ので ρ は正となると考えた⁶⁾。

ナトリウムフェノキシドを触媒とするニトロベンゼン中のグリシドアミドと、置換フェノールの反応の異常な反応性の原因は明確ではないが、グリシドアミドでは強力な電子吸引基であるアミド基のためオキシラン環の求電子性が著しく増大し、エポキシドとフェノキシドイオン対との反応 (k_e) よりも遊離フェノキシドイオンとの反応 (k_i) がより大きく促進されるか、アミド基の活性水素がプロトン性溶媒として作用し、イオン反応を促進するものと推論される。

第三アミンを触媒とする場合、反応溶媒がキシレン、ニトロベ

ンゼン、あるいは n -ブタノール中のいずれも、グリシジルエーテル⁵⁾、スチレンオキシド⁶⁾、その他の一般のエポキシドとフェノールの反応では 1:1 開環付加生成物 [VIII] を生成した。しかし、グリシドアミドの場合はいずれの溶媒中でも 1:1 生成物は生成せず、ポリ(グリシドアミド)を生成したため、フェノールの付加開環反応速度は測定できなかった。同一反応条件下、ナトリウムフェノキシドを触媒とする場合は重合は起こらず、したがって $k_i < k_e$ であり、このことはフェノールが酸性であることより、妥当である。第三アミンを触媒とする場合はフェノールが共存する場合も、共存しない場合も重合がおこり、したがって重合はグリシドアミドと第三アミンの反応で開始され、また、生長の活性末端はフェノールにより不活性化されない ($k_e \approx 0$) と考えられる。このように、グリシドアミドの反応における第三アミン触媒の異常な重合活性は興味深い、その詳細は後ほど検討したい。

(本研究は昭和 39 年 11 月、日本化学会東海支部大会で講演した)

フタル酸カリウムの転位反応における触媒^{*1}

(昭和 41 年 1 月 6 日 受理)

千葉 耕司・村上 毅臣^{*2}

フタル酸カリウムを炭酸ガス加圧下で 440°C に加熱してテレフタル酸カリウムを製造するとき酸化亜鉛、酸化カドミウム、一酸化鉛および四三酸化鉄が顕著な触媒効果をしめし、ことに酸化カドミウムは常圧下でも顕著な触媒能を有する。これらはいずれも炭酸塩を形成することができ、かつ Nernst の近似式から算出した炭酸ガスの平衡圧 (440°C) は比較的高いことから炭酸ガス加圧は触媒効果と関連するに思われるが、酸化亜鉛については加熱時炭酸ガスの吸収が認められない。塩化亜鉛および硫酸亜鉛も顕著な触媒能を有する。これらはフタル酸カリウムと反応しフタル酸亜鉛カリウムとして原料中に混合され、一部はテレフタル酸塩へ転位するが、大部分は加熱時に分解する。同様にフタル酸亜鉛を触媒として添加するときもフタル酸亜鉛カリウムを生ずるが、一部はフタル酸亜鉛のまま混入する。フタル酸亜鉛も加熱時に分解し酸化亜鉛を生ずると考えられる。酸化亜鉛の触媒能は他物質との混合によって阻害されることはすくない。

1 緒 言

合成繊維原料としてのテレフタル酸の需要は最近急激に増加しているが、その製造法の一つとして西独の Henkel 社の発明にちなむヘンケル法^{1,2,3)}がある。

発明は主としてフタル酸カリウムを 340~500°C に加熱してテレフタル酸カリウムを得るものであるが、無触媒下では十分な収率をあげ得ないので、有効な触媒を使用することが肝要である。カドミウム化合物を主体としたこの種の研究は従来多く発表されている^{4,5)}。

本報では工業的に有利な触媒を見出す目的から単一もしくは混

合触媒を使用し、主としてテレフタル酸収率の変化を調べ、また触媒作用についても若干の知見を得た。

2 実験方法

2.1 転位反応

2.1.1 試料 無水フタル酸 1 g. mol (148.1 g) を熱水 1000 ml に溶解し、水酸化カリウム水溶液 (KOH 112.2 g/水 500 ml) を徐々に注加して溶液の pH を 7.8 とする。この溶液をはじめ金網上弱い直火で加熱濃縮し、あめ状を呈した頃、油浴上 140°C で蒸発乾固する。これを十分に粉砕し、空気浴中 140°C に長時間保持して原料フタル酸カリウムとした。

所要量のフタル酸カリウムをとり、ほぼ同量の水を加えて加熱溶解する。これをかきまぜながら、あらかじめ乳鉢で十分にすりつぶした触媒を少しずつ加え、先の方法に準じて蒸発乾固して粉砕し、さらに空気浴中 140°C で乾燥後、試料とした。

なお、無水フタル酸は純度 99.9% 以上のものを使用し、その他の試薬は市販の試薬 1 級品をそのまま使用した。

2.1.2 反応操作 試料 21.20 g を、硬質ガラス製円筒状容器 (肉厚 1 mm, 内径 37 mm) に秤取し、底を軽くたたきながら均

*1 本報を「ベンゼンカルボン酸塩の転位反応に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Takeomi MURAKAMI, Koji CHIBA 川崎化成工業株式会社研究部：川崎市大師河原

1) 日本特許 No. 226094.

2) 日本特許 No. 229934.

3) 日本特許 No. 230345.

4) Y. Ogata, J. Am. Chem. Soc., 79, 6005 (1957).

5) 寺師, 長谷川, 有機合成化学, 20, 44 (1962).

一に充てんしてオートクレーブに装てんする。このとき容器外壁はオートクレーブ内壁にはぼ密着する。オートクレーブは坂下製作所製 SE 20 型 (内容 200 ml) のものを、かきまぜ翼を外して使用した。内部の空気を炭酸ガスで置換してから、所定圧に圧入し加熱をおこなう。加熱は電気炉を使用しておこない、約 2 時間を要して所定温度に昇温した。測温は水銀温度計を使用し、オートクレーブ壁にうがった穴に挿入しておこなった。

2・1・3 後処理方法 オートクレーブを放冷後、放圧し反応生成物を取り出す。これを 250 ml の水に投入し、かきまぜながら十分に加熱溶解する。不溶物をこしわけ、さらに 10% 炭酸カリウム水溶液約 50 ml で洗浄する。ロ液および洗液を合せ、3 N 塩酸 60~70 ml を徐々に注加して、生成する沈殿をこしわけ。これを熱水 500 ml に投入し十分にかきまぜながら 15 分間煮沸処理する。熱時に吸引口過し、残留物をさらに約 100 ml の熱水で洗浄後、140°C に一夜保持し、テレフタル酸として秤量した。

2・2 亜鉛の定量

試料約 2 g を磁製ルツボに精秤し、電気炉中で強熱して十分に灰化する。放冷後、0.5 N 硫酸約 50 ml にルツボごと浸漬して 30 分間煮沸する。ついで口過し残留物を十分に水洗する。ロ液および洗液を合せ、水を加えて全量を 1000 ml とする。その 15 ml をとり、水で希釈して全量 100 ml とする。これにアンモニア水-塩化アンモニウムの pH 10 緩衝溶液 5 ml と EBT 指示薬 (EBT 0.5 g, 塩酸ヒドロキシルアミン 4.5 g にエタノールを加えて 100 ml とす) 数滴を加え、0.01 mol/l EDTA 標準溶液で滴定し、赤色が完全にきえて青色となる点を求めた⁶⁾。

2・3 カリウムの定量

試料約 2 g を精秤し、磁製ルツボ中ではじめ徐々に加熱し漸次温度を上げ暗赤色以下で炭化させる。冷後、内容物をガラス棒でビーカーへかき出し、ルツボにいれ水 50 ml および 0.5 N 硫酸 50 ml を精密に加えて時計ザラで蓋をして 30 分間煮沸する。ついで口過し残留物を洗液が青色リトマス試験紙を赤変しなくなるまで熱湯で洗い、ロ液中にある余剰の酸を、メチルオレンジを指示薬として 0.5 N 水酸化ナトリウムで逆滴定した⁷⁾。酸の消費量から $K_2O + ZnO$ の含有量を算出し、先の方法で定量した ZnO 量を差し引いた値を K_2O の含有量とした。

2・4 フタル酸塩の熱分解温度

試料約 150 mg を精秤し、大島・福田式熱天秤を使用して加熱温度にともなう質量変化を調べた。昇温速度 1°C/min, ガス流量 1000 ml/min。

3 実験結果

3・1 単一触媒の検討

触媒として金属化合物を任意に選択して反応をおこない、表 1 にしめす結果を得た。酸化亜鉛がもっとも高い触媒能を有し、テレフタル酸収率 89.8 mol% に達した。その他、酸化カドミウム、一酸化鉛および四三酸化鉄が顕著な触媒効果をしめし、特に酸化カドミウムを使用するときは、常圧下でも収率 81.0 mol% でテレフタル酸を得た。また、これら金属化合物は塩化亜鉛、硫酸亜鉛などの鉍酸塩ないしフタル酸塩 (Zn-ph, Cd-ph) として使用しても好収率でテレフタル酸を生成するが、亜鉛金属自体の触媒

表 1 単一触媒の検討

反応温度 440±2°C, 反応時間 3 hr, フタル酸カリウム 20.0 g, 触媒 1.2 g

実験 No.	添加触媒	炭酸ガス圧力		テレフタル酸	
		初 (kg/cm ² ・G)	反応時圧 (kg/cm ² ・G)	収量 (g)	収率 (mol%)
1	なし	30	60~67	6.7	49
2	Fe ₂ O ₃	30	59~66	9.2	67
3	Fe ₃ O ₄	50	109~110	10.5	76.8
4	Cr ₂ O ₃	50	114~115	6.4	47
5	V ₂ O ₅	50	114~116	6.7	49
6	Sb ₂ O ₃	30	60~65	8.5	62
7	SnO ₂	30	59~63	8.5	62
8	PbO	30	61~63	10.6	77.3
9	Pb ₃ O ₄	35	70~73	9.4	69
10	CuO	45	94~95	7.0	51
11	TiO ₂	30	60~63	8.2	60
12	ZrO ₂	30	61~63	8.5	62
13	Al ₂ O ₃	50	118~121	7.8	57
14	ZnO	30	59~60	12.3	89.8
15	〃	0	0	4.8	35
16	CdO	30	57~59.5	11.5	84.0
17	〃	0	0	11.1	81.0
18	HgO(赤色)	30	60~63	9.2	67
19	CaO	30	57~66	6.5	48
20	SrO	30	57~66	6.5	48
21	BaO	35	72~75	7.2	52
22	MgO	30	58~64	8.5	62
23	Zn 粉末	30	60~64	9.4	69
24	Zn-ph	30	62~65	12.0	87.6
25	Cd-ph	30	61~65	10.4	76.0
26	ZnCl ₂	30	63~67	10.4	76.0
27	ZnSO ₄	30	63~66	11.3	82.5
28	ZnI ₂	30	63~66	11.4	83.3

効果は小さい。

3・2 酸化亜鉛と炭酸ガスとの反応の検討

転位反応に使用したと同一のオートクレーブ中に酸化亜鉛粉末 19.7312 g をとり、室温下炭酸ガスを 30 kg/cm² (ゲージ圧、以下同じ) に圧入する。これを同様にして 450°C まで加熱したときの昇温に伴う炭酸ガス圧の変化は炭酸ガスのみについておこなった空試験にはぼ一致し、また、取り出した後の質量は 19.7438 g (100.06%) であり、その間の質量変化もほとんどなく、酸化亜鉛による炭酸ガスの吸収は認められなかった。

3・3 触媒量の影響

フタル酸カリウムに触媒として添加する酸化亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛ないしフタル酸亜鉛の添加量をかえて転位反応をおこない、図 1 にしめす結果を得た。反応は炭酸ガスの初圧 30 kg/cm²

図 1 触媒量の影響

フタル酸カリウム 20.0 g, CO₂ 初圧 30 kg/cm²・G, 440±2°C, 3 hr

○●: 塩化亜鉛, ⊙●: フタル酸亜鉛, ⊙●: 硫酸亜鉛, ●: 酸化亜鉛

6) 日本分析化学会編“分析化学便覧”, p. 396.

7) 高木, “定量分析の実験と計算”, 共立 (1954) p. 217.

とし、440℃ に3時間加熱した。

酸化亜鉛はその添加量をかえてもテレフタル酸収率はほぼ同一値であって 88～89 mol % であるが、塩化亜鉛、硫酸亜鉛ないしフタル酸亜鉛を添加したときは添加量をまずにつれてテレフタル酸の収率が低下した。この傾向は塩化亜鉛ないし硫酸亜鉛を添加したときに著しく、塩化カドミウムを使用しておこなった森川、助野⁸⁾の実験結果にほぼ一致する。

ここで、フタル酸亜鉛を添化したときのテレフタル酸収率はフタル酸亜鉛が転位しないものとして算出し、また後処理はあらかじめ亜鉛含有量に相当する炭酸カリウムを添加してからおこなった。

なお塩化亜鉛、硫酸亜鉛ないしフタル酸亜鉛を多量に添加するときは、後処理の際、水に不溶の黒色重合物が増量した。森川、助野⁸⁾が、フタル酸カドミウムを加熱し、 $\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}\cdot\right)_n$ の組成を有する黒色重合物を取得、確認したことと一致しよう。

図1中、黒色重合物(g)は触媒の亜鉛分を ZnO として差し引いたものである。

3.4 フタル酸カリウムと添加触媒との反応

フタル酸カリウム 24.23 g (0.1 mol) を水 25 ml にとかし、塩化亜鉛 1.4478 g (0.01062 mol) を少量の水に溶かして注加する。これを湯浴上で1時間加温し、放冷後生成した純白色の微小結晶をこしわけた。結晶をさらにメタノール・水混合液(容積比 3:1) 30 ml で洗浄後 140℃ で乾燥した。ほぼ同様にしてフタル酸カリウムと硫酸亜鉛ないしフタル酸亜鉛 (ZnO 35.5%) との反応についても実験をおこない、表2にしめす結果を得た。

低濃度のフタル酸カリウム水溶液へ、塩化亜鉛を添加するとき、主としてフタル酸亜鉛を生ずるが、フタル酸カリウム水溶液の濃度が大きいときは、ほぼ定量的にフタル酸亜鉛カリウムと推定される結晶を生ずる。硫酸亜鉛を添加するときもほぼ同組成の結晶を生じた。この結晶は吸湿性をしめさず、水に投ずると容易に分解してフタル酸亜鉛の沈殿を生ずる。

フタル酸亜鉛と大過剰のフタル酸カリウムとの反応は3時間加温しても一部フタル酸亜鉛のままで残存した。

なお、実験1で得られた結晶の希薄水溶液に硝酸銀溶液を滴下しても沈殿を生ぜず、また実験3で得られた結晶の希薄水溶液へ5% 塩化バリウム溶液を滴下しても濁りを生じない。

3.5 熱天秤によるフタル酸塩熱分解温度の測定

先の方法に準じて調製したフタル酸亜鉛、フタル酸亜鉛カリウムおよびフタル酸カリウムを空気ないし炭酸ガス気流中で加熱し、その質量変化を大島・福田式熱天秤を使用して測定した(図2)。

フタル酸亜鉛は約 300℃ から分解をはじめ、約 420℃ ではほぼ恒量に達する。この間の減量 61.1% は最終分解残留物が酸化亜鉛であるとしての算出値 64.6% に近似する。同様にフタル酸亜鉛カリウムは約 320℃ から急速に分解をはじめ、またフタル酸カ

表2 フタル酸カリウムと添加触媒との反応

実験 No.	フタル酸 カリウム mol 水 ml	添 加 物 質 種 類	添加量 (mol)	加温 時間 (hr)	分析結果		収量 (g)	亜鉛 収率 (%)	推 定 組 成
					ZnO (%)	K ₂ O (%)			
1	0.1/25	ZnCl ₂	0.01062	1	17.3	19.9	4.9865	99.5	K ₂ Zn(C ₈ H ₄ O ₄) ₂
2	0.1/75	ZnCl ₂	0.01036	1	34.3	1.3	2.3416	95.2	ZnCaH ₂ O ₄ ZnK ₂ (C ₈ H ₄ O ₄) ₂
3	0.2/50	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.004812	1	17.3	19.9	2.2589	98.8	K ₂ Zn(C ₈ H ₄ O ₄) ₂
4	0.1/25	ZnC ₈ H ₄ O ₄	0.009573	3	18.6	18.6	4.1764	99.1	K ₂ Zn(C ₈ H ₄ O ₄) ₂ ZnC ₈ H ₄ O ₄

リウムは約 420℃ から徐々に分解し 500℃ をこえると急速に分解した。フタル酸亜鉛カリウムの熱分解性がフタル酸亜鉛とフタル酸カリウムとの中間にあることに注目したい。

図2 熱天秤によるフタル酸塩熱分解温度の測定

(昇温速度 1℃/min, ガス流量 1000 ml/min)

---: フタル酸カリウム (CO₂ ガス中) —: フタル酸亜鉛 (空気中)
----: フタル酸亜鉛カリウム (CO₂ ガス中)

3.6 フタル酸亜鉛カリウムおよびフタル酸亜鉛の炭酸ガス加圧下における加熱反応

フタル酸亜鉛カリウム 20.19 g をオートクレーブ(内容積 100 ml) に装てんし、炭酸ガスを初圧 30 kg/cm² に圧入して 440℃ に3時間加熱した。反応時の圧力は最高 130 kg/cm² に達し、テレフタル酸 5.18 g (収率 36.4 mol %) および水に不溶の黒色ろ過残留物 6.33 g (亜鉛を ZnO として差し引いた) を得た。なお後処理に際してはあらかじめ亜鉛含有量に相当する炭酸カリウムを添加した。ここで、表1のフタル酸カリウム 20.0 g に酸化亜鉛またはフタル酸亜鉛を 1.2 g 加え、440℃ に3時間加熱したときの反応圧 60～65 kg/cm² に比べると、分解ガスの発生の著しいことがわかる。またもしフタル酸亜鉛カリウムの分解が(1)式と同型で進むものとする、黒色重合物 6.33 g は理論量の72%となる。

同様にしてフタル酸亜鉛 20.26 g を加熱処理し反応物 11.52 g を得た。この2gを精秤して0.1N炭酸ナトリウム溶液 100 ml を注加し湯浴上1時間加温する。放冷後、不溶物をこしわけろ液および洗液を合せ0.1N塩酸溶液でpH 8まで逆滴定したところ、加温時に消費された0.1N炭酸ナトリウム溶液は微量であった。したがって亜鉛は有機酸塩としてはほとんど存在しないで酸化亜鉛に変じているものと思われる。なお小過剰の炭酸ナトリウ

8) 森川、助野、日本化学会第14年会講演(1961.4)。

ム溶液へフタル酸亜鉛を投じて加温する時は、炭酸ナトリウムがほぼ定量的に消費され、フタル酸ナトリウムおよび塩基性炭酸亜鉛を生ずる。

3.7 混合触媒の検討

酸化亜鉛に種々の物質を添加した混合触媒を使用してテレフタル酸収率の変化を調べ、表 3 にしめす結果を得た。

一酸化鉛、四三酸化鉄、酸化水銀、酸化マグネシウム、酸化クロム等を添加してもテレフタル酸収率はほとんど変化しない。酸化カドミウムないし酸化鉄(Ⅲ)を混用するときはテレフタル酸収率がわずかに低下した。しかし概して酸化亜鉛の触媒能は他種金属酸化物の混用で大きく影響されることがない。同様に塩化カリウム、硫酸カリウムないしヨウ化カリウムを添加してもその影響が認められなかった。換言すれば試験した範囲内では、添加物質は酸化亜鉛にたいし大きな促進ないし阻害効果を呈するとは認められない。

表 3 混合触媒の検討

反応温度 440±2°C, 反応時間 3 hr, フタル酸カリウム 20.0 g, 触媒 1.2 g

実験 No.	添 加 触 媒		炭酸ガス圧力 (kg/cm ² ・G)	テレフタル酸	
	種 類	重量混合比		収 量 (g)	収 率 (mol%)
1	ZnO-CdO	1:1	59~61	11.7	85.5
2	"	9:1	57~59	12.0	87.6
3	"	9.9:0.1	59~61	12.3	89.8
4	ZnO-PbO	9:1	56~57	12.2	89.1
5	ZnO-Pb ₃ O ₄	9:1	58	12.3	89.8
6	"	1:1	57~66	12.0	87.6
7	ZnO-HgO	1:1	58~59	12.3	89.8
8	ZnO-Al ₂ O ₃	1:1	59.5~61	11.9	86.9
9	ZnO-CuO	99.5:0.5	57.5~58.5	12.3	89.8
10	"	1:1	61~62	11.7	85.4
11	ZnO-Fe ₂ O ₃	1:1	58~59	11.5	83.9
12	ZnO-MgO	1:1	57~60	12.2	89.1
13	ZnO-Cr ₂ O ₃	1:1	57~57.5	12.2	89.1
14	ZnO-KCl	1:1	58~61	12.3	89.8
15	ZnO-K ₂ SO ₄	1:1	59~62	12.3	89.8
16	ZnO-KI	1:1	60~62	12.3	89.8
17	ZnO(3 wt%)	—	60~61	12.3	89.8

4 考 察

酸化亜鉛、酸化カドミウム、一酸化鉛および四三酸化鉄は顕著な触媒効果をしめす。これらはいずれも炭酸塩を形成する。反応温度(440°C)における炭酸ガスの平衡圧を Nernst の近似式から算出すると下記のような値となる。

ZnCO ₃	977 (atm)	MgCO ₃	0.5 (atm)
CdCO ₃	11	CaCO ₃	1.6×10 ⁻⁵
PbCO ₃	50	SrCO ₃	3.7×10 ⁻⁹
FeCO ₃	59	BaCO ₃	4×10 ⁻¹¹

酸化カドミウムは 440°C, 炭酸ガス常圧下でも顕著な触媒効果を示す。森川, 助野ら⁸⁾によると、炭酸ガス加圧下では平衡論的要求に対応して酸化カドミウムと炭酸カドミウムが共存することが実験的に確かめられている。しかし常圧下では酸化カドミウム

が炭酸ガスを吸収して炭酸カドミウムを生ずることは平衡論的に不可能である。また助野, 森川⁹⁾によれば炭酸ガスが全然共存しないと、フタル酸カリウムの転位反応はおこらないという。したがって炭酸ガスの共存が必須不可欠の要件であるという。

つぎに酸化亜鉛は 440°C, 炭酸ガス圧 60 kg/cm² 下で顕著な触媒効果を示すが、平衡論的に炭酸亜鉛となることはできない。事実、著者の実験によれば酸化亜鉛を炭酸ガス圧 60 kg/cm² 下で 440°C に加熱しても、炭酸ガスの吸収はブルドン型圧力計の指示圧精度では認められない程度であった。

塩化亜鉛ないし硫酸亜鉛を触媒としてフタル酸カリウム水溶液へ混ぜるときは、濃縮過程ではほぼ定量的にフタル酸亜鉛カリウムを生成して転位原料へ混入する。

フタル酸亜鉛カリウムは加熱時に大部分分解して酸化亜鉛を生ずると推察され、テレフタル酸塩へ転位するものは少量にすぎないであろう。したがって、これら触媒を多量に使用するときは、触媒の添加条件下で相当するフタル酸カリウムがフタル酸亜鉛カリウムに変じ、これがさらに黒色重合物の生成に浪費されて、テレフタル酸の収率が著しく低下するものと考えられ、図 1 の実験結果をよく説明することができる。もし(1)式と似た反応で黒色重合物が生ずるものとする、図 1 で塩化亜鉛を 100 mol% 添加したときの黒色重合物の生成量 6.1 g は理論量の 71% に当る。

フタル酸亜鉛を触媒として添加するときもフタル酸亜鉛カリウムを生成するが、ごく一部はフタル酸亜鉛のままに混入する。フタル酸亜鉛は難溶なので、フタル酸カリウム溶液との接触が十分でなく、短時間では反応が完結しないのであろう。

フタル酸亜鉛も加熱時には分解し酸化亜鉛と黒色重合物になってしまう。フタル酸亜鉛から(1)式と似た反応で黒色重合物ができるとすると、図 1 でフタル酸亜鉛を 100 mol% 添加した場合の黒色重合物の生成量 4.9 g は理論量の 57% となる。

以上の事実と考察から帰納すると触媒が塩化物、硫酸塩、フタル酸塩いずれの形態でも、これらを原料フタル酸カリウムに添加する操作中にフタル酸亜鉛カリウムに変じ、これが反応中に分解して酸化物に変ずるものと考えられる。ただし反応時の作用形態は単なる酸化物ではなく、酸化物と炭酸ガスが発効原料となって生成されるものではないかと推察される。

終りに、御指導をいただきました東京工業大学資源化学研究所長森川清教授、助野敏雄博士に感謝致しますとともに、本研究の発表を御許可された川崎化成工業株式会社当局および御協力をいただいた河西正勝君と吉沢輝雄君に謝意を表します。