



SPECIAL REAGENTS No.1

ACETONE

2,4-Dinitrophenylhydrazine
Hydroxylamine HCl
Salicylaldehyde

ALBUMIN

Sulfosalicylic Acid

ALCOHOLS

3,5-Dinitrobenzoyl Chloride

ALDEHYDES

2,4-Dinitrophenylhydrazine
s-Diphenylsemicarbazide
Phenylhydrazine
Semicarbazide HCl
Thiosemicarbazide

ALIPHATIC ACIDS

p,p'-Diaminodiphenylmethane

ALKALI IN WOOL

tere-Phthalic Acid

ALKYL GROUPS

3,5-Dinitrobenzoic Acid
 α -Naphthyl Isocyanate

ALUMINIUM

Aluminone
Oxine

AMIDES

Xanthydrol

AMINES

Benzenesulfonyl Chloride
Ethylenediamine
p-Toluenesulfonyl Chloride

AMINO ACIDS

p-Dimethylaminobenzaldehyde
3,5-Dinitrobenzoyl Chloride
Reinecke Salt

AMINO COMPOUNDS

1-Naphthyl Isocyanate
Ninhydrine
Phenyl Isocyanate

AMMONIA

Thymol

ANTIMONY

Cupferron
Rhodamine B
Triethanolamine

ASCORBIC ACID

2,6-Dichlorophenol-indophenol (Na)

BERYLLIUM

Curcumin
Magneson

BISMUTH

Quinaldine
Thionalide
Thiourea

BLOOD

Phenolphthalin

BORON

Carminic Acid
Quinalizarin

ケミカルタイムス第12号 目次

鹿印試薬紹介	表紙
質量分析法と不純物の検出	荒木助教授 ... 198
定容器の検定と体積の温度補正	加藤博士・沢谷博士 ... 203
カルボニル基よりメチレン基への還元	石田博士 ... 208
鹿規格 III	212
万国原子量表	213

12

昭和二十九年四月一日印刷発行

本社 東京都中央区日本橋室町三ノ四 電話 日本橋三ノ四 五〇五九
支社 大阪市東区瓦町三ノ一 電話 北浜三ノ一 一六七二

ケミカルタイムス社

編集者 斯波之茂

(代読者)

質量分析法と不純物の検出

東京大学工学部助教授

荒 木 峻

① は し が き

質量分析法マスペクトロメトリー Mass spectrometry は近年飛躍的發展をとげた機器的分析法

Instrumental method of analysis の一例であつて、ガス体、揮発性液体の分析で、他の追隨を許さない特徴をもっている。即ち

1. 供試試料が極少量で済む 1 回の実験に使用する試料量は、ガス体なら標準状態で 0.1cc~0.5cc、液体で $\frac{1}{1000}$ ~ $\frac{1}{10000}$ ccである。

2. 感度が高い 化合物によつて、まちまちであるが 0.01%迄の定量、0.05%の検出は、さして困難ではない

3. 所要時間が僅少である 1 回の測定時間は、成分数で異なるが、多くの場合、10分以内である。もつとも定量を行るときは 他の機器的方法と同様、標準試料の測定をしなければならないことは、論をまたない。

4. 含有成分を残りにくく探索することができる したがつて、ガス体と液体の分析に関するかぎり、極めて一般的な方法と云える。

以上のうち、特に(4)は(2)の特徴と相俟ち、ガス体や溶剤其他の液体試薬中の不純物を探索するのに好都合であり、従来行われている化学試験では、とらえ得なかつた、あるいは存否の不確実な夾雑成分を、明確にするに役立つ。しかし、質量分析は、どこまでもガス体または常温で約 150micron 以上の蒸気圧をもつ液体を対象にするものであり不揮発性液体、固体、溶質が固体の溶液等は、あつかい得ないので、自ら適用できる物質に限界がある。

② 質量分析計と質量スペクトル

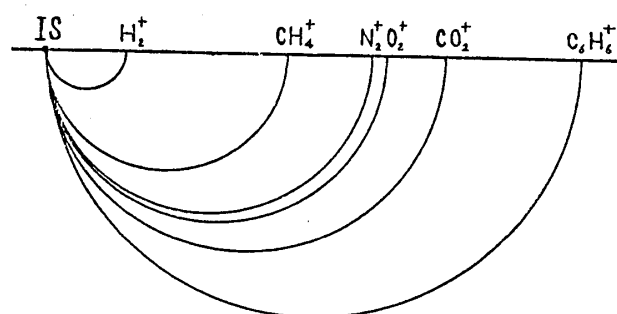
極く低圧の気体分子に、数ボルト以上の電位差で加速した電子をぶつけると、その分子及び分子が分解してできた原子団(または原子)のイオンができる。たとえばエチレン C_2H_4 や窒素 N_2 、炭酸ガス CO_2 は、電子の衝撃をうけて、次に示すようなイオンを生成する。

エチレン		窒 素	
質量	イオン	質量	イオン
28	$C_2H_4^+$	28	N_2^+
27	$C_2H_3^+$	14	N^+, N_2^{++}
26	$C_2H_2^+$	炭 酸 ガ ス	
25	C_2H^+		
24	C_2^+	44	CO_2^+
		28	CO^+
14	CH_2^+	22	CO_2^{++}
13	CH^+	16	O^+
12	C^+	12	C^+

これらのイオンは水溶液中のイオンと違い、極めて短い寿命しかもつて居らぬが、次のようにして分離測定することが出来る。

即ち、これらの気相イオンをまず数百~数千ボルトの電位差で加速し、ついで強力な磁石の間に入れる。イオンは質量の大きさにより、第1図に示すようにその画く軌道が異なる。

第1図—イオンの種類とイオンの画く軌道半径との関係



加速されたイオンは IS から紙面に直角方向の磁場に入れるものとする。

ここでイオンの質量 m 、荷電数 e 、イオンを加速する電圧 V ボルト、磁場の強さ H ガウス、イオンの画く軌道の半径 r cm の間には

$$m/e = k \frac{H^2 r^2}{V}$$

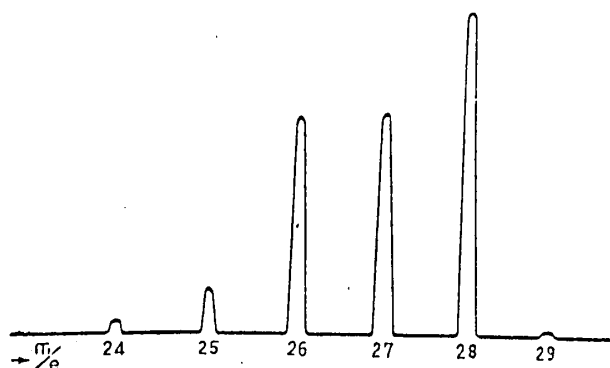
の関係がある。そこで、一定の場所にイオンを集める電極(コレクター)を、もうけておき、 H 一定の下に、 V を高い電圧から低い電圧へ連続的にかえていくと、コレクターに、質量の異なるイオンを次々に集めることができる。そのような装置を質量分析計 Mass spectrometer とよぶ。集められるイオンの量は、電流にして 10^{-10} A 以下の、非常に小さいものであるが、増幅した後、検流計をふらせ、イオンを加速する電圧 V の降下に関連して動く記録紙の上に記録させる。さきのエチレンについては第2図に掲げるような図形が得られる。

* 電子は タングステンフィラメントの加熱により、放出される熱電子を利用する。

** V を一定にして H を徐々に大きくしてもよい。

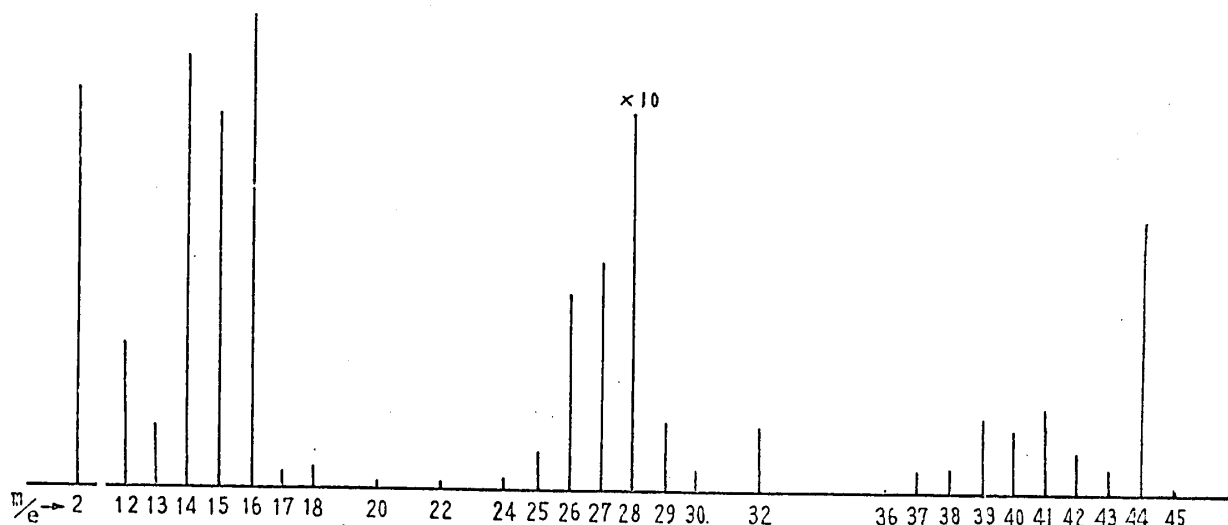


第2図—エチレンの質量スペクトル(m/e 24以上)



横軸は m/e, 縦軸はイオン量に比例する量をあらわす。この図形は、分光学におけるスペクトルにならい、質量スペクトル Mass spectrum とよばれる。質量スペクトルは、このように、いくつかの山(ピーク)から成立っているが、そのあらわれる質量位置及びそれらの高さの割合は、各化合物に固有であるから、特別に類似したスペクトルを与えぬ限り、混合物のスペクトルで、各成分を識別することができる。たとえば、石炭ガスの質量スペクトルをとつてみると、第3図に示すような結果が得られる。ここで、ピークと成分の関係は、大略下表の如くである。

第3図—石炭ガスの質量スペクトル



石炭ガスのスペクトルに於ける成分と質量位置との関係

m/e	2	12	13	14	15	16	17	18	22	24	25	26	27	28	29	30	31	32	36	...	43	4	45
水素	◎																						
メタン	×	×	⊕	⊕	○	◎																	
水								○	◎														
エタン	×	×	×	×	×					×	×	⊕	○	◎	⊕	⊕							
プロパン	×	×	×	×	×					×	×	⊕	○	○	◎				×	...	⊕	⊕	×
窒素				⊕											◎	×							
炭酸ガス		×				⊕			×					⊕								◎	×
酸素						⊕												◎					
一酸化炭素	○	×			⊕									◎									

◎ 最大ピーク

○ 最大ピークの30%以上の大きさをもつもの

⊕ " の10%以上30%以下の大きさをもつもの

× " の10%以下の大きさをもつもの

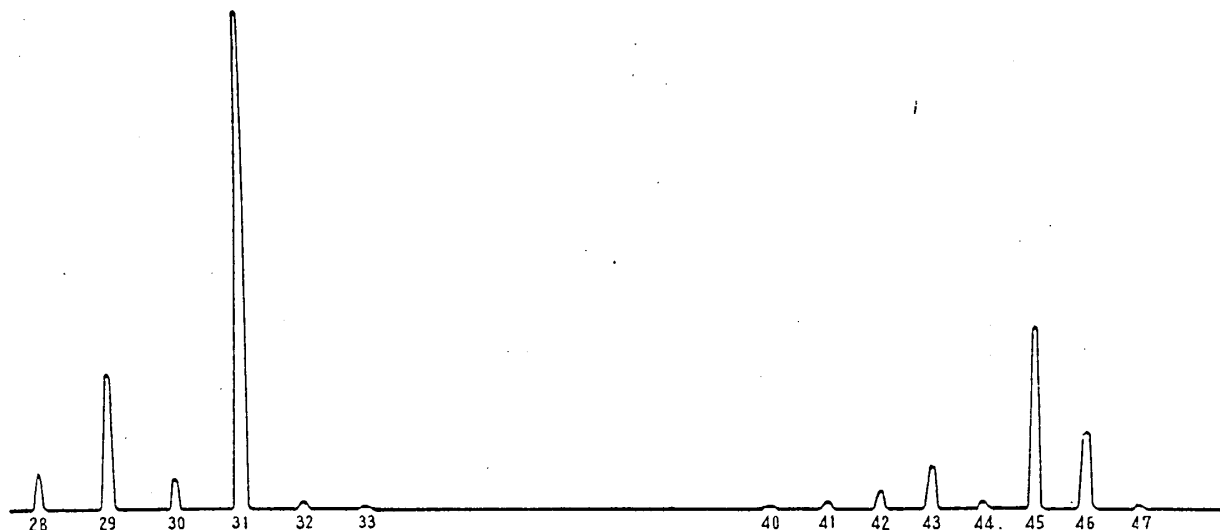


次に不純分の検出についての一二の例を述べよう。

③ エチルアルコール脱水によるエチレン生成の際の未反応アルコール

例えば、エチレンをエチルアルコールの脱水でつくる際、未反応のエチルアルコールが残っているがどうかは質量スペクトルで、極めて容易に決定できる。即ち、エチルアルコールのスペクトルは第4図に示すように、 m/e 31, m/e 45 に特徴ある強いピークを有し

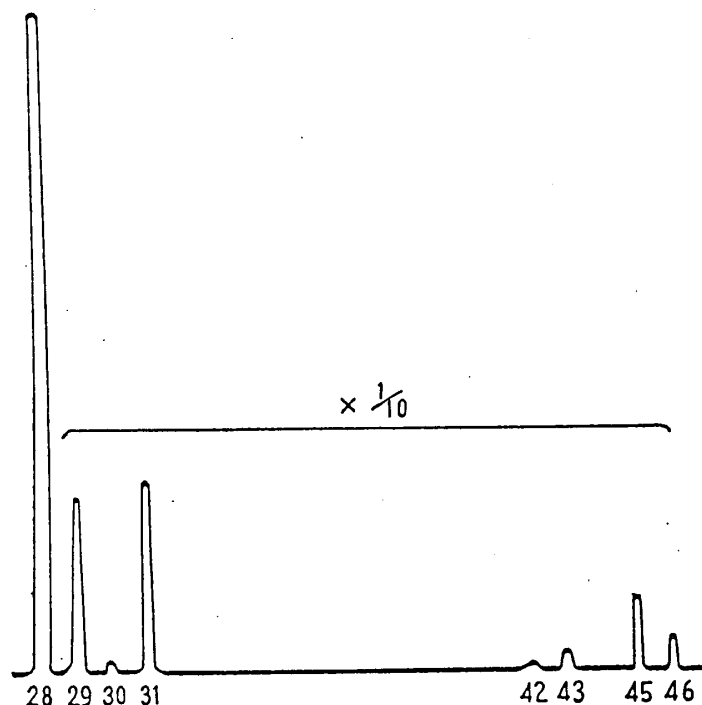
第4図—エチルアルコールの質量スペクトル(m/e 28以上)



これらは、いずれも、エチレンのピークのあらわれる質量範囲外であるからである。第5図にエチルアルコール0.025mol%含有するエチレンのスペクトルの一部を示す

この程度ならば定量することも可能である。同様の例に、次に述べるベンゼン中トルエンの検出がある。

第5図—エチルアルコールを含むエチレンの質量スペクトル(m/e 28以上)



④ ベンゼン中トルエンの検出

某社製一般ベンゼンの質量スペクトルの一部を、第6図に示す。

ベンゼンは分子量 78 であり、 m/e 78 以下は明らかにベンゼンによるピークであり、各質量は次のようなイオンに対応する。

m/e	イオン
78	$C_6H_6^+$
77	$C_6H_5^+$
76	$C_6H_4^+$
75	$C_6H_3^+$
74	$C_6H_2^+$
73	C_6H^+
72	C_6^+

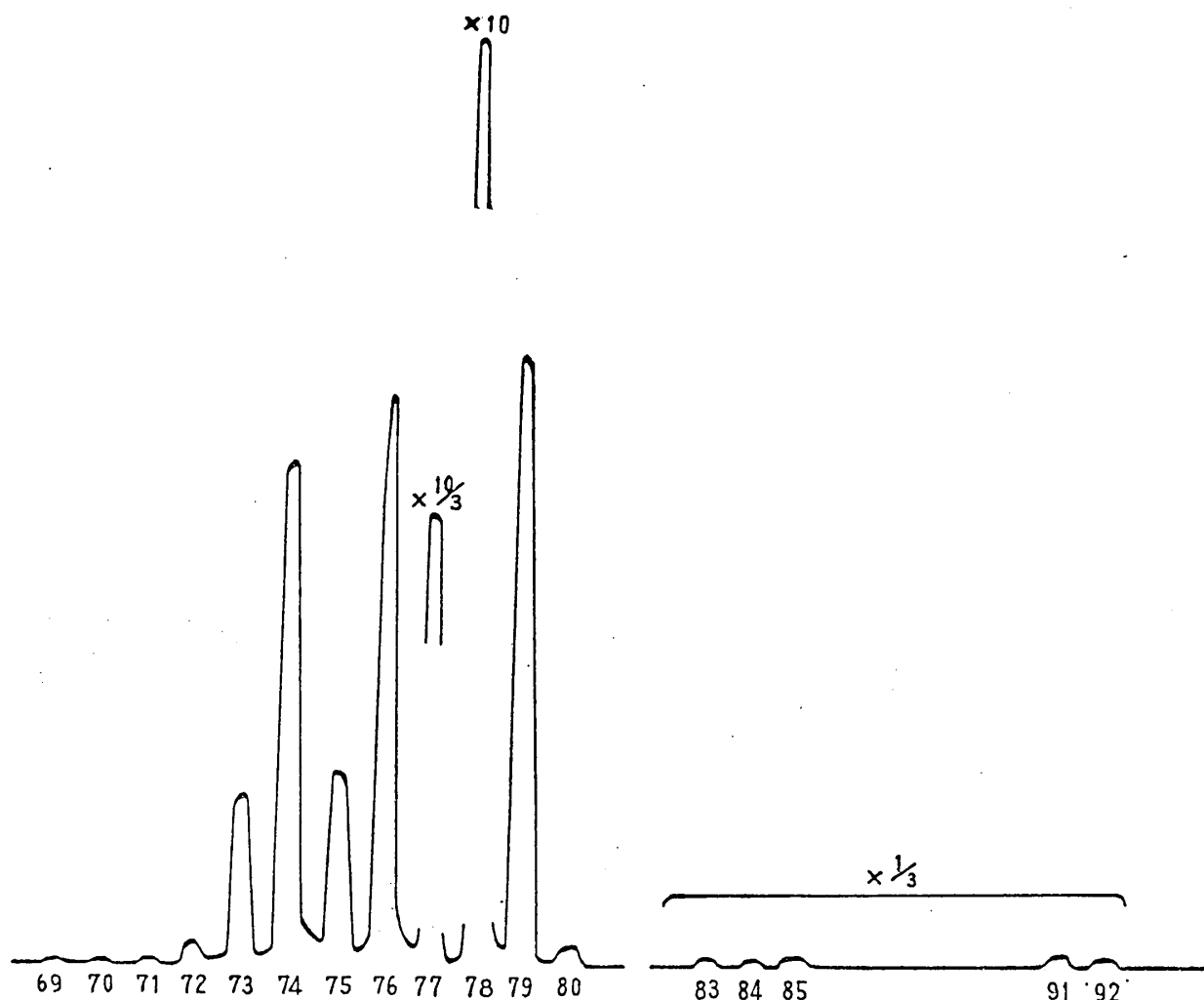
m/e 79, 80 は $C_6H_6^+$ の炭素又は、水素の 1 ケ又は 2 ケが重い同位元素であきかわっている場合のピークである。

自然界の重炭素、重水素は夫々

$$C^{13} : C^{12} = 0.0104 : 0.9896$$

$$D : H = 0.00015 : 0.99985$$



第6図—EP ベンゼンの質量スペクトル (m/e 69 以上)

の割合で存在するので、図のようなピークが観測される。さきのエチレンのスペクトル(第2図)でも、 m/e 29にみえる小さいピークは、やはり重い同位元素によるものである。

第4図のエチルアルコールのスペクトルの m/e 32, 33, 47も同様である。

結局ベンゼンに由来するピークは、 m/e 80以下に限られるから、 m/e 81以上にピークがあれば、明らかに不純物のものである。図では69~71, 83~85, 91, 92に極く小さいピークが認められる。このうち、91, 92はトルエン(トルエンの分子量は92)によるものであることが推定される。トルエンのスペクトルは m/e 92, 91のピーク以外は、ベンゼンのピークと重複するので、他では区別し難いが、92と91のピークの高さの比が大体、77:100となつておれば、先づトルエンと考えて差支えない。上掲の場合は、それに該当すると見なされる。69~71, 83~85のピークはトルエン以外の化合物によるものであるが何であるかは不明である。トルエン以外にさらに他の不

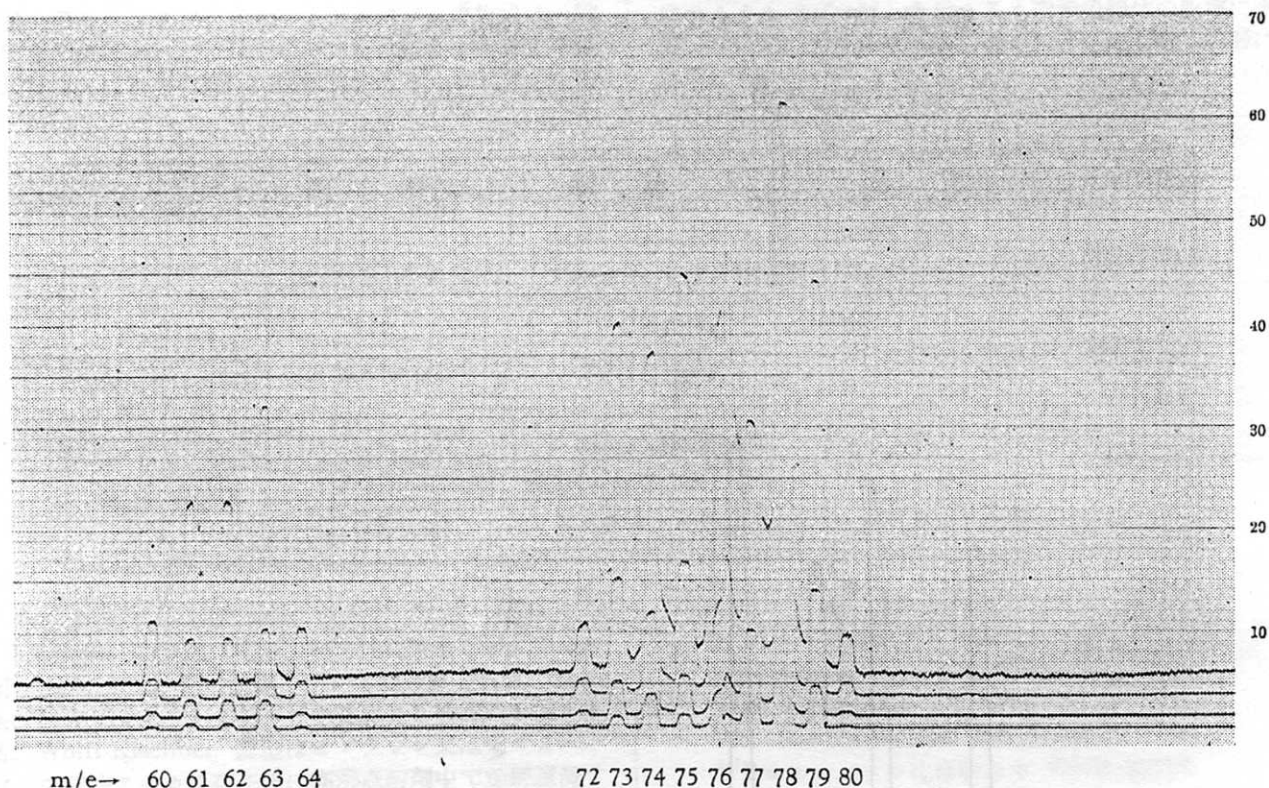
純物が混入していることが予想されるわけである。おそらく脂肪族炭化水素(ヘキサン C_6H_{14} 分子量 86)であろう。

このように、被測定成分の分子量が、主成分の分子量より大きく、しかも主成分の分子量より高い質量位置に強いピークを持つ時は、一目でわかるが、逆に高分子量化合物中の低分子量不純物の場合は、そう容易ではない。しかし先に述べたように、ピークの比は、各化合物に固有であるから、未知試料について被測定成分のピークが重複している懸念のあるピークと重複している恐れのないピークとの比を計算してみれば相当確実に推定することができる。

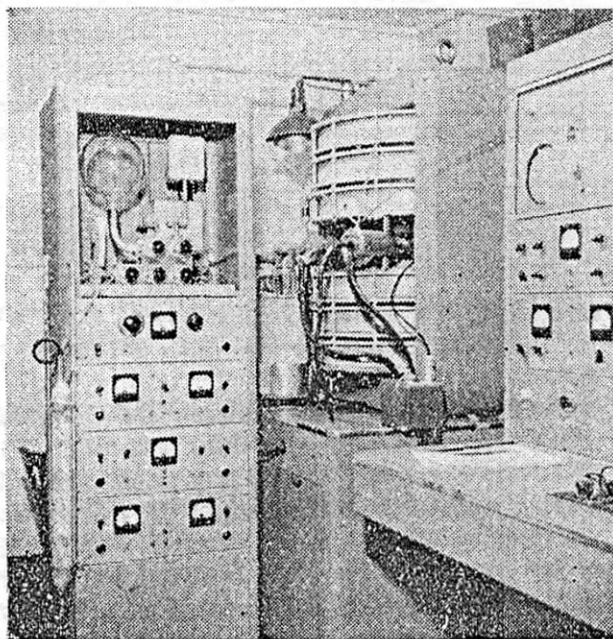
関東化学株式会社より提出された試薬ベンゼンの検体についてスペクトルをとつたが m/e 72~80にピークを示し m/e 60~64は分解イオン(C_6 のグループ)のピークである。(次頁参照) 上図の様な83~92, 69~71に於ける夾雑物に起因するピークは示されていない。比較的よい純度を示している。



鹿印ベンゼンのマスマスペクトル



質量分析計



上の写真は質量分析計の一部で左側が Inlet Cabinet で試料等入装置と排気系関係の電源がある。ガラス球が見えるが之は内容積 3 l のガス溜で検体がここに導入される。その右側が質量分析管で電磁石が見える。右側は Control Cabinet で写真にはその一部しか見られない。

試薬の中気化する試料については、ほとんど総てマスマスペクトルをとることができるので、今その試料を集めている。何れ、項を改めて記して見たいと思っている。(完)



鹿印試薬 溶剤類

ベ ン ゼ ン
ト ル エ ン
キ シ レ ン
メチルアルコール
エチルアルコール

新発売ノ 溶 缶 剤

ス ケ ー ル ゲ ン

—説明書御申込次第贈呈—



定容器の検定と体積の温度補正

東北大学工学部 教授 理学博士

加藤 多喜雄

東北大学工学部助教授 理学博士

沢谷 次男

定容器の検定表

計量法の一部改正により従来の NTP (Normal Temperature Pressure) の温度 15°C が 20°C に変った。従つて新しい目盛付定容器 (メスフラスコ, ホールビュート, ビュレット等) は 20°C に於て許容誤差の範囲内で額面通りの体積を示すのである。

或る定容器の目盛が正しく付けられているか否かの検定, 又は新しく目盛を付けようとする場合は通常次のようにする。その硝子定容器に容れた純水, 或は流出した純水の重量を空气中で秤量して体積を計算する。体積の単位として通常 l , ml , cc が用いられるが, l の定義は「真空中に於て秤量した 4°C の純水 1Kg の占める体積」となつてゐる。(ml と cc とは定義が全く異なるが, 実際上は極めて小さな差しかなく普通問題とはならない。 4°C の純水 $1ml = 1.000028cc$ …芝亀吉, 物理常数表による)

我々が通常秤量する水は一般に $t^{\circ}\text{C}$ であり, 又真空中でなしに空气中に於てである。空气中での秤量に際しては常に容器, 秤量物, 分銅は空氣の浮力を受けるし, 水及び硝子は熱膨脹をする。従つて硝子器に目盛付をするに當つては, 水を盛つて空气中に於て秤量した重量を真空中での重量に換算し, その時 (温度 $t^{\circ}\text{C}$) の水の密度の値を用い, 目盛迄の体積を算出し, その目盛が 20°C で示す体積を求めるといふ順序になる。然し之を一々の場合に就て計算する事は極めて繁煩となるので, 之を表にして置くのが便利である。

今,

- V_{20} : 定容器の目盛が Normal Temperature (20°C) に於て示す体積 (ml)
 β : 硝子の体膨脹係数
 d_t : $t^{\circ}\text{C}$ に於ける水の密度
 d_a : $t^{\circ}\text{C}$, p mm に在る空氣の密度
 d_w : 分銅の密度

とする。

真空中で W_0 (g) ある純水を空氣 ($t^{\circ}\text{C}$, p mm) 中で秤量し W (g) を示す (即ち額面 W (g) の分銅で釣合つた) とすると, 秤量に際し水の受ける空氣の浮力は $\frac{W_0}{d_t} \times d_a$ (g) であり, 一方分銅の受ける浮力は $\frac{W}{d_w} \times d_a$ (g) であるから, 空气中で秤量することにより軽くなる水の重量の決算は

$$\left(\frac{W_0}{d_t} - \frac{W}{d_w} \right) d_a \text{ (g)}$$

となるから次式が成立する。

$$W_0 = W + \left(\frac{W_0}{d_t} - \frac{W}{d_w} \right) d_a \dots\dots\dots (1)$$

次に硝子器の目盛迄の体積は $t^{\circ}\text{C}$ に於て V_t (ml) を示し, 20°C で V_{20} (ml) を示すのであるから V_t と V_{20} との間には次の関係がある。

$$V_t = V_{20} [1 + \beta (t - 20)] \dots\dots\dots (2)$$

(1) 式の括弧中 $W_0 \rightleftharpoons W$ として変形すると

$$W = \frac{W_0}{1 + d_a \left(\frac{1}{d_t} - \frac{1}{d_w} \right)}$$

 $W_0 = V_t d_t$ であるから

$$\begin{aligned}
 W &= \frac{V_t d_t}{1 + d_a \left(\frac{1}{d_t} - \frac{1}{d_w} \right)} \\
 &= \frac{V_{20} [1 + \beta (t - 20)] d_t}{1 + d_a \left(\frac{1}{d_t} - \frac{1}{d_w} \right)} \dots\dots\dots (3)
 \end{aligned}$$

(3) 式は 20°C に於て V_{20} (ml) を示すように硝子器に目盛付をする為には, $t^{\circ}\text{C}$ の水を空气中で W (g) だけ秤量すればよい事を示す。但し, ここで注意すべきは水温 ($t^{\circ}\text{C}$) と気温 ($t^{\circ}\text{C}$) とは必ずしも等しくなくてもよいが硝子器の内壁と外壁との温度は一致した方が望ましいので t と t' とは等しいのが理想である。

(3) 式中に次の数値を入れた一例を示すと。



$$\begin{cases} t^{\circ} : 18^{\circ}\text{C} & d_w : 8.0 \text{ (真鍮)} \\ \beta : 0.000027 & V_{20} : 1000 \text{ (ml)} \\ d_a : 0.001196 \text{ (20}^{\circ}\text{C, 760mm)} & d_t : 0.998622 \text{ (18}^{\circ}\text{C)} \end{cases}$$

$$W = \frac{1000 [1 + 0.000027(18 - 20)] \times 0.998622}{1 + 0.001196 \left(\frac{1}{0.998622} - \frac{1}{8.0} \right)} = 997.523 \text{ (g)}$$

第1表は t の各種に対し、この計算例の示す W (g)を1000(g)から差引いた値の表であつて、単位は(mg)にしてある。即ち今、表の値を w (mg)とすると
 $1,000,000 - w = 1,000W$ (mg)

此の第1表は上の計算例で示した数値の中 t のみを変えた表であるから、当然次の事を假定している。即ち蛇足になるが

- (1) 秤量時の空気は NTP 状態 (20°C, 760mm) に在る。(t, p → 一定)
- (2) 硝子定容器中の水の温度のみが変る。(t → 変数)
- (3) 水を容れた定容器は内外壁共完全に水温と等しい。(硝子器が水温のみによつて膨脹収縮する)

此の3つの中で、(1)の假定は実際と合致しないので、第1表の値は二次補正を加えて初めて実用に供せられることになる。第二次補正とは秤量に際して空気が20°C 760mm から偏倚することにより、(3)式中の d_a の値が異つてくる事による補正のことである。(3)式で d_a が変ると W が変り、従つて当然第1表の値 w が変る。この w の変化は空気が20°C, 760mm からずれる程度により一様ではないが、 d_a がNTPからの温度及び圧の変化に従い理想気体の法則に従つて密度の変化をすると假定して計算すると、大略の平均値として次の値だけ変化することになる。即ち第二次補正は第1表の w の値に次の数値を代数的に加算する。

$$\begin{aligned} \text{気温 } 20^{\circ}\text{Cより} 1^{\circ}\text{上下するに従い} & \quad \mp 4.0 \text{ (mg)} \\ \text{気圧 } 760\text{mmより} 1\text{mm上下するに従い} & \quad \pm 1.3 \text{ (mg)} \end{aligned}$$

体積の温度補正表

容量分析で溶液の濃度を表示するのに規定度(Normality)が屢々用いられる。此の濃度は重量百分率などと異り、温度によつて変化する因子を含んでいる。即ち規定度は一定体積の溶液に含まれる溶質の重量である。溶液の体積は温度によつて変動する。又一方この体積を硝子定容器で測るとすると、この容器の体積が温度によつて変動する。新しい計量法による定容器は20°Cに於て額面通りの体積を示すことになつてゐる。従つて此の定容器を使つて体積を測定する為には、内部に容れる溶液は20°Cでなければならない。實際上その様な事は稀である。そこで此の定容器を20°C以外の温度で使う場合にも正しい体積が測られることが望ましい。単に体積のみの測定ならば割合簡単で、その定容器の膨脹係数と使用時の温度とから計算出来る。即ち今この定容器の目盛迄の額面体積を V_{20} (ml) (20°Cで V_{20} mlを示す)とし

$t^{\circ}\text{C}$ なる時の体積を V_t (ml)とすると、前の(2)式で示される関係の次式が得られる。

$$V_t = V_{20} [1 + \beta(t - 20)] \dots\dots\dots(2) \text{ (前出)}$$

容量分析に於ては事は若干複雑で、標準溶液の濃度(規定)は一定の値を壺のレッテルに記載する。この値を温度が変るに従つて一々計算し直すようでは不便この上ない。この不便を除く為には濃度を常に一定と假定し、定容器を用いて、任意の温度 $t^{\circ}\text{C}$ で溶液を取出し、この時の体積を20°Cの体積に換算するという方法をとる。つまり体積の方に補正を加えるのである。溶液の濃度は20°Cに於けるものを記載して置けばよい。

今、額面 V_{20} (ml)の定容器に盛られた $t^{\circ}\text{C}$ なる水の体積を V_t (ml) (但し、硝子と水との温度は共に等しく $t^{\circ}\text{C}$ とする)とし、之が20°Cでは V (ml)を示すとすると

$$V = V_t \times \frac{d_t}{d_{20}} \text{ (ml)} \text{ (但し、} d_{20}, d_t \text{ は夫々水の } 20^{\circ}\text{C, } t^{\circ}\text{C} \text{ に於ける密度)} \dots\dots\dots(4)$$

なる関係となり、(2), (4)式を組合せると

$$V = V_{20} [1 + \beta(t - 20)] \frac{d_t}{d_{20}} \text{ (ml)} \dots\dots\dots(5)$$

(5)式に次の数値を入れて計算してみる。

$$\begin{cases} V_{20} = 25 \text{ ml} & d_{15} = 0.999126 \\ \beta = 0.000027 & d_{20} = 0.998230 \\ t = 15^{\circ}\text{C} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} V &= 25 \times [1 + 0.000027(15 - 20)] \times \frac{0.999126}{0.998230} \\ &= 25.019 \\ &\approx 25.02 \text{ (ml)} \end{aligned}$$

第2表は $V - V_{20}$ を $\frac{1}{100}\text{ml}$ 単位で表わしたものである。即ち此の表の値を n とすると

$$100(V - V_{20}) = n$$

となる。

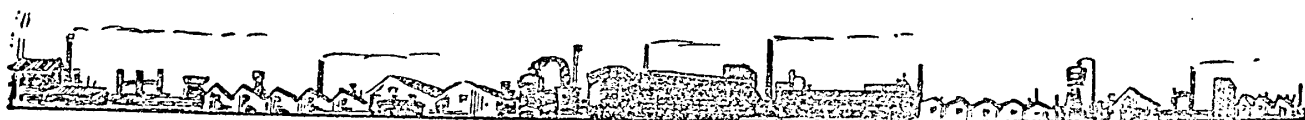
尙此の表は、水に就いてのものであるが、一般容量分析で使用するような稀薄水溶液にも適用出来る。稀薄水溶液は純水と等しい膨脹率を示すと見做し得るからである。非水溶液又は濃厚水溶液など、水と著しく異なる熱膨脹率を示す様な溶液には本表を適用出来ない。

【附】 JIS, K 8006(1951)では従前の15°Cによる検定表並に補正表が示されてあるが、計量法の改正によつて近く此等も改められることであろう。本表はこのために計算しておいたものである。



第1表

t°C	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
5	1458	1457	1457	1457	1457	1457	1456	1456	1455	1455
6	1455	1456	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1466
7	1467	1469	1473	1475	1477	1480	1483	1485	1487	1491
8	1493	1497	1502	1505	1509	1514	1518	1522	1526	1530
9	1534	1539	1545	1550	1555	1561	1567	1572	1577	1583
10	1588	1594	1602	1608	1615	1622	1629	1635	1642	1649
11	1656	1664	1672	1680	1688	1696	1704	1712	1720	1728
12	1736	1745	1755	1764	1773	1783	1793	1802	1811	1821
13	1830	1840	1852	1862	1874	1883	1895	1904	1914	1926
14	1936	1947	1960	1971	1983	1995	2007	2019	2031	2043
15	2065	2068	2081	2094	2106	2120	2133	2145	2158	2171
16	2184	2198	2211	2227	2241	2255	2269	2283	2297	2312
17	2326	2341	2357	2372	2386	2401	2416	2431	2446	2462
18	2473	2493	2513	2526	2542	2559	2575	2591	2607	2624
19	2640	2657	2675	2693	2710	2713	2746	2763	2781	2799
20	2816	2834	2853	2871	2889	2907	2927	2945	2963	2982
21	3000	3019	3039	3061	3078	3087	3117	3136	3156	3176
22	3195	3215	3236	3267	3277	3297	3317	3336	3358	3379
23	3399	3420	3442	3465	3476	3507	3529	3550	3572	3594
24	3615	3637	3660	3683	3705	3727	3750	3772	3795	3818
25	3840	3863	3890	3910	3933	3956	3981	4004	4027	4052
26	4075	4099	4124	4148	4172	4196	4223	4246	4270	4295
27	4319	4344	4370	4395	4420	4445	4471	4496	4521	4547
28	4572	4598	4625	4650	4676	4702	4729	4755	4780	4807
29	4833	4860	4888	4914	4941	4969	4997	5024	5050	5078
30	5105	5133	5161	5189	5216	5243	5272	5299	5327	5355
31	5383	5411	5441	5469	5498	5536	5557	5585	5614	5643
32	5672									



第2表

$v \backslash t$	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
7	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0
9	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
11	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0
12	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0
13	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	0	0	0
14	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	0	0	0
15	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	0	0
16	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	0	0
17	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	0	0
18	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	0	0
19	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	0	0
20	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2	1	1	1	0	0
21	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	1	1	1	0	0
22	3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	1	1	1	0	0
23	3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	1	1	1	0	0
24	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	1	1	0	0
25	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	1	1	0	0
26	4	4	4	3	3	3	3	3	3	2	2	2	1	1	0	0
27	4	4	4	4	3	3	3	3	3	2	2	2	1	1	0	0
28	4	4	4	4	4	3	3	3	3	2	2	2	1	1	0	0
29	4	4	4	4	4	4	3	3	3	3	2	2	1	1	1	0
30	4	4	4	4	4	4	3	3	3	3	2	2	1	1	1	0
31	4	4	4	4	4	4	4	3	3	3	2	2	2	1	1	0
32	4	4	4	4	4	4	4	3	3	3	2	2	2	1	1	0
33	5	5	4	4	4	4	4	4	3	3	3	2	2	1	1	0
34	5	5	5	5	4	4	4	4	3	3	3	2	2	1	1	0
35	5	5	5	5	4	4	4	4	3	3	3	2	2	1	1	0
36	5	5	5	5	5	4	4	4	4	3	3	2	2	1	1	0
37	5	5	5	5	5	5	4	4	4	3	3	2	2	1	1	0
38	5	5	5	5	5	5	4	4	4	3	3	2	2	1	1	0
39	5	5	5	5	5	5	5	4	4	3	3	2	2	1	1	0
40	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4	3	3	2	1	1	0
41	6	6	6	5	5	5	5	4	4	4	3	3	2	1	1	0
42	6	6	6	6	5	5	5	5	4	4	3	3	2	1	1	0
43	6	6	6	6	6	5	5	5	4	4	3	3	2	1	1	0
44	6	6	6	6	6	5	5	5	4	4	3	3	2	1	1	0
45	6	6	6	6	6	6	5	5	4	4	3	3	2	2	1	0
46	6	6	6	6	6	6	5	5	5	4	4	3	2	2	1	0
47	6	6	6	6	6	6	5	5	5	4	4	3	2	2	1	0
48	7	7	6	6	6	6	6	5	5	4	4	3	2	2	1	0
49	7	7	7	6	6	6	6	5	5	4	4	3	2	2	1	0
50	7	7	7	7	6	6	6	5	5	4	4	3	2	2	1	0



第2表

$\begin{matrix} t \\ v \end{matrix}$	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°	35°
1	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0
2	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-1	-1	-1	-1	-1
3	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
4	-0	-0	-0	-0	-0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-2
5	-0	-0	-0	-0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-2	-2	-2
6	-0	-0	-0	-0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-2	-2	-2	-2	-2
7	-0	-0	-0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-2	-2	-2	-2	-2	-3
8	-0	-0	-0	-1	-1	-1	-1	-2	-2	-2	-2	-2	-3	-3	-3
9	-0	-0	-1	-1	-1	-1	-1	-2	-2	-2	-2	-3	-3	-3	-3
10	-0	-0	-1	-1	-1	-1	-2	-2	-2	-2	-3	-3	-3	-3	-4
11	-0	-0	-1	-1	-1	-1	-2	-2	-2	-3	-3	-3	-3	-4	-4
12	-0	-0	-1	-1	-1	-1	-2	-2	-2	-3	-3	-3	-4	-4	-5
13	-0	-0	-1	-1	-1	-1	-2	-2	-2	-3	-3	-4	-4	-4	-5
14	-0	-1	-1	-1	-1	-1	-2	-2	-2	-3	-3	-4	-4	-5	-5
15	-0	-1	-1	-1	-2	-2	-2	-3	-3	-3	-4	-4	-5	-5	-6
16	-0	-1	-1	-1	-2	-2	-2	-3	-3	-4	-4	-5	-5	-6	-6
17	-0	-1	-1	-1	-2	-2	-3	-3	-3	-4	-4	-5	-5	-6	-6
18	-0	-1	-1	-1	-2	-2	-3	-3	-4	-4	-5	-5	-6	-6	-7
19	-0	-1	-1	-2	-2	-2	-3	-3	-4	-4	-5	-5	-6	-7	-7
20	-0	-1	-1	-2	-2	-3	-3	-4	-4	-5	-5	-6	-6	-7	-8
21	-0	-1	-1	-2	-2	-3	-3	-4	-4	-5	-5	-6	-7	-7	-8
22	-0	-1	-1	-2	-2	-3	-3	-4	-4	-5	-6	-6	-7	-8	-8
23	-0	-1	-1	-2	-2	-3	-3	-4	-5	-5	-6	-7	-7	-8	-9
24	-0	-1	-1	-2	-2	-3	-4	-4	-5	-6	-6	-7	-8	-8	-9
25	-0	-1	-1	-2	-3	-3	-4	-4	-5	-6	-6	-7	-8	-9	-9
26	-0	-1	-2	-2	-3	-3	-4	-5	-5	-6	-7	-7	-8	-9	-10
27	-0	-1	-2	-2	-3	-3	-4	-5	-5	-6	-7	-8	-9	-9	-10
28	-1	-1	-2	-2	-3	-4	-4	-5	-6	-6	-7	-8	-9	-10	-11
29	-1	-1	-2	-2	-3	-4	-4	-5	-6	-7	-7	-8	-9	-10	-11
30	-1	-1	-2	-2	-3	-4	-5	-5	-6	-7	-8	-9	-9	-10	-11
31	-1	-1	-2	-2	-3	-4	-5	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-11	-12
32	-1	-1	-2	-3	-3	-4	-5	-6	-6	-7	-8	-9	-10	-11	-12
33	-1	-1	-2	-3	-3	-4	-5	-6	-7	-7	-8	-9	-10	-11	-12
34	-1	-1	-2	-3	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-11	-12	-13
35	-1	-1	-2	-3	-4	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-11	-13	-13
36	-1	-1	-2	-3	-4	-5	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-11	-13	-14
37	-1	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-7	-8	-10	-11	-12	-13	-14
38	-1	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-11	-12	-14	-14
39	-1	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-11	-12	-14	-15
40	-1	-2	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-11	-13	-14	-15
41	-1	-2	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-11	-12	-13	-15	-15
42	-1	-2	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-10	-11	-12	-13	-15	-16
43	-1	-2	-3	-3	-4	-5	-6	-8	-9	-13	-11	-12	-14	-15	-16
44	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-11	-13	-14	-15	-17
45	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-12	-13	-14	-16	-17
46	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-11	-12	-13	-15	-16	-17
47	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-11	-12	-13	-15	-16	-18
48	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-10	-11	-12	-14	-15	-17	-18
49	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-9	-10	-11	-13	-14	-15	-17	-18
50	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-8	-9	-10	-11	-13	-14	-16	-17	-19



カルボニル基よりメチレン基への還元

関東化学KK王子工場長 理学博士 石 田 重 雄

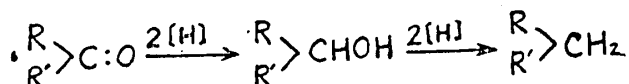
アルデヒド又はケトンのカルボニル基 $>C=O$ をメチレン結合 $>CH_2$ とする通常法に次の三型式がある。

- (1) 発生機水素による直接還元法 (特にクレメンゼン法)
- (2) 触媒を用いる直接還元法
- (3) 他の中間体を経る間接法 (ウルフ, キシュナー法)

何れの方法を選ぶかに当つては生成物の収率, 副生物の種類及び分子構造即ち分子中にカルボニル基以外の機能団がある場合その影響等を考慮に入れなければならない

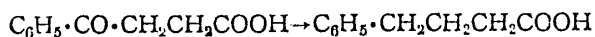
① 発生機水素による直接還元法

反応は次式に示す様に

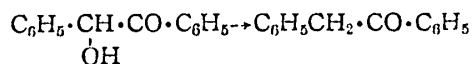


中間体としてヒドロキシ化合物 (カルビノール) を生成する。従つて還元が不十分であれば還元成績体中に当然ヒドロキシ化合物の夾雑が予想される。還元剤として通常亜鉛が用いられ, 酸性又はアルカリ性溶液で還元を行う。

亜鉛と塩酸 Benzoylpropionic acid を塩酸溶液で亜鉛と煮沸するとカルボニル基が還元され γ -Phenylbutyric acid が 72~78% 得られる。(1)



然しこの還元作用は弱く, Benzoin のエチルアルコール溶液に亜鉛末を加え煮沸しながら乾燥塩酸ガスを通ずるとカルボニル基は還元されず水酸基のみ還元されて Des-oxybenzoin が 78% 得られる。

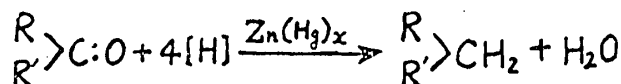
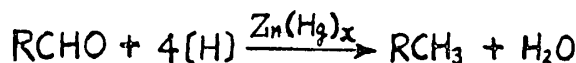


亜鉛とアルカリ アルカリ性溶液に於ける亜鉛還元は好結果を与えることがある。

2-(4'-Chlorobenzoyl)-benzoic acid をアンモニアに溶かし硫酸銅アンモニア溶液を加え, 沸騰せしめながら亜鉛末を少量宛加えると 2-(4'-Chlorobenzyl)-benzoic acid の収率 90% である。

$HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl \rightarrow HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$
然し亜鉛による還元法中最も一般的な良法は次の所謂クレメンゼン法であろう。

クレメンゼン法 1953年 Clemmensen により発表された方法で, カルボニル化合物を亜鉛アマルガムと塩酸で還元するもので, 中間にヒドロキシ化合物を生成するか否か, その機構は明かでない。



本反応に使用する亜鉛アマルガムは次の方法で使用直前に製造する。

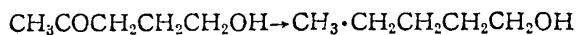
予め熱塩酸で三回洗った花状 (粒状, 粉末状でもよい) 亜鉛 100gr, 昇汞 5~10gr, 濃塩酸 5cc 及び水 100~150cc 混合物を 5 分間攪拌又は振盪し, 水溶液を傾斜し去り, 残ったアマルガムに水 75cc 及び濃塩酸 100cc を加え表面を蔽う。

このアマルガム塩酸混合物に直ちに還元すべき物質, 40~50gr を加え 4~10 時間加温還流しながら 1 時間毎に更に濃塩酸 5~7.5cc を加えて還元する。カルボニル化合物が特に酸に鋭敏な場合は常温で 1~2 日間放置した後 50 分~2 時間加温還流する方がよいこともある。カルボニル化合物が塩酸に可溶性のもの及び反応液の沸点以下で熔融するものには殆んど本法が適用出来る。若しカルボニル化合物が塩酸に不溶性の場合は還元液に予めエタノール, 酢酸, ジオキサン或はトルエンの様な有機溶剤を加えてカルボニル化合物の還元液に対する溶解度を増すか, カルボニル化合物をこれ等溶剤に溶かして還元液中に加える。又ケトカルボン酸の様な高融点のカルボニル化合物はエステル化して融点を下げて用いる。

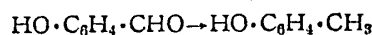
本法による還元例を掲げると次の如くである。

脂肪族アルデヒド中 Heptaldehyde $C_7H_{14}CHO$ から Heptane C_7H_{16} が 72% 得られたが, その他の例は余り多くない。

脂肪族ケトンの低級化合物は反応円滑に行われるが高級化合物はおそい。Acetone から Propane が得られるが, Propylene 及び Pinacol を副生する。多くの場合分子中に第一級, 第二級及び第三級の水酸基があつてもこれ等に関係なくカルボニル基だけが還元される。例えば Pentanol-1-one-4 から n-Amyl alcohol が 72% 得られる。



芳香族アルデヒド中 Benzaldehyde は余り良い結果を与えないが, 核に水酸基があるものは好成績を与える。例えば o, m, 及び p-Hydroxybenzaldehyde から得られる Cresol は夫々収率 70, 40, 95% である。この場合水酸基は還元されない。



脂肪芳香族ケトンは通常殆んど円滑に還元出来る。核に水酸基がある場合特に円滑である。



カルボニル化合物 還元成績体収率

Acetophenone	$C_6H_5COCH_3$	80%
Propiophenone	$C_6H_5COCH_2CH_3$	90%
Benzylmethylketone	$C_6H_5CH_2COCH_3$	90%
4-Phenyl-2-butanone	$C_6H_5CH_2CH_2COCH_3$	定量的
2,4-Dihydroxypropiophenone	$(HO)_2C_6H_3COCH_2CH_3$	定量的

芳香族ケトンとして Benzophenone 及びその誘導体は樹脂状物質を生じ、満足な結果を与えないが、核に水酸基があればカルボニル基だけが還元される。

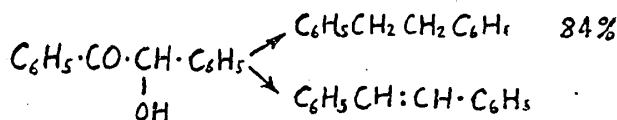
ρ -Hydroxybenzophenone $HOC_6H_4CO \cdot C_6H_5$ 定量的
2,4-Dihydroxybenzophenone



2,4,6-Trihydroxybenzophenone



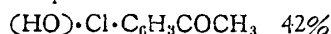
Benzoin は水酸基も同時に還元され Diphenylethane となり、エタノールの存在では脱水せられて Stilbene を生ずる。



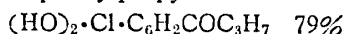
Benzil $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ から Diphenylethane の収率は殆んど定量的である。Anthraquinone 類は Dihydroanthraquinone となるが、Arizarine から Hexahydroanthracene が73%得られる。

ハロゲン化ケトン類のハロゲンの存在は差支えない。但しハロゲンが水素で置換されることもある。

2-Hydroxy-5-chloroacetophenone



2,4-Dihydroxy-5-chlorophenylpropylketone



ケトカルボン酸に於いては β -及 α -ケトカルボン酸のカルボニル基はメチレン結合まで還元されるが

Ethylacetoacetate $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ 30%

Ethylbenzoylacetate $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$ 59%

β -Benzoylpropionic acid



γ -Benzoylbutyric acid



然し α -ケトカルボン酸のカルボニル基は水酸基で止る方が多い。

Benzylglyoxalic acid $\rightarrow$ Mandelic acid



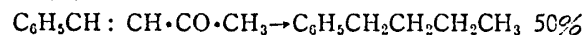
硫黄化合物に於いて硫黄の存在は特に著しい支障はない。但し分子内転位が起こることがある。

Phenacylphenylsulfide $\rightarrow$ (α -Methylbenzoyl)-phenylsulfide

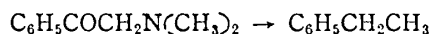


本反応の適用出来ない例

カルボニル基以外還元され易い機能団があるとこれが変化を受けることがある。例えば Benzalacetone では二重結合が飽和され *n*-Butylbenzene となる。



アミノ化合物の場合は *w*-Dimethylaminoacetophenone から Ethylbenzene を生ずる如くアミノ基が離脱される。



Pyrrole 及び Isoquinoline は核に水素添加が起り夫々 Pyrroline 及び Tetrahydroisoquinoline となる。

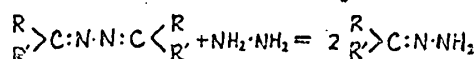
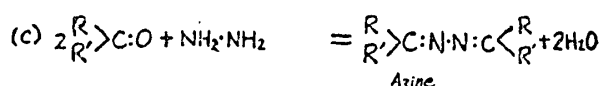
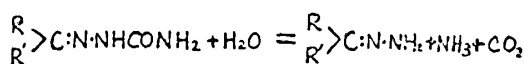
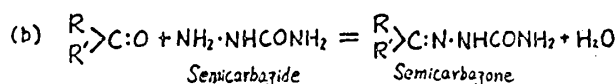
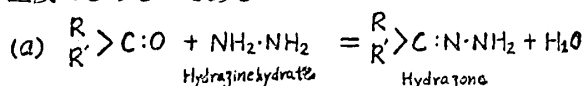
② 触媒を用いる直接還元法

カルボニル化合物を接触還元すれば明かにヒドロキシ化合物を経て炭化水素となる二段反応が認められる。而してカルボニルの接触還元には炭化水素を得ることにより寧ろ如何にして中間のヒドロキシ化合物に止めるかが興味があり、又その方面の研究が多く行われている。従つてここには炭化水素を得た少数の例を掲げるに止める。ニッケル触媒を用い常圧還元すると正規の還元以外に分解生成物を副生する。

カルボニル化合物	触媒	温度圧力	生成物
HCHO	Ni	90° 常圧	CH_3OH, CH_4, H_2O
CH_3CHO	Ni	140° 以下	CH_4, C_2H_6
C_6H_5CHO	Ni	210~215°	$C_6H_5 \cdot CH_3, C_6H_{11} \cdot CH_3$ C_6H_6, C_6H_{12}
$C_6H_5COC_6H_5$	Ni	300°	$C_6H_5CH_2C_6H_5$
"	Cu-Cr	260° 150 気圧	$C_6H_5CH_2C_6H_5$
	又ハ Ni		

③ 他の中間体を経る間接法 (ウルフ・キッ シュナー法)

Wolff(1912) 及び Kischner(1911) が別々に研究したもので、反応機構は次の様にカルボニル化合物をヒドラゾン、セミカルバゾン又はアジンに誘導し、これ等を触媒存在下に(又は触媒を加えず)加熱分解してメチレンを生成せしめるのである。



第一段のヒドラゾン又はセミカルバゾンの生成は一般に定量的に行われ、これからメチレン結合を生成する第二段反応には次表の様に四操作法がある。ヒドラゾン又

はセミカルバゾン何れを用うるも還元成績体の収率に大差はないが、アジンは不溶解性のため反応し難く一般には用いられない。

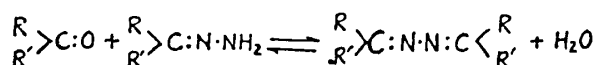
区 分	原 料	触 媒 及 び 溶 剤	圧力加熱
Kischner 法	ヒ ド ラ ゾ ン	KOH+白金素焼板, 粉末NaOH, KOH, アルカリ + Pd-Ba- サルフェート	常圧加熱
Wolff 法	又 是	CH ₃ ONa , C ₂ H ₅ ONa	加圧加熱
Wolff-Kischner 変 型	セ ミ カ ル バ ゾ ン	用 い ず	
Wolff 直接法	カルボニル + ヒドラジン ヒドラート	Na+C ₂ H ₅ OH KOH+高沸点溶剤オクチルアルコール トリエタノールアミン, エチレングリコール等)	常圧還流

Kischner の原法は常温加熱で便利であるが、白金を用い高価なため、他の触媒を用いる様改良された。Wolff 法は封官又はオートクレーブを必要とし装置に不便がある。Wolff-Kischner 変型はヒドラゾン又はセミカルバゾンを苛性アルカリ存在下に高沸点溶剤中で加熱還流するもので高収率が得られ大規模製法に適する。Wolff 直接法はカルボニル化合物とヒドラジンを直接加熱し中間にヒドラゾン又はセミカルバゾンを分離することがないので便利である。

加熱は通常 180°π で6~8時間を要するが Benzaldehyde, Furfurane, Acetophenone 系のヒドラゾンの如く 90~100° でよいこともあり, Camphorhydrazone の如く 190~200° を要するものもあり一様でない。

触媒は必ずしも要せず, Benzyl C₆H₅CO・COC₆H₅ の Monohydrazone を蒸溜すると定量的に Desoxybenzoin C₆H₅CH・COC₆H₅ が得られ, Benzaldehyde, Benzophenone, Michlerketone 等はヒドラートを混合し 200° に加熱するだけで相当する炭化水素が高収率で得られる。

副反応: ヒドラゾンの分解反応の要訣は極力無水状態で行うことである。水分があるとヒドラゾンが加水分解してアルデヒド又はケトを生じ、これが第一級又は第二級アルコールを副生する原因となるのみならず、他方還元し難い不溶解性のアジンを生成し共に炭化水素の収率を低げる。ヒドラジンヒドラートを過剰に用いることはアジン生成を防止しヒドラゾン生成が好適となる。



アルカリ存在の為に起る副反応はエステル類の加水分解、エーテル結合の分裂又は脱水反応等である。又核に結合するアミル基が除去されることもある。

本法による反応例は次の通りである。

K=Hydrazone より Kischner 法

KS=Semicarbazone より Kischner 法

WH=Hydrazone より Wolff 法

WS=Semicarbazone より Wolff 法

WD=カルボニル化合物より Wolff 直接法

収率%はカルボニル化合物より, %[H] はHydrazone より %[S] は Semicarbazone より

脂肪族アルデヒド及びケトン

Heptaldehyde

C₆H₁₃・CHO WH 54%

Methyl-*n*-butylketone

CH₃COCH₂CH₂CH₂CH₃ WH 83[H]

Acetylcyclopropane

CH₃COCH< $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}$ WD 60

Levulinic acid

CH₃COCH₂CH₂COOH WH 85~90[H]

脂環状アルデヒド, ケトン

Cyclohexane

C₆H₁₁O WH 63
WD 80

Menthone

C₁₀H₁₈O WH 90[H]

芳香族アルデヒド, ケトン

Benzaldehyde

C₆H₅CHO 触媒なし WD 100

o-Chlorobenzaldehyde

ClC₆H₄CHO K 82[H]

o-Aminobenzaldehyde

NH₂C₆H₄CHO K 66[H]

p-Nitrobenzaldehyde

NO₂C₆H₄CHO { WH 小
K 成功せず



Acetophenone
 $C_6H_5COCH_3$ { WH 80[H]
 K 91[H]

p-Hydroxyacetophenone
 $HOC_6H_4COCH_3$ K 91[H]

p-Chloroacetophenone
 $ClC_6H_4COCH_3$ K 90[H]

Benzophenone
 $C_6H_5COC_6H_5$ 触媒なし WD 100

複素環式アルデヒド、ケトン

Furfural
 $C_4H_3O \cdot CHO$ WH 76

α -Furoylformic acid
 $C_4H_3O \cdot COCOOH$ WH 100

2-Methyl-5-butyrylpyrrol
 $CH_3 \cdot C_4H_7N \cdot COC_2H_5$ WD 73

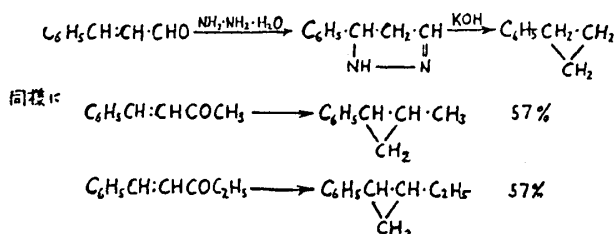
キノン類

1,2,6,7-Dibenzofluorenone
 $C_{21}H_{12}O$ WD 90

Cholestenone
 $C_{27}H_{44}O$ WS 79[S]

Michlerketone
 $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CO$ WH 97[H]

特に注目すべきことは $\alpha\beta$ -不飽和カルボニル化合物、例えば Cinnamic aldehyde にヒドラジンヒドラートを作用せしめると通常のヒドラゾンの代りにピラゾリンを生成し、これを Kischner 法でアルカリ処理すると、Cyclopropane の誘導体が得られることである。



----- 赤表紙 鹿カタログ第4版 -----

長らく御待たせしました赤表紙鹿カタログ第4版が此程上梓致しましたので、全国各地の特約店・代理店を通じ配付致しつつあります。予てより御予約下さいました各位向けとして特約店・代理店に連絡御送付申上げて居りますから今暫らく御猶豫頂度く本月末に至るも未着の場合は弊社迄御取引店名御明記の上御一報下さる様御願い申し上げます。

ケミカルタイムス誌も従来発行期日が不定期にて大変御迷惑を御掛け致しましたが編集員も増員充実されましたので本年度より隔月発行と致しました。定期御愛読御希望の向きは弊社宛御一報下さい、本誌の御購読は一切無料であります。

ケミカルタイムス12号の質量分析法と不純物検出につ

④ 各種還元法の比較

以上3還元法は夫々次の様な得失がある。

クレメンゼン法

- (1) ビロール、フラン系の様な酸に鋭敏なものに適しない。
- (2) 高分子化合物にも適しない。
- (3) 還元成績体中にカルビノール、不飽和化合物を副生する。
- (4) アルキル、フェニルケトン是不飽和化合物及び重合物を生じ易い。

接触還元法

- (1) 分子内に不飽和結合があれば同時に還元される惧れがある。
- (2) カルボニル基は芳香核に対し共軛でなければならない。
- (3) カルビノール及び分解生成物を副生する。
- (4) ビロール系の化合物に就てクレメンゼン又はウルフ・キッシュナー法で不可能の反応が出来る。例えば Carbethoxyacetylpyrrol はウルフ、キッシュナー法では Carbethoxy 基 $-COOC_2H_5$ が除去されるが接触還元法では除去されない。

ウルフ、キッシュナー法

- (1) ビロール、フラン系化合物に適用出来る。
- (2) 高分子化合物にも適する。
- (3) カルビノール、不飽和化合物の副生は操作上の注意により制禦出来る。
- (4) アルキル、フェニルケトン類にも適用出来る。

(Organic Reaction vol I. 及IV. 参照)

いての荒木助教授の玉稿を得たことは弊社として厚く御礼申上げる次第です。

試薬の機器的分析法の応用と云う点に就いて編集子は常に関心を持ち、既にボーロラ、光電比色、赤外分光等を鹿印試薬の品位検定に利用してきましたが今回マススペクトルによる検定を御願いしました。鹿印 EP ベンゼンが良好な成績を示したことは工場現場でも喜んでおります。勿論この機器による分析結果は万能ではありませんが JIS (試薬規格) による検定方法で知ることのできぬ不純物検出が可能であると云う点が興味ある問題と思われま

加藤・沢谷兩博士の定容器の検定と体積の温度補正は試薬ばかりではなく容量分析の基準ともなる重要な補正数値で、何れ試薬委員会に於いて正式に密議決定されましたならば補正数値表を万国原子量表と共に別冊として御希望の向きに贈呈申し上げますから御申込み下さい。





鹿 規 格



- ① EP 塩基性酢酸鉛 (無水)
Lead Subacetate, Anhydrous.
約 $3\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{PbO} = 1422.24$

希 酢 酸 溶 状	限度内 (1)
塩 化 物 (Cl)	0.005% 以下
硝 酸 塩	限度内 (2)

硫化水素で沈デシ

しない物質 (硫酸塩) 0.2% 以下

鉄 (Fe)	0.001% 以下
塩 基 性 鉛 (Pb)	36.0 % 以上
全 鉛 (Pb)	73.0 % 以上

(1) 希酢酸溶状

本品 1g + 水 15cc + 酢酸 1cc → わづかに微濁以内.

(2) 硝 酸 塩

本品 2g + 水 20cc + 酢酸 2cc → 加温溶解 → 冷却 + 硫酸 2cc → 10分間放置 → こす → こした液 10cc (= 1g) + インジゴカルミン溶液 0.05cc + 硫酸 10cc → 5分間青色を保つ. (NO_3 : 約 0.003%)

- ② GR 硝 酸 ニ ッ ケ ル
Nickel Nitrate
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 290.80$

水 溶 状	限度内 (1)
塩 化 物 (Cl)	0.002% 以下
硫 酸 塩 (SO_4)	0.01% 以下

アルカリ土類および

アルカリ (硫酸塩) 0.2% 以下

コ バ ル ト (Co)	0.3 % 以下
銅 (Cu)	0.001% 以下
鉄 (Fe)	0.005% 以下
亜 鉛 (Zn)	約 0.05% 以下
含 量	98.0% 以上

(1) 水 溶 状

本品 2g + 水 20cc → ほとんど澄明以内.

- ③ EP モリブデン酸ナトリウム
Sodium Molybdate
 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 242.03$

水 溶 状	限度内 (1)
塩 化 物 (Cl)	0.05 % 以下
リン 酸 塩 (PO_4)	0.005% 以下
硫 酸 塩 (SO_4)	0.005% 以下
アンモニウム (NH_3)	0.002% 以下
重 金 属 (Pb)	0.005% 以下
含 量	98.5 % 以上

(1) 水 溶 状

本品 2g + 水 20cc → 加温 → ほとんど澄明以内.

- ④ EP 水酸化ストロンチウム

Strontium Hydroxide

$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = 265.74$

塩 酸 溶 状	限度内 (1)
塩 化 物 (Cl)	0.005% 以下

硝 酸 塩 限度内 (2)

重 金 属 (Pb) 0.001% 以下

鉄 (Fe) 0.001% 以下

バリウム (Ba) 0.01 % 以下

炭 酸 塩 2.5 % 以下

含 量 95.0 % 以上

(1) 塩 酸 溶 状

本品 2g + 水 20cc + 塩酸 2cc → ほとんど澄明以内

(2) 硝 酸 塩

本品 1g + 水 10cc + インジゴカルミン溶液 0.1cc + 硫酸 10cc → 5分間青色を保つ. (NO_3 : 約 0.01%)

- ⑤ EP 水酸化アルミニウム

Aluminium Hydroxide

$\text{Al}(\text{OH})_3 = 77.99$

水 可 溶 分 0.5 % 以下

強 熱 減 量 32 ~ 35%

塩 化 物 (Cl) 0.002% 以下

硫 酸 塩 (SO_4) 0.01 % 以下

重 金 属 (Pb) 0.005% 以下

鉄 (Fe) 0.005% 以下

アルカリ土類および

アルカリ (硫酸塩) 1.0% 以下

- ⑥ GR クロム酸バリウム

Barium Chromate

$\text{BaCrO}_4 = 253.37$

水 可 溶 分 0.05 % 以下

乾 燥 減 量 0.1 % 以下

塩 化 物 (Cl) 0.005% 以下

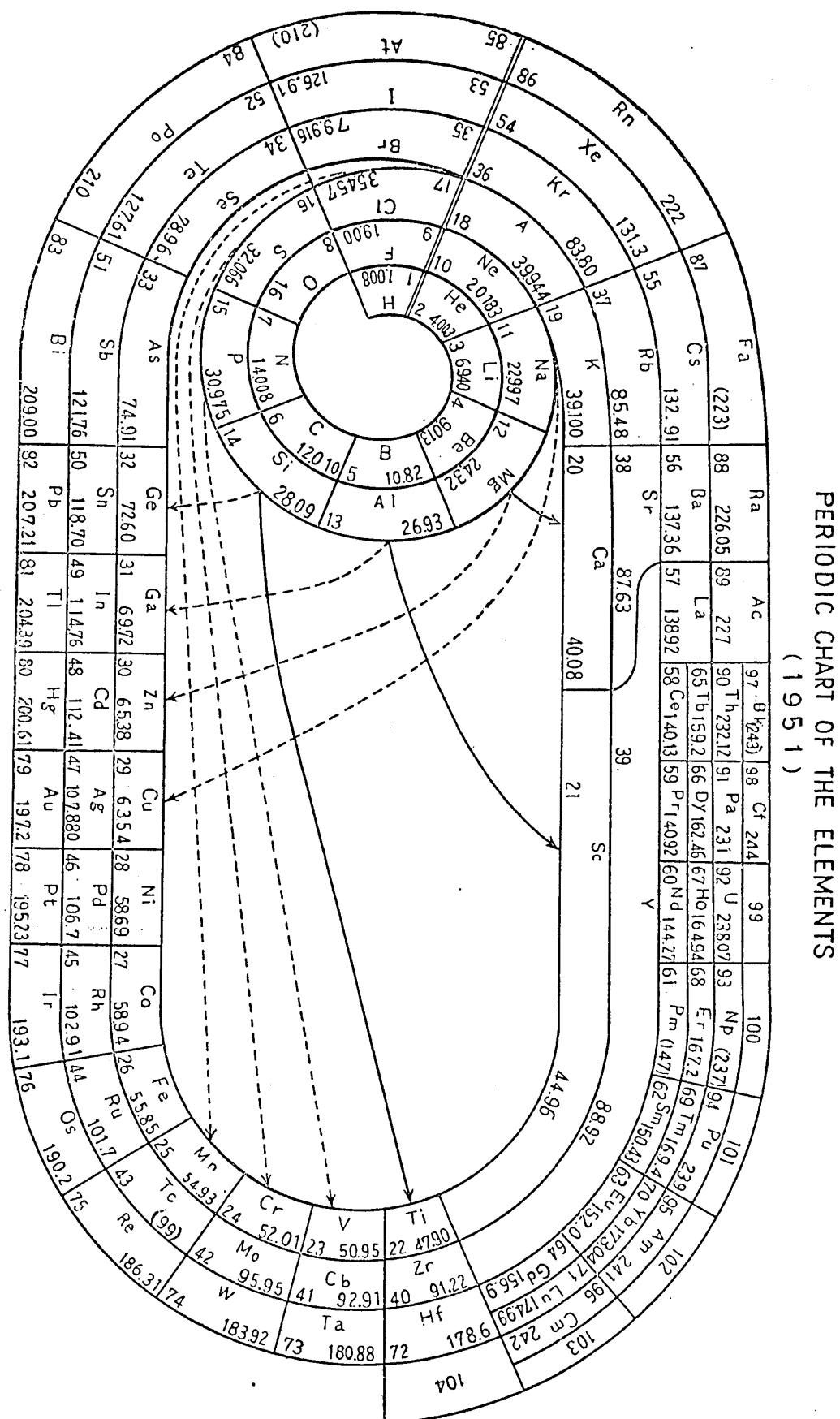
含 量 (乾燥後) 99.0 % 以上

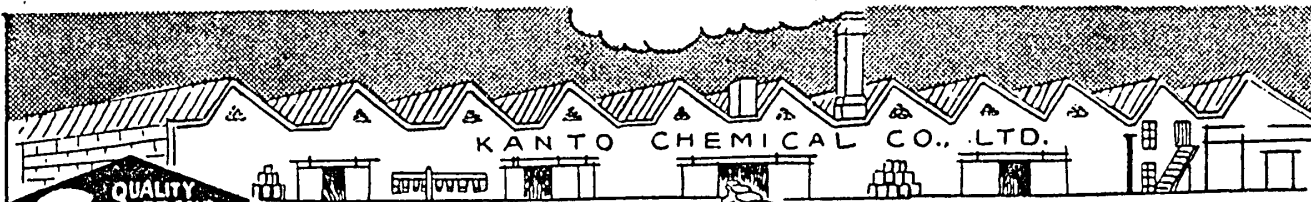
鹿印試薬の御注文は……

代理店・特約店へ

全国主要都市に設置してあります







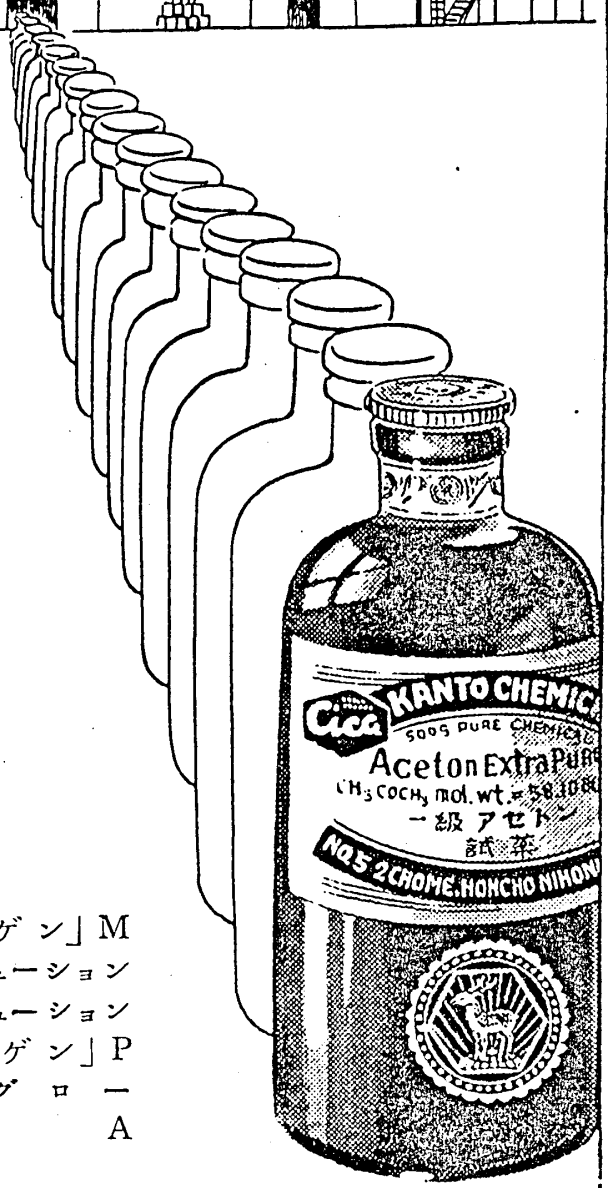
試 薬

E T A (エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム)
 E B T (エリオクローム・ブラック T)
 E B T コンプレックス
 チ オ グ リ コ ー ル 酸
 ジ チ ゾ ン
 ク ツ ブ ロ ン
 ク ツ ベ ロ ン
 カ リ ン
 フェニルチオセミカルバジド

ビスマス酸ナトリウム
 水酸化ナトリウム
 硫シアン化アンモニウム

特 殊 品

清 缶 剤	「スケールゲン」M
燐 酸 皮 膜 剤	PM-ソリューション
金 属 表 面 洗 滌 剤	CMC-ソリューション
金 属 防 錆 剤	「スケールゲン」P
螢 光 塗 料	ネ オ ン グ ロ ー
清 缶 剤	E T A



鹿 印 試 薬 製 造 発 売 元

關 東 化 學 株 式 會 社

本 社 東京都中央区日本橋本町3丁目7番地
 電話日本橋(24) 代表 5126, 5120
 支 社 大阪市東区瓦町3丁目1番地
 電話 北 浜 (23) 1 6 7 2
 工 場 東京王子・志 村・埼玉県草加

昭和二十九年四月一日印刷
 本社 東京都中央区日本橋本町三ノ四電日本橋(24)五〇五九
 支社 大阪市東区瓦町三ノ一電 北 浜 (23) 一六七二
 所 ケミカルタイムス社
 編集者 斯 波 之 茂
 (代 贈 享)