いはアセトンより再結晶, Fp 179~180° の黄色結晶を得. 1-Oxy-8,9-benzophenazin と混融しても融点降下しない.

2-Oxy-6,7-benzophenazin (VII) (VI) をブロム水素酸-氷酢で脱メチルすれば得られる. 黄色針状晶 (リグロイン) Fp 300° 以上. $C_{16}H_{10}ON_2$ 計算値 C 78.04, H 4.06, 実験値 C 78.06, H 4.19.

α -ニトロナフタリンと p -アニシジンの縮合 (2-Methoxy-8,9-benzophenazin (VIII) の生成) α -ニトロナフタリン 10 g, p -アニシジン 10 g, KOH 30 g をトルエン 150 cc と 10 時間煮沸. 反応後常法に従い処理し得られる粗結晶をベンゼンに溶解しアルミナで精製しリグロインより再結晶, 帯黄色鱗片状晶 0.25 g を得. mp 214~216°. $C_{17}H_{12}ON_2$ 計算値 C 78.46, H 4.62, 実験値 C 77.79, H 4.64.

1-Oxy-6,7,8,9-dibenzophenazin (IX) 2,3-ジニトロフェノール 1.7 g をエタノール 40 cc に溶解し, Pd 炭で接触還元し 2,3-ジアミノフェノールとなし, これにフェナントレンヒノン 2 g の氷酢溶液 (100cc) を加え加温すると黄褐色沈澱が析出. アセトンより再結晶, Fp 257~258° の黄褐色針状晶 2.3 g を得. 収率 78%. $C_{20}H_{12}ON_2$ 計算値 C 81.08, H 4.05, 実験値 C 80.88, H 4.05.

東京大学医学部薬学科

U.D.C. 541.183.5

12. 赤澤彌三郎, 井上正敏, 八木千鶴子, 宮嶋 鼎: 活性炭の吸着力試験法 (第3報*)

硫酸第一チタンによる脱色力試験法

Yasaburo Akazawa, Masatoshi Inoue, Chizuko Yagi, and Kanae Miyajima:

Studies on the Tests for Adsorptive Power of Active Carbon. III.

Determination of Decolorizing Power by Titanium Sesquisulfate.

(Osaka College of Pharmacy**)

In the discoloration test of activated carbon, the use of titanous solution for the determination of residual methylene blue was examined, and a simple, industrially applicable discoloration test by the use of titanium sesquisulfate $Ti_2(SO_4)_3$ was devised. This method differs from the Merck method in that the excess Ti^{3+} is back titrated and the reaction of the colored solution and titanous solution is maintained at 60° to prevent the oxidation of the titanium ion, by which a low concentration of the methylene blue solution could be determined. A calibration curve of the consumption of ammonium ferric sulfate used for the back titration of titanium and the concentration of the methylene blue solution was prepared and its use facilitated calculation of the discoloration rate of the activated carbon. Titanous solution was prepared from high purity sponge titanium by dissolving it in dilute hydrochloric or sulfuric acid in carbon dioxide stream, easily affording a high concentration of titanium chloride or sesquisulfate. The comparatively stable crystals of the sesquisulfate were obtained in a good yield by bringing the sulfate concentration to approximately 50% by the addition of conc. sulfuric acid to the solution of sesquisulfate obtained.

(Received August 26, 1955)

著者等は前報* で比色法及び毛管分析法による活性炭の脱色力試験法について報告したが, 今回活性炭の試験法に関し, 過剰のメチレン青液の滴定に $TiCl_3$ 溶液を用いる Merck の方法¹⁾を検討して, 二三の新知見及び若干の改良方法を見出した. また還元力の経日変化率を測定して $TiCl_3$ よりも $Ti_2(SO_4)_3$ の方が空気酸化に対し安定である事を知と共に, $Ti_2(SO_4)_3$ の結晶を良好なる収率を以て簡易に製造かつ精製することに成功したのでここに報告し, 活性炭の工業的試験法の参考資料に供する.

Merck 法では 100 cc という大過剰量のメチレン青液を用いているが, 著者等が市販の活性炭を常法により乾燥したもの 0.1 g を採り, これに 0.15%メチレン青液 50 cc を加えて振とうした時, 良質の活性炭で色量量の

* 第1, 2報: 本誌 69, 328, 330(1949); なお既述の第2報及び第3報は夫々第1報及び第2報と訂正する.

** Kitayashita, Minamikawachi-gun, Osaka-fu.

1) Pharmazeut. Zeit. 147(1925).

約3/4以上は吸着しないので残存色素量は著者等の滴定法により定量可能である。故にメチレン青液の用量を50 ccに半減した。又 Merck 法では活性炭に吸着されなかつたメチレン青液を、0.1 N TiCl_3 溶液で滴定しているが、終末点の識別がやや困難であるため、これを改めて残存色素を一定過剰量の 0.1 N TiCl_3 溶液で脱色した後、過剰の Ti^{+++} イオンを鉄明ばん溶液で逆滴定することとした。その結果終末点でメチレン青の微青色が現われるので判定し易くなった。又、江見等の $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ に関する報告²⁾を追試検討して硫酸第一チタンの硫酸溶液が TiCl_3 の塩酸溶液に比し遙かに安定である事を確認すると共に、何れも 0.1 N 位の濃度であれば空気酸化に対し安定である故 Ti^{+++} イオンは溶液とし、これを逆滴定する鉄明ばん溶液は 0.02 N 溶液を用いて鉄明ばん溶液の消費量を増大することによつて滴定値の精密度を高めた。さて色素の還元定量試薬として重要な第一チタン塩の中、 TiCl_3 の結晶は吸湿性はなほ強く容易に潮解する故、これを精製保存することは困難である。著者等は殆ど吸湿性のない安定なる $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ の結晶を好収率で容易に製造かつ精製し得たので、Merck 法の改良法に TiCl_3 の代りに $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ を用いることとした。次に著者等は 0.15%メチレン青を種々希釈したもの各 25 cc 宛をとり、これに 0.1 N $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 5 cc を加えて還元脱色させた後、 CO_2 気流中で液温を 60° 又は 100° で 10 分間加熱した。冷後過剰の Ti^{+++} イオンを 0.02 N 鉄明ばん溶液で逆滴定した結果 Table I 及び Fig. 1 に示す如く、 60° ではメチレン青の濃度と鉄明ばん溶液の消費量との間に直線的関係のあることを知つた。かくして著者等はメチレン青液の濃度を横軸に、0.02 N 鉄明ばん溶液の消費量を縦軸にとりたる図上に検量線を描くことにより容易に活性炭の脱色率を求め得た。但し Fig. 1 及び Fig. 4 で色素濃度と脱色率とは次の関係にある。

Fig. 1. Calibration Curve for Concentration of Methylene Blue Solution. by 0.02 N Fe-Alum

Table I.

Concn. of M. B.	0.02 N Fe-Alum (60°C) (cc.)	0.02 N Fe-Alum (100°C) (cc.)
0% (H_2O)	25.37	26.05
0.0375% (1/4)	22.83	23.58
0.075% (1/2)	20.10	20.60
0.15% (1)	14.60	14.85

本研究に際し御指導を賜つた京都大学教授石黒武雄博士、並びに研究の便宜を与えられた大阪薬科大学学長柿沼三郎博士に深謝する。また本研究費の一部は 1954 年度文部省科学研究費によつたので茲に謝意を表する。

実 験 の 部

検量線の作図 蒸留水を一度煮沸し冷却したるもの 25 cc をマイエルコルベンにとり、之に 0.1 N $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ の硫酸酸性溶液 5 cc を加え、 CO_2 ガスを通じ乍ら液温を 60° に保ち 10 分間加熱、冷後指示薬として NH_4SCN 試液 1 cc を加え 0.02 N 鉄明ばん溶液で滴定。次に 0.15%メチレン青液 25 cc をとり蒸留水の場合と同様の操作を行う。かくしてメチレン青液の濃度を横軸に、0.02 N 鉄明ばん溶液の消費量を縦軸にとりたるグラフ上に上述の二点を取り、その二点を結べば活性炭に吸着されずに残留したメチレン青の量に対応する 0.02 N 鉄明ばん溶液の消費量は何れも其の直線上に来る。

脱色力試験法 0.15%メチレン青液 50 cc を共栓付マイエルコルベンにとり、 110° に於いて 3 時間乾燥したる炭末 0.1 g を加え 5 分間振とうした後、初めの汙液 20 cc を捨てたる後の汙液中より 25 cc を同様のコルベンにとる。これに 0.1 N $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 5 cc を加え CO_2 気流中で液温を 60° に保ち 10 分間加熱。冷

2) 江見, 土居: 工化 43, 563(1940).

後過剰の Ti^{+++} イオンを 0.02 N 鉄明ばん溶液で逆滴定し、前に作図した検量線より鉄明ばんの消費量より残存色素量を、従つて試料炭の脱色率を直ちに知ることが出来る。

$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ の製法及び精製法 純度 99.5% のスポンジ Ti 20 g を 20% の H_2SO_4 200 cc と共に還流冷却器を附したコルベン中にとり、数時間加熱すると Ti は殆んど溶解、約 2 N の $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ の硫酸酸性溶液を得る。これをガラスフィルターで吸引濾過、濾液に濃硫酸を加え H_2SO_4 の濃度を 50~55% にし攪拌すると、直ちに青紫色微細の結晶 ($3\text{ Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 25\text{ H}_2\text{O}$) を析出し始める。一夜放置すれば殆んど完全に結晶を析出。この結晶をガラスフィルターで吸引濾過してとり、これを氷酢酸中に浸漬攪拌して濾液中に硫酸根を検出しなくなつた時氷酢酸を濾別。次いでこの結晶をエタノール及びエーテル (またはアセトン) で充分洗滌したる後真空乾燥器中に保存すれば、この $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ の結晶は殆んど吸湿性なく安定なものである。

$0.1\text{ N Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の調製及び標定 前述の方法によつて得られた約 2 N の $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ の硫酸酸性液を用いて臨んで希硫酸で希釈するか、または $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ の結晶約 30 g を 20% の H_2SO_4 1 L に溶解する。これを NH_4SCN 試液を指示薬として CO_2 気流中で 0.02 N 鉄明ばん溶液により標定した。

0.1 N TiCl_3 溶液の調製及び標定 純度 99.5% のスポンジ Ti 10 g を 20% の HCl 200 cc と共に還流冷却器を附したコルベン中にとり数時間加熱。 Ti は殆んど溶解、約 1 N の TiCl_3 の塩酸酸性溶液を得る。これをガラスフィルターで吸引濾過、濾液を Brit. Pharmacopoeia の Solution of Titanous Chloride 0.1 N の項に準じて標定した。

TiCl_3 溶液の安定度 Table II 及び Fig. 2 は CO_2 ガスを充した密閉容器中における各種濃度の TiCl_3 の 10% HCl 溶液における還元力経日変化に関するデータ及びグラフである。其の変化率は調製 n 日後の TiCl_3 溶液 5 cc に対する 0.02 N 鉄明ばん溶液の消費量より次式を用いて求めた。

$$\text{変化率} = \frac{(V_0 - V_n) \times 100}{V_0}$$

V_0 = 調製直後 (経過日数 0) の TiCl_3 溶液に対する鉄明ばん溶液の消費量 (cc)

V_n = 調製 n 日後における同上消費量 (cc)

0.1 N より濃厚なる TiCl_3 溶液では一昼夜以上放置した場合、其の後数日間は安定である。

$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の安定度 Table III 及び Fig. 3 は $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ の H_2SO_4 溶液における還元力経日変化に関するデータと其のグラフである。 0.04 N より濃厚なる $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液では 1 昼夜以上放置した場合、其の後数日間安定である。それ以上希薄になるに従い次第に不安定となる。尙江見等²⁾ は $9\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 溶液の時の最も安定であると報告しているが、この程度の濃度の硫酸中に $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ を 0.1 N 位溶かしているものは、冬期において $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ の結晶を析出する恐れがあるので、著者等は 0.1 N の場合は 7 N の H_2SO_4 を用い、其の他の場合には 9 N の H_2SO_4 を用いた。

Fig. 2. Decreasing Ratio of the Reductive Power of TiCl_3 soln.

Fig. 3. Decreasing Ratio of the Reductive Power of $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ Soln.

(Fig. 2 中、検量線の両端の滴定値は 24.75 cc 及び 12.93 cc である.)

Table II. Decreasing Ratio of the Reductive Power of TiCl_3 soln.

Passed days	0.02 N Fe-Alum used for 0.0086 N TiCl_3 (cc.)	Dec. ratio of red. power (%)	0.02 N Fe-Alum used for 0.0408 N TiCl_3 (cc.)	Dec. ratio of red. power (%)	0.02 N Fe-Alum used for 0.109 N TiCl_3 (cc.)	Dec. ratio of red. power (%)
0	2.151		10.20		27.25	
1	1.923	10.60	9.74	4.5	27.09	0.59
2	1.909	11.25	9.68	5.1	27.00	0.92
3	1.889	12.20	9.42	7.6	"	"
4	1.887	12.75	9.40	7.8	"	"
7	1.785	17.00	9.16	10.2	27.00	0.92

Table III. Decreasing Ratio of the Reductive Power of $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ Soln.

Passed days	0.02 N Fe-Alum used for 0.0089 N $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ (cc.)	Dec. ratio of red. power (%)	0.02 N Fe-Alum used for 0.039 N $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ (cc.)	Dec. ratio of red. power (%)	0.02 N Fe-Alum used for 0.1015 N $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ (cc.)	Dec. ratio of red. power (%)
0	2.225		9.74		25.36	
1	2.165	2.70	9.52	2.26	25.28	0.32
2	2.152	3.28	"	"	25.25	0.59
3	2.150	3.37	"	"	"	"
4	2.149	3.41	"	"	"	"
7	2.129	4.32	"	"	"	"

応用例 Table IV 及び Fig. 4 は市販活性炭の 0.15% メチレン青液に対する脱色率であつて、前述の検量線より読み取りたる値と、Duboscq 比色計により得たる値とを比較した。

Fig. 4. Determination of the Decolorizing Power of Commercial Activated Carbons

Table IV. Decolorizing Power of Commercial Activated Carbons

Sample No.	0.02 N Fe-Alum used for titr. (cc.)	Ratio of decol. by curve (%)	Ratio of decol. by colorimeter (%)
1	15.45	21.3	20.5
2	17.55	39.0	40.2
3	16.50	30.2	29.6
4	16.15	27.2	28.5
5	17.02	34.6	35.1

大阪薬科大学