- (11) M. Somogyi : *J. Biol. Chem.*, 175, 19 (1952). 大雅堂.
 (12) S. Peat, S. J. Pirt, W. J. Whelan : *J. Chem. Soc.*, 1950, 3566. (14) J. W. van Dyk, M. L. Caldwell : *Anal. Chem.*, 28, 318 (1956).
 (13) 佐藤静一 : 米澱粉に関する研究, p.12(1944) (15) H. Fuwa : *J. Biochem.*, 41, 583 (1954).

キチンの高分子化学的研究 (第4報)*

グライコールキトザン及びその窒素メチル誘導体の実効電荷と それらの陰性コロイドとの反応性との関係について

沖 増 哲 (広島女子短期大学)

昭和 32 年 8 月 27 日 受 理

互に反対の電荷をもつ二種の高分子イオンは希薄溶液で適当な pH においてはその電解基の数に応じて化学量論的に結合し、当量点では難溶性の物質となって沈殿する。このことは濁度、粘度或いは化学分析等の方法により実証⁽¹⁻³⁾され、コロイド滴定法⁽⁴⁾の原理となっている。この方法は電解コロイドの定量的研究手段として大変優れていると考えられるにもかかわらず、今まであまり活用されなかった。その原因は多くの陰性コロイドとの結合の相手となる標準の陽性コロイドとして重合度の大きい適当な物質が得難いこと及び本法の原理に対する疑念にあると考えられる。

著者は、本研究を通じてキチンより重合度の大きい水溶性の陽性コロイドであるグライコールキトザン (以後 GC と略す) 及びその窒素メチル化物 (以後 MGC と略す) を製造することに成功した。そこでキチンの新しい用途を開拓する意味において、それらをコロイド滴定試薬として利用することを考え、既にペクチン⁽⁵⁾、アルギン酸⁽⁶⁾の定量及びペクチン分解酵素力⁽⁷⁾の測定等にこれを用いて良好な結果を得たことを報告した。又、千手等⁽⁸⁾は本法によるリグニン及びタンニンの定量法を発表し、それを利用して多数の注目すべき業績をあげている。かくて現在では GC 又は MGC を使用するコロイド滴定法は多くの陰性コロイドの定量的研究手段として多方面において盛んに利用されるに至っている。

しかしながら、本法の原理に対する批判の声は依然としてあり、又一考すべき点でもある。即ち一般に高分子電解質は溶液内では高分子イオンと対イオンとに電離しているが、その場合高分子イオンは糸まり構造をとりその内外に対イオンは平衡分布をとっている。従って高分子イオンの電荷は対イオンにより相当遮蔽されており、その実効電荷は電離度から予想される電荷よりも可成り小さい。しかも実効電荷は溶液の膠質濃度、pH 或いは中性塩の共存等により著しく変動し、粘度又は電導度等の多くの高分子電解質溶液の性状は主としてこの実効電荷の増減により支配される。従ってコロイド滴定の場合もよほど厳密に滴定条件を規定しない限り、化学量論的結合反応は望めないというのである。実際にもし高分子イオン間の結合反応がそれらの実効電荷により専ら支配されるとすれば、コロイド滴定法の実用性は著しくせばめられることになる。

このような意味において、陰陽兩種コロイドイオン間の結合反応とそれらの実効電荷との関係を吟味することはコロイド滴定の実施においてはキチンの利用とも関連して重要な課題であろう。そこで実効電荷の尺度として溶液の当量電導度を取り又陰性コロイドとしてポリビニールアルコール硫酸エステル加里 (以後 PVSK と略す) を選び、条件の異なる同一の GC 又は MGC 溶液について電導度を測定すると同時に PVSK 溶液によるコロイド滴定を実施し、両者の関係を考察した。

試 料 及 び 実 験 方 法

1. 試料 GC はエビキチンより調製したグライコールキチン⁽⁹⁾を 15% 苛性ソーダに溶かし、60° で 20 時

* Studies on Chitin from the Standpoints of Polymer Chemistry. Part IV. Relations of the Effective Charges of Glycol Chitosan and its N-Methyl Derivative with their Interaction with the Negative Colloid.

By Satoshi OKIMASU (Hiroshima Women's College)

(今までの“キチンに関する研究”という表題を上記の如く変更する)

第 1 表 試料の性質

試料番号	試料	当量分子量	$[\eta]$	重合度
1	GC	212	5.20	433
2	"	354	4.41	370
3	MGC	295(768)	3.22	270
4	"	360	2.30	192

* $[\eta]$ は試料を 0.01 N NaCl 水溶液に溶かした溶液の極限粘度, () 内の数値は, メチル化された窒素のみについての当量分子量である。

の通りである。

PVSK は上質のポリビニールアルコールをクロールスルホン酸とピリジンとでスルホン化し, カリウム塩として分離精製したものを用いた。その硫黄含量は 19.35% で, 硫黄 1 原子当りの当量分子量は 165.4 であった。

2. 溶液の調製 試料一定量を水に溶かし濾過して約 0.3% 溶液を作り, この一定量をとり蒸発乾固して正確な濃度を決定しておく。この原液を希釈して試料溶液とし, 同じ溶液について電導度の測定とコロイド滴定を実施した。即ち, pH による変化を求める実験においては, 原液一定量に所定量の N/20 塩酸又は 1 N アンモニア水を加えて (ただし膠質濃度は水を加えて同一とする) pH の異なる数種の溶液を作った。又膠質濃度による変化を見る実験においては, 電導度曲線及びコロイド滴定曲線を基にして各試料の中和当量を計算し, その値を参考にして原液一定量を N/50 塩酸で中和し遊離塩基を塩酸塩に変え, これを水又は濃度既知の食塩或いは硫酸の水溶液で希釈して溶液を調製した。ただし試料 4 (MGC) の場合は原液をそのまま希釈した。なお, 水は特別に注意深く蒸溜し, 炭酸ガスを排除した上質の蒸溜水を用いた。

3. 電導度の測定 電導度は恒数 0.4835 の固定電極セル及びセル電圧約 2 ボルト, 周波数 950 サイクルの交流発振器を使用して, $30 \pm 0.01^\circ$ の恒温槽中で常法の如く測定し, 測定値には水の補正をほどこした。なお溶液に一定量の酸, アルカリ又は中性塩が共存する場合の当量電導度 λ は $\lambda = 1000/C_m(k - k_s)$ に従って計算した。ここで C_m は膠質濃度 (mol/l), k 及び k_s はそれぞれ溶液及び溶媒単独の比電導度である。

4. コロイド滴定 溶液 5 cc を 50 cc 容三角フラスコにとり, それに指示薬として 0.1% トルイジンプル - 2 滴を加え, 普通の電燈の照明下で N/400 PVSK で滴定する。滴定の終点は指示薬の青色が赤紫色に変色すると同時に沈澱の析出する点とした。滴定後溶液の pH を測る。なお滴定は同じ溶液で数回行いその平均をとった。

実験結果及び考察

1. 実効電荷 高分子電解質は溶液内では多価コロイドイオンとして溶存するが, 一般にはこれを 1 価の酸, 塩基又は塩としてとり扱う。この場合無限希釈溶液の当量電導度 λ_0 は次式で表わすことができる⁽¹⁰⁾。

$\lambda_0 = Z\lambda_g + \lambda_p$ ここで Z は高分子イオンの実効電荷, λ_g 及び λ_p はそれぞれ無限希釈溶液中の対イオン及び

高分子イオンの当量電導度である。従って同じ物質の希薄溶液の当量電導度を支配するものは近似的には高分子イオンの実効電荷であるとみなされる。又実効電荷は高分子イオンの電解基の数とそれに固定された対イオンの平均数によって支配され, 電解基の数が一定であれば固定された対イオンの数の増加と共に減少する。

さて, GC 及び MGC 溶液の電導度実験の結果を図示すると第 1~3 図の通りである。

第 1 図の如く GC 水溶液 (pH 約 7.3) の λ は極めて小さいが, それに塩酸を加えて pH を下げると次第に増加し, pH 4.3 位から急激に増大し始める。これは電離性の弱い遊離塩基が電離性の強い塩酸塩になることによる実効電荷の増加を示すものである。pH 4.3 はほぼ当量点に相当し, 更に塩酸を加えると溶液の比電導度より溶媒のそれを差引いて求めた λ (第 1 図の

第 1 図 GC 及び MGC 溶液の滴定曲線

試料 —●— No. 1 0.00642 M, —○— No. 3 0.00365 M
—×— No. 2 0.00321 M, —△— No. 4 0.00360 M
点線部分は実測値より溶媒単独の場合の比電導度を差引いて求めた λ である。

第2図 GC 塩酸塩溶液の当量電導度と濃度との関係

実線：試料 1 —●—：溶媒 H_2O
 点線：試料 2 —○—： " 0.01N NaCl
 —△—： " 0.01N $(NH_4)_2SO_4$

第4図 GC 塩酸塩及び MGC 溶液の中性塩添加による比電導度低下率と膠質濃度との関係

—○—：0.01N NaCl —△—：0.01N $(NH_4)_2SO_4$

められなくなる。これらの現象は上の塩酸添加の場合と同様に溶液中の対イオンと高分子イオンとの分布変化から理解できる。

このように GC 塩酸塩及び MGC 溶液に中性塩を加えると、それぞれ単独水溶液の比電導度 k の和よりも実測値は小さくなるが、この k の低下率を膠質濃度の函数として図示すると第4図の如くである。即ち一定量の中性塩を加える場合膠質濃度の高い溶液ほどその影響が大きい。又、食塩のような1個の対イオンを出すものの影響は比較的小さいが、硫酸の如く2個のそれを出すものの影響は特に大きい。これは2個イオンは1個イオンよりも強く且つ多く高分子イオンに固定されるため、実効電荷の減少への寄与が大きいことを示すものと解される。更に MGC の方が GC 塩酸塩よりも添加イオンの影響を受けることが少い傾向が認められる。

以上の如く GC 及び MGC イオンの実効電荷は通常の高分子イオンと同様に溶液の膠質濃度、中性塩の共存或いは pH により著しく変化し、溶液の電導度及び粘度（前報）は主としてその増減により支配される。このことは GC 及び MGC が曲型的な高分子電解質であることの実証でもある。

2. 陰性コロイドとの反応性 GC 及び MGC のコロイド滴定曲線を第5図に示す。この図の如く GC のコロイド滴定値は pH 約5以下の酸性側ではほとんど一定であるが、それ以上では急激に低下し pH 約7では零となる。他方、MGC（試料4）のコロイド滴定値は pH によりほとんど変化しない。即ち、これらの曲線は GC の

第3図 MGC 溶液の当量電導度と濃度との関係

実線：試料 3 —●—：溶媒 H_2O
 点線：試料 4 —○—： " 0.01N NaCl
 —△—： " 0.01N $(NH_4)_2SO_4$

点線部分）は急に低下する。これは MGC の場合も同様である。この場合 MGC は勿論のこと、GC 塩酸塩も強電解質と考えられるので、塩酸の添加によりそれらの電離がおこえられるという考え方は妥当でない。従ってこれは対イオンの固定量の増加にもとづくそれら高分子イオンの実効電荷の減少を意味するものと解される。又メチル化不十分な MGC（試料3）の電導度曲線は予想の如く完全にメチル化した MGC（試料4）と GC との中間的な曲線をあたえる。

次に GC 塩酸塩及び MGC 水溶液の λ と濃度との関係並びにそれに及ぼす中性塩添加の影響（第2及び3図）を見ると、それらの関係は普通の高分子電解質の場合とほとんど全く同様で、前報⁽¹⁾で述べた GC 塩酸塩溶液の粘度-濃度関係ともよく一致する。即ち、溶液の λ は溶液を希釈すると次第に増加し、特に低濃度では急激に上昇する傾向を示すが、それに中性塩を加えると著しく低下するだけでなく低濃度での上昇も認められる。

第 5 図 GC 及び MGC 溶液のコロイド滴定曲線
(供試溶液 5 cc)

膠質濃度 { No.1: 0.1357 g/100 cc, No.3: 0.1076 g/100 cc
No.2: 0.1136 " No.4: 0.1294 "

第 6 図 GC 塩酸塩及び MGC 溶液のコロイド滴定
値と膠質濃度との関係 (供試溶液 5 cc)

—●—: 単独水溶液 —○—: 0.01 N NaCl 共存
—△—: 0.01 N $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 共存

第 7 図 GC 塩酸塩溶液のコロイド滴定
曲線 (供試溶液 5 cc)

膠質濃度 { No.1: 0.1357 g/100 cc
No.2: 0.1136 g/100 cc
—●—: 単独水溶液, —○—: 0.01 N NaCl 共存
—△—: 0.01 N $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 共存

第 8 図 MGC 溶液のコロイド滴定曲線
(供試溶液 5 cc)

膠質濃度 { No.3: 0.0943 g/100 cc
No.4: 0.1294 g/100 cc
—●—: 単独水溶液, —○—: 0.01 N NaCl 共存
—△—: 0.01 N $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 共存

コロイド滴定曲線が pH 5 以上で急激に低下する点を除いては先の電導度曲線とは傾向を全く異にする。GC のコロイド滴定値が pH 5 以上で急に低下するのはその塩酸塩が遊離塩基になることによる電離性の低下を物語ることは明らかである。なお、メチル化不十分な MGC (試料 3) は GC と完全にメチル化された MGC との中間的な曲線を示す。

次にコロイド滴定値と GC 又は MGC の濃度との関係を示すと第 6 図の如くで、何れの場合も直線関係が成立する。このことから陰陽両コロイドイオン間の結合反応は少くとも低濃度 (0.25% 以下) 溶液においては化学量論的であることが分る。

更に、コロイドイオン間の結合反応に及ぼす中性塩の影響を精確に見るために食塩又は硫酸共存下でのコロイド滴定曲線を求めた。その結果は第 7 及び 8 図の通りである。この場合、一列の実験においては滴定後の溶液の膠質濃度は同一で中性塩濃度は 0.01 N になるようにした。これらの図の如く一般に食塩共存の影響は非常に小さく、特に MGC の場合はほとんど全く影響が認められない。しかるに硫酸の影響は可成り大きく特に GC 塩酸塩の場合に著しい。これらの傾向は電導度の場合とよく似ているが、両者を考え合せて次の如く解釈される。即ちコロイド滴定においては陰陽両コロイドイオンの結合の場合にそれぞれの対イオンは固定された位置より排除されなければならないが、その場合 2 価イオンは 1 価イオンよりもより強くより多く高分子イオンに固定されているため、対イオンの放失又は移動の速さは 2 価イオンの方が遅い。従って 2 価イオンは短時間内に行うコロイド滴定に可成りの影響を及ぼす。しかし、このような 2 価イオンの阻害作用も滴定の場合にできるだけ膠質濃度を小さくするか或いはある程度時間をかけると小さくなるのではないかと考えられる。実際にもその通りで、このようにするとその影響はほとんど実験誤差程度まで小さくすることができる。又 GC 塩酸塩は MGC よりも中

性塩共存の影響が大きいことは電導度の場合にも認められる。これは両者共に強電解質とは言うものの、前者は後者に比べると電解質として弱いことに起因するのではないかと考えられる。

結 論

GC 及び MGC 溶液の λ は通常の高分子電解質と同様に溶液の膠質濃度、中性塩の共存或いは pH により著しく変動するが、これはそれら高分子イオンの実効電荷が繊細に増減することを物語るものである。他方これらの希薄溶液の PVSK によるコロイド滴定値は、高分子イオンの電離度が変らず又中性塩特に 2 価の対イオンを出す中性塩が共存しない限りは、膠質濃度又は pH の如何に関せず一定である。高分子イオンの電離度が変ればコロイド滴定値が変わることは当然である。又、中性塩の影響も滴定の場合にできるだけ膠質濃度を下げるか或いはある程度時間をかけて滴定すると、ほとんど実験誤差の程度まで小さくすることができる。

従って、陰陽両高分子イオン間の結合反応は低濃度の溶液（約 0.25% 以下）に関する限りではそれらの実効電荷の増減とは無関係に化学量論的で、結合反応を支配するものは専ら電離度であると結論できる。このことは高分子イオン間の結合が如何に強いかを示すものである。即ち GC 又は MGC のような陽性コロイドの溶液に PVSK の如き陰性コロイドの溶液を加えると、両コロイドイオンの電解基間の強い静電氣的引力のためにそれぞれの糸まり構造は破壊され、又内部にあたかもイオン格子状に固定していた対イオンも排除されて、両者は結合し当量点では完全に電荷を失うので沈澱するものと解される。又このような高分子イオン間の結合反応は高分子なるが故に倍加された強大な静電氣的な引力によるものであるから、それら高分子イオンの分子量が大きいほど強いことは言うまでもない。

かくて、コロイド滴定法は電解コロイドの定量的研究の有力な手段であり、又 GC 及び MGC は陽性のコロイド滴定試薬として優秀であることが実証された。

終りに臨み実験に際し多大の便宜を与えられ又懇篤な指導を賜った九州大学農学部西田屹二教授並びに千手諒一助教授に対して深甚な謝意を表します。又電導度測定に当り装置の上で御援助を戴いた九州大学生産科学研究所清山哲郎助教授に感謝致します。

- (1) H. G. Bungenberg de Jong, W. A. L. Dekker : *Koll.-Beihefte*, 43, 213 (1936).
- (2) K. Meyer, J. W. Palmer, E. M. Smyth : *J. Biol. Chem.*, 119, 501 (1937).
- (3) J. M. Lambert : *J. Colloid Sci.*, 2, 479 (1947).
- (4) H. Terayama : *J. Poly. Sci.*, 8, 243 (1952).
- (5) S. Okimasu : *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, 20, 29 (1956).
- (6) 沖増 哲 : 日本農芸化学会西日本支部例会で講演 (1954).
- (7) S. Okimasu : *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, 20, 49 (1956).
- (8) R. Senju : *Bull. Chem. Soc. Japan*, 25, 131 (1952); 26, 143 (1953); 千手諒一, 坂田 功 : 紙パ技協誌, 7, 166 (1953); 千手諒一, 清水基弘, 西田屹二 : 紙パ技協誌, 7, 170 (1953); 千手諒一 : 工化, 58, 922 (1955); 千手諒一, 坂田 功, 西田屹二 : 工化, 59, 274 (1956).
- (9) 千手諒一, 沖増 哲 : 本誌, 23, 432 (1950).
- (10) A. Oth, P. Doty : *J. Phys. Chem.*, 56, 43 (1952).
- (11) 沖増 哲 : 本誌, 30, 36 (1956).