

を異にした3種の TiO_2 の還元生成物を同一条件で測定加熱を繰返した場合、第1回の測定では還元最も容易な方法で造つた TiO_2 の還元生成物が最も大きな電気伝導性を有し、還元難の方法で造つた TiO_2 の還元生成物が最も小さな電気伝導性を現わす。然し、測定加熱を繰返す時は電気伝導度の大きなもの程速やかに電気伝導度の小さなものに近づく。そうして電気伝導度の小さなものも未だ充分に未還元のものより大きな電気伝導度を有する。亦各試料共第1回の測定加熱に際し肉眼的には完全に脱色されている。(3) 未還元チタニア並に還元生成物の直流体積固有抵抗の温度特性の再現性に就て同一原料で造つた試料は同一の特性を示すも異なる原料で造つた試料は異なる特性を現わす。そうして未還元チタニアは其の抵抗-温度曲線に於て約 500°C 附近に一つの山を示すものがあるが、此の現象に關しては未だ不明である。

6. 結 論 筆者等は上記の如くチタン磁器を電気材料方面に使用する場合の焼成条件の影響を研究して、本質的に於ては下記の事項を明らかにし得た。(1) 其の製造条件に依つて相當還元程度である様に造られた TiO_2 も一度還元処理を受けると、中性酸素中で數回加熱しても其の焼成したものは未還元のものに比し、常溫附近で相當大きな電気伝導性を有する。(2) 還元容易の条件で造つた TiO_2 は還元難の方法で造つた TiO_2 より還元に依つて容易に大きな電気伝導度を現わすが、亦空氣中で酸化する事に依り容易に其の電気伝導性を減少して還元難の値に接近する。(3) 還元チタニアは其の還元度に応じ色調を異にするが、一度還元処理を受けた TiO_2 は脱色しても電気伝導度は未還元のものに比し大きい。

以上の研究に於ては、測定は粉末法に依つたが、之は粒子相互及び粒子と電極間の接觸抵抗等を更に検討しなければ物質特有の恒直とは見做し得ないと思われる。筆者等の場合交流法等に依つて更に検討する事が出来なかつたので、實験中は特に同一条件を保ち、斯くして測定値は概ね再現性のあるものを得たので、此の測定結果は我々の實驗に特有な比較値と見做して上述の結論を導いたのである。

1), 2) 前田, 林, 原, 未発表.

3) L. A. DuBridge and H. Brown, Rev. Sci. Inst., 4, 532, (1933)

4) W. Meyer u. H. Neldel, Physik. Ztg., 38, 1014, (1937)

ガラスの電氣化學的性質について

嶺 正男・山手 有・野村宏治

ガラスの本質を明らかにするための基礎的研究を行つている内、興味ある現象に氣付いたので、これに關する實験の要點を報告する。

實験 1. 耐火粘土製圓筒型坩堝(内徑 4cm, 深さ 5cm)に $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ なる組成のガラス粉末(タイラー 100 番篩下)を充し、太さ 0.4mm の白金線2本を、その1本は坩堝の壁に

近く他は坩堝の中央に立て兩極とし（極間隔 $a=1.5\text{ cm}$ ）各々の上端を電位差計（内抵抗 $10\text{ K}\Omega$ 以上）のガルバノメーター（電流感度 10^{-6} A 以上）につなぎ、兩極に接近して硝製保護管（外径 6 mm ）に入れたクロメル・アルメル熱電対を立て溫度計につなぎ、坩堝を壁際の極の外側から非金屬發熱體で加熱し、壁際と中央部に溫度差が出来るようにして溫度を上げながら、兩極間の電位差を測定した。その結果を第1表に示す。

第1表 試料： $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラス 極：Pt 線（ 0.4 mm ），極間隔： $a=1.5\text{ cm}$

容器：耐火粘土坩堝

経過時間（分）		40	30	30	7	8	15	50
外極溫度（ $^{\circ}\text{C}$ ）	590	825	890	440	950	960	778	500
内極溫度（ $^{\circ}\text{C}$ ）	540	800	870	920	930	950	785	500
電位差（ mV ）	35	-25	30	100	215	55	50	60
備考	初感				極大	off		不感

すなわち外極溫度 590° ，内極溫度 540° 附近より外（高溫側）から内（低溫側）に向つて電位差が表れ、40分後 -11 mV に減るが、後連續的に増して外 950° ，内 930° のとき 215 mV の極大値を示し、8分後 55 mV に下がり、このとき加熱爐の電流を切つて冷却すると外極側から溫度が下がり、電位差は稍大きくなつて 500° 附近でガルバに感じなくなる。

實驗 2. シヤモット質坩堝（上内徑 6 cm ，底内徑 3 cm ，深さ 7.5 cm ）に $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.1\text{ CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラス粉末（20番篩下）を充たし、太さ 0.5 mm のアルメル線2本を 1.5 cm の間隔で壁際と中央部に挿入して兩極とし、前と同様に極附近の溫度を側り乍ら加熱して兩極間の電位差を測定した結果をまとめて第2表(a)に示す。

第2表(a) 試料： $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.1\text{ CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラス 極：アルメル線（ 0.5 mm ）， $a=1.5\text{ cm}$

容器：シヤモット質坩堝

経過時間（分）		30	30	30	20	30	30	75	60	70	45
外極溫度（ $^{\circ}\text{C}$ ）	575	710	760	810	843	905	960	960	565	380	270
内極溫度（ $^{\circ}\text{C}$ ）	500	660	720	770	807	875	930	955	570	400	290
電位差（ mV ）	55	25	50	185	675	350	60	15	-110	-590	-40
備考	初感				極大			off		極小	不感

外極溫度 600° 附近より外（高溫側）から内（低溫側）に向う電位差が表われ、内極溫度 800° 附近で極大値を示し、 950° 附近で爐の電流を切ると電位差が逆方向に變り、 400° 附近で極小値を示す。冷却した後再度同様に加熱しても第2表(b)に示すように、試料粉末を最初に加熱する場合に表れる極大が表われない。

第2表(b) 同上，再度加熱

経過時間（分）		16	9	50	55	40	35
外極溫度（ $^{\circ}\text{C}$ ）	380	570	640	810	880	550	370
内極溫度（ $^{\circ}\text{C}$ ）	310	505	590	775	850	565	390
電位差（ mV ）	-75	118	-80	-20	40	215	35
備考	初感				off		不感

實驗 3. 容量 30 cc の白金坩堝にソーダ、石灰ガラス (SiO_2 75.1, CaO 6.6, Na_2O 17.0, K_2O 1.3 %) 粉末 (100 番篩下) を充たし、磁製保電皿の先から Pt-Pt•Rh 熱電対の接合點だけを露出させたもの 2 組を坩堝の壁と中心部に差しこんで、前同様に壁側から加熱しながら兩部分の溫度を測り、同時に兩熱電対の同種金屬、例えば Pt の冷接點間の電位差を測つた。その結果第 3 表に示す如く、内極溫度 846° のとき電位差の極大が表れる。

第 3 表 試料：ソーダ石灰ガラス 極：Pt-Pt, Rh 熱電對接合點
a=1.0cm 容器：白金坩堝

經 過 時 間 (分)		20	65	65	34	71
外 極 溫 度 ($^\circ\text{C}$)	710	775	935	1143	645	490
内 極 溫 度 ($^\circ\text{C}$)	590	695	840	1035	630	470
電 位 差 (mV)	55	20	285	20	-135	-30
備 考	初感		極大	off	極小	不感

實驗 4. 前同様のソーダ石灰ガラス粉末 (20 番篩下) を實驗 2 と同じ試驗坩堝に充たし、クロメル・アルメル熱電対 2 組を實驗 3 と同様に差しこんで加熱すると第 4 表 (a) に示す如く、内極溫度 806° 附近で 1 V を越える極大を示し、冷却すると 306° 附近でガルバが感じなくなるが、同様に再度加熱すると第 4 表 (b) に示す如く 306° 附近から電位差が認められ、不規則な上り下りを示す。

第 4 表 (a) 試料：ソーダ石灰ガラス 極：クロメル・アルメル熱電對接合點
a=1.5cm 容器：シヤモット質試驗坩堝

經 過 時 間 (分)		21	6	10	85	11	125
外 極 溫 度 ($^\circ\text{C}$)	785	845	855	870	935	805	355
内 極 溫 度 ($^\circ\text{C}$)	675	775	790	815	880	805	360
電 位 差 (mV)	75	1050	40	115	270	345	150
備 考		極大	極小		off		不感

第 4 表 (b) 同上、再 度 加 熱

經 過 時 間 (分)		123	15	1	14	41
外 極 溫 度 ($^\circ\text{C}$)	350	715	765	740	600	238
内 極 溫 度 ($^\circ\text{C}$)	280	690	735	720	605	241
電 位 差 (mV)	180	310	250	200	275	180
備 考	初感		off			不感

實驗 5. シリマナイト質熱電ポット (長さ 7cm, 巾 1cm, 深さ 0.6cm) に前同様ソーダ、石灰、ガラス粉末をいれ、クロメル・アルメル熱電対の 1 本はポットの端に、他は 3 cm 距てて中央にその接合點のみをガラスに浸して端から加熱し、前同様兩極の溫度及び電位差を測定しながらガラス粉末の状態の變化を觀察した。その結果第 5 表に示す如く外極附近が先に熔融して液狀になり、内極附近も軟化溫度に達すると電位差が認められるようになり、内極の部分が 80° 附近に達し、ガラスが粉末から液狀に變つた瞬間に電位差の極大が表れ、後急速に減小

第5表 試料: ソーダ石灰 フラスコ: クロメル・アルメル対
 接合點 $a=3.0\text{cm}$ 容器: シリマナイト 燃焼ボート

経過時間 (分)		30	30	30	30	30	30
外極温度 ($^{\circ}\text{C}$)	630	770	870	940	935	645	590
内極温度 ($^{\circ}\text{C}$)	590	650	810	825	920	655	505
電位差 (mV)	20	145	560	230	130	10	-20
備考	初感		極大		off		不感

することを確かめた。

すなわち実験 1—4 に於いて、ガラス粉末を最初に加熱する場合に表れる電位差の極大(200~1000 mV)は、実験 5 の場合と同様低温側の極附近でガラスが單に機械的に接觸した粉末の状態から、原子的なつながりを持った液體の状態に変化するときを表われるものと考えられる。このような現象の本質及び應用の研究を今後引續き行ふ。

Papain 酵素に関する研究 (第1—2報)

吉 岡 政 七

Papain が蛋白質を分解する植物酵素として *Caricapapaya* に存在するものであることは、周知の事實である。そして Papain が HCN に依り賦活されることは、1902年 Vines により始めて認められ、後 Wielstätter, Grasmann (1924年) 等は Papain と HCN とについて、可逆的結合説を提唱した。次いで Bersin 及び Logemann¹⁾ は Glutathion 等による賦活作用を認め、それが -S-S- の酸化型を還元する作用に共通するものであると稱した。[即ち、活性の變化は、Papain 分子中に於ける SH 基と -S-S- 基の變化によるものであると思考されておる。

しかしながら、その後、高純度の Papain に就て HCN を以て賦活した Papain 中に SH 基の存在を検したところ、ニトロプルシット反應は陰性であつた。次いで Ball²⁾ 等の得た結晶性 Papain の活性化に對する態度を検し、酸化を防止して得られた結晶 Papain は賦活剤の添加がなくとも活性を現し、又結晶分離に際して酸化を受けたものの活性は賦活剤の存在下に於てのみ現れ、更に酸化の高いものは最早 HCN 等の賦活剤を使用しても活性化されないことを説いておる。又奥村³⁾ は活性基として SH 基を否定し、他に作用基があることを述べて居る。そして更に氏は Papain の Gelatine 分解に於て分解産物を反應溶液中に溶存させる時は分解速度が極めて低下すると云つておる。この時に HCN の存在に依り、この分解の阻害作用