に被われた活性表面や、中程度の強さをもつ標準器壁(新しいAUTの器壁)にくらべ表面電池の形成ははるかに小さくなる。それゆえ金属イオンの生成は少なく、N-Mnが吸着されうような吸着点(アノードまたは金属表面)の存在もわずかとなり、N-Mnを加えてもこのラジカル消失活性を消しえない。3・1・3に記したようにN-Mnを加えても酸化が起こらないのは、反応液中のN-Mnのラジカル生成効果にくらべ器壁の負効果が強いためであろう。

一般にステンレス表面は、酸洗いしまず活性化した後、空気中に長時間放置して不動態膜を形成すると化学的強度が大きくなることが知られており¹²⁾、還元処理をくり返すことによってもステンレス表面は活性面となるから、これを長く放置するとやはり化学的強度の強い不動態膜が生成するのであろう。

12) “金属表面技術便覧”，日刊工業(1955) p. 11.

標準AUTの器壁は、AUT-IとII(またはIII)の中間程度のラジカル生成活性とラジカル消失活性の両者をもつと考えられる。この両者の関連で誘導期の長さが決定されるが、この器壁ではきわめてわずかな環境の差によって電池の形成量が変動するためかほかの場合にくらべ再現性が多少低下した。N-Mnの存在時には、N-Mnは散在する表面電池のアノードに吸着し金属イオンの生成を防ぐとともに、anchor effectにより器壁面でのラジカル消失反応を妨害するため器壁の効果は消滅するものと考えられる。

本研究をまとめるに当たり、ステンレス表面の不動態膜の性質につき種々適切な御教示を頂いた当所第6部第4課長梅野秀夫技官に厚く感謝致します。また、実験の一部に協力された鈴木三郎(当時東京理大学生)、高岡 浩(当時千葉工大学生)両君に感謝致します。

鉄塩による直接染料および酸性染料の沈殿^{*1}

(昭和41年1月14日受理)

飯田 弘 忠・遠藤 基 雄^{*2}

1 緒 言

著者らは、染料を含む工業廃水の脱色方法に関する基礎資料を得るのが目的で、これまでに、塩化第二鉄¹⁾および硫酸第一鉄²⁾による直接染料の沈殿現象を、5種類の染料の水溶液について検討した。その結果、これらの鉄塩が直接染料の沈殿剤としてきわめて有効であることを認めたが、一方その効果は、染料の種類によって、かなり差があることがわかった。

そこで今回は対照とする染料の数を増し、18種類の直接染料と6種類の酸性染料について、前報^{1,2)}と同様な方法で、塩化第二鉄または硫酸第一鉄による染料の沈殿率を求め、鉄塩がこれらの染料の沈殿剤として、一般的にどの程度有効であるかをしらべた。

2 実験方法

2.1 実験に用いた試薬

- 1) 直接染料：セルロース繊維に対する染着性になるべく差のある18種類の染料を選び、酢酸ナトリウムによる塩析と、アルコールによる加温洗浄をそれぞれ2回行なって精製した。
- 2) 酸性染料：化学構造のなるべく違った6種類の染料を選び、水あるいはアルコールから再結晶した。
- 3) その他の試薬：塩化第二鉄、硫酸第一鉄など、いずれも前報と同様である。

*1 本報を「染料廃水の脱色に関する基礎研究(第3報)」とする。

*2 Hirofada IIDA, Motoo ENDO 工業技術院 東京工業試験所：東京都渋谷区本町。

1) 飯田、桑原、工化、65、1589 (1962)。

2) 飯田、桑原、遠藤、工化、67、210 (1964)。

2.2 鉄塩による染料の沈殿処理

表1のような4種類の条件で染料の沈殿処理を行なった。これらの条件はいずれも前報の実験結果から得られた最適条件である。A₂法とB₂法で染料水溶液に無機塩類を加えたのは、染色工場の廃水中には無機塩類が含まれているので、この廃水に近い組成の染料水溶液からの染料の沈殿を検討するのが目的である。なお実験の操作方法はいずれも前報と同様である。

表1 染料の沈殿処理条件

	A ₁ 法	A ₂ 法	B ₁ 法	B ₂ 法
染料濃度 (ppm)	100	100	100	100
鉄 塩	FeCl ₃	FeCl ₃	FeSO ₄	FeSO ₄
鉄塩濃度 (鉄イオン換算 ppm)	80	100	100	100
沈殿処理液の pH	5±0.2 (Na ₂ CO ₃ 使用)	5±0.2 (Na ₂ CO ₃ 使用)	1.05±0.2 (Ca(OH) ₂ 使用)	1.05±0.2 (Ca(OH) ₂ 使用)
加えた無機塩類の濃度 (ppm)	—	Na ₂ SO ₄ 1500	—	{ Na ₂ CO ₃ 250 Na ₂ SO ₄ 1500 }

2.3 染料沈殿率の測定方法

前報と同様である。ただし前報では、沈殿しなかった染料をピリジン水溶液にして比色定量したが、本実験ではピリジンの代りにラウリルアルコール 1 mol に対してエチレンオキシドを 30 mol の割合に結合させた非イオン界面活性剤を比色液に対して 20 g/l の濃度になるように加えて比色定量した³⁾。

3 実験結果と考察

結果は表2のようである。この表の直接染料の配列順位は、これらの染料のセルロース繊維に対する染着性の順位⁴⁾とほぼ同一で、表の上の方の染料ほど染着性が大である。

3) 飯田、遠藤、工化、67、205 (1964)。

4) D. R. Lemin, E. J. Vickers, T. Vickerstaff, *J. Soc. Dyers. Colourists*, 62, 132 (1946)。

表2 染料の沈殿率 (wt%)

	A ₁ 法	A ₂ 法	B ₁ 法	B ₂ 法
C.I. Direct Red 2	100	100	100	95
" Red 23	100	100	100	97
" Green 6	100	98	99	95
" Brown 2	94	100	100	100
" Red 10	93	100	99	97
" Violet 1	100	100	99	86
" Green 1	99	100	98	74
" Black 38	100	97	99	80
" Blue 1	100	100	100	54
" Blue 2	100	94	96	46
" Red 1	100	100	100	100
" Yellow 4	80	0	19	3
" Green 8	99	100	100	98
" Blue 6	75	79	81	23
" Yellow 12	95	69	84	44
" Red 81	98	83	87	51
" Violet 22	99	82	96	46
" Red 75	95	95	97	72
直接染料の平均値	96	89	92	70
C.I. Acid Red 18	67	0	33	3
" Red 52	2	0	0	0
" Yellow 3	81	7	90	2
" Yellow 36	69	6	20	4
" Blue 47	47	0	23	8
" Orange 7	94	7	52	23
酸性染料の平均値	60	3	36	7

この表からつぎのようなことがわかる。

1) 塩化第二鉄、硫酸第一鉄の両鉄塩は直接染料の沈殿剤としていずれも有効である。ただし C.I. Direct Yellow 4 は特異的であって、鉄塩に対する挙動は酸性染料のそれに類似している。この染料は衣料用にはあまり用いられないから、この染料を除外して直接染料の沈殿率の平均値を求めてみると、A₁ 法 97%、A₂ 法 94%、B₁ 法 96%、B₂ 法 74% となる。鉄塩処理による直接染料の沈殿率の平均値としては、このような値と考えるのが妥当であろう。A₂ 法と B₂ 法とでは染料沈殿率に 20% の差があり、また B₂ 法では沈殿泥を多く生じる欠点があって、技術的には塩化第二鉄の方が硫酸第一鉄よりはすぐれた結果になっている。しかしながら硫酸第一鉄は安価であり、また B 法では弱アルカリ性で処理するので、装置の腐蝕が少ないなどの利点があるから、工業的問題としては別の見方が必要である。表でわかるように、直接染料の染色性の大小の順位と鉄塩による染料沈殿率の大小の順位との間には、わずかに関連性があるようにも見えるが、あまり明確ではない。

2) 鉄塩は酸性染料の沈殿剤としてはあまり有効ではない。ただし A₁ 法ではかなり有効である。酸性染料を使用する染色工場の廃水の pH は 6 以下で、無機塩類の濃度も低く、染料濃度も高くないから A₁ 法に近い条件で処理すれば、ある程度の効果を期待することができよう。

塩化水銀 [II] で処理したアルミニウム箔触媒によるアセトアルデヒドの重合^{*1,*2}

(昭和 41 年 9 月 27 日 受理)

東 広 巳・浪 川 茂 夫^{*3}

1 緒 言

ホルムアルデヒドの重合触媒の一つとして塩化水銀 [II] で処理したアルミニウム金属が有効であることは既に知られている¹⁾。塩化水銀 [II] で処理された金属アルミニウムは恐らく水酸化アルミニウムとなり、これが触媒種となってホルムアルデヒドの重合を行なわしめるものと思われる。本報ではこれをアセトアルデヒドの重合触媒として用いた場合、どのような挙動を示すか検討した結果、-78°C の低温では非晶性ポリアセトアルデヒド (ポリアセタール型) が得られ、条件によっては結晶性ポリマーも同時に得られるということなど、二、三の知見を得たので報告する。

2 実験法および結果

触媒に用いるアルミニウム箔は東海金属社製の家庭用アルミニウム箔を 1 cm² の大きさに切り、アセトンで洗浄後乾燥したものの。塩化水銀 [II] とエーテルは市販品特級をそのまま使用した。

塩化水銀 [II] のエーテル溶液は 1 wt% 溶液のものと、20°C で飽和溶液を調製し用いた。アセトアルデヒドモノマーおよび用いた溶媒は前報²⁾ と同様もしくは常法によって精製したもの。触媒のアルミニウム箔は塩化水銀 [II] またはそのエーテル溶液と接触せしめた後、所定時間室温で空气中にさらしたものを用いた。重合法は前報と同様であるが、モノマーと触媒の仕込み順序を逆にした場合もある。本実験ではほとんどの場合、重合反応の開始後 30 分以内にはかなり進行し、系全体は流動しにくくなる。得られたポリマーは少量のメタノールに溶解せしめ、多量の水中に注ぎ、沈殿せしめた。ポリマーは一般に粘性もしくは非粘性のゴム状物質であり、その赤外吸収スペクトルの結果から従来知られている非晶性ポリアセトアルデヒド (ポリアセタール型)³⁾ であることを確かめた。また、有機溶媒に難溶の粉末状ポリマーが同時に生成することもあるが、その X 線回折図は同じく結晶性ポリマーのそれ⁴⁾ とまったく一致することも確かめた。結果を表 1 に示す。

これらの結果からわかるように、塩化水銀 [II] で処理されたア

*1 この報文を「有機金属化合物-エタノールアミン系触媒に関する研究 (第 5 報)」とする。

*2 前報 (第 4 報), 東 広巳, 浪川茂夫, 工化, 70, 368 (1967)。

*3 Hiromi HIGASHI, Shigeo NAMIKAWA チッソ株式会社中央研究所: 横浜市金沢区釜利谷町。

1) Brit. P., 857, 321 (1960)

2) 東 広巳, 浪川茂夫, 工化, 70, 368 (1967)。

3) 古川淳二, 三枝武夫, 鶴田禎二, 藤井弘保, 川崎明裕, 多々納俊雄, 工化, 62, 1926 (1959)。

4) たとえば, 太田重康, 三枝武夫, 古川淳二, 工化, 66, 1484 (1963)。