



新製品解説

シノテスト

臨床尿検査に於いて糖及蛋白の検査が簡単にできたらと誰もが感ずる所であるが、薬学博士・米国理学博士・米国薬学博士・篠原亀之輔先生が発明された糖定量試薬 **シノテストNo.1** 及び蛋白定量試薬 **シノテストNo.2** 従前の製品と異なり簡単に正確に迅速に定量し得る正には劃期的新試薬である。

糖定量用 シノテストNo.1は白色粉末試薬が小型アンプルに充填されており之をカットして検体尿を付属ピペットにて2滴々下強よく振り自熱反応を起させ30秒以内にその発色を添付した比色表によつて比較定量する。

蛋白定量用 シノテストNo.2は黄色液体試薬が小型アンプルに充填されており之をカットして検体尿を付属ピペットにて1ccを挿入し1分後の混濁を添付した比濁表によつて比較定量する。

何れも操作は至極簡単で而も携帯に便利であり、素人でも使用可能であります。

詳細本誌126頁を御覧下さい。

アトライト

元素分析その他の試験に於いて水分の吸収状態を呈色によつて知ることができる青色の粒状製品でH₂Oを吸収すると直ちに赤色になると云う便利な試薬である。

ケミカルタイムス 8号目次

新製品解説	表紙
猪苗代湖附近毒水調査	加藤多喜雄他...118
Arndt-Eistert 合成法	124
酒の酔と試薬	125
加熱を要しない簡易迅速糖定量試薬	篠原亀之輔...126
Lithium Aluminum Hydride	128
TetrahydroxyquinoneによるSO ₄ "の定量	(第1報) 榊田雄三...131
地方通信欄	133
日本工業規格 塩化ナトリウム	134

第五回日本薬学会大会に於いて学術賞受賞者の一員である東京大学薬学科阪本秀策薬学博士が有機微量元素分析の研究と題する記念講演に於いて発表されたのがこの **アトライト** であつて、日本に於いて始めて発売された元素分析水分測定試薬である。

固型“硫化水素”

分析に必要欠く可からざる H₂S ガス発生は何処でも苦勞する問題であるが、これを解決するものは **固型“硫化水素”** だけである。

本品は淡青色を呈する粗末であるが本品 100g から加熱によつて H₂S ガス 2.8L. が得られる。而もこのガスは極めて純粹で水素、亜硫酸ガス、砒化水素を含有せずその儘導入し得られる特徴がある。必要量のみ発生させ得られ余分のガスを放出させずに済み、携帯も至極便利で全国中等学校等では酸を必要としない **固型“硫化水素”** に切変えられつつあるのも首肯できる。

T. H. Q.

硫酸根の定量に BaSO₄ を作り重量法によると云う繁雜さは、**T. H. Q.** (テトラハイドロオキシキノン) の使用により容量法に代えられます。

本誌 133 頁にこの外国文献の所在を示して置きましたが、関東化学 KK 研究部でも昨年より T. H. Q. の使用について研究を開始致し本誌 131 頁にその第 1 報を発表致しました。

既に温泉分析に於いては T. H. Q. を採用されておりますが今後の応用方面の開拓が期待されます。

pH 繊維セツト

繊維の組織と組織の間に色素は吸着されると云う原理を応用したのがこの **pH 繊維** で濾紙を使用した普通の試験紙と異り検液中に色素が流出することが無く従つて変色は鋭敏明瞭で 0.2 の範囲で測定できます。東北大学加藤多喜雄理学博士・宮地韶太郎医学博士の御指導により製造した劃期的な **pH 測定用試薬** であります。

8

東京都中央区日本橋室町三丁目四番地

編集人 斯波之茂

(代勝写)

猪苗代湖附近毒水調査

東北大学教授 加藤多喜雄・沢谷次男
山下政夫・大泉貫一

福島県安達太良山に源を発して西流し、同県耶麻郡吾妻村を流下する酸川が含有する硫酸による酸性水は稲作並びに猪苗代湖漁業に影響するものと云はれて、年来の問題になつてゐる、福島県より調査の依頼を受けて以下の研究を行つた、

従前の調査の結果は区々であつたが筆者等の調査の結果は一応の帰結を得た。この期間中殆ど降雨も無く河川の水量も変動なく比較検討するに好都合であつた、

〔I〕測定方法

1. 遊離硫酸の量は試料水20~50ccにブロムフェノール・ブルーまたはフェノールフタレインを指示薬として加え、之をN/50-水酸化ナトリウム溶液を加え滴定した。硫酸性相の相当濃厚なる所では金属塩類(鉄、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム等)を溶解しているの、之をフェノールフタレインが着色する逆水酸化ナトリウムを加えるときは、此等金属塩の水酸化物を沈澱しこの塩類をも硫酸として計算することとなる。この障害を除く為、指示薬としてブロムフェノール・ブルーを使用した、

2. 水素イオン濃度(pH)

pHはpH繊維およびアンチモン電極による水素イオン計を使用した。又場合により本研究室創製の万能指示薬¹⁾溶液を使用した。

硫黄川・酸川・長瀬川

3. 還元性

試料中には第一鉄塩、硫化水素、その他の還元性物質を溶かしている。これはN/50-過マンガン酸カリウム溶液を以て滴定した。

4. 全硫酸

これは遊離硫酸および硫酸塩として存在する硫酸根の総量である。ロジゾン酸ナトリウムを指示薬としてN/10-塩化バリウム溶液を以て滴定した、

5. 鉄

試料水中に溶存する鉄は第一鉄塩および第二鉄塩で過酸化水素を以て第一鉄塩は第二鉄塩に酸化した後、チオシアン化カリウムを加え標準鉄溶液と比色法により定量した、

6. 水温

水温は季節により、又日によつて変動するものであるが一応測定した、

7. 流量

水深、幅、流速により目測によつて推定した量であつて正確な値とは云えないが大なる誤差はないものと信ずる。硫黄川が高森川と合流する直前の流量を10とした値である。

〔II〕測定結果

番号	地 点	水温	H ₂ SO ₄ %	H ₂ S%	Fe ⁺⁺ %	pH	SO ₄ ⁻⁻ %	全Fe mg/cc	水量 指数	水量指数 × H ₂ SO ₄ %	備 考
1	沼ノ平吸込水出口	0.0	0.035	0	0.012	2.6	—	0.06	0.3		
2	元湯上50m	5.5	0.017	0	0.002	2.7	—	—	0.8		
3	元湯	58.0	0.167	0.021	0.003	1.7	0.24	0.03	3.0	0.501	H ₂ S臭は感ぜず・ 微黄色
4	坑内水	15.2	0.093	0.000	0.015	2.1	0.34	0.15	0.5	0.483	微白濁
5	白糸ノ滝壺	15.2	0.117	0.000	0.002	1.6	0.38	0.07	3.5	0.410	H ₂ S臭著し・水底 にSの沈着
6	白糸ノ滝下の温泉	34.5	0.168	0.086	0.006	1.6	2.62	0.06	0.3	0.050	黄色透明
7	坑道水出口	17.4	0.193	0.0007	0.020	1.4	1.30	0.2	2.5		
8	白糸ノ滝下温泉上岩 壁より流下する冷水	6.8	0.110	0	0.005	1.9	0.88	0.05	0.1	0.011	
9	白糸ノ滝下100m (坑道水合流点下)	16.0	0.156	0.0000	0.022	1.6	1.40	0.25	6.6		微黄色
10	天沢川	8.2	0.099	0	0.010	1.9	—	0.10	0.5	0.050	微に臭あり・上流 工事の為水色黄褐色
11	硫黄精錬所下300m (炭焼小屋)	—	0.058	0.0000	0.003	1.9	0.72	0.13			微かにH ₂ S臭あり
12	高森川合流点上 100m	9.8	0.087	0.0000	0.0001	1.9	—	—	10.0		
13	高森川合流点下 200m	9.2	0.048	0	0.00002	3.4	—	—			
14	硫黄精錬所下小流	—	0.023	0	0.002	3.8	—	—	2.5	0.058	
15	湯川釣橋上100m	—	—	0	—	3.0	—	—			
16	湯川釣橋下200m	8.0	0.043	0	0.0005	2.5	—	—			
17	中ノ沢川等との合流 点下100m	7.3	0.016	0	0.0004	2.6	—	—			



18	恩田川合流点下100m	8.2	0.013	0	0.0002	2.7	—	—	—	—	—
19	西川合流点上200m	7.8	0.011	0	0.0002	4.2	—	—	—	—	—
20	長瀬川上流西川合流点下200m	8.8	0.003	0	trace	5.4	—	—	—	—	—
21	長瀬川船場附近	—	0.0017	0	—	5.7	—	—	—	—	—
22	長瀬川西館附近	—	0.0009	0	—	5.7	—	—	—	—	—
23	長瀬川小金橋畔	—	0.0008	0	—	5.8	—	—	—	—	—
24	長瀬川河口	—	0.0008	0	—	6.1	—	0.006	—	—	—
25	長瀬川旧河口	—	—	0	—	5.7	—	0.001	—	—	—

小塚沢川

番号	地	点	水温	H ₂ SO ₄ %	H ₂ S%	Fe ⁺⁺ %	pH	SO ₄ ⁻⁻ %	全Fe mg/cc	水量指数	水量指数×H ₂ SO ₄ %	備考
1	小塚沢水源地		3.7	0	0	0	6.3	—	—	—	—	
2	同上		18.0	0.029	—	—	3.4	—	—	0.7	0.020	H ₂ S臭あり
3	小塚沢川沼尻温泉上500m		9.6	0.133	0	0	3.0	—	—	—	—	
4	同中ノ沢川等との合流点上200m		10.2	0.015	0	0	2.7	—	—	—	—	

中の沢川

番号	地	点	水温	H ₂ SO ₄ %	H ₂ S%	Fe ⁺⁺ %	pH	SO ₄ ⁻⁻ %	全Fe mg/cc	水量指数	水量指数×H ₂ SO ₄ %	備考
1	中ノ沢川水源地		—	0.004	0	0.001	5.3	0.001	trace	—	—	
2	中流橋畔		4.8	0.004	0	0	6.2	—	—	—	—	
3	中ノ沢川中ノ沢飲料水引込口		—	—	0	0	6.1	—	—	—	—	
4	中ノ沢川遠沢川等ノ合流点上200m(温泉混入後)		—	0.001	0	0	3.9	—	trace	—	—	
5	中ノ沢川酸川との合流点上100m		6.9	0.008	0	0.0002	4.8	—	—	—	—	

酸川、長瀬川流域の水流

番号	地	点	水温	H ₂ SO ₄ %	H ₂ S又はFe ⁺⁺ %	pH
1	達沢川上流		7.5	0.002	0	6.1
2	赤沼川中流		6.7	0.0005	0	6.0
3	達沢赤沼川合流点下		8.2	0.0005	0	6.2
4	高森川中流(道路右)		8.5	0.001	0	6.2
5	同上(道路左)		7.2	0.001	0	6.3
6	同上(村東橋)		5.8	0.002	0	6.2
7	恩田川下流(本地小屋)		7.2	0	0	6.3
8	小田川(樋ノ口)		8.5	0	0	6.3
9	西川下流(長坂)		10.0	0	0	6.3
10	新田堀(船場附近)		—	—	—	6.3
11	小田川下流(西館)		—	—	—	6.2
12	同上(西館下館中間)		—	—	—	6.2
13	同上(関都)		—	0	0.0002	6.3

猪苗代湖沿岸

番号	地	点	H ₂ SO ₄ %	pH	Fe ⁺⁺ %	全Fe
1	十六橋附近湖水		0	6.3	0	—
2	翁島駅前ノ川		0	6.3	0	—
3	新橋畔		0	6.3	0	0
4	小里川(下流)		0	6.3	—	—
5	同上(猪苗代駅東側)		—	6.3	—	—

6	牛沼川	—	6.3	—	—
7	小沢川	0	6.3	0	—
8	小沼川	0	6.4	0	—
9	安積疎水	0	6.3	0	0
10	舟津川附近湖水	—	6.3	—	—
11	舟津川(下流)	—	6.3	—	—
12	同上(上流)	—	6.3	—	—

〔Ⅲ〕実験結果の考察

1. 全般的な考察

硫酸性水の根源は安達太良山、鉄山、及びその附屬小山嶽より湧出する地下水、温泉及び日本硫黄採掘場坑道水であつて、此等湧出水を集めて硫黄川となる。従つて硫黄川が最も酸性が強い。又小塚ノ沢川の水源地は二つに分れその一方は安達太良山麓の一部岩石の間より湧出する低温泉中に硫酸及び硫化水素を含有する。この外に沼尻温泉に近く温泉誘導管附近を水源地とし硫黄精錬所鉾澤捨場の下を通り湯川釣場附近で酸川と合流する小川があり、之も強酸性を呈するが水量は極めて僅かである。

中ノ沢川の上流水源地附近は極めて僅かに酸性を帯びる程度である。硫黄山北部を水源地とし白糸ノ滝の断崖北部斜面を流下し硫黄川に合する小流矢沢川も酸性を呈する。

以上の外に酸性を呈する河川は無い。測定せる範囲内に於いて微酸性或は中性を示す流水は次の通りである。



硫黄川・酸川・長瀬川に合流するもの

高森川及びその支流・達沢川及びその支流・赤沼川・小田川・恩田川・西川（尤も達沢川・赤沼川下流は中ノ沢温泉水が混入する為酸性を呈する。）

猪苗代湖に直接注ぐ流水

小里川・小沢川・小沼川・舟津川・荒砥川

2. 酸性水流

イ、硫黄川水源地

火口湖沼ノ平は古く30数年前には硫酸第一鉄と思われるものを溶解し、青色の湖水でありその一隅からは硫化水素ガスを盛んに噴出していた由にて、数年前迄は尚水を残していたのである。現在は一面の平川な砂原となつて居り、ここに流れ込む流水は全然ない。ただし降雨期・雪解期には周囲の山壁を伝つて流下する水流があるが此等の水はほとんど大部分この砂中に浸込むものと思われる。西北方に硫黄の露出している部分がありここには、尚烈しい硫化水素臭を感じる。沼ノ平に浸込んだ流水はここから約100m隔つた西方障子岩下の谷間から湧出すると云われている。これが硫黄川の水源地となつているこの水源地の水は低温であり、その水量は極めて少い。然し酸性は相当に強よいものである。（硫酸0.035%）

この水源地より流下する水は温泉湧出口（元湯）附近に向うに従い徐々に水量を増し元湯の近傍を流れる時温泉の一部が混入し、更に硫黄探掘場に於て、同所で使用する飲料水、温泉その他の廃水を合して白糸ノ滝となる

ロ、元湯

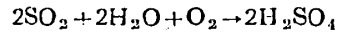
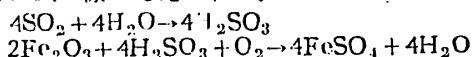
沼ノ平より約2000m隔てた安達太良山腹より湧出する温泉は相当の水量である。

液温は58°であり、硫酸及び硫化水素を含有する。（硫酸0.167%、硫化水素0.021%）硫化水素は液が酸性であり且つ高温の為湧出するや直ちに大部分空氣中に放散され、一部は流下する途中で酸化される。膠質硫黄は遊離して誘導樋の底に附着する。この温泉の大部分は誘導管により中の沢、沼尻両温泉に導かれる。最初の約200mは開管による為硫化水素の大部分は放散、一部酸化されて硫黄となり、後の約3000mは松の木の内側を繰抜いた管によつて誘導する。中ノ沢温泉に到達する時は遊離硫黄は皆無であり、硫化水素も極めて僅かでほとんど感知できない。液温は46°附近に下る。

噴出口の温泉に就いて明治時代衛生試験所に於いて検査したものは水温は現在よりも約4°高く酸の含量も大きい。今は之よりも変化している。

ハ、硫黄探掘場坑道

現在探掘している硫黄は安山岩質中の礦脈で、その品位は良好ではない。品位の良いものの存在する場所では硫化水素、亜硫酸ガスを噴出し探掘困難な処が多い。この為坑道内の湧水は酸性を呈し、場所により成分は異なるが亜硫酸、硫酸、硫化水素、鉄等を含む。この坑内には又酸化鉄鉱の存在する処があり、これは湿気と亜硫酸ガスと高温の為に硫酸第一鉄の結晶を生成し、又その「ツララ」が美しく垂下している処がある。結晶の表面は硫酸で濡つていて手を触れると指を烈しく刺戟する。この化学反応は次の様に考えられる。



これ等坑道水は坑内各所より集められ、白糸ノ滝壺に近い岩壁から硫黄川に合する。坑道の北西部の水質は矢沢川と同一である。同所は到る所より滝をなして流入して居りその為、矢沢川上流は数年前より約500mの範囲が全く涸水している。又坑内南部の水質は硫黄川と類似し充分の酸と硫化水素等を含む。硫黄川も現在は相当吸込まれていて十年前に比し白糸の滝の水量は約2割に減じているという。

ニ、白糸ノ滝壺附近

この附近の水源地は白糸ノ滝、坑道内排水、硫黄会社の試掘したと云う穴から湧出する温泉及びこの温泉上の岩壁を伝つて流下する冷水がある。何れも強酸性を示し、これ等が合して硫黄川の主流を為す。ここに湧出する温泉は水量は僅少であるが酸性は強く且硫化水素臭は猛烈である。

ホ、天沢川

この流水は水源地に近い上流での測定であるので下流の水量は不詳であるが、距離が短かいので硫黄川に合流する地点に於いても大した水量はない由である。或程度強い酸性を示す。（硫酸0.099%）

ヘ、硫黄精錬所下の小流

これは沼尻温泉に近い温泉水誘導管附近の水溜りを水源とし、多少温泉の滲水をも混入し硫黄精錬所鉍滓の下を潜り途中精錬所の廃水をも合して湯川橋上約200mの地点で湯川に合する。水源地溜水では硫酸0.003%であるが、温泉誘導管の下を潜つてからは0.01%に増し、更に硫黄精錬所を通過した後は0.023%に増加する。之は左程問題にするものではない。

ト、小塚沢川水源地

これは水源地は二つに分れ、一方は無酸で沼尻温泉の飲料水は、これより導管によつて導いている。他方は明らかに水温も高く硫化水素水臭を放ち強酸性を示す。（硫酸0.029%）

小塚沢川の酸性はこの為で更に中流に於いて沼尻温泉廃水を合し、更に下流に於いては中ノ沢温泉の一部廃水を加えるのである。

チ、中ノ沢川水源地

安達太良山の人跡希踏の地に位置し極めて微弱なる酸性（硫酸0.004%）を示すが流下する途中に於いてほとんど岩石土壤により中和され、中ノ沢部落附近に於いてはほとんど酸性を呈しない。中ノ沢部落民の多数はこれを飲料水としている。

1) 中ノ沢下流

上の中ノ沢川も中ノ沢部落通過後は温泉廃水を混入し当然酸性となり、之が達沢川・赤沼川の合併水に合流し湯川橋の下方に於いて硫黄川と合流して酸川となる。

以上の中搬出する硫酸量の多寡の順位を定めると次の様である。硫酸の百分率と水量との積が全硫酸量となる

場	所	H ₂ SO ₄ %	水量 指数	積
白糸ノ滝		0.117	3.5	0.410
元湯		0.167	3.0	0.501
坑道内水		0.193	2.5	0.483



白糸ノ滝壺附近	0.168	0.3	0.050	0.188
同温泉上より滴下する冷水	0.110	0.1	0.011	
硫黄精錬所下小流	0.023	2.5	0.058	
天 沢 川	0.099	0.5	0.050	
小塚ノ沢上流酸性湧出水	0.029	0.7	0.020	

之を見るに鉾山廢水の影響は極めて大なるものがある。観察できる範囲以外に於いて強酸性水が白糸ノ滝附近に湧出していると考えられる。表中元湯は全て中ノ沢温泉及び沼尻温泉に導かれるものである。之も大きい酸量を有する。本流と共に上記三者が酸性水の大部分を占むるものである。

3) 酸川流域の水流

以上に記載した 河川以外には酸性性を呈するものはなく、測定せる水流は次の通りである。

イ、高森川 高森部落東北方横向附近を水源とし沼尻湯川橋上約700m 附近で硫黄川に合す。魚類棲息の由である。

ロ、恩田川 高森川の一部発電用水と大原附近に於いて北方の山間よりの流水と合し、本地小屋附近で酸川に合流する。無酸である。

ハ、赤沼川達沢川 中流に於いて測定したが全然無酸であり「カジカ」「ハヤ」等の魚類棲息の由である。

ニ、小田川 小田部落の東南方より流下し、樋ノ口附近で西川の一部（サイフォンに由り酸川を横断）と合流し長瀬川東岸一帯の灌漑用として重要な川である。樋ノ口附近及び船場附近に於ける測定より全然無酸なることを知る。この下流は複雑に猪苗代湖に注ぐ途には水田中を迂余曲折している。下館、西館、関都附近の測定に由つても酸は全く存在しない。

ホ、西川 裏磐梯、檜原湖、秋元湖を水源とし樋ノ口附近で酸川と合流する。長坂附近の測定によつて全然無酸なることを知る。

4)、長瀬川

酸川が長瀬川となつてから湖水に注ぐに到る迄酸性は次第に弱まる。この原因は土壌に由つて中和されることと中性流水に由つて稀釈されることである。この為酸川中に溶解している硫酸第一鉄及び第二鉄は加水分解を受け、長瀬川の川石には酸化第二鉄が附着して赤褐色を呈している。この現象は河口に到る迄続いて行われている。この間の酸の弱まる順序を示す次の表の如くである。

場 所	H ₂ SO ₄ %	pH
硫黄川（高森川合流前）	0.087	1.9
〃（同合流後）	0.048	2.4
〃（中ノ沢等の合流前）	0.043	2.5
酸 川（同合流後）	0.016	2.6
〃（恩田川合流後）	0.013	2.7
〃（西川合流前）	0.011	4.2
長瀬川（同合流後）	0.003	5.4
〃（舟場附近）	0.0017	5.7
〃（西館附近）	0.0009	5.7

〃（下館附近）	—	5.7
〃（小金橋附近）	0.0008	5.8
〃（河 口）	0.0008	6.1

5) 猪苗代湖沿岸

イ、日橋川十六橋附 降雨少く湖面の低下は4尺1寸で、日橋川の水量は寥々たるものであつた。この湖水は他の部分と殆ど同じ水素イオン濃度を示す。(pH6.3)

ロ、翁島駅前の川

ハ、新橋畔

ニ、小黑川（猪苗代駅前及び下流）

ホ、小沢川

ヘ、小沼川 (pH. 6.4)

ト、小田川下流関都附近

チ、菱沼橋畔

リ、上戸疎水

ヌ、舟津川（川口及び上流）

ル、葦砥川

何れも

pH6.3

〔Ⅳ〕水田を対照とする対策

酸川の酸性水の対策としては次の様な事が考えられる。湧出する水流を止める事は仮令その原因が糾明されたとしても企て及ぶ処ではない。又硫黄川を他の個所に導き其処に吸込ませて他へ流出させる案も現地の地勢では不可能である。更に又雨水湧出を地下に導かず直ちに地表へ出す様な工事も難工事となる。そこでこの酸を人工的又は自然的に中和することである。

(1) 自然的に中和させる為には硫黄川の峡谷に数ヶ所「ダム」を構築すること。これはコンクリートを使用せず兩岸の山を崩し、酸性水を堰止め更にこの岩石土壌中を通過させることである。この間に酸は相当に中和されて弱まることを二つの測定に由つて確め得たのである。

No. 1. 硫黄川流域の川原の溜水が本流と酸性度を異にする事が明らかとなつた。この溜水は本流水が水量を増した時に溜つたと思われるもの、及び現に本流の一部が流れ込んでいる箇所を見つけて測定したものである。その測定結果を示すと硫黄川（高森川と合流する地点より上流約300~500mの間に於ける測定例）

	本流水	溜水 1	溜水 2	溜水 3
pH	1.9	5.0	5.2	5.2

湯川橋上200~500m附近に於ける測定例

	本流水	溜水 1	溜水 2	溜水 3	溜水 4
pH	3.0	3.6	3.5	4.2	3.2

No. 2. 上記硫黄川の本流水に沿岸の土壌を混合し一定時間後その酸性度を測定せるに次の如く時間の経過と共に酸が弱められている。



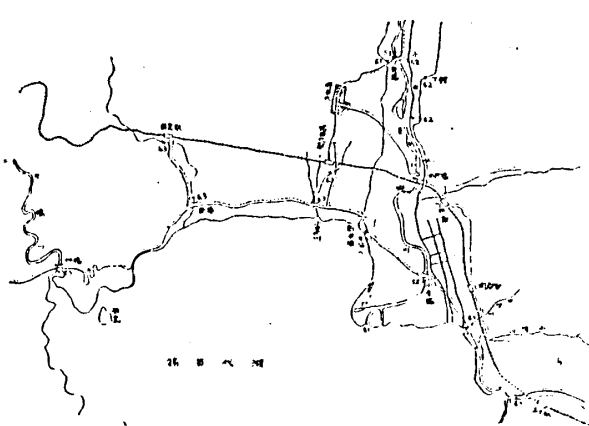
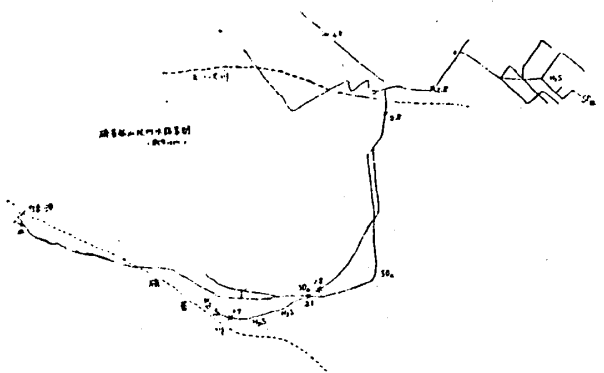
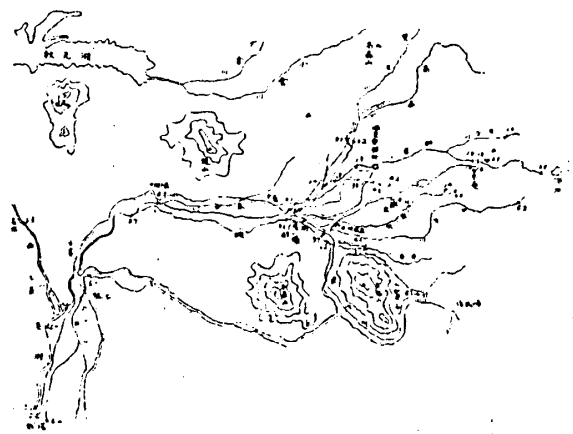
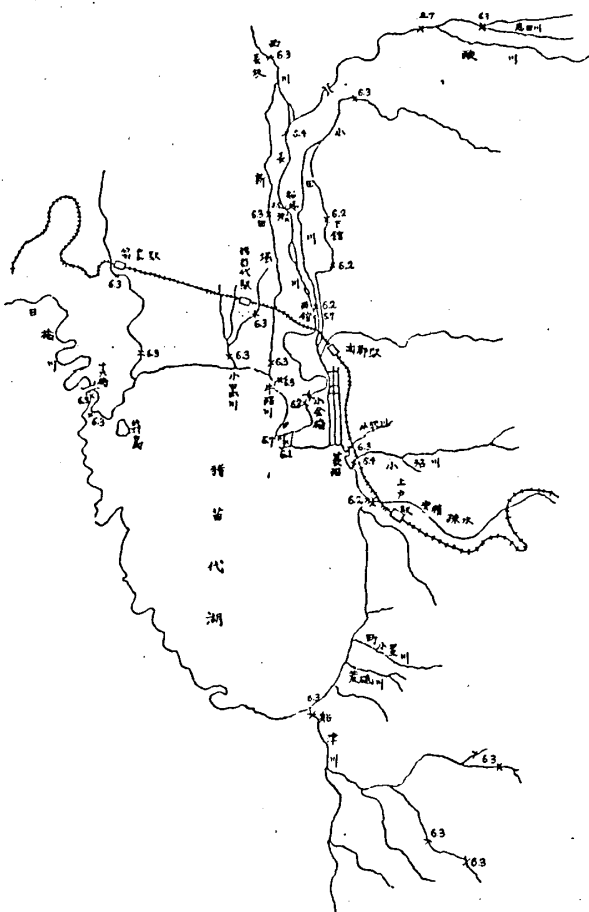
	pH	H ₂ SO ₄ %	SO ²⁻ %	Fe mg/cc	備考
本流水	1.9	0.085	0.715	0.13	採集直後
土壌処理水	2.4	0.040	0.360	0.03	一晝夜放置
土壌処理水	3.5	—	0.295	—	三晝夜放置

(2) 人為的に中和させる為には硫黄川沿岸にアルカリを捨てる工場、例えばパルプ工場を誘致することである。

(3) 長瀬村其他の水田を見るに十一月と云うに流水は畦を超えて溢れている。土地の人の言を求むるに夏期を通じてかけ流しをしている。然らざれば酸が溜つて害を与える故だと云う。之は甚しき誤解である。毒水が次々に入り込むのである。更に又猪苗代地方は冷害地である。かけ流しは土地を冷やすのみである。出来るならば長瀬川上流にダムを置き水温を高むべきものと思われる。

(4) 現状のままにて何の方策も行わないとして考えられるのは月輪村等河水の必要地の水田を畑地に変更することである。

(5) 檜原湖の水量は大きいので之を以て長瀬川毒水を稀釈することは発電所関係で困難性あると聞くので之には考えぬこととする。



〔V〕養魚の面より見た猪苗代湖

翁島、安積疏水舟津川に亘る北岸東岸南岸を觀察して、多数の大人子供の採取する魚類を見、又釣師の言を求めて次の推論を得た。

1. 現存魚類

鮒、鯉、タナゴを最多とし短尺丸太鰻、ハヤ、アメマス之に次ぎニジマスも生棲する。

ヒメマスは昭和5年に放流したものが漸減しているが、それでも北岸柳橋岸に於いて本年24匹を獲つた人がある。同人は同所に於て本年マス類を70尾獲つたと云う。現在は雷魚の繁殖極めて盛んである。長瀬川口北西の湖岸一帯では藻の間に相当量の蝦を採取している。

2. 地質

北岸は土質である。東岸、南岸は砂礫質にして清水を見る。注入河水量は長瀬川を最多となし他に見るべきものはない。北部より順に小黑川・小沢川・小沼川・町小屋川・大道沢・荒砥川等僅かに流水を見る程度である。



南方諸川は全て殆ど涸渇して、ただ雨季に多量の河水を見るのみであると云う。南方に最大の流域を有する舟津川に於いてさえ、中流以下僅かに水量あるのみで河口に於て幅2m、深20cm位で涸る。中流の中地村より上流に到れば僅かに溜水程度のもの河底より出でて河底に潜る状態を数ヶ所見るのみである。上流に常時水を湛えた大きな自然の堰があるならば、或は鰯類が見られるかと考えて探つたが何処にも水を求められなかつた。但し、河底の石を置いた状況より察するに若し水があるならばマス類がこの川を昇るのに好適であると思推した。

3. マス類上昇状況

従前河水の涸れなかつた頃には長瀬川を除き全ての河川へ産卵の為にマス類が上昇したと云う。現在産卵期には極めて僅かの流量しかない小沢川・小沼川・町小屋川・大道沢・荒砥川等東岸の諸川を求めて争つて上る。又南岸に寄れるものは上昇すべき河川が涸れている為に湖岸砂地に放卵する。

4. マス類繁殖状況

昭和5年頃に2万尾のヒメマスを放流したが思はしい結果を得ていないと土地では云うが、而も尙本年幾匹かを獲り得たる程度には残っている。即ち養魚目的の為に放つたものが直ちに全て死滅せる程の悪水とは考えられない。年々とにかく産卵をしているのである。之等は北岸土質部分には少く、東岸、南岸の砂礫質沿岸に多く生存していて、年々数十握〜1mに及ぶものが獲られている。多分湖水中何処かに増殖に適している所がある証拠で十握台のものも少なきはその集群場所を見付け得ないからである。

5. 毒水と養魚の問題

長瀬川の毒水が魚類生棲条件を不良ならしめることは当然ではあるが、さりとてこれが湖水の魚類を死滅せしめる程のものとは断じ得ない。水源地に於て発する硫酸は極めて短かい流域で完沈し水中硫化水素は1km以内に完全に放出され、残る硫酸も土塵と作用して次第にその強度を低め各所より注入する無害河水は更に之を稀めるので湖水に入る時は相当微弱なものになっている。但しこの為塩分を相当に含有している点は見逃し得ないかも知れない。調査季は雨水少く水質に落付を見せていたのではあらうが、長瀬川口附近を除き他は全部湖水のH6.3を示し、別に悪水と云う程度ではない。かくて従来北岸に魚類少く南方に偏つて集まると云う考え方は相当に改める必要がある。

魚類捕獲の実状を見るに鰯類は北部に多く、蝦類は北部にのみ集まり、ハヤ、マス類が東岸に多い。これは北部沿岸が土質であるから鰯、蝦類の棲息条件を満しているであり、清流を好むハヤ、マス類には不適當であ

ることになる。長瀬川以南の沿岸は砂質であらかるマス類が好んで棲息する条件を有し、この方面に多く集まる。但し此所には産卵の為に上る河水がない。故に止むを得ず湖岸砂地に放卵し、やがて他魚の餌となつてゐるのである。長瀬川は上るべき河ではないがそれでも氾濫時はやはり流れを求めて上ると云う。

6. 猪苗代湖魚類増殖策

(1) 冬期より3月下旬に到る迄発電による湖面低下の為長瀬川蟹沢を結ぶ線の沿岸に底泥土地帯が露出する。此の比較的浅い土質地帯に増殖する鰯、タナゴ、鯉等の棲息産卵場所が涸水して到る処に生ずる水溜には此等の魚類や蝦等が残置され、雪氷の為に死滅しつつある。かくて鰯類は減少し又小魚類蝦等、マス類の食餌を減少している。一方マス類は晩秋産卵期に登る河川が無い為東南湖岸に放卵せざるを得ない。之はやがて急増せるハヤ類に卵及び幼魚を喰はれる現況である。かくて好餌なく又産卵の適所なくその増殖条件は不良となつてゐるのである。

砂礫地方の数河川を合流して水量を増さしめ、マス類の上昇に便ならしむる方法が一応考えられるが現地の状況では困難である。故にこの対策としては大きな流域と川幅とを合する舟津川の上流山間部に堰を作り常時水を湛えて置くことである。マスの産卵期20日間程の間之を放水して水量を増させ堰場にマスを上昇させて産卵並びに孵化を安全に行はしめ、更に5cm以上に養魚せしめたる後に放流して生存を安全ならしめるのを可とする。かくて1年以上生存せしめ得たならば以後の増殖は必然である。舟津川上流に堰を作る案は、更に附近の土砂崩れを防止し、下流水田の灌漑を十分ならしむることとなる。

(2) 食餌を増さしむる方策として芦苇を増す一方湖水中に誘蛾燈を置いて昆虫を集める。

(3) 北部湖岸より沖に向い溝を走らせ蝦類・藻類を増殖せしめる。

7. (附) 測定を要する問題

以上により養魚策の大畧を案じたが尙湖水に関する研究として次の諸項が残されている。

(1) 湖水の表面と底部との比重差・塩分の局所的分布

(2) 魚類の所謂「タナ」が何処にあるか。

(3) 湖底に湧水個所なきか。而して之がマス類産卵個所となつて居らぬか。

(4) プラクトンの分布等生物学的研究

1) 分析と試験 第2巻第1号 (昭和22年)

(東北大学工学部化学工業科分析化学研究室)

劃期的製品

pH-Test Thread

pH 繊維セツト

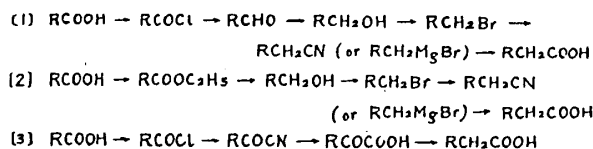
pH1.2~pH9.6の間に種類あり、御入用のpHの部分を分割販賣も致します

検体の微量の場合・携帯する場合・正確に測定する場合は本品を

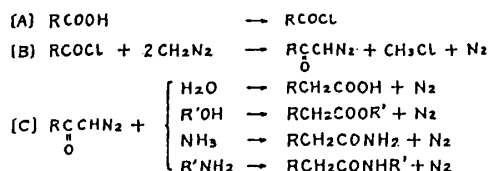


Arndt-Eistert 合成法

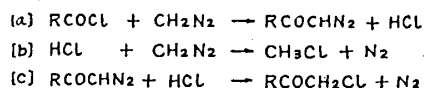
カルボン酸 RCOOH から炭素数の一個多い同族カルボン酸 RCH_2COOH を得る周知の方法は概ね次の様である



これ等は何れも工程多く長時間を要し、原料から最終成品に至る収率が悪い。然るに Arndt-Eistert 法では次式により (A) 酸クロライドの合成、(B) ジアゾケトン合成、(C) ジアゾケトンの転位の三工程で次位高級のカルボン酸 RCH_2COOH 又はエステル $\text{RCH}_2\text{COOR}'$ 又は酸アミド $\text{RCH}_2\text{CONH}_2$, $\text{RCH}_2\text{CONHR}'$ が収率 50~80% で得られる。



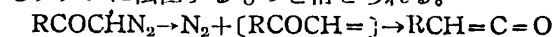
(A) の酸クロライドは通常行われるところである。(C) のジアゾケトンから触媒の存在の下に酸の誘導体を得ることは 1912 年以來 Wolff 転位として知られた反応であるが、(B) のジアゾケトンを如何にして簡便に得るかが問題であつた。これがため Nierenstein 及びその協力者は 1915~1930 年間芳香族ハライドとジアゾメタン間の広範な研究を行つたがその方法が適切でなかつたので、得た反応成績体はジアゾケトンの代りに *o*-Ha-lomethylketone RCOCH_2X であつた。然るに 1927~1928 年の Arndt 及び協力者、1928 年の Robinson 及び Bradley の研究により過剰のジアゾメタンの冷溶液中に酸クロライドを徐々に添加すると殆ど定量的にジアゾケトンが得られることが判つたのである。本反応は次の様に説明される。



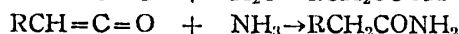
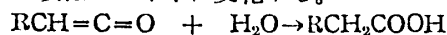
即ち先づ反応 (a) により酸クロライドとジアゾメタンとよりジアゾケトンと HCl とを生成するが、ジアゾメタンが過剰にあれば (b) の如く生成 HCl が直ちにジアゾメタンと反応してメチルクロライドを生ずる。然るにジアゾメタンが少ければ生成 HCl とジアゾケトンが (c) の如く反応してクロルメチルケトンが生成する。温度が高い場合特にそうである。かくして酸クロライドからジアゾケトンが容易に得られる様になつたので Arndt 及び Eistert はこの反応と Wolff 転位とを組合せ、酸にメチレン基 1 個結合して炭素数を増す新方法を一般化した。

ジアゾケトンの転位は酸アザイドの Curtius 転位と同様に N_2 を分離して一時中間根を生じ、これが相当す

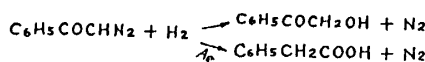
るケテンに転位するものと信ぜられる。



中間体ケテンの若干のものは単離せられて居るが、通常水、アルコール、アンモニア或はアミンの存在で酸、エステル或はアミドに変化する。



この転位は触媒の作用で行われる。触媒の必要なことは Diazacetophenone を水と 70~80° に加熱する丈では Benzoylcarbinol を得るが、銀が存在すれば Phenylacetic acid が得られることより明かである。

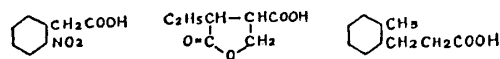


触媒としては酸化銀或は硝酸銀がよく、稀には粉末銅及び白金も用いられる。

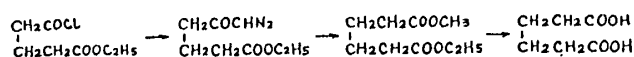
利用範囲

Arndt-Eistert 法は簡易に実施することが出来るので最終成品が少量でもあればよいという様な場合には理想的な方法であり、100g 程度の量でも成功して居る例がある。次に本法を適用して得た化合物の数例を掲げる。

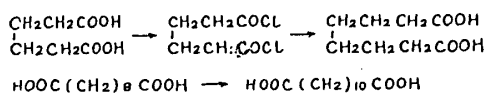
ニトロ、キノン、ケト、ラクトン、エステルその他還元せられ易い根基を結合するカルボン酸を得た例。この種のものは従来法では得られない。



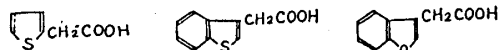
ジカルボン酸から次位高級酸を得る例。これも他の方法では困難である。



ジカルボン酸から炭素数 2 個増加する例。



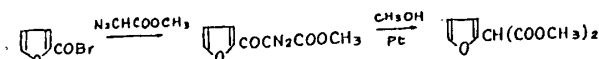
Hetero cyclic 化合物の例。



ジアゾメタンの代りにジアゾエタンの如き他のジアゾ化合物を用いることも出来る。



酸クロライドとジアゾ酢酸エステルの反応で得られる Carbonyldiazoketone $\text{RCOCHN}_2\text{COOR}'$ も同様に転位する。



本法が適用出来ない例としては酸クロライドが第三級炭素原子に結合する Homocamphoric acid ester Chloride 及び Mesitoyl chloride がある。



フェノール性-OH、-CHO、活性-CH₂-及びのα、β-不飽和-CO基はジアゾメタンと反応性があるから、これ等根基と結合する化合物には多くの場合適用出来ない。



次に合成操作例を掲げて本文の不備を補うこととする
ジアゾメタンの製法

エーテル又はベンゼン 150cc と40%水酸化カリウム水溶液45cc混合物を5°に冷却し、絶えず攪拌冷却しつつ細粉 N-Nitrosomethylurea 15g を少量宛出来る丈速か(数分間)に添加溶解せしめる。生成するジアゾメタン(約4.2g含有)エーテル溶液を分液し、純水酸化カリウム又はソーダライムにて数時間乾燥する。(Arndt, Org. Syntheses, 15, 4 (1935))。ジアゾメタン蒸気は爆発性であるから取扱に細心の注意を要する。

ジアゾメタンは又 N-Nitrosomethylurethane から合成することが出来る。(Bachmann, Cole and Wilds.

G. Am. chem. Soc., 62, 824 (1940))

Sebacic acidより Decane-1,10-dicarboxylic acidの合成

Sebacic acid 20g より製せる Albacyl chloride エーテル溶液をnitrosomethylurea 50g より製せるジアゾメタンのエーテル溶液に徐々に加え一夜放置する。エーテル及び過剰のジアゾメタンを減圧にて除去し、残留結晶 1,8-bisdiazoacetyloctane 19.3gを得。収率 酸より77%, ベンゼンより再結晶せるもの m. p. 91° (Work, J. Chem. Soc., 1315 (1940))

チオ硫酸ナトリウム 11g含有する水溶液 250cc 中に新に沈澱せしめた酸化銀7gを懸垂せしめ、75° に攪拌しつつこれにジアゾメタン6.8gを温ジオキサン 100cc に溶解せる溶液を添加すると窒素を盛に発生する。1.5 時間 75° に保つた後黑色銀を濾去し、殆ど無色の濾液を硝酸にて酸性となし decane-1,10-dicarboxylic acid をエーテルにて抽出する。エーテル溶液より粗製の酸 4.5g (72%) を得。20% 酢酸より再結晶したものは m. p. 127°~128°。(Walker, J. Chem. Soc., 1304 (1940))

(本文は Organic Reaction Vol I, 38-54 による。原文には1941年までの研究報告が総合紹介せられて居る。)

酒の酔と試薬

最近の吾国の自動車事故の大半は運転者の泥酔に起因していることは新聞の三面記事を見ても明らかである。

酒が飲めるとか飲めぬとか、酒に強よい…酒豪とか、甘党とか、又何の位の「酔い」……所謂ほろ酔いの状態が試薬によつて判定できたらと考へてみた。

裁判化学でも酔度測定は重要な問題で東京大学秋谷七郎教授、奥井誠一先生、山崎広太郎先生、野田金次郎先生、澁井良一先生はこの問題に関して研究発表をして居られる。¹⁾

この報告より酔度と試薬について述べて見よう。

1 血中アルコールの定量

筆者の用いた方法はウイドマークの変法で検体血液 0.2 cc を別にとり、試薬は重クロム酸硫酸液(重クロム酸カリウム 0.25g をなるべく小量の水に溶し硫酸を以つて100ccにしたもの) 2cc を入れたウイドマークコルペンを60° で2時間放置し残つた重クロム酸をヨウ素滴定法にてN/100チオ硫酸ナトリウムで滴定し滴定値bccと空試験値accより血中アルコール量を次式によつて算出する

$$0.113 \times (a-b) \text{mg}$$

日本酒(アルコール15%)を冷で200ccを飲み、30分後に200cc、次に30分毎に100ccを飲んだ所謂酒に強よい人は平均して次表の濃度を示している。

時間(分)	30	60	90	120	150
mg/lcc	0.5	1.0	1.2	1.5	1.7

特に酒に弱い人は0.07%位になると不快感がでる。

2 呼気のアルコールの定量

硫酸液(H₂SO₄ 3:H₂O 4) 2ccにN/20 過マンガン酸カリ

ウム液 1 ccを加えたときのベツクマン分光光度計による

Optical-densityを読む。完全脱色の場合と通常呼気 2.2Lによる補正值を求めて置いてグラフを作成しアルコールを含む呼気200ccを通じた場合のoptical-density から呼気1L中のアルコールのmg数を求めている。

500 cc以上の酒を飲んだ場合大体一定比で呼気中にアルコールを排泄している 0.48~0.64mg/l L。

3 呼気中のアセトアルデヒド

呼気 3Lを1% 重硫酸水素ナトリウム液 20cc に静かに通ずる。次に澱粉糊液を指示薬としてN/10ヨウ素溶液を滴下して微青色とした後、炭酸水素ナトリウム約2gにてアルカリ性としてアセトアルデヒドを遊離させN/100ヨウ素溶液にて滴定する。この時のI₂の量に0.22mgを乗じてアルデヒドのmg数を求めた。

これにより血中アルコール濃度が0.13%、呼気1L中アルコールを0.64mgを含有する場合でも0.012mgに過ぎない

4 呼気中アルコール簡易定量法

筆者はさらに以上の実験に基づいて呼気中アルコールの簡易定量装置を発表して居られる。

この原理は過マンガン酸カリウムの脱色度を光電池で受け電流変化を読む光電比色装置を簡単にしたもので試薬は2項のものを使用する。

さらに証拠物として残す方法としては、過塩素酸マグネシウム2)及びソーダ石灰とソーダ石綿3)を使用し之を管に充填し呼気を通じて保存する。2)に吸収されたアルコールは水と共にコルペンに流し出して蒸溜し常法に従つて重クロム酸カリウム法により定量する。3)を秤量すれば通気量がわかる。

1 日本法医学雑誌 第5巻 第4号(1951)



加熱を要しない簡易迅速糖定量試薬



シノテスト1号

薬学博士、米國薬学博士、米國理学博士

篠原 亀之輔

緒 言

筆者が在米時代の後期に於て病院と併立した研究所に研究を続けていた頃屢々病院医化学試験室を訪れ其実際を目撃すると共に試験者の相談に応じたことがある。

其際筆者が痛感させられたのは「之等の化学試験を誤りなく然も能率よく運行するには其学理を解へない者によつても誤りない成績を挙げ得られる様試験法を簡易化せねばならぬ」事であつた。

帰国後東大医学部生化学教室統いて戦時中元陸軍々医学校衛生学教室に於て研究に従事するに及んで軍陣医学上の見地から、機動性、設備の不完全、戦火の中のあわただしさ等を想像した時上述の條件に適合する試験法の必要を再び痛感した。斯の如き動機から筆者は先づ医化学試験法中尤も一般に用ひられている糖及び蛋白の二定量法を改善し診断の目的に添ひ得る正確性を有する簡易法の考案に着手した。

筆者の此考案の動機が直接には軍陣医学的見地から起つたとは云へ、次から次へと来診する患者との応接に暇ない臨床医家にとつても簡易定量法の必要は論を俟たない。誠に医家が「之を行へば診断上重要な証明が渡られる」と知りつゝも、忙しさの中で器具をそろへたり、液を測つたり、熱したり、又洗つたりする事の煩しさの爲めに屢々この必要事を回避するのは止むを得ないことである。

本発明努力の意義は今日迄誠に煩しかつた操作を簡易化し、之に要する貴重な時間を何十分の一に迄節約し、以て汎く医家試験者等の使用に適する様にし、之によつて公衆保健の一端に奉仕する事にある。

本 論

糖の検出及び定量

動物体内から検出されている糖はd-Ribose, d-Ribodexose(五炭糖), d-Glucose, d-Galactose, d-Mannose(六炭糖)及Glycogen(多糖類)である。

之等の糖類中生機学的に、従つて医化学的に尤も重要視されているものはd-Glucose及其重合体であるGlycogenである。一般に生体組織内の糖と云ふ場合にはd-Glucoseを意味している。医化学上、殊に糖尿病診断上血液或は尿中のd-Glucoseの定量は必須事であつて、之を行はずしては眞の診断は不可能であると云ひ得よう。之が爲めに今日迄に血糖及び尿糖を検出又は測定せんとして多数の方法が考案されて来た。之等の方法の中には呈色反応を利用したもの、Hydrazone又はOzone生成を利用したもの、酵母による醗酵を利用したもの、及びGlucoseの還元性を利用したもの等がある。就中熱アルカリ性溶液中で重金屬塩を還元するGlucoseの性質を利用した定量法が他法に比して利便な爲最も広

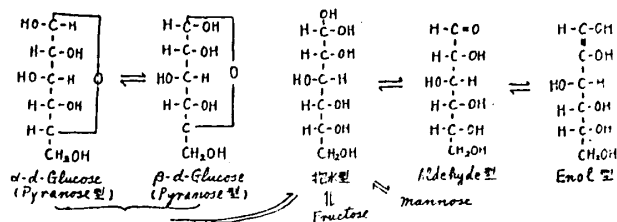
汎に用ひられている。

勿論此還元性は独りGlucoseに限られたものではなく他の単糖類に共通なものであると共に他の還元性物質、例えばアスコルビン酸、グルタチオン、システイン又條件如何によつては尿酸、クレアチニン、クロロフォルム 蛋白等も同様に反応する。可及的特異な定量法を見出さうとして多数の人々により種々な方法が発表せられて来た。その中の主なものを列挙すれば次の如くである

- A) 尿糖定量法：1. Pavy, 隈川, 須藤氏法, 2. Benedict氏法, 3. Shaffer, Hartmann氏法, 4. Hagedron, Jensen 氏法の Hanes 氏改良法, 5. Hawkins, Van Slyke氏法, 6. Folin, Mc Elroy, Peck氏法等
- B) 血糖定量法：1. Folin, Wu氏法, 2. Benedict氏法, 3. Somogyi, Shaffer, Hartmann 氏法, 4. Folin, Malmros氏法, 5. Hoffman 氏法, 6. Hagedron, Jensen氏法, 7. 藤田氏法, 8. Kingsley, Reinhold法, 等。

上掲の諸定量法は末梢に於て種々の考案がなされているが、それ等に共通な根本原理は次の如きものである。

Pyranose 型或はFuranose型で存在したGlucose, (Fructose, Mannose, Galactoseも同様)はアルカリ性溶液中で α -及 β -Glucose等の平衡を設定し更に進んで抱水型を経てEnol型の構造を採るに至る。而して此Enol型が強力な還元力を有し酸化剤たる重金屬塩又は其錯塩或は其水酸化物を還元し亜酸化物又は還元型錯塩或は金屬を析出する。



之等のアルカリ性溶液中でGlucoseが何の程度に迄分解され酸化するかは明確に究められていない。然し或る一定の條件下に於ては酸化せられるGlucoseと還元せられる試薬との間には一定の量的関係が存する事は実験的に確かめられている。この故に條件の恒定なる限り還元せられた重金屬塩の量からGlucoseの含量を測定し得る。

既存糖定量法の欠点

上掲した種々の方法はそれぞれ程度に於て多少の差こそあれ特異性を欠く憾がある事は上述した通りである。従つて之等の方法による測定値は使用した測量器具の精密さの範囲で精密であるとは云へ決して正確なものとは云ひ難い。之に劣らぬ之等諸方法の短所は緒言の部に述べた如く孰れも操作が複雑で随時随所に於て之を行ひ



難い点にある。此欠点が臨床上の糖検出及定量の一汎化に一大支障となつていた。

シノテスト1号(粉末糖定量試薬)の考案

緒論の部に述べた様な動機から筆者は簡易に殊に外部からの加熱を要せず且器具衣服等を損ずる心配のない定量試薬を考案しようと志した。先づ着想した点は Glucose を活性化し還元性を出現せしめるのに強ち外部からの加熱に頼らずとも試薬が検液に触れた際の発熱の利用である。苛性アルカリが水に溶解する際発生する熱量は十数キロカロリー/モルである。此見地に立つて乾燥した種々の重金屬塩と苛性アルカリ等の混合物を作成し、之等に種々の濃度の Glucose 溶液を滴下する実験を行つた所発熱が起り、金屬塩類は程度の差こそあれ還元せられる事実を観た。就中銻化合物にオキシ塩化銻が貯蔵上からも最も満足すべき成績を与へた。然し苛性アルカリの溶解熱を以てしては寒冷時に於て還元を充分に起さしめ得ない事が判明した。是に於て溶解熱に加ふるに之よりは更に多量の熱を発生する中和熱に着目した。此目的には試薬中に酸を加へる必要がある。然し通常の液体酸を加へた場合は其中に含まれる水の爲めに混合と同時に中和が起り従つて試薬は直ちに無効となる。是に於て吸湿性に極めて乏しい固形酸を採用することとした。幾多の試みの後に酸性磷酸カリがよく保存の目的及充分な発熱を得る目的に添ふ事を知つた。斯くして調製したオキシ塩化銻、乾燥苛性ソーダ、第一磷酸カリの混合粉末はよく長期の保存に堪へ然も嚴寒時に於ても検液の滴下によつて其発生する熱は反応を起さしめるに充分である事を知つた。然し苛性ソーダを粉砕する際の吸湿を防ぐ爲少量の酸化マグネシウムを加へ、亦検液の試薬粉末への浸透を迅速ならしめる爲に乾燥硫酸ソーダを添加する事によつて一層利便な試薬が得られる事実も種々の実験の後に究明せられた。

斯くしてオキシ塩化銻、苛性ソーダ、酸性磷酸カリ、無水硫酸ソーダ、酸化マグネシウムを成分とする粉末糖定量試薬の発明に成功したのである。

シノテスト1号の性状及特徴

本試薬は約0.2gの乾燥した白色微細の粉末で、防湿及び試験管代用の目的に添ふ為アンプルに封入したものである。本試薬の成分は上記した通りである。本試薬に2滴の検液を滴下し振盪すれば直ちに強度の発熱が起り約10秒にしてオキシ塩化銻は糖によつて還元せられて黒色の金屬銻を析出する。然も金屬銻の析出量は糖の含量の増大に伴つて増大する。即ち糖を全く含有しない場合には試薬は淡黄色を呈するに過ぎないが、0.01%の糖を含有する液は極微に暗色を呈する。此の暗色の度

は糖含量の増大に伴つて増大し、2%に至つて極大の黒色を与へる。故に実験的に各糖濃度の液の与へる色とマッチする色調表を作成して置き此表と或る検液の与へた暗色の度とを比較すれば容易に其検液中の糖濃度を測定し得る理である。(比色表は製品に添付してある)

之に要する時間は30秒を出でない。

若し出現した黒色が極大に達し比色が困難な場合には検液を適度に希釈した後新たな試薬を用ひて定量を行へばよい。

本反応は溶液中の反応と異なり糖液がオキシ塩化銻からアルカリによつて生じた水酸化銻の粒子に吸着或は附着し其接觸面に於て反応を起すのである。従つて2滴の検液が全粉末を濕はさず乾燥部分が残つても定量には差支へない何となれば一定量の液が浸潤する粉末の量は畧一定であり従つて反応面も畧一定であるからである。

更に本試薬を特徴づけるものは、検液が尿である場合除蛋白の必要がないことである。これは本試薬に於ては加熱時間が短い爲たとへ少量の蛋白等が存在しても之等が分解して還元性物質を生ずる暇がないのである。蛋白尿或は卵蛋白を添加した糖液を用ひて実験を行つて見ても蛋白による反応は認められない。

但し血清、血漿は本試薬に帯褐濃黄色を呈するから除蛋白操作を必要とする。

操作:

検液が尿、サイダー、酒等の液である場合には蛋白の有無を顧慮する事なく其数滴を添附してあるピペットに採り頸部を切りとつたアンプル内に挿入し2滴を滴加した後アンプルを強く振る。発生した暗色度を30秒以内に色調表と比色して糖含量を決定する。

血漿、血清中の糖の定量

上述した如く血漿、血清に本試薬によつて帯褐濃黄色を呈し、暗色度の比較を多少困難とするから予め除蛋白を行ふがよい。此目的には簡易蛋白試薬であるシノテスト2号に血漿或は血清0.5ccを加へ後水を加へて全量を2ccとする。シノテスト2号はキシロールスルフオン酸を含有し、之が蛋白を沈澱せしめるから静置後(或は遠心分離後)上澄液を該ピペットに採り前法と同様に操作する。但し正常血糖量は約0.1%、糖尿患者の血糖量と雖も約0.3~0.4%に過ぎないから、本操作による4倍稀釈液を以てしては0.025~0.10%に相当する呈色が起る。

この間の色調表は追つて作成する予定であるが、目下の所はこの間の糖濃度の標準液を同時に作成し、之等が同一操作によつて生ずる色調と検液のそれとを比較して定量を行へばよい。

新発売! 診断用試薬 薬学博士・米国理学博士・米国薬学博士・篠原亀之輔先生創製

簡易測定

シノテスト 尿中 { 糖定量用 No. 1
蛋白定量用 No. 2

◎臨床醫の常備試薬

往診の際……患者の面前で正確に1分間以内に定量出来る。
患者に教えれば……毎日患者自らが定量出来る。

説明書見本

◎薬局の店頭常備試薬

店頭で簡単に尿の検査が出来る。

御中込次第進呈

正確にしかも迅速に客の糖や蛋白の量を明示することが出来る。

薬物療法の前対称的な物指として客にすすめて効果100%。

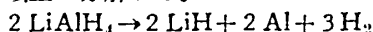


Lithium Aluminum Hydride

LiAlH₄=37.94 有機化学員 S. M. 生

酸類からアルコール類を簡単に製造することが出来るならどんなに便利でせう。処がリチウムアルミニウムハイドライド (LiAlH₄) を使用すれば解決できるのです。では LiAlH₄ とはどんなものでせう。1946年より盛に研究が発表されその有機化学に於てグリニヤ試薬を遙に凌ぐ作用を有する金属水化物です。この LiAlH₄ に関する文献を入手したので茲に抄訳を収載致します。大方の参考になれば幸甚の至ります。

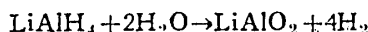
本品は白色微細結晶性塊で、乾燥空气中室温で安定であるが125°以上で分解する。



25°で100gのジエチルエーテルに25~30g、テトラヒドロフラン100gに13g、ジメチルセロソルブ100gに約10g、ジブチルエーテル100gに2g、ジオキサン100gに0.1gが溶ける。他にジメチルエーテル、ペンタメチレンオキサイド等に溶ける。

①無機物質との反応

水 水とは急激に反応する。

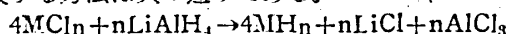


固形の hydride を湿った空気にさらすと比較的徐々に分解を起す。Lithium Aluminate が生成して hydride を被うのである。

アンモニア 実験の結果次式が予想される。



ハロゲン化金属 相応するハロゲン化物から hydrides を製する方法は次の通りである。



B, Al, Si, Ge, Sn, As 及び Sb の水素化物はこの方法で作れる。

アルキル金属 金属アルキルからⅡ及びⅢ群の水素化物ができる。例えばジメチル亜鉛より ZnH₂、アルキルアルミニウムより AlR₂H の如きである。

二酸化炭素 LiAlH₄ により二つの反応が起り得る。過剰の CO₂ でホルムアルデヒド誘導体が生成するが、過剰の hydride ではメタノール誘導体が生成する。後者の反応はアイソトープ炭素を含むメタノール製造に関して研究された。

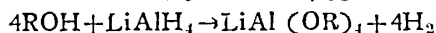


或る条件では CO₂ との反応成績は熱時爆発する。

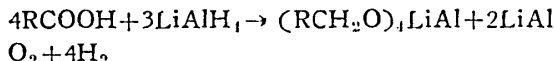
②有機物との反応

活性水素を含む化合物との反応 大部分の活性水素を含む化合物は LiAlH₄ と作用して水素を遊離する。酸、ケトン類の如き反応基の測定に利用すればグリニヤ試薬を使うより有利な定量法となる。

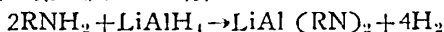
1. アルコール、グリコール及びフェノール類



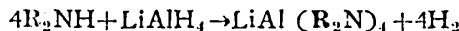
2. カルボキシル酸類



3. 第一級アミン類



4. 第二級アミン類



5. 置換せざるアミド類は二つの活性水素を示し、一置換アミド類は一つの活性水素を示す。

9. エノール化できる化合物

互変異性体のエノール含量は一層反応速度が大きいためグリニヤ法より hydride で測定する方法の誤差が少ない。

還元 有機化合物に対する強力な還元作用は最も興味があり、副反応(重合、縮合、開裂)をさけ得られる。又エーテル操作に適しない hindered Compounds も LiAlH₄ で還元できる。

還元成績体の収量は殆ど定量的で、しかも他の方法では望めない純度で得ることが出来る。LiAlH₄ を用いて行つたビタミンA合成に関する最近の発表は、本反応の重要な応用例である。

炭素と炭素の間の二重結合に対しては一般に影響を及ぼさなくて、不飽和化合物内の機能基(functional groups)を選択的に還元出来る様にする。これに対して、一方の側が Phenyl 基で、他の側が還元出来る様な基例えば Carboxyl, nitro, aldehyde 基等で置換されたエチレン核の化合物は例外である。

正常な還元操作で、而も室温で二重結合が還元される。例えば Cinnamaldehyd から hydrocinnamylalcohol を製する場合がこれである。LiAlH₄ 溶液を10°C 以下で Cinnamaldehyd 溶液に加えると、すばらしい収量で Cinnamylalcohol が出来、次いで室温で還元されて hydrocinnamylalcohol が出来ることが発見されたのである。即ちこの反応は二段に行はれ、先づ機能基が反応にあずかり、次いで二重結合が還元されるのであらう。α, β-不飽和脂肪族化合物内の二重結合の還元は室温では一般に、非常にゆつくりと進み、然も好収量で不飽和アルコールが得られる。更に高温では飽和アルコールが生成するのであらう。分子内に二つの LiAlH₄ で還元される基を含む様な多くの場合は、(a) 温度、(b) 反応に与るものを附加する順序とその割合、(c) 溶媒、反応に与るものの濃度、及び用いた LiAlH₄ の分子割合を適当に選択することにより、一つの基が選択的に還元されるらしい。

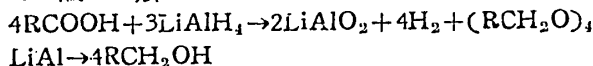
還元は大概グリニヤ反応の場合と同じ標準装置と技術により、diethyl ether 中で行われる。

その他の目ぼしい特色としては、量の割に容積が少ない様な比率であることと、低温で還元が起ることである。或る反応は普通室温で行うのであるが、-80°C で反



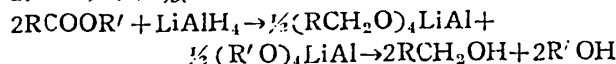
応させた場合ですら激しく起る。

1. 酸 類

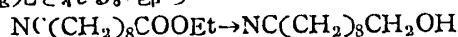


他の方法による直接還元は不良である。電解還元や接触還元では無数の副反応を生ずる。LiAlH₄ではOH化合物やアミノ酸を還元するときOH基とアミノ基は何の妨害(interfere)も受けず又除去されることもない。他の還元法では、もし保護しなければOH基もアミノ基も除去されるので、LiAlH₄による還元法は特に重要である

2. エステル類



エステル基は=トリルが存在するならば或時には低温で還元される。即ち



LiAlH₄では充分還元されるが、これまでの方法例えばNa-C₂H₅O又は接触還元によつては還元されぬエステル類の例としてはOHとアミノエステル類、置換されたマロンエステル及び高度に共軛したエステル類がある。

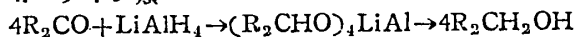
3. アルデハイド類



一般にLiAlH₄によりアルデハイドを還元すると他の方法——crossed Cannizzaro, 接触還元、及びMeerwein-Ponndorf反応を含む——による場合より収量がよい。又LiAlH₄法は実験操作も一層簡単である。本法はカルボキシル、エステル、又は=トロ基を含む多機能基に対してはMeerwein-Ponndorf還元の様な特異性がない。これ等の基は分子内のアルデハイド基と同じくLiAlH₄によつて還元されるが、Meerwein-Ponndorf反応による時は影響がない。他方LiAlH₄は、Meerwein-Ponndorf反応の場合に失敗したアミノ又はhydroxyaldehydesにも適用出来る。本品を用いればPolymerizationとかalcooxide-catalyzed Condensation例えばアルドール縮合やTishchenko反応などが起らず、従つて副反応は全々起らない。ステロイドの還元を行つてアルコール類を脱水したり、二重結合をmigrationするにはAl-isopropoxideを用いればよいが、LiAlH₄では恐らく起らない。

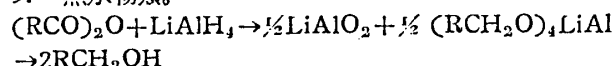
単一な脂肪族エステル類を還元する場合の分子熱(molar heat)は65~75Kcal.である。ethyl benzoateでは大略85Kcal.である。

4. ケトン類



アルデハイド類の還元に関する考え方はケトン類にも適用出来る。LiAlH₄を用いるときは、ピナコール副産物は出来ない。ケト基はもし低温で、LiAlH₄を過剰にならぬ様にすれば、普通=トリル基の存在する時でも還元され得る。環状ケトン類は、反応を強要すれば、還元されてCycloalkenesとなる。

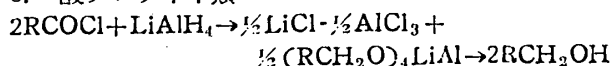
5. 無水物類。



アルデハイド類、エステル類、又はラクトン類は他の

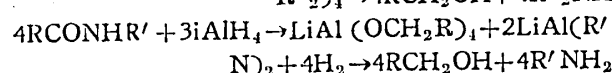
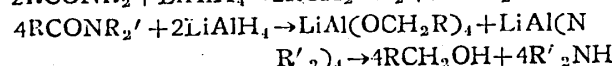
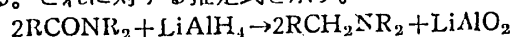
方法でしばしば還元される。例えば無水フタル酸は接触還元するとPhthalideを生成するが、LiAlH₄を用いると好収量でPhthalylalcoholを生成する。

6. 酸クロライド類

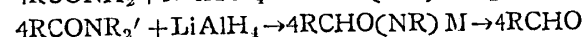
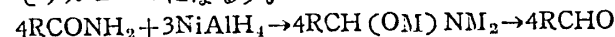


7. アミド類

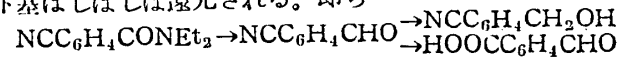
一般にアミド類は下の始めの式に示記す様に還元されてアミンになるが、或るアルコール形成例も知られている。これに対する推定式を示す。



もしReactantsを0°C又は以下で混合すれば、一級、二級、及び三級アミド類はアルデヒドに還元される(次いでアルコールになる)。

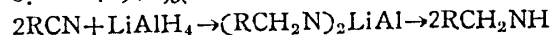


エステル又は=トリル基が存在するときは低温でアミド基はしばしば還元される。即ち



(上式中Mは $\frac{\text{LiAl}}{4}$ を示す)

8. =トリル類

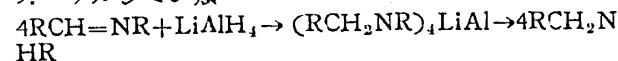


LiAlH₄による=トリル類の還元は、定量的であるので、=トリルの定量法として提案された。併しこの反応は低温(0°C)では好収量でアルデハイドが得られる段階で止まる。即ち

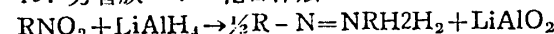


=トリル基は冷時にはエステル、ケトン又は(第三級)アミド基よりも還元に対する抵抗が一層強い。又しばしば=トリル基に反応しないで後者の基を還元することがある。 α, β -不飽和の=トリルは冷時に不飽和アミンに還元される。

9. アルジミン類

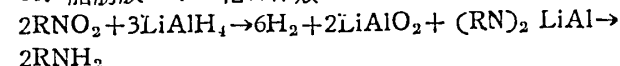


10. 芳香族=トロ化合物類

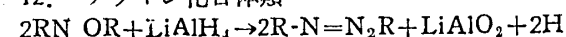


これはAryl nitro基に対する簡単に感度のよい検査である。

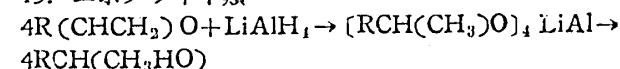
11. 脂肪族=トロ化合物類



12. アゾキシ化合物類



13. エポクサイド類



14. キノン類

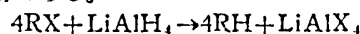
キノン類はすばらしい収量で、ハイドロキノンに還元される。反応式はまだ確立されていない。

15. アルキルハライド類

アルキルハライドのハロゲン原子は水素で置換されて炭



化水素となる。その活動の順序は沃化物>臭化物>塩化物である。

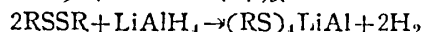


alicyclic 及び aryl halides は非常に反応しにくい。

或る場合は次の反応式で示す様に水素運搬者として $LiAlH_4$ を用いるのが有利である。



16. ダイサルファイド類



上記の反応で生長した塩類は稀酸で加水分解すると容易にアルコールとなる。又は水酸化ナトリウム又は酒石酸カリウム・ナトリウムで加水分解するとアミンとなる。

文 献

$LiAlH_4$ による有機化合物の還元。

I) Aldehydes, Ketones, Esters, Acid chlorides and Acid Anhydrides, Nystrom and Brown, J. Am. Chem. Soc. 69, 1197 (1947)

II) Carboxylic acid, Ibid. 69, 2548 (1947)

III) Halides, Quinones, Miscellaneous Nitrogen Compound, Ibid. 70, 3738 (1948)

$LiAlH_4$, AlH_3 , and $LiGaH_4$ and Some of Their Applications in Organic and Inorganic Chemistry Finholt, Bond and Schlesinger: J. Am. Chem. Soc. 69, 1199 (1947)

Addition of $LiAlH_4$ to Double bonds, Hochstein and Brown: J. Am. Chem. Soc. 70, 3484 (1948)

Hydrogenolysis of Alkyl Halides by $LiAlH_4$, Johusen, Blizzard Carbart, and J. Am. Chem. Soc. 70, 3664 (1948)

A new Synthesis of Aldehydes from Nitriles and Amides by Reduction with $LiAlH_4$: L. Friedman, 116th. A.C.S. Meeting, Org. Div., Paper #6.

リチウム・アルミニウム・ハイドライドの取扱法と利用法。

本章の第一部に於ては一般的な興味について述べ、research Chemical として $LiAlH_4$ に興味を有する人々に対する基本的な指示を与えた。後の部分には大規模に即ち pilot plant 又は plant の様に本化合物体を使用せんとする人々に対して重要と思はれる附加的報知も述べる。凡べての場合に水を避けることは最も重要な安全な手段である。

容器及び貯法；固体 $LiAlH_4$ は焼き乾かした密閉容器 (friction-top tins or screw-top, [use plastic wax, or foil-lined caps.] brown bottles) 中室温又は室温以下で、湿気を断つて貯えなければならない。湿った空気にさらすと僅かではあるが、圧力を生じるから注意して容器を開けなければならない。露点 (dew point) 以下の時容器を開けてはいけない。固体は空気中で徐々に悪くなり、この退化 deterioration は本化合物体の粒子の大きさが小さくなれば急激に増加するので空気中での粉末 $LiAlH_4$ の取扱は推められない。 $LiAlH_4$ 貯蔵容器は

充填直前に乾燥窒素ガスを充さねばならない。

取扱法： $LiAlH_4$ を取扱う場合は常にゴム引手袋を用い、十分に顔を防護しなければならない。 $LiAlH_4$ は自然発火することがないが、激しく摩擦又は揺ると発火する。乾燥不十分な装置、指紋、汗で濡れた手袋等の如きものと接触すると、 $LiAlH_4$ は一般に発火する。冷容器に温い空気が凝縮しない様にしなければならない。この $LiAlH_4$ は普通塊状の形として普通の分析天秤で秤量する併し長く空気にさらすと、特に湿った場合は、退化する本品は、ガラス又は絶縁した漏斗から、注加するとき、発火 (ignition) して静電スパークを発する。磨いた軟金鑄製 (銅又は軟かい錫引き) の漏斗や大匙等がよい。

粉碎と粉末：塊はアルミニウム箔を被せた皿え入れて硬いゴム木槌で注意して搗き碎けば最も良く粉碎出来る。粉碎者はマスクをつけて被ひをかぶつて行わねばならない。粉末とする場合は乾燥窒素ガス又はアルゴンガス内で行はねばならない。又細粉となつた後は空気に曝してはいけない。粉碎や粉末とするには引火性蒸気又は液体のない場所で行はねばならない。

溶液の調製： $LiAlH_4$ 塊 (エンドウ大以下) は種々のエーテル類に徐々に溶ける。市販の所謂無水エーテルはむしろ少量の $LiAlH_4$ で乾燥し、再溜して湿気や、アルコールや、過酸化物や酸性の不純物を除去する。ジエチルエーテルに溶すには窒素気流中数時間弱く還流させるがよい。高沸点のエーテル類に溶かす場合は 60° 以上に加熱してはいけない。溶解容器の中ではかきまぜたり還流したりする必要がないから円錐形のものがよい。($LiAlH_4$ を溶すとき、不溶の濾去し易い非常に嵩ばつた残留物がある。これは hydride の取扱中大気に曝したためで、普通は重量の 1% 以下である。)

hydride 溶液は固形の場合より不安定で、従つて N 気中で処理しなければならない。こぼすと短時間後露出の為自然発火するかもしれないからその場合は直ちに乾燥粉末石灰 (Dolomite) で覆い、戸外へシャベルで運び出すがよい。

反応：凡てこの反応は乾燥した、空気を含まぬ N 気流下、注意して乾燥した還流冷却器を附し、乾燥管を有する安全口を附した装置内で行はねばならない。tygon 又は teflon を詰めた箱封を有する火花を出さない攪拌器を用いるとよい。カルボニル化合物、ニトロ化合物、アルコール類等との反応は非常に激しく発熱反応である。定量実験は乾燥し ($LiAlH_4$ で乾燥する方がよい) 再溜した試薬を用いて 350°C 真空乾燥した装置内で行はねばならない。反応終了後過剰の hydride は稀排水、非常に薄い酸、水性酒石酸又はアルコールを注意して加えて破壊出来る (酒石酸は aluminates-alumina の沈澱を妨ぐ)。稀塩酸での $LiAlH_4$ の加水分解の分子熱は $20 \sim 100 \text{ K cal}$ である。

Precaution：火を消すために手桶一杯の石灰と長い柄のシャベルを準備せよ。水、soda acid、化学的又は CO_2 消化器を用いるな。

$LiAlH_4$ の火を消す唯一のすゝめ得る消化器は Ansul の如き CO_2 propelled dry powder type である。
(以下 113p 中段に続く)



Tetrahydroxyquinoneによる SO_4^{2-} の定量 (第一報)

関東化学株式会社研究部 柳 田 雄 三

要 旨

T. H. Q. 試薬による SO_4^{2-} の容量分析は先づ SO_4^{2-} を含む溶液にT. H. Q. 溶液を加え、これに過剰の BaCl_2 を加えTHQ-Ba Saltの赤色を呈せしめ過剰の Ba^{2+} を規定硫酸液溶液により逆滴定し SO_4^{2-} を定量する。

1. 使用試薬の調製

(1) THQ溶液 (0.5%) の調製

0.1gをとり乳鉢にてよく粉末となし水20ccに溶解し、褐色液中に保存する。

本溶液は直射日光により速かに分解し、更に冷暗所においても5~6日位しか壽命が無い為、使用時に調製することが望ましい。尚1回の使用量は約0.5cc程度である。

(2) 緩衝液 (pH 3.0~4.0)

本容量分析はpHが可成り影響しpH1.0に於いてはT. H. Q.の分解により操作不能となる。最適のpHは3.0~4.0であり緩衝液としては一般の有機酸およびその塩によるものが良好な結果を示している。無機酸類は種々妨害作用を有するものがある為避けるべきである。

(3) 塩化バリウム規定液 (N/100~3N/100)

本分析のメカニズムより SO_4^{2-} の秤取量小なる為使用 BaCl_2 規定液はN/100~3N/100程度のものが必要である

(4) 硫酸規定液 (N/100~3N/100)

塩化バリウム規定液と同規定度のものを使用する。

2. 滴 定 操 作

前処理 (後述) せる試料を硫酸根として約5~15mgを秤取する。これを5ccのpH3.0~4.0緩衝液に溶解し蒸留水5ccついで塩化アンモニウム1gを加え更に95vol%エチルアルコール15ccおよびベンゼン0.5ccを添加し、これにTHQ溶液0.5ccを加える。次いで存在する硫酸根に対して過剰のN/100- BaCl_2 を加える。この際存在する硫酸根の量が不明の際は十分に攪拌しつつN/100- BaCl_2 をビュレットより5秒に1滴づつ滴下しTHQ-Ba Saltの赤色を呈せしめ、さらに過剰に約を1.0cc加える。然る後5~10分間放置し過剰の BaCl_2 をN/100- H_2SO_4 を以つて逆滴定する。

滴定に際しては後述の諸注意事項を厳守することが必要である。

3. 注 意 事 項

(3) Ba^{2+} と SO_4^{2-} の反応の認識

本滴定は Ba^{2+} および SO_4^{2-} およびTHQの三者の反応である。即ち Ba^{2+} と SO_4^{2-} の結合力は Ba^{2+} とTHQとの結合力より大である。然しその反応速度に非常に大なる差がある為、THQと Ba^{2+} が先づ結合し赤色を呈し然る後に逐次結合せるTHQと SO_4^{2-} が置換され BaSO_4 の沈澱となり赤色が消失する。例えば滴定の際の終末点を例にとるとEndpoint寸前に於ける滴定液中にはTHQ-Ba Saltおよび BaSO_4 が存在している。これが終末点に於いてTHQ-Ba Saltの Ba^{2+} に当量なる SO_4^{2-} が滴下された

その瞬間に、サツと脱色され BaSO_4 が生成すれば誠に好都合であるが、実際は BaSO_4 の生成が非常に緩慢なる為 BaSO_4 の生成が完結しないうちにさらにつぎの SO_4^{2-} を滴下する恐れが大である。かかる状態を続けると終末点後に滴定を続けていることとなり滴定は失敗に終る。

故に以上のことを十分念頭に置いて終末点を明確に捕まねばならぬ。

(2) 滴定速度および終末点の変色

滴定当初の着色は恰かもフェノールフタレインによるピンクと同様になる。

(イ) 当初の濃ピンク色が僅かに脱色し始めたと思はれるまで……10秒に1滴

(ロ) (イ)の色調が随々うすくなつたと思はれるまで……15秒に1滴

(ハ) (ロ)の淡ピンク色が多少残存且つ色調が多少橙色を帯びるまで……15秒に1滴

(ニ) 以後はN/100- H_2SO_4 1滴加える毎に1~2分間十分に攪拌し、これを繰返し、ピンク色が極く僅かに残り、橙赤色となつた時を終末点とする。

この際の変色の表現は誠に難かしく、予備試験にて上記速度にて滴定し色調の変化を経験されると便利である

(3) SO_4^{2-} の採取量および液量

試料または試料溶液中 SO_4^{2-} として5~15mg程度採取する。これは余り多量の SO_4^{2-} を採取すると液量および反応完結に影響する為である。

ここに云う液量とは滴定終了時の量を意味する。この終了時の液量は最大50ccとし成る可く30~40ccに成る様予め調節し置くを要する。

(4) 攪 拌

本滴定に於いては常に十分なる攪拌が必要であり、過剰の BaCl_2 を加える時、および逆滴定の際常に攪拌しなければならない。十分に攪拌することにより終末点の変色は可成り明確となる。出来得れば小型の攪拌器を設置すればよい。

(5) エチルアルコール添加量

エチルアルコールの添加は BaSO_4 の沈澱促進の為に加えるもので過剰の BaCl_2 を加えた際にその液全体がアルコール50vol%溶液となつていることが望ましい。

4. 妨 害 イ オ ン

(1) 酸化性、還元性物質は予め除去しなければならない。

(2) Fe^{3+} の存在は微量にても有害となる。

(3) PO_4^{3-} の存在は終末点に可成り大なる影響がある為除去するを要する。

(4) Siの存在は微量の場合は影響は無いが、多量に存在するときは PO_4^{3-} と同様終末点がずれる為除去を要する。

(ホ) Ca, Mg, Al, Mn は妨害作用はない。



直 接 滴 定

	S-1	S-2'	S-2''	S-3'	S-3''	S-3'''	S-4'	S-4''
N/100-H ₂ SO ₄	10.00cc	"	"	"	"	"	"	"
T.H.Q. (0.5%)	0.5cc	"	"	"	"	"	"	"
Alkohol	—	—	—	16	16	16	16	16
Benzen	—	—	—	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
NH ₄ Cl	—	2g	2g	—	—	—	2g	2g
3N/100-BaCl ₂ 滴定	3.30cc	2.76	2.31	3.16	3.12	3.31	3.02	2.78
SO ₄ mg	5.18	4.34	3.64	4.96	4.91	5.20	4.75	4.37
誤 差 (%)	+3.18	-13.5	-27.4	-1.19	-2.19	+3.6	-5.3	-13

本滴定は N/100-H₂SO₄ 10.00cc が検体の SO₄--として用いられて居り、H₂SO₄は予め NaOH にて中和されて居るので Na₂SO₄の形で検体となつて居る。

N/100-H₂SO₄ factor = 1.067

理論 SO₄mg = 5.02mg

3N/100-BaCl₂ factor = 1.115

	S-1'	S-1''	S-1'''	S-2'	S-2''	S-2'''
N/100-H ₂ SO ₄	10.00	"	"	"	"	"
Alcohol	16	"	"	"	"	"
Benzen	0.2	"	"	"	"	"
NH ₄ Cl	2g	"	"	—	—	—
T.H.Q.	0.5	"	"	"	"	"
3N/100 BaCl ₂ (過剰)	5.00	"	"	"	"	"
N/100-H ₂ SO ₄ (滴定)	5.80	5.92	5.88	5.18	5.36	6.28
SO ₄ mg	4.96	4.99	4.91	5.26	5.16	4.71
誤 差 (%)	-1.19	-0.6	-2.2	+4.8	+2.8	-6.15

Sample としての N/100-H₂SO₄ は予め NaOH にて中和せり

factor { N/100-H₂SO₄ = 1.067
3N/100-BaCl₂ = 1.115

理論 SO₄mg = 5.02mg

pH 変化による影響 (back titration)

pH		1.0	2.0	3.0	4.0	5.2	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
0.01N-H ₂ SO ₄	cc	5.00	"	"	"	"	"	"	"	"	"
0.03N-BaCl ₂	cc	3.00	"	"	"	"	"	"	"	"	"
NH ₄ Cl	g	2	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Alcohol	cc	16	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Benzen	cc	0.2	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Buffer solution	cc	5.00	"	"	"	"	"	"	"	"	"
0.01N-H ₂ SO ₄ 滴定	cc	—	4.39	4.45	4.12	4.99	3.99	—	4.34	4.61	4.35
SO ₄ mg	—	—	2.46	2.44	2.51	2.60	2.67	—	2.49	2.35	2.49
誤 差 %	—	—	-4.2	-5.0	-2.3	+1.1	+3.9	—	-3.1	-8.5	-3.1

factor { N/100-H₂SO₄ 1.0960
3N/100 BaCl₂ 1.115

理論 SO₄mg = 2.57mg

pH 3.0 及び 8.0 の 再 検 討

	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	3.0	3.0	3.0	3.0	8.0	8.0	8.0	8.0
0.01N-H ₂ SO ₄	cc	5.00	5.00	10.00	10.00	5.00	5.00	10.00
0.03N-BaCl ₂	cc	3.00	3.00	6.00	6.00	3.00	3.00	6.00
NH ₄ Cl	2g	"	"	"	"	"	"	"
Buffer solution	cc	5.00	5.00	10.00	10.00	5.00	5.00	10.00
Alkohol	cc	16.	16.	32.	32.	16.	16.	32.
Benzene	cc	1.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4
0.01N-H ₂ SO ₄ 滴定	cc	4.12	4.15	8.25	8.22	4.70	4.77	8.30
SO ₄ mg		2.51	2.58	5.19	5.22	2.31	2.27	5.17
誤 差 %		-2.3	+0.39	+0.98	+1.5	-10	-11.5	+0.58

factor { 0.01N-H₂SO₄ = 1.0960
0.03N-BaCl₂ = 1.115

理論 SO₄mg = { 5.00 cc.....2.57mg SO₄
10.00 cc.....5.14mg SO₄



SO₄mg変化による影響 pH.3.0

0.01N-H ₂ SO ₄	cc.	1.00	1.00	2.00	2.00	4.00	4.00	8.00	8.00
0.03N-BaCl ₂	cc.	1.00	1.00	1.00	1.00	2.00	2.00	4.00	4.00
NH ₄ C.	g	1g	1g	1g	1g	2g	2g	2g	2g
Buffer Solution	cc	5.00	"	"	"	"	"	"	"
Alcohol	cc	20	"	"	"	"	"	15	15
Benzen	cc	0.2	"	"	"	"	"	"	"
H ₂ O	cc	15	15	10	10	5	5	0	0
0.01N-H ₂ SO ₄ 滴定	cc	1.83	1.90	0.91	0.87	1.56	1.51	3.19	3.23
SO ₄	mg	0.509	0.473	0.985	0.956	2.09	2.12	4.09	4.07
理論	mg	0.515		1.03		2.06		4.12	
誤差	%	-1.1	-8.2	-4.3	-7.2	+1.4	+2.9	-0.73	-1.2
factor {0.01N-H ₂ SO ₄		1.096							
{0.03N-BaCl ₂		1.115							

T.H.Q.の外国文献

Joseph F. Alicino: Microvolumetric Method for Determination of Sulfur in Org. Compounds.

(Analytical Chem. Vol. 20 No. 1 1984 p85)

G.L. Ogg and others: Volumetric Determination of Small Amounts of Soluble Sulfates (Analytical Chem. Vol. 20 No. 1 1948 p83)

F. Feigl: Microchemie 2, 188 (1924) ...Ba 266 (1924) ...Sr 323 (1924) ...SO₄

F. Flanders: Chem. Zbl. II 1873 (1906) ...Sr

G. Gutzeit: Helv. Chem. Acta. 12. 736 (1926). Chem. Zbl. II 3166 (1929)

R. Streibinger. L.V. Zomborg: Z. Anal. Chem. 79. 1 (1930): 105, 346 (1936)

Anal. Chem. 23. 1008 (1951)

130頁よりの続き

余分のhydrideは浅い鉄皿中で戸外で撻けばよい。次に残留物を水で濡せる。LiAlH₄の固体又は溶液を入れた実験室装置は水洗前少くとも24時間戸外に出して置かねばならない。フラスコからLiAlH₄を含む液又は反応槽を除く方が乾燥固体を除くよりも容易である。

First aid: LiAlH₄が皮膚についた場合、粒子を直ちにブラツシュで除き、その部分を水で充分に濡して附着したLiAlH₄を除去しなければならない。もしエーテル溶液が皮膚についたならば、ブラツシュをかける前に粉末石灰を散布する。洗つた後は腐蝕性火傷と同じ処理を行う。リチウムを含む粉末は吸入してはいけない。もし吸入して不快になつたならば医師を呼ばねばならない。Liに感度の高い人がいるから。

Lithium Aluminum Hydride

輸入手続中 乞予約

25g 50g 100g 500g

關東化學株式會社

地方通信欄

〇〇〇大学 薬学博士〇〇先生

素元分析に使用する試薬は国産品が入手できぬので、某外国品を使つていますが、今度輸入された「過酸化鉛」はNの吸収能力が悪く使用に耐えません。何とかならぬものでせうか。後署

回答 外国製試薬を崇拜されて居られる様ですが、ケミカルタイムス6号にも一部報告致しました通り外国試薬と国内試薬とをJIS規格により規格検査を致した処JIS規格に適合しない外国試薬もあり、むしろ之等の品目のものは国内試薬の方が優秀であつたと云う事が通商産業省化学製品検査所より発表されて居ります。

国産試薬の純度も現在ではJIS規格の制定、官封試薬等の面から著しく向上して居ります。元素分析用試薬も塩化カルシウム、ソーダ石灰等は試薬が好評を拍して居り硫酸カルシウム、過酸化鉛等は粒状を研究試作中です。

〇国立立川病院 〇〇先生

前署 我々が毎日実施している研究の上に試薬の純度が如何に大切であるか又その試薬に対する認識の点は如何と常に迷はされています。その点貴所の文献は裨益する所が大了。尙後になつて必要に迫られる事が尠くありませんので誠に恐縮ですがケミカルタイムス及試薬一覧表御発行の都度御惠贈の程願度 後署

〇岐阜縣立〇保健所化学試験室

前署 当試験室に於きまして時代への進歩に遅れぬ様試薬界の情報或は新研究等を知り度く是非共ケミカルタイムス誌を御送り願度いと存じます。

〇〇〇鉄道管理局衛生試験室

前署 私達も丸十さんを通じて試薬を買つていますがその質のよいのに喜んでいます。年度、四半期毎の請求にも是非貴社を指定してよい試薬を入れたいと考えますし、試薬の状況も知る為今後カタログ・ケミカルタイムス紙を御送付下さい。後署

日本工業規格
塩化ナトリウム (試薬)
Sodium Chloride NaCl=85.45

JIS
K 8150
(1951)

1. この規格は試薬に用いる塩化ナトリウムおよびその試験方法について規定する。
2. 性質 本品はつぎの性質をもつものとする。
 - (1) 性状 本品は白色結晶または結晶性粉末で水に溶けエチルアルコールにはほとんど溶けない。
 - (2) 定性反応 本品の水溶液に硝酸銀溶液を加えるとアンモニア水に溶ける白色凝乳状の沈澱を生じた本品を無色の炎の中で熱するとその炎を黄色に染める。
3. 純度 本品はつぎの規定に合格するものとする。

	特 級	1 級	2 級
水 溶 状	限 度 内	限 度 内	限 度 内
遊離酸(HCl)	0.003% 以下	0.006 %以下	—
遊離アルカリ	限 度 内	限 度 内	—
ヨウ化物および臭化物	限 度 内	—	—
塩素酸または硝酸塩	限 度 内	—	—
硫酸塩(SO ₄)	0.002 %以下	0.01% 以下	0.05% 以下
リン酸塩(PO ₄)	0.0005%以下	—	—
重 金 属 (Pb)	0.0005%以下	0.001% 以下	—
鉄 (Fe)	0.0003%以下	0.001% 以下	—
マグネシウム (Mg)	0.001% 以下	0.002% 以下	0.01% 以下
カルシウム (Ca)	0.003% 以下	0.005% 以下	0.05% 以下
バリウム (Ba)	0.001% 以下	0.001% 以下	0.005% 以下
カリウム (K)	0.005% 以下	0.02% 以下	—
全窒素 (N)	0.001% 以下	—	—
含量(500~700°乾燥後)	99.9% 以上	99.5% 以上	99.0% 以上

4. 試験方法 本品の試験方法はつぎの規定によるものとする。

(1) 特級

a. 水 溶 状

本品2g+水20cc……無色澄明

b. 遊離アルカリおよび遊離酸 (HCl) 0.003%以下

本品6g+炭酸を含まない水30cc+フェノールフタレイン溶液(0.1%) 2滴……無色→無色ならば
+N/10水酸化ナトリウム溶液0.05cc……微紅色

N/10水酸化ナトリウム溶液1cc=0.0036gHCl

c. ヨウ化物および臭化物

本品2g+温水7cc→溶解+エチルアルコール(95容量%) 30cc→冷却→こす→こした液→湯浴上蒸発乾固+水5cc+クロロホルム1cc+稀塩素水(塩素水1+水3) 2滴→ふる……クロロホルム層は黄色または紫色を呈さない。

(Br: 約0.01% I: 約0.002%)

d. 塩素酸塩または硝酸塩

本品2g+水10cc+インジゴカルミン溶液0.1cc+硫酸10cc……10分間青色を保つ。

(ClO₃: 約0.001% NO₃: 約0.003%)

e. 硫酸塩(SO₄) 0.002%以下

本品2g+水15cc+塩酸(2+1)0.3cc+水(→25cc)+塩化バリウム溶液(10%) 2cc→1時間放置……比濁……硫酸塩限度基準溶液(1cc=0.01mg SO₄) 4

cc+塩酸(2+1) 0.3cc+水(→25cc)+塩化バリウム溶液(10%) 2cc→1時間後に生ずる白濁以下。

f. リン酸塩(PO₄) 0.0005%以下

本品5g+水(→20cc)+硫酸(1+5) 1cc+モリブデン酸アンモニウム溶液(5%) 2.5cc+ブチルアルコール10cc→1~2分間分液漏斗中で振る→水層(下層)を除去→ブチルアルコール層+硫酸(1+30) 5ccで二回洗う→ブチルアルコール層+塩化第一スズ溶液(リン酸用) 15cc→30秒間振る……比色……リン酸塩限度基準溶液(1cc=0.01mgPO₄) 2.5cc+水(→20cc)+硫酸(1+5) 1cc→以下同一操作によつて呈する青色以下。

g. 重金属(Pb) 0.0005%以下

本品5g+水(→25cc) A液→A液20cc(=4g)+酢酸(1+2) 0.3cc+硫化水素水10cc→10分間放置……比色……A液5cc(=1g)+鉛限度基準溶液(1cc=0.01mgPb) 1.5cc+水(→20cc)+酢酸(1+2) 0.3cc+硫化水素水10cc→10分間後に呈する暗色以下。

h. 鉄(Fe) 0.0003%以下

本品5g+水20cc+硝酸5滴→湯浴上蒸発乾固+水(→25cc) (B液) →B液20cc(=4g)+塩酸(2+1) 3cc+水(→25cc)+硫シアン化アンモニウム溶液(10%) 2cc……比色……硝酸3滴→湯浴上蒸発乾



固+B液5cc(=1g)+鉄限度基準溶液(1cc=0.01mg Fe) 0.9cc+塩酸(2+1) 3cc+水(→25cc)+硫シアン化アンモニウム溶液(10%) 2ccによつて呈する赤色以下。

i. マグネシウム(Mg) 0.001%以下

本品2g+水(→20cc)(C液)→C液15cc(=1.5g)+亜硫酸水 2cc+水酸化ナトリウム溶液(30%) 5cc+水(→25cc)+チタン・エロー溶液(0.1%) 0.2cc→10分間放置……比色……マグネシウム限度基準溶液(1cc=0.01mg Mg) 1cc+C液5cc(=0.5g)+水 5cc+亜硫酸水 2cc+水酸化ナトリウム溶液(30%) 5cc+水(→25cc)+チタン・エロー溶液(0.1%) 0.2cc→10分間後に呈する赤色以下。

j. カルシウム(Ca) 0.003%以下

本品2g+水(→20cc)+酢酸(1+2) 0.1cc+シウ酸アンモニウム溶液(4%) 5cc→湯浴中10分間加温→約10°に急冷→1時間放置……比濁……カルシウム限度基準溶液(1cc=0.01mg Ca) 6cc+水(→20cc)+酢酸(1+2) 0.1cc+シウ酸アンモニウム溶液(4%) 5cc→湯浴上10分間加温→約10°に急冷→1時間後に生ずる白濁以下。

k. バリウム(Ba) 0.001%以下

本品2g+水(→25cc)+塩酸(2+1) 0.05cc+硫酸ナトリウム溶液(10%) 2cc→1時間放置……比濁……バリウム限度基準溶液(1cc=0.01mg Ba) 2cc+水(→25cc)+塩酸(2+1) 0.05cc+硫酸ナトリウム溶液(10%) 2cc→1時間後に生ずる白濁以下。

l. カリウム(K) 0.005%以下

本品2g+水(→10cc)+コバルチ亜硝酸ナトリウム溶液1cc+エチルアルコール(95容量%) 10cc→15°以下に冷却→30分間放置……比濁……カリウム限度基準溶液(1cc=0.01mg K) 1cc+水(→10cc)+コバルチ亜硝酸ナトリウム溶液1cc+エチルアルコール(95容量%) 10cc→15°以下に冷却→30分間後に生ずる黄濁以下。

m. 全窒素(N) 0.001%以下

本品1gをとり一般試験方法による、ただし窒素限度基準溶液(1cc=0.01mg N) 1ccを用いる。

n. 含量(500~700°乾燥後) 99.9%以上

500~700°で乾燥した本品2g+水(→500cc)→その50cc(=0.2g)+デキストリン溶液(2%) 5cc→N/10硝酸銀溶液で滴定。(指示薬:ウラニン溶液5滴)

N/10硝酸銀溶液1cc=0.005845g NaCl

(2) 1 級

a. 水溶状

本品2g+水20cc……無色澄明またはほとんど澄明

b. 遊離アルカリおよび遊離酸(HCl) 0.006%以下

本品6g+炭酸を含まない水30cc+フェノールフタレイン溶液(0.1%) 2滴……微紅色以下→若し無色ならば+N/10水酸化ナトリウム溶液 0.1cc……微紅色。

c. 硫酸塩(SO₄) 0.01%以下

特級に準ずる、ただし本品0.5gをとり硫酸塩限度基準溶液(1cc=0.01mg SO₄) 5ccを用いる。

d. 重金属(Pb) 0.001%以下

本品3g+水(→30cc) D液→その20cc(=2g)+酢酸(1+2) 0.3cc+硫化水素水 10cc→10分間放置……比色……D液 10cc(=1g)+鉛限度基準溶液(1cc=0.01mg Pb) 1cc+水(→20cc)+酢酸(1+2) 0.3cc+硫化水素水 10cc→10分間後に呈する暗色以下。

e. 鉄(Fe) 0.001%以下

本品3g+水20cc+硝酸6滴→湯浴上蒸発乾固+水(→30cc)(E液)→その15cc(=1.5g)+塩酸(2+1) 3cc+水(→25cc)+硫シアン化アンモニウム溶液(10%) 2cc……比色……硝酸3滴→湯浴上蒸発乾固+E液5cc(=0.5g)+鉄限度基準溶液(1cc=0.01mg Fe) 1cc+塩酸(2+1) 3cc+水(→25cc)+硫シアン化アンモニウム溶液(10%) 2ccによつて呈する赤色以下。

f. マグネシウム(Mg) 0.002%以下

特級に準ずる。ただしマグネシウム限度基準溶液(1cc=0.01mg Mg) 2ccを用いる。

g. カルシウム(Ca) 0.005%以下

特級に準ずる。ただしカルシウム限度基準溶液(1cc=0.01mg Ca) 10ccを用いる。

h. バリウム(Ba) 0.01%以下

特級に同じ。

i. カリウム(K) 0.02%以下

特級に準ずる。ただし本品0.5gを用いる。

j. 含量(500~700°乾燥後) 99.5%以上

特級に準ずる。

(3) 2 級

a. 水溶状

本品2g+水20cc……わずかに微濁以下。

b. 硫酸塩(SO₄) 0.05%以下

特級に準ずる。ただし本品1g+水(→100cc)→その10cc(=0.1g)を用いる。

c. マグネシウム(Mg) 0.01%以下

特級に準ずる、ただし本品を1gとりマグネシウム限度基準溶液(1cc=0.01mg Mg) 5ccを用いる

d. カルシウム(Ca) 0.05%以下

特級に準ずる。ただし本品2g+水(→100cc)→その10cc(=0.2g)をとりカルシウム限度基準溶液(1cc=0.01mg Ca)を用いる。

e. バリウム(Ba) 0.005%以下

特級に準ずる。ただし本品1gをとりバリウム限度基準溶液(1cc=0.01mg Ba) 5ccを用いる。

f. 含量(500~700°乾燥後) 99.0%以上

特級に準ずる。

官 封 特 級 ・ 一 級



塩化ナトリウム

……注文殺到……





營業品目

分析用試薬
研究用試薬
顕微鏡用試薬
ペニシリン原料

診断用試薬
醫藥用原料
注射用原料
ストربتマイ
シン原料

藥局方試薬
鉍山用藥品
鍍金用藥品
寫真用藥品

確認された品質の特殊試薬

ETA (エチレンジアミンテトラアセテイツクジソジウム)

EBT (エリオクロムブラック T)

EBTコンプレックス
塩酸ヒドロキシルアミン
ニユー・M・G液

固形硫化水素
CICA-RED



定評ある

水酸化アルカリ

水酸化ナトリウム
水酸化カリウム

磷酸塩

磷酸アンモニウム
重磷酸カリウム

一般製品

ロダン化合物

ロダンアンモニウム
ロダンカリウム
ロダナトリウム

マンガン分析用

蒼鉛酸ナトリウム

鹿印試薬製造發賣元

関東化学株式会社

本社 東京都中央区日本橋本町三丁目七番地
電話 日本橋 (24) 0863・2458・3977・4633 番
工場 東京都王子・東京都志村・埼玉県草加

編集人 斯波之茂

(代贈写)