るのに対し、実験Bに於てはそれが 10 個であることが V の指数に於いて 0.3 と 0.37 との相異となり、又Aの agitator の blade 数が8枚であるのに対し、Bのそれが2枚にすぎないことが N の指数に於て 2.56 と 2.45 との差となつたものであつて、此等は主として気泡の分散度 — 従つて気相と液相との接触面積 — に関係する構造上の要素であると考えられる。一方、同一通気量及び回転数に於ける K_d の値については、実験BのそれはAに比して2倍以上大きいことが知られる。これは、主としてBに於ける攪拌強度がAに比して遙に大きく、従つて気液境界の厚さが小さいことに基づくものであると考えられ、これを支配するものは、agitator の型式、就中その直径と幅とである。

以上、醗酵槽の酸素供給能は一般に V と N との函数として、 $K_d = k V^\alpha N^\beta$ なる実験式で与えられ、 k, α, β はそれぞれ醗酵槽の構造と密接な関係を有する定数であつて、これらの定数を把握することによつて通気量又は回転数の変化に伴う醗酵槽の酸素供給能の変化の特性を的確に知ることが出来る。これを醗酵槽の運転の面より見る時は、通気及び攪拌に要する消費動力との関連に於て、最も経済的、効果的な運転条件を知る基礎となるものであり、一方醗酵槽の設計の面より見れば、 k, α, β の大小によつてその優劣を比較することが出来るので、醗酵槽の各部分の構造の検討に際して、その比較の基準と目標とを与えるものである。

終りに臨み、始終御懇篤な御指導を賜つた朝井勇真先生に深謝致します。尙、本研究の研究費の一部は、昭和27年度文部省科学研究費に仰いだことを附記する。

(1) 山田, 高橋: 農化, 26, 427 (1952).	(5) MIYAMOTO <i>et al.</i> : <i>Bull. Chem. Soc. Japan</i> , 5, 229 (1930).
(2) 山田, 高橋: 醗酵協会誌, 10, 338 (1952)	(6) MIYAMOTO <i>et al.</i> : <i>ibid.</i> 6, 264 (1931).
(3) COOPER, C. M., FERNSTROM, G. A.: <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 36, 504 (1944).	(7) BARTHOLOMEW W. H. <i>et al.</i> : <i>Ind. Eng. Chem.</i> 42 1801 (1950).
(4) FULLER and CRIST: <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 63, 1644 (1941).	(8) 永田, 藤永: 化学機械, 15, 53, (1952).

Summary

The affect of the rate of air flow and the revolution number on the rate of oxygen supply in a fermentor, was investigated.

In results, the following empirical formula was obtained,

$$K_d = k V^\alpha N^\beta$$

hence, K_d : oxygen absorption coefficient (g mol. of O_2 /atm. min. cc)

V : rate of air flow (l/min.)

N : revolution number (r.p.m.)

k, α, β : constants characteristic of each fermentor

In case of our 8 l capacity fermentor (Fig. 2), the values of those constants were: $\alpha = 0.30$, $\beta = 2.56$ and $k = 8.06 \times 10^{-14}$, for the combination of a single hole sparger with a disk type agitator (Fig. 3 and Fig. 4): and $\alpha = 0.37$, $\beta = 2.45$ and $k = 3.49 \times 10^{-13}$, for the combination of a ring type sparger with two paddle type agitators (Fig. 5 and Fig. 6).

So-called "loading point" could be seen in the range of high agitation speed. In the range of low agitation speed and high rate of air flow, however, an extraordinary increase of K_d was found.

高周波による化学反応の追跡 (第5報) 有機酸の高周波滴定

河野哲郎, 磯谷 誠 (東京大学農学部)

昭和28年6月10日受理

Studies on Chemical Reactions by High Frequency Oscillator. Part 5.

High Frequency Titrations of Organic Acids.

By Tetsurō KŌNO and Makoto ISOYA (Faculty of Agriculture, Univ. of Tokyo)

I. 緒言

前に urease の作用その他の測定を行つた装置^{(1),(2)}はやや不安定であつたが、改良の結果安定度を増した。佐橋教授の御指示により、油脂の酸価測定を行つた。最近 NARSIMAHAN⁽³⁾が油脂を水と煮沸して、その水層に

就て脂肪酸の電気滴定を行い、又、梶井氏等⁽⁴⁾が水溶液中の有機酸を弱塩基を加えて、NaOH で高周波滴定を行つたが、この両法を組合わせようとした著者等の試みは失敗した。そこで、先ず梶井氏の報告の追試から始めて、油脂の酸価の高周波滴定を行う条件を研究したが、低級有機酸の高周波滴定に関しても幾つかの知見を得た

ので併せて報告する。

II. 装置

回路は Fig. 1 の通りで、2 本の発振管を bridge 回路の二辺に入れて平衡をとるようにした。電源電圧を ± 0.05 V 以内に保てば安定な読数を与える。滴定容器は HALL⁽⁵⁾, ANDERSON⁽⁶⁾ 其の他の人の使用したものと同じで、径 3 cm の試験管に巾 3 cm の金属板を 2 枚 3 cm の間隔で巻いたものである。発振周波数は約 2 Mc を使用した。メーターの感度はスイッチ S により 4 段に切換えるようにした。

III. 低級有機酸の滴定

A. 実験方法: N/100 の弱酸溶液 1~10 cc 又はそれに相当する量の結晶を反応容器に入れ、蒸溜水を加えて 50 cc にする。Pyridine 又は collidine 2 滴 (maleic acid の場合は pyridine 10 滴を使用) を入れ N/100 アルカリ液を 0.5 cc 加えてはメーターを読み、方眼紙上に作図し、屈曲点を求めた。NaOH で滴定する時は blank の値を差引いたが、弱塩基として pyridine を用いた場合は、pyridine の量により blank 値が異なる。なお、梶井氏は N/10 の試料 0.5~3.0 cc に対し、pyridine 3~4 滴を使用している。

B. Pyridine 添加—N/100 NaOH 滴定: 梶井氏等の報告⁽⁴⁾の追試である。結果は Table 1 及び Fig. 2, 3 に示す通りである。Malein 酸以外の滴定曲線は Fig. 4 A と殆んど同型で、結果も良く計算値と一致する。Malein 酸の場合、pyridine を 2 滴用いると、Fig. 4 のような曲線となり、作図が困難である。Pyridine を 10 滴にすると、曲線の形は多少改善されるが、分析値は何れも過多である。

なお、pyridine を使用した時 CO_2 による blank 値は pyridine の濃度増加、及び塩の共存によつて多少増加することが認められる。Table に使用した blank 値は蒸溜水 50 cc に N/100 NaCl 2~5 cc を加え、pyridine を実際の滴定の場合と同滴数加えて得た値である。

C. Pyridine 添加—N/100 Na_2CO_3 滴定: NaOH の代りに Na_2CO_3 を使用すると少くとも普通の蒸溜水を用いる時 CO_2 の blank を全く考慮することなく、pka=6 迄の酸を滴定することが出来ることを知つた。

Pyridine の量は 2~10 滴の間で、結果に影響しない。結果は Fig. 4 及び Table 2 に示すが、反応は $\text{A}^- + \text{BH}^+ + (\text{Na}_2\text{CO}_3) \rightarrow \text{A}^- + \text{B} + \text{HCO}_3^- + 2\text{Na}^+$ と進むらしく、曲線は Na_2CO_3 を N/100 として計算した値の 2 倍の点で屈曲する。なお maleic acid は Fig. 4 に示す様な曲線となり、作図からは中和点を求められない。

D. Callidine 添加 N/100 NaOH 滴定: pka=7 迄の酸を滴定するために、pyridine (pkb=9) 又は quinoline (pkb=9) より強塩基である collidine (pkb=7) を使用した。結果は Table 3 に示す通り良好であり maleic acid の滴定曲線も Fig. 5 の通りである。なお blank の値は collidine の量に左右されず、phenol は pyridine の場合と同じく、測定にかからない。

IV. 油脂の酸化測定

Table 1. N/100 NaOH Titration with 2 Drops of Pyridine in 50 cc Solution.

Sample	Found(cc)	Blank(cc)	F-B(cc)	Calcd.(cc)	Δ (cc)
N/100 Oxalic acid (pka=2 and 5)					
5.00 cc	5.64	0.58	5.06	5.00	+0.06
5.00 "	5.60	0.58	5.02	5.00	+0.02
2.00 "	2.51	0.52	1.99	2.00	-0.02
2.00 "	2.54	0.52	2.02	2.00	+0.02
Benzoic acid (pka=5)					
3.222 mg	3.19	0.55	2.64	2.64	± 0.00
2.578 "	2.62	0.55	2.07	2.11	-0.04
Tartaric acid (pka=3 and 5)					
1.987 "	3.17	0.55	2.62	2.65	-0.03
3.427 "	5.16	0.55	4.61	4.57	-0.06
Succinic acid (pka=5 and 6)					
2.846 "	5.44	0.55	4.89	4.82	+0.07
1.791 "	3.70	0.55	3.15	3.04	+0.11
Maleic acid. (pka=2 and 7)					
2.092 "	4.50	0.55	3.94	3.60	+0.30
2.956 "	6.45	0.55	5.89	5.10	+0.85
3.701 "*"	7.42	0.73	6.69	6.38	+0.31
2.842 "*"	6.00	0.60	5.40	4.99	+0.45

* 10 drop of pyridine was used.

Fig. 2. Blank titration
Distilled water 50cc, pyridine 2 drops
titrated with $N/100$ NaOH

Fig. 3. Pyridine 2 drops,
titrated with $N/100$ NaOH:
A: oxalic acid, B: maleic acid

Fig. 4. Pyridine 2-10 drops,
titrated with $N/100$ Na_2CO_3 .
A: blank, B: oxalic acid, C: maleic acid

Fig. 5. Collidine 2 drops,
maleic acid is titrated with
 $N/100$ NaOH

Fig. 6. Colza oil with 10 drops
of collidine is titrated with
 $N/100$ NaOH.

A: in alcoholic soln., B: in water,
emulsified with twine 60, C: in 50
% alcohol, emulsified with twin 60.

Fig. 7

A: Colza oil is shaken with 50 cc water
which contains 7 cc $N/100$ NaOH, then
back titrated with $N/100$ HCl (at low
sensitivity). B: Acetic acid is titrated
in the same conditions (at high sensi-
tivity).

A. 滴定条件: 条件を定めるために最初種油を用いて次の如き実験を行った。滴定曲線の傾向は落花生油、桐油等についても同様の結果となる。

1. 油脂を無水 alcohol (少量の ether を含む) に溶かし、collidine 2-10 滴を加え、 $N/100$ NaOH で滴定すると Fig. 6 A の如き滴定曲線となり、屈曲点が現われない。

2. 油脂を collidine 2-10 滴を含む水 50cc と激しく振り、 $N/100$ NaOH で滴定した場合も Fig. 6 B の如き曲線となり屈曲点が現れない。煮沸、乳化剤添加等の処理をしても同様である。

3. 油脂を $N/100$ NaOH 7 cc を含む水 50 cc と振り、 $N/100$ HCl で逆滴定すると Fig. 7 の如き曲線となる。Fig. 7 A は装置の感度最低、7 B は最大の場合である。当量点の再現性が悪い。

4. 油脂を collidine 10 滴、twin 60 を 0.5% 含有する 50v % alcohol と振り、攪拌しつつ $N/100$ NaOH で滴定すると、Fig. 6 C の曲線を得る。後述の如く、屈曲点は当量点と一致する。Collidine の代りに pyridine を使用したり、twin 60 を省くと、当量点の左右が直線とならない。

B. 脂肪酸の滴定: A. 4. と同一条件で精製した palmitic acid の約 1% alcohol 溶液 1 cc を滴定

Table 2. *N*/100 Na₂CO₃ Titration with 2 Drops of Pyridine.

Sample	found(cc)	1/2 found(cc)	Calcd(cc)	Δ (cc)
<i>N</i> /100 <i>Oxalic acid</i> (pka=2 and 5)				
1.00 cc	2.04	1.02	1.00	+0.02
2.00 //	3.98	1.99	2.00	-0.01
3.00 //	5.94	2.97	3.00	-0.03
<i>Benzoic acid</i> (pka=5)				
2.910 mg	4.63	2.32	2.38	-0.06
2.400 //	4.00	2.00	1.97	+0.03
<i>Tartaric acid</i> (pka=3 and 5)				
1.980 //	5.38	2.69	2.64	+0.05
3.899 //	10.32	5.16	5.20	-0.04
<i>Succinic acid</i> (pka=5 and 6)				
2.027 //	6.92	3.46	3.43	+0.03
1.383 //	4.70	2.35	2.34	+0.01
<i>phthalic acid</i> (pka=3 and 6)				
3.044 //	7.30	3.65	3.66	-0.01
1.991 //	4.63	2.37	2.40	-0.03

し、標準法⁽⁷⁾及び理論値と比較した。標準法との比較は

Table 4 に示す。別に行つた理論値との比較実験では、理論値 5.29cc に対し、高周波滴定値 5.25 及び 5.24cc であつた。

C. 油脂の酸価測定： 前と同一条件で、各種の油脂について標準法と高周波法とを比較した結果を Table 5 に示す。表の値は油脂 1g を中和するに要した *N*/100 NaOH の cc 数である。亜麻仁油以外は約 1g を、亜麻仁油は約 0.5g を正確に秤量して滴定した。桐油と亜麻仁油、特に亜麻仁油の値が相当に開いているが、その原因は今のところ不明である。

Table 5. Titration of Various Oils.

Figures indicate the volume (cc) of *N*/100 NaOH used to neutralize 1g of oils. S.M.: titrated by standard method, H. F.M.: titrated by high frequency method.

	S.M.		H.F.M.			S.M.		H.F.M.	
soy-bean oil	0.52	0.54	0.44	0.49	pea-nut oil	5.65	5.53	5.52	5.58
rape-seed oil	2.64	2.72	2.66	2.63	wood oil	9.15	9.42	9.58	9.33
whale oil	2.92	2.84	2.77	2.80	lin seed oil	23.9	23.6	22.4	23.4

V. 考 察

弱酸に弱塩基を加えれば、塩が形成される。これに強塩基を加えれば梶井等の所謂“追出反応”、即ち複分解が起り、当量点以後は強塩基の濃度増加が起るから、第 2 報⁽⁸⁾で示した様に反応は次の如くなる。

但し、AH=弱酸、B=弱塩基、()=滴定液、[]=メーターの動きを示す。

ところで、本滴定を満足に行うためには(2)の段階に於ける滴定曲線が、出来るだけ直線且つ水平で、(3)の上昇曲線との間に明瞭な折目を生じることが望ましい。

(2)の反応の曲線が水平であるための条件はいうまでもなく、(1)の反応が殆んど右え完結していること、いしかえれば、A がなるべく A⁻ になつてゐることである。ところで、弱酸の解離恒数を Ka とすれば、溶液中での解離度は次式の様に pH で規定される。

$$K = [\text{A}^-][\text{H}^+]/[\text{AH}] \quad , \quad [\text{A}^-]/[\text{AH}] = K/[\text{H}^+] = 10^{\text{pH}}/10^{\text{pK}} \quad (4)$$

試みに pyridine 及び collidine を 50 cc の蒸溜水 (CO₂ を含む) 及び 2~5 mg の maleic acid を含む 50 cc の蒸溜水中に滴下して、pH をしらべてみると、Fig. 8 のようになる。

Maleic acid 溶液に pyridine を加えた場合は 5~10 滴で、やつと pH=7 であり、この時第 1 解離の方は pka=2 であるから、[A⁻]/[AH]=10⁵ で殆んど解離して問題ないが、第 2 解離の方は [A⁻]/[AH]=1 で 50%

Fig. 8 pH curves of maleic acid and weak base solns. at various concentrations.

C₁ : Collidine is added to 50 cc distilld. water
 C₂, C₃ : Collidine is added to 50 cc soln. of 2.5 and 5mg maleic acid
 P₁ : pyridine is added to 50 cc distilld. water
 P₂, P₃ : Pyridine is added 50 cc soln. of 2.5 and 5mg maleic acid

しか解離していないことになる。しかるに collidine を用いた時は 2 滴以下で pH=7, 従つて 50% 解離となり, 5 滴加えれば pH=8, 従つて約 90% が解離することがわかる。

CO₂ もその第 1 解離は pka=7 であるが, blank 測定に当つて pyridine を 2~10 滴加えれば約 75% の解離, collidine 2 滴を加えれば約 99% で殆んど完全解離することがわかり, pyridine を用いた時は pyridine の使用量により blank 値が異なり, collidine の場合は 2~10 滴の間では変化しないという高周波滴定に於ける結果が理解出来る。

以上のことから, pka=7 程度の酸の滴定を正確に行うためには pyridine より collidine を用いる方が良く, 特により強い酸が共存する時にそのことが云えらる結論される。

終りに臨み御指導をたまわつた佐橋教授, 丸尾助教授始め研究室の各位に深く感謝致します。又研究費の一部は文部省科学研究助成金より支出致しました。なお, 本研究の要旨は昭和 28 年 4 月農芸化学学会大会に於て発表した。

- (1) 河野哲郎: 農化, 25, 567 (1952).
- (2) 河野哲郎, 山本節子, 中山道子: 分析化学, 1, 126 (1952).
- (3) G. NARSIMAHN, S. A. SALETOR: *Anal. Chem.*, 23, 1315 (1951).
- (4) 榊井雅一, 嘉村祐一: 葉雑, 71, 1194 (1951)
- (5) J. L. HALL, J. A. GIBSON: *Anal. Chem.*,

23, 966 (1951).

- (6) K. ANDERSON, E. S. BETTIS, D. REEVINSON: *Anal. Chem.*, 22, 743 (1950).
- (7) 東大農芸化学教室編: 実験農芸化学, 下巻, 436 頁.
- (8) 河野哲郎: 農化, 26, 41 (1952).

Summary

High frequency titration of weak acids was examined. Though MASUI and KAMURA claimed that when weak base such as pyridine or quinoline was added to aqueous solutions of weak acids, the latter of pKa up to 7 could be titrated with NaOH, the authors showed that the use of collidine instead of pyridine was much preferable to get an accurate titration of weak acids of pKa=7. They also showed that when pyridine was used, the weak acids of pKa up to 6 could be titrated with Na₂CO₃ without any consideration of blank value. N/100 Na₂CO₃ behaves as N/200 Na₂CO₃ in this titration.

Fatty acids in oil could not be titrated as above in alcoholic soln. or in aqueous suspension, but they could be titrated in 50%(v) alcohol with the help of collidine and Tween 60.

麦芽糖と共存する葡萄糖の定量について

蟹江松雄, 木佐貫 操 (鹿児島大学農学部農芸化学科)

昭和 28 年 6 月 10 日 受 理

Determination of Glucose in Presence of Maltose

By Matsuo KANIE and Misao KISANUKI

(Dept. of Agr. Chem., Fac. of Agr., Kagoshima Univ.)

二糖類の存在に於て葡萄糖を選択的に定量する方法としては, 酵母による方法及び化学的方法が広く用いられている。そして後者では一般に BARFOED 試薬又はその変液が用いられている。そして TAUBER 及び KLEI-