HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	可溶性アルギン酸塩類に関する研究：第1報 同一のアルギン酸に由来する，リチウム，ナトリウム，カリウム，アンモニウム各塩類の粘性挙動について
Author(s)	小黒，美樹；鈴木，昇
Citation	北海道大學水産學部研究彙報，7(2)，134-146
Issue Date	1956-08
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22959
Type	departmental bulletin paper
File Information	7(2)_P134-146.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

可溶性アルギン酸塩類に関する研究

第1報　同一のアルギン酸に由来する，リチウム，ナトリウム，カリウム，アンモニウム各塩類の粘性挙動について

小黒美樹・鈴木　昇
（北海道大学水産学部海藻化学教室）

Studies on Soluble Alginates

(I) The viscosity of the soluble alginates including Lithium alginate, Sodium alginate, Potassium alginate and Ammonium alginate

Miki OGURO and Noboru SUZUKI

Abstract

The purpose of this series of reports is to compare the colloidal and chemical properties of various soluble alginate solutions which were made from a batch of alginic acid. Alginic acid was prepared after Suzuki's method from a brown algae, ***Laminaria Angustata*** KJELLM. From the alginic acid samples of soluble alginates were prepared, such as lithium alginate, sodium alginate, potassium alginate and ammonium alginate.

The methods for the determination of the moisture and acidity of alginic acid as well as the viscosity of the alginate solutions were examined.

The results obtained are summarized as follows:

1. The estimation of moisture of the materials, both alginic acid and various alginates, should be performed by heating in Abderhalden's apparatus at boiling point of ethanol for 5 hours avoiding the decomposition of the materials because certain materials, such as lithium and ammonium alginate, are colored by heating at 100° C for a few hours.
2. The method for acidity determination of alginic acid was examined with or without the addition of sodium chloride.

From the examination, it is demonstrated that the determination of acidity should be done with the addition of an excess of simple electrolyte.

3. The η_{sp}/c value was arranged as follows:

Lithium alginate > Sodium alginate > Potassium alginate > Ammonium alginate

In a gel region, log η_{sp}/c − log η_{sp}/c in NaCl curve of each soluble alginate solution is rectilinear.

The exponent (n) obtained from the gradient of the curve is considered to correspond to the shape of the molecules in alginate solution.

The n values are as follows:

Lithium alginate	0.98
Sodium alginate	0.52
Potassium alginate	0.40
Ammonium alginate	0.25

From the above data, it is suggested that the molecules of sodium alginate, potassium alginate and ammonium alginate in solutions are folded into random coils whereas the chain of lithium alginate molecules is unfolded.

緒　言

アルギンは，天然産高分子電解質として最も典型的なものゝ一つで，アルギン酸ソーダ水溶液の膠質学的性質については，高橋[1]，遠藤[2]，清山[3]，加藤[4]等の研究があるが，可溶性アルギンの中で，ナトリウム塩以外の塩類については，高橋[5]が重合度の異なる，カリウム，アンモニウム，リチウム各塩類の電導度について研究している外は殆んど研究が見られない。

同一のアルギン酸から，同一の条件で調製せられたアルカリ塩類の膠質学的並びに化学的研究を行つたものは少く，著者の一人，小黒[6]はさきに前報に於て同一のアルギン酸より調製した，ナトリウム，カリウム，マグネシウム各塩類について，測定温度を異にした時の粘性について報告した。著者等は，更に詳細に同一のアルギン酸に由来する，リチウム，ナトリウム，カリウム，アンモニウム各塩類の膠質学的並びに化学的性質について検討を加えつゝあるが，本報においては，アルギン酸及びそれに由来する，リチウム，ナトリウム，カリウム，アンモニウム各塩類の調製法，水分，酸度等の測定法について検討し，更に高分子電解質的特性の大要を比較するため，粘性挙動について検討した結果について報告する。

本実験の遂行に当つて実験に協力した大学院学生柏倉民知君に深く感謝する。

実　験　の　部

I　アルギン酸の抽出，精製及び各塩類の調製

試料たるアルギン酸の調製にあたつては，濾過操作が容易で且つ純良な高粘性アルギン酸を得ることが出来る鈴木法[7]によつた。

北海道日高産三石昆布 ***Laminaria angustata*** KJELLM. 風乾物 1.5 kg に水24*l* を加へ30分間煮沸して可溶性成分を除去し，次いで 0.3% $CaCl_2$溶液 24*l*に原藻を浸漬，30分間煮沸して原藻中の遊離型のアルギン酸の大部分をCa－塩に変化せしめると同時に，色素層を固定し，爾後の操作による色素の溶出を防止せしめた。$CaCl_2$ 溶液で処理した原藻は充分水洗し，0.3% NaCl 溶液 24*l*中に移し，30分間煮沸し藻体中の一部のアルギンをイオン交換によつて溶出せしめたる後，加熱を止め 90°Cに温度が降下するのをまつて，150 g のNa_2CO_3を溶液に添加して3時間放置し，藻体中のアルギン酸カルシウムをアルギン酸ソーダとして溶出せしめた。この液の布濾しを数回反覆し，溶液に濾過助剤として HYFLO SUPER-CEL を加へて濾紙を用いて濾過して透明な濾液を得，これに10%の $CaCl_2$ 液を加えて，アルギン酸カルシウムを析出せしめ，布濾し，0.1 N HCl 中に浸漬して，脱カルシウムを行い，完全に脱カルシウムされたアルギン酸ゲルにNa_2CO_3 を加えて溶解し，再びアルギン酸カルシウムを析出せしめ，同様操作を数回反覆して，純粋なアルギン酸ゲル 790 g を得た。此の中 190 g のアルギン酸ゲルはそのまゝアセトン，エーテルにて洗滌し，室温にてアセトン及びエーテルを揮散せしめ，真空デシケーター中で減圧乾燥してアルギン酸試料とした。又各塩類の調製法は，得られたアルギン酸ゲルの150 g をそれぞれ 3 *l* の水に浸漬し，之に夫々アルギン酸の中和当量の3倍量の Li_2CO_3，

Table 1.　Gel formation by solvents

Alginate	Ethyl alcohol	Methyl alcohol	Acetone
Li-alginate	Jellified	Uncoagulated	Coagulated (Hygroscopic)
Na-alginate	Coagulated	Coagulated	Coagulated
K-alginate	〃	〃	〃
NH_4-alginate	Slightly coagulated (Hygroscopic)	Uncoagulated	Coagulated (Hygroscopic)

Na_2CO_3, K_2CO_3 及び $(NH_4)_2CO_3$ を加えて溶解せしめ，それぞれリチウム，ナトリウム，カリウム及びアンモニウムの各塩類水溶液を調製した。茲に得られた各塩類水溶液から乾燥試料を得るに当つては，出来るだけ同一の条件下で脱水することが望ましいので，脱水，ゲル化については，次の如き予備実験を行つた。即ち試験管に各塩類水溶液の一定量をとり，それらに等量のエタノール，メタノール及びアセトンを加えて，ゲルの生成の状況を検した結果は，第1表の如くである。第1表の結果から，アセトンが各塩類の水溶液からアルギン酸塩を一番よく脱水，ゲル化せしめるものである事を知つたので，等量以上のアセトン中にアルギン酸リチウム，アルギン酸ナトリウム，アルギン酸カリウム，アルギン酸アンモニウム水溶液を注加して夫々の塩を析出せしめた。アセトンによつても各塩類溶液の脱水，ゲル化には難易があり，アルギン酸リチウムは最もゲル化され難く，アルギン酸アンモニウム，アルギン酸カリウム，アルギン酸ナトリウムの順に次第にゲル化は容易となる。次いでアセトンにて充分洗滌したる後，30%アセトン液中に浸漬して透析液中の CO_3'' の反応が消失するに至れば，之を水に溶解して，アセトンにてゲルを析出せしめ，30%アセトン液で透析することを数回反覆精製し，之をアセトン及びエーテルでもつてそれぞれ洗滌した後，室温でアセトン及びエーテルを揮散せしめ，真空デシケーター中で減圧乾燥して，夫々アルギン酸リチウム 20g，アルギン酸ナトリウム 22g，アルギン酸カリウム 22g，アルギン酸アンモニウム 7gを得た。

II　アルギン酸の分光定性分析

試料アルギン酸の灰分を定量した結果，0.2%であつた。この灰分を島津製作所研究部へ依頼して，島津中型分光写真器 QF—60 型によつて分光定性分析をしてもらつた結果は第1図の通りである。第1図より含有されている主な金属を下記すれば，次の通りであることが判る。

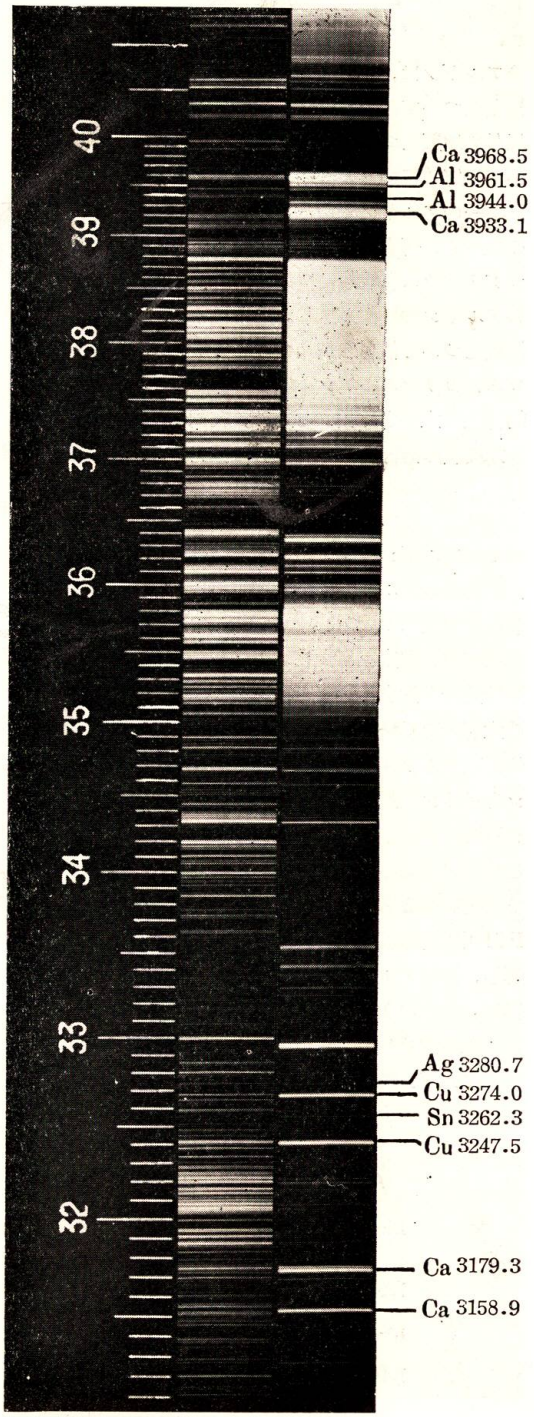

Fig. 1. Spectrum diagram of alginic acid

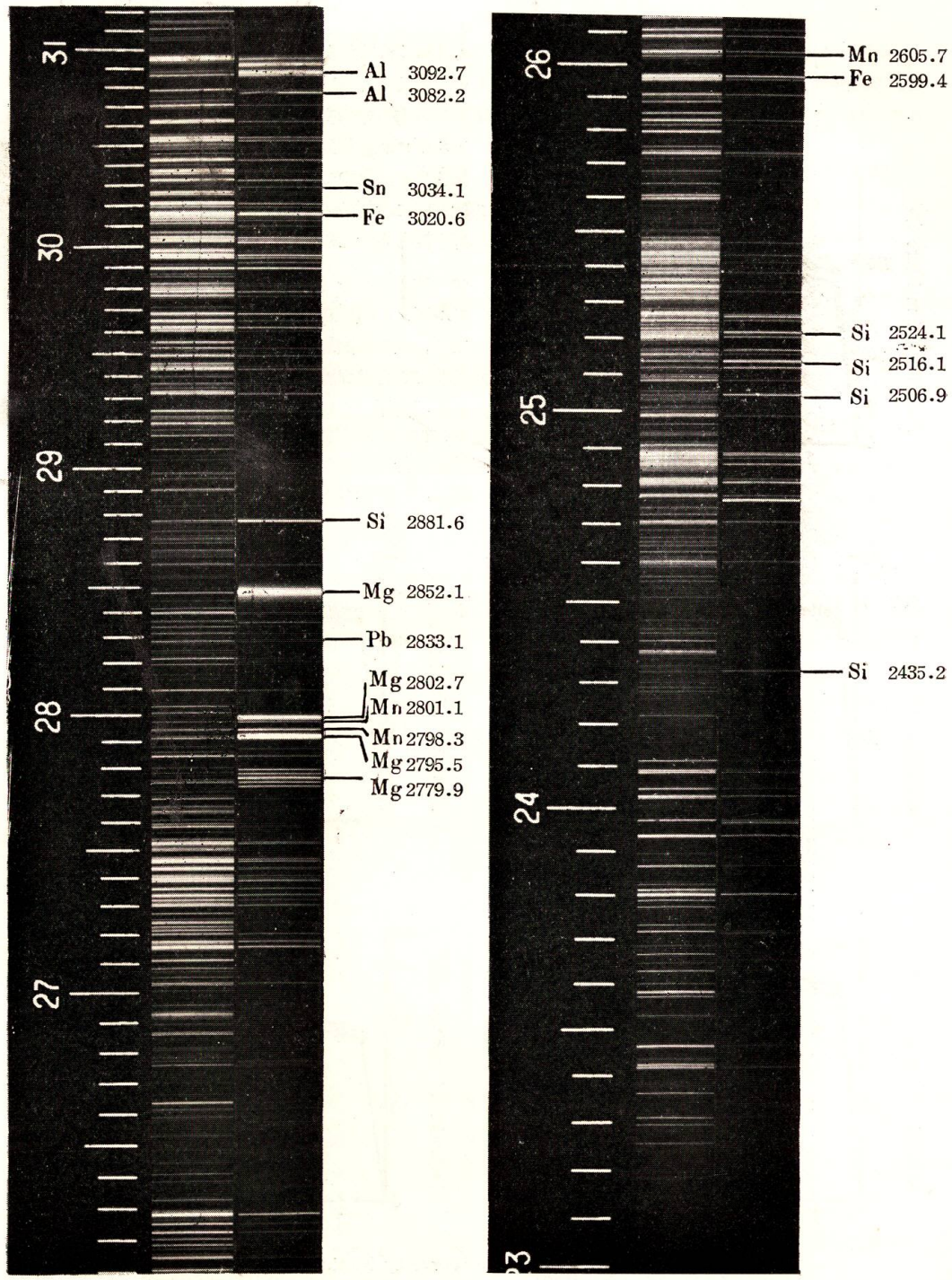

Fig. 1. Spectrum diagram of alginic acid (Continued)

Ca, Al, Cu, Ag, Sn, Si, Mg, Mn, Fe, Pb.

Bartlet, List, Page, Chapman[6] 等により微量の As, Pb, Zn, Pb が含まれているという報告があるが，これら金属は，アルギン酸に本質的に含まれているものであるか，或は調製過程中に薬品等から混入してアルギン酸とカチオン交換で結合したものであるかに就いては明らかでない。

アルギン酸の灰分の分光定性分析を島津製作所研究部へ依頼するに当つて種々御便宜を与えてくれた杉沢九二男氏並びに分析の労をわずらわした同社研究部副部長工学博士橘芳実氏に対し厚く感謝の意を表する。

III 試料の水分について

アルギンの如き親水性膠質のゲルの水分を測定することには，種々の困難が伴うものであつて，加熱による脱水と共に重合度が減少し，或は熱分解を惹き起すおそれがある。清山[3]によれば 100°C 以上では緩漫な熱分解が起り，170°C にて急激な熱分解を起すので，100° Cで空気乾燥を行うことが適当であると述べ，恒量に達するためには，アルギン酸ソーダでは 30時間を要したと報告し

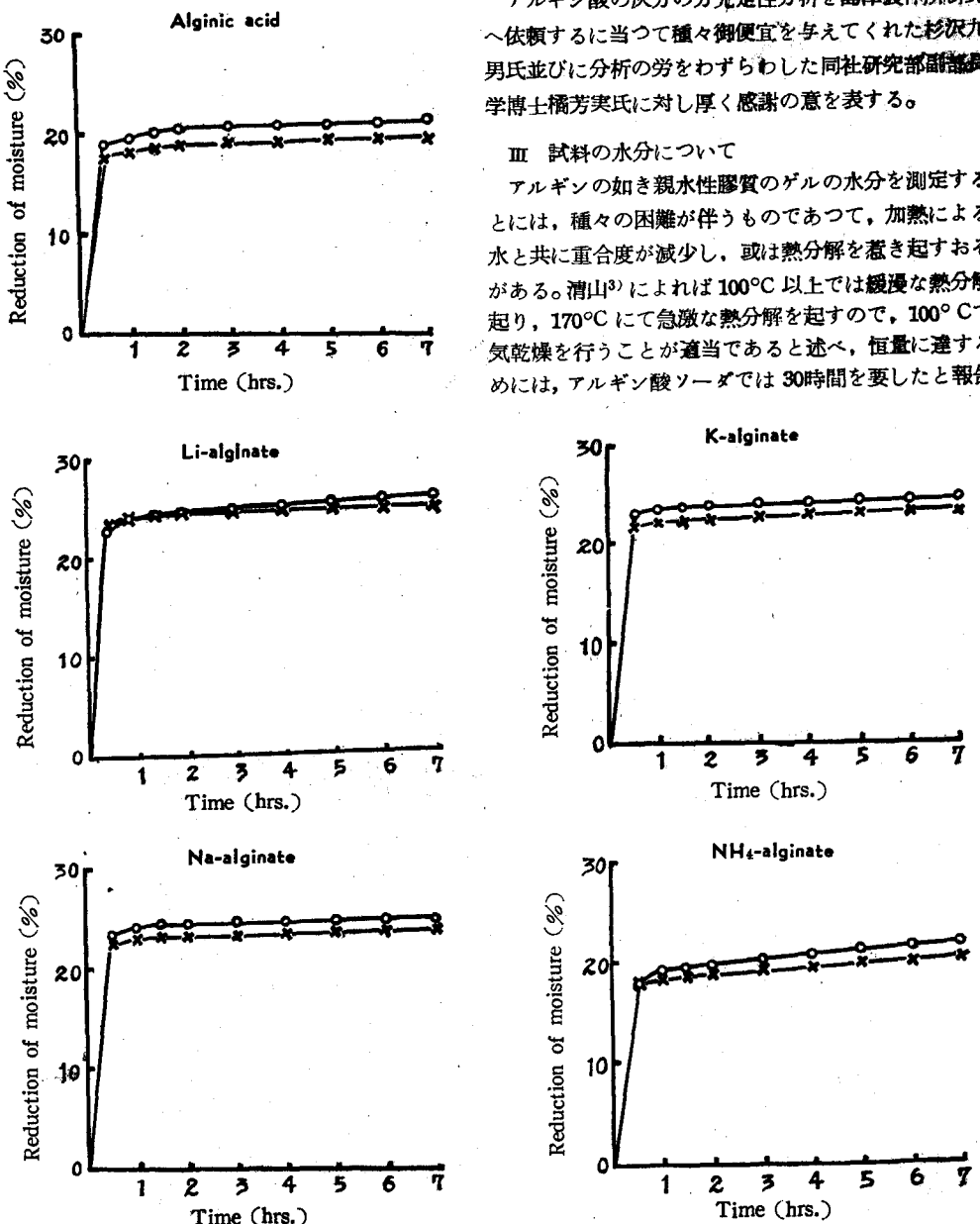

Fig. 2. Reduction curve by heating

○———○ Heated at 100° C ×———× Heated at 78° C

ている。著者等の経験によれば，100°C 以下で乾燥を行つた場合に於ても屢々数時間にして着色（淡黄色，黄褐色）する場合があるので，此の点については更に検討する必要を認め以下の実験を行つた。

i　実験方法

乾燥方法はアルギン酸及び夫々の塩類について，Abderhalden 減圧乾燥器中で水及びエタノールの夫々の沸点で，30乃至420分に亘つて減量を測定した。

ii　実験結果及び考察

Abderhalden 減圧乾燥器中で水の沸点100°C で乾燥せしめた場合には，アルギン酸アンモニウムに於ては120分で既に着色し始め，アルギン酸リチウムに於ては180分で着色をしたが，他の塩類は肉眼的に変化が認められなかつた。同様にしてエタノールの沸点78°Cで行つた場合は，一般に着色は認められなかつたが，アルギン酸アンモニウムのみは 360 分にして僅かに着色した。乾燥時間と減量との関係を図示したのが，第2図である。

第2図で明らかな様に，アルギンの脱水は却々困難で着色其他の肉眼的変化が，100° C 又は 78°C の乾燥に於てさえ認められ，当然，此の際，物理的或は化学的変化が予想せられるので，本実験では，著者等は Abderhalden 減圧乾燥器でエタノールを用いて，5時間乾燥を行つて，その減量を一応水分とした。此の点については，加熱によるアルギンの分解が起るか否かについて，加熱による脱炭酸其他の化学的性質，並びに重合度の変化等について検討中である。

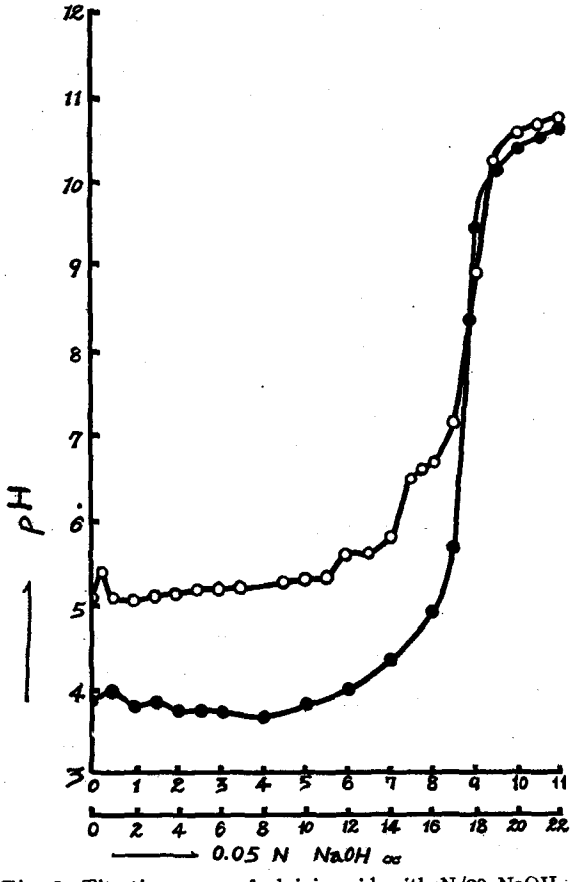

Fig. 3. Titration curve of alginic acid with N/20 NaOH
○———○　material weight, 0.1753 g
●———●　material weight, 0.0764 g

IV　アルギン酸の酸度

アルギン酸の酸度については，測定者によつて多少の差異がある。即ち三輪[9]は直接滴定42.5cc. 間接測定56.3ccであつて，アルギン酸の酸基4個の中1個がラクトンを形成していると説明しているが，清山[3]は，此の様な差異は認められず，直接滴定及び間接滴定の値は一致したと述べている。アルギン酸の中和に於てはその過程に於て，未溶解のゲルが極めて膨潤し，ゲルの内部にまでアルカリが浸透するのに長時間を要し，中和値の一定しないおそれがあるので，試料は出来るだけ微粉末とすべきであるが，高粘性のゲルの場合は繊維性であつて容易に粉末となし得ない。斯る試料にあつては，試料は測定の誤差範囲内に於ては出来るだけ少量用いた方が適当であると考えられるので，試料の量と滴定酸度の測定値との関係について調べてみた。その一例を挙げると，乾燥アルギン酸を0.1753 g と 0.0764 g 秤取し，夫々水100ccを加え0.05 N NaOHを1cc 宛加え，添加後5分間宛マ

グネテイックスタラーを用い，同一条件で攪拌後硝子電極 pH メーターにてpHを測定した。其の滴定度曲線は第3図の如くであつて，この図より分子量を計算してみると，第2表の通りである。従つて，この条件の

Table 2. Molecular weight calculated from titration

Sample weight (g)	Molecular weight (obsd.)	Molecular weight (calcd.)
0.1753	141.5	176.1
0.0764	168.2	176.1

下では試料の多いときは，上に述べた様な原因のため過少の値が出るように思われるので，試料は出来るだけ少量を用いた方がよいと思われる。

アルギン酸をアルカリで溶解させる場合に，アルギン酸は，既に酸性領域で溶解するが，その分子の周囲にイオン雲を形成するため，過剰の電解質が殆んどない稀アルカリ滴定では，このイオン雲を破壊して中心までアルカリが浸入出来ないものと考えられる。従つて，過剰の電解質を加えることによつて，アルギン分子を取まくイオン雲を消失せしめなければ，中和は完全に行われないと考えられるので，此の点について次の如き実験を行つた。

アルギン酸 0.1080 g に，1 N NaCl 溶液 100cc を加えたもの，及び 0.1063 g に水 100cc を加えたものについて，$^{N}/_{20}$ NaOH 1 cc 宛加えて，添加後5分間宛マグネテイックスタラーを用い，同一条件で攪拌後硝子電極 pH メーターにてpH を測定した。その結果は，第4図に示す通りである。電解質を加えない場合に於て，弱酸一強塩基の典型的な滴定曲線は見られない。清山[3] の報告によれば，中和点は pH 6.0～6.5の間にあつて，この事は注目すべきことであると述べているが，著者等の数多くの実験結果では，中和点は，何れも pH 7.30～7.60 の間にあつて，清山[3] の述べた如き低い値は見られなかつた。

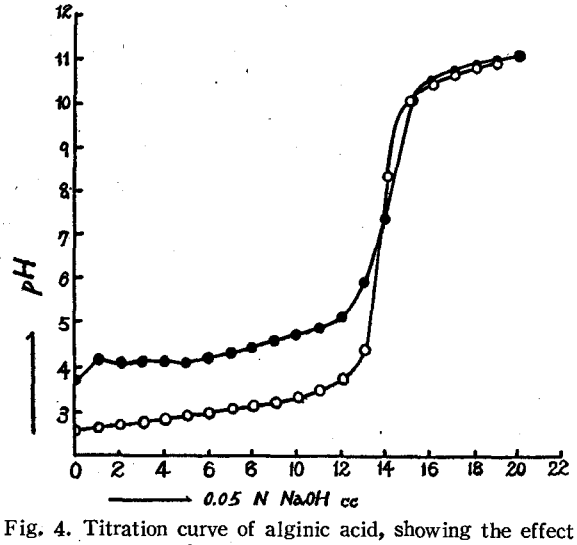

Fig. 4. Titration curve of alginic acid, showing the effect of the presence of NaCl
●——● without adding electrolyte
○——○ adding electrolyte

電解質の過剰が存在する時に於ては，弱酸一強塩基の典型的な滴定曲線が得られ，中和点は，pH 6.60～7.10の間にある。第5図の中和点（アルカリ所要量）より，アルギン酸の分子量を計算すれば 171.6 であつて，ウロン酸無水物としての計算値 176.1 より低い値が得られた。

次に過剰のNaClが存在した場合と，しからざる場合について，pH メーターを用いることなく，常法に従つて，フエノールフタレンを指示薬として用い，直接及び間接滴定を行つた。その結果の一例を示すと，第3表の通りである。第3表からわかる如く，NaClの存在する場合に於ても，然らざる場合に於ても，直接滴定及び間接滴定の両測定値には，三輪[9]の述べた如き差異は認められなかつたが，NaCl 溶液中で滴定を行つた測定値は，一般に水の中で行つた測定値よりも低い値が得られ，pH メーターを用いた場合と同様の結果が得られ，NaCl

Table 3. Molecular weight calculated from titration with addition of NaCl

Electrolyte (1 N NaCl)	Molecular weight	
	Calculated from Direct titration	Calculated from Back titration
Without adding electrolyte	185.0	188.9
Adding electrolyte	180.5	184.9

溶液中では，アルカリによる溶解が容易であることが判る。従つて，アルギン酸の中和滴定によつて，酸度を測定する場合には，過剰の NaCl の存在の下で中和を行うことによつて，水の中で中和を行う従来の方法より正確な値が得られるものと思われる。

アルギン酸は，従来，マンウロン酸のみの重合体と考えられていたが，最近になつて，Chanda[10] 等は，アルギン酸分子の中に，数%の glucose の存在を認め，Fischer[11] 等は，アルギン酸はマンウロン酸及びグロン酸よりなることを認めているなど，その構造に関して，再検討が加えられるに至つており，滴定酸度についても，更に詳細な検討が望まれるわけで，此の点については目下研究中である。

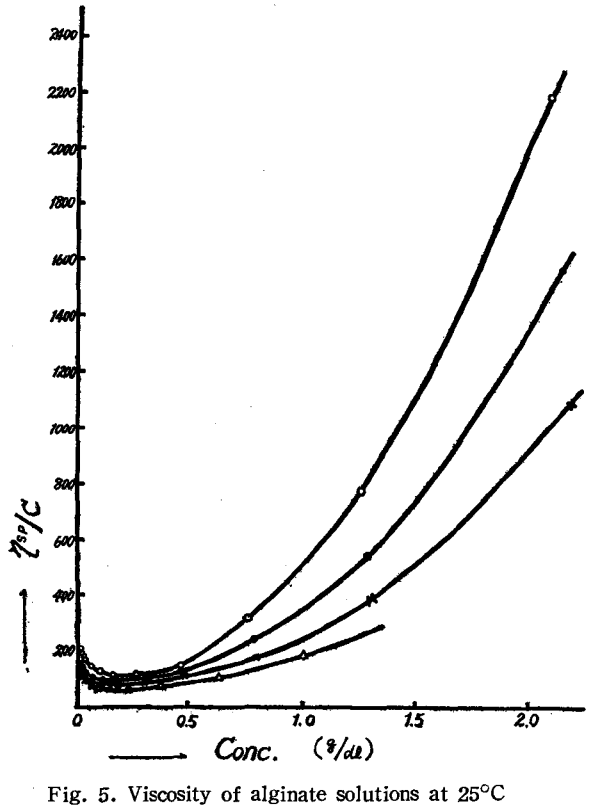

Fig. 5. Viscosity of alginate solutions at 25°C

○———○ Li-alginate　　×———× K-alginate
●———● Na-alginate　　△———△ NH_4-alginate

V　アルギン酸リチウム，ナトリウム，カリウム，アンモニウム各塩類溶液の粘性挙動

高分子電解質アルギンの粘性挙動は，等極性高分子粘度曲線とは趣を異にし，その異状性は η_{sp}/c—C 曲線に於て，濃度が稀薄になるに従つて η_{sp}/c 値が減少し，ある点で最小となり，ついで Staudinger[12] の所謂ゾル領域になるに従つて，再び漸次増大する。従つて，粘性挙動より，その分子或は粒子の分散状態を考察する多くの試みがある。

同一のアルギン酸より調製したアルカリ塩類の粘性挙動についての研究は少い。著者等は，同一のアルギン酸に由来する各種アルギン酸塩類水溶液中のアルギン分子の解離及び分散状態を知る一つの手段として，夫々の粘性挙動について，次の如き研究を行つた。

i　粘性測定法

各塩類の粘度の測定は，25±0.02°C の恒温槽内で，Ostwald 型粘度計を用い，測定の精確をきするために毛細口径の異なるもの4乃至5本組合せ，落

下秒数30乃至100秒前後で測定した。更に電解質として，2 N NaCl 溶液を各塩類液溶に等量添加し，分子の解離を抑制し，聚群形成を阻碍したものについても，その粘度を測定した。

ii 実験結果及び考察

各塩類の粘度の測定値を第4表，電解質を加えた時の粘度の測定値を第5表に示した。これらを図示したのが第5図及び第6図である。

Table 4. Viscosity of alginate solutions at 25°C

Li-alginate solution			Na-alginate solution			K-alginate solution			NH_4-alginate solution		
C(g/dl)	η sp	η_{sp}/c	C(g/dl)	η sp	η_{sp}/c	C(g/dl)	η sp	η_{sp}/c	C(g/dl)	η sp	η_{sp}/c
2.115$_9$	4615.71	2181.44	2.158$_6$	3363.43	1558.16	2.182$_5$	2375·64	1088.95	1.050$_2$	130.36	124.13
1.269$_5$	981.94$_9$	773.49	1.295$_1$	686.75	530.27	1.309$_5$	506.14	386.52	0.630$_1$	63.45	100.71
0.761$_7$	242.85$_0$	318.84	0.777$_1$	188.02	242.00	0.785$_7$	138.56	176.34	0.378$_1$	29.18	77.18
0.457$_0$	65.69	143.75	0.466$_3$	58.83	126.21	0.471$_4$	52.22	110.79	0.226$_8$	16.77	73.96
0.274$_2$	31.02	113.14	0.279$_7$	28.99	103.62	0.282$_3$	24.83	87.79	0.136$_1$	9.119	67.01
0.164$_5$	18.24	110.91	0.167$_9$	15.85	94.46$_3$	0.169$_7$	12.97	76.48	0.0816	6.042	73.98
0.0987	12.72	128.86	0.100$_1$	10.01	99.44$_7$	0.101$_8$	7.288	71.59	0.0486	3.976	81.13
0.0592	8.365	141.31	0.0604	6.388	105.74	0.0610	4.909	80.34	0.0294	2.815	95.74
0.0355	6.517	183.54	0.0363	4.147	114.40	0.0366	3.373	91.91	0.0176	1.911	108.36
0.0213	3.919	184.03	0.0218	2.706	124.44	0.0219	2.180	99.11	0.0106	1.123	105.94
0.0128	2.294	179.19	0.0131	1.700	130.28	0.0132	1.367	103.56	0.0063	0.858$_9$	138.34
0.0077	1.450	188.35	0.0078	1.075	137.31	0.0079	0.877$_6$	111.09	0.0038	0.461$_5$	121.46
0.0046	0.975$_7$	212.11	0.0047	0.690$_9$	147.08	0.0048	0.537$_6$	112.01	0.0022	0.239$_3$	104.05

Table 5. Viscosity of alginate solutions in 1 N NaCl solution at 25° C

Li-alginate solution			Na-alginate solution			K-alginate solution			NH_4-alginate solution		
C(g/dl)	η sp	η_{sp}/c	C(g/dl)	η sp	η_{sp}/c	C(g/dl)	η sp	η_{sp}/c	C(g/dl)	η sp	η_{sp}/c
1.058$_9$	283.18	267.572	1.079$_3$	311.49	288.690	1.091$_2$	235.51	215.816	0.525$_1$	29.92$_9$	56.998
0.634$_8$	70.21$_9$	110.115	0.647$_5$	66.13$_1$	102.132	0.654$_7$	66.93$_1$	102.220	0.315$_1$	9.389	29.797
0.380$_9$	21.72$_1$	57.034	0.388$_5$	17.81$_9$	45.867	0.392$_9$	17.72$_7$	45.119	0.189$_0$	3.680	19.472
0.228$_5$	7.239	31.684	0.233$_1$	5.986	25.680	0.235$_7$	6.140	26.052	0.113$_4$	1.604	14.147
0.137$_2$	3.038	22.148	0.139$_8$	2.741	19.603	0.1178	1.808	15.346	0.0680	0.769$_8$	11.304
0.0823	1.485	18.048	0.0839	1.298	15.503	0.0849	1.161	13.676	0.0408	0.386$_0$	9.461
0.0494	0.884$_3$	17.903	0.0503	0.660$_9$	13.139	0.0508	0.610$_3$	12.022	0.0245	0.214$_9$	8.775
0.0296	0.473$_8$	16.009	0.0302	0.366$_6$	12.139	0.0305	0.327$_3$	10.698	0.0147	0.114$_7$	7.805
0.0178	0.268$_2$	15.067	0.0181	0.207$_4$	11.458	0.0183	0.181$_6$	9.922	0.0088	0.055$_7$	9.334
0.0107	0.155$_9$	14.572	0.0109	0.126$_3$	11.619	0.0110	0.107$_3$	9.753	0.0053	0.032$_1$	6.065
0.0064	0.093$_6$	14.617	0.0065	0.075$_2$	11.575	0.0066	0.063$_3$	9.587	0.0032	0.022$_4$	6.991
0.0039	0.054$_1$	13.859	0.0039	0.049$_3$	12.628	0.0039	0.035$_8$	14.901	0.0019	0.013$_7$	7.199

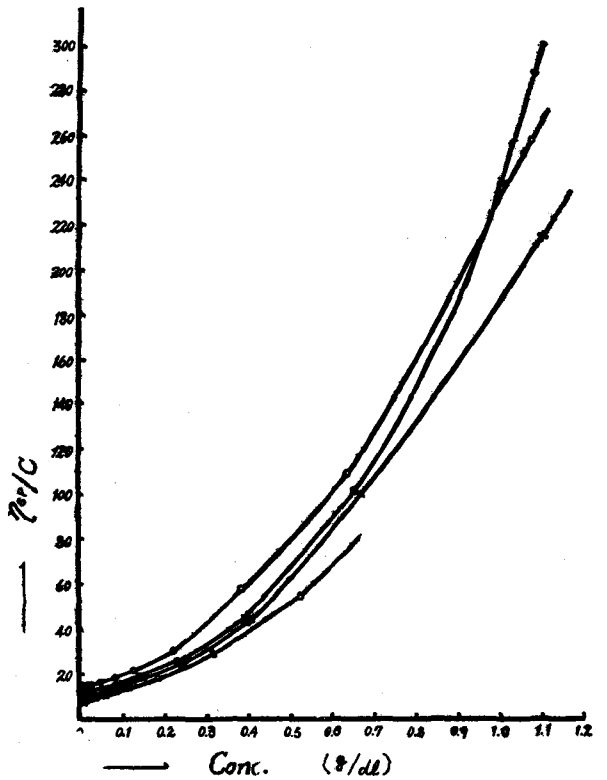

Fig. 6. Viscosity of alginate solutions in 1 N NaCl solution at 25°C

○ ——— ○ Li-alginate　　×——— × K-alginate
● ——— ● Na-alginate　　△——— △ NH_4-alginate

Table 6. Values of the gradient (b) in highly concentrated alginate solutions at 25°C; $\eta_{sp}/c = [\eta]e^{b \cdot c}$

Alginate	b
Li-alginate	1.406
Na-alginate	1.354
K-alginate	1.283
NH_4-alginate	0.961

第5図のη_{sp}/c—C曲線より明らかなる如く，結合している陽イオンのイオン半径の小さいものから大きいものへと，即ちアルギン酸リチウム，ナトリウム，カリウム，アンモニウムの順に夫々の濃度におけるη_{sp}/c値が低くなつている。各塩類溶液のη_{sp}/cの限界濃度は，アルギン酸リチウム 0.23 (g/dl)，アルギン酸ナトリウム 0.17 (g/dl)，アルギン酸カリウム 0.15 (g/dl)，アルギン酸アンモニウム0.12 (g/dl) で，陽イオンのイオン半径が大きくなるにつれて，限界濃度前後のη_{sp}/c値の上昇度合が緩慢となり，限界濃度が稀薄溶液へと移行している。

構造粘性の発達しているゲル領域に於て，各塩類の$\log \eta_{sp}/c$と濃度Cとの関係は，第7図に示した如く，略直線となる。〔η〕は，アルギン酸リチウム 120，アルギン酸ナトリウム 83.3，アルギン酸カリウム 69.9，アルギン酸アンモニウム 53.2であり，濃度勾配(b)を図より求めると，第6表の如くなりアルギン酸リチウムが一番大きく，ナトリウム，カリウム，アンモニウムの順に小さくなつている。

以上のことから，アルギン酸リチウムに於ては，分子が比較的伸びた形で分散し，アルギン酸ナトリウム，カリウム，アンモニウムの順に，分子が屈曲し，絲毬状になる度合が大きくなり粘性も低くなるものと思われる。

電解質として，2 N NaCl を添加した場合の粘性は，電解質を加えることによつて，分子の周囲のイオン雰が消失され，解離基間の反撥力も失われて分子が Coil して粘性が著しく低下し無極性コロイドの性状を呈するものと考えられるが第8図より，〔η〕を求めると，第7表の通りである。第8図は，$\log \eta_{sp}/c$ in NaCl と濃度 C との関係を図示したのである。

同一のアルギン酸より調製せられた塩類であつても，其の陽イオンの異るに従つて，その粘性の変化の様

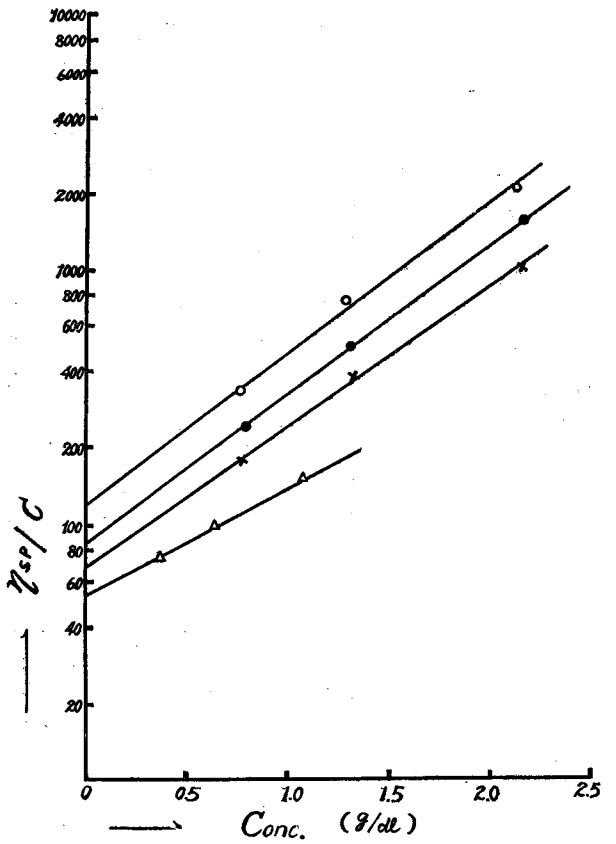

Fig. 7. Relation between η_{sp}/c and concentration at 25°C

○———○ Li-alginate　　×———× K-alginate
●———● Na-alginate　　△———△ NH_4-alginate

相も異り，Staudinger[14]の式によつて其の重合度を，電解質溶液中の粘性より求むるとすれば，各塩類毎に，夫々異つた重合度を有する結果が得られる。然し，果して事実重合度が異るか否かに就ては，即断をすることは出来ないのであつて，今後の研究に俟たねばならない。

桜田[13]は，log η_{sp}/c を log η_{sp}/c in NaCl に対して図示することによつて，形状指数（n）が求められ，その形状指数（n）は，一般に，線状分子に於て，屈曲の予想される場合には，nは1より小であつて，絲毬状に屈曲すれば½となり，更に，著しく屈曲して緻密な球に近づけば零となると述べている。電解質を加えた場合の〔η〕の値が，同一のアルギン酸より調製された各塩類に於て，夫々異る値を示すのは夫々の塩類の分散している分子の形状が異ると考えられるので，著者等は，香川[14]等の式に従つて形状指数（n）を算出した。

即ち log η_{sp}/c と log η_{sp}/c in NaCl との関係を図示すると，第9図の如き直線関係が得られる。この夫々の塩類より得られた勾配が，形状指数（n）を表わすので，第9図より，形状指数(n)を求めると，第8表の如くである。

Table 7. The intrinsic viscosity of alginates in the presence of electrolyte at 25°C

Alginate	〔η〕
Li-alginate	14.0
Na-alginate	10.7
K-alginate	9.30
NH_4-alginate	6.70

Table 8. Values of the gradient (n) of alginate solutions in highly concentrated solution at 25°C; log $(\eta_{sp}/c)=K+n\cdot\log(\eta_{sp}/c)_{1N\cdot NaCl}$

Alginate	n
Li-alginate	0.98
Na-alginate	0.52
K-alginate	0.40
NH_4-alginate	0.25

第8表から明らかな様に，n値がアルギン酸リチウムに於ては 0.98で，殆んど1に近く，その分子は殆んど伸び切つていると考えられる。アルギン酸ナトリウム，カリウム，アンモニウムに於ては，そのn値は，1より小であり，従つて大なる屈曲が考えられ，非常にからみ合つていて，絲毬状の発達の度合が大きいも

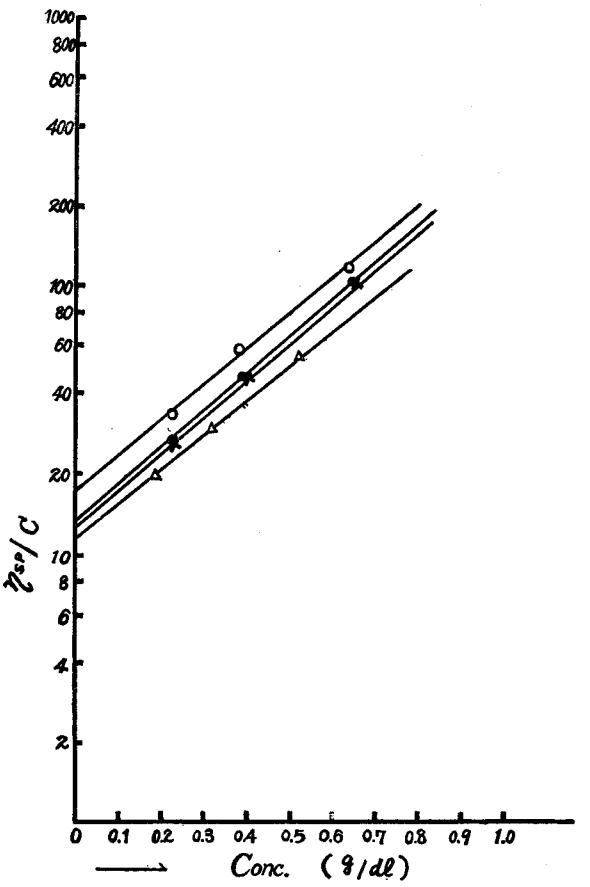

Fig. 8. Relation between η_{sp}/c in NaCl and concentration at 25°C

○———○ Li-alginate　　×———× K-alginate
●———● Na-alginate　　△———△ NH_4-alginate

のと思われる。

要　　約

同一のアルギン酸に由来するアルカリ塩類の比較研究のため，同一のアルギン酸より調製した，リチウム，ナトリウム，カリウム，アンモニウム各塩類についてその水分，酸度，粘性について研究し，次の結果を得た。

1）試料アルギン酸の灰分は0.2%で，この灰分を島津製作所研究部で分光定性分析をしてもらつた。その結果 Ca, Al, Cu, Ag, Sn, Si, Mg, Mn, Fe, Pb 等が含まれていることがわかつた。又Bartlet等によれば，As, Pb, Zn, Cu 等が含まれているという報告もあるが，これらの金属は，アルギン酸に，本質的に含まれているものか，或は調製過程中に薬品等から混入して，アルギン酸とカチオン交換で結合しているかについては明らかでない。

2）アルギン酸及びその塩類の水分は普通加熱による減量を以て表されるのであるが，100°C 或は 78°C に於てさえも数時間の加熱で著色する場合もあるので，加熱による化学的変化の有無について精密に検討する必要がある。本報に於ては，78°C で減圧下で5時間乾燥して，その減量を一応水分と見做した。

3）アルギン酸の酸度の測定は，高粘性アルギンに於ては，膨潤性が極めて大きいので，測定誤差の大きくならない程度で，少量の試料を用いることが望ましく，アルギン酸の酸度の測定に当つては，過剰の NaCl の如き電解質を添加して，滴定に際して膨潤したゲルの中に，アルカリの滲透を容易ならしめることが望ましいことが判つた。

4）同一のアルギン酸から調製した，リチウム，ナトリウム，カリウム，アンモニウム各塩類の水溶液の粘性を測定して，次の如き結論を得た。

各塩類共に，一般に高分子電解質の特異性を示すが，η_{sp}/c 値は，アルギン酸リチウムが一番高く，アルギン酸ナトリウム，カリウム，アンモニウムの順に低くなる。又限界濃度前後の η_{sp}/c 値の上昇度合は，アルギン酸リチウムが一番大きく，アルギン酸ナトリウム，カリウム，アンモニウムの順に小さくなり，限界濃度も此の順序で，稀薄溶液へと移行していることがわかつた。

電解質を加えた時の $\log \eta_{sp}/c$ in NaCl と $\log \eta_{sp}/c$ の値から，形状指数（n）を求めると，アルギン酸

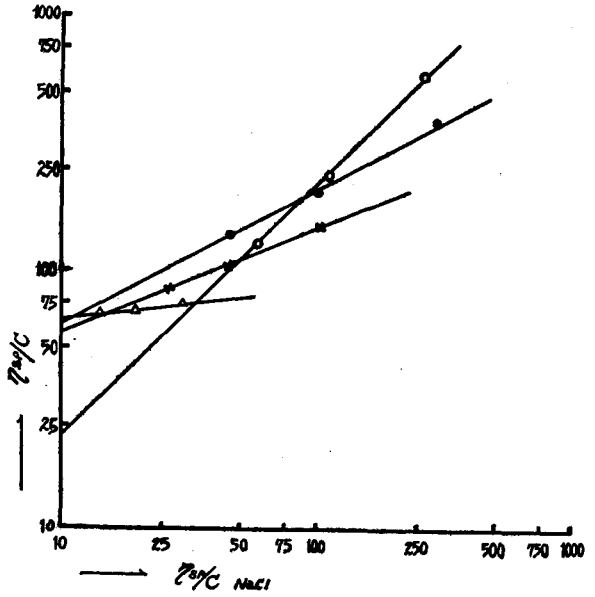

Fig. 9. Relation between η_{sp}/c and η_{sp}/c in NaCl at 25°C

○———○ Li-alginate　　×———× K-alginate
●———● Na-alginate　　△———△ NH_4-alginate

リチウム 0.98，アルギン酸ナトリウム 0.52，アルギン酸カリウム 0.40，アルギン酸アンモニウム 0.25で，アルギン酸リチウムが殆んど伸び切つた形であるのに反し，アルギン酸ナトリウム，カリウム，アンモニウムの順にn値は小さくなり，屈曲にとみ絲毬状になる度合も大きくなることが考えられる。

各種の可溶性アルギン酸塩の水溶液に於ける粘性及び粘性から導き出された諸種の数値が，夫々の塩類によつて異り，而も，夫々の値について，其の値がアルギン酸と結合している陽イオンのイオン半径の大いさの順に配列せられることは，まことに興味深いことであると考えられる。

引 用 文 献

1) 高橋武雄 (1946). 海藻工業 p224. 東京; 産業図書株式会社.
2) 遠藤和良 (1951). 日　化 72, 968.
3) 清山哲郎 (1949～51). 工　化 52～54, 第1～11報.
4) 加藤健司 (1953). 北大水産彙報 4, 76.
5) 高橋武雄 (1951). 日　化 72, 292. 466.
6) 小黒美樹 (1954). 北大水産彙報 5, 277.
7) 鈴木　昇 (1953). 同　誌 4, 96.
8) Bartlet, J. C. & List, E. & Page, M. & Chapman, R. A. (1953). *Can. J. Technol.* 31, 146.
9) 三輪知雄 (1930). 日　化 51, 738.
10) Chanda, S. K. & Hirst, E. L. & Percival, E. G. V. & Ross, A. G. (1952). *J. Chem. Soc.* 1952, 1833.
11) Fisher, F. G. & Dörfel. H. (1955). *Helv. Chim. Acta.* 302, 186.
12) Staudinger著. 吉田甲子郎訳 (1946). 有機膠質化学 p56, 東京; 東洋書館.
13) 桜田一郎 (1950). 高分子展望 3, 1.
14) 香川誠美・香田昌也 (1949). 工　化 52, 55.