垣花秀武*, 関口慶二** : アセトン-水混合溶液における陽イオン交換

Hidetake Kakihana and Keiji Sekiguchi : Ion Exchange in Acetone-Water Mixture with Cation Exchangers.

(Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Nagoya*, and Pharmacy of Tokyo University Hospital**)

水溶性有機溶媒と水との混合溶液内におけるイオン交換樹脂の交換作用について基礎的な事情を明らかにするため、溶媒としてアセトンを取り、これと水との混合溶液内で陽イオン交換樹脂の H-Na 交換がどのように変化するかを知らうとした。選択係数はカラム法による二つの方法で測定し、用いた樹脂はポリスチレンスルホン酸型の Dowex 50 X-1, X-2, X-4, X-8, X-12 及び X-16 である。

測定法 1) 残存 H 型樹脂による方法: NaCl, HCl 各々 0.05 M を含む水溶液、並びに 10, 20, 30, 40, 50 及び 60% (w/w) アセトン・水混合溶液を恒温槽内に保持した。約 1.5~2 meq の H 型陽イオン交換樹脂柱に通ずる。液と樹脂とが平衡状態に達したのち、樹脂柱を電解質を加えない等アセトン濃度の洗滌液で充分洗滌する。次ぎに 0.1 N 食塩水を加え平衡時に樹脂柱内に残存する H 型樹脂の量を知れば、選択係数は次式で表わされる。

$$K_{\text{H}}^{\text{Na}} = \frac{[\text{R}-\text{Na}](\text{Hs})}{[\text{R}-\text{H}](\text{Nas})} = \frac{E-x}{x} \times a$$

但し E: 総交換容量 (0.1 N Ba(OH)₂ 標準液消費量, cc で表わす)

x: 残余 H 型樹脂量 (0.1 N Ba(OH)₂ 標準液消費量, cc で表わす)

a: Influent 中の HCl, NaCl の mol 比

2) 流出液の分析による方法: NaCl, HCl 各々 0.05 M を含む溶液を H 型樹脂柱に通じ、平衡が成立し終るまで流出液をメスコルベン中に集める。これに蒸留水を加え一定容量に希釈、その一部をアルカリ滴定し、流出液中の H⁺ イオンの量を求める。次に希釈液の他の一部を H 型樹脂柱に加え、Na⁺ イオンも H⁺ イオンに変えたのちアルカリ滴定を行い、流出液中の総カチオン量を知れば、選択係数は次式により算出される。

$$K_{\text{H}}^{\text{Na}} = \frac{(l-m/a+1)}{(E-l+m/a+1)} \times a$$

但し l: 流出液中の HCl, すなわち H イオンの量 (0.1 N Ba(OH)₂ 標準液消費量, cc で表わす)。

m: 流出液中の総カチオンの量 (0.1 N Ba(OH)₂ 標準液消費量, cc で表わす)。

なお液を通す前に、樹脂層を等アセトン濃度の混液 30 cc で洗い、水と置換した。また総カチオン測定に銀滴定を使わなかつたのは K_{H}^{Na} の算出にあたり、標準液のファクターを関係せしめぬためであつた。

実 験 の 部

試薬の中 NaCl は分析用を、塩酸及びアセトンは特級品を二回蒸溜して使用した。滴定は 0.1 N バリット標準液で行い、指示薬にはブロムクレゾールパープルを用いた。

カラムは Fig. 1 の如きもので、綿栓はゆるめにしておく。この装置を使えば、樹脂上の液層の高さを一定にして液を流下し得るし、また流速調節のため、スクリュウコックの先端のガラス管を樹脂層以下にさげても綿栓が液で濡れているかぎり、樹脂が乾くことがない。

通流量の決定: 約 1.5~2 meq の H 型樹脂に 0.05 M NaCl, HCl 水溶液及び 0.05 M NaCl, HCl 50% アセトン・水混合溶液(w/w)を流し、溜出液を 5 cc づつとり、H イオン及び総カチオンを定量、平衡に必要な通流量を求めた。その結果 30 cc を流下すれば充分なることがわかつた。

K_{H}^{Na} の測定: 測定を通じ実験温度は 25~25.2°, 樹脂層上の液層は 2 cm 以下とした。結果は Table I。

結語 カラム法による選択係数の測定は従来平衡に達したのち樹脂層内に残つた H 型樹脂量を測定して求められているが、通液後水洗又は溶媒洗の操作がある故、真の平衡状態に於て測定しているとはいいがたい。流出液の

* Furō-machi, Chigusa-ku, Nagoya.

** Motofujicho, Bunkyo-ku, Tokyo.

分析による方法は樹脂と溶液間の平衡を正しく反映するものではあるが、撰択係数算出に必要な滴定の種類が増すことと、滴定に当り希釈の誤差が入ることにより、理論上の正確さは期し得ても、精度の点で前の方法に劣ることがわかつた。上の結果から陽イオン交換樹脂の一価カチオンに対する撰択性はアセトン添加で著しく増加することが認められるが、エタノール添加の場合と同様¹⁾、撰択係数の対数と混合溶液の透電率の逆数とが直線関係を保つて増加するであろうと考えられる (Fig. 2)。Fig. 2 中、アセトンの濃厚なるとき、特に DVB の大きい樹脂について曲線となるのは樹脂層中の Na 型樹脂の mol 分率²⁾ が影響するためであろう。従つて液の NaCl, HCl の mol 分率を变じ、樹脂中の Na, H 型樹脂の mol 分率を可及的に一定として測定を行う必要がある。樹脂の DVB と K_H^{Na} は必しも平行せず X-12, X-16 では逆、X-8 と X-16 は濃厚部分で交叉するが、これも Na 型樹脂の mol 分率の関係によると考えられる。

尙 DVB の低い X-1, X-2 に於ては NaCl, HCl 混合溶液のアセトン濃度の増加に伴い、著しい樹脂の収縮がみとめられた。

Fig. 2. 撰択係数とアセトン・水混合溶液の透電率の関係

Fig. 1. 使用せるカラム

Table I. アセトン添加による K_H^{Na} の変化 (残存 H 型樹脂による方法)

アセトン % (w/w)	透 電 率*	K_H^{Na}					
		X-1	X-2	X-4	X-8	X-12	X-16
0	78.54	1.00 (0.50)**	1.08 (0.52)	1.23 (0.55)	1.58 (0.61)	1.75 (0.63)	1.68 (0.63)
10	73.02	1.03 (0.51)	1.22 (0.55)	1.50 (0.60)	2.02 (0.67)	2.28 (0.69)	2.21 (0.69)
20	66.98	1.25 (0.56)	1.47 (0.60)	1.93 (0.66)	2.77 (0.74)	3.15 (0.76)	3.01 (0.75)
30	61.04	1.53 (0.60)	1.97 (0.66)	2.48 (0.71)	4.15 (0.81)	4.48 (0.82)	4.22 (0.81)
40	54.60	2.24 (0.70)	2.92 (0.75)	4.02 (0.80)	6.06 (0.86)	6.57 (0.87)	6.12 (0.86)
50	48.22	3.37 (0.77)	4.60 (0.82)	6.49 (0.87)	9.34 (0.90)	9.76 (0.91)	8.82 (0.90)
60	41.80	—	8.03 (0.89)	10.83 (0.92)	13.32 (0.93)	13.81 (0.93)	12.21 (0.92)

註 * Akerlöf: J. Am. Chem. Soc. 54, 4130 (1932).

** 表中カッコ内は K_H^{Na} より算出した NaR の mol 分率。

Table II. アセトン添加による K_H^{Na} の変化 (流出液分析による方法)

アセトン % (w/w)	K_H^{Na}					
	X-1	X-2	X-4	X-8	X-12	X-16
0	1.04	1.04	1.24	1.53	1.75	1.66
10	1.07	1.19	1.45	2.00	2.55	2.19
20	1.19	1.51	1.89	—	—	—
30	1.59	1.93	2.03	4.18	4.48	4.12
40	2.08	2.92	3.86	6.25	6.57	5.90
50	3.43	4.49	7.13	9.29	—	—
60	—	—	11.03	13.52	—	11.02

名古屋大学理学部化学科
東京大学医学部附属病院薬局

1) 礪, 垣花: 科学 23, 471 (1953).

2) D. Reichenberg, et al.: J. Chem. Soc. 1951, 1493.

Summary

The influence of increasing portion of acetone on the ion exchange between sodium and hydrogen ion in cation exchangers was investigated. The equilibrium constants were measured by passing acetone-water solution of sodium chloride and hydrochloric acid (containing 0.05 *N* of each cation) through the column of cation exchange resin. Results indicated that the selectivity of sodium ion increased with the acetone content of the solution, in a manner where the reciprocal of logarithms of equilibrium constant was in linear relationship with the dielectric constant of the mixed solution.

(Received October 26, 1954)

山田俊一, 千畑一郎, 山田茂樹: アミノ酸の研究 (第1報*)

DL-メチオニンの酵素的分割

Shun-ichi Yamada, Ichiro Chibata, and Shigeki Yamada: Studies on Amino Acids. I. Enzymatic Resolution of DL-Methionine.

(Osaka Research Laboratory, Gohei Tanaka & Co., Ltd.**)

必須アミノ酸の一つであり、医薬品としても重要視されている L-メチオニンを工業的に得る方法の一つとして合成に依り得られる N-アセチル-DL-メチオニンを酵素的に加水分解する事が考えられ、Greenstein 等¹⁾は腎臓より抽出せるアシラーゼを作用せしめる分割に成功し、また Neuberg 等²⁾は市販のアミダーゼ製品を用いて同様な分割を行つているが、著者等はこれ等の方法を更に検討改良して工業的に最も有利な酵素量、基質濃度、pH 等の反応条件を決定し、L-メチオニンを高収率で得る事が出来た。なおアセチル-D-メチオニンは du Vigneud³⁾の方法によりラセミ化され再び分割に使用出来る。Neuberg 等が基質に対し 1~1/4 量の酵素を用い反応完結に十数日を要しているに反し、著者等は 1/20 量以下の酵素で数日間に反応を完結せしめる事が出来た。

終りに本研究にあたり終始御鞭撻を賜つた研究所長藤沢正男博士に感謝申し上げる。

実 験 の 部

従来^{1,2)}の方法では N-アセチル-DL-メチオニンをリチウムヒドロキサイド又は炭酸カルシウムで中和、pH を調節し、酵素を作用せしめているが、著者等は N-アセチルメチオニンを *N* 苛性曹達で中和、Sørensen の磷酸緩衝溶液で pH を調節し、之にタカジアスターゼ、局方バンクレアチン、プロタミラーゼの如き市販酵素製剤に 10 倍量の蒸溜水を加え約 30 分間攪拌抽出せる酵素液の適当量を加え、蒸溜水で一定量迄希釈後 37° に保ち不斉加水分解を行わしめ、反応の進行を増加するアミノ態窒素を Van Slyke 法により測定して求め、反応の完

* 1954 年 4 月日本薬学会総会にて発表。

** Honjo-kawasaki-cho, Oyodo-ku, Osaka.

1) J. P. Greenstein, V. E. Price, J. B. Gilbert: J. Biol. Chem., **179**, 1169 (1949).

2) C. Neuberg, J. Mandl: Enzymologia **14**, 128 (1950); U. S. Pat. 2,511,867, (June 20 (1950)).

3) V. du Vigneud: J. Biol. Chem. **98**, 295 (1932).