

## 報 文

## グルタミン酸曹達の過酸化水素酸化に関する研究

## (第3報) 無觸媒下に於ける酸化

杉 山 正 雄  
川 野 義 男

(東洋醸造株式会社研究室)

之迄の實驗に於て鐵鹽、ヴァナヂウム鹽、活性炭素、酸性白土、ペントオイト其他の觸媒存在下に於けるグルタミン酸曹達酸化の諸條件に就き報告した。其結果適當なる條件に於ては琥珀酸の生成量は理論數に對して70~73%にして且又觸媒を使用せざる場合と雖も約70%の琥珀酸を得たるを以て本報に於ては觸媒を使用せざる場合(嚴密なる意味の觸媒にあらず)の酸化の條件に就き試験したる事項を報告する、尙グルタミン酸曹達製造工程中に於て生成する結晶分離母液に就ても比較研究した。

## 〔A〕 グルタミン酸曹達結晶の酸化

## I、溫度の影響

グルタミン酸ソーダは豫め溶液として使用する。

Bé=17.0°      グルタミン酸ソーダ=25.21%      NaCl=1.126%

上記液 100g 相當量採り之に NaOH 液を加へ pH=7.6 (B.T.B.) になし 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 液は理論數の2倍使用して酸化する。

酸化中の溫度の經過

第 1 表

| 酸 化 溫 度     | 50° | 60° | 70° | 80° |
|-------------|-----|-----|-----|-----|
| 所要溫度迄の時間(分) | 7'  | 13' | 11' | 13' |
| 酸 化 時 間     | 60' | 61' | 60' | 58' |
| 最 初 の 溫 度   | 30° | 30° | 31° | 30° |
| 最 終 の 溫 度   | 49° | 59° | 57° | 50° |

分析結果：

第 2 表

| 酸 化 溫 度    | 50°  | 60°  | 70°  | 80°  |
|------------|------|------|------|------|
| 反應後の容量(cc) | 550  | 535  | 515  | 505  |
| Bé         | 7.1° | 6.6° | 6.5° | 6.5° |

|                    |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| pH (M.R.)          | 6.0   | 6.2   | 6.3   | 6.4   |
| T. N.              | 0.735 | 0.747 | 0.732 | 0.722 |
| NH <sub>3</sub> -N | 0.448 | 0.516 | 0.533 | 0.522 |
| " : T.N.           | 60.95 | 69.07 | 72.81 | 72.30 |
| NH <sub>2</sub> -N | 0.160 | 0.076 | 0.055 | 0.045 |
| " : T.N.           | 21.77 | 10.17 | 7.51  | 6.23  |
| 揮 發 酸              | 0.165 | 0.237 | 0.254 | 0.306 |
| 琥 珀 酸              | 34.22 | 46.42 | 48.43 | 49.58 |
| " : 理論數            | 49.02 | 66.51 | 69.10 | 71.03 |

使用グルタミン酸ソーダと消費グルタミン酸ソーダの差を表示すれば次の如くである。

第 3 表

| 酸化<br>温度 | 琥 珀 酸 |                 | 醋 酸  |                 | 残 存 NH <sub>2</sub> -N |                | 合 計   | 差(%)  |
|----------|-------|-----------------|------|-----------------|------------------------|----------------|-------|-------|
|          | 生成量   | Glut.-Na<br>として | 生成量  | Glut.-Na<br>として | 100cc中                 | Glut.-N<br>として |       |       |
| 50°      | 34.22 | 49.02           | 1.65 | 2.31            | 0.160                  | 19.31          | 70.64 | 29.36 |
| 60°      | 46.42 | 66.51           | 2.37 | 3.32            | 0.076                  | 9.17           | 79.00 | 21.00 |
| 70°      | 48.43 | 69.10           | 2.64 | 3.70            | 0.055                  | 6.64           | 79.44 | 20.56 |
| 80°      | 49.58 | 71.03           | 3.06 | 4.28            | 0.045                  | 5.43           | 80.74 | 19.26 |

上記試験に依り

1. 琥珀酸の生成率は温度と共に増加し、50°C の 49.029% より 80°C の 71.03% を示してゐる。
2. pH は反応温度と共に増加の傾向にあるが 6.0~6.4 を示す。
3. 揮發酸は温度と共に増加する。
4. NH<sub>2</sub>-N の T. N. に對する割合は反應の進行と共に増加するが 80°C の場合には却つて減少する。
5. T. N. 及び NH<sub>2</sub>-N は共に漸減の傾向にある。
6. 使用 Glut.-Na と消費 Glut.-Na の差は漸減の傾向にある。

#### II、過酸化水素量の影響

使用グルタミン酸ソーダは他社製のものにして約30%溶液となし之を 100g 相當量採り 70°C にて酸化する。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 液 (35.3~1%) は理論量の 1、2、3、4 倍とした。

酸化中の温度の経過

第 4 表

|                                        |     |     |     |      |
|----------------------------------------|-----|-----|-----|------|
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> の使用量 (倍) | 1   | 2   | 3   | 4    |
| 所要温度迄の時間                               | 20' | 25' | 25' | 24'  |
| 酸 化 時 間                                | 40' | 77' | 95' | 120' |
| 最 初 の 温 度                              | 22° | 22° | 22° | 22°  |
| 最 終 の 温 度                              | 60° | 55° | 48° | 38°  |

## 分析結果：

第 5 表

| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> の量 (倍) | 1     | 2     | 3     | 4     |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 反応後の容量 (cc)                          | 427   | 500   | 580   | 690   |
| " Bé                                 | 5.7°  | 6.2°  | 7.0°  | 9.3°  |
| " pH (M.R.)                          | 6.2   | 6.8   | 6.4   | 5.8   |
| T. N.                                | 0.721 | 0.700 | 0.682 | 0.669 |
| NH <sub>3</sub> -N                   | 0.427 | 0.484 | 0.459 | 0.465 |
| " : T.N.                             | 58.66 | 68.14 | 68.76 | 68.61 |
| NH <sub>2</sub> -N                   | 0.223 | 0.073 | 0.044 | 0.044 |
| " : T.N.                             | 30.93 | 12.14 | 6.45  | 6.58  |
| 揮 発 酸                                | 0.430 | 0.390 | 0.630 | 0.670 |
| 琥 珀 酸                                | 33.86 | 47.24 | 50.85 | 43.54 |
| " : 理論数                              | 55.71 | 70.55 | 72.93 | 62.38 |

次に使用グルタミン酸ソーダと消費グルタミン酸ソーダの差を表示すれば。

第 6 表

| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> の<br>使用量(倍) | 琥 珀 酸 |                              | 醋 酸  |                              | 残存NH <sub>2</sub> -N |                              | 合 計   | 差(%)  |
|-------------------------------------------|-------|------------------------------|------|------------------------------|----------------------|------------------------------|-------|-------|
|                                           | 生成量   | Gluc.-Na <sup>+</sup><br>として | 生成量  | Gluc.-Na <sup>+</sup><br>として | 10cc中                | Gluc.-Na <sup>+</sup><br>として |       |       |
| 1                                         | 38.86 | 55.71                        | 4.0  | 6.72                         | 0.223                | 25.92                        | 89.36 | 10.65 |
| 2                                         | 49.24 | 70.55                        | 3.90 | 5.46                         | 0.078                | 9.41                         | 85.42 | 14.53 |
| 3                                         | 50.85 | 72.93                        | 6.30 | 8.82                         | 0.044                | 5.31                         | 87.06 | 12.94 |
| 4                                         | 43.54 | 62.33                        | 6.70 | 9.38                         | 0.044                | 5.31                         | 77.07 | 22.93 |

上記試験に依り

1. 琥珀酸の生成率は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 理論量の 3 倍が最高を示し、72.93% に達する。之は鹽化鐵を使用せるものの H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が 2 倍が最高なるに比し少しく多くを要する、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の使用量が 4 倍になれば急激に減少し 62.38% を示す。
2. pH は大體に於て順次低下する。之は過酸化水素の安定剤の影響に依るものと思はれる。
3. 揮發酸は漸増の傾向にある。
4. 全窒素は漸減する、NH<sub>3</sub>-N は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の使用量 2 倍を最高に以下減少してゐるが T. N. に對する%には餘り變化は無い。
5. NH<sub>2</sub>-N は減少する之はグルタミン酸ソーダ分解の當然の結果である。
6. 使用グルタミン酸ソーダと消費せるものの差は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の使用量に比例して増大する。

## ■、グルタミン酸ソーダの濃度の影響

使用グルタミン酸ソーダは本工製のものにして純度約 95% 之を水に溶解して約 40% 溶液となし之に水を加へて 40%、30%、25%、20%、15% になる如くなし、之の 100g 相當量深り 36.13% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を理論量の 2 倍使用して約 70°C で酸化する。

## 酸化中の温度の経過 :

|             | 第 7 表 |       |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| グルタミン酸ソーダ濃度 | 40%   | 30%   | 25%   | 20%   | 15%   |
| 所要温度迄の時間    | 15'   | 23'   | 40    | 47'   | 70'   |
| 酸化時間        | 90'   | 84'   | 90'   | 85'   | 90'   |
| 最初の温度       | 20°   | 22.5° | 20.5° | 22.5° | 22.5° |
| 最終の温度       | 60°   | 58°   | 55°   | 57°   | 51°   |

## 分析結果 :

|                    | 第 8 表 |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Glut.-Na %         | 40    | 30    | 25    | 20    | 15    |
| 反応後の容量(cc)         | 385   | 512   | 620   | 778   | 1000  |
| " B <sub>e</sub>   | 6.5°  | 6.15° | 6.10° | 6.70° | 6.30° |
| " pH (M.R.)        | 6.8   | 6.7   | 6.5   | 6.3   | 6.3   |
| T. N.              | 0.700 | 0.679 | 0.732 | 0.718 | 0.721 |
| NH <sub>3</sub> -N | 0.510 | 0.508 | 0.529 | 0.543 | 0.529 |
| " : T.N.           | 71.40 | 74.81 | 72.27 | 75.62 | 74.26 |
| NH <sub>2</sub> -N | 0.055 | 0.044 | 0.044 | 0.027 | 0.037 |
| " : T.N.           | 7.86  | 6.48  | 6.01  | 3.76  | 5.13  |
| 揮 發 酸              | 0.303 | 0.289 | 0.204 | 0.163 | 0.129 |
| 琥珀酸                | 50.52 | 50.20 | 49.67 | 48.32 | 45.88 |
| " : 理論數            | 72.38 | 71.78 | 71.16 | 69.23 | 65.73 |

使用グルタミン酸ソーダと消費グルタミン酸ソーダの差を表示すれば次の如くである。

| 第 9 表      |       |              |      |              |                       |              |       |       |
|------------|-------|--------------|------|--------------|-----------------------|--------------|-------|-------|
| Glut.-Na % | 琥珀酸   |              | 醋酸   |              | 残存 NH <sub>2</sub> -N |              | 合計    | 差(%)  |
|            | 生成量   | Glut.-Na として | 生成量  | Glut.-Na として | 100cc中                | Glut.-Na として |       |       |
| 40         | 50.52 | 72.38        | 3.03 | 4.24         | 0.055                 | 6.63         | 83.25 | 16.75 |
| 30         | 50.20 | 71.78        | 2.89 | 4.05         | 0.044                 | 5.31         | 81.14 | 18.86 |
| 25         | 49.67 | 71.16        | 2.04 | 2.86         | 0.044                 | 5.31         | 79.33 | 20.67 |
| 20         | 48.32 | 69.23        | 1.63 | 2.28         | 0.027                 | 3.26         | 74.77 | 25.23 |
| 15         | 45.88 | 65.73        | 1.29 | 1.81         | 0.037                 | 4.47         | 72.01 | 27.99 |

## 上記試験に依り

1. 琥珀酸の生成率は濃度に比例して増大する傾向にある。即ち 40% 濃度の 72.38% より 15% 濃度の 65.73% 即ち 6.6% 低下してゐる。之は濃度の低下により反應の開始遅く所定温度になるに要する時間が 40% 濃度に於ては 15 分なるに對して 15% 濃度にては 70 分を要する、故に所定の 70°C にて反應する時間が短いのに起因するものと考えらる。

2. 使用グルタミン酸ソーダと消費グルタミン酸ソーダの差は濃度の大なるに従ひて減少する。即ち 40% 濃度の 16.75% より 15% 濃度の 27.99% に増加する。此場合には反應の中間體の多きを

示すものである。

#### IV、食鹽の影響

Glut.-Na の結晶を酸化分解する時は食鹽に就ては殆んど考慮する必要は無いが、Glut.-Na の結晶分離母液を酸化する際には含有する食鹽が可なりの影響のあるは想像に難くない。以下之に就て試験した。

實驗の方法： 使用グルタミン酸ソーダは NaCl=2.373%、Glut.-Na=90.32% のものにして Glut.-Na 100g に所定濃度の食鹽水 300cc を加へ NaOH 液にて pH=7.5 にし 35%  $H_2O_2$  は理論量の 2 倍使用、溫度約 60°C にて酸化分解する。

食鹽水の濃度 4.899%≒5.0%、9.856%≒10%、14.814%≒15%、19.654%≒20%

#### 酸化中の溫度の経過

|           | 第 10 表 |     |     |     |       |
|-----------|--------|-----|-----|-----|-------|
| 食 鹽 %     | 0      | 5   | 10  | 15  | 20    |
| 所要溫度迄の時間  | 10'    | 10' | 8'  | 10' | 11'   |
| 酸 化 時 間   | 59'    | 60' | 62' | 62' | 62'   |
| 最 初 の 溫 度 | 33°    | 30° | 30° | 30° | 30°   |
| 最 終 の 溫 度 | 55°    | 61° | 59° | 57° | 59.5° |

溫度の差は殆んど認められなかつたが食鹽を添加した方が發泡早く且つ過酸化水素添加終了後も盛に發生し、此現象は食鹽の添加量に比例してゐる。

#### 分析結果：

|                    | 第 11 表 |       |       |       |       |
|--------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 食 鹽 %              | 0      | 5     | 10    | 15    | 20    |
| 反應後の容量(cc)         | 502.5  | 510.0 | 512.5 | 512.5 | 515   |
| " B <sub>e</sub>   | 5.6°   | 7.1°  | 8.6°  | 9.6°  | 10.9° |
| " pH (M.R.)        | 6.6    | 6.5   | 6.3   | 6.3   | 6.1   |
| T. N.              | 0.690  | 0.697 | 0.689 | 0.686 | 0.677 |
| NH <sub>3</sub> -N | 0.501  | 0.501 | 0.493 | 0.487 | 0.476 |
| " : T.N.           | 72.60  | 71.88 | 71.55 | 70.99 | 70.32 |
| NH <sub>2</sub> -N | 0.049  | 0.052 | 0.059 | 0.065 | 0.070 |
| " : T.N.           | 7.10   | 6.46  | 8.56  | 9.47  | 10.30 |
| 揮 發 酸              | 0.249  | 0.190 | 0.240 | 0.252 | 0.264 |
| 琥 珀 酸              | 42.18  | 40.59 | 40.65 | 39.69 | 38.47 |
| " : 理論數            | 66.90  | 64.33 | 64.48 | 62.96 | 61.02 |

使用グルタミン酸ソーダと消費グルタミン酸ソーダの差を表示すれば次の如くである。

第 12 表

| NaCl<br>% | 琥 珀 酸 |                 | 醋 酸  |                 | 残 存 $\text{NH}_2\text{-N}$ |                 | 合 計   | 差(%)  |
|-----------|-------|-----------------|------|-----------------|----------------------------|-----------------|-------|-------|
|           | 生成量   | Glut.-Na<br>として | 生成量  | Glut.-Na<br>として | 100cc中                     | Glut.-Na<br>として |       |       |
| 0         | 42.18 | 60.43           | 2.49 | 3.49            | 0.049                      | 5.91            | 69.83 | 22.69 |
| 5         | 40.59 | 58.15           | 1.90 | 2.66            | 0.052                      | 6.23            | 67.09 | 25.72 |
| 10        | 40.65 | 58.24           | 2.40 | 3.36            | 0.059                      | 7.12            | 68.72 | 23.92 |
| 15        | 39.69 | 55.11           | 2.52 | 3.53            | 0.065                      | 7.85            | 68.24 | 24.45 |
| 20        | 38.47 | 55.11           | 2.64 | 3.70            | 0.070                      | 7.45            | 66.26 | 25.63 |

上記試験に依り反應に對する食鹽の影響は無視する事は出来ない。即ち琥珀酸の生成は20%食鹽添加に於ては無添加のものに比して約6%低値を示す。之は残存  $\text{NH}_2\text{-N}$  に就て見るも食鹽の濃度に比例して増大してゐる所より反應は相當阻害される事を知る。尙使用グルタミン酸ソーダと消費グルタミン酸ソーダの差が比較的大なるは反應溫度が低いのに依るものと思はれる。

## V、反應相の pH の影響

結晶 Glut.-Na の溶液 (pH=6.2) に  $\text{H}_2\text{O}_2$  を添加するも溫度上昇せず従つて反應は殆んど起らない、故に炭酸ソーダ又は苛性ソーダを添加し 7.0 以上の pH に就て行つた。

使用 Glut.-Na 液は次の如きものである。

Bé=15.5°       $\text{NH}_2\text{-N}=2.216$       Glut.-Na=26.747      pH=6.2(C.P.R.)

上記を 100g 相當量採り約 35%  $\text{H}_2\text{O}$  200cc にて酸化する、溫度は 60° 及び 70° とした。

酸化中の溫度の経過：

第 13 表

|           | 炭 酸 ソ ー ダ |     |        |     | 苛 性 ソ ー ダ |       |        |     |
|-----------|-----------|-----|--------|-----|-----------|-------|--------|-----|
|           | pH=7.0    |     | pH=7.5 |     | pH=7.0    |       | pH=7.5 |     |
|           | 60°       | 70° | 60°    | 70° | 60°       | 70°   | 60°    | 70° |
| 酸 化 溫 度   | 60°       | 70° | 60°    | 70° | 60°       | 70°   | 60°    | 70° |
| 所要溫度迄の時間  | 13'       | 14' | 12'    | 11' | 15'       | 16'   | 13'    | 17' |
| 酸 化 時 間   | 67'       | 67' | 60'    | 65' | 65'       | 65'   | 66'    | 65' |
| 最 初 の 溫 度 | 30°       | 31° | 30°    | 31° | 30°       | 28.5° | 28.5°  | 30° |
| 最 終 の 溫 度 | 57°       | 60° | 56°    | 58° | 60°       | 58°   | 60°    | 67° |

分析結果：

第 14 表

|            | 炭 酸 ソ ー ダ |      |        |      | 苛 性 ソ ー ダ |      |        |      |
|------------|-----------|------|--------|------|-----------|------|--------|------|
|            | pH=7.0    |      | pH=7.5 |      | pH=7.0    |      | pH=7.5 |      |
|            | 60°       | 70°  | 60°    | 70°  | 60°       | 70°  | 60°    | 70°  |
| 反應後の容量(cc) | 526       | 505  | 524    | 507  | 516       | 505  | 526    | 505  |
| Bé         | 5.5°      | 5.5° | 5.5°   | 5.5° | 5.5°      | 5.5° | 5.5°   | 5.5° |

|                    |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 反応後のpH(M.R.)       | 6.8    | 7.0    | 7.0    | 7.0    | 6.8    | 7.0    | 7.0    | 7.0    |
| T. N.              | 0.731  | 0.710  | 0.726  | 0.710  | 0.732  | 0.712  | 0.727  | 0.707  |
| NH <sub>3</sub> -N | 0.511  | 0.519  | 0.515  | 0.524  | 0.514  | 0.532  | 0.510  | 0.517  |
| " : T.N.           | 69.90  | 73.10  | 70.93  | 73.80  | 70.21  | 74.57  | 70.84  | 73.12  |
| NH <sub>2</sub> -N | 0.081  | 0.064  | 0.029  | 0.023  | 0.052  | 0.045  | 0.047  | 0.043  |
| " : T.N.           | 11.08  | 9.01   | 3.99   | 3.22   | 7.10   | 6.17   | 6.45   | 6.08   |
| 揮 發 酸              | 0.204  | 0.255  | 0.198  | 0.243  | 0.177  | 0.321  | 0.188  | 0.264  |
| 琥 珀 酸              | 46.050 | 47.495 | 46.610 | 47.200 | 45.047 | 47.500 | 46.522 | 48.065 |
| " : 理 論 量          | 65.97  | 68.04  | 66.77  | 67.62  | 64.54  | 68.05  | 66.65  | 68.88  |

上記試験に依り琥珀酸の生成量は炭酸ソーダ、苛性ソーダの間には何等の差異は認められないが兩者共酸化温度が 60° と 70° の間には 1 ~ 3 % の差が認められる NH<sub>3</sub>-N は 60°C の場合には T.N. に對して約 70% であるが 70° に於ては約 73% を示してゐる。

## 要 旨

結晶 Glut.-Na 酸化に對する諸條件に就き試験し次の結果を得た。

1. 琥珀酸の生成は酸化温度に比例して増加し 50°C に於ては約 49% (對理論數) であるが 80°C に於ては 71% を示し其間に 22% の差がある。T.N. 及揮發酸は漸次減少するは之と同様である。NH<sub>3</sub>-N は漸次増加するが 70°C で 72.81% (T.N. に對し) にして 80°C の 72.3% と殆んど變らない。又使用 Glut.-Na と消費 Glut.-Na の差は反應温度と逆比例するが 80°C に於ても 19.26% を示す。
2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 使用量は理論量の 3 倍で琥珀酸の生成量は最高に達し 72.93% を示す。之以後は急激に減少し 4 倍に至り 62.38% に低下する。其他の成分は之迄と餘り變りはない。
3. Glut.-Na の濃度は之に比例して琥珀酸の生成量は増大するが、20% 濃度以上では大なる差は無く、40% 濃度に於ては 72.38% を示す、又使用 Glut.-Na と消費 Glut.-Na の差は Glut.-Na の濃度に反比例す、15% 濃度に於て約 28% が琥珀酸、揮發酸等以外の物質に變化するを示すものである。
4. 食鹽は反應に相當の影響がある。食鹽 20% 添加に依り琥珀酸の生成は約 6% 低下する、其他の成分は NaCl の添加に依り少し宛變化がある。
5. 反應相の pH は 6.2 では反應起らず少くとも 7.0 以上で酸化する必要がある。而して pH を調節するに Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 及 NaOH に依りたるも其間に殆んど差は認められなかつた、而して pH 7.0 と 7.5 の間にも變化は認められなかつた。

## [B] グルタミン酸曹達分離母液の酸化

グルタミン酸ソーダ結晶分離母液は結晶に比較し食鹽並に其他の不純物多く、之が酸化には結晶

に比し可なりの変化あるは想像に難くない。本実験結果に就て見るも琥珀酸の生成率は最高68%餘にして結晶に比し約4%の低値を示す、之は測定せる  $\text{NH}_2\text{-N}$  を全部グルタミン酸ソーダとして計算せる結果によるものと思はれる。以下の実験に於ては觸媒を使用せず、唯反應相をアルカリ性になし酸化する場合の條件、即ち溫度、 $\text{Glut.-Na}$  の濃度及び  $\text{H}_2\text{O}_2$  の量の影響に就き試験し、之を鹽化第二鐵を使用せる場合と比較をなした。且又 pH を調節する爲め炭酸ソーダ、苛性加里、アンモニア水、磷酸第二曹達を使用して分解の程度を比較した。

### I、溫度の影響

使用母液の成分は次の如くである。

|                                                    |       |                        |       |       |       |
|----------------------------------------------------|-------|------------------------|-------|-------|-------|
| Bé                                                 | 19.9° | NaCl                   | 3.867 | T. N. | 2.551 |
| $\text{NH}_3\text{-N}$                             | 0.152 | $\text{NH}_2\text{-N}$ | 2.293 |       |       |
| $\text{NH}_2\text{-N}$ を全部グルタミン酸ソーダとして計算すれば 27.68% |       |                        |       |       |       |

上記母液を  $\text{Glut.-Na}$  100g 相當量採り之に水を加へて 400cc になし、之に  $\text{NaOH}$  液を加へて  $\text{pH}=7.2$  (B.T.B. 紙) になし、36.55%  $\text{H}_2\text{O}_2$  を理論量の2倍使用して酸化する、其時間は可及的に80分としたが多少の不同あるは止むを得ない。

酸化中の溫度の経過：

|          | 第 15 表 |     |     |     |
|----------|--------|-----|-----|-----|
| 酸化溫度     | 50°    | 60° | 70° | 80° |
| 所要溫度迄の時間 | 7'     | 10' | 15' | 17' |
| 酸化時間     | 78'    | 81' | 80' | 81' |
| 最初の溫度    | 31°    | 31° | 30° | 30° |
| 最終の溫度    | 49.5°  | 59° | 57° | 68° |

分析結果：

|                        | 第 16 表 |       |       |       |
|------------------------|--------|-------|-------|-------|
| 酸化溫度                   | 50°    | 60°   | 70°   | 80°   |
| 反應後の容量(cc)             | 597    | 593   | 555   | 553   |
| " Bé                   | 7.8°   | 7.3°  | 7.1°  | 7.2°  |
| " pH (M.R.)            | 6.2    | 6.3   | 6.6   | 7.0   |
| T. N.                  | 0.857  | 0.849 | 0.797 | 0.787 |
| $\text{NH}_3\text{-N}$ | 0.576  | 0.576 | 0.560 | 0.532 |
| " : T.N.               | 67.21  | 67.84 | 70.27 | 67.60 |
| $\text{NH}_2\text{-N}$ | 0.130  | 0.062 | 0.055 | 0.058 |
| " : T.N.               | 15.17  | 7.30  | 6.92  | 7.37  |
| 揮發酸                    | 0.342  | 0.378 | 0.438 | 0.432 |
| 琥珀酸                    | 47.14  | 47.47 | 46.23 | 44.57 |
| " : 理論數                | 67.53  | 68.01 | 66.23 | 63.85 |

使用  $\text{Glut.-Na}$  と消費  $\text{Glut.-Na}$  の差を表示すれば次の如くである。



第 17 表

|     | 琥珀酸   |                 | 酯 酸  |                 | 残 存 $\text{NH}_2\text{-N}$ |                 | 合 計   | 差(%)  |
|-----|-------|-----------------|------|-----------------|----------------------------|-----------------|-------|-------|
|     | 生成量   | Glut.-Na<br>として | 生成量  | Glut.-Na<br>として | 100cc中                     | Glut.-Na<br>として |       |       |
| 50° | 47.14 | 67.53           | 3.42 | 4.79            | 0.130                      | 5.69            | 88.01 | 11.99 |
| 60° | 47.47 | 68.01           | 3.78 | 5.29            | 0.062                      | 7.48            | 80.77 | 19.23 |
| 70° | 46.23 | 65.23           | 4.38 | 6.13            | 0.055                      | 6.64            | 78.97 | 21.03 |
| 80° | 44.57 | 63.85           | 4.32 | 6.05            | 0.058                      | 7.00            | 76.95 | 23.05 |

上記試験により琥珀酸の生成率は 60°C の 68.01% を最高に 50°、70°、80° の順に低下する、使用 Glut.-Na と消費 Glut.-Na の差は次第に増加する。之は温度の上昇と共に縮合其他の副反應を伴ふものと考へられる。其の他の成分の變化は之迄と餘り變りはない。

### Ⅰ、過酸化水素の量の影響

使用原液並に過酸化水素の純度は前實驗と同一のものである。酸化温度は 70°C とし、 $\text{H}_2\text{O}_2$  は理論量の 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 倍とした。pH=7.4

酸化中の温度の経過：

|                        | 第 18 表 |     |     |       |      |
|------------------------|--------|-----|-----|-------|------|
| $\text{H}_2\text{O}_2$ | 0.5    | 1.0 | 1.5 | 2.5   | 3.0  |
| 所要温度迄の時間               | 14'    | 15' | 13' | 14'   | 16'  |
| 酸 化 時 間                | 40'    | 51' | 62' | 96'   | 120' |
| 最 初 の 温 度              | 31°    | 30° | 31° | 31.5° | 31°  |
| 最 終 の 温 度              | 70°    | 70° | 69° | 54°   | 41°  |

分析結果：

$\text{H}_2\text{O}_2$  2 倍使用のものは前試験の數字を採つたものである。

第 19 表

|                        |       |       |       |       |       |       |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{H}_2\text{O}_2$ | 0.5   | 1.0   | 1.5   | 2.0   | 2.5   | 3.0   |
| 反應後の容量(cc)             | 447   | 486   | 529   | 555   | 635   | 684   |
| " B <sub>5</sub>       | 7.8°  | 7.3   | 7.2   | 7.1   | 8.0   | 8.9   |
| " pH (M.R.)            | 6.8   | 6.6   | 6.4   | 6.6   | 6.2   | 6.1   |
| T. N.                  | 0.880 | 0.865 | 0.843 | 0.797 | 0.811 | 0.788 |
| $\text{NH}_3\text{-N}$ | 0.351 | 0.550 | 0.563 | 0.560 | 0.570 | 0.567 |
| " : T.N.               | 39.89 | 63.58 | 66.39 | 70.27 | 70.28 | 71.95 |
| $\text{NH}_2\text{-N}$ | 0.468 | 0.192 | 0.094 | 0.055 | 0.015 | 0.003 |
| " : T.N.               | 53.18 | 22.20 | 11.08 | 6.92  | 1.85  | 0.38  |
| 揮 發 酸                  | 0.143 | 0.216 | 0.240 | 0.438 | 0.450 | 0.486 |
| 琥 珀 酸                  | 24.87 | 42.44 | 45.52 | 46.23 | 47.55 | 45.85 |
| " : 理 論 數              | 35.63 | 60.80 | 65.21 | 66.23 | 68.12 | 65.69 |

使用 Glut.-Na と消費 Glut.-Na の差を表示すれば次の如くである。

第 20 表

| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>使用量 | 琥 珀 酸 |                 | 醋 酸   |                 | 残存 NH <sub>2</sub> -N |                 | 合 計   | 差(%)  |
|--------------------------------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-----------------------|-----------------|-------|-------|
|                                      | 生成量   | Glut.-Na<br>として | 生成量   | Glut.-Na<br>として | 100cc中                | Glut.-Na<br>として |       |       |
| 0.5                                  | 24.87 | 35.63           | 0.143 | 2.00            | 0.450                 | 55.52           | 93.15 | 6.85  |
| 1.0                                  | 42.44 | 60.80           | 0.216 | 3.02            | 0.192                 | 23.17           | 86.99 | 13.01 |
| 1.5                                  | 45.52 | 65.21           | 0.240 | 3.36            | 0.094                 | 11.34           | 79.91 | 20.09 |
| 2.0                                  | 46.23 | 66.23           | 0.438 | 6.13            | 0.055                 | 6.64            | 79.00 | 21.00 |
| 2.5                                  | 47.55 | 68.12           | 0.450 | 6.30            | 0.015                 | 1.81            | 76.23 | 23.77 |
| 3.0                                  | 45.85 | 65.69           | 0.486 | 6.80            | 0.003                 | 0.36            | 72.85 | 27.15 |

上記試験に依り

1. 琥珀酸の生成率は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が理論量の2.5倍が最高に達し 68.12% を示す、之を結晶を使用したる場合の2倍に比し多く要する。然し H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を理論量を使用せるものにてても約60%の生成率を示してゐる所より見れば大體 Glut.-Na の分解は終るものと思はれる。第20表に就て見るも理論量以上の使用に依り其差が急激に増大し縮合其他の副反応が増大する事を知るものである。

2. pH は順次低下の傾向にある。之は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の安定剤として添加されたる酸類の影響に依るものである。

其他の變化に就ては之迄と餘り差異はない。

## II、グルタミン酸ソーダの濃度の影響

使用 Glut.-Na 母液の成分は次の如くである。

|                    |       |          |        |      |       |                    |       |
|--------------------|-------|----------|--------|------|-------|--------------------|-------|
| Bé                 | 28.4° | NeCl     | 6.084  | T.N. | 3.913 | NH <sub>3</sub> -N | 0.173 |
| NH <sub>2</sub> -N | 3.709 | Glut.-Na | 44.768 |      |       |                    |       |

上記母液 100g 相當量採り之に水を加へて Glut.-Na 濃度を夫々 40、35、30、25、20% になる如くし之に NaOH 液を加へて pH (B.T.B. 紙) 7.2にする、酸化温度 60°C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は理論量の2倍 (35.53%) 使用。

酸化中の温度の経過

第 21 表

| Glut.-Na % | 40    | 35    | 30    | 25    | 20    |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 所要温度迄の時間   | 12'   | 9'    | 7'    | 13'   | 12'   |
| 酸 化 時 間    | 83'   | 83'   | 78'   | 81'   | 80'   |
| 最 初 の 温 度  | 31.5° | 31.0° | 31.0° | 30.0° | 31.0° |
| 最 終 の 温 度  | 57°   | 56°   | 55°   | 54°   | 50°   |

分析結果：

第 22 表

| Glut.-Na % | 40  | 35  | 30  | 25  | 20  |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 反應後の容量(cc) | 434 | 488 | 520 | 575 | 680 |

|                     |       |       |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 反応後の B <sub>e</sub> | 7.90° | 7.40° | 7.15° | 7.10° | 7.10° |
| " pH (M.R.)         | 6.2   | 6.4   | 6.5   | 6.2   | 6.6   |
| T. N.               | 0.806 | 0.811 | 0.820 | 0.837 | 0.836 |
| NH <sub>3</sub> -N  | 0.554 | 0.563 | 0.566 | 0.563 | 0.579 |
| " : T.N.            | 68.3  | 70.04 | 69.02 | 67.25 | 69.25 |
| NH <sub>2</sub> -N  | 0.095 | 0.065 | 0.044 | 0.060 | 0.050 |
| " : T.N.            | 11.79 | 8.63  | 5.37  | 7.16  | 5.98  |
| 揮 發 酸               | 0.372 | 0.363 | 0.348 | 0.335 | 0.324 |
| 琥 珀 酸               | 45.95 | 45.73 | 47.88 | 47.08 | 46.46 |
| " : 理論数             | 65.83 | 66.95 | 68.60 | 67.45 | 66.56 |

次に使用 Glut.-Na と消費 Glut.-Na の差を表示すれば

第 23 表

| Glut.-Na<br>% | 琥 珀 酸 |                 | 醋 酸  |                 | 残 存 NH <sub>2</sub> -N |                 | 合 計   | 差(%)  |
|---------------|-------|-----------------|------|-----------------|------------------------|-----------------|-------|-------|
|               | 生成量   | Glut.-Na<br>として | 生成量  | Glut.-Na<br>として | 100cc中                 | Glut.-Na<br>として |       |       |
| 40            | 45.95 | 65.83           | 3.72 | 5.21            | 0.095                  | 11.47           | 82.51 | 17.49 |
| 35            | 46.73 | 66.95           | 3.63 | 5.08            | 0.065                  | 7.85            | 79.88 | 20.12 |
| 30            | 47.88 | 68.60           | 3.48 | 4.87            | 0.044                  | 5.31            | 78.78 | 21.22 |
| 25            | 47.08 | 67.45           | 3.35 | 4.69            | 0.060                  | 7.24            | 79.38 | 20.62 |
| 20            | 46.46 | 66.56           | 3.24 | 4.54            | 0.050                  | 6.04            | 77.14 | 22.86 |

上記試験に依り琥珀酸の生成率は Glut.-Na の濃度が 30% が最大にして理論数 68.60%、次で 25% 濃度の 67.45% で、其間には大なる差は無い、之より Glut.-Na は 25~30% が適當ではないかと考へる。使用 Glut.-Na と消費 Glut.-Na の差は 4% 濃度が 17.49% にして最低を示し、他は 20% 前後で大同小異である。

#### IV、反応相の pH の影響

上記實驗に於ては pH を調整するに苛性曹達液に依つたが、他の鹽基性物質 (NH<sub>4</sub>OH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 尙参考の爲め Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 並に Na<sub>2</sub>S を使用した) に就き其影響を試験したるが Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> を除き他は大同小異の結果を得た。

使用 Glut.-Na 液は次の如きものである。

|                    |       |          |        |      |       |                    |       |
|--------------------|-------|----------|--------|------|-------|--------------------|-------|
| B <sub>e</sub>     | 20.1° | NaCl     | 3.973  | T.N. | 2.520 | NH <sub>3</sub> -N | 0.101 |
| NH <sub>2</sub> -N | 2.368 | Glut.-Na | 28.582 | pH   | 5.9   |                    |       |

酸化温度は 60°C, pH は 7.0、7.5 (B.T.B. 紙) の 2 種に就て行つた。

酸化中の温度の経過 :

第 24 表

| pH       | NH <sub>4</sub> OH |     | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |     | KOH |     | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> |     | NaOH | Na <sub>2</sub> S |
|----------|--------------------|-----|---------------------------------|-----|-----|-----|----------------------------------|-----|------|-------------------|
|          | 7.0                | 7.5 | 7.0                             | 7.5 | 7.0 | 7.5 | 1g                               | 3g  | 6.0  | 7.5               |
| 所要温度迄の時間 | 9'                 | 10' | 13'                             | 9'  | 11' | 8'  | 31'                              | 13' | 8'   | 11'               |
| 酸 化 時 間  | 82'                | 79' | 84'                             | 85' | 80' | 80' | 85'                              | 80' | 84'  | 82'               |

|       |     |     |       |     |       |     |     |     |       |       |
|-------|-----|-----|-------|-----|-------|-----|-----|-----|-------|-------|
| 最初の温度 | 31° | 31° | 29°   | 31° | 30.5° | 31° | 31° | 30° | 31.5° | 31.0° |
| 最終の温度 | 56° | 56° | 58.5° | 60° | 58°   | 59° | 52° | 55° | 58°   | 58°   |

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  1g 使用せるものゝ温度の上昇は極めて徐々にして  $60^\circ\text{C}$  迄上昇するに 31 分を要する。

$\text{Na}_2\text{S}$  は  $\text{H}_2\text{O}_2$  に依り酸化せられ S を遊離し淡黄白色の沈澱を生ずる。

分析結果：

第 25 表

|                        | $\text{NH}_4\text{OH}$ |       | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ |       | $\text{KOH}$ |       | $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ |       | $\text{Na}_2\text{S}$ | $\text{NaOH}$ |
|------------------------|------------------------|-------|--------------------------|-------|--------------|-------|---------------------------|-------|-----------------------|---------------|
| pH (B.T.B.)            | 7.0                    | 7.5   | 7.0                      | 7.5   | 7.0          | 7.5   | 3g                        | 1g    | 7.5                   | 6.0           |
| 反応後の容量(cc)             | 570                    | 580   | 580                      | 588   | 575          | 575   | 585                       | 587   | 575                   | 568           |
| " B <sub>6</sub>       | 6.8°                   | 6.9   | 7.3                      | 7.0   | 7.3          | 6.9   | 7.3                       | 7.7   | 7.8                   | 7.8           |
| " pH (M.R.)            | 6.2                    | 6.1   | 6.6                      | 6.6*  | 6.2          | 6.4   | 6.0                       | 5.8   | 6.4                   | 6.2           |
| T. N.                  | 0.826                  | 0.819 | 0.808                    | 0.809 | 0.812        | 0.796 | 0.794                     | 0.763 | 0.812                 | 0.815         |
| $\text{NH}_3\text{-N}$ | 0.594*                 | 0.609 | 0.572                    | 0.552 | 0.579        | 0.575 | 0.585                     | 0.533 | 0.575                 | 0.584         |
| " : T.N.               | 71.91                  | 74.36 | 70.79                    | 68.23 | 71.31        | 72.28 | 73.43                     | 69.85 | 70.81                 | 71.65         |
| $\text{NH}_2\text{-N}$ | 0.039                  | 0.029 | 0.007                    | 0.029 | 0.023        | 0.012 | 0.046                     | 0.080 | 0.014                 | 0.028         |
| " : T.N.               | 4.72                   | 3.54  | 0.87                     | 3.58  | 2.83         | 1.50  | 5.71                      | 10.50 | 1.7                   | 3.43          |
| 揮 發 酸                  | 0.357                  | 0.264 | 0.273                    | 0.234 | 0.357        | 0.347 | 0.375                     | 0.336 | 0.348                 | 0.345         |
| 琥 珀 酸                  | 46.52                  | 47.55 | 46.46                    | 47.55 | 47.44        | 47.88 | 45.16                     | 39.29 | 47.57                 | 43.26         |
| " : 理論数                | 66.65                  | 68.12 | 66.56                    | 68.12 | 67.97        | 68.60 | 64.70                     | 56.29 | 68.15                 | 61.98         |

\* B.T.B. 紙に依る。

次に使用 Glut.-Na と消費 Glut.-Na の差を表示すれば

第 26 表

|                           | pH  | 琥 珀 酸 |                 | 醋 酸  |                 | 残 存 $\text{NH}_2\text{-N}$ |                 | 合 計   | 差(%)  |
|---------------------------|-----|-------|-----------------|------|-----------------|----------------------------|-----------------|-------|-------|
|                           |     | 生成量   | Glut.-Na<br>として | 生成量  | Glut.-Na<br>として | 100cc中                     | Glut.-Na<br>として |       |       |
| $\text{NH}_4\text{OH}$    | 7.0 | 46.52 | 66.65           | 3.57 | 5.00            | 0.039                      | 4.71            | 76.36 | 23.64 |
|                           | 7.5 | 47.55 | 63.12           | 2.64 | 3.70            | 0.029                      | 3.50            | 75.32 | 24.68 |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$  | 7.0 | 46.46 | 66.56           | 2.73 | 3.32            | 0.007                      | 0.84            | 74.90 | 25.10 |
|                           | 7.5 | 47.55 | 63.12           | 2.34 | 3.23            | 0.029                      | 3.50            | 74.90 | 25.10 |
| $\text{KOH}$              | 7.0 | 47.44 | 67.97           | 3.57 | 5.00            | 0.023                      | 2.78            | 75.75 | 24.25 |
|                           | 7.5 | 47.88 | 68.60           | 3.47 | 4.86            | 0.012                      | 1.45            | 74.91 | 25.09 |
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ | 1g  | 39.29 | 56.29           | 3.36 | 4.70            | 0.046                      | 5.55            | 65.54 | 33.46 |
|                           | 3g  | 45.16 | 64.70           | 3.75 | 5.25            | 0.080                      | 0.097           | 70.92 | 29.08 |
| $\text{Na}_2\text{S}$     | 7.5 | 47.57 | 68.15           | 3.48 | 4.87            | 0.014                      | 1.69            | 74.61 | 25.39 |
| $\text{NaOH}$             | 6.0 | 43.26 | 61.98           | 3.45 | 4.83            | 0.028                      | 3.38            | 70.19 | 29.81 |

上記試験により琥珀酸の生成率は  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{KOH}$  何れの場合に於ても pH 7.0 にては約 66% 内外を示し、pH 7.5 にては 68% 内外にして大差は認められない、然し  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  を使用せるものは 3g に於ては 64.7%、1g にては 56% を生成するにすぎない。 $\text{Na}_2\text{S}$  で pH を 7.5 にし酸化せるものは 68.15% にて他と比較して殆んど變りはない、 $\text{NaOH}$  にて pH 6 になしたるものは約 62% にして少々低い値を示す、要するに pH を調整するには如何なるアルカリでも

支障はなく、唯 7.5 附近にて酸化すればよいのではないかと考へる。

使用 Glut.-Na と消費 Glut.-Na の差は  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  を除き 他は大體同様な結果を與へ 25% 内外を示す。

#### V、鹽化第2鐵を使用せる場合

前記アルカリ類使用のものと比較する爲め今回の試験を行つたのであるが殆んど差の無い事と知つた、使用原液は前回 1.2 のものと同じであるが、酸化前 NaOH 液にて pH を 6.8 (B.T.B. 紙) まで中和し 10% 鹽化第二鐵液 3cc 宛添加した、Glut.-Na の濃度は 25% とし其 100g 相當量採り、 $\text{H}_2\text{O}_2$  は 36.55% のものを理論量の 2 倍使用した。酸化温度は 40°、50°、60°、70° とした。

酸化中の温度の経過：

第 27 表

| 酸 化 温 度   | 40° | 50°   | 60° | 70° |
|-----------|-----|-------|-----|-----|
| 所要温度迄の時間  | 18' | 18'   | 15' | 19' |
| 酸 化 時 間   | 86' | 80'   | 83' | 81' |
| 最 初 の 温 度 | 20° | 22°   | 22° | 22° |
| 最 終 の 温 度 | 40° | 49.5° | 56° | 63° |

分析結果：

第 28 表

| 酸 化 温 度            | 40°   | 50°   | 60°   | 70°   |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| 反應後の容量(cc)         | 600   | 598   | 582   | 566   |
| " , B <sub>6</sub> | 7.95° | 7.75° | 7.60° | 7.60° |
| " pH (M.R.)        | 5.9   | 6.1   | 6.2   | 6.4   |
| T. N.              | 0.851 | 0.854 | 0.816 | 0.809 |
| NH <sub>3</sub> -N | 0.570 | 0.587 | 0.583 | 0.581 |
| " : T.N.           | 66.98 | 68.73 | 71.45 | 71.82 |
| NH <sub>2</sub> -N | 0.058 | 0.048 | 0.038 | 0.023 |
| " : T.N.           | 6.81  | 5.62  | 4.65  | 2.82  |
| 揮 發 酸              | 0.339 | 0.402 | 0.426 | 0.447 |
| 琥珀 酸               | 45.84 | 47.97 | 47.31 | 46.91 |
| " : 理 論 數          | 65.67 | 68.72 | 67.78 | 67.21 |

次に使用 Glut.-Na と消費 Glut.-Na の差を表示すれば

第 25 表

| 酸化温度 | 琥 珀 酸 |                 | 醋 酸  |                 | 残存 NH <sub>2</sub> -N |                 | 合 計   | 差(%)  |
|------|-------|-----------------|------|-----------------|-----------------------|-----------------|-------|-------|
|      | 生成量   | Glut.-Na<br>として | 生成量  | Glut.-Na<br>として | 100cc中                | Glut.-Na<br>として |       |       |
| 40°  | 45.84 | 65.67           | 3.39 | 4.75            | 0.058                 | 7.00            | 77.42 | 22.58 |
| 50°  | 47.97 | 68.72           | 4.02 | 5.63            | 0.048                 | 5.79            | 80.14 | 19.86 |
| 60°  | 47.31 | 67.78           | 4.26 | 5.96            | 0.038                 | 4.59            | 78.33 | 21.67 |
| 70°  | 46.91 | 67.21           | 4.47 | 6.26            | 0.023                 | 2.78            | 76.25 | 23.75 |

上記試験により琥珀酸の生成率は  $50^{\circ}\text{C}$  の 68.72% が最高にして  $60^{\circ}$ 、 $70^{\circ}$ 、 $40^{\circ}\text{C}$  の順に低下する、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、並に揮発後は激増の傾向にある。又使用 Glut.-Na と消費 Glut.-Na が  $50^{\circ}\text{C}$  が最低として 19.85% を示し、 $70^{\circ}\text{C}$  の 23.75% が最高である故に母液に就ても強ひて鹽化鐵の如き觸媒を使用する必要はない。

## 要 旨

1. 琥珀酸の生成率は ( $\text{pH}=7.2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2=2$ 倍、酸化時間 80') 温度  $60^{\circ}$  が最大にして理論数の 68.0% を示し、 $50^{\circ}$ 、 $70^{\circ}$ 、 $80^{\circ}$  の順に低下する、使用 Glut.-Na と消費 Glut.-Na の差は温度に比例して増大する、 $80^{\circ}$  では 23.05% である。

2.  $\text{H}_2\text{O}_2$  は理論量の 2.5 倍使用して於て (温度= $70^{\circ}$ 、 $\text{pH}=7.4$ ) 琥珀酸の生成率は最大にして 68.12% で pH 及び T.N. は順次低下する。 $\text{NH}_3\text{-N}$  は漸次増加するが  $\text{H}_2\text{O}_2$  が 2 倍に至り略々一定となる (T.N. に對し約 70%)。

3. 酸化に際して Glut.-Na の濃度は ( $\text{pH}=7.2$ 、温度= $60^{\circ}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2=2$ 倍) 30% が最大にして理論量の 68.60% の琥珀酸を生成する。25% 濃度で於ては 67.45% で其間で大差は無い。

4. 反應液の pH は  $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、及び  $\text{KOH}$  何れの場合に於ても琥珀酸の生成率は pH 7.0 では約 65%、pH 7.5 では 68% 内外で餘り差は無い、然し  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  は他と比較してかなり低い、 $\text{NaOH}$  で pH 6 に調整せるものは約 62% で少い、要するに酸化前の pH は 7.5 附近になせばよい。其他の成分の變化は從來のものと餘り變りはない。

5. 鹽化第 2 鐵を使用して上記と比較したるに琥珀酸の生成率は  $50^{\circ}$  ( $\text{pH}=6.8$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2=2$ 倍、 $\text{FeCl}_3=0.3\%$ ) が最大にして 68.72%、 $60^{\circ}$ 、 $70^{\circ}$ 、 $40^{\circ}$  の順に低下する、之を  $\text{FeCl}_3$  を使用せざるものと殆んど差は認められない。

## 總 括

本報に於ては Glut.-Na 結晶及び其分離母液の  $\text{H}_2\text{O}_2$  酸化に對する諸條件 (但し觸媒を使用せず) を測定したのであるが、結論として琥珀酸の生成率は結晶の方が母液よりも多い、即ち前者は約 72%、後者は約 68% にして其間に約 4% の差がある。然し母液は存在する  $\text{NH}_2\text{-N}$  を全部 Glut.-Na として計算したるを以て當然含有すると推定される他のアミノ酸も其内に包含されてゐるのである。故て之等を考慮に入れば (現在つ所 Glut.-Na の正確なる測定法は無い) そう大した差は無いものと思ふ。次に兩者の琥珀酸生成最適條件を表示すれば

|                             | 結晶           | 母液           |                                | 結晶   | 母液   |
|-----------------------------|--------------|--------------|--------------------------------|------|------|
| 酸化温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $80^{\circ}$ | $60^{\circ}$ | $\text{H}_2\text{O}_2$ の 量 (倍) | 3.0  | 2.5  |
| Glut.-Na 濃度 (%)             | 40           | 30           | 琥珀酸生成率 (約)                     | 72.0 | 68.0 |

酸化温度は所要温度迄上昇するに要する時間は母液の方が早い、又使用 Glut.-Na と消費 Glut.-Na の差は結晶の方が少しく多い様である、之は中間體が多く生成されるものと思ふ。兩者の間に上記の如き差異のある原因は結晶中には殆んど鐵分を含有せざるも母液中には微量存在するに依るものと推定さる、結晶及び母液に就き鹽化第2鐵の影響を見たるに殆んど差は認められない。食鹽の添加は反應を可なり阻害する。

反應前の pH は右實驗で使用せる如きアルカリに就ては何れを使用するも pH 7.5 附近になせば大差は無い。NH<sub>3</sub>-N (T.N. に對する%) と琥珀酸生成率とは大體に於て並行して其値は極めて接近してゐる。

本研究は阪大理學部教授赤堀博士並に工學部教授高田博士の御指導に依り行つたもので茲に兩先生の御厚意に對し深甚なる感謝の意を捧げる。

## (第1報補遺) 酸化液及有機酸類のエーテルに依る抽出

第1報に於て琥珀酸の定量法として反應液を硫酸々性としてエーテルにて30時間抽出し、其抽出物を一定量になし滴定し、之より揮發酸を除去したるものより算出せるが、此際問題となるのは抽出時間、被抽出物の濃度並に抽出時の湯浴及び室温の影響である。湯浴の温度は一定になし得るも気温は恒温室で行はざる限り正確を期し難いが、著者等の實驗室では到底望むべくもない。故にエーテルが凝縮して冷却器より滴下する模様を依り湯浴の温度を加減した。本實驗中の気温は 5~20°C であつた。其結果反應液は30時間の抽出で略々一定となる。次に純琥珀酸並に其他の有機酸類(マレイン酸、フマル酸、酒石酸、枸橼酸、乳酸、酢酸)に就き同様の抽出試験を行ひたるに、抽出最も困難なるは酒石酸として40時間の抽出により僅か 14.79% がエーテルに移行したにすぎない。次に枸橼酸の 31.84% にして其抽出曲線は共に直線的である。抽出の容易なるはフマル酸にして10時間の處理に依り99%が抽出さる。然し其 cis 型異性體たるマレイン酸は其の96%を抽出するに40時間を要する。純琥珀酸に就ては濃度高き程抽出%は大であるが3%、1%、0.4% 共に35時間の處理により約99%が抽出される。乳酸も比較的抽出容易にして40時間の處理により約98%が抽出される。酢酸は40時間の處理により82%が抽出された。

### 實驗の方法

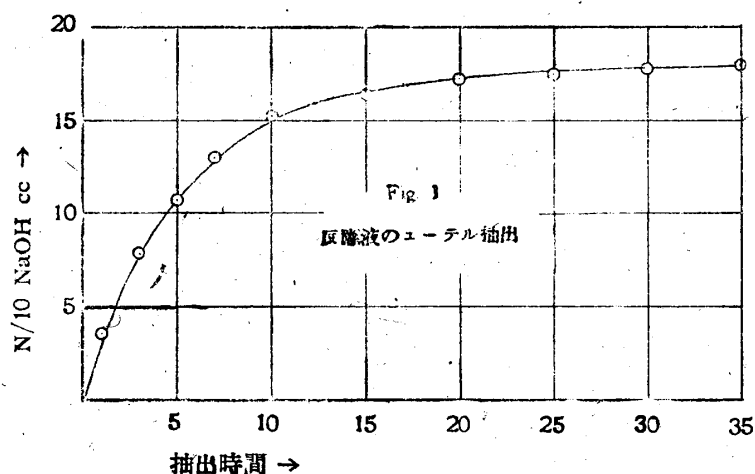
各試料 100cc を須藤、隅川液體抽出器(受器は 250cc 容)に採り電氣定溫浴上にてエーテルで抽出する。所定時間後受器を取替へて抽出を順次繼續する、抽出物は一定量になし滴定に依り其抽出量を測定した。グルタミン酸ソーダの酸化液は其 100cc を硫酸々性になして同様の操作をなす。

### 實驗結果

A. グルタミン酸ソーダ酸化液(此中に含有されてゐる琥珀酸の絶対量が分らない故、其抽出%は計算出来ない。従つて其抽出液を 200cc にし其 5cc を滴定し中和するに要した N/10 NaOH の cc 数を以てした。揮発酸を除去するは勿論である)。

第 1 表

| 抽出時間 | N/10 NaOH | 合 計   | 抽出時間 | N/10 NaOH | 合 計   |
|------|-----------|-------|------|-----------|-------|
| 1    | 3.51      | 3.51  | 15   | 1.17      | 16.40 |
| 3    | 4.42      | 7.93  | 20   | 0.86      | 17.26 |
| 5    | 2.82      | 10.75 | 25   | 0.35      | 17.61 |
| 7    | 2.22      | 12.97 | 30   | 0.22      | 17.83 |
| 10   | 2.26      | 15.23 | 35   | 0.16      | 17.99 |



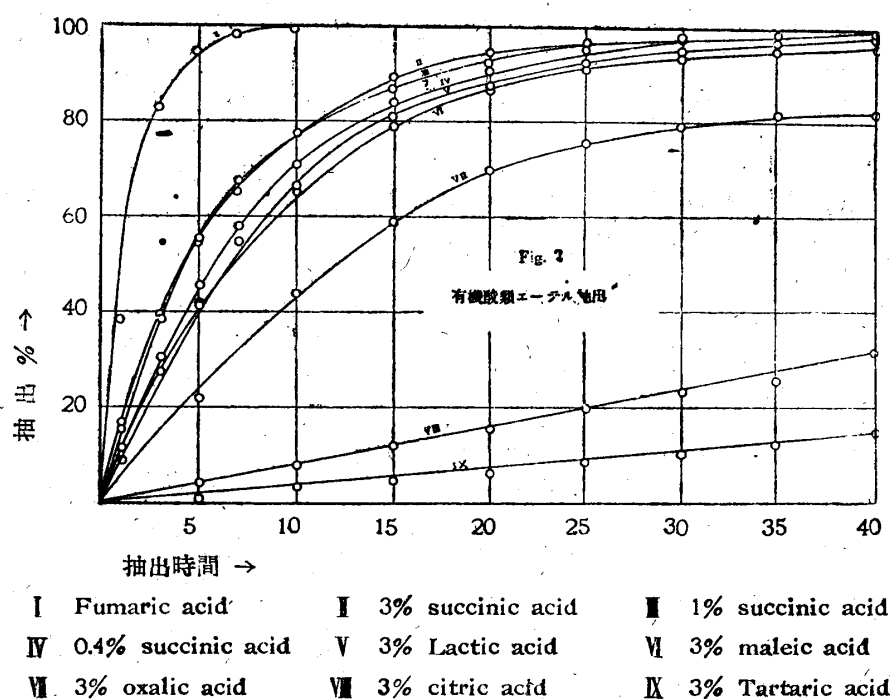
## B. 純有機酸類

第 2 表

| 抽出時間 | 琥 珀 酸 |       |       | マレイノ フ マール |         | 酒石酸   | 枸橼酸   | 脛 酸   | 乳 酸   |
|------|-------|-------|-------|------------|---------|-------|-------|-------|-------|
|      | 3 %   | 1 %   | 0.4 % | 酸 3 %      | 酸 0.3 % | 3 %   | 3 %   | 3 %   | 3 %   |
| 1    | 15.88 | 17.03 | 11.56 | 8.95       | 38.56   | —     | —     | —     | —     |
| 3    | 38.65 | 39.69 | 30.21 | 27.48      | 82.86   | 0.79  | —     | —     | —     |
| 5    | 55.41 | 54.67 | 45.46 | 41.79      | 94.28   | 1.36  | 3.98  | 21.69 | 41.19 |
| 7    | 67.84 | 65.52 | 57.87 | 54.31      | 98.00   | —     | —     | —     | —     |
| 10   | 77.42 | 76.63 | 70.40 | 64.75      | 99.14   | 3.00  | 7.76  | 43.42 | 66.19 |
| 15   | 82.35 | 86.71 | 83.54 | 78.39      | —       | 4.57  | 11.87 | 58.44 | 80.83 |
| 20   | 94.41 | 92.48 | 90.28 | 86.22      | —       | 6.26  | 15.16 | 69.22 | 87.66 |
| 25   | 96.88 | 95.51 | 94.90 | 90.90      | —       | 8.40  | 20.00 | 74.97 | 92.31 |
| 30   | 98.05 | 97.09 | 97.23 | 93.47      | —       | 10.00 | 23.25 | 78.65 | 95.10 |
| 35   | 99.00 | 98.53 | 98.65 | 95.05      | —       | 11.96 | 25.79 | 81.03 | 97.08 |
| 40   | 99.20 | 99.22 | 99.71 | 96.03      | —       | 14.79 | 31.84 | 82.10 | 98.00 |

上記を圖示すれば次の如くである。





### 要 旨

上記試験に依り著者等の実験に於けるが如き反応液に就て琥珀酸をエーテルで抽出する場合約30時間の抽出に依り其大部分がエーテルに移行するものと考えられる。又其他の有機酸に就ては琥珀酸の場合は3、1、0.4%共に35時間の處理により約99%が抽出される。3%マレイン酸は40時間にて96%、フマル酸は10時間で99%、乳酸は40時間で98%が抽出され最も抽出困難なるは酒石酸にして40時間にて14.8%、亞で枸橼酸にして40時間にして約32%、蓚酸は40時間にて82%が抽出される。而して分子量並に其構造式との間には劃然たる関係を見出されないが(OH)基を有するものが概して抽出が困難の様である。