

662 (杉山、川野) グルタミン酸曹達の過酸化水素酸化に関する研究(第4報)

グルタミン酸曹達の過酸化水素酸化に 関する研究 (第4報)

酸化中に於ける一般成分の變化

杉 山 正 雄
川 野 義 男

(東洋醸造株式会社研究室)

之迄の實驗によりグルタミン酸曹達(以下 Glut.-Na と記す)を H_2O_2 により酸化し琥珀酸を生成せしむるには反應相の pH を 7.0 以上に保てば強ひて鐵鹽其他の觸媒を使用せず共反應は圓滑に行はれる事を知りたるを以て今回は少々大量に Glut.-Na 結晶及結晶分離母液を酸化して酸化中の一般成分の變化を測定せるを以て次に報告する。

[A] 結晶グルタミン酸曹達の酸化

I. 實驗の方法

本社製 Glut.-Na 約 100 kg に水 238.7 L を加へ完全に溶解せしめ之を折半して A、B の 2 部に分つ。之を反應槽(攪拌器を附す)に入れ水を追加して各々 175 L になし 36.2°Bé の NaOH 液を加えて pH を A=7.0、B=7.4 (B.T.B. 紙)になす。稀釋せる時の Glut.-Na 全量は分析の結果 A=43.83kg、B=44.06kg を含有せり。過酸化水素は 35.23% のもの 80L 使用した。

反應後の容量 A、B 共に 245L

試料の採取は H_2O_2 10L 添加毎に行つた。各試料採取時の容量は反應中蒸發が一樣に行はれるものとして計算した即ち次の如くである。

試料 No.	容量	試料 No.	容量
1	185 L	5	218 L
2	192	6	227
3	201	7	235
4	210	8	245

(之の計算は、正確さは言へないが外に計算の仕様がなないので斯く算出した、以下母液の場合も同様である)

反應液の分析方法は之迄通りで、實驗結果は次の如くである。

II. 分析結果

(1) 比重、pH 及全窒素の變化

第 1 表

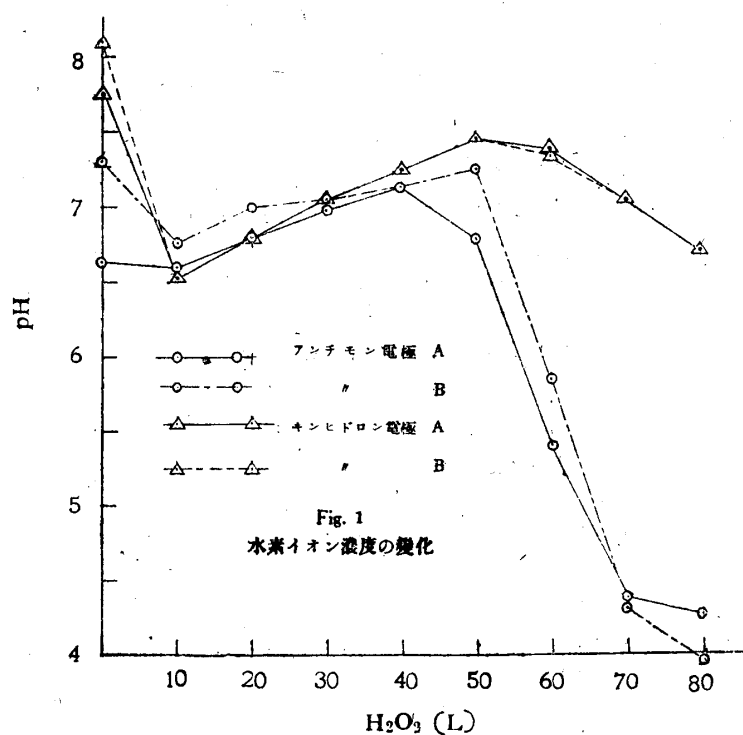
No.	比重 (Bé)		pH					
			アンチモン電極*		キンヒドロソ電極+		全 窒 素	
	A	B	A	B	A	B	A	B
0	15.95	15.95	6.625	7.30	7.75	8.10	2.099	2.100
1	15.15	15.25	6.620	6.76	6.54	6.54	1.990	1.993
2	14.35	14.40	6.795	7.00	6.80	6.75	1.894	1.837
3	13.80	13.85	6.980	7.05	7.01	7.06	1.799	1.781
4	12.95	13.00	7.140	7.14	7.23	7.23	1.700	1.717
5	12.05	12.20	7.150	7.25	7.44	7.44	1.625	1.640
6	11.50	11.50	5.415	5.86	7.37	7.37	1.545	1.555
7	10.90	11.10	4.390	4.30	7.06	7.06	1.463	1.484
8	10.60	10.07	4.258	3.93	6.71	6.71	1.435	1.442

No. を10倍せるものが H_2O_2 の量である。* 西村蓄次郎商店直読み計、+ 板野式

上記実験より

1. 比重は反応の進行と共に順次低下する。之は Glut.-Na の分解並に H_2O_2 の添加の爲め稀釋された結果である。A、B 間には殆んど差は認められない。

2. pH: キンヒドロソ電極及びアンチモン電極の間には可なりの懸隔がある。然し兩者共反應開始すれば A、B 共に同様の傾向を示す、即ち H_2O_2 10L の添加により急激に降下する之は反應未だ開始せざるが爲め H_2O_2 に添加されたる酸性物質に起因するものと思はれる。反應旺盛となれば pH は逐次アルカリ性に近寄るのを見ても知らるゝ所である。然し反應が順次進み H_2O_2 50L を加へた時に pH が最大となり之以後はキンヒドロソ電極は徐々に減少し、アンチモン電極の方は



急激に減少する、此 H_2O_2 50 L は約理論量である、即ち理論量の H_2O_2 の添加に依り Glut.-Na の分解は殆んど終了するものと思はれる。

3. 全窒素： 順次減少する、之は H_2O_2 による稀釋並に NH_3 の蒸散に起因するものである。

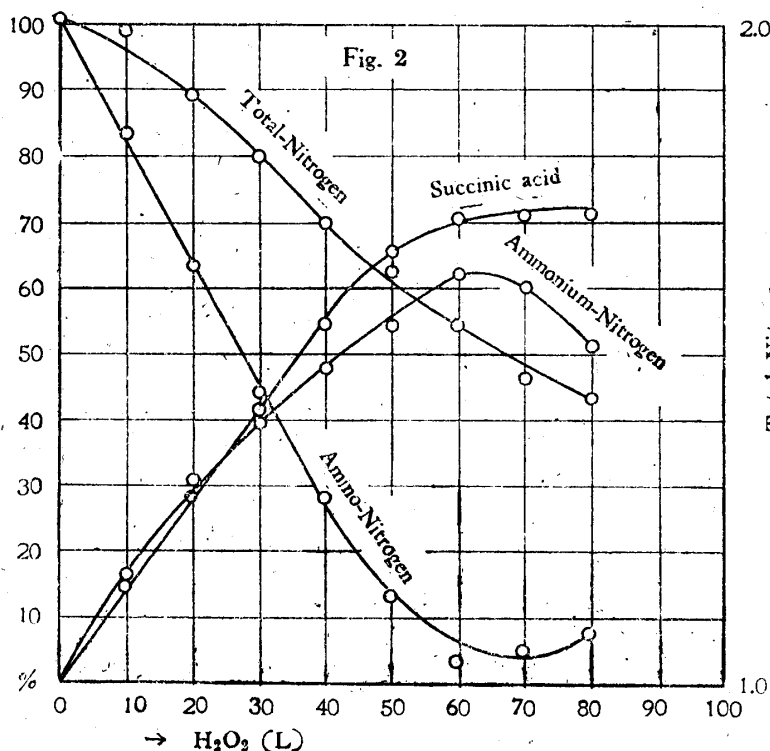
(2) アンモニア態窒素の變化

分析は試料 5 cc に水 50 cc を加へ $50^\circ C$ 以下の溫浴上で殆んど蒸發乾涸するに至るまで減壓で蒸溜し、残渣は更に水 30 cc を加え同様の操作を繰返す、上記の如くして測定せる NH_3-N は便宜上遊離 NH_3-N とした(此處に出て来るものは主として CO_2 と結合せるものである)。其残渣に水と水酸化石灰の乳濁液 5 cc を加へ同様減壓にて蒸溜し之を結合 NH_3-N とした。然し生成せる NH_3-N は直ちに CO_2 と結合して炭酸アンモニウムになり之は熱に依り分解される故上記の如く區別するのは不當かも知れないが参考の爲め區別した。結果は次表の如くである。

第2表 アンモニア態窒素の變化 (No. A)

No.	遊離 NH_2-N		結合 NH_3-N		全 NH_3-N	
	100cc 中	對 T.N.	100cc 中	對 T.N.	100cc 中	對 T.N.
1	0.130	6.53	0.199	10.00	0.329	16.53
2	0.206	10.88	0.382	20.17	0.588	31.05
3	0.418	23.23	0.298	16.56	0.716	39.79
4	0.492	28.94	0.326	19.18	0.818	48.12
5	0.526	32.43	0.362	22.27	0.888	54.70
6	0.308	19.93	0.656	42.46	0.964	62.39
7	0.213	14.56	0.672	45.93	0.885	60.49
8	0.174	12.12	0.567	39.51	0.741	51.63

上記を圖示すれば次の如くである。



琥珀酸 = 理論數に對する%

Total-N = 100cc 中 g

他は T.N. に對する%

第3表 アンモニア態窒素の變化 (No. B)

No.	遊離 NH ₃ -N		結合 NH ₃ -N		全 NH ₃ -N	
	100cc 中	對 T.N.	100cc 中	對 T.N.	100cc 中	對 T.N.
1	0.089	4.47	0.239	11.99	0.328	16.46
2	0.211	11.49	0.388	21.12	0.599	32.61
3	0.240	13.47	0.524	29.42	0.764	42.90
4	0.431	25.10	0.447	26.03	0.878	51.13
5	0.312	19.02	0.620	37.80	0.932	56.82
6	0.260	16.72	0.661	42.51	0.921	59.23
7	0.268	18.06	0.538	36.25	0.806	54.31
8	0.205	14.22	0.511	35.43	0.716	49.65

上記表に就て見るに遊離 NH₃-N は反應の進行と共に漸次増加し A に於ては 50L、B に於ては 40L の H₂O₂ の添加に依り最高に達し之以後は減少する。之に反し結合 NH₃-N は途中 40~50L の添加に依り減少はするが夫以後は急激に増加し 60~70 L で最高に達し 80 L の添加で少しく減少す。又全 NH₃-N は反應の進行と共に増加し A、B 同様に 60L の添加に依り最高に達し之以後は減少す。上記結果より大體 H₂O₂ 60L 即ち約理論量の約 1.35 倍の添加に依り Glut.-Na の分解は殆んど終り之以後の添加は只反應中間體の酸化に消費されるものと推定され次の琥珀酸の生成割合も之と殆んど同様の傾向を示す。

(3) 琥珀酸の變化

反應中の琥珀酸の生成率は NH₃-N の變化と同様 H₂O₂ 60 L の添加に依り略一定値に達し約 70%を示す、結果を表示すれば次の如くである。

第 4 表

No.	A			B		
	100cc 中(g)	全量(kg)	對理論數	100cc 中(g)	全量(kg)	對理論數
1	2.418	4.464	14.59	2.164	3.995	12.99
2	4.478	8.610	28.15	4.366	8.395	27.30
3	6.360	12.779	41.60	6.406	12.871	41.86
4	8.004	16.773	54.83	8.100	16.974	55.20
5	9.215	20.108	65.73	9.339	20.378	66.27
6	9.534	21.628	70.70	9.616	21.814	70.94
7	9.239	21.757	71.12	9.381	22.091	71.84
8	8.909	21.827	71.35	9.027	22.116	71.89

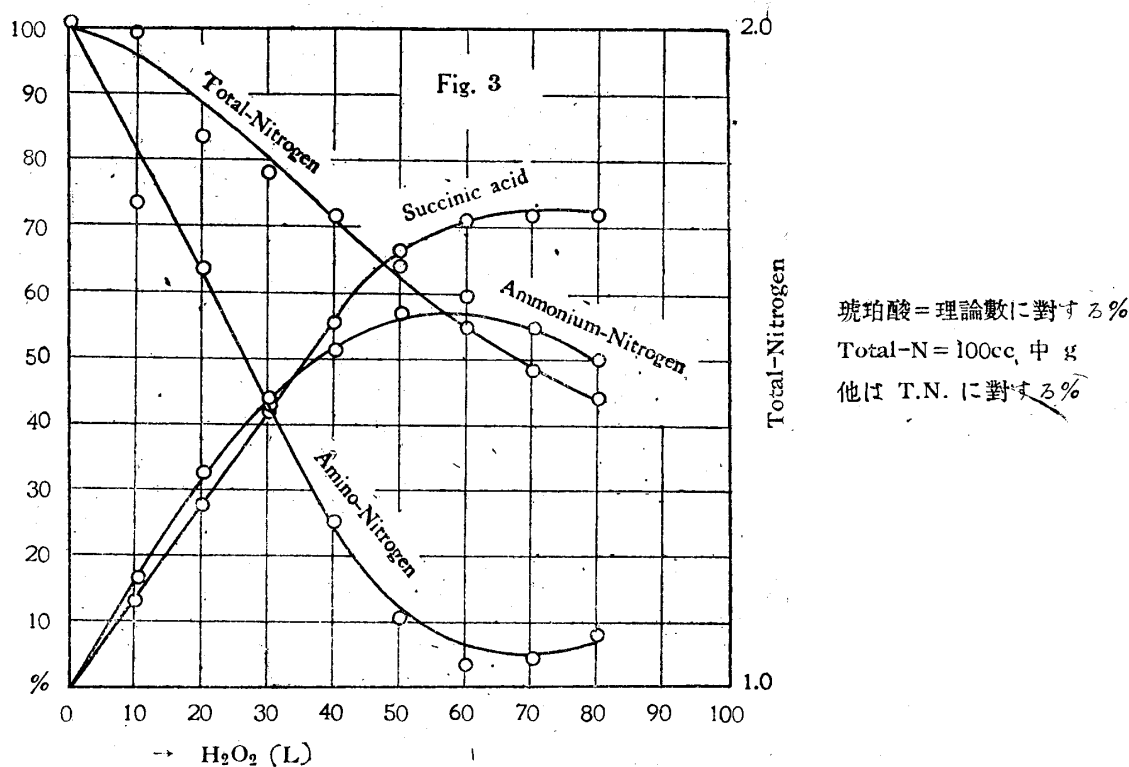
(4) 殘存 NH₂-N の變化

殘存 NH₂-N も前同様 No. 6 を境として順次増加してゐるが此原因は目下の所不明である。結果は次の如くである。

第 5 表

No.	A			B		
	100cc 中	Glut.-Na (100cc 中)	全 Glut.-Na (kg)	100cc 中	Glut.-Na (100cc 中)	全 Glut.-Na (kg)
0	2.090	25.23	43.83	2.098	25.32	44.06
1	1.662	20.06	37.11	1.470	17.74	32.82
2	1.208	14.58	27.99	1.172	14.13	26.13
3	0.802	9.68	19.46	0.785	9.42	18.93
4	0.481	5.81	12.20	0.433	5.23	10.98
5	0.222	2.63	5.84	0.176	2.12	4.62
6	0.058	0.70	1.59	0.058	0.70	1.59
7	0.082	0.99	2.33	0.070	0.84	1.97
8	0.117	1.41	3.45	0.117	1.41	3.45

上記の関係を圖示すれば次の如くである。



次に使用 Glut.-Na と消費 Glut.-Na の差を示せば次表の如くである。

第 6 表

(A)

No.	琥珀酸		殘存 Glut.-Na (kg)	合 計	差	
	生成量	Glut.-Na として (kg)			kg	%
1	4.464	6.40	37.11	43.51	0.32	0.73
2	8.610	12.34	27.99	40.30	3.53	8.05
3	12.779	18.31	19.46	37.77	6.06	13.82

4	16.773	24.03	12.20	36.83	7.00	15.97
5	20.108	28.81	5.84	34.65	9.18	20.94
6	21.628	30.98	1.59	32.57	11.26	25.69
7	21.757	31.17	2.33	33.50	10.33	23.57
8	21.827	31.27	3.45	35.72	8.11	18.50

(B)

No.	琥珀酸		残 存 Glut.-Na (kg)	合 計	差	
	生成量	Glut.-Na として (kg)			kg	%
1	3.995	5.72	32.82	38.54	5.52	12.53
2	8.395	12.03	26.13	38.16	5.90	13.39
3	12.871	18.44	18.93	37.36	6.70	15.21
4	16.974	24.32	10.98	35.30	8.76	19.88
5	20.378	29.19	4.62	33.81	10.25	23.29
6	21.814	31.25	1.59	32.84	11.22	25.46
7	22.091	31.65	1.97	33.62	10.44	23.70
8	22.116	31.68	3.45	35.13	8.93	20.27

上表に依り H_2O_2 60 L にして最大に達す、即之以下の添加に於ては中間體、縮合物及醋酸等が、順次多くなり、之以上の添加に依り琥珀酸の生成量は余り變化せず上記副反應物に變化するものと思はれる。

要 旨

本報に於ては反應直前の pH を 7.75 及び 8.10 (キンヒドロ電極に依る) にて Glut.-Na 結晶を酸化せる場合の成分の變化を H_2O_2 10L 添加毎に測定し次の結果を得た。

1. 比重は大體に於て直線的に降下する。
2. pH はアンチモン電極に於ては H_2O_2 を滴下し始むるや急激に降下し 20L 以後は徐々に上昇し始め反應の終末に至れば炭酸瓦斯並に過剰の H_2O_2 の影響により再度急激に降下 pH 4 以下の如き極端なる酸性反應を呈するに至る。キンヒドロ電極も大體同様な傾向を示すが前者の如く極端ではない。
3. 窒素はアンモニアの蒸散並に H_2O_2 稀釋の影響により徐々に減少する。
4. $\text{NH}_3\text{-N}$ は全體的に見て H_2O_2 の添加量に比例して増加するが 60L 以後は減少の傾向にある。
5. 琥珀酸は H_2O_2 の量に比例して増加するが 60L 以後は極めて徐々に最大理論数の 71.89% である。
6. 残存 $\text{NH}_2\text{-N}$ は H_2O_2 の添加と共に漸次減少するが 60 L 以上の添加に依り却つて増加する。
7. 使用 Glut.-Na と消費 Glut.-Na の差は H_2O_2 の添加と共に順次増加し 60 L に至り最高

に達し之以後は減少する。

尙 pH も 7.75 及び 8.10 の間には殆んど差異は認められない。

[B] グルタミン酸曹達分離母液の酸化

(A) 觸媒を使用せず

(1) 實驗の方法

グルタミン酸曹達結晶分離母液約 30°Bé のもの 220L に水 236L を加へ充分攪拌混合したる後 2等分して反應槽に入れ 35% H_2O_2 液 120L 宛にて酸化する。反應直前の成分は次の如くである。

Bé=17.3° NaCl=3.287 T.N.=2.003 $NH_3-N=0.118$

$NH_3-N=1.863$ Glut.-Na=22.486 全 Glut.-Na=102.536kg

試料の採取は H_2O_2 10L 添加毎に一方の反應槽より約 200cc 宛採り夫々分析に供す。分析方法は之迄通である。

(2) 酸化中の温度の變化

湯浴の温度は上部と下部の間にかなりの差あるを以て寒暖計の水銀部を液層の略中間に置き測定した。酸化液は始終攪拌せるを以て大體一樣になつてゐると思はれるが之も略中間に置いた。

第 7 表

時 間	H_2O_2 (L)	液温	室温	湯浴 温	時 間	H_2O_2 (L)	液温	室温	湯浴 温
7-40'	—	11.5	9.0	11.5	11-48'	60	50.0	20.0	42.0
"-45'	2	13.0	9.5	12.0	12-15'	65	49.5	20.5	37.5
"-54'	5	21.0	11.0	"	"-32'	70	49.0	21.0	40.5
8-12'	10	32.0	11.0	14.0	"-50'	75	50.0	21.5	42.5
"-27'	15	38.5	12.0	18.0	1-10'	80	49.5	22.0	44.5
"-45'	20	43.0	13.0	23.5	"-25'	85	49.0	"	"
9-5'	25	48.0	14.0	28.0	"-38'	90	50.0	"	46.0
"-10'	27	50.0	"	29.0	"-55'	95	50.5	"	47.0
"-18'	30	"	15.0	23.0	2-17'	100	49.0	22.5	44.5
"-40'	35	"	15.5	"	"-30'	105	48.0	22.7	45.5
10-3'	40	"	16.5	39.0	"-40'	110	"	"	46.0
"-30'	45	"	18.0	39.5	"-52'	115	"	23.0	46.5
"-55'	50	"	"	39.0	3-5'	120	48.5	"	"
11-18'	55	"	19.0	36.5					

H_2O_2 滴下時間=7時間25分 攪拌時間=8時間25分 反應後の容量=634L

次に試料採取時の容量であるが之も前實驗に於けると同様反應中一樣に蒸發するものとして計算した即ち次の如くである。

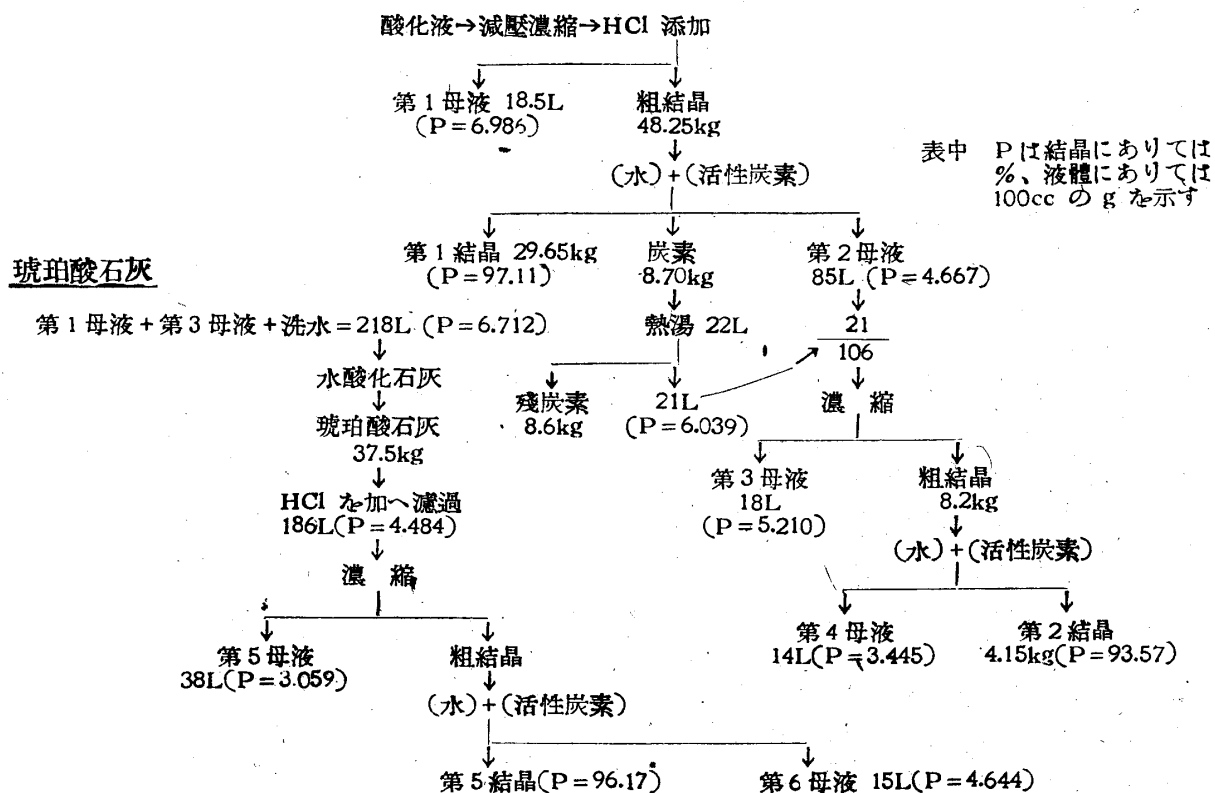
H_2O_2 (L)	10=235.4	H_2O_2 (L)	40=257.6	H_2O_2 (L)	70=279.8	H_2O_2 (L)	100=302.0
"	20=242.8	"	50=265.0	"	80=287.2	"	110=309.4
"	30=250.2	"	60=272.4	"	90=294.6	"	120=317.0

(3) 酸化液の処理

上記酸化液は減壓蒸発を行ふ。最高温度=58°C 真空度=90mm

所要程度に濃縮し之に conc. HCl を加へ1晝夜放置後遠心分離器にて結晶と母液に分つ。母液は後で石灰を加へ琥珀酸石灰を生成する。結晶は之に水及び活性炭素を加へて加温し温き内にヌツチエにて吸引濾過す。濾液は流水中に放置すれば多量の結晶析出するを以て1晝夜放置後遠心分離する。母液は上記活性炭を温水で洗ひたる液と合し濃縮して固結する。各母液類は合併して石灰鹽となし分離する。此處で一言し度きは琥珀酸石灰より琥珀酸を游離せしむるに硫酸が使用出来れば理想的なるも、硫酸石灰と液を分離する事が非常に困難にして殆んど不可能なりしを以て鹽酸を用ひた。此處理方法を表示すれば次の如くである。

酸化液處理表 (No. A)

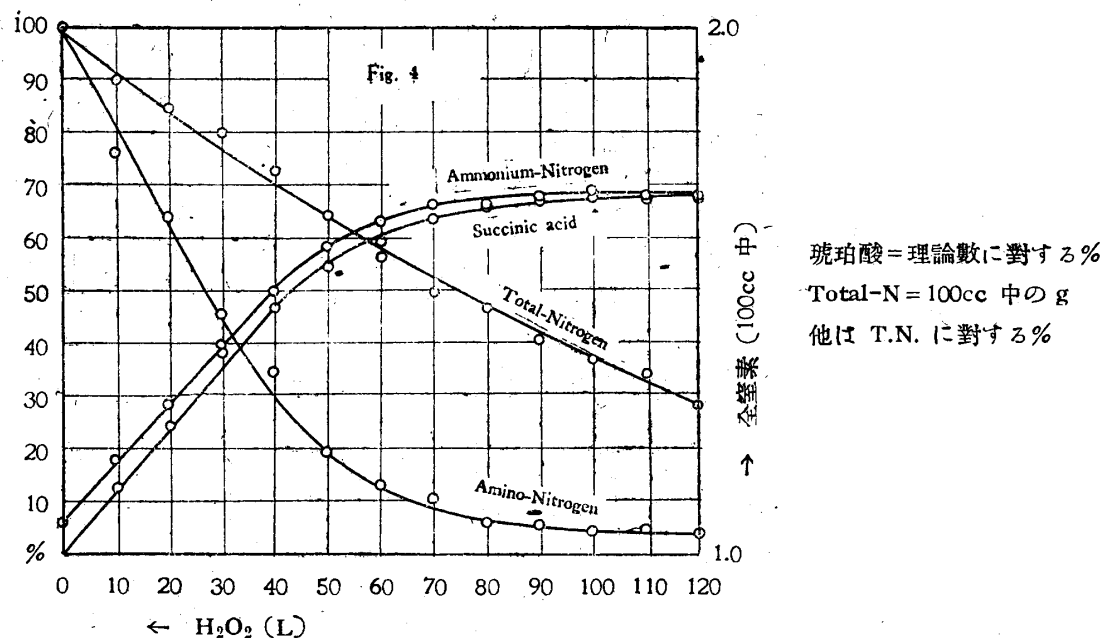
(4) T.N、NH₃-N、NH₂-N の變化

第 8 表

H ₂ O ₂ (L)	T.N.	NH ₃ -N		NH ₂ -N	
		100cc 中	對 T.N.	100cc 中	對 T.N.
0	2.003	0.118	5.89	1.863	93.01
10	1.897	0.337	17.76	1.444	76.12
20	1.844	0.539	28.41	1.182	64.10
30	1.793	0.720	40.15	0.818	45.62

40	1.726	0.866	50.17	0.599	34.70
50	1.642	0.965	58.77	0.317	19.30
60	1.565	0.993	63.45	0.204	13.03
70	1.495	0.997	66.69	0.157	10.50
80	1.470	0.979	66.80	0.089	6.05
90	1.407	0.960	68.31	0.078	5.55
100	1.372	0.951	69.31	0.060	4.30
110	1.344	0.925	68.82	0.066	4.90
120	1.285	0.880	68.52	0.052	4.00

上記を圖示すれば次の如くである。



T.N. は殆んど直線的に降下するが之は生成せる $\text{NH}_3\text{-N}$ が CO_2 と結合し之が熱分解を起して蒸發するのと H_2O_2 添加の爲め稀釋による影響である。 $\text{NH}_3\text{-N}$ は H_2O_2 が 70L までは急激に増すが之以後は極めて徐々に増す。 $\text{NH}_2\text{-N}$ は $\text{NH}_3\text{-N}$ の場合とは反對に 80L までは急激に減少し 6.05% より 4.0% に減少を示す。

(5) 琥珀酸、揮發酸、Bé 及び pH の變化

第 9 表

H ₂ O ₂ (L)	Bé	pH	揮發酸*	琥 珀 酸		
				100cc 中	全 量	對 理 論 數
0	17.35	7.44	—	—	—	—
10	16.80	6.77	0.104	1.923	4.527	12.65
20	16.30	6.98	0.215	3.646	8.852	24.74
30	15.30	7.06	0.347	5.298	13.755	38.44
40	14.30	7.30	0.395	6.525	16.808	46.98
50	13.85	7.60	0.400	7.428	19.684	55.01

60	13.35	7.81	0.426	7.826	21.318	59.58
70	12.85	7.37	0.453	8.154	22.815	63.76
80	12.35	6.75	0.514	8.260	23.723	66.30
90	12.10	6.52	0.537	8.124	23.934	66.91
100	11.85	6.33	0.553	8.006	24.178	67.79
110	11.85	6.14	0.578	7.800	24.133	67.44
120	11.85	6.09	0.570	7.601	24.097	67.34

* 醋酸として計算 pH=板野式キノヒドロソ電極に依る

上記実験に依り Bé の低下は之迄同様である。pH は H_2O_2 60L の添加に依り急激に降下 6.77 となる。之の原因は反応開始前に於ける H_2O_2 の安定剤たる酸性物質の添加に依るもので反応開始と共に急激に上昇 H_2O_2 60 L に至り pH=7.81 の最高に達す。此値は約理論量である。即ち此點に於て Glut.-Na の分解は大體終了せるを示せるもので之以後の添加に依り pH は徐々に降下する。揮發酸の増加せるは生成せる琥珀酸の酸化に依る當然の結果である。琥珀酸は理論量の H_2O_2 即 60L の添加により約 60% の生成率を示し夫以後は徐々にして 120L の使用で 67.34% を示す。

(B) 鹽化第二鐵使用

(1) 實驗の方法

大體に於て前實驗と同様にして稀釋せる時の成分は次の如くである。

Bé=16.5° NaCl=2.866 T.N.=2.070 $NH_3-N=0.104$

$NH_2-N=1.903$ Glut.-Na=22.969 全 Glut.-Na=104.73kg

上記に苛性曹達 2.50kg 並に鹽化第二鐵 60g を加へて 35% H_2O_2 210L で酸化した。

(2) 酸化中の温度の變化

温度の測定條件は前實驗と同様である。

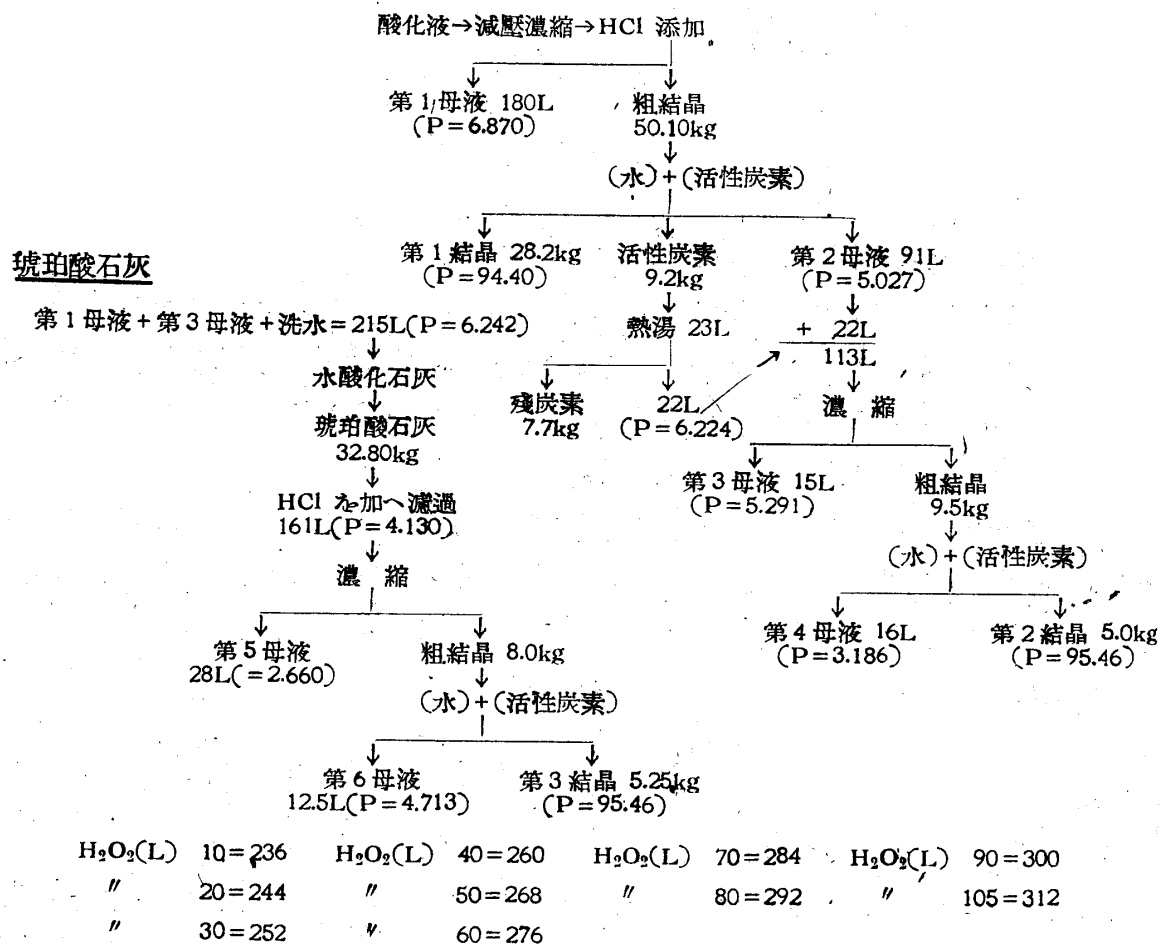
第 10 表

時 間	H_2O_2 (L)	液温	室温	湯浴 温	時 間	H_2O_2 (L)	液温	室温	湯浴 温
9—25'	0	16.5	20.5	15.5	12—45'	55	50.0	24.0	29.0
"—38'	5	26.0	21.0	16.0	1—5'	60	"	24.5	35.0
"—48'	10	40.0	"	17.0	"—25'	65	49.0	"	39.0
"—59'	15	47.0	21.5	22.0	"—40'	70	"	24.0	41.0
10—14'	20	50.0	21.0	28.5	"—57'	75	49.5	24.5	42.5
"—35'	25	"	22.0	30.0	2—10'	80	"	25.0	44.0
"—55'	30	"	22.5	27.5	"—26'	85	49.3	24.5	45.0
11—15'	35	"	"	28.0	"—30'	90	49.8	24.0	45.5
"—35'	40	50.5	23.0	31.0	"—50'	95	50.0	23.5	46.0
12—0'	45	50.0	23.5	32.0	3—2'	100	50.5	23.0	46.5
"—25'	50	51.0	24.0	35.0	"—25'	105	50.0	"	47.5

H_2O_2 滴下時間 = 6 時間 攪拌時間 = 7 時間 反應後の容量 = 624L

試料採取時の容量は次の如くである。

酸化液処理表 (No. B)



(3) 酸化液の處理

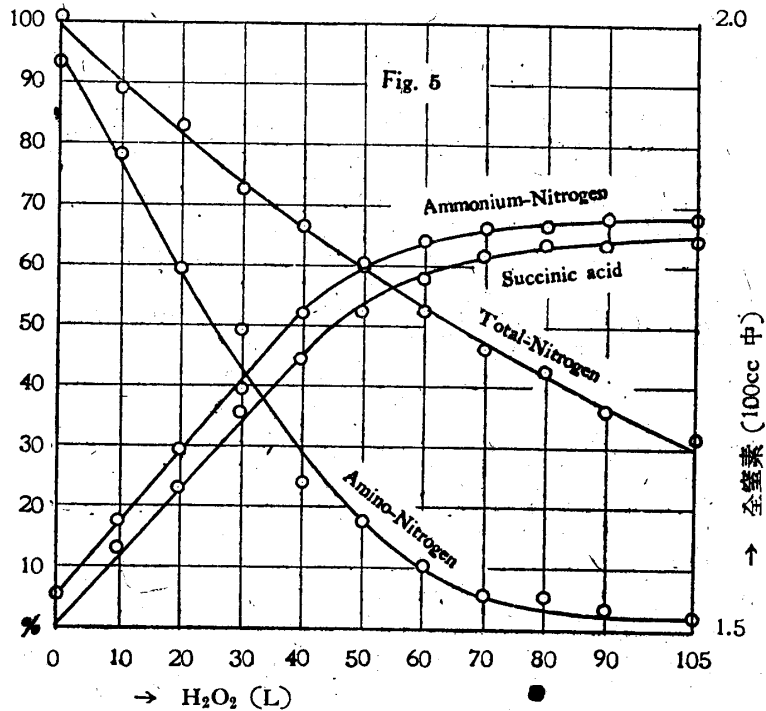
處理方法は前實驗と同様なるを以て以下表示する。

(4) T.N.T.N、NH₃-N 及び NH₂-N の變化

第 11 表

H ₂ O ₂ (L)	T.N.	NH ₃ -N		NH ₂ -N	
		100cc 中	對 T.N.	100cc 中	對 T.N.
0	2.070	0.104	5.02	1.903	93.38
10	1.893	0.329	17.38	1.496	78.50
20	1.831	0.537	29.33	1.090	59.53
30	1.723	0.725	39.59	0.850	49.33
40	1.666	0.868	52.10	0.390	24.00
50	1.600	0.967	60.43	0.286	17.88
60	1.526	0.981	64.29	0.160	10.48
70	1.463	0.974	66.58	0.084	5.74
80	1.427	0.957	67.06	0.076	5.34
90	1.362	0.930	68.28	0.045	3.30
105	1.320	0.892	68.03	0.028	2.12

上記を圖示すれば次の如くである。



琥珀酸 = 理論数に対する%
Total-N = 100cc 中 g
他は T.N. に対する%

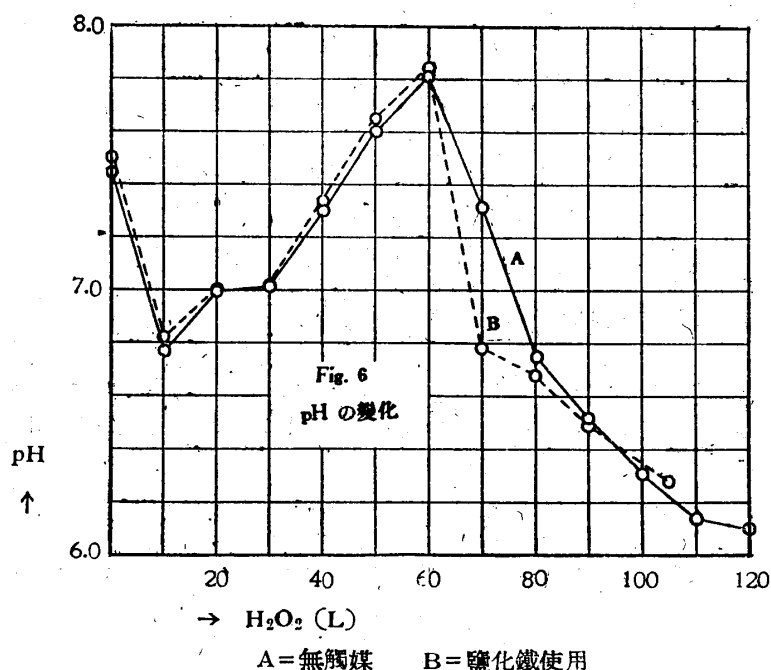
T.N. は前記同様殆んど直線的に減少する、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 及び琥珀酸は殆んど同様な曲線を書く。約 60 L の添加に依り略一定になり之以後は徐々に増加する。 H_2O_2 60 L は約理論である、即ち理論量の添加に依り Glut.-Na は殆んど分解さるゝを示すものである。之は $\text{NH}_2\text{-N}$ が 60 L の添加で T.N. に對し 10% に減少してゐる事によりても想像される。

(5) 琥珀酸、揮發酸、Bé. 及び pH の變化

第 12 表

H_2O_2 (L)	Bé	pH	揮發酸	琥 珀 酸		
				100cc 中	全 量	: 理論量
0	17.0	7.50	—	—	—	—
10	16.0	6.82	0.137	1.967	4.64	12.69
20	15.3	6.98	0.237	3.398	8.29	22.68
30	14.5	7.10	0.340	5.097	12.84	35.13
40	14.0	7.34	0.374	6.200	16.12	44.10
50	13.3	7.65	0.405	7.216	19.34	52.91
60	12.8	7.84	0.455	7.670	21.17	57.92
70	12.2	6.78	0.476	7.947	22.57	61.75
80	12.0	6.68	0.503	7.959	23.24	63.58
90	11.5	6.49	0.524	7.722	23.17	63.39
105	11.1	6.28	0.558	7.576	23.64	64.68

上記實驗に於ても無觸媒の場合と同じく Bé、pH 及び揮發酸は大體同様な傾向を示し、琥珀酸の生成率の曲線は略同様ではあるが其値は前者に比して約 3% 少い。



次に琥珀酸結晶分離工程中に於ける琥珀酸含有量を測定せる結果を綜括すれば次の如くである。

(A) 鹽化第二鐵を使用せず。

試料	總量	含有量(%)	合計
第1結晶	29.650kg	97.11	28.79kg
第1母液	185L	7.420	13.73
第2母液	85L	4.667	3.97
カーボン洗液	21L	6.036	1.27
		總計	47.76kg
反應液 634L	含有量 7.60%	總計	48.19kg

故に 430g が損失となる。

第2母液及びカーボン洗液を合したものを蒸發して結晶を分離する。其工程中の分析結果は次の如くである。

全液中の琥珀酸含量	3.97 + 1.27 = 5.24kg
結晶として分離せる量	4.15kg (P=93.57) = 3.88kg
第4母液	14L (P=3.445) = 0.48kg
第3母液	18L (P=5.210) = 0.93kg
總計	5.28kg にして全然損失は認められない。

琥珀酸石灰製造工程中の分析結果次の如くである。

第1、第3、第4母液の合計 = 218L (P=6.712) 總量 = 14.63kg
 之に水酸化石灰を加へ琥珀酸石灰とする…………… 37.5kg
 上記を HCl で分解する……………186L (P=4.484) 總量…………… 8.34kg

即ち $14.63 - 8.34 = 6.29\text{kg}$ (約43%) が損失を來す。之は石灰鹽の溶解に依る損失で石灰鹽分離母液を鹽酸々性になし琥珀酸の含量を測定せるに 100cc 中 3.08g^1 を有してゐた。HCl 分解液 186L より結晶を分離したるに次の如くである。

結 晶	6.2kg	P = 96.17	合 計	5.96kg
第5母液	38L	" = 3.059		1.16
第6母液	15L	" = 4.644		0.69
總 計	7.81kg	損 失	$8.34 - 7.81 = 0.53\text{kg}$	

次に結晶として分離せる量は

第 1 結 晶	28.79kg	カーボン洗液、各母液より	3.88kg
石 灰 鹽 より	5.96kg	合 計	38.63kg
生成量に對する%	80.16	理論數に對する%	53.97

(B) 鹽化第二鐵使用

試 料	總 量	含有量(%)	合 計
第 1 結 晶	28.25kg	94.40	26.67kg
第 1 母 液	180L	7.682	13.83
第 2 母 液	91L	5.03	4.58
カーボン洗液	22L	6.22	1.37
		總 計	46.45kg
反應液 624L	含有量 7.576	總 計	47.27kg

故に 820g が損失となる。

第2母液及びカーボン洗液を合したるものを蒸發して結晶を分離する、其工程中の分析結果は次の如くである。

全液中の琥珀酸含量	$4.58 + 1.37 = 5.95\text{kg}$
結晶として分離せる量	5.0kg (P = 93.57) = 4.77kg
第4母液	16L (P = 3.186) = 0.51kg
第3母液	15L (P = 5.291) = 0.79kg
總計	6.07kg にして全然損失は認められない。

琥珀酸石灰製造工程中の分析結果次の如し。

第1、第3、第4母液の合計 = 215L (P = 6.242) 總量 = 13.42kg

之に水酸化石灰を加へ琥珀酸石灰とする..... 32.8kg

上記を HCl で分解する..... 161L (P = 4.130) 總量..... 6.65kg

即ち $13.42 - 6.65 = 6.29\text{kg}$ (約50.4%) が損失を來す、之は前同様石灰鹽溶解に依る損失で石灰鹽分離液中の琥珀酸は 2.572g を有してゐた。HCl 分解液 161L より結晶を分離したるに次の如くである。

結 晶	5.25kg	P=95.93	合 計	5.03
第5母液	28L	" = 2.660		0.74
第6母液	12.5L	" = 4.713		0.59
總 計	6.36kg	損 失	6.65-6.36=0.29kg	

次に結晶として分離せる量を示せば

第 1 結 晶	26.67kg	カーボン洗液、各母液より	4.77kg
石 灰 鹽 より	5.03kg	合 計	36.47kg
生成量に對する%	77.15%	理論數に對する%	49.89%

上記兩者を結晶と分離せる量を比較すれば

	分離せる結晶	生成量に對する%	理論數に對する%
無 觸 媒	38.63	80.16	53.97
鹽化鐵使用	36.47kg	77.15	49.89

觸媒を使用せざる方が約 2kg、理論數に對し約 3%多く得てゐる。

要 旨

本試験に於ては Glut.-Na 分離母液を H_2O_2 にて酸化する場合觸媒を使用せざるものと鹽化第二鐵を使用せるものゝ酸化中の成分の變化を測定し次の如き結果を得た。

1. T.N.、 NH_3 -N、 NH_2 -N、Bé、pH、揮發酸、琥珀酸は兩者共殆んど同様の傾向にある。即ち T.N. は殆んど直線的に減少し、 NH_3 -N 及び琥珀酸は略並行して増加するが H_2O_2 の注加が 60L までは其増加急激なるも之以後は徐々である。而して琥珀酸の生成率は觸媒を使用せざるものゝ方が大である。即ち 67.34% に對して 64.68% である。其間に約 3% 差がある。 NH_2 -N は共に H_2O_2 60L までは急激に減少するが之以後は緩漫であり、pH は H_2O_2 10L の添加で急激に減少し之以後は上昇し 60L に至りて最高に達し更に減少する。琥珀酸、 NH_2 -N 及び pH の變化は共に大體に於て 60L を境として變化し之等より H_2O_2 60L (約理論量) の添加に依り Glut.-Na の分解は殆んど終るものと推定される。

2. 琥珀酸結晶分離行程中に於ける其損失の大部は琥珀酸石灰生成中に生ずる。即ち無觸媒に於ては存在量の 57%、鹽化鐵使用のものは 50% が回收されたにすぎない。之が原因は琥珀酸石灰の溶解度が大なる爲め(10°C に於て 1.220、80°C に於て 0.6572)にも依るであらうが其他に何等かの原因があるものと考えられる。之に就ては後日機會あらば研究發表するであらう。次に結晶として分離せる量は無觸媒に於ては理論數に對し 53.97%、生成量に對し 80.16%、又鹽化鐵使用の場合には理論數に對し 49.89%、生成量に對し 77.15% にして鹽化鐵を使用せざるものゝ方が生成量に於ても又結晶分離量に於ても約 3%の低値を示す、之等より琥珀酸が生成に於ては鹽化鐵の如き觸媒使用の必要は無い。

總 括

本報に於ては之迄の實驗に基き琥珀酸製造の目的を以て少々大量に Glut.-Na の結晶及び其分離母液も鹽化鐵を使用せるものとせざるものに就き H_2O_2 にて酸化し其酸化中に於ける一般成分の變化を測定した。

Glut.-Na 結晶の場合は其 pH を 7.0 及び 7.4 に調整、觸媒は用ひず行つたが其間には殆んど差が無く、琥珀酸の生成率は共に約 71% であつた。pH は 10L の H_2O_2 の添加に依り急激に減少、之以後は徐々に上昇 50L で最高 (pH=7.45) に達し更に減少する。T.N. は直線的に降下、 NH_3-N は H_2O_2 が 60L で最高に達し以後少しく減少する事は兩者同様である。 NH_2-N 及び琥珀酸は正反對の傾向にあるは當然である。

Glut.-Na 結晶分離母液に就ては鹽化鐵を使用せるものとせざるものに就き測定琥珀酸の生成率は結晶使用に比し低く鹽化鐵使用=64.68%、無觸媒=67.34% にして其間に約 3% の差がある。之を實際結晶を分離したるに鹽化鐵=36.47kg (Glut.-Na 104.73kg より)、無觸媒=38.63kg (Glut.-Na 102.53kg 使用) にして約 2kg の差を生ずるを見る。其他の成分は兩者共に同じ様な傾向にある。

以上の實驗結果より琥珀酸製造の目的で Glut.-Na を H_2O_2 で酸化する場合反應前の pH を 7.0 以上になし温度は 50~60°C の間で酸化すれば鹽化鐵の如き觸媒使用の必要は無い。

本研究は阪大理學部教授赤堀博士、工學部教授高田博士の御指導に依り行つたもので兩先生の御厚意に對し感謝の意を表する。