体の場合と同様に処理し (A) 分を石油ベンジンについてクロロホルムを溶媒としてアルミナ層に吸着展開, 溶出せしめると石油ベンジン流出分から無色針晶, mp 62~62.5° (石油ベンジン) が 0.22 g 得られる. $C_6H_3O_2N_2Br$ (2-bromo-4-nitropyridine) 計算値 C 29.6, H 1.48, N 13.78, 実験値 C 30.06, H 1.78, N 14.04. クロロホルム流出分から原料 0.47 g を回収する.

九州大学医学部薬学科

U. D. C. 577.164.2:541.127

323. 栗田悦郎, 三木知憲: 動力学的に見たアスコルビン酸水溶液の着色反応 (第2報*)

Etsuo Awada and Tomonori Miki: The Kinetics of Color Reaction of *L*-Ascorbic Acid in Aqueous Solution. II.

(Shinagawa Plant, Sankyo Co., Ltd.**)

Coloration of aqueous solution of ascorbic acid was measured by the absorption spectral method in a definite concentration (50 mg./cc.), pH (2.0), and amount of oxygen, at 45°, 60°, and 100°. The coloring process of the aqueous solution of ascorbic acid was found to result by the repeated maximum and minimum velocity of coloration and stepwise increase of optical density. The coloring was found to be composed of several steps represented by the formula for velocity of autocatalytic coloration $\frac{dA}{dt} = kA^{\frac{1}{2}}(a-A)$.

(Received August 10, 1956)

前報¹⁾で著者らはアスコルビン酸水溶液の着色過程が

$$\frac{dx}{dt} = kx^{1/2}(75-x) \quad x: \text{着色濃度}, \quad k: \text{反応速度恒数}$$

なる速度式で表わされることを報告したが, これは比較的短時間の実験結果についてであつた. 著者らはさらに長時間にわたりこの過程を観察し, 興味ある事実を見出した. すなわちアスコルビン酸水溶液の着色過程は単純なものではなく, 段階的に進行することがわかつた. このように吸光度の時間的变化を測定して複雑な着色過程が認められる理由は, 生成着色物が単一なものではなくて数種の着色物質が生成されているためではないかと推定される. そのため前報¹⁾に用いたまぎらわしい着色濃度 x の代りに以後吸光度 A を用いることにしたが, 計算の便宜上以後 $A \times 10^2$ を A として使う事にする. なお実験条件は前報と全く同様である.

Fig. 1 はアスコルビン酸水溶液の 430 m μ における吸光度 A の時間による変化を表わしたものである. この Fig. 1 からわかるように, 吸光度の増大速度, すなわち着色の速さは L_{45} , L_{60} , L_{100} ; M_{45} , M_{60} , M_{100} ; N_{45} , N_{60} , N_{100} の点で極小になる.

この現象をさらに明瞭にするために 1 例として Fig. 1 の 45° の曲線をグラフ上で微分して吸光度の増大する

Fig. 1.

Relation between Absorbance $\times 10^2$ and Time at various Temperatures
I : at 100°C II : at 60°C
III : at 45°C

* 本研究は日本ビタミン学会第8回大会 (1956年5月) で発表. 第1報: 本誌 76, 355 (1956).

** Nishi-shinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo.

Fig. 2.
Differentiation of Fig. 1 by Time (t),
Relation between dA/dt (velocity)
and Time (t)

速度 (以下着色速度という) $\frac{dA}{dt}$ と時間 t のグラフを作れば Fig. 2 のようになる。Fig. 2 を見ると着色速度は初め時間と共に増大するが、ある点で着色速度は極大となり、以後漸次着色速度は低下して極小に達する。さらに時間が経過すると着色速度は再び増大し極大になる。このように着色速度の増加、減少を繰返していることがわかる。Fig. 1 を見ると吸光度の増し方がちょうど階段状なので、アスコルビン酸水溶液の吸光度が階段的に増大するといえるが、このような階段的な現象は珍らしい。

このアスコルビン酸水溶液の階段的な着色過程全体を一つの速度式で表現することは難しいので、数個の段階に分け、おのおのの段階の速度式を求めた。その段階区分は Fig. 1, 2 で着色速度が極小に近づく点を境界点として分けた。つまり OL を一つの段階、以下 LM, MN の段階に分けた。したがって着色過程は実験範囲内では Table I のように分けられる。

Table I. Classification of Coloring Process

Division	Step of process	Range of absorbance ($A \times 10^2$)
OL	1st step	0~64
LM	2nd //	64~95
MN	3rd //	95~195

三つの段階のうち第 I 段階についてはすでに前報で報告したので、第 II, 第 III 段階について速度式を求めた。

第 II 段階の着色速度式の決定 この過程は前報¹⁾ で述べた川北²⁾ の自己触媒反応の速度式 $\frac{dA}{dt} = kA^n (a - A)$ に適合するようである。この式で a は $\frac{dA}{dt} = 0$ の時の A の値である。第 II 段階で $\frac{dA}{dt} = 0$ の点は実際には存在しないので、外挿して $\frac{dA}{dt} = 0$ の点を求めると $a = 100$ になる。そこで前報¹⁾ で述べた第 I 段階の反応速度式決定と同様の方法で検討したところ $n = \frac{1}{2}$, $a = 100$ とした式 $\frac{dA}{dt} = kA^{\frac{1}{2}}(100 - A)$ で表わされることがわかった。

Table II. k at 45°, 60°, 100° in 2nd Step of Process

A/n	k_{45°			k_{60°			k_{100°		
	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6
70	0.00166	0.00127	0.00101	0.00599	0.00458	0.00365	0.149	0.115	0.0930
80	0.00168	"	0.00995	0.00600	0.00454	0.00354	0.143	0.108	0.0840
90	0.00170	"	0.00975	0.00601	0.00450	0.00345	0.144	0.107	0.0825
95	0.00162	0.00120	0.00912	0.00536	0.00395	0.00302	0.129	0.095	0.0727

第 III 段階の着色速度式の決定 この段階の過程もまた川北²⁾ の自己触媒反応の速度式 $\frac{dA}{dt} = kA^n (a - A)$ に適合するようである。第 II 段階と同様に $\frac{dA}{dt} = 0$ の点の値、すなわち a の値は実在しないので外挿して求めると $a = 200$ となる。したがって前報¹⁾ と同様の方法で速度式を求めた所、Table III よりわかるように $n = \frac{1}{2}$, $a = 200$ となり次の式で表わされる。

$$\frac{dA}{dt} = kA^{\frac{1}{2}}(200 - A)$$

2) K. Kawakita: Rev. Phys. Chem. Japan **14**, 79(1940).

Table III. k at 45°, 60°, 100° in 3rd Step of Process

A/n	k_{45°			k_{60°			k_{100°		
	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6
110	0.0422	0.0310	0.0237	0.00159	0.00124	0.000894	0.000515	0.000378	0.000288
130	0.0402	0.0290	0.0217	0.00152	0.00109	0.000819	0.000550	0.000397	0.000297
150	0.0390	0.0281	0.0204	0.00155	0.00111	0.000806	0.000577	0.000413	0.000300
170	0.0382	0.0265	0.0193	0.00160	0.00111	0.000808	0.000572	0.000398	0.000288
190	0.0394	0.0272	0.0195	0.00157	0.00108	0.000775	0.000508	0.000350	0.000250

以上前報¹⁾に報告した第I段階を含めてまとめると Table IV になる。

Table IV. Summary of 3 Steps of Process

1 st step	$\frac{dA}{dt} = kA^{\frac{1}{2}} (75-A)$
2 nd step	$\frac{dA}{dt} = kA^{\frac{1}{2}} (100-A)$
3 rd step	$\frac{dA}{dt} = kA^{\frac{1}{2}} (200-A)$

以上の実験及び解析の結果からアスコルビン酸水溶液の着色過程を次のように確認した。すなわち着色速度は極大、極小が繰返えされ、着色度は段階的に増大していく。また着色過程は一般に $\frac{dA}{dt} = kA^{\frac{1}{2}} (a-A)$ なる自己触媒的な着色速度式で表わされる数個の段階から構成されている。

本研究に当り終始御指導を賜わった川北公夫博士に謝意を表すると共に、発表を許可された篠藤工場長、千秋、藤田、山岸工場次長ならびに実験結果の解析について検討していただいた上田省吾氏に厚く謝意を表する。

実 験 の 部

試料の調製 ビタミン C 結晶 (日局 VI) を蒸留水に溶かし、濃度 50 mg/cc にしたものを 2 cc アンプルに 2 cc ずつ封入。ただし特に不活性ガス (N_2 , CO_2 等) で溶液中の空気及びアンプル空間の空気を置換することは行わなかった。これを 45°, 60°, 100° の恒温槽中に放置。

吸光度の測定 一定時間毎にアンプル 5 本をとり混合して Beckman spectrophotometer model DU を用い、430 m μ で 1 cm のセルを使用、スリット巾 0.06 mm にて透過率を測定し吸光度を求めた。なおスケール・オフするものは 2~16 倍に蒸留水で希釈して測定し換算した。また経時中の pH は変化が認められず 2.0 であった。7 回の測定結果の平均値を示すのが Table V で、これをグラフにしたものが Fig. 1 である。

Table V. Relation between Absorbance $\times 10^2$ and Time at various Temperatures

Time (hrs.)	50	75	100	125	150	175	200	225	250	300	330	350	370	400	430	450	470	500		
Absorbance × 10 ²																				
A _{45°}	11.2	29.2	43.4	61.3	68.0	69.0	81.5	83.0	96.0	103	111	130	147	165	175	180	184	187		
Time (hrs.)	20	30	40	45	50	55	60	70	80	90	100	120	140	150	160	170	180	190	200	
Absorbance × 10 ²																				
A _{60°}	22	52	65	70	80	90	92	98	100	103	108	123	152	170	182	192	198	203	215	
Time (hrs.)	1	1.25	1.5	1.75	2.0	2.25	2.50	2.75	3.0	3.25	3.5	3.75	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.25
Absorbance × 10 ²																				
A _{100°}	43	57	62	72	79	86	92	95	98	100	102	105	110	120	132	150	168	189	200	203