を得た。

固體酸 固體酸を常法に仍り 5% 鹽酸メタノールでメチルエステルとし分溜後, 各溜分につき屈折率, 比重, 鹼化價, の側定を行つた。(第3表)

液體酸 液體酸に對しても亦同様に操作した(第4表)。

第 4 表

沸 點 (15mm)	收量	%	$\frac{\Delta A}{\Delta T}$	n_D^{20}	d_4^{15}	鹼化價	ヨード價 (Winkler)
60~135°	6.0	1.2	0.08	1.4332	0.8947	247.3	24.49
135~135°	21.0	4.3	0.42	1.4420	0.9065	280.2	34.07
185~195°	19.1	3.9	1.91	1.4456	0.8872	227.7	59.08
195~200°	18.3	3.7	3.65	1.4467	0.8837	218.2	64.45
200~205°	44.7	9.1	8.94	1.4475	0.8808	205.4	66.95
205~210°	79.5	16.2	15.90	1.4485	0.8795	195.1	73.59
210~215°	116.9	23.8	23.40	1.4495	0.8803	191.3	76.57
215~220°	21.2	4.3	4.20	1.4510	0.8379	192.4	70.45
220~	109.7	22.3	•	不 明	•	218.4	66.80
損 失	51.0	10.4	•	•	•	•	•

不鹼化物 鹼化して得た不鹼化物の外観と吸収スペクトル測定の結果に就いては既述の如くである。(昭和19年)

台北帝國大學熱帶醫學研究所化學科(昭和24年2月9日受理)

Summary

Studies were made on the fatty substances obtained from the adipose tissue of 1606 male and female toads (*Bufo melanostictus* Schneider) caught during June in the suburbs of Taipei, Formosa. Although

the experiments had to be given up, following points were learned:

- 1) The amount of fatty oil obtained was ca. 83% of the weight of adipose tissues.
- 2) This fatty oil contained 0.22% non-saponifiable substances, 1.49% free fatty acids and 98.29% triglycerides.
- 3) Of the total fatty acid, the solid acid (41%) was chiefly composed of palmitic and stearic acids and the liquid acid (59%) contained unsaturated acids of C_{18} series and those of still greater molecule.
- 4) The non-saponifiable substance contained orange dyestuff and colorless, platelet crystals.

(Received February 9, 1949)

56. 能本乙彦, 奥井誠一: 超音波の強度と化學作用との關係

Otohiko Nomoto and Seiichi Okui: Relation Between the Intensity and the Action of Supersonic Waves.

(Kobayashi Institute of Physical Research and Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Tokyo)

1. 緒言 超音波の呈する化學反應が特定の超音波の強度で極大を有し, それ以上では却つて減少することは, 酸性 KJ 液よりの J_2 の遊離に就いて草野¹⁾が見出し, 其後 H_2O_2 の生成に就き Beuthe, Furbach 及び Sørensen²⁾が pH の減少, H_2O_2 の生成, ビリルビン水溶液の酸化に就き雄山, 緒方及び共同研究者達³⁾⁻⁵⁾が實驗してゐる。又 Beuthe 等は H_2O_2 の生成の極大が空孔作用 (Cavitation) による氣體の放出の極大の位置と一致することを認め, 雄山等も同一の結果を得。又氣體の放出は, 液面が破れて霧の發生の始まる強度で減少に向ふこ

- 1) 草野重孝: Tohoku J. exp. Med. 30 (1936) 175.
- 2) H. Beuthe, E. Furbach, Ch. Sørensen: Akns. Zeits., 4, 209 [1939].
- 3) 雄山平三郎, 緒方誠一: 電氣三學會第19回聯合大會豫稿 24—2, 323 [1941].
- 4) 雄山平三郎, 緒方誠一, 中島俊彦, 伴野重道, 古川玄正: 電氣學會誌 62, 545 [1942].
- 5) 雄山平三郎, 楠本五郎: 電氣學會誌 62, 549 [1942].

とを見出してゐる。然し草野及び雄山、緒方等は超音波の強度は測定して居らず、真空管發振器の一次側(陽極)電圧で代用して居り、又 Beuthe 等は極大のときの超音波の消費される割合を $0.09-0.10 \text{ W/g}$ と出してゐるが、これは熱量的に測定したものである。エネルギーの消費される割合は強度に比例はするが、兩者の比は容器の形、試料の分量及び種類等によつても異なるものと考へられ、物理的には超音波の強度即ちエネルギー密度で表はす方が望ましいと考へられる。Paounoff⁶⁾ は超音波による蒸溜水の音響ルミネッセンス (sono-luminescence) の強度による影響を實驗し、その場合酸素或は空氣で飽和した蒸溜水中の殘存氣體量が音の輻射壓 170 dyne/cm^2 で極小となるのを見た。これはエネルギー密度 170 erg/cm^3 に相當する。又音響發光の強さは 140 dyne/cm^2 から發光が認められ 170 dyne/cm^2 では増す割合が最も急で、 230 dyne/cm^2 以上では徐々に飽和に向つてゐる。この問題は超音波の化學作用の研究の基礎的な部分に觸れるものと考へられるので、試料それ自身の中に於ける超音波の強度を測り乍ら實驗し、化學作用の強度による影響を調べることにした。

2. 實驗裝置 實驗裝置は第1圖に示した通りであり、二枚の水晶板 Q_1 を用ひて油中に發生した超音波 (470KHz) をテレックス又は硬質硝子の反應容器 V の底を通してこの中に入れた試料に當て、試料の中に存在する超音波の強さを天秤の片腕の下に釣した輻射壓板(眞鍮又は硝子)で測定する。始め超音波のないとき天秤の反對側の皿に分銅 M' を載せてこれが輻射壓板の目方からその浮力を引いたものと釣合うようにしておき、次に輻射壓板のある方の皿の上に分銅 m を載せてこれに釣合ふ迄超音波の強さを加減する。なお輻射壓板と水晶板の間に定常波の出来ることの影響によつて第2圖の曲線 A に示する如く相互の距離と共に同一電圧でも輻射壓

第1圖 實驗裝置

Q₁ 水晶板, V 反應容器, P.V. 輻射壓板

第2圖 天秤の平衡の位置の多數あることの説明

が變化し、これと天秤の(輻射壓板の浮力の變化の影響を入れた)感度を表はす直線Bとの交點 $C'-2, C'-1, C_0, C_1, C_2$ に相當する多くの平衡の位置を生ずるが、同一の目盛の位置では同一の輻射壓を與へる。なほこの裝置の動作機構の詳細は別の場所で述べる豫定であるから、詳しくはそれを参照して戴き度い。

反應容器は水冷外套により試料内の溫度上昇を $2-3^\circ\text{C}$ に止め得た。時として水冷しないものも用ひたが、その場合は最後の溫度が $45-60^\circ$ に上昇した。用ひた天秤は感度が 7mm/g の上皿天秤で、實際の感度は浮力の補正の爲にこの $0.95-0.65$ 倍に減少する。

3. 實驗方法及び結果 (i) 2, 6-ジクロールフェノール、インドフェノールナトリウム溶液の脱色 (還元反應)

6) Petre Paounoff: C. R., 209, 33 [1939].

7) 能本乙彦, 奥井誠一: 應用物理 (印刷中)

この物質は中性及びアルカリ性溶液で青色であり, 酸性溶液では赤色になる. 又 NO を通ずると還元されて無色になる. 超音波を當てると赤變し乍ら色が薄くなり脱色されるが, 赤變するのは超音波の作用により HNO_2 が出来 pH が下る爲と考へられる. 豫めアルカリ性にした溶液では赤變せずに青色の儘脱色される. なほ超音波で脱色された溶液中の NO_2^- イオンの量は同一條件で超音波を照射した蒸溜水中の NO_2^- の量に比較して少くはなく, 幾分多い傾向にある. 即ち超音波による脱色は主として超音波により水中に生成された NO と作用して O を失ひ $2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_2$ を作る過程で行はれるものと考えられる. これは超音波により蒸溜水中に HNO_2 の生成される機構に關する從來一般に行はれてゐる説 (例へば Urasowski 及び Polotzki⁸⁾ の) 説を確めるものと考へられる. 即ちこの説によれば溶存した空氣中の O_2 と N_2 が空孔作用により生じた氣泡内で超音波の作用により結合して NO となり, 更に NO_2^- となり, これが直接酸化を受けて NO_3^- が出来, 又これと別に H_2O_2 が出来るので, NO_2^- が H_2O_2 と作用して NO_3^- になると考へられてゐる. 秋谷及び奥井⁹⁾ の最近實驗もこの考を支持するものである. これに對し雄山及び加藤¹⁰⁾ の唱へた蒸溜水中の H_2O_2 , HNO_2 , HNO_3 の生成の機構 ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_2$, $\text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_2 + \text{H}_2$, $2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) は少くとも NO_2^- の生成に關して他の人々の考へと一致しないが, 上に述べた實驗の事實にも矛盾するものと思はれる.

第3圖はこの物質の10萬倍液の脱色時間と超音波の強さの關係を示し, 液量は 50cc, 輻射壓板は直径 3.6cm の

第 3 圖

2, 6-デクロールフェノール, インドフェノール, ナトリウム液の脱色時間の
超音波の強さによる影響 (空氣を通じながら實驗)

圓板を用ひ, 液は冷却しないで用ひた (容器の内径は 4.3cm). 平均に於て輻射壓 1.2 瓦重の附近で脱色時間が極小となつてゐる. 第4圖はアルカリ性の溶液に於ける脱色時間で容器及び輻射壓板は同一であり, 液量は a で

8) S. S. Urasowski, I. G. Polotzki: Acta Physicochimica URSS., 13, 443 [1940].

9) 秋谷七郎, 奥井誠一: 本誌 67, 167 [1947]

10) 雄山平三郎, 加藤久治 (雄山平三郎: 超音波 音響技術便覽 第2冊, 電氣日本社 (1946) 25 頁参照)

は 50cc, bでは 80cc である。脱色時間の極小は同じく 1.2瓦重附近に現れてゐるが, bの方がaに比べて時間を多く要してゐる。このことは超音波による化学反応が容器内の到る處で同一に起つてはゐないことを示すものであるが, 實際ルミノール(3-アミノフタルヒドラジド)の超音波による化学ルミネッセンス(sonic chemiluminescence)を観測した結果は, 最も反応の強い場所が輻射壓板の直下の略々半球状の體積であることが知られた。又bの場合に輻射壓板を液體の上部に鈎した場合(圖の○印)と中央においた場合(×印)で時間に相異を示さなかつたことも同じ原因により説明される。(勿論輻射壓板の後方は超音波が存在せず無効な體積である。)

第 4 圖

超音波による 2,6-ジクロロール, フェノール, インド
フェノールナトリウム溶液 (アルカリ性の脱色)

射壓板で超音波の強さを測定した。15cc の液に5分間作用させた後, 試料 10cc に就き消費された KMnO_4 量を 0.01 N KMnO_4 液の體積に換算して表はすと第5圖の通りである。0.0025N の液(曲線a)と 0.075N 液(曲線b)では殆んど同一結果を與へ濃度には関係しない。極大は 0.32瓦重附近にある。これは 2,6-ジクロロールフェノール・インドフェノールナトリウムの場合より稍々強い超音波の強度に相當する。曲線cはbと同一濃度で唯輻射壓板を容器の中央迄下げて測定したのであるが, この場合輻射壓板の後方の無効な體積が増大したのに相應して極大の高さが減じ, 又極大が超音波の強い方に移動してゐるのは, この容器の中では(細い爲に)全體積が比較的一様に有効であることを示してゐる。極大の移動は輻射壓板の下の部分と器壁に近い部分とでこのように板を下げた場合には超音波の強さが異り, 輻射壓板の下でこの値迄強さが増したときに平均としての效率が最大になるものと考へられる。このとき器壁に近い部分はa, bの山に相當する超音波の強さよりも弱い状態にあると考へられる。 KMnO_4 の還元は NO , NO_2 , H_2O_2 によつて行はれる。

(iii) 酸性 KJ 液よりの J_2 の析出其他の酸化反應

(ii) と同一の反應容器及び輻射壓板を用ひ 1% 溶液 15cc を冷却し乍ら照射, 試料 10cc に就き析出した J_2 量を 0.01N ハイポ溶液で滴定し, 消費するハイポ量を超音波の強度に對し圖示すると第6圖を得る。但しaは照射直後の値, bは1時間後に更に析出した量を追加滴定した合計量を示す。輻射壓 0.4瓦重に於てハイポ消費量が極大となつて居り, この超音波の強さは還元反應の場合より明らかに大である。蒸留水に超音波を照射し, これに KJ を加へて析出する J_2 量を定量した結果もこれと殆んど同様である。又超音波照射蒸留水中の HNO_2 の生成量をスルファニール酸と, 1-(β-ヂエチルアミノ・エチルアミノ) ナフタリンによる呈色反應を用ひて比色定量

(ii) 酸性 KMnO_4 溶液の脱色 (還元反應)

冷却した容器(内徑1.9cm)を用ひ直徑 1.5cm の輻

第 5 圖

5分間の超音波照射による KMnO_4 の
10cc に就ての消費量

第 6 圖

超音波による KJ 溶液よりの J₂ の遊離

した結果も 0.4 瓦重に極大を示した。KJ の酸化では HNO₂ の他に H₂O₂ も働き且つ両者が接觸的に働いて加成的でないが、主として HNO₂ が関與してゐる。(特に短時間の照射ではこのことが云へる) 従つてこれ等の酸化反應は蒸溜水中に於ける HNO₂ の極大に相當すると考へられる。

4. 結論 以上の結果から化學反應極大のときの超音波の強さを示すと第 1 表を得る。超音波輻射壓 P はエネルギー密度 E に等しく、又これから

$$P = E = \frac{(\delta p)^2}{2\rho c}$$

により、壓力振幅 δp を求めることが出来る。こゝに ρ は試料たる液體の密度、 c はその中の音速度であり、何れも蒸溜水に對する値を用ひて大差ない。(c=1485m/sec(20°))

表から知られる如く、超音波による酸化反應(蒸溜水中の NO₂' の極大に相當)はエネルギー密度 215erg/cm³、壓力振幅 3.0kg/cm² に相當する超音波の強さで極大となる。又 NO の量の極大に相當すると考へられる、2, 6-デクロール・フェノール・インドフェノール・ナトリウムの還元反應はエネルギー密度 166erg/cm³、壓力振幅 2.64kg/cm² に於て極大を示し、又 NO と NO₂' の兩方が關係すると考へられる。KMnO₄ の還元はエネルギー密度 177erg/cm³、壓力振幅 2.73kg/cm² で極大を示す。これ等の値はエネルギー密度で ±10% 程度の誤差があるものと思はれる。

第 1 表 各種の超音波化學反應の極大に相當する超音波の強度

反 應 (主として關與する現象)	輻 射 壓		エネルギー密度 erg/cm ³	壓力振幅 kg/cm ²
	1.5cm 圓板瓦重	3cm 圓板瓦重		
還 元 反 應				
2, 6-デクロール・フェノール・インドフェノールナトリウム脱色 (NO→NO ₂ ')	—	1.2	166	2.64
KMnO ₄ 脱色 (NO→NO ₂ ', NO ₂ '→NO ₃ ', H ₂ O ₂) (+O→H ₂ O+O ₂)	0.32	—	177	2.73
酸 化 反 應				
HNO ₂ H ₂ O ₂ の生成 (NO ₂ ' KJ→J ₂) 蒸溜水による KJ→J ₂ (NO ₂ '→NO)	0.4	—	215	3.00

終に臨み本研究に對し終始種々御指導御後援を頂いた東京大學醫學部藥學科教授秋谷七郎博士に深く感謝する次第である。又實驗に助力された高橋樗君に感謝する。

小林理學研究所, 東京大學醫學部藥學科 (昭和24年2月16日受理)

Summary

An apparatus to measure the radiation pressure of sound was devised in order to determine the relationship between some chemical reaction and intensity of supersonic waves. In general, the chemical action of supersonic waves show a maximum value at a definite intensity. For example, sodium 2,6-dichlorophenol-indophenolate solution was discolored best when the intensity of the waves was 166 erg/cm³ energy density and discoloration of KMnO₄ solution at 177 erg/cm³. Liberation of I₂