

纖維素誘導體溶液の透電的研究

(第一報)

グルコース・ペンタアセテート並にセロビオーズ
オクタアセテートの双極子能率及其溶媒和

工 學 士 李 升 基

喜多研究室に於て櫻田氏及共同研究者諸氏は種々の纖維素誘導體の有機液體に依る膨潤溶解に關して研究し、例へば、硝酸纖維素或は醋酸纖維素を有機液體中に膨潤溶解せしめる場合に纖維素エステルの双極子と有機液體の双極子の間に靜電引力が作用し其間に結合物の生ずる事を述べた(櫻田, 理研彙報, 昭和6, 10, 819, 832, 849; 櫻田, 鈴木, 工化誌, 昭和6, 34, 1275; 櫻田, 工化誌, 昭和7, 35, 1246), 其後谷口, 櫻田兩氏はグルコース・ペンタアセテート及セロビオーズ・オクタアセテートの有機溶劑に對する溶解性に關し研究し(工化誌, 昭和8, 36, 1204), 尙各溶液に就て其粘度を測定し(工化誌, 昭和8, 36, 1205), 是等の分子狀に溶解する物質も多く有極性液體と多少なりとも結合し溶媒和を起すものである事を明にし, 一例に就てピリジンの場合に其溶媒和熱をも概算した.

本報告に於ては, 纖維素誘導體溶液の透電的研究の第一報として, グルコース・ペンタアセテート及セロビオーズ・オクタアセテートの双極子能率の大小並に溶液中に於ける是等の分子の溶媒和に關し研究した結果を述べる.

I. 理論の部

今全く永久双極極子を有しない物質 1, 例へばベンゼールに双極子能率を有する物質 2 を溶解した場合を考へる, 其時には Debye に依り, 次の關係が成立する.

$$P_{1,2} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2}{d_{1,2}} = C_1 P_1 + C_2 P_2 \quad (1)$$

此式に於て $P_{1,2}$: 混合溶液の分子極性

ϵ : 混合溶液の透電恒數

$d_{1,2}$: 混合溶液の密度

M_1 : 物質 1 (非極性物質) の分子量

M_2 : 物質 2 (有極性物質) の分子量

C_1 : 物質 1 のモル分率

C_2 : 物質 2 のモル分率

P_1 : 物質 1 の分子極性

P_2 : 物質2の分子極性

或混合液體に於て透電恒数 ϵ 及密度 $d_{1,2}$ を測定すれば M_1, M_2, C_1, C_2 等は與へられたる數値であるから, 其分子極性 $P_{1,2}$ は實驗的に求め得られる. また非極性物質の分子極性 P_1 の價は濃度に無關係であるから純粹の液體に就て求め得られた價を其儘用ひ得る. 其故に

$$P_2 = \frac{P_{1,2} - C_1 P_1}{C_2} \quad (2)$$

なる式に依り問題の有極性物質の分子極性 P_2 の價を知り得る. しかるに多くの有極性物質は其双極子に依り多少なりとも會合を起し P_2 の價は物質の濃度 C_2 に依て變化する. 其故に $P_2 - C_2$ 曲線を畫き, 外挿法により $C_2 = 0$ の點に於ける P_2 の價即ち $P_{2\infty}$ は會合しない其物質の分子極性である. 今一般に分子極性は分子中の双極子に起因する部分 P_o と分子の歪による部分 P_E との和に等しいと考へられる.

$$P_{2\infty} = P_o + P_E \quad (3)$$

$$\text{尚} \quad P_o = \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot \frac{\mu^2}{3kT} \quad (4)$$

$$P_E = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M_2}{d_2} \quad (5)$$

なる關係がある, 此處に於て

N : Avogadro の恒数 $= 6.06 \times 10^{23}$

μ : 有極性物質の双極子能率

k : Boltzmann の恒数 $= 1.372 \times 10^{-16}$

T : 絶對溫度

n_D : 有極性物の D 線に對する屈折率

である. 上の諸式から双極子能率は次の如くに計算出来る.

$$\mu = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{kT \cdot P_o}{N \cdot \pi}} = 0.0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_{2\infty} - P_E)T} \text{ e. s. u.} \quad (6)$$

今溶劑即ち物質一にも有極性物質を用ひる時には, (1)式或は(2)式に於て P_1 も濃度に依り異なる値をとる事になる. P_1 の濃度による變化の非常に小さな場合, 或は何等かの方法で各濃度に於ける P_1 の知り得る場合は, (2)式により P_2 の價が求められる. かくして求められた P_2 或は $P_{2\infty}$ が無極性物質を溶劑として求められた其等の價と一致すれば問題は簡單であるが, 一致しない時には其處に溶劑と溶質の間の相互作用, 即ち溶劑の結合所謂溶媒和が考へられるのである. 尙其處に適當の假定を設けるならば, 上記の數値から溶質 1 g が溶劑幾 g を結合したかが計算出来るわけで

ある。其實例に就ては後に實驗結果の考察の部に於て述べる。

II. 實驗裝置及試藥

測定すべき數値は、透電恒數、密度及屈折率である。透電恒數の測定裝置は、大體 Smyth 等の記載に依て造つた(Dielectric Constant and Molecular Structure, 1931, 55). Heterodyne Beat Method にもとづき I 及 II なる回路に 1,001,000 及 1,000,000 サイクルの振動を起さしめ、其差に相當するビードを受話器で聞くのである。測定用の精密コンデンサーは鈴木商店(東京)製の最大容量 1,500 μf , 最小容量 0.06 μf 迄讀み得る精密可變空氣蓄電器である。試料の溶液を入れる液體コンデンサーは眞鍮製のシリンドー型のもので、其容量は 150 μf である。測定用精密コンデンサーはベンゾールエーテル混合液を用ひ檢定補正した。

屈折率はアッベの屈折計を用ひ比重はピクノメーターで測定した。尙試藥類は大體次の如く精製して用ひた。

ベンゾール: Merck 製品, Crystallizable thiophene free を濃硫酸で無色になる迄洗滌し, 稀アルカリで 2, 3 回洗ひ次に蒸溜水で洗つて後鹽化カルシウムを加へ 3 日間放置後, 3 回再結晶を繰返へし P_2O_5 を加へて 1 週間放置後蒸溜す。沸點 78.95 $^{\circ}\text{C}$ 79.00 $^{\circ}\text{C}$, d_4^{20} 0.8777, n_D^{20} 1.5012.

エーテル: 日本藥局方のものを數回水洗後, 鹽化カルシウムを加へて 2 日間放置, 其上澄液に金屬ナトリウムを加へ 1 週間後蒸溜す。沸點 34.1 $^{\circ}\text{C}$. d_4^{20} 0.7137, n_D^{20} 1.3527.

クロ、フォルム: 日本藥局方のものを濃硫酸で數回洗滌し, 稀曹達液で洗ひ充分水洗後蒸溜水でアルカリをのぞき, 1 晝夜 K_2CO_3 粉末で脱水後更に P_2O_5 で 1 日間脱水蒸溜す。

β -グルコース・ペンタアセテート: 葡萄糖と醋酸曹達を用ひてつくり, 酒精より數回再結晶を行ふ。融點 132 $\sim$ 132.5 $^{\circ}\text{C}$.

α -セロビオース・オクタアセテート: 木綿と無水醋酸と H_2SO_4 よりつくり, 木精より數回再結晶す。融點 229.5 $^{\circ}\text{C}$.

III. 實驗結果

先づグルコース・ペンタアセテートをベンゾールに溶解し, 其溶液の比重, 透電恒數

を測定し其分子極性を計算した。即ち第一表に示した如くである。

第一表 グルコース・ペンタアセテートのベンゾール溶液の比重、

透電恒数並に分子極性(測定温度 20°C)

モル分率 C_2 グルコース・ペン タアセテート	透電恒数 ϵ	比 重 $d_{1,2}$	溶液の分子極性 $P_{1,2}$	溶質の分子極性 P_2
0	2.283	0.8775	26.60	(221.8)
0.00356	2.310	0.8810	27.32	221.6
0.00604	2.331	0.8842	27.78	217.9
0.01207	2.382	0.8919	28.93	217.6
0.02624	2.496	0.9087 ₅	31.58	215.4

理論の部に述べた如くに双極子能率を知るにはグルコース・ペンタアセテートの P_E 即ち分子屈折を知る必要がある。然るにこれは固體であり液體として屈折率を測定出来ないでベンゾール溶液の屈折率を測定し、其價から溶質の分子屈折を算出した。其數値は第二表に示した。

第二表 グルコース・ペンタアセテートのベンゾール溶液の比重、

屈折率、分子屈折(測定温度 20°C)

モル分率 C_2 グルコース・ペン タアセテート	屈 折 率 n_D^{20}	比 重 $d_{1,2}$	溶液の分子屈折 $P_{E1,2}$	溶質の分子屈折 P_E
0.00115	1.5010 ₆	0.8784	26.30	93.42
0.00225	1.5009 ₇	0.8795	26.38	93.62
0.00356	1.5008	0.8810	26.46	90.42
0.00604	1.5004 ₆	0.8842	26.61	92.82
0.00760	1.5002	0.8850	26.74	95.62
0.00952	1.4998 ₃	0.8868	26.86	93.22
				平均 93.19

即ち上記二表より $P_{2\infty}=221.8$ 及 $P_E=93.2$ の價をとり P_0 を計算すると $P_0=221.8-93.2=128.6$ となり (6)式を用ひグルコース・ペンタアセテートの双極子能率を算出すると $\mu=2.43 \cdot 10^{-18}$ e. s. u. と求められる。

グルコース・ペンタアセテートはベンゾールに可なりよく溶解するが、セロビオーズ・オクタアセテート或は三醋酸纖維素等はベンゾール及他の非極性溶劑には、殆ど全く溶解しない。是等に対して最も普通に用ひられる溶劑はクロ、フォルムである。其處で先づグルコース・ペンタアセテートをクロ、フォルムに溶解し、其透電恒数、比重

等を測定計算した。其結果は第三表に示した如くである。表中 P_2 はクロ、フォルムの分子極性、 P_1 は少量のグルコース・ペンタアセテートを溶解する事に依り、全く變化しないと假定して算出した價であり、 P_2' はグルコース・ペンタアセテートを溶解する事に依り、クロ、フォルム分子の會合は幾分解かれて P_1 の價は純粹の液體のクロ、フォルムの時より大となるが、其大となる度合はクロ、フォルム中に同一容量%の四鹽化炭素、ベンゾール或はヘキサン等を溶解した場合と同一であると假定して計算した價である。

第三表 グルコース・ペンタアセテートのクロ、フォルム溶液の比重、

透電恒數並に分子極性(定温度 20°C)

モル分率 C_2 グルコース・ペン タアセテート	透電恒數 ϵ	比 重 $d_{1,2}$	溶液の分子極性 $P_{1,2}$	溶質の分子極性	
				P_2	P_2'
0.0000	4.801	1.4912	44.75		
0.0081	4.830	1.4819	46.00	198.4	177.03
0.0102	4.838	1.4803	46.30	197.8	175.08
0.0201	4.885	1.4725	47.83	198.0	177.10
0.0299	4.930	1.4647	49.36	199.0	178.41
0.0413	4.976	1.4571	51.07	197.8	177.84
0.0488	5.015	1.4522	52.25	198.4	179.28
平均				198.2	177.5

第三表に於て求められた P_2 及 P_2' の價と第二表に見出された P_E を用ひ双極子能率 μ を計算すると、 $2.23 \cdot 10^{-18}$ e. s. u. 及 $1.99 \cdot 10^{-18}$ e. s. u. となる。

セロビオーズ・オクタアセテートに就て同様に行つた、クロ、フォルム溶液に於ける測定値を示すと第四表の如くである。

第四表 セロビオーズ・オクタアセテートのクロ、フォルム溶液の比重、

透電恒數並に分子極性(測定温度 20°C)

モル分率 C_2 セロビオーズ・オ クタアセテート	透電恒數 ϵ	比 重 $d_{1,2}$	溶液の分子極性 $P_{1,2}$	溶質の分子極性	
				P_2	P_2'
0.000000	4.780	1.4870	44.75		
0.005483	4.798	1.4815	46.18	305.45	267.47
0.014878	4.831	1.4721	48.69	309.57	273.72
0.017441	4.835	1.4688	49.33	307.95	271.71
0.019532	4.846	1.4675	49.87	307.15	271.69
0.02322	4.861	1.4638	50.88	309.15	274.11
0.023795	4.860	1.4632	51.02	309.05	274.13
平均				308.05	272.30

尙セロビオーズ・オクタアセテートの分子屈折 P_E をクロ、フォルム溶液から求めると第五表の如くである。

第五表 セロビオーズ・オクタアセテートのクロ、フォルム溶液の比重、屈折率並に分子屈折(測定温度 20°C)

モル分率 C_2 セロビオーズ・オ クタアセテート	屈折率 n_D^{20}	比重 $d_{1.2}$	溶液の分子屈折 $P_{E1.2}$	溶質の分子屈折 P_E
0.002386	1.4855	1.4469	21.71	147.64
0.003539	1.4839	1.4471	21.86	147.43
0.005483	1.4815	1.4475	22.10	147.87
0.005884	1.4812	1.4479	22.16	149.88
0.010507	1.4764	1.4486	22.74	148.08
0.011692	1.4749	1.4489	22.89	147.96
0.017441	1.4688	1.4499	23.62	148.12
0.018407	1.4686	1.4500	23.72	147.34
0.023221	1.4638	1.4510	24.35	148.02
				平均 148.04

第五表で求められた、セロビオーズ・オクタアセテートの分子屈折 $P_E=148.08$ 及第六表で求められた分子極性 $P_2=308.05$ 或は $P_2'=272.30$ を用ひ双極子能率を算出すると夫々 $\mu=2.75$ 及 2.40×10^{-18} e. s. u. となる。

IV. 實驗結果の考察

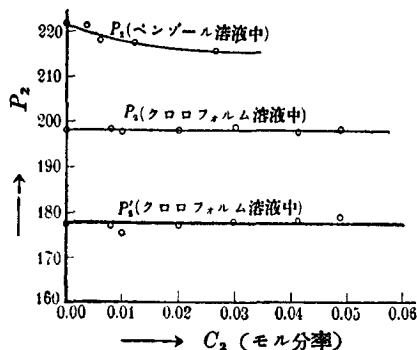
前項に於て求められたグルコース・ペンタアセテートの双極子能率 μ は下の如くである。

ベンゾール溶液より		2.43×10^{-18} e. s. u.
クロ、フォルム溶液より	クロ、フォルムの會合 を問題としない場合	2.23×10^{-18} "
	クロ、フォルムの會合 を問題とした場合	1.99×10^{-18} "

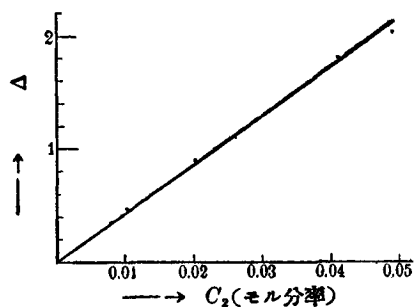
ベンゾール溶液より求められた 2.43 なる價は、大體グルコース・ペンタアセテートの眞の双極子能率と考へられ(少しの溶媒の影響は考へられるが)、Hassel 等の求めた價 2.54 とほぼ一致する(O. Hassel 等の論文は Tids. Kemi Bergvesen に發表せられたもので其測定法等知るを得ず、Smyth の著書 205 頁で其數値を知り得るのみ)。クロ、フォルム溶液の場合に求められた双極子能率の價がベンゾール溶液の場合に比べて、クロ、フォル

ムの會合を考へに入れた場合には約 20 %, 入れない場合は 10 % 小さいのは、疑もなくグルコース・ペンタアセテートとクロ、フォルムが相互の双極子により結合し、即ちグルコース・ペンタアセテートが溶媒和を起した爲であると考へられる(第一圖参照)。

第 1 圖



第 2 圖



今かゝる溶媒和に依つて Δ だけ分子極性の損失が有つたとすれば次の關係が成立するわけである。

$$P_{1,2} = P_1 C_1 + P_2 C_2 - \Delta \quad (7)$$

上式で $P_{1,2}$ はグルコース・ペンタアセテートのクロ、フォルム溶液の分子極性、 P_1 は溶劑クロ、フォルムの分子極性で溶質の爲會合分子の解離起り 幾分濃度に依り異なる價を有す。 P_2 は溶質グルコース・ペンタアセテートの眞の分子極性 (ベンゼール溶液で求めた價) であり、本研究の範圍内では濃度が小であるから、濃度に関係に恒數と考へられる。今グルコース・ペンタアセテートの濃度 C_2 と Δ との關係を求めると第二圖の如く、ほぼ原點を通る一直線となる。これは極性の損失が溶質の濃度に比例する事を物語つて居る。此損失が如何にして起つたかを正確に吟味する事は困難であるが、今(1)溶媒和により結合したクロ、フォルムの分子極性の双極子に基く部分、即ち P_0 が溶媒和により失はれて 0 になり、其際グルコース・ペンタアセテートの分子極性は全く變化しない。(2) 溶媒和に依り結合する分子極性の双極子に基く部分 P_0 は失はれて 0 になるが、同時に また失はれたクロ、フォルムの極性に相當するだけグルコース・ペンタアセテートに於ても失はれて其和が全體の極性になる。この 2 個の異つた

假定を設けてグルコース・ペンタアセテートに結合した、クロ、フォルムの量を各濃度に於て比較すると第六表の如くなる。

第六表 二種の異なる假定に依り計算したグルコース・ペンタアセテートのクロ、フォルム中に於ける溶媒和度

假定 1. 分子極性の損失はクロ、フォルムのみに起る。

假定 2. 分子極性の損失はクロ、フォルム及グルコース・ペンタアセテート兩者に起る。

グルコース・ペンタアセテートの濃度 (モル分率)		0.0081	0.0102	0.0201	0.0299	0.0413	0.0488
溶媒和度	假定 1. { Mol CHCl_3 /Mol Gluk.	1.48	1.51	1.41	1.35	1.36	1.32
	g CHCl_3 /g Gluk.	0.45	0.46	0.43	0.41	0.41	0.40
	假定 2. { Mol CHCl_3 /Mol Gluk.	0.74	0.75	0.70	0.67	0.68	0.66
	g CHCl_3 /g Gluk.	0.23	0.23	0.22	0.21	0.21	0.20

溶媒和度は濃度の上昇と共に、僅づつ減少して行くが、本實驗による最高の場合も 1 g のグルコース・ペンタアセテートに結合する溶剂量は(1)の假定に依る時は 0.45 g, (2)の假定に依る時は其半分 0.23 g となる。曩に谷口、櫻田兩氏(文獻前出)は粘度的研究からグルコース・ペンタアセテート 1 cc は 0.15 cc のクロ、フォルムを結合するとの結果に達したが、それは 1 g が 0.16 g のクロ、フォルムを結合した事にあたる。粘度的研究は 25° で透電的研究は 20° で行はれた事を思ふと、第二の假定に依る計算値 0.23 と、全く別の粘度的研究に依る 0.16 なる數値は非常によく一致すると云はねばならない。

次にセロビオース・オクタアセテートとグルコース・ペンタアセテートは構造が非常に類似して居るから、同一濃度 (g/100 cc) に於て同一の分子極性損失のあるものと假定して、此補正を施すとセロビオース・オクタアセテートの分子極性 P_2 は 341.0 となり、其双極子能率は 3.02×10^{-18} e. s. u. となる。

V. 結 論

1. グルコース・ペンタアセテートのベンゾール溶液及セロビオース・オクタアセテートのクロ、フォルム溶液に就て屈折率を測定し、それより兩物質の分子屈折を算出した。

2. グルコース・ペンタアセテートのベンゾール溶液の比重、透電恒数を測定し、それより常法により其分子極性及双極子能率を算出した。

3. グルコース・ペンタアセテートのクロ、フォルム溶液の比重、透電恒数を測定し、ベンゾールの場合と同様にして其双極子能率を計算したが、クロ、フォルムの會合を考へに入れた時にも入れない時にもベンゾール中で求めた、双極子能率よりも 20 % 或は 10 % 低い價を得、其原因をグルコース・ペンタアセテートがクロ、フォルムと結合する事に有ると考へた。

4. グルコース・ペンタアセテートとクロ、フォルムの結合する場合 溶液の極性損失は (1) 結合クロ、フォルムのみの分子極性の双極子にもとづく部分が失はれる。(2) 結合クロ、フォルム及グルコース・ペンタアセテート兩者に於て、同量の極性損失が起るものと假定し、グルコース・ペンタアセテート 1 g に結合するクロ、フォルムを計算し、(1) の場合には 0.45, (2) の場合には 0.23 なる價を得た。此數値はさきに谷口、櫻田兩氏が粘度測定により得た 1 g のグルコース・ペンタアセテートが 0.16 g のクロ、フォルムを結合するとの結果と一致する。

5. 同一濃度に於て、セロビオース・オクタアセテートの場合にもグルコース・ペンタアセテートの場合と同様の極性損失あるものと假定して、クロ、フォルム溶液に於ける數値からセロビオース・オクタアセテートの分子極性及双極子能率を計算した。

6. 本研究に於て求められた諸恒數は下表の如くである。

	分子屈折 P_E	分子極性 P_2	双極子能率 $\mu \times 10^{18}$
グルコース・ペンタアセテート	93.2	221.8	2.43
セロビオース・オクタアセテート	148.0	341.0	3.02