UDC 541.122.3 : 547.412.133 : 547.26 : 546.212

松本 克, 曾根節子: アルコール-水-四塩化炭素系の相互溶解度

Koku Matsumoto and Setsuko Sone: Mutual Solubility of Alcohol-Water-Carbontetrachloride System.

(Osaka College of Pharmacy)

Mutual solubility of an alcohol-water-carbontetrachloride system was measured at 15° and 30° and selective power of carbontetrachloride for alcohols was calculated. It was thereby found that the selective power of carbontetrachloride was 1.03 (15°) and 0.98 (30°) for the ethanol system, 9.35 (15°) and 7.65 (30°) at the upper end and 2.27 (15°) and 2.26 (30°) at the lower end of the solutrope for the propanol system, and 4.21 (15° and 30°) at the upper end and 2.37 (15°) and 2.28 (30°) at the lower end of the solutrope for the isopropanol system. It follows that the extraction effect of carbontetrachloride is rather low for ethanol but greater for propanol and is an excellent extraction solvent.

(Received March 9, 1957)

著者等は前に CCl_4 を用いてピリジンの水溶液からピリジンを抽出する場合, CCl_4 が抽出溶媒として優れたものであることを報告したが,更にエチルアルコール,プロピル及びイソプロピルアルコールの水溶液からこれらアルコール類を抽出する際, CCl_4 が溶媒として適しているか否か,また抽出能力はどの程度であるかを検討する目的で,エチルアルコール-水-四塩化炭素系,プロピル及びイソプロピルアルコール-水-四塩化炭素系の相互溶解度を15°及び30°で測定し,その基礎的データよりアルコール類の抽出に関する CCl_4 のselective power²⁾を計算した。なお,すでに0°及び35°に於けるエタノール-水-四塩化炭素系の相互溶解度に就いて報告³⁾されているが,これらのデータは不完全なものであり,tie-line dataも簡略に過ぎ, CCl_4 のselective powerを計算する事は非常に困難である。従つてそのデータに就いて CCl_4 の抽出能力を比較する事は不可能であるため,著者等は更に詳細にこれ等の系の相互溶解度を測定し,その結果 CCl_4 の抽出能力に就いて新知見を得た。

Fig. 1. Refractive Index-w. % of Alcohol in Mixture Curves of the Systems of Alcohol-Water- CCl_4

Fig. 2. Equilibrium Diagram of the System of Ethanol-Water-Carbontetrachloride

実験と結果 本研究に使用した試料の物理恒数は次の通りである。

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bp 78.3°, n_D^{20} 1.36080, $d_4^{15.6}$ 0.7938, d_D^{20} 0.7822.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ bp 96.0°, n_D^{20} 1.38554, d_4^{20} 0.8043.

1) 松本, 曾根: 本誌 77, 1149(1957).

2) L. Alder: "Liquid-Liquid Extraction" 85(1955).

iso-C₃H₇OH bp 82.0~82.5°, n_D^{20} 1.37665, d_4^{20} 0.7855.

CCl₄ bp 77°, n_D^{20} 1.46010, d_4^{20} 1.5948.

実験方法は混濁法⁴⁾を用いて相互溶解度を求めた。tie-line を求めるために Westwater⁵⁾ は溶解度曲線上の三成分混合液をとり、恒温槽の温度を少し上げまたは下げ、混合液を清澄にしてその温度で屈折率を求めているが、著者等は 15° 及び 30° でこの混濁せる三成分混合液に対し、既知量のエタノールを極く微量加えて液を清澄にし、この液の屈折率を測定した。この屈折率と三成分平衡混合液中のエタノールの濃度との関係は Fig. 1 に示す。この場合エタノールを微量加えたため相互溶解度曲線に変化が生ずるということが理論上考えられるが、これは誤差の範囲内にあることが判つた、次に三成分未知濃度の混合液をつくり二相範囲内にあるようにして、その混合液を 15° 及び 30° の恒温槽中でよく振盪した後数時間放置し、平衡に達してから上下二層を注意深く分離し、それらの屈折率を 15° 及び 30° で測定した。そして屈折率の値から三成分混合液中のエタノールの濃度は Fig. 1 より求め、これを溶解度曲線上にプロットして上下二層の点を結び tie-line を求めた。各温度に於ける溶解度曲線及び tie-line の一部は Fig. 2 及び 3 に示す。

Fig. 3.
Equilibrium Diagram of the System of Propanol-
Water-Carbondotetrachloride

考 察 15° 及び 30° に於けるこれらの系の相互溶解度は、温度の低い方が僅かに小さい。エチルアルコール-水-四塩化炭素系は solutropic system⁶⁾ にはならないが、プロピル及びイソプロピルアルコール-水-四塩化炭素系は solutropic system であり、solutrope の位置は、プロピルアルコールの系に於いてはそれぞれ 0.30 (15°) 及び 0.27 (30°), イソプロピルアルコールの系に於いてはそれぞれ 0.73 (15°) 及び 0.66 (30°) となる。Fig. 3 には 30° に於けるこれらの系の solutrope の位置を点線で示す。従つて solutrope の位置は温度の高い方が低く、またプロピルアルコールの系の方が低い。

アルコール類を CCl₄ で抽出する場合、次式より CCl₄ の selective power を求めその結果を Table I に示す。
selective power = $(\log K_A - \log K_W) / (x_2 - x_1)$. 但し $K_A = (\text{CCl}_4 \text{ 相中のアルコールの濃度}) / (\text{水相中のアルコールの濃度})$. $K_W = (\text{CCl}_4 \text{ 相中の水の濃度}) / (\text{水相中の水の濃度})$. $x_1 = \text{水相中の CCl}_4 \text{ の濃度}$. $x_2 = \text{CCl}_4 \text{ 相中の CCl}_4$

Table I. Selective Power

Temp. °C	C ₂ H ₅ OH-H ₂ O-CCl ₄ System	C ₃ H ₇ OH-H ₂ O-CCl ₄ System		<i>iso</i> -C ₃ H ₇ OH-H ₂ O-CCl ₄ System	
		Solutrope より 上 側	Solutrope より 下 側	Solutrope より 上 側	Solutrope より 下 側
15	1.03	9.35	2.27	4.21	2.37
30	0.98	7.65	2.26	4.21	2.28

3) "International Critical Tables" 3, 410.

4) 松本, 曾根: 本誌 76, 475, 478(1956); W. Alexejew: J. prakt. Chem. 25, 518(1882); R. E. Treybal: "Liquid Extraction" 1st Ed. (1951).

5) J. W. Westwater, L. F. Audrieth: Ind. Eng. Chem. 46, 1281(1954); 47, 451(1955).

6) J. C. Smith, V. D. Stibolt, W. Day: Ind. Eng. Chem. 43, 190(1951); A. S. Smith: Ibid. 42, 1206(1950); A. Seidell: "Solubilities of Organic Compounds" 3rd Ed. (1940).

の濃度。(濃度はモル分率で示す).

これにより明かなように, selective power はエタノールの系よりも, プロピル及びイソプロピルアルコールの系の方が大きい. 従つてプロピルアルコールはエタノールよりも CCl_4 によつて抽出され易いことが判つた. またエタノール系と, プロピルアルコール系の solutrope の下側及びイソプロピルアルコール系の solutrope の上側では, いずれも温度変化に依る影響は殆んどない. 従つて solutropic system に於いては水平 tie-line の上下両側では CCl_4 による抽出効果が異なつてくる.

以上の結果は CCl_4 を用いてアルコール類をその水溶液から抽出する際, エタノールに対しては良好な抽出溶媒とはいへないが, プロピル及びイソプロピルアルコールに対してはすぐれた溶媒であることが判つた.

終りに臨み本研究に対し, 終始御指導を賜つた京都大学教授石黒武雄博士, 並びに御鞭撻下さつた大阪薬科大学学長柿沼三郎博士に対し感謝の意を表する.

大阪薬科大学

UDC 547.495.9'466.2

村岡三郎, 高田 純: アルギニンのヒドラジンによる分解産物について

Saburo Muraoka and Atsushi Takada: Degradation of Arginine by Hydrazine.

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

For the purpose of preparing arginine hydrazide, hydrazine hydrate was applied to arginine methyl ester hydrochloride but the objective substance was not obtained and in its stead, triaminoguanidine (I) was obtained as colorless needles, m.p. 227°. (I) is also obtained by the reaction of arginine with hydrazine hydrate but the reaction was accompanied by the formation of ornithine.

Biological activity of triaminoguanidine was also examined and it was found to inhibit the growth of *Escherichia coli* No. 1 and the concentration necessary for complete inhibition was 100 γ /cc., indicating about the same degree of inhibitory activity as that of hydrazine hydrate or semicarbazide.

(Received July 8, 1957)

著者らはアルギニンヒドラジドを合成する目的でアルギニンメチルエステル塩酸塩にヒドラジンヒドラートを温時反応させた結果, 目的の物質はえられず反応液中から mp 227° の無色針状晶をえた. この物質は融点, 元素分析値, tribenzylidene 化合物作成の結果からトリアミノグアニジン (triaminoguanidine, TAG) であることが推定されたので, 別に Pellizzari ら¹⁾の方法により TAG 塩酸塩を合成し同一物質であることを確認した. TAG はアルギニン塩酸塩にヒドラジンを作用させても生成するが, この際反応液から TAG の他にオルニチンを検出した. 赤堀ら²⁾もアルギニンのヒドラジン分解によつてオルニチンが生成することを認めているので, アルギニンのヒドラジンによる分解は次の反応式によるものとする. なお TAG 生成は, より緩和な反応条件, たとえばアルギニンエステル

に等モルのヒドラジンを加えて室温で放置しても認められたが, この際はアルギニンヒドラジドの生成がペーパークロマトグラフィーで推測された. すなわち, Fig. 1 の Rf 0.29 の物質はニンヒドリン反応および坂口反応陽性で, アルギニン, アルギニンエステルとも Rf 値を異にするのでアルギニンヒドラジドのスポットと考えられる.

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

1) Pellizzari, Gaiter: Gazz. chim. ital. 4411, 78(1914).

2) 赤堀, 大野: 第 9 回日本化学会年会(1956).