

当時朝鮮の化学工業は北朝鮮における豊富な水力電氣を利用した電気化学工業が主力であった。ことにカーバイドを原料とする有機合成化学工業は地理的条件に恵まれ、最も将来の発展が期待された。戦時下航空燃料用イソオクタンの増産が緊要となり、その原料であるブタノールの増産の重要性を考え、私の研究の重点はアセチレン系有機工業化学におかれた。最初はアセトアルデヒドのアルドール化反応、アセトンの高圧水素還元によるイソプロパノールの合成などを研究したが、ついでブタノール合成研究に入り、当時朝鮮窒素肥料 K K 永安工場で水性ガスからメタノール・ホルマリンの製造、新義州の朝鮮無水酒精 K K で木材糖化法によるアルコールの製造が、すでに活発に行なわれていた関係からメタノール、エタノールなどの低級アルコールからブタノールあるいは液状炭化水素などの合成法の研究に全力を傾けた。当時行なつたそれらの研究を一括して示せばつぎのとおりである。



これらの研究には成本穀重・生井七郎・池田辰雄・高瀬慶三・日川普氷・瑞原潤などの諸君が熱心の実験に当たり、今日にして思えば、すでに学術的価値が低いものと思われるが、戦時下航空燃料・合成ゴム原料などを朝鮮国内で生産しようとする意図のもとに行なった熱意を思えば今日なお感慨無量なものがある。

北朝鮮鴨緑江岸の豊富な木材資源を利用する木材糖化工業はすでに東洋拓殖 K K の画期的事業として操業されていたが、副産リグニンの用途は僅かに工場のボイラー燃料に止まっていた。松田種光助教授とともにリグニン利用の目的をもって接触水素添加分解法の研究に入り、リグニントールのフェノール性油の組成を確かめ、石炭酸ホルマリン樹脂製造用石炭酸の代用品をうるべく研究を

進めた。この研究ではフェノール性油そのものからは良質樹脂の製造が困難であり、さらにその石炭酸への脱アルキル化の反応の研究の必要なことも考えたがその研究に入るに至らずして終戦を迎えた。

またアセチレンから揮発油・正ブタノールなどの半工業的合成試験を三陟の北三化学工業KKで実施する計画準備中のところ終戦を迎えたことは心残りであった。なお戦時下燃料油の不足ますます甚だしく朝鮮各地の山林において松根油・松炭油の製造が軍の要求によって強制され、これらの油分の組成の研究にも着手したが、研究は未了に終わった。

4. 第4期 (1946~9年)

終戦の翌年から、第二工学部が生産技術研究所に転ずるまでの期間はわが国の産業はまったく不振を極め、研究の遂行も容易でなかった。GHQ 天然資源局の Fergusonwood 少佐はわが国の海藻資源の利用についてわが国の朝野に勧告し、ついで漸次米国内におけるアルギン酸工業の発展が詳かになるとともに、わが国にもアルギン酸工業再建の気運が拡がり、1946年まず君津化学工業KKによってアルギン酸の製造が再開され、数十の会社がアルギン酸製造を計画あるいは実施する事態となった。この事態に対して私は戦前のアルギン酸製造法を根本的に改革する必要を痛感し、高粘性アルギン酸の研究を進めることとした。

まずアルギン酸ソーダ水溶液の粘性について木本浩二君とともに基礎的研究に入り粘度測定には東京工業試験所長岡田元博士の提唱された恒定剪断力の粘度計を製作して使用し(粘度の大小に応じ毛細管径を異にして正確な粘度測定ができる)、炭酸ソーダ添加による粘性低下、粘度濃度の関係、粘度温度の関係などについて検討し、水溶液中におけるアルギン酸ソーダの比容積、粒子の電荷・形状についても推算した。また水溶液の電導度を測定して当量電導度(λ)と \sqrt{c} との関係を種々重合度の異なる試料について求め、 $\lambda_0^n = \lambda_0^1 - k \log n$ なる関係を確認めた(λ_0^n , λ_0^1 は重合度 n および1なるアルギン酸ソーダの無限希釈時の当量電導度)さらに $\alpha = \lambda_0^n / \lambda_0^1$ から解離度 α を算出し、糸綫型鎖状態説に基づいてアルギン酸ソーダの高粘性を説明した。この研究には名古屋大学の香川毓美教授および九大の清山哲郎博士の高分子電解質の研究が相当役立ち、従来の現象論的研究から物性論的研究に入った点で私には興味深い。

高粘性アルギン酸の製造法については当時製造試験中であつた鶴見ソーダKK工場と協同研究を行ない、製造工程中のアルギン酸の粘性変化を追跡し、アルギン酸の粘性が時間の経過とともに低下する状態を詳かにし、製造法の連続化を提唱した。また三宅信午君らとともにア

ルギン酸ソーダの乾燥には従来の加熱乾燥の代わりにアルコールによる脱水法の有利なことに着目して、アルコール消費を少なくするために連続密閉式脱水乾燥法を化学機械学の故桑井助教授の助力を得て発明した。この方法は三菱化工機KKにおいて設計され、その1号装置が日本海藻化学工業KK(保土ヶ谷)において試験し、ほぼ成功した。この事業は三菱化工機KKの故勝山勝次郎専務の熱意と三宅信午、大河原信広などの諸氏の努力のたまものであり、今日のわが国のアルギン酸工場はすべてこの方式を採用している。

また当時なお工業薬品の入手が不十分であつたので、私はアルギン酸の電解的製造法の研究を高野良男君とともに行なった。従来からノルウエーの特許にアルギン酸の凝固を電極上で行なう方式があり、また清山哲郎氏はアルギン酸の漂白を食塩の電解発生塩素で行なう方式を発表されていたが、私は食塩の電解において陰極室に原藻を、陽極室にアルギン酸抽出液を配置させることによって、まったくソーダ灰・硫酸・塩素などを使用しない電解製造法を研究した。陽極材料としてジュラルミン板が有効であることを発見した。さらにこの半工業試験を日本海水利用工業KK(神奈川県長井)において実施した。しかし間もなく工業薬品の供給が潤沢となつたので、この研究を中止した。

5. 第5期 (1949~64年)

1951年日米講和条約の締結の前後からわが国の産業界は漸次復興に向つたのであるが、この頃私はつぎの二つの横道的な研究を行なった。一は科学寒天の研究であつて、旧来の農閑期の副産物から近代的産業への脱皮が水産庁の海水利用振興方策の一つとしてとり上げられ、新しい製造方式(機械冷凍々結法・噴霧乾燥法・圧搾脱水法・電気泳動脱水法など)の試験がわが国の各地で行なわれたが、それらの寒天製品の品質の検討を三宅信午君らとともに行ない、アルコール脱水法が品質において最良であることを確かめた。また捕鯨業の再出発に当たり平田森三教授を中心とした漁業ロープ研究班がつくられ、マニラ・ロープの耐久化(耐腐性、耐摩擦性の増大)の研究を委託され重合油含浸法によって一応解決できることを明らかにした。この研究は、多数の優秀な合成繊維が市場にある現在ではまったく価値がないが、この機会に多くの物理学者・捕鯨技術者と相知ることができて幸いであつた。

終戦直後勃興したアルギン酸工業ブームもこの頃には一応おさまつたのでアルギン酸の研究は、もっぱらアルギン酸の応用面の開発に向け、まず小花喜久氏とともに経糸糊、仕上糊、煙草仕上糊、接着糊などの性能を糊付後の機械的性質から究明した。また木本浩二君らとともにア

に気相法によるアルギン酸の酢化の研究を行なった。あるいはまた東大工学部の安東新午教授のところでなされたアルギン酸プロピレングリコールエステルの研究を高野良男君とともに続行した。この研究はその後君津化学工業KKの西出英一君とともににつづき、とくに非水溶剤中のエステル化反応にまで発展し、今日アルギン酸誘導体としては唯一の市場性をもつ製品となっている。アルギン酸ソーダと異なり、酸、重金属イオンと共存できる点で食品工業に用いられている。

またこの頃(1951年)日産化学工業KKの井上辰雄氏からマンニットの利用の研究を委託された。私はかねてからマンニット工業発展の隘路はその需要面の僅少によるものと考え、その応用研究の必要性を痛感していたので、研究室を総動員してマンニットの工業的応用研究に着手した。これには木本浩二、竹下寿雄、三宅信午、高野良男、小花喜久、早瀬忠次郎の諸氏が分担し、マンニットの酢化、あるいは無水フタル酸、クエン酸、無水マレイン酸、マロン酸、乾性脂肪酸などのエステル化、ホルムアルデヒドとのメチレン化などの研究を行なった。これらの研究からえられたとくに興味ある結果としては酢化マンニットが酢酸繊維素に配合したものが合板用接着剤としてすぐれていること、マレイン酸エステル樹脂は水にとけ起泡性が著しいこと、マロン酸ジエチルとのエステルは水に難溶性のトリモチ状曳糸性をもち、酢酸繊維素に配合したフィルムは強度が増大し吸水性が減少し、可塑剤として理想的性質をもっていることなどが確かめられた。また乾性脂肪酸と6:1モル比でCO₂中で200°Cで反応させたものは熱重合性が大きく、塗膜の乾燥も極めて速かで硬い。

また1951年水産庁の海藻利用振興策としてマンニットの製造がとり上げられ、鴨川化工KKは液安抽出法、花王石鹼KK(酒田)は浸出蒸発法によりマンニットの半工業製造試験を行なった。しかしマンニットの需要面の狭小と開発研究の貧弱とのため工業的に発展しえなかったことに私は極めて遺憾に感じている。このような新しい用途の開発を要する製品は製造会社において第2次製品にまで自力で進まなければならないものと思う。その後名古屋工業技術試験所の尾崎新平氏の研究によって飽和脂肪酸エステル、さらにエチレンオキサイドを作用させたものは良好な界面活性剤として知られるようになり、あるいは臭化アリル、臭化メタクリルとの反応から得られる六アリル、または六メタクリルマンニットを酸素の下で加熱重合させて合成樹脂を得ることもその後知られるようになったので、マンニットの工業的応用の研究はなお新しい興味をそそるものがある。

アルギン酸の著しい特性は多数の-COOH基をもつ高分子物質であることであって、今日いわゆる高分子電

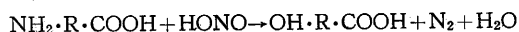
解質として代表的典型的と考えられることである。したがってアルギン酸の応用の基礎はその金属とのイオン交換性の研究にあると考え1957年以来その研究を行なって今日に至った。アルギン酸によるAl³⁺とBe²⁺との分離の研究は白井ひで子氏とともに、またCe³⁺とTh⁴⁺の分離の研究は三宅信午氏とともに行なっていていずれも成功した。さらに白井ひで子氏とともに多数の金属イオンに対するアルギン酸のイオン交換容量を測定し、その選択性の大きいことを実証した。

そこで江村悟君と放射性廃液中のSr⁹⁰の捕捉にアルギン酸を応用することを実験したところ、十分目的を達することを認めた。またイオン交換樹脂による用水のイオン交換処理の際水中のケイ酸含有量が多いと交換能が低下することが知られているが、アルギン酸のイオン交換作用にはそのようなケイ酸の悪影響が少ないことを三宅信午君との研究によって確かめた。

このようなイオン交換性のちがいを審かにするために、江村悟君とアルギン酸あるいはアルギン酸塩(Na塩、Ca塩)のFe³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Co²⁺などの金属イオンに対するイオン交換選択作用について金属イオンの濃度、pHなどの影響を実験的に研究し、さらに白井ひで子氏らとともにそれらの金属イオンの混合溶液中におけるイオン交換反応にも同様アルギン酸塩類(Ca塩)は選択的挙動を示すことを明らかにした。このようなアルギン酸の示す選択性の原因としてはアセチル化アルギン酸のイオン交換性の比較的小であることを含ませ考えてアルギン酸中の-COOH基と-OH基とが金属に対してキレートを生じ、そのキレートの安定性が金属イオンの種類によって異なっているためであることを推論した。さらに桜井裕君とともにアルギン酸カルシウムをカラムとし金属イオンを含む溶離液(Ca(NO₃)₂、CaCl₂あるいはCa(Ac)₂などの水溶液)を流し連続ポラログラフ分析法によって溶離曲線を自記させて金属イオンの分離定量を試み、一応の成果をえた。

1949年第二工學部有機工業分析化学講座を担任して私が最初に行なった研究は木本浩二、山田泰司君とともに行なった透電的方法によるアニリン・ニトロベンゼン系、あるいはモノ、ジ・ニトロベンゼン混合系の分析法の研究、木本浩二、衣巻豊輔、西川久君らとともに行なった金属塩による不飽和脂肪酸の分離法などがあるが、1951年から私はアルギン酸の容量分析法としてのセリウム滴定法(Cerimetry)に興味をいだき、従来断片的な研究にすぎなかったセリウム滴定法を有機工業分析法として応用する目的をもって1953年に至る約2カ年間、木本浩二君を中心として高野良男、早瀬忠次郎、南繁吉、木本三夫君らの助力のもとにこの研究を行なった。それらの研究は1価・多価アルコール類、1価・2価・多価フ

ェノール類、芳香族アミン類、アミノ酸、ポリウロン酸（アルギン酸ソーダ）など多種多様の有機化合物の定量分析法の検討であった。その結果これらの有機物をセリウム滴定によって完全に CO_2 と H_2O とにまで酸化分解することは、ほとんど困難であるが、適当な反応条件を選べば一定の酸化状態に止めることができ、その硫酸セリウム滴定液の消費量から有機物を定量することが可能であることを確かめた。アミノ酸のような直接 Ce^{4+} によって酸化できないものは亜硝酸と処理しオキシ酸に



そのオキシ酸を酸化滴定する。

このセリウム滴定法を工業分析に用いる際、高価なセリウム塩の消費は一つの障壁である。また多量の Ce^{4+} を加えてその過剰の存在で反応させ、残留せる Ce^{4+} を Fe^{2+} にて逆滴定することが必要な場合がしばしば有機工業分析法において見られる。このため電量滴定法（クーロメトリー）をこれに応用し最初の Ce^{4+} を定時間電解的に Ce^{3+} から発生させ反応後の残留 Ce^{4+} を電解的に Ce^{3+} に戻すときは、二つのクーロン値の差がセリウム滴定値を示す。この研究を主として桜井裕君とともに行ない、ハイドロキノン、*p*-アミノフェノールあるいはシウ酸、 β -ナフチルアミンなどについて実験し、セリウム溶液は滴定後活性炭処理によって、ふたたび循環使用しえられ、セリウム滴定法を有機工業分析法に応用するの道を招いた。この研究は第 15 回純正応用化学国際会議（1956 年リスボン）に出席した際講演したもので私にとっては思い出が深いものである。その後ひきつづき桜井裕君とともにヒドロキシルアミン、過酸化水素の定量、微量鉄分の定量（電解発生臭素法）、 Ce^{4+} ・臭素・ヨードの定量（電解発生 Sn^{2+} 法）水中塩素の定量（電解発生 Fe^{2+} 法）などに発展した。

前述のアルギン酸のイオン交換作用の研究に関連して三宅信午君とともに、トリウムの定量法としてネオトロンを発色剤とする分光光度分析法について検討したり、あるいは水中の微量シリカの定量に従来ケイモリブデン酸あるいはその還元生成物のヘテロポリブルーの比色分析が用いられていたが、三宅信午君とともにケイモリブデン酸を硫酸々性の Sn^{2+} で電位差滴定する方法を新たに発明した。

以上の工業分析法の研究と並行して 1951 年以来仁木栄次助教授、木本浩二君らと自動分析装置の研究を行なった。まず木本浩二、高野良男両君とともに示差電位滴定装置として注射器ビュレットのピストンと連動するテープ上に滴定時間を示差電位の極大点（滴定終点）まで自記させる方式を創案した。その後さらにテープ自記法の代わりにカウンタ指示法を採用して装置を簡略化した。

つぎに仁木助教授、木本浩二君らとともに pH ガラス電極を用いて自動終止型電位滴定装置を試作した。この装置では、ふつうのビュレットに電磁式ストッパーを付した簡単な自動終止ビュレットおよび真空管式リレー・スイッチ装置を用いたものである。さらにまた仁木助教授、白井ひで子君とともに滴定終止にデッドストップ法を用いた自動滴定装置について研究した。

しかしこのころアメリカのベックマン社の自動滴定装置（Autotitrator）がわが国に輸入され、島津製作所は私達の試作研究中のものからベックマン社型の自動滴定装置へと興味を転じたため、ついに実用化の域に達しなかったことは、まことに残念に思っている。

ベックマン分光光度計 DU が 1954 年研究室に設置されたので仁木助教授、山本啓太君とともにその自記化（吸光曲線の自記）の研究を行なった。その方法は光源からの 1 本の光束を直交する 2 枚の平面鏡で上下に 2 分し、それぞれ対照および試料を別々に照射する 2 光路方式を採用し、光路の断続を特殊なセクターを用いて同期と変調とを同時に行なうようにした。この自記装置はさらに三宅信午君の助力を得て 1957 年一応完了した。そのころ自記型ベックマン分光光度計 DK が輸入され、それとはほぼ類似した自記分光光度計がわが国においても日立製作所などから市販されることとなった。しかし私達の試作した自記装置は従来の DU 型の付属装置として用いられるので、最近私達の研究を基にした改良型が日立製作所で製作に入ることとなった。

分析自動化は連続分析法と密接な関係にあることはいうまでもない。1956～7 年東大工学部の牧島象二、山内二郎、米田幸夫、西野治の諸氏、電気化学計器 K K の山下熙氏等とともに連続分析法の総合研究グループを組織し、私は仁木栄次、桜井裕岡氏とともに連続電量滴定法の研究に入った。すでに第 2 次大戦中アメリカにおいて空気中のイペリットガスの連続分析に連続電量分析法が応用され、戦後空気中の H_2S 、 SO_2 、 N_2 ガス中の硫化物、天然ガス中のメルカプタン類の連続分析に Consolidated electrochemicals Corp. の “Titrilog” が知られているが、一般用連続滴定装置として連続電量滴定法を開発することとした。電気化学計器 K K では滴定器内で試料液と電解生成液との反応させたときの指示電極のカロメル電極との電位と設定電位との差を交流変換・増幅してその出力を平衡モータにおくりスライダックを動かし直流電源からの電解電流を自動制御し常に滴定を終点に保ち、そのときの電解電流を自記する。私たちの研究では交流変換・増幅した出力を直ちに電解電流として使用する自動制御型式のものを試作し、その動作特性から設定電位、増幅器感度を適当に保つことによって被検成分濃度と電解電流値との関係がほぼ直線的となることを確かめた。こ

の工業分析用として簡易な連続電量滴定装置を試作し水道水中の微量 Cl_2 の連続分析に応用し一応成功を収めた。また水中の微量鉄分の連続分析には試料水を亜鉛アマルガムに通し鉄分を完全に Fe^{2+} 変え、電解生成臭素で連続電量分析を試み、ほぼ実用化の見通しを得た。現在東京都、横浜市の水道局においてこの原理による遊離塩素の連続分析が実用されている。

終戦後ポーラログラフが写真式から自記式に転じたことは、その後のポーラログラフの工業分析への発展の主成因であることはいうまでもない。戦後 (1945 年) アメリカに出現した自記式ポーラログラフは、わが国ポーラログラフ界にもポーラログラフの自記化ブームをひきおこしたことは、まことに当然であって、最初に直流増幅型自記ポーラログラフが菊池真一教授らによって試作されたが、私は仁木助教授とともに 1951 年ブリッジ補償回路を採用し、電子管平衡型電流記録計を用いた自記ポーラログラフを試作した。ついで 1953 年から交流ポーラログラフの研究に入った。当時シドニー大学の B. Breyer 教授は電解交流成分の整流・増幅記録方式による交流ポーラログラフを用い、館勇教授、千田貢氏もまた別の方式のものを試作し、交流ポーラログラフの研究を行っていたが、ポーラログラフ分析用としては荷電々流による妨害のために実用に適しなかった。仁木助教授の独創的研究によって、電解交流成分を増幅した出力をもって 2 相平衡モータを動かしポーラログラフ・セルと交流ブリッジをつくる抵抗を変化させる方式の、いわゆる交流ブリッジ型ポーラログラフを試作した。本来交流ポーラログラフは微分ポーラログラフの一種であって可逆性に依りてピークの高さが大きく、半波電位の近接した還元波の分離が容易であり、溶存酸素による影響が少ない特長をもっているため分析用としては特に直流ポーラログラフと並んで有用である。このような微分ポーラログラムをうる方法として機械的手段による示差ポーラログラフは、すでに京都大学の石橋雅義、藤永太郎両教授によって試作され、また両氏はさらにその後整流型交流ポーラログラフに補償回路を付した交流ポーラログラフの試作研究も発表されている。私は第 19 回工業化学国際会議 (1956 年、パリ) において「日本におけるポーラログラフの最近の進歩」として講演したことはとくに思い出深い。また交流ブリッジ型ポーラログラフは 1956 年以来柳本製作所および横河電機製作所から市販され世界独歩の交流ポーラログラフ研究熱をわが国にもたらした。

交流ポーラログラフ実験法の基礎的研究および応用的研究は仁木助教授の研究のあと、白井ひで子君によって進められ、亜鉛のアンモニウム塩中の還元波、 KOH 中の銅の還元波、各種支持塩中の Ni の還元波、 KCNS 中

のインジウムの還元波、 NaHCO_3 中の銅・鉛の還元波、マンニット銅塩の還元波、ニトロフェノール異性体の還元波などの研究に交流ポーラログラフの応用がなされた。工業分析法としては多量インジウム中の鉛・カドミウム・亜鉛の同時ポーラログラフ分析法は溶存酸素の作用を、たくみに利用した交流ポーラログラフ分析法として、まことに興味深いもので、私は第 18 回純正応用化学国際会議 (1961 年、モントリオール) においてこれを発表した。

私はポーラログラフ分析法をさらに連続分析に応用することを考え桜井裕君とともに連続ポーラログラフ分析法の研究に入った。水中溶存酸素の連続分析には、試料水を亜鉛アマルガムカラム中通し、酸素量に応じて溶出する Zn^{2+} イオンをポーラログラフにて拡散電流を自記させることによって連続記録することに成功した。

結 言

以上の 38 年にわたる応用化学研究の跡を顧るとき研究の対象があまりに多数であり、いずれの研究も完了したと思われるものはない。またそれらの多くの研究はすべて開発的研究としての性格が強いことはいうまでもない。結実した研究の乏しいことは私の微力非才によることはもちろんであるが、学術研究と工業界との間にあった大きな溝にも関係するものと私は思っている。私はここまで書いてきて感ずることは、未完成であった研究ほど愛着の情がひとしお強いことである。まことに人生は短く研究は無限に多い。研究はつぎつぎに後進者により続けられて社会福祉の発展に寄与するものであろう。

研究の記録こそ研究者の最大の財産である。記録なき研究は学術の進歩にとって無益であると私は日常信じてできるだけそれを内外の学術誌に発表することに努力した。不馴れた英文文に相当頭を悩ましたことも今では快い思い出となっている。ここに心残りに思われることは私の怠慢のために未発表のままになっている若干の研究があることである。それらは今さら発表するには、あまりに年月がすぎている。私はこれらの研究に協力された協同研究者の方々に対しては申訳なく存じている。

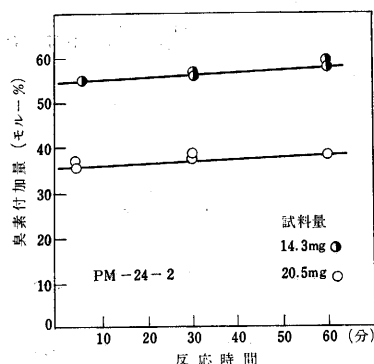
研究生活はもちろん安楽なものではない。私は研究は登山とたいへんよく類似していると思う。歩一歩進んでゆくことによって、だんだんと高くなるとともに下界への展望は雄大となるのと同様に、研究も重ねてゆくにいたがって真理は拓かれ、新しい創造的思念が湧いてくるのである。また登山の苦しみは回顧すれば懐しい思い出であり、人生を豊かにする心の糧となるものである。それと同様にまた研究の苦しい思い出も研究者にとっては汲みせぬ精神生活のうまいと思われ。

(27ページへつづく)

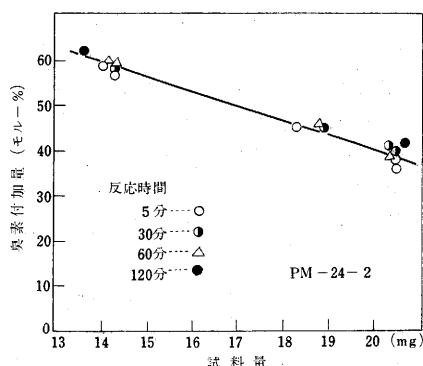
第 2 表 ポリメタクロレインの臭素付加反応

実験番号	試料番号	試料量 (mg)	反応時間 (分)	臭素付加量 (モル-%)
Br-39	PM-24-2	18.3	5	44.3
Br-40	"	18.9	30	44.7
Br-41	"	14.1	60	59.6
Br-42	"	13.6	120	61.7
Br-43	"	20.7	120	41.2
Br-44	"	18.8	60	45.1
Br-45	"	14.0	5	57.6
Br-46	"	20.3	30	41.0
Br-47	"	14.3 ₂	5	55.1
Br-48	"	"	5	55.1
Br-49	"	"	30	56.1
Br-50	"	"	30	56.4
Br-51	"	"	60	58.4
Br-52	"	"	60	57.7
Br-53	"	20.5 ₂	5	34.9
Br-54	"	"	5	36.3
Br-55	"	"	30	38.3
Br-56	"	"	30	37.7
Br-57	"	"	60	37.9
Br-58	"	"	60	38.0
Br-59	PM-35-2	22.8 ₃	60	35.1
Br-60	"	"	60	35.1
Br-61	"	"	30	34.7
Br-62	"	"	30	34.7
Br-63	"	"	5	34.1
Br-64	"	"	5	34.3
Br-65	PM-38-1	20.9	5	39.6
Br-66	"	19.4	30	48.4
Br-67	"	12.6	60	74.2

3 図よりも判るように PM-33-1 の場合には直線関係にあるように見受けられるが, PM-33-2 の場合には明らかに異常な現象が起こっていて, 一概に時間を零に外挿することはできない. この現象は他の試料についても同様に起こっている. この原因を日光によるものと考えて夜電灯を消して行なってみたが, やはり直線関係は得られなかった. つぎにこの原因を臭素過剰量によるものと考えて, ポリメタクロレインの採取量別に臭素付加量を求めたものが第 4 図である. 図より同一採取量に対しては確かに直線関係のあることが判るが, 採取量が異なる



第 4 図 ポリメタクロレインの臭素付加反応



第 5 図 ポリメタクロレインの臭素付加反応

とほとんど平行な直線となることが判る. このことはポリマーの採取量を僅か数 mg 変えても臭素付加量に 10 モル-% 以上の変化が起こることを表わし, 二重結合量未知のポリメタクロレインに対して, その定量ができないことを示している. このことは第 5 図に示した試料量と臭素付加量のグラフよりさらに明瞭となる.

終わりにご助言をいただいた後藤信行助教授をはじめ実験に協力した馬詰正幸君に感謝する.

(1964 年 2 月 29 日受理)

文 献

- 1) 永井・中島 工業化学雑誌 66, 1905 (1963)
- 2) Kline Analytical Chemistry of Polymers Part I. Interscience (1959)

(7 ページよりつづく)

研究は無限である. 無限の生命につながる研究の一コマの内に私を見出す幸福を今日しみじみと感ずる.

最後に私はこの 38 年の長い年月において私を指導された恩師先輩の方々, 協同研究者として私の研究を助けていただいた諸君, 同じ職域で親交をいただいた友人同僚の方々に対し心から感謝する次第である.

(昭和 39 年 3 月 20 日受理)

正 誤 表 (4 月号)

ページ	行	種 別	正	誤
28	2	表	発 雷 状 況	発 電 状 況