する化合物で, piperidyl 基を有するものはこれに次ぐ. これ等の化合物の鎮痛効果は Levallorphan により拮抗され, ハツカネズミに連続投与すると耐性を生じた. barbital の睡眠作用には増強作用を示し, 鎮痛効果の強いもの程強い作用を認めた. morphine と同様にハツカネズミ瞳孔には散瞳作用, シロネズミ体温には上昇, ハツカネズミ体温には降下作用, ハツカネズミ腸輸送および家兎呼吸には抑制作用を示し, いずれの作用も鎮痛効果と平行する傾向がみられた.

3'-hydroxypropionanilide 誘導体には他の誘導体より強い解熱作用を認めた. *tert*-amino 基に methylphenethylamino 基を有する化合物には piperidyl 基を有する化合物より局所知覚麻痺作用, 血圧降下作用強く, 囊摘出心臓および家兎摘出腸管の運動により強い抑制作用を示し, いずれも抗 histamine および抗 acetylcholine 作用を認めた.

本研究に際し御指導ならびに御校閲を賜った阪大薬学部薬物学教室 羽野教授に深甚の謝意を表するとともに御鞭撻を賜った研究室長 藤沢正男博士, 研究所長 杉本典夫博士に厚く感謝します.

田辺製薬大阪研究所

UDC 615.412-011

17. 中垣正幸, 砂田久一: 沈降容積の理論的計算 (第3報^{*1})

非牽引性球形粒子の場合

Masayuki Nakagaki and Hisakazu Sunada: Theoretical Calculation of Sedimentation Volume. III. The Case of Spherical Particles without Drawing Interaction.

(Faculty of Pharmacy, Kyoto University^{*2})

Volume fraction of a non-attracting spherical particles was calculated. In such particles attraction is very weak and does not work between separated particles. The volume fraction was theoretically calculated as a function of p , the probability with which the particle stay in the place by adhesive force when in contact with other particles and from $(1-p)$, the probability with which the particle would slide over the sphere and not staying in that place. The calculation was made by the modified method of Vold, as reported in the preceding paper, and considerations were made on the effect of particles present outside this range. It was thereby found that a ternary relationship, $\rho \cdot V_s = 3.9p^2(3-2p) + 1.7$, existed between the sedimentation volume, V_s , and p . Number of contacts in each case was also examined.

Various experimental data reported in the past literature for numerous particles were used to obtain p by the present equation, and relationship among p , temperature, T , and dielectric constant, D , was found to give a straight line corresponding to $\ln p = B/DT + \ln p_0$ and $\ln p = B'/D + \ln p_0$ (where T is constant).

(Received June 20, 1962)

粒子の沈降現象は分散系の安定性を支配する重要な現象である. これに関する因子としてはいろいろなものと考えられるが, その中で粒子相互間の引力は重要である. この粒子間引力をいろいろ仮定し沈降容積を理論的に算出することを試みた.

粒子間引力のおよぶ範囲が小さく, したがって粒子はお互いに接触することによってのみ凝集する場合, すなわち接触凝集性粒子の場合, および粒子はお互いに接触する以前に引力により牽引され凝集する場合, すなわち牽引凝集性粒子についてはすでに前報^{*1,1)} において報告した.

^{*1} 本論文の要旨は第82回薬学会年大会で発表 (1962); 第2報: 本誌, 82, 629 (1962).

^{*2} Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) 中垣, 砂田: 本誌, 81, 1570 (1961).

本報では粒子間引力が接触凝集性粒子の場合よりもさらに弱く、粒子がお互いに接触した場合にも、粒子が粘着力によりその位置に留まる確率が p 、その位置に留まらずに球上を滑り落ちる確率が $(1-p)$ である粒子を考え、これを非牽引性粒子と名付けることにする。この粒子について沈降容積を p の函数として理論的に算出することは、すでに Vold²⁾ によって行なわれているが、その方法については疑問の点があるので、前報と同様にその欠点を改良して計算を行ないつぎのような結果を得た。

計算方法および結果

模型粒子の性質：粒子はすべて半径 r の等大球とし、これを容器内へ一様に次々と落下させる。各球の落下位置は乱数表により 1 から 100 までの値を、その中心の xy 座標に与えた。各球は容器の底へ達すれば静止するのであるが、落下中の球がそれ以前に落下した球と接触した場合には、そのたびごとに乱数表を読みとり、その値が粘着確率 p よりも大きければ、接触後球面上に沿ってさらに下方に落下するものとし、 p よりも小さければ、粘着力によりその位置に留まるものとした。またそれ以前に落下した二つの球の上を滑り落ちているとき、第三番目の球と接触すれば、当然三つの球に支えられて静止する。静止した球の中心の存在する範囲としては、 $x=0, y=0, x=100, y=100$ で囲まれた正方形の底面を持ち、 z 軸に平行な側面を持った計算領域を考え、別に球の中心の座標が $0 \leq (x \text{ または } y) \leq 2r$, または $(100-2r) \leq (x \text{ または } y) \leq 100$ の範囲に存在するときには、 $x \pm 100, y \pm 100$ の位置で同じ高さのところにも球が存在すると仮定した。このような仮定をすることにより、落下中に計算領域外へ滑り出た球に対しては、その反対側の計算領域外から内側へ球が滑り込んでくることになる。

模型粒子の落下経路および静止位置：第 n 番目に落下した球 (x'_n, y'_n) の静止位置 (x_n, y_n, z_n) はつぎのようにして求めた。この球と第 i 番目に落下した球との間の距離を R'_{ni} とし、水平距離（すなわち R'_{ni} の xy 平面への投影の長さ）を D'_{ni} とすれば、 D'_{ni} の値は球が垂直に落下しているときには一定である。その値が $2r$ （ただし r は球の半径）よりも小さい場合には、球 n は球 i と接触する可能性がある。しかし実際に球 n が接触するのは、 $D'_{ni} \leq 2r$ という関係を満足するいくつかの i 球のなかで、接触時における球 n の中心の高さ z'_n が最大のものである。このようにして球 n が最初に他球と接触する位置における球 n の中心の座標 (x'_n, y'_n, z'_n) が求まる。Fig. 1 は 1, 2, 3 の三個の i 球の xy 平面への投影図であって、球 n の落下位置 (x'_n, y'_n) を A 点であらわせば、この球はまず球 1 と接触する。このときに球 n がその位置に留まる場合（確率 p ）と、球 1 の面上に沿って $\overline{O_1A}$ の延長方向（AC 方向）に向って滑り落ちる場合（確率 $1-p$ ）とがある。後者の場合には、もし球 2 の中心の高さ z_2 の値が球 1 の高さ z_1 にくらべて十分大きい、または十分小さいために、球 n が球 2 と接触しないなら、球 n は $\overline{O_1C} = 2r$ である C 点まで滑り落ちた後、球 1 から離れて垂直に落下する。また z_2 の値が z_1 とあまり違わないために、球 n は C 点に到る途中で球 2 と接触する場合には $z_1 < z_2$ ならば B' 点、 $z_1 > z_2$ ならば B 点において球 2 と接触する。B 点（または B' 点）において静止するか、球 1、球 2 の両球に接触しながらさらに下方へ落下するかは確率 p によって決定される。後者の場合には長円 M に沿って落下する。ただし長円 M は球 1、球 2 の中心よりともに $2r$ の距離にある点の軌跡（円）を xy 平面上に投影したもので、球 1、球 2 に同時に接している球の中心は必ずこの長円 M 上に存在する。

B 点において静止せずさらに下方へ滑り落ちる場合には、長円に沿って、球 1、球 2 に接触しつつ D 点の方向に滑り落ちる。D 点に到るまでに球 3 と接触すれば、球 n は球 1、球 2、球 3 の三つの球に支えられて静止する。この点を E 点であらわすとすると、E 点はそれぞれの球の中心 O_1, O_2, O_3

Fig. 1. The Path of Sphere n Projected to xy Plane

2) M. J. Vold: J. Phys. Chem., 64, 1616 (1960).

より $2r$ の距離にある点である。E 点の存在しない場合、(球 O_3 の高さが著しく高いか、または低いために球 O_3 が球 n と接触しない場合) 球 n は D 点において球 1 から離れ、それ以後は球 2 のみに接触して $\overline{O_2D}$ の延長方向、F 点に向って滑り落ちてゆく、ただし D 点は球 2 の中心 O_2 より長円 M にひいた接線の接点である。球 O_3 の高さがある適当な値のときは、球 n は G 点において球 3 と接触する。ただし G 点は $\overline{O_2F}$ と長円 N との交点である。この長円 N は球 2, 球 3 の中心 O_2, O_3 より $2r$ の距離にある点の軌跡であり、中心 O_2, O_3 の座標が与えられれば容易に画くことができる。G 点において静止するか否かは A 点と同様に粘着確率 p によるのであるが、この点において静止しない場合には、長円 N 上に沿って、球 2, 球 3 に接触しつつ滑り落ち、H 点に到って球 2 から離れ、その後は球 3 のみに接触して I 点に到り球 3 から離れて垂直に落下する。ただし H 点は球 3 の中心 O_3 から長円 N 上にひいた接線の接点であり、I 点はこの接線上 $\overline{O_3I}=2r$ の点である。

球 n が球 2 に沿って滑り落ちている間に、球 3 の位置が低いためにこれと接触しないならば、球 n は F 点において球 2 から離れ、それ以後は垂直に落下する。ただし F 点は $\overline{O_2D}$ の延長上 $\overline{O_2F}=2r$ の位置である。F 点から垂直に落下した球 n は球 3 と接触するのであるが、このとき静止するか否かは同様に粘着確率 p により決定される。静止しない場合には球 3 上を J 点まで滑り落ちたのち球 3 より離れて、それ以後は垂直に落下する。ただし J 点は $\overline{O_3F}$ の延長上 O_3 より $2r$ の位置にある点である。

以上のようにして N 個の球についておのおのの静止位置を求めたのであるが、実際の計算にあたってはその冗雑さを避けるために座標はすべて整数位までとし、球 1, 球 2 について考える場合には O_1 を原点とし、 $\overline{O_1O_2}$ を ξ 軸とした $\xi\eta$ 座標系をとり、球 2, 球 3 について考える場合には O_2 を原点に、 $\overline{O_2O_3}$ を ξ' 軸とした $\xi'\eta'$ 座標系をとり、必要に応じて A から J までの座標を求めた後、座標変換をおこない、もとの xy 座標を知るという方法をとった(計算方法の部参照)。

上記の方法により $p=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ の 5 種の球について計算を行ない、その結果より前報と同様に次式にしたがい容積分率 (VF) を算出した。ただし $p=1$ の場合は前報における接触凝集性粒子の場合にはかならない。

$$VF = \frac{V_0}{V} = \frac{v \cdot n_0}{S \cdot h} \quad (1)$$

ただし V は沈積層の容積であり、底面積 S に沈積層の高さ h をかけたものであり、 V_0 は球の全体積であって、体積 $S \cdot h$ の領域内に中心が存在する球の数 n_0 に各球の体積 v をかけたものである。さらに $z=0$ より h までの部分の VF を h をいろいろ変えて求め、VF が h に無関係に一定値を示す部分をもって全体の VF とした。この結果は Table I に示す。なお N は計算に用いた全粒子数である。

Table I. The Calculated Values of Volume Fraction VF and Sedimentation Volume $\rho \cdot V_s$

p	N	VF	$\rho \cdot V_s$
1	400	0.18	5.6
0.75	400	0.20	5.0
0.5	400	0.29	3.4
0.25	300	0.45	2.2
0	250	0.60	1.7
Closest packing		0.74	1.35

考 察

容積分率および沈降容積 以上のようにして求めた VF の逆数、すなわち沈降容積 V_s に比重 ρ を乗じたものをたて軸に、確率 p をよこ軸にとり図示すると Fig. 2 のような曲線が得られ、この曲線をあらわす実験式として次式が得られた。

$$\rho \cdot V_s = 3.9p^2(3-2p)+1.7 \quad (2)$$

したがってよこ軸に $p^2(3-2p)$ をとり図示すると Fig. 3 の黒丸のようになり、計算値とよく合致していることがわかる。同時に Void の求めた値も白丸で示しておいたが、これとはかなり異なっている。 cp で示された値は最密充填のものである。

Fig. 2. Relation between Cohesion Probability p and Sedimentation Volume $\rho \cdot V_s$

● Authors' value ○ Vold's value

Fig. 3. Relation between $p^2 (3-2p)$ and Sedimentation Volume $\rho \cdot V_s$

● Authors' value ○ Vold's value

沈積層の構造 沈積層の構造を知るための手掛りとなる接触数を、おのおの場合について調べてみた。Table II にはいろいろの p の値を持つ粒子系における接触数 n の分布が、全粒子数に対する百分比で示してある。この結果 p が小さくなると、すなわち沈降容積が小さくなるにしたがい接触数は増加するが、最密充填の値に近い沈降容積を持つ $p=0$ の場合にも平均接触数は $n=5.72$ であって、最密充填の値 $n=12$ にははるかにおよばない。

Table II. The Distribution of the Contact Number (per cent)

p	n									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Average
1	26	52	20	2						1.98
0.75	22	26	24	7	1					2.14
0.5	13	36	28	17	5	1				2.66
0.25	6	14	23	28	17	9	3			3.75
0			4	8	26	37	3	2	1	5.72
Closest packing										12

実験値との比較 いま粒子間の引力が主として van der Waals 力によるものとすれば、これは媒質の誘電率に左右され、そのポテンシャルは

$$U = -A/Dd^6 \quad (3)$$

で与えられる。本報においては粒子間の距離 d は、粒子が相接するときには $2r$ に等しく一定であるので、ここに Maxwell-Boltzmann の法則が用い得るとすれば

Fig. 4. Relation between $1/DT$ and Cohesion Probability p

● Bleiherde at 293°K
○ Bleiherde at 300°K
▲ Talkum at 293°K
△ Talkum at 300°K

Fig. 5. Relation between Dielectric Constant D and Cohesion Probability p

$$p = p_0 \exp(-U/RT) = p_0 \exp(A/Dd^6 RT) \quad (4)$$

ただし p_0 , A は定数, R は気体定数, D は媒質の誘電率, T は絶対温度である. したがって B を定数として

$$\ln p = B/DT + \ln p_0 \quad (5)$$

となる. また T を一定とすると $B' = B/T$ として,

$$\ln p = B'/D + \ln p_0 \quad (6)$$

が得られる.

文献中^{3,4)}に見出されるいろいろの粒子についての実験データより著者らの求めた理論式を用いて p を求め, それと T および D との関係を求めると Fig. 4, 5 のようにほぼ直線関係が得られ, 前述の式に合致することがわかった.

結 論

非牽引性球形粒子, すなわち 2 球が接触したときにのみそれらが確率 p で互いに粘着する球形粒子の容積分率を, p をいろいろ変えて理論的に算出した. その結果沈降容積 V_s と p との間には, ρ を粒子の比重として

$$\rho \cdot V_s = 3.9p^2(3-2p) + 1.7$$

という三次関係のあることがわかった. またおのおの場合の接触数も調べてみた.

文献中に報告されているいろいろの粒子についての実験データより, 著者等の理論式を用いて p を求め, それと温度 T および誘電率 D との関係を求めると

$$\ln p = B/DT + \ln p_0$$

$$\ln p = B'/D + \ln p_0 \quad (T = \text{一定})$$

という関係に合致する直線関係が得られた.

計算方法の部

第 n 番目に落下した球 (x'_n, y'_n) の静止位置 (x_n, y_n, z_n) はつぎのようにして求めた. この球と第 i 番目に落下した球との間の距離を R'_{ni} とし, 水平距離 (すなわち R'_{ni} の xy 平面への投影の長さ) を D'_{ni} とすれば

$$(D'_{ni})^2 = (x'_n - x'_i)^2 + (y'_n - y'_i)^2 \quad (n > i) \quad (7)$$

ここで第 n 番目の球が第 i 番目の球と接触する可能性のある場合には次式が成立する.

$$(D'_{ni})^2 \leq (r_n + r_i)^2 \quad (8)$$

ただし r_n, r_i はそれぞれの球の半径であるが, すべての球の大きさが等しいと仮定する場合には $r_n = r_i = r$ とおくことができる. しかし実際に球 n が接触するのは上記の不等式を満足するいくつかの i 球のなかで

$$z'_n = z_i + [(R'_{ni})^2 - (D'_{ni})^2]^{1/2} \quad (9)$$

で与えられる z'_n が最大のものである. したがってこの場合の接触位置は (z'_n, y'_n, x'_n). これが Fig. 1 の A 点に相当する. Fig. 1 は, 1, 2, 3 の三個の i 球の xy 平面への投影図である. それぞれの中心座標を (x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2), (x_3, y_3, z_3) とすれば, これらの球に接する球の中心の座標 (x, y, z) は

$$(x - x_1)^2 + (y - y_1)^2 + (z - z_1)^2 = 4r^2 \quad (10)$$

$$(x - x_2)^2 + (y - y_2)^2 + (z - z_2)^2 = 4r^2 \quad (11)$$

$$(x - x_3)^2 + (y - y_3)^2 + (z - z_3)^2 = 4r^2 \quad (12)$$

いま A 点において球 n が, 球 1 と接触したのち球 1 の面上に沿って $\overline{O_1A}$ の延長方向 (AC 方向) に向って滑り落ちる場合に, 球 n が C 点に到る途中で球 2 と接触する場合には, $z_1 < z_2$ ならば B' 点, $z_1 > z_2$ ならば B 点において球 2 と接触する. B 点 (または B' 点) から球 1, 球 2 の両者に接触しながらさらに下方へ落下する場合には長円 M に沿って落下する. ただし長円 M は, 球 1, 球 2 の中心よりともに $2r$ の距離にある点の軌跡 (円) を xy 平面上に投影したもので (10), (11) 式より z を消去したものである. 実際の計算にあたっては, その冗雑化を避けるために O_1 を原点とする ξ, η, ζ 座標系を用いて考えた. この座標系を用うると球 1 (0, 0, 0), 球 2 (X, 0, Dz) に同時に接する球の中心座標はそれぞれ

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = 4r^2 \quad (13)$$

$$(\xi - X)^2 + \eta^2 + (\zeta - Dz)^2 = 4r^2 \quad (14)$$

となり, したがって長円 M は

$$\eta = \sqrt{[4r^2 - X^2 - (Dz)^2] - \left(\frac{X}{2} - \xi\right)^2 \left[1 + \left(\frac{X}{Dz}\right)^2\right]} \quad (15)$$

3) H. Akamatsu: Bull. Chem. Soc. Japan, 13, 456 (1938).

4) W. Ostwald, W. Haller: Kolloid. Beih., 29, 354 (1929).

であらわすことができる。ただし $\Delta z = z_1 - z_2$, また X は $\overline{O_1 O_2}$ の水平距離である。(15) 式において適当な X と Δz の組合わせ ($4r^2 \leq X^2 + \Delta z^2 \leq 16r^2$) について考えるならば, (15) は A, B を定数として

$$\eta = \sqrt{A - B \left(\frac{X}{2} - \xi \right)^2} \quad (15')$$

と書くことができる。ただし $A = 4r^2 - X^2 - (\Delta z)^2$, $B = 1 + \left(\frac{X}{\Delta z} \right)^2$, (15') 式の ξ に順次数値を代入してゆくと, それに対応する η の値が求まり, 任意の $X, \Delta z$ の組合せに対する長円の形をグラフ上に図示することができ, さらに (13) により長円上の各点に対する ζ の値を求めることができる。球 1, 球 2 に同時に接している球の中心の $\xi\eta$ 座標は, 必ずこの長円上に存在する。B 点 (または B' 点) の $\xi\eta$ 座標は, $O_1\xi\eta$ 系における A 点の座標を (m, n) として

$$\eta = \frac{n}{m} \xi \quad (16)$$

であらわされる直線と長円 M との交点の一つであり, その ζ 座標はこの点の $\xi\eta$ 座標を (13) または (14) に代入して求めた ζ のうちの大きい方である。球 n が球 1 に沿って滑り落ちているときに, 球 2 と接触するためには Fig. 1 に示されているような長円 M が存在すること, すなわち球 1, 球 2 が

$$X^2 + \Delta z^2 < 16r^2 \quad (17)$$

という不等式を満足しているということと, (16) であらわされる直線が AC 間において, 長円 M と交点を有することである。ただし C 点の座標は $O_1\xi\eta$ 系として $\left[\frac{2r \cdot m}{\sqrt{m^2 + n^2}}, \frac{2r \cdot n}{\sqrt{m^2 + n^2}}, 0 \right]$ である。

B 点において静止せずさらに下方へ滑り落ちる場合, 長円 M 上に沿って (球 1, 球 2 に接触しつつ) D 点の方向に滑り落ちるのであるが, D 点に到るまでに球 3 と接触すれば, 球 n は球 1, 球 2, 球 3 の三個の球により支えられて静止する。この点を E 点であらわすと, E 点はそれぞれの球の中心 O_1, O_2, O_3 より $2r$ の距離にある点であって, その位置は (10), (11), (12) を連立させて解くことにより求めることができる。すなわち球 n が同時に三個の球と接触するか否かは, この解が存在するか否かによる。D 点は球 2 の中心 O_2 より長円 M 上にひいた接線の接点である。その座標は $O_2(O, X)$ を通る直線

$$\eta = a(X - \xi) \quad (18)$$

と (15') より求めることができる。

以上のようにして Fig. 1 に示されている A から J までの各点の座標 (ξ, η) を求めることができ, これをもとの xy 系へ座標変換して x, y の値が求められる。