Table VI Scherrer 法 (androstane 系ステロイド) その3

試料	†	直 後	10 分後	2.5 時間後	3.5 時間後	7 時間後
5-Andosten-3 β -ol-17-one	(1)	Y (dk. YR)	PB (dk. YR)	P (dk. wk. B)	lt. wk. YR (wk. BG)	v. lt. Y (dk. wk. B)
	(2)	v. lt. Y [lt. BG(dk. BG ppt)]	YR (Bk)	dk. YR (v. dk. R)	P (P)	lt. P (v. lt. PB)
Ethinisterone	(1)	lt. Y (y. YR)	y. YR (dk. y. YR)	r. YR (lt. B)	dk. R (lt. BG)	lt. y. GY (lt. wk. P)
	(2)	YR (r. YR)	YR (r. YR)	y. YR (r. YR)	lt. GY (v. lt. YR)	v. lt. Y (退 色)
17 α -Methyl-5-androstene-3 β , 17 β -diol	(1)	lt. YR (y. YR)	P(BG ppt) (dk. YR)	v. lt. RP (dk. YR)	v. lt. RP (dk. Y)	v. lt. RP (lt. wk. BG)
	(2)	YR (dk. YR)	lt. BG (v. dk. YR)	lt. RP (dk. y. YR)	P (lt. YR)	v. lt. RP (v. lt. Y)
Methyltestosterone	(1)	Y (lt. Y)	YR (lt. Y)	GY (lt. BG)	lt. YR (lt. PB)	v. lt. YR (lt. RP)
	(2)	Y (dk. Y)	lt. YR (dk. y. YR)	lt. YR (dk. GY)	y. YR (dk. y. YR)	BG (v. lt. Y)
Testosterone	(1)	lt. YR (lt. Y)	YR (lt. Y)	r. YR (lt. BG)	dk. R (RP)	lt. YR (RP)
	(2)	Y (dk. Y)	y. lt. GY (dk. Y)	r. dk. YR (Bk)	viv. R (v. dk. R)	R (dk. wk. B)

略号, † Table I 参照

2・2 硫酸のみの呈色反応

前報¹⁾で報告したように、時計ザラ上で試料に硫酸を加え、硫酸を加えた直後、6分後、15分後、2時間後、7時間後、24時間後経過したとき経時的に、呈色液を毛細管に移封する。6カ月放置後、各毛細封管を放置前の蛍光および色調と比較観察した (Table I~III)。

2・3 Scherrer 法 (硫酸とベンズアルデヒドを加える呈色反応)

試料のアルコール溶液に1% ベンズアルデヒド・アルコール試液、および硫酸を加えた呈色液を実験2・2と同様に処理して比較観察した (Table IV~VI)。

(昭和28年10月25日、本学会会で講演)

文 献

- 1) 長沢佳熊, 渡辺俊雄: 本誌, 9, 13 (1960).
- 2) I. Scherrer: *Helv. Chim. Acta*, 22, 1329

(1939).

- 3) G. Woker, I. Antener: *ibid.*, 21, 1345(1938); 22, 47, 511, 1309 (1939).

- 4) 色彩科学協会編: “標準色名表による色名と色票”, (1951), (村上色彩技術研究所).

☆

The fluorescent reaction of the steroids in a sealed glass capillary tube. (Color reaction of steroids. II.) Kakuma NAGASAWA and Toshio WATANABE (National Hygienic Laboratories)

In the color reactions of steroids with sulfuric acid and that in the Scherrer's method, some reaction products were found to give remarkable fluorescence by an exposure to the light of 360 m μ from a mercury lamp through a filter, even after the color disappeared with the elapse of time.

The fluorescence changed and finally faded also in the course of time. But the fluorescence was far more stable in a sealed glass capillary tube, than in an open air.

(Received July 7, 1959)

ホウ素鉄中のホウ素の定量

若 松 茂 雄*

試料を過酸化ナトリウムによって溶融分解したのち、融塊を温水で溶解しろ過する。ろ液の一部を採り、塩酸を加えて微酸性とする。これに塩化アンモニウム溶液、酒石酸溶液および塩化バリウム溶液を加える。pH を 8.6~9.2 に調節し、20°C 以下に冷却してホウ素を沈殿させる。この沈殿をろ別、強熱して重量法によってホウ素を定量する。

* 東都製鋼株式会社: 東京都江東区南砂町5丁目

1 緒 言

ホウ素鉄中のホウ素の定量法には、まだ信頼しうる方法がない。現在一般には、試料を過酸化ナトリウムで溶融分解したのち、融塊を温水で溶解し口過する。口液の一部を採り、塩化バリウム、つぎに炭酸カルシウムで、クロム、モリブデン、バナジウム、アルミニウムなどの共存成分を沈殿させ分離し、口液についてマンニットあるいはグリセリンの存在のもとに、フェノールフタレインを指示薬として水酸化ナトリウム標準液で滴定する方法が利用されている。しかし、この方法は塩化バリウムおよび炭酸カルシウムによる共存成分の分離の操作に難点があって、注意して操作をおこなっても吸着などによる誤差はまぬがれえない。さらに滴定にさいしては炭酸ガスの影響が大きいから、これに対する注意も必要である。要するにこの方法は操作が繁雑で熟練を要し、しかも再現性が悪い。

著者は、簡易にして、しかも再現性のよい分析法の確立について研究した結果、酒石酸および塩化バリウムによる重量法²⁾³⁾を応用することによって、その目的を達することができた。

2 試 薬

過酸化ナトリウム。

メチルレッド溶液：メチルレッド 0.02 g をアルコール (60%) 100 ml に溶解する。

塩酸 (1+1)。

塩化アンモニウム溶液 (20%)。

酒石酸溶液 (5%)。

塩化バリウム溶液 (5%)。

アンモニア水 (1+1)。

ホウ素標準液：ホウ酸 1.15 g を水 1 l に溶解する。この標準液中のホウ素量は容量法⁴⁾によって決定した。試薬類はすべて 1 級品以上のものを使用した。

3 分析操作

細粉試料 0.5 g をニッケルルツボにはかり採り、過酸化ナトリウム約 5 g を加え、よく混和したのち約 800°C の温度で溶融する。溶融は内容物が融解してから約 3 min 加熱すればよい。冷却後約 100 ml の温水中にルツボを入れ融塊を溶解する。ルツボを取りだしたのち約 2 min 煮沸する。冷却後沈殿ごと 250 ml メスフラスコへ入れ、標線まで水を加える。よく振りまぜたのち、乾燥口紙を用いて口過する。口液より正確に 25 ml を 300 ml ビーカーに分取する。これに水 20 ml を加えたのち、メ

チルレッド溶液 2～3 滴を加え、塩酸で中和し、さらにその過剰 0.5 ml を加える。つぎに塩化アンモニウム溶液 10 ml、酒石酸溶液 10 ml および塩化バリウム溶液 10 ml を加える。アンモニア水を加え pH を 8.6～9.2 に調節し、20°C 以下に冷却する。10 min 静置してホウ素を沈殿させる。口紙を用いて口過し 5～10 回 20°C 以下に冷却した水で洗浄する。口紙および沈殿を磁製ルツボへ入れ乾燥したのち、700～800°C で恒量になるまで強熱する。このさい 800°C 以上で強熱すると沈殿がルツボに融着するから注意を要する。冷却後沈殿の重量をはかり、つぎの式によってホウ素量を算出する。分析所要時間は約 60 min である。

$$\text{ホウ素(\%)} = \frac{\text{沈殿重量(g)} \times 2.85}{\text{試料(g)}}$$

4 検 討

ホウ素を酒石酸および塩化バリウムによって沈殿させるさいの条件については、従来報告が少なく²⁾³⁾不明な点が多いので、最適の条件を求めるために、まず基礎的な事項について検討をおこなった。

4.1 液量、液温および pH の影響

ホウ素標準液に塩化アンモニウム溶液 10 ml、酒石酸溶液 10 ml および塩化バリウム溶液 10 ml を加える。これに水を加えて液量を 50～150 ml としたのち、アンモニア水を加えて pH を 8.6～9.2 に調節する。以下 3 にしたがって処理しホウ素量を求める。この結果を Table I に示す。

Table I Effect of volume

Boron added (mg)	Volume (ml)	Boron found (mg)†
0.20	50	0.20
	90	0.20
	120	0.10
	150	No precipitate
2.00	50	2.00
	90	2.00
	120	2.00
	150	1.40

† Each determination was performed on 10 ml of 20% NH_4Cl , 10 ml of 5% tartaric acid and 10 ml of 5% BaCl_2 made up to 50 to 150 ml with water.

Table I にみるように、この実験の範囲内では沈殿生成時の液量 50～90 ml のあいだでは、ホウ素量の多少に関係なく定量的に沈殿するのが認められた。しかし、実際の場合液量をあまり少なくすることは困難であるから、以下の実験では液量を 90 ml とすることとした。

Table II Effect of reagent concentration

Boron added (mg)	20% NH ₄ Cl (ml)	5% Tartaric acid (ml)	5% BaCl ₂ (ml)	Boron found (mg)	Remarks
—	—	10	10	0.00	Large amounts of Ba as Ba-tartrate were precipitated
—	5	10	10	0.00	Small amounts of Ba as Ba-tartrate were precipitated
—	10	10	10	0.00	No precipitate
5.00	10	10	10	5.01	—
5.00	20	10	10	4.03	—
—	10	20	20	0.00	Small amounts of Ba as Ba-tartrate were precipitated
—	20	30	30	0.00	"
30.00	10	—	30	0.00	No precipitate
30.00	10	30	—	0.00	"

つぎに、この沈殿を含む溶液を加熱すると、沈殿は次第に溶解するが、50°C にいたると完全に溶解消失した。しかし、20°C 以下ならば定量的に沈殿した。また、この沈殿はアンモニアによるアルカリ性溶液から沈殿を生じる。したがって溶液はアルカリ性であることが必要であるが、pH があまり高いと酒石酸バリウムが共沈する傾向がある。pH 8.6~9.2 の範囲が適当であった。

4.2 添加試薬の影響

4.1 と同様の方法によってホウ素量を求めた。ただし、塩化アンモニウム溶液、酒石酸溶液および塩化バリウム溶液の添加量を種々に変え、沈殿生成時の液量を 90 ml とした。この結果を Table II に示す。

Table II にみるように、酒石酸と塩化バリウムによってホウ素を沈殿させる場合、塩化アンモニウムの共存量が少ないと酒石酸バリウムの沈殿が生じる。しかし、これが多すぎると、こんどはホウ素の沈殿の生成をも妨害し低値を示す。したがって塩化アンモニウム溶液の使用量はつねに一定とすることを要する。

塩化アンモニウム溶液の使用量を 10 ml とした場合、酒石酸溶液および塩化バリウム溶液各 10 ml ずつを使用すれば酒石酸バリウムは沈殿しないが、これら使用量が多くなると、ふたたび酒石酸バリウムが沈殿するようになる。ゆえに、酒石酸溶液および塩化バリウムの使用量もつねに一定とすることが必要である。本法ではこれらの使用量を 10 ml ずつとした。

また、ホウ素が多量に存在する場合、塩化バリウムによってホウ素が沈殿するといわれているが、この実験の条件の範囲では、ホウ素量 30 mg までは酒石酸あるいは塩化バリウムによって沈殿を生じなかった。

4.3 洗浄液およびヒョウ量形

石橋ら³⁾は酒石酸および塩化バリウムによるホウ素の沈殿をガラスろ過器でろ過し、アセトンを含む希アンモ

ニア水で洗浄したのち、110°C で 4 hr 乾燥し、ホウ素酒石酸バリウムとしてヒョウ量している。しかし、著者がこの方法について追試した結果では、定量値にバラツキが大きく良好な結果が得られなかった。そこで乾燥後の沈殿中のホウ素およびバリウムを定量したところ、ホウ素はつねに定量的に沈殿しているが、バリウム量には毎回相当量の変動のあることが認められた。

沈殿の生成条件にも石橋らの方法と、著者の方法では若干差異があるが、この結果からみて、洗浄液も適当でないように考えられるので、適当な洗浄液をみいだすためにつぎの実験をおこなった。

4.1 と同様に操作した。ただし、沈殿生成時の液量を 90 ml とした。また、洗浄液として水のほか、アンモニア水 (1+10) も使用した。さらに、強熱後の沈殿中からバリウムおよびホウ素を定量した。バリウムは沈殿を塩酸で溶解し、硫酸バリウムとして重量法で、ホウ素は同じく沈殿を塩酸で溶解したのち、炭酸カルシウムで中和し、水酸化ナトリウム標準液で滴定し、それぞれ定量した。この結果を Table III に示す。

Table III Effect of washing solution

Washing solution	Times for washing	Found		
		Weight of precipitate (mg)	Barium (mg)	Boron† (mg)
Water	0	75.30	55.21	2.00
		74.05	54.30	2.00
	5	70.52	50.50	2.00
		70.08	50.24	2.00
	10	70.20	50.33	2.00
		70.50	50.40	2.00
	15	66.00	49.20	1.70
		66.53	49.05	1.53
	5	74.55	54.70	2.00
		73.20	53.80	2.00
NH ₄ OH (1+10)	10	74.05	54.30	2.00
		71.82	52.95	2.00
	15	70.00	50.40	2.00
		70.52	50.50	2.00

† Boron taken : 2.00 mg

Table III の結果からつぎのように考察される。洗浄液として水を使用した場合は、得られたホウ素量は洗浄回数 0 (ただし、ピーカーの周壁についた沈殿を口紙上に移すために 1+10 アンモニア水 15 ml を使用した。またいずれの場合も 1 回の洗浄液の使用量を約 15 ml とした) ではもちろん、10 回までは添加量と等しいホウ素量を得ていて、ホウ素の損失は認められない。しかし、15 回では若干の損失が認められる。つぎに得られたバリウム量についてみると洗浄回数 0 ではかなり高値を示す。これは洗浄しないための誤差も当然含まれていると思われるが、同じ Table III 中のアンモニア水で 5 回洗浄した場合の結果と比較して、機械的に付着しているもの以外に、ホウ素酒石酸バリウムの沈殿に酒石酸バリウムが共沈しているためと考えられる。この実験の条件では酒石酸バリウムは沈殿しないことが Table II からたしかめられているが、ホウ素が存在する場合は、誘発的に共沈するのではないかと思われる。洗浄回数 5~10 回の範囲では一定値を示すが、15 回では減少している。しかし、この場合はホウ素量もともに減少しているから、これはホウ素酒石酸バリウムの沈殿が溶解したためと考えられる。

このように水で 5 回洗浄すると、ホウ素量に変化なくバリウム量のみ減少し、5~10 回の洗浄のあいだは、ホウ素量、バリウム量とも一定値を示すということは、水で 5 回洗浄することによって、ホウ素酒石酸バリウムの沈殿に影響なく、共沈した酒石酸バリウムのみを洗い落とすことができることを示していると考えられる。

洗浄液としてアンモニア水を使用した場合は、水で 5~10 回洗浄した場合と等しい結果を得るまでに、15 回洗浄することを必要とする。これは、共沈した酒石酸バリウムが水には溶解しやすいのに反し、アンモニア水には溶解しがたいためと思われる。さらに実験結果の表示は省略するが、アセトンを含むアンモニア水を洗浄液として実験をおこなった結果では、アンモニア水の場合よりも一層共沈したと考えられるバリウムを洗い落とすことが困難であった。

以上の結果から、沈殿の洗浄には水が適当であり、5~10 回洗浄すればよいことがわかった。

ヒョウ量は、石橋らのおこなったように、乾燥してホウ素酒石酸バリウムとしてはかることも考えられるが、乾燥に時間を要し、かつ、乾燥温度、時間などの条件で組成に変化をきたすことも考えられるので、強熱して酸化物としてヒョウ量することとした。強熱にさいして 800°C 以上の高温とすると、沈殿がルツボに融着して失敗することもあるが、700~800°C の範囲で強熱すれば

そのおそれがなく、純白の酸化物が得られる。

この強熱後の沈殿の組成は不明であるが、Table III のうちの水で 5 回および 10 回洗浄した場合の実験結果の平均値、すなわち Ba 50.37 mg, B 2.00 mg および沈殿総量 70.33 mg より計算し、かりに Ba_2BO_6 とした。これよりホウ素の換算係数を算出すると、0.0285 となる。

4.4 定量範囲および沈殿生成時間

本法の条件によってホウ素を定量し得る範囲をしらべた。また、沈殿の生成に要する時間についても検討をおこなった。実験方法は 4.1 に準ずる。この結果を Table IV に示す。

Table IV にみるように、本法の条件ではホウ素 0.10~6.00 mg の範囲で定量的に沈殿する。そして、沈殿は 10 min で生成が完了する。

Table IV Effect of time for precipitation

Boron added (mg)	Time (min)	Boron found (mg)
0.10	5	0.08
	10	0.10
	30	0.10
6.00	5	5.99
	10	6.00
	30	6.01
7.00	30	6.80
	60	6.73
8.00	30	7.29
	60	7.50

4.5 共存成分の影響

本法を実際試料に応用するには、試料を過酸化ナトリウムで溶融分解し、融塊を温水で溶解し、多量の鉄その他から、ホウ素を分離したのち、本法を適用するのが便利であるから、試料の分解には、従来の方法と同様過酸化ナトリウム溶融法を利用することとした。

この過酸化ナトリウム溶融法によれば、鉄とともに、チタン、マンガン、カルシウム、マグネシウムなどは沈殿し分離されるから問題はない。よって、ホウ素とともに溶液中に入る、ケイ素、アルミニウム、バナジウム、タンゲステン、クロムおよびモリブデンについて、その影響をしらべた。

チタン鉄* 0.5 g をニッケルルツボにはかりとり、以下 3 にしたがって処理し、250 ml メスフラスコへ入れ、

* 著者の対象とした、5% 内外のホウ素を含有するホウ素鉄は、その組成がチタン鉄と類似しているのので、実験試料として使用した。この試料は C 0.1%, Si 4%, Ti 20%, Al 5% を含有する。

これより 25 ml を正確に口過分取する。これにホウ素標準液、バナジウム溶液、その他を加えたのち、ふたたび 3 にしたがって処理しホウ素を定量する。この結果を Table V に示す。

このほか、硫酸根が存在すれば、当然本法の妨害となるが、ホウ素鉄中には通常ごく微量のイオウを含有するにすぎないから、本法の支障とはならない。

Table V Effect of diverse ions

Boron added (mg)	Diverse ions (mg)	Boron found (mg)
—	Si 2	0.00
	Al 2	0.00
2.00	Si 2	2.00
	Al 2	2.01
	W ⁶⁺ 2	
4.00	Si 2	4.02
	Al 2	4.01
	Cr ⁶⁺ 1	
	Mo ⁶⁺ 1	
	V ⁵⁺ 1	

5 実際試料の分析例

本法によって実際のホウ素鉄中のホウ素を定量した結果を Table VI に示す。なお、比較のために従来の容量法による結果をも併記したが、本法は容量法よりも再現性は良好であった。

Table VI Determination of boron in ferro-boron

Sample	Recommended method boron (%)	Volumetric method ¹⁾ boron (%)
Ferro-boron 1	5.14	5.34
Si 1.42%, Ti 31.71%	5.14	5.13
Al 4.23%	5.17	5.18
	5.15	5.22
Ferro-boron 2	2.28	2.25
Si 3.30%, Ti 22.98%	2.24	2.32
Al 7.30%	2.26	2.25
	2.26	2.27

なお、最近原子炉用材としてホウ素 2~3% を含む高ホウ素鋼が製造されているが、こうした高ホウ素鋼中のホウ素の定量に本法を応用して、良好な結果が得られたとの報告⁴⁾もある。

(昭和 29 年 10 月、本会第 3 年会にて発表)

文 献

- 1) 学振編：“鉄鋼化学分析全書”，下巻，342(1952)，(日刊工業新聞社)。
- 2) J. A. Gantier, P. Pignard: *Z. anal. Chem.*, 135, 417 (1952)。
- 3) 石橋雅義，江見浩一，片岡弘良，戸川 晃：本会分析化学討論会講演 (1954)。
- 4) 細田 薫，東出秀雄：学振報告，19 委 4998 (1958)。

☆

Determination of boron in ferro-boron. Shigeo WAKAMATSU (Tōto Seikō Co.)

A simple and rapid determination of boron in ferro-boron has been investigated. By application of so-called boron-barium tartrate method for precipitation of boron with tartaric acid and barium chloride, a method of gravimetric determination of boron was established. The analytical procedure is as follows:

The sample (0.5g) is fused with Na₂O₂ and it is taken up in warm water. The solution is filtered and a part of filtrate is tested (25 ml is taken up after the filtrate is made up to 250 ml with water), it is made slightly acid with HCl, 10 ml 20% NH₄Cl, 10 ml 5% tartaric acid solution, and 10 ml 5% BaCl₂ are added, then NH₄OH(1+1) is added to pH 8.6~9.2. The mixture is cooled to below 20°C, allowed to stand for 10 min to complete the precipitation. The precipitate is filtered, washed 10 times, heated at 700~800°C and weighed to calculate the boron by the following equation. The time required was 60 min. Boron% = (weight (g) of precipitate × 2.85) / weight (g) of sample.

(Received May 7, 1959)

第 1 級および第 2 級アミンの一定性反応

神 谷 庄 造*

芳香族および脂肪族の 1, 2 級アミンは二硫化炭素と反応して、それぞれ異なった化合物を生成し、これらは 2,6-dibromoquinonechlorimide とそれぞれ特有の呈色反応をおこなうから、1, 2 級アミンを識別することができる。すなわち、(1) 芳香族第 1 級アミンはチオ尿素誘導体となり、持続する赤紫色、(2) 脂肪族第 1 級アミンはジチオカルバミン酸塩となり、赤色を呈しただちに脱色するか、または黄色を呈する。(3) 脂肪族第 2 級アミンは相当するジチオカルバミン酸塩となり黄色を呈する。またメチル (エチル) アニリンは同様にして緑色。ジメチル (エチル) アニリンは二硫化炭素と反応しないで徐々に青色のインダミン色素をつくる。アミノ酸類は水およびピリジンの 1 滴を加えて反応させれば赤色となる。芳香族第 1 級アミンには感度がややおとり、また一般に -M 効果をもつ置換基のある芳香族第 1 級アミン、および酸アミド態のアミノ基は陰性である。

* 国立衛生試験所：東京都世田谷区玉川用賀町 2 の 203