本研究の要は昭和 35 年 7 月 18 日, 日本化学会北海道大会において発表した. 終りに臨んで本研究に対し終始御指導賜りました北海道大学理学部丹羽教授, 入江教授, 野村鉱業株式会社常務取締役矢島博士, 北興化学工業株式会社兼子博士の恩師・先輩の方々に厚く感謝いたします.

(1) A. Millardet, et U. Gayon : <i>J. Agr. Prat.</i> 49, 707, 710. 1885.	(1932).
(2) S. U. Pickering : <i>J. Chem. Soc.</i> , 91, 1988 (1907).	(6) I. G. Narayan : <i>Proc. Indian. Acad. Sci.</i> , 29 A, 367 (1949).
(3) A. Wöber : <i>Z. Pflanzenkrankh.</i> , 29, 94 (1919).	(7) 高橋清典 : 農薬の物理化学的研究 (1951).
(4) L. Sicard : <i>Ann. École Nat. Agr. Montpellier.</i> , 14, 212 (1914).	(8) S. Beatrice, Magdoff : <i>Contribs. Boyce Thompson Inst.</i> , 19, 267 (1958).
(5) H. Martin : <i>Ann. Appl. Biol.</i> , 19, 98	(9) H. P. Burchfield, A. Goenaga : <i>Contribs. Boyce Thompson Inst.</i> , 19, 141 (1957).
	(10) S. E. A. McCallan : <i>ibid.</i> , 19, 157 (1958).

[農化 第 35 巻, 第 6 号, p. 553~557, 1961]

ボルドウ液に関する研究 (第 2 報)*

ボルドウ液の反応機構について (その 2)

ボルドウ液の反応方程式及び有効成分と考えられる反応生成物について

佐 藤 久 隆 (北興化学工業株式会社中央研究所)

昭和 35 年 11 月 9 日 受理

緒 論

筆者は前報⁽¹⁾においてボルドウ液を調製する場合の, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応比について化学分析法及び粉末 X 線回折法によって検討を加え両者の結合比はモル比として 20 : 17 および 20 : 21 の 2 点があり, それぞれの結合比において反応生成する銅塩はいずれも従来ボルドウ液の有効成分と考えられている化合物であることを明らかにした. 本報においては前報に得た実験結果を基礎としてさらに関連する 2, 3 の実験を行ない, また, 数種の類似化合物について粉末 X 線回折法による検討を重ねた結果, ボルドウ液有効成分と考えられる反応生成物の構造式を明らかにし, その反応方程式を設定するとともに既に発表されている諸家の説に対する批判を行なった.

実 験 の 部

[I] 化学分析法による検討

方法 : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 稀薄溶液と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和水溶液とを用い両者のモル比を 20 : 17 及び 20 : 21 として反応せしめて得たボルドウ液有効固形分は, 固形分中には $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ も $\text{Ca}(\text{OH})_2$ も混在していないから有効成分であると予測される銅化合物そのものから成り, 他の化合物を含まない. これを濾過して得たペースト状沈澱物をエチルアルコール及びエチルエーテルを用いて脱水し, 50° にて乾燥し恒量とせるものを常法に従ってその含有する Cu 量, SO_4 量, Ca 量等を分析定量し, さらに気体流導法を応用して結晶水の解離温度・含有率を測定した.

実験結果 : 上記せる方法によって得た値は第 1 表に示した. なお本表において 20 : 15 と略記したのは両者のモル比をこの比率として反応せしめた時に生成する 1 種の銅塩の分析値である. 前報⁽¹⁾に述べた如くこの比率の時は反応条件の如何にかかわらず反応液中には過剰に存在する $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が認められ, またそのために反応液は微酸性を呈し, 後述する如くここに生成沈澱する銅塩をボルドウ液有効成分と考えることは明らかに誤謬であるが, この化合物の構造を明らかにするために同様に検討をしたものである. 第 2 表には両者のモル比を

* Studies on Bordeaux Mixtures. Part II. On the Reaction Mechanism of Bordeaux Mixtures. (2)
A Chemical Equation and an Effective Component of Bordeaux Mixtures.
By Hisataka SATO (Research Laboratory, Hokko Chemical Industry Co., Ltd.)

第1表 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Ca}(\text{OH})_2$ を変量せる

各有効成分分析値				
成分 モル比	Cu %	SO_4^{--} %	Ca^{++} %	結晶水
20 : 15	51.73%	19.22%	0.50%	7.12%
20 : 17	51.45	19.18	3.07	1.35
20 : 21	46.16	17.15	8.32	1.37

20 : 21 として反応せしめた時に生成するボルドウ液
有効成分と考えられる反応生成物の結晶水の解離温度

・含有率を気体流導法を応用して測定せる結果を記した。両者のモル比を 20 : 15 及び 20 : 17 として反応せしめて得た生成する銅化合物の場合についても同様の方法で測定したのであるが数値は省略した。

〔II〕 X線回折法による検討

方法： 従来 Pickering その他^(2~6) によってボルドウ液の有効成分ないしは中間生成物であると主張されている数種の化合物をそれぞれ合成し、これらを粉末X線回折法によって検討した。その代表的なものを第1図より

第1図 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とを反応して得られる物質のX線回折図

第2図 CuO のX線回折図

第3図 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ のX線回折図

第2表 結晶水の解離温度と含有率

温度	H_2 cc/分	時間	H_2 モル	減量
65°	20	45分	0.04	0.0%
80	20	45	0.04	0.1
100	20	45	0.04	0.0
118	20	45	0.04	0.2
132	20	45	0.04	13.1
141	20	45	0.04	0.2
154	20	45	0.04	0.1
計				13.7

第6図に表示した。

実験結果： Martin⁽³⁾ によればボルドウ液有効成分の本態は $\text{Cu}(\text{OH})_2$ であると主張して、その論拠をこの反応機構が同一の範疇に属すると考えた $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応過程より求めている。筆者はこれを追試する目的で両者の配合モル比を 1 : 1 として反応して得られた藍色ゼリー状沈澱物を CO_2 を含まない蒸溜水を用いて水洗し、副生する CaCl_2 を流出せしめた後 60° 以下で乾燥せしめたものを検討した。

第1図はその回折図であるが、筆者が前報⁽¹⁾に報告したボルドウ液有効成分と考えられる反応生成物の回折図とは明らかに異っている。本試料は CuO と $\text{Cu}(\text{OH})_2$ との混合物であることが判明した。第2図、第3図は CuO 及び $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の回折図である。また Magdoff 等⁽⁴⁾は、ボルドウ液有効成分は $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ であると述べており、この化合物がボルドウ液の中間生成物であると主張しているのは Pickering⁽²⁾, Wöber⁽⁵⁾, Sicard⁽⁶⁾ 等である。ところで Brochantite なる鉱物がこの化合物から成ることは既に知られており、該鉱物を人工的に合成することも成功している⁽⁷⁾。筆者は、

という方程式に従って、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

第 4 図 人工的に合成せる Brochantite の X 線回折図

第 5 図 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と CaCO_3 とを反応して得られる物質の X 線回折図 第 6 図 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Ca}(\text{OH})_2$ モル比 20 : 15 として反応せしめ得られる物質の X 線回折図

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が使用され、反応液中には遊離の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が明らかに認められる状態であっても、反応液中に生成する銅塩は $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ であるということであって、この点はボルドウ液の場合とは明らかにことなるものである。最後に $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 稀薄水溶液と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和水溶液とを用い両者の配合モル比を 20 : 15 として反応せしめ、ここに得られる沈澱物を濾過・乾燥して X 線回折法によって検討をした。第 6 図はその回折図である。もちろんこの場合には既に前報⁽¹⁾に述べた如く反応条件のいかんにかかわらず反応液中には過剰に使用された $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が遊離の状態では認められ、その結果反応液は微酸性を呈する。そしてこのとき反応液中に生成する化合物をボルドウ液有効成分と考えることはその定義の上からも明らかに誤謬である。さて回折図を解析するとここに生成せる銅塩は $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ であることを知った。

考 察 お よ び 要 約

(1) 反応方程式および有効成分について 筆者は前報⁽¹⁾においてボルドウ液の有効成分と予測される反応生成物は 2 種類あるものと考えべきであり、その 1 は $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Ca}(\text{OH})_2$ の配合モル比が 20 : 17 のと

濃厚水溶液を若干加熱して攪拌しつつ僅少量の KOH 水溶液を加えて生成せる沈澱物を濾過・水洗・乾燥し、さらにこの試料について CuO , SO_3 , H_2O を分析定量して、このものが $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ であることを確認した。この試料の回折図は第 4 図の如く明らかにボルドウ液有効成分であろうと予測される反応生成物とは異なる回折線を示している。次に、従来からボルドウ液と同様に農業用保護殺菌剤として用いられているものに塩基性炭酸銅と呼ばれるものがあり、この化合物は $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液と CaCO_3 乳とを $70 \sim 80^\circ$ にて反応せしめると得られるが、本化合物に対する化学的研究は現在まで殆んど行われてはいない。筆者は両者の配合モル比をいろいろ変量して反応せしめて得られる沈澱物を濾過・乾燥し X 線回折法によって検討を行った。第 5 図にはその 1 例を示した。この回折図を解析することにより、塩基性炭酸銅と呼ばれる殺菌剤の有効成分は $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ であって、また一般的な製法による場合にはボルドウ液の場合と同様に副生する $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を混在していることを明らかに認めた。すなわちこの反応は次式の如く考えられる。

なお、興味深いことは本反応においては、上式の配合モル比よりも多量に

きに生成し、他の 1 は両者の配合モル比が 20 : 21 のときに生成することを述べた。また、本反応において常に $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が副生することを明らかにした。さらに本報においてここに生成する有効成分と考えられる 2 種の反応生成物はいずれも 2 分子の結晶水を有していることを認めた。また $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Ca}(\text{OH})_2$ の配合比がモル比として 20 : 15 ないしこれよりも $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が多いときには $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ が生成することを確認した。すなわちボルドウ液有効成分と考えられる反応生成物は $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ に何らかの形で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が結合したものであらうと予想される。以上の諸条件を必要かつ十分に満足せしめ得る反応方程式は次の如き一般式が考えられる。

ただし、 n は $20 \geq n \geq 3$ という正の整数でなければならない。ところで第 1 表に得た $\text{Cu} \%$ 、 $\text{SO}_4^{--} \%$ 、 $\text{Ca}^{++} \%$ 、結晶水の値を満足せしめ得る n の値を求めるとその数値は 5 となる。同時に x の値は 2 となる。従って上記一般式は次の如く整理される。すなわち、

上式がボルドウ液の有効成分と考えられる反応生成物の組成および反応方程式を示すものである。

(2) 有効成分と考えられる反応生成物の諸性質について ボルドウ液有効成分と考えられる反応生成物およびその中間生成物と考えられる $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ の諸性質について簡単に述べることにする。

なお、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳または水溶液とをアルカリ性の状態で $20 \sim 40^\circ$ にて反応せしめ、ボルドウ液を調製するときの反応生成物の組成及び反応方程式は (1) に示した通りであって、この方程式以外の反応が行われることは考えられない。しかもここに副生する $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や過剰に存在する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が植物病理学的効果を発現することはない——実はこれらの化合物はボルドウ液の保護殺菌剤として重要な性質である附着性・固着性等の物理学的性質を良好にしている補助剤としては、極めて有効に役立っている。しかしこれらが単独で殺菌効果を示すことはない。この点についてはあらためて報告したい——から、ここに反応生成する銅化合物が本剤の有効成分であると考えてさしつかえはない。

(イ) X線回折図について： 粉末X線回折法によって検討した結果各化合物の面間隔 α と強度 I/I_1 は次の通りであった。ただし括弧内は強度を示す。

$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ の場合： 2.53 (100), 3.93 (67), 2.70 (50), 5.37 (45), 6.51 (39), 3.21 (39), 2.93 (17)

両者のモル比 20 : 17 の場合： 7.08 (100), 10.16 (75), 3.40 (50), 5.10 (43)

両者のモル比 20 : 21 の場合： 7.08 (100), 3.47 (45), 4.55 (35), 10.16 (35), 2.42 (32), 2.70 (25), 2.62 (20)

なお、後 2 者は ASTM パンチカードに見いだすことはできなかった。

(ロ) 水及び有機溶剤に対する溶解度について： ボルドウ液に関する研究の中その溶解度、すなわち可溶性銅についての検討は前報⁽¹⁾に述べた如くすでにいろいろ行なわれているが、ボルドウ液、ボルドウ液有効成分、ボルドウ液有効固形分の定義が明確にされなかったためにその数値も余り参考にならぬ例が多い。上記 3 試料の 15° 蒸留水に対する溶解度はいずれも Cu として $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ は 7.87/cc, $5[\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は 1.57/cc, $5[\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2] \cdot 6\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は 2.07/cc であった。なお有機溶剤に対する溶解度については従来報告された例はないが四塩化炭素、クロロホルム、ベンゾール、アセトン、メチルアルコール、エチルアルコール、モノクロルベンゾール、シクロヘキサン、キシロール、トルオール、酢酸エチルエステル、イソプロピルアルコール、二硫化炭素に対して 15° 及び各溶剤の沸点における溶解度は 3 試料とも Cu として 0.037/cc 以下であった。

(ハ) 結晶水について： ボルドウ液有効成分の結晶水の含有量については異論が多いけれども気体流導法を応用して測定したところでは、上記 3 試料ともに 2 分子の結晶水を含んでおり、その解離温度はいずれも約 132° であることを知った。

(3) 2, 3 の類似化合物について ボルドウ液の反応方程式及び有効成分の組成を明らかにする目的で 2, 3 の類似化合物を合成し主として X線回折法により検討を重ねたのであるが、その結果次の事実を明らかにすることができた。すなわちボルドウ液の有効成分は $\text{Cu}(\text{OH})_2$ であると主張する Martin の説は誤りであり、 CuSO_4 ・

$3\text{Cu}(\text{OH})_2$ が有効成分であると主張している Magdoff 等の説にもはなはだ疑問がある。また Narayan⁽⁸⁾ が本剤の有効成分は $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2$ なる吸着分子化合物であると述べていることに對しても疑念を抱かざるを得ない。 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ がボルドウ液の中間生成物であるという Pickering, Wöber, Sicard 等の説には定性的には賛成であるが筆者の実験から推論するならば、いわゆる塩基性炭酸銅と呼ばれる化合物にせよ、人工的に合成せる Brochantite にせよ、或いは $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Ca}(\text{OH})_2$ の配合モル比を 20 : 15 として反応せしめたものにせよ、いずれも反応液は微酸性ないしは中性である。ところがボルドウ液を調製する際には前報⁽¹⁾にも述べた如く $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳または溶液を攪拌しつつ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液を加えるのであるから反応液は終始アルカリ性に保持されている。

すなわちこの反応は少くともその初期においては $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が大過剰の状態で行進するはずである。実際にボルドウ液を調製する場合には、最初に $5[\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2] \cdot 6\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が生成し、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が漸次増加し $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が完全に反応しつくされて、両者の配合モル比が 20 : 21 よりも $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が多量に用いられたときに上記化合物は $4\text{Ca}(\text{OH})_2$ を失い、 $5[\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ となり、以下同様の経過を辿って両者の配合モル比が 20 : 17 よりも $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が多量に用いられたときに始めて $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ が生成すると考えるのが妥当ではないだろうか。前記せる多くの研究者はいずれも一般的にボルドウ液を調製する方法とは全く逆に $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳を加えていく方法を採用してその反応機構を論じているが、この点については問題があろう。ただしボルドウ液有効成分の生成速度がきわめて大きいために中間生成物を取り出してこれを確認することはできなかった。この問題については章をあらためて述べようと思う。

本研究の要は昭和 35 年 7 月 18 日、日本化学会北海道大会において発表した。終りに臨んで本研究に対し終始御指導賜りました北海道大学理学部丹羽教授、入江教授、野村鉱業株式会社常務取締役矢島博士、北興化学工業株式会社兼子博士の恩師・先輩の方々に厚く感謝いたします。

(1) 佐藤久隆：本誌，35，548 (1961)。

(2) S. U. Pickering：J. Chem. Soc., 91, 1988 (1907)。

(3) H. Martin, Hubert：Ann. Appl. Biol., 19, 98 (1932)。

(4) S. B. Magdoff：Contribs. Boyce Thompson

Inst., 19, 267 (1958)。

(5) A. Wöber：Z. Pflanzenkrankh., 29, 94 (1919)。

(6) L. Sicard：Ann. École Nat. Agr. Montpellier, 14, 212 (1914)。

(7) The System of Mineralogy (1915)。

[農化 第 35 卷, 第 6 号, p. 557~561, 1961]

アミノ酸の光学活性に関する酵素的研究 (第 6 報)*

グルタミン酸ラセマーゼによるラセミ反応について

田 中 正 生 (協和醸酵工業株式会社東京研究所)

昭和 35 年 11 月 11 日 受理

第 4 報⁽¹⁾において *Lactobacillus fermenti* の生産するグルタミン酸ラセミ化酵素についてその反応が α -ケトグルタル酸やピルビン酸の影響をうけず、またビリドキサールリン酸を反応液に加えずアラニンがほとんどラセミ化されない条件でもグルタミン酸のラセミ化が起ることを報告し、この反応がアラニンラセマーゼとは無関係であることを述べた。さらにその反応平衡や反応速度に関する検討結果がこの反応が一次反応であることを示し、単一酵素による反応であろうと考えられることも述べた。最近 Glaser⁽²⁾ は *L. arabinosus* のグルタミン酸ラセマーゼについて、その反応がアラニンラセマーゼやトランスアミナーゼとは全く無関係な酵素によることを報告しており、*L. fermenti* における著者の結論と一致している。本報では前報での推論の基礎となった二、三の検

* Enzymatic Studies on the Optical Activity of Amino Acids. Part VI. On the Reaction of Glutamic Acid Racemase.

By Masao TANAKA (Tokyo Research Laboratory, Kyowa Hakkō Kōgyō Co., Ltd.)