オクタデカノール mp 56-57° より赤燐とヨードでヨードド mp 34-36° を得。この 9.5 g を 95% 酒精に溶かしシアンカリ細末 10 g（2回に分けて加える）を加え水浴上で攪拌加熱 30 時間後苛性加里 12 g を水 20 cc にとかし加え鹼化し、よく石鹼溶液となりたる時、酸性としエーテルで処理する。エーテル不溶物質あり、これを純アルコールにとかし苛性加里で加里塩としエーテル可溶物質を除き水に溶かし、酸性として結晶を得。mp 66.5-67.5° $C_{19}H_{38}O$ 計算値 C 76.61, H 12.84, COOH 15.10. 実験値 C 76.61, H 12.75, COOH 15.30.

酸アミド：mp 107-108° $C_{19}H_{39}ON$ 計算値 C 76.68, H 13.22, N 4.71. 実験値 C 76.90, H 13.04, N 4.56.

アミド：mp 95.5-96.5° $C_{25}H_{45}ON$ 計算値 C 80.35, H 11.66, N 3.75, 実験値 C 80.55, H 11.76, N 4.00.

パラフェニルフェナチルエステル：mp 95-97° $C_{33}H_{48}O_3$ 計算値 C 80.49, H 9.75. 実験値 C 80.52, H 9.68.

東京大学傳染病研究所（昭和 20 年 3 月 25 日受理）

Summary

In order to find the best method of synthesizing tuberculostearic acid, a branched-chain fatty acid contained in the lipid of tubercle bacilli, a mixture of the lead salts of α -methyloctylacetic acid and ethyl hydrogen azelate was dry-distilled to obtain keto-nic acid but the reaction was unsuccessful. Attempt was then made for the Kolbe's electrolysis of potassium α -methyloctylacetate and potassium salt of ethyl hydrogen sebacate by which a racemic acid was obtained. Acid amide of this *dl*-tuberculostearic acid melted at 80-81.5°.

(Received March 25, 1945)

144. 水口 純：グルコン酸石灰の電解的製造に関する研究*（第1報）

陰極兼冷却壁として金属材料を用うる試み

Jun Mizuguchi: Studies on the Electrolytic Preparation of Calcium Gluconate. I.

(Chemical Research Laboratory of Natural Resources, Tokyo Institute of Technology)

葡萄糖を電解的に酸化してグルコン酸石灰を製造する場合は一般に間接電気化学反応によつて居り電解液として臭素を酸素キャリアーとして用いる方法¹⁾が多く行われて居り又今迄の所之が一番実用に適して居る様に見受けられる。

然し乍ら現在我國で行われて居るこの種の電解製造法は工業的に見て必らずしも最適の条件で行われて居ることも考えられないので著者は次に記す (A), (B) 2 つの見地から本報以降のグルコン酸石灰の電解的製造に関する研究を行つた。

(A) 澱粉より葡萄糖の製造、葡萄糖よりグルコン酸石灰の製造の 2 工程に対する電解の應用。

当研究室に於て別に行われた葡萄糖の電解的製造法²⁾によれば容易に純度高い葡萄糖を澱粉から高收率で得ら

* この題目による一連の研究を総括して製薬電気化学に関する研究（第3報）とする。

1) H. S. Isbell, H. L. Frush, F. J. Bates: Ind. Eng. Chem. **24**, 375 [1932]; Bureau of Standard J. Research, **6**, 1145 [1931].

C. G. Fink, D. B. Summers: Trans. Electrochem., **64**, 625 [1938].

藤岡, 長尾: 衛試報 **42**, 6 [1933]; 藤岡, 湯浅, 矢部: 衛試報 **44**, 6 [1934]; **48**, 82 [1936].

特許第 104,596 号 (関根), 第 105,874 号 (藤岡), 第 109,010 号 (藤岡) 等。

2) 水口 純: 製薬電気化学に関する研究 (第II報), 電解製糖に関する研究 (第1~5報). 本誌 **70**, 494, 500, 506, 510, 513 [昭25].

れる事が判つたので之を原料としてグルコン酸石灰の製造を電解的に行う事を試みた。即ち次の第 1 表で略せられる様に、澱粉を原料とし之よりグルコン酸石灰を収得する一連の工程を電力を用いて合理的且有利に行わうとするものである。

第 1 表

(B) グルコン酸石灰製造用電解槽の改良.

従来工業的に行われて居るグルコン酸石灰の電解的製造は、一般に所要電解時間が長く 1 日以上も連続電解を行つたため製品の純度及び操業上にも色々と支障が多かつた。よつて本研究に於ては電解時間を可及的短縮することを主目的とした電解槽の改良を企てた。以下電解槽改良に関して少しく論ずる事とする。従来電解法によれば所要電解時間が長くならざるを得なかつた原因を種々検討し、次で電解時間短縮の策を考え、この具体化を試みた。即ち一般に電解時間の短縮を計るためには、

(1) 先づ電流効率を高く保つことは勿論であるが既往の諸例¹⁾を見てもこの電解反応は既に相当高い電流効率で行われて居るためこの向上は電解時間短縮に対して大きく効いては来ない。

(2) 最も大きく効いて来る事は電流濃度を可及的高く保つことであり之が唯一の策である。電流濃度を高く保つためには

2.a) 電極面積当りの液量を可及的少くする必要がある。

2.b) 所が本反應* は炭酸カルシウムを常に液中に浮遊懸濁せしめて置くために相当強い攪拌が必要である。攪拌を充分行ふためには電解槽内に相当の余裕がなければならない。この事は高電流濃度にしたいことと相背馳するものである。従来之に対しては一案として空氣攪拌を行う例もあるが之に依ると例えば遊離臭素の逸失量が増す様な欠点を伴ひ易い。

2.c) 次に電流濃度増大を計るためには電流密度を高くすることが考えられるが、或限度以上に電流密度を高くすると電流効率²⁾並びに電圧効率が低下するため必ずしも好結果を期待する訳には行かない。又電流密度を高めれば浴電圧が大きくなりオーム抵抗による発熱が激しくなる。

(3) 又高電流濃度に致し得た場合は単位液量当りの電流 (A/l), 更に電力 (W/l) 即ち単位電解液当りの発熱量が増大する問題が起る。この対策としては次記の 3.a), 3.b) の 2 策がある。

3.a) 発熱自体を可及的小きくすること。之には浴電圧を可及的低く電解を行わなければならない。そのためには (i) 液抵抗自体を小さくすること, (ii) 極間距離を許されるだけ短くすること, (iii) 電流密度を可及的低く電解すること等が考えられる。

3.b) 冷却を充分に効かすことによつて発生熱を出来るだけ吸収除去すること。之には冷却器の材質に就て化学的耐蝕性の強いこと及び熱傳導性の高いことが同時に望まれるために実用可能な材質選定に苦む所である。このため止むなく今日に到る迄熱傳導性を犠牲にして陶磁器又は硝子等が之に用いられて居る様な現状である。

3.b は前記 2.a と共に従来電解時間短縮を計り難かつた最も大きな原因である様に考えられる。

本研究に於ては上記 A, B の 2 大目的に対して

第 1 報に於ては先づ 3.a, 3.b の問題を解決する手段として先づ熱傳導性の良い金属材料を冷却器材として用いこの腐蝕を防ぐ目的から特に之を負電位に保ち陰極を兼ねしめる事を試みた。次で電解液の抵抗を小さくする目的で諸種の電解質を含んだ電解液を用い、電解反応に対して有害であるか否かを檢し電圧降下用添加剤選定に資した。第 2 報に於ては前項 2.a の電解液を可及的少量とし、しかも電極浸液面積を可及的大きくすること、2.b の攪拌問題、3.a (ii) の電極間短縮等の諸条件を満足せしめ且臭素の逸失率をも小さくする様な実用電解槽

* $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{Br}_2 + 3\text{CaCO}_3 = (\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Ca} + 3\text{CO}_2 + 2\text{CaBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$

の設計並びに試運転に就て報告する。第3報に於ては澱粉より電解葡萄糖*の製造並びに之を原料とした上記実用電解槽によるグルコン酸石灰製造試験に就て記す。

研 究 結 果

1) 銅, 鉛, 18-8 不銹鋼, ニッケル, 銀等の各金属材料に就て臭素水に対する腐蝕度を検し次で銀, 銅, 鉛を以て陰極兼冷却壁材としグルコン酸石灰の電解試験を行つた結果, 之等常用金属は電流効率及び製品に対して悪影響を及ぼさず, その金属が負電位に在る限り殆ど腐蝕も蒙らないことが明らかになった。然し電解液より上部に露出された金属部分の腐蝕を考慮した場合実用に適した金属材料としては銀又は銀鍍が最上** のものである。然し他の常用金属を用いても腐蝕度を量的に見た場合には無視しうる程度に少く又製品中に混入した金属イオンも再結すれば除去し得ることが判つた。結局高電流濃度電解に於ける冷却法として陰極兼冷却壁として金属を用いる試みは実用可能であることを確かめた。

2) 添加剤として各種の電解質を加えて浴電圧を降下せしめた場合のグルコン酸石灰生成の反應に対する影響は, 当然の事乍ら CaBr_2 を多量に用いることが最も有効無害であるが, NaBr ではその量が過ぎると却つて電流効率を低下せしめる。又 Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^- , Mg^{++} , Na^+ , NH_4^+ 等の共存は主電解質として CaBr_2 が相当量に存在する場合は比較的無害に電圧降下の目的を果し得るが, CaBr_2 に比して添加剤の相対的の量が過ぎると著しく電流効率の低下が認められた。因に NO_3^- の存在は液の着色を少くし又グルコン酸石灰の析出が速やかになる効があり別の見地から興味があつた。

實 験 の 部

I) 臭素水に対する各種金属の耐蝕性 過剰の遊離臭素を含む臭素水中に半ば浸漬した各金属試片に就ての耐蝕性は大体次の様な序列で表わし得る様に観察された (約 10 日間)。

銀>銀鍍(銅上)>ニッケル>ニッケル鍍(銅上)>不銹鋼***>鉛>銅

II) 電解實驗 陰極兼冷却壁として常用金属の試用, 添加剤及び電解液組成の影響等について次の様な各種の電解を行つた。

實驗 (A) 予備實驗 (角型電解槽による電解) 内容約 500 cc の角型硝子槽を用い, 陽極として黒鉛板 (厚さ

第 2 表

番号	陽極	葡萄糖濃度 (g/dl)		電圧 (V)	通 電 量			葡萄糖 変化率 (%)	電流効率 (%)	備 考
		通電前	電解後		A	時	Fr/mol*			
1	C	9.3	0.5	15~	1.4~2.0	.8	3.1	95	65	
2	Cu	11	1.3	16~17	1.2~1.6	6 $\frac{1}{2}$	2.0	89	89	
3	Ni	12	6.5	13~14	1~1.6	4 $\frac{1}{6}$	1.15	53	81	4 $\frac{1}{6}$ 時間電解後 CaCO_3 25 g 及び葡萄糖 75 g 添加
		** 継続(26)	7.5	14~17	0.9~1.3	18 $\frac{5}{6}$	1.7	80	86	
4	C	10.5	—	13	*** 1.3	1 $\frac{1}{2}$	—	—	—	30分後 CaCO_3 10 g, 37% HCl 4.6 g を添加し電解続行
		継続	1.1	10~12	1.3~1.9	5 $\frac{1}{2}$	2.1	90	87	

* $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 当りの通電量 (理論値は 2 Fr)

** 推定値として葡萄糖添加後は濃度 26 g/dl となる。之を更に継続電解した意。又この段の数値は上段の分を含めた通算値である。

*** CaCl_2 を添加する前迄電流 1.3 A 通ずるのに 13 V を要したが CaCl_2 添加直後から 10 V で同一電流 1.3 A 通る様になつた (同一電圧 13 V では之が 2 A 程度に増大する)。添加前を上段に, 添加後は下段に通算値で示した。

* 当研究室に於ける電解的に製造せられた葡萄糖の略称 (以下同様)。

** 實驗は行わなかつたが勿論白金, 金は更に良いと見做される。

*** 18-8 不銹鋼と称する市販品 (非高品位)。

0.8 cm, 幅 4.5 cm, 長さ 18 cm), 陰極としては陽極と同型の黒鉛板或は銅板及び之にニッケル鍍したものの 3 種類を用いた。陰極の対陽極の面積は 40.5 cm^2 。

電解液の組成は略 H. S. Isbell¹⁾ 等の報文中の大量電解の場合に準じた。即ち市販粗製褐色塊状葡萄糖 (純度約 80%) 54 g, 炭酸石灰 25 g, 臭素 7.5 g を 300 cc の液として上記電解槽中で先づ化学酸化を行つて臭素を臭化石灰とし, 然る後に所定電極を挿入して電解を行つた。電流密度 $2.5\text{--}5 \text{ A/dm}^2$, 温度 常温- 30° 。

電解条件及び結果を一括して第 2 表に示す。但しこの場合電流効率算定の基準となる葡萄糖定量法を Pavy 法²⁾によつたため誤差が小さくなかつた。電解条件及び結果を一括して第 2 表に示す。

第 2 表の結果は必ずしも同一条件で行われたものではないが予備実験結果として, 銅, ニッケル等の常用金属を用いても殆ど腐蝕を蒙らないこと, 電流効率も大差無いこと及び CaCl_2 の様な添加剤を加えれば当然の事乍ら浴電圧低下を來し電解にも殆ど害を與えない様な事柄が大体判つた。

實驗 (B) ビーカー型金属電解槽による比較実験。(B. 1) 金属製電解槽の試用 (金属材料の影響)

電解条件 電解槽: 直径 8 cm, 高さ 9 cm の金属製ビーカー。試用金属は鉛, 不銹鋼, 銀鍍 (銅上) の 3 種 (陰極兼用)。陽極: 直径約 5 cm, 長さ 12 cm 黒鉛丸棒, 全装置: 第 1 図に略示。電解液: 次の様な組成の液を各 200 cc 宛用いた。電解葡萄糖, 略 1 mol/l (分析値)。 CaBr_2 0.17 mol/l (分析値)。 CaCO_3 (純度 98%) 1 mol/l 。電流: 2 A, 6 時間 (理論量の約 1.1 倍)。電圧: $3.5\text{--}4.4 \text{ V}$ 。電流密度: $\text{DA}=1.6\text{--}1.8 \text{ A/dm}^2$ 。電流濃度 10 A/l 。電解温度: $22\text{--}28^\circ$ 。

第 1 図

実験結果: 各電解槽に就て可及的同一条件で同一種類の実験を 3~5 回宛行い, 之を平均した値に就て一括して第 3 表に示す。同一種類の実験結果の偏差は僅かであつた。

之によると 3 種の金属材料を試用した結果, 電解自体に対しては著しい差異は認められなかつたが唯電流効率に於て上記の方法で算出した値 (Glu. と Ca^{++} との差) に開きが多い場合は何等かの副反應が傍生した事を示し

3) Allens Commercial Organic Analysis (London): 5th Ed. Vol. 1., 424.

第 3 表

陰 極 材 料	葡萄糖反應率 (%)	電 流 効 率(%)		臭 素 損 失 率 (%)	採 取 結 晶** (g)
		Glu.	Ca ⁺⁺		
銀 鍍	95.1	85.8	83.9	22.6	23.7
不 銹 鋼	91.8	80.7	79.5	24.4	24.3
鉛	95.5	82.6	70.0	23.3	21.3

* 電流効率是最初仕込んだ液量 (200 cc) に就て算出した。Glu. の欄は葡萄糖反應率に相当してグルコン酸石灰を生じたとして、Ca⁺⁺ の欄は Ca イオンの増加分に相当してグルコン酸石灰を生じたとして夫々の電流効率を間接的に求めた値である。

** 結晶析出の量は同一条件下でも正確を期し難かつたが一應の参考に資した。

第 4 表

陰 極 材 料	陰 極 面 の 外 観*	金 属 イ オ ン 検 出**			
		第1次結晶	電解母液	第2次結晶	再結母液
銀 鍍	腐蝕を検知し得ず (外観白色)	—	+	—	—
不 銹 鋼	殆ど腐蝕を認めず (外観輝面)	—	+	—	—
鉛	若干腐蝕さる (外観結晶面)	+	+	—	+

* 液面下の部分はいずれも腐蝕を蒙らないので液より上に露出して居る部分に就てのみ記した。

** 薬局方に準拠して硫化曹達による検出。尙デチゾン等の有機試薬を以てするといずれも微陽性を呈したが第2次結晶に就ては皆陰性と成つた。

第 5 表

*	電解原液 (mol/l)			添 加 剤		浴電圧 (V)	通 電 量			D _A (A/dm ²)	反應率 (%)	電流効率 Glu. (%)	着色度
	Glu-** cose	CaCO ₃	CaBr ₂	種 類	量 (mol/l)		A	時	Fr/ mol				
A	1.0	0.75	0.16	—	0	6.5	5.2	2 ¹ / ₃	3.4	5	97.7	64.7	—
		0.75		Mg ⁺⁺ ***	1	5.4					96.9	64.2	—
		1.5		NH ₄ NO ₃	1.2	5.5					95.4	63.2	—
		1.5		Na ₂ CO ₃	1.2	5.5					95.6	63.3	—
		1.5		CH ₃ CO ₂ Na	1.2	5.7					96.8	64.1	—
B	1.03	1.5	0.16	—	0	3.3~4.0	2	6	2.2	1.6	91.8	84.3	+
	0.99		0.16	Ca(NO ₃) ₂	0.07	3.0~4.1					90.0	79.4	±
	0.99		0.15	CaCl ₂	0.14	2.8~3.6					91.3	80.7	+
	1.0		0.14	NaBr	0.36	2.8~3.0					90.5	81.4	+
	0.99		0.18	NaBr	0.27	2.8~3.3					90.1	79.5	+
	1.03		0.19	NaBr	0.59	3.7~5.2					76.9	70.6	++
C	1.05	2	0.028	—	0	5.1~6.4	2	7	2.6	1.6	77.5	62.6	+++
	0.95			Ca(NO ₃) ₂	0.12	2.7~3.1		7	2.6		47.0	31.9	+
	1.0			CaCl ₂	0.12	3.9~4.0		9	3.4		64.0	38.1	+++

* B. C. は液量 200 cc, A は 150 cc 宛用いた。

** Willstätter Schudel 法。

*** 4 MgCO₃·Mg(OH)₂·4 H₂O として添加。

て居るものと考えられその点で銀が最も良いと言える。次に陰極材料の耐蝕性を外観及び溶出イオンの2点から一括して第4表に示す。

(B. 2) 鍍銀電解槽による各種電解液を用いた電解 以上 (B. 1) の実験結果により鍍銀電解槽が最も安全であることが判つたので次には鍍銀製ビーカー型電解槽を用い上記の電解条件に準じて各種の電解を行つた。今回は主として電解液組成 (添加剤) の影響について調べた。

実験結果 (電解液組成の影響其他) 電解結果を一括して第5表に示す。

実験に協力された木島一郎, 林吾朗, 御園昭三の三君に謝意を表す。

東京工業大学資源化学研究所 (昭和24年10月27日受理)

Summary

An attempt was made to improve the electrolytic method whereby calcium gluconate could be prepared in a minimum period. In order to make it possible to allow electrolysis by the maximum current concentration, cooling system must be sufficiently performing. However, these cooling systems were of glass or porcelain up to the present which did not give sufficient cooling.

In the present experiment, Pb, Cu, Ni, and Ag metals were used as the cooler wall which was utilized as the cathode in order to avoid rusting of these metals. Test electrolysis with various compositions of electrolytic media showed that those metals used, especially Ag, in contact with the media were hardly corroded. It was also shown that no difference in electric efficiency, yield of the product or its quality existed between these experimental products and those obtained with the usual carbon cathode. These have provided good data for the construction of commercial electrolytic cell.

(Received October 27, 1949)

145. 水口 純: グルコン酸石灰の電解製造に関する研究 (第2報) 実用電解槽の試作

Jun Mizuguchi: Studies on the Electrolytic Preparation of
Calium Gluconate. II.

(Chemical Research Laboratory of Natural Resources, Tokyo Institute of Technology)

第1報で詳論した様な理由を以て工業規模で使用し得る実用電解槽の設計, 試作及び試運転を行つた。即ち本報の新電解槽構成の要は陰極兼冷却壁として金属材料を用い冷却効率を高めると同時に電極当りの液量が可及的少量となる様に設計して電流濃度を極限に迄高め又全体を密閉型として臭素ガスの逸失を防ぎ且外部にポンプを備えて之により強制回流を起して攪拌を良好ならしめた諸点が主な所である。

金属材料に就て: 銀又は銀鍍が最も良い事は前報で明らかにされた所であるが色々な都合上止むを得ず耐蝕度の充分でない銅を用いることとした。反面特に銅を用いる事に依り材料金属の腐蝕度及び製品中への金属イオン混入の程度及びこの除去等について却つて判定が良く出来ると言う意味もあつたのである。

設計上の諸条件: 可及的大電流濃度の電解を行うことを目的として下記5項目の条件が同時に満足される様に設計した。

* 本報は製薬電気化学に関する研究 (第3報) 中に属するものとする。