Assoc., 47, 248 (1958).

3) 松本引一：薬剤学，25，No. 4，62 (1965).

4) T. Seki, K. Inamori, K. Sano : *J. Biochem.*, 46, 1953 (1959).

5) 渡辺兵蔵：山形工業高校紀要，No. 2，7 (1967).

☆

Separation of salicylic acid, chinophen and aminopyrine by ion-exchange chromatography.
Hyozo WATANABE* and Takao SUZUKI** (*Yamagata Technical High School Midori-cho, Yamagata-shi; **Kyoritu Pharmaceutical Industry Co., Ltd., Zaōsaku-rada, Yamagata-shi)

The separation of salicylic acid, chinophen and

aminopyrine by the use of weakly acidic resins (Amberlite CG-50, type II) has been investigated.

The mixed sample (1~2 mg) was adsorbed on a column (9×200~250 mm) buffered to pH 4.6, and the buffer solution of pH 4.6 including 10 vol% of ethanol was passed through the column for eluting salicylic acid and, successively, chinophen.

Dilute hydrochloric acid (0.1~1N) was then applied to elute aminopyrine.

The components in effluents were determined by u. v. spectrophotometry.

The average recovery of each component was higher than 95%.

(Received Apr. 8, 1968)

金属炭化物，窒化物および硫化物の赤外吸収スペクトル*

神森 大彦，佐藤 公隆，黒沢 文夫**

金属炭化物 12 種，窒化物 11 種および硫化物 7 種の合わせて 30 種の無機物質の赤外吸収スペクトルを測定し，その分析への応用性について検討した．試料調製は臭化カリウム錠剤法により，測定は $1400\sim 400\text{cm}^{-1}$ (約 $7\sim 25\mu$) の波数 (波長) 範囲で行なった．その結果， Al_4C_3 ， B_4C の炭化物， AlN ， BN ， Si_3N_4 ， WN の窒化物および Al_2S_3 ， FeS_2 ， MnS ， NiS ， PbS の硫化物に特性吸収が認められた．特に窒化ホウ素はきわめて感度がよく，臭化カリウム 300 mg に対して $2\sim 3\mu\text{g}$ でも検出できることがわかった．

1 緒 言

鋼中での介在物や析出物はきわめて重要な役割を果たしており，それらを抽出分離して定量することにより，その挙動を明確に捕えようとする試みが盛んに行なわれている．最近では，従来の電解法や湿式法に加えて機器分析法，たとえばデリバトグラフィー，X線回折，電子線回折，X線マイクロアナライザー (EPMA) などの手段の利用が活発になってきている．しかし，これらの方法はいずれも長所短所があるため，決定的な手段になるとはかぎらない．このような理由から，今まで無機分析にはほとんど利用されていなかった赤外吸収スペクトル法を応用してみるのも興味深いと考えられる．

赤外吸収スペクトル法は，a) 試料が 1 mg 以下でもよいこと，b) デリバトグラフィーなどのように反応と

か分解を利用していないこと，また c) 非晶質でも検出できることなどの利点があるので，試料に応じて適宜利用すれば今まで得られなかった重要な情報が得られるものと期待される．しかし，本報で対象とするような無機物質の吸収スペクトルの集積はほとんどなく，一部に Ramdas の報告¹⁾のみみられるにすぎないのが現状である．

著者らは，赤外吸収スペクトル法の鉄鋼分析への応用研究^{2)~6)}を進めているが，今回はこのような観点からさきに報告した酸化物²⁾に引き続いて炭化物，窒化物および硫化物，合わせて 30 種についてその赤外吸収スペクトルを検討した．

2 実 験

2.1 測 定

Perkin-Elmer 521 型回折格子分光光度計を使用した．実験は臭化カリウム錠剤法によった．すなわち試料約 1 mg (BN の場合は $20\mu\text{g}$) を微量天秤ではかりとり，臭化カリウム粉末 300 mg と合わせ，めのう乳ぼちで均

* 赤外吸収スペクトルの鉄鋼研究への応用 (第 5 報)．
第 4 報は神森大彦，山口直治，佐藤公隆，黒沢文夫：金属誌，32，779 (1968)

** 八幡製鉄株式会社東京研究所：神奈川県川崎市井田

一に混合したのち、錠剤成形器で直径 13 mm, 厚さ約 1 mm の disk を調製した。測定範囲は $1400\sim 400\text{cm}^{-1}$ (約 $7\sim 25\mu$) とした。

2.2 試 料

Table I の炭化物 12 種, Table II の窒化物 11 種および Table III の硫化物 7 種の合わせて 30 種を対象とした。すべて市販合成試料を用い、物質の確認は X 線回折によった。

Table I Metal carbide samples

No.	Sample	X-ray diffraction
1	Aluminum carbide, Al_4C_3	Al_4C_3 †, ††
2	Boron carbide, B_4C	B_4C †
3	Chromium carbide, Cr_3C_2	$(\text{Cr}_3\text{C}_2)_{200}$ ††
4	Hafnium carbide, HfC	HfC
5	Molybdenum carbide, Mo_2C	Mo_2C
6	Niobium carbide, NbC	NbC
7	Nickel carbide, Ni_3C	Ni_3C
8	Tantalum carbide, TaC	TaC
9	Titanium carbide, TiC	TiC
10	Vanadium carbide, VC	VC
11	Tungsten carbide, WC	WC
12	Zirconium carbide, ZrC	ZrC

† Involves graphite; †† Involves unknown material

Table II Metal nitride samples

No.	Sample	X-ray diffraction
1	Aluminum nitride	AlN
2	Boron nitride, BN	BN
3	Chromium nitride, $\text{Cr}_2\text{N}(\text{CrN})$	$\beta\text{-Cr}_2\text{N}$, $\text{CrN}(\text{Cr})$ †
4	Hafnium nitride, HfN	$\text{HfN}(\text{HfO}_2, \text{Hf})$ †
5	Niobium nitride, NbN	$\text{NbN}(\text{NbNO}, (\text{NbN})_4\text{H})$ ††
6	Silicon nitride, Si_3N_4	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
7	Tantalum nitride	TaN ††
8	Titanium nitride, TiN	TiN
9	Vanadium nitride, VN	VN
10	Tungsten nitride	$\beta\text{-WN}(\text{W}, \text{WO}_3)$ †
11	Zirconium nitride, ZrN	ZrN

† Minor components; †† Unknown material is involved.

Table III Metal sulphide samples

No.	Sample	X-ray diffraction
1	Aluminum sulphide, Al_2S_3	$\text{Al}_2\text{S}_3(\text{Al}, \text{etc.})$ †
2	Cuprous sulphide	$\text{Cu}_2\text{S}\cdot 4\text{Cu}_2\text{S}(\text{CuS})$ ††
3	Ferrous sulphide, FeS	$\text{FeS}(\alpha\text{-Fe})$ ††
4	Pyrite, FeS_2	$\text{FeS}(\text{FeS}_2, \text{Fe}_3\text{O}_4)$ ††
5	Manganese sulphide, MnS	$\beta\text{-MnS}$ †††
6	Nickel sulphide	Amorphous
7	Lead sulphide	PbS

† Many impurities are involved; †† Minor components;

††† Unknown materials are involved.

3 実験結果および考察

炭化物 12 種類, 窒化物 11 種類および硫化物 7 種類のうち、炭化物は Al_4C_3 および B_4C の 2 種類, 窒化物は AlN , BN , $\alpha\text{-}\&\ \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ および $\beta\text{-WN}$ の 4 種類, また硫化物は Al_2S_3 , FeS_2 , $\beta\text{-MnS}$, NiS および PbS の 5 種類がそれぞれ測定波数領域内に特性吸収を有することが認められた。Fig. 1~3 にそれらの吸収スペクトルを吸収位置とともに示す。以下にこれらの物質の構造と吸収スペクトルとの関係を中心に考察する。

Fig. 1 Infrared absorption spectra of metal carbides

Fig. 2 Infrared absorption spectra of metal nitrides

Fig. 3 Infrared absorption spectra of metal sulphides

3.1 炭化物

炭化物の結晶構造²⁾は HfC, NbC, TaC などのように一般に侵入型でペルトリドになりやすいものが多く、その他の分類に属するものは少ない。Al₄C₃ は塩類似物であり、Cr₃C₂, NiC, WC などはそれぞれ独特の構造を有する。2種類の試料しか特性吸収が認められなかったが、他の物質の吸収帯はさらに遠赤外領域にあることが予想される。したがって、これだけの結果から、考察を試みるのは困難である。

分析的見地からすれば、B₄C の 1085cm⁻¹ の特性吸収は有用であって、著者らはすでに鋼中のホウ素系析出物の分離定量に使用し、かなり直線性のよい検量線を得ている³⁾。

3.2 窒化物

窒化物の結晶構造²⁾は HfN, NbN, TiN などにみられるように NaCl 型が多い。したがって、これらの物質はただ一つの吸収を持ち、しかも吸収帯が測定領域内

にないことから、400cm⁻¹ より低波数の遠赤外部にあると推定される。

AlN はウルツ鉱型に属し、IN 鋼などの例のように鋼のなかでは重要な役割を果たす物質として知られている。BN には六方層状の石墨類似構造とダイヤモンドのようなせん重鉛鉱型がある。ホウ素は鋼の焼入性を増加させる物質として知られ⁴⁾、や金学的研究と同時に、最近では状態別分析法の研究が活発化しつつある⁵⁾。BN は 1383cm⁻¹ と 819cm⁻¹ に特性吸収を持ち、しかも 1383cm⁻¹ 吸収帯は極端に強いことが認められた。本実験の測定条件では試料量 4μg でその吸光度は 0.1 ぐらいであり、1μg 以下でもじゅうぶん検出するのでホウ素含有鋼中の BN の分離分析に適している。Si₃N₄ には α 型と β 型があり、したがって Fig. 2 の吸収スペクトルからは個々の特性吸収ははっきりしない。この物質は IV 族元素のなかでその窒化物が原子価法則を満たす数少ない化合物の一つとして知られている。β-WN は X 線回折の結果から WO₃ が含んでいるので、Fig. 2 の吸収帯がいずれに起因するかわからない。WO₃ の吸収スペクトルがわかれば解決できる。

以上のように窒化物は 4 種のみしか特性吸収が認められなかったので、特に構造との関連性を指摘できるまでには至っていない。

3.3 硫化物

硫化物の結晶構造²⁾にはかなり多様性があり、しかも純物質が得られにくいという欠点がある。しかしながら、7 種の試料中 5 種について特性吸収が認められた。

Al₂S₃ には多形があり、α ⇌ γ ⇌ β の相転移が存在する。その吸収スペクトルはブロードで、吸収位置は明確でない。FeS₂ は試料中に FeS, Fe₃O₄ が含まれている。FeS には吸収帯がなく、また Fe₃O₄ には 580cm⁻¹ および 380cm⁻¹ 付近にある²⁾ので、Fig. 3 の吸収帯はほとんど FeS₂ に基づくものと推定される。

β-MnS, NiS および PbS の吸収スペクトルはきわめて類似した様相を示すのは興味深い。しかし X 線回折の結果をみると β-MnS は不純物を含んでおり、また NiS は非晶質であるので、これらの物質については他の分析方法を併用して、さらに進んだ検討を行なうことが必要であろう。

4 結 言

炭化物、窒化物および硫化物は酸化物に比べて測定領域内 (1400~400cm⁻¹) に特性吸収を持つものが少なかった。測定に供した試料 30 種のうち特性吸収の認めら

れたものはわずか 11 種にすぎず, そのうちの 5 種は硫化物であった. 本実験の測定領域内に吸収帯を示さない化合物は 1400 cm^{-1} より高波数側に吸収を持つものはほとんどなく, 400 cm^{-1} より低波数側の遠赤外部に吸収帯があるものと考えられる.

結晶構造の点からみると, 炭化物は HfC などで代表されるように侵入型が, また窒化物では TiN などで代表されるように NaCl 型が多く, したがってペルトリドになりやすい. 硫化物の場合はそれぞれ特色ある構造を持ち, まちまちである. 結晶構造と吸収スペクトルとの間には直接には傾向を見いだしえなかったが, これらの吸収スペクトルは化合物の定性的確認にはきわめて利用価値が高く, 日常分析でも有効に使用できる. 特に BN のように他の試料に比べて $1/100$ 程度の量でも検出でき, 本実験の測定条件ではその感度は $4\text{ }\mu\text{g}$ に対して吸光度が 0.1 と極端によく, 実際試料の分析にも有用で定量化も可能であることが認められるものもある.

なお, これらの無機物質について遠赤外部の吸収スペクトルをもあわせて検討することにより, さらに興味深い知見が得られるものと期待される.

終わりに, 本研究にあたり終始ご指導とご激励を賜った当社東京研究所長水島三一郎博士に深謝します.

(昭和 42 年 10 月, 本会第 16 年会において講演)

文 献

- 1) A. K. Ramdas: *Proc. Indian Acad. Sci.*, **37A**, 571 (1953).
 - 2) 神森大彦, 山口直治, 佐藤公隆: 本誌, **16**, 1050 (1967).
 - 3) 佐藤公隆, 黒沢文夫, 山口直治, 神森大彦: 工化, **71**, 208 (1968).
 - 4) 佐藤公隆, 山口直治, 神森大彦: 本誌, **17**, 301 (1968).
 - 5) 神森大彦, 田口 勇, 佐藤公隆: 金属誌, **32**, 634 (1968).
 - 6) 神森大彦, 山口直治, 佐藤公隆, 黒沢文夫: 同上, **32**, 779 (1968).
 - 7) 桐山良一, 桐山秀子: “構造無機化学”, I, p. 171, 193, 206 (1964), (共立出版).
 - 8) 高尾善一郎: 本誌, **16**, 1104 (1967).
 - 9) 阿部吉彦, 山田雄康: 鉄鋼, **53**, 553 (1967).
 - 10) R. D. Waldron: *Phys. Rev.*, **99**, 1727 (1955).
- ☆
- Infrared absorption spectra of metal carbides, nitrides and sulfides.** Ôhiko KAMMORI, Kimitaka SATO and Fumio KUROSAWA (Tokyo Research Institute, Yawata Iron and Steel Co., Ltd., Iida, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken)
- In order to apply an infrared spectrometry to the analysis of nonmetallic inclusion in steels, infrared absorption spectra of 12 kinds of metal carbides (Al_4C_3 , B_4C , Cr_3C_2 , HfC , Mo_2C , NbC , NiC , TaC , TiC , VC , WC and ZrC), 11 kinds of nitrides (AlN , BN , $\beta\text{-Cr}_3\text{N}$, HfN , NbN , $\alpha\text{-}$ & $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, TaN , TiN , VN , $\beta\text{-WN}$ and ZrN) and 7 kinds of sulfides (Al_2S_3 , CuS , $4\text{Cu}_2\text{S}$, FeS , FeS_2 , $\beta\text{-MnS}$, NiS and PbS) were examined in detail. The spectra were measured by means of potassium bromide disk technique over the frequency region $1400\sim 400\text{ cm}^{-1}$.
- Al_4C_3 and B_4C in carbides, AlN , BN , Si_3N_4 and WN in nitrides and Al_2S_3 , FeS_2 , MnS , NiS and PbS in sulfides were found to have specific absorptions in the measured region. The sensibility of BN at 1383 cm^{-1} was about fifty to a hundred times higher than those of other inorganic chemicals, and $4\text{ }\mu\text{g}$ of it in 300 mg of KBr gave absorbance of 0.1 . The application of the infrared spectra of these materials to analytical chemistry was further discussed.
- (Received Apr. 12, 1968)

塩化第二鉄エッチング溶液中の遊離酸の定量

江沢 正義, 松崎 修*

pH 計を用いる酸塩基滴定法により, 塩化第二鉄溶液特に塩化第二鉄エッチング溶液中の遊離酸の定量条件を検討した. その結果, 次のようなことがわかった.

(1) 共存する鉄 (II), 鉄 (III), 銅 (II), ニッケル (II) などの陽イオンは pH $5.0\sim 6.5$ の 10% シュウ酸カリウム溶液を 80 ml 以上添加したのち, 室温で 2 分間以上かき混ぜるとほとんど完全にマスキングできる.

(2) 本法の適用範囲は試料 (40% 塩化第二鉄) 溶液 $2\sim 5\text{ ml}$ 中遊離酸含量 $0.5(\text{wt/vol})\%$ 以下の場合で, その相対誤差は $\pm 2\%$ 以内である.

* 株式会社日立製作所茂原工場: 千葉県茂原市早野