ケイ酸のゲル化による氷の濁りについて (II)*

pH および共存塩類とケイ酸のゲル化との関係

永 沢 信**

著者¹⁾はさきに、製氷用水に含まれるケイ酸が凍結によってゲル化して氷に白色不透明の部分をつくり、このゲルは水に溶けないために融解水のなかに固形物となって浮遊し、食用水あるいは冷菓の商品価値が著しく低下すること、またこのような現象はある pH の範囲内でおきるらしいことを報告したが、引続き、ケイ酸液を用いて pH および共存塩類とゲル化の関係、およびそれと関連する 2~3 の条件について検討したところ、ケイ酸のゲル化の原因がある程度推論できるような結果が得られたので以下に報告する。

実験方法

1. 製氷方法

製氷中の種々の条件が実験結果に影響を与えることが考えられるので、実際の製氷工場で試験をするのがもっとも適当なのはもちろんであるが、製氷工場では実験操作上の障害が多いので、市販の低温保存箱を利用して実験を行なった。すなわち、実験条件に合わせて調製した試料水 1 l を製氷容器に入れ、 -20°C ~ -23°C に調節した低温保存箱のなかで製氷した。製氷容器は凍結による水の膨張に耐え、しかも異物が溶出ししないものである必要上、接ぎめなしのステンレススチール製容器を使用した。試料水の pH が低いときにはある程度の鉄の溶出がみられた。たとえば pH 3 の試料水を入れて室温に 25 時間放置したところ、 $0.21\sim 0.24\text{ ppm}$ の鉄が検出された。しかし、このように pH の低い試料水による実験はそれほど件数が多いのでそのまま実験を進めた。

ケイ酸の状態が時間的に変化することが知られているので、試料水は実験開始直前に調製し、その一部を取って各成分を定量してから製氷を開始したが、調製してから製氷開始までは短時間で、ケイ酸の状態に変化がない

ことを数回の実験で確かめておいた。

所定の時間で製氷したのち氷塊を取り出し、 25°C 以下で融解し、融解水を定量用濾紙 (東洋濾紙, No. 5 A) で濾過し、濾紙は灰化してケイ酸ゲルを重量法²⁾で定量した。濾液のケイ酸は重量法 (全ケイ酸) および比色法³⁾によって定量し、さらに pH、共存塩類などについても測定した。

2. 試料水の調製

ケイ酸液は、化学用ケイ酸ナトリウム液 (水ガラス) を溶解して調製した。pH は塩酸、硫酸またはケイ酸酸性液を用いて調整したが、ケイ酸ナトリウムを中和するばあいは種々の条件によってケイ酸の状態が変動⁴⁾することが知られているので、中和の条件はできるだけ一定にするように注意した。

大部分の実験はケイ酸の濃度を 80 ppm SiO_2 にして行なったが、一般の飲料水として使われている天然水のケイ酸濃度はほぼこの範囲以内にあるという実用的な条件を考慮して選んだ濃度である。共存塩類についての実験では、普通に天然水に含まれている成分としてナトリウム、カルシウム、マグネシウムおよび鉄の、塩化物、硫酸塩および重炭酸塩を選んだ。いずれも試薬 1 級品またはそれを原料として調製した塩類を用い、ほかの不純物の混入を避けた。

塩濃度はいずれも水道水および飲料水の水質基準値を参考にして、ナトリウム塩は 6 mM 、カルシウムおよびマグネシウム塩は 3 mM 、鉄は 0.3 ppmFe とした。

3. 実験結果の表示について

ケイ酸濃度は SiO_2 としての ppm で表わした。

融解水を濾過したときに、濾紙上に残ったケイ酸ゲルの量を、試料水に含まれるケイ酸の総量に対する百分率で示したものが「ゲル分率」である。

濾液には分子分散状 (イオン状も含めてこう呼んでお

* 食品加工における用水の影響とその対策 (第 5 報)

** 東北大学農学部 (仙台市北 6 番丁 210)

On the Muddiness of Ice, Caused by Formation of Insoluble Silica-gel. (II). The effect of pH of water and its impurities. By SHIN NAGASAWA.

第1表 塩酸によって pH を調整したときの製氷によるケイ酸のゲル化

(ケイ酸濃度 80 ppm SiO_2 , 製氷時間 25 時間)

試料水の pH	3.0	4.0	4.5	5.0	5.5	7.0	8.5	10.0
融解水の pH	3.0	4.0	4.4	4.9	5.4	6.9	7.0	8.3
ゲル分率 (%)	0	0.8	1	0.4	96	91	86	40
A 型分率 (%)	97	88	85	84	4	8	11	57
B 型分率 (%)	3	10	13	15	0.2	0.4	3	3

注: pH 調整前のケイ酸ナトリウム液 (80 ppm SiO_2) の pH は 10.3

く) のケイ酸と、濾紙を通りぬけたコロイドケイ酸とが混在すると思われる。後藤⁴⁾は、コロイドケイ酸が共存するケイ酸液に比色分析用の発色剤を加えたときに、直ちに発色する部分を A 型ケイ酸、やや時間が経過してから発色する部分を B 型ケイ酸と名づけて分類したが、A 型は主として分子分散状ケイ酸およびそれに近い数分子以下が重合したケイ酸であり、B 型はそれ以外の重合ケイ酸であると考えられる。著者も濾液のケイ酸について A 型と B 型とを分別して、ケイ酸のゲル化の経過を知る資料としたが、それらの量を試料水に含まれている全ケイ酸量に対する百分率で示したものを「A 型分率」および「B 型分率」とした。

実験結果

1. pH とゲル化との関係

塩酸によって pH を調整して製氷した結果は第 1 表のとおりである。

ゲル化は pH 5 付近まではきわめて少なく大部分のケイ酸が A 型であるが、それ以上の pH になるとゲル化が著しくなり、pH 8 くらいまではケイ酸の 90% またはそれ以上がゲル化する。pH が 8.5 以上になれば再びゲル化の傾向がしだいに減少するが、pH 10 でも 40% はゲル化する。もちろん、この傾向は、果して凍結してもゲル化しにくいのか、それとも凍結によってゲル化はするけれども融解の途中で再び溶解するために測定した時点においては A 型になっていた、ということなのかは疑問であるが、氷塊を製氷容器から取り出した直後の肉眼的な観察では、pH が低いときには水のなかの濁りもきわめて少なく、清澄な水ができていたことからみて、やはり凍結によるゲル化そのものが少ないのであろう。

なお、pH が高くなると試料水と融解水とで pH の差がかなり大きい、この原因がなんであるかはよくわからない。

以上のようなゲル化の傾向が、塩酸または塩素イオンによるものではないかを確かめるためにつぎの実験を行

第2表 硫酸およびケイ酸酸性液によって pH を調整したとき、およびそれに Cl^- を添加したものの製氷によるゲル化(ケイ酸濃度 80 ppm SiO_2 , 製氷時間 25 時間, 試料水の pH は 7.0)

試料水の種類	①	②	③
融解水の pH	6.5	6.9	6.6
ゲル分率 (%)	88	96	94
A 型分率 (%)	10	4	6
B 型分率 (%)	1	0.8	0.8

なった。① 硫酸によって pH を調整した試料水。② ケイ酸ナトリウム液を H^+ 型の強酸性陽イオン交換樹脂によって $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ の交換を行なってつくったケイ酸酸性液によって pH を調整した試料水。③ 上記 ② の試料水に、塩酸で pH を調整したときに混入するのと同濃度に塩素イオンを添加 (NaCl 使用) したものの。

これら ①～③ の実験の結果を第 2 表に示す。

塩酸によって pH を調整したときと大差なく、ケイ酸の 90% またはそれ以上がゲル化することが明らかである。

水道水および飲料水に許容される pH は 5.8～8.6 であるが、ちょうどその pH 範囲でもっともよくゲル化がおきることになるから、実用上はかなりめんどろな問題になる。

しかし、以上の実験によって、pH が 5 以下であればケイ酸はほとんどゲル化しないことがわかったので、もしそうであれば有機酸によって pH を低くしている冷菓などでは、ゲル化の心配がないはずであるが、弱酸では解離平衡が複雑で、低温になると pH が大きく変動することもあるから、種々の有機酸によって pH を 5 に調整したものを製氷してみた。結果を第 3 表に示す。

この結果によると、有機酸によって pH を調整すると、pH が同じでもゲル化も、A 型と B 型の分率もかなり差があり、鉱酸によって pH を 5 に調整したものと比べるとゲルや B 型が著しく多い。有機酸は解離度が小さいが、低温になるために一層解離度が低下して、かなり

第3表 有機酸によって pH を調整したときの製氷によるケイ酸のゲル化

(ケイ酸濃度 80 ppm SiO₂, 製氷時間 25 時間)

酸 の 種 類	塩酸 (対照)	乳 酸	酢 酸	クエン酸	酒石酸	
試 料 水 の pH	5.0	4.9	5.0	5.0	5.0	4.0
融 解 水 の pH	4.9	4.8	4.7	4.9	5.0	4.0
ゲ ル 分 率 (%)	0.6	8	48	67	90	52
A 型 分 率 (%)	35	48	25	19	3	30
B 型 分 率* (%)	15	44	27	14	7	18

注: * 計算値

第4表 塩化物が共存するときの製氷によるケイ酸のゲル化

(ケイ酸濃度 80 ppm SiO₂, 製氷時間 25 時間)

塩 の 種 類 と 濃 度	NaCl 6 mM		CaCl ₂ 3 mM		MgCl ₂ 3 mM		FeCl ₃ 0.3 ppm Fe
試 料 水 の pH	7.0	8.5	7.0	8.5	7.0	8.5	7.0
融 解 水 の pH	6.9	7.1	7.0	7.1	6.8	7.1	7.1
ゲ ル 分 率 (%)	79	75	77	67	77	73	89
A 型 分 率 (%)	20	22	23	30	17	24	11
B 型 分 率 (%)	0.8	0.4	1	2	5	2	0.1

pH が高い条件で凍結することになってしまったためではないかと思われるが、0°C 以下の解離度がはっきりしないし、また凍結の進行に伴う水中成分の濃縮との関係も考えなければならないので、この点については目下検討中であるが、実際的な問題としては、有機酸によって酸味をつけた冷菓などでは pH がかなり低くとも、ケイ酸がゲル化するおそれがあるということを知っておく必要がある。

2. 塩類の共存とゲル化との関係

各種の塩類が共存したときのケイ酸のゲル化についての実験結果は第 4~6 表のとおりである。なお、pH の調整には、塩化物のときは塩酸、硫酸塩のときは硫酸、重炭酸塩のときはケイ酸酸性液を用いた。

第5表 硫酸塩が共存するときの製氷によるケイ酸のゲル化

(ケイ酸濃度 80 ppm SiO₂, 製氷時間 25 時間)

塩の種類と濃度	Na ₂ SO ₄ 6 mM	CaSO ₄ 3 mM	MgSO ₄ 3 mM	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 0.3 ppm Fe
試料水の pH	7.0	7.0	7.0	7.0
融解水の pH	6.4	6.7	6.4	6.5
ゲル分率 (%)	85	77	75	89
A型分率 (%)	15	23	22	11
B型分率 (%)	0.4	0.5	2	0.2

ナトリウム、カルシウム、マグネシウムの塩化物、硫酸塩、重炭酸塩のどれかが共存すればゲル化が少なくなった。

pH の変化は塩化物と硫酸塩とは塩類がないばあいと同様の傾向で、凍結前と融解水とではほとんど変わらないかやや低下する傾向であるが、重炭酸塩では、融解後のほうがやや上昇する傾向がみられた。これは凍結や融解によって HCO₃⁻、CO₃²⁻、CO₂ 相互の平衡がやや変動するためであろうと思われる。

鉄塩が共存してもゲル化はほとんど変わらない。これは鉄塩が微量なためと思われるが、この量は水道水や飲料水の許容限界であるから、その程度の鉄塩は製氷によるケイ酸のゲル化には影響しないとみてよい。

つぎに、以上のような塩類の影響を天然水について実

第6表 重炭酸塩が共存するときの製氷によるケイ酸のゲル化

(ケイ酸濃度 80 ppm SiO₂, 製氷時間 25 時間)

塩の種類と濃度	NaHCO ₃ 6 mM	Ca(HCO ₃) ₂ 3 mM	Mg(HCO ₃) ₂ 3 mM
試 料 水 の pH	7.0	6.8	6.4
融 解 水 の pH	7.6	7.1	6.9
ゲ ル 分 率 (%)	74	75	75
A 型 分 率 (%)	26	25	23
B 型 分 率 (%)	0.2	0.4	0.7

第7表 天然水による製氷実験

(試料水は東北大学農学部深井戸水)
(製氷時間 25 時間)

項 目	製氷前	融解後
蒸発残留物 (ppm)	286	—
pH	7.9	8.0
Mg (ppm)	1.2	1.1
Ca (ppm)	18.7	10.8
Fe (ppm)	0.04	0.00
ケイ酸 (ppm SiO ₂)		
ゲル	0.0	37.9
A 型	64.0	33.0
B 型	7.2	0.3
ケイ酸ゲル分率(%)	0	53

第8表 製氷による共存塩類の減少

(第4~6表と同一条件)

陽イオンの種類	減 少 率 (%)			
	塩化物	硫酸塩	重炭酸塩	天然水*
Na		4	3	—
Ca (pH 7.0)	2	5	63	
(pH 8.5)	15	—	—	51
Mg (pH 7.0)	0.4	2	6	
(pH 8.5)	0.1	—	—	8
Fe	93	100	—	100

注: * pH 7.9

験した結果は第7表のとおりで、全体的にみればこれまでの実験の結果とよく一致するとみてよいようである。

前報¹⁾やこの第7表でわかるように、カルシウムや鉄の濃度が製氷によって減少するが、この点について実験的に測定した結果を第8表に示す。

これで見ると、ナトリウム、マグネシウムの濃度はほとんど変化しないが、カルシウムの重炭酸塩が共存するときはカルシウム濃度が著しく減少する。マグネシウムはアルカリ性の水のなかでケイ酸マグネシウムを形成して沈殿する性質があり、天然水のケイ酸除去にも応用されているので、pH 8.5ではそのような傾向がみられるかと思ったが、全く変化はなかった。

また、鉄はこの実験の程度の濃度では製氷によってほとんど完全に除去されていた。

3. その他の製氷条件とゲル化との関係

(1) 氷塊中のゲルの分布

ゲルが生成した約 1000 cm³ の氷塊を上部と下部、中央部と周辺部とに切り分けてから融解し、それぞれの部

分のゲルを定量したところ第9表のようであった。

これで見ると中央部と下部に多いことがわかる。凍結は周辺部から始まるから、周辺部はほとんど純粋な氷になり、水中成分は中央部に多くなるのは当然であるが、下部に多いことからみると、周辺部が凍結して水中成分がある程度濃縮されてくるとケイ酸は下部に沈降し、そこでゲル化しながら封じこめられてしまうものと考えられる。

(2) ケイ酸の濃度について

ケイ酸の濃度を変えた実験の結果は第10表のようであった。

ケイ酸濃度がかなり低くとも、pH 条件が同一であれば同程度にゲル化することがわかる。なお 30 ppm SiO₂ というケイ酸はわが国の天然水にはかなり一般的に含有されている量である。

(3) 凍結しない程度に冷却したとき

凍結しない程度の低温 (0°~ -1°C) に 48 時間およ

第9表 氷塊中のゲル分布

(試料水のケイ酸濃度 90 ppm SiO₂)
(製氷時間 25 時間)

部分別	融解水の体積分率	ゲル分率
上	46 (%容)	15 (%)
下	54	85
中 央	35	91
周 辺	65	9

第10表 ケイ酸濃度とゲル化の関係

(製氷時間 25 時間、)
(試料水の pH 7.0)

ケイ酸濃度 (ppm SiO ₂)	30	50	80	100
融 解 水 の pH	6.9	6.8	6.9	6.7
ゲル分率 (%)	94	93	95	96
A 型分率 (%)	5	7	4	3

第11表 冷却したときのケイ酸の状態

(ケイ酸濃度 80 ppm SiO₂)
(温度 0°~ -1°C)

冷 却 時 間	0 時間	48	96
pH*	7.0	6.6	6.7
ゲル分率 (%)	0	0	0
A 型分率 (%)	99	77	72
B 型分率 (%)	0.4	23**	28**

注: * 室温にもどして測定

** 計算値

第 12 表 製氷時間とケイ酸のゲル化との関係

(ケイ酸濃度 80 ppm SiO_2 , 試料水の pH 7.0)
(製氷温度 $-20 \sim -23^\circ\text{C}$)

製氷時間(時間)	5	10	15	19	20	25	30
凍結部の体積分率(%容)	16	49	75	100	100	100	100
凍結部のゲル分率(%)	0	0.6	2	65	91	90	91
〃 A 型分率(%)	0.4	1	1	18	8	10	10
〃 B 型分率(%)	0	0.2	0.2	17	1	1	0
未凍結部のゲル分率(%)	0	2	11	—	—	—	—
〃 A 型分率(%)	100	96	72	—	—	—	—
〃 B 型分率(%)	0	0.2	14	—	—	—	—

び 96 時間冷却したときのケイ酸の状態は第 11 表のとおりであった。

冷却時間が長くなるとケイ酸の重合が進んで、B 型の分率が増加するが、この実験の程度の時間ではゲル化というほどにはならない。もっと長時間冷却すればどうなるかわからないけれども、凍結されなければゲル化はそれほど急速におきないことは確かめられた。

(4) 製氷時間について

製氷時間の長短とゲル化との関係は第 12 表のとおりであった。

これで見ると、製氷するときのような低温になると、未凍結部にもある程度のゲルが生成することがわかるが、その量はわずかであって、結局は A 型→B 型に変化したものが凍結によってゲル化するものが多いようである。凍結がはじまれば温度は氷結温度で一定になるのは当然であるが、周囲がかなり低温に保たれているから周辺部は温度の低下が速く、あるいは過冷却のような状態になっていて、そのなかで未凍結部でゲル化がおきるの

ではないかとも考えられたので、製氷容器にサーミスタ温度計を取りつけて温度変化を測定したところ、第 1 図のように中心部ではほとんど標準的な凍結温度曲線が得られ、周辺部はやや温度低下が速いが、これは周辺部が完全に凍結したためと思われるので、過冷却によって未凍結部にゲル化がおきるということはないようである。

結果の考察

以上の実験結果を全体的にみるとつぎのようなことがいえる。すなわち、製氷によるケイ酸のゲル化は pH が 5.5~8.5 の範囲で製氷するときにもっとも著しく、含まれているケイ酸の 90% またはそれ以上がゲル化する。それ以下の pH ではほとんどゲル化せず、それ以上の pH でもかなりゲル化が少なくなる傾向があつて、またこの傾向は pH を鉍酸で調整するかぎり、酸の種類やケイ酸の濃度に無関係のようである。有機酸によって pH を調整したときには pH が 5 の試料水を使ってもかなりゲル化が著しいものがある。この現象は、試料水が冷却されて低温になるために酸の解離度が変化し、また凍結によって水中成分が濃縮される影響もあるので、目下検討中であるが、製氷によるケイ酸のゲル化が水の pH ときわめて密接に関係していることは明らかである。

水中におけるケイ酸の状態と pH との関係については後藤^{4)~6)} そのほかの詳細な研究がある。

後藤は、ケイ酸ナトリウム液の pH を調整したときに A 型ケイ酸の濃度が変動する速度を 23°C で測定したが、その結果、pH 2~3 の範囲では A 型ケイ酸が多く、その減少速度も遅いが、pH がそれ以上、とくに pH 6~8 では pH を調整した直後でも大部分が B 型であった。これは、分子分散状である A 型ケイ酸が重合して B 型に変化する速度が pH によって変わるためで、この重合の速度は分子分散状ケイ酸の濃度について 3 次反応であるが、

第 1 図 試料水の温度変化とゲル分率の変化

さらにその反応速度定数が OH^- イオンの濃度に比例することを見ている。

また、後藤は分子分散状ケイ酸と重合ケイ酸との平衡関係について測定し、 0°C 、 pH 5.5~8 の範囲では分子分散状ケイ酸の平衡濃度(これを溶解度と考えてもよい)はほぼ 100 ppm SiO_2 で一定していて、 pH がそれ以上になると溶解度はかなり増加すること、溶解度は 100°C 以下では温度の低下とともにほぼ直線的に減少すること、平衡に達するには1週間くらいかかること、などを報告している。そうして、ケイ酸は溶解度までは分子分散状で存在するが、それ以上の濃度になると重合をおこし、分子分散状ケイ酸と重合ケイ酸とが平衡を保っている。しかし、 pH が9以上では溶解度ははなはだ大きいために、よほどケイ酸が高濃度でなければ重合ケイ酸はできないし、ゲル化もおこらない、としている。

さらに、重合ケイ酸が分子分散状にもどる解重合については、重合してできたケイ酸ゲルに pH 10.4 のアルカリ液を加えると解重合がおきるが、その速度はケイ酸が重合するときの条件によって差があり、 pH 3.8 以下で生成したものはきわめて速く、中性またはアルカリ性で重合したものに比べて 100 倍も速いことを見ている。ALEXANDER⁷⁾ も重合ケイ酸は生成するときの pH が 3.2 を境として重合の機構も生成物の性質も異なることを指摘している。

以上のとおりであるから、著者の実験で、 pH 5.5~8.0 の試料水でもっとも多くゲル化したことは、この pH 範囲内ではA型ケイ酸→B型ケイ酸の重合がもっともすみやかで、試料水が冷却されているあいだに大部分がB型に変化し、それが凍結によって一部分脱水されてゲル化したと考えたと解釈できる。 pH が低いところで製氷するとA型→B型の変化が遅いために凍結してもゲル化せず、またB型になったものも解重合が速いために融解の途中でA型にもどってしまうと思われる。

また、製氷の途中で低温に長時間保たれるために溶解度の平衡がA型→B型の方向へ移動し、また一部分が凍結しはじめるとケイ酸が濃縮されることになるために濃度が上昇し、一層A型→B型の変化を促進することも考えられる。

つぎに、B型ケイ酸がゲル化する機構については、凍結による部分的な脱水であろうと考えられるが、これについて参考になるのは水ガラスについての八幡屋と浮橋⁹⁾の研究で、同氏らは、水ガラスは水中において Si-O の鎖状結合の側面に $-\text{ONa}$ や OH 基を持っていて、これらが強く水和して鎖状分子の結合をさまたげていること

を指摘している。ケイ酸が集合して重合ケイ酸になったものが、凍結によって一部の水和水が除去されて強固なミセル構造に変化し、ゲル化すると考えられる。

塩類の共存によってケイ酸のゲル化が減少することについては、海水中ではケイ酸の重合が遅く、また解重合がおきる傾向もあることを後藤⁶⁾ や岩崎⁹⁾ が報告している。したがって著者の実験のばあいもこれと同じような理由によるものと思われるが、水道水や飲料水に許容される程度の塩類濃度では幾分ゲル化が少なくなるという程度であって、実用的にゲル化の防止ができるほどのものではない。

カルシウム塩のうち、とくに重炭酸塩のばあいには製氷後の融解水にカルシウムが著しく減少したが、これは前報¹⁾ に述べたようにカルサイトになって共沈したものとみられる。しかし、炭酸水素カルシウムの溶液を単独で製氷してみたところ、カルシウム濃度に変化がみられなかったことからみて、この現象に対してケイ酸のゲル化がなんらかの影響を与えているのかとも思われる。

鉄塩が製氷によってケイ酸ゲルと共沈することは、ゲルの着色からみても明らかであるが、これがゲル構造のなかへ包みこまれているのか、ゲル構造の一部へ組みこまれているのかは不明で、今後検討する予定である。

要 旨

前報に引き続き、ケイ酸を含む水を凍結したときに生成するケイ酸ゲルについて、ケイ酸液を用いて実験し、その機構を推論した。

水中のケイ酸は pH 4 以下では分子分散状であるものが多く、これが重合する速度も遅いが、 pH がそれ以上になると分子分散状のケイ酸は急速に重合ケイ酸に変化することが知られていたが、著者の実験では pH 5.5~8.5 の試料水で製氷したときにもっともよくゲル化した。これは重合ケイ酸が凍結されてある程度脱水されてミセルを形成し、ゲル状になるものと思われる。

共存塩類として Na 、 Ca 、 Mg の塩化物、硫酸塩、重炭酸塩などが共存するときは同一の pH でもゲル化が少ないが、これも塩類の共存による重合傾向の減少によって説明することができる。

終りに、本研究に対し終始熱心に協力された山口健設、横倉実の両君に謝意を表する。また、オルガノ株式会社の援助を受けたことを感謝する。

文 献

- 1) 永沢 信: 食品工誌, 11, (6), 227(1964):

-
2) ・日本水道協会：上水試験方法, p. 200 (1960).	5) 後藤克巳：日化, 76, 1364 (1955).
・半谷高久水：質調査法, (丸善), p. 250 (1960).	6) 後藤克巳：日化, 77, 957 (1956).
・高木誠司：定量分析の実験と計算, 第1巻 (共立出版), p. 263 (1953), など.	7) ALEXANDER, G.B., HESTON, W.M. and ILLER, R.K.: <i>J. Phys. Chem.</i> , 58, 453 (1954).
3) ・青木文雄：日化, 71, 634 (1950).	8) 八幡屋正・浮橋 寛：化学と工業, 5, 288 (1952).
・岩崎岩次：分析化学, 9, 184 (1960), など	9) 岩崎岩次・樽谷俊和・桂 敬・有野博文：日化, 75, 857 (1953).
4) ・後藤克巳：日化, 76, 729 (1955).	

(1966 年 11 月 4 日受理)