

ドロマイトの分解反応機構に及ぼす炭酸ガス圧とアルカリ塩の影響

ドロマイト ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) の熱分解反応はこれまでに多くの研究者により、TG, DTA, EGA, X線、炭素13による置換などを用いて種々の角度から検討がなされているが、いまだ決定的な結論を得るには至っていない。ドロマイトの熱分解反応は雰囲気中の CO_2 分圧により著しく影響される事が知られており、特に熱分析において雰囲気調整の重要性が指摘されている。しかし気体発生を伴うこの種の分解反応では、発生気体により試料付近の気体分圧の上昇が引き起こされ、特に多量の試料を用いる場合には厳密な雰囲気調整は困難であり、誤った解釈に陥る危険性がある。

ここに紹介する Bandi と Krapf の研究¹⁾は、特にこの点に留意し、特別に設計された DTA 装置により、流量 $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 以下の精度を持つ動的雰囲気下において、 2 mg 程度の微量試料を用いた測定を可能にし、ドロマイトの分解反応機構に及ぼす炭酸ガス圧とアルカリ塩の影響を詳細に検討したものである。

使用した DTA 装置は RL Stone Model 12BC₂ であり、Stone Model SH-11BR2-INZ と同じようなサンプルホルダーを用いている。なおこの装置では $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の動的雰囲気中でドロマイト試料 1 mg が分解した場合、サンプルホルダー内に発生する CO_2 分圧は 5 Torr (666.6 Pa) 程度であると計算している。

試料は NBS No. 88 の他 3 種のドロマイト及び含塩ドロマイトを 100 mesh 以下に調整して用いている。測定条件は、試料量 $1 \sim 2 \text{ mg}$ 、昇温速度 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 、動的雰囲気の気体流量 $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ である。

CO_2 分圧の影響

図 1 に示されるように DTA 曲線の様相は雰囲気中の CO_2 分圧により著しく影響される。

CO_2 分圧が 200 Torr (26.66 kPa) 以上の場合には、ドロマイトの分解は図 1 の曲線 1, 2, 3 に示されるように 2 段階の反応により行なわれる。ドロマイトの MgO と CaCO_3 への分解反応に対応する第 1 段階の反応は、従来の研究では CO_2 分圧に依存しないとされていたが、 CO_2 分圧の減少にともなって、そのピーク温度は高温側に移行する。これは CaCO_3 の分解反応に対応する第 2 段階の反応とは反対である。この事実はこの第 1 段階の反応が単純な分解反応とは異なり、より複雑な反応であることを示している。(1) ドロマイト試料 1 mg を 730 Torr (97.33

kPa) の CO_2 圧力で 800°C まで加熱した後、急冷して得た試料の X 線回折パターンが、 MgO , CaCO_3 及び微量のドロマイトの存在を示す事、(2) CaO は容易に CO_2 と再結合するのに対して、 MgO はほとんど再結合しない事、さらに(3)純粋なカルサイト (CaCO_3) が加熱分解した後、 CO_2 と再結合した試料の分解温度はもとのカルサイトの分解温度よりも低く (これは再結合により生成した CaCO_3 の結晶が非常に微細であり、また構造に欠陥が多いためと推測されている)、ドロマイトの第 2 段階の反応温度に近い事により、この反応の初期反応は試料と雰囲気との間の CO_2 の交換反応による CO_3^{2-} の CO_2 と O^{2-} への分解であり、 Ca と Mg の固相拡散による再配列により MgO と CaCO_3 が生成されるものと推測している。

CO_2 分圧が 150 Torr (20.0 kPa) 以下になると図 1 の曲線 4, 5 に示されるように 2 つの吸熱ピークは合併して 1 つの単一の吸熱ピークとなる。この反応においても初期反応が前述と同様に CO_2 と O^{2-} の生成であると考えれば、今度は低い CO_2 分圧のために CaCO_3 は安定ではないので、この反応の律速段階は生成よりはむしろ CaO あるいは CaO と MgO の無差別的な同時生成であり、反応は連続的に一段階で進行すると推測している。

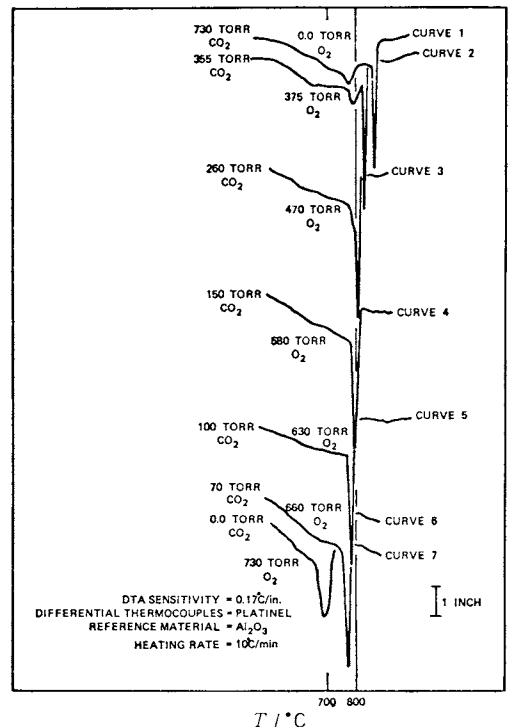


図 1 ドロマイトの分解反応に及ぼす CO_2 分圧の影響 (NBS No. 88 標準ドロマイト 1 mg)

なお著者らはこれまでに発表された DTA 曲線の多くは 2 つの吸熱ピークを持つものであるが、それらは雰囲気中の CO_2 分圧が 200 Torr (26.66 kPa) 以上の特殊な条件下における測定結果にすぎない事、従って分解によって生じる CO_2 分圧の上昇を常に考慮しなければならない事を強調している。

アルカリ塩の影響

図 2 の曲線 1 に示されるように、 O_2 気流中の含塩ドロマイトの DTA 曲線は、通常のドロマイトに比べてピーク温度が低下するとともに、温度範囲が広がり、さらに 550°C 付近にショルダーが現われる。このような異常な DTA 曲線を示すドロマイトの NaCl の含有率は 0.05 から 0.06% であるが、この傾向は塩の濃度の増加にともなってさらにはっきりしてくる (図 2 の曲線 2)。

図 2 の曲線 3, 4 はともに含塩ドロマイトの塩含有率を減少させて得られた DTA 曲線であるが、ほとんどこの異常さを示さない事から、曲線 1 に示す DTA 曲線の異常はドロマイトの熱分解反応に塩が及ぼした影響の現れであると考えられる。X 線回折の結果によれば 675°C の吸熱ピークは CaCO_3 の分解を示しており、550°C の吸熱ピークは MgO と CaCO_3 の生成を示している。

また CO_2 気流中では塩は第 1 段の反応温度を約 200°C 低下させるが、TG, X 線の結果からも 500°C から 700°C

の間でドロマイトは完全に MgO と CaCO_3 に分解する事が示されている。

これらの結果からドロマイト中の塩はサンフルホルダー内の雰囲気に関係なく、カルシウム及びマグネシウムイオンの再配列に触媒的に作用する事により MgO の早期の生成を引き起こすものと結論している。

文 献

1) W. R. Bandi, G. Krapf, *Thermochim. Acta*, 14, 221 (1976)

(田辺幸夫)

球状タンパク質のプロトン結合熱

タンパク質を構成するアミノ酸残基には種々の解離基が含まれ、その解離状態はタンパク質の立体構造の保持あるいはそれが持つ生物的機能と密接に関わっている。このようにタンパク質とプロトンとの反応は、タンパク質の性質を示す重要な情報を含むものとして、過去数十年来広く研究されてきた。

その主な方法は、電位差滴定によるもので、Linderström-Lang や Tanford らの理論的研究とあいまって、タンパク質分子上のイオン化 (脱プロトン化) 可能な各種のアミノ酸残基間の静電的相互作用の理解に役立ってきたといえる。しかしながら、そのような取扱いによりこの現象について十分な理解がなされたとはいえない。その理由の一つとして、プロトン結合過程の熱力学的評価がまだ十分なされていないことがあげられる。

熱測定による研究を振り返ってみると、球状タンパク質では、そのアミノ酸側鎖へのプロトン結合熱が、タンパク質の種類によらず、側鎖により特有の値を示すらしいことが 1960 年代のミオグロビンやリボスクレアーゼを用いた研究でわかってきた。

さらに近年に至り、熱測定の精度、確度が向上し、また一方でタンパク質の高次構造が X 線解析などを通して一段と明らかになるにつれ、タンパク質分子に含まれる正常な状態の各種アミノ酸側鎖解離基のイオン化熱力学量を信頼できる実測値として明らかにする必要が生まれてきた。ここでいう正常な状態の解離基というのは、タンパク質分子にあって他のアミノ酸側鎖と相互作用をしていないものをさしている。これに対し、疎水性内部に埋もれていたり、あるいは水素結合を作っている状態、他の電荷グループと相互作用しているもの、を正常でない解離基と呼んでいる。

ここに紹介する論文は、キモトリプシノーゲン A、リゾチームおよび酸化型チトクローム C の三種の代表的な球状タンパク質について電位差滴定ならびに pHジャンプ

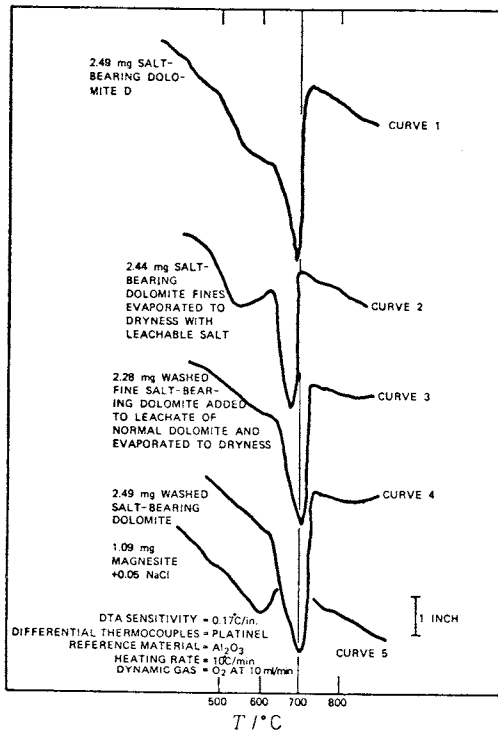


図 2 ドロマイトの分解反応に及ぼすアルカリ塩の影響

によるエンタルピー滴定をおこなったものである。タンパク質溶液のpHを可逆変化を示す範囲(2~11)で変えて、そのときの反応熱をフロー型熱量計(Beckman 190)で測定するとともに、熱量計の排出チューブにフロー型のpH電極を接続して、pH測定を同時におこなっている。この方法できめ細かな精密測定を実施し、各タンパク質中に含まれるカルボキシル、ε-アミノ、フェニル、α-アミノ、イミダゾールの各解離基の正常な状態におけるプロトン結合熱が求められた。また、三種のタンパク質より得られたものの平均値が、一般の球状タンパク質の持つ標準値として用いられることを提案している。さらに、このプロトン結合熱の標準値と電位差滴定の結果とをあわせて各解離基の個数を推定し、その値がアミノ酸分析の結果と一致しない場合には、その解離基がいわゆる正常な状態にないものとして、分子内の他のアミノ酸側鎖と何らかの相互作用をしていることが論じられている。

表1は三種のタンパク質の電位差滴定と熱測定から決められたタンパク質分子に含まれる正常な状態の解離基の熱力学量を示している。他のタンパク質で試みて、これと同じ値が得られたら、その解離基が正常な状態にあるとみて良いが、そうでない場合には、他の残基と相互

表1 球状タンパク質に含まれる正常な状態にある解離基の解離における標準熱力学量(298K)^{*,**}

解離基	$\frac{\Delta H_i'}{kJ mol^{-1}}$	$\frac{\Delta G_i'}{kJ mol^{-1}}$	$\frac{\Delta S_i'}{JK^{-1} mol^{-1}}$	pK ^o
カルボキシル基	0	—	—	—
α-アミノ基	41.8	4.2	126	7.7
ε-アミノ基	43.9	18.4	85.8	10.2
フェノール性水酸基	26.4	18.0	28.0	10.1
イミダゾール基	26.4	-2.9	98.3	6.5

* H⁺に関してはpH 7を標準状態にしてある。

** 原論文では熱量の単位はcal表示になっているが、ここでは筆者がJ表示に換算して示した。

作用していたり、疎水性領域あるいは分子内部に埋もれた状態にあるということがいえる。このことを基本に、表1の値を標準値として、いろいろなタンパク質分子の表面の状態や、環境の変化に伴う構造変化の様子をより詳細に探ることができよう。今後の研究者にとって大変有用なデータが示されたといえる。

文 献

D. D. F. Shiao, J. M. Sturtevant, *Biopolymers* 15, 1201 (1976).

(井上武司)

会 報

昭和52年度・53年度合同幹事会

昭和52年9月20日(火)13時30分より学士会館で開催、出席者13名、昭和53・54年度委員および53年度次期会長、幹事の選挙結果の報告、昭和52年度事業報告、決算および53年度の事業計画、予算案について検討、さらに53年度の第3回熱測定講習会の内容、第14回熱測定討論会の開催地等について協議し、それぞれ12月1日の委員会に提案することとした。

会員動静 (52年4月12日~9月20日)

入会者

(正会員) 中村隆雄, 西家和義, 笹川 滋, 山根義夫, 八木駿郎, 吉川恵温, 加藤正直, 堀江 雄, 栗田 裕, 川端達夫, 深沢昭夫, 桐村和子, 佐藤恭司, 崎山妙子, 今田美貴男, 望月明彦, 柴田洋文, 二村典行

(維持会員) ㈱コーディックス, 富士写真フィルム㈱, 日本テグニコン㈱, 松下電器産業㈱中央研究所

(退会者) 鍵谷 勤, 小形昌之, 津田泰之, 宮本正敏, 田中善喜, 間瀬判蔵, 岩前 博, 渡村直人, 古田尚平, 河村祐治, 阿部幸男, 塩谷重治

『熱測定』編集委員会

(委員長) 三田 達, (委員) 有本安男, 谷口雅男, 畠山立子, 八田一郎, 山内 繁

熱測定 Vol. 4, No. 4, 1977 昭和52年10月30日印刷
昭和52年5月27日第4種 昭和52年11月5日発行
郵便物認可

編集兼 日本熱測定学会 松本直史
発行人

〒113 東京都文京区湯島1-5-31 第一金森ビル内
電話 03-815-3988 振替東京110303