

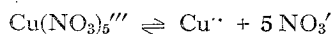
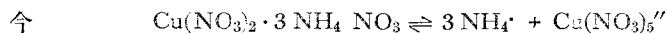
ポーログラフに依る銅錯鹽の研究 (第二報)

志 方 益 三 木 田 裕 次

本報文に於ては、第一報に用ひた方法に依り、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3$ 系 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ 系 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{LiNO}_3$ 系 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3$ 系に關し先づ含硝酸基錯鹽に就き研究し、更に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3 - \text{HNO}_3$ 系につき、猶又稀釋する事に依り $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系につき含水酸基硝酸銅錯鹽の場合を研究した。

G. Meijer (1924) Schreinemakers, Berkhoff 及び Posthumus (1924) 等は $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系につき相律的に研究し $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{NH}_4\text{NO}_3$ なる錯鹽の生成を證明した。

翻つて本研究の場合に見るに銅の析出電位は、同一濃度の硝酸銅に對して、硝酸鹽濃度十倍増大するに従ひ夫々最小 6mv. より最大 17mv. の差にて陰となる。



の如き解離を考ふるに同一の Cu 總濃度に對して、

$$E = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{NO}_3']^5_{\text{I}}}{[\text{NO}_3']^5_{\text{II}}}$$

よりすれば $[\text{NO}_3']_{\text{I}} : [\text{NO}_3']_{\text{II}} = 1 : 10$ の場合に II の方が計算上 0.1475V だけ陰なる可きであるに反し實測値は 10mv 陰に傾けるに過ぎず。故に此點よりすれば實驗中の濃度に於ては此錯鹽の生成は疑はし、

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系に於ては、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ なる含水鹽の得られたるを報ずるものあり。故に硝酸銅は加水分解に依り含水酸基硝酸銅鹽を生成するものと考え得可し。而もかかる含水酸基硝酸銅錯鹽は、單純なる平衡機構のみにては、解決し難く殊に其平衡に達する反應速度は含水酸基の場合は速かならざる事は、電解前の加熱の有無、並びに其程度に依り著しく作用せらるゝを實驗中知り得たるに依りても推知し得べし。

要するに、單純なる錯鹽生成の平衡殊に $\text{Cu} \text{Cl}_2 - \text{Me} \text{Cl}$ 系に於ては、平衡恒數の

計算上の一致に依り實證し得たるに反し、含硝酸基錯鹽の場合は更に水酸基が關與する爲か、複雑にして、ポーラログラフ法のみにては此間の關係の研究には不充分なり。

ポーラログラフに依る醱酵生成物の研究 (第一報)

庄 司 謙 次 郎

滴水銀極並びにポーラログラフに依る微量なる被還元性有機化合物の電解還元壓は既に多數の有機化合物に就て行はれたり。(京大農學部紀要第四號 (1927)) 依つて著者は、此等の結果を以て醱酵生成物中に含有せらるゝ微量有機化合物の微量分析に應用せんとして本研究に着手したり。

實驗は清酒、醬油、葡萄酒、ビールに就て行ひたるに、清酒、醬油及び葡萄酒の場合に五個、ビールに於て三個の被還元性物質ある事を確認し得たり。但ビールも濃縮せらるれば同じく五個の還元波を示す。此等五個の被還元性物質は、醱酵生理上又、香氣成分として重大なる位置を占む可きものと想像せらる。但殘溜殘液に出づる他の二物質は後報に譲る可し。

殘液及び原液に出づる二物質を除き、蒸溜液にては、四種の醱酵物共に三種の被還元性物質を認め芳香族アルデヒド、フルフロール、脂肪族アルデヒドなる事を知れり。其脂肪族アルデヒドは Acetaldehyd として

清 酒	0.0099%	醬 油	0.0376%
葡 萄 酒	0.0844%	ビ ー ル	0.0036%

なり。

特に醬油に於て第二波は特に著明なるは注意すべき事項なりとす。

又市販純アルコール中に於てもアルデヒド、フルフロールを検出し得たるに依り、アルコールの鑑定に應用し得る可能性あり。

要するに、從來の Aldehyd, Furfurol の定性及び定量は種々障害作用ありて困難なる場合あるもポーラログラフ法に於ては、供試品の調製頗る簡單にして而も定性、定量を同時に兼ね得る特性あり。