

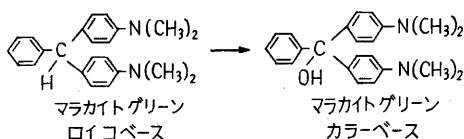
マラカイトグリーン・ロイコベースの放射線酸化

Radiation Oxidation of Malachite Green Leuco Base

永井芳男・後藤信行・清水文代

Charlesby¹⁾ が γ (ガンマ) 線の照射によりポリエチレンの耐熱性の増加する現象を発見して以来、高分子化合物に対する放射線、特に γ 線の作用の研究は著しい発展を示しているが、染料物質のように 100~400 程度の比較的分子量の大きい低分子有機化合物に対する γ 線の作用の研究は、現在なおほとんど未開発の状態にあるといっている。もっとも染料の中でもメチレンブルーに対する X 線その他の放射線の作用については古くから多くの研究があり²⁾、最近ではチオフェン環を有するトリアリールメタン系誘導体の γ 線による顕色反応についても報告されているが^{3,4)}、これらの研究はいずれも染料化合物を放射線の線量測定の見地から利用したものである。

われわれは γ 線のような電離性放射線を有機低分子化合物の合成に利用する研究を数年来行っており、トリアリールメタン系染料の合成はその一環としてとり上げたものである。マラカイトグリーンはこの系統の染料中最も生産量の多い品種であり、またそのロイコベースからカラーベースへの酸化反応は新鮮な過酸化鉛を用いる比較的困難な反応に属し、この過程を γ 線を用いて行なうことは工業的にも大いに意義があるため、われわれとしてもまずこの反応を取り上げてみた。



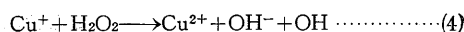
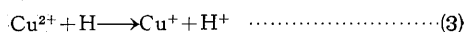
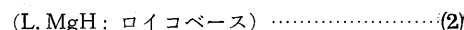
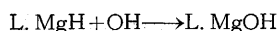
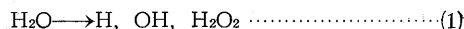
第 1 図

問題を簡単にするために、この研究ではまず原料混合物を均一な溶液として照射を行なった。カラーベース生成量の決定はその緑青色の溶液の 627 m μ における鋭敏な極大吸収を利用し、分光分析による定量を行なった。まず純粋なマラカイトグリーン修酸塩のエタノール溶液を作り透過率 I/I_0 を測定した。極大吸収 627 m μ において濃度 0.5×10^{-5} mol/l 水溶液の透過率は 0.38 であるが、この前後 4 点をとって溶液の濃度と吸光度 ($-\log I/I_0$) の関係を調べ、完全に直線関係を示すことを認めた。この直線 (検量線) にもとづき未知試料の吸光度を測定し、カラーベースの濃度を求め、収率を算出するのであるが、後述するようにカラーベースの収率は最高 19% であり、副反応が起こらない場合、残部は当然未反応のロイコベースであるから、ロイコベース共存の状態でもさきで作成した検量線に一致した吸収強度を得られる

かどうかを確かめる必要がある。

マラカイトグリーン修酸塩 0.5×10^{-5} mol/l の 0.05N 硫酸溶液に、マラカイトグリーンに対し 93/7 倍量のロイコベースを添加して、マラカイトグリーン 7%, ロイコベース 93% の組成を有する溶液を作成し、ロイコベースを含まない場合と同様にして 627 m μ における吸光強度を測定したが、ロイコベースの存在しない場合とまったく同一の結果を得た。

ロイコベースよりカラーベースへの酸化反応が第 1 図に示すようなオキシ化であることはすでに十分認められており、これまでかなり研究が行なわれているベンゼンの放射線酸化によるフェノールの合成も脂肪族と芳香族の違いはあるが、やはりオキシ化であるから、後者の場合に有効であった 2 価の銅塩、3 価の鉄塩などを触媒に用いて照射を行なった。この銅塩の効果については次式のように第 1 銅イオンが、水の放射線分解により生成する過酸化水素分子 (H_2O_2) に作用して、有効な OH ラジカルを生成するためと考えられている⁵⁾。

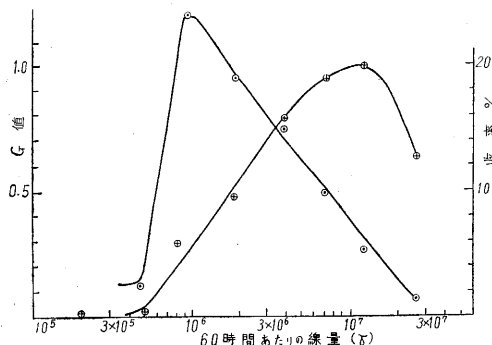


ロイコベースの溶媒になにを用いるかということも相当の検討を要する問題であるが、均一な溶液を得るためには無機の希酸を用いるか、または触媒の無機塩類とロイコベースの双方を溶解し得るような有機溶媒またはその水との混合物を用いる必要がある。後者の例としては 70~80% の希アルコール、希有機酸を用いることが可能であるが、エチルアルコール、修酸などを用いた場合カラーベースへの酸化はほとんど行なわれない。これはおそらくこれらの有機物がいわゆる Radical Scavenger として作用するものと思われる。

前者、すなわち無機の希酸としてはベンゼンよりフェノール合成の場合にも硫酸が用いられており、1 規定程度の濃度までは OH ラジカルの生成に悪影響がないということはすでに認められている。しかし Cl^- イオンがフェノール合成の場合マイナスの作用を及ぼすという報告があり⁶⁾、また硝酸を用いることは染料の褪色をうながすことも考えられるので、溶媒には希硫酸を用いることとし、一般に 1/20N 水溶液を用いた。

実験の方法ならびに結果 1/20N 希硫酸 20 cc にロイコペース 0.11g, ロイコペースの 1/2 量の無機塩を加え硬質試験管に空気の下に封入しγ線を照射した(常温). 照射後反応液をいったんろ過し, 多量のエタノールを加えて残留物よりカラーベースを抽出し, 抽出液と最初のろ液を均一に混合し, 必要な場合その一部をさらに分光分析の可能な程度にまでうすめて測定を行なった. 溶液がマラカイトグリーンの溶液に比べてカッ色を帯びている場合は副反応生成物が存在するのであるから紙粉末, または活性アルミナを充填剤とし, カラムクロマトグラフィーを行なった. 純粋なカラーベースは青緑色の吸収帯を形成するのでこの部分のみを溶出して分光測定を行なった.

無機塩としてまず硫酸銅, $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用い 60 時間照射して最適線量率を求めた. この結果を第 1 表および第 2 図に示す. なお G 値は水溶液の吸収したγ線エネルギー100ev あたり生成したカラーベースの分子数で, 水溶液の比重は 1 として計算した.



第 2 図

び第 2 図に示す. なお G 値は水溶液の吸収したγ線エネルギー100ev あたり生成したカラーベースの分子数で, 水溶液の比重は 1 として計算した.

第 1 表

原料 ロイコペース 0.11g 1/20N 希硫酸 20cc $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.05g
温度 室温

No.	線量率 (γ/hr)	照射時間 (hr)	全線量 (γ)	収率 (%) (変換率)	G 値
9	4.4×10^5	60	2.65×10^7	12.8	0.084
19	2.3×10^5	"	1.4×10^7	20.0	0.27
23	1.14×10^5	"	6.8×10^6	19.0	0.50
24	6.2×10^4	"	3.7×10^6	15.9	0.75
27	3.0×10^4	"	1.8×10^6	9.7	0.95
28	1.5×10^4	"	9.0×10^5	6.0	1.22
29	0.8×10^4	"	4.8×10^5	0.4	0.12

* 照射時間実数は 60 時間に対し±3%以内で相異している場合もあり比較のため線量, 収率を補正して 60 時間に統一した.

なお以上の放射線源としては日本原子力研究所 Co^{60} 10°C の線源を使用した.

つぎに硫酸銅以外の無機塩類を触媒に用い, 硫酸銅触媒においてほぼ最高の G 値を示した条件で照射を行ない, その結果を比較した. フェノールの合成においてクロライドイオンの存在が悪い結果を与えるという報告⁵⁾もあるが, 塩化物も硫酸塩同様, 比較的よい結果を示し

た. また通常用いられる過マンガン酸カリ, クロム酸カリなどの酸化剤や, 水素原子を速やかに水素分子に変えて $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の逆反応を阻止する効果を有すると考えられる白金アスベストなどはまったくこの反応では無効であった. フェノール合成の場合と同様, 触媒金属の原子価数の変換による電子移動がオキシ化反応に重要な意義をもつことは明らかであり, この意味で金属塩の選択はまず第二金属塩を選んだが価数の変わらない Al, Zn などの塩類も好結果を示した. これらの各種金属を用いた結果を第 2 表に示す. なお放射線源には東京大学工学部 Co^{60} 10°C を用いた.

第 2 表

ロイコペース 0.11g	線量率 $2.8 \times 10^4 \gamma/\text{hr}$	
触媒 0.055g	照射時間 30 時間	
0.05N H_2SO_4 20cc	全線量 $8.4 \times 10^7 \gamma$	
触媒の種類	収率 (%)	G 値
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (硫酸銅)	5.9	1.22
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4.4	0.91
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.1	1.25
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.7	0.93
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4.4	0.91
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.0	0.63
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.9	0.81
$\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$	4.2	0.88
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5.0	1.04
HgCl_2	2.8	0.58
$\text{AuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0.0	0
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	4.6	0.93
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	3.7	0.76
$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.8	0.78
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	6.9	1.42
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4.9	1.02
ZnSO_4	4.8	1.01
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	3.8	0.78
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	3.7	0.76
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.9	1.02
$(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.7	0.56
K_2CrO_4	0	0
KMnO_4	0	0
白金アスベスト	0	0

これまでの実験におけるロイコペースの濃度は約 0.5% であり工業的にはさらに高濃度における反応が望ましいので, 第 3 表に示すようにさらに濃度を高めて照射を行なった. 溶媒としては従来の 0.05N 希硫酸ではロイコペースが全部溶解し切れぬため, 1N 希硫酸 20 cc を用いた.

第 3 表

No.	線量率 $2.8 \times 10^4 \gamma/\text{hr}$	照射時間 27 時間	全線量 $7.56 \times 10^7 \gamma$	G 値
	ロイコペース (g)	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	収率	
1	0.055	0.055	10.4	1.2
2	0.11	"	4.90	1.2
3	0.55	"	1.30	1.5
4	1.10	"	0.60	1.4
5	2.20	"	0.24	1.1

この実験ではロイコペースの濃度のみならず, 硫酸銅のロイコペースに対する量比も変化させたので濃度変化のみの影響は明らかではないが, 濃度を高めた場合カラ

(13 ページへつづく)

3. 低融点ガラスの一般的性状

低融点ガラスの利用については、すでに1で述べてきたが、その長がプラスチックと共通した部分をもつため、利用においてもしばしば両者が比較されるはめになる。しかしここで一概に比較して優劣を決めるわけにもゆかない。たとえばガラスの耐水性が問題になり、水溶性は大きな欠陥となる場合もあるが、逆にまた水溶性が利用される場合もあって、欠点また長所となりうるからである。ただ一般的にガラスの方が耐熱性が大きいので、その点では常にプラスチックより優位に立つ。また電気絶縁性も一般にガラスの方がすぐれており、熱膨張係数も小さい。なお機械的強度や硬度の点でも、プラスチックより強いものをガラスに求めることは容易である。そのほかの問題は具体例について個々の検討する以外にない。

また低融点ガラスについても各種あるが、その用途により必要条件が出されてくるので、それによって選ばねばならない。しかし一般に融点と熱膨張係数とは相関関係があり、低融点のものほど膨張係数は大きい。また一般に機械的強度や耐水性なども、低融点のものほど弱くなる傾向がある。いずれにしても低融点ガラスの利用を拡大してゆくためには、新しい成分組成のガラスを開発しておく必要がある。

以上低融点ガラスの現状について、その種類と性質、利用状況（今後の問題も含めて）について述べた。

終わりにこの問題の検討についていろいろお世話になった、横浜国大高橋健太郎氏、電気試験所宗像元介氏に感謝する。

(1961年9月25日受理)

引用文献

- 1) 今岡 稔, 生産研究, **11**, 449 (1959)
- 2) J. Gallup, A.G.F. Dingwall, J. Research N.B.S., **13** 237 (1934); **18**, 585 (1937); **20**, 57 (1938); **23**, 275 (1939)
- 3) 正田中一, 工業材料, **7** [9] 77 (1959)
- 4) 成瀬 省, 珪瑯技術資料, [8] 1 (1959)
- 5) S.S. Flaschen, A.D. Pearson, W. R. Northover, J. Am. Ceram. Soc., **42**, 450 (1959); **43**, 274 (1960)
- 6) S.S. Flaschen, A.D. Pearson, I.L. Kalnins, J. Appl. Phys., **31**, 431 (1960)
- 7) 今岡 稔, 工化, **64**, 871 (1961)
- 8) 高橋健太郎, T.I.M. 資料 (1959)
- 9) J.E. Stanworth, Nature, **169**, 581 (1952)
- 10) J.E. Stanworth, J. Glass Tech. Soc., **38**, 425 (1954)
- 11) 今岡 稔, 佐竹一謙, 生産研究, **9**, 505 (1957)
- 12) 宗像元介他, 窯協, **67**, 344 (1959); **68**, 126 (1960)
- 13) G. Heyne, Angew. Chem., **46**, 473 (1933)
- 14) 今岡 稔, 生産研究, **7**, 14 (1955)
- 15) J. Ternger, U.S. Pat. 2, 883, 292~5 (1959)
- 16) W.A. Fraser, U.S. Pat. 2, 883, 291 (1959)
- 17) 高橋健太郎, 窯協講演 (1959); 日化年会 (1958)
- 18) S.S. Flaschen, A.D. Pearson, W. R. Northover, J. Appl. Phys., **31**, 219 (1960)

(25 ページよりつづく)

東京大学生産技術研究所報告刊行

坪井 善勝・川股 重也 著

第11巻 第3号

「球形殻非対称曲げ理論の近似解」(英文)

圧力容器、タンク、屋根ドーム等の構造体に用いられる球形殻に地震力、風圧力等の非対称荷重が作用する時に生じる曲げ応力に関する坪井-秋野理論を近似化し、応力解析の実用化を行なう。

従来、漸近積分あるいは数値解法に頼らざるを得なかった基礎微分方程式を、低次微分項の省略によって一挙に簡略化し、これより応力、変位の近似公式を導く。公式は偏平でない球形殻に適用される。

厳密解と比較した計算例により、工学的に十分の精度が得られることが示される。

この解により、従来軸対称問題以外は困難とみられた球形殻の曲げ解析は、偏平球形殻の公式とあいまって、非対称問題についても実用解析が容易に行ない得るものとなる。

(1961年9月発行)

一ベースの収率は減少するが、生成するモル数は増加しており、したがってG値も僅かながら増している。

付記 本研究におけるγ線照射に関し、お世話いただいた日本原子力研究所放射線利用室長田野皓文氏、吉田氏、東大工学部応用化学科祖父江教授、田畑助教授、ならびに分光測定に関して便宜を計られた本所第4部高橋、山辺両研究室の方々に深謝する。

(1961年10月17日受理)

文 献

- 1) A. Charlesby, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A215**, 187 (1952)
- 2) G. L. Clark, K. R. Fitch, *Radiol.*, **17**, 285 (1931)
- 3) W. A. Armstrong, G. A. Grant, *Can. J. Chem.*, **36** 1398 (1958)
- 4) W. A. Armstrong, G. A. Grant, *Rad. Res.*, **8**, 375 (1958)
- 5) H. Hotta, A. Terakawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **33**, 335 (1960)

正 誤 表 (10月号)

頁	段	行	種 別	正	誤
5			口絵写真	温度計・歪計	加速度計
"			"	…温度計・歪計の	…の取りつけ
"			"	加速度計は	温度計は
6	右	上	"	ドバップ受信機	ドバップ送信機
72	左	第3図	写真説明	地上受信機外観	地上送信機概観
113	左	26	本 文	監部および……	本部および……
116	右	24	"	フルスケール	フルケース