UDC 545.38.547.46

246. 榊井雅一郎, 伴 与一郎: 高周波容量分析 (第 18 報*)

ジカルボン酸高周波非水滴定曲線とカチオンの大きさとの関係

Masaichiro Masui and Yoichiro Ban: Relationships between the High Frequency Titration Curves of Dicarboxylic Acids and the Dimensions of Cations.

(Pharmaceutical Faculty, University of Osaka**)

In order to vary the distance of positive and negative charge centers, Δr , dicarboxylic acids were titrated with KOCH_3 and R_4NOH ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$), as well as with LiOCH_3 and NaOCH_3 ^{1,2)}. With tetramethylammonium hydroxide (TMAH), D_c value¹⁾ of numerous acids was obtained but less with tetraethylammonium hydroxide (TEAH), and not at all with tetrabutylammonium hydroxide (TBAH). As shown in Table I, values of D_c obtained with R_4NOH are much smaller than those obtained with alkali. It is suggested from the data shown by equations (1) and (2), and in Table II, that the values of Δr TMAH and TEAH should be markedly large or small, and the values calculated from equation (3), based on the data in Table III, are 0.76 and 0.62 Å, respectively, being very small. This seems reasonable from the fact that, when titrated with two kinds of bases with different Δr , values of D_c found were in good agreement with the values calculated from equation (4) and Fig. 2. The reason for this seems to be the displacement of charge center of R_4N^+ , or a large overall dissociation constants³⁾ of R_4N salts, rather than the solvation of alkali ions (Table V).

For the estimation of r ²⁾, Δr values of 2.35, 2.73, and 0.76 should respectively be adopted for NaOCH_3 , KOCH_3 and TMAH, TMAH is especially useful since its salts are all soluble.

(Received June 19, 1957)

ジカルボン酸の高周波非水滴定に於いて示される特異な N 型滴定曲線に関して, 先に著者の一人は両カルボキシル基間距離 r , 溶媒の透電恒数 D , 及び負荷電の中心と正荷電の中心間の距離 Δr との間に簡単なクーロンの法則に基づく式によつて示される関係のあることを示し¹⁾, 一定の Δr を用いると実験から D_c (N 型曲線を示さなくなる上限の透電恒数) を求めて r が推定出来る²⁾ ことを明らかにした。

そこで今回は Δr を変化させた場合を検討する目的で, カチオンの種類を先に試みた Li^+ , Na^+ の他に新たに K^+ 及びテトラアルキルアンモニウムイオン (R_4N^+) としてアルキルがメチル (TMAH), エチル (TEAH), 及びブチルの水酸化物を用いて研究を行つた。

K^+ の場合 難溶性の塩を作るものが比較的多い為, 求める型の滴定曲線が得られる例が少なかつたが, 得られた例では屈曲点が Na^+ 同様或いは更に明らかつて D_c を求め易かつた。アジピン酸以上の長い酸では不可能で, グルタル酸でもよい値は得られなかつた。

R_4N^+ の場合 R_4N^+ を用いた時は沈澱の生成は一度も認められずこの点では極めて都合がよかつた。TMAH の場合: アルカリカチオンでは沈澱生成の為に D_c が求められなかつたか, 又は極めて困難であつた修酸, フマル酸, 酒石酸でも容易に求められたが, r がグルタル酸以上長いものでは求められなかつた。TEAH の場合: D_c の得られたのはマロン酸, リンゴ酸のみで, 修酸の如く r の小さい酸, マレイン酸, フタル酸の如き今迄最も N 型曲線の得られ易かつた酸でも, 又グルタル酸以上の酸でも何れも D_c は求められなかつた。更にテトラブチルアンモニウムヒドロキサイドでは試みたジカルボン酸中 D_c の求められたものは一つもなかつた。特にフタル酸, マレイン酸の様に二つのカルボキシル基がシスに並んでいる酸では第一当量点も, 第二当量点も求められなかつたことは, この試薬が電位差法非水溶液滴定で驚くべき程のよい性能³⁻⁵⁾ を示す事実にくらべ誠に意外な事実で

* 第 17 報. 分析化学投稿中, 本研究は石館守三: “高周波容量分析” の一部である。

** Kitatoneyama, Toyonaka, Osaka-fu.

1) 榊井: 本誌 75, 1519(1955).

2) 榊井, 手島: Pharm. Bull. 3, 446(1955).

あつた。これ等の事実は分子の大きさを考えると、上記の如き酸又は r の小さい酸では立体障害が生ずることが考えられ、それによるものであると解釈される。

伝導度変化の相対的な大きさは Fig. 1 の如く、 $\text{Li}^+ \rightarrow \text{TEAH}$ 、とカチオンの形が大になる程伝導度の上昇が著しい。

Fig. 1.
Titration Curves of Succinic Acid in Methanol
(20% w.)-Benzene Solution

- (1) with LiOCH_3 Soln.
(2) with KOCH_3 Soln.
(3) with TMAH Soln.
(4) with TEAH Soln.

D_c の比較 種々のジカルボン酸を上記の各種試薬で滴定して求めた D_c は Table I の如くである。ここで Li^+ , Na^+ によるものは殆んど前報迄の値である。但し Li^+ のコハク酸の値はコハク酸を標準に使用する都合上今回測定し直したところ、 $D_c=17$ でも第 1, 第 2 当量点間が水平であつた。この様に水平になる範囲に、ある幅

Table I. D_c and r determined with various Bases.

Acid \ Bases	LiOCH_3		NaOCH_3		KOCH_3		TAMH			TEAH		Calcd. (Å)
	$\Delta r=2.00$ r (Å)	D_c	$\Delta r=2.35$ r (Å)	D_c	$\Delta r=2.73$ r (Å)	D_c	$\Delta r=0.76$ r (Å)	$\Delta r=3.67^*$ r (Å)	D_c	$\Delta r=0.62$ r (Å)	D_c	
Oxalic			3.4	42			4.2	3.3	16			3.50~ 4.44
Phthalic	4.4	27	4.4	28	4.0	33	4.5	3.75	14			4.49
Malonic	4.0	32	4.6	26	4.4	28	4.2	3.3	16	4.73	9.5	4.12~ 4.87
Maleic	4.5	26	4.7	24	4.1	32	4.9	4.5	11			4.63
Fumaric	(5.8)	(15.5)					5.35	5.2	9			5.02
Malic			5.1 ₅	20.5	5.4	20	5.1	4.8	10	5.15	8.0	
Tartaric			5.1 ₅	20.5			5.35	5.2	9			4.66~ 6.66
3,3-Dimethyl- glutaric			5.2 ₅	19.5	5.4	20	5.57	5.47	8.2			5.15~ 7.59
Succinic	5.6	17	5.6	18	5.6	19	5.6	5.6	8.0			4.66~ 6.66

* This column shows that the value $\Delta r=3.67$ which calculated from the data of bond lengths and bond angles for TMAH is not good.

TMAH= $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$; TEAH= $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$

があることを知つたので、コハク酸の $r=5.6$ なる理論値に近くなる様にこの下限の値をとることにした。 Li^+ , Na^+ , K^+ の場合は沈澱形成の傾向の為に測定が困難な場合がある為や、各 Δr 間の差も小さい為やで、それぞれの酸の D_c 値は一方が高いものも低いものもある。しかるに TMAH, TEAH は何れの酸に於いても D_c 値が前三者の場合より相当小さいことが見出され、これ等二群のカチオン間に大きな差があることが予想される。

3) G. A. Harlow, C. M. Noble, G. E. A. Wyld: Anal. Chem. **28**, 787(1956).

4) R. H. Cundiff, P. C. Markunas: Anal. Chem. **28**, 792(1956).

5) D. B. Bruss, G. E. A. Wyld: Anal. Chem. **29**, 232(1957).

Table II. Relationship between r , Δr and X (for the Equations (1) and (2))

r	Δr	$X (\times 100)$	r	Δr	$X (\times 100)$
3	0.5	1.91 (small)	5	5	0.556 ↓
"	1	2.245 ↑ (max)	"	7	0.417 (small)
"	2	1.96 ↓	"	0.5	0.216 (small)
"	3	1.545 ↓	"	1	0.328 ↓
"	5	0.971 (small)	"	2	0.407 ↓
5	0.5	0.528 (small)	"	3	0.408 (max)
"	1	0.738 ↑	"	5	0.348 ↓
"	2	0.806 (max)	"	7	0.283 (small)
"	3	0.737 ↓			

Δr と D_c との関係 先に提出したクーロン力に基づく D , r , Δr 間の関係式は次の様に變形出来る.

$$D = \frac{-|\varepsilon|^2}{f} \cdot \Delta r \cdot \frac{(2r+3\Delta r)}{(r+\Delta r)^2(r+2\Delta r)^2}$$

ε 大ならば f も大となるから $D=D_c$ の時, Δr を変えても $-\frac{|\varepsilon|^2}{f}=k$ 一定と仮定する* と

$$D_c = k \cdot X \cdots \cdots \cdots (1)$$

$$\text{ここで } X = \Delta r \frac{2r+3\Delta r}{(r+\Delta r)^2(r+2\Delta r)^2} \cdots \cdots \cdots (2)$$

即ち D_c は X に比例する. Δr に対する X の変化は Table II の如くなる. 即ち $r=3\sim 7$ 位では $\Delta r/r$ が約 $\frac{1}{2}\sim\frac{1}{3}$ 辺りで X は極大となつてゐる.

R_4N^+ の場合の Δr 前項の D_c 値の比較, 及び Δr との関係とから, R_4N^+ の場合の Δr はアルカリイオンの場合に比し遙かに大であるか又は小であると考えねばならない. R_4N^+ についてはそのイオン半径がいくらか不明である. TMAH の場合, 球形とした時の分子模型から計算した大体の値は $3.67 \text{ \AA}$ となるが, この値を用いた時の r の計算値は Table I, 9 列目にみる如く, r の小なる場合不当に小さい値を与える様で妥当性に乏しい.

Table III. Relationship between K and Δr of various Bases
(These Relationships are the Base of the Estimation of Δr of TMAH)

Base	LiOCH ₃	NaOCH ₃	KOCH ₃	TMAH
K	5200	6540	8317	$5200 \times \frac{\Delta r_{\text{TMAH}}}{2} \sqrt{\frac{\Delta r_{\text{TMAH}}}{2}}$
Ratio of K	1	1.26	1.60	
Δr	2.0	2.35	2.73	Δr_{TMAH}
Ratio of Δr	1	1.17	1.37	$\frac{\Delta r_{\text{TMAH}}}{2.0}$
$(\text{Ratio of } \Delta r)X$ $\sqrt{\text{Ratio of } \Delta r}$	1	1.27	1.60	$\frac{\Delta r_{\text{TMAH}}}{2.0} \sqrt{\frac{\Delta r_{\text{TMAH}}}{2.0}}$

そこで r 既知の酸につき D_c を求め Δr を逆算することを試みた. Li^+ , Na^+ 及び K^+ の場合については, Table III に示す如く K の比と第 5 行目の比とが殆んど同じになつてゐる. この関係が R_4N^+ の場合にも成立するものとし, TMAH の場合 Δr_{TMAH} とすれば, 第 5 列目の如くなるから (3) 式が得られる.

$$K = 5200 \times \frac{\Delta r_{\text{TMAH}}}{2} \sqrt{\frac{\Delta r_{\text{TMAH}}}{2}} = \frac{D_c(r^2+3r\Delta r+2\Delta r^2)^2}{2r+3\Delta r} \cdots \cdots \cdots (3)$$

コハク酸を標準の酸として実験から D_c を求め, この $D_c=8$, $r=5.6 \text{ \AA}$ を入れると $\Delta r=0.76 \text{ \AA}$ 及び $21.4 \text{ \AA}$ を得る. $21.4 \text{ \AA}$ を元の式に入れると $K=181,200$ となるからこれを用い種々の D_c の実験値を入れて r を求めて

* 実際は Δr が大になると k は大になる. $K/\Delta r=k$ 故 Table III からそれぞれの場合の比が出せる.

みると $D_c \approx 13.9$ より大なる値に対しては正の r 値は求められず、フタル酸 $D_c = 14$ で $r = 0 \text{ \AA}$ 、マレイン酸で $r = 2.2 \text{ \AA}$ となる等明らかに事実と相違するから棄却すべきである。 $\Delta r = 0.76 \text{ \AA}$ を用いると $K = 1,217$ となる。 D_c の実験値を以て r を算出すると Table I に示す如くになり、この値がほぼ妥当であることを示している。しかし、酸素のイオン半径は $1.4 \text{ \AA}$ であるから $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ が金属カチオンの如き球形であるなら明らかに矛盾である。

TEAH ではリンゴ酸とマロン酸のみしか D_c が得られなかつたので、リンゴ酸を標準として $r = 5.15 \text{ \AA}$ 、 $D_c = 8.0$ を用い同様に行うと $\Delta r = 0.62$ が得られた。

二種の塩基を併用する滴定 第一当量点迄 Δr の小さい塩基で滴定を行い、以後第二当量点迄 Δr の大きい塩基で滴定を行うと初めの部分のカチオン M の解離に及ぼす後の部分の電場のクーロン力は、終始 Δr の小さい塩基で滴定を行なつた場合より引力の方が強くなると考えられる。従つて D_c 値は大きくなる筈である。いま Fig. 2 の如く右側が先に滴定され、左側が後から滴定されたとすると、終始 Δr の塩基を用い第一当量点以後は

Fig. 2.

When two different Titrants are used successively, One can suppose r and Δr as above.

ただ単に左側の Δr が α 倍になる様に配位するだけであると考えてもよい筈であり (4) 式が得られる。

$$f = -\frac{\varepsilon^2}{D(r+\Delta r)^2} + \frac{\varepsilon^2}{D\{r+(\alpha+1)\Delta r\}^2} \dots \dots \dots (4)$$

この考えに従いコハク酸 ($r = 5.6$) につき、先ず LiOCH_3 で滴定し次に KOCH_3 で行くと、(4) 式からは $D_c = 20$ となり (この場合は Δr , K に Li の 2.0, 5,200 をそれぞれ入れ $\alpha = 1.3$ とした)、実験からも $D_c = 18$ が得られ、 LiOCH_3 のみで行つた時の値 $D_c = 17$ より大きい値となつた。TMAH で第一当量点迄行い、その後 KOCH_3 で滴定した場合も全く同様の結果が得られている。逆に Δr 大きな KOCH_3 で第一当量点迄行い、次いで Δr 小さな LiOCH_3 で滴定を行うと $D_c = 16$ となり、 KOCH_3 のみの時の $D_c = 19$ より小さくなり、TMAH と KOCH_3 を前と逆順に用いても同じことがみられ推定の正しいことを示している。グルタル酸についても同じ様な傾向がみられる (但しこの場合は計算値との一致はあまりよくない)。Table IV 参照。

Table IV. The Effect of using two different Titrants
(Demonstration of the small Value of Δr of TMAH and of TEAH)

Acids	Titrant		D_c		D_c found, when titrated with one titrant.	
	0→1st equiv. point	1st equiv. point→ over 2nd e.p.	found	calcd.	former	latter
	(A)	(B)			(A)	(B)
Succinic	TMAH ($\Delta r = 0.76$)	KOCH_3 ($\Delta r = 2.73$)	17.5	18.1	8.0	17
	LiOCH_3 ($\Delta r = 2.00$)	KOCH_3	18.0	20.0	17	19
	KOCH_3	LiOCH_3	16.0	14.7	19	17
Glutaric	TEAH ($\Delta r = 0.62$)	"	9.5		<8	(10)?
	TMAH	KOCH_3	14.5	(10.3)	"	(8)?

グルタル酸は、TMAH, TEAH, KOCH_3 でそれぞれ単独に行つた時には $D = 8$ 迄では D_c が得られなかつたものが、この様にすると適正に得られていることは特に興味を引く。

これ等の結果は前項に於いても導かれた結果であるところの TMAH, TEAH の場合の Δr が、予想に反しアルカリイオンの場合の Δr より小さいことを裏付けているものの様である。

溶媒和とイオンペアに対する考察 TMAH, TEAH の $\Delta r = 0.76, 0.62 \text{ \AA}$ なる数値そのものの信頼性は低いとはいえ、アルカリイオンよりも小であるという結果は以上の事実に関する限り正しいものと考えられ、この矛盾とみえる事実は従来に於いて無視して来た溶媒の現象によるものではないかとの疑問が持たれる。即ちアルカリイオンは水溶液中で著るしく水和しているが、アルキルアンモニウムイオンはその傾向が甚だ小さいことが知られている。ここに用いた溶媒は水ではないが、水同様に極性の相当強いものを少量ながら必ず使用しているから、やはりアルカリイオンの溶媒和が考えられるとすれば Li^+ , Na^+ , K^+ の場合の Δr は当然上記の値より相当大となる筈で、相対的に R_4N^+ の場合は小さくみえても不思議でなくなるであらう。

そこで Li^+ と K^+ の周囲にメタノールが溶媒和して一分子の厚さの層を形成していると考えて、それぞれのイオン半径を 3.30 及び 4.03 Å (Δr は Table V) として r を計算すると Table V の如く r の小さい方では

Table V. The Values of r when considering Solvations for Alkali Cations

Bases Acids	with LiOCH_3 ($\Delta r = 4.70$ Å)	with KOCH_3 ($\Delta r = 5.43$ Å)
	r (Å)	r (Å)
Phthalic	3.9	3.4
Malonic	3.4	4.0
Maleic	4.0	3.5
Fumaric	6.0	
Succinic	5.6	5.6
Malic		5.35
3,3-Dimethylglutaric		〃
Glutaric	7.95	
Adipic	10.7	

小さ過ぎ、大きい方では大き過ぎる結果が得られてしまう。溶媒和イオン半径を更に大きくとればますますこの傾向は著しくなる。この結果は溶媒和の現象はむしろ否定的であることを意味しているであろう。

以上の結果に対し著者らは次の様に考える。即ちこれ等の実験が行われている溶媒の透電恒数は甚だ低いから、イオンは水溶液に於けると異なり大部分はイオンペアとして存在する⁶⁻⁸⁾。イオンペアを形成していない僅かな量のアルカリカチオンはもちろん溶媒和した球形と考えてよいであろう。しかしイオンペアを考える時は溶媒分子の極性とアルカリカチオンの荷電との間の引力は、荷電せるカルボキシル酸素の強い電場にとつて代われ、常時直接イオン半径の和の距離で対峙していると考えの方が自然である。ここに溶媒分子の存在する余地はないであろう。アルカリ塩の場合イオン半径の和を用いた値の方がよい理由と考えられる。ところが R_4N^+ の様に荷電の分布する範囲の広いものは、イオンペアに於いては対峙する負荷電によつて荷電中心の偏在が考えられるとすればアルカリイオンより Δr の小さくなることも無いとはいいい切れない。しかし Fig. 1 の如き伝導度変化の大小が R_4N^+ で著しく大きくなっていることよりみて、イオンペアからイオンへの解離恒数を含めた全解離恒数 (over-all dissociation constant)⁹⁾ が荷電分布の大きい程クーロン力が弱くなるから相対的に大になると考えると、アルカリイオンと R_4N^+ の場合で著しい差があつて、ここに両群を同じ考え方で論じられない原因があるのかも知れない。 R_4N 塩の真の Δr についてはこの実験のみから断言することは出来難い様に思う。

結 論 以上の結果を眺めると、各種の塩基を用いて測定した D_c 及び溶媒和を考えないままの Δr を用いて算出した r の値は (Table I)、この理論が極めて近似的なものであること、混合溶媒の透電恒数その他引用する基準となる数値 (r とか Δr) の不確実、又沈澱生成の傾向ある場合の滴正曲線の不安定等の理由から、横に眺めた時その一致の程度はよいとはいえないし、縦にみる時もフタル酸、マロン酸に対する Li^+ , R_4N^+ と Na^+ , K^+ の場合の順位の逆転があるが、その他ではその順位に誤りはなく、 NaOCH_3 , KOCH_3 , 特に沈澱生成の妨害が伴わない TMAH は Δr にそれぞれ 2.35, 2.73, 0.76 を用いる時実測した D_c から r 値を推定するのに用いて有効であると考えられる。

本研究に関し御指導を賜わっている石館教授、並びに滝浦教授に深謝する。又種々御教示賜わった阪大桐山助教授に深謝する。

実 験 の 部

装 置 主として非水専用の高周波滴定器⁹⁾ を用いた。使用法は従来と同様。

試薬類, ジカルボン酸 前報¹⁰⁾ に用いたものと同じ。

溶 媒 メタノール, ベンゼンを用いた, 前報¹⁰⁾ に同じ。

6) O. V. Brady, R. M. Fuoss: J. Phys. Chem. **60**, 156(1956).

7) I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein: J. Am. Chem. Soc. **78**, 1(1956).

8) S. Bruckenstein, I. M. Kolthoff: Ibid. **78**, 10(1956).

9) 梶井, 佐用, 和田: 本誌 **76**, 1011(1956).

10) 梶井: 本誌 **75**, 1519(1955), 本誌 **76**, 1109(1956).

試 薬 0.1 N の Li, Na 及び K のメトキシド溶液は常法によりメタノール含量 20% (w.) のメタノール・ベンゼン混合溶液とした。

0.1 N-tetra-butylammonium hydroxide in $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6$ (20 : 80 by weight) : 合成した $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 3.8 g を無水メタノール 20 g に溶かし、乾燥した Ag_2O 微粉末 2.0 g を加え密栓してマグネチックスターラーで 1 ~ 2 時間攪拌、液の一部により I^- を検出した時は更に Ag_2O 0.2 g 加え、 I^- を検出しなくなつたら自働ビュレット中にガラスフィルターを通して濾過し、ベンゼン 80 g で洗い込む。充分防湿、防炭酸ガスして貯える。標定は安息香酸で行つた。

0.1 N TEAE, 及び 0.1 N TMAH もそれぞれ $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{I}$ 及び $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{Br}$ から TBAH と同様な方法で作り、標定した。

滴定操作 従来と同じであるが、ジカルボン酸 5~10 mg をとり溶媒 30 g 中 N_2 を通じながら行つた。溶媒のみの透電恒数を前報同様グラフ¹⁰⁾ から求めて用いた。

大阪大学薬学部

UDC 547.569.3.07

247. 河原 清 : ジアリルジサルファイド系化合物の製造法の研究 (第9報*)

ジサルファイド型化合物の硫酸に対する呈色並びにその呈色機構について

Kiyoshi Kawahara : Studies on Synthesis of Diaryl Disulfides. IX. Color Reaction and its Mechanism of Diaryl Disulfides in Sulfuric Acid.

(Research Laboratory, Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd.**)

Coloration of diaryl disulfide by sulfuric acid was first pointed out by Stenhouse¹⁾. Coloration of dialkyl, diaryl, diaralkyl, and diheterocyclic disulfides with sulfuric acid was examined and it was found that these disulfides in general colored yellow or blue with sulfuric acid, with the exception of a few insoluble in sulfuric acid. Fries suggested the formation of a thianthrene-type compounds as the reaction mechanism for this coloration. However, since the diaryl disulfides possessing substituents in the two ortho positions undergo coloration with sulfuric acid in spite of the fact that they would hardly form the thianthrene-type compounds, this reaction mechanism seemed to be somewhat doubtful and Fries' experiments were reexamined. It was thereby clarified that the compound reported to have been obtained by Fries from diphenyl disulfide as "structurally unknown substance not possessing a sulfonic acid group and sparingly soluble in water" was a diphenyl disulfide with the sulfonic acid groups substituted in each ring and that dimesityl disulfide, possessing substituents in the two ortho positions afforded dimesityl disulfide with one sulfonic acid group in the ring (V). Some discussions were made on the value of this coloration reaction as determination of -S-S-type compounds and such feasibility within a limited range was pointed out.

(Received June 21, 1957)

Stenhouse¹⁾ は diaryl disulfide が硫酸によつて呈色することを示し、次いで Fries²⁾ はこの呈色反応の機構として反応混合物から thianthrene 系化合物及びエーテル不溶の構造不明の物質を取出して前者が呈色に与るものとした。偶々著者は disulfide 型化合物の合成において多数のこの系化合物を入手したので、これ等に対する硫酸の呈色反応を検し、更に呈色機構についても検討する所があつた。その結果、著者はこの呈色反応が disulfide 系化合物に特異なものであること及び Fries の呈色機構論にはいささか難点のあることを認めた。

disulfide 型化合物としてジアリル、ジアリル、ジアルキル、ジキノリル-ジサルファイドの合計 28 種の化合物を選びその各々 5 mg にそれぞれ濃硫酸 2 cc を加えて呈色の有無を観察した。なお冷時反応しないものは加温した後観察した。

Table I に示す如くジサルファイドは炭素結合の如何にかかわらず黄色乃至青色に呈色する。但し No. 22,

* 第8報 : 本誌 77, 982(1957).

** Ebie Kami-2-chome, Fukushima-ku, Osaka.

1) J. Stenhouse : Ann. 149, 250(1869),

2) K. Fries, W. Volk : Ber. 42, 1170(1909),