の4成分及びこの両者の和の合計5成分系として定量する方が安全である。

次に精製キシリジン試料の定量を行った処、第10表の如き結果を得た。

以上の分析結果からタール塩基のキシリジンは、1, 3, 5-が一番多量に含有され、次いで 1, 3, 4-, 1, 2, 3-, 1, 2, 4-, 1, 4, 2-の順となり。1, 3, 2-は微量である事が判明した。

実験の総括

タール塩基分溜キシリジンの組成が従来不明であったので、これを明かにするため、化学的補助手段を併用して、赤外線吸収スペクトルによる分析を行った処、次の結果を得た。

1. 分溜キシリジンには約 28~29 %のタール酸と3級アミンがそれぞれ混入しており、このうちタール酸の成分は殆ど石炭酸であった。

2. キシリジン6異性体の標準混合試料8種につき、各成分の含有量を定量した処、各成分の標準偏差の中、最大のもので約2%程度で、迅速且つ容易に同時定量が

可能であった。

3. これを利用して分溜キシリジン中よりタール酸および3級アミンを除去精製した精製キシリジンの分析を行った処、6異性体全部の存在が認められ、工場の代表的な試料4個について分析した結果は、1, 3, 5-異性体 33~40%, 1, 3, 4-異性体 18~21%, 1, 2, 3-異性体 12~18%, 1, 2, 4-異性体 13~17%, 1, 4, 2-異性体 11~13% および 1, 3, 2-異性体 0~3%であった。

終りに本研究を行うに当たり、終始御懇篤なる御指導を賜った東京大学宗宮尚行教授、鎌田仁講師および日本鋼管株式会社川崎製鉄所化工課長山本明正氏並びに *o*-キシロールを分譲して下さいた有機合成工業株式会社常務取締役中村俊文氏に対し感謝の意を表す。

文 献

- 1) 船久保英一：コールタールの化学（第一部）p 81.
- 2) 鎌田仁，田中誠之，荒川久一：コールタール 5, 306 (1953).

(岐阜大学工学部*) (昭和30年10月17日受理)

ジメチルグリオキシムを用いる合金中鉄の比色定量法

飯 沼 弘 司・吉 森 孝 良

Improved Photoelectric Determination of Iron with Dimethylglyoxime

HIROSHI INUMA and TAKAYOSHI YOSHIMORI

(Faculty of Engineering, Gifu University, Nakamachi, Gifu Pref.)

A combined use of vanadyl sulfate and hydroxylamine as a reducing agent in the colorimetric estimation of iron by dimethylglyoxime gives greater light absorption and stable coloration over 1 hour. In this method, iron solution containing 50-200 γ Fe is treated with 5 ml 10% hydroxylamine solution, heated for 5 minutes at 60-80°C, cooled, 3-4 ml each of 40% Rochelle salt and 1% alcoholic solution of dimethylglyoxime, and 2 ml N/50 vanadyl sulfate are added, made alkaline with 8 ml concentrated ammonium hydroxide, made up to 100 ml with water and colorimetric estimation is made after standing for 15 minutes. The presence of 0.2 mg Co, 0.5 mg Pb, Mn and Cr, 1 mg Sn, 10 mg Mg and Sb, 20 mg Ti, 50 mg Al, and up to 100 mg Zn are found to be nondisturbing. The presence of Cu is harmful but it can be removed by shaking with liquid zinc amalgam. This method 'gives satisfactory' result for application on alloy samples.

(Received October 17, 1955)

各種のジオキシム類を用いる第一鉄の比色定量法¹⁾では溶液はアンモニア-アルカリ性になるので、第一鉄の酸化を防止して呈色を安定化するため、各種の還元剤の添加が有効である。Griffin および Mellon²⁾によるナトリウム-ヒドロサルファイトの使用に関しては、さきに検討し報告した³⁾。

アンモニア-アルカリ性においてバナジン(IV)或いはセリウム(III)が第二鉄を還元する反応は、すでに鉄(II)-ジメチルグリオキシムの反応と組合わせてそれぞれのイオンの検出に利用され⁴⁾⁵⁾、最近は定量法としても応用された⁶⁾。著者等は鉄を比色定量するときの安定剤として、バナジン(IV)を塩酸ヒドロキシルアミンと併用すると呈色が強くかつ著しく安定になることを見出したので、これを鉄の比色定量に利用するため、種々検討を加え、

さらに軽合金及び銅合金中の鉄の定量に応用し、一応満足な結果を得たので報告する。

実 験

1. 実験方法

試薬はすべて白試験をし、必要なものはそれぞれ適当な方法で精製した。

硫酸バナジル溶液は、メタバナジン酸アンモニウム約 2.3 g を、少量の稀硫酸で溶解し、これにやゝ過剰量の酸性亜硫酸ナトリウムを加えて還元した後、亜硫酸ガスの臭気を認めなくなる迄煮沸し、冷却後 1 l に希釈して使用した。

共存金属イオンの影響の検討の場合には、コバルト、クロム、スズ、マグネシウム、チタン、亜鉛については塩化物、マンガン、銅は硫酸塩、アルミニウムは明パン、鉛は酢酸塩、アンチモンは吐酒石をそれぞれ溶液とし、

* 岐阜県稲葉郡那加町

一定量ずつを試料溶液に添加した。

塩酸ヒドロキシルアミンを用いて鉄を還元するときの加熱条件を決定する実験では、硫酸第一鉄溶液の一定量を取り、予め少量の過酸化水素水を加えて酸化した後、過剰の過酸化水素を煮沸分解したものを試料溶液とした。又塩化第一スズ、および亜硫酸塩を還元剤とする実験ではこれらの試薬は次に示す指針中塩酸ヒドロキシルアミン溶液添加のところで、その代りに加えた。

実験指針は、ハイドロサルファイトを用いた場合に得た実験結果³⁾を参照して、次のようにした。

実験指針 1

試料溶液

(硫酸第一鉄アンモニウム溶液、鉄 100 γ 含有)

共存イオンの一定量を加える。

塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 約 5 ml を加え、加温して鉄を還元後冷却し、100 ml のメスフラスコに移す。

硫酸バナジル溶液 (N/50) 一定量 (2 ml) をメスピペットで加え、

ロッシュ塩溶液 (40%) 3~4 ml およびジメチルグリオキシムアルコール溶液 (1%) 3~4 ml を加え、アンモニア水 (濃) 6~10 ml を加えて標線迄うすめ、約 20 分間放置後吸光度を測定する。

吸光度の測定には、主にコタキ製作所製光電光度計を用い、一部の試験では都合上、平間製作所製光電光度計を用いた。フィルターはそれぞれ S-53 並びに VG-1B で、共に透光度の最大が 530 m μ 附近のものである。

2. 還元剤の選択とその使用条件

本呈色反応は添加する還元剤の種類とその使用条件による影響が大きいため、まずこれについて検討した。すなわち実験指針 1 の塩酸ヒドロキシルアミンや硫酸バナジルを単独で、またはこれらと同時に各種の還元剤を加えて同様に処理し発色させた試料溶液について、約 5 分後から 1 時間後に到る間の吸光度の変化を測定した。その結果は第 1 図に示した通りである。

還元剤に塩酸ヒドロキシルアミンを単独で用い、種々の温度に 5 分間保って鉄を還元した場合には、鉄が 100 γ 存在するとき、50°C 以上に迄加温することを要した。

(但し沸騰点迄加熱し直ちに冷却したときも大体よい結果を得た。)このときの吸光度の値はやゝ小さく、10~15 分間後には徐々に褪色を始めた。(第 1 図曲線 I~III)

硫酸バナジルだけを単独で用いたときは、吸光度は幾

分大きい、かなり速く褪色する。(曲線 IV)

酸性亜硫酸ナトリウムと硫酸バナジルとを併用したときは、吸光度はかなり大きい、褪色は速い。(曲線 V)

硫酸バナジルに塩化第一スズを共存させると吸光度は最も大きく、色調は約 30 分間安定した。(曲線 VI)

塩酸ヒドロキシルアミンと硫酸バナジルとを併用したときは、吸光度は大で 15~60 分間色調は安定した。但しこの場合硫酸バナジルの添加量によって吸光度は幾分変化する。(曲線 VII~IX)

この他第 1 図には示していないが、塩化第一スズだけを用いたときは、色調はやゝ安定であるが吸光度は極めて小さく、又酸性亜硫酸ナトリウムだけを用いたときは褪色は速く、吸光度もかなり小であった。

以上のことから、硫酸バナジルと塩化第一スズの併用、または硫酸バナジルと塩酸ヒドロキシルアミンの併用が適当と思われるが、後述するように第二スズイオンは、多量に共存すると有害なので、その点を考えて、硫酸バナジルと塩酸ヒドロキシルアミンとを併用することにした。

次に、鉄の標準値は、硫酸第一鉄標準溶液の一定量を取り、亜鉛アマルガムで還元後、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定して鉄含量を求めた。検量線は、この硫酸第一鉄標準溶液の一定量を取り、実験指針 1 の通りの操作によって作製した。その 1 例を第 2 図に示した。

第 2 図

なお、添加する硫酸バナジルの有する吸光の影響を知らるためにその吸光曲線を測定した (第 3 図)。但し、測定には平間製作所製光電光度計を用い、フィルターを利用したため、定性的なものにすぎないが、これによると第一鉄-ジメチルグリオキシム錯塩の吸収が最大である 530 m μ 附近では、硫酸バナジルの吸光度は最小とはいえないにしても、その値は極めて小であり、又第 1 図曲線 VII~IX の結果からして添加量を検液 100 ml について 1/50 規定溶液 2.0 ml ずつを用いることにしたため、硫酸バナジルの着色による影響は無視してよいと考えられる。

3. 共存他金属イオンの影響

1 で示したように、100 γ の鉄に対し種々の金属イオンを加えてその影響を検討した結果を第 1 表に示した。但しアルミニウム、チタン等が多量に存在するときは、

第 3 図

ッシエル塩溶液の添加量を増し、またマグネシウムが多量に存在するときは、塩化アンモン溶液を加えて、これらイオンの水酸化物が沈殿するのを防いだ。

第 1 表

他金属イオン添加量 (mg)	鉄採取量 (γ)	鉄実測値 (γ)	差 (γ)
Co : 0.2	100	101	+ 1
0.5	"	108	+ 8
Pb : 0.5	"	101	+ 1
1.0	"	124	+24
Mn : 0.5	"	100	0
1.0	"	109	+ 9
Cr : 0.5	"	99	- 1
1.0	"	92	- 8
Sn : 0.5	"	97	- 3
1.0	"	96	- 4
5.3	"	86	-14
Sb : 5	"	104	+ 4
10	"	106	+ 6
Mg : 10	"	105	+ 5
100	"	38	-62*
Ti : 20	"	97	- 3
100	"	74	-26**
Al : 50	"	104	+ 4
100	"	89	-11***
Zn : 17	"	97	- 3
104	"	106	+ 6

* NH_4Cl 4 g 添加. ** ロッシエル塩溶液 7 ml. *** 同溶液 5 ml.

この実験結果で示されるように、比色溶液 100 ml について、コバルト 0.2 mg、鉛 0.5 mg、マンガン 0.5 mg、クロム 0.5 mg、スズ 1 mg、マグネシウム 10 mg、アンチモン 10 mg、チタン 20 mg、アルミニウム 50 mg、亜鉛 100 mg 程度が存在しても、100 γ の鉄を 5~6% 以内の誤差で定量することができた。

銅の影響については、銅イオンのみが存在して鉄イオンが存在しないときは、指針 1 によって処理したとき、わずかに着色するだけであるが（第 4 図曲線 I）、銅と鉄の両者イオンが共存するときには、銅イオンが微量であっても、アンモニア-アルカリ性とした直後は殆んど発色しないが、時間がたつにつれて次第に色調は濃くなり、約 40 分後になっても一定値を示さない。また吸光度も

第 4 図

鉄単独の場合よりも更に大きくなる（第 4 図曲線 II）。

従って銅イオンは予め除去するのが適当と考え、(1)亜鉛、アルミニウム等の金属で還元し分離する。(2)鉄を酸化して置き、アルミニウムイオンを加えてアンモニア-アルカリ性とし、水酸化アルミニウムと共に沈させ濾別する。(3)液状亜鉛アマルガムと共に還元器中で数分間振盪して銅を還元すると同時に、水銀中にアマルガム化して除去する。の三方法を試みた結果、(1)の方法では不純物の鉄が混入するおそれがあり、(2)では 1 回の分離操作では銅イオンの影響を除くことができず曲線 II と同様の傾向を示した（曲線 III IV）。次に(3)によったときは好結果が得られた（曲線 V）。従ってこの(3)の方法を採用することとし、銅イオンの添加量を種々変化して得た実験結果を第 2 表に示した。なお、この方法によれば銅の除去と同時に鉄も還元されるから、塩酸ヒドロキシルアミンを加えた後の加熱操作は省略でき、また数 mg のスズイオンが存在しても数分間の振盪によって銅と同様にして除去できるから⁷⁾、合金分析等の場合に便利である。

第 2 表

銅添加量 (mg)	鉄採取量 (γ)	鉄実測値 (γ)	差 (γ)
5	100	102	+ 2
10	"	101	+ 1
20	"	106	+ 6

4. 合金中铁の定量

以上の実験結果から、本法を軽合金或いは銅合金等中の鉄の定量に応用するため次のような指針をたてた。

実験指針 2. (アルミニウム合金に適用)

試料 (0.1~0.2 g)

カセイソーダ溶液 (20%) 5~8 ml を加えて分解
加熱してほぼ完全に分解した後、40~50 ml に稀釈
数分間煮沸

濾過し、カセイソーダ溶液 (2%) で数回洗滌。

残渣

ビーカーに移し、濾紙は塩酸 (1:1) 約 10 ml に過酸化水素水 (10%) 1~2 ml を加えたものと、水とを濾紙上に交互に加えて溶解し洗滌する。

数分間煮沸して過酸化水素を分解、

冷却後 100 ml とする

溶液

一定量 (5 または 10 ml) を還元器に採取、

硫酸バナジル溶液 (N/50) 2.0 ml を加え、

液状亜鉛アマルガム数 ml を加えて数分間振盪、

アマルガムを去り、メスフラスコ (100 ml) に移し、

硫酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 3~4 ml を加える。

以下実験指針 1 のロッシェル塩溶液添加以降の操作によって鉄を定量する。

実験指針 3. (銅合金に適用)

試料 (0.5~0.8 g)

塩酸 (1:1) 20~30 ml を加えて、加熱しつつ、過酸化水素水 (10%) を 1~2 ml ずつ数回加えて分解、

硫酸 (1:1) 約 10 ml を加え、引き続き加熱して硫酸白煙を数分間発生させる。

冷却し、水約 70 ml を加え、析出塩類を溶解後再び冷却。

濾過、稀硫酸 (約 8%) で洗滌。

濾液

白金極を用いて電解

殆ど銅が析出した頃電解を止め、電解液はメスフラスコを用いて 250 ml とする。

溶液

一定量を還元器に移し、以下実験指針 2 のアマルガム還元以後と同様にして鉄を定量する。

これらの指針により、シルミン系合金、鉛青銅および砲金等中の鉄を定量した。実験結果は第 3 表に示した通り一応満足すべき値が得られた。ここで鉄の標準値は、ASTM 制定の方法⁸⁾で鉄を分離した後、亜鉛アマルガムで還元し、酸化滴定法によって定量した値である。

第 3 表

試料		鉄標準値 (%)	鉄実測値 (%)	差 (%)
シルミン	A	0.64	0.63	-0.01
"	B	0.77	0.77	0.00
"	C	0.72	0.69	-0.03
鉛青銅		0.19	0.19	0.00
砲金	A	0.068	0.069	+0.001
"	B	0.045	0.050	+0.005
純アルミニウム		0.28	0.30	+0.02

総括

1. ジメチルグリオキシムを用いて鉄を比色定量する場合、還元剤に塩酸ヒドロキシルアミンと硫酸バナジルとを併用すると、色調は強く、且 1 時間以上安定になる。

2. 共存する他金属イオンの影響を検討し、上記還元剤を用いたときは、総容積 100 ml、鉄 100 γ の存在に対して、コバルト 0.2 mg、鉛、マンガン及びクロムはそれぞれ 0.5 mg、スズ 1 mg、マグネシウム及びアンチモン 10 mg、チタン 20 mg、アルミニウム 50 mg、亜鉛 100 mg が存在しても、5~6% 以内の誤差で鉄を定量することができた。

3. 銅の影響はいちじるしいが、あらかじめ液状亜鉛アマルガムと共に数分間振盪することによって、その妨害作用は完全に除くことができた。

4. 以上のことから、アルミニウム合金或いは銅合金等中の鉄を定量する場合の指針をたて、これを実際に、シルミン、鉛青銅或いは砲金等中の鉄の定量に応用して満足な結果を得た。

最後に、本研究を進めるにさいして種々御援助を賜った名古屋大学工学部平野四蔵教授、および本学岩永忠勝助教授に深く感謝する。(日化第 7 年會に発表)

文 献

- 1) F. J. Welcher, "Organic Analytical Reagents" 2nd. Print, Vol. III, p. 209, D. van Nostrand and Co., New York, 1949.; P. von Stein, *Chemist-Analyst*, 34, 15 (1945), *C. A.*, 39, 2263⁶; P. Lieffrig, X. Buron: *Chim. analyt.*, 30, 36 (1948); *C. A.*, 42, 2542 d; I. Kalinichenko: *Zhur. Anal. Khim.*, 8, 110-3 (1953), *C. A.*, 47, 10401 h.
- 2) Margaret Griffin, M. G. Mellon: *Anal. Chem.*, 19, 1017 (1947).
- 3) 飯沼, 吉森: 岐阜大. 工. 研究報告, No. 4, 66 (1954).
- 4) F. Ephraim: *Helv. Chim. Acta*, 14, 1266-9 (1931); *C. A.*, 26, 937 (1932).
- 5) G. Beck: *Pharm. Acta Helv.*, 13, 304-5 (1938); *C. A.*, 33, 9197 (1939).
- 6) 大井: 日化., 75, 841 (1954).
- 7) 石丸: 日化., 59, 667 (1938); "化学実験学", 第 1 部, 第 10 卷, 分析化学 II, p. 64.
- 8) ASTM "Methods of Chemical Analysis of Metals." 1950, p. 313.