

地質調查所報告

第八十號



寄贈



始



地質調査所報告第八十號

大正十年五月

目次

滿俺ノ定量試驗報文

一頁

滿俺ノ定量試験報文

滿俺ノ定量試験報文

目次

第一章	重量定量法	三頁
一	滿俺以外ニ他金屬ノ存在セサル場合	四頁
	酸化沈澱法	四頁
	「ギップス」氏磷酸鹽法	五頁
(一)(二)(三)	酸化沈澱及磷酸鹽法ニ據ル結果	七頁
二	滿俺以外ニ鐵及礬土ノ存在スル場合	九頁
	過硫酸鹽法	九頁
第二章	容量定量法	一四頁
一	「ホルハルド」氏法	一四頁
二	「バチンソン」氏法	三九頁

三	過硫酸鹽及第一硫酸鐵或ハ過酸化水素ニ據ル法……………	五〇頁
四	過硫酸鹽及亞砷酸鹽ニ據ル法……………	五七頁
五	過酸化鉛及亞砷酸鹽ニ據ル法……………	七一頁
六	蒼鉛酸「ソヂウム」或ハ四酸化蒼鉛及亞砷酸鹽ニ據ル法……………	七五頁

滿俺ノ定量試驗報文

農商務技師 清水省吾

岩石、粘土ノ如キ概シテ滿俺含量ノ小ナルモノニアリテハ其定量稍容易ナルモ滿俺鑛、合金ノ如キ其含量ノ大ナルモノニアリテハ定量概シテ困難ニ從テ分析ノ方法ニヨリ結果ノ一定セサル場合多シ、本官昨年來一般分析ノ傍ラ各種ノ滿俺定量法ノ比較研究ニ從事セリ、茲ニ其結果ヲ報告ス

滿俺ハ其分布甚タ廣ク多クノ鑛物、岩石中ニ又少量ニハ殆ント凡テノ動植物體中ニ存在ス、其鑛物トシテハ軟滿俺鑛 (Pyrolusite)、黑滿俺鑛 (Hausmannite)、褐滿俺鑛 (Braunite) 及菱滿俺鑛 (Rhodochrosite) 等アリ、而シテ其多量ニ鑛物中ニ存在スル場合ニハ其少量ニ存在スル場合ニ比シ精密ニ之ヲ

定量スルコト甚タ困難ナルモノトス

滿俺ノ定量法トシテ廣ク使用セラル、ハ臭素法、「ギブス」氏磷酸鹽法、「ボ
ルハルド」氏法、「バチンソン」氏法等ナリ、實驗ノ結果ヨリ是等ノ方法ノ得
失ヲ推斷セントス

實驗ニ當リ第一ニ必要トスルハ極メテ純粹ナル滿俺化合物ニシテ硫
酸滿俺ハ稍此目的ニ適フ、而シテ本實驗ニハ鹽化物、鉛、亞鉛、「アルカリ」等
ノ不純物ヲ含有セサル硫酸滿俺ヲ溶解シ再結晶セシメテ使用シタリ
硫酸滿俺ハ常温ニ於テハ數分子ノ水ト共ニ結晶シ百度内外ニ乾燥ス
ルトキハ水一分子含有トナリ二百八十度以上ニ熱スルトキハ遂ニ無
水物トナリ暗赤熱ニ遇フモ分解セス、「ホフマン」及「ワラヂェコー」(H. O.
Hofmann and W. Wanjukow; Met. and Chem. Eng., 1912, 10, 172) 氏ニヨレハ六百八十度
ニ至リ始メテ分解シ Mn_2O_3 トナルト云フ、其一定量ヲ取り數回其内ノ
滿俺ヲ臭素法、硫酸ヲ普通ノ鹽化「バリウム」法ニテ定量セルニ滿俺ト硫
酸トノ割合ハ殆ント一定シ $MnSO_4$ ノ式ニ符合ス、是ヲ以テ臭素法ニヨ

ル定量法ハ滿俺定量法中精確ナルモノ、一ト認メ之ヲ滿俺定量法ノ
基礎トナセリ

第一章 重量定量法

滿俺ハ之ヲ沈澱セシムルニ普通臭素其他ノ酸化劑、「アルカリ」、「硫化」アン
モニウム、「磷酸鹽」等ヲ以テシ酸化物、硫酸鹽、硫化物或ハ磷酸鹽等トナシ
テ秤量ス、硫酸鹽トナシテ秤量スルニハ沈澱物ヲ坩堝中ニ熱灼シテ酸
化物トナシ之ヲ硫酸鹽ニ變セサルヘカラサルモ酸化物ハ單ニ硫酸ヲ
加フルノミニテハ容易ニ硫酸鹽ニ變セサルヲ以テ初メニ鹽酸ヲ加ヘ
テ鹽化物トナシ次テ硫酸鹽トナスヲ可トス而シテ過剩ノ硫酸ハ蒸發
シ去ラサルヘカラス、又硫化物トシテ秤量スルニハ硫化「アンモニウム」
ニヨリ得タル沈澱物ニ純硫黃ヲ混シ水素ヲ通シツ、熱シ過剩ノ硫黃
ヲ溜出セサルヘカラス、過剩ノ硫酸或ハ硫黃ノ除去ニハ炒ナカラサル
手數ヲ要スルモ酸化物若クハ磷酸鹽トシテ秤量スル場合ニハ單ニ沈
澱ヲ熱灼スルヲ以テ足レリトシ最モ簡單ナリトス

一 滿俺以外ニ他金屬ノ存在セサル場合

(一) 酸化沈澱法

酸化沈澱劑トシテハ臭素、過硫酸鹽、鹽素、過酸化水素、次亞鹽素酸等アレトモ最モ普通ニ臭素ヲ使用ス、酸化劑ノ種類ニヨリテ生スル滿俺ノ酸化状態ニハ多少ノ差異アリテ熱灼ニ當リ其 Mn_2O_3 ニ變スルノ難易モ亦想像シ得ヘシ、酸化滿俺ノ空氣中及酸素中ニ於ケル分解溫度ハ「マイエル」及「ラットゲルス」(R. T. Meyer und K. Rötgers; Z. Anorg. Chem., 1908, 57, 104-112) 氏ノ實驗ニヨレハ即チ MnO_2 ハ攝氏五百度ニ至ルマテハ安定性ヲ保持シ五百三十度内外ヨリ徐々ニ分解シ始メハ Mn_2O_3 トナリ尙高熱トナルニ從テ Mn_2O_4 ニ變ス、斯ノ如クシテ生シタル Mn_2O_4 ハ空氣中ニ於テ五百三十度乃至九百六十度ニ熱スルモ酸素ヲ吸収スルコトナシ、然レ共 MnO_2 ヲ水素ニヨリ還元シテ得タル Mn_2O_3 ハ容易ニ酸素ヲ吸収シ Mn_2O_4 ニ變ス、又 MnO_2 及 Mn_2O_3 ヲ水素中ニ於テ千九十度ニ熱シタルニ何レモ Mn_2O_4 トナリ之ヲ空氣中ニ冷却シタルニ變化セス、酸素中ニ冷却シタルニ Mn_2O_3 ニ變シ

タリト云フ

一、臭素法 ニテハ弱酸性或ハ中性滿俺溶液ニ臭素水ヲ注加シテ黒褐色ヲ呈スルニ至ラシメ次テ「アンモニア」ヲ加ヘ煮沸ス、然ル時ハ滿俺ハ酸化物トナリテ沈澱ス、其沈澱ハ種々ノ形態ニアル酸化物ヨリ成リ熱灼其宜シキヲ得サル時ハ全部 Mn_2O_3 ニ變セサル場合アリ、滿俺ノ外ニ共ニ沈澱スヘキ他金屬ノ存在スル場合ニハ別ニ方法ヲ求メサルヘカラス、又臭素ニ代ヘテ過酸化「ソヂウム」ヲ用キタリ

二、過硫酸鹽法 ニテハ滿俺溶液ニ其中性或ハ弱酸性「アルカリ」性状態ニ於テ過硫酸「アンモニウム」或ハ「カリウム」ノ「十」ベルセント「溶液」ヲ加ヘ約二時間湯煎上ニ熱シ濾過シ臭素法ニ於ケルト同様ニ熱湯ニテ洗滌シ熱灼ス、得タルモノハ即チ Mn_2O_3 ナリ

(二) 「ギッブス」氏磷酸鹽法

磷酸鹽法ニテハ滿俺ノ稀溶液ヲ硫酸或ハ鹽酸性トナシ攪拌シツ、之ニ磷酸ノ飽和溶液、次テ「アンモニア」ヲ加ヘ熱シテ沈澱ノ結晶性トナル

ニ至ラシメ放置冷却ス、沈澱ハ濾過シ冷「アンモニア」稀溶液ヲ以テ洗滌シ乾燥後熱灼シ秤量ス、灼熱セル沈澱ハ $Mn_2P_2O_7$ ノ成分ヲ有シ僅ニ紅色ヲ帶フヘク褐色ヲ帶ヘル時ハ蓋シ酸化滿俺ヲ混和セル場合ナリ、此場合ニハ灼熱物ヲ溶解シ更ニ沈澱作用ヲ反復セサルヘカラス

或ハ中性液ニ重磷酸「ソヂウム」ノ過剰ヲ加ヘ生スル $Mn_3(PO_4)_2$ ノ沈澱ヲ數滴ノ鹽酸ニ溶解シ更ニ「アンモニア」溶液ヲ加ヘ熱シテ再ヒ得タル結晶性沈澱ヲ濾過シ灼熱秤量スル方法アリ

「オーテンリート」(Autenrieth) 氏ハ前記セル $Mn_3(PO_4)_2$ ノ沈澱ヲ酸及「アンモニア」ニテ處理セスシテ「アンモニウム」鹽ノ溶液ト共ニ熱シテ磷酸滿俺「アンモニウム」トナシ冷稀「アンモニウム」溶液ニテ洗滌セリ、之ニヨレハ結果一層精確ナリト云フ、而シテ「ペットゲル」(W. Fötger; Ber., 1900, 33, [7] 1019-1022) 氏モ亦本方法ノ前記セルモノニ比シ良好ナルヲ説ケリ

然レトモ數回實驗ノ結果ニヨレハ三法共ニ結果ニ於テ大差ナク寧ロ最初ノ方法ノ簡單ニシテ稍精確ナルヲ認メタリ、次ニ記載セル磷酸鹽

法ノ結果ハ之ニヨリ施行セルモノトス

(三) 酸化沈澱法及磷酸鹽法ニヨル結果

以上ノ方法ニヨル實驗ノ結果ハ次ニ示スカ如シ

試料	MnO	臭素法	過酸化「ソヂウム」法	過硫酸鹽法 (アルカリ性)		磷酸鹽法
				過硫酸「アンモニウム」	状態ニ於テ	
	〇〇八五〇 _瓦	〇〇八四九 _瓦	〇〇八五九 _瓦	〇〇八五五 _瓦	〇〇八五五 _瓦	〇〇八五六 _瓦
同		〇〇八四九	〇〇八五四	〇〇八五四	〇〇八五四	〇〇八四五
同		〇〇八五〇	〇〇八五六	〇〇八五九	〇〇八五九	〇〇八五七
同		〇〇八五二	〇〇八五三	〇〇八五六	〇〇八五六	〇〇八五六
同		〇〇八四八	〇〇八五七	〇〇八五二	〇〇八五二	〇〇八五九

滿俺ノ「アルカリ」溶液ヨリノ沈澱ニ際シテハ臭素法ヲ除クノ外結果過大トナル傾向アリ、過酸化「ソヂウム」ヲ使用シタル場合ニハ「ソヂウム」ノ

滿俺ニ伴フヲ免レサルヘク磷鹽法ノ場合ハ再沈澱ニヨルモ亦磷酸ヲ分離スルヲ得ス、過硫酸鹽ノ場合ニ於テハ沈澱ノ熱灼ニ長時間ヲ要シ臭素法ヨリセル沈澱ノ熱灼ニ要スルト同時間ニテハ全部ヲ Mn_2O_3 ニ變スルヲ得サルモノ、如シ

又酸性状態ニ於テ過硫酸鹽ヲ使用シタル結果ハ左ノ如シ、但シ試料ハ MnO トシテ 0.1470 瓦ヲ含有セル鹽ヲ用キタリ

過硫酸「アンモニウム」	0.1465 瓦	0.1463 瓦	0.1461 瓦	0.1469 瓦	0.1463 瓦
同「カリウム」	0.1467 瓦	0.1471 瓦	0.1466 瓦	0.1467 瓦	0.1470 瓦

兩者ノ差異ナキモノ、如キモ過硫酸「カリウム」ヲ使用スル場合ニハ甚タ少量ナレトモ加里ノ附着ヲ免レサルモノ、如ク結果ハ過硫酸「アンモニウム」ヲ使用スルニ比シテ少シク高シ、然レトモ試料中ノ滿俺含量ニ比シテ尙少シク低キハ蓋シ滿俺ノ完全ニ沈澱シ難キニヨルナルヘシ、本實驗ハ滿俺溶液ノ約百分ノ五ノ硫酸ヲ添加セルモノニ就キ

施行セルモノナリ、硫酸ノ多寡ノ滿俺沈澱ニ及ホス影響ニ就テハ後章ニ記載ス

二 滿俺以外ニ鐵及礬土ノ存在スル場合

滿俺ト鐵、「アルミニウム」等トノ分離定量法ニ關シテハ鹽基性醋酸鹽法、炭酸「バリウム」法、琥珀酸「ソヂウム」法等アリ、是等ハ他日報告セントスル鐵ノ定量試験報文中ニ記載シ茲ニハ過硫酸鹽法ノミニ就テ記述スヘシ

過硫酸鹽法

滿俺ヲ他金屬ヨリ分離スルニ酸性溶液ニ於テ過硫酸鹽ヲ使用スルコトアリ、此場合ニ酸ノ種類及量ハ滿俺ノ沈澱及他金屬ノ溶解ニ尠ナカラサル關係アリ、種々ノ割合ニ酸ヲ含有セル試料溶液ニ過硫酸鹽ヲ加ヘ生スル沈澱ハ之ヲ濾過シ（之ヲ第一回沈澱トス）濾液ハ之ヲ前ト同方法ニテ處理シ、生スル沈澱（之ヲ第二回沈澱トス）ハ又濾過シ、前ト同方法ヲ反復シ最後ニ濾液ニ「アンモニア」ヲ加ヘテ鐵及礬土ヲ沈澱セシメ

變セシメ得ヘク溶液百託中ニ硫酸三乃至四瓦ノ存在ハ滿俺ノ沈澱ヲ妨ケサルヲ説ケリ

實驗ニヨレハ滿俺以外ニ他金屬ノ存セサル場合ニハ長時間煮沸シ得ヘキカ故酸ノ量多キモ滿俺ヲ完全ニ沈澱セシメ得ヘシト雖モ他金屬ノ存スル場合ニハ煮沸時間ノ長キニ從ヒ滿俺以外ノ金屬ノ沈澱スル恐アリ、故ニ酸ノ量ハ狀況ニ應シテ加減セサルヘカラス、從テ「ヂットリッヒ」及「ハッセル」並ニ「ボービグニ」氏等ノ力説セル酸量ハ凡テノ場合ニ使用スルヲ得サルナリ

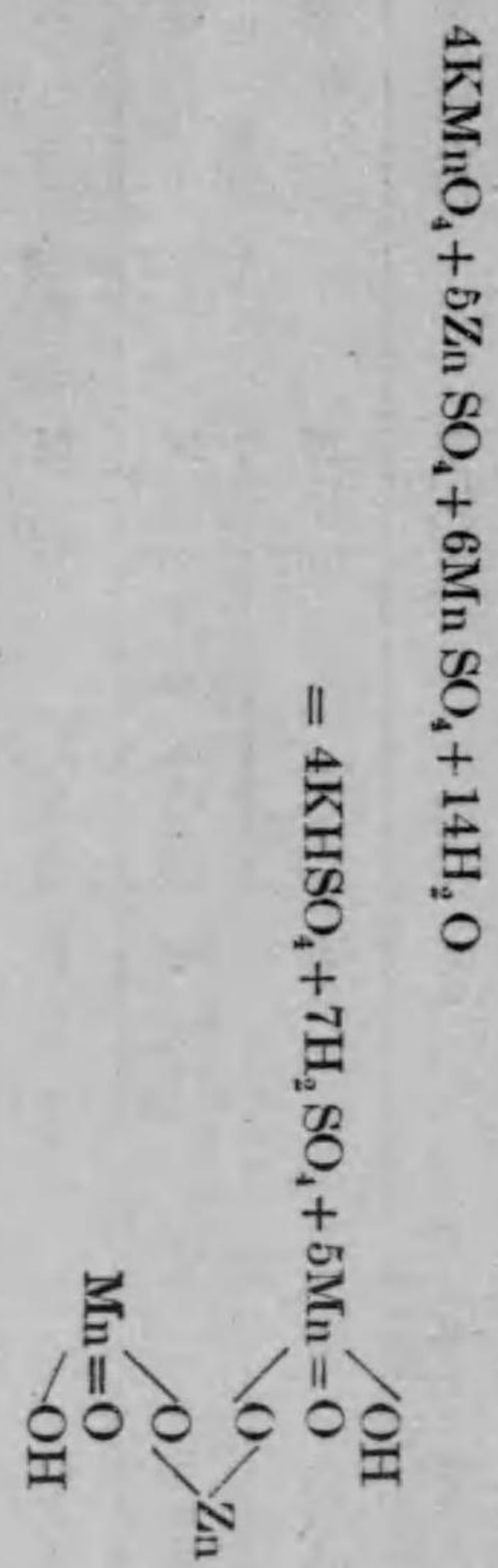
第二章 容量定量法

一 「ボルハルド」氏法

「ボルハルド」氏ノ滿俺定量法 (Volhard's process) トハ滿俺ノ中性或ハ弱酸性溶液中ニ強鹽基性酸化物ノ存在ニ於テ過滿俺酸加里溶液ヲ滴下シ液中ノ滿俺ヲ四價形態ニ變シテ沈澱セシムル容量定量法ヲ云フ

硝酸或ハ硫酸滿俺ノ中性或ハ弱酸性溶液ニ過滿俺酸加里溶液ヲ加フ

ル時ハ滿俺ハ亞滿俺酸、酸性亞滿俺酸滿俺等トナリテ沈澱シ狀況ニ應シテ成分一定セス、然レトモ強鹽基性酸化物例ヘハ亞鉛鹽ノ存在ニ際シテハ滿俺ハ過滿俺酸加里ト左式ノ如ク反應ス



之ヲ簡單ニスルトキハ



トナル、此ノ如キ作用ハ又「カルシウム」、「マグネシウム」、「バリウム」鹽ノ存在ニ際シテモ起ルヘク是等金屬ノ存在ノ場合ニ於ケル結果ハ左ノ如シ

W. M. Fisher; Z. Anal. Chem., 1909, 48, 751-760) 氏ハ其原因ヲ沈澱スル二酸化
 滿俺ニ亞滿俺酸鹽ノ附着シ過滿俺酸加里トノ反應ヲ免ル、爲メナリ
 トシ、滿俺ノ鹽酸或ハ硫酸溶液ニ僅ニ沈澱ノ生スルニ至ル迄苛性加里
 ヲ加ヘ次テ數滴ノ硫酸ヲ加ヘテ之ヲ溶解シ更ニ酸化亞鉛一瓦及硫酸
 亞鉛十瓦ヲ加ヘ煮沸及振盪シツ、過滿俺酸加里ニテ滴定シ、然ル後純
 水醋酸一瓦ヲ加ヘ煮沸ス、然ル時ハ沈澱ハ綿狀トナリテ下降シ上液ハ
 透明トナリ同時ニ沈澱ニ吸收セラレタル亞滿俺酸鹽ハ遊離シ過滿俺
 酸加里ト作用ス、是ニ於テ過滿俺酸加里ヲ其淡紫紅色ノ現出スルニ至
 ル迄注加シ過滿俺酸加里ノ全容量ヨリ滿俺ヲ算出ス、但シ過滿俺酸加
 里ノ量ハ溶液中ノ鹽素或ハ硫酸ノ含量ニ應シ醋酸ノ注加前後ニ於テ
 十分一規定液トシテ〇・一乃至三・〇瓦ノ差アリ、而シテ「リートル」中四
 十瓦迄ノ鹽素含量ハ苛性曹達ニヨル中和及多量ノ酸化亞鉛ノ使用ニ
 ヨリテ過滿俺酸加里ニヨル滴定ヲ妨ケス、又硫酸鹽ノミノ場合ニハ過
 滿俺酸加里十分一規定溶液十瓦ニ對シ硫酸亞鉛十瓦宛ヲ加フルトキ

結果良好ナルコト及過滿俺酸加里ハ稼酸ニテ規定スルヲ必要ナリト
 スト言ヘリ

又「ダイス」(E. Deiss; Chem.-Zeit., 1910, 34, 237-238) 氏ハ「ボルハルド」氏法ニヨリ生
 スル二酸化滿俺ノ沈澱中ニ其低級酸化物ノ時ニ伴ハル、ハ「フリシユル」
 氏ノ說ノ如ク吸着作用ニ由ルニアラスシテ過滿俺酸加里ノ分解ニ際
 シ逆反應ノ起ルニ原因ス、之ヲ防止センニハ滿俺溶液ヲ甚タ稀釋シ且
 ツ之ヲ高溫度ニ於テ處理スルコト、「アルカリ」性反應ヲ呈スル物質即チ
 酸化亞鉛ノ作用ヲ受ケサラシムルコト、亞滿俺「イオン」ノ存在セサルニ
 至ル迄二酸化滿俺ノ沈澱ヲ遲延セシムルコト及過滿俺酸加里ヲ過剩
 ニ存在セシムルコトヲ必要トス、即チ鐵ト滿俺トヲ十對一ノ比以下ニ
 含有セル鹽化鐵及鹽化滿俺ノ溶液ヲ蒸發シテ小容積トナシ次テ炭酸
 加里溶液ニテ中和ス、但シ其程度ハ沈澱ヲ生セシムルニ至ラスシテ單
 ニ溶液ヲ褐色ニセシムル迄トス、次テ熱湯ヲ以テ六百瓦ニ稀釋シ過滿
 俺酸加里ヲ少シク過剩ニ注加ス、此時ハ未タ沈澱起ラサルヘシ、是ニ於

テ溶液ヲ振盪シ亞鉛ト水トノ混合物ノ少量ヲ加ヘテ酸化鐵及二酸化
 滿俺ヲ沈降セシメ上澄液中ノ過剩ノ過滿俺酸加里ヲ相當ノ方法ニヨ
 リ滴定ス、或ハ鹽化鐵及滿俺ノ溶液ヲ熱湯ヲ以テ六百託ニ稀釋シ純粹
 ナル酸化亞鉛ヲ加ヘタル後急ニ熱液中ニ一定量ノ過滿俺酸加里規定
 液ヲ注加シ沈澱ノ降下ヲ待テ過滿俺酸加里ノ過剩ヲ滴定スヘシト言
 ヘリ

「フヒッセル」氏ノ「ボルハルド」氏法ノ改良法ハ其後「ケーヘン」及「リットル」(Cohen and H. F. V. Little, Analyst, 1911, 36, 52-59) 氏之ヲ數種ノ「フエロ」滿俺及軟滿
 俺鑛ニ應用シ其結果ヲ蒼鉛酸法、重量法、「バチンソン」氏法ニ於ケルモノ
 ト比較シテ常ニ其一致セルヲ述ヘ且ツ本方法ノ滿俺ニ富メル合金及
 鑛物ノ分析ニモ應用シ得ヘキコトヲ述ヘタリ
 然レトモ實驗ノ結果ニヨレハ過滿俺酸滴定後醋酸ヲ加ヘテ煮沸スル
 トキ二酸化滿俺ノ細末狀ヲナサス互ニ粘着シテ急速ニ沈澱シ終點反
 應ヲ見易カラシムル利便アルモ醋酸ヲ加ヘ煮沸スルトキ果シテ作用

ヲ免カレタリト云フ亞滿俺酸鹽ノ遊離スヘキヤ甚タ疑問ニ屬ス、蓋シ
 醋酸ト過滿俺酸加里トハ冷狀ニ於テハ短時間ニハ殆ント反應セサル
 カ如キモ煮沸狀態ニアル時ハ其混和後數分間ニシテ過滿俺酸加里固
 有ノ淡紫紅色ハ赤黃色ニ變シ遂ニ沈澱ヲ生スルニ至ル、即チ水醋酸一
 託ヲ水三百託ヲ以テ稀釋シ之ニ過滿俺酸加里溶液(十分一規定液)〇・二
 乃至〇・三託ヲ滴下シ常溫ニ於テ放置スルトキハ二時間ニシテ過滿俺
 酸加里固有ノ色ヲ失ヒ且ツ微細ノ沈澱ヲ生スルニ至ル、或ハ之ヲ十分
 間煮沸スル時ハ色全ク消失シ微細ノ沈澱物トナル、而シテ醋酸ノ量ノ
 増加ニ從ヒ過滿俺酸加里ノ分解ハ一層迅速ナリ、故ニ滿俺溶液ヲ「ボル
 ハルド」氏法ニ從ヒ滴定セル後之ニ醋酸ヲ加ヘ煮沸スルニ當リテハ醋
 酸ノ量及煮沸時間ヲ考ヘサルヘカラス、之ニ就キ實驗セル結果ハ左ノ
 如シ

試料MnO(瓦)	添加セル硫酸 亞鉛(瓦)容量(託)	全添加セル水 醋酸(託)	使用セル過 滿俺酸加里 液(託)	醋酸添加後加 ヘタル過滿俺 酸加里液(託)	合計(託)(過滿 俺酸加里液一託 ハ、CO ₂ 10.5瓦 ルMnO(瓦)	同上ヨリ出セ	同上ト試料中ノ MnOトノ差(瓦)
----------	----------------------	-----------------	------------------------	-----------------------------	---	--------	----------------------

同	同	同	○・〇九六九〇	同	同	○・〇四八四五	同	同	同	○・〇二二〇八
一〇	同	同	同	同	同	同	同	同	同	五
同	同	同	同	同	同	四〇〇	五〇〇	二〇〇	同	三〇〇
一〇	一〇	一〇	一〇	〇・三	〇・三	〇・三	〇・三	〇・三	〇・四	〇・三
四五・七	四五・七	四五・六	四五・五	二二・九	二二・八	二二・七	一〇・二	一〇・〇	一〇・六	一〇・五
〇・一	〇・一	〇・二	〇・二	〇・一	〇・一	〇・一	〇・三	〇・七	〇・三	〇・三
四五・八	四五・八	四五・八	四五・七	二二・〇	二二・九	二二・八	一〇・五	一〇・七	一〇・九	一〇・八
〇・〇九三六八	〇・〇九三六八	〇・〇九三六八	〇・〇九三四七	〇・〇四七〇四	〇・〇四六八四	〇・〇四六六四	〇・〇二一四八	〇・〇二一八九	〇・〇二二二九	〇・〇二二〇九
(-) 〇・〇〇〇三三二	(-) 〇・〇〇〇三三二	(-) 〇・〇〇〇三三二	(-) 〇・〇〇〇三四二	(-) 〇・〇〇〇一四一	(-) 〇・〇〇〇一六一	(-) 〇・〇〇〇一八一	(-) 〇・〇〇〇〇六〇	(-) 〇・〇〇〇〇一九	(+) 〇・〇〇〇〇二一	(+) 〇・〇〇〇〇〇一

同	同	同	同	同	同	○・〇七五六二
同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同
一〇	一〇	二〇	一〇	一・二	一〇	一〇
三五・八	三五・八	三五・八	三五・八	三五・六	三五・四	三五・四
〇・二	〇・二	〇・二	〇・二	〇・二	〇・三	〇・三
三六・〇	三六・〇	三六・〇	三六・〇	三五・八	三五・七	三五・七
〇・〇七三六三	〇・〇七三六三	〇・〇七三六三	〇・〇七三六三	〇・〇七三二二	〇・〇七三〇二	〇・〇七三〇二
(-) 〇・〇〇〇一九九	(-) 〇・〇〇〇一九九	(-) 〇・〇〇〇一九九	(-) 〇・〇〇〇一九九	(-) 〇・〇〇〇二四〇	(-) 〇・〇〇〇二六〇	(-) 〇・〇〇〇二六〇

但シ過滿俺酸加里ニテ滴定シ溶液ノ淡紫紅色トナリタル後醋酸ヲ加ヘ數分間以上煮沸スルトキハ混濁ヲ生シ終點ヲ定ムルコト困難ナルヲ以テ煮沸時間ハ三分間トナセリ

斯クノ如ク普通ノ方法ニヨリ過滿俺酸加里ニテ滴定シタル後醋酸ヲ加ヘテ煮沸シ更ニ過滿俺酸加里ヲ以テ滴定スルニ當リ醋酸ノ量、滿俺ノ量ニ適應スル時ハ或ハ良好ナル結果ノ得ラルヘキヤ知ル能ハサル

モ醋酸ヲ加へ煮沸スル時ハ過滿俺酸加里ノ淡紫紅色消失スヘク其際ノ消色カ果シテ遊離亞滿俺酸鹽ト過滿俺酸加里トノ反應ニ原因スルヤ疑ナキ能ハス、或ハ溶液ニ淡紫紅色ヲ附セル過滿俺酸加里ノ醋酸ニヨリ消色セラル、ノミニアラサルカ、若シ過滿俺酸加里ニヨル沈澱ヲ醋酸ト共ニ煮沸スルトキ之ニ吸着セラレタル亞滿俺酸遊離スルモノトセハ過滿俺酸加里ノ未タ過剩トナラサル前即チ終點反應ニ近ツキタルトキ(熟練ニヨリ之ヲ知ルヲ得)醋酸ヲ加へテ煮沸スルモ亞滿俺酸鹽遊離スヘキナリ、是ヲ以テ普通ノ如ク「ボルハルド」氏法ニヨリ滴定シ其終點ニ近ツカントセルトキ醋酸ヲ加へテ煮沸シ更ニ過滿俺酸加里ヲ以テ滴定シタリ、其結果ハ左ノ如シ

試料 MnO (瓦)	添加セル硫酸 亞鉛(瓦)容量(瓦)	滴定時ノ全 添加セル水 醋酸(瓦)	使用セル過 滿俺酸加里 液(瓦)	醋酸添加後加 ヘタル過滿俺 酸加里液(瓦)	合計(瓦)	算出セル MnO (瓦)	同上ト試料中ノ MnOトノ差(瓦)
0.01111	五	300	0.5	1.05	0.1	1.06	0.01111
							(-) 0.0008

同	同	同	0.3	1.00	0.8	1.08	0.0117	(-) 0.0004
同	同	同	0.3	1.05	0.3	1.08	0.0117	(-) 0.0004
同	同	同	0.5	1.07	0.2	1.09	0.0119	(-) 0.0002

但シ使用セル過滿俺酸加里液一瓦ハ0.000210四五瓦ノ MnO ニ相當シ又硫酸亞鉛五瓦ニ對シ此液0.2瓦消費セラル、モノトス然レトモ是ヲ以テシテモ結果未タ低ク普通ノ方法ニ於ケルト大差ナシ、即チ「ボルハルド」氏法ニヨル結果ノ低キヲ亞滿俺酸ノ存在ニヨルモノト斷定シ得ヘカラサルモノ、如シ次ニ「グイス」氏法ニヨリ滿俺及鐵ノ硫酸性及鹽酸性溶液ヲ處理セルニ其結果ハ左表ニ示スカ如ク普通ノ「ボルハルド」氏法ニ於ケルト殆ント異ナル所ナク而モ方法輻雜セリ

試料 MnO (瓦)	過滿俺酸加里液添 加前ノ液ノ状態	過滿俺酸加里液(瓦) 一瓦ハ MnO 0.000210 ニ相當ス)	此液ニ要セシ第一硫酸 鐵液(此液0.97瓦ハ過滿 俺酸加里液一瓦ニ相當ス)	同上ヨリ算出セ ル MnO (瓦)	普通ノ「ボルハルド」 氏法ニヨル結果 MnO (瓦)
------------	---------------------	---	---	----------------------	----------------------------------

同	同	同	同	同	同	同	○・一〇二七	同	同	同
同	硫酸性	同	鹽酸性	同	硫酸性	同	鹽酸性	同	硫酸性	同
同	同	同	同	同	同	同	六〇	同	同	同
九・五	九・五	九・五	九・八	九・五	九・四	九・八	九・七	一〇・一	一〇・〇	一〇・二
○・一〇二四	○・一〇二四	○・一〇二四	○・一〇一八	○・一〇二四	○・一〇二六	○・一〇一八	○・一〇二〇	○・〇五〇二	○・〇五〇四	○・〇四九九
○・一〇二四	○・一〇二四	○・一〇二四	○・一〇二四	○・一〇二四	○・一〇二四	○・一〇二四	○・一〇二四	○・〇五〇二	○・〇五〇二	○・〇五〇二

同	同	○・〇五〇八	同	同	同	○・〇二五四	同	同	同	○・〇一二七
鹽酸性	硫酸性	鹽酸性	硫酸性	鹽酸性	硫酸性	鹽酸性	硫酸性	鹽酸性	硫酸性	鹽酸性
同	同	三五	同	同	同	二〇	同	同	同	一〇
一〇・二	一〇・一	一〇・一	七・四	七・四	七・四	七・四	三・七	三・七	三・七	三・七
○・〇四九九	○・〇五〇二	○・〇五〇二	○・〇二五二	○・〇二五二	○・〇二五二	○・〇二五二	○・〇一二六	○・〇一二六	○・〇一二六	○・〇一二六
○・〇五〇二	○・〇五〇二	○・〇五〇二	○・〇二五二	○・〇二五二	○・〇二五二	○・〇二五二	○・〇一二六	○・〇一二六	○・〇一二六	○・〇一二六

又「カラヲグラノフ」(Z. Karaglanoff; Z. Analy. Chem., 1910, 49, 419-424)氏ハ「ホルハル
 ド」氏法ノ缺點即チ鐵鹽ノ存在ノ場合ニ滿俺滴定ノ困難ナルコト及硫
 酸鹽或ハ硫酸ノ存在ノ場合ニ滿俺滴定ノ満足ニ施行シ得ヘカラサル
 コトヲ指摘シ「ホルハルド」氏法ニアリテ用ユル硫酸滿俺ヲ硝酸性硝酸
 滿俺ニ代ヘ硫酸亞鉛ヲ硝酸銀(硝酸鐵或ハ他ノ硝酸鹽ニテモ支障ナシ)
 ニ代ユル時ニ酸化滿俺ノ黒色トナリテ沈降シ容易ニ且ツ急速ニ器底
 ニ集合シ爲メニ滴定ヲ容易ナラシムルコトヲ主張セリ、然レトモ實驗
 ノ結果ニヨレハ硝酸銀ヲ加ヘタル場合ニハ二酸化滿俺ノ急速ニ器底
 ニ沈降シ容易ニ終點反應ヲ見ルヲ得ルコト(普通ノ「ホルハルド」氏法ニ
 アリテ二酸化滿俺ノ器壁ニ附着シ之ヲ見ルニ困難スルコトアリ)「カラ
 ヲグラノフ」氏ノ言フ所ノ如クナレトモ終點反應迄ニ長時間ヲ要スル
 ノ缺點アリ、此場合ニハ過滿俺酸加里ハ滿俺ノ滴定ニ必要ナル量ニ達
 セサルニ先タチ既ニ溶液ヲ紫紅色ニシ之ヲ煮沸スレハ消色ス、之ヲ數
 回反復スレハ煮沸スルモ消色セサルニ至ルヘキヲ以テ之ヲ終點反應

トス、而シテ其結果ハ普通ノ「ホルハルド」氏法ニ於ケルト殆ント差異ナ
 シ

又「カラヲグラノフ」氏ハ硝酸鐵ノ存在ノ場合ニ於テハ結果甚タ良好ナ
 リト言フモ此場合ニ溶液中性或ハ弱酸性ナル時ハ過滿俺酸加里ノ作
 用頗ル鈍ク煮沸シテ漸ク二酸化滿俺沈澱スルモ次テ過滿俺酸加里ヲ
 加フル時器壁ニ酸化物多量ニ附着シ容易ニ終點反應ヲ定メ難シ、而シ
 テ硝酸ノ量多キ時ハ終點反應ハ稍見易キモ過滿俺酸加里ハ之ヲ必要
 ナル量マテ注加スルニ至ラスシテ溶液ヲ紫紅色トナシ煮沸スルモ其
 色消失セス、且ツ硝酸ノ強度ニ應シテ過滿俺酸加里ノ消費量ニ差異アリ、
 斯ノ如クナルヲ以テ本方法ハ實行ニ適セス、左ニ參考トシテ硝酸銀
 及硝酸鐵ノ存在ノ場合ニ於ケル二三ノ結果ヲ掲ケントス

試料 MnO (瓦)	添加セル硝酸銀	滴定時ノ容量	使用セル過滿俺酸加里液(純) (一瓦ハ〇・〇〇二〇六一瓦ノ MnO ニ相當ス)	同上ヨリ算出セ	同上ト試料中ノ MnO トノ差(瓦)
十分ノ一規定	重量 (瓦)	(純)			

○・〇七五六	二〇	○・三三九七	四〇〇	三五・五	○・〇七三二	○・〇〇二四
同	同	同	同	三五・七	○・〇七三六	○・〇〇二〇
同	四〇	○・六七九四	同	三六・二	○・〇七四六	○・〇〇一〇
同	同	同	同	三五・九	○・〇七四〇	○・〇〇一六
同	同	同	同	三六・三	○・〇七四八	○・〇〇〇八

硝酸鐵ヲ用キタル場合

試料 MnO(瓦)	添加セル硝酸鐵		滴定時ノ容量(瓦)	使用セル過滿飽酸加里液(瓦)ニ相当ス	同出セルMnO(瓦)	同トテ試料中ノMnO(瓦)	添加シタル硝酸ノ量(瓦)
	容量(瓦)	重量(瓦)					
○・〇七五六	一〇	○・一六三〇	四〇〇	三六・〇	○・〇七四二	○・〇〇一四	水酸化鐵ノ生ゼサル程度
同	同	同	同	二三・一	○・〇四七六	○・〇〇二八	一〇以下
同	五	○・〇八一五	同	五・五	○・〇一三	○・〇六四三	二〇

同	同	一〇	○・一六三〇	同	一二・〇	○・〇二四七	○・〇〇五〇九	二〇
同	同	同	同	同	三五・七	○・〇七三六	○・〇〇二〇	水酸化鐵ノ生ゼサル程度

以上述べフルカ如ク「ホルハルド」氏法ニ於テ「フヒッシュェル」、「ダイス」及「カラ
 オグラ」ノ「氏」等ノ考案ヲ用ユルモ實際ニ當リ手數ノ増加セルノミニ
 テ結果必スシモ精確ナラス、寧ロ簡單ナル原法ヲ注意シテ施行スルニ
 若カス、即チ試料溶液ヲ成ルヘク稀釋シ加フル酸化亞鉛ノ量ヲ餘リ過
 剩ナラサラシメ、煮沸マテ熱シ火ヲ去リテ直チニ滴定シ其温度攝氏八
 十度以下トナラサル前ニ滴定ヲ終ル如クナス時ハ比較的良好ナル結
 果ヲ得ルモノトス、酸化亞鉛多キニ過クル時ハ溶液混濁シテ終點反應
 ヲ知ルニ容易ナラス從テ過滿飽酸加里ヲ多量ニ滴下スルニ至ルヘシ、
 而シテ酸化亞鉛ハ試料溶液中ノ酸ニ作用シ尙ホ僅ニ器底ニ殘存スル
 程度ヲ以テ其適量トス、又溶液ノ濃度ハ小ナルヲ宜シトスレトモ大容
 量ハ操作自由ナラサルヲ以テ之ヲ六七百瓦ニ止ムヘシ、而シテ試料中

ノ酸化満俺約〇〇三瓦ナル時ハ六七百耗ノ時モ又「リートル」ノ時モ
 結果ニ於テ殆ト差異ナク三四百耗ノ時ニ比スレハ良好ニ、二百四十耗
 ノ時ニ比スレハ一層良好ナリ、夫等ノ場合ニ於ケル結果ハ左ニ示スカ
 如シ

試料 MnO (瓦)	滴定時ノ容量 (耗)	使用セテ過満俺酸加里液(耗)ノ MnOニ相當ス)	同上ヨリ算出セ	同上ト試料中ノ MnOトノ差(瓦)
〇〇二九二	二四〇	一四・一	〇〇二八四	〇〇〇〇八
同	同	一四・一	〇〇二八四	〇〇〇〇八
同	三四〇	一四・一	〇〇二八四	〇〇〇〇八
同	同	一四・二	〇〇二八六	〇〇〇〇六
同	四四〇	一四・二	〇〇二八六	〇〇〇〇六
同	同	一四・二	〇〇二八六	〇〇〇〇六
同	同	一四・二	〇〇二八六	〇〇〇〇六
同	同	一四・二	〇〇二八六	〇〇〇〇六

同	五四〇	一四・二	〇〇二八六	〇〇〇〇六
同	同	一四・三	〇〇二八八	〇〇〇〇四
同	七四〇	一四・三	〇〇二八八	〇〇〇〇四
同	同	一四・三	〇〇二八八	〇〇〇〇四
同	同	一四・三	〇〇二八八	〇〇〇〇四
同	同	一四・三	〇〇二八八	〇〇〇〇四
同	同	一四・三	〇〇二八八	〇〇〇〇四
同	同	一四・三	〇〇二八八	〇〇〇〇四
同	同	一四・三	〇〇二八八	〇〇〇〇四
同	一〇四〇	一四・三	〇〇二八八	〇〇〇〇四
同	同	一四・三	〇〇二八八	〇〇〇〇四
同	同	一四・三	〇〇二八九	〇〇〇〇三
同	同	一四・三	〇〇二八九	〇〇〇〇三
同	同	一四・三	〇〇二八九	〇〇〇〇三
同	同	一四・三	〇〇二八九	〇〇〇〇三
同	同	一四・三	〇〇二八九	〇〇〇〇三
同	同	一四・三	〇〇二八九	〇〇〇〇三
同	同	一四・三	〇〇二八九	〇〇〇〇三
同	同	一四・三	〇〇二八九	〇〇〇〇三

同	同	同	一四・三	一四・三	〇・〇二八八	〇・〇〇〇四
〇・〇二九二	一〇四〇		一四・三	一四・三	〇・〇二八八	〇・〇〇〇四

以上述フル所ノ事項ニ注意スル時ハ「ボルハルド」氏法ハ實用上ニ何等支障ナキ結果ヲ與フルモ之ニヨリ尙ホ一層精密ナル結果ヲ得ント欲セハ滴定ニ使用スル過滿俺酸加里規定液ノ一定量ヲ取り之ニ強鹽酸ヲ加ヘ蒸發乾涸シ稀鹽酸ヲ加ヘテ溶解シタル鹽化滿俺及試料溶液ヲ同一情況ノ下ニ過滿俺酸加里ニテ滴定シ鹽化滿俺ニ對スル結果ヲ基トシテ試料ニ對スル結果ヲ補正スルヲ可トス

又試料中ニ銅、鉛、「ニッケル」、「コバルト」、「クロミウム」等ノ存在スル時「ボルハルド」氏法ニ據ルノ可否ニ就キ實驗セリ、銅、鉛「ニッケル」、「クロミウム」鹽類ヲ含有セル試料溶液ニ酸化亞鉛ヲ加フル時ハ其全部殆ント沈澱スヘク之ヲ濾過シ過滿俺酸加里ニテ滴定スル時ハ是等ノ金屬ノ存在セサル場合ト同シキ結果ヲ得、即チ次ノ如シ

試料 MnO (瓦)	夾雜物ノ種類及其量	使用セル過滿俺酸加里液 (瓦) (1瓦、MnO 〇・〇四四瓦ニ相當ス)	MnO (瓦) 算出セル	同上下試料中ノ MnO トノ差 (瓦)
〇・〇二五八 存在セス	同	一二・四	〇・〇二五三	(-) 〇・〇〇〇五
同	硫酸銅液 多量	一二・五	〇・〇二五五	(-) 〇・〇〇〇三
同	同(1%液) 一〇倍	一二・五	〇・〇二五五	(-) 〇・〇〇〇三
同	同	一二・四	〇・〇二五三	(-) 〇・〇〇〇五
同	同	一二・四	〇・〇二五三	(-) 〇・〇〇〇五
同	少量	一二・四	〇・〇二五三	(-) 〇・〇〇〇五
同	同	一二・四	〇・〇二五三	(-) 〇・〇〇〇五
〇・〇二五四 硫酸ニッケル(1%液)三倍	同	一二・五	〇・〇二五五	(+) 〇・〇〇〇一
同	一〇倍	一二・五	〇・〇二五二	(-) 〇・〇〇〇二
同	同	一二・五	〇・〇二五二	(-) 〇・〇〇〇二

同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	〇・〇二五 硫酸ニッケル(二%液)少量	一二・三五	〇・〇二五 二	(-)	〇・〇〇〇 二
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	一二・三五	〇・〇二五 一	(-)	〇・〇〇〇 三
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	一二・三五	〇・〇二五 二	(-)	〇・〇〇〇 二
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	一二・三五	〇・〇二五 二	(-)	〇・〇〇〇 二
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	一二・三五	〇・〇二五 一	(-)	〇・〇〇〇 三
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	一二・三五	〇・〇二五 一	(-)	〇・〇〇〇 三
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	一二・三五	〇・〇二五 一	(-)	〇・〇〇〇 三
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	一二・三五	〇・〇二五 一	(-)	〇・〇〇〇 三
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	一二・三五	〇・〇二五 一	(-)	〇・〇〇〇 三
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	一二・三五	〇・〇二五 一	(-)	〇・〇〇〇 三

但シ「コバルト」鹽ハ酸化亞鉛ニヨリテ完全ニ沈澱セス、且ツ過滿俺酸加

里ト反應スルヲ以テ其存在ノ場合ニハ豫メ相當ナル方法ニヨリ之ヲ除去セサルヘカラス

二 「バチンソン」氏法

「バチンソン」氏法トハ滿俺、鐵及「カルシウム」ヲ含有セル溶液中ニ漂白粉溶液ヲ加フルトキ鐵及滿俺ノ完全ニ沈澱スルノ事實ニ基ツキ斯ノ如クシテ生シタル沈澱ヲ一定量且ツ過剩ノ第一硫酸鐵及硫酸ニテ溶解シ反應ヲ免レタル第一硫酸鐵ヲ相當ノ方法ヲ以テ滴定スルヲ云フ本方法ハ普通次ノ如ク施行ス、試料ヲ鹽酸ニ溶解シ(試料中ノ鐵含量小ナル場合ニハ更ニ必要量ノ鐵ヲ加フ)硝酸ヲ加ヘテ酸化シ蒸發シ更ニ稀釋シテ相當容量トナシ之ニ溶液ノ赤色ヲ呈スルニ至ル迄炭酸石灰ヲ投入シ數滴ノ鹽酸ヲ以テ弱酸性トナシ漂白粉溶液(「リートル」ニ付三十五「ベルセント」漂白粉十五瓦ノ割合)ヲ注加シ湯煎上ニ熱シテ攝氏六十度乃至七十度トナシ攪拌シツ、之ニ炭酸石灰ヲ其溶解セサルニ至ル迄投入シ放置ス、此時ノ上澄液ハ無色ナルヘキモ時トシテ過滿俺

酸鹽ヲ生シ淡紫紅色ヲ帶フルコトアルヘシ、其場合ニハ數滴ノ「アルコホル」ヲ加ヘ煮沸ス、然ル後石綿ヲ入レタル「グーチ」氏坩堝ニ移シ熱湯ヲ以テ澱粉試験紙ノ青色ヲ呈セサルニ至ル迄洗滌ス、次テ沈澱ハ坩堝ト共ニ以前ニ使用シタル「ビーカー」ニ移シ稀硫酸次テ規定第一硫酸鐵溶液ノ一定量ヲ注加シ過剩ノ第一硫酸鐵ヲ重クロム酸加里或ハ過滿鐵酸加里ニテ滴定ス

本方法ハ多ク滿鐵、鐵、鋼及合金中ノ滿鐵定量ニ使用セラレ滿鐵ノミヲ含有セルモノ、場合ニハ鐵ヲ多量ニ或ハ滿鐵ト稍同量ニ加フルヲ普通トス、而シテ鐵以外ノ金屬ノ存在セル時或ハ鐵ト共ニ他金屬ノ存在セル時、中和劑トシテ炭酸石灰ノ代リニ酸化亞鉛ヲ使用セル時ニ於ケル本方法ノ得失ハ實驗ノ結果ト共ニ左ニ記載セントス

酸化劑トシテハ漂白粉及臭素ヲ使用スルヲ普通トシ鹽素酸加里、過酸化水素等ハ使用セス、蓋シ酸化劑ノ種類ニヨリテ生スル沈澱ノ成分一定セス、從テ之ヲ還元セシムル第一硫酸鐵ノ量時ニ一定セサルヲ以テ

ナリ、而シテ漂白粉ハ炭酸石灰ト共ニ、臭素ハ酸化亞鉛ト共ニ使用セリ、之ニ關スル實驗ノ結果ハ左ノ如シ

試料 MnO(瓦)	酸化劑	中和劑	滿鐵以外ノ金屬	第一硫酸鐵溶液(純)過滿鐵酸加里規定液(純)過滿鐵酸加里(1% MnO 0.0規定液0.8%ニ相當ス)0.05%ニ相當ス)	算出シタル MnO(瓦)
〇・一四七〇	漂白粉	炭酸石灰	存在セス	五〇	〇・一四六八
同	同	同	同	同	〇・一四六八
同	同	同	亞鉛	同	〇・一四六八
同	同	同	鐵	同	〇・一四六四
同	同	同	(少量)	同	〇・一四七二
同	同	同	(多量)	同	〇・一四七二
同	同	同	同	同	〇・一四六八
同	同	同	同	同	〇・一四六八
同	同	同	同	同	〇・一四六四
同	同	同	同	同	〇・一四六四

同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	コバルト	同	同	同	ニッケル	同	同	同	クロミウム	同
同	○酸化五瓦物	同	○酸化一瓦物	同	○酸化五瓦物	同	○酸化一瓦物	同	○酸化五瓦物	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
二・八	三・一	三・一	二・九	二・八	三・一	三・〇	三・一	二・九	三・〇	三・三
○一四八八	○一四七六	○一四七六	○一四八四	○一四八八	○一四七六	○一四八〇	○一四七六	○一四八四	○一四八〇	○一四六八

同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	○一四七〇
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	臭素
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	酸化亞鉛
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	鐵及亞鉛
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	(多量)
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	五〇
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
三・二	三・三	三・三	三・四	三・三	三・二	三・三	三・一	三・三	三・四	三・三
○一四七二	○一四六八	○一四六八	○一四六四	○一四六八	○一四七二	○一四六八	○一四七六	○一四六八	○一四六四	○一四六八

〇〇九七七	過酸化ソヂウム	一〇〇	四・五	〇〇九七一
同	同	同	四・八	〇〇九六五

但シ鹽素酸加里ノ場合ニハ強硝酸ト共ニ使用シ沈澱現出後長時間煮沸スル時結果良好ナリ、過酸化「ソヂウム」ノ場合ニモ亦數十分間煮沸スルヲ要ス

要スルニ本方法ハ「ボルハルド」氏法ニ次テ廣ク使用セララル、モノトシ其手數ヲ要スル點ハ少シク「ボルハルド」氏法ニ劣ルモ結果ノ精確度ハ幾分之ニ優レルモノアルカ如シ

三 過硫酸鹽及第一硫酸鐵或ハ過酸化水素ニ據ル法

「クノレ」(G. v. Knorre; Zeit. Angew. Chem., 1903, 16, [88], 905-911) 氏ハ滿俺ノ容量定量法ニ於テ過硫酸鹽ヲ使用スル時沈澱ハ二酸化滿俺ノ状態ニアルコトヲ説ケリ、之ニ從ヒ滿俺溶液ヲ弱酸性トナシ之ニ過硫酸「アンモニウム」

ヲ加ヘ數分乃至十數分間煮沸シ生スル沈澱ヲ濾過シ洗滌シ硫酸及第一硫酸鐵溶液ニテ處理シ過滿俺酸加里ニテ滴定シタルニ沈澱ノ成分ハ略一定セルモノト見エ其結果ハ左ノ如ク

試料 MnO(瓦)	酸化劑	溶液ノ反應	滿俺以外ノ金屬	第一硫酸鐵溶液(瓦) 過滿俺酸加里(瓦) 規定液(六瓦ニ相當ス)	過滿俺酸加里規定液(一瓦ハMnO〇・四瓦ニ相當ス)	算出シタル MnO(瓦)
〇・一四七〇	過硫酸アンモニウム	酸性	存在セス	五〇	三・三	〇・一四六八
同	同	同	同	同	三・二	〇・一四七二
同	同	同	亞鉛	同	三・三	〇・一四六八
同	同	同	同	同	三・二	〇・一四七二
同	同	同	同	同	三・三	〇・一四六八
同	同	同	鐵 (多量)	同	三・二	〇・一四七二
同	同	同	同	同	三・三	〇・一四六八

同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	鉛	同	同	同	銅	同	同	同
同	(少量)	同	(多量)	同	(少量)	同	(多量)	同	(少量)	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
三・一	三・二	三・二	三・〇	三・一	三・二	三・二	三・一	三・〇	三・〇	二・七
〇・一四七六	〇・一四七二	〇・一四七二	〇・一四八〇	〇・一四七六	〇・一四七二	〇・一四七二	〇・一四七六	〇・一四八〇	〇・一四八〇	〇・一四九二

同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	〇・一四七〇
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	過硫酸アン モニウム
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	酸 性
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	鐵
コバルト	同	同	同	ニッケル	同	同	同	クロミウム	同	
(多量)	同	(少量)	同	(多量)	同	(少量)	同	(多量)	同	(少量)
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	五〇
二・八	三・三	三・二	三・二	三・二	三・二	三・二	三・二	三・三	三・二	三・二
〇・一四八八	〇・一四六八	〇・一四七二	〇・一四七二	〇・一四七二	〇・一四七二	〇・一四七二	〇・一四七二	〇・一四六八	〇・一四七二	〇・一四七二

割合)十五瓦ヲ注加シ過硫酸「アンモニウム」一瓦ヲ加ヘ加熱シ其冷却ヲ待チテ鹽化「ソヂウム」ノ飽和溶液五瓦ヲ加ヘ亞砒酸「ソヂウム」ノ標準溶液ニテ滴定スル時ニ結果ノ良好ナルヲ説ケリ、但シ亞砒酸「ソヂウム」溶液ハ標準過滿俺酸加里或ハ精確ニ含有滿俺ヲ定量シタル鐵ニ對シテ規定スルヲ要シ又過硫酸「アンモニウム」ハ使用前ニ一封度ニ對シ十瓦ノ割合ニ水ヲ加ヘテ濕潤セシムルヲ要スト云フ

「クンツ」(H. Kunze; Stahl und Eisen, 1912, 32, 1914-1916)氏ハ鋼片〇二瓦ヲ硝酸ニテ溶解シ百分一規定硝酸銀溶液二十乃至三十瓦(滿俺ノ含量〇・七「ベルセント」以下ノ時ハ十瓦ヲ以テ足レリトス)及固體過硫酸「アンモニウム」約一瓦ヲ加ヘ五分間攝氏五十度乃至六十度ノ溫度ニ熱シ冷却後水五十瓦ヲ以テ稀釋シ亞砒酸溶液ニテ滴定ス、但シ亞砒酸溶液ハ亞砒酸十瓦及重曹二十瓦ヲ熱湯七百五十瓦ニ溶解シ十「リートル」ニ稀釋シテ調製ス、試料銑鐵ノ場合ニハ十分一規定硝酸銀溶液ヲ五乃至十瓦、「スビーゲル」ノ場合ニハ十五瓦使用スルヲ適當トスト言ヘリ

又「トラベ」氏(Travers; Comptes Rend., 1917, 165, 187-189)ハ滿俺溶液ニ硝酸銀ノ存在ニ於テ過硫酸「アンモニウム」ヲ加ヘタル後ハ煮沸セサルヲ可トス、蓋シ煮沸スル時ノ分解ニヨリテ生シタル過酸化水素ハ過滿俺酸鹽ヲ還元シ結果ノ低下ヲ來スヘケレハナリ、方法ヲ詳述スレハ炭素鋼〇二瓦ヲ硝酸(比重一・一)二十瓦ニ溶解シ冷水三十瓦ヲ加ヘテ溶液ヲ四十度乃至五十度ノ溫度トナシ十分一規定硝酸銀溶液五瓦及過硫酸「アンモニウム」ノ飽和溶液一乃至一・五瓦ヲ加ヘ攪拌シ紫紅色現出後三分ヲ經テ溶液ヲ冷水百瓦中ニ注入シ直ニ亞砒酸「ソヂウム」ニテ滴定ス、而シテ攝氏三十度以下ノ溫度ニ於テハ滴定ニ際シ滿俺ノ再ヒ酸化セラル、コトハ殆ント無シト言ヘリ

以上記載セル方法ハ鐵鋼中ニ存在スル少量ノ滿俺ノ定量法ニシテ多量ノ滿俺ヲ含有スル鑛石類ノ定量法ニアラサルカ如シ、然レトモ過硫酸鹽注加後ノ煮沸或ハ放置時間ヲ調整セハ或ハ廣ク鑛石ニ應用シ得ヘキコトアルヘシト思考シ次ノ方法ニヨリ實驗ヲ重ネタリ

〇・〇八七九五	一五	(二)	一	七五	煮沸ニ達スル迄熱 ス(沈澱ヲ生ス)			
〇・二〇二六二	同	同	同	同	(同)			
〇・二一七二八	同	同	同	同	(同)			
〇・二三一九四	同	同	同	同	(同)			
〇・一四六六〇	六〇	三〇	同	一〇〇	(冷却中沈澱ス)			
同	同	同	同	一五〇	(同)			
同	一〇〇	同	同	同	(沈澱セス)	二・七	〇・一四四五	〇・〇〇二一
同	同	同	同	二〇〇	(同)	二・七五	〇・一四七一	

即チ煮沸スルハ安全ノ法ニアラサルヲ以テ試料ニ比重一・三八ノ硝酸
二十珩、十分一規定硝酸銀溶液十五珩、過硫酸「アンモニウム」一珩ヲ加へ
其容量ヲ五十珩乃至百珩トナシ五分間攝氏六十度ニ熱シ常溫トナル
ニ至ルマテ冷却シ十分一規定亞砒酸「ソヂウム」ニテ滴定セリ、其結果ハ

次ノ如シ

試料 MnO(瓦)	十分一規定硝酸銀溶液(珩)	硝酸(比重過硫酸「アンモニウム」)	全容量(珩)	處理法	亞砒酸「ソヂウム」規定液(珩)	同上ヨリ算出シタル過硫酸「アンモニウム」中ノMnO(瓦)	沈澱シタルニ酸化ニ及ビ變化ヲ受ケタル過硫酸「アンモニウム」中ノMnO(瓦)
〇・〇一四六六	一五	二〇	五〇	六十度ニ五分間保 持ス(沈澱ヲ生セス)	二・五	〇・〇一三三七	〇・〇〇二九
同	同	同	七五	同	二・七	〇・〇一四四五	〇・〇〇二一
同	同	同	一〇〇	同	二・七	〇・〇一四四五	〇・〇〇二一
〇・〇二九三二	同	同	五〇	同	四・八	〇・〇二五六八	〇・〇〇三六四
同	同	同	七五	同	五・五	〇・〇二九四三	
同	同	同	一〇〇	同	五・五	〇・〇二九四三	
〇・〇四三九八	同	同	五〇	同	七・八	〇・〇四一七三	〇・〇〇二二五
同	同	同	七五	同	七・七	〇・〇四一二〇	〇・〇〇二七八
同	同	同	一〇〇	同	七・八	〇・〇四一七三	

驗セリ、然レトモ單ニ少時間攝氏五六十度ニ放置スルノミニテハ或ハ
 酸化ノ不足ナルコトアルヘシト思考シ尙長時間之ヲ放置スルノ方法
 ヲ取レリ、即チ一酸化滿俺トシテ〇・一四六六瓦ヲ含有セル試料ニ比重
 一・三八ノ硝酸二十瓦ヲ加ヘテ之ヲ溶解シ十分一規定硝酸銀溶液二十
 瓦、過硫酸アンモニウム二瓦ヲ加ヘ常溫ニ於テ一時間乃至十二時間放
 置シ充分酸化作用ノ行ハレタルヲ見テ後稀釋シ直ニ或ハ煮沸セスシ
 テ滴定セリ、其結果ハ左ノ如シ

全容量(瓦)	放置時間	滴定前ノ状態	亞世蘇ツナウム規 定液(瓦) 〇・五三三瓦ニ相當ス	同上ヨリ算出シタル滿 俺酸鹽中ノMnO ₂ (瓦)	沈澱シタルニ酸化滿俺 及變化ヲ受ケサル滿俺 鹽中ノMnO ₂ (瓦)
七五	十二時間	沸シ急ニ冷却ス	〇・二二	〇・一一七七	〇・〇二八九
同	四時間	同	〇・二四	〇・一二八四	〇・〇一八二
同	二時間	同	〇・二二	〇・一一七七	〇・〇二八九
同	一時間	同	〇・二一	〇・一一二四	〇・〇三四二

五〇	十二時間	同	〇・二四	〇・一二八四	〇・〇一八二
同	四時間	同	〇・二六	〇・一三九一	〇・〇〇七五
同	二時間	同	〇・二四	〇・一二八四	〇・〇一八二
同	一時間	同	〇・二六	〇・一三九一	〇・〇〇七五
四〇	十二時間	同	〇・二四	〇・一二八四	〇・〇一八二
同	四時間	同	〇・二四	〇・一二八四	〇・〇一八二
同	二時間	同	〇・二二	〇・一一七七	〇・〇二八九
同	一時間	同	〇・二六	〇・一三九一	〇・〇〇七五
七五	十二時間	二〇〇瓦ニ稀釋ス(煮沸セス)	〇・二六	〇・一三九一	〇・〇〇七五
同	四時間	同	〇・二八	〇・一四九八	—
同	一時間	同	〇・二八	〇・一四九八	—

五〇	十二時間	二〇〇(注ニ稀釋ス) 沸セス)	二・六	〇・一三九一	〇・〇〇七五
同	四時間	同	二・六	〇・一三九一	〇・〇〇七五
同	一時間	同	二・八	〇・一四九八	
四〇	十二時間	同	二・五	〇・一三三八	〇・〇二八
同	四時間	同	二・八	〇・一四九八	
同	一時間	同	二・八	〇・一四九八	

之ニヨレハ結果ハ酸化後煮沸セルモノニアリテハ特ニ低ク、煮沸セサルモノニアリテハ稍實際ニ近キモノヲ得ルコトアルベシ、而シテ放置時間ハ長キヲ要セス、室内温度ノ場合ニハ一時間ニテ足り之ヲ長フスレハ滿俺ノ沈澱ヲ來ス恐アリ
要スルニ本方法ハ滿俺ノ定性分析或ハ其含量ノ小ナル試料ノ定量分析ニ應用シテ便利ナルヘク其多量ナルモノニアリテハ時ニ二酸化滿

俺ノ沈澱ヲ生シ易ク、而シテ其沈澱ノ細微ナルモノハ濃紫紅色液中ニアリテ容易ニ認識セラレサル場合アリ、之ヲ注意セサルトキハ結果常ニ過小ナルヘシ

本方法ノ實行法トシテハ試料ヲ硝酸ニ溶解シ硝煙ヲ驅出セル後硝酸銀及過硫酸「アンモニウム」溶液ヲ稍過剰ニ注加シ冷狀ニ於テ一時間内
外放置シ適當ノ容量ニ稀釋シ亞砒酸ニテ滴定スレハ可ナリ、「ステー
マン」氏所説ノ如ク鹽化「ソヂウム」ヲ加ヘテ銀ヲ去ルヲ要セス

五 過酸化鉛及亞砒酸鹽ニ據ル法

「サセルドチ」(L. Saserdoti; I. Ind. Chimica, 1907, 7, 258-259) 氏ハ「デシー」(Deshey) 氏ノ法ヲ簡易ニシ短時間ニ滿俺ヲ定量シ得ル方法トナセリ、即チ銅片〇・二瓦ヲ比重一・一八ノ硝酸四十五瓦ト共ニ煮沸シ硝煙發生ノ止ムヲ見テ熱湯四十瓦ヲ注加シ再ヒ熱シテ煮沸シ過酸化鉛一・五乃至二瓦ヲ加ヘ二分間烈シク攪拌シナカラ連續シテ加熱シ急激ニ冷却シ百瓦ニ稀釋シ石綿ヲ以テ濾過ス、而シテ濾液中ヨリ五十瓦ヲ取出シ更ニ之ニ五

十瓦ノ水ヲ加ヘ亞砒酸「ソヂウム」溶液ニテ滴定ス、但シ亞砒酸「ソヂウム」溶液ハ亞砒酸〇・二瓦及重炭酸「ソヂウム」〇・五瓦ヲ水二「リートル」ニ溶解シテ製シ使用ニ先タチ滿俺ノ既知量ヲ含有セル鋼ニ對シテ規定スルヲ要スト云フ

「クレンネル」(J. E. Crennell, Eng. & Min. J., 1918, 105, 409-410) 氏モ同シク酸化鉛ヲ使用スルノ「ボルハルド」氏法等ニ比シ其簡單ナルヲ説ケリ、氏モ同シク試料一瓦ヲ五十「ベルセント」硝酸五十瓦ト共ニ熱シ煮沸シテ酸化窒素ヲ驅逐シタル後溶液ヲ濾過シ煮沸シ標準硝酸銀溶液一瓦ヲ加ヘテ鹽化物ヲ除去シ存在セリト思考セル滿俺一瓦ニ對シ〇・一瓦ノ割合ニ過酸化鉛ヲ加ヘ煮沸シ冷却シテ百瓦容量トナシ濾過シ濾液ヲ亞砒酸「ソヂウム」ニテ滴定セリ、但シ亞砒酸「ソヂウム」ハ豫メ標準過滿俺酸加里溶液或ハ硝酸滿俺ニ對シテ規定スルヲ要ス、而シテ其結果ハ信頼スヘキモノニシテ第二鐵「イオン」或ハ「アルミニウム」ハ之ニ影響セスト附言セリ「ラーチー」(Gr. Anchy; J. Ind. Eng. Chem., 1909, 1, 813) 氏ハ鉛丹或ハ過酸化鉛ヲ用

キテ鋼中ノ滿俺ヲ定量スル場合ニ結果ノ低キコトアルハ此方法ノ罪ニアラスシテ鋼中ニ存在セル炭素ノ完全ニ酸化セラレスシテ後ニ過滿俺酸加里ニ還元作用ヲ及ホスカ爲メナリ、故ニ鋼鐵ノ如キモノニアリテハ直チニ之ヲ試料トセスシテ珪素ノ定量ニ使用シタル殘液ヲ用フルヲ可トスト言ヘリ

本方法ニ就キ實驗センカ爲メニ滿俺ノ硝酸溶液ニ過酸化鉛一乃至二瓦ヲ加ヘ十數分間煮沸シ石綿ヲ用キテ「グーチ」氏濾過裝置ニヨリテ濾過シ濾液ヲ亞砒酸「ソヂウム」ノ規定液ヲ以テ滴定セリ、其結果ハ次ノ如シ

試料 MnO (瓦)	硝酸 (比重 1.38) (瓦)	過酸化鉛 (瓦)	全容量 (瓦)	亞砒酸「ソヂウム」規定液 (瓦)	同量ヨリ算出シタル過滿俺酸鹽中ノ MnO (瓦)	沈澱シタルニ酸化滿俺及變化ヲ受ケサル滿俺鹽中ノ MnO (瓦)
〇・〇一四七	二五	一	五〇	二・六	〇・〇一三九	〇・〇〇〇八
同	同	同	一〇〇	二・七	〇・〇一四五	〇・〇〇〇二
同	同	同	一五〇	二・七	〇・〇一四五	〇・〇〇〇二

七六

俺ヲ用フルヲ最モ精確ナリトナスモ容易ニ得ラル、脛酸「ソヂウム」ヲ使用スルノ便利ナルニ若カス、然レトモ脛酸「ソヂウム」ヲ使用スルトキハ結果常ニ低ク之ヲ滿俺ニ換算センニハ理論上ノ因子〇・一六〇二四ニ代ヘ〇・一六五六ヲ使用セサルヘカラスト言ヘリ、且ツ少量ノ滿俺含有物ノ定量法トシテハ蒼鉛酸法最モ精確ナリト附言セリ

然レトモ「ヒルブランド」及「ブラム」(W. F. Hillebrand and W. Blum; J. Ind. Eng. Chem., 1911, 3, 374-376) 氏ハ蒼鉛酸法ニ使用シタル過滿俺酸鹽ヲ脛酸「ソヂウム」或ハ鐵ニヨリテ規定スル場合ニ脛酸鹽ヲ滿俺ニ換算スル因子トシテ〇・一六五六ヲ使用スヘシト「ブリントン」氏ノ説ハ從來ノ經驗ヨリスレハ誤マレリ、「ブリントン」氏ハ理論上ノ因子ヲ〇・一六〇二四ナリト云フモ實ハ〇・一六三九七ナリ、過滿俺酸鹽溶液ヲ脛酸「ソヂウム」ヲ以テ規定シ次ニ亞硫酸ニテ還元シ蒼鉛酸法ニヨリテ處理シタル幾回カノ實驗ノ結果ニヨレハ〇・一六三九七ノ理論上ノ因子ヲ使用シテ毫モ不精密ナルコトナシト言ヘリ、而シテ本方法ニ就キ「ブラム」(W. Blum; J.

七七

Amer. Chem. Soc., 1912, 34, 1379-1398) 氏ハ尙次ノ如ク附言セリ、滿俺ハ正無水硫酸鹽トナシ秤量スルヲ以テ最モ精確ナリトナスモ純粹ナル硫酸鹽ヲ作ルニハ長時間攝氏四百五十度乃至五百度ニ熱スルヲ要シ少シク誤レハ反テ不精確ナル結果ヲ生ス、之ニ反シテ蒼鉛酸法ハ操作方法ノ影響ヲ受クルコト少ナク結果ハ常ニ精確ナリ、此方法ニ於テハ過滿俺酸鹽ヲ規定スルニ脛酸「ソヂウム」ヲ使用スルヲ宜シトシ其結果ハ硫酸滿俺及固體過滿俺酸鹽ヲ使用シタル場合ト殆ント一致シ其差ハ實驗誤差ノ範圍内ニアリテ僅ニ五百分一内外ナリ、而シテ分析施行法ニ就キテハ「マクブライド」(Mc Bride) 氏ノ言ヲ引用セリ、即チ十分一規定過滿俺酸加里溶液使用ノ場合ニハ試料溶液ノ容量ヲ二百五十銑トナシ之ニ硫酸ヲ容量ニテ二「ベルセント」含有セシムルコト、溶液ノ溫度ヲ滴定ノ初ニ當リ攝氏八十度乃至九十度トナシ終リニ於テモ六十度ヲ下ラサラシムルコト、過滿俺酸鹽溶液ノ注加速度ハ滴定ノ初及終ニ於テ特ニ緩ナラシムルコト、終點反應ハ白試験ノ結果ト比較スルコト及過滿俺

酸加里ノ百分三規定溶液ヲ使用スル場合ニハ滿俺溶液ノ容量ヲ七十
 五托トナスコトヲ要ス、富鑛及鐵滿俺合金ニアリテハ過滿俺酸加里ノ
 十分一規定溶液、鐵及鋼ニアリテハ百分三規定溶液ヲ適當トスト
 本實驗ニ於テ施行シタル方法ハ試料ヲ比重一・二ノ硝酸ニ溶解シ濾過
 シ四酸化蒼鉛或ハ蒼鉛酸「ソヂウム」ヲ加ヘ熱シテ有機物ヲ分解シ其際
 二酸化滿俺ノ沈澱ヲ生スルコトアラハ之ヲ溶解シ冷却シ更ニ過剩ノ
 四酸化蒼鉛或ハ蒼鉛酸「ソヂウム」ヲ加ヘ石綿ヲ用キテ濾過シ稀硝酸(三
 「ベルセント」)ヲ以テ洗滌シ亞砒酸「ソヂウム」溶液ヲ以テ滴定ス、或ハ試料
 ノ硝酸溶液ニ常温ニ於テ四酸化蒼鉛ヲ加ヘ數分間放置シ石綿ヲ以テ
 濾過シ亞砒酸ヲ以テ滴定ス、本方法ニ於テ酸化蒼鉛ヲ試料溶液ニ加フ
 ル時温度高ケレハ滿俺ノ沈澱スル恐アリ、攝氏二十五度以下ノ温度ニ
 於テ處理スルヲ安全ナリトス、又濾過ニ當リ時トシテ酸化蒼鉛ノ漏ル
 、コトアリ、斯ノ如キ場合ニハ四酸化蒼鉛ト亞砒酸ト作用シ結果ヲ過
 少ナラシムルモノトス

以上ニヨリ施行シタル實驗ノ結果ハ左ノ如シ

試料 MnO (瓦)	硝酸(比重一・三 八)(托)	四酸化蒼鉛(瓦)	全容 (托)	亞砒酸「ソヂウム」規定液 (托) 一托 MnO ₂ 〇・〇〇 五三五瓦ニ相當ス)	同上ヨリ算出シタル過剩 俺酸液中ノ MnO (瓦)
〇・〇一四七	一五・二五	一	五〇	二・七	〇・〇一四五
同	同	同	同	二・八	〇・〇一五〇
同	同	同	一〇〇	二・八	〇・〇一五〇
同	同	同	同	二・八	〇・〇一五〇
同	同	同	一五〇	二・七	〇・〇一四五
同	同	同	同	二・八	〇・〇一五〇
同	同	同	同	二・八	〇・〇一五〇
同	同	同	同	二・八	〇・〇一五〇
同	同	同	三〇〇	二・八	〇・〇一五〇

大正十年五月二十八日印刷
大正十年五月三十一日發行

著作權所有

農商務省

印刷者 吾妻菊三郎
東京市神田區通新石町三番地

印刷所 陽堂
東京市神田區通新石町三番地

發賣所 東陽堂
東京市神田區通新石町三番地

電話神田九二九番
振替口座東京二三四三六番

18
766

終