尿 路 結 石 の 研 究

第 4 編 結晶學的研究 其 1. 蓚酸鹽結石

(東京大学医学部泌尿器科教室当時主任高橋明教授)
当時東大助手, 現秋田赤十字病院皮膚泌尿器科医長
關 村 平

T. Sekimura : Study on the urinary calculi.

IV. Crystallographic researche.

Part 1. Oxalate calculi.

1. 緒 言

尿石の研究に偏光顕微鏡的觀察法を初めて応用したのは H. v. Carter (1873) である。氏は尿石の碎片に就て行つたのであるが、其成分や構造が分つて、尿石の概念を一層明確にした。其後 Krüche (1879), Ultzmann (1882), Ebstein (1884), Ord & Shattock (1895), Pommer (1900), H. A. Fowler (1906), S.G. Shattock (1911), Usami (1927), 又 Pillet (1931) 等の研究が相次いで現はれた。本邦に於ては久留 (1913), 廣瀬 (1919), 中野 (1925), 大川 (1927), 安田 (1933), 松川 (1936), 高橋 (1941), 清木 (1944) の研究がある。Krüche, Shattock, 廣瀬は尿酸乃至尿酸塩結石のみに就て, Ord & Shattock Fowler は蓚酸塩結石のみに就て, Pommer, Usami は磷酸安門マгнеシウム結石に就て研究し, 其他の学者は種々なる結石に就て岩石学的研究を行つてゐる。其結果尿石を作る成分が明かになり又尿石の構造も究められて, それより種々成因乃至原因が論ぜられた。

然るに此等業績を通覧すると, 尿石を作る結晶の化学組成が明かでないものがあるし又その結晶の光学性も確實でないものもある。

惟ふに, 此種の研究には先づ尿石を作る結晶の化学組成を明かにし, その光学恒数を定めておかなければならない。斯くして尿石の構造を探索し得るし, 従つて尿石の成因乃至原因を推論し得るであらう。

仍つて本篇では尿石を作る結晶の光学性に就て実測した。実験に当り, 屈折率の測定には分散法により, 光軸角の測定には自在廻軸台によつた。此の実験には東大理学部地質学教室の器械を使用させて戴いた。

2. 實驗成績

東大泌尿器科教室所藏の結石に就て薄片を製し, 此等々に就て偏光顕微鏡によつて檢した。

蓚酸塩結晶は蓚酸塩結石の主成分をなすのみならず他の結石中にも屢々見られるものである。蓚酸塩結石の主成分をなすものには $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の 2 種類あることは既に述べた (前篇)。之に依じて 2 種類の結晶が認められる。

(1) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶

主に蓚酸塩結石第 2 型, 第 3 型を作る所のもので又その他の尿石に於ても最も屢々見られる。其の特有な光学性は容易に他より識別される。

檢鏡所見:

之に属するものには色々な形がある。短柱狀八面体, 円い顆粒狀, 球顆狀, 亞鈴狀, ひょうたん形, 卵形或は不完全な球狀又は完全な結晶面を現はさないものなど色々あり又その大きさも多様である。比較的大きく良く結晶せるものでは色がないが, 其他は有機質の包埋により淡黄又は淡褐色を呈する。比較的大きいものは散在性に又は集簇的に存在し主に第 1 型, 第 2 型の内部に見られ, 尙其他磷酸塩結石などにも混在してゐる。比較的小なるものは集簇的に或は前者と混在して至る所に見られる。此等結晶には屢々双晶をなすものも見られる。

蓚酸塩結石に於て最も特有なことは球顆乃至球顆狀をなし特異な集合狀態をなすことである。古來かかる狀態をば扇形, 薔薇花形又は縞紋筋狀と称された。之は中心から放射狀に線維狀の束をなして外方に発散してゐる。之等は種々なる長さで止まり更にその外側面

から新たに同様の束が生ずる。斯くて次から次へ外方に向ひ発達し共心層状をなす。かかる構造は第2型の主に表層、第3型に見られる。

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶では劈開性は完全な発達をしてゐない。断面は貝殻状をなすのをみる。

光学性：正号結晶，2 軸性。

屈折率 $\alpha=1.4903$ $\beta=1.5506$ $\gamma=1.6517$

$\gamma-\alpha=0.1614$

即ち屈折率は高く，複屈折は極めて強い。

光軸角 $2E=79^\circ 32'$

更に結晶に於て直消光の認められるものがある。球顆又は扇形をなす特殊構造では，その微細なるため詳しい光学性を測ることが出来なかつたが，その複屈折の極めて強く，直交ニコール下では鮮鋭な種々な色彩が見え，その美麗なことからでんをちりばめた様である。此の状態は短柱状のものでも同様で，化学分析からも同様に $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で，両者は等しいことを知る。

(2) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶

さきに定量分析並に粉末写真から $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結石の存在を認めた。此際結石の薄片の検鏡所見に於てその殆ど大部分が茲に述べる結晶から成つてゐた所からその定量分析値は此の結晶に由來するものと推論する。此の結晶は小さいきれいな白色乃至帯褐白色の棘状結石に見られる。又其他の結石に於ても所々に見出される場合もある。尿管結石に多く，次に腎結石に見られ其他は少い。即ち蓆酸塩結石第1型の主成分をなすものである。尙第2，第3型の表面にも往々見出され又第2型の内部や蓆酸塩結石の内部又は表面にも見られることがある。

肉眼的には第1型の表面に見られる様に，白色乃至灰白色を呈し，鋭い棘状をなし，自然のままに於て硝子片の如くキラキラ輝く面を有する。かなり大きい結晶となり得る。

検鏡所見：大小種々ではあるが一般には比較的大きい。結晶の形は概ね菱形にみえ或は双錐形のことが多い。併し概して結石の表層に於て良く発達し，槍の穂尖又は鐮状をなし其尖端は外方に向いてゐる。色は無色であるがやや淡褐を呈するものもある。よく観れば結晶の内部には穂尖をなす面に大体平行の褐色の線條が見られる。即ち果帯構造を示す。大きい結晶は漸次に発達して行つたことを示してゐる。更に此の様な結晶が樹枝状に中心より外方に向ひ発散性に重なり連な

つてゐるものもある。甚だ小さいものでは球顆状をなしてゐる。光学的弾性軸($\times$)は此の結晶の鐮の縦軸に平行である。

光学性：正号結晶，1 軸性。

屈折率 $\epsilon=1.5522$ $\omega=1.5289$

$\epsilon-\omega=0.0233$

即ち複屈折は中等度である。此の特有な形と複屈折の状態から容易に区別される。

然るに特に第2型の内部に於て往々見られるのであるが，全く此の結晶の如く鐮状をなして而も全く非晶質に見えるものがある。是は其の周囲に数個の本結晶が存することがあり又一部は本結晶と同様で他部は非晶質に見える部分とが混合してゐるものもある。是は恐らくは蓆酸石灰2水化物結晶が出来てゐたが，或る條件の下に溶解し去つてその跡に蓆酸塩等が填充したものであらう。即ち仮像をなせるものと考へる。

更に同様の形状をなしその内部に單水化物と同じ光学性を有する結晶により埋められてゐるものがある。又同様の形をなし一部單水化物の結晶他部に2水化物の結晶と同様の光学性を有するものが残つてゐるものもある。是は恐らくは2水化物として発達し後に或る條件の下に2水化物が單水化物に変化したのであらう。

3. 考按並に總括

蓆酸塩結石の成分には $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の2種あるが，之に応じて結晶にも2種ある。

抑々蓆酸石灰は1850年 Lehmann によつて1分子の結晶水を含有することが知られハンガリヤに於て鉍物として天然に産する Whewelitt は Sandall の研究によつて $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ なることが証明された。C. Schmid (1847) は蓆酸石灰の結晶学的研究を行つた。Thomson (1847)，F.C. Vogel (1811) 及び Graham (1839) は2水化物の存在を認めてゐたが，E. E. Schmidt (1856) は蓆酸石灰の研究に於て $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の3種あることを証明した。

然るに其後 Souchay 及 Lenssen (1856) は之が研究を行ひ單水化物と3水化物は作ることが出来たが2水化物は証明出来なかつた。Schmidt の云ふ2水化物は誤りであるとて之を否定した。後に W. O. de Coninck は実験により單水化物と2水化物を得てゐる。蓆酸石灰に関して詳細な研究を行つたのは Greta Hammersten である。1929 年女史は実験的研究を行

ひ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の3種存在することを証明し、その結晶形は夫々単斜晶系正方晶系、Cholesterin 様斜方系板状結晶なることを明かにした。J. T. Jensen (1940) も亦之に従ひ常尿中に見られる蓚酸石灰は正方晶系の2水化物であることを証明した。天然には Wedellsea の海底沈澱物中に存在する正方晶系の結晶は F.A. Banister (1937) の研究によると $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ではなくて $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であらうと云ふ。

Souchay 等以來正方晶系をとるものは3水化物と考へられてゐた。然るに G. Hammersten は之を修正して2水化物であることを証した。其の根拠は(1)得た所のものの定量分析値から決定し、(2)中性蓚酸石灰の新しい1型を得て、之は分析によると精確に3水化物に一致する。或條件の下に蓚酸石灰を作ると先づ斜方板状結晶生じ、次いで正方晶系のもの、最後に単斜晶系のものになる。最安定なるは單水化物で、次に2水化物である。3水化物は最も不安定で溶解し易くその存在は短時間であると云ふ事実による。

植物学上に於ては W. F. Jakób 及び E. Luczak (1929) は單水化物、3水化物のみに $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ の存在を定量分析により証し、V. Kohlschutter 及び J. Marti (1930) は又定量分析により單水化物、3水化物の外に $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ の存在することを唱へた。此の新化合物は3斜晶系に属すると云ふ。植物中に含まれる蓚酸石灰の問題は尙検討の余地があるが兎も角3種存在することは之によつても知られるのである。

尿石に於ける蓚酸石灰含水量の問題は從來研究されてゐなかつた。

(1) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶

E. T. Wherry は 1922 年蓚酸石灰單水化物の結晶学的性質に関して文献上に記録されてゐるものを集めてゐる。此の結晶は單斜晶系に属し、常に變化に富んでゐるが一般には單位柱、斜軸卓及び底が主である。習癖は色々であるが、最も屢々見られるのは柱状、c 軸に延長するらしいが a 軸、b 軸の方向の延長、錐、板状も見られる。双晶も屢々見られる。

光学性 2軸性、正号結晶。屈折率 $\alpha=1.490$, $\beta=1.555$, $\gamma=1.650$, $\gamma-\alpha=0.160$, 光軸角 $2E=84^\circ$ 。

此値は各報告者の値の平均したものである。尿石中の蓚酸石灰に関して安田の測定したものは、

屈折率 $\alpha=1.493$ $\gamma=1.639$ $\gamma-\alpha=0.146$ 。

余の実測せるものは、

屈折率 $\alpha=1.4903$, $\beta=1.5506$, $\gamma=1.6517$, $\gamma-\alpha=0.1914$, 光軸角 $2E=79^\circ 32'$

仍て文献上の報告値に比して此の結晶は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ なることを肯定するものである。

(2) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶

從來 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ として記載されたものの光学性は正方晶系で光学性1軸性、正号で、複屈折強である。併し G. Hammersten によれば正方晶系をなすものは2水化物である。

安田は尿石の結晶学的研究に於て炭酸塩として述べてゐるものは正方晶系に属し光学性1軸性正号とある

屈折率 $\epsilon=1.543$ $\omega=1.529$ $\epsilon-\omega=0.014$ 。

然るに炭酸塩は殆ど常に1軸性にしろ2軸性にしろ負号結晶であり其の屈折率の上記と等しいものは見当らなかつた。其後松川は安田の炭酸塩を訂正して是は磷酸塩であると化した。而して之を磷酸塩の型と記載した。併し余は之に該当する磷酸塩を見付けることが出来なかつた。恐らくは $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶が溶解し去つた後に磷酸塩によつて充された仮像を見てゐたものと解される。

植物学に於ては未だ2水化物を認めてゐるものに接しなかつたが、3水化物と記載されてゐるものの光学性は1軸性、正号、屈折率は $\epsilon=1.583$, $\omega=1.552$, $\epsilon-\omega=0.031$ であつた (A. Frey)。

Banister の檢した2水化物は1軸性、正号、

屈折率 $\epsilon-\omega=0.02$ $\omega=1.523$ とある。

余の定量分析によつて確めた $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は1軸性、正号、屈折率は $\epsilon=1.5522$, $\omega=1.5239$ $\epsilon-\omega=0.0233$ である。

以上の如く從來 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と称されたものは Banister 及び余の $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の光学性に同じく光学恒数は近似してゐる。G. Hammersten によれば單水化物は最安定、2水化物は準安定、3水化物は不安定である。従つて造石成分として單水化物及び2水化物は存在し得るもので、3水化物は少くとも結石生成後に於ては存在しないであらうと考へる。故に從來の3水化物は2水化物と修正さるべきで、尿石の造石成分として $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が存在するものであることを主張するものである。

(文献後篇にゆづる)