化物部分の大部分が分解されずに残存することに基因し、また粘稠性の増加はケイ酸塩部分の分解で生じた $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ や $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ の巨大イオンの絡み合いや、さらにこれらと H^+ の反応で生ずる膠状ケイ酸巨大分子のためと解される¹⁰⁾。

2. 磁選における NiO 分の挙動について 第2報³⁾で指摘したように原鉱を直接磁選するときには、 NiO 分は磁性物部分にも非磁性物部分¹¹⁾にも少量ずつ分布するのに反して、原鉱を硫酸処理してえた残留物を磁選するときには、 NiO 分のほとんど全部は磁性物部分に濃縮分離される。

この理由は上の模型的構造よりつぎのように解釈できると思われる。すなわち原鉱中の Ni^{2+} の存在状態は、ケイ酸塩部分の Mg^{2+} を Fe^{2+} などとともに、また複酸化物部分の Fe^{2+} を Mg^{2+} などとともに一部置換していると考えられるので、直接磁選のときには磁性のきわめて弱いケイ酸塩部分は当然磁石によって吸引されにくく、その中に置換によって存在している NiO 分は非磁性部分として残留するわけであり、複酸化物部分は磁性が強いので、磁性部分の主成分となり、当然 NiO 分はこの部分にも分布するものと解される。

これに対して硫酸処理残留物は、前節の考察より明らかなように、原鉱のケイ酸塩部分はほとんど完全に分解されているので、その中の NiO 分も実際上完全に硫酸によって抽出されていると考えられる。したがって残留物中の NiO 分の全部は磁性を有する複酸化物部分に含まれていると解されるので、硫酸処理残留物の磁選によって NiO 分の磁性物への分離が可能になるものと考察できる。

3. バイ焼時の遊離 MgO の減少について 第3報¹⁾および本報の前半において指摘したように、原鉱をバイ焼するとき遊離生

- 9) ヒドロ・ケイ酸塩の含量の少ない橄欖石やゾン岩の硫酸分解の場合には急激な著しい泡起は認められず、発熱も泡起も比較的少ないことはこの解釈を支持すると考えられる。
- 10) $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-} + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_6\text{Si}_4\text{O}_{11}(4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 。
 $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 。
- 11) 非磁性部分といっても磁性が全くないというのではなく、きわめて微弱であると解すべきである。

成する MgO は約 600°C で最高値を示すが、これ以上の高い温度では減少する¹²⁾。

この現象はバイ焼によって原鉱の主成分である前掲ヒドロ・ケイ酸塩が脱水分解して、理論的には含有 MgO 分の $1/2$ 量が遊離生成するのであるが、生成した MgO が化学的に活性であるために、第3報¹⁾に示したような反応を2次的に起して、スピネル型複酸化物に変化してしまうことがおこな原因と推察され、上の模型的構造より考察すると、ケイ酸塩と複酸化物両部分の相互反応の結果とも解される。

なお本報の前半に記載したバイ焼の追補実験の結果によると、複酸化物部分の比較的少ない原鉱の場合も遊離 MgO の減少の状況に大差が認められないので、上の原因の他にケイ酸塩部分のみにおける構造の変化も想像されるが、現在著者はこの点について検討中である。

4. 橄欖石に対する模型的構造 前述の蛇紋石に対する模型的構造は、橄欖石に対しても適用しうるように思われる。とくに蛇紋石化しつつあるゾン岩に対しては、既報の随所に示したように蛇紋石とほとんど同様に考慮して取扱ってよいと考えられる。ただ異なる点は、これら鉱石の場合にはケイ酸塩部分の主成分が、単核ケイ酸イオン SiO_4^{4-} と Mg^{2+} よりなる点である。

総 括

著者は本報において第3報¹⁾の追補として、さらに粒度の細かい蛇紋石と磁選残留物についてバイ焼時の変化を追究した結果を報告するとともに、蛇紋石の反応を理解し、さらにその利用を考察する場合に有利と考えられる一つの模型的構造を想定して、これに基いて既報におけるおもな実験結果が容易に解釈できることを示した。そして同様に橄欖石に対しても主成分の相違さえ考慮すれば敷衍できることを述べた。

- 12) ただし 1000°C までの温度範囲である。 1000°C 以上では文献より考察すると幾分増加するようであるが、著者は未だ実験していない。

アルキルベンゼン酸化生成物の評価に関する一方法†

(昭和31年2月27日受理)

山田 恵彦・池川 竜男・山田 泰三*

1. 緒 言

クメン法の発展とともに、アルキルベンゼンの自働酸化について数多くの研究がなされ、新しい実験結果がとみに展開されつつある現状である。当所ではクメン法を第二ブチルベンゼンに応用し、メチルエチルケトンと石炭酸とをえようと、実験室的ならびに中間規模的検討を重ねている^{1,2)}が、この種の酸化生成物のもつ電気的性質については未だ報告に接していない。ここではこの

問題につき検討を加え、工業的に意味のあるものとなすため種々な方法で測定を行い、真空管電圧計の指示値が、この酸化生成物の迅速な評価に役立つことを見出したので報告する。

- 1) S. Yamada, T. Katô, "A Trial Procedure to obtain Methyl Ethyl Ketone from sec-Buthyl Benzene". E. I. C. 投稿中。S. Yamada, T. Katô, "Partition Equilibrium of Cumene Hydroperoxide between Cumene and Water". B. C. S. J. 投稿中；山田, 「アルキルベンゼンの自働酸化における二、三の現象」；山田 松本, 「 α -ジ第二ブチルベンゼンの自働酸化と同ハイドロパーオキシドの酸接触分解」工化誌投稿中。
- 2) 東海電極製造株式会社：日米特許出願中 (10 件)。

† これを「アルキルベンゼン酸化生成物の有する電気的性質 (第1報)」とする。

* 東海電極製造株式会社技術研究所：神奈川県藤沢市。

2. 予備実験

本報では、第二ブチルベンゼン (SBB と略記) およびイソプロピルベンゼン (IPB と略記) の自働酸化生成物 (酸化油と略記) を試料としたが、予備実験として直流および交流を用い、酸化油中のヒドロパーオキシド (HP と略記) 含有率と、酸化油の電気抵抗との関係をしらべ、このような試料に適当な測定法を検討した。

(a) 試料

(1) SBB および IPB: *n*-ブタノールのアルミナによる脱水によってえられた *n*-ブチレンおよび市販のプロパンガス (プロピレン含有率 70 vol% 内外) を、90% 硫酸触媒によりそれぞれベンゼンと反応させてえた生成物のうち bp 172~175°C および 150~153°C を有する留分を用いた。

(2) 酸化油: 酸素吹込口、加熱用ジャケット、還流冷却管を有するガラス管 (内径 33φ×570 mm) 中に SBB または IPB を 200 g, BaO₂ (市販化学用 1 級品) 2 g とともに充填し、常圧下で 130±2°C, 酸素流量 100~120 l/kg·hr で HP 25% 内外まで酸化したもの。酸素は市販ポンペ入りのものを脱水して使用。

(b) 測定器

(1) 直流の場合: DC 500 V, 横河電機製絶縁試験器 (5 および 1 MΩ の既知抵抗につき指示値照合ずみのもの)。

(2) 交流の場合: 松下電器製 CR 型可聴周波発振器および東通工製真空管電圧計。

(3) 電極その他: それぞれの場合につき後述。

(c) 測定結果と考察

(1) 直流の場合: (i) 前述の SBB 酸化油から 5~15 mm

Hg 下 80~90°C 湯浴中で未反応 SBB を回収して HP を濃縮させた油 (濃縮油と略記) (HP 60.7 wt%) を SBB で希釈してえた各濃度の試料を試験管にとり、3φ×103 mm の真鍮棒 2 本を中心距離 10 mm にベークライト板で支えて電極^{注1)}としてこれを試料中に入れ、20~25°C で測定した結果第 1 図のような結果をえ、この再現性についても確認した。

第 1 図によれば、抵抗 R と HP% c との間には、近似的に $R = k c^{-\alpha}$ (k, α は正の定数) なる関係があることが知られ、酸化油はその HP 含有率の変化によってかなりの範囲で抵抗値の変動があることが認められた。

(ii) 次に酸化中に直接測定を行った結果、BaO₂ のような添加剤の極間浮遊の場合を除けば、直流抵抗値が酸化の進行とともに、かなりの程度減少することが認められた。その一例として IPB 180 g, KClO₄ (市販化学用 1 級品、これは酸化中浮遊しない) 1.0 g を、0.5×20×350 mm の銅板 (研磨洗浄) 2 枚を 2×4×20 mm のガラス片 4 コで挟んで木綿糸で固定し極間距離 2 mm としてベークライト板にとりつけた電極とともに酸化塔に入れ、

注1) 絶縁試験器により極間抵抗は無限大を示した。

第 2 図

130±2°C に酸化させて同温度で直接測定した結果を第 2 図に示す。

第 2 図中、矢印で示した抵抗値測定の際反応体は爆発し HP 値は不明である。なお以上の測定のほか、抵抗値の温度依存性を検討

しその温度勾配が HP 含有率に対し、かなりの変動があることが見出されたがここには省略する (温度 7~93°C 間で測定)。

(2) 交流の場合: 第 3 図に示す電極 (材質はニッケルメッキした銅) を用いて前記の測定器により測定した結果第 1 表のような値をえた。

ただし測定にはその都度電源電圧および零点、 V_1 値 (直列につながれた試料および固定抵抗 ($R=1 \text{ M}\Omega$) の回路の両端にかかる電圧の大きさ) を補正した後に行い測定温度は 20~25°C とした。

第 1 表に示したインピーダンス値は次の方法によって算出したが、これには真空管電圧計の入力容量による実効インピーダンスを考慮していないので仮の算出

値である。

すなわち、インピーダンスの絶対値を $|Z|$ とすれば、

$$V_1 = I_1 \cdot |Z|, \quad V_2 = I_1 \cdot R$$

ここで V_2 は固定抵抗 R にかかる電圧の大きさ、 I_1 は電流の強さである。故に

$$|Z| = V_1 / I_1 = (V_1 / V_2) \cdot R$$

第 1 表

$f(c/s)$	入力電圧 (V)	SBB の $ Z $ (MΩ)	SBB 酸化油 (HP 24.5%) の $ Z $ (MΩ)	SBB 濃縮油 (HP 91.1%) の $ Z $ (MΩ)
50	10	—	—	1.39
500	"	28.6	21.7	1.41
1,000	"	15.1	8.3	1.43
10,000	"	4.4	3.6	1.69
50	20	—	50注2)	1.43
500	"	25.6	16.6	1.47
1,000	"	15.4	9.3	1.53
5,000	"	5.0	3.7	1.65
10,000	"	"	3.3	1.85
50	50	78.0	71.4	1.47
"	100	98.0	83.2	1.37
"	150	100.0	77.0	1.36

これによって交流を用いた場合にも直流の場合と同様な事実が

注2) 計器の指示が微小のため正確な値ではない。

第 3 図

認められたが、以上の抵抗値の変化が HP 含有率の変化と本質的にどのような関係を有するかについては、このデータだけでは明かにはすることはできない。

なお、この指示値は試料を 20~80°C 間にそれぞれ保って測定してもほとんど変わらないが、これは電媒常数が温度上昇とともに減少³⁾ するためではないかと考えられる。しかし詳細な検討は行わなかった。

3. 真空管電圧計による IPBHP の IPB 溶液と実際の IPB 酸化油との比較測定

前章の検討事項から当初の目的には真空管電圧計による低電圧下の測定が簡単、かつ安全であることがわかったので、これにつきさらに詳細に検討することとした。

(a) 試料

(1) 純 IPBHP: 前記の IPB を前記の方法で酸化し未反応分を回収して HP 85.2% の濃縮油とし、これを 25% カセイソーダ水溶液で処理後、結晶 Na 塩をロ別、石油ベンジンで洗浄、水に溶解させ、炭酸ガスで遊離した油を分離、石油エーテル抽出、無水ボウ硝による脱水を経てさらに浴温 50~70°C, 1~3 mmHg 下に微量の低沸点部を除いてえた、ヨード法による分析値 98.7% を有する無色粘稠油。

(2) IPB 酸化油: 添加剤として IPBHP の Na 塩(中和滴定による分析値 100.3%) を 0.5% 使用し、前記の実験室的製法により製造。あわせて中間規模的にほぼ同条件で製造。

(b) 測定器

前記松下電器製発振器および音叉により校正した自製の CR 型可聴周波発振器および自製の P 型真空管電圧計(電源電圧および零点ならびに V_1 値は測定の都度厳密に調整)。

電極は前章の交流使用の場合のものと同一品。

(c) 測定結果と考察

(1) IPBHP の IPB 溶液(モデル油と略記)における真空管電圧計の指示値(V_2): 一例を第 2 表に示す。

第 2 表 ($R=5\text{ M}\Omega$, $V_1=0.80\text{ V}$ の場合)

HP (%)	98.7	73.7	58.5	43.4	34.4	19.1	13.2	4.5
$f(\text{c/s})$								
1,000	0.19	0.16	0.14	0.12	0.11	0.11	0.10	0.10
2,000	0.29	0.26	0.23	0.22	0.20	0.19	0.18	0.18
5,000	0.40	0.35	0.34	0.32	0.31	0.29	0.28	0.27
10,000	0.44	0.39	0.38	0.35	0.34	0.32	0.31	0.30
20,000	0.46	0.42	0.40	0.37	0.36	0.34	0.33	0.32

(2) 添加剤使用による「実際の酸化油(リアル油と略記)」における指示値: 一例を第 3 表に示す。

第 3 表 ($R=5$, $V_1=0.80$)

HP (%)	35.7	13.9	31.2	26.0	19.3	6.2	80.2
$f(\text{c/s})$							
1,000	0.11	0.10	0.12	0.11	0.11	0.10	0.52
2,000	0.20	0.17	0.21	0.20	0.19	0.18	0.52
5,000	0.31	0.28	0.31	0.30	0.29	0.28	0.50
10,000	0.34	0.31	0.34	0.33	0.32	0.31	0.48
20,000	0.35	0.32	0.36	0.35	0.34	0.33	0.48
試料の製造規模	実験室的 (IPB 200 g)		中間規模的 (IPB 300 kg)				同左 ^{注3)}

(3) 添加剤を使用しないリアル油における指示値: 一例を第 4 表に示す。

3) R. J. W. Le Fèvre, *Trans. Faraday Soc.* 34, 1127 (1938).

注3) この試料は濃縮油であるが、濃縮も中間規模的に実施。

第 4 表 ($R=5$, $V_1=0.80$)

HP (%)	29.2	25.3	14.6	8.4	0 (原料)
$f(\text{c/s})$					
1,000	0.12	0.11	0.10	0.10	0.08
2,000	0.21	0.20	0.18	0.17	0.16
5,000	0.31	0.30	0.28	0.28	0.26
10,000	0.34	0.33	0.31	0.30	0.29
20,000	0.36	0.35	0.32	0.32	0.31

以上第 2, 3, 4 表に示した値のほかに $R=1, 0.5, 0.25, 0.10$ (いずれも $\text{M}\Omega$) の場合、 $V_1=1.00$ および 0.80 V の双方についてそれぞれ測定を行ったが煩雑になるので省略する。なお、原料に関する指示値を時々測定することによって測定系を補正することが望ましい。

これらの値を比較すれば実験誤差の範囲内で、濃縮油以外のリアル油がモデル油の指示値とよく一致することが認められる。これを図示すれば一例として第 4 図のようになる。これは、 $R=5$,

第 4 図

$V_1=0.80$ の場合であるが、他の多くの場合にも全く同様な傾向を示す。

なお BaO_2 を添加剤として使用した場合にも、上述と同様モデル油とのよい一致を示すが、

ここには省略する(ただし BaO_2 はロ別して測定)。

指示値の精度はこの目的には十分でないのでこの点の改良が望まれる。

(4) 安息香酸および酢酸^{注4)} を添加して測定した場合: 第 2 表の HP 19.1% のモデル油 31.2 g に安息香酸(分析用) 0.3 g およびさらに酢酸(分析用) 0.3 g を加えた場合、いずれも添加以前の指示値とよく一致した。

さらに第 3 表の HP 31.2% のリアル油 31.8 g に安息香酸 0.5 g を加えた場合およびこれに酢酸 1.0 g を加えた場合を添加前の指示値とあわせて第 5 表に示す。

第 5 表 ($V_1=0.80$)

		$R(\text{M}\Omega)$					
		5	1	0.5	0.25	0.1	
添加前	$f(\text{c/s})$	1,000	0.12	0.08	0.06	0.03	0.01
		2,000	0.22	0.16	0.12	0.08	0.03
		5,000	0.32	0.29	0.25	0.19	0.10
		10,000	0.34	0.33	0.32	0.28	0.18
		20,000	0.36	0.34	0.32	0.28	0.18
安息香酸添加	$f(\text{c/s})$	1,000	0.12	0.08	0.06	0.03	0.01
		2,000	0.22	0.16	0.13	0.08	0.03
		5,000	0.32	0.29	0.26	0.20	0.10
		10,000	0.36	0.34	0.32	0.28	0.18
		20,000	0.36	0.34	0.32	0.29	0.18
安息香酸および酢酸添加	$f(\text{c/s})$	1,000	0.13	0.09	0.06	0.04	0.01
		2,000	0.22	0.17	0.13	0.08	0.04
		5,000	0.33	0.30	0.27	0.20	0.10
		10,000	0.36	0.34	0.32	0.29	0.18
		20,000	0.36	0.34	0.32	0.29	0.18

これらの添加量は実際の場合の生成酸量(後述)に対し、遙かに多いものであるが、第 5 表の値はいずれの場合もほとんど同一

注4) いずれも本酸化反応副生物の中で、電気抵抗に最も影響を与えるものと考えられる化合物である。

試料 (HP%)	第 3 表				第 4 表				第 5 表			
	35.7	27.3	17.1	13.9	29.2	25.3	14.6	26.0	19.3	80.2	98.7	
酸 分	0	0	0	0	9.73	2.28	1.39	0.03 ₇	0	0.13 ₆	0	
試料の製法	第3表, 実験室における IPBHPNa 添加による酸化				第4表, 実験室における IPB の酸化 (添加剤なし)				第5表, 中間規模的 第3表 濃縮油			

の値を示す。一部の不一致が誤差の限界外であるとしても、第3表の濃縮油の場合の差異に比べれば、上記添加物はこの指示値にはほとんど影響を与えないと判断される。これは第2表と第4表の指示値の一致をうらぎする事実であるが、このことから濃縮油の場合には、とくになんらかの酸以外の副生成物が濃縮中に生じ、これが電気抵抗の異常低下を示すものと考えられる。これについては次項に補足的な実験を行った。

(d) 補足事項

(1) 試料油の酸分の定量：前述の試料のうち、代表的なものに含有酸分をエタノール溶液中、N/5- f (0.9221) カセイソーダ水溶液を用い、ブロムチモールブルーを指示薬として滴定定量した。その結果を第6表に示す。ただし表中の数値は試料 1cc 中に含まれる酸のモル当量に 10^6 を乗じたものである。なおこの滴定には精度 10^{-3} cc の微量ビュレットを使用した。

第6表の結果を第3, 4, 5表の数値と照らせば、この程度の酸分は上記真空管電圧計の指示値には、濃縮油の場合を除いてほとんど影響を与えないことが知られるが、さして酸分の多くない濃縮油について著しいモデル油からの偏倚がみられる事実は、濃縮油の有する特異な電気的性質を推定させる。

(2) 絶縁試験器による補足測定：第3~5表に示した各試料のうち、交流実験に使用した電極により絶縁試験器で測定可能なものは、第3表の濃縮油および第4表の HP 29.2% のリアル油のみで、その値はそれぞれ 0.3 および 40 MΩ であることがわかった。比較のため第2表の HP 34.4% のモデル油 32g に安息香酸 0.6g を加えて測定したが、その値は添加前と同様に無限大を示し、さらに酢酸 1g ずつを投入、5g となった時初めて 100 MΩ を示した。この時のカセイソーダ滴定値は第6表の HP 29.2% 油 (上記) のその 10 倍以上であり、これらの酸のみが電気抵抗を小とする因子ではないことがこの実験で確かめられた。

(3) 交流抵抗値より直流抵抗値の算出例：直流抵抗値既知の濃縮油 (上記の HP 80.2% のもの) の場合を例として、真空管電圧計の諸測定値から、その場合の直流抵抗値を算出してみると次のようになる。

すなわち「試料 $x(\Omega)$ と並列に存在する容量 c_1 」および「固定抵抗 R と並列に存在する容量 c_2 および R' (注5)」とが、直列に結ばれていると考え、それぞれのインピーダンスを Z_1 および Z_2 、全体のそれを Z とし、 $e = V_2/V_1$, $r = R \cdot R'/(R+R')$ において解析すると、

注5) この P 型真空管電圧計の検波回路においては、その入力抵抗 R' は、検波管の負荷抵抗 (6 MΩ) の 1/3 であるから、2 MΩ となる。

$$e/Z = Z_2/(Z_1 + Z_2)$$

$$= (r/1 + j\omega c_2) / \{ (x/1 + j\omega c_1) + (r/1 + j\omega c_2) \}$$

となる (この場合、他の記号は慣例どおり)。

これを整理すると、

$$|e| = \sqrt{r^2(1+x^2\omega^2c_1^2)} / \{ (x+r)^2 + x^2r^2\omega^2(c_1+c_2)^2 \}$$

x について解くと、

$$x = \frac{-e^2 \pm \sqrt{e^4 + [e^2\{1+r^2\omega^2(c_1+c_2)^2\} - r^2\omega^2c_1^2] \cdot (1-e^2)}}{e^2\{1+r^2\omega^2(c_1+c_2)^2\} - r^2\omega^2c_1^2} \times r$$

これに実測値 $R = 1 \times 10^6 \Omega$, $e = 0.56$, $\omega = 2\pi \times 1000$, $c_1 = 38 \times 10^{-12} F$, $c_2 = 24 \times 10^{-12} F$ および $R' = 2 \times 10^6 \Omega$ (注5) を代入すると $x = 0.53 \times 10^6 \Omega = 0.53 M\Omega$ なる値をえ、さきの直流による実測値 0.3 MΩ とは測定条件の差を考慮すれば、比較的よく一致していると考えられる。

なお各試料の電媒定数および誘電体損の測定による真空管電圧計指示値の解析については検討中であり、次報にゆづったが、上述の事実より、真空管電圧計の指示値が、この種の酸化生成物に対する一つの新しい迅速評価法の基礎となりうると考えられる。

4. 総 括

本報文では従来の文献にみられないイソプロピルベンゼンおよび第二ブチルベンゼン酸化生成物に関する電気的性質について検討し、その新しい評価法を見出した。実験事実を総括すると次のようになる。

(a) 酸化油中のハイドロパーオキシド含有率の増大にとともに、直流および交流抵抗値が顕著な減少を示すことを予備的にたしかめた。

(b) 真空管電圧計の指示値によれば、これら酸化油の測定値は、いずれも純粋なモデル溶液を用いた場合と、各濃度でかなりよく一致し、安息香酸や酢酸の添加はあまり影響がないことを、イソプロピルベンゼンを用いて見出した。これは酸化油に対する新しい評価の一法と考えられる。

(c) 酸化油より未反応分を除いてえた濃縮油のみは、モデルにくらべ著しい測定値の相違を示すが、これは代表的副生成物と考えられる上記の酸類のみに起因するのではないことを知った。

(昭和 31 年 4 月 4 日、日化第 9 年会講演)

終りに、本研究に際し終始御懇篤な御指導を賜った東京大学祖父江教授、当所野間口所長に深謝するとともに、発表を許可された会社上司の方々、実験に協力を惜しまれなかった宮窪泰氏に厚く感謝致します。なお、測定器類使用の便宜を提供された品川無線株式会社朝倉祝治氏に謝意を呈します。