ベリリウム分析化学的研究(第17報)

秋 山 知 行

Analysis of Beryllium. XVII.

TOMOYUKI AKIYAMA

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto)

In the analysis of Be in a solution containing each ion of Cu, Fe(III), Zn, Ni, Mn and Ti, the solution is made slightly acid with a mixture of HAc and NH_4Ac , metals other than Be are separated by precipitating them as oxinates, the filtrate is converted into $\text{Be}(\text{OH})_2$ by a usual method, then it is ignited and weighed as BeO. An aggregate close to the composition of beryl with 11.54% BeO as a sample is fused in a mixture of KOH, Na_2CO_3 and KNO_3 , the product is treated with 80% H_2SO_4 , the precipitate of H_2SeO_3 removed, the solution neutralized with NaOH, acetate buffer solution added, H_2S passed in to remove the precipitate of FeS and NiS, then treated with NH_4NO_2 to obtain hydroxides of Al and Be and to separate from Ca and Mg, the solution treated with ether-HCl mixture to remove $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the Al and Fe remaining in the filtrate are precipitated as oxinates, the filtrate treated with NH_4OH to precipitate $\text{Be}(\text{OH})_2$ and this is determined as BeO by usual method. Since the BeO thus obtained contains SiO_2 as an impurity, it is heated with H_2SO_4 and HF to remove the SiO_2 and to obtain the residue of a pure BeO.

(Received October 28, 1955)

I オキシシンによるベリリウムと他金属との分離定量

オキシシンを用いてベリリウムを他金属より分離する場合がある。Knowles¹⁾はCu, Ti, Zrの分離を, Fischer並に Leopoldi等²⁾はCo, Ni, よりBeの分離を試みている。またFeとBeの分離についてはその共存するFeの量によってその正確度が論議されている。それ故少量の場合は水酸化物となし熱灼して Fe_2O_3 並にBeOとなして KHSO_4 で熔融して常法の容量分析的乃至はKCNSを以て比色的に鉄を定量するのがよいことが推定される。しかし著者は別箇に次の実験を試みた。その詳細は実験の部に記すことにした。

1. 実験の部

1) Cuとの分離定量

硝酸ベリリウム液 10 cc (BeO として 56.2 mg) と CuSO_4 液 (CuO として 42.8 mg) 10 cc との混液に水を加えて全容を 60 cc となし, 6 N NH_4Ac 25 cc, 6 N HAc 10 cc をそれぞれ添加し 60~65°C で 15 分間水浴上に加熱後, 3% オキシシン液 (2 N HAc に溶解せるもの) 20 cc を, 更に 80~90°C において 25 分間加熱しなお 5 分間水浴上に放置して生ずる $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ を濾別し, 熱湯で洗滌後, 110°C で恒量に達する迄乾燥して錯塩とし

第 1 表

回数	BeO 実験値 mg	誤差 mg	CuO 実験値 mg	誤差 mg
1	56.0	-0.2	42.5	-0.3
2	56.5	+0.3	42.7	-0.1
3	56.4	+0.2	42.9	+0.1
4	56.4	+0.3	42.6	-0.2
5	56.1	-0.1	43.0	+0.2

て定量し CuO に換算する。濾液に 3.5 g NH_4NO_3 を加え水浴上で加温後一旦 40°C 附近に冷却し, ブロムチモールブルー液 3 滴を加える。次で 1.5 N NH_4OH を溶液が青色を呈する迄加え生ずる $\text{Be}(\text{OH})_2$ を濾別し中性の 1% NH_4NO_3 で洗滌し, 110°C で 2.5 時間十分に乾燥してから熱灼して BeO として定量する。

本定量結においては Be, Cu の相互分離定量は大体満足し得ると考えられる。

2) Fe との分離定量

硝酸ベリリウム液 10 cc と $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 液 10 cc (Fe_2O_3 として 43.6 mg) の混液に水を加えて全容を 60 cc となし 1) の場合と同様に 6 N NH_4Ac , 6 N HAc を加えて水浴上で加熱し乍ら 3% オキシシン液を加え生ずる $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ の沈澱を濾取し, 温湯で洗滌後 115°C で恒量に達する迄よく乾燥してから熱灼して Fe_2O_3 とする。此際無水蓚酸を加えて行くと好都合である。濾液について 1) と同様に操作して BeO を定量する。

第 2 表

回数	BeO 実験値 mg	誤差 mg	Fe_2O_3 実験値 mg	誤差 mg
1	56.4	+0.2	43.5	-0.1
2	56.3	+0.1	43.4	-0.2
3	56.0	-0.2	43.8	+0.2
4	56.1	-0.1	43.4	-0.2
5	56.5	+0.3	43.8	+0.2

本定量の場合は加熱を十分にすればオキシシン鉄の錯塩は定量的に沈澱させることが出来る。

3) Zn との分離定量

既報の硝酸ベリリウム液と ZnSO_4 液 10 cc (ZnO として 52.3 mg) の混液に水を加えて 60 cc となし, 6 N

* 京都市

NH_4Ac 35 cc と更に 6 N HAc を加えて液性を pH 5.0 附近に調節して重湯煎上で 60°C で 20 分間加熱し、3 % オキシソ液を加えて 10 分間煮沸して生じた $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ を濾取する³⁾。これを温湯で洗滌し 156°C で 1.5 時間乾燥してから $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ となして秤量する。後 ZnO に換算する。前の濾液は 1) の場合の如く BeO を定量する。

第 3 表

回数	BeO 実験値 mg	誤差 mg	ZnO 実験値 mg	誤差 mg
1	56.4	+0.2	52.5	+0.2
2	56.6	+0.4	51.9	-0.4
3	56.5	+0.3	52.1	-0.2
4	56.0	-0.2	52.8	+0.5
5	55.9	-0.3	52.7	+0.4

本定量においてはベリリウムは少しく過大値を示す傾向があるが僅少である。

4) Ni との分離定量

既報の硝酸ベリリウム液 10 cc と NiSO_4 液 10 cc (NiO として 82.3 mg) の混液を水を加えて 60 cc となし、6 N NH_4Ac 35 cc および 6 N HAc 30 cc を加え水浴上で 20 分間加熱し、3 % オキシソ液を少しく過剰に加え更に $80\sim 90^\circ\text{C}$ で 10 分間加熱する。この際生じた $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ の沈澱は Berg⁴⁾ に従い初めは温湯で次いで冷水で洗滌し臭素酸滴定法にてオキシソを定量し対応する NiO を定量した。ニッケル錯塩を除いた濾液より 1) の如く操作してベリリウムを定量する。本定量にてはニッケルのオキシソ錯塩は比較的高温でも加熱乾燥が一定の秤量形になしにくいからこの点は不便である。従って滴定法を採用するがよい。

第 4 表

回数	BeO 実験値 mg	誤差 mg	NiO 実験値 mg	誤差 mg
1	56.4	+0.2	82.1	-0.2
2	56.3	+0.1	82.4	+0.1
3	56.4	+0.2	82.2	-0.1
4	56.5	+0.3	82.1	-0.2
5	56.4	+0.2	82.2	-0.1

5) Mn との分離定量

既報の硝酸ベリリウム液 10 cc と MnSO_4 液 10 cc (MnO として 57.4 mg) の混液を水で 60 cc となし、6 N NH_4Ac 70 cc と 10 % 塩酸ヒドロキシルアミン液 5 cc を加えた後 3 % オキシソ液 (2 N HAc に溶解) を少しく過剰に加え 0.05 % ブロムクレゾールパープル液を指示薬として紫色を呈する迄 1.5 N NH_4OH で液性を pH 値 6.8 附近に調節し、水浴上に 60°C で 15 分間加熱後更に $80\sim 90^\circ$ に温度を高め 20 分間加熱を持続しなお 10 分間静置し、生じた $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ を濾別し温湯で洗滌する。これを塩酸に溶解して臭素酸滴定法にてオキシソを定量し対応する MnO を求める。なおマンガン錯塩を除いた濾液は 1) の如く操作してベリリウムを定

量する。Berg はマンガンのオキシソ錯塩を溶液を NH_4OH で弱アルカリ性となし後より弱酸性となすもこの限界は単なる経験による外なく合理的でないが著者の方法にてよき結果を得た。

第 5 表

回数	BeO 実験値 mg	誤差 mg	MnO 実験値 mg	誤差 mg
1	56.4	+0.2	57.2	-0.2
2	56.3	+0.1	57.0	-0.4
3	56.5	+0.3	57.1	-0.3
4	56.0	-0.2	57.2	-0.2
5	55.9	-0.3	56.9	-0.5

本定量法ではマンガンは少しく過少に出る傾向がある。しかし僅少の誤差の範囲に入る程度である。

6) Ti との分離定量

既報の硝酸ベリリウム液 10 cc と硫酸チタン溶液 10 cc (TiO として 0.0625 g) の混液に水を加えて 60 cc となし、6 N NH_4Ac 35 cc 並に 6 N HAc 40 cc を加え、0.05 % ブロムクレゾールパープル液 7 滴を加えて指示薬として 1.5 N NH_4OH を滴加して溶液が紫色を呈するに至らしめ次で 6 N HAc 20 $\sim$ 30 cc を加えて紫色より黄色を呈するに至らしめ液性を pH 5.0 附近に調節する。次で既述の 3 % オキシソ液を溶液を 60°C に加温し乍ら少しく過剰に加え 20 分後 $80\sim 90^\circ\text{C}$ に 15 分間加熱するに Berg⁵⁾ の云う結晶性沈澱である $\text{TiO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ を生ずる。沈澱はガラスフィルターで濾別し、温湯で洗ってから塩酸に溶解後、臭素酸カリウム滴定法によって間接に TiO_2 の量を求めた。濾液は 1) に従って BeO 量を求めた。本定量法においては加熱時間を十分にすることがある。これが不十分であると析出するチタンオキシソ錯塩は定量的に行かない。本実験では TiO_2 は -0.5 % 以内の誤差を以て、またベリリウムは少しく過大値を以て定量される。大体において BeO は +0.5 % 強の誤差を以て定量される。

第 6 表

回数	BeO 実験値 mg	誤差 mg	TiO ₂ 実験値 mg	誤差 mg
1	56.3	+0.1	62.1	-0.4
2	56.0	-0.2	62.3	-0.2
3	56.4	+0.2	62.2	-0.3
4	56.0	-0.2	62.3	-0.2
5	56.1	+0.1	62.0	-0.5

2. 緑柱石と近似の人工集成物中ベリリウムの定量について

一般にベリリウムはアルミニウムに随伴して分布されている。しかし主要な資源鉱石は緑柱石が主要なものとせられこれが工業的見知からベリリウムの抽出分離に種々技術的難点の存するは周知の事実である。著者はこれが解決をなさんとしてその研究を行ったがその詳細を以下順を追って記述することにした。

1) 熔融に対する基本的考察

緑柱石に対する融剤による加熱処理に対して Schoeller および Powell⁹⁾ によれば試料を Na_2CO_3 で熔融後、熱湯処理を行い Be より Al を分離している。しかし濾液より硅酸、Al を残渣中より硅酸、Al, Ca, Mg を検出し不完全である。同様な実験に Wunder および Wender の発表⁷⁾があるがこの方法では $\text{Be}(\text{OH})_2$ の析出の際、硅酸の混在が問題である。工業的処理として CaO または CaO および無水 Na_2CO_3 による熔融法が発表されている⁸⁾。これ等の検討の結果融成物が 2 N HCl に完全に溶解しないし且つ生じた BeO は部分的にしか溶解しない。その上塩基性硅酸アルミニウムを随伴しこれを水で処理後、更に酸を以て処理する等の面倒さがある。著者は緑柱石⁹⁾と近似の人工成分の混合物として Al_2O_3 0.085 g, BeO 0.042 g, CaO 0.007 g, MgO 0.008 g 並に Fe_2O_3 0.008 g および SiO_2 0.214 g の各混合試料 (BeO としての含量 11.54%) に KOH 4.2 g, 無水 Na_2CO_3 4.8 g, KNO_3 3.5 g を加えニッケル坩堝中で電気坩堝炉を用いて 35 分間加熱熔融せしめ、冷後 2 N HCl 60~80 cc を用いて温時処理するに試料の約 82.8% が溶解したる後約 17.2 % はどが残渣物として得られるを知った。本残渣中には大部分硅酸、酸化ベリリウムを含有している。

また別に既述の如く試料を新しく取って熔融してから $\text{Be } 60^\circ\text{H}_2\text{SO}_4$ (約 80 % H_2SO_4) 40 cc を加え暫時放置して融塊を完全に溶解させる。この際溶液を加熱すれば濃縮され硅酸がゲル状に析出して来るからこれを分離するに好都合である。従って著者は後者の処理法を採用した。

II 緑柱石と近似の人工集成物中のベリリウム定量法 (1)

試料を 1 の場合に従って熔融せる後 $\text{Be } 60^\circ\text{H}_2\text{SO}_4$ 40 cc に溶解させてこれを 300°C 附近で徐々に加熱し SO_3 の白煙を生じ硅酸の析出をみたら更に加熱を続け殆ど蒸発乾涸し、再び既述の H_2SO_4 20 cc に熱時可溶性分を溶解し水 40 cc を添加、再び加温して不溶性硅酸を濾別する。これを一旦 2 % H_2SO_4 で更に温湯で洗滌後濾液並に洗液を合併し 10 N NaOH で沈澱の生じない程度に殆ど中和し重湯煎上において加熱濃縮し全容を 80 cc となし 6 N HCl 数滴を添加し、溶液を弱酸性に保って第 7 報¹⁰⁾に従い常温で H_2S を 20 分間導入する。次で NH_4Ac の結晶を飽和する程度に加え (2 N HAc 30 cc + 2 N NH_4Ac 70 cc) の混液 25 cc を追加し液性を pH 5.0 附近になし、 H_2S を 15 分間導入して熔融の際混入されたニッケルを鉄と共に硫化物として沈澱せしめる。これ等の沈澱は濾取してから既述の HAc 並に NH_4Ac 混液に少量の H_2S を含有させた洗滌液で洗滌、この際の濾液並に洗液を合併し水浴上で Br_2 水の添加の許に加熱し H_2S を駆逐する。次で溶液を 80 cc となし、第 1 報におけると同様にして¹¹⁾、10 % Na_2CO_3 を濁濁を生ずる程度に加える。次で 5 % HNO_3 を滴加して溶解せしめる。ここに 1 M NH_4NO_3 50 cc 並にメタノール 40 cc を加え 80°C で 50 分間水浴上で加熱する。生じた $\text{Al}(\text{OH})_3$ および $\text{Be}(\text{OH})_2$ を濾別する。この際必要あれば沈澱を 5 % HNO_3 に溶解再沈澱せしめるとよい。次にここに得たる沈澱は 12 N HCl 20 cc に溶解、一旦水浴上に蒸発乾

涸する。この物を 12 N HCl 25 cc で処理溶解せしめたる上、エーテル 30 cc を添加し HCl ガスを飽和した 12 N HCl およびエーテルの同容積の冷混合液で洗滌する。濾液並に洗液を合併し一旦蒸発してからエーテルを除去、一水 60 cc に溶解し 6 N NaOH で殆ど中和する。次で 6 N NH_4Ac 20 cc および 0.05 % ブロムクレゾールパプル液 5 滴を加え 1.5 N NH_4OH を溶液が紫色を呈する迄加え液性を pH 6.8 附近となし 3 % オキシソ液 (2 N HAc に溶解 (20 cc を加え重湯煎上で 60°C で 15 分間加熱し更に 6 N NH_4Ac 15 cc を加え 90°C で 20 分間加熱し 10 分間静置し生じた $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ を濾別する。これを中性の温 (40°C) 1 % NH_4NO_3 液で洗滌し洗液と濾液を合併し、水浴上で蒸発濃縮し濃 H_2SO_4 並に濃 HNO_3 各 10 cc を加えて加熱し蒸発乾涸する。次で水 60 cc に溶解し 3 g NH_4NO_3 を添加ブロムチモールブルー液 3 滴を加えて溶液を一旦加温し 40°C 附近に冷却してから 1.5 N NH_4OH より溶液が青変する程度にアルカリ性となし $\text{Be}(\text{OH})_2$ を沈澱させこれを濾取した後、これを予め 40°C となせる中性 1 % NH_4NO_3 で洗滌し 115°C で 2.5 時間乾燥後熱灼して BeO として定量する。今これを表に示すと第 7 表の如くである。

次に定量結果を示す。

第 7 表

回数	BeO 理論値 (mg)	BeO 実験値 (mg)	誤差 (mg)	誤差 %	備 考
1	42	43.8	+1.8	+0.49	誤差 平均 +0.5 % 過大となる
2	"	43.9	+1.7	+0.52	
3	"	43.6	+1.6	+0.38	
4	"	44.0	+2.0	+0.54	
5	"	44.4	+2.4	+0.68	
6	"	44.2	+2.2	+0.63	
7	"	43.4	+1.4	+0.33	
8	"	43.8	+1.8	+0.49	硫酸並に 弗酸処理 硅酸を除去す
9	"	42.4	+0.4	+0.10	
10	"	41.7	-0.3	-0.09	
11	"	41.5	-0.5	-0.14	
12	"	42.3	+0.3	+0.08	

本定量においては最後に得られる BeO 中に SiO_2 が 1.8 mg 乃至 2.4 mg 含有するを知ったから SiO_2 を除去する必要がある。9 回乃至 12 回に行った濃 H_2SO_4 並びに弗酸 (40%) で熱時処理して珪酸を弗化珪素として揮散せしめた場合は好結果である。かかる際は誤差は $\pm 0.14\%$ 以内である。なおこの際に $\text{BeO} + \text{SiO}_2$ を I の場合に従って熔融し、これを温湯で珪酸を溶出後 $\text{Be}^{60^\circ}\text{H}_2\text{SO}_4$ に溶解後一旦 10 N NaOH で中和する。次で重湯煎上で加熱濃縮し全容を 80 cc となし 50°C 附近に冷却後 3.5 g NH_4NO_3 を加え既報の如く 1.5 N NH_4OH より $\text{Be}(\text{OH})_2$ を沈澱せしめ NH_4NO_3 洗滌液で洗滌後乾燥焼灼して BeO とする。

第 8 表

回数	BeO 理論値 mg	BeO 実験値 mg	誤差 mg	誤差 %
1	42	42.6	+0.6	+0.15
2	//	41.7	-0.3	-0.09
3	//	41.8	-0.2	-0.06
4	//	42.3	+0.3	+0.08
5	//	42.4	+0.4	+0.10

本実験の場合は少しく誤差は過大に傾くを知る。

(2)

既報の試料を I の場合に従い熔融した後 II と同様に $\text{Be} \cdot 60\% \text{H}_2\text{SO}_4$ で処理し、珪酸を濾別し溶液を NaOH で中和して水浴上で加熱濃縮し、全容を 60 cc となし、第 1 報¹¹⁾におけると同様にして 10% Na_2CO_3 を溶液が濁濁を呈する程度に加える。次に 5% HNO_3 を滴加して溶解し 1 M NH_4NO_3 50 cc 並にメタノール 40 cc を加えて 80°C で 50 分間水浴上で加熱する。生じた $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ は一旦濾別し夾雑する多少の他の水酸化物を除去する目的で既述の HNO_3 に溶解再洗せしめる。次にこれ等の洗滌は 6 N HCl 30 cc に溶解の上、水浴上においてシロップ状に濃縮後分液漏斗に取り、エーテル塩酸混液 (6 N HCl 100 cc とエーテル 150 cc の混液) 20 cc を毎回加えてよく振盪して FeCl_3 をエーテル層に分取し、前後 5 回操作して鉄分を殆んど除去する。エーテル層を分取せる塩酸・性水性液は加温してエーテルを除き、濃縮して全容を 50 cc となし 6 N NaOH で殆んど中和し常温で H_2S を 20 分間通じ NH_4Ac の結晶を飽和する程度に加えて更に (2 N HAc 30 cc + 2 N NH_4Ac 70 cc) の混液 25 cc を加えて液性を pH 5.0 附近となし、 H_2S を 15 分間通じ念のため残存する FeS 並に NiS を除く。次いでこの者は前記の酢酸並びに酢酸アムモニウム混液に H_2S を含有せしめた洗液で洗滌し、濾液は洗液と合併して Br_2 水を添加の許に加熱して H_2S を駆逐する。かくして鉄を除去し、6 N NH_4Ac 20 cc および 0.05% プロムクレゾールブルー液 5 滴を加え II の場合の如く液性を pH 6.8 附近としてオキシソ液より $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ を洗滌せしめて濾別し、既報の如く濾液より NH_4OH により $\text{Be}(\text{OH})_2$ を析出せしめ、 BeO となし更に H_2SO_4 と弗酸とより熱時処理して珪酸を除きベリリウムを定量

する。いまこれを表に示すと次の如くなる。

定量結果を次に示す.

第 9 表

回数	BeO 理論値 mg	BeO 實驗値 mg	誤差 mg	誤差 %
1	42	41.8	-0.2	-0.06
2	//	41.6	-0.4	-0.14
3	//	41.7	-0.3	-0.09
4	//	41.8	-0.2	-0.06
5	//	42.4	+0.4	+0.10
6	//	42.3	+0.3	+0.08
7	//	41.4	-0.6	-0.14
8	//	42.3	+0.3	+0.10
9	//	41.6	-0.4	-0.14
10	//	42.6	+0.6	+0.15

本定量法においても I の場合と同様で珪酸が BeO 中に僅少来るから H_2SO_4 並に弗酸処理を行うか炭酸アルカリ等の融剤を用いて熔融し熱湯処理によって珪酸を溶出する手段が必要である。

本研究を行うに当り御指導下された京都大学石橋雅義教授に深謝し、御激励を頂いた京都薬科大学藤井学長に御礼申し上げる。

文 献

- 1) H. B. Knowles : *Bur. Stand. J. Res.* **15**, 87 (1935).
Angew. Chem., **14**, 1149 (1901).

- 2) H. Fischer, G. Leopoldi : *Wiss. Veröffentl. siemens-konzern*, **12**, Heft I, 44 (1933).
- 3) R. Berg : *Z. Anal. Chem.*, **71**, 171 (1927).
A. A. Benedetti-Pichler, W. F. Spikes : *Mikrochemie, -Emich-Festscher*, S1 (1930).
- 4) R. Berg : *Z. Anal. Chem.*, **76**, 196 (1929).
- 5) R. Berg, M. Teitelbaum : *Z. Anal. Chem.*, **81**, 1 (1930).
- 6) W. R. Schoeller, A. P. Powell : *The Analysis of Minerals and Ores of the Rare Elements*.
- 7) M. Wunder, P. Wenger : *Z. Anal. Chem.*, **51**, 470 (1912).
- 8) F. P. 739104 (1932), Bri. p. 384, 926 (1932).
A. P. 1982873 (1928).
- 9) 柴田, 植村 : 日化 43 帙 57 (1922).
植村 : 日化 44 帙 299 (1923).
- 10) 秋山 : 本誌, **2**, 460 (1953).
- 11) 秋山 : 本誌, **1**, 133 (1952).

(東京大学工学部工業分析化学教室*) (昭和 30 年 11 月 30 日受理)

赤外線吸収スペクトルによる定量分析 (第 5 報)

アルミニウムステアレート法によるナフタレンモノスルホン酸異性体
および β -ナフトールモノスルホン酸異性体の分析

田 中 誠 之

Quantitative Analysis by Infrared Absorption Spectroscopy. V. Analysis of Isomers of Naphthalenemonosulfonic Acid and Isomers of β -Naphtholmonosulfonic Acid

SHIGEYUKI TANAKA

(Department of Industrial Analytical Chemistry, Faculty of Eng., Univ. Tokyo)

In the quantitative determinations of isomers of naphthalenemonosulfonic acid and isomers of β -naphtholmonosulfonic acid by infrared absorption spectroscopy, a method of homogeneous dispersion of the sample in chloroform by use of aluminum stearate as a dispersing agent has been applied. The result indicated that the quantitative determination of samples of the standard mixture of 2 isomers of naphthalenemonosulfonic acid can be made within 1% of standard deviation and that of 3 isomers of β -naphtholmonosulfonic acid with about 2% of standard deviation. A few improvements have been made in the preparation of sample, also a comparative investigation has been made with the quantitative determination of solid sample by infrared absorption spectroscopy.

(Received November 30, 1955)

緒 言

従来固体試料の赤外線吸収スペクトルによる定量分析は、主として二硫化炭素、四塩化炭素等のように赤外域に吸収をあまり示さない溶媒に溶解して、溶液の状態で行われていた。しかし、この溶液法はこれらの溶媒に不溶または難溶の物質に対しては無力であるので、最近そのような物質に対して種々の方法¹⁻⁶⁾が提案されて来ている。

このうちの一つにアルミニウムステアレート法があるが、これは Dolinsky が 1951 年に提案したもので、アルミニウムステアレートを分散剤として、赤外用溶媒中に試料を均一に分散させて溶液法と同様に測定しようとするもので、定量分析については比較的有効であると考えられるにも拘らず、Dolinsky の報告以後、殆どこの方法によって定量を行った報告は見られない現状である。そこで本報においては、溶液法にて分析困難なる固体試料につき、このアルミニウムステアレート法による分析を適用し、その改良すべき点及び他法との優劣難

易を比較検討してみた。

試料としては、ナフタレンをスルホン化した際生成する α -ナフタレンスルホン酸および β -ナフタレンスルホン酸並びに β -ナフトールをスルホン化した際生成するシェファー酸、クロセイン酸およびオキシトピアス酸の混合物を用いた。これらのものは、現在 2, 3 の分析方法が提案されているが、まだ十分なものがない状態であり、また赤外線吸収スペクトル法を利用しようとしても、赤外用溶液には殆ど溶けず、従来の溶液定量法によっては分析不能であったので、筆者はこれをアルミニウムステアレート法で解決しようと試みたものである。

実験方法

1. 装置 装置は Baird 製複光路型記録式赤外線分光器を用いた。

2. 標準純物質 標準純物質としては、 α -ナフタレンスルホン酸アンモニウム塩、 β -ナフタレンスルホン酸アンモニウム塩、シェファー酸アンモニウム塩、クロセイン酸アンモニウム塩およびオキシトピアス酸アンモニウム塩の 5 物質を用いた。これらの 2~16 μ 間の赤外

* 東京都文京区本富士町