また、特別な結合方式をとっているのではないかと考える。机上の分子模型的にも2種以上の結合方式が考えられるが、今後の実験によつて確かめたいと思う。stability constant を測定することも興味あることと思つた。

更に又、銅塩作製の条件により、Cu complex の R_F 値が異なることが予想されたが、図の如く磷酸を用いたときには、炭酸銅を用いたときに比し、pH- R_F -curve が滑らかになることを見出したのみで、それ以上は明らかでなく、更に別の方法で研究したいと思つている。

- (1) A. J. P. MARTIN and R. MITTELMANN : *Biochem. J.*, 43, 353 (1948).
- (2) 黒田吉男 : 生化学雑誌, 38, 115~18(1951).
- (3) A. J. WOJWOOD : *Nature*, 161, 169(1948).
- (4) 三浦一夫 : 日本農芸化学会誌, 24, 369 (1951).
- (5) BORSOOK and THIMANN : *J. Biol. Chem.*, 98, 671 (1932).
[cited from N. C. LI and E. DOODY : *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1891 (1950).]
- (6) GOULD and VORBURGH : *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1630 (1942).
[cited from R. M. KEEFER *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 2329 (1946).]
- (7) RILEY and GALLAFENT : *J. Chem. Soc.*, 2029 (1931).
[cited from N. C. LI and E. DOODY : *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1891 (1950).]
- (8) R. M. KEEFER : *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 2329 (1946).
- (9) N. C. LI and E. DOODY : *ibid.*, 72, 1891 (1950).
- (10) I. M. KIOTZ, I. L. FALLER and J. M. URQUHART : *J. Phys. and Colloid Chem.*, 54, 18 (1950).
- (11) L. E. MALEY and D. P. MELLOR : *Nature*, 165, 453 (1950).
- (12) H. ACKERMANN, J. E. PRUE and G. SCHWARZENBACH : *Nature*, 163, 723 (1949).
- (13) T. WIELAND and E. FISCHER : *Naturwissenschaften*, 35, 29 (1949).
- (14) E. F. MC FARREN : *Anal. Chem.*, 23, 168 (1951).
- (15) H. R. CRUMPLER and C. E. DENT : *Nature*, 164, 441 (1949).
- (16) A. J. STOSICK : *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 365 (1945).
- (17) D. BURK, J. HEARSON, L. CAOLINE and A. L. SHADE : *J. Biol. Chem.*, 165, 723 (1946).
- (18) O. EICHLER and G. MEYER : *Naturwissenschaften*, 35, 93~4 (1948).

Summary

Behavior of amino acid Cu complexes was studied on paper chromatograms buffered at various pH between 1.0 and 12.0. [Solvent : lutidine (b.p. 156°)]

1. On pH 1.0~4.0 buffered chromatograms, Cu complexes of monoamino monocarboxylic (amino) acids were splitted to anion and cation groups. Besides, Cu complexes of basic or acidic amino acids were partly splitted. These amino acids are considered to form comparatively stable complexes with Cu.

2. On pH 6.2 or higher pH values no Cu complexes was splitted. These facts mean that stability of Cu-NH₂ bond vary with the pH of the buffer, that is, the bond is stable when the pH is high and not when the pH is low.

Discussion was made about the structure of Cu complexes of basic and acidic amino acids.

アミノ酸及び蛋白質の溶液論的研究 (第4報)

アミノ酸と無機塩類との相互作用に就て

志 村 憲 助 (東北大学農学部農芸化学教室)

昭和 27 年 1 月 23 日 受 理

Studies in the Physical Chemistry of Amino Acids and Proteins. Part 4.

Interactions between Simple Ions and Glycine

By Kensuke SHIMURA (Department of Agricultural Chemistry, Tohoku University.)

I. 緒 言 アミノ酸は等電点で事実上完全に Zwitterion を形成し、その dipole moment は非常に大きいことが推定される。しかし無極性溶媒には全く溶解しないから、CLAUSIUS-MOSOTTI の式に従つて溶液の透電恒数から dipole moment を求める通常の方法を適用することは出来ない。WYMAN⁽¹⁾はアミノ酸稀薄水

溶液に於ける分子分極を $P=D-1/3(D\cdots\text{透電恒数})$ とおき, CLAUSIUS-MOSOTTI の非極性溶媒に対する理論式を用いて α -aminobutyric acid の dipole moment として $\mu=21.7\times 10^{-18}$ e.s.u. なる値を得た。

KIRKWOOD⁽²⁾は, アミノ酸の水溶液中に於ける溶解度と共存する無機塩類の濃度との関係の理論的考察及び実験結果から, glycine の dipole moment は $\mu=15.0\times 10^{-18}$ e.s.u. の程度であろうと推定した。

筆者は, アミノ酸の水溶液中に於ける見掛けのモル容積 (Apparent molal volume) の変化が, 共存する無機塩類の濃度と直線関係にあることを知り, 両者の関係の理論的考察及び実験結果から, アミノ酸の dipole moment を推定した。アミノ酸として glycine を用い, NaCl, KCl, K_2SO_4 及び $MgSO_4$ の 4 種の塩類との関係に就て実験を行つた。その結果各塩類の性質の著しい差異にも拘らず, glycine の dipole moment は $\mu=(21.0\pm 1.5)\times 10^{-18}$ e.s.u. となり, かなりよく一致した値を得た。

II. アミノ酸の apparent molal volume と塩類との関係 KIRKWOOD⁽²⁾ は, 双極子イオンの水溶液中に於ける activity と共存する simple ion との関係式を計算した。今式の取扱いを簡単にするために, 1) 双極子イオンは球状と見做す事, 2) その濃度は相互に作用を及ぼし合わない程充分稀薄である事, 3) 双極子イオンの双極子能率は水のそれに比して十分大きい事等の仮定をおく。然るときは双極子イオンの活動度係数 γ は次式にて表される。

$$\log \gamma = - \frac{(Q_0/2DkT)\kappa}{(1+\kappa a)} - \frac{\kappa^2}{2DkT} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+1)Q_n}{(2n-1)(n+1)^2 a^{2n-1}} \frac{K_{n-1}(\kappa a)}{K_{n+1}(\kappa a) + \frac{nb^{2n+1}\kappa^2 K_{n-1}(\kappa a)}{(n+1)(2n-1)(2n+1) \times a^{2n-1}}} \cdots (1)$$

$$\text{ここに } \kappa^2 = \frac{4\pi N e^2 c'}{1000 DkT} \sum \nu_i Z_i^2 \cdots \cdots \cdots (2)$$

a..双極子イオンと simple ion とが最も接近した	ϵ ..単位電気量
時の両イオンの中心間の距離	D..透電恒数
b..双極子イオンの半径	k..Boltzman 恒数
c..simple ion を形成する電解質の濃度 (M/l)	T..絶対温度
N..Avogadro 数	$\sum \nu_i Z_i^2$..電解質のイオン強度

Q_n は, 双極子イオンの (+) と (-) の荷電の中心が双極子イオンの中心から同じ距離 r の所にあり, 電荷間の距離が R であるとする次の如き値をとる:

$$Q_0=0$$

$$Q_1=\mu^2=\epsilon^2 R^2$$

$$Q_2=3\mu^2\left(r^2 - \frac{R^2}{4}\right)$$

ここに μ 双極子イオンの dipole moment である。 $K_n(\kappa a)$ は κa の函数で次の如き形をとる

$$K_0(\kappa a)=1$$

$$K_1(\kappa a)=1+\kappa a$$

$$K_2(\kappa a)=1+\kappa a + \frac{(\kappa a)^2}{3}$$

Glycine の場合には第一次近似値として $n=1$ までとると, (1) 式に於て第 1 項は零となり, 第 2 項の K_n を含む部分は近似的に 1 に等しくなり, 結局次式の如くなる:

$$\log \gamma = - \frac{3\kappa^2 \mu^2}{8 DkTa}$$

然るときは dipole ion と simple ion との相互作用のエネルギーを W とすると

$$W=\log \gamma \times kT = - \frac{3\kappa^2 \mu^2}{8 Da} \cdots \cdots \cdots (3)$$

今 simple ion の濃度が零である glycine の溶液を standard state にとると, glycine の partial molal free energy は (2) 及び (3) より

$$\bar{F}_2 = \bar{F}_2^0 - \frac{3\pi N^2 \varepsilon^2 \mu^2 c'}{2000 a D^2 k T} \sum \nu_i Z_i^2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

(4) 式を温度を一定にして pressure で微分すると $\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial P}\right)_T = \bar{V}$ であるから,

$$\bar{V}_2 = \bar{V}_2^0 + \frac{3\pi N^2 \varepsilon^2 \mu^2 c'}{2000 k T a} \left(\frac{2}{D} \cdot \frac{\partial D}{\partial P} - \beta \right) \sum \nu_i Z_i^2$$

ここに $\beta = \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial P} = \text{compressibility}$

$$\frac{3\pi N^2 \varepsilon^2}{2000 k} = A \quad \dots\dots\dots (5) \quad \frac{2}{D} \cdot \frac{\partial D}{\partial P} - \beta = B \quad \dots\dots\dots (5)'$$

とおくと $\bar{V}_2 = \bar{V}_2^0 + \frac{A \mu^2 c'}{T a} \cdot B \cdot \sum \nu_i Z_i^2 \dots\dots$

上式を更に c' で微分すると $\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial c'} = \frac{A \cdot B}{T} \cdot \frac{\mu^2}{a} \sum \nu_i Z_i^2$

Glycine の apparent molal volume を φ_2 とすると $\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial c'} = \frac{\partial \varphi_2}{\partial c'}$ であるから

$$\frac{\partial \varphi_2}{\partial c'} = \frac{A \cdot B}{T} \cdot \frac{\mu^2}{a} \sum \nu_i Z_i^2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

$\partial \varphi_2 / \partial c'$ は glycine の apparent molal volume の simple ion を形成する塩類の濃度に対する変化の割合で実験値として得られる。A 及び B は溶媒によつて決定される一定の値、 $\sum \nu_i Z_i^2$ は塩類の性質によつて決定される一定の値、であるから、 $\partial \varphi_2 / \partial c'$ を実測すれば一定温度に於ける μ^2/a を実験的に求めることが出来る。若し a の値が他の方法で知り得る場合には、glycine の dipole moment μ を求めることが出来る。

III. 実験方法及び結果

試 料 アミノ酸：精製純 glycine を用いた。

無機塩類：NaCl, KCl 及び K_2SO_4 は分析用最純の品質のものを乾燥して用いた。 $MgSO_4$ は化学用最純のものを乾燥して用いた。

比重の測定方法 前記無機塩類を、水溶液 100 g 中にそれぞれ 0.5 g, 1.0 g, 2.0 g, 4.0 g 含まれるように溶解した。又 glycine の濃度はこの塩類溶液中の水 1000 g に対し 0.25 M の割合で溶解した。以上の各溶

Table 1. Apparent Molal Volume of Glycine*
in Salt Solution ($25 \pm 0.05^\circ C$)

Salt	Concentration of salt (Mole/liter)	Density of salt solution	Density of salt-glycine solution	Apparent molal volume of glycine (φ_2)
NaCl	0.684	1.02536	1.03237	44.98
	0.342	1.01197	1.01866	44.04
	0.171	1.00409	1.01177	43.59
	0.086	1.00056	1.00836	43.30
KCl	0.548	1.02244	1.02949	44.89
	0.271	1.00977	1.01713	44.28
	0.135	1.00340	1.01098	43.95
	0.067	1.00015	1.00782	43.83
K_2SO_4	0.236	1.02935	1.03627	44.94
	0.116	1.01304	1.02048	44.08
	0.057	1.00516	1.01281	43.64
	0.029	0.99973	1.00749	43.48
$MgSO_4$	0.332	1.03320	1.03830	45.39
	0.166	1.01412	1.02147	43.72
	0.084	1.00579	1.01359	43.10

* Concentration of Glycine was 0.25 mole/1000 g H_2O

Fig. 1. Apparent Molal Volume of Glycine in Salt Solution

1 : NaCl 2 : KCl
3 : $MgSO_4$ 4 : K_2SO_4

液に就て Ostwald 型 picnometer で比重を測定した。温度 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 。

見掛けのモル容積 (Apparent molal volume) の計算 塩類のみの溶液及び塩類と glycine の混合溶液の比重から、第 1 報⁽⁶⁾に述べた方法に従つて glycine の見掛けのモル容積を計算した。比重の実測値及びこれより計算した glycine の見掛けのモル容積 φ_2 を示すと Table 1 の如し。

ここに塩類の濃度は g% を mole/liter に換算した値で示した。

又塩類の濃度と φ_2 の関係をグラフで示すと Fig. 1 の如くである。

以上の結果より $\partial\varphi_2/\partial c'$ の値を計算すると次の如くなる。

Table 2.

	$\frac{\partial\varphi_2}{\partial c'}$	$\sum \nu_i Z_i^2$
NaCl	2.62	2
KCl	2.20	2
K ₂ SO ₄	6.81	6
MgSO ₄	9.54	8

(5) 式に於て

$$\pi = 3.1416, N = 6.023 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$$

$$\epsilon = 4.803 \cdot 10^{-10} \text{ e. s. u.}, k = 1.379 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K}^{\circ}$$

とすると

$$\frac{3\pi N^2 \epsilon^2}{2000 k} = A = 2.875 \cdot 10^{42} \text{ c. g. s.}$$

(5) 式に於て

$$D = 78.8, -\frac{1}{D} \cdot \frac{\partial D}{\partial P} = 59.4 \cdot 10^{-12} \text{ c. g. s.}$$

$$\beta = 44.3 \cdot 10^{-12} \text{ c. g. s.}$$

とすると

$$\frac{\frac{2}{D} \cdot \frac{\partial D}{\partial P} - \beta}{D^2} = B = 1.277 \cdot 10^{-14} \text{ c. g. s.}$$

A 及び B の値を (6) 式に代入し、且つ測定温度は $t = 25^\circ\text{C}$, $T = 298.2^\circ\text{K}$ であるから (6) 式は次の如くなる。

$$\frac{\partial\varphi_2}{\partial c'} = 1.231 \cdot 10^{26} \frac{\mu^2}{a} \sum \nu_i Z_i^2 \dots\dots\dots (7)$$

Table 2 の $\partial\varphi_2/\partial c'$ 及び $\sum \nu_i Z_i^2$ の値を (6) 式に代入すると μ^2/a の値を実測値として得る。

今これらの値から a を適当に仮定して glycine の dipole moment μ を計算して見よう。

Table 3. Dipole Moment of Glycine ; Ion Radii calculated by WEBB were used:

Salts	Glycine radius	(+) ion radius	(-) ion radius	a	$\frac{\mu^2/a}{\times 10^{-27} \text{ c. g. s.}}$	$\mu \times 10^{-18} \text{ e. s. u.}$
NaCl	2.82 Å	Na+ 1.51	Cl- 2.34	4.70	11.3	22.35
KCl	2.82 Å	K+ 1.87	Cl- 2.34	4.87	8.94	20.84
K ₂ SO ₄	2.82 Å	K+ 1.87	SO ₄ -- 2.55	5.03	9.23	21.55
MgSO ₄	2.82 Å	Mg++ 1.20	SO ₄ -- 2.55	4.80	9.68	21.54

Table 4. Dipole Moment of Glycine ; Ion Radii calculated by HARTLEY were used

Salts	Glycine radius	(+) ion radius	(-) ion radius	a	$\frac{\mu^2/a}{\times 10^{-27} \text{ c. g. s.}}$	$\mu \times 10^{-18} \text{ e. s. u.}$
NaCl	2.82	Na+ 1.79	Cl- 1.21	4.32	11.3	21.42
KCl	2.82	K+ 1.22	Cl- 1.21	4.40	8.94	19.20

Glycine のイオン半径は COHN の考えに従つて 2.82 Å とする。一方塩類イオンの水溶液中に於るイオン半径は、electrostriction の理論及び実測値か

ら WEBB⁽³⁾が得た値及び塩類溶液の conductivity から HARTLEY⁽⁴⁾ が得た値を採用する。計算の結果は Table 3 の如くである。

即ち WEBB のイオン半径を用いた場合には glycine の dipole moment は平均

$$\mu = 21.5 \times 10^{-18} \text{ e. s. u.}$$

で、塩類のイオン強度の著しい相違にも拘らずよく一致する。又 HARTLEY のイオン半径を採用すると前者より若干小さくなる。しかしこれらの値は WYMAN が α -aminobutyric acid の μ に対して得た $21.7 \times 10^{-18} \text{ e. s. u.}$ とかなりよく一致する。

IV. 考 察

(7) 式に於て $\partial\mu/\partial c'$ の実験値から μ^2/a の値を算出することは出来るが、これから a を適当に定めて μ を求めることは若干吟味を要する。何となれば、glycine イオンと無機イオンが最も接近し得る距離である a の決定にはかなりの任意性が入ってくるからである。Glycine のイオン半径 2.82 Å は glycine の水溶液の partial molal volume から計算したものである。一方無機イオンの半径は無機塩類の水溶液の性質に関する測定から得られたものを用いた。即ち WEBB 及び HARTLEY の与えたイオン半径を参考までに示すと次の如くである。

WEBB	HARTLEY
H ⁺ < 0.5	Li ⁺ 2.30
Na ⁺ 1.505	Na ⁺ 1.79
K ⁺ 1.873	K ⁺ 1.22
F ⁻ 1.750	Ca ⁺⁺ 3.05
Cl ⁻ 2.238	Ba ⁺⁺ 2.83
Br ⁻ 2.382	Cl ⁻ 1.21

WEBB のイオン半径は、各イオンの周囲に溶媒で
ある水の分子が、それ以上入り得ない1つの cavity
を仮定し、その cavity の半径を以つて水溶液中に於
けるイオン半径としたものである。HARTLEY の値は
イオンの conductivity から求めたものであるから
hydrate した水も含めたイオン半径である。かくの

如く両者の半径の意義は根本的に異なるが、筆者の理論式に適用するには何れが妥当であるかは遽に決定し難い。実際にこれらのイオン半径を用いて計算した結果は HARTLEY の値の場合が約5%小さく出る。

以上は glycine 及び無機イオンの半径として水溶液中に於ける性質から誘導した値を用いたが、今結晶中のイオン半径を用いて計算して見ると Table 5 の如くなる。ここに glycine のイオン半径は、glycine の結晶密度 1.607 から Zwitterion を完全な球体と見做して計算した。又 SO₄⁻⁻ イオンの半径は BaSO₄ 及び SrSO₄ 結晶中に於ける値を用いた。

Table 5. Dipole Moment of Glycine ; Ion Radii in Crystal State were used.

Salt	Glycine radius	(+) ion radius	(-) ion radius	a (Å)	$\mu^2/a \times 10^{-27}$ c.g.s.	$\mu \times 10^{-18}$ e.s.u.
NaCl	2.64	Na ⁺ 0.95	Cl ⁻ 1.81	4.02	11.3	21.3
KCl	2.64	K ⁺ 1.33	Cl ⁻ 1.81	4.21	8.94	19.4
K ₂ SO ₄	2.64	K ⁺ 1.33	SO ₄ ⁻⁻ 2.23	4.42	9.23	20.2
MgSO ₄	2.64	Mg ⁺⁺ 0.65	SO ₄ ⁻⁻ 2.23	4.08	9.68	19.8

Fig. 2. Molecular Structure of Glycine

この値と、先に求めた実測値とは甚だしくは相違しない。しかし実測値の方が a を考え得る最小の値にとつても尙明らかに大きい。これは、理論式が厳密には glycine にあてはまらない事、即ち glycine 分子は完全な球状より若干偏している事、glycine 分子間の相互作用を無視出来ない事、溶媒の dielectric constant が homogenous でない事等の種々の原因に基づくものと推定される。

V. 要 旨

(1) Zwitterion と simple ion との相互作用に関する KIRKWOOD の理論式を基として、Zwitter ion の apparent molal volume と simple ion の濃度との関係式を導いた。

(2) Glycine の apparent molal volume と無機塩類 (NaCl, KCl, K₂SO₄, MgSO₄) の濃度との間に

この結果は HARTLEY の値を用いた場合に近い。

今 glycine 分子が、水溶液中に於て結晶中と同じ分子構造を維持しているものと仮定すると、glycine 結晶の X 線解析から得た Zwitterion 構造に関する数値から、glycine の dipole moment を計算することが出来る。ALBRECHT and COREY⁽⁵⁾ は詳細な X 線解析から、glycine 分子の各原子間距離及び原子価角として次の如き値を決定した。

今 COO⁻ 基の負荷電の中心を2つの O の中間にあると仮定する。一方 -NH₃⁺ 基の正荷電の中心は、N-H 及び N-C 結合のイオン性及び原子価角を考慮する時は、正確には N-原子の上になく、C-N 結合の方向を延長した線上で N 原子の中心より 0.13 Å の点に存在する事になる。C-C=1.52 Å, C-N=1.39 Å, 角 N-C-C=122° として正荷電と負荷電の中心間の距離 r を計算すると $r=3.06$ Å となる。従つて結晶中に於ける glycine の dipole moment は

$$\mu = 3.06 \times 4.8 \times 10^{-18} \text{ e.s.u.} = 14.7 \times 10^{-18} \text{ e.s.u.}$$

は直線的関係が存在することを認めた。

(3) これらの実験値を上にて得た理論式に代入することにより glycine の dipole moment を計算した。その結果 glycine に就て平均 $\mu = 21.0 \times 10^{-18}$ e.s.u. なる値を得た。この値は glycine の結晶中に於ける分子構造から計算した dipole moment $\mu = 14.7 \times 10^{-18}$ e.s.u. とかなりよく一致する。

終りに臨み終始御懇篤なる御指導御鞭撻を戴いた後藤格次先生、松山芳彦先生に厚く感謝の意を表する。又種々有益なる御助言を戴いた東大工学部応用物理教室和田八三久助教授、古賀正三講師に深く謝意を表する。

- (1) J. WYMAN : *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 536 (1934).
- (2) J. G. KIRKWOOD : *J. Chem. Phys.*, 2, 351 (1934).
- (3) WEBB : *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 2589 (1926).
- (4) HARTLEY and RAIKES : *Trans. Faraday Soc.*, 23, 394 (1927).
- (5) ALBRECHT and COREY : *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1087 (1939).
- (6) 志村 : 農化, 23, 31 (1949).

Summary

The apparent molal volume of glycine in the solution of various concentration of inorganic salts (NaCl, KCl, K_2SO_4 , $MgSO_4$) was measured. In the dilute solution the apparent molal volume (ϕ_2) of glycine increased linearly with concentration (c') of simple ions, and the value of $\partial\phi_2/\partial c'$ was obtained experimentally.

Introducing this value to the equation $\frac{\partial\phi_2}{\partial c'} = \frac{A \cdot B}{T} \cdot \frac{\mu^2}{a} \sum \nu_i Z_i^2$.

we have calculated the value of μ^2/a . By use of the radius of simple ions, cited from the paper of WEBB and HARTLEY, the dipole moment of glycine was obtained to be $(21.0 \pm 1.5) \times 10^{-18}$ e.s.u., this is somewhat higher than the value, 14.7×10^{-18} e.s.u., calculated from the crystal structure of glycine.

電 解 製 糖 に 関 す る 研 究 (第 12 報)*

乳糖, 寒天, おごのり等よりガラクトースの製造

水 口 純, 鈴木周一, 御園昭三 (東京工業大学資源化学研究所)

昭和 27 年 1 月 26 日 受 理

Studies on the Electrolytic Preparation of Sugars. Part 12. Galactose
from Lactose, Agar-agar and *Gracilaria confervoides*

By Jun MIZUGUCHI, Shuichi SUZUKI and Shozo MISONO (Chemical Research
Laboratory of Natural Resources, Tokyo Institute of Technology)

屢次発表⁽¹⁾して来たような本法独自の電解-脱酸並に-集酸⁽²⁾の方式により今回はガラクトースの電解的製造を試みた。

従来ガラクトース製造用の原料としては一般に乳糖⁽³⁾, 寒天⁽⁴⁾等が多く用いられ、海藻から直接取することは余り試みられていない。そしてその総てが原料を硫酸又は塩酸等で糖化し薬品を加えて中和する純化学的中和法によつており、結晶析出の目的から氷醋又は酒精等を用いている。本報に於ては、乳糖, 寒天, おごのり等のガラクトース縮合体を原料とし、糖化用の酸としては前報同様⁽⁵⁾、従来の化学的中和法に於ては用い得ない過塩素酸を用い常圧で加水分解し、本研究の常法に従つて酸-糖混液を電解に附しそれぞれガラクトース結晶の採取を行った。

粗製乳糖及び市販角型寒天或はおごのりを 1% NaOH 液で 90°, 3 時間前処理した原藻化学寒天⁽⁶⁾とでも称すべきもの等からは極めて容易にガラクトース結晶が高収率で得られた。おごのりを約 1% NaOH 液で 1 昼夜常温浸漬したものからもガラクトース結晶が得られたが、前 3 者に比して晶出状況は劣る。次に 2% NH_3 液で 7 日間常温浸漬したおごのりについては、その糖化率は NaOH 処理に於けると殆ど同様で、共に前処理効果が

* 第 11 報 鈴木, 水口 : 農化, 26, 241 (1952).