

如き曲線が得られる。横軸に平行なる直線に相當する温度が凝固點即ち融點である。若し試料が純粋ならざる場合には水平なる直線は得られない。

8. 分子量測定法

分子量測定法は其數少くないが最も多く使用せられる方法は(1)ヴィクトル・マイヤー氏法、(2)沸點法及(3)氷點法の3種である。其中最も正確なる結果を與へるものは氷點法である。蓋し氷點は沸點に比べて精密なる測定が容易だからである。沸點法及氷點法は共に試料を液體に溶かして測定するもの故無機鹽の如く殆ど溶媒が水に限られるものにして而も水中にてイオンに解離するものによりては分子量を求めることが出来ない。ヴィクトル・マイヤー氏法は試料を氣化せしめて測定を行ふもの故比較的低い温度に於て沸騰する液體に就て測定し得られる。其操作も甚だ容易である。然しながら結果に充分なる正確さを期待することは困難である。尤も斯る分子量測定法は分析法に依て實驗式が既に明かとなり、其實驗式の幾倍を分子式として取るべきかを決定せんとする場合に用ひられるもの故結果に若干の誤差があつても此方法の特色を失ふに至らない。

ヴィクトル・マイヤー氏法

氣體の定律に依れば

$$pv = nRT$$

なるを以て試料の質量が g にして分子量が M なる時は上式は次の如く書換へられる。

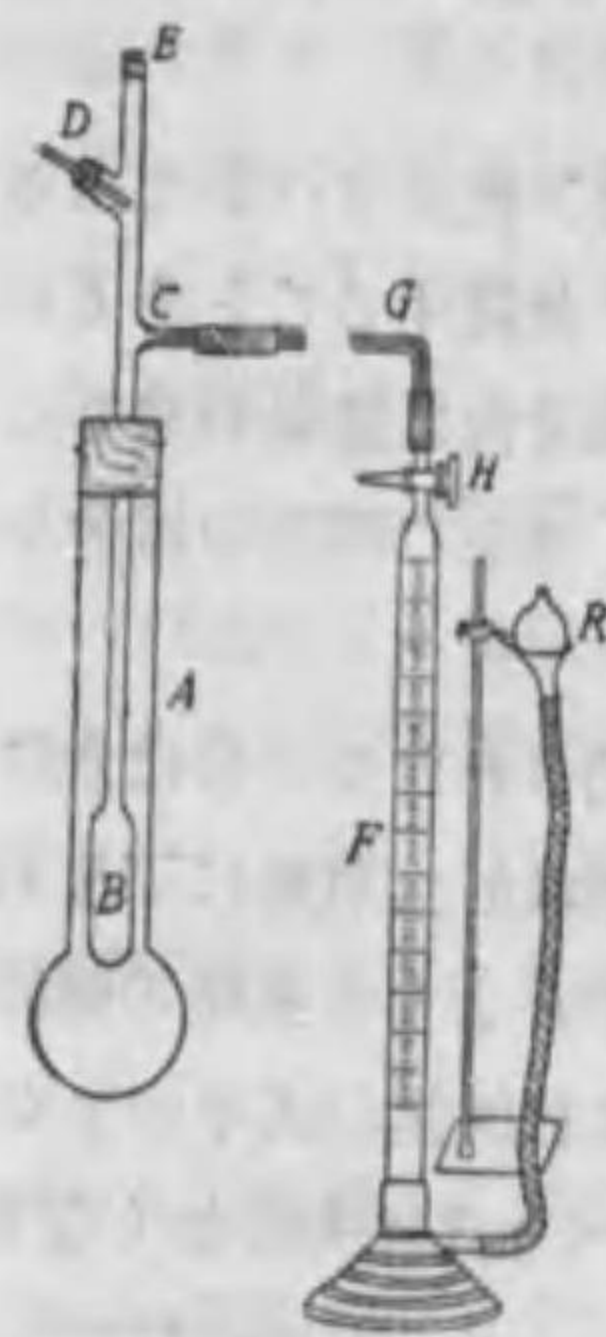
$$pv = \frac{g}{M} RT$$

$$\therefore M = \frac{g}{v} \frac{RT}{P}$$

ヴィクトル・マイヤー氏法は液體試料を g だけ取り之を蒸氣に變じ壓 p 、温度 T の下に容積 v を測定して上式に依りて分子量を計算するものである。

之に要する装置を示せば次の如くである。A はガラス管にして其中に首に2本の枝管を有するガラス管 B が挿入されて居り、D にはゴム栓を貫いて先端の稍々扁平なるガラス棒があり、E も亦ゴム栓である。C はゴム管によりて G の毛細管に連絡する。H の三方コックが閉ざされし時 B は氣密なる

を要する。D に在るガラス棒の先端を扁平と爲せるは其部分に試料を充たせる小ガラス球を安置せん爲である。毛細管 G は少くも 60cm の長さを必要とする。餘りに短かきに過ぎれば氣體の容積を測るべき管 F が A の底部を熱すべきガス焔に依て熱せられる憂ひがある。管の接續には肉厚ゴム管を利用すべきである。また R はガラス球にして之に水を充たし置き、之を上下することに依り F の目盛管内の水面の高さを調節し得られる。



A には試料液體の沸點よりも少くも 30°C は高い沸點を有する液體を入れ、其の沸騰に依つて生ずる蒸氣を以て B を加熱せしめる。A 内の液體の突沸を防ぐ爲には多孔質のタイル又は類似物質を豫め加へ置くがよい。

さて測定を爲すには試料を充たすべき小ガラス球を作らねばならない。それにはガラス管を引延ばして毛細管とし其先端を熔封し更に其の部分に赤熱し口にて吹き壁の薄い直径 1.0cm 以下の球となし毛細管約 2cm を残して切り秤量する。此小球を焔にて温めたる後試料を入れたる小ビーカー内に倒立すれば球の冷却と共に試料は球に入る。因て球の口即ち毛細管の先端を熔封して秤量し試料の重量を知る。試料は 0.2~0.3g を可とする。次で E 栓を除いて此球をガラス棒上に安置して再び E 栓を施し A の底部をガス焔にて熱し A 内の液體を沸騰せしめる。B 内の空氣の温度が上昇を繼續する間は空氣は膨脹して F 管に逃れるが故に F 管の水面は下降する。水面の下降が止んだ時は B 内の空氣は恒温に達したことを示す。因て此時 H のコックを廻して F 内の空氣と外氣とを連絡させ R を上下に動かして F の水面をして F の目盛の零に一致せしめ水面上の空氣壓を大氣壓に等しからしめる。期くて D のガラス棒を少しく引抜き球を落下せしむれば球は破壊する。其に先じて棒を舊位置に戻す。試料は直に蒸氣に變ずるが故に發生せし蒸氣に等しき容積の空氣は B より G を經て F に逃れ水面を押下げる。之に應じて R 球を下げて常に F と R の水面を成るべく一致せしめる。F 内の空氣量が一

定となる時 F と R の水面を一致せしめ H のコックを閉じて空氣の容積 v を讀む。同時に F 管の外側に吊せる溫度計にて氣溫を讀み更に氣壓計にて其時の大氣壓を讀みて記録する。

連続的に實驗を行ふ時は各回毎に B 管の内部を洗ひ乾かすべきである。然らざれば第 2 回の實驗の際毛細管内に試料の蒸氣が凝縮することあるべく好結果を期待し得ない。如何なる場合にありても毛細管内に蒸氣の來ることは拒否すべきであつて従て試料の蒸發に長時間を費し蒸氣に擴散の機會を與へるのは宜しくない。

B 管内の蒸氣が乾燥状態にある時は F 管に追ひ出されたるものは水に觸れて飽和状態に達すべき筈である。従て F 管内の空氣が大氣壓に丁度釣合ふとするも眞の空氣壓は氣壓計にて讀みたる大氣壓 P よりも其時の氣溫に相當する飽和水蒸氣壓 p' だけ小なる可きである。其故既述の式中の p の代わりに $P-p'$ を用ふべきである。即ち分子量を計算すべき式は次の如くなる。

$$M = \frac{g}{v} \cdot \frac{RT}{(P-p')}$$

但し T は絶對溫度にて表はしたる溫度であるから記録せる氣溫に 273.2° を加へたるもの、 R は氣體恒數である。壓の單位を氣壓にて表はし容積 v を cc の單位にて表はす時は $R = 82.046$ となる。

ベックマン溫度計

氷點法或は沸點法に依て分子量を測定する場合には僅少なる溫度の變化を讀む必要があり、斯る場合にはベックマン溫度計 (Beckmann thermometer) を使用する。此溫度計は溫度の變化を讀むのみに使用するものにて、讀みたる溫度が攝氏の何度に相當するかを示すものではない。

普通使用せらるゝベックマン溫度計は約 50cm の長さを有し目盛の範圍は攝氏の 5° 或は 6° である。更に 1° の $1/100$ 迄讀み得るやうに目盛が附せられて居るのを普通とする。此溫度計が普通の溫度計と異なる點は圖の如く下端の水銀球の外に上部に水銀溜の存する點である。欲する溫度にて之を使用せんが爲には水銀球の水銀を上部の水銀溜に移し或は上部水銀溜の水銀を下の水銀球に移



すことが必要である。例へば 0°C 附近の溫度を測るに適する様に水銀が調節せられて居ると假定し 100°C 附近の溫度を測る必要が起つた場合には水銀球の水銀は多きに過ぎ此溫度計の毛細管は 100°C よりも遙に低い溫度に於て水銀を以て充たされるが故に水銀球内の水銀の若干を上部水銀溜の中へ移し目的とする 100°C 附近の溫度にて水銀メニスカスが目盛板の適當なる部分にあらしむる様調節するを要する。

またベックマン溫度計にありては水銀が毛細管の内壁に引かゝり水銀メニスカスが正當なる位置を取らないことがある。因て溫度を讀む場合には鉛筆の如きものを用ひ溫度計を軽く打つて水銀を正當なる位置に落付かせなければならぬ。時には自動的装置を利用して絶えず斷續的に輕打しつゝ溫度を讀む研究者もある。又溫度を讀む時には擴大鏡を使用すべきは言ふ迄もない。

ガラスの特性として溫度上昇すれば膨脹し溫度低下すれば收縮する。然しながら一度膨脹せるガラスは溫度を舊に戻らしめても短時間内に舊容積に復歸することは全く不可能であるから 1 日の中に 1 本のベックマン溫度計を用ひて氷點を測定し次で沸點を測定する如きは誤差の原因を作るもの故正確を期せんが爲には是非共避けなければならない。因て沸點用と氷點用の 2 本のベックマン溫度計を備ふるが安全である。また此溫度計は使用するに當つて屢々水銀を下ろし或は上に移す必要があるから斯る操作の容易なるものを購入すべきである。

沸點法

ラウルの定律に依り不揮發性溶質を溶かせる溶液の蒸氣壓は純溶媒のそれよりも小である。従て斯る溶質を溶かしたる溶液の沸點は純溶媒のそれよりも高い。斯くの如く溶質を溶したる爲に沸騰溫度の高くなることを名づけて沸點の上昇と云ひ其上昇溫度は溶解せる溶質の分子濃度に比例する。従て沸點の上昇を測定すれば溶質の分子量を求めることが出来る。

さて分子量 M なる溶質の wg が溶媒の Wg に溶解せる時に沸點が溶媒のそれよりも d° 上昇するものとせば M は次の式に依りて與へられる。

$$M = K \frac{1000w}{Wd}$$

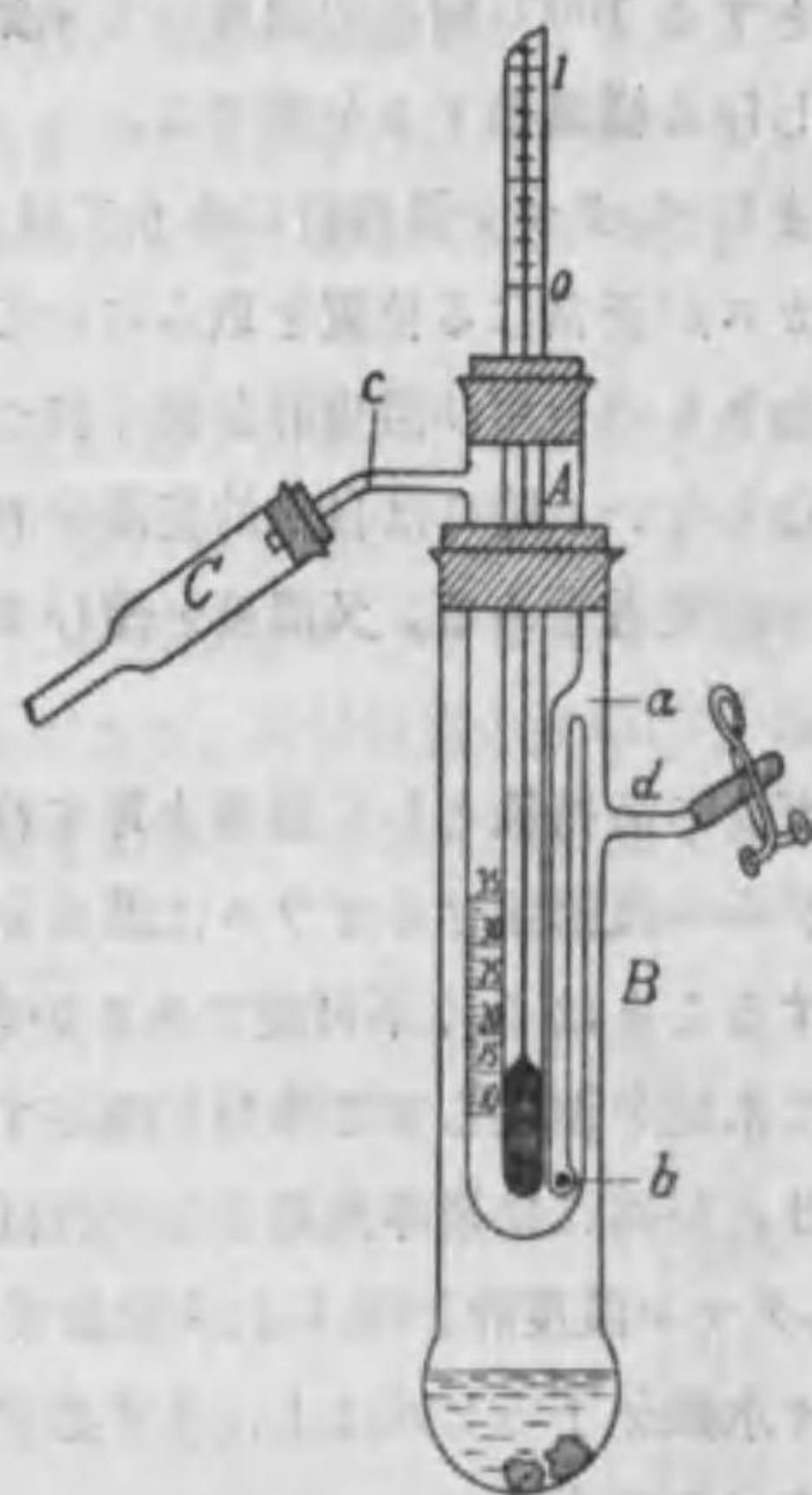
但し K は使用せる溶媒に特有なる恒數であつて之を名づけて沸點の分子上

昇 (Molecular elevation of boiling point) と云ひ溶媒 1000g に溶質 1 モルを溶した時に示すべき沸點の上昇である (沸點の分子上昇表参照)。

マッコイ氏装置 沸點上昇を測定する最も便利なる装置はマッコイ氏の装置である。次圖は之を圖解せるものであつて B 管は沸騰管にして且蒸氣ジャケットを兼ねたるもの、其内側には A 管が嵌込まれ後者には 10cc より 35cc 迄の目盛が附せられて在る。A の壁には ab なる細管が熔封せられ細管の下端には小孔がある。なほ A 管にはコルク栓を附しベックマン温度計を挿入する。

測定操作としては約 50cc の純溶媒を B 中に加へ且沸騰を均一ならしめる爲に其中に磁器片を投入し置く。更に溶媒 12~15cc を A 管に加へる。然る後装置を圖の如く組立て、B 中の溶媒を沸騰せしめる。沸騰に依つて生じたる蒸氣は ab 管を経て A 内に滲入するを以て其中の溶媒を沸點に上らしめる。此時 B 管内の沸騰状態は A 内の溶媒が靜かに規則正しく沸騰し且 C の凝縮器内に溜出し來る蒸氣の多からざるやうに調節すべきである。温度計が 30 秒間殆ど一定の温度を示したる時に之を記録し純溶媒の沸點とする。此時側管 d を開き B 管の加熱を中止して分子量を測定すべき秤量試料を内管内に加へて上述の操作を繰返へし溶液の沸點を讀むと共に d の側管を開き沸騰を中止せしめ A 管内の温度計を靜かに液面上に持上げて溶液の容積を讀む。因に試料は錠劑器にて豫め錠とし秤量し置くを便とする。蓋し粉末状態にては管内への投入が困難であるからである。

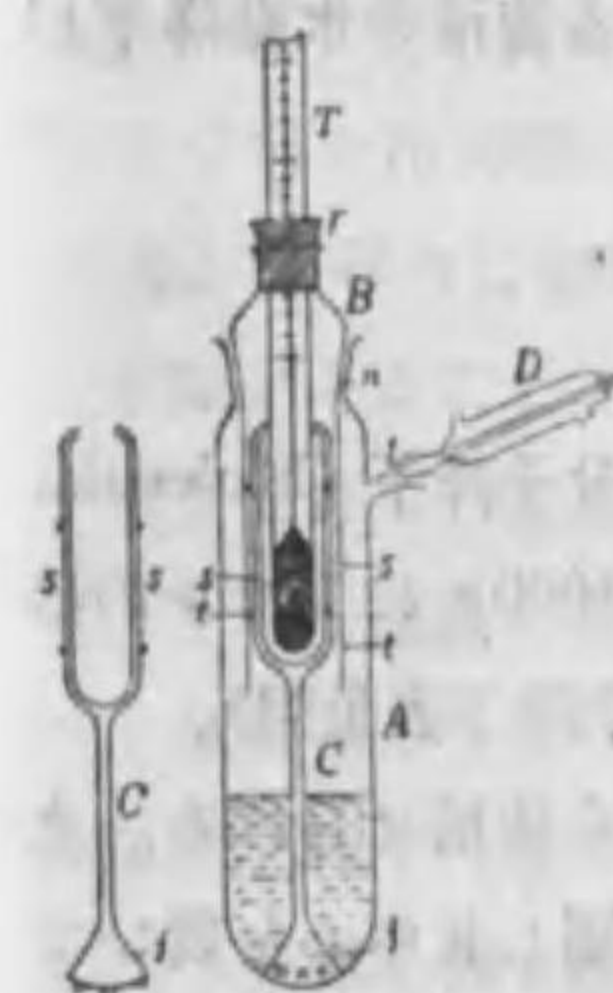
更に装置を舊の如くし同様の測定を繰返へす時は溶媒の若干は A 管内に入りて凝縮するを以て異なる濃度に於て連続的に測定を行ひ得られる。分子量の計算は各回の測定値に就て行ふべきである。此場合は溶媒の重量不明なる故溶液の容積は即ち溶媒の容積に等しきものとし其容積に溶媒の沸點に於



ける比重を乗じたる積を以て上式中の W に代入すべきである。

コットレル氏装置 此装置は恐らく沸點法に於て最も廣く使用せられるものであらう。コットレル氏 (Cottrell, *J. Am. Chem. Soc.* 1919, 41, 721) によれば温度計の水銀球を沸騰液中に挿入して温度を測定する時は液體の過熱を防ぎ得、加之大氣壓は 1 氣壓であつても水壓の影響に依りて眞の沸點よりも凡そ 0.1°C 高き温度が得られると云ふ。因て氏は水銀球を氣相中にあらしめ沸騰しつつある液を細管によりて絶えず上に導き薄層として水銀球に注ぎかける装置を工夫した。斯る装置に依て沸點測定の正確さが改善されたけれどもそれだけ大氣壓の影響を鋭敏に受くべきは注意に値する。

コットレル氏の装置をウシバーン氏等が改良せるものを次の圖に示す。A



は沸騰管にして其首には中空管 B が磨合せ附屬する。之は D の凝縮管にて凝縮せる液がベックマン温度計に近づかざる様保護の役目を果たすものである。ベックマン温度計は B 栓にて支へられる。而して温度計の水銀球は C の上部三叉管の中心に嵌込む。C の下端は漏斗状をなし沸騰管の底部に近く存し漏斗は其内側にて沸騰しつつある液を C 管を経て上昇せしめ連続的に温度計の水銀球を潤はすに便ならしめるものである。

此装置を使用する際ガス焰を以て沸騰管を熱せんとすれば装置の周圍に於ける空氣の動搖を防ぐべきである。此不便を除き加熱を完全ならしめるには沸騰管の下部を外側よりアスベスト紙にて包み更に白金線にて巻き其上を更にアスベスト紙にて包み白金線に電流を通じて加熱し得る仕掛となし全體をデューワー壺に入れて空氣と斷熱するを可しとする。猶此装置に於ては沸騰しつつある液が絶えず温度計を潤さざれば温度計の示す示度は不定となり沸點を知り得られない。之を避ける爲には沸騰を規則正しくすると共に C 管の徑及長さを適當に作製しなければならない。

測定を行ふには秤量せる溶媒を沸騰管に移し沸點の測定をなし次で D の凝縮器を取外して手早く秤量せる試料錠劑を溶媒中に投入して溶解するを待ち同様に沸點を測定する。然しながら此場合實際は沸騰管内の溶液をなせる溶媒は最初秤量せる量よりも幾分少くなるは明かである。何となれば溶媒の一

部分は蒸発に依つて沸騰管の上部内壁並に凝縮器の内壁に附着するからである。此量を正確に知ることは困難であるが習慣的にエーテル、アルコール、ベンゾールの如きものならば 0.2g、水の場合には 0.35g を最初秤量せる溶媒より減するを常とする。

分子量の計算は上に記したる式に依て行ふ。

氷点法

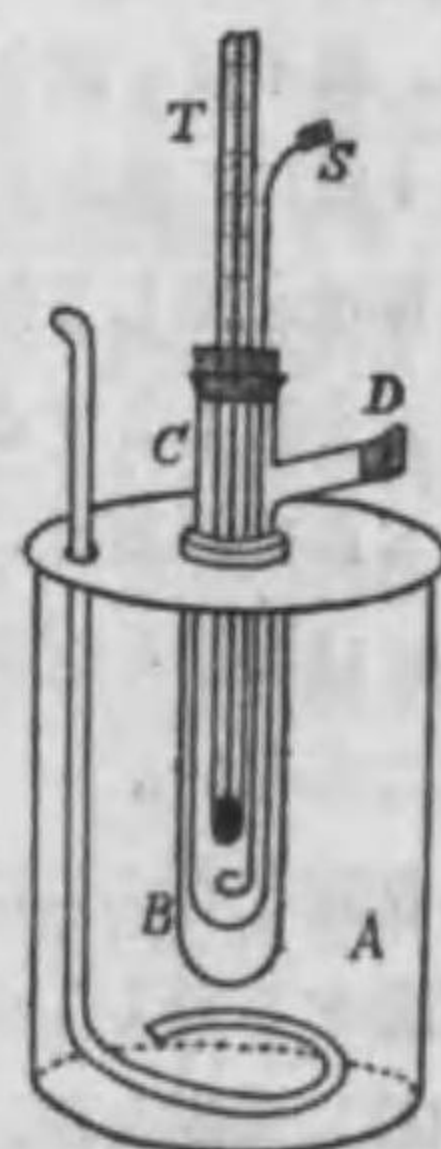
物質が溶解せる溶液の氷点は純溶媒の氷点より低いのが常である。其温度と溶媒の氷点との差を氷点降下と云ふ。氷点降下は溶液が稀薄なる時は溶液中の溶質の分子濃度に比例する。因て此理を利用して溶質の分子量測定が行はれる。

いま分子量 M なる物質 w g が G g の溶媒中に存在する溶液の氷点降下が d° なる時は次の関係がある。

$$M = k \cdot \frac{1000w}{G \cdot d}$$

但し k は使用せる溶媒に特有なる恒数であつて氷点の分子降下 (Molecular depression of freezing point) と云ふ。分子降下とは溶媒 1000g に 1 モルの溶質が溶解せる溶液の示すべき氷点降下である (氷点の分子降下表参照)。

氷点降下の測定装置としてはベックマン氏の装置が専ら使用せられる。之を次の圖に示す。A はガラス容器にして金属製の蓋が附属し其中心を貫いて太いガラス管 B が下垂する。短い枝管を有する管 C はコルクに依りて B 管に嵌込まれ更に C の口にはコルクに依りてベックマン温度計及小攪拌器 S が挿入されて居る。管を二重とせるは試料及溶媒を加ふべき管 C の急激なる冷却を防ぐ爲である。更に金属製の蓋の第二の孔には攪拌器を差し込み A 容器内の温度を可及的均一ならしめるに努める。A 内には水を溶媒とする場合には碎氷と食鹽の混合物を、ベンゾールを溶媒とせる場合には碎氷のみを充たす。A の冷却槽をして均一なる温度に保たしめるには A の周囲及蓋をフェルトにて包むがよい。また攪拌器の握り S にはコルクの如き絶縁性の柄を附すべきである。



測定をなさんには C 管を取り出し乾きたるビーカーに立掛けて天秤皿に乗せて口にはコルク栓を施して秤量し更に溶媒を入れ秤量する。溶媒は 20g 前後を取る。秤量の際精度は 0.01g を以て充分とする。然る後乾きたるベックマン温度計及攪拌器を挿込む。温度計の水銀球は完全に溶媒中にあらしめる。此時 C 管を直接 A の冷却槽に浸して管内の温度を下降せしめる。溶媒の結晶作用は發熱變化なるを以て溶媒は冷却されて一度過冷の状態に達し結晶が現はれ始めるや急に温度は上昇する。因て温度上昇の兆を認めるや管を冷却槽より取出して手早く拭ひ初て B 管内に設置し静かに溶媒を攪拌して温度の上昇を觀測して温度の一定となれる時或は最高となれる時之を讀む。斯くして氷点の近似値を知る。然る後 C 管を B より取外し手にて温め固体溶媒を融かす。若し此時の温度が測定せる氷点よりも 1°C 以上高くなつたならば再び C 管を冷却槽に入れ氷点より高きこと凡そ $1/2^\circ\text{C}$ 以内ならしめ迅速に管を拭ひ B 管内に設置して攪拌しつゝ温度を下降せしめる。若し最初測定せる氷点を下ること $0.2 \sim 0.5^\circ$ とならば活潑に攪拌して溶媒の結晶作用を促進すべきである。温度上昇し始めるや攪拌は舊の如く靜に行ふ。往々攪拌を活潑にしても結晶の現はれぬ場合には過冷の度を著しからしめぬ爲固体溶媒の小片を側管より管内に投入して結晶を促進するが可い。測定中はベックマン温度計を軽く打ちつゝ數秒毎に温度を讀み記録し時間と温度の關係を圖に點綴して曲線を描き既述の如く一定の温度又は最高の温度を氷点とする。再び C 管を取り出し固体溶媒を融かして同様な測定を繰返へし 0.002° の範圍内に於て一致する測定値が 3 回得らるゝ迄實驗を繼續する。

溶媒の氷点測定が終了せる時次に秤量せる試料を D より投入する。試料は固体ならば錠とせるものを、液体ならば特殊のピペットを用ふべきである。加ふべき試料の重量は氷点降下が 0.1° よりも小ならざるを可しとする。斯くして上と同様な操作に依り溶液の氷点を測定するものにて最初は近似的の氷点を得るを以て満足し次で正確なる測定を少くも 5 回繰返へすを要する。

第 1 回の溶液の測定終れば更に試料を追加して測定を繼續し全氷点降下が 0.5° を超えざる様に各回の測定値より分子量を計算して平均値を取る。

正確なる結果を得んとせば最初溶媒を多く取るべきなるも液の量多ければ液体の全部を均一温度に保つこと困難なる爲必ずしも溶媒の多きを善しと斷ずることは出来ない。また溶質の量多い時は氷点降下も大となり測定誤差は

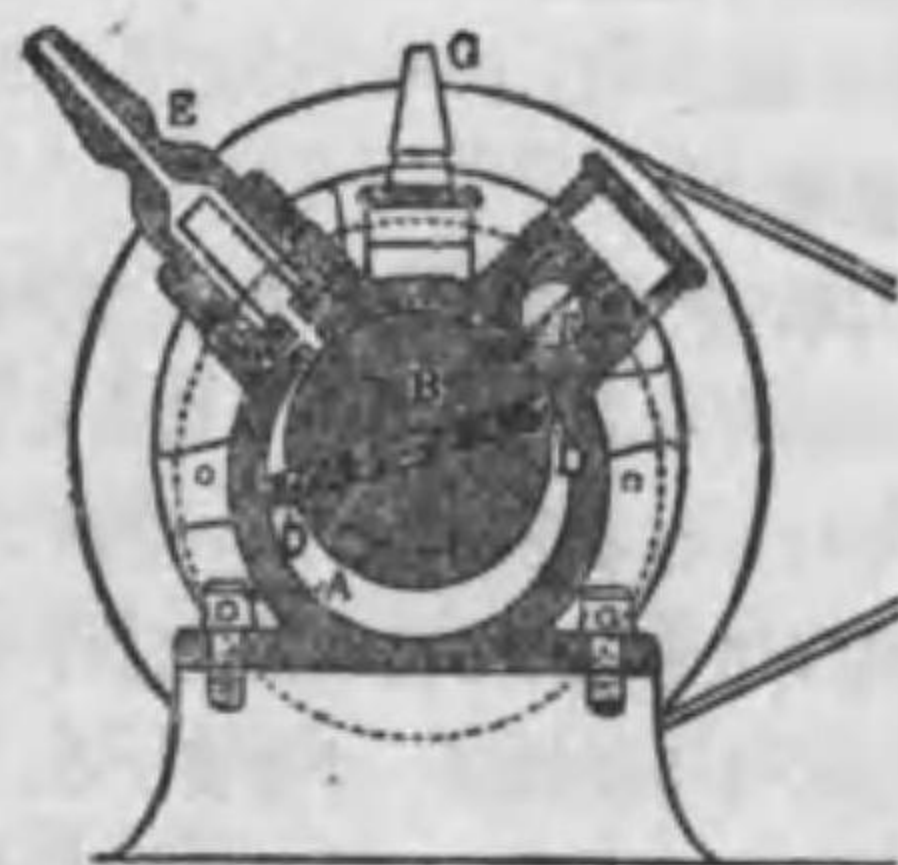
小となるべきも溶液の濃度大なれば稀薄溶液の理論の要求する条件に違ざることとなり結果は好ましくない。更に溶液の攪拌の爲の攪拌器の上下動は約1秒に一衝程を以て充分とする。

9. 排 氣

ポンプによる方法

水流ポンプ 之は圖の如きものであつて a 部を水道口に堅く取付け b を排氣すべき容器に繋ぎ水を流出せしむれば排氣作用を營むものであつて極めて簡單なるが特徴である。水の温度により此ポンプの作り得る真空の限度は 10~20mm である。使用上注意すべき點は水道口と a との連絡であつて短き肉厚のゴム管にて繋ぎゴム管の両端は針金にて緊縛しゴム管の外側を布を以て巻き更に麻糸にて巻くがよい。また水の逆流に備ふる爲に排氣すべき容器との間には必ず肉厚のガラス瓶を連結し置くべきである。

ゲーテのロータリー油ポンプ 主要部は下圖の如くであつて A なる圓筒内を稍々小なる B 圓筒が C 部に密接しつゝ廻轉するものにて B 内よりは D なる 2 枚の金屬板が螺旋スプ

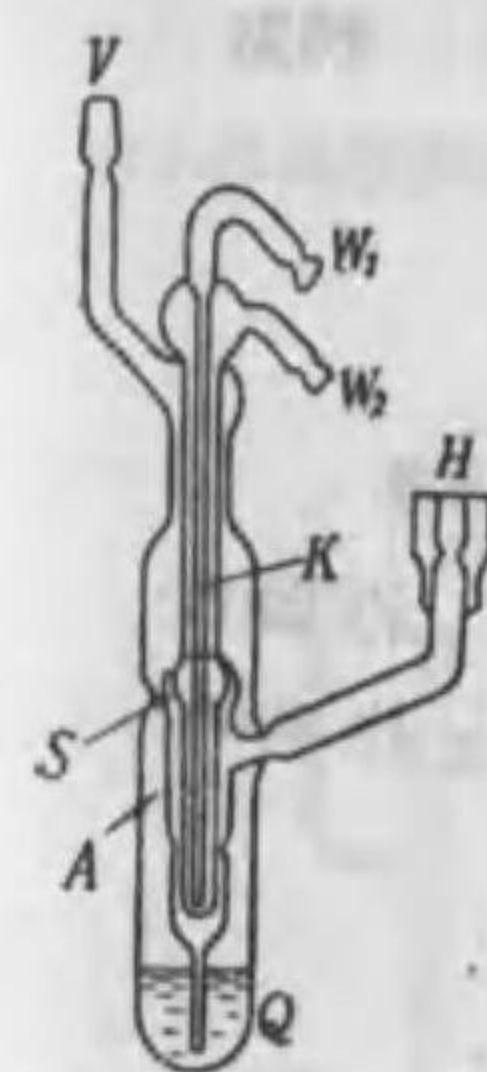


リングの作用によつて押出され A の内壁に密接しつゝ滑るものである。E を排氣すべき容器に連結し B を矢の如く回轉せしめる時は A 内に擴散し來る空氣又はガスは瓣 F を經て油中を潛り G 口より排出せられる。良好なるものにては 1 分間に 400~500 回轉にて水銀柱 0.01~0.02mm 迄減壓せしめ得られる。

センコ・ハイヴァク・ポンプ (Cenco Hyvac pump) 之は上記のポンプと同原理に據るものであるが D なる瓣が B 圓筒になくして A に附屬し B 圓筒は A の中心を軸として A に接しつゝ偏心回轉をなす。良好なるものにあつては水銀柱 0.001mm 迄の低壓が得られる。



水銀蒸氣ポンプ (Mercury diffusion pump) ゲーアの考案せるものを次の圖に示す。ガラス製にして Q の水銀は熱せられて蒸發し A を經て上に昇る。



K は W_1 より入り W_2 に出づる水に依て冷却せられるを以て水銀蒸氣は S と K の間隙を通つて下る。其際 H より來る空氣を伴ひて Q に落ち空氣は A を通り V に送られる。V には真空ポンプを連結する。因て此ポンプは單獨にて用ふることなく必ず補助ポンプを必要とする。それだけ高き真空を得んとする時に用ひられ 0.0001mm 程度の真空を得るに便である。水銀蒸氣ポンプには上記の外に數種がある。其等の最高真空限度は凡そ 10^{-7} mm である。

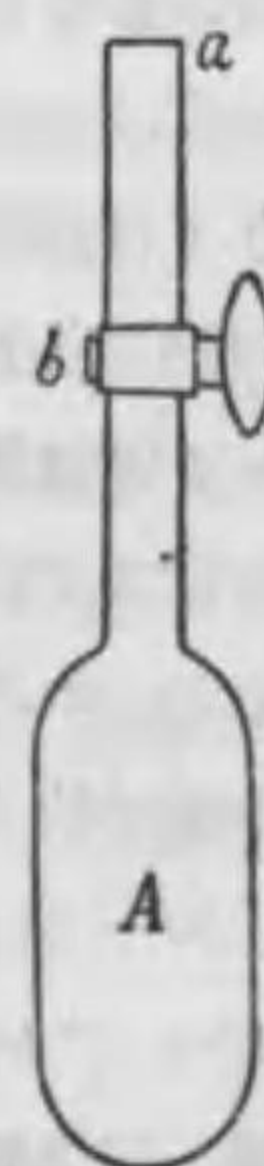
真空とすべき器をポンプに連結するガラス管は許す限り太いものを使用すべきである。氣體の管内を流れる速度は直径の 3 乗又は 4 乗に比例するもの故良好なるポンプを用ふるも管細き時は時間を損すること大にして且ポンプの優良性を失はしむるものである。また高度真空を得んが爲にはゴム管に依る接續を排しガラス管と水銀ポンプ或は容器等を熔接すべきである。

炭を利用する方法

炭の收着作用を利用するものにして一般に血炭、椰子炭又は竹炭等を使用する。之を A の如き管内に充したる後 b を開いて a を水流ポンプにて吸引しつゝ約 300°C 附近迄 A 部を加熱したる後 b を閉ち冷後 a を排氣すべき器に繋ぎ b を開き A を液體空氣にて冷却する。此方法は極めて高度の真空を得るに適當である。

10. 加 熱

實驗室に於ける加熱操作に通常使用せられるものは石炭ガスを燃焼せしめるバーナーにして之に依りて得らるゝ最高温度は 1500° 乃至 1800° である。然しながらバーナーの直接加熱による時は温度は必要以上に高温となるか然らざれば部分に依て温度を異にすることが多い。200~ 300°C 以下の温度に於て比較的長時間の加熱を



なす場合には所謂浴 (Bath) を使用して加熱を行ふ。浴の内主なるものを擧ぐれば次の如くである。

	融點	沸點
水		
空氣		
蒸氣 (水, トルエン, 石油等)		
油 (胡麻油, 綿實油, 菜種油)		
グリセリン		約 290°C
パラフィン		約 380°C
金屬		
ウツド合金 (蒼鉛4+鉛2+カドミウム1+錫1)	71°C	
ローセ合金 (蒼鉛9+鉛1+錫1)	94°C	
錫アンチモン合金 (錫1+アンチモン1)	180°C	
錫鉛合金 (錫1+鉛1)	200°C	

之等の浴の中金屬浴は一般に鐵器を他は多く銅器を使用する。油、グリセリン、パラフィン等の浴は其沸點より可成低い温度に於て既に相當の揮發物を發生するを以て沸點附近の温度に於て使用する事不可能である。水浴にて長時間の加熱を行ふ場合には水の揮散し去る虞れあるが故に水位調節器を附するか或は水面に液體パラフィンの層を作らしむるがよい。水以外の蒸氣浴にありては逆流冷却器を附して液の揮散を防ぐべきである。

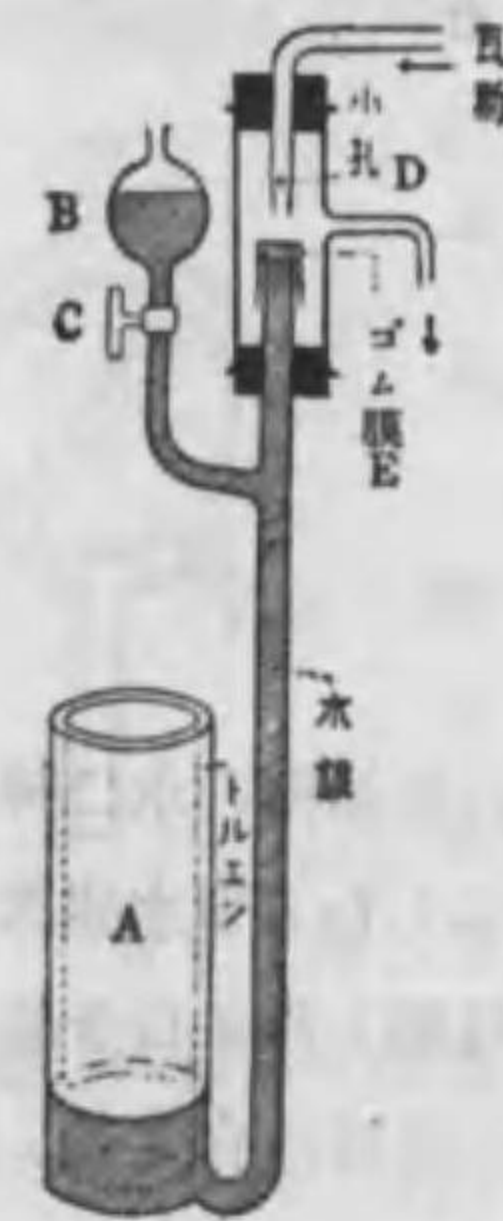
300°C 以上の温度を長く保ちて加熱をなす場合には金屬線の電氣抵抗を利用せる電氣爐を屢々使用する。電氣爐は多く素焼圓筒に金屬線を巻いて之を石綿等にて被包せるものにて金屬線としては通常ニクロム線、白金線を使用する。ニクロム線は高温にては酸化するが故に約 800°C 迄の加熱に用ひ白金線は約 1200°C 迄の加熱に使用せられる。

1000°C 以上の温度を要する場合には其目的によりガスバーナー、吹管バーナー、フレッチャーガス爐、ガスマップル爐其他炭素の電氣抵抗を利用せる電氣爐、電弧爐等を使用する。

温度の調節 ガス加熱の場合にはコックの開閉に依りて温度を調節するのであるが自動的にガス通路を開閉する装置もある。電氣加熱の場合には金屬の熱膨脹を利用して自動的に電流の開閉を行ふことが出来る。此種のもの

最近空氣浴の温度調節に利用せられて居る。極めて精密に温度の調節を必要とするは恒温槽であつてそれには熱膨脹率大にして比熱の小なる液體が利用せられる。斯る調節器の構造を記せば次の如くである。

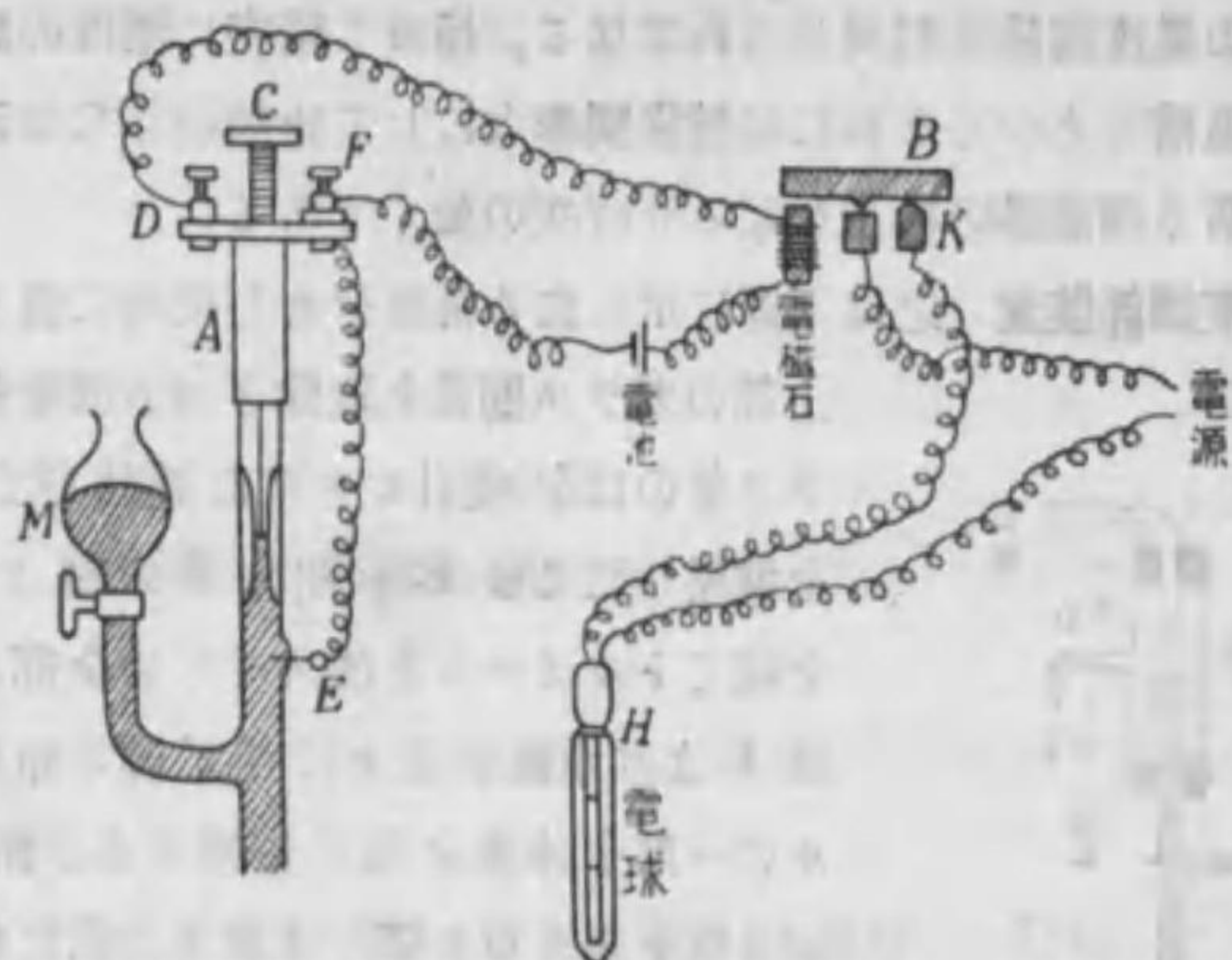
ガス用温度調節装置 之は下圖に示したる構造を有し使用に當りては先づ



上部のガラス圓筒を取除きゴム膜を張るべきガラス管の口を吸引ポンプに連結して圓筒 A 内を減壓したる後 E を閉ち B の球よりコック C を經てトルオールを流入せしめ全部を充したる後 E より水銀を徐々に注ぎ圖の如くトルオールの一部を水銀を以て置換する。而して E にゴム膜を張りゴム膜と水銀との間に氣泡の残らぬやう留意する。此時装置を圖の如く組立て B 球を支へる枝管の邊迄恒温槽の水中に挿入する。而して上部圓筒の曲枝管をば恒温槽を加熱すべきガスバーナーに連結する。ガスは矢の如く導かれ D の小孔を有するガラス管の尖端より曲枝管を經てガスバーナーに至り燃焼して恒

温槽を加熱する。此時恒温槽は絶えず攪拌し其温度が所要温度よりも 0.1~0.2°C 位低きに至りたる時 C のコックを閉ちる。恒温槽内の水温の上昇と共に A 内のトルオールの温度も亦上昇し膨脹に依て容積を増す爲にゴム膜 E を押し上げガス供給管の尖端を閉塞するを以てガスは僅かに D の小孔より出づるのみとなりバーナーの火焰は著しく小となり恒温槽の温度は下降する。然る時はトルオールは收縮しゴム膜 E も常態に復しガスの通路も開き火焰は大となり槽の温度は再び上昇する。斯くして槽内の水温は一定範圍に於て上昇下降を繰返へし略々所要の温度に保たしめ得るのである。調節器の精度宜しきもの程水温の上下範圍は縮少し恒温槽の精度も高まる。

電氣用温度調節装置 ガス加熱用調節装置は温度調節が鋭敏ならざるを以て精度高き恒温槽に於ては電熱式として其に適合する調節器を使用するが普通である。電熱式調節器もガス加熱式のもの同様にトルオール・水銀を使用するものであつて後者と比べて異なる部分のみを圖に示す。A は調節器 B はリレーである。照明用電球を取外して電燈線を電源とするか或は特に設けた



100 ヴォルト電源に繋ぐ。調節器は E の下迄所要温度の恒温槽の水に挿入する。其時調節器内の水銀メニスカスは毛細管の半ばならしむる様水銀溜 M のコックを開閉して調節する。水銀面の上方には之に接觸し得る白金線下垂し其尖端の位置は C の螺旋にて上下可能である。D の導線は白金線に連絡し、調節器のガラス壁に熔封せる白金線 E は F に連絡して居る。リレー B が圖の如き位置にある時は電源の供給電流に依り加熱器 H (之は恒温槽の水中に浸漬せられて居り、多くの場合電球を使用する) は熱せられる。其熱によりて槽内の水の温度上昇するが故に調節器内のトルオールは膨脹し毛細管内の水銀メニスカスは押し上げられ白金線と接觸するを以て新しき回路を生じて電流が流れ電磁石が働き B の槓杆を引下げる。其爲槓杆と K の接觸断たれるを以て加熱器 H は其働きを失ひ加熱を中止するを以て漸次恒温槽の温度下る。其結果トルオールは收縮するを以て白金と水銀の接觸は断たれ回路は開き電磁石は無効となり槓杆は再び圖の位置に歸り加熱器 H に電流が流れて恒温槽を加熱する。斯の如き作用を繰返すことに依つて槽の温度は凡そ $\pm 0.01^\circ\text{C}$ の範圍にて恒温となる。最も精度高き恒温槽にあつては $\pm 0.001^\circ\text{C}$ の正確度を有つ。然し斯の如き精度高きものは調節器を鋭敏ならしめる外種々の工夫が必要である。

また室温附近に於て恒温を維持させやうとする場合加熱調節のみでは目的を達せぬことがあるから其時は槽内に冷却用蛇管を沈め冷水を循環させて普

通の通りに温度調節を行ふ。

11. 冷却

凝縮器 實驗室に於ける各種操作に必要な冷却法は其目的に依て異なるべきは明かである。例へば蒸氣を冷却して液體とする爲にはリービヒ凝縮器或は還流凝縮器が使用せられ又時には次の圖に示すやうな球型凝縮器も用ひら



れる。之は金屬にて造られ b 及 a は夫々水の入口及出口であつて蒸氣は d の空間にて冷却され凝縮して還流する。従て之も 1 種の還流凝縮器である。

また極めて凝縮し易い比較的少量の蒸氣を冷却する場合には空気凝縮器を使用することもある。其最も簡單なるものは 1m 或は其以上の長さを有するガラス管を直立的に容器に附するのであつて容器内にて蒸發する蒸氣はガラス管を上昇し空氣の爲に冷却されて液化する。

蛇管 外側から冷却し能はぬ容器中の水溫をして室温よりも若干低温度に保たしめんが爲には水中に金屬製或はガラス製蛇管を沈め、それに水道水或は氷冷水を循環せしめる。水道水を利用する場合には水道の壓にて循環せしめ得るのであるが室温と水道水の水溫との差は左程著しいものではないので大した低温は期待されない。氷冷水を循環させる場合には其以下の低い温度が得られる。此時には小型ポンプをモーターで回轉して水を循環させる。ガラス管に連結し得る小型ポンプは市場にて販賣されて居る。

起寒劑 冷却温度を 0°C ならしめんが爲には氷と水との混合系を使用して容器を外側から冷却すべきである。 0°C 以下の温度を必要とする場合には起寒劑を使用する(起寒劑表参照)。起寒劑には夫々一定の含水量點が存在するのであるから理論的には其温度迄下るべきであるが實際には其温度に達しないことが多い。其原因は氷と鹽の混和不完全なる爲と外部との絶縁完からぬ爲である。之を防ぐ爲には氷を雪の如き細かな状態として鹽との混合を充分ならしめテ、ワー壺の如き容器の中で善く攪拌するにある。起寒劑として最も普通に使用されるのは氷と食鹽との混合系であつて雪 3 に對して食鹽 1 の割合に混ぜるがよい。また食鹽と氷を混ぜる時 $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ なる含水鹽を生ずる爲全體が大塊となつて攪拌が不可能になることがある。之を避ける爲に

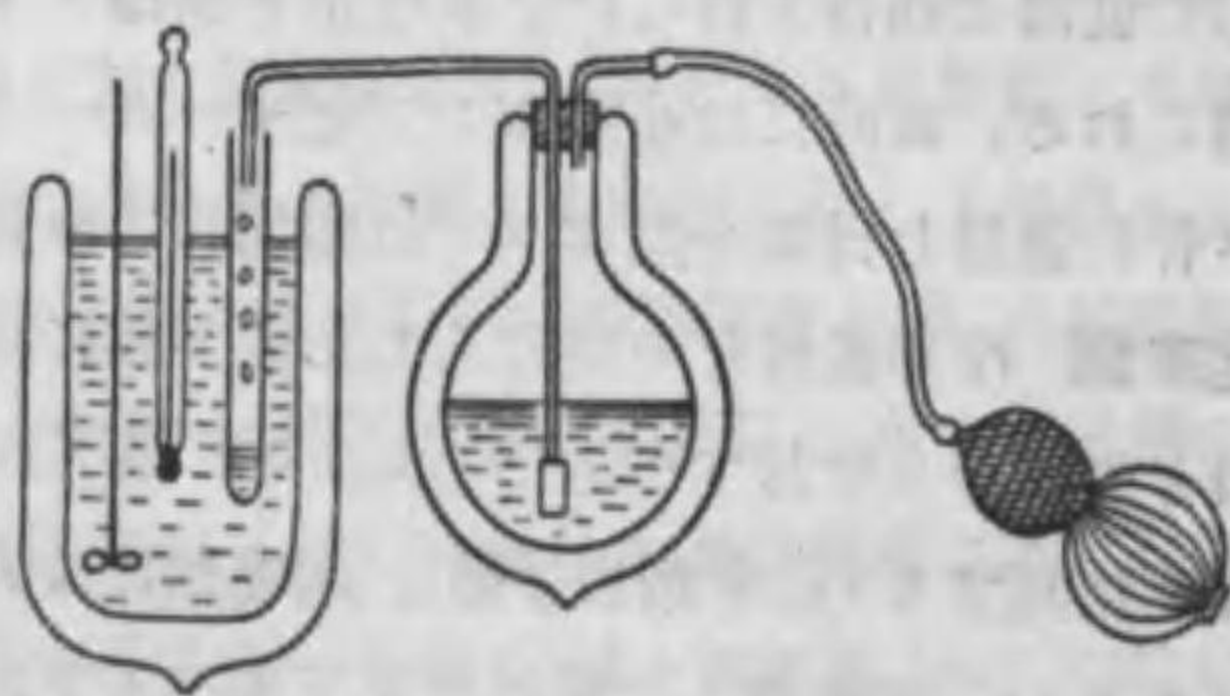
は其塊を砕いて冷却すべき器に入れるがよい。食鹽の代りに鹽化カルシウムを用ひ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6 と雪 4 の割合に混ぜる時は凡そ -50°C まで温度を下げる事が出来る。

ドライ・アイス 固態炭酸所謂ドライ・アイスを使用すれば上記以下の温度が得られる。ドライ・アイスは容易に購入することが出来るが實驗室でたやすく之を造ることも出来る。即ち市販の炭酸ガスのポンプを倒立して口の周圍に帆布を張りヴァルブを開く時はポンプ中の液態炭酸は急激に氣化して帆布の孔を滑つて外部に逃れる。此時一部分の炭酸ガスは帆布の内側に於て冷却されドライ・アイスとなる。此雪状のものを木型に詰め加壓すれば堅き塊となり其蒸發熱大なるため比較的容易に保存が出来る。

ドライ・アイスの温度は略々 -79°C であるが之をアワー壺に入れエーテル又はクロ、フォルムを注ぎ粥状とすれば温度は更に下つて -90°C 位になる。ドライ・アイスのみでは冷却に不便であるから上の液體を加へて寒劑として使用する。

液態空氣 ドライ・アイス以下の温度を必要とする場合には液態空氣を利用すべきである。之をアワー壺に入れて置くと凡そ -185°C の温度が得られる。乍併それ程の低温を必要とせず -100° 又は -150°C 程度の温度を欲する場合には圖の如くエーテル又は石油エーテル等の中に金屬製の試験管大の管を挿入し其中に液態空氣を滴下して液を攪拌すべきである。液態空氣を直接液中に滴下させてもよいが其場合には液面に於て激しき沸騰が起る。なほエーテルは -116°C で凍るから其以下の温度を必要とする場合には不適當である。石油エーテルは -150°C 位迄は用ひられる。アルコールは容易に凍ることはないが低温では粘度が次第に増し攪拌が困難になる。

低温恒温槽 物質が -40°C 或は -50°C の低温に於て如何なる物理的或は化学的變化を起すかの研究は屢々必要とする處であつて而も實驗に比較的長時間を要する場合の研究には低温恒温槽を使用するが便である。



近時製作されて居る低温恒温槽の多くは冷凍機の原理を利用せるものであつて氣體を壓縮機のピストンの作用に依て壓縮し次で冷却して液化したる後減壓弁を経て蒸發せしめ蒸發潜熱の奪取に依て冷却するものである。而して之に調節器附屬し温度が下れば壓縮機の運轉を自動的に休止せしめ温度上れば再び運轉を開始せしめ所要温度を保たしめる。之に利用するガスとしては工業用大規模のものにはアンモニア、炭酸ガス、二鹽化メタンが用ひられ實驗室又は研究用としては亞硫酸ガス、一鹽化メタン、二鹽化弗化メタンが用ひられる。殊に最も新しき型に於ては二鹽化弗化メタン(商品名フレオン)が用ひられる。フレオンは不燃性にして且爆發性を持たず金屬を腐蝕することなく 1 氣壓にては -29.8°C で液化し常温に於て安定であつて 550°C 迄變化しない。また此氣體は冷却されたる食品其他の物質に吸収されぬのも一つの長所と云はれて居る。 -30°C 附近迄の低温を得るに最も有効である。

以上の原理に依て製作される恒温槽に直接冷却と間接冷却との 2 法がある。前法は低温を保たしむべき槽内の空氣を冷却して恒温ならしめる式であり後法はアルコール又は鹽化カルシウム溶液を冷却して一定の温度を保たしめるものである。

筆者の教室に最近設備せるフレオン低温恒温槽は直接式であつて約 $1/2\text{m}^3$ の冷却空間を有し -30°C 位迄は $\pm 2^\circ\text{C}$ の範圍に於て恒温が保たれる。

此外フレオンとドライ・アイスを併用する低温恒温槽も製作されて居る。之はフレオンのみを使用する場合よりも更に低温度が得られる。

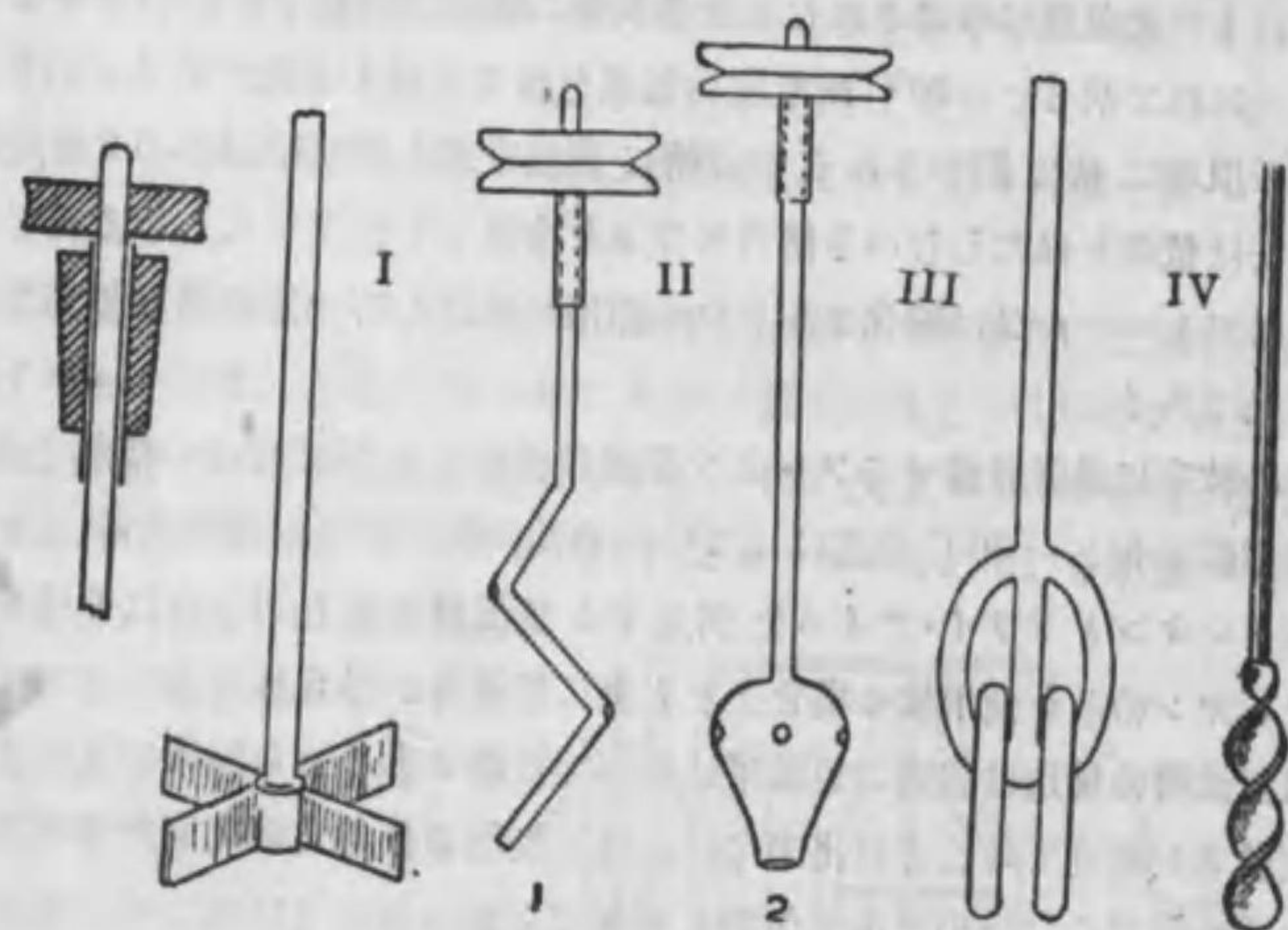
低温恒温槽の構造は普通の恒温槽に比べて複雑であるから簡単に實驗室に於て實驗者が組立てることは出来ない。従て製作者をして研究室内で組立てしめなければならないのであり價額も不廉である。

低温用温度計 冷却浴の温度を測定する温度計に水銀温度計を不適當とする場合は少くない。水と食鹽の混和物の温度を測る様な場合には水銀温度計を使用して差支へないが水銀の融點は -33.87°C であるから其より低い温度を測るときには水銀温度計は使用出来ない。水銀の凝固點以下の温度を測るにはアルコールの入つた温度計を使用する。トルオールを入れた温度計は更に善く -120°C 位迄測ることが出来る。ペンタンを充たしたものは -200°C 附近迄使用が出来る。斯る液體は無色であるから液柱の存在が判然としないのでアルコールやトルオールは色素で着色させてある。トルオールは普通黄

色に着色せられる。然しペンタンの場合は着色出来ないので無色のまゝ温度計内に封入されて居り度盛りを讀む時相當困難がある。

12. 攪拌

攪拌は液体内の温度或は濃度又は其等の兩者を均一ならしめん爲に行ふ操作であつて恒温槽の攪拌は温度の均一化にあり反應系の攪拌は温度と濃度の兩者の均一化を目的とするものである。液中に空氣を自動的に吹込む方法は甚だ簡單にして且可なり有効な方法であるが大きな槽には不適當である。最も一般的なのは同轉式の機械的攪拌であつて攪拌器には其種類が甚だ多い。圖に掲げたものは其數例であつて内Iは十字形の翼を有し同轉により液に同



轉運動を與ふるも上下の攪拌は比較的不完全である。IIの1は管より成り曲り角に孔があつて液を下より吸入して中央より吐き出す仕掛けである。またIIの2は下方より液を吸ひ入れて上の孔より放出するものであつて攪拌能率は良好でない。IIIは口の狭いフラスコ内の攪拌に用ひられるもので同轉と共に懸垂されたるガラス環或は棒が左右に開く。IVは試験管の如き細長い容器の攪拌に用ひられる。之等は何れもガラスを以て作る。此外恒温槽内の水の攪拌には主として金屬製のプロペラー型の攪拌器が使はれて居る。攪拌器に同轉運動を與ふるには攪拌器の軸に木製の滑車又はゴム栓に溝を刻みた

るものを取付けモートルの同轉をベルト(丈夫なる絲を使用する)に依て滑車に傳へる。また攪拌器の軸承は圖の左端に示したやうにガラス管或は金屬管を使用し其管を固定して攪拌器を一定の位置に保つものである。

酸素、炭酸ガス、濕氣等を避け或は發生するガスの散逸を好まざる場合には外氣と接觸を斷つて攪拌する必要がある。其場合には圖に示したやうに水銀を利用して外氣を遮斷しつゝ攪拌を行ふが普通である。

上述せる攪拌器は何れも之に同轉運動を與へて攪拌の目的を達するのであるが時に攪拌器に上下動を與へて攪拌を行ふこともある。また密閉したる細長い管内の液を攪拌する場合に管の上部に電磁石を設け電流を斷續して軟鐵片を附したる攪拌器をして上下運動をなさしめる事もある。液内に攪拌器を挿入し得ざる場合には振盪により攪拌をなす方法も行はれて居る。之に要する自動式振盪機は市場に販賣されて居る。

攪拌用モーターは $1/20 \sim 1/12$ 馬力のものが最も多く使用される。其同轉速度は1分間1500~2000回程度故100V電源をトランスフォーマーにて落して使用するがよい。更に緩かなる同轉を必要とする場合には同一軸に大小數個の滑車を取付けた装置を利用して攪拌器の滑車に同轉運動を傳へ同轉數を落すがよい。水タービンを利用して同轉を行ふことも出来るが水道の水壓は一定せざるが故に一定の同轉速度を與へることは困難である。



13. 濾過

濾紙 實驗室に於ては通常濾紙を使用して濾過を行ふ。濾紙の纖維間の孔は凡そ0.001~0.004mmの直径を有するを以て其以上の固體粒子の通過は阻止せられる。粒子の更に小なる場合には濾膜の孔も從て小ならしめなければならぬ。是れ限外濾過である。

微小粒子を濾別する場合には必ずしも孔の直径を粒子の直径より小となさなければならぬ理由はない。何となれば纖維と粒子との間に吸着の現象起るが故に粒子は纖維間の孔に引止められると共に纖維それ自身は膨潤を起して

孔の直径は小となるからである。更に粒子と纖維とが相反する帯電を有する場合には粒子は一層能く吸着せられる。普通の濾紙は水に接する時は負の帯電を有するから概して正に帯電する粒子は通過を阻止される。

濾紙に依る濾過は漏斗の形状、漏斗と濾紙の附着の具合、水温等にも左右される。一般に定量分析に於て沈澱が少しでも濾紙を通過することがあつてはならぬが、それかとして不必要に密な濾紙を用ひることも不得策である。實驗室に於ては濾過速度に應じて3種類宛の定性用定量用濾紙を用意すべきである。鐵、アルミニウム水酸化物に類する絮狀沈澱は市販の最も濾過の速くなる濾紙(例へば東洋濾紙 No. 5A)にて充分に保留せられる。其他一般の結晶沈澱は普通の分析に於ては濾過速度中位の市販品(例へば東洋濾紙 No. 5B, No. 6, No. 7)を用ひればよい。また冷溶液から沈澱せしめた硫酸鉛、醋酸カルシウム、微細なる骨炭粉末、遊離硫黄、濃度と温度の廣い範圍から沈澱せしめた硫酸バリウム其他普通難溶性と認められる膠狀沈澱は濾過速度の比較的 smaller もの(例へば東洋濾紙 No. 5C, No. 6)を用ひなければならぬ。

因に濾紙の濾過速度はヘルツベルヒ氏濾過速度試験器を用ひ 10cm² の濾紙面に 20°C の 100cc 蒸溜水が 10cm の水壓によりて濾過する時間で表はされる。次には東洋濾紙の濾過速度を示す。

東洋濾紙の濾過速度

種類	徑11cm 1枚 濾過速度		種類	徑11cm 1枚 濾過速度		
	中の灰分 (g) 平均	(秒) 平均		中の灰分 (g) 平均	(秒) 平均	
定性用	No. 1	0.0024	50	No. 3	0.0006	90
	No. 2	0.0030	60	No. 5A	0.00016	30
	No. 101	0.0024	40	No. 5B	0.00016	150
	No. 131A	0.0030	120	No. 5C	0.00016	420
	No. 4	0.0030	1200	No. 6	0.00008	240
				No. 7	0.00004	180

限外濾過 限外濾過の濾膜として曾ては動物膜、セラチン、珪酸等使用せられたが現今は主としてコロヂオンが用ひられる。簡単に濾膜を造るには濾紙を漏斗上に置き水を以て潤し其中にコロヂオン綿をエーテル・アルコールに溶かし凡そ 2—4% の濃度としたものを流して乾かし水洗して濾膜とする。其膜を其儘普通の濾過同様に使用する。勿論濾過速度は普通の濾過に比して

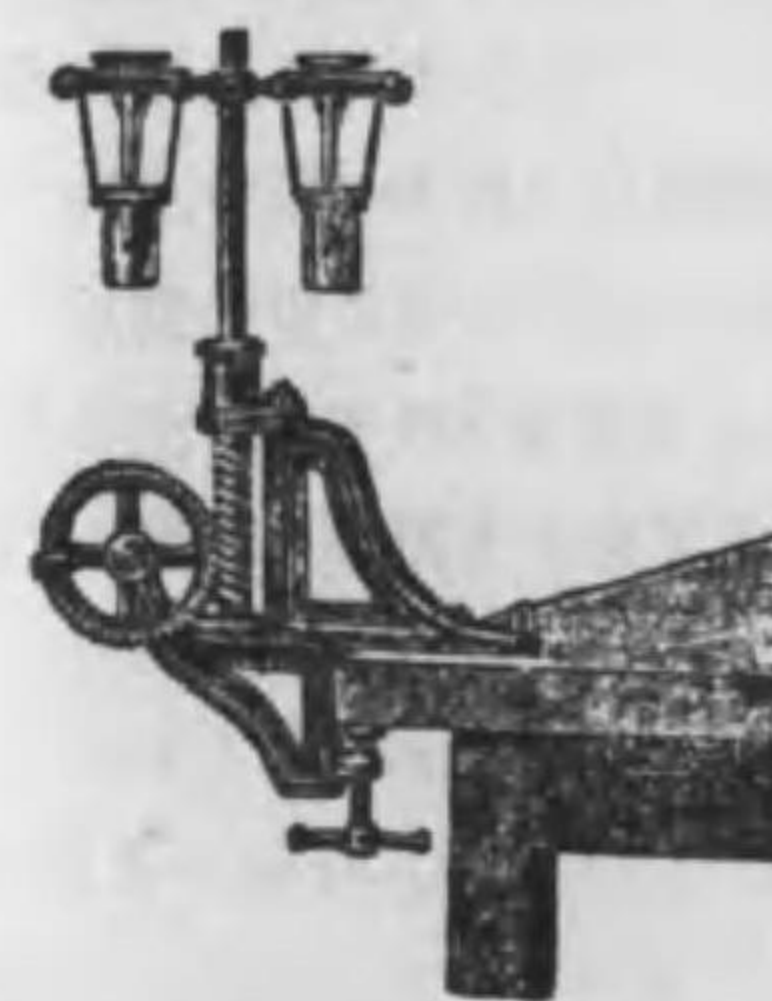
小なるは明かである。

コロヂオンの代りにセラチン液を濾紙に吸はしめ之を氷にて冷却せるフォルマリン液中に數日間浸して凝固せしめたものを使用することもある。水以外の分散媒に対してはコロヂオンをトルオール中にて凝固せしめたものを使用する。

濾過装置 濾過装置には種々の型があり、漏斗の如く液の重量に依りて自然に濾別の行はれるもの、外に濾液の受器を減壓して濾過する所謂吸引濾器或は濾過すべき液に壓を加へて濾過を促進する加壓濾器等がある。壓を加へる場合には濾膜の強いものを要するは明かであつて素焼圓筒又は更にそれにコロヂオンを吸収せしめたものが使はれる。

電氣限外濾過と稱するは限外濾過と電氣透析とを併用せる操作であつて濾膜の内外に電極を設けて電壓を適用するものであつて溶質の通過を促進する目的に出でたものである (Bechhold, *Elektrochem.*, 1925, 31, 496; Bechhold und Rosenberg, *Biochem. Z.*, 1925, 157, 85 参照)。

此外結晶の濾過にはブフナー漏斗、纖維素の分析にはグーチるつぼが使用せられる。濾過とは云ひ難きも溶液より沈澱を分つ場合には屢々遠心機が利用される。試料の多寡に依りて手廻式或は機械的回轉式のものを用ひられる。其装置を次の圖に示す。



冷却すれば直に結晶を析出する場合にありては高温の儘濾過を行ふ必要があり、斯る場合には一般に保温漏斗を使用する。ガラス漏斗を銅製外套中に

はめ込んだものであつて外套中に水を入れ靜に沸騰せしめ保温するものである。100°C以上の保温を必要とする場合には熱空氣保温漏斗を使用する。

参考書

鮫島實三郎著 物理化學實驗法

A. Findlay, Practical Physical Chemistry.

J. Reilly, W. N. Rae and T. S. Wheeler, Physico-Chemical Methods.

K. Arndt, Handbuch der Physikalisch-chemische Technik.

Ostwald und Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen.



14. 氣體容積の計算 附 氣壓計の補正

氣體容積の計量に際しては t°C, pmmHg に於て測定せる氣體容積 v を標準狀況 (0°C, 760 mmHg) に換算する必要がある。

標準狀況に於て占むべき容積 v₀ は次の様である。

v₀ = v (1 / (1 + αt)) * (p / 760) = vp (1 / ((1 + αt) * 760)) = v * p * f ... (1)

或は v₀ = 0.3592 * (v * p / (273 + t)) ... (2)

αの數値は理想氣體に於ては0.00367にして、他の氣體にも略々用ひ得る。扱 v₀ を計算するに際して、(2)式は計算尺使用に適し、(1)式を用ひるには溫度範圍 0°~32°C 間には表 1 の log f, log p の値を、亦 30°~167°C 間には表 2 の値を使用すべきである。

氣體を水銀上に捕集した時は、log v₀ = log v + log f + log p₀ 式に依つて計算する。但し t°C に於ける水銀氣壓計の讀み p_t の數値を 0°C の値 p₀ に補正する必要がある。近似的には p₀ = p_t - t/8 式より、精密には表 5 より求める。又氣體を水上に捕集する場合には水蒸氣壓 p_w (表 1) の補正を要する。p₀ より p_w を減じた値を p₀ の代りに用ひる。封塞液として水溶液 (KOH, NaCl 水溶液) を使用する時には、その溫度に於ける飽和水蒸氣壓を減ずる。その數値は表 3 にある。

尙上卷第 441 頁には精密な純水の蒸氣壓表がある。

氣體の重量を求めるには標準狀況に換算した容積に諸氣體の標準狀況に於ける比重 (表 4i) を乗ずる。若し該氣體を發生した物質の重量を求め様とすれば表 4ii に掲げる換算係數 F を用ひればよい。

Table with multiple columns and rows, likely containing conversion factors or constants for gas volume calculations.

[表1] 氣體容積換算表 (溫度範圍 0~32°C)

$$f = \frac{1}{(1+\alpha t)760} \text{ の對數及び水蒸氣壓 } p_w$$

°C	p _w	log f	°C	p _w	log f	°C	p _w	log f	比例部分		
									16	15	14
0	4.60	0. -3	11	9.81	0. -3	22	19.66	0. -3			
1	4.92	1176	12	10.48	1005	23	20.88	0840	0.1	2	1
2	5.29	1160	13	11.19	0989	24	22.18	0825	0.2	3	3
3	5.68	1144	14	11.94	0974	25	23.55	0811	0.3	5	4
4	6.09	1129	15	12.73	0959	26	24.99	0796	0.4	6	6
5	6.53	1113	16	13.57	0944	27	26.50	0782	0.5	8	7
6	7.00	1097	17	14.45	0929	28	28.10	0767	0.6	10	8
7	7.49	1082	18	15.38	0914	29	29.78	0753	0.7	11	10
8	8.02	1066	19	16.37	0899	30	31.56	0738	0.8	13	11
9	8.58	1051	20	17.41	0884	31	33.42	0724	0.9	14	13
10	9.18	1035	21	18.50	0869	32	35.37	0710			

壓 p₀ (補正済) の對數

p ₀	log p ₀	p ₀	log p ₀	p ₀	log p ₀	p ₀	log p ₀	比例部分		
								14	13	
630	2.7993	670	2.8261	710	2.8513	750	2.8751			
632	8007	672	8274	712	8525	752	8762	0.2	1	1
634	8021	674	8287	714	8537	754	8774	0.4	3	2
636	8035	676	8299	716	8549	756	8785	0.6	4	4
638	8048	678	8312	718	8561	758	8797	0.8	6	5
640	2.8062	680	2.8325	720	2.8573	760	2.8808	1.0	7	7
642	8075	682	8338	722	8585	762	8820	1.2	8	8
644	8089	684	8351	724	8597	764	8831	1.4	10	9
646	8102	686	8363	726	8609	766	8842	1.6	11	10
648	8116	688	8376	728	8621	768	8854	1.8	13	12
650	2.8129	690	2.8388	730	2.8638	770	2.8865			
652	8142	692	8401	732	8645	772	8876	0.2	1	1
654	8156	694	8414	734	8657	774	8887	0.4	2	2
656	8169	696	8426	736	8669	776	8899	0.6	4	3
658	8182	698	8439	738	8681	778	8910	0.8	5	4
660	2.8195	700	2.8451	740	2.8692	780	2.8921	1.0	6	6
662	8209	702	8463	742	8704	782	8932	1.2	7	7
664	8222	704	8476	744	8716	784	8943	1.4	8	8
666	8235	706	8488	746	8727	786	8954	1.6	10	9
668	8248	708	8500	748	8739	788	8965	1.8	11	10

[表2] 氣體容積換算表 (溫度範圍 30~167°C)

$$\frac{1}{1+\alpha t} \text{ 及び } \frac{1}{(1+\alpha t)760} \text{ の對數}$$

°C	log	log	°C	log	log	°C	log	log
	0. -1	0. -3		0. -1	0. -3		0. -1	0. -3
30	9546	0738	76	8932	0124	122	8393	9585
31	9532	0724	77	8919	0111	123	8382	9574
32	9518	0710	78	8907	0099	124	8371	9563
33	9504	0696	79	8894	0086	125	8360	9552
34	9489	0681	80	8882	0074	126	8349	9541
35	9475	0667	81	8870	0062	127	8338	9530
36	9461	0653	82	8857	0049	128	8328	9520
37	9447	0639	83	8845	0037	129	8317	9509
38	9433	0625	84	8833	0025	130	8306	9498
39	9419	0611	85	8821	0013	131	8295	9487
40	9405	0597	86	8809	0001	132	8284	9476
41	9391	0583	87	8797	0.9389-4	133	8274	9466
42	9377	0569	88	8785	9977	134	8263	9455
43	9364	0556	89	8773	9965	135	8252	9444
44	9350	0542	90	8761	9953	136	8242	9434
45	9333	0528	91	8749	9941	137	8231	9423
46	9326	0515	92	8737	9929	138	8220	9412
47	9309	0501	93	8725	9917	139	8210	9402
48	9295	0487	94	8713	9905	140	8199	9391
49	9282	0474	95	8701	9893	141	8189	9381
50	9268	0460	96	8689	9881	142	8178	9370
51	9255	0447	97	8677	9869	143	8168	9360
52	9242	0434	98	8666	9858	144	8157	9349
53	9228	0420	99	8654	9846	145	8147	9339
54	9215	0407	100	8642	9834	146	8137	9329
55	9202	0394	101	8631	9823	147	8126	9318
56	9188	0380	102	8619	9811	148	8116	9308
57	9175	0367	103	8608	9800	149	8106	9298
58	9162	0354	104	8596	9788	150	8095	9287
59	9149	0341	105	8585	9777	151	8085	9277
60	9136	0328	106	8573	9765	152	8075	9267
61	9123	0315	107	8562	9754	153	8065	9257
62	9110	0302	108	8550	9742	154	8054	9246
63	9097	0289	109	8539	9731	155	8044	9236
64	9084	0276	110	8527	9719	156	8034	9226
65	9071	0263	111	8516	9708	157	8024	9216
66	9058	0250	112	8505	9697	158	8014	9206
67	9045	0237	113	8493	9685	159	8004	9196
68	9032	0224	114	8482	9674	160	7994	9186
69	9020	0212	115	8471	9663	161	7984	9176
70	9007	0199	116	8460	9652	162	7974	9166
71	8994	0186	117	8449	9641	163	7964	9156
72	8982	0174	118	8437	9629	164	7954	9146
73	8969	0161	119	8425	9618	165	7944	9136
74	8957	0149	120	8415	9607	166	7934	9126
75	8944	0136	121	8404	9596	167	7924	9116

[表3] t°C に於ける封塞液體上の水蒸氣壓

t°	水 100 分中の KOH				飽 和 NaCl 溶 液	t°
	10	20	30	40		
	PL = Millimeter					
5	6.1	5.7	5.2	4.6	4.9	5
6	6.5	6.1	5.6	4.9	5.3	6
7	7.0	6.5	6.0	5.3	5.7	7
8	7.5	7.0	6.4	5.7	6.1	8
9	8.0	7.5	6.8	6.1	6.5	9
10	8.6	8.0	7.3	6.5	6.9	10
11	9.2	8.6	7.8	6.9	7.4	11
12	9.8	9.2	8.3	7.4	7.9	12
13	10.5	9.8	8.9	7.9	8.5	13
14	11.2	10.4	9.5	8.4	9.1	14
15	11.9	11.1	10.1	9.0	9.7	15
16	12.7	11.8	10.8	9.6	10.3	16
17	13.6	12.6	11.5	10.2	11.0	17
18	14.5	13.4	12.3	10.9	11.7	18
19	15.4	14.3	13.3	11.6	12.4	19
20	16.4	15.2	13.9	12.4	13.2	20
21	17.4	16.2	14.8	13.2	14.1	21
22	18.5	17.2	15.8	14.0	15.0	22
23	19.7	18.3	16.8	14.9	15.9	23
24	20.9	19.5	17.8	15.8	16.9	24
25	22.2	20.7	18.9	16.8	17.9	25
26	23.6	22.0	20.1	17.9	19.0	26
27	25.1	23.3	21.3	19.0	20.2	27
28	26.6	24.7	22.6	20.2	21.4	28
29	28.1	26.2	23.9	21.4	22.7	29

[表4] 氣體の cc 数より重量を求むる係數

(i) 氣體の密度：標準狀況に於ける 1cc の重量 (mg)

氣 體	比重 (mg/cc)	log
アセチレン C ₂ H ₂	1.1791	0.0716
二酸化炭素 CO ₂	1.9769	0.2960
酸素 O ₂	1.4289	0.1550
弗化珪素 SiF ₄	4.693	0.6714
窒素 N ₂	1.2506	0.0971
酸化窒素 NO	1.3402	0.1272
水素 H ₂	0.08987	0.9536-2

(ii) 換算の係數 (F)

物 質	發生する 氣 體	係 數 F 1cc(1°.760mm)に 相當する重量(mm)	log F
硝酸アム モニア	NO	3.575	0.5533
炭酸カルシウム	CO ₂	4.496	0.6528
炭化カルシウム	C ₂ H ₂	2.904	0.4630
弗化カルシウム	SiF ₄	7.042	0.8477
CO ₂	CO ₂	2.696	0.4307
鐵	H ₂	2.490	0.3962
弗素	SiF ₄	3.428	0.5350
尿素	N ₂	2.680	0.4281
硝酸カリウム	NO	4.516	0.6548
炭酸マグネシウム	CO ₂	3.788	0.5784
硝酸ナトリウム	NO	3.797	0.5794
NO ₂	NO	2.769	0.4423
N ₂ O ₅	NO	2.412	0.3824
硝酸	NO	2.814	0.4493
過酸化水素	O ₂	1.519*	0.1816
亞鉛	H ₂	2.914	0.4645

* 過酸化水素を白金黒を以て分解した場合であつて總ての酸素を分離する。若し過酸化水素と過マンガン酸カリウムの反應にて發生せる酸素を測定した場合には F = 0.760 であつて log F = 0.8805 - 1 となる。

表 1~8 の應用例

例 1. 723.4 mm, 24.3°C に於て水上に氣體 24.56 cc を捕集した時、標準狀況に換算した容積 V_{0.760} を求む。

頁 153 により氣壓の測定値から減すべき補正值は t/8 = 24.3/8 = 3 mm, 及び水蒸氣壓 22.6 mm である。従つて p₀ = 723.4 - 3 - 22.6 = 697.8 mm, 表 1 により log p₀ = 2.8437。更に表 1 より log f = 0.0821 - 3, 又 log V = log 24.56 = 1.3903。故に log V_{0.760} = 2.8437 + 0.0821 - 3 + 1.3903 = 1.3161

$$\therefore V_{0.760} = 20.70 \text{ cc.}$$

例 2. 1,200 g 炭化石灰より發生せるアセチレン・ガスを飽和食鹽溶液上に捕集するに 17.5°C, 755.3 mm (16° にて測定) に於て 395 cc を得たこれから、カーバイドの百分率を求む。

氣壓 P₀ の値は 755.3 - 2.0 (= 16°) - 11.4 (表 3 の p₁) = 741.9 mm. 有効カーバイトの百分率は $\frac{395 \cdot f \cdot P_0 \cdot 100}{1,200 \cdot 1000} = \frac{395 \cdot f \cdot P_0}{1,200}$, 17.5° で log f = 0.0921

-3, 又 $\log 741.9 \text{ mm} = 2.8704$, $\log F = 0.4630$ (表 4ii より)。

$$\log 395 = 2.5966$$

$$\log f = 0.0921 - 3$$

$$\log F = 0.4630$$

$$\log p_0 = 2.8704$$

$$3.0221$$

$$\log 12.00 = 1.0792$$

$$\log \% = 1.9429$$

即ちこの炭化石灰は 87.7% の有効カーバイトを含有する。

[表 5] 氣壓計示度の温度補正表

p を毛管降下の補正を行つた氣壓計の示度, p_0 を 0°C に換算した示度, t を氣壓計の温度, β を水銀の體膨脹係數 (常溫に於ては 0.0001818), α を目盛の線膨脹係數 (眞鍮は 0.0000185, 硝子は 0.0000085) とすれば

$$p_0 = p \frac{1 + \alpha t}{1 + \beta t} = p - K, \text{ 補正值 } K \text{ の近似値} = (\beta - \alpha) p t$$

眞鍮に対しては K の數値は大略 $\frac{t}{8} \text{ mm}$ とすることが出来る。

下表の數値は精密に計算した K で眞鍮の目盛に適用される。硝子管に直接目盛したものに於ては此數値に 0.007t を加へるを要する。此等の數値は 0°C 以上の温度に於ては p より減じ以下に於ては加へる。

t	p=680	690	700	710	720	730	740	750	760	770	0.007t
1	0.11	0.11	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.13	0.01
2	0.22	0.23	0.23	0.23	0.24	0.24	0.24	0.24	0.25	0.25	0.01
3	0.33	0.34	0.34	0.35	0.35	0.36	0.36	0.37	0.37	0.38	0.02
4	0.44	0.45	0.46	0.46	0.47	0.48	0.48	0.49	0.50	0.50	0.03
5	0.55	0.56	0.57	0.58	0.59	0.60	0.60	0.61	0.62	0.63	0.04
6	0.67	0.68	0.69	0.69	0.70	0.71	0.72	0.73	0.74	0.75	0.04
7	0.78	0.79	0.80	0.81	0.82	0.83	0.84	0.86	0.87	0.88	0.05
8	0.89	0.90	0.91	0.93	0.94	0.95	0.97	0.98	0.99	1.00	0.06
9	1.00	1.01	1.03	1.04	1.06	1.07	1.09	1.10	1.12	1.13	0.06
10	1.11	1.12	1.14	1.16	1.17	1.19	1.21	1.22	1.24	1.26	0.07
11	1.22	1.24	1.36	1.27	1.29	1.31	1.33	1.34	1.36	1.38	0.08
12	1.33	1.35	1.37	1.39	1.41	1.43	1.45	1.47	1.49	1.51	0.08
13	1.44	1.46	1.48	1.50	1.52	1.55	1.57	1.59	1.61	1.63	0.09
14	1.55	1.57	1.60	1.62	1.64	1.66	1.69	1.71	1.73	1.76	0.10
15	1.66	1.69	1.71	1.73	1.76	1.78	1.81	1.83	1.86	1.88	0.11

t	p=680	690	700	710	720	730	740	750	760	770	0.007t
16	1.77	1.80	1.82	1.85	1.88	1.90	1.93	1.95	1.98	2.10	0.11
17	1.88	1.91	1.94	1.96	1.99	2.02	2.05	2.08	2.10	2.13	0.12
18	1.99	2.02	2.05	2.08	2.11	2.13	2.17	2.20	2.23	2.26	0.13
19	2.10	2.13	2.16	2.20	2.23	2.26	2.29	2.32	2.35	2.38	0.13
20	2.21	2.24	2.28	2.31	2.34	2.38	2.41	2.44	2.47	2.51	0.14
21	2.32	2.36	2.39	2.43	2.46	2.49	2.53	2.56	2.60	2.63	0.15
22	2.43	2.47	2.50	2.54	2.58	2.61	2.65	2.69	2.72	2.76	0.15
23	2.54	2.58	2.62	2.66	2.69	2.73	2.77	2.81	2.84	2.88	0.16
24	2.65	2.69	2.73	2.77	2.81	2.85	2.89	2.93	2.97	3.00	0.17
25	2.76	2.80	2.84	2.89	2.93	2.97	3.01	3.05	3.09	3.13	0.18
26	2.87	2.91	2.96	3.00	3.04	3.08	3.13	3.17	3.21	3.25	0.18
27	2.98	3.03	3.07	3.12	3.16	3.21	3.25	3.29	3.34	3.38	0.19
28	3.09	3.14	3.18	3.23	3.28	3.32	3.37	3.41	3.46	3.50	0.20
29	3.20	3.25	3.30	3.34	3.39	3.44	3.49	3.54	3.58	3.63	0.20
30	3.31	3.36	3.41	3.46	3.51	3.56	3.61	3.66	3.70	3.75	0.21

[表 6] 用槽式氣壓計の毛管降下に對する補正

D = 氣壓計管の直径 (mm), F = メニスカスの高さ (mm)。

α = 觀測した示度に加ふ可き補正值 (mm)。

D	F=0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
4	$\alpha=0.83$	1.22	1.54	1.98	2.37	—	—	—
5	0.47	0.65	0.86	1.19	1.45	1.80	—	—
6	0.27	0.41	0.56	0.78	0.98	1.21	1.43	—
7	0.18	0.28	0.40	0.53	0.67	0.82	0.97	1.13
8	—	0.20	0.29	0.38	0.46	0.56	0.65	0.77
9	—	0.15	0.21	0.28	0.33	0.40	0.46	0.52
10	—	—	0.15	0.20	0.25	0.29	0.33	0.37
11	—	—	0.10	0.14	0.18	0.21	0.24	0.27
12	—	—	0.07	0.10	0.13	0.15	0.18	0.19
13	—	—	0.04	0.07	0.10	0.12	0.13	0.14

〔表7〕 氣壓計示度を緯度 45° に於ける示度に換算する補正表

0°乃至 45°の緯度に対しては補正值を減じ 45°乃至 90°に対しては加算すべきである。

緯度	640	650	660	670	680	690	700	710	720	730	740	750	760	770	780	緯度
0°	1.66	1.68	1.71	1.74	1.76	1.79	1.81	1.84	1.86	1.89	1.92	1.94	1.97	1.99	2.02	90°
5	63	66	68	71	73	76	79	81	84	86	89	91	94	96	1.99	85
10	56	58	61	63	65	68	70	73	75	78	80	83	85	87	1.98	80
15	44	46	48	50	53	55	57	59	61	64	66	68	70	73	1.97	75
20	27	29	31	33	35	37	39	41	43	45	47	49	51	53	1.96	70
25	1.07	1.08	1.10	1.12	1.13	1.15	1.17	1.18	1.20	1.22	1.23	1.25	1.27	28	1.95	65
30	0.83	0.84	0.85	0.87	0.88	0.89	0.91	0.92	0.93	0.95	0.96	0.97	0.98	1.00	1.01	60
35	57	58	58	59	60	61	62	63	64	65	66	66	67	0.68	0.69	55
40	29	29	30	30	31	31	31	32	32	33	33	34	34	35	35	50
45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	45

尙土地の高さ(H)に依る重力を考慮しようとするには 0°C 及緯度 45° に換算した氣壓計示度(b)より $2Hb \cdot 10^{-7}$ を減ず可きである。

各地の緯度表

地名	緯度	地名	緯度	地名	緯度
臺北	25° 2'	橫濱	35° 27'	盛岡	39° 42'
鹿兒島	31 36	東京	35 39	青森	40 49
福岡	33 35	金澤	36 34	函館	41 46
吳	34 14	長野	36 39	札幌	43 4
大阪・神戸	34 41	京城	37 33	敷香	49 15
京都	35 1	仙臺	38 16		
名古屋	35 10	大連	38 55		

第3編 實驗室監理法

(通し番號第[54]節)

薬品の夾雑物及び貯藏法

爆發又は火災の危険ある薬品及び其取扱法

工業上遭遇し易い毒物

主なる有機溶剤の精製法

白金器具取扱上の注意

薬品の夾雑物及び貯藏法

表に掲げる薬品の夾雑物は市販の「純」及び「普通品」と稱する程度の薬品に含有せらるゝものである。夾雑物の欄で元素記號又は基の記號に括弧をつけたものは其鹽或は化合物の略號である。例へば(NH₄), (Ca), (SO₄), (Cl), (NO₂), (S), (I), (P), (As)等は夫々アンモニウム鹽, カルシウム鹽, 硫酸鹽, 鹽化物, 亞硝酸鹽, 硫化物, 沃化物, 燐化合物, 砒素化合物を表す。括弧をつけないもの例へば H₂SO₄, Pb, S等は夫々遊離硫酸, 金屬鉛, 遊離硫黃を意味する。

無機薬品

配列順序：單體は其元素記號につき、化合物は其陽性元素の記號について ABC 順とした。

薬品	夾雑物	貯藏法
Ag	銀	Cu, Au, Pb, Bi, Sb, As, Pt, Pd, Se, (S), 酸素(吸藏)
AgNO ₃	硝酸銀	(Cu), (Pb), (Bi), (Cl), KNO ₃ , アルコールに不溶物質, HCl で沈澱しない物質
Al	アルミニウム	Si, Fe, Cu, Na, Al ₂ O ₃ , Zn, Pb, Mn
AlCl ₃	鹽化アルミニウム	(Fe), HCl

貯藏法: HCl 蒸氣, H₂S, 濕氣等に觸れない様にする
 褐色壺, ガラス密栓。H₂S, 塵埃, 有機物等に觸れない様にする
 ガラス密栓を施して濕氣を避ける。濕氣を吸収して HCl を生

薬品	夾雑物	貯藏法
$Al_2O_3 \cdot nH_2O$	水酸化アルミニウム	じ、水、アルコール、エーテル等と接触する時多量に発熱する
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	硫酸アルミニウム	NH_3 に触れない様にする
As_2O_3	亜砒酸	毒性大
Au	金	Cu, Ag, Pb, Sb, As, Fe, Hg, (S), 白金元素
$BaCO_3$	炭酸バリウム	$Ba(OH)_2$, (Ca), (Fe), (NO_3) , (Cl), (S), アルカリ金属塩, 重金属塩
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	塩化バリウム	アルカリ金属塩, (Ca), (Sr), 重金属塩, (NO_3) , (ClO_3)
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	水酸化バリウム	(Cl), (S), (Ca), アルカリ金属化合物, 重金属化合物
Br_2	臭素	H_2SO_4 , Cl_2 , I, プロモフォルム, 有機臭素化合物
C	活性炭	有機物質, (K), (Ca), (Mg), (Fe), (Mn), (CO_3) , (PO_4) , SiO_2
CCl_4	四塩化炭素	Cl_2 , HCl, CS_2 , アルデヒド, 有機物, 不揮発性物質
CS_2	二硫化炭素	S , H_2S , II_2SO_4 , SO_2 , 蒸發残渣

薬品	夾雑物	貯藏法
CaC_2	炭化カルシウム	CaO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaS , Ca_3P_2 , $CaSiO_3$, $FeSi$, $CaSi_2$, C, (As)
$CaCO_3$	炭酸カルシウム	CaO , (Fe), (Mg), アルカリ金属塩, 重金属塩, (SO_4) , (Cl), (PO_4)
$CaCl_2$	塩化カルシウム	(Ba), (NH_4) , 重金属塩, (SO_4) , (NO_3) , (As), HCl, アルカリ
CaO	酸化カルシウム	(Al), (Fe), (CO_3) , (SO_4) , (Cl), SiO_2 , 揮発性物質
$CaCl_2 \cdot Ca(OCl)_2 \cdot 2H_2O$	晒粉	鹽酸に不溶性の物質
$Ca_3(PO_4)_2$	燐酸三カルシウム	(As), (SO_4) , (Cl), 重金属塩
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	硫酸カルシウム	(Ba), (Fe), (Mg), アルカリ金属塩, (Cl), SiO_2
Cd	カドミウム	Sn, Pb, Fe, Zn, Cu, Bi, As
$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	硫酸カドミウム	(As), (Fe), (Cu), (Al), 重金属塩, (Cl), (NO_3)
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	塩化コバルト	(Ni), (Fe), (Zn), (Cu), (Pb), アルカリ土類金属塩, Al_2O_3 , (SO_4)
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	硝酸コバルト	(Zn), (Pb), (Cu), (Ni), (Fe), 他の重金属塩, アルカリ金属塩, (SO_4) , (Cl)
CrO_3	クロム酸	H_2SO_4 , K_2SO_4 , K_2CrO_4 , アルカリ金属塩, (Cl)
Cu	銅	Sb, Sn, Bi, Pb, Ag, Au, As, Fe, Ni, Se, Te, (S), 酸化物
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	塩化銅	(Fe), (As), アルカリ金属塩, (SO_4)

薬品	火雑物	貯蔵法
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	硫酸銅 (Fe), アルカリ金属 鹽, アルカリ土類金 属鹽, 水に不溶性物 質	密栓(風化性あり)
Fe	鐵 (S), (N), As, C, (P), 酸化鐵, Si, Mn	密栓(濕潤空気に逢 へば酸化する)
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	鹽化第二鐵 HCl, (As), (Cu), (Zn), (Pb), 第一鐵鹽, アル カリ金属鹽, アルカ リ土類金属鹽, (SO_4) , (NO_3) , (P)	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	アンモニウ ム鐵明礬 硝酸鐵 (F ^{'''}), (Zn), (Cu), (Mn), (Cl), アルカリ金属鹽 (F ^{'''}), (Cu), (Zn), (Mn), アルカリ金属鹽, (Cl), (SO_4)	密栓 ガラス栓で密封し冷 所に貯へる
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	硫酸第一鐵 (Fe ^{'''}), (Cu), (Zn), (P), (As), アルカリ金属 鹽, 重金属鹽, H_2SO_4 , 水に不溶性物質	密栓(空気に觸れる 時は酸化し易い)
H_3BO_3	硼酸 (Ca), (Fe), 重金属鹽, (Cl), (SO_4) , 水に不溶 性物質	
HBr	臭化水素水 H_2SO_4 , HCl, HI, Br_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 , (As), (Ca), (Fe), 重金属鹽	ガラス栓で密封し遮 光して冷所に貯へる
HCl	鹽酸(37%) H_2SO_4 , Cl_2 , (As), SO_2 , NO, (Fe), 其他の金 属鹽	ガラス栓で密封し冷 所に貯蔵する。棚の 上では磁製皿上に置 くが宜い
HF	弗酸(38~ 40%) H_2SO_4 , HCl, H_2SiF_6 , (As), (Ca), (Mg), 重金 属鹽	蠟, グッタベルカ, セ レシン, パラフィン, ゲルカナイト, セラ ック等の容器に密栓 貯蔵(ガラス壺に貯 へる事が出来ない)
HI	沃化水素水 HCl, HBr, H_2SO_4 , (P), アルカリ土類金 属及び重金属鹽	褐色ガラス壺に入れ ガラス密栓を施し空 氣と遮断する(空 氣と日光に逢へば沃 素を析出して變色す る)

薬品	火雑物	貯蔵法
H_2O	蒸留水 NH ₃ , (NH ₄), (Cl), (SO_4) , (NO_3) , (Ca), 重 金属鹽, 有機物, CO ₂	密栓
H_2O_2	過酸化水素 (30%) H_2SO_4 , HCl, H_3PO_4 , H_3BO_3 , 醋酸, 蔞酸, 尿素, サリチル酸, 安 息香酸等(安定劑と して約 0.1% 加へら れる)	アルカリを遊離せぬ ガラス壺又は蠟を内 面に塗つた褐色壺に 入れ冷暗所に貯へ る。有機物との接觸 を避ける
HNO_3	硝酸 H_2SO_4 , HCl, HBr, HI, (As), (Ca), (Fe), アルカリ土類金属及 び重金属鹽	褐色壺に入れガラス 栓で封じ冷暗所に貯 へる。實驗室では磁 製皿上に置く
H_3PO_4	磷酸 HNO_3 , H_2SO_4 , ハロ ゲン化水素酸, H_3PO_3 , HPO_3 , (As), (Fe), (Ca), 重金属鹽, (NH ₄)	ガラス栓で密封し稍 暖い場所に貯へる。 冷す時は結晶を生じ 變質する
H_2SO_4	硫酸 SO_2 , NO, HCl, HNO_3 , (As), (Fe), (Pb), (Se), (NH ₄), (Ca), 重金属 鹽, 有機物	ガラス壺にガラス栓 で密封。棚の上に置 く時は磁製の皿に載 せる。質重い故堅牢 なる壺を用ひる
Hg	水銀 Zn, Bi, Sn, Cd, Fe, Cu, Pb, Ag, Au, 硝酸 に不溶性物質, 不揮 發性物質	大量の時は鐵筒に入 れ少量の時はガラス 壺に入れる
HgCl	鹽化第一水 銀 HgCl_2 , Hg, (NH ₄), (As), (NO_3) , (SO_4) , 遊 離酸	褐色壺に入れ密栓を 施す。日光によって Hg と HgCl_2 に分解 する
HgCl_2	鹽化第二水 銀 HgCl_2 , (NH ₄), (As), (SO_4) , エーテルに不 溶の不純物, 灼熱殘 渣, H_2S で沈澱せぬ 不純物	光を遮り密栓して保 存する
HgO	酸化水銀 (Cl), (SO_4) , (NO_3) , 灼 熱殘渣	褐色ガラス壺, 密栓, 遮光
I ₂	沃素 Cl_2 , Br_2 , $(\text{CN})_2$, (SO_4) , 水分, 蒸發殘渣,	ガラス密栓を施し冷 所に貯へる
K	カリウム 窒素	ガラス壺に石油を充 して此中に沈め密栓

薬品	夾雑物	貯蔵法
KBr	臭化カリウム	(Na), (Fe), (Ba), 重金属鹽, (CO ₃), (BrO ₃), (SO ₄), (Cl)
KCN	青化カリウム	(Na), K ₄ Fe(CN) ₆ (S), (CNS), (SO ₄), (Cl), (CO ₂), SiO ₂
KCNS	硫青化カリウム	(Fe), (NH ₄), 重金属鹽, (SO ₄), (Cl)
K ₂ CO ₃	炭酸カリウム	(Al), (Fe), (Ca), (As), 重金属鹽, (Cl), (SO ₄), (NO ₃), (CN), (S), (SO ₃), (S ₂ O ₃), (PO ₄), SiO ₂ , 水分, 水に不溶性物質
KCl	鹽化カリウム	(Na), (Mg), (Ca), (Ba), (Fe), 重金属鹽, (SO ₄), (NO ₃), (ClO ₃)
KClO ₃	鹽素酸カリウム	(Ca), 重金属鹽, (Cl), (NO ₃), (SO ₄), (BrO ₃), (As)
K ₂ CrO ₄	クロム酸カリウム	KOH, (Al), (Ca), (SO ₄), (Cl)
K ₂ Cr ₂ O ₇	重クロム酸カリウム	(Al), (Ca), (SO ₄), (Cl)
K ₃ Fe(CN) ₆	フェリシアン化カリウム	(Cl), (SO ₄), (Fe ⁺⁺)
K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O	フェロシアン化カリウム	K ₂ CO ₃ , (Cl), (SO ₄)
KHSO ₄	酸性硫酸カリウム	(NH ₄), (Fe), 重金属鹽, (Cl), (As)
KI	沃化カリウム	(Na), (Fe), 重金属鹽, (CO ₃), (SO ₄), (CN), (IO ₃), (NO ₃), (Cl), (Br), (S ₂ O ₃)
KIO ₃	沃素酸カリウム	HIO ₃ , (I), (ClO ₃)

を施し更に之を丈夫な金屬製安全箱に納める

密栓せるガラス壺中に貯へる。空氣中のCO₂に作用せられてHCNを發生する

密栓

密栓 (潮解性あり)

密栓して冷所に貯へる。硫黄, 硫化物, 有機物, 塵等と接觸する時爆發の虞がある

褐色壺, 密栓

褐色壺, 密栓

密栓

密栓

薬品	夾雑物	貯蔵法
KMnO ₄	過マンガン酸カリウム	(SO ₄), (Cl), (NO ₃), (ClO ₃), (As)
KNO ₂	亞硝酸カリウム	(Ca), (Cl), (SO ₄), 重金属鹽
KNO ₃	硝酸カリウム	(SO ₄), (Cl), (ClO ₃), (ClO ₄), (IO ₃), (NO ₃), (Fe), (Ca), 重金属鹽
KOH	苛性カリ	(SO ₄), (NO ₃), (Cl), (NO ₂), (PO ₄), (CO ₃), アルミナ, (SiO ₃), (Ca), (NH ₄), 重金属鹽
K ₂ S	硫化カリウム	(Na), (Ca), (Mg), (Fe), (Cl), (NO ₃), 重金属鹽, 窒素
K ₂ SO ₄	硫酸カリウム	(Na), (Fe), (Ca), (Mg), (NH ₄), (Cu), 重金属鹽, (Cl), (NO ₃)
LiCl	鹽化リチウム	(SO ₄), 他のアルカリ金屬鹽, 重金属鹽
Mg	マグネシウム	MgCl ₂ , MgO, Al, Fe, Cu, Si, Mn, Zn, Ca, Na, K
4MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·4H ₂ O	鹽基性炭酸マグネシウム	(Ca), (Fe), (Ba), (Al), 重金属鹽, (SO ₄), (Cl), HClに不溶性の物質
MgCl ₂ ·6H ₂ O	鹽化マグネシウム	(Ba), (Ca), (As), (NH ₄), (SO ₄), (PO ₄), アルコールに不溶性の物質
MgO	酸化マグネシウム	(Na), (Ca), (Ba), (Fe), 重金属鹽, (CO ₃), (Cl), (SO ₄), (NO ₃), 水溶性物質, HClに不溶性物質
MgSO ₄ ·7H ₂ O	硫酸マグネシウム	(Na), (Ca), (Fe), (As), 重金属鹽, (Cl), (PO ₄), (AsO ₄)
MnCl ₂ ·4H ₂ O	鹽化マンガン	(Ca), (Zn), (Mg), (Fe), アルカリ金屬鹽, (SO ₄), (Cl)

褐色壺中に遮光して冷所に貯へる

密栓

密栓

密栓して空氣との接觸を少なくする(CO₂及び水分を吸収する) コルク栓の上にパラフィンを塗る。溶液の時はゴム栓

密栓

密栓

密栓 (潮解性)

密栓 (濕氣に逢つてMg(OH)₂を生成する)

密栓

密栓

密栓 (風化性あり)

密栓, 冷所

薬品	夾雑物	貯蔵法
MnO ₂	二酸化マンガ ン	(Mn ⁺⁺), (Fe), (Ca), (Ba), SiO ₂
MnSO ₄ ·4H ₂ O	硫酸マンガ ン	(Fe), (Mg), (Ca), (Zn), アルカリ金属鹽, (Cl)
H ₂ N·NH ₂ ·H ₂ SO ₄	硫酸ヒドラ チン	(Cl), 重金属鹽, 不揮 發性物質
NH ₂ OH·HCl	鹽酸ヒドロ キシラミン	NH ₄ Cl, (SO ₄), (As), 重金属鹽, 不揮發性 物質
(NH ₄) ₂ CO ₃ + n(NH ₄)HCO ₃	炭酸アンモ ニウム	(SO ₄), (Cl), (S ₂ O ₃), (PO ₄), (Ca), 重金属 鹽, タール質
NH ₄ Cl	鹽化アンモ ニウム	(Fe), (Ba), H ₂ SO ₄ , (SCN), (AsO ₃), (PO ₄), HCl, 重金属鹽, ター ル質, 蒸發殘渣
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	モリブデン酸 アンモニウム	(PO ₄), (SO ₄), (Cl), (NO ₃), 重金属鹽
NH ₄ NO ₃	硝酸アンモ ニウム	(Ca), (Mg), 重金属鹽, (PO ₄), (SO ₄), (CNS), (Cl), (NO ₂), (AsO ₃), タール質
NH ₄ OH	アンモニア 水	(CO ₃), (PO ₄), (SO ₄), (Cl), (Ca), (Mg), (As), 重金属鹽, H ₂ S, 蒸發 殘渣, タール質
	アンモニア 水(合成)	(CO ₃), (Cl), (SO ₄), (NO ₃), (Ca), (Fe)
(NH ₄) ₂ S _x	硫化アンモ ニウム液	(As), (Sb), (Sn), (CO ₃), (Cl), 蒸發殘渣
(NH ₄) ₂ SO ₄	硫酸アンモ ニウム	H ₂ SO ₄ , (Cl), (NO ₃), (PO ₄), (CNS), (AsO ₃), 重金属鹽, 加熱殘渣
Na	ナトリウム	窒素, 重金属

中性の石油又は流動
パラフィンに浸して
ガラス壺中に密栓し
更に之を鐵製箱に納
め水に觸れない様に
する

薬品	夾雑物	貯蔵法
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	硼砂	(K), (Ca), (Fe), (CO ₃), (SO ₄), (Cl), (PO ₄), 重 金属鹽
NaBr	臭化ナトリ ウム	(K), (Mg), (Fe), (Ba), (BrO ₃), (I), (CO ₃), (SO ₄), 重金属鹽
NaCN	青化ナトリ ウム	(S), (CO ₃), (CNS), (SO ₄), (Cl), [Fe(CN) ₆] ^{'''}
Na ₂ CO ₃	炭酸ナトリ ウム	NaOH, (SO ₄), (Cl), (NO ₃), (PO ₄), (SiO ₃), (K), (NH ₄), (Ca), (Fe), (As), 重金属鹽, 水に不溶解物
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	"	密栓して冷所に貯へ る(風化性あり)
NaHCO ₃	重炭酸ナト リウム	Na ₂ CO ₃ , (K), (NH ₄), (As), (SCN), (S ₂ O ₃), (S), (SO ₄), (Cl), (PO ₄), (SiO ₃), 重金属鹽
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	燐酸二ナト リウム	(K), (As), (PO ₃), (CO ₃), (Cl), (SO ₄), (NO ₃), 重金属鹽
NaHSO ₃	重亜硫酸ナ トリウム	(As), (Cl), 重金属鹽
NaHSO ₄ ·H ₂ O	重硫酸ナト リウム	(K), (Ca), (Fe), (As), (Cl), (NO ₃), 重金属鹽
NaI	沃化ナトリ ウム	NaOH, (K), (Mg), (Ca), (Ba), (Fe), 重金 属鹽, (SO ₄), (IO ₃), (NO ₃), (Cl), (Br), (S ₂ O ₃), (CN), (CO ₃), 水分
NaNO ₂	亜硝酸ナト リウム	(Cl), (SO ₄), 重金属鹽
NaNO ₃	硝酸ナトリ ウム	(K), (Ca), (Mg), (Fe), (SO ₄), (Cl), (ClO ₃), (ClO ₄), (NO ₂), (IO ₃), 重金属鹽

密栓(風化性あり)

密栓(吸湿性あり)

密栓して遮光し湿氣
及び酸の煙霧を避け
る。CO₂に作用せられ
てHCNを發生する

密栓(吸湿性あり)

密栓して冷所に貯へ
る(風化性あり)

密栓して冷所に貯へ
る

密栓して冷所に貯へ
る(風化性あり)

密栓

密栓

密栓

密栓

薬品	夾雑物	貯藏法
Na_2O_2	過酸化ナトリウム (SO_4), (Cl), (PO_4), (SiO_3), (Fe), 重金属鹽, 窒素化合物	密栓を施し冷乾所に貯へる (湿氣及び有機物との接觸を避ける)
NaOH	苛性ソーダ (Al), (NH_4), (Ca), (SO_4), (Cl), (NO_3), (SiO_3), (CO_3), (NO_2), (PO_4), 重金属鹽	密栓。コルク栓を施しパラフィンを塗る。溶液の時はゴム栓 (有機物との接觸を避ける)
$\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	硫化ナトリウム (S_2O_3), (SO_3), (N)	ガラス栓で密封
$\text{Na}_2\text{SO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	亜硫酸ナトリウム (Ca), (As), (SO_4), (S_2O_3), 重金属鹽	密栓
$\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	硫酸ナトリウム (Mg), (Ca), (Fe), (As), (Cl), (NO_3), 重金属鹽, 不溶性物質	密栓して冷所に貯へる (風化性あり)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	チオ硫酸ナトリウム (Ca), (NaOH), (CO_3), (SO_4), (SO_3), (S), 重金属鹽	密栓, 冷所
$\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$	珪酸ナトリウム (Fe), (Al), (CO_3), 重金属鹽	密栓
$\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	鹽化ニッケル (Co), (Fe), (Zn), (SO_4), 重金属鹽	
$\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	硫酸ニッケル (Co), (Fe), (Zn), (Cl), 重金属鹽	
P	磷 (黄) (As), S , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3	水を満したガラス壺中に沈め硝子栓で密封し更に之を鐵葉器中に納め最も注意して貯藏する
P_2O_5	無水磷酸 As_2O_3 , 不揮發性物質	ガラス栓で密封する
Pb	鉛 Cu , Ag , Sn , Bi , Zn , Fe , As , Sb	
$2\text{PbCO}_3\cdot \text{Pb(OH)}_2$	鹽基性炭酸鉛 (Ca), (Zn), (Ba), (Fe), (Cu), (SiO_3), アルカリ金屬鹽, (Cl), (NO_3)	密栓
$\text{Pb(NO}_3)_2$	硝酸鉛 (Fe), (Cu), アルカリ金屬鹽, アルカリ土類金屬鹽, 水に不溶性物質	

薬品	夾雑物	貯藏法
PbO	一酸化鉛 (Al), (Cu), (Fe), (CO_3), (NO_3), (NO_2), (Cl), アルカリ金屬及びアルカリ土類金屬鹽, 醋酸に不溶性の物質	密栓 (CO_2 を吸収する性質あり)
PbO_2	二酸化鉛 (Ca), (Mn), (Cl), (SO_4), (NO_3), (CO_3), アルカリ金屬鹽, 水に溶解性の物質	
Pt	白金 Pd , Rh , Ir , Os , Ru , Au , Ag , Cu , Fe	
$\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	鹽化白金 (Ba), (SO_4), (NO_3), 水に不溶性物質, 灼熱後 HNO_3 に溶解する物質	ガラス栓で密封し遮光して貯へる
S	硫黄 H_2SO_3 , H_2SO_4 , As_2S_3 , As_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaSO_4 , (Fe), (Fe), 燃焼殘渣	遮光し密栓して湿氣を避ける (光と空氣に長く觸れる時は硫酸を生ずる)
Sb	アンチモン Fe , Pb , As , Cu , Sn , Zn , (S)	
SbCl_3	鹽化アンチモン (As), (Fe), (SO_4)	ガラス栓で密封 (有機物を侵す)
Sn	錫 Pb , Cu , Fe , Zn , Sb , As , Ag , Bi , S	
SnCl_2	鹽化第一錫 (SO_4), (NH_4), (Fe), (As), アルカリ金屬及びアルカリ土類金屬鹽	密栓
$\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	鹽化ストロンチウム (Ba), 重金属鹽, (NO_3)	密栓, 冷所
Zn	亜鉛 As , Fe , Pb , Cd , Sb , Cu , Sn , Ag , Si , Bi , (S), (P)	密栓
ZnCl_2	鹽化亜鉛 (SO_4), 鹽基性鹽化亜鉛, アルカリ金屬並にアルカリ土類金屬鹽	密栓。空氣との接觸を少くする (吸湿性大。有機物を侵す)
ZnO	酸化亜鉛 (SO_4), (Cl), (CO_3), (NO_3), (PO_4), NaOH , (Ca), (Mg), (As), (Fe), (Pb), 重金属鹽,	密栓

薬品	夾雑物	貯藏法
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	H ₂ SO ₄ に不溶性物質, 還元性物質 (Cl), (NO ₃), H ₂ SO ₄ , (As), (NH ₄), (Fe), 其他の金属鹽	密栓, (風化性あり)

有機薬品 (配列順序: アイウエオ順)

物質名	組成	夾雑物	貯藏法
アセトン	(CH ₃) ₂ CO	不揮発性物質, 還元性物質, 酸, メタノール, エステル及びアルデヒド類, 水分	氣密容器に入れ冷暗所に貯へる (火氣より遠ざける)
アニリン	C ₆ H ₅ NH ₂	トルイジン, ニトロベンゾール, 炭化水素, 蒸發殘渣	壺中に空隙を少なくして密栓し遮光して貯へる
アミルアルコール	C ₅ H ₁₁ OH	蒸發殘渣, 脂肪, 水分	
アラビヤガム		デキストリン, 砂糖, グリセリン	
安息香酸	C ₆ H ₅ CO ₂ H	無機物, 鹽素化合物, 重金属鹽	密栓, 遮光
インヂゴ	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	灰分, 水分	
エチルアルコール	C ₂ H ₅ OH	アルデヒド, アセトン, フルフラール, フェーセル油, タンニン, 重金属鹽, 不揮発性物質	密栓し火氣より遠ざける。コルク栓を施して長く貯藏する時は有機不純物混入する
エチルエーテル	(C ₂ H ₅) ₂ O	水分, アルコール, アセトン, アルデヒド, ギニールアルコール, フェーセル油, フルフラール, 過酸化物, (S)	密栓し冷暗所に貯へる。火氣注意 (空氣及び日光に依りて酸化せられる。長く貯藏せられたものは爆発性ある過酸化物を含有する)
寒天		灰分, セラチン, 澱粉	
くえん酸	C ₆ H ₅ O ₇ ·H ₂ O	(Ca), (Pb), (SO ₄), 砒酸, 有機不純物, 不揮発性殘渣	密栓。アンモニアガスに觸れぬ様にする

物質名	組成	夾雑物	貯藏法
グリセリン	C ₃ H ₅ (OH) ₃	(NH ₄), (As), 重金属鹽, (Cl), (SO ₄), 砒酸, 蔗糖, デキストロース, アクロレイン, 脂肪酸エステル, 水分	密栓 (吸湿性あり)
クロロフォルム	HCCL ₃	HCl, Cl ₂ , 其他の鹽素化合物, フォスゲン, アルデヒド, アセトン, 不揮発性物質	褐色壺にガラス栓で密栓し冷所に貯へる。ガラス栓の上を更にセラチンで封する (ロジン, パラフィンは不可)。日光及び空氣に依りて變質し易い故壺中の空所を少なくする
コロチオン		酸	密栓, 冷所。火氣より遠ざける
醋酸 (氷醋酸)	CH ₃ CO ₂ H	HCl, H ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₃ , 蟻酸, アルデヒド, (Fe), (Cu), (Mn), (Al), 其他の重金属鹽, 不揮発性物質, 還元性物質	ガラス栓で密栓して貯藏する
醋酸エチル	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	醋酸, エチルアルコール, アセトン, アセトアルデヒド, 酸, フェーセル油	密栓
醋酸銅	(CH ₃ CO ₂) ₂ Cu·H ₂ O	(Fe), (Zn), (Ca), (SO ₄), 鹽基性鹽	密栓
醋酸ナトリウム	CH ₃ CO ₂ Na·3H ₂ O	(Cl), (SO ₄), (Al), (Ca), (Fe), 重金属鹽, 砒酸鹽	密栓 (風化性あり)
醋酸鉛	(CH ₃ CO ₂) ₂ Pb·3H ₂ O	炭酸鉛, 醋酸銅, アルカリ金属及びアルカリ土類金属鹽, (Fe), (Cl), (NO ₃), 水に不溶性物質	密栓
サリチル酸	C ₆ H ₄ (OH)CO ₂ H	(Cl), 石炭酸, 有機不純物, 蒸發殘渣	密栓
酸性酒石酸カリウム	KHC ₄ H ₄ O ₆	(Cl), (SO ₄), (NH ₄), (Ca), (Pb), 重金属鹽, 水分	密栓

物質名	組成	夾雑物	貯藏法
酸性酒石酸 ナトリウム	$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(Cl), (SO ₄), 重金属 鹽, 不溶性物質	密栓
酒石酸 (右 旋)	$\text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ $\text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	(Ca), (Pb), 其他重金 属鹽, H ₂ SO ₄ , 砒酸, ラ セミ酸	密栓し冷所に貯へる
酒石酸カリ ウム	$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	(Ca), (Mg), (Fe), (Cl), (SO ₄), KHC ₄ H ₄ O ₆ , 重 金属鹽	
酒石酸カリ ウムナトリ ウム	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot$ $4\text{H}_2\text{O}$	(Ca), (NH ₄), (Pb), 其 他重金属鹽, (Cl), (SO ₄)	密栓 (風化性あり)
砒酸	$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H ₂ SO ₄ , (Cl), (NO ₃), (NH ₄), (Fe), (Ca), ア ルカリ金属鹽	
砒酸アンモ ニウム	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot$ H_2O	(SO ₄), (Cl), 重金属鹽, 蒸發殘渣	
砒酸ナトリ ウム	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	NaHCO ₃ , NaHC ₂ O ₄ , (K), (Fe), (Cl), (SO ₄), 重金属鹽, 有機不純 物, 水分, 水に不溶 性物質, 蟻酸鹽	密栓
蔗 糖	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	(Ca), (Cl), (SO ₄), 重金 属鹽, 水に不溶性物 質, 轉化糖	
樟 腦	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	灰分, パラフィン, ス テアリン酸	ガラス器或は磁器に 入れ密閉して冷所に 貯へる
樟腦 (合成)	„	カンフェン, ホルネオ ール, イソホルネオ ール, (Cl)	
石炭酸	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	クレゾール, 其他高 級フェノール, 無機物, 水分, 蒸發殘渣	褐色又は青色壺にガ ラス栓で密閉し, 遮 光して貯蔵 (蒸氣は 可燃性)
石油ベンチ ン		酸, 硫黄化合物, 不揮 發性物質, 還元性物 質	密栓し火氣より遠い 冷所に貯へる
セラチン		SO ₂ , (Cu), 灰分	乾燥した場所に貯へ る
タンニン酸		ガム, デキストリン, 蔗糖, (Zn), (Ca)(Cu)	密栓し遮光して貯へ る (NH ₃ に觸れる時

物質名	組成	夾雑物	貯藏法
デキストリ ン		砒酸, 澱粉, デキスト ロース, ガム質, 灰分, 重金属鹽, 水分	は變色する)
テトラリン	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	ナフタリン, デカリ ン	密栓して冷暗所に貯 へる
テレピン油		礦油	壺中に殆んど全満し 密栓, 遮光して貯へ る (空氣及び日光に 依つて變質し易い)
澱 粉		灰分, デキストリン, 還元性物質	
トラガント ガム		澱粉, デキストリン, アラビヤガム, 灰分	
モノクロル 醋酸	$\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$	醋酸, チクロル並に トリクロル醋酸, トリ クロルエチレン, (Ca)	ガラス栓で密封し貯 へる (潮解性あり)
トルオール	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	パラフィン, チオトー レン	密栓して冷所に貯へ る
ナフタリン	C_{10}H_8	フェノール類, H ₂ SO ₄ , タール質, 灰分, (S)	密封して貯へる
α-ナフトー ル	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	有機酸, 苛性ソーダ に不溶性不純物, 蒸 發殘渣	褐色壺に密栓して貯 へる
β-ナフトー ル	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	有機酸, ナフタリン, α-ナフトール, 蒸發 殘渣	褐色壺に密栓して貯 へる
乳 酸	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OHCC}_2\text{H}$	HCl, H ₂ SO ₄ , (Ca), (Fe), 重金属鹽, 醋酸, 酪酸, 砒酸, くえん酸, 酒石酸, 蔗糖	密栓
尿 素	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	重金属鹽, 不揮發性 物質, アルコールに 不溶性の物質	密栓
薄荷腦	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	薄荷油	密栓, 冷暗所
〃 (合成)		イソメントール	
パラフィン (固形)		遊離酸又はアルカリ, 酸性有機物, (SO ₄), (Cl), 還元性物質	

物質名	組成	夾雑物	貯藏法
パラフィン (流動)		遊離の酸又はアルカリ、 (SO_4) , (Cl) , (S) , 固形パラフィン, 低温溜出物, 脂肪, 樹脂	空気及び日光に依つて殆ど變質しないが密閉して貯へるが宜しい
ピクリン酸	$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$	ピクリン酸アルカリ鹽, H_2SO_4 , 蓚酸, 樹脂, 無機物, 水に不溶性物質	密栓し火氣から遠い冷所に貯へる
ピロガロール	$C_6H_5(OH)_3$	没食子酸, 無機物	褐色壘, 密栓
ホルマリン	HCHO (37%)	パラフォルムアルデヒド, 蟻酸, アセトン, (Cl) , (SO_4) , メチルアルコール (安定剤)	褐色壘に密栓し稍暖い場所に貯へる。冷所に長く貯へる時はパラフォルムアルデヒドを生ずる
フェノール フタレイン	$C_{20}H_{14}O_4$	フルオラン, 蒸發殘渣, アルコールに不溶性の物質	
ベンゾール	C_6H_6	チオフェン, CS_2 , トルオール, パラフィン	密栓
没食子酸	$C_6H_2(OH)_3 \cdot CO_2H \cdot H_2O$	(SO_4) , 水に不溶性物質, 不燃性物質, 過剰水分	褐色壘に入れて密栓を施す (日光に逢へば褐色に變色する)
蜜 蠟		$CaSO_4$, $BaSO_4$, S , アルミナ, パラフィン, 樹脂, 植物蠟, 水分	
無水醋酸	$(CH_3CO)_2O$	(Cl) , (SO_4) , SO_2 , 醋酸, チオ醋酸, (P) , 重金属鹽, 不揮發性物質, 還元性物質	
メチルアルコール	CH_3OH	アセトン, 蟻酸, フォルムアルデヒド, エチルアルコール, アリルアルコール, クロロフォルム, 不揮發性物質	密栓し冷暗所に貯へる (日光に依りアルデヒドを生ずる)。火氣注意
" (合成)		エチルアルコール, プロピルアルコール, ブチルアルコール, アミルアルコール, アルデヒド, ケトン, エステル, 炭化水素	

物質名	組成	夾雑物	貯藏法
レゾルシン	$C_6H_4(OH)_2$	フェノール, チレゾルシン, フタル酸, 遊離酸, 不揮發性物質	密栓し遮光して貯へる (酸素, 水分, 日光の作用により黒變する)
ワセリン		遊離のアルカリ又は酸, 脂肪, 脂肪油又は樹脂の鹼化性不純物, 其他の有機不純物	

爆發又は火災の危険ある藥品及び其取扱法

(1) 爆發性物質

(a) ハロゲン化窒素

鹽化窒素 (NCl_3) は油狀の液體で猛烈な爆發性がある。沃化窒素 ($NI_3 \cdot NH_3$) は黑色粉末で乾燥状態の時爆發性極めて大きい。

(b) 窒水素酸及び其鹽類

窒水素酸 (HN_3) の濃厚水溶液; 鉛, 水銀, 銀, 銅, マグネシウム等の窒水素酸鹽 (PbN_3 , HgN_3 , AgN_3 , CuN_3 , MgN_3) は爆發性が大きい。アルカリ金屬鹽及びアルカリ土金屬鹽 (NaN_3 , BaN_3 等) は稍安定で強烈な衝撃或は急激な加熱に依つて爆發する。

(c) 雷酸鹽

雷汞 [$Hg(CNO)_2$], 雷酸金, 雷酸銀は乾燥状態に於ては爆發性極めて大きい。

(d) アセチレン化重金属

銅, 銀, 水銀のアセチレン化物 (C_2Cu_2 , C_2Ag_2 , C_2Hg_2) は乾燥状態に於ては爆發性が大きい。

アセチレン系炭化水素と銅, 銀, 水銀との化合物も同様である。

(e) 多量の酸素を含有する鹽類及び過酸化物

鹽素酸アンモニウム (NH_4ClO_3), 鹽素酸第一錫 [$Sn(ClO_3)_2$], 及び過マンガニ酸アンモニウム [NH_4MnO_4] 等は極めて爆發し易い。

アンモニウムの臭素酸鹽 (NH_4BrO_3), 沃素酸鹽 (NH_4IO_3), クロム酸鹽 [$(NH_4)_2CrO_4$], 重クロム酸鹽 [$(NH_4)_2Cr_2O_7$], 過鹽素酸鹽 (NH_4ClO_4), 過硫

酸鹽 $[(NH_4)_2S_2O_8]$; 過硫酸カリウム $(K_2S_2O_8)$; 銀, 水銀, 鉛, アルミニウムの鹽素酸鹽 $[AgClO_3, HgClO_3, Pb(ClO_3)_2 \cdot H_2O, Al(ClO_3)_3 \cdot 6H_2O]$; 過炭酸カリウム $(K_2C_2O_8)$; 過硼酸ナトリウム $(NaBO_3)$ 等は酸素を放出し易く衝撃或は $100 \sim 250^\circ C$ に加熱せられる時爆發する。

鹽素酸カリウム $(KClO_3)$, 鹽素酸ナトリウム $(NaClO_3)$, 硝酸アンモニウム (NH_4NO_3) , 過酸化ナトリウム (Na_2O_2) 等は強烈な衝撃又は高温に急熱する時爆發する。

鹽素酸カリウム, 鹽素酸ナトリウム, 過マンガン酸カリウム $(KMnO_4)$ 等の如く單獨では比較的安定な物質も之に少量の強酸を加へる時は不安定な酸を遊離して爆發する。可燃性物質を混合する時も亦著しく爆發性が増加する。過酸化ナトリウムは熱又は衝撃に対する危険は少ないけれども可燃性物質と接觸する時は發火し或は爆發を起す。

(f) ヒドラジン及びヒドロキシルアミン

ヒドラジン, ヒドロキシルアミン及び其等の鹽類は急激に加熱せらるゝ時爆發する。又強い酸化剤に接觸する時は發火し或は爆發を起す。

(g) 有機高度ニトロ化合物

有機高度ニトロ化合物は衝撃又は加熱に依つて爆發するものが多い。主なものを次に列挙する。

ニトログリセリン, ニトロマンニット, 硝酸纖維素, チニトロベンゾール, トリニトロベンゾール, トリニトロトルオール, トリニトロキシロール, トリニトロメシチレン, チニトロフェノール, ピクリン酸, トリニトロクレゾール, トリニトロレゾルシン, トリニトロアニリン, トリニトロアノール等。

(2) 發火性物質

(a) 空氣に觸れて發火する物質

黄燐, 還元ニッケル, 還元鐵(粉末), 鉛粉, 白金黒, パラヂウム黒, セリウムアマルガム

(b) 摩擦に依つて容易に發火する金屬

セリウム合金, アンチモンマンガン合金等

(3) 水に遣つて發火し或は激しく發熱する物質

金屬カリウムは水に遣つて發火し, 金屬ナトリウムは發熱又は發火する。

炭化カルシウム (CaC_2) , 發煙硫酸, 無水磷酸 (P_2O_5) , 五鹽化磷 (PCl_5) , オキシ鹽化磷 $(POCl_3)$, 鹽化スルフリル (SO_2Cl_2) , 生石灰, 鹽化アルミニウム, 有機酸鹽化物(例へば CH_3COCl) 等は少量の水と作用する時激しく發熱し可燃性物質が存在する場合には發火することがある。

(4) 引火性大なる物質

二硫化炭素, 石油エーテル, エチルエーテル, 石油ペンチン, コロチオン, ヴィスコース, ベンゾール, メチルアルコール, エチルアルコール, アセトン, トルオール, キシロール, ソルベントナフタ, 燈油等は燃え易い蒸氣を多量に發散し引火性が特に大きい。

其他精油(樟腦, 薄荷腦, 松精油, テレピン油, 黒文字油, レモンガラス油等), ラック, フーセル油, デカリン, テトラリン, コールタール等も引火性が比較的大きい。

(5) 其他特に燃え易い物質

赤燐, 硫化燐, マグネシウム粉末, アルミニウム粉末, 硫黄, 硫化砒素, セルロイド, ニトロベンゾール, アニリン, ニトロ染料, ナフタリン, アンストラセン, 輕油, 機械油, ワセリン, 流動パラフィン, パラフィン, 植物油脂, 動物油脂, ラノリン, フルフロール, 木タール, 樹脂, 生ゴム等

(6) 酸素を放出して燃焼を助ける物質

硝酸カリウム, 硝酸ナトリウム, 硝酸バリウム, 發煙硝酸, 過酸化バリウム, 過酸化鉛, 過マンガン酸カリウム, 無水クロム酸, クロム酸カリウム, 重クロム酸カリウム, 沃素酸カリウム等は高温に加熱せられる時酸素を放出し可燃性物質の燃焼を助ける作用をする。尙前記爆發性物質(1), (e) に挙げたる物質は凡て之と同様の作用を有する。

(7) 混合に依つて發火又は爆發の危険を生ずる場合

物質名	混合危険物質	危険性
鹽素又は次亞鹽素酸鹽	アンモニア, 鹽化アンモニウム濃厚液	鹽化窒素を生ずる。猛烈なる爆發性
臭素	アンモニア濃厚液	アンモニア過剰の時は NH_4Br を生じて危険がないが臭素を一時に多量に加ふるか液が酸性となる場合には爆發性極めて大なる臭化窒素を生ずる

物質名	混合危険物質	危険性
沃素	アンモニア又は其濃厚液	沃化窒素を生ずる。爆発性大
酸化銀又は硝酸銀	アンモニア水	雷酸銀(黑色沈澱)を生ずる。液を加熱する時又は空氣中に放置する時爆発することがある
鹽化金又は酸化金	アンモニア水, 炭酸アンモニウム液	雷酸金の沈澱を生ずる。之を乾燥すれば爆発する
硝酸水銀	エチルアルコール	雷汞を生ずる。爆発性大
酸化銀	マグネシウム, セレン, 硫黄, 硫化物(硫化金, 硫化水銀, 硫化アンチモン等)	混合して粉碎又は加熱する時發火又は爆発する
酸化水銀	硫黄, 燐, 次亜燐酸	加熱又は衝撃に依つて爆発
アセチレン	銅, 銀及び水銀の鹽類, アンモニア及び濕氣の存在の下に於ては此等の金屬	アセチレンの銅, 銀及び水銀鹽を生ずる。乾燥すれば爆発性大
"	鹽酸ガス(濕潤), 硝酸, 次亜鹽素酸水溶液, 次亜臭素酸水溶液, 晒粉濃厚溶液	發火又は爆発
過酸化ナトリウム	炭化カルシウム, マグネシウム粉末, アルミニウム粉末, 硫黄, エーテル, 醋酸, 乳酸, パラフォルムアルデヒド, ベンズアルデヒド, 蠟, 鋸屑, 木炭, コークス等	發火し或は爆発する(濕氣が加はる時は作用が甚しい)
過酸化水素濃厚液	銀, 金, 白金等の金屬粉末或は酸化物, 酸化水銀, 二酸化マンガン, 二三酸化マンガン, 鉛酸化物, 二三酸化コバルト, 炭素粉末	爆発
鹽素酸鹽	硫黄, 木炭, マグネシウム, アルミニウム等の粉末, 次亜燐酸鹽, 有機物質其他酸化され易い物質	衝撃, 加熱或は濃硫酸の滴下に依つて爆発する
鹽素酸カリウム	アンモニア, 炭酸アンモニウム, 鹽化第一錫	極めて不安定な鹽素酸鹽を生じて自然爆発を起す
"	硝酸銀, アルミニウム鹽, 酸化鉛, 亞酸化水銀	不安定な鹽素酸鹽を生じ急熱, 衝撃に依つて爆発する
過マンガン酸カリウム	硫黄, 燐, アンチモン, 粉炭, タンニン酸, 没食子酸其他可燃性物質	混合し摩擦或は加熱するとき發火又は爆発。濃硫酸を滴下する時は甚しい

物質名	混合危険物質	危険性
過鹽素酸鹽	硫黄, 木炭粉末, 其他可燃性物質	衝撃又は急熱に依つて爆発する
無水クロム酸及び重クロム酸カリウム	木炭粉末, 其他可燃性物質	加熱に依り發火又は爆発する
發煙硝酸	燐化水素, セレン化水素, 沃化水素, 乾燥した硫化水素, テレピン油, 蠟, 鋸屑其他有機物	發火
液體空氣	エーテル, アルコール, 二硫化炭素, アセトン, 石油, 砂糖, ナフタリン, 樟腦等	爆発
ヒドラジン及び其水和物	亞硝酸又は其鹽	窒水素酸を生ずる。爆発性大
"	酸化水銀	爆発
"	鹽素, 臭素, 沃素	發火
ヒドロキシルアミン	重クロム酸カリウム, 重クロム酸アンモニウム	爆発
"	ナトリウム, 亞鉛粉末, 酸化バリウム, 過酸化バリウム, 過酸化鉛, 硫酸銅(無水), 過マンガン酸カリウム	發火又は爆発
"	鹽素酸鹽, 過鹽素酸鹽, 臭素酸鹽	濃硫酸を滴下すれば發火する
白金黒	有機物質	空氣に觸れる時發火する
鹽素	黄燐, 水素(日光)	爆発
"	アンチモン, 砒素, 蒼鉛, 銅, 眞鍮, 亞鉛, アルミニウム等の金屬粉末, アルカリ金屬, アルカリ土金屬, 赤燐	發火する(僅の水分が存在する場合には著しい)
臭素	カリウム, 燐, 硫黄, 砒素, アンチモン, アルミニウム, 亞鉛等の粉末	發火
アンチモン粉末	鹽素, 臭素, 沃素	發火し多量の場合は爆発する。夫々 $SbCl_3$, $SbBr_3$, SbI_3 を生成する
アンモニア	一酸化窒素, 二酸化窒素	硝酸アンモニウムを生ずる。爆発性
エーテル	過酸化水素濃厚液	有機過酸化物を生じ激しく爆発する

(8) 爆発性混合氣體

(a) 可燃性ガスと空氣

次の表は可燃性ガスと空氣との混合物が1氣壓常溫に於て點火に依つて爆発的燃焼を起す混合範圍を示す。

物質名	爆発範圍 (混合ガスに対する體積%)	物質名	爆発範圍 (混合ガスに対する體積%)
水素	4.1~74	エチルアルコール	3.5~19
一酸化炭素	12.5~74	アセトン	2~13
二酸化炭素	1~50	アセトアルデヒド	4.0~57
アンモニア	16~27	ベンゼン	1.4~8.0
硫化水素	4.3~46	トルエン	1.3~7.0
メタン	5.3~14	ピリジン	1.8~12.5
エタン	3.2~12.5	ガソリン	1.4~6.0
アセチレン	2.8~65	石炭ガス	5.3~31
エチルエーテル	1.7~5.0	水性ガス	9.0~55.0
メチルアルコール	6.0~	天然ガス	4.8~13.5

有機化合物の元素分析の際試料から蒸發した可燃性ガスと空氣又は酸素との混合ガスが爆発を起すことがある。

高壓に於ては爆発の起る混合限界が擴大する。水素を2~3%又は其以上含有する酸素ボンブ、酸素又は空氣を混入する水素ボンブは爆発することがある。高壓酸素又は高壓水素は導管又は活栓に附着する油と接觸摩擦して發火することがある。

約2氣壓以上に壓縮せられたアセチレンは酸素を含まずとも點火に依つて爆発的に分解する。オゾン及び液化青酸も同様に單獨に爆発的分解を起すことがある。

(b) 可燃性固體粒子と空氣

砂糖、デキストリン、澱粉、コ、ア、コルク、大豆、小麥、玉蜀黍、石炭等の微細粉末が空氣中に煙の如くに浮遊する場合には、電氣火花、加熱物等の爲に爆発的燃焼を起すことがある。粉碎機に發生する靜電氣の放電が發火の原因となることが多い。この様な場合には靜電氣の蓄積する虞れある機械類を良く接地し室内の換氣を良好にすることが必要である。又炭酸

ガス8%以上を含有する空氣中で此等の物質の粉碎を行ふ時は危險が少い。

(9) 危險藥品貯藏上の注意

- (a) 爆発性又は自然發火性藥品は火氣から遠い安全な倉庫内に納め使用の時以外には實驗室に置かないこと。
- (b) 引火性藥品は爆発性又は自然發火性藥品から絶対に隔離貯藏し、火氣、電氣火花から遠い冷所を選び室内の換氣を良好にする。引火性が特に大きい藥品は實驗室内に大量を置かないこと。
- (c) 酸素を放出し易い藥品は有機藥品又は強酸に接近して置かないこと
- (d) 吸濕に依つて發火の虞れある藥品は乾燥した場所に置き、附近に水溶液を置かないこと。
- (e) 強酸と強アルカリとを接近して置かないこと。
- (f) 藥品棚には手摺及び間仕切を設け容器が轉倒しない様に注意すること。特に危險な藥品は毎年に縦横の間仕切ある棚又は箱に納めて貯藏すること。

工業上遭遇し易い毒物

次の表には主として毒物蒸氣に依る中毒に就いて記載した。毒性の欄には其障礙箇所、中毒症狀(括弧を附する)、及び中毒濃度を記した。濃度は空氣1l中に含有せられる毒物の量(mg)を以て表し危險と記した濃度は該濃度中に0.5~1時間呼吸する時生命が危險な濃度で、有害と記した濃度は該濃度中に長時間呼吸する時中毒症狀を現す濃度を示す。中毒の豫防及び手當の欄で豫防に關する項目には括弧を附し應急手當に關する項目には下線をした。毒性或は豫防及び手當の欄の餘白に(發生)と記した事項は該物質の使用或は製造作業以外に發生する場合を示す。

無機化合物

物質名	毒性	中毒の豫防及び手當	検出或は定量法
亞砒酸 As ₂ O ₃	(頭痛)、(神經炎)、(麻痺)、(胃障礙)。0.1gを内服すれば死ぬ	(豫防) 防毒衣、口覆、室内換氣、入浴服毒。サラダ油、ミルク、卵、石鹼水、澱粉等を水と共に多量に與へ次に食鹽水又は芥子水を與へて嘔吐させた	

物質名	毒性	中毒の豫防及び手當	検出或は定量法
亞硫酸 SO ₂	粘膜(刺戟), 呼吸器, 胃腸。 0.4~0.5 mg/l 危険 0.02~0.03 mg/l 有害	後濃いコーヒー又は茶を與へる 輕症 重炭酸ナトリウム液で含嗽, 洗眼	(検出) (1) 臭覺 (2) 青色リトマス紙の赤變 (0.004 mg/l の時 5 秒後に變色) (3) NaIO ₃ 澱粉紙の青變 (定量) $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{100}$ 沃素液の一定量に澱粉液を加へたものに吸收させる $SO_2 + 2I + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HI$
アンモニア NH ₃	粘膜, 眼, 呼吸器(肺水腫), 中樞神經(痙攣) 2.5~4.5 mg/l 危険 0.1 mg/l 有害	輕症 NaHCO ₃ 水又は稀薄レモン水の吸入 重症 放血, 葡萄糖注射	(検出) 臭覺 (0.007 mg/l 迄感ず); 鹽酸蒸氣に遭つて煙を生ずる; リトマス紙の青變 (0.0007 mg/l の時約 1 分後に變色); フェノールフタレインの赤變 (定量) 標定した酸液で捕へ逆滴定
一酸化炭素 CO	血液と化合して酸素の吸収を不能ならしめる(嘔吐, 失神, 痙攣) 0.18~0.26 mg/l 危険 (發生) 窯爐作業, 火災, 爆發, 炭素電極, アンセムバーナーの不完全燃焼及び其ガス出口に引火した場合等に發生する	(中和劑) 乾燥状態に保つた MnO ₂ 及び CuO の混合物は酸素の存在に於て常温で CO を CO ₂ に變ずる 手當 酸素吸入, 強心劑注射	(検出) 鹽化パラチウムの 0.2% 液に浸した紙或は 0.1% 液に浸して乾燥し後に 5% 醋酸ナトリウム液に浸した紙を使用する (0.0076 mg/l のとき 20 分後に黒變する) 但し NH ₃ , H ₂ S 等を除き日光を遮つて行ふ必要がある
鹽化硫黄 S ₂ Cl ₂	皮膚, 粘膜を刺戟, 肺を侵す 0.24 mg/l 中に 15 分間呼吸して猫は 2, 3 日後に死亡	輕症 新鮮な空氣	
鹽 HCl	粘膜刺戟, 呼吸器, 皮膚, 齒, 不純物は砒素を含み更に有	(豫防) 防毒面, 保護衣, 手袋, 保護眼鏡	(検出及び定量) 鹽素を含まない NaOH に通じて吸收させ

物質名	毒性	中毒の豫防及び手當	検出或は定量法
	毒 1.5~2.0 mg/l 危険 0.01 mg/l 有害	(中毒直後) 重炭酸ナトリウム液の吸入 服毒 マグネシア水, 石灰水, 石鹼水を與へ, 次に多量のオリーブ油, ミルク, 卵澱粉及び水等を與へ作用を緩和し嘔吐させる	AgNO ₃ で滴定
鹽 Cl ₂	粘膜(刺戟), 呼吸器(氣管枝炎, 肺水腫), 齒 0.04~0.06 mg/l 危険 0.001 mg/l 有害	(中和劑) Na ₂ S ₂ O ₅ , 乾性油 輕症 アルコールとエーテルの等容混合液の蒸氣吸入, 濃いコーヒー 重症 放血, 酸素吸入, 頸, 胸の芥子水冷巻法	(検出) 沃化カリウム澱粉紙の青變 (0.00143 mg/l に感ずる)(定量)(1) 沃素液に通じて逆滴定 (2) オトリチン試薬に依る比色法。p-2-チアミノ-m-2-チメチルチフェニル 1g を濃鹽酸 100 cc に溶解して之を 1l に稀釋し之に鹽素を含む空氣を通じ 2 分後に比色法で決定
苛性アルカリ NaOH, KOH 等	粘膜及び皮膚を侵す	(豫防) 保護衣, 飛沫に對して保護眼鏡 服毒 酢, レモン汁を與へ更にオリーブ油, ミルク, 卵澱粉水等の多量を與へ嘔吐させる	
クロム酸及びクロム化合物	腎臓及び腸障礙, 皮膚, 粘膜(殊に鼻粘膜腫) 重クロム酸はクロム酸よりも有害	(豫防) チオール 10, ベルーバルサム 5, 亞鉛華軟膏 100 から成る軟膏を鼻腔に塗布, 口及び鼻の洗滌を屢々行ふ	
三鹽化磷 PCl ₃	氣管を刺戟する。多量に吸ふ時は致死 0.3~0.5 mg/l 危険 0.004 mg/l 有害		(定量) 20% NaOH に捕へ分離した Cl を定量する, 但し空氣中で加水分解するから不正確である

物質名	毒性	中毒の豫防及び手當	検出或は定量法
四氯化炭素 CCl ₄	神経中樞(麻痺), 呼吸器 150~200 mg/l 危 険 10 mg/l 有害	(豫防) 防毒面, 消 火に使用する時, 分解してフッ素ガ ス, 鹽酸等を生ず る	
臭素 Br ₂	粘膜(刺戟), 皮膚, 呼吸器, 眼, 毛髪, 胃腸 0.04~0.06 mg/l 危 険 0.001 mg/l 有害	(中和劑) Na ₂ S ₂ O ₃ , 乾性油 (豫防) 防毒面	(検出) 亞硫酸フク シン液に浸した紙の 青變 (定量) 蒸氣を苛性 アルカリで捕へ Br ₂ を AgBr として定量
硝酸及び亞硝酸 HNO ₃ , NO ₂ , NO	皮膚, 粘膜(刺戟), 呼吸器(肺水腫), 血 液, 齒, (嘔吐), (眩 暈) NO ₂ は 0.22~0.3 mg/l 短時間でも 危険	手當 絶對安靜, 酸素吸入, 放血, 葡 萄糖注射	(検出) 沃化カリウ ム澱粉紙又は青色リ トマス紙。試験紙に 感ずる濃度は NO ₂ 0.21 mg/l では既に 危険範囲内である
	(發生) セルロイ ドの燃焼, 火薬の 爆発, 電氣銲接の 際にも發生する		
水銀 Hg	急性:(嘔吐), (下 痢), (腎臟傷害), 慢 性:(齒齦炎), 中樞 神経(神經衰弱), (顫動), (痙攣) 1日に水銀 0.4~1 mg を呼吸(水銀, 蒸氣 0.0007 mg/l 中に 3~5 時間呼 吸)する時は 2~3 月で中毒する	急性 Na ₂ S ₂ O ₃ の 0.1~1.0g を1日 2,3 回に分けて静脈注 射, 葡萄糖注射, チ オ硫酸ストロンチ ウム 1g づつ 二週 間服用, 牛乳攝取 慢性 沃化カリウ ム服用(1日 2g 迄 に増加), 温浴	(検出) 鹽化金と沃 化カリウムとの混合 液の着色(水銀 0.003 mg/l に感ず)
水銀化合物		服毒 攪拌した生 卵, 澱粉と水, 牛乳 等を與へる	
スチビン SbH ₃	中樞神経 5 mg/l 中で鼠は 2 分間で死ぬ		(検出) 濃硝酸銀溶 液に浸した紙はスチ ビンに依り周縁が褐 色乃至黒色となる。 内部は殆んど變化な きか或は灰色とな

物質名	毒性	中毒の豫防及び手當	検出或は定量法
青酸及び其化合 物 HCN, KCN 等	血液と化合, 中樞 神経(痙攣), (嘔吐), (呼吸麻痺), (失神) HCN 0.12~0.15 mg/l 危険, 0.02~ 0.04 mg/l 有害, 皮 膚よりも吸収せら れる	(中和劑) KOH, 醋酸ニッケル或は 過マンガン酸カリ ウム等のグリセリ ン水溶液 手當 チオ硫酸ナ トリウム又はコロ イド硫黄の注射, 酸素吸入, アドレ ナリン注射	る。アンモニアは變 色部を黒變させる (検出) 溶液 I: 2.86 g の醋酸銅を水 1l に 溶解, 溶液 II: 室温 で飽和したる醋酸ベ ンジチン溶液 475 cc と水 525 cc とを混合 したもの。使用時に 兩液の等容を混合し 之に浸した濾紙の青 變を利用する。之は HCN 0.0011 mg/l に 感ずる
	(發生) 骨灰より 磷酸鹽の製造, 鞣 皮作業, セルロイ ドの燃焼の際にも 發生する。鹽類は 空氣中の CO ₂ に依 り徐々に分解せら れて青酸を生ずる		
石灰窒素	粘膜(刺戟), 循環 系	手當 安靜, 冷罨 法, アルコールを 含む薬を避ける	
炭酸ガス CO ₂	呼吸中樞, (呼吸困 難), (窒息), (痙攣) 60~80 mg/l 危険 20~30 mg/l 有害	手當 新鮮な空氣, 人工呼吸, 酸素吸 入 重症 放血, 食鹽 注射	(検出) CO ₂ が 10% 以上ある空氣中では 蠟燭及び石油ランプ の火は消える。2% 以上の時は焔は赤味 を帯びる (定量) 33% の苛性 アルカリに通じて秤 量, 或は水酸化バリ ウム液に通じ 1/10 蔞 酸で滴定
	(發生) 石灰, 煉瓦 等の焼成, 醸造, ド ライアイス, 清涼 飲料製造の際にも 多量に發生し, 又坑内等に存在す ることがある		
鉛及び其化合物	急性(稀): (嘔吐), 慢性:(貧血), (皮膚 蒼白), 神経(麻痺), (頭痛), (腎臟障 碍), (腸痛), (赤褐色 尿)	(豫防) 口覆, 防護 衣 手當 Na ₂ S ₂ O ₃ の 静脈注射, 牛乳, 乳 酸カルシウム, 温 泉治療	1日に 1mg 以上吸 入する場合に起る
ニッケル カーボニル Ni(CO) ₄	肺(肺水腫), 腦出血 7 mg/l 危険	(發生) ニッケル精 製(CO を伴ふ), 油 の硬化作業等に發	

物質名	毒性	中毒の豫防及び手當	検出或は定量法
二硫化炭素 CS ₂	神経(麻醉), 血液, 粘膜, 皮膚 10~12 mg/l 危険 1~1.2 mg/l 有害	生ずる 手當 新鮮な空気, 強壯剤	(定量) 酒精性カリ液に通じて捕へ醋酸を加へて弱酸性としCaCO ₃ で中和し之に澱粉液を加へ沃素液で青色の生ずる迄滴定する
砒化水素 AsH ₃	血液(赤血球を破壊する), 神経 0.02 mg/l 危険 0.01 mg/l 有害 (發生) 砒素含有鑽石又は金屬の處理に際し發生する亞鉛, 鐵等と硝酸より造つた水素, アセチレン等に含有される	(水素中より除去) 濕つたCaCl ₂ と砂との混合物の間を通し更にCa(OH) ₂ の間を通過させる; KMnO ₄ 濾過; 手當 酸素吸入, 利尿, 放血, 食鹽水注射, 強心剤	(検出) 硝酸銀濃厚液に浸した紙はAsH ₃ に逢つて黄色となり綠より次第に黒變する(PH ₃ , SbH ₃ も同様の反應あり)
弗化水素 HF	皮膚, 粘膜, 眼, 呼吸器, 神経系, 胃障 碍, 齒 50~250 mg/l 危険 30 mg/l 有害	(豫防) 防毒面 (發生) 過磷酸肥料製造の際に副生する	(定量) 苛性アルカリで捕へ煮沸後フェノールフタレインを指示薬として滴定
沃素 I ₂	中樞神経(麻醉), 皮膚, 粘膜, 血液, 呼吸器 0.003 mg/l 労働不能	(豫防) 防毒面, 保護眼鏡 服毒 澱粉及び水を與へて嘔吐させる	(定量) 新に製した10%沃化カリウム溶液に其蒸氣を捕へてNa ₂ S ₂ O ₃ で滴定
硫化水素 H ₂ S	中樞神経(麻醉), 粘膜, 眼球角膜, 呼吸器, 血液, (痙攣), (失神) 0.5~0.7 mg/l 危険 0.1~0.15 mg/l 有害	(豫防) 換氣, 防毒面	(検出) 醋酸鉛に潤つた紙が2秒以内に變色するならばH ₂ Sは有害範圍に存在する(嗅覺は約1分間で硫化水素に對し無感覺となる)
硫酸及び 發煙硫酸 H ₂ SO ₄ , SO ₃	粘膜, 呼吸器, 皮膚, 齒 H ₂ SO ₄ 0.5~2 mg/l 有害 3~4 mg/l 甚だ有害	(硫酸の場合と同様)	

物質名	毒性	中毒の豫防及び手當	検出或は定量法
磷 P (黄)	急性:(新陳代謝障碍), 慢性:骨殊に顎骨(壞疽)	(豫防) 防毒面, 保護手袋 手當 黄磷が皮膚に附着した場合には硝酸銀0.3gを水4gに溶しテレピン油數滴を加へた液で洗つた後晒粉, 炭酸ナトリウム, アンモニア等の稀薄水溶液を塗布する 服毒 ミルク, 卵, 石鹼水, 澱粉と水等を多量に與へ食鹽水又は芥子水で嘔吐させる。濃コーヒーを與へる	
磷化水素 PH ₃	中樞神経, 血管, (新陳代謝障碍), (肢體痙攣), (呼吸困難), (失神) 0.4~0.6 mg/l 危険 0.01 mg/l 有害 (發生) 磷含有の鑽石又は金屬の處理の際に發生し又不純水素及びアセチレン中に含有せられる	(豫防) 防毒面, 空氣或は不純水素に含まれる場合は過マンガン酸カリウム濃厚液で洗滌	(検出) 硝酸銀に潤した紙はPH ₃ に遭つて黒變する (定量) 臭素水又は次亜鹽素酸ナトリウム液に吸収せしめ臭素又は鹽素を驅逐しH ₃ PO ₄ として定量

有機化合物

物質名	毒性	中毒の豫防及び手當	検出及び定量法
アクロレイン CH ₂ =CH-CHO	粘膜, 眼, 呼吸器 0.07 mg/l 中に1分以上堪へることが出来ない (發生) 油脂類の加熱作業の際發生する	(中和劑) 苛性カリのアルコール溶液, 重クロム酸カリウムと苛性カリとの細粉混合物	(検出) ニトロフルシッドナトリウムをピリヂンに溶解した液に通すれば濃い青色を呈する。之にアンモニアを加へる時紫, 硝酸を加へる時褐色となる (0.025 mg/l の検出可能)

物質名	毒性	中毒の豫防及び手當	検出及び定量法
アセチレン C_2H_2	中樞神経 265 mg/l, (25%) 危険, 通常少量の PH_3, AsH_3 を含有し毒性更に大	(豫防) 防毒面	(検出) 溶液 I: 3g $CuCl_2, 6g NH_4Cl, 9cc NH_4OH$ (d=0.88) を 100cc の水に溶解; 溶液 II: 12g 鹽酸ヒドロキシラミンを 100cc の水に溶解したもの。使用直前に兩液を等容混合する。アセチレンに遭つて赤變(感度 C_2H_2 0.00025%)
アセトアルデヒド CH_3CHO	粘膜を刺戟し中樞神経を麻酔させる 20 mg/l 1~2 時間で猫は死ぬ		(定量) 水に捕へ $NaHSO_3$ と結合させ消費せられた $NaHSO_3$ を沃度液で逆滴定
アセトン CH_3COCH_3	呼吸中樞(麻酔), 粘膜, 皮膚 8~10 mg/l 5 時間で猫は中毒する		(定量) 過剰アルカリ性沃素溶液で捕へ硫酸で酸性となしたる後 $Na_2S_2O_3$ 溶液で逆滴定
アニリン及びニトロアニリン等 $C_6H_5NH_2$ $C_6H_4NO_2NH_2$	中樞神経(麻酔), 血液, 粘膜。(皮膚蒼白), (頭痛)。アニリンは 0.03~0.1 mg/l 有害	手當 新鮮な空氣, 更衣, 保温, レモン水, 熱コーヒー等を與へる (アルコールは不可)	(検出) 次亞鹽素酸ナトリウム又はカルシウム水溶液に通すれば紫色を呈する。感度 $1/26000$ (定量) 10% 硫酸を入れた 2 個の受器に通じて捕へ過剰の臭素水を加へてトリプロムアニリンとして沈澱させ KI を加へ遊離する沃度を逆滴定
エチルアルコール及び高級アルコール C_2H_5OH C_3H_7OH C_4H_9OH 等	中樞神経を初め興奮させ後麻酔させる。高級アルコールは麻酔性強い。慣れない者はエチルアルコール 1.9 mg/l の蒸氣中で軽い中毒を起す		(定量) エチルアルコールは之に對し豫め標定した硫酸々性重クロム酸鹽溶液 ($1/10 \sim 1/2$ 重クロム酸鹽と同容の濃硫酸との混合液) に吸収させ $1/10 Na_2S_2O_3$ 液の一定量を加へて加熱した後沃素液で逆滴定

物質名	毒性	中毒の豫防及び手當	検出及び定量法
エーテル $(C_2H_5)_2O$	中樞神経(麻酔) 100 mg/l 中に約 30 分で意識不明, 之以上の濃度で長時間呼吸すれば死ぬ		
鹽化エチル C_2H_5Cl	中樞神経(麻酔) 35 mg/l, 17 分間で中毒 50 mg/l 1 分間で中毒		(定量) 低温に於て活性炭に吸着させ蒸氣蒸溜して集め秤量する
蟻酸 HCO_2H	粘膜, 皮膚		(定量) $1/10$ アルカリ液で其蒸氣を捕へ逆滴定
蟻酸エステル 蟻酸メチル — エチル — プロピル — イソアミル等	中樞神経(麻酔), 粘膜 蟻酸メチルは 25 mg/l 2,3 時間で猫は死ぬ。分子量の多いもの程毒性が強い		
キシロール $C_6H_4(CH_3)_2$	(ベンゾールに似てゐる)		
クロルピクリン CCl_3NO_2	粘膜, 呼吸器を強く刺戟, 催涙, 嘔吐を催させる 0.1 mg/l 1 分以上堪へることが出来ない。長時間呼吸すれば死ぬ	(中和劑) (1) 活性炭に依る吸着 (2) 強アンモニアのアルコール及びグリセリン溶液 (3) $Na_2S_2O_3$, 葡萄糖, グリセリン, 水及び輕石末の混合物	(検出) (1) 加熱した石英管にガスを通すれば Cl_2 を遊離する。(2) チメチルアニリン試薬紙 (定量) 亞硫酸ナトリウム溶液に通じ生成する鹽化ナトリウムの鹽素を滴定する
クロルベンゾール及びヂクロルベンゾール C_6H_5Cl $C_6H_4Cl_2$	中樞神経, 心臓, 血液, 粘膜。 クロルベンゾールは 17 mg/l 7 時間で猫は死ぬ。ベンゾールより毒性が強い		
クロ、フォルム $CHCl_3$	中樞神経(麻酔), 粘膜, 目, 鼻(刺戟) 75 mg/l 危険		(定量) 寒劑を以て冷却した純アルコールに通じて吸収させ少量のナトリウムを加へ還流凝縮器を附して 10 時間加熱

物質名	毒性	中毒の豫防及び手當	検出及び定量法
醋酸 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	粘膜, 皮膚 2~3 mg/l 3分以上堪へることが出来ない	(豫防) 防毒面, 保護衣	した後水で稀釋し硝酸銀で滴定 (定量) $\frac{1}{10}$ アルカリ液で其蒸氣を捕へて逆滴定
醋酸アミル $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$	中樞神經(麻醉), 皮膚, 粘膜 9 mg/l 30分以上堪へることが出来ない		
蓆 CO_2H CO_2H	粘膜, 皮膚, (腎臟炎) 1~4g を内服すれば死ぬ	服毒 マグネシア, 石灰水, 石鹼水	
石炭酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	神經系, 皮膚(腐蝕, 壞疽), 粘膜(痙攣)(失神); 皮膚よりも吸収される	服毒 マグネシアをオリーブ油, 生卵及び牛乳と混合したものを與へ次に芥子又は硫酸亞鉛と水とを與へて嘔吐させる	
石油類 石油エーテル 石油ベンゼン	中樞神經, 粘膜, 皮膚 石油エーテルは 25~30 mg/l 危険 5~10 mg/l 有害		(定量) マグネシウム削屑を充したU字管を液體空氣で冷却し之に石油蒸氣を含む空氣を 1/l 分の速さで通すればベンゼンの 99.6% は凝縮する
タール及びアスファルト	呼吸器(肺水腫), 中樞神經(痙攣, 痙攣), 粘膜(炎症)		
ジメチル硫酸 $\text{O}_2\text{S} \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$	中樞神經, 皮膚, 呼吸器; 皮膚よりも吸収される 0.066 mg/l 20分間で猿は重症	手當 重炭酸ナトリウム液の吸入; 胸, 喉を冷却, アドレナリン吸入, 重炭酸ナトリウムに薄荷腦を加へた液で吸入	(定量) アルカリ液に通じて吸収させ BaCl_2 液を加へ BaSO_4 の沈澱を造り秤量
テトラエチル鉛 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	中樞神經に對する急性中毒及び鉛に依る慢性中毒, 多量を吸ふ時は死ぬ。自動車の往來		(定量) ベンゼン中にガスを通じて吸収させ其溶液上に SO_2 を數日間作用させる時は沈澱を生じ

物質名	毒性	中毒の豫防及び手當	検出及び定量法
テトラクロエルトン CHCl_2 CHCl_2	激しき道路の空氣中にも含有される 粘膜, 中樞神經, 心臓, 肝臓, 腎臓 5.7 mg/l 4~5時間 で猫は麻醉。クロ、フォルムよりも作用は徐々に進み永續する		之を焼くとき硫酸鉛を残す
テトラ・ニトロ・メチルアニリン $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{N}\cdot\text{NO}_2\text{CH}_3$	粘膜, 皮膚	手當 亞鉛華軟膏, 亞鉛華ペースト巻法	
テレピン油	粘膜, 呼吸器, 中樞神經(興奮麻醉), 肝臓, 腎臓, 腸 4~6 mg/l 有害		
トルオール $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	(ベンゾールに似てゐる)		
ニコチン	神經系, 煙草の粉は煙よりもニコチンの量15倍大きい		
ニトログリセリン $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$	神經系, 皮膚, 胃腸	手當 興奮劑, 人工呼吸, 放水	
ニトロベンゾール 其他ニトロコロベンゾール	血液, 神經系 0.2~0.4 mg/l 有害	輕症 更衣, 洗浴, 頭髮洗滌 重症 酸素吸入, 放水, 食鹽又はリソゲル注射(多量の牛乳, コーヒー, アルコール, 炭酸水は不可)	(定量) 活性炭に吸着させ水蒸氣蒸溜して秤量
ピクリン酸 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_2)_1$	皮膚, 粘膜	(豫防) 防毒面, 保護手袋, 保護眼鏡 手當 顔面, 頭髮等が黄色となつた時は暖い乳水又は葡萄糖液で洗滌	
砒素化合物 (含砒素有機化)	細胞, 粘膜, 皮膚(水泡), 氣管, 骨(疼痛)	(豫防) 防毒面, ゴム手袋	

物質名	毒性	中毒の豫防及び手當	検出及び定量法
合物)		手當 新鮮な空氣, 安靜, 更衣; 鼻, 喉等を硼酸水又は食鹽水で洗滌; アルコール40%, クロ、フォルム40%, エーテル20%, アンモニア數滴の混合液蒸氣の吸入; 皮膚の疼痛に對してはイヒチオール, メントール等	
ピリジン C ₅ H ₅ N	中樞神經(麻痺), 粘膜炎, 呼吸器, 皮膚	(豫防) 防毒面, 保護手袋	(定量) 1/10 硫酸に通じ逆滴定
フラスゲン COCl ₂	肺(肺水腫)。刺激性弱く僅に感知し得る程度で既に致命的である 0.05 mg/l 危険 0.005~0.01 mg/l 長時間は危険 (發生) クロロフォルム, 四氯化炭素等の熱分解に依つても發生する	(中和劑) 活性炭とソーダ石灰 手當 安靜, 保温, 酸素吸入, 放血	(検出) パラチメチルアミノベンズアルデヒド5gとチフェニルアミン5gとをメチルアルコール100ccに溶解したる液に濾紙を漬し暗室又は炭酸ガス氣流中で乾燥した試験紙を用ひる, 白又は淡黄の試験紙がフラスゲンに遺ふ時は橙黄色に變ずる(遮光した密閉器に貯へる) (定量) アセトン及びNaIを等量に溶解した多量の水に通じ遊離する沃素を逆滴定
フォルムアルデヒド HCHO	粘膜炎, 皮膚, 呼吸器, 胃腸, 細胞原形質 2mg/l 4時間で猫は死ぬ	(豫防) 防毒面, 保護衣, 保護眼鏡	
フェニルヒドラジン C ₆ H ₅ NH·NH ₂	血液, 皮膚, 胃腸		
ブロムエチル C ₂ H ₅ Br	中樞神經(短時間麻痺) 副作用を伴ふ		
ブロムメチル CH ₃ Br	中樞神經(麻痺) 35mg/l 1時間で犬		

物質名	毒性	中毒の豫防及び手當	検出及び定量法
ベンゼン C ₆ H ₆	は死ぬ 中樞神經(麻痺), 血液, 造血器管 24 mg/l 危険	手當 新鮮な空氣, 酸素(炭酸ガス5%を含有する)吸入, 放血, 冷水を浴せ又刺戟劑を與へる	(検出) ベンゼンを含む空氣を發煙硝酸に通じ特臭あるニトロ化合物を生成せしめて検出
メタン CH ₄	窒息性(酸素の缺乏に依る呼吸停止)	50~80% (330~520 mg/l)ある時は頭痛, 眠氣	(検出) オゾンを用ひさせてフォルムアルデヒドを生成せしめ嗅覺又は硫酸モルフィンにて検出 (定量) メタンと空氣との混合物を苛性カリ液に通じ吸収せられないガスを燃焼させCO ₂ を定量する
メチルアルコール CH ₃ OH	粘膜炎, 鼻, 眼, 神經系, 視神經(失明), (頭痛), (失神) 48.5 mg/l 4.5時間で犬は麻痺し始める	重症 放血及び食鹽注射, 酸素吸入, カフェイン, アドレナリン注射	

塵埃 次の物質の粉塵は粘膜炎及び呼吸器を侵し特に有害であるから防塵マスク, 口覆, 保護眼鏡等を用ひる必要がある。

鑽石, 土砂, アスベスト, トーマス鑽滓, シヤモット, 方解石, 石英, 青銅, 木材, 象牙, 煙草, 織物, 穀物, 陶磁器, セメント, ガラス等。

主なる有機溶劑の精製法

メチルアルコール

市販のメチルアルコールに其 3~4% の固體苛性カリを加へ還流凝縮器を附して湯浴上に煮沸した後蒸溜を行ふ時はアセトン其他の不純物を除去することが出来る。更に水分を除去するには新に煇焼した生石灰をメチルアルコールの約 1/3 容加へてフラスコ中に一晝夜放置した後湯浴上に蒸溜すれば宜い。沸點 66~67°C。

エチルアルコール

92~93% アルコール 1l に對し生石灰 0.55 kg を加へ還流凝縮器を附して

6時間煮沸した後蒸溜すれば99.9%アルコールを得る。

市販の純アルコールは通常約0.5%の水分を含有する。最後の水分の痕跡を除去するにはアルコール1lに對し金屬カルシウム約5gを加へ還流凝縮器を取付けたフラスコ或は錫容器中で數時間煮沸した後蒸溜する。

96%乃至市販純アルコールを過剰の2~10%マグネシウム・アマルガムと1~2時間煮沸した後蒸溜する時は100%アルコールを得る。マグネシウム・アマルガムの代りにアルミニウム・アマルガムを使用することが出来る。

アルデヒドを含まないアルコールを製するには硝酸銀1.5gを水約3ccに溶解したものを95%アルコール1lに混合し更に苛性カリ3gを含水アルコール10~15ccに溶解した液を冷却後上の混合液に靜に加へ振盪せずに數日間放置する。然る時は酸化銀が極めて微細な状態で溶液中に分散しアルデヒドを酸化する。之を蒸溜して得たアルコールに前記の方法を用ひて脱水を行へば全く純のエチルアルコールが得られる。

共沸混合物を利用してアルコールより水を完全に除去する方法がある。即ち含水エチルアルコールにベンゾールを加へて蒸溜を行へば先づ64.85°Cに於て水、アルコール、ベンゾールより成る共沸混合物が溜出し次に過剰のベンゾールはアルコールと68.25°Cに於て共沸し最後は純エチルアルコールが78.3°Cに於て蒸溜して来る。

アセトン

含有せられる不純物が酸、メチルアルコール及び水のみ時はアセトンを先づ苛性アルカリ液と振つた後(必要の場合には濾過し)蒸溜を行ひ溜出物を燻焼した鹽化カルシウムで脱水し再蒸溜を行ふ。沸點56.3°C。

工業製品から最純品を造るにはアセトンを重亜硫酸ナトリウム飽和溶液の稍過剰量と振れば發熱して作用し之を冷却すれば附加化合物($C_3H_6O \cdot NaHSO_3$)の結晶を生ずる。之を吸引濾過し酸性亞硫酸ナトリウム溶液で洗滌した後壓搾乾燥し之に過剰の炭酸ナトリウム溶液を加へて蒸溜を行ふ。溜出したアセトンを鹽化カルシウムで乾燥し再蒸溜する。

エチルエーテル

市販のエーテルを粗碎した苛性カリの上で蒸溜し然る後脱水鹽化カルシウムと一兩日放置しエーテルを傾瀉し後金屬ナトリウムを加へて湯煎上で蒸溜する。

エーテルは極めて燃焼し易く且蒸發し易いから蒸溜中火焰を近づけない様注意することが肝要である。又一時に大量を蒸溜するは危険である。エーテルを長く保存する時は日光、酸素等の作用に依つて過酸化物を生ずる。過酸化物はエーテルが蒸發する時後に残り濃縮せられ爆發を起すことがある。エーテル10ccと沃化カリウム溶液(1:10)1ccとを密閉した硝子壺中で振盪し光を遮つて放置し1時間以内にエーテル又は沃化カリウム溶液層が着色する時は過酸化物の存在を示す。過酸化物を除去するにはエーテルを少量の水銀と振盪するか又は硫酸第一鐵と生石灰との等量混合物と振盪することが有効である。

ベンゾール

市販のベンゾールから水分を完全に除去するには金屬ナトリウムの小片を加へ分溜管を附して蒸溜する。

最純品の製造にはベンゾールに對し濃硫酸約20%を加へ分液漏斗で振盪し暫時靜置した後着色した下層の硫酸を棄て硫酸が僅に淡黄色となる迄之を繰返す。次にベンゾールを水と二、三回振盪して酸を除去し燻焼した鹽化カルシウムをベンゾールに加へ之が透明となる迄放置した後之を傾瀉し水を以てベンゾールを氷結させ、二硫化炭素、パラフィン等を含む母液を棄て最後に金屬ナトリウムを加へてベンゾールを蒸溜する。融點5.4°C, 沸點80.4°C。

トルオール

市販品はパラフィン及びメチルチオフェンを含有する。トルオール1lに對し比重1.804の硫酸100ccを加へ4時間攪拌する。硫酸は不純物を溶解し或は縮合させて蒸發し難い物質に變ずる。靜置した後トルオールを酸から分ち水で洗ひ更に苛性ソーダ液で洗滌し固體苛性ソーダで脱水する。之を還流凝縮器を附したフラスコに入れ金屬ナトリウム10gを加へ約30分間煮沸した後分溜する。沸點111°C。

白金器具取扱上の注意

次に掲げる物質は白金るつぼ中で加熱する時白金を侵蝕し又は之を脆弱ならしめるから白金器具取扱上注意を要する。

- (1) 燐, 硫黄, 砒素及び砒素化合物, アルカリ金屬等と加熱する時は白金は極めて容易に侵蝕せられる。

- (2) 硫化物, チオ硫酸鹽, 青化物, 硝酸鹽 (殊に KNO_3), 苛性アルカリ (KOH , NaOH , LiOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$), LiCl , MgCl_2 , Na_2O_2 , 鹽素を發生する物質, 炭素, 濕つた濾紙又は炭素の存在に於ける磷酸鹽及び珪酸鹽等を白金るつぼ中で赤熱する時は白金を侵蝕するから不可。
- (3) 白金は他の金屬と合金を造り易い故白金るつぼ中で他の金屬を熔融するは不可。又還元し易い金屬化合物 (Ag , Cu , Pb , Bi , Zn , Sb , Sn 等) を白金るつぼ中で加熱してはいけない。
- (4) 王水, 硝酸と鹽化物との混合物, 鹽酸と硝酸鹽との混合物, 發煙硫酸等と加熱する時白金は溶解する。
- (5) ガスバーナーの内焰 (還元焰), 又は煤を生ずる様な焰で白金を加熱する時は白金は脆弱となる故空氣の供給を充分にして加熱することが肝要である。
- (6) 灼熱した白金るつぼを急激に冷却する時は小龜裂を生ずることがある。
- (7) 白金に附着した物質を除去するには其物質に應じて適當の溶剤を使用する。鏝又はガラス棒等で之を削るのは白金を著しく損傷するから不可。附着物が有機物質の場合にはクロム酸を用ひ, 不溶性炭酸鹽又は酸化物の場合には鹽酸或は硝酸に溶解して除去する。珪酸又は珪酸鹽の時は炭酸ナトリウムを以て熔融し, 酸に溶解しない鹽基性物質の時は酸性硫酸カリウムを以て熔融する。白金表面の曇つたるものは鋭い角のない砂を用ひ之を潤して軽く研磨するが宜しい。

參考書

一般:—

Ullmann: Enzyklopädie der Technischen Chemie (1932)

薬品の夾雜物及び貯藏法:—

Murry: Standards and Tests for Reagent and C. P. Chemicals (1927)

Vanino: Handbuch der Präparativen Chemie

日本薬局方註解 (第五改正版)

SSK 化學藥品規格 (小西) 1934

化學藥品規格集 (ケミカルタイムス社) 1936

爆發又は火災の危険ある藥品及び其取扱法:—

Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry

Perry: Chemical Engineers' Handbook (1934)

越智主一郎氏著 藥品と火災

高瀬豊吉氏著 化學實驗室に於ける毒と爆發

工業上遭遇し易き毒物:—

Flury-Zernik: Schädliche Gase (1931)

化學工業時報社編 化學工業年鑑 (昭和9年度)

Chemiker-Kalender

主なる有機溶剤の精製法:—

Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie

Vanino: Handbuch der Präparativen Chemie

Cohen: Practical Organic Chemistry (1926)

白金器具取扱法:—

Mahin: Introduction to Quantitative Analysis

Clowes, Coleman: Quantitative Chemical Analysis (1931)

Griffin: Technical Methods of Analysis (1927)

Fresenius: Anleitung zur Quantitativen chemischen Analyse (1919)

第4編 分析

(通し番號第[55]節)

第1章 一般操作

第1節 試料の採取

試料の採取といふ事は分析及び其他の試験を行ふ上に於て最も注意すべきものであつて不適當な方法に依つて採取した試料に就て行はれた試験は如何に其の方法が確實精密であらうとも得られた結果は殆んど無價値に等しいものである。

依つて原試料が大量の場合にはその中より適當なる方法に依つて平均試料を採取する事が必要であり、その爲には通常次の如き方法が行はれる。

固體試料 原試料が金屬棒、金屬塊等の場合には之を簡単に破碎する事は困難であるから通常鋸又は錐を用ひて鋸屑或は錐屑を作り、薄い金屬板等に於ては一部分を細く切斷して之を分析試料とする。

又礦物、岩石、工業製品等の如く多量にして且つ不均一の成分であるものから少量の代表的試料を採るには原料の各部分より試料を集め之より平均組成を持つものを適當に採取せねばならぬ。

工業的試料採取法としては次の如き方法が行はれる。之は礦物、岩石等の場合を主とした方法であるが其の場合に於ても略々之に準じて行ふべきである。

摺取法 單に手にて摺みとる方法であつて原試料が比較的均一の組成を有する時に用ひられる。即ち平面に堆まれたものではその表面を適當な面積に區分して各部分の中央部又は區分各線の交點の所より採取し、又貨車、船舶等より搬器に依り積卸する時には搬器中より適宜に摺取る。本法では正確な結果を期待する事は出来ない。

抜取法 周到な注意を以て行へば前法より良い結果を期待する事が出来る。即ち貨車、船舶等より天秤架又は他の搬器により積卸する際、數杯又は數十杯毎に付一杯といふ割合を以て小刻みに試料を抜取り、又樽、袋等に詰めら

れたものである時は何箇毎に一個と云ふ様に抜取る。抜取る割合は原試料の種類、分量其他の事情に依つて適當に之を定めるべきである。

パイプ法 此の方法は徑 15~150mm 程度の金屬性パイプを用ひ原試料中適當な箇所へ挿入して試料を採取するもので此のパイプにも又種々なる型がある。之の應用範圍は餘り廣くない。

四分法 之は餘り多量でなく且つ多種のものが混合してゐる原試料に就て行はれる方法で、實驗室内に於ても屢々適用されるものである。先づ原試料を圓錐形に堆積し、その頂部を平に押し擴げ、次に此の中心を通過する十字線で四等分して四箇の扇形とする。そしてその相對する二つの扇形即ち全體の二分の一の量を探つて之をよく混合し更に圓錐形に堆積し前回と同様の方法で減量を行ひ適當の量の試料を得るまで繰返す。

二分法 此の方法は二分器を用ひて試料を平等に二分するもので二分器としては種々なるものが用ひられる。此の方法は有らゆる試料に適用する事が出来且つ短時間で處理し得る便がある。

以上の諸方法を手動採取法といふ。

機械的採取法 之には固定式方法と運動式方法があり、投瀉する鑽石類の一部分を岐路に於て絶へず採取するか又は投瀉する鑽石類の全部を一定の時間を隔てて採取する。之に用ひられる採取機には種々なるものがあるが茲には省略する。



第1圖

液體試料 液體は均一にならうとする性質がある爲試料採取は固體の場合に比して一般に簡單である。小形容器例へば樽、壺等にあるものは充分攪拌した後サイフォン其他の器に依つて採取する。若し同形の小形容器が多數ある場合には各容器より試料をとり合せて平均試料とする。小形容器でもよく攪拌出来ないもの又は極めて大きな容器に入つて居り不均一の虞れあるものは適當な採集器を使用し液の上下各層より試料を集めて之を合し平均試料とする。

比較的大形の容器中にあるものには第1圖の如き器を使用する。即ち此の器を所定の深さまで入れて栓を開いて液を流入させ再び栓をして引上げるのである。又井戸その他の廣い場所か

ら採取するには栓をした硝子壺を垂し所定の深さに於て栓を紐で引抜き試料を流入させて採取する。

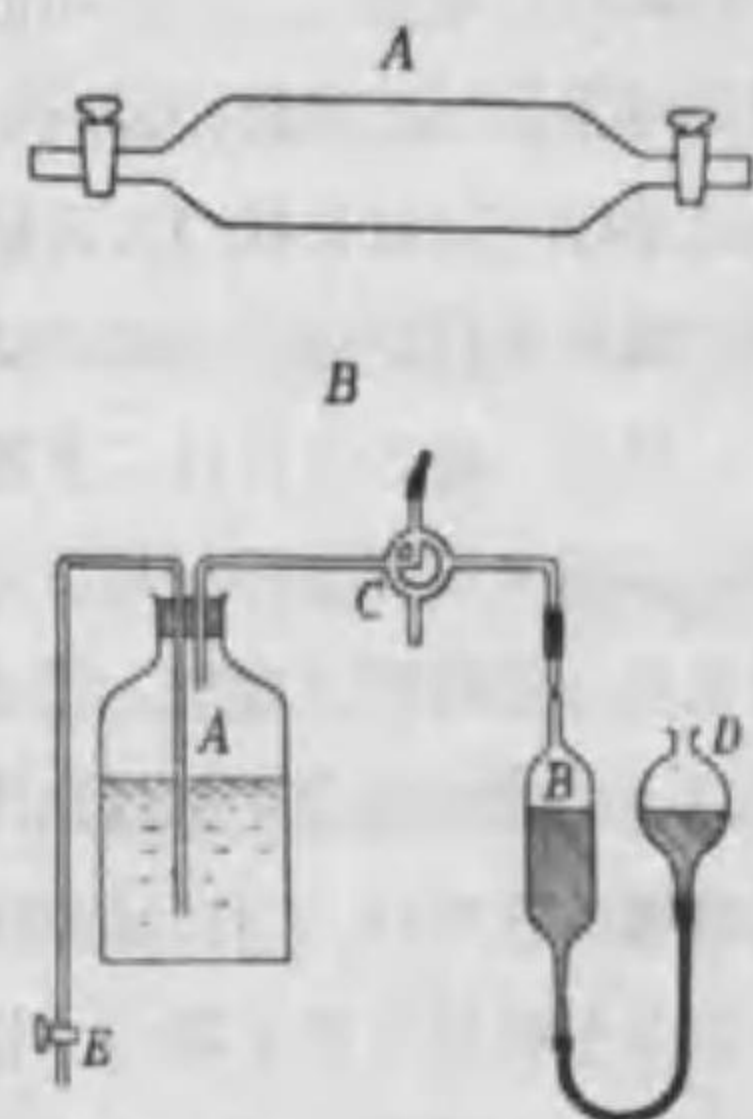
又太い管内を流通する液體にあつては側枝管を附して一定時間毎に少量宛採取し全部合せて平均試料とする。然し此の方法では多量の液を集める事が容易でないから本管の $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{5}$ の徑を有する分流管を設けて之より採取する事もある。

ガス試料 ガス試料は第2圖 A に示す様なガス採集管に採集する事が多い。管は内容 200~400cc のもので其兩端は毛細管より成り活栓に依つて開閉される。鑛泉等より湧出するガスを採集する場合には此のガス採集管と漏斗とをゴム管で連絡し採集管中には同じ鑛泉を充し漏斗を液中に浸して此の中に集るガスをゴム管を経て管中に導き管中の水と置換させる。

又ガスを永く保存するか或は遠方に運ぶ様な場合には活栓の無いものを用ひ兩端を熔封すべきである。

一般に多量のガスから試料を採集管に採るには B 圖の如き装置を用ひる。A は約 30 立の吸氣壺、B はガス採集管、C は四路活栓、D は水銀水準管である。先づ A に水を充し C の活栓を圖の様にしてガス源と連絡しコック E を開いて 5~6 立程水を流出させ茲にガスを入れ細管中の空氣をばガスで置換へる。次に C のコックを 180° 回轉して B と外氣を連絡し D を上げて B 中の空氣を迫出した後 C を 90° 回轉して B とガス源を連絡し D を下げて B 中にガスを導入する。しかし尙多少の空氣の混入する懸念があるから此のガスを又外氣中に驅逐して再び試料ガスを導入し斯かる事を三回程繰返し空氣の混入せぬガスを採集管に取つた後 B の兩端を熔封する。但し直ちに分析試験に供する場合には活栓を有する採集管を用ひてよい。

煙道ガスの如き高温のガスを採集する場合には硝子管の外磁製管、石英管或は外部を水で冷却した鐵製の管等を使用する事もある。



第 2 圖

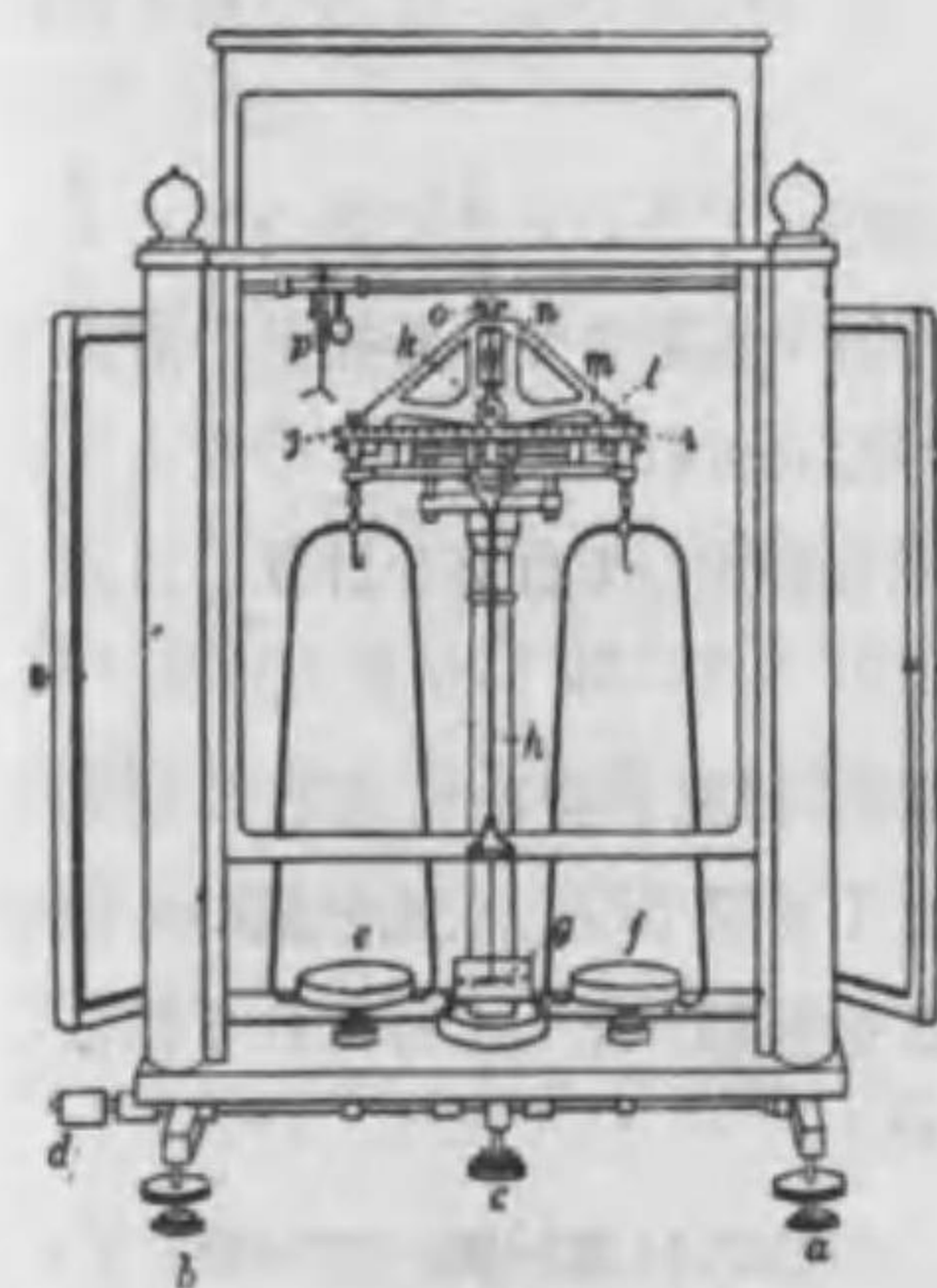
第 2 節 秤 量

化學分析に於て質量を測定するには一般に化學用天秤又は分析用天秤と呼ばれるものが使用される。此の外餘り正確な秤量を必要としない場合には上皿天秤が使用され、又微量の試料を精密に秤る爲には特殊の微量天秤が使用される。

又普通の化學天秤に於ても特殊な装置を取付けたものがある。即ち空氣或は磁氣ダンパーを取付けて短時間に秤量し得る様にしたもの、又は鎖を取り付けて小型分銅の代りとし秤量に便にしたもの、又は光のレバーを應用したものなどあり何れも正確迅速に秤量し得る様に工夫されたものであるが之等に就ての記載は省略し茲では廣く使用される所謂分析用天秤のみに就て其の使用法を記載するに止める。

分析用天秤 分析用天秤としては第 3 圖の如きものが用ひられる。普通

100 瓦又は 200 瓦以下のものを測り 10 分の 1 疋の感度を有するものである。



第 3 圖

圖中 a, b, c は天秤の足であり之を廻す事に依つて天秤を水平にする。d は把手で使用せぬ時は之で天秤を休止させて置く。e, f は秤皿で通常左に試料、右に分銅を載せる。g は目盛板で指針 h の振動の状態を測定する。秤腕の兩端 i, j の所には瑪瑙製の刃があり之に秤皿が懸けてある。k も瑪瑙製の刃で之を支點として秤腕は左右に振動する。l は目盛板、m は秤腕で軽く丈夫に作られ荷

重の爲に撓まぬ様橋桁の様な型になつてゐる。n は螺子で之を上下に動かして秤腕の重心の位置を調節する。o も螺子で之を左右に動かし左右兩腕の重さを同じにし指針 h の先端を目盛板 g の中央に止まる様にする。p は乗子 (Rider) を之に掛け目盛板 l の上を移動させる。

天秤使用上の注意 天秤を使用する時は次の注意が必要である。

1. 天秤を振動のない臺上に載せ天秤箱中にある水準器に合せて水平の位置におく事。
2. 零點は目盛板の 1.5 目盛以内にする様豫め調節しておく事。
3. 天秤箱中は常に乾燥せしめて置く事。之には濃硫酸、鹽化カルシウム又はアドゾール等を用ひる。
4. 天秤の金屬部分を腐蝕させる様な氣體の發生する薬品を同室内に置かぬ事。
5. 秤皿を錆びさせる様なものを直接載せぬ事。
6. 分銅は必ず附屬のピンセットを用ひ直接手を觸れぬ事。
7. 温度の高いものは之を室温にまで冷却して後秤量する事。
8. 吸濕性又は揮發性を有するものは必ず蓋のある秤量瓶に入れて秤る事。

秤量法 分析用天秤を用ひて 1 疋以下の桁まで求めるには次の如き諸法が用ひられる。

(1) **直接秤量法** 一般に行はれる秤量は殆んど此の方法に依つてゐる。試料の秤量に先ちまづ秤皿に何も載せず秤腕を振動させた時指針の静止する點即ち零點を求める。g の目盛板は數字が記入されてゐないものもあるが此の場合中央を 0 とし之より右を +, 左を - と假定して目盛を計算し目盛と目盛の間は目算する。

零點は次の如くして測る。先づ d を回して秤腕を靜かに左右に振動させる。若し振動せぬときは天秤箱の扉を開けて手掌で少しく風を送つて振動させた後扉を閉ぢる。そして一、二度振動させ振動が正しく行はれる様になつた後測定をはじめ。

今指針がはじめに右方に來たとする。その時の目盛を例へば +3.7 とする。

左	右	
		次に左方に行き止つた目盛を -5.2 とする。更に指針は右方に行き +3.5, 左方に行き -5.0 を示し、又右方で +3.3 であつたとする。そして之だけの測定値を左の如く記入した後之の計算を行ふ。
-5.2	+3.7	
-5.0	+3.5	
	+3.3	
平均 -5.1	+3.5	
	-5.1	
再和	-1.6	
再平均	-0.8 (零點)	

斯くして得た再平均値 -0.8 は指針の振動が

止んで静止した點を示すものであつて之が即ち零點である。

理論的には零點は目盛の 0 の處に來るべきであるが實際には斯くの如く多少何れかに偏位してゐる。しかし測定にはそのまゝで差支へない。但し零點が目盛板 0 より餘りに偏位してゐる時は勿論 0 の附近に來る様調整せねばならぬ。

斯くして零點が定められたならば次に試料を左方の秤皿に載せ分銅を右方の秤皿に載せて秤量する。此際分銅は試料より稍々重いものを載せ順次分銅を減じつつ測定し前記と同様にして指針の静止點を求めるのである。

例へば今或る物體を左方の秤皿に載せ、右方に分銅を載せ乗子を用ひて秤

量し 23.157 g を置いた時 (1) の如き結果を得たとする。零點は -0.8 であるから此の時の分銅は輕過ぎる事を示してゐる。依つて乗子を右方に動かし 1 疋だけ

の重さを加へて (2) の如き結果を得たとする。

此の (1) (2) の静止點を見るに 1 疋の重さに依り

3.90 の目盛の移動があつたことになる。即ち 1 疋だけ分銅の重さが増加した爲に移動する静止點の目盛數を感度と稱する。依つて此の場合の感度は 3.90 である。

扱て求むる重量は 23.157 と 23.158 との中間にあり針の位置は重さに比例して變るものと見做し得るから指針を零點即ち -0.8 の所に静止させるに加ふべき重量を x とすると

$$x = \frac{+1.72 - (-0.8)}{3.90} = 0.6$$

従つて求める重量は 23.1576 となる。(計算例は鮫島實三郎氏著物理化學實驗法 36 頁に依る)

上記の感度といふものは實際には秤量する物體の重さに依つて多少變化するものであるから荷重に對する感度は上記の如く毎回測定する必要がある。併し之は煩はしい事であるから豫め 0.5 瓦, 1 瓦, 2 瓦, 5 瓦, 10 瓦, 20 瓦, 50 瓦等の際の感度を求め之に依つて感度と荷重とを兩軸とした曲線を製作し實際の秤量に際して此の曲線から其の時の感度を求めるがよい。

(2) **二重秤量法** 天秤の秤腕は左右等しい長さでなければならぬが若し兩腕の長さが等しくなければ次の如くしてその影響を除く。

先づ重量 Q なる物體を左皿に置き右皿に載せた分銅 P_1 と釣合つたとする。今天秤の左腕の長さを l , 右腕の長さを l' とすれば

$$Ql = P_1 l' \dots\dots\dots(1)$$

次に物體を右皿に置き左皿に分銅を載せ P_2 なる分銅と釣合つたとすれば

$$Ql' = P_2 l \dots\dots\dots(2)$$

(1) と (2) を掛け合せると

$$Q^2 ll' = P_1 P_2 ll'$$

$$\therefore Q^2 = P_1 P_2$$

$$\therefore Q = \sqrt{P_1 P_2}$$

即ち求める重量は二回の秤量値の幾何學的平均をとればよい。併し P_1 と P_2 との差が甚だ小なる時は幾何學的平均値の代りに次の如く算術的平均値を探つても差支へない。

$$Q = \frac{P_1 + P_2}{2}$$

即ち左右二回の秤量値を平均する事に依つて秤腕の長さを無視する事が出来る。

(3) **置換秤量法** 天秤の秤腕の長さの差異に依る影響を除く今一つの秤量法である。

先づ定量 Q なる物體を右皿に置き左皿に粗雑なる分銅 T (或は砂, 散彈等を用ひてもよし) を載せて釣合はせる。次に左皿の粗雑な分銅をそのままとし右皿の物體を取去りその代りに精密な分銅 P を載せて左右を釣合させると

$$Tl = Ql' \text{ 又 } Tl = Pl'$$

$$\therefore Ql' = Pl'$$

$$\therefore Q = P$$

即ち精密な分銅 P の示す重量が求むる物體の重量である。

分銅の補正

化學天秤に用ひられる分銅は分銅面記載の重量を常に持つてゐるとは限らぬ。従つて精密な秤量をなすに當つては豫め分銅の檢度を行ひ之を補正して置かねばならぬ。

補正は標準となるべき分銅と比較すればよいわけであるが斯かる標準となるべき分銅を使用するといふことは一般には不可能である。併し化學分析に於ては必ずしも絶體的の重さを知る必要はなく各分銅の相對的の重さを知れば足りるのであるから分銅の檢度も斯かる意味で行ふ。

一般に用ひられる分銅は 50 瓦一個, 20 瓦一個, 10 瓦二個, 5 瓦一個, 2 瓦一個, 1 瓦三個, 0.5 瓦一個, 0.2 瓦一個, 0.1 瓦二個, 0.05 瓦一個, 0.02 瓦一個, 0.01 瓦二個及び乗子である。今之等の分銅を次の記號で表す。

$$(50), (20), (10), (10'), (5), (2), (1), (1'), (1''), (0.5), (0.2), (0.1), (0.1'), (0.05), (0.02), (0.01), (0.01'), R$$

之等のうち (10), (10'), (1), (1'), (1'') 等は正しく區別して置く事を要する。

今 (50), (20), (10), (10'), (5), (2), (1), (1'), (1'') の分銅の和が丁度 100 瓦であるとして補正する。

先づ 50 瓦の分銅を左皿に載せ, 20 瓦以下 1 瓦までの分銅を右皿に載せ(必要があれば乗子を適當の位置に置いて), 静止點を求め, 次に分銅を左右交換し所謂二重秤量法に依つて次式の A (mg) を求める。

$$(50) = (20) + (10) + (10') + (5) + (2) + (1) + (1') + (1'') + A$$

同様にして

$$(20) = (10) + (10') + B$$

$$(10') = (10) + C$$

$$(5) + (2) + (1) + (1') + (1'') = (10) + D$$

此の四式より各分銅を (10) の分銅の項のみで次の如く表はす事が出来る。

$$(50) = 5 \times (10) + A + B + 2C + D$$

$$(20) = 2 \times (10) + C + B$$

$$(10') = (10) + C$$

$$(10) = (10)$$

$$(5) + (2) + (1) + (1') + (1'') = (10) + D$$

此の各邊の總和を求めると左邊の總和は假定に依り 100 瓦であるから結局次の式が得られる。

$$100g = 10 \times (10) + (A + 2B + 4C + 2D)$$

$$\therefore (10) = 10g - \frac{A + 2B + 4C + 2D}{10}$$

今 $\frac{A+2B+4C+2D}{10} = S$ と置けば各分銅は次の如く表はされる。

$$(10) = 10g - S$$

$$(10') = 10g - (S - C)$$

$$(20) = 20g - (2S - B - C)$$

$$(50) = 50g - (5S - A - B - 2C - D)$$

$$= 50g - \frac{1}{2}A$$

斯様にして (10), (10'), (20), (50) の各分銅の補正が得られる。

同様にして (5), (2), (1), (1'), (1'') の分銅に就て次の如き式が得られる。

$$(5) = (2) + (1) + (1') + (1'') + a$$

$$(2) = (1) + (1') + b$$

$$(1') = (1) + c$$

$$(1'') = (1) + d$$

而して上の測定より

$$(5) + (2) + (1) + (1') + (1'') = 10g - S + D$$

$$\therefore 10 \times (1) + a + 2b + 4c + 2d = 10g - S + D$$

従つて

$$(1) = 1g - \frac{a + 2b + 4c + 2d + S - D}{10}$$

今 $\frac{a + 2b + 4c + 2d + S - D}{10} = s$ と置けば

$$(1) = 1g - s$$

$$(1') = 1g - (s - c)$$

$$(1'') = 1g - (s - d)$$

$$(2) = 2g - (2s - b - c)$$

$$(5) = 5g - (5s - a - b - 2c - d)$$

斯様にして (1), (1'), (1''), (2), (5) の各分銅の補正値が得られる。

以下同様にして

$$(0.5) = (0.2) + (0.1) + (0.1') + \Delta + L$$

$$(0.2) = (0.1) + (0.1') + M$$

$$(0.1') = (0.1) + N$$

$$\Delta = (0.1) + O$$

[但し $\Delta = (0.05) + (0.02) + (0.01) + (0.01') + R$]

従つて又

$$(0.05) = (0.02) + (0.01) + (0.01') + R + I$$

$$(0.02) = (0.01) + (0.01') + m$$

$$(0.01') = (0.01) + n$$

$$R = 0.01 + o$$

斯様にして總ての分銅の補正を行ひ、補正値を表に作り秤量の際に使用する。

空氣の浮力に對する補正

一般の秤量は空氣中に於て眞鍮の分銅を用ひて行ふものであるから空氣の浮力による誤差があるわけである。但し此の誤差は極めて小さいもので通常の秤量に於ては無視してよい。然し乍ら特に精密を要する秤量例へば原子量の測定、測容器の補正等に於ては秤量値を眞空中に於ける値に換算する必要がある。

秤量すべき物體の比重を d , 分銅の比重を d' , 空氣 1cc の重量を λ とし眞空中に於ける重量 W_0 が W なる分銅と空氣中に於て釣合つたとすると次の關係が成立する。

$$W_0 - \frac{W_0 \lambda}{d} = W - \frac{W \lambda}{d'}$$

従つて

$$W_0 = \frac{W \left(1 - \frac{\lambda}{d'}\right)}{1 - \frac{\lambda}{d}}$$

$\frac{\lambda}{d}$, $\frac{\lambda}{d'}$ は何れも小さい値であるから實際には W_0 は次の式で求めて差支へない。

$$W_0 = W \left(1 + \frac{\lambda}{d} - \frac{\lambda}{d'}\right)$$

15°C, 760 mm に於て $\lambda = 0.0012g$ として種々の比重に對する補正値 $\left(\frac{\lambda}{d} - \frac{\lambda}{d'}\right)$ を mg で示せば次表の通りである。

密度 d	アルミニウム分銅 d'=2.65	真鍮分銅 d'=8.4	白金分銅 d'=21.5	密度 d	アルミニウム分銅 d'=2.65	真鍮分銅 d'=8.4	白金分銅 d'=21.5
	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$		$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$
0.5	+1.95	+2.26	+2.34	1.6	+0.30	+0.61	+0.69
0.55	+1.73	+2.04	+2.13	1.7	+0.25	+0.56	+0.65
0.6	+1.55	+1.86	+1.94	1.8	+0.21	+0.52	+0.62
0.65	+1.39	+1.70	+1.79	1.9	+0.18	+0.49	+0.58
0.7	+1.26	+1.57	+1.66	2	+0.15	+0.46	+0.54
0.75	+1.15	+1.46	+1.55	2.5	+0.03	+0.34	+0.43
0.8	+1.05	+1.36	+1.44	3	-0.05	+0.26	+0.34
0.85	+0.96	+1.27	+1.36	3.5	-0.11	+0.20	+0.29
0.9	+0.88	+1.19	+1.28	4	-0.15	+0.16	+0.24
0.95	+0.81	+1.12	+1.21	5	-0.21	+0.10	+0.19
1	+0.75	+1.06	+1.14	6	-0.25	+0.06	+0.14
1.1	+0.64	+0.95	+1.04	8	-0.30	+0.01	+0.09
1.2	+0.55	+0.86	+0.94	10	-0.33	-0.02	+0.06
1.3	+0.47	+0.78	+0.87	15	-0.37	-0.06	+0.03
1.4	+0.40	+0.71	+0.80	20	-0.39	-0.08	+0.004
1.5	+0.35	+0.66	+0.75	22	-0.40	-0.09	-0.001

参考書

鮫島實三郎：物理化学実験法（裳華房）

原井健三・篠田榮：無機定量分析入門（三聖社）

Ostwald-Luther：Physiko-Chemische Messungen

Findley：Practical Physical Chemistry

其他一般定量分析書

第3節 分析実験に於ける諸操作

試料の粉碎

多量の固体原料中より適當なる採取法に依つて採取した試料は之を實驗室に於ける分析試料として供する際豫め試薬に容易に作用され得る様粉碎する必要がある。粉碎の方法は試料の硬度に依つて異なるが硬度の高い岩石の如きものであれば之を先づ金床の上にて金錘を以て適當の大きさにまで打ち砕き之を第4圖の如き鋼製のエリス(Ellis)氏乳鉢に入れて更に粉碎する。此の際試料は一個づゝ入れ乳棒で搗き砕く方法をとるべきで摩擦する事は容器の鐵分が混入する恐れがある故避けねばならぬ。エリス氏乳鉢で適當の粗粉とした

ものは之を更に第5圖の如き瑪瑙の乳鉢に入れ乳棒で搗つて微粉とする。

そして之を適當な篩にかけて粉末を分け篩上に残るものは更に乳鉢で磨碎する。斯くして全部が篩を通過するまで粉碎を続けねばならぬ。

篩を通過した粉末は指頭内で摩擦するも殆んど粒状の感じのない程度のものがよい。

若し試料が鹽類の如き粉碎し易いものである時は磁製の乳鉢を用ひて充分に爲し得るから特に篩を用ふる必要はない。

斯様にして充分粉碎した試料は分析を行ふに先だち乾燥器に入れて乾燥させるか或は 105~110°C の電氣浴中に入れて乾燥せしめる。

但し試料が容易に空氣中の酸素に依り酸化し易いものであるとか又は結晶水を含むものである時は粉碎に際して餘り細かく磨碎してはならぬし又乾燥も加熱などせず試料の變化せぬ程度に適當に行はねばならぬ。

分析に必要な試料の分量は岩石等の試料に於ては大體 10g 程度を用ふるが分析を繰返して行ふ爲には之の 2~3 倍量準備して置くがよい。

但し試料の分量は條件に依り少量でよい時もあり又甚だ多量を必要とする時もあり一概に定める事は出来ぬ。

固体の溶解

化学分析を行ふに當つて試料が固体である時は通常之を溶解して後處理する。固体試料を溶解させるにはなるべく微粉末である事を要するから之には豫め粉碎法に依つて粉碎して置く。

試料が水に溶解し易い物質である時はビーカーに試料を入れ蒸留水を加へて溶解させる。此際温めると一般に溶解は容易になる。

若し試料が酸に依つて溶解される場合には溶解に際して屢々氣泡を發生しその爲溶液の損失を來す事がある。斯かる際溶液の損失を防ぐにはエルレンマイヤーフラスコを用ひ此の口に漏斗を置いて蓋の代りとし此の漏斗より溶解剤たる酸を滴下するがよい。

又丸底フラスコを用ひ之を傾斜させて泡起に依る溶液の損失を防ぐ方法も



第4圖



第5圖

ある。固体を溶解するに際しては溶媒としての水又は酸を必要以上に用ひぬ様にし若し容器のガラスが溶媒に犯される恐れのある時は磁器又は白金皿の如きものを使用すべきである。

溶液の蒸発

溶液を加熱して濃縮するか又は全く乾涸させる事は分析に於て屢々行はれるものである。

溶液を加熱して濃縮する際には通常沸騰せぬ様に注意する事が必要であつて安全の爲にはピーカー又は蒸発皿を湯浴上で熱し蒸発を行ふのがよい。

若し水の沸點以上の温度で蒸発を行はんとし砂浴上又は直火で加熱する場合には沸騰に依る飛沫の損失なき様充分なる注意が必要であるが蒸発乾涸させる際に於ても蒸発の終り近くに於ては之を湯浴上に移し徐々に乾涸さすべきである。溶液をその沸騰點以上の温度で熱する時は容器上を時計皿で大部分被ふか又は漏斗を逆さにして蓋とし沸騰に依る溶液の損失を防ぐ様にする。

溶液を蒸発乾涸する際には屢々液が容器の縁に這ひ上つて來る事があるから容器中に液を餘り多く入れぬ様にし大體液の量は容器の高さの $\frac{2}{3}$ を越へぬ程度にする。

沈澱の生成

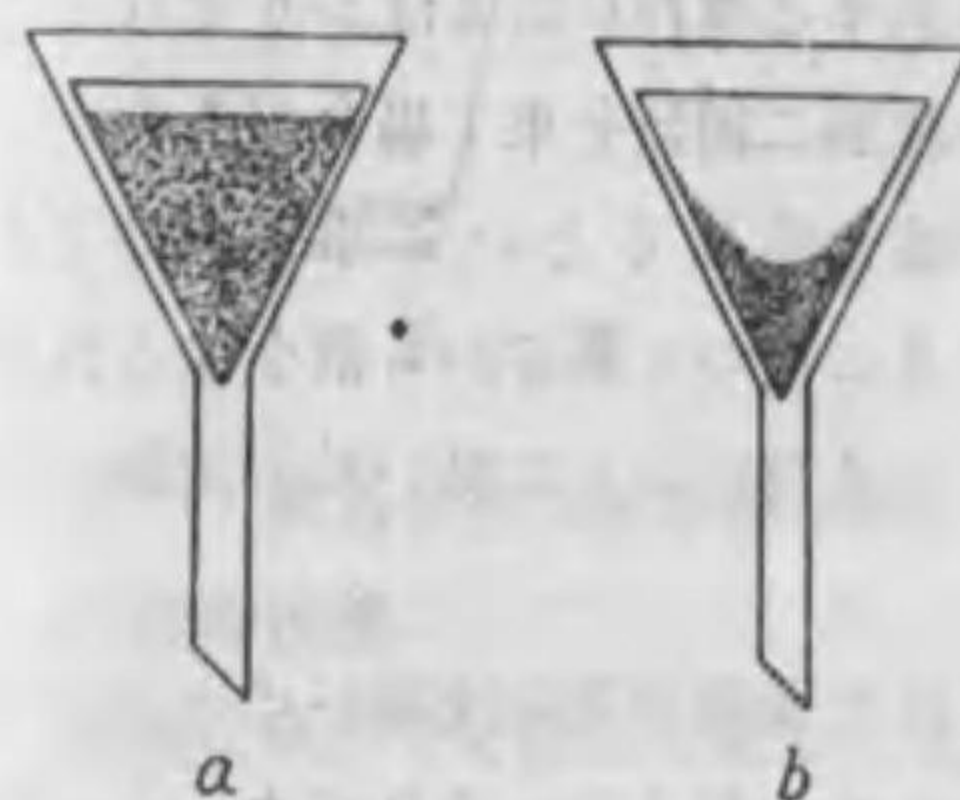
溶液中に或藥品を加へて沈澱を生成させ之を集めて秤量するといふ操作は重量分析上廣く行はれる方法である。斯かる際添加した試薬は之を沈澱劑と稱する。沈澱劑を加へて沈澱を生成させるに當つては次の諸條を満足させる様にすべきである。即ち沈澱は不溶解性のものである事、沈澱は容易に母液と分離し得る事、沈澱は母液其他の不純物を含有せぬ事、沈澱は組成一様で且安定なるものである事、等である。しかし之等は完全に満足されるべきものではないが成る可く斯かる條件を満足する様心掛くべきである。

沈澱法を行ふには通常ピーカーを用ひ沈澱劑を加へた後充分液を攪拌し沈澱の生成を完全ならしめる。沈澱劑は常に必要量より過剰に加へるべきであるがしかし甚だしい過剰は避けなければならぬ。沈澱劑が必要量加へられたる事を知るには沈澱劑を加へて生成した沈澱を下降させその上澄液に更に少量の沈澱劑を加へて沈澱の生じない事を確かめればよい。

沈澱の分離

沈澱劑を加へて沈澱を生成した後この沈澱を母液から分離するには通常濾紙とガラス製漏斗が用ひられる。

濾過に用ひられる濾紙としては種々なるものがあるから濾過を行ふ際には



第 6 圖

その目的に適した濾紙を選擇して用ひべきである。濾紙を用ひて沈澱の濾過を行ふには普通第 6 圖の如き漏斗が用ひられる。

これに濾紙を入れるには丸型濾紙を四つ折として圓錐型に開いて漏斗の中に入れる。この場合圓錐形とした漏斗の立體角は 60° であるから漏斗の開きもこの角度のものを用ひるべきである。

若し漏斗の開きが 60° でない時は濾紙を四つ折にする時少しくづらして折りそれを擴げた場合漏斗に密着する様にする。又濾紙の大きさは濾紙を漏斗中に入れた時濾紙の上端が漏斗の上端より少しく下部にある様なものを用ひ沈澱の量は圓錐形とした濾紙の容積の $\frac{1}{2}$ 又はそれ以下の程度とする。即ち圖の b 程度が適當であつて a の場合は沈澱の量が多きに過ぎる。即ち濾紙の大きさは沈澱の量によつて決定すべきであり溶液の量は之を考慮に入れる必要はない。

適當な大きさの漏斗及び濾紙が選擇されたならば前述の如く濾紙を漏斗に接着させ次に洗壺から水を吹き付けて濾紙をしめし指で濾紙を漏斗に密着させ濾紙と漏斗壁の間に氣泡のない様にする。そしてこれを漏斗壺に載せ下によく洗滌したピーカーを置く。

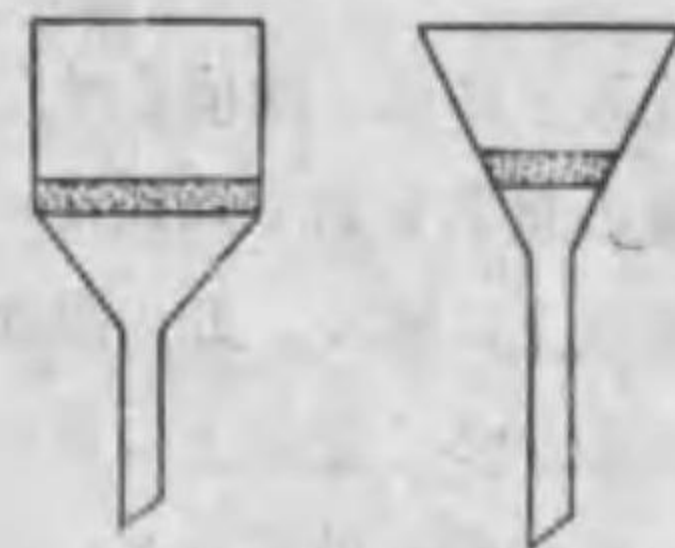
一方液と沈澱の入つたピーカーは暫く靜置して沈澱を底部に沈積させた後先づ上澄液を濾紙上に注ぎ入れる。この際には濾液の飛散を防ぐ爲通常ガラス棒をピーカーに當てこの棒を傳はらせて溶液を濾紙上に導く。此の際沈澱は成るべくピーカーの中に残る様にする。これは沈澱が多く濾紙上に移ると濾紙の目を塞いで濾過の速度が減するからである。此の様に沈澱をピーカーの底に沈め先づ上澄液を濾過する操作を傾瀉といふ。若し沈澱物が粘泥状のものである場合には沈澱の沈まない中に之を濾紙上に注ぐと濾過に非常な時

間を要するから充分注意すべきである。尙濾過の速さを増す爲には漏斗の脚管部に中斷されぬ様な液柱を生じさせる事も必要であつてこの爲には長い脚管のものを用ふる事が有効である。又濾過を速くする爲には溶液の温度が高い方が低い場合よりもよいから出来得るならば溶液を温めて濾過するがよい。沈澱はその粒が微細であると濾紙を通過する虞れがあるばかりでなくその表面に母液を吸着する様な事があり且つ濾別に困難を來す場合があるからこの細い沈澱を大きくする爲濾別の前に溶液を温めるといふ事も有効である。此の場合沈澱の溶解度は沈澱粒の大きさに依つて異なるから微小なる沈澱は先づ溶け大なる粒子については過飽和となる爲にこゝに粗い粒の沈澱を生じ従つて濾過が容易となるのである。

ビーカー中の沈澱が大部分濾紙上に移された後尙少量の沈澱がビーカー中に残つてゐる時は洗壺から水を吹き付けてこれを漏斗内へ洗ひ出す。この操作で尙ビーカー内の沈澱が洗ひ流されぬ場合はガラス棒の先端に柔かい黒いゴム管を挿入したものをを用ひこれですり落した後水で洗ひ出し最後に硝子棒に附着した沈澱は洗壺から水を吹き付けて漏斗内へ洗ひ落す。

沈澱の種類に依つて濾過に長時間を要する場合或ひは沈澱から母液を充分除く爲には吸引濾過を行ふ。これには第7圖の如き装置のものを使用する。

即ち減壓により吸引を行ふ場合には濾紙の破れる恐れがある爲白金圓錐に穴のあいたものを漏斗内におきその上に通常の濾紙を密着させ圖の如く耐壓フラスコに連結して吸引濾過を行ふ。又白金圓錐の代りに濾紙を重ねて折り込む



第 8 圖

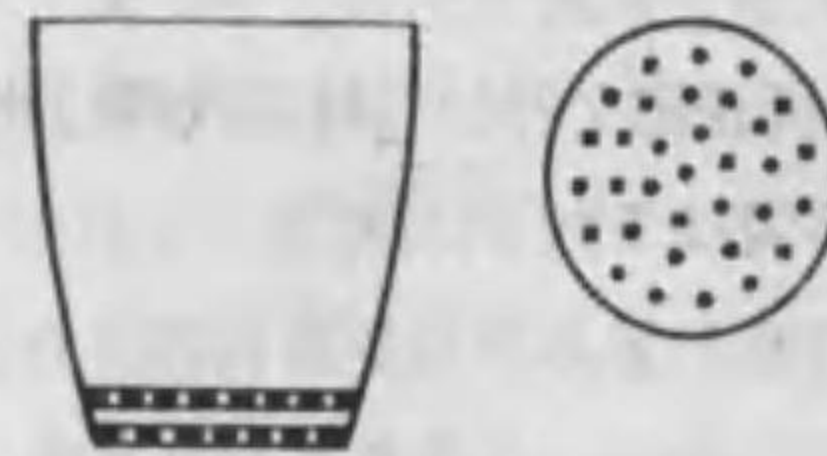
事もある。吸引は通常吸水ポンプを用ひて行ふ。

又最近には第8圖の如きガラス濾過器の用ひられる場合が屢々ある。これは一定の大きさのガラス微粒子を加熱溶融して濾過板としたもので濾紙を用ひる事の出来ぬ場合例へば強い酸やアルカリの溶液を濾す場合などに用ひられる。ガラス濾過器には目の粗密に依り種々なるものがある。



第 7 圖

又沈澱を濾過した後之を加熱する必要がある場合沈澱を濾紙と共に加熱する事を欲せぬ時は濾別坩堝を用ひる事がある。



第 9 圖

之には一般に第9圖の如きゲーチ坩堝が使用される。即ち坩堝の底に多くの細孔があり之に精製したアスベストの薄い層をおきその上に細孔を穿つた圓板を置いて更にその上に又少量のアスベストを敷く。即ちアスベストの層

に依つて濾過を行ひ後坩堝と共に加熱乾燥して重量を測定するのである。

沈澱の洗滌

濾過に依つて母液と分離した沈澱はそのまゝでは未だ完全に母液と分離されておらぬ。たとへ吸引ポンプ等に依つて母液を充分除いたとしてもその沈澱の隙間には母液が多少附着しておりこれを完全に取除く事は不可能である。依つて沈澱より母液を完全に取除くためには沈澱の洗滌を行ふ必要がある。沈澱の洗滌は沈澱並びに母液の種類に依つて多少異なる點もあるが一般に次の如き注意を必要とする。

洗滌に使用する洗液は必要量以上用ひる事は避けなければならぬ。必要量以上に洗液を使用すると沈澱が洗液中に多少溶解する虞れがある。

洗液の分量はこれを一回に多量使用せず成るべく少量用ひて回数を多くして洗滌する。一回の洗液の量は沈澱を覆ふに要する量より少し多い程度に用ふるがよい。洗液を一度に多量使用するより回数を多くする方が能率がよい事は次の計算に依つて明かである。

今沈澱より母液を充分分離した後沈澱に附着する母液の量を u とする。この量は何時でも沈澱に附着して除去出来ぬものと假定する。今この母液中に不純物が x_0 混入してゐるとする。かゝる沈澱に洗液 v を加へて洗滌した後沈澱と洗液を充分分離させるとこの沈澱にはやはり u だけの液が附着する。故にその時附着してゐる不純物の量を x_1 とすると x_1 の量は次の如く表はされる。

$$x_1 = x_0 \frac{u}{u+v}$$

更に又 v だけの溶液を用ひて同様に洗滌を行つた後の沈澱に附着する不純物

を x_2 とすると x_2 の量は次の如く表はされる。

$$x_2 = x_1 \frac{u}{u+v} = x_0 \left(\frac{u}{u+v} \right)^2$$

即ち毎回 v だけの液を用ひて洗滌した場合 n 回洗滌を行つた時の沈澱に附着した不純物の量を x_n とすると x_n は次の如く表はされる。

$$x_n = x_0 \left(\frac{u}{u+v} \right)^n$$

即ちこの式に於て見る如く u は成るべく少に n は成るべく大にする時洗滌は最もよく行はれる事が解る。併し実際には不純物は母液中にあるばかりでなく沈澱物中に吸蔵される場合もあるから上の式の通りには洗滌は行はれぬ。

又洗滌に用ふる洗液としては沈澱を成るべく溶解せぬものを用ふべきでありその爲には沈澱を純粋の水で洗ふより電解質の溶液を用ふるがよい。此の場合の溶液としては成るべく沈澱と共通のイオンを含むものを撰定する。沈澱の溶解度如何に依つてはアルコール等を洗液として用ふる場合もある。

沈澱を洗滌する能率から云ふと沈澱を濾紙上に移してから洗滌するより濾紙上に移す前に傾瀉法に依り繰返し洗滌する方が遙かに有効である。併し傾瀉に依つて充分洗滌された沈澱も必要に依つては濾紙上で更に洗滌を行ふ。

洗滌が充分行はれたかどうか知る必要のある場合には漏斗から流出する洗液の少量を採り尙不純物の混入があるかどうかを試験して若し洗滌が不充分の際には更に洗滌を行ふべきである。

沈澱の乾燥及び灼熱

母液より濾別し洗滌した沈澱は重量分析に於ては之を乾燥又は灼熱した後その重量を測る。

乾燥 沈澱の湿氣を除去するには次の如き方法が用ひられる。

1. 若し沈澱が熱して分解する如き物質の場合には之を乾燥器に入れ硫酸又は鹽化カルシウム等の吸湿作用によつて乾燥させる。或は又乾燥器中を真空にして乾燥させる事も行はれる。但し乾燥器中に於て結晶水を失ふ様な物質ならば之を室内で徐々に乾かす方法を探らねばならぬ。

2. 温度を高めて差支へない場合には 100°C に於て乾燥する事が多く行はれる。之には蒸氣浴を用ひる。蒸氣浴は銅製の二重に作られた箱型のものでその二重壁の間に入れられた水の沸騰に依り内部は常に殆んど 100°C に保た

れる。依つて沈澱を時計皿上にとり之を蒸氣浴中に入れれば常に 100°C の一定の空氣中で乾燥が行はれるのである。

3. 又 100°C 以上の温度で乾燥を行ふには通常空氣浴が用ひられる。之の構造は蒸氣浴と略々同じであるが壁は一重で直火に依つて熱せられるから 100°C 以上の温度に爲し得るのである。空氣浴の壁面は温度が高い爲、沈澱を入れた時計皿又は坩堝等は適當な臺を用ひ直接浴器の床又は壁に觸れぬ様にする事が必要である。温度は浴の中央に寒暖計を挿入して測る。空氣浴では $105^\circ\sim 110^\circ\text{C}$ の温度で乾燥を行ふ場合が多い。乾燥すべき物質を入れる容器としては時計皿、坩堝、秤量壺等が用ひられる。之等は何れも一定時間一定の温度に保つて乾燥させた後乾燥器中で常温まで冷却して秤量する。そして再び熱して同様の乾燥操作を行ひ、前回と重量が一定になつた時完全に乾燥したものとす。

灼熱 濾別した沈澱を灼熱して之を安定な化合物となした後その重量を秤する場合が屢々あるが此の際沈澱が濾紙と共にある時は沈澱と共に灼熱して濾紙を灰化せしめ最後にその重量を差引く方法が行はれる。この場合濾紙は灰分の少ないものを撰び豫め濾紙の灰分だけを測定しておくのである。

沈澱を濾紙と共に漏斗から取出すには注意して沈澱を濾紙で包むやうにしこれを豫め重量の知れた白金製坩堝に移す。若し白金製坩堝の使用が出来ない時は磁製坩堝を用ひる。そして坩堝は粘土製三角管の上のせ下よりブensen 燈で熱するのである。それには初めは弱い火で熱し略々乾燥してから焔を強くして濾紙を炭化させる。但し温度はあまり高くせず坩堝の底が赤くならぬ程度で徐々に炭化を行ふ。濾紙が炭化したらば更にブensen 燈の焔を強くして所要の温度に昇し蓋を除いて濾紙を全く灰化させる。

斯くして炭素が全く灰化したらば焔を消し坩堝を乾燥器中に入れて冷却後秤量する。冷却は坩堝に依つて異なるも通常 $20\sim 30$ 分を要する。

秤量は何れの場合に於ても一回の秤量に止めず乾燥又は灼熱を繰返して一定の重量となるまで行はねばならぬ。

沈澱と濾紙を分離して灼熱する必要がある場合には沈澱を濾紙より注意して坩堝又は時計皿等に掃ひ落し濾紙は之を適當に折つた後白金線で之を捲きブensen 燈にて之を燃焼させ灰化したものを坩堝中に落とし込み然る後此の坩堝を灼熱する。

第2章 器具及試薬

第1節 分析用ガラス器具

今日分析用器としては甚だ多種多様のものが製作、使用されてゐるが斯かる分析用器具類の規格を定めるといふ事は分析操作上、結果の正確を期し得る事、作業の能率を高め得る事及び経費を節約し得る事等の點に於て大いに必要なるものである。依つて先づ昭和七年、社団法人工業化學會に依りガラス器具標準の規格が發表せられ次で昭和十一年工業品規格統一調査會により日本標準規格が定められた。而して更に他のガラス器具類、金屬器具類の規格が引續き制定されんとしてゐる。従つて茲には現在(昭和十三年一月)までに發表せられたものみの記載に止め他の器具類は省略する。下記のものはその名稱及び器具を指定するに必要な數値のみを掲げたのであるが之に依つて他の各部の寸法は自づと定まるのである。即ち稱呼は名稱及び之に併記した數値によるのである。二三の例を挙げれば、

煮沸容量 600 cc の口付高型ビーカーは「口付高型ビーカー 600 cc」。

外徑 80 mm の口付結晶皿は「口付結晶皿 80 mm」。外徑 80 mm、高 30 mm の平型秤量瓶は「平型秤量瓶 80×30 mm」、容量 100 cc、口の内面を磨いたる細口瓶は「磨り細口瓶 100 cc」、栓孔の徑 2.5 mm の A 型一方コックは「A 型一方コック 2.5 mm」但し溝及びゴム環を有するコックは特に之を指定する。表中の(A)、(B)……等は茲に記載する便宜上特に附したもので稱呼には關係のないものである。

尙各部分の詳細なる寸法は日本標準規格第 237 號類別 K 49 を参照の事。

ビーカー

名稱 口付高型ビーカー⁽¹⁾ 口無高型ビーカー⁽²⁾ 口付低型ビーカー⁽³⁾

口無廣口ビーカー⁽⁴⁾ 口付圓錐ビーカー⁽⁵⁾ 口無圓錐ビーカー⁽⁶⁾

煮沸容量 25, 50, 100, 150, 250, 400, 600, 800 cc. 1, 1.5, 2, 3 l.

煮沸容量は安全に加熱し得る液量にて全容量の $\frac{3}{4}$ 乃至 $\frac{1}{5}$ に相當す。

結晶皿

名稱 口付結晶皿⁽⁷⁾ 口無結晶皿⁽⁸⁾

外徑 D(單位 mm) 30, 40, 50, 60, 80, 100, 125, 150, 200, 250

蒸發皿

名稱 口付平底蒸發皿⁽⁹⁾ 口無平底蒸發皿⁽¹⁰⁾ 口付丸底蒸發皿⁽¹¹⁾ 口無丸底蒸發皿⁽¹²⁾

外徑口 D(單位 mm) 30, 40, 50, 60, 80, 100, 125, 150, 200, 250

時計皿

名稱 時計皿⁽¹³⁾ 磨合せ時計皿⁽¹⁴⁾

外徑 D(單位 mm) 40, 50, 60, 80, 100, 125, 150, 175, 200, 250

秤量瓶

名稱 平型秤量瓶⁽¹⁵⁾ 筒型秤量瓶⁽¹⁶⁾ 丸型秤量瓶⁽¹⁷⁾

外徑 d(mm) 35, 50, 80 10, 25, 30, 35, 40 容量 25, 50, 100 cc

高 h(mm) 30, 30, 30 30, 40, 50, 70, 80

丸底フラスコ

名稱 (A) 並口長頸丸底フラスコ⁽¹⁸⁾ (B) 卷口長頸丸底フラスコ⁽¹⁹⁾ (C) 並口短頸丸底フラスコ⁽²⁰⁾ (D) 卷口短頸丸底フラスコ⁽²¹⁾ (E) 並廣口丸底フラスコ⁽²²⁾ (F) 卷廣口丸底フラスコ⁽²³⁾

煮沸容量 (A), (B) 250, 500, 750 cc 1 l (C) 25, 50, 100, 250, 500, 750 cc 1 l (D) 500, 750 cc 1, 1.5, 2, 4, 6, 8, 10 l (E) 50, 100, 250, 500, 750 cc 1 l (F) 250, 500, 750 cc 1, 1.5, 2, 3 l

平底フラスコ

名稱 (A) 並口平底フラスコ⁽²⁴⁾ (B) 卷口平底フラスコ⁽²⁵⁾

(C) 並廣口平底フラスコ⁽²⁶⁾ (D) 卷廣口平底フラスコ⁽²⁷⁾

煮沸容量 (A) 25, 50, 100, 250, 500, 750 cc 1 l (B) 500, 750 cc 1, 1.5, 2, 4, 6, 8, 10 l (C) 50, 100, 250, 500, 750 cc 1 l (D) 250, 500, 750 cc 1, 1.5, 2, 3 l

圓錐フラスコ

名稱 (A) 細口圓錐フラスコ⁽²⁸⁾ (B) 廣口圓錐フラスコ⁽²⁹⁾

煮沸容量 (A) 25, 50, 100, 200, 300, 500, 750 cc 1, 1.5, 2, 3, 5 l (B) 100, 200, 300, 500, 750 cc 1, 1.5, 2 l

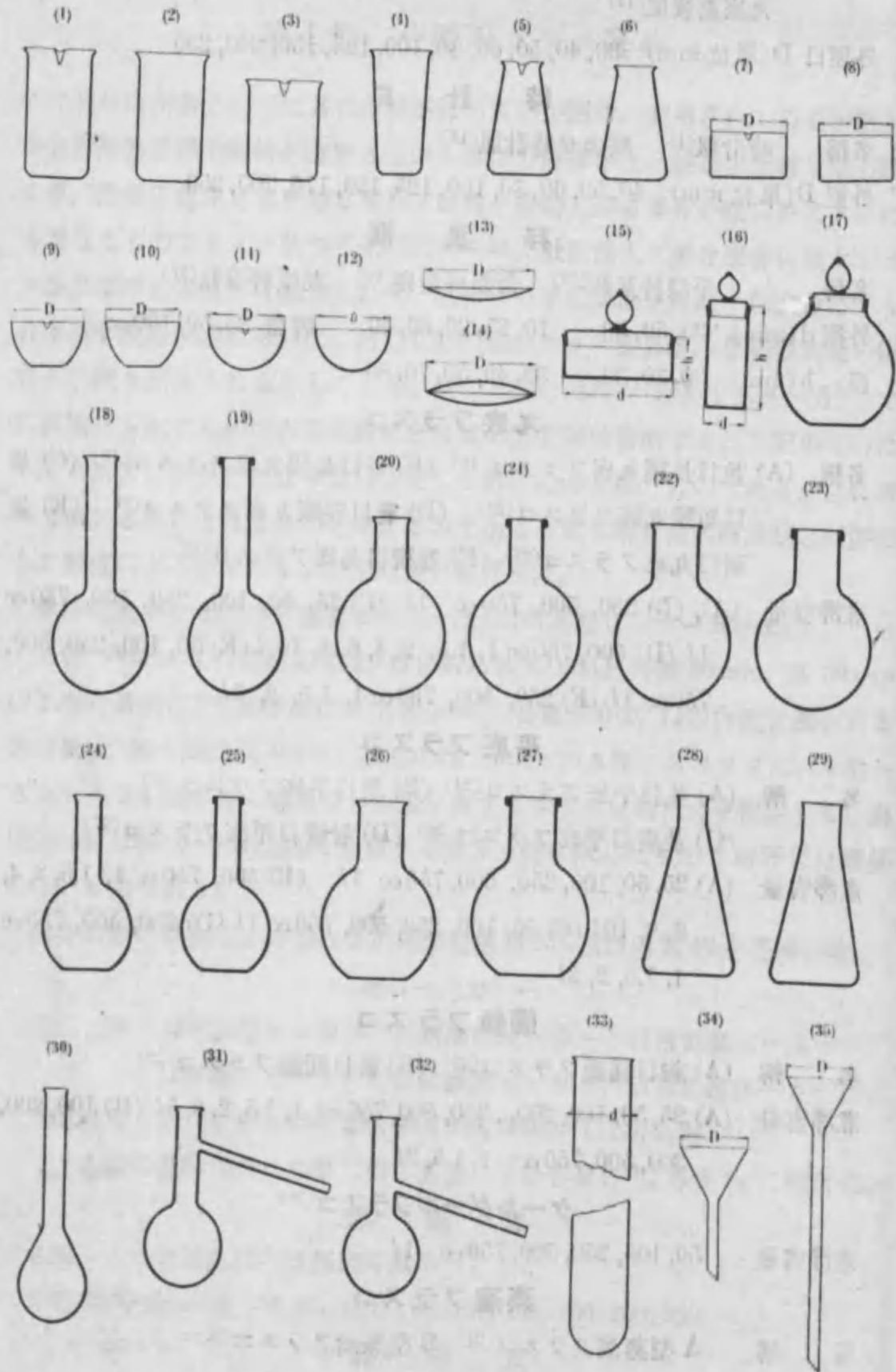
ケールダールフラスコ⁽³⁰⁾

煮沸容量 50, 100, 250, 500, 750 cc 1 l

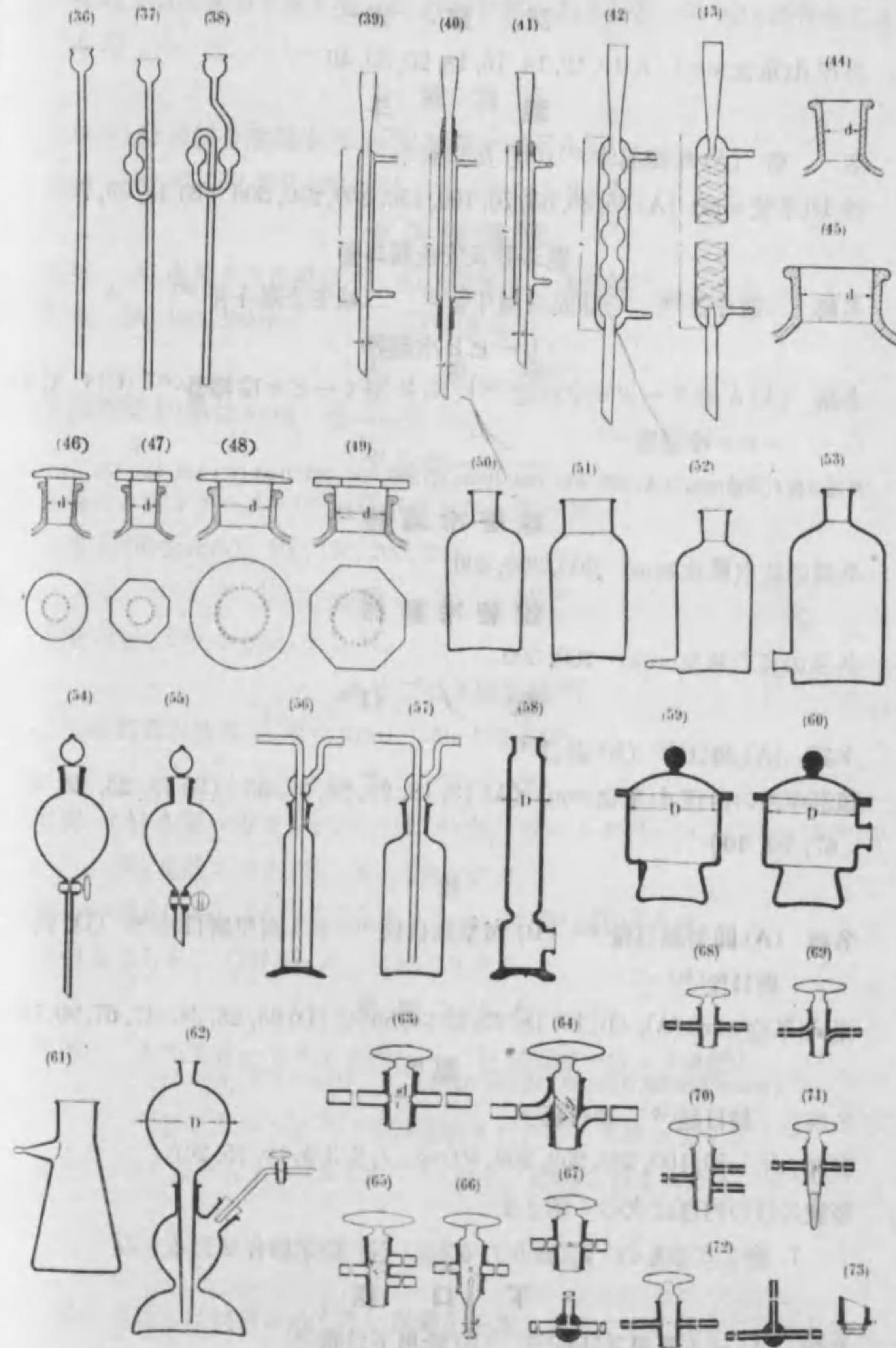
蒸溜フラスコ

名稱 A 型蒸溜フラスコ⁽³¹⁾ B 型蒸溜フラスコ⁽³²⁾

分析用ガラス器具(I)



分析用ガラス器具(II)



煮沸容量 20, 30, 50, 100, 250, 500, 750cc 1, 1.5, 2, 4l

試験管⁽³³⁾

外径 d(単位 mm) 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 30, 40

漏斗

名稱 (A) 短脚漏斗⁽³⁴⁾ (B) 長脚漏斗⁽³⁵⁾

径 D(単位 mm) (A) 35, 45, 55, 70, 100, 150, 200, 250, 300 (B) 45, 55, 70

漏斗管及安全漏斗管

名稱 漏斗管⁽³⁶⁾ 一球安全漏斗管⁽³⁷⁾ 二球安全漏斗管⁽³⁸⁾

リービヒ冷縮器

名稱 (A) A型リービヒ冷縮器⁽³⁹⁾ (B) B型リービヒ冷縮器⁽⁴⁰⁾ (C) C型リービヒ冷縮器⁽⁴¹⁾

外筒の長 l(単位 mm) (A) 200, 400, 700, 1000 (B) 200, 400, 700, 1000 (C) 230, 430, 730, 1030

球管冷縮器⁽⁴²⁾

外筒の長 l(単位 mm) 200, 300, 400

蛇管冷縮器⁽⁴³⁾

外筒の長 l(単位 mm) 200, 300

瓶ノ口*

名稱 (A) 細口⁽⁴⁴⁾ (B) 廣口⁽⁴⁵⁾

頸部中央の内径 d(単位 mm) (A) 13, 18, 23, 28, 38, 55 (B) 18, 23, 28, 47, 67, 90, 100

栓

名稱 (A) 圓型細口栓⁽⁴⁶⁾ (B) 角型細口栓⁽⁴⁷⁾ (C) 圓型廣口栓⁽⁴⁸⁾ (D) 角型廣口栓⁽⁴⁹⁾

径 d(単位 mm) (A), (B) 13, 18, 23, 28, 38, 55 (C) (D) 23, 28, 38, 47, 67, 90, 100

瓶*

名稱 細口瓶⁽⁵⁰⁾ 廣口瓶⁽⁵¹⁾

容量(約) 50, 100, 200, 250, 300, 500cc 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20l

※瓶の口の内面は次の3種とす

1. 磨らざるもの
2. 磨りたるもの
3. 栓と磨合せたるもの

下口瓶

名稱 (A) ゴム管用下口瓶⁽⁵²⁾ (B) 栓用下口瓶⁽⁵³⁾

容量(約) (A) 100, 250, 500cc (B) 1, 2, 5, 10l

瓶の上口は次の2種とす 1. 内面を磨らざるもの 2. 栓と磨合せたるもの

分液漏斗

名稱 (A) 長脚分液漏斗⁽⁵⁴⁾ (B) 短脚分液漏斗⁽⁵⁵⁾

容量 (A) 50, 100, 250, 500cc 1l (B) 500cc 1, 2.5, 5l

ガス洗滌瓶

名稱 (A) 壺付ガス洗滌瓶⁽⁵⁶⁾ (B) 壺無ガス洗滌瓶⁽⁵⁷⁾

容量 (A) 100, 200cc (B) 500cc 1l

乾燥塔⁽⁵⁸⁾

上部外径 D(単位 mm) 40, 45, 55, 75

デシケーター

名稱 デシケーター⁽⁵⁹⁾ 横口デシケーター⁽⁶⁰⁾

内径 D(単位 mm) 100, 150, 200, 250

吸引瓶⁽⁶¹⁾

容量(約) 200, 500cc 1, 2, 3l

キツブガス發生器⁽⁶²⁾

上部球状部の外径 D(単位 mm) 140, 170, 210

コック

名稱 (A) A型一方コック⁽⁶³⁾ (B) B型一方コック⁽⁶⁴⁾ (C) 二方コック⁽⁶⁵⁾

(D) 尾状コック⁽⁶⁶⁾ (E) 三方コック⁽⁶⁷⁾

栓孔の径 d(mm) (A) 1.5, 2.5, 4, 6, 8, 10, 15, 20 (B) 2.5, 4

(C) 1.5, 2.5, 4 (D) 2.5, 4 (E) 2.5, 4, 6

毛管コック

名稱 A型毛管一方コック⁽⁶⁸⁾ B型毛管一方コック⁽⁶⁹⁾
(栓孔が軸に直角のもの) (栓孔の中心線と軸との角度約45度のもの)

毛管二方コック⁽⁷⁰⁾ 毛管尾状コック⁽⁷¹⁾ 毛管三方コック⁽⁷²⁾

溝及「ゴム」環ヲ有スル「コック」⁽⁷³⁾ハ注文ノ際特ニ指定スルモノトス

第2節 試薬

一般に分析には純度の最も高い試薬を使用し其の上その純度に注意を拂ふ

のが原則である。不純物を含有せざる試薬はまづないのであるからこの不純物が分析結果に如何に影響するかを常に注意する事が必要である。分析結果に悪い影響を及ぼす不純物が含有せられて居る場合は精製して使用するか或は白試験を行つて分析結果を補正するのである。白試験を行ふ場合は多量の試薬を一度に購入し分析試料を採取し分析を行ひ其結果を各試薬壘上に記載して置くこと便利である。

市販の化学薬品は純度或は用途に従ひ数種の等級に分たれ販賣せられて居る。純度表示方法並に試験法は各製造所で夫々異つて居る。不純分を百分率で記す事もあれば又符號で示す事もある。鹿印(鹿化学製薬所、小島商店)、犬印(小西商店)等の薬品に於ては保証付(G.R.)が純度最も高く分析用に適し之に次ぐものが最純品(E.P.)で分析用に或は純度をさほど必要とせざる化学研究用に用ひられ純(pure)品は一般化学用に用ひられ普通品と云ふのは工業用品又は精製した工業用品で純度が最も低いものとせられて居る、この他日本薬局法に準じて製造して居る局方品もあるし又發熱測定用試薬、溫度檢定用試薬、指示薬用試薬、 $[H^+]$ 測定用試薬、微量分析用試薬等の如く夫々特殊目的の爲に調製せられて居るものもある。製造者の分析結果は往々信頼し難い場合があつて著者の経験でも保証付の品必ずしも純度が高くないし又純品、普通品が保証付より良い事があつた。

獨乙國カールバウム社製品は品名の次に“Kahlbaum”の符號を附したものが同社製品中最高純度を有し品名の次に“Kahlbaum” zur analyse と記したものは之と同程度の品位であつて特に分析用に適する品である。更に分析に供する便宜上特別の検査を行ひ検査成績表を添へたものもある。薬品名の次に zur analyse のみを附した品は一般分析用の純良な品位のものである、für wissenschaftliche Zwecke は研究用品であり reinst は最純品、r.in は純、gereinigt は精製品、techn. は普通品又は工業用品である。而して純度はこの順序で悪くなつて居るのである、又最近獨乙國 E. Merk 社は自會社の試験法に依る不純物の最大限度の%を示した保証表付の高級薬品を販賣し始めた分析者をして自ら分析する手数を省かせる爲である。

文献 第五改正第二版日本薬局方註解—小島化学株式会社試験部：化学薬品試験規格集(1936)—小西宗七商店薬品試験部編纂：SSK 化学薬品規格(1934)—E. Merk：Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit 4

auf 1931—B. L. Murray：Standards and Tests for Reagent Chemicals (2nd. Ed.)—J. Rosein：Reagent Chemicals and Standards (1937)—Um. Chem. Soc. Committee on Guaranteed Reagents：Ind. and Eng. Chem., anal. Ed. 5,289, 1933.

蒸溜水 分析には多量の水を使用するから極めて微量の不純分と雖も蓄積して分析結果に相當の誤差を與へる事になる、實驗室にて使用する蒸溜水は比電導度 $1\sim 3 \times 10^{-6}$ で 1l の水を白金皿で蒸發する際残る固形分が 1mg 以下のものである。蒸溜水は CO_2 , O_2 , N_2 , NH_3 等を含有してゐる事がある。之等のない水が必要な場合は蒸溜並冷縮の際特別の注意を拂ひ製造する事が必要である。蒸溜水は錫で内面を覆つた容器に貯藏し錫管で取出すがよい。又ガラス容器を用ふる場合はまづ之を洗滌液で次に蒸氣で洗滌して之に保存するが上質のガラスでも水に溶解して來るから分析には常に新鮮な水を使用する様に心掛くべきである。

酸類 高品位の市販品が得られるからして一般用途には特に蒸溜精製する必要を認めない。アムモニア水はガラスを次第に侵して不純になり又空氣中の炭酸瓦斯を吸つて炭酸アムモニウムを含む様になるから Ca, Mg と共有する Al の定量には分析結果に著しき誤差を起す事になる、斯かる場合は消石灰を加へ CO_2 を固定し蒸溜精製する事が必要である。特殊の場合は金、白金、セレン製容器或はガラス容器の内面をパラフィン、セレン等で覆ひ入れる事もある、第 2 表は市販の濃酸及アムモニアの濃度表である。

乾燥劑 廣く用ひられて居る乾燥劑は鹽化カルシウム、硫酸、五酸化燐等で過鹽素酸マグネシウムの無水物及三水和物も用ひられ、時には酸性白土より調製したアドソール、灼熱したアルミナ、酸化カルシウム、熔融した苛性加里も用ひられてゐる。鹽化カルシウムには粒狀鹽化カルシウムと熔融鹽化カルシウムとある。粒狀をしてゐるものは $200^\circ C$ で乾燥して作つたもので約 25% の水分を含んで居る、熔融して無水物としたものは乾燥力は強いが製造中一部分解し酸化カルシウムを含有してゐる事がある。この點は炭酸瓦斯を定量する場合に留意しなければならぬのであつて假令炭酸ガスで鹽化カルシウムを豫め處理するも表面にとゞまり水分を吸収すると内部に残存する酸化カルシウムが表面に出て來るのである。鹽化カルシウムは強い乾燥劑でない、又使用溫度が高くなると乾燥力が弱る。水蒸氣で飽和せられた空氣をまづ粒

状鹽化カルシウムで充分乾燥し次に硫酸で乾燥すると空気 1l に就き 0°C で 0.3mg (飽和せる時含まれて居る水の 6% に相當す), 15°C で 1mg (8%), 30°C で 3.3mg (11%) の水分が硫酸に吸収せられるのである。

硫酸は鹽化カルシウムより乾燥力が大である, 30°C 以上になると多少弱る, 鹽化カルシウムで乾燥した空気を更に硫酸に通ずると残留水分が吸はれる事は前述の通りである, 硫酸は亞硫酸を含むことがあるが乾燥した空気を通じて除去することが出来る。

五酸化燐 最も強力な乾燥剤で高度の乾燥を欲する時に用ひらる。濃硫酸 (93%以上) に依り乾燥せられた空気は五酸化燐で更に水分をとられるのである。五酸化燐は水分を吸ふにつれて粘着液を生じてその表面を覆ひ或は容器の管を塞ぐに至るのでガラス綿を交互にゆるやかにつめ且つガスを豫め硫酸, 三水和過鹽素酸マグネシウム等で乾燥した後通すのである。

過鹽素酸マグネシウム 五酸化燐に劣らぬ乾燥力を有し粒状中性であつて水素, 酸素, 窒素, 鹽素, 鹽化水素, 硫化水素, 飽和並不飽和炭化水素等の乾燥に使用せらる。

以上之等の乾燥剤を秤量する場合には色々容器があるが軽いガラス栓付の U 字管を使用する事が多い。鹽化カルシウムはゆるくつめ粉末の飛ぶ事を防ぐ爲に上部に石綿の栓をする。硫酸の場合は U 字管の $\frac{2}{3}$ 程をガラス球等をつめこのガラス球を濕し曲れる部分を満すに充分な硫酸を加へる, 五酸化燐はガラス毛又は石綿と交互にゆるやかにつめ且つガスが多量の水分を含む時は他の乾燥剤で乾燥した後五酸化燐に通すのである。

炭酸ガスの吸収剤 一般に用ひられてゐるものは苛性カリ溶液 (2+3), ソーダ石灰 (1+2), ソーダ石綿, 固體苛性ソーダ等である。苛性ソーダ溶液は炭酸ガスを吸収して生ずる炭酸ソーダが炭酸カリより溶解度が小である爲用ひられて居らぬ。

苛性カリ溶液 (2+3) 以前からよく用ひられて来たが取扱が多少不便でガスを早く通ずる事が出来ぬのみならず水を放出し易い爲定量分析には餘りよい吸収剤でない。

ソーダ石灰 (1+2) 苛性ソーダ溶液に生石灰を加へ蒸發乾潤し灼熱し 2 min に粉碎したものである, 2% の水を含む時が最も吸収率がよい, 炭酸ガスを吸ふと膨脹するから容器にはゆるやかに詰める。然し乾燥空気を通ずる

とソーダ石灰から水分がとられて行くから下記のソーダ石綿, 固體苛性ソーダの方が吸収剤としてよい。

ソーダ石綿 1l に 1kg の苛性ソーダを溶かしこの溶液 500cc に對し 1kg の粉状苛性ソーダを加へる。次に細片の石綿を加へて溶液を之に吸はせ空気が浴で約 4 時間 150~180°C に加熱する, 加熱中も石綿を加へる, 加熱後約 1~2mm 減壓で使用のは約 0.5mm 篩目に碎く。ソーダ石綿はソーダ石灰の 4 倍の吸収力を有しそのもの重量の 20% の炭酸ガスを吸ひ飽和せられると變色する, ソーダ石綿は分析用に適した CO₂ の吸収剤である。

固體苛性ソーダは約 1~4mm に碎いて用ふ, ソーダ石灰ソーダ石綿より優れて居ると言ふ人もある, 約 30% の水分を吸ふが乾燥空気を送ると水を放出するから乾燥したガスを必要とする時は次に適當な乾燥剤を置く必要がある。

溶液の濃度

溶液の濃度の表はし方に色々あるが分析で用ひられてゐるもの二三に就て述べやう。

規定 (N) 溶液 1l 中に溶解してゐる溶質の量を g 當量數で表はす濃度の表はし方は分析に於て最もよく用ひられる, 溶液 1l 中に溶質 1g 當量を含むものを 1 規定液 (N) と言ひ 0.5, 0.1, 0.05 N ($\frac{N}{2}, \frac{N}{10}, \frac{N}{20}$) 等と共によく用ひられてゐる濃度である。同じ溶質でもその作用が異なる時は 1 規定液の調製に要する量が異なる, 例へば HIO₃ は酸として作用する時は 1g 分子を 1l に溶解すればよいが酸化剤として作用する時は $\frac{HIO_3}{6}$ 即ち 1g 分子の $\frac{1}{6}$ を 1l に溶かさなければならぬ。

モル (M) 溶液 1l 中に溶解してゐる溶質のモル數で濃度を表はす事が屢々ある, 例へば溶質 1g 分子を含むものを 1 モル溶液と言つて居る。

重要百分率 溶液 100g 中の溶質の g 數で濃度を表はし何% (重量) 溶液と言つてゐる, 概略の濃度でよい場合には溶液 100cc に溶質 10g を含む時を 10% 溶液と言ふ事が屢々あるが正しき表はし方でない。

容量百分率 溶液 100cc 中の溶質の cc 數を以て何% (容量) 溶液と言ひ溶媒溶質共に液體の場合に用ひられる, 例へば 20cc のアルコールを水で稀釋して 100cc の溶液とした場合にこの溶液は 20% (容量) のアルコールを含むと言つて居る。

分子率 溶液の各成分の分子数の和を1とし各々その幾割なるかを表はすものであつて例へば二つの物質が夫々 n_1 モル, n_2 モル混じて一つの溶液を作つてゐる時各の分子率は夫々 $n_1/(n_1+n_2)$, $n_2/(n_1+n_2)$ である。

比重 別編参照

単位容積中のg数 この實用濃度はよく用ひられる表はし方である。溶質例へば AgNO_3 25g を 1l に溶解せる場合には 1l 中に AgNO_3 25g を含む溶液又は 1cc, 25mg 溶液と言ふ。溶液 1cc が定量物質の或る量に相當する様に調製し一定量の試料の滴定に要した溶液の cc が直ちに百分率を表はす様に工夫する事も屢々ある。

強酸及強アンモニア溶液に於て概略の濃度を示す必要がある時にその比重を () にて包む事がある, 例へば硝酸 (比重 1.41) の如し。又稀酸及稀アンモニア溶液の場合には強酸と蒸溜水との容量混合割合を () 内に示す方法が用ひられて居る。例へば硝酸 (1:9) は硝酸 (比重 1.41) 1 容と蒸溜水 9 容と混合して調製せる硝酸溶液の意味である。この濃度の表はし方は同時に調製法を表はし簡便で工業分析に於て廣く採用せられて居る。又重量比で混合する場合には前記の容量比で混合する場合と區別し例へば苛性加里水溶液の場合に苛性加里溶液 (1+3) と記す事もある。

酸類及アンモニア水の濃度表

	分子量	% (重量)	比重	1cc 中の酸又はアンモニアのg数	規定度	1N溶液1lの調製に要するcc数
鹽酸	36.466	35 以上	1.18	0.41	11.3	88.9
硝酸	63.061	68.70	1.41	0.97	11.5	65
硫酸	98.08	94 以上	1.83	1.72	35.1	28.5
過鹽素酸	100.475	70	1.66	1.16	11.6	85.9
弗化水素酸	20.008	46 以上	1.15	0.53	26.5	37.7
磷酸	98.043	85 以上	1.69	1.44	14.7—44	22.7—68.1
沃化水素酸	127.94	45	1.48	0.67	5.2	191
臭化水素酸	80.924	40	1.48	0.55	6.8	147
醋酸	60.032	99.5 以上	1.05	1.04	17.4	57.7
水酸化アンモニウム	35.047	27% NH_3 (55.6% NH_4OH) 以上	0.90	0.24 (0.5 NH_4OH)	14.3	70.9

第3章 定性分析

第1節 乾式法に依る固體試料の豫備試験

試料が固體の場合は先づ鐵製乳鉢等を用ひて粗粒とした後瑪璃乳鉢で細粉する。水又は酸に溶け易いものゝ時は餘り細粉にしなくても良い場合もある。試料が溶液の時は其一部を採つて蒸發乾涸する。之を用ひて先づ大體の見當を付ける爲に次の様な豫備試験を行ふ。

(1) **灼熱試験** 一端閉塞の硝子管中で灼熱 少量の試料を直径 6~8mm, 長約 10cm で一端を閉塞した硬質硝子管に入れて初めは徐々に, 後次第に強熱して試料の變色模様, 氣體發生の有無, 溜出物の有無, 昇華物の生成, 殘留物の状態等を觀察する。

試料が變色した場合は 1) 黒變した時は有機物又は酸化物に變化して黒色になるもの, 2) 熱時黄色で冷時白色になるのは ZnO , SnO_2 , 3) 熱時褐赤色で冷時赤色になるのは PbO , 4) 熱時灰色で冷時赤色になるのは Fe_2O_3 等である。 **溜出物を生じた場合は** 1) 發生する水分には結晶水と, 試料が分解の結果生じたものとある, 2) 其水分が酸性であれば揮發性酸, 3) アルカリ性であればアンモニアが存在する。 **ガスを發生した場合は** 1) 無色無臭ならば O_2 , CO_2 , CO 等である。 O_2 は鹽素酸等のアルカリ金屬鹽, 或種の硝酸鹽, 過酸化物等から生じマッチの餘燼を再燃させる。 CO_2 は炭酸鹽, 蓆酸鹽等から生じ石灰水を白濁させる。 CO は蓆酸鹽其他の有機化合物から生じ點火すると青色燄を發して燃へる。 2) 無色有臭ならば NH_3 , H_2S 等で特有の臭氣に依つて判定する事が出来る。 NH_3 はアンモニウム鹽から, H_2S は含水硫化物から生ずる。焦臭ガスであつたならば有機化合物の炭化に依つて生じたのである。 3) 有色ガスは NO_2 , Cl_2 , I_2 等である。 NO_2 は亞硝酸鹽, 硝酸鹽から生じ赤褐色刺戟臭がある。 Cl_2 は鹽化物の酸化に依つて生じ黄綠色で刺激性の特臭がある。 I_2 は紫色である。 **昇華物を生じた場合は** 1) 白色昇華物はアンモニウム鹽, Hg_2Cl_2 等である。 2) 結晶性白色昇華物は HgCl_2 , As_2O_3 , SeO_2 等である。 3) 黒色の砒素鏡は As である。 4) 黒色昇華物は HgS , Hg , Se 等である。 HgS は摩擦すれば赤くなる。 Hg は滴狀になる。 Se は其の縁が赤色である。 5) 黄色昇華物は As_2S_3 , S 等である。 As_2S_3 は熱時暗色で冷時

は黄赤色である。Sは多硫化物等からも生じ熱時暗黄褐色で冷時黄色である。

又一端を閉塞した硝子管中に試料と重硫酸カリウムを混じて熱するとガス発生の状態は大體同様であるが試料中に弗化物を含む場合は無色の HF を発生し之は硝子壁を腐蝕する。

開管中で灼熱 硬質硝子の直径 7~8 mm, 長 8~10 cm 位のものを採り一端から 3~4 cm 位の所から約 120~130° 曲げて此部分に少量の試料を入れ前記の場合同様に加熱して其の時起る現象を観察する。此場合は空氣が良く通るので酸化が行なはれ易いのである。揮發し易い白色の昇華物を生じたならば As_2O_3 , SeO_2 等である。揮發し難い白色の昇華物を生じたならば Sb_2O_3 , Sb_2O_4 等である。 SO_2 ガスを発生したならば之は金屬の硫化物又は遊離 S からである。Te が存在する時は白煙を生ずる。

(2) **硼砂球及燐鹽球試験** 硼砂又は燐鹽を白金線の端に造つた環中で熔融
 硼 砂 球

元素	酸 化 焰		還 元 焰	
	熱 時	冷 時	熱 時	冷 時
Mn	堇 色	堇 赤 色	無 色	無 色
Ni	堇 色	赤 褐 色	無 色	灰 色
Co	青 色	青 色	青 色	青 色
Cu	綠 色	青綠乃至青色	無 色	赤 色
V	帶 黄 色	綠 黄 色	帶 褐 色	綠 色
Cr	暗黄乃至赤色	綠 色	綠 色	綠 色
U	黄 赤 色	帶 黄 色	暗 綠 色	暗 綠 色
Mo	帶 黄 色	無 色	褐 色	暗 褐 色
W	黄乃至無色	無 色	黄 色	黄 褐 色
Ti	帶 黄 色	無 色	黄 褐 色	黄 褐 色
Fe	黄 赤 色	黄乃至無色	帶 綠 色	帶 綠 色

する。之に少量の試料を附着して酸化焰, 又は還元焰中で加熱して熔融物の熱時の色, 又冷却した後の色等を観察する。其結果表に依つて含有する金屬元素の見當をつける事が出来る。

燐 鹽 球

元素	酸 化 焰		還 元 焰	
	熱 時	冷 時	熱 時	冷 時
Mn	堇 色	堇 色	無 色	無 色
Co	青 色	青 色	青 色	青 色
Cu	綠 色	青綠乃至青色	無乃至帶綠色	赤 色
Mo	帶 黄 色	無 色	褐 綠 色	綠 色
Cr	赤色, 次に暗綠色最後に綠色		酸化焰と同様, 但し着色濃厚	
V	暗 黄 色	黄 色	帶 褐 色	綠 色
U	黄 色	黄 綠 色	汚 綠 色	綠 色
Ti	帶 黄 色	無 色	黄 色	堇色, $FeSO_4$ と共存する時は赤色
W	帶 黄 色	無 色	汚 綠 色	青色, $FeSO_4$ と共存する時は血赤色
Ni	帶 赤 褐 色	黄乃至帶赤黄色	赤乃至帶赤黄色, $SnCl_2$ と共存する時は灰白色	
Fe	黄赤色, 次に黄綠色, 最後に帶褐色となる			

(SiO_2 は骸骨狀の珪土骸となりて球上に浮ぶ)

(3) **焰色試験** 先づ白金線を濃鹽酸中に浸した後酸化焰で灼熱し, 焰に色がつかなくなる迄此操作を繰返して白金線を清淨にする。此白金線に少量の試料を附着して酸化焰中に挿入する。試料はなるべく鹽化物の溶液が良い。

焰 色 反 應

黄色……Na	青色……Se,	青綠色……Tl, Cu
黄赤色……Ca	※堇色……K, Rb, Cs	淡青色……As, Sb, Pb
深紅色……Sr, Li	黄綠色……Ba, (H_3BO_3)	

※ Na が共存する時はコバルト硝子を通して観察する。

此時燄につく色を見て表に依り存在する元素を知る事が出来る。

此反應は極めて鋭敏である。燄色反應を呈する元素が共存する場合は分光器を用ひて其のスペクトルを検すると確實である。

(4) 吹管に依る木炭上での灼熱試験 試料だけを木炭上で加熱 朴炭に深さ3~6mm程度の小孔を穿ちて試料を入れ吹管を用ひて酸化燄で熱する。此試験の主な目的は此處に生ずる燄の性質である。

試料が爆發又は点火した場合は硝酸鹽、鹽素酸鹽、過鹽素酸鹽、過マンガン酸鹽、過硫酸鹽等を含有する。有臭ガスを發した場合は 1) SO_2 の臭を有すれば亞硫酸鹽、2) 蒜の臭を有すれば As が存在する。燄を生じた場合は 1) 燄が熱時暗黄色で冷時黄色ならば Pb, Bi, 2) 熱時黄色で冷時は白色、又 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液で濕した後灼熱して綠色を呈すれば Zn, 3) 褐色ならば Cd, 4) 白色で試料の近傍に密に附着し $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液で濕した後灼熱して青綠色を呈すれば Sn, 5) 白色で試料から遠ざかつた所に生じ之が揮發し易ければ As, 6) 白色で白煙を生ずれば Sb である。金屬粒を生じたならば尙次に記す試験を行ふ。

試料に炭酸ナトリウムを混ぜて木炭上で加熱 朴炭に前記同様に孔を穿ち之に試料及約2倍量の Na_2CO_3 を入れて灼熱する。此試験では燄と同時に金屬粒を生ずるので此性質を観察するのが主な目的である。熔融した塊を木炭から分離して瑪瑙乳鉢中で水を加へて粉碎し更に水を加へて水篩する。金屬粒を生じた場合は次の金屬が存在する故其の性質を観察する。1) Ag ならば銀白色で展性があり熔融し難い。2) Pd ならば白色で展性があり熔融し易い。3) Cu ならば赤色粒又は赤色の光輝ある薄板になる。4) Au ならば黄金色の粒で展性があり熔融し難い。5) Fe, Ni, Co 等ならば灰白色で磁性を有する薄片になる。不熔融殘渣を生じた場合は之に $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 (1:10) 1滴をつけて酸化燄で灼熱すると次の元素を含有すれば特有の色を呈する。1) Al 及珪酸鹽は青色になる(テナール青)。2) Zn は綠色になる(リンマン線)。3) Sn は青綠色になる。4) Mg は淡紅色になる。5) Ti は帶黄綠色になる。6) Ca, Sr, Ba 等は灰色である。

(5) 炭酸ナトリウム及硝石と共に熔融試験 白金板上に少量の Na_2CO_3 及 KNO_3 を載せて加熱熔融した後少量の試料を加へて再び熔融する。熔融物が純黄色ならば Cr, 青綠色ならば Mn を含有する。此試験は屢々稀有元素の檢

出に應用される。此目的の時は稍々多量の試料を採り白金板又は磁器片上で上記の様に熔融した後水に溶解する。必要あらば濾過し濾液に H_2SO_4 を加へて酸性とし其溶液數 cc 中に Zn 片を入れて溶液の變色模様を観察する。Mo が存在する時は溶液は最初群青色であるが徐々に黒褐色に變ずる。V は最初青色であるが後に綠色となる。W は徐々に蒼空色になる。

第2節 濕式定性分析

(1) 試料の溶解 乾式法に依る固體試料の豫備試験の部に記した細粉試料を水で處理する。全部溶解した場合は其の溶液を用ひて後記の如く濕式分析を行ふ。水に不溶解の部分がある時は之に HCl を加へて加温する。鑽石類は HCl に溶解し易い。此場合 Cl_2 を發生する時は過酸化物を、又 CO_2 を發生する時は炭酸鹽を、 H_2S を發生する時は硫化物を含有する事を示す。HCl にも溶解しない時は HNO_3 を加へて加温する。試料中に第一屬金屬を含有する疑ある時は HCl 處理を行はないで直ちに HNO_3 處理を行ふが便利である。金屬、合金等の溶解も亦 HNO_3 を最初から用ひる方が便利な場合もある。

試料が金屬の場合ならば Mg, Zn, Fe, Al, Mn, Co, Sn, Ce, Cr, Cd 等は HCl に溶解し易い。又 Ni, Pb, Cu, Bi, Hg, As, Ag 等は HNO_3 に溶解し易い。Co, Cd は HNO_3 にも溶解し易いが Sn, Sb 等は HNO_3 で處理すると一度溶解した後不溶解性の酸化物に變ずる。王水は Ag 以外の總ての金屬を溶解する。

王水にも溶解されないものがある時は濾過して不溶解殘渣を熔融處理を行つて分解した後先に得た濾液に合して分析する。

熔融劑は試料の性質を考慮に入れて適當に選ばなければならない。酸性物質には一般に Na_2CO_3 1 + K_2CO_3 1 が用ひられる。尙酸化劑が必要な場合は Na_2CO_3 に KNO_3 , Na_2O_2 等を混じて用ひる。鹽基性物質には KHSO_4 を用ひる。其他特殊の熔融劑を使用する事もある。但し Na_2O_2 又は多量の KNO_3 を混じた場合は白金坩堝は使用出来ない。Si を多量に含むもので酸に溶解し難いものは熔融しても良いが H_2SO_4 及 HF を用ひて簡単に分解し得る事もある。但し此場合は Si は揮散する。次に溶解し難い試料の例 2, 3 に就て記す事にする。

珪酸鹽は試料を 5~10 倍量の熔融劑 (Na_2CO_3 1 + K_2CO_3 1) と共に熔融

し其熔融物を HCl で酸性にして溶解する。然しアルカリ金属の検出を行ふ場合は白金坩堝中で試料に少量の H_2SO_4 及 HF を加へて分解する。弗化物は濃 H_2SO_4 を加へ加熱蒸發して分解する。 SnO_2 は熔融合剤 (K_2CO_3 3+S 2) と共に磁製坩堝中で熔融して分解する。之を水で浸出すると Sn は SnS_3^{2-} となつて溶解するが之を酸性にすると SnS を沈澱する。Fe, Al, Cr, Ti 等の酸化物の灼熱したもの又は天然産の酸化物(銅玉石等)は $KHSO_4$ と共に熔融して分解する。クロム鐵礦は熔融合剤 (Na_2CO_3 1+ Na_2O_2 1) と共に熔融して分解する。或種の鐵合金で酸に侵され難いものは Na_2CO_3 に少量の KNO_3 を混じたもの又は Na_2CO_3 に Na_2O_2 を混じた熔融合剤を用ひる。Au, Pt, Ir 等含有する試料は王水で處理した後析出した $AgCl$ を濾過し NH_4Cl を加へて蒸發乾涸する。之に少量の HCl を加へて抽出すると Pt, Ir 等は残渣中に残り Au 其他の通常元素は鹽化物となつて溶液中に移る。

(2) 陽イオンの検出法 分析する物質は水溶液又は弱酸性溶液とし分屬試薬を加へて次の六屬に分つ(Tl, Ge, Pt, Au, Ir, Rh, Mo, Pd, Os, Te, Se, In, Ta, Nb, Ga 等の稀有元素を含まない場合)。

第一屬 稀 HCl を加へて沈澱させる。Ag: $AgCl$, Hg(第一): Hg_2Cl_2 , Pb(一部分): $PbCl_2$

第二屬 第一屬の沈澱を濾別した濾液に H_2S を通じて沈澱させる。更に此沈澱は黄色硫化アンモニウムで處理して之に溶解しない a 類と溶解する b 類とに分つ。(a) Hg(第二): HgS , Pb: PbS , Cu: CuS , Bi: Bi_2S_3 , Cd: CdS . (b) Sn: SnS 又は SnS_2 , Sb: Sb_2S_3 又は Sb_2S_5 , As: As_2S_3 又は As_2S_5 .

第三屬 第二屬の沈澱を濾別した濾液を酸化した後 NH_4Cl 及 NH_4OH を加へて沈澱させる。Fe: $Fe(OH)_3$, Cr: $Cr(OH)_3$, Mn(一部分): H_2MnO_3 , Al: $Al(OH)_3$, Ti: $Ti(OH)_3$. 磷酸が存在する場合には第四屬以下の元素も此處で沈澱する。稀土類元素が存在すれば此處で水酸化物となつて本屬と同時に沈澱する。

第四屬 第三屬の沈澱を濾別した濾液に $(NH_4)_2S$ を加へて沈澱させる。Ni: NiS , Co: CoS , Mn: MnS , Zn: ZnS .

第五屬 第四屬の沈澱を濾別した濾液に $(NH_4)_2CO_3$ を加へて沈澱させる。Ba: $BaCO_3$, Sr: $SrCO_3$, Ca: $CaCO_3$.

第六屬 第五屬の沈澱を濾別した濾液に残留する。Mg, Li, Na, K, Rb, Cs.

NH_4^+ は原試料の一部を用ひて別に検出する。

分析操作 試料は普通 0.5~1g を使用し(1)に従つて溶解し弱酸性溶液とする。試料中に有機物を含有する時は後記の操作上に妨害をなす故斯る場合は試料を灼熱、又は H_2SO_4 及 HNO_3 を加へて蒸發して分解した後弱酸性溶液とする。此溶液を用ひて第一屬から順次各屬を分離し、各屬中から其の中に含まれる各陽イオンを確定して行くのである。次に其操作を略記する。

第一屬 Ag, Hg(第一), Pb(一部分) 弱酸性溶液に數滴の稀 HCl を加へる。沈澱を生じたならば溶液を温めて濾過する。濾紙上の沈澱を少量の冷水で洗滌した後少量の沸湯を加へると $PbCl_2$ は溶解する故此溶液に K_2CrO_4 溶液を加へる。黄色の $PbCrO_4$ を生ずる時は Pb の存在を示す。 $PbCl_2$ を除いた残渣を NH_4OH で處理すると $AgCl$ は溶解する故此の溶液に HNO_3 を加へて酸性とし白色 $AgCl$ の沈澱を生ずれば Ag が存在する。 NH_4OH 處理の時黑色の残渣を生ずれば Hg(第一)が存在する。

第二屬 第一屬の沈澱を濾別して得た濾液に H_2S を通ずる。沈澱を生じた時は加温し H_2S を尙通じて完全に沈澱させる。As(第二)が存在する時は特に注意して沈澱を完了させる事が必要である。此沈澱を濾別し H_2S 水で洗ひ次に黄色硫化アンモニウムで處理する。Cu, Pb, Hg, Bi, Cd の硫化物は溶解せずに残留し、As, Sb, Sn の硫化物はスルファ鹽となりて溶液中に移る。

(a) 硫化アンモニウムに不溶解の沈澱, Hg(第二), Pb, Cu, Bi, Cd, 沈澱を濾紙より離し HNO_3 (1:1) を加へて加温する時は Cu, Pb, Bi, Cd の硫化物は溶解し HgS , S は残留する。之を濾過し濾液に H_2SO_4 を加へ SO_3 の白煙の出る迄蒸發する。Pb 存在する時は $PbSO_4$ の白色沈澱を生ずる。之を水で稀釋して濾過し沈澱を醋酸アンモニウム溶液に溶解し K_2CrO_4 で Pb を確認する。 $PbSO_4$ の濾液に NH_4OH を加へアルカリ性とする。Cu 存在する時は溶液は深青色となる。此際 Bi は白色の沈澱となる故濾過し濾紙上の残渣に新鮮なる亞錫酸ナトリウム溶液 ($SnCl_2$ 溶液に $NaOH$ 溶液を、初め生じた沈澱が再び溶解する迄加へて製す) を加へる。濾紙が黒變すれば Bi が存在する。Cu を含む溶液に青色の無くなる迄 KCN を加へた後 H_2S を通じ黄色の沈澱を生ずる時は Cd の存在を示す。 HgS 及 S の沈澱を數滴の HNO_3 , 少量の HCl 及數片の $KClO_3$ にて處理する時は HgS は溶解する。之を濾過し濾液を蒸發して大部分の酸を除去した後稀釋して其一滴を磨いた Cu 片の上に滴

下する。Hg 存在する時はアマルガムを生じ白色となる。

(b) 硫化アンモニウムに可溶性の部分 Sn, Sb, As. 硫化アンモニウムに溶解した部分を HCl で弱酸性とする時は硫化物及 S の沈澱を析出する。之を攪拌して濾過し、沈澱に HCl を加へて加温する時は Sn 及 Sb の硫化物は溶解し As の硫化物及 S は溶解しない儘残留する。Sn 及 Sb を含有する HCl 溶液中に Pt 板及 Zn 片を接觸させて浸漬すると Sb は Pt 板上に黒くなりて析出する。Sn は褐色片又は外被となりて Zn 片上に析出し同時に H_2 を発生する故 H_2 の発生が少くなつた後 Zn 片を取出し HCl に溶解し之に $HgCl_2$ 溶液を加へる。Sn 存在する時は Hg_2Cl_2 又は Hg を沈澱する。次に Pt 板を取出し数滴の HNO_3 及少量の酒石酸を用ひて Pt に附着した黑色物を溶解し H_2S を通ずる。Sb 存在する時は橙赤色の Sb_2S_3 を沈澱する。As の硫化物及 S を含む残渣を $KClO_3$ 及 HCl で処理する時は As は H_3AsO_4 となりて溶解する。其の透明な溶液を NH_4OH 性とし鹽化マグネシウムアンモニウム溶液を加へる。As 存在する時は白色結晶性の $MgNH_4AsO_4$ を沈澱する。

第三屬 Fe, Ti, Cr, Mn, Al. 第二屬の沈澱を濾別して得た濾液を煮沸して H_2S の全部を除いた後少量の濃 HNO_3 を加へて Fe (第一) を酸化し次に NH_4Cl 及過剰の NH_4OH を加へる。Fe, Cr, Mn (一部分), Al, Ti, 稀土類元素の水酸化物及試料中に磷酸鹽存在する時は Ba, Ca, Sr の磷酸鹽を沈澱する。

試料中に磷酸鹽存在しない場合。先づ沈澱の一部を採り Na_2CO_3 及 KNO_3 と熔融する Mn が存在する時は融塊は綠色を呈する。残りの沈澱を HCl に溶解し数 cc の H_2O_2 水を加へる。此時著しく黄色を呈する時は Ti 存在する。次に NaOH の過剰を加へ H_2O_2 の分解する迄煮沸する時は Fe, Mn, Ti は水酸化物となりて沈澱し Al, Cr は溶液中に移る。此沈澱を再び HCl に溶解し其の溶液を二分し一部を用ひプルシアン青反應又はロタン酸鹽反應に依りて Fe を検する。他の一部を採り之に Fe イオンに依る色の消ゆる迄 H_3PO_4 を加へ次に数滴の H_2O_2 水を加へる。無色なりし溶液が黄色となる時は Ti の存在を示す。Cr 及 Al を含む NaOH 溶液には Cr はクロム酸鹽, Al はアルミン酸鹽として存在す。Cr 存在する時は溶液は黄色を呈す。此溶液を二分し其の一部を弱酸性とした後 H_2O_2 を加ふる時深青色となり又之にエーテルを加へて振盪する時青色化合物はエーテル層に移る時は Cr の存在を示す。溶液の他の部を HCl で酸性とした後 NH_4OH で弱アルカリ性とし煮沸した後静

置する。白色の沈澱を生ずる時は Al 存在する。

試料中に磷酸鹽を含有する場合 沈澱を蒸發皿に移し HNO_3 に溶解し數粒の粒狀錫を加へ 10~15 分間煮沸すると H_3PO_4 は $SnO_2 \cdot nH_2O$ 中に吸着される。静置後濾過し、濾液を蒸發して大部分の HNO_3 を追出した後 HCl を加へて又蒸發を行ふ。水で稀釋し H_2S を通じて残留する Sn を沈澱させて濾過する。濾液を煮沸して H_2S を追出し次に HNO_3 を加へて酸化した後 NH_4OH を加へる。此處に生じた沈澱は前記磷酸鹽を含まない場合に從つて操作する。濾液は第四族以下を含有する溶液に合併する。

以上の操作法に依る時は稀有元素中の U, 稀土類, Th, Zr は Fe の沈澱中に存在する。此等の元素を検出するには沈澱を少量の鹽酸に溶解し Na_2CO_3 を加へる。U は溶解し溶液に黄綠色を呈する。之を濾過し濾液を弱酸性とした後黄血鹽溶液を加へる時は赤褐色を呈する。沈澱は少量の HCl に溶解し其の酸性溶液に酢酸を加へて加温する。結晶質の沈澱を生ずる時は Th 又は稀土類元素の存在を示す。又 Zr を検出するには Fe の沈澱の一部を採り HNO_3 に溶解し Na_2HPO_4 溶液を加へる。Zr 存在する時は此濃酸性溶液中にて磷酸チルコニウムの沈澱を生ずる。又 Be は Al に伴ふ事がある。之を検出するには Al を含有する NaOH 溶液を多量の沸湯中に注ぎ長時間煮沸する。此時白色沈澱を生ずれば Be の存在を示す。

第四屬 Ni, Co, Mn, Zn. 第三屬の沈澱を濾別して得た濾液に $(NH_4)_2S$ を加へる。沈澱が純白又は肉色なる時は Zn 又 Mn の存在を示し、黑色なる時は Ni 又は Co を含有する。沈澱を濾別し冷 HCl (2~4%) で処理すると Mn, Zn の硫化物は溶解する。濾過し残渣を HNO_3 に溶解し稀釋した後二分する。その一部に NH_4OH を加へて弱アルカリ性となしヂメチルグリオキシムの酒精溶液 (2%) を加へる。赤色沈澱生ずる時は Ni の存在を示す。残りの一部に固體 NH_4CNS を加へた後エーテルを加へて振盪する。エーテル層が青色になる時は Co の存在を示す。

Mn, Zn を含む HCl 溶液を煮沸して H_2S を追出した後少量の H_2O_2 及 NaOH を加へてアルカリ性とし煮沸する。Mn は黑色の過酸化物となりて沈澱し Zn は溶液中に残る。濾過し沈澱の一部分を Na_2CO_3 及 KNO_3 と共に熔融し青綠色の融塊を生ずる事に依つて Mn を確證する。NaOH 溶液に H_2S を通じ白色の ZnS を沈澱する時は Zn の存在を示す。

備考 (NH₄)₂S に依つて生じた沈澱を濾別して得た濾液が暗黒色なる時は弱酸性となし加温する。V, W が存在すれば此處に沈澱を生ずる。

第五屬 Ba, Sr, Ca. 第四屬の沈澱を濾別して得た濾液に (NH₄)₂CO₃ 溶液を加へる時は Ba, Sr, Ca は白色の炭酸鹽となりて沈澱する。濾過し沈澱を HNO₃ に溶解し之を蒸發乾涸する。之を無水酒精で抽出する時は Ca(NO₃)₂ は溶解する。濾過し濾液より焰色反應又は醋酸アンモニウムに依つて Ca の存在を試験する。酒精抽出の殘渣は水に溶解し醋酸アンモニウム及醋酸を加へた後 K₂CrO₄ を加へる。Ba 存在する時は黄色の BaCrO₄ を沈澱する。沈澱を濾過し濾液に醋酸アンモニウム及 NH₄OH を加へる。Sr 存在する時は醋酸ストロンチウムの白色沈澱を生ずる。之は焰色反應に依つて確定する。第五屬元素の試験に最も便利なのは炭酸鹽の沈澱を HCl に溶解しスペクトル分析に依る方法である。

第六屬 Mg, Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄. 第五屬の濾液を濃縮し溶液の一部分を採り Na₂HPO₄ 及 NH₄OH を加へ硝子棒で試験管の内壁を摩擦し結晶質の白色沈澱を生ずる時は Mg の存在を示す。Mg の存在する時は殘液を蒸發乾涸し弱く灼熱してアンモニウム鹽を揮散し其の殘渣に Ba(OH)₂ 溶液を加へて煮沸し Mg(OH)₂ を沈澱させ濾過する。濾液に (NH₄)₂CO₃ 溶液を加へて過剰の Ba(OH)₂ を BaCO₃ として沈澱させ濾別し濾液を蒸發、乾涸、灼熱してアンモニウム鹽を揮散し此殘渣を HCl に溶解して焰色反應に依り Li, Na, K 等の試験を行ふ。又之等を分離するには灼熱殘渣を少量の HCl で濕し無水酒精で抽出する。Li は溶解して酒精溶液中に移る。之を濾過し濾液を蒸發した後焰色反應に依り Li の存否を試験する。酒精に不溶解の殘渣に HClO₄ を加へて蒸發した後 HClO₄ を含む酒精で處理すると K, Rb, Cs は過鹽素酸鹽となりて沈澱する。濾過し之等の混合物はスペクトル分析法に依り試験する。濾液は Na を含む。此濾液に HCl ガスを通ずると Na は NaCl となりて沈澱する故之を濾過し酒精にて洗滌し沈澱を採り焰色試験を行ふ。黄色の焰が強く且つ永續する時は Na の存在を示す。

アンモニウムは原試料の少量を別に採り之に NaOH 濃溶液を加へて加熱し其時發生する臭氣又は赤色リトマス試験紙を青變する反應に依つて其の存在を知る。

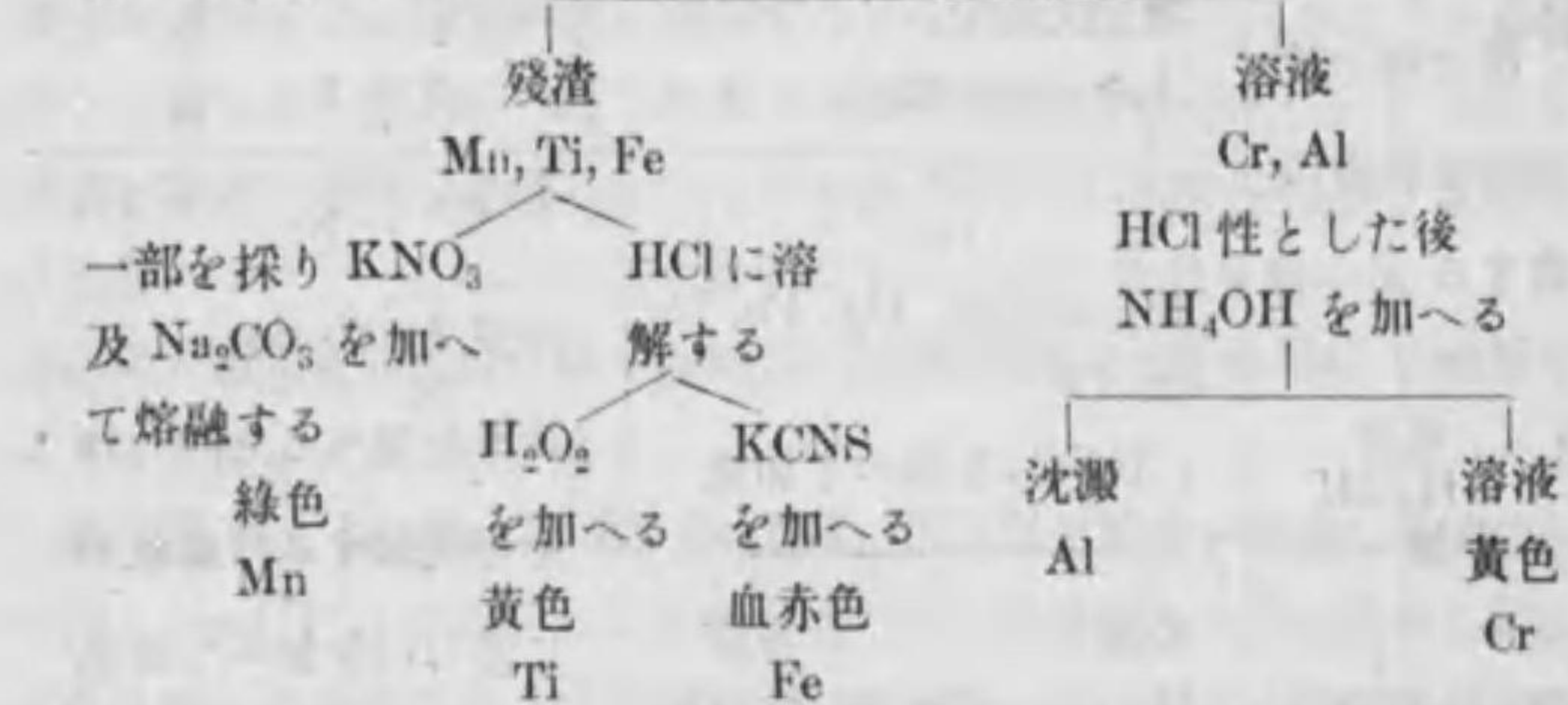
陽イオンの定性分析表

第一屬	第二屬										
溶液に HCl を加へると沈澱する。	第一屬の濾液に H ₂ S を通ずると沈澱する。										
Ag, Hg (第一), Pb (一部) 鹽化物を沈澱す沈澱を熱湯にて抽出する	(a) Hg (第二), Pb, Bi, Cu, Cd の硫化物を沈澱する 沈澱を黄色硫化アンモニウムにて處理する	(b) As, Sb, Sn の硫化物を沈澱する 沈澱を黄色硫化アンモニウムにて處理する									
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>溶液 Pb</p> <p>殘渣 NH₄OH を加へる</p> <p>液溶 Ag</p> <p>殘渣 黒くなる Hg</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>(a) 硫化物殘渣 Hg, Pb, Bi, Cu, Cd</p> <p>HNO₃ を加へて加温</p> <p>殘渣 Hg</p> <p>溶液 Pb, Bi, Cu, Cd.</p> <p>H₂SO₄ を加へて蒸發</p> <p>沈澱 Pb</p> <p>溶液 Bi, Cu, Cd</p> <p>NH₄OH を加へる</p> <p>沈澱 Bi</p> <p>溶液 Cu, Cd, (青色) (無色)</p> <p>KCN を加へて Cu に依る青色を消した後 H₂S を通ずる。黄色沈澱 Cd</p> </div> </div>	<p>溶液 As, Sb, Sn</p> <p>HCl を加へると硫化物を再沈澱する, 此沈澱に濃 HCl を加へて加温する</p> <table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <th>殘渣</th> <th>溶液</th> </tr> <tr> <td>As</td> <td>Sb, Sn.</td> </tr> <tr> <td>HCl, KClO₃ を加へて加温する</td> <td>Pt 板上に Zn 片を載せて溶液中に入れる。</td> </tr> <tr> <td>As は砒酸となり溶解する</td> <td>Pt 板上に附着するは Sb.</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Zn 上に附着するは Sn.</td> </tr> </table>	殘渣	溶液	As	Sb, Sn.	HCl, KClO ₃ を加へて加温する	Pt 板上に Zn 片を載せて溶液中に入れる。	As は砒酸となり溶解する	Pt 板上に附着するは Sb.		Zn 上に附着するは Sn.
殘渣	溶液										
As	Sb, Sn.										
HCl, KClO ₃ を加へて加温する	Pt 板上に Zn 片を載せて溶液中に入れる。										
As は砒酸となり溶解する	Pt 板上に附着するは Sb.										
	Zn 上に附着するは Sn.										

第三屬

第二屬の濾液を煮沸し H_2S を除き HNO_3 を加へて酸化した後 NH_4OH を加へると沈澱する。(燐酸存在する時は沈澱を HNO_3 に溶解し Sn にて處理して燐を除いた溶液に NH_4OH を加へる)

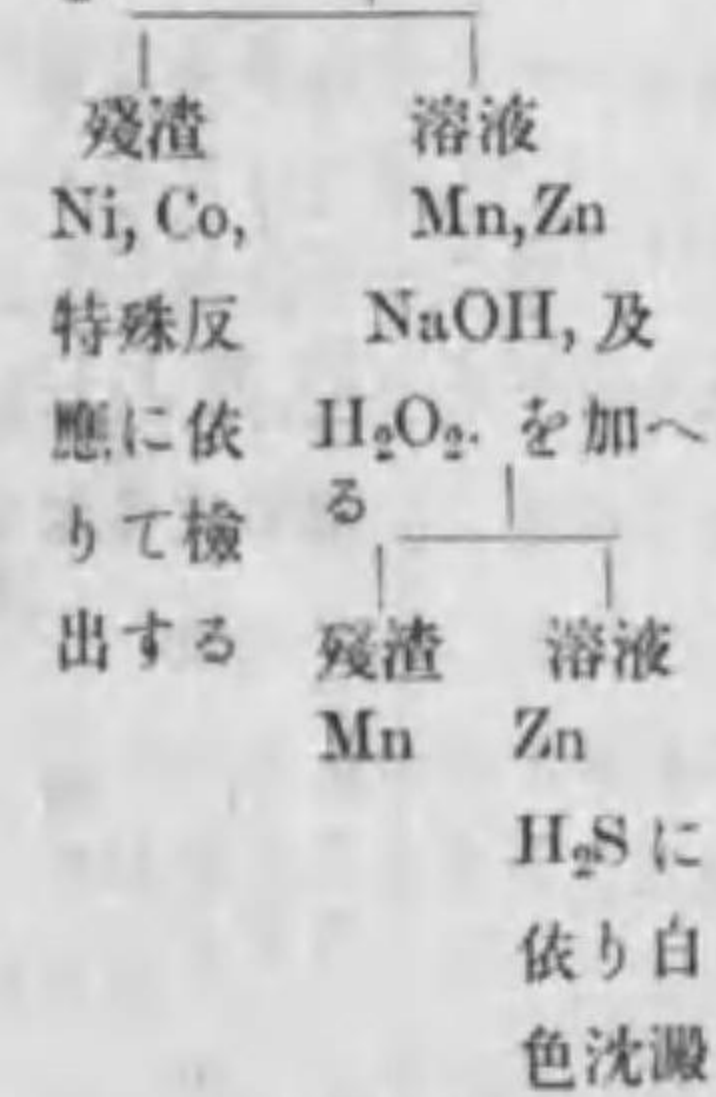
Mn, (一部) Ti, Fe, Cr, Al, の水酸化物を沈澱す HCl に溶解した後 NaOH 及 H_2O_2 を加へる



第四屬

第三屬の濾液に $NH_4)_2S$ を加へると沈澱する。

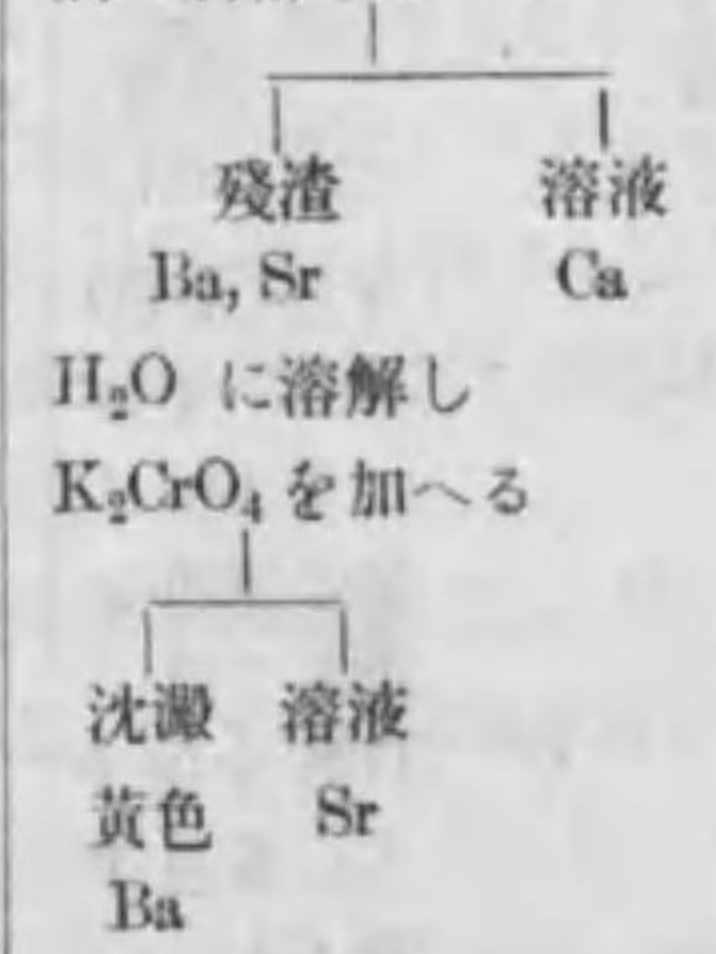
Co, Ni, Mn, Zn, の硫化物を沈澱す HCl を加へる



第五屬

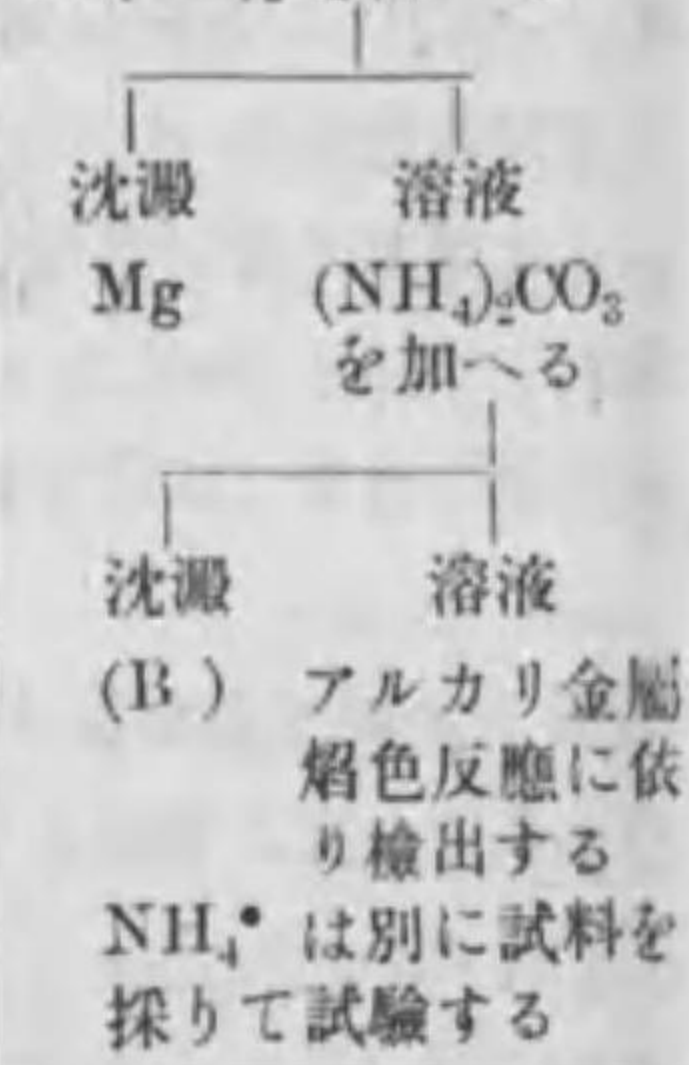
第四屬の濾液に $(NH_4)_2CO_3$ を加へると沈澱する。

Ca, Ba, Sr の炭酸鹽を沈澱する HNO_3 に溶解し蒸發乾涸し酒精を加へる



第六屬

溶液を蒸發乾涸し弱く灼熱後水に溶解して $Ba(OH)_2$ を加へる



(3) 陰イオンの検出法 (A) 無機酸 乾式豫備試験に依つて又は陽イオン検出の場合其の存在を知る事が出来る事もある。又試料に HCl を加へて加温し發生するガスを驗する事に依つて大體の見當をつける事が出来るものもある。此時 1) $Ba(OH)_2$ 水を潤濁させる無色無臭のガスを發生する時は炭酸鹽, 2) H_2S の臭氣を有するガスを發生する時は分解し易い硫化物, 3) SO_2 の臭氣を有するガス(同時に S を分離する事あり)を生ずる時は亞硫酸鹽, チオ硫酸鹽, ホリチオン酸鹽, 4) HCN の臭氣を有する無色のガスを發する時は分解し易いシアン化物(有毒なる故注意), 5) NO_2 の赤色ガスを發する時は亞硝酸鹽, 6) Cl_2 を發生する時は鹽素酸鹽, 次亞鹽素酸鹽又は過酸化物等である。

酸を系統的に檢出するには先づ試料を水に溶解する。水に溶解しない試料は Na_2CO_3 の 20% 溶液を加へ加熱するか又は Na_2CO_3 と共に熔融し其の熔融物を水で抽出し注意して之に HCl 又は HNO_3 を加へて酸性とし溶解する。此時 SiO_2 は沈澱する。熔融操作の時或る化合物は變化する故注意を要する。

水に溶解した溶液の一部を採り HCl で弱酸性とし數滴の I_2 溶液を加へる。 I_2 を脱色するのは S'' , SO_3'' , S_2O_3'' , AsO_3''' 等である。

溶液の一部を採り HCl で弱酸性とし KI 溶液を加へる。沃素を析出して着色するのは ClO' , ClO_2' , ClO_3' , BrO_3' , IO_3' , NO_2' , S_2O_3'' , ClO_4'' , AsO_4''' , $[Fe(CN)_6]'''$ 等である。

溶液の一部を採り HNO_3 で酸性とし $AgNO_3$ 溶液を加へる。 C' が存在すれば白色, Br' は淡黄色, I' は黄色, CN' は白色, SCN' は白色, S'' は黒色, $[Fe(CN)_6]''''$ は白色, $[Fe(CN)_6]'''$ は橙褐色の沈澱を生ずる。

溶液の一部を採り HNO_3 で酸性となし $BaCl_2$ 溶液を加へる。 SO_4'' , SiF_6'' が存在すれば白色の沈澱を生ずる。

以上の豫備試験に依り大體の見當をつけた後原溶液を少量宛分取し特殊試験を行ふのである。主要なものに就いて次に記す事にする。

S'' 酸性溶液とすれば H_2S の臭を發する。又鹽基性溶液にニトロプルシッドナトリウム溶液 (1%) を加へると美しい赤紫色を呈する。

SO_3'' , S_2O_3'' , ホリチオン酸鹽 沃素試験に依り確定する。

S_2O_8'' KI 溶液を加へる時は徐々に I_2 を析出する。

SO_4'' 酸性溶液に $BaCl_2$ 溶液を加ふる時は $BaSO_4$ の白色沈澱を生ずる。

Cl', Br' 及 I' 混合物 Br' 及 I' と共存する Cl' は試料を $K_2Cr_2O_7$ 及少量の H_2SO_4 と共に乾いた小試験管に入れ第二の試験管に導く管を附した栓をなし第二の試験管の内壁を NaOH 溶液で湿し試料を微熱する時は揮發性鹽化クロミールの黄褐色の蒸氣を發生し NaOH 液は黄色となる。此液を H_2SO_4 で酸性としエーテル及 H_2O_2 で處理する時エーテル層に青色を呈する。I' と Br' と共存する時は試料の弱酸性溶液に數滴のクロホルム及少量の Cl_2 水を加へる。クロホルムが莖色となれば I' の存在を示す。尙多量の Cl_2 水を加へ莖色が消失した後次に褐色を呈する時は Br' の存在を示す。

CN' ガス出入管を附した試験管中に試料溶液と $NaHCO_3$ 粉末を入れ煮沸しつゝ CO_2 を通じ、發生したガスを HNO_3 酸性 $AgNO_3$ 溶液中に導くと $AgCN$ の白色沈澱を生ずる。

CNS' 酸性溶液に少量の $FeCl_3$ 溶液を加へる時血赤色の溶液となり、又之にエーテルを加へて振盪する時血赤色がエーテル層に移れば CNS' の存在を示す。

[Fe(CN) $_6$]' 酸性溶液に $FeCl_3$ 溶液を加へる時は青色、 $CuSO_4$ 溶液を加へる時は暗赤褐色となる。

[Fe(CN) $_6$]' 酸性溶液に $FeCl_3$ 溶液を加ふる時は褐色、 $FeSO_4$ 溶液を加へる時は暗青色となる。

ClO $_3$ ' 木炭上で熱する時は爆發する。 $AgNO_3$ 溶液に依つては沈澱を生じない。 Zn 及 H_2SO_4 で還元した後 $AgNO_3$ 溶液を加へれば $AgCl$ の白色沈澱を生ずる。

ClO $_4$ ' 強熱する時は分解して O_2 を發生する。 Zn 及 H_2SO_4 で處理した後 $AgNO_3$ 溶液を加へても沈澱を生じない。 $CaCO_3$ と共に灼熱後其の抽出液に $AgNO_3$ を加へる時は $AgCl$ の沈澱を生ずる。

PO $_4$ ' HNO_3 溶液にモリブデン酸アンモニウム溶液を加へれば黄色沈澱を生ずる。試料中に Pb^{++} が共存する時は之を除いた後試験しなければならない。

PO $_4$ ', **P $_2$ O $_7$ '**, 及 **PO $_3$ '** の區別 中性溶液に $AgNO_3$ 溶液を加へる時は PO_4' は黄色沈澱を生じ P_2O_7' 及 PO_3' は白色沈澱を生ずる。之等の沈澱は何れも NH_4OH , HNO_3 に溶解する。醋酸で酸性とした溶液に蛋白質溶液を加ふれば PO_3' は蛋白質を凝固する。

NO $_3$ ' 試料を水で抽出し之にチフェニールアミン溶液 (200cc の濃 H_2SO_4 中に 1g のチフェニールアミンを溶解) 2cc を加へる時は二液の境界面に青色の層を生ずる。但し此反應は他の酸化劑, Se 等も呈する。 H_2SO_4 で酸性とした溶液に $FeSO_4$ 濃溶液を靜かに注加し暫く放置する時は二液の境界面に黒褐色の環狀層を生ずる。此兩反應は NO_2' も呈するので NO_2' と共存する時は尿素を加へ H_2SO_4 で弱酸性となし NO_2' を分解した後 NO_3' を試験すれば良い。

NO $_2$ ' 試料溶液にメタフェニレン・チアミンの HCl 溶液を加へる時は黄褐色を呈する。又酸性溶液に KI 溶液を加へる時は I_2 を遊離する。

BO $_3$ ' 酸性溶液に薑黄紙を浸した後乾燥すると赤褐色を呈し之をアルカリ液溶に浸す時は青黒色を呈する。又試料溶液に濃 H_2SO_4 及メチルアルコールを加へた後之に點火すると焰に綠色を呈する。

(B) **有機酸 醋酸鹽** 試料に酒精及濃 H_2SO_4 を加へて加温する時は特有の香氣を有する醋酸エステルを生ずる。此試験は $KClO_3$, $KMnO_4$ 等の爆發を起す危險ある物質を含まない場合のみ行ふ。

碳酸鹽 試料溶液に醋酸を加へて弱酸性とし $CaCl_2$ 溶液を加へる時は白色の沈澱を生ずる。

安息香酸鹽 溶液に HCl を加へて酸性とする時は白色沈澱を生ずる。之を $NaOH$ に溶解した後 $FeCl_3$ 溶液を數滴宛滴下すれば肉紅色沈澱を生ずる。

サリチール酸鹽 安息香酸鹽試験の場合 $FeCl_3$ 溶液に依り溶液又は沈澱が紫色を呈する。

酒石酸鹽 溶液を濃縮した後 K_2CO_3 を加へ次に醋酸を加へて酸性とすれば酸性酒石酸カリウムの沈澱を生ずる。此沈澱を濾過し出来る丈け少量の $NaOH$ 溶液に溶解し $AgNO_3$ に依り銀鏡を造らせて確定する。

枸橼酸鹽 HNO_3 性溶液に Br_2 水を加へ黄色となし少量の $MnSO_4$ 溶液を加へた後 $KMnO_4$ 溶液數滴を加へる。 MnO_4' の紫色が消失した後潤濁を生じ之を放置すると白色沈澱となる。

其他の有機酸及有機化合物は試料を灼熱して見て其際黒變するか又は焦臭を發するか否かを檢して其の存否を推定する事が出来る。

第3節 検出し難い元素の特殊試験法

弗素 試料を粉末 SiO_2 及 H_2SO_4 と混合し鉛製小坩堝に入れて有孔蓋をなし其の上に水で湿した1枚の黒色紙を置いて加熱する。黒色紙に白色の斑點を生ずる時は F の存在を示す。

珪酸鹽 F 試験 は又逆に SiO_2 の検出に應用する事が出来る。試料を NH_4F 及 H_2SO_4 と共に鉛製坩堝中で混合して F 試験の如く處理し白色斑點を生ずる時は SiO_2 の存在を示す。

シアン化物及錯シアン化物 試料を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ と共に熔融し S を燃焼した後之を水に溶解し酸性とし FeCl_3 溶液を加へる。 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ の赤血色を呈する時は之等の存在を示す。又濾紙片をピクリン酸飽和溶液に浸し次に Na_2CO_3 溶液に浸したものに試料の1滴を滴下し乾かす。赤色を呈する時はシアン化物の存在を示す。

セレン 試料を $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ と共に閉管中で熔融し冷却後粉碎する。之に NH_4Cl を混合し一端の閉塞した管中に入れ加熱して昇華試験を行ふ。Se 存在する場合は最初に黒色で其上部赤色のものを生じ後には赤色の昇華物となる。

テルル H_2SO_4 と共に微熱する時赤色となれば Te の存在を示す。

ヴァナチン 試料を $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ と共に熔融し水で抽出し濾過する。濾液を H_2SO_4 で酸性とし H_2O_2 を加ふ。V 存在する時は赤褐色を呈す。

モリブデン ヴァナチンの場合同様熔融し濾液を H_2SO_4 の白煙の出る迄蒸發する。冷却後稀釋しない儘少量の H_2SO_4 及アルコールを加へる。青色を呈すれば Mo の存在を示す。又は H_2SO_4 溶液を稀釋し SnCl_2 溶液を加へて還元した後 $(\text{NH}_4)\text{CNS}$ を加ふれば赤褐色を呈する。

第4節 主要な陽イオンの反應

銀 1) AgCl の沈澱は NH_4OH に溶解して $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ となる。此溶液に HNO_3 を加へれば再び AgCl の沈澱を生ずる。2) AgCl に H_2SO_4 及一片の Zn を加へる時は之に接觸する部分の AgCl は還元されて Ag になる。3) NaOH に依り Ag_2O の褐色沈澱を生ずる。4) KI に依り AgI の黄色沈澱を生じ之は NH_4OH に不溶。

鉛 1) PbCl_2 は熱湯に可溶。此溶液を冷却する時は針狀の結晶を生ずる。2) H_2SO_4 を加へれば PbSO_4 の沈澱を生成。此沈澱は水には溶け難いが醋酸アンモニウムの濃溶液には可溶。3) KI に依り PbI_2 の黄色沈澱を生成、此沈澱は熱湯に溶解し之を冷却する時は六方晶形黄金色の板狀結晶を生ずる。4) K_2CrO_4 に依り黄色の PbCrO_4 を沈澱、此沈澱は酸及アルカリに可溶。

水銀 (Hg^*) 1) Hg_2Cl_2 は水に對する溶解度は小である。此溶液に NH_4OH を加へる時は Hg のアミン鹽 $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ 及 Hg を生じ黒色となる。此黒色沈澱を乾し少量の Na_2CO_3 と混合し閉管中に入れて灼熱する時は管の内壁に Hg の露又は鏡を生ずる。2) KI を加へる時は綠色の Hg_2I_2 を沈澱する、此沈澱は過剰の KI に溶解して $(\text{HgI}_2)\text{K}_2$ 及 Hg を生ずる。3) 磨いた銅片上に滴下すると灰色の汚點を生じ、之を磨くと銀白色となる。

(Hg^{})** 1) HgCl_2 溶液に NH_4OH を加へる時は鹽化アミド第二水銀 $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ の白色沈澱を生ずる。2) KI に依り HgI_2 の赤色沈澱を生成、此沈澱は KI の過剰に溶解して $(\text{HgI}_4)^{2-}$ となる。之に KOH 及 NH_4Cl を作用する時は $\text{Hg}_2\text{ONH}_2\text{I}$ の褐色沈澱を生ずる。3) SnCl_2 溶液に依り還元されて Hg_2Cl_2 の白色沈澱を生ずる。此際多量の SnCl_2 が作用する時は尙還元されて Hg をも生じて沈澱は灰色になる。4) 磨いた銅片上に滴下すると Hg^* 同様灰色の汚點を生じ之を磨くと銀白色となる。5) H_2S に依り初めは白色、次に灰色遂に黒色の HgS を沈澱する。此沈澱は Na_2S 溶液に依り $\text{Hg}(\text{NaS})_2$ となり溶解する。此溶液にアンモニウム鹽を加ふる時は再び HgS を沈澱する。

蒼鉛 1) 弱酸性又は中性溶液に多量の水を加へる時は BiOCl の白色沈澱を生ずる。2) KOH に依り $\text{Bi}(\text{OH})_3$ の白色沈澱を生じ、之は KOH の過剰には不溶で煮沸する時は黄色になる。3) NH_4OH に依り白色の鹽基性鹽を沈澱する。4) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ に依り重クロム酸ビスムチル $(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の黄色沈澱を生ずる。之は酸に可溶アルカリには不溶。5) 亜錫酸アルカリの溶液を加へれば黒色の金屬 Bi を沈澱する。此反應は極めて鋭敏である。

銅 (Cu^*) 1) 還元性が強い。2) KOH に依り黄色の $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ を沈澱する。之を加温する時は赤色の Cu_2O に變ずる。3) H_2S を通ずる時は黒色の Cu_2S を沈澱する。4) KCN を加へる時は白色の $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ の沈澱を生ずる。 KCN の過剰に溶解して $[\text{Cu}_2(\text{CN})_6]^{4-}$ を生じ無色の溶液になる。

(Cu^{})** 1) NaOH 溶液を加へる時は $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の青色沈澱を生成、此沈澱を

熱する時は黒色になる。有機酸(酒石酸等)の存在する時は此の沈澱の生成を妨げ溶液を青變する。2) NH_4OH に依り最初は淡青色の沈澱を生ずるがその過剰に溶解して $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ を生じ深青色の溶液となる。此溶液に KCN を加へる時は無色となる。此無色の溶液に H_2S を通ずるも CuS の沈澱を生じない。3) H_2S を通ずる時は黒色の CuS を沈澱。4) KCNS に依り黒色の $\text{Cu}(\text{CNS})_2$ を沈澱し、之は次第に白色の $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ に變化。5) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は中性又は酸性溶液より $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の赤褐色沈澱を生ずるか又は溶液を赤褐色に着色。6) KI を加へる時は還元されて Cu_2I_2 を生じ I_2 を遊離する。

カドミウム 1) KOH 溶液を加へる時は白色の $\text{Cd}(\text{OH})_2$ を沈澱する。此沈澱は沈澱剤の過剰に不溶。2) NH_4OH に依り $\text{Cd}(\text{OH})_2$ を沈澱し沈澱剤の過剰に溶解して錯鹽を生ずる。3) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 又は Na_2CO_3 に依り沈澱剤の過剰に不溶の鹽基性炭酸鹽を沈澱する。4) KCN 溶液を加へる時は白色の $\text{Cd}(\text{CN})_2$ の沈澱を生じ之は沈澱剤の過剰に容易に溶解する。此の溶液に H_2S を通ずる時は黄色の CdS を沈澱する。

砒素 (As_2O_3) 1) H_2S は強酸性溶液中より黄色の As_2S_3 を沈澱し、此沈澱は Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4OH , NaOH 等に溶解し酸を加へる時は再び沈澱する。2) 中性溶液に AgNO_3 溶液を加へる時は Ag_3AsO_3 の黄色沈澱を生じ、此沈澱は HNO_3 又は NH_4OH に溶け易い。3) I_2 溶液を脱色する。4) 鹽化マグネシウムアンモニウム溶液は NH_4OH 及 NH_4Cl の共存のもとでも沈澱を生じない。5) As_2O_3 の濃 HCl 性溶液を SnCl_2 の HCl 溶液と共に加熱すると As を析出し溶液は黒變する。

(As_2O_5) 1) H_2S は冷時徐々に還元して As_2O_3 となし次に As_2S_3 の沈澱を生ずる。2) 濃 HCl 冷溶液から As_2O_5 の全部を As_2S_3 として沈澱する。濃 HCl 溶液を加熱し H_2S を通ずる時は As_2S_3 及 As_2S_5 の混合物を沈澱する。3) AgNO_3 に依り褐色の Ag_3AsO_4 を沈澱する。4) 鹽化マグネシウムアンモニウム溶液に依り白色結晶性の $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ を沈澱する。5) モリブデン酸アンモニウム溶液に依り黄色の $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ を沈澱する。6) As 化合物は酸性溶液で Zn に依り還元されて AsH_3 ガスを發生する。此ガスは硝子管中で灼熱すると硝子壁に黒色の砒素鏡を生ずる。之は NaClO 溶液に溶解する。又 AsH_3 は AgNO_3 を黄色から黒色に又 HgCl_2 を黒色から赤色とする。

アンチモン (Sb^{*})** 1) HCl 性溶液に多量の水を加へると Sb_2O_3 及 SbOCl を沈澱する。2) NaOH , NH_4OH 又は $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ は $\text{SbO}\cdot\text{OH}$ の白色沈澱を生ずる。3) H_2S は橙赤色の Sb_2S_3 を沈澱する。濃酸性溶液中からは沈澱を生じない。 Sb_2S_3 は $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液に溶解する。4) Zn に依り黒色の金屬狀 Sb を沈澱するが一部分は SbH_3 ガスとなる。 HCl 溶液中に Pt 板と Zn 粒とを接觸させて浸す時は Sb は Pt 上に黒く析出する。

(Sb^{**})** 1) H_2S は橙赤色の Sb_2S_5 を沈澱する。此沈澱は $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ に溶解する。又濃 HCl にも溶解する。2) KI 溶液を加へる時は沃素を析出する。**(Sb^{***} との區別)** 3) 酸性溶液に Zn を加へる時は金屬狀 Sb を沈澱するが一部分は SbH_3 ガスとなり之を硝子管中で灼熱すると管壁にアンチモン鏡を生ずる。此アンチモン鏡は As と異り NaClO 溶液に溶解し難い。

錫 (Sn^{})** 1) 苛性アルカリに依り白色の沈澱を生ずるが過剰に溶解して亜錫酸鹽となる。2) NH_4OH 又は $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ に依り白色の $\text{Sn}(\text{OH})_2$ を沈澱。此沈澱は沈澱剤の過剰に溶解しない。3) 酸性の餘り強くない溶液に H_2S を通ずる時は褐色の SnS を沈澱。此沈澱は黄色硫化アンモニウムに溶解して $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ となる。此溶液を注意して酸性にすると黄色の SnS_2 の沈澱を生ずる。4) 還元性強くて HgCl_2 は Hg_2Cl_2 又は Hg に還元される。

(Sn^{**})** 1) H_2S に依りて黄色の SnS_2 を沈澱する。此沈澱は黄色硫化アンモニウムに溶解する。2) NaOH に依り $\text{Sn}(\text{OH})_4$ の白色沈澱を生ずる。此沈澱は沈澱剤の過剰に溶解する。

アルミニウム 1) NaOH に依り $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈澱を生ずるが此沈澱は NaOH の過剰に溶解して K_3AlO_3 になる。2) NH_4OH に依り白色の $\text{Al}(\text{OH})_3$ を沈澱する。有機酸(酒石酸又は枸橼酸等)が存在する時は沈澱を妨げ Al は錯陰イオンとなつて溶液に移る。3) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ を加へる時は $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈澱を生ずる。4) 中性溶液に醋酸アルカリを加へて煮沸する時は不溶性の鹽基性醋酸アルミニウムを析出する。5) Na_2HPO_4 を加へた後溶液を NH_4OH 性とする時は AlPO_4 の白色膠狀沈澱を生ずる。

鐵 (Fe^{})** 1) NaOH を加へる時は帶綠白色の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を沈澱する。此沈澱は空氣中では速に酸化されて $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の褐色沈澱となる。2) NH_4OH を加へる時は不完全ではあるが $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の沈澱を生ずる。多量のアンモニウム鹽を含む溶液中で空氣に觸れない場合は沈澱を生じない。3) Na_2CO_3 に依り

白色の FeCO_3 を沈澱する。此沈澱は空気中では酸化されて次第に褐色の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に變化する。4) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ に依り白色の $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を沈澱する。此沈澱は空気中で酸化されて青色の $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ になり易い。5) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ に依り暗青色の $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (ターンプル青) を沈澱する。6) KCNS を加へるも血赤色の着色反應を呈しない。

(Fe^{3+}) 1) NH_4OH 又は NaOH は褐色の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を沈澱する。2) Na_2CO_3 を加へ煮沸する時は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を沈澱する。3) 醋酸アルカリを加へて煮沸すると褐色の鹽基性醋酸鐵を沈澱する。4) KCNS は $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ を生じて溶液を血赤色に着色する。5) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は濃暗青色の $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (プルシアン青) を沈澱する。6) H_2S は酸性溶液では Fe^{3+} を還元して Fe^{2+} となし其際 S を析出する。7) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ は黑色の Fe_3S_4 を沈澱する。此沈澱は酸に容易に溶解する。8) Na_2HPO_4 は黄白色の FePO_4 を沈澱する。此沈澱は醋酸には溶解しない。9) ZnO , HgO , BaCO_3 は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を沈澱する。

チタン 1) NaOH , NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 又は Na_2CO_3 を過剰に加へる時は白色不溶性の H_4TiO_4 を沈澱する。2) 酸性溶液に H_2O_2 を加へる時は過酸化物を生じ溶液を深黄色に着色する。此反應は極めて鋭敏である。V は此場合赤黄色を呈する。3) 弱酸性溶液を水で稀釋する時は加水分解に依り白色膠狀の H_2TiO_3 を沈澱する。4) 弱酸性溶液に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を加へるか又は SO_2 ガスを通じ乍ら煮沸する時は H_2TiO_3 を沈澱する。

クロム (Cr^{3+}) 1) NH_4OH を加へる時は褐綠色の $\text{Cr}(\text{OH})_3$ を沈澱する。此沈澱は NH_4OH に少しく溶解して莖色の溶液を生ずるが煮沸すれば完全に $\text{Cr}(\text{OH})_3$ を沈澱する。2) NaOH , KOH は同様に $\text{Cr}(\text{OH})_3$ を沈澱するが其の過剰に溶解して綠色の亞クロム酸鹽 CrO_2^- になる。此時 H_2O_2 の様な酸化剤が存在すれば酸化されて CrO_4^{2-} に變ずる。3) 酸性溶液に KMnO_4 を加へて煮沸する時は酸化せられてクロム酸となる。4) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 又は $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を加へる時は $\text{Cr}(\text{OH})_3$ を沈澱する。5) 醋酸アルカリに依り沈澱を生じないが溶液中に Al , 又は Fe が多量に共存すると此等の金屬の鹽基性醋酸鹽と共に一部分の Cr は鹽基性醋酸鹽となりて沈澱する。

(CrO_4^{2-}) 1) H_2SO_4 酸性溶液に H_2O_2 を加へる時は青色の過クロム酸 H_2CrO_6 を生ずる。エーテルを加へて振盪すると青色はエーテル層に移る。2) AgNO_3 は中性溶液から赤褐色の Ag_2CrO_4 を沈澱する。3) 醋酸鉛は中性

溶液から黄色の PbCrO_4 を沈澱する。4) BaCl_2 は中性溶液から淡黄色の BaCrO_4 を沈澱する。

マンガン 1) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ は肉色の MnS を沈澱、此沈澱は酸に溶け易い。2) NaOH は白色の $\text{Mn}(\text{OH})_2$ を沈澱。此沈澱は空気中では酸化されて褐色になる。3) NH_4OH を加へる時は一部分は $\text{Mn}(\text{OH})_2$ となりて沈澱、若し多量のアンモニウム鹽が溶液中に共存する時は $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の沈澱は生じないが、之を空氣中に放置すると酸化されて褐色の H_2MnO_3 を次第に沈澱する。4) NH_4OH 及 H_2O_2 を加へる時は褐色の沈澱を生成。5) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 又は Na_2CO_3 は白色の MnCO_3 を沈澱。6) NaCO_3 及 KNO_3 を加へて熔融する時は綠色の Na_2MnO_4 となる。7) HNO_3 性溶液に蒼鉛酸ナトリウムを加へ振盪する時は紫色の MnO_4^- となる、又は觸媒として少量の AgNO_3 を加へた後過硫酸アンモニウムを加へて煮沸、又 PbO_2 を加へて煮沸しても MnO_4^- を生成。8) HNO_3 性溶液に KClO_3 を加へ煮沸すると黑色の MnO_2 を沈澱。

亜鉛 1) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ は白色の ZnS を沈澱。此沈澱は鹽酸に可溶。2) H_2S は鹽酸溶液中からは ZnS を沈澱しないが弱醋酸溶液又は醋酸鹽を含有する溶液からは ZnS を沈澱する。3) NaOH に依り $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の白色沈澱を生ずるが直ちに沈澱剤の過剰に溶解して HZnO_2^- となる。4) NH_4Cl の存在では NH_4OH に依つては沈澱を生じないで $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ になる。5) Na_2CO_3 は白色の ZnCO_3 を沈澱。此沈澱はアンモニウム鹽共存の時は生じない。6) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は白色の $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を沈澱。此沈澱は稀 HCl には不溶。7) Na_2HPO_4 は中性溶液より白色結晶性の ZnNH_4PO_4 を沈澱する。

ニッケル 1) H_2S は弱醋酸性溶液又はアルカリ性溶液より黑色の NiS を沈澱。此際生じたる NiS は稀 HCl に溶け難く濃 HNO_3 , 王水には容易に溶解する。2) NaOH は綠色の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を沈澱する。3) NH_4OH は綠色の鹽基性鹽を沈澱。此沈澱は NH_4OH の過剰に溶解して $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ を生じ青色の液となる。4) Na_2CO_3 は綠色の NiCO_3 を沈澱する。5) NH_4OH で弱アルカリ性にした溶液にヂメチル・グリオキシムの酒精溶液(2%)を加へるとニッケル・ヂメチル・グリオキシムの赤色沈澱を生ずる。此沈澱を顯微鏡で見ると赤色の針狀結晶で綠色の多色性を呈する。

コバルト 1) H_2S は Ni の場合と同様の反應を呈する。2) NaOH は青色の鹽基性鹽を沈澱するが温める時は赤色の $\text{Co}(\text{OH})_2$ を沈澱する。此沈澱は

空气中で次第に酸化されて Co(OH)_3 となる。3) NH_4OH は青色の鹽基性鹽を沈澱する。此沈澱は NH_4OH 及アンモニウム鹽に溶解して赤褐色の液となる。4) KNO_2 は醋酸性濃溶液から黄色結晶性の $\text{K}_3[\text{Co(NO}_2)_6]$ を沈澱する。5) KCNS の濃溶液を加へる時は青色溶液となる。之にアセトンを加へ振盪する時は青色はアトセン層に移る。極めて鋭敏な反應である。6) アルファ・ニトロソ・ベタ・ナフトールに依つて赤色沈澱を生ずる。

カルシウム 1) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ に依り白色の CaCO_3 を沈澱する。2) Na_2HPO_4 は白色の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を沈澱する。3) 蓚酸アンモニウムは白色の蓚酸鹽を沈澱。此沈澱は鹽酸には溶解するが醋酸には不溶。4) 稀薄溶液は H_2SO_4 に依り沈澱を生じない。5) CaCl_2 及 $\text{Ca(NO}_3)_2$ は無水酒精に溶解し易い。

ストロンチウム 1) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2HPO_4 , 蓚酸アンモニウムに依り Ca の場合に記したものに相當する沈澱を生ずる。2) 稀 H_2SO_4 又は石膏水に依り濁濁を生ずる。3) $\text{Sr(NO}_3)_2$ は無水酒精に溶解しない。

バリウム 1) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2HPO_4 , 蓚酸アンモニウムに依り Ca の場合に記したものに相當する沈澱を生ずる。2) 稀 H_2SO_4 は極めて稀薄な溶液中からでも BaSO_4 の白色沈澱を生ずる。3) K_2CrO_4 は黄色の BaCrO_4 を沈澱。此沈澱は水又は稀醋酸に不溶であるが鹽酸には可溶。4) H_2SiF_6 は白色結晶性の BaSiF_6 を沈澱する。

Ca, Sr, Ba の最も簡單にして確實なる檢出法はスペクトル試験法である。

マグネシウム 1) NH_4OH 及 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ はアンモニウム鹽の存在する場合は沈澱を生じない。2) NaOH , Ba(OH)_2 又は Ca(OH)_2 はアンモニウム鹽の存在しない場合には白色の Mg(OH)_2 を沈澱する。3) アンモニウム鹽を含有する濃 NH_4OH 溶液に Na_2HPO_4 を加へる時は白色結晶性の MgNH_4PO_4 を沈澱する。

カリウム 1) H_2PtCl_6 濃溶液中より $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ の黄色正八面體の結晶を沈澱。可檢液を H_2PtCl_6 と共に硝子板上で蒸發する時は極めて微量の K も正八面體の結晶を生ずる故檢知することが出来る。2) HClO_4 は濃溶液中から KClO_4 の結晶性沈澱を生じ、可檢液を HClO_4 で温し且つ HClO_4 を含有する酒精で抽出すると KClO_4 は殘留する。3) 硝酸ナトリウム・コバルト $\text{Na}_3[\text{Co(NO}_2)_6]$ は中性又は弱酸性溶液から黄色の $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co(NO}_2)_6]$ を沈澱する。

Cs 及 Rb も亦上記 K の諸反應と同様の反應を呈する。此等のアルカリ金

屬を確定するにはスペクトル分析を行ふが最良である。

ナトリウム 1) 中性又は弱アルカリ性溶液に KH_2SbO_4 を加へる時は NaH_2SbO_4 の白色結晶性沈澱を生ずる。硝子棒で容器の内壁を摩擦すれば此沈澱の生成を促進する。2) 醋酸ウラニール・マグネシウムは緑黄色の $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ を沈澱する。

リチウム 1) 赤色の焰色反應を呈する。2) 餘り稀薄でない溶液中に Na_2HPO_4 又は $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ の溶液を加へると夫々 Li_3PO_4 又は Li_2CO_3 の沈澱を生ずる。3) LiCl はエーテル及酒精の等量混合溶液に溶解し易い。此反應を應用して種々の鹽化アルカリの混合物から LiCl を抽出する事が出来る。

アンモニウム (NH_4^+) 1) NaOH を加へて煮沸する時は NH_3 ガスを發生する。之を水に吸収しネスラー試薬を加へれば赤褐色の沈澱を生ずる。極めて微量の場合は赤黄色の溶液になる。2) $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Na}_3[\text{Co(NO}_2)_6]$ に依つて K の場合と同様の反應を呈する。

第5節 主要な陰イオンの反應

硫酸 BaCl_2 は酸に不溶の BaSO_4 の白色沈澱を生ずる。

亞硫酸 1) HCl を加へて加温する時は SO_2 の臭氣を發する。此時 S を遊離しない。2) I_2 又は KMnO_4 溶液を脱色する。3) Zn と HCl を加へる時は還元されて H_2S を發生する。4) BaCl_2 は中性溶液中から BaSO_3 の白色沈澱を生ずる。此沈澱は酸に可溶。8) AgNO_3 は中性溶液から白色結晶性の Ag_2SO_3 を沈澱。此沈澱は酸又は NH_4OH に溶解する。

チオ硫酸 1) KMnO_4 又は I_2 溶液を脱色する。2) HCl は S を析出し SO_2 を發生する。3) AgNO_3 は中性溶液から白色の $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を沈澱。此沈澱はチオ硫酸鹽の過剰に溶解し、之を煮沸すれば Ag_2S を析出して黒變する。4) KCN 及 KOH を加へて加温する時は KCNS を生じ、之を酸性とした後 FeCl_3 溶液を加へる時は血赤色となる。

硫化水素 1) 特臭を有し醋酸鉛又は AgNO_3 を黒變する。2) 酸に可溶性の硫化物に HCl を加へて加温する時は H_2S を發生。3) ナトリウム・ニトロ・プルシッド溶液を赤紫色に着色。4) 酸に不溶性の硫化物は KNO_3 及 Na_2CO_3 を加へて熔融するか又は王水を加へて加熱する時は $\text{SO}_4^{//}$ となる。

過硫酸 1) 過硫酸アルカリは何れも水溶液中で加熱すると $\text{SO}_4^{//}$ 及 O_2 に

分解する。2) KI 溶液より徐々に I_2 を遊離する。3) $AgNO_3$ は黒色の Ag_2O_2 を沈澱する。4) Mn, Ni, Co 及 Pb の鹽類はアルカリ性の溶液中で酸化されて黒色の過酸化物を沈澱する。

鹽酸 1) $AgNO_3$ は白色沈澱を生じ、此沈澱は NH_4OH , KCN 又は $Na_2S_2O_3$ に溶解する。2) 過酸化物と H_2SO_4 で処理する時は Cl_2 を発生する。3) $K_2Cr_2O_7$ と濃 H_2SO_4 で処理すれば揮発性の CrO_2Cl_2 を生ずる。

鹽素酸 1) $AgNO_3$, $BaCl_2$ は沈澱を生じない。2) HCl と共に加温する時は Cl_2 を発生する。3) 發生機の水素、第一鐵鹽に依り還元されて鹽化物となる。4) 乾燥した固體鹽素酸鹽を加熱する時は分解して O_2 を発生する。

過鹽素酸 1) $AgNO_3$, $BaCl_2$ は沈澱を生じない。2) 發生機の水素、第一鐵鹽に依り還元されない。3) $CaCO_3$ と共に灼熱する時は分解して $CaCl_2$ となる。

次亞鹽素酸 1) KI 溶液より I_2 を析出する。2) 醋酸鉛はアルカリ性溶液中から褐色の PbO_2 を沈澱する。3) $AgNO_3$ は白色の $AgCl$ と $AgClO_3$ を同時に沈澱する。

沃化水素酸 1) $AgNO_3$ は酸性溶液中から黄色の AgI を沈澱。此沈澱は NH_4OH には溶け難いが $Na_2S_2O_3$, KCN には可溶。2) 鹽素水は I_2 を遊離する。此 I_2 はクロ、ホルムに溶解し紫色の液となり、又澱粉液を青變。3) 醋酸鉛は黄色の PbI_2 を沈澱する。4) $HgCl_2$ は黄色の HgI_2 を沈澱する。

沃素酸 1) KI と H_2SO_4 を加へる時は I_2 を遊離する。2) $AgNO_3$ は水に難溶性白色の $AgIO_3$ を沈澱する。3) $BaCl_2$ は $BaIO_3$ を沈澱。此沈澱は水に僅かに溶解し HCl に容易に溶解する。4) Zn 末はアルカリ性溶液中で I_2 を遊離する。

臭化水素酸 1) $AgNO_3$ は淡黄色の $AgBr$ を沈澱する。此沈澱は NH_4OH に溶け難く $Na_2S_2O_3$, KCN には溶解する。2) 酸化劑例へば鹽素水を加へる時 Br_2 を遊離する。

臭素酸 1) $AgNO_3$ は白色の $AgBrO_3$ を沈澱する。此沈澱は HNO_3 に不溶であるが NH_4OH , KCN には溶解する。3) H_2SO_3 の如き還元劑を作用する時は臭化物となる。

シアン化水素 1) 稀 H_2SO_4 を可溶性シアン化物の溶液に加へる時は特臭を有する HCN を遊離する。2) $AgNO_3$ は白色の $AgCN$ を沈澱。此沈澱は

KCN, $Na_2S_2O_3$, NH_4OH に溶解する。3) NaOH 及 $FeSO_4$ を加へて煮沸する時は $Na_4[Fe(CN)_6]$ を生じ、之を HCl 酸性とし之に $FeCl_3$ 溶液を加へれば $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (プルシアン青) の青色沈澱を生ずる。4) 多硫化アンモニウムと共に加熱する時は CNS' を生じ、之を酸性として $FeCl_3$ 溶液を加へれば $Fe(CNS)_3$ を生じ血赤色の液になる。

フェロシアン化水素酸 1) $AgNO_3$ は KCN に可溶の $Ag_4[Fe(CN)_6]$ の白色沈澱を生ずる。2) 第二鐵鹽は酸性溶液中で $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (プルシアン青) の青色沈澱を生ずる。3) $CuSO_4$ は褐色の沈澱を生ずる。4) 稀 H_2SO_4 を加へて熱する時は HCN を発生。濃 H_2SO_4 を加へて熱する時は CO ガスを発生。

フェリシアン化水素酸 1) $AgNO_3$ は橙赤色の $Ag_3[Fe(CN)_6]$ を沈澱。此沈澱は NH_4OH には溶解するが HNO_3 には溶解しない。2) 第一鐵鹽は酸性溶液中で暗青色の $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ (ターンプルス青) を沈澱する。3) 第二鐵鹽は褐色に着色する。

硫シアン酸(ロタン酸) 1) $AgNO_3$ は白色の $AgCNS$ を沈澱する。此沈澱は NH_4OH に溶け易く HNO_3 に溶解しない。2) 第二鐵鹽は酸性溶液中で $Fe(CNS)_3$ を生じ血赤色に着色する。之をエーテルで振盪すれば血赤色はエーテル層に移る。之に有機酸又は HF, H_3PO_4 等を加へる時は其色消失する。3) Zn 及 H_2SO_4 を加ふる時は H_2S を発生する。

硝酸 1) $FeSO_4$ 溶液と混合し之に濃 H_2SO_4 を徐々に加へる時は其の界面上に褐色の輪を生ずる。2) チフェニール・アミンの濃 H_2SO_4 溶液を加へる時は青色となる。3) 發生機の水素に依りて還元されて NH_3 を生ずる。4) プルシンの濃 H_2SO_4 溶液(0.2%)を加へる時は初め赤色終りに綠黄色を呈するに至る。亞硝酸は此反應を呈しない。

亞硝酸 1) H_2SO_4 性溶液に KI を加へる時は I_2 を遊離する。2) $KMnO_4$ 溶液を褪色する。3) H_2SO_4 に依り分解されて褐色の NO_2 を発生する。4) $Co(NO_3)_2$ は KNO_2 及醋酸と共に黄色の $K_3[Co(NO_2)_6]$ を沈澱する。5) $FeSO_4$ と H_2SO_4 , チフェニール・アミンに對しては硝酸の場合と同様に反應する。6) 尿素は HNO_2 を分解して N_2 を発生する。

オルソ磷酸 1) $AgNO_3$ は中性溶液中で Ag_3PO_4 の黄色沈澱を生ずる。此沈澱は酸又は NH_4OH に溶解する。2) モリブデン酸アンモニウムは HNO_3 酸性の溶液から $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12 MoO_3$ の黄色沈澱を生ずる。此沈澱は酸に不

溶であるが NaOH, NH₄OH には溶解する。3) NH₄OH 性溶液に鹽化マグネシウムアンモニウム溶液を加へる時は Mg(NH₄)PO₄ の白色結晶性沈澱を生じ、此沈澱は酸に溶解する。4) FeCl₃ は黄白色の FePO₄ を沈澱。此沈澱は鹽酸には溶解するが醋酸には不溶である。

メタ磷酸 1) AgNO₃ は白色の AgPO₃ を沈澱する。此沈澱は HNO₃, NH₄OH に溶解する。2) Mg 鹽又はモリブデン酸アンモニウムは沈澱を生じない。3) 水及 HNO₃ と共に煮沸する時は H₃PO₄ になる。

ピロ磷酸 1) AgNO₃ は白色乳状の沈澱を生ずる。此沈澱は HNO₃, NH₄OH に溶解する。2) BaCl₂ は白色無定形の沈澱を生ずる。此沈澱は醋酸に溶解しない。3) モリブデン酸アンモニウムは冷溶液中では沈澱を生じないが煮沸する時は黄色のピロモリブデン酸アンモニウムを沈澱する。4) Na₂CO₃ と熔融する時はオルソ磷酸鹽に変化する。

亞磷酸 1) AgNO₃ は Ag₂HPO₃ の白色沈澱を生ずるが、之を煮沸する時は Ag を分離して黑色となる。2) HgCl₂ は加温に依りて Hg₂Cl₂ 又は Hg に還元される。3) H₂SO₄ 及 Zn に依り還元されて PH₃ を發生。之は綠色の焰を發して燃える。4) HNO₃ に依りて酸化されて H₃PO₄ となる。5) 濃 KOH 溶液を加へて煮沸する時は K₃PO₄ を生ずる。6) モリブデン酸アンモニウムは温溶液から黄色結晶性の (NH₄)₂HPO₃·6MoO₃·2H₂O を沈澱する。

参考書

木村健二郎著 無機定性分析 再版(昭和11)

高木誠司著 定性分析化學上, 下, 6版(昭和10)

E. P. Treadwell and W. T. Hall: Analytical Chemistry Vol. I. 9th. Ed., (1937)

A. A. Noyes and Wm. C. Bray: Qualitative Analysis for the Rare Elements. (1927)

第4章 重量分析

他物から分離し純粹な一定化合物として秤量するのであつて種々の方法があるが其内主要な方法を次に略記する。

第1節 金屬元素

銀 1) AgCl: HNO₃ 溶液に僅か過剰の HCl を加へて沈澱させグーチ坩堝

又はガラス濾過器を用ひて濾過し 100~130°C で乾燥する。2) Ag: 試金法又は電解法に依る。

水銀 1) Hg: 弱酸性又は中性溶液を電解する。2) HgS: H₂S に依つて硫化物を沈澱させた後 NaOH に溶解する。之に NH₄NO₃ を加へ煮沸して加水分解させて濾過し 110°C で乾燥する。3) Hg₂Cl₂: Hg⁺ は其儘 Hg⁺⁺ は H₃PO₃ で還元して沈澱させグーチ坩堝で濾過し 150°C で乾燥する。

鉛 1) PbSO₄: H₂SO₄ を加へて HCl 等を驅逐した後水及アルコールを加へて完全に沈澱させて濾過して弱く灼熱する。2) PbO₂: 1.5N HNO₃ 溶液を電解して陽極に析出させる。

銻鉛 1) BiOCl: HCl 溶液に多量の水を加へ加水分解して 105°C で乾燥する。2) Bi₂O₃: (NH₄)₂CO₃ にて沈澱させて濾過し灼熱する。3) BiPO₄: 弱 HNO₃ 溶液に (NH₄)₂HPO₄ を加へ煮沸し沈澱させて濾過し灼熱する。

銅 1) Cu: 少量の HNO₃ 及 H₂SO₄ を含む溶液を電解する。2) CuO: KOH に依り Cu(OH)₂ を沈澱させて濾過し灼熱する。3) Cu₂S: H₂S に依つて CuS を沈澱させて濾過し沈澱をローズ坩堝中に入れて H₂ 氣流中で灼熱する。

カドミウム 1) Cd: NH₄OH で中和し KCN を加へて Cd(OH)₂ を溶解させた後電解する。2) CdSO₄: CdS を坩堝中に溶かし込み H₂SO₄ を加へ蒸發乾涸後弱く灼熱する。3) CdO: K₂CO₃ で沈澱させ HNO₃ で坩堝中に溶かし込み蒸發乾涸して灼熱する。4) Cd(C₆H₅ON)₂: 醋酸溶液又は NaOH 溶液にオキシンを加へて沈澱させて濾過し 130°C で乾燥する。

砒素 1) As₂S₃: 濃 HCl 溶液に H₂S を通じて沈澱せしめ 105°C にて乾燥する。2) As₂S₅: 4N HCl 溶液に H₂S を通じて沈澱させ濾過して 150°C で乾燥する。3) Mg₂As₂O₇: 弱酸性 As⁺⁺⁺⁺ 溶液に MgCl₂+NH₄Cl 溶液を加へた後 NH₄OH 溶液として沈澱させて濾過して 800~900°C に灼熱する。

アンチモン 1) Sb₂S₃: N HCl 溶液から H₂S に依つて沈澱させて濾過し CO₂ 氣流中で 280~300°C にて乾燥する。2) Sb₂O₄: Sb₂S₃ を (NH₄)₂S 溶液で坩堝中に溶かし込み蒸發乾涸し之に少量の HNO₃ を作用した後 750~800°C で灼熱する。3) Sb: Sb₂S₃ を (NH₄)₂S に溶解し KCN を加へ電解する。

金 Au: 試金法又は電解法に依る。

セレン Se: 濃 HCl 酸性溶液から SO₂ 又は鹽酸ヒドラチンに依りて沈澱させて濾過し 105°C で乾燥する。

テルル Te : HCl 酸性溶液より SO_2 又は鹽酸ヒドラチンに依つて沈澱させて濾過し 105°C で乾燥する。

モリブデン 1) PbMoO_4 : 醋酸溶液から醋酸鉛に依つて沈澱させて濾過し弱く灼熱する。2) MoO_3 : 弱鹽基性溶液に $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ を加へて沈澱させて之を HNO_3 で坩堝中に溶かし込み又は酸性溶液から H_2S に依り硫化物を沈澱させて濾過し弱く灼熱する。

タングステン WO_3 : HCl 溶液に HNO_3 を加へて酸化沈澱させて濾過し弱く灼熱する。

ヴァナチン V_2O_5 : 醋酸溶液に醋酸鉛を加へて $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ を沈澱させて濾過し之を酸に溶解した後 Pb を PbSO_4 又は PbS として除き残液を蒸發灼熱する。

アルミニウム 1) Al_2O_3 : NH_4OH 又は弱酸性溶液に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を加へ $\text{Al}(\text{OH})_3$ を沈澱させて濾過し之を灼熱する。2) AlPO_4 : 弱酸性溶液に $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を加へて沈澱させて濾過し灼熱する。

鐵 1) Fe_2O_3 : NH_4OH に依り $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を沈澱せしめ之を灼熱する。2) $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$: 醋酸溶液にオキシンを加へて沈澱させて濾過し 130°C で乾燥する。

チタン 1) TiO_2 : 醋酸溶液に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を加へ H_2TiO_3 を沈澱させて濾過し之を灼熱する。2) $\text{TiO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$: 醋酸溶液を 60°C に温めオキシンのアルコール溶液を過剰に加へて沈澱させて濾過し 120°C で乾燥する。

クロム 1) Cr_2O_3 : NH_4OH に依り沈澱させて濾過し之を灼熱する。2) BaCrO_4 : クロム酸に酸化した後醋酸溶液から醋酸バリウムに依つて沈澱させて濾過し之を灼熱する。

ウラン U_3O_8 : NH_4OH に依り $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ を沈澱させて濾過し之を灼熱する。又は之を H_2 氣流中で灼熱して UO_2 として秤量する。

マンガン 1) Mn_2O_3 : $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ に依り MnCO_3 を沈澱させて濾過し之を灼熱する。2) MnSO_4 : MnCO_3 , MnS 等の沈澱を坩堝中で H_2SO_4 に溶解蒸發して $450\sim 500^\circ\text{C}$ で灼熱する。3) $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$: 弱酸性溶液に Na_2HPO_4 を加へた後 NH_4OH で鹽基性として沈澱させて濾過し灼熱する。

ニツケル 1) $\text{NiC}_5\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$: 中性溶液にジメチルグリオキシムを加へ沈澱させてグーチ坩堝又はガラス濾過器で濾過し $110\sim 120^\circ\text{C}$ で乾燥する。

2) Ni : NH_4OH 溶液を電解する。

コバルト 1) Co : NH_4OH 溶液を電解する。2) Co_3O_4 : 酸性溶液にニトロソベタナフトールを加へて得た沈澱を O_2 氣流中で灼熱する。又は之を H_2 氣流中で灼熱し Co として秤量する。3) $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$: 醋酸溶液にオキシンを加へて沈澱させて濾過し 130°C で乾燥する。

亜鉛 1) $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$: 中性溶液から $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ に依つて沈澱させて濾過し $100\sim 135^\circ\text{C}$ で乾燥する。又は之を灼熱して $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ として秤量する。2) ZnO : Na_2CO_3 に依り ZnCO_3 を沈澱させて濾過し之を灼熱する。3) Zn : 鹽基性溶液を電解する。4) $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: 醋酸溶液にオキシンを加へて煮沸し沈澱させて濾過し $100\sim 120^\circ\text{C}$ で乾燥する。又は 200°C で乾燥し無水物として秤量する。

カルシウム 1) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: NH_4OH 溶液から醋酸アンモニウムに依つて沈澱させて濾過し之を $105\sim 110^\circ\text{C}$ で乾燥する。2) CaO : CaC_2O_4 の沈澱を灼熱する。3) $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$: NH_4OH 又は NaOH 溶液にオキシンを加へて沈澱させ濾過し $120\sim 130^\circ\text{C}$ で乾燥する。

ストロンチウム 1) SrSO_4 : H_2SO_4 及アルコールを加へて沈澱させて濾過し灼熱する。2) SrO : 醋酸アンモニウムに依りて沈澱させて濾過し之を灼熱する。

バリウム 1) BaSO_4 : HCl 溶液に H_2SO_4 を加へ沈澱させて濾過し灼熱する。2) BaCrO_4 : 醋酸溶液に $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ を加へて沈澱させて濾過し灼熱する。

マグネシウム 1) $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$: NH_4OH 溶液に $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を加へて沈澱させて濾過し之を灼熱する。2) $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: アンモニア溶液にオキシンを加へて沈澱させて濾過し 120°C で乾燥する。又は 250°C で乾燥して無水物として秤量する。

カリウム 1) K_2PtCl_6 : PtCl_4 及アルコールを加へて沈澱させて濾過し 135°C で乾燥する。2) KClO_4 : HCl 溶液に HClO_4 を加へて沈澱させて濾過し $120\sim 130^\circ\text{C}$ で乾燥する。3) $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$: 醋酸溶液に $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 溶液を加へて沈澱させて濾過し 110°C で2時間乾燥する。

リチウム Li_2SO_4 : 他の凡ての金屬元素を除去せる後 H_2SO_4 を加へ蒸發し弱く灼熱する。

ナトリウム $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 \cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: Mg 及 U 醋酸鹽の醋酸溶液を加へて沈澱させて濾過し 105~110°C で乾燥する。

アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$: PtCl_4 及アルコールを加へて沈澱させて濾過し 130°C で乾燥する。又は之を灼熱し Pt として秤量する。

第2節 酸

鹽酸, 臭化水素酸 AgCl , AgBr : HNO_3 溶液から AgNO_3 に依り沈澱させて濾過し弱く灼熱する。

沃化水素酸 1) AgI : AgCl と同様。2) PdI_2 : HCl 溶液から PdCl_2 に依り沈澱させて濾過し 100°C で乾燥する。

シアン化水素 AgCN : AgNO_3 に依りて沈澱させて濾過し 100°C で乾燥する。又は之を灼熱して Ag として秤量する。

硫シアン酸(ロダン酸) 1) $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$: H_2SO_4 の存在で CuSO_4 に依りて沈澱させて濾過し 130°C で乾燥する。2) AgCNS : HNO_3 溶液に AgNO_3 を加へて沈澱させて濾過し 130°C で乾燥する。3) BaSO_4 : Br_2 に依り H_2SO_4 に酸化し BaCl_2 に依りて沈澱させて濾過し灼熱する。

フェロシアン酸, フェリシアン酸 AgCN : HgO を加へ加熱分解して $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 溶液とし之に H_2S を作用すると HgS 及 HCN となる。此のアルカリ性溶液に ZnSO_4 を加へて濾過し過剰の H_2S 及 HgS を除いた後 AgNO_3 を加へ HNO_3 溶液として沈澱させて濾過し 100°C で乾燥する。

酸化水素 BaSO_4 : H_2O_2 又は Br_2 に依りて H_2SO_4 に酸化した後 BaCl_2 に依りて沈澱させ濾過し灼熱する。

次亜磷酸, 亞磷酸 Hg_2Cl_2 : HCl 溶液に HgCl_2 溶液を加へ之を還元する。還元の結果生じた沈澱を濾過して 105°C で乾燥する。

炭酸 CO_2 : 酸を加へ CO_2 を発生させ之をソーダ石灰に吸収させ秤量する。

磷酸 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 醋酸溶液に CaCl_2 を加へて沈澱させて濾過し 105~110°C で乾燥する。又は之を灼熱し CaO として秤量する。

沃素酸 AgI : H_2SO_3 に依り還元後 AgNO_3 に依り沈澱させる。

磷酸 1) $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$: MgCl_2 に依り $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4$ を沈澱させて濾過し之を灼熱する。2) $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$: HNO_3 溶液にモリブデン酸アンモニウム

溶液を加へて沈澱させて濾過し之を 160°C で乾燥する。

硝酸 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$: 醋酸溶液にニトロンの醋酸溶液を加へて沈澱させて濾過し 110°C で乾燥する。

鹽素酸, 過鹽素酸 AgCl : 還元後 AgNO_3 に依りて沈澱させる。

硫酸 BaSO_4 : HCl 溶液に BaCl_2 を加へて沈澱させる。

弗化水素酸 CaF_2 : Na_2CO_3 溶液に CaCl_2 を加へて CaF_2 及 CaCO_3 を沈澱させて濾過し灼熱する。次に CaO を醋酸に溶解除去する。

珪弗化水素酸 CaF : Na_2CO_3 に依り分解後 CaC_2 に依りて沈澱させて濾過し灼熱する。

珪酸 SiO_2 : HCl 溶液を蒸發乾涸して不溶性とし濾過し灼熱する。

参考書 容量分析参考書の部参照。

第5章 容量分析

濃度既知の標準液を以て檢體の溶液を滴定し此場合化學變化の完結迄に要した標準液の容量を知つて之から檢體中に含まれて居た未知物質の量を算出する分析法である。時としては標準液の一定量を分取して檢體溶液で滴定する事もある。滴定終點は溶液自身の色の急變に依り又は指示薬を用ひる事に依りて知る。指示薬にも檢體溶液中に加へる内指示薬及滴定の終り頃と思はれる時檢體溶液の一滴を取出して反應板上で指示薬と作用させる外指示薬とある。重量分析に比べて操作が簡單迅速である故工業分析では多く行はれる。多少時間は要するが精度良く終點を知る爲には電位滴定の如き物理化學的方法も用ひられる。

第1節 計量器

(1) 計量器の種類及其取扱法 容量分析用の計量器としてはメスフラスコ, ピペット及ビュレットを用ひる。

1. メスフラスコ 標準液の調製, 試料の稀釋等に用ひる。頸部に環狀の標線を附してある。10 cc, 25 cc, 50 cc, 100 cc, 200 cc, 250 cc, 500 cc, 1 l, 2 l がある。之に受或は E の文字を附したものは受用であつて標線迄入れた液量が, 又出或は A の文字を附したものは出用であつて標線迄入れた液を傾倒した時出る液量が標準温度で明記の容積を有して居るのである。丁度標線迄溶液を

入れるには標線を眼の高さと水平にして見て液面の半月形底部が標線に切線になる迄入れる。

2. ビベット 溶液の一定容量を精確且つ迅速に採るに用ひるもので其の全量だけを目盛つてある。1 cc 以上 200 cc 以下各種あるが普通には 1 cc, 2 cc, 5 cc, 10 cc, 20 cc, 25 cc, 50 cc 等が用ひられる。標線迄液を吸上げて之を流出した時出る容量を明記してある。溶液を吸上げて液面と標線を合せるにはメスフラスコの場合の様にす。溶液を流出した場合ビベットの先端には常に液が多少残るので此の処理法に種々の事が行はれる。ビベットの上端を指で押へて太い部分を他方の手の掌で握つて温めて出したり又口で吹いて出したりするのは良い方法では無い。ビベットの先端を溶液の受器の内壁に軽く當てて自然に流出させて残液は其の儘にして置くのが良法である。

メスビベットは比較的少量の溶液の任意容量を迅速に採るに用ひるもので全容量 1 cc, 以上 100 cc 以下各種あるが 5 cc, 10 cc 等が普通に用ひられる。

3. ビュレット 標準溶液を入れて滴定を行ふに用ひる。共活栓付のもの(ガイスター型); 又活栓の代りにピンチコック或は硝子球を入れたゴム管を用ひるもの(モール型)とある。容量は 5 cc 以上 100 cc 以下各種あるが 50 cc のものが最も多く用ひられる。之は最少の目盛は $\frac{1}{10}$ cc で目測で $\frac{1}{100}$ cc 迄讀む。目盛は混雑を避ける爲め環状になつて居ない故滴定の時は垂直に立てる様に注意し又眼の位置に依る讀みの誤差を避ける爲めには一邊を眞直ぐに切つた紙片を巻いたり又は眞直ぐに黑白の境界を畫いた紙とセルロイド薄板とを合せてクリップで挟み其の中にビュレットを挟んで讀む等の工夫をする。讀みを便利にする爲めに青線入りのビュレット其他浮きをビュレットの中に入れる等の工夫もあるが他の方面で缺點があるので餘り用ひられない。活栓付のものは其の活栓にワセリン等を薄く、穴を塞がない程度に付けて用ひる。

特殊なものとしては滴定に要した液量を秤量に依つて測る重量ビュレット全量數 cc $\frac{1}{20}$ cc 目盛で上端に 5 cc の球を數個取付たセミマイクロビュレット又全量 1~2 cc, $\frac{1}{100}$ ~ $\frac{2}{100}$ cc 目盛のマイクロビュレット等もある。

一般に液量を測定する場合に器の内面が清潔でないと液面が半月形を呈しなかつたり又液面よりも上方の硝子壁に溶液が附着して残つたりする事がある。斯る場合は工業用濃硫酸 1 l に粉末工業用重クロム酸カリウムの約 10 g を加へて靜かに加温して溶解した重クロム硫酸混液で洗滌した後水洗する。

之を乾燥するには室温で行ひ加熱してはならない。加熱すると硝子が膨脹して之が舊に復歸するには長時間を要するからである。共活栓付の器具を保存する時は必ず活栓の部に紙片を挟んで置く。之を忘れると次に使ふ時に活栓が動かなくなる事がある。

(2) 標準温度及標準容積 容量分析で用ひる計量器は或一定温度で各明記の容積を有するものである。此温度を標準温度と稱する。我國では度量衡法施行細則に依つて 15°C を用ひて居る。即ち檢印のある計量器は 15°C の時明記の容積を有するのである。外國では 20°C を採用してをる所が多い。

容積の單位としては 4°C の水 1 kg (真空中での重さ) が占むる體積を 1 l とし之が標準である。其 $\frac{1}{1000}$ を 1 ml (ミリリットル) とする。1 ml は 1 cc (立方センチメートル) ではない。1 ml = 1.000027 cc であるが其差が極めて小さいので習慣上 ml の代りに cc の文字を用ひて居る。

(3) 計量器の檢度及公差 我國の計量器は商工省で檢定を行ひ所定の公差以内で合格したものを販賣して居る。然し長期間経つと容量に變化を來す事があり又使用の方法に依つても多少の差異を生ずる故精密な實驗用のものは各自に檢度を行ふが良い。檢度を行ふには標線迄充すに要した水又は標線迄あつたものを出した水の重量を測り之を體積に換算すれば良い。

今 1 l のメスフラスコの檢度を行ふには標準温度のフラスコ中に 4°C の水を入れて秤量して其の真空中での重量を知れば直ちにフラスコの容量を知る事が出来るが 4°C の水を用ひる事は困難である。故に一般には室温と同じ又はそれに近い水を用ひて其時の水温、室温及氣壓から硝子の膨脹又は收縮、水の密度の變化の補正を行ひ 4°C の水を標準温度のメスフラスコ中に入れて秤量した真空中での重さに換算する。t°C の水を用ひ空氣中での重さが w g あつたとすると

$$w = \frac{V_{15}\{1 + \alpha(t - 15)\}d_t}{1 + \delta\left(\frac{1}{d_t} - \frac{1}{d}\right)}$$

但し V_{15} = 15°C での容量, α = 硝子の膨脹係數, d_t = t°C での水の比重, d = 用ひた分銅の比重, δ = 空氣の比重である。硝子の膨脹係數は 0.000027 空氣の比重は 0.0012, 眞鍮製の分銅は其比重 8 を用ひて良い。

t = 18°C であつたとすれば $d_{18} = 0.9986$ である故

$$w = \frac{1000 \times \{1 + 0.000027(18 - 15)\} \times 0.9986}{1 + 0.0012 \left(\frac{1}{0.9986} - \frac{1}{8} \right)} = 997.64 \text{ g}$$

即ち 997.64 g の水は標準温度 15°C では 1 l の容積を有するのである。此様に一々計算するのは煩しい事である故種々の温度に於ての 1000-w の値を出した表が作られて居るので之を第 1 表に掲げる。即 1000 g から其時の温度に相當する表の値を減じた重さだけの水をメスフラスコに採ればそれは 15°C で 1 l である。

第 1 表

1 l に対する補正表。標準温度 = 15°C,

分銅 = 眞鍮, ガラスの膨脹率 = 0.000027, 氣壓 = 760 mm,

標準温度 = 50°C 補正值 = g.

水温 °C	0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
5	1.341	1.340	1.339	1.338	1.338	1.338	1.338	1.338	1.338	1.338
6	1.338	1.339	1.340	1.341	1.342	1.343	1.344	1.345	1.346	1.348
7	1.350	1.352	1.354	1.356	1.358	1.360	1.363	1.366	1.369	1.372
8	1.376	1.380	1.384	1.388	1.392	1.396	1.400	1.404	1.408	1.412
9	1.417	1.421	1.426	1.431	1.436	1.442	1.447	1.452	1.458	1.464
10	1.471	1.477	1.483	1.489	1.496	1.503	1.510	1.517	1.524	1.531
11	1.539	1.547	1.555	1.563	1.571	1.579	1.587	1.595	1.603	1.611
12	1.619	1.628	1.637	1.646	1.655	1.664	1.673	1.683	1.693	1.703
13	1.713	1.723	1.733	1.743	1.753	1.764	1.775	1.786	1.797	1.808
14	1.819	1.830	1.841	1.853	1.865	1.877	1.889	1.901	1.913	1.925
15	1.937	1.949	1.962	1.975	1.988	2.001	2.014	2.027	2.040	2.053
16	2.066	2.080	2.094	2.108	2.122	2.136	2.150	2.164	2.178	2.193
17	2.208	2.223	2.238	2.253	2.268	2.283	2.298	2.313	2.328	2.344
18	2.360	2.376	2.392	2.408	2.424	2.440	2.457	2.474	2.491	2.508
19	2.525	2.542	2.559	2.576	2.593	2.610	2.627	2.645	2.663	2.681
20	2.699	2.717	2.735	2.753	2.771	2.789	2.807	2.826	2.845	2.864
21	2.883	2.902	2.921	2.940	2.959	2.978	2.998	3.018	3.038	3.058
22	3.078	3.098	3.118	3.138	3.158	3.178	3.199	3.220	3.241	3.262
23	3.283	3.304	3.325	3.346	3.367	3.388	3.410	3.432	3.454	3.476
24	3.498	3.520	3.542	3.564	3.586	3.609	3.632	3.655	3.678	3.701
25	3.724	3.747	3.770	3.793	3.816	3.839	3.862	3.886	3.910	3.934
26	3.958	3.982	4.006	4.030	4.054	4.078	4.102	4.127	4.152	4.177
27	4.202	4.227	4.252	4.277	4.302	4.327	4.352	4.377	4.403	4.429
28	4.455	4.481	4.507	4.533	4.559	4.585	4.611	4.637	4.663	4.689
29	4.716	4.743	4.770	4.797	4.824	4.851	4.878	4.905	4.932	4.959
30	4.987	5.014	5.041	5.069	5.097	5.125	5.153	5.181	5.210	5.239

標準温度として 20°C を採用して居る國も多い。次に標準温度 20°C の場合の表を掲げて置く。

第 2 表

1 l に対する補正表。標準温度 = 20°C

水温 °C	補正 g	温度	補正 g	温度	補正 g	温度	補正 g
9	1.563	15	2.069	21	3.005	27	4.311
10	1.614	16	2.200	22	3.196	28	4.562
11	1.685	17	2.341	23	3.407	29	4.823
12	1.766	18	2.492	24	3.618	30	5.094
13	1.857	19	2.653	25	3.839		
14	1.958	20	2.824	26	4.070		

第一表は真空中での重さに換算するのに室温 15°C, 氣壓 760 mm としたのである。室温及氣壓が異なる場合は空氣の比重が異つて来る。

室温が標準温度より高い時(低い時)は 1°C 毎に 4mg 宛第 1 表の値から減じ(加へる), 氣壓が 760 mm よりも高い時(低い時)は 1 mm 毎に 1.4mg 宛を第 1 表に加へ(減する)れば良い。又は第 3 表を用ひて其温度, 氣壓に相當する値が(+)の時 は第 1 表の値に加へ(-)の時 は減すれば良い。

第 3 表

室温及氣壓變化に伴ふ空氣の密度變化の補正。第 1 表の値を補正する値 (mg)。

室温 °C	氣壓 mm									
	700	710	720	730	740	750	760	770	780	790
5	-47	-32	-18	-3	+11	+26	+41	+55	+70	+84
6	-51	-36	-22	-7	+7	+22	+37	+51	+66	+80
7	-55	-40	-26	-11	+3	+18	+32	+47	+61	+76
8	-58	-44	-28	-15	± 0	+18	+28	+43	+57	+72
9	-62	-48	-33	-19	-4	+10	+24	+38	+53	+67
10	-66	-52	-37	-23	-8	+6	+20	+34	+49	+63
11	-70	-56	-41	-27	-12	+2	+16	+30	+45	+59
12	-74	-60	-45	-31	-16	-2	+12	+26	+41	+55
13	-77	-63	-49	-34	-20	-6	+8	+22	+36	+50
14	-81	-67	-53	-38	-24	-10	+4	+18	+32	+46
15	-85	-71	-57	-42	-28	-14	± 0	+14	+28	+42

次頁へ續く

前頁より續き

氣壓 mmHg	700	710	720	730	740	750	760	770	780	790
16	-88	-74	-60	-46	-32	-18	-4	+10	+24	+38
17	-92	-78	-64	-50	-36	-22	-8	+6	+20	+34
18	-95	-81	-67	-53	-39	-25	-11	+3	+16	+30
19	-99	-85	-71	-57	-43	-29	-15	-1	+12	+26
20	-102	-88	-74	-61	-47	-33	-19	-5	+8	+22
21	-105	-91	-78	-64	-51	-37	-23	-9	+4	+18
22	-109	-95	-81	-68	-54	-40	-26	-13	+1	+14
23	-112	-98	-85	-71	-58	-44	-30	-16	-3	+11
24	-116	-102	-88	-75	-61	-47	-33	-20	-6	+7
25	-119	-105	-92	-78	-65	-51	-37	-24	-10	+3

上記諸表は 1l に就てある故 500cc メスフラスコの場合は各表記の値を 1/2 したものを採用すれば良い。又ピベットも同様にして 10cc ピベット検査の場合には上表の値を 10/1000 したものを採用する。

1. メスフラスコの検査 計量器使用法の部に記した様に先づ重クロム、硫酸混液で洗滌後水洗して乾かす。之を大型天秤で秤量し次に水を標線迄充して再び秤量して水の重量を知る。其時の水温、室温及氣壓を讀み第 1 表及第 3 表を用ひて其フラスコの 15°C での容量を求める。例へば水温 18.5°C、室温 20°C、氣壓 750 mm で 1l メスフラスコの検査を行つて水の重量 997.25g あつたとすると $1000 - [2.440(\text{第 1 表}) - 0.033(\text{第 3 表})] = 997.591$ 此場合 997.59g であれば 15°C で丁度 1l である。故に $1000 : x = 997.59 : 997.25$ $x = 999.66$ 即ち此メスフラスコは標準温度 15°C では 1l ではなく 999.66cc である。又別法として既に斯る方法で定められた補助原器を用ひて検査する容量法もあつて多數の検査を行ふには之が便利である。

度量衡法施行令に依るメスフラスコの公差は次の様である。

全量 cc	10	25	50	100~250	500	1000	2000
公差 cc							
受用 (E)	0.02	0.03	0.05	0.1	0.15	0.3	0.5
出用 (A)	—	—	0.1	0.2	0.3	0.6	1

2. ピベットの検査 計量器取扱法の部に記した様に洗滌水洗した後水を標

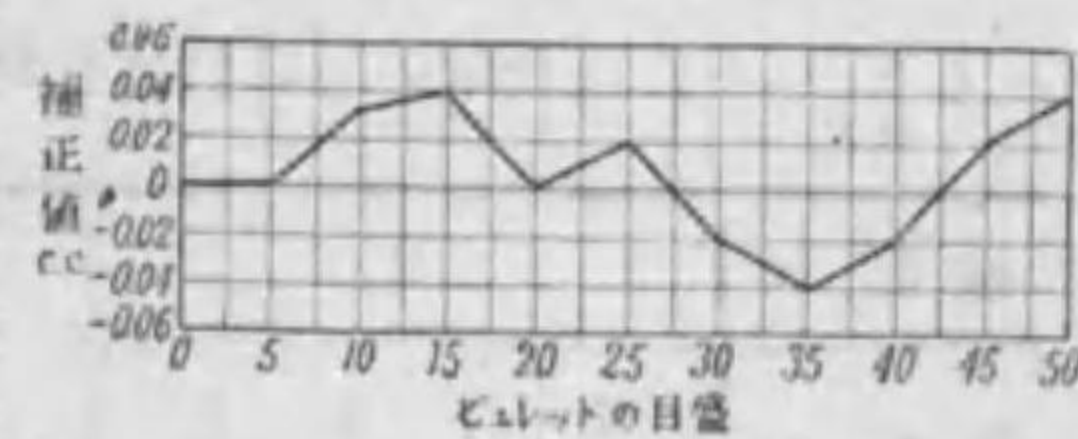
線迄吸上げて重量既知の秤量瓶等の中に流出して之を秤量しメスフラスコの場合と同様にして検査する。メスピベットはビュレットの検査に準じて行ふ。度量衡法施行令に依る公差は次の様である。

全量 cc	2 以下	10 以下	30 以下	50 以下	100 以下	200 以下
公差 cc	0.01	0.02	0.03	0.05	0.1	0.2

3. ビュレットの検査 ビュレットはピベットと異り其の全量を一度に用ひるものではない。其目盛は等距離毎に目盛つてある故管の太さが不均一な場合は區間に依つて容量が異なる事になる故に各區間毎に検査しなければならない。計量器取扱法の部に記した様に洗滌後水を充して 2~5cc 目盛毎に検査する。例へば 0~5, 0~10, 0~15 の如く 0 から各 cc 目盛迄の水を流出して秤量

ビュレットの目盛 cc	眞の容積 (15°C) cc	補正值 cc
0	0	0
5	5.00	0.00
10	10.03	+0.03
15	15.04	+0.04
20	20.00	0.00
25	25.02	+0.02
30	29.98	-0.02
35	34.96	-0.04
40	39.98	-0.02
45	45.02	+0.02
50	50.04	+0.04

する。又は 0~5, 5~10, 10~15 の如く水を流出して検査する事もあつる。度検結果は 0 から各 cc 目盛迄使用した場合の補正曲線を方眼紙上に書いて置くと便利である。1 例を挙げると次の様である。



度量衡法施行令に依る公差はピベットの場合と同様である。

次に度量衡法施行細則中化學量器の部を抜萃する。

1. 化學用量器の容量は其の量器が 15°C の温度を有する場合を標準として之を定むべし。
2. 化學用量器に用ふる玻璃は温度變化に依り容易には破損し難きもの及明瞭に水際を視定し得るものを用ふべし。
3. 化學用量器の目盛をなす部分は之を圓錐形と爲すべし。
4. メスフラスコ及メスシリンドルは之を水平面上に置きたる時其の目盛を爲せる部分が鉛直となる事を要す。

5. 化學用量器の内側面は排水の場合に於て残留を生ぜざる構造と爲すべし。
6. メスフラスコの目盛ある部分の内径は 5mm 以上にして左の限定以内なる事を要す。

種類 cc	10	25	50	100	200	250	500	1000	2000
内径 mm	8	8	10	12	12	15	20	20	25

7. 全量のみ目盛あるビペットの吸入管の長は 130mm 以上、其排水管にして目盛あるもの、長は 60mm 以上 300mm 以下其の目盛なきもの、長は 30mm 以上 300mm 以下と爲すべし。
8. 全量のみ目盛あるビペットの吸入管及排出管の目盛ある部分の内径は 6mm 以下と爲すべし。
9. 全量のみ目盛あるビペットは其の全量 10cc 未満のものにありては 12 秒以上 1 分以内、全量 100cc 未満のものに在りては 20 秒以上 1 分以内、全量 100cc 以上のものに在りては 30 秒以上 1 分以内に其の全量の水を排出する構造と爲すべし。
10. ビュレット、ビペット及メスシリンドルの目盛は次の定限に依るべし、但しビペットには全量のみ目盛を爲すことを得。

種類 cc	2	5	10
目盛 cc	$\frac{1}{100}, \frac{1}{50}, \frac{1}{20}, \frac{1}{10}$	$\frac{1}{50}, \frac{1}{20}, \frac{1}{10}, \frac{1}{5}$	$\frac{1}{20}, \frac{1}{10}, \frac{1}{5}$

種類 cc	50	100	200	500	1000	2000
目盛 cc	$\frac{1}{10}, \frac{1}{5}, \frac{1}{2}, 1$	$\frac{1}{5}, \frac{1}{2}, 1, 2$	1, 2, 5	2, 5, 10	5, 10	10, 20

11. 化學用量器の目盛には色を施し其の最小目盛間の距離は 1mm 以上となすべし。
12. 化學用量器の目盛の中は最小目盛間の距離の $\frac{1}{10}$ 以下となし 0.2mm 以上と爲すべし、但し全量のみ目盛あるものに在りては 0.4mm 以下、0.2mm 以上と爲すべし。

13. 化學用量器の全量目盛はメスフラスコ及全量のみ目盛あるビペットに在りては之を全周に附し其の他のものに在りては全量及 10 個毎の目盛は之を全周の $\frac{1}{5}$ 以上に附すべし。
14. メスフラスコの目盛は全量 100cc 以上のものにありては其の頸部の上端より 60mm 以上、下端より 20mm 以上の場所に、全量 100cc 未満のものにありては其の頸部の上端より 30mm 以上、下端より 10mm 以上の場所に之を附すべし。
15. 全量のみ目盛あるビペットの吸入管に於ける目盛は其の管の上端より 100mm 以上其の下端より 10mm 以上の場所に、排出管に於ける目盛は其の管の両端より 30mm 以上の場所に之を附すべし。
16. 全量及全量以外の目盛あるビペット及ビュレットの最高の目盛は管の上端より 50mm 以上最低の目盛はビペットに在りては其の尖端より、ビュレットに在りては其の排栓の接続部より各 30mm 以上の場所に之を附すべし。
16. 2) メスシリンドルの頸は其の全量を表示する目盛の位置に於て其の深さの $\frac{1}{4}$ 以下のものと爲すべし。
17. 化學用量器には外側に其の全量を表記すべし。
17. 2) メスシリンドルには Mess cylinder の文字を表記すべし。
18. メスフラスコにして受用のものには受又は E、其の出入のものには出又は A の文字を附記すべし。

第 2 節 標 準 液

- (1) 標準液の調製 標準液調製の標準物質としては 1) 純粹に得易く、2) 成る可く結晶水を有せず、3) 吸濕性少く、4) 秤量中に變化少く、5) 水溶液として保存中に濃度變化少く、6) 分子量相等大、と言ふ様な物質中で純粹なものを用ふべきである。

標準物質を秤量して水に溶解しメスフラスコ標線迄稀釋するのであるが若し其時の温度が丁度標準温度でなかつたならば補正しなければならない。第 4 表は 1l メスフラスコを用ひた場合で (+) は $t^{\circ}\text{C}$ の時の容積に此の値を加へたもの (-) は減じたものが標準温度の時の容積になる事を示して居る。標準温度 15°C 及 20°C の兩者を掲げた。

第 4 表

各温度で溶解した標準液量を標準温度での容量に換算する表。

標準温度 = 15°C, 水 1l の場合				標準温度 = 20°C, 水 1l の場合			
温度 °C	補正值 cc	温度 °C	補正值 cc	温度 °C	補正值 cc	温度 °C	補正值 cc
5	+0.61	18	-0.43	15	+0.77	23	-0.59
6	+0.61	19	-0.59	16	+0.64	24	-0.81
7	+0.60	20	-0.77	17	+0.50	25	-1.03
8	+0.57	21	-0.95	18	+0.34	26	-1.27
9	+0.53	22	-1.15	19	+0.18	27	-1.52
10	+0.47	23	-1.35	20	±0.00	28	-1.77
11	+0.40	24	-1.57	21	-0.18	29	-2.04
12	+0.32	25	-1.80	22	-0.38	30	-2.31
13	+0.23	26	-2.03				
14	+0.12	27	-2.28				
15	±0.00	28	-2.53				
16	-0.13	29	-2.79				
17	-0.27	30	-3.07				

上表は水の場合の補正值であつて稀薄溶液には之を用ひても大した誤差はないが尙精確を要する場合は第4表の補正值を第5表の各百分率だけ増大した補正值を用ふれば良い。

第 5 表

各種水溶液の場合第4表の補正值を増大すべき%

溶 液	規 定 度		
	N	N/2	N/10
HNO ₃	50	25	6
H ₂ SO ₄	45	25	5
NaOH	40	25	5
Na ₂ CO ₃	40	25	5
KOH	40	20	4
HCl	25	15	3
H ₂ C ₂ O ₄	30	15	3

各種標準液の具體的調製法並に使用方法等は各滴定法の部に記した。

(2) 標準温度 (15°C) 以外の温度で滴定した場合の補正 滴定を行つた時其標準液が標準温度でなかつたならば滴定に要した液量を標準温度での容量に換算しなければならない。之も一々計算するのは煩しい事であつて第6表を使ふと便利である。

第 6

各温度で滴定した N/10 溶液の cc

補正単位

温度°C	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	16
1	+0	+0	+0	+0	+0	+0	+0	+0	+0	0	-0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	+0	+0	+0	+0	+0	+0	+0	+0	+0	+0	-0
11	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
12	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
13	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
14	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
15	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
17	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
18	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
19	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
20	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+0	+0	-0
21	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
22	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
23	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
24	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
25	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
26	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
27	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	0
28	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	0
29	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	0
30	+2	+2	+2	+2	+1	+1	+1	+1	+1	+0	-0
31	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
32	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
33	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
34	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
35	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
36	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
37	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
38	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
39	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
40	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+1	+1	+0	-0
41	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
42	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
43	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
44	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0
45	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0
46	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0
47	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0
48	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0
49	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0
50	+3	+3	+2	+3	+3	+2	+2	+2	+1	+0	-0

白金又はニッケル坩堝に採り之を綺麗な砂を用ひた砂皿上か又はアスベストに坩堝の入る穴を造つて乗せ、坩堝壁の所に温度計を支持する様にして之を大型坩堝中に入れて小焔で 270~300°C に 45~60 分間加熱する。加熱中は時々温度計で NaHCO_3 を攪拌し同時に内容物の温度を検する。冷却後秤量して再び加熱秤量を繰返し恒量となつたならばデシケーター中に保存する。此 0.2g 位を精秤して水約 100cc に溶解しメチルオレンジを指示薬として濃度を標定し様とする N/10 酸溶液で溶液が黄色から橙赤色となる迄滴定する。此の場合には指示薬としてフェノールフタレインは使用出来ない。

今 Na_2CO_3 0.2122g を採つて滴定して N/10 酸溶液 38.64cc を要したとする。然る時は $\frac{0.2122}{0.005300} = 40.04$ 即ち 40.04cc であつたならば其の酸は丁度 N/10 である。然るに實際は 38.64cc 即ち少量で中和出来たのである故 N/10 よりも少し濃い事になる。 $\frac{40.04}{38.64} = 1.0362$ を規定溶液の濃度係数と稱する。此 N/10 酸溶液を用ひて種々の滴定を行つたならば其の所要 cc に係数を乗じた cc が丁度 N/10 酸溶液を用ひた時の量に相當する。

其他純粋な碳酸ナトリウムを 270°C に加熱分解して得た Na_2CO_3 を標準物質として用ひる事もある。然しアルカリ性物質は実験室の酸性空気中では酸の標準物質よりも變質し易い缺點を有して居る。故に標準物質としては次に記する様な酸を用ひるのも便利である。

安息香酸に依る方法 分子量 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = 122.05$ N/10 溶液 1cc = 0.012205g $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 之は當量が大きである故精度良く秤量し易い。水には僅かにしか溶解しない故アルコールに溶解しなければならない。安息香酸を磁製皿に採り蓋をして空気浴中で 140°C に加熱熔融した後適當な太さに碎いて保存する。此の 0.3~0.4g を精秤し、20cc のアルコールに溶解し 3 滴のフェノールフタレイン溶液を指示薬として加へて濃度を標定し様とする N/10 アルカリ溶液で滴定する。アルコールは微量の酸を含む事がある故同量のアルコールを用ひて空試験を行ひそれに要した cc を滴定に要した cc から減じなければならぬ。滴定結果は上記炭酸ナトリウムの場合に準じて N/10 溶液の係数を出す。斯くして濃度を標定した N/10 アルカリ溶液を用ひて次に濃度未知の N/10 酸溶液の濃度を標定する。

其他碳酸、琥珀酸、酸性フタル酸等も酸の標準物質として用ひられる事がある。

中和滴定を行ふ時には適當なる酸又はアルカリの標準溶液及適當な指示薬(中和點又は多鹽基酸の場合には一定の水素イオン濃度を鋭敏に指示する)を選んで使用しなければならない。

(3) 指示薬(本編第 6 章水素イオン濃度測定法, 中. 290 頁参照) 水は極く僅かではあるが $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}'$ の如く解離して居る, 之に質量作用の定律を適用すると

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}']}{[\text{H}_2\text{O}]} = k \quad \therefore [\text{H}^+][\text{OH}'] = k[\text{H}_2\text{O}] = kw$$

[] = モル濃度

となる。純水に於ては等量の H^+ 及 OH' を生ずるので H^+ 及 OH' の濃度等しく室温に於ては大體 10^{-7} モル濃度である。故に $[\text{H}^+] \times [\text{OH}'] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$ となる。水溶液中に於て純水の場合の如く $[\text{H}^+] = [\text{OH}']$ の時は其溶液は中性なるも $[\text{H}^+] > [\text{OH}']$ ならば酸性, $[\text{H}^+] < [\text{OH}']$ ならば鹽基性となる。

又 $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}']$ との積は一定(温度一定ならば)である。溶液が酸性又は鹽基性の場合と雖も $[\text{H}^+][\text{OH}'] = kw$ 即ち 10^{-14} である。今酸及アルカリが完全に解離するものと假定すれば N/10 NaOH 中では $\text{OH}' = 10^{-1}$ なる故 $[\text{H}^+] = 10^{-13}$, 又 N/10 HCl は $[\text{H}^+] = 10^{-1}$ なる故 $[\text{OH}'] = 10^{-13}$ となる故に溶液中の H^+ 又は OH' の中のどちらかを表示すれば其の溶液の液性がわかる。一般に便宜上 H^+ 濃度で表示して居る即ち $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ ならば酸性, $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ ならば鹽基性である。

水素イオン濃度を表示するに 10^{-n} と記す時は種々不便が多い故通常其常用對數の符號を變じた數値を pH で書き表す。

例へば $[\text{H}^+] = 2.55 \times 10^{-4}$ ならば $\log(2.55 \times 10^{-4}) = 4.407$ $\therefore \text{pH} = 4 - 0.407 = 3.59$ である。

即ち $\text{pH} = 7$ は中性溶液, $\text{pH} < 7$ ならば酸性, $\text{pH} > 7$ ならば鹽基性である。pH は其の數値の大なる程水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は小となる。

指示薬は二種の異りたる構造の状態にて存し得べき極めて弱き酸又は鹽基である。其の状態は一は解離, 他は不解離にして指示薬として用ひらるゝものは此の解離と不解離状態の時全く異りたる色を呈するものである事を要する。指示薬の色は溶液の pH の極めて僅かの相違に依り直ちに變色すると云ふものではない。變色中間の色相を現はす各指示薬特有の變色 pH 區域がある。次に最も屢々用ひられる指示薬に就て變色 pH の區域變色する時の色

相、等を示す事にする。

中和滴定に使用せられる指示薬

名 稱	変色区域 pH	変 色 酸—アルカリ	指示薬 濃度(%)	規定溶液10 cc に加ふべき 指示薬 (g)
メチール・エロー	2.9—4.0	赤—黄	0.1	1—2
ブロム・フェノール・ブルー	3.0—4.6	黄—青	0.04	3—5
メチール・オレンジ	3.1—4.4	赤—橙	0.02	3—5
メチール・レッド	4.2—6.3	赤—黄	0.02	3—5
コチニール	4.8—6.2	黄—紫	1 (60%アルコール)	2—4
アリザリンスルホン酸 ナトリウム	5.5—6.8	紫—黄緑	0.2 (アルコール)	3—4
フェノール・レッド	6.8—8.4	黄—赤	0.02	3—5
ニュートラル・レッド	6.8—8.0	赤—黄	0.1	1—2
チモール・ブルー	8.0—9.6	黄—青	0.04	3—5
フェノール・フタレイン	8.2—10.0	無—赤	1 (90%アルコール)	1—3
チモール・フタレイン	9.3—10.5	無—青	0.04	3—5

指示薬を使用するに當りては反應物質の性質に依りて使用する指示薬を適當に選擇する事が大切である。次に其の大體に就て説明する。

強酸と強鹽基、例へば NaOH を HCl 溶液にて滴定する時は溶液中の $[H^+]$ は中和點では滴定液の僅かの滴加に依つても急激に變化する故に pH 7 附近で鋭敏に變色する指示薬ならばどれでも使用し得る。

弱酸と強鹽基、例へば醋酸を NaOH 溶液で滴定する場合は醋酸は弱酸、NaOH は強鹽基である故滴定の結果生じた醋酸ナトリウムは加水分解を起す。今兩者を恰度當量に混じた溶液を造つても其の pH は 7 ではなく 7 以上である。換言すれば滴定の時當量點に達する以前に 7 となる。そして當量點に於ける溶液の pH が 7 からずれる程度は滴定に使用する酸及鹽基の種類に依つて相違があるが兎に角斯る場合は眞の中和點に於ける溶液の pH 即ち pH 8—10 附近で變色する指示薬を使用すべきである。普通フェノール・フタレイン、チモール・ブルー等を使用する。

弱鹽基と強酸、例へば NH_4OH を HCl 溶液で滴定する場合は滴定の結果生じた NH_4Cl は加水分解して當量點では溶液中の pH は 7 以下で微酸性の溶液である。故に斯る場合は pH 7 以下で變色する指示薬メチル・レッド、メ

チール・オレンジ等の中から適當に選擇すべきである。

弱酸と弱鹽基、例へば醋酸を NH_4OH 溶液で滴定する場合は兩者共解離度渺きものである故當量點に於ける溶液の pH は 7 附近であるが此中和點前後に於て溶液の pH が變化する範圍は極めて僅かである。斯る場合は pH 7 附近で然も pH 變化の狭い範圍で鋭敏に變色する指示薬を選ばなければならぬが之に適當な指示薬は得難い故弱酸と弱鹽基の中和滴定は行はないのが一般である。

リトマスは炭酸に依つて酸性色を呈し H_2S に依つて破壊せられる。故に滴定する前煮沸して之を驅逐するを要する。メチールオレンジは炭酸に對して鋭敏でなく又有機酸の滴定にも適しない。亞硫酸、燐酸、砒酸を滴定する時は 1 ナトリウム鹽を生成した點で變色するメチル・レッドを用ひるが良い。フェノール・フタレインは有機酸、無機酸及強鹽基の滴定には適するが NH_4OH の滴定には不適當である。炭酸鹽を滴定する時には反應の終點に達する前に煮沸して CO_2 を驅逐し冷却して後再び滴定を繼續するが良い。

NaOH, NH_4OH の様に變化し易い規定溶液の濃度は時々標定する事を要する。

(4) 定量 試料の成分が均一な場合は一回の滴定に用ひるだけ秤取しても良いが不均一の恐れがある場合は一般に相當多量を秤取して溶解し其中の一定量をピペットを用ひて採り滴定に供する。

全アルカリ 試料約 5g を秤取し CO_2 を追出した水に溶解し 1l とする。ピペットを用ひて此溶液の一定量を採り適當に稀釋した後メチールオレンジを指示薬として溶液が黄色より橙赤色に變る迄 N/10 酸で滴定する。又は N/10 酸の過剰を加へた後加熱して CO_2 (試料に炭酸鹽を含む場合) を追出した後フェノールフタレインを指示薬として赤色を呈する迄 N/10 アルカリで滴定する。

炭酸鹽及水酸化アルカリ混合物中の各々の定量 試料約 5g を採り (1) 同様水に溶解し分取したものに就て全アルカリを定量する。次に別に試料溶液を分取して之に $BaCl_2$ を加へて炭酸鹽を $BaCO_3$ として沈澱させた後フェノールフタレインを指示薬として攪拌し乍ら N/10 HCl で滴定し水酸化アルカリを定量する。全アルカリ滴定に要した N/10 HCl cc から水酸化アルカリ滴定に要した N/10 HCl cc を減じたものは炭酸アルカリの爲めに要した N/10

HCl cc である。

又他の方法もある。試料溶液にフェノールフタレインを指示薬として加へ赤色の消ゆる迄 N/10 HCl で滴定し要した cc を V_1 とする。此點は NaOH の全量及 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ の反應に依つて Na_2CO_3 の半量が中和された點である。次に此溶液にメチルオレンジを加へ橙赤色となる迄 N/10 HCl で滴定し要した cc を V_2 とする。此場合は前の滴定に依つて生じた NaHCO_3 即ち試料中の Na_2CO_3 の半量が $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の反應に依つて中和されたのである。故に $V_1 - V_2 =$ 水酸化アルカリを中和するに要した N/10 HCl, $2V_2 =$ 炭酸アルカリを中和するに要した N/10 HCl として計算する。

重炭酸鹽及炭酸鹽混合物中の各々の定量 試料を先づフェノールフタレインを指示薬として N/10 HCl で滴定し要した cc を V_1 とする。此點は $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ の反應に依つて試料中の Na_2CO_3 の半量が中和された點である。次に此溶液にメチルオレンジを加へて N/10 HCl で滴定し要した cc を V_2 とする。此場合は試料中の炭酸鹽の半量及重炭酸鹽の全量が中和されたのである。故に $2V_1 =$ 炭酸鹽を中和するに要した N/10 HCl, $V_2 - V_1 =$ 重炭酸鹽を中和するに要した N/10 HCl として計算する。

化合アンモニア 試料溶液に濃 NaOH の過剰を加へて蒸溜し溜し来る NH_3 を N/10 酸の一定量を入れた受器中に吸収させる。 NH_3 の蒸溜が終つた後受器中に残つて居る酸をメチルオレンジを指示薬として N/10 NaOH で又はコチニールを指示薬として N/10 NH_4OH で滴定する。之に依つて NH_3 の爲めに費された酸の量を知りて計算する。

マグネシウム、アルカリ土金屬等の酸化物及炭酸鹽 試料を既知量の HCl に溶解し過剰の酸を N/10 アルカリ溶液で滴定する。之に依つて試料を溶解するに要した酸の量を知り之から MgO 等の量を算出する。

遊離 H_2SO_4 及硫酸鹽 遊離 H_2SO_4 は直接 N/10 アルカリ溶液で滴定する事が出来るが硫酸鹽と共に次の方法に依つても定量する事が出来る。硫酸鹽の中性溶液にベンヂャン鹽化水素溶液を加へると $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ の反應に依つて其の硫酸化合物を沈澱する。之を利用して H_2SO_4 及硫酸鹽を中和滴定法に依つて定量する事が出来る。使用する試薬はベンヂャン鹽化水素 25g に HCl (比重 1.05) 30 cc を加

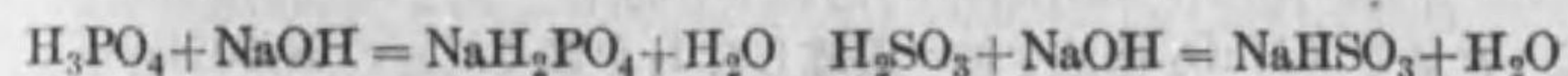
へて溶解し水で 1 l とする。此溶液は大體 N/4 NaOH に相當する。

中性の試料溶液に此試薬一定量を加へて生じた沈澱を濾過する。濾液を N/10 NaOH 溶液で滴定し $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ の沈澱生成の爲めに費された $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$ の量を知る。之に依つて硫酸鹽の量を算出する。

又は試料溶液に同試薬を加へ沈澱した $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ を濾過する。次に此沈澱を水中に分散させて 50°C に温めると H_2SO_4 が遊離する故之を N/10 NaOH で滴定する。

磷酸鹽 HNO_3 酸性溶液に少量の NH_4NO_3 及びモリブデン酸アンモニウム溶液を加へて $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ を沈澱させる。沈澱を濾過洗滌した後 N/10 NaOH の過剰を加へて溶解し NaOH の過剰分を N/10 酸で逆滴定する。沈澱溶解の爲めに費された NaOH の量を知り之から H_3PO_4 を算出する。

其他の遊離酸 一般に規定アルカリ溶液で直接滴定する事が出来る。指示薬は弱有機酸の場合はフェノールフタレイン、強酸及中位の酸の場合はメチルオレンジを使用する。中位の強さの多鹽基性酸を滴定する時メチルオレンジを用ふれば H 1 原子を置換した點で變色する。例へば次の様である。



試料が着色せる場合 試料溶液が指示薬を用ひて滴定し得ない程度迄着色して居る場合は電位滴定、傳導度滴定、光度滴定等を應用する。

第 4 節 酸化還元滴定

(A) 過マンガン酸カリウムを用ふる方法

KMnO_4 は酸性溶液中では他物を酸化し自身は Mn^{2+} となり特有の赤紫色が消へる。 $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ 2 分子の KMnO_4 は 5 原子の酸素を出して酸化する。中性又はアルカリ性溶液中では KMnO_4 は H_2MnO_3 となり之が沈澱する。 $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{H}_2\text{MnO}_3 + 4\text{H}^+$ 2 分子の KMnO_4 は 3 原子の酸素を出して酸化する。強酸化劑であつて滴定の終點を知るのに指示薬も要しないので應用の範圍が極めて廣い。

(1) **N/10 KMnO_4 溶液の調製** KMnO_4 (分子量 = 158.03) 3.2g を水 1 l に溶解し約 1 週間放置した後アスベスト濾過を行ひ褐色壺中に貯藏し其濃度を標定する。 KMnO_4 溶液は濃度が變り易い故時々標定しなければならない。

N/10 KMnO₄ 1cc = 0.005584g の Fe に相当するが計算の便宜上其 1cc が 0.001g 又は 0.005g の Fe に相当する様な濃度に調製する事もある。

(2) 濃度標定法 a) 蓆酸ナトリウムに依る方法 蓆酸ナトリウムは結晶水を含み、純品を得易い便利があるので一般に用ひられて居る。0.25~0.3g を秤取し 200~250cc の温水 (80~90°C) に溶解し H₂SO₄(1:1) 10cc を加へ KMnO₄ 溶液にて滴定する。初めは變化が遅いが反應が少し進行して溶液中に Mn²⁺ を生じた後は速に進行する。溶液にかすかに淡桃色を呈するに至つた時を以て滴定の終點とする。
 $2\text{KMnO}_4 + 5\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ N/10 KMnO₄ 1cc = 0.006701g Na₂C₂O₄

b) 純鐵に依る方法 磨いた純鐵約 0.2g を H₂SO₄(1:10) 約 60cc に溶解し KMnO₄ 溶液にて滴定する。此際は Fe²⁺ が空氣中の O₂ に依り酸化されない様に注意を要する。N/10 KMnO₄ 1cc = 0.005584g Fe.

c) 沃素定量法に依る方法 KMnO₄ は KI の酸性溶液より I₂ を遊離する。
 $\text{KMnO}_4 + 5\text{KI} + 8\text{HCl} = 5\text{I}_2 + \text{MnCl}_2 + 6\text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ 此際反應に依りて遊離した I₂ を溶解するに充分な KI を溶液中に存在させる事を要する。KI 溶液に一定量の KMnO₄ 溶液を加へ遊離した I₂ を濃度既知の N/10 Na₂S₂O₃ にて澱粉溶液を指示薬として滴定する。

標定した結果は中和滴定法中の規定溶液濃度標定法の部に記した様に N/10 に對する係数を算出して置く。

(3) 定量 KMnO₄ 溶液で滴定する時は試料溶液中に遊離 HCl, HNO₂, 有機物の共存はいけぬ。若し試料中に HCl を含有する場合は MnSO₄ を加へた後滴定すれば HCl の害を防止する事が出来る。

鐵 Fe²⁺ の場合は Fe²⁺ に還元した後 N/10 KMnO₄ 溶液で滴定する。第一鐵鹽に還元するには種々の方法がある。a) SnCl₂ 溶液にて還元し過剰の SnCl₂ は HgCl₂ 溶液を加へて酸化する。b) 酸性溶液に Zn 片を加へて還元し残留する Zn を濾過した後滴定する。c) ジョーンズ氏還元器 (Zn の表面をアマルガム化) 又は小林氏還元器 (液状 Zn アマルガム) 等を用ひて還元する方法が一般に行なはれる。
 $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ N/10 KMnO₄ 1cc = 0.005584g Fe = 0.007184g FeO = 0.007984g Fe₂O₃

マンガン a) HNO₃ 溶液に蓆鉛酸ナトリウムを加へて KMnO₄ に酸化し濾

30.92 33.38 35
 0.1 1.1 1.1
 1.1 1.1 2.9

過する。濾液に一定量の第 1 鐵鹽溶液を加へて還元した後過剰の Fe²⁺ を N/10 KMnO₄ で逆滴定し試料中の Mn に依り費された第 1 鐵鹽の量を知つて算出する。b) 弱酸性溶液に過剰の乳状 ZnO を加へて Fe 等を沈澱させた中性溶液を KMnO₄ 溶液で滴定する (フォルハルト氏法)。
 $2\text{KMnO}_4 + 3\text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + 2\text{KCl} + 4\text{HCl}$ N/10 KMnO₄ 1cc = 0.001099g Mn (蓆鉛酸法) = 0.001648g Mn (フォルハルト氏法)。

二酸化マンガ 試料に H₂SO₄ 及一定量の蓆酸を加へて溶解した後 N/10 KMnO₄ にて過剰分の蓆酸を滴定する。之より MnO₂ の溶解に費された蓆酸の量を知り MnO₂ を計算する。N/10 KMnO₄ 1cc = 0.004347g MnO₂

クロム H₂SO₄ 溶液に飽和 KMnO₄ 溶液を滴下し煮沸して Cr をクロム酸に酸化し過剰の KMnO₄ を MnSO₄ を加へて分解した後濾過する。濾液に過剰、一定量の FeSO₄ 溶液を加へてクロム酸を還元した後残存する FeSO₄ を N/10 KMnO₄ 溶液で逆滴定する。之に依つてクロムの爲めに費されたる FeSO₄ の量を知り Cr の量を計算する。N/10 KMnO₄ 1cc = 0.001733g Cr.

銅 銅鹽溶液に Fe を作用させて生じた Fe²⁺ を滴定する。N/10 KMnO₄ 1cc = 0.006357g Cu = 0.007957g CuO = 0.024071g CuSO₄·5H₂O.

カルシウム Ca 鹽は蓆酸カルシウムとして沈澱させて濾過水洗した後 H₂SO₄ に溶解する。此處に遊離した蓆酸を N/10 KMnO₄ にて滴定し Ca を計算する。N/10 KMnO₄ 1cc = 0.002004g Ca.

蓆酸鹽 例へば蓆酸鉛を H₂SO₄ 溶液となし遊離し來る蓆酸を N/10 KMnO₄ で滴定する。N/10 KMnO₄ 1cc = 0.01036g Pb = 0.003547g H₂C₂O₄·2H₂O.

亞硝酸 H₂SO₄ 溶液を N/10 KMnO₄ で滴定する。
 $\text{HNO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ N/10 KMnO₄ 1cc = 0.002351g HNO₂ = 0.001901g N₂O₃.

過酸化水素 H₂SO₄ 溶液として N/10 KMnO₄ で滴定する。
 $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 10\text{O} + 8\text{H}_2\text{O}$ N/10 KMnO₄ 1cc = 0.001701g H₂O₂.

フェロシアン及フェリシアン鹽 フェロシアン鹽の稀薄溶液は KMnO₄ に依りて酸化されてフェリシアン鹽となる。
 $10\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{H}_6\text{Fe}_2(\text{CN})_{12} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ 此反應を利用して H₂SO₄ 溶液を白色磁製皿中にて N/10 KMnO₄ 溶液で滴定する。

フェリシアン鹽は先づフェロシアン鹽に還元した後滴定する。此の還元を行ふには NaOH 溶液とした後 FeSO₄ を加へ黑色の酸化物が沈澱する迄加熱して濾過する。濾液を酸性とし N/10 KMnO₄ にて滴定する。N/10 KMnO₄ 1cc = 0.03683 g K₄Fe(CN)₆ = 0.04224 g K₄Fe(CN)₆·3H₂O = 0.03292 g K₃Fe(CN)₆.

其他の金属化合物 Mo^{VI}, W^{VI}, V^V, Ti^{IV} 等は ジョーンズ 氏還元器又は液状 Zn アマルガムを用ひる還元器等を使用して還元して原子價の小なる化合物に變じた後之を KMnO₄ 溶液にて滴定する。此際或一定原子價になる様に還元を行ふ事が必要である。

(B) 沃素定量法

沃素の稀薄溶液に指示薬として澱粉溶液を加へると極めて鋭敏に青色を呈する。之に Na₂S₂O₃ 溶液を滴加すると I₂ + 2Na₂S₂O₃ = 2NaI + Na₂S₄O₆ の反応に依つて I₂ は沃化物に還元される。滴定の終點に達すると鋭敏に青色が消へて無色となるので極めて精度良く滴定を行ふ事が出来る。I₂ は酸化剤である故直接に還元性物質の滴定に、又 KI は還元剤であつて之が他物を還元すると I₂ を遊離して来るので此遊離 I₂ を Na₂S₂O₃ 溶液で滴定する間接方法等應用範圍が極めて廣い。

(1) 規定標準液並に指示薬 N/10 Na₂S₂O₃ 溶液 Na₂S₂O₃·5H₂O の 25g を水に溶解して 1l とする。成る可く冷暗所に數日間放置し若し S の沈澱を生じたならば濾過した後濃度の標定を行ふ。N/10 I₂ は KI 20g を秤量壺に採り 2~3cc の水を加へた中に I₂ 12.7g を秤り込みて完全に溶解した後水で 1l に稀釋し 1~2 日間放置した後濃度を標定する。澱粉溶液 (指示薬) は 1 部の澱粉を少量の水と共に擦り混ぜたものを 100 部の煮沸水中に加へ尙暫く煮沸した後冷却濾過する。

(2) 規定溶液の濃度標定 N/10 Na₂S₂O₃ 溶液の濃度標定 秤量瓶に約 2g の KI を入れ 0.5cc 位の水を加へ此中に昇華 I₂ 0.3~0.4g を秤取する。I₂ を溶解後コニカルフラスコ中に移し約 200cc の水で稀釋した後 N/10 Na₂S₂O₃ で滴定を開始する。大部分の I₂ が中和された後指示薬として少量の澱粉溶液を加へ良く攪拌し乍ら青色の消失する迄滴定する。又次記する濃度既知の N/10 I₂ に依つて標定しても良い。Na₂S₂O₃ 溶液は濃度が變化し易い故使用の都度標定する。N/10 Na₂S₂O₃ 1cc = 0.01269 g I₂ 又 KIO₃, KBrO₃, K₂Cr₂O₇ 等を標準物質として標定する事もある。

N/10 I₂ 溶液の濃度標定 純粹の As₂O₃ 約 0.2g を精秤し N NaOH 10cc を加へて溶解し之に稀 H₂SO₄ を加へて中和した後 1~2g NaHCO₃ を加へ澱粉溶液を指示薬として N/10 I₂ で微青色を呈する迄滴定する。H₃AsO₃ + I₂ + H₂O = H₃AsO₄ + 2HI N/10 I₂ 1cc = 0.004948 g As₂O₃ 又は前記の如く昇華 I₂ に依つて標定した N/10 Na₂S₂O₃ を用ひて標定しても良い。

(3) 定量 鹽素又は臭素 鹽化物又は臭化物から Cl₂ 又は Br₂ を遊離させて KI 溶液中に導き遊離した I₂ を N/10 Na₂S₂O₃ で滴定する。N/10 Na₂S₂O₃ 1cc = 0.003546 g Cl = 0.007456 g KCl = 0.007992 g Br = 0.011902 g KBr.

沃化物 FeCl₃ を作用させて其際遊離する I₂ を Na₂S₂O₃ 溶液にて滴定する。此際鹽化物及臭化物は變化しない。FeCl₃ + HI = FeCl₂ + HCl + I₂ N/10 Na₂S₂O₃ 1cc = 0.012692 g I = 0.016602 g KI. 又 FeCl₃ の代りに KIO₃ を用ひて I を遊離させる方法もある。

亞硫酸 稀薄な溶液中で I₂ 溶液に依り酸化される故過剰の N/10 I₂ 溶液を加へて酸化した後 N/10 Na₂S₂O₃ にて逆滴定する。H₂SO₃ + I₂ + H₂O = H₂SO₄ + 2HI. N/10 Na₂S₂O₃ 1cc = 0.003203 g SO₂ = 0.00410 g H₂SO₃.

硫化水素 試料溶液に既知量の N/10 I₂ 溶液を加へ、次に溶液を HCl 溶液として反応を進行させた後過剰の I₂ を N/10 Na₂S₂O₃ にて逆滴定する。又は H₂S ガスを既知量の I₂ 溶液中に導いた後殘存する I₂ を N/10 Na₂S₂O₃ で滴定する。H₂S + I₂ = S + 2HI. N/10 I₂ = 0.001703 g H₂S.

亞砒酸及砒酸 AsO₃^{'''} の NaHCO₃ 溶液に過剰の N/10 I₂ を加へた後殘存する I₂ を Na₂S₂O₃ 溶液で滴定する。砒酸は豫め SO₂ で還元し次に殘存する SO₂ を驅逐したる後 NaHCO₃ 溶液と同様に滴定する。H₃AsO₃ + 2I₂ + H₂O = H₃AsO₄ + 2HI. N/10 I₂ = 0.004948 g As₂O₃ = 0.006735 g As₂O₅.

アンチモン及錫 Sb^{'''} は酒石酸を含有する NaHCO₃ 溶液, Sn^{'''} は HCl 溶液中にて N/10 I₂ で滴定する。Sn^{'''} 定量の時は操作中に空氣に依り酸化されない様に注意を要する。N/10 I₂ 1cc = 0.005935 g Sn. = 0.00609 g Sb.

二酸化マンガン HCl と共に熱し發生した Cl₂ を KI 溶液中に通じて遊離した I₂ を N/10 Na₂S₂O₃ 溶液で滴定する。MnO₂ + 4HCl = MnCl₂ + Cl₂ + 2H₂O 2KI + Cl₂ = 2KCl + I₂. N/10 Na₂S₂O₃ 1cc = 0.004347 g MnO₂.

次亞鹽素酸鹽 (漂白粉) 試料 10g を水と練り合せた後 1l に稀釋し、其の

濁りたる儘の溶液 20cc を採り之に KI 溶液 (10%) 及 HCl を加へ遊離した I_2 を $N/10 Na_2S_2O_3$ で滴定する。試料中に ClO_3^- を含有する時は之も KI に多少作用して I_2 を遊離する故斯る場合は KI の代りに一定量の H_3AsO_3 溶液を加へ其の過剰を $N/10 I_2$ で滴定する。 $CaOCl_2 + 2KI + 2HCl = CaCl_2 + 2KCl + H_2O + I_2$ $N/10 Na_2S_2O_3$ 1cc = 0.002623g $HClO = 0.0008$ g $O = 0.003546$ g Cl

鹽素酸 試料を HCl にて分解し発生した Cl_2 を KI 溶液中に導いて遊離した沃素を $N/10 Na_2S_2O_3$ で滴定する。 $HClO_3 + 5HCl = 3Cl_2 + 3H_2O$
 $2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2$ $N/10 Na_2S_2O_3$ 1cc = 0.001403g $HClO_3 = 0.002043$ g $KClO_3$

第二鐵鹽 酸性溶液中にて KI で還元し、遊離し來る I_2 を $N/10 Na_2S_2O_3$ で滴定する。此の還元反應は徐々に進行する。 $FeCl + KI = FeCl_2 + KCl + I$

$N/10 Na_2S_2O_3$ 1cc = 0.005584g $Fe = 0.007184$ g $FeO = 0.007984$ g Fe_2O_3

遊離の強酸 (例へば HCl) KIO_3 と KI の混合溶液に強酸が作用する時は $KIO_3 + 5KI + 6HCl = 6KCl + 3I_2 + 3H_2O$ の反應に依りて I_2 を遊離する。之を $N/10 Na_2S_2O_3$ で滴定し酸の量を算出する。又同一反應を應用して KI の酸性溶液中に純粹の KIO_3 の一定量を加へ遊離し來る I_2 を滴定して $Na_2S_2O_3$ 溶液の標定を行ふ事も出来る。又此反應を應用し沃素酸鹽、沃化物も定量し得る。

銅 Cu^{**} の醋酸性溶液に KI を加へる時は Cu^{**} は還元されて I_2 を遊離し來る。此 I_2 を $N/10 Na_2S_2O_3$ にて滴定し Cu を算出する。 $2Cu(C_2H_3O_2)_2 + 4KI = Cu_2I_2 + 4KC_2H_3O_2 + I_2$ $N/10 Na_2S_2O_3$ 1cc = 0.006357g Cu

過酸化水素 試料の H_2SO_4 溶液に KI を加へ遊離し來る I_2 を $N/10 Na_2S_2O_3$ で滴定する。接觸劑として Mo 鹽の少量を加へる時は KI に依る還元反應は速に進行する。 $H_2O_2 + H_2SO_4 + 2KI = 2H_2O + K_2SO_4 + I_2$ $N/10 Na_2S_2O_3$ 1cc = 0.001701g H_2O_2

フォルマリン 試料(市販品は稀釋した後分取する)の $NaOH$ 溶液に I_2 溶液を加へ 10 分間放置して酸化した後 HCl 溶液とし $N/10 Na_2S_2O_3$ にて殘留する I_2 を滴定する。 $HCHO + H_2O + I_2 = 2HI + HCOOH$ $N/10 I_2$ 1cc = 0.01501g $HCHO$

石炭酸 試料の HCl 溶液に一定量の Br_2 水を作用させると $C_6H_5Br_3(OH)$

の沈澱を生ずる。此溶液に KI を加へると過剰の Br_2 は I_2 を遊離する。之を $Na_2S_2O_3$ 溶液で滴定し石炭酸の爲めに費された Br_2 の量を知り石炭酸を算出する。 $C_6H_5OH + 3Br_2 = 3HBr + C_6H_2Br_3(OH)$ $N/10 Na_2S_2O_3$ 1cc = 0.001568g C_6H_5OH

以上の過マンガン酸カリウムに依る方法、沃素定量法の外 KIO_3 , $KBrO_3$, $K_2Cr_2O_7$ 等は容易に純品を得られ又其溶液は比較的安定なる故之等を使用する酸化還元滴定も行はれる。

第5節 沈澱滴定

沈澱滴定法とは滴定に依つて沈澱を生ずる場合は沈澱の完了點、又は滴定前迄あつた沈澱が滴定に依つて溶解する場合は丁度溶解し終つた點を終點とするのである。一般には前者が多い。沈澱完了の終點は只肉眼で觀察する方法もあるが指示薬を用ひる事が多い。此場合は沈澱完了後尙過剰に滴加した沈澱劑と指示薬と作用して有色沈澱を生ずるか又は溶液に着色する事を利用して居る。又吸着指示薬も用ひられる。吸着指示薬とは例へば Cl^- を Ag^+ で滴定する場合フルオレッゼインの様な有機色素を加へて置くと當量點に達した後尙過剰に Ag^+ を加へると色素は此 Ag^+ と共に $AgCl$ ゼルに吸着されて色素イオンは歪を起し今迄と異つた色を呈するのである。然し之は生じたゾル状態の沈澱に依つて起る現象である故生ずる沈澱の量が少いか又は逆に沈澱が多過ぎてゾルにならない様な場合には吸着指示薬を應用出来ない事もある。

(1) 標準液 $N/10 AgNO_3$ 溶液 $AgNO_3$ 17g を水に溶解して 1l とする。其濃度は純粹な $NaCl$ を用ひて調製した $N/10 NaCl$ 溶液で後に記する鹽化物の定量に準じて標定する。標定結果は中和滴定法中の規定溶液の濃度標定法の部に記した様に $N/10$ に對する係数を算出して置く。

$N/10 NaCl$ 溶液 純 $NaCl$ 5.846g を水に溶解して 1l とする。 $NaCl$ の純粹なものを有しない場合又は別法として一定量の電解銀を HNO_3 に溶解して之に依つて其濃度を標定する。

(2) 定量 鹽化物、臭化物、沃化物 中性試料溶液に指示薬として K_2CrO_4 溶液 (6%) の少量を加へた後赤色の Ag_2CrO_4 を沈澱する迄 $N/10 AgNO_3$ で滴定する。此場合 Ag_2CrO_4 の溶解度は割合に大きいので空試験を行つて

滴定結果を補正するを要する。又指示薬としてはフルオレッゼイン(アルコールの0.2%溶液)の様な吸着指示薬を使用するのも良い。此場合は赤味を帯びた色に變つた點が終點である。N/10 AgNO₃ 1cc = 0.003546g Cl = 0.007992g Br = 0.012692g I. 但し此法は鹽化物、臭化物、沃化物相互の混りの場合の個々の定量には應用出来ない。

又別の方法として試料溶液に過剰のN/10 AgNO₃溶液を加へて生じたAgCl等を濾過し、濾液中に残存する過剰分のAgNO₃を銀定量(b)法の如くN/10 (NH₄)CNSで逆滴定する。此方法は試料が酸性溶液の場合にも應用出来る。

銀 a) 中性AgNO₃溶液に一定量のN/10 NaCl溶液を加へAgClを沈澱させた後過剰のCl⁻をK₂CrO₄を指示薬としてN/10 AgNO₃にて逆滴定する。N/10 NaCl 1cc = 0.01078g Ag = 0.01699g AgNO₃.

b) (NH₄)CNSは酸性溶液中にてAgCNSの沈澱を生ずる事を應用し指示薬としては鐵明礬の冷飽和溶液を用ひる。N/10 (NH₄)CNS溶液は8gの固體を水に溶解して1lとし其の濃度は濃度既知のN/10 AgNO₃溶液で標定する。試料のHNO₃溶液に鐵明礬溶液を加へた後N/10 (NH₄)CNS溶液で溶液が赤血色を呈する迄滴定する。此方法に於てはHNO₂, Hg鹽等の共存は不良である。N/10 (NH₄)CNS 1cc = 0.10788g Ag.

又は指示薬を使用せずN/10 NaCl及N/100 NaCl溶液でAgClの沈澱が生じなくなる迄滴定するゲイ・ルサック氏法も行はれる。

シアン化物 シアン化物溶液をAgNO₃溶液にて滴定する。初めはAg(CN)₂⁻を生じ溶液は透明であるが滴定終點に達すると白濁を生ずる。此場合少量のNaCl又はKI溶液を加へ置く時は終點は明瞭になる。N/10 AgNO₃ 1cc = 0.005202g CN = 0.005404g HCN = 0.01302g KCN 又は前記の如く中性溶液にてK₂CrO₄を指示薬とする方法を應用する事も出来る。

有機化合物中の窒素 試料を曹達石灰と混じて強熱するか又は濃H₂SO₄と共に強熱して窒素をアンモニウム鹽として(此場合Cu鹽, Hg又はSe等を少量混じて置くと試料の分解を速かにする事が出来る)之にNaOH溶液を加へて蒸溜する。溜出したNH₃を既知量のHClに吸収させた後残存するHClをアルカリ溶液で滴定するか又は此液を蒸發し殘留するNH₄Cl中のClをN/10 AgNO₃溶液で滴定する。N/10 AgNO₃ 1cc = 0.001401g N.

亞鉛 弱HCl温溶液をK₄Fe(CN)₆溶液にて滴定する。滴定終點は醋酸ウラ

ニウム(3.5%)又はモリブデン酸アンモニウムを外指示薬とし反應板上で検する。又試料溶液中に少量の第一鐵鹽を加へ置きて之を指示薬とする事もある。K₄Fe(CN)₆溶液は結晶32.31gを水に溶解し1lとし其の濃度は純Znを精秤し試料の場合と同様に處理して標定する。 $3ZnCl_2 + 2K_4Fe(CN)_6 = 6KCl + K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$

フェーリング溶液にて砂糖の定量 試料溶液にHCl約1ccを加へ70°Cに加熱して轉化糖溶液とした後一定容積迄稀釋する。次に既知量のフェーリング溶液を採り温め乍ら先に造りたる轉化試料溶液にて沈澱の生じなくなる迄滴定する。フェーリング溶液は a) CuSO₄·5H₂O 34.64gを水に溶解し500となす。b) 酒石酸カリウム・ナトリウム173g及NaOH 50gを水に溶解し500ccとなす。此a)b)兩液を使用直前に1:1の比に混合する。其濃度は純蔗糖を以て試料の場合と同様に處理して標定する。

糊精及澱粉は其5gを100ccの水及100ccのH₂SO₄と共に飽和NaCl溶液の煮沸して居る中に入れて加熱して葡萄糖に變じ、冷却中和後に之を500ccに稀釋して滴定用に供する。檢出した葡萄糖の量×0.9=糊精又は澱粉とする。

参考書

西井參之充著 分析化學の理論と計算(昭和8)

太秦康光著 分析化學(昭和10)

石橋雅義著 重量分析實驗指針(昭和8), 容量分析實驗指針(昭和12)

E. P. Treadwell and W. T. Hall: Analytical Chemistry Vol. II. 8th Ed. (1935)

I. M. Kolthoff: Die Massanalyse (1931) Bd. I, II, I. M. Kolthoff and N. H. Furman: Volumetric Analysis Vol. I, II, (1928-1929)

W. F. Hillebrand and G. E. F. Lundell: Applied Inorganic Analysis. (1929)

H. H. Willard and N. H. Furman: Elementary Quantitative Analysis. 2nd. Ed. (1936)

F. Satton: A. Systematic Handbook of Volumetric Analysis. (1935)

I. M. Kolthoff and E. B. Sandell: Textbook of Quantitative Inorganic

Analysis. (1936)

W. W. Scott :- Standard methods of Chemical Analysis, Vol. I, Vol. II. (1925)

第6章 水素イオン濃度測定法

水素イオン濃度 水素イオンの濃度は生物化学, 膠質化学, 工業化学, 醫化学其他の方面に於て重要視されるものである。之を表はすには $[H^+]$ 或は $[H^*]$ 等の記號が用ひられるが稀薄溶液の水素イオン濃度を規定度で表はす場合には微少なる數字を以て示さねばならぬので不便である。例へば中性の水に於ては 1l 中水素イオンは 0.0000001 瓦當量を含むを以つて $[H^*] = 10^{-7}$ である。今此の式を書き改めれば次の如くなる。

$$-\log [H^*] = \log \frac{1}{[H^*]} = 7$$

Sørensen 氏は水素イオン濃度を $\log \frac{1}{[H^*]}$ で表はすことを提唱し、之に Pn 又は pH なる記號を用ひた。今日では pH 價或は Sørensen 價として此の表はし方が一般に用ひられてゐる。依つて $\log \frac{1}{[H^*]} = \text{pH}$ とすれば中性の水は pH = 7 で表はされる事になる。

即ち pH = 7 の時溶液は中性であるが pH > 7 の時はアルカリ性, pH < 7 の時は酸性である。

今酸の濃度 $[H^*]$, アルカリの濃度 $[OH^*]$, pH 價の關係を示すと次の如くなる。

酸 側			アルカリ 側		
$[H^*]$	$[OH^*]$	pH	$[OH^*]$	$[H^*]$	pH
10^0	10^{-14}	0	10^0	10^{-14}	14
10^{-1}	10^{-13}	1	10^{-1}	10^{-13}	13
10^{-2}	10^{-12}	2	10^{-2}	10^{-12}	12
10^{-3}	10^{-11}	3	10^{-3}	10^{-11}	11
10^{-4}	10^{-10}	4	10^{-4}	10^{-10}	10
10^{-5}	10^{-9}	5	10^{-5}	10^{-9}	9
10^{-6}	10^{-8}	6	10^{-6}	10^{-8}	8
10^{-7}	10^{-7}	7	10^{-7}	10^{-7}	7

次の表は $[H^*]$ と pH との關係を表はすものである。

例へば pH = 7.00 は $[H^*] = 1.00 \times 10^{-7}$ であり

pH = 8.52 は $[H^*] = 0.30 \times 10^{-8}$ である。

pH	$[H^*]$	pH	$[H^*]$	pH	$[H^*]$
x.00	1.00×10^{-x}	x.34	0.46×10^{-x}	x.68	0.21×10^{-x}
x.02	$0.96 \times "$	x.36	$0.44 \times "$	x.70	$0.20 \times "$
x.04	$0.91 \times "$	x.38	$0.42 \times "$	x.72	$0.19 \times "$
x.06	$0.87 \times "$	x.40	$0.40 \times "$	x.74	$0.18 \times "$
x.08	$0.83 \times "$	x.42	$0.38 \times "$	x.76	$0.17 \times "$
x.10	$0.80 \times "$	x.44	$0.36 \times "$	x.78	$0.17 \times "$
x.12	$0.76 \times "$	x.46	$0.35 \times "$	x.80	$0.16 \times "$
x.14	$0.73 \times "$	x.48	$0.33 \times "$	x.82	$0.15 \times "$
x.16	$0.69 \times "$	x.50	$0.32 \times "$	x.84	$0.14 \times "$
x.18	$0.66 \times "$	x.52	$0.30 \times "$	x.86	$0.14 \times "$
x.20	$0.63 \times "$	x.54	$0.29 \times "$	x.88	$0.13 \times "$
x.22	$0.60 \times "$	x.56	$0.28 \times "$	x.90	$0.13 \times "$
x.24	$0.58 \times "$	x.58	$0.26 \times "$	x.92	$0.12 \times "$
x.26	$0.55 \times "$	x.60	$0.25 \times "$	x.94	$0.12 \times "$
x.28	$0.53 \times "$	x.62	$0.24 \times "$	x.96	$0.11 \times "$
x.30	$0.50 \times "$	x.64	$0.23 \times "$	x.98	$0.11 \times "$
x.32	$0.48 \times "$	x.66	$0.22 \times "$	x.100	$0.10 \times "$

水素イオン濃度測定法には比色法及び電氣法の二種あり。前者は装置も簡單で操作も簡易であるが精確度は後者程でない。電氣法では装置も多少複雑で操作も簡易ではないが極めて正確な値が得られるといふ長所がある。

比 色 法

或る特殊の色素は異なる水素イオン濃度に於て夫々特有の異なる色を呈する事實あるゆえ、此の理を應用し比色に依り水素イオン濃度を知らうとする方法である。即ち指示薬として用ひられる所の色素は一定の變色域を有しそれより酸性の側にある時は酸性色を呈し、それよりアルカリ性の側にある時はアルカリ性色を呈す。そしてその變色域内に於ては中間の種々なる色調を示す。例へば Phenol red は pH が 6.8 より酸性の側にあつては黄色であり、

8.4よりアルカリ性の側にあつては赤色である。そしてその中間に於ては漸次黄色より赤色に變ずる。依つて Phenol red は pH 價 6.8 乃至 8.4 の間の指示薬として用ひ得るものである。即ち今或る被檢液に Phenol red を加へた時中間色を呈したとすれば此の液は pH 價 6.8~8.4 のものである事を知る。依つて豫め pH = 6.8, 7.0, 7.2…… の如く 0.2 の比に於ける標準溶液を數種作り置き、之に指示薬 Phenol red を一定量づゝ加へて色調の異なるものを作り、被檢液に同量の指示薬を加へて前記の標準液と比較し色調の同じものを求めれば被檢液の pH を直ちに知る事が出来る。

指示薬 水素イオン濃度の比色に用ひられる指示薬としては種々なる組合せのものが用ひられるが次に代表的と思はれるものを示す。

クラーク (Clark) 及ラプス (Lubs) 系指示薬

名	稱	pH 範圍	變色
チモール・ブリュー		1.2~2.8	赤—黄
ブロムフェノール・ブリュー		3.0~4.6	黄—青
メチル・レッド		4.4~6.0	赤—黄
ブロムクレゾール・パープル		5.2~6.8	黄—紫
ブロムチモール・ブリュー		6.0~7.6	黄—青
フェノール・レッド		6.8~8.4	黄—赤
クレゾール・レッド		7.2~8.8	黄—赤
チモール・ブリュー		8.0~9.6	黄—青
クレゾール・フタレイン		8.2~9.8	無—赤

ミハエリス (Michaelis) 系指示薬

名	稱	pH 範圍	變色
β-チニトロ・フェノール		2.4~3.2	無色—黄
α- " "		2.8~4.4	" "
γ- " "		4.0~5.4	" "
p-ニトロ・フェノール		5.4~7.0	" "
m- " "		6.8~8.4	" "

標準緩衝液 水素イオン濃度を比色法に依つて測定するに當り標準液とし

て一般に廣く用ひられるものはクラーク及ラプス氏の標準緩衝液である。標準緩衝液としては尙セレンセン (Sørensen), ワルポール (Walpole), パリチ (Palitysch) マキルベン (McIlvaine) 諸氏の提案になるものもあるが茲にはクラーク及ラプス氏のものを表示する。

斯かる標準液を製するに當つては之に用ひる薬品は何れも純粋なるものを使用すべきは勿論、蒸留水及び苛性ソーダ原液も完全に炭酸ガスを含まぬものである事を要する。

此の標準液の原液として、鹽化カリ液、酸性フタル酸カリ液、酸性燐酸カリ液、硼酸・鹽化カリ液、苛性ソーダ液及び鹽酸液の六種の何れも 0.2 モルの溶液を作り、之等を組合せて次の五種の混液を作る。

1. 鹽化カリ—鹽酸混液
2. フタル酸鹽—鹽酸混液
3. フタル酸鹽—苛性ソーダ混液
4. 燐酸鹽—苛性ソーダ混液
5. 硼酸・鹽化カリ—苛性ソーダ混液

而して之等の混液の混合比を變じて pH 價 1.2 より 10.0 に至るまで pH が 0.2 の間隔を持つ液を調製する。其の pH 價に對する混合の割合は次表の如くである。

pH	鹽化カリ—鹽酸混液	
	0.2 モル KCl	0.2 モル HCl
1.2	50 cc	+ 64.5 cc……200 cc に稀釋する
1.4	"	+ 41.5 "
1.6	"	+ 26.3 "
1.8	"	+ 16.6 "
2.0	"	+ 10.6 "
2.2	"	+ 6.7 "

pH	フタル酸鹽—鹽酸混液	
	0.2 モル $C_6H_5O_4K$ (酸性フタル酸カリ)	0.2 モル HCl
2.2	50 cc	+ 46.70 cc……200 cc に稀釋する
2.4	"	+ 39.60 "

2.6	50 cc	+	32.95 cc	…… 200 cc に稀釋する
2.8	"	+	26.42	"
3.0	"	+	20.32	"
3.2	"	+	14.70	"
3.4	"	+	9.90	"
3.6	"	+	5.97	"
3.8	"	+	2.62	"

フタル酸鹽—苛性ソーダ混液

pH	0.2 モル $C_8H_5O_4K$		0.2 モル NaOH	
4.0	50 cc	+	0.40 cc	…… 200 cc に稀釋する
4.2	"	+	3.70	"
4.4	"	+	7.50	"
4.6	"	+	12.15	"
4.8	"	+	17.70	"
5.0	"	+	23.85	"
5.2	"	+	29.95	"
5.4	"	+	35.45	"
5.6	"	+	39.85	"
5.8	"	+	43.00	"
6.0	"	+	45.45	"
6.2	"	+	47.00	"

磷酸鹽—苛性ソーダ混液

pH	0.2 モル KH_2PO_4		0.2 モル NaOH	
5.8	50 cc	+	3.72 cc	…… 200 cc に稀釋する
6.0	"	+	5.70	"
6.2	"	+	8.60	"
6.4	"	+	12.60	"
6.6	"	+	17.80	"
6.8	"	+	23.65	"
7.0	"	+	29.63	"

7.2	50 cc	+	35.00 cc	…… 200 cc に稀釋する
7.4	"	+	39.50	"
7.6	"	+	42.80	"
7.8	"	+	45.20	"
8.0	"	+	46.80	"

硼酸・鹽化カリ—苛性ソーダ混液

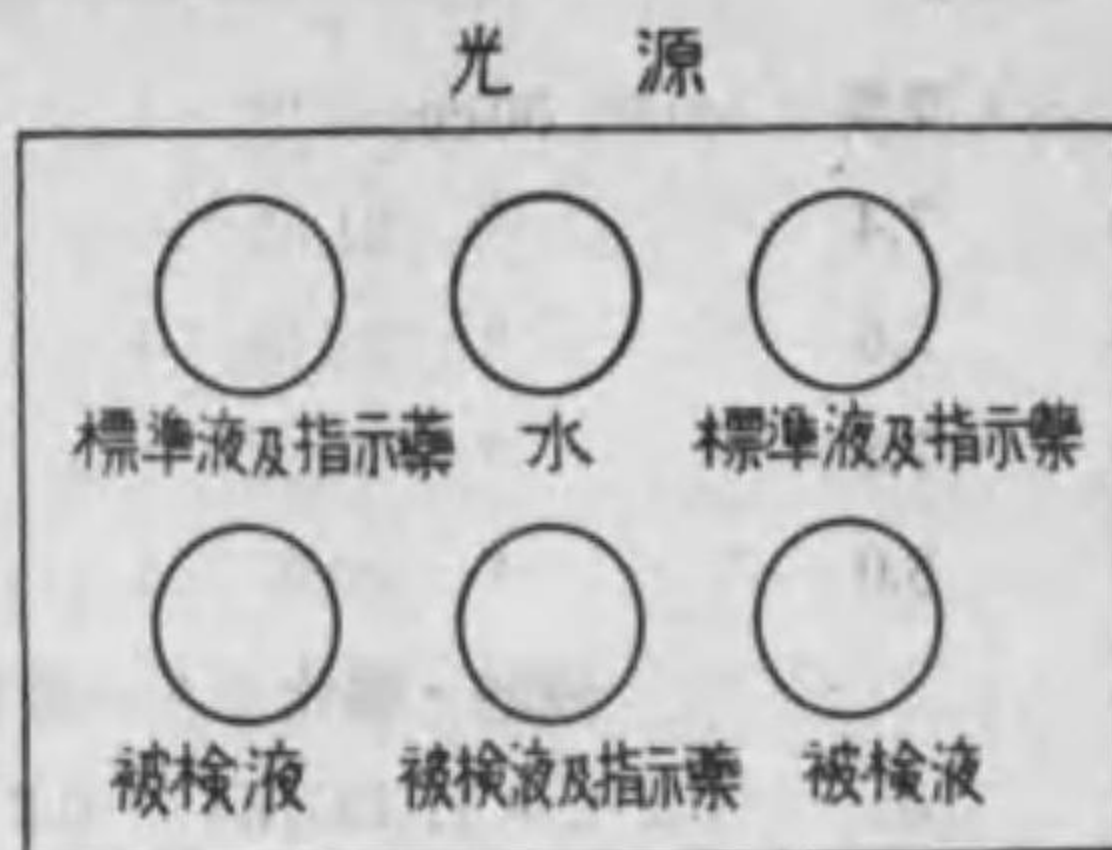
pH	0.2 モル H_3BO_3		0.2 モル NaOH	
7.8	50 cc	+	2.61 cc	…… 200 cc に稀釋する
8.0	"	+	3.97	"
8.2	"	+	5.90	"
8.4	"	+	8.50	"
8.6	"	+	12.00	"
8.8	"	+	16.30	"
9.0	"	+	21.30	"
9.2	"	+	26.70	"
9.4	"	+	32.00	"
9.6	"	+	36.85	"
9.8	"	+	40.80	"
10.0	"	+	43.90	"

測定法 此の比色法には種々なる装置があるが何れも簡単にして大同小異である。即ち標準液及び被検液を入れる内径及び厚さの等しい試験管並に比色箱、スクリーン等を必要とする。次に一例を示す。

先づ測定するに當つて被検液の pH 價が全然不明の時はその液の一部を採り指示薬を順次試みて中間色を呈する指示薬を求める。さすれば此の指示薬を使用すべき標準液も從つて定められる。依つて次に此の範圍の標準液を 10 cc づつ試験管にとり、又被検液も同様 10 cc 試験管にとり之等を試験管臺に並べ、各管に指示薬の一定量—通常 5~10 滴—を加へ被検液と同じ色調の標準液を見出せば被検液の pH 價は直ちに知る事が出来る。

被検液が無色の清澄なるものであれば比色も簡単であるが被検液が着色或は濁濁せる際には比色箱を用ひて測定する。即ち比色箱中の六本の試験管に圖の如く溶液を入れ後方より光を當て、比色を行ふのである。

新しく着色或は濁濁に依る誤差は避け得られるが被検液中蛋白質、鹽類等が存在する時は指示薬に依る色調に變化を及ぼし所謂蛋白誤差、鹽類誤差を生ずる事がある。之等の誤差を補正する適當な方法は未だ見當らない。



第 10 圖

電 氣 法

之には又水素電極法及びキンヒドロソ電極法がある。

水素電極法

或る電池の兩極が同じ物質より成り、その極に接する電解液は極と同一の鹽を含み單に夫等の液の濃度を異にする如きものを濃淡電池と稱する。此の電解液の濃度を C_1 , C_2 で示す時は此の電池の起電力は一般に次の如く表はされる。

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad \text{茲に } R \text{ は氣體恒數, } T \text{ は絕對溫度, } n \text{ はイオン價,}$$

F はファラデー恒數を示す。

今水素を兩極とし水素イオンを含む二種の溶液を夫々接せしめたる下の如き水素イオン濃淡電池を考へる。

水素 | 水素イオン濃溶液 (濃度 C_1) | 水素イオン稀溶液 (濃度 C_2) | 水素

今此の濃淡兩液接觸面に於ける電位差をなくす様兩液の中間に鹽化カリ溶液の如きものを挿入すると此の起電力 E は次の如く表はされる。

$$E = \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{C_1}{C_2}$$

今 C_1 を 1 とすると上式は次の如く表はされる。

$$\log \frac{1}{C_2} = \frac{EF}{2.303 RT}$$

$\log \frac{1}{C_2}$ は pH で示される故 18°C に於ては上式は次の如くなる。

$$\text{pH} = \frac{E}{0.058}$$

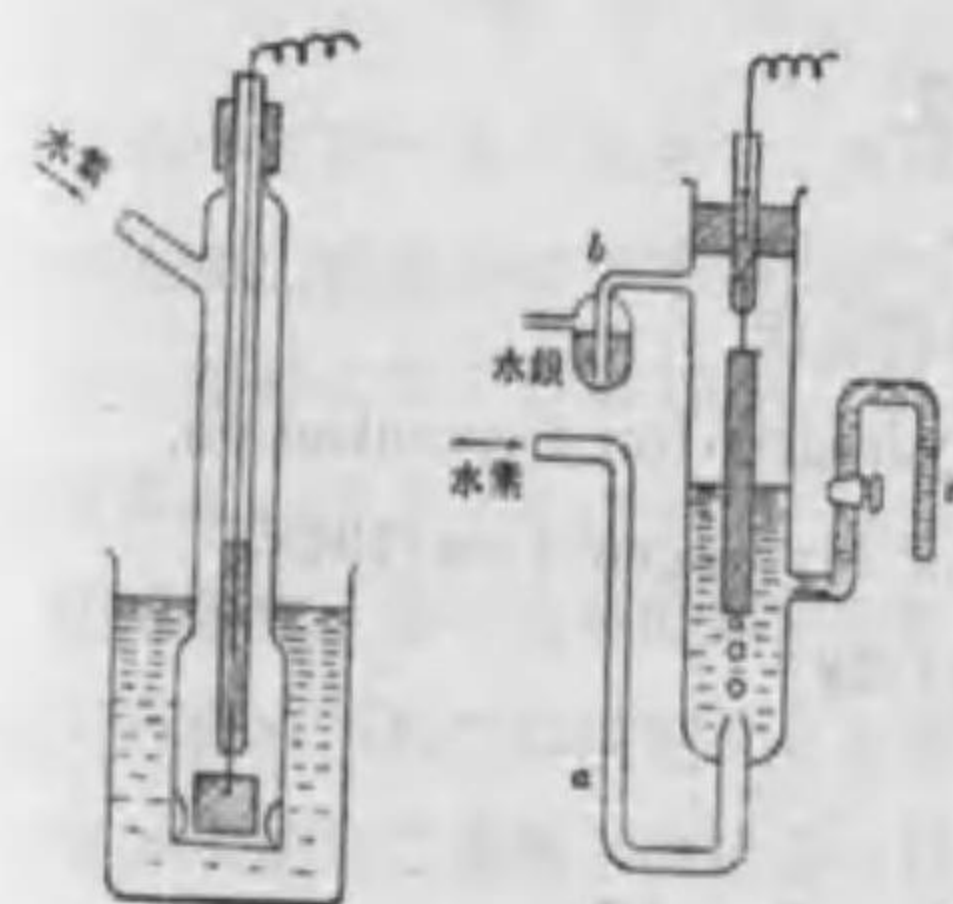
即ち一規定水素電極を標準として之にイオン濃度未知の水素電極を連結して起電力を測れば上式より pH 價が求め得られる。されど實際には水素イオン濃度一規定なる溶液を用ひる事は困難であるから通常甘汞半電池を代りに

用ひて測定を行ふ。但し甘汞半電池を用ひた時は上式は次の如くなる。

$$\text{pH} = \frac{E - 0.283}{0.058}$$

水素電極 (水素半電池) 前述の水素イオン濃淡電池に於ては水素を電極としたものであるが實際には水素のみでは電氣を導かぬ故、水素を白金黒に吸着させたものを用ひ之を水素電極とする。

水素電極としては種々なるものがあるが第 11 圖 A に示したヒルデブランド (Hildebrand) 氏のものゝは簡單で廣く用ひられる。之は側管を有するガラス管内に細いガラス管の先端に白金板を取付けたものを挿入しその上端を密閉する。此の白金板には豫め白金黒を



第 11 圖

付けて置く。今此の電極を溶液中に浸し側管より水素ガスを送ると水素は溶液を押し下げ管側に明けられた穴より泡となつて空氣中に逃げる。此の時、白金板の上半を水素ガス中に下半を溶液中に浸る状態とするのである。B 圖はワルポール (Walpole) 氏型のもので之も水素電極として廣く用ひられる。

茲に用ひる水素ガスは純粹である事が必要であつてキツプ装置により亞鉛

に硫酸を作用させて發生させたものは 2% の過マンガン酸カリ液及び飽和昇汞溶液を通じ障害となる有機性ガス又は砒化水素を除去した後使用する。

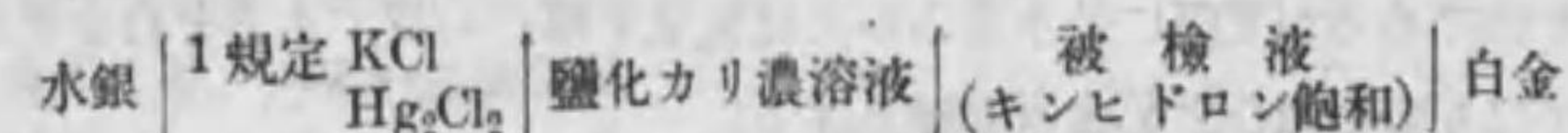
測定法 測定法は電壓滴定法と略同様である。甘汞電極と此の水素電極とを組合せ水素電極を水素イオン濃度を測定せんとする溶液中に浸し水素ガスを少量づゝ連續導入し約半時間の後平衡に達した時此の電池の起電力を測定し、それより上式に依り被検液の水素イオン濃度を算出するのである。

キンヒドロソ電極法

キンヒドロソ電極法は前記水素電極法に比し其操作が頗る簡單であるから廣く應用されるがしかしアルカリ液の測定には不適當であり pH 8.5 以下の場合に限られる。其精密度は前記の方法には劣るが又水素電極法にては測定困難なるもの即ち砒化水素、アンモニア、クロ、フォルム、トルオール、ア

セトン等を含み水素電極に障害を興ふる如き場合此の方法が行はれる。

キンヒドロ電極法は短い白金線をガラス管に封入したものを電極としてキンヒドロンを加へてよく振盪した被検液中に挿入し之を甘汞半電池と組合せて之の起電力を測定する。其の組合せは次の如くである。



此の電池の起電力を E とすると $\text{pH} = \frac{0.408 - E}{0.058}$ (18°C) となる。

水素イオン濃度測定装置としては種々簡便なものが販賣されてゐる。

参考書

川村一水：水素イオン講話(明文堂)

水谷通治：水素イオン濃度測定法

安東洪次：比色的水素イオン濃度測定法

I. Grant：The Determination of Hydrogen Ion Concentration.

W. M. Clark：The Determination of Hydrogen Ions (1928).

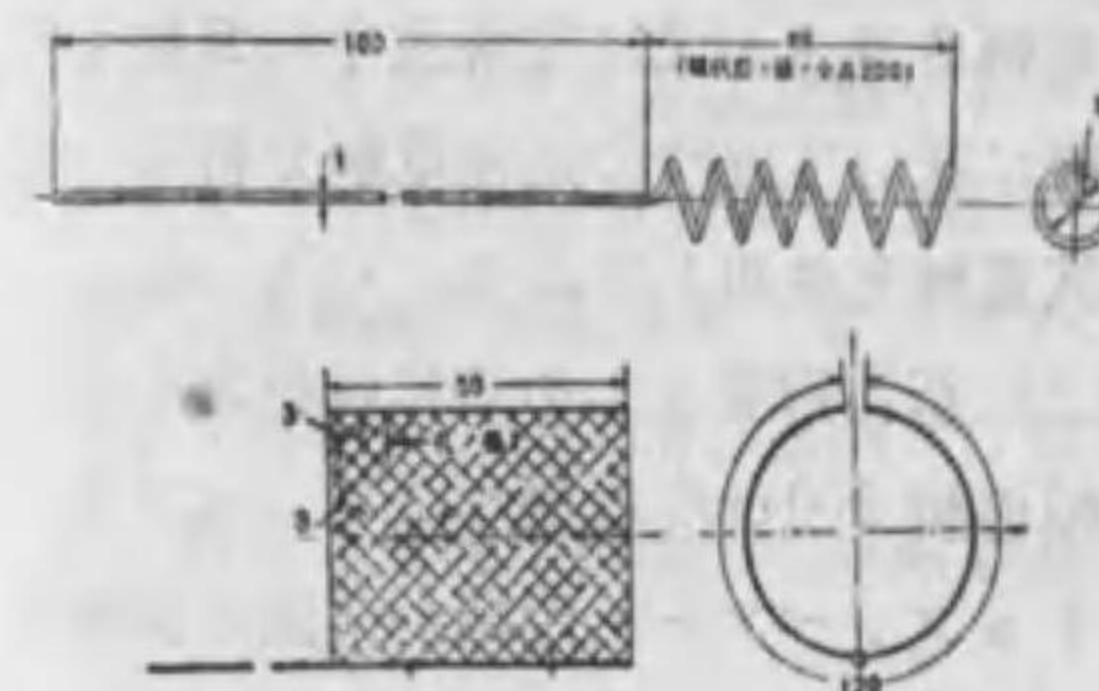
H. T. S. Britton：Hydrogen Ions (1929).

第7章 電 解 分 析

金屬鹽類の溶液に二つの白金電極を浸し電流を通じると陰極上に金屬が析出する。依つて豫め秤量した陰極上に金屬を析出させ之を洗滌及び乾燥した後其重量を秤れば溶液中に存在してゐた金屬の量を知る事が出来る。但し鉛及マンガンは過酸化物となつて陽極に析出する。故に適當なる電解質を選び適當なる電圧及び電流密度で電解を行ふ時は陰極上と緻密な微結晶質の沈積物を生じ之の秤量に依つて可成り精密な定量的結果が得られる。

電流密度とは電解液に浸した電極の表面を通過する電流の強さを云ひアンペア/cm²で之を表はす。電流の強さは電流計で測定し、電圧 E は電圧計で測定する。電解中に於ては電解質の電導度が次第に變化を來たす事及び分離した物質(金屬+水素)に依つて生ずる分極作用に依り電圧に變化を來す事がある。依つて金屬の析出を良好にする様電流密度を適當に保たせる爲には電路中に入れた抵抗器に依つて電圧及び電流密度を調節する必要がある。

電極 電極は大抵白金製のもので陰極には網状のもの、圓錐状のもの又は皿状のものなどが用ひられ、陽極には蝶状のものが用ひられる。



第 12 圖

電解に際し陽極は通常陰極の中央に置かれる。電流密度が大である時は陰極に沈積する金屬は海綿状となり秤量は困難となる。又通常の電解に於ても電解の終り頃に到り電着した金屬が剝離しやうとする傾向を示す事があるが、斯かる缺點は網状電極を使用する

事に依つて除く事が出来る。又皿状電極を用ひる時は之が電極となると同時に電解液の容器とする事が出来るから便利な場合がある。

但し我國に於ては第12圖の如き網状のものが日本標準規格として定められてゐる。

電解操作 先づ白金陰極を赤熱し冷却してから之を秤量する。若し表面が脂垢のため汚れた時は重クロム酸カリウムを濃硫酸に溶かした液に浸して之を除き水洗して赤熱し冷却後に秤量する。次にビーカー又は秤量した白金皿に電解液を入れビーカーを使用した場合には此内に秤量した電極を入れて之を電極支持臺の端手に取付け半切した二枚の時計皿で蓋をなし且つ電極の網の部分は溶液外に露出せぬ様にし又蝶線極は網状電極の中央部に正しく位置させる。總て電解装置の金屬製の連結部は接觸面の銹を除き螺子を固く締めねばならぬ。然らざれば接觸抵抗を生じ其部分に熱を發生し電壓を無益に消費する事となる。次に抵抗器を調節し電流計を讀んで所要の電流を通過させる様にする。

電解の終りに於ては幾分か電流を強くし溶液中に残存する所要の金屬を悉く析出させビーカー内の液の少量を取り適當なる試薬で其析出金屬に對する反應を検し完全に析出した事を確かめた後サイフォンにて電解液を他のビーカーに移し次に電流を斷つて電極を水洗し更にアルコールで洗滌する。銅の場合には70°乃至80°Cに於て0秒乃至1分間乾燥し、鉛の場合には230°Cに於て20分間乾燥し冷却して後秤量する。

電解液を多少加温し且つ電流密度を高める時は電解時間を著しく短縮する事が出来る。然し乍ら電流が高まる時は析着する粒子が粗大となり其結果一部分剥落し或は表面粗鬆となり不純物を停滞し易い。之を防ぎ微小な粒子を緻密に析着させるには電極を激しく廻轉させるか又は電解液中に瓦斯を吹き込んで液を激しく運動させる。此の理に基いて近時の迅速電解分析の一般方式としては比較的強い電流及び廻轉式電極を使用してゐる。

電解液中の金属を定量的に陰極面上に析出附着せしめるには特定の電流密度を必要とする。電流密度は普通陰極面積 100 cm^2 に對するアンペア數で之を示す。今電流計の示す電流の強さを a アンペアとし陰極が溶液と接觸する面積を $S \text{ cm}^2$ とすれば電流密度 D_{100} は $a \times 100/S$ アンペアである。

金属の定量及分離

銅 (a) 硫酸鹽及硝酸鹽の酸性溶液 液の容積 100 乃至 150 cc, 之に 1 乃至 1.5 cc の濃硝酸を加へて酸性とする。網狀電極及螺線電極又は白金皿を用ふ。溫度約 70°C , $D_{100} = 0.1$ 乃至 0.5 アムペア, $E = 2$ 乃至 2.5 ヴォルト, 濃硝酸溶液中には亞硝酸を生成し金属の析出不完全となる故尿素を加へて亞硝酸の生成を防止する。電解液中には鹽化物, 酒石酸及枸橼酸, 砒素, アンチモン, 蒼鉛の存在せぬ事が必要である。

(b) アンモニア性溶液 液の容積 100 乃至 150 cc, 中に 0.1 乃至 0.3 g の Cu を含有するものを用ふ。之に 2 乃至 3 g の硫酸カリウム又は硝酸アンモニウムと 20 cc の強アンモニア水を加へる。溫度は室温, $D_{100} = 0.5$ 乃至 1 アンペア, $E = 3.3$ 乃至 3.6 ボルト, 電解時間は約 1.5 乃至 2 時間, 鹽化物の存在する時でも銅は完全に析出する。

(c) 迅速電解法 硝酸溶液又は硫酸溶液, $D_{100} = 5$ アンペア, $E = 4.5$ 乃至 5.5 ボルト, 陽極は毎分 600 乃至 700 回の割合で廻轉させる, 5 分間に約 0.5 g の銅を析出する。

ニッケル 電解液として 0.2 乃至 0.4 g Ni を含有する硫酸ニッケル又は鹽化ニッケルの溶液を用ひ硝酸ニッケルの溶液は使用せぬ, 電解液の容積 100 乃至 150 cc 中に 5 乃至 10 g の硫酸アンモニウム 30 乃至 40 cc の強アンモニア水を加へる。 $D_{100} = 0.5$ 乃至 1 アンペア, $E = 3$ 乃至 4 ヴォルト, 溫度 50° 乃至 60°C , 電解時間 1 乃至 2 時間。

コバルト ニッケルの場合と同一法に依る, 少量のコバルトを定量的に析着

させるには既知量のニッケル溶液を加へて電解を行ひ得られた量よりニッケルの量を減じてコバルトの量とする。

亞鉛 (a) 0.3 g 以下の Zn を含有する硫酸亞鉛又は硝酸亞鉛の中性溶液を用ひ 4 g の蓚酸カリウム又は蓚酸アンモニウムと 3 g の硫酸カリウムとを加へ更に 6% の酒石酸溶液を加へて酸性とし之を水で 150 cc に稀釋する。溫度約 60°C , $ND_{100} = 0.5$ 乃至 1 アンペア, $E = 3.5$ 乃至 3.8 ヴォルト, 電解時間 2 乃至 3 時間, 亞鉛は常に鍍銅又は鍍銀した網狀電極又は皿狀電極に析着させる。然らざる時は附着した亞鉛を酸で溶解する際電極は侵されて溶解する。

(b) 硫酸亞鉛溶液に NaOH を強へて強アルカリ性とし次に 2 乃至 4 g の酒石酸ナトリウムを加へる, $D_{100} = 0.3$ 乃至 0.6 アンペア, $E = 2.6$ 乃至 3.6 ヴォルト。

(c) 硫酸亞鉛溶液に一旦生じた沈澱の再溶解するまで KCN を加へ次に 0.1 g の KCN を過剰に加へ 150 cc に稀釋する。 $D_{100} = 0.5$ 乃至 1 アンペア, $E = 5$ 乃至 6 ヴォルト, 電解時間 2 乃至 2.5 時間。

(d) 迅速電解法 0.3 g 以下の Zn を含有する亞鉛鹽の溶液に 8 g の固體の NaOH を加へ 150 cc に稀釋し煮沸するまで加熱して消火する, $D_{100} = 5$ アンペア, $E = 6$ ヴォルト, 陽極の廻轉數毎分 600 回, 電解時間 20 分。

カドミウム 0.3 g の Cd を含む鹽化物又は硫酸鹽の溶液を用ひ 1 乃至 2 g の KCN を加へ次に 150 cc に稀釋する, 65°C まで加温する, $ND_{100} = 0.1$ 乃至 0.16 アンペア, $E = 2.85$ ヴォルト, 電解時間 5 乃至 6 時間。

錫 (a) 0.4 g の Sn を含有する錫鹽溶液に 4 g の蓚酸アンモニウム及 9 乃至 10 g の蓚酸を加へ 60° 乃至 65°C に加熱し 5 乃至 6 時間電解する, $ND_{100} = 1$ 乃至 1.5 アンペア, $E = 3$ 乃至 4 ヴォルト。

(b) 0.4 g の Sn を含有する SnCl_2 の溶液をアンモニアで中和する。又 Sn の含有量 0.1 乃至 0.2 g の時は 10 cc の NH_4SH を加へ, 0.2 乃至 0.4 g の Sn を含む時は 15 cc の NH_4SH を加へる。 $ND_{100} = 0.7$ アンペア, 電解の終りには 0.3 アンペア, 0.1 乃至 0.2 g の Sn を含む時は電解時間は 5 乃至 8 時間。

アンチモン 約 0.2 g の Sb を含有するアンチモン溶液 (試料に比重 1.14 の Na_2S 溶液 80 cc を作用させて製す) を 60 cc の水で稀釋し 2 乃至 3 g の純 KCN を加へる。 $D_{100} = 1$ 乃至 1.5 アンペア, $E = 2$ 乃至 3 ヴォルト, 溫度 60°C

電解時間 1.5 乃至 2 時間、最後にアルコールで洗ひ 80°C に於て又は濃硫酸上で乾燥する。電解の結果は常に理論量より 1 乃至 2% 多い。

銀 (a) 0.5g 以下の Ag を含有する AgNO₃ 溶液に 1 乃至 2cc の濃硝酸と 5cc のアルコールとを加へ 120cc に稀釋する。D₁₀₀ = 0.05 アンペア、E = 1.35 乃至 1.38 ヴォルト、温度 55°C、電解時間 6 乃至 8 時間。

(b) 0.3g の Ag を含有する溶液に 2g の KCN を過剰に加へる、D₁₀₀ = 0.05 乃至 0.1 アンペア、E = 2.5 乃至 2.7 ヴォルト、温度 65°C、電解時間 3 乃至 3.5 時間。

(c) 迅速電解法 0.5g の Ag を含有する硝酸銀溶液に 2g の KCN を加へ 125cc に稀釋する。D₁₀₀ = 2 乃至 2.8 アンペア、E = 5 ヴォルト、煮沸するまで加熱して電解する。陽極の廻轉數毎分 700 乃至 800 回、電解時間 6 乃至 10 分。

水銀 (a) 硝酸水銀、硫酸水銀又は鹽化水銀の溶液に 1 乃至 2% の硝酸(比重 1.36)を加へ又他の金屬の存在する場合には 5% の硝酸(比重 1.36)を加へ 150cc に稀釋する。D₁₀₀ = 0.5 乃至 1 アンペア、E = 3.6 乃至 4 ヴォルト、粗面の白金皿又は金鍍した網狀電極を用ひて電解する。

(b) 0.2g の Hg を含有する HgS を 20cc の Na₂S(比重 1.19)に溶解し水を加へて 125cc に稀釋し粗面の白金皿中で電解する、D₁₀₀ = 0.11 アンペア、E = 2.5 ヴォルト、温度約 70°C、電解時間 4 乃至 5 時間。

鉛 鹽化物又は銀を含みぬ硝酸鉛の溶液を用ひる。電解液の容積は約 100cc、20cc の硝酸(比重 1.35 乃至 1.38)を加へる。D₁₀₀ = 1.5 乃至 1.7 アンペア、E = 2.36 乃至 2.41 ヴォルト、温度 50° 乃至 60°C、鉛は陽極(網目白金皿)に PbO₂ として析着する。少量の時は網目の白金圓筒上に析着させる事が出来る。此皿を 200°C に於て乾燥して秤量する。PbO は温かい稀硝酸に稀酸を加へた液に溶解する。

マンガン Mn も過酸化物として陽極に析出する、0.1 乃至 0.16g の Mn を含有する硫酸マンガン溶液に 10g の醋酸アンモニウム及 1.5 乃至 2g のクロム明礬を加へ更に水を加へて 150cc に稀釋する。網目白金皿を電極とする。D₁₀₀ = 0.6 乃至 0.9 アンペア、E = 3 乃至 4 ヴォルト、温度 80°C、電解時間 1 乃至 1.5 時間、秤量する時には析出した二酸化マンガンの附着した白金皿を微かに灼熱して Mn₂O₄ に變じ水洗して夾雜するクロム酸を除き再び灼熱する。

鉛と銅との分離 (a) 鉛の量が 0.05g 以下の時は硝酸酸性溶液に 15cc の濃硝酸を加へ 75cc に稀釋する、白金網及網目白金圓筒(陽極)を用ひる。温度 50° 乃至 60°C、D₁₀₀ = 1.5 乃至 1.7 アンペア、E = 2.35 乃至 2.4 ヴォルト、PbO₂ の析出した後 150 乃至 180cc に稀釋し尿素を加へる時は Cu は白金網上に定量的に析出する。

(b) 鉛の量が 0.05g 以上である時は陽極として網目白金皿を用ひる、容積で 2 乃至 3% の硝酸を加へて 15cc とした電解液を用ひる。D₁₀₀ = 0.5 アンペア、E = 1.4 ヴォルト、温度 50° 乃至 60°C、鉛の析出の終つた後電解液を第二の白金皿に移し先に使用した陰極を陽極として連絡して稀釋する時は Cu は此第二の皿上に析出附着する。

銅と亜鉛との分離 銅の條の(a)の方法に依つて酸性溶液中で銅を析出させ次に亜鉛の條に述べた様な電解液とした後銅鍍した電極上に亜鉛を析出させる。真鍮の様な合金が多量の鉛を含有する時は銅を析出させる際に秤量した陽極上に此の鉛を析出させる。

アンチモンと錫の分離 約 0.5g の金屬を含有する硫化物に硫化ナトリウムを加へ次に KCN を加へて Sb を析出させる(Sb の條参照)Sb の析出した後電解液に 20 乃至 25g の硫酸アンモニウムを加へ 10 乃至 15 分間煮沸し次に Sn を析出させる(Sn の條参照)。

参考書

松井元興：電解分析(裳華房)

A. Classen-W. Hall：Quantitative Analysis by Electrolysis (1919).

W. Böttgen：Physikalische Methoden der Analytischen Chemie II

(1936).

第 8 章 電 氣 滴 定 法

電氣滴定法は分析化學に於て屢々應用せられるものであるが、之は前記電解分析法とは其原理を全く異にするものである。

即ち容量分析に於て滴定を行ふ際には滴定の進行に伴ひ溶液中に或る化學反應が起るから此の溶液の電導度又は他の半電池と組合せた電位は次第に變化を來してくる。本法は斯かる滴定中溶液の電導度又は電位を測定することに依り滴定の終點を決定せんとするものである。

一般の滴定分析に於てはその反応の終点を指示薬に依るか或は沈澱の生滅、溶液の變色等に依つて之を知るのであるが滴定に當り溶液がはじめより着色してゐるか或は潤濁してゐる時は上記の方法に依つてはその終点を明瞭に認める事は不可能である。斯かる場合に電氣滴定法を應用すれば容易に其の目的を達し得るものである。而かも此の電氣滴定法に依れば上記の一般滴定法に依るよりも一層正確なる値を得らるゝ爲、着色溶液、潤濁溶液に限らず廣く一般の滴定分析にも應用せられてゐる。

電氣滴定法は之を次の二つに區別する。

(a) 電導度滴定法

(b) 電壓滴定法

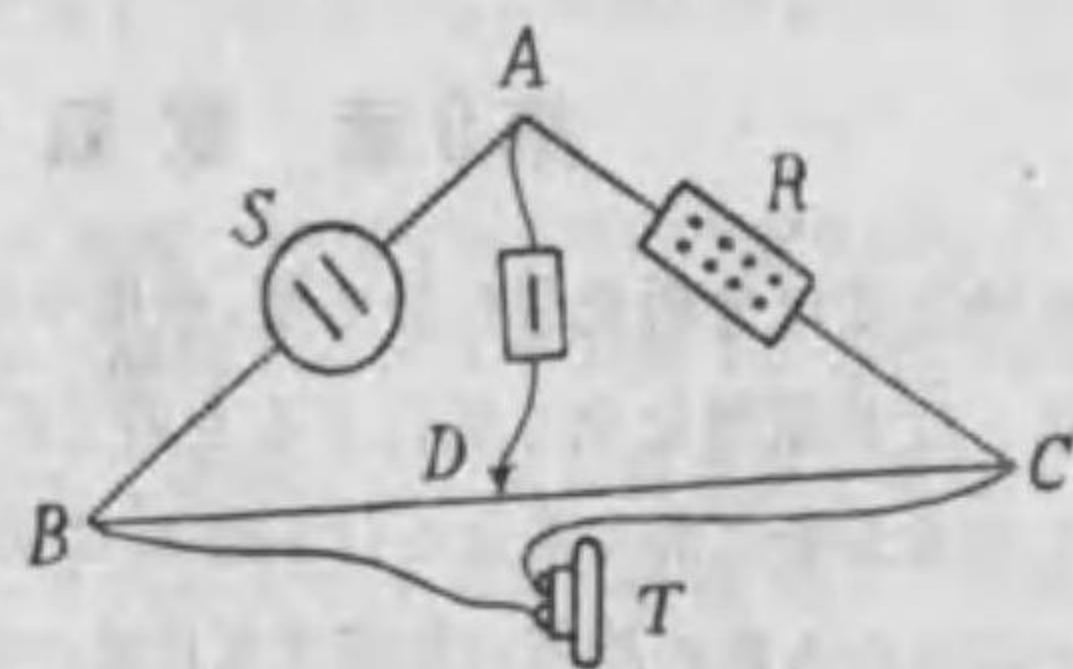
但し一般には電壓滴定法が廣く行はれる爲單に電氣滴定法と云ふ時は電壓滴定法のみを意味する場合が尠くない。

電導度滴定法

溶液中に或る化學變化が起る結果としてその溶液の電導度が大なる變化を來すが如き場合には此の電導度を測定する事に依つて其の變化の進行状態を知る事が出来る。電導度滴定法は即ち此の原理を應用したものである。例へば硫酸を $\text{Ba}(\text{OH})_2$ にて中和する場合には中和點に於ては BaSO_4 の溶解による極めて少量の Ba^{++} 及び SO_4^{--} の外イオンは無く電導度は極めて小となる。然るに最初の溶液は大なる電導度を有し、又中和點を越して過剰の鹽基又は酸を加ふる時は再び電導度が増す故、電導度を溶液添加量に對して圖示すれば中和點即ち滴定終點は曲線の急激なる變化に依つて明瞭に表はされる。正確を期する時は先づ少量の試料に依つて豫備實驗を行ひ略、終點を知り次に其の終點附近に於て特に多數の點を求むればよい。

電導度測定裝置 電導度測定には通常ホキートストーン橋を用ひ第 13 圖の如く配置する。

即ち圖中 BC はホキートストーン橋、R は抵抗、S は電導度測定容器、I は感應



第 13 圖

コイル、T は受話器、そして D は BC 上を移動し得る接手である。

今 R, S の抵抗をそれぞれ R, S オームとすると次の關係が成立する。

$$\frac{R}{S} = \frac{DC}{BD}$$

而して此の時には T に電流が流れず、従つて T に於ける音は最小となる。依つて BC を 1000 mm とし、BD を x mm とすれば電導度は抵抗に逆比例するを以つて次の如く表はされる。

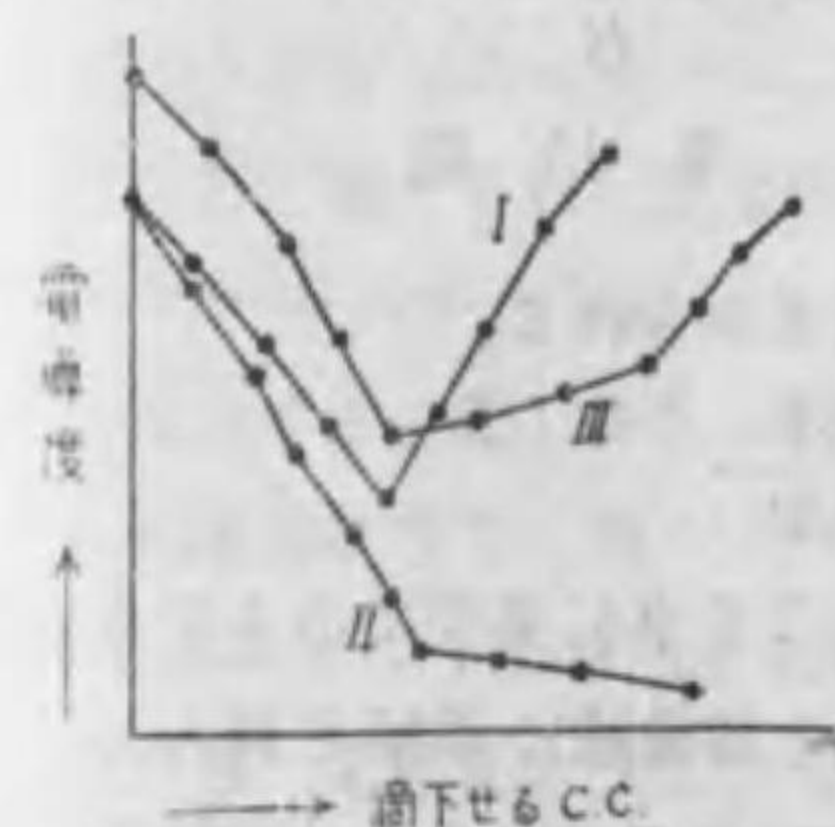
$$\text{溶液の電導度} = \frac{1}{S} = \frac{1,000-x}{x} \times \frac{1}{R}$$

電導度測定に際してはその電導度の絶對値を知る必要なきを以つてたゞ此の $\frac{1,000-x}{x}$ の變化を求むればよい。

電導度測定容器は一般にガラス製の小型容器中に白金黒を附した二枚の白金極を平行に固定させその中に溶液を入れる様にしたものであるが滴定を行ふ際には容器も多少く大型のもので滴定に適する様攪拌器を裝置したものなどが使用される。

測定法 測定は試料となる溶液を電導度測定容器に入れ之を攪拌しつゝ上部からビュレットに依り標準溶液を滴下し、抵抗箱 R を適當に調節し D を移動せしめて受話器の最小音の點を求め。而して更にビュレットより液を滴下して同様の測定を行ひ適下せる液量に對して最小音を示す目盛を測定し、此の滴下せる cc を横軸に電導度を縦軸にとる時は一般に二線より成る曲線が得られるを以つて之より中和點を求めるのである。

滴下の曲線は溶液の種類に依つて異なる。例へば強酸、強アルカリの中和の如きは明かに鋭角をなす曲線が得られ中和點を明瞭に認められるが、弱酸を強



第 14 圖

鹽基にて中和する如き場合の曲線は鈍角をなしその中和點は多少不明瞭となる傾向がある。斯かる場合には中和點を離れた前後の數點を求め、之等を結ぶ線を延長する事に依つて中和點を求め得らる。又混合溶液の場合にあつては一つ以上の屈折點を示す事がある。第 14 圖は何れも 1/10 規定溶液を用ひて滴定を行つた二三の例を曲線で示したもので圖中 I は鹽酸を用ひて苛性ソー

ダ液を滴定したもの、II は醋酸を用ひて苛性ソーダ液を滴定したもの、III は苛性ソーダ液を用ひて鹽酸及醋酸の混合液を滴定したもので最初の屈折點は鹽酸、次のは醋酸の中和點を示す。

電壓滴定法

可逆電極を標準電極と連結し一つの電池として之を恒温に保てば其起電力は可逆電極中の有効イオンの濃度に依つて定まる。

數式的に表はせば常溫に於て $E = A + \frac{0.058}{n} \log C$ となる。但し C は有効イオンの濃度、n は其原子價、A は恒數である。今滴定を行ひ有効イオンを沈澱させるか或は中和させて C の値を變化させたとすると起電力も従つて變化する。

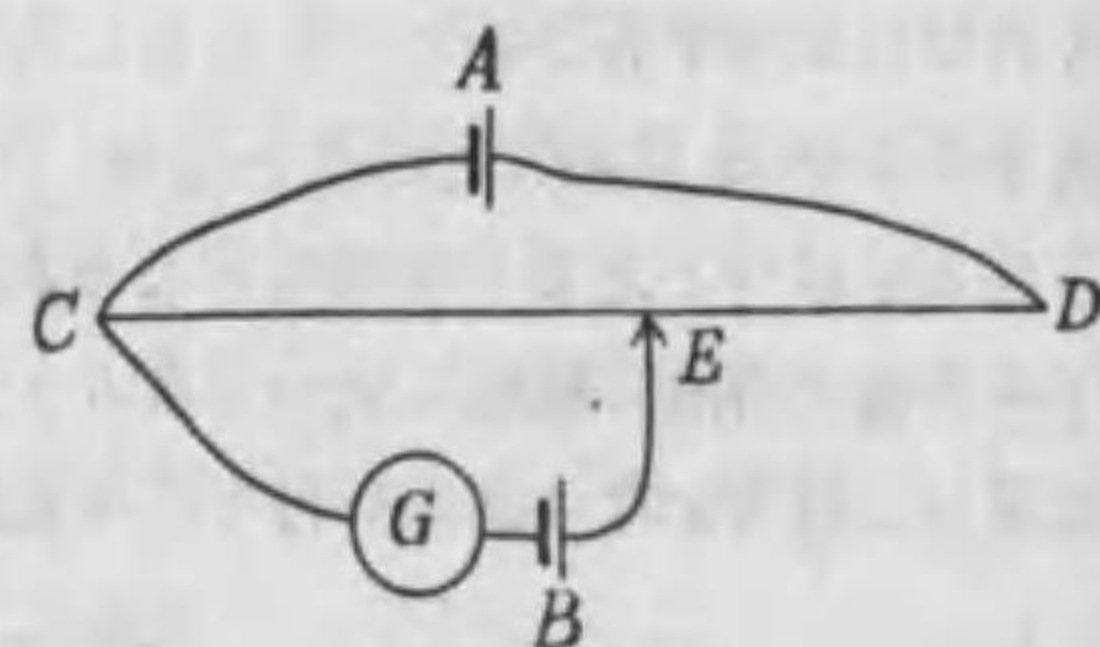
例へばアルカリ液に濃度既知の酸を滴下しつゝ起電力を測定し起電力の變化と滴下せる液の量との比を見るに中和點に於て最も著しい變化を示す事を知る。従つて此の起電力の急變する點を以つて中和點とすれば容量分析に於ける指示薬の變色する點を求める時と同様に分析の目的を達する事が出来る。之を電壓滴定法或は電位差滴定法と云ひ指示薬に依る中和點測定より遙かに正確なる結果が得られる爲容量分析に於て重要視されるものである。

電壓滴定装置 電壓滴定法は即ち起電力測定法と同様で装置の連結は第 15 圖の如くする。

A は一定の起電力を有する電池、B は測らんとする電池、G はガルバノメーター、CD は抵抗線である。圖の如く連結し E を移動させつゝ G に電流の流れない點を求めると B の起電力 E は次の式に依つて求められる。

$$E = A \text{ の起電力} \times \frac{CE}{CD}$$

此の際 A の電池の起電力は B のそれより大なる事が必要であるから一般には A に鉛蓄電池を用ひる。B は標準半電池と被檢液に電極を挿入したものを連結して一つの電池とし之の電動力を測定するのである。被檢液に挿入する電極はその滴定の目的により適當なるもの例へば白金電極、銀電極、水

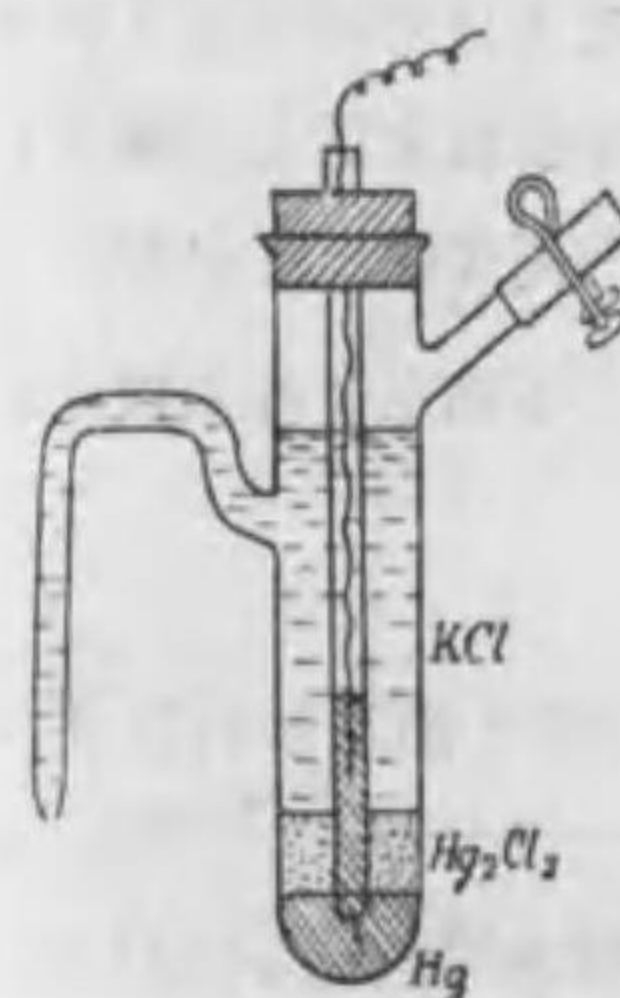


第 15 圖

素電極等を使用する。G は電流計で之には又毛管電流計、ガルバノメーター等が用ひられる。又測定橋 CD の代りには抵抗箱或は種々なる型のポテンシヨメーター等が用ひられる。

標準半電池 之は又標準電極とも云はれるもので電壓滴定には一般に甘汞標準半電池と云はれるものが使用される。

甘汞標準半電池は次の如くして製作する。



第 16 圖

之には圖の如き容器を用ふ。先づ甘汞と少量の水銀と 1N の鹽化カリウム溶液をフラスコにて激しく振盪し水銀と甘汞を充分混合させ灰色となさしめる。而して之を静置して上澄液を流し去り、更に鹽化カリウムの溶液を加へて振盪し混合物中可溶性の不純物を溶解させて此の液を更に流し去る。同様の操作を三回繰返した後多量の鹽化カリウム溶液を入れて充分振盪し、甘汞に飽和の溶液を作り之は他の場中に保存する。

而して圖の如き装置の底部に先づ少量の純水銀を入れ之の上に前記の如くして作った灰色の糊状物質を入れ更に甘汞に飽和させた 1N 鹽化カリウム溶液を加ふ。電極は白金線で圖の下部に熔封する場合もあるが又圖の如くガラスの細管に白金線を熔封したものを挿入する事もある。此の時にはガラス管中に水銀を入れ之に導線を挿入する。右方の側管は溶液が減少する際之より保存せる鹽化カリ溶液を追加する口であつて通常はゴム管をはめピンチコックにて溶液が左の側管より流出するのを防ぐ。

新しく製せられた甘汞標準半電池は 18°C に於て 0.5600 ボルト、25°C に於て 0.5648 ボルトの起電力を有し、溫度 1 度に就て 0.00065 ボルトだけ起電力は變化する。若し 1N の鹽化カリ溶液の代りに 1/10N の溶液を用ふればその起電力は少しく異り 18°C に於て 0.613 ボルト、溫度 1 度の上昇に就て 0.008 ボルトづゝの増加を來す。

測定法 電壓滴定法に於ては滴定槽と標準半電池とより成る電池の起電力の變化を測定するのである。此の起電力は電壓滴定装置中のガルバノメーターに電流の通過せぬ爲に必要な抵抗に比例するもので此の抵抗の變化を知れ

ば従つて起電力の變化を知る事が出来るものである。依つて實際には此の起電力の値を一つ一つ算出する事をせず規定液の滴下数 a と抵抗 b を測定し、此の滴下液の量を横軸に抵抗数を縦軸にとつて滴定曲線を畫きその急激に變化する點を求めて終點とするか或は又滴下する規定液 1cc に對する抵抗の變化 $\frac{db}{da}$ を算出し之の最高値を得たる所を此の滴定の終點とする。

此の滴定を行ふに當り初めは滴下數に對して抵抗の變化は少い爲一回の滴下に稍多量を用ひその抵抗變化の度の漸次著しくなりはじめてより次第に毎回の滴下數を減少せしめて遂には一滴づゝとしその抵抗を正しく測定して $\frac{db}{da}$ の最大値を求める。滴定を爲すに當つては先づ一回豫備滴定を行ひ大體の終點を見出して置き次にその終點附近に於て精密なる滴定を行ふ様にするがよい。

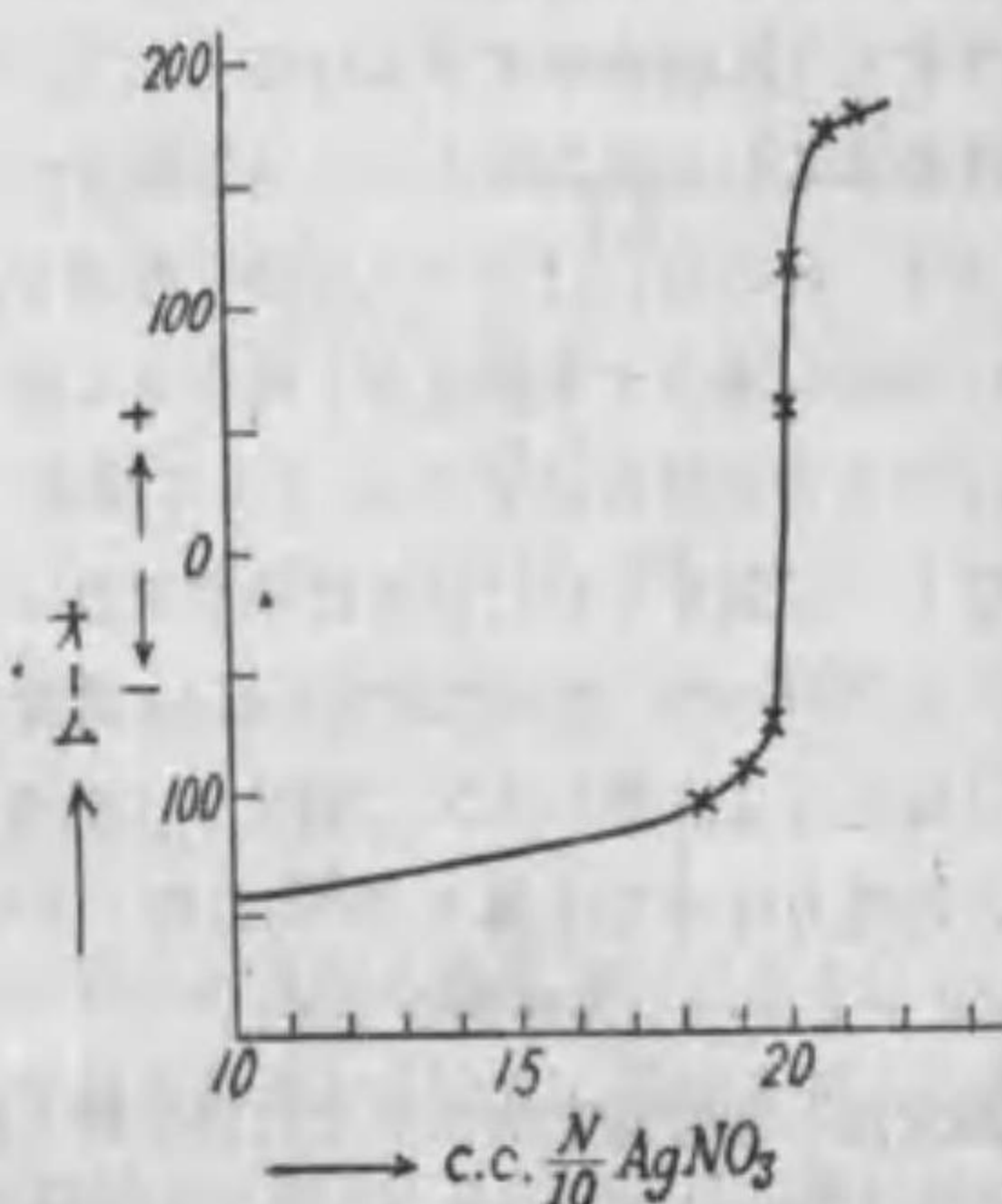
以下一二簡單なる測定例を擧げる。

(1) 今 0.1N 沃化カリ液 20cc をとり 0.1N 硝酸銀液で滴定を行ひ次の結果を得たとする。

此の表を見るに 19.90 と 19.95 の間に於て $\frac{db}{da}$ は最大値を示してゐる。依つて之の平均をとり 19.925 を以つて終點とする。

又之を 17 圖の如く横軸に AgNO_3 の cc, 縦軸にオーム數を取れば明かに反

c.c. $\frac{N}{10} \text{AgNO}_3$	オーム	$\frac{db}{da}$
a	b	
0	-142	
10	130	
18	108	
19	98	
19.60	08	
19.80	-60	100
19.90	+21	810
19.95	90	1380
20.00	115	500
20.04	130	370
20.50	162	70
21.00	172	20

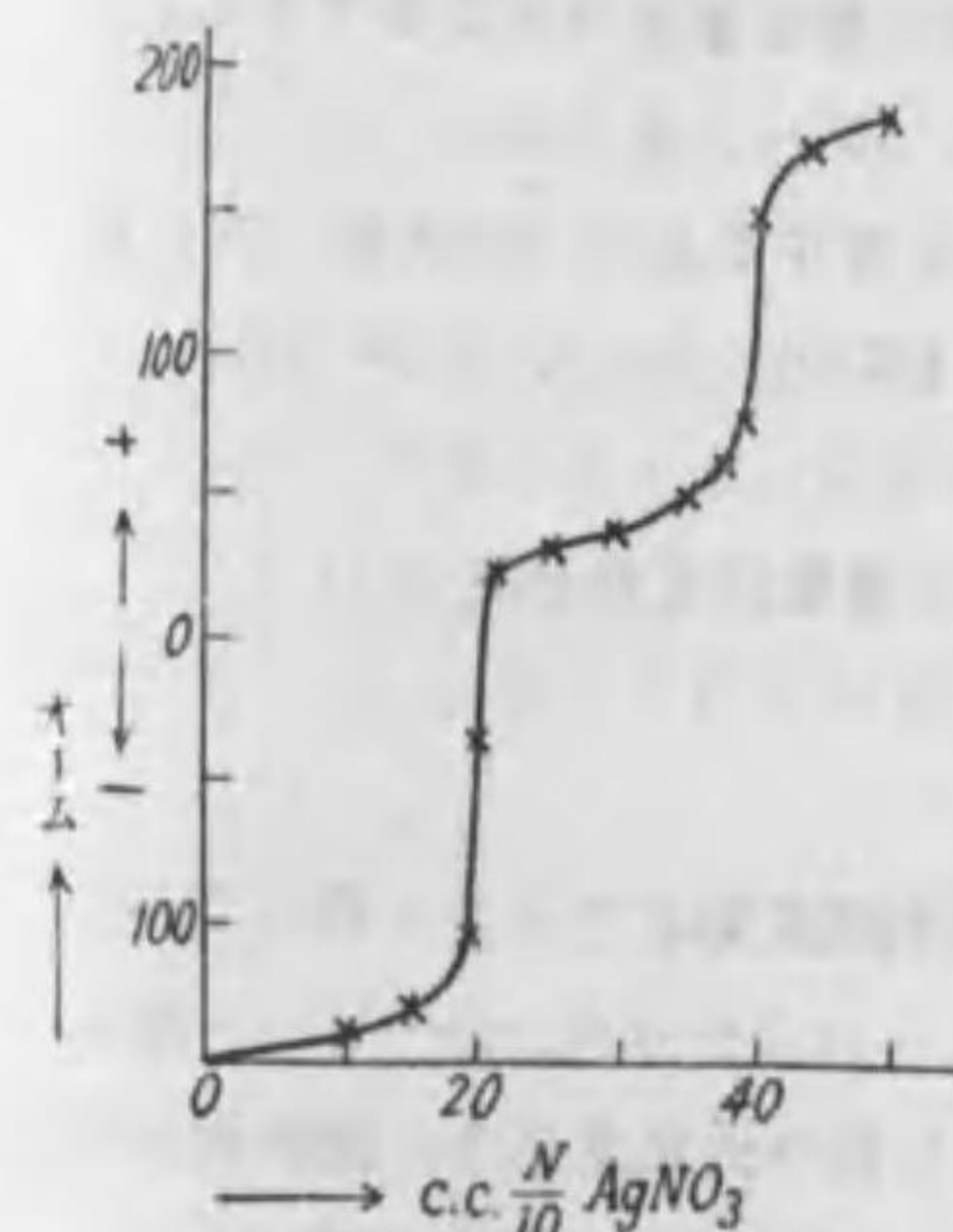


第 17 圖

應終點を知る事が出来る。即ち此の傾斜の著しい點の中央から垂線を下せば終點に相當する AgNO_3 の量が得られるが正確には前記の如く $\frac{db}{da}$ の最大値より算出する。

(2) 又 0.1N 沃化カリ液 20cc と 0.1N 鹽化カリ液 20cc との混和液に就て

少量の硝酸バリウムを加へ、0.1N 硝酸銀を以て滴定すれば左の如き曲線が得られる。



第 18 圖

此の滴定に於ては先づ硝酸銀が沃化カリと反應して第一の反應終點を示し、次で鹽化カリと反應して第二の終點を示すのである。依つて第一終點までに要した硝酸銀の量は沃化カリとの反應に用ひられたもの、第二の終點より第一の終點までの量を減じたものが鹽化カリとの反應に用ひられたものを示してゐる。

尙此の滴定に於て加へられた硝酸バリウムは終點の檢出を速かならしめる爲に加へられたものである。

参考書

- 寺野寛二・向井參之充：電氣分析(丸善)
- 田中正三郎：電氣化學實驗法(内田老鶴圃)
- E. Müller：Die Elektrometrische Massanalyse (1932).
- I. M. Koltoff and N. H. Fuxman：Potentiometric Titration (1931).
- H. T. S. Britton：Conductometric Analysis (1934).
- W. Böttger：Physikalisches Methoden der Analytischen Chemie (1936)

第 9 章 ガ ス 分 析

第 1 節 定 性 ガ ス 分 析

ガスの定性試験を行ふには先づ色、臭氣、可燃性又は支燃性の有無等を驗すべきである。而して次にそのガスは吸収劑に吸収されるか如何かを見る。そして吸収されぬガスは酸素と混合して燃焼を行ひ再び此のガスが吸収劑に

吸収されるかどうかを見る。此の場合若しガスが全然吸収せられず可燃性もないものであるならば之は窒素又はアルゴン系のガスであると考へてよい。但し窒素は高温に於ては金属マグネシウム、カルシウムと結合し又暗赤熱の状態でリチウムと結合する。

若し試料が混合ガスの場合に於ては定量的に検定するのが安全である。

以下単一ガスの定性法を示す。

ガスは先づ可燃性を有せぬものと可燃性を有するものとに大別し次に概ガスが吸収剤により吸収されるものとされぬものとに分ける。

A. 可燃性を有せぬガス

此のガスを濃苛性カリ溶液と作用させて吸収の有無を見る。

I 殆んど吸収なきもの

(a) ガスが餘燼を燃焼させる場合

- 1) 無臭で焦性没食子酸のアルカリ溶液又はアルカリ性の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液に吸収されるもの……………酸素
- 2) 1)の反応を呈するが特臭を有し且つ沃化カリウム澱粉紙を青變させるもの……………オゾン
- 3) 無臭、焦性没食子酸のアルカリ溶液に不溶、冷水及び無水酒精に多少溶解するもの……………亞酸化窒素

(b) ガスが燃焼を支持せぬ場合

- 1) FeSO_4 溶液に吸収せられて褐色に着色し酸素に觸る時は水に可溶性の褐色蒸氣を生じ溶液はチフェニルアミン硫酸を青色に着色するもの……………酸化窒素
- 2) 積極的反應を呈せず唯灼熱したる Mg , Ca 又は Li に吸収せらるるもの……………窒素

II 吸収せらるるもの

- (a) 黄緑色のガスにて特臭を有し水銀を腐蝕し且つ沃化カリウム澱粉紙を青變するもの……………鹽素
- (b) (a)の反應を呈し且つ爆發性あるもの…………… Cl_2O 又は ClO_2
- (c) 黄赤色のガスにして FeSO_4 溶液又は水に吸収せられ其水溶液はチフェニルアミン硫酸を青色に着色するもの……………二酸化窒素
- (d) 色が無色である場合

- 1) 水に溶け易く、アルカリ性反應を呈し、 HCl に遇ひて白霧を生じ、且つ特臭を有するもの……………アンモニア
- 2) 氷に可溶、酸性反應を呈す、特臭を有し、沃素溶液及有機色素(フクシンの如き)を脱色し、酸化剤 ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$) にて酸化せられて硫酸となるもの……………二酸化硫黄
- 3) 等容の水に可溶、アルカリに溶け易く、石灰水又は重土水を潤濁するもの……………二酸化炭素
- (e) 無色のガス、空氣中にて發煙し、強き酸味を有し、 NH_3 に觸れて白霧を生じ水に吸収せられ易い場合
 - 1) 水溶液は AgNO_3 にて沈澱を生ずる。周知の溶液間に起る反應に依りて相互の區別をするもの……………鹽化水素、臭化水素又は沃化水素
 - 2) 甚だしく硝子を腐蝕するもの……………弗化水素
 - 3) 水に吸収せられて SiO_2 を遊離し、其溶液は H_2SiF_6 の反應を呈するもの……………弗化珪素

B. 可燃性を有するガス

- 1) 淡青色の焰を發して水を生じ、パラチウムに吸収せらるる特性あるもの……………水素
 - 2) 青色の焰を發しつゝ燃焼して CO_2 を生じ又鹽化第一銅溶液に吸収せらるるもの……………一酸化炭素
 - 3) 青焰を發しつゝ燃焼して水及 SO_2 を生じ多くの金属鹽類の溶液より沈澱を生ぜしめ、又鉛糖紙を黒變するもの……………硫化水素
 - 4) 光輝ある黄色の焰を發して燃焼し磷酸又は黄色の物質を析出し又屢々自然發火す、而して酸性の鹽化第一銅液に吸収せらるるもの……………磷化水素
 - 5) 青白色の焰を發して燃焼し冷かなる磁器に黒色の斑點を生じ鹽化第一銅に吸収されて黒變するもの……………砒化水素又はアンチモン化水素
 - 6) 黄色の焰を發しつゝ燃焼して水及 CO_2 を生ずるもの……………炭化水素
- 燃焼生成物として水及炭酸ガスを生ずる可燃性ガスの存在する場合には吸収力を試験する。
- (a) 水に速に吸収せられ、ガス及其水溶液は臭氣があり、強アルカリ性反應

- を呈し, HCl に遇ひて白霧を生ずるもの……メチルアミン及アミン
- (b) 水に僅に可溶, 酒精又はエーテルに可溶, エステル臭あるもの
……………メチルエーテル
- (c) 水に徐々に溶解し, KOH を加ふる時は速かに溶解し, 而して紫色の焰を發して燃焼するもの……………シヤン
- (d) 水又は KOH 溶液に吸収せらるゝ場合
- 1) 硫酸, 臭素又はアンモニア性鹽化第一銅溶液に吸収せらるゝもの
……………メタン族炭化水素
 - 2) 臭素水に吸収され易く, 硫酸に吸収され難く, アンモニア性鹽化第一銅溶液に吸収されぬもの……………エチレン
 - 3) 2) の場合と同様, 但硫酸に吸収され易いもの
……………プロピレン, ブチレン
 - 4) 特臭あり, 臭素水に吸収され, アンモニア性鹽化第一銅溶液に吸収せしむる時は速かに赤色の沈澱を生じ, 又煤多き焰を發して燃ゆるもの……………アセチレン

第2節 定量ガス分析

一般にガス分析の結果は容積の百分率を以つて表はす。ガスの分析は主として吸収法及び燃焼法に依つて行はれる。ガス容積の測定には特殊のビュレットを使用しガスの封鎖液として水銀を用ひるが工業分析には水銀の代りに分析すべきガスで飽和させた水或は鹽類の溶液を用ひる。

一般にガスの容積は温度, 壓力, 及び湿度に依つて影響を受けるものであるから之を標準狀況 (760 mm, 0°C) の容積に補正する必要がある。

即ち V を觀察した時のガス容積, P を大氣の壓力, p を測定した時の温度 t° に於ける水の蒸氣壓とすれば標準狀況に於ける容積 V_0 は次の式に依つて表はされる。

$$V_0 = \frac{V(P-p) \times 273}{760 \times (273+t)}$$

精密を要する時には標準狀況に於ける容積に換算して比較するが通常は分析操作中温度の變化のない様注意しつゝ分析の際に測定した容積を直ちに比較する。

ガス測定装置 之には種々なるものがあるが通常廣く用ひられるものとしては, 一般の瓦斯分析にヘンベルの装置, 煙道ガスの分析にオルサットの装置,

窒素の測定にルンゲの窒素計等である。

ヘンベル (Hempel) の装置

此の装置はガスの容積を測定するガスビュレット及びガスを吸収すべき種々なる吸収剤を入れた數箇のガスビベット並に爆發ビベット等を組合せたものである。



第 19 圖



第 20 圖



第 21 圖

ガスビュレット

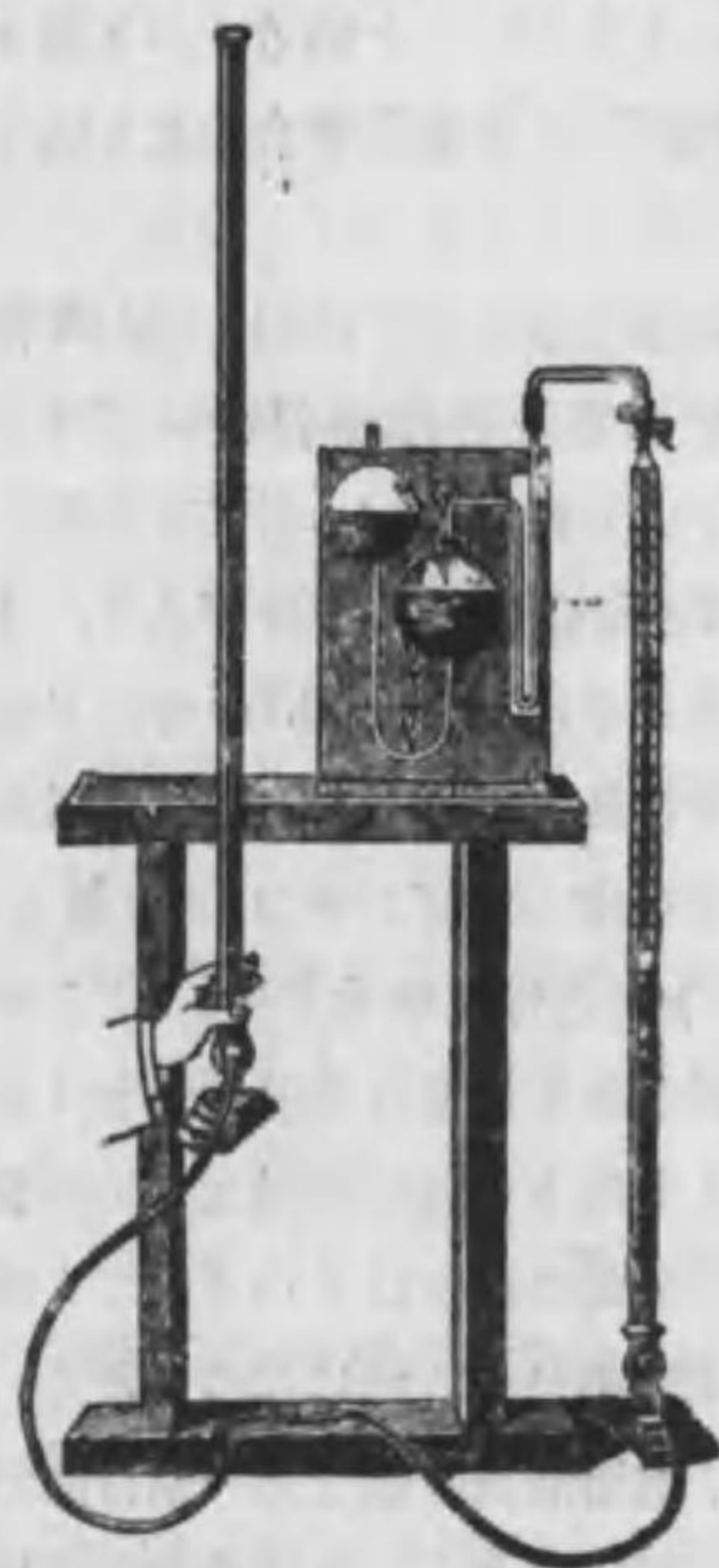
ガスビュレットは第22圖中に見る様な目盛管と水準管との二本のビュレットより成り兩者はゴム管にて連結される。その目盛管は内容 100cc であり, 上部の毛細管部よりはじまり 0.1cc 毎に目盛が施してある。此の毛細管はガラスの活栓か又はゴム管を附したピンチコックを備ふ。

ガスビベット

之は又吸収ビベットとも稱する。第19圖の如き適當なる吸収剤を入れた二個の球より成り一球の容積は 200cc 位であつてガスが此の球中に入つて來ても球の約半分程は餘裕がある様になつてゐる。尙焦性没食子酸溶液或は鹽化第一銅溶液の如く空氣との接觸を避くべき吸収剤を使用する場合には第20圖の如き四球を備へたビベットを用ひ吸収剤と空氣との間を水に依つて遮断する。又メタン, 水素等の如き適當な吸収剤の無いものは之を燃焼又は爆發に依つて測定する。之には通常第21圖の如き爆發ビベットが用ひられる。之は球の上部に封入された白金線の火花間隙があり, 小感應コイルに依つて火花を起させ, それに依つてガスを爆發させるのである。水準管には水銀を用ひる。

操作法 ガスの吸収を行はせるには第22圖の如く連結させる。即ち豫め試料ガスを

ガスビュレットに採り此のビュレットを吸収ビベットに圖の如く毛細管に依つて連結する。此の際ビベットの中は吸収劑で完全に充たされてゐなければならぬ。



第 22 圖

兩者を連結後目盛管上部のピンチコックを開き水準管をあげてガスをビベット内に送り込む、目盛管中の液がピンチコックの直下に来た時ピンチコックを閉ち數分の間ビベットを適當に振り動かして充分吸収を行はせた後水準管を下げてガスを再びビベットよりビュレットの中に移し而して目盛管、水準管の液面を同一にしてガスの量を測定する。而して後又此のガスを同様の方法でビベット内へ移し振動させた後ビュレット中へもどし再びガスの量を測定する。若し此の二回目の測定値が一回目の測定値より小であれば二回目にてまだガスの吸収が行はれた事を示すから更に同様の吸収作用を行つて最早ガスの減量を認めない様になつた時はじめて吸収された量を決定するのである。

混合ガスの成分測定法

前記の如き操作に依つてガス混合物を分析する場合には一定の順序に依つて逐次に種々の吸収劑に吸収せしめる。ガス試料が CO_2 , O_2 , CO , H_2 , N_2 等の混合物である場合には次の如き順序で行ひ最後の残留瓦斯を N_2 とする。

(1) 二酸化炭素 (CO_2), 分子量 = 44.00, 1l の重量 = 1.9769g,

斯くして或る一種のガスが完全に吸収されたならば他の吸収劑を入れたビベットと交換し、同様に吸収を行はしめる。そして吸収劑に吸収されぬ水素、メタン等のガスに於ては爆發ビベットを用ひる。即ち爆發ビベット内に試料ガスの一部分を入れた後之に酸素又は空氣を適當に混入させ感應コイルに依るビベット内の白金線間の電氣火花に依つてガスを爆發させ、残りのガスをビュレットに移して容積を計り、計算に依つて爆發したガスの容積を求めるのである。

新くして或る一種のガスが完全に吸収され

モル容積 = 22.26l.

吸収劑は苛性カリ液 (1:2), 此吸収劑 1cc は 40cc の二酸化炭素を吸収する。二酸化炭素は又水に溶解し, 1cc の水は 0°C に於て 1.713cc, 10°C に於て 1.194cc, 20°C に於て 0.878cc, 30°C に於て 0.665cc の CO_2 を吸収する。

(2) 酸素 (O_2), 1l の重量 = 1.4289g, モル容積 = 22.33l.

吸収劑 (a) 焦性没食子酸のアルカリ溶液 焦性没食子酸の 32% 溶液を 50% 濃苛性カリ溶液と同量混合する, 此溶液 1cc は 28cc の O_2 を吸収する。

(b) チオ硫酸ナトリウムのアルカリ性溶液 50g の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を 250cc の水に溶解し 40cc の苛性カリ溶液 (500g の KOH を 700cc の水に溶かして製す) を加へる。

(c) 燐 ガスビベット中に黄燐の棒を入れる。 15° 乃至 20°C に於て最もよく吸収する。瓦斯中 60% 以上の O_2 がある時は吸収は困難である。微量の重炭化水素, 芳香油, アルコール及びアンモニアが存在する時は O_2 の吸収を妨げる。

(3) 一酸化炭素 (CO) 1l の重量 = 1.2502g, モル容積 = 22.39l.

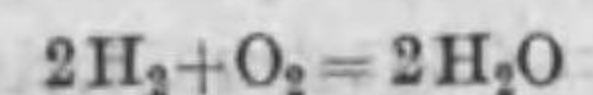
吸収劑 (a) 鹽化第一銅のアンモニア溶液 200g の Cu_2Cl_2 を 250g の NH_4Cl 及 750cc の水と共にフラスコに入れよく振盪した後之に比重 0.91 のアンモニア水 $\frac{1}{3}$ 容積を加へ金屬銅を入れて貯蔵する。此溶液 1cc は 16cc の CO を吸収する。其他酸素, アセチレン, エチレン等も同時に吸収される。

(b) CO は又燃燒に依つて測定される $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$.

(4) 水素 (H_2), 1l の重量 = 0.08986g, モル容積 = 22.405l.

吸収劑 (a) 125cc の膠状のパラジウム溶液 (1乃至2% パラジウム) 中に 22cc の N-NaOH 溶液で中和した 5g のピクリン酸を溶解する。此溶液 1cc は約 400cc の水素を吸収する。吸収には 20乃至30分間を要する。酸素が存在する時は水を生じ, 不飽和炭化水素が共存する時は水素添加反應を惹起して水素の定量を妨げる。

(b) 燃燒 酸素又は空氣をガス試料と混合し爆發ビベット中に入れ, 電氣火花によつて爆發させるか, 或は又パラジウム石綿上に於て 300° 乃至 400°C で燃燒させる。此際 2容積の水素と 1容積の酸素とより 6容積の H_2O を生ずる。

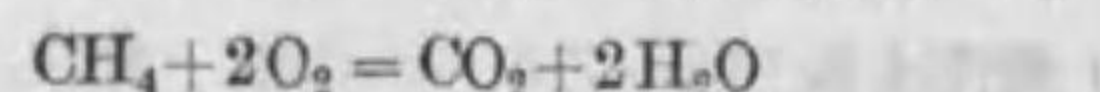


故に燃燒の爲に減少した容積の $\frac{2}{3}$ は最初のガス試料中の水素の量を示す。

其他メタン、エチレン、アセチレン等は次の如くして測定する。

メタン (CH₄) 1l の重量 = 0.7168g, モル容積 22.33l

吸収剤は未だ知られてゐない、故に爆發又は燃焼に依つて之を測定する。此際 H₂ 又は CO の場合より一層高温度(赤熱)を要する。1容積の CH₄ と 2容積の O₂ とより 1容積の CO₂ 及び 0容積の H₂O を生ずる。



故に CH₄ の量は収縮した容積の半分で生成した CO₂ の容積に等しい。

エチレン (C₂H₄) 1l の重量 = 1.2605g, モル容積 = 22.27l

吸収剤 (a) 發煙硫酸 (20 乃至 25% SO₃) 此 1cc は 8cc の C₂H₄ を吸収する。

(b) 臭素水 飽和の臭素水は C₂H₄ を吸収して臭化エチレンを生ずる。

(c) 鹽化第一銅のアンモニア溶液はよく C₂H₄ を吸収する。

アセチレン (C₂H₂) 1l の重量 = 1.17085g, モル容積 = 22.21l

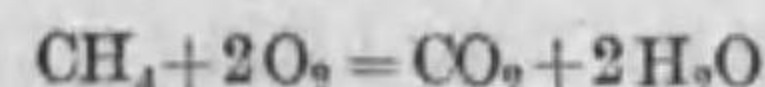
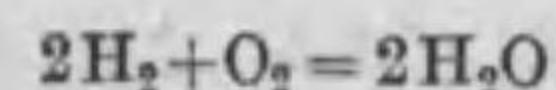
著しく水に溶解し 1容積の水は等容積の C₂H₂ を溶解する。

吸収剤 發煙硫酸, アセトン, 飽和臭素水又はアンモニア性鹽化第一銅溶液。

石炭ガスの分析法

石炭ガスは通常水素, メタン, 一酸化炭素, 重炭化水素, 二酸化炭素, 酸素, 窒素等より成るものであるから前記の如き適當の吸収剤を順次作用させて分析を行ふ。

即ち (i) 先づ苛性カリ溶液に二酸化炭素を吸収させ, (ii) 次に發煙硫酸に重炭化水素を吸収させる。此際重炭化水素 (C₂H₄, C₂H₂, C₃H₆, C₆H₆ 等) は完全に吸収されるがガス中に SO₂ が多少混入してくるから此の残りのガスは再び苛性カリ溶液に依つて SO₂ を除く。(iii) 次に此のガス中の酸素を焦性没食子酸のアルカリ溶液に吸収させ, (iv) 次にアンモニア性鹽化第一銅溶液で一酸化炭素を吸収させる。(v) 而して殘餘のガスは水素, メタン及び窒素を含むものであるから此の内水素及びメタンは爆發法に依つて定量する。爆發法を行ふには此の殘餘のガスから 15cc を他のピュレットに移し, 此の中に空気を入れて 100cc にするか或は又空気の代りに酸素を 30cc 加へる。そして容積を正確に測定した後, 此の混合ガスを爆發ピペットへ送り込みピペット内に熔封した白金極間に小型感應コイルに依つて電氣火花を起させガスを爆發させる。此の際混合ガスは爆發に依つて次の反應を起す。



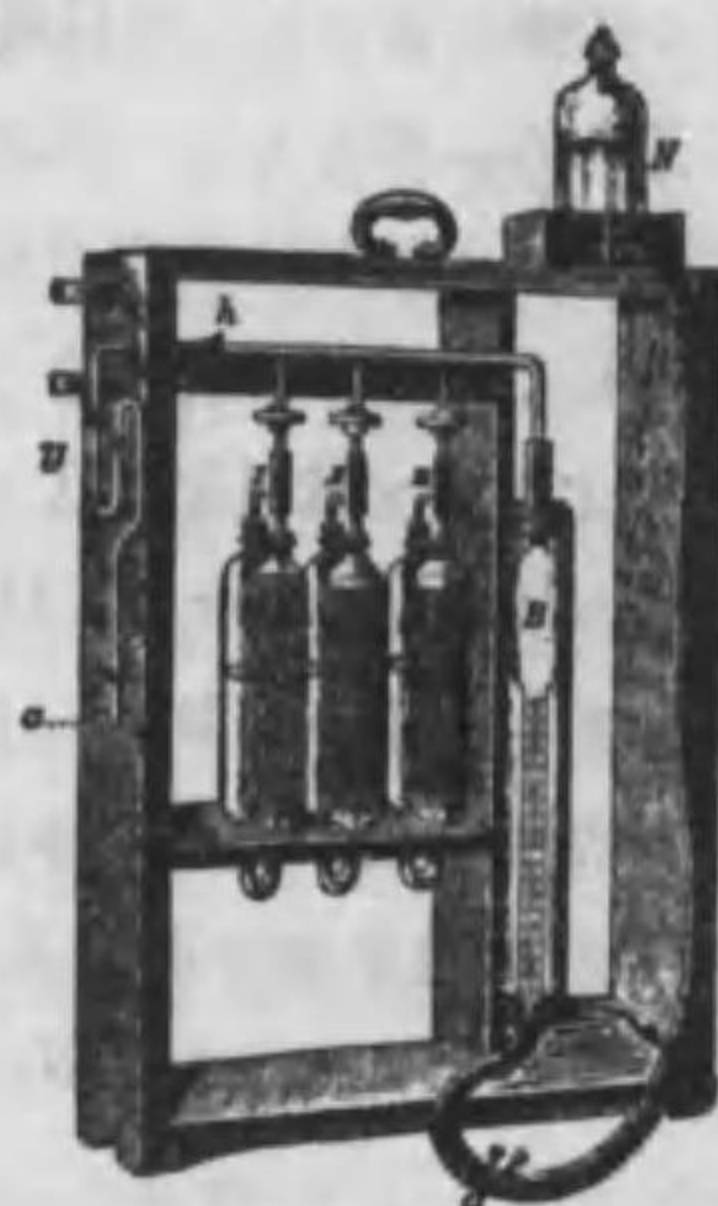
二三十分静置後殘留ガスを再びピュレットに戻して爆發後の減量を測定し, 次に此のガスを苛性カリ液のピペット内に導き爆發に依つて生じた二酸化炭素を吸収させその減量を再び讀む。即ち一容のメタンと二容の酸素から一容の二酸化炭素となるのであるから此の二酸化炭素の量は存在したメタンの量を示す事になる。又メタンと酸素との混合ガスが爆發に依つて二酸化炭素となつた結果減少した容積はメタンガスの二倍に相當するから爆發に依り減少した全量よりメタンの量の二倍を引いたものは水素の爆發に依る減少となる。而して水素二容と酸素一容とが爆發により化合して水となり容積は 0 となるから水素の爆發に依る減量の $\frac{2}{3}$ が即ち存在する水素の量となる。即ち爆發に依るガスの減量を A, 爆發に依つて生じた二酸化炭素の量を B とすると水素は $(A - 2B) \times \frac{2}{3}$ cc で表はし得る。

斯くしてメタン及び水素の量を測定し, 而して爆發前のガスより之等を差引いたものを即ち窒素の容積とする。

オルサツト (Orsat) の裝置

煙道ガスは一度燃焼を経たガスであるから其の成分は CO₂, O₂, CO 及び N₂ より成る。斯様なガスは吸収法のみによつて分析を行ひ得るからその裝置も比較的簡單なものを使用する事が出来る。オルサツトの裝置は斯かる場合に使用されるもので第 23 圖の如く數箇の吸収管が一箇の箱の中に納められてあるから自由に運搬も出來操作も簡單に行ひ得るものである。

圖中, B は 100cc 容量の目盛りある瓦斯ピュレットであつて周圍は水で圍まれガスの温度の變化を妨ぐ様にしてある。B の下部よりゴム管で水準壘 N と連絡する。B の上部は毛細管で活栓 I, II 及び III を經て三箇の吸収管に連絡され毛細管の端は活栓 h を經て外氣に通じてゐる。此の三個の吸収管のうち III には苛性カリ溶液, II には焦性没食子酸のアルカリ溶液, I にはアンモニア性鹽化第一銅溶液を入れる。此の吸収管中にはガスと吸収剤との接觸を充分なら



第 23 圖

しめる爲に多数のガラス管が充填してある。之等の吸水管には圖中に見る様に吸水管の背後に同大の圓筒が下部より連絡されてゐる。そしてその端には通常吸収劑が空氣と接觸して變質するのを防ぐ爲約150ccのゴムの袋を付ける。装置の外部にあるU字型の管Uは此の中に硝子綿を入れて試料ガス中の塵埃を除去する。

操作法 分析を行ふに當り先づB管の外部及びNに水を入れ、次にNを上げてB中に水を昇らせ同時にhを開いてB中の空氣をaより外部に排出する。次にhを閉じIIIの活栓を開いてIIIとBを連絡させNを下げて吸水管中の苛性カリ溶液を上部の標線の所まで達する様にして後活栓を閉じB中の空氣を再びhを開いて外部に放出する。同様にしてII, Iの吸水管中にそれぞれ焦性没食子酸、鹽化第一銅アンモニアの溶液を充たさせる。

次に試料をB中に採るには試料ガスの容器とaとを連絡しhを開いてNを下げてB中にガスを集めるのである。斯くして集められたガス中には毛細管及び連絡ゴム管中に存在する多少の空氣が混入する爲、三路活栓なるhの回轉に依つて一度採集したガスをhより外部に放出し再び試料をB中に集める。斯くして三回程ガスを棄て殆んど空氣の混入のないガスをB中に採り此の試料に就て分析を行ふ。B中に採取したガスは水準管Nに依つて正しく100ccの容積とした後hを閉じる。而して後IIIの活栓を開いてNを上げつゝ試料をIIIの吸水管中に導入しNを上下する事に依つて數回此のガスを出入させてCO₂を充分吸収させ最早吸収が行はれぬ様になつてからガスを完全にB中に戻して吸収されたCO₂ガスの量を測定する。次にIIの活栓を開いて此の中にCO₂を除いたB中のガスを導入し同様の方法でO₂の吸収量を測り更にIの吸水管に依つてCOを測り、何れにも吸収されぬ殘餘のガスを以つてN₂とするのである。

間接ガス分析法

或る混合ガス試料中の一成分を測定しようとするに當り、此の成分に化學變化を起させ其の反應生成物の量を測る事に依つて目的を達する場合がある。之を間接ガス分析法といふ。此の方法は主として測定しようとする成分は少量で其測定に多量のガス混合物を使用する必要がある様な場合に應用される。以下二三の例を擧げる。

工業用水素中の酸素 此ガスを灼熱した銅又は白金石綿上に導き實際に生

じた水を豫め秤量した鹽化カルシウム管中に捕集する。

又逆に電解法に依つて得た酸素中に存する水素を測定する時には可檢ガスを赤熱したCuO又は白金石綿上に導き實際生じた水を測定する。

1mgの水は1.245ccのH₂又は0.62ccのO₂に相當する。

空氣中の炭酸ガス 此空氣は豫め滴定した重土水中に導き次に重土水の消費量を滴定的に測定する。

空氣中的一酸化炭素 空氣を苛性カリ液中に通じてCO₂を除き次に灼熱したCuO上に導いて實際生成したCO₂の量を測定する。

空氣中のSO₂又はH₂S 空氣を濃度既知の沃素溶液中に導き沃素の消費量をN/10又はN/100のチオ硫酸ナトリウム溶液で測定する。

ガス中の遊離窒素 一定量のガス試料を例へばランゲ氏のビュレットの如きものを用ひてKI溶液と共によく振盪し、實際遊離した沃素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。

ガス容積法

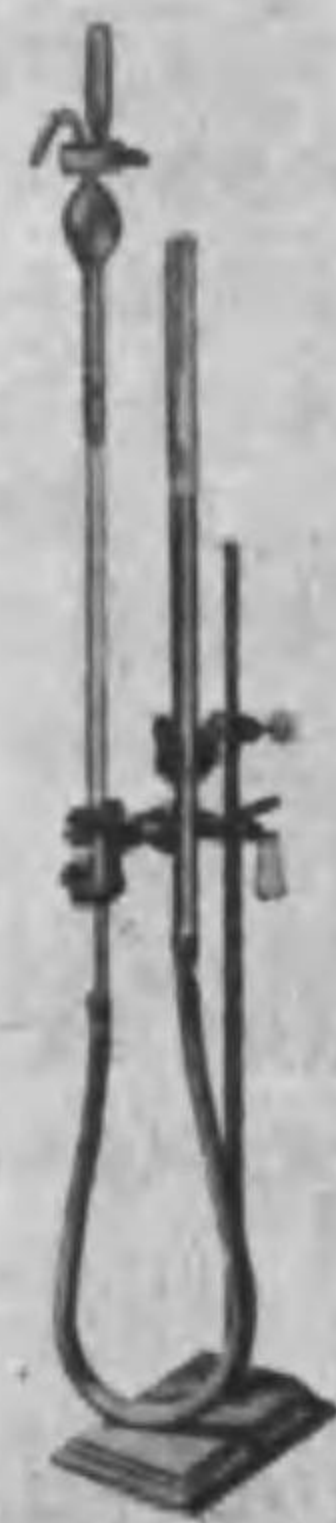
ガス容積法とは化學反應の結果ガスが生成されるが如き場合に於て此のガスの容積を測定し、その化學反應式より最初の物質の量を測定する方法である。斯かる目的に用ひられる装置の主なるものに左圖に示す如きランゲ窒素計がある。

ランゲ窒素計は此の装置中に於て亞硝酸鹽又は硝酸鹽を水銀及び濃硫酸と作用させ發生する酸化窒素ガスの量を測定しその容積から亞硝酸鹽又は硝酸鹽の量を算出するのである。之は次の如く操作する。

先づ圖の目盛管Cには水平管Dに依つて水銀を滿さしめる。次に試料の溶液の一定量をA中に入れ、之を活栓Bを適當に回轉して空氣を入れぬ様に液だけをC中に入れAには溶液の一小滴だけ殘す様にする。而して後A中に濃硫酸を入れ之を

數回に分けてC中に送りC中の濃硫酸を約80%にする。

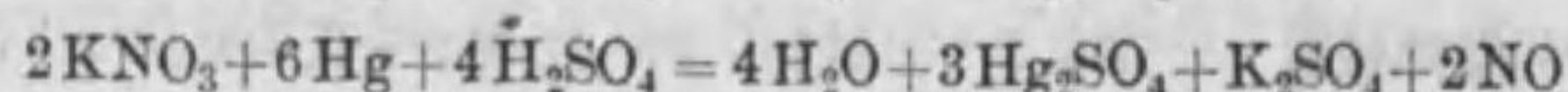
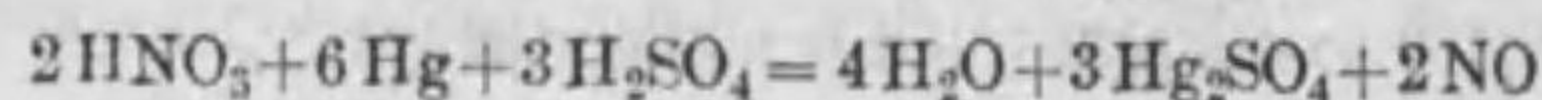
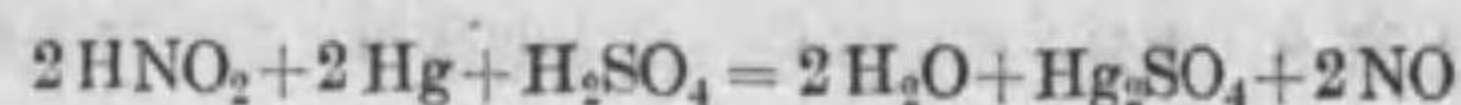
斯くして後Cを激しく振盪しガスを發生させる。之にはCを殆んど水平



第 24 圖

の位置まで傾けた後急に直立させて液を水銀と充分接觸させる様にしてガスを発生させるのがよい。充分に振盪し最早ガスが発生しなくなるに至つてから尙約一時間静置し然る後ガスの容積を測定する。測定は C 管中の酸の 7.6 mm が D 管の水銀 1 mm に相當すると假定して行ふ。而して此のガスの容積は更に 0°C, 760 mm の容積に換算し之より亞硝酸鹽、又は硝酸鹽の純度を計算する。

亞硝酸鹽又は硝酸鹽を水銀及び濃硫酸と振盪して酸化窒素を発生させる反應は次の如くである。



尙此のルンゲ窒素計の他に反應管と目盛管を分離し先づ反應管中でガスを発生させ此の瓦斯を目盛管に移してその容積を測定する様に工風された便利な装置もある。

参考書

四方敬一： 氣體分析化學，山海堂，昭和七年

G. Lunge： Technical gas-analysis.

L. M. Dennis： Gas analysis (1929).

Treadwell-Hall： Analytical Chemistry Vol. II.

其他一般容量分析書

第 10 章 乾 式 試 金

試金とは化學分析の一分科で短時間内に鑛石、合金等の成分を定量する方法である。之には乾式濕式の二法があるが試金と云へば通常乾式試金を指し、それも主として金及銀の定量に對して用ひられるものである。但し廣義には礬砂球試験等をも意味する事がある。

鑛石及合金等中の金銀を検定すべき乾式試金法の基く所は試料を鉛及適當なる媒熔劑と混合して熔融し金及銀を鉛中に集中して鉛錠となし同時に他の諸成分を悉く熔融し易い鑛滓として分離させるにある。そして此の鉛錠を灰吹法に依つて鉛分を灰皿に吸収させ金及銀を金銀錠として殘留させて之を検定する。

設備及器具 試金爐としては風爐及マッフル爐を用ひ加熱には石油の外にガス又は電氣を使用する。又大型のものには石炭及骸炭を使用する。

試料を熔融し鉛錠を製するには坩堝又は熔熔皿を使用する。そして融塊は鐵製の錠鑄込型に注加して放冷する。

鉛錠を灰吹するには灰皿を使用するが此物は骨灰を膠液にて練捏したもので鉛分を吸収し金銀錠を底面に殘留させる。以上の外に爐具として各種の挟子類、鐵砧、鐵槌等を準備する。

焙燒操作 鑛石中硫化物の含有量が多い試料に限つて行はるる豫備操作であつて試料を鐵製の平皿に擴げマッフル爐中で徐熱し時々攪拌して硫黃の大部分を焼いて除く。硫化物の含有量 60% 以上である時は焙燒の際塊狀に融着することがあるが之を防ぐには豫め約 1/4 量の珪砂を混合して置く。硫化鑛石であつても之に適當な脫硫劑及鐵釘を使用し坩堝熔融を行ふ時は焙燒操作を省略しても鉛錠を製する事が出来る。

鉛錠操作 金及銀を鉛中に集中させて抽出するには坩堝法及熔熔皿法の二法がある。前者は 10~30 瓦の試料を處理するに適するから一般に貧鑛は此方法に依る。熔熔皿法は簡便ではあるが 5g 以上の試料を處理する事が不可能であつて一般に金銀に富む鑛石及地金類の檢定に適用される。

(a) **坩堝法** 通常 20g の粉末試料を取り次表の如き適當な媒熔劑と共に坩堝中に入れ能く混合した後上部に約 10g の食鹽を置いて被覆し豫め暗赤熱に熱した爐中に置き白熱して熔融させる。

媒熔劑の種類及分量は夫々鑛石の種類に依つて決定すべきもので最も一般的なものを表示すれば次表の如くである。

脫硫のために加へる鐵釘は長さ約 12cm のものを使用し坩堝混合物の中央に長さ約 2/3 だけ挿し込み熔融中突出部の侵蝕狀況を注視し若し突出部の侵蝕が強く折込む恐れがあるならば之を引抜き新しい釘を挿し込む様にする。

熔融は通常 30 分以内にて完了する。次に釘を引抜き附着した鉛は坩堝中に滴らし込ませる。熔融後坩堝を取出し少しく振盪して鉛錠分を中央部に集め豫め加熱して置いた鐵製錠型に傾瀉し放冷する時は鉛錠は底部に集合し上部に鑛滓凝結せる錠塊を得る。之を鐵槌にて敲打し鑛滓部を破碎分離し殘つた鉛錠を通常角形立方體に打固める。

(b) **熔熔皿法** 試料 3g を粗粒鉛及礬砂と混合して此皿に入れマッフル爐中

試料 20g に對する媒熔劑添加量表 (坩堝法) [單位 g]

礦石の種類	媒熔劑	炭酸ナトリウム	炭酸カリウム	硼砂	酸化鉛	酒石	珪砂
珪酸質		60	—	5	50	2	—
石灰質		20	20	20	30	3	3
鐵質		30	20	10	30	7	5
亞鉛質		20	20	10	45	3	2
硫化質		20	40	10	80	1	鐵釘
銅質		20	20	15	75	7	—
テルル質		25	25	14	100	3	3

にて熔融し鉛錠を製する方法であつて礦石試料の種類に應じて次に示す要量の約半量の粗粒鉛を先づ皿に入れ次に 3g の試料を加へ能く混合した後殘餘の粗粒鉛を以て被覆し其上に硼砂を撒布し豫め赤熱したマッフル爐中に置いて爐扉を閉ちて灼熱する時は鉛は先づ熔融し試料は其液面に浮遊して一個の光輝斑點なる所謂目を形成する。此時期に至つて爐扉を少しく開き空氣を自由に侵入させる時は酸化は進行し順次鑛滓を生じ上記の目は消失する。次に再び閉扉して約 5 分間高熱すると熔融操作は完了する。

熔融完了後皿を取出し内容物を豫め加熱した錠鑄型に傾瀉し放冷後坩堝法同様に操作して鉛錠を收得する。次に試料 3g に對する添加物の g 量を示す。

礦石の種類	媒熔劑	粗粒鉛	硼砂	備考
珪酸質		45	0.3	少しく低温, 珪砂 1
鐵質		50	2~3	
石灰質		60	4	
銅質		90	1.5	
亞鉛質		60	4	
アンチモン質		60	2	
硫化質		60	1.5	
鹽化質		45	1	低温
テルル質		100	1	酸化鉛 20

備考 (1) 坩堝法に於ても焙熔皿法に於ても鉛錠の標準の重さは約 18g と

する。若し鉛錠が 20g 以上であるか又は 10g 以下である時は焙熔皿法を反覆する。鉛錠が餘り硬い時又は餘り脆い時にも焙熔皿法を反覆する。即ち鉛錠に更に粗粒鉛及硼砂を加へて新しい皿で再び焙熔を行ふものとする。

(2) 皿が甚だしく侵蝕せられるなら次回より少しく珪砂を添加する。

(3) As 及 Sb の存在する場合には鑛滓液面に不熔物の皮膜の浮き上る事がある。この場合には木炭粉末を加へて之を消失させるか又は鐵線の尖端に引懸けて皮膜物を除く。

灰吹操作 前記の方法で得た鉛錠を鐵槌で敲打して角形立方體とし表面を刷毛で掃いて出来るだけ附着した鑛滓を除去し清淨にして灰吹操作を容易にする。次に之を灰皿中に置き、鉛分を揮發及吸收させて銀及金を殘留させる。先づマッフル爐の中央に灰皿を置き赤熱した後鉛錠を入れ爐扉を閉ちて熔融させ次に扉を開き皿を前部に引き出し靜かに一酸化鉛を揮散させる。此際の温度は 800~1000°C とする。斯くして鉛を除いた後尙一回マッフル爐の中央部に押し戻し充分鉛を除いた後爐より取出し成可く徐々に冷却させて生じた金銀錠を鑄子で挟み取り刷毛で清淨にして秤量し之を金及銀の總量とする。

備考 (1) 灰吹の終期に於ける温度は酸化鉛が灰皿中に附着結晶する程度の低温なるを良しとする。鉛が悉く酸化し銀錠のみとなる瞬間に於ては光輝現象を發するのが認められる。

(2) 鉛錠が相當大型ならば表面の急冷を防ぐため灰皿を取出す前に他の灰皿を倒置して之を掩ふ。之は表面が急冷すると小噴出現象を起し一部分飛散する恐れがあるからである。

(3) 金及銀の合金の場合には粗粒鉛の代りに試料を鉛板で包み最初から灰吹を行ふ事がある。

分金操作 前記金銀錠を磁製坩堝に入れ硝酸 (1:2) を加へて加温し銀を溶解し液を傾瀉し數回反覆して全く銀の溶解し去つた後水及アンモニア水で洗滌する。殘渣 (黑色乃至褐色) を灼熱秤量して金の量とし前後の差を銀量とする。而して銀は一噸中の kg 量, 金は一噸中の g 量で算出するのを常とする。

備考 鉛として試金用の結晶を使用しても猶ほ一般に微量の銀を含有する。故に粗粒鉛及鉛板は豫め別に灰吹法を行ひ其含銀量を檢定し前項の結果を補正すべきである。

第 11 章 有機物の元素分析

有機物は炭素、水素並に酸素より成るもの多く、又窒素を含有するものも尠くない。其の外、時には硫黄、燐及びハロゲンを含有する事もある。

有機物の元素分析は次の如くして行ふ。

炭素及び水素の定量法

炭素、水素及び酸素のみを含有する場合有機試料の一定量を採り之を酸化銅を入れた燃焼管中で燃焼させると、水と炭酸ガスを生成するから水は鹽化カルシウムに、炭酸ガスは苛性カリ溶液に吸収させ、その重量増加から試料中の水素及び炭素の量を算出するのである。そして酸素は一般にその差より決定する。

所要器具 分析を行ふに必要な器具を配列の順に従つて列挙する。

- (1) 酸素ガス溜及び空気ガス溜。
- (2) ガス洗滌装置 空気及び酸素を乾燥させ且つ炭酸ガスを除く爲苛性カリ溶液 (30%)、濃硫酸を入れたガス洗滌瓶、曹達石灰及び鹽化カルシウムを入れたU字管を順次連結したものを二組使用し之を三叉管によつて燃焼管に連結し附屬活栓にて兩氣流を任意に切換へられる様にする。
- (3) 燃焼管 内径 15~20 mm、長さ約 1 m のガラス製又は石英ガラス製燃焼管で兩端にガラス管付のゴム栓をする。
燃焼管内の装入物の配列順は次の如くする。
イ、銅網卷 銅線を芯に捲き込み一端を鉤子型として引出すのに都合よくしたもので豫め酸化して置く。長さ約 10 cm。
ロ、燃焼ポート 磁製又は白金製ポートを使用する。
ハ、銅網卷 約 2 cm の長さに軽く充填する。
ニ、酸化銅 粒状或は小棒状、片状等のものを用ひ豫め赤熱したものを長さ 30~40 cm に充填する。
ホ、銅網卷 約 2 cm の長さに軽く充填する。
- (4) 燃焼爐 ガス爐又は電氣爐を用ふ。之は燃焼管を 800°C 以上に加熱し得ると共に試料、酸化銅等の加熱温度を單獨に調節し得るものとする。一般には第 25 圖に示す如き燃焼爐が廣く用ひられる。
- (5) 吸収管 之には (a) 鹽化カルシウム管及び (b) カリ球の二箇を用ふ。

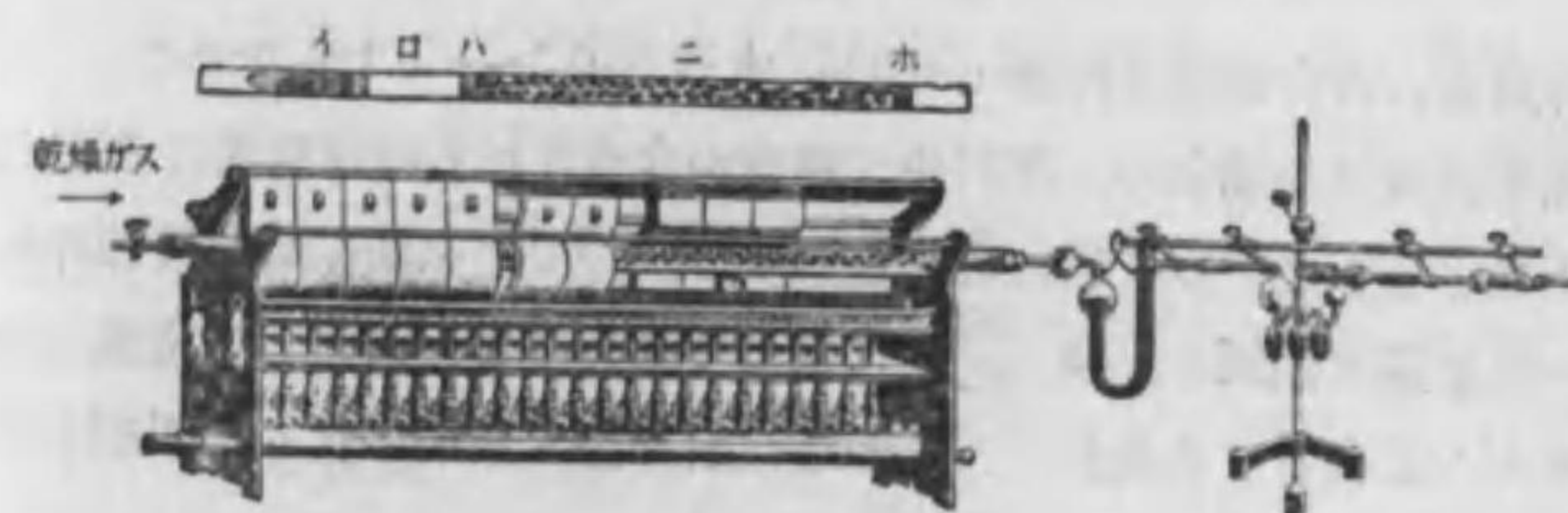
(a) 粒状の鹽化カルシウムを填めた U 字管を使用し水分を吸収させる。鹽化カルシウムは通常酸化カルシウムを夾雜するから乾燥した炭酸ガスで飽和し、更に空氣で過剰の炭酸ガスを除去したものを使用する。

(b) 苛性カリ溶液 (30%) 約 10 cc を入れたカリ球を使用し炭酸ガスを吸収させる。之には水分の消失を防ぐ爲鹽化カルシウム入枝管を附す。

(6) 保護管 曹達石灰及び鹽化カルシウムを充した管を使用する。

(7) 吸氣装置 全装置より燃焼ガスを引出す爲必要に應じ装置の最後に連結して使用することがある。

操作 以上の諸装置を順に組立てるのであるが燃焼管以下のものは圖に示す如くする。そしてその各接續部を完全に氣密とした後先づ酸素又は空氣を



第 25 圖

通じつゝ空焼を行ひ充分水分を追出す。即ち酸化銅の部分に暗赤色を呈する程度に熱し約 30 分空氣を通じた後カリ球及び U 字管を秤量する。本秤量は數回之を行ひ其の重量變化が 0.5 mg 未滿である様にする。別に試料 0.1~0.3 g を燃焼ポートに入れ之を秤量管中に収め秤量して置く。

試料の燃焼を行ふには先づ燃焼管内の酸化銅の部分に空氣を通じつゝ豫熱し置き、秤量した U 字管、カリ球を燃焼管に連結し、試料を入れた燃焼ポートを燃焼管中 (上圖口の位地) に迅速に挿入する。但しポートを入れた部分は充分に冷却してゐる事を要する。

そして生成ガスの逆流を防ぐ爲燃焼ポートと稍、間隔を置いて銅網卷 (上圖イ) を装入し、燃焼管をガス洗滌装置に連結する。

全装置を連結した後、徐々に酸素を通じカリ球中に泡が 1 秒に 2~3 個出る程度とする。加熱は先づ後端の銅網卷より行ひ之を暗赤色に熱し次で酸化銅全部を暗赤色に熱する。そして最後に注意しつゝポートを後方より徐々に

加熱し、遂に試料を完全に燃焼させる。燃焼管の先端に集まる水分は注意して温め全部鹽化カルシウム管に送る。

試料の燃焼後暫時酸素を通じた後温度を下げ、空気を約30分間通じ、U字管及びカリ球を取外し夫々の両端を氣密とし清淨な布で拭ひ、室温に放冷し吸収器内部の氣壓を外氣壓と平衡させた後秤量する。燃焼前後の秤量の差は水及び炭酸ガスの重量である。

計算法 炭素及び水素は次の式に依つて算出する。

$$\text{炭素(\%)} = \frac{\text{CO}_2 \text{の重量}}{\text{試料の重量}} \times \frac{3 \times 100}{11} \%$$

$$\text{水素(\%)} = \frac{\text{水の重量}}{\text{試料の重量}} \times \frac{2.016 \times 100}{18.016} \%$$

通常誤差の許容範囲は炭素 $\pm 0.3\%$ 、水素 $+0.3 \sim -0.1\%$ である。

窒素を含有する場合：試料中に窒素が含有される時は窒素は燃焼により酸化窒素となり之がカリ球に吸収される。依つて之を防ぐ爲燃焼管中の酸化銅の一部を還元銅網と置換へ、之に依つて酸化窒素を還元して窒素とする。

ハロゲンを含有する場合：此の際は前記還元銅網の代りに銀網を用ひ、ハロゲンをハロゲン化銀として固定させる。

硫黄を含有する場合：此の際は粒狀のクロム酸鉛を酸化銅の次に10cmの長さに充填し生成せる亞硫酸を硫酸鉛として固定させる。

ハロゲン、硫黄及び燐の定量法 (Curius 法)

ハロゲン 之は試料を濃硝酸及び硝酸銀と共に加熱し炭素及び水素を酸化させて炭酸ガス及び水となし、ハロゲンは不溶性のハロゲン化銀として定量するのである。

所要器具 (1) 封管用ガラス管 之には徑2cm、長さ45cm、厚さ2mm程の壓力に堪へ且つ硬質ガラスより熔融し易いガラス管を使用する。

(2) 試料瓶 之は試料を入れる小型試験管で徑8mm、長さ7cm程の肉厚硬質ガラス管を使用する。

(3) 脚長漏斗。

(4) 管爐 中に鐵の管を備へその鐵管中に封管を入れて加熱する。

操作 先づ封管用ガラス管内に脚長漏斗を用ひて粉末とした硝酸銀0.5g程を入れ、次に濃硝酸2ccを漏斗に依つて流し込む。然る後0.2g程の試料

を秤量した試料瓶を靜かに封管中に入れる。此際試料瓶中には硝酸を入れぬ様に注意せねばならぬ。斯く試料を入れたならば封管の上部を熱して引き伸ばし、熔封し、之をアスベストで巻いて鐵管中に入れ爐中に於て250~300°Cの温度に3~4時間熱する。温度の上昇は徐々にすべきであつて急激に熱する時は爆発の危険がある。加熱に依つて試料を完全に酸化させたならば爐を冷却し封管を注意して引出しその先端を徐々に加熱軟化せしめると内部のガスは其處より吹き出る。斯くして後管の上部を注意して切斷し、管中の内容物を蒸溜水を以つてピーカー中に完全に洗ひ出し之を湯浴上で30分~1時間加熱してハロゲン化銀を凝集沈澱せしめる。若し沃化銀、又は臭化銀であれば2時間程温める必要がある。そして次に之を冷却した後沈澱物をグーチ坩堝によつて濾別し乾燥秤量する。

此の方法によるハロゲン定量は他の方法に比し可成りに良い結果が得られる。

$$\text{計算法 Cl の場合} \quad \frac{\text{沈澱の重量}}{\text{試料の重量}} \times \frac{35.46}{143.34} \times 100\%$$

$$\text{Br の場合} \quad " \quad \times \frac{79.92}{187.80} \times 100\%$$

$$\text{I の場合} \quad " \quad \times \frac{126.9}{234.8} \times 100\%$$

硫黄 之もハロゲンの時と同様の方法により封管中で酸化させるのであるが此の際は硝酸銀を用ひない。而して加熱後封管中から取り出したものはピーカーに移し之に鹽酸を加へて加熱し、鹽化バリウム溶液を加へ硫酸バリウムを沈澱せしめる。そして約2時間熱した後沈澱した硫酸バリウムを定量用濾紙で濾別し洗滌後坩堝中で焼いて定量する。

計算法

$$\text{硫黄(\%)} = \frac{\text{沈澱の重量}}{\text{試料の重量}} \times \frac{32.06}{233.5} \times 100\%$$

燐 之も前記と同様硝酸銀を用ひず封管中で酸化させて燐酸とし定量を行ふ。即ち管の内容物をピーカーに移し、アンモニア水で中和しマグネシア混液(10gの $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と15gの NH_4Cl とを4%アンモニア水200gに溶かしたもの)を加へて燐酸マグネシウム、アンモニウムとして沈澱させ、之を濾

紙で濾し坩堝で焼いてピロ燐酸マグネシウム (Mg₂P₂O₇) として秤量する。

計算法

$$\text{燐(\%)} = \frac{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \text{ の重量}}{\text{試料の重量}} \times \frac{62.1}{222.7} \times 100\%$$

窒素の定量法 (Dumas 法)

含窒素有機化合物を酸化銅と共に熱すると窒素又は窒素の酸化物を生じ、此の酸化窒素は還元銅と共に熱すると窒素に還元する。デューマ法は斯かる方法により有機物中の窒素を總べて窒素ガスとして定量するのである。

所要器具 (1) CO₂ ガス発生装置 キップ装置を使用する時は大理石を破碎して水と煮沸し鹽酸は 10N-HCl を 3~4 倍に稀釋し少しく沸騰後放冷したものを使用する。又試験管に重曹を入れ水平としバーナーで加熱して CO₂ を発生せしめる時は第 26 圖に見る如き球附ガラス管を付ける。

(2) 燃焼管 炭素、水素の分析の時と同様のものを使用する。此の燃焼管内の装入物の配列順は次の如くする。先づ若干の空所を経て次に順次銅網巻 (2cm), 粒状及び粉状酸化銅 (20cm), 銅網巻 (2m), 粒状酸化銅 (60cm), 銅網巻 (2cm)。先端を約 15cm 明け此の空所には後に還元銅を入れる。

(3) 燃焼爐 之も前と同様のものを使用する。

(4) 還元銅網 銅網を長さ 10cm 程管中に入る太さに巻き銅線の鈎を付ける。之を使用するに先ちバーナーで赤熱し直ちにメタノール中に入れ栓をして還元させ冷却後使用する。

(5) 窒素計 一種のガスピュレットでピュレット中には 30% の苛性カリ液を入れ、底部には水銀を適量入れてアルカリ液の燃焼管中に流入するのを防ぐ。

操作 先づはじめに空焼きを行ふのであるが此の際は還元銅網を配備せず窒素計も外して酸素を通じつゝ暗赤色に 1~2 時間加熱する。而して後火を消しキップ装置により CO₂ ガスを通じつゝ冷却させ冷却後燃焼管中の粒状及び粉状酸化銅を取出して粉状酸化銅を篩で別ける。別に試料 0.1~0.3g (窒素が約 10~20cc 発生するに相當する量) を正確に採取し之を上記粉状酸化銅とよく混和し後端より燃焼管中に充填し、次いで粒状酸化銅、銅網巻を填める。而して先端には還元銅網を挿入し之を窒素計に連結する。

斯くして第 26 圖の如く連結した後試料の燃焼を行ふのである。



第 26 圖

燃焼を行ふに先ち CO₂ ガスを通じて装置内の空気を完全に追出す必要がある。それには窒素計の受器を出来るだけ下げ上の活栓を開けて置く。斯くして空気が完全に追出されたかどうかを見るには受器を上げて目盛管中にカリ液を満して活栓を閉め、受器を下げて目盛管中に CO₂ ガスを通じ全氣體が完全に吸収されるかどうかを見る。

空気が完全に追出されたならば CO₂ ガスを少量づゝ通じ乍ら、炭素、水素測定の場合と同様にして加熱を行ひ試料を完全燃焼させた後 CO₂ ガスを少しく多く通じて管内の窒素を全部目盛管中に集め、次にバーナーを消してゆく。そして冷却後燃焼管より窒素計を取り離し一時間程放冷した後管中の窒素ガスの量を測定するのである。

計算法

$$\text{窒素(\%)} = v \times \frac{0.001251}{w} \times \frac{273}{273+t} \times \frac{b-p}{760} \times 100\%$$

但し v は窒素の容積 (cc), w は試料の重量 (g), t は温度, b は大氣壓, p は苛性カリ溶液の t°C に於ける蒸氣壓, 0.001251 は窒素 1cc (0°C, 760 mm) の重量である。

30% 苛性カリ溶液の蒸氣壓	
t° p(mm)	t° p(mm)
10	7.3
12	8.4
14	9.5
16	10.9
18	12.3
20	14.0
22	15.9
24	17.8
26	20.1
28	22.6

其他の窒素定量法 他の窒素定量法としてはキールダール (Kjeldahl) 法といふのがあつた。之は含窒素有機物を濃硫酸と共に熱して窒素をアンモニアとして定量する方法であるがデューマ法の様にすべての窒素化合物に適用する事は出来ない。主として食品や肥料等の分析に用ひられる。

参考書

有馬純三：有機化合物分析法(岩波)

Clark: A. handbook of organic analysis.

Treadwell-Hall: Analytical Chemistry Vol. II.

Clowes-Coleman: Quantitative analysis.

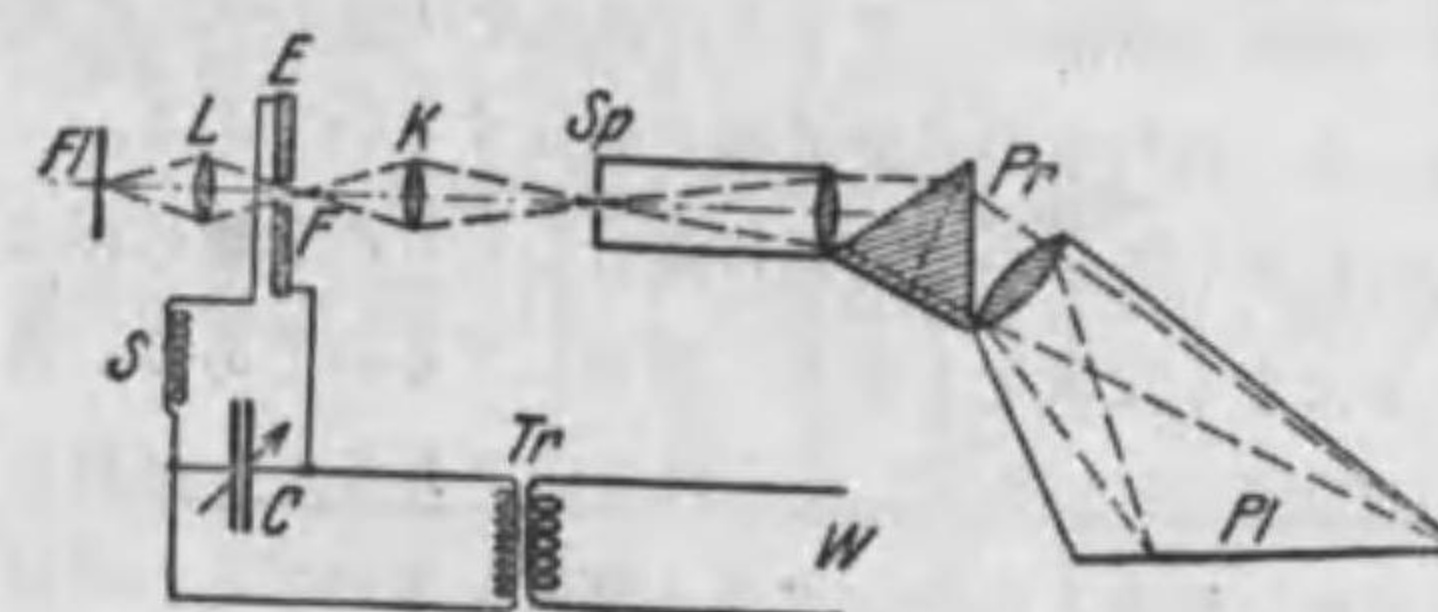
其他一般定量分析書

第 12 章 分 光 分 析

元素より放出せられる光のスペクトル線は其の元素特有のものである。従てスペクトル線の存在を検する事に依つて其の元素の定性分析を行ふ事が出来るし又スペクトル線の黒さを測定する事に依り定量分析を行ふ事が出来る。此の分光分析で Cs, Rb 等の諸稀元素が発見せられた事は此方法が微量成分の分析に適して居る事を示して居るのであるが更に普通の化学的方法で困難な分析や金属元素の迅速分析にも應用せられ今日では重要な工業分析法となりつゝある。

物質は外部より適当な刺激が與へられると發光作用を起すのである。發光スペクトルを利用する分析法は火焰、電弧、電氣火花等を用ひて試料から光を發せしめ分光器で其のスペクトルを觀測するのである。發光法が異なるとスペクトル線の相對的強度が異なる。發光にアンセムバーナーより高温度の酸水素焰を用ひる時はアンセムバーナーで氣化し難い物質も氣化する結果多くの元素の檢出が可能である。又電弧、火花を用ひれば高温度に於て電氣的の刺激が附加はる爲に火焰の場合より更に多くの元素の檢出が可能になる。バーナーを用ひる場合に直接試料を焰の中に投ずる事もあるが試料を溶液とし噴霧装置を用ひてバーナーに送る空氣に混入せしむる事もある。電弧を用ひる方法は廣く行はれ火花放電法と共に重要なものである。融點の高い金属試料では直接電極に製作する事が出来るが融點の低い金属或は鹽類などの場合は普通最純炭素棒の電極を使用し下方の電極の先端に小孔をあげ試料を詰めて電弧を作る。市販電弧用炭素棒は Fe, Si, Ca 等の不純分を含んで居るから特別に精製した炭素で作つた電極を用ひる事が必要である。火花放電は感應コイルを使用するか或は 8000~15000 V, 600~800 VA 變壓器により兩電極間に高電壓を加へ火花放電をさせるのであるが火花と並列に適當の可變蓄

電器を入れ又火花と蓄電器との間に可變自己感應を入れて適當な火花放電を行はせるのである。



第 27 圖 石英分光寫眞器並火花放電装置

E: 火花 F の發生用の電極; K: 石英レンズ;
Sp: スリット; Pr: 石英プリズム; Pl: 乾板;
L 及 Fl: 火花の位置調節装置; S: 自己感應;
C: 蓄電器; Tr: 變壓器; W: 交流源

可視部スペクトルで定性分析を行ふ時は極めて簡単な直視分光器を使用する事もある。定量分析を行ふ時は分光寫眞器を使用しスペクトル寫眞をとる。然し多数の元素は紫外部に重要なスペクトル線を示すから精密な分析を行ふ時は紫外光線を吸収する硝子製プリズムの代りに石英プリズムを具へた石英分光寫眞器が必要である。

定性分析 他の元素と共存する或る元素の濃度を次第に減少せしむると其の元素のスペクトル線の数は次第に減少して行き或る一列のスペクトル線が最後に消失する。このスペクトル線は最も容易に發生せしめうるもので且つ其の元素の存在を最も敏感に示す線で最終線 (persistent line, letzte Linien) と云つて居る。次表は之等の主要な線を示したものである。

定性分析は檢出せんとする各元素に就いてこの最終線の存否を觀察すればよいのであるが正確な方法としてはスペクトル線の波長が正確に測定せられて居る物質のスペクトルと試料のスペクトル寫眞とを並べてとる。例へば純鐵電極、純炭素電極及びこの炭素電極に試料をのせた場合の三つのスペクトルを並べてとる。炭素極の寫眞は炭素の線及び炭素中の不純分の線を知るが爲であつて試料をのせた炭素極のスペクトル寫眞に於て試料より來た線を決定するに必要である。鐵の寫眞は深山のスペクトル線と與へ且つ其の波長が正確に測定せられて居るからこれに比較して試料の線の波長を定めるに必要

である(次表の水銀, 水素, ヘリウム等も使用せらるる事がある)。即試料の線とその近くにある波長の知れた鐵の線との乾板上の距離を移動顕微鏡或はスペクトル映寫器で測定し試料スペクトルの波長を決定し次に次表の波長表よりその線の元素を求め試料中の成分元素を確定するのである。

分光分析は試料を多く要せず短時間に遂行しえられ分離を行はずして分析が出来、微量に存在する元素をも容易に検出するのである。例へば金屬に於ては 0.001~0.0001% でも検出しえられるのであるから試料が純粹であるか否かは試料と純粹な元素とのスペクトル寫眞を並べてとれば極めて容易にわかる。

定量分析 試料中に存する成分の量の増減によつてそのスペクトルの線の数が變り或は線の黒さの強さが變り或は或る波長の線の現はれて居る時間が變る。之等がいづれも定量分析に應用せられて居る。

成分の含有量が減するに従ひ弱いスペクトル線から次第に消失しスペクトル線の数が減少して行くから豫め含有量と其の含有量に於けるスペクトル線の数との關係を實驗的に定めて置けば試料スペクトルをとつてその中に殘存するスペクトル線の本数を測定することによつて含有量が求められるのである。この方法では其の元素の含有量が 0.001, 0.01, 0.1 又は 1, 10% 程度で知れるのである。又濃度の減少するに従ひスペクトル線の強さが次第に減するから定量せんとする成分の色々の濃度例へば 0.001, 0.01, 0.1, 1% 等を含む標準極を用意しそのスペクトル寫眞と試料のスペクトル寫眞とを並べてとり其の強さを比較測定する方法では更に精度よく定量分析を行ひるのである。然し試料を發光せしむる時の條件例へば温度, 電壓, 蓄電器, 自己感應の容量其他色々の事項がスペクトル線の強度に著しく影響するから定量分析の場合には同一の裝置で出来る限り同一の條件下でスペクトル寫眞をとり分析を行ふ事が必要である。定量分析に對しては發光裝置並に線の強さの精密測定裝置に種々な考案がある。

近時研究せられて居る次の方法は良法であると云はれて居る。各元素はいづれも強弱色々の強さのスペクトル線を多數出すから或る元素(Z)を他の元素(G)に色々の割合で加へた場合に Z の各濃度に於て Z のスペクトル線と G のスペクトル線との強さが互に相等しい一對の線を隣接して見出しうる場合がある。若し見出し得ざる場合には適當の他の元素 Z₁ の一定量を Z と

G との混合物に添加し Z のスペクトル線に隣接し強さが相等しい Z₁ のスペクトル線を Z の各濃度に於て決定しておけば試料のスペクトル線中に上記の如き強さの等しい一對のスペクトル線を見出し其等の波長を決定することによつて含有量が直ちに知れるのである。

主要元素のスペクトル線表

濃度の減少に従ひ III, II, I の順序でスペクトル線が消失する。

1. 紫 外 部

2066.4	B	72.3	W	43.3	Cr	22.8	Au
2265.0	Cd	76.1	Mn	48.2	Mo	30.4	Be
88.0	Cd	93.7	Mn	52.1	III Mg	31.1	Be
88.1	As	98.1	Sb	60.5	As	31.6	Hg
96.8	C	2599.4	Fe	63.3	Sn	34.8	Hf
2303.0	Ni	2605.7	Mn	77.9	Sb	58.9	Ca
16.0	Ni	13.8	I Sc	79.4	W	71.7	La
35.3	Ba	14.2	Pb	81.6	Si	75.0	Sn
49.8	As	30.6	Cs	94.9	Cp	79.3	Ca
69.9	Cu	41.5	Au	98.0	Bi	3215.6	W
79.4	La	50.3	Be	2900.3	Cp	3216.7	Y
83.3	II Te	50.9	Be	09.1	Os	20.8	Ir
85.8	I Te	51.2	Ge	11.4	I Cp	32.5	Sb
88.9	I Co	51.6	Ge	24.0	V	32.7	Li
2413.2	Ag	59.4	Pt	33.1	Mn	42.3	Y
16.1	Ni	63.2	Pb	36.5	Mg	42.7	Pd
29.5	Sn	76.0	Au	39.3	Mn	47.5	I Cu
37.8	Ag	91.4	Ge	42.0	1) Ti	56.1	In
78.6	C	94.7	Co	49.2	Mn	62.3	Sn
96.8	B	2706.5	Sn	63.3	Ln	67.5	Sb
97.7	B	09.6	Ge	67.3	Hg	69.5	II Ge
2502.0	Zn	10.3	In	93.3	Bi	74.0	II Cu
06.9	Si	39.6	Fe	98.0	Pt	80.7	I Ag
10.9	Ni	45.0	As	3024.6	Bi	82.3	Zn
16.1	Si	55.7	Fe	39.1	I Ge	90.6	Th
16.9	Hf	2767.9	Tl	39.4	In	3300.5	Th
19.8	Co	69.7	Te	50.8	Ni	02.3	Na
25.6	Cs	73.4	Hf	54.3	Ni	02.6	Zn
28.5	Si	80.2	As	57.6	Ni	02.9	Na
28.5	Sb	95.5	I Mg	64.7	Pt	03.0	Zn
30.7	Te	98.9	Rb	67.7	Bi	11.1	Ta
34.0	P	2802.7	Mg	72.9	Hf	18.9	Ta
35.6	P	16.2	Mo	82.2	Al	21.1	Be
36.5	I Hg	17.0	Y	92.7	Al	21.4	Be
53.3	P	31.4	W	93.1	V	30.6	Sn
54.9	P	33.1	Pb	3102.3	V	45.0	Zn
58.0	Zn	35.6	Cr	10.7	V	45.5	Zn
63.1	W	40.0	Sn	18.4	V	49.0	Ti

49.4	Ti	66.2	Cd	34.7	Pd	99.3	Rh
58.4	Nb	67.7	Cd	39.6	Pb	3801.0	Sn
61.2	Ti	74.9	Sr	42.8	Sc	32.3	Mg
72.8	Ti	96.2	Zr	50.2	Hg	38.3	Mg
83.9	Ag	99.0	Ru	51.8	Sc	64.1	Mo
87.9	Zr	99.1	Er	58.0	Rh	73.1	Co
88.3	Zr	3513.7	Ir	3661.4	Ru	91.8	Ba
92.0	Zr	17.0	Pd	63.3	Hg	3903.0	Mo
99.8	Hf	19.2	Tl	83.5 II	Pb	05.5	Si
3404.6	Pd	38.8	Th	92.4	Rh	06.3	Er
05.1	Co	72.5	Zr	3706.0	Ca	07.5	Sc
10.2	Zr	72.7	Pb	10.3	Y	11.9	Sc
3414.8	Ni	78.7	Cr	19.9	Fe	23.0	Pt
21.2	Pd	93.0	Ru	26.9	Ru	33.7 I	Ca
34.9	Rh	93.5	Cr	23.0	Ru	40.6	Rb
36.7	Ru	96.2	Ru	34.9	Fe	44.0	Al
47.4	K	96.2	Rh	40.0	Pb	49.1	La
51.2	B	3600.7	Y	59.3	Ti	51.2	Nd
52.0	Re	01.1	Th	61.3	Ti	61.5 I	Al
53.5	Co	05.3	Cr	74.3	Y	66.4	Pt
60.6	Re	09.6	Pd	75.7 II	Tl	68.5 II	Ca
64.5	Sr	10.5	Cd	77.7	Hf	88.5	La
64.9	Re	13.8 I	Sc	98.3 I	Mo		

2. 可 視 部

4008.8	W	77.5	Y	81.9	Th	54.5	Ru
19.1	Th	79.4	Pr	83.5	Fe	55.3	Cs
20.4	Se	86.6	Ce	90.9	Sm	71.8	Rb
23.7	Se	4201.8 I	Rb	91.1	Th	84.5	Ru
30.8 II	Mn	4205.0	Eu	4404.8	Fe	93.2	Cs
33.0	Ga	15.5 II	Sr	08.5	V	4603.2	Li
44.2	K	15.6	Rb	19.6	Er	07.3	Sr
46.6	Hg	26.7 III	Ca	20.5	Os	75.6	Er
47.2	K	41.7	U	4421.1	Sm	78.2	Cd
57.8 I	Pb	46.9	Sc	24.4	Sm	80.1	Zn
59.0	Nb	54.3	Cr	34.3	Sm	85.9	Ge
77.7	Sr	57.7	Re	46.4	Nd	87.8	Zr
79.7	Nb	60.9	Os	51.6	Nd	4710.1	Zr
93.2	Hf	74.8	Cr	60.3	V	14.4	Ni
4101.0	Nb	89.7	Cr	63.0	Nd	22.2	Zn
01.8	In	94.6	W	67.3	Sm	22.5	Bi
21.3	Co	4302.1 I	W	4511.3	In	39.5	Zr
29.7	Eu	03.6	Nd	13.0	Re	4754.0 II	Mn
30.7	Ba	4305.5	Sr	24.7	Sn	92.6	Au
56.2	Nd	05.8	Pr	27.4	Ce	92.9	Co
65.6	Ce	74.8	Rh	28.5	Ce	94.0	Os
72.1	Ga	75.0	Y	33.2	Ti	99.9	Cd
74.3	Hf	79.2	V	38.9	Cs	4810.5 I	Zn
77.3	Nd	81.7	Mo	54.0	Ba	13.5	Co

17.5	Pd	83.6 I	Mg	5506.5 I	Mo	90.0 I	Na
40.3	Co	93.1	Rh	12.1	Ce	95.9 I	Na
63.2	Th	5204.5	Cr	27.8	U	5915.4	U
83.7 I	Y	5206.0	Cr	28.5 II	Mg	6016.6 II	Mn
89.2	Re	08.4	Cr	33.0 I	Mo	30.7	Mo
99.9	La	09.0	Ag	35.5	Ba	6103.6 II	Li
4900.1 I	Y	12.8	Cu	42.8	Pd	54.4 III	Na
19.8	Th	27.6	Pt	52.2	Bi	62.2	Ca
21.0	La	69.5 I	Fe	70.5 II	Mo	6231.8	Al
34.1	Ba	95.6	Pd	90.1	Ca	43.4	Al
62.3	Sr	5301.0	Pt	99.4	Rh	98.5	Rb
71.9	Li	28.0	Fe	5608.8	Pb	6346.7	Si
79.0	Na	50.5 I	Tl	82.8 II	Na	62.3	Zn
81.7	Ti	54.4	Rh	5688.3 II	Na	6430.8	Ta
83.2	Na	79.1	Rh	5700.3	Cu	38.5	Cd
5027.4	U	95.3	Pd	89.6	Hg	49.2	U
85.8	Cd	5449.5 I	Ir	82.1	Cu	85.4	Ta
87.4	Y	60.7 I	Hg	82.6	K	6516.1	Ta
5105.5	Cu	65.4 I	Ag	90.7	Hg	6707.9 I	Li
53.2	Cu	75.8	Pt	5801.9	K	7664.9	K
63.8	Pd	76.9	Ni	12.4	K	99.1	K
67.3	Mg	78.5	Pt	32.1	K	7800.3	Rb
72.7 I	Mg	92.9	U	37.4	Au	7947.6	Rb

水 素, ヘリウム, 水銀スペクトル線

水 素	ヘリウム	水 銀	水 銀
3835.4 (H γ)	3888.6	2536.5	4358.3
3889.0 (H ζ)	4026.2	2652.1	4916.0
3970.1 (H ϵ)	4471.5	2967.3	5460.7
4101.7 (H δ)	4713.1	3125.7	5769.6
4340.5 (H γ)	4921.9	3131.6	5790.7
4861.3 (H β)	5015.6	3131.8	6234.4
6562.8 (H α)	5875.7 (D α)	3650.2	6907.5
	6678.1	3654.8	10140
	7065.2	4046.6	11287
	7281.5	4077.8	13571
	10830	4347.5	

W. Böttger; Physikalische Methoden der Analytischen Chemie I (1933).

W. Gerlach; und E. Schweitzer. Die chemische

Emissionsspektroskopie I, II, III (1930—35). (英譯)

Chemical Analysis by the Emission Spectrum.