Cl/50 ml) に CyDTA-2Na 5 ml を加え 5 分間以内に滴定すると, 塩素の定量値 2.20 mg (94.8%) を得た. Table IV の No. 3 は塩素を含まない Cu^{2+} 溶液 (0.5 mg Cu/ml) 5 ml に CyDTA-2Na 溶液 5 ml を加えた液で, No. 2 と同様な方法で滴定するとき, Cu^{2+} が完全にマスキングされることを示す. なお, Table IV の No. 1, 2 の放置時間を 20 分にすると, Table IV に示すように塩素は 1.45 mg (62.5%) に減少する.

Table IV CyDTA-2Na 法による結果

No.		放 置 時 間	
		5 min	20 min
1	Cl(2.32mg) +CyDTA-2Na(5ml)	Cl, 2.20mg(94.8%)	1.45mg(62.5%)
2	Cl(2.32mg)+Cu(2.5mg) +CyDTA-2Na(5ml)	Cl, 2.15mg(92.7%)	1.45mg(62.5%)
3	Cu(2.5mg) +CyDTA-2Na(5ml)	Cu, —	—

(昭和 38 年 10 月 8 日, 本会第 12 年会において講演)

文 献

- 1) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation: "Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water", 11th Ed., p. 81, 282, 341 (1960).
- 2) 日本薬学会編: "衛生試験法註解", p. 388, 474 (1956), (金原出版).
- 3) W. Olszewski: *Water and Water Engineering*, 25, 291 (1923).
- 4) F. D. Snell, C. T. Snell: "Colorimetric Method of Analysis", 3rd Ed., Vol. 2, p. 708

(1949).

- 5) J. Holluta, H. Meissner: *Z. anal. Chem.*, 152, 112 (1956).
- 6) JIS K 0102-1964 "工場排水試験方法", p. 55 (1964).

☆

The experiments on the determination of residual chlorine in industrial wastes. Kakuma NAGASAWA and Keiji KIJIMA (National Institute of Hygienic Sciences, Setagaya-ku, Tokyo)

On the determination of residual chlorine in industrial wastes, the following airing method was proposed.

Adjust 50 ml of the sample waste, the chlorine content of which is supposed to be about 2 mg, to pH 1.0 with sulfuric acid, keep in a water bath of 40°C for 40 minutes while airing. Absorb the liberated chlorine carried on the stream of air into the mixture of 0.00564N sodium thiosulfate solution, potassium iodide, acetate buffer (pH, 4.0) and water in two adjacent bottles. After adding the excess of 0.0282N iodine solution to the combined contents in the two bottles, titrate it with 0.00564N sodium thiosulfate solution and determine the absorbed chlorine.

The recovery of chlorine by this airing method was 97%. Coloration and turbidity of the sample or Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} and organic nitrogen compound in it did not interfere with the determination.

The authors also investigated the direct method using iodometry and found that, even in the presence of Cu^{2+} , the effect of copper may be minimized by an addition of cyclohexanediamine tetraacetic acid in the sample as a masking agent or by a removal of copper using Amberlite IR 120 prior to the titration.

(Received May 13, 1964)

亜鉛 8-ヒドロキシキナルデート沈殿の電子顕微鏡による研究

滝山 一善*, 墓目 清一郎**, Louis Gordon***

亜鉛 8-ヒドロキシキナルデート沈殿を常法および均一溶液からの沈殿(PFHS)法によって生成し, 電子顕微鏡により研究した. 沈殿は 1 分子の結晶水をもち, 組成は $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ である. 結晶は斜方晶系に属し, 沈殿粒子は (010) 面にそって成長した薄い板状である. 沈殿粒子を乾燥器中もしくは電子顕微鏡中において加熱すると, 脱水されて結晶構造は変化する. しかし, ごくわずかの結晶を電子顕微鏡用試料台にのせて, 乾燥器中にて 130°C で長時間加熱すると, 無水の結晶はもとの水和した結晶と同一の回折像を示す. 亜鉛 8-ヒドロキシキナルデートの脱水による結晶構造の変化に対して, いくらかの水が関与するものと考えられる.

* 武庫川女子大学: 西宮市池開町

** 北海道大学理学部: 札幌市北 10 条西 8 丁目

*** Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio, U. S. A.

1 緒 論

8-ヒドロキシキナルジンは2価金属イオンに対する特異沈殿試薬の一つである。墓目および Gordon¹⁾は 8-アセトキシキナルジンをを用いて PFHS 法²⁾による亜鉛 8-ヒドロキシキナルデートの重量分析法を報告している。10~50 mg の亜鉛が 8-アセトキシキナルジンをを用いて定量的に沈殿でき、沈殿の組成は 130°C で乾燥後、 $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON})_2$ である。しかし、沈殿の組成の詳細については報告されていない。本報告においては、常法および PFHS 法によって生成した亜鉛 8-ヒドロキシキナルデート沈殿の形態学ならびに結晶学的性質について述べる。

2 実 験

2.1 常法による亜鉛 8-ヒドロキシキナルデート沈殿の生成法³⁾

酸性の亜鉛溶液に、5% 8-ヒドロキシキナルジンのアセトン溶液を加え(亜鉛 10 mg ごとに 2 ml)、溶液を 60~80°C に加熱する。この溶液に 20% 酢酸アンモニウム溶液を加え、pH 5.5 以上に調節する。

2.2 PFHS 法による亜鉛 8-ヒドロキシキナルデート沈殿の生成法²⁾

10~50 mg の亜鉛溶液 175 ml に、20% 酢酸アンモニウム溶液 10 ml を加え、1M 水酸化アンモニウムもしくは 1M 酢酸によって溶液の pH を 6.5 に調節する。これに 5 ml の 8-アセトキシキナルジンのアセトン溶液(8-アセトキシキナルジン 0.462 g)を加え、70°C で 2 時間加熱する。

2.3 沈殿の脱水

既知量の亜鉛から常法および PFHS 法によって生成した沈殿をガラスフィルターでろ過し、熱水で十分洗浄し、沈殿を数日間空気に放置して恒量になるまで乾燥してひょう量し、さらに 130°C で乾燥する。

2.4 電子顕微鏡用試料作成法

沈殿を十分洗浄し、蒸留水中に分散する。懸濁液の 1 滴をカーボン膜をはった銅または白金製の電子顕微鏡用試料台にのせる。電子顕微鏡は JEM-6A を使用した。

3 結果および考察

3.1 沈殿粒子の形態

亜鉛 8-ヒドロキシキナルデートの結晶はひし形もし

くは六角形の薄い板状である。常法によって生成した結晶は幅が 10~50 μ であり、PFHS 法によるものは 50~300 μ であり、厚さはともに約 1 μ 以下である。亜鉛 8-ヒドロキシキナルデートおよび亜鉛 8-ヒドロキシキノレートの電子顕微鏡写真を Fig. 1 に示す。これら 2 種類の亜鉛化合物結晶は形がわずかに異なっているので、亜鉛 8-ヒドロキシキナルデートの結晶構造は亜鉛 8-ヒドロキシキノレートとは異なっているものと考えられる。

Fig. 1 Electron micrographs of zinc 8-hydroxyquinolate and zinc 8-hydroxyquinolates

- a : Zinc 8-hydroxyquinolate precipitated by the conventional method
- b : Zinc 8-hydroxyquinolate precipitated by the conventional method
- c : Zinc 8-hydroxyquinolate precipitated by the PFHS method

3.2 結晶組成

亜鉛 8-ヒドロキシキノレートの組成は沈殿を乾燥する前、 $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であり、130°C で結晶水を失う。また、亜鉛 8-ヒドロキシキナルデートの組成は 130°C で乾燥後、 $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON})_2$ である²⁾。

脱水の実験結果より, 沈殿の重量減少は Table I に示すように約 4.5% である. 亜鉛 8-ヒドロキシキナルデートの組成を $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ とすれば, 結晶水含有量の理論値は 4.53% となる. したがって, 水溶液中で沈殿した亜鉛 8-ヒドロキシキナルデートの結晶は, 1 分子の結晶水を含むことが明らかである.

結晶水は 110°C 以下ではかなり安定であると考えられ, ことに結晶を 100°C 以下で長時間加熱すると結晶水を除くことがやや困難となる²⁾.

Table I Determination of the water of crystallization in zinc 8-hydroxyquinaldate

Zn taken (mg)	Weight of precipitate		Weight loss	
	Room temp.	130°C	mg	%
25.0	153.0 mg	146.3 mg	6.7	4.38
25.0	152.8	146.0	6.8	4.45
33.8	203.9	196.3	9.5	4.66
50.0	306.7	291.7	15.0	4.89
		Theoretical value		4.53

Fig. 2 Electron micrograph and diffraction pattern of zinc 8-hydroxyquinaldate

- a : Electron micrograph
b : Selected-area diffraction pattern taken from the single crystal shown in (a)
c : High resolution diffraction pattern

3.3 亜鉛 8-ヒドロキシキナルデートの結晶学的数値

亜鉛 8-ヒドロキシキナルデートの結晶を電子顕微鏡による制限視野回折法, 高分解能回折法および X 線回折法によって追求した. Fig. 2 に PFHS 法により生成した亜鉛 8-ヒドロキシキナルデートの単結晶の写真 (a), およびその制限視野回折像 (b), ならびに多くの結晶から得た高分解能回折像 (c) を示す.

単結晶の電子回折像は斜方晶系に属する硫酸バリウム (空間群 D_{2h}^{16}) の回折像と似ている. 亜鉛 8-ヒドロキシキナルデートの結晶を斜方晶系に属するものと考えて回折図形より格子定数を算出すると, $a=9.10$ および, $c=7.25\text{\AA}$ となる. b 軸の格子定数を $b=5.61\text{\AA}$ と仮定して面間隔を計算すると, Table II に示すように X 線回折より得られた値と一致する. したがって, 亜鉛 8-ヒドロキシキナルデート結晶は明らかに斜方晶系に属する. しかし, これらの結果のみでは空間群を決定することはできない.

単結晶は b 軸に垂直な面に成長する. すなわち, 板状結晶の垂線方向が b 軸と一致する.

Table II The interplanar spacings of zinc 8-hydroxyquinaldate

hkl	Interplanar spacings	
	Calculated	Measured
101	5.68	5.68
200	4.55	4.52
011	4.44	4.26
111	3.99	4.04
201	3.86	3.81
002	3.63	3.71
210	3.53	3.51
102	3.37	3.32
211	3.18	3.16
112	2.89	2.87
202	2.84	2.85
301	2.80	—
020	2.80	2.82
212	2.53	2.52
121	2.52	2.49
311	2.51	—
220	2.39	2.39
103	2.34	2.33
221	2.27	2.27
022	2.22	2.24

3.4 熱処理による結晶変化

亜鉛 8-ヒドロキシキナルデートは, 重量分析の目的に対しては, 沈殿を 130°C で乾燥して無水物とする. 乾燥後, 結晶は結晶水を失うとともにその濃黄色が淡黄色に変化する. 結晶の変化に対して加熱速度が影響するようである. 沈殿をきわめて徐々に加熱するか, もしくは 100°C 以下で長時間加熱すると, 結晶水は亜鉛と強く結合するらしく, その後 130°C に加熱しても除きにくくなる. このような現象については十分研究されていない.

新しく生成した沈殿をガラスフィルターでろ過, 洗浄後, 130°C で数時間乾燥すると, Fig. 3 に示すように粒子は互いに焼結し, 結晶構造は変化する. X 線回折に

よれば、亜鉛 8-ヒドロキシキナルデートは 130°C で加熱すると、結晶が変化することが明らかである。

Fig. 3 Zinc 8-hydroxyquinaldate dried at 130°C in a glass filter and its selected-area diffraction pattern

Fig. 4 Alteration of zinc 8-hydroxyquinaldate by the heat treatment in the electron microscope

a: Room temperature b: 120°C c: 400°C

Fig. 5 Zinc 8-hydroxyquinaldate heated at 130°C on the support grids placed in an oven

結晶水を失ったのち、亜鉛は亜鉛 8-ヒドロキシキノレートの場合のように四面体構造に変化すると考えられる。無水物の結晶構造については調べていない。

上述のような結晶変化を、別に電子顕微鏡の中で試料加熱装置を使用して追求した。沈殿を十分洗浄し、カーボン膜をはった白金製電子顕微鏡試料台にのせ、電子顕微鏡の中で加熱した。この結果を Fig. 4 に示す。室温においては、単結晶の回折像はスポットであるが、50~80°C、また時には 100~150°C でもとの結晶は脱水され、写真のように分解する。単結晶は微小な無水物に変化するが、同時にいくらかは昇華し、回折像は Debye-Scherrer 環状に変わる。さらに温度を上昇すると、結晶はすべて昇華して回折像を失う。沈殿を乾燥器の中で乾燥する場合には簡単には昇華しないが、電子顕微鏡中では、 10^{-4} mmHg の真空中で加熱するため簡単に昇華するのである。

新しく生成した沈殿をカーボン膜をはった白金製試料台にとり、数時間乾燥器中で 130°C で加熱すると、Fig. 5 に示すように、結晶のうちあるものは表面が粒状構造に変化し、あるものは全く変化しない。しかし、いずれももとの水和結晶と同一のスポット回折像を与えるか、あるいはその回りに無水物結晶に由来する新しいスポットを生ずる。その際、乾燥後の結晶は明らかに結晶水を失っているが、しかし、亜鉛 8-ヒドロキシキナルデートの全分子はもとの水和結晶と同一の場所に存在する。したがって、もとの結晶と同一回折像を与える。このような傾向は結晶の厚さが減少するほど増大する。Fig. 5 の下部に示すように比較的厚い結晶、あるいは 2 個以上の薄片結晶が重なったものは熱処理後表面が粒状構造になり、回折像はもとの水和結晶の回折像と無水結晶の回折像をともに含んでいる。

水和結晶から無水結晶への結晶構造の変化に対しては、結晶中に存在する水分の量が関係するものと考えられる。沈殿をガラスフィルターの中で乾燥するように、比較的多くの結晶を脱水する場合には結晶構造の変化が促進されるが、ただ 1 個の結晶を脱水する場合、すなわち共存する水分量がきわめて少ない状態で脱水する場合には、結晶中における分子配列の変化が起こりにくい。

4 結 論

亜鉛 8-ヒドロキシキナルデート沈殿は、常法および PFHS 法で生成したものとに 1 分子の結晶水を含み、結晶は斜方晶系に属する。130°C で結晶水を失い無水物となる。

文 献

- 1) S. Hikime, L. Gordon : *Talanta*, **11**, 851 (1964).
- 2) 滝山一善, 養目清一郎, L. Gordon : 本誌, **12**, 985 (1963).
- 3) L. Merrit Jr., J. Walker : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 387 (1944).
- 4) 関戸栄一 : 日化, **80**, 375 (1959).

☆

Electron microscopy studies of the precipitate of zinc 8-hydroxyquinaldate. Kazuyoshi TAKIYAMA*, Seichiro HIKIME** and Louis GORDON*** (* Mukogawa Women's University, Nishinomiya; ** Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo; *** Case Institute of Technology,

Cleveland, Ohio, U. S. A.)

Zinc 8-hydroxyquinaldate precipitates prepared by the conventional and the PFHS methods were investigated by means of the electron microscope. The precipitated compounds have one mole of water of crystallization, the formula being $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The crystals belong to the orthorhombic system. They are thin plates with predominant (010) faces.

By heating the particles in an oven or in an electron microscope the crystal is dehydrated and the crystal structure is changed. But when a few crystals mounted on the specimen support grid for electron microscope are heated at 130°C for a long time in an oven, they show the same diffraction pattern as that of the original hydrated crystals.

(Received May 21, 1964)

水溶性食用タール色素の高圧口紙電気泳動法

新 津 陽 造*

水溶性食用タール色素 20 品目について高圧口紙電気泳動法（佐野式高圧泳動そう-懸垂法式）を応用し、12 種類の電解液の液性と各色素のスポットの形態および泳動距離との関係などを検討した。スポットの形態および泳動距離は電解液の液性に大きく影響され種々の変化が見られた。スポットの形態は正常、複数、変色、希薄、拡散および消失の 6 種に大別することができる。スポットの泳動距離はそれぞれの色素の化学構造に基づいて共通性のあるものと、共通性のないものがある。しかし 2～3 種の電解液を用いることによって各種の色素を分離確認することができる。

1 緒 言

タール色素の分離確認に関する研究についてはペーパークロマトグラフィーを応用した報告が多いが、口紙電気泳動法を応用した報告は比較的少ない。低圧口紙電気泳動法においても成富¹⁾、森²⁾、坂本³⁾、Anderson⁴⁾らの報告があるだけで、高圧口紙電気泳動法についてはさらに少なく、寺島⁵⁾⁶⁾の報告があるに過ぎない。一般にペーパークロマトグラフィーおよび低圧口紙電気泳動法はいずれも長時間を要すること、良好な分離能を示さないことなどの欠点を有している。そこで、これらの欠点を改良する方法として高圧口紙電気泳動法が考案された。寺島は宮本⁷⁾の高圧泳動そう（水平法式）を参考にして考案した装置で、酸性とアルカリ性の 2 種の電解液を用いて食用タール色素を含む 69 種のタール色素につ

いて泳動実験を行なった。その結果、各色素は化学構造に基づいて個々の泳動状態を示し、泳動距離と化学構造の間にはほぼ一定の規則性があることおよびタール色素に付随しやすい副色素の分離検出にも、本法がきわめて有効であることを報告している。著者は水溶性食用タール色素 20 品目について佐野⁸⁾の高圧口紙電気泳動装置（懸垂法式）を使用し、pH 3.0～11.6 までの 12 種の電解液による泳動実験を行ない、各色素のスポットの形態および泳動距離と電解液の液性（pH）との関係などを検討した。

2 実 験 法

2.1 実験装置

Fig. 1 に示す佐野式高圧口紙電気泳動装置を用い冷却用として *n*-ヘキサンを使用した。なお本実験に用いた口紙は、60×4 cm のワットマン No. 1 である。

* 大阪市立衛生研究所：大阪市北区北扇町