



試薬常識

☆ 試薬の容量 ☆

試薬の容量と云うのは量目のことを云うのであるが一番小さいのはと販売員に尋ねてみた。10mgよりでございます。とのこと一体何だろうと調査したら凝血防止研究に使用されるヘパリンだつた。その次が0.1g詰のクルクミン、之 硼酸の定性定量試薬だ。0.5gとなると硫酸塩の定量試薬テトラヒドロオキシキノンや病理研究用のオスミン酸がある。1gは指示薬類からアミノ酸類と数多くその上は5g、10gで金属試薬類がある。25gは通称オンス物と云つてポンド物500gに対比した位の種類があり、その数も2000種位ある。100g、250g、450gと云うのは容器と比重の関係で出来るので何でもこの容量があるとは限らない。何と云つても500g詰は数がある。その上が1kg、大入と云うのは藤巻壺、5ガロン缶、箱等で23kg、25kg、等がある。その上規定液や調製試薬等は100cc、500cc入りで本当の容量単位のものがある。

☆ 試薬の種類 ☆

試薬も品種は何の位ありますかと聞かれること

ケミカルタイムス9号 目次

試薬常識	表紙
醫薬品一般試験方法	長沢博士...138
分析試薬としてのPhenylthiosemicarbazidについて	内藤博士...144
簡易迅速糖定量試験試薬	篠原博士...146
Xylene Cyanole FFの利用	加藤博士...148
ETAによる水の硬度測定	坂本博士...148
ETAの輝ける功績	水谷東京薬学士...144
Friedel-Craft反応による芳香族化合物のAlkyl化	石田博士...152
日本工業規格 塩化アンモニウム(試薬)	155
地方通信欄	157
万国原子量表	159

があるが、有機はBeilsteinに収載されているのは全部試薬ですと答えたことがあるが実際にカタログで調べたらC.R.赤表紙カタログ第3版は品種にして2,871あつた。その後脱落分と新製品が月平均80種C.R.速報で発表されており現在の市場に供給された品種は400種を突破している。而もそれに等級別、容量別があるから祐に1万種を扱っているわけだ。来年出版されるC.R.赤表紙カタログ第4版の内容が期待される。

☆ 試薬の規格 ☆

試薬の規格は従来各生産業者が社内規格を定めていたが、関東化学株式会社(当時小島化学)が昭和12年ケミカルタイムス社より試薬規格集を公表したのが日本では最初で需要者より好評を拍していた。終戦後工業技術院で工業標準化法に基いて試薬規格制定に着手した。この国家規格は所謂JES (Japan Engineering Standard) 及び JIS (Japan Industrial Standard) で前者は純度規格のみで340種、後者は試験方法が制定されているもので240種が現在迄に制定されている。ケミカルタイムス社では、JIS 以外の試薬規格を逐次本誌に発表してゆく予定である。

☆ 試薬の等級 ☆

試薬の等級には特級 (G.R) Guaranteed、一級 (E.P) Extra Pure、二級 (P) Pure、化学用 (C.P) 等がある。需要量から見ると一級が73%、特級18%、その他となつており、一級が断然大きい数字を示しているが特級も漸次上昇傾向がある。

特級と云うのは特殊の分析実験に使用される純度、一級は一般的に使用される純度で、純度はそれ程厳格でなくともと云う場合は二級か化学用で差支無い。

9

本社 東京都中央区日本橋室町三丁目四番地
支社 大阪市東区瓦町三丁目一番地
発行所 ケミカルタイムス社
編集人 斯波之茂

(代贈写)

醫 藥 品 一 般 試 験 法

國立衛生試験所 研究部長 藥学博士

長 澤 佳 熊

ここに対象とする医薬品とは藥事法第2条4項によると

1. 公定書に収められたもの

(註) 公定書とは日本藥局方(日局)、國民医薬品集及びそれらの追補を指す(藥事法第2條8項及び9項)外國の公定書としては各國藥局方及び米国ではNational Formulary, New and Nonofficial Remedies (毎年刊行、アメリカ医学協会公認、嚴密な意味では公定書に含まれない)、英國ではBritish Pharmaceutical Codexなどがある。

2. 人又は動物の疾病の診断、治ゆ、軽減、処置又は予防に使用することが目的とされているもの

(註) 例えば一般の医薬品を指し、消毒剤のDDT, BHC, 石炭酸など人体に直接に触する薬品や、血液型判定剤のようなものまでこの内に含まれる、臨床診断に用いる試薬類、例えばエスバツハ試薬、ニールンデル試薬などは広義にはこれらに含むとの解釈もできようが、筆者の見界では、この法文の本質としては必ずしも包含するとはいえない。

3. 人又は動物の身体の構造又は機能に影響を与えることが目的とされているもの(食品を除く)

(註) 食品は食品衛生法その他による、脱毛剤、重湯末、白毛染め、ジヨウ糖などがこれに包含する(栄養剤の1部、化粧品と薬品の中間型にあるものがこれに属する)

4. 前各号に掲げるものの構成の1部として使用されるもの

(註) 例えば錠剤や丸剤などのフ形剤(例えば公定書中のものとしてはタルク、カカオ脂、石松子の類)がこれに属する

医薬品試験において準拠すべきものは A、公定書、B、藥事法、32條による厚生大臣指定の製剤について定められた基準(生物学的製剤基準、抗菌性製剤基準など)第33條による厚生大臣指定の医薬品について定められた検査法(國家検査、検定の基準)、公定書以外の薬品については第26條3項によつて厚生大臣が許可を与えたとき、第31條によつて許可を受けた基準である、又一般には第40條 不良医薬品に関する下記の項が凡てに適用される。

(イ) その全部又は一部が不潔な物質又は変質もしくは変敗したものであること、(ロ) 汚染されるか、又は保健上危険なものにされるおそれがある非衛生的条件のもとに製造、調剤、包装又は取扱をされたもの(註) 直接試験に無関係のことが多いが、試験規格に適合していても、包装不完全なものはこれに含まれる。法の主旨は製品ができ上がるまでの状況に

対するものとする。(ハ) 医薬品であつて、その容器の全部又は一部が有毒又は有害な物質からなっているために、その医薬品を保健上危険なものにするおそれがあるもの(註) 鉛製、銅製、フェノール樹脂製、ホルムアルデヒド樹脂製の容器などを指す。このゆえに一般にガラス製容器が使われるが、注射用容器のガラスの品質については日局一般試験法第12項注射剤用ガラス容器の規定があり、一般容器について通則40~44條に密閉、気密、密封、遮光した容器の解釈各正條の貯法にそれらの使用規定があるが、以上の日局の規定は薬品の強度、品質、純度の3項目を変ずることについてのみである。この規定を守るべきことを第41條3項(不正表示医薬品の項)で指示している。本法によれば、實際上品質、強度、純度に変化しなくとも、その心配があるものを禁止することができる。

(ニ) 医薬品であつてその着色のみを目的としてタール色素が使用されている場合に、省令の定めるところにより証明されたタール色素以外のタール色素が含有されているもの

(註) 省令で定めたタール色素とは藥事法施行規則第29條により別記第2号表に示す次の合計22種である

赤色一号(ボンソー3R)、赤色二号(アマランス)、赤色三号(エリスロシン)、赤色四号(ボンソーSX)、赤色五号(オイルレッドXO)、赤色一〇一号(ボンソーR)、赤色一〇二号(ニユーコクシン)、赤色一〇三号(エオシツ)、赤色一〇四号(フロキシソ)、赤色一〇五号(ローズベンガル)

だいだい色一号(オレンジI)、だいだい色二号(オレンジSS)、黄色一号(ナフトールイエローS)、黄色二号(イエローAB)、黄色三号(イエローOB)、黄色四号(タートラジン)、黄色五号(サンセツトイエローFCF)、青色一号(ブリリアントブルウFCF)、青色二号(インジゴカーミン)、緑色一号(ギネアグリーンB)、緑色二号(ライトグリーンSF黄口)、緑色三号(ファストグリーンFCF)

これら以外のタール色素でも、疾病の治ゆ、診断を目的に使うメチレンブルウなどは使用に差支えないが、着色の目的には禁止されている。更に同規則同條2項により厚生大臣の証明を受けた物質は差支えない。

二 公定書に収められた名称を表示している医薬品であつて、その強度が公定書で定められた基準と異なるか、又はその品質もしくは純度が公定書で定められた基準に及ばないもの

(註) 技術者が公定書薬品について試験する主要点はこの法に基づく。これに、日局通則第3條「医薬品の適否



は別段の規定あるものの外、通則、一般試験法、製剤総則に従い、その医薬品各條の規定によつて決定する。但し医薬品各條中性状の項に掲げた溶解液、比重、沸点、融点、旋光度、屈折率及び pH は参考に供したもので適否の判定基準を示すものではない」が附則として考えられる、この規則の除外例は性状に示す恒数についてのみと考えてよく、その恒数が試験に必要なときには、性状以外の試験法中に掲げてある。

基準は requirement, すなわち最低要求条件であり、規格は standard 試験法は test method, 強度は strength (力價 potency を含む)、品質は quality, 純度は purity の意味である。

現行国民医薬品集は規格及び試験法を掲げてあるとはいえないが、簡単な基準の 1 種である

三 前号に掲げる医薬品以外（註、公定書収載品以外）の医薬品であつて、その強度が当該医薬品の表示書の表示と異なるか、又はその品質もしくは純度がこれに及ばないもの

（註）技術官庁が薬事法第 41 条、不正表示医薬品についても検査して、適、不適の判定を行つてよいか否かは確言し得ない。

この条の適用に関して、試験が関係する場合の多いことは事実であり、殊に試験所、研究所などの技術官庁が官封によつて保証する場合、不正表示薬品であれば不合理であるが監視その他の事務官庁との相合判断によるものとするのが適切である。旧来、官封の保証は、その品質、純度、強度などに関するものであり、根拠とする試験法、基準、規則、条件などを封カン紙上に記し、その点のみの保証であることを明かにしていたが、戦後はその明記のないものも多く、使用者は薬品全体の保証をしたものと当然解するであろう。理想としては技術官庁、事務官庁の協力により、封カン薬品中には不正表示薬品を含まないようにするのがよく、ここでは試験の立場から述べているので、一般に不正表示にふれないこととする。

この外 麻薬取締法、大麻取締法、覚醒剤取締法、劇物及び毒物取締法、食品衛生法、計量法、工業標準化法も一応知つておく必要がある。度量衡に関しては計量法によることが多く、試験は J I S を採用しているものが大部分であるから工業標準化法を参考としなければならない。

日局試験法概論

採取する重量及び容量について：

正確に秤り……記載量とおり化学天秤を用い、0.1mg まで秤量する

精密に秤り……記載量は約何 g とあるから、その何 g を ±10% の範囲で 0.1mg まで秤る、これは定量法のとときの検体の採取量を表わすときに使い、通則 29 にこの説明がある。

量り……容量をはかる前項と同様に「正確に量

り」はビベット、メスフラスコ、やむを得ないときはビュレットを用い「精密に量り」のときは ±10% の範囲ではかる「正確に何 cc とする」とはメスフラスコを用いる。

確認試験では通例、採取量に「約」を附けないが上皿天秤又はメスシリンダを用いて差支えない純度試験の場合も同様であるが、誤差を考慮して必要ならば所謂毒薬天秤、又化学天秤を用いて秤るかビベット、ビュレットを用いて量る

定量法、乾燥減量、熱灼残留物、灰分などは化学天秤を用いるのが、原則である。準標品の採取には必要ならば、微量天秤を使う。容量の場合はビベット特になるべくホールビベットを用いる。

薬品含量が製剤で 90~110% とあるのは、その調製に際し 100% を目標として調製されることを意味し、最低の 90% を目標として調製するのではない。この数字 (%) は定量法又は試験の測定誤差を考慮して示したものである。純度や効力の試験でも調製するときの目標は、測定誤差を考慮してその最低以上に常に試験結果を得るようにする。但し、適不適の検査を行う監督側の技術者は、常にその条件についての誤差を充分に考えてその判定をする。又 90% とあるは 90.0...% を意味し、四捨五入の値ではない、日局には有効数字についての規則がないが、専門的の正当さで解釈する。

各条の「105°で 18 時間乾燥し」とあるは乾燥物質を 100% としたときの値であつて、一般に薬品は、乾燥物について含量を定め、別に乾燥減量を規定するのが望ましいが必ずしもそうなつていないこともある。乾燥減量と定量法の乾燥条件の規定とは同条件に定めてある。熱灼減量の場合も同様である。

製剤の試験 局方としては最終製品の試験法を定めるのが理想であるが、これは一般に困難で面倒な方法が必要となるので、日局ではやむを得ずその製法を記すだけに止めたものが多い。原料は局方に合格していなければならないはずであるがその製剤だけの試験でそれをたしかめることは困難であり、最後的には現場への立入り検査による方法によらねばならない。一方、製剤の試験で、原料の不適が立証されれば、その製剤は不適であるはずなのであるが、このときはその試験による理論が完全で、独善的では決してないという慎重な調査が必要である。

局方では、原料薬品及びその製剤の規定がなるべくムジュンしないこととなつてはいる。例えばブドウ糖注射液では発熱性物質試験を特に記載しており、これは原料のブドウ糖にはない規格である。酢酸カリウム液とその原料の重炭酸カリウム



の純度についてもかかる例は存在する。これは局方の規格は最低基準であり、製剤が使われる目的により、その原料の一般使用目的では必要としない純度を製剤の原料としては要求されることもあるからである。

薬局方一般試験法註釈

通則3に基ずき、正条の各薬品に共通な試験方法及び事項を果め、各正条の項に反ブク記す手数を省いたものである。各項目1~23は五十音順に並べてある。24は一般試験法以外に属するもので米局では独立した項目になつてゐるが、日局では便宜上一括したため、五十音順の例外となり、現則というよりむしろ参考に記したものも多い。

薬局方が改版され、複雑な試験操作を採用するに従つて増加する傾向にあり、各国の薬局方とも改正されるたびに増している。米局、英局、国局は特殊な複雑な試験法をこの項に含ます。

1, アルコール数及びその測定法 アルコール製剤とは、チンキ、精（芳香アンモニア精、アンモニアウイキョウ精、甘硝石精、カンフル精、サリチル酸精、ハツカ精）、エキス（バクカク流エキス）、シロツブ製の1部（セネガシロツブ、橙皮シロツブ、トコンシロツブ）でアルコールを含むものをいい、それらの条のアルコール数及びアルコール含量は本法で測定する。日局Vを1部分改案、前処理法は米局を採用して特に揮発性物質を除いている。装置も日局Vに比べて少し改められている。本法は J. Gadamer, E. Neuhoﬀ の創案により独局に収載された方法で、刈米の追試により改められたものである。

アルコール数とは独局 Alkohol Zahl の訳で、試料10cc+水10ccを規定の方法で蒸留して得た留液に炭酸カリウムを飽和し、塩析した上層のアルコール部分($4C_2H_5OH + H_2O$ 式で示される水加物、アルコール含量 $94.06V/V\% = 91.09\%$) のcc数である。アルコール含量 $(V/V\%) = \text{アルコール数} \times \frac{100}{10} \times 0.9406 = \text{アルコール数} \times 9.406$ 、ただし凡て15°における計算を行う。

米局はアルコール含量を留液の比重から計算する。

2, 温度計 浸点温度計3種を採用した。沸点蒸留温度及びその留出物、凝固点、融点の測定など、正確を要する温度測定に用い、浸点まで浴に浸し測温するとき、そのよみが日局記載の温度（ほぼ補正温度に相当する）になる。

正確に云えば浸点から上部の露出部の温度は、25°（標準温度）のときにそうなるのであるから夏冬には少しずつのズレがある。一般室温の測定などには在来の全浸温度計を用いる。

バイラスとは硬質ガラスの1種で、膨張係数のなるべく小さいもの。117番が最適、31番はこれより少し劣るが、細工し易い性質がある。この3種の温度計はいずれを使つてもよいが、160~200°の測温には第3号型よりも公差の小さい第2号型を用いる、米局に倣つたが、米局では ASTM 規格の浸点温度計4、全浸温度計3種を使用している。

3, 確認試験法 定性又は実性反応 Identification Test である、各条中にしばしば記載の必要のあるものをここにまとめた。その中には薬局方を使つてない反応も記されている。定性分析のよい参考にもなる。長沢：解説・第六改正日本薬局方（東洋書館）508~517、第六改正日本薬局方註解（南江堂）1043~1055 参照

4, 乾燥減量、灰分及び残留物試験法 Residue on ignition or non-volatile matter in chemicals, Loss on drying for chemicals, Ash, 乾燥減量は原則としては附着水分の定量で、一般になるべく105°で何時間乾燥するということにしてある。結晶水をも定量する場合もある。デシケータ（硫酸）とは脱水剤に硫酸を用いたガラスデシケータのことである、その硫酸は水分を吸つていない新しいものを意味するが、米局では10日以上使用したときは取換えなければならないと規定している。灰分は主として有機性薬品に、熱灼残留物とは主として無機性品に対して用いたが、その方法は差なく、いずれも硫酸塩として測定するために硫酸を加えて熱灼する。これにより、ハロゲン化物、酸化物などが硫酸塩となるので通例の灰分よりは約20%増量する。このとき、硫酸塩が分解するほど、強熱してはならない。(500°以下)生薬の灰分と別項として熱灼減量（例亜鉛華）というのがあるが、これらには硫酸を加えない、恒量となるまでには通則28により1時間後の差0.5以下。

5, 凝固点測定法 Congealing temperature or range 氷酢酸、アミノコルジン、豚脂などの性状試験及び次項の脂肪、及び脂肪油試験で用いる。オリブ油、カカオ脂、大豆油、ダイフウシ油、ツバキ油、トウモロコシ油、豚脂、ヤシ油、ラツカセイ油にそれぞれ凝固点の規定がある。このとき浸点温度計第1号型を用い、浸点まで浸さなくてよい。米局により改案された。

6, 脂肪及び脂肪油試験法 脂肪（カカオ脂、牛脂、ケンゴ子脂、豚脂、ヤラツパ脂、ラウリン脂）脂肪油（アマニ油、ウイキョウ油、オリブ油、硬化油、ダイズ油、タイフウシ油、ツバキ油、トウモロコシ油、ナタネ油、ヌカ油、ヒマシ油、ラツカセイ油）の試験を共通にしてまとめたものである。酸度 Acid degree 100は酸価 Acid Value 56



に相当する。酸度は脂肪類中で、夾雑する酵素、水分などのため加水分解して生じた不純物としての遊離酸の量を示し、これの多いのは変敗した不良品である。酸価は常成分である遊離酸で、樹脂、蠟、バルサム中のものについて検定し、その性質、真偽を知る手がかりとする。日局Vでは酸価を酸数と称した。米局では酸価として酸度を含め、薬品各条では遊離脂肪酸 free fatty acid として記載してある。注射用脂肪油は酸価1以下(日局)0.4以下(米局)の制限を製剤総則で定めてある。ヨウ素価は不飽和化合物の量を指示する。この二重結合にヨウ素を附加する。不ケン化物はアルコール製水酸化アルカリでケン化されないもの、肝油中のステアリン(主にステリン)炭化水素、などがこれに入る。脂肪をパラフィンなどで増量し脂肪油を石油などを加えて増量するとこれで分る。

7, 重金属試験法 Heavy metal test 重金属とは弱酸性水溶液から硫化水素(又は硫化ナトリウム)で沈澱する金属イオン(Pb, Cu, Zn……)で、Pbが代表的のものである。これらのイオンは有毒性物を形成するとので在来の感念からこの試験は薬品、食品を通じて一般に行われている。Asは特に別に更に鋭敏な方法で試験し、アルカリ性溶液から硫化水素で沈澱する Fe, Ni……などは含めないのが通例である。硫化ナトリウムを用いるときは無色の結晶の純品を用いないと感度が著しく劣る。クエン酸鉄アンモニウムではその Pb の夾雑をジチゾン法で行う。精油(ウイキョウ油、オレンジ油、ケイ皮油、チヨウジ油、ヘノボジ油、ベルカモツ油、ユーカリ油、ラヘンダ油、レモン油、ローズ油)のときは比色法を行わない。限度は Pb として10~50 γ (14%差なら40~100 γ でよく判別できる(但し上方から検する) 米局はppmで示す。

1 ppm=0.0001%

8, 生薬試験法 Vegetable and animal drugs, 生薬の灰分、乾燥減量は一般試験法4によらないことをここで記してある。この精油定量法に2種の抽出器を規定してあるが、それは日局Vとほぼ同型、但し、冷却器の形状、予備線の追加など、米局をも参考として改められた。この精油とは生薬中の精油の意味である。

9, 旋光度及びその測定法 比旋光度を新たに設けた、液状薬品については日局では比旋光度を用いていない。測定温度は、測定時は勿論、溶液の調製時にも旋光度測定に示された温度で行う、従つて一般には日局、英局、国局では20°、米局では25°を用い、 $[\alpha]_D^{25} = +155 \sim +166^\circ$ と記してある例では25°で行う、旋光度は温度による補正を一般式で示すことはできないから、やむ

を得ないときは、実験を行つて補正表を作製しておく。旋光度測定器には規定はない。

10, 濁度試験法 濁度は薬品を加えるときの温度、順序、放置時間、pH によつて差異を示す、塩化物の濁度は opalescence と云い(米局、国局、英局)、その試験可能の限度は N/50 塩酸 0.1~0.6 cc (0.1, 0.2, 0.5 cc まで判別可能、0.6と0.7cc は判別不可能、20%差とすれば0.03~0.72cc では判別可能、0.3~0.36cc の辺りが最もよい) N/50 塩酸 0.1cc = Cl71 γ 、硫酸塩の限度は turbidity と云い(米局、国局、英局)その試験可能の限度は N/50 硫酸 0.1~0.7cc (0.1, 0.2~0.7cc まで判別可能 0.7cc と0.8cc は判別不可能、40%差とすれば0.1~0.96cc では判別可能、0.5~0.6cc の辺りが最もよい) N/50 硫酸 0.1cc = SO₄96 γ

規定によれば横から検するのであるが、必要に応じて(ネスラー管を用いて)上方から検するとやや判別し易い。

濁度のあらわし方: 日局Vを引きついで同様の濁度で定めた、但し塩酸量が日局Vより少い小量採取しているのは硝酸を加えてあるため濁度が強まつたのである。そのときの全量は50cc である。

放置時間は塩化物は5分間、硫酸塩は10分間、温度は原則として25°である。

11, 窒素定量法 (I) マクロ法: (2) の硝酸塩が存在するときはサリチル酸を加えてそのニトロ化合物としてから疎解する (II) セミマイクロ法 常法により留出したアンモニヤガスをホウ酸で吸収し、硫酸で直接滴定する。メチル・レッド液は赤から黄になる。ホウ酸は標定する要もなく、かなりの純度のものであれば役立つから便利である。疎解にセレンを用いたときは青色にならない。Nを含む安定剤を加えてない過酸化水素を使う。

疎解時間はセミマイクロ法でも例えばインシュリン注射液の窒素の定量法では9~11時間を要する蛋白質、アミノ酸製剤では長時間を要し、アミノ酸は一般に3時間以上、アルギニン、リジン、ヒスチジンなどは6時間を要する。このときは硝酸カリウムの量を多く使うのがよい、疎解時間が少なすぎるか、多すぎると窒素含量は少く得られる。窒素含量既知の検体と同じか類似の物質で対照試験を行うのがよい。

12, 注射剤用ガラス容器 着色アンブルは使用できない。ガラスの質はガラスを粉末とする方法によりアルカリ溶出だけ調べている(この粉末法は、独局、準薬局方、米局にある)、熔封できない容器とは、ワクチン、血清、ホルモン製剤に用いるバイアルビンであり、ペニシリンなどの凍結乾燥品に使うビンもこれに属する。このビンに使うゴム栓にはアルカリを溶出するもの、ゴミを



形成し、又は灰分に影響するものもある。

13, 鉛試験法 クエン酸鉄アンモニウムでは重金属試験の一般法、すなわち硫化水素法ではうまくできないので、本法を用いてPbを試験する。ジチゾン¹は金属イオンに対してきわめて鋭敏に反応するから注意を要する。そのため試薬も精製する。ジチゾンは Diphenylthiocarbazone $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot N : N \cdot C_6H_5$ である。Pb イオンと反応し紅色を呈する。

前処理法は試料中の他の金属による反応妨害を防ぐ目的で行う。先ず試料中のPbを抽出するためクエン酸アンモニウム液を加えてアンモニヤ試液でPbが沈澱するのを防ぎCu, Zn, Agなどの妨害を防ぐ (Fe^{+++} , NO_2 などの化合物) ためにシアン化カリウムを加えて、これらのシアン酸塩を製し、又酸化物質が存在するとジチゾン、ジチゾン鉛が酸化されて黄色の酸化生成物を生じて反応を妨げるから、塩酸ヒドロキシルアミン液を加えて還元する。次に強アンモニヤ試液を加えて抽出用ジチゾン液で抽出するのに最適のpHとする。比色のときの色はクロロホルム溶液中のジチゾン鉛の赤色+ジチゾンの緑色である。(Pb 25 γ 以上は紅色、5~10 γ のとき紫→青色)

14, 発熱性物質試験法 Pyrogen test 抗生物質殊にペニシリンの夾雑物としてこの物質の研究が進んで、戦後その検定が米局に収載されているのが分つた。ほとんど米局 VIII による。抗生物質の基準「抗菌性物質製剤基準」(厚生省告示、昭和27年3月)もこれと同様である。(日局との差、休養日: 2日間、使用1~2日前の体温測定は使用2週間以内のものは省く、試験温度は制限なく恒温 ($\pm 2.8^\circ$)、検体注射前の体温測定は試験前15分以内は1回で $38.8 \sim 39.9^\circ$ のもの除外、最後の判定は記し方は異なるが同じ)。これは米国の、Compilation of Regulations for Tests and Methods of Assay and Certification of Antibiotic and Antibiotic-containing Drugs, by Federal Security Agency, Food and Drug Administration と同じであるが、恒温は米局と同じで $\pm 5^\circ F$ ($= 2.78^\circ$) 英局 (VII, 402) は更に簡略である。

輸血用クエン酸ナトリウム注射液、注射用蒸留水、生理食塩液、ゼラチン注射液、ブドウ糖注射液、リンゲル液、ロツク液など大量を静脈内注射する薬品について行う試験である。試験温度は、 $18 \sim 26^\circ$ 、最適 $24 \sim 25^\circ$ がよい。そのまま検体10cc (家兎体重) を家兎耳静脈から注射する【クエン酸ナトリウムのようにそのままでは毒性のあるものは発熱性物質を含まない注射用蒸留水でうすめる (日局追補I参照)】

15, 砒素試験法 硫酸及び亜硫酸による前処

理は検体が酸化性のものに対して行い、酸性塩化第一スズ試液の作用を妨げないようにする。この反応は試料中の As^{+++} を酸性塩化第一スズで As^{+} に還元し、更に発生期のHで還元し AsH_3 とし、これが臭化第一水銀紙と作用しAs量が少いときは黄色、多ければ褐色となる。限度1~3 γ 、この試験はAs 2 γ を検する。

本法はGutzeit, Sangert, Black 法、日局VはPettenndorf法

16 標準品 Standard、長沢筆: 第六改正日本米局方註解 (南江堂) 1090~1095参照、標準品とは単位²の原基で、メートルの原基のようなものである。単位は薬品の用量を示す場合に使われる。重量で力価を示す場合にも重量 (力価) の標準品として用いることもある。(例、ペニシリン、ストレプトマイシンなど) 日局標準品は現在4種であるが、その外に国立衛生試験所で配布するものに (厚生省告示第133号、昭27.6.17)、安息香酸エストラジオール、エストラジオール、エストロン、エピレナミン、ジエチルスチルベストロール、デスオキシコルチコスチロンアセテート、テストステロンプロピオネート、ビタミンB₁ 結晶、ビタミンB₁ 溶液、ビタミンB₂、ビタミンB₆、ビタミンC、ビタミンD、融点測定用 (アセトアニリド、アセトフェネチジン、カフエイン、スルファニルアミド、スルファピリジン、ワエリン) の標準品がある。この内で国民医薬品集に収載されるものもあろう。日局は日局標準品、米局は米局 Reference Standard、英局は英局標準品、国局は、国際標準品を採用している。いずれの局方でも、その原基のあるものは国際標準品を基にしている。

標準品中生物学的製剤 (血清、ワクチンなど) 抗菌性物質製剤 (ペニシリン、ストレプトマイシンなど) の標準品は国立予防衛生研究所が保管しこれとほぼ等しい常用標準品 Working Standard を製薬業者に配布している。英局ではその常用標準品と同意義的な Local Laboratory Standard を一般に認定している。標準品数は日局4、米局40、国際標準品35種、国立衛生試験所が英国国立医学研究所から配布された国際標準品は現在次のとおりである。胎盤性性腺刺激ホルモン、血清性性腺刺激ホルモン、副腎皮質刺激ホルモン (ACTH) プロゲステロン、ジギタリス、乳汁分泌ホルモン (プロラクチン)、ヘパリン、ウズバイン、脳下垂体後葉、ビタミンA、ビタミンD (アンドロステロン、エストロン、エストラジオールモノベンゾエートは生物学的試験をしなくともよいというので現在は存在しない。甲状腺刺激ホルモンは制定中、インシュリンは新製品が近く配布される予



定である。力価殊に単位を定めるときには検体と標準品を比較分析する。米局のReferene Standardは物理的、化学的検査のとき比較試験に使うものもある。

17 沸点、蒸留温度及びその測定法 日局Vの山口式沸点測定器を改め、米局式にした。但し温度計は浸点型を選んだので、フラスコの頸部の長さを改めた。沸点又は蒸留温度が80°以下のものは水浴で加熱し、それ以上のものは油浴又は直火で加熱する。150°以上のものは空気冷却管でよい。沸点は気圧によつて変化するが、その補正はきわめて低気圧の場合の外は局方試験では必要はない。低沸点の場合の方が気圧に大きく影響する。大抵65°附近の沸点で気圧が2.7mmの差で0.1°を補正する程度である。

18、無菌試験法 20の滅菌法と規則上は重複するが、滅菌法は規定とおり行つても本法によつて合格しなければならない、細菌とカビとを試験する。

液体培地A及びBは溶連球菌のようにN源として多種のアミノ酸、C源として一定の糖、発育促進物質としてビタミン類を必要とする栄養要求度の高い菌、又偏性嫌気性菌中でも栄養要求度の高い破傷風菌も充分発育できるものである。ブドウ糖培地かカビ及び酵母用である。対照試験に用いる。

Monilia albicans は鰐口瘡の病原菌として知られている。人の糞便中にも存在するといわれる1種のカビである。*Clostridium tetani* は破傷風菌、*Streptococcus haemolytica* は溶連球菌である。

19、メチルアルコール及びアセトン試験法

メチルアルコール又はアセトンが夾雑するか否かを試験する方法である。主旨は日局V又は進駐米軍法と同じである。検体1cc中2mgまでのメチルアルコールを許容している。検体の前処理法はアルコールはそのまま、アルコールを含む製剤ではアルコール数を測定するとき、後に分離したアルコール部分をとるようにしてある。アセトンの方は日局Vと同じ、赤色となつても酢酸を加えたとき、紫色に変らないときはアセトンではないと解する。この検出鋭敏度は1%内外である。赤くならず紫色を呈するのはメチルエチルケトンである。室温放置とは25°

20、滅菌法 米局XIVでは削除している。無菌試験法があれば不用のはずである。但しこの項では一般器具までの消毒法をも規定している。滅菌条件は日局Vよりもきびしい。例えば100°、30分間加熱のときは間ケツ法を行うのがよいという意味を記している。大抵米局XIVによつてゐるが、条件は少しゆるやかになつてゐる。細菌濾過法は

死菌をも除去できる特長があるが、現在濾過器、例えばシヤンペラン、ザイツフィルタなどの規格が規則上に存在しないので、我国ではこれのみにたよることは嚴重な注意を要する。

21、有機酸アルカリ塩の測定法 酒石酸カリウムナトリウムなどで使うもので、強熱灰化して炭酸アルカリ液とし、N/2硫酸に溶かした後、N/2水酸化ナトリウム液で滴定する。

22、融点及びその測定法 浸点温度計の採用により、直接補正融点に近い温度を測定することができる。各条には融点の範囲を示しているが、例えば110~115°とあるのは、融けて澄明となつた融け終りの温度が110°~115°の間にあればよいということである。浴は硫酸よりパラフィンを使つた方が安全である。200°以上のときは、硫酸7部十硝酸カリウム3部の液を用いるとよい。硫酸浴が着色したときは、硝酸カリウム粉末少量を加えると脱色する。融点の測定に用いる日局温度計は公差が0.5~1°で大きいから必要ならば標準温度計により補正するが、融点標準品を測定に用いて補正してもよい。

米局のMelting rangeとは、融けはじめ、Sinterする温度がこの範囲に入らなければならないのである。

23、硫酸呈色物質試験法 薬品の本質は硫酸に無色に溶けるが、不純物があるとそれが炭化し、着色することがあるので、それを検査する。この試験は温度により大差を示し、硫酸を加えるとき温度が上昇するから注意を要する。原則としては反応温度は標準温度(25°)である。試験管はネスラー管がよく、その呈色度を比色標準液と比較する。比色標準酸は市販品もある。米局になつた方法である。

24、試薬、試液、比色標準原液、指示薬、容量分析用量器、容量分析用指示薬試液、pH指示液、容量分析用標準液及びpH測定法

(1) 試薬：JIS(日本工業規格)、正条、日局試験の項で指定した規格(俗に局方試験規格という)がある。試験者はその規格に適合していることを確認してから局方試験に使わなければならない。JIS試薬には通産省工業品検査所による官封製品があるから、これを使えば安心できる。私封品は取締規則の関係から、表示の純度と内容物が異つてゐることもあり得るから注意を要する。この項には指示薬は含まず、別項(4)になつてゐる。

(2) 試液；試薬を溶かし、又は試薬を以て調製した液である。指示薬試液(6)比色標準原液(3)、pH指示液(7)、容量分析用標準液(8)は別項に記してある。

(以下151頁に続く)



分析試薬としてのPhenylthiosemicarbazidについて

名古屋大学教授 薬学博士 内藤多喜夫

Phenylthiosemicarbazid $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ は無色稜柱状の結晶でFp. 201° である。この種の化合物の中Diphenylcarbaid, Dithizon 等に就ては幾多の研究によつて研究せられ、既に分析試薬として実用に供せられているが、Phenylthiosemicarbazidの分析上の応用に就ては未だ研究せられていなかったもので、昭和十一年頃より研究に着手し、各種金属イオンの確認、特にCu、Ptの確認及Ptの定量試薬、または金属イオンのクロマトグラフィーの顕色剤として優秀なことを発見した

I 金属イオンの確認

試薬 Phenylthiosemicarbazidの冷飽和酒精溶液

a) ニッケルイオン

NaOHアルカリ性：暗緑色を呈し濃度大なる時は放置すれば暗緑色沈澱を生ずる。確認限度1cc中 $9.8 \times 10^{-6}gNi$

NH₄OHアルカリ性：赤褐色を呈し濃度大なる時は同色の沈澱を生ずる。この着色物はエーテル、クロロホルム、アミルアルコール、酒精には緑色に溶解するも放置すれば、褐変する。四塩化炭素、二硫化炭素、アセトンには褐色に溶解する。確認限度1cc中 $1.5 \times 10^{-6}gNi$

b) コバルトイオン

c) 銅(II)イオン

NaOHアルカリ性：藍青色の沈澱を生じ、アミルアルコール、アミルアルコール・エーテルに青色に溶解する。確認限度1cc中 $9.8 \times 10^{-7}gCo$

NH₄OHアルカリ性：青紫色乃至青色の沈澱を生じNH₄OHの過剰に溶解して同色の溶液となり、アミルアルコール、アミルアルコール・エーテルに溶解して緑色となり、アセトンに溶解して、青緑色を呈する。確認限度1cc中 $1.5 \times 10^{-6}gCo$

c) ニッケルイオン及コバルトイオンの分離確認

検液をNH₄OHアルカリ性となし、これに試薬を加えた後エーテルを加えて振盪すればNiはエーテル層に褐色に移行し、Coは下層に残留して藍青色を呈する。

d) 白金イオン

$[PtCl_6]H_2 \cdot 6H_2O$ の溶液を検液として使用すれば淡緑色を呈し、放置すれば大なる緑色竹葉状の結晶を析出する。確認限度1cc中 $2 \times 10^{-6}gPt$ 又検液をNa₂CO₃を以て中和して試薬を加うれば即時緑色竹葉状の結晶を析出する。確認限度1cc中 $4 \times 10^{-8}gPt$ この緑色結晶は水に不溶であるが、酒精、アセトン、アミルアルコール・エーテル、ベンゾール等の有機溶剤には僅かに可溶である。

液性 Cu g/cc	中 性	酢酸々性	塩酸々性	アンモニア アルカリ性	苛性ソーダ アルカリ性
3.8×10^{-7}	淡 青 色	淡 青 色	淡、青色	—	—
3.8×10^{-6}	同 上	同 上	同 上	帯 黄 青 色	帯 黄 青 色
3.8×10^{-5}	青白色沈澱	青白色沈澱	青白色沈澱	青 黒 色 沈 澱	青 黒 色 沈 澱

次に試薬として Phenylthiosemicarbazid のアミルアルコール 飽和溶液を用い、振盪してアミルアルコール層に呈色せしめた場合は次の如くである。

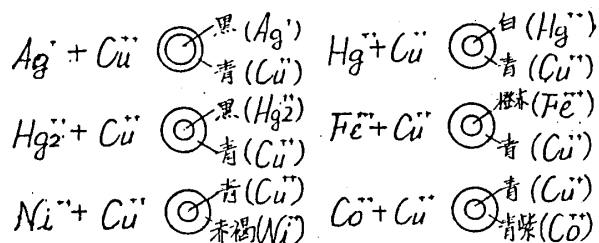
液性 Cu g/cc	中 性	酢酸々性	塩酸々性	アンモニア アルカリ性	苛性ソーダ アルカリ性
2×10^{-8}	—	淡 青 色	淡黄緑色	淡 緑 色	淡 緑 色
2×10^{-7}	淡黄緑色	同 上	同 上	同 上	同 上
2×10^{-5}	青 緑 色	深 青 色	緑 色	青 黒 色	青 黒 色

f) 斑点反応による他金属と共存する銅イオンの確認

試薬試験紙：東洋濾紙No. 5Cを適当に細長く切り、Phenylthiosemicarbazid の飽和酒精溶液を浸して乾燥後褐色除濕器中に貯えて置く。

操 作 滴下毛細管を試験紙上に接して検液1滴を落して呈色せしめる。

Ni⁺⁺+Cu⁺⁺の場合のみアンモニアアルカリ性で、他は中性。この場合すべてCuの確認限度は0.05cc中0.5γであり、銅イオンと他のイオンとの限界比は



1:1000 であつて、すなはち他の金属イオンが銅に比べて 1000 倍量共存していても Cu を確認することが出来る。

g) その他の金属イオンの呈色

Ag は中性、 H_2SO_4 酸性で白色→黒色の沈澱、アンモニアアルカリ性で黒褐色沈澱を生ずる。

Au^{+++} は中性で橙の赤色沈澱、HCl 酸性で褐色沈澱、アンモニアアルカリ性で赤褐色沈澱を生ずる。

NaOH アルカリ性で生ずる赤紫色は Au^{+++} が $6 \times 10^{-5} g/cc$ まで明瞭で、KCN 溶液で変化しないから、他の金属と共存している場合 Au^{+++} のみを検出し得る。 Zn^{++} はアンモニアアルカリ性で赤色を呈する。

Cd^{++} は HCl 酸性で僅かに黄色、アンモニアアルカリ性で肉紅色沈澱を生ずる。

Hg_2^{++} は中性、 H_2SO_4 酸性で黒色沈澱。

Hg^{++} は中性で白色沈澱、アンモニア、NaOH アルカリ性で褐色沈澱を生ずる。

Cu^{++} は HCl 酸性で白沈、アンモニアアルカリ性で褐沈。

Bi^{+++} は中性で橙色沈澱、HCl 酸性で黄色、アンモニアアルカリ性で橙色沈澱。

Fe^{+++} は中性、HCl 酸性で橙赤色沈澱。

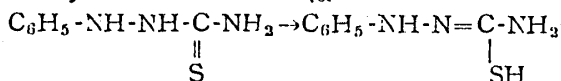
Co^{++} はアンモニアアルカリ性で青紫色、NaOH アルカリ性で藍青色。

Ni^{++} はアンモニアアルカリ性で赤褐色、NaOH アルカリ性で黄緑色→暗緑色。

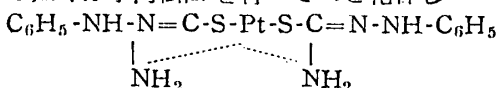
その他ロジウムは NH_4OH アルカリ性で淡黄色沈澱、パラジウムは NH_4OH アルカリ性で淡褐色沈澱。イリジウムは反応しないからイリジウムと白金の混合物から白金のみを検出することが出来る。

II Phenylthiosemicarbazid に依る白金の定量

Phenylthiosemicarbazid は



の如く分子内転位を行つて Pt と化合し



の如き分子内錯塩を形成するものと考えられる。

試薬 Phenylthiosemicarbazid の 50% 酒精飽和溶液

操作 常法によつて得られた白金検液 (1cc 中 0.03 g Pt 含有の溶液とすれば 5cc 位迄が適当) を取り、水 稀釈して 150~200cc となし、液性を pH 6~7 に調節し、次に試薬溶液を少過剰に加へて水浴上に約 30 分間加温する。この時緑色の沈澱が生成し、加温するに従て集合する。沈澱が完全に集合して溶液が淡黄褐色澄明になれば温時 No. 5A 濾紙で濾過し、沈澱は濾紙上で注意して熱湯で洗滌する。洗滌後濾紙と共に 60~80° で乾燥後磁製坩堝中で灰化熱灼して恒量に達せしむる。

Pt 0.1900g を王水 50cc と熱して、王水減少すれば反覆追加して Pt を完全に溶解せしめ、砂浴上で加熱をつづけ乾涸に近づいた時濃 HCl 50cc を追加し、こ

の操作を反覆して HNO_3 を除去し少量のを加へて殆ど乾涸し、冷後水を加へ 15° に於て 100cc とした検液について実験した成績は次の如くである。

実験番号	検液	理論値	実験値	誤差
1	1cc	0.0029gPt	0.0030gPt	+0.0001g
2	"	"	0.0029gPt	±0.0000g
3	"	"	0.0031gPt	+0.0002g
4	2cc	0.0058gPt	0.0060gPt	+0.0002g
5	"	"	0.0057gPt	-0.0001g
6	"	"	0.0059gPt	+0.0001g
7	5cc	0.0145gPt	0.0147gPt	+0.0002g
8	"	"	0.0144gPt	-0.0001g
9	"	"	0.0146gPt	+0.0001g

この緑色沈澱をグーチ坩堝や硝子濾過器で濾取して乾燥し、 $(C_7H_8N_3S)_2Pt$ として秤量することが出来るのは試薬によつて還元せられた金属白金の微量を沈澱に含有するからである。KCl 溶液を加え、多量の無水アルコールを加へ 24 時間放置して沈澱を濾取し、アルコールで洗滌し、乾燥後熱灼して Pt として定量する方法よりも正確であり、操作が簡単で迅速で、また酒精を多量使用しなくても済むので経済的である。

III ペーパークロマトグラフィーへの応用

ペーパークロマトグラフィーにこの試薬を顕色剤として用い Ag^{++} 、 Ni^{+++} 、 Co^{++} 、 Cu^{++} 、 Fe^{+++} 、 Cd^{++} 、 Zn^{++} 、 Bi^{+++} 、 Hg^{++} の各イオンを同時に分離確認することが出来る。

展開剤 (1) アセトン (100 容) + 濃塩酸 (5 容)

(2) ブタノール (100 容) + 濃塩酸 (20 容)

+ 水 (30 容)

顕色剤 フェニールチオセミカルバチツドの酒精飽和溶液及び濃アンモニア水

濾紙 東洋濾紙 No. 50 25×25cm (展開部分は約 13cm)

試料 硫酸銅、塩化第二水銀、塩化第二鉄、銀、コバルト、ニッケル、亜鉛、銻鉛、カドミウムの各硝酸塩を何れも金属として 2% の濃度となる混合溶液
操作 上記濾紙片の一端 2.5cm の所に試料液を 1 滴又は直線状に附着せしめ、展開剤を入れた容器中に下端 1cm 位を浸す。毛管現象により約 11cm~12cm 展開した後、この濾紙片を乾燥し、フェニールチオセミカルバチツドのアルコール溶液を噴霧すると銅が緑色、鉄が褐色、銻鉛が濃黄に呈色する。

更にこの上を濃アンモニア水にかざすと水銀が橙、鉛が橙黄、鉄が褐色、亜鉛が淡紅、カドミウムが淡紫、銅が暗緑、コバルトが青紫、ニッケルが赤紫色、銀が黒褐色と各金属が一定の順序で着色層を形成する。

アセトン塩酸混合溶媒で展開する方法が最もよく、45 分乃至 1 時間で終り、諸金属がよく分離し、検出が容易である。
(以下 151 頁に続く)



簡易迅速糖定量試験試薬



シノテスト2号

薬学博士、米国薬学博士、米国理学博士

篠原 亀之輔

現存蛋白検出試薬の展望

腎臓の病変を知る上に最も重要視せられる尿の異常成分は蛋白、尿円柱、及び赤血球である。就中蛋白は其検出が比較的簡易である為臨床医家によつて最も頻繁に此目的に用ひられている。尿蛋白の主成分はアルブミンであるが其他にグロブリン及び恐らく他種の蛋白質も含有せられている。

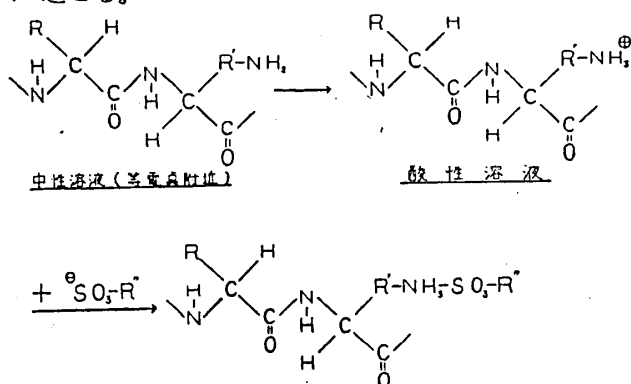
何れにせよ之等蛋白の簡易検出法として煮沸法、硝酸重積法、Robert氏 硝酸—硫酸マグネシウム法、スルフォサリチル酸法が一般に用いられて来た。然し前三法に於ては尿の常成分たる尿酸又は胆汁酸又は磷酸等によつて紛はしい反応が起こり、之等を識別せんとすれば面倒な操作を用ひなければならない。之等の方法に比してスルフォサリチル酸は蛋白に対して特異的である。勿論或種の薬物療法を受けている患者の尿からは樹脂酸が本試薬によつて沈澱するが斯の如き場合は現在に於ては極めて稀である。斯の如き場合に対し配慮する必要がある時は生起した沈澱のアルコール溶解性を検することによつて簡単に識別し得る。アルブミンによる沈澱も起る事があつても之は加熱によつて再溶解するから之によつてアルブミンの識別を従来行つて来た。

上述の如き利点の爲めにスルフォサリチル酸は米国歐洲に於ても亦吾國に於ても一般に用ひられ來つた。

スルフォン酸の蛋白沈澱能

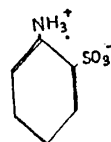
スルフォサリチル酸が蛋白質を沈澱せしめる機序に關しては未だ正確な知識は獲られていない。然し大体に於て次の様な反応に因るものと考えられる。

即ち蛋白質が其種類によつて或は繊維状或は球状をなしていても夫等巨大分子の諸所にアミノ基を有している然も之等のアミノ基は酸性溶液に於ては1個のプロトンをとつて陽性に荷電している。之が陰性荷電を有するスルフォン酸の如き強酸基に遇うと両者の間に極性結合が起こる。



かくして生じた蛋白質とスルフォン酸との結合物は該スルフォン酸のR'基が親水性に乏しい場合(或は無極性部分が大きい場合)には沈澱となつて析出する。巨大分子に対する斯の如き結合は見様によつては吸着と呼び得るであろう。

上述の見解が正しいとすればZwitter ionを形成している分子、例えばo-アニリンスルフォン酸、 $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ 、は蛋白質と結合し且沈澱を起さないであろう。



実験結果は以上の考察を支持している。即ちベンゼンスルフォン酸、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3\text{H}$ 、トルエンスルフォン酸、 $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ 、ザイレンスルフォン酸、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-SO}_3\text{H}$ 、ナフタリンスルフォン酸 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-SO}_3\text{H}$ 等の芳香族炭化水素のスルフォン酸及びスルフォサリチル酸、 $\text{OH-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ 、の如く芳香環に別に陰性基を有するスルフォン酸はいづれも蛋白質に対する沈澱作用を呈した。然かも之等スルフォン酸の分子が大なる程沈澱作用が強大である如くである。之に反して別に陽性基(アミノ基)を芳香環に有するスルフォン酸例之アニリンスルフォン酸類は其大量を蛋白溶液に加えても沈澱を生じなかつた。

低級脂肪族スルフォン酸類も此沈澱作用を有しない。之は無極性部分が小さい為と思われる、高級脂肪族スルフォン酸に關しては未だ実験を行つていない。恐らく炭素鎖が非常に長くなると沈澱能を有するに至るであろう。

芳香族スルフォン酸による蛋白沈澱の條件

上述の説に拠れば、陽性基を有しない之等芳香族スルフォン酸が蛋白質と結合する為には蛋白質中に存するアミノ基が陽性に荷電していなければならない。之が爲めには蛋白質の溶存している液のpHは可成り小(即ち酸性)でなければならない理である。

之を証すべく一定濃度の卵白溶液に異なる濃度に硫酸(他の鉍酸を用いても同様)を加え、以て種々のpH値を有する蛋白溶液を作成した。之等の溶液にザイレンスルフォン酸(他の同類のスルフォン酸でも同様)の一定量を添加するにpH約3.0以下(ブローム、フェノール、ブルーの黄色域)に於ては沈澱は完全に生起するが、pHが之より大となるに従ひ沈澱生起は不完全となりpH約4以上に於ては最早沈澱の生成を見なかつた。



此実験結果から之等スルホン酸に因つて蛋白質の沈澱を生起せしめ、以て蛋白質の検出或は定量を行うには反応液のpHが3.0以下なるべき事が必要欠く可からざる条件であることが明かである。

シノテスト2号の考案

上述の如くスルフォサリチル酸のみが独り蛋白質を沈澱せしめるスルホン酸でない事実及び之等の沈澱薬を用いても反応液のpHが3以下でなければよしや蛋白質が多量に存在するも沈澱が生起しない事実を確めたので筆者は之等の事実に立脚して簡易且迅速に蛋白検出及び同時に定量を行い得る方法の考案に着手した。

従来用いられているスルフォサリチル酸法によると強度のアルカリ性尿を用いた場合には液のpHは3以下にならない場合がある。従つて斯の如き場合には蛋白の存在を看過して終う。試験者によつては尿を酸性とする為醋酸数滴を滴下する。然し醋酸の解離恒数は $10^{-4.73}$ (故に $pK=4.73$)である。今其古典解離平衡式(1)から

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (1)$$

醋酸バツプアーのpHを求むる式を誘導すれば第(2)式となる

$$pH = 4.73 - \log \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (2)$$

式中 $[A^-]$ は醋酸塩濃度 $[HA]$ は未解離醋酸分子濃度である(2)式から知られる如く HPO_4^{--} 及び其他のアルカリ性物質を多量に含有する尿に醋酸を加へてpH3以下

となすには添加した醋酸の濃度は之によつて生ずる醋酸塩濃度の100倍以上とならねばならぬ。此点は試験者の細心の注意を要する点であり、然らずんば其試験は信頼性を欠く事となる。

筆者は之等の点を考慮し化学試験に未経験な人でも間違いない試験成績を出し得る様に然も簡易迅速に之を行い得る様次の如き組成の試薬を創製した。

ザイレンスルホン酸ナトリウム 11g

酸性硫酸カリウム 14g

ブroomフェノール・ブルー 微量

本試薬は微黄白色の粉末である。其水溶液約0.2ccに1ccの尿を注加すれば存在する蛋白質の量に従つて増大する混濁が生ずる。故に此混濁度を漸次に大きさと黒さを増す斑点の印刷を透視して見て、何れの斑点から透視し得なくなるかを検して蛋白濃度を測定する。之に要する時間は1分以内である。(委細は商品に附してある説明書を参照されたい)

本試薬は独り尿中の蛋白定量のみならず、血漿、血清等の蛋白定量にも用いられる、但し血漿及血清は多量の蛋白質を含有しているから、予め之等を適度に(100倍位)稀釈して置くべきである。

本試薬を用いて除蛋白を行つた血漿に就いてシノテスト第一号を用いて其糖含量を測定することを得る、この目的には血液0.5に対し5滴の本試薬液を添加した後全量を2ccとし其上澄液を用いればよい。

其他蛋白の存在を検定せんとする如何なる液にも本試薬は応用し得る。

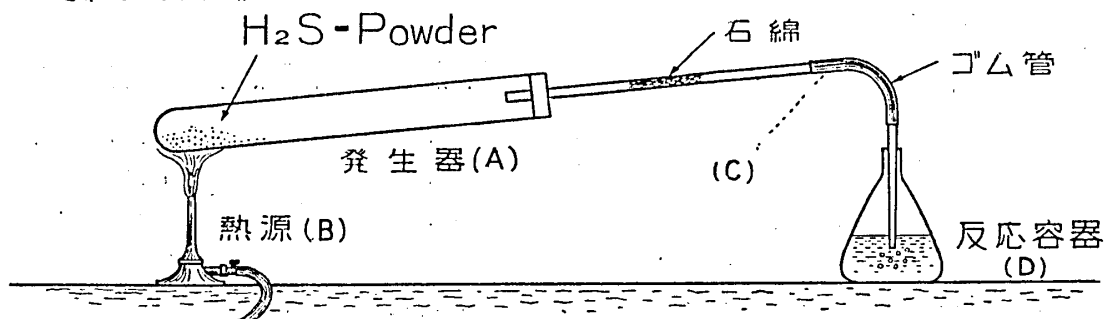
化学実験への最大福音 固形硫化水素 H_2S -Powder.

特 價 500g 180 円

化学実験室に於ける H_2S の利用は極めて広範囲であります之が過剰のガスによる被害も甚大であります此の度(27)で発売いたしました H_2S -Powderは取扱が簡便で比較的人体や他の薬物に障害を生じない新製品です。是非御愛用を御すめ致します。

H_2S -Powder の 使用 法 及 特 徴

- (1) 使用法 …………… 本品の適当量を大型試験管(A)にとり→バーナーで(B)軽く熱する。→発生した H_2S ガスは試験管に取付けたガラス導管(C) (要すれば洗滌管を通す)から検液に導入される→反応が終つたとき火をひくと直ちにガスの発生が止む。



- (2) 本品の特徴 …………… (イ) 火を引けば直ちにガスの発生がとまる。(ロ) 従つて少量多量にかかわらず必要量だけの H_2S を発生し得る。(ハ) 途中でやめたものは何回も反覆使用することが出来る。(ニ) 無駄にガスが放出されないから室内に於て悪臭を殆んど感じない。(ホ) キップ装置によるものと異り、 H_2S 発生のため塩酸等を必要としない。(ヘ) 発生する H_2S ガスに不純物が殆んど無い。(ト) 危険が全然ない。(チ) 全体からみて、色々な障害がなく、使用簡便で安価になる。



Xylene Cyanole FF の利用

東北大学教授 理学博士 加 藤 多 喜 雄

近時ザイレン・サイアノールが指示薬として中和滴定並に酸化還元滴定に使用され出している。既にこの鹿印特級品が市販されているので、ここにその用法を畧記しようと思う。

Hickmann & Linstead 【J. Chem. Soc. 121, 2502 (1922)】が燈光下に於ける Methylorange の使用の不便なことを除こうとして、之に Xylene Cyanole FF を混じて混合指示薬を調製し、之に Modified Methylorange Indicator なる名称を附けた。その調製は次の通りである。

1 g Methylorange + 1.4 g Xylene Cyanole FF + 50% Alcohol (→500cc)

之を 0.1N HCl と 0.1N NaOH の滴定に 2~4 滴添加し、はじめ緑色を呈するが pH=3.8 の終点で灰緑色→紫赤色となる。燈光下でもその色変を明確に見ることが出来るのが特徴である。

Methylorange と Xylene cyanole との調合比は上記割合のものが好適であつて、之を違えると最早使用には耐えない。上記のものは実際に使用して極めて良好である。

Methylorange 代換としては其後 K. Hoepfner 【Deutsche Zuckerind. 41, 361 (1936)】が B. C. G + Dimethyl yellow の混合指示薬を提案している。調製は次の通りである。

4 Vol. 0.2% alcoholic B. C. G. + 1 Vol 0.2% alcoholic Dimethyl yellow

之を用いればアルカリ性側で青色のものが緑色 (pH=4.7) から黄色 (pH=4.2) になるところを終点とする。しかしこれは燈光下ではやはり不明瞭である。

とにかく Methylorange のみでは燈光下又は曇日に

は pH 0.5 位が不同になるのを、上記 Xylene cyanole の混用で明らかに防ぐことが出来る。

然るに之が久しく一般に顧みられなかつた。近時に到つて J. E. Coetzee 【J. Chem. Soc., Feb. 997, Augst, 2098 (1951)】が之を取り上げるに到つて一般の注目するところとなつた。彼は種々の金属塩の共存する遊離酸の滴定に Hickmann & Linstead の混合指示薬を随所に使用して好結果を得ている。

この混合指示薬を実際に使用するに當つて、その使用滴数は小さい方が色変明確である。多く用いすぎると乱色調になる。

他方この Xylene Cyanole FF は Redoxindicator として Tomlinson, Aepli & Bert 【Anal. Chem. 23, 286 (1951)】によつて報告されている。これの transition potential は +0.71 Volt 【Knopf: J. Am. Chem. Soc, 46, 263 (1924)】であるが、之を鹽酸又は硫酸の 1.5~4N 溶液中で使用すれば還元型深青色のものが桜色を帯びて来て終点前後では赤金色→明藍色となる。彼は之を Cerrimetry に用いて Fe^{++} , AsO_4^{---} , $Fe(CN)_6^{---}$ を滴定し、0.05N 溶液では ± 0.02% で合致するとした。

松尾力助教授は之を他の酸化還元滴定に使用しうることを報じた (日化東北支部常会 27 年 5 月 12 日)。即ち Fe^{++} を滴定する際に次のようになつた。

$KMnO_4$ 定量……………黄金色→桜赤色

$K_2Cr_2O_7$ 定量……………緑 色→暗赤色

$Ce(SO_4)_2$ 定量……………黄金色→桜赤色

この酸化還元指示薬としての鋭敏度は差して大きくはない。しかし混合指示薬としての使用は推奨されてよいと思う。

ETA による水の硬度測定

薬学博士 坂 本 秀 策

ETA による水の硬度測定は既に報ぜられているが、今回石鹼法と比較して、その実験結果がでたのでここにその優劣を比較してみた。

ETA 法は今迄発表の通りで、先づ N/50 ETA を一定量検水に加え、次に緩衝液、指示薬を加え、これを N/50 塩化マグネシウム溶液で逆滴定した。力價検定は塩化第二水銀で行つた。実験例としては次の如き結果を得た。

検水の硬度(D.H.)	ETA 実験値		石鹼法実験値	
	実施者 A	実施者 B	実施者 A	実施者 B
2.25	2.09	2.11	1.67	1.72
6.63	6.61	6.63	5.04	4.44
11.14	10.88	11.12	9.23	10.37
16.71	17.15	16.78	14.15	13.43
26.65	26.95	26.50	23.46	24.62

以上石鹼法と比較して次のことが判る。

- 1 終末点の判定が容易なため個人誤差が少くなる。
- 2 實施に當り分析者の勞力がいらぬ。
- 3 試薬の調製が容易である。
- 4 分析結果が安定しているから石鹼法の如く数回の平均をとらなくてもよい。
- 5 迅速に測定ができる。



ETAの輝ける功績

東京化成工業株式会社技師長 水 谷 三 郎

1951年を飾る劃期的な新試薬ETAは年を経るに従い劃期的な新用途をもつに到り今や分析化学に於ける花形となつた。其の用途の主なものを列記すると次の如くである。

- (1) 水質硬度の測定
- (2) 硫酸の容量分析。
- (3) 重量分析法に依つていた化合物の容量分析による迅速定量。
- (4) Masking Reagentとしてタンクステンと鉄、銅、コバルトの分離定量。
- (5) 電位差滴定に於ける応用。Feの定量。
- (6) ポーログラフ法に於ける応用。タリウムと鉛の分離定量。

以下順を追つて説明する。

(1) 水質硬度測定に關してETAが如何に活躍しているかは既に御承知のことと思ふ。本誌に数多くの発表⁽¹⁾があり各方面から多大の讃辭を与られている。過去数年間に Schwarzenbach⁽²⁾ 及びその協力者達により Complexones と云ふ名の下に特別な力の Complexing Reagents に關して一連の刊行物が出された。即ち Aminopolycarbonic acid 例へば Nitrilotriacetic acid とか Ethylenediamine tetraacetic acid 等である。如斯 Complexones はアルカリ土類金属と電離度の低い錯塩を形成することを発表した。更に近年に至りカルシウムとETAの形式するComplexについて詳しい興味ある研究発表が Henn⁽³⁾ によりなされている。ETA (Disodium Salt Ethylenediamine tetraacetic acid) を用いてカルシウム又はマグネシウムイオンを錯塩として捕えるに際し Eriochrom black T の色素を指示薬とし pH=10 に於て行くと良結果を得ると最初に発表したのは Schwarzenbach 及び Biedermann⁽⁴⁾ と Bangerter⁽⁵⁾ であつた。此のことを硬水硬度試験に應用して其の結果充分満足し得るものであることを確認したのは Betz and Noll⁽⁶⁾ 及び Diehl, Goetz, and Hach⁽⁷⁾ であり、ETA 液を数ヶ月の長期に互り保存するもその力価の衰らざることを発表したのは Goetz, Loomis, and Diehl⁽⁸⁾ である。斯くの如くして水質硬度の中の全硬度は迅速正確に測定される様になつた。マグネシウムの存在する場合に於けるカルシウム硬度を測定する為指示薬 Ammonium purpurate (=Murexide) を用ひて分離定量する方法もあることを Schwarzenbach⁽⁵⁾ は発表している。

(2) 硫酸の定量は大体重量法によるものであつたが Munger, Nippler and Ingols⁽⁹⁾ は Eriochrom black T がバリウムと暗色の錯塩を形成することを利用して硫酸に対して過剰のバリウムを加へ此の過剰のバリウムをETAを以て逆滴定することにより硫酸イオンを容量分析している。硫酸イオンを容量分析で定量する方法は他に Tetrahydroxyquinon (=T.H.Q.) を用いても行われる⁽¹⁰⁾

(3) カルシウム化合物の純度測定に當つてETAを用いて容量分析により迅速にして且良結果を得たことを Albert. M. Mattocks⁽¹¹⁾ が発表している。

ETA に依り容量分析にて測定し得る金属イオンには次の如きものがある。

カルシウム、マグネシウム、亜鉛、カドミウム、鉛、水銀、マンガン、銅、ニッケル、鉄、若鉛、但し測定に當つは多少その条件を必要とする。之に關しては Biedermann and Schwarzenbach の発表がある。

(4) ETA の新しい應用の一つに隠蔽試薬 (Masking Reagents) として用いられることがある。Pribil and Sedlár⁽¹²⁾ はETAをMasking Reagent として用いてタンクステンを鉄、銅及びアルミニウムにより分離定量する方法を発表した。即ち 8-Hydroxyquinoline (=Oxine) 法により pH=5 の時にはタンクステンが一番よく沈澱するのであるが此のオキシンは銅、アルミニウム及び鉄(三価)も亦定量的に沈澱させる。此の場合にETAを存在させるならばタンクステンだけが沈澱し他は沈澱しないからタンクステンを除去した後には濾液から銅及び鉄を Oxinates として、定量的に沈澱させる。但しこの場合アンモニアを加えて pH を上げることが必要である。このことは明らかに此等の金属の Oxinates の安全性は pH を上げることにより ETA Complexes の安定性よりも遙かに増加することに依つていのである。アルミニウムはアンモニア溶液からは此の状態では僅かに部分的に沈澱するだけである。

更に今一つの例としては Pribil and Sedlár⁽¹²⁾ は Oxine 法にETAを用ひてタンクステンをコバルトから分離定量している。ETA の存在でタンクステンのみは pH=5 で Oxinate として沈澱する。pH を 8~9 に上げると同時にETAに相当するカルシウムを加えて行くとコバルトはETAとの



Complex から定量的に放出されて Oxinate として定量的に沈澱する。此のことは強い安定性のある E T A Complex を形成する金属（此の場合はカルシウム）がその金属よりは安定性の小さい E T A Complex（此の場合はコバルト）を分解すると云ふ興味ある事実を示す。

(5) 電位差滴定法の例として終末点に対し Red-ox系の電位差変化を生ずる様な Complexing agent として知られている。Pribil, Kondela, and Matyska⁽¹³⁾ は E T A を用ひて電位差終末点により鉄イオン（三価）を滴定している。一元素の被酸化及被還元型を含んでいる。溶液に於ける白金電極の電位差は Nernst の式により次の如くなる。

$$E = E_0 + 0.059 \log \frac{[OX]}{[RED]}$$

少量の被還元型を含有している処の被酸化型の溶液に対して若しも Complexing agent が加えられるならば、そして被酸化型の Complex が被還元型のより一層安定性に富むならば $[OX]/[RED]$ の式に於ける裂状変化が化学量論的な点 (Stoichiometric point) に生ずる。電位に於ける Resulting change は直接に錯塩の安定性の状態との関係につながる。E T A で鉄を滴定する場合には pH=5 の最適条件で N/10 溶液の 0.04 ml に対し ΔE は 350 ミリボルト以上になる。普通の Potential Jump はそれ故 Cr^{+++}/Cr^{++} の形で得られる。

痕跡の Fe^{++} を含有する標準 Fe^{+++} で以て E T A を逆滴定することも可能である。鉄イオンより一層安定な錯塩を形成する処のニッケル、コバルト亜鉛、カドミウム、鉛等の陽イオンの関接定量も出来ることが上の例でわかる筈である。即ち過剰の E T A を加えてその E T A の過剰を標準鉄溶液で電位差終末点迄逆滴定するのである。

(6) ポーログラフ法に E T A を利用すると非常に面白い定量が出来る。E T A と各種金属イオンとの錯塩の形成はポーロの上に大きな変化を与える。多くの金属の半波電位差は Complexing Agent の存在で負値に移る。そして変化の大きさは一般に金属錯塩の安定性に比例する。或る場合にはニッケル、亜鉛の如く非常に高い Negative の附着電位差を有し且つ E T A と非常に安定な錯塩を形成する様なそう云ふ Cation の場合には半波電位差に於ける変化は非常に大きくて殆んど総べての実際の用途に対してはポーロ波は現れない。Furness, Crawshaw, and Davies⁽¹⁴⁾ は銅、鉄のポーロ波に於ける変化と且 E T A を測定する方法の基礎として銅の錯塩波が利用されることを発表している。Pribil⁽¹⁵⁾ は medium の pH により鉛の波は 1 Volt 以上を変えると述べている。トリウムは E T A と安定な錯塩を形成しないから銅や鉛の

存在に於てポーロ式に此の元素を測定し得る。鉛はいつでもトリウムの測定に当り抵触妨害をするので困難視されていたが E T A を用うることにより簡単に分離定量出来る様になつた。

金属の或るもののポーロ半波を分離することに於ける利用に加えて更にその電位差変化も亦電流滴定の基礎として大いに役立つ。この場合 E T A は滴定試薬として用いられる。⁽¹⁵⁾ 単一の陽イオンは還元されるが E T A Complex は還元されないと云ふ様な電極電位差が選ばれる。試薬が加えられると拡散電流が終末点に達する迄減する。更に多く試薬を加えても電流のそれ以上の変化は起きない。

以上の如く E T A の分析方法に於ける応用は多種多様であり、今後も更に新しい利用が発見されるであろう。

E T A の輝ける功績は近年の分析界に於ける最たるものである。 (終り)

参 考 文 献

- (1) Chemical Times, 5, 66—71 (1951) *ibid*, 7, 114 (1951)
- (2) Schwarzenbach and Ackermann, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1029 (1948)
- (3) Henn, R. W., *Org. Chem. Bull.*, 23, 1 No. 3 (1951)
- (4) Biedermann, W., and Schwarzenbach, G., *Chimia*, (2, 56 (1948); C. A., (1948, 42, 3694) Schwarzenbach, G., and Biedermann, W., *Helv. Chim. Acta*, 31, 678 (1948)
- (5) Schwarzenbach, G., Biedermann, W., and Bangerter, F., *ibid.*, 29, 811 (1949)
- (6) Betz, J. D., and Noll, C. A., *J. Amer. Water Works Assoc.*, 42, 49 (1950); C. A., 44, 2150 (1950)
- (7) Diehl, H., Goetz, C. A., and Hach, C. C., *ibid.*, 42, 40 (1950); C. A., 44, 2150 (1950)
- (8) Goetz, C. A., Foomis, T. C., and Diehl, H., *Anal. Chem.*, 22, 798 (1950)
- (9) Mungè, J. R., Nippler, R. W., and Ingols, R. S., *ibid.*, 22, 1455 (1950)
- (10) Chemical Times, 8, 133 (1952)
- (11) Albert, M. Mattocks, Hector R. Hernandez, *J. Amer. Pharm. Assoc.* 39, 519 (1950)
- (12) Pribil, R., and Sedlaar, V., *Collection Czech Chem. Communications*, 16, 69 (1951)
- (13) Pribil, R., Kondela, Z., and Matyska, B., *ibid* 16, 80 (1951)
- (14) Furness, W., Crawshaw, P., and Davies, W., *Analyst*, 74, 629 (1949)
- (15) Pribil, R., *Collection Czech Chem. Communications*, 16, 86 (1951)



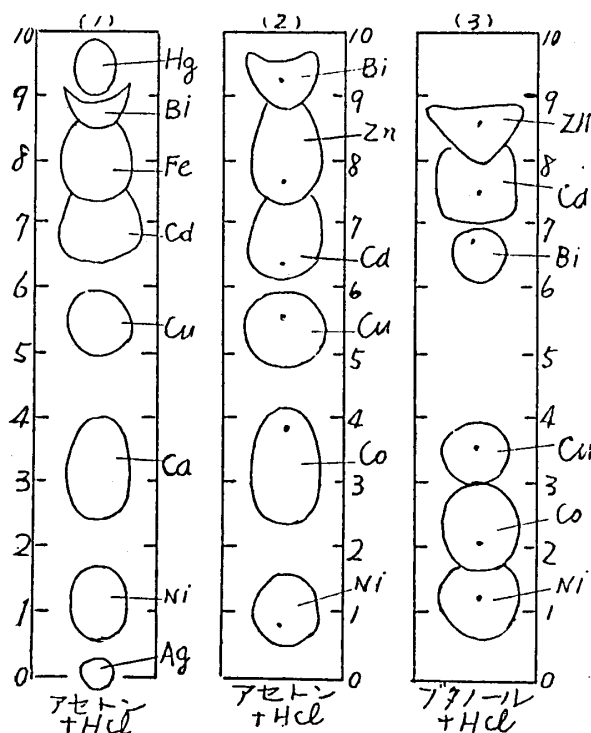
(143頁より続く)

(5) 容量分析用量器: 15° 標定の量器を用い、25° に換算する方法を記してある。但しN液以上の濃いものでは換算できない。

(9) pH試験法; 電気的の測定器、例えば水素、ガラス、アンチモン、キンヒドロソ電極を使つたものでもよい。米局は蛋白質系検体の pH 測定にはガラス電極を用う。

(8) 容量分析用標準液 (規定液); 標定法は必ずしも局方記載の方法でなくとも、同じ精密度の測定法であれば他の方法でもよいと記されてある。基準となる標準試薬は通産省大阪工業試験所製品 (シウ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、ヨウ素酸カリウム、重クロム酸カリウム、亜硫酸、塩化ナトリウム……以上 JIS 標準試薬。炭酸水素カリウム、安息香酸……以上大阪工業試験所標準試薬) のもの又は米国の National Bureau of Standard (酸性フタル酸カリウム、安息香酸、シウ酸ナトリウム、亜硫酸、重クロム酸カリウム) のものがよい。 (完)

(145頁より続く)



ブタノール塩酸混合溶媒で展開する方法は4時間乃至5時間を要するが諸金属の分離はよく検出が容易である。水の展開は1時間半乃至2時間を要するが上記の諸金属に関する限り一斉分離は無理である。又特に後処理を行はなくても、この結果を示す濡紙はそのまま保存し得る。しかしパラフィン中に浸し、パラフィンカバーすれば一層長く貯えられる。

(154頁より続く)

芳香族化合物としてBenzeneに就ては前項で屢々記載した通りであり、Toluene及びXyleneに就ても畧々これに準ずる。Naphthaleneは AlCl_3 によりBinaphthylに、TetralinはBenzene, Octahydroanthracene及びOctahydrophenanthreneに分解重合するので、これ等結合体のメチル化は収率が悪い。

Halogene化合物、例へばChlorobenzeneは AlCl_3 で何等支障ないが、Bromobenzeneに AlCl_3 により核のBr原子の移動が起り、Alkyl化と同時にp-Dibromobenzeneが副生する。Phenol類は多くの條件で核のAlkyl化と同時にOH-基のAlkyl化が起りEtherが副生する。Ether類例へばAnisolは AlCl_3 で脱メチルせられiso-Propylphenolが副生する、但しPhenol及びEther類に対しHFを触媒とすればかかるEtherの副生や分解が抑制出来るようである。尙Phenol類は AlCl_3 と激しく反応して ROAlCl_2 なる塩を生ずることがあるが BF_3 , HF, H_2SO_4 を用いれば塩生成は起らない。

Benzaldehyde, Anisaldehydeの如きAldehyde類は AlCl_3 触媒で、又Benzoic acid, Salicylic acidの如き酸類はHF、又は H_2SO_4 触媒でAlkyl化される。然し酸類は AlCl_3 では RCOOAlCl_2 塩を生ずることがある。

Nitrobenzeneは AlCl_3 触媒でiso-Butyl chlorideを作用させてもAlkyl化されずに徐々にo-及びp-Chloroanilineを生ずる。然しo-NitroanisoleはHF触媒で縮合し2-Nitro-4-iso-propylanisoleが84%収率で得られるのはOH-基の影響と見られる。

Anilineやo-Toluidineから ZnCl_2 , iso-Butylalcoholで相当するAlkylamino結合体が得られているが、その他のAmino結合体に就ては実施例が少い。

Heterocyclic結合体中Furanは成功しないが、FurfuralやFuroic acidのesterは CS_2 溶媒中で AlCl_3 でAlkyl化せられ、Thiopheneからは SnCl_4 , Benzhydryl ethyl eterでDibenzhydrylthiopheneが50%収率で得られている。

標準試薬

近日発売

蓼酸ナトリウム

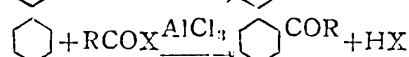
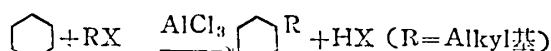
沃度酸カリウム



Friedel - Craft反応による芳香族化合物のAlkyl化

関東化学株式会社王子工場長 理学博士 石 田 重 雄

芳香族化合物 (例えばBenzene) に無水鹽化アルミニウムを触媒として Alkyl halide (Ethyl Bromide 又は Acyl基を導入し炭化水素 (Ethyl Benzene) 又はKetone (Acetophenone) を得る様な所謂Friedel-Craft 反応に於て



Alkyl 化剤、Acyl 化剤及び触媒に関し幾多の研究がある。本項に於ては専らAlkyl 化反応に就て見ることとする。

(1) Alkyl 化剤としては

Olefin, Cycloparaffin, Polyalkylbenzene, Alkyl halide, Alcohol, Ether, 有機酸及び無機酸のEster

(2) 触媒としては

AlCl_3 , FeCl_3 , SbCl_5 , BF_3 , ZnCl_2 , TiCl_4 , HF , H_2SO_4 , H_3PO_4 , P_2O_5 等

(3) Alkyl 化される芳香族化合物は

炭化水素, Aryl halide, Phenol及びそのEther, Amine, Aldehyde, 酸, Quinone, Furfural, Thiopheneの如き異環芳香化合物等が研究されている。

(1) Alkyl化剤

上記Alkyl化剤 RX ($\text{R} = \text{Alkyl基}$, $\text{X} = \text{Halogene}$ 其の他) 中最も実用的なものはAlkyl halide, Alcohol, 及びOlefin類である。Ether及びEster類は第1表に示す様に特に有利な点はない。又有機酸のEsterは AlCl_3 触媒でAlkyl化と同時にAcyl化も起る不利がある。但しBenzeneよりTolueneを得る場合 AlCl_3 触媒でMethyl sulfatをAlkyl化剤とすれば収率60%で最も有利である。Cycloparaffinの例としてはBenzeneとCyclopropaneより *n*-Propylbenzene が65% 得られるが、Benzeneと*n*-Propyl alcohol より収率52%の方が实际的であろう。

第5表 Alkyl 化剤 RX の X による影響

芳香族化合物 (mol)	Alkyl化剤 (mol)	触媒 AlCl_3 (mol)	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反応時間 (時)	生成物収率 (%)
Benzene (5)	Ethylene (10)	(0.4)	70—90	48—72	Ethylbenzene 34—60
" (13)	Ethyl chloride (1.5)	(0.1)	100	—	" 50
" (1.6)	Ethyl alcohol (0.3)	(0.6)	120—130	10	" 49
" (3)	Ethyl ether (0.5)	(1.0)	25—120	48	" 36
" (2)	Ethyl formate (0.63)	(0.67)	80	5	" 63
" (8)	Ethyl carbonate (0.5)	(0.72)	25—70	30	" 56
" (3)	Ethyl acetate (0.25)	(0.3)	80	1	" 60
" (3)	Ethyl sulfate (0.125)	(0.3)	80	1	" 80
Benzene (4)	<i>n</i> -Butyl chlorid (0.8)	(0.6)	0	48	<i>sec</i> -Butylbenzene 50
" (2)	" alcohol (0.5)	$\text{BF}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (0.5)	80	—	" 75
" (3)	" formate (0.25)	AlCl_3 (0.3)	40—75	6	" 73
" (2)	" acetate (0.45)	(0.67)	80	5	" 32
" (3)	" propionate (0.25)	(0.3)	40—75	6	" 92
" (3)	" benzoate (0.25)	(0.3)	40—75	6	" 80
" (0.67)	" sulfate (0.17)	(0.24)	0—30	20	" 44

一般に Alkyl 化の難易は Alkyl 化剤 PX の極性 R^+X^- に関係がある。

次に Alkyl halide間に於ては (触媒 AlCl_3 及び HF)

halogene halide の種類による Alkyl 化の難易は $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ の如く halide の一般化学反応の活性順序とは逆なること第2表の如くである。



第2表 Alkyl 化剤 RX の X (ハロゲン) による影響

芳香族化合物 (mol)	Alkyl化剤 (mol)	触媒 (mol)	成化物及び収率 (%)
Benzene (1)	Ethyl chloride (3)	AlCl ₃ (2)	<i>sym</i> -Triethylbenzene 85
" (25)	" bromide (10)	" (1.1)	Ethylbenzene 52
" (1.3)	" iodide (0.5)	" —	Ethyl ", Polyethyl " —
Toluene	Cyclohexyl fluoride	HF	<i>p</i> -Cyclohexyltoluene 76
"	" chloride	"	" 8
"	" bromide	"	" 成功せず
"	" iodide	"	" "

Alkyl 化剤 RX の X の差異による影響は上記の如くであるが、R の差異によつても Alkyl 化に難易がある。Alkyl 化剤として Halide, Alcohol, Ether 及び Ester 類の場合

Alkyl 化の難易は第3表の如く R の構造により次の如き順序である。

第三級, Benzyl 型 > 第二級 > 第一級 > Methyl

第3表 Alkyl 化剤 RX の R による影響

芳香族化合物 (mol)	Alkyl化剤 (mol)	触媒 (mol)	生成物及び収率 (%)
Benzene (1)	Methyl Chloride —	AlCl ₃ (0.3)	Toluene 其の他 少量
" (13)	Ethyl " (1.5)	" (0.1)	Ethylbenzene 50
" (2)	Propyl " (0.1)	" (0.08)	<i>n</i> -, <i>iso</i> -Propyl " 48
" (4)	<i>n</i> -Butyl " (0.8)	" (0.6)	<i>sec</i> -Butyl " 50
" (0.9)	Benzyl " (0.8)	" (0.15)	Diphenylmethane 80
Benzene (6)	<i>n</i> -Butyl chloride (1)	Al(Hg) _x (0.1)	<i>sec</i> -Butylbenzene 36
" (6)	<i>sec</i> - " " (1)	" "	<i>tert</i> - " " 60
" (6)	<i>tert</i> - " " (1)	" "	<i>tert</i> - " " 75

従つて Alkyl 化剤の活性の大小に応じ触媒及び反応条件を選択する必要がある。

(2) 触 媒

金属塩化物の触媒能力を比較した研究は少ないが、Toluene と Acetyl chloride の縮合に対しては AlCl₃ > SbCl₅ > FeCl₃ > TeCl₂ > SnCl₄ > TiCl₄ > TeCl₄ > BiCl₃ > ZnCl₂ とされている。然し他の研究を見ると反応条件は必ずしも同一ではないが第4表の如く一定していない。

第4表 金属触媒の能力比較 (生成物=mono alkyl化合物)

芳香族化合物	alkyl 化剤	触媒と生成物の収率 (%)
--------	----------	---------------

Benzene	<i>t</i> -Butyl chloride	AlCl ₃ 60	FeCl ₃ 80
"	<i>t</i> -Butyl alcohol	60-84	82
"	<i>p</i> -Dibutylbenzene	90	85
"	Propylene	30	91
<i>m</i> -Xylene	Cyclopropane	40	19

Benzene	Benzyl chloride	AlCl ₃ 80	SnCl ₄ 35	TiCl ₄ 40
"	Benzylethyl ether	15	25	55

Benzene	Ethanol	AlCl ₃ 49	ZnCl ₂ 少
"	Benzyl chloride	80	30
Phenol	<i>iso</i> -Butyl alcohol	60-75	70

酸性触媒に就ても活性を直接比較した研究はないが、第5表等より概畧次の様に思はれる。

HF > H₂SO₄ > P₂O₅ > H₃PO₄

第5表 酸性触媒の能力比較 (生成物=mono alkyl化合物)

芳香族化合物	Alkyl化剤	AlCl ₃	HF	触媒と生成物の収率 H ₂ SO ₄	P ₂ O ₅	H ₃ PO ₄	BF ₃
Benzene	Propylene	40	84	78	—	—	—
Toluene	Cyclohexene	10-70	62	70	—	—	—
Phenol	Cyclohexene	15-56	—	17	—	—	—
Naphthalene	Cyclohexene	30	—	—	—	—	63



Benzene	<i>n</i> -Propyl alcohol	52	—	45	—	—	20
"	<i>iso</i> -Propyl alcohol	25	40	65	—	—	—
"	<i>L-s</i> -Butyl alcohol	—	(<i>l-s</i> 30 Di 27)	(<i>d-s</i> 37 Di 40)	—	<i>d-s</i> 12	—
"	Cyclohexanol	62	—	50	—	—	35
"	Benzyl alcohol	50—55	65—70	40—50	30	—	—
"	Neopentyl alcohol	9	—	30	—	—	—
Phenol	<i>n</i> -Propyl alcohol	73	—	—	—	—	48
	<i>iso</i> -Butyl alcohol	75	—	80	—	—	—
	<i>t</i> -Butyl chloride	60—75	85	—	—	—	—
Chlorobenzene	<i>iso</i> -Propyl alcohol	62	—	75	—	—	—
<i>m</i> -Xylene	<i>t</i> -Butyl alcohol	89	94	48	—	—	—

第6表はAlkyl 化剤の種類により如何なる触媒が適当して居るかを示したものである。金属ハライド触媒中 AlCl_3 は各種の Alkyl 化剤に適当するため最も広く用いられ、之に次で FeCl_3 , ZnCl_2 である。この他は余り用いられない。酸性触媒中 H_2SO_4 , P_2O_5 は Olefin, Alcohol 類に活性的であり、これ等の縮合に用いられる。HF 及び BF_3 は Alkyl halide に対しても触媒的に作用するが Olefin, Alcohol 類に対して特に効果的であり、 AlCl_3 を用いて一般に起る様な着色物或は樹脂状副生物を生じない利点がある。

第6表 触媒の使用区分

アルキル化剤 触媒	Hydro- Carbon	Olefin	Halide	Alco- hol	Ether	Ester
AlCl_3	○	○	◎	◎	○	○
FeCl_3			○			
ZnCl_2		○	○			
HF		◎	○	◎	○	
H_2SO_4		◎		◎		
P_2O_5		○		◎		
H_3PO_4		○				
BF_3		○		◎	○	○

(註 ◎最も使用せらる ○使用せらる 空欄使用例少きか又は使用例なきもの)

又触媒は単独で用いるよりも助剤を加へた複合触媒の方が有効なことがある。例へば Olefin による縮合に対しては AlCl_3 単独より $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ が、Benzene と第一級 Alcohol の縮合に対して BF_3 より BF_3 に P_2O_5 , H_2SO_4 或は Benzene sulfonic acid の如きものを加えた方が有利なことがある。 SnCl_4 , SiCl_4 , TiCl_4 等は AlCl_3 の触能を助長するが FeCl_3 は減退せしめる。又水分の一定量も屢々 BF_3 又は HF の能力を助長する。

(3) Alkyl 基の異性化

Friedel-Craft 反応で Alkyl 化が起る場合 alkyl 基は

第一級 → 第二級 → 第三級

に異性化する傾向がある。例えば AlCl_3 の存在で *n*-Propyl chlorid が Benzene に縮合する時 -6° では主として *n*-Propylbenzene を得るが、 35° では主として *iso*-Propylbenzene を得るが如きである。触媒も亦異性化

に影響する。*n*-Alcohol は AlCl_3 触媒では通常異性化なしに Alkyl 化するが H_2SO_4 , BF_3 触媒では異性化が起る。

又強力な反応条件では Alkyl 基に異性化以上の変化が起る。Benzene, *t*-Butyl alcohol, AlCl_3 から 30° で好収率で通常の Alkyl 化が起るが $80-95^\circ$ では Toluene, Ethylbenzene, *iso*-Propylbenzene 等を生ずる。

(4) Alkyl 基の導入位置

Friedel-Craft 反応では芳香核に已に Alkyl 基が結合していると著しく Alkyl 化が促進される。従つて本反応では一般に Polyalkyl 置換体が得られ易い。Benzene 核に Alkyl 基の入り得る数は Methyl, Ethyl, *n*-Propyl 基は最大 6, *iso*-Propyl 基 4, *t*-Butyl 基 3 個である。従つて Monoalkyl benzene を得る目的には通常 alkyl 化剤に対し著しく過剰の Benzene を使用する (第1表参照)

芳香核に Alkyl 基が縮合される場合その縮合位置は反応条件によつて異なる。一般に激烈な条件の時 Meta が出来易い。例えば Benzene を多量の触媒で高温、長時間にて Alkyl 化すれば *m*-Dialkylbenzene を得るも触媒 BF_3 , 或は FeCl_3 等で穏和に行えば主として *p*-Dialkylbenzene が得られ、更に AlCl_3 で激しく Alkyl 化すれば 1,3,5-Trialkyl, 穏和にすれば 1,2,4-Trialkylbenzene となる。同様に Naphthalene と Cyclohexanol の縮合の場合 AlCl_3 では 2,6-Dicyclohexylnaphthalene を、 BF_3 では 1,4-結合体を得、又 Phenol と Ethanol, AlCl_3 から 145° で 3,5-Diethylphenol を得る。Chlorobenzene, Ethanol, AlCl_3 $80-90^\circ$ では *p*-Chloroethylbenzene を Ethylene, 100° では主として *m*-化合体を得。

(5) 芳香族化合体

前項までに Alkyl 化剤及び触媒に就て通覧した。次に Alkyl 化せられる芳香族化合体に就て見よう。

Friedel-Craft 反応を支配する要素は触媒に対する Alkyl 化剤及び芳香族化合物の活性である。

一般に触媒に対し Alkyl 化剤が芳香族化合物より活性大であれば Alkyl 化剤の分解又は重合が起り、この反対であれば Alkyl 化が起るより先に芳香族化合物の分解が起る。

(151頁え続く)



日本工業規格
塩化アンモニウム (試薬)

Ammonium Chloride

 $\text{NH}_4\text{Cl}=53.50$

JIS

K 8116

(1952)

- この規格は試薬に用いる塩化アンモニウムおよびその試験方法について規定する。
- 性質 本品はつぎの性質をもつものとする。
 - (1) 性状 本品は白色結晶の粉末または塊で臭気なく空気中で変化せず、熱すると揮散する。水にとけやすくエチルアルコールにとけにくい。その水溶液は酸性反応を呈する。
 - (2) 定性反応 本品の水溶液に硝酸銀溶液を加えると、アンモニア水にとける白色凝乳状の沈澱を生ずる。また本品の水溶液に水酸化ナトリウム溶液を加えて熱するとアンモニアガスを発生する。
- 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
乾 燥 減 量	0.5 % 以下	0.5 % 以下	—
強 熱 残 分	0.01 % 以下	0.05 % 以下	0.1 % 以下
遊 離 酸 (HCl)	0.007% 以下	0.007% 以下	—
硝 酸 塩	限 度 内	限 度 内	—
硫 酸 塩 (SO ₄)	0.002% 以下	0.002% 以下	—
リン 酸 塩 (PO ₄)	0.0002% 以下	—	—
硫 シ ア ン 化 物	限 度 内	限 度 内	—
重 金 属 (Pb)	0.0005% 以下	0.001 % 以下	—
鉄 (Fe)	0.0003% 以下	0.0005% 以下	0.005 % 以下
カル シ ウ ム (Ca)	0.001 % 以下	0.002 % 以下	—
マ グ ネ シ ウ ム (Mg)	0.001 % 以下	0.002 % 以下	—
ヒ 素 (As)	0.0002% 以下	—	—
含量 (硫酸上18時間乾燥後)	99.5% 以上	99.5% 以上	98.5% 以上

- 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+20cc……無色透明

b. 乾燥減量 0.5%以下

本品2g→硫酸上18時間乾燥……減量10mg以下。
(残分保存)

c. 強熱残分 0.001%以下

本品10g+水10cc+硫酸1cc→砂浴上徐々に加熱
→軽く強熱……残分1mg以下(残分保存)

d. 遊離酸 (HCl) 0.007%以下

本品5g+炭酸を含まない水50cc+メチル・レッド
溶液2滴→N/10水酸化ナトリウム溶液で滴定…
その所要量1cc以下。

N/10水酸化ナトリウム溶液=0.0036g HCl

e. 硝酸塩

本品3g+水10cc+インジゴカルミン溶液0.05cc+
硫酸10cc……100分間青色を保つ。f. 硫酸塩 (SO₄) 0.002%以下本品3g+水10cc+炭酸ナトリウム(無水)0.1g→湯
浴上蒸発乾固→軽く焼く(アンモニア臭のなくな

るまで +塩酸(2+1)2cc→湯浴上蒸発乾固+塩酸
(2+1)0.3cc+水(→25cc) +エチルアルコール
(95容量% 3cc+塩化バリウム溶液(10%)2cc→1
時間放置……比濁……炭酸ナトリウム(無水)0.1g
+塩酸(2+1)2cc→湯浴上蒸発乾固+塩酸(2+1)
0.3cc+硫酸塩限度基準溶液(1cc=0.01mg SO₄)6
cc+水(→25cc)+エチルアルコール(95容量%)
3cc+塩化バリウム溶液(10%)2cc→1時間後に生
ずる白濁以下。

g. リン酸塩 (PO₄) 0.0002%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分間漏斗中で振る→水層(下層)
除去→ブチルアルコール層+硫酸(1+30)5ccで
2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=0.01mg PO₄)1cc+水
20cc+硫酸(1+5)1cc以下同一操作によつて呈
する青色以下。

h. 硫シアン化物

本品1g+水20cc+塩酸(2+1)3cc→溶解+水(→25
cc)+塩化第二鉄溶液(10%)0.05cc……赤色を帯



びない。

i. 重金属 (Pb) 0.0005%以下

本品6g+水(→30cc)(A液)→A液20cc(=4g)+酢酸(1+2)0.3cc+硫化水素水10cc→15分間放置…比色……A液10cc(=2g)+鉛限度基準溶液(1cc=0.01mg)1cc+水(→20cc)+酢酸(1+2)0.3cc+硫化水素水10cc→15分間後に呈する暗色以下

j. 鉄 (Fe) 0.0003%以下

本品2g+10cc+塩酸(2+1)3cc+過硫酸アンモニウム約0.01g+水(→25cc)+硫シアン化アンモニウム溶液(10%)2cc……比色……鉄限度基準溶液(1cc=0.01mg Fe)0.6cc+水10cc+塩酸(2+1)3cc+過硫酸アンモニウム約0.01g+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。

k. カルシウム (Ca) 0.001%以下

c項の残分+塩酸2cc→湯浴上蒸乾固+塩酸(2+1)5滴+水10cc+水(→50cc)(B液)→B液10cc(=2g)(残液保存)+アンモニア水(2+3)中和+水(→20cc)+酢酸(1+2)0.1cc+エチルアルコール(95容量%)5cc+シュウ酸アンモニウム溶液(4%)2cc→1時間放置……比濁……塩酸0.4cc→湯浴上蒸乾固+塩酸(2+1)1滴+水10cc+カルシウム限度基準溶液(1cc=0.01mg Ca)2cc+アンモニア水(2+3)中和+水(→20cc)+酢酸(1+2)0.1cc+エチルアルコール(95容量%)5cc+シュウ酸アンモニウム溶液(4%)2cc→1時間後に生ずる白濁以下。

l. マグネシウム (Mg) 0.001%以下

k項B液10cc(=2g)+水(→20cc)+水酸化ナトリウム溶液(30%)5cc+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)2cc+水(→20cc)+水酸化ナトリウム溶液(30%)5cc+チタン・エロー溶液(0.1%)0.2cc→10分間後に呈する赤色以下

m. ヒ素 (As) 0.0002%以下

本品1g+水(→10cc)→JISK8004試薬一般試験方法14・ヒ素の試験による。ただしヒ素限度基準溶液(1cc=1mg As)2ccを用いる

n. 含量(硫酸上18時間乾燥後)99.5%以上

b項の残分1.5g+水200cc+1N水酸化ナトリウム溶液40cc→約50ccまでかるく煮沸しながら蒸発→煮沸+水50cc→再び約50ccまで蒸発(アンモニアを完全に除く)→冷却→1N硫酸で滴定。(指示薬:ブロムフェノール・ブルー溶液)

1N 水酸化ナトリウム溶液 1cc=0.05350g NH_4Cl

(2) 1 級

a. 水溶状

本品2g+水20cc……透明又はほとんど透明。

b. 乾燥減量 0.5%以下

特級に同じ

c. 強熱残分 0.05%以下

特級に準ずる。ただし本品5gを用い、その残分2.5mg以下。(残分保存)

b. 遊離酸 (HCl) 0.007%以下

特級に同じ。

e. 硝酸塩

特級に準ずる。ただし本品1gを用いる。

f. 硫酸塩 (SO_4) 0.002%以下

特級に同じ。

g. 硫シアン化物

特級に同じ。

h. 重金属 (Pb) 0.001%以下

本品3g+水(→35cc)(C液)→C液20cc(=2g)+酢酸(1+2)0.3cc+硫化水素水10cc→15分間放置…比色……C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→15分間に呈する暗色以下。

i. 鉄 (Fe) 0.0005%以下

特級に準ずる。ただし鉄限度基準溶液(1cc=0.01mg Fe)1ccを用いる。

j. カルシウム (Ca) 0.002%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)4ccを用いる。

k. 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)4ccを用いる。

l. 含量(硫酸上18時間乾燥後)99.0%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. 強熱残分 0.1%以下

特級に準ずる。ただし本品1gを用いる。

c. 鉄 (Fe) 0.005%以下

特級に準ずる。ただし本品1g+水(→100cc)その20cc(=0.2g)をとり鉄限度基準溶液 1cc=0.01mg Fe)1ccを用いる。

d. 含量(硫酸上18時間乾燥後)98.5%以上

特級に準ずる。

鹽化アンモニウム

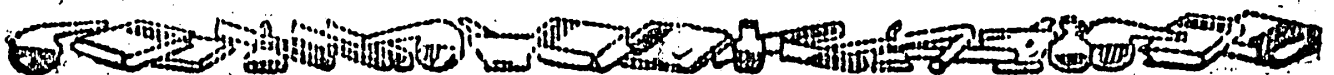
特 級 ・ 一 級

計画生産によるコスト引下げ

実施しています

J I S 規格書第二分冊

近 刊 乞 御 予 約



関東化学株式会社野澤社長當選

今回衆議員議員総選挙に際し、関東化学株式会社野澤清人社長は、郷里栃木第1区より立候補され15名中定員5名と云う激戦にも拘らず衆望を担つて見事當選された。試薬界としての議員選出は嚆矢でもあり、新人としての野澤議員の活動力は、従来の会社経営、学校経営の手腕力量或いは業界その他の団体育成の抱負経験は万人の認める所であり、その体験を生かしての政界進出は等しく大きな期待を持つている。自信ある体力をますます自愛の上、事業と政治を両立させるとの積年の理想を達成されんことを切に乞願う次第である。

工場便り

草加工場

前島工場長も長らく病院生活を送つておられたが最近退院自宅にて静養され日増しに元氣回復されている。工場長不在中も全員職場を守り、試薬アルコールを始めロダンカリ、苛性ソーダ、四塩化炭素等の生産に全力を傾注している。特殊品としての〇〇〇は近代工業の花形である某機器の主要原料となり、その純度もなかなか厳格で、この職場は新形式による品質管理を採用して効果を上げています。

志村工場

名畑目工場長は経営協議会の都度部長が殖えるネと社長に云はれたが今度生産部長を兼務、これで試験部長、無機会長と益々多忙になつてスクーターで各職場を巡回つても間に合いそうにもなくなつた。だが工場は益々馬力をかけ試験室も改築され吾社の標語“質量を斯界に誇る試薬”の原動力となつている。

王子工場

石田理学博士を工場長とする王子工場は東京都商工指導所により工場診断を受け最近無機試薬製造工程を作業分析した。この統計が近くまとまると試薬製造が新しい基礎に立脚して改善されることが期待される。試験部も名畑目部長の指揮下に残業して毎日持込まれる検体を処理している。

地方通信欄

〇〇〇乳業KK殿

前畧 小生の机上にケミカルタイムスと赤表紙カタログ

が重要な地位を示して居ります。私共の会社は全国に二十数ヶ所の工場を持ち各々に試験室が統一も分析試験を行う為には方法を一定させる必要があり使用試薬の統一と云う事も重要な一因となり大抵特殊試薬を除き他二三種に限定されるものと考えられます。私共は早くからのみ指定致して使用致して居り結果は良好です。今後共良品を生産され私共の仕事を一層確実なものとし致す様御願致します。

〇〇〇製鋼株式会社〇〇製鉄所殿 前畧 ケミカルタイムスNo. 7拜受“試薬購入に関する御卓見に接し技術者としても大いに啓蒙された次第で御座います。メルクやカールバムにのみ頼る風風を一日も早く吾国より放逐、せめてアジアに於てだけでもJIS試薬を標準と仰ぐ時代になり切る様、貴社不断の御努力を今後共切望して止まざる次第です。

次にJISに規定している標準試薬は商品としては現在如何なる状態にあるか御教示下さい。

回答 標準試薬は従来O.K.S.製品のみでありましたが関東化学株式会社では近く硫酸ソーダ、塩化ナトリウム亜鉛、炭素酸カリ等を生産して行くことになっております。

〇〇〇病院薬局長殿

前畧 鹿速報及びケミカルタイムス御送付下さいまして右難く御礼申し上げます。試薬の新製品の紹介「ニュース」等は当病院の毎週の定期学術集談会に発表して効果を上げております。出来得れば15部御恵贈下さい。

◎国際分析化学会開かる

初秋の空も爽やかな9月3.4.5日英京ロンドンに於いて第1回国際分析化学会議 International Congress of Analytical Chemistry)が開催され、日本よりは代表として東京大学工学部教授、日本分析化学会副会長、宗宮尚行工学博士が空路羽田より出発参加された。同先生は欧洲諸国を歴訪され本月中旬帰国される御予定であるそうで、その第1信を斯波博士の許に寄せられた。

◎日本分析化学会第1年会豫定

日本分析化学会が誕生して半ヶ年、その機関紙も近く創刊号が御目見栄したが第1年会が次の通り行はれることとなつた。とき—10月30日—11月1日、ところ—京都大学工学部



ケミタイ誌上に紹介した 優秀製品

糖定性定量	SHINO-TEST	No.1	10Amp . 50Amp
蛋白定性定量	SHINO-TEST	No.2	10Amp . 50Amp

カルシウム・マグネシウム定量・硬度測定

E・T・A (Ethylenediamine Tetraacetic Disodium Salt) 25g . 500g

E・B・T (Eriochrom Black T) 25g . 500g

E・B・T-Complex 25g . 500g

変色鋭敏な指示薬 Xylene Cyanole FF 25g . 500g

金属試薬 Phenylthiosemicarbazide 1g

好評を拍している  試薬

元素分析水分測定用 Atreite 100g . 500g

酸不溶硫化水素発生剤 H₂S-Powder 500g . 25kg

標準試薬 蔞酸ナトリウム 25g

▶赤表紙カタログ第四版編集開始◀

各方面より絶大の好評を頂戴しました  赤表紙カタログ第三版も遂に出盡しましたので此度田中販売部長を中心に編集委員会を設置して、第四版の編集に着手致しました。内容も従来のもより約四割増加される予定です。需要者各位の御意見により内容その他を改訂致し度いと存じますので下記御記入の上御送付下さいませ御願ひ致します。

.....切.....取.....線.....

赤表紙カタログ第四版予約申込書

B

御住所			
会社名 学校			
職名			
御芳名			
下記御希望の方を○印を付下さい			
型	従来通りでよい	小型の方がよい	
配列	英名順がよい	和名順がよい	
参考資料	添付した方がよい	いらない	
その他			

官封試薬について

通産省設置法の改正に伴い化学製品検査所は工業品検査所と改称試薬は化学製品部が担当することとなり分室閉鎖、減員に伴い官封速度低下が予想されます。この能率化対策として次の甲類品種を優先的に官封検査を実施されるそうです。亜鉛、亜硝酸ソーダ、亜砒酸、亜硫酸ソーダ(無水)、アンモニア水、インジゴカルミン、エチルアルコール、塩化アンモン、塩化第一錫、昇汞、食塩、塩化白金、塩化バリウム、塩酸、塩素、オキシソ、過塩素酸、過マンガン、過硫酸、クエン酸、リスリン、クロム酸カリ、クロロホルム、亜硝酸コバルトソーダ、コンゴ赤、醋酸、硼酸、アンモン醋酸ソーダ、醋酸、鉛亜鉛華、青銅、ジメグリ、重クロム銅、蔞酸アンモン、蔞酸ソーダ、ブロム酸カリ、酒石酸、性硝、硝酸アンモン酸石、硝酸銀、硝酸第一水銀、硝酸鉛、苛性カリ、苛性ソーダ、苛性バリ、石油ベンジン、炭酸アンモン、炭酸カリ、炭酸カルシウム、重曹、無水炭酸ソーダ、デパルタ合金、澱粉、溶性澱粉、トルエン、着鉛酸ソーダ、ピリジン、赤血塩、黄血塩、フクミン、重フタル酸カリ、n-ブタノール、弗酸、ブロムクレゾル緑、ブロムチモル青、ブロムフェノール青、ベンゼン、硼酸、ホルマリン、メタノール、メチル赤、メチレン青、モリブデン酸アンモン、ヨードカリ、ヨード酸カリ、硫酸、硫酸第一鉄、モール塩、硫酸銅、硫酸マンガン、ロダンアンモン、ロダンカリ、リン酸、リン酸二アンモン、鉄明凡 等

特殊有機試薬

α -Benzylphenylhydrazine HCl	25g
Diphenylcarbazide	25g
Fomamide	25g . 500g
Guanidine Nitrate	25g
" Sulfate	25g . 500g



ATOMIC WEIGHTS September 1951

Name	Sy- mbol	Atomic Number	Atomic weight	Name	Sy- mbol	Atomic Number	Atomic weight
Actinium	Ac	89	227	Molybdenum	Mo	42	95.95
Aluminum	Al	13	26.98	Neodymium	Nd	60	144.27
Americium	Am	95	[241]	Neon	Ne	10	20.183
Antimony	Sb	51	121.76	Neptunium	Np	93	[237]
Argon	A	18	39.944	Nickel	Ni	28	58.69
Arsenic	As	33	74.91	Niobium(columbium)	Nb	41	92.91
Astatine	At	85	[210]	Nitrogen	N	7	14.008
Barium	Ba	56	137.36	Osmium	Os	76	190.2
Berkelium	Bk	97	[243]	Oxygen	O	8	16.0000
Beryllium	Be	4	9.013	Palladium	Pd	46	106.7
Bismuth	Bi	83	209.00	Phosphorus	P	15	30.975
Boron	B	5	10.82	Platinum	Pt	78	195.23
Bromine	Br	35	79.919	Plutonium	Pu	94	[239]
Cadmium	Cd	48	112.41	Polonium	Po	84	[210]
Calcium	Ca	20	40.08	Potassium	K	19	39.100
Californium	Cf	98	[244]	Praseodymium	Rr	59	140.92
Carbon	C	6	12.010	Promethium	Pm	61	[147]
Cerium	Ce	58	140.13	Protactinium	Pa	91	231
Cesium	Cs	55	132.91	Radium	Ra	88	226.05
Chlorine	Cl	17	35.457	Radon	Rn	86	222
Chromium	Cr	24	52.01	Rhenium	Re	75	186.31
Cobalt	Co	27	58.94	Rhodium	Rh	45	102.91
Copper	Cu	29	63.54	Rubidium	Rb	37	85.48
Curium	Cm	96	[242]	Ruthenium	Ru	44	101.7
Dysprosium	Dy	66	162.46	Samarium	Sm	62	150.43
Erbium	Er	68	167.2	Scandium	Sc	21	44.96
Europium	Eu	63	152.0	Selenium	Se	34	78.96
Fluorine	F	9	19.00	Silicon	Si	14	28.09
Francium	Fr	87	[223]	Silver	Ag	47	107.880
Gadolinium	Gd	64	156.9	Sodium	Na	11	22.997
Gallium	Ga	31	69.72	Strontium	Sr	38	87.63
Germanium	Ge	32	72.60	Sulfur	S	16	32.066
Gold	Au	79	197.2	Tantalum	Ta	73	180.88
Hafnium	Hf	72	178.6	Technetium	Tc	43	[99]
Helium	He	2	4.003	Tellurium	Te	52	127.61
Holmium	Ho	67	164.94	Terbium	Tb	65	159.2
Hydrogen	H	1	1.0080	Thallium	Tl	81	204.39
Indium	In	49	114.76	Thorium	Th	90	232.12
Iodine	I	53	126.91	Thulium	Tm	69	169.4
Iridium	Ir	77	193.1	Tin	Sn	50	118.70
Iron	Fe	26	55.85	Titanium	Ti	22	47.90
Krypton	Kr	36	83.80	Tungsten (Wolfram)	W	74	183.92
Lanthanum	La	57	138.92	Uranium	U	92	238.07
Lead	Pb	82	207.21	Vanadium	V	23	50.95
Lithium	Li	3	6.940	Xenon	Xe	54	131.3
Lutetium	Lu	71	174.99	Ytterbium	Yb	70	173.04
Magnesium	Mg	12	24.32	Zinc	Zn	30	65.38
Manganese	Mn	25	54.93	Zirconium	Zr	40	91.22
Mercury	Hg	80	200.61				



