(PhOH·H₂O (3:1), glucose 0.36, rhamnose 0.60). またオサゾンの生成により黄色針状晶 mp 204° および黄色針状晶 mp 177° を得, 既製の glucosazone mp 207° および rhamnosazone mp 179° とそれぞれ混融, 融点降下なし.

本研究費の一部は昭和 34 年度文部省科学研究費を充当した. また分析担当の工学元素分析室の本田陸子嬢に併せて感謝の意を表します.

富山大学薬学部医薬資源研究所

UDC 661.185.2; 543.432

353. 青木 大, 岩山陽治: 色素を用いるイオン性界面活性剤の定量法 (第3報^{*1})

ニュートラルレッド法

Masaru Aoki and Yoji Iwayama: Determination of Ionic Surface-active Agents with Dyes. III. Neutral Red Method.

(Pharmaceutical Faculty, University of Osaka^{*2})

Sulfonphthalein dyes combine with Neutral Red in 1:1 ratio to form a salt. These salts, especially those with Bromophenol Blue and Bromocresol Green, were found to be a good indicator in two-phase titration of ionic surfactants. These salts dissolve in chloroform, in the presence of a buffer solution of pH 6~7, to form a pale yellow solution and the color changes to red in the presence of a trace of anionic surfactant or to green in the presence of cationic surfactant. These indicators are prepared into 0.01% solution in chloroform, its 0.5 cc. is added to 20 cc. of the test solution of ca. 0.005M concentration, and the solution is titrated with the corresponding 0.005M solution of ionic surfactant of known potency, in the presence of 10 cc. each of chloroform and buffer solution. This method is not affected by the presence of fatty acid soap and nonionic surfactants, so that its use may be anticipated in various fields.

(Received April 18, 1960)

イオン性界面活性剤 (ISAA) の分相滴定法に用いる滴定液が陰イオン性界面活性剤 (ASAA) の場合には指示薬としてトルイジンブルウが適当であり, 陽イオン性界面活性剤 (CSAA) の場合にはエリスロシンまたはエオンが適当であることはすでに報告した^{*1}. その他の分相指示薬としてはブロムフェノールブルウ (BPB) がよく使用されている^{2,3}). このようなスルホフタレイン色素を ISAA の滴定指示薬として用いたのは Hartley と Runnicles⁴) が最初で, 彼等はミセルの生成を決定するのに BPB の変色を応用したが, 定量的なものではなかつた. その後 DuBois 一派⁵) や, その他の研究者⁶) がこれに種々改良を加えたが, その終末点の鋭敏さは Hoyt²) や Chinnick³) 等が発展させた有機溶剤共存下でこれを分相指示薬として用いた場合にはおよばない. しかしスルホフタレイン系色素の単独使用は単純な色調変化のためにその利用性も限られる.

著者等は前報^{*1}) でニュートラルレッド (NR) も一応トルイジンブルウと同様に指示薬となり得ることを報告した. しかし NR 単独ではその変色が黄→赤であるため, あまり良好な指示薬とはいえなかつた. ところで塩基性

^{*1} 第2報: 本誌 79, 526(1959).

^{*2} Hotarugaike, Toyonaka, Osaka-fu.

1) 青木, 岩山: 本誌 79, 522(1959).

2) L. F. Hoyt, J. E. Walker: ASTM Bulletin No. 192, 56 (1953).

3) C. C. T. Chinnick, P. A. Lincoln: Laboratory Practice 3, 364(1954); Anal. Abst. 1, No. 3035(1954).

4) G. S. Hartley, D. F. Runnicles: Proc. Roy. Soc. A 168, 420(1938).

5) A. S. DuBois, D. D. Dibblee: J. Milk Technology 9, 260(1946); A. S. DuBois: Soap Chem. Specialities 24, No. 11, 122(1948).

6) E. L. Colichman: J. Am. Chem. Soc. 73, 1795(1951); W. A. Fessler: ASTM Special Technical Publication No. 115, 9(1951); T. Lewandowski: Soap Chem. Specialities 29, No. 4, 49(1953).

色素の NR はスルホフタレイン系色素類と 1:1 の安定な塩を形成し、しかもこれらの色素塩はいずれも中性付近の緩衝液の共存下でクロロホルムに淡黄色を呈して溶解し、ASAA の微量によつて赤色に、CSAA の微量によつて緑色に変色することを知つた。著者等はこの性格が ISAA の相互滴定時の指示薬として理想的と考えたので今回同種の塩類について検討を加えた。その結果スルホフタレイン系色素のうち特に BPB, ブロムクレゾールグリーン (BCG), ブロムクレゾールパープル (BCP), およびブロムチモールブルー (BTB) 等の NR 塩がこの目的に合致していることを認めた。前報までの方法では滴定液の種類によつて指示薬および緩衝液を変更する必要があつたが、今回の方法では単一の指示薬、緩衝液で ASAA 滴定も CSAA 滴定も可能となり、しかも終末点の決定は一層容易となつた。

Table I に各色素塩の種々の pH 条件下における水層およびクロロホルム層での色調、ならびにそれぞれに ASAA または CSAA を微量添加したときの変色を示した。本表からどの色素も中性付近で微量の ISAA の添加によつてそれぞれ鮮明な変色を示すことがわかる。BCG-NR および BPB-NR は pH 6 で、また BCP-NR, BTB-NR は pH 7 付近で特にその変色が明瞭である。どの色素塩も同じ目的に使用し得るが、BTB-NR は CSAA による変色が黄緑色にとどまり、相当過量の CSAA が存在しないと緑色にならないため鋭敏度において最も劣る。著者は以下の実験で BCG-NR を用いたが、他の色素を用いても同様の結果が期待できる。

Table I. Color Changes of Several Neutral Red Salts of Sulfonphthalein
Dyes in Water and Chloroform Phase caused by the Addition of
Ionic Surfactants at Various pH

Added 0.1 cc. of 0.01% Sulfonphthalein-NR salt-CHCl₃ soln.
to each 5 cc. of water and CHCl₃.

pH	3		4		5		6		7		8		9	
Phase	(W)	(C)	(W)	(C)	(W)	(C)	(W)	(C)	(W)	(C)	(W)	(C)	(W)	(C)
BCG-NR	pR	pR	C	pR	C	pO	B	pOY	B	pOY	B	pY	B	pY
	<i>C</i>	<i>R</i>	<i>C</i>	<i>R</i>	<i>B</i>	<i>R</i>	<i>B</i>	<i>R</i>	<i>B</i>	<i>R</i>	<i>B</i>	<i>R</i>	<i>B</i>	<i>OY</i>
	R	pY	pR	pY	BG	GY	BG	GY	BG	YG	BG	YG	BG	YG
BPB-NR	pR	R	C	pR	pV	pO	pV	pO	pV	pO	pV	pY	pV	pY
	<i>C</i>	<i>R</i>	<i>pV</i>	<i>R</i>	<i>V</i>	<i>R</i>	<i>V</i>	<i>R</i>	<i>V</i>	<i>R</i>	<i>V</i>	<i>R</i>	<i>V</i>	<i>O</i>
	P	pG	pP	pG	pB	pG	pB	G	pB	G	pB	G	pB	pG
BCP-NR	pR	R	C	R	pY	O	pP	pO	P	pY	P	pY	P	pY
	<i>Y</i>	<i>R</i>	<i>Y</i>	<i>R</i>	<i>Y</i>	<i>R</i>	<i>pP</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>pO</i>
	R	pY	pR	Y	pY	Y	pG	YG	B	BG	B	BG	B	BG
BTB-NR	C	R	C	R	pY	R	pY	pR	pG	pO	B	pY	B	pY
	<i>C</i>	<i>R</i>	<i>C</i>	<i>R</i>	<i>pY</i>	<i>R</i>	<i>pY</i>	<i>R</i>	<i>pG</i>	<i>R</i>	<i>B</i>	<i>R</i>	<i>B</i>	<i>pO</i>
	R	pY	pO	Y	pY	Y	pY	Y	pG	pGY	G	pG	B	pG

(W): Water phase, (C): Chloroform phase, R: Red, O: Orange, B: Blue, Y: Yellow,

V: Violet, G: Green, P: Purple, OY: Orange-yellow, BG: Bluish green,

GY: Greenish yellow, YG: Yellowish green, C: Colorless, p: pale.

Italic types represent color change after addition of 0.05 cc. of 0.005 M solution of anionics, and bold-faced types represent color change after addition of 0.05 cc. of 0.005 M solution of cationics.

なお、Table I から容易に察知できるが、これらの色素は ISAA の簡易な定性反応にも応用できる。すなわちクロロホルム 2 cc と pH 6 の緩衝液 2 cc を小試験管にとり、0.01% BCG-NR 液 1 滴を加えてふりまぜ、これに検液 1 滴を加えてふりまぜるときクロロホルム層が紅色を呈すれば ASAA が存在し、緑色を呈すれば CSAA が存在することがわかる。この紅色への変色は通常の脂肪酸石鹼では起こらないのでその鑑別にも好都合である。

実験の部

試料

1) BCG-NR (Neutral Red salt of tetrabromo-*m*-cresol-sulfonphthalein): BCG^{*3} 3.5 g を 0.1*N* NaOH 50 cc と乳鉢中で研和し, さらに約 75° の温湯約 700 cc を加えて溶解し過す。これに NR^{*4} 2 g を 75° の温湯約 400 cc に溶解し過した液を温時加えて混和する。24 hr 放置。析出した沈殿を濾取。計約 2000 cc の水でくりかえし洗浄後 CaCl₂ 上真空で乾燥。3.8 g (89%), mp 230~232°(decomp). C₃₆H₃₀O₅N₄Br₄S 計算値 C 45.49, H 3.18, N 5.90, 実験値 C 45.29, H 3.23, N 5.81. 暗赤褐色の粉末。水に不溶, EtOH に僅溶。CHCl₃ には比較的よく溶ける。Auerbach⁷⁾ は BPB と CSAA が 1:2 で結合するといっている。BCG と NR も同じように 1:2 で結合する可能性があるため, 初めは BCG の 1 mol に対し 2 mol の NR と反応させたが, 得られたものは元素分析の結果 1:1 の結合のものであつた。このような条件下ではスルホン酸部分との結合しかおこらないものと考えられる。したがつて以下のものの調製に際しても NR は当量のやや過剰量を用いた。

2) BPB-NR: BPB^{*3} 3.4 g, 0.1*N* NaOH 50 cc, NR 2 g を用いて同様に反応。暗赤褐色粉末, 3.9 g (85%) mp 263~264°(decomp). C₃₄H₂₆O₅N₄Br₂S 計算値 C 44.27, H 2.84, N 6.08, 実験値 C 44.43, H 2.88, N 6.12.

3) BCP-NR: BCP^{*3} 2.7 g, 0.1*N* NaOH 50 cc, NR 2 g を用いて同様に反応。橙赤色粉末 3.4 g (86%), mp 214~216°(decomp). C₃₆H₃₂O₅N₄Br₂S 計算値 C 54.55, H 4.07, N 7.07, 実験値 C 54.62, H 4.13, N 7.12.

4) BTB-NR: BTB^{*3} 3.1 g, 0.1*N* NaOH 50 cc, NR 2 g を用いて同様に反応。橙赤色粉末 3.6 g (82%), mp 206~208°(decomp). C₄₂H₄₄O₅N₄Br₂S 計算値 C 57.54, H 5.06, N 6.39, 実験値 C 57.50, H 5.11, N 6.41.

5) 滴定用標準液の調製: i) 0.005*M* 標準 ASAA 液—Aerosol OT^{*5} MW 444.56. 約 2.5 g を水 1000 cc に溶かし前報の場合と同様に標定。その他 Tergitol 7^{*6} や Tergitol 4^{*7} も滴定液として適当である。

ii) 0.005*M* 標準 CSAA 液—塩化ベンゼトニウム (JNF II) の 10 w/v% 市販品^{*8} 24 cc に水を加えて 1000 cc とし同様に標定。

6) 指示薬液: NR の各スルホフタレイン塩 25 mg に 95% EtOH 25 cc および CHCl₃ を加えて 250 cc とした。遮光して貯えたと室温で数か月間安定である。

7) 緩衝液: pH 3~8 は McIlvaine の Na₂HPO₄-クエン酸系列, pH 8~9.2 は Sørensen の KH₂PO₄-Na₂B₄O₇ 系列。

ASAA を滴定液とする標準操作法 必要あれば *N* NaOH または *N* H₂SO₄ で中和した中性の被検 CSAA 液 (約 0.005*M* 相当) 20 cc を約 300 cc 容の三角フラスコにとり, 指示薬液 0.5 cc, pH 6~7 の緩衝液 10 cc および CHCl₃ 10 cc を加えてふりまぜる。このとき CHCl₃ 層は青色を呈している。これをよくふりまぜながら 0.005*M* 標準 ASAA 液で CHCl₃ 層が黄色を経て橙赤色になるまで滴定する。空試験で消費する 0.005*M* ASAA 液は 0.02 cc 以下であるから, 通常空試験を行なう必要はない。なお指示薬として BPB-NR を用いる場合は pH 6~7 でよいが BCP-NR, BTB-NR の場合には pH 6.8~7.2 の緩衝液を用いる。

CSAA を滴定液とする標準操作法 中性の被検 ASAA 液 (約 0.005*M* 相当) 20 cc につき ASAA を滴定液とする場合と同じ試薬を加える。ついで力価既知の 0.005*M* CSAA で滴定し, 初めの赤色の CHCl₃ 層が橙を経て黄緑色になるに至る。

pH および緩衝液量の影響 Table I から明らかな如く pH 5~7 では認知し易い変色を行ない, この間の pH であれば結果に影響を与えない。また *M*/15 Na₂HPO₄-*M*/15 KH₂PO₄, 0.05*M* コハク酸-0.05*M* Na₂B₄O₇, 0.1*M* KH₂PO₄-0.2*M* Na₂B₄O₇ などいずれの緩衝液も同じ結果を与える。つぎに緩衝液量の多少による影響を検討した。すなわち 0.005*M* 塩化ベンゼトニウム液 20 cc に 2~50 cc の緩衝液を加えて同様に操作し, 0.005*M*

Table II. 0.005*M* Standard Anionics consumed (cc.) in the Presence of Various Quantities of the McIlvaine Buffer Solution

Added (cc.)	pH of buffer soln.					
	4.0	5.0	6.0	7.0	7.6	8.0
2	19.98	20.00	20.00	20.00	20.01	20.02
5	19.98	20.00	20.00	20.00	20.01	20.02
10	19.98	20.00	20.00	20.00	20.01	20.02
20	19.99	20.00	20.00	20.00	20.02	20.04
50	20.00	20.02	20.02	20.02	20.03	20.06

^{*3} BCG, BPB, BTB は和光純薬製 JIS 試薬特級品, BCP は Merck 製品。いずれも J. B. Wilson 法 (J. Assoc. Offic. Agr. Chem. 34, 343(1951).) により純度を確認し未精製のまま用いた。

^{*4} G. Grubler Co. (Germany) 製品。aminodimethylamino-toluaminozine hydrochloride.

^{*5} Na bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate, (Fisher Scientific Co., U. S. A.).

^{*6} Na 3,9-diethyl-tridecyl-6-sulfate, (Carbide and Carbon Chemical Co., U. S. A.).

^{*7} Na 7-ethyl-3-methyl-4-undecanol sulfate (Carbide and Carbon Chemical Co., U. S. A.).

^{*8} Hyamine 液 (三共製薬 K. K.).

7) M. E. Auerbach: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 492(1943),

Aerosol OT 液で滴定すると、Table II に示す如く pH 5~7.6 においてその消費量に殆んど変化がなかつたので、標準法として 10 cc を採用した。また標準操作の条件で水を 10~50 cc 添加して希釈したものについて滴定を行なつたが全く影響を認めなかつた。

試薬の添加量 指示薬液の添加量は各色素とも 0.01% CHCl_3 溶液として 0.5 cc が最適である。これより多いかまたは濃度が高いと一般に変色の際の移行色、黄色の期間が長くて滴定液量が多くなり誤差の原因となる。また CHCl_3 量は少ないと観察が困難となり、多いと色調が淡く同時に乳化しやすくなるのでともに不都合である。このような点を考慮して 10 cc と決めた。

共存物質の影響 種々の化合物を異なる濃度で含有するように調製した 0.005M 塩化ベンゼトニウム液を 0.005M Aerosol OT 液で滴定してその影響をしらべた。その結果を Table III に示す。塩化ベンゼトニウム液を滴定液とする場合の影響は記さなかつたが、正負逆の影響となるので類推できる。例えば Br^- , I^- , SCN^- の存在は Aerosol OT を滴定液とする場合には滴定液量が過少側の誤差をあらわし、塩化ベンゼトニウムを滴定液とする場合には過大側となる。これはトルイジンブルウ法の場合と同様に指示薬の組成である NR がこのようなアニオンと結合して、ASAA が加わつたときと同じ効果をきたすためである。しかし NR は相当に結合性の強いスルホフタレイン色素の塩となつていて、これと置換して変色を起こす物質は、NR より強い結合性を持つたものか、または比較的近似した結合力を有してしかも高濃度でなければならぬ。この点の系統的研究には ASAA と CSAA、さらに共存イオンと指示薬などの反応物相互の水、 CHCl_3 における溶解度、解離度等を精査することが必要で今後にゆずりたい。

Table III. Interferences

Substances which show no interference in the presence of below 5%.

Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , K_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl , NH_4Cl , KH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, K- or Na-salts of $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ fatty acid, Na- or K-salts of tartaric, citric, malic, and succinic acids, $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ alcohols, ethylene-, propylene-glycols, glycerol, carbon hydrates, polyethylene glycols, nonionics of ester and ether types, phenols such as phenol, cresols, and resorcinol, urea, urethan, Na-benzoate, Na-salicylate.

Substances which show no interference in the presence of below 1%.

KCl, KBr, NaBr, KNO_3 , KClO_3 , NaNO_2 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tragacanth, CMC, Na-arginate, K- or Na-salts of $\text{C}_8\sim\text{C}_{18}$ fatty acids.

Substances which show interference in the presence of below 1%.

alkali metal iodides and thiocyanates, alkaline earth metal iodides and thiocyanates, some of the heavy metal salts, alkaloids, and arylsulfonates.

脂肪酸類はスルホフタレイン-NR の結合を破つて NR と結合できないし、かつ CSAA の脂肪酸塩の結合性は CSAA と ASAA との結合性より弱いので相当高濃度でなければ影響しない。しかしあまり高濃度であると系自体の乳化が著しく、その影響の方が大となる。3~4 倍量の脂肪酸塩が共存する検体の場合でも滴定に適する濃度にまでこれを希釈すると影響しない。また種々の無機イオンの影響もトルイジンブルウを指示薬とする場合に較べるとはるかに小さいので、実用上の用途が拡大されたといえる。しかしアルカロイド塩類や、芳香族スルホン酸塩類等は種々の程度で障害となる。

分析例 市販の数種の ASAA および CSAA について本法を用いて定量を行なつた結果と他の諸法によつて得た結果を Tabel IV に示したがよく一致している。

Table IV. Purity of Various Ionic Surfactants tested by the New NR Method and by other Methods

Surfactants	New method purity (%)	Independent method purity (%)
Anionics		
Na Dodecyl sulfate (A)	87.4	87.1 (a)
Na Dodecyl sulfate (B)	86.3	86.5 (a)
Na Dodecyl sulfate (C)	96.5	96.4 (a)
Na Hexadecyl sulfate	92.6	92.8 (a)
Triethanolammonium dodecyl sulfate	35.3	34.6 (a)
Na 1-Isobutyl-4-ethyloctyl sulfate	25.7	25.7 (b)
Na 1-(3-Ethylpentyl)-4-ethyloctyl sulfate	25.0	24.9 (b)
Na Bis(2-ethylhexyl) 2-sulfosuccinate	95.4	96.0 (a)
Na Dodecylbenzenesulfonate	67.1	66.6 (c)
Nikkol GLS ^{a)}	88.7	86.9 (a)

Cationics

Benzalkonium chloride soln. (A)	10.3	10.0 (d)
Benzalkonium chloride soln. (B)	10.2	9.9 (d)
Benzalkonium chloride soln. (C)	10.6	10.2 (d)
Tetradecyldimethylbenzylammonium chloride	98.3	97.6 (d)
Benzethonium chloride	98.5	98.0 (d)
Benzethonium chloride soln.	10.3	10.1 (d)
Hexadecyltrimethylammonium bromide	96.5	95.8 (d)
Hexadecylpyridinium chloride	100.0	99.6 (e)

^{a)} $C_{12}H_{25}OCH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2OSO_3Na$, (Nippon Surfactant Co., Ltd. (Tokyo)).

(a) ASTM, D-1570-58 T, gravimetric method⁸⁾

(b) Modified Jahn's method⁹⁾

(c) Modified Hart's method¹⁰⁾

(d) Ferricyanide method directed by the assay of benzalkonium chloride, U. S. P.

(e) Dichromate method¹¹⁾

大阪大学薬学部

8) "ASTM Standards on Soap and Other Detergents," 847 (1958), ASTM, Pa., U. S. A.

9) H. Jahn : Seifensieder-Zeitung **59**, 45(1932); Chemiker-Zeitung **57**, 383(1933).

10) R. Hart : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **10**, 688(1938); *ibid.* **11**, 33(1939).

11) S. R. Epton : Trans. Faraday Soc. **44**, 226(1948).

UDC 661.185.2 : 543.432

354. 青木 大, 岩山陽治 : 色素を用いるイオン性界面活性剤の定量法 (第4報^{*1)})

フルオレッセイン色素の指示薬としての適用性および

陰イオン性界面活性剤溶液の安定性

Masaru Aoki and Yōji Iwayama : Determination of Ionic Surface-active

Agents with Dyes. IV. Applicability of Fluorescein Dyes as

Indicator, and Stability of Anionic Detergents in Solution.

(*Pharmaceutical Faculty, University of Osaka*^{*2)})

Twelve kinds of fluoresceine dyes were examined for their adaptability as an indicator for two-phase titration with cationic surfactant as the titrant. It was thereby found that Rose Bengale and Eosine B could be used like Eosine and Erythro-sine for an indicator. Using the method with Rose Bengale as an indicator, stability of four kinds of representative anionic detergents at 40° and 100°, under various pH's, was examined. Alkyl sulfate-type detergents, like sodium dodecylsulfate and Tergitol 7, are stable in neutral and alkaline state but labile in acid media. Tergitol is less stable than the straight-chain alkyl sulfates. Aerosol OT undergoes decomposition both in acid and alkaline state, and this is due to hydrolysis of the carboxylic acid ester moiety. Sodium dodecylbenzenesulfonate was stable under any conditions.

(Received April 22, 1960)

第1報¹⁾において、陽イオン性界面活性剤 (CSAA) を滴定液とする分相滴定には指示薬としてエリスロシンおよびエオシンが良好であることを述べた。この分相滴定法の原理の根拠は CSAA と陰イオン性界面活性剤

*1 第3報 : 本誌 **80**, 1727(1960).

*2 Hotarugaike, Toyonaka, Osaka-fu,

1) 青木, 岩山 : 本誌 **79**, 522(1959).