サリチルアルデヒド-2-メルカプトアニルによる銅の分離定量^{*1}

(昭和 39 年 9 月 29 日 受 理)

飯 盛 喜 代 春・高 口 克 子†

サリチルアルデヒド-2-メルカプトアニルは水に難溶性で、アルコールに溶ける。この試薬は銅(Ⅱ)イオンと選択的に反応して緑色の難溶性の錯塩を生成し、沈殿となる。本試薬による銅の定量法は、試料に等容のアルコールを加え本試薬のアルコール溶液を計算量の 2~3 倍加え、約 40°C で約 1 時間とときどきかきまぜながら反応させる。生成した沈殿は分別し、これを 6N の熱塩酸で分解し、さらに煮沸して分解を完成するとともにサリチルアルデヒドを追いだし、分解生成物の 2-アミノチオフェノールを波長 240 mμ で吸光度を測定し、これから銅の量を算出する。妨害イオンは少なく、ニッケル、コバルトイオンが多量存在すれば少し影響する。さきに報告したサリチルアルデヒド-2-オキシアニルと同様銅の定量に用いることができる。銅の測定は 0.05~0.5 mg の間で満足な結果を得た。

1 緒 言

銅(Ⅱ)イオンの特異的な沈殿試薬としてのサリチルアルデヒド誘導体について種々の報告がされてきたが、これらの試薬は銅(Ⅱ)イオンと選択的に銅に反応して、難溶性の錯化合物を生成する。銅錯塩が生成する場合に反応は試薬の配位基が変われば大きな影響があることが考えられる。そこでさきに報告したサリチルアルデヒド-2-アミノチオフェノールのアミノフェノールの水酸基がチオール基に変わったサリチルアルデヒド-2-メルカプトアニルについて本報で検討した。

サリチルアルデヒド-2-メルカプトアニルも既報における試薬と同様に 3 座配位子であるから、これと銅(Ⅱ)イオンとの錯化合物には異常な構造が推定され、したがって銅に対しての特異性が考えられる。

この錯化合物については、さきに武藤¹⁾によるくわしい報告がある。この反応および定量方法については、本試薬(A)と銅(Ⅱ)イオンとにより生成した錯塩(B)を、6N の熱塩酸で分解し、その結果遊離された 2-アミノチオフェノール(C)の吸光度を測定し、これからアミンの量を求め、これと反応した銅の定量ができる。

その他の方法として、銅錯塩を分解して遊離した銅イオンの EDTA による滴定法は、pH を調整するために緩衝剤を加えると色がつき、終点が見にくく、沈殿がでる欠点があるがさらに検討を加えている。

分解生成物のアミノチオフェノールの吸光度を測定して、間接的に銅の量を求める方法は、微量の銅の定量に用いて満足な結果が得られた。

2 実験および結果

2.1 試薬および装置

2.1.1 硝酸銅標準溶液の調製：前報に準じて行なった。

2.1.2 6N 熱塩酸：特級塩酸を希釈し、約 6N にして加熱し、生成した銅錯塩を分解するのに用いる。

2.1.3 緩衝溶液

a) 塩酸-酢酸ナトリウム(pH 0.90~6.85)

b) 酢酸-酢酸ナトリウム(pH 3.51~6.41)

2.1.4 沈殿試薬溶液の調製

a) サリチルアルデヒド-2-メルカプトアニルの合成：2-アミノチオフェノール 1.25 g とサリチルアルデヒド 1.22 g をエタノール 30 cc に溶かす。その溶液を 2~3 時間、約 30°C の水浴上で放置すると、無色の結晶が析出する。これをアルコールに溶かして、水を徐々に加えて晶出して精製した。mp 149°C。

b) 本試薬のアルコール溶液：上記の方法で十分に精製した試薬 100 mg を 50 ml の熱アルコールに溶解する。なおこの試薬は長時間たつと次第に黄色をおび、錯塩をつくりにくくなるので

波 長 (mμ)
 —: 調整 1 箇月後
 ---: 調整 2 日後
: 調整直後

図 1 試薬の吸収曲線

*1 この報文を“サリチルアルデヒド誘導体による分析化学的研究(第7報)”とする；前報(第6報)、K. Isagai, *Bull. Chem. Soc. Japan* 投稿中。

† Kiyoharu ISAGAI, Katuko KOGUCHI 佐賀大学文学部化学教室、佐賀市本庄町

1) 飯盛, 日化 **83**, 450(1962).

2) 飯盛, 日化 **82**, 1172(1961).

3) Y. Muto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 1242(1960).

表 1 金属イオンと試薬の反応

イオン名	塩 類	イオンの量 (mmol)	試薬の量 (mmol)	pH (試薬添加前)	pH (試薬添加後)	沈殿の成否	色
—	—	—	0.054	—	—	—	無 色
Cu(Ⅱ)	Cu(CH ₃ COO) ₂	0.05	0.054	5.59	4.32	+	茶 色
Cu(Ⅱ)	Cu(NO ₃) ₂	0.05	0.054	3.89	2.99	+	黄緑色
Cu(Ⅱ)	CuSO ₄	0.05	0.054	4.18	2.97	+	〃
Co(Ⅱ)	Co(CH ₃ COO) ₂	0.05	0.054	7.09	6.48	+	濃茶色
Co(Ⅱ)	Co(NO ₃) ₂	0.05	0.054	6.31	3.51	+	緑 色
Co(Ⅱ)	CoCl ₂	0.05	0.054	6.38	3.11	+	〃
Ni(Ⅱ)	Ni(CH ₃ COO) ₂	0.05	0.054	7.21	6.63	+	柿 色
Ni(Ⅱ)	Ni(NO ₃) ₂	0.05	0.054	6.69	3.80	+	黄 色
Fe(Ⅲ)	Fe(NO ₃) ₃	0.05	0.054	1.86	2.75	—	茶 色
Cd(Ⅱ)	Cd(CH ₃ COO) ₂	0.05	0.054	6.81	6.69	—	黄 色
Cd(Ⅱ)	Cd(NO ₃) ₂	0.05	0.054	5.62	2.94	—	〃
Mn(Ⅱ)	MnCl ₂	0.05	0.054	5.50	4.12	—	〃
Pb(Ⅱ)	Pb(CH ₃ COO) ₂	0.05	0.054	5.78	5.12	—	〃
Pb(Ⅱ)	Pb(NO ₃) ₂	0.05	0.054	4.19	2.52	—	〃
Ba(Ⅱ)	Ba(CH ₃ COO) ₂	0.05	0.054	7.70	8.29	—	〃
Ba(Ⅱ)	BaCl ₂	0.05	0.054	6.71	5.31	—	〃
Al(Ⅲ)	Al(CH ₃ COO) ₃	0.05	0.054	4.32	3.15	—	〃
Al(Ⅲ)	Al(NO ₃) ₃	0.05	0.054	3.63	1.52	—	〃
Hg(Ⅱ)	Hg(CH ₃ COO) ₂	0.05	0.054	3.19	3.92	—	〃
Hg(Ⅱ)	HgCl ₂	0.05	0.054	3.79	1.22	—	〃
Zn(Ⅱ)	Zn(NO ₃) ₂	0.05	0.054	4.68	1.61	—	〃

使用直前にアルコールに溶かした方がよい。これは試薬が時間とともに変化していると考えられるのでそれを検討するためアルコールに溶かした直後と相当時間経過したのちの試薬について吸収曲線を求めてみた。その結果を図1に示す。

これからわかるように時間がたつにつれて吸収曲線の形は変化しないがごくわずかに長波長側にずれていることがわかる。これは時間がたつにつれて次第に試薬の中のチオール基が S-S 結合になるのであろうと思われる。

2.1.5 装置：分光光度計は日立製の EPU-2 型を使用した。また吸収セルは液層 10mm の石英製を用いた。

2.2 基礎実験

2.2.1 各種金属イオンとの反応：予備的実験として、種々の金属イオン、すなわち銅と類似の反応をすと考えられるもの、主として遷移金属、その他の金属イオンについて本試薬との反応、すなわち沈殿の成否、pH、色などについて検討し、表1の結果を得た。

この表からわかるように、本試薬は銅(Ⅱ)イオンに対しては、サリチルアルデヒド-2-アミノチオフェノールの場合と同様に非常に選択性がすぐれている。他の金属イオンは本試薬とはほとんど反応しないが、コバルト、ニッケルはいくぶん錯塩をつくる傾向がある。しかしそれも多量存在する場合のみである。銅(Ⅱ)イオンの場合は試薬添加後ただちに沈殿するが、銅が少ない場合は徐々に沈殿が出はじめる。鉄(Ⅲ)イオンとは沈殿は生じないが溶液の色が茶色になる。また、同じ銅(Ⅱ)イオンでも使用した塩の種類によって沈殿生成のようすが異なる。たとえば酢酸塩の方が、硫酸塩、硝酸塩より反応がはやいように思われる。沈殿の形状はかきの大きい、綿状で時間の経過とともに粒子は大きくなっていく。また錯塩ができるときには、溶液の pH が酸性側に移る。これは、試薬の水素イオンが錯塩生成の結果遊離するためである。

2.2.2 時間による沈殿生成量の変化：銅(Ⅱ)イオンを含んだ

試料に試薬を加えると、錯塩が生成して、初めにはコロイド状であるが、ふりまぜてよく混合させ、しばらく放置させると凝結して綿状の沈殿となり、時間の経過とともに沈殿の量が徐々に増加し、沈殿の粒子も大きくなり、ろ過が容易な状態になる。この状態を調べた結果は図2に示すとおりである。

図 2 時間による沈殿生成量の変化

図からわかるように、5分後では生成率は 64% ほどにすぎないが、10 分間では 92% で大部分沈殿し、30 分間放置すれば十分である。しかし、5 時間以上放置すれば生成率が減少する。これは、溶液中の試薬が酸化されて S-S 結合を起し、サリチルアルデヒド-2-メルカプトアニルの濃度が減少し、いったん生成した銅錯塩が解離するためではないかとも考えられるが、さらに検討する必要がある。それで実際の定量には 30 分～3 時間の間で行なうのがよい。

2.2.3 温度による沈殿生成量の変化：本試薬と銅(Ⅱ)イオンとの錯塩は温度をあげることによってよりはやく沈殿を完成させることが容易である。その結果を図3に示す。

図3 温度による影響

これによると、温度をあげることによって、徐々に沈殿の析出量が増していき、40°~50°Cで生成率100%となる。しかし、それ以上温度をあげると生成率は低下する。これは一度できた錯塩が分解し、沈殿の量が減少するのではないかと考えられる。実際には40°~50°Cで行なわれねばならない。

2.2.4 試薬の添加量による影響：銅錯塩は難溶性であっても微少の溶解度を有すると考えられ、したがって試薬の添加量によって沈殿の生成量に変化する。そこで試薬の量によっていかに沈殿の量が増えるかを検討するため、銅イオンを含む試料溶液に試薬を計算量の1倍、2倍、3倍と順次増して沈殿の生成量を調べ、図4のような結果を得た。

図4 試薬の添加量による影響

これによると、計算量、すなわち等モル加えた場合は約67%の銅が沈殿するにすぎないが、順次試薬の量を増加して2倍加えると完全に沈殿が生じ、さらに3倍まではほとんど変わらず沈殿は完全である。等モルでは生成した沈殿がある程度溶解していると考えられ、溶解度を小さくして沈殿をより完全に生成させるために試薬の過剰を加える必要があるが大過剰はさけねばならない。存在する銅を完全に錯塩として沈殿させるためには、銅の約2~3倍の試薬を添加すればよい。それ以上の添加は、沈殿の量を減少させる。試薬の量が少ないときは上澄液は無色であるが、多くなると黄色に着色する。

2.2.5 pH による影響：銅錯塩生成のpHによる影響は非常に大きく錯塩の生成にともない、溶液は酸性になり容易に分解さ

れてしまう。したがってpHが低いところでは錯塩は生成しにくい。

そこで、銅および妨害イオンと考えられるコバルト、ニッケルそれぞれのイオンについて、錯塩生成のpHによる変化を調べ、完全に銅錯塩の沈殿が生成する範囲を決定した。その結果を図5に示す。

図5 pH による影響

銅イオンについては、pH 0.9では約40%しか沈殿しないが、pH 1.9で93%でほとんど銅の大部分が沈殿する。さらにpHをあげて、pH 2.62では完全に銅錯塩が沈殿する。しかし、銅以外のイオン(コバルト、ニッケル)については、pH 3.9で両イオンともごくわずかに沈殿するのみである。したがって銅イオンのみの場合はもちろんであるが、ニッケル、コバルトが共存している場合でも銅錯塩を完全に沈殿させ銅の定量を行なう場合には、pH 2.62~3.9の間で行なえばニッケル、コバルトの影響はない。

2.3 銅の定量法

2.3.1 2-アミノチオフェノールによる定量法の検討

a) 2-アミノチオフェノールの吸収曲線：銅錯塩の分解生成物に示す吸収曲線が2-アミノチオフェノールによるものであることを確認するため銅イオンを含む試料3.25 ml (0.5 mg Cu) をとり、銅錯塩を生成させ、これを6Nの塩酸の熱溶液によって錯塩をサリチルアルデヒドと2-アミノチオフェノールに分解させ、煮沸してサリチルアルデヒドを除去して、2-アミノチオフェノールを遊離させ、全体を50 mlにした溶液について吸収曲線を求めた。また十分に精製した2-アミノチオフェノール1.8 mg をとり、上記と同様に処理したものについて吸収曲線を求めた。結果を図6に示した。

2-アミノチオフェノールは240 mμで吸収の極大を示し、錯塩分解処理したものと純粋な2-アミノチオフェノールとの吸収曲線は同じ形となり、また一致した波長で吸収の極大が得られた。したがって測定にあたっては240 mμの波長を用いた。この波長における銅イオンの吸収は銅イオンの濃度が非常にうすい(0.05~0.5 mg Cu/50 ml)のためにこの波長では影響しない。銅イオンの濃度0.5 mg/50 mlでは吸収はないが0.7 mg/50 mlでは0.01の吸光度を示し、この濃度以上では妨害する。

b) 2-アミノチオフェノールの検量線：精製した2-アミノチ

図6 2-アミノチオフェノールの吸収曲線

フェノールの種々の量を取り、全体を 50 ml にして、それぞれ 240 mμ における吸収を測定した。これを図 7 に示す。

2-アミノチオフェノールの濃度と吸光度とは 2-アミノチオフェノールの 0.075~0.8 mg の範囲で直線となる。また、2-アミノチオフェノールは中性付近で不安定に変化しやすいが酸性では安定で測定中は吸光度の変動はない。

図7 検量線

c) 銅イオンの定量法

定量操作: 試料として銅イオンを含む溶液を 10 ml とし、これに 2 ml の緩衝溶液を加えて pH 3~4 に調節し、水を加えて 20 ml とし、30 ml のアルコールを加えて全体を 50 ml とする。これに計算量の約 2.5 倍の試薬を加え、錯塩を沈殿させ、約 30 分~1 時間、約 40°C の恒温槽中に放置する。このとき、始めによくかきまぜたあとはそのまま放置した方がよい。沈殿が完成してからガラスフィルター (No. 4) で吸引ろ過し (傾斜ろ過する) アルコール (1:3) で沈殿を十分に洗浄する。つぎに沈殿を 1:1 の熱塩酸で分解し、ろ液は始めの容器にうける。ろ液はさらに分

解を完全にするために沸騰するまで熱し、煮沸を 15 分間つづける。この操作によりサリチルアルデヒドが追いだされる。サリチルアルデヒドは 240 mμ で相当吸収があるので、これを完全に除去しなければならない。冷却後一定量 (50 ml) にうすめて吸光度を測定し、間接的に銅を求めることができる。

検量線: 銅イオンを含む種々の濃度のものについて、前記の定量法にしたがって銅錯塩を生成させ、それを分解して遊離された 2-アミノチオフェノールの吸光度を測定し、銅イオンの量との関係求めた結果を図 7 に示す。

求めた検量線は、銅として 50 ml 中に 0.05~0.5 mg の間で直線となり、2-アミノチオフェノールの吸光度の測定により銅の量を求めることができる。

2.4 妨害イオンの影響: 2.3.1 (c) の操作で銅を定量する場合、妨害イオンを検討するにあたってまず本試薬と錯塩をつくりやすい金属イオンについて考えなければならない。定性的な検討の結果は表 1 に示すとおり、銅以外の金属はほとんど錯塩をつくらないが、さわめて多量共存する場合はコバルト、ニッケルも沈殿を生ずる。また沈殿はつくらないが褐色を呈し、銅錯塩の生成を妨害するものに鉄(Ⅲ)がある。これを各イオンについてそれぞれ検討してみた。その結果を表 2 に示す。

この表からわかるように、コバルト、ニッケルイオンは銅イオンの 1/2 量まで存在すればほとんど妨害はないが、それ以上存在すれば誤差が大きくなる。しかし、コバルト、ニッケルの各イオンが銅イオンと共存せず、単独で存在する場合は 1.67 mg まで

表 2

塩 類	イオンの 添加量 (mg)	銅イオン 添加量 (mg)	銅イオン 測定値 (mg)	差 (%)
Co(NO ₃) ₂	1.67	0.00	0.00	0.0
Co(NO ₃) ₂	0.17	0.33	0.34	+3.0
Ni(NO ₃) ₂	1.67	0.00	0.00	0.0
Ni(NO ₃) ₂	0.17	0.33	0.34	+3.0
Ni(NO ₃) ₂	0.66	0.33	0.30	-9.1
Fe(NO ₃) ₃	0.17	0.33	0.32	-3.0
Co(NO ₃) ₂	0.17	0.33	0.34	+3.0
Ni(NO ₃) ₂	0.17			
Co(NO ₃) ₂	0.08	0.33	0.33	0.0
Ni(NO ₃) ₂	0.08			
Ni(NO ₃) ₂	0.17	0.33	0.36	+9.1
Fe(NO ₃) ₃	0.17			
Ni(NO ₃) ₂	0.08	0.33	0.33	0.0
Fe(NO ₃) ₃	0.17			
Co(NO ₃) ₂	0.17	0.33	0.33	0.0
Fe(NO ₃) ₃	0.17			
Co(NO ₃) ₂	0.08	0.33	0.33	0.0
Fe(NO ₃) ₃	0.17			
Ni(NO ₃) ₂	0.17	0.33	0.35	+6.1
Co(NO ₃) ₂	0.17			
Fe(NO ₃) ₃	0.17	0.33	0.34	+3.0
Ni(NO ₃) ₂	0.08			
Co(NO ₃) ₂	0.08	0.33	0.34	+3.0
Fe(NO ₃) ₃	0.17			

存在しても錯塩はできず沈殿も生じない。銅と共存すればニッケル、コバルトイオンが大きく影響するのは銅錯塩の沈殿が生ずるとき、ニッケル、コバルトの錯塩も共沈してくるのではないかと考えられる。その他、ニッケル、コバルト、銅の各イオン三つが共存しても、ニッケル、コバルトの各イオンが銅イオンの量の 1/2 量存在する場合、妨害にならない。鉄の影響は非常に大き

く、鉄の共存の場合にはあらかじめ大部分を除去しなければならない。ただし、鉄も銅イオンの1/2量まではほとんど影響しない。またニッケル、コバルトのイオンでニッケルイオンの方がコバルトイオンよりやや妨害する傾向がある。

以上のような条件を用いることによって銅イオンを満足に定量

できる。本試薬はさきに報告したサリチルアルデヒド-2-オキシアニルと同時に銅イオンに対し選択性のある試薬であると考えられる。

(1964年4月, 日本化学会第17年会講演)

タリウム(III)-キシレノールオレンジ錯体を利用するヒドロキノンの間接吸光光度定量法

(昭和39年10月9日受理)

酒 井 堂 兆†

過剰のタリウム(III)によるヒドロキノンの酸化とキシレノールオレンジを用いる余剰のタリウム(III)の吸光光度定量法とに基づくヒドロキノンの間接定量法を行なった。

2N 酢酸溶液 5 ml で酸性としたヒドロキノン溶液にヒドロキノンの約2倍量の硝酸タリウム(III)を加える。これを沸騰水浴中で30分間熱し、流水で冷却し25 ml メスフラスコに移す。1×10⁻³ mol/l キシレノールオレンジ溶液 4 ml を加えて標線まで水を加える。この溶液の吸光度を試薬ブランク溶液を対照液として518 mμで測定する。

本法によって5~55 μg ヒドロキノンが平均誤差 ±1.5% で定量できる。反応の感度は0.005 μg/cm² である。上記の条件で誤差の原因と思われるヒドロキノンの空気酸化はほとんど無視できる。

1 緒 言

微量ヒドロキノンの吸光光度定量用試薬としてリタングステン酸塩¹⁾²⁾, 4-アミノアンチピリン³⁾, 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンとエタノールアミン-ピリジン⁴⁾, フロログルシン⁵⁾⁶⁾ などがある。

外崎ら⁷⁾はタリウム(III)をキシレノールオレンジを発色剤とする吸光光度法によって定量した。

著者はヒドロキノンをタリウム(III)で酸化し、過剰のタリウム(III)を外崎らの方法で測定することによって間接的にヒドロキノンを定量する方法を検討した。その結果、タリウム(III)とヒドロキノンを熱時酢酸溶液中で反応させればヒドロキノンは完全にキノンに酸化され、5~55 μg のヒドロキノンについて間接定量が可能であることがわかったので報告する。本法のように金属と金属指示薬を利用したヒドロキノンの吸光光度定量法についてはまだ報告されていない。

2 実験方法

2.1 試薬および実験装置

ヒドロキノン(以下 H₂Q と略記する): 既報⁸⁾のとおりである。

実験のたびごとに1×10⁻⁴ mol/l 溶液をつくって用いた。

キシレノールオレンジ(以下 XO と略記する): 既報⁹⁾のとおりに1×10⁻³ mol/l 溶液をつくって用いた。

硝酸タリウム(III): 市販酸化タリウム(I)を用い塩酸で加熱溶解し、過剰のアスコルビン酸を加えて塩化タリウム(I)として沈殿させる。これをろ過し、水洗したのち王水で溶かし蒸発乾固する。これを硝酸で溶かし、水でうすめたのち暖めながら希アンモニア水を加えてはげしくかきまぜ微塩基性とし水酸化タリウム(III)の沈殿をつくる。傾斜法で塩素イオンの反応がなくなるまで洗う。これを硝酸で溶かし1.013×10⁻³ mol/l の硝酸タリウム(III)をつくり保存液とした¹⁰⁾。これは0.5N 硝酸溶液である。タリウム(III)はXOを指示薬としEDTAで標定した⁹⁾。

各種の酸、塩基および塩: 市販特級品をそのまま用いた。

実験装置: 伊藤超短波 spectrophotometer を用いた。必要に応じて日立製作所製 EPV-2 型分光光度計を併用した。

2.2 実験法

50 ml の三角フラスコに1×10⁻⁴ mol/l H₂Q の一定量(0.5~5.5 ml)をとり、1×10⁻⁴ mol/l タリウム(III)溶液の一定過剰量(過剰のタリウム(III)は10~100 μg)を加えて適当な酸性溶液とし全容を14 ml としてタリウム(III)とH₂Q とを反応させる。これを25 ml のメスフラスコに移し過剰のXO溶液を加えて25°C に15分間放置したのち、518 mμにおいてまったく同様な操作によって調製した試薬ブランク溶液を対照液として吸光度を測定する¹⁰⁾。

*1 この精製法は外崎、小友らによる。

9) 上野, "キレート滴定法" 南江堂(1961)p. 317.

*2 外崎、小友らによればタリウム(III)-XO 錯体は518 mμ(XO対照)に吸収極大を有し、酢酸を0.25~0.7N になるように加えたとき溶液の吸光度がもっとも高く、かつ錯体は最安定である。検量線は10~100 μg タリウム(III)の範囲でBeerの法則にしたがう。見かけのモル吸光係数は21300 である。タリウム(III)-XO キレートは発色後30分以上経過すると徐々に吸光度が減る。

† Takayoshi SAKAI 青森県立板柳高等学校, 青森県北津軽郡板柳町
1) F. D. Snell, C. T. Snell, "Colormetric Methods of Analysis" 3rd. Ed., Vol. III(1953)p. 129.
2) J. Halmekoski, Suomen Kemistilehti 32, 274(1959); Anal. Abstr. 7, 4847(1960).
3) A. Rieche, L. Redinger, Chem. Tech. 10, 41(1958); Chem. Abstr. 52, 14433(1958).
4) D. P. Johnson, F. E. Critchfield, Anal. Chem. 33, 910(1961).
5) A. A. Belyakov, Tr. Komis po Analit. Khim. Akad. Nauk SSSR, Inst. Geokhim. i Analit. Khim. 13, 405(1963); Chem. Abstr. 59, 8128(1963).
6) Yu. A. Kashevarova, Lakokrasochnye Materialy i ikh Primenniy 1963, (5), 47; Chem. Abstr. 60, 2332(1964).
7) 外崎、小友, 日本化学会第15年会講演(1962年4月).
8) 酒井, 日化 85, 30(1964).