176. 中垣正幸, 森田善夫, 藤江忠雄, 井上幹夫: 結晶性アルミノケイ酸塩
の水熱合成における結晶化条件の検討^{*1}

Masayuki Nakagaki, Yoshio Morita, Tadao Fujie, and Mikio Inoue :
Examination of Crystallization Conditions in Hydrothermal
Synthesis of Crystalline Aluminosilicates.

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University^{*2})

An attempt was made to synthesize zeolite-like crystals hydrothermally and to study its physicochemical properties. The hydrothermal reaction was effected by the use of silica sol or sodium metasilicate for silicon source, sodium aluminate solution or aluminum hydroxide sol for aluminum source, and sodium hydroxide solution for alkali metal source. To study the crystallization products, optical microscope, X-ray powder diffraction method, infrared absorption spectra, and refractive index measurement were used. It was concluded that crystallization can be effected by a method different from that known in the literature, by using the mixture of solutions instead of dry gel as the starting material, or by using sodium metasilicate solution or aluminum hydroxide sol, and at the temperature lower than 100°.

(Received June 27, 1963)

天然産の沸石類 (zeolites)の中には、気体分子を選択的に吸着する、いわゆる分子篩 (molecular sieve) 作用をもつもののあることは昔から知られており、このような作用を示す鉱物類の気体吸着については、すでに鮫島ら¹⁾によっても研究がなされている。沸石類は鉱物の中では比較的軽くて多くは透明な結晶体であり、酸に溶解し、強熱すれば発泡して結晶水を失う含水アルミノケイ酸塩で、加熱の状態によっては結晶が破壊されずに結晶水のみが脱出し、水分子の脱出した後が分子的な大きさの孔となり、この孔が分子篩の役目を果すものであるとされている。沸石類は広範囲にわたって産出はするが、一般に産出量が少なく、今日まであまり実用化されていなかった。しかし最近になって沸石類の合成が行なわれるようになり、分子篩としてガスの分離精製に各方面に工業的に利用されるようになり、また触媒としての応用も考慮されている。なおこの系統の物質は、制酸剤などとして用いられる合成ケイ酸アルミニウムと密接な関係があるが、後者はゲル状であって化学組成、性質などが一定しないのに対し、合成沸石類は単一の結晶性物質であって、この点からも興味のある物質である。著者らは分子篩の研究を進めるため、まずアルミノケイ酸塩類の結晶化についての実験を試みた。

一般に鉱物を人工的に製するには溶液からの結晶成長、熔融体からの結晶成長、火焰熔融、固体反応、水熱反応などの方法があるが、これらの方法のうち沸石類は多量の結晶水を有することから水熱的 (hydrothermal) に合成され易く、一般には 100~350° において鉱化作用のある水を、アルカリの存在下でアルミナおよびケイ酸塩の混合ゲルに作用させて結晶化させる。しかし一旦生成した結晶をさらに変成させる方法も行なわれている。水熱反応における結晶化には各種の条件があるが、原料のアルミニウムとケイ素の比率、反応溶液の pH、濃度、温度、時間などが主として生成する鉱物の種類を決定すると考えられる。この条件については、すでに Barrer ら²⁾が各種条件下で鉱物の合成に関して研究しているので、著者らもこれによって生成の条件を選択し、原料についても一、二の新しいものを用いて、結晶化を試みたのでその結果を報告する。

*1 昭和 36 年度日本薬学会近畿支部 12 月例会で報告。

*2 Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) J. Samejima : Bull. Chem. Soc. (Japan), 4, 96 (1929); 5, 303 (1930); 6, 165 (1931); J. Samejima, H. Utsumi : *Ibid.*, 9, 27 (1934).

2) R.M. Barrer, *et al.* : J. Chem. Soc., 1959, 195; R.M. Barrer, E.W. Riley : *Ibid.*, 1956, 2882; R.M. Barrer, L. Hinds, E.A.D. White : *Ibid.*, 1953, 1466; R.M. Barrer, E.A.D. White : *Ibid.*, 1952, 1561.

一般に合成ゼオライトの組成は $M_{2/Z}O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O$ で示される。ここで M はアルカリまたはアルカリ土類金属を示し、添字の Z は金属の原子価数を示す。 n および x は結晶構造によって決まる数である。本報告ではナトリウムゼオライトの合成を目標としたので、ナトリウム源として水酸化ナトリウム溶液を用い、アルミニウム源としてはアルミン酸ナトリウム溶液および水酸化アルミニウムゾルを、ケイ素源としてはシリカゾルおよびメタケイ酸ナトリウムをそれぞれ原料として使用した。

合成は次の四つの方法で行なった。

A 法：アルミニウム源としてアルミン酸ナトリウムを用い $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ なる組成となるように水酸化ナトリウムおよびシリカゾルを必要に応じて添加し、この混合物を一旦減圧下に乾固する。この乾燥体を過剰の水酸化ナトリウムの存在下で水を加えて水熱合成を行なう。Barrer らの方法である。

B 法：原料としては A 法と全く同じであるが原料を混合したのち、一旦乾固することなくそのまま水熱合成する。

C 法：アルミニウム源として水酸化アルミニウムゾルを、ケイ素源としてメタケイ酸ナトリウム溶液を用いて原料混合後そのまま水熱合成する。

D 法：アルミニウム源として水酸化アルミニウムゾルを、ケイ素源としてシリカゾルを用いて原料混合後そのまま水熱合成する。

反応の条件は Table I に示すとおりである。

Table I. Conditions for Crystallization

Exptl. No.	Method	Raw composition	Temp. (°C)	Time (hr.)	Other conditions
1	A	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	180 ± 10	25	shaken in autoclave 78r./min.
2	A	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 2NaOH$	$260 \sim 300$	42	shaken in autoclave 78r./min.
8	A	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 6NaOH$	$70 \sim 80$	14	shaken in autoclave 15r./min.
3	A	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2NaOH$	110 ± 5	3	not shaken in closed glass tube
4	A	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4NaOH$	110 ± 5	3	not shaken in closed glass tube
5	A	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 6NaOH$	110 ± 5	3	not shaken in closed glass tube
6	B	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4NaOH$	110	3	not shaken in closed glass tube
7	B	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 6NaOH$	110	3	not shaken in closed glass tube
12	C	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4NaOH$	180	13	shaken in autoclave 78r./min.
11	C	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4NaOH$	$80 + 120$	14 + 16	shaken in autoclave 78r./min.
13	C	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4NaOH$	90	42	stirred with magnetic stirrer
9	D	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2NaOH$	180 ± 5	25	shaken in autoclave 78r./min.
14	D	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2NaOH$	140	15	shaken in autoclave 78r./min.
10	D	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2NaOH$	120 ± 3	16	shaken in autoclave 78r./min.
15	D	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 6NaOH$	60	65	not stirred
16	D	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 6NaOH$	70	63	stirred by leading air
18	D	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 6NaOH$	70	65	stirred by leading air free CO_2
17	D	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 3NaOH$	70	65	stirred by leading air free CO_2
19	D	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 3NaOH$	70	70	stirred by leading N_2 gas
20	D	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 3NaOH$	70	105	stirred by leading N_2 gas
21	D	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 3NaOH \cdot 2Na_2CO_3$	70	62	stirred by leading air

No. 1~12 および No. 14 はオートクレーブ中での閉管反応で、そのうち No. 6 および No. 7 はボンベロール中での反応であり、No. 13 および No. 15~21 は大気圧下開管反応であって、No. 16~21 はガスを吹込む気泡攪拌によって攪拌の効果および導入ガスの結晶化におよぼす影響を研究しようとした。

生成物は X 線粉末回折法によって検した。銅を対陰極とし、 CuK_{α} (1.5405 Å) を用いた。その図は Fig. 1 および Fig. 2 に例を示す。

Fig. 1. X ray Powder Diffraction Patterns

Fig. 2. X ray Powder Diffraction Patterns

またこれらの生成物の原子面間隔 d と回折強度 I との関係は Table II に文献値^{2,3)} (ASTM data card および Barrer による data) と比較して示す。

Table II. Relations between Spacings ($\text{\AA}$) and Intensities^{a)}

Analcite ^{a)}		Exptl. No. 1, 2, 9		Species Q ^{b)}		Exptl. No. 4~7		Species P ^{b)}		Exptl. No. 14	
d $\text{\AA}$	I	d $\text{\AA}$	I	d $\text{\AA}$	I	d $\text{\AA}$	I	d $\text{\AA}$	I	d $\text{\AA}$	I
5.59	80	5.68	VS	12.36	VS	12.63	VS	7.1	S	7.14	S
4.85	40	4.90	M	8.77	S	8.85	S	5.0	M	5.04	S
3.82	10			7.15	S	7.20	S	4.10	S	4.11	S
3.65	20	3.69	W	6.35	W	6.42	M	3.45	VW		
3.43	100	3.45	VVS	5.52	S	5.57	S	3.18	VVS	3.187	VS
3.27	10			5.03	W	5.04	W	2.90	VW	2.903	W
3.04	10			4.36	M	4.40	W	2.68	S	2.691	S
2.93	80	2.94	VS	4.102	S	4.133	S	2.52	VW	2.515	W
2.79	40	2.81	W	3.899	W			2.41	VW		
2.69	60	2.70	M	3.712	S	3.739	VS	2.36	W	2.368	W
2.50	60	2.51	M	3.413	M	3.440	M	2.23	VW		
2.42	30	2.44	W	3.287	MS	3.314	VS			2.049	W
2.22	40	2.23	M	3.072	VW					1.969	MW
2.11	5			2.982	VS	2.998	VS				
2.08	5			2.900	M	2.912	M				
1.90	50	1.91	M			2.840	M				
1.86	40	1.87	W	2.751	M	2.763	M				
				2.681	MW						
				2.623	S	2.637	S				
				2.512	MW	2.522	W				

3) A.S.T.M. data card 2-0417; W. Hartwig, Z. Krist, 78, 186 (1931).

2.410	W	2.468	W
2.369	MW	2.380	W
2.247	W		
2.143	MW	2.181	W
2.109	MW	2.113	W
2.078	MW		
2.050	M	2.014	W

a) by ASTM data card. b) by Barrer's data.

c) VS: very strong, S: strong, M: medium, W: weak.

この結果をまとめると Table III のようになる。

Table III. Results^{a)}

Exptl. No.	Crystallization products			
	Analcite $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Species P $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (3.3 \sim 5.3) \text{SiO}_2 \cdot (4.3 \sim 5.7) \text{H}_2\text{O}$	Species Q $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Species R $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.4 \sim 3.3) \text{SiO}_2 \cdot (6.7 \sim 7) \text{H}_2\text{O}$
1	⊙	×	×	×
2	⊙	×	×	×
8	×	×	×	×
3	×	×	△	×
4	×	×	○	×
5	×	×	○	×
6	×	×	○	×
7	×	×	○	×
12	×	⊙	△	×
11	×	△	⊙	×
13	×	⊙	×	△
9	⊙	×	×	×
14	×	⊙	×	×
10	×	○	○	×
15	×	△	×	×
16	×	△	×	×
18	×	△	×	×
17	×	△	×	×
19	×	×	×	×
20	×	△	×	×
21	×	×	×	×

a) ⊙ good; ○ moderate; △ poor; × no crystallization.

Fig. 1 によると No. 1, 2 はいずれも Analcite を得た。No. 2 の条件で Barrer らは Mordenite を得ているが、彼らの反応状態図²⁾ によれば No. 2 の条件は Analcite の領域と Mordenite の領域が重り合った部分に相当するので、Analcite を生ずることもあり得ると考えられる。Fig. 1 (b) は No. 1 の原料を混合し、濃縮乾固したものであり無定形であるが、これに水熱反応を行なうと Fig. 1 (a) のように結晶化する。No. 8 は低温条件で species R を目的としたが、結晶は生成しなかった。つぎに No. 3~5 は予定通り species Q が生成しているが、結晶化状態は Fig. 1 (c), (d) のように差異が認められ、水酸化ナトリウムの量の多いものほど結晶化が良好であると考えられる。また No. 6 および No. 7 のように B 法による結晶化を No. 4 および No. 5 のような A 法と比較しても両者の間に差異は殆んど認められない。したがって原料を一旦蒸発乾固するか否かはほとんど結晶化に影響しないものと考えられる。

メタケイ酸ナトリウムを原料とした C 法では原料組成が同じでも反応温度および時間条件の差異によってそれ

ぞれ二種の結晶が生成し, No. 12 の高温 (180°) および No. 13 の低温 (90°) では主として species P が生成し, 高温では 4 分子の結晶水を有する species Q が, また低温では 6.7~7 分子の結晶水を有する species R が副生するのが見られる. 120° の No. 11 では species P よりもむしろ species Q がよりよく生成している. このように水溶性のメタケイ酸ナトリウムをシリカゾルの代わりにシリカ源として用いても結晶化は行なわれる.

つぎに D 法を用いて $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ を 4~2 とした実験例では No. 9 は 180° で良好な Analcite を, No. 14 では良好な species P を, No. 10 では species P および species Q の混合結晶体を得た. このように原料の組成が異なった場合にもまた生成物の種類が変化するという傾向がみられる.

D 法で $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ を 5 とし, 60° および 70° という低温で No. 16~21 のようにガス導入による攪拌を行なった場合は概して結晶化は良くなく, 65 時間では species P の結晶がわずかに生成するだけである. 炭酸ガスをあらかじめ除いた空気を導入した例すなわち No. 17 と窒素ガスを導入した No. 19 とでは結晶化の速度が異なる傾向がみられ, No. 19 では結晶化は起っておらず, No. 20 のように反応時間を長くすればわずかに species P の結晶が生成してくる. 原料にあらかじめ炭酸ナトリウムのような炭酸塩を添加した No. 21 では結晶は生じなかった.

なおこの実験の粗収量は一般的に良く, 例えば No. 9 では 0.05 mole の原料を水熱合成して粗収量 20.9 g. を得ており, Analcite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mol. wt. 440.3) の分子量から収率を求めると 95% となり, また No. 14 では同様に 0.05 mole を用いて 20.3 g. を得 species P から収率を求めると ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.3\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mol. wt. 512.4 とする) 80% となり, 結晶があまり生成しなかった例えば No. 16 では同様に 22.5 g. を得, species P として 88% の収率にあたる生成物を得ている.

生成した結晶の光学顕微鏡での結晶体の大きさは, No. 1 の Analcite では $20\sim 25\ \mu$, No. 2 ではこれより小さく, No. 9 では約 $5\ \mu$ であるが, species Q ではさらに微小で光学顕微鏡では結晶状態は判定できない.

Fig. 3. Infrared Absorption Spectra

Fig. 4. Infrared Absorption Spectra

また生成物の一部は偏光顕微鏡を用い、ベツケ線から結晶体の屈折率を判定したが、Analcite⁴⁾は1.468(文献値1.486)で、species Q²⁾は1.472で文献値とほぼ一致した。

No. 1~8までの原料および生成物のIRスペクトル⁵⁾をFig. 3および4に示す。実線はNujol Paste法に、点線はKBr disk法による。

Fig. 3, 4で原料を混じて濃縮乾固した試料はdisk法で 1450 cm^{-1} に吸収がみられ、これは炭酸塩の存在することを示すが、No. 8のようにX線回折で結晶化していないものでも水熱反応を行なったものでは炭酸塩の吸収は見られない。 $3600\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ にある大きな吸収は $\nu\text{-OH}$ の吸収であり、 1640 cm^{-1} の吸収は $\delta\text{-OH}$ の吸収である。 $1200\sim 900\text{ cm}^{-1}$ の幅広い強い吸収はSi-O結合の吸収である。 $\nu\text{-OH}$ および $\delta\text{-OH}$ の吸収はChartによってかなり異なっており、Analciteの吸収は $\delta\text{-OH}$ 対 $\nu\text{-OH}$ の相対強度の比が1:0.78であるのに対し、species Qのそれは1:1.76~2.0である。No. 1, 3, 8の原料については殆んど1:1.78で一致している。原料シリカゾルの乾燥体の吸収は上記のものと比較して弱い吸収であり、その比率は1:1.2程度である。Si-Oの幅広い吸収帯では、結晶の生成に伴って帯の幅が狭くなり、長波長側に移る傾向がみられる。

以上の結果によれば水熱合成においてBarrer等が行なったように原料混合物を一旦濃縮乾固することは必ずしも必須の条件ではなく、濃縮乾固をせず直接水熱反応を行なっても結晶生成が同様に進行われ、またメタケイ酸ナトリウムの水溶液や、水酸化アルミニウムのゾルを用いても結晶が生成した。結晶化はspecies Qについてみれば過剰のアルカリの存在が好結果をあたえた。また温度、組成、攪拌方法などの実験条件が異なると結晶化の状態が異なる傾向がみられた。

実 験 の 部

原料調製 1. NaOH 溶液: 特級 NaOH を飽和溶液とし、上澄液をとって希釈し *N* NaOH 溶液として標準する。

2. $\text{Al}(\text{OH})_3$ ゾル: 特級 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 100 g. を 400 ml. の蒸留水に溶解し、攪拌しながら NH_4OH を加えてアルカリ性にし、生成した沈殿を蒸留水で洗液が Cl_2 イオンをほとんど認めなくなるまで十分に洗浄する。濾取した沈殿に蒸留水 300 ml. と水酢酸 5 ml. とを加え、水浴上長時間加温するとほとんど透明な乳光を示すゾルが得られる。このゾルは蒸発残渣量から Al 量を求めた。

Fig. 5. pH Titration Curves of NaAlO_2

3. NaAlO_2 溶液: 純粋の Al 箔を 2.070 g. とり細片とし、4.944 g. の特級 NaOH を 20 ml. の蒸留水に溶解したものに水浴上わずかに加温しながら箔片を少量ずつ加えて透明に溶解する。Al 量および Na 量は、これを 500 ml. に希釈し、その 4 ml. をとって pH 滴定を行ない、例えば Fig. 5 のような曲線から求めた。

Fig. 5 での第一飛躍点までは過剰の NaOH であり、第一飛躍点と第二飛躍点との間が NaAlO_2 中の Na 量である。

4. SiO_2 ゾル: 市販 Snow tex の 40% ゾルを用い、実濃度は蒸発残渣量から求めた。

5. Na_2SiO_3 : 一級 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を恒量になるまで乾燥し、希薄水溶液として pH 滴定曲線を 0.1N HCl で書き、間接的に Si 量を求めた。

合成法 A 法: NaAlO_2 溶液、 SiO_2 ゾルを原料とし、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ となるようにし、直ちに沸騰水浴上で水分を減圧留去し乾固する。乾燥体に必要過剰の NaOH 溶液を加え、オートクレーブまたはボンベンロール中で反応を行なう。反応後沈殿を濾取し、蒸留水で洗液が微アルカリとなるまで洗って乾燥する。

B 法: NaAlO_2 溶液、 SiO_2 ゾルを原料とし、濃縮乾固せず、必要な NaOH 溶液を加えてそのまま反応する。

C 法: $\text{Al}(\text{OH})_3$ ゾル、 Na_2SiO_3 溶液を原料とし、B と同様に反応させる。No. 11 は 80° 12 hr. 反応後オートクレーブ中で 120° 16 hr. 反応させた。また No. 13 は空冷管を付した容器中 magnetic stirrer で 90° で攪拌反応した。

4) E. S. Dana, W. E. Ford: "Text book of Mineralogy" p. 653, 4th Ed. John Wiley & Sons (1932).

5) P. J. Launer: Am. Miner., 37, 764 (1952); J. M. Hunt, et al.: Anal. Chem., 22, 1478 (1950); W. D. Keller, et al.: Am. J. Sci., 250, 453 (1952).

D 法： $\text{Al}(\text{OH})_3$ ギル、 SiO_2 ギルを原料とし、B と同様に反応する。No. 16~21 は空冷管を付した容器に aspirator をつないで吸引し、溶液中に挿入した導入管を通して空気を導入して気泡攪拌を行なった。また No. 19, 20 は N_2 ガスボンベから直接に導入管を通して N_2 ガスを導入し攪拌した。

京都大学薬学部

〔薬 学 雑 誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
83 (10) 951 ~ 956

UDC 547.563 : 543.41

177. 梅田益雄：フェノール類の呈色反応(第3報^{*1}) 3-メチル-2-ベンゾチアゾ
リノンヒドラゾン-硫酸セリウムアンモニウム法によるフェノール類の
呈色反応およびそのフェノールの比色定量法への応用

Masuo Umeda : Color Reaction of Phenols. III. Color Reaction of Phenols
with 3-Methyl-2-benzothiazolinone Hydrazone and Cerium
Ammonium Sulfate and its Application to
Colorimetric Determination of Phenol.

(Shinagawa Plant, Sankyo Co., Ltd.^{*2})

Examinations were made on the coloration of various phenols by 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone-ammonium cerium sulfate. Majority of phenols undergo coloration by this method, irrespective of the kind and position of the substituent present but the presence of a negative group in the *para*-position tended to cause greater difficulty in coloration. Compounds whose absorption maximum lies above 500 $\text{m}\mu$ and which color red to reddish violet are only catechol and hydroquinone among the polyphenols, and the coloration of resorcinol derivatives is orange to yellowish orange, the absorption maxima lying below 500 $\text{m}\mu$.

The higher sensitivity of this method can be obtained by reacting a phenol and 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone with ammonium cerium sulfate, in sulfuric acidity, and immediate basification with triethanolamine. In this case, absorption maximum was found to shift to a longer wave-length region. Coloration of *para*-substituted phenols is easier by the present method than by the existing coloration reactions.

Colorimetric determination of phenols by the present method gave a satisfactory result, with accuracy of $\sigma=1.48\%$ ($n=6$).

(Received July 2, 1963)

さきに著者はフェニルヒドラジン類とクロラミン T とによるフェノール類の呈色反応を報告したが,^{*1} 今回 3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾンと硫酸セリウムアンモニウムとにより、フェノール類が良好に呈色することを認めたので、本法による各種フェノール類の呈色反応について検討し、さらにフェノールの比色定量法への応用を試み好結果を得た。

Hünig 等^{*2}) は 2-ヒドラチノベンゾチアゾールを pH 9 でフェリシアン化カリウムの存在下に α -ナフトールに反応させるとき、11% の収量でアゾ色素を生成することを認め、さらに同じくアミドラゾン型化合物であるアミノグアニジンについても同様の反応が行なわれることを報告している。^{*3})

*1 第2報：本誌，83，792 (1963)。「フェニルヒドラジン類および酸化剤とによるフェノール類の呈色反応」を「フェノール類の呈色反応」と改題し、前報までを「フェノール類の呈色反応，第1，2報」とする。

*2 Nishishinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo.

1) S. Hünig, *et al.* : Angew. Chem., **70**, 215 (1958).

2) S. Hünig : *Ibid.*, **74**, 818 (1962).

3) S. Hünig, *et al.* : Liebigs Ann. Chem., **617**, 216 (1958).