

陽イオン交換体としてのアルギン酸

高橋 武雄・江村 悟

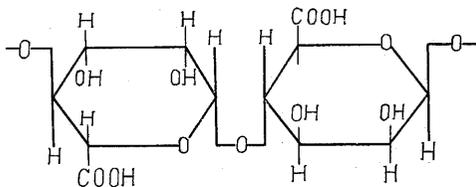
1. 序

アルギン酸 (Alginic acid) は昆布, カジメ, アラメなどの褐藻類の細胞膜を構成している主成分で, 複雑な抽出・精製工程をへて製造される有機高分子電解質の一種である。この物質はそのユニークな特性にもとづいて近年あらゆる産業に広汎に使用されているが特に, このアルカリ金属塩類 (Na, K, NH₄ 塩) は水に可溶性で極めて粘稠かつ透明な糊液となり, その稀薄溶液 (1%濃度) において 100 cp~1,000 cp という高い粘性をもち, かなり複雑なコロイドの性質を示す。この性質を利用して粘性付与剤, 乳化安定剤などいろいろの方面に使用されている。しかし, アルギン酸はかかるコロイドの性質以外にも古来より種々興味ある性質のあることが知られている。たとえば, アルギン酸は海藻体内では主として Ca, Mg, Al などの塩として存在することが知られているが, この事実は海水中における陽イオン交換性に関連があるものと考えられる。また, アルギン酸の製造工程中における「溶解」工程のごときものなども同一視されている。

先に, 筆者の一人 (高橋)¹⁾ はアルギン酸が硬水中の石灰, 鉄などの金属イオンと作用し, それらの金属を化学的に結合することに注目し硬水軟化剤 (Fe, Ca の除去) 清浄剤 (スケール防止) としての有効性を認めていた。しかし, これらのことは今まで, もっぱら現象論的に論じられてきたのであるが, 近年, 急速に発展した高分子電解質, 特にイオン交換樹脂におけるイオン交換作用の理論的解析が進むにつれて, イオン交換反応性の理論が確立され, 同時にアルギン酸のイオン交換作用に関する研究が発表されるようになり, ここで基礎的な面および応用面について述べてみることも意義のあるものと思う。

2. アルギン酸の構造

アルギン酸の構造は厚木, 友田ら²⁾ のポリウロン酸説に始まり, 次いでこのウロン酸が他に存在未知の新しい



第 1 図 アルギン酸

マンニユロン酸であることが 1929 年アメリカのメロン研究所の L. Nelson & L. H. Cretcher ら³⁾ ならびに 1930 年, 三輪⁴⁾ によって確定された。このウロン酸が 1:4 型グルコシット結合であることは, さらに, 1939 年 E. L. Hirst ら⁵⁾ によって証明されたのでアルギン酸の構造は第 1 図に示すように鎖状分子であることが明らかになった。

微細構造はさらに, 1945 年 イギリスのリーズ大学の W. T. Astbury⁶⁾

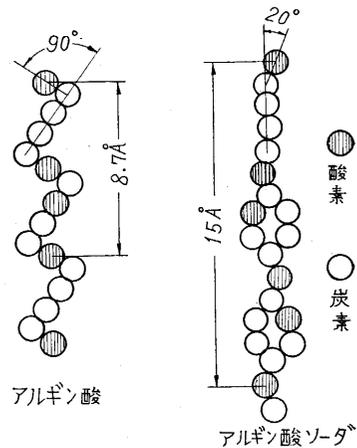
の X 線回折研究の結果明らかにされた (第 2 図)。

すなわち, アルギン酸は 2 個の Pyranose 環を単位胞とし繊維周期 8.7 Å の 2 回転対称体であるが, その Na 塩は 3 個の Pyranose 環を単

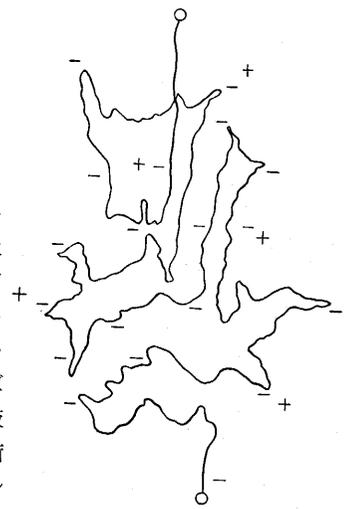
位胞とし, 繊維周期 15 Å の 3 回転対称体である。

3. イオン交換体としての一般的性質

アルギン酸 (C₅H₇O₄・COOH 分子量 176.03) は各鎖員ごとに 1 個のカルボキシル基が存在している。一般的に言えばアルギン酸は水溶液中で電離して負電荷のコロイド・イオンと陽電荷の H イオンとを生ずる。この場合, アルギン酸コロイドの長い鎖状分子

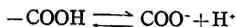


第 2 図 微細構造

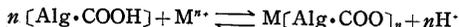


第 3 図 糸絛構造
- CO²⁻ イオン
+ 対イオン (H イオンまたは金属イオン)

は真直な棒状の構造でなく、第3図に示すような糸毬状構造をとり COO⁻ 基は糸毬中に点々と分散して存在し、その付近に水中の H⁺ が強く牽引されてその中に埋没しほとんど空間的自由を失って



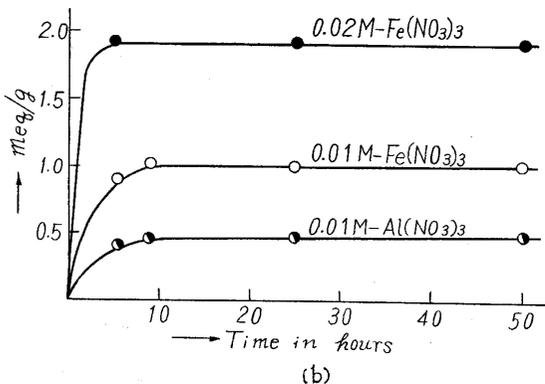
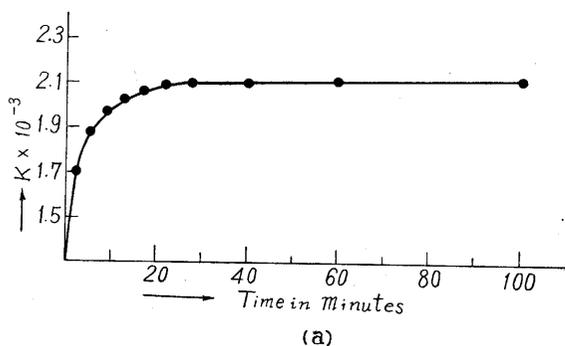
なる平衡関係が成り立っているものと考えられる。この H⁺ イオンが次のように他の陽イオンと容易にイオン交換反応を行なう。



しかし、アルギン酸は高分子としての特殊の性質のため反応および機構は不溶性高分子電解質(イオン交換樹脂)のように簡単でなくアルカリ金属、NH₄⁺、Mg²⁺、Hg²⁺などのイオンに対しては溶解し、他方、特殊な金属イオンに対しては特異的なイオン交換選択性を示す。

以下、アルギン酸のイオン交換体としての性質、挙動などを他のイオン交換樹脂と対比して記すことにする。

交換反応速度は強酸型樹脂に比べアルギン酸では平衡に達するのに長い時間を要する。永松ら⁷⁾によればアルギン酸フィルムを中性塩(NaCl, KCl, CaCl₂)と攪拌しながら交換速度を電導度にて測定した結果では、最初の10分間で大部分が交換され、後は徐々に反応が進み1時間ではほぼ平衡に達し、そしてイオン交換平衡時間を2時間としている。筆者ら⁸⁾もアルギン酸粉末と金属塩との交換で攪拌法については液相と固相に分配された金属イオン濃度を測定して同様な結果をえている。他方、静置



第4図 交換平衡速度

してときどき振盪する場合は、第4図(B)のようにほぼ10時間で平衡値に達する。

イオン交換容量については A. Wassermann⁹⁾ が Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ とのイオン交換反応の静的ならびに連続流動的測定結果 0.3~0.6 meq/g、また Cu²⁺ では 1.6 meq/g なる値を測定している。その他、多くの研究者により各種陽イオンに対する交換容量が求められているが、ほぼ一定の反応条件でアルギン酸のイオン交換容量について筆者ら¹⁰⁾が測定した結果を第1表に示す。定性

第1表 アルギン酸の陽イオン交換容量

イオンの種類	塩形	塩濃度 (mol/l)	pH	meq/g
In ³⁺	In(NO ₃) ₃	0.01	2.4	3.1
Fe ³⁺	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂	0.01	2.2	2.6
Hg ²⁺	Hg(AC) ₂	0.01	2.0	2.3
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	0.01	1.3	1.7
Ca ²⁺	CaCl ₂	0.01	2.3	1.5
Cu ²⁺	CuSO ₄	0.01	2.8	1.3
Sr ²⁺	SrSO ₄	0.01	2.9	0.8
Ba ²⁺	Ba(NO ₃) ₂	0.01	2.3	0.7
Zn ²⁺	ZnSO ₄	0.01	2.6	0.7
Al ³⁺	AlK(SO ₄) ₂	0.01	2.4	0.6
Mg ²⁺	MgCl ₂	0.01	2.5	0.4

的にはイオン交換の順列は若干の例外は別として原子価が大なるほど交換性が増加する。

陰イオンの影響は三宅¹¹⁾が Ca²⁺ について行なった結果では一般のイオン交換反応における通則どおり次のようにリオトロープ順列に従う。



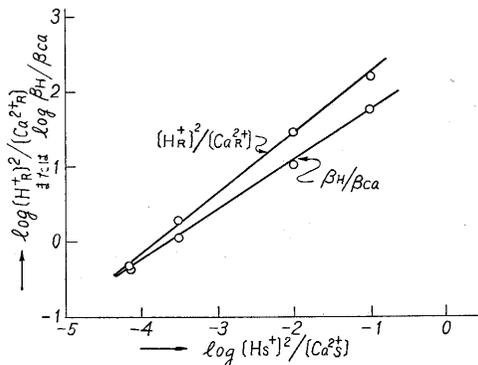
山辺ら¹²⁾は Fe³⁺ に対して第2表を測定している。交換

第2表 Fe³⁺ との交換における陰イオンの影響

塩形	FeCl ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	FeK ₂ (SO ₄) ₂	Fe(NO ₃) ₃
HCl 濃度 (N)	0.01356	0.01100	0.0111	0.01005
meq/g	3.24	3.14	3.09	2.96

性におよぼす陰イオンの影響は測定者および陽イオンの種類などにより多少の違いがみられる。

平衡恒数について、永松ら⁷⁾の中性塩との交換反応から質量作用の法則を適用してえられる平衡恒数はアルギン酸の場合、一定値を示さずその対数が交換率と直線関係を示し 0.05 N~1 N の間で次の平衡恒数が決定されている。

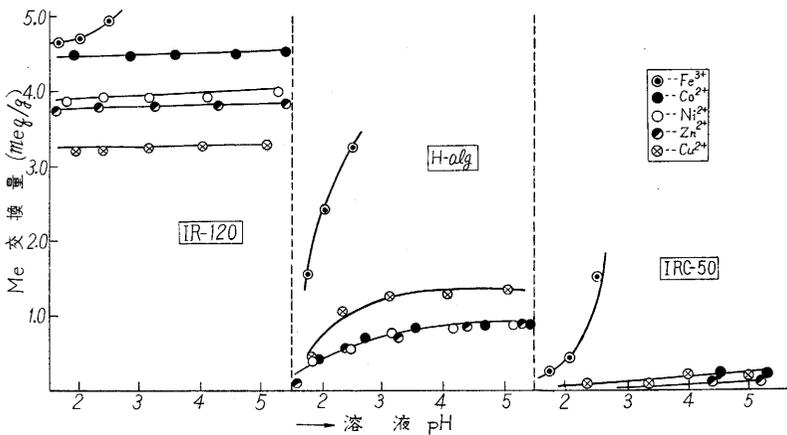


第5図

	NaCl	KCl	CaCl ₂
K	0.012	0.048	0.0046

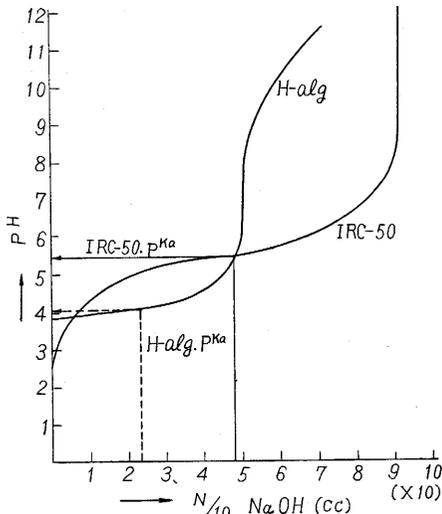
他方、三宅¹³⁾もアルギン酸カルシウムの酸溶液による脱石灰反応において 0.1 N 以下の HCl 中ではイオン交換平衡が成り立って永松らと同じ関係を認めている (第 5 図)。

アルギン酸はカルボキシル基を交換基としてもつことから弱酸性型イオン交換体に属しているが、多価金属塩水溶液中ではメタクリル酸型樹脂 (Amberlite IRC-50) とはその交換性に大きな差異を示す。筆者ら⁴⁾が 2 価および 3 価金属塩水溶液中 (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) に対する挙動および交換性の相違を Amberlite IR-120, Amberlite IRC-50 と比較した結果から (第 6 図), Am-



第 6 図 各種イオン交換体とイオン交換量との関係 (0.06N 硝酸塩水溶液中)

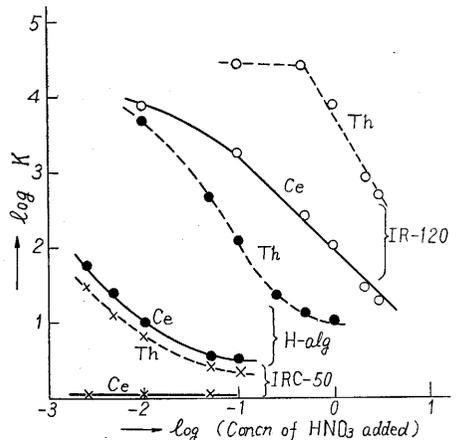
berlite IRC-50 は Fe^{3+} に対し溶液の pH が 2 以上では 0.5~1.5 meq/g の交換量を示すが、2 価金属イオンでは H^+ に対する選択力の方が強く不解離酸型となり金属



第 7 図 Amberlite IRC-50 および Halgine の中和滴定曲線

イオンと交換しなくなる。ところがアルギン酸は 2 価イオンについてもかなりの選択的交換性を示し、pH 2.7 以下になると交換量の低下が見られるが pH 1.6 のごとき酸性域でも相当量の金属イオンと交換する。なぜ、これらの間に交換性に差異が生ずるかを両者の滴定曲線 (0.1N-NaOH) から見掛の解離恒数を求めると (第 7 図), IRC-50 の解離恒数 $P^{ka}=5.5$ で酢酸の解離恒数とほぼ同一であるのに対し、アルギン酸では $P^{ka}=4.1$ と解離の挙動が強酸に近い値を示し、この解離性の差異から 2 価金属イオン溶液中での両者の交換性がある程度理解される。他方、アルギン酸、Amberlite IRC-50, Amberlite IR-120 の三者を 1N-KCl 溶液中で 0.1N-KOH で中和滴定曲線を描き (第 8 図), その解離恒数を求めると、アルギン酸 $P^{ka}=3.1$, IR-120 $P^{ka}=1.6$, IRC-50 $P^{ka}=6.0$ とアルギン酸は中間的存在である。また、これら三者に対する Th^{4+} および Ce^{3+} の K_d 値の測定結果もアルギン酸は他の二者のものも中間にあることを示した¹⁵⁾。

アルギン酸塩 (Ca-型, Na-型) と金属塩 (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) との交換について筆者ら¹⁶⁾がえた結果では Na 型の場合、金属塩の高濃度中においてはアルギン酸に比較して非常に大きな交換値を示すが、0.03N 以下の低濃度の金属塩溶液では、いずれの金属塩でも膨潤性が著しく測定できなかった。しかし Ca 型では 0.01 N までの金属塩濃度でも不溶状態を保ちイオン交換の選択を示すが、金属塩濃度がさらに減少すると共に選択性の差異はなくなる。なお、pH の変化のイオン交換量に対する影響は少なく、 Fe^{3+} のみは pH 2 以上において水酸化鉄を生成してイオン交換性が低下する。これらの金属塩に



第 8 図 Th と Ce の K_d における HNO_3 濃度の影響

対しアルギン酸の遊離型と塩型との交換性の大小を0.01 N 溶液について比較すると、次のようになる。

Na 型 > Ca 型 > H 型

また、アルギン酸アルカリ塩と中性塩 (KCl, NaCl) との交換反応について、NH₄・Alg の KCl, NaCl の混合溶液中での選択性を測定した結果¹⁷⁾僅かながら K⁺>Na⁺の関係が見出され、一方、K・Alg—NaCl, Na・Alg—KCl の交換についてはほとんど差異が認められなかった。

アルギン酸が Fe³⁺ と Cu²⁺ とに対して特異的な選択性をもつことについて明らかでないが、Fe³⁺ については一部には部分加水分解物である鉄の hydroxy complex が反応に与えるために、一種のキレート化合物をつくることも推論される。

坂井ら¹⁸⁾はアルギン酸およびその塩類について、電子線およびX線的研究を行なっている。それによるとアルギン酸塩は金属イオンの配位数などでアルギン酸のもっている結晶配列が変移することなど測定しているが、アルギン酸と多価金属イオンとの複雑な結合形態については今後の研究にまたなければならぬ。

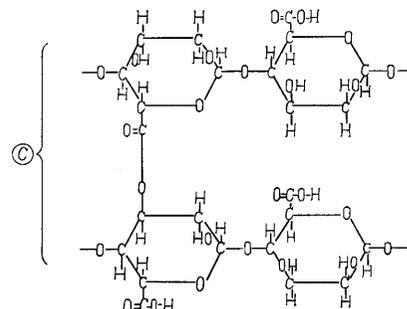
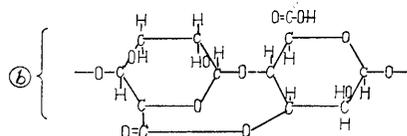
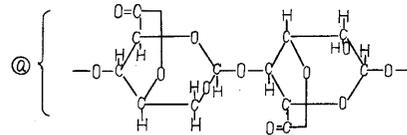
アルギン酸の交換体としての特徴は Cu²⁺, Fe³⁺ および Ce³⁺, Th⁴⁺ などの多原子価の金属イオンとの交換反応において、弱酸型イオン交換樹脂では不解離酸型となる酸性領域でもよく吸着交換し、これを分離する場合、一般の強酸型イオン交換樹脂ではクエン酸、酢酸アンモン、EDTA などの多種類の溶離剤を駆使しなければならないのに対し、アルギン酸は強酸型と弱酸型との中間的な特性のため容易に鉍酸の濃度差で分離しうる。すなわち、吸着、脱離などの操作が極めて簡便な点である。

また、アルギン酸の行なうイオン交換反応で特に興味あることは、その Fe³⁺ に対するイオン交換性が水中可溶性ケイ酸の影響を受けないということである¹⁹⁾。すなわち、一般に、用水のイオン交換処理においては、用水中の可溶性ケイ酸のために交換体の吸着能が著しく阻害されることが知られているが、筆者らの測定によれば、Fe³⁺ との交換反応において Amberlite IRC-120 では可溶性ケイ酸が 0.175 mg/ml の割で共存すると交換能率は約 71% に減少するに比して、アルギン酸またはその

塩ではほとんどその影響を受けない。しかし、Al³⁺, Ca²⁺ との交換反応ではアルギン酸も Amberlite IR-120 と同じような影響をうける。このような現象の起こる原因、機構については今のところ詳かになし得ないが、アルギン酸のこのような特性は用水処理剤として注目するに足るものと考えられる。

4. 交換体としての使用法

アルギン酸を交換体として使用する場合、高分子電解質に共通な性質として考えられる脱水過程において分子内脱水、すなわち Lactone 生成を随伴することである



第9図 ラクトン生成

(第9図).
それはゲル乾燥物を NaOH で直接滴定するときと間接滴定するときとで滴定値にかなりの差のあることである。これについてラクトン生成説²⁰⁾と、糸球体周囲のイオン雲に基因するものでラクトン生成によるものでないという説²¹⁾があるが、しかし最近、三宅²²⁾はアルギン酸ナトリウムの水溶液を陰・陽イオン交換樹脂層を通過させほとんどラクトン生成の考えられないアルギン酸水溶液をつくり NaOH にて直接ならびに間接電位差滴定を行ない、両者の滴定値が全く一致する事実を認め、ラクトン生成の原因は乾燥方法の種類に関係なく乾燥そのものにあることを明らかにしている。加熱乾燥をしないでつくったアルギン酸粉末は大体 15% 前後のラクトンが測定されている。このラクトン生成は下式のように完全に右側に反応する場合は少なく、多くは部分的に行なわれ、ある平衡状態に達する。このラクトンは酸、アルカリ [CHO·(CHOH)₄·COOH]_n → [CHO·CHOH·CH·(CHOH)₂CO]_n + nH₂O

第3表 シリカの存在におけるイオン交換性 Fe (III), 9.36 mg/50 ml.

	交換体 (g)	SiO ₂ (mg/ml)	pH ^{a)}	吸着量 (mg)	吸着能率 (%) ^{b)}
アルギン酸	0.2505	0	2.0	6.8 ₄	100
	0.2503	0.035	2.1	6.8 ₄	100
	0.2490	0.105	2.2	6.7 ₈	99.1
	0.2487	0.175	2.3	6.7 ₈	99.1
アルギン酸 炭	0.2530	0	2.8	7.8 ₉	100
	0.2505	0.035	2.9	7.6 ₈	97.4
	0.2520	0.105	2.9	7.6 ₈	97.4
	0.2520	0.175	3.0	7.4 ₄	94.3
Amberlite IR-120	0.5325	0	1.75	8.8 ₂	100
	0.5305	0.035	1.75	8.3 ₈	95.0
	0.5275	0.105	1.8	7.6 ₈	87.0
	0.5325	0.175	1.9	6.2 ₈	71.1

a) 平衡時における pH b) SiO₂ を含まないときの吸着量を 100% とした。

などの作用で開裂されてもとの COOH 基と OH

基とを分離する。しかし開裂に若干の時間的経過を必要とするため、バッチ法によるイオン交換反応では余り問題がないが、カラム法で取り扱う場合、比イオン交換容量の決定には直接滴定法により算出すべきものと考えられる。ラクトン生成のないアルギン酸を必要とするときは、アルギン酸をカルシウム塩とイオン交換反応をさせ、ラクトンを開裂してえられたアルギン酸カルシウムを酸処理によってH型とする方法がある。

アルギン酸ナトリウム水溶液から酸処理したアルギン酸ゲルの陰イオンの吸着度は次のごとくで $Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$ 、また陰イオンの完全除去までには非常な膨潤性を伴い取り扱いに困難をきたす。ここで陰イオンの除去と比較的ラクトン生成率の少ないアルギン酸を市販アルギン酸ナトリウムから調製する方法について述べると、市販アルギン酸ナトリウムを 0.5% 水溶液として残渣除去のため濾過し、次いで 2N-HCl (35~40% アルコール水溶液) 中で激しく攪拌しながらアルギン酸として凝固させアルコール水溶液中で Cl^- の痕跡がなくなるまで洗滌、最後に 95% 以上のアルコールで数回、次いでアセトンまたはエーテルで脱水精製して常温で乾燥して所定の粒子に揃える。

5. 応 用

(1) 分析的応用 B. J. Ludwig ら²³⁾ はアルギン酸で含浸させた濾紙を使用することによりペーパー・クロマトグラフィーの研究を行なって成果を得ている。

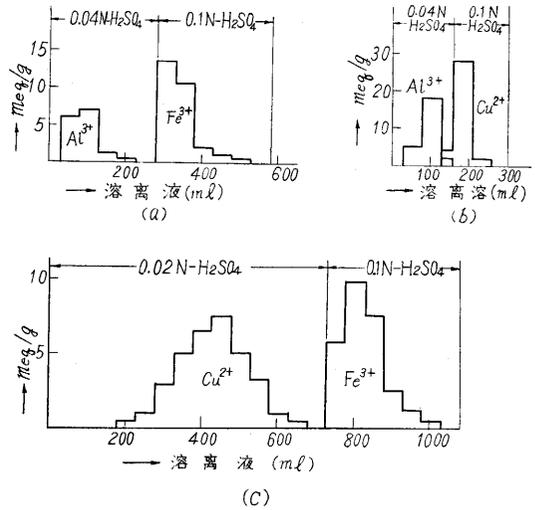
イオン交換クロマトグラフィーによる金属の分離には H. Specker ら²⁴⁾ が諸種の陽イオンを HCl, H_2SO_4 、または CH_3COOH を溶離剤に用い分別的に各イオンの分離定量を行なっている。

- Fe^{3+} -Mg, Fe^{3+} -Ni²⁺, Fe^{3+} -UO²⁺
- $Fe_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$ 中の SO_4 定量
- Cu^{2+} -Mg²⁺, Cu^{2+} -Ni²⁺, Cu^{2+} -Zn²⁺,
- Fe^{2+} -Cu²⁺-Ni²⁺, Fe^{3+} -Cu²⁺-Mg²⁺

また筆者ら⁹⁾ は Fe^{3+} , Al^3 , Cu^{2+} などの分別に H_2SO_4 を溶離液として分離する方法について研究し、溶液の、pH、流速、およびアルギン酸の粒子の大きさ、カラムの容積などが変化しても再現性のある結果をえて分離しうることを明らかにした。第 10 図、第 4 表に 1 例を示した。なおここにアルギン酸カラムでは交換せる金属イオンによる特有の着色帯域が明瞭に知り得るので分離の監視が容易であることなどを認めた。

Be と Al との分離に対しても筆者ら²⁵⁾ が試みた結果で Al は Be に比して約 3 倍の選択係数があり、また pH、陰イオンの影響などを研究し容易に Al を Be から除去できることを明らかにした。

最近さらに筆者ら^{15, 26)} はアルギン酸カルシウム



第 10 図 金属イオンの分離例

第 4 表 金属イオンの分離定量結果

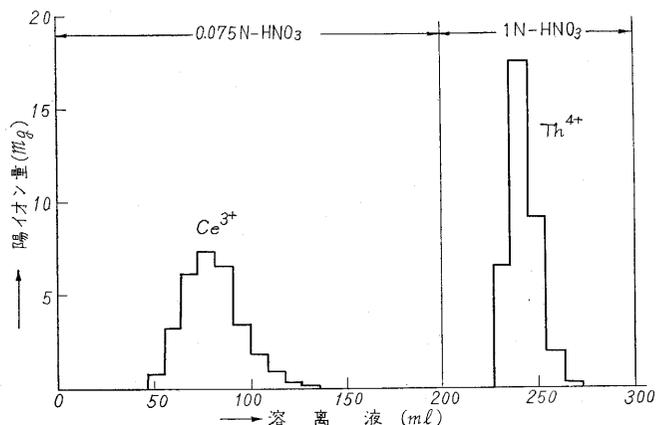
Me I / Me II	採取量(mg)		定量値	
	Me I	Me II	Me II (mg)	溶離液 H_2SO_4
Fe^{3+}/Al^{3+}	27.93+13.49		13.50	0.04N-250ml
	55.85+13.49		13.42	0.02N-450ml
	27.93+26.96		27.01	0.04N-300ml
Fe^{3+}/Cu^{2+}	27.58+31.77		31.64	0.02N-700ml
	55.85+31.77		31.91	0.02N-700ml
	55.85+63.54		63.54	0.02N-700ml
	50.0+10.0		10.1	0.04N-250ml
Cu^{2+}/Al^{3+}	100.0+50.0		50.34	0.04N-300ml
	31.77+13.49	Cu	32.02	0.04N-120ml
		Al	13.49	0.1N-150ml
	65.54+13.49	Cu	62.85	0.04N-110ml
		Al	13.42	0.1N-150ml

系をアルカリおよび酸処理したものをイオン交換体として使用して Th^{4+} と Ce^{3+} の分離定量を行ない極めてよい結果をえた(第11図、第5表)。

第 5 表 分析結果 (第 11 図から計算)

	採取量 (mg)	定量値 (mg)	誤差 (mg)
Th^{4+}	35.5	35.4	0.1
Ce^{3+}	30.0	30.3	0.3

(2) 廃液処理における応用 筆者ら²⁷⁾ はアルギン酸



第 11 図 $Th(IV)$ と $Ce(III)$ の溶離曲線

類(アルギン酸, アルギン酸カルシウム, アルギン酸残渣のカルシウム塩処理物)を放射性陽イオンの除去剤としての除去能について予備的な研究を行なった. 核種として ^{90}Sr — ^{90}Y を使用し, まずバッチ法でpHなどの諸条件を検討し, 次いでカラム法で連続的に溶液を流した結果, アルギン酸類は上記核種に対し90%以上の除去率のあることがわかった. その1例を第6表にかかげた.

また, アルギン酸ナトリウム水溶液中に活性炭を懸濁させ水中に滴下, 乾燥, 酸処理してえられたものを除去剤²⁸⁾(アルギン酸20%, 活性炭80%)として使用し, 放射性の汚染核種として ^{137}Cs , ^{90}Sr — ^{90}Y , ^{106}Ru , ^{95}Zr — ^{95}Nb の除去について行ない ^{137}Cs に対し有効な除去率を示し, 一方, カラム法では ^{90}Sr の除去率が活性炭単独

第6表 アルギン酸の ^{90}Sr の除去作用

除去剤	除去剤量 (g)	粒子の大きさ (mesh)	カラムの高さ (cm)	100ml当りの流速 (min)	原液放射能 (cpm/ml)	流下液量 (l)	溶液 (pH)	除去率 (%)
アルギン酸	3.0	60-130	20	25	549	3	3.06	99.7
	3.0	60-90	18	25	299	3	2.64	99.8
アルギン酸カルシウム	3.0	60-90	20	27	1,325	2	3.15	99.7
	3.0	30-50	20	25	257	3	2.62	98.9
アルギン酸残渣のカルシウム塩処理物	3.0	30-50	20	25	406	3	2.79	99.4
	7.5	30-50	50	20	1,325	3	3.15	99.1
	7.5	30-50	50	5	304	2	5.57	98.2
カジメ粉末	2.5	30-50	20	30	549	2	3.06	91.2

では36%しか除去されないのに対し, アルギン活性炭混合物は75%の除去率がえられている.

他方, 工業的には酸素上吹転炉から吹鍊の際²⁹⁾に噴出する黄褐色の高温塵ガス中には, 多量のダストを含有しているのでこれを収塵する場合, 湿式収塵装置を使用すると冷却用水, 収塵用水の廃液中には噴出ダストの95%以上が含まれる. 公害防止上, また, ダストを分離回収のためアルギン酸のイオン交換作用を利用して良い結果をえている. 消石灰に比べアルギン酸ナトリウムの利点については, ①処理液の清澄, 処理水のPH. ②使用量が消石灰の1/3. ③注入装置が簡単で故障が少なく, また人件費も少ない. ④薬品代が%などの諸点を明らかにしている.

(3) イオン交換体としてのアルギン酸誘導体 アルギン酸の誘導体として Wasserman³⁰⁾ や筆者ら³¹⁾がアルギン酸のOH基にアセチル基を導入してえられたアセチルアルギン酸の二酯化物を陽イオン交換体とした場合, H型, Na型では若干膨潤度を抑えることができたが, Fe^{3+} , Al^{3+} などの重金属イオンとのイオン交換性はアルギン酸のそれに比べ1/3〜1/2の小さい値をえている. これはアルギン酸のイオン交換性がCOOH基に主因しているけれども同時に, またピラノーズ環の他の箇所にも存在するOH基にも密接な関係をもっているからOH基にアセチル基を導入すればそれだけ解離性が低下するためと考えられる. またえられたアセチル・アルギン酸を長時間放置すると酯化度の低下する現象が認められている.

アルギン酸をホルマリンによって架橋させ膨潤度を抑えるため山辺ら³²⁾はアルギン酸にホルマリンを反応させ, 0.5N-NaOHに対して不溶性なものをえているが, しかし現在のところ, Na型では56ml/gと著しい膨潤性を示し, 今後の研究に期待される. また弱酸型陽イオン交換樹脂のカルボキシ基数に比べアルギン酸のそれは少ないため交換容量の増大化の目的でアルギン酸のOH基にカルボキシメチル基(- CH_2COOH)を導入し³²⁾7.5 meq/gの交換容量まで一応上げているがアルギン酸に比べやや弱解離性の傾向を示している. これらの研究には文部省科学試験研究費の補助を受けている.

(1959. 11. 30)

文 献

- 1) 高橋, 東工試 **32**, 8号(1937): 藻海工業 p 321(1951) 産業図書: 井口, *Memories of the Faculty of Science, Kyushu Univ. Ser. C vol. 1, No. 3, 125* (1950) 高橋, 化学工業**11**, 596 (1958)
- 2) 厚木, 友田, 工化 **29**, 515 (1926)
- 3) Nelson & Cretcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1914(1929): **52**, 2130 (1930)
- 4) 三輪, 日化 **51**, 738 (1930)
- 5) Hirst, J. K. N. Jones & W. O. Jones: *J. Chem. Soc.*, 1880 (1939)
- 6) Astbury, *Nature*, **155**, 667 (1945)
- 7) 永松, 清山: 電化, **20**, 170 (1952)
- 8) 高橋, 江村, : 分析化学, **7**, 568 (1954)
- 9) Wessermann, *Ann. Botany(London)*, **13**, 79 (1949)
- 10) 高橋, 白井: 日本分析化学会第6年会 (1957)
- 11) 三宅: 工化, **61**, 212 (1958)
- 12) 山辺, 妹尾: *Bull. Chem. Soc. Jap.* に投稿中
- 13) 三宅: 工化, **61**, 444 (1958)
- 14) 高橋, 江村: 工化誌に投稿中
- 15) 高橋, 三宅: *Bull. Chem. Soc. Jap.* **32**, 1324(1959)
- 16) 高橋, 江村: 工化誌に投稿中
- 17) 高橋, 江村: 化学関係学協会秋季発表会(昭33年)
- 18) 坂井, 清山, 網本: 工化, **55**, 601 (1952)
- 19) 高橋, 三宅: 工化誌に投稿中
- 20) 三輪: 日化, **51**, 738 (1930)
- 21) 小黒, 鈴木: 北大水産研究彙報, **7**, 2号 (1956)
- 22) 三宅: 工化, **62**, 122 (1959)
- 23) B. J. Ludwig, W. T. Holfold & F. M. Berger. *Prod. Soc. Exptl. Biol. Med.* **79**, 176 (1952)
- 24) H. Specker & H. Hartkamp: *Z. Anal. Chem.* **140**, 167 (1953): **141**, 33 (1953)
- 25) 高橋, 白井: 生産研究, **10**, 176 (1958)
- 26) 高橋, 三宅: *Bull. Chem. Soc. Jap.* **32**, 879 (1959)
- 27) 高橋, 江村: 第3回原子カシンポジウム報文集, **2**, 49 (1959)
- 28) 田中, 甲田: 第3回放射化学討論会講演 (1959)
- 29) 広瀬: 用水と廃水, 5号 (1959)
- 30) A. Wassermann: *Nature*, **158**, 271 (1946)
- 31) 高橋, 江村: 未発表
- 32) 山辺, 田中, 妹尾: 生産研究, **11**, 476 (1959)