138. 榑井雅一郎： コイル型高周波分析器に於ける金属板 (S 板) の効果*

Masaichiro Masui : Effect of a Metal Plate in the Coil-type High Frequency Titrimeter.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Tokyo**)

先に発表した高周波滴定回路¹⁾ (Fig. 1) を高濃度域に應用するために、今回はコイル中に試料を挿入する型を試作し若干の工夫をこらしたところ種々興味ある結果が得られ、且濃度計として特に高濃度に於ても満足な結果が得られたのでここに報告する。

前報のコンデンサー型に於ても 30 Mc を用いる場合には 0.5~2 N に於いて電流濃度曲線に若干の上昇を認めたが、(前報 Fig. 6 の P_2 より右部分は作図の誤りで同図程の上りはない) 未だ実用に供し得る程ではなかつた。コイル中心試料を挿入する方法では特に高濃度領域に於て顕著に溶液中にエディカレントを生じ、これによつて測定感度を増大することが多くの研究者²⁾ によつて認められて來たが、之迄の例では塩酸濃度 2.5 N 以上について行つた実験がなく、濃度計としては更に高濃度が要求されている今日、この点についての検討を行うことを主目的として約 12 N の濃塩酸に到る迄実験を行った。

V_1, V_2 : 6SN7	C_1, C_2 : 0.1 μ F
V_3, V_4 : VR105	C_3, C_4 : 0.01 μ F
R_1, R_2 : 2 k Ω	C_5, C_6 : 0.01 μ F
R_3, R_4 : 10 k Ω	Ch : 90 μ H
R_5 : 1 k Ω	C_9 : for tit. cell
L_1, L_2 : 3~4 turns, dia. 5~6 cm, length 2 cm	
L_3 : 5 turns, dia. 3 cm, length 4 cm	
M_1, M_2 : 15 mA	M_3 : 300 μ A

Fig. 1. Circuit Diagram of High Frequency Titration

S 板の効果 コイルを前同様 Fig. 2 の如く配置し、滴定用容器を挿入しその中の塩酸の濃度を液量が常に同一である様にし乍ら上げて行くと Fig. 3 (a) の曲線を得た (周波数 (f) = 20 Mc, コイルの直径 (dia.) 5 cm, 長さ (l) 2.5 cm, 容器の外径 4.2 cm). 即ち従来見られた様な顕著な極大極小が見られない代り、0.05 N 以上に於て当然予想されたエ

Fig. 2. Setting of Coils and Copper Plate (S)

(a) : Copper plate (S) was not used.

(b)~(e) : Copper plate (S) was used (See Table I).

Each curve is divided into three parts, C, M, and E for the convenience of explanation.

Fig. 3. Concentration-current Relationship for Hydrochloric Acid (20~21 Mc)

* 高周波容量分析 (第 12 報). High Frequency Titration XII ** Motofuji-cho, Bunkyo-ku, Tokyo.

1) 本誌 73, 921 (1953).

2) 武者他: 日化 73, 482 (1952); 日化 74, 171. (1953)

ディカレントの効果も殆んど顕われて来ず、0.7 *N* 以上では発振異状となつてそれ以上の濃度の増加ではスムーズなカーブを得ることが出来なかつた。然るに他の条件は一切前の儘とし、Fig. 2 に点線で示した如き位置に銅板 (S 板とする) を挿入するとその大きさに従ひ Fig. 3 の (b), (c), (d) 及び (e) の曲線が得られた。之等ではエディカレントによる効果が顕著となり、且つ感度も全般に相当増大している。S 板の面積は Table I の如く 1 : 1.69 : 3.76 : 5.30 の比で (b), (c), (d), (e) の順に大となつている。Fig. 3 より明かな様に S 板の面積が大となるに従つて E 部が濃度のうすい方に移行し、且 C 部と M 部との境も若干同方向に移動している。S 板の結合及びその面積の変化による周波数の変化は殆んど認められない程小であつた。又 S 板の面積の増大と共に滴定可能域 (発振停止迄の領域) もまた低濃度の方に移行している (Table I)。

Table I

Fig. 3 の曲線	Area of S cm ²	Reciprocal of the area ×100	Highest concentration of the response curve	Specific resistance of the solution Ω
b	9.53	10.5	1.6	2.32
c	16.04	6.23	1.1	3.03
d	35.69	2.8	0.5	6
e	50.40	1.98	0.3	9

a : Copper plate (S) was not used.

S 板の考察 コイル中に挿入した電解質溶液柱は相当の伝導度を有する高濃度の場合 1 つの導体と考えられる故丁度二次回路を形成し、エディカレントそのものが二次電流の作用をする故、一般に Fig. 5 (a) の *L*₃*R* なる等価回路³⁾ を以て表わされる。本装置の等価回路は Fig. 4 の如く甚だ複雑であるから、今この機構特に S 板の効果を考察するに当り、他方の発振回路を除外して Fig. 5 (a) の如く簡易化して考察を進めても大綱は失しないものと考えられる故、その様に取扱うことにした。既に明かな様に Fig. 5 (a) の一次インピーダンスは

$$Z = \left(R_1 + \frac{\omega^2 M_1^2 R}{R^2 + \omega^2 L_3^2} \right) + i \left(\omega L_1 - \frac{\omega^2 M_1^2 L_3}{R^2 + \omega^2 L_3^2} \right) \dots\dots\dots (1)$$

となる。ここで主役を演ずるものとしては線輪 *L*₁ の損失項のみを考えればよいから、第一項に注目すると抵抗は明かに

$$r = \frac{\omega^2 M_1^2 R}{R^2 + \omega^2 L_3^2} \dots\dots\dots (2)$$

丈、その為増加している。之は *R* の変化によつて Fig. 6 の如く変化する。故に相互誘導 *M*₁ が或程度大きい場合即ち溶液柱とコイルとの距離が近く結合が密であれば、*R* が漸次大より小となると或る *R* の値のところ で発振器の発振が停止するに足る程 *r* が大となるに到る。即ち Fig. 3 の滴定可能の限界に到達すると考えられる。この時の *r* の値は発振器によつて定まつている筈である。今 *R* は S 板の挿入によつて溶液の等価抵抗 *R*₃ と並列に S 板の等価抵抗 *R*₄ が接続された合成の抵抗となると考える (Fig. 5 (b))。従つて S 板の面積を大き

Fig. 4. Equivalent Circuit of Cell and Concentrated Solution

Fig. 5. Simplified Equivalent Circuit

Fig. 6. Relation between *R* and *r* (Equation 2)

3) 広田：真空管回路 183 頁，(修教社) その他。

くすれば (その等価抵抗 R_4 を小にすれば) R_3 は大即ち溶液の濃度は低くなる。実験より求めた結果は Table I の如くであつた。S 板の等価抵抗は面積の逆数に比例し溶液のそれは比抵抗に比例していると考えたと Table I の第 3, 第 5 列の各数に各列毎共通の或るファクターを掛け加えたものは等価抵抗 R_3 , R_4 を表わすから、その様にして計算した R の値は一定となる筈である。因みに表の第 3, 第 5 列の値は同じオーダーであるから思い切つてそれぞれを R_4 , R_3 として R を計算すると $b \rightarrow 1.91$, $c \rightarrow 2.04$, $d \rightarrow 1.91$, $e \rightarrow 1.63$ となり、可成りよく一致している。多少の差異は測定値のバラツキに基づくのであろうか。銅板 (e) は (d) に銅板をハンダ付けして作った関係上ハンダ付の不完全さに基く過大の抵抗が存在すると考えられ、或はこのために (e) の値が小さく出たのかも知れない。又 r は相互誘導 M_1 の二乗に比例する故、 M_1 を小、すなわちコイルの直径を大にし容器との結合を疎にすれば Fig. 3 の曲線は全体として低くなり R のより小なる値すなわち高濃度においても、更には r がその極大値をとるような領域に於ても発振停止を惹起せしめぬことが可能であろう。然るにかくすれば滴定に於ける感度が甚だしく低下することは云う迄もない。従つてこの間に適当な領域が選択されるべきである。一方電解質溶液の方はその比抵抗は 5~6 N の塩酸が最小であるからこの迄発振が持続し、且感度が相当ある様に容器、S 板、及びコイルを選択すれば極希薄濃度を除き事実上総ゆる濃度において著量の感度が得られる訳である。容器は一定としコイルの大きさを種々変化した場合の結果は Fig. 7 の如くであり、5 cm の時は前述の如く発振停止したが、5.3 cm 以上では総て発振の停止は起らなかった。但し図に見られる通り (a), (b), (c) 曲線は 0.7 辺りで反転して下降を始める。之はコイルの径が大きくなつて L_1 , L_5 の相互誘導 M_1 が減少すると、 L_1 , L_2 相互の誘導 M_2 , L_2 , L_5 の間の M_5 が効果をあらわして来る為であろうが、 L_2 の径が小さい方が著しいことはこの考を支持するものであろう。(d) では L_1 の径は Fig. 3 の場合より大きくなつたが L_2 より相当小さいので反転は現われず、又 (e) では S 板を大にした為 L_1 と L_2 及び L_2 と L_5 間の遮蔽効果が大きくなり、 M_2 , M_5 が小さくなつたと考えられ、やはり反転は起らない。5~6 N で 1 つのピークがあるのはこの濃度の比伝導度が最大であり、それ以上の濃度では反つて比伝導度が下る為である。12 N の濃塩酸迄行つたが充分な感度が得られた。

Fig. 7. Concentration-current Relationship for Hydrochloric Acid

Fig. 7'. Concentration-current Relationship for Hydrochloric Acid. Under the same conditions described in Fig. 7e

結局 S 板を用いた際の曲線が Fig. 3 (b), (c), (d), (e) 及び Fig. 7' の如くなる理由としては Fig. 6 の極大より左の部分と Fig. 3 (a) 曲線とが合成せられたものと考えれば容易に理解しえられよう。一方 S 板は金属ケース上部との間及びコイルの各線間にコンデンサーを形成している筈であつて、之は殊に濃度の低い場合の感度に大きな役割を持つよく知られた等価回路 Fig. 9 の C_1 (コイル型の場合も電解質溶液の濃度小なる場合はこの等価回路が適用され得る) を相当大ならしめている訳で、この為感度は適に増大する結果となるのであろう。

S 板を全く中立させた場合 (SN とする) 及びアース側に接続した場合 (SE とする)、Fig. 3 (d) の場合と同条件で同様に行うと、共に同様な形状の曲線が得られるが、Fig. 3 の C 及び M 部に於ける感度増加が見られず、S 板のない場合の曲線 Fig. 3 (a) と同程度であり、E 部の増大のみ (a) と異なるので、このとは上記の考えを支持するであろう。然るにバリコンを小に調節して更に高い周波数 (約 25 Mc) で行くと Fig. 10 の如くなる。故に実用的な装置としては Fig. 2 の如く感度が低い M 部が存在しても常に上昇を示す方がよく、S 板はコイ

ル L_1 と結合させるべきで、之によつて濃度—電流曲線上にあらわれた極大、極小の如き不明朗な現象は一応除去することが出来る。目的とする濃度範囲が比較的小ならば、その位置に最も適した S 板或はコイルを容易に差し代え出来る様にすれば更に便利であろう。コイル、S 板の大きさを固定し、容器の径のみを変える方法も同様に有効であつた。即ち Fig. 3 と同じ条件下でただビーカーの径のみを変え、外径 3.0 cm 及び 3.2 cm について行つたところ、Fig. 7' 同様 1~12 N で充分の感度が得られた。外径 3.2 cm の方で感度の高かつたことは勿論である。

本器を用いて行つた各濃度に於ける中和適定曲線は Fig. 11 に示す如くである。

L is the response curve when the equivalent circuit is only the one shown in Fig. 5.

C is response curve when the equivalent circuit is only the one shown in Fig. 9.

$L+C$ is composed of the curves L and C .

Fig. 8. Concentration-current Relationship for HCl

Fig. 9. Equivalent Circuit of Cell and Non-Concentrated Solution

SE_2 : When the copper plate (S) is connected to the earth.

SN_2 : When the copper plate (S) is freed from others.

L_1 and L_2 are the same as described in Fig. 3.

Fig. 10. Concentration-current Relation for Hydrochloric Acid at the Higher Frequency (about 25 Mc)

Concentrations of HCl

- (1) $1 \times 10^{-4} N$
- (2) $4 \times 10^{-4} N$
- (3) $2.57 \times 10^{-3} N$
- (4) $2.57 \times 10^{-2} N$
- (5) $1.15 N$

L_1 , L_2 , and S are the same as described in Fig. 7 e.

Fig. 11. Titration Curves of various Concentrations of Hydrochloric Acid with Sodium Hydroxide Solution

本研究に当り終始御懇篤な御指導を賜つた恩師石館教授に深甚の謝意を表すると共に、原稿を御校閲下さり種々有益な御助言を賜つた一色助教授に厚く感謝する。

実験の部

回路 (Fig. 1) 6SN7 はSylvania 製でよく両方揃つてをり、直接電灯線を電源として充分であつた (10 V の電源変動に対し最大 $2 \mu A$ 以内)。コイルは適当なボビンがなかつたので、空心とし巻端でポリスチロール板に固定。

濃度の変化 1~2 N 以下では蒸留水中に既知濃度の塩酸を滴加して行つた。この際加える前にビベットで同容量溶液を捨て去つて液量は常に一定にした。それ以上の場合には別に 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 12 N の液を用意し、入れ替えによつて読みをとつた (その正確な濃度は一部をとつて 0.1 N NaOH で滴定して出した)。用いた塩酸は特級品。

S 板 厚さ約 0.5 mm の銅板を適当に切つた丈のもの。

周波数 吸収型波長計によつて測定した。

東京大学医学部薬学科

Summary

In the type of a high frequency oscillator (Fig. 1), where a sample is inserted into the coil, it was found that the placement of a copper plate (designated as S-plate, shown as a long line in Fig. 2) at one end of the coil generally resulted in the increased sensitivity and disappearance of the maximum and minimum ordinarily observed on the concentration-current curve and was replaced by the curves shown in Fig. 3 (b, c, d, e) and Fig. 7 (the descending phenomenon of the curve that occurs at around 5~6 N is due to the fall of conductivity) (cycle, ca. 20 megacycles). When the size ratio of the coil, S-plate, and beaker is varied, the curve becomes such as shown in Fig. 7. This effect of the S-plate was explained theoretically by the use of a simplified equivalence circuit shown in Fig. 5, the relationship shown in Table I, and equations (1) and (2) given in the main text. The inverted phenomena of titration curves and impossibility of titration, was often observed by changing the concentration, were distinctly eliminated by the use of the S-plate (see Fig. 11).

(Received March 16, 1954)

139. 鈴木友二, 村岡三郎: アミノ酸の拮抗物質の研究 (第2報*) *Lactobacillus fermenti* におけるアルギニンとカナバニンの拮抗について

Tomoji Suzuki and Saburo Muraoka: Studies on the Antimetabolites of Amino Acids. II. Antagonism of Canavanine to Arginine by *Lactobacillus fermenti*.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto**)

カナバニンが種々の微生物の増殖を抑制し、その抑制はアルギニンで回復されることが Horowitz, Srb¹⁾, Teas²⁾ 及び Snell, Volcani³⁾ によつて *Neurospora* 及び各種の乳酸菌を用いて証明されている。著者らは主として乳酸菌を撰び、これら微生物のアルギニン代謝とカナバニンによる増殖抑制との関連について種々検討した。

先ず微生物として *Lactobacillus fermenti* を撰んだ。この菌種はオルニチン又はチトルリンからアルギニンを合成することができ、又高濃度のカナバニンによつても増殖抑制を受けないことが Snell³⁾ 等によつて報告されている。著者等はこの微生物がオルニチン又はチトルリンからアルギニンを合成できることに着目し、培地にオルニチン又はチトルリンを添加してアルギニンが合成される過程と、アルギニンを添加してこのアミノ酸が細胞蛋白の合成に利用される過程を想定して、それぞれの場合に対するカナバニンの影響を比較した。又アルギニン及びチトルリン、オルニチンについてカナバニンの増殖抑制作用に対する回復能を比較し、カナバニンの増殖抑制作用の中心を知ろうとした。

実験方法 ナタメメよりカナバニンの単離 ナタメメ 500 g を用いて北川⁴⁾ の方法に準じてカナバニンフラビアナート 15 g を得た。これをビクラートに変じ mp 205° のもの 5 g をえた。これを塩酸塩として実験に用いた。塩酸塩の mp 117~119°, 収量 1.5 g. 尙、カナバニンビクラート中には不純物として mp 153° 及び mp 175° の未知物質が混在するが、熱湯よりの再結晶で除くことが出来る。得られたカナバニン塩酸塩は北川に

* 第1報: 本誌 72, 1405 (1952).

** Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) Horowitz, Srb: J. Biol. Chem. 174, 371 (1948). 2) Teas: J. Biol. Chem. 190, 369 (1951).

3) Volcani, Snell: J. Biol. Chem. 174, 893 (1948). 4) 農化 8, 1135 (1932).