

早稲田應用化學會報

25 卷 66 号

昭和 33 年 3 月 発行

卷頭言	宇野 昌平	(1)
報 文		
アルブミン水溶液の起泡性	柏木 希介	(2)
過塩素酸によるバレイショデンプンの可溶性化	鈴木晴男・田村正義・武富 昇	(5)
膠質土の賦存とその化学組成 (その 2)	田中 甫・横溝克己	(7)
綜 説		
発酵による L-グルタミン酸生産に関する最近の研究	宇佐美昭次	(10)
ポリ磷酸塩について	中山正夫・福原篤徳	(17)
Lewisite の合成に関する研究	大和田健次・久松一兵衛・石川平七	(22)
学位論文要旨		
Spectroscopic studies on chlorophyll formation in intact leaves	柴田 和雄	(27)
会務報告		(28)

早 稲 田 應 用 化 學 會

東京都・新宿区・早稲田大学第一理工学部応用化学教室内

電話 (34) 2140~9 4140~9

Waseda Applied Chemical Society Bulletin

Vol. 25, March 1958 No. 66.

Original Paper :

Foaming Properties of Aqueous Protein Solution	M. Kashiwagi
Solubilization of a potato starch by perchloric acid	H. Suzuki, M. Tamura, N. Taketomi
Japanese Colloidal Earth—Its Geographical Distribution and Chemical Components	H. Tanaka, Y. Yokomizo

Published by the Waseda Applied Chemical Society
c/o Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering,
Waseda University, Tokyo, Japan.



ヴァルカナイズド ファイバー

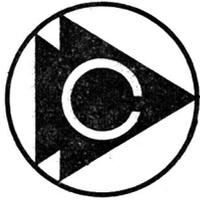
営業品目

ファイバー板・管・棒	各種
ファイバーカードケンス	〃
鉄道用レール絶縁部品	〃
電気絶縁用材料	
木管箱・管糸箱及諸箱類	
其の他加工品	各種

東洋ファイバー株式会社

取締役社長 小林 忠 則

- 本 社** 東京都中央区日本橋本町一丁目六番地
電話 日本橋 (24) 3826~3828・1426・0731
- 大阪営業所** 大阪市東区高麗橋二丁目一番地 (三井生命ビル内)
電話 北浜 (23) 2731・2732
- 名古屋出張所** 名古屋市中村区泥江町一丁目二四番地 (中部経済会館内)
電話 (55) 5059
- 東京工場** 東京都中野区上高田二丁目三三〇番地
電話 中野 (38) 1562・2339
- 伊丹工場** 兵庫県伊丹市北村中田台坊四八六番地
電話 伊丹 2273
- 製紙工場** 静岡県富士市・沼津市



世界的水準を行く

プラントメーカー



本社 東京丸ノ内 電 (20) 0121

工場 川崎 ・ 鶴見



設計 製作 建設

営業種目

石油化学装置
石油精製装置
ガス化学工業装置
タール工業諸装置
合成樹脂製造装置
合成繊維製造装置
油脂工業装置
その他一般化学装置



日本揮発油株式会社

本社 東京都中央区日本橋室町2-1 (三井ビル)

電話 (24) 2441・3358・4320・4591・4367

巻頭言

青年技術者に期待する

応用化学科主任 宇野 昌平

学窓を出て生産に、あるいは研究に社会人として第一歩を踏み出された新卒業生諸君に対して、われわれは洋々たる前途を祝福すると共に大きな期待をかけている。わが国の化学工業界はまだ解決しなければならない多くの問題を抱き、将来の進歩発展を諸君に期待しているのである。

終戦後欧米との文化交流の扉が再開されて日本国民は自己の科学技術のおくれを骨の髄まで知らされた。戦後 10 年間に滔々とわが国産業界に流れ込んで来た外国技術は何よりもよくこれを明らかにしている。これに関連して日本人の独創性の有無がいろいろの方面から論ぜられている。

1 億の日本国民が豊かな生活を楽しむためには、否、最小限の生存を維持するためには輸出産業の隆盛、即ち生産技術の向上によらなければならないのが現状である。処が世界平和が唱えられていても、それは武力による戦いの排除であつて、産業界の競争、商品市場の奪い合いは愈々激しくなつている。

わが国には資源が乏しいと言われる。しかし、他国に比べて同一技術では不利な原料しかないということである。これを克服するものはわが国独自の技術向上以外にはあり得ない。そこに努力の必要があり、努力の甲斐があると言えるのである。

化学工業原料として最も重要で、また日本で最も不足を痛感されているものに工業塩がある。わが国の食塩生産量では食料塩だけでも賄い切れなかつた。しかし関係者の努力によつて最近では食料塩だけは自給出来るようにまでなつて来た。わが国には海水だけは豊富にある。食料塩だけの自給で満足せず、更に工業塩を経済的に生産される日までこの努力は続けられるであろう。否、続けられなければならない。海水からの食塩の生産についての技術は恐らく世界随一であろう。食塩に恵まれている欧米にはその必要性がないからである。食塩工業に関する限り欧米から学ぶものはないといつても過言ではない。

またわが国では肥料要素中のカリが全部輸入である。わが国のカリ含有鉱物は何れも貧鉱である。従つてこれからのカリ塩の抽出は経済的に困難を極めて来た。しかし不断の研究努力が実る時期は必ず来ることであろう。

同じく肥料要素の磷酸も全部輸入である。わが国には磷酸原料の利用価値のあるものは未だ発見されていない。しかし磷酸肥料の中心をなしている過磷酸石灰はその磷酸分の 20% 位しか有効に植物に吸収されないで土中に無駄に残されているという。これを 100% 有効に働く形態の肥料に転換すれば磷酸石の輸入は 1/5 で済むことになる。ここにも化学技術者に課せられた大きな問題がある。

現状に満足せず何とかならぬか、何か工夫はないか、何か別の方面から考え直す途はないかと不断に研究し努力さえすれば一步一步と改善進歩して行く途が拓けるものと確信して、今までの人が開き得なかつた扉を押し開けてやろうとの野心を持つて欲しい。それを新卒業生に期待するものである。

(昭和32年10月25日受理)

柏 木 希 介*

Foaming Properties of Aqueous Protein Solution

—(II. Relation between foaming properties and
the structure of surface active substances)—

by Maresuke KASHIWAGI

[Abstracts]

A great variety of substances has been found to cause foam, the most important foaming agent is evidently detergent such as soaps, but proteins also find a wide use as foaming agents owing to their edible nature, in such food stuffs as cream and meringue.

It is therefor thought to be of interest to investigate foaming properties of aqueous protein solution, especially in comparison with surface behaviours of a typical surface active substance, detergent.

Foaming properties of aqueous surfactant solution have been examined by the author and the fundamental relations of the foaminess to concentration, molecular dispersion, and effect of the addition of the inorganic salts have been discussed. The micelle formation of soaps was determined by the foaming power measurement and it was found that the addition of the series of inorganic salts exhibits Lyotropic (Hofmeister) effect.

Although it is difficult to treat the subject of protein in strictly quantitative manner, experimental determination of foaming power of both egg and serum albumin with respect to concentration, temperature and the addition of various inorganic salts are given in this report and those results are discussed in comparison with the surface behaviours of synthetic detergent.

1. 緒 言

典型的な界面活性剤即ち石ケン及びドデシル硫酸ソーダ (SDS) 水溶液の起泡性に就いては前に報告したが¹⁾, 其中で起泡度と濃度, 無機イオン添加の影響等の基本的な問題を検討した。其ここで同じく一種の界面活性物質である蛋白質を用いて起泡性や溶液表面の性質を検討し, 一般界面活性剤と比較する事は有意義な事であると考えて研究を行つた。蛋白質は其の分子中の親水基の効果に依つて界面活性であり, 一般に起泡性を有する。其の薄膜の機械的性質に関しては単分子膜から得られた色々の知識²⁾ から類推される点も多いのであるが, 起泡性に関しては分子構造の複雑性の為に厳密に数的な取扱いは困難な点が多い様である。例えばピーターズ (Peters)³⁾ はゼ

ラチン及びアルブミン水溶液の pH と起泡度との関係を調べて居るが, 複雑な結果を得て居る。著者は蛋白質溶液の起泡度と濃度, 温度, 無機塩類添加の影響等との関係を明らかにする為に実験を行つた。濃度との関係は石ケン溶液の場合¹⁾ と異なり, 臨界ミセル濃度 (cmc) の如き特異点は存しない。又無機塩類添加の影響も明瞭な規則性が示された。

2. 実 験

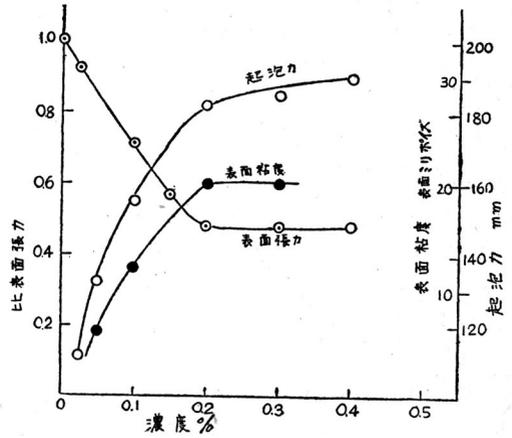
試料 卵白アルブミンは大栄化工 KK の研究所に於てソーレンセン (Sørensen)⁴⁾ の方法に依つて新鮮な卵から抽出したものを用いた。血清アルブミンはシカゴの Armour Co. から購入した精製牛血清アルブミンである。蛋白質と比較の為に用いた界面活性剤にはドデシル硫酸ソーダを選んだ。

* 丸見屋ミツワ化学研究所

起泡度測定装置 第2図に於る測定はロス・マイルス (Ross-Miles) 法⁵⁾であるが、他は全て普通の振とう法に依つた。其の大略は次の如くである。濃度既知の蛋白質溶液 50cc を目盛り付きガラスシリンダー(長さ 250mm 径 30mm) へ静かに入れる。同時に4本のシリンダーを恒温水槽中に立て温度を一定に保たしめ、次いでシリンダーを取出して縦振とう型シエカーで2秒間に1回の割合で1分間振とうする。振とう後直ちに恒温水槽に戻し、生成した泡の量を目盛りに依つて読む。Ross-Miles の方法に関しては前報りに詳しく記した。

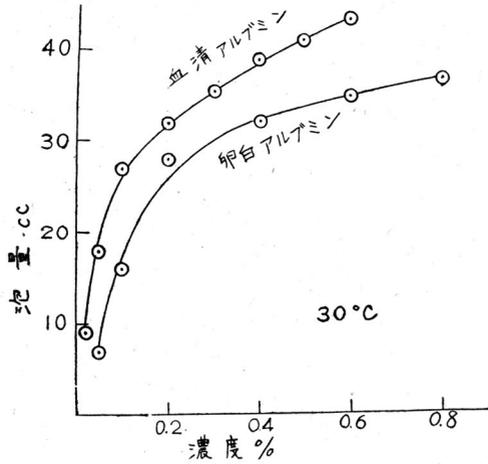
緩衝液及び無機塩類 緩衝液はクエン酸ソーダと磷酸ソーダの規定液で調製し、ガラス電極 pH メーターで pH を確かめた。実験に用いた無機塩類は全部再結晶法で精製したものをを使用した。

0.05°C である。第1図と第2図を比較すると、振とう法は Ross-Miles の方法と同様の傾向を示す事が分る。

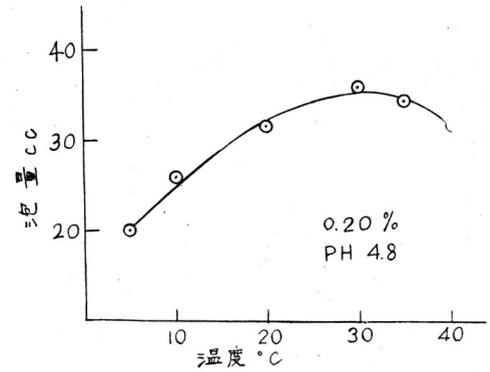


第 3 図

第3図は SDS の起泡度、表面張力及び表面粘度の濃度に依る変化を表わしている。起泡度は Ross-Miles 法に依つて 40°C で測定し、表面張力は DuNouy の装置で同じく 40°C で測定した。補足的に等速廻転式表面粘度計⁶⁾で測定した表面粘度を併せて示す。図から明らかな様に何れも cmc 附近で明瞭なクニックが認められる。之等の諸性質は何れも吸着表面の物理的の量であつて、其が濃度と共に規則的に変化し、cmc で等しくほぼ一定になる事は興味深い。

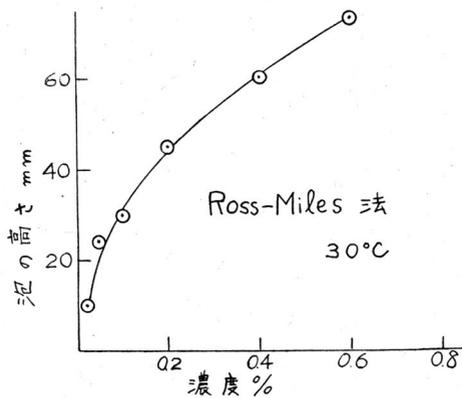


第 1 図



第 4 図

第4図は卵白アルブミン水溶液(濃度 0.25%, pH4.8) 起泡度の温度に依る変化を示す。温度 30~35°C に於て起泡度はほぼ極大に達し、其れ以上の温度では熱変性の為反つて減少するものと思われる。次に溶液の起泡度に及ぼす無機塩類添加の影響を明らかにする為実験を行つたが、1/20 モルの K_2SO_4 , KCl , KNO_3 , $K_2B_4O_7$, KI を加えた場合を第表に示す。



第 2 図

第1図及び第2図はアルブミン水溶液起泡度の濃度に依る変化を示す。第2図は比較の為に Ross-Miles の方法で同一試料に対して行つたもので、共に温度は 30°C 土

第1表 卵白アルブミン起泡度に及ぼす
無機塩類の影響
蛋白質濃度 0.20%, 温度 30°C

添加塩	泡 量		
	蒸溜水	pH 4.3	3.3
なし	28	36	27
K ₂ SO ₄	35	38	30
KCl	37	42	32
KNO ₃	40	45	35
KBr	42	47	37
KI	45	50	39

第1表の結果から明らかな様に無機イオン添加に依つて起泡度は増大し、其の順序は $I^- > Br^- > NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$ であり、明瞭な Lyotropic (Hofmeister) 順列の効果を示して居る。

3. 考 察

Ross-Miles の方法は再現性に於て優れ、精度の良いものとして知られて居るが、其方法に依る代表的な界面活性剤ドデシル硫酸ソーダ水溶液の起泡度測定の結果は第3図で示された様に明瞭に cmc でクニックの存在を表わしている。石ケン即ち高級脂肪酸のナトリウム塩に就いても同様の傾向が認められて居る¹⁾ので、之事は一般界面活性剤に大体適用し得る現象と考えられる。然るにアルブミンの場合は第1図及び第2図に見られる様に何れも其様な特異点は認められず、蛋白質溶液に於ては分子が突然会合を起してミセルを形成すると言う事は無く、分子の会合は存在するとすれば、除々に進むのではないかと思われる。第3図に見られる如く界面活性剤では起泡度は表面張力の減少と大体比例する事が認められたのであるが、両性電解質である蛋白質は分子構造の複

雑性から、其様な単純な関係が存在するかどうかは更に検討を要するであろう。Debye⁷⁾ は石ケンの水溶液中で濃度が増すにつれてイオンは増すが、cmc に達するとイオンはほぼ極大になり、液中の分子はミセル形成に消費される事を光散乱の実験で示したが、第3図の曲線から SDS の起泡度表面張力、表面粘度 何れも cmc 以後殆んど一定になるので、表面吸着層はミセルよりもイオンに依つて影響されるのではないかと考えられる。アルブミンは熱に対して非常に敏感であるが、其の温度一起泡度曲線が 30°C 附近でほぼ極大になり、其れ以上の温度では反つてやや減少する傾向があるのは蛋白質の変性に基因するものと考えられ、一般界面活性剤と特に區別すべき点である。

終りに卵白アルブミンの試料提供の便を与えて下さつた大栄化工 KK 社長朝香三郎氏及び終始御理解御教示を賜つた当研究所江崎平八所長、岩間茂智副長に厚く感謝の意を表す。

引 用 文 献

- 1) 柏木希介：歐文日化誌，29，193 (1957)
柏木希介：ibid，30，572 (1957)
- 2) A. E. Alevander, P. Johnson, "Colloid Science" p. 635 (1949)
伊勢村寿三：蛋白質化学 2 (赤堀水島編) p. 597 (1955)
- 3) D. Peters : Koll-Z. 125, 197 (1952)
- 4) S. P. L. Sørenthen, H. Hoyrup : Compt. rend. trav. lab. Charlesberg 12, 12 (1957/17)
- 5) J. Ross, G. D. Miles : Oil and Soap, 18, 99 (1941)
- 6) 江崎平八, 柏木希介：コロイド化学討論会 (於金沢) にて講演, 昭和 32 年 10 月 5 日
- 7) P. Debye : Ann. N. Y. Acad. Sci., 51, 575 (1949)

過塩素酸によるバレイショ
デンプンの可溶性化

(昭和33年2月10日受理)

鈴木晴男・田村正義・武富昇*

Solubilization of a potato starch by perchloric acid

by Haruo SUZUKI, Masayoshi TAMURA and Noboru TAKETOMI

[Abstracts]

Soluble starches were prepared by treating natural potato starch granules with 1 N-perchloric acid at 30°C for 1, 2, 3, 4 and 5 days. The properties of the resulting soluble starches were as follows (0, 1, 2, 3, 4 and 5 days treatment, respectively):

- 1) Alkali number.....4.8, 22, 32, 38, 42 and 46
- 2) Ferricyanide number.....0.7, 2.2, 4.0, 5.0, 5.9 and 6.4
- 3) Acidity (0.1 N-NaOH cc/100g)3.2, 3.1, 3.2, 2.9, 3.1 and 3.2
- 4) Viscosity of 0.5% solution ($[\ln \eta_{rel}/c]_{c=0.5}$, at 30°C)
 - a) in 1 N-KOH.....2.6, 0.54, 0.36, 0.30, 0.26 and 0.23
 - b) in water.....3.0, 0.38, 0.26, 0.20, 0.17 and 0.15

It appears that perchloric acid has the almost same hydrolytic effect upon starches as hydrochloric acid, and can not appreciably oxidize starches under the cited conditions.

I. 緒 言

可溶性デンプンに関する一連の研究の中過塩素酸でバレイショデンプンを可溶性化し、可溶性化の程度と多少なりとも酸化が同時に起るか否かを知る目的でこの実験を行った。

II. 実 験

1) 可溶性化法 バレイショデンプン 200 g (無水物として)を過塩素酸 400 cc (デンプン中の水分も含めて 1 N HClO₄ 400 cc になようにした)に懸濁して 30°C の恒温水槽に浸漬し(時々ふりまぜたが機械的かきまぜは行わなかつた)、1, 2, 3, 4 および 5 日後に夫々約 1/5 宛を取出して吸引口過し、充分に水洗後風乾して試料とした。

2) 測定法 イ) アルカリ数(A.N.) Schoch ら¹⁾の方法によつた。

ロ) フェリサイアナド数(F.N.) 試料約 0.3 g について既報²⁾に準じて行つた。

ハ) 酸 度 試料約 5 g を水約 300 cc に煮沸して溶

解した後、熱い中にフェノールフタレインを指示薬として 0.1 N NaOH で測定した。試料は 1 N HClO₄ で処理してあるので、塩酸による脱塩処理は行わなかつた。

ニ) アルカリ溶液の粘度 試料 500 mg (無水物として)を水約 50 cc に煮沸して溶解し、冷後 5 N KOH 20 cc を加えてしばらくかきまぜた後水で 100 cc に定容し、1 N KOH における試料の 0.5% 溶液をつくつた。この溶液についてオストワルド粘度計で 30°C において流下時間 t を測定し、又 1 N KOH について同様にして流下時間 t_0 を測定した。粘度は $[\ln \eta_{rel}/c]_{c=0.5}$ (但し $\eta_{rel} = t/t_0$) で表わした。

ホ) 水溶液の粘度 試料の 0.5% 水溶液を調製し、上と同様にして流下時間 t 及び t_0 (水の流下時間) を測定し、 $[\ln \eta_{rel}/c]_{c=0.5}$ を求めた。

III. 実験結果と考察

実験結果をまとめると第 1 表および第 1 図の通りである。

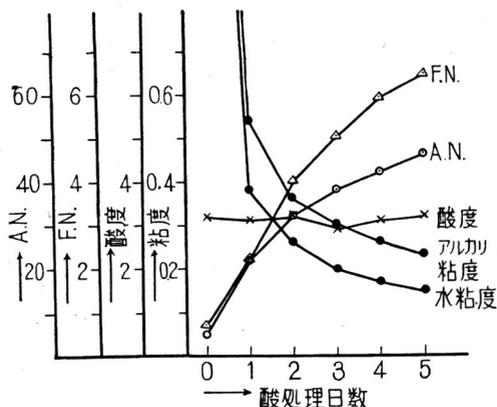
含水デンプン 20 g に 1 N HCl 20 cc (デンプン中の水分を計算に入れると 0.85 N になる)を加えて、30°C で 1~5 日間バレイショデンプンを可溶性化した時の A.N. の変化については既に報告した³⁾が、比較のため

* 新宿区戸塚町一丁目 早稲田大学理工学部応用化学科研究室

第 1 表

1 N HClO ₄ 処理 日数	A. N.	F. N.	酸 度		粘 度 [lnη _{rel} /c]	
			0.1N NaOHcc		アルカ リ溶液	水 溶 液
			100g			
0	4.8(4.1)	0.7	3.2	2.6	3.0 (—)	
1	22 (15)	2.2	3.1	0.54	0.38(0.68)	
2	32 (23)	4.0	3.2	0.36	0.26(0.39)	
3	38 (28)	5.0	2.9	0.30	0.20(0.29)	
4	42 (33)	5.9	3.1	0.26	0.17(0.21)	
5	46 (36)	6.4	3.2	0.23	0.15(0.18)	

() 内の値は 0.85 N HCl で処理した試料のものである。



第 1 図

そのデータを第 1 表 A. N. 欄の括弧内に記した。又水溶液粘度についても上記 0.85 N HCl 処理デンプンについて $(t/t_0)_{c=1.0}$ の値がある³⁾ので、これを $[\ln\eta_{rel}/c]$ に換算して比較すると、第 1 表水溶液粘度欄の括弧内の通りになる。酸の濃度が異なるので厳密には比較出来ないが、塩酸も過塩素酸も濃度を等しくした時には大体同じ程度

に A. N. を上昇せしめ粘度を低下せしめるように思われる。F. N. の上昇割合については比較すべきデータがないけれども、A. N. と F. N. との関係をしらべてみると塩酸の場合³⁾も過塩素酸の場合も大して違いがない。過塩素酸で可溶性化しても試料の酸度は未処理デンプンと殆ど変りがない。これらのことから過塩素酸による可溶性化は加水分解が主であつて、認め得る程度の酸化は起つていないと考えてよいように思う。

これは又別のことであるが、アルカリ溶液粘度と水溶液粘度とを比較すると粘度低下の傾向は全く同じである(第 1 図)が、値は前者の方が少し高い。未処理デンプンに対する値のみがその逆になつているのは、生デンプンを単に水と煮沸するだけでは粒子の分散が不完全であることを示すものであろう。

IV. 要 約

パレイショデンプンを 1 N HClO₄ で 30°C において 1~5 日間可溶性化し、そのアルカリ数、フェリサイアノイド数、酸度、水溶液粘度、アルカリ溶液粘度の変化を測定した。その結果過塩素酸は生デンプンに対して塩酸と同じ程度の加水分解力を持つが、ここで実験した条件下ではデンプンに対して認め得る程度の酸化を与えないことがわかつた。

本研究には小林奨学研究費の一部を使用させていただきましたので、ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) Schoch, Jensen : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 531 (1940)
- 2) 武富, 鈴木 : 工化, 57, 147 (1954)
- 3) 同上 : 54, 646 (1951)

膠質土の賦存とその化学組成 (その 2)

(関東・長野県・鳥取県地区)

(昭和 33 年 2 月 15 日受理)

田 中 甫*・横溝克己**

Japanese Colloidal Earth—Its Geographical Distribution
and Chemical Components

by H.TANAKA, Y.YOKOMIZO

【abstract】

Continued from the last number, this report relate the distribution of Japanese Colloidal Earth in the following three districts,

1) Kantō District

About this district we have already reported in pages 15~19, No. 55, Vol.20 of this Bulletin. According to the report, the stratum becomes less thick as we go from west to east and the earth consists of 33~42 % of Al_2O_3 , 36~46 % of SiO_2 and 2~3 % of Fe_2O_3 . In the recent reserch we made the total deposit was inferred as about 200 million tons calculated as dry earth.

2) Nagano District

This district is divided into a number of small regions by mountain ranges and so each area of distribution is small, although this earth is found in many places. But in the Akō plateau on the east side of the River Ina and in the Agematsu district on the east side of the River Kiso, there are pretty large and homogeneous deposits. The earth is considered to have originated from the volcanic ash of Mt. Ontake. The average chemical components are 34.8 % of Al_2O_3 , 30.4 % of SiO_2 , 17.2 % of Fe_2O_3 .

3) Tottori District

The earth in this district is distributed all over the north-west region of Mt. Daisen, and we see the stratum reaching so far as the suburbs of Tottori City. In this district, however, the mountain ranges run so near the sea that we could find no deposit which is stratiform and homogeneous enough. Only the plateau around Kurayoshi City has excellent deposit rarely to be found in Honshū—a layer 4 meters thick. The chemical components are Al_2O_3 39.7 % SiO_2 36.2 % and Fe_2O_3 5.3 %.

前報に引続き工業資源の対象となり得る膠質土の本邦に於ける賦存状態調査のうち今回は関東、長野県、鳥取県の各地方を中心としたものについてのべる。

【I】 関 東 地 区

本地区の東北方部に広く存在する事は既に 本誌 第 55 号⁽¹⁾に述べられた如くで、関東ローム層の上に西は厚く東は薄く一帯に賦存し、そのアルミナ含有率も西より東に大となる傾向が認められた。赤色系膠質土は男体山よ

り噴出したるもので、宇都宮以北にあり黄色系のもので南部に広範に存するのは赤城山系のものと考えられた。

更にその後の調査により西部の葛生、栃木付近より東部へ下館大洗に至るまでの北より南に流れる河川、即ち黒川、姿川、田川、鬼怒川、五行川に夾まれた台地上一帯に賦存し、南は利根川の線までわたっている事が確められた。又赤色系膠質土は宇都宮以北矢板、大田原付近の範囲に存し、東は鳥山付近までの台地上にみられる²⁾³⁾が、層の厚さは今市、大沢地区は平均約 1.5 m でそれより東は漸減し、阿久津で 1 m、鳥山で 0.5 m

* 早稲田大学理工学部応用化学科副手

** 早稲田大学理工学部工業経営学科講師

にすぎず、採掘条件から考えても利用の対象となり得るのは今市、大沢地区のみと思われる。本地区には下層に黄色系のもの存するが、厚くも 0.5m 位で粒度も粗いので利用価値なきものと認められた。

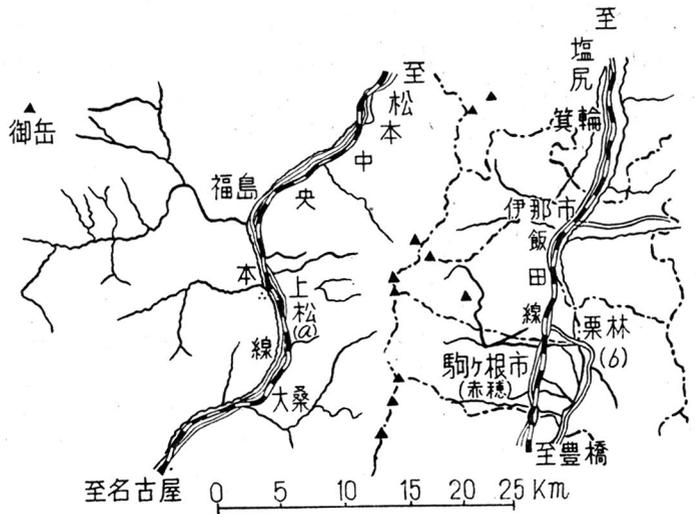
今層厚の 0.5 m 以上の膠質土賦存地域の平均層厚より推定埋蔵量を計算すれば第 1 表の如くである。但し 1 m³ の乾燥原土の重量は平均 0.33 ton である。

第 1 表 関東地区膠質土推定埋蔵量

	面積 (km ²)	平均層厚 (m)	乾燥原土 (t)
黄色系	300	1.5	14850万
赤色系	70	1.0	2210万

〔II〕 長野県地区

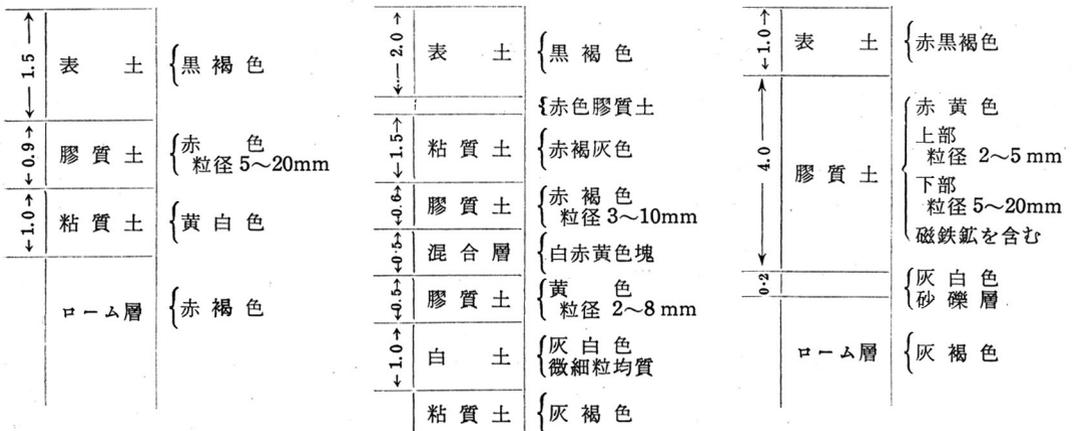
本地区は、西に御岳火山脈東に富士火山脈あり、その間に飛騨、木曾、赤石の諸山脈が南北に走り、複雑な地形をもっていて関東地区の如き広範囲な火山灰の賦存はあり得ないのであるが、御岳より噴出したと思われる膠質土が木曾川の東岸上松付近 (a) 一帯の丘陵に賦存するを認めた(第 1 図参照)。この付近の代表的断層は徳原のもので、第 2 図 (i) に示されるものである。層序は必ずしも均整でなく、赤色系膠質土の下層のものは白色粘土を混在した黄色系膠質土に類似せるもので、この層が上部に乱れこんでいる箇所も多い此の地区の膠質土は戦時中昭和電工により採掘せられ、アルミナの原料とされた



第 1 図

由である。平均層厚約 0.7m で、その賦存地域は約 3 km² で、その推定埋蔵量は乾燥原土として約 70 万 ton と計算された。これより東の伊那盆地にも各所に分割的に認められるが、いづれも第 2 図 (ii) の如く層序は複雑で地質学的には興味ある断層ではあるが、工業資源の対象としては充分なものではない。この付近で最も普遍的にあると考えられるのは、伊那村より北部栗林にかけての傾斜地で (b)、第 4 層の最も厚い赤色膠質土を対象として、その推定埋蔵量を計算するも乾燥原土 20~50 万 ton にすぎない。以上の地区の外にも山梨県境近くの富士見付近の丘陵地にも散見されたが、層厚は 0.2~0.3m であつた。

猶上松地区の膠質土をノーベルに水鏡し(流速 10 cc/



(i) 長野県上松町徳原

(ii) 長野県伊那村丘陵

(iii) 鳥取県倉吉市西側台地

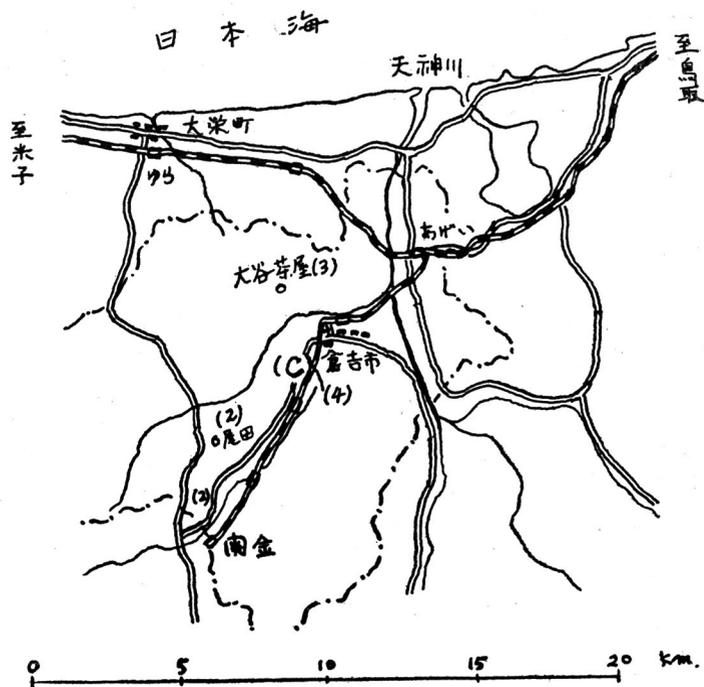
第 2 図 層序及平均層厚 (m)

sec) で得たる精製土の取得率は 40% でその分析結果は Al_2O_3 34.8%, SiO_2 30.4%, Fe_2O_3 17.2%, igloss 15.2% であった。

[III] 鳥取県地区

この地区は白山火山脈が東西に縦貫して最も代表的な火山として大山がある。この大山の火山灰は遠く鳥取市付近に迄達して居て、目的とする膠質土も赤色系のものが倉吉市付近を中心として広く北東部一帯に賦存している。但し山脈が海岸近くまでせままっているために均質な層序をもつて賦存する地域は比較的少ない。層厚は関金付近で平均 2m 位でそれより東に薄く、鳥取市の北西の山陰本線末恒駅付近では約 0.5m であった。本地区の最も特長とするところは、倉吉市の西南部一帯の台地であって、(c), 本邦でも珍らしい 4m に及ぶ層厚の赤色系に近い色相の均質賦存をなしている事である。周囲の地形等より推して二次的に推積したものと考えられるが、第 2 図 (iii) の如き状態にて関金付近に到っている (第 3 図参照)。第 3 図中の () 内数字はその地区の代表的層厚を示している。

本地方の代表的試料として倉吉台地膠質土を採り、前記同様のノーベル水簸を行い、その精製土を得るに収率 45% で、尾鉱中に約 82% の軽石及び 18% の磁鉄鉱を分離し得た。精製土の化学分析結果は、 Al_2O_3 36.2%, SiO_2 36.2%, Fe_2O_3 5.3%, igloss 16.9% で又その耐火度は SK 33 であった。又推定埋蔵量は倉吉台地付近の丘陵地帯は平均層厚 4m であるが、由良町付近及び上井付近台地では平均約 2m で、層厚 4m の地区面積約 15km² 平均 2m の地区面積約 150km² で合計推定埋蔵



第 3 図 鳥取県地区賦存図

量は乾燥物として約 5000 万 ton と推定された。従つて本地区に賦存するものは関東地区に比すれば夾雑物の多い欠点はあるが、均質な層厚と比較的交通の便のよい点を考慮に入れば、倉吉西側台地などは殊に有望な膠質土利用工業の資源となり得ると考えられる。

(附 記)

本調査にあたり御助言御協力を戴いた早大石川教授並びに研究室の伊藤政勝氏に深謝致す次第です。

[参 考 文 献]

- 1) 田中, 九鬼: 早稲田応用化学会誌, 第 20 卷 55 頁 15 頁
- 2) 川村, 原田: 土壤肥料学会誌, 第 6 卷 411 頁
- 3) 原田: 日本農芸化学会誌, 第 11 卷, 3 冊 242 頁

発酵による L-グルタミン酸生産に 関する最近の研究

(昭和 33 年 1 月 10 日受理)

宇 佐 美 昭 次*

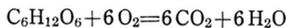
1. ま え が き

L-グルタミン酸ソーダは所謂“味の素”として我々の日常生活と深い繋りのある物質である。その生産量は年額約 10,000 吨に近く、その略半ばは輸出されているので年々巨額の外貨を獲得し、日本経済に大きく貢献している。その製造法は従来から専らグルテン、大豆粕等の蛋白質を加水分解後分離精製するか、又は甜菜糖蜜、所謂 Steffens 廃液中に含まれている Pyrolidincarboxylic acid を開裂せしめる方法によつて生産されて来た。之等の方法による時は L-グルタミン酸の収量は原料中の L-グルタミン酸の含有量により最終的に規定されて来る。又他方 L-グルタミン酸を有機化学的に合成し利用せんとする試みも多く為されているが、合成製品は D, L ラセミ体であり、之等を分割する必要があるのが大きな欠点であつた。

一方 L-グルタミン酸を微生物学的或は酵素学的方法により生産せんとする研究が最近活発になつて来た。そして米国でも L-グルタミン酸発酵が大いに研究されている事が報ぜられていたが¹⁾、その具体的内容については全く不明であつた。ところが 1956 年 9 月、我国の協和発酵工業(株)は澱粉質原料から L-グルタミン酸の発酵法による生産に成功したことを報じ、続いてその工業化に移り、この問題について世界的に先鞭をつけた。このことは発酵工業に新しい分野を開いたものでその功績は高く評価されなければならない。従つて今後はクエン酸がそうであつたように、天然 L-グルタミン酸(natural L-glutamic acid)と発酵 L-グルタミン酸(fermentation L-glutamic acid)とに分けなければならないであろう。

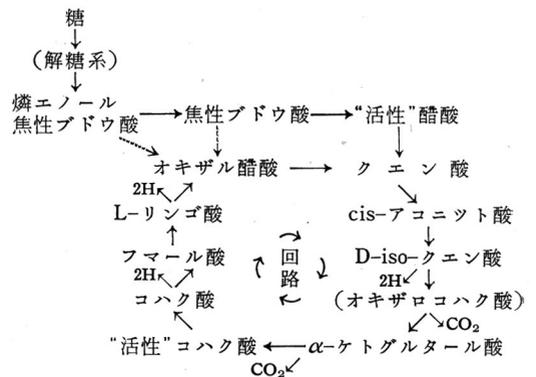
2. L-グルタミン酸発酵経路

一般に糖の酸化は次の方程式で書き表わされるが、実際の機構は遙かに複雑である。



分子状の酸素や糖を活性化するためには或る種の触媒(酵素)が必要である。糖から酸素に水素を受け渡すもの

は直接ではなく中間にいくつかの段階をへる。こうしたことは Szent-Györgi 及び Krebs 等の努力によつて近年その機構が可成り明瞭になつて来た。そして所謂 TCA 回路(又“クレーブスのクエン酸回路”とも呼ぶ)が動物組織呼吸の末端酸化経路として確立された。

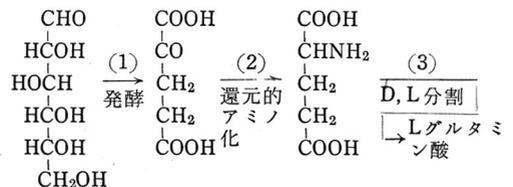


第 1 図 TCA 回路の略図

その後この回路は高等植物や酵母²⁾或る種の細菌(*Micrococcus lysodeikticus*³⁾, *Azotobacter venelandii*⁴⁾, *Rhodospirillum rubrum*⁵⁾, *Aerobacter aerogenes* のクエン酸発育細胞⁶⁾, *Escherichia coli* の醋酸代謝⁷⁾など)においてもその運行が証明され、糸状菌(*Penicillium chrysogenum*⁸⁾, *Neurospora*⁹⁾等)においてもこれを裏付ける実験結果が得られている。

このように α-ケトグルタル酸がこの回路に関与する有機酸として重要な地位を占めていることがわかるが、これが微生物による糖の主要な代謝産物として知られるようになったのは比較的近年のことである。

α-ケトグルタミン酸は還元的アミノ化によりグルタ



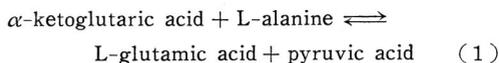
D-グルコース α-ケトグルタル酸 ラセミグルタミン酸

* 早稲田大学大学院工学研究科応用化学専攻
指導教授 武富 昇

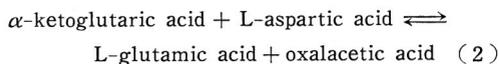
ミン酸にすることが出来る。

α -ケトグルタミン酸をグルタミン酸へ還元的アミノ化をすることは有機化学的に可能で、工業的にも注目されていた。しかしその場合生成物はラセミ体を生じ、D、Lを分割することが最大の欠点である。ところがこれに微生物の助けをかりると容易にアミノ化が出来、その場合生成されるグルタミン酸はL体だけしか含まないのである。

微生物により α -ケトグルタル酸からL-グルタミン酸を生成するためには二つの経路が考えられる。その一つは Transaminase (アミノ基転移酵素) を利用する方法である。Braunstein 等¹⁰⁾ はアンモニアの生体内における同化並びにアミノ酸生成の機構を研究中、動物組織或は植物組織に於て次の反応を促進せしめる酵素を発見した。

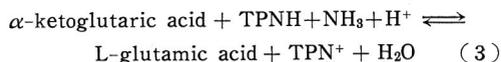


その後もう一つ同様な反応も明らかにされた。即ち



なる反応による場合である。(1)に働く酵素は Alanine-glutamic transaminase, (2)に働く酵素は Aspartic-glutamic transaminase である。従つて α -ケトグルタル酸から、L-グルタミン酸が Transaminase により生成することが出来るが、そのためにはアミノ基の donor が必要である。

α -ケトグルタル酸からL-グルタミン酸生成のもう一つの経路は L-glutamic dehydrogenase (L-グルタミン酸脱水素酵素) による場合である。これには助酵素 Triphosphopyridine nucleotide (TPN) が必要である。



この経路で生成するためにはアンモニア及び hydrogen の donor が必要となる。 α -ケトグルタル酸自身が hydrogen donor と成り得ることも知られている。

従つて α -ケトグルタル酸は微生物の Transaminase 又は L-glutamic dehydrogenase を利用すれば容易にL-グルタミン酸が生成するわけである。

* 高等植物では Diphosphopyridine nucleotid (DPN) 酵母や大腸菌等の微生物では TPN を要求し、動物では DPN でも TPN でもよい。

** α -ケトグルタル酸発酵についての今迄の研究は下記文献を参照されたい。

朝井編：微生物工業，402頁（朝倉書店，1956年）

朝井・坂口編：微生物工学講座 第6巻 細菌利用工業，62頁（共立出版，1956年）

3. L-グルタミン酸発酵法

α -ケトグルタル酸は比較的容易にグルコースから導くことが出来る。1946年 Lockwood 等¹¹⁾ は *Pseudomonas fluorescens* NRRL B-6 を用い、グルコースを基質として、培養した糖に対して16~17%の α -ケトグルタル酸が蓄積されることを報告した。その酸は糖代謝上に占める地位の重要性と、また比較的容易にグルタミン酸或はコハク酸に導くことが可能であるため現在まで多くの研究がなされて来た。我国では朝井等¹²⁾、増尾等¹³⁾ により α -ケトグルタル酸は発酵法によりグルコースから対消費糖約60%の収量で得られている。これらは α -ケトグルタル酸発酵として別の発展をとげたものである**。従つて発酵法によるL-グルタミン酸生産の研究は α -ケトグルタル酸を基質としたものが多い。

然し乍らグルコースその他の炭素源と無機窒素源とから、直接L-グルタミン酸を生産することが出来れば一層工業的に有利になる。しかも、 α -ケトグルタル酸がTCA回路の一メンバーである事を考えれば α -ケトグルタル酸を原料としなくても、グルコース又はTCA回路の他のメンバーからのより入手容易な原料からL-グルタミン酸を発酵的に直接製造することが可能となる。

このようにして発酵法によりL-グルタミン酸を生成するために、今迄になされた研究は次の二つに大別することが出来る。

(1) α -ケトグルタル酸を原料とするもの
……………間接法

(2) グルコースを原料とするもの……………直接法

即ち、前者は澱粉質原料(グルコース)よりまず α -ケトグルタル酸を作り、これを先の Transaminase 又は L-glutamic dehydrogenase の作用によりL-グルタミン酸に変えるため、二段法とも称せられている。

(1) 間 接 法

(a) Transaminase を利用する場合 増尾等¹³⁾ は下水汚物中より α -ケトグルタル酸生成菌株の分離を試み、グルコースより約60%の収量で α -ケトグルタル酸を生成する *Bacterium ketoglutaricum* を分離し、更に¹⁴⁾ その発酵液に適当濃度のL-アスパラギン、L-アラニン添加し、この本菌自体の Transaminase を利用して約70%の収量でL-グルタミン酸を得たと報告している。

片桐等¹⁵⁾ は *Escherichia coli* の Transaminase により α -ケトグルタル酸と難溶性アミノ酸混合物、即ちロイシンを主成分としてイソロイシン、メチオニン、フェニルアラニンその他の混合物からL-グルタミン酸を得

ている。

普通 α -ケトグルタル酸はそのナトリウム塩又はアンモニウム塩の形で供給されるが、使用されるアミノ基 donor は菌の酵素系によつて色々変化する。増尾等の *Bacterium ketoglutaricum* は (1) 及び (2) の反応に依つたものであるが、片桐等の *Escherichia coli* の場合は更に複雑である。又この場合、L-グルタミン酸と同時に α -ケトカプロン酸を得ている。

このようなアミノ基転移反応による場合にはアミノ基 donor が多量且つ安価に得られる場合には L-グルタミン酸の発酵的生産の可能の一経路として注目すべき方法である。しかし今の処アミノ基 donor の対称と考えられているのが副生アミノ酸液(蛋白質原料の加水分解により天然 L-グルタミン酸を製造する際に生ずるもので、通常“味液”と呼ばれている)であるが、これはアミノ酸工業として別途に発展して来ているものであり、従つてこの Transaminase により L-グルタミン酸を生産せんとする方法はあまり将来性がないであろう。

(b) L-glutamic dehydrogenase を利用する場合

Smythe 等¹⁶⁾は最近微生物菌体又は動物組織の磨砕懸濁液を用いて L-glutamic dehydrogenase を抽出し、 α -ケトグルタル酸と無機のアンモニウム塩から L-グルタミン酸を製造する方法の特許を得ている。使用出来る微生物として細菌では *Pseudomonas fluorescens*, *fragii*, *aeruginosa*, *ovalis*, *putida*, *schuylikilliensis*, 及び *Xanthomonas citri*, *begoniae*, *hyacinthi*, 又 *Escherichia freundii* 等、黴では *Aspergillus niger*, *aureus*, *wentii*, *Neurospora crassa*, *Botrytis cinerea*, *Penicillium glaucum*, 酵母としては *Torula cremoris*, *Torulopsis utilis*, *Saccharomyces fragilis* 及び *cerevisiae* 等を挙げている(動物の組織としては心臓、肝臓、腎臓等の動物臓器を使用している)。この方法はアミノ基の donor として無機のアンモニウム塩(α -ケトグルタル酸 2 アンモニウム又はクエン酸アンモニウムの形で供給される)を使用する点が優れているが尚抽出酵素を使用することが欠点である。又注目すべき点はクエン酸が Hydrogen donor として加えることも特許の請求範囲に入っていることである。

最近大塚等¹⁷⁾は α -ケトグルタル酸と塩化アンモニウムを主成分とする培地に生育し、この培地中に L-グルタミン酸を蓄積する各種の微生物を分離した。その種属は *Bacillus*, *Xanthomonas*, *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Aerobacter* 及び *Aeromonas* の各属でいずれも細菌であつた。その中特に *Pseudomonas* に属する菌が分離率が多く、又 L-グルタミン酸の生成量も多かつた。

彼等は L-グルタミン酸の生成能の最も強かつた *Pseudomonas ovalis* について培養諸条件を詳細に検討しているが、窒素源としては塩化アンモニウムが最も良く、硫酸、硝酸、クエン酸アンモニウム等ははるかに劣るとしている。

大塚等は更に *Pseudomonas ovalis* について温度及び酸素の生育及び L-グルタミン酸蓄積に対する影響を詳細に検討した。その結果当菌株は生育には好気条件の方が優れているが、L-グルタミン酸の蓄積には嫌気条件の方が適していることがわかつた。又 pH 規正の効果も大きく中性及至弱アルカリ性に pH を保つた場合が最も良い結果が得られている。

従つて洗滌菌体を用いてこの実験では pH を中性及至弱アルカリ性に保ち、嫌気的条件下で培養した場合が最も良く、この時 24~30 時間で加えた α -ケトグルタル酸の約 99% が消費され、4.7 mg/ml の L-グルタミン酸が生成蓄積されている。これは消費された α -ケトグルタル酸の約 60% に相当する量である。

このように L-glutamic dehydrogenase による場合には、無機のアンモニウム塩がアミノ基の donor となり得、大塚等の方法では最初に添加された α -ケトグルタル酸の約 60% が L-グルタミン酸に変化して蓄積されており、又朝井等¹²⁾により α -ケトグルタル酸がグルコースから発酵法により対糖 50~60% の収率で得られているので、この両発酵を組合せるとグルコースから約 30% の収率で得られることになる。

従つて大塚等の研究は既に述べた増尾等¹⁴⁾、片桐等¹⁵⁾の Transaminase による場合及び Smythe 等¹⁶⁾の L-glutamic dehydrogenase の抽出酵素による場合よりも、より工業的成算の見込みがあるが、尚二段法であるのが欠点である。

(2) 直接法

今迄述べて来た間接法よりもグルコースその他の炭素源と無機の窒素源とから直接発酵法により、L-グルタミン酸を製造することが出来れば一層工業的に有利である。以下これについて詳述しよう。

(a) L-グルタミン酸生成菌 菌の選択には通常その培養液をペーパークロマトグラフにて各種のアミノ酸を検出し、それらの中から特に L-グルタミン酸のスポットの大きなものを選びだす方法をとる。木下等^{18,19)}は各種の合成培地を用い、細菌、黴、酵母、放線菌等の L-グルタミン生産能の有無を検したところ、発酵液中に数 mg/ml 以上生成するものが多数存在したことを報告した。即ち細菌では *Escherichia coli*, *Bacillus megatherium*, *Sercina lutea*, 黴では *Penicillium chryso-*

genum, *Aspergillus oryzae*, *Cephalosporium* 等, 酵母では *Rhodoturia glutinis*, *Pullularia pullulans*, *Sporobolomyces salmonicolor*, *Torula utilis*, 放線菌では *Streptomyces tanashiensis*, 及び *Streptomyces cina-monensis* 等があげられている。そして検索された菌株のうち L-グルタミン酸生成能をもつていたのは細菌では約 20%, 黴では約 10%, 酵母及び放線菌では夫々約 30% であつた。

朝井等²⁰⁾も同様な方法で菌の分離を行いアミノ酸生成能のあるもの 235 株 (全体の 9.5%) を得ている。これによると細菌に比較的多く, 糸状菌, 放線菌にもアミノ酸のスポットが認められているが, これらは L-アラニン生成菌が最も多く, 次いで L-グルタミン酸生成菌であつた。L-グルタミン酸の生成をみたものは, 細菌では *Micrococcus*, *Bacillus*, *Streptococcus*, *Xanthomonas*, *Pseudomonas*, *Aeromonas*, *Serratia*, *Escherichia*, *Aerobacter* の各属を含み, 糸状菌としては *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizopus*, *Mucor*, 不完全菌を含んでいる。特に生成能の高かつたのは *Micrococcus*, *Bacillus*, *Streptococcus* 属で, 最高の収量をみたものは *Micrococcus varians* と同定された。

木下等²¹⁾は更に L-グルタミン酸発酵に好適せる菌株として *Micrococcus* に属する数菌株を分離し, その形態的生理的特徴が Bergey の分類表²²⁾に厳密に同定すべき菌株がないとし, これを *Micrococcus glutamicus* と命名した。そしてこの新菌種を利用しての L-グルタミン酸発酵に関する特許を請求した。これに属する菌株の性状は詳細に発表されているが²¹⁾, 好気性, グラム陽性, その最適温度は 37°C 附近をもち, 酵素としては Urease, L-glutamic dehydrogenase, Transaminase を有し, 特に硝酸塩の還元性が強い。この菌株は *Micrococcus aurantiacus* 及び *Micrococcus epidermidis* が最も近縁であるが, その相異点として次の点を指摘している。

第 1 表 *Micrococcus glutamicus* の特徴

	<i>Micrococcus</i>		
	<i>aurantiacus</i>	<i>epidermidis</i>	<i>glutamicus</i> *
ミルク培地	微酸性	酸性	変化なくややアルカリ性
ラクトース培地	酸を作る	酸を作る	酸を作らず
肉汁培地	混濁し薄膜を作る	—	薄膜を作らず環状に生育す
肉汁寒天培地	豊富に生育しオレンジ色乃至白色を呈す	白色を呈す	生育は中等度で乳白色乃至微黄白色
棲息	通常病患部	—	空気・土壌・下水等

* *Micrococcus* No. 534

尚, *Micrococcus glutamicus* は後述するような培地で顕著な L-グルタミン酸生産能を有するのに対し *Micrococcus aurantiacus* 及び *epidermidis* はそれが殆んど認められないことが最も大きな相異点である。

(b) 培地組成の影響 炭素源及びその他の栄養源が L-グルタミン酸生成に及ぼす影響は極めて大きい。*Micrococcus glutamicus* はグルコース, フラクトース, マンノース, シュクロース, マルトース等からは比較的顕著に L-グルタミン酸を生成するが, ラクトース, ラフィノースからは全く生成しない。今の処グルコースがその研究の対象となつているが, その濃度も他の栄養源特に窒素源との組合せにより可成りの相違が見られる。*Micrococcus varians* ではグルコース濃度が 6% になると殆んど菌の生育が見られず, 従つて L-グルタミン酸は全く生成されない。一方, *Micrococcus glutamicus* では 5~10% と比較的高濃度を使用している。

窒素源の種類は非常に重要である。*Micrococcus varians* では塩化アンモニウム, 硝安, 硫酸などが良い結果を示し, これに反して硝酸カリ及びナトリウム等の硝酸塩, 尿素及びペプトン等は窒素源として不適であるとしている。又窒素源の種類により生成されるアミノ酸の種類も変化する¹⁸⁾。例えばペプトンで L-グルタミン酸を生成する菌でも, これを Corn steep liquor を用いるとすべて L-アラニンとなる。従つて菌株の種属によつて窒素源を使い分ける必要がある。窒素源の至適濃度は比較的低い方にあるようで, これは当然炭素源との関連に於て考慮さるべきものである。又生理的酸性の窒素源の良好な菌では pH の変化による間接的な影響も考慮されなければならない。

この他加里, 磷酸及びマグネシウムの影響であるが, こうした栄養源は菌体の生育適量まで与えると, L-グルタミン酸の生成量は減少するであろう。これらは微量金属塩類と共に今後研究さるべきものである (*Micrococcus varians* では Mn#, Ni# が可成り良い促進作用があることが報告されている²⁰⁾)。

L-グルタミン酸発酵では培地の pH も極めて重要な因子である。中性附近 pH 6~8 の範囲内に保つことが必要とされている。従つて窒素源の影響による pH の低下はあまり好ましくなく, これを防ぐことによつても可成りの生酸が促進される

次に培地組成の数例を示す (濃度はいずれも 11 当りの g 数である)。

朝井 A²⁰⁾: グルコース 20g, NH₄Cl 3g, KH₂PO₄ 1g, MgSO₄·7H₂O 0.5g, CaCO₃ (別に殺菌) 5g, pH 7.0 (静置培養)

朝井 B²⁰⁾: グルコース 20g, NH₄Cl 7g, KH₂PO₄ 1g, Mg SO₄·7H₂O 0.5g, CaCO₃ (別に殺菌) 5g, pH 7.0* (振盪培養)

(*この場合 NiSO₄·7H₂O 0.02 μM 添加すると極めて生酸が促進される。)

木下 A^{18,20)}: グルコース 50~100g, 尿素 8g, meal extract 2g, pepton 2g, KH₂PO₄ 0.5g, MgSO₄·7H₂O 0.2g, pH 7.2 (静置及び振盪培養)

木下 B²¹⁾: グルコース 50g, 尿素 8g, KH₂PO₄ 0.5g, MgSO₄·7H₂O 1g, FeCl₃·6H₂O 0.005g, pH 7.5 (通気攪拌深部培養)

木下 C²¹⁾: グルコース 100g, 肉エキス 5g, NZ アミン* 5g, 尿素 15g, KH₂PO₄ 1g, MgSO₄·7H₂O 0.25g, pH 7.0 (通気攪拌深部培養)

(* Sheffield Company の製品)

(c) 温度及び酸素の影響 培養温度に関する研究はあまりされていないが、大概ね 25~35°C の範囲が使用されている。又この発酵は酸化発酵であり、当然可成りの好氣的条件に保つことが必要である。朝井等²⁰⁾は *Micrococcus varians* についてこの酸素の影響を検討し、同一の培地組成でも L-グルタミン酸の収量は 静置培養 < 回転振盪培養 < 往復振盪培養 と好氣的条件ほど良いことを述べている。然し乍ら培養法により生成アミノ酸が全く変化してしまうことも知られており、例えば或る種の細菌では同一の組成の培地を用いても静置法では L-アラニンを生産するが、これを振盪法で行うと L-グルタミン酸を生産するようになる¹⁸⁾。

木下等¹⁹⁾は細胞磨砕物 (Homogenate cell) を用いて酵素学的研究を詳細に報告している。この結果グルコースからは L-グルタミン酸は好氣的条件下で非常に高収

率で得られるが、嫌氣的条件下では全く生成されなくなる。又 α-ケトグルタル酸を基質とする時は嫌氣的の場合は生成するが、好氣的では全く生成されなくなる。TCA 回路に関与している各種の酸、特にトリカルボン酸からの L-グルタミン酸の生成には嫌氣的に行なわることが望ましいことがわかっている (第3表参照)。又 L-グルタミン酸生成のためには特にクエン酸から α-ケトグルタル酸への酸化の段階で Hydrogen donating substance が必要であることも認められている。このことは大塚等¹⁷⁾の *Pseudomonas ovalis* についての α-ケトグルタル酸から L-グルタミン酸生成に於ける酸素の影響と共に極めて興味ある問題である。

(d) 発酵経過及び収量 朝井等²⁰⁾は *Micrococcus varians* を用い前記(B)の培地で回転振盪培養し第2表の如き結果を得ている。

即ち、L-グルタミン酸の生成に先立つてその前駆物質と考えられる α-ケトグルタル酸の蓄積が認められず、又アラニンの前駆物質と考えられるピルビン酸の蓄積もわずかである。

木下等²¹⁾は *Micrococcus glutamicus* の通気攪拌深部培養を 28°C で4日間行い、前記(B)培地では L-グルタミン酸 11.3g/l (対消費糖収率 23.5%) の発酵液を得、菌体を除去し濾液を濃縮してから pH 3.2 に調節し、冷却放置後発酵液 1l 当り L-グルタミン酸の粗結晶 10.4g を得ている。又同じく前記(C)培地で得た L-グルタミン酸 24.8g/l (対消費糖収率 34.9%) の発酵液 1l より同様の処理をして L-グルタミン酸の粗結晶 23.5g を得ている。

然し乍ら第2表をみればわかるように、一旦蓄積された L-グルタミン酸は暫く後急に消費されていく。これは実用的にも生理学的にも興味深い事柄で、この消費を防ぐことは今後実用化の際に大いに問題になる事であろう。

(e) 生成の経路 微生物が炭水化物、無機窒素源及びこれに適当な栄養源を加えて培養すると菌の発育と共に菌体外遊離アミノ酸、特に L-グルタミン酸が生成することは比較的古くから知られていたが^{23,24)}、単に定性的報告に止まり、又定量的の場合でもその生成量は極めて少なく、その生成経路を考慮するには至らなかつた。したがつてこのように L-グルタミン酸が炭水化物から直接多量に合成さたることは全く新らし

第2表 L-グルタミン酸発酵の発酵経過²⁰⁾

培養時間	pH	残糖 (μM/ml)	α-ケトグルタル酸	L-グルタミン酸		L-ドアラニン (μM/ml)	L-アスパラギン酸 (μM/ml)
				(μM/ml)	% *		
0	7.0	116.1	—	—	0	—	—
24	8.5	111.1	+	0	0	0	0
47	7.9	106.1	+	0.2	0.3	0	0
71	6.1	93.4	+	2.9	2.5	±	±
95	5.2	39.4	+	18.1	15.6	2.2	0.2
119	5.2	6.7	+	18.2	15.7	2.7	—
144	5.2	3.3	+	19.5	16.8	2.7	0.2
168	6.0	2.3	+	4.1	8.5	—	—

* $\frac{\text{L-グルタミン酸 } \mu\text{M}}{\text{グルコース } \mu\text{M}} \times 100$

い知見であり、その機構は学問的に非常に興味ある問題である。

朝井等の *Micrococcus varians* では L-グルタミン酸と同時に L-アラニン、L-アスパラギン酸等を副生する場合が多く、又 α -ケトグルタル酸、ピルビン酸、コハク酸等の生成が確認されていることは TCA 回路が重要な役割を演じていることを推定させる。そしてこれらの有機酸が L-アラニン、L-グルタミン酸、L-アスパラギン酸等を生成するものと考えられる。 α -ケトグルタル酸の蓄積が非常に少ないのは、 α -ケトグルタル酸 \rightarrow L-グルタミン酸の反応速度が異常に速いためと考えられる。この経路としては既に述べたように Transaminase によるものと、L-glutamic dehydrogenase の逆反応によるものとが考えられるが、L-グルタミン酸が他のアミノ酸に比べて速く、且つ多量に蓄積されることから、L-glutamic dehydrogenase の還元的アミノ化によつて生成されたものであろう。

木下等¹⁹⁾は *Micrococcus glutamicus* の洗滌細胞、磨砕細胞、透析細胞抽出物等を用いて酵素学的生成経路について詳細に研究している。第3表からわかるように L-グルタミン酸の生成経路が TCA 回路に密接に関係がある。

第3表 ギ及びトリカルボン酸からの L-グルタミン酸の生成¹⁹⁾

基質	L-グルタミン酸生成量 μM	嫌氣的培養		好氣的培養	
		基質のみ	基質に α -ケトグルタル酸添加	基質のみ	基質に α -ケトグルタル酸添加
グルコース	0	14.2	55.0	64.4	
グルコース-6-リン酸	0	27.2	0	4.4	
グルコン酸	0	10.4	0	6.8	
フマール酸	0	21.0	7.5	10.4	
コハク酸	0	6.8	0	0	
リンゴ酸	0	9.0	5.4	6.8	
クエン酸	85.0	88.0	49.0	53.0	
cis-アコニット酸	81.0	85.0	48.5	49.5	
iso-クエン酸	89.0	91.0	51.0	56.0	
α -ケトグルタル酸	9.0	—	0	—	

培養条件 磨砕細胞 100 mg, 基質 100 μM , NH_4Cl 200 μM , phosphate buffer 350 μM , (pH 7.8), 全容 5 ml, 温度 37°C, 反応時間 8 時間

この場合クエン酸から L-グルタミン酸生成への反応中に関与している酵素系としては Aconitase, Isocitric dehydrogenase 及び L-glutamic dehydrogenase 等が考えられるが、*Micrococcus glutamicus* による L-グルタミン酸生成には TPN に特異的に働く後の二つの酵素

がアンモニウムイオンの存在の下で密接に組合されて行われたものであろうと考えられている。

4. む す び

以上述べたように L-グルタミン酸を発酵法により製造することに成功したことは、ここに新しい発酵分野が開けたものである。それもグルコースのアンモニアから非常に簡単なプロセスで L-グルタミン酸が出来るというのであるから、確かに一つのエポックを画するものであろう。又これは単に L-グルタミン酸だけの問題ではなく、他のアミノ酸例えば必須アミノ酸も製造が可能になつたわけである。現に米国ではリジンが微生物を利用して製造されている²⁵⁾。そしてアミノ酸発酵なる新しい発酵の分野は恐らく発酵の理論に新たな見解を生む端緒ともなろう。

L-グルタミン酸発酵の工業化の嚆矢を放つた協和発酵株式会社は現在では月産約 90 吨を生産しているが、²⁶⁾ 今後の発展が期待される。

終りに懇切なる御校閲をいただいた武富昇教授に深い謝意を表する。

文 献

- 1) M. J. Johnson : *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1872 (1955)
- 2) S. Weinhouse and R. H. Millington : *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 3089 (1947)
A. Kornberg and W. E. Pricer : *J. Biol. Chem.*, 189, 123 (1951)
- 3) H. Saz and L. O. Krampitz : *Bact. Proc.*, 126 (1950)
- 4) R. W. Stone and P. W. Wilson : *J. Biol. Chem.*, 196, 221 (1952)
J. Bact., 605 (1952)
- 5) J. Glover, M. D. Kamen and H. Van. Grenden : *Arch. Biochem.*, 35, 385 (1952)
- 6) S. J. Ajl and D. T. O. Wong : *J. Bact.*, 61, 379 (1951)
- 7) H. E. Swim and L. O. Krampitz : *J. Bact.*, 67, 419 (1954)
- 8) V. Jagannathan and R. S. Schweet : *J. Biol. Chem.*, 196, 551 (1952)
R. S. Schweet and B. Katchman : *J. Biol. Chem.*, 196, 563 (1952)
- 9) S. Ochoa, J. R. Stern and M. C. Schneider : *J. Biol. Chem.*, 193, 691 (1951)
S. Korkes, A. del. Campillo, et al : *J. Biol. Chem.*, 193, 721 (1951)
- 10) A. E. Braunstein and M. G. Kritzmam : *Enzymologia.*, 2, 129 (1937)
- 11) L. B. Lockwood and F. H. Stodala : *J. Biol. Chem.*, 164, 81 (1946)

- 12) T. Asai, K. Aida, Z. Sugisaki and N. Yakeiski : *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 1, 308 (1955)
- 13) 増尾・脇坂：農化，29，550 (1955)
- 14) 増尾・脇坂：昭和30年4月 日本農芸化学会（於東京）にて講演
- 15) 片桐・柄倉・今井：昭和32年10月 国際酵素化学会議にて講演
- 16) C. V. Smythe and H. T. Huang : *U. S. Patent.*, 2749, 279 (1956)
- 17) S. Otsuka, H. Yazaki, H. Nagase and K. Sakaguchi : *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan.*, 21, 69 (1957)
J. Gen. Appl. Microbiol., 3, 35 (1957)
発協誌, 15, 54 (1957)
- 18) 木下・鶴高・下濃：昭和32年4月 日本農芸化学会（於東京）にて講演
- 19) 木下・田中・鶴高・秋田：昭和32年10月 国際酵素化学会議にて講演
- 20) T. Asai, K. Aida and K. Oishi : *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan.*, 21, 134 (1957)
発協誌, 15, 371 (1957)
- 21) 木下・鶴高・秋田：日本特許公報公告昭和32年10月10日
- 22) Bergey : *Manual of Determinative Bacteriology* (1948), Baltimore.
- 23) G. A. Morrison and C. N. Hinshelwood : *J. Chem. Soc.*, 380 (1949)
- 24) S. Dagley, E. A. Dawes and G. A. Morrison : *Nature.*, 165, 437 (1950)
- 25) L. E. Casida and N. Y. Baldwin : *U. S. Patent.*, 2, 771, 396 (1956)
Chem. Week., Nov. 24, 76 (1956)
- 26) 加藤：昭和32年9月 発酵協会秋季講演会（於東京）にて講演
発協誌, 15, 467 (1957)

下記規約により広く会員よりの原稿を募集いたします。報文、講義以外でも一般的に興味ある小文で適当なものならば御送り下さい。

「会員の声、或は通信」の様な欄も設けたいと企画して居ります。

投稿規約

- (1) 報文は本誌に掲載される前に、未発表のものである事。
- (2) 原則として図及び表を含めて、報文は5000字、資料及び綜説或は講義は10,000字以内とする。又、報文には300語以内の英文要旨を付す事。
- (3) 本文には平仮名を用い、原稿用紙に横書とし、原則として常用漢字新仮名使いによること、尚原稿用紙は成可く400字詰程度のものを用いる事。
- (4) 文献は本文著者名の右肩に追番号を付し、本文の最後にその番号順に列記する事。
- (5) 図面は必ず白紙に墨書し、挿入場所を指定の事。図は本誌掲載時の大きさの数倍に丁寧に墨書し縮写を考慮して特に図中の文字は大きく記入の事。
- (6) その他投稿規約上の詳細は日本化学会投稿規定に準ずる。
- (7) 原稿の取捨、掲載区分、掲載順序は編集委員会に一任の事。又編集委員は原稿中の文字に就いて加除、修正する事あるを承認されたい。
- (8) 掲載報文、講義等に対しては別刷30部を贈呈する。
- (9) 原稿送先 東京都新宿区戸塚町 早稲田大学第一理工学部応用化学科教室内 早稲田応用化学会編集宛

(昭和 33 年 2 月 15 日受理)

中山 正 夫*・福原 篤 徳*

I. 緒 言

最近の高分子化学工業の発展は目覚ましく合成樹脂を始め、合成ゴム、合成繊維等総ゆる工業にそして我々の日常生活に不可欠の用途に拡大しつつある。これ等高分子重合物及び縮合物は一般に有機化合物が多く、其の組合せによる独自の性質により各方面の応用分野で利用されて居るが、一方無機化合物でも高分子物質があり、興味ある多くの性質を有するポリリン酸塩については案外知られていない。

1816 年に Bergelius によつて正リン酸塩を高温で加熱脱水縮合させて得られたポリリン酸塩は、正リン酸塩とは全く異なつた興味ある性質、即ち無機化合物でありながら界面活性と金属イオン封鎖性を有して居り、其の上高重合度の塩は曳糸性の大きな粘性を持つ水溶液を作るものもある。金属イオン触媒作用による悪影響については我々は常に経験する処であり、過酸化水素水の自然分解、塩化ビニール製品の黄化及び脆弱化、洗濯に於ける金属石鹼生成による洗濯効率の低下等々実に其の例が多く、これらは何れも金属イオン封鎖剤としてのポリリン酸塩の利用が待たれる分野である。最近の有機界面活性剤の発展を見ても明らかなる如く、乳化、分散懸濁性の改善に界面活性を必要とする分野は実に広く、ポリリン酸塩はこれ等有機界面活性剤に対して無機界面活性剤と考えられ、独得の性能を示して居る。又、金属イオン封鎖性は錯化合物形成によるもので、イオン交換樹脂に対して水溶性イオン交換化合物と考えられ、更に CMC(Carboxyl Methyl Cellulose)、アルギン酸ソーダ等の様な粘性を有するものもある等、各方面に広い用途を持つ万能薬とも言えよう。然しリンの化合物が複雑である事は昔より認められており、ポリリン酸塩の分子構造、性質、製造条件等の基本的な事は勿論、応用面でも重合度の選択、他の物質との相利効果等の実験、研究には不明な点が少なくない。そして各研究者の行なつた実験結果を見ても矛盾する場合もあり、試料とするポリリン酸塩の製造の複雑さ、困難さを物語つて居る。我々が十年前ポリリン酸塩の調査研究を

開始した當時は、試料さえ入手困難だつたのに較べて現在は特に 2、3 年前より急激に需要も増加しつつあり、ポリリン酸塩の真価が認められて来たと言えるし、今後此の需要は増々上昇して行く事と信じて居る。

II. ポリリン酸塩の名称及び分類

ポリリン酸塩(Poly phosphate)は重合リン酸塩、多リン酸塩、縮合リン酸塩(Condensed phosphate)等の如く多くの名称が各研究者の間で言われて居り、最近の外国文献に於ては Condensed phosphate なる名称を用いて居る場合が多い。

ポリリン酸塩の一般分子式は



で表わされ、此処で M は Na 其の他の金属で $n \geq 2$ である。 $n=1$ の場合は正リン酸塩(Ortho phosphate)であり、 $n=\infty$ となれば $(MPO_3)_n$ 、即ちメタリン酸塩(Meta phosphate)となり、一般にはポリリン酸塩は $n=2$ のピロリン酸塩(Pyro phosphate)から始まり、 $n=3$ のトリポリ塩、 $n=4$ のテトラポリ塩と n が大となりつつ、理論的に $n=\infty$ のメタリン酸塩をも含まれる。第 1 表に各種リン酸ソーダの分子式及び 2、3 の性質を記したが、此の中 $(NaPO_3)_n$ を除いて $n > 4$ 、即ちテトラポリリン酸ソーダ以上の高重合度の物質の製造は困難であり、 Na_2O/P_2O_5 の比率が分析結果に於いて高重合度比率を示したと言つても、実際はピロ塩、トリポリ塩、メタ塩等の 3 種のリン酸ソーダの固溶体であるとの説もある。メタリン酸ソーダの重合度も其の構造より見て 6 重合物が安定であろうと言われて居るが、これにも異説があり、種々の分析法が完全に確立されて居ないのが現状であつて今後の研究の発展が望まれる。ポリリン酸塩関係の JIS では僅かピロリン酸ソーダのみが規格化されて居るだけで、其の純度定量法も単に酸滴定により求める方法が規定されて居る。

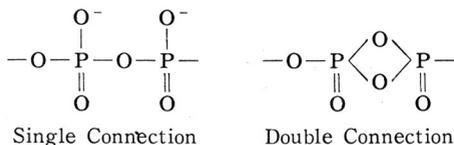
ポリリン酸ソーダの構造は珪酸塩とよく似て、リン原子を中心とした四面体であり、従つて高重合物質の水溶液は粘性、曳糸性とも珪酸ソーダと同様な性質を示し、次記の様な構造が考えられて居る。

Bell によればオルソ、ピロ、トリポリ等のリン酸ソーダ

* (株) 千代田化学工業所 リン酸塩部

第 1 表

n	化学式	名 称	Na ₂ O/ P ₂ O ₅	比 重	融点 (°C)	P ₂ O ₅ 含有 量 (%)
1	Na ₃ PO ₄	正 磷 酸 ソ ー ダ	3	2.54		43.3
2	Na ₄ P ₂ O ₇	ピロ磷酸ソーダ	2	2.534	880°	53.3
3	Na ₅ P ₃ O ₁₀	トリポリ磷酸ソーダ	5/3	約2.5	820°	57.9
4	Na ₆ P ₄ O ₁₃	テトラポリ磷酸ソーダ	3/2			60.4
5	Na ₇ P ₅ O ₁₆	ペンタポリ磷酸ソーダ	7/5			62.1
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
∞	(NaPO ₃) _n	メタ磷酸ソーダ	1	2.181	640°	69.6



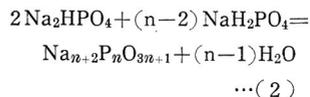
は鎖状であり、メタ磷酸ソーダは環状であると述べて居る。各種磷酸塩の構造は第2表の如くである。

第 2 表

Na _{n+2} P _n O _{3n+1}		
n	化学式	
1	Na ₃ PO ₄	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{NaO}-\text{P}-\text{ONa} \\ \\ \text{ONa} \end{array}$
2	Na ₄ P ₂ O ₇	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{NaO}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{ONa} \\ \quad \\ \text{ONa} \quad \text{ONa} \end{array}$
3	Na ₅ P ₃ O ₁₀	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{NaO}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{ONa} \\ \quad \quad \\ \text{ONa} \quad \text{ONa} \quad \text{ONa} \end{array}$
⋮	⋮	⋮
(NaPO ₃) _n		
1	NaPO ₃	$\text{NaO}-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$
2	Na ₂ P ₂ O ₆	$\text{NaO}-\text{OP} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{PO}-\text{ONa}$
3	Na ₃ P ₃ O ₉	$\begin{array}{c} \text{NaO} \\ \\ \text{PO}-\text{O} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{PO}-\text{O} \quad \text{PO}-\text{ONa} \\ \\ \text{NaO} \end{array}$
4	Na ₄ P ₄ O ₁₂	$\begin{array}{c} \text{NaO} \\ \\ \text{PO}-\text{O}-\text{OP} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{PO}-\text{O}-\text{OP} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\ \\ \text{NaO} \end{array}$
⋮	⋮	⋮

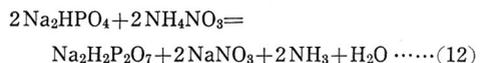
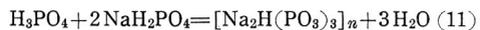
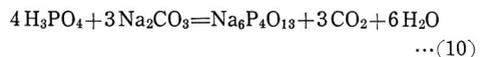
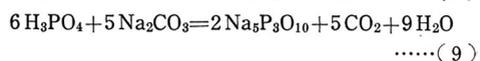
III. ポリ磷酸塩の製造

ポリ磷酸ソーダの製法は種々あるが次の如き反応を用いる事が実際のであろう。



(2) 式に於いて n=2 の時、即ち第二磷酸ソーダのみを加熱脱水せし

めた時はピロ磷酸ソーダを生じ、n=∞ の時、即ち第一磷酸ソーダのみを加熱脱水せしめるとメタ塩を生じ、兩者適當の混合物を加熱脱水せしめるとトリポリ、テトラポリ……等の磷酸塩を生成する訳である。Na₂O/P₂O₅ 適當比の正磷酸塩を脱水縮合し得る高温(500°C 以上の場合が多い)に長時間加熱し、縮合を完結せしめて後に急冷する方式であり、此の際の加熱条件、温度履歴、冷却速度、製造装置の材質、加熱炉中の雰囲気等の諸因子による製品の品質に対する影響が甚だ大であり、例えば管理状態より僅か移動させた条件で、出来た製品は安定性、金属イオン封鎖能力等の効果が非常に低下することは、我々の実験でも認められて居り、各研究者の行なつた種々の実験結果の差違は同じ Na₂O/P₂O₅ の比率を持つポリ磷酸ソーダを使用したとしても、品質の差違があると言う処に起因すると考えらる。メタ磷酸ソーダの重合度に於いても其の加熱温度により段階的に変化して居り、冷却速度が速い程、其の転移点を無変化の儘、通過させ従つて高重合物を得る事が出来ると言われて居る。上記の一般反応の他に次の如き反応により得る事も可能である。



上記の反応中 (3)~(5) 式は P₂O₅ を用いた乾式の製法であり、(6)~(11) 式は H₃PO₄ を用いた湿式の製法である。Na₂O/P₂O₅ < 1 なる場合、即ち磷酸含有率がメタ

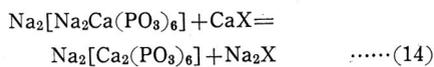
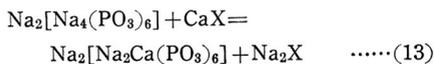
磷酸ソーダより大なる時、特にモル比が 0.8 以下の物質を製する事は P_2O_5 が揮発性の為に困難さはあるが、メタ磷酸ソーダと五酸化燐との微細混合物をパイレックス製封管に入れ、加熱脱水する方法により製られる。又、 H_3PO_4 を加熱脱水濃縮して製られる強磷酸もピロ、トリポリ、テトラポリ等の縮合磷酸を含むと考えられて居る。

IV. ポリ磷酸塩の性質

一般にポリ磷酸塩は無定形又は硝子状結晶の外観を有し、(1)式に於いて n が大なる程吸湿性が増し、融点は降下して透明な硝子状となり、溶解度も増し、酸性成分である処の P_2O_5 含有量が多くなる為、pH 値も低下して来る。ポリ磷酸塩の特性は前記した如く金属イオン封鎖性、界面活性、高分子特性等であるが、此の特性を同様の効果がある他の薬品と比較して記して見る。

(a) 金属イオン封鎖性

ポリ磷酸塩は水中の金属イオンと錯化合物を作り、金属イオンとしての働きを封鎖させるが、其の反応式を 6 メタ磷酸ソーダと Ca 塩との場合で記せば次の通りである。



(13), (14) 式で CaX は水溶性塩の場合に限らず $CaCO_3$, CaC_2O_4 , $CaSO_4$ 等の水に不溶性塩の場合でも当てはまり不溶性カルシウム塩を溶解したり、又、沈澱を防止する作用がある。同様に Ba, Fe, Sr, Mg, Zn, Mn, Pb, Al, Be, La, Th, Zr, Ce 等の金属塩に作用し、これを錯化溶解させる。ポリ磷酸ソーダを Fe^{III} の溶液に添加すれば HNO_3 酸性で $KSCN$ による $Fe(SCN)_3$ の赤色定性反応をも妨害し、消色する程の効果がある。ポリ磷酸塩と並んで、最近金属イオン封鎖性を有する EDTA (Ethylen Diamine Tetra Sodium Acetate) 系化合物が使用されて来たが、両者を比較すれば、お互に長所、短所があり、応用分野も異なつて居る。第一に EDTA が有機物であり、ポリ磷酸塩が無機物である事で過酸化漂白剤、例えば過酸化ペイゾイル、亜塩素酸ソーダ等の中に不純物として存在する Fe, Cu 等の痕跡は過酸化物の自然分解を促進する触媒作用をなす為、此れ等の安定剤として混合出来るのはポリ磷酸塩である。有機物である EDTA を添加混合する事は爆発、発火の危険があり、使用出来ない。第二に封鎖能の問題であるが、一般に見て EDTA の封鎖力はポリ磷酸塩より強いが封鎖容量は逆にポリ磷酸塩の方が大きいので、被封鎖物質の種

類により適時決められる。例えばタンニン酸鉄溶液中の Fe を EDTA は封鎖し、脱色出来るが、ポリ磷酸塩は其れを封鎖するだけの強さは持つていない。一方、水中の Ca を封鎖して $CaCO_3$ の沈澱を防止する作用は EDTA に較べて非常に少量のポリ磷酸塩で有効である。EDTA が体内に入ると人体に必要な Ca 塩や Fe 塩と結合し、此れを錯化溶解し、体外へ排出させる害があるが、これに対してポリ磷酸塩の働きは穏健で封鎖容量が大なる為、斯様な害は無く、食品添加物としての使用すら厚生省より許可されて居る。錯化の機構についてはポーラログラフ、電流滴定等による研究も多く行なわれて居る。此の他、EDTA には無い性質、即ち pH 緩衝作用、界面活性作用等が実際の場合に相剋的に関係する事が少なくない。

(b) 界面活性

現在の界面活性剤は其の殆んどが有機物であり、乳化、分散、懸濁、滲透作用等の利用は甚だ広範囲に拡がって居る。有機界面活性剤の働きは其の HLB により界面活性が万能と言えるが、ポリ磷酸塩の界面活性は水の相が存在する分散系に限られる。そしてベンゼン、パラフィン系炭化水素、炭素粉末等の無極性物質の分散、懸濁には不適であるが、チタン白、亜鉛華、弁柄、クレー、クロム黄、炭酸カルシウム等の無機粉体の水中への分散懸濁には有機界面活性剤より優れた効果を持つて居る。これはポリ磷酸塩の錯化力の関係した分散安定性、又は解凝性による為と高分子的性質によるものと考えられて居る。難溶性染料を可溶化する効果もあり、有機界面活性剤を使用しても可溶化を起さない場合、ポリ磷酸塩の添加が効果的である事が多い。有機界面活性剤の殆んどは気泡性を示すが、ポリ磷酸塩は単独では気泡性が無く、両者を併用して起泡力増強を示す。又、母液を濃縮して薬品の結晶を取り出す際に、ポリ磷酸塩を添加すると結晶の大型化、結晶粒の均一化、結晶型の変換等の界面活性作用をも示す。アルギン酸ソーダ、CMC、澱粉、ポリアクリル酸ソーダ等の如き有機高分子増粘剤のミセルを分散させ、其の水溶液の粘度を低下させて均質な溶液となす等、ポリ磷酸塩は無機物でありながら界面活性作用は興味深い。又、粘土に加えて水で練ると粘土本来の可塑性は失われ非常に流動性がよくなる。

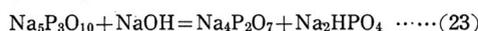
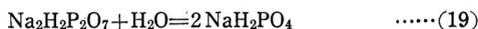
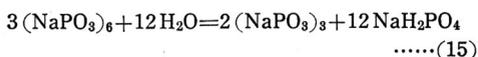
(c) 高分子の性質

ポリ磷酸塩の中で特に重合度高きものは大きな曳糸性を持つ構造粘性の水溶液を作る。此の溶液は水硝子、ポリアクリル酸ソーダ等と良く似て曳糸性を示し、永久的な接着力は無く、煮沸すると解重合又は加水分解する為、粘性、曳糸性共に低下する。水硝子は一般に強アルカリ

性であるが、高粘性のポリリン酸塩は中性のものも出来得る。此のものは脂肪の乳化、分散作用が単なる有機増粘剤と比較して非常に優れて居るが、それは組織が構造粘性になつて居る為と界面活性作用の為と思われて居る。其の他、高分子電解質として有益な作用は金属の防蝕作用である。ポリリン酸塩の巨大な分子は金属表面に錯化的に吸着され、金属面を覆つて腐蝕より守る。此の場合に少量の Ca の存在、又は $K_2Cr_2O_7$ との併用は更に防蝕力を増すとの報文もある。

(e) 加水分解

ポリリン酸塩の溶液を加熱し煮沸を続けると、徐々に加水分解を起し、其の過程は重合体より低重合体へ変化し、遂には正リン酸塩になると言われて居る。そして pH 値は僅か低下する傾向にある。一般に 70°C 以下の加熱温度ならば殆んど加水分解は認められず、水溶液をアルカリ性にすれば煮沸に対しても安定度を増すが、酸性、特に HNO_3 の如き酸化性の酸性溶液の煮沸に於いては加水分解され易く、ポリリン酸塩中の P_2O_5 をモリブデン酸アンモン法で定量する際に用いられる操作法でもある。又、(1) 式に於いても n が小なる程、安定性が増加し、ピロリン酸ソーダがもつとも耐加水分解性を有する。加水分解の過程を反応式で示せば次式の如くである。



(15)~(21) 式は単なる水溶液中の加水分解であり、(22)、(23) 両式は NaOH 溶液中の加水分解である。尚加水分解に対する安定剤も研究されつつある。

(f) 緩衝作用

ポリリン酸塩は正リン酸塩と同様に pH 緩衝作用を有する。これについては Tetramethylammonium hydroxide を用いた滴定によつて pH の変化を測定した報文がある。

V. ポリリン酸塩の応用

(a) 品質管理に

前記した如くポリリン酸塩の性質は非常に興味深く、好ましい方向を持った数多くの性質が相剋的に利用される総合的作用としては品質管理の為の安定剤である。特に

金属イオン封鎖性、界面活性、金属の防蝕性等はどんな工業にも必ず関係する作用で、ポリリン酸塩は pH 緩衝剤であるのみならず、総ゆる工業製品の品質管理の緩衝剤であると言われる。

(b) 清罐剤に

硬水では勿論の事、軟水をボイラー用水に使用したとしても、長期間経過すると、水中の Ca, Mg 等の痕跡が蓄積して罐内壁に附着する為、罐石を生じ、罐を痛めるのみならず、罐の熱伝導を悪くし熱効率を低下させるが、ポリリン酸塩の添加は、これ等の金属イオンを錯化溶解すると共に、罐石の主成分である CaSO_4 , CaCO_3 等を分散懸濁させて罐壁附着を防止する。又、循環冷却水に添加して置けば罐石防止と管壁の防蝕も行う。

(c) セメント工業に

石灰石とクレートを湿式ボールミリング法でセメントスラリー製造の際、ポリリン酸塩を添加すると原土を完全に分散し、可塑性を減少させ流動性を増加せしめる為、必要な水量を減少する事が出来、従つてセメント原価の大半を占める燃料費を節約し、均質な組成の製品を得ることができる。最近、スラリー流動剤としてトリポリリン酸ソーダが有効であるとの報文が見受けられるが、我々の実験では重合度のもつと大なるリン酸塩の方がより有効である事を認めて居る。又、フミン酸ソーダ、陰イオン活性剤等の分散剤は高温に焼成すると有機部分が分解燃焼して遊離のアルカリ分を残し、製品の品質に影響するが、ポリリン酸塩は安定な無機塩なので斯様な心配はない。

(d) 採掘助剤に

石油、天然ガス等の採掘の際に、ベントナイトの粘性溶液が用いられて居るが、ポリリン酸塩をこれに添加して使用すると、泥水の粘度を低下し、採掘泥を分散させ得るので作業を円滑に進める事が出来る。同様な用途にガムの水洩れ防止についてのソ連の報文もある。

(e) 糊の粘度低下に

紡績用糊液は澱粉を主としてアルギン酸ソーダ、PVA 等の様な化学糊、油分、界面活性剤等が添加されて居るが、更にポリリン酸塩を加えると、澱粉等の分子を分散させる為糊液の粘度を低下し、繊維への滲透力の増加及び附着した糊の均質化により糊付糸の強度、柔軟性を増し、作業を容易となして製品の品質を向上させる。又、アルギン酸ソーダ、CMC、ポリアクリル酸ソーダ等の増粘剤の粘度低下作用も利用される。増量剤であるクレートを分散する事も均質附着に役立つ。

(f) パルプ・製紙工業に

パルプ製紙工業で問題となるピッチトラブルは脂肪

酸、樹脂酸、不鹼化物等を含むピッチと水中の金属イオンとの反応による粘性大なるグリース状金属塩生成に起因する為で、ポリ磷酸塩の封鎖力は此のピッチ金属塩中の金属を錯化溶解し、ピッチを分散させ、解凝させ障害を減少し得る。特に界面活性剤との併用は相剰作用が認められる。又、サイズ剤としてはポリ磷酸塩の界面活性作用により、クレー、チタン白等の均質分散、糊料の粘度低下、蛍光染料の安定化等多くの有効な働きをなす。

(g) 洗剤及び化粧品に

米国では日本と異なり使用水の硬度が高いので、洗剤とポリ磷酸塩との併用の報文は数多くある。界面活性剤が種々販売される様になつても、洗濯効率の高い事と安価な事とで石鹼は使用されて居るが、石鹼独自の欠点としては耐硬水性が無い事である。ポリ磷酸塩添加は此の点を改良して、より高い洗濯力と起泡性を附与する事が出来る。又、高重合度粘性物は CMC 添加に比較して良い洗濯効果を得た。尚、空気中の塵埃を分析すれば其の 50% 以上が無機物である処を見ても、ポリ磷酸塩の分散効果が期待される。又、石鹼ミセルへの影響についても興味がある。

(h) 染色助剤に

一般の染色に際し、染浴中、染料中の金属イオンは染料分子と反応して暗色不溶性の染料金属塩を生成する為、染めむらを生じたり、染料本来の鮮明な色調が失われる。此の傾向は明るい色調の染料の場合、そして金属イオンが Fe の場合に悪影響を受け易い。

ポリ磷酸塩は斯様な点を改善すると共に、難溶性の染料の可溶性をも示す。例えばある酸性染料は常温で水に不溶であり、水温をあげると溶解するが、冷却すると溶液はゾル状を呈する。これに対してポリ磷酸塩の添加は常温で染料を溶解させ、溶液もコロイド性を持たないので、作業が容易となる。その他、蛍光染料と併用すれば、溶解性の増加、紫外線に対する安定性の増加、染色織物の黄変化を防止する等の効果を示す。

(i) 漂白剤安定に

漂白剤が微量の重金属イオンの触媒作用により自然分解を起す事は周知だが、ポリ磷酸塩の金属イオン封鎖性及び pH 緩衝作用は此の場合に大いに有効である。即ち漂白処理の工程中に於いて被漂白物に接触して分解する漂白剤は有効に働くが、ただ単に加熱による自然分解を起して損失となる漂白剤も少なくなく、これを改善して漂白効率を上昇させ、瓦斯の発生を防止して作業を容易とする。此の効果は亜塩素酸ソーダ、過酸化水素等の過酸化物は勿論、ハイドロサルファイトの如き還元性漂白物、ビタミン C の様に空気中で不安定な物質にも安定剤として有効である。

(j) 食品用に

ポリ磷酸ソーダは昨年に食品添加物として厚生省より許可されて以来、其の需用は増して居る。現在、用いられてつある用途はハム、ソーセージ等の肉蛋白の保水性を高め、脂肪の乳化を均質とし、弾力性を増し食感のよい良質の製品を得る為に添加されて居り、又、ジュースの安定化、粉末ココアの湿潤性の改善、煮豆の明色化等の用途に使われて居る。

(k) 其の他の用途

水性塗料、エマルジョン塗料、皮革助剤、金属の洗浄剤、塩化ビニルの安定剤、電鍍助剤、蛍光体、合成ゴムの触媒、肥料等々、各用途に一つ一つ特性を活かして利用されつつある。

尚、参考の為我が国に於けるポリ磷酸塩について最近の需用増加を第 3 表に示す。

第 3 表

年度	昭和 27年度	28 年度	29 年度	30 年度	31 年度	32*
ポリ磷酸塩 需用量 (t)	103	211	262	425	802	1100

* 昭和 32 年度のみ需用見込量で他の年度は需用実績

最後にこの文を記すのに種々の御資料及び御助言を戴いた(株)千代田化学工業所 浦野敦氏に感謝す。

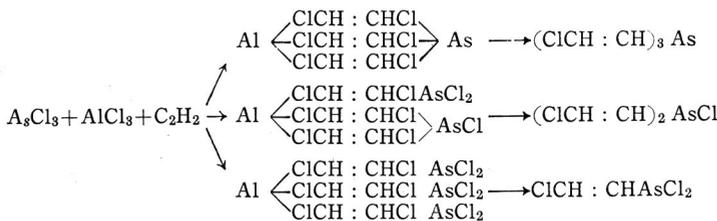
正 誤 表		
前号 (25 巻 65 号) の文中下記の誤りを訂正します。		
	誤	正
p. (23) 左 8 行目	約 10%	約 1.0%
p. (26) 左 4 行目	なり特長	ない特長

(昭和 32 年 12 月 6 日受理)

大和田健次*・久松一兵衛・石川平七**

I. 緒 言

Lewisite は Chlorvinylidichlorarsine(ClCH:CHAsCl₂) のことで、Lewis 氏が 1918 年に初めて合成せるものにして、その製法は無水塩化アルミニウムを触媒として AsCl₃ と C₂H₂ とを反応せしめ、中間生成物を塩酸にて分解し、AlCl₃ を除きたる後分溜して得られるもので、その反応は次式の如く AsCl₃ と C₂H₂ とが AlCl₃ とともに反応して三種の中間体を生じ、



次に之を 20% HCl にて分解するときは夫々 (ClCH:CH)₃As, (ClCH:CH)₂AsCl, ClCH:CHAsCl₂ を生成する。

この方法に於ては Lewisite の主成分たる Primary arsine の生成量が少いので、比較的少量に生成する Secondary, Tertiary arsine を過剰の AsCl₃ とともに Fe 触媒を用いて Primary arsine に変成し、蒸溜分離しなければならない。

著者等は裏に Cu₂Cl₂ と C₂H₂ の反応¹⁾より Cu₂Cl₂ の塩酸溶液中に AsCl₃ を共存せしめ、C₂H₂ を反応せしめて Lewisite が直接生成することを認め報告²⁾した。その後この合成について基礎的研究を行つたので(戦後残された記録から)これを報告する。

本法は secondary 及び tertiary arsine の生成量が極めて少く、酸溶液中より Lewisite 分液するのみにて製品となし得るのみならず、末反応の AsCl₂ は殆んど全部回収し得られ、しかも触媒たる Cu₂Cl₂ は数次の反応にその効力を変化しない。これ等の諸点は AlCl₃ を触媒とする在来法に於ける諸欠点、即ち触媒の消耗、変成の必要、工程の煩雑、作業上の不便あるに比べて甚だ

優れた処である。

II. 研究の目的

Cu₂Cl₂ を触媒とする Lewisite の新合成法について、その最良反応条件を求め、工業化の基礎を定むると共に触媒の寿命の増大を計るために本研究を行つた。

III. 実験方法

Cu₂Cl₂ の塩酸溶液を逆流冷却器を附せる反応器にとり、之に AsCl₃ を溶解し、恒温浴中にて agitate しつつ、C₂H₂ を導入して反応せしめる。C₂H₂ は溶解アセチレンを洗滌して (NaHSO₄ soln. にて) acetone を除き、gas meter 及び flow meter にて計量しつつ導入し、未反応アセチレンは亦 gas meter にて計量し、前後の差を吸収量とした。

反応中止後生成せる Lewisite は下層に分離するを以て之を分液し、脱水して成品とし、分離せる Cu₂Cl₂ 溶液は再び AsCl₃ を加えて次の反応に使用した。

IV. 実験結果

1) AsCl₃ の使用量について

Cu₂Cl₂ 1/5 mol (40 g) を飽和せる 20% HCl 250 cc に AsCl₃ 1/5 mol (36g), 即ち Cu₂Cl₂ に対し当モル及び 2 乃至 4 mol (73 g, 109 g, 145 g) を用い、混合液を 20°C にて攪拌しつつ C₂H₂ を毎分 100 cc の速度にて 5 時間時間導入し、約 5 分の 1 mol を吸収せる時に導入を中止し、静置して下層液を分別す。Cu₂Cl₂ 溶液には更に同モルの AsCl₃ を加え、第 2 回及び第 3 回の実験を行つた。

分別せる成品は CaCl₂ にて脱水せる後、此の中に含有せられる Primary 及び Secondary arsine を測定す。

実験結果は第 1 表に示す様に Cu₂Cl₂ に対し AsCl₃ 2 mol 使用の場合最良の成績を示せり。夫々の実験の第 3 回目を比較するに AsCl₃ 1 mol 使用の場合には第 1 アルシンの含有率大なるも得量少く、又反応器中に白色結晶

* 株式会社丸見屋ミツワ化学研究所

** 早稲田大学第一理工学部応用化学科教授

Table I. AsCl_3 の使用量 (Cu_2Cl_2 40 g)

Cu_2Cl_2 に対する AsCl_3 の mol 比	1			2			3			4		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
実験回数												
AsCl_3 使用量 (g)	36	36	36	73	73	73	109	109	109	145	145	145
得量 (g)	2.4	6.4	9.5	5.7	31.0	60.0	11.0	85.8	105.5	27.0	132.5	144.5
Primary arsine (%)	57.0	53.9	49.4	63.6	40.3	25.9	50.6	16.9	12.6	25.6	14.9	8.5
Secondary arsine (%)	40.7	28.5	10.3	13.7	2.0	1.1	2.4	9.2	0.1	0.3	0.4	0.1
C_2H_2 吸収量 (l)	4.4	4.6	2.8	4.5	4.4	4.8	4.6	4.0	5.0	4.5	4.8	3.6
	白色沈澱を生ず。			2回以後は均一層とならない。			2回以後は均一層とならない。			初めより均一溶液とならない。		

Table II. 塩酸の濃度 (Cu_2Cl_2 40 g, HCl 250 cc)

塩酸の濃度	25			25			30			37		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
実験回数												
AsCl_3 使用量 (g)	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73
C_2H_2 吸収量 (l)	4.5	4.4	4.8	6.2	5.0	4.4	4.7	3.7	3.6	4.6	3.5	2.5
得量 (g)	5.7	31.0	60.0	12.0	50.0	67.0	26.0	70.0	73.0	27.0	68.5	68.5
P. A. (%)	63.60	40.30	25.90	59.30	30.46	26.00	36.70	22.30	22.80	21.50	13.28	13.00
S. A. (%)	13.70	2.00	1.10	7.02	1.42	0.67	1.34	0.59	0.46	0.20	0.22	0.24
	2回以後は均一層とならない。											

を析出す。3倍 mol 以上を使用した場合は得量大となるも第1「アルシン」の生成率は少ない。

C_2H_2 の吸収は AsCl_3 の使用量に関係なく同様な状態を示し、何れの場合於ても導入開始後1時間にて C_2H_2 の吸収を急激に減少せり。

即ち以上の如く同一条件に於ては Cu_2Cl_2 の塩酸溶液に混和すべき AsCl_3 量は Cu_2Cl_2 の2倍モル量を使用する場合に最良の成績を取めた。

2) 塩酸の濃度に就て

Cu_2Cl_2 40 g (1/5 mol) を 20, 25, 30 及び 37% の HCl 250 cc に溶解し、夫々 AsCl_3 73 g (2/5 mol) を加えて温度 20°C に於て攪拌しつつ C_2H_2 を毎分 80~100 c.c. の速度にて5時間導入す。下層に分離せる Lewisite を分取し、母液には再び AsCl_3 73 g を加え同様第2回以後の実験を行った。その結果は Table II に示す如くである。

Table II に示す結果の中、3回目の実験結果について比較すると濃度の増加に縦い、 C_2H_2 の吸収量を減少することが見られる。

而も第1「アルシン」の生成量は 20~25% の場合は少々同様なも、30% 以上の濃度にては次第に減少せり。塩酸の濃度低い程第1「アルシン」量大なる成品を得られ

るが、20% 以下とするときは分溜に際し AsCl_3 及び第1「アルシン」の加水分解を起し易く、得率を低下せしむる憂あり。又低濃度に於ては Cu_2Cl_2 の溶解度小なるため、反応中 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ の結晶を析出することがあり、反応温度を上昇せしむるも第1「アルシン」70% を越えない。 Cu_2Cl_2 の塩酸に対する溶解度は Fig. 1 に示す如く酸の濃度大となるに従い増加し、20% 濃度に於ては 14% であるが、濃度 30% となるときは約 30% の Cu_2Cl_2 を溶解する。而もこの反応に於てルイサイトの

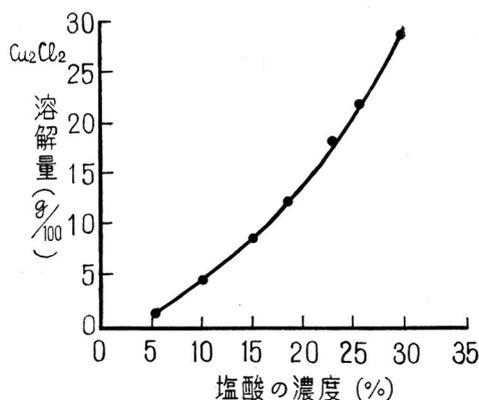


Fig. 1 塩化第1銅の塩酸に対する溶解量

生成がその中間反応体たる $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ の量と AsCl_3 との反応が相関関係にあるを以て Cu_2Cl_2 の溶解量大なる酸の濃度を選ぶ可きである。

以上の実験に於ける Cu_2Cl_2 の使用量は 20% の塩酸にて飽和すべき量を、他の濃度の場合も、そのまま使用するもので、この場合は塩酸の濃度が 25% を適当と考えられるが、高濃度の塩酸について之に飽和すべき Cu_2Cl_2 を用い、この 2 倍「モル」の AsCl_3 を加えて実験する必要がある。

塩酸の濃度 30% 以上とするも Cu_2Cl_2 の溶解量は増加僅少なるを以て 25% 及び 30% について実験せるに Table III に示す結果を得た。即ち 25% の濃度の場合はその 200 cc に対し Cu_2Cl_2 58 g を 60°C にて飽和せしめ、又 30% の場合は同様に 74 g を溶解し、之に夫々 104 g 及び 135 g の AsCl_3 を加えたる不均一相液について 60°C に於て攪拌しつつ C_2H_2 を毎分 80~100cc の速度にて導入し、夫々 2 回づつの実験を行つた。

Table III. 塩酸の濃度と成分との関係

塩酸濃度 (%)	25%		30%	
	1	2	1	2
Cu_2Cl_2 使用量 (g)	58		74	
AsCl_3 使用量 (g)	104		135	
塩酸使用量 (cc)	200		200	
実験回数	1	2	1	2
反応時間 (hr)	h / 7.15	h / 8.30	h / 7.20	h / 8.30
C_2H_2 吸収量 (l)	13.85	15.85	16.70	18.55
AsCl_3 に対する「モル」	1.04	1.22	1.00	1.11
得量 (g)	115	121	147	151.5
P. A. 含有率 (%)	71.50	74.70	71.70	73.90
S. A. 含有率 (%)	7.50	12.00	9.50	12.80

Table III に示す如く 25% 及び 30% 塩酸の場合を比較するに C_2H_2 の吸収量は何れの場合も AsCl_3 に対

しては 1 mol 附近にして Cu_2Cl_2 の量によつてのみ変化したし Cu_2Cl_2 の大なる方が吸収量大なる。 Cu_2Cl_2 の量の大なることは関係 AsCl_3 量大にしてその成品量亦大なり。而も、成品中に含まれる Primary arsine 及び Secondary arsine は 25% の場合 74.7% 及び 12.00% なるに比し 30% の場合は 73.90% 及び 12.80% にして殆ど同様な値を示した。

従つて Cu_2Cl_2 を多量に溶解し、 AsCl_3 を多量に使用しても、同一時間に於て同一なる成品を多量に得られる濃度、即ち 30% を適当と考える。この際塩酸及び Cu_2Cl_2 は反復使用し得るので考慮外である。

3) 反応温度に就て

25% 塩酸 250 cc, Cu_2Cl_2 50 g を溶解し、2 倍「モル」の AsCl_3 90 g を加えて 16°C (水温) より 90°C迄の各温度に於て、攪拌しつつ C_2H_2 を毎分 70cc の速度にて毎回 4 時間反応せしめた。1 時間静置の後下層液を分液して成品となし、母液には更に AsCl_3 を加えて反応せしめることを 5 回繰返した。初の 1~2 回は AsCl_3 が HCl 中に溶解残存して得量を減少するために 3 回以後の成績について比較検討した。

C_2H_2 の吸収量は低温度にては少く、温度の上昇に従い急激に増加するが、50°C 附近に至りてその増加速度を減少し、60°C にて 6.11 l/4 hrs であるが、90°C にては 7.22 l/4 hrs となり、吸収曲線はなだらかとなる。

Table V 及び Fig. 2 に示す通りである。

又 C_2H_2 の吸収速度は低温度の場合は初期の約 1 時間

Table V.

温度 (°C)	C_2H_2 吸収量 (l/4 hrs)
16	1.49
30	3.25
45	5.15
60	6.11
90	7.22

Table IV. 反応温度と成温との関係

反応温度 (°C)	16°C			30°C			45°C			60°C			90°C			
	3	4	5	3	4	5	3	4	5	3	4	5	3	4	5	
AsCl_3 使用量 (g)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	
HCl 使用量 (cc)	250	—	—	250	—	—	250	—	—	250	—	—	250	—	—	
Cu_2Cl_2 使用量 (g)	50	—	—	50	—	—	50	—	—	50	—	—	50	—	—	
C_2H_2 吸収量 (l)	1.61	1.44	1.49	3.30	3.50	3.25	4.70	4.50	5.15	6.40	6.80	6.10	7.20	7.70	7.22	
得量 (g)	87.5	89.0	89.0	92.5	89.0	91.0	89.5	91.5	94.5	88.5	93.5	95.0	87.0	93.0	87.0	
分 析	P. A. (%)	9.24	8.34	8.21	20.14	20.00	19.10	36.95	34.60	38.00	52.50	53.50	53.70	55.70	58.20	56.80
	S. A. (%)	0	0	0	0.39	0.38	0.29	1.46	1.46	1.59	3.24	3.17	3.23	4.53	5.36	5.31

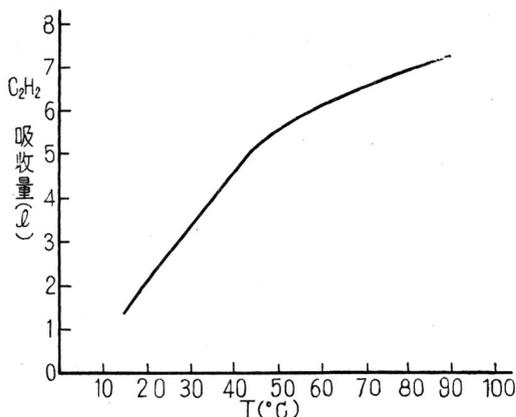


Fig. 2 C₂H₂ 吸収量 (l/4hrs)

はその速度大であるが、1時間以後に於ては急激に減少し、導入速度毎分 70cc に対し、毎分 10cc 附近に低下。その後は徐々に減少する傾向がある。これに反し 60°C 以上の場合は吸収速度は時間の経過とともに減少するが、5時間の後に於ても毎分約 20 cc である。

Table VI. C₂H₂ の吸収速度

経過時間 (分)	20°C		70°C	
	経過時間 (分)	20°C	経過時間 (分)	70°C
25	48.5		180	23.0
60		28.0	205	9.3
65	27.5		232	22.0
97	11.2		265	9.8
120		26.0	300	5.8
145	11.6			

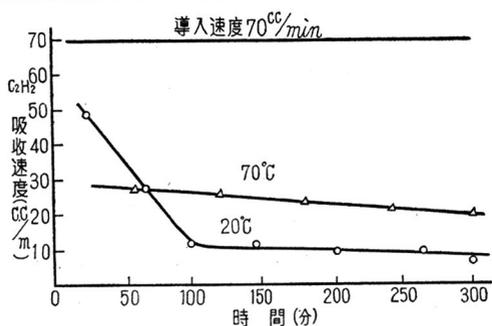


Fig. 3 C₂H₂ 吸収速度

尚、反応生成物中に含まれる第1、第2「アルシン」量について考えるに、これ等の生成量は C₂H₂ の吸収量に關係すること勿論であるが、C₂H₂ の吸収は前述の如く 60°C 以上に於ては経過時間による変化少く、第1「アルシン」量も 60°C 以上に於て大なる値を示す。しかし 90°C に於ては第1「アルシン」の得量は 48.1 g なるに比し、60°C の場合は 49.6 g にして大なる値を示した。又第2

「アルシン」は温度の上昇に従い増加するのは Table VII 及び Fig. 4 の通りである。以上の結果から反応温度は 60°C を適当と考える。

Table VII

温度 (°C)	16	30	45	60	90
全得量 (g)	89.0	91.0	94.5	95.0	87.0
第1「アルシン」含有率 (%)	8.21	19.10	38.00	53.70	56.80
「得量 (g)	7.2	16.9	34.9	49.6	48.1
第2「アルシン」含有率 (%)	0	0.39	1.59	3.23	5.31

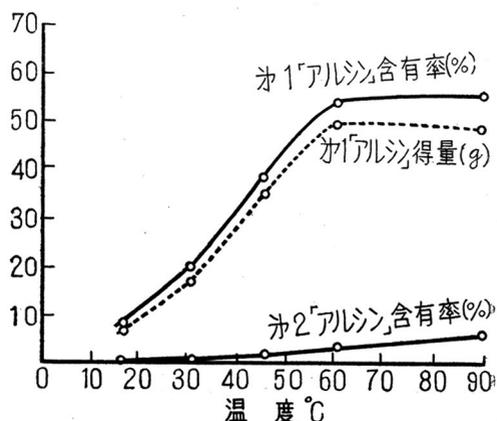


Fig. 4 第1「アルシン」の含有率と得量

5) 反応時間について

以上の実験については Cu₂Cl₂ の塩酸溶液に AsCl₃ を加え、之に C₂H₂ を導入し4時間毎に生成物を分液して検討を加えたも、反応時間の延長即ち C₂H₂ の吸収量を更に増加せる場合に成分が如何に変化するか実験の必要がある。

即ち Cu₂Cl₂ 200 g を 25% HCl 1 l に溶解し、之に AsCl₃ 360 g を加えた混合液を温度 60°C に保ち攪拌しつつ C₂H₂ を毎分 200 cc の速度にて導入せしめ、一定時間毎に分析試料を採取し、20 時間連続反応の結果は Table VIII 及び Fig. 5 に示す通りである。

以上に示す如く C₂H₂ の導入開始以来時間の経過とともに Primary arsine 及び Secondary arsine の含有率を増加する。しかも約 7 時間迄は P. A. は急速に増加するが、約 10 時間の後には極大値 75% を示し、以後は返つて減少するに至り 20 時間の後には 66.60% になる。Secondary arsine は時間とともに漸増の傾向を示し、約 10 時間にては 15% であるが、20 時間後には 28.60% となり、而も第3「アルシン」(Tertiary arsine) を生ずるに至る。

TableV III. 反 応 時 間

反応時間 (hr)	4.00	6.00	7.35	9.45	11.45	14.10	16.10	20.00
C ₂ H ₂ 吸収量 (l)	25.10	40.15	52.97	64.83	76.58	87.98	97.18	113.48
C ₂ H ₂ :AsCl ₃ (mol)	0.57	0.91	1.20	1.47	1.73	2.00	2.20	2.58
第1「アルシン」 (%)	50.30	64.20	71.90	75.10	75.40	74.70	72.30	66.60
第2「アルシン」 (%)	3.94	6.98	11.90	14.74	16.16	21.01	24.10	28.60
第1「アルシン」 (%)	—	—	—	—	—	—	—	1.63
AsCl ₃ (%)	45.76	28.82	16.20	10.16	8.44	4.29	3.60	3.17

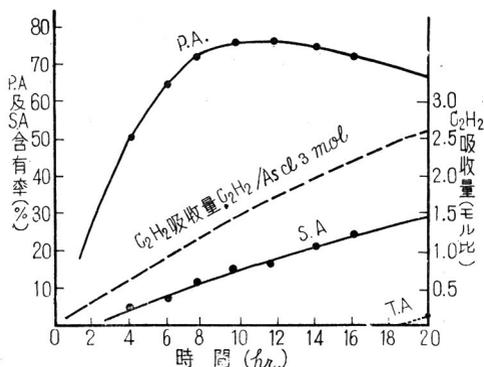


Fig. 5 反応時間と成分との関係

反応時間と C₂H₂ の吸収量との関係を見るに、P.A. の量が最大にして Secondary arsine の最少量を示すべき時間は約 10 時間にて C₂H₂ の吸収量は AsCl₃ の 1 mol に対し 1.4~1.5 mol である。

即ち成品中の第1「アルシン」75%，第2「アルシン」15%，AsCl₃ 10% の混合物は Lewisite として実用し得るものと考えられるを以てこの成品を得られる C₂H₂ の吸収量は 1.4~1.5 mol である、従つて反応時間は AsCl₃ に対し C₂H₂ の 1.4~1.5 mol 量を吸収せらるべき時間を採る必要がある。本実験に於ては約 10 時間である。

5) 触媒の寿命について

Cu₂Cl₂ は空気中に於ては甚だ不安定にして短時間に酸化を受け第二塩となる性質あるため、接触力を減少するものと考えられる。然るに本反応の接触作用に於ける中間体と考えられる Cu₂Cl₂ · 2G₂H₂ は W. Manchot³⁾ 等によれば、Cu₂Cl₂ · 2C₂H₂ + Cu₂Cl₂ ⇌ Cu₂Cl₂ · C₂H₂ なる平衡関係を有すると論ぜられ、且つ Cu₂Cl₂ · C₂H₂ なる物質は M. Chovastelon⁴⁾ が既に塩化第一銅又は塩化第二銅と金属銅により合成せられた。これより察するに Cu₂Cl₂ と metallic Cu と用うれば Lewisite を合成し得ると思え得べく、實際に於て metallic Cu 又は CuCl₂ を触媒として単独に用いて反応せしむるも Lewisite を生成せざるに反し、之の兩者を適当に混合して使用する

ときは Cu₂Cl₂ を用いた場合と同様に好得量にて Lewisite を得られる。之より案ずるに Cu₂Cl₂ 溶液の酸化消耗することあるも metallic Cu により再生し得べし。

実験例として

metallic Cu 16 g
CuCl₂ · 2H₂O 43 g

を 25% HCl 250 cc 中に加え、之に更に AsCl₃ 46cc を加えて反応温

度 60°C に於て C₂H₂ を毎分 80cc の速度にて 8 時間導入して Lewisite 85~98 g を得たり。

このものは primary arsine 75%，secondary arsine 12% を含有す。

V. 総 括

1) 以上の実験結果から、塩酸の濃度 30%，Cu₂Cl₂ は飽和量、AsCl₃ は触媒たる Cu₂Cl₂ に対し 2 倍モルを使用し、反応温度 60°C にし、攪拌しつつ C₂H₂ を導入して約 10 時間即ち C₂H₂ を AsCl₃ に対し 1.4~1.5 mol 反応せしめた場合が最良条件と考えられ、これによつて得られた Lewisite の成分は次の如きものである。

ClCH : CHAsCl ₂	75 %
(ClCH : CH) ₂ AsCl	15 %
AsCl ₃	10 %

本実験に於ては一応 C₂H₂ の loss は考慮外においた。工業化の場合は gas holder から compressor にて反応器に送り、未反応 C₂H₂ は再び循環せしむる方法に依るために、本研究に於ては C₂H₂ よりの能率は算出しなかつた。

2) Cu₂Cl₂ の溶液の酸化による接触力の消耗は金属 Cu によつて回復せられる。

2) 本研究に基づいて中規模試験を経て工業的製造を行つた。その詳細については、現在記録が残っていないが、初めの計画通り C₂H₂ を循環せしむることにより高収率にて Lewisite を製造し、分液せる後脱水濾過せるのみにて成品とした。工業的製造の場合、C₂H₂ が 1.5 mol 吸収するに要する時間は本研究に於けるよりも遙かに短時間にて充分であつた。

本研究は著者等が旧陸軍科学研究所在職中に行つたものである。当時協力下さつた皆様には厚く御礼申上げる。

参 考 文 献

- 1) Vogel & Schulze : Carbid und Acetylen s. 25 (1924)
- 2) 科報第725号, 化兵報第301号, 中村, 久松, 大和田
- 3) Ann. d. chem. 387, 257~293 (1912)
- 4) Comp. rend. 126, 1811~12 (1897)

学位論文要旨： 前報に引続き、今回は柴田和雄氏の学位論文の中心となつた報文題目を掲載させていただきます。下記論文中(1)はその主論文であり他は参考文献との事です。その内容の概要は既に「化学と工業」誌(第10巻第9号)に発表せられてあります。

“Spectroscopic Studies on Chlorophyll Formation in Intact Leaves”

東京工業大学生化学研究室 柴田 和雄

REFERENCES

- 1) K. Shibata : “Spectroscopic studies on chlorophyll formation in intact leaves”, J. Biochem, Japan, 44, 147 (1957).
- 2) K. Shibata : “A simple absolute method for measuring diffuse reflectance spectra”, J. Opt. Soc. Am., 47, 172 (1957).
- 3) J. H. C. Smith, R. W. Hart and K. Shibata : “A spectrophotometer accessory for measuring absorption spectra of light-scattering samples ; spectra of dark-grown albino leaves and of adsorbed chlorophylls”, Arch. Biochem. Biophys., in press.
- 4) K. Shibata : “Absorption spectra of suspensions of carotene crystals” Biochim. Biophys. Acta, 22, 398 (1956).
- 5) K. Shibata : “Spectroscopic studies on chlorophyll formation”, Year Book of Carnegie Institution of Washington, 248 (1956).
- 6) K. Shibata : “Spectral measurements of true absorption and reflection of translucent materials”, Year Book of Carnegie Institution of Washington, 252 (1956).
- 7) J. A. Bassham, K. Shibata, K. Steenberg, J. Bourdon and M. Calvin : “The photosynthetic cycle and respiration ; light-dark transients”, J. Am. Chem. Soc., 78, 4120 (1956).
- 8) J. A. Bassham and K. Shibata : “The mechanism of the initial steps of reactions in photosynthesis”, Symposium on photosynthesis at Gatlinburg, Tennessee, U. S. A. (1955) ; “Research in Photosynthesis”, p. 366, Interscience, New York (1957).
- 9) J. A. Bassham, K. Shibata and M. Calvin : “Quantum requirement in photosynthesis related to respiration”, Biochim. Biophys. Acta, 17, 332 (1955).
- 10) K. Shibata, A. A. Benson and M. Calvin : “The absorption spectra of suspensions of living microorganisms”, Biochim. Biophys. Acta, 15, 461 (1954).
- 11) H. Tamiya, T. Iwamura, K. Shibata, E. Hase and T. Nihei : “Correlation between photosynthesis and light-independent metabolism in the growth of *Chlorella*”, Biochim. Biophys. Acta, 12, 23 (1953).
- 12) H. Tamiya, K. Shibata, T. Sasa, T. Iwamura and Y. Morimura : “Effect of diurnally intermittent illumination on the growth and some cellular characteristics of *Chlorella*”, “Algal Culture” Carnegie Publication No. 600, 76 (1953).
- 13) H. Tamiya, E. Hase, K. Shibata, A. Mituya, T. Iwamura, T. Nihei and T. Sasa : “Algal Culture”, Carnegie Publication, No. 600, 204 (1953).
- 14) K. Shibata and T. Noguchi : “The co-ordinate compounds of iron with some hydroxycarboxylic acids”, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 197 (1953).
- 15) K. Shibata : “The absorption spectra of styryl dyes”, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 105 (1953).
- 16) K. Shibata : “The spectroscopic properties of conjugated systems”, Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 378 (1952).
- 17) K. Shibata : “The effect of methyl substitution on the absorption maxima of quinoline derivatives”

- ves" Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 76 (1953).
- 18) K. Shibata and K. Murai: "The change of molecular weight of egg albumin in aqueous solutions", Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 261 (1952).
- 19) K. Shibata: "A remark on the Goeppert-Mayer and Sklar's theory on the excited states of benzene", Bull. Chem. Soc. Japan, 24, 189 (1951).
- 20) K. Shibata, H. Kushida and S. Mori: "The absorption bands of benzene and its derivatives in visible region", Bull. Chem. Soc. Japan, 24, 188 (1951).
- 21) K. Shibata: "The absorption spectra of quinolino-quinolines", Bull. Chem. Soc. Japan, 24, 187 (1951).

会 務 報 告

◎ 早稲田大学創立 75 周年記念応化展

昭和 32 年 10 月 25 日, 26 日, 27 日の 3 日間に亘り創立 75 周年を記念して早稲田祭が行われ, この記念祭に応用化学科学生も参加しました。この展示会は石油化学工業, 無機化学工業, 醱酵, 油脂工業の三部門を置いて開催致しました。展示会は決して素晴らしいものではありませんでしたが, 一部先輩の絶大な御援助を頂き盛大に開催することが出来ました。此処に改めて厚く御礼申上し上げます。尚展示品は先輩の方々を通じ各会社, 官庁から借用し実施致しましたので列記致しますと次の通りです。

日本石油 (プラント模型, 一次製品, 触媒), 昭和石油 (蒸溜装置模型), 日本油槽船 (タンカー模型), 丸善石油 (写真), 積水化学 (製品), モンサント化成 (中間製品, 製品), 三菱油化 (中間製品), 長浜ゴム (製品), 専売公社 (食塩サンプル, 統計), 日産化学 (電解模型), 日本ソーダ (二次製品), 日本カーボン (カーボンセメント), キリンビール (製品, 写真), 宝酒造 (原料, 製品, 工程写真), 日本蒸溜 (蒸溜装置), 大日本精糖 (製品, フローシート, 酵母製品), 日本製粉 (製品, 中間製品), 森永乳業 (工程模型), 協和醱酵 (製品), 花王石鹼 (製品), 丸見屋 (製品), 旭電化 (原料油, 中間製品, 製品), 清美化学 (製品), 小川香料 (製品, 写真), シェル石油 (映画), 旭ガラス (ソーダ灰製品), 東洋レーヨン (製品), 田島応用化工 (タイル), 日本硝子 (サンプル), 永晶ガラス (硝子サンプル), 柴田科学機械 (硝子サンプル), 吉野工業 (プラスチック成型機), 昭和ゴム (ゴムサンプル), 浅野スレート (スレート), 電気化学工業 (薬品), 帝国人絹 (繊維製品), 石油連盟 (アルバム), 通産省鉱山局石油課 (資料), 通産省軽工業局有機化学第一課 (資料), 横浜ゴム (製品)。

◎ 卒業生送別会

今年度も残りわずかになり昨秋就職が決定して実社

会に出る 4 年生を囲み, 先輩教職員, 在校生 10 名が出席して 4 年生の門出を祝う「卒業生送別会」を早稲田応用化学会主催で去る 2 月 19 日 5 時半より学生ホール教職員食堂で開催した。

先づ山本研一会長の卒業生への慈愛のこもった注意やお祝いの言葉で始まり, 次いで在校生を代表して, 三年の岡田が「卒業生の健闘を祈り, 在校生も張切つて続きます」と四年生を送る言葉を述べれば, 卒業生を代表して 〆持, 尾崎の両君が立ち, 師の恩を深く謝し, 又実社会に出て早稲田の名を恥づかしめないよう頑張ると力強く答え送別会もなごやかに進んで行つた。その後心尽しの夕食をとり, 今度は現在化学工業界に於て活躍されている先輩の水野敏行, 肝仕兼英, 色川御胤, 七井永寿, 青山固, 畑山三郎の諸氏から卒業生へ, 自らの体験から会得された, 実社会に出てから大切な事や必要な事のお話を 4 年生の門出の餞の言葉として頂き, 先づ健康である事, 粘り強く研究する事, 交際の問題, 労働問題, 人生観等々, 体験談だけに教えられることばかりで非常に有意義であり, 先輩の有難さを感じた。又肝付先輩の美事な手品の被露がありこの美事さも粘り強さ練習と努力の賜であるとの御説を伺いつつ, 最後に宇野教授の挨拶あり, 参加者全員で校歌を合唱し, この有意義な会を楽しみ雰囲気のうち午後 8 時閉会した。

編輯後記 2 月中に会報 66 号を出版する予定であつた所, だんだん遅れ勝ちになつてとうとう 4 月も下旬過ぎてしまつたことを先づ御詫申上げたいと思います。実は原稿, 広告の集受から編輯全般或は広告の集金事務に至る迄, 応用化学科事務所の諸君, 応用化学会の編輯関係の学生委員諸君, 又は特に田中甫さんには直接色々なことを御願して居りまして, 時としてその献身的情景に対し涙ぐましく感ずることさえ見られる次第でありまして, 以上の諸君に対しては心から感謝の意を表したいと思います。以上の如く一同一生懸命にやつて居りますか

ら、何卒発刊が遅れましたことを御諒承下さる様御願致します。尚目下会報 67 号も着々準備中でありまして、6 月乃至 7 月には発刊致し度いと思つて居ります。幸にして会員皆様の深き同情と支援とによりまして年 3 回以上発刊の経済的基盤を得ることが出来ましたので、次第に定期的発行を考えて居ります。就きましては研究発表進歩綜説、意見或は論説でも結構ですがこの会報に御投稿賜り度く切に御願致します。実はこの会報出版については色々な批判がありますが、小生の偏見かも知れませ

んがこの会報のもつ親睦融和は言うに及ばず、この会の伝統と遠き将来への使命とを考え、更に私学の建学精神に基づいて学問自由の立場よりして、洵に吾等早稲田応化の誇として信じたいのであります。又私学が愛校心を失いその団結と積極性とを失つた時は最早その存在価値が地に墜つる時と信ずるが故に、この会報出版は私学興隆の立場よりして如何にしても続け度いと思つて居ります。又この会報は早稲田応用化学会の連隊旗の様なものではないでしょうか。

〔参考資料〕

石油化学製品生産見込量(年産)

名 称	昭 33 年以後 生産見込量	昭 32 年既存方 式による見込量	名 称	昭 33 年以後 生産見込量	昭 32 年既存方 式による見込量
ベンゾール	19.460 t	(59.759 t)	スチレン(ポリマー)	13.800 t	(—)
トルオール	18.320 "	(10.387 "	ポリエチレン	52.000 "	(—)
キシロール	17.820 "	(1.758 "	イソプロパノール	2.000 "	(—)
安息香酸	898 "	(—)	アセトン	10.340 "	(6.284 t)
無水フタル酸	2.042 "	(20.848 "	石炭酸	12.240 "	(27.740 "
イソフタル酸	5.042 "	(—)	第 2 級ブタノール	2.400 "	(—)
テレフタル酸	8.215 "	(—)	メチル・エチル・ケトレ	1.850 "	(—)
エチレン	54.000 "	(—)	ブタチエン	5.150 "	(—)
酸化エチレン	7.200 "	(1.711 "	合成ゴム(G. R. S.)	50.800 "	(—)
エチレングリコール	5.170 "	(")	高スチレンゴム	1.200 "	(—)
スチレン(モノマー)	18.000 "	(")	合成ゴム(G. R. N.)	1.500 "	(—)

石油化学及タール製品輸入一覽表

名称	輸入量	名称	輸入量	名称	輸入量	名称	輸入量	名称	輸入量
トルオール	346 t	プロピール アルコール	1.433 t	トリ・エチレ ングリコール	643 t	アセトン	2.794 t	n-ヘキサン	4.723 t
粗トルオール	1.964 "	エチレン グリコール	3.636 "	ポリ・エチレ ングリコール	725 "	メチル・エ チルケトン	2.056 "	ポリ・ エチレン	17.927 "
ナフタリン	10.514 "	ジ・エチレン グリコール	252 "	プロピレン グリコール	1.609 "	メチル・イソ ブチルケトン	3.181 "	ポリ・ スチレン	6.149 "

昭和 33 年 3 月 25 日 印刷

昭和 33 年 3 月 31 日 発行

発行人 大坪 義雄
 編集人 石川 平七
 印刷人 平尾 秀吉
 印刷所 新日本印刷株式会社

東京都新宿区戸塚町 1 丁目 647 番地

発行所

早稲田大学理工学部応用化学科内 早稲田応用化学会

電話 (34) 2140~9 4140~9 振替貯金口座 東京 62921

興洋化学

国産セラック

漂白セラック

食用染料

合成甘味料シクロン

テトラクロールフタル酸

代理店 高橋商店 Tel. (88) 3654

本社・第一工場 足立区本木町三丁目2654 Tel. (88) 1245~7

第二工場 足立区下沼田町521 Tel. (88) 1194~5

取締役社長 高橋重博

営業種目

理化学医療器械・多管式風圧計
度量衡・計量器・各種分析器械
U.Gガラス一式・理化学教育用品



製作・販売

信越科学器械製作所

代表者 田中巖

営業所 東京都足立区千住末広町43番地

電話 東京 (888) 1468番

ポリゴン

ポリゴンは重合リン酸塩を主体とした強力な金属イオン封鎖性を有する無機界面活性剤です。

其の性質は

- ① カオリン、タルク等の無機粉体の水溶液中への懸濁分散、及び難溶性染料の溶解分散は一般の有機界面活性剤より遙かに優れて居ります。
- ② 鉄、銅、カルシウム等の金属イオンが悪い影響を示す様な場合、例えば工業用水の調整、染色の正常化、過酸化還元性物の安定剤、洗滌工業、写真工業、皮革工業、食品工業等、総ゆる工業に大いに其の効果を發揮します。

特約店 燐化学工業株式会社

営業品目 界面活性剤、工業用薬品、分析用薬品
繊維助剤、ポリゴン、アルギン酸エステル

株式会社 千代田化学工業所

東京都千代田区神田北乗物町7
TEL. (25) 3147, 3148, 7071.

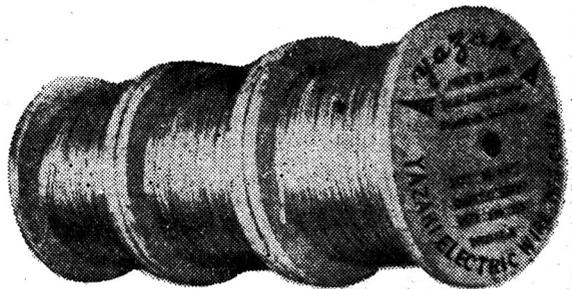
営業品目

自動車用電線 航空機用電線
電力用電線 自動車用パーツ
一般用電線 航空機用パーツ

矢崎電線工業株式会社

取締役社長 矢崎貞美

本社 東京都港区芝田村町5ノ2
TEL. (43) 7171~7179
支店 東京・名古屋・大阪・福岡
仙台・札幌・高松・広島・富山
工場 沼津・島田・鷺津



JUNSEI

Guaranteed Reagents

PRODUCTS

特 級

Acetic Acid Glacial (氷 酢 酸)

Nitric Acid (硝 酸)

Hydrochloric Acid (塩 酸)

Sulfuric Acid (硫 酸)

Ammonia Water (アンモニア水)

Chloroform (クロロホルム)

Pyridine (ピリチン)

Aniline (アニリン)

Methyl Alcohol (メチルアルコール)

純正化学株式会社

東京都中央区日本橋本町3丁目5番地
電話日本橋(24) 5166 代・1760・6108番
工場 東京都中野区沼袋308番地
電話中野(38) 2629番
出張所 仙台市本材木町53番地
電話 4 2 1 4 番

石
油
精
製

東亜燃料工業株式会社

取締役社長 中原延平

本社 東京都千代田区大手町一丁目三番地
製油所 和歌山・清水
販売元 スタンドガード・ヴァキューム石油会社

夏流れ出ない、冬硬くなりこわれぬ
エンタイプの日地板と、目地充填材

日泥ゼロタイト

日泥ゼロシール

JET-SEALING COMPOUND

ジェット機用耐油性目地材

日泥タイエシール

日泥

アスファルト伸縮目地材の最高規格品

日泥フロタイト

日泥エキスパンタイト

最も進んだ、混合用、撒布用乳剤

アスファルト乳剤各種

本 社 東京都中央区八重洲1の3

電話 (27) 7000. 5463~5

東京工場 東京都荒川区尾久町6の101

及営業所 電話 (89) 6769. 8046

1081. 4872

大阪工場 大阪市東淀川区堀上通3の39

及営業所 電話 三国 (39) 0924~5

2045

日泥化学工業株式会社

ウノサワの

ポンプ・コンプレッサー

— 営業製作品目 —

汽動各種ポンプ 真空ポンプ
渦巻タービンポンプ ギャーポンプ
真空暖房ポンプ ルーツブロー
空気ガス圧縮機 空気力輸送機
コンデンセーションポンプ



株式会社 宇野澤組鉄工所

取締役社長 宇野沢辰次

本社及渋谷工場 東京都渋谷区山下町 62 電話白金 (44) 2211-4
玉川工場 東京都大田区矢口町 945 電話蒲田 (73) 2406

“TOHCELLO”

**BRAND
TOKYO SEROFAN CO., LTD.**

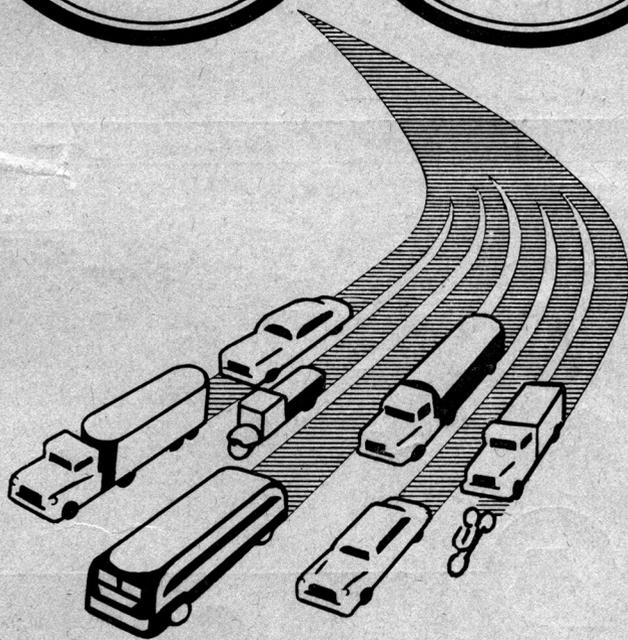


東京セロファン紙株式会社

銀座営業所・東京都中央区銀座3の3(巴川ビル)

電話京橋(56) 1943.2374.3573.7582

工場・東京・浜松・喜辰方



日本石油

東京 ・ 丸の内

富士

ハイパワー ガソリン

古	い	歴	史
卓	越	した	製
優	秀	な	設
純	国	産	品

ベアリング用： W. N. グリース・S, S. M. グリース S.
S. Y. グリースリチウムグリース (L. A.
L. M. L. T.) ルミナイトグリース

自動車用： F. M. N. グリース・S. S. V. グリース

炭抗用： 炭車グリース・ワイヤーロープ油

耐熱用： シンネックグリース・H. D. グリース



富士印

グリース



昭和石油