酸ナトリウムとの既知組成混合物を本法により分析した結果は表-3および表-4に示すとおり、EBT-DTPA 法およびメタルフタレイン-DTPA 法の両法とも実験値は計算値とよく一致し、本法の正確なことを立証した。

III. 総 括

1. アニオン活性剤および共存無機硫酸塩の半微量容量分析法“キレート滴定・カチオン交換”法^{(11), (12)}におけるキレート滴定剤として DTPA, キレート滴定指示薬として、EBT およびメタルフタレインを検討し、“EBT-DTPA” 法および“メタルフタレイン-DTPA” 法の両新分析法を創案した。

2. メタルフタレイン-DTPA 法は、無機硫酸塩類単独のキレート滴定法としてもすぐれていることを認めた。従来 DTPA を滴定剤、メタルフタレインを指示薬とする分析法は報告されていない。

3. EBT-DTPA 法では、滴定終点の改良、硫酸バリウム沈殿溶解の防止、沈殿剤バリウム塩の選択につき検討し、沈殿剤として $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ を用い、EBT 指示薬の滴定終点の改良には、 $\text{M}/100 \text{ Mg-DTPA}$ 3 ml 以上を添加し、硫酸バリウムの溶解およびアニオン活性剤の影響を避けるため、滴定を 50% イソプロパノール水溶液中で行い好結果を得た。

4. メタルフタレイン-DTPA 法では、第2報⁽¹²⁾と同様、空試験および Mg-DTPA 添加を省略した複逆滴定法を採用し、沈殿剤バリウム塩としては BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ を用いることを認めた。

5. ノニオン活性剤は両法を妨害しない。
6. 各種アニオン活性剤を純粋合成し、無機硫酸ナトリウムとの既知組成混合物を本法により分析した結果、両法とも、実験値はよく計算値と一致し、本法の正確なことを確証した。

(昭和 33 年 3 月 20 日受理)

文 献

- 1) G. Schwarzenbach, H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1798 (1947)
- 2) S. Chaberek, Jr., A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6228 (1953)
- 3) R.C. Coutney, S. Chaberek, Jr., A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4814 (1953)
- 4) S. Chaberek, Jr., A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1477 (1955)
- 5) A.E. Martell, M. Calvin, “Chemistry of the Metal Chelate Compounds”, Printice-Hall Inc., New York, (1952)
- 6) G. Schwarzenbach, “Die Komplexometrische Titration”, Die chemische Analyse Bd. 45, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1955)
- 7) 団塚, 上野, 化学の領域, **12**, 45 (1958)
- 8) D. Ryskiewicz, Geigy Industrial Chemicals Technical Bulletin “CHEL 330”
- 9) E. Wänninen, *Suomen Kemistilehti*, **B 28**, 146-52 (1955)
- 10) E. Wänninen, *Suomen Kemistilehti*, **B 29**, 184-8 (1956)
- 11) 原田, 木村, 本誌, **7**, 76-86 (1958)
- 12) 原田, 木村, 本誌, **7**, 142-9 (1958)
- 13) 原田, 木村, 本誌, **7**, 149-52 (1958)

界面活性剤分析法の研究 (第5報)

アニオン活性剤および共存無機硫酸塩の新半微量容量分析法 “キレート滴定・4-アミノ-4'-クロルジフェニル塩酸塩” 法

原 田 哲 彌*・木 村 和 三 郎*

Studies on the Analysis of Surface Active Agents. V.
A New Semimicro Volumetric Determination of Surface Active Agents by
“Chelatometry-4-Amino-4'-chlorodiphenyl Hydrochloride” Method

Tetsuya HARADA and Wasaburō KIMURA

* 名古屋大学工学部応用化学教室 (名古屋市千種区不老町) Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University.

I. 緒 論

1934 年 Kling および Püschel¹⁾は Raschig の“ベ

ンジン" 法³⁾における硫酸あるいは無機硫酸の定量と全く同様に、第一アルキル硫酸塩は塩酸ベンジジンにより、弱酸性水溶液中過剰の塩酸ベンジジンを含む冷水に難溶性のベンジジン塩として沈殿し、このベンジジン塩は遊離硫酸と同様、アルカリで滴定しうることを、さらに硫酸ベンジジン塩がエタノールに可溶であるのに反し、アルキル硫酸ベンジジン塩はこれに可溶であることを見出し、アルキル硫酸塩の新容量分析法"ベンジジン"法を創案した。本法の改良および適用範囲の拡張について多くの研究が行われたが^{3)~6)}、アニオン活性剤-ベンジジン塩および無機硫酸ベンジジン塩の水に対する溶解度が比較的高く厳密には定量的に沈殿し難いこと、アルキル硫酸塩のアルキル鎖長が C_{10} 以下のベンジジン塩は溶解度高く、定量が困難であること⁷⁾、アニオン活性剤-ベンジジン塩中には、温エタノールを用いても完全に溶解し難いものがあり、また無機硫酸ベンジジンもいくらかエタノール中に溶解するため、エタノールによる両者の完全分離は困難であること⁸⁾、脂肪酸セッケンは本法を妨害すること^{3), 4)}などの欠点が報告されている。しかし Kling および Püschel らの "ベンジジン" 法¹⁾はその後発展した有機アミン類とアニオン活性剤の反応に基づく界面活性剤諸分析法の重要な基礎となった。

最近 Belcher^{8), 9)}は多数のベンジジン関連有機アミン類による無機硫酸塩沈殿反応を研究し、無機硫酸塩を定量的に沈殿させる試薬としては、4-アミノ-4'-クロルジフェニル塩硫酸塩が最適であることを見出し、これに基づく無機硫酸塩の新容量分析法を創案した。この方法はさらに有機化合物中のイオウの元素分析¹⁰⁾、石炭中のイオウ分の定量¹¹⁾、ゴム中の全イオウ分の定量¹²⁾に応用され好結果が得られた。また Jones および Letham¹³⁾は4-アミノ-4'-クロルジフェニル硫酸塩のスペクトログラム紫外部の吸光に基づく4-アミノ-4'-クロルジフェニル紫外線吸収スペクトル法により、微量無機硫酸塩の定量に好結果を得た。

著者らは界面活性有機スルホン酸塩および硫酸塩類(アルキル・スルホン酸塩、アルキル・アリーールスルホン酸塩、脂肪酸-N-アルキルタウリン、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキル硫酸塩など)は4-アミノ-4'-クロルジフェニル塩硫酸塩(ACDH)と弱酸性水溶液中定量的に不溶性のアニオン活性剤-4-アミノ-4'-クロルジフェニル塩を生じ、このアニオン活性剤塩は遊離硫酸と全く同様に希アルカリ水溶液で滴定しうることを見出し、これと前報^{14)~17)}キレート滴定法との組合わせによりアニオン活性剤および共存無機硫酸塩の新半微量容量分析法"キレート滴定・4-アミノ-4'-クロルジフェニル塩硫酸塩"法(ACDH 法)を創案した。すなわち、アニオン活性剤と無機硫酸塩類との混合物の弱酸性水溶液に4-アミノ-4'-クロルジフェニル塩硫酸塩水溶液を加え、アニオン活性剤

および無機硫酸塩をアミン塩として沈殿させ、これをロ取し、アルカリ滴定によりアニオン活性剤と無機硫酸塩の含量を求めて、つぎにキレート滴定^{14)~17)}により無機硫酸塩量を求め、両者の差よりアニオン活性剤量を求めるものである。

アニオン活性剤-ACD 塩生成:

(アニオン活性剤-ACD 塩)

共存無機硫酸-ACD 塩生成:

アルカリ滴定:

アニオン活性剤の分子量(当量)未知の場合には、ACDH 法によって得られる混合塩(アニオン活性剤-ACD 塩+無機硫酸-ACD 塩)の重量およびそのアルカリ滴定値を求め、別に験体の一定量のキレート滴定により共存無機硫酸塩量を求めて、混合塩中の無機硫酸-ACD 塩重量およびそのアルカリ消費量を算出補正することにより、混合塩中のアニオン活性剤-ACD 塩重量およびそのアルカリ消費量を求め、これよりアニオン活性剤の平均分子量を算出しうる。

II. 実 験

A. 分析操作

1. 試 薬

ACDH 法試薬

(1) 4-アミノ-4'-クロルジフェニル塩硫酸塩試薬(ACDH 試薬)(0.48%) 純 4-アミノ-4'-クロルジフェニル(mp 128°C) 4.8 g を約 1 N HCl 50 ml を含む蒸留水 800 ml 中に加温溶解し、温時口過して、全量を 1 l とする。ガラス電極 pH メーターを用いて本溶液の pH を 1~2 の間に、希塩酸または希カセイソーダ溶液(ともに約 1 N)を用いて調整して保存する。

この溶液は寒冷時には塩酸塩が析出するから、このような場合には倍量に希釈し、0.24% 溶液として用いる。

(2) N/50 NaOH 滴定液 8% NaOH 水溶液の上澄液 5 ml をとり、蒸留水で約 400 ml に希釈後、あらかじめ、1 N NaOH で OH 型とした強塩基性アニオン交

換樹脂 Amberlite IRA 400(A.G.) を充てんしたアニオン交換筒 (12×100 mm) を 10 ml/min の流速で通過させ、流出液は 500 ml メスフラスコ中に集め蒸留水で交換筒を後洗し、全量を 500 ml とする。

(3) フェノールレッド・ブロムチモールブルー混合指示薬 (PR-BTB 混合指示薬) 0.04% フェノールレッド (Na 塩) 水溶液 3 部と 0.04% ブロムチモールブルー (Na 塩) 水溶液 2 部を混ざる。

(4) チモールブルー指示薬 0.1% エタノール溶液

(5) 0.2% ノニオン活性剤水溶液 PR-BTB 混合指示薬に対して中性であることを要する。

キレート滴定試薬

第 2 報¹⁵⁾メタルフタレイン-EDTA 法および第 4 報¹⁷⁾メタルフタレイン-DTPA 法で使用したものと全く同一である。

2. 器 具

(1) ロ過器 グーチルツボの目ざらをとおり、定量用口紙 (東洋濾紙 No.5) をその底面の内径より 2 mm 大きな直径の円型に切り抜いて底面におき、その上に No.5 ロ紙を蒸留水中でほぐしたパルプを約 2 mm 厚さに流し込み、その上に 2 mm 大きい直径の円型口紙をおき、軽くおさえて、その上にさらにパルプを約 5 mm の厚さに流し込む。

グーチルツボの内壁は沈殿の付着を防ぐため、あらかじめ、Beckman Desicote を塗布する。Desicote は有機ケイ素樹脂で有毒性であるから、その取扱いは特に注意を要する。Beckman Desicote は Beckman Instruments Inc. の製品をコロンビア貿易株式会社が輸入したものをを用いた。塗布は Beckman Bull. No.262-B 記載の方法により、口紙または薄紙に Desicote 数滴をおとして、ピンセットで塗布しようとする面をよくぬぐう。Desicote した面はアルカリとの接触を避け、中性のアニオン活性剤またはノニオン活性剤洗浄液 (約 0.2%) と柔かいブラシまたは脱脂綿を用いて洗浄する。グーチルツボ、ビーカーなどは連続通常 25~50 回使用後再び Desicote する。

(2) Desicote したビーカー (100 ml) およびかきまぜ棒

(3) ACDH 法によるアニオン活性剤および無機硫酸塩含量の定量 験体約 100 mg をミクロンシャーレに精ひょうして、50 ml メスフラスコに移し、蒸留水を加えて溶かし、正確に 50 ml とする。

験体溶液 10 ml を正確にピペットで 100 ml Desicote ビーカー中にとり、チモールブルー指示薬 1 滴を加えて約 $N/2$ HCl を滴下して液の色が黄色より赤変するまで加え、溶液の pH を 1.5~2.0 となるようさらに 1 滴過剰に加える。滴下ごとによくかきまぜて特に塩酸を加え過ぎぬよう注意を要する。

これに 4-アミノ-4'-クロロジフェニル塩酸塩試薬 (0.48%) 30~50 ml を加えてよくかきまぜ、10 min 静置後上澄液に ACDH 試薬 1 滴を落して、もはや沈殿の生じないことを確認後、生成した ACD 塩沈殿をグーチルツボでロ過する。全部の沈殿をロ過器へ移したのち、ロ液の一部をビーカーへ戻して、内壁に付着した沈殿をロ過器へ移す。毎回 3 ml ずつの蒸留水で 3 回ビーカーを後洗し沈殿を洗浄する。各洗浄液の添加前に沈殿は十分吸引したのち、吸引を止めて洗浄液を添加する。洗浄は洗液が約 1 N AgNO₃ で白濁を生じなくなるまで行う。

洗浄後沈殿は軽く吸引してから、パルプの上相とともにさじで滴定用三角フラスコ中に移し、つぎに残りのパルプとロ紙でグーチルツボの内壁をぬぐい、沈殿を定量的に滴定用フラスコに移す。さらにグーチルツボは約 0.2% ノニオン活性剤水溶液 10 ml で洗い落して、つぎに蒸留水 10 ml で洗浄し、洗液は滴定用フラスコに合わせる。パルプをかきまぜて分散させ、時計ざらでおおって加熱煮沸したのち、PR-BTB 混合指示薬 3~4 滴を加えて、 $N/50$ NaOH 滴定液で滴定する。まず溶液が黄色より赤紫色となるまで滴定し、さらに溶液をあたためて完全に赤紫色を呈するまで滴定する。同様に空試験を行う。

(4) キレート滴定法による共存無機硫酸塩の定量 第 2 報¹⁵⁾または第 4 報¹⁷⁾の処方に従い、験体溶液 10 ml をとりキレート滴定し、共存する無機硫酸塩を定量する。

このようにして ACDH 法により得たアニオン活性剤と無機硫酸塩含有量の和よりキレート滴定によって求めた無機硫酸塩含有量を差し引いて、アニオン活性剤含有量が与えられる。

(5) アニオン活性剤平均分子量 (当量) の決定 キレート滴定・ACDH 法 アニオン活性剤の分子量未知の場合には分子量は理論値を用いるか、またはつぎのようにして分子量 (当量) を求める。

験体溶液 20 ml を 100 ml Desicote ビーカーにとり ACDH 法に前述したように、チモールブルー指示薬 1 滴を加え、約 $N/2$ HCl を滴下して pH を 1.5~2.0 に調整する。つぎに ACDH 試薬 (0.48%) 60 ml をよくかきまぜながら加え、約 10 min 静置して沈殿を熟成後、上澄液に ACDH 試薬 1 滴を加え、もはや沈殿が生じないことを確認後、沈殿をひょう量ずみのガラスフィルターを用いてロ過し、前述のように後洗する。沈殿はよく吸引後、ピストル型真空乾燥器中 2~5 mmHg, 60°C で恒量となるまで減圧乾燥する。同様に空試験を行う。沈殿重量と ACDH 法およびキレート滴定法の両滴定値とより、アニオン活性剤の平均分子量を算出する。

(6) ACDH 試薬の回収 滴定後の ACD を含む溶液および沈殿ロ別後の過剰の ACDH を含むロ液約 2 l を

集め、40%NaOH 水溶液を滴下し、アルカリ性として析出する4-アミノ-4'-クロルジフェニル (ACD) およびろ紙パルプを口取し、よく水洗後、熱メタノール 150 ml 中に沈殿とパルプを投じよくかきまぜて沈殿を溶解させたのち、パルプを口別し、エーテル 200 ml でパルプを後洗し、エーテル洗液のエーテルを留去して、メタノール液と合わせ、メタノール溶液は約 100 ml に濃縮後、約 6 N HCl 5 ml を加え析出する ACD 塩酸塩を口取し、母液はさらに濃縮して回収する。

回収した ACD 塩酸塩の着色の著しいときにはアルカリで ACD 塩酸塩水溶液から ACD を遊離させ、析出する ACD を口取して、石油ベンジン (bp 80~100°) から再結晶して精製する。

B. 計 算

e = 験体ひょう取量 (mg)

a = ACDH法本試験 $N/50$ NaOH 滴定数 (ml)

b = ACDH法空試験 $N/50$ NaOH 滴定数 (ml)

a' = キレート滴定における $M/100$ BaCl₂ または $M/100$ Ba(ClO₄)₂ 滴定数 (ml)

b' = キレート滴定における $M/100$ EDTA または $M/100$ DTPA 滴定数 (ml)

M = アニオン活性剤平均分子量(当量)(Na 塩として)

x = アニオン活性剤有効成分 (%)

y = 無機硫酸塩 Na₂SO₄(%)

とすれば

$$x = 10[(a-b) - (a'-b')]M/e$$

$$y = 10(a'-b')142.1/e$$

また

c = 平均分子量測定における本試験 ACD 塩沈殿重量 (mg)

d = 平均分子量測定における空試験沈殿重量 (mg) とすれば

$$M = \frac{25(c-d) - 505.4(a'-b')}{(a-b) - (a'-b')} - 181.7$$

C. 実験結果と考察

1. アニオン活性剤-ACD 塩の定量的沈殿生成に及ぼす沈殿条件の影響 アニオン活性剤-ACD 塩の定量的沈殿生成に及ぼす沈殿条件要因として、pH、沈殿剤 ACDH の過剰率および過剰濃度の影響を純ラウリル硫酸ナトリウムについて検討した。

(1) 反応溶液の pH の影響 pH はガラス電極 pH メーターを用いて 0.21~5.2 とし、ACDH 過剰率モル比 1~15 とし ACD 塩生成率を測定した。その結果は、表-1に示すように、pH 2 以下で ACD 塩生成反応は定量的であるが、0.5 以下になると沈殿剤 ACDH の溶解性が低下して共沈し、洗浄による完全除去が困難となり、高い分析値を与える。すなわち ACD 塩の定量的沈殿に必要な pH は 1~2 であることがわかっている。

(2) 沈殿剤 ACDH 過剰率と濃度の影響 Belcher, Nutten, Parry および Stephen ら⁹⁾は無機硫酸塩の ACD 塩の完成には沈殿と平衡にある沈殿剤の濃度が 0.12 %以上であることを必要とすることを認めている。著者らがアニオン活性剤について実験した結果は表-2に示すとおりである。すなわち沈殿剤添加量は 2 モル比以上、

表-1 アニオン活性剤-ACD 塩生成反応に及ぼす沈殿試薬過剰率および pH の影響

ラウリル硫酸ナトリウム(1) 供試量 (50 ml 中) (mg)	pH	沈 殿 剤 過 剰 率 (添加モル比)	$N/50$ NaOH 滴 定 数 (ml)	$N/50$ AgNO ₃ 滴 定 数 (ml)	$N/50$ NaOH 所要量計算 (ml)	ACD 塩 生 成 率 (%)
288.5	5.2	3	8.701	—	10.023	86.7
"	3.2	"	9.964	—	"	99.4
"	2.1	"	9.998	—	"	99.7
"	1.5	"	9.996	—	"	99.7
"	1.2	"	10.006	—	"	99.9
"	0.91	"	10.039	—	"	100.0
"	0.51	"	10.986	0.972	"	109 (100.0)*
"	0.21	"	11.260	1.204	"	112 (100.3)*
"	1.5	1	9.121	—	"	91.0
"	"	2	9.890	—	"	98.6
"	"	4	10.007	—	"	99.9
"	"	12	10.094	—	"	100.2
"	"	15	10.186	—	"	102

* アルカリ滴定値に銀滴定値を補正して算出した ACD 塩生成率

(1) ラウリル硫酸ナトリウム 100.0%, S% : 計算 11.12, 実測 11.12, 11.10

表-2 沈殿剤過剰率および過剰沈殿剤濃度のアニオン活性剤-ACD 塩生成反応に及ぼす影響

ラウリル硫酸ナトリウム(1) 供試量 (50 ml 中) (mg)	pH	沈 殿 剤 過 剰 率 (モル比)	過剰沈殿剤 濃 度 (%)	N/50 NaOH 滴 定 数 実 測 (ml)	N/50 NaOH 滴 定 数 計 算 (ml)	ACD 塩 生 成 率 (%)
288.4	1.5	3	0.05	8.127	10.000	81.3
"	"	"	0.08	8.963	"	89.6
"	"	"	0.12	9.961	"	99.6
"	"	"	0.15	9.984	"	99.8
"	"	"	0.20	9.990	"	99.9
"	"	"	0.30	9.981	"	99.8
"	"	4	0.40	9.994	"	99.9
"	"	6	0.42	10.042	"	100.4
"	"	8	0.45	10.186	"	101.8
"	"	"	0.22	10.001	"	100.0
"	"	1.5	0.15	9.902	"	99.0
"	"	2.0	0.15	9.980	"	99.8
"	"	15	0.40	9.996	"	100.0
"	"	20	0.41	10.031	"	100.3

(1) 純分 100.0%, S% : 計算 11.12, 実測 11.12, 11.10

表-3 アニオン活性剤定量濃度限界の決定

純ラウリル硫酸 ナトリウム ひょう取量 (mg)	アニオン 活 性 剤 濃 度 (%)	pH	過剰沈殿剤 濃 度 (%)	N/50 NaOH 滴 定 数 (a-b) (ml)	アニオン活性剤 有効成分	
					実 測 (%)	計 算 (%)
57.7	5.8	1.5	0.20	10.010	100.1	100.0
"	0.58	"	0.22	9.980	99.8	"
"	0.12	"	0.20	9.987	99.9	"
"	0.058	"	0.15	9.960	99.6	"
"	0.029	"	0.15	9.701	97.0	"
"	0.012	"	0.15	9.667	96.7	"
"	0.012	"	0.30	9.821	98.2	"
"	0.029	"	0.30	9.840	98.4	"

表-4 アニオン活性剤アルキル鎖長の影響

試 料	アニオン活性剤 供 試 量 (50 ml 中) (mg)	沈殿剤 過剰率 (モル比)	pH	N/50 NaOH 滴 定 数 (a-b)		ACD 塩 生 成 率 (%)
				実 測 (ml)	計 算 (ml)	
n-オクチル硫酸ナトリウム(1)	232.4	4	1.5	9.979	10.010	99.7
ラウリル硫酸ナトリウム(2)	288.5	4	1.5	10.006	10.023	99.9
セチル硫酸ナトリウム(3)	343.5	4	1.5	9.983	9.978	100.1

(1) 純分 100.0% (2) 純分 100.0% (3) 純分 99.82%

沈殿と平衡にある沈殿剤の濃度は 0.15~0.42% であることを要し、それ以下では低値を示し、それ以上では高値を示すことを知った。この範囲の最終濃度に反応溶液を希釈すれば、沈殿剤の過剰率は 2~20 モル比を用いる。

(3) アニオン活性剤の濃度限界 本法により分析しうるアニオン活性剤の最低濃度限界を決定するため、

pH 1.5, 沈殿剤 ACDH 最終濃度 0.15~0.30% とし、アニオン活性剤濃度 0.01~0.6% の範囲に種々変更して、純ラウリル硫酸ナトリウムの分析を行った。結果は表-3に示すとおり、本分析法の適用濃度限界はアニオン活性剤濃度 0.06% である。本法の適用濃度限界の拡張については、なお検討中である。

2. ACD 塩生成に及ぼすアニオン活性剤の化学構造

の影響

(1) アルキル鎖長の影響 アニオン活性剤のアルキル鎖長が ACD 塩の定量的沈殿に及ぼす影響を調べるため、オクチル、ラウリルおよびセチル硫酸ナトリウムを純粹合成し、本法により分析した結果は表-4に示すように、低分子量のオクチル硫酸塩、高分子量のセチル硫酸塩のいずれも正しい値を示す。

(2) アニオン活性剤カチオン部の影響 市販アニオン活性剤は大部分がナトリウム塩であるが、カリウム塩、アンモニウム塩、またトリエタノールアミン塩としても市販されており、目的用途により金属塩のこともある。またスルホン化直後の工程管理分析などでは遊離スルホン酸の型でアニオン活性剤を定量する必要がある。

それゆえ、著者らはアニオン活性剤としてラウリル硫酸塩を選び、その遊離酸、ナトリウム、カリウム、カルシウム、アンモニウムおよびトリエタノールアミン塩を調製して、本法で分析し、アニオン活性剤カチオン部の

3. アニオン活性剤-ACD 塩生成反応の化学量論性
以上アニオン活性剤-ACD 塩生成反応の検討から結論した定量的 ACD 塩沈殿生成条件として、pH 1.5, ACDH 沈殿剤過剰率モル比 3~4, 最終濃度 0.30% で生成した沈殿をろ取し、60°C で減圧 (2 mmHg) 乾燥後、元素分析を行った。その結果はつぎに示すように、よく理論値と一致し、本分析法の条件下で生成するアニオン活性剤 ACD 塩は 1:1 の化学量論的組成を有することを確認した。

(1) 純ラウリル硫酸ナトリウム (100.0%) ACD 塩
元素分析値

S (マイクロボンベ・キレート滴定法) 験体 30.6,
31.2 mg : M/50 BaCl₂ 3.272, 3.257 ml, C₂₄H₃₆O₄
NSCl, 計算 S : 6.82, 実測 S : 6.86, 6.85

N (セミ・マイクロ・ケルダール法) 験体 100.4,

表-5 アニオン活性剤カチオン部の影響

試料 (純ラウリル硫酸 ナトリウム塩として) ひょう取量 (mg)	アニオン活性剤 カチオン部	pH	N/50 NaOH 滴 定 数 (a-b) (ml)	アニオン活性剤 有効成分	
				実 測 (%)	計 算 (%)
288.4	遊 離 酸 (H)	1.5	10.003	100.0	100.0
"	ナ ト リ ウ ム 塩	"	9.987	99.9	"
"	カ リ ウ ム 塩	"	9.990	99.9	"
"	ア ン モ ニ ウ ム 塩	"	9.982	99.8	"
"	トリエタノールアミン塩	"	9.980	99.8	"
"	カ ル シ ウ ム 塩	"	9.780	97.8	"
"	"	pH 0.5 以下として溶 解後 pH 1.5 とする	9.991	99.9	"

210.9mg : N/10 H₂SO₄ 2.122, 4.426 ml, C₂₄H₃₆O₄

NSCl, 計算 N : 2.98, 実測 N : 2.96, 2.94

影響を調べた。供試試料は純ラウリル硫酸ナトリウム塩の一定量をひょう取し、50%アセトン水溶液に溶かし、カチオン交換により遊離酸として、常温減圧下に完全にアセトンを留去したのち、一定容量に希釈し、このうち一定容量をとって、それぞれ KOH, Ca(OH)₂, NH₄OH およびトリエタノールアミンの約 1N 水溶液で中和したのち、ACD 塩生成反応を検討した。その結果を表-5に示す。アニオン活性剤カチオン部が水素 (遊離酸)、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、およびトリエタノールアミンのいずれであっても分析を妨げないが、カルシウム塩のみはいくぶん低値を示した。カルシウム塩よりの ACD 塩沈殿を分析の結果有効成分はすべて定量的に沈殿するが、一部がカルシウム塩のまま沈殿していることを認めた。このため、カルシウム塩の場合には、まず HCl(1:1) で pH 0.5 以下として、カルシウム塩を分解溶解させたのち、ACDH 試薬を加え、pH を 1.5~2 に調整することにより、その妨害を除去し得た。

Cl (マイクロボンベ・銀滴定法) 験体 30.4, 15.4 mg
: N/50 AgNO₃ 3.246, 1.645 ml, C₂₄H₃₆O₄NSCl,
計算 Cl : 7.54, 実測 Cl : 7.61, 7.54

(2) 純ラウリル-N-メチルタウリン (100.0%) ACD
塩元素分析値

S (マイクロボンベ・キレート滴定法) 験体 28.4,
35.4 mg : M/50 BaCl₂ 2.562, 3.291 ml, C₂₇H₅₁O₄N₂
ClS, 計算 S : 5.99, 実測 S : 6.00, 5.96

N (セミ・マイクロ・ケルダール法) 験体 220.0,
180.7 mg : N/10 H₂SO₄ 8.246, 6.720 ml, C₂₇H₅₁
O₄N₂ClS, 計算 N : 5.24, 実測 N : 5.25, 5.21

Cl (マイクロボンベ・銀滴定法) 験体 30.4, 31.8
mg : N/50 AgNO₃ 2.834, 2.978 ml, C₂₇H₅₁O₄N₂ClS
計算 Cl : 6.63, 実測 Cl : 6.62, 6.65

(3) アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム工業製
品 n-ブタノール抽出物 (分子量 362.0), ACD 塩元素
分析値

(分子量 544)

S (マイクロボンベ・キレート滴定法) 験体 34.5, 40.6 mg : M/50 BaCl₂ 3.231, 3.709 ml, アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの分子量を 362 とすれば, 計算 S : 5.90, 実測 S : 5.87, 5.86

N (セミ・マイクロ・ケルダール法) 験体 211.0, 240.4 mg : N/10 H₂SO₄ 3.940, 4.445 ml, アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの分子量を 362 とすれば, 計算 N : 2.58, 実測 N : 2.61, 2.59

Cl (マイクロボンベ・銀滴定法) 験体 32.6, 38.6 mg : N/50 AgNO₃ 3.053, 3.594 ml, アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの分子量を 362 とすれば計算 Cl : 6.52, 実測 Cl : 6.64, 6.60

4. 脂肪酸塩の妨害とその除去 脂肪酸セッケンは本分析法の条件下で沈殿を生成し, 沈殿はアルカリを消費するが, 沈殿を別洗浄後, 窒素の定性を行うと陰性を示す。すなわち, 脂肪酸塩は本法の条件下では ACD 塩を生成せず, 脂肪酸として沈殿するが, 沈殿は定量的でないから, その共存は本法を妨害し, また別にこれを定量補正できない。したがって, 脂肪酸塩はあらかじめ, 抽出分離するか, またはアニオン活性剤-ACD 錯塩と共に沈後, 抽出分離する必要がある。

ACD 硫酸塩のアルカリ滴定終点は pH 7.4~7.6 であるから, 共沈後脂肪酸分を二点 pH 指示薬で示差滴定して補正する方法は好結果を得ない。

アニオン活性剤-ACD 塩と共に沈した脂肪酸分の分離については, 脂肪酸が直鎖脂肪酸のときには, 沈殿を石油エーテル (bp 30°~50°C) で洗浄して除去しうが, ACD 塩が一部石油エーテルに溶解し, またリシノール酸のようなオキシ脂肪酸を分離し得ぬから不適当である。石油エーテルの代りにエーテルまたは石油エーテル-エーテル (1+1) 混合溶剤を用いれば, オキシ脂肪酸を完全に分離除去しうが, アニオン活性剤-ACD 塩の著量が溶解する。

脂肪酸塩含有製品の分析に当っては, あらかじめ, 験体溶液を酸性として脂肪酸を遊離させ, 水-イソプロパノール溶液より石油エーテル (bp 30°~50°C)-エーテル (1+1) 混合溶剤で抽出分離後¹⁹⁾, 中和し, 減圧下にイソプロパノールを留去後, ACD 塩を生成させる方法が表-6に示すように有効であることを認めた。

脂肪酸塩が共存する場合にはつぎのように操作して, あらかじめこれを除去する。

験体約 200 mg を 100 ml 分液漏斗中にひょう取し, 30% イソプロパノール水溶液 30~50 ml に溶かす。チモールブルー指示薬 1 滴を加え, 赤変するまで HCl (1+1) を滴下したのち, 石油エーテル (bp 30~50°C)-エ

表-6 酸性石油エーテル-エーテル抽出法(脂肪酸塩抽出分離法)とACDH法の組合わせによる脂肪酸塩配合品の分析

純ラウリル硫酸ナトリウム 供試量 (mg)	脂肪酸塩 供試量 (mg)	N/50NaOH 滴定数 (a-b) (ml)	アニオン活性剤	
			実測 (%)	計算 (%)
288.4	ステアリン酸 ナトリウム 154.6	9.986	99.9	100.0
"	542.6	9.980	99.8	"
288.4	リシノール酸 ナトリウム 201.4	9.981	99.8	100.0
"	296.8	9.994	99.9	"

ーテル (1+1) 混合溶剤 5 ml ずつで 3 回抽出する。石油エーテル-エーテル抽出液は食塩を飽和した 30% イソプロパノール水溶液 10 ml で一回振とうして, 洗浄抽出し, 洗液はイソプロパノール水溶液に合わせる。イソプロパノール溶液は 100 ml フラスコに集め, 分液漏斗を 30% イソプロパノール 3 ml ずつで 3 回後洗する。溶液は約 1 N NaOH を溶液が青変するまで加えて中和してから, 水流ポンプ減圧下にイソプロパノールを留去し, 水溶液は 50 ml メスフラスコに移し, 蒸留水でフラスコを洗い落して全容量を 50 ml として本分析法に供試する。

ステアリン酸ナトリウム, リシノール酸ナトリウム共存の純ラウリル硫酸ナトリウムの分析結果を表-6 に示す。

5. 有機, 無機共存物質の影響 有機, 無機共存物質の本法に対する影響を調べるため, 各種ビルダーおよび共存物質の種々量を添加して ACD 塩生成反応を検討した。この結果を表-7 に示す。

有機物中, 高級アルコール, 脂肪酸グリセリド, 炭化水素油, CMC などは本法を妨害せず, EDTA は ACD 塩生成反応を妨害しないが, キレート滴定値に影響するから補正を必要とする。

無機物中, 炭酸塩, ホウ酸塩, ケイ酸塩, 塩化物, マグネシウムおよびカルシウムの塩類などは本法を妨害しない。

6. ノニオン活性剤の影響 ノニオン活性剤の共存は表-7 に示すように, ACD 塩沈殿を可溶化させるため分析値を妨害し, 験体溶液中 0.05% 存在すれば, 低値を示し, 多量存在すれば沈殿を生じない。

7. リン酸塩の妨害

(1) リン酸塩類と ACDH との反応 Belcher, Nutten, Parry および Stephen ら⁹⁾は正リン酸塩は ACDH 試薬により, ACD リン酸塩を沈殿することを認め, 無機硫酸塩の定量に当っては, 正リン酸塩をあらかじめ, マグネシヤ混液により, 沈殿分離することによりその妨

表-7 共存物質の影響

純ラウリル 硫酸ナトリ ウム供試量 (mg)	pH	沈殿剤 添加量 (モル比)	共存物質	共存物質対ア ニオン活性剤 (重量比)	N/50 NaOH 滴定数(a-b) (ml)	アニオン活性剤	
						実 測 (%)	計 算 (%)
288.5	1.5	4	高級アルコール				
"	"	3	セチルアルコール	1.01	10.021	100.0	100.0
"	"	4	"	10.01	9.989	99.7	"
"	"	4	"	"	9.999	99.8	"
"	"	12	"	"	10.024	100.0	"
288.5	1.5	3	ラウリルアルコール	10.21	10.018	99.9	100.0
"	"	4	"	"	10.024	100.0	"
288.5	1.5	4	脂肪酸グリセリド				
"	1.5	4	ヒマシ油	10.56	10.012	99.9	100.0
288.5	1.5	4	オリブ油	10.02	10.028	100.0	100.0
288.5	1.5	4	Na-CMC	0.128	10.020	100.0	100.0
288.5	1.5	4	炭化水素				
"	1.5	4	n-ドデカン	10.56	10.010	99.9	100.0
"	"	4	"	20.12	9.999	99.8	"
288.5	1.5	4	EDTA	0.104	10.029	100.0	100.0
288.4	1.5	4	無機ビルダー				
"	"	"	NaCl	10.01	10.011	100.1	100.0
"	"	"	"	20.02	10.021	100.2	"
288.4	1.5	4	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10 H ₂ O	5.01	9.981	99.8	100.0
288.4	1.5	4	Na ₂ CO ₃	1.21	9.990	99.9	100.0
288.4	1.5	4	ケイ酸ナトリウム				
"	1.5	4	(水ガラス)	10.10	9.986	99.9	100.0
288.4	1.5	4	硬度成分				
"	1.5	4	MgCl ₂	1.01	9.978	99.8	100.0
288.4	1.5	4	CaCl ₂	1.01	9.970	99.7	100.0
288.4	1.5	4	ノニオン活性剤 PEG ラウリル エーテル (P 15)	0.101 (0.1%)*	9.640	96.4	100.0
"	"	8	"	0.101 (0.05%)*	9.891	98.9	100.0
"	"	"	"	0.101 (0.01%)*	9.909	99.1	100.0
"	"	"	"	10.52 (4.0%)*	沈殿を生じない		100.0

* 験体溶液中のノニオン活性剤濃度

害を除去した。

著者らは各種リン酸塩と ACDH との反応を定性的に調べたが、ピロリン酸塩は沈殿を生ぜず、ポリリン酸塩は多量に共存するときいくらか混濁を示し、正リン酸塩およびメタリン酸塩では沈殿を生じた。

(2) リン酸塩の除去 まず Belcher, Nutten, Parry および Stephen ら⁹⁾の方法により、正リン酸塩のマグネシヤ混液による沈殿分離を試みた。界面活性剤が共存しないときには、きわめてよく分離することができたが、界面活性剤が共存するときには沈殿が可溶化され、完全な分離を行ひ得なかった。しかしつぎの操作により、マグネシヤ混液により沈殿を作るときにイソプロパ

ノールを添加することにより正リン酸塩が少量のときには定量的に分離しうることを認めた。

験体溶液にマグネシヤ混液を P₂O₅ 10 mg に対して 1 ml の割合で加え、つぎに濃アンモニヤ水を溶液がフェノールフタレインアルカリ性となるまでかきまぜながら加える。さらに 1 ml のアンモニヤを過剰に加え、イソプロパノールを溶液の半量加えて、氷水浴中で冷却して 1 hr 静置後、沈殿をろ去し、アンモニヤを含む蒸留水 5 ml で洗浄する。ろ液および洗液は合わせて、減圧下で煮沸してイソプロパノールおよびアンモニヤを駆出し、冷却後、チモールブルー指示薬 1 滴を加えて pH を HCl(1:1) で 1.5~2 に調節して、ACDH 試薬による

ACD 塩化に供する。

マグネシヤ混液は塩化マグネシウム $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 5 g, 塩化アンモニウム 10 g および 10% アンモニヤ水 14 g を, 水 75 ml に溶かしてつくる。

表-8に正リン酸塩を含むアニオン活性剤の分析結果を示す。正リン酸含有量がアニオン活性剤に対して、0.4 モル以下のときは、イソプロパノール-マグネシヤ混液により除去できるが、0.4 モル以上共存するときは、高い分析値を示す。

表-8 正リン酸塩妨害の除去

純ラウリル-N-メチル タウリン 供試量 (mg)	$Na_2HPO_4 \cdot H_2O$ 添加量 (mg)	正リン酸 塩対アニ オン活性 剤 (モル比)	N/50 NaOH 滴定数 (ml)	アニオン活性剤	
				実 測 (%)	計 算 (%)
343.6	13.8	0.1	10.021	100.2	100.0
"	69.0	0.5	10.183	101.9	"
"	138.0	1.0	10.368	103.7	"
"	207.0	1.5	10.301	103.0	"
"	27.6	0.2	10.010	100.1	"
"	41.4	0.3	10.036	100.3	"
"	55.2	0.4	10.101	101.0	"

8. 分析器具ガラス面の被覆加工 本分析法の操作において ACD 塩沈殿がピーカー内壁に付着し、定量的に口過器へ移すことが困難である。Jones および Letham¹³⁾ は無機硫酸塩の定量において、分析に妨害を示さない程度のカチオン活性剤の少量を添加することを提案している。しかし著者らはアニオン活性剤の分析においては、少量のカチオン活性剤の添加によってはこの難点は解決できないことを認めたので、界面活性剤の微量の比色分析、分相滴定²⁰⁾ において好結果を得た Beckman Desicote 処理を分析器具ガラス面に施すことにより、この困難を解決し得た (表-9)。

表-9 ガラス面の被覆加工方法による比較

純ラウリル硫酸ナ トリウム 供試量 (mg)	ガラス面の被 覆加工処理	N/50 NaOH 滴定数 (ml)	アニオン 活性剤		備 考
			実測 (%)	計算 (%)	
288.5	無 処 理	9.940	99.1	100.0	操作困難
"	21 ppm C.T. A.B.(1)処理	9.989	99.7	"	"
"	Beckman Desicote処理	10.024	100.0	"	操作容易

(1) 21 ppm C.T.A.B. (セチルトリメチルアンモニウムブロミド) 水溶液でガラス面を使用しめしてのち使用する。

9. アニオン活性剤分子量の測定

1) アニオン活性剤-ACD 錯塩の熱的安定性 アニオン活性剤の平均分子量は、後報の半微量 *p*-トルイジン法、または有効成分のカチオン交換-アルカリ滴定法、その他により求められる。有効成分の単離には通常用い

られる *n*-ブタノール液-液抽出法は分析に長時間を要するため、迅速分析としては従来半微量 *p*-トルイジン法によっているが、アニオン活性剤 *p*-トルイジン塩の熱的安定性が良好でないため、減圧乾燥を必要とする。

著者らはアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム工業製品の *n*-ブタノール液-液抽出物 (分子量362) の ACD 塩を調整し、種々の乾燥条件で乾燥して、ACD 塩の熱的安定性を調べた。この結果は表-10に示すように ACD 錯塩は比較的熱的に安定であり、105°C 常圧乾燥により分子量を測定することもできるが、恒量となるまで長時間を要するため、60°C で減圧乾燥法を採用した。

表-10 アニオン活性剤-ACD塩の熱安定性

アニオン 活性剤(1) -ACD 塩 供試量 (mg)	ACD 塩乾燥条件			アニオン活性剤 分 子 量	
	温 度 (°C)	圧 力 (mmHg)	乾燥時間 (hr)	実 測	計 算*
543.6	60	2	3	361.4	362.0
"	80	20	3	362.8	"
"	105	常圧乾燥	6	362.7	"

* 半微量 *p*-トルイジン法による測定値

(1) アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム工業製品 *n*-ブタノール液-液抽出物 SO_4 0.00%

2) 各種アニオン活性剤の平均分子量測定 本法により、各種アニオン活性剤と無機硫酸塩混合物中のアニオン活性剤分子量測定結果は表-11に示すように、実測値は計算値とよく一致し本法の正確なことが確認された。

10. アニオン活性剤および共存無機硫酸塩の定量 純アニオン活性剤と無機硫酸塩の既知組成混合物の本法による分析結果は表-12に示すように、実験値は計算値とよく一致し、本法の正確なことを確認した。

III. 総 括

1. 界面活性有機スルホン酸塩および硫酸塩類は4-アミノ-4'-クロルジフェニル塩酸塩と弱酸性水溶液中定量的に不溶性のアニオン活性剤 4-アミノ-4'-クロルジフェニル (ACD) 塩を生成し、この ACD 塩は遊離硫酸と全く同様に、希アルカリ溶液をもって滴定しうることを見出した。

2. キレート滴定法と上の原理の組合わせにより、アニオン活性剤および共存無機硫酸塩の新半微量容量分析法 "キレート滴定・4-アミノ-4'-クロルジフェニル塩酸塩" 法 ("キレート滴定-ACDH"法) を創案した。

3. アニオン活性剤-アミン塩生成反応を定量的に検討し、アニオン活性剤-4-アミノ-4'-クロルジフェニル塩の生成沈殿は pH1~2, 沈殿剤アミン過剰率モル比2以上、沈殿と平衡にある沈殿剤アミンの最終濃度 0.15~0.4% で定量的であることを認めた。

4. アニオン活性剤-4-アミノ-4'-クロルジフェニル

表-11 アニオン活性剤の分子量測定

試料	料			ACD塩沈殿重量		キレート滴定		ACDH法 N/50 NaOH 滴定数		アニオン活性剤 分子量	
	アニオン 活性剤 供試量 (mg)	Na ₂ SO ₄ (1) 供試量 (mg)	NaCl(2) 供試量 (mg)	本試験 (c) (mg)	空試験 (d) (mg)	M/100Ba 塩滴定数 (A) (ml)	M/100 E DTA 滴 定数 (B) (ml)	本試験 (a) (ml)	空試験 (b) (ml)	実 測	計 算
Na-LS ⁽³⁾	144.2	56.8	—	175.7	0.7	10.241**	6.249	9.021	0.028	289	288.4
"	"	113.6	261.4	256.8	1.0	12.480**	4.471	13.024	0.024	289	"
Na-ABS ⁽⁴⁾	181.2	56.8	—	189.8	0.2	6.440**	2.436	9.001	0.010	363	363*
Na-LMT ⁽⁵⁾	171.7	56.8	211.0	187.0	0.6	9.246**	5.241	8.998	0.002	344	343.5
"	"	113.6	—	268.0	0.8	10.459**	2.462	13.041	0.032	342	"

(1) Na₂SO₄ 100.0%

(2) NaCl 99.99%

(3) ラウリル硫酸ナトリウム 100.0%, S% : 計算 11.12, 実測 11.12 11.10

(4) アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム工業製品 *n*-ブタノール抽出物, SO₄ 0.00%

(5) ラウリル-N-メチルタウリン 100.0%, S% : 計算 9.34, 実測 9.34, 9.33

N% : 計算 4.08, 実測 4.06, 4.08

* 半微量 *p*-トルイジン法による実測値** M/100 Ba(ClO₄)₂ 滴定*** M/100 BaCl₂ 滴定

表-12 アニオン活性剤および共存無機硫酸塩の定量

試料	料			ACDH法 N/50 NaOH 滴定数		キレート滴定		アニオン 活性剤 実測 (mg)	Na ₂ SO ₄ 実測 (mg)
	アニオン 活性剤 供試量 (mg)	Na ₂ SO ₄ (1) 供試量 (mg)	NaCl(2) 供試量 (mg)	本試験(a) (ml)	空試験(b) (ml)	M/100Ba塩 滴定数 (A) (ml)	M/100 EDTA 滴定数 (B) (ml)		
Na-ABS(3)	85.2	113.6	—	13.880	0.002	10.417**	2.420	85.2	113.6
"	"	56.8	—	9.880	"	6.996**	2.010	85.2	56.8
"	"	"	—	9.887	"	5.807*	1.824	85.4	56.6
"	"	"	—	9.890	"	5.924*	1.938	85.2	56.7
"	"	"	—	9.891	"	5.926**	1.944***	85.2	56.7
"	"	"	111.4	9.890	"	6.997**	1.999***	85.2	56.8
Na-LS(4)	171.6	113.6	—	22.85	0.01	10.42 **	2.41	171.6	113.6
"	"	28.4	—	16.87	"	4.10 **	2.08	171.4	28.6
Na-LMT(5)	175.6	113.6	—	20.34	0.01	10.41 *	2.41 ***	175.6	113.7
"	"	28.4	—	14.34	"	4.182*	2.162***	175.7	28.5
Na-DOSS(6)	88.9	28.4	—	4.015	0.002	4.201**	2.185	89.1	28.4
"	"	"	—	4.016	0.004	4.018**	2.004	89.2	28.4
Na-MS(7)	60.0	28.4	—	4.025	0.002	4.021**	2.001***	60.0	28.5
"	"	"	—	4.025	0.003	4.034**	2.010***	60.0	28.5

* M/100 BaCl₂ 滴定** M/100 Ba(ClO₄)₂ 滴定

*** M/100 DTPA 滴定

(1) Na₂SO₄ 100.0%

(2) NaCl 99.99%

(3) アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム工業製品 *n*-ブタノール抽出物, SO₄ 0.00%, 分子量 362

(4) ラウリル硫酸ナトリウム 100.0%, S% : 計算 11.12, 実測 11.12, 11.10

(5) ラウリル-N-メチルタウリン 100.0%, S% : 計算 9.34, 実測 9.34, 9.33

N% : 計算 4.08, 実測 4.06, 4.08

(6) ジ-*n*-オクチルスルホコハク酸エステルナトリウム塩 99.20%

(7) ミリスチルスルホン酸ナトリウム 100.0%, S% : 計算 10.40, 実測 10.37

塩は元素分析により 1:1 の化学量論的組成を有すること
とを決定した。

5. アニオン活性剤のアルキル鎖 C₈ 以上は定量的分
析値を与えることを認めた。

6. 脂肪アルコール, 脂肪酸グリセリド, 炭化水素油,
CMC などの有機物, 炭酸塩, ホウ酸塩, ケイ酸塩, 塩
化物およびカルシウム, マグネシウムなどの無機塩類は

ACD 塩沈殿反応を妨害しない。

7. 脂肪酸セッケンは本法により ACD 塩を生成せず
遊離脂肪酸として沈殿妨害することを認め, これをあら
かじめ分離して分析の支障を除く方法をとった。

8. ノニオン活性剤は本法を妨害する。

9. リン酸塩類は本法を妨害するが, 正リン酸塩はそ
の含有量がアニオン活性剤 1 モルに対し, 0.4 モル以下

ならば、イソプロパノール-マグネシヤ混液により除去しうることを認めた。

10. 錯塩沈殿が器壁に付着する困難はガラス面を Beckman Desicote することにより解決した。

11. アニオン活性剤の分子量未知の場合には、アニオン活性剤および共存無機硫酸塩を ACDH 試薬により得られる ACD 塩沈殿重量およびアルカリ滴定値に、キレート滴定により共存無機硫酸塩を定量し、ACD 硫酸塩重量およびアルカリ消費量を算出して差し引き、アニオン活性剤平均分子量を測定しうることを認めた。

12. 各種アニオン活性剤を純粋合成し、本法により分析した結果実験値は計算値とよく一致し、本分析法の正確なことを確認した。(日化、油化共催油脂討論会昭和32年10月24日講演)(昭和33年3月26日受理)

文 献

- 1) W. Kling, F. Püschel, *Melliand Textilber.*, **15**, 21-7 (1934)
- 2) F. Raschig, *Z. angew. Chem.*, **16**; 617; 818 (1903); F.P. Treadwell, "Lehrbuch der Analy-

- tischen Chemie", 11 Aufl., Bd. II, 622 (1927)
- 3) M. Robinet, N. Chevron, *Bull. Soc. Chim. Belge*, **58**, 324-30 (1949)
- 4) R.G. Aickin, *J. Soc. Dyers Colourists*, **60**, 60-5 (1944), *C.A.*, **38**, 2498 (1944)
- 5) D.A. Shiraeff, *Am. Dyestuff Repr.*, **36**, 313-4 (1947); **37**, 411-2 (1948)
- 6) G. Reutenauer, *Bull. mens. ITERG.*, **4**, 199-204 (1950)
- 7) S.R. Epton, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 226 (1948)
- 8) R. Belcher, A.J. Nutton, W.I. Stephen, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1334-7
- 9) R. Belcher, A.J. Nutton, E. Parry, W.I. Stephen, *Analyst*, **81**, 4-8 (1956)
- 10) R. Belcher, A.J. Nutton, W.I. Stephen, *Mikrochim. Acta*, **1953**, 51
- 11) H.C. Wilkinson, *Analyst*, **81**, 9-11 (1956)
- 12) B.B. Bauminger, *Kautschuk u. Gummi*, **2**, WT 31-4 (1955), *Analyst*, **81**, 12-5 (1956)
- 13) A.S. Jones, D.S. Letham, *Chem. and Ind.*, **1954**, 662-3, *Analyst*, **81**, 15-8 (1956)
- 14) 原田, 木村, 本誌, **7**, 77-87 (1958)
- 15) 原田, 木村, 本誌, **7**, 142-9 (1958)
- 16) 原田, 木村, 本誌, **7**, 149-52 (1958)
- 17) 原田, 木村, 本誌, **7**, 195-200 (1958)

本邦産植物 15 種の種子油

小山 吉人*・久恒 忠良*・渡辺 寿*・外山 修之*

Seed Oils from Fifteen Species of Japanese Plants

Yoshito KOYAMA, Tadayoshi HISATSUNE, Hisashi WATANABE and Yoshiyuki TOYAMA

1. 緒 言

本報告には下記の本邦産植物 15 種の種子油の性状および成分に関して実験した結果を記載する。

1. サンゴジュ (スイカヅラ科) *Viburnum odoratissimum* Ker.
2. アキグミ (グミ科) *Elaeagnus umbellata* Thunb.
3. ヒサカキ (ツバキ科) *Eurya japonica* Thunb.
4. サカキ (ツバキ科) *Cleyera ochnacea* DC.
5. ノブドウ (ブドウ科) *Ampelopsis heterophylla* Sieb. et Zucc.
6. ヤブガラシ (ブドウ科) *Cissus japonica* Willd.
7. ツタ (ブドウ科) *Parthenocissus tricuspidata* Planch.
8. カラコギカエデ (カエデ科) *Acer Ginnala* Maxim.

9. トウカエデ (カエデ科) *Acer trifidum* Hook. et Arn.
10. ショウジョウソウ (トウダイグサ科) *Euphorbia heterophylla* L.
11. ザイフリボク (イバラ科) *Amelanchier asiatica* Endl.
12. サネカヅラ (モクレン科) *Kadsura japonica* Dunal.
13. エノキ (ニレ科) *Celtis sinensis* Pers. var. *japonica* Nakai.
14. ヤシヤブシ (カバノキ科) *Alnus firma* Sieb. et Zucc.
15. ヒメヤシヤブシ (カバノキ科) *Alnus multinervis* Call.

以上 15 種の植物の種子油に関しては文献が見当たらないようである。ただしサンゴジュと同属の *V. dentatum*¹⁾, *V. americanum*²⁾, *V. opulus*³⁾, *V. lantana*³⁾, *V. prunifolium*³⁾, *V. erosum*⁴⁾ の種子油, ノブドウと同属の *A. quinquefolia*⁵⁾ の種子油, ツタと同属の *P. quin-*

* 名古屋大学工学部応用化学教室 (名古屋市中種区不老町) Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University