

始



實驗生化學

柿内三郎著



重なる元素の原子量 (D=16.00)

元 素 記 號	原 子 量	元 素 記 號	原 子 量	元 素 記 號	原 子 量
銀 Ag	107.880	Caesium Ce	132.81	酸素 O	16.00
Aluminium Al	26.97	銅 Cu	63.57	Osmium Os	190.8
砒素 As	74.93	弗素 F	19.00	磷 P	31.02
金 Au	197.2	鐵 Fe	55.84	鉛 Pb	207.22
硼素 B	10.82	水素 H	1.008	Palladium Pd	106.7
Barium Ba	137.36	水銀 Hg	200.61	白金 Pt	195.23
蒼鉛 Bi	209.00	沃素 I	126.932	硫黃 S	32.06
臭素 Br	79.916	Kalium K	39.10	Antimon Sb	121.76
炭素 C	12.00	Lithium Li	6.94	硅素 Si	28.06
Calcium Ca	40.07	Magnesium Mg	24.32	錫 Sn	118.70
Cadmium Cd	112.41	Mangan Mn	54.93	Strontium Sr	87.63
Cerium Ce	140.13	Molybden Mo	96.0	Titan Ti	47.90
鹽素 Cl	35.457	窒素 N	14.008	Uranium U	238.14
Cobalt Co	58.94	Natrium Na	22.997	Wolfram W	184.0
Chrom Cr	52.01	Nickel Ni	58.69	亞鉛 Zn	65.38

分子及び基の重量

AgBr	187.8	CH ₂	14.021	Cr ₂ O ₃	152.0
AgCl	143.34	CH ₃	15.029	CrO ₃	100.0
AgCN	133.9	CH ₄	16.037	CuCNS	121.65
AgI	234.8	C ₂ H ₅ OH	46.058	Cu ₂ O	143.14
AgNO ₃	168.89	C ₂ H ₃ O ₂	59.034	CuO	79.57
BaCO ₃	197.38	C ₆ H ₅	77.07	CuSO ₄	159.63
BaCl ₂	208.29	CO ₂	44.005	CuSO ₄ ·5H ₂ O	249.71
BaCl ₂ ·2H ₂ O	244.32	C ₂ O ₄	88.01	FeCl ₂ ·4H ₂ O	198.82
Ba(NO ₃) ₂	261.39	CO ₃	60.005	FeCl ₃	162.22
BaO	153.37	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	146.1	FeO	71.84
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	315.51	CaCO ₃	100.08	Fe ₂ O ₃	159.68
BaSO ₄	233.43	CaCl ₂	110.99	FeSO ₄ ·7H ₂ O	278.01
Bi ₂ O ₃	464.0	CaO	56.07	HBr	80.93
		ClO ₃	83.46	HCN	27.02

HCNS	59.08	MgCO ₃	84.33	NaNO ₂	69.01
H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	126.058	MgCl ₂ ·6H ₂ O	203.34	NaNO ₃	85.01
H ₂ C ₄ H ₄ O ₆	150.068	MgO	40.32	Na ₂ O ₂	78.0
(酒石酸)		Mg ₂ P ₂ O ₇	222.72	NaOH	40.01
H ₃ C ₆ H ₆ O ₇ ·H ₂ O		MgSO ₄ ·7H ₂ O	246.49	NaPO ₃	102.04
(枸橼酸)	210.11	MnO	70.93	Na ₂ S ₂ O ₃	
HCl	36.47	MnO ₂	86.93	5H ₂ O	248.2
H ₃ Fe(CN) ₆	214.95	MnSO ₄ ·5H ₂ O	241.07	Na ₂ SO ₃ ·7H ₂ O	522.17
H ₄ Fe(CN) ₆	215.96	MoO ₃	144.0	Na ₂ SO ₄	
HI	127.93	NH ₃	17.03	10H ₂ O	322.22
HNO ₃	63.02	NH ₄ CNS	76.12	NiSO ₄ ·7H ₂ O	280.85
HO	17.008	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄		P ₂ O ₅	142.08
H ₂ O	18.016	H ₂ O	142.11	P ₂ O ₇	174.08
H ₃ PO ₄	98.06	NH ₄ Cl	53.50	PO ₄	95.04
H ₂ PtCl ₆	410.0	NH ₂ Fe(SO ₄) ₂		P ₂ O ₅ ·2MoO ₃	3598
H ₂ S	34.08	12H ₂ O	482.19	Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	
H ₂ S ₂ O ₃	114.14	NH ₄ NaHPO ₄		3H ₂ O	379.32
H ₂ SO ₃	82.08	4H ₂ O	209.15	PbCO ₃	267.21
H ₂ SO ₄	98.08	(NH ₄) ₂ SO ₄	132.14	PbCl ₂	278.12
HgCl	236.1	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂		PbO	223.20
HgCl ₂	271.5	6H ₂ O	392.14	PbS	239.26
KBr	119.02	NO	30.01	PbSO ₄	303.26
KCN	65.12	N ₂ O ₃	76.02	PtCl ₄	337.0
KCNS	97.18	NO ₂	46.01	SO ₂	64.06
K ₂ CO ₃	138.21	NaC ₂ H ₃ O ₂		SO ₃	80.06
KCl	74.56	3H ₂ O	136.08	SO ₄	96.06
K ₂ CrO ₄	194.2	Na ₂ CO ₃	106.01	S ₂ O ₅	192.12
K ₂ Cr ₂ O ₇	294.2	Na ₂ CO ₃		SnCl ₂	189.6
KI	166.02	10H ₂ O	286.17	SnCl ₄	260.5
KIO ₃	214.02	Na ₂ C ₂ O ₄	133.99	SnO	134.7
KMnO ₄	158.03	NaCl	58.46	UO ₂	270.5
KNO ₂	85.11	NaF	42.0	WO ₃	232.0
KNO ₃	101.11	NaHCO ₃	84.01	ZnCO ₃	125.38
KOH	56.11	Na ₂ HPO ₄		ZnCl ₂	136.29
K ₂ PtCl ₆	486.2	12H ₂ O	358.24	ZnO	81.37
K ₂ SO ₄	174.26	NaHSO ₃	104.07	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	287.54

實驗生化學

柿内三郎著



47
586

序

本版に於ては前版所載諸法中の舊きものを捨て新しきものを取り専ら検査の正鵠、測定の精確なるものを擇べり、然れども之れ固より劇務の餘業にして意に満たざる所多し、次回改版に際し更に之を増補訂正せんことを期す。

柿内三郎識

昭和十二年四月 於東京

凡 例

1. 本書中數量を表はす文字は概ね泰西の範によれり、即重量を表はすには g, kg を用ひ、長さを示すには, m, dm, cm, mm. を以てし、容量を表はすには l, cc, cmm 等を使用したり。

2. 異國人の名稱は悉く異國語を以て之を表はしたり。

3. 化合物の名稱の内邦語の存するものは邦語を用ひて之を表はし、邦語の存せざるものは羅馬字を以て之を示したり。英、獨、佛諸國語に依りて發音若くは語尾の少しく異なるものは發音の可良にして且つ文字の簡易なるものに從へり、例へば Kreatinin (英の Creatinine に從はず)、Ether (獨の Äther に從はず)等の如し。即ち本書載する所の歐字語は英語にあらず獨語にあらず佛語にあらず日本化したる新來語を看做されし。讀者若し本書を繙き Energi なる語に驚き給ふこまなくば幸なり。

4. 本書中新たに採用せる熟語少なからず。次にその主なるものを一括して掲出しこれに相當する歐語を附記す。若し讀者にして更に妥當なる熟語を教示せらるるこあらば眞に著者の幸なり。但掲出の熟語中十數年來著者の使用し既に諸學者の贊同採用せられたるもの少なからず又從來學者の使用せしものなきを保せず。

初字の割數に從て排列す

【3】		活躍機能	animalische Funktion
土鹼	Erdalkali	要因	Faktor
小燃子	Mikrobrenner	保持物質代謝	Erhaltungsstoff- wechsel
【4】		保護膠質	Schützkolloid
水解	Hydrolyse	廻轉沈澱器	Zentrifüge
五炭糖	Pentose	持満性	potentiell
六炭糖	Hexose	持閾質	Threshold Substance
六炭鹽基	Hexonbase	【10】	
内漿	Endosoma	配合簇	prosthetische Gruppe
介劑	Medium	能機	Moment
【5】		核素	Nuklein
失水物	Anhydrid	核蛋白體	Nukleoproteide
失水醋酸	Essigsäureanhydrid	浮游體	Suspensoid
汁巴	Syrup	疎孔性	porös
加壓蒸熱器	Autoklave	【11】	
【6】		高張	hypertonisch
自家分解	Autolyse	蛇毒	Kobragift
多旋性	Mehrdrehung	排煙棚	Abzug
出動	Mobilisation	粘素	Muzin
同班の	homolog	粘液酸	Schleimsäure
行作物質代謝	Arbeitsstoffwechsel	基質	Substrat
存養機能	vegetative Funktion	異環性體	heterozyklische Ver- bindung
【7】		動的	dynamisch
低張	hypotonisch	遊錘	Laufgewicht
吸引管	Siphon	【12】	
【8】		等張	isotonisch
沈澱域	Fällungsgrenze	等力量	isodynamische Grösse
物質代謝	Stoffwechsel	晶質性溶液	kristalloide Lösung
抱合性-	gepaarte-	溫浸	digerieren
空驗	Leerversuch	蒟蒻糖	Mannose
垂錘	Senkel	蒟蒻酸	Mannonsäure
【9】		順程	Prozess
活性	Aktivität		
活躍性	aktuell		

硝瓶子	Glasflasche	膠化體	Gallert
硝子隔漏斗	Glasfilter	膠原	Kollagen
量管	Pipette	糊精	Dextrin
【13】		彈力素	Elastin
腸活素	Enterokinase	調材	Präparat
解糖酵素	glykolytisches Ferment	調節作用	Koordination
塊球	Thrombozyten	漿質剝離	Plasmolyse
塊酵素	Thrombin	【16】	
塊活素	Thrombokinese	機序	Mechanismus
勢力代謝	Energiewechsel	輸血法	Durchblutungsmethode
溶化	Peptisation	糖刺傷	Zuckerstich
蓄積質代謝	Depotstoffwechsel	糖原	Glykogen
滑走子	Schieber	糖蛋白體	Glykoproteide
聚合體	Aggregat	膨化	Quellung
【14】		膨化能	Quellbarkeit
滴	Alkali	避腸的	parenteral
滴性	alkalisch	【17】	
輕稠	dünnflüssig	縮合生産物	Kondensationsprodukt
寡旋性	Minderdrehung	磷脂質	Phospholipin, Phosphatide
酵素原	Zymogen	磷蛋白質	Phosphoprotein
酸化原	Oxygenase	虧恒性	Labilität
滲透壓	osmotischer Druck	【18—23】	
蝎毒素	Skorpionsgift	歸滴定	zurücktitrieren
慣毒性	Giftgewöhnung	樽杯	Becher
構材	Baustein	潛子	Plunger
隨伴質	Begleitstoffe	覺醒素	Hormon
管吸引	siphonieren	礎質	Stroma
管量	pipettieren	類脂體	Lipoid
滴管	Buret	類滴體	Alkaloid
實值係數	Titer	彌散	Diffusion
【15】		觸媒體	Katalysator
賦活體	Aktivator	纖維素原	Fibrinogen
膠質	Kolloide		
膠化	Gelatinierung		

5. 讀者先づ正誤表により本文を訂正せられたし

實驗生化學目次

第一編 定性之部

第一章 有機化合物定性原素

分析

炭素の檢出	1
水素の檢出	1
窒素の檢出	1
Cl, Br, 及 J の檢出	2
硫黃の檢出	3
磷の檢出	3

第二章 屢・遭遇する單純化

化合物

Methylalcohol	4
Ethylalcohol	4
Formaldehyd	6
Acetaldehyd	7
Aceton	8
Methylamin	9
Dimethylamin	9
Trimethylamin	10
蟻酸	10
醋酸	11
高級脂酸	12
Amino-酸	12
Acetyl-鹽化物	14
Acetamid	14
乳酸	15
蔞酸	15
酒石酸	16
枸橼酸	18

林檎酸	19
琥珀酸	20
Acet-醋酸	20
Acrolein	21
Olein-酸	22
Acetylen	22
Cyan-水素酸	22
尿素	23
尿酸	25
Benzol	27
Phenol	28
安息香酸	29
Salicyl-酸	36
肉桂酸	30
馬尿酸	31
Mecon-酸	31
Pyrogallol	31
沒食子酸	32
鞣酸	32
Indol	33

第三章 糖質, 脂質, 蛋白質

葡萄糖	35
果糖	39
Galactose	40
蒟蒻糖	41
五炭糖	41
蔗糖	43
乳糖	43

麥芽糖	44	蛋白酵素	78
多糖類	44	酸化酵素	82
脂肪	47	Katalase	82
Lecithin	48	尿素酵素	83
Cholesterin	49	脂肪酵素	84
蛋白質の色彩反應	49		
蛋白質の沈澱反應	52		
第四章 類鹼體		第七章 尿	
Morphin	56	正常尿	85
Apomorphin	57	蛋白尿	89
Codein	57	糖尿	92
Narcotin	57	Aceton-尿	93
Chinin	58	Acet-醋酸尿	94
Chinidin	59	黄疸尿	95
Cinchonin	59	血尿及び血色素尿	97
Cocain	59	藥尿	99
Strychinin	60		
Brucin	60	第八章 血液	
Veratrin	61	解血現象	103
Coffein	61	血液酵素	104
Atropin	62	血清	105
Nicotin	62	血漿	106
Coniin	63	血色素	106
類鹼體の檢出	63		
第五章 膠質		第九章 膽汁, 唾液, 胃液	
膠質溶液の性状	65	膽汁酸	109
膠質溶液の製成	68	膽汁色素	110
膠質の凝固及保護膠質	72	唾液	111
膠化及膨化	75	胃液	111
第六章 酵素		第十章 乳汁, 筋肉	
糖質酵素	77	乳汁	115
		筋肉浸出液	117
		Kreatin	118
		Xanthin-鹽基	118

第二編 定量之部

第一章 重量分析法

第1節 分析天秤の構造と具備 條件	123
第2節 分析天秤の檢査	124
第3節 秤量法	125
第4節 分析天秤使用上の注意	127
第5節 Magnesiumの定量	129
第6節 硫酸の定量	131
第7節 Calciumの定量	132

第二章 容量分析法

第11節 容量分析に用ゆる量容 器	134
第12節 定規液	137
第13節 温度の變化に伴ふ溶液 一定容積中の溶質量の變化	139
第14節 量容器の檢定	141
第15節 量酸法及び量鹼法	144
滴定に用ゆる色素標示藥	144
酸鹼滴定と色素標示藥の撰擇	146
0.1N 砒酸の調製	147
0.1N 苛性曹達の調製及び基準	148
0.1N 鹽酸の調製及び基準	149
色素標示藥の比較	149
苛性曹達及び炭酸曹達混合物の 定量	150
第16節 酸化法	152
過-Mangan-酸加里液の調製	152
過-Mangan-酸加里液の實値決定	153
過酸化水素の定量	154

第17節 沃素法	155
0.1N Thio-硫酸曹達液の調製	155
Thio-硫酸曹達の基準	156, 157
0.1N 沃度液の調製	158
Formalin 中の Formaldehyd の 定量	158
第18節 沈澱法	159
鹽化物の定量(Mohrの直接法)	159
鹽化物の定量(Volhardの殘餘 法)	159
青化水素酸の定量(Liebigの法)	160

第三章 脂質, 糖質, 蛋白質

第21節 高級脂酸定量法	161
第22節 脂肪の定量的檢査: 鹼 化數; 沃度數; 酸數	163
第23節 還元糖の定量 (Benedict, Pavy-隈川-須藤-百瀨)	166
第25節 SørensenのFormol 滴定法	174
第26節 脂肪屬性 Amino-基 の定量(Van Slykeの法)	176
第27節 Cholesterin 定量法	181

第四章 血液の定量的檢査

第31節 非蛋白性窒素の定量 I. (Folin-Wuの法)	185
II. (Koch-McMeekinの法)	186
第32節 尿素の定量 Folin及Svedbergの法	189
Karrの直接 Nessler 化尿素定 量法	191

第33節 尿酸の定量 Benedict 及 Behre の法	193
第34節 Kreatin 及 Kreatinin の定量 (Folin 及 Wu の法)	195
第35節 血糖の定量 Hagedorn 及 Jensen の法	197
Benedict の血糖測定法	199
Somogyi-Shaffer-Hartmann の 法	200
第36節 Cholesterin の定量 Bloor-Cornell の比色法	203
Leiboff の法	204
第37節 脂酸及 Cholesterol の定量	206
比濁計の使用法	209
第38節 Lecithin の定量	210
第39節 血清内胆汁色素の定量 Meulengracht の黄疸指数	211
Van den Bergh の試験	211
第40節 血液蛋白質の定量	213
第41節 Hemoglobin の定量	215
第42節 Cholin 及び Acetyl- cholin の微量比色定量法	216
第43節 鹽化物の定量	218
第44節 磷各劃分の定量	220
第45節 硫酸鹽の定量	220
第46節 Calcium の定量 Kramer-Tisdall-Clark-Collip の 法	225
Roe 及 Kahn の法	225
第47節 Magnesium の定量	227
第48節 Natrium 及 Kalium の定量 Natrium の定量	228
Kalium の定量	229

第49節 鐵の定量 Wong の法	231
Coombs の法	232
第4-1節 銅の定量	234
第4-2節 血液の二酸化炭素抱 容能	236
第4-3節 血液の酸素抱容能 (Hemoglobin 量)測定	240
第4-4節 血液内二酸化炭素及 び酸素の氣壓計的測定法 (Van Slyke の法)	244
第4-5節 血液内 Aceton 體の Salicylaldehyd 比色法	250

第五章 尿の定量

第51節 總窒素	255
Kjeldahl の法	255
Koch 及 McMeekin の法	256
第52節 尿素の定量附既成安 門の定量	258
第53節 Amino-酸窒素の定量	260
第54節 Kreatinin 及 Kreatin の定量	262
第55節 尿酸 Benedict 及 Franke の比色法	264
Folin 及 Wu の微量法	264
Folin-Schaffer の法	266
第56節 馬尿酸の定量	267
第57節 乳酸の定量	268
第58節 糖の定量	271
第59節 Urobilin の定量	272
第5-1節 磷酸鹽の定量	273
第5-2節 鹽素	274
第5-3節 總硫黃, 總硫酸及び無 機硫酸鹽	

總硫黃(重量分析)	276
總硫酸(重量分析)	277
無機硫酸(重量分析)	277
總硫黃, 總硫酸及び無機硫酸の 容量分析法	277
第5-4節 尿中に於ける固定鹼, Calcium 及硫酸鹽の微量定量 法	283
第5-5節 尿中蛋白質の定量 Folin の重量法	283
滴定法	283
Esbach の法	284
末吉の法	284
第5-6節 Aceton-體の測定	285
第5-7節 尿中遊離 Phenol の 定量 (Folin 等の法)	289

第六章 乳汁及び胃液の定量

第61節 乳汁内乳酸の定量	291
第62節 胃液内遊離鹽酸の測 定	292

第七章 勢力代謝量の測定

第71節 閉塞式呼吸計 Benedict-Roth の呼吸計	293
Krogh の呼吸計	294
第72節 開通式呼吸計 Tissot の呼吸計	296
Douglas 囊の法	297
第73節 Haldane の瓦斯分析 器	300

附録 水素-Ion-濃度測定法

第一節 比色 pH 値測定法	303
第二節 檢電 pH 値測定法	316

注意事項

火に對して

1. 消火器は常に手近に備へ置き出火の際は直ちに之を使用すべし。
2. Ether, 石油-Ether, 二硫化炭素, Aceton, Alcohol, Benzol 等の蒸氣は點火し易きにより之を蒸餾する時は常に水浴上に於てし之を集むるには適當の容器を撰むべし。殊に二硫化炭素は直接火焰なき時にも高熱の物體に接觸する際既に點火するにより注意を要す。
3. 樽杯又は瓶中の液が引火したる場合には先づ火の元を滅し次に器の口を時計皿にて閉づる時は自然に消火すべし。
4. 衣服に火が燃え移つりたる時は手近に用意し置きたる毛布にて之を巻き空氣を遮斷して滅火せしむべし。

毒に對して

1. 發煙するもの並びに有毒の蒸氣を發する實驗は常に有效なる排煙柵に於て之れを行ふべし。
2. 發煙酸類, Cyan-瓦斯, 青化水素, 一酸化炭素, Halogen, Phosgen, Alkyl-硫酸鹽, Acyl-鹽化物, Nitro-化合物の蒸氣を吸入せざる様注意すべし。
3. Alkaloid, KCN, NaCN, As_2O_3 , P_4 等の有毒物質を用るたる後は直ちに手を洗ふべし。

事故に對して

1. 第一助用具は各實驗室に備附くるを要す。
2. 火傷には Carron-油(亞麻仁油と石灰水と同量混合したるもの)を塗り又は 2% Pikrin-酸溶液を塗布すべし。

3. 強酸が附きたる時は、皮膚にては多量の水にて洗ひたる後稀薄なる安門又は重曹液にて洗滌し、乾燥したる時 Carron-油を塗布す。眼にては多量の飽和硼砂液にて洗滌すべし。

4. 強鹼が附きたる場合：皮膚にては多量の水にて洗ひたる後1%醋酸にて洗滌す。眼にては多量の飽和硼酸水にて洗ひ後蓖麻子油を滴すべし。

5. 衣服に酸附きたる場合 炭酸安門にて洗ふべし。

6. 衣服に鹼附きたる場合 稀薄なる醋酸若くは硼酸にて洗ひ後酸を炭酸安門にて去るべし。

7. 臭素が皮膚に附着したる場合、Alcoholにて洗ひ、Carron-油を塗布すべし。

8. 不注意の管量 管量の方法不注意なる時は屢々強酸、強鹼若くは危険なる液體を口中に入ることあり、若し酸が入りたる時は之を吐き出し、口を5%炭酸曹達液にて洗ふべし(之が直ちに得られざる時は水道の水にて洗ひ、夫より炭酸曹達液にて洗ふべし)。若し鹼が入りたる時は之を吐き出し4%の硼酸にて洗ふべし(若し之が直ちに得られざる時は先づ水道の水にて洗ひ、夫より硼酸にて洗ふべし)。終りに多量の水にて洗滌するを要す。若し重金属溶液(Benedictの溶液の如きもの)口に入りたる時は之を吐き出し多量の水にて洗ふべし。

管量を不注意にして液が口中に入ることあるも之を嚥下することは殆んどなく大體は直ちに反射作用にて吐出するを常とす。萬一胃中に入りたる際には次の如き注意に従ふを可とす。

鑊酸 胃洗滌法又は吐劑を用ゆべからず。直ちに煖性-Magnesia、又は石灰乳等を牛乳、油、又は樹膠溶液と混じて與へ、少時の間隙を以て幾回も投與を反復し全く中和を得るに充分ならしむべし。炭酸鹽を與ふるは不可なり。硫酸を嚥下したる時は水と與ふれば熱を發生するにより多量の水と與ふる可なり。然らざれば水と與ふることを止む。喝又は痛を止むる目的にて水と與ふるは可なり。虚脱に陥るを防ぐ爲めに刺戟劑を與ふべし。醫師を迎へよ。

強鹼 胃洗滌法若くは強力なる吐劑を用ゆるは不可なり。5%醋酸、醋又はLemon汁と與へ全く中和するに至らむべし。牛酪又はOliv-油と與へ、

又微温湯と與へて嘔吐を促すべし。興奮劑と與へ虚脱に對抗すべし。醫師を迎へよ。

銅溶液(Benedictの試藥を含む) 卵白の水溶液、牛乳、多量の水と與へたる後10%酸性磷酸曹達と與へ、次に催吐劑と與ふべし。醫師を迎へよ。

青化物：迅速の處置を要す。多量の3% H_2O_2 と與へ、直ちに胃洗滌を行ふべし。興奮劑と與へ虚脱を防ぐ。人工呼吸を施すを要す。醫師を迎へよ。

水銀化合物 卵白の水溶液と與へたる後、催吐劑と與ふるか又は胃管を以て胃の内容を空虚にし、次で10%一酸性磷酸曹達、牛乳、稀薄なる澱粉糊と與へ、且つ虚脱を防ぐ爲めに興奮劑と與ふべし。醫師を迎へよ。

萆酸又は萆酸鹽 沈降性炭酸石灰を水に浮遊せしめたるものと與へたる後、催吐劑と與ふ。興奮劑と與へ虚脱を防ぐ緩和劑、生卵、牛乳等と與ふべし。醫師を迎へよ。

銀化合物 25%食鹽水と與へ次で催吐劑と與ふるか又は胃管により内容を除去し、夫より卵白の溶液又は卵と牛乳とを與ふべし。醫師を迎へよ。

毒物不明なる場合 炭末2分、酸化Magnesium 1分、Tannin-酸1分の混合粉末を茶匙に一盛位一杯の温湯に浮かし嚥下せしむべし。醫師を迎へよ。

9. 有毒瓦斯の吸入 一酸化炭素、二酸化炭素、石炭瓦斯(燈用瓦斯)等。新鮮なる大氣の處に移し、無意識の際には人工呼吸を施し、直ちに醫師を迎ふべし。意識尚存する時はBrandy又はWhisky又は安門と與へて興奮せしむべし。

鹽素、臭素、亞硝酸瓦斯等。新鮮なる大氣の處に移し、俯臥せしめ、頭を胸よりも稍低くすべし。稀薄安門を吸入せしむ。Alcohol又はEtherを吸入せしむる時は呼吸道を和らぐるに效あり。中毒の症狀大なる時は醫師を迎へよ。

安門 臭素吸入の際の如き處置を採るべし、且つ藥局法醋酸より發揮する醋酸の蒸氣を吸入せしむべし。

硫化水素. 5% NH_4OH 溶液より安門を吸入せしむべし。牛乳、卵白溶液又は Oliv-油を與ふべし。與奮劑を與へ虚脱を闘ふべし。必要ならば人工呼吸を施すべし。醫師を迎へよ。

青化水素. 稀薄なる鹽素溶液より鹽素を吸入せしむべし。直ちに醫師を迎へよ。人工呼吸を施すべし。

有毒瓦斯の吸入により頭痛を起したる時は 0.3—0.5 g の Aspirin を飲み休息すべし。

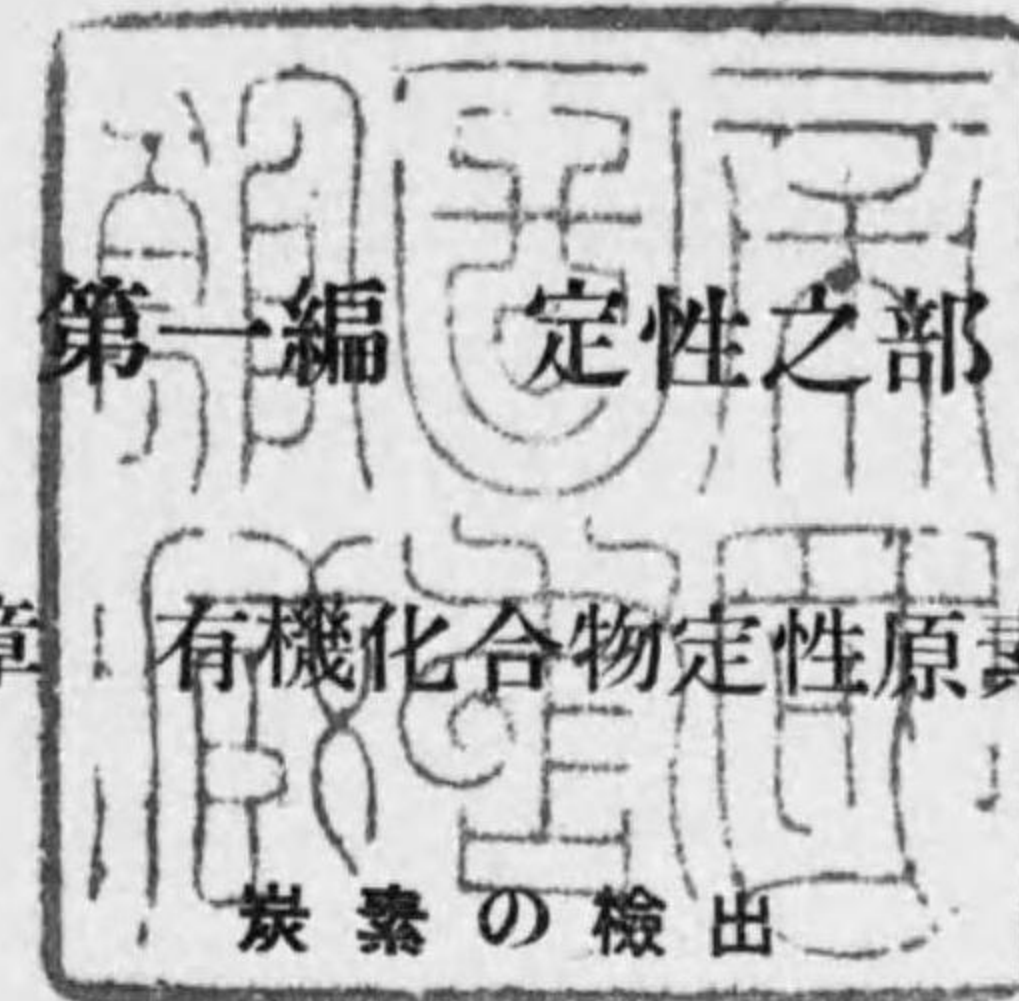
10. **負傷** 塵埃其他の異物を除去す。95% Alcohol 又は 2.5% 沃度丁幾にてよく洗滌す。出血大ならざれば創口の上に直接に Gaze (綿紗) の小片を當て出血停止する程度に緊き繃帯を施すべし。出血多量なる時は血液が動脈血(猩紅色、間歇的迸出)ならば心臓に近き側に、又血液が靜脈血(紫赤色、平恒流出)ならば遠側に止血器を施すべし。

無意識なる時は新鮮なる大氣の處に移し、仰向けに横臥せしめ、胸及四肢を劇しく摩擦すべし。意識尙存する時 10—15 cc の Brandy 又は Whisky 又は熱濃珈琲を與へ、又は稀薄安門を吸入せしめ、且つ頭を氷嚢にて冷やし他の部を温むべし。

金屬-Natrium の残留物に對して

金屬-Natrium の残留物は流水槽若くは塵嚢に投すべからず。必ず先づ少量宛之を Alcohol に入れ全く溶解したる後此溶液を流水槽に投ずることを要す。

(1-5)



第一章 有機化合物定性原素分析

1. 多くの有機化合物は強熱せらるる時炭化し且つ可燃性の瓦斯を發生す。
2. 多くの有機化合物は之を強硫酸と共に加熱する時は炭素を分離するがため黒變す。
3. 或種の有機化合物は以上第1及2項の試験を呈せず、此際には該物質を 100° に於て乾燥し、細末をなし、7-8 倍量の乾燥酸化銅を混じ強く加熱すべし。茲に發生する瓦斯を試験管口より硝子管を以て石灰水中に導く時は、石灰水は CO_2 の爲めに濁濁を起す。或青化物を除くの外、凡ての有機化合物は此反應を呈す。

水素の檢出

4. 第3項に於ける如く有機化合物を乾燥酸化銅と共に加熱する時は化合物中の水素は酸化せられて水に變じ試験管の上方寒冷部に濃縮するを以て之により其存在を認知するを得。然れども水の發生量僅微なる時は管の上部に少量の白色無水硫酸銅を散布し之が水分の爲めに青變するここによりて漸く之を知るここを得るに過ぎざるこゝあり。

窒素の檢出

5. 多くの窒素含有有機化合物は之を硬質試験管内にて曹達石灰と共に強く熱する時は NH_3 を發生す。然れども此方法によりて NH_3 を發生せざるものも亦少からず。故に次の方法によるをよしこす。

6. 試験管内に於て少量の被検物を金属-Natrium 又は-Kalium の小片と共に初めは徐々に熱し次で赤熱に至らしめたる後少量の水を含有する小蒸發皿中に試験管の熱端を入れ(Natrium が全く酸化し終らざる時は試験管を水中に入ると時小爆發を起すことあるを以て注意すべし)試験管を破壊し内容を水に混加し、炭様質を濾去し、濾液に少量の硫酸第一鐵を加へ煮沸したる後鹽酸を加へ酸性をなすべし。若し窒素存在する時は青色の沈澱若くは(其量微なる時は單に)青綠色の色彩を生ずべし。

注意: 此際行はるる反應を述べ先初めに Natrium は窒素と化合して青化-Natrium を發生し、Natrium の過剰による鹼性溶液内に於て加へたる硫酸第一鐵は水酸化第一鐵に變じ此ものと青化-Natrium とは加熱に際し Ferrocyan-曹達に變ず $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 6\text{NaCN} = \text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{NaOH}$ 此混合物を酸性にする時は溶液内に於て第一鐵鹽より既に酸化によりて發生し居りたる第二鹽化鐵 FeCl_3 は Ferrocyan-natrium に作用して伯林青を生ず。 $3\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{FeCl}_3 = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 12\text{NaCl}$ 時として第二鹽化鐵の添加を要することあれども普通には反應時に生ずる量にて充分なり。

Cl, Br 及 J の檢出

7. 銅線を Bunsen-燈の火焰中に熱して黒變せしめ火焰が最早染色を呈せざるに至らば其先端を被検質(固體たるを液体たるを問はず)に投げ再び之を Bunsen-焰に入るに Halogen 存する時は綠色又は青色の色彩を發生す。然れども此試験法は常に確實なりといふを得ず。又之により其 Halogen 中如何なるものに屬するやも之を確定することを得ず。

8. 被検質の少量を 2-3 倍の炭酸曹達と混和し被検液と約同量の硝酸加里又は過酸化曹達を加へて坩堝内若くは白金板上に熔融したる後水中に溶解し硝酸を以て酸性をなし Halogen に対する普通試験法を行ふべし。

9. 最良の方法は被検質の少量を Natrium と共に熱(窒素の條下参照)するにあり。Halogen 若し存する時は夫に相當する Natrium-鹽を生ず。故に試験管破壊後の溶液を濾過して得たる濾液を硝酸にて酸性をなし之に

就て普通の Halogen に対する試験を行ふべし。

硫黃の檢出

10. 少量の被検質を炭酸曹達及硝酸加里(若くは過酸化曹達)と共に第8項に於ける如く熔融し、之を水に溶解して得たる溶液を鹽酸にて酸性をなし BaCl_2 を用ゐて硫酸の存在を検すべし。

11. 被検質を金属-Natrium と共に灼熱し、少量の水に溶解し、濾過し濾液の 1-2 滴を時計硝子の上にこりに 1 滴の Nitroprussidnatrium 溶液を點すべし。硫黃存すれば美なる紫色發生す。之れ硫黃が Natrium と結合して硫化-Natrium となり居れるが爲なり。硫化物は又溶液に醋酸を加へて酸性をなし之に鉛鹽若くは銀鹽の一滴を加たる時黒色の沈澱を發生するこによりて之を検出することを得べし。

12. 硫黃と窒素と同時に存する時は有機化合物を Natrium と共に灼熱するに際し硫-Cyan-酸-Natrium を發生するを以て之を水に溶解して得たる溶液の一部を HCl にて酸性をなし之に鹽化鐵を加ふる時は血赤色の色彩發生すべし。

燐の檢出

13. 1g 炭酸曹達及 1g の過酸化曹達(又は硝酸加里)混合物を磁製坩堝中にて溶解せし之に約 0.5g の被検物を注意して加へ氣體の發生停止するに至る迄加熱したる後之を放冷し、10cc の蒸餾水を加へ、煮沸し次で濾過すべし。濾液に濃硝酸を加へて強酸性とし之に Molybden-酸安門を加へ、温むる時は黄色の沈澱を發生す。直ちに發生するこがなければ暫時之を靜置すべし。

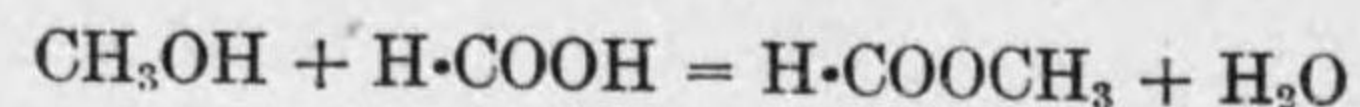
注意: 被検質が液体なる時は灼熱し置きたる Asbest 少量を加へ上の試験を行ふべし。著しく揮發性ならざる限り Natrium と共に直接に灼熱することを得べし。

第二章 屢々遭遇する單純化合物

Methylalcohol CH_3OH

無色中性の液にして 66° にて沸騰す。水に凡ての割合に溶解す。之を水と混合する際容積の縮小起り同時に熱の發生を伴ふ。普通市販品は屢 Aceton を混有し爲めに Jodoform 反應を呈することあり。

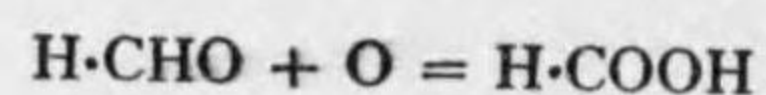
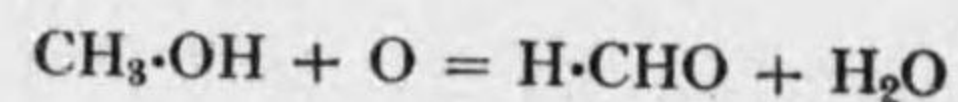
14. 少量の蟻酸鹽に Methylalcohol 及之と約同量の濃硫酸を加へ熱する時は蟻酸-Methyl 發生し特異の匂を呈す。



15. 蟻酸試験 3-4 g の粉末重-Chrom-酸加里を長頸を有する小圓底瓶に入れ之を水を以て蔽ひ 50% H_2SO_4 と Methylalcohol との等量混合液を加へ 3-4 分間放置したる後同量の水を以て稀釋し、試験管内に蒸餾すべし。

蒸餾液を炭酸曹達を以て中和し約 1 分間程強く煮沸して Formaldehyd 又は Acetaldehyd (Methylalcohol 中に Ethylalcohol 混在する時發生するもの) を驅除したる後溶液を二分すべし。其一方に鹽化鐵を加ふれば赤色發現す又他方に硝酸銀を加へ温むる時は還元作用起り黑色乃至褐色の沈澱現はる。

注意: 此試験に於て Alcohol は先づ酸化せられて Formaldehyd となり。此ものは直ちに更に蟻酸に酸化せらる。

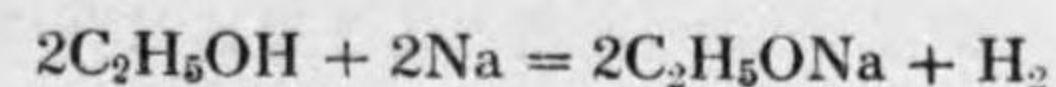
Ethylalcohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

無色點火性の液體にして 78.4° にて沸騰す。水と凡ての割合に混合し此際容積の縮小を伴ふ(48 容の水と 52 容の Alcohol-混合液は纔かに 96 容を占むるに過ぎず)。

16. Natrium の作用 10cc の無水-Alcohol を小なる硝瓶子に入れ之に約

0.5g の金屬-Natrium を加ふる時は盛に瓦斯の發生するを見む。此瓦斯を倒置したる試験管内に蒐集し、之に點火するによく燃焼し、容易く其水素なることを知るべし。Natrium が悉く溶解したる後溶液を水浴上に於て蒸發せしむる時は白色の固體を殘留す。此ものを酒精曹達と稱し、強き吸濕性を有す。

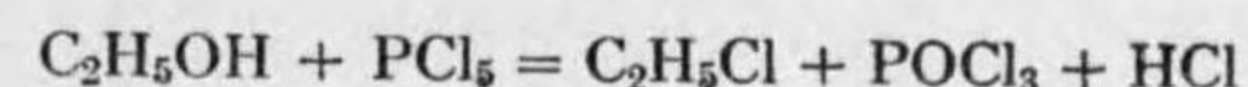
注意: 此の際行はるる反應は



にして Alcohol の水素は Natrium にて置換せられたるなり。

17. 五鹽化磷の作用 少量の Alcohol に少量の五鹽化磷を加ふる時は烈しき反應起り鹽酸の氣煙發生す。鹽酸の氣煙發生すること止みたる時は明かに鹽化-Ethyl の匂を認知することを得べし。

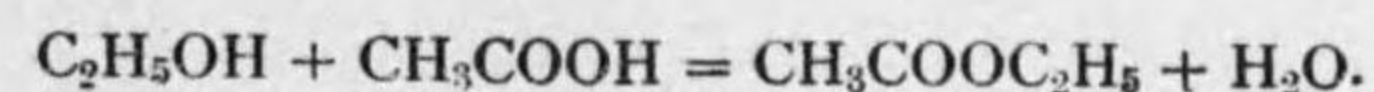
注意: i) 此反應は Alcohol に OH-族ある爲めに惹起せらる。



ii) 此實驗は排煙棚にて行ふべし。

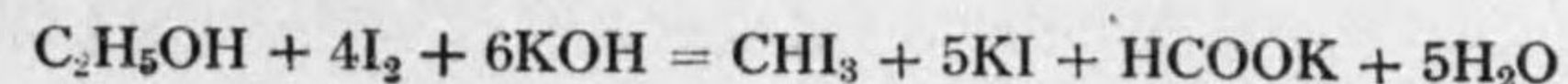
18. Ester の生成 少量の Alcohol に一刀尖量の醋酸曹達及少量の濃硫酸を加へて加温する時は醋酸-Ethyl に基因する果實様の匂を發生す。

注意: 此時行はるる反應は



19. Jodoform-試験 試験管内に少量の稀薄 Alcohol-液を入れ、之に同量の沃度液(5g の沃度, 10g の沃度加里を 200 cc の水に溶解したるもの)を加へたる後、絶えず振盪の下に注意しつつ 5% 苛性曹達液を滴下して沃度の色を脱色せしむるに及びて、此混合物を $70-80^\circ\text{C}$ の水浴内に一分間加熱し、次で之を放冷せしむべし。Alcohol の量充分なる時は Jodoform の沈澱發生すべく、Alcohol が微量なる時にもよく其特殊の匂を呈すべし。

注意: i) 此時行はるる反應は



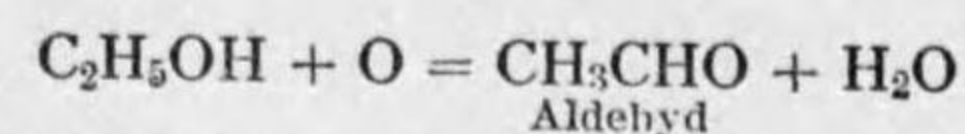
ii) 此反應は Alcohol 以外に尙 Acetaldehyd, Aceton, 乳酸, 醋酸-Ester, Isopropylalcohol 等凡て $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot$, $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}$ -族を有する物質により惹起せらる。之に反し Methylalcohol, Ether, 醋酸及び Orthopropylalcohol は此反應を呈せず。

iii) 此反應は Alcohol の際には加温せざれば發現せざるに反し, Aceton にては既に

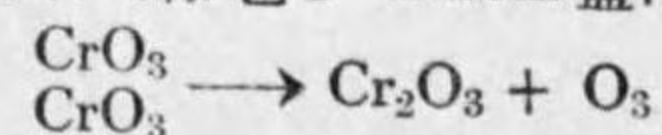
冷温に於て行はる。

20. Chrom-酸による酸化 試験管中に少量の稀薄 Alcohol を入れ、之に數滴の重-Chrom-酸加里(10%)及び少量の稀硫酸(1:3容量稀釋)を加へたる後之を加熱すべし。此時 Aldehyd の特異なる匂發生す。

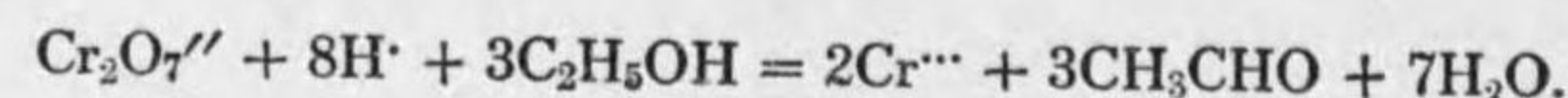
注意: i) 此時行はるる反應は



ii) 此時溶液は綠變す、之れ Chrom-酸が Alcohol を酸化すると同時に自身は還元せられて綠色の Chrom-鹽に變するを以てなり。



又は

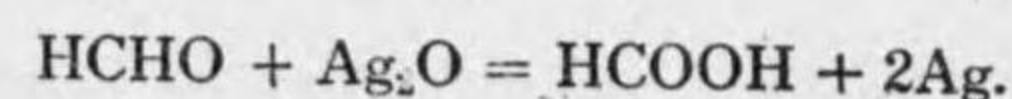


Formaldehyd HCHO

一種の強き匂を有する瓦斯にして其溶液を水浴上に加熱すれば白色固體の Paraformaldehyd に變ず。Formalin は 40% の水溶液なり。

21. 銀液の還元 清淨なる試験管に硝酸銀液の少量を入れこれに稀安門を滴下して最初發生したる沈澱が再び溶解するに至らしむべし、茲に於て之に少量の Aldehyd 含有液を加へ水浴内にて加温する時は漸次還元せられて發生したる銀は試験管壁に附着して美麗なる鏡を作る。

注意: i) 此時行はるる反應は



ii) 試験管を清淨にするには豫め之を少量の苛性曹達にて煮沸し、次に硝酸にて處理し、終りに數回蒸留水を以てよく洗滌すべし。

iii) 試験管の加熱は必ず水浴内に於てし直接にすべからず。

22. Schiff の試験 Fuchsin の溶液に注意して亞硫酸瓦斯を通じ脱色せしめたるものを Schiff の試薬と稱す。之に少量の Formalin-液を加ふる時は色調回復して液は紫赤色に着色すべし。

注意: 此試験の際に加熱するは不可なり、之れ加熱に際し亞硫酸が驅除せらるる爲め、Aldehyd 存在せざる時に於ても尙よく赤變することあるによる。

23. Fehling の試験 2 cc の Fehling の試薬に、30 倍に稀釋したる For-

malin-液 1 cc を加へ熱する時は赤色亞酸化銅の沈澱發生す。

注意: Fehling の試薬は硫酸銅、苛性曹達及び酒石酸加里曹達を含有す、苛性曹達を硫酸銅液に加ふる時は水酸化銅 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の青色沈澱發生し、此のものは煮沸に際し黒變す、然るに若し其時酒石酸加里曹達が溶液中に存在する時は水酸化銅を溶解し深青色の溶液を呈せしめ又久しく之を加熱するも溶液の黒變を見ることなし、然れども酒石酸加里曹達は銅鹽の存在に於て漸次分解して還元性物質を作成するを以て Fehling の試薬は久しく保存することを得ず。故に二液を別箇に保管し、用に臨みて二液を同量に混合して用ふるを普通とす、第一液は硫酸銅 69.28 g を水 1 l に溶解したるものにして第二液は酒石酸加里曹達 346 g 及び苛性曹達 130 g を水 1 l に溶解したるものなり。

Acetaldehyd CH_3CHO

無色の液體にして特殊の匂を有す。21°にて沸騰し、點火せられ易し、水、Alcohol 及 Ether に凡ての割合に溶解す。

Aldehyd の反應を検するには Alcohol を重-Chrom-酸加里及 H_2SO_4 を以て酸化して之を作成するを得べし。之には 3-4 g の粉末重-Chrom-酸加里を長頸を有する圓底瓶に入れ水を以て之を蔽ひ、50% H_2SO_4 と Alcohol との等量混合液を加へ 3-4 分間放置したる後、同量の水を加へて稀釋し試験管内に於て少量の水の内に蒸餾すべし。

又他の法は 20 cc の Paraldehyd に 2-3 滴(多くな用ゆべからず)の濃硫酸を加へ注意して蒸餾すべし。

24. 硝酸銀の安門性溶液に Acetaldehyd を加へ温むる時は銀鏡を生ず。實驗は Formaldehyd の條下に記載したる處(第 21 項)に従ひて行ふべし。

25. Fehling の試薬に少量の Acetaldehyd を加へ加熱する時は赤色の亞酸化銅を沈澱す。

注意: 芳香性-Aldehyd は鹵性銅鹽を還元せず。

26. Schiff の反應。Acetaldehyd は Formaldehyd の如く Schiff の反應を呈す。

27. 濃厚なる酸性亞硫酸曹達と共に振盪する時は、無色結晶性の化合物 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ を發生す。此處に用ふる兩液が稀薄なる場合

には沈澱發生に一定の時間を要す。

Aceton CH_3COCH_3

無色點火性の液體にして特殊の匂を有す。水、Alcohol, Ether と凡ての割合に混合す。沸點は 56.3° なり。

28. Jodoform-試験 (Lieben の試験) Aceton の溶液 2cc に 2-3 滴の苛性曹達を加へたるものに注意して沃度液(第19項参照)を滴下し溶液が稍々黄色となるに至らしむる時は Jodoform 直ちに析出す。

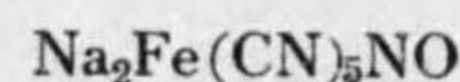
注意: i) 此の反應は既に Alcohol の條下に述べたるが如く Alcohol によりても惹起せらるるも Alcohol の場合には加熱によりて反應初めて行はるるに反し, Aceton の場合には冷温に於て既に行はる。

ii) 前記實驗の苛性曹達の代りに安門を用ふることを得、即ち 2 cc の Aceton-液に 2-3 滴の安門(10%)を加へたるものに注意して沃度液を滴下し沃度室素の黒色沈澱が發生するに至らしめたる後、久しく之を放置するか又は少しく之を加熱する時は黒色沈澱消失し Jodoform 之に代りて析出す、Alcohol は此反應を呈することなきにより Aceton と Alcohol とを區別することを得。

29. Nitroprussidnatrium-試験 (Legal の試験) 約 5cc の稀薄含-Aceton-液に數滴の新鮮なる Nitroprussidnatrium-溶液 (5%) を加へ更に少量の苛性曹達液(10%)を添加する時は、溶液は Ruby-赤色に着染す、此色は放置するに従ひ次第に褪色して黄色に變ず、然るに褪色せざる内直ちに之に醋酸を加へて酸性となす時は溶液は紫赤色に變ず。

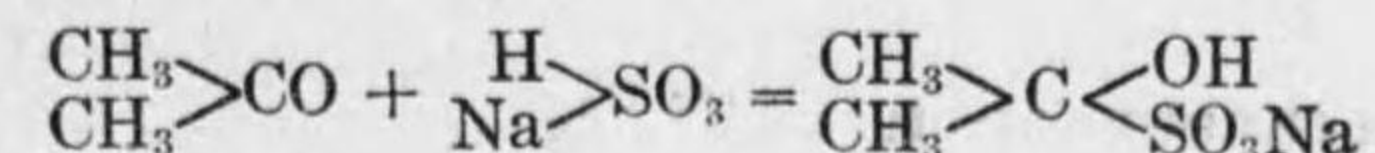
注意: i) Kreatinin は Aceton に似たる色彩を發生するも醋酸にて酸性となすに際し淡黄色に變ずるを以て Aceton と區別することを得べし。

ii) Nitroprussidnatrium の分子式は



30. Gunning の反應 1 cc の Aceton-溶液(10%)に 1 cc の飽和昇汞溶液を加へ之に苛性曹達液を滴下する時は黄色の酸化水銀發生し之は Aceton の爲めに直ちに溶解す。Aceton の量甚だ少にして沈澱を悉く溶解する能はざる時は残れる沈澱を濾去し、濾液に鹽酸を加へて酸性となし之に少量の鹽化第一錫を加ふべし。白色又は灰色の沈澱發生すべし。

31. 濃厚なる酸性亞硫酸曹達と共に振盪する時は白色の添加化合物を沈澱す。

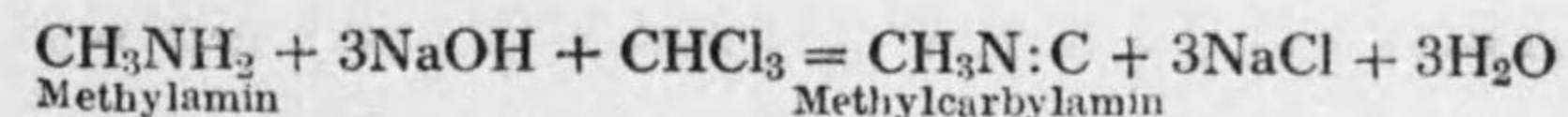


Methylamin CH_3NH_2

-6.7° にて沸騰する可燃點火性の瓦斯にして水に溶解し少しく魚臭を帯びたる安門性の匂を有す。其鹽酸鹽は水のみならず Alcohol にも溶解す。

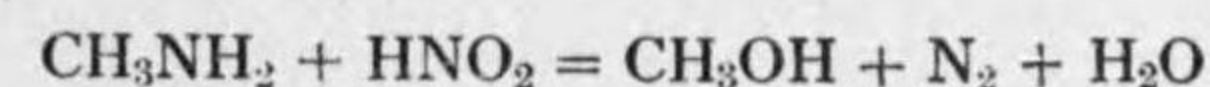
32. Isonitril 或は Carbylamin-反應 溶液(0.5% Methylamin) 1cc に 1 滴の Chloroform 及び約 1cc の酒精性苛性曹達液を加へ靜かに熱する時は甚しき臭氣を有する Methylcarbylamin (Methylisonitril) を生ず、之れ**第一次-Amin** に特有の反應なり。

注意: 此時行はるる反應は



33. 亞硝酸の作用 稀鹽酸(10%) 1cc に NaNO_2 (10%) 液數滴を加へたる後之に 5% Methylamin-鹽化物 5cc を添加する時は盛に窒素瓦斯を發散し、之に相當する Alcohol に變ず。

注意: i) 此時行はるる反應は



ii) 此際發生する瓦斯が窒素なることは燃えたる構寸が該瓦斯に遇ひて消滅するを以て知らるべし。

Dimethylamin $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

安門及魚臭様の匂を有する氣體にして其沸點は 7° なり。第一次 Amin と異なり Carbylamin-反應を呈せず又亞硝酸に遇ひて窒素を遊離せしめず。

34. Dimethylamin 液に少量の稀鹽酸及少量の亞硝酸曹達を加ふる時は窒素の發生を見るこまなく油狀の Dimethylnitrosamin 析出す。此ものを少量の Ether にて浸出し、稀炭酸曹達にて洗滌したる後 Ether-溶液に就きて Liebermann の反應(Phenol の條下参照)を試むべし。

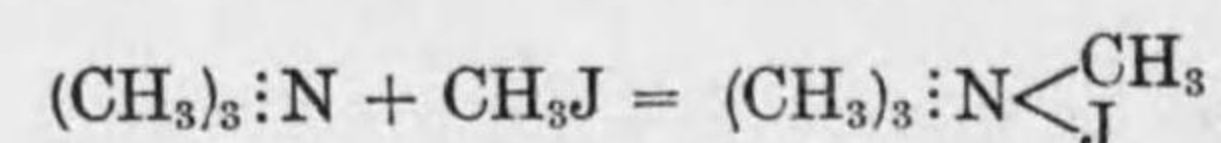
即溶液に數片の石炭酸結晶を加へて混和し、之に數 cc の濃硫酸を加

ふる時は溶液は深綠色となる、之に水を加へて稀釋すれば赤變し、更に苛性曹達の過剰を加ふる際青色又は綠色となる。

Trimethylamin (CH₃)₃N

安門及魚臭様の匂を有する氣體にして 3.5° にて沸騰し可燃性を有す。第三次-Amin は Carbylamin-反應を呈せず、Nitrosamin を作らず。Halogenalkyl と直接に結合して第四次安門鹽を作る。

35. Trimethylamin の鹵性溶液を Ether にて浸出し、Ether-溶液を少量の鹽化石灰にて乾燥し之に數滴の沃化-Methyl を滴下する時は白色結晶性の第四次化合物を形成す、遊離の Trimethylamin ある時は直接に之に Halogenmethyl を滴下すれば可なり。



此化合物の Halogen は之を苛性曹達と共に煮沸するも容易に除去せらるるこゝ能はず、若し之を新たに沈澱せしめたる水酸化銀と共に振盪する時は Halogen-銀の沈澱發生すると共に遊離の第四次鹽基を遊離す。



蟻酸 HCOOH

無色の液にして刺戟性の匂を有し、皮膚に觸れば疼痛性の水泡を生ず 100.6° にて沸騰す。之を冷結すれば 8.5° にて熔融する結晶となる。凡ての割合に於て水に溶解す。鉛及水銀を除く以外の金屬鹽は凡て水に對する溶解性を有す。

36. 濃硫酸の作用 固體蟻酸鹽に濃硫酸を加へ靜かに之を加熱する時は一酸化炭素を發生するを以て試験管口に於て之に點火するこゝを得、此反應に際し炭化作用を認めず又二酸化炭素も發生するこゝなし。

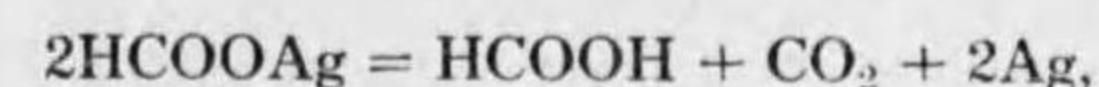
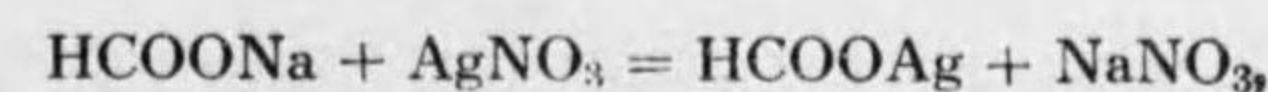
注意: 此時行はるる變化は



37. 硝酸銀の作用 蟻酸鹽の溶液に同量の硝酸銀を加ふる時は蟻酸銀の沈澱發生す、之を温むるに際し蟻酸銀は漸次還元せられて灰色の金屬

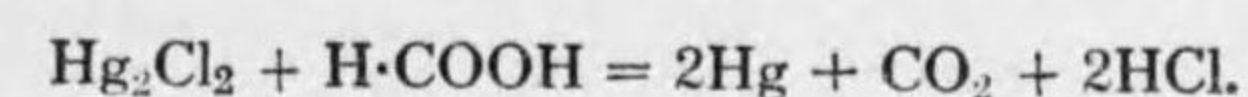
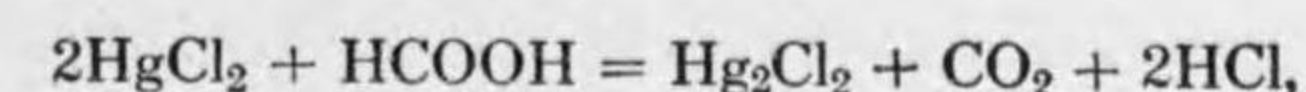
銀に變ず。

注意: 此時行はるる化學變化は



38. 昇汞の還元 蟻酸鹽溶液に數滴の昇汞溶液を加へ靜かに之を加熱する時は昇汞還元せられて甘汞の白色沈澱を發生す、若し過剰の蟻酸鹽が存在する時は還元更に進みて灰色の金屬水銀を遊離せしむるに至る。

注意: 此時行はるる反應は

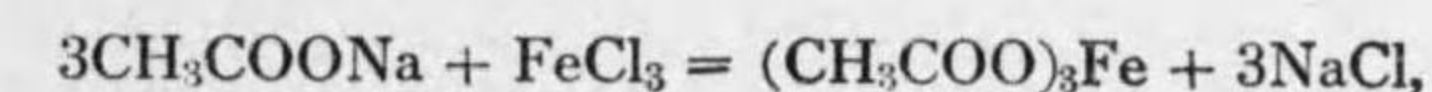


醋酸 CH₃COOH

無色刺戟性の匂を有する液體にして 16.5° の熔融點を有する結晶を形成し、又 118° にて沸騰す。瓦斯は可燃性を有し淡青色の焰を發す。水銀、銀及二三の鹽基性醋酸鹽を除く他の鹽は皆水に溶解す。

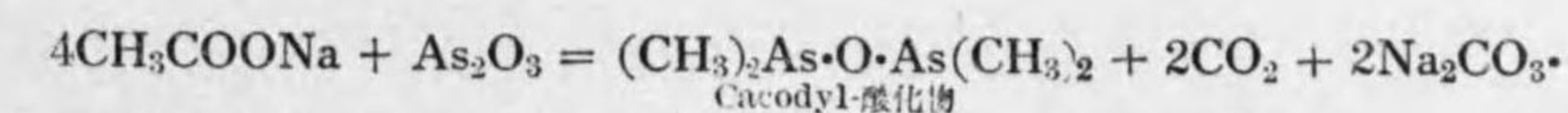
39. 鹽化鐵の添加 醋酸鹽溶液に鹽化鐵液數滴を加ふる時は深赤色に變ず、之れ醋酸鐵に基因する色なり、此處に於て溶液を二分し、其一に鹽酸を加ふるに液は脱色す、他を煮沸する時は褐色の沈澱發生し溶液は無色となる。

注意: 此時行はるる反應は



40. Cacodyl-反應 少量の固形醋酸鹽を少量の亞酸化砒素と共に混加したる後加熱する時は胡の匂を有する Cacodyl-酸化物發生す。

注意: 此時行はるる反應は



ii) Cacodyl-酸化物は非常に毒性を有するを以て此實驗は極めて少なる分量を以て注意して行ふべし。

高級脂酸

獸脂中に多く含有せらるる高級脂酸は主として Palmitin-酸, Stearin-酸及 Olein-酸なり. Palmitin-酸は 62.6°, Stearin-酸は 69.3°, Olein-酸は 14° にて熔融する結晶を形成す.

41. 石鹼の生成 少量の Stearin-酸を水に浮遊せしめ振盪しつつ之に苛性曹達を滴下する時は脂酸は徐々に溶解し透明の溶液となる, このものは振盪に際し著しく泡沫を生ず.

42. 5% 石鹼溶液 10cc を作り之れを三本の試験管に分配し, 次の實驗を行ふべし.

第一の試験管に強鹽酸數滴を加ふる時は不溶性の脂酸析出して表面に浮ぶ, 之に Ether を加へて振盪する時は脂酸は Ether に容易く溶解するが爲め溶液は再び透明となる.

第二の試験管に細末したる食鹽を加へ振盪する時は石鹼析出して表面に浮ぶ. 之れ食鹽の添加により脂酸-Natrium の抱水性減少する爲め溶液より析出するに由るなり.

第三の試験管に鹽化石灰, 硫酸-Magnesium 等の溶液を加ふれば不溶性なる脂酸土鹵鹽發生して析出す.

43. 中性石鹼の濃厚なる溶液を作成し其反應を Phenolphthalein にて檢したる後石鹼液少量を大量の水に投じ其時惹起する反應の變化を觀察すべし.

注意: 脂酸等の如きは弱酸の鹵鹽は稀薄溶液に於て容易に水解作用を受くる爲め溶液は鹼性反應を呈するに至る.

44. 0.5% 石鹼水溶液 2cc 宛を3本の試験管に入れ, 第一の試験管には半量の Alcohol, 第二の試験管には四分の一容の Alcohol, 第三の試験管には一滴の Alcohol を滴下したる後各試験管に一滴の Phenolphthalein (1%) を加へ反應を檢すべし.

Amino-酸

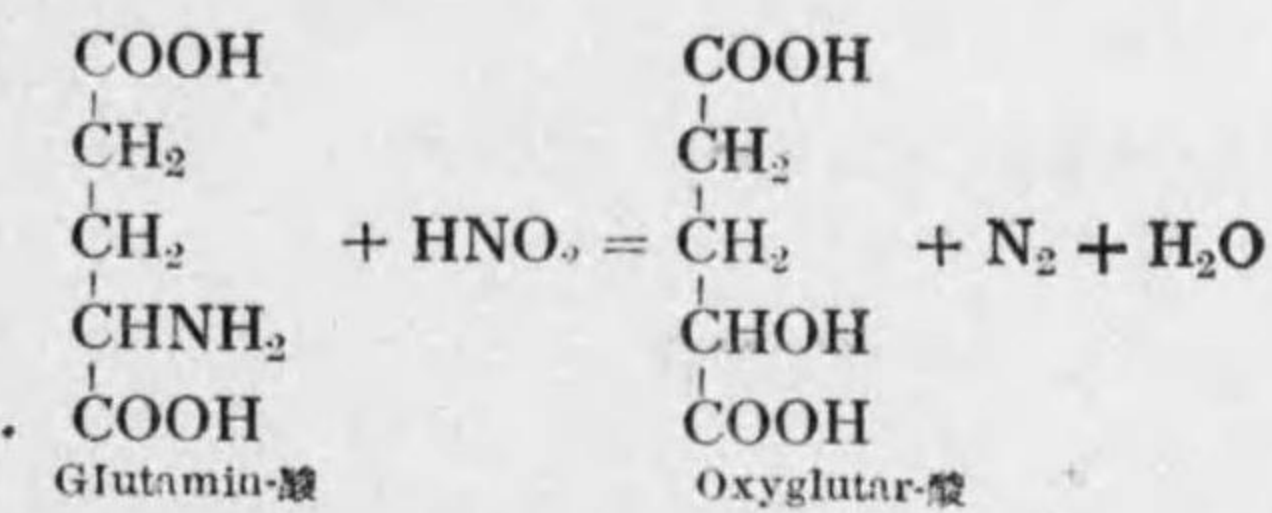
白色結晶性物質にして一般に水にとけ (Cystin 及 Tyrosin を除く), Alcohol に溶解せず (Prolin 及 Oxyprolin を除く) Ether には全くとけず.

45. 10% Glutamin-酸鹽溶液 5cc. に數滴の 10% 苛性曹達液を加へて煮沸し, 匂及び Lackmus-紙に對する反應により安門瓦斯發生の有無を檢すべし.

注意: 酸-Amid の場合に於ては苛性曹達液と共に煮沸せらるるに際し之より安門を發生す. (第50項参照)

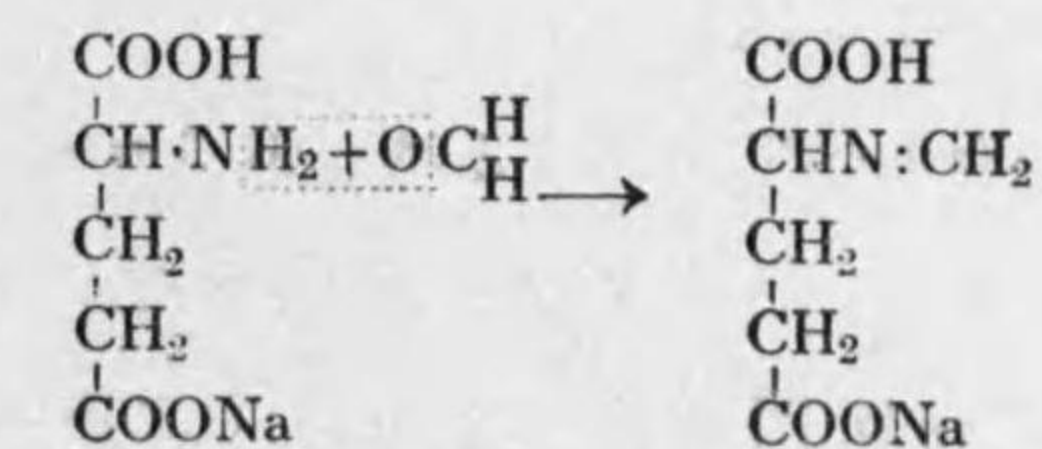
46. 1cc の稀鹽酸 (10%) に數滴の亞硝酸曹達を加へたる後之に 10% Glutamin-酸鹽溶液 5cc を添加する時は窒素瓦斯の發生を認むべし.

注意: 此時行はるる反應は



47. 1% Glutamin-酸 5 cc. に一滴の Phenolphthalein 及び一滴の 1% 苛性曹達を加へ微紅色を呈せしめたるものに 30 倍稀釋 Formalin-液 5cc に一滴の Phenolphthalein 及び數滴の 1% 苛性曹達を加へ微紅色を呈せしめたるのを加ふる時は微紅の色彩褪散す. 其理如何.

注意: 中性になしたる Glutamin-酸溶液に中性の Formalin を作用せしむる時は次の反應を惹起す.



48. Ninhydrin-反應 5cc の Amino-酸溶液に 0.5cc の 0.1% Ninhydrin (Triketohydrinden-水化物) 液を加へ 1-2 分間煮沸したる後放冷せしむる時は青色の色彩發現す.

注意: 此反應は Amino-酸以外に尙遊離-Carboxyl-基及び遊離 α -Amino-基を有する化合物に於て行はる. 即蛋白質, Pepton, Peptid も亦この反應を呈す. 其他弱

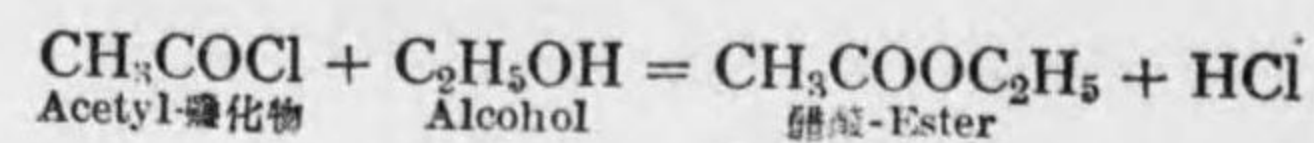
酸の安門鹽が1%以上存在する時、又強酸の安門鹽が濃厚に含有せらるる時にもこの反應發現すべし。

Acetyl-鹽化物 CH_3COCl

刺戟性の匂を有する液體にして 51° にて沸騰す、空氣中にて發煙す蓋し鹽酸と醋酸とに分解するが爲なり。

49. Alcohol-の作用 小なる試験管に 2cc の無水-Alcohol を入れ冷水にて冷却しつつ之に約 1cc の Acetyl-鹽化物を滴下したる後溶液を苛性曹達にて弱鹵性にし之を硝子皿上にそそぎて其匂を検しここに發生したる物質を考ふべし。

注意: 此時行はるる反應は

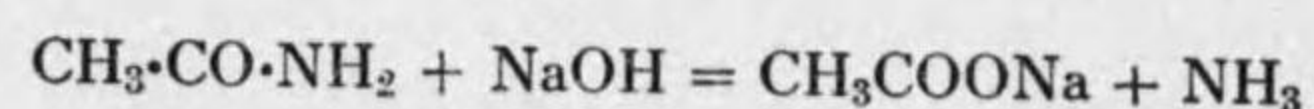


Acetamid CH_3CONH_2

$80-82^\circ$ にて熔融し 22° にて沸騰する不快の匂を有する結晶にして水及 Alcohol に容易く溶解す。

50. 5% Acetamid の溶液 3cc に 10% 苛性曹達液 1cc を加へ煮沸すべし。この時匂及び赤色 Lackmus 紙に對する作用により安門の發生するを知らむ。

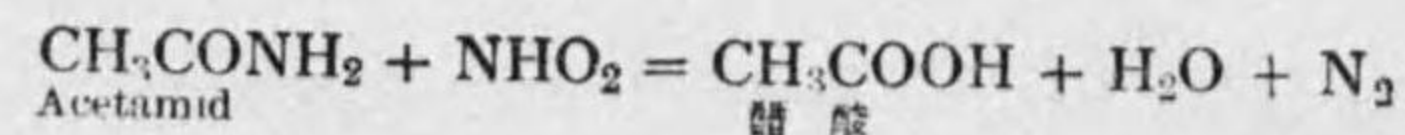
注意: 此時行はるる反應は



51. 5% Acetamid-溶液に硫酸 1cc を加へて煮沸する時も亦 Acetamid は水解せられ此際發生したる安門は鹽として存在す故に此混合物に過剰の酸化-Magnesium を加へて煮沸する時は安門遊離するを以て之を匂及び Lackmus 紙によりて檢出するこゝを得べし。

52. 稀鹽酸 1cc に數滴の亞硝酸曹達を加へたる後 5% Acetamid-溶液 5cc を添加する時は盛に窒素瓦斯の發生を認むべし。

注意: i) 此時行はるる反應は



ii) 此反應は NH_2 -屬を含有する凡ての有機物に共通なるものにして第一次-Amin 及び Amino-酸も亦この反應を呈す。(第 33 及び第 46 項参照)

乳酸 $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$

筋肉中に存する乳酸は d-乳酸にして之を肉乳酸と稱す。乳糖其他の糖より醱酵によりて發生するものは一般に dl-乳酸なり。無色粘稠なる液體にして一見 Glycerin に似たる觀を呈す。水, Alcohol 及 Ether に凡ての割合に溶解するも Benzol, Chloroform 及 CS_2 に溶解せず蒸餾する時は一部分解す。

53. 稀薄なる鹽化鐵の作用 極めて稀薄にして殆ど無色なる鹽化鐵の溶液に數滴の乳酸溶液を加ふる時は溶液は黄色に變ず。

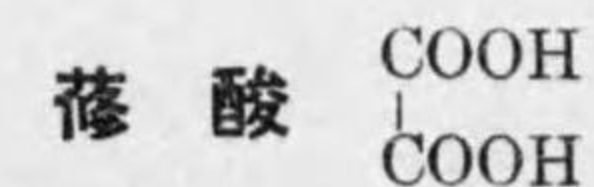
注意: 他の Oxy-酸及び萆酸も亦これと同様の反應を呈す。

54. Uffelmann の試験 2% 石炭酸溶液に鹽化鐵溶液を滴下し紫色を呈するに至らしめたる後之に少量の乳酸溶液を加ふる時は紫色褪色して液は黄色に變ず。

注意: i) 鹽酸の如き鹽酸が同時に存在する時は紫の色彩單に褪色するのみにして溶液は無色となる。故に鹽酸の存在に於て乳酸を檢出せんと欲せば先づ分液漏斗を用ひて溶液を數 cc の Ether と共に振盪し乳酸を Ether に收容し、此 Ether-溶液を蒸發乾固せしめ、殘渣を水に溶解したるものに就て Uffelmann の試験を試むべし。

ii) 他の有機酸も亦 Uffelmann の試験を呈することあり。

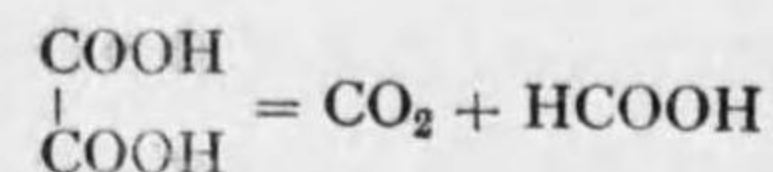
55. Hopkins の試験 清淨なる乾燥試験管に 3 滴の 1% 乳酸酒精液、5cc の濃硫酸及 3 滴の飽和硫酸銅溶液を加へ良く混加し、沸騰水中にて 15 分間加熱し、流水下に冷却したる後 2 滴の 0.2% Thiophen-酒精溶液を加へて振盪し、再び試験管を沸湯中に投ずれば櫻實赤色を發現す。



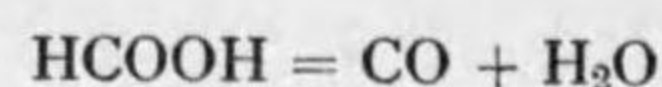
無色の結晶をなし 2 分子の結晶水を含む。水及 Alcohol によく溶解す。之を 100° に熱すれば自身の結晶水中に溶解し、更に之を高熱すれば昇華す、多くの萆酸鹽は水に不溶解なり。

56. 坩堝蓋上に於て少量の固形蓚酸を Bunsen 焰上加熱するに炭化するこまなくして揮散す。

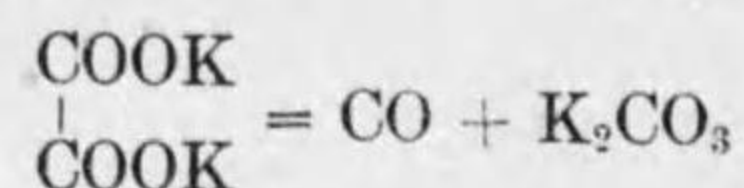
注意: 此時蓚酸の一部は變化を蒙ることなく昇華するも他の部は CO_2 と蟻酸に分解し。



蟻酸の一部は又 CO と水に分解す。

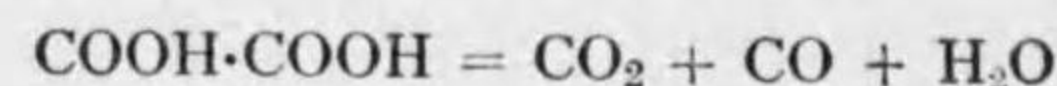


57. 蓚酸滴鹽及土滴鹽を灼熱すれば CO を發散して炭酸鹽に變す。



58. 2g の固形蓚酸を 2cc の濃硫酸と共に熱する時は炭化するこまなくして盛に瓦斯を發生す。この瓦斯は點火せらるるを得べし、又これを Baryt 水に通ずる時は白色の沈澱を形成す。

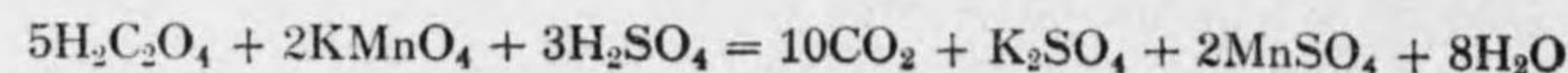
注意: i) 此時行はるる反應は次の如し



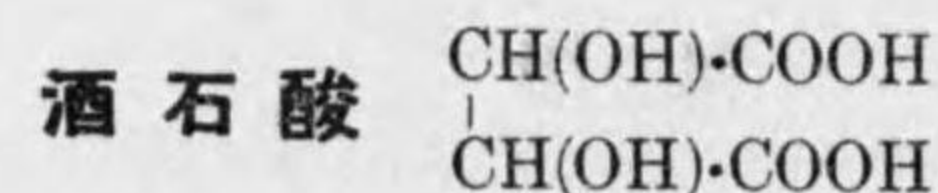
ii) 瓦斯の點火せらるるを得るは一酸化炭素の爲めにして、Baryt 水に沈澱するは炭酸の爲めなり。

59. 蓚酸の溶液に稀硫酸を加へて靜かに温めたる後之に振盪しつつ少量の過-Mangan-酸加里液を滴下するに、過-Mangan-酸加里は還元せられて脱色す。此時蓚酸は酸化せられて炭酸瓦斯を發生す。

注意: 此時行はるる反應は



60. 蓚酸溶液に鹽化石灰を加ふる時は蓚酸石灰の白色沈澱發生す。このものは醋酸には溶解せざるも、蟻酸に再び溶解す。



無色の大なる結晶を形成し水によく溶解し、Alcohol にも亦可なり溶く。二鹽基性酸なるを以て酸性鹽及中性鹽を作る。其の中性滴鹽及多くの鐵族金屬鹽は水に容易に溶解す。爾他の中性鹽は殆んど溶解せず。酸性鹽類中酸性加里及酸

性安門鹽は溶解すること少なしと雖も他のものは容易く溶解す。

61. 固形の酒石酸若くは酒石酸鹽を乾燥したる試験管内にて加熱する時は炭化せられて黒變す。此時全體膨脹し且つ糖を焦熱したる際の匂を生ず。

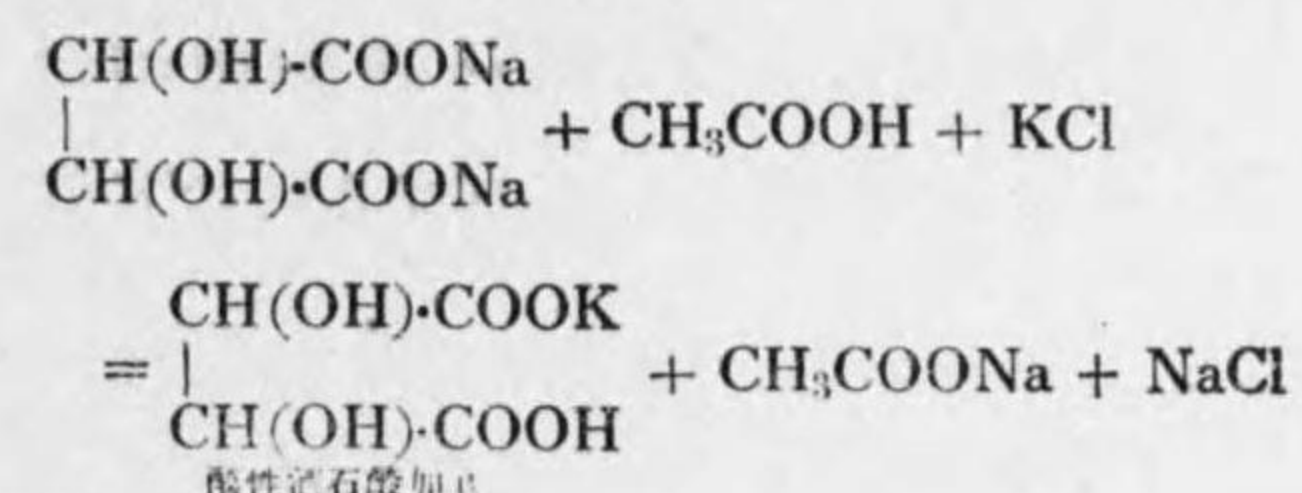
62. 少量の固形酒石酸を濃硫酸と共に加熱する時は殆んど直ちに黒變し、一酸化炭素、二酸化炭素及び二酸化硫黄を發生す。一酸化炭素は試験管口に於て燃焼せらるるを以て之を知るを得べく、二酸化硫黄は其匂により檢出せらるるを得べし。此時尚糖を焦熱する際に發生する匂あり。

63. 中性の酒石酸鹽溶液に鹽化石灰を加ふる時は酒石酸石灰の結晶性沈澱發生す。此沈澱は醋酸に溶解し又冷濃苛性曹達液 (20%) (Na_2CO_3 を含まざるもの) に溶解す。苛性曹達に溶解したる酒石酸石灰は煮沸に際し再び沈澱す。(之れ蓚酸と異なる點なり)。

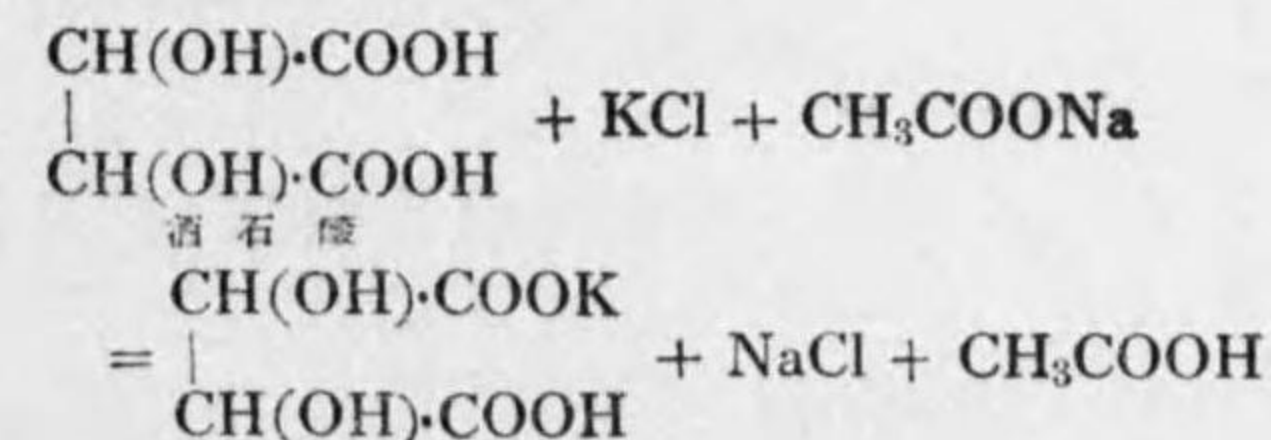
注意: 酒石酸石灰は過飽和の状態に陥り易きにより沈澱は久しく放置したる後若くは溶液を強く振盪したる後初めて析出するを常とす。

64. 中性酒石酸鹽に鹽化加里及び醋酸を加ふる時、又は酒石酸に鹽化加里及び醋酸曹達を加ふる時は酸性酒石酸加里の沈澱を析出せしむ。

注意: i) 此際行はるる反應は



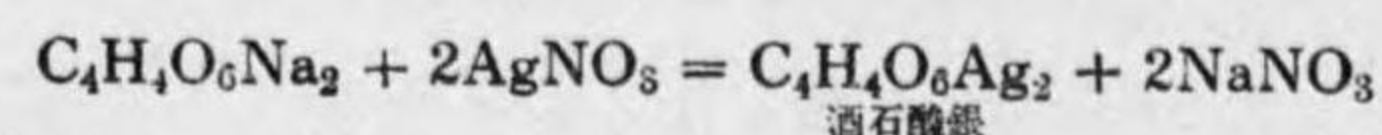
若くは



ii) 酸性酒石酸加里の沈澱は遊離の蟻酸に溶解す、之れ酒石酸に鹽化加里を加へたる時此處に發生する鹽酸を中和するが爲めに醋酸曹達を添加する所以なり。

iii) 著しく稀薄なる溶液に於ては酸性酒石酸加里の沈澱發生することなし。

65. 酒石酸鹽の中性溶液に硝酸銀を加ふる時は白色の酒石酸銀を析出す。



此沈澱は安門又は硝酸に溶解す。安門に溶解して得たる酒石酸銀液は水浴内にて加温せらるるに際し還元せられて美なる銀鏡を試験管壁に附着せしむ。

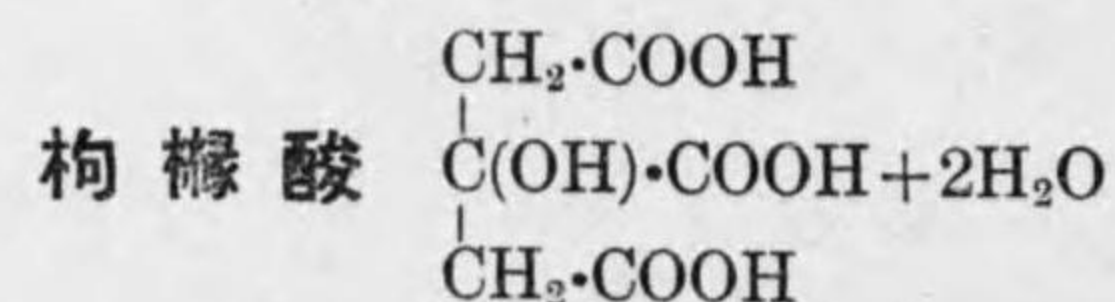
66. 酒石酸鹽は苛性曹達にて銅、鐵等の水酸化物が析出するを妨ぐる性を有す。

a) 少量の鹽化鐵溶液に苛性曹達を加ふる時は赤褐色の水酸化鐵を發生するも、之に酒石酸鹽を添加する時は沈澱溶解して黄褐色の溶液に變ず。

b) 硫酸銅溶液に苛性曹達を加ふる時發生する青色沈澱は酒石酸鹽の添加により溶解し深青色の溶液を作る之れ Fehling の溶液を作成するに用ひらるる性狀なり。

67. 酒石酸又は固體の酒石酸鹽の少量に1% Resorcin を含有する濃硫酸を加へ徐々に加熱する時は紫赤色に變ず(之れ他の OH を有する酸なる乳酸、枸橼酸等と異なる所なり)。Resorcin の代りに Pyrogallol を用ゆる時は紫青色を發生す。

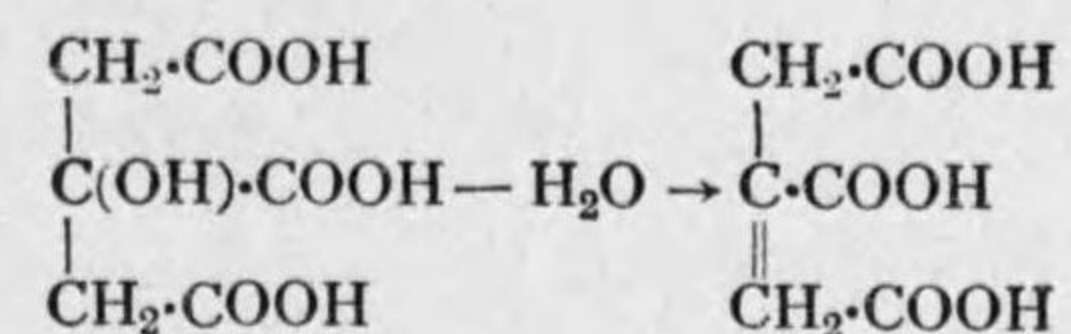
68. Fenton の試験 酒石酸鹽の溶液に一滴の第一硫酸鐵溶液及び數滴の過酸化水素を加へたる後之に苛性曹達液を添加する時は溶液は紫色に變ず。



無色の結晶を形成し水及 Alcohol によく溶解す。酸性枸橼酸鹽は酸性酒石酸鹽よりも溶解すること大なり。

69. 固體枸橼酸を加熱する時は熔融し徐々に黒變す。此時粘膜を刺戟する Aconitin-酸の氣煙發生す。久しく熱する時は更に分解して黑色の残渣を残す。

注意: 此の時の反應は



70. 固體枸橼酸は硫酸と共に加熱せらるる時一酸化炭素及炭酸を發生するも黒變するに遅く又此際容易に亞硫酸瓦斯を發生せず(之れ酒石酸の直ちに黒變するに異なる處なり)。

71. 中性の枸橼酸鹽溶液に硝酸銀を加ふる時は白色の枸橼酸銀を沈澱す。このものは安門に溶解するも還元せらるるに遅く、還元起る時も銀鏡を作るに乏し。

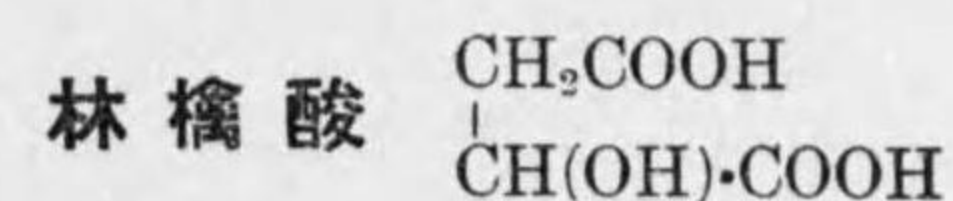
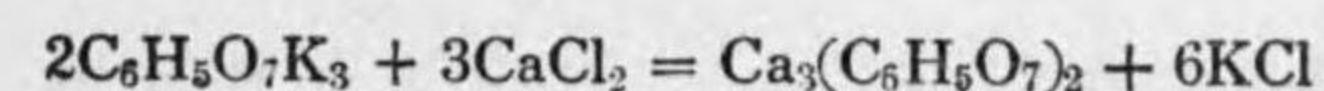
72. 枸橼酸鹽溶液に過剰の苛性曹達を加へ之に數滴の過-Mangan-酸加里液を添加したる後之を煮沸するに溶液は緑變す。

注意: 酒石酸の時は同じ狀況に於て過酸化-Mangan-水化物の褐色沈澱を發生す。

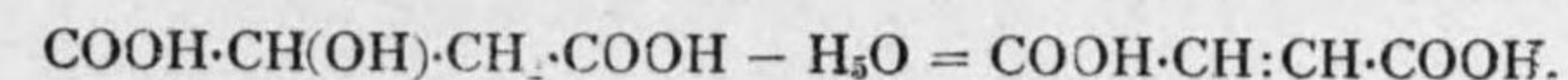
73. 中性の枸橼酸鹽溶液に鹽化石灰を加ふるも冷温にては容易に沈澱を發生せず、數時間後に初めて枸橼酸石灰を析出するに過ぎざるも溶液を暫時加熱すれば結晶性の石灰鹽沈澱す。斯くして得たる結晶性の沈澱は鹽化安門に溶解せず。

鹽化石灰を含有する枸橼酸の溶液に苛性曹達を加ふる時は直に白色非晶性の枸橼酸石灰を沈澱し、此者は鹽化安門に溶解す、此溶液を煮沸する時は結晶性化合物を析出し此者は再び鹽化安門に溶解せず。

注意: 此時行はるる反應は

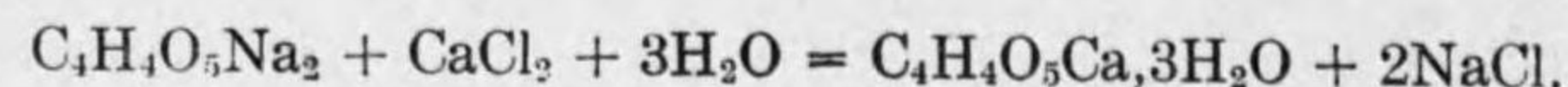


多くの未熟の果實の果汁中に存在す。100°にて熔融する結晶を形成し之を140-150°に一定時間加熱する時は水を分離してFumar-酸を生ず。此Fumar-酸は混合物を更に200°に熱する際昇華して試験管の寒冷部に結晶す。之に反し林檎酸を急劇高温に加熱する時はMalein-酸失水物に變じ此者は水と共に蒸餾す。



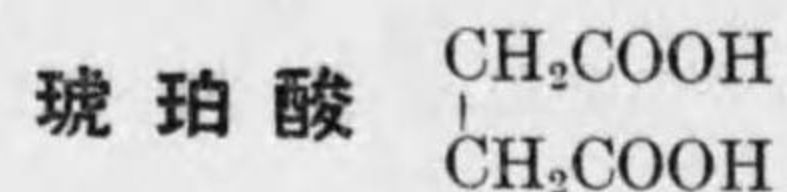
林檎酸は水及 Alcohol によく溶解す。

74. 林檎酸鹽溶液は鹽化安門及安門の存在に於て之に鹽化石灰を加ふるも沈澱を發生せず之を久しく煮沸するも沈澱を見るこみなし此れ枸櫞酸と異なる處なり。然れども此際之に2倍容量の Alcohol を加ふる時は林檎酸石灰の沈澱を得。



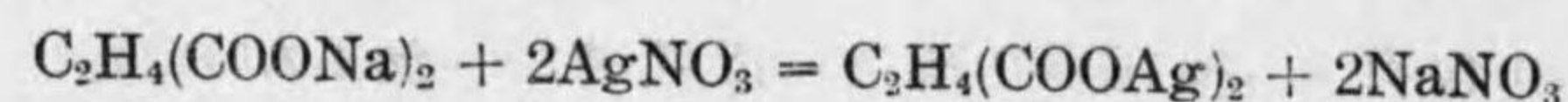
林檎酸石灰は煮沸石灰水に溶解す之れ亦枸櫞酸と異なる所なり。

75. 林檎酸-Natrium 溶液は醋酸鉛に遇ひて林檎酸鉛の白色沈澱を發生す。



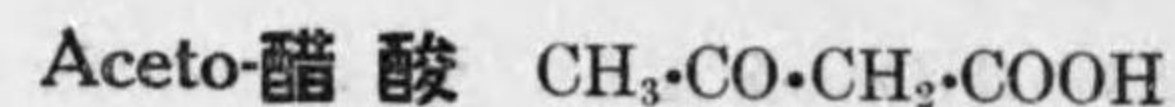
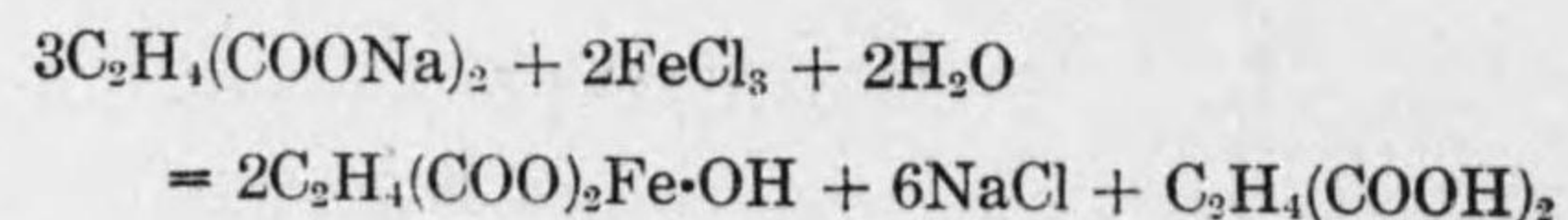
無色無臭, 180° の熔融點を有する結晶にして 235° に於て沸騰し此際琥珀酸失水物を生ず。熱湯及 Alcohol に容易く溶解す。Ether には溶解すること少なく, Chloroform には溶けず。

76. 中性琥珀酸鹽溶液に硝酸銀を加ふる時は白色の琥珀酸銀を發生す。此物は安門に容易に溶解す。



77. 中性の琥珀酸鹽溶液に鹽化石灰を加ふる時は琥珀酸石灰の白色沈澱を發生す, 但し沈澱は普通直ちに發生するこみなく暫時放置するかよく振盪する際漸く析出す。

78. 中性の琥珀酸鹽溶液に鹽化鐵を加ふる時は鹽基性琥珀酸鐵の薄褐色の沈澱を發生す。



吸濕性汁巴として得らるる甚だ虧恒性なる酸にして之を熱すれば Aceton 及 CO₂ に分解す。其溶液を酸若くは油と蒸餾する時は完全に分解せらる。

79. Gerhardt の鹽化鐵法 稀薄なる鹽化鐵溶液を Aceto-醋酸液に滴下する時は赤色を發現す。十萬倍の稀釋度に於ても之を検出するこを得。

注意: Salicyl-酸, Antipyrin 等も亦此反應を惹起す。

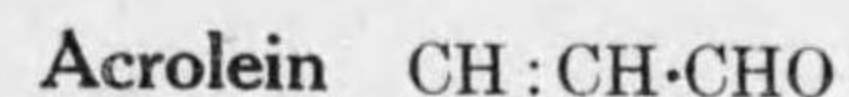
80. Legal の試験 Aceto-醋酸液 5cc に5%の Nitroprussid-曹達液二三滴を加へ之に1ccの10%苛性曹達を添加する時は深紅色を呈す。直に之れに氷醋酸1ccを注加して強酸性ならしむる時は帶紫紅色に變ず。

注意: 第29項參照。

81. Rothera の試験 Aceto-醋酸液 5cc に硫酸安門の結晶約3gを加へて飽和せしめ之に5%の Nitroprussid-曹達液2滴を加へて振盪し更に強安門を1-2cc添加し約30分間靜かに放置する時は美麗なる過-Mangan-酸加里様の色彩發現す。

注意: i) 本反應は Aceto-醋酸の十萬倍稀釋度に於ては2分間, 40萬倍稀釋度に於ては5分間にして發現す。

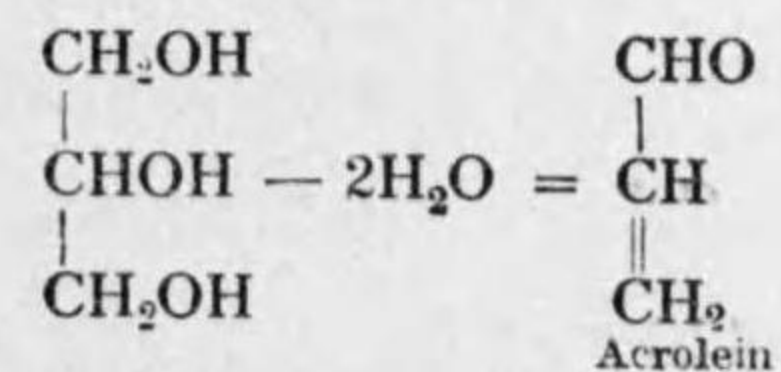
ii) 本反應は Aceton に固有なりと雖も Aceto-醋酸に於て其の度一層鋭敏なり。



無色の液にして 52° にて沸騰す。著しき刺激性の匂を有し眼に作用して催涙せしむ, Aldehyd の反應を呈するも酸性亞硫酸曹達と結合せず。

82. 乾燥せる試験管に二三滴の Glycerin を採り約1gの酸性硫酸加里の結晶を加へて火焰上に加熱する時は Acrolein 特有の臭氣を發生す。此時試験管口に安門性銀液を以て濕したる濾紙片を挿入する時は黒染す。

注意: i) 此時行はるる反應は



ii) 安門性銀液を以て濕したる紙片の黒染するは Acrolein の-CHO 基に因り, 銀液が還元せられて金屬銀を遊離したるが爲めなり。

Olein-酸 $C_{18}H_{34}O_2$

14' にて熔融する結晶をなし不飽和化合物なるにより臭素若くは沃度と結合す。

83. Olein-酸の Chloroform-溶液 5cc を採り之れに臭素の Chloroform-性溶液を滴下振盪する時は臭素液の褐色は褪失す。

注意: i) 本反應に於て臭素液に代ふるに沃度の Chloroform 性溶液を以てするも亦等しく脱色す。此の際沃度液に少量の昇汞を添加する時は JCl を生じて反應速度著しく促進せらる。

ii) 此等の反應は Olein-酸が不飽和の酸なるを以て Halogen を添加せしむるに由る。

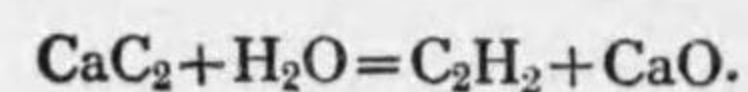
84. Olein-酸の滴性水溶液に稀薄過-Mangan-酸加里溶液を加ふるに脱色す。Stearin-酸及 Palmitin-酸には勿論此作用なし。

Acetylen $CH:CH$

光輝ある火焰を以て燃焼する瓦斯にして水に同量, Aceton には 31 倍溶解す。

85. 第一鹽化銅の安門性液 (3g の CuO を 10 cc. の濃鹽酸及び 10 cc. の水を用ひて溶解し之に 3 g の銅屑を加へて煮沸し脱色せしめたるものに安門を加へて滴性 (す) 5cc. を Acetylen-瓦斯 (C_2H_2) を容れたる罎に注加振盪する時は C_2Cu_2 の赤色沈澱發生す, 此の沈澱の一部を採り 1-2 滴の鹽酸を加ふる時は C_2Cu_2 は分解せられて Acetylen-瓦斯を遊離し特有の匂を發生す。

注意: i) Acetylen-瓦斯は Calciumcarbide に水を注加する時下の如き反應によりて發生す。



Cyan-水素酸 HCN

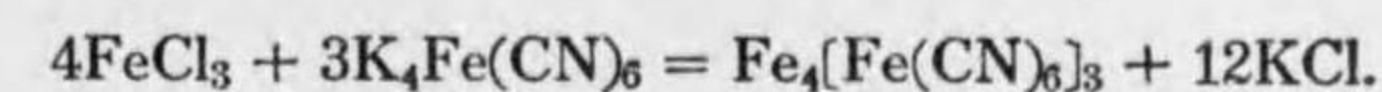
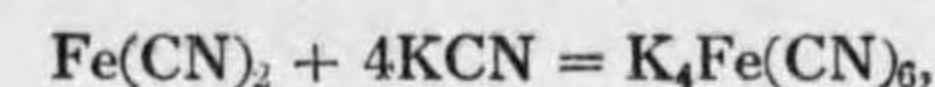
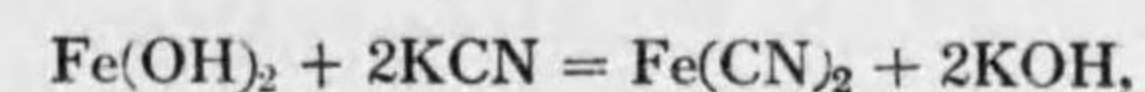
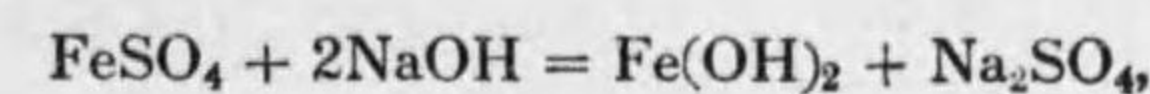
(猛毒なれば注意すべし)

無色の液にして .697 の比重を有し, -15° にて結晶性固體となり, 26.5° にて沸騰す。苦扁桃に似たる匂を有し劇しき毒性を示す。紫色の火焰を發して燃焼す。水

及 Alcohol に容易く溶解す。

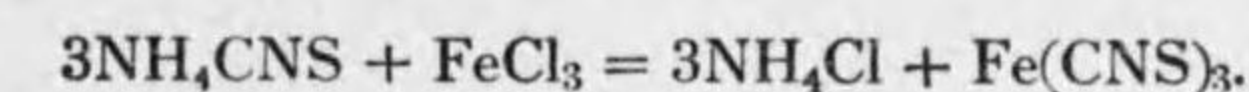
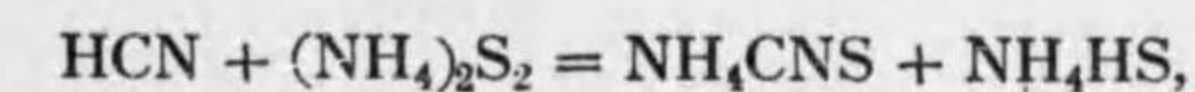
86. 伯林青試驗 1% 青化加里溶液に同量の 1% 苛性曹達及び少量の第一硫酸鐵を加へ暫時煮沸したる後少量の鹽酸を滴下して透明ならしめ更に 1-2 滴の鹽化鐵液は添加する時は伯林青を發生す。

注意: 此時行はるる反應は



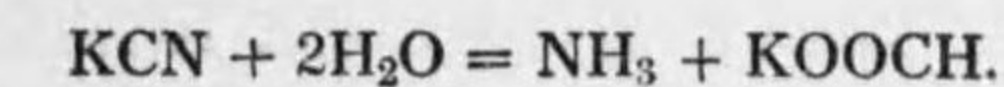
87. 青化加里液に數滴の黃色硫化安門 ($(NH_4)_2S_2$) を加へて蒸發乾固し其の残渣を稀鹽酸にて濕ほし數滴の水を加へ再び水浴上に蒸發せしめ殆んど乾燥せんとする時之に一滴の鹽化鐵液を加ふる時は Rhodan-鐵 $Fe(CNS)_3$ を發生して赤色を呈す。

注意: 此時行はるる反應は



88. 1% 青化加里液 20cc を煮沸する時は安門及び蟻酸加里に分解す。安門は匂及び赤色 Lackmus 紙を以て檢すべく, 蟻酸鹽は豫め安門を煮沸驅除したる後鹽化鐵溶液を加へて色彩反應を見, 又昇汞液を滴加して加熱し其際惹起せらるる還元反應(第 38 項參照)を檢して證明し得べし。

注意: 青化加里の分解は,

尿 素 $CO \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$

無色の結晶を形成し 132° にて熔融す。水及 Alcohol に容易く溶解するも Ether には殆んど溶解せず。

89. 尿素の結晶數片を載物硝子上に採り少量の水に溶解したる後之に 1-2 滴の濃硝酸を點すれば硝酸尿素の結晶析出す。之れを顯微鏡下に檢して其の形狀を寫取すべし。

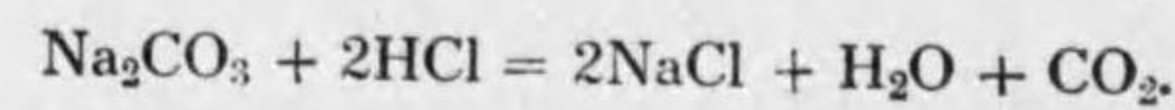
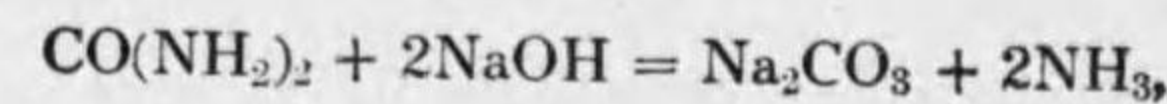
注意: 硝酸尿素の結晶は $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{HNO}_3$ なる組成を有し濃硝酸に溶解せず。

90. 前項の實驗に於て硝酸に代ふるに飽和蓆酸溶液を用ふる時は蓆酸尿素の結晶を得。之れを鏡檢して硝酸尿素の結晶を比較すべし。

注意: 蓆酸尿素の結晶は $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ の組成を有し蓆酸溶液に溶解せず。

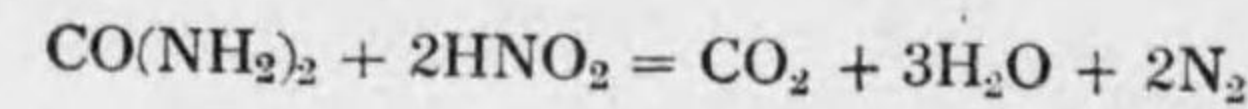
91. 苛性曹達の作用 尿素液に過剰の苛性曹達を加へて煮沸する時は尿素は分解せられて炭酸及び安門となる。此時安門は過剰の苛性曹達の爲めに驅逐せられて蒸散す。安門は其の匂及び Lackmus-紙を以て檢するこゝを得べく又溶液に鹽酸を注加する時は泡沫を發し炭酸瓦斯の存在を窺知するこゝを得べし。

注意: 此時行はるる反應は



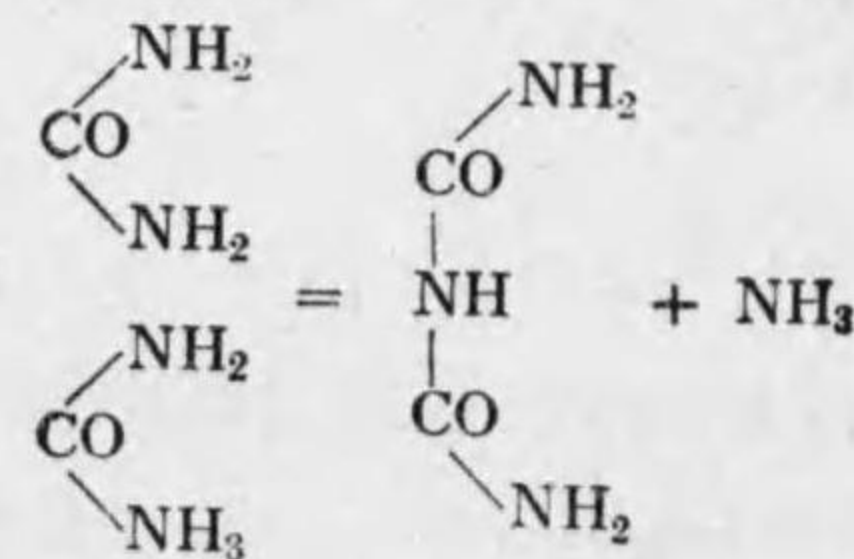
92. 亞硝酸の作用 尿素液に稀鹽酸 1cc 及び 2-3 滴の亞硝酸曹達を滴下する時は炭酸瓦斯と共に窒素瓦斯を遊離して盛に泡沫を發生す。

注意: 此際行はるる反應は

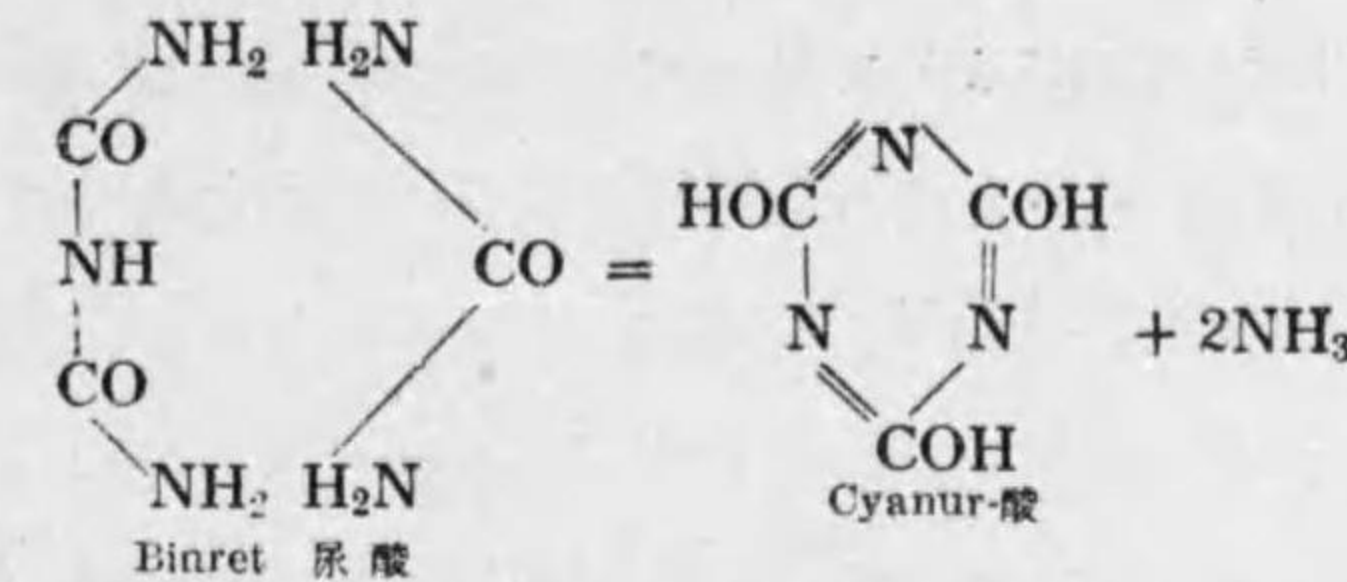


93. Biuret-反應 乾燥したる試験管に尿素の結晶少量を採り直接火焰上加熱して之れを熔融せしめたる後更に加熱を繼續する時は安門を發生するこゝ同時に再び固結して白色となる。此者は主として Biuret より成り之に少量の Cyanur-酸を混す。試験管の上方寒冷の部に昇華したる Cyanur-酸を認むべし、試験管を暫らく放置して冷却せしめたる後之に少量の水を加へて Biuret を溶解せしめ溶液の部を別の試験管に移し之に 10% 苛性曹達 1cc 及び 1-2 滴の 1% 硫酸銅液を滴下する時は石竹色發生す。之れを Biuret-反應と云ふ。

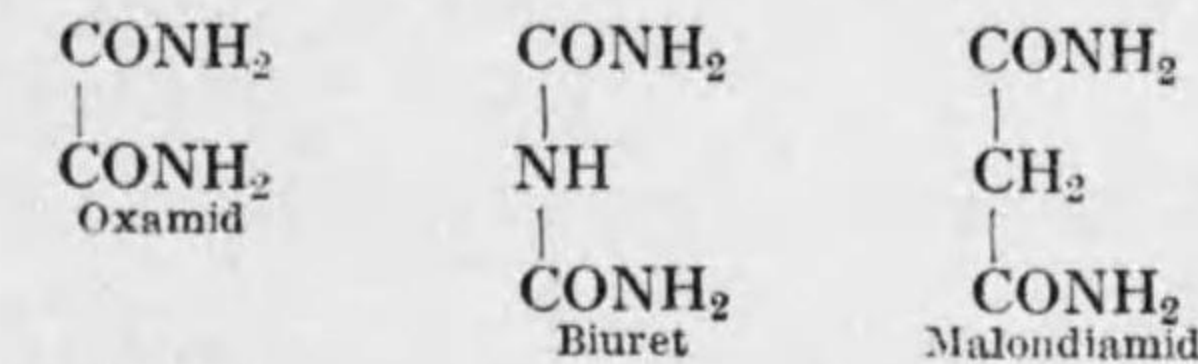
注意: i) 尿素を 140° に加熱する時は安門を分離して Biuret となる。



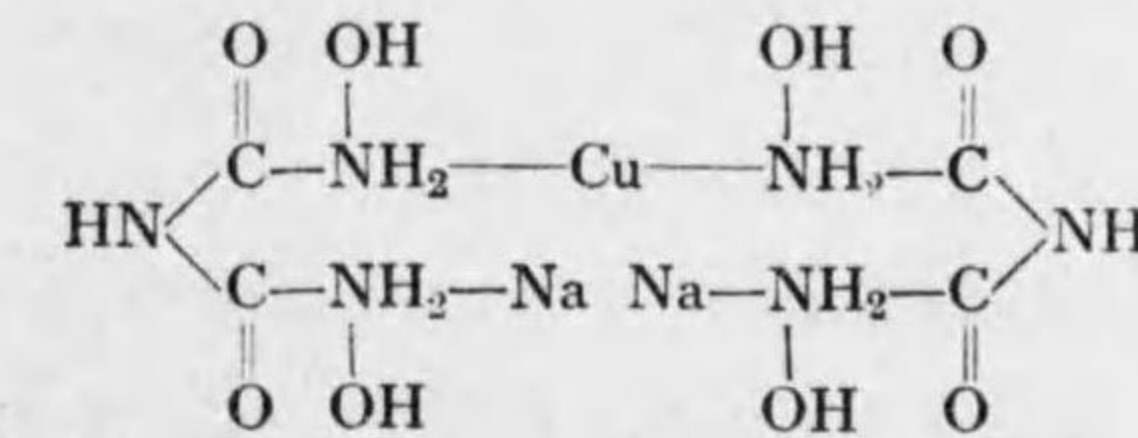
更に加熱せらるれば Biuret 及び尿素より二分子の安門分離して Cyanur-酸に變す。



ii) Biuret-反應は凡て二個の $-\text{CONH}_2$ 基が間接に窒素又は炭素の媒介により、或は直接に互に連結して化合物中に存する時に現はる例へば



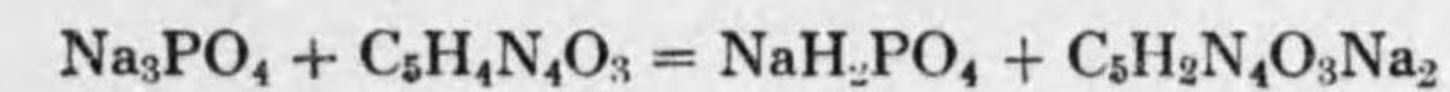
iii) 本反應に於て發生したる色素は Schiff の研究によれば下の如き構造を有す。



94. Cyanur-酸 前項實驗に於て溶解性 Biuret を別に試験管に移したる後残渣に稀安門を加へて溶解し之れを二個の試験管に分ちて其一には鹽化-Barium-液を滴下し、他の試験管には硫酸銅液を滴下するに前者は白色の Cyanur-酸-Barium の沈澱を生じ後者は紫色の Cyanur-酸銅の沈澱を發生す。

尿酸 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$

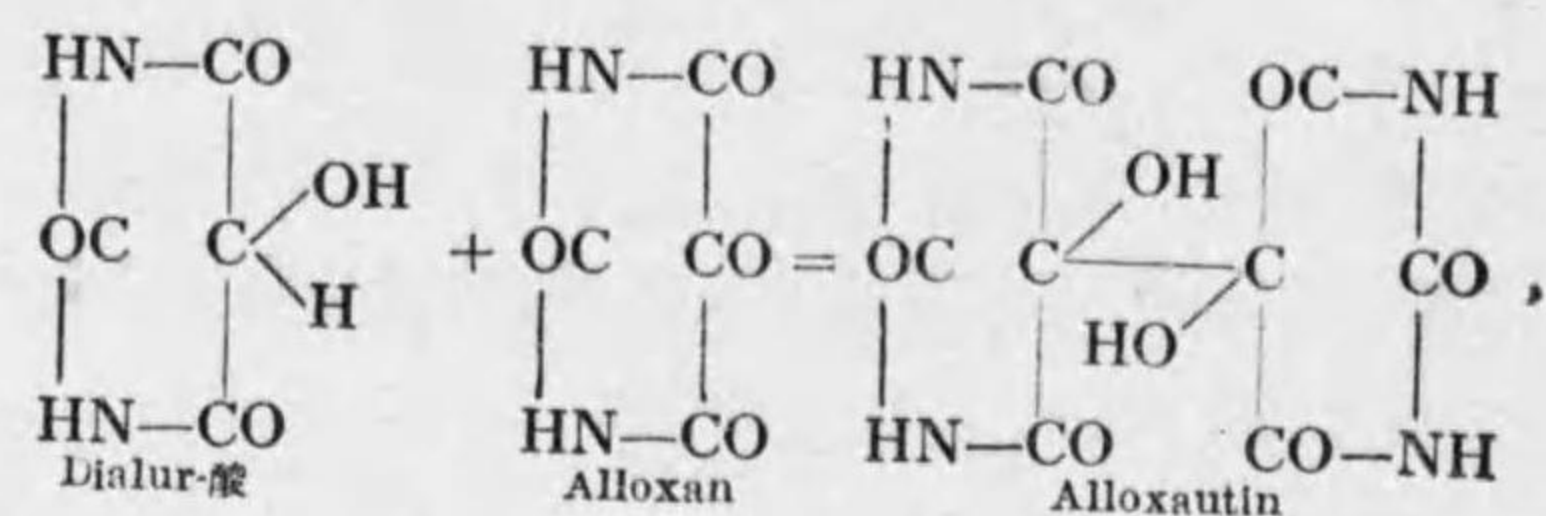
無色結晶性粉末を形成し冷水にとけず熱湯にも溶解すること少し Alcohol 及 Ether にとけず。適又は適性鹽の溶液に溶解す。



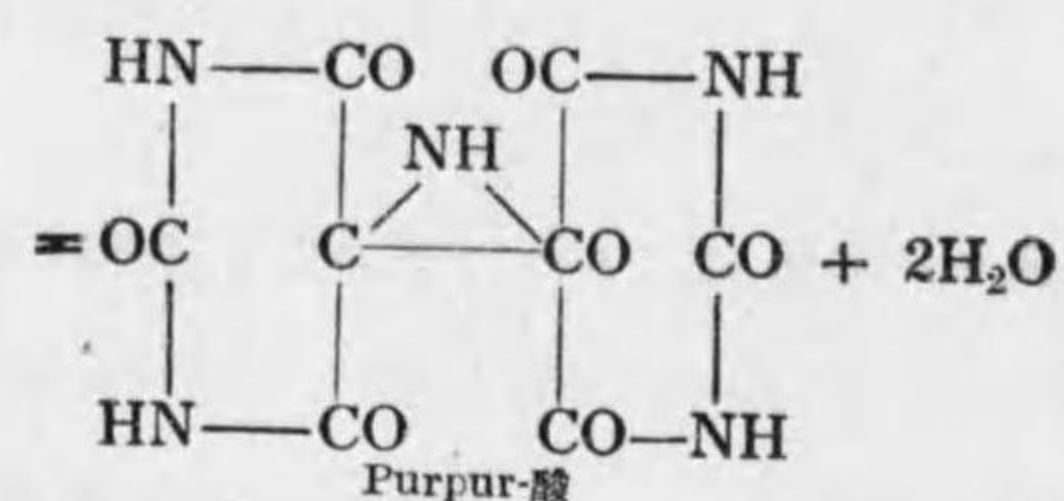
95. Murexid-試験 少量の尿酸鹽溶液を小なる蒸發皿内に採り 2-3 滴の純硝酸と共に水浴上加熱乾固せしめたる後此の蒸發皿を以て暫時一滴

の安門を蔽へば皿内の残渣は赤紫色を呈す、是れに一滴の苛性曹達を滴下する時は色彩は青紫色に變ず。此色彩は加熱によりて退色す。

注意: 此時行はるる反應は尿酸が硝酸によりて酸化せられ Dialur-酸及び Alloxan に變じ然る後兩者は結合して更に Alloxantin を形成す之れに安門が作用する時は Purpur-酸となる Murexid は其の安門鹽なり。



Alloxantin + NH₃



96. Fehling の試験 少量の尿酸鹽溶液に Fehling の試薬を加へ一定時間加温する時は尿酸銅の白色沈澱を生じ加熱を繼續する時は亞酸化銅の赤色沈澱を發生す。

注意: 尿酸は Fehling の液を還元するも其速度葡萄糖に比し遙かに遅く又銅液の苛性曹達に代ふるに炭酸曹達を以て滴性となしたる Benedict の試薬を用ふる時は亞酸化銅の沈澱の發生を見ることを得ず。又 Nylander の反應を呈せず。

97. Schiff の試験 尿酸を炭酸曹達にて溶解し其一滴を豫め硝酸銀液にて濕したる小濾紙片上に點下する時は銀は還元せられて黒色斑を發現す。此反應は甚だ鋭敏にして非常に稀薄なる溶液にても淡褐色の斑點を呈す。

注意: i) 本反應を施行する時は鹽化物の混在を許さず之れ鹽化銀の沈澱發生し此者は尿酸の爲めに還元を受くることなければなり

ii) 尿酸溶解の爲めには必ず炭酸曹達を用ひ決して苛性曹達を使用すべからず。之れ銀液は苛性曹達に遇ひて直に褐色の水酸化銀を發生して検査を誤らしむる虞あればなり。

iii) 尿酸を溶解するには過剰の炭酸曹達を加ふべし。之れ尿酸の還元性は常に滴性反應に於てのみ發現すればなり。

98. 磷-Wolfram-酸反應 (Folin の反應) 飽和炭酸曹達液 20cc を小なる櫛杯にこり尿酸の少量を投じよく攪拌して之を溶解せしめ 1cc の Folin の尿酸試薬を加ふる時は青色を發生す。

注意: i) Folin の尿酸試薬 1l の量瓶に 750cc の水, 100g の Wolfram-酸曹達を入れて溶解せしめ之に 80cc の 85% 磷酸を加へ瓶口に漏斗をかけ其上に時計皿を置き徐々に沸騰せしむること 2 時間, 若し此時液が著色し居らば 2-3 滴の臭素水を加へて脱色し, 次で溶液を 10-15 分煮沸して過剰の臭素を除去すべし。冷却後水を加へて全量を 1l とす。

ii) 本反應は磷-Wolfram-酸曹達が(尿酸の爲めに)還元せられて WO₃ (青色) を化生するによる。

iii) 此試薬は Polyphenol-類によりても青色を呈す。

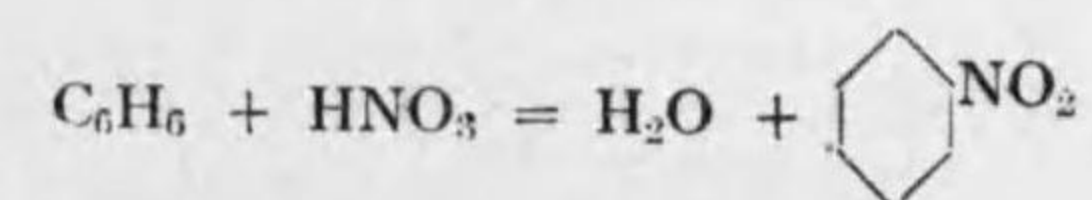
99. 硫酸の作用 少量の尿酸の結晶を試験管に採り之に濃硫酸を加ふる時は溶解し。之に水を加へて稀釋する時は再び析出す。尿酸の濃硫酸溶液を直接火焰上にて煮沸する時は分解起りて CO, CO₂, SO₂ 等を發生す。

Benzol C₆H₆

無色の液にして水に溶けざるも Alcohol, Ether 其他の有機溶媒に溶解す。6° にて凍結し, 80.5° にて沸騰す。

100. 硝酸の作用 2cc の Benzol に濃硫酸 4cc 及び濃硝酸 2cc の混合物を滴下し其の都度容器を水中に浸して 50°C 以下に保たしめ酸混合液の全部を注加したる後之れを水を盛りたる他の容器中に投ずる時は Nitrobenzol は油狀に析出して水中に沈む。此の際色及び匂に注意すべし。

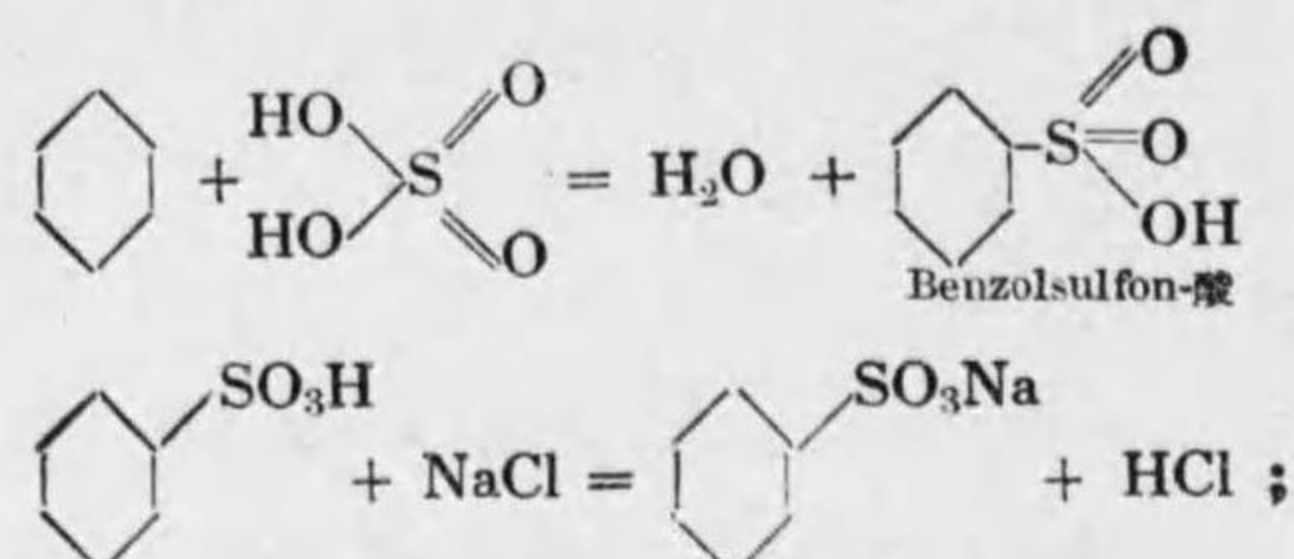
注意: 此際行はるる反應は



101. 發煙硫酸の作用 5cc の發煙硫酸に常に振盪しつつ 2cc の Benzol を滴下し更に之れを不絶振盪しつつ加熱する時は Benzol は終に溶解す。冷却後このものを飽和食鹽液中に注入する時は Benzolsulfon-酸曹達を

出す。

注意: 此の際行はるる反應は



102. 過-Mangan-酸加里の作用 5ccのBenzolに1%過-Mangan-酸加里液1cc及び5%炭酸曹達液1ccの混合物を加へ振盪し過-Mangan-酸加里の色彩に變化ありや否やを検すべし。

注意: 被檢物若し過-Mangan-酸加里液にて酸化せらるれば過-Mangan-酸加里液の濃紫色は消褪す。

Phenol C₆H₅OH

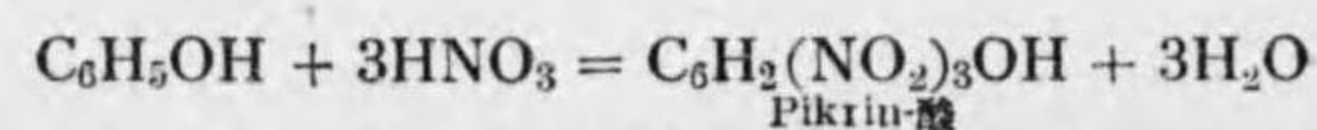
無色の結晶をなし。其溶融點は43°、沸點は182°なり。10%の水を加ふる時は結晶は汁巴狀の液に變ず。苛性曹達到溶解するも炭酸滷鹽にはとけず。

103. Phenol-水溶液に一滴の第二鹽化鐵液を滴下する時は紫色に變ず。

104. 稀薄なるPhenol-水溶液に臭素水を滴下するに初めは刺戟性臭氣を有するMono-及びDibromphenolを生じて微かに濁濁す更に臭素水を添加する時はTribromphenolを作成して帶黄白色の沈澱を發生す。其の化學構造式を記すべし。

105. Phenol-溶液に濃硝酸を加へて熱する時は硝酸化せられて黄色に變ず。

注意: 此の時行はるる反應は



106. Phenol-溶液5ccにMillonの試薬1ccを加へて加熱する時は煉瓦様赤色を呈す。

注意: i) Millonの試薬に就ては第251項を参照すべし。

ii) 本反應はPhenolのみならず其の他一水酸化-Benzol-基を有するSalicyl-酸, Tyrosin等の如きものにも亦陽性なり。

107. Phenolの水溶液に2-3滴の安門及2-3滴の臭素水を加へ靜かに温むる時は美麗なる藍青色を發生す。此溶液にHClを添加すれば色彩は赤變す。溶液が甚だ稀薄なる時は現色に一定の時を要す。

108. LiebermannのPhenol反應 少量のPhenolに約1ccの濃硫酸及Pin-頭大の亞硝酸曹達を加へ靜かに温むる時は深綠色又は青色の色彩を生ず此溶液を水に注ぐ時は赤變し、之に過剰の苛性曹達を加ふる時は青色又は綠色再び現はる。

安息香酸 C₆H₅·COOH

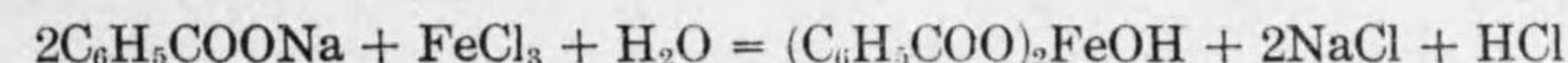
無色の針晶若くは小板晶をなし芳香性の微薰を有す。121°にて溶融し昇華す。沸騰點は250°なり。水蒸氣と共に容易く揮發す。熱湯, Alcohol, Etherによく溶解す。鹽類は一般に水に溶解易し。

109. 遊離の安息香酸を熱する時は先づ昇華し、次いで溶融し、終に白色の濃煙を放つ、之を嗅ぐ時は嘔又は咳を惹起す。

110. 安息香酸及其鹽類は加熱に際し濃硫酸に溶解す。此際瓦斯を發生せず又炭化するこみなし。

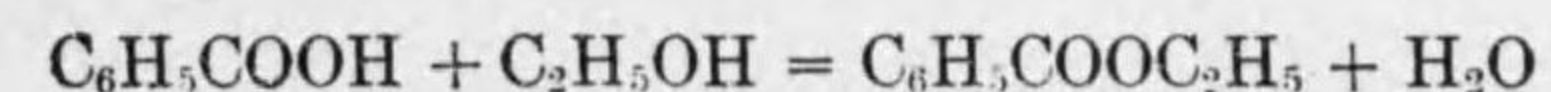
111. 中性安息香酸鹽溶液に硝酸銀を加ふる時は安息香酸銀の白色沈澱を發生す。此物は熱湯に溶解し冷却に際し析出す。又安門に容易く溶解す。

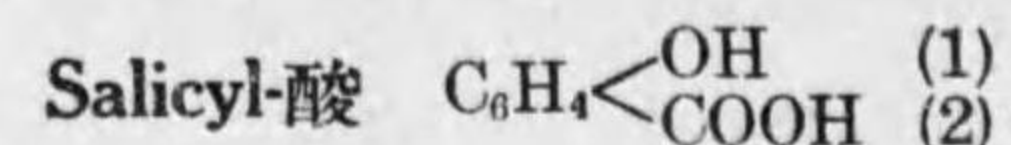
112. 中性安息香酸鹽溶液に鹽化鐵を加ふれば淺黄色の鹽基性安息香酸鐵を沈澱す。



此沈澱は容易く安門に溶解す。

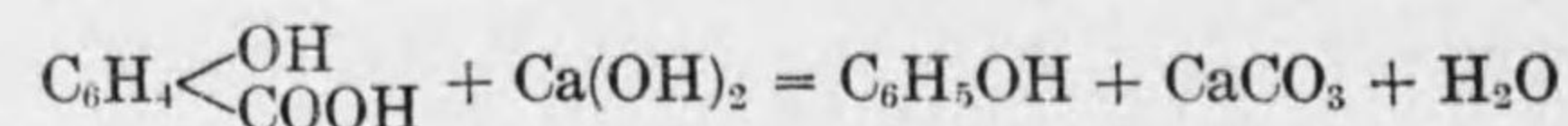
113. 安息香酸若くは其鹽の少量を1ccの濃硫酸及1ccのAlcoholと共に加熱する時は安息香酸-Ethylを發生する爲め心地よき芳香性の匂を生ず。混合物を水にて稀釋する時は安息香酸-Ethylは油狀に析出す。





無色無臭の針晶を形成す冷水に溶解すること少なく熱湯にも亦溶解難し。Ether 及 Alcohol に容易く溶解す。155° にて熔融す。多くの Salicyl-酸鹽は可なり能く水に溶解す。酸は炭酸曹達に溶く。

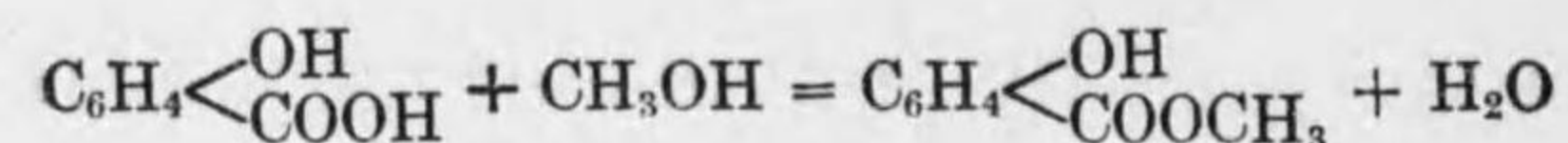
114. 石灰と共に強く熱する時は Phenol を發生す。



此處に發生する Phenol を管を通じて少量の水に 1-2 滴の安門を加へたるものに導き、之に 1 滴の臭素液を點じたる後靜かに温むる時は青色を發生す。

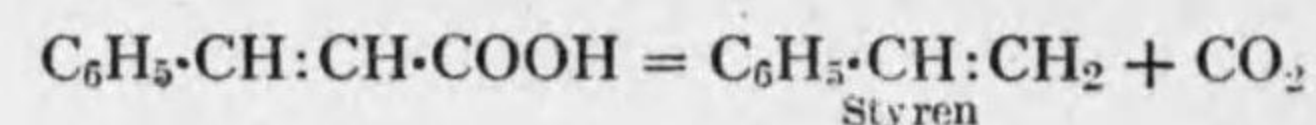
115. Salicyl-酸若くは其鹽の溶液に鹽化鐵を加ふる時は紫赤色の色彩を發生す。此者は酸の添加により消褪す。

116. Salicyl-酸若くは其鹽を約 1cc の濃硫酸と約同量の Methylalcohol に混じ混合物を加熱する時は Salicyl-酸-Methyl (鹿蹄草油) の特殊の匂を發生す。



肉桂酸 $C_6H_5CH:CH\cdot COOH$

無色眞珠様結晶にして 133° にて熔融し急に之を熱する時は 300° にて蒸餾す。徐に蒸餾する時は Styren 及 CO_2 に變ず。石灰と共に強く加熱すれば Benzol を生ず。



肉桂酸は冷水には溶解すること極めて小なるも、湯熱、Alcohol、Ether 及 Chloroform によく溶く。

117. 中性溶液に鹽化石灰を加ふる時は肉桂酸石灰を沈澱す。此沈澱は熱湯に溶解し冷却に際し再び析出す。



118. 鹽化鐵に遇へば鹽基性肉桂酸鐵鹽の淡黄色沈澱を發生す。

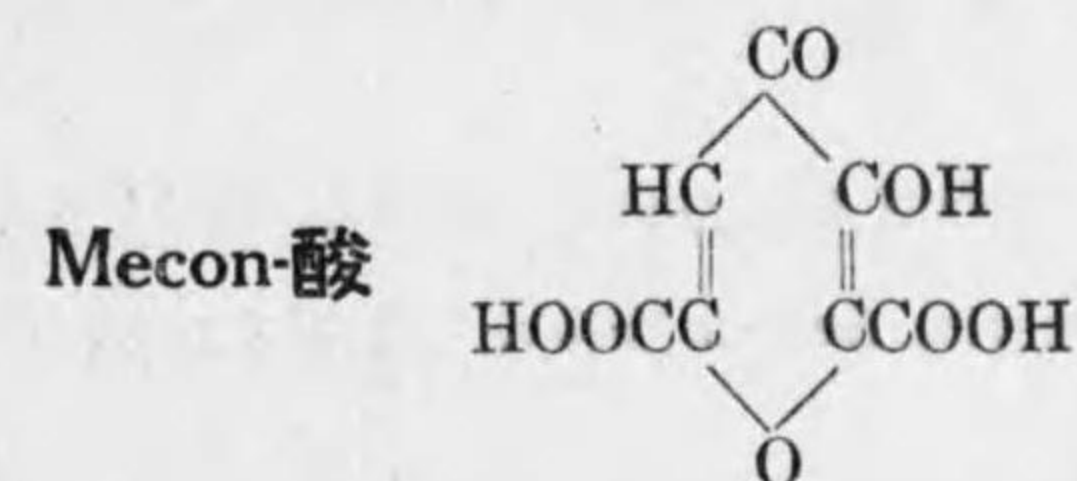
119. 肉桂の瀉性溶液に過-Mangan-酸加里を加へ熱する時は Benzaldehyd を發するを以て匂により之を検出するここを得。

馬尿酸 $C_6H_5CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$

無色無臭の斜方柱晶若くは針晶をなし 187.5° にて熔融す。冷水には溶解難く (1:600)、熱湯には可なり溶解す。Alcohol によく溶解するも Ether にはとけ難し石油-Ether には溶解せざるを以て安息香酸(石油-Ether に溶解す)より分つことを得。

120. 中性溶液に鹽化鐵を加ふる時は褐赤色の馬尿酸鐵を沈澱す。此者は Alcohol に溶解す。

121. 中性溶液に硝酸銀を加ふる時は馬尿酸銀の白色沈澱を發生す。此物は熱湯に溶解し冷却に際し結晶を析出す。(此際結晶の析出する迄には一定時間放置するを要するここあり)。



Morphin と結合して天然に存し阿片中毒の際検出を要せらるることあり。小板晶若くは斜方柱晶をなし三分子の水を含有す。冷水には殆んど溶解せざるも熱湯にはよく溶解す。Alcohol にも亦よく溶解す。

122. 硝酸銀に遇へば淡黄色の Mecon-酸銀の沈澱を發生す。此ものは容易く安門に溶解して淡黄色の溶液を作る。

123. 鹽化石灰を加ふる時は白色絹絲様の石灰鹽の結晶なる $C_5H_2O_8(COO)_2Ca$ を析出す。

124. 鹽化鐵を加ふる時は紫褐色を發生す。之を煮沸するも醋酸鐵若くは蟻酸鐵の如く鹽基性沈澱を容易に作るここなし。



Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$

無色針晶をなし其熔融點は 131°、其沸點は 210°。水、Alcohol、Ether に容易く

溶解するも Chloroform 及 Benzol には餘り溶けず。大なる毒性を有し磷中毒に似たる症狀を呈す。

125. Pyrogallol の鹵性溶液は速かに酸素を吸収して褐變す。

126. 石灰水を加ふれば、先づ紫色を呈し直ちに褐色に變ず。

127. Fehling の液は加熱に際し Pyrogallol によりて還元せらる。銀液は常溫に於て直ちに之により還元せらる。

128. 少量の Pyrogallol を約 1cc の水に溶解し、之に 1-2 滴の Formalin を加へたる後約 2cc の濃鹽酸を加へ數分間放置する時は白色の沈澱發生し此のものは速かに赤變し更に深紫色に變ず。

129. 鹽化鐵は赤褐色の色彩を呈せしめ、第一硫酸鐵は美麗なる紫青色の色彩を發せしむ。

沒食子酸 $C_6H_2(OH)_3COOH$

淡黄褐色の結晶をなし一分子の結晶水を含む、冷水には溶くること少なきも、熱湯にはよく溶解す Alcohol, Glycerin, Aceton 等によく溶解するも、Ether には僅かに溶解するに過ぎず。

130. 鹽化鐵を加ふれば深青色を呈し又は沈澱を發生す、沈澱は過剰の試薬に溶解して綠色の溶液を作る。

131. 第一硫酸鐵に遇ひて天青の色彩を呈す。

132. 赤色血滴鹽の安門性溶液を加ふれば赤色を呈し後褐色に變ず。

133. 青化加里を加ふれば石竹色を生じ其色彩は直ちに消褪するも空氣をよく振盪する時は色彩再び出現す。

134. 石灰水若くは Baryt-水を加ふれば青色沈澱を發生す。量小なる時は單に青色を呈するに止まり、其量尙微小なる時は赤色を呈す。

鞣酸

純粹なるものは無色非晶性の物質にして著しく收斂性の味を有す。水によく溶解す。溶液に鹽酸及硫酸を加ふる時は沈澱す。稀 Alcohol に容易く溶解するも無水-Alcohol 及 Ether に溶けず。

135. Gelatin 溶液を加ふる時は白色若くは淺黄色の沈澱を生ず(沒食子酸及 Pyrogallol と異なる處なり)。

136. 鹽化鐵を加ふれば鞣酸鐵は綠青色の沈澱を析出す。

137. 石灰水は灰色の沈澱を生ず。

138. 第一硫酸鐵は黒紫色の色彩を生ず。

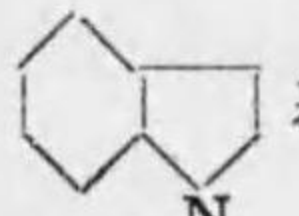
139. 硝酸鉛は鞣酸鉛の白色沈澱を生ず。之に反し沒食子酸及 Pyrogallol は硝酸鉛に遇ふも沈澱を發生せず(但し此等のものも醋酸鉛にて沈澱を生ず)。

Indol

小板晶を形成し 52° に於て熔融す。水蒸氣と共に揮發し一種不快の匂を有す。Alcohol, Ether, Chloroform, Benzol, Ligroin 等に可なりよく溶解す。弱き鹽基にして強き酸と共に鹽類を作る。

140. Indol-液 1cc に 2-3 滴の Formalin を加へ之れに 1cc. の濃硫酸を追加して靜かに振盪する時は紫赤色を呈す。

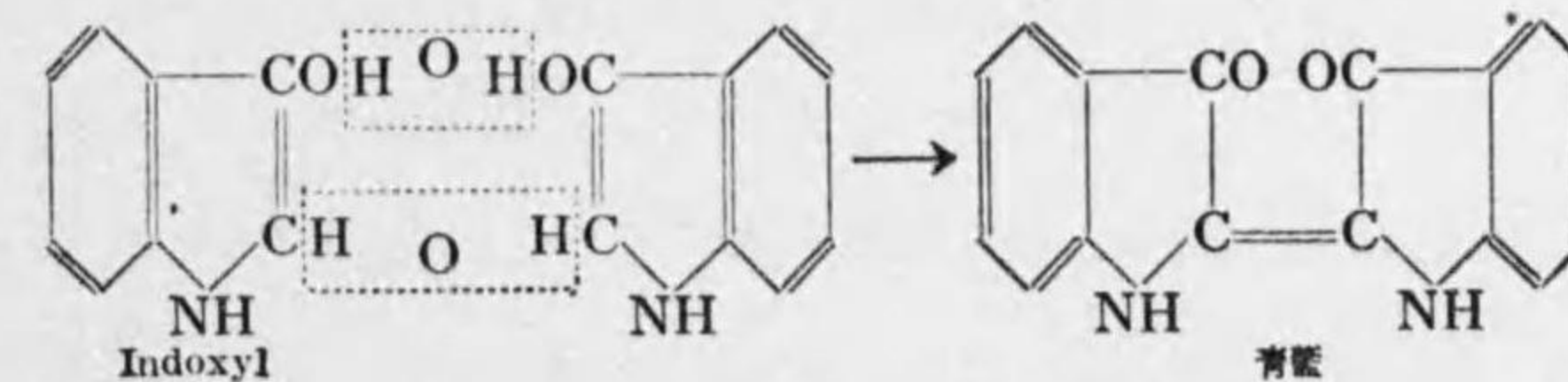
141. 前項の實驗を Formalin に代ふるに Glyoxyl-酸を用ひて復試すべし。

注意: 此時行にる反應は  基に基くものにして Indol の誘導體例へば

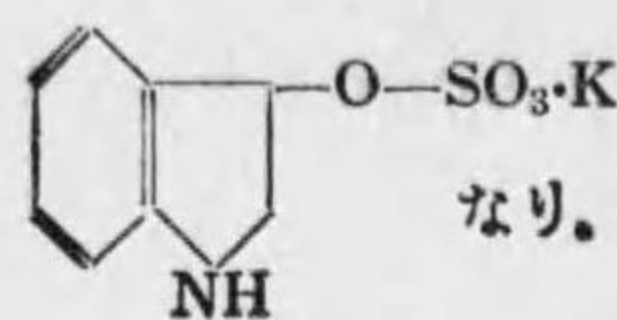
Tryptophan 等に於ても亦發現す。

142. Indol-赤色反應 Indol-液に約十分の一量の 0.02% 亞硝酸加里液を加へ然る後注意して濃硫酸を下疊すべし兩層間に赤色發現す。

143. 尿に同量の Obermeyer の試薬(比重 1.2 なる濃鹽酸 1l に 2-4g の鹽化鐵を加へたるもの)及び 2-3cc の Chloroform を添加し靜かに反轉混和せしむる時は尿中に存する尿-Indikan は青藍に變じて Chloroform に移行す。



尿-Indican は Indoxyl-硫酸の加里鹽



第三章 糖質, 脂質, 蛋白質

葡 萄 糖

無色無匂の結晶を形成し一分子の水を含有す。蔗糖よりも甘味少なし。水及稀 Alcohol によく溶解するも強 Alcohol には溶け難し, Ether には全く溶解せず。右旋性を呈し其比旋 $[\alpha]_D = 52.5^\circ$ 。

201. 濃硫酸 を冷温に於て葡萄糖に加ふるも之を炭化せず(之れ蔗糖と異なる處), 一定時加熱する際始めて炭化せらる。但し葡萄糖溶液に硫酸を加ふる時冷却しつつ添加せざれば發熱の爲めに炭化を惹起するこゝあり。

202. 苛性曹達と共に葡萄糖を加熱する時は先づ黄色となり次で赤褐色に變ず, 此時溶液に稀硝酸を加へ酸性となす時は色は淡黄に變じ, 焦けたる糖の如き匂を發す(蔗糖は此の如き變化を起さず)。

203. Trommer の試験 A) 豫備試験 約 8cc の 1% 硫酸銅液に 8cc の 10% 苛性曹達液を加ふる時は青色の水酸化銅の尠大なる沈澱發生す, (注意 i を見よ) 該溶液の一部即約 3cc を他の試験管に採りて加熱する時は青色の沈澱は黑色に變ず, 之れ黑色の酸化銅發生したるが爲めなり(注意 ii 参照) 殘液を四分し之れに Glycerin, 酒石酸加里曹達液(30%), 枸橼達液(20%)及葡萄糖液(M/10)を一滴宛添加し振盪すれば何れも沈澱溶解す之を加熱するに Glycerin, 酒石酸加里曹達及枸橼酸曹達にて溶解したるものは何等の變化を見ず, 之に反し葡萄糖を添加したるものは加熱に際し亞酸化銅の赤色沈澱を生ず(注意 iii)

注意: i) $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}(\text{OH})_2$

ii) $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{CuO}$

iii) 遊離 Akehylid 又は Keto-基を有する糖は銅, 蒼銅, 銀其他重金屬鹽の鹵性溶液を還元す。

B) 本試験 3cc の糖液に同量の 10% 苛性曹達液を加へ 1% 硫酸銅液

を滴下して其の都度強く振盪し微量の沈澱が浮游するを度こして硫酸銅液の添加を止め溶液の上方を温めて其の結果を観察すべし、硫酸銅の量多きに過ぎ且つ熱度高きに失する時は酸化銅の黒色沈澱發生の虞あるを忘るべからず、糖量甚だ小なる時は硫酸銅液の添加大に過ぐるこみ常なるを以て此際は過剰の水酸化銅を溶解せしむる目的を以て少許の酒石酸加里曹達を添加すべし。

204. Fehling の試験 Fehling の試薬(第23項注意参照) 3cc を煮沸して變化なきを確めたる後糖液の數滴を加へて加熱を持続すべし、亞酸化銅の赤色沈澱發生す。

注意: 本試験に行ふに當り被檢液若し酸性なる時は豫め滴を以て中和するを要す、又若し多量の安門鹽を混有する時は少しく過剰の滴を加へ且つ二三分間煮沸して安門を驅除し置くべし、之れ安門-Ion は亞酸化銅-Ion と結合し無色の錯-Ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ を作成して赤色亞酸化銅の沈澱の發生を妨ぐるが爲めなり。

205. Benedict の試験 a) 豫備試験 2cc の糖液に同量の濃苛性曹達液を加へ、二分間煮沸したる後之に半容量の Fehling 試薬を加へて放置するに還元作用起らざるか又は其度甚だ微弱なり、之れに反し糖液 4cc に大刀尖量の炭酸曹達の結晶を加へて二分間煮沸し流水下に冷却したる後之れに半容量の Fehling の液を加へてその儘放置する時は明かに還元作用を發現す。

注意: 糖は滴の爲めに、加熱することなくして Fehling の試薬を還元する物質を生じ此者は苛性曹達によりて全く破壊せらるるも炭酸曹達によりては破壊せらるること微なるを示すものなり。

b) 本試験 Benedict の試薬(173g の枸橼酸曹達及び 90g の無水炭酸曹達を約 600cc の蒸餾水に加温溶解し襞折濾紙を以て濾過したる後水を加へて 850cc となす、別に 17.5g の結晶硫酸銅を 100cc の水に溶解し水を加へて 150cc となし、之れを注意して少量宛枸橼酸鹽溶液に加ふ、此液は久しく保存に堪ゆ) 5cc に約 7-8 滴の含糖液を滴下し一二分間強く煮沸したる後放置して自然に冷却せしむべし、此時糖の分量に應じて赤、黄、綠色の沈澱發生す。

蔗糖, 麥芽糖, 乳糖, Arabinose 等の M/10 溶液及び 1% 澱粉溶液を

用ゐて Benedict の試験を追試し其結果を観察すべし。

注意: 此方法は尿中の糖を検出するに適す、之れ炭酸曹達の滴性度に於ては尿中の尿酸鹽, Kreatinin 等による還元作用發現することなく且つ糖の分解度甚しからざるが故なり、(第96項注意参照)。

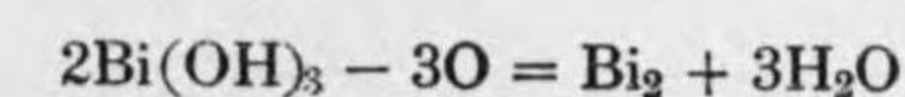
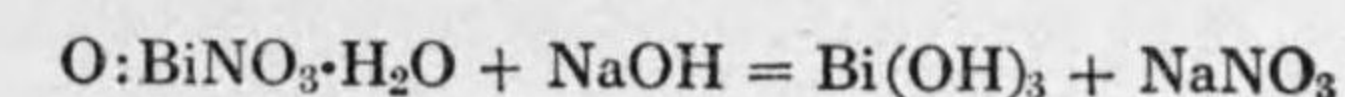
206. Barfoed の試験 5cc の Barfoed の試薬(13.3g の中性醋酸銅を 200cc の水に溶解し 38% 醋酸 5cc を加ふ)を試験管に採り之れに 1cc の含糖液を加へ煮沸せる水浴上に 5 分間熱し赤色の亞酸化銅沈澱の發生するか否やを検すべし、此の際反應未だ明かならざる時は其の儘放置して數分間の後再び沈澱發生の有無を観察するを要す。

注意: i) 一糖類は醋酸溶液に於て銅鹽を還元する性を有するを以て何れも本反應を呈す、之れに反し二糖類には此の性状を缺く、然れども久しく加熱を持続する時は二糖類も醋酸の爲めに水解せられて一糖に變するを以て此反應を呈することあるを忘るべからず。

ii) 三本の試験管に Barfoed の試薬をとり各別に蔗糖, 麥芽糖, 乳糖 1cc を加へて煮沸せる水浴内に熱し 5 分毎に之を検査し還元發生するに要する時間を比較すべし。

207. Nylander の試験 含糖液 5cc に $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{5}$ 容量の Nylander の試薬(40g の酒石酸加里曹達及び 20g の次硝酸蒼鉛 $(\text{O}:\text{BiNO}_3)$ を 8% 苛性曹達液 1l 中に溶解す)を加へ煮沸せる水浴内に 5 分間煮沸したる後放置すべし、糖量小なる時は速に、糖量小なる時は遅く黒色の金屬蒼鉛析出すべし。

注意: i) 此際金屬蒼鉛の析出するは



ii) 尿酸鹽及び Kreatinin 等は本反應を呈せざるも Glycuron-酸は本反應を現はす。

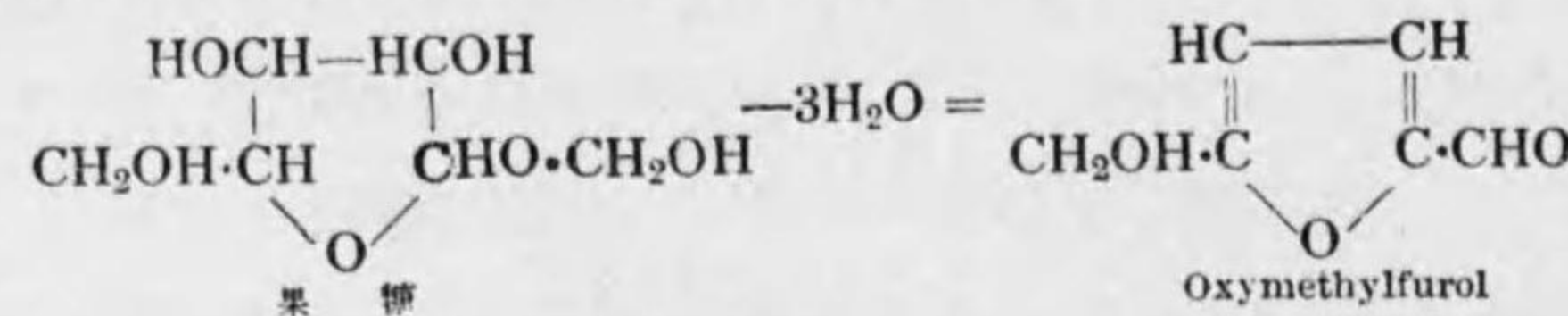
208. 銀鏡試験 清淨なる試験管に 5cc の安門性銀液を採り之に 2cc の葡萄糖溶液を加へ水浴中に於て加温する時は銀液は還元せられて試験管壁に金屬性銀を沈着し美麗なる銀鏡を生ず。

注意: 第21項参照

209. Pikrin-酸試験 Pikrin-酸溶液 3cc に炭酸曹達液を滴下して滴性

を同量の水にて稀釋したるものなり.

- ii) 本反應は鹽酸の爲め糖より Oxymethylfurol 發生し之れが酸性液中に於て Resorcin と作用して色彩反應を呈するものなり.



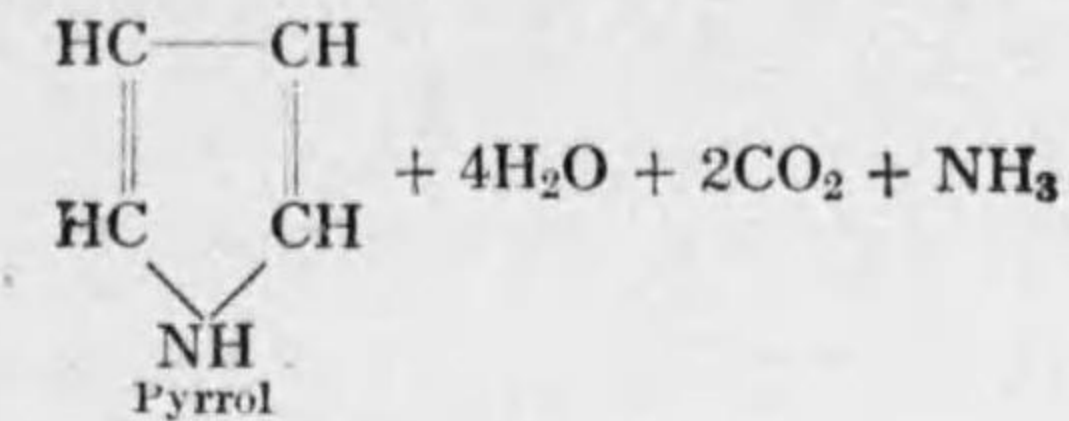
- iii) 本反應は通常 Keto-糖殊に果糖に於て最著明に現る其他葡萄糖等に於ても長時間煮沸を繼續する時は溶液赤色となる然れども此時に於ても通常著色沈澱を發生するに至らず.

Galactose

168° にて熔融する微小結晶を形成す.

215. 粘液酸の試験 試験管に 2g の Galactose (又は乳糖) を採り之れに約 10cc の濃硝酸を加へ排煙棚内に於て水浴上にて加熱する時は盛に褐色の瓦斯 (NO₂) を發生す. 之を更に濃縮して 2-3cc に至らしめたる後火焰を除去し冷却し之に 5cc の水を加へ強く攪拌して結晶の析出を得しめ, 之を翌日迄放置すへし. 其上清を棄て少量の蒸留水を注加攪拌して再び上清を去りたる後結晶を濾紙間に壓搾して水分を除去すべし, 結晶は 212-215° にて熔融す. 此結晶の一部を蒸發皿に採りて過剰の安門を加へて溶解せしめ, 溶液を水浴上にて蒸發して得たる残渣の一部を乾燥せる試験管に容れ火焰上にて加熱すれば Pyrrol (C₄H₄NH) を發生す, 此際鹽酸を以て濕したる松檜等の木片を試験管口に挿入する時は深紅色を呈す之れを Pyrrol-反應と云ふ.

注意: i) 此時行はるる變化は



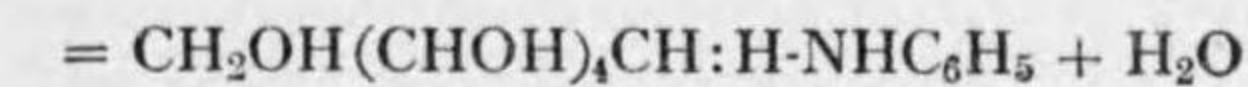
- ii) 乳糖を用ひたる時は如何

蒟蒻糖

無色吸濕性の結晶を形成し 132° にて溶解す. 水によくとけ, Alcohol には僅かに溶解し, Ether にはとけず.

216. Hydrazon-試験 3% の蒟蒻糖溶液 5cc を採り之れに同量の醋酸-Phenylhydrazin-液を加へ強く振盪する時は濁濁し暫時にして Mannohydrizon の結晶析出沈澱す.

注意: i) $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO} + \text{H}_2\text{N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$



- ii) Mannohydrizon は他の糖類の Hydrazon と異り其の溶解度極めて小なるを以てよく特異の結晶として析出す.
- iii) 醋酸-Phenylhydrazin-溶液は鹽酸-Phenylhydrazin 1 分に醋酸曹達 2 分を加へたるものを試験管底の球部を充すを常として採り之れに水 5cc を加へて強く振盪溶解せしめたる後濾過したるものなり.

五炭糖

217. Phloroglucin-試験 (Tollens の試験) 五炭糖溶液 2cc に同量の Phloroglucin 試薬を加へ煮沸せる水浴上に加熱する時は溶液は櫻實赤色を呈し遂に濁濁乃至沈澱を發生す.

本試験は葡萄糖には發現せず, 又果糖にては褐色を呈するに過ぎざるも Galactose 及 Glucuron-酸は五炭糖と同様の赤色を發生す. 然れども五炭糖は Galactose と異なり該沈澱を Amyl alcohol にて浸出して得たる溶液は D 及 E 線間に一條の強き吸收帶を有するを以て Galactose と區別するこゝを得べし. Glucuron-酸は全く五炭糖と同じ色彩反應を呈するにより他の試験にて鑑別するを要す.

注意: Phloroglucin 試薬は蒸留水と濃鹽酸との等量混合液に粉末 Phloroglucin を飽和して得らる。

218. **Orcin-試験** 五炭糖液に 3cc の Orcin 溶液を加へ煮沸せる水浴内に約 15 分間加熱する時發生する色彩を觀察すべし。Xylose 及 Arabinose は初め綠色を生じ次で青色, 青紫色に變じ遂に灰青色の沈澱を發生す。3-5 分間放置したる後流水下に冷却し, 沈澱を濾過し, 少量の水にて洗滌し, 95% Alcohol に溶解する時は Xylose は綠色の液, Arabinose は綠褐色の溶液を生ず。

注意: i) Orcin-溶液は 1g の Orcin を濃鹽酸と蒸留水との等量混合液 100cc に溶解して作る。

ii) Rhamnose にては黄赤色の沈澱を生じ, Alcohol 溶液は桃色を呈す。

219. **Bial の試験** 3cc の五糖溶液に 5cc の Bial の試薬を加へ煮沸水浴内に加熱する時は鮮綠色を發現し後青色に變ず。分光鏡像は CD 間に一條の吸收帶を示す。

注意: i) Bial の試薬は 1g の Orcin を 30% の鹽酸 500cc 中に溶解し之れに 10% の鹽化鐵液 30 滴を添加したるものなり。

ii) 五炭糖液の代りに Arabia Gom の溶液(5%)を用ふるも可なり但此時は Tollens の試薬を用ふるを便とす。

iii) Rhamnose は Bial の試験に際し綠色青色を發生せず先づ橙黄色を呈し次で褐色に變ず。

220. **Furfurol の試験** 以上 217-219 の試験は五炭糖が適當濃度の酸を加熱せらるる時 Furfurol を發生し之が Phenol と化合して有色體を形成するに基くものにして其色は Phenol の種類によりて異なり Orcin の時は紫青色, Phloroglucin の時は赤色を呈するなり。10g の糖に 50cc の水を加へ 250cc 圓瓶に入れ之に 15cc の濃鹽酸を加へ冷却器を具へて徐々に蒸餾する時は Furfurol は蒸餾液中に移行すべきを以て此蒸餾液に就て次の試験を行ふべし。

1) **Orcin-鹽酸反應** 218 項の糖液の代りに Furfurol-液を用ひて實驗すべし。

2) **Anilin-醋酸鹽の反應** 數滴の Furfurol-液に數滴の醋酸及 1 滴の

Anilin を滴下する時は赤色發現す。醋酸-Anilin を以て濕ほし之を乾燥したる紙を Furfurol に浸して檢するも可なり。

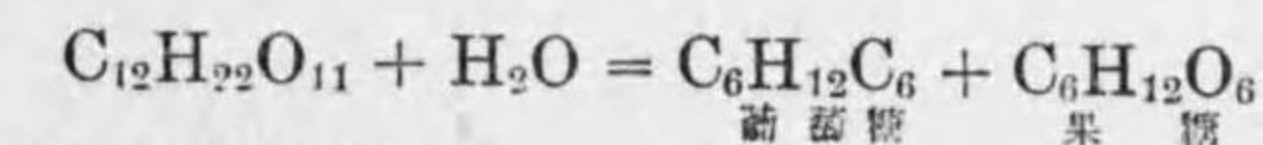
蔗糖

水より四面柱晶として結晶す。水によく溶け Alcohol には溶解すること小なり 160-161° にて熔融し冷却するも直ちに結晶とならず。200-210° に加熱せらるれば水を失ひて褐色物質(Karamel と稱す)となる。此ものは水に溶解する性を有す。[α]_D = 66.5°

221. **濃硫酸**を蔗糖に加ふる時は冷温にて褐色となり次で速かに黒色す。濃厚なる蔗糖液に濃硫酸を入れば膨脹し水蒸氣, CO₂ 及其他の瓦斯を發生す。

222. **苛性曹達** と共に蔗糖溶液を加熱するも褐變せず多くも僅かに淡黄色を呈するに過ぎず。次で之に硝酸を加へて酸性にするも焦けたる糖の匂を發生せず。(第 35 頁第 202 項参照)。

223. 蔗糖は滴性銅液並びに銀鹽溶液を還元せず, 然れども之を數分間稀硫酸を加熱して等量の葡萄糖及果糖に分解する時は Fehling の液を還元するに至る。



224.* 蔗糖を葡萄糖, 乳糖及麥芽糖の存在に於て檢出せんを欲せば Fehling の液にて還元せざる性狀を利用すべし, 即是等混合糖液を Fehling の液と共に水浴上に加熱して最早還元を起さざるに至らしめ(更に少量の Fehling の液を加ふるも青色の褪せざるを要す), 此處に發生したる亞酸化銅の沈澱を濾去し, 濾液を稀硫酸にて酸性をなし 5 分間煮沸すべし。次に溶液を苛性曹達を以て滴性をなし再び Fehling の液と共に熱する時は還元再び起りて蔗糖の存在したることを示す。

乳糖

1 分子の結晶水を含みて結晶す。普通には白色砂狀の粉末をなせり。甘味多からず。水には稍溶解するも Ether 及無水-Alcohol に溶解せず右旋性を有し [α]_D

=55.3°

225. 苛性曹達 ともに加熱すれば黄色となり次で褐赤色に變ず, 稀硝酸にて酸性をなす時は脱色し之と同時に焦けたる糖の匂を發生す。(蔗糖と異なる點なり).

226. 乳糖溶液に醋酸鉛を加へ數分間煮沸したる後, 安門を加へ沈澱を發生せしめ(安門の添加多きに過ぐべからず), 再び煮沸する時は沈澱は黄色を呈すべし.

注意: 同一操作により葡萄糖は鮭紅色, 蔗糖は無色の沈澱を得.

麥芽糖

1分子の結晶水を有する無色の針晶をなし水に容易く溶解す. 無水-Alcohol には溶解せず, 右旋性を有す $[\alpha]_D = 137^\circ$.

227. 葡萄糖の存在にて麥芽糖を検出するには Osazon を作るべし. 兩者の混合-Osazon を少量の水と共に煮沸し速かに濾過するに濾液より冷却

諸糖の鑑別

試 薬	葡 萄 糖	蔗 糖	乳 糖	麥 芽 糖
濃硫酸	冷温にては作用なし熱すれば炭化する	冷温にて炭化する	熱すれば炭化する	熱すれば炭化する
苛性曹達液と加熱	褐色, 硝酸を加ふれば魚糖の匂あり	變化なし	葡萄糖と同じ	葡萄糖と同じ
Fehling の液	熱すれば還元す	變化なし	熱すれば還元す	熱すれば還元す
醋酸鉛と安門	鮭紅沈澱	白色沈澱	淡黄紅沈澱	淡黄紅沈澱
Phenylhydrazin	Glucosazon [210°]	—	Lactosazon [200°]	Maltosazon [198°]

するに従ひ麥芽糖の Osazon 析出す, Glucosazon は熱湯によく溶解せず.

228. 乳糖及び麥芽糖 溶液を用ひ第211項に則りて Phenyllosazon を作り其形狀を描寫すべし.

注意: i) 乳糖及び麥芽糖の Osazon は葡萄糖 Osazon よりも溶解度大なるを以て其結晶は冷却したる後初めて析出す.

ii) 乳糖 Osazon は房總狀を呈し, 麥芽糖 Osazon は棕櫚葉狀の形態を有す.

多糖類

229. 糊化時に於ける澱粉顆粒の破綻 馬鈴薯澱粉顆粒を冷水に浮遊せしめ其の一滴を載物硝子上に採り顯微鏡下に檢して顆粒の大きさ並に輪紋を視たる後殘餘の浮游液を水浴中に浸して徐々に加熱し 50°-80° まで漸次溫度を上昇せしめ其間時々振盪して各 10° 毎に其一滴宛を採りて鏡檢するに澱粉顆粒は溫度の上昇と共に膨大し 60°-70° に達すれば著しく膨大して其表面に著明の龜裂を生ず, 80° 以上に於て 1-2 分間加熱したる後之れに多量の水を加へて放置し其上澄を棄て更に多量の水を注加して振盪し再び放置し上澄を棄て斯くするを三回反復したる後其の沈渣を採り稀薄沃度液 1 滴を點じて鏡檢するに紫色に染色したる Pektin-囊の殘骸を認むべし.

230. 澱粉の水解 澱粉糊 3cc 宛を 2 本の試験管に採り内 1 本の試験管には濃鹽酸 10 滴を滴下して各 1-2 分間加熱すべし. 酸を添加したるものは豫め炭酸曹達を以て中和したる後兩液に就き Benedict の試験を施行して還元力の有無を比較すべし.

231. 沃度試験 A. 小刀尖量の澱粉を數 cc の冷水に浮遊せしめたるものを濾過し濾液に 1 滴の沃度液を點じて色彩變化の有無を檢すべし.

B. 小刀尖量の澱粉に 10cc の水を加へ振盪しつつ徐々に小火焔上に翳して稀薄なる澱粉糊を作り冷後濾過し濾液に水を添加して全量 15cc まで, 之れを 3 本の試験管に等分し次の實驗を施行すべし.

1) 1 滴の沃度液を滴加するに溶液は青色を呈す, 之れを熱すれば褪色し冷却すれば再び現色す.

2) 2-3 滴の苛性曹達液を加へたる後沃度液 1 滴を滴加するも青色を呈せず, 之れに注意して稀鹽酸を滴加する時は初めて青色となる.

3) 少許の Alcohol を加へたる後沃度液を滴加して色彩變化の有無を檢すべし.

注意: 沃度澱粉の青色反應は澱粉微子に沃度が吸着せられて發現するものなるを

以て凡て沃度の真正溶液を作成せしむるが如き要因は青色反應を妨害す、而して是等の妨害作用を除去する時は再び復歸するものなり。

C. 澱粉糊 4cc に 6cc の糊精液を混加し 2 本の試験管に分ちて其 1 には同量の飽和硫酸安門液を其 2 には同量の水を加へて何れも強く振盪し 15 分間放置したる後濾過し各濾液に 2 滴宛の沃度液を滴加して其色彩を比較すべし。

注意: 澱粉糊及び糊精の混合液に飽和硫酸安門液又は Alcohol を注加して一定濃度に達せしむる時は初めに澱粉の沈澱發生し更に濃度を増大せしむる時は糊精も亦沈澱す。

D. 糖原液 5cc に沃度液を滴加する時は帶褐赤色を呈す色彩の發生困難なる時は 1% NaCl を 1 滴添加すべし。其色彩一見沃度糊精の色彩に似たるも糖原液に於ては常に蛋白石濁を呈す。

232. 糖原液に鹽基性醋酸鉛液を滴加する時は沈澱發生す、糊精は同法に依りて沈澱を生ぜず。

233. 植物纖維素の抵抗性 A. 濾紙の作用 小濾紙片を 1% 及 10% 苛性曹達液中に投じ 1 分間煮沸するに前者は殆んど變化なく後者は纖維膨大して透明度を増し且つ煮沸を繼續する時は小破片に分裂するも溶解することなし、B. 酸の作用 1% 及 10% 硫酸中に投入せられたる濾紙片は煮沸に際し變化を認めざるも 20% 以上の硫酸中に於て振盪しつつ 1 分間煮沸する時は小纖維片に破碎せらる、濃硫酸中に於ては室温にて溶解す。

234. 鹽化亞鉛鹽酸溶液に對する溶解性 鹽化亞鉛を 2 倍量の濃鹽酸に溶解したるもの 5cc を採り之に濾紙の小片を投じ硝子棒にてよく攪拌する時は濾紙は漸次溶解すべし。此時水を加へて之を稀釋する時は植物纖維素を再び析出す。

235. 鹽化亞鉛液に對する溶解性 試験管内にて 15cc の飽和鹽化亞鉛溶液に少量の脱脂綿を加へ煮沸せる水浴内に加熱して全く溶解せしむ。溶液を 100cc の水に攪拌しつつ添加すれば纖維素は再び析出す。

236. Schweizer の試薬 10cc を試験管内に採り小濾紙片を投入し管口に Gom 栓を施したる後強く振盪する時は濾紙片溶解す、之れに酸を加へて溶液を酸性に變ぜしむる時は再び纖維素の析出するを見る。

注意: Schweizer の試薬の調製 60g の硫酸銅を 1000cc の熱湯に溶解し數滴の稀硫酸を加へ放冷して 50° に達したる頃之に比重 0.90 の安門液を加へ鹽基性硫酸銅を完全に沈澱せしめ、過剰の安門は之に數滴の稀硫酸を加へて中和せしむ。沈澱沈降せば上清を傾斜し數回熱湯にて傾斜法によりて洗滌し更に一回冷水にて洗滌したる後適當の容器内に移し之に 20% 苛性曹達液 200cc を加へよく振盪す。水酸化銅の沈澱沈降せば上清を傾斜し水を以てよく洗滌し上清液が濾及硫酸鹽を含有せざるに至りたる頃 Buchner の漏斗にて濾過し、Gom 膜壓搾法にて水を可及的除去し、更に 45-50° にて乾燥せしむ。水酸化銅の製成及洗滌は 3-4 時間内に之を結了することを要す。乾燥水酸化銅を共口罎に入れ 800cc の安門(1000cc 中に 200-210g の安門を含むもの)を加へよく振盪す。器底に沈降する不溶解物は硝子綿を以て濾過すべし。此の如き溶液 1l は 11g の銅及 200-210g の安門を含有すべし。

237. 染色 脱脂綿纖維の少許を載物硝子上に採り 1 滴の水を以て濕潤せしめたるものに鹽化亞鉛沃度を點じこれを鏡檢する時は纖維は紫染す。

注意: 鹽化亞鉛沃度液を作るには 20g の $ZnCl_2$ を 8.5cc の水に溶解し、冷却するを待ちて之に沃度液(3g KI + 1.5g I_2 を 60cc の水に溶解したるもの)を滴下し沃度が沈澱し初むるに至らしむ。

脂肪

238. 脂斑 脂肪を西洋紙上に點する時は其部透明なる、之れを小火焔上に温むるも揮散することなく久しく紙上に殘存す。

注意: 蠟油は紙片を透明ならしむるも加温に際し揮發蒸散して斑點を留むることなし。

239. 鹼化 約 1g の脂肪を小なる Erlenmeyer 瓶にさり之に約 20cc の Alcohol 性苛性曹達飽和液を加へ水浴上に於て約 30 分間之を煮沸す(此時小なる濾斗を瓶口に置き液の蒸發を防ぐべし)る時は脂肪は鹼化せられて石鹼なる。試みに 1-2 滴の反應液を數 cc の温湯に滴下し之を振盪するに透明の溶液を生じ毫も濁濁せず。若し溶液が乳化する時は未だ中性脂肪殘留し鹼化不十分なる證なるを以て此際には尙更に加熱を繼續するを要す。Alcohol 既に蒸發し盡さば尙 10cc の Alcohol を加へ加熱すべし。

鹼化完全に行はれたる時は内容を小なる樽杯に移し水浴上に蒸發乾涸せしめたる後之に約20ccの熱湯を加へ溶解せしめ、4-5滴の Methylorange 添加の下に稀硫酸を以て酸性をなし放冷せしむる時は脂酸析出して浮遊すべし。之を濾過し濾液を後の實驗の爲めに保存したる後沈澱を水にて洗滌し此沈澱に就きて Acrolein 試驗を施すに脂酸は Acrolein 試驗を呈せざるを認むべし。

先きに鹼化液を酸性をなしたる時析出したる脂酸を濾過して得たる濾液を水浴上に蒸發し、之に就て Acrolein 反應を検すべし。其結果を説明すべし。

240. Acrolein-反應 第82項に準じて Acrolein-反應を行ふに脂肪は陽性の結果を呈す。之れ Glycerin が構成成分として脂肪内に存在するが爲めなり。

241. 乳化 中性 Oliv-油 竝に酸敗したる古き Oliv-油の1滴を各0.25%炭酸曹達液5cc宛を盛りたる試験管中に滴下する時は前者にありては何等の變化を呈せざるも後者は時と共に油滴の周圍白色雲霧狀に濁濁し漸次其の廣さを増大す。之れを少しく振盪する時は全液忽ち乳様液を化す。

注意: 古き脂油は遊離脂酸を含有し該脂酸は油と結合して石鹼を形成し之れによりて油滴の表面張力は減少し微細なる顆粒に分散して乳状態を呈す。

242. 5ccの Alcohol 及10ccの Ether 混合液に1滴の Phenolphthalein を加へて2-3滴の苛性曹達定規液を添加して得たる紅色溶液に脂肪少量を加へ振盪するに脂肪若し中性脂肪のみなる時は溶液毫も褪色することなし。雖も脂肪が著しく脂酸を含有する時は溶液は脱色すべし。

Lecithin

243. Lecithin の乳化 Lecithin の小片を水中に投ずる時は漸次膨脹して細分せらる之れを振盪する時は平等に濁濁して乳化し Lecithin-水溶液を作る。

244. Lecithin の Alcohol-性溶液 3cc に2-3滴の鹽化-Cadmium 溶液を加ふる時は沈澱を生ず。

注意: 此際生じたる沈澱は Ether に溶解せず之れに反し Kephalin-鹽化-Cadmium の沈澱は Ether に溶解す。

Cholesterin

245. Salkowski の反應 乾燥したる試験管内にて少量の Cholesterin を2ccの Chloroform に溶解し之れに同量の濃硫酸を加へて靜かに混和すべし。此時 Chloroform-層は血赤色乃至紫色に染み硫酸は綠色の螢光を放つべし。之れに水を加ふれば Chloroform-層は脱色す、之れに再び多量の濃硫酸を添加する時は色彩復歸す。

246. Liebermann-Burchard の反應 少量の Cholesterin を1ccの Chloroform に溶解して之れに1ccの失水醋酸を滴下し更に1滴の濃硫酸を添加振盪する時は初め紫赤色を呈し次で紫色に變じ暫くして青色を呈する更に多量の濃硫酸を追加する時は全液忽ち深青色に變ず。

247. Digitonin の作用 少量の Cholesterin を95%温 Alcohol に溶解し之れに1%の温 Alcohol-性-Digitonin-溶液を滴加する時は Cholesterin-Digitonin-結合物の沈澱發生す

蛋白質の色彩反應

卵白は約11%の蛋白質を含有するにより卵白を緻密なる布に包み壓搾して得たる液に10倍の水を加へて約1%の蛋白質溶液を作るべし。水を添加したる際卵球素及卵粘素は析出するを以て之を濾過して得たる濾液を用いて以下の諸實驗を行ふべし。

248. Ninhydrin-反應 蛋白質の中性溶液3ccに數滴の0.1% Ninhydrin ($C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C(OH)_2$) 溶液を加へ暫時煮沸する時は青色を發生す。

注意: 此反應は遊離したる一炭素酸基及び遊離したる Amino-基を有する Amino-酸に共通なる試験にして従ひて Proteose, Pepton 及び Amino-酸にも明かなり。但し Prolin, Oxyprolin は本反應を呈せず。(第48項の注意参照)。

249. Biuret-反應 蛋白質溶液3ccに10%苛性曹達2ccを加へたる後1%硫酸銅液を滴下して振盪する時は追加したる銅液の量に應じて初め赤色を呈し次に赤紫色となり終に紫青色を呈す。

蛋白質溶液 3 cc に約 0.5 g の硫酸安門を加へたるものに就きて同様の試験を行ひ硫酸安門なき場合この色彩の相違を觀察すべし。此際更に 3 cc の 10% 苛性曹達を加へ振盪し此時發生する瓦斯及色彩の變化を注視すべし。

注意: i) 本反應は 3 個以上の Amino-酸より成る Polypeptid-屬の存在によりて發生するものなり。(第 93 項参照)。

ii) 蛋白質の溶液に就て本反應を施行する時は通常帶青紫色を發現す。蛋白質の分解産物たる Pepton 及び Polypeptid の溶液を用ひて行ふ時は帶赤紫色を呈す。

iii) 被檢液中に多量の安門鹽溶存する時は滴の注加に由りて安門を遊離し、此ものは銅-Ion と結合して錯-Ion を形成し本反應の觀察を誤らしむるを以て豫め過剰の滴を加へ加温して安門を驅除するを要す。

250. Xanthoprotein-反應 蛋白質溶液 3 cc に濃硝酸 2 cc を加へて煮沸する時は黄色の沈澱を生ずるか若くは溶液を黄染す。冷後これに安門又は滴を加ふれば橙黄色に變ず。

注意: i) 此反應は蛋白質中に含有せらるる Tyrosin, Phenylalanin, Tryptophan 等の芳香性-Amino-酸が Nitro-基化を受けて起る現象にして、従つて此等の Amino-酸を缺如する蛋白質は此反應を呈せず。

ii) 實驗の際等誤りて皮膚に濃硝酸の附着する時該部皮膚の黄染するは本反應に基因す。

251. Millon の反應 蛋白質溶液 3 cc に Millon の試薬 1 cc を加ふれば沈澱を發生す、而して此の沈澱は久しく放置せらるるか又は 60-70° に加熱せらるる時は赤染(煉瓦赤色)し此際溶液も亦赤色を帶ぶ、凝固蛋白質も亦同一の反應を呈す。

注意: i) 鹽化物、過酸化水素、Alcohol 等は此反應を妨害するを以て此等が存在する場合には多量の試薬を用ふるを要す。

ii) 此反應は水化-Benzol-核を有する Tyrosin に基因するものにして純膠及び諸種の Protamin の如く Tyrosin を含有せざる蛋白質は此反應を呈することなし、又石炭酸、Salicyl-酸等の一水酸化 Benzol-體も亦本反應を呈す(第 106 項参照)。

iii) Millon の試薬は、排氣棚内にて水銀 100 g に 150 cc の濃硝酸(50%)を加へ重

湯煎上に加熱して水銀を溶解せしめ之れに其 2 倍容積の水を混合し數時間放置したる後上清を傾斜により試薬瓶に入れ貯ふべし。本試薬の主成分は硝酸第二水銀($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸第一水銀($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$)、過剰の硝酸及び少量の亞硝酸なり。

252. Hopkins-Cole の反應 蛋白質溶液 3 cc に數滴の Glyoxyl-酸を加へ混和したる後、管壁に沿ひて靜かに 3-5 cc の濃硫酸を追加する時は兩液の接觸層に青紫色の環を發生す。管を流水下に冷却しつつ靜かに振盪すれば全液藤紫色に變ず。

注意: i) 本反應は Tryptophan の存在に基因するものなり。

ii) 本反應は硝酸鹽、鹽素酸鹽、亞硝酸鹽及過剰の鹽化物の存在により障碍せらる。

iii) Glyoxyl-酸の製法は飽和蓆酸溶液 500 cc に 2% Natriumalgam 40 g を加へ此際發生する水素瓦斯を全く揮散せしめたる後濾過し之れに其 2 倍量の水を加へて稀釋す。又は 10 g の粉末狀 Magnesium に豫め少量の水を加へて濕潤せしめたる後 250 cc の飽和蓆酸溶液を徐々に追加す。此間時々水を以て容器を冷却すべし、然る後不溶解性蓆酸 Magnesium の沈澱を濾去し濾液は醋酸を以て酸性とし之れに水を加へ全量を 1 l とす、上記の試薬に少量の Chloroform を添加して保管すべし。

253. 硫化鉛の反應 蛋白質溶液 3 cc に 1 滴の醋酸鉛液を加へ 10% 苛性曹達液を添加し振盪し白色沈澱發生したる時は更に苛性曹達液を追加し溶解せしめ、小なる火焰を以て注意して數分間煮沸すべし。溶液は黒變すべし。之 PbS を發生したるによる。

注意: 本反應は Cystin, Cystein の存在に基因するものなり。

254. Molisch の試験 蛋白質溶液 3 cc に 2-3 滴の 10% α -Naphthol 酒精溶液を加へ混和したる後試験管壁を浴ひて約 5 cc の濃硫酸を靜かに下疊せしむれば兩液層の接觸する處に紫赤の色環發生す。

注意: 本反應は蛋白質内に存する Amino-糖に基因するものにして Amino-糖に硫酸が作用したる時發生する Aldehyd と α -Naphthol とが硫酸の存在に於て縮合し有色化合物を形成するものなり。

蛋白質の沈澱反應

255. 煮沸試験 蛋白質中性溶液を6個の試験管に分ち之に以下の如き添加物を加へたる後煮沸して發生する沈澱の多少を觀察すべし。

1. 蛋白質溶液 2 cc + 水 2 cc
2. 蛋白質溶液 2 cc + 0.2% 食鹽水 2 cc
3. 蛋白質溶液 2 cc + 0.02% 醋酸 2 cc
4. 蛋白質溶液 2 cc + 0.4% 食鹽水 1 cc + 0.04% 醋酸 1 cc
5. 蛋白質溶液 2 cc + 0.02 HCl 2 cc
6. 蛋白質溶液 2 cc + 0.02 NaOH 2 cc

注意: 中性反應の蛋白質溶液の煮沸凝固は弱酸性反應に於て稍完全に行はれ鹼性反應にては滴蛋白を作成して沈澱せず。酸性度も過剰なる時は酸蛋白となり一旦形成せられたる沈澱も再び溶解す。煮沸沈澱の際食鹽, 磷酸鹽等の鹽類存在する時は沈澱の速度は促進せられ且つ沈澱度も一層完全となる。

256. 酒精 蛋白質溶液 2 cc に2倍容量の酒精を重疊する時は兩液の界面に白濁環發生す。之れを靜かに振盪するに全液強く濁濁し浮游沈澱を生ず沈澱少量なる時は少許の食鹽を追加すべし。

注意: i) 酒精による蛋白質の沈澱は、沈澱發生後直に酒精と分離し水中に投ずる時は溶解す。之れに反し沈澱後長時間を經過したるものは水、鹽類溶液、稀酸又は滴液中に再び溶解せず。但し乾酪素、膠等は水若くは弱鹼に再び溶解す。

ii) 或種の蛋白質例へば Gliadin, Hordein, Zein 等は中等濃度の酒精に却てよく溶解す。

257. 強度硝酸 3 cc. 蛋白質溶液に徐々に濃硝酸を重疊すべし。兩液の接觸面に於て沈澱の發生を見るべし、反應遲鈍なる時は10分時間の後に於て再檢すべし。

注意: 一般に過剰の硝酸は一旦沈澱したる蛋白質を再び溶解せしむるものなるも硝酸には此の性なきを以て能く尿中蛋白質の檢出に用ひらる (Heller の試験, 第618項参照)。

258. 重金属鹽

A. 3 cc の蛋白質溶液に2-3滴の硝酸水銀を滴下する時は白色沈澱發生す。之れに飽和食鹽水を追加する時は解離度小なる昇汞を形成するを以て蛋白質沈澱の一部は再び溶解す。之れに更に2-3滴の鹽酸を添加すれば再び沈澱を生ず。

B. 蛋白質液に稀薄なる硫酸銅溶液を滴下する時は帶紫青色の沈澱發生す。本沈澱は苛性曹達に溶解して紫色を呈す。(Biuret-反應)

C. 蛋白質溶液に鹽化鐵液を滴下する時は其の始めに於て沈澱發生す本沈澱は過剰の鐵液の追加によりて再び溶解す。

D. 蛋白質溶液に醋酸鉛溶液を滴加すれば白色沈澱發生す。

注意: i) 蛋白質溶液が重金属鹽によりて沈澱するは之れ恐らく陰性の蛋白-Ion に陽性金屬-Ion が作用して不溶解性の蛋白金屬鹽の沈澱を發生するものなるべく従つて溶液弱鹼性なる時は此反應著明なり。重金属鹽過剰なる時は該鹽水解による酸性度の變化により蛋白質微子は陽性電荷を得て再び溶解するものならむ。

ii) 鉛若くは水銀中毒の際下毒劑として蛋白溶液又は乳汁を服用せしむるは如何なる故ぞ。

259. 類滷體試藥

A. Ferrocyan-水素酸 3 cc の蛋白質溶液に2-3滴の強醋酸を加へ之れに1-2滴の Ferrocyan-加里液を滴加する時は白色沈澱發生す。之れを加熱するも溶解せず。

注意: i) 本反應は中性反應にては惹起せず。又中性鹽の存在する時は沈澱完全ならず。

ii) Proteose も亦本反應を呈すれども此際の沈澱は加熱する時は溶解し冷却すれば再現す。

iii) 加熱する時屢々溶液が青綠色を呈することあり。之れ蛋白質によりて Ferrocyan-水素酸の分解せらるるによる。

B. Pikrin-酸 蛋白質溶液に飽和 Pikrin-酸溶液を滴下する時は黄色沈澱發生す。

注意: 本反應を應用して作成せられたる Esbach の試藥は Pikrin-酸 10g, 枸橼酸 10g に水を加へて溶解し全量 1 l となしたるものなり。

C. 蛋白質溶液 3cc に鹽酸を加へて強酸性となしたる後新鮮なる Tannin-酸溶液を滴下する時は帶褐色の沈澱發生す。

尙 Tannin-酸の代りに 10% Wolfram-酸曹達液又は 2% 磷-Wolfram-酸液を用ゐて本實驗を反復すべし。

注意: Almén の試薬は 4g の Tannin-酸及び 8cc. の水醋酸を 50% 酒精 190cc. 中に溶解したるものなり。

D. Sulfosalicyl-酸 3cc の蛋白質溶液に 1-2 滴の Sulfosalicyl-酸試薬を加ふる時は白色沈澱發生す。

注意: 本試薬は Salicyl-酸 13g を 20g の硫酸中に加温溶解し冷後之れに 67cc の水を加へて作成す。

E. Trichlor-醋酸 3cc 蛋白質溶液に 10% Trichlor-醋酸液を滴加する時は白色の沈澱を發生す。

注意: 以上各沈澱反應の鋭敏度を比較觀察すべし。

第四章 類滷體

植物性類滷體は殆んど全く雙子葉植物に限らる (Colchicin は單子葉植物中にあり) るも菊科植物及び唇形科植物中には含有せられず, 植物中には主として有機酸(枸橼酸, 林檎酸, 鞣酸等)と化合して存在し大なる生機學的作用を有するにより醫療に用ゐらるるもの多し, 多くの類滷體は著しく有害にして且甚だ苦き味を有す。

殆んど凡ての類滷體は無色, 無臭, 結晶性にして C, H, N, O を含有す。尤も中に Nicotin, Coniin 及 Spartein の如く酸素を含まざるものあり是等は不快なる一種獨特の匂を有す。

2-3 の例外を除く時は類滷體は殆んど全く水に溶解せず, 無水-Alcohol, Benzol, Chloroform 及 Amyl alcohol に溶解し, 又 Morphin 及 Narcein 以外は Ether にも亦よく溶解す。各種溶媒に對する溶解度により分離を行ひ得るこゝあり。

類滷體は普通第三次若しくは第二次 Amin にして一般に酸と結晶性鹽類を形成す。尤も或場合には滷の性状微弱にして鹽は水解を蒙むるものあり。鹽は一般に水によくさけ, Ether, Benzol, Chloroform 等には溶解せず, 鹽水溶液に苛性曹達を加ふる時は類滷體を析出せしむるこゝを得るも Morphin の如きものにては滷の過剰に再び溶解す。

類滷體を沈澱せしむる一般試薬は:

- a) 鞣酸—白色又は黄色沈澱
- b) Pikrin-酸—黄色の結晶性沈澱
- c) 昇汞—白色又は黄色沈澱
- d) 沃度菅鉛加里 (Dragendorff の試薬)—橙赤色沈澱
- e) Lugol の液—褐色沈澱
- f) 沃度水銀加里 (Mayer の試薬)—白色又は黄色沈澱
- g) 磷-Molybden-酸—淡黄乃至褐黄色沈澱

特殊試薬

或種類滴體は特殊の試薬により極めて鋭敏に検出せらるるを得。之には類滴體若くは其鹽の少量を磁製板若くは蒸發皿にのせ之に特殊試薬の一滴を加へて検すべし。

Erdmann の試薬 濃硝酸 6 滴を 100 cc の水と混じ、此混合液 25 滴を 50 cc の濃硫酸と混じたるもの。

Froehde の試薬 濃硫酸に 1% の割に Molybden-酸安門を加へたるもの。

Mandelin の試薬 0.5 g の鹽化-Vanadium 又は酸化-Vanadium を 100 cc の濃硫酸と熱して作りたるもの。

OPIUM-類 滴 體

(Morphin, Apomorphin, Codein, Narcotin)

Morphin $C_{17}H_{19}NO_2$

阿片中に Mecon-酸鹽として存在す。白色透明柱晶をなし一分子の水を含む。冷水には殆んど溶解せず 160 分の熱湯に溶解す。溶液は鹼性反應を呈す。Ether, Chloroform, Benzol, Alcohol に殆んど溶解せず。熱-Amyl alcohol が最良の溶媒なり。Morphin の鹽類は容易く水及 Alcohol に溶解す。鹽溶液に苛性曹達を加ふれば析出するも其過剰に直ちに溶解す。安門には溶解すること小なるにより安門は最良の沈澱劑なり。

301. 乳鉢内にて少量の Morphin を 3-4 倍量の蔗糖とを充分に混和し之を白陶土板上にのせ、之に一滴の濃硫酸を加ふる時は深紅色の色彩生ず (Apomorphin にては色彩現はれず)。

302. 蒸發皿内に於て少量の濃硫酸に少量の Morphin を溶解し之に痕跡の砒酸鹽を加へ温むるに深青綠色の色彩現はる。

303. 蒸發皿内に於て少量の Morphin に數滴の濃硫酸及び小片の第一硫酸鐵鹽を加へ一分間水浴上に加熱しよく攪拌す。放冷後之に安門を加ふる時は赤色となり次で紫色に變ず (Codein との區別)。

304. 少量の Morphin に第二鹽化鐵の一滴を加ふれば青綠色の色彩發生す。之に赤色血滴鹽を加へ硝子棒を以て攪拌すれば伯林青の深青色沈澱を生ず。

305. 沃度酸溶液に Morphin 溶液を加ふる時は沃度を遊離す。若し Morphin の濃度小なる時は澱粉糊を用ひて沃度の存在を検すべし。

306. Morphin を Formaldehyd にて潤ほし之に 2-3 滴の濃硫酸を加ふるに紫赤色を表はし次で紫青色に變ず。

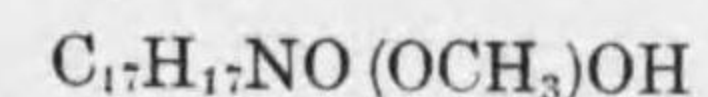
Apomorphin $C_{17}H_{17}NO_2$

雪白色非晶性物質にして容易く Alcohol, Ether, Chloroform 及 Benzol に溶解す。

307. 硝酸を加ふれば紫赤色を呈し次で Mahogani-褐色に變ず。

308. 第二鹽化鐵を加ふれば赤色乃至紫赤色を呈し加熱により褐黑色を變ず。

Codein (Methylmorphin)



斜方形柱晶をなし其内に一分子の水を含有す。無水の Codein は 150-155° に於て熔融す。Alcohol, Amyl alcohol, Ether, Chloroform 及 Benzol によく溶解し、熱湯にも亦かなり溶解す。其鹽はよく水に溶解す。

309. 少量の Codein を乳鉢内にて約 3 倍量の糖と共にとりこみ此混合物を濃硫酸を以て濕ぼす時は淡紅色を呈し徐々に紫赤色に變ず。

310. Codein を濃硫酸に溶解し之に一滴の濃硝酸を加ふれば深紅色を呈す。

311. Codein の微量を Formaldehyd にて濕し之に 2-3 滴の濃硫酸を加ふれば青紫色發現す。

Narcotin $C_{22}H_{23}NO_7$

Alcohol より無色の針晶若くは柱晶として結晶し 176° の熔融點を有す Alcohol, Ether, Chloroform に溶解するも水には殆んど溶けず。弱き鹽基にして其鹽の溶液は水解を蒙り酸性を呈す。

312. 濃硫酸を蒸發皿内に於て微量の Narcotin に加ふれば綠黄色を生

じ之を水浴上に加熱すれば深褐赤色となり次で汚紫色に變ず。Narcotin を濃硫酸に溶解したるものに重-Chrom-酸加里を加ふれば美なる褐色を呈す。

313. 少量の Narcotin を蒸發皿上にて濃硫酸に加熱し之に一滴の鹽化鐵を加ふれば初め褐赤色を呈し次で深-Crimson-色を生ず。

314. 少量の Narcotin を約4倍量の糖きよく研磨し之を濃硫酸にて濕ぼす時は Mahogani-褐色を呈す。

CINCHONA-類 滴 體

Cinchona 類滴體は皆著明なる鹽基性性狀を有し中には安門化合物を分解するものあり。遊離類滴體は一般によく Ether 及 Chloroform に溶解す。或種の Cinchona 類滴體の硫酸鹽溶液は強き青色の螢光を呈す。Chinin, Chinidin, Cinchonin 等之に屬す。

Chinin $N_{20}H_{24}N_2O_2$

Chinin は普通非晶性物質として存在し、之を Alcohol より結晶性に製出することを得、水には溶解すること少なるも、安門水には稍とけ易く、石油-Ether 及 Benzol にはよく溶解す。強き鹽基にして其溶液は赤色 Lackmus を青變す。

315. Chinin を稀硫酸に溶解したる液は強き青色の螢光を呈す。此螢光は稀薄なる溶液に稀硫酸を多量に加へたる時最も著明にして試験管を黒色紙の前に持し上より瞰下したる時最もよく之を認むることを得。

316. 蔞酸安門を硫酸-Chinin-溶液に加ふる時は白色結晶性沈澱を生ず (Chinidin は沈澱を發生せず)。振盪して沈澱の發生を促すべし。

317. 少量の硫酸-Chinin-を醋酸に溶解し同量の Alcohol を加へ之に沃度酒精溶液を加へ加熱し數分間放置する時は Iodchinin の結晶性黒色粉末を析出す、此者には一種特有の金輝あり。

318. Thalleochinin-反應 稀薄なる臭素水の 1cc を 1cc の硫酸-Chinin-溶液に加へ 2-3 滴の安門を添加する時は鮮綠色の沈澱又は色彩著はる (Thalleochinin)。之に數滴の新鮮赤色血滴鹽溶液を加ふれば色彩は褐赤

色に變ず (Roseochinin)

319. Mandelin の試藥 を加ふるも何等の色彩を生ぜず之に一滴の硝酸を加ふるに至りて初めて紫色を呈す。

Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O_2$

Alcohol より單斜柱晶若くは針晶として結晶し 2 分子の水を含有す。無水-Chinidin は 168° にて熔融す。水に溶解し、Ether 及 Alcohol にも亦可なり溶解す。

320. 沃度加里の溶液を加ふる時は重き砂様沈澱を發生す。

321. Thalleochinin の反應を呈す (第 318 參照)。

322. Mandelin の試藥は色彩を發生せずされど此混合物に一滴の硝酸を點すれば紫色を呈す。

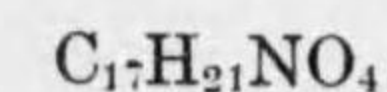
Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O_2$

光輝ある白色柱晶をなし 255° にて熔融して無色の液となり更に高温にて昇華す。冷水には殆ど全く溶解せず熱湯にも亦僅かに溶解するに過ぎず。熱-Alcohol に可なり良く溶け、Amyl alcohol には更によく溶解す。6 容の Chloroform 及一容の Alcohol 混合液に最も容易く溶解す。溶液は鹼性反應を呈す。其鹽は水及 Alcohol に可なり溶解す。

323. Cinchonin-鹽溶液に黄色血滴鹽を加ふる時は淡黄糊様性沈澱を生ず (Ferrocyan-cinchonin) 黄色血滴鹽の量を過剰にし混合物を注意して加熱すれば沈澱は溶解し、冷却に際し黄金色の結晶を析出す (特異の反應なり)。

324. Mandelin の試藥 Cinchonin-液に Mandelin の試藥を加ふるも何等の色彩を發生せず、然れども之に一滴の硝酸を加ふるに及びて紫色出現す。

Cocain (Methyl-benzoyl-ecgonin)



Coca-葉に含有せらるる特殊の類滴體にして無色の柱晶をなし $97-98^\circ$ にて熔融し、更に高温にて昇華す。(此時一部分解す)。水にとけ難く、Alcohol, Ether, Chloroform,

Benzol, 石油-Ether に容易く溶解す。強き鹽基にして其鹽は容易く水に溶く、局所麻酔に用ゐらる。

325. Cocain を濃硫酸及數滴の Alcohol と共に煮沸するに芳香性特異の匂(安息香酸-Ethyl)發生す。蓋し Cocain は酸と共に加熱すれば分解せられて安息香酸, Methylalcohol 及 Ecgonin となるが爲なり。

326. Cocain の中等濃度の溶液に過-Mangan-酸加里を加ふれば過-Mangan-酸-Cocain の紫色沈澱發生す。

327. Cocain-溶液に Chrom-酸加里を加へ、更に 2-3 滴の濃-HCl を加ふれば黄色の沈澱發生す、多くの類滴體は中性溶液に於て Chrom-酸加里に遇ひて沈澱を發生するも Cocain は HCl を加ふるに非ざれば沈澱を起さず。

Strychinin $C_{21}H_{23}N_2O_2$

Strychinin は Brucin と共に *Strychnos Nux Vomica* 及 *St. Ignatius* 豆の種子及樹皮中にあり。無色の針方柱晶をなし強滴性を呈す。水に僅かに溶け、Alcohol 及 Ether に溶解せず、稀 Alcohol にも溶け難し之に反し Chloroform によく溶解す、鹽類は水及 Alcohol によく溶解す。

328. Strychinin に一滴の濃硫酸を加ふるに何等の色彩を呈せざるも微量の重-Chrom-酸加里粉末を加ふれば青色乃至紫色の色彩を發生す。

329. 硝子皿上に於て少量の Strychinin を蔽ふに重-Chrom-酸加里液を以てし之に 1 滴の硝酸を加へ 1 分間位攪拌したる後過剰の重-Chrom-酸液を傾寫し皿上の残渣を少量の水を以て洗滌し水分をよく排除すべし、此くして皿上に殘存する重-Chrom-酸-Strychinin に數滴の濃硫酸を加ふれば紫色の色彩出現す。

330. Mandelin の試薬の添加により青色を呈し之は忽ちに紫色に變ず、安門を添加すれば薔薇紅色に變ず(之れ他の類滴體の存在に於て Strychinin を檢出する一法なり)。

Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$

無色透明の結晶をなし水に溶解すること難く、無水-Alcohol, 熱 Amylalcohol,

Chloroform 等によく溶解す、Ether には殆ど溶解せず。鹽類は水によく溶解す。

331. 濃硫酸により微薔薇紅色を呈し之は徐々に黄色に變ず (Strychinin との區別)。數片の重-Chrom-酸加里を加ふれば赤褐色發生す。

332. 少量の Brucin を蒸發皿上に置き濃硝酸を以て濕ぼす時は赤色現はれ次で之は黄赤に變ず、水浴上に蒸發乾固すれば色彩は黄褐色となる。更に加熱して過剰の硝酸を去りたる後、一滴の第一鹽化錫を加ふる時は黄色變じて濃紫色となる。

333. 少量の粉末 Brucin に蒸發皿上に於て數滴の第一硝酸水銀溶液を加ふるも何等色彩の變化を見ず。然るに之を水浴上に蒸發する時は赤色現はれ其邊縁は紫色となる。

Veratrin $C_{37}H_{59}NO_{11}$

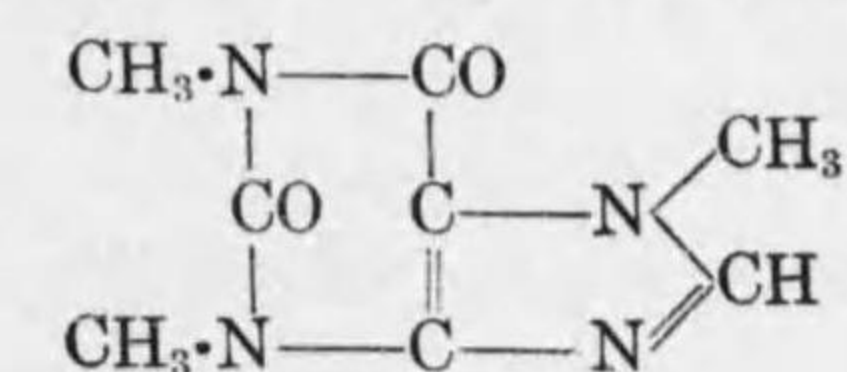
Veratrum sabadilla の種子中に存す。非晶性白色又は灰白色粉末として得らる、著しく粘膜炎を刺戟する性を有す。Chloroform 及 Alcohol にとけ、Ether 及 Amylalcohol には溶解すること少なし。

334. Veratrin の少量を約 4 倍容量の蔗糖と共に研磨し濃硫酸を以て濕ぼすに黄色發生す之は漸次褐綠色、深綠色を経て終に藍青色に變ず。

335. 少量の濃鹽酸に溶解する時は無色の溶液を得之を煮沸すれば赤色に變ず。

336. Froehde の試薬を加ふれば櫻實赤色を呈し漸次綠色に變ず。Veratrin 微量なる時は色彩の變化も亦甚遅し。

Coffein 又 Thein (Trimethylxanthin)



咖啡又は茶の中に含有せらる。美なる絹絲様針晶をなし 231-233° にて熔融す。水, Alcohol, Ether, Chloroform に溶解す。弱き鹽基なるを以て其鹽類は水解を蒙り

易し。

337. 曹達石灰と共に約 180° に熱する時は安門を發散し炭酸油鹽及青化物を生ず。水に溶解し青化物の試験を行ふべし。

338. Murexid-反應 蒸發皿内にてよく臭素水にて濕ほし水浴上にて蒸發乾涸する時は黄色の残渣を得。之を尙熱する時は Crimson-色となり。此時之に安門を添加すれば紫紅色に變ず。

339. Mayer の試薬によりて沈澱せず。之にて他の多くの類油體より區別するここを得。

Atropin C₁₇H₂₃NO₃

Atropa belladonna の葉及根より得らる。Hyoscyamin と異性體をなす。無色の結晶として得られ 115° の熔融點を有す。水に溶くこと少なるも、Alcohol, Ether, Chloroform には容易く溶解す。瞳孔を散大する作用あり。

340. 發煙硝酸を以て濕ほし水浴上に蒸發乾涸したる後残渣を一滴の苛性加里酒精溶液にて濕ほすに美なる紫色を發生す。

341. 少量の Atropin を約 0.5 cc の濃硫酸に溶解し之に NaNO₂ の小片を加へ硝子棒を以て攪拌したる後更に一滴の苛性加里酒精溶液を加ふるに美なる石竹色を呈す。

Nicotin C₅H₇NC₅H₇N

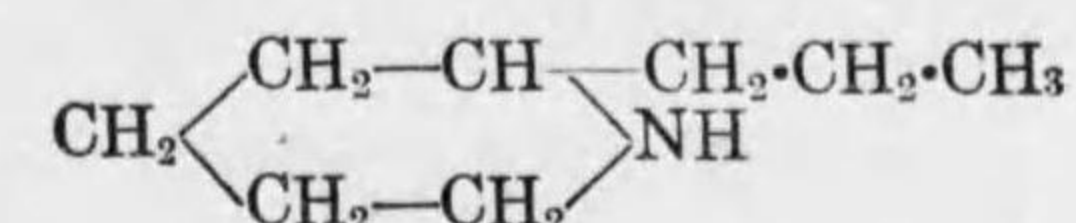
煙草の中に林檎酸及枸橼酸と結合して存在し含量 0.6-8% に達す。無色の液なるも空氣中にて速かに黄變す。250° にて蒸餾すると同時に一部分解す水蒸氣及 Alcohol-蒸氣と共に揮發する性を有す。水によくとけ刺戟性の不快なる匂を有す。二種の鹽を作成し其一酸鹽は Lackmus に對し中性なるも二酸鹽は酸性を呈す。

342. 濃鹽酸と共に靜かに温むれば淡褐色を呈し之に一滴の濃硝酸を加ふれば橙黄色に變ず。

343. 一滴の Formaldehyd にて濕ほし之に 1-2 滴の HNO₃ を加ふれば美なる石竹色を呈す (Coniin の區別)。

344. 昇汞は白色の沈澱を發生し速かに淡黄色に變ず。

Coniin (n-Propylpiperidin)



Conium maculatum (Hemlock) の毒成分にして腐敗したる煙管に似たる不快の匂を有する油狀の液體なり。水蒸氣と共に揮發し易く水によくとけ又他の有機溶媒によく溶解す。強き鹽基にして酸と中性の鹽類を形成す。

345. 濃硫酸及び重-Chrom-酸加里を加ふれば忽ちに草葉色を呈す。

346. 蒸發皿内にて微量の Coniin に數滴の Alcohol を加へ之に 2-3 滴の CS₂ を添加したる後 1-2 分放置し更に之に一滴の極めて稀薄なる CuSO₄ 溶液を加ふるに褐色生ず (Nicotin の區別)。

347. Coniin の 1 滴を 1 cc の Alcohol に溶解し之に同量の水を加へたる後に數滴の Phenolphthalein を加ふるに石竹色を呈す。Nicotin は Alcohol-溶液を水で著しく稀薄したる後に非ざれば着色せず。

類油體の檢出

他の物質を混在する類油體を檢出するには先づ之を分離するを可きす。即混合物に苛性曹達を加へて乾燥し、數回少量の Ether を以て浸出し之より Ether を蒸發するか蒸餾して去るべし。但し Morphin は Ether に溶解せざるを以て熱-Amyl alcohol にて浸出するを要す。Anilin, Pyridin 及 Chinolin 等が存在する時は是等を先づ蒸氣蒸餾にて驅除したる後残渣を蒸發乾涸し紋上の如く Ether にて浸出すべし。

表に掲けたる試験を順次に行ふべし、磁製蒸發皿上に 2-3 滴の Ether-溶液を滴し自然に蒸散せしめ (又は少し加温して蒸散せしめ) たる後残渣に試薬を點すべし、類油體が其鹽となりて水溶液中に存する時は之に炭酸油鹽若くは苛性油 (Morphin は苛性油に溶解するを以て安門) を加へて類油體を沈澱せしめ此沈澱の一部をこりて試験を行ふべし。

類 油 體	濃 硫 酸	濃硫酸, 之に K ₂ Cr ₂ O ₇ 粉末 を散らす	濃 硝 酸	Froehde の 試 薬	Erdmann の 試 薬	Mandelin の 試 薬
Morphin	淡薔薇紅→ 黄	綠褐	橙赤→ 黄	紫紅→綠 →褐黄	—	褐紫→灰
Apomorphin	—	Oliv 綠→褐 綠	紫 赤 → Mahoga- in 褐	深綠→青 綠	—	灰青乃至 綠青
Codein	無色 $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$ 淡青→深 赤	汚褐	深黄	汚綠, 鮮 綠, 青, 黄	—	綠灰, 灰 青
Narcotin	黄; 熱, 深 赤; 紫	褐	橙黄, 黄	深草色	橙黄, 微 紅, 黄	橙黄, 微 紅
Cocain	—	汚褐	—	—	—	—
Chinin	—	草葉色	青螢光	—	淡黄	無色; 一 滴HNO ₃ , 紫
Chinidin	—	草葉色	青螢光	—	—	無色; 一 滴HNO ₃ , 紫
Strychinin	—	紫, 青	溫, 黄	—	—	青, 紫; 溫, 赤
Brucin	微薔薇紅, 黄	赤褐	血赤, 黄 赤	淡赤, 赤 褐	微紅	薔薇紅, 橙黄
Veratrin	黄; 溫, 赤	綠, 綠褐	微紅, 黄	櫻實赤, 綠	黄, 赤	黄 褐, Crimson
Coffein	—	徐々綠	—	—	—	—
Atropin	—	草葉色	黄	—	—	—
Nicotin	溫, 褐	徐々褐綠	—	—	—	—
Coniin	—	草葉色	—	徐々微紅 黄	—	—
非 類 油 體						
Salicin	血赤色	赤褐, Ma- hagoni,	黄	紫	鮮紅, 綠 は紫紅	紫赤
Digitalin	黄金色, 褐, 赤	褐, 徐々綠	徐黄	褐, 櫻實 赤	褐	Mahago- ni-褐, 深 櫻實赤
Acetanilid	—	鮮赤, 速灰	溫, 黄	—	—	橙黄, 赤, 灰
Phenacetin	—	徐草葉色	深黄	—	—	淡青
Antipyrin	—	徐草葉色	溫, Carmin	—	—	淡青, 徐 褪

第五章 膠 質

膠 質 溶 液 の 性 狀

401. 膠質性溶液及び晶質性溶液の透析試験 Collodium-囊中に10 ccの蛋白質溶液及び1 ccの硫酸曹達濃厚液を容れ之を水を盛れる Erlenmeyer-錐杯中に浸し一晝夜放置し然る後透析物の一部を採り第248項に準じて蛋白質の有無を検し又一部の透析物に鹽化-Bariumを加へて硫酸鹽を, 又硝酸加硝酸銀を加へて鹽化物の存否を試験して以上兩者の透析力の差異を會得すべし。

注意: i) 蛋白質溶液は卵白を0.5%食鹽水を以て稀釋したるものを用ふべし。

ii) Collodium-囊を作成するに用ひらるる Collodium-液の製法は通常25 gの綿火薬を少量の純酒精を以て浸潤せしめ數時間以上放置したる後之れに少量宛 Ether を加へ其都度強く振盪して平等に混合すべし。此くして全量を1 lとなしたる後長時間放置して不純浮游物を沈澱せしめたる上清液を用ふべし。(此際 Etheralcohol の代りに氷醋酸を用ふるも可なり)。Collodium-囊を作成するには豫め適當の大きさの清淨乾燥したる試験管又は錐杯に過剰の Collodium-液を容れ, 平等に遍布せしめたる後過剰の Collodium-液を傾除し, 硝子器を靜かに廻旋しつつ其内部を, 空氣の吸引又は送入により適度に乾燥したる後(通常乾燥の度は硝子棒を以て Collodium-膜に觸れたる時膜と棒とが相癒着せざるを程度とす)靜かに水を注ぎて Ether-酒精の殘部を溶解洗滌す。次に器の口縁に於て少し宛 Collodium-膜と器壁とを剝離し其の間隙中に徐々に水を注入する時は Collodium-膜は全部器壁より剝離して容易く器具と分離することを得。此くして得たる Collodium-囊は之れを水中に浸して保管すべし。

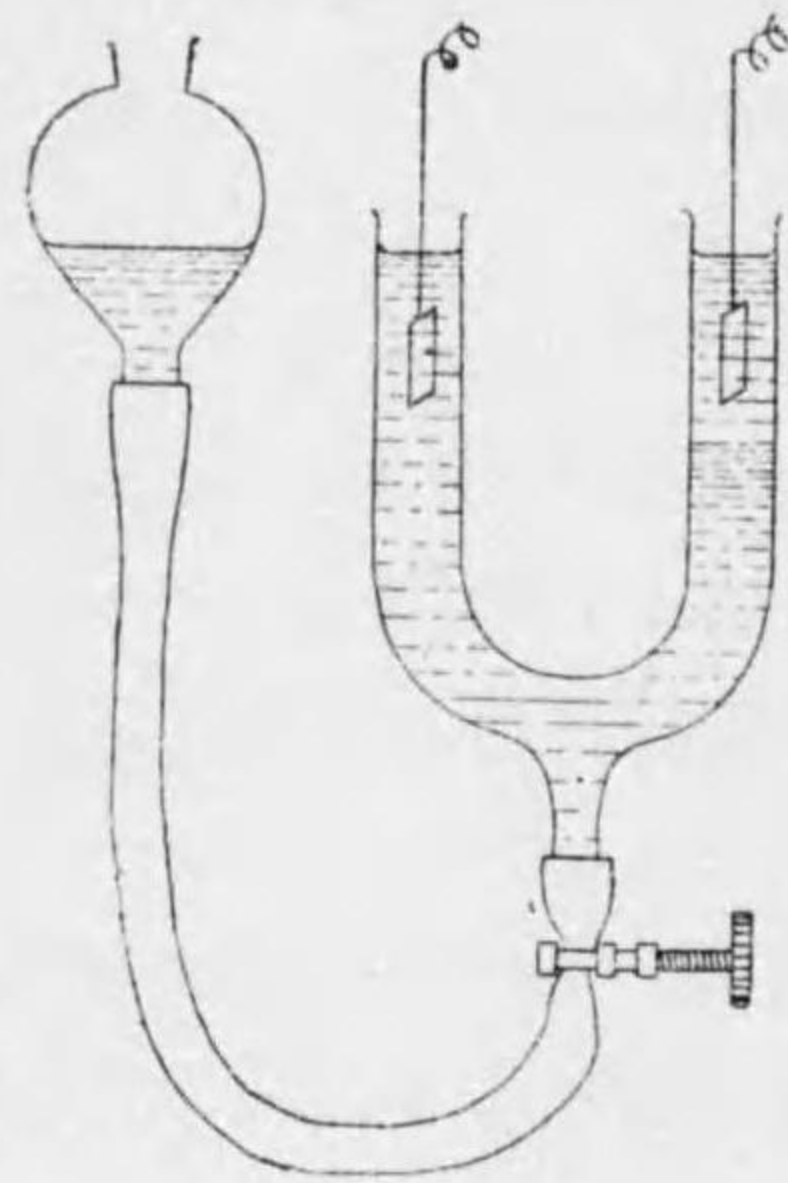
402. 晶質及び膠質の瀰散性 2 gの寒天に水200 cc.を加へ水浴上に溫め溶解したる後7本の試験管に分配し膠化する迄放冷し, 然る後各管に順次1) 硫酸銅溶液(2%), 2) Pikrin-酸溶液(2%), 3) Congo-赤, 4) 水酸化鐵水溶體, 5) 三硫化砒素水溶體, 6) 夜青溶液, 7) Safranin-溶液各3 cc宛を加へ1日間放置したる後其の瀰散速度を比較すべし。尚1週間の終

りに於て再び観察すべし。微子の容積と彌散度との間の關係如何。

403. Tyndall の現象 小なる蓄電池用硝子筒に硫化砒素水溶體を入れ側面より強き光線を射入せしむる時は光線の通路に一條の光明を認むべし。此際若し光源と膠質溶液との間に Nicol の Prisma を挿入し之れを廻轉せしむる時は其廻轉の位置によりて膠質内通路光明の度を異にすべし。

注意: Tyndall の現象にて光線は偏光せらるるにより光線を豫め Nicol の Prisma にて偏光し置く時は Prisma の位置により Tyndall 光線は著しく光度を減す。

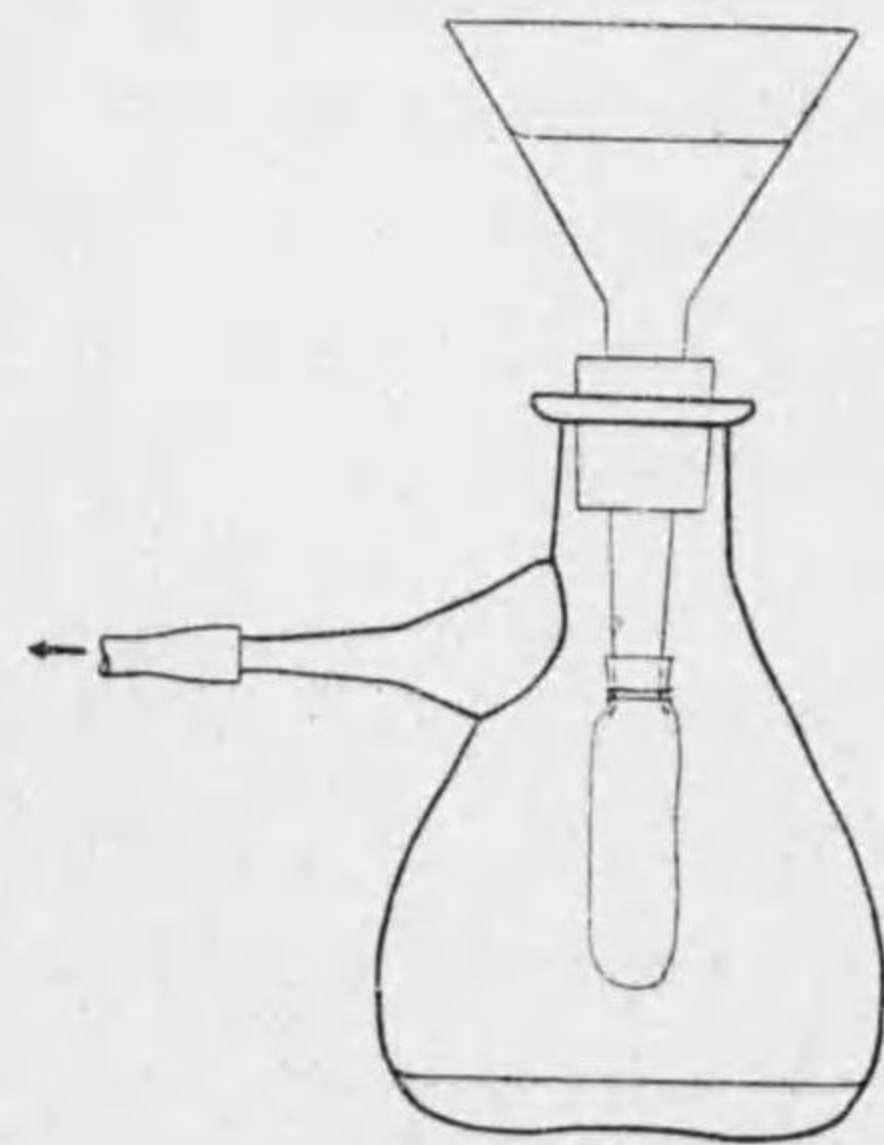
404. 電氣的移動 U字狀に膠質溶液を入れ管の兩端に水を充たし其中



第 1 圖

に白金若くは銀の電極を懸け 100-200 Volt の直電流を通する時は色界は徐々に一方の電極に向ひて推移す。膠質若し陰性電荷を有する時は陽極に向ひて移行し、反對に陽性電荷を有する時は陰極に向ひて移行す。U字管装置は第1圖の如きものを用ふる時は簡單なり。

405. Ultra-濾過法 簡單なる Ultra-漏斗は清淨なる漏斗に濾紙を密着せしめ熱湯を以てよく濕ほし過剰の水分を除去したる後加温したる市販藥局法4% Collodium 溶液 30-30 cc を注ぎ迅速に漏斗を廻轉しつつ濾紙一面に Collodium-層を分布すべし此際 Collodium-層は一回以上紙面に觸れざる如き注意を要す(之れ餘り厚き層生ずる時は濾過力甚だ遲鈍なるが爲なり)。餘分の Collodium は傾瀉によりて悉く除去し漏斗の尖端に毫も残留せざるを要す。5-10 分間程空氣中に放置乾燥せしめたる後(其間に硬化したる濾紙を一時漏斗より取出し乾燥に便ならしむるもよし)。再



第 2 圖

び加温したる Collodium-液を漏斗上に注ぎ紙上に均一に分布し過剰の Collodium を注意して傾瀉除去すべし5-10 分間空氣中に放置して乾燥したる時濾紙を蒸餾水下に投じ20-30 分後に之を使用すべし。

陰壓の下に濾過を行はんとせば第2圖の如く Collodium-囊を下方邊緣を有する漏斗に結び付け吸引装置を用ふることを得。

Buchner の漏斗に Ultra-濾過装置を施すには可成的濾過面均平なる Buchner-漏斗を選び濾紙を密着せしむる爲め2% Gom-Ether-溶液約2 cc を漏斗の内凹縁に注ぎ廻轉して均一に Gom の薄環を作成す。茲に於て餘り大に過ぎざる濾紙を置き蒸餾水を灑ぎ水が流出したる時指を以て注意して縁の處を壓着せしめ15 分間乾燥に任かしたる後注意して漏斗を傾け可成的水を除去す漏斗を再び水平に持し加温したる Collodium を注入す過剰の Collodium は傾瀉して悉く去り、5-10 分乾燥せしめ、第二回の Collodium を注加し、此時にも注意して過剰を去り5-10 分乾燥の後少量の蒸餾水(厚さ1 cm を超ゆべからず)を加ふる時は濾紙完成す。夜青若くは Mastix-水溶體にて密度検査を行ふ。流水下に洗滌し、月餘之を保存するここを得。

406. 炭による吸着 結晶紫(又は他の色素)の2 mg を100 cc の水に溶解し之に2 g の獸炭末を投じよく振盪し之を放置すべし。溶液の色調如何、溶液を傾瀉し残渣に Alcohol 又は Aceton を加ふべし。

407. 懸垂濾紙試験1 Methylene-青及び結晶紫を以て濃淡二様の水溶液を作成し之を別々に4個の樽杯に入れ之に濾紙片を懸垂して其の先端を浸し(此時紙片が器側に觸れざる様注意すべし)其の何れの色素がよく上昇するかを観察すべし。水溶液の代りに Aceton, Alcohol 又は他の有機溶媒に溶解したる色素液について同一の試験を反復すべし。

注意: i) 色素は吸着の大なる程濾紙片を傳りて上昇する事少なし。濾紙は水中に於て陰性に荷電するを以て陽性の膠質は其表面に於て放電し吸着せらるるが故に濾紙片を傳りて上昇する事能はず。唯水分のみ彌散す。之に反し陰性膠質は容易く濾紙片を傳はり上昇すべし。鹽基性色素は吸着せらる事大なるを以て上昇の度少く之に反し酸性色素は吸着せらる事小なるが故に上昇する事大なり。
ii) Methylene-青及び結晶紫溶液の濃度を變じ色素上昇の度を檢するに鹽基性色

素にありては濃度の増加と共に上昇の度増すも酸性色素にありては濃度の増加は上昇の度に影響なし。

408. 懸垂濾紙試験2. 濾紙片を膠質性水酸化鐵溶液及び伯林青溶液に懸垂し其色素上昇の度を檢し其の差異を説明すべし。

注意: 伯林青は陰性膠質にして又濾紙は水に對し陰性に荷電せらる事を注意すべし。

膠質溶液の製成

第一 縮合法によるもの

多くの膠質性溶液は電解質に對し、鋭敏にして大なる虧恒性を有するにより之が製成に用ゆる水は常に蒸餾水なるを要し時として用に臨みて新たに蒸餾するを要することあり。水及膠質性溶液の容器は常に硬質硝子を以て作り可成的硝子成分の水中に溶解せざる如くすべし。

膠質溶液製成には小なる Erlenmeyer 錐杯を用ふるを便とす。此のものは必ず熱 Chrom-硫酸液を以て清淨にし常水を以て洗ひ終りに蒸餾水を以て滌ぐべし。時として蒸氣洗するを必要とすることあり。

透析膜は同一膠質液の精製に供するに非されば再び之を用ゆべからず再び使用せんと欲する膜は常に之を水中に貯ふべし。

409. 金水溶體の製成 (Zsigmondy の法) 過-Mangan-酸加里を加へ錫製冷却器を用ひて二回蒸餾したる水を用ひ、容量は必ず清淨なる硬質硝子を選むべし。

所要溶液: 1) 6g AuCl₃ · HCl · 3H₂O を電導度水に溶解し全液を 1l となしたるもの 2) 0.18 N K₂CO₃ 溶液 1l. 3) „0.3%” Formaldehyd 溶液 (市販 Formalin 0.3 cc を 100 cc の水に加へたるもの)。

120 cc の水に 0.5 cc の鹽化金溶液及 3.5 cc K₂CO₃ 加へよく攪拌して均一溶液となし之を 100° に熱したる後熱源を去り之に一滴宛 Formalin-液を加へよく攪拌し前滴による色調の變化進まざるを見て後滴を添加しつつ深赤色に至らしむべし。Formalin-液は約 2 cc にて足る。時として 4 cc に至るこゝあり。

410. 金水溶體の製成 (Wo. Ostwald の法) 鹽化金を Tannin にて還元

する法なり。

100 cc の蒸餾水に數滴の 0.1% 鹽化金溶液 (之は豫め計算量の K₂CO₃ にて中和し置くべし) を加へ之に尙數滴の 0.1% Tannin-溶液を添加して絶えず振盪しつつ混合液を 1-2 分間加熱する時は 100° 以下に於て櫻實赤色發現す。加熱を繼續し鹽化金及 Tannin を交互に添加して色彩を望む儘に深厚ならしむるこゝを得べし。

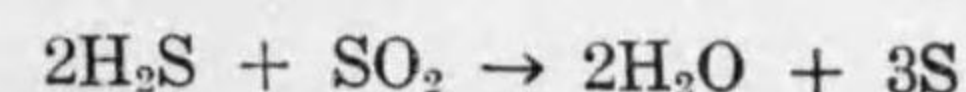
斯くして作りたる溶液には 12 cc に對し約 1 滴の Chloroform を添加して之を貯ふべし之れ Tannin-含有溶液は容易に黴の發生を伴ふがゆへなり、Cholororm を添加し置く時は數ヶ月に互り之を貯ふるこゝを得。

411. 銀水溶體の製成 (Kohlschütter の法) 酸化銀を 50°-60° に於て水素氣流にて還元して作る法にして之による時は電解質を含まざる膠質溶液を得。

5% の硝酸銀溶液に稍過剰の稀薄 NaOH を加へて酸化銀を沈澱せしめ之を熱湯傾瀉によりて數回洗滌したるのち熱湯に飽和せしめ濾液を 50°-60° に温めつつ水素 (洗滌清淨にすべし) を 40 分程通氣する時は還元せられたる銀は赤、紫乃至青色の膠質溶液を形成すべし。

412. 銀水溶體の製成 (Wo. Ostwald の法) 5 cc. の 1% 硝酸銀に稀薄安門液を滴下し一旦發生したる沈澱が消退するに至らば之を 100 cc に稀釋すべし。之に約 0.4 cc の 0.5% Tannin 溶液を加へ混和すべし。膠質溶液は透過光線にては赤褐色、反射光線にては橄欖綠色を呈すべし。

413. 硫黃水溶體 SO₂ 水に H₂S (洗滌したるもの) を通じ SO₂ の臭氣なきに至らしむべし。



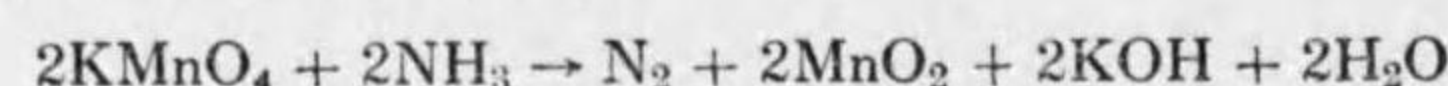
414. 水酸化鐵水溶體 名けて水酸化鐵水溶體と稱するも恐らく種々の度に抱水したる酸化鐵の水溶體なるべし。500 cc. の水を煮沸しつつ 30% の鹽化鐵液 2 cc を滴加して調製す。此くして得たる水酸化鐵水溶體は陽性に帶電す。但し本液の作成に濃厚滷液を用ふる時は陰性電荷を有する水酸化鐵水溶體を得。

415. Molybden-青水溶體 150 cc の水に 5 g の Molybden-酸安門及 30 cc.

の4N硫酸を加へて煮沸しつつ之に硫化水素を強く通氣せしめて還元したる後透析すべし。青色の膠質溶液にして之を以て絹布に染色せしむることを得。

416. 二酸化-Mangan-水溶體 M/100 過-Mangan-酸加里溶液を煮沸したる後約90°の温度を維持せしめ攪拌しつつ之に濃厚安門液を3分毎に1滴づつ加ふ。安門の添加は決して微かに安門の匂を感ずるに過ぐべからず。溶液は葡萄酒赤に變じ終に透過光線にては咖啡褐、反射光線にては青褐の油色を呈す、過-Mangan-酸加里が全く還元せられたるかを檢する爲め溶液の一小部分を採り鹽類を加へて凝固せしめ、液が紫色を有すや否やを確むべし。

注意: i) 此時行はるる反應は



ii) 該膠質溶液は濾紙又は羊皮紙に接觸する時既に凝固する性を有するを以て特殊の注意を拂ふに非ざれば之を透析すること能はず。

iii) Alcohol は之を凝固せしむることなし。

417. 二酸化-Mangan-水溶體(第二法) 60 ccの0.3%の KMnO_4 に20 ccの H_2O_2 (市販3%含量のものに同量の水を加へたるもの)を加へよく混和する時は褐色の膠質性溶液を得。數週間安定なり。

418. 三硫化砷水溶體 以下諸硫化物水溶體は陰性の電荷を有し多價陽-Ionに對し鋭敏なり従て之が作成には常に多價陽-Ionが溶液中に存するこなき状態を保つことを要す。亞砷酸末2gを1lの水に加熱溶解し冷却したる後濾過したる液に徐々に硫化水素瓦斯を通じ其の間時々振盪して最早色彩の變化を呈せざるに至らば水素瓦斯を通じて過剰の硫化水素を驅除すべし。該膠質液は透過光線により橙色を呈し反射光線にありては帶綠黄色の蛋白石濁を有す。

419. 硫化水銀水溶體 200ccのM/8青化水銀溶液に100ccの飽和硫化水素を混和す。膠質微子は陰性電荷を有し陽-Ion殊に多價の陽-Ionに對し鋭敏なるも青化水銀は電離するこ甚少なきが故に其過剰も膠質を凝固するこなき。

420. 硫化銅水溶體 銅は電離するこ少なる錯化合物の溶液にして用

ひ之に硫化水素を通じて還元せしむるなり、100 ccの水に4 ccの1%硫酸銅溶液を加へ之に稀薄安門を添加して碧空色の錯化合物を作らしめ尙之に4 ccの酒石酸加里曹達液を加へたる後透析器に入れ之に硫化水素を通過せしむるこ同時に硫酸鹽を悉く透析すべし。膠質溶液は透過光線にては綠、反射光線にては青色を呈す。

421. 硅酸水溶體 水硝子を稀釋して約比重1.16をなし其75 ccを25 cc濃鹽酸及100-150 cc水の混合液に添加し透析すべし、餘り透析する時は凝體生じて膜に沈着するこあり、陽性に荷電せる水溶體にして容易に磷酸鹽其他にて凝固す。

422. 錫酸水溶體 鹽化錫の溶液を稀釋して完全に水解せしめ此處に發生したる凝體を傾瀉法によりて洗滌し少量の安門を加へて溶化せしめ過剰の安門は煮沸して之を驅除すべし、該膠質溶液は安定にして數年間の貯藏に堪ゆ、KCl 又はNaClにて之を凝固せしむる時は洗滌して電解質を去るに當り再び溶解するも、酸によりて凝固したるものは不可逆性を有す。

第二 電氣法によるもの

423. Bredig の電弧法 小なる結晶皿内に於て約0.002 N NaOH 液下に金線間に電火を放たしむ(金線を硝子棒を通じて走らしめ硝子棒を持ち金線の先端を互に接觸せしめたる後直ちに隔離せしむべし)、30-110 Volt, 5-10 Ampèreの電流が最も適當なり。液が十分に着色したる時は濾過し、濾液を貯藏すべし。

注意: 白金、銅、銀等の線を以て同様の所置を行ふことを得。

第三 溶化法によるもの

424. 有機化合物水溶體 膠、石鹼、Arabia Gom、糊精等を水と共に混和する時は其等の膠質溶液を得べし。

注意: Arabia Gom を水と共に交磨するも溶化すること甚だ遅し、然るに若し Arabia

Gom を豫め Alcohol にて濕ほし置きたる後水と交磨すれば容易く溶化す、之れ蓋し Alcohol が容易く Arabia Gom 表面に水を接觸するを得しむるが爲なり。

425. 沃化銀水溶體 20 ccの0.05 NKJ 溶液に攪拌しつつ20 ccの0.05 N 硝酸銀溶液を滴管より滴加する時は沃化銀の沈澱發生す。即ち

硝酸銀及 KJ 溶液の同量を混和したる際には沃化銀は沈澱として析出す。

然るに若し沃化銀若くは KJ の何れかを一定度以上過剰に加ふる時は沃化銀に銀又は沃度-Ion 吸着し之を荷電せしむる爲め沃化銀は膠質溶液を形成す。

此處に於て一方には 20.2, 20.5, 20.8, 21 cc 等の硝酸銀溶液を有する樽杯に各 20 cc の KJ 液を入れ；又他方には 20.2, 20.5, 20.8, 21 cc 等の KJ 液に各 20 cc の硝酸銀液を加ふべし、此等の時發生する膠質溶液微子の電荷は如何？

426. **Fe(OH)₃ 水溶體** Fe(OH)₃ の沈澱を洗滌し之に FeCl₃ 溶液を加へ温煎して膠質性 Fe(OH)₃ を作成すべし。此際溶化作用は Fe⁺⁺⁺ の吸着に因つて起る。

稀薄 FeCl₃ 液に稀薄安門液を注意して添加し水解によりて生じたる HCl を中和する時は水解益々進み膠質の Fe(OH)₃ を得。安門の添加は多きに過ぎざる如くし添加の際生じたる沈澱が振盪によりて再び消退するを度すべし。若し沈澱消退せざる時は少量の FeCl₃ 液を加へ沈澱を完全に溶化せしむべし。

注意：此方法により水酸化-Aluminium 及水酸化-Chrom を溶化せしむることを得。

427. **伯林青 3% Ferrocyan-加里溶液** を徐々に 3% 鹽化鐵溶液に注加し、數分の後濾過しよく洗滌すべし、次で漏斗上に 5% 蓆酸液を灑ぎ反復濾過せしめて全く沈澱を溶化せしめ、之を透析して蓆酸を除去すべし、該膠質性溶液は甚だ安定にして凝固試験に用ゆる爲め貯藏するこゝを得。

膠質の凝固及保護膠質

428. **陰性膠質の凝固に對する Ion の影響** 7 個の樽杯の各々に下の溶液 100 cc を各別に採り之に透析したる膠質性硫化砒素液 25 cc を入れ其凝固の行はるる濃度を檢し其結果を解釋すべし。

0.6 Milli-N.	AlCl ₃
1.5	MgCl ₂
20.0	MgCl ₂
60.0	NaCl
400.0	NaCl
60.0	Na ₂ SO ₄
400.0	Na ₂ SO ₄

429. 伯林青, 銀, 夜青, 水酸化鐵に對する NaCl, BaCl₂ 及 AlCl₃ 若くは NaCl, Na₂SO₄ 及 Na₂HPO₄ の極小沈澱濃度を測定し此等膠質微子の電荷の性質を推定すべし。

430. Kaolin の少量を水によく振盪して之に浮遊せしめたるものを二個の試験管に分ち其一方に數滴の明礬液を加へ放置し兩管中何れが速かに沈澱し終はるかを観察すべし、淨水操作に明礬を用ふるの理由を認得すべし。

431. Mastix-水溶體 3 cc 宛を 4 本の試験管に採り順次 1) N/10-HCl 2 cc 2) N/10-NaOH 2 cc 3) N-NaCl 2 cc 4) 濃蔗糖液 2 cc を加へて振盪し暫時放置したる後起る現象を注意して觀察し之れを説明すべし。

注意：Mastix-水溶體は 0.1 g の Mastix を 10 cc の酒精に溶解し之れを 500 cc の水中に強く攪拌しつつ滴下して製す。之れを濾紙にて濾過し大なる微子を去り置くべし。此の如くして得たる膠質性-Mastix-微子は陰性に帶電す。

432. **反對の電氣を有する膠質の交互作用** 3 cc の三硫化砒素水溶體に同量の水酸化鐵水溶體を加へて其結果を注目すべし。

注意：一定量の三硫化砒素水溶體に水酸化鐵水溶體を増量的に加ふる時は或一定度量に達する迄は漸次沈澱の度を増し更に增量するに及んで遂に再び溶解す。之れ三硫化砒素水溶體微子の帶ぶる陰電荷は陽性水酸化鐵微子に遇ひて互に放電し電荷を失ひて沈澱するも過剰の水酸化鐵水溶體を加ふる時は該分散相は之れが爲め反對なる陽性の電荷を得分散態として存するものと解せらる。

433. **電解質による蛋白質凝固の可逆性** 25 cc の蛋白質溶液に振盪し

一つ硫酸安門の結晶粉末を追加して飽和せしむる時は強き濁濁を生ず。之れを濾過し沈澱を濾紙間に壓搾して乾燥せしめたる後之れが再び水に溶解するや否やを検すべし。

注意: 蛋白質溶液は硫酸安門の外醋酸酸性若しくは鹽酸酸性反應に於て溶液に食鹽又は硫酸曹達を加へて飽和する時も亦沈澱す。多くの他の有機性膠質溶液と共に電解質の少量添加に對しては影響を受くること少にして其多量により初めて凝固せらるるなり。凡て此等の沈澱は可逆性を有し再び水に溶解すべし。

435. 熱凝固の下可逆性 25 ccの蛋白質に2-3滴の稀醋酸を加へ之れを加熱する時は著しき沈澱を發生す。(此際沈澱不完全なる時は少許の食鹽を添加すべし)此の沈澱を前法の如くにして乾燥し之れを水中に投じて水に對する溶解性の有無を検すべし。

435. 保護膠質 實驗1. 2本の清淨なる試験管を採り其一方には9 ccの金水溶液及び1 ccの水を混加したる後之れに1 ccのN-NaCl水を加へ、他方には9 ccの金水溶液に1 ccの0.1%膠水溶液を加へてよく混和したる後之れに1 ccのN-NaCl水を加へて前後兩管の色彩を比較すべし。

實驗2. 20 ccの0.1 N AgNO₃に20 ccの0.1 N KBrを加へ放置してAgBrの沈澱が沈降する時間を測定すべし。之と同時に20 ccの0.1 AgNO₃に2 ccの1%膠をよく混和したるものこ; 20 ccの0.1 N KBrに2 ccの1%膠をよく混和したるものこを混じり放置してAgBrの沈澱が沈降する時間を測定すべし。以上兩個の浮游體が沈定するに要する時間を比較し、有機膠質の存否による差違を觀察すべし。

注意: i) 上記實驗に於て第二管に尙1 cc宛NaCl水を加へ幾ccにして色彩の變化起るかを觀察すべし。

ii) 不可逆性を有する無機浮游體は微量の電解物又は無機膠質に遇ふ時は忽ち凝固するも若し有機膠質の共存する場合には容易に沈澱せず。此の如き作用を有するものを名けて保護膠質と云ふ。

436. 水酸化鐵水溶液 50 ccを二個の構杯に採り其一方には1%膠溶液2 ccを加へ、各自溶液に0.05 N-硫酸銅を加へて沈澱を發生せしめ此時沈澱を惹起せしむるに要する硫酸銅液の量を比較すべし。

437. Carey Lea の銀水溶液 4gの糊精及4g NaOHを100 ccの水に

溶解し之に20 ccの15%硝酸銀を混和し半時間放置する時は硝酸銀は糊精の爲めに還元せられ赤褐色水溶液に變ず。之に100 ccの95% Alcoholを加へて沈澱せしめ暫時沈定せしめたる後上層液を傾瀉し、残渣に大量の水を加ふる時は銀水溶液を得。此ものは稀薄なる時は透過光線にては透明なるも反射光線にては綠黑色を呈す。甚だ安定なり。

注意: 此際糊精は還元劑並びに保護膠質として作用す。

438. Selen-水溶液 1gの二酸化-Selenを500 ccの水に溶解し其50 cc熱溶液に10 ccの1%膠溶液を加へ之に60 ccの水化-Hydrazin-溶液(1:2000)を滴加す。溶液を沸點直下に維持しつつ15分間放置する時は美なる桃色の水溶液を得。此時膠溶液を加へ置かざる時は直ちに沈澱發生するも膠を加へて作りたるものは數年に互り之を貯ふることを得。

膠 化 及 膨 化

439. 膠化 250 ccの10%膠溶液(35°に於て溶解せしむ)若しくは1%寒天溶液(煮沸して溶解せしむ)を作成し、0.5 Nの50 cc溶液を作るに必要な量の硫酸曹達、食鹽及Rhodan-曹達を夫々含有する構杯内に50 ccを入れ膠の場合には40°に、又寒天の場合には100°に加熱してよく混和溶解せしめたる後放置し膠化に要する時間を測定し之を同様に處理したる鹽類不含の對照膠質溶液の膠化時間と比較すべし。Hofmeisterの序列とは如何なるものぞ。

440. 膨化 纖維素の粉末0.2g宛を9個の狭細試験管に入れ其1本には25 ccの水を加へ、他には0.02 Nの鹽酸及0.05 Mの各種鹽液を含有する混合液25 ccを加へ膨化の度を比較すべし。

0.2g 纖維素 + 水

0.2g 纖維素 + 0.02 N HCl

0.2g 纖維素 + 0.02 N HCl + 0.05 M NaCl

0.2g 纖維素 + 0.02 N HCl + 0.05 M Na₂SO₄

0.2g 纖維素 + 0.02 N HCl + 0.05 M NaNO₃

0.2g 纖維素 + 0.02 N HCl + 0.05 M Na₂HPO₄

0.2g 纖維素 + 0.02 N HCl + 0.05 M NaI



0.2 g 纖維素 + 0.02 N HCl + 0.05 M NaBr

0.2 g 纖維素 + 0.02 N HCl + 0.05 M NaCNS

第六章 酵 素

酵素の作用は反應系の酸性度、溫度等によりて大なる影響を蒙ることあるを以て最も之に適したる條件の下に行ふを要す。至適溫度は恒温器にて之を維持し、至適酸度は適當の緩衝劑を用ふるが、試験の初期に於て之を定め置くべし。

殆んど凡ての酵素は暫時之を高溫に持すれば其作用を喪失す。故に酵素の試験を行ふ時は常に一方に於て酵素液を 100° に 5 分間熱したるものを用ひて對照試験を用ふを要す。加熱の有無によりて生じたる差に非ざれば之を酵素の作用に歸するを得ず。

1-2 時間以上に亙る實驗殊に 30-50° 間の溫度に於て行ふものには常に細菌の作用により同様の變化起ることあるを忘るべからず。故に若し全く無菌的に處理すること能はざる場合には酵素の作用に障礙を與へざる消毒劑を用ひて細菌の蕃殖を防止すべし Toluol の飽和、1-2% NaF, Chloroform の飽和等有效なることあり但し消毒劑が揮發性なる時は其蒸散を防ぐことを要す。又 Chloroform の如く還元性を有するものは糖の測定を行ふ前 先づ之を數分間煮沸して驅除すべし。

501. 麥芽澱粉酵素の製造 大麥を發芽せしめたる後直ちに乾燥したるものは甚だ酵素に富む。この 20 g を小手挽粉器にて細碎し之に 5 倍量の冷水を加へて 4-5 時間よく振盪したる後漏斗上に於て手布にて濾過し残渣より出來得る限り液を榨出せしむ。液を更に鑿析濾紙にて濾過するか又は廻轉沈澱器にて沈澱を分ちて得たる溶液は有力なる澱粉酵素の作用を有す。

502. 澱粉酵素の液化作用 6 g の澱粉を 10 cc の水とよく混和し之を 90 cc の沸湯中に攪拌しつつ加へ均一半固體の糊を作り其 85° に冷却するを待ちて之に麥芽浸出液の 1 cc を加へよく振盪する時は糊は忽ちに液化すべし。此時直ちに之を煮沸する時は澱粉は單に液化したるのみにて未だ糖を化生せざるを認む。即ち此くして得たる産物は沃度に遇ひて青色を呈し、鹵性銅液を還元せず。

503. 澱粉酵素の糖化作用 100 cc の 3% 澱粉糊液(製法は第 502 項に倣ふ)を 65-70° に冷却し之に 2 cc の麥芽浸出液を加へ水浴上にて 65-70°

に保持す。他方多數試験管内に各 10 cc の水及 2-3 滴の Lugol-液を加へ置き、2-4 分毎に所檢澱粉溶液 1 cc 宛を試験管に入れ其色彩を検する時は酵素の作用進むに従ひ澱粉は青、紫、赤、褐、赤に變じ終りの時期に至るに従ひ還元作用益々顯著なる。沃度反應無色となりたる時溶液の 10 cc を採り之に 40 cc の 96% Alcohol を加へ此處に生じたる糊精の白色沈澱を濾去し、濾液を水浴上に加熱して Alcohol を蒸散せしめたる後残留する液を試験管内にて醋酸-Phenylhydrazin-溶液 5 cc と共に 1 時間水浴上に加熱し次で放冷する時は Maltosazon の結晶を析出す。此結晶は沸湯及 Methyl-alcohol に容易く溶解す。

504. 唾澱粉酵素 3本の試験管に各 5 cc 宛の澱粉液を採り其一には 5 cc の蒸餾水、其二には 5 cc の唾澱粉酵素液、其三には豫め煮沸したる唾澱粉酵素液 5 cc を加へ 40° 水浴中に放置し毎 30' 毎に其 1 滴を採り白色陶器板上又は西洋紙上に滴下したる 1 滴の Lugol の液に混加して色彩の變化を検すべし、尙第二管に於ては水浴中に投じたる後暫時にして其の透明度の變化を見て他の試験管のそれと比較すべし。

注意: i) 澱粉液は 2 g 澱粉末を小なる乳鉢に採り少量の冷水を加へて磨碎し之れを 200 cc の煮沸水中に絶えず攪拌しつつ注入し、然る後尙 1-2 分間煮沸を繼續する時は全液蛋白濁を呈す、之れを冷却したる後使用すべし。

ii) 唾澱粉酵素液は豫め 40° に温めたる蒸餾水 20 cc を以て 1-2 分間よく口中を含嗽し 2-3 回更に新しき温湯を以て同操作を反復して悉く樽杯に採集し之れを濾過して實驗に供すべし。

505. 唾澱粉酵素に対する鹽化物の影響 唾液を Collodium-囊中に入れ流水に對し透析して全く鹽素の反應を呈せざるに至らしむべし。(Toluol を防腐劑として加へ置くべし)。次に 5 cc 宛の 1% 澱粉溶液を 2 個の試験管に採り其一方(A)には 2 cc の 1 N NaCl, 他方(B)には 2 cc の蒸餾水を加へ、兩方に各 5 cc の透析唾液を添加したる後 37-40° の水浴内に放置し折々各管より内容物の 1 滴を採り陶器板上にて Lugol の液に對する反應を検すべし。食鹽を加へたる A に於ては水解速かに行はるるも食鹽を含有せざる B に於ては酵素の作用全く行はるることなし。

506. Pepsin の作用 6本の試験管に酵素液、酸、鹼及び着色纖維素の

小片を次の順次に分配すべし。

1. 纖維素 1 片 + H₂O 5 cc + 酵素液 1 cc
2. 纖維素 + N/10-HCl 5 cc + 水 1 cc
3. 纖維素 + N/10-HCl 5 cc + 煮沸したる酵素液 1 cc
4. 纖維素 + N/10-HCl 5 cc + 酵素液 1 cc
5. 纖維素 + N/10-NaOH 5 cc + 酵素液 1 cc
6. 纖維素 + N/10-NaOH 5 cc + 水 1 cc

以上 6 本の試験管を 35°-40° の水を盛れる大なる樽杯中に容れ其際時間と共に纖維素溶解の度を比較すべし。

注意: i) Pepsin-液の調製。新鮮なる豚の胃粘膜を筋層より剝離し刷子又は木綿を以て粘膜面に附着せる粘液を除去し速に水洗し赤褐色を呈する胃底部を採りて硝子板上に擴げて乾燥せしめ Gasolin にて浸出し粉末となし貯ふ。又市販の Pepsin-劑を 1% の割合に溶解して用ふるも可なり。市販の Pepsin は新鮮なる豚胃粘膜を細碎し酸と共に温浸したる際發生する蛋白質分解産物を透析にて去りたる Pepsin-溶液を低温にて硝子板上にて乾燥したるものなり。

ii) 着色纖維素(Carmin-纖維素)の製法は 1 g の Carmin を約 1 cc の安門水に溶解し之れに 400 cc の水を加へ密栓せざる容器に貯へ過剰の安門を揮散せしむべし。新鮮洗濯せる纖維素を此の中に投じ 24 時間染色したる後濾過して染色液を除き更に水道下に於て洗滌液の無色となる迄で洗出すべし。此くして得たるものは不用の場合には Ether 又は Glycerin 中に保管し用に臨みて水を以て洗滌し濾紙間に壓榨して水分を去りたる後用に供すべし。

iii) 純粹なる Pepsin の消化作用は通常蛋白質を分解して Proteose, Pepton とす。但し粘膜より細碎浸出によりて得られたる酵素液は Ereptase を含有する爲め長時間の作用により一部少量の Amino-酸を遊離することあり。

iv) Pepsin の消化作用は一定の酸度に於て最よく作用し(pP=1.8) 中性及び鹼性反應に於ては全く作用せざるのみならず鹼性反應にありては速かに破壊せらる。Pepsin-消化作用の至適温度は 35°-40° とす。

507. Pepsin-原と Pepsin の鹼に對する抵抗力。 乾燥無脂肪豚粘膜粉末 0.5 g に 50 cc の蒸餾水を加へよく攪拌し 20 分放置したる後布を以て濾過す。斯の如き中性浸出液を 5 cc 宛 A, B, C 及 D の 4 試験管に入る。

A). A には尙 4 cc の水及 1 cc の 1 N Na₂CO₃ を入れ常温にて 15 分間放

置したる後 3 cc の N HCl を加へ蒸餾水を以て 20 cc まで盈たす。此試験管は N/10 HCl を含有す。

B). B には 2 cc の N HCl を加へ蒸餾水を以て 20 cc に盈たす此試験管も亦 N/10 HCl を含有す。浸出液は鹼性となりたるこゝなし。

C). C には 0.6 cc N HCl 及 0.4 cc の水を加へ總量を 6 cc となし。15 分間常温に放置したる後(此時 Pepsin-原は Pepsin に變ず)之に 1.6 cc の N Na_2CO_3 を加へ水を以て 10 cc に盈たす。之を常温にて 15 分間放置したる後 3 cc の N HCl を加へ水を以て全量を 20 cc に稀釋す。此試験管も亦 N/10 HCl を含有す。

D). D には 1 cc の N NaCl を加へ水を以て全量を 20 cc ます。

此等の溶液の各 10 cc を 4 個の乾燥試験管に移し附箋を施したる後豌豆大の纖維素 1 個宛を投じ 35°-40° に於て同時に同時間温浸せしめ各管に於ける消化の度を比較すべし。B は最も消化速度大なるべく、A には消化力存するも C には其作用全く消失するを認むべし。其理由は如何。

508. 凝乳酵素 新鮮なる牛乳を用ひて 6 本の試験管内に下の如き混合物を作成すべし。

- a) 5 cc 乳汁に徐々に 0.1 HCl を滴下し沈澱を發生せしめたるもの (HCl の添加大に過ぐべからず)
- b) 5 cc 乳汁
- c) 5 cc 乳汁
- d) 5 cc 乳汁 + 5 滴の 0.1 N HCl
- e) 5 cc 乳汁 + 10 滴の 0.1 N Na_2CO_3
- f) 5 cc 乳汁 + 10 滴の飽和蓚酸安門液

此等の試験管を 40°C の水浴又は孵卵器内に入れ其温度に達したる時 b), d), e), f) に 5 滴の中和したる凝乳酵素液(市販品 0.1%)を加へ水浴内に入るるこゝ 10-15 分の後観測すべし。a) 及 b) の差如何? 反應度は凝乳酵素の作用に影響ありや。蓚酸安門の作用如何?

尙 f) に 10% CaCl_2 を滴下し行く際の現象を注意すべし。

509. Trypsin 作用 4 本の試験管を採り次の如く酵素液を配分し。更

に纖維素の一片を各管に投じて 35°-40° の水浴中に浸し 1, 2, 3 時間の後纖維素の消化せらるる模様を観察すべし。

1. 纖維素 1 片 + H_2O 5 cc + 酵素液 5 cc
2. 纖維素 1 片 + 0.5% Na_2CO_3 5 cc + 酵素液 5 cc
3. 纖維素 1 片 + 0.4% HCl 5 cc + 酵素液 5 cc
4. 纖維素 1 片 + 0.5% Na_2CO_3 5 cc + 豫め煮沸したる酵素液 5 cc

注意: i) 酵素液の製法 新鮮なる豚又は牛の膵臓を採り可及的脂肪、結締組織等を除去したる後細截磨碎すべし。其 1 g に對し 0.5% HCl 3 cc を加へ(本鹽酸溶液は比重 1.16 の濃鹽酸 13.7 cc に蒸餾水を加へて 100 cc とす) 30 分間時々強く振盪したる後添加したる鹽酸量 100 cc に對し 5% 苛性曹達 6.4 cc の割に加へて攪拌する時は全液の pH=ca. 4.7 となり、容易く濾過することを得。其の清澄濾液に 10% の曹達液を滴加して酸性度を減じ pH=5.5 に至らしむ。(經驗上被檢液 2 cc を採り 2-3 滴の Methyl-赤を加へて淡紅色を呈するを以て度とし之より所要量を算出すべし)。之れに Toluol を加へ共口瓶に容れ冷暗所に保管すべし。

又は細碎膵臓粥に同量の Alcohol 及び 3 倍量の水を加へて室温にて 3 日間放置浸出すべし。其の間時々振盪す。然る後木綿にて濾過し其の濾液 1000 cc に對して 1 cc の濃鹽酸を加へ攪拌する時は沈澱を生ず之れを再度濾過除去する時は透明なる酵素液を得。

以上の如く處理して膵酵素液を作成する時は同時に小腸粘膜の一部を加へて Trypsin-原を賦活するを要す。其他 Alcohol の代用として Chloroform-飽和水、又は Glycerin を用ふるも可なり。

- ii) Trypsin は酵素原即 Trypsin-原の状態にて分泌せられ、後、腸活素に遭ひて初めて酵素に變ずるものなり。
- iii) Trypsin-作用の至適酸度は pH=ca. 8.1 なれども之れを保存するには弱酸性 PH=5.5 を最良とす。之れに反して鹼性反應に於ては速かに破壊せらる。
- iv) 至適温度は 40° にして 70° を超ゆれば全く破壊せらる。又 40° 以下に於ては其作用は減少すと雖も 0° に於ても尙之れを認むることを得。

510. 腸蛋白質酵素 4 個の試験管中 a) 及 b) には 5 cc の 1% Pepton-溶液、c) には 5 cc の 1% 卵蛋白質溶液、d) には 5 cc の 1% 乾酪素溶液を入る。腸浸出液 10 cc を採り之に炭酸曹達を滴加して弱鹼性の反應を帶ぶるに

至らしめたるもの各 2 cc を a), c), d) に加へ、b) には其加熱し冷却したるもの 2 cc を加へたる後各試験管に Toluol を加へ 40° の孵卵器内に 2-3 日放置す。爰に於て各管より同容積の内容を取り出し之に苛性曹達及稀硫酸を加へて Biuret-反應を行ひ其色彩の度を計較すべし。又各管に於ける Tryptophan 含量も調査すべし。

注意: 腸浸出液の調製、豚の小腸を洗滌したる後、其粘膜を剥離し之を海砂と共によく研磨し瓶中に移し之に 50 cc の 1% 食鹽及 5 cc の Toluol を加へ時々攪拌しつつ約 24 時間室温に放置すべし。

511. 腸浸出液内の蔗糖酵素 2 個の試験管に各 5 cc の 5% 蔗糖液を入れ、其一方には 2 cc の腸浸出液、他方には煮沸したる腸浸出液を加へ、Toluol 添加の下に 40° の孵卵器に放置し實驗時間の終りに各管内容の一部に就て Benedict の糖還元試験を行ふべし。水解若し未だ充分に行はれざる時は翌日之を検査すべし。

512. 酸化酵素 馬鈴薯浸出液 5 cc を採り之に Guajak-丁幾の 10 滴を加へ其色の變化を視。尙同試験を豫め煮沸したる越幾斯を用ひて再試し前者と比較すべし。

注意: i) 實習用馬鈴薯浸出液は大なる馬鈴薯 1 個を碎磨し 500 cc の水を加へて攪拌したる後布及び濾紙を用ひて濾過し其濾液を用ふれば可なり。

ii) Guajak-丁幾は Guajak-樹脂の 5% 酒精溶液を用ふ。

iii) 酸化酵素は酸化原及び過酸化酵素より成る。酸化原は空氣中の酸素と容易く結合して有機性の過酸化物を形成し之に過酸化酵素作用して難酸化物の酸化を觸媒するものなり。但し一般に有機性酸化原は分解され易きが故に過酸化酵素の作用を検せんには過酸化水素の如き過酸化物を添加するを要すること多し。

iv) 馬鈴薯浸出液には焦性-Catechin-屬含有の芳香體存在し酸素と結合して有機性過酸化物を作る。之れに過酸化酵素作用して Guajak-丁幾を青變せしむるものなり。Guajak-丁幾の青變するは Guajak の一成分なる Guajakon-酸 $C_{20}H_{24}O_5$ が酸化せられて Guajak-青 $C_{20}H_{20}O_6$ を化生するものなりと云ふ。

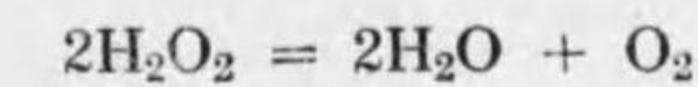
513. Katalase の作用 血液 1 cc 又は組織肝臓-Katalase-液 1 cc を 2 本の試験管に投じ一管は豫め煮沸したる後兩者に各 1 cc 宛の過酸化水素を

滴加振盪して兩管に起る變化を比較すべし。

注意: i) 過酸化水素水は市販の過酸化水素水を數倍に稀釋して用ふべし。

ii) 肝臓の Katalase を作るには 100 g の肝臓を乳鉢内にて白砂と共に研磨し之に 50-60 cc の 96% Alcohol を混加し 15 分の後よく壓搾し殘渣を 50 cc の水を以て 2 回よく浸出す是等の浸出液を襲折濾紙を以て濾過する時は黄色の Katalase 液を得。

iii) Katalase は過酸化水素を分解して水及分子性酸素を發生す。



iv) Katalase は 72°-75° にて破壊せらる。酸は稀薄なる時も之を障礙し滴は一定濃度に於ては却て増進す。

514. Schardinger の反應 2 本の試験管に新鮮なる未消毒の牛乳 5 cc 宛採り 1 管は豫め煮沸したる後各管に數滴の Schardinger の試薬を加へ微青色を帶ばしめ兩管を 50°-60° 水浴中に放置して其色彩の變化を觀察すべし。

注意: i) Schardinger の試薬は

Formalin(市販のものにて可なり)	5 cc
Methylen-青酒精飽和溶液	5 cc
蒸 留 水	90 cc

ii) 本反應は酵素により Formalin 水化物より水素 2 原子が脱離せられ之を色素が受容して還元し白素となりたるものなり。

iii) 本實驗中水浴に浸したる試験管は最初振盪したる後其儘放置すべし。然らざれば一旦脱色したるものも直に空氣中の酸素により酸化せられて容易く Methylen-青に復歸するが故なり。

515. 尿素酵素 黒大豆 5 粒の皮殻を去り乳鉢内にて磨碎し之に少量宛水を加へ、暫らく放置し、更に磨碎を續け全量 30 cc の水を注加し終らば平等に混和し、約 30 分間放置したる後濾過したるものを酵素液として次の實驗を行ふべし。上記の處理中 30 分間放置浸出する間にも時々混摺すべし。

A. 本試験に用ふる尿素液並に酵素液は豫め其の 2 cc 宛を採り Nessler の試薬を滴下して安門の存否を確かめ置くべし。

注意: 此時安門存する時は黄色又は褐紅色を呈すべし。

B. 次に尿素液 5 cc に 1 cc の酵素液を加へて 50°-60° の水浴中に容れ約 5 分間を経て其半量を探り Nessler の試薬 1-2 滴を滴加して安門の反應を検し豫備試験と比較すべし。残半は更に 10 分を経て再び安門の反應を検し前者に比して安門の増減を試験すべし。

注意: i) Nessler の試薬の作成には 10 g の沃化水銀を小乳鉢(陶器製)内にて細碎し、別に 10 cc の水を探りて其少量を沃化水銀の粉末に注ぎ混摺したるものを所定の容器に洗入したる後之れに 5 g 沃度加里を添加すべし。蒸留水の殘部にて 20 g の苛性曹達を溶解し冷却したる後前液に混加して、着色瓶中に貯へ長時間放置し其上清を用ふべし。

ii) 本酵素は尿素を分解して安門と炭酸に變ぜしむ。其の至適酸度は pH=7.2-7.8 なり。

尿素酵素は未だ動物體內に於て證明せられず。

516. 脂肪酵素 2-3 粒の蓖麻子の皮殻を除き乳鉢内にて之を磨り之れに 25 cc の Chloroform-水を少量宛加へて更によく摺り混ぜ其混合物を 2 本の試験管に等分し其の一は直に加熱したる後、各正確に稀鹽酸 1 cc 宛を加へ兩管を 40° の水浴中に 30 分間放置すべし。然る後各管に 1-2 滴の Phenolphthalein-溶液を滴加して N/10-NaOH を以て滴定し兩管中和に要せし苛性曹達の量を比較しその因て來る處を説明すべし。

注意: i) 脂肪酵素は水の存在に於て中性脂肪を分解して脂酸及 Glycerin に變ず。

ii) Chloroform-水は 30 cc の水を探り之れに 1-2 cc の Chloroform を滴加して強く振盪し其上清液を用ふべし。

iii) 脂肪酵素は動植物界共に廣く存在す。動物性脂肪酵素は一般に弱鹼性に於てよく作用し植物性脂肪酵素の至適酸度は pH=2-3 にあり。

第七章 尿

正常尿

600. Na 及び K

共に焰色反應によりて其存在を窺知すべし。

601. 安門 NH₃

200 cc の Erlenmeyer-錐瓶に約 50 cc の新鮮なる尿をこり石灰乳 30 cc を加へ Kork-栓を施す、但し此 Kork-栓の下面には豫め水を以て濕したる赤色 Lackmus-紙を貼附し置くべし、かくして靜かに内容を相混和せしめ放置する時は漸次赤色 Lackmus-紙は青變すべし。

注意: i) 青變したる Lackmus-紙を乾燥せしむる時は再び赤色に復す。

ii) 安門は通常鹽化物、磷酸鹽、硫酸鹽等となりて存す。

602. Ca⁺⁺ の反應

樽杯に約 100 cc の尿を探り之に安門を加へて鹼性をなし軽く煮沸する時は磷酸-Calcium 及磷酸-Magnesium の沈澱發生するを以て沈澱を濾過し水にて洗滌したる後之を 5 cc の稀醋酸に溶解し之に蓆酸安門を加ふべし、Ca⁺⁺ は白色の蓆酸鹽 Ca(COO)₂·H₂O として沈降す、この沈澱は鹽酸、硝酸等には容易に溶解す。

603. Mg⁺⁺ の反應

蓆酸石灰の濾液に約 $\frac{1}{3}$ 容量の安門水を加へ放置する時は漸次 Mg-NH₄PO₄·6H₂O なる結晶發生沈澱すべし。

注意: 尿に滴を加ふる時は潤濁を生ず之れ主として CaCO₃、Ca₃(PO₄)₂、Mg₃(PO₄)₂、MgNH₄PO₄、等に基因す。

604. Cl⁻

同量の水を以て稀釋したる尿 3 cc をこり、之に 2-3 cc の 3% 硝酸銀溶液を加ふる時は潤濁發生す。更に稀硝酸 1 cc を追加する時は潤濁減少し白色の AgCl の沈澱を残す。

注意: i) 硝酸銀にて沈澱せらるるものは鹽化物の他磷酸鹽、尿酸、Kreatinin、

Xanthin-體、及び色素等あるも是等は何れも硝酸の爲めに溶解せらる。但 Br' 及び J' 等存在する時は豫め之を除去せざるべからず。

ii) 尿に鉛糖水(醋酸鉛液)を加ふる時は白濁發生す之れ $PbCl_2$, $PbSO_4$, $PbCO_3$, $Pb_3(PO_4)_2$ 等よりなる此際尿色素は吸着せられ其濾液は著しく着色を減す。

605. 硫酸鹽

尿 5 cc を取り鹽化-Barium-液を加ふる時は白濁を發生し之に醋酸又は稀鹽酸を追加するも沈澱の一部は残留す。之れ $BaSO_4$ の沈澱なり。

注意: i) 尿に鹽化-Barium を加ふる時發生する沈澱中 $BaCO_3$, $Ba_3(PO_4)_2$ 等は硝酸、鹽酸等に溶解す。之に反し硫酸-Barium は酸の添加により溶解せず。

ii) 尿中には Bariumion と結合し $BaSO_4$ を形成する遊離 $SO_4^{''}$ 以外に尙抱合性硫酸存在す硫酸が Phenol 及び Indoxyl 等と抱合したる Ether-硫酸之れなり。

606. 抱合性硫酸の反應

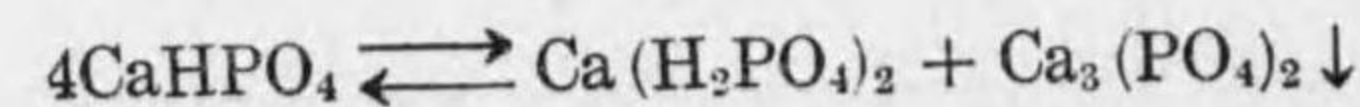
50 cc の尿に之と同容量の鹵性鹽化-Barium-液を加へよく混和したる後之を濾過し濾液を樽杯にこり其約 $\frac{1}{5}$ 容量の濃鹽酸を加へ時計皿を以て覆ひ砂浴上に 20-30 分間煮沸する時は暗褐色の沈澱發生す之抱合性硫酸が水解せられ遊離したる $SO_4^{''}$ が直ちに過剰の $Ba^{''}$ と結合して發生したる白色の $BaSO_4$ 沈澱が、過剰の強酸の爲めに分解せられたる尿有機物を吸着し着色せられたるものなり。

注意: i) 鹵性鹽化-Barium-液は飽和 Baryt-水 2 分と 10% 鹽化-Barium-液 1 分とを混じたるものなり之は遊離 $SO_4^{''}$ を $CO_3^{''}$ 及び $PO_4^{''}$ と共に Ba-鹽として沈澱せしむるものなり。

ii) 尿中の全硫酸は主として蛋白質中の硫黄が體內に於て酸化せられて發生するものなり。

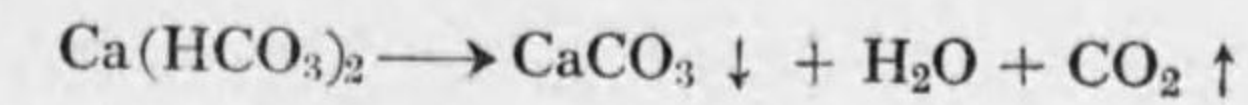
607. 磷酸鹽 ($PO_4^{''}$, $HPO_4^{''}$)

A. 酸性又は殆んど中性にして透明なる尿を試験管に取り煮沸する時は著しく濁濁發生す之に數滴の稀硝酸(32%)を添加する時は再び透明なる。



注意:) 酸性炭酸土鹵鹽を溶存せる時は煮沸するに當りて CO_2 を放散し不溶性の中性鹽($CaCO_3$)を化生し著しく濁濁す。稀硝酸(又は鹽酸)の添加により溶解し

透明となること磷酸鹽の場合に同じ。



B. 尿 5 cc に 1-2 滴の過鹽化鐵液を添加する時は灰白色の沈澱發生す。磷酸鐵($FePO_4$)なり。之は醋酸には溶解せざるも鹽酸、硝酸等には溶解す。

C. 約 20 cc の尿に安門を加ふる時は沈澱發生す。 $Ca_3(PO_4)_2$ 及び $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ よりなる。其濾液の一部を試験管にこり醋酸を以て酸性をなし Uran-鹽溶液を加へ煮沸する時は帶黄白色の磷酸-Uran-安門を析出す [$UO_2NH_4PO_4$]

608. 尿素の製成 50 cc の新鮮尿を水浴上にて蒸發乾固したる後之れに約 10 cc の Aceton を加へ一旦水浴上にて煮沸したる後直に Aceton-浸出液を清淨にして乾燥せる樽杯に注ぎ火焰を避けて放置し徐々に蒸發せしむる時は尿素の針狀結晶發生す。之を少量の Alcohol に溶解し放置蒸發して再び結晶を析出せしめ精製するここを得。此の結晶を集めて濾紙間に壓榨し之に附着したる Alcohol を除去すべし。

609. 尿酸結晶の製成 濾過せる尿約 200 cc を樽杯に取り 5-10 cc 濃鹽酸を加へ酸性をなしよく混和し 24 時間冷處に放置する時は砂様の沈澱を發生するを以て顯微鏡下に之を検すべし。

着色したる尿酸結晶は之を約 50 cc 水に浮遊せしめ苛性曹達を加へて溶解し動物液と共に加温して脱色せしめたる後濾過し濾液に鹽酸を加へて酸性をなし 24 時間冷處に放置して結晶せしむるここを得。此結晶を顯微鏡下に檢し前述のものに比較すべし。

注意: 氣温低くして既に尿酸鹽の沈澱析出せる時は豫め之を温め其沈澱を溶解せしめたる尿を使用すべし。

610. Weyl の Kreatinin-試験 尿 5 cc に Nitroprussidnatrium の米粒大の結晶一つ又は新鮮なる 5% Nitroprussidnatrium-溶液 1-2 滴を加へ少量の苛性曹達液(5%)を追加する時は葡萄赤色を呈し之を放置する時は數分間にして褪色し黄變す。又褪色せざる中に氷醋酸を加へ酸性をなす時は紫紅色を呈するここなく綠色に變す。褪色して黄變したるものに醋酸を加へ加熱するか又は冷温にて鹽化鐵及鹽酸を加ふる時は同じく綠變し次で青色

となり終に伯林青を沈澱せしむ。

注意: Aceton 第29項参照。

611. Jaffe の Kreatinin-試験 尿 5 cc に飽和 Pikrin-酸溶液 3 cc を加へ 10% 苛性曹達 1 cc を追加し滴性となす時は橙紅色を呈し数時間褪色するこなし、此處に發生したる赤色物質は Pikrin-酸-Kreatinin の Tautomer なり。Folin の Kreatinin-定量法の原理なり。

注意: 葡萄糖も亦之に類する反應を呈するも加熱せざれば橙紅色を發することなし。

612. Obermeyer の Indikan-反應

第143項参照

613. 馬尿酸 尿中馬尿酸の分離(Roaf の法) 500 cc 尿に 500 cc 飽和硫酸安門液(之を過量に加ふる時は結晶の析出速し)及び 7.5 cc 濃硫酸を添加しよく混和し 24 時間之を放置する時は結晶を析出するを以て之を濾過し少量の冷水にて洗ひたる後少量の熱湯に溶解し純獸炭を加へ、濾過し熱湯を以て完全に洗ふ。水浴上に濃縮し一晝夜放置して結晶せしむ。

A. 乾きたる試験管に馬尿酸結晶少量を取り。熱する時は油狀を呈し冷せば結晶塊となる、更に之を強熱する時は油狀の液は紅色を呈し、安息香酸を昇華せしめ、苦扁桃臭を發生す。

B. 馬尿酸の中性溶液に鹽化鐵液の 2-3 滴を加ふる時は赤褐色の沈澱發生す。このものは鹽酸に溶解し再び馬尿酸の沈澱を發生す。

614. Glucuron-酸

A. Phloroglucin-反應(第217項)。

B. Orcin-反應、(第218項参照)

C. Osazon 生成(第210項)及び

D. Fehling の試験(第204項)等の諸反應を検すべし。

注意: Glucuron-酸は葡萄糖の誘導體にして偏光面を右旋す、醗酵性を有せず。尿中に存するものは Phenol, Indoxyl, Scatoxyl 等と抱合す。抱合せる Glucuron-酸は Orcin-反應を呈せず。偏光面を左旋す、此抱合 Glucuron-酸は種々なる薬剤を服用したる尿中に増量す。

E. 尿 5 cc に 1% Naphtoresorcin-酒精溶液 1 cc 及び發煙鹽酸を加へ 1 分間靜かに沸騰せしめ、數分間靜置し次で流水を以て冷却し同容量の

Ether を加へ振盪する時は Ether 層は青紫→赤紫色を呈す。分光鏡的検査を施行する時は橙→黄部に吸收帶を認むべし。

注意: 五炭糖も亦類似の反應を呈すれども發生せる色素は Ether に移行せず。

615. Schlesinger の Urobilin-試験 (Marcussen 及 Hansen の變法)。

10 cc の尿に 5% 沃度酒精溶液 3 滴を加へ(此際 Urobilin-原は Urobilin に變ず)之に同容量の 10% 醋酸亞鉛酒精溶液を加へよく相混和し數分時の後濾過す、濾液は帶綠色の螢光を發す(bF に一條の吸收帶あり)

注意: i) 安門性尿は醋酸を加へて之を酸性にし置くを要す。

ii) 20 倍以上に稀釋したる尿に於て此反應未だ現はるる時は病的 Urobilin-尿と考ふることを得。

616. Urobilin-原

新鮮なる尿 10-20 cc を分液漏斗に取り之に少量の酒石酸を投じたる後 20-30 cc の純-Ether を添加し烈しく振盪すべし(此際乳化せしめざる様注意すべし)下層の尿部を去り、次に水を添加して震盪し Ether-部を洗滌し再び水層部を去る Ether 部に小刀尖の p-Dimethylamino-benzaldehyd を加へて溶解し更に、發煙鹽酸約 5 滴を添加する時は美麗なる紫色を呈す。特有の吸收帶を認むるこを得(分光鏡的検査)

蛋白質尿

通常蛋白質尿と稱するものは蛋白質、球素に屬する凝固性蛋白質を含有する病的尿を意味するものなり、但し常尿が腎臟より分泌せられたる後其通路に於て血液、膿等を混入する時は之を假性蛋白質尿と云ひ普通蛋白質尿と區別す、蛋白質尿は殆んど常に尿圓柱を含有するも假性蛋白質尿にありては決して之を含みこなく却て混入液に固有なる有形成分を發見す。

検査法注意: 微量の蛋白質を證明するには常に被檢尿は清澄なるを要す、濁濁せる尿は通常濾過によりて足るこ雖も細菌性尿にありては單純濾過によりて到底透明ならしむるこを得ず、斯の如き場合には尿に豫め醋酸を加へて明かに強酸性となし之れに酸化-Magnesium 粉末を加へ強く振盪し暫時の後濾過し若し一回の濾過にて及ばざる時は同一濾紙にて反復濾

過すべし。

617. 煮沸試験 約10 ccの尿を試験管に採り此際尿若し適度の酸性なる時は其の儘、中性若くは鹼性なる時は稀醋酸を用ひて對 Lackmus-弱酸性をなしたる後直接火焰上にて煮沸すべし。沈澱發生せば數滴の濃硝酸を添加して該沈澱消失の有無を検す、蛋白質存在する時は絮狀の沈澱一層著明なる。(第255項参照)

注意: i) 尿検査に慣れざる間は醋酸に代へて尿10 ccに1 ccのpH=4.7緩衝劑(水醋酸56.5 cc, 醋酸曹達118 g. 水を加へて全量1000 ccとす)を加へて煮沸するを安全とす。

ii) 尿を豫め弱酸性ならしむるは尿若し鹼性反應に於て煮沸せらるれば磷酸、炭酸等の土滴鹽を析出するが故なり。

酸性なる時と雖も多量の磷酸鹽を含有する時は煮沸に際し、沈澱發生するを以て此際は之れに更に醋酸又は硝酸を滴加し其都度煮沸する時は磷酸鹽は溶解し蛋白質によるものは消失することなし。

618. Hellerの法 3 ccの純硝酸を試験管に採り之れに量管を用ひて靜かに管壁に沿ひて被檢尿を重疊すべし、又は普通の如く折りたる小濾紙を、漏斗を用ひずして直接試験管口に當て尿を注ぐ時は尿は試験管壁を経て重疊す、此際蛋白質存在する時は兩液の界面に白濁環を生ず、蛋白質含量小なる時は數分時を経て再檢すべし。(第257項参照)

注意: i) 此の際發現したる白濁環は蛋白質が酸によりて Metaprotein となり此のものは濃硝酸中に於て不溶解性なるが故なり。

ii) 尿色素の酸化物の爲めに色輪の發生徐々に行はる。

iii) 濃厚なる尿を用ふる時は尿酸及び尿酸鹽を析出して通常界面より稍上方に於て潤濁輪を生じ試験を妨害することあり、然る時は豫め尿を2-3倍に稀釋して試験を反復すべし。

iv) Balsam, Terpen-油等を内服したる後は尿は樹脂を含有し強酸の添加により潤濁を生じて蛋白質と誤まることあり、但し樹脂による潤濁は之に同容量の酒精を添加して振盪す時は消失し、蛋白質によるものは變化を蒙ることなし。

v) 尿中多量の Proteose を含有する時は硝酸によりて析出し潤濁するも加熱する時は溶解す。

vi) Thymol を加へて防腐せられたる尿にては Nitrosothymol 若くは Nitrothymol の環を生ず、此際は Thymol を豫め石油-Ether と共に振盪して除去したる後本試験を反復すべし。

619. 醋酸黄色滴鹽試験 10 ccの尿に約1 ccの強醋酸を添加して強酸性をなし、之に1-2滴の5-10%黄色血滴鹽液を加ふべし、決して過量に滴注すべからず、蛋白質存在する時は潤濁す。(259項A参照)

注意: 本反應は鋭敏なれども濃厚なる中性滴鹽中には溶解し易きが故に反應不明瞭なる時は尿を豫め2-3倍に稀釋したる後再試するを要す。

620. Sulfosalicyl-酸試験 數ccの酸性尿に20% Sulfosalicyl-酸溶液數滴を點加する時は潤濁を生じ加熱するも消失せず。

注意: i) Proteose, Pepton 亦沈澱すれども加熱する時は溶解し、樹脂酸は本反應にて變化なし。

ii) 以上四種の反應の鋭敏度を比較觀察すべし。

621. 尿中 Globulin の檢出. 1.5 mol 硫酸曹達溶液30 ccに尿1 ccを加ふれば尿中に Globulin 存する時は潤濁若くは沈澱發生す。

Bence-Jones の蛋白質

骨髓及淋巴腺疾患時に尿中に出現する蛋白質なり。

622. 10 ccの酸性尿を試験管に採り、一旦煮沸したる後滅火せる水浴中に微温湯を盛れる小樽杯を容れ此の中に試験管を挿入して徐々に加温する時50-60°に達すれば潤濁沈澱發生し、更に温度上昇して煮沸するに至らば遂に溶解す。されど冷却する時は再び發現す。

Ferrocyan-加里及醋酸にても冷温に於て沈澱す。之に過剰の醋酸を加へ加熱すれば沈澱溶解し冷却に際し再び沈澱す。

注意: i) 本反應は骨髓疾患に現はるものなり。

ii) 本蛋白質は25%硝酸又は12.5%鹽酸によりて既に冷温にて沈澱す。又 Pikrin-酸、Tannin 等によりても著明の沈澱發生し飽和硫酸安門液を倍量に加ふる時は完全に析出せらる。

iii) 他の眞性蛋白質が同時に存在する時は Bence-Jones の蛋白質は注意を得ずして看過せらるること多し。

Albumose-尿

623. 蛋白質が共存せざる時は硝酸試験又は醋酸黄色血滲鹽試験によりて沈澱するも加熱する時は溶解す、又 Biuret-反應によりては帶紫赤色を呈するを以て知る。蛋白質含有の尿にありては Hofmeister の法を正確にすれども操作稍々繁雜なり大抵は Bang の法にて事足るべし。

624. Devoto-Bang-の法 10 cc の尿に 8 g の硫酸安門を加へ試験管中に投じて煮沸したる後一分間廻轉沈澱すべし、

上清液を除去したる後沈澱に酒精を注加して洗滌する時は不快なる尿色素(Urobilin)を除去するこゝを得、最後に尙ほ一回廻轉沈澱して出來得る限り酒精を去り、約 5 cc の水を加へて煮沸し直に濾過すべし、残渣は凝固性蛋白質にして濾液中には Albumose を含有す、濾液中には猶少量の Urobilin を挾雜物として有するが故に稀硫酸 1-2 滴を加へたる後 Chloroform を加へて振盪して之を除去し斯の如き Albumose-溶液を以て Biuret-反應を施行すべし。

625. Hofmeister の法 濾過したる尿を酸性磷酸加里を以て弱酸性となし還流冷却器を用ゐて圓底瓶内に於て 2 倍容量の 96% Alcohol と共に 5-6 時間水浴上に加熱すべし但し此際温度は 80-90° を越ゆべからず。冷却後濾過し濾液を 50-60° にて水浴上に蒸發せしめて約半量となす、之より硫酸の存在にて硫酸亞鉛を飽和せしむる爲め先づ溶液 100 cc に對し 10% H₂SO₄ 4 cc を加へ水浴上にて適宜に温め徐々に粉末硫酸亞鉛を加へ能ふる限り溶解せしむべし、直ちに濾過し(加温漏斗を用ふれば尙可なり)、沈澱を無水-Alcohol にて浸出して完全に Urobilin を去りたる後少量の水に溶解し Biuret-反應を行ふべし。

糖 尿

626. 尿中若し多量の蛋白質を含有する時は豫め蛋白除去法を行ふべし、即ち尿に其 1/3-1/6 容量の食鹽飽和溶液と數滴の醋酸を加へて弱酸性となし煮沸して蛋白質を凝固沈澱せしめ(第 255 項参照)冷却したる後濾

過して其濾液に就きて試験すべし。

又尿色素濃厚にして微量の糖の檢出不鮮明なる時は醋酸酸性となし之れに少量の 10% 醋酸鉛液を加へて振盪濾過し濾液を全く透明ならしむべし、若し過剰の鉛液を混じたる時は粉末狀磷酸曹達を加へ之を沈澱せしめ除去すべし。(第 604 項注意参照)

627. Nylander の試験 尿 10 cc に 1 cc の Nylander の試薬を投じ 2-5 分間煮沸したる後放置する時は含糖量に従ひ黄色乃至黑色を呈し遂に還元せられたる黑色の金屬蒼鉛の沈澱を生ず。(第 207 項参照)

注意: i) 本試験にては尿中約 0.05% の糖を檢出することを得。

ii) 本試薬は尿酸, Kreatinin 等によりて還元せられず、大黃, Senna, Antipyrin, Salicyl-酸, 樟腦, Chloroform, 抱水-Chloral, Saccharin, Terpentin-油服用後には糖尿ならざる時にも此反應微弱に現はることあり。

iii) 尿中蛋白質多量なる時は濾の作用に依りて硫化-Ion を遊離し従つて黑色硫化蒼鉛を化生し爲めに糖尿と誤認せらるることあり、但し通常 0.1% 内外の蛋白質にては敢て試験を妨害するに至らず其他障礙物を除去せんには 18 cc の尿に 2 cc の 95% 酒精を混じ更に一刀尖量の血炭末を加へて振盪し其の濾液に就て試験すべし。

628. Benedict の試験 臨牀家に對し最も推奨するに足る試験法なり、5 cc の Benedict の試薬を採り被檢尿 8 滴を加へて 2 分間煮沸したる後自然に放冷せしむべし、含糖量に應じて綠色、黄色、赤色となる。(第 205 項参照)

注意: i) 本反應は常尿中の糖分によりて反應せざるのみならず、又尿酸, Kreatinin 等によりても還元せらるることなし。

ii) 尿の添加を少量に止むること緊要なり、上記の 8 滴にても既に磷酸鹽の少量の沈澱發生し少許の還元と誤認せらるる處あればなり。

Aceton-尿

629. Lieben の Jodoform-試験 被檢尿 5 cc を採り之に數滴の濃苛性曹達液を加へて強濾性ならしめたる後 Lugol の液を滴加し振盪する時は固有の Jodoform-臭を發生す。(第 28 項参照)

微量の Aceton を Lieben の法にて検せんを欲せば次項注意 i の方法にて得たる蒸留液を用ふべし。

630. Legal の Nitroprussidnatrium-試験 5 cc の尿に 10% Nitroprussidnatrium-曹達液 10 滴を加へ之れに約 2 cc の 10% 苛性曹達を添加する時は赤色発生す、本着色は間もなく黄變すべし、色彩未だ赤色なる間に過剰の水醋酸を注加する時は帶紫紅色を呈す、これ Kreatinin と異なる處なり。(第 29 項参照)

注意: i) 尿中 Aceton-體含有量微量なる時は往々上記の試験法のみにては證明し得ざることあり、然る時は被檢尿 100 cc を採り之れに數滴の鹽酸を添加して強酸性となしたる後、完全なる冷却器を用ひて注意して蒸留法を行ひ約 20 cc の蒸留液を得て之れに就きて上記の實驗を再試すべし。

但し此際蒸留液中には既存の Aceton 以外に尙 Aceto-醋酸の分解によるものをも含有す。

ii) 尿中に存する Aceton を Acet-醋酸と分離して試験を行はむと欲すれば尿 50-100 cc を採り苛性曹達にて弱滴性反應となしたる後 20-30 cc の (Alcohol 及び Aceton を含有せざる) 純-Ether を加へて振盪抽出し Ether-層を分離すべし、其の分離 Ether-液に 10-20 cc の蒸留水を注加して振盪し水層の部を新しき試験管に採集して之れに就き Aceton 試験を行ふべし (Autenrieth)。

Acet-醋酸尿

631. Gerhardt の鹽化鐵反應 被檢尿 10 cc を採り、滴性反應なる時は豫め稀鹽酸を用ひて中和したる後過鹽化鐵液を滴加し最早燐酸鹽の沈澱發生せざる迄に至らしめたる後濾過し更に鹽化鐵を加ふる時は葡萄酒様紅色を呈す、それを熱すれば褪色す。

尿を硫酸にて酸性となしたる後 Ether にて浸出し、Ether 溶液に少量の 1% FeCl₃-溶液を加へて振盪する時は水層に本色彩出現す。

注意: i) 本反應と類似の色彩は Salicyl-酸, Aspyrin, Antipyrin 及其誘導體並に Rhodan-化合物等によりても發現す、されど Acet-醋酸によるものは加熱する時は Aceton 及炭酸に分解するを以て被檢尿を加熱したる後本試験を再試すれば反應は出現せざるべし。

又 Salicyl-酸反應の時は色は褐紫色を呈し、Antipyrin は酸性にて Ether に移行せず。

ii) 本試験は臨牀上には Aceton の反應が同時に存在する時初めて其意義を有す。

黄疸尿

膽汁色素含有尿は其量に應じて黄色乃至褐色を呈し泡沫及び沈澱も亦黄染す。

632. Gmelin の試験 試験管に黄染したる硝酸 3 cc を採り之れに注意して被檢尿を重疊する時は兩層間に綠, 青, 紫, 赤, 黄等數層の有色環發現す其の内特に綠色層を以て主要とす。

注意: i) 黄染したる硝酸, 陳腐の濃硝酸は多く既に黄染するを以て其の儘使用し得べく、然らざれば硝酸 100 cc に對し 1-2 滴の發煙硝酸を滴加して用に供すべし。

ii) 色環は膽汁色素が硝酸によりて酸化せられて發現するものにして其酸化の程度により種々の色彩を放つ即ち、硝酸層に最近くして酸化の度進捗したるものは Choietelin なる淡黄色素となり、之より漸次上方に進むに従ひ紅, 紫, 藍, 綠色を呈す、此の内綠色は膽汁色素に特有のものにして Bilirubin の低級酸化物なる Biliverdin に基因するものなり。

iii) 黄疸尿の着色濃厚に過ぐる時は豫め適度に稀釋したる後試験すべし。

iv) 本反應と類似の色彩は尿中若し多量の Indikan を含有する時現はるることあるも綠色環を缺く、其の他 Alcohol 及び Antipyrin (亞硝酸によりて綠色の Nitrosoantipyrin を化生して) も亦類似の色彩を發現するを以て注意すべし。

猶膽汁色素含量僅微にして其の他の尿色素多量に挾雜する時は屢本反應を妨害するが故に此の如き場合には須らく第 634 項に述ぶる膽汁色素分離法を採用すべし。

633. Rosenbach の變法 豫め攪拌したる尿 100 cc を採り小なる同一の濾紙を用ひて數回之を濾過し可及的水分を除去したる後、該濾紙を白紙上又は白色陶器板上に濾紙の内面を上方に向けて擴げ沈渣の最も多量に存する黄染部に 1 滴の黄染硝酸を滴下する時は前反應に於ける同一順の色素環を發生す。此際綠色環は最外層を占む。

634. Huppert の試験 他の色素 (Indikan, 血色素等) にて強く着色したる尿に用ふ, 10 cc の尿を採り之れに炭酸曹達を加へて鹼性をなし更に鹽化石灰を加へ (上清が常尿の色彩を得るに至るまで加ふ) て生ずる無機鹽の沈澱と共に胆汁色素をも析出せしめ, 之れを小なる濾紙を以て濾過し更に一回少量の水を用ひて沈澱を洗滌したる後沈澱及濾紙を蒸發皿に移し 10 cc 鹽酸酒精溶液 (濃鹽酸 5 cc に Alcohol 100 cc を混じたるもの) に溶解せしめ溶液に少量の鹽化鐵を加へたる後試験管内にて煮沸する時は綠色乃至綠色を呈す。

注意: 中山の變法 酸性反應を呈する被檢尿 5 cc に同量の 10% 鹽化 Barium-液を加へて沈澱を生ぜしめ之れを廻轉沈澱して其上清を棄て, 殘渣に約 2 cc の試薬 (95% 酒精 99 分に 0.4% 鹽化鐵含有發煙鹽酸 1 分を添加したるもの) を加へて煮沸する時は綠色或は青綠色を呈す, 之れに更に黃染硝酸を滴加する時は紫色乃至紅色に變ず。

635. Hammarsten の試験 被檢尿若し多量の胆汁色素を含有する時は 2-3 cc の Hammarsten-試薬を採り之れに數滴の被檢尿を滴加すべし。綠色又は青綠色發現す。

胆汁色素含量微小にして加之血色素其他の色素を挾雜する時は上記の方法によりて胆汁色素を證明するここを得ざるを以て斯の如き場合には被檢尿 10 cc を採り其反應を検し若し鹼性なる時は豫め醋酸を加へ酸性をなしたる後之れに少量の鹽化-Barium 又は鹽化石灰液を添加し約 1 分間廻轉沈澱法を行ひ其上清を傾瀉し殘渣に 2-3 cc の試薬を滴加し攪拌して再び廻轉沈澱する時は上清液は美麗なる綠色を呈す, 更に多量の試薬を追加すれば漸次青紫を経て遂に紅色に變ず, 本法によれば 1:500000-1:1000000 量の胆汁色素をも證明するを得。

注意: i) Hammarsten の試薬 25% の硝酸 1 容量に 25% の鹽酸 19 容量を混じ數日間放置して淡黄色 (遊離したる鹽素に因る) を呈するに至らば其 1-2 cc を採り之れに 4 倍容量の 95% 酒精を添加すべし。之れを Hammarsten の試薬と云ふ 上記酸の混合液は年餘も變化することなきも之れに酒精を追加して稀釋する時は暫時にして其の效力を失するが故に Alcohol 混合液は使用の都度之を新裝すべし。

ii) 胆汁色素の含量僅微なる時は Hammarsten の試薬の酸混合液の割合を 1:19 とする代りに 1:99 とすを真しとす。

636. Hay の試験 第 802 項参照

637. Oliver の試験 尿を醋酸を以て酸性にし必要あらば濾過し之に酸性をなしたる 1% の Witte の Pepton を加ふる時は白色の沈澱發生す。

血尿及び血色素尿

通常尿中に血色素と共に相當量の血球を證明し得る時は之を血尿と名づけ血色素のみを證明し得て血球を發見し得ざるものは之れを血色素尿と稱す。

638. Heller の試験 被檢尿に其の 1/10 量の 40% 苛性曹達液を加へて強鹼性をし之れを煮沸する時は磷酸土鹼鹽の沈澱と共に血色素の分解によりて發見せる Hematin を析出して沈澱は赤褐色を呈す, 健康者の尿に就き同一試験を行ひ其の沈澱の色彩を前者と比較すべし, 上記の沈澱を發生せしめたる後其上清を傾瀉し殘渣に醋酸を滴加する時は磷酸土鹼鹽は溶解するも Hematin の沈澱は溶解せずして殘存す。

注意: 本反應と類似の現象は熱性病尿, 又は Cascara sagrada, Santonin, Senna, 大黃等を服用せる藥尿に於ても發見するも是等の際に發生する沈澱は完全に醋酸に溶解す。又是等と區別する爲めに更に次の如き Hemin-結晶試験を遂行するをよしとす。

639. Hemin-結晶試験 上記實驗にて得たる沈澱を小濾紙を用ひて濾過し一回水を以て洗滌したる後, 之れを時計硝子上に採り極めて少量の食鹽末を加へて攪拌し水浴上に於て乾燥粉碎し其の粉末を載物硝子上に採り被覆硝子を以て蔽ひ, 其の邊緣より 1-2 滴の水醋酸を滴下したる後注意して小火焰上に翳して加温し瓦斯を發生するを度として止め然る後徐々に冷却し未だ乾燥せざる内に檢鏡すべし, 血色素存すれば褐色稜形板狀の Hemin-結晶 (Teichmann の結晶) を發見す, 明かならざる時は更に水醋酸を添加し加温を反復して再檢すべし。

注意: Hemin は Hematin-鹽酸鹽の Diacetyler なり。

640. Guajak-試験 (Van Deen-Schönbein-Almén の試験) 試験管に 2-3

cc の Guajak-丁 幾 及 同 量 の 3% 過 酸 化 水 素 又 は Ozon 化 した る Terpen-油 を 添 加 し 之 れ を 5 cc の 尿 に 徐 々 に 重 疊 す る 時 は 兩 層 間 に 青 色 環 發 生 す。

此 際 被 檢 尿 若 し 中 性 又 は 鹼 性 なる 時 は 豫 め 醋 酸 を 滴 加 し て 酸 性 なら し む べ し。

注 意: i) 血 色 素 を 含 ま ざ る 尿 に あり て も, Guajak-丁 幾 及 び Terpen-油 を 混 じ て 數 十 分 時 日 光 に 曝 露 す る 時 は 藍 色 を 呈 す, 又 濃 汁 等 の 中 に 存 す る 酸 化 酵 素 等 は Guajak-丁 幾 の み に て 既 に 青 色 を 發 現 す る を 以 て 注 意 を 要 す (第 512 項 參 照)

ii) 濃 汁 に 基 因 した る 際 に は 被 檢 尿 を 20 秒 煮 沸 した る 後 再 び 試 験 を 行 ふ 時 反 應 起 ら ず 之 に 反 し 血 色 素 尿 に て は 反 應 依 然 して 陽 性 なり。

iii) 本 反 應 は 血 色 素 の 觸 媒 作 用 に よ り 過 酸 化 物 よ り 活 性 酸 素 を 發 生 し Guajakon-酸 其 の 他 の 試 薬 を 酸 化 せ し む る が 故 なり と 云 ふ。

641. Benzidin-試 験 3 cc の 飽 和 Benzidin 氷 醋 酸 溶 液 に 同 容 量 の 過 酸 化 水 素 (3%) 及 1-2 cc の 被 檢 尿 を 加 へ て 振 盪 す る に 血 色 素 存 す る 時 は 青 色 乃 至 綠 色 發 生 す。

注 意: i) 尿 の 代 り に 水 を 用 ひ て 對 照 試 験 を 行 ふ べ し。

ii) 本 反 應 は 銳 敏 なる 反 應 なり。

642. Schumm の 分 光 器 的 試 験 50 cc の 尿 に 5 cc の 氷 醋 酸 及 50 cc の Ether を 加 へ 充 分 に 分 液 漏 斗 内 に て 振 盪 し 放 置 した る 後 1-2 滴 の Alcohol を 加 へ 二 層 に 分 離 せ し む べ し。 尿 層 を 流 し 去 り, Ether-層 に 5 cc の 水 を 加 へ 振 盪 し 水 層 を 除 去 す, か く して 洗 滌 した る Ether に 安 門 を 加 へ て 振 盪 し 流 水 下 に 冷 却 せ し め た る 後 下 部 の 有 色 層 を 試 験 管 に 移 し 之 に 5-10 滴 の 硫 化 安 門 液 を 加 へ 分 光 器 を 用 ひ て Hemochromogen の 吸 收 帶 を 檢 す べ し。

Diazo-反 應 (Ehrlich の 試 験)

643. Ehrlich の 試 薬, 第 一 液 40, 第 二 液 1.0 の 割 合 に 新 た に 混 和 した る も の 約 10 cc を 試 験 管 に せ り。 同 容 量 の 尿 を 追 加 し, 更 に 其 尿 量 の $\frac{1}{4}$ 容 量 の 安 門 液 を 添 加 し, 振 盪 す る 時 は 深 紅 色 を 呈 す。 泡 沫 も 亦 紅 染 す。

注 意: i) 此 反 應 の 本 體 は 未 明 に 屬 す, 類 似 の 反 應 を 呈 す る 物 質 多 し。

ii) Ehrlich の 試 薬 は 次 の 如 し。

第 一 液, Sulfanil-酸 5.0 g, 鹽 酸 50.0 g, 水 を 加 へ て 1 l と な す。

第 二 液, 亞 硝 酸 曹 達 0.5 g, 水 100 cc.

藥 尿

無 機 及 び 有 機 性 の 諸 種 藥 劑 を 投 用 す る 時 は 或 物 は 體 内 に て 變 化 せ ら れ 或 物 は 其 の 儘 尿 中 に 排 泄 せ ら れ て 之 を 證 明 す る こ そ を 得, 此 等 を 證 明 す る は 病 的 尿 に 對 す る 誤 診, 服 藥 の 眞 偽, 或 は 吸 收 又 は 排 泄 機 の 健 否 を 推 定 す る 等 の 一 助 せ なる べ し。

沃 度

644. 5-10 cc の 尿 に 1 cc の 澱 粉 糊 液 を 混 じ 之 れ を 豫 め 5 cc の 稀 硫 酸 に 10 滴 の 1% 亞 硝 酸 曹 達 を 添 加 した る 混 合 液 に 注 意 して 重 疊 す る 時 は 兩 層 間 に 沃 度 澱 粉 の 青 色 環 發 生 す。

645. 10 cc の 尿 に 稀 硫 酸 1 cc 及 び 1% 亞 硝 酸 曹 達 液 10 滴 を 混 合 した る 後, 2-3 cc の Chloroform 又 は 二 硫 化 炭 素 を 添 加 して 振 盪 す る 時 は 遊 離 沃 度 は 之 に 浸 出 せ ら れ て 紅 紫 色 を 呈 す。

注 意: i) 沃 度 は 沃 化 瀉 鹽 の 如 き 無 機 鹽 又 は Jodoform, Sajodin, Jodol 等 の 如 き 沃 度 の 有 機 化 合 體 を 内 用 或 は 外 用 した る 時 に 於 て も 其 の 大 部 分 は 沃 化 物 と な り, 尿 中 に 排 泄 せ ら る。

ii) $2J' + 2NO_2' + 4H \rightarrow J_2 + 4H_2O + 2NO$.

iii) 沃 度 の 檢 出 に 亞 硝 酸 の 代 り に 鹽 素 水 を 使 用 す る 時 も 亦 沃 度 を 遊 離 す, 此 際 若 し 鹽 素 水 を 過 剩 に 加 ふ る 時 は JO_3' を 生 じ て 脱 色 す る が 故 に 注 意 す る を 要 す。

臭 素

646. 尿 中 に 存 す る 臭 化 物 を 證 明 す る に は 尿 に 鹽 素 水 を 添 加 し 3 cc の Chloroform を 加 へ 振 盪 す る 時 は Chloroform は 臭 素 の 爲 め に 暗 黄 色 に 染 む。

水 銀

647. 一 日 量 の 尿 を 濾 過 す る こ そ なく 之 に 10 cc の 鹽 酸 及 清 淨 なる 銅 線 を 投 じ 加 熱 した る 後 24 時 間 放 置 す, 夫 より 尿 を 棄 て, 銅 線 を 弱 鹼 性 の 水 に て 洗 滌 し, Alcohol 及 Ether に て 處 理 して 乾 燥 す。 此 も の を 乾 燥 した る 試 験 管 に 入 れ 管 の 末 端 を 赤 灼 す れ ば 銅 線 に Amalgam と して 沈 着 せ る 水 銀 は 發 揮 し 試 験 管 の 上 部 に 附 着 す る を 以 て 沃 度 蒸 氣 を 觸 れ し む る 時 は HgJ_2 の

赤色を發現す。

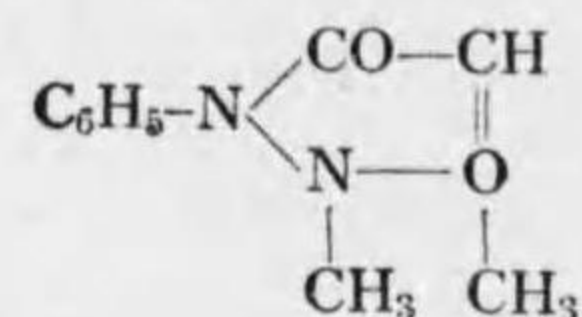


648. 被檢尿 10 cc を採り硫酸を用ひて強酸生さなし、之れに數 cc の Ether を加へて靜かに數回以上反轉して遊離したる Salicyl-酸を抽出したる後、量管を挿入して其の尖端を試験管の底部に達せしめ徐々に尿層を吸引して Ether-層のみを残し之に稀釋過鹽化鐵液 1 cc を添加して振盪する時は Salicyl-酸第二鐵 ($C_6H_4(OH \cdot COO)_2Fe$) を化生して紫色を呈す。

注意: 本反應は Salicyl-酸鹽内服の外又 Salol (Salicyl-酸-Phenylester), Aspirin (Acetsalicyl-酸) 等を服用したる時にも發現す。

此の如き尿は Fehling の液を還元す。

Antipyrin (Phenyl-dimethyl-pyrazolon),



649. 尿に過鹽化鐵液を加へて磷酸鹽を沈澱せしめたる後、更に鐵液を追加すれば褐赤色を呈す、其色彩は Acet-醋酸の場合と同じきも Acet-醋酸の場合に於けるに異なり煮沸するも變色するこなし、但し鹽酸を加ふる時は褪色す。

注意: i) Antipyrin-尿は通常強く着色し時として血紅色を呈することあり。

ii) Antipyrin-尿に稀薄なる亞硝酸を加ふれば綠色を呈し、胆汁色素尿の検査を誤認せしむることあり。

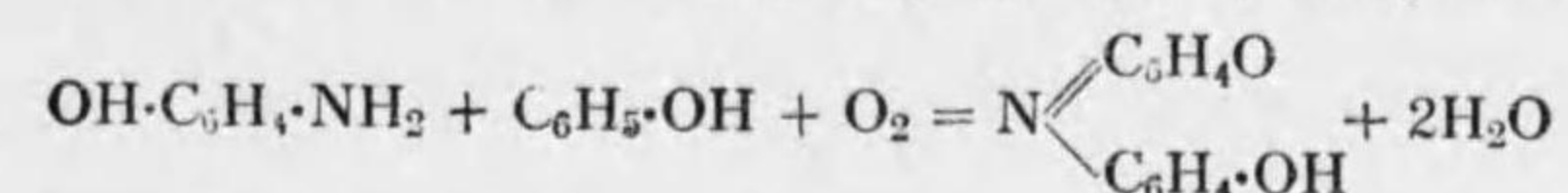
iii) Antipyrin は唯其一小部分のみ變化せずして尿中に排泄せられ大部分は酸化 Antipyrin となり Glucuron-酸と結合して出づ、Antipyrin-尿は稀れに蛋白質又は糖を含有することあり。

Antifebrin

Antifebrin は體內にて Acetyl-*p*-Amidophenol に酸化せられ硫酸又は Glucuron-酸と結合して尿中に排泄せらる。

650. Indophenol-反應 尿を $1/4$ 容量の濃鹽酸を煮沸したる後冷却し之に 2 cc の 3% 石炭酸及數滴の鹽化鐵を加ふる時は赤色の沈澱を發生す、之に安門を加へて強鹵性となす時は深青色に變ず。

注意: i) 此反應の時行はるる化學的變化は鹽酸にて水解せられ發生したる *p*-Amidophenol が Phenol と共に酸化せられて Indophenol を發生するにあり。

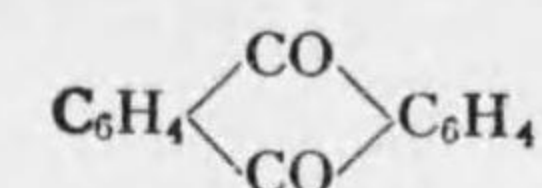


ii) Salophen ($HO \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot CO$) を服用したる時も亦尿は Indophenol の反應を呈す。

Phenacetin

651. 試験管内に於て尿に 2 滴の濃 HCl 及 2 滴の 1% $NaNO_2$ 液を加へ之に 2-3 滴の α -Naphthol-酒精溶液を添加したる後之に鹵を加ふる時は赤色を呈す。之に HCl を添加すれば色彩は紫色に變ず。

Antrachinon-誘導體

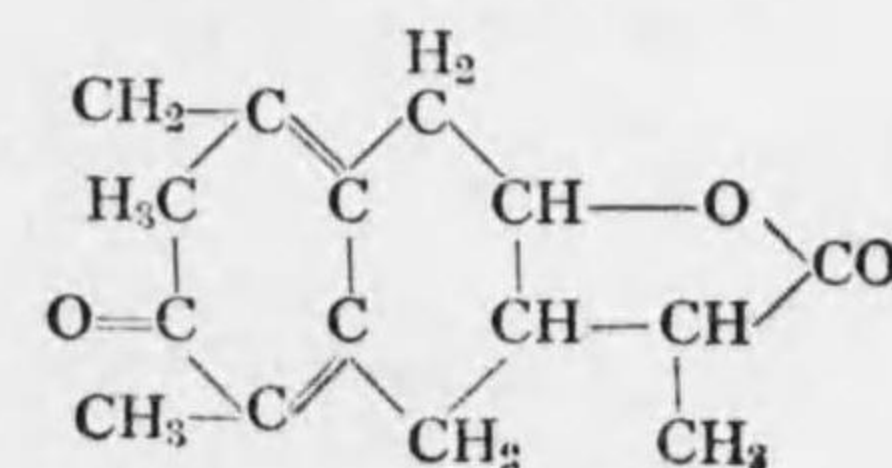


652. 被檢尿に苛性曹達又は炭酸曹達溶液を加ふれば赤變し、之れを加熱する時は磷酸土鹵鹽の沈澱を赤染す、然れども此時は血色素尿のそれと異り醋酸を加へて酸性ならしむる時は褪色す。

注意: i) 本反應は大黃, Cascara sagrada, Senna-葉, 蘆薈等を服用したる時其の内に含有せらるる Antrachinon の誘導體なる Chrysophan-酸 $C_{14}H_8O_2(OH)_2CH_3$ 及び Emodin $C_6H_4:(CO)_2:C_6(OH)_3 \cdot CH_3$ 等を尿中に排泄して現はるるものにして此の如き尿は爲めに深黄色乃至帶黃褐色を帶ぶ。

ii) 本尿も亦 Fehling 及 Nylander の試薬を還元す。

Santonin ($C_{15}H_{18}O_3$)



653. 被検尿に苛性曹達又は炭酸曹達を注加する時は赤色を呈す、此點は Antrachinon-尿に似たれども Santonin は之れに少量の Amylalccohol 又は Ether を加へて振盪する時は色素は抽出液中に移行せざるを以て區別するここを得。

注意: i) 以上の外 Antrachinon-尿と異なる處は、滴によりて發現せる色彩は Antrachinon 尿に於ては數日を経るも變色せず且炭酸曹達を加へたる時も直に赤色を呈するに反し Santonin-尿にありては炭酸曹達を用ふれば比較的徐々に現色し且つ色彩は數時間にして上方より漸次退散す、又 Baryt-水或は石灰水の添加によりて發生したる沈澱を見るに Antrachinon-尿は赤色に着色して上清液は褪色するも Santonin-尿に於ては沈澱着色せずして却て上清に於て赤色を殘存す。

ii) Santonin を内服する時は其大部分は糞便に現はれ一部分は吸收せられて酸化せられ主として Santogenin となり尿中に出づ。

Balsam 及 Santalol

654. 尿は煮沸及酸添加に際し蛋白質に似たる沈澱を發生するも此沈澱は Alcohol に溶解す。

第八章 血液

解血現象

701. 水による解血 6本の試験管の各管に次の如き割合に1%食鹽水及び蒸餾水を混加すべし。

1. 4.5 cc 1% NaCl + 5.5 cc H₂O = 0.45% NaCl.
2. 5.0 cc ,, + 5.0 cc ,, = 0.50% ,,
3. 5.5 cc ,, + 4.5 cc ,, = 0.55% ,,
4. 6.0 cc ,, + 4.0 cc ,, = 0.60% ,,
5. 6.5 cc ,, + 3.5 cc ,, = 0.65% ,,
6. 7.0 cc ,, + 3.0 cc ,, = 0.70% ,,

然る後各管に3滴の脱纖維血液を滴加混合して暫時放置したる後起る色彩の變化を觀察すべし。

注意: i) 血球は食鹽溶液中に於ては通常 0.5% 内外の濃度にて完全に解血す、之れに反して血液を濃厚なる鹽類溶液中に浮游する時は水分奪取せられて收縮し金米糖狀を呈す。

血球と等張溶液は哺乳動物にありては通常 0.9-1%, 蛙血にては 0.6% の食鹽溶液に相當す。

ii) 脱纖維血液の製法 血管より血液を採取すると同時に硝子棒又は木片を以て暫時強く攪拌するか或は豫め小硝子球數個乃至十數個を容れたる容器に絶えず振盪しつつ血液を採取する時は纖維素直ちに析出して血液の凝固は茲に抑止せらる。

血球浮游液を得るには脱纖維血液を廻轉沈澱器を用ひて血球を沈降せしめたる後上澄血清を除去し更に殘渣に等張食鹽水を注ぎ攪拌して再び廻轉沈澱すべし、本操作を再三反覆し最後に食鹽水を加へて原血液量と同容量になしたるものを用ふべし。

702. Chloroform, Ether 若くは膽汁に因る解血

試験管に 5 cc の 0.9% 食鹽水及び少量の Chloroform, Ether 又は膽汁

を採り強く振盪したる後之れに2-3滴の脱纖維血液を滴加して試験管口を閉ぢ反轉混合し暫時水浴中に於て徐々に温むる時は解血して全液透明鮮紅色を呈す。

注意: Ether, Chloroform, 胆汁酸鹽類溶液等凡て液の表面張力を減少せしむるものは基質の半透過性を障礙し容易に血色素を血液外に透出せしむ。

703. 温度による解血 5 cc の0.9% NaCl 溶液に3滴の脱纖維血液を加へ注意して之を50°に温むるに數分にして解血作用行はる。

注意: 以上2項の外又酸, 鹼, Saponin, 等により或は又細菌毒素, 血球免疫體等を作用せしむる時も解血現象を惹起す。

血液-Katalase

704. 1 cc の脱纖維血液に2倍量の過酸化水素を添加する時は多量の泡沫を發生す(第513項参照)

注意: 血球中に存する Katalase の作用により H_2O_2 は H_2O と O_2 に分解せられ酸素は泡沫となりて遁出するなり。

血液過酸化酵素

705. Guajak-試験 試験管に15 cc の水を採り之れに2-3滴の脱纖維血液を滴下振盪する時は完全に解血す。之れに少量の Guajak-丁 幾及び過酸化水素を添加混合する時は青色發現す。(第512項参照)

706. Benzidin-試験 50 cc の水に1滴の血液を滴下解血せしめ其10 cc を採りて2-3滴の Benzidin-溶液及び稀釋過酸化水素を加へて振盪する時は青色を呈す。

注意: i) Benzidin は水に難溶性なるを以て醋酸又は酒精を用ひて溶解し3-5%の溶液を作成して使用すべし。

ii) 本法による時は純粹なる溶液にては $1/100,000$ の血液をも證明し得るも尿中に於ては $1/100,000$ 以下の血液は證明することを得ず。

本反應は血液の外, 鐵-Ion 及び沃度稀釋液によりても發現するを以て注意すべし。

血清

707. 熱凝固 食鹽水にて約10倍に稀釋したる血清5 cc に稀醋酸を加へて弱酸性をなし之を水浴中にて加熱する時は70°-80°C に於て著明の沈澱發生す。

注意: i) 血清は脱纖維血液を廻轉し其上清を採りて使用すべし, 血清は淡黄色にして對-Lackmus-弱滴性を呈す。

ii) 加熱によりて發生したる沈澱は血清球素及び血清蛋白質の凝固物なり。

708. 血清球素の分離 血清に之れと同容量の硫酸安門飽和溶液を加ふる時は著明の沈澱發生す, 之れを濾過し沈澱を採集して一旦飽和食鹽水中に浮游したる後再び濾過すべし, 此くして血清球素の沈澱を得, 之を稀釋食鹽溶液中に投じて溶解し再び食鹽結晶を添加飽和して沈澱せしめ濾過して挾雜物を除去し精製す, 之れを眞性血清球素と稱す, 血清を硫酸安門半飽和にて沈澱せしめて得たる残渣を飽和食鹽水中に投加する時は其沈澱の一部は溶解す, 其の濾液に硫酸安門飽和溶液同容量を加ふる時は再び沈澱發生す, 之れを偽性球素と稱す, 之れを稀釋食鹽水中に溶解し透析して精製すべし。

注意: 血清球素は蒸餾水に溶解せず, 中性鹽類の溶液中に溶解す, 凝固温度は74°-75°C なり。

眞性球素及び偽性球素の區別は單に沈澱に要する鹽類の濃度によりて分かつたるものに過ぎず, 其の各自が單一なる蛋白質なりと考ふる能はず。

709. 血清蛋白質の分離 血清より硫酸安門の半飽和にて血清球素を沈澱せしめたる後其濾液に更に硫酸安門の結晶を添加して飽和せしむる時は血清蛋白質の沈澱析出す, 之を精製するには該沈澱を水中に溶解し同容量の硫酸安門飽和溶液を加へて濾過し濾液に硫酸安門の結晶を追加飽和沈澱せしめて濾過す, 本操作を兩三回反復したる後沈澱を水に溶解して透析すべし。

注意: i) 血清蛋白質は水に溶解す, 其凝固温度は鹽類の含量によりて著しく影響せられ, 鹽類を含有せざる溶液は約56°C にて凝固するも鹽量の増加に伴ひ凝固點漸次上昇し通常70°-80°の間にあり。

ii) **結晶性血清蛋白質の作製**, 豫め硫酸安門の半飽和にて血清球素を沈澱せしめ数時間放置したる後濾過すべし, 濾液に 0.2 N 硫酸(10-14 cc 對 100 cc)を添加し持続性の濁濁を發生せしめ之を放置する時は硫酸-Albumin の結晶析出す.

之れを水に溶解し再び硫酸安門及び硫酸を追加して再結晶すべし.

血 漿

710. 纖維素の析出 蔞酸血漿 5 cc に同量の水を加へて稀釋し之を 2 本の試験管に同等に分配し其 一には 1% CaCl₂ 2-3 滴を加へ他の管には 2-3 滴の 1% NaCl を滴下して是等を水浴中に浸し 40°C に加温して兩管に起る差異を検すべし.

注意: **蔞酸血漿の製法** 清洗乾燥せる瓶に新鮮なる血液を採り可及的速かに其約 1/10 容量の 1% 蔞酸加里液を加へて蔞酸鹽の含量約 0.1% に達せしむる時は血液中の Ca⁺⁺ は蔞酸と結合して沈澱せらるる爲め血液凝固は防止せらる.

711. 纖維素原の分離 蔞酸血漿 5 cc に同量の飽和食鹽水を加ふる時は纖維素原沈澱す.

注意: 纖維素原は之に同量の飽和食鹽水を加ふる時沈澱し稀薄なる食鹽水(7-8%)に再び溶解す.

血 色 素

712. 酸化-Hemoglobin の製成 犬又は馬の脱纖維血液を廻轉沈澱して血清を可成的完全に除去したる後之に生機的食鹽水(0.9-1%)を加へて攪拌し再び廻轉沈澱せしむ, 同一操作を再三反復して充分に赤血球を洗滌したる後含-Ether-水を加へて血色素を溶解せしむべし, 然る後之れに約 20% の割に酒精を加へ鹽水混合物にて零下約 5°C に放置する時は酸化 Hemoglobin の結晶を得べし.

注意: 酸化-Hemoglobin は斜方系に屬する赤色の柱狀或は板狀品にして水に溶解し少量の炭酸曹達を含む弱鹼性の水には尙能く溶解す無水酒精, Ether, Benzol, Chloroform に溶解せず, 水に對する溶解度は動物の種類によりて異り人及び牛より得たるものは能く溶解すれども馬及び犬より得たるものは溶解するに時間を

要す, 従つて人の血色素は結晶を得ること困難なるも犬又は馬の血液よりは容易く之を結晶性に製出することを得.

713. Hemin 或は Teichmann の結晶 洗滌したる血球粥に多量の食鹽水溶液竝に數滴の醋酸を加へ 100°C に熱して Hemoglobin を Hematin に導きて析出せしめ沈澱を濾過し残渣即ち Hematin 及び凝固したる蛋白質混合物を布又は紙の間に挟みて之より水の大部分を除き次で硫酸加酒精(酒精 200: 濃硫液 2-4 cc)を注ぎて研和し數時間の後濾過し此濾液を約 70°C に暖め更に其 100 cc に對して 1 cc の濃鹽液を加へ一兩日間冷所に放置し茲に析出したる Hemin 結晶を濾過し残渣を酒精, 水等を用ひて洗滌し終に乾燥すべし.

注意: i) 血液試験に本結晶を作成して檢する操作は第 639 項を参照すべし.

ii) Hemin は暗褐色, 稜形板狀品にして水, 稀鹽酸, 酒精, Ether, Chloroform に溶解せず, 温き水, 醋酸又は鹼には溶け易く而して此の鹼性溶液に酸を加ふれば Hematin を析出す.

714. 血色素の分光鏡検査

A. 酸化-Hemoglobin 約 100 倍の水を以て稀釋したる血液(假に 1% を名く)又は 1% の酸化-Hemoglobin の水溶液を小なる試験管(1.2-1.5 cm の内徑を有するもの)に採り分光鏡を用ひて檢する時は Fraunhofer 線の DE の間に於て 2 條の吸收帶を映出す. 其 D 線に接近せるものは狭くして濃く, E 線に接近せるものは幅廣くして淡し, 而して吸收帶の濃度は色素の全量に關するが故に種々なる濃度の色素液を作成して検査を反復すべし, Hemoglobin を甚しく稀釋する時は E 線に接せる吸收帶消失し, 獨り D 線に接せるもののみを留むるに至る.

B. 還元-Hemoglobin 1% 血液に數滴の硫化安門或は Stokes の液を加ふれば忽ち暗紅色となり DE 線の間に於て淡くして幅廣き一條の吸收帶を現はす. 此液に空氣を作用せしめつつ強く振盪する時は再び酸化-Hemoglobin に復す, 硫化安門を用ひて酸化-Hemoglobin を還元する時は還元-Hemoglobin の外に尙硫化-Hemoglobin の吸收帶をも現はす.

注意: Stokes の液 酒石酸 1 g, 硫酸第一鐵 1 g を 10 cc の水に溶解し安門を以て強鹼性となしたるものなり.

C. Methemoglobin 3%血液 5-6 cc に 1-2 滴の 5% 赤色血滷鹽液或は 5% 亞硝酸加里液を加ふれば Hemoglobin は變じて Methemoglobin となり、爲に赤褐色を呈し 4 條の吸收帶を現はす、殊に CD の間に位するものは最も著明なり。

Methemoglobin-液に數滴の硫化安門液又は Stokes の液を混すれば還元-Hemoglobin を生じ之に空氣を作用せしめつつ振盪する時は酸化-Hemoglobin となり舊の如く DE 線の間にて 2 條の吸收帶を現す。

D. Hemochromogen Hematin の滷性溶液に硫化安門又は Stokes の液を加ふれば Hematin は還元せられて Hemochromogen に變ず、此溶液は D b 線の間にて 2 條の吸收帶を現はし D に近き帯は幅狭くして濃く他は廣くして淡し。

E. Hematoporphyrin 同容量の水を以て稀釋したる血液 0.15 cc を細き試験管に注ぎ 4 cc の濃硫酸を混合すれば Hemoglobin は Hematoporphyrin に變じ硫酸を帶紫褐色に染む此液を分光鏡にて檢すれば D 線の兩側に各 1 條の吸收帶を現はす、左側のものは細くして濃く、右側のものは廣くして 2 部分より成り D に接せる一半部は淡く E に接近せる一半は濃厚なり。

F. 酸化炭素-Hemoglobin 1%血液を橋杯に採り數分時間燈用瓦斯(此の中には常に酸化炭素を含む)を通すれば Hemoglobin は酸化炭素-Hemoglobin に變じ爲めに帶紫紅色を呈す、此液は恰かも酸化-Hemoglobin に於けるが如く DE 線間に 2 條の吸收帶を現すも後者に比すれば稍々淡く、加之 D 線に接せる 1 線は E に偏す、然れ共酸化炭素-Hemoglobin の溶液濃厚なる時は此帯の幅を増し酸化-Hemoglobin の吸收帶を區別するこゝ能はず。尤も此 Hemoglobin は硫化安門、Stokes の液等種々の試薬に對して抵抗性強くして甚だ變化し難く、從て其色調を變ぜざるが故に容易に酸化-Hemoglobin を區別するこゝを得べし。

第九章 胆汁, 唾液及胃液

膽 汁 酸

801. Pettenkofer の反應 10 倍に稀釋したる牛胆汁 5 cc を採り之れに 10% 蔗糖溶液 1 滴を滴加振盪したる後之に 3-4 cc の濃硫酸を徐々に重疊して放置する時は暫時にして兩液の界面に帶紫紅色發現す、此際硫酸層は著明の綠色螢光を放つべし。

注意: i) 本反應は濃硫酸の作用によりて糖より化生せられたる Furfurol が胆汁中の Chol-酸基に作用して發現するものなり、故に蔗糖液の代りに Furfurol-水 (1 滴の Furfurol に約 10 滴の水を加へたるもの) を用ひて行ふも可なり (Mylius の變法)、但し其色彩は濃硫酸の存在に於てのみ安定なるものなるが故に若し一旦發現したる色彩も之れに水を加へて稀釋する時は脱色すべし。

ii) 蔗糖液の添加過剰に失すれば此者は濃硫酸によりて炭化せられ褐黑色を呈する爲め検査を妨害す。

iii) 蛋白質も強酸の存在する時は Furfurol と反應して類似の色彩を發現することあり、且つ炭化して暗褐色を呈し易きを以て豫め蛋白質を除去したる後試験を行ふを最も安全なりとす。

iv) 本反應は尿中の胆汁酸試験には應用することを得ず、これ尿は濃硫酸によりて容易に暗褐色を呈するが故なり。

v) 本色彩の分光鏡試験は豫め 50% の稀硫酸に稀釋したる後施行すべし、此時 2 條の吸收帶即ち一は CD の間に於て D に近く、他は綠色中 Eb に重りて發現す。

802. Hay の試験

全く清淨なる 2 本の試験管内に蒸餾水を盛り其一方に少量の胆汁若くは胆汁酸鹽を加へ硫黃華の細末を液の表面に投ずる時は硫黃華は蒸餾水のみにては液面に浮漂するも胆汁酸を含有するものにては試験管底に沈降すべし。

注意: i) 膽酸鹽は水の表面張力を低下すること大なり、硫黃華の細末が沈澱するは液の表面張力が 60 dyn/cm² 以下に低下したるによる。

ii) 本試験による時は胆汁酸鹽 1:120000 を證明することを得、尤も此試験は胆汁

酸に特殊の試験に非ず他の表面活性を有する物質の溶液は同じく此反應を呈することを得。

iii) 本試験は尿中の胆汁酸試験にも應用することを得。

803. Plattner-鹽の作製 40-50 cc の牛胆汁中に動物炭 (10-15 g) を混じりて硬泥状をなし蒸發皿に容れて水浴上に於て乾燥すべし、殘塊を乳鉢にて粉碎したる後圓瓶中に投じ96%純酒精70-80 cc を添加したる後約20分間煮沸すべし。冷却後之を乾燥したる櫛杯中に濾過し濾液に多量の無水-Ether を加へて濁濁が永存するに至らば密栓して冷所に約24時間放置する時は Glycochol-酸及び Taurochol-酸の瀉鹽 (Na-鹽) 即ち Plattner の結晶を析出す、濾過して得たる結晶塊を空氣中にて乾燥すべし。

胆汁色素

804. Gmelin の試験 黄染したる硝酸2-3 cc を採り之に量管を用ひて同量の稀釋したる胆汁を重疊し靜かに振盪して兩液の界面を混和せしむる時は胆汁色素は酸化せられ其酸化の程度によりて黄、紅、紫、青、綠等の色彩輪を發す。

注意: 本法の變法としては磁皿の表面に胆汁を滴下して普遍せしめ其上に1滴の黄染硝酸を滴加する時又は稀釋胆汁を同一濾紙にて反復濾過したる後濾紙を白紙上に擴げ其中央に1滴の黄染硝酸を滴下するも亦以上の如き色輪發現す。

805. Huppert-Cole の試験 胆汁5 cc に25-50 cc の水を加へて稀釋し之に4 cc の磷酸曹達及び6 cc の鹽化石灰を添加し發生したる沈澱を濾過すべし。此際胆汁色素は磷酸石灰の沈澱と共に沈澱するを以て其沈澱を採集して別の試験管中に投じ之に5 cc の酒精及び濃鹽酸1-2滴を滴加する時は美麗なる綠色を發現す。

注意: 此時稀薄なる鹽化鐵液又は鹽素酸加里液を滴加する時は反應促進せらる。

806. Hammarsten の試験 2-3 cc の Hammarsten の試薬を採り之に數滴の胆汁液を滴加する時は綠色を呈す。試薬を漸次増加する時は綠色は漸次紫、紅、遂に黄色に變ず。

注意: Hammarsten の試薬 に就ては(第635項を参照すべし)

唾液

807. 唾液の採集 蒸餾水にてよく口腔内を含嗽したる後一片の Paraffin 塊を嚙みて唾液の分泌を促がし無灰濾紙を裝したる漏斗上に採集すべし、濾過したる唾液に就て Lackmus, Phenolphthalein 及 Congo-赤を用ゐて反應を検すべし。

808. Mucin に関する試験. 唾液の5 cc を試験管に取り10%醋酸を滴加せば絮狀の沈澱發生すべし。之を濾過し其濾液について Biuret-反應及び Millon の反應を検し又處理せざる原唾液に就ても此等色彩反應を行ひ其差を觀察すべし、又醋酸によりて發生せる沈澱が過剰の醋酸或は稀鹽酸に溶解するや否やを検すべし。

注意: 唾液は何れも一旦濾過したるものを用ふべし。

809. 唾液澱粉酵素 (Ptyalin) の反應

第504項参照。

810. Rhodan-鹽の反應

唾液の少量を磁製の皿にこり $\frac{1}{5}$ 、容量の稀鹽酸を加へ酸性をなし甚しく稀釋したる過鹽化鐵酸を添加する時は黄赤色又は赤色を呈すべし之れ Fe(SCN)₃ 發生せるによる、更に之に HgCl₂ の溶液を追加する時は脱色す、何故なりや。

注意: 此反應は一般に喫煙者の唾液に於て著し。

811. 唾液中沃化物の排泄. 0.2 g の沃度加里を膠囊に包みて嚥下し直ちに蒸餾水を用ゐて口腔内を含嗽したる後數分宛の間隔を置いて唾液中に沃化物が出現する迄の時間を觀測すべし。

唾液中の沃化物を検するには約1 cc の唾液を試験管内に採り稀硫酸を加へて酸性をなし之に數滴の亞硝酸曹達液を加へたる後1-2滴の澱粉糊を點すべし、唾液中に沃化物存する時は青色を呈す。

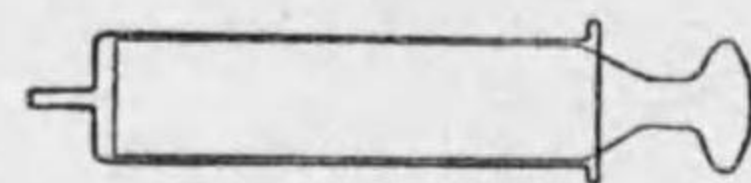
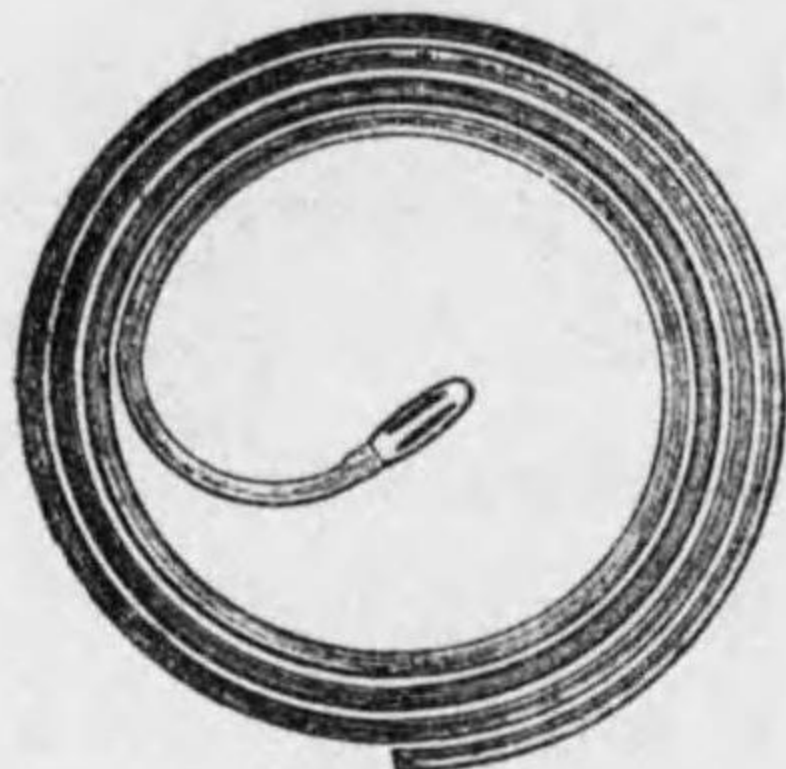
胃液

胃液に就ては遊離鹽酸の有無、乳酸、Erepsin 及 Trypsin の存否等を

検する必要あるべし, 又 Pepsin の作用の強弱も測定するこゝあり。

胃液の検査は空腹時に於て之を行ふを要す。試験前少なくとも4-5時間は飲食物を採らざるを要す。

1. **Rehfuss の管** 薄壁よりなる Gom-管にして其下端に金屬製小囊首(穿孔を有す)を付け, 上端を硝子製注射器に連続せしむ。使用に先立ち是等の部分全部を煮沸すべし。管は通常之を嚥下するに些の不便を感じるこゝなく, 薄きを以て2-3時間に亙る試験中も何等の不愉快を與ふるこゝなし, 管は充分長く之を嚥下して其囊頭を胃の幽門部近くに達せしむべし。試験中被験者は靜かに坐して同一の位置を保つを可し。動搖して囊頭の位置を移動せしむる時は其内容の検査に誤謬を惹起するこゝあり。



第 3 圖
Rehfuss の管

2. **内容物採取** 朝食前にも胃の内には可なりの残留物存するを常とするを以て先づ是等残留物を管にて悉く採取し直ちに濾紙を以て記號試験管内に濾過すべし。

次に試験食を與へ, 夫より30分間の間隔を以て内容の10-15ccを採取し胃の空虚に至るまで採取を持續すべし。採取に際しては吸引は出來得る限り軽度に之を行ふべし, 採取は三時間の終りまで繼續するこゝを得ば都合なるも被験者により之は屢々不可能なるこゝあり。

3. **試験食** Ewald の試験食又は Biscuit ミ水ミを用ふ, Ewald の試験食は二個の薄き Toast (約 35 g) ミ 250 cc の番茶(牛乳を加へざるもの)よりなる。Biscuit は 3 個を 250-300 cc の水ミ共に食すべし。是等の何れか一を残留内容物抽出後直ちに攝取せしむべし。

4. **管の除去** 管を注意して Epiglottis の處まで引き上げ, 被験者に嚥下を命じたる後之を引き出だすべし, 然る時は咽喉を損するこゝ少し。

812. **遊離鹽酸の反應** 小さき磁製の皿(坩堝の蓋)に Günzburg の試薬1-2滴をこり水浴上に乾燥したる後(注意して小さき火焰上に乾燥するも可なり)之に胃液の1滴を添加し再び注意して乾燥すべし, 遊離鹽酸存在する時は黄色の斑點は紫赤色に變すべし, 稀釋したる胃液を以て更に此反應を反復すべし。

注意: i) 過熱する時は褐變するを以て注意すべし。

ii) 遊離鹽酸の濃度約 N/2500 即 0.00146% に至る迄陽性を呈す。

iii) 無機酸の他, 多價の有機酸例へば蓚酸, 林檎酸, 酒石酸及び枸橼酸等も亦反應を呈す。

iv) Günzburg の試薬は次の如し, 褐色瓶中に貯ふべし。

Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$ [1.3.5.]	2.0 g
Vanillin $C_7H_5(CHO)(OCH_3)(OH)$ [1.3.4]	1.0 g
Methylalcohol	30 cc

v) 紫赤色を呈するは遊離鹽酸存在のもとに Phloroglucin 2. Vanillin 1. が相結合して $C_{20}H_{15}O_8$ なる組成を有する物質を化生するによる。

813. Günzburg の試薬を用ひて次のものにつきて比較反復検査すべし。

1. $\frac{N}{300}$ 及び $\frac{N}{200}$ 鹽酸溶液
2. 少量の食鹽を溶存せる N/30 醋酸溶液。
3. $\frac{N}{10}$ 乳酸溶液。
4. $\frac{N}{30}$ HCl, 1% の Witte-Pepton-液を同容量相混和したる液。

814. **乳酸試験** 濾過したる胃液を Ether ミ共に振盪して乳酸を Ether に浸出し, Ether 層を樽杯内に移し水浴上にて蒸發せしめ此處に残留する汁巴を少量の水にこり此溶液に就て Uffelmann 及 Hopkins の試験を行ふ。(第54項及第55項参照)

815. **蛋白性消化反應** 第506項参照。

816. **凝乳反應** 第508項参照。

817. **血液試験** Benzidin 又は Orthotolidin 試験を行ふべし。

818. **胆汁試験** 胃液中に胆汁が多量に混在する時は綠色を呈すべし, 胃液が無色なる時胆汁の存在を検するには次の方法に依るべし。

濾過したる胃液 5 cc を硫酸安門にて飽和し, 之に 1 cc の Aceton を加へ,

試験管を5-6回顛倒して(振盪すべからず)混和したる後放置し, Acetonが表面に集まるを待ちて管壁を沿はりて黄染せる硝酸1滴を降下せしむる時は Aceton は緑變す.

第十章 乳汁及筋肉

乳 汁

901. 反應 新鮮なる乳汁は Lackmus に對し兩性を呈す. やや古きものは弱酸性を呈す.

902. 熱に對する凝固性 新鮮なる乳汁は煮沸する事により凝固する事なし, 單に表面に皮膜を生ずるのみ.

注意: 古き乳汁は凝固するを常とす.

903. Guajak-反應 (第640項参照)

a) 新鮮なる乳汁, b) 煮沸して放冷したる乳汁, についてそれぞれ Guajak-反應を施行し其結果を比較し其理由を説明せよ.

904. Ether-浸出 a) 分液漏斗に取りたる乳汁を其二倍容量の Ether と共に振盪し Ether 層を分離し, Ether を蒸發すべし. b) 分液漏斗中に取りたる乳汁に豫め少量の苛性曹達を加へたる後, a) と同様の處理を施行すべし.

注意: a. b. に於て Ether 層分離後の殘液の狀を比較觀察すべし. a) の場合に於ては乾酪素の石灰鹽の溶液の爲め原乳汁と異ならざる蛋白石濁を呈するもの. b) の場合に於ては乾酪素は Natrium-鹽を形成するによりて其溶液は半透明となる.

905. 乾酪素及脂質の鹽析 乳汁中に存する主なる蛋白質(乾酪素)は乳汁を食鹽にて飽和する時析出し之と共に脂質を沈澱せしむ. 10 cc の乳汁を試験管にこり 3.6 g の食鹽粉末を加へよく振盪して溶解せしむる時は乾酪素及脂肪析出するを以て小なる乾燥濾紙を以て試験管内に濾過せしむべし. 黄色澄明なる濾液中には乳-Albumin, 乳糖, 浸出分, 乳酸, 枸橼酸等含有せらる.

906. 乾酪素の性狀 前項の漏斗上に残れる沈澱の少量を試験管内に移し約 3 cc の水を加へ振盪すれば乾酪素は溶解し脂肪も亦一様に溶液内に散展すべし. 溶液は之を煮沸するも凝固せず冷却後1滴の稀醋酸を加

ふれば析出す。之に1滴の Na_2CO_3 液を加ふれば再び溶解す。

残餘の沈澱全部を小樽杯若くは大試験管に移し約15 ccの Aceton を加へ水浴上に熱して脂肪を溶解せしむ。Aceton を乾燥濾紙を通じて濾過し。更に Aceton を加へて浸出す。Aceton を去りたる乾酪素は白色の粉末にして水に溶解し、醋酸にて沈澱し酸の過剰に再び溶解す。

a) 乾酪素を石灰水に溶解したるものに稀薄磷酸を加へ中性をなすも磷酸石灰を沈澱せず單に濁濁を呈す。

b) 苛性曹達に溶解せる乾酪素の中性溶液について蛋白質の一般反應を検すべし。

注意: i) 1g の乾酪素は $\frac{N}{10}$ 滴溶液 8 cc に溶解するを得。

ii) 乳鉢中に乾酪素の粉末をとり磨砕しつつ滴溶液を少しづつ添加し溶解すべし。而して Lackmus 又は Phenolphthalein にて反應を検すべし。

c) 磷酸の反應。1) 少量の乾酪素に十數倍量の硝石曹達を加へ之を坩堝に入れて灼熱し無色となるに至り放冷し注意して稀硝酸を加へ酸性をなし徐々に熱して蒸發し殘渣を水に溶解し其溶液に多量の Molybden-酸液を加へ温めて磷酸を證明すべし。

2) 沸騰しつつある水浴上に於て約1%の濃度を有する苛性曹達液を以て乾酪素を處理するこゝ5分間にして後弱酸性をなし濾過し其濾液について磷酸を検すべし。

注意: 硝石曹達とは粉末硝酸加里2分、粉末炭酸曹達1分の割合に相混和したるものなり。

907. 乳蛋白質 905項の食鹽飽和に際し發生したる沈澱を濾過して得たる濾液は乳蛋白質を含有するが故に該濾液を試験管に入れ水を盛れる樽杯内に懸垂し徐々に樽杯を加熱して試験管内乳蛋白質の凝固する溫度を試験管内に挿入したる寒暖計によりて測定すべし。74-80°の間にて凝固するを普通とす。更に熱して95°に至らしめ悉く蛋白質を凝固せしめたる後濾過すべし。濾液は乳糖、乳酸、磷酸等を含む。

908. 乳酸、乳糖、磷酸の試験 907項の濾液を用ひ次の實驗を用ふべし。

A) 濾液 1 cc に 2-3 cc の水及數滴の FeCl_3 液を加ふるに黄色を發現す(乳酸の存在)

B) 濾液 1 cc に 4 cc の Fehling の液と共に煮沸するに還元し、又 Lactosazon を作る(乳糖の存在)

C) **磷酸鹽の證明** 残れる濾液を安門水を以て強く鹼性をなし數秒時間煮沸し、濾過すべし。濾紙上の殘渣(磷酸石灰)に數 cc の熱したる稀鹽酸(2-3%)を注ぎ溶解せしむ、其溶液を安門水にて一旦鹼性をならしめ更に醋酸を以て酸性をなし此溶液を二分し。

1) 醋酸安門液を加ふ、沈澱(醋酸石灰)發生すべし。

2) 半容量の Molybden-酸安門液を加へ約 40°C に熱する時は黄色沈澱 $[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 發生す(磷酸の存在)

909. 乳糖の分離 500 cc の乳汁に 1 l の水を加へて稀釋し之に徐々に稀醋酸を加へて乾酪素を沈澱せしめて之を濾過し、濾液を蒸發皿上加熱して Lactalbumin を凝固せしむ。此沈澱を除去したる濾液を蒸發して 75 cc をなし此處に析出したる磷酸石灰を濾去し、濾液を蒸縮して汁巴状をなし放置して乳糖を結晶せしむ。一回獸炭を用ひて再結晶を行ふべし。

筋肉浸出液

910. 筋肉浸出液の製成 新鮮なる筋肉を得る爲めに家兎を撲殺し直ちに導管を頸動脈に挿入し、右心耳を切開したる後導管より 0.9% NaCl 溶液を注射して血管を洗滌すべし。剥皮。除腹臟(糖原を肝臟より製出するこゝを得)。脚筋及背筋を切離し速かに倍量の氷冷 5% MgSO_4 溶液に投げ冷却したる時冷挽肉器にて二回細挫し冷 MgSO_4 液を混磨し 12-24 時間氷室内に貯へたる後布を以て濾過す。各學生は該濾液の 10 cc を受くべし。

斯くして製出したる筋肉浸出物の反應を Lackmus にて檢するに普通兩性なり。

911. 凝固 2 cc の浸出液を水 8 cc にて稀釋し之を二本の試験管に等分し一を室溫に、他を 37° に放置するに 37° のもの先づ凝固し室溫のものも亦後れて凝固す。凝固物析出せる時は之を濾過すべし。濾液は明かに酸性に變ず。其一部に 2-4 滴の FeCl_3 を加ふれば Lemon-黄となり乳酸の存

在を示す。他の部を水浴上にて蒸發し残渣に就て Hopkins の法を行ひ乳酸を検證すべし。(第55項参照)

912. **Myosin** 911項の沈澱は即 Myosin なり此者は 10% NaCl に溶解することを確むべし。

913. 911項に使用せざる殘餘の浸出液 8 cc は之を試験管に入れ寒暖計を懸垂したる後水を盛れる橋杯中に入れ漸次之に加温するに 47° にて Myosin 凝固し, 57° にて Myogen 凝固す。

Kreatin

914. **Kreatin の分離** 10 g の Liebig の肉-Ex を 200 cc の水を以て稀釋し, Ba(OH)₂ にて明かに鹼性となし, 磷酸鹽及炭酸鹽等の沈澱を濾去す。濾液より過剰の Barium を CO₂ の氣流にて BaCO₃ となし之を濾去し, 濾液を水浴上に蒸縮して汁巴となし此間 BaCO₃ の沈澱生すれば之を濾過し, 汁巴を數日間放置する時は Kreatin の斜方晶出現す。結晶完全となりたる時 Buchner の漏斗にて吸引し Alcohol にて洗滌す。結晶は之を少量の熱湯に溶解し獸炭にて脱色し再結晶すべし。

915. **Kreatin より Kreatinin の發生** 前項にて得たる Kreatin を 200 cc の熱湯に溶解し, 其 5 cc を用ひて Jaffe 及 Weyl 等の Kreatinin 試験を行ふも Kreatin には此反應を缺くことを確むべし。殘餘の 15 cc Kreatin 液を小圓瓶に入れ 15 cc N HCl を加へ環流冷却器を附して 3-4 時間水浴上に加熱すべし。此際 Kreatinin 發生するにより酸を中和し此液に就て Kreatinin 試験を行ふべし。

Xanthin-鹽基

916. **Hypoxanthin** 第914項の Kreatin を去りたる濾液は少量の Xanthin 及 Hypoxanthin を含有するが故に之を蒸發して Alcohol を除去し 20 cc の水を加へて稀釋し之に安門性銀液を加へて沈澱を作るべし。(此中には Xanthin, Hypoxanthin 等存す)沈澱を濾過し, 水にて洗滌し, 濾紙と共に蒸發皿に移し 5 cc の 15% HNO₃ を加へて煮沸して沈澱を溶解せしめ, 熱

き中に襞折濾紙を以て濾過すれば濾液の冷却するに従ひ Hypoxanthin 銀を析出す。之を濾過し(濾液は保存すべし)沈澱を水にて洗ひ, 少量の水に浮かし温めて溶解したる後 H₂S を通して銀を除く, 安門硫化銀を濾去して得たる濾液を水浴上に加熱して H₂S を去り安門にて弱鹼性となして尙加熱を繼續し安門臭を認めざるに至らば(必要なれば濾過したる後)之を放置する時は Hypoxanthin の結晶を得。

917. **Xanthin** 前項 Hypoxanthin-銀の濾液に安門を加へて弱鹼性となして Xanthin-酸化銀を沈澱せしめ, 濾過し, 洗滌したる後, 沈澱を少量の水に浮遊せしめ加温の下に H₂S を通じて分解し硫化銀を濾去し濾液を水浴上に蒸縮して少量となし放置する時は Xanthin-の結晶發生す。之に就き Weidel の反應を試むべし。

Weidel の反應 Xanthin を少量の臭素水に溶解し水浴上に蒸發する時は Alloxan に酸化せらる, 之に安門の蒸氣を觸れしむる時は紫酸安門發生する爲め赤色に變ず。

第二編 定量之部

定量分析

定量分析に方法全く異なる二法あり、重量分析及び容量分析之なり。
重量分析 には被検質を水又は他の溶媒に不溶解にして且つ其組成一定せる化合物に導き該沈澱の重量を秤り之より被検質の量を算出す例へば硫酸は之を水又は稀酸に殆ん全く溶解せざる硫酸 Barium として沈澱せしめ其乾燥量を秤量して之より其量を定め得るが如し。又多くの場合には沈澱を其儘秤量せず之を灼熱して重量不變なる他の化合物に導きたる後秤量するこゝあり例へば Magnesium は先づ之を磷酸-Magnesium-安門 $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ として沈澱せしめ、之を灼熱して焦性磷酸-Magnesium $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ に導き其重量を測るが如し。此の如き場合には初め沈澱せしめたる化合物を沈澱型と稱し、灼熱後の物質を秤量型と稱す。定量分析には精密なる**分析用天秤**を具ふるこゝを要す。

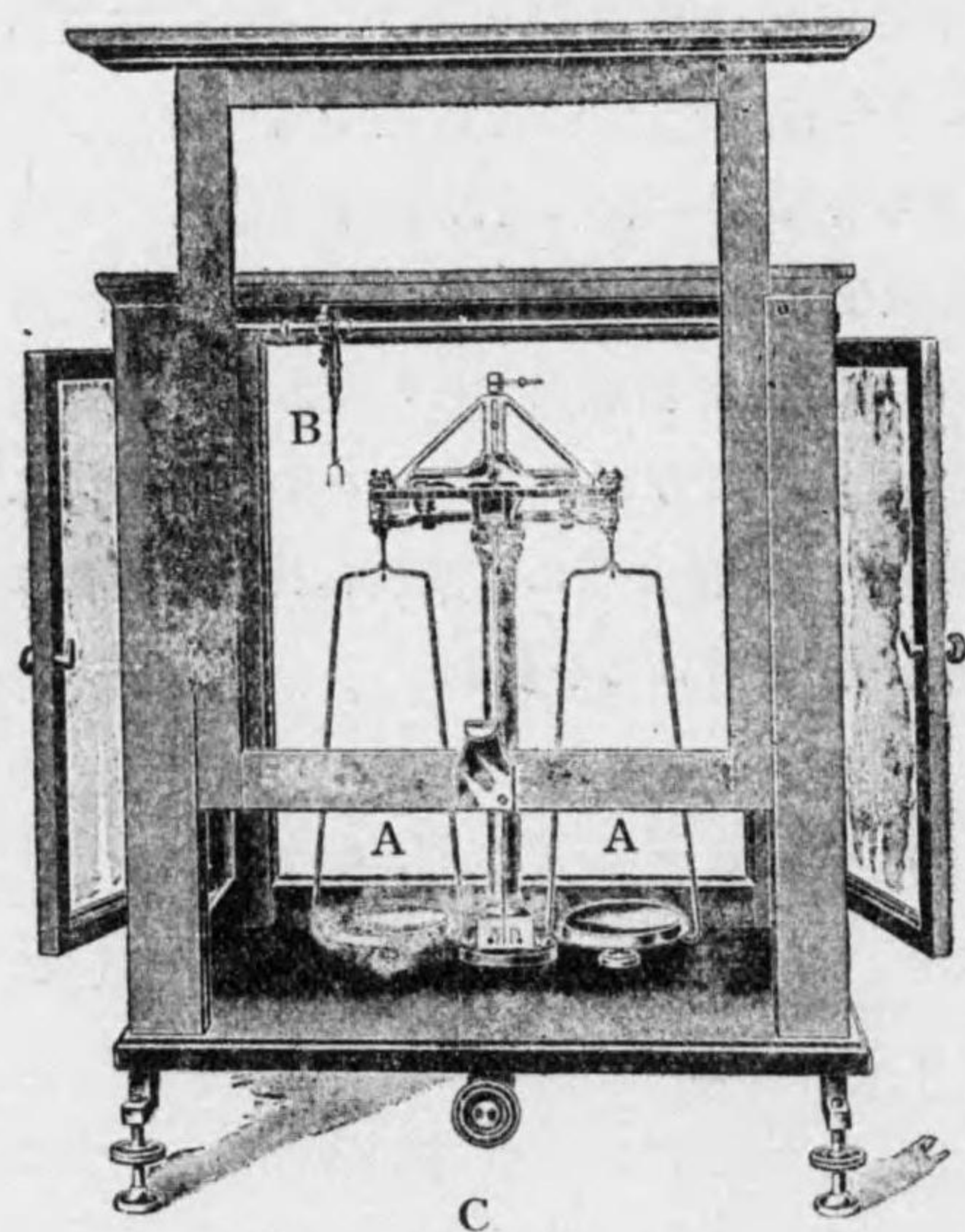
容量分析 は全く重量分析と異なる原理に基く。被検質は之を一定の化合物として分離し秤量せず、被検質と反応する物質を一定濃度に含有する溶液を被検溶液内に加へ一定の反応を終結せしむるに要する試薬溶液の量より被検質の量を算出する法なり、此方法にては一々秤量を行ふこゝの要なく迅速に分析を行ふこゝを得。容量分析には精密に目盛せられたる**容器並びに一定濃度の試薬(定規液)**を具ふるを要す。

第一章 重量分析法

重量分析法にて最も緊要なる第一條件は精確なる天秤を具へ且つ之を巧みに使用するにあり。故に術者先づ分析用天秤の構造に就て通曉し、常に天秤の保全に注意し且つ秤量法に熟練するを要す。

次に重量分析法上注意を要するは沈澱作成時の操作にして沈澱が不溶解性なること、全く純粹にして一定の組成を有すること、母液より完全に洗滌せらるべき等に細心の顧慮を要す。是等は第5節以下に擧ぐる數個の類例により良く會得するを要す

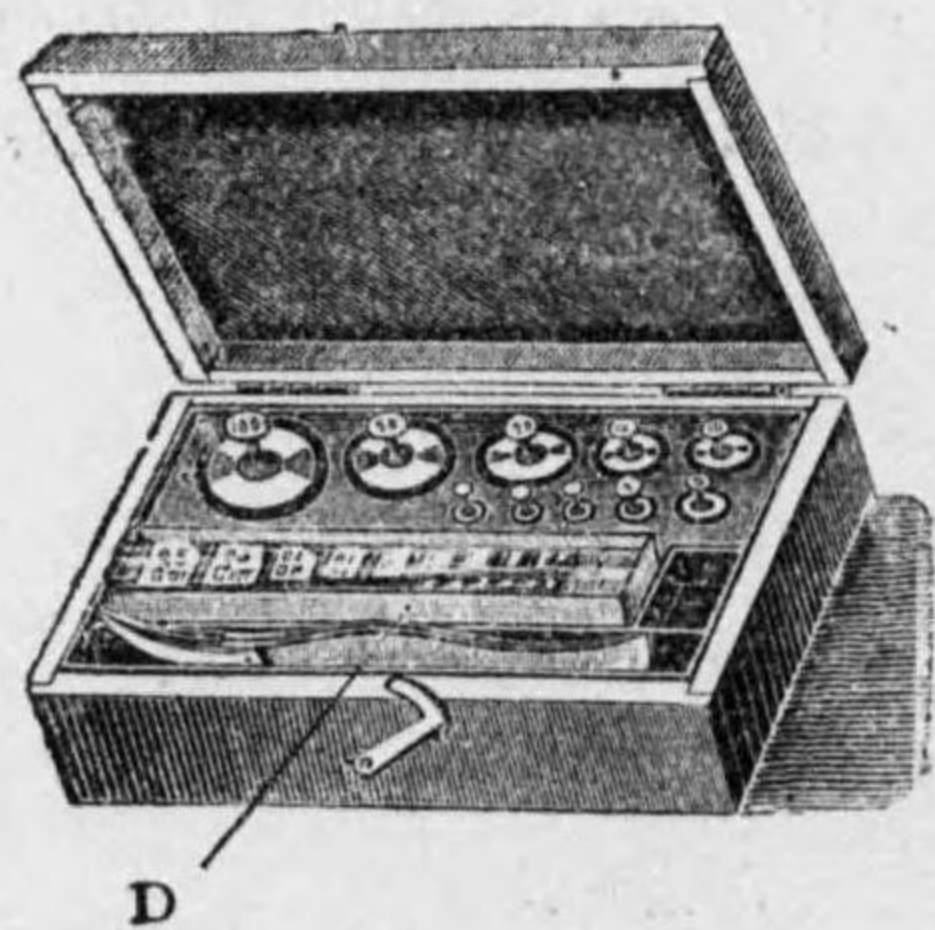
注意: i) 反應溶液の濃度及び温度等は發生する沈澱の大小に影響あり。沈澱の大小小なるものは溶解度大なるのみならず溶液より不純物を吸着する處あり。故に重量分析にては常に介劑、試薬の温度等々を注意して可成的結晶大にして濾過し易く且つ不純物を吸着すること小ならしむることに留意すべし。



第 3 圖

分析天秤

- A 秤 盤
- B 秤 騎 子
- C 制 動 螺 子
- D 小 撮 子



第 4 圖

第 1 節 分析天秤の構造と具備條件

分析天秤を構成する主要部は秤桿にして其中央に鋼鐵製の秤刃を具へ此ものは瑪瑙の水平面上に支持せらる。秤桿の兩端には秤盤懸垂し秤桿の中央部に存する示針は標尺の處に達し秤桿の微小なる運動を表示す。器は全部之を硝子製の箱に納め塵埃の附着を防ぎ又秤量時の氣流を遮ぎ、使用時以外の時には常に秤桿及び秤盤の運動を制動装置により阻止す。

天秤は恒定性及び鋭敏性を具ふるを以て最も肝要なりと爲す。是等は秤桿の堅固にして軽きこと、載荷時の秤桿重心と支持點の高さが適宜なる關係にあること、支持點及び左右兩秤盤懸垂點に於ける三刃稜の相互の位置的關係等によりて定まる。

1. 秤桿は堅固にして重き載荷を受けたる時も常に其形を變ずべからず。又輕くして載荷量に僅少の差ありたる時にも之に感ずるを要す。
2. 秤盤を荷へる秤桿の重心は刃稜の接する水平面即ち支持臺の面よりも稍下にあることを要す。重心若し支點の上にあれば虧恒性を呈すべく支持臺の面にあれば不敏なり。重心が餘り下に在る時は敏度小となり、又餘りに重心と支持點との距離小なる時は振動遅きに失し測定に時間を要す。敏度充分にして且つ使用に便なる天秤にては兩者の距離約 0.0025 mm なり。
3. 秤桿を支持する秤刃と秤盤を支持する秤刃とは互に平行し且つ秤桿に對し垂直にして且つ同一の平面上に在るを要す。是等が若し同一の平面上に存せざる時は載荷量の増加に従ひ重心と秤桿に屬する秤刃稜の平面との關係變化す。即秤盤に屬する秤刃稜の面が秤桿支持の秤刃稜の面より下に在れば載荷増加するに従ひ重心降下して天秤の敏度を減すべく、又若し秤盤に屬する秤刃稜面が秤桿支持の秤刃稜面より上にあれば載荷量増加するに従ひ天秤は先づ不敏となり、次に虧恒性を示すに至る。
4. 完全なる天秤にては秤桿支持の秤刃と兩側にある秤盤に屬する秤刃との距離は左右等しきを要す。然れども左右温度平均せざるこゝ等にて容易に長さに差異を生ずるを以て絶対に同じ長さに保つこゝは困難なり。

第2節 分析天秤の検査

分析用に使用する天秤は之を時々検査して其敏性度並びに精確度に障礙なきことを確むるを要す。

1. 天秤が水平の位置にあること。之は天秤に附属する垂錘若しくは水準盤を検しつつ天秤容器の底に具はれる三個の螺旋により之を正すことを得。
2. 兩秤盤の重量同等ならずして示針の静止點が標尺の中央より著しく隔たれる場合には秤桿の側端又は中央示針の上方に附着せる小遊錘を扭動して天秤の零點が標尺の中央に来る如くすべし。次に秤騎子を秤桿標尺1の處に置き(1mg加重)示針の開張度を観察すべし。敏性度大なる天秤にては静止時開張度は2, 3又は夫以上の標尺分に達するを要す。精密なる分析天秤にては0.1mgの加重にも明瞭なる開張を認むべし。
3. 前第2條下に於ける天秤の振動は一様なるを要す。即平衡状態にある天秤を振動せしめたる時示針は零點の左右を殆んど同一の開張度を以て往復し且つ各振動後振幅の減ること極めて僅微なるを要す。
4. 天秤の兩盤に天秤附属の分銅の許す範囲内にて極大の荷重を行ひ左右平衡を得しめたる後一方に1mgを増加するに可良なる分析用天秤にては秤桿殆んど撓屈することなく示針は荷重なき時と殆んど同じ開張度を示すことを要す。
5. 天秤の兩桿臂が同長なるや否やを検するには先づ二個の同重の分銅例へば10g分銅を左右兩盤の上に置いて振動せしめ其時示針の開張度を檢し次に左右兩盤上の分銅を交換して再び振動せしめ開張度を檢するに其度殆んど前者に等しく且つ**反對の方向**なれば天秤は大體に於て同長臂を考へて可なり。若し第二次開張度が第一次開張度に比して反對側に於て著しく小なるか又は同一側に偏する如きことあらば天秤は兩桿臂の長さを異にするの證なり。
6. 兩桿臂同一なるも左右兩秤盤の位置を誤りたる爲め平衡に小差を起すことあり此際には左右兩秤盤を交換すれば全く平衡を得べし。

第3節 秤量法

化學分析に際しては直接秤量法を行ふを以て足れり。即秤盤の一方に秤るべき物質を載せ他側の秤盤に分銅を載せて兩者均衡を得るに至らしむる方法なり。此際若し天秤の秤桿の長さ等しく、秤盤の重量相等しければ秤盤の何方に物質を置き何方へ分銅を置くも差支なきも是等の條件は完全に満足されること難きにより普通化學分析にては常に左方秤盤に被秤質を載せ、右方秤盤に分銅を載するを例とす。

鋭敏なる天秤は示針の振動甚だ緩徐にして静止するに時間を要するのみならず精密なる測定には實際の静止點を以て比較するよりも振動弧の轉換點より推定したる静止點を以て比較するを可とす。

天秤零點の決定 振動弧の轉換點より静止點を推定するには靜かに天秤を制動柱より外づし、初め左及右に一回宛振動せしめたる後、左側の轉換點を3回、右側の轉換點を2回連続して讀み其平均値を求むべし。此際は標尺は20に目盛せられ其0點は左端に、第20點は右端に、第10點は中央に目盛せらるるを便とす。

例

轉換點		
左	右	
6.8	14.3	兩平均値の和： $7 + 14.2 = 21.2$
7.0	14.1	此和の平均値： $21.2 : 2 = 10.6$
7.2		
21.0	28.4	
平均値 7.0	14.2	

何等荷重を加へざる天秤示針の静止點を**天秤の零點**と稱す。上の例にては零點は10.6なり。此點は天秤室照射度其他の條件により一日中に於ても變化するを以て天秤使用前又は前後に於て常に之を測定するを可とす。

被秤質重量の決定 被秤質の重量を決定するには上述の如く被秤質を左方秤盤に載せ、右方秤盤の上に被秤質と略ほ同一なりと思はるる分銅を載せ天秤の下部中央にある制動螺子を僅かに反時計的に動かして示針

の振れの方角を見、其振れが標尺中央より右方に傾けば所載分銅の次上位の分銅に代へ其振れが標尺中央より左方に傾けば所載分銅次位の分銅にて代へて再び示針の振れの方角を見かくして漸次 dg, cg の分銅に及ぶ(第4節第4條参照) cg 以下の重量は秤騎子を用て之を秤り示針の振れ方小なるに至れば制動螺子を充分に廻轉して天秤を遊離せしめ振動法により示針の推定靜止點を算出すべし。

天秤にて重量を測定するに當り mg 以下の數値を決定するには零點に相當する示針靜止點及び被檢質秤量時の示針靜止點の標尺分の差を同時に 1 mg の過重に對する示針の標尺上の變位度(之を天秤の敏性度といふ)を知るを要す。天秤の敏性度は荷重の大きさによりて變化するのみならず時として些細の原因によりて影響せらるるこゝ大なるを以て各重量秤量時には常に之を検するを可ます。今例を舉示せむに一白金坩堝を秤量して約 18.987 の價を知り且つ振動法により示針推定靜止點の値 12.7 を得たります。

然るに天秤の零點は 10.6 なるにより白金坩堝は 18.987 g よりも示針が $12.7 - 10.6 = 2.1$ 標尺分變位する丈尙重し。此 2.1 標尺分は幾 mg に相當するか? 之を知らむとせば荷重及分銅を其儘にし更に秤騎子を動かして 1 mg 丈分銅秤盤側の重量を増加したる後再び振動法により示針靜止點を決定すべし。即分銅の側の荷重を 18.988 として再び示針轉換點を検し 9.9 の値を得たります。

之により當該荷重度に於ける天秤の敏性度は $12.7 - 9.9 = 2.8$ 標尺分なるこゝを知る。

従つて白金坩堝の目方が 18.987 g の分銅よりも重かりし 2.1 標尺分は比例により

$$\begin{aligned} 2.8 : 1 \text{ mg} &= 2.1 : x \\ x &= 0.75 \text{ mg} \end{aligned}$$

なるが故に坩堝の真正重量は 18.9877 (5) なるを知るべし。

注意: 天秤の敏性度は荷重の増大すると共に漸次變化することを荷重を 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 g にしたる時の敏性度を測定し之を知得すべし。

第4節 分析天秤使用上の注意

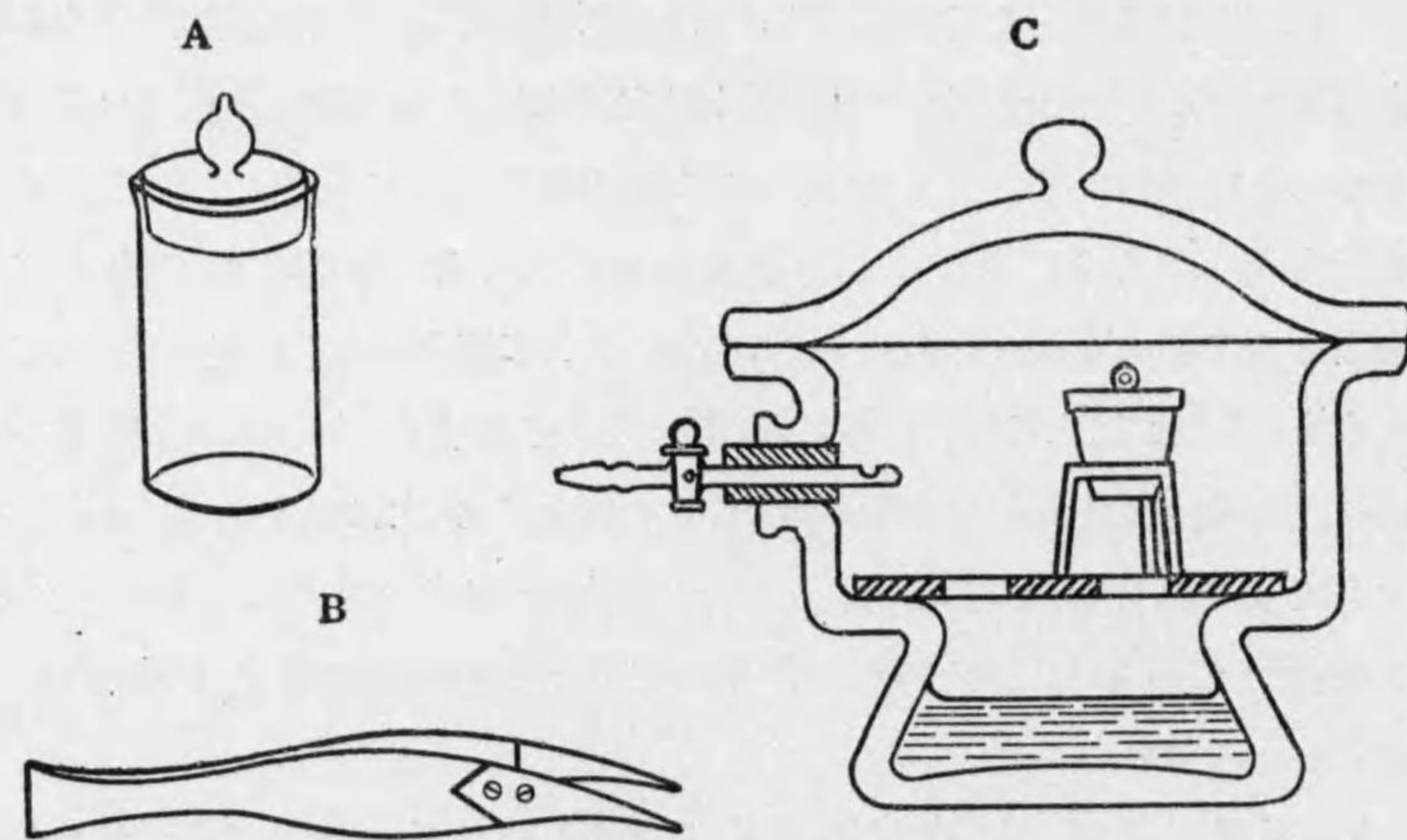
1. 被秤質は直接之を秤盤上に載するこゝなく必ず之を樽杯、時計皿、坩堝又は支持臺を具する秤管内に入れ容器と共に秤量し、之より容器の重量を控除して被秤質の重量を算出すべし。
2. 空氣中に於て濕氣を吸引し易きもの、炭酸を吸収し易きもの、酸化を蒙り易きもの、又は揮發し易きもの等は之を磨合完全なる共口栓にて密閉したる秤量壺第5圖Aに入れて秤量すべし。
3. 分銅は決して之を指を以て撮むべからず。常に小撮子第5圖Bを以て之を上下すべし。
4. 秤量を迅速に行はむと欲せば隨意に大小各種の分銅を無秩序に試みて適當なる分銅に遭遇せんとするこゝ勿れ。必ず嚴格なる秩序を以て分銅を試量するを要す。即先づ被秤質の重量に最も近き分銅を秤盤に置き、此もの若し重きに過ぐる時は之を去りて之に亞ぎて小なる分銅を載せて試み、順次平衡値に達するに至るべし。例へば 8.4355 g の樽杯を秤量する場合を述べれば、10 g 分銅を秤盤に置くに之は大に過ぐ、次の分銅 5 g 分銅は餘り小なり; 次の大きさの 2 g を載するに尙少なし; 更に次の大きさの 1 g を加ふるに尙未だ小なり; 更に 1 g を増加するに之は大に過ぐ。故に此 1 g 分銅を去り次に Decigram 分銅を試む、0.5 g は大に過ぎ、0.2 は足らず、0.3 g も足らず、0.4 g は大に過ぐ; 故に最後の 0.1 g を去り Centigram 分銅を加へ試む; 0.05 g は足らず、0.07 g は過ぐ、0.06 g も亦大に過ぐ; 次に Milligram 分銅を載せ試むる代りに秤騎子(1 cg の白金線にて作りたるもの)を用ひ之を秤桿上に移動せしめて第5分條にて平衡を得るを知る之れ 0.005 g に相當するものなり。
5. 天秤の秤盤上に被秤質若くは分銅を載せ又は下ろさんとする時は豫め天秤が完全に制動せられあるを要す。秤騎子を移動する際にも天秤を一先制動したる後之を行ふべし。人若し一こ度之を誤らば秤桿の刃稜及び其支臺は損傷を蒙り天秤の敏性度は著しく減少すべし。

6. 分銅使用量の讀取及び記録は常に細心の注意を以て之を行ふを要す。秤量の誤謬を避くるには秤盤上に同種の分銅(即 dg 分銅及び cg 分銅)は互に一所に集め置くべし。先づ分銅容器にある空位より重量を算出して之を記録し、次に秤盤上より分銅容器内に移す際に再び計算して之を記録と比較すべし。此の如くする時は殆んき全く誤秤を防ぐこゝを得べし。

7. 被秤物の温度は常に常温なるを要す、100° 以上に加熱して乾燥したる物質は先づ除湿器(第5圖C)内にて完全に冷却せしめたる後初めて秤盤上に置くを要す。物質の温度高き時は周囲の空氣は之が爲めに温められて軽くなり上昇すると共に冷温なる空氣下より來りて氣流生じ秤盤を上方に擧げんとするにより實際よりは軽く見ゆる結果を招來す。

8. 秤量時に當り分銅を秤盤に上下するには常に横にある扉を開きて之より行ふべし。之れ前方の扉より之を行ふ時は秤者の呼氣にて天秤内に濕氣が竄入する虞あるが爲なり。

9. 天秤室内にては鹽酸、硝酸、Halogen、硫化水素等天秤を腐蝕する如き瓦斯を發生せしむべからず。



第 5 圖

- A 秤量罐
B 小撮子
C 除湿器

第 5 節 Magnesium の定量

原理 Magnesium を磷酸-Magnesium-安門 $\text{PO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{*i)}$ として沈澱せしめ之を灼熱し焦性磷酸-Magnesium として秤量す。

實施 硫酸-Magnesium $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の 0.5-1.0 g を精密に秤量し約 20 cc の水に溶解し 1-2 滴の稀鹽酸を滴下して弱酸性をなし之に 2-3 cc の鹽化安門液^{*ii)} 及過剰の磷酸曹達液を加へ加熱して沸騰せしめ^{*iii)} 之に 1/3 容量の 10% 安門を加ふ(安門は過剰に存するを要す)。夫より放冷せしめ、3 時間の後に磷酸-Magnesium-安門の沈澱を濾過し、水 3, 安門 (10%) 1 の混合液^{*iv)} を以て濾液に鹽化物の反應消失し(濾液の一部を採り稀硝酸を加へて酸性をなし之に一滴の硝酸銀を加ふるに殆んき微濁を生ずるに過ぎざるに至らば先づ可なり)、又濾液に硫酸鹽の反應を見ざるまで充分に洗滌すべし(第 6 圖 A)。濾紙を漏斗と共に蒸氣乾燥器内にて乾燥せしめ(第 6 圖 B)、沈澱を濾紙より出來得る限り剝離して白金製又は磁製の坩堝に移し、次で白金螺旋條にて濾紙を燃焼し(第 6 圖 C) 之を沈澱と共に初め弱く、次に強く灼熱して(第 6 圖 D) 赤熱に至らしめ、終に暫時輔上に熱すべし。此時通常灰白色の殘渣を得るが故に之を硝酸にて濕ほし注意して蒸發せしめ尙改めて灼熱する時は白色となるべし。此處に殘留するものは $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7^{*iii)}$ なり。

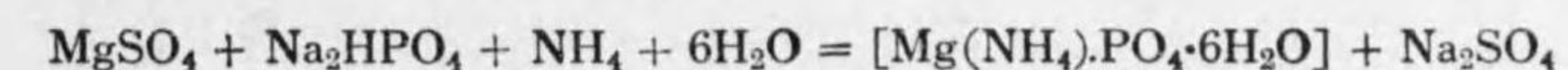
計算 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の重量を N とすれば Mg の量(x)の次の如くして計算することを得

$$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 : 2\text{Mg} = N : x$$

$$222.69 \quad 48.64$$

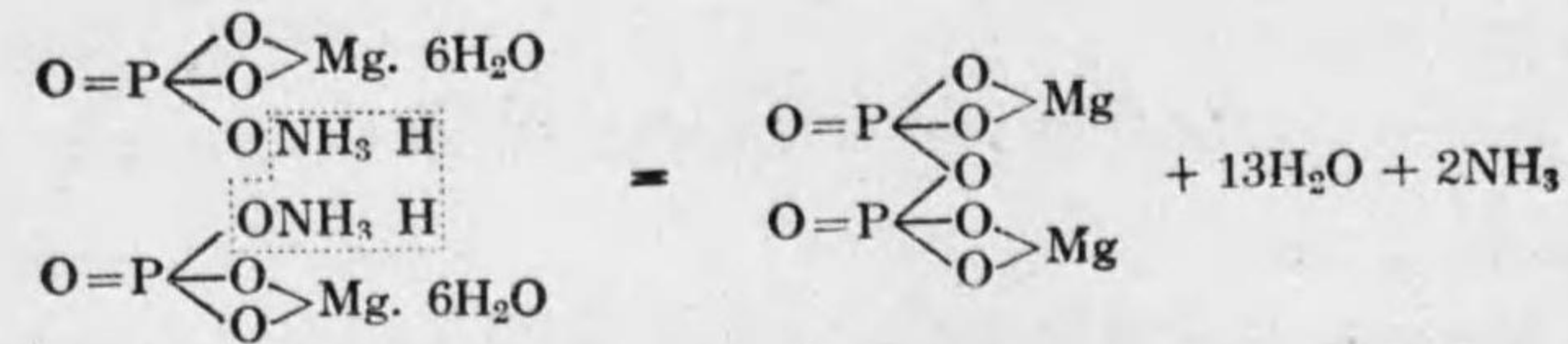
$$x = \frac{48.64}{222.69} N = 0.21842 N$$

注意:i) 磷酸-Magnesium-安門の生成は



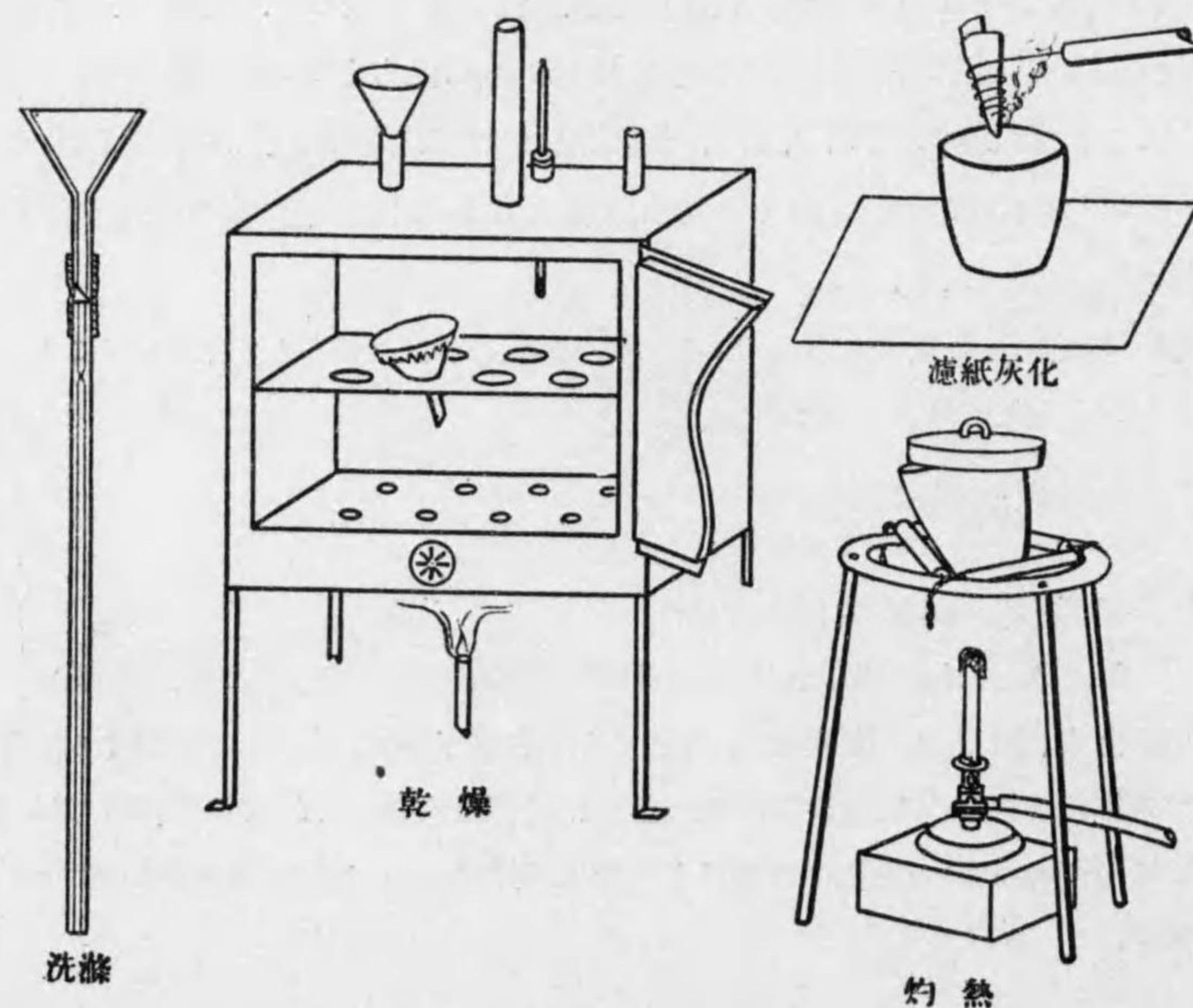
ii) 鹽化安門は反應に關與せず、安門により水酸化-Magnesium の沈澱するを防止する作用を營むのみ、之れ安門鹽の存在が安門の電離を著しく抑遏するが爲なり。

iii) 磷酸-Magnesium-安門は灼熱により水及安門を失ひて焦性磷酸-Magnesium に變ず。



- iv) 磷酸-Magnesium-安門も亦冷水に少しく溶解す。(1:15300)。然れども安門又は鹽化安門水(即安門-Ionを少しく含有する溶液)には殆んど溶解せず、之れ沈澱の洗滌に稀薄安門水を用ゆる所以なり。
- v) 冷温にて磷酸-Magnesium-安門を作成せしむる時は其分析の結果時として多く又時として少なし。安門の濃度大にして安門鹽少なき時は第三次磷酸-Magnesium $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ の挾雜を惹起し結果小となる。之に反し中性又は弱安門性溶液に多量の安門鹽を含有する液にて沈澱を發生せしむるときは磷酸-Mono-magnesium-di-安門鹽を挾雜し此ものは灼熱に際して Meta-磷酸-Magnesium $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ に變じ結果は大となる。然るに煮沸温度にて沈澱を發生せしむる時は此の如き挾雜物を見ず。之れ煮沸法の用ゆるる所以なり。

第 6 圖



第 6 節 硫酸の定量

硫酸-Magnesium の 0.5-1.0 g を約 40 cc の水に溶解し 2-3 滴の稀鹽酸 (10%) を加へ加熱*) して沸騰せしめ攪拌しつつ之に沸騰したる鹽化 Barium の溶液を過剰に添加し、尙暫時煮沸を繼續したる後 Asbest 板上又は更に可なるは煮沸水浴上に約 1 時間放置し、上清を濾紙を通じて濾過し、沈澱には熱湯を加へて之を攪拌し、暫時沈定せしめて上清を同じく濾紙を通じ濾過し、斯の如き沈澱を反復するこゝ再三回、終に沈澱を悉く濾紙上に蒐め、尙冷水にて何回も洗滌し洗滌液に Barium の存在せざるに至らしむべし (10 cc の濾液に稀硫酸を滴下するも濁濁發生すべからず)。爰に於て蒸氣乾燥器にて沈澱を濾斗と共に乾燥し、沈澱を出來得る限り濾紙より剝離し濾紙を白金線上に燃焼し、其灰分を沈澱を重量既知の白金又は磁製坩堝中に於て Bunsen 焰上に 2-3 分間弱く灼熱し(輔を用ゆべからず)、除濕器内に放冷せしめたる後秤量すべし。

白金坩堝を所持する際には洗滌を了したる後よく水を切りたる硫酸 Barium の沈澱を濾紙と共に濕潤の儘直ちに白金坩堝内に入れ良く白金に壓着し坩堝を斜にし蓋を施し、先づ蓋を熱し次に坩堝の上部を熱すべし。斯くする時は濾紙は乾燥し遂に火を引きて、自ら燃焼し沈澱は毫も飛散するこゝなし、爰に於て坩堝の下部を灼熱し凡ての炭微子消失するに至らしむべし。終りに蓋を去り空氣の流通を充分ならしめて良く灼熱するを要す。

計算 硫酸 Barium の重量を N ますれば硫酸 SO_3 の量は

$$\text{BaSO}_4 : \text{SO}_3 = N : x$$

$$233.43 \quad 80.06$$

$$x = \frac{80.06}{233.43} N = 0.34298 N$$

注意: i) 硫酸を沈澱せしむるには沸熱及び遊離鹽酸の存在を可とす。之れ斯の如き状態にては沈澱の大き大にして濾過し易き爲なり。

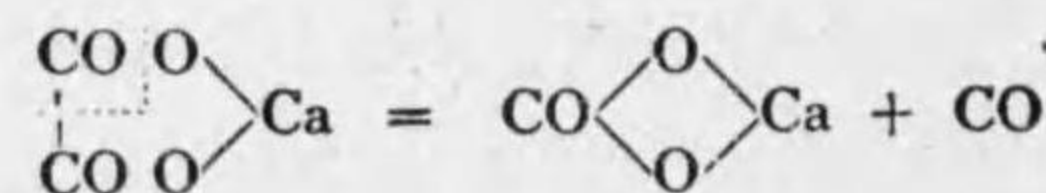
ii) Magnesium, Cu, Co, Mn, Ni, Zn 等は溶液より豫め之を除去するを要せず直ちに硫酸-Barium の沈澱を作成して可なるも三價の金屬即鐵, Aluminium, Chrom 等存する場合には安門にて先づ之を沈澱し濾去したる濾液に就きて定量を行ふべし。且つ鐵の際には安門添加前に臭素水を以て之を酸化し置くを要す。

第7節 Calcium の定量

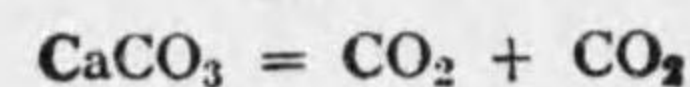
CaCO₃ の 0.5 g を鹽酸に溶解し煮沸して炭酸を驅除したるのち安門にて飽和し熱溶液に蓂酸安門の熱溶液を過剰に加ふる時は蓂酸石灰の沈澱を得るを以て 5-10 時間之を放置したる後、上清液を濾紙を通じて濾過し、沈澱を温蓂酸安門液にて攪拌し、沈定せしめ、再び澄明の液を濾紙を通じて濾過し此操作を更に二回反復すべし。次に沈澱を盡く濾紙上に集め更に蓂酸安門液^{*}にて濾液の一部が(硝酸酸性反應に於て硝酸銀添加の際)鹽化物の反應を示さざるに至るまで洗滌すべし。よく水を切りたる沈澱を濾紙と共に白金坩堝中に入れ、徐々に熱し、濾紙が完全に燃焼したる後は鞴焰上に強く灼熱するこゝ約 20 分にして之を除濕器内に放冷せしめ秤量すべし。炭酸 Calcium の一部は CaO^{*}に變ずるこゝ甚だ困難なるにより鞴焰上に更に灼熱し重量不變に至るまで熱すべし。

注意: i) 蓂酸石灰は純水に可なり溶解し 100 cc の水に對する溶解量は 25° に於て約 0.0007 g, 95°C に於ては約 0.00145 g に達す。然るに蓂酸安門液には殆んど全く溶解せざるを以て沈澱の洗滌に之を用ふ。

ii) 蓂酸-Calcium は輕度の灼熱にても既に分解し炭酸-Calcium と一酸化炭素に變ず。



此際元と白色なりし粉末は一旦灰色を帯ぶるに至るも更に灼熱を繼續すれば再び白色となる。炭酸 Calcium を鞴上に灼熱すれば二酸化炭素を遊離し酸化 Calcium に變ず。



第二章 容量分析法

容量分析的定量にては分析用反應に與かる物質を一定濃度に含有する溶液(之を滴定液といふ)を用ひ、之を查證したる劃度硝子管(滴管を稱す)より被定量物質内に注加し一定の終反應の現はるるに及びて止め、此時費消したる液の cc 數より被定量物質の量を算出す。(此の如き法を滴定を稱す)。多くの場合には尙標示薬を加へて終反應を明ならしむるを要するこゝあり。例へば酸又は鹼の定量時に於ける色素、沃度の定量時に於ける澱粉の如し。

實値係數 普通容量分析にて用ふる滴定液は精密に 1 Normal 又は其簡單なる倍數若くは分數なるを便するも之は必ずしも必要なるこゝに非ず。之れ複雑なる數にて表はるべき濃度にてても其値明かなれば計算により之が補正を行ふこゝを得るが爲なり。例へば滴定液が完全に 0.1 N ならずして 0.1025 N なる時は此溶液 1 cc は $\frac{1}{10}$ N 溶液の 1.025 cc を等しきにより此液にて行はれたる凡ての滴定に際し其滴定値に 1.025 を乗する時は $\frac{1}{10}$ N 溶液にて表はされたる滴定値に還元するを得るが如し。此の如き恒數を各滴定液の實値係數といふ。

經驗的基準滴定液 基準滴定液を調製するに其溶液の g 當量に依らずして滴定液の 1 cc が定量せらるべき物質の簡單なる量に相當する如く作成し定量の計算に便利ならしむるこゝあり。例へば尿中磷酸の量を測定するに際し之が滴定に用ゆる醋酸-Uran 溶液は其 1 cc が 5 mg の P₂O₅ に相當する量の磷酸を沈澱する如く調製し置くが如し。此の如き滴定液を經驗的基準滴定液といふ。

容量分析の分類 容量分析を大別して 4 種をなす。

- | | |
|-------------|---------|
| 1. 量酸法及び量鹼法 | 2. 酸化量法 |
| 3. 沃度法 | 4. 沈澱法 |

之なり。

第11節 容量分析に用ゆる量容器

容量分析には種々の目盛を有する器具(之を量容器といふ)を備ふるを要す。即滴管、量管、量瓶、混和筒、量筒等之なり。

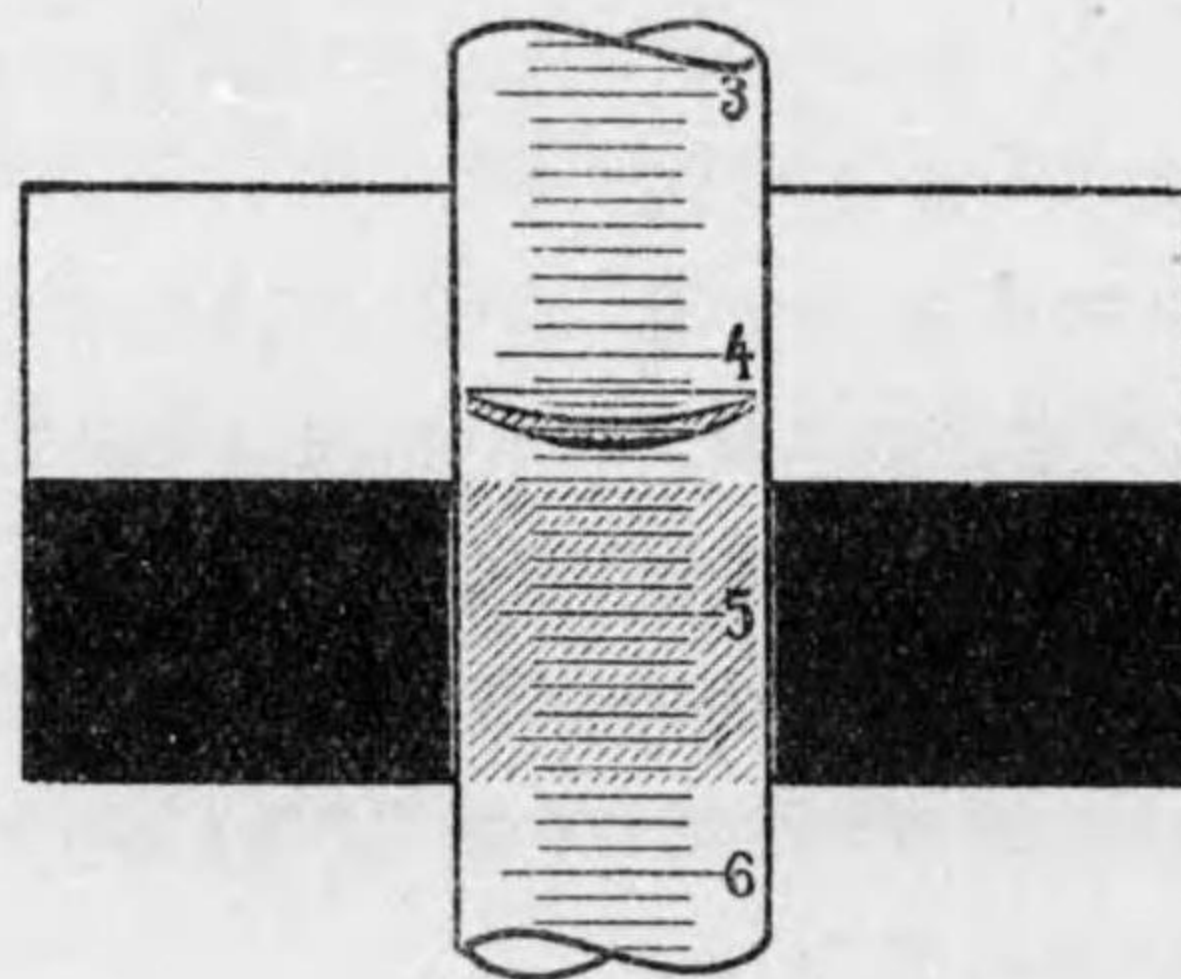
1. 滴管

普通 25-50 cc の内容を有し $\frac{1}{10}$ cc に目盛せられたる内径平等なる硝子管にして其下端に硝子活栓、挾止子又は Bunsen-栓 (Gom 管中に硝子短棒を入れ、此處の Gom の部を拇指と示指にて軽く撮みて硝子短棒の側に細溝を生ぜしめ液を通過せしむる装置)を有す。

滴管にて液の平準面を採讀するには細心の注意を拂ふことを要す。即讀取の際には測定者の眼は常に液の平準面と同じ高さにあるを要す。滴定に用らるる溶液は滴管内にて凹形表面をなし Menisk を形成す。採讀には能ふべくんば常に最下 Menisk 界を選むべし。採讀の際滴管の後方に上半は白、下半は黒くしたる紙片を Menisk が白色部の前に來り、黑色部の上縁が Menisk の下約 2-3 mm の處に在る如く持する時は Menisk の下部が明瞭なる黒色の鎌形を映出し採讀甚だ容易なり。又市販品中滴管の後壁を乳硝子にて作り其中央に一條の青帯を全長に互り施こせるもの (Schellbach の帯) あり。甚だ使用に便なり。

滴管の内壁に附着せる液が流下するには一定の時間を要するにより採讀は活栓を閉じたる後 2 分経過したる後之を行ふべし。常に同一條件下にて測定するは誤差を小ならしむる所以なり。

2. 量管



第 7 圖

普通少量の液體を精密に採量するに適し液を先づ管内に吸入し一定標識に至らしめたる後之を放下せしむ。之に二種あり。

全容量管 5 cc, 10 cc, 20 cc 等の如く管に表記したる一定量の液を採取するに適す。下端を液中に浸し上端より吸ひ上げて標識の上方 2-3 cm の所に至らしめ、管の下端の外部に附着せる水分を拭ひ去り、尋で少量宛管内の液を流出せしめ液の Menisk の下縁を標識に一致せしむ。此際管の尖端に液滴附着せば濾紙の一片を以て吸ひ取らしめたる後内容を必要なる容器に移し内容奔出後、30 秒を経たる時右手の示指にて管口を閉じ左手の掌にて管の膨脹部を握り管内の空気を温めて液を押し出さしむべし。

分割量管 1 cc, 2 cc, 5 cc の内容を有し $\frac{1}{100}$ 若くは $\frac{1}{50}$ cc に目盛せられたる内径狭小なる硝子管にして滴管を小にしたるものに似るも尖端は量管に似て繊細となり活栓を有せず目盛あるを以て任意の液量を採取するところを得。

3. 量瓶

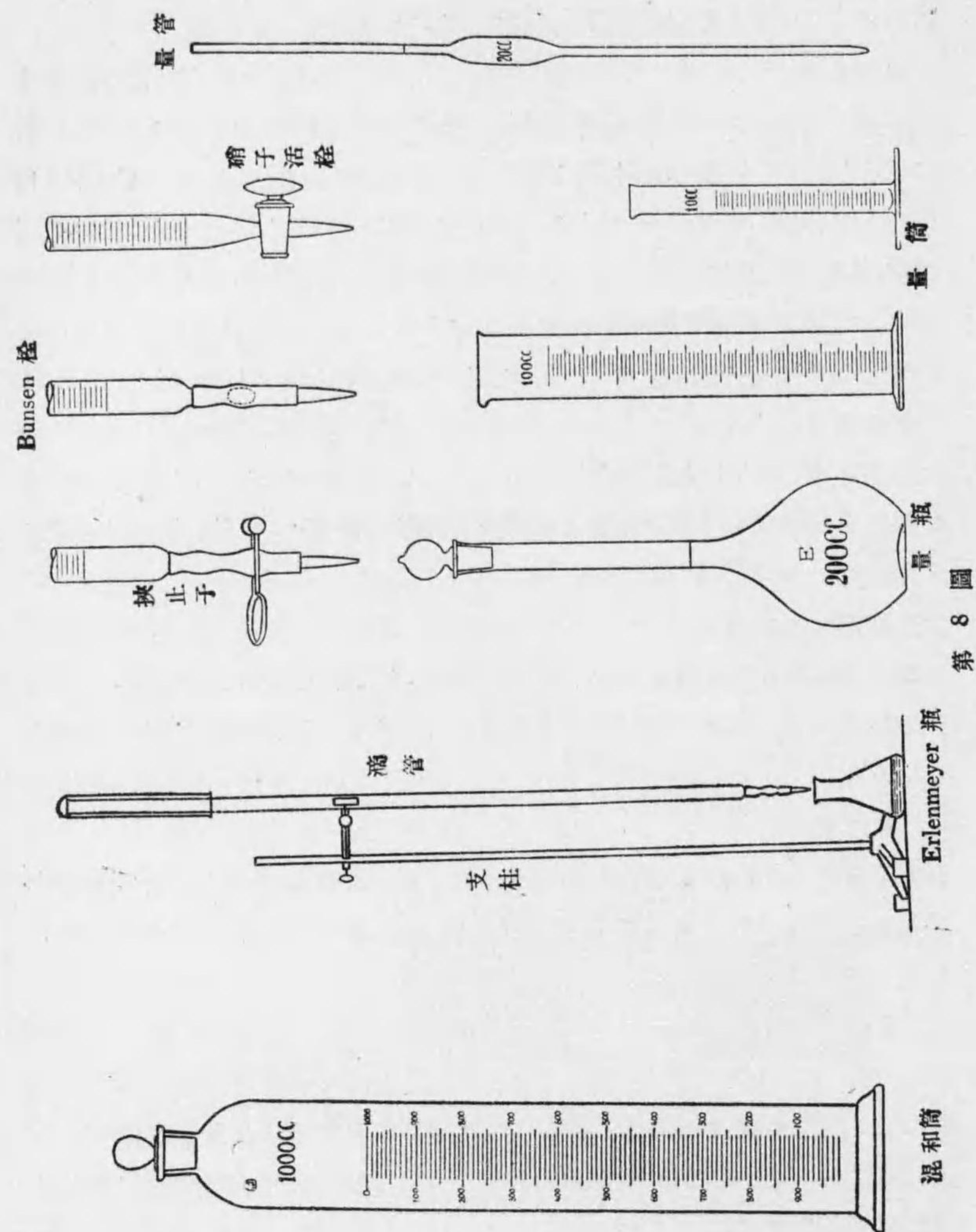
狭小なる長き頸部を有する平底硝子瓶にして頸部に標識を有す。定規液の調製に適し又固形質を一定容積に溶解し若くは任意溶液を稀釋するに用らる。

4. 混和筒

よく磨合せたる硝子栓を具ふる目盛せられたる硝子筒にして更に基準して更正せらるべき定規液の調製若くは精密を要せざる稀釋液調製に便なり。

5. 量筒

10, 20, 50, 100, 200 cc 等の内容を有し注出口を具へ目盛せられたる圓筒にして任意の液量を採量し得るにより濃厚なる酸若くは鹼又は尿等を測るに可なり。然れども其結果は甚だ粗雑なるを免れず精密を要する時には常に滴管を用ゆべし。



第 8 圖

第 12 節 定規液

11 中に當該活用物質の g 等量₂を溶存する如き溶液を定規液₁といふ。
 g 等量₂は任意物質の等價重量を g にて表はしたるもの、又等價重量₂は容量分析に於て水素又は鹽素、臭素、沃素の如き一價の原素の原子量に價を等する物質質量をいふ。

故に等價重量は水素 1 原子(重量)と結合し若くは水素 1 原子(重量)と交代し得る物質質量なり。従つて一價の原子にては等價重量と原子量とは互に同一なり。

化合物水(H₂O)に於て 1 原子量の酸素(16)は 2 原子量の水素(2.016)と等價的なり。故に上に掲けたる等價重量の定義に遵ひ酸素の等價重量は 16/2 = 8 なり。

原子の等價重量は一般に其原子量を其化學價にて除すれば得らるべし。

酸の等價重量は酸の結滴度によりて差あり酸の結滴度は當該酸 1 分子と結合して中性鹽を形成する一價の金屬若くは一價の滴の分子の數にて決定せらるるものなるが酸の等價重量は酸の分子量を其結滴度にて除したるものにて定む。

$$\text{酸の等價重量} = \frac{\text{分子量}}{\text{結滴度}}$$

滴の等價重量は滴の化學價により差あり。滴の化學價は當該滴 1 分子と結合して中性鹽を形成する一結滴度性酸(鹽化水素酸、臭化水素酸、沃化水素酸等)の分子の數にて決定せらるるものなるが滴の等價重量は滴の分子量を其化學價にて除したるものにて表はさる。

$$\text{滴の等價重量} = \frac{\text{分子量}}{\text{滴化學價}}$$

酸化劑の等價重量は酸化劑 1 分子量より發生する活性酸素の等量原子數にて酸化劑分子量を除したるものにて表はさる、例へば過-Mangan-酸加里分子は硫酸酸性の溶液に於て 5 個の酸素を遊離して各種の化合物を酸化するが故に其分子は酸素 5 等量原子に相當し従つて過-Man-

gan-酸加里の等價重量は其分子量を5にて除したるものなり。

還元剤の等價重量 一分子の還元剤を酸化するに要する Halogen 又は活性酸素等量原子の数を以て還元剤分子量を除したるものを以て還元剤の等價重量とす、例へば Thio-硫酸曹達2分子は沃度2原子の爲めに酸化せらるるにより其1分子量は等價重量に相等するが如し。

二三試薬ノ等價重量

$$\text{HCl} = 36.465$$

$$\text{HNO}_3 = 63.016$$

$$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2} = 49.04$$

$$\frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2} = 63.024$$

$$\text{NaOH} = 40.005$$

$$\text{KOH} = 56.104$$

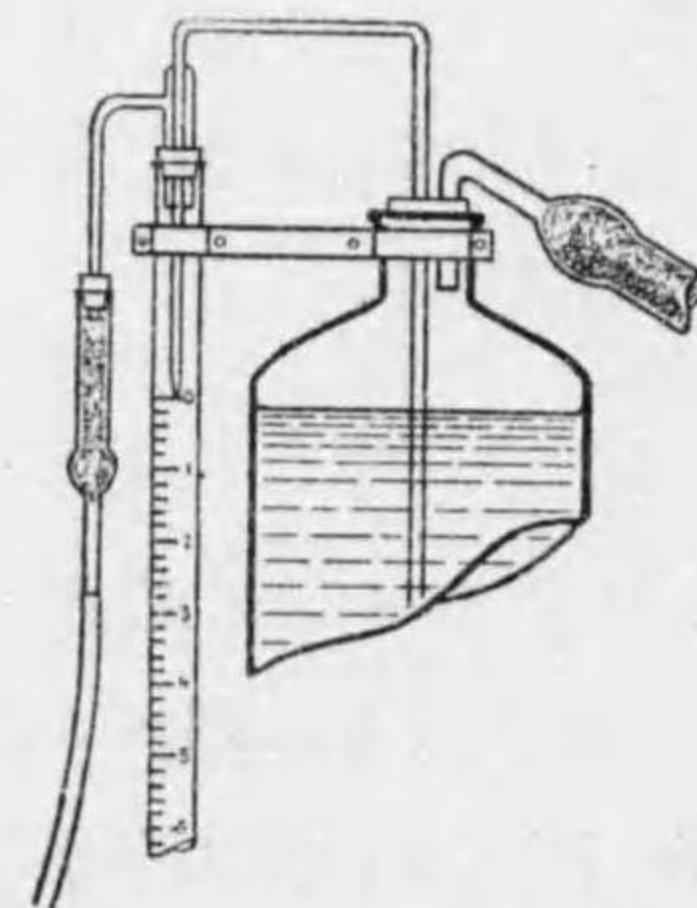
$$\frac{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}{2} = 157.755$$

$$\frac{\text{KMnO}_4}{5} = 31.605$$

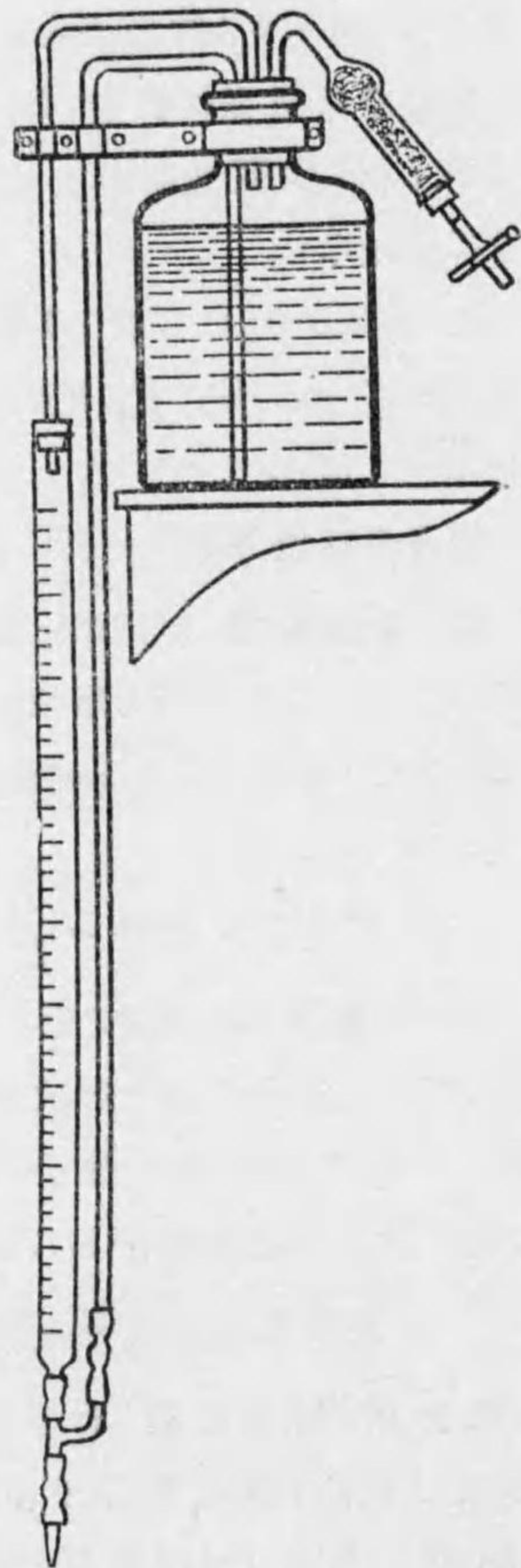
$$\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6} = 49.035$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 248.202$$

$$\frac{\text{I}_2}{2} = 126.932$$



第 9 圖

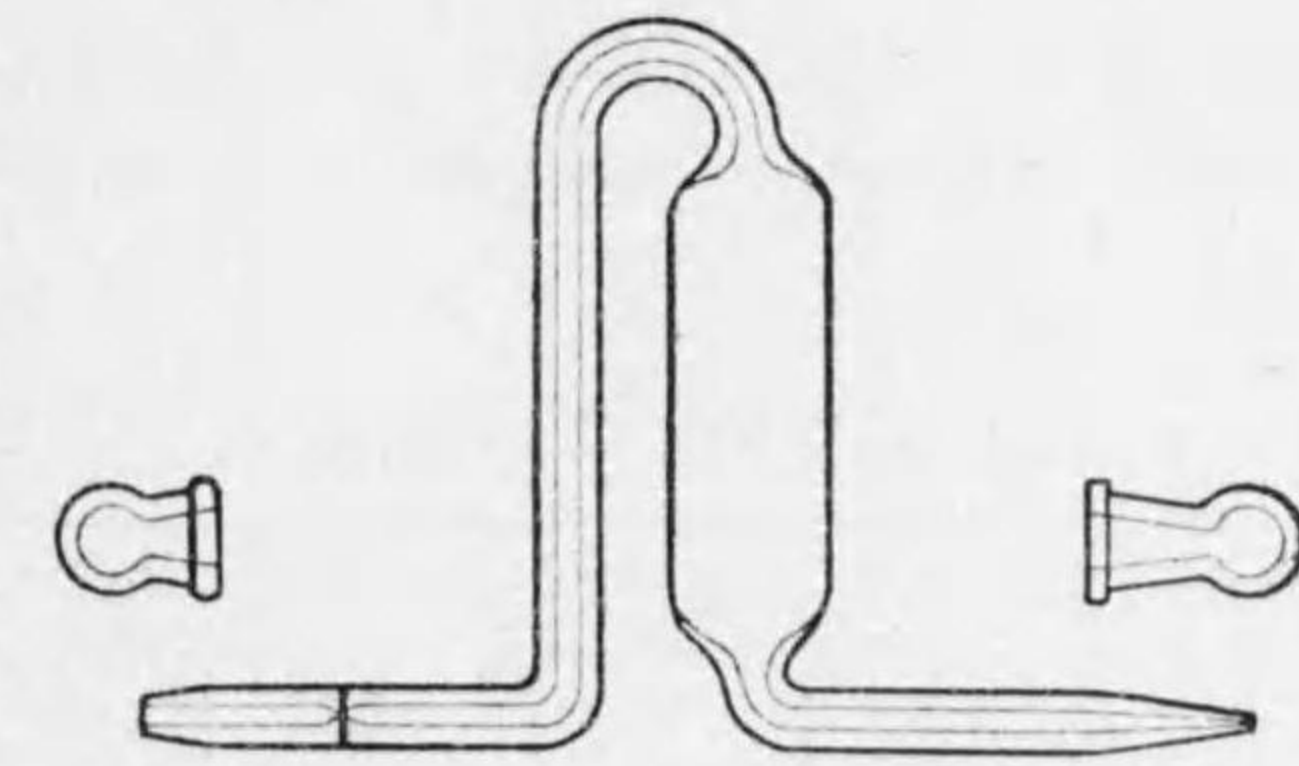


第 13 節 温度の變化に伴ふ溶液一定容積中の溶質量の變化

液體は温度の上昇と共に膨脹し其度は液體の種類によりて各異なる、之と共に硝子製量器も亦温度と共に其容積を異にす。然るに硝子器にては温度1度に就き約容積の 0.000026 に相當する丈膨脹若くは收縮するに過ぎざるに反し水は 15-16° の時に於て温度1度に就き約 0.00016 に相當する丈膨脹若くは收縮す。斯の如く溶液の膨脹温度係數と容器の温度係數と互に相異なるが故に或量器を用て測りたる溶液一定容中に含有せらるる溶液の量は溶液調製時と同一の温度に非ざれば調製當時と同一なる能はず。之れ容量分析上注意を要する點なり。

任意の温度に於て使用する一定容量の溶液内に含有せらるる溶質の量を知らむと欲せば溶液を基準したる時の温度に於ける溶液の濃度と使用時の温度に於ける濃度を比較するを要す。之れには Sprengel-Ostwald の密度計(第 10 圖)を用ふべし。

即ち約 10 cc の容積を有する密度計を水, Alcohol, Ether 等にて順次洗滌, 乾燥したる後之を秤量し, 次に基準時の温度に於て溶液を密度計中に充たし恒温器中に入れ, 此時密度計中の液量大に過ぐる時は嘴狀部の尖端に濾紙を觸れしめて液を吸引し, 又液量足らざる時は硝子棒の先端に一滴



第 10 圖

の溶液を附したるものを密度計の尖端に觸れしめて器内に吸入せしめ液の他端を標識に一致せしめたる後恒温器より取り出し放冷せしめたる後秤量す。此の重量と空虛なる密度計の重量の差は溶液基準時の温度に於ける溶液 10 cc の重量なり。

次に同様の方法により使用時の温度に於ける溶液にて密度計を充たし其重量を秤り之を空虚密度計重量との差を求むる時は該温度に於ける溶液 10 cc の重量を得べし。

溶液調製時の温度及び使用時の温度に於ける溶液各 10 cc の重量を知る時は使用時に測りたる溶液内に含有せらるる溶液の量を知ることを得。例へば硝酸銀溶液が 20° に於て其 1 l 中に 17 g の AgNO₃ を含有する如く調製せられたる時、25° に於て其 100 cc は幾何の AgNO₃ を含有するやといふに溶液の重量が密度計にて

20°にて 10.1780 g 25°にて 10.1680 g

なりとせば 25° にて 10 cc の溶液中に含有せらるる溶液の量は

$$10.1780 : 10.1680 = 1.7 : x$$

$$x = 1.6983 \text{ g}$$

なるを知る。斯の如く溶液調製時と溶液使用時に於て気温が異なる時は反応物質の量に變化を生じ基準液の價に變化を及ぼすも雖も容器の膨脹係数は既知なるにより若し溶液の膨脹係數明なる時は使用時に於ける一定容積が基準したる時の温度に於て幾何に相當するかを知ることを得べし。而して溶液の膨脹係數は溶液の含量大なる時は各差ありも雖も稀薄なる溶液例へば單純試薬 0.1 g mol を 1 l 中に含有する溶液にては大約下の如き補正を用ふれば可なり。

$$V_{15}' = V_t (1 + 0.001 a)$$

温度	係數 a	温度	係數 a	温度	係數 a	温度	係數 a
10	+0.46	16	-0.13	21	-0.95	26	-2.02
11	+0.40	17	-0.37	22	-1.14	27	-2.27
12	+0.33	18	-0.42	23	-1.35	28	-2.52
13	+0.22	19	-0.59	24	-1.56	29	-2.75
14	+0.12	20	-0.76	25	-1.79	30	-3.06
15	0.0						

例へば此表により 0.1 g mol 溶液は

$$25^\circ \text{ にて } 50 \text{ cc のものは } 15^\circ \text{ にては } 50(1 - 0.001 \times 1.79) = 49.91 \text{ cc}$$

$$10^\circ \text{ ,, ,, ,, } 50(1 + 0.001 \times 0.46) = 50.02 \text{ cc}$$

なるを知るべし。

第14節 量容器の検定

一定温度に於ける水の重量と其占むる容積との間に存する關係を用ゆる時は各容器の検定を行ふことを得べし。

真空中に於て測定したる純水 1 cc の重量は温度によりて差あり今攝氏 0° の時の水 1 cc の重量を 1 と定むれば 4-29° 間の各温度に於ける水の重量は表の第二列に示すが如し。

然れども空氣中に於て秤量したる水の重量は之よりも稍々輕し。之れ空氣の存在に基因する浮力の爲なり。尤も此際水に對する浮力と同時に分銅

温度	硝子製量器内容			温度	硝子製量器内容		
	真空中に於ける純水 1 cc の重量	空氣中に於ける純水 1 cc の重量	純水 1 g (真鍮製分銅にて測りしもの) の占むる容積 V ₁₅		真空中に於ける純水 1 cc の重量	空氣中に於ける純水 1 cc の重量	純水 1 g (真鍮製分銅にて測りしもの) の占むる容積 V ₁₅
4	1.000000	0.998940	0.001410	17	8801	7741	2286
5	.999992	8933	1.001394	18	8622	7562	2441
6	9968	8909	1392	19	8432	7372	2608
7	9929	8870	1406	20	0.998230	0.997170	1.002785
8	9876	8817	1435	21	8019	6959	2972
9	9809	8750	1477	22	7797	6737	3170
10	0.999728	0.998669	1.001534	23	7565	6505	3379
11	9633	8575	1603	24	7323	6263	3597
12	9525	8467	1686	25	0.997071	0.996011	1.003825
13	9404	8446	1782	26	6810	5750	4063
14	9271	8213	1890	27	6539	5479	4310
15	0.999126	0.998066	1.002010	28	6259	5199	4567
16	8970	7910	2143	29	5971	4911	4833

に對する浮力も顧慮に入らるを要す。今空氣の密度を 0.0012 とし、分銅は真鍮(密度 8.4)なりとせば

$$1 \text{ g の真鍮分銅に對する平均浮力は } 0.00014 \text{ g}$$

$$1 \text{ g 水 ,, ,, ,, } 0.0012 \text{ g}$$

なり、故に真空中にて一定重量を有する水は空気中にて測定する時は各 g に対し 0.00106 g 丈軽るし。表の第 3 列に記載したる数は各温度に於ける 1 cc の水を空気中に於て測定したる g 数なり。

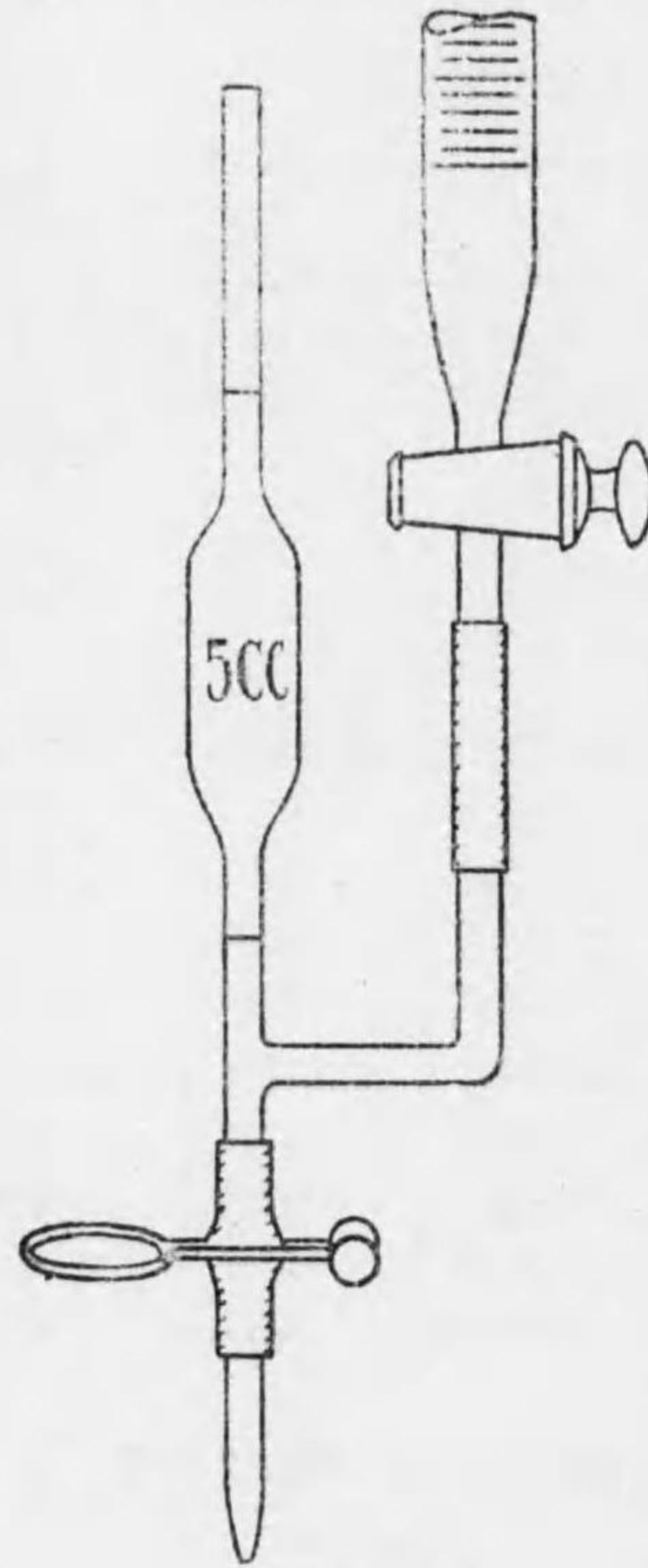
然るに容器も亦温度の上下に従ひて膨脹収縮し且つ其膨脹係数は水と異なるが故に或一定温度にて 1 cc の水を包有する容器の容積は他の温度に於ては最早 1 cc なること能はず。故に容器の抱有する水の重量より其容積を知らむと欲せば硝子の立方膨脹係数 (0.26×10^{-4}) を顧慮し且つ一定温度の容器の容積を基準とするを要す。今各温度に於て 1 g の水が硝子容

器に於て占むる容積を容器の温度 18°C の時に還元したる値にて示す時は表の第 4 列の如し。

實施 量瓶の場合には全く乾燥したる量瓶を空虚の儘秤量し、次に純水を標識まで充たしたる後秤量し、前後秤量値の差(即水の重量)に其れの温度に對する表中第 4 列の恒数を乗する時は量瓶の 18°C に於ける内容を知ることを得べし。

量管の検査には約 100 cc の内容を有し硝子蓋を有する硝瓶子を秤量し、之に量管の標識まで充たせる純水を悉く之に移したる後、再び硝瓶子の重量を測定し、前後の秤量の差に其温度に相當する恒数を乗じて内容容積を知るこゝ量瓶の場合と同じ。

滴管の検査には量管の際と同じく其内容(純水)を全部又は各劃部に分ちて硝瓶子内に入れ之を秤量し之に恒数を乗じて容積を求むべし。滴管は其上中下各處に於て其内徑全く等しきこゝ稀なるが



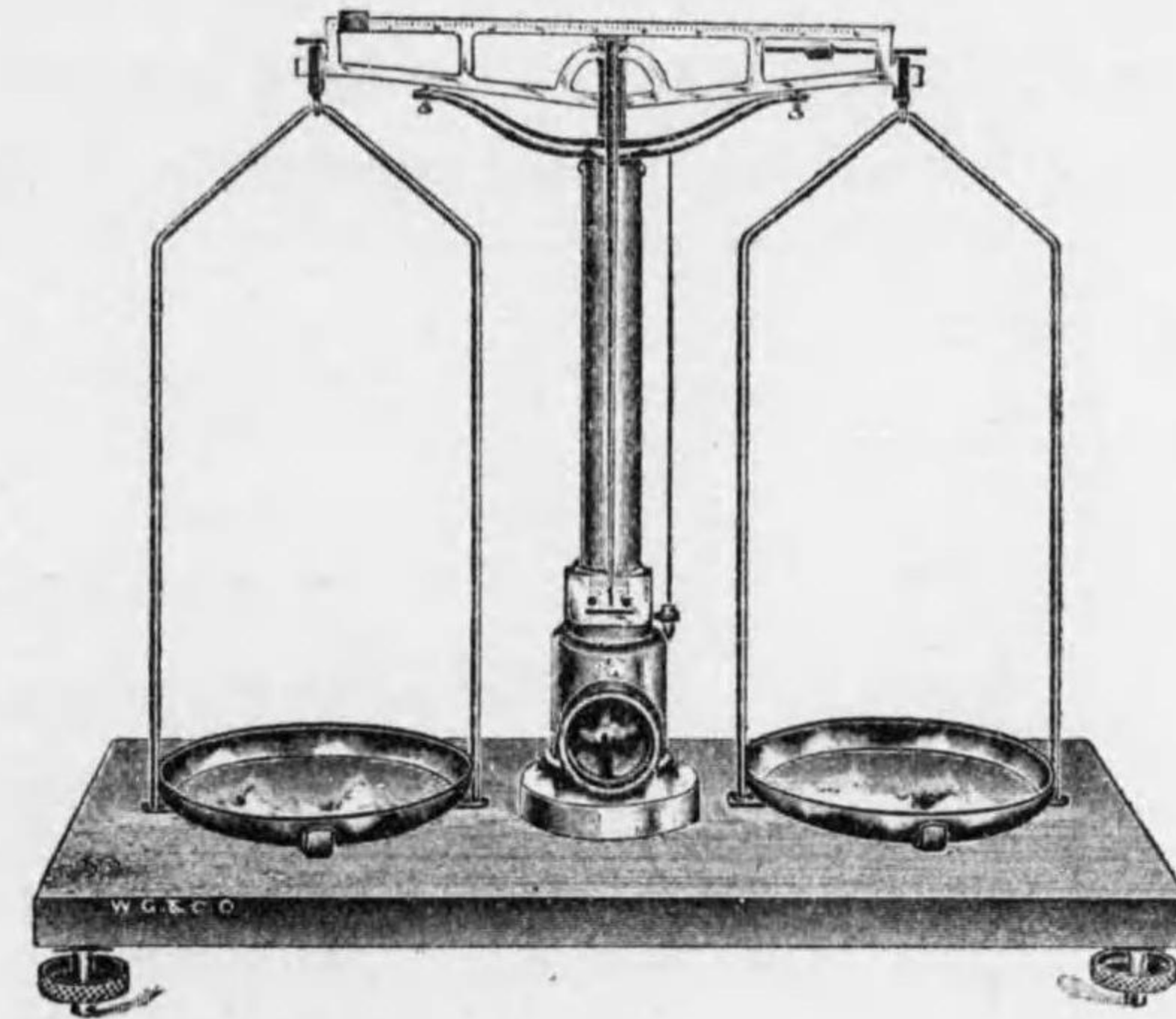
第 11 圖

故に各處に於ける目盛の正確なりや否やを區々に檢するこゝを要す。滴管の場合には 5 cc の容積を有する第 11 圖の如き少量管を滴管の下端に Gom 管にて連結し(撮活栓にて閉づ)量管の下部標識より上部標識に至るまで滴管内より水を送り此際滴管の目盛が正しく 5 cc の差を示すか、若し差あらば其差幾許なりやを精査すれば極めて便利なるべし。何れの方法によるも滴管各劃部の度盛を横軸に、補正数を縦軸に畫く時は一見して補正を行ふこゝを得べし。

以上の方法にて檢定したる各器内容の容積と其呼稱容積との差は次の公差内に存するこゝを要す。差大なるものには必ず補正を施すべし。

容器の公差 (cc)

容量	1-2	10	50	100	250	500	1000
全量管	0.01	0.02	0.05	0.10			
劃量管	0.02	0.04					
滴管		0.02	0.05	0.10			
量瓶		0.01	0.05	0.08	0.10	0.15	0.30



第 12 圖 大なる量瓶の檢定に使用する天秤

第15節 量酸法及び量鹼法

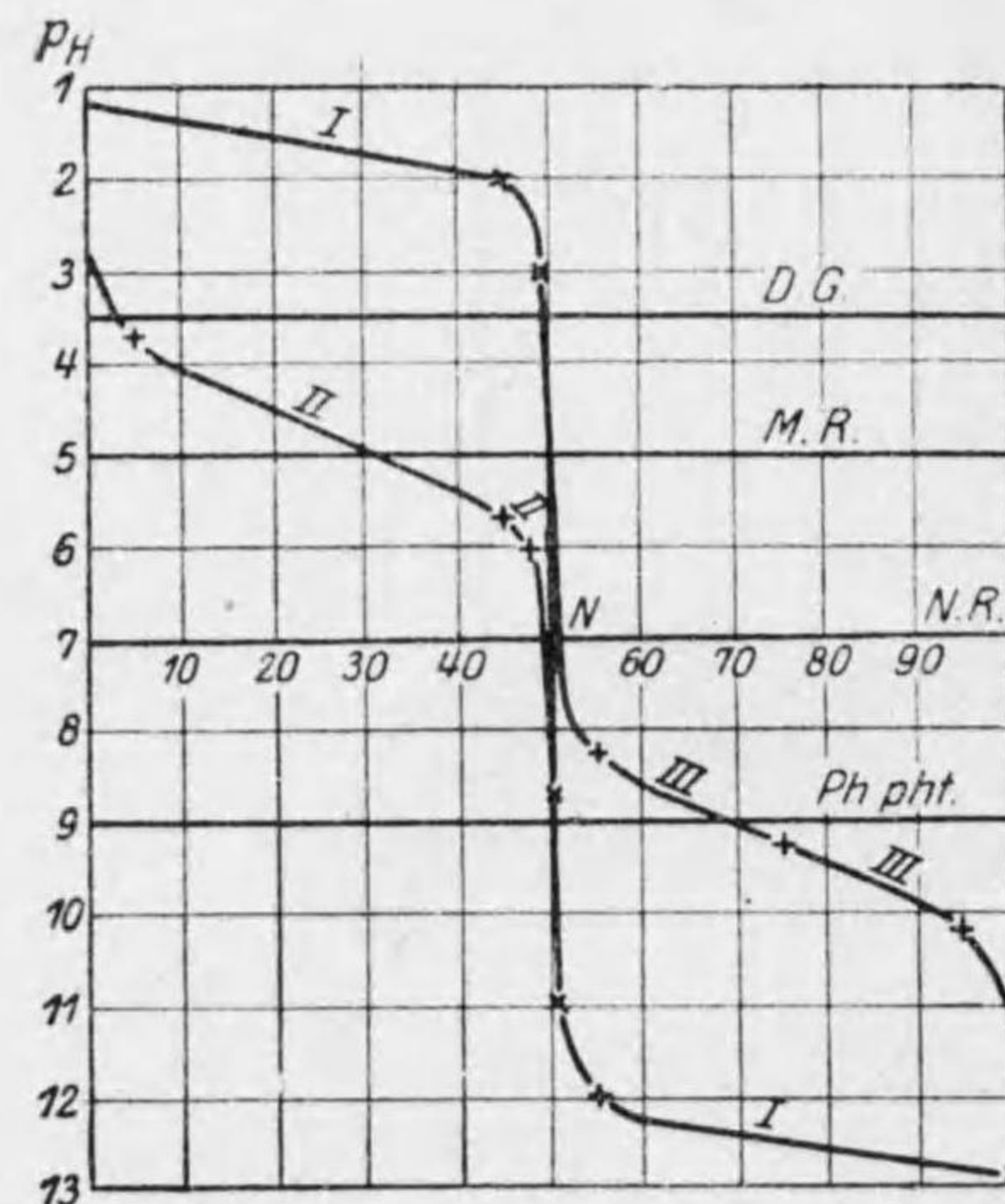
定規滴液を加へて酸の量を測定し、又定規酸液を以て滴の量を測定する法なり。此時標示薬として一定の色素を加ふ。

酸は溶液中にて水素-Ion と陰性の酸-Ion とに解離す。此時之に滴液を加ふる時は水素-Ion は滴の水酸基-Ion と結合して水を化生し水素-Ion の量減じ終に溶液中の H⁺ 及 OH⁻ の量相等しき中性の溶液を生ず。尙之に滴を加ふる時は溶液中の OH⁻ の量増大するは勿論なり。

然るに種々の色素にて中性溶液より僅かに反應の差ある時明かに色を變ずるものあり、斯の如き色素を豫め溶液内に加へ置く時は酸が滴にて全く中和せらるる瞬間又は滴が酸にて中和せらるる時期を容易に認知することを得べし。

滴定に用ゆる色素標示薬

酸滴滴定に用ゆる色素標示薬は微量なる水素-Ion-濃度の差にて明瞭なる色彩の變化を惹起するものなり



酸滴中和曲線

- I. 鹽酸及苛性曹達間
- II. 醋酸及苛性曹達間
- III. 鹽酸及安門間

第 13 圖

ることを要す。若し強酸を強滴にて滴定する際には第13圖曲線Iに示すが如く中和點附近にては酸又は滴の極めて微量なる過剰も直ちに大なるpH値の移動を招來す。(之に反し反應がpH3より小にpH11より大なる時は酸を加ふるも亦滴を加ふるもpHの移動すること漸く少なし)。故にpH3乃至11の間に變色點を有する色素は何れも中和表示に用ゐらるることを得。但し色素により色彩の變化の認識が酸過剰の度甚だ小にして得らるるものも稍々大なるを要するとの差あり。例へば100cc水溶液に於てDimethyl-黄は酸の過剰度1/10Nの0.1cc, Methylorangeは其0.08cc, Methyl-赤は0.01, 又Phenolphthaleinは滴の過剰0.02ccにて色彩の變化を起すが如し。

單色標示劑にては標示劑の濃度を大にする時は變色域値減少するを例とす。例へば100ccの溶液中に1%のPhenolphthaleinを0.4cc入れたる際にはpH9に至りて初めて薄桃色となるに反し、其1ccを加へたる時は既にpH8に於て薄桃色に變ずるが如し。故に溶液中に添加すべき色素量は常に一定し必要以上の量に於て加ふることを要す。

複色標示劑にては關係更に複雑なり。Methylorangeが其純水染色より色調を異にするには黄色型の5-20%が赤色型に變じたる時、又は赤色型

滴定に用ゐらるる色素標示薬

標 示 薬	滴定點値	色 彩	100 cc 溶液内にて變色を認識せしむるに要する酸又は滴の過剰量 .01 N	標示液濃度 (100 cc 溶液中に添加する量)
Thymol-青	2.6	黄 桃 色	10 cc	1 cc 1 %
Tropäolin OO	2.8	黄 橙 黄 色	10 cc	1 cc 1 %
Bromthymol-青	4	Purpur 綠	1.0 cc	0.5-1 ,, 1 %
Dimethyl-黄	4	黄 橙 黄 色	1.0 ,,	0.2-0.5 1 %
Methylorange	4	橙 黄 色	0.8	0.2-0.5 1 %
Methyl-赤	5	桃 色	0.1	0.2-0.5 2 %
Bromkresolpurpur	6	Purpur 綠	0.1	0.5-1 1 %
Phenol-赤	7.5	桃 赤	0.0	0.5-1 1 %
中 性 赤	7	Orange 赤	0.0	0.2-0.8 1 %
Phenolphthalein	8	淡 桃 色	0.2	0.8-1 1 %
Thymolphthalein	9	淡 桃 色	0.3-0.4	1 %
Thymolphthalein	10	淡 青	1.0	0.5-1 1 %
Nitramin	11.6	Orange 褐	8.0	0.5-1 1 %

の20-30%が黄色型に變じたる時ならざるべからず、之れ酸型の呈色力が黄色型の呈色力よりも遙かに強き爲めなり。複色標示剤の場合には色素濃度の影響單色標示剤より小なるも此時にても其量を一定にする方可なり。

二種の色素を混合したる標示剤を滴定に用ゆることを推奨するものあり。

- 1 g Methylorange 及 2.5 g Indigocarmin を 1 l の水にさかしたるもの。之は人工光線にてもよく用る得。鹼性にては黄緑、酸性に變るに従ひ緑を経て紫色に變ず。
- Methylorange 1 g 及 Xylen-Cyanol F. T. 1.4 g を 50% Alcohol 500 cc に溶解したるもの。鹼性にては緑、酸性にては Magenta-赤なり。
- Bromkresolpurpur と Bromthymol-青との混合。pH=6 にては緑黄、pH 6.8 にては純青、變色點は鋭敏なり。

酸鹼滴定と色素標示薬の選擇

1. 強酸を強鹼にて中和する時 酸溶液が炭酸を含まず、又鹼中にも炭酸鹽有せざる時には表中 Dimethyl-黄より Thymol-青間の色素は何れを選ぶも大差なし。ここに滴定液が 1 N の際には溶液 100 cc に對し酸又は鹼の過剰量が 0.01 cc にて足るを以て何れの色素を用ふるも可なり、但し滴定液が 0.01 N なる時は變色を起すに要する酸又は鹼液量は Dimethyl-黄にては 1 cc, Phenolphthalein にては 0.2 cc にして其差 1.2 cc に上る、之に反し Methyl-赤と Phenolphthalein との差は 0.3 cc なるにより、0.01 N 滴定液は Phenolphthalein 若くは Methyl-赤にて基準するを可し。

2. 弱酸を強鹼にて中和する場合 醋酸を苛性曹達にて滴定する時は第13圖に見る如く Dimethyl-黄又は Methyl-赤に對し鹼性色に變るまで滴定するも溶液は未だ全く中和せらるるに至らず Phenolphthalein に對し中和の反應を呈する時初めて中和せらる。

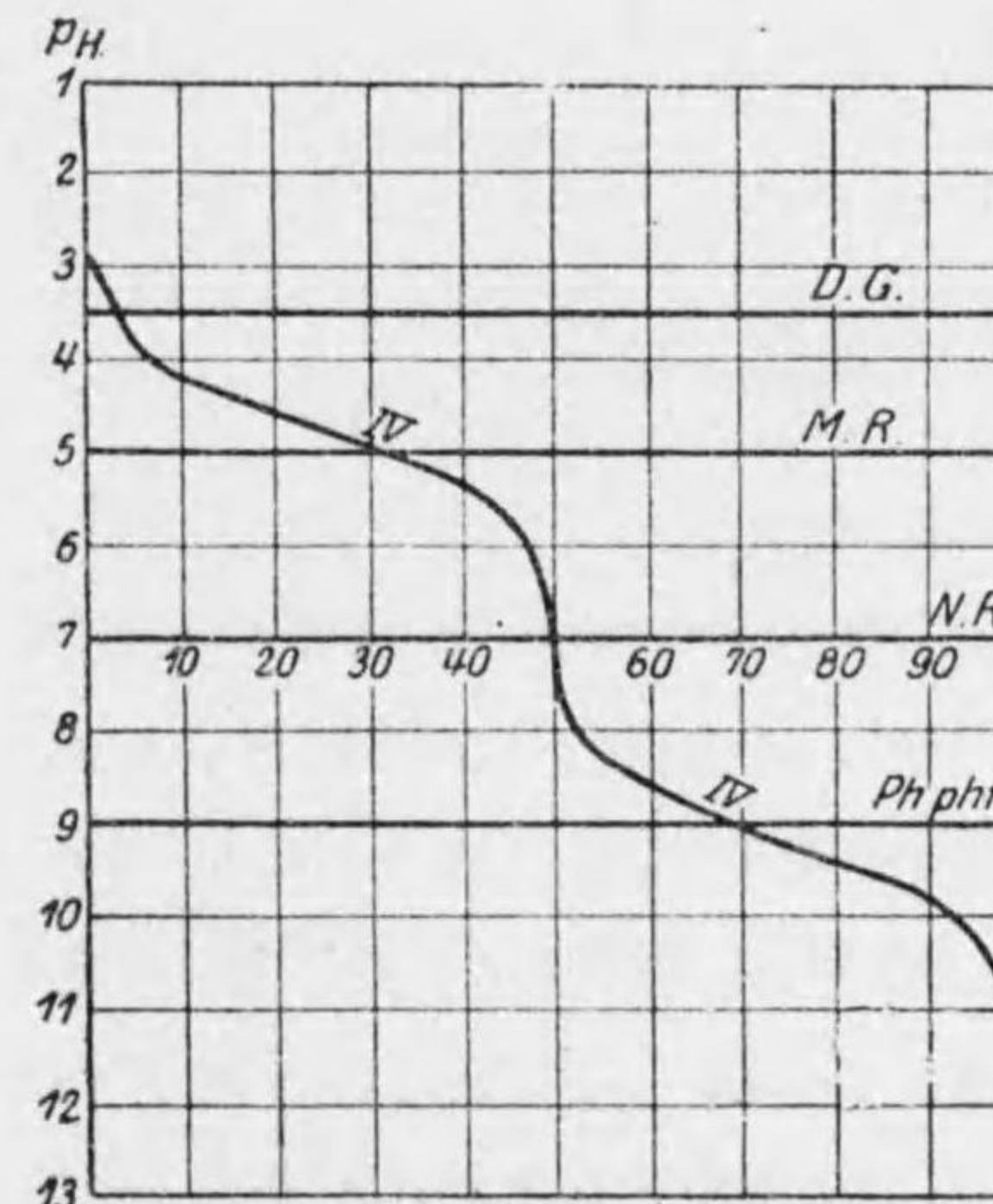
3. 弱鹼を強酸にて中和する場合 安門を鹽酸にて滴定する時は第13圖に見る如く Phenolphthalein を標示剤として用ゆること能はず、之れ Phenolphthalein は安門が中和せられざる前に既に變色するを以てなり。此時は Methyl-赤又は Dimethyl-黄等の色素を用ふべし。

4. 酸の一部を滴定する場合 多結鹼性酸にて其第一解離恒數、第二解離恒數の大きさが 10^4 の如く大なる差あるもの(磷酸、炭酸等)、又は二種の強度を著しく異にする酸の混合物等にては其酸性鹽までの滴定、又は一種の酸のみの滴定は適當なる色素標示薬を用ひて之を行ふことを得べし。例へば炭酸を NaHCO_3 まで中和するには 100 cc に對し 1% の Phenolphthalein を 0.1 cc 加へて滴定し(pH 8.4)、又磷酸を一結鹼性鹽として滴定するに Dimethyl-黄又は Methyl-orange-Indigocarmin 混合色素を用る(pH 4.4)、0.1 N 醋酸と 0.1 N 硼酸混合液中($K_1:K_2 = 3 \times 10^4$)にて醋酸を滴定するに中性赤又は Phenol-赤(pH 7)を用る、0.1 N 酒石酸と 0.1 N 硼酸($K_1:K_2 = 1.2 \times 10^5$)の混合にて酒石酸の滴定に Kresolpurpur (pH 6.5)を用る、0.1 N 枸橼酸と 0.1 N 硼酸($K_1:K_2 = 3.2 \times 10^3$)との混合には Phenol-赤又は

中性赤(pH 7.5)を用るて滴定するが如し。

5. 弱酸と弱鹼との中和する場合 醋酸と安門との中和曲線に見る如く(圖14参照)等量點の附近(pH=6.5-7.5)にては傾斜比較的急劇なるにより此 pH に於て變色點を有する中性赤(pH 7)を選みて滴定すべし。

其他の弱酸を弱鹼にて中和する時撰む色素標示薬も亦其中性鹽の水溶液の pH 値に相當する處に變色點を有するものたるべし。



第14圖 醋酸及安門中和曲線

0.1 N 醋酸の調製

時計皿若くは小なる坩堝内にて 6.302 g の純粹なる醋酸^{*}を秤量し悉く之を標杯内に移し約 200 cc の水を加へ靜かに加温して溶解したる後悉く之を 1 l の量瓶中に入れ、蒸留水を以て幾度も標杯を洗滌し洗滌液を定量的に量瓶に加へ放冷せしめ、量瓶及び内容が室温(15-17°)をよしこす、量

瓶の目盛せられたる温度なり)に復したる時蒸留水を加へて標識まで之を充たすべし。量瓶に栓を施し30-40回翻轉して完全に混和し、溶液を清淨にして乾燥したる硝瓶子に移し、符箋を貼したる後之を保存すべし。

注意: i) 市販の蓚酸には蓚酸加里及蓚酸Calcium を含有すること多し Merck 製の蓚酸は純粹にして殆んど是等含有せずと稱せらるるも更に之を純化せんと欲せば、蓚酸をよく粉末にし逆流冷却器を附して (Soxhlet の装置を用ふれば更に可なり) Alcohol を含有せざる Ether を以て浸出すべし。此時不純物は Ether に溶解せずして残留するが故に濾紙を通して濾過し濾液より Ether を蒸發せしめ、残渣を熱湯に溶解し、之をよく攪拌しつつ冷却せしむる時は小なる結晶を得るにより之を吸引濾過し濾紙上に展布して空氣中に之を乾燥すべし。此の如くして純化せられたる蓚酸は絶對的に蓚酸鹽を含まず。

0.1 N 苛性曹達の調製及び基準

6 cc の飽和苛性曹達液* (比重 1.5) を混合筒内に入れ之に炭酸を含まざる水(煮沸後 CO₂ に觸接するを避けて冷却したるもの)を加へて 1 l となし、充分に溶解すべし。此液は 0.1 N より強きを以て其濃度を次の如くして決定すべし。

精密なる量管を用ひて 20 cc の 0.1 N 蓚酸を Erlenmeyer 瓶に入れ之に 2-3 滴の Phenolphthalein 液を加ふ。清淨にして乾燥したる滴管内に上記の調製せられたる濃度未知の苛性曹達液を盛り其讀を採りたる後之を Erlenmeyer 瓶中の蓚酸溶液に加へ薄桃色の色彩が溶液の全體に互りて現はれ且つ 1 分以内に褪せざるに至るまで滴定すべし。爰に於て再び滴管内の讀を採り滴定に費消せられたる苛性曹達液の量を知り之より其濃度を算出すべし。次で残留せる苛性曹達に濃度を 0.1 N と爲すに必要なる量の水を加へ稀釋すべし。

例へば 20 cc の 0.1 N 蓚酸を滴定するに 17.8 cc の苛性曹達液を要したりとすれば苛性曹達の濃度は

$$\frac{20}{17.8} \times 0.1 = 0.1124 \text{ N}$$

なり、故に若し残留液が 920 cc 存したりとすれば之を

$$920 \times \frac{20}{17.8} = 1033.7$$

に稀釋すれば 0.1 N 苛性曹達を得。之には 113.7 cc の水を残留液に加へよく混和すれば可なり。

稀釋後再び 20 cc の 0.1 N 蓚酸に對し滴定すべし。若し苛性曹達液未だ濃度大に過ぐれば更に稀釋を施すべく、又若し稀きに失すれば苛性曹達を加へて濃度を大ならしむべし。

注意: i) 固形苛性曹達は多くの場合炭酸の爲めに其周圍が炭酸曹達に變ずること多し。故に定規液の調製には市販苛性曹達を大なる油瓶内に於て約同量の水に溶解し放置すること數日若くは月餘なる時は石灰、鐵等の不溶物沈澱し之と同時に苛性曹達濃厚液内には炭酸曹達も亦沈澱するにより上清は殆んど炭酸鹽を含有せず。此の如き液を稀釋して定規液を作るを可とす。尤も純粹にして炭酸を吸收せざる苛性曹達を用ひ得る際には其 4.6 g を少量の水に溶解し之を稀釋したる後上記の如くして之を基準するも可なり。

0.1 N 鹽酸の調製及び基準

鹽酸の比重を浮秤を以て測定し比重の零點以下の數に 2 を乗する時は鹽酸の%値に近き數を得。例へば比重 1.08 なる時は鹽酸の含量約 16% (精密には 16.15%) なるが如し。任意の鹽酸を以て 0.4% の鹽酸溶液を作成し、其 10 cc を Erlenmeyer 瓶に採り 2-3 滴の Phenolphthalein 液を加へ滴管内より 0.1 N 苛性曹達を注加して滴定し鹽酸の濃度を決定し、其結果より之を適當に稀釋して 0.1 N の溶液を得るこゝに 0.1 N NaOH を調製したるに同様にすべし。

色素標示薬の比較

0.1 N 鹽酸, 0.1 N 醋酸, 0.1 N 苛性曹達, 0.1 N 安門, 0.1 N 炭酸曹達 各 500 cc を調製し次の實驗を行へし。

A. 3個の Erlenmeyer 瓶の各に 10 cc の 0.1 N 鹽酸を入れ之に 10 cc の水を加へ、更に第 1 瓶には 3-4 滴の Phenolphthalein, 第 2 瓶には同滴數の中

性赤, 第3瓶には同じく Methylorange を加へたる後各瓶に 0.1 苛性曹達を注加して滴定し, 其費用量を記録すべし。

B. Aの實驗に於て苛性曹達の代りに 0.1 N 安門を用ゐたる結果を記録すべし。

C. Aの實驗に於て鹽酸の代りに 0.1 N 醋酸を用ゐ其結果を記録すべし。

D. Bの實驗にて鹽酸の代りに醋酸を用ゐ, 其結果を記録すべし。

E. 3個の Erlenmeyer 瓶の各に 20 cc の 0.1 N 鹽酸を入れ之に A に於けるが如く各色素を加へたる後, 0.1 N 苛性曹達を以て滴定し, 其結果を記録すべし。

F. Eの實驗に於て鹽酸の代りに醋酸を用ゐ, 其結果を記録すべし。

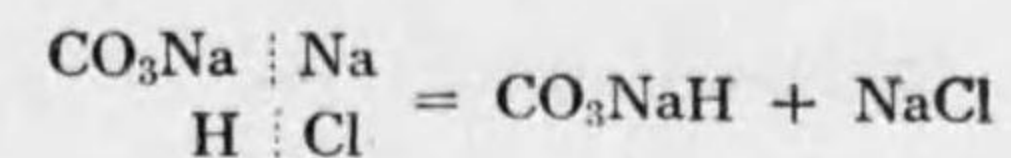
凡ての結果を説明せよ。

	HCl	CH ₃ COOH	色素標示薬
NaOH	Phenolphthalein
	中性赤
	Methylorange
NH ₄ OH	Phenolphthalein
	中性赤
	Methylorange
Na ₂ CO ₃	Phenolphthalein
	中性赤
	Methylorange

苛性曹達及び炭酸曹達混合物の定量 (Wardar)

原理 苛性曹達及び炭酸曹達混合物を含有する溶液中に Phenolphthalein を滴加し之に鹽酸を加へ中和するに苛性曹達が凡て中和せられ炭酸曹達が悉く重炭酸曹達に變ずる時溶液は脱色す。著しく稀釋したる炭酸曹達液に徐々に酸を滴下する時は二酸化炭素は遊離せず先づ重炭酸

曹達に變ず*)



爰に於て Methylorange を加へて更に滴定する時は重炭酸曹達の量を知るこゝを得。之を二倍すれば炭酸曹達の量を得べく, 又 Methylorange にて追滴定したる時の量値を第一滴定値より減ずれば苛性曹達の量を知るこゝを得べし。

實施 10 cc の苛性曹達及炭酸曹達混合液を探り之に水を加へて 200 cc となし更に之に 5 滴の Phenolphthalein 液を加へたる後 0.2 N HCl を以て液が脱色する迄滴定し(此時 a cc を要したりさす), 夫より 4 滴の Methylorange を加へたる後更に鹽酸を以て薔薇色に至るまで滴定すべし。(此時 b cc を要したりさす)。

計算 採取したる 10 cc 溶液中には

$$(a-b) \times 0.004 \text{ 苛性曹達の量}$$

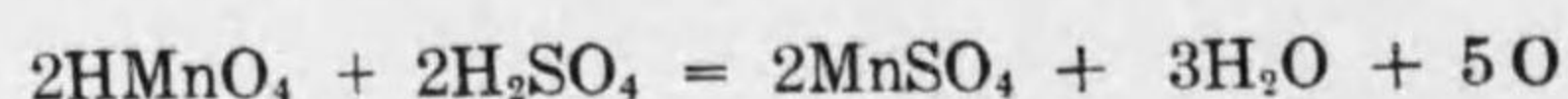
$$b \times 2 \times .00531 \text{ 炭酸曹達の量}$$

注意: i) 此測定法にて最も注意を要すべきは溶液が寒冷にして且つ極めて稀薄なることなり。此の如き条件下にて, 且つ食鹽の存在(之は滴定中に發生す)に於て炭酸瓦斯は溶液外に散逸せず。

ii) 此法にては苛性曹達の値稍々大に, 炭酸曹達の値稍々小に表はる。故に精密を要する際には炭酸を驅除し之を苛性加里に吸収せしめて重量を秤る方法を用ふべし。

第16節 酸化法

硫酸酸性溶液に於て被酸化物を過-Mangan-酸加里にて酸化し此時費消せられたる過-Mangan-酸加里の量より被酸化物の量を定量する法なり。而して此際過-Mangan-酸の2分子は酸性溶液にては5原子の酸素を遊離して酸化作用を営む。



故に過-Mangan-酸加里の等量は其分子量を5分して得たる 31.61 にして 1 N 過-Mangan-酸加里は 1 l 中に 31.61 g の KMnO_4 を含有す。普通の分析には 0.1 N 過-Mangan-酸加里を用ゆるを常とす。

過-Mangan-酸加里液の調製

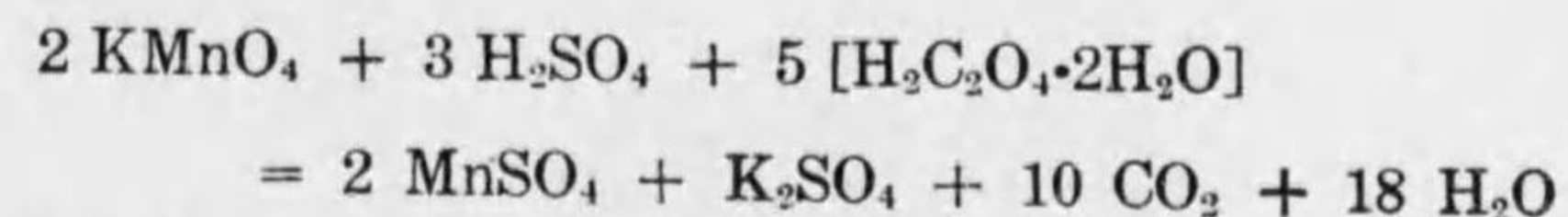
過-Mangan-酸加里の全く純粋なるものは得難きこ、他方には空気中の塵埃及び安門等の酸化され易き物質が調製液中に混入する爲め新調過-Mangan-酸液より二酸化-Mangan 析出し過-Mangan-酸加里の濃度減少することにより過-Mangan-酸加里は精密に之を秤量せず、大約量を探りて溶液を調製し一定時日経過の後其實値係数(第131頁参照)を決定してより使用するを例とす。

普通天秤にて 3.3 g の過-Mangan-酸加里の結晶を秤り之を約 1 l の蒸餾水に溶解し、數分間煮沸し(被酸化性物質を酸化せしむる爲なり)、口を閉ぢて 2-3 日間之を放置したる後磨合せよき共口瓶中に硝子綿を通じ濾過すべし。過-Mangan-酸加里を容るる罎には Kork 又は Gom の栓を施さずべからず又之を容るる滴管は硝子活栓を有するものに限るべし。

過-Mangan-酸加里液の實値決定

(純蓚酸結晶 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ にて定むる法)

過-Mangan-酸加里は硫酸の存在に於て加温せらるる時完全に蓚酸を酸化して之を炭酸と水に變ぜしむ。



此關係を應用し一定量の純蓚酸を酸化するに要する過-Mangan-酸加里の容積より其濃度を決定するこを得。

實施 0.15-0.25 g (此量を超ゆべからず) の蓚酸* を精密に秤量して Erlenmeyer 瓶に入れ 80 cc の水に溶解し之に 20-25 cc の硫酸(1:4)を加へ、70-80° に加熱したる後直ちに滴管より過-Mangan-酸加里液を注加し*¹⁰⁾ (此時 Erlenmeyer 瓶を振盪すべし)液が薔薇色を呈するに至らしむべし。滴定の終期に二酸化-Mangan の爲めに溶液が褐色に變じ又は濁濁するに至らば硫酸の量足らざるの證なるにより硫酸を添加し更に 80° に加熱するを要す。一回の滴定終はりたる後更に第二回の滴定を行ひ結果を査證すべし。

計算 0.1 g 等量の蓚酸($\frac{1}{10} \text{g} \frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2} = 6.3 \text{ g}$) は 0.1 N 過-Mangan-酸加里 1 l を費消すべきが故に 1 g の蓚酸は 158.7 cc の 0.1 N KMnO_4 に相等すべし。故に採用したる蓚酸量を a とすれば之を酸化するに $a \times 158.7$ cc の 0.1 N KMnO_4 を要すべし。然るに若し實地に費消したる過-Mangan-酸加里の量を b とすれば溶液の 1 cc は $\frac{a \times 158.7 \text{ cc}}{b}$ cc の 0.1 N KMnO_4 に相當すべし。

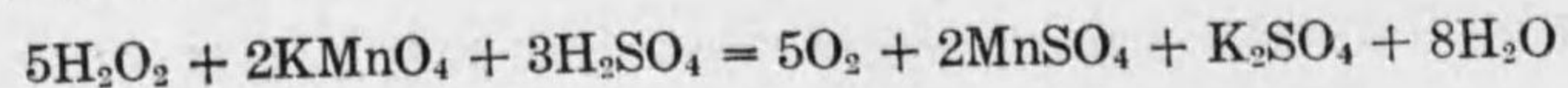
注意: i) 若し 0.1 N 蓚酸液を所持せば其 25 cc を Erlenmeyer 瓶に測り入れて滴定を行ふべし。此場合には計算に際し $\frac{25}{b}$ を以て實値係数とすべし。

Sörensen は蓚酸の代りに中性蓚酸曹達を賞用せり之れ結晶水を含有せず、潮解性を有せず、水にて再結晶を行ひ之を純化すること易く、150° に加熱し分解することなくして乾燥し得るが故なり。此際には全く乾燥したる該鹽の 0.05-0.25 g を秤量し上記蓚酸と同様に處理すべし。計算には蓚酸の場合に於ける恒数 158.7 の代りに 149.1 を用ゆべし。

ii) 酸性蓚酸溶液に過-Mangan-酸加里を加へ之を酸化する際初めは酸化徐々にして過-Mangan-酸加里の赤色色彩暫時退散せざるも一度脱色するや其後は酸化迅速に行はる此れ反應によりて發生したる Mn の Ion の觸媒作用により反應速度助長せらるる爲なり。

過酸化水素の定量

原理 過酸化水素は過-Mangan-酸加里に遇ひて酸化せられ完全に水及び分子性酸素に變ず。



實施 市販の過酸化水素(約3%)を水にて10倍に稀釋し*¹⁾, 其10 cc(即原液の1 cc)を大なる樽杯に採り之に200-300 ccの水及約30 ccの稀硫酸(1:5)を加へたる後0.1 N 過-Mangan-酸加里にて滴定し液が桃色を呈するに至らしむべし。

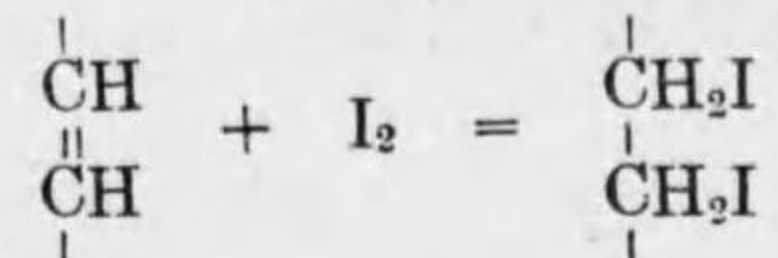
計算 過酸化水素の等量は $\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{2} = 17.008$ なるにより0.1 N KMnO_4 の1 ccは0.0017 gの H_2O_2 に相等す。従つて消費したる過-Mangan-酸加里のcc量に0.17 gを乗じたるものは原過酸化水素液100 cc中の過酸化水素の重量を示す。

近來は市販過酸化水素100 cc中に含有せらるる酸素のcc数を以て其含量を表はすこゝ多し。此際は $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ の式に従ひ34.016 gの H_2O_2 は11.2 lの酸素を與ふるにより1 gの H_2O_2 は329 ccの酸素に相等す。例へば100 ccの過酸化水素が2.9 gの H_2O_2 を含有する時は其100 ccは $2.9 \times 329 = 954$ ccの酸素即其自身の容積に9.54倍する酸素を發生すべし。斯の如き過酸化水素を9.54%過酸化水素と稱せらる。

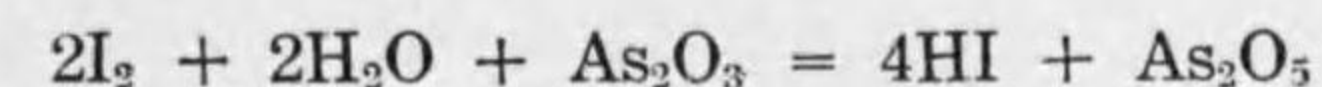
注意: 市販の過酸化水素10 ccを100 cc量瓶に入れ水を加へて之を標識まで加へよく混和すれば可なり。

第17節 沃素法

沃度は不飽和化合物に添化物を作りて之を飽和せしめ



又水の存在に於て各種の被酸化物を酸化し

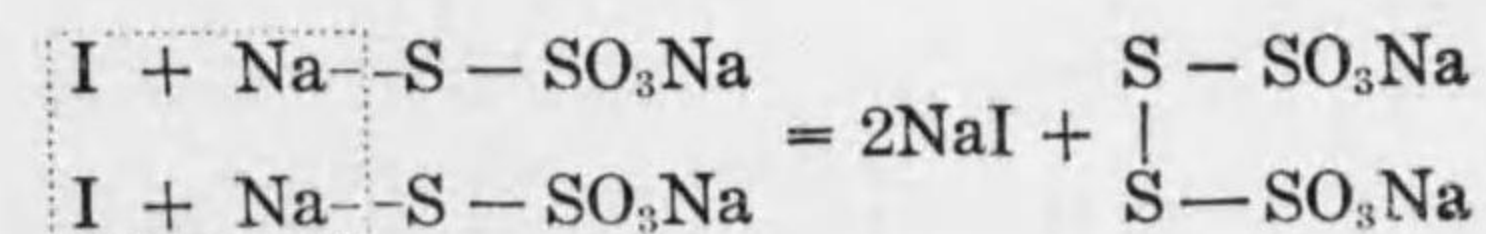


其際の沃度の費消費より是等物質の量を算出し得るのみならず、種々の物質(鹽素, 臭素, 漂白粉, 第二銅鹽, 第二鐵鹽等)は沃度加里に作用して其量に相等する沃度を遊離せしめ、又沃素酸加里は酸性反應に於て沃度加里より沃度を遊離せしむるにより是等の沃度を定量して種々の物質の量を知ることを得。是等の容量分析法を稱して沃度法と稱す。

沃度の量を滴定するには殆んど常に Thio-硫酸曹達の基準液を用ひ此際終反應を明かにする爲め滴定に際し澱粉糊を標示薬として用ゆるを例とす。之れ微量の沃度も澱粉に作用して青色の添加物を作成するを以てなり。

0.1N Thio-硫酸曹達液の調製

Thio-硫酸曹達2分子は沃度1分子の爲めに酸化せられて Tetrathion-酸に變ず。

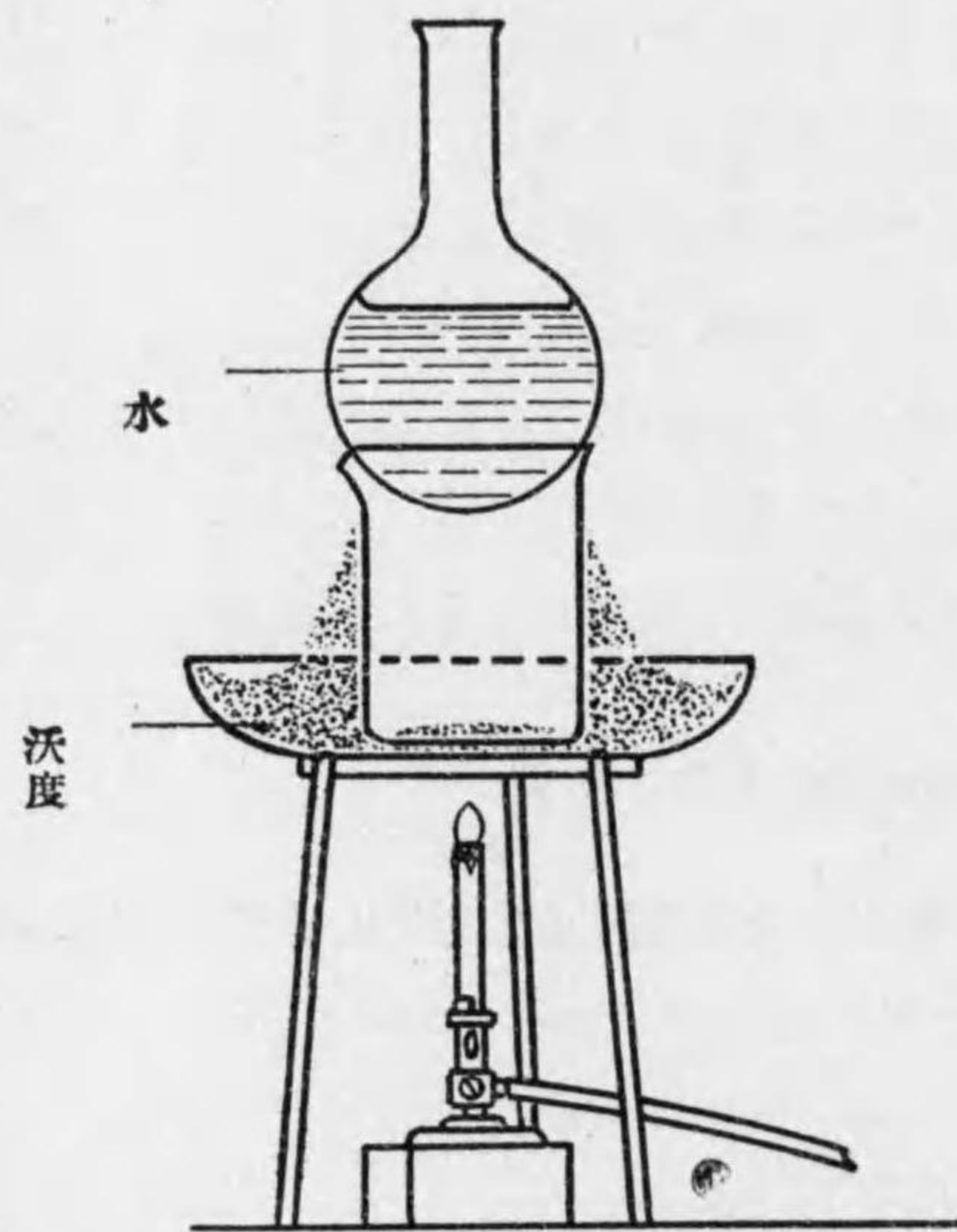


即ち1分子の Thio-硫酸曹達は1原子の沃度と等量なり。故に0.1 N Thio-硫酸曹達1 l中には0.1 g等量の Thio-硫酸曹達 $= \frac{1}{10}$ g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 24.83$ gを溶存すべし。然れども市販の Thio-硫酸曹達は化學的不純なるもの多く且つ其溶液は調製後硫黄を析出し濃度を變ずるを常とするが故に其計算量を秤量溶解して定規液を作るを避け、其概略量を以て溶液を作成し一定時日の後に其實値係数を決定すべし。

25 g の Thio-硫酸曹達を普通天秤を用いて秤量し 1 l の蒸留水に溶解し口栓を施して放置し析出する硫黄を決定せしめ上清液に就き以下の方法によりて其實値係数を測定すべし。

Thio-硫酸曹達の基準(純昇華沃度法)

市販の沃度は再昇華なる蠟箋を具ふるものも未だ全く純ならず尙多少の沃度鹽素、沃度臭素、沃度-Cyan 及び濕氣を有す。故に之より Thio-硫酸曹達の基準に用ゆべき純沃度を得むとせば之を次の方法により純化すべし。即ち 6-8 g の沃度を乾燥したる乳鉢内にて純粹の沃度加里^{*1)} 2 g を共



第 15 圖

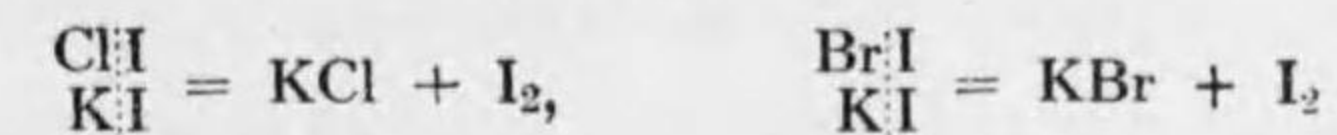
によく研磨し此混和物を橋杯に入れ昇華せしむ。昇華を行ふには沃度を容れたる橋杯を殆んど其上縁に至るまで砂浴中に埋め (Asbest 紙上に熱する時は厚き Asbest 紙にて橋杯の周圍を包むべし) 橋杯の上縁には冷水を半ば盛りたる圓瓶を置き小なる焔を以て砂浴を熱すべし。昇華したる沃度は大なる結晶葉として圓瓶の外側に附着し容易に之を硝子棒を以て硝子皿の上に剥落せしむることを得。爰に於て尙存在する濕氣を除去せむが爲め時計皿を鹽化石灰を容れたる除濕

器内に放置し(除濕器は硫酸を入れたるものを用ゆべからず又蓋の磨合せに脂油を塗布すべからず)乾燥の後、磨合せ良き秤量蠟中に其 0.3-0.5 g を秤量し其中に迅速に 2-3 cc の飽和沃度加里液を加へて之を溶解せしむ。尋で之を大なる Erlenmeyer 瓶中に秤量蠟と共に徐ろに投じ水を加へて約 200

cc となし滴管より Thio-硫酸液を注加して先づ溶液が黄色くなるに至らしめたる後 1-2 cc の澱粉溶液^{*2)}を加へ、更に Thio-硫酸液を加へて脱色するに至りて止むべし。此の如き滴定を更に繰返し其平均値より Thio-硫酸加里の實値係数を算出すべし。

計算 0.1 g 原子の沃度即ち 12.693 g は 1 l の 0.1 N Thio-硫酸曹達到に相當するにより 1 g の沃度は 0.1 N Thio-硫酸曹達到 78.86 cc を要すべし。故に秤量したる沃度量を a とすれば此ものは $a \times 78.86$ cc の 0.1 N Thio-硫酸曹達到に相當す。然るに實際費消せられたる Thio-硫酸曹達到を b とすれば該溶液の實値係数は $\frac{a \times 78.86}{b}$ なるべし。

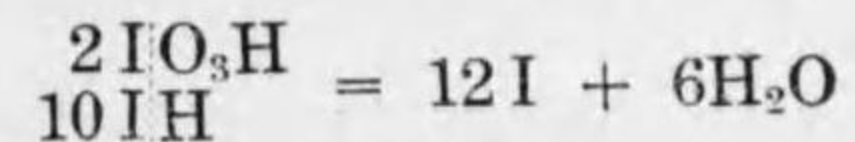
注意: i) 沃度鹽素、沃度臭素等は沃度加里と化合して沃度を遊離し不揮發性の鹽化加里又は臭化加里に變ず。



ii) 澱粉溶液の調製 1 g の澱粉を少量の水とよく混和して一樣なる糊となし之を 150-200 cc の煮沸せる蒸留水に注加し尙 2-3 分間煮沸を繼續したる後放冷せしめ翌朝濾紙を以て濾過すべし。硼酸又は Salicyl-酸を添加し腐敗を防ぐことを得。

Thio-硫酸曹達液の基準(酸性沃度酸加里)

酸性沃度酸加里は鹽酸酸性に於て沃度加里と化合して其中に含有する沃度の 6 倍量の沃度を遊離せしむ。



故に $\frac{1}{10}$ g $\frac{\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3}{12} = \frac{389.97}{120} = 3.245$ g の酸性沃度酸加里を水に溶解して 1 l となしたるものは 0.1 N 沃度に相當す。除濕器内にて完全に乾燥せしめたる酸性沃度酸加里 3.245 g を 1 l の量瓶中に入れ水にて溶解し全量を 1 l となして 0.1 N 酸性沃度酸加里液を作る。次に約 2 g の純沃度加里を少量の水に溶解し 5-6 cc の 20% 鹽酸を加へ、更に 25 cc の 0.1 N 酸性沃度素加里を加へたる後、水を以て稀釋して約 200 cc となし滴管より Thio-硫酸曹達液を注加して滴定すべし。此の如き滴定を兩三回

反覆し其平均値より 25 cc の 0.1 N 酸性沃度酸加里に相當する Thio-硫酸加里液の量を決定すべし。

計算 Thio-硫酸加里液の費消費量を a とすれば其實値係数は $\frac{25}{a}$ なり。

0.1 N 沃度液の調製

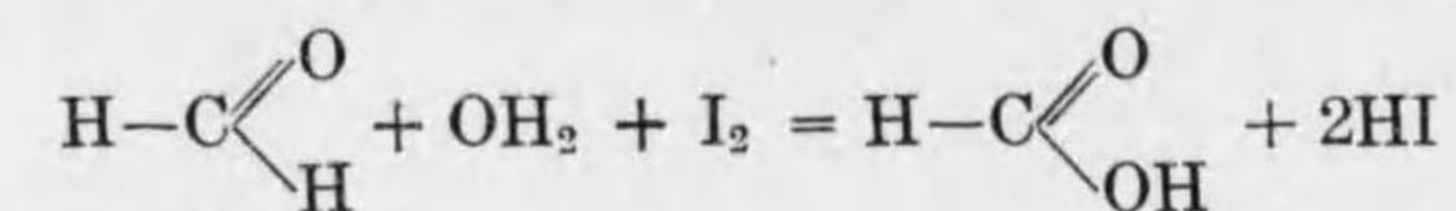
12.8 乃至 13 g の沃度を普通天秤にて秤量し之に 30 g の沃度加里を加へ水に溶解せしめて全量を 1 l となすべし。かくして得たる沃度液を 0.1 N Thio-硫酸曹達にて次の如くして基準すべし。

30 cc の 0.1 N Thio-硫酸曹達を Erlenmeyer 瓶に入れ水を加へて約 100 cc に稀釋し之に 1 cc の新鮮なる澱粉溶液を添加し、滴管より沃度液を滴下し液が青染するに至りて止む。

計算 費消費したる沃度液の量を a とすれば其實値係数は $\frac{30}{a}$ なり。

Formalin 中の Formaldehyd の定量

原理 Formaldehyd は沃度の爲めに酸化せられて悉く蟻酸に變ず。



故に此時費消費せられたる沃度を測定して Formaldehyd を定量することを得。

實施 5 cc の Formalin を 200 cc の量瓶に入れ水を以て標識に至る迄充たしてよく混和し其 5 cc (即原 Formalin の 0.125 cc) を Erlenmeyer 瓶に測り入れ之に 40 cc の 0.1 N 沃度液を加へ直ちに強苛性曹達を滴下して液が淡黄色となるに至らしめ 10 分間放置す。夫より混合液に鹽酸を加へて酸性をなし沃素を再び遊離せしめ残留する沃度を 0.1 N Thio-硫酸曹達液を以て歸滴定すべし。

計算 上の式によりて明なるが如く 1 原子の沃度は 0.5 分子の Formalin に相當す。故に 0.1 N 沃度液 1 cc は $\frac{1}{1000} \text{g} \frac{\text{CH}_2\text{O}}{20} = .0015 \text{g} \text{CH}_2\text{O}$ に相當す。故に沃度を費消費量を a とすれば原 Formalin 100 cc 中の Formaldehyd の量は $\frac{a \times .0015}{100} \times 100$ 即 $a \times 1.2 \text{g}$ なり。

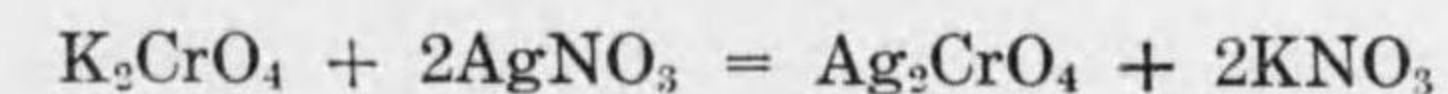
第 18 節 沈澱法

被定量質を溶解性極めて小なる沈澱を作成する化合物の定規液を被檢溶液に滴下し沈澱を完成せしむるに要する液の量より被定量液を定量する法なり。此時沈澱剤の過剰を認識する爲めに一定の標示薬を用ふ。例へば銀液に對する Chrom-酸鹽、Rhodan-鹽液に對する鐵明礬等の如し。

又被定量質を或種沈澱剤の定規液にて完全に沈澱せしめ其過剰を第二の沈澱剤の定規液にて滴定して原被定量質を定量することを得。

鹽化物の定量 (Mohr の直接法)

原理 鹽化物の溶液に Chrom-酸加里の存在に於て硝酸銀を滴下する時は銀鹽は鹽化物を白色の鹽化銀の沈澱を形成す。溶液内の鹽化物悉く鹽化銀として沈澱したる後は過剰の銀は Chrom-酸銀の赤褐色の沈澱を化生するを以て良く滴定の終點を認識することを得べし。



實施 被檢液約 10-20 cc (約 0.05-0.1 g の鹽化物を含有す) を Erlenmeyer 瓶に採り之に 6-10 滴の Chrom-酸加里を加へて液を黄染せしめたる後良く振盪しつゝ更に 0.1 N 硝酸銀* を加へ液が永久に赤色を呈するに至りて止む滴定を兩三回反復し其平均値を求むべし。

計算 0.1 N AgNO_3 の 1 cc は 0.003546 g の Cl に相當するにより滴定に消費したる銀液の cc 數に此値を乗すれば Cl の量を知ることを得べし。

注意: i) 0.1 N 硝酸銀溶液 16.99 g の純硝酸銀を水に溶解し之を 1 l に稀釋すべし。斯の如き液 1 cc は 0.003546 g の鹽素に相當す。

鹽化物の定量 (Volhard の殘餘法)

原理 溶液中の鹽化物を過剰量の 0.1 N 硝酸銀添加により悉く沈澱せしめ過剰の銀を 0.1 Rhodan-加里にて鐵明礬を標示薬としつゝ歸滴定す。

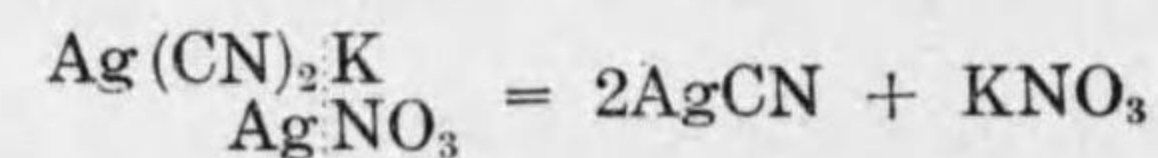
實施 0.2-0.3g の鹽化物を 200-300 cc の水に溶解し、之に 5 cc の鐵明礬を加へ更に比重 1.2 の硝酸を滴下して溶液を殆んど脱色せしめたる後一定量の過剰の 0.1 N 硝酸銀溶液を加へ、よく注意して旋和しつつ之に 0.1 N Rhodan 液^{*}1) を注加し液が黄褐色なるに至らしむ。此色彩は 1-2 分間放置するも消褪するこなきを要す。

計算 消費したる 0.1 N Rhodan 液の cc 数を加へたる 0.1 N 硝酸銀液の cc 数より減じ之に 0.003546 を乗する時ば被檢液中の鹽素の量を得。

注意: i) 0.1 N Rhodan 液の調製 Rhodan-鹽は吸濕性を有し且つ 100° に加熱せらるる時分解を受くるを以て定規液は大約の量を以て之を調製し定規銀液にて之を基準する可とす、即約 7.6 g の Rhodan-安門又は約 9.0 g の Rhodan 加里を 1 l の水に溶解し其一部を滴管に入れ、Erlenmeyer 瓶に 20 cc の 0.1 N 硝酸銀、約 100 の水、1 cc の鐵明礬及び硝酸(30% のものを滴下し液が無色となるに至らしむ)を入れたる混合液中に振盪しつつ滴下し溶液が淡赤色を呈するまで加ふべし。此際の Rhodan-液消費量を a とすれば Rhodan 液の濃度は $\frac{10}{a}$ なり。濃度大なる時は適量の水にて稀釋し 0.1 N とすべし。

青化水素酸の定量 (Liebig の法)

原理 中性又は弱鹼性の Cyan-滴溶液に硝酸銀溶液を加ふる時は初め發生する Cyan-銀(AgCN)は溶液中に存する Cyan-加里と複鹽 Ag(CN)₂K を形成して溶解するも凡ての Cyan-滴が悉く斯の如き複鹽に變じたる後は 1 滴の硝酸銀を添加する時も直ちに AgCN を發生し溶液は濁濁するにより之を以て終反應とし、硝酸銀消費量より Cyan-滴の量を測定するこなきを得。



實施 10 cc の青化水素液(滴管を用る測るべし)、20-30 cc の水及 1-2 滴の苛性加里を加へたる後絶えず攪拌の下に滴管より 0.1 N 硝酸銀を滴下して微濁が永久に存在するに至らしむべし。Cyan-加里の結晶等を檢量する時には其約 0.5 g を水に溶解して 50 cc となし其 10 cc を滴管を用るて測り青化水素と同様にして測定すべし。

計算 0.1 N 硝酸銀溶液 1 cc は .0054 g HCN に相當す。

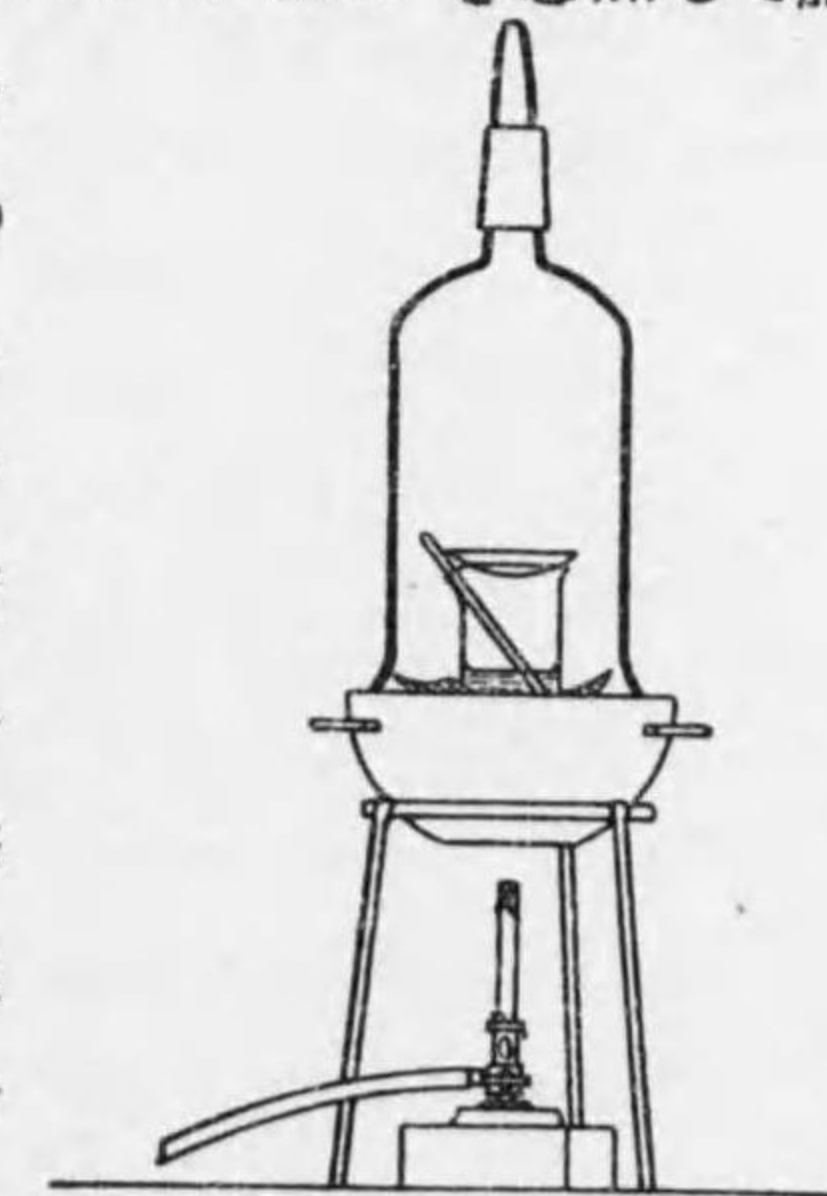
第三章 脂質、糖質、蛋白質の定量

第 21 節 高級脂酸定量法

(隈川・須藤・田村の法)

原理 苛性曹達液と共に被檢物質を加熱して其中に存する蛋白質を破壊すると同時に脂質を鹼化して石鹼に變ぜしむ。之に鹽酸を加へ茲に遊離したる脂酸を Ether に攝取し、Ether を蒸發せしめて得たる残渣を無水 Ether 及石油-Ether (50-60° の沸點を有するもの)にて精製し、石油-Ether 液を滴性 50% Alcohol 液にて振盪して脂酸を Alcohol に移行せしめ、不純物を溶存せしむる石油-Ether を去りたる後、Alcohol を酸性にして脂酸を遊離せしめ、之を石油-Ether にこり、蒸發し、乾燥し其重量を秤量す。之れ高級脂酸の量なり。

實施 組織の 10-20 g を 150 cc の樽杯に入れ、之に 25 cc 20% NaOH を加へ第 16 圖に示す如く 100° の蒸氣浴内に 1-2 時間加熱する時は蛋白質は分解し脂肪は鹼化せらるるにより、之を 250 cc の分液漏斗に移し、樽杯に附着する内容を少量(約 5 cc)の熱湯にて兩三回洗滌し、是等を悉く漏斗内に入る。茲に於て分液漏斗を流水下に冷却し之に 10 cc の濃鹽酸(比重 1.15)を混じ再び冷水にて冷却したる後更に 10 cc の HCl を追加して脂酸を遊離せしめ、之に 70-100 cc の Ether^{*}1) を加へて脂酸を浸出す。此時 Ether と水層との間に酸によりて析出したる物質の薄層存在するを以て先づ下層の水溶液の透明なる部分のみを去り、Ether を 200 cc の樽杯に移し、漏斗の内面を 5-10 cc の Ether にて二回洗滌し、尙漏斗内に残留する沈澱に約 5 cc の 4% NaOH を添加して溶解し、30-50 cc の Ether を加へて振盪し、之に第一回 Ether 浸出の母液を加へ充分に振盪する時は脂酸は悉く Ether に移行すべ

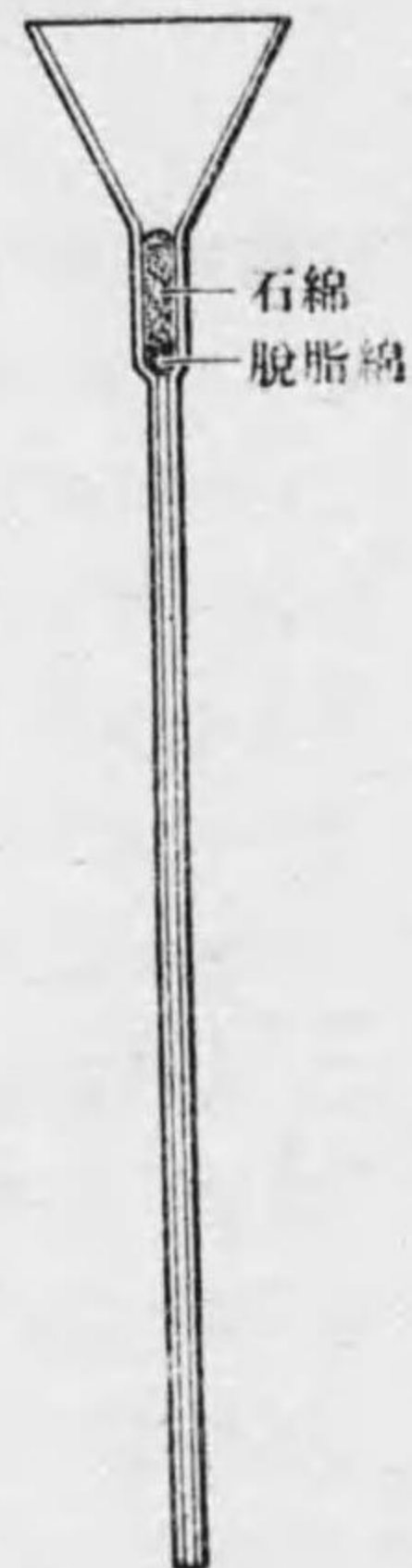


第 16 圖

し。

以上の Ether 溶液を悉く合して 40-50° に温めつつ扇風機を用いて Ether を蒸發せしめ残渣を無水 Ether に溶解し, 石綿漏斗(第 17 圖)にて約 200 cc の撈杯内に濾過し次で之を蒸發す。之を 1 時間 50° にて真空蒸發し Ether を完全に去りたる後温暖なる内直ちに石油 Ether にて浸出す。此際先づ數 cc の石油-Ether (沸點 50-60° のもの) を注ぎ尋て 20-30 cc を加ふるを可きす。此時液は乳狀に濁濁するが故に時計皿を以て覆ひ一時間放置し析出物の大部が樹脂狀の小滴となりて器底に沈着したる後, 石綿漏斗を用いて分液漏斗内に濾過し之に 40 cc の 2% 苛性曹達 50% Alcohol 液を加へ振盪する時は脂酸は石鹼として Alcohol に移行す。Alcohol の部を第二の分液漏斗に移し, 尙一回 20 cc の苛性曹達 50% Alcohol 液にて浸出し之も亦第二の漏斗に注加したる後此混合液に 5 cc の濃鹽酸を加へ遊離したる脂酸を 40 cc の石油にて振盪して浸出し, 浸出液を重量既知の撈杯中に入れ更に尙 20 cc の石油-Ether にて浸出を反復し之も亦撈杯に入れ, 此混合液より石油を蒸發せしめ, 次で真空内にて完全に蒸發せしめ其重量を秤量す。

注意: i) Ether は市販の Ether を 1-2% 苛性曹達液と共に振盪して洗滌し其 Ether を蒸餾したるものを用ゆべし。



第 17 圖

第 22 節 脂肪の定量的検査

1. 鹼化數

1g の脂肪を鹼化するに要する苛性加里の mg 數を鹼化數といふ。

實施 清淨なる Erlenmeyer 瓶中*ⁱⁱ に一定量の脂肪 (1-2g)*ⁱⁱⁱ を入れ之に清淨なる量管を以て 25 cc の 0.5 N KOH-Alcohol 液を加ふ。之と同時に他の Erlenmeyer 瓶に同一量管を以て 25 cc の同一苛性加里 Alcohol*ⁱⁱⁱ を入るべし(對照試験)。

兩個の硝瓶子に逆流冷却器を附し靜かに Asbest-紙上に加熱して煮沸せしむるこゝ 30 分以上にして脂肪球が最早溶液上に存在せざるに至らば各瓶子を冷却し之に 3 cc の 1% Phenolphthalein*^{iv} を加へ其中に存する過剰の滴を定規鹽酸を以て滴定すべし。

計算 對照と本測定との滴定値の差より實驗に供したる脂肪を鹼化するに要する苛性加里の mg 數を知り得るにより之より鹼化數を算出すべし。

注意: i) Erlenmeyer 瓶は全く清淨なるを要す。石鹼及び水にて洗滌し, 次で水及び Alcohol にてよく滌ぐべし。

ii) 固形脂肪を秤量するには先づ脂肪を熔融して均一なる物質となすべし。直徑約 10 mm 高さ約 15 mm の平底硝子圓撈を秤量し, 之に熔融したる脂肪を入れ冷却後之を秤量す。かくの如くして約 1.5-2g の脂肪を圓撈に秤り取り, 此圓撈を脂肪と共に Erlenmeyer 瓶中に注意して投入すべし。

油狀脂肪を秤量するには小なる撈杯に 5-10 g の油を入れ小なる藥滴子と共に秤量したる後, 所定量の油を Erlenmeyer 瓶中に瓶頸部に觸れざる如く藥滴子にて移し, 藥滴子を撈杯に復歸せしめて再び撈杯を其内容と共に秤量すべし。

前後の撈杯及其内容重量の差は Erlenmeyer 瓶内に移したる油の重量を示す。

iii) 苛性加里溶液調製に使用せらるる Alcohol は之に豫め苛性加里を加へ數日間放置したる後蒸餾したるものを用ふべし, 甚だ精密なる實驗には Alcohol を酸化銀を以て純化すべし(Dunlap: J. Am. Chem. Soc. 28, 395 [(1906)]).

斯の如き純 Alcohol 1 l に 30 g の純苛性加里を溶解し, 之を基準酸溶液に

て Phenolphthalein を指示薬として滴定すべし。苛性加里 Alcohol 溶液を用ふるは加里石鹼が曹達石鹼よりも Alcohol に溶解し易きによる。

iv) 時として油が暗色樹脂様状をなし鹼化により色彩を失はざる時は Phenolphthalein のみにては満足なる終点を認むる能はざることあり。此際には 3 cc の 1% Phenolphthalein 溶液と共に尙 3 cc の冷飽和滴青 B Alcohol 溶液を加ふる時は良好なる結果を得べし。

2. 沃度数

(Hanus の改良したる Hübl の法)

100 g の脂肪に吸収せらるる沃度の g 数を沃度数といふ。従つて此ものは脂肪の不飽和の度を表示す。

實施 約 0.25 g の油又は 0.5 g の固形脂肪を前項に於けるが如き方法にて約 300 cc の内容を有する共口瓶中に移し之に 10 cc の Chloroform を加へ脂肪が溶解したる時更に之に 30 cc の Hanus の溶液*ⁱ⁾ を量管にて添加すべし。此際溶液が毫も瓶の頸部に觸れざる如くすべし。口栓を施こし靜かに振盪し 30 分間暗處に之を放置すべし。此と同時に對照として脂肪を除きたる以外の試薬を同様に處理すべし。

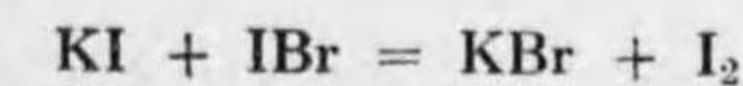
30 分を経過したる時口栓を注意して除去し 100 cc の 15% 沃度加里液*ⁱⁱ⁾ を硝子栓の先端に滌ぎつつ瓶中に加へ次で 100 cc の水を添加し、直ちに之に基準 Thio-硫酸曹達液*ⁱⁱⁱ⁾ を迅速に滴管内より注加し、混合液の色彩が淡色に變じたる時 2 cc の新鮮澱粉粥(0.5%) を加へ更に滴定して青色の全く退散するに至らしむべし。滴定の終期には Thio-硫酸鹽各添加の後瓶栓を施こし内容をよく振盪するを可ます。

計算 本測定及び對照試験との滴定量の差より脂肪に吸収せられたる沃度の量を計算し、沃度数を算出すべし。

注意: i) **Hanus の溶液** 13.2 g の沃度を 1 l の氷醋酸(99.5%) に溶解す。氷醋酸は純粹にして之を重-Chrom-酸加里及び硫酸と共に加熱するも綠染すべからず。沃度の溶液を作るには沃度を水浴上に靜かに加熱し少量宛醋酸を添加すべし。

冷却し、之に臭素を加へ其 Halogen 含量が倍加するに至らしむべし(Halogen 含量測定には 3 cc の溶液を用ゐて滴定すべし)。

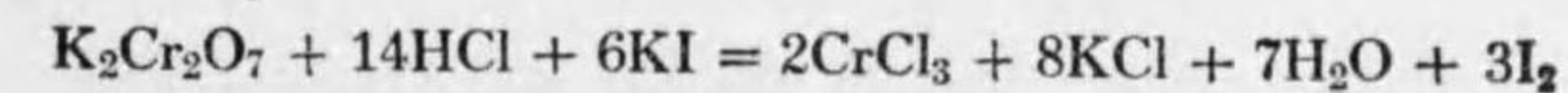
ii) 沃度加里は Chloroform より沃度を誘出するに必要なり。尙滴定に際し IBr と作用し I₂ を遊離せしめ滴定を得しむ。



iii) **基準 Thio-硫酸曹達液** 24.8 g の純再結晶 Thio-硫酸曹達 (Na₂S₂O₃·5H₂O) を 1 l の蒸留水に溶解する時は約 0.1 N 溶液を得。之を次の如くして基準すべし。

3.8633 g の純重-Chrom-酸加里を蒸留水に溶解し全量を 1 l とす。此溶液 1 cc は 0.01 g の沃度と等量なり。(極めて精確なる實驗には重-Chrom-酸加里を基準するを要す。之には Treadwell の分析書を参照すべし)。20 cc の重-Chrom-酸加里液を硝瓶子に入れ之に同容量の水、10 cc の 15% 沃度加里液及 5 cc の濃鹽酸を加へたる後直ちに滴管より Thio-硫酸鹽液を注入し遊離沃度の赤色が黄色に變するに至りたる時 2 cc の 0.5% 澱粉溶液(新鮮)を加へ青色の退散する迄滴定を繼續すべし。之より Thio-硫酸鹽溶液の濃度を計算すべし。

方程式:



3. 酸数

1 g の脂肪中に含有せらるる遊離脂酸を中和するに要せらるる苛性加里の mg 数を酸数と云ふ。

實施 1—2 g の脂肪を 15—25 cc の Ether-Alcohol 混合液(Ether 2 分及 Alcohol 1 分の混合にして Phenolphthalein に對し中性なるを要す)に溶解し Phenolphthalein を指示薬とし 0.1 N 苛性加里 Alcohol 溶液にて滴定す。

計算 費消せられたる滴液に 5.61 を乗じたるものを供試脂肪量にて除する時は酸数を得。

第23節 還元糖の定量

Benedict の法¹

原理 一定量の糖は一定量の銅を還元するにより此還元銅を白色の第一 Rhodan-銅として沈澱せしめ, 青色の二價の銅-Ion が液中より全く消失する迄糖にて滴定するこゝを得。

實施 糖液を適宜に稀釋して用ゆ(殊に有色の液にては充分に稀釋するを要す)。50 cc の滴管に盛る。

25 cc の Benedict の試薬を量管にて磁製蒸發皿(直徑 25-30 cm)にこり之に 10-20 g の結晶性炭酸曹達(無水炭酸曹達を用ゆる場合には其半量にて足る)及少量の滑石(突沸を防ぐ爲なり)を加へたる後直焰の上に煮沸して炭酸曹達を全く溶解せしめたる後糖液を滴管より寧ろ迅速に(0.5 cc 位宛)注加せしめ白墨様の沈澱發生し液の青色著しく減退するに至らしむべし, 次に糖液の添加を緩徐にし一滴宛點下し青色全く消退するを以て終點とす。混合液は滴定の間常に盛に煮沸せらるるを要す。蒸發迅速なれば時々蒸餾水を加へて容積の減少するを防ぐべし。

計算 50 mg の葡萄糖は 25 cc の試薬を精確に還元す, 故に滴定に費消せられたる糖溶液の cc 數(A)中には 50 mg の葡萄糖を含有す。

$$\frac{0.05}{A} \times 100 = \text{糖の Procent 數}$$

若し糖含有液を豫め 10 倍に稀釋し置きたる時は此數値を 10 倍するを要す。

注意:i) Benedict の試薬:

硫酸銅(純結晶).....18 g

枸橼酸曹達(又は加里).....200 g

Rhodan-加里.....125 g

無水炭酸曹達.....100 g

Ferrocyan-加里(5% 溶液).....5 cc

蒸餾水を加へて 1 l となす。

硫酸銅以外の凡ての固體成分を蒸餾水と共に熱して溶解し約 800 cc となし之

1. J. Am. Med. Assoc. 57, 1193, 1911.

を濾過す。硫酸銅は分析用天秤にて之を精密に秤量し約 100 cc の蒸餾水に溶解し靜かに攪拌しつつ上記混合液に注加し, 次で之に 5% Ferrocyan-加里の 5 cc を加へ, 放冷したる後水を加へて全量を 1 l となす。此の試薬 25 cc (1 50 mg の葡萄糖によりて還元せらる。

ii) 糖液は Chloroform を含有すべからず。若し Chloroform が防腐劑として用ゐられたる時は數分間之を煮沸し後水を加へて原始液と同容積となすべし。

Pavy-隈川-須藤-百瀬の法¹

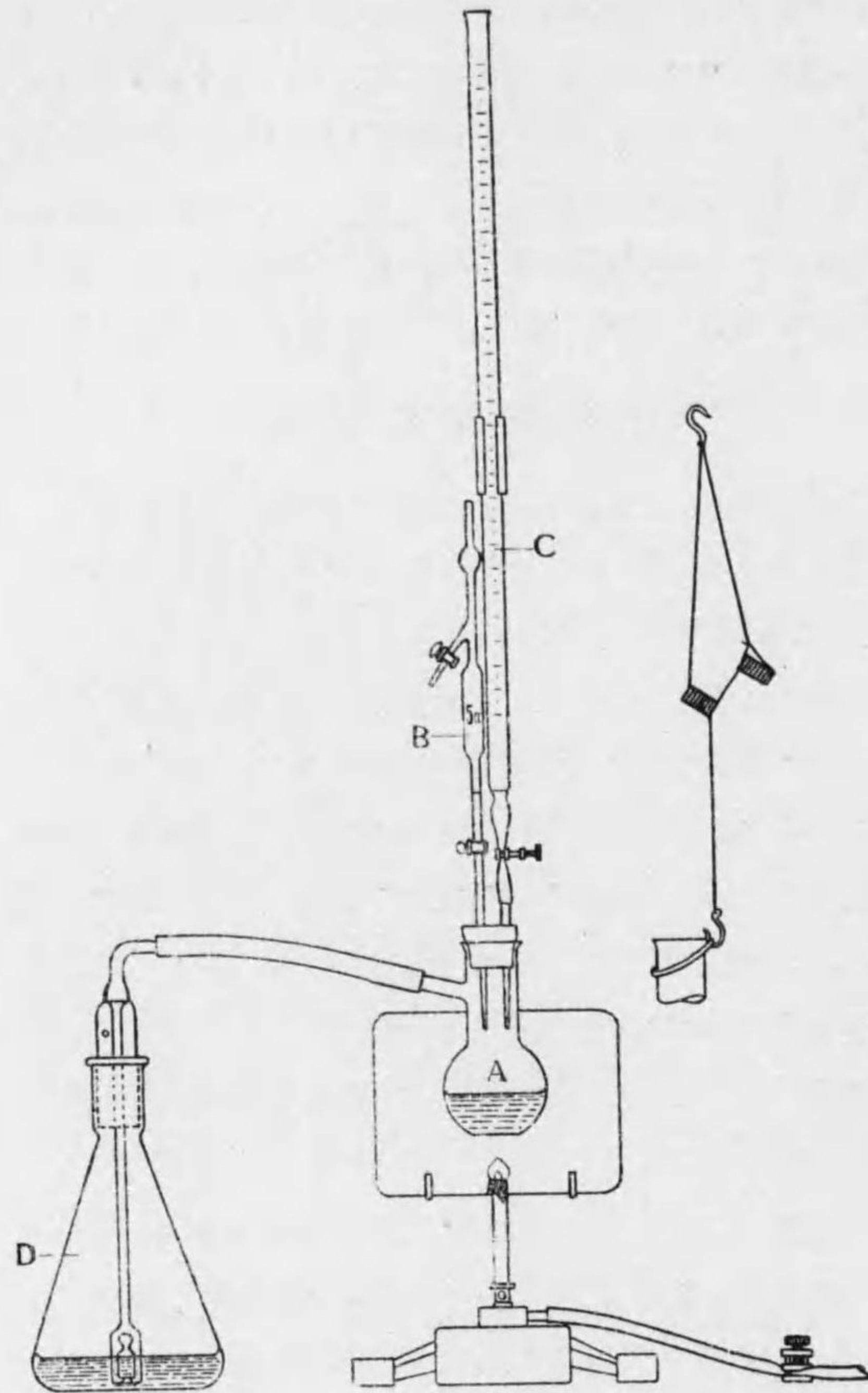
原理 空気を驅除したる煮沸強鹵性銅安門液に被檢液の一定量を入れて煮沸し, 還元せられずして残留する過剰の銅を Hydroxylamin 液にて歸滴定し費消したる Hydroxylamin 液量より糖量を算出す。

實施 第 18 圖の如き平底瓶 A に Pavy-隈川-須藤の試薬^{*)} 第 I 及第 II 液の各々 20 cc (又は該液の 5 倍乃至 10 倍稀釋液)を入れ, 瓶の Gom-口栓にて穿てる二孔の一には被檢液^{*)} 5 cc を包有する特殊量管 B^{*)} を通じ, 他の孔には基準 Hydroxylamin (又は其 5 倍若くは 10 倍稀釋液)を盛れる滴管 C を具へ, 小燃子を用ゐて瓶の内容を強く煮沸せしめ是より發生する安門瓦斯によりて瓶中の空気を悉く驅逐し終はりたる時, 火焰を小にし内容が靜かに煮沸するを度し加熱しつつ B の下部活栓を開きて B の内容を標識に至るまで徐々に瓶中に添加し, 2 分時加熱を繼續したる後滴管を開きて Hydroxylamin 液を注加し内容が淡青色を呈するに至らば Hydroxylamin 液の注加を緩にし(1 分間に 10-12 滴)内容が全く無色となるに至らしむ。D には少量の硫酸銅を混じたる稀硫酸を容れ安門を吸収せしむ。硫酸悉く中和せられ過剰の安門を含むに至れば鉛-Ion の紫青色に變ず。

計算 Hydroxylamin 液の費消費量を a とすれば糖液の濃度は下の式にて之を算出するこゝを得。

$$\begin{aligned} \text{銅液及 Hydroxylamin が原液の時は} & \quad \frac{5-a}{a} \times 0.2\% \\ \text{,, 5 倍稀釋液の時は} & \quad \frac{5-a}{a} \times 0.04\% \\ \text{,, 10 ,, ,,} & \quad \frac{5-a}{a} \times 0.02\% \end{aligned}$$

1. Mitteil. d. med. Fakul. d. Kaiserl. Univ. Tokyo 16, 271; 1916.



第 18 圖

注意: i) Pavy-隈川-須藤の試薬

第 I 液 純結晶硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)の 4.278 g を水に溶解して 1000 cc に稀釋したるもの

第 II 液 酒石酸加里曹達 21 g, 苛性加里 21 g に安門水($D = 0.96$)を加へて總量を 1000 cc としたるもの

第 I 液及び第 II 液の各 20 cc を混和したるものは 0.010 g の葡萄糖即 5 cc の 0.2% 葡萄糖液にて完全に還元せらる。第 I 液は量管を用ひて精密に之を採量し、

第 II 液は量管を用ひて之を測るべし。

被檢葡萄糖液が稀薄なる時は之に伴ひて Pavy-隈川-須藤の試薬を稀釋して用ひべし。即被檢液の糖量が 0.04 以下なる時は第 I 液 4 cc, 第 II 液 20 cc, 安門($d=0.98$) 16 cc を混合すべく(之を 5 倍稀釋液となす); 又糖液の濃度が 0.02 に足らざれば第 I 液 2 cc, 第 II 液 20 cc, 安門($d=0.98$) 18 cc を混合すべし(之を 10 倍稀釋液と稱す)。

ii) 本法にて定量し得る被檢液内糖の濃度は 0.2-0.005 % なり。被檢液の含糖量若し 0.2% より大なる時は之を適宜に稀釋し 0.2% 以下となして用ひべし。糖濃度 0.2-0.02% なる時は Pavy-隈川-須藤の原液を用ひ、0.02-0.005% なる時は 5 倍稀釋液を用ひ、糖の濃度之より小なる時は 10 倍稀釋液を用ひべし。

iii) 特殊導液量管。圖中 B を以て表はされたるものにして普通量管の下莖に活栓を有し、上莖に下方に彎曲する一側枝を有す。側枝分岐點より下方内容 5 cc の處に一標識を有す。測定時に先だち側枝の活栓を閉じ下莖の活栓を開き、下莖下端を被檢液面下に浸し上端より吸引して液を管中に充たし液が側枝分岐點より上方に至りたる時下莖の活栓を閉じ、下莖外部に附着せる液を濾紙を以て拭ひ、Gom-栓の所定孔に挿入すべし。A 瓶の内容煮沸し瓶内の空氣が全く安門及び水蒸氣にて置換せられたる時、量管の側枝活栓を開きて過剰の被檢液を流下せしめたる後徐ろに下莖活栓を開きて標識に至るまで内容を A 瓶中に入れ該活栓を閉づべし。此の如くして所要 5 cc の糖液を A 瓶中に送入することを得べし。量管の下莖 A 瓶中に挿入せらるる部は可成的肉厚にし内徑を小とすべし。

iv) 基準 Hydroxylamin-液。3 g の純硫酸-Hydroxylamin を 950 cc の蒸餾水に溶解し、其 5 cc が 20 cc の Pavy-隈川-須藤の原液を精確に還元する如く基準すべし。即 A 瓶中に第 I 液及第 II 混合液 20 cc を入れ、瓶内の空氣を驅除すること本測定に於けると同様にし、次で滴管内に盛りたる Hydroxylamin 液を滴加し瓶内容が無色となるに至らしむべし。此時の Hydroxylamin 量を b とすれば殘餘 Hydroxylamin 液に其量に $(5-b)$ を乗じたる量丈の蒸餾水を加ふる時は所要の濃度を得。尙ほ之を確むる爲めに該基準液を以て再び銅液を還元せしめ其 5 cc が 20 cc の銅液を精確に還元することを検すべし。

第24節 微量 Kjeldahl 法

Pregl, Parnas-Wagner の法

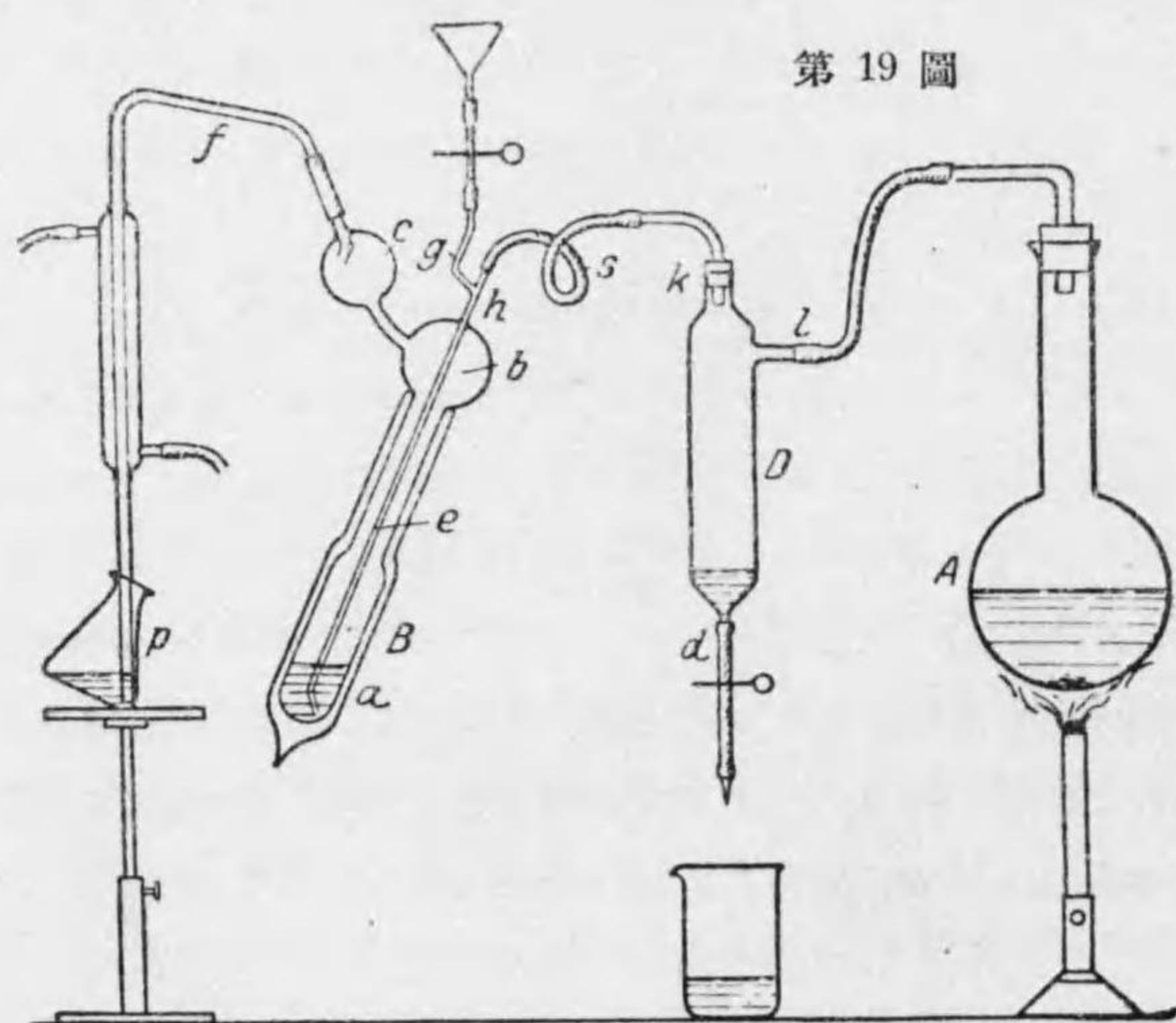
原理 硫酸にて被検質を分解し窒素を硫酸安門に變ぜしめ、滴を加へて安門を遊離し安門を水蒸氣にて蒸餾し $\frac{N}{100}$ 酸にて滴定す、極めて微量のものゝ沃度法又は Nessler 試薬を用ゐて定量するを得。

装置 Parnas 及 Wagner の装置

蒸氣發生器 A は硬質硝子製の圓底瓶にして 1 l の容量を有す之を蒸餾水にて半ば満たし數滴の硫酸を加へ且つ輕石の小片を投じて突沸を防ぐ。

受器 D は約 400 cc の内容を有し Gom-管にて蒸餾發生器に繼なぐ、受器の下端は狹窄し、放出管 d に Gom 管を繼なぐ之に捻壓栓子を附し、任意に縮合せる水を流出除去するを得しむ。

蒸餾瓶 B は硬質硝子にて作られ約 30 cm の長、上部に於て約 3 cm の幅下部に於て 5 cm の幅を有す、e は封入されたる蒸氣導入管にして殆んど瓶の底に達す。蒸餾室は全く真空の筒 a にて圍繞さる。かく熱の遮斷を完全



第 19 圖

にする爲め安門の驅除を數分間にて終はるこゝを得、蒸氣導入管は捕泡球に封じ其上部は分岐し其一枝 h は Gom 管 S を以て受容器に繼ぎ、他の枝 g は捻壓栓子を具へたる Gom 管にて漏斗に繼なぐ、此漏斗より蒸餾瓶中に被蒸餾液を入る。蒸餾瓶は之を斜めに支持し導出管が殆んど垂直の位置を採るを得しむ、導出管は Gom 管によりて銀製冷却器 f に連結す(導出管と銀管とは直接に密觸するを要す)、銀管の蒸餾瓶に接する部を冷却せらるる部を繼なぐ部は漸次冷却幹の方に昇る如くして凝縮したる液が蒸餾瓶の方に還る如くすべし。約 100 cc の内容を有する硬質硝子瓶 P をよく蒸氣處理にて洗ひ、其中に基準酸液を入れ、冷却器の遊離端の下に置く。此瓶は石英製なれば水蒸氣處理を反復せずして済むにより便利なり。

實施 失敗を防ぐ爲めに先づ窒素の結合状態(即ち沃化水素の沸點以下にて揮發性なるか、又は沃化水素により揮發性物質を生ずるか)を知り置くを可きす、或種の異環性體 (Antipyrin) 及び揮發性物質にては分解を微量填筒内にて行ふを要す。Diazo-化合物は窒素を原素として分離し易きにより此時は Phenol と結合せしめて後 Kjeldahl 法を用ひ得るこゝあり、此目的には物質を 3—4 倍量の Phenol に水浴上にて溶解し冷却したる後通常の如く處理す。他の物質は凡て直接に直焰の上にて Kjeldahl 瓶中にて分解して可なり、Kjeldahl 瓶は硬質にて作り長さ 16 cm、頸部の直徑 15 mm、其下部は直徑 30 mm の球に擴がり居るものを用ふ。

微量填筒管内にて前處理を行ふには填筒内に豫め一定量の被検質を入れ之に比重 1.70 の沃化水素酸 1 cc を入れ、若し壁に被検質が附著し居らば管を廻轉してよく之を滌ぎ落す。Carius の法の如く填筒を封じ填筒爐内にて 200° に 1 時間熱す。但し環内に窒素有する化合物の際には 300° に熱するを要す、冷却後管の先端にある沃化水素を非輝性炎にて靜かに温め驅逐してより填筒を開き、内容を定量的に水を以て Kjeldahl の瓶中に注ぎ、此の如き前處理を施さざる物質も同様の方法によりて分解を行ふ。

分解 被検質を Kjeldahl の瓶中に入れ之に少許の赤燐及び 1 cc の沃化水素を加へ(前處理を施したる物質にては單に赤燐のみを加へ)、瓶を排氣筒と連續せしめつつ小焰にて熱して沃化水素を沸騰せしめ、之を約 30 分間

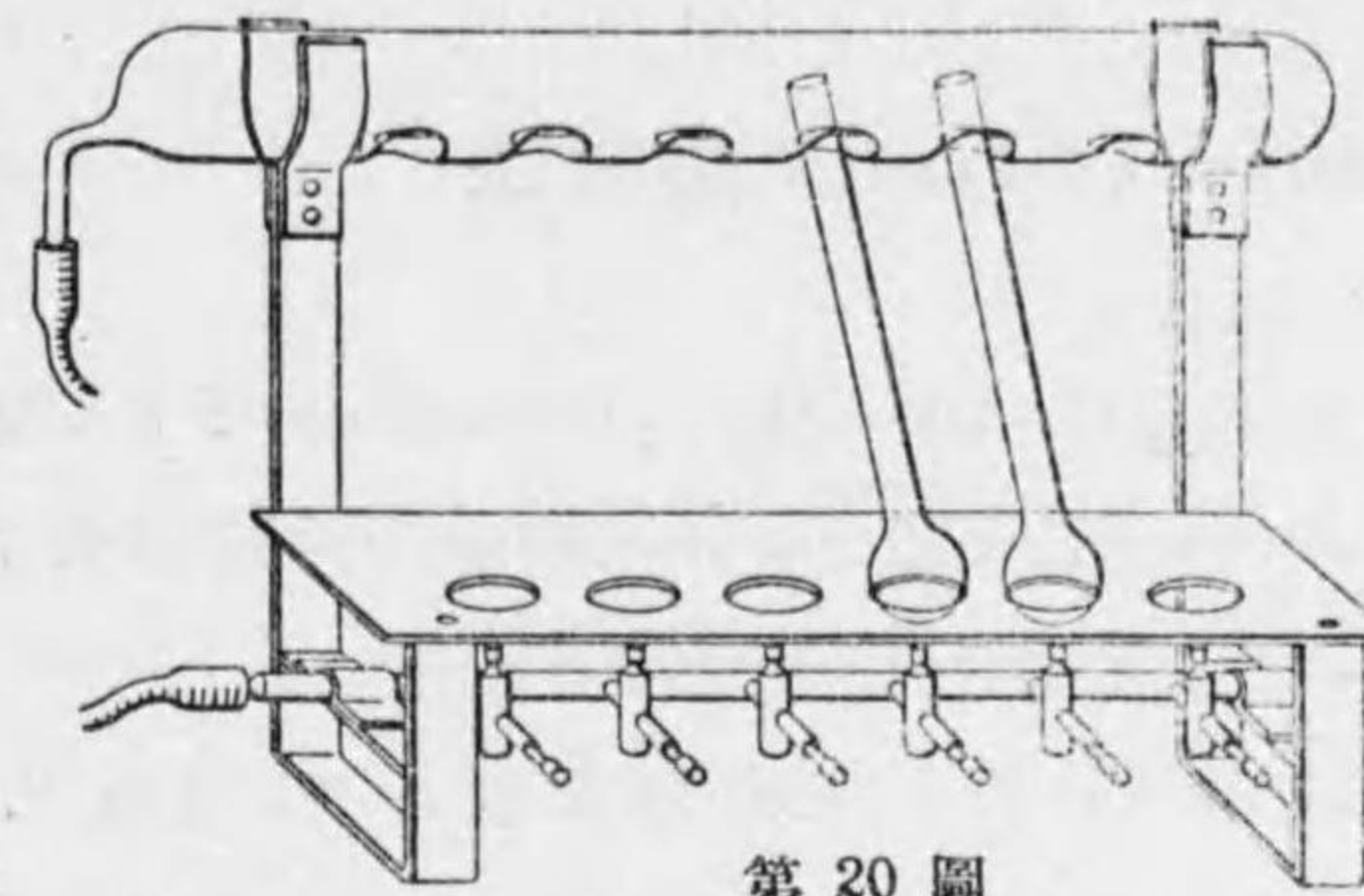
繼續したる後瓶の頸部を完全に水にて洗ひ落とし、内容を瓶の約半迄に至らしめ、之に2 ccの濃硫酸を加へ、よく攪拌したる後大焔を以て(焔が瓶に觸れる如くす)熱し約1時間強く煮沸して沃度と大部分の沃化水素とを蒸餾せしめ、溶液が透明なるに至らば刀尖量の醋酸水銀及其2—3倍量の硫酸加里を瓶中に加へ、更に30分間煮沸し、焔を去り、注意して2—3 cc蒸餾水を加へて溶液を稀釋す。

水蒸氣蒸餾 分解の間に蒸餾装置の蒸餾瓶を熱して蒸餾装置を水蒸氣にて洗滌す、此時受器及び漏斗の捻壓栓子を閉ぢ、捕集瓶を冷却器の下に置く。終りに漏斗に通ずる捻壓栓子を開きて漏斗を蒸氣洗す、銀製冷却管の外部を蒸餾水にて洗滌す、蒸氣發生瓶下の焔を去る時は陰壓により蒸餾瓶中の液は全部受器中に戻る、夫より焔を又點じて新鮮なる蒸氣にて又洗滌す。終りに受器の捻壓栓子を開き其中に集りたる液を擣杯中に流し出す。

酸の準備 8 ccの $\frac{1}{100}$ 定規酸を100 ccの石英瓶に入れ之に極少量のMethyl-赤を加へ、瓶を少し傾きたる位置にて冷却器の下に置き冷却管の先端が酸の中に浸たる如くす。

被檢質の添加 次に Kjeldahl の瓶の中にある被檢質を漏斗より蒸餾瓶中に入る。此時瓶口の外縁に薄く施脂して溶液及び洗液が這ひ出づるこまき様に心掛くるを要す。Kjeldahl の瓶は4回少量の水を以て滌ぎ、終りに漏斗を滌ぐを要す、洗滌に用ふる水量は全部にて10 ccを超えざるを要す。次に15 ccの30%苛性曹達^{*)}を漏斗より加へ、1 cc以内の水にて漏斗を洗ひ、兩方の捻壓栓子を閉ぢ。

蒸餾 受器の捻壓栓子を閉ぢたる後直ちに水蒸氣を通じて蒸餾瓶を急に熱する時は真空套にて熱の放散少なき爲め蒸餾瓶中には水の凝縮するこま少なく水蒸氣は直ちに捕泡球を経て冷却器に通ず、安門は盡く3分以内に溜出するを以て念の爲め4分間蒸餾したる後、安門受容瓶を下げて冷却管の端を酸の上約2 cmの處にあらしめ更に蒸餾を2分間繼續し、其間に2—3 ccの蒸餾水にて先端の外部を滌ぎ、瓶を去る。滴定を施す前に水蒸氣發生器の下の焔を去る。



第 20 圖

滴定 酸溶液を煮沸し、少許のMethyl-赤^{*)}を加へたる後 $\frac{1}{100}$ N 苛性曹達にて滴定し溶液が赤色より黄色に變じ2分間黄色を持するに至りて止む。初期の酸値と、此復歸滴定値との差は安門として

存する窒素量に相當す。

計算 1 ccの $\frac{1}{100}$ N. HCl は 0.14 mg の窒素に相當す。

注意 i) 30% 苛性曹達溶液(5% Thio-硫酸曹達を含有するもの)。60 gの苛性曹達を200 gの水に溶解し、之に10 gのThio-硫酸曹達を加へたるもの。Thio-硫酸鹽は分解の際發生したる水銀安門化合物を分解する作用を有す。

ii) Methyl-赤(p-Dimethylaminoazobenzol-o-Carboxyl 酸)液 $\frac{N}{10}$ 苛性曹達に飽和したるもの。

iii) 装置が新なる時は硝子の部は盡く Chrom 硫酸にて洗ひたる後水にて洗滌するを要す。Gom-管は煮沸し後よく水蒸氣を通ず。蒸餾瓶と冷却器とを厚壁 Gom 管にて連なぐ時は硝子と銀とは密に接續することを要す。

第25節 Sørensen の Formol 滴定法

原理 Sørensen の Formol 滴定法は Amino-酸と Formaldehyd とが互に作用する時 Amino-基は Methylen-基に變じ Amino-酸の滴の性状消失する爲め遊離したる炭素酸基の量を定規滴を以て滴定するにあり。

蛋白質が消化せらるる際遊離 Amino-基及遊離炭素酸基共に増量す。其増加量を測定するには消化物の一部を取り之に Formaldehyd を加へて遊離したる炭素酸基を定規滴液にて滴定すれば可なり。

乾酪素溶液の調製 20 g の乾酪素 (Merck 製, Hammarsten 法に遵ひ製したるもの) に少量宛冷水を加へ混和し約 50 cc の水を以て粥状をなし之を嚮杯に移し之に 100 cc の沸湯を加へよく攪拌して均一の混合物を作成したる後更に 10 cc の 10% 苛性曹達液を加へよく振盪する時は乾酪素は溶解すべし。冷却後之に水を加へて 200 cc をなし、其 5 cc を用ゐる 0.1 N 苛性曹達を以て Kresol-赤を標示薬として赤紫色を呈するに至るまで滴定すべし。之より溶液全量を中和するに要する定規滴液の量を算出し之を攪拌しつつ溶液内に注加す。此時混和物の pH 値は約 8.1 なるべし (Kresol-赤の pH 域の中央部は Phenolphthalein に對し僅かに酸性なり)。此 pH 値は Trypsin の作用に殆ん至適の反應なり。

180 cc の乾酪素溶液を硝瓶子に測り入れ之に 10 cc の Toluol を加へたる後之を 40° の孵卵器内に置き溶液が 40° に達するを待つべし。其間に Formol 滴定に必要な準備を調ふべし。

4 個の清浄なる大試験管 (約 100 cc の内容を有すべし) に 1, 2, 3, 4 の標符を帖したる後次の表に従ひ消化物以外の各成分を各管に加ふべし。

管の番號	1	2	3	4
消化物 cc	0	25	20	0
水 cc	0	5	0	25
緩衝劑 ^{*i)} (pH 8.5) cc	25	0	0	0
Phenolphthalein (0.5%) 滴	20	0	20	0
中性 Formol ^{*ii)} cc	0	0	5	0

乾酪素溶液が孵卵器の温度 (40°) に達したる時は之に 20 cc の脾浸出液 (市販 Trypsin の濃厚液を以て之に代ゆるも可なり) を加へ強く振盪し直ちに其 20 cc を量管により第2管及第3管に入れ消化物の殘餘は之を再び孵卵器に入れ置くべし。

滴定 第3管を 0.2 N 苛性曹達液にて滴定し第4管及第3管を重ねて水平に眺めたる時 (第4管は第3管の前方に置くべし) の色彩が對照管なる第1管及び第2管 (第1管は第2管の前方に置くべし) を通じて眺めたる同一色調を得るに至らしむ。^{*iii)}

若し第3管を中和する滴が 5 cc よりも大なる時は之に等しき容積の水を第1管及第2管の各に加ふべし。 (即ち若し 5 cc の 0.2 N 苛性曹達を第3管に加へたる時は滴定の終點に達する以前に 5 cc の水を第1及第2管に加へたる後滴定を完了せしむべし)。

其後尙 1/2, 2, 24 時間目に消化物を取り出し滴定を反復すべし。

計算 0.2 N 苛性曹達の 1 cc は 2.8 mg の Amino-酸 N に相當す。故に a を 20 cc の消化物を酵素添加の直後に於て中和するに要する 0.2 N 苛性曹達の量とし b を t 分後に於ける相當量とする時は $(b-a) \times 5 \times 2.8$ は t 分間に於て消化物 100 cc 内にて遊離したる Amino-酸 N の mg 數なり。

注意: i) (pH 8.5) 緩衝劑は 50 cc の 0.2 M 硼酸 (0.2 M KCl を含む) に 10.4 cc の 0.2 N 苛性曹達を加へ水を以て全量を 200 cc としたるものなり。

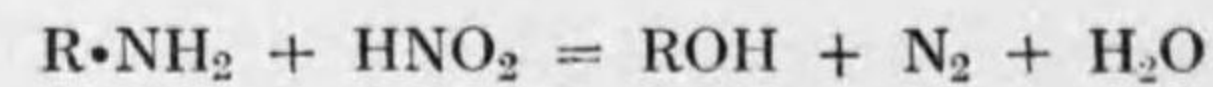
ii) 中性 Formol は約 50 cc の Formaldehyd に 10 滴の Phenolphthalein を加へ之を 0.2 N 苛性曹達にて滴定し溶液が薄桃色を呈するに至らしむべし。常に新鮮なる中性 Formaldehyd を實驗に使用すべし。

iii) 比較箱 (Comparator) を用ひて之を行ふを便とす。

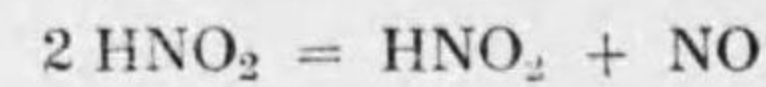
第26節 脂肪屬性 Amino-基の定量

(Van Slyke の法)¹⁾

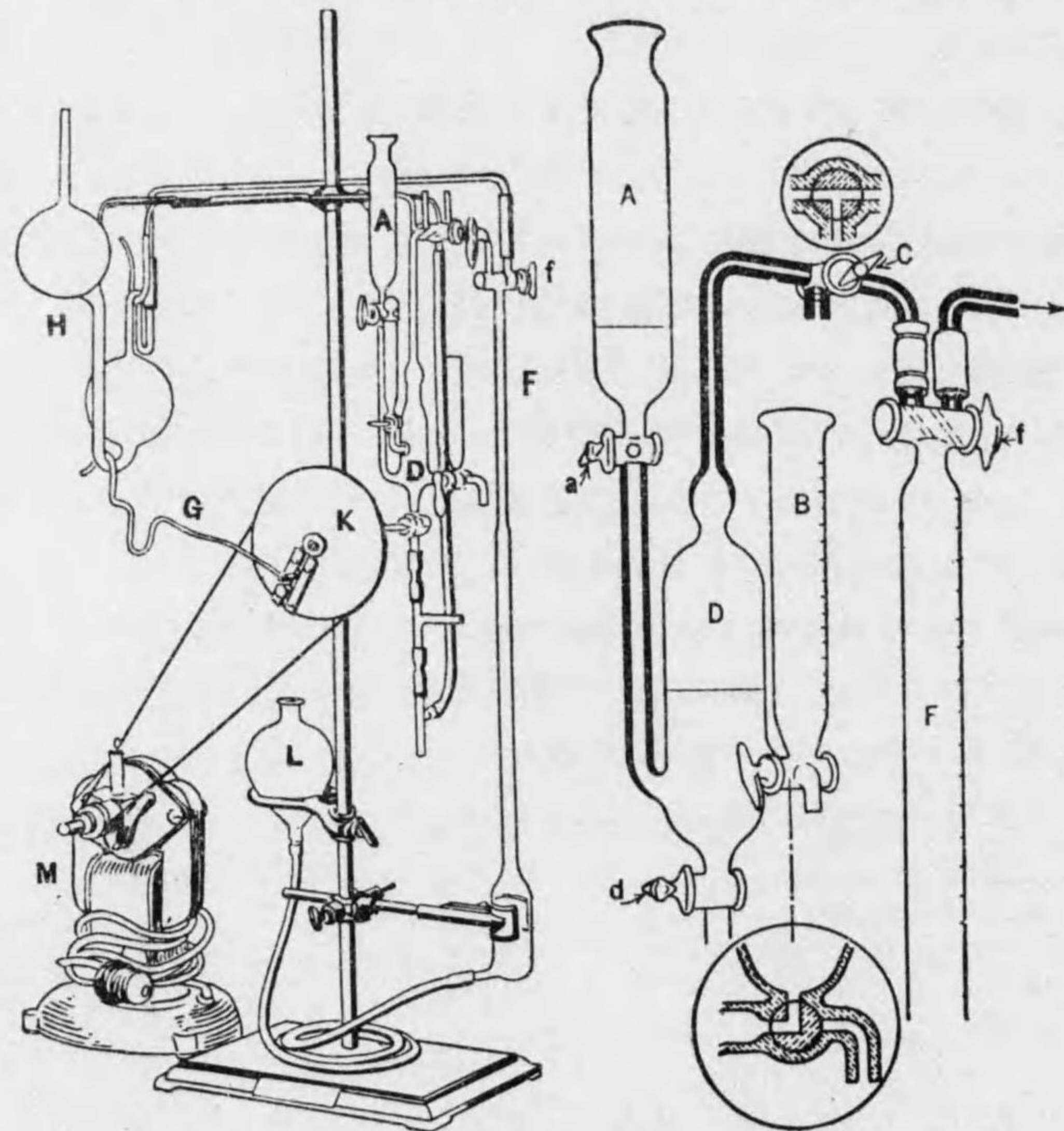
原理 脂肪屬性 Amino-基は亞硝酸に遇ひて窒素瓦斯を遊離す



此反應と同時に亞硝酸は又自身分解して酸化窒素を發生す。



此第二の反應を利用して装置内の空氣を驅除し酸化窒素にて置換す。
夫より装置内に Amino-基含有液を送入し、亞硝酸を作用せしめて窒素



第21圖

を發生せめたる後装置内にある酸化窒素及び窒素混合瓦斯より酸化窒素を鹵性過-Mangan-酸加里液に吸收せしめ残留する窒素の容積を測定して之より Amino-基の量を算出す。

實施 實施は三段に行ふ。

1. 空氣の驅除 第21圖に示すが如き装置を用ゐる均高球 L を擧げて F より水を Hempel 瓦斯量管(H)に通ずる毛管並びに他の毛管の C の處まで導く。次に分液漏斗 A に(活栓 a を閉ぢて)下段標識の處まで(内容約 2.5 cc)氷醋酸を充たし、夫より活栓 d を閉ぢ活栓 C を D まで外氣を通過せしむる如く振ぢ置き活栓 a を開き氷醋酸を D 中に入るべし、次で a を閉ぢ A に其上段標識に達するまで(内容約 10 cc) 30% NaNO₂ (室温低き時は豫め 30° に温め置くを可し蓋し反應速かに行はしめむ爲なり)を充たし、同じ方法により之を D に送り D を液にて充たさしめ a を閉づる時は D 内に發生したる瓦斯は活栓 C より出づ。爰に於て C を閉ぢ a を開き D 球を廻轉板 K に線條 G を以て連結し(即 Gom にて巻ける G の彎曲部を活栓 d に鉤懸すべし)電動機 M を働かしめて急劇に之を振盪する時は酸化窒素は瞬時にして球中に集まるを以て活栓 C を外氣に向ひて開き球中の瓦斯を排除したる後 C を閉ぢ再び強く振盪して酸化窒素を發生集積せしめ復た之を C より排除せしむる時は器中の空氣は悉く驅除せらるべし。C を閉づ、次に更に D を振盪し發生したる酸化窒素が球中の液を標識まで置換したる時活栓 a を閉ぢ活栓 C 及 f を開きて D 及 F を連結せしむ。此全操作は 1—2 分を要すべし。

2. Amino 基含有液の分解 被檢液を B に入る。標識上の過剰の液は之に附屬する活栓によりて之を流棄するを得。次に該液の希望量を活栓を通じて D 中に入れ、常温 20° 以下なれば 5 分、以上なれば 3 分間強く D を震盪せしむ。震盪の際泡沫の發生を防止する爲め左方装置全影に見る如く D に附屬する有帽小分液漏斗より 1 滴の Caprylalcohol を被檢液注入に先ちて加へ置くを可し。Amino-Purin の如く反應に長時間を要するものは反應混合液を其儘必要時間丈放置し其後約 2 分間振盪して窒素を完全に驅逐するを可し。

温度 11-30°C, 大気圧 728-748 mm 時に於ける

t	728	730	732	734	736	738
11°	0.5680	0.5695	0.5510	0.5725	0.5745	0.5760
12°	0.5655	0.5670	0.5685	0.5700	0.5720	0.5735
13°	0.5630	0.5645	0.5660	0.5675	0.5695	0.5710
14°	0.5605	0.5620	0.5635	0.5650	0.5665	0.5680
15°	0.5580	0.5595	0.5610	0.5625	0.5640	0.5655
16°	0.5555	0.5570	0.5585	0.5600	0.5615	0.5630
17°	0.5525	0.5540	0.5555	0.5575	0.5590	0.5605
18°	0.5500	0.5515	0.5530	0.5545	0.5560	0.5580
19°	0.5475	0.5490	0.5505	0.5520	0.5535	0.5550
20°	0.5445	0.5460	0.5475	0.5495	0.5510	0.5525
21°	0.5420	0.5435	0.5450	0.5465	0.5480	0.5495
22°	0.5395	0.5410	0.5425	0.5440	0.5455	0.5470
23°	0.5365	0.5380	0.5395	0.5410	0.5425	0.5440
24°	0.5335	0.5350	0.5365	0.5380	0.5400	0.5415
25°	0.5310	0.5325	0.5340	0.5355	0.5370	0.5385
26°	0.5260	0.5295	0.5310	0.5325	0.5340	0.5355
27°	0.5250	0.5265	0.5280	0.5295	0.5310	0.5325
28°	0.5220	0.5235	0.5250	0.5265	0.5280	0.5295
29°	0.5195	0.5210	0.5220	0.5235	0.5250	0.5265
30°	0.5160	0.5175	0.5190	0.5205	0.5220	0.5235
t	728	730	732	734	736	738

温度 11-30°C, 大気圧 750-770 mm 時に於ける

t	750	752	754	756	758	760
11°	0.5855	0.5870	0.5885	0.5900	0.5915	0.5935
12°	0.5835	0.5845	0.5860	0.5875	0.5890	0.5905
13°	0.5805	0.5820	0.5835	0.5850	0.5865	0.5880
14°	0.5775	0.5790	0.5805	0.5825	0.5840	0.5855
15°	0.5750	0.5765	0.5765	0.5795	0.5810	0.5830
16°	0.5725	0.5740	0.5755	0.5770	0.5785	0.5800
17°	0.5690	0.5710	0.5730	0.5745	0.5760	0.5775
18°	0.5670	0.5685	0.5700	0.5715	0.5730	0.5745
19°	0.5645	0.5660	0.5675	0.5690	0.5705	0.5720
20°	0.5610	0.5630	0.5645	0.5660	0.5675	0.5690
21°	0.5590	0.5605	0.5620	0.5635	0.5650	0.5665
22°	0.5560	0.5575	0.5590	0.5605	0.5620	0.5635
23°	0.5530	0.5545	0.5560	0.5575	0.5590	0.5610
24°	0.5505	0.5520	0.5535	0.5550	0.5565	0.5580
25°	0.5475	0.5490	0.5505	0.5520	0.5535	0.5550
26°	0.5445	0.5460	0.5475	0.5490	0.5505	0.5520
27°	0.5415	0.5430	0.5445	0.5460	0.5475	0.5490
28°	0.5385	0.5400	0.5415	0.5430	0.5445	0.5460
29°	0.5355	0.5370	0.5385	0.5400	0.5415	0.5430
30°	0.5325	0.5340	0.5355	0.5370	0.5385	0.5400
t	750	752	754	756	758	760

窒素瓦斯 1 cc に相等する Amino-窒素の mg 量

740	742	744	746	748	t
0.5775	0.5790	0.5805	0.5820	0.5840	11°
0.5750	0.5765	0.5780	0.5795	0.5815	12°
0.5725	0.5740	0.5755	0.5770	0.5785	13°
0.5700	0.5715	0.5730	0.5745	0.5760	14°
0.5670	0.5685	0.5705	0.5720	0.5735	15°
0.5645	0.5660	0.5675	0.5690	0.5710	16°
0.5620	0.5635	0.5650	0.5665	0.5680	17°
0.5595	0.5610	0.5625	0.5640	0.5655	18°
0.5565	0.5580	0.5595	0.5610	0.5630	19°
0.5540	0.5555	0.5570	0.5585	0.5600	20°
0.5510	0.5525	0.5540	0.5555	0.5575	21°
0.5485	0.5500	0.5515	0.5530	0.5545	22°
0.5455	0.5470	0.5485	0.5500	0.5515	23°
0.5430	0.5445	0.5460	0.5475	0.5490	24°
0.5400	0.5415	0.5430	0.5445	0.5460	25°
0.5370	0.5385	0.5400	0.5415	0.5430	26°
0.5340	0.5355	0.5370	0.5385	0.5400	27°
0.5310	0.5325	0.5340	0.5355	0.5370	28°
0.5280	0.5295	0.5310	0.5325	0.5340	29°
0.5250	0.5265	0.5280	0.5295	0.5310	30°
740	742	744	746	748	t

窒素瓦斯 1 cc に相当する Amino-窒素の mg 量

762	764	766	768	770	t
0.5950	0.5965	0.5980	0.5995	0.6010	11°
0.5925	0.5940	0.5955	0.5970	0.5985	12°
0.5895	0.5910	0.5930	0.5945	0.5960	13°
0.5870	0.5885	0.5900	0.5915	0.5935	14°
0.5845	0.5860	0.5875	0.5890	0.5905	15°
0.5815	0.5830	0.5850	0.5865	0.5880	16°
0.5790	0.5805	0.5820	0.5835	0.5850	17°
0.5765	0.5780	0.5795	0.5810	0.5825	18°
0.5735	0.5750	0.5765	0.5780	0.5795	19°
0.5705	0.5725	0.5740	0.5755	0.5770	20°
0.5680	0.5695	0.5710	0.5725	0.5840	21°
0.5650	0.5665	0.5680	0.5695	0.5715	22°
0.5625	0.5640	0.5655	0.5670	0.5685	23°
0.5595	0.5610	0.5625	0.5640	0.5655	24°
0.5565	0.5580	0.5595	0.5610	0.5625	25°
0.5535	0.5550	0.5565	0.5580	0.5595	26°
0.5505	0.5520	0.5535	0.5550	0.5565	27°
0.5425	0.5490	0.5505	0.5520	0.5535	28°
0.5445	0.5460	0.5475	0.5490	0.5505	29°
0.5415	0.5430	0.5445	0.5460	0.5475	30°
762	764	766	768	770	t