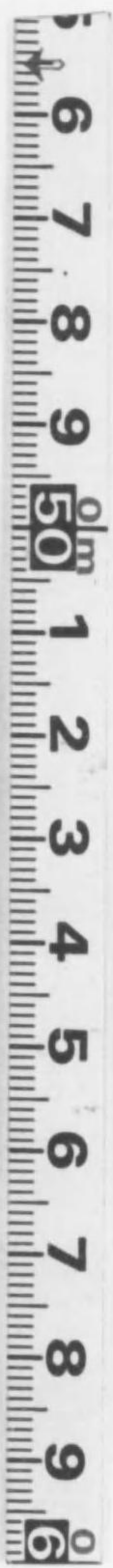


47-1754



1200501261120

7  
1  
5



始



工學博士 織田經二編著

增補版

分析化學原理



東京 丸善株式會社

47-1751

### 増補版序

有機物質は無機物質と異なり水溶液に於て容易に「イオン」を生ぜず、爲めに分析に於て無機物質の上に應用せられたる「イオン」教規に基く分析化學上の原理は有機物質の上には應用せられず、従つて有機物質に向ては特種の分析方法を採用するものとす、而も其の方法は實行に際して熟練を要し細心の注意を拂ふに非ざれば正確なる結果を得ること能ざる如き難事に屬するを以て、茲に有機物質の分析に關する原理を蒐集し有機化學の研究に資せんとす。

昭和八年九月

編者 識

## 緒言

分析化學は化學の主要なる一部門に屬し其の分析試験法は化學の研究に於て最必要なるのみならず化學工藝の經營に於て極めて極要なる事項なりとす。而して今日一般に化學思想の發達したる時代に於て分析試験者は從來の如く管に分析試験の方法を機械的に行ふ事を以て足れりとせず進んで其の原理を究め自ら知慾を満足し更に之を實地試験法に應用して分析上正確なる結果を迅速に獲んとするの念、甚切なるを認む。依て茲に泰西に於ける斯學大家の學說を基として普通分析試験法に必要な種々の原理を蒐集し本書を編纂せり。即ち第一章に於て主に「イオン」教規に基く分析化學上の原理を秩序的に説述し、第二章に於て普通化學分析の操作に必要な種々の原理を述べ、第三章及び第四章に於ては其の應用として各種「イオン」の特有なる化學的反應を説けり。

編者が本書編纂に際し参考摘録したる著者並に斯學の研究に重要なる書名を擧ぐれば次の如し。

Böttger, Qualitative Analyse.

CLASSEN, Theorie und Praxis der Massanalyse.  
 CHESNNAU, Theoretical principle of the methods of analytical chemistry.  
 LUNGE-BERT, Chemische technische Untersuchungsmethode.  
 OSTWALD, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie.  
 TREDWELL, Lehrbuch der analytischen Chemie.

大正二年七月

編者識

## 目次

### 第一章 「イオン」教規に基く分析化學上の原理

第一節	酸	一
第二節	鹽基	四
第三節	鹽	六
第四節	電解物及び「イオン」	八
第五節	酸、鹽基及び鹽に關する理論	一〇
第六節	化學方程式	一四
第七節	等價量及び濃度	一七
第八節	「イオン」方程式	一八
第九節	電離度	二〇
第十節	極めて僅か電離する物質の生成	二二

第十一節	不溶解物の生成	二五
第十二節	可逆反應	二七
第十三節	質量作用の定律	三〇
第十四節	水の電離及び加水分解	三四
第十五節	酸に依て鹽の分解	三八
第十六節	電解物に質量作用の定律の應用	四一
第十七節	鹽類の存在に於ける酸及び酸基の電離度の影響	四四
第十八節	溶解積及び其の應用	四六
第十九節	沈澱の溶解其の一	五〇
第二十節	沈澱の溶解其の二	五四
第二十一節	沈澱の溶解其の三、錯鹽の生成	五七
第二十二節	酸化及び還元	六〇

## 第二章 化學分析操作に必要な種々の原理

第一節	重量分析及び容量分析	六七
第二節	濾過及び沈澱の洗滌に關する原理	七一
第三節	結晶性沈澱粒の大きさを増大する事	七六
第四節	膠質溶液及び膠質沈澱	八〇
第五節	物體の秤量に就て	八四
第六節	目盛「フラスコ」に目盛を施す事	九一
第七節	「ビベット」に目盛を施す事	一〇二
第八節	規定液の調製	一〇四
第九節	指示薬に關する理論及び其の應用	一〇五

## 第三章 陽「イオン」の特有なる化學的反應

第一節	銀屬「イオン」の反應	一一五
第一	鉛「イオン」	一一五
第二	銀「イオン」	一一八

第三 第一水銀「イオン」……………一三〇

第二節 銅屬「イオン」の反應……………一三一

第一 第二水銀「イオン」……………一三二

第二 銅「イオン」……………一三三

第三 「カドミウム」イオン……………一三六

第四 蒼鉛「イオン」……………一三七

第三節 錫屬「イオン」の反應……………一三八

第一 砒素「イオン」……………一三一

第一砒素「イオン」……………一三二

第二砒素「イオン」……………一三三

第二 「アンチモン」イオン……………一三四

第一「アンチモン」イオン……………一三六

第二「アンチモン」イオン……………一三七

第三 錫「イオン」……………一三七

第一錫「イオン」……………一三九

第二錫「イオン」……………一四〇

第四節 鐵屬「イオン」の反應……………一四一

第一 「アルミニウム」イオン……………一四一

第二 「クロム」イオン……………一四五

第三 「鐵イオン」……………一四六

第一鐵「イオン」……………一四七

第二鐵「イオン」……………一四八

第五節 亞鉛屬「イオン」の反應……………一五二

第一 「コバルト」イオン……………一五三

第二 「ニッケル」イオン……………一五五

第三 滿俺「イオン」……………一五七

第四 亞鉛「イオン」……………一五八

第六節 「カルシウム」屬「イオン」の反應……………一六〇

第七節 「アルカリ金属イオン」の反応

第一 「マグネシウムイオン」……………一六三

第二 「カリウムイオン」……………一六四

第三 「ナトリウムイオン」……………一六五

第四 「リシウムイオン」……………一六六

第五 「アンモニウムイオン」……………一六六

### 第四章 陰イオンの特有なる化学的反應

第一節 第一屬陰イオンの反應……………一六七

第一 硫酸イオン及び硫酸……………一六七

第二 弗素硅素イオン及び弗素硅素酸……………一六九

第二節 第二屬陰イオンの反應……………一七〇

第一 砒酸イオン及び砒酸……………一七〇

第二 弗素イオン及び弗化水素酸……………一七一

第三 「クロム酸及び重クロム酸イオン」……………一七二

第四 亞硫酸イオン及び亞硫酸……………一七五

第五 「チオ硫酸イオン」及び「チオ硫酸」……………一七七

第三節 第三屬陰イオンの反應……………一八〇

第一 磷酸イオン及び磷酸……………一八〇

第二 砒酸イオン及び砒酸……………一八二

第三 亞砒酸イオン及び亞砒酸……………一八二

第四 硼酸イオン及び硼酸……………一八三

第五 硅酸イオン及び硅酸……………一八五

第六 炭酸イオン及び炭酸……………一八七

第七 酒石酸イオン及び酒石酸……………一八九



第四節 第四屬陰イオンの反應……………一九〇

第一 鹽素イオン及び鹽酸……………一九〇

第二 臭素イオン及び臭化水素酸……………一九一

第三 沃素イオン及び沃化水素酸……………一九三

第四 「シヤン」イオン及び「シヤン」化水素酸……………一九五

第五 「フエロシヤン」イオン……………一九七

第六 「フエリシヤン」イオン……………一九九

第七 次亞鹽素酸イオン及び次亞鹽素酸……………二〇〇

第八 「ロダン」イオン及び「ロダン」化水素酸……………二〇三

第九 臭素酸イオン及び臭素酸……………二〇四

第十 沃素酸イオン及び沃素酸……………二〇五

第十一 硫黄イオン及び硫化水素酸……………二〇六

第五節 第五屬陰イオンの反應……………二〇九

第一 硝酸イオン及び硝酸……………二一〇

(増補)

第五章 有機物質の分析

第一節 有機物質……………二一七

第一 結晶法……………二一八

第二 昇華法……………二二三

第三 熔融點……………二二四

第四 蒸溜法……………二二六

第二節 有機物質の定性分析……………二二九

第一 炭素及び水素の定性分析……………二三〇

第二 窒素の定性分析……………二三一

第三 「ハロゲン」の定性分析……………二二二

第四 硫黄の定性分析……………二二二

第三節 有機物質の定量分析……………二二三

第一 炭素水素及び窒素の定量分析……………二二三

第二 「ハロゲン」及び硫黄の定量分析……………二三四

第四節 分析の結果より実験式を求むること……………二三四

第五節 分子量の測定……………二三六

第一 蒸気密度……………二三七

第二 氷點の降下……………二三七

第三 沸騰點の上昇……………二三九

第四 化學的分子量の測定法……………二四〇

第六節 物質の分子式及び構造式を求むること……………二四三

第一 分子式……………二四三

第二 構造式……………二四四

〔完〕

# 分析化學原理

工學博士 織田經二編著



## 第一章 「イオン」教規に基く 分析化學上の原理

### 第一節 酸

硝酸、鹽酸、硫酸及び醋酸の如き酸類の水溶液は酸性反應を呈して青色「リトマス」試験紙を赤變し他の物質に作用して種々特有なる反應を呈す、例へば鹽酸 HCl は炭酸「カルシウム」、CaCO<sub>3</sub> に作用して鹽化「カルシウム」、CaCl<sub>2</sub> を生じ同時に炭酸瓦斯 CO<sub>2</sub> を發生す其の反應を化學方程式を以て示せば次の如し



第一章 「イオン」教規に基く分析化學上の原理

酸

右の反應に於て鹽酸を使用する代りに他の酸を使用するも同じく炭酸、カルシウムは溶解して炭酸瓦斯を發散すれども使用する酸の種類に依て其の化學的反應に甚だしく緩急の別あるを見る、今此事を實驗せんに四個の「フラスコ」を取り各々に一瓦許の粉末炭酸、カルシウムを入れ上述四種の稀薄酸液二〇cc許を各「フラスコ」に注加して反應の起る有様を見るに、鹽酸及び硝酸は劇しく炭酸、カルシウムに作用して恰も液の沸騰する如く盛に炭酸瓦斯を發生して之を溶解す、硫酸は最初の間劇しく作用を起し次式を以て示す如く硫酸、カルシウム、 $\text{CaSO}_4$ を生ず



硫酸、カルシウムは水に不溶性なるを以て未だ反應に入らずして残る炭酸、カルシウムは表面を包圍し酸の接觸作用を妨害する爲め暫時の後に炭酸瓦斯の發生甚だしく微弱となる、然れども炭酸、カルシウムの代りに炭酸、カドミウムを用ふれば反應に由て生ずる炭酸、カドミウムは能く水に溶解するを以て硝酸又は鹽酸を用ひたる場合に於ける如く劇しく作用して炭酸、カドミウム

を溶解す、醋酸は炭酸、カルシウムに作用して終始緩慢なる變化を起し炭酸瓦斯は小氣泡となりて徐々に發散し全部の炭酸、カルシウムを溶解し終るには多くの時間を要す。

次に酸の金屬に對する作用に就て述べんに、「マグネシウム」、「アルミニウム」亞鉛及び鐵の如き金屬は酸に作用して水素瓦斯を發生す、例へば亞鉛 $\text{Pb}$ は硫酸に作用して水素 $\text{H}_2$ を發散す其の變化は次式に示す如し



今硫酸、鹽酸、硝酸及び醋酸の稀薄溶液各々一〇cc許を入れたる四個の「フラスコ」に夫々鍍銅したる亞鉛塊三瓦許を投じ酸と亞鉛との間に起る變化の有様を見るに硫酸及び鹽酸は劇しく作用して「フラスコ」中の液は沸騰し盛に水素瓦斯を發散すれども硝酸は硫酸の如く劇烈なる反應を起さず瓦斯の發生稍々緩徐なり、是れ亞鉛と硝酸とが反應を起して發生したる水素は溶液中に過剰に存在する硝酸に作用して亞硝酸 $\text{HNO}_2$ を生じ硝酸は斯かる副作用の爲に無益に消費せらるるに由るなり其の反應を示す事次の如し



醋酸は亞鉛に對して終始極めて緩徐なる作用を呈し水素瓦斯は小なる氣泡となりて徐々に發生す。

一般に酸は其の組成中金屬と置換し得べき水素を含有し其の水溶液は酸性反應を呈する化合物なれども右の實驗に依りて同じく酸と稱するものも他の物質に對する作用の甚だしく緩急の別あるを知る、即ち醋酸は鹽酸、硫酸又は硝酸に比して炭酸、カルシウム及び亞鉛に對する作用甚だ緩徐なり。

### 第二節 鹽基

水酸化「アルカリ」、水酸化「バリウム」及び「アムモニア」の如き鹽基の水溶液は赤色「リトマス」試験紙を青變し酸とは全く反對の鹽基性反應を示す、今鹽基の他物に對する作用に就て述べんに鹽基は「エステル」と稱する有機化合物を分解し所謂鹼化作用を起して「アルコール」及び有機酸鹽を生ず、例へば醋酸「エチル」 $\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ の五 cc 許を各々二個の「フラスコ」に入れ之に苛性加里  $\text{KOH}$  及び「ア

鹽基

ムモニア」 $\text{NH}_4\text{OH}$ の稀薄溶液各々五 cc を各「フラスコ」に注加し「フラスコ」の口に栓を施して能く振盪すれば次の方程式を以て示す鹼化作用を惹起す



醋酸「エチル」は水に不溶なれども反應に由て生ずる醋酸鹽及び「アルコール」 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ は能く水に溶解するを以て反應の始めに於て「フラスコ」中の液は混濁を呈すれども全く鹼化作用を完了すれば澄明となる、而して右の實驗に依て苛性加里を加へたる「フラスコ」は直ちに澄明となれども「アムモニア」を加へたる「フラスコ」は液の全く澄明となるに多くの時間を要するを以て「アムモニア」の鹼化作用は苛性加里に比して遙かに緩徐なる事を知る。

鹽基は「クロール」 $\text{CCl}_3\text{COH}$ に作用して「クロロホルム」 $\text{CHCl}_3$ 及び蟻酸鹽  $\text{HCOC}_2\text{H}_5$ を生ず其の反應は次に示す如し



今二〇 cc 許の「クロール」を一〇〇 cc の水に溶解したるものを夫々二個の「フ

ラスコに入れ苛性加里及び「アムモニア」の稀薄溶液各々五ccを各「フラスコ」に注加すれば苛性加里を加へたる「フラスコ」は直ちに混濁を來たし「クロロホルム」を析出して其の特有なる臭氣を發生すれども「アムモニア」を加へたる「フラスコ」は約一時間の後に於て始めて「クロロホルム」の沈澱を生ず、即ち「アムモニア」は「クロロラル」に對して苛性加里よりも遙かに其の作用緩慢なる事を知る。一般に鹽基は金屬の水酸化物にして其の水溶液は鹽基性反應を呈すれども同じく鹽基と稱するものも他物に對する作用の甚だしく緩急の別あるを知る、即ち「アムモニア」は苛性「アルカリ」に比して「エステル」及び「クロロラル」に對する作用甚だ緩徐なり。

### 第三節 鹽

酸の溶液に鹽基の溶液を徐々に滴下すれば遂に液は「リトマス」試験紙を赤色若しくは青色の孰れにも變化せざる場合に達す、即ち酸は鹽基を中和して液は中性反應を呈し鹽及び水を生ず、例へば鹽酸と苛性加里とを作用せしむれば

鹽化加里  $\text{KCl}$  及び水  $\text{H}_2\text{O}$  を生ずる事次式に示す如し

$$\text{HCl} + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$$

一つの元素が多くの酸を作る場合には之に相當する多くの鹽を生ず、例へば硫黄は硫化水素酸、亞硫酸、硫酸等を作るを以て之に對して硫化鹽、亞硫酸鹽及び硫酸鹽を生ず、又一つの金屬が同一の非金屬と二種の鹽を作る事あり、例へば鐵は第一鹽化鐵  $[\text{FeCl}_2]$  及び第二鹽化鐵  $[\text{FeCl}_3]$  の二種の鹽を生ず、又多鹽基度の酸は之に相當して多くの鹽を作る、例へば硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$  よりは酸性硫酸加里  $\text{KHSO}_4$  及び硫酸加里  $\text{K}_2\text{SO}_4$  の二種の鹽を生じ、磷酸  $\text{H}_3\text{PO}_4$  よりは第一磷酸鹽  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、第二磷酸鹽  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 、及び第三磷酸鹽  $\text{K}_3\text{PO}_4$  の三種の鹽を生ず、之と同様に多酸度の鹽基よりは夫に相當する多くの鹽を得、例へば水酸化「バリウム」 $[\text{Ba}(\text{OH})_2]$  よりは水酸鹽化「バリウム」 $[\text{Ba}(\text{OH})\text{Cl}]$  及び鹽化「バリウム」 $[\text{BaCl}_2]$  の二種の鹽を生ず。

一般に鹽は酸の水素を金屬に依て置換したるものと見られ、又鹽基の水酸根を非金屬又は酸根を以て置換したるものと見らる、而して鹽化加里  $\text{KCl}$ 、硫酸

加里  $K_2SO_4$  の如き正鹽の溶液は中性反應を呈すれども同じ正鹽の中にも鹽化「アムモニウム」 $NH_4Cl$  鹽化「アルミニウム」 $AlCl_3$  の溶液は酸性反應を呈し炭酸曹達  $Na_2CO_3$  磷酸曹達  $Na_2PO_4$  の溶液は鹽基性反應を示す、又酸性硫酸加里  $KHSO_4$  第一磷酸加里  $KH_2PO_4$  の如き酸性鹽は酸性反應を呈すれども同じ酸性鹽の中にも重炭酸曹達  $NaHCO_3$  第二磷酸加里  $K_2HPO_4$  の溶液は鹽基性反應を示す、又鹽基性鹽も時としては酸性反應を呈するものあり水酸鹽化蒼鉛  $Bi(OH)_2Cl$  は其の例なり。

右の事項に關する原理は第十四節に於て説述すべし。

#### 第四節 電解物及び「イオン」

酸、鹽基或は鹽の水溶液に二枚の白金板を浸し銅線を以て之を電池に接続すれば白金板よりは瓦斯を發生するか或は一方の白金板上に金屬を析離し白金板と電池の中間に電流計を入れるれば其の指針は動きて電流の通過する事を示す、斯くの如く水溶液に於て電流を通ずる物質を電解物と云ふ而して同

電解物  
Electro-  
lyte

「イオン」  
Ion

じ電解物の中にも鹽酸、硫酸、苛性加里、硝酸加里の水溶液は能く電流を通ずれども醋酸、及び「アムモニア」の水溶液は電流を通ずる度極めて少なく又砂糖の溶液、蒸溜水及び極めて濃厚なる硫酸は殆ど電流を通ぜず。電解物の水溶液に電流を通ずれば電極板面に於て化學的變化を起す換言すれば化學的變化を起す結果電流を通ずるものと見らる而して電流の通過する際電氣を負ひて電極面に集まる物質を「イオン」と云ふ。今鹽類の水溶液に於て「イオン」の性質を驗せんに鹽化加里  $KCl$  硝酸曹達  $NaN_3O_3$  硫酸「アムモニウム」 $(NH_4)_2SO_4$  は夫々酸と鹽基との中和に由て得らる其の變化を示せば次の如し



酸及び鹽基は之に相當する鹽と夫々共通の根又は金屬を有す即ち鹽酸、硝酸、硫酸は其の鹽類と夫々  $Cl$ 、 $NO_3$ 、 $SO_4$  なる共通根を有し苛性加里、苛性曹達及び「ア

ムモニア<sup>1</sup>は其の鹽類と夫々  $K_2N_2NH_4$  なる金屬を共有す而して酸及び鹽基の中にある他の共通なるものは酸に在りては水素にして鹽基に在りては水酸根なり。

實驗の示す所に依れば電解物の水溶液に於て水素、金屬及び金屬と同様の作用をなす元素團は陽電を運びて陰極に現はるるを以て陽「イオン」にして非金屬及び非金屬と同様の作用をなす元素團は陰電を運びて陽極に現はるるを以て陰「イオン」なり、之に依て上記三種の鹽の水溶液に於て  $K_2Na_2NH_4$  は陽「イオン」となり  $Cl, NO_3, SO_4$  は陰「イオン」となる而して酸に共通なる  $H$  は陽「イオン」となり鹽基に共通なる  $OH$  は陰「イオン」となるなり。

陽「イオン」を表はすに  $K, H$  なる記號を以てし陰「イオン」を表はすに  $Cl, OH, SO_4$  なる記號を以てし「イオン」の種類と同時に其の電荷數を示すものとす。

### 第五節 酸、鹽基及び鹽に関する理論

酸及び鹽基は水溶液に於て「イオン」を生じ「イオン」は電流を導く而し電流を通

ずる度は酸及び鹽基の種類に依て異なる例へば醋酸及び「アムモニア」の如く酸及び鹽基としての作用緩慢なるものに在りては電流を通ずる度甚だ少なく又鹽酸、硫酸の如く酸としての化學的作用劇烈なるものに在りては能く電流を通じ又砂糖の溶液の如く其の組成中水素を含有するものと雖も酸又は鹽基としての作用を現はさざるものに在りては全く電流を導かず而して上述の如き種々の事實は次の論旨の下に統括して説明する事を得べし。

第一節に於て述べたる如く酸が青色「リトマス」試験紙を赤變し、炭酸、カルシウムに作用して炭酸瓦斯を發散し、亞鉛に作用して水素を發生する如き酸としての化學的作用は凡て酸が水溶液に於て生ずる水素「イオン」の反應に歸因す、而して各種の酸が其の作用に強弱の別あるは水溶液中に生ずる水素「イオン」の寡多に由るものにして即ち醋酸は硫酸、鹽酸に比して水素「イオン」を生ずる事甚だ少なきを以て酸としての作用は極めて緩徐にして砂糖溶液の如く其の組成中水素を有するものも溶液に於て水素「イオン」を生ぜざるものに在りては酸として作用を現はさざるなり。

醋酸及び鹽酸の水溶液は次に示す如く電離して、イオンを生ず



醋酸は僅か電離して少量の水素イオンを生じ大部分は電離せざる分子の状態に於て存在し鹽酸は其の大部電離して多量の水素イオンを生ず而して兩酸が共に鹽基を中和して鹽を作り又炭酸カルシウムに作用して炭酸瓦斯を發生する反應を水素イオンの作用に歸因するとすれば假令其の反應に緩急の別ありとするも何故に醋酸は鹽酸と同じく多量の鹽基を中和し多量の炭酸カルシウムを溶解するかの問題を説明せんば未だ電離せずして残る部分は更に電離して水素イオンを補充するを以て醋酸は炭酸カルシウムを溶解するに多くの時間を要すれども遂には鹽酸を用ふると同様に多量の炭酸カルシウムを溶解す、恰も物體が一定の高さを落下するに其の途が斜面の傾斜角度の緩急に從て時間に長短あると同じ理なり。

稀薄なる硫酸は能く電流を通じ多くの水素イオンを生じ酸として劇しき反應を呈すれども比重一・八四を有する濃硫酸は殆ど電流を導かず亞鉛及び炭酸カルシウムに對する作用も極めて緩徐なるは電離して水素イオンを生ずる事極めて少量なるに由るなり。

酸の水溶液に於ける反應は水素イオンの作用に由ると同じく鹽基の水溶液に於ける反應は水酸イオン $OH^-$ の作用に歸因す而して苛性アルカリの如く水溶液に於て能く電流を通ずるものは電離して水酸イオンを生ずる事多く從て鹽基としてエステルに對する鹼化作用も能く行はるれども「アムモニア」の如く水溶液に於て能く電流を通ぜざるものは水酸イオンを生ずる事少なく從て鹼化作用も甚だ緩徐なり。

鹽化加里硝酸曹達の如き鹽類の水溶液は能く電流を導き鹽は電離して夫々鹽素イオン $Cl^-$ 、カリウムイオン $K^+$ 及び硝酸イオン $NO_3^-$ 、ナトリウムイオン $Na^+$ の多量を生ず而して凡て鹽類の溶液に於ける反應は溶液中に生ずるイオンの反應にして第三章及び第四章に於て之等のイオンの特有なる反應を述べ



べし。

可溶性金屬の鹽化物の溶液に硝酸銀の溶液を加へて鹽化銀の沈澱を生ずるは溶液中に於て鹽素「イオン」と銀「イオン」との間に起る反應の結果にして物質中鹽素を含有するも鹽素「イオン」を生ぜざるものに在りては硝酸銀液を加ふるも鹽化銀の沈澱を生ぜず即ち「クロール」 $\text{Cl}_2\text{OHO}$ は溶液中に鹽素「イオン」を生ぜざるを以て硝酸銀を加ふるも沈澱を生ぜず

## 第六節 化學方程式

化合物を表はすに通常分子式を以てす分子式は化合物の組成を表はし組成中の元素は互に等しき原子價の數を以て化合す、而して物質の間に起る化學的變化を化學方程式を以て表はす時には其の左側は反應に與りて消失すべき物質を表はし右側は反應の結果生成する物質を示す、例へば鹽化加里と硝酸銀とが互に作用して硝酸加里及び鹽化銀の沈澱を生ずる場合には之等の化合物の分子式は夫々  $\text{KCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{AgCl}$  なるを以て之れを用ひて化學方

化學方程式

Reaktions-  
ions-  
gleichung

程式を作る事次の如し。



又第二鹽化鐵及び「フェロシヤン」加里の分子式は夫々  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  なるを以て溶液に於て兩者の間に反應を起して第二「フェロシヤン」鐵及び鹽化加里を生ずる場合には第二鹽化鐵に於ける鐵は三原子價を有し「カリウム」及び鹽素は共に一價にして「フェロシヤン」は四價なるを以て第二「フェロシヤン」鐵及び鹽化加里に向て夫々  $\text{Fe}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{KCl}$  なる分子式を與へ其の反應を方程式を以て表はすには方程式の兩側に於ける元素の數を等しくする爲め分子式に或る係數を乗じて次の如く表はすなり



次に化學方程式を満足せんが爲めに分子に乘ずる係數を求むる事に就て述べんに今第二硝酸水銀の溶液に「アムモニア」を加へて  $\text{Hg}_2\text{O}(\text{NO}_3)_2\text{NH}_2$  なる分子式を有する白色沈澱を得たりとすれば其の反應を示す方程式は次の如し



第一章「イオン」教規に基づく分析化學上の原理

或は  $m\text{Hg}/\text{NO}_2 + n\text{H}_2\text{O} + o\text{NH}_3 = p\text{Hg}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_2 + q\text{N}_2\text{H}_4\text{O}_2$

上式の兩側に於て元素の數は等しからざる可からず

依て Hgに關して

$$m = 2p$$

Nに關して

$$2m + o = 2p + 2q$$

Oに關して

$$6m + n = 4p + 3q$$

Hに關して

$$2n + 3o = 2p + 4q$$

上式に於て  $p=1$  と定むれば  $m=2, n=1, o=4, q=3$  となる依て次の方程式を得



化學方程式は單に物質の間に起る反應を示すのみならず之を用ひて定量分析上の計算を行ふ事を得即ち反應が完全に行はるるものなれば之に依て生成する物質の理論上の數量を知り而して實驗に於て得たる同物質の量を理論上の數を以て除すれば實驗上生成したる物質の生産率を知る事を得。

尙ほ右の生産率を求むる計算に就ては第二章第一節に述べんべし。



### 第七節 等價量及び濃度

金屬に依て置換せらるべき水素の一〇〇八瓦を有する化合物の量若しくは水素の一〇〇八瓦と化合する根を有する化合物の量を等價量と云ふ例へば

硫酸、水酸化蒼鉛、第二鹽化鐵の等價量は次の如し

硫酸の等價量は  $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2} = 49.038\text{g}$

水酸化蒼鉛の等價量は  $\frac{\text{Bi}(\text{OH})_3}{3} = 86.333\text{g}$

第二鹽化鐵の等價量は  $\frac{\text{FeCl}_2}{3} = 54.053\text{g}$

換言すれば等價量は化合物の分子量を其の中にある金屬の原子價を以て除したるものなり。

水溶液中に在る物質の量を表はすに濃度を以てす濃度は溶液の單位容積中に存する物質の瓦數又は「モル」を以て示す例へば「リットル」の容積中に醋酸九七・二瓦を有する溶液は醋酸  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  の分子量六〇なるを以て分子の數は  $\frac{97.2}{60} = 1.62$  なり故に其の溶液の濃度は「リットル」中九七・二瓦とも云ひ或は「六二」モルなりとも云ふ又物質の瓦等價量を攝氏一五度の水に溶解して一

濃度  
Konzen-  
tration

等價量  
Äquiva-  
lent-  
gewicht

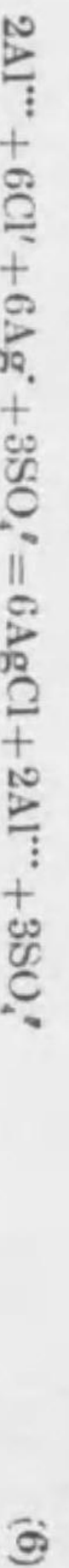
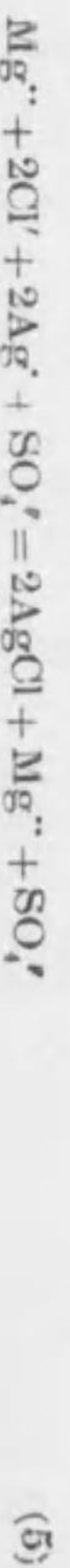
「リットル」に稀釋したるものを一規定液と稱す即ち硫酸の一規定液は硫酸四九〇三八瓦を「リットル」中に有するものなり。

### 第八節 「イオン」方程式

水溶液に於ける電解物相互の反應は電解物より生ずる「イオン」の間に行はるる反應なるを以て第六節に述べたる化學方程式を書き替へて「イオン」方程式を作り反應の有様を一層明瞭に表はす事を得例へば鹽化加里  $KCl$  鹽化「マグネシウム」  $MgCl_2$  及び鹽化「アルミニウム」  $Al_2Cl_6$  が夫々硫酸銀  $Ag_2SO_4$  に作用して溶液より鹽化銀の沈澱を生ずる反應を化學方程式を以て表はせば次の如し



上記の鹽化物及び硫酸銀は水溶液に於て電離して「イオン」を生じ反應は「イオン」の間に行はるるを以て右三式を次の如く書き表はすを得



方程式(4)に於て  $2K^+SO_4^{2-}$  は方程式の兩側に在りて  $Ag^+$  と  $Cl^-$  が互に作用して不溶性鹽化銀を生ずる間に何等の變化なく同様に(5)及び(6)式に於て  $Mg^{2+}SO_4^{2-}$  及び  $Al^{3+}SO_4^{2-}$  は反應に與からざるを以て(4)(5)(6)の反應は共に  $Ag^+$  と  $Cl^-$  との間に行はるる反應と見られ簡単に次の如く「イオン」方程式を以て示す事を得



次に酸と鹽基が互に作用して鹽及び水を作る反應を「イオン」方程式を以て示せば次の如し



(8) 及び(10)式に示す反應は酸より生ずる水素「イオン」と鹽基より生ずる水酸

「イオン」の間の反應なるを以て之を簡單に「イオン」方程式を以て次の如く書くを得



第三章及び第四章に於て説述する各種「イオン」の特有なる化學的反應は概ね「イオン」方程式を以て示すべし。

### 第九節 電離度

電解物が水溶液に於て電離して「イオン」を生ずる割合を電離度と稱す例へば鹽酸は十分の一規定液中に於ては其の九割を電離して  $H^+ + Cl^-$  の状態に在り其他物質の電離度を示す事次の如し

鹽酸 HCl 並に HBr, HI	十分の一規定液に於ける電離度の百分率	九〇・〇%	二規定液に於ける電離度の百分率	六六・〇%
硝酸 HNO <sub>3</sub>		九〇・〇		六八・〇
硫酸 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		六〇・〇		五〇・〇

電離度  
Disso-  
zitions-  
verhält-  
nis

蓼酸 H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	三四・〇	
亞硫酸 H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	二〇・〇	
磷酸 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	一三・〇	
醋酸 HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	一・三	〇・二
炭酸 H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	〇・一	二
硫化水素酸 H <sub>2</sub> S	〇・〇	五

#### 鹽基

苛性「アルカリ」 KOH, NaOH	八六・〇	六三・〇
水酸化「ナリウム」 Ba(OH) <sub>2</sub>	七五・〇	
「アモモニア」 NH <sub>4</sub> OH	一・五	〇・二

#### 鹽

KNO <sub>3</sub> の如き K'A' 型のもの	八六・〇
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> の如き K'2A' 型のもの	七二・〇
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> の如き 2K'A' 型のもの	七二・〇

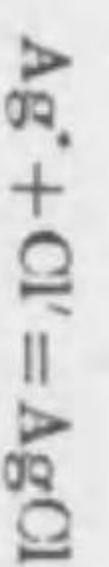
$MgSO_4$  の如く  $K^+A^-$  型のもの

四五〇

右の表に示す如く電解物は溶液の濃度を増加するに従て電離度を減少し又異種の電解物は同濃度の溶液に於て甚だしく電離度を異にするものあり、鹽酸、硝酸、苛性アルカリの如く電離度多きものを強酸又は強鹽基と稱し、炭酸、硫化水素酸、水酸化アルミニウム、の如く電離度少きものを夫々弱酸又は弱鹽基と云ふ。

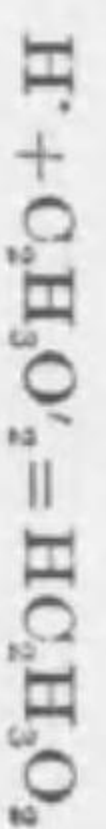
### 第十節 極めて僅か電離する物質の生成

第八節に於て銀及び鹽素イオンが互に作用して鹽化銀の沈澱を生ずる反應及び酸と鹽基の中和に由て水を生成する反應を、イオン方程式を以て次の如く表はしたり



右の二種の反應に於ては共に、イオンを消失して殆ど電離せざる物質を生ず

而して鹽化銀の溶解度は極めて少なきを以て溶液より沈澱となりて現はる故に溶液に於ける「イオン」相互の反應を考究するには反應の結果生ずる物質の電離度並に溶解度に就て知る事最も必要なり、されば本節に於ては其の電離度に關する事を説き第十一節に於て其の溶解度に關する事を述べべし。強酸と強鹽基よりなる鹽化曹達  $NaCl$  に硝酸  $HNO_3$  を加ふれば溶液中に於ては  $Na^+, Cl^-, H^+, NO_3^-$  及び電離せざる幾分の  $NaCl \cdot HNO_3$  を含有するのみにて甚だしき變化を起さず、然れども醋酸曹達  $NaC_2H_3O_2$  の溶液に鹽酸を加ふれば醋酸曹達より生ずる醋酸イオン、 $C_2H_3O_2^-$  は鹽酸より生ずる水素イオン、 $H^+$  と化合して醋酸  $HO_2C_2H_3O_2$  を生ず、醋酸は電離度甚だ少なるを以て大部分は電離せざる分子の形に於て溶液中に存す其の變化を示す事次の如し



之に依て鹽酸の如き強酸は醋酸曹達の如き弱酸と強鹽基よりなる鹽に作用して醋酸の如き電離度の小なる弱酸を生成する事を知る。

鹽化「アムモニウム」、 $NH_4Cl$  の溶液に苛性加里  $KOH$  の溶液を加ふれば鹽化「アム

モニウム」の電離して生ずる「アムモニウム」、「イオン」 $\text{NH}_4^+$ は苛性加里の電離して生ずる水酸「イオン」 $\text{OH}^-$ と化合して「アムモニア」 $\text{NH}_4\text{OH}$ を生ず、「アムモニア」は電離度の小なる鹽基なるを以て其の大部分は電離せずして分子の形に於て溶液中に在り其の變化を示す事次の如し



之に依て苛性加里の如き強鹽基が強酸と弱鹽基よりなる鹽化「アムモニウム」に作用して電離度少なき「アムモニア」の弱鹽基を作る事を知る。

共に電離度少なき醋酸と「アムモニア」は互に作用して強電離度を有する醋酸アムモニウム」を生ずる事次の如し



醋酸及び「アムモニア」は共に電離度少なきを以て夫々 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、及び $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ なる式を與へ「イオン」方程式を以て示せば次の如し



### 第十一節 不溶解物の生成

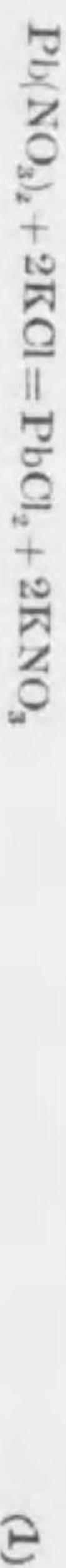
水溶液に於て二種の「イオン」が化合して生ずる物質が水に不溶性なる場合には沈澱となりて溶液より析出す而して「イオン」の濃度が最早沈澱を生ずるに足らざる程少量となるに及びて沈澱の析出を止む。

一般に通常水に不溶なりと稱する物質も理論上全く水に不溶なるに非ずして量に於ては極めて少なければども其の幾分は水に溶解し水は其の物質に依りて飽和せらるるに至る而して飽和の状態は温度及び壓力が一定なれば液底體と平衡を保ちて一定不變の状態に在り若し溶液の温度が上昇すれば多くの物質は其の溶解度を増加す。

鹽化加里の溶液に硝酸銀の溶液を加ふれば兩者の反應に依て生ずる鹽化銀は殆ど水に溶解せざるを以て溶液より沈澱となりて現はる而して此際溶液中には鹽化銀の組成と共通なる「イオン」を有する鹽化加里若しくは硝酸銀の何れかを存するを以て鹽化銀の溶解度は單に鹽化銀を水を以て處理したる場合とは趣きを異にす、又鹽化銀は「シャラン」化加里の溶液を以て處理すれば能

く水に溶解する新化合物を作りて溶解す、一般に鹽化銀に限らず凡て沈澱は之れと接觸する溶液の種類及び其の濃度によりて溶解度を異にするものなり。

今硝酸鉛  $Pb(NO_3)_2$  の溶液に夫々鹽化加里  $KCl$  硫酸加里  $K_2SO_4$  「クロム」酸加里  $K_2CrO_4$  の溶液を加ふれば之に相當する鉛化合物の沈澱を生ず其の反應は次に示す如し



爰に沈澱となりて生ずる鉛化合物の溶解度を比較するに鹽化鉛  $PbCl_2$  は最も能く水に溶解し「クロム」酸鉛  $PbCrO_4$  は最も溶解度少く硫酸鉛  $PbSO_4$  の溶解度は兩者の中間に位す即ち鹽化鉛は二〇度に於て「リットル」中〇・九六一瓦を溶解し硫酸鉛は二〇度に於て〇・〇四二一瓦を溶解し「クロム」酸鉛は一八度に於て「リットル」中〇・〇〇〇〇二瓦を溶解す故に(1)式に示す如く硝酸鉛

の溶液に鹽化加里の溶液を加へて鉛「イオン」を悉く鹽化鉛として沈澱せしめたものを濾過し濾液に硫酸加里の溶液を加ふれば未だ液中に残る鉛「イオン」は硫酸「イオン」に作用して硫酸鉛の沈澱を生ず次に其の母液を濾過し濾液に「クロム」酸加里を加ふれば尙ほ溶液中に残る少量の鉛「イオン」は「クロム」酸「イオン」に作用して「クロム」酸鹽の沈澱を生ず故に溶液より鉛「イオン」を完全に析出せんとすれば最も溶解度少なき「クロム」酸鉛として沈澱せしめざる可からず。分析試験に於て溶液より完全に「イオン」を析出せしむるは最も必要なる事にして其の目的に向て用ふる沈澱剤は最も不溶性鹽を生ずべきものを選びざる可からず。

## 第十二節 可逆反應

前節に述べたる多くの化學的變化は反應に與かる物質の内其の一つは殆んど全く變化して新化合物を生成すれども或る場合に於ては化學的變化は完全に行はれず反應に與かる物質は單に其の一部のみを變化して新化合物を

作る事あり、例へば硫酸亜鉛  $ZnSO_4$  の溶液に硫化水素  $H_2S$  を通ずれば溶液中の鉛「イオン」は其の一部のみ硫化亜鉛  $ZnS$  となりて沈澱す、其の反應を「イオン」方程式を以て示せば次の如し



右の反應に於て硫化水素は溶液中に溶解して幾分の硫黄「イオン」を生じ、亜鉛「イオン」 $Zn^{++}$  と化合して硫化亜鉛の沈澱を生ずれども、之と同時に生成する硫酸は能く電離して多くの水素「イオン」を生じ、此物は硫化亜鉛に作用して之を溶解す、其の反應を「イオン」方程式と以て示す事次の如し

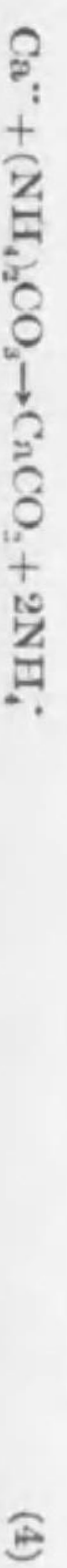


依て硫化亜鉛の溶液に硫化水素を通ずれば(1)及び(2)式の反應は同時に溶液中に起り所謂可逆反應を起す之を表はすに次式の如くす

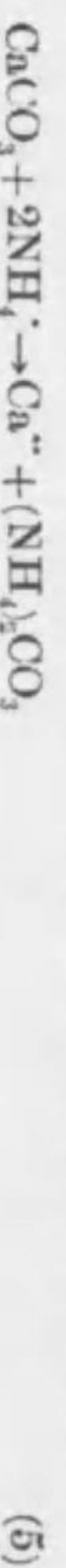


次に鹽化「カルシウム」 $CaCl_2$  の溶液に炭酸「アムモニウム」 $(NH_4)_2CO_3$  の溶液を加ふれば炭酸「カルシウム」 $CaCO_3$  の沈澱を生ず、次式に示す如し

可逆反應  
Umkehr-  
bare  
Reaktion



今粉末狀の炭酸「カルシウム」に鹽化「アムモニウム」 $NH_4Cl$  の溶液を加へて煮沸すれば「アムモニア」及び炭酸瓦斯を發生す、是れ反應に依て生ずる炭酸「アムモニウム」が熱の爲めに揮發するに由るなり、其の反應を示す事次の如し

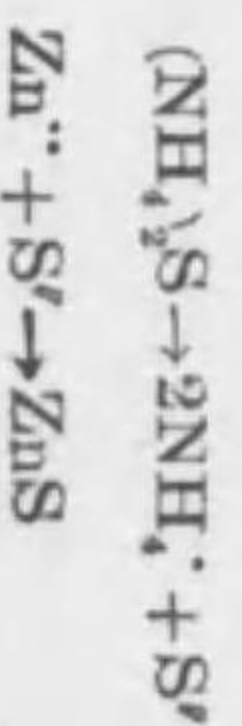


之に依て見るに(4)及び(5)式の反應は互に反對にして同一の溶液中に起れば何れの反應も完全に行はれずして可逆反應を呈するなり。

可逆反應に於ける逆反應を制限せんとすれば反應に入るべき物質の「イオン」の濃度を増加するか或は反應の結果生ずる物質の「イオン」の濃度を減ずべきなり、然る時は正反應は能く行はる例へば硫酸亜鉛の稀薄溶液及び飽和溶液を入れたる二個の「フラスコ」に各々硫化水素を通ずれば稀薄溶液よりは僅かの硫化亜鉛を析出するに反し飽和溶液よりは多量の硫化亜鉛を沈澱す、是れ飽和溶液に於ては亜鉛「イオン」の濃度大なるを以て反應は能く行はるなり、又硫酸亜鉛の溶液に硫酸を加へたる者に硫化水素を通ずれば溶液中には硫酸



より生ずる水素、イオンの多量を存するを以て逆反應は能く行はれ硫化亞鉛の沈澱を生ぜず、故に若し反應に依て生ずる水素、イオンを除き逆反應を制限する方法を取れば反應は完全に行はるべきなり、即ち硫化亞鉛の溶液に醋酸曹達を加へて硫化水素を通ずれば反應に依て生ずる水素、イオンは醋酸曹達に作用して醋酸を生ず、醋酸は電離度少なく従て水素、イオンを生ず量甚だ少なきを以て溶液中の水素、イオンの濃度を減少し正反應は能く進み完全に亞鉛、イオンを析出するを得、又硫化水素の代りに硫化「アムモニウム」 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ を用ふれば硫化「アムモニウム」は電離して「アムモニウム」イオン及び「硫黄、イオン」を生じ水素、イオンを生ぜざるを以て亞鉛、イオンを完全に溶液より析出せしむることを得、其の反應は左の如し



### 第十三節 質量作用の定律

可逆反應に於て正反應の起る速度と逆反應の起る速度とが互に等しく平衡の状態を保つ事あり例へば「アルコール」と醋酸と作用して醋酸「エチル」及び水を生ずる可逆反應は或る瞬間に於て平衡を保つ其の反應は次の如し



一般にAとBの二物質が互に作用してCとDの二物質を生ずる可逆反應を示す事次の如し



化學反應の速度は反應に與かる物質の濃度の積に比例するを以て(1)式に於てA及びBの濃度を夫々[A]及び[B]とし正反應の速度の恒数をkとすれば反應が左方より右方に進む速度uは

$$u = k[A][B] \quad (2)$$

又C及びDの濃度を夫々[C]及び[D]とし逆反應の速度の恒数をk'とすれば(1)式の反應が右方より左方に進む速度u'は

$$u' = k'[C][D] \quad (3)$$

(1) 式の反應が平衡を保つ間は左方より右方に進む正反應の速度と右方より左方に進む逆反應の速度とは互に相等しからざる可からず故に(2)及(3)式に於ける  $\nu$  及び  $\nu'$  を平衡状態に於ける速度とすれば  $\nu = \nu'$

従て  $k[A][B] = k'[C][D]$

或は  $\frac{[A][B]}{[C][D]} = \frac{k}{k'} = K$

(4)

上式は質量作用の定律を表はす式にして  $K$  は平衡の恒數なり。

今平衡の状態を保つ反應に於て一物質の濃度を變ずれば他の物質の濃度も之に由て變化す例へば  $A$  の濃度を増加して  $(A)$  としたる時に若し  $[B]$   $[C]$   $[D]$  を不變なりとすれば(4)式は次の如く變化す

$$\frac{(A)[B]}{(C)[D]} > K$$

故に最早や平衡は保たれず再び平衡状態に達する爲めに  $A$  及び  $B$  の濃度は減少し  $C$  及び  $D$  の濃度を増加せざるべからず即ち(1)式の反應は更に左方より右方に進むなり。

以上は簡單なる場合を取りて説明したれども更に之を一般の反應に就て求

質量作用  
の定律  
Gesetz  
der  
Massen-  
wirkung

むれば

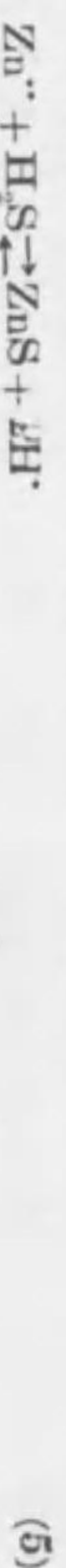


なる反應が平衡を保つ時に質量作用の定律は次式を以て表はさる

$$\frac{[A]^m [B]^n \cdots \cdots}{[P]^p [Q]^q \cdots \cdots} = K$$

質量作用の定律の應用は甚だ廣く次に其の一例に就て述べん。

硫酸亞鉛の微酸性溶液に硫化水素を通ずれば硫化亞鉛の沈澱を生ず今此の沈澱を濾過し去り其の濾液に水を加へて稀釋し再び硫化水素を通ずれば更に多量の硫化亞鉛を沈澱す其の反應を示す事次の如し



今  $Zn^{2+}$ ,  $H_2S$ ,  $ZnS$ ,  $H^+$  の濃度を夫々  $[Zn^{2+}]$ ,  $[H_2S]$ ,  $[ZnS]$ ,  $[H^+]$  を以て表はし平衡恒數を  $K$  とすれば質量作用の定律に由て反應が平衡の状態を保つ時には

$$\frac{[Zn^{2+}][H_2S]}{[ZnS][H^+]^2} = K \quad (6)$$

爰に生じたる硫化亞鉛の沈澱を濾過し去り濾液を十倍に稀釋して硫化水素を通ずれば  $[Zn^{2+}]$ ,  $[ZnS]$ ,  $[H^+]$  は變じて夫々  $\frac{[Zn^{2+}]}{10}$ ,  $\frac{[ZnS]}{10}$ ,  $\frac{[H^+]}{10}$  となるを以て(6)

式は次の如く變化す

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{10} > \frac{[\text{ZnS}] \cdot [\text{H}^+]^2}{100} > K$$

故に最早や平衡は保たれず再び平衡の状態に達する爲めに亞鉛イオンの濃度は減少し硫化亞鉛の濃度を増加するを以て(5)式の反應は右方に進み更に多量の硫化亞鉛を沈澱す。

金屬の分析に於て銅屬イオン及び錫屬イオンを其の酸性溶液より硫化水素を以て析出せしむるに當り硫化物の沈澱を濾過除去したる液を稀釋して再び硫化水素を通ずる操作を取る理由は之等の金屬イオンと硫化水素との間に行はるる反應は可逆性なるを以て質量作用の定律を應用して完全にイオンを析出せしむる手段に外ならず。

#### 第十四節 水の電離及び加水分解

水は通常殆ど電離せざるものと見らるれども實際に於ては極めて僅か電離して水素イオン及び水酸イオンを生ず次に示す如し



$\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{OH}^-$  の濃度を夫々  $[\text{H}_2\text{O}], [\text{H}^+], [\text{OH}^-]$  を以て表はせば質量作用の定律に依て

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] \quad (2)$$

鹽類が其の水溶液に於て幾分か酸と鹽基とに分解するは水の電離して生ずる水素イオン及び水酸イオンの存在に由て起るものにして(2)式に於て水の電離せざる部分の濃度  $[\text{H}_2\text{O}]$  は恒數なるを以て從て  $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$  は恒數なり而して鹽類の水溶液に於て

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  なる時は中性反應を呈し

$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  なる時は酸性反應を呈し

$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$  なる時は鹽基性反應を呈す

第三節に於て述べたる如く正鹽の溶液は必ずしも中性反應を呈せず或る場

合には酸性反應を示し他の場合には鹽基性反應を表はす理由は鹽は溶液に於て水の加水作用を受けて酸及び鹽基を生ず而して兩者の電離度が等しき時には中性反應を呈すれども電離度を異にする場合には或は酸性反應を呈し或は鹽基性反應を示す例を擧ぐれば鹽化「アムモニウム」は溶液に於て加水作用を受けて鹽酸及び「アムモニア」を生ず左の如し



而して爰に生ずる鹽酸は「アムモニア」に比して能く電離し多量の水素イオンを生ずるを以て液は酸性反應を呈す、而して鹽化「アムモニウム」のみならず一般に強酸と弱鹽基とよりなる鹽の水溶液は右の理に由りて酸性反應を呈す之と同様に「シヤン」化加里の如く弱酸と強鹽基よりなる鹽の水溶液は加水作用を受けて次の如く變化す

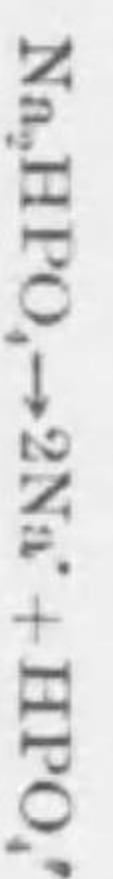


爰に生ずる水酸化加里は能く電離して多量の水酸イオンを生ずるを以て溶液は鹽基性反應を呈す、碳酸曹達、磷酸曹達の如きも此種の鹽に屬す

加水分解  
Hydrolysis

強酸と強鹽基よりなる硝酸加里、硫酸曹達の如きは假令加水作用を受くるも共に強酸及び強鹽基を生じ之等の電離して生ずる水素イオン及び水酸イオンの濃度は殆ど相等しきを以て液は中性反應を示す、之と同様に弱酸と弱鹽基よりなる鹽も溶液に於て中性反應を呈する事を推知し得べし。

酸性鹽と稱するもの内重碳酸曹達  $\text{Na}_2\text{HCO}_3$ 、第二磷酸曹達  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  は溶液に於て鹽基性反應を呈する理は兩鹽は溶液中に於て次の如く電離す



$\text{HCO}_3^-$  及び  $\text{HPO}_4^-$  は加水作用を受けて多量の水酸イオンを生ずるを以て鹽基性反應を呈す其の反應は左の如し



之と同様に鹽基性鹽と稱する水酸化蒼鉛  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  の溶液に於て酸性反應を呈するは此物が電離して  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  を生じ加水作用を受けて次式に示す如く

多量の水素「イオン」を生ずるに由るなり



水の電離は温度の上昇と共に増加するを以て従て加水作用も之れに準じて甚し。

### 第十五節 酸に依て鹽の分解

一般に酸を以て鹽を分解すれば他の酸及び鹽を生ず而して其の反應を完全に行はしめんとすれば反應に與かる酸の濃度を増加し同時に反應に依て生ずる酸の濃度を減少せしむべきなり例へば鹽化加里に硫酸を加へて硫酸加里と鹽酸とを生ずる反應は次に示す如し



而して鹽化加里を悉く硫酸加里に變ぜんとすれば濃厚なる硫酸を多量に加へ且つ鹽酸を反應の圏外に驅逐する事必要なり。

各種の酸の揮發性は其の沸點の高低に關す即ち沸點の低き酸は高きものよ

りも揮發し易し次に種々の酸の沸點を示す

酸類	沸點
硫酸	三三〇・〇度
鹽酸	一一〇・〇
硝酸	一二〇・五
醋酸	一一八・〇

鹽化加里に硫酸を作用して生ずる鹽酸は硫酸よりも沸點低く能く揮發するを以て容易に反應の圏外に驅逐するを得従て鹽化加里を完全に硫酸加里に變化せしむる事を得れども之と反對に硫酸加里を完全に鹽化加里に變ぜんには硫酸の揮發度は鹽酸に比して高きを以て直接作用に依ては變化せしむる事能はず間接の方法に依て迂廻路を取らざる可からず即ち硫酸加里の溶液に鹽化「バリウム」を加へて硫酸「イオン」を悉く硫酸「バリウム」として沈澱せしめ液を濾過すれば濾液中には  $Ba \cdot K \cdot Cl$  の三種「イオン」を有す之に炭酸「アムモニウム」を加へて「バリウム」「イオン」を悉く炭酸「バリウム」として沈澱せしむれば

溶液中には  $K^+Cl^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $CO_3^{2-}$  の四種「イオン」を有す之れに鹽酸を徐々に滴下し次式に示す反應に依て炭酸「アムモニウム」を分解す。



右に得たる溶液を蒸發すれば鹽化「アムモニウム」は揮發して飛散するを以て鹽化加里のみを殘留す。

醋酸曹達は硫酸と共に熱すれば容易に硫酸曹達に變ずるは前に述べたる揮發度の差あるに由るなり而して醋酸は鹽酸よりも沸點高きに拘らず醋酸曹達は鹽酸に依りて鹽化曹達となし得るは鹽酸は溶液中にて能く電離すれども醋酸は電離する事少なく其の大部は分子の形に於て存するを以て蒸發に際し水と共に揮發する事鹽酸に比して遙かに多く容易に反應の圈外に驅逐し得るに由るなり。

次に鹽化物を硝酸と共に熱して硝酸鹽に變ずる場合と硝酸鹽を鹽酸と共に熱して鹽化物に替ゆる場合とを考ふるに硝酸及び鹽酸は殆ど電離度を同ふするを以て此點に關しては大差なけれども硝酸の沸點は鹽酸の沸點に比し

て高し而して實驗の結果に依れば適當に之を行へば二つの場合は共に完全に變化の行はるゝ事を知る

鹽化物を硝酸と共に熱すれば硝酸は鹽酸に比して沸點高きを以て反應は能く行はるれども硝酸は鹽酸に作用して次に示す反應を起し



其他「ニトロシル」鹽を生じ無益に硝酸を消費するを以て稍々過剰の硝酸を用ふる事必要なり

又硝酸鹽を鹽酸を以て鹽化物に變ずる場合には濃厚なる鹽酸を多量に使用して鹽酸の濃度を高むれば反應を完全に行ふ事を得。

## 第十六節 電解物に質量作用の定律の應用

質量作用の定律の最も趣味ある應用は電解物の電離に關する事にして電解物の電離は通常の状態に在りては完全に行はれず電離したる「イオン」は電離せざる分子と平衡を保つ、例へば食鹽及び醋酸は次の如く電離して平衡を保



(1)



(2)

右二式の反應に第十三節に述べたる如く質量作用の定律を應用すれば夫々次の如し

$$\frac{[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NaCl}]} = K_{\text{NaCl}}$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = K_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2}$$

今溶液をn倍に稀釋すれば各物質の濃度はn分の一となるを以て上式は次の如くなる

$$\frac{\frac{[\text{Na}^+]}{n} \cdot \frac{[\text{Cl}^-]}{n}}{\frac{[\text{NaCl}]}{n}} < K_{\text{NaCl}}$$

$$\frac{\frac{[\text{H}^+]}{n} \cdot \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{n}}{\frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}{n}} < K_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2}$$

依て平衡は破られ再び元の平衡状態に歸る爲めには分子は更に電離して、イオンを増加し(1)及び(2)式の反應は右方に進まざる可からず、即ち電解物の溶液を稀釋する事に依て其の電離度を増加する事を知る(第九節参照)後節に於て尙ほ電解物の質量作用の定律の應用に就て述べん。

### 第十七節 鹽類の存在に於ける酸及び鹽基の電離度の影響

弱酸及び弱鹽基は其の鹽類の存在に依て甚しく電離度の減少を來す例へば醋酸に醋酸曹達の溶液を加ふれば著しく醋酸の電離度を減少すれども鹽酸に鹽化曹達を加ふるも鹽酸の電離度に大なる影響を及ぼさず、又「アムモニア」に「アムモニウム」鹽の溶液を加ふれば甚だしく「アムモニア」の電離度を減少すれども苛性「アルカリ」の溶液に「アルカリ」鹽を加ふるも苛性「アルカリ」の電離度に大なる影響を及ぼさず、一般に弱酸又は弱鹽基に之と共通の「イオン」を有する鹽を加ふる事に依て其の電離度を減少せしむ。



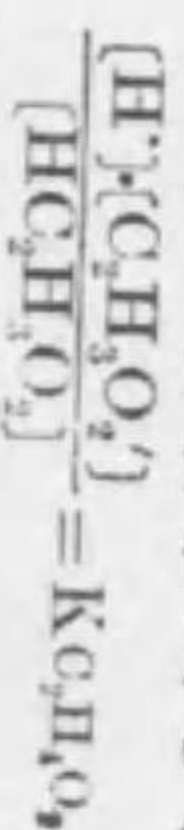
(1)



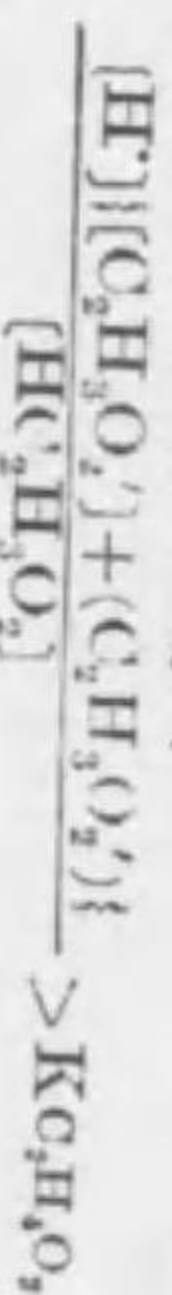
(2)

醋酸より生ずる水素「イオン」及び醋酸「イオン」の濃度を夫々 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$ とし醋酸曹達より生ずる「ナトリウム」及び醋酸「イオン」の濃度を夫々 $[\text{Na}^+]$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$ とし

方程式(1)の反應に質量作用の定律を應用すれば



而して右の溶液に醋酸曹達を加ふれば之より生ずる醋酸イオンは質量作用に影響し上式は次の如く變ず



依て平衡は破られ再び平衡状態を保つ爲め水素イオン及び醋酸イオンの濃度を減少し醋酸分子の濃度を増加するを以て(1)式の反應は左方は進み従て醋酸の酸としての作用は大に緩徐となる、即ち鍍銅したる亞鉛を加ふるも水の發生する事極めて微弱なるを見るべし。

今〇・一醋酸規定液一「リットル」に〇・一醋酸曹達規定液一「リットル」を加へて醋酸の電離度の減少を數字を以て表はさんに第九節に示す如く〇・一規定液に於ける醋酸の電離度は一・三%にして醋酸イオンの濃度は  $\frac{0.1 \cdot 1.3}{100} = 0.0013$ 「モル」なり故に電離せざる醋酸分子の濃度は  $0.1 - 0.0013 = 0.0987$ 「モル」なり故に質量作用の定律に従て平衡恒數Kは次の如し

$$K = \frac{0.0013^2}{0.0987} = 0.000017$$

今醋酸に醋酸曹達を加へたる時に醋酸より生ずる水素イオン及び醋酸イオンの濃度を $x$ とす而して醋酸曹達は溶液に於て其の八六%を電離するを以て溶液中に於ける醋酸イオンの濃度の總和は $x + (0.1 \cdot \frac{86}{100})$ なり而して醋酸の電離せざる部分の濃度は $0.1 - x$ なるを以て此際質量作用の定律に依て平衡恒數Kを求むれば左の如し

$$K = \frac{x(x + 0.086)}{0.1 - x} = 0.000017$$

上式より $x$ の値を求むれば  $x = 0.00002$

醋酸の總濃度は〇・一なるを以て醋酸の電離度は  $\frac{0.00002}{0.1} = 0.0002$ なり而して醋酸曹達を加へざる以前に於ける醋酸の電離度は  $\frac{1.3}{100} = 0.013$ なるを以て醋酸曹達を加へたる爲めに醋酸の電離度は  $\frac{0.0002}{0.013} = \frac{1}{65}$  即ち六十五分の一に減少せり。

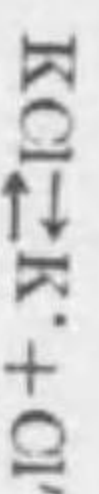
「アムモニア」の電離度が「アムモニウム」鹽類の存在に於て減少する事は之と全く同様に説明するを得べし、一般に弱電解物の溶液に之と共通の「イオン」を有



する強電解物を加ふる時は弱電解物の電離度を一層減少す、醋酸が鹽酸、硫酸の存在に於て其の電離度を減少するは之が爲めなり

### 第十八節 溶解積及び其の應用

電解物の溶液に之と共通なる「イオン」を有する他の物質を加ふる時は電解物は溶液より析出沈下する事あり、例へば鹽化加里の濃厚溶液に濃鹽酸を加ふるか或は鹽素瓦斯を通ずれば鹽化加里の沈澱を生ず、今鹽化加里は溶液中に於て左の如く電離す



(1)

而して鹽酸又は鹽素瓦斯を通じて鹽素イオンを増加すれば鹽化加里の電離を妨げ(1)式の反應は左方に進み電離せざる分子を増加す、而して物理化學の理論に依て電離せざる分子の濃度は飽和液に於ては一定なるを以て鹽化加里の分子が其の飽和液に於ける濃度以上に達すれば溶液より析出するなり右の事實を更に詳しく説明せん、今一定の溫度に於て鹽化加里の飽和液を

作り其の總濃度を  $L_0$  とし其の内電離せざる部分の濃度を  $C_0$  とし電離せる部分に就て  $\text{Cl}^-$  及び  $\text{K}^+$  の濃度を夫々  $a_0$  及び  $b_0$  とすれば

$$L_0 = C_0 + a_0 = C_0 + b_0$$

(2)

然る時は質量作用の定律に依て

$$\frac{a_0 b_0}{C_0} = K$$

(3)

爰に於て溶液に共通の「イオン」を有する鹽酸を加へ鹽酸より生ずる  $\text{Cl}^-$  の濃度を  $a_1$  とすれば之が爲めに鹽化加里の電離して生ずる「イオン」 $\text{Cl}^-$  及び  $\text{K}^+$  の濃度が夫々  $a_1$   $b_1$  に變じたりとすれば質量作用の定律に依て

$$\frac{(a_1 + a_0) b_1}{C_0} = K$$

(4)

而して飽和液に於ては  $C_0$  は一定不變なるを以て(3)(4)の兩式を比較して次式を得

$$a_1 = b_1, \quad a_0 = b_0$$

(5)

今鹽化加里の鹽酸の存在に於ける溶解度を  $L_1$  とすれば

$$L_1 = C_0 + a_1 = C_0 + b_1$$

(6)

(2) 及び(6)式を比較する事に依て次式を得

$$I_1 < I_0$$

(7)式に依て鹽化加里の溶解度は鹽酸を添加する事に依て減少する事を見るべし。

電解物が其の飽和液に於て沈澱を生ずべき二種の「イオン」の濃度の積を溶解積  $I_p$  と云ふ方程式(3)に示したる  $a_1 b_1$  及び方程式(4)に示したる  $(a_1 + a_2) b_1$  は共に溶解積にして互に相等し即ち

$$I_p = a_1 b_1 = (a_1 + a_2) b_1$$

溶解積の應用

一定の溫度に於て一電解物の飽和液中に在る二種の「イオン」の濃度の積は之と共通の「イオン」を有する他の電解物の存在に於ける兩種の「イオン」の濃度の積に等し、換言すれば液底體より生ずべき「イオン」の溶解積は一定なり。溶解積の應用は化學分析に於て溶液より「イオン」を水に溶解し難き形として完全に沈澱せしむる時に用ひらる。例へば硝酸銀の溶液に鹽化加里を加ふれば銀「イオン」及び鹽素「イオン」の濃度の積が其の溶解積以上に達すれば鹽化銀

溶解積  
Löslich-  
keits-  
produkt

の沈澱を生ず、而して方程式上より計算して硝酸銀の量に相當量の鹽化加里を加へたる場合に溶液中に残る  $Cl^-$  及び  $Ag^+$  の濃度を夫々  $[Cl^-]_0, [Ag^+]_0$  とすれば

$$[Cl^-]_0 = [Ag^+]_0$$

及び

$$[Cl^-]_0 [Ag^+]_0 = I_{pAgCl}$$

今此の溶液に少しく過剰の鹽化加里を加へ其際鹽化加里より生ずる  $Cl^-$  の濃度を  $x(Cl^-)$  とすれば

$$[Cl^-]_0 + x(Cl^-) [Ag^+]_0 > I_{pAgCl}$$

即ち兩種「イオン」の濃度の積は鹽化銀の溶解積以上に達するを以て更に鹽化銀の沈澱を生じ  $[Cl^-]_0$  及び  $[Ag^+]_0$  は其の濃度を減少して夫々  $[Cl^-]_1, [Ag^+]_1$  となるに及びて鹽化銀の析出は止み上式は次の如く變ず

$$[Cl^-]_1 + x(Cl^-) [Ag^+]_1 = I_{pAgCl}$$

而して鹽化加里を加ふる事益々多ければ  $[Cl^-]$  は  $[Cl^-]$  に對して殆ど無視するを得從て上式は次の如く變ず

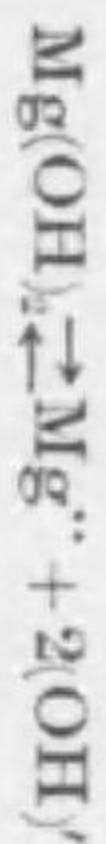
$$[Ag^+]_1 = \frac{I_{pAgCl}}{[Cl^-]}$$

上式に於て見る如く銀「イオン」 $[Ag^+]$ の濃度は鹽化加里より生ずる鹽素「イオン」の濃度増加するに従て益々其の濃度を減少す故に一般の溶液より「イオン」を完全に析出せしめんとすれば沈澱劑の過剰を用ふる事必要なり然れども餘り過剰に使用する事は他の作用の爲めに反て沈澱を溶解する恐あるを以て稍々過剰を用ふるをよしとす。

### 第十九節 沈澱の溶解其の一

水に溶解し難き物質が他の物質の溶液中に溶解する事に就ては總ての場合を通じて一樣に説明し得ざれども一般に沈澱は水と接觸して其の幾分を溶解し溶解したる部分は電離して「イオン」を生じ平衡を保つ而して爰に生ずる「イオン」を消失せしむべき第二の物質を加ふれば「イオン」の濃度は減少して其の溶解積以下に達し平衡は破らるるを以て之を補ふ爲め更に沈澱の幾分は溶解して「イオン」を生じ遂に沈澱は全く溶解するに至る。最も簡單にして能く知られたるは不溶性の鹽基が酸に溶解する場合にして

例へば水酸化「マグネシウム」 $Mg(OH)_2$  が水と接觸する際には其の一部は溶解して次の如く電離す



(1)

而して $Mg^{2+}$ 及び $OH^-$ の濃度の積が其の溶解積に達する迄水に溶解す若し此の溶液に鹽酸を加ふれば鹽酸は溶液中に於て其の大部は電離して次に示す如く多量の水素「イオン」を生ず



故に鹽酸より生ずる水素「イオン」は水酸化「マグネシウム」より生ずる水酸「イオン」と化合して水を作る左の如し



然る時には溶液中に水酸「イオン」の減少を來たし $Mg^{2+}$ と $OH^-$ の濃度の積は其の溶解積より小さくなるを以て(1)式の反應は右方に進み従て水酸化「マグネシウム」の沈澱は更に溶解し鹽酸より生ずる水素「イオン」が存在する間は其の溶解作用を繼續す。

水に不溶なる鹽類が酸に溶解する場合も同様に説明せらるる例へば炭酸銀は硝酸又は醋酸に能く溶解す其の變化は左に示す如し



即ち炭酸銀は溶液中に生ずる炭酸「イオン」の濃度を酸に依て減少せらるるを以て之を補ふ爲めに溶解するなり然れども不溶性銀鹽の中鹽化銀は硝酸に溶解せず其の理は反應に依て銀「イオン」又は鹽素「イオン」の濃度を減少し得ざるに由るなり、一般に不溶性鹽類が酸に溶解する場合には鹽類の組成中に在る酸よりも酸性度の強き酸を使用せざるべからず右の例に於て炭酸銀を組成する炭酸は硝酸又は醋酸に比して酸性度弱きを以て能く溶解すれども鹽化銀を組成する鹽酸は硝酸と同等の酸性度を有するを以て溶解せざるなり、  
 蓚酸銀  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  は硝酸銀の溶液に蓚酸「アムモニウム」を加へて得らるる沈澱なり其の反應は次の如し



蓚酸は硝酸に比して酸性度弱きを以て蓚酸銀は硝酸に溶解すれども蓚酸は

醋酸に比して酸性度強きを以て蓚酸銀は醋酸に溶解せず、今蓚酸銀に硝酸を加ふれば蓚酸銀より生ずる蓚酸「イオン」と硝酸より生ずる水素「イオン」とは互に作用して蓚酸  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  を作る即ち



蓚酸は硝酸の存在に於ては電離度を減少するを以て第十七節参照溶液中の蓚酸「イオン」の濃度は減少し依て之を補ふ爲めに蓚酸銀は溶解す、然るに蓚酸銀に醋酸を作用せしむれば兩者の間に起る反應に依て生ずる蓚酸は醋酸溶液中に於ては蓚酸「イオン」の濃度を減少せざるを以て蓚酸銀は溶解せざるなり。

硫化水素酸は硫酸及び醋酸に比して遙かに酸性度弱きを以て硫化銀  $\text{Ag}_2\text{S}$  は之等の酸に溶解すべきなれども實際に於ては溶解せず今其の理由を考ふるに硫化銀の溶解度は炭酸銀又は蓚酸銀に比して極めて少なし即ち炭酸銀は二五度に於て「リットル」中  $0.0001$ 「モル」を溶解し蓚酸銀は二〇度に於て  $0.0001$ 「モル」を溶解すれども硫化銀は二五度に於て「リットル」中  $0.0001$

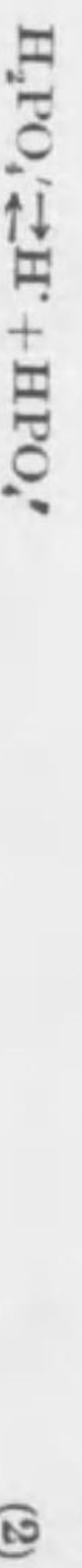
○ ○ ○ ○ ○ 八「モル」を溶解す斯く硫化銀は他の鹽に比して溶解度小なるを以て従て電離して生ずる硫黄「イオン」の濃度極めて少なく水素「イオン」と化合して硫化水素を作るに至らずして反應は行はれざるなり

### 第二十節 沈澱の溶解其の二

階段的電離  
Stufenweise Dissoziation

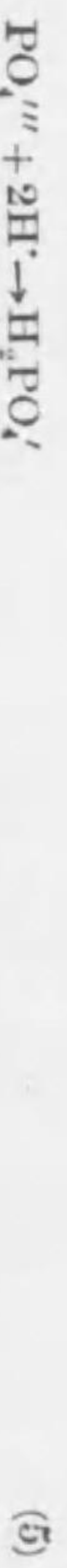
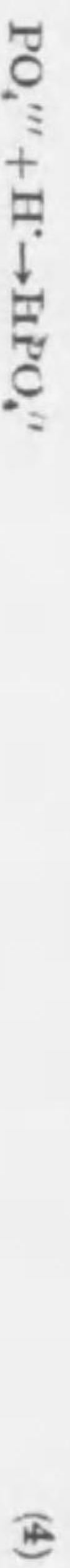
硝酸銀と磷酸曹達との反應に由て生ずる磷酸銀  $Ag_3PO_4$  は水に不溶なれども硝酸及び醋酸には溶解す、第九節に示す如く磷酸の電離度は醋酸に比して約十倍程多きを以て磷酸銀の醋酸に溶解する事は一見理論に反する如けれども次の如く説明する事を得

磷酸  $H_3PO_4$  の如き多鹽基度の酸は單に水素「イオン」と磷酸「イオン」 $PO_4^{3-}$  とに電離する事なく次に示す如く階段的に電離す



故に磷酸は溶液中に  $H^+$  と  $PO_4^{3-}$  とは相當量に存せずして  $H^+$  に比して  $PO_4^{3-}$  の量は遙かに少なく多くの  $H_2PO_4^-$  及び  $HPO_4^{2-}$  を有す。

今  $H^+$  及び  $PO_4^{3-}$  の兩「イオン」が溶液中に於て作用すれば次に示す如く他の陰「イオン」を生ず



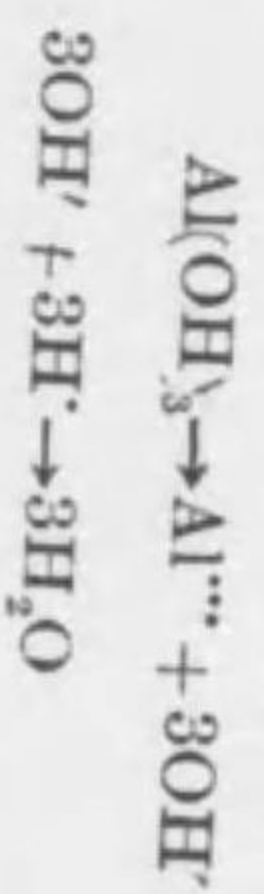
磷酸銀は水と接觸すれば僅か溶解する部分は階段的に電離せずして次の如く磷酸「イオン」を生ず



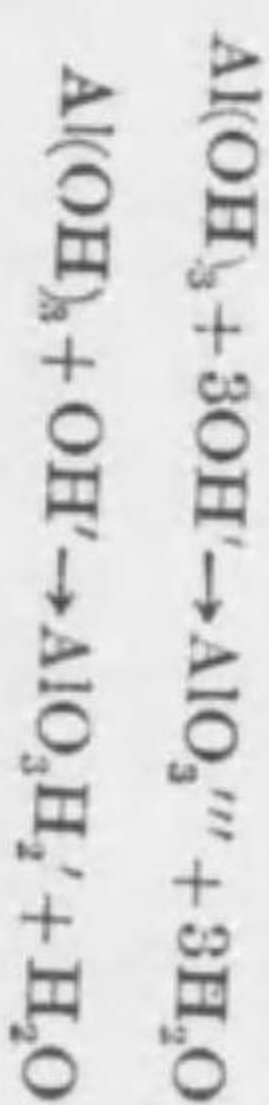
而して右の溶液に酸を加ふれば酸より生ずる水素「イオン」は磷酸銀より生ずる僅かの磷酸「イオン」と化合して方程式(4)及び(5)に示す反應を起し陰「イオン」を生ず然る時には溶液中の磷酸「イオン」の濃度を減少するを以て之を補ふ爲めに磷酸銀は溶解す。

水酸化「アルミニウム」 $Al(OH)_3$  は水に不溶性にして僅かの水酸「イオン」を生じ酸

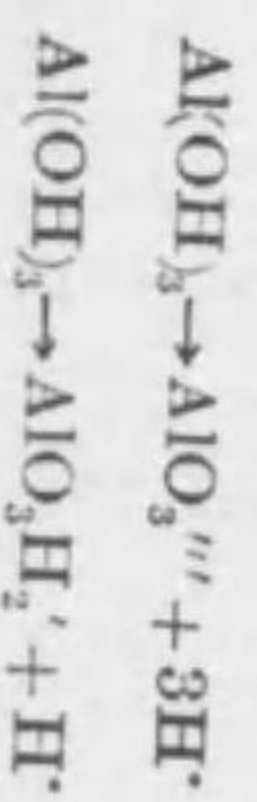
に遇へば其の水素「イオン」と共に水を作り水酸「イオン」の濃度を減ずるを以て之を補ふ爲めに溶解す其の變化を示す事次の如し



而して水酸化「アルミニウム」は鉛、錫、亜鉛の水酸化物の如く苛性「アルカリ」に溶解して  $\text{AlO}_2^{--}$  或は  $\text{AlO}_2\text{H}^-$  なる陰「イオン」を生ず其の反應は左の如し

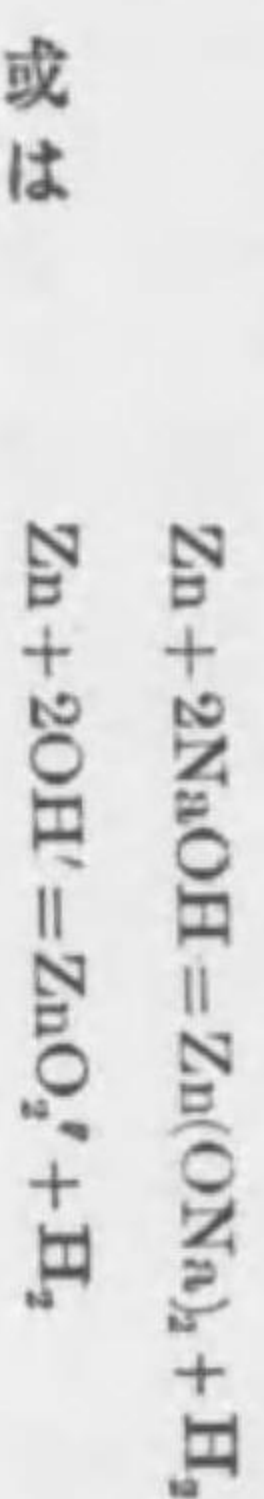


或は  
右の反應に於て水酸化「アルミニウム」は酸として作用し次式に示す如く水素「イオン」を生ずるものと見らる



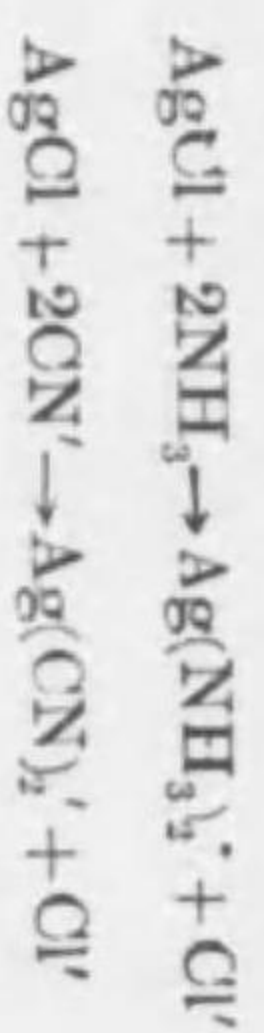
或は  
斯く水酸化「アルミニウム」は一方に鹽基性を有すると同時に酸性を有する事を知る、亜鉛も亦「アルミニウム」と同様に其の水酸化物は酸と鹽基と兩様の反

應を呈す、斯かる金屬は苛性「アルカリ」に作用して溶解し酸素と共に陰「イオン」を作る其の反應は左に示す如し



### 第二十一節 沈澱の溶解其の三、錯鹽の生成

水に溶解し難き物質に他の電解物の溶液を加へ錯鹽を作りて溶解せしむる事あり、例へば鹽化銀に「アムモニア」或は「シヤン」化加里の溶液を加ふれば夫々錯鹽を作りて溶解す其の反應は次の如し



而して溶液中には  $\text{Ag(NH}_3)_2^+$  なる陽「イオン」又は  $\text{Ag(CN)}_2^-$  なる陰「イオン」を有するを以て最早や溶液は銀「イオン」の特有なる反應を充分に現はさず、今錯「イオン」を生成して沈澱の溶解する理を考ふるに鹽化銀は幾分か水に溶解して  $\text{Ag}^+$

「イオン」を生ず而して之に「アムモニア」を加ふれば  $Ag_2$  は「アムモニア」に作用して  $Ag(NH_3)_2^+$  を生じ溶液中の  $Ag^+$  の濃度を減少するを以て之を補ふ爲めに鹽化銀は溶解す

錯「イオン」の中第一錯「イオン」 $Fe^{2+}$  と「シヤン」イオン「 $CN^-$ 」とより生成せらるる「フエロシヤン」イオン「 $Fe(CN)_6^{4-}$ 」は極めて安定にして其の溶液は試薬に依て鐵「イオン」の特有なる反應を表はさざれども稍々不安定なる錯「イオン」に在りては多少の金屬「イオン」を生ずるを以て鋭敏なる試薬に依て金屬「イオン」の存在を知る事を得例へば  $Ag(NH_3)_2^+$  は苛性加里に對して酸化物の沈澱を生ぜざれども鹽化加里を加ふれば鹽化銀の沈澱を生ず又  $Ag(CN)_2^-$  は  $Ag(NH_3)_2^+$  に比して更に安定なるを以て鹽化加里に對して鹽化銀の沈澱を生ぜざれども硫化水素を通ずれば硫化銀を析出す是れ  $Ag(CN)_2^-$  は其の一部を電離して



となり多少の銀「イオン」を生ずるを以て其の濃度と試薬より生ずる「イオン」の濃度との積が其の溶解積以上に達すれば沈澱となりて現はるるなり即ち硫

化銀の溶解積は鹽化銀に比して遙かに少なるを以て鹽化銀の沈澱を生ぜざれども硫化銀は沈澱となりて現はる。

鹽化銀に鹽化加里又は鹽酸の濃厚溶液を加ふれば次に示す錯「イオン」を生じて一部の鹽化銀は溶解す



故に分析に於て銀「イオン」を完全に溶液より沈澱せしめん爲めには質量作用の定律に依て過剰の鹽化加里又は鹽酸を加ふべきなれど試薬の大なる過剰は反て錯鹽を生じ沈澱を溶解する恐れあるを以て僅かの過剰を使用する事必要なり。

茲に錯鹽の外に複鹽と稱するものあり此物は明礬  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  の如く溶液に於て個々の「イオン」を生ずるものにして即ち明礬の溶液は酒石酸曹達に依て酒石酸加里の沈澱を生じ「カリウム」イオン「の存在を示し、又「アムモニア」に依て水酸化「アルミニウム」の沈澱を生じ「アルミニウム」イオン「の存在を證し、又鹽化「バリウム」に依て硫酸「バリウム」の沈澱を生ずるを以て硫酸「イオン」の存する

事を知る。

### 第二十二節 酸化及び還元

金屬銅を熱して酸素瓦斯を通ずれば酸化して其の表面は酸化銅に變ず次に示す如し



次に酸化銅に水素瓦斯を通ずれば酸化銅は還元して金屬銅となる即ち



右に示す反應は通常の酸化及び還元的作用を示すものなれども水溶液に於ける酸化及び還元は「イオン」の電荷數を變ずる事に依て説明せらる。

第一鹽化錫の溶液に金屬亞鉛を加ふれば亞鉛は溶解し溶液よりは金屬錫を沈澱す其の反應は次の如し



右の變化に於て第一錫「イオン」は電荷を失ひ亞鉛は電荷を獲て「イオン」となる

即ち第一錫「イオン」は亞鉛を酸化して「イオン」の状態に變ぜしめ同時に自ら還元して電荷を失ふなり、又第一錫「イオン」に第二鐵「イオン」を作用せしむれば第一錫「イオン」は酸化して第二錫「イオン」となり同時に第二鐵「イオン」は還元して第一鐵「イオン」となる其の反應は次の如し



次に沃化加里の溶液に鹽素瓦斯を通ずれば次に示す如く沃素を遊離す

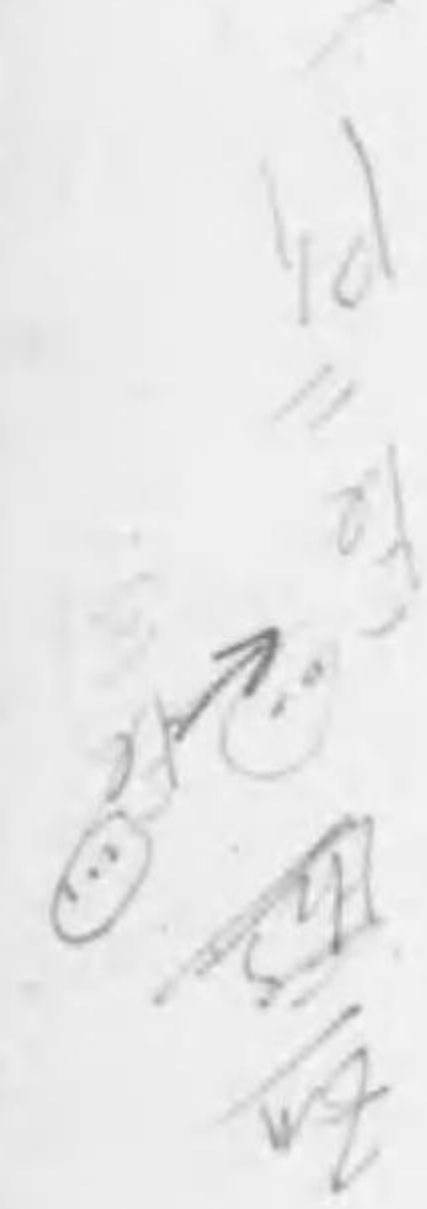


右の變化に於て鹽素は強酸化劑なるを以て沃化加里を酸化し沃素「イオン」の電荷を取りて沃素を遊離せしむ而して之と同時に鹽素自らは還元して陰電荷を獲「イオン」の状態となる。

一般に酸化とは陽「イオン」の電荷數を増加するか或は陰「イオン」の電荷數を減少するの作用を云ひ、還元とは陽「イオン」の電荷數を減少するか或は陰「イオン」の電荷數を増加する作用を云ふ。

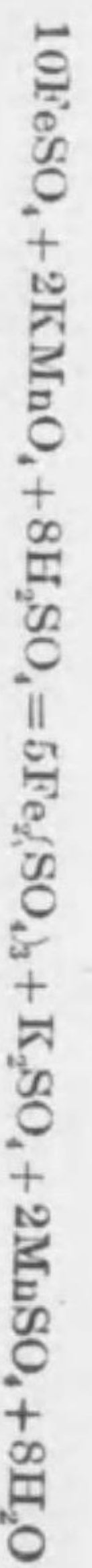
第一硫酸鐵の溶液を硫酸を以て酸性としたるものに過滿俺酸加里の溶液を

酸化及び還元  
Oxydation  
Reduktion  
電荷數  
Wertigkeit





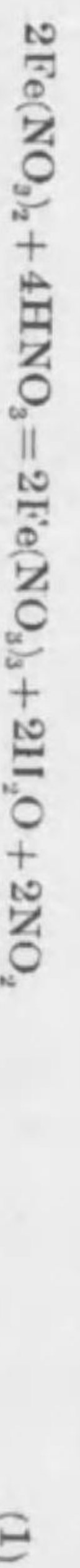
加ふれば第一硫酸鐵は過滿俺酸加里に依て酸化せられ第二硫酸鐵を生ず其の反應は次の如し



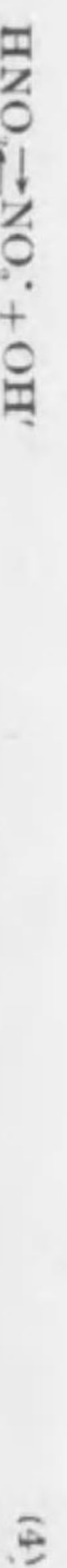
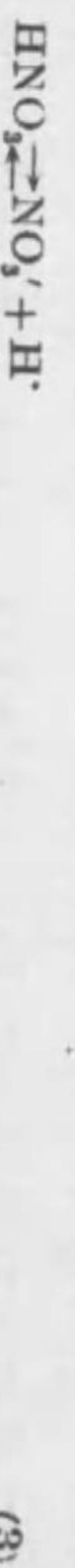
之を「イオン」方程式を以て示せば左の如し



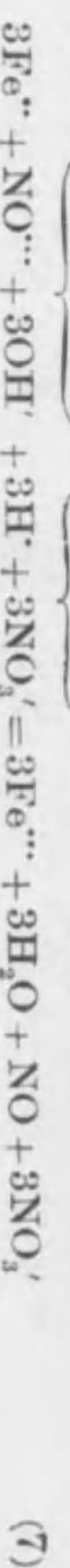
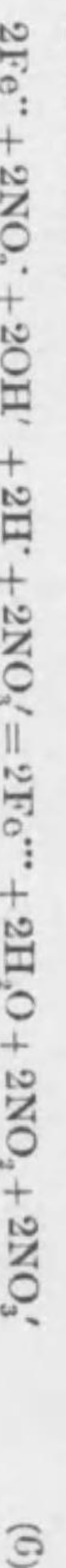
右の變化に於て第一鐵「イオン」は第二鐵「イオン」に酸化し同時に過滿俺酸「イオン」中の滿俺は其の電荷數を減じて二價の滿俺「イオン」に變ず。第一鐵「イオン」が硝酸に依て第二鐵「イオン」に酸化せらるる反應に就て述べんに



右の反應に於て硝酸の酸化作用を驗するに硝酸は次の如く三様の電離を起すものとすれば



(1) 及び (2) 式の反應は次の如く書くを得



(6) 及び (7) 式に依て硝酸の酸化作用の有様を能く知る事を得べし。非金屬元素が酸素と共に陰「イオン」を作り酸素の數を増減して酸化或は還元をなす事あり例へば

次亞鹽素酸「イオン」,  $\text{ClO}^-$ , 鹽素酸「イオン」,  $\text{ClO}_2^-$

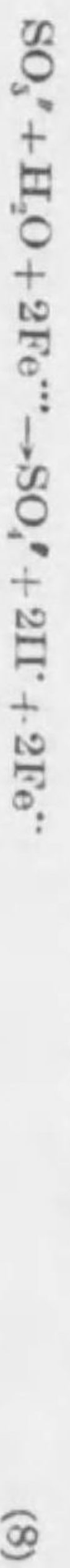
過鹽素酸「イオン」,  $\text{ClO}_4^-$

亞硝酸「イオン」,  $\text{NO}_2^-$ , 硝酸「イオン」,  $\text{NO}_3^-$

亞硫酸「イオン」,  $\text{SO}_3^{2-}$ , 硫酸「イオン」,  $\text{SO}_4^{2-}$

此の場合に酸素の含有量少なき「イオン」は水の作用を伴ひて酸素の多き「イオン」に酸化す、例へば亞硫酸「イオン」に第二鐵「イオン」を作用せしむれば次式に示

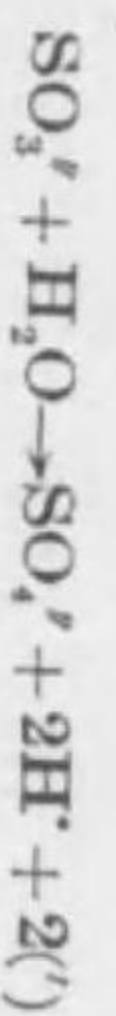
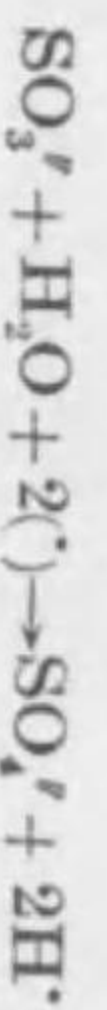
す反應に依り亞硫酸「イオン」は酸化して硫酸「イオン」を生ず



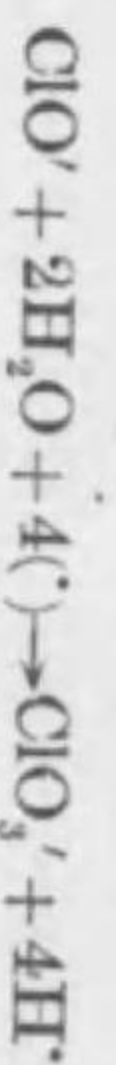
又亞硫酸「イオン」に沃素を作用せしむれば沃素の酸化作用に依て硫酸「イオン」を生ず左の如し



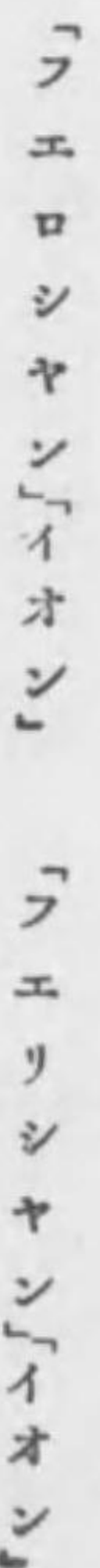
一般に(8)及び(9)式は次の如き「イオン」方程式を以て表はす事を得



同様に鹽素と酸素とよりなる陰「イオン」の場合も次の如く表はす事を得



又錯「イオン」が其の電荷數を變ずる場合にも酸化及び還元の現象を生ずたの如し



酸化



還元



酸化



還元

凡て鹽類は陽電を負ふ物質と陰電を負ふ物質とが互に等しき電荷數を以て結合す、例へば第二鹽化鐵は三陽電荷を負ふべき第二鐵「イオン」の一原子と一陰電荷を負ふべき鹽素「イオン」の三原子との結合よりなるを以て次式を満足すべし



故に  $3 \times 1 - 1 \times 3 = 0$

右の理由に依り非金屬と酸素とが結合して作る陰「イオン」又は錯「イオン」に於ては陽電を負ふべき物質の電荷數と陰電を負ふべき物質の電荷數の差は其

の「イオン」の有する電荷數に等しからざる可からず例へば硝酸「イオン」 $\text{NO}_3^-$ に於て窒素の負ふべき電荷數を  $n$  とすれば

$$n - 3 \times 2 = -1$$

故に

$$n = +5$$

同様に亞硝酸「イオン」 $\text{NO}_2^-$ に於ける窒素の負ふべき電荷數を  $n$  とすれば

$$n - 2 \times 2 = -1$$

故に

$$n = +3$$

即ち硝酸「イオン」に於ける窒素の電荷は五價にして亞硝酸「イオン」に於ける窒素の電荷は三價なり

之と同様に亞硫酸「イオン」に於ける硫黄の電荷は四價にして硫酸「イオン」に於ける硫黄の電荷は六價なり。

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  に於ける鹽素の電荷數は夫々

$$-1 + 1 + 5 + 7$$

にして  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_3^-$  に於ける滿俺の電荷數は夫々六價及び七價なるが如し。

## 第二章 化學分析操作に必要な各種々の原理

### 第一節 重量分析及び容量分析

重量分析に於ては定量すべき物質を化學上既知の成分を有し且つ能ふ限り水に不溶性の形として溶液より沈澱せしめ之を秤量して容易に求むる物質の分量を知る事を得而して重量分析は之を行ふ手段に依て直接分析法及び間接分析法に分つ。

直接分析法に於ては例へば鹽化「バリウム」中の「バリウム」を定量せんとすれば秤量したる試料  $a$  瓦を水に溶解し硫酸を加へて硫酸「バリウム」の沈澱を生ぜしめ之を集めて秤量し  $p$  瓦を得たりとす然る時は  $a$  瓦の鹽化「バリウム」中に在る「バリウム」の量  $s$  は次式に依て得らる



重量分析  
Gewichts-  
analyse

直接分析  
Direct-  
analyse

即ち

$$s = \frac{\text{Ba}}{\text{BaSO}_4} \cdot p$$

「バリウムの百分率を  $x$  とすれば次式に依て  $x$  の値を得

$$x = \frac{100 \cdot s}{a} = \frac{100 \cdot \text{Ba}}{\text{BaSO}_4} \cdot \frac{p}{a} = \frac{100 \times 137.4}{233} \cdot \frac{p}{a}$$

間接分析法に於ては例へば鹽化曹達と鹽化加里の混合物を分析して「ナトリウム」及び「カリウム」の分量を定めんとすれば試料  $a$  瓦を水に溶解し硝酸銀の溶液を加へて鹽素「イオン」を悉く鹽化銀として沈澱せしめ之を秤量して  $p$  瓦を得たりとす、今最初試料中に在る鹽化曹達及び鹽化加里の量を夫々  $x$  及び  $y$  とし、 $x$  中の鹽素と化合して生ずる鹽化銀の量を  $\alpha$  とし、 $y$  中の鹽素と化合して生ずる鹽化銀の量を  $\beta$  とすれば

間接分析  
Indirekt  
Analyse



$$x + y = a$$



$$\alpha + \beta = p$$

(1)

(2)

而して  $\text{NaCl} : \text{AgCl} = x : \alpha$

$\text{KCl} : \text{AgCl} = y : \beta$

故に  $\alpha = \frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}} \cdot x$

$\beta = \frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}} \cdot y$

$\frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}}$  及び  $\frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}}$  は既知數なるを以て夫々  $m$  及び  $n$  を以て表はせば

$$x + y = a$$

(3)

$$mx + ny = p$$

(4)

(3) 及び (4) 式より  $x$  及び  $y$  の値を求むれば

$$x = \frac{p - na}{m - n}$$

(5)

$$y = a - x$$

(6)

(5) (6) 兩式より鹽化曹達及び鹽化加里の量を計算する事を得、右に述べたる法は一見甚だ良法の如くなれども實際に於ては多くの注意を要し或る場合には全く用ひ能はざる事あり、今方程式 (5) を次の如く書き替ふ

$$x = \frac{1}{m - n} \cdot p - \frac{n}{m - n} \cdot a = A \cdot p - B \cdot a$$

(7)

上式に於て若し係數 A 及び B が大なる數を與ふる時には P 及び a を求むる實驗の誤差が僅少なりとも x の値に影響する所大なり故に A 及び B の値が少なる場合に於てのみ正確なる結果を與ふるなり、即ち鹽化曹達と鹽化加里の場合には (7) 式は次の如し

$$x = 1.8737p - 3.6314a$$

即ち A 及び B の値は比較的少なるを以て右の法を行ひて満足なる結果を得れども硫酸曹達と硫酸加里の場合に於ては (7) 式は次の如し

$$x = 21.5054p - 25.1312a$$

容量分析  
Mass-  
analysis

即ち A 及び B の値は比較的大なるを以て正確なる結果を得る能はず  
重量分析は其の操作複雑にして之を行ふに多くの手数と時間とを要すれども容量分析に於ては其の操作甚だ簡單にして手数を要する事少なく且つ正確なる結果を得るを以て學問上の分析は勿論工藝上の分析に向て多く用ひらる、而して其の原理とする所は水の一定量中に試薬の一定量を有する標準溶液を以て分析せんとする物質の溶液を滴定し爰に或る特種の反應を惹起

せしめ其際要する標準溶液の容量より容易に物質の量を定むる事を得、例へば今不純なる苛性曹達中に在る NaOH の量を定めんとすれば試料 a 瓦を水に溶解し「メチルオレンジ」を指示薬として鹽酸の標準液を以て滴定し 5.0 cc を要したりとす、而して其の標準液 1 cc 中には HCl の a 瓦を含有するものとすれば試料 a 瓦を中和するに要する鹽酸の量は x 瓦なり、而して爰に起る化學的變化は次の如し



右の反應に依て試料中に含有する NaOH の百分率 x は次の如く容易に求むるを得

$$x = \frac{100 \cdot \text{NaOH}}{\text{HCl}} \cdot \frac{a}{a}$$

### 第二節 濾過及び沈澱の洗滌に關する原理

化學分析に於て溶液中に生じたる沈澱を其の母液より分つには石綿又は濾紙の如き多孔質の膜を通じて濾過するなり、其の膜の氣孔は液を通過すべく

充分大きく且つ沈澱を止むべく充分小ならざる可からず、今濾紙を漏斗の内側に敷き母液と共に沈澱を其の上に移注して液を濾過するに當り沈澱の粒の大小なる時には濾紙の目を塞ぎ濾過の速度を遲滞するのみならず沈澱は往々濾紙の目を通じて下に落つるを以て沈澱の粒の大小なる事は濾過の操作を行ふ際最も便宜なる所なり、又濾過の速度を速めんとすれば溶液を暖めて其の粘着度を減少せしめ又は漏斗の先端に長き硝子管を接続し或は適當なる装置に依て漏斗の下壓力を減少し其の目的を達するを得。

固體と液體とは單に濾過するのみにては完全に分つ事能はず兩者の間に起る毛細管現象に依て固體は常に液體を以て濕潤せらるる故に固體に附着する母液を全く除去する爲めに水を以て洗滌せざる可からず、爰に注意すべきは如何なる沈澱も理論上全く水に不溶なるものなきを以て不必要に過剰の洗滌水を使用するは反て沈澱を溶解する恐れあり

次に水を以て沈澱に附着する母液を洗滌する事に關する理論を述べんに假に沈澱と母液との間に何等の物理學的現象なきものとし $a$ を以て液を濾過

したる後尙ほ沈澱に附着する母液の量とし $m$ を各回毎に使用する洗滌水の量とすれば毎回漏斗中に入るべき液の量は $m+a$ なり、又水を以て洗滌せざる以前に沈澱に附着する溶質の濃度を $X_0$ とすれば溶質の量は $aX_0$ なり、又 $X_1$ を第一回の洗滌の後に沈澱に附着する溶質の濃度とすれば溶質の量は $aX_1$ にして

$$X_1 = \frac{a}{m+a} X_0$$

$$aX_1 = \frac{a}{m+a} \cdot aX_0$$

$X_2$ を第二回の洗滌後沈澱に附着する溶質の濃度とすれば溶質の量は $aX_2$ にして

$$X_2 = \frac{a}{m+a} X_1 = \left(\frac{a}{m+a}\right)^2 X_0$$

$$aX_2 = \left(\frac{a}{m+a}\right)^2 aX_0$$

一般に $n$ 回の洗滌後に於て沈澱と共に残る溶質の量 $aX_n$ は

$$aX_n = \left(\frac{a}{m+a}\right)^n aX_0 \quad (1)$$

(1)式に於て洗滌回数 $n$ を一定とすれば沈澱に附着して残る溶質の量 $aX_n$ は $\frac{a}{m+a}$ を小さくする程少量となる、即ち第一に洗滌水の量 $m$ を多量に用ひ第

二に濾過する際充分に液を排出して $\mu$ を小ならしむる事に依て最も有効に沈澱を洗滌する事を得、而して一回に多量の水を以て洗滌するよりも少量の水を以て數回洗滌するをよしとす。

上記の計算に於て始めに沈澱に附着する溶質の量を $\circ$ 一瓦とし洗滌に使用する一回の水の量  $m = 9c.c.$  とし濾過したる後沈澱に附着する液の量  $a = 1c.c.$  とすれば四回の洗滌後沈澱に附着して残る溶質の量  $x_4$  は次の如し

$$x_4 = \left( \frac{1}{9+1} \right)^4 \cdot 0.1 = 0.00001 \text{ g}$$

$\circ$ 一瓦は普通の天秤に感ぜざる程の少量なり故に右の如く洗滌法を行へば四回の洗滌に依て最早や充分に其の目的を達するを得るなり。

上述の計算法は不幸にして實際の場合と一致せず計算上四回の洗滌に依て得たる効果は實際に於て屢々十乃至二十回洗滌を行ふ事に依て初めて同一の目的を達す是れ右の計算に於ては一回の洗滌に依て溶質の十分の九を除き去したりとする假定が誤りを起す基にして其の原因は吸着の現象に歸するなり、吸着とは固體と液體との間の毛細管現象に由て起るものにして沈澱は

吸着の現象  
Adsorption  
Lumps-  
erhalten  
nicht

溶液中の溶質を包有す故に多くの場合に沈澱を洗滌する際一回の洗滌に依て洗ひ去られたる溶質の量は先の例に於ける如く多からず屢々沈澱と共に残る溶質の量は洗ひ去られたるものよりも遙かに多き事あり。

吸着せらるる溶質の量の多少は溶液の濃度、溶質の性質及び沈澱の形状に關す、即ち溶液が濃厚なれば吸着の現象甚だしく又アルカリ性溶液に於ては中性又は酸性溶液に於けるよりも甚だし、例へば分析に於て酸性溶液に於ける沈澱は容易に洗滌して酸を除去し得れども、アルカリ性溶液に於ける沈澱は洗滌してアルカリを除く事甚だ困難なるが如し、又沈澱の粒が結晶性にして其の大きさなる時には吸着の現象少なければ、粒の大きさ小なる時には甚だしく特に無定形又は膠質の沈澱に於て最も甚だし例へば鐵又はアルミニウム「イオン」を「カルシウム」又は「マグネシウム」「イオン」の存在に於て「アムモニウム」及び鹽化「アムモニウム」を以て水酸化物として沈澱せしむる時に恰も獸炭が色素を吸収する如く「カルシウム」又は「マグネシウム」鹽を吸着する爲めに得たる沈澱を一應洗滌したる後更に鹽酸に溶解し再び水酸化物として沈澱せしむ

る事鐵又は「アルミニウム」の定量法に於て屢々見る所なり。  
濾紙自らも溶質を吸着し特に「アルカリ」溶液に於て甚だしく洗滌を困難ならしむ。

### 第三節 結晶性沈澱粒の大きさを増大する事

化學分析に於て得たる沈澱を濾過する際沈澱粒の大きさが比較的大なる時には濾過の操作甚だ簡易にして容易に沈澱に吸着する溶質を洗滌除去する事を得へし、吾人の經驗に依れば温暖なる溶液より沈澱したる結晶性沈澱粒は寒冷なる溶液より沈澱したる粒に比して其の大きさ又細粒の沈澱も液中に温暖なる状態に於て永く浸漬すれば沈澱の粒の大きさを増大する事を知る即ち結晶性沈澱の細粒は右の處理法に依て漸時消失し大なる粒の沈澱を生ず特に浸漬する時の温度が高ければ一層速かに小粒は大粒に變ず、例へば硫酸「バリウム」又は「硝酸」カルシウム」の沈澱は生成後直ちに濾過すれば濾紙の目を通じて下に落つれども温暖なる母液中に暫時浸漬したる後濾過すれば

濾紙の目を通ずる事なく容易に母液と分つ事を得るなり。

オストワルド氏の實驗に依れば固体の溶媒に對する溶解度は温度の高低のみに關するものに非ずして溶媒と接觸する固体の粒の大きさにも關係す、フレット氏は石膏及び硫酸「バリウム」の粒の大小が水に對する溶解度に就て研究せり其法は之等の物質の大粒を以て豫め飽和せしめたる溶液中に同物質の細微粉末を入るる時には其の溶液の電氣傳導度は増加して細微粉末の更に溶解して溶液は過飽和の状態に在る事を知る、暫時にして傳導度は減少し數日の後遂に元の値に歸る、同氏は物質の粒の種々の大きさのものを以て上述の實驗をなし、得たる傳導度の増加を濃度の知られたる溶液の傳導度と比較する事に依て各大きさの粒に對する溶解度を測定せり、實驗の結果二五度に於て「リットル」中に二〇八五瓦の無水硫酸「カルシウム」を有する飽和溶液に硫酸「カルシウム」の細微粉末を加へて過飽和せしめたるに二四七六瓦に達し溶解度は一九%を増加せり、今硫酸「カルシウム」の粒を顯微鏡を以て見るに溶解度を増加せざる粒の最小限の大きさは  $24 \left( \frac{1}{1000} \text{ 耗} \right)$  にして溶解度を一九%



迄増加したる粒の大きさは  $0.3\mu$  なり

又硫酸「バリウム」に就て同様の實驗をなしたるに「リットル」中  $0.00229$  瓦を溶解する硫酸「バリウム」の粒の大きさは  $1.8\mu$  にして其の大きさは  $0.1\mu$  なるものは  $0.00415$  瓦を溶解し又出來得る丈に細粉したるものに在りては  $0.00618$  瓦を溶解す

右の實驗に依て粒の大きさが或る極限  $e$  よりも小なるものに在りては溶解度は通常のものよりも増加する事を知る、此の現象は一定の温度に於ける物質の溶解度は一定なりと云ふ法則に反する如く見ゆれども次の如く説明する事を得

今固體が其の飽和溶液と接觸する際に兩者の間に起る表面張力又は粘着力の如き力は固體の粒の大きさが或る極限  $e$  よりも大なる時には普通の飽和溶液を作れども若し其の飽和液に  $e$  よりも小なる粒を入るる時には粒着力の如き力は大粒に對するよりも大なる値を有するを以て溶液と固體との間の平衡は破れ再び平衡の状態に達せん爲めに微粒は溶解す、然る時には溶液は  $e$

より大なる粒に關して過飽和の状態となるを以て  $e$  よりも小なる粒より溶解したる物質は  $e$  よりも大なる粒として沈澱す。

上述の現象は實際に於て二つの場合を生ず、第一の場合には沈澱の粒が悉く  $e$  よりも小なるものを生ずる時にして溶液は通常の溶解度よりも多き過飽和の状態となりて沈澱を生ぜず然れども之を加熱すれば不安定なる平衡は破られ最初に  $e$  よりも小なる粒の沈澱を生ず例へば硫酸を以て鹽化「バリウム」の極めて稀薄なる溶液より硫酸「バリウム」の沈澱を生ずる場合には溶液は屢々澄明のまま永き間存在し後ち急に沈澱を生ず、又「チオ」硫酸曹達の溶液を鹽酸を以て分解する際に最初溶液は單に黄色を呈するに止まれども之を熱すれば急に硫黃の細末を析出す

第二の場合に於ては一部は  $e$  よりも大きく他の一部は  $e$  よりも小なる沈澱を生ずる場合に於て例へば中庸濃度の液より硫酸「バリウム」又は醋酸「カルシウム」の沈澱を生ずる時にして此の沈澱は母液中に永く浸漬すれば  $e$  よりも小なる粒は溶解し  $e$  よりも大なる粒として沈澱す、而して其の變化は冷状態に於

けるよりも温暖なる液中に於ける方遙に速かなり是れ溶解すべき粒の擴散速度が温暖なる程早きを以てなり。  
 熟練なる化學分析者が其の得たる結晶性沈澱を直ちに濾過分別する事なく温暖なる母液中に暫時浸漬する操作を行ふは細粒の沈澱を成るべく大きくし其の溶解度を減少すると共に母液の濾過及び沈澱の洗滌を容易ならしめんが爲めなり。

#### 第四節 膠質溶液及び膠質沈澱

亞砒酸の溶液に硫化水素を通ずれば溶液は橙黄色を呈し澄明の儘永く硫化水素を通ずるも沈澱を生ぜず然れども之に鹽酸又は他の電解物の溶液を加ふれば直ちに硫化砒素の沈澱を生ず又亞砒酸の溶液に豫め鹽酸を加へて硫化水素を通ずれば直ちに硫化砒素を析出す右の橙黄色の液は硫化砒素の極めて細微なる粒を保有するものにして膠質溶液と稱す。  
 化學分析に於て屢々無定形膠質の沈澱を得る事あり例へば鐵、アルミニウム、

膠質溶液  
in  
Kolloid-  
Lösung

膠質沈澱  
Kolloid-  
nied-  
er-  
schlag

「クロム」及び「ニッケル」等の水酸化物又は多くの金屬の硫化物及び硅酸は膠質沈澱の例にして之等は吸着の現象甚だしく沈澱の中に包有する溶質を洗滌に依て除去する事極めて困難なり且つ濾過に際して濾紙の目を塞ぐを以て濾過の速度は甚だしく緩徐となる特に「ニッケル」鹽を苛性加里に依て水酸化「ニッケル」として沈澱せしめたるものは吸着の現象の爲めに恰も沈澱と「アルカリ」が水に不溶なる化合物を作るかの如く如何に能く水を以て洗滌するも「アルカリ」の最後の痕跡を除去する事能はず。

膠質沈澱の多くは水と接觸すれば水は沈澱の細粒を包有して膠質溶液となり其の細粒は濾過すれば濾紙の目を通じて下に出づ然れども其の溶液に酸又は鹽を加ふれば溶液中に包有せらるる細粒は析出し沈澱は濾過するも濾紙の目を通ぜざる稠密なる形に變ず通常分析に於て沈澱を生ぜしむる場合には沈澱剤の稍々過剰を用ふるを以て膠質沈澱は沈澱剤の溶液と接觸し爲めに膠質溶液を生成せざれども沈澱を水を以て洗滌する場合には沈澱と接觸する溶液の濃度は漸時稀薄となり従て膠質溶液を作る傾向を増加し遂に

沈澱は水と膠質溶液を作り濾紙の目を通じて濾過液中に入り爰に溶液に接して再び沈澱を生ずるを以て恰も沈澱が濾紙の目を通じて落つる如き觀を呈す、之を以て實際分析に於ては膠質沈澱の洗滌に際し其の多少を失ふは避くべからざる事なり、故に膠質溶液の生成の理を考究し其の生成を打ち破る事は屢々起る金屬の水酸化物及び硫化物の定量分析に於て大に必要なる事なり。

物理學上より見るに膠質沈澱の分子の大きさは結晶質沈澱の分子の大きさに比して遙かに小さく後者に在りては其の最も小なるものと雖も其の大きさ $\left(\frac{1}{1000} \mu\text{E}\right)$ 位なれども膠質溶液中に在るものは其の大きさ $\left(\frac{1}{1000000} \mu\text{E}\right)$ 位なるものあり通常の顯微鏡を以て見るを得ず。

膠質溶液を常溫に於て水分を去る時には膠質の性質に依て二種の物質を得、第一種のもは其の質脆弱にして之に水を加ふるも再び膠質溶液とならざるものにして銅、砒素、水銀の硫化物及び硅酸、陶土等は此種に屬す、第二種のもは水分を去りたる殘塊は光澤を有する彈性體にして水と接觸して再び膠

質溶液となるものにして之に屬するものは有機物質に多けれども亦鐵、クロムの水酸化物は此種に屬す。

膠質物質の多くは之を加熱する事に依て膠質状態を打ち破る事を得、陶土の細粒が水に包有せられて混濁を呈するものは之を沈下清澄せしむるに百度に於ては十五度に於けるよりも二十倍早く目的を達するを得、又多くの金屬の硫化物特に硫化滿侖、硫化亞鉛、硫化ニッケルの如きものは煮沸溶液より沈澱せしむれば沈澱は膠質状態とならず塊状のものを生ず、又硅酸の膠質沈澱は百度以上に熱して數時間保てば最早水に溶解せざるのみならず稀薄なる酸にも溶解せざるに至る、同様に鐵、アルミニウム、クロムの膠質水酸化物も稍々高温に保つ時には結晶様の酸化物に變じ再び水と膠質溶液を作らず其の粒の大き増大し吸着の現象甚だ少なく之等の沈澱を生ずる際に包有したる「アルカリ」を容易に洗滌除去する事を得、「ニッケル」及び「コバルト」の水酸化物は之を灼熱したる後に於ても尙ほ「アルカリ」を包有するを以て全く之を除去せんには水素瓦斯の通流の下に高温に於て金屬状態に還元せざる可からず。

膠質溶液は斯く温度を高むるか或は電解物を加ふる事に依て膠質状態を打破する事を得れども亦或る場合には「アルコール」を加へ又は電流を通ずる事に依て其の目的を達する事を得而して通常重量分析に於て膠質沈澱を洗滌するには水を以て洗滌すれば膠質溶液を作りて沈澱の喪失を來すを以て後に沈澱を灼熱する事に依て容易に揮發除去し得べき電解物の溶液を以て洗滌するをよしとす即ち醋酸及び「アムモニウム」鹽は此の目的に向て屢々用ひらる。又「カルシウム」の存在に於て溶液より苛性「アルカリ」に依て沈澱せしめたる鐵又は滿俺の水酸化物は之を分ち取りたる後酸に溶解し「アンモニア」を以て再び水酸化物として沈澱せしむるは最初沈澱中に包有したる「カルシウム」鹽を「アムモニウム」鹽に依て置換し灼熱に依て容易に揮發除去し得るを以てなり。

### 第五節 物體の秤量に就て

定量分析に於て天秤を用ひて物體の重量を精密に秤量するは最も必要なる

直接秤量  
Direkt-  
wägung

置換秤量  
Methode  
der  
Substitu-  
tion

を以て次に秤量法に就て述べるに通常秤量法を分ちて三種とす直接秤量法、置換秤量法及び轉換秤量法之れなり。

第一 直接秤量法に於ては物體を天秤の左方の秤皿上に置き右方の秤皿上に分銅を置いて釣合はしめて秤量す此法は最も簡單なるを以て通常用ひら

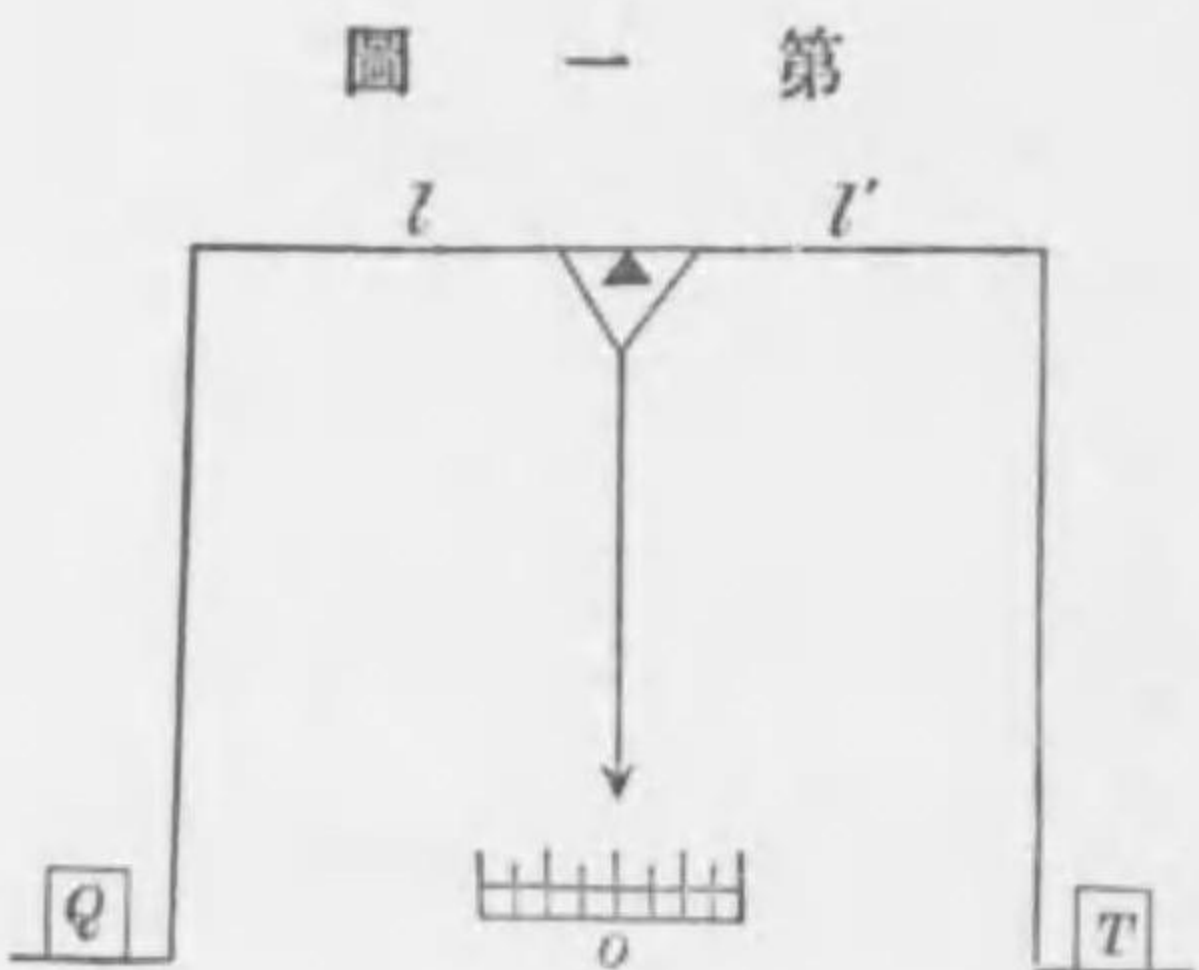
れども若し左右秤桿の長さを異にする時は分銅の重量は物體の眞の重量を示さず

第二 置換秤量法に於ては左右秤桿の長さの差異に關係なく物體の眞の重量を求むる事を得其

の法は第一圖に示す如く物體Qを左方の秤皿上に置き右方の秤皿上にはTなる重量を置いて天秤を釣合はしめ次にQを取り去り其の代りに分銅Pを置いて再び釣合はしめ秤桿の左右の長さを夫々l及びl'とすれば

$$Ql = Tl'$$

第一の釣合に於て



第一圖

第二の釣合に於て

$$P_1 = Q_1 l'$$

$$Q_1 = P_1$$

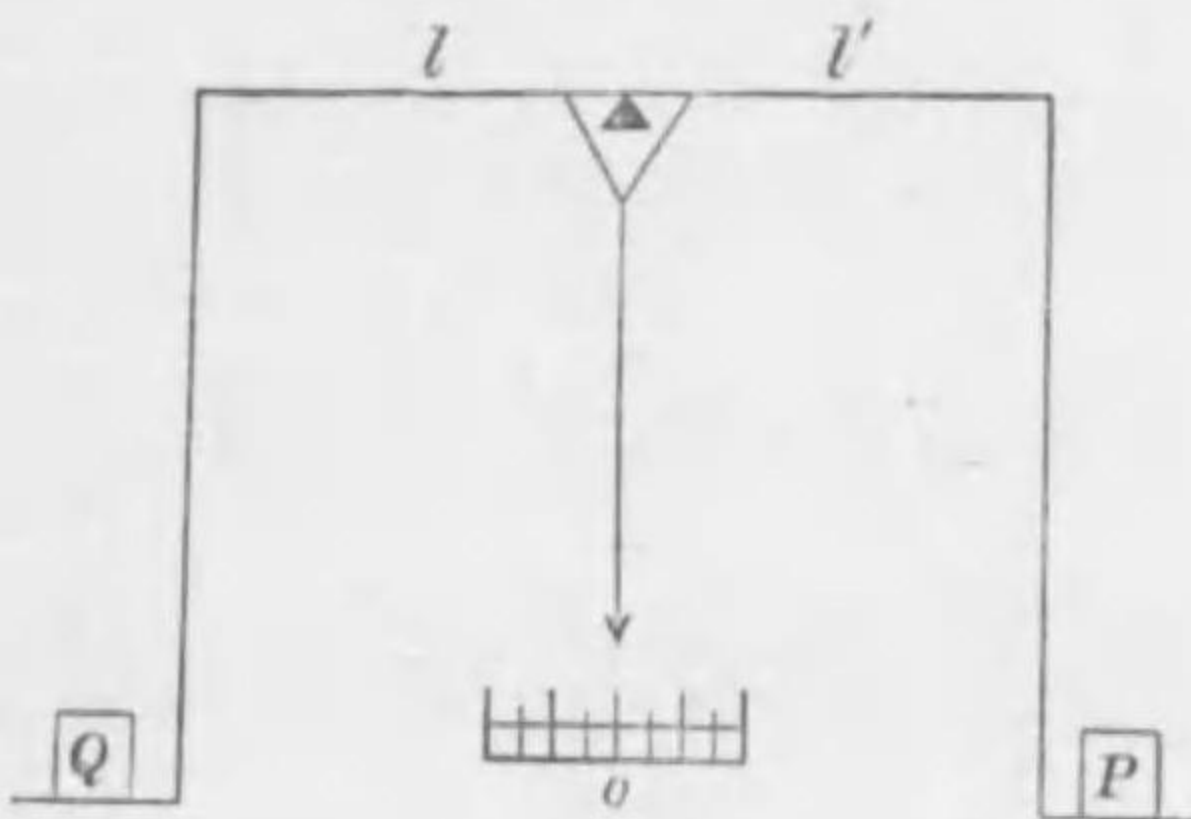
依て

$$Q = P$$

之に依て秤桿の左右長さ不等の際に於て分銅の重量Pは物體Qの眞の重量を示す

法轉換秤量  
Methode  
der  
Umkehr-  
ung

第二圖



第三 轉換秤量法に於ては置換秤量法と同様に天秤の左右秤桿の長さを異にする場合に物體の眞の重量を求むる事を得、即ち第二圖に示す如く左方の秤皿に物體Qを置き右方の秤皿に分銅Pを置いて釣合はしめ次に第三圖に示す如く物體を右方の秤皿に轉置し左方の秤皿に分銅P<sub>1</sub>を置きて釣合はしむ然る時は第一の秤量に於て

$$Q_1 = P_1 l'$$

等二の秤量に於て

$$Q_1 l' = P_1 l$$

上二式より  $Q_1 l' = P_1 l$

依て  $Q_1 = P_1 \frac{l}{l'}$

故に  $Q = \sqrt{P P_1}$

$\sqrt{P P_1}$  なるも大差なきを以て  $Q = \frac{P + P_1}{2}$

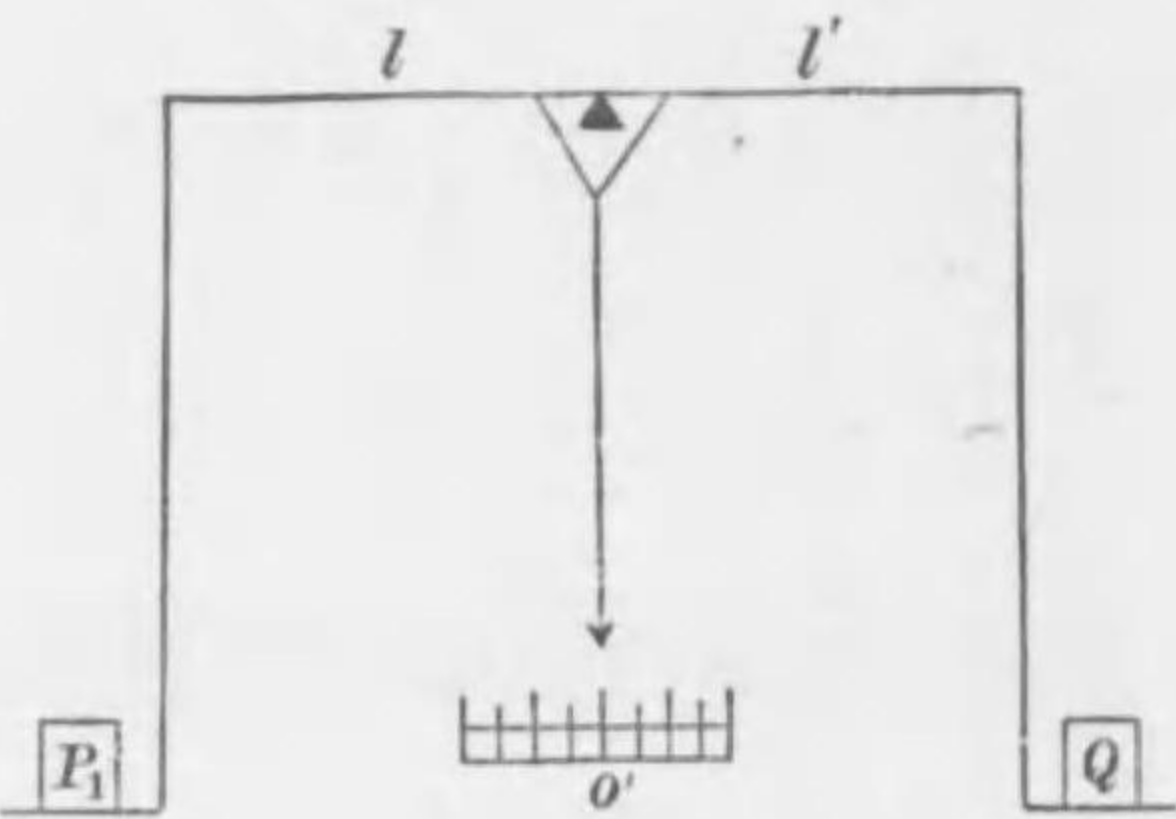
右の秤量法に依て左右秤桿の長さの差異に關せず物體の正しき重量を求め得べし然れども物體の眞の重量を求めんとすれば次に示す第四及び第五の校正を要す

第四 空氣の密度に對する校正 空氣中に於て秤量したる物體の重量は之

と同容の空氣の重量丈け輕し故に物體眞の重量を求めんとすれば空氣の密度に對する校正を必要とす

P<sub>0</sub>を眞空中に於て秤量したる物體の眞の重量とし

第三圖



P を空氣中に於て秤量したる物體の重量とし  
λ を秤量する時の溫度及び氣壓に於ける空氣の密度とし  
S を物體の密度とし  
S' を分銅の密度とす  
然る時は

$$P_0 - \frac{\lambda P_0}{S} = P - \frac{\lambda P}{S}$$

依て 
$$P_0 = P \cdot \frac{1 - \frac{\lambda}{S'}}{1 - \frac{\lambda}{S}}$$

上式の分母を「バイノミナル」定理に依て展開して計算すれば物體眞の重量 P<sub>0</sub> は左の如し

$$P_0 = P \left( 1 + \frac{\lambda}{S} - \frac{\lambda}{S'} \right)$$

上式に依て空氣中に於て秤量したる物體の重量を眞空中に於て秤量したる

眞の重量に換算する事を得

第五 分銅の校正

鍍金を施したる眞鍮の分銅は標準の分銅と比較して校正するか或は分銅の總和を百瓦と見て各分銅を校正するなり次に後者の校正法を述べんに通常一瓦以上の分銅は 50, 20, 10, 10', 5, 2, 1, 1', 1", 1''' 瓦の九種あり

今 50 + 20 + 10' + 10'' + 5 + 2 + 1' + 1'' + 1''' = 100g と假定し五〇瓦の分銅と他の分銅との和を轉換秤量法に依て比較すれば

左方の秤皿

右方の秤皿

I 50 = (20 + 10' + 10'' + 5 + 2 + 1' + 1'' + 1''') + r mg

II (20 + 10' + 10'' + 5 + 2 + 1' + 1'' + 1''') + 1mg = 50

然る時は

$$50 = (20 + 10' + 10'' + 5 + 2 + 1' + 1'' + 1''') + \frac{1}{2}(r + 1)$$

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

同様に 20 = (10' + 10'') + B (1)

同様に 10'' = 10'' + C (3)

同様に  $5+2+1'+1''+1'''=10'$  + D (4)  
 A, B, C, D は正又は負を表はす數にして匙を以て表はす而して分銅の總和と百瓦と見たるを以て其の十分の一を  $10''$  瓦を以て表はし  $10'$  の分銅との差を S とすれば

- |                        |                                   |     |
|------------------------|-----------------------------------|-----|
| (3) (5) より             | $10' = 10'' - S$                  | (5) |
| (4) (5) より             | $10' = 10'' - S + C$              | (6) |
| (4) (5) より             | $5+2+1'+1''+1''' = 10'' - S + D$  | (7) |
| (2) (5) (6) より         | $20 = 20'' - 2S + B + C$          | (8) |
| (1) (8) (5) (6) (7) より | $50 = 50'' - 5S + A + B + 2C + D$ | (9) |

$$50+20+10'+10''+5+2+1'+1''+1'''=1000-10S+A+2B+4C+2D$$

或は  $S = \frac{1}{10}(A+2B+4C+2D)$

S の値を (5) (6) (7) (8) (9) 式に代入して  $50, 20, 10', 10''$  瓦の分銅の重量を校正する事を得五瓦以下の分銅も同様に校正法を行ふを得べし

### 第六節 目盛フラスコに目盛を施す事

容量分析に於て容積を秤るに用ふる目盛フラスコは重量分析に於ける天秤及び分銅に相當するものなれば分析上正確なる結果を得んには正しく目盛したるものならざる可からず今日民間に於て使用する目盛フラスコは規定の檢定を経たるものに非ざれば使用し得ざる様規定しあれども尙ほ之を使用するに先立ち自ら一應檢定せざるべからず。

容積の標準としては「リートル」を取る「リートル」とは水の最大密度を有する溫度即ち攝氏四度に於ける水一匁の占むる容積を云ふ又標準溫度としては攝氏十五度を取る故に眞の「リートル」を目盛フラスコに印さんとすれば十五度の溫度を有する目盛フラスコに四度の水を入れて眞空中に於て一匁だけ秤量したる所に標線を施すべきなり是れ實際に行ひ得べからざる事なるを以て計算に依て行ふなり今目盛フラスコに眞の「リートル」を標印するには次の三項に就て考へざるべからず

標準容積  
Normal-  
volume  
標準溫度  
Normal-  
temperature

- 一 水の膨脹
- 二 目盛「フラスコ」の硝子の膨脹
- 三 空氣の密度に對する秤量上の校正
- 第一 水の膨脹 水は四度に於て最大密度を有するを以て此時の密度を一とすれば他の溫度に於ける水の密度は第一表に示す如し

第一表 溫度に於ける水の密度

水の溫度	密度	水の溫度	密度
14	0.999271	27	0.996538
15	9126	28	6258
16	8969	29	5969
17	8800	30	5672
17.35	8737	31	5366
18	8621	32	5052
19	8430	33	4728
20	8229	34	4397
21	8017	35	4058
22	7795	36	3711
23	7563	37	3356
24	7321	38	2993
25	7069	39	2922
26	6808	40	2244

種々の

水の溫度	密度
0°	0.999867
1	9926
2	9968
3	9992
4	1.000000
5	0.999992
6	9968
7	9929
8	9876
9	9808
10	9727
11	9632
12	9524
13	9404

第二 目盛「フラスコ」の硝子の膨脹

$V_t$  を  $t$  度に於ける「フラスコ」の容積とし

$V_{15}$  を標準溫度十五度に於ける「フラスコ」の容積とし

$\alpha$  を硝子の立方膨脹係數とすれば

$$V_t = V_{15}(1 + \alpha(t - 15)) \quad (1)$$

第三 空氣の密度に對する秤量上の校正 空氣中に於て秤量したる水の重量  $P$  と眞空中に於て秤量したる水の重量  $P_0$  との關係は第二章第五節に述べたる如く

$$P_0 = P \left( 1 + \frac{\lambda}{S} - \frac{\lambda}{S'} \right) \quad (2)$$

今眞空中に於ける重量  $P_0$  は  $t$  度に於ける容積  $V_t$  と  $t$  度に於ける水の密度  $S$



との積に等し即ち

$$P_0 = V_0 S$$

(3)

(3)式に(1)及び(2)式を代入すれば

$$P \left( 1 + \frac{\lambda}{S} - \frac{\lambda}{S'} \right) = V_0 \left[ 1 + \alpha(t - 15) \right] S$$

$$P = \frac{V_0 [1 + \alpha(t - 15)]}{1 + \frac{\lambda}{S} - \frac{\lambda}{S'}} S$$

(4)

(4)式に依て水の重量P瓦を空氣中に於て置換秤量法に依て目盛「フラスコ」中に秤量して標線を施せば十五度に於て眞の「リットル」を示す例を擧ぐれば今日盛「フラスコ」に一七・三五度の水を以て「リットル」の容積を印さんとすれば第一表に依り一七・三五度に於ける水の密度Sは

$$S = 0.998737$$

(5)

眞鍮分銅の密度S'は

$$S' = 8.0$$

(6)

温度十五度、氣壓七百六十耗に於ける空氣の密度λは

$$\lambda = 0.001214$$

(7)

目盛「フラスコ」の硝子の立方膨脹係數αは

$$\alpha = 0.000027$$

(8)

標準温度十五度に於ける容積V<sub>0</sub>は「リットル」なるを以て(4)式に(5)(6)(7)(8)式を代入すれば

$$P = \frac{[1 + 0.000027 \times (17.35 - 15)] \times 0.998737}{1 + \frac{0.001214}{0.998737} - \frac{0.001214}{8.0}} = 997.74g$$

即ち上述の與へられたる状況の下に九九七七四瓦の水を置換秤量法に依て「フラスコ」に秤量し其の瓶頭に標線を施せば十五度に於ける正しき「リットル」の容積を與ふ而して右に得たるPの値は常に一〇〇〇瓦よりも少なる値を示すを以て實際に「リットル」の「フラスコ」を目盛せんには先づ天秤の左方の秤皿に「フラスコ」及び一〇〇〇瓦の分銅を置き右方の秤皿には他の重量を置きて釣合はしめ次に一〇〇〇瓦の分銅を去り其の代りに(1000-P)瓦の分

第 二 表  
水の温度  $t=5-25^{\circ}$  に於て 15,760 耗  
を標準としたる (1000-P) の値

.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
1340	1339	1338	1338	1338	1338	1338	1338	1338
1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1348
1352	1354	1356	1358	1360	1363	1366	1369	1372
1380	1384	1388	1392	1396	1400	1404	1408	1412
1421	1426	1431	1436	1442	1447	1452	1458	1464
1477	1483	1489	1496	1503	1510	1517	1524	1531
1547	1555	1563	1571	1579	1587	1595	1603	1611
1628	1637	1646	1655	1664	1673	1683	1693	1703
1723	1733	1743	1753	1764	1775	1786	1797	1808
1830	1841	1853	1865	1877	1889	1901	1913	1925
1949	1962	1975	1988	2001	2014	2027	2040	2053
2080	2094	2108	2122	2136	2150	2164	2178	2193
2223	2238	2253	2268	2283	2298	2313	2328	2344
2376	2392	2408	2424	2440	2457	2474	2491	2508
2542	2559	2576	2593	2610	2627	2645	2663	2681
2717	2735	2753	2771	2789	2807	2826	2845	2864
2902	2921	2940	2959	2978	2998	3018	3038	3058
3098	3118	3138	3158	3178	3199	3220	3241	3262
3304	3325	3346	3367	3388	3410	3432	3454	3476
3520	3542	3564	3586	3609	3632	3655	3678	3701
3747	3770	3793	3816	3839	3862	3886	3910	3934

銅を置き「フラスコ」に水を入れて釣合はしめ「フラスコ」の頸に於ける水の「メニスカス」の下點の部に標線を施せば十五度に於て眞の「リットル」を示す、故に水の種々の温度に於て (1000-P) 瓦の値を知るを便なりとす、第二表は水の種々の温度に於て十五度七百六十耗を標準としたる (1000-P) の値を聴を以て示したるものなり

次に空氣の密度は温度と壓力とに依て變化するを以て目盛を行ふ際に室の温度及び壓力が夫々十五度及び七百六十耗ならざる時には第二表に依て得たる (1000-P) の値を第三表を用ひて校正せざるべからず

第二表及び第三表の使用法を例を以て説明せん、今日盛せんとする時の温度十七度氣壓七百二十耗なる時には

第二表に依て  $1000-P = 2.208$

第三表に依て  $-0.4$

$$1000-P = 2.144g$$

二、一四四瓦は十七度七百二十耗に於ける (1000-P) の値なり

「モールの  
リットルの  
Molr-  
schles  
Liliter  
トの

第二章 化学分析操盤に必要な種々の原理

九九

故に 1000-2.144 = 997.856g の水を目盛「フラスコ」に入れて秤量すれば其の容積は十五度に於て眞の「リットル」を示す。  
上記眞の「リットル」を求むる計算は稍々複雑なるを以て瓦斯分析に用ふる器具を除き普通の滴定分析に用ふる器具に向ては屢々眞の「リットル」と少しく異なるモールの「リットル」を用ふ。モールの「リットル」とは一五度、一七五度又は二〇度を標準としたる水一庇を空气中に於て秤量したるものの容積を一「リットル」と定めたるものにしてモールの「リットル」と眞の「リットル」とを比較すれば一五度を標準としたるモールの「リットル」は眞の「リットル」の一〇〇一九

第 二 表  
温度 5°-25°, 氣 壓  
第二表に依て得

mm	700	710	720
t5°	-47	-32	-18
6	51	36	22
7	55	40	26
8	58	44	28
9	62	48	33
10	66	52	37
11	-70	-56	-41
12	74	60	45
13	77	63	49
14	81	67	53
15	85	71	57
16	-88	-74	-60
17	92	78	64
18	95	81	67
19	99	85	71
20	102	88	74
21	-105	-91	-78
22	109	95	81
23	112	98	85
24	116	102	88
25	119	105	92

三 表

700-790mm の版 園 内 に 於 て  
た る (1000-P) の 値 の 校 正 表

730	740	750	760	770	780	790
- 3	+11	+26	+41	+55	+70	+84
7	+ 7	+22	37	51	66	80
11	+ 3	+18	32	47	61	76
15	0	+18	28	43	57	72
19	- 4	+10	24	38	53	67
23	5	+ 6	20	34	49	63
-27	-12	+ 2	+16	+30	+45	+59
31	16	- 2	+12	26	41	55
34	20	- 6	+ 8	22	36	50
38	24	-10	+ 4	18	32	46
42	28	-14	0	14	28	42
-46	-32	-18	- 4	+10	+24	+38
50	36	22	- 8	+ 6	20	34
53	39	25	-11	+ 3	16	30
57	43	29	-15	- 1	12	26
61	47	33	-19	- 5	8	22
-64	-51	-37	-23	- 9	+ 4	+18
68	54	40	26	-13	+ 1	14
71	58	44	30	16	- 3	11
75	61	47	33	20	- 6	7
78	65	51	37	24	-10	3

t	.0
5	1341
6	1338
7	1350
8	1376
9	1417
10	1471
11	1539
12	1619
13	1713
14	1819
15	1937
16	2066
17	2208
18	2360
19	2525
20	2699
21	2883
22	3078
32	3283
24	3498
25	3724

第六節 目盛「フラスコ」に目盛を施す事

九八

「リットル」に當り又十七・五度を標準としたるモールの「リットル」は眞の「リットル」の一〇〇ニ三「リットル」に當る即ちモールの「リットル」は夫々一九及び二三〇。 丈け眞の「リットル」より大なり。

第四表は一五度一七・五度及び二〇度を標準としたるモールの「リットル」が種々の温度に於て與ふる水の重量を示すものにして例へば二五度の水を以て一五度を標準としたるモールの「リットル」を目盛「フラスコ」に標印せんとすれば第四表を用ひて九九八・二一二瓦を置換秤量法に依て秤量し「フラスコ」の頸に於ける水の「メニスカス」の下點の部に標線を施せば一五度に於て正しきモールの「リットル」を示す。

「リットル」の水の重量

度	20°
15	1000.763g
16	.634
17	.491
18	.339
19	.175
20	1000.000
21	999.816
22	.620
23	.414
24	.199
25	998.973
26	.739
27	.494
28	.240
29	997.978
30	.707

第四表

標準温度15°, 17.5°, 20°に於てモールの「リットル」が15°-30°の版圍内に於て有す

水の温度	標準温度	
	15°	17.5°
15	1000.000g.	1000.345g
16	999.871	.217
17	.728	.075
18	.576	999.023
19	.413	.760
20	.237	.584
21	.053	.400
22	998.858	.204
23	.652	998.999
24	.437	.783
25	.212	.558
26	997.977	.323
27	.733	.078
28	.479	997.825
29	.218	.563
30	996.946	.292

又目盛を施しある「フラスコ」の正確なるや否やを檢するには「フラスコ」に目盛迄水を満し置換秤量法に依て秤量し表に依て得たる重量と比較して其の差が一定の版圍内にあれば可なり其の許すべき誤差の版圍は次の如し

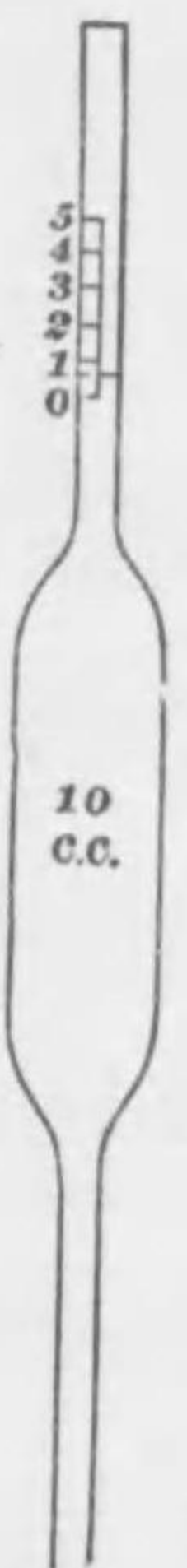
内容	1000	500	250	100 c.c.
許すべき誤差	0.25	0.14	0.11	0.08c.c.

流出目盛「フラスコ」に向ては右の誤差の二倍迄を許すものとす

第七節 「ピペット」に目盛を施す事

「ピペット」に目盛を施す事に就て例を擧げて説明せんに今10c.c.の「ピペット」を二五度の水を以て一五度を標準としたるモールの「リットル」に依て目盛せん

第四圖



を張り0及び5印の所迄夫々水を吸ひ「ピリガー」に移して之を秤量す、別に第四表に依りて二五度に於ける10c.c.の水の重量を求め按分比例に依て10c.c.を印すべき部分を求むるなり例を擧ぐるに

- 5 印迄の水の重量 = 10.7859
- 0 印迄の水の重量 = 9.8496
- 0 及び5 印間の水の重量 = 0.9363

紙片の一區分間の水の重量

$$\frac{0.9363}{5} = 0.1873$$

第四表に依り二五度に於ける10c.c.の重量

$$= 9.9821$$

10c.c.の標線を印すべき紙片の區分數

$$\frac{9.9821 - 9.8496}{0.1873} = 0.7$$

即ち紙片の〇七分の所に標線を施せば一五度を標準としたるモールの10c.c.を示す。

又目盛を施しある「ピペット」を試験するには標線の所迄水を吸ひ之を「ピリガー」に移して秤量し第四表に依て得たる重量との差が一定の版圍内に在れば可なり其の版圍は次に示す如し

内容	50	25	10c.c.
許すべき誤差	0.05	0.025	0.02c.c.

「ピペット」は多く己に目盛しあるものなれば之に水を入れ5c.c.づつを秤量し第四表に依て求めたる重量との差を記録し置くものとす。

第八節 規定液の調製

規定液を調製するには物質の瓦等價量を一五度の水一リットルに溶解すべきなり然れども溶液の温度が一五度以上なる時に目盛「フラスコ」の標線まで水を満す時には温度が下降するに従て水の「メニスカス」は標線以下に來るを以て之を校正する爲めに第五表を用ふ。

第五表

於ける水及び規定液の容積の校正

N.HCl	N.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	N.NaOH
1.26	+2.00	+2.18
1.18	1.84	1.99
1.10	1.68	1.80
1.00	1.50	1.60
0.88	1.31	1.39
0.76	1.11	1.18
0.63	0.91	0.96
0.48	0.69	0.73
0.33	0.46	0.50
+0.17	+0.23	+0.25
0.00	0.00	0.00
-0.18	-0.25	-0.25
0.36	0.50	0.51
0.56	0.76	0.78
0.75	1.03	1.05
0.97	1.30	1.33
1.19	1.58	1.62
1.41	1.78	1.92
1.64	2.17	2.23
1.88	2.47	2.54
-2.14	-2.87	-2.85

標準温度 15° に

温度	水及び 規定液
5°	+0.60
6	0.60
7	0.59
8	0.56
9	0.52
10	0.46
11	0.40
12	0.33
13	0.22
14	+0.12
15	0.00
16	-0.13
17	0.27
18	0.42
19	0.59
20	0.76
21	0.95
22	1.04
23	1.35
24	1.56
25	-1.79

例へば一五度に於て目盛したる「フラスコ」に二五度の苛性曹達の一規定液を入るゝ時には温度が一五度に冷却すれば第五表に於て二・八五〇の「水」を加へざる可からず、又一九度に於ける苛性曹達の一規定液五〇〇を「水」を使用したりとすれば一五度に於て使用するべき容量は第五表に依りて次の結果を得

$$50 - \frac{1.05 \times 50}{1000} = 50 - 0.05 = 49.95 \text{ c.c.}$$

精密なる試験に於ては上記の校正を必要とす。

第九節 指示薬に関する理論及び其の應用

容量分析に於て酸定量及びアルカリ定量に用ひらるゝ主なる指示薬は「メチルオレンジ」、「リトマス」及び「フェノールフタレイン」の三種にして之等の指示薬が酸及びアルカリに遇ひて色の變化を起す理由に就てはスチーグリツ氏の「クロムフヨール」教規及びハンチ氏の分子内轉換の理論あれども最も簡單にして能く知られたるはオストワルド氏の「イオン」教規に基く説明なりとす。「イオン」教規に依れば「アルカリ」定量及び酸定量に用ふる指示薬は弱酸性或は弱鹽基性に屬する色素にして此物が溶液中に於て電離して生ずる「イオン」の色と電離せざる分子の色とは全く異なるものならざる可からず「メチルオレンジ」、「リトマス」及び「フェノールフタレイン」は共に弱酸性のものにして其の色の變化は次の如し

「メチルオレンジ」  
「リトマス」  
「フェノールフタレイン」

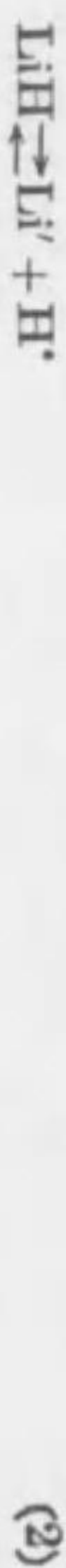
分子の色 「イオン」の色  
赤色 黄色  
赤色 青色  
無色 赤色

「メチルオレンジ」は濃厚なる水溶液中にては分子の色を呈して赤色なれども稀薄溶液に於ては「イオン」の色を表はして黄色なり即ち「メチルオレンジ」 $\text{MeH}$ は溶液中に於て電離して



赤色 黄色

溶液が濃厚なる時には黄色の  $\text{Me}^-$  は赤色の  $\text{MeOH}$  の多量に存する爲めに其の色を隠蔽せられ全體は赤色を呈すれども稀薄溶液に於ては  $\text{Me}^-$  「イオン」多きを以て全體は黄色を示す今此の黄色溶液に酸を加ふれば水素「イオン」の濃度を増加するを以て(1)式の平衡は破られ反應は左方に進み  $\text{MeOH}$  分子を増加するを以て色は赤變す次に此の溶液に「アルカリ」を加ふれば「アルカリ」より生ずる水素「イオン」は水素「イオン」と化合して水を作り爲めに水素「イオン」の濃度を減少するを以て反應は右方に進み  $\text{Me}^-$  「イオン」を増加し液は黄色に變ず。「リトマス」 $\text{LiH}$  も水溶液に於て次の如く電離して青色を呈す



赤色 青色

今此の溶液に酸を加ふれば液の青色は赤變し又アルカリを加ふれば再び青色に變ずる事「メチルオレンジ」の場合と全く同様なり。  
「フェノールフタレイン」 $\text{PhH}$ も溶液中に於て電離して



(5)

無色 赤色

となれども未だ  $\text{Ph}^-$  イオンの赤色を呈するに至らず之にアルカリを加ふれば(3)式の反應は右方に進み  $\text{Ph}^-$  イオンを増加する爲め液は赤色を示す。

上記三種の指示薬中電離度の最も多きもの即ち酸性度の最も強きものは「メチルオレンジ」にして最も弱きものは「フェノールフタレイン」にして「リトマス」は兩者の中間に位す故に「フェノールフタレイン」は酸及びアルカリに對して最も鋭敏にして弱酸、弱鹽基にも感じ「メチルオレンジ」は最も感じ鈍し

「メチルオレンジ」

第一「メチルオレンジ」は紫色の結晶體にして化學上「Paradimethylamino-azobenzol Sulfosäure  $\text{HSO}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{OH})_2$ 」にして其のアルカリ鹽は能く水に溶解して黄色を呈す而して「アルカリ」定量に使用する時には其の一瓦を「リ

トール」の水に溶解して其の一乃至二滴を滴定せんとする「アルカリ」溶液中に加へ淡黄色を呈するを度とす若し其の多量を使用して液の色が濃厚に過ぐれば黄色より赤色に變ずる色の變化は明瞭ならず又滴定は寒冷なる状態に於て行ふを良しとし温暖なる液中に在りては加水作用の爲めに色の變化は判明せず又滴定する溶液及び規定液は余り稀薄ならざるを良しとす次に「メチルオレンジ」の應用を擧ぐれば

(一) 弱鹽基例へば「アムモニア」、「アニリン」、「ピリヂン」の如きものを規定酸液を以て滴定する際用ひらる例へば「アムモニア」の溶液に「メチルオレンジ」を加ふれば「メチルオレンジ」「アムモニウム」 $\text{NH}_4\text{Me}$ なる鹽を生ず其の反應は次に示す如し



$\text{NH}_4\text{Me}$  は能く電離して「メチルオレンジ」イオンを生ず即ち



故に液は黄色を呈し之に酸の規定液を滴下すれば「アムモニア」の最後の少量



が存する迄溶液は黄色を示し遂に酸の僅かの過剰が來りて水素イオンを生ずれば、メチルオレンジは分子の形態となりて色は赤變す其の反應は次に示す如し



若し此際「フェノールフタレイン」を用ふれば加水作用の爲めに赤色の消失は「アムモニア」の全く中和せらるゝ以前に起るを以て不可なり即ち



なる反應は初めは「アムモニア」の過剰を有するを以て反應は右方に進み「 $\text{H}^+$ 」は電離して「 $\text{Ph}^+$ 」イオンの赤色を呈すれども酸を以て滴定する時には漸時「 $\text{NH}_4\text{OH}$ 」の濃度を減少し遂に「 $\text{NH}_4\text{Ph}$ 」は加水作用を受けて反應は左方に進み未だ全く「アムモニア」を中和せざるに先立ち電離せる「 $\text{Ph}^+$ 」の赤色は消失す。

(二)可溶性炭酸鹽、重炭酸曹達、硫化物、硅酸鹽、硼酸鹽、亞砒酸鹽及び一般に弱酸の鹽類を酸規定液を以て滴定する際に用らる即ち酸の規定液を之等鹽類の溶液に加ふる時に發生する炭酸、硫化水素等は「メチルオレンジ」に感ぜざるを以

て溶液は黄色の儘残り、弱酸に結合したる金屬が規定酸液に依て悉く規定酸の鹽類に變化したる後初めて液は赤色に變ず此際若し「リトマス」或は「フェノールフタレイン」を用ふる時は兩者共に發生する炭酸又は硫化水素に感ずるを以て煮沸して豫め炭酸を除去したる後に非ざれば用ふる事能はず

(三)鹽酸、硫酸、硝酸の如き強酸を「アルカリ」規定液を以て滴定する際に用ひらる、亞硫酸は次の反應を完了する時に「メチルオレンジ」は變色す



若し「フェノールフタレイン」を指示薬とすれば次式の反應の終點を示す



磷酸に對して「メチルオレンジ」は次の反應を完結する時に其の色を變ず



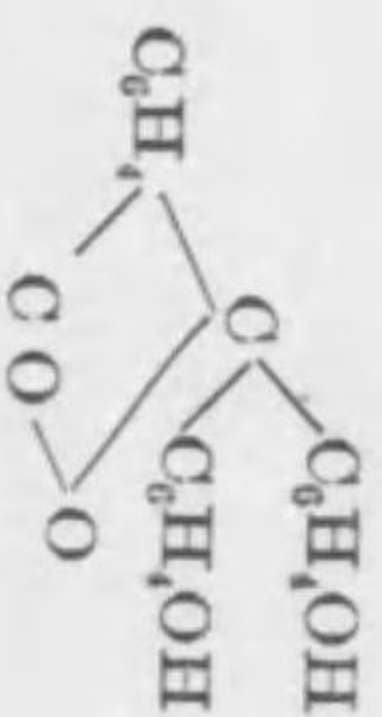
「フェノールフタレイン」を用ふれば反應は更に進みて次に示す反應の終點を示す



「メチルオレンジ」は亞硝酸の爲めに分解せらるるを以て其際には先づ「アルカリ」規定液の過剰を加へ然る後ち酸規定液を以て過剰の「アルカリ」を滴定せざるべからず。

(四) 苛性「アルカリ」、水酸化「カルシウム」、水酸化「バリウム」、水酸化「マグネシウム」を酸の規定液を以て滴定する際に使用せらる。

第二 「フェノールフタレイン」は白色結晶性の粉末にして水には溶解せざれども「アルコール」には能く溶解す其の化學的組成を示せば次の如し



「フェノールフタレイン」

指示薬としては其の一瓦を一〇〇ccの「アルコール」に溶解したるものの一乃至二滴を用ふ、而して稍々過剰を使用するも「メチルオレンジ」の場合に於ける如く有害ならず。

「フェノールフタレイン」の分子は無色なれども其の「イオン」は赤色を呈す故に

苛性加里に對して「フェノールフタレイン」加里  $\text{PhK}$  を作り此物は能く電離して「フェノールフタレイン」イオンを生ず即ち



右の反應は非常に鋭敏にして僅かの水酸「イオン」の爲めにも反應は右方に進み  $\text{Ph}^-$  「イオン」を生じて液は赤色を呈すれども亦  $\text{Ph}^-$  は炭酸、硫化水素の如き弱酸に依ても感じ次式に示す如く  $\text{PhH}$  を作りて赤色は消失す



「フェノールフタレイン」の應用は有機酸、無機酸、苛性「アルカリ」及び「アルカリ」土類金屬の水酸化物の滴定に用ひらるれども「アンモニア」又は其の鹽類の存在に於ては用ひられず。

「フェノールフタレイン」は炭酸の如き弱酸に感ずるを以て炭酸曹達を以て中和する際には



の終點を示す、但し此の變化は稀薄溶液に於て行ふか或は低温に於て行ふべ

さなり。

今炭酸曹達と苛性曹達の混合物を定量せんとすれば始めに「フェノールフタレイン」を指示薬として酸の規定液を以て滴定すれば上式の反應に依て炭酸曹達の半量及び苛性曹達を中和するに要する酸の容量を知る次に「メチルオレンジ」を加へて溶液中に在る重炭酸曹達を滴定し此際要する酸の容量の二倍は炭酸曹達の含有量に相當するものなり。

其他「フェノールフタレイン」を用ひて硅酸曹達、硫化曹達、アルミニウム酸曹達、クロム酸等の滴定は次式の反應を完結する時に其の終點を示す



第三「リトマス」は天然の色素にして其の化學上の組成は充分明らかならず「フェノールフタレイン」よりは酸性度強く其の應用としては有機酸、強無機酸、

苛性アルカリ、「アルカリ」土類金屬の水酸化物「アムモニア」等の滴定に際し指示薬として用ひらる。

### 第三章 陽「イオン」の特有なる化學的反應

#### 第一節 銀屬「イオン」の反應

銀屬「イオン」に屬するものは鉛、銀及び第一水銀の三種「イオン」にして溶液より稀薄なる鹽酸に依て不溶性鹽化物の白色沈澱を生ず

##### 第一 鉛「イオン」

鉛「イオン」は二價又は四價にして陽「イオン」の外に「 $\text{PbO}_2$ 」なる陰「イオン」を生ず苛性アルカリは鉛「イオン」に作用して白色水酸化鉛「 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 」の沈澱を生ず即ち



水酸化鉛は酸及び鹽基の兩性を有するを以て酸及び「アルカリ」の何れにも溶解す、酸に溶解する場合には「 $\text{Pb}^{2+}$ 」イオンを生じ「アルカリ」に溶解する時には「

鉛「イオン」  
Dilution

$\text{PbO}_2$  イオンを生ず其の反應は夫々次の如し



鹽酸又は鹽化物は鉛イオンに作用して鹽化鉛  $\text{PbCl}_2$  の白色沈澱を生ず其の變化は左の如し

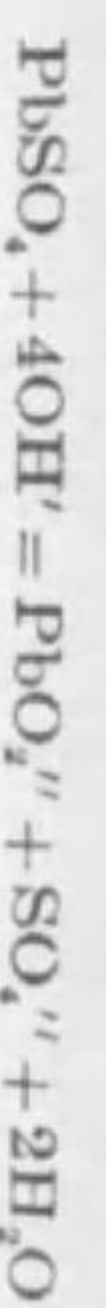


鹽化鉛は溶解度稍々大なるを以て温湯には可なり多量に溶解し冷却すれば針狀の結晶體となりて析出す。

硫酸は鉛イオンに作用して白色硫酸鉛  $\text{PbSO}_4$  を沈澱す即ち

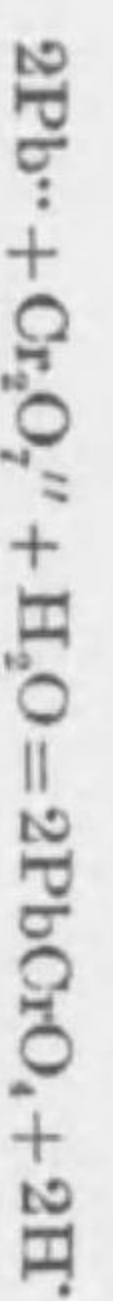


硫酸鉛は硝酸及び醋酸「アムモニウム」に溶解す是れ反應に由りて生ずる硝酸鉛及び醋酸鉛の溶解度大なるを以てなり又硫酸鉛は「アルカリ」及び酒石酸「アムモニウム」に溶解す「アルカリ」に溶解する反應は次の如く  $\text{PbO}_2$  を生ず即ち



酒石酸「アムモニウム」に溶解する場合には稍々複雑なる錯イオンを生ず是れ鉛イオンが「バリウム」イオンと異なる所にして硫酸「バリウム」は酒石酸「アムモニウム」に溶解せず。

「クロム」酸鹽及び重「クロム」酸鹽は共に鉛イオンに作用して黄色「クロム」酸鉛  $\text{PbCrO}_4$  の沈澱を生ず左の如し



右の反應に示す如く重「クロム」酸鹽を使用する場合には水素イオンを生ず而して「クロム」酸鉛は硫化鉛を除きたる他の不溶性鉛鹽の如く「アルカリ」に溶解して  $\text{PbO}_2$  を生ず。

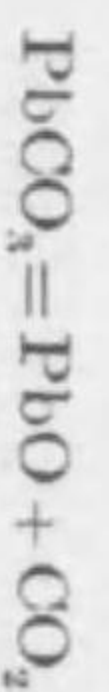
硫化水素を鉛イオンの溶液に通ずれば黑色硫化鉛  $\text{PbS}$  の沈澱を生ず其の變化は次の如し



鉛イオンの酸性溶液に硫化水素を通ずれば最初は赤色の  $\text{Pb}_2\text{SCl}_4$  又は  $\text{Pb}_3\text{SCl}_5$

なる組成を有する沈澱を生ずれども更に硫化水素を通ずれば悉くPbSに變ず

固體鉛鹽を炭酸曹達と共に木炭上に於て還元すれば次式に示す反應に依て金屬鉛を生ず



第二 銀「イオン」

銀「イオン」は一價にして其の「ハロゲン」化合物は水に不溶なり

苛性「アルカリ」及び「アムモニア」は銀「イオン」に作用して褐色酸化銀Ag<sub>2</sub>Oの沈澱を生ず其の變化は左の如し



酸化銀は鹽基性を有するを以て硝酸に容易に溶解すれども苛性「アルカリ」には溶解せず然れども「アムモニア」を作用せしむればAg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>なる錯「イオン」を

銀「イオン」  
Silver-Ion

生じて溶解す。

炭酸「アルカリ」は銀「イオン」に作用して炭酸銀Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の沈澱を生ず炭酸銀は硝酸、醋酸及び「アムモニア」に溶解す、酸に溶解する時の反應は次の如し

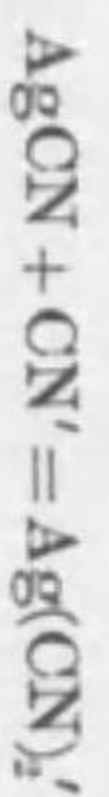


鹽酸は銀「イオン」に作用して鹽化銀の白色沈澱を生ず此の沈澱は日光に曝露すれば紫色に變じ硝酸には溶解せずれども「アムモニア」に能く溶解して次の如く錯「イオン」を生ず



右に得たる溶液を蒸發して「アムモニア」を揮發せしむるか或は酸を加へて溶液中の「アムモニア」の濃度を減少すれば再び鹽化銀の沈澱を生ず。

「シヤン」化加里「シヤ」化銀 AgCNの白色沈澱を生ず此の沈澱は試薬の過剰に溶解して錯「イオン」を生ず次の如し

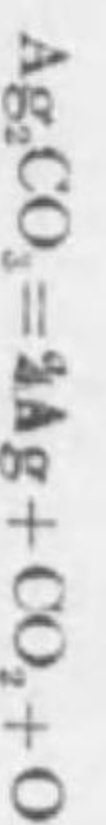


銀の「ハロゲン」化合物も亦「シヤン」化加里に溶解して錯「イオン」を生ず左の如し



硫化銀は溶解度少なるを以て「アムモニア」には溶解せざれども「シヤン化加里」の濃厚溶液には溶解し又濃厚硝酸と共に煮沸すれば溶解す。

**固體銀鹽**を炭酸曹達と共に還元すれば木炭の作用を借らずとも金屬銀を還元す其の變化は次の如し



### 第三 第一水銀「イオン」

第一水銀「イオン」は一價にして銀「イオン」の如く水に不溶なる「ハロゲン」化合物を生ず其の沈澱は「アムモニア」に溶解せず。

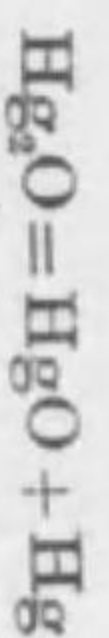
苛性「アルカリ」は第一水銀「イオン」に作用して黑色第一酸化水銀  $Hg_2O$  の沈澱を生ず次の如し



右の反應に依て得たる沈澱は稍々不安定なるを以て日光及び熱に依りて第

第一水銀  
「イオン」  
Mercurio-  
ion

二酸化水銀  $Hg_2O$  に變ず次に示す如し



「アムモニア」は第一水銀「イオン」に作用して苛性「アルカリ」と同様に黑色沈澱を生ずれども其の成分は次式に示す如く稍々複雑なるものなり



第一鹽化錫及び金屬銅を第一水銀鹽の溶液に加ふれば金屬水銀を還元析出す其の反應は次の如し



硫化水素を第一水銀「イオン」の溶液に通ずれば第二硫化水銀及び金屬水銀の混合物を沈澱す第二硫化水銀は硝酸には溶解せざれども王水に溶解す

## 第二節 銅屬「イオン」の反應

銅屬「イオン」に屬するものは第二水銀銅「カドミウム」及び蒼鉛の四種「イオン」に

して其の酸性溶液よりは硫化水素に依て左の硫化物を沈澱す

第二硫化水銀  $HgS$

硫化銅  $CuS$

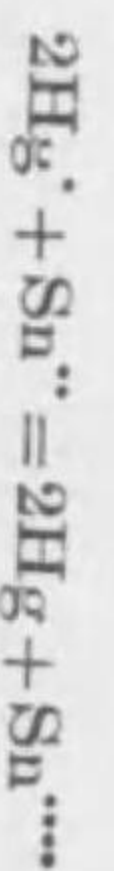
硫化「カドミウム」  $CdS$

硫化蒼鉛  $Pb_2S_3$

而して之等の硫化物は黄色硫化「アムモニウム」に溶解せず又第二硫化水銀を除き他の硫化物は硝酸に溶解す。

第一 第二水銀「イオン」

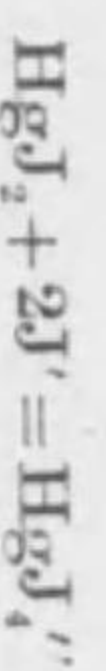
第一鹽化錫の溶液は第二水銀「イオン」に作用して之を第一水銀「イオン」に還元し更に進て金屬水銀を析出す其の反應を示す事次の如し



沃化加里は第二水銀「イオン」に作用して第二沃化水銀  $Hg_2Cl_2$  の赤色沈澱を生ず

第二水銀「イオン」  
Mercuric Ion

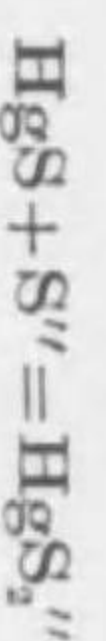
此物は試薬の過剰に依て錯「イオン」を作りて溶解す、次の如し



硫化水素を第二水銀「イオン」の酸性溶液に通ずれば最初は白色  $Hg_2S$  ( $NO_3$ )<sub>2</sub> なる組成を有する化合物を沈澱す而して過剰の硫化水素を通ずれば悉く第二硫化水銀  $HgS$  に變ず此の沈澱は硝酸には溶解せざれども王水には溶解す其の反應は左の如し



硫化水銀は「アルカリ」の存在に於て硫化加里の濃厚溶液に溶解して  $HgS_2^{2-}$  なる陰「イオン」を作る事次の如し



右に得たる溶液を水を以て稀釋すれば再び硫化水銀の沈澱を生ず其の變化は次に示す如し



第二 銅「イオン」

銅「イオン」は一價及び二價の二種あれども通常の状態に於ては第二銅「イオン」は第一銅「イオン」に比して遙かに安定なり次に第二銅「イオン」の反應を擧ぐ  
苛性アルカリは銅「イオン」に作用して水酸化銅の沈澱を生ず此物は母液と共に熱すれば酸化銅に變ず、又水酸化銅は「アルカリ」の存在に於て酒石酸「イオン」と共に錯「イオン」を生じて溶解す。

「アムモニア」は銅「イオン」に作用して青綠色の鹽基性水酸化銅の沈澱を生ず此の沈澱は「アムモニア」の過剰に溶解して  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$  なる錯「イオン」を生ず。

沃化加里は第二銅「イオン」に作用して第一沃化銅の沈澱を生ず其の反應は次の如し



(1)

右の反應は完全に行はれざるを以て溶液に亞硫酸を加へて方程式の右側に生ずる沃素を「イオン」の状態に變ぜしむ



然る時は(1)式の反應は右方に進み溶液より完全に銅「イオン」を折出せしむる

第二銅「イオン」  
Output-Ion

事を得

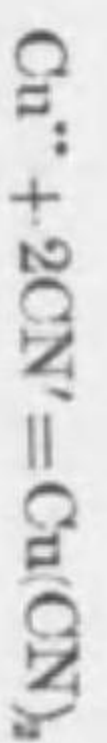
「ロダン」加里は第二銅「イオン」に作用して暗色第二「ロダン」銅の沈澱を生ずれども徐々に變化して白色第一「ロダン」銅  $\text{CuCN}_2$  を生ず其の反應は次の如し



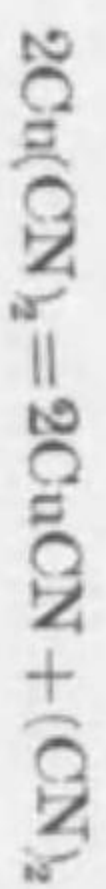
右に得たる溶液中に亞硫酸鹽を加ふれば反應は更に能く行はる即ち



「シヤン化加里」は第二銅「イオン」に作用して第二「シヤン化銅」 $\text{Cu}(\text{CN})_2$  の沈澱を生ず



右の反應に於て得たる第二「シヤン化銅」は分解して第一「シヤン化銅」 $\text{CuCN}$  に變ず即ち



第一「シヤン化銅」は過剰の「シヤン化加里」に溶解して  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  なる錯「イオン」を生じて溶解す其の反應は次に示す如し





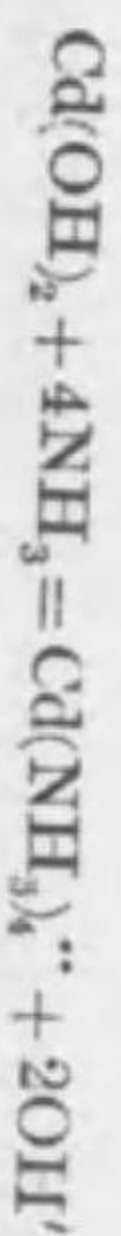
爰に生ずる錯イオンは安定にして鹽基性溶液に於ては全く銅イオンの反應を表はさず硫化水素に依て硫化銅の沈澱を生ぜず。

硫化水素を第二銅イオンの酸性溶液に通ずれば第二硫化銅の沈澱を生ずれども純粹には得られず第一硫化銅及び硫黄を混有す、此物を水素瓦斯の通流の下に灼熱すれば悉く第一硫化銅に變ず、第二硫化銅は黄色硫化アムモニウムには僅か溶解すれども硫化加里には全く溶解せず。

固體銅鹽は炭酸曹達と共に木炭上に熱すれば金屬銅に還元す

第三 「カドミウムイオン」

苛性アルカリ及びアムモニアは共に「カドミウムイオン」に作用して水酸化カドミウム  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  の沈澱を生ず、此物は過剰の「アムモニア」に溶解して次に示す錯イオンを作りて溶解す



「シヤン」化加里は「シヤン」化「カドミウム」  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  の白色沈澱を生ず、此物は「シヤン」

「カドミウム」イオン  
Cadmium-ion

化加里の過剰に依て錯イオンを生ず即ち



右の反應に於て得たる錯イオンは稍々不安定なるを以て次の如く電離して「カドミウムイオン」を生ず



故に溶液に硫化水素を通ずれば硫化「カドミウム」の沈澱を生ず、是れ銅の錯イオンと異なる所なり。

硫化水素は「カドミウム」イオンの酸性溶液より黄色硫化「カドミウム」の沈澱を生ず、此際溶液の酸性度強きに過ぐる時は褐色の沈澱を生ず、此物は酸に溶解し易きを以て結局酸性強き溶液よりは沈澱を生ぜず。

第四 蒼鉛「イオン」

蒼鉛イオンは多くは三價にして稀には五價なる事あり、而して蒼鉛の鹽類は加水作用を受け易く  $\text{Bi}^{3+}$  は  $\text{BiO}^+$  に變ず



蒼鉛「イオン」  
Bismuth-ion

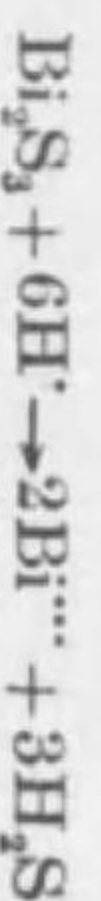
而して  $\text{BiO}^+$ 「イオン」を生ずべき鹽は水に溶解し難きを以て其の大部は沈澱す然れども酸を加へて水素「イオン」の濃度を増加すれば上式の反應は左方に進み  $\text{Bi}^{+++}$ 「イオン」を生じて溶解す、 $\text{BiO}^+$ 「イオン」は銀又は第一水銀「イオン」に酷似し其の鹽化物は水に溶解し難きのみならず日光に曝露して其の色を變ず。

蒼鉛「イオン」は「アムモニア」及び「シヤン」化加里と錯鹽を作らざる以て「アムモニア」に依て沈澱したる鹽基性鹽は過剰の「アムモニア」に溶解せず

亞錫酸「イオン」は蒼鉛「イオン」を還元して金屬蒼鉛を析出し同時に錫酸「イオン」 $\text{SnO}_3^{--}$ を生ず其の反應を示す事次の如し



硫化水素は蒼鉛の酸性溶液より褐色硫化蒼鉛  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  の沈澱を生ず此の沈澱は硝酸と共に熱すれば能く溶解す即ち



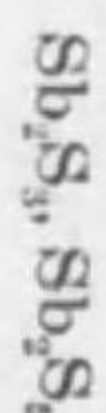
### 第三節 錫屬「イオン」の反應

錫屬「イオン」に屬するものは砒素「アンチモン」及び錫の三種「イオン」にして其の酸性溶液より硫化水素に依て硫化物を沈澱す

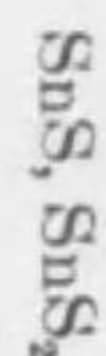
三及び五硫化砒素



三及び五硫化「アンチモン」

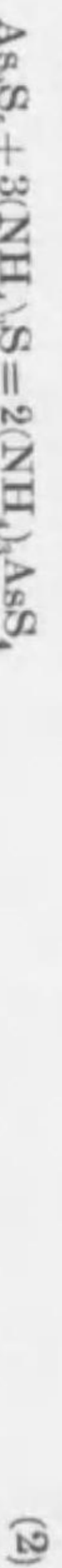


一及び二硫化錫

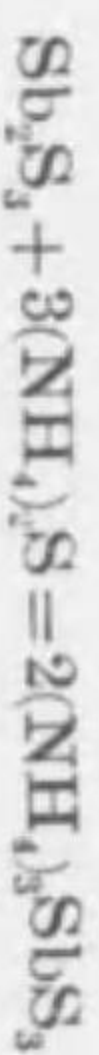


之等の硫化物は硫化曹達  $\text{Na}_2\text{S}$  無色硫化「アムモニウム」 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  及び黄色硫化「アムモニウム」 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$  ( $n > 1, n \leq 5$ ) に溶解す

今硫化砒素が無色硫化「アムモニウム」に溶解する反應は次の如く「チオ」亞砒酸又は「チオ」砒酸「アムモニウム」を生ず

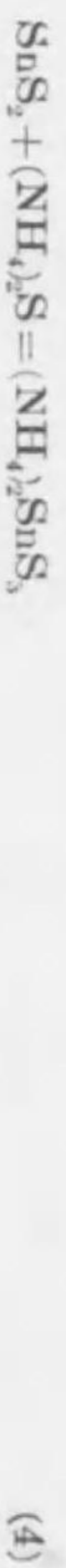


硫化「アンチモン」の硫化「アムモニウム」に溶解するは砒素の場合と同様に「チオ」亞「アンチモン」酸又は「チオ」アンチモン「酸」 $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_3$  を生ず次の如し

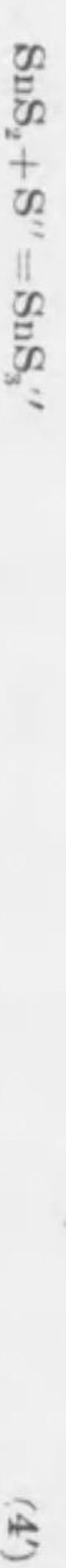
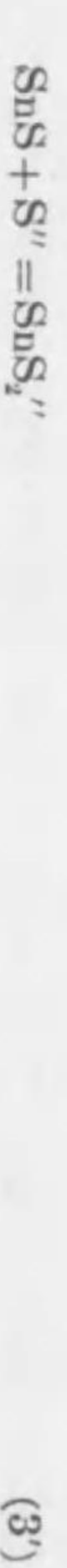
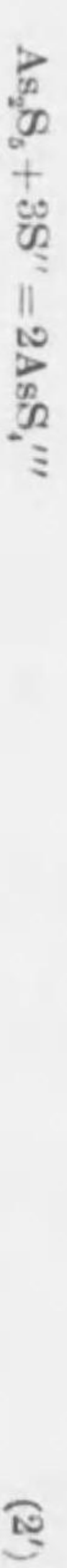
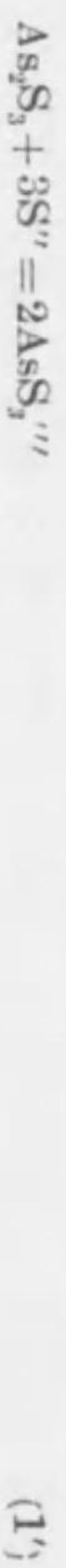




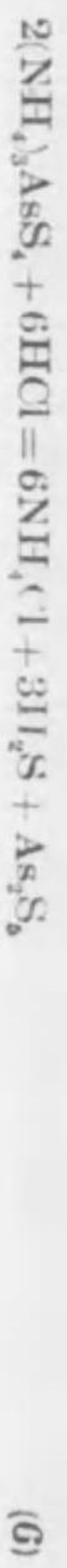
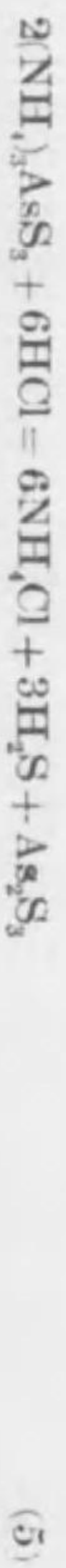
硫化錫の硫化「アムモニウム」に溶解する場合には「チオ」亞錫酸又は「チオ」錫酸「アムモニウム」を生ず其の反應は次の如し



右に示す(1)(2)(3)(4)の方程式を「イオン」方程式を以て表はせば次の如し



斯くして得たる「チオ」酸鹽に酸を加ふれば再び元の硫化物を沈澱す其の反應は左の如し



(5)(6)式を「イオン」方程式を以て表せば次の如し



第一 砒素「イオン」

砒素「イオン」三價又は五價にして其他酸素と共に陰「イオン」 $\text{AsO}_5'''$ 及び $\text{AsO}_4'''$ を作る即ち三價「イオン」よりは亞砒酸「イオン」を主じ五價「イオン」よりは砒酸「イオン」を生ず次に示す如し



右に示す如く砒素「イオン」が水に作用すれば水素「イオン」を生ずるを以て若し酸を加へて水素「イオン」の濃度を増加すれば上式の反應は左方に進み砒素「イオン」を生ず然れども「アルカリ」を加へて水素「イオン」の濃度を減少せしめれば反應は右方に進み亞砒酸又は砒酸「イオン」を生ず  
亞砒酸の溶液は酸と鹽基の兩性を有し砒素及び亞砒酸「イオン」を同時に生ず

次の如し



故に亞砒酸に酸を加ふれば砒素「イオン」を生じ、アルカリを加ふれば亞砒酸「イオン」を生ず

第一砒素「イオン」

硫化水素は第一砒素「イオン」の酸性溶液より黄色硫化砒素の沈澱を生ず此物は硫化「アムモニウム」「アンモニア」及び炭酸「アムモニウム」に溶解す「アムモニア」に溶解する時の反應は次に示す如し

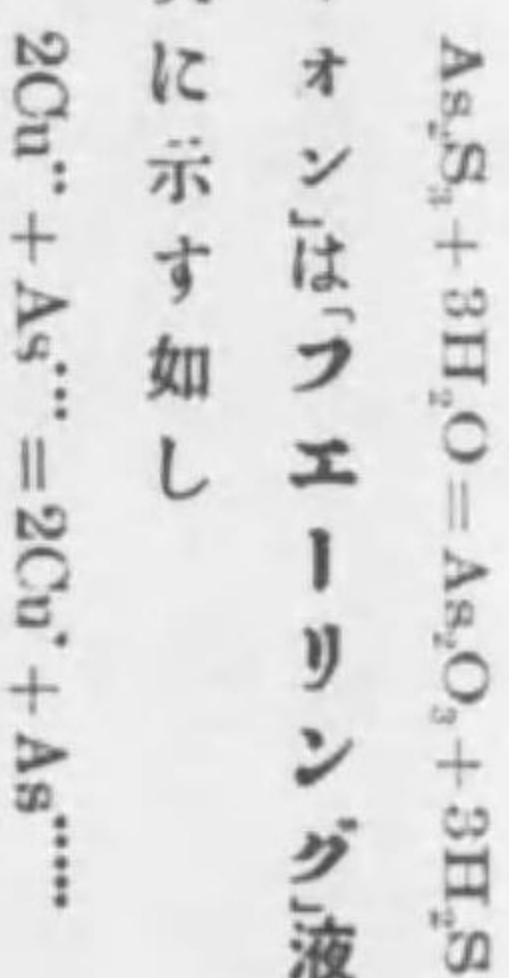


右の反應に於て得たる溶液に酸を加ふれば再び硫化砒素を沈澱す、硫化砒素は硝酸に依て酸化せられ砒酸  $\text{H}_2\text{AsO}_4$  となり、鹽酸又は硫酸と煮沸すれば其の一部は分解し又水も高温に於ては徐々に硫化砒素を分解して硫化水素を發散す其の反應は次式に示す如し

第一砒素「イオン」  
Arsenio-ion

第二砒素「イオン」  
Arsenion-ion

第一砒素「イオン」は「フェーリング」液を還元して自ら第二砒素「イオン」となる其の反應は次に示す如し



爰に生ずる第一銅「イオン」は水酸「イオン」と化合して第一酸化銅の沈澱を生ず其の反應は次式に示す如し



第二砒素「イオン」

硫化水素を第二砒素「イオン」の中性又は微酸性溶液に通ずれば第二砒素「イオン」は徐々に還元せられて第一砒素「イオン」となる



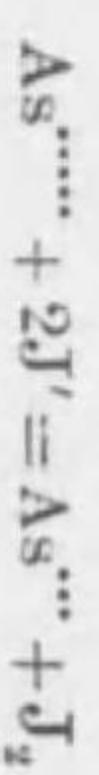
右の反應は常温に於ては甚だ緩徐なれども稍々高温に於ては能く行はる。亞硫酸を以て第二砒素「イオン」を還元すれば容易に第一砒素「イオン」に變ず其の變化は左の如し



若し第二砒素「イオン」に濃厚なる鹽酸を多量に加へ稍々高温に於て硫化水素を通ずれば五硫化砒素  $\text{As}_2\text{S}_5$  の沈澱を得。

沃化加里と鹽酸との混合液に第二砒素「イオン」を作用せしむれば沃素を遊離す而して其の沃素は沃化加里の過剰に溶解して溶液は黄赤色を呈す。

右の反應に於て第二砒素「イオン」は還元して第一砒素「イオン」となる



上式の反應は可逆なるを以て鹽酸を加へ  $\text{As}^{\dots\dots}$  が加水作用に依て  $\text{AsO}_4^{=}$  に變ずる事を妨ぐれば反應は能く行はる。

第二 「アンチモン」イオン」

「アンチモン」イオン」は砒素「イオン」と同様に三價又は五價にして酸素と共に  $\text{SbO}_4^{=}$  及び  $\text{SbO}_3^{=}$  の陰「イオン」を生ず

第一「アンチモン」イオン」は蒼鉛「イオン」の如く加水作用を受けて  $\text{SbO}^{\cdot}$  「イオン」を生ず次の如し



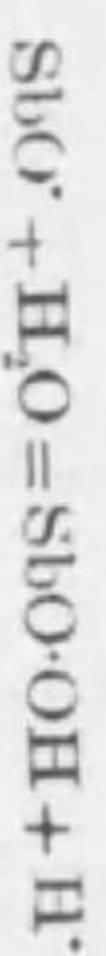
即ち第一鹽化「アンチモン」を水に溶解すれば鹽化酸素「アンチモン」  $\text{SbOCl}$  を生ず此物は溶解度小なるを以て溶液より析出す、之に酸を加ふれば水素「イオン」の濃度を増加するを以て上式の反應は左方に進み  $\text{Sb}^{\dots\dots}$  を生じて溶解す

蒼鉛の酸素鹽  $\text{BiOCl}$  は酒石酸に溶解せざれども「アンチモン」の酸素鹽は溶解して「アンチモニル」酒石酸「イオン」を生ず

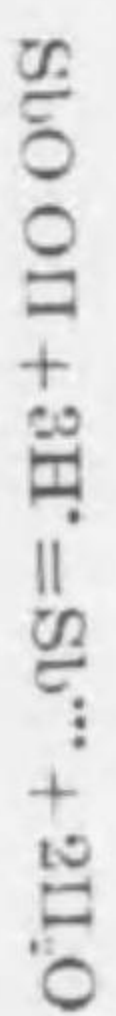


右の反應に依て得たる溶液は水素「イオン」を有するを以て之に酸を加へて水素「イオン」の濃度を増加すれば上式の反應は左方に進み  $\text{SbO}^{\cdot}$  を生ず而して

$\text{SbO}^{\cdot}$  は加水作用を受けて  $\text{SbO}\cdot\text{OH}$  なる不溶性物質を沈澱す即ち



然るに更に過剰の酸を加ふれば次式に示す如く  $\text{SbO}\cdot\text{OH}$  は溶解して  $\text{Sb}^{\dots\dots}$  「イオン」を生ず



第一「アンチモン」イオン  
苛性アルカリ及びアムモニアは第一「アンチモン」イオンに作用して水酸化「アンチモン」 $SbO\cdot OH$ の白色沈澱を生ず即ち



右に得たる沈澱は酸及びアルカリの過剰に溶解す、アルカリに溶解する場合には「メタ」アンチモン酸「イオン」 $SbO_3^{-}$ を生ず其の反應は次の如し



硫化水素は第一「アンチモン」イオンの酸性溶液より三硫化「アンチモン」 $Sb_2S_3$ の沈澱を生ず、其の反應は次の如し



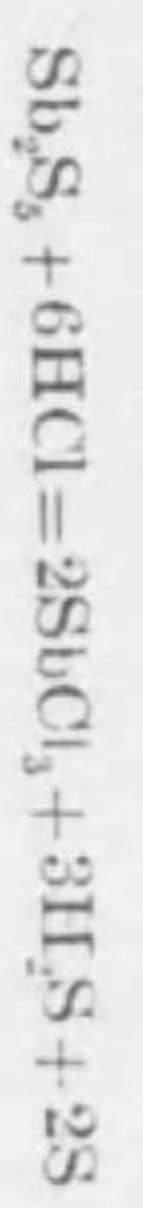
三硫化「アンチモン」は無色及び黄色硫化「アンモニウム」に溶解し又濃厚なる酸と共に煮沸すれば溶解すれども「アンモニア」及び炭酸「アンモニウム」には溶解せず。

亞鉛、鐵及び錫は第一「アンチモン」イオンを還元して金屬「アンチモン」を析出す

第二「アンチモン」イオン

苛性アルカリ及び「アンモニア」は第二「アンチモン」イオンに作用して「メタ」アンチモン酸  $H_2SbO_4$  の白色沈澱を生ず、此物は酸及び苛性アルカリの過剰に溶解す、後の場合に於ては「メタ」アンチモン酸加里  $K_2SbO_4$  を生ず

硫化水素は第二「アンチモン」イオンの酸性溶液より橙色五硫化「アンチモン」の沈澱を生ず、此物は無色及び黄色硫化「アンモニウム」に能く溶解し又鹽酸と共に熱すれば硫黄を遊離して次の如く第一「アンチモン」鹽となる



鐵、亞鉛及び錫は第二「アンチモン」イオンを還元して金屬「アンチモン」を析出す、沃化加里は五酸化「アンチモン」の酸性溶液に作用して沃素を遊離し第二「アンチモン」イオンを還元して第一「アンチモン」イオンとす、其の反應は次に示す如し



第三 錫「イオン」

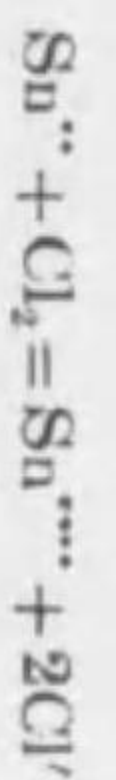
錫「イオン」は二價又は三價にして酸素と共に亞錫酸「イオン」 $\text{SnO}_2^-$ 及び錫酸「イオン」 $\text{SnO}_3^{2-}$ なる陰「イオン」を生ず $\text{Sn}^{2+}$ よりは $\text{SnO}_2^-$ を生じ $\text{Sn}^{4+}$ よりは $\text{SnO}_3^{2-}$ を生ずる事砒素の場合と同様なり



上式の反應に於て酸を加へて水素「イオン」の濃度を増加すれば反應は左方に進み「アルカリ」を加へて水素「イオン」の濃度を減少すれば反應は右方に進む第一錫「イオン」を第二錫「イオン」に變ぜんとすれば第二鐵「イオン」を加ふるか或は鹽素を作用せしむべし其の變化は次に示す如し

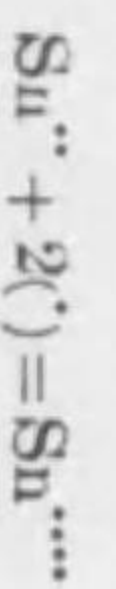


(1)

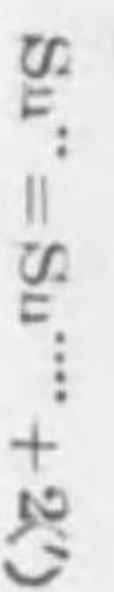


(2)

上式の反應は一般に次の如く書くを得

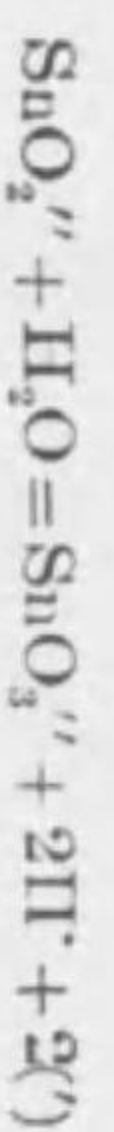
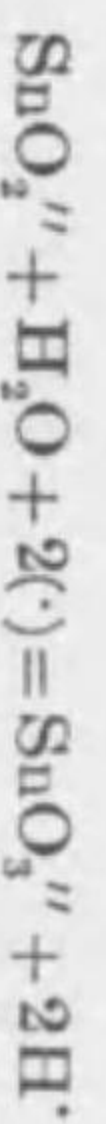


(1')



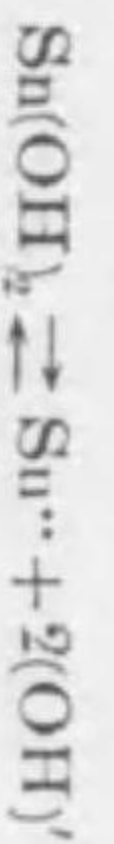
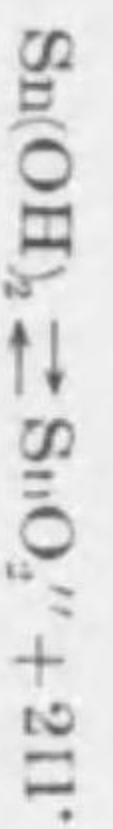
(2')

同様に $\text{SnO}_2^-$ や $\text{SnO}_3^{2-}$ に變ずる一般の反應は次の如し



### 第一錫「イオン」

苛性アルカリ及び「アムモニア」は第一錫「イオン」に作用して水酸化錫 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ の白色沈澱を生ず此の沈澱は酸及び苛性アルカリの過剰に溶解す是れ水酸化錫は酸及「アルカリ」の兩性を有し次の如く電離するに由るなり



硫化水素 褐色第一硫化錫の沈澱を生ず此物は酸と共に煮沸すれば能く溶解するを以て酸性溶液より第一錫「イオン」を完全に析出せしめんとすれば一度硫化水素を通じたる後濾液に水を加へて稀釋し再び硫化水素を通ぜざるべからず而して第一硫化錫は無色硫化「アンモニウム」に能く溶解せず黄色硫化「アンモニウム」には能く溶解すれども其の反應は稍々複雑なる副作用を起

すを以て完全に硫化錫を溶解するには暖かき黄色硫化「アムモニウム」を以て數回處理せざる可からず。

亞鉛は第一錫「イオン」を還元して金屬錫の沈澱を生ず

第二錫「イオン」

苛性「アルカリ」及び「アムモニア」は第二錫「イオン」に作用して第二水酸化錫  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  の沈澱を生ず此物は酸及び「アルカリ」の兩性を有するを以て其の何れにも溶解す、苛性「アルカリ」の過剰に溶解する場合には錫酸「イオン」を生ずる事次の如し



硫化水素は第二錫「イオン」に作用して黄色二硫化錫の沈澱を生ず此物は酸又は「アムモニア」と共に煮沸すれば溶解し無色及び黄色硫化「アムモニウム」に溶解す

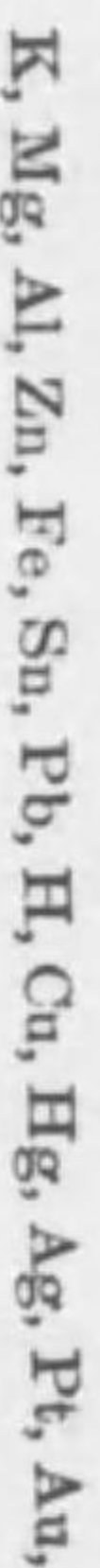
亞鉛及び鐵 亞鉛は第二錫「イオン」を還元して金屬錫を析出す、鐵の還元作用は第一錫「イオン」を生ずるに止まる

第二錫「イオン」  
Stannic Ion

電位の順  
Differences  
in  
relative



一般に金屬「イオン」の溶液に其の金屬よりも電位高き金屬を入れるれば此物が溶解すると同時に溶液中の金屬「イオン」を還元して金屬を析離す、今各種の金屬を其の電位の順序に示せば次の如し



通常の場合に於ては左方の金屬は電位高きを以て右方の金屬「イオン」を還元析離せしむ而して其の還元作用は電位の差大なる程能く行はる

第四節 鐵屬「イオン」の反應

鐵屬「イオン」に屬するものは鐵「アルミニウム」及び「クロム」の三種「イオン」にして共に三價の安定なる「イオン」を生ず而して「アムモニア」及び「炭酸バリウム」に依りて水酸化物の沈澱を生じ「醋酸鹽」に依りて水に不溶なる鹽基性「醋酸鹽」の沈澱を生ず

第一 「アルミニウム」イオン

「アルミニウム」  
「イオン」  
Aluminum  
ion



「アルミニウム」「イオン」は三價にして陽「イオン」の外に  $AlO_3^{3-}$  及び  $AlO_2^-$  なる陰「イオン」を生ず其の變化は次の如し

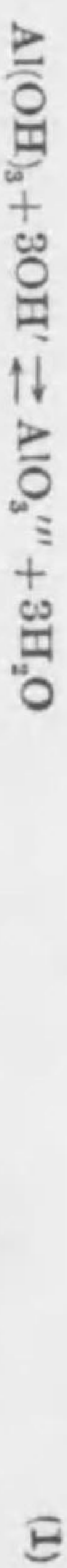


故に「アルミニウム」鹽の水溶液は加水作用を受けて水素「イオン」を生ずるを以て酸性反應を呈す。

苛性「アルカリ」及び「アムモニア」は「アルミニウム」「イオン」に作用して白色水酸化「アルミニウム」 $Al(OH)_3$  の沈澱を生ず此物は「アムモニア」には溶解せざれども苛性「アルカリ」及び酸には溶解す水酸化「アルミニウム」の沈澱は往々膠質となりて溶解するを以て溶液より沈澱を得るには豫め鹽化「アルミニウム」を加へ置くを良しとす是れ鹽化「アムモニウム」は水酸化「アルミニウム」の膠質に變ずる事を防ぐを以てなり

「アルミニウム」「イオン」に過剰の苛性「アルカリ」を加ふれば一度生じたる水酸化「アルミニウム」の沈澱は再び溶解して「アルミニ酸」「イオン」 $AlO_3^{3-}$  を生ず其の反應

は次の如し



右に得たる溶液に鹽化「アムモニウム」又は重碳酸曹達を加ふれば再び水酸化「アルミニウム」の沈澱を生ず是れ溶液中に過剰の水酸「イオン」を有するを以て之に  $NH_4^+$  又は  $HCO_3^-$  を加へて水酸「イオン」の濃度を減少せしむ即ち



然る時は(1)式の反應は左に進み水酸化「アルミニウム」を沈澱するなり

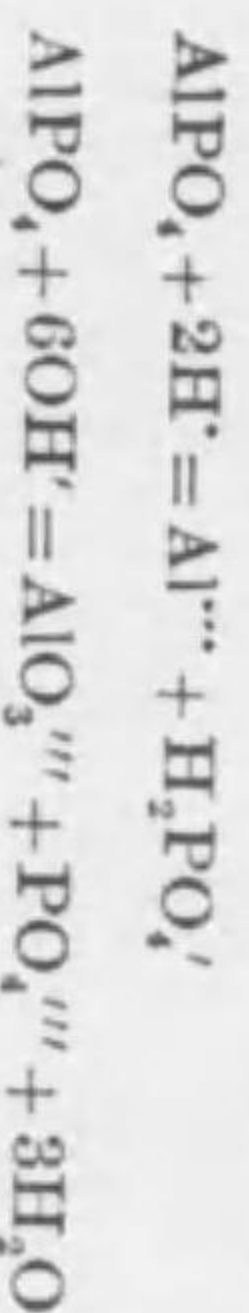
炭酸「アルカリ」「硫化」「アムモニウム」及び炭酸「バリウム」は「アルミニウム」「イオン」に作用して水酸化「アルミニウム」の沈澱を生ず是れ炭酸「アルカリ」「硫化」「アムモニウム」及び炭酸「バリウム」は加水作用を受けて溶液中に水酸「イオン」を有するを以てなり。

醋酸「アムモニウム」は「アルミニウム」「イオン」に作用して最初沈澱を生ぜざれども加熱すれば鹽基性醋酸「アルミニウム」の沈澱を生ず即ち

此の溶液を冷却するか或は醋酸を加ふれば上式の反應は左に進み再び沈澱は溶解す。



磷酸曹達は「アルミニウム」「イオン」に作用して白色磷酸「アルミニウム」 $\text{AlPO}_4$ の沈澱を生ず此物は酸及び「アルカリ」に溶解す其の反應は次に示す如し



「チオ硫酸曹達は「アルミニウム」「イオン」と共に煮沸すれば水酸化「アルミニウム」の沈澱を生じ同時に硫黄を遊離す其の理は「チオ硫酸曹達の溶液は水素「イオン」に對して次式に示す如く反應す



而して爰に要する水素「イオン」は特に酸を加へずとも若し「アルミニウム」「イオン」の如く次式に示す反應に依て水酸「イオン」を取るべきものの存在に於ては水より生ずる水素「イオン」に依ても反應を起す



故に上二式の反應は同時に起り結局次の如く水酸化「アルミニウム」の沈澱を生ず



水酸化「アルミニウム」は有機化合物と種々の錯「イオン」を作るを以て有機化合物の存在に於ては完全に沈澱せしむる事能はず。

第二 「クロム」「イオン」

「クロム」「イオン」は二價及び三價の陽「イオン」の外  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{CrO}_2\text{H}$ ,  $\text{CrO}_4^{''}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$  なる陰「イオン」を生ず

苛性「アルカリ」 $\text{NH}_4\text{MnO}_4$ 、炭酸「アルカリ」、硫化「アムモニウム」、炭酸「バリウム」及び「チオ硫酸曹達は三價の陽「イオン」に作用して水酸化「クロム」 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の綠色沈澱を生ず此の沈澱は酸及び苛性「アルカリ」の何れにも溶解す而して水酸化「クロム」の酸性度は水酸化「アルミニウム」の酸性度に比して弱きを以て苛性「アルカリ」に溶解する場合には其の多量を要し又其の溶液は水を以て稀釋して熱

「クロム」  
「イオン」  
Chrom-  
ion

すれば再び水酸化クロムの沈澱を生ず其の反應は次に示す如し



醋酸アムモニウム、三價のクロムイオンは常温に於ては醋酸鹽に依て鹽基性醋酸クロムの沈澱を生ずれども煮沸すれば沈澱は溶解す然れども此際アルミニウム又は第二鐵イオンを加ふれば鹽基性醋酸クロムは之等の金屬の醋酸鹽と共に沈澱す。

固體クロム鹽を炭酸曹達及び硝石と混じて熔融すれば黄色クロム酸鹽を生ず之を水に溶解して醋酸及び醋酸鉛を加ふればクロム酸鉛を沈澱すクロム酸イオンは黄色を呈し中性及び鹽基性溶液に於ては安定なれども水素イオン依りて重クロム酸イオン、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ に變す次の如し



### 第三 鐵イオン

鐵イオンは二價及び三價の安定なる陽イオンの外に $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及び $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ なる錯イオンを生ず

### 第一鐵イオン

苛性アルカリは第一鐵イオンに作用して綠色第一水酸化鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の沈澱を生ず其の沈澱は空氣に觸れて酸化し第二水酸化鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に變ず其の變化は次に示す如し



第二水酸化鐵の沈澱は膠質なるを以て多量の苛性アルカリを吸着す故に一度酸に溶解し更にアムモニアを以て沈澱せしむるを良しとす

アムモニアは第一鐵イオンに作用して第一水酸化鐵の沈澱を生ず即ち



右の反應はアムモニウムイオンを生ずるを以てアムモニアの電離を妨げ反應は完全に行はれず故に若し豫めアムモニウム鹽を液中加入置く時は更に沈澱の析離を妨ぐ。

炭酸アルカリは第一鐵イオンに作用して第一炭酸鐵の沈澱を生ず此物は空氣に觸れて第二水酸化鐵に變ず、次式に示す如し

又第一炭酸鐵は炭酸瓦斯を含有する水中に於ては酸性炭酸鐵を生じて溶解す



「シヤン化加里」は第一鐵「イオン」に作用して赤褐色第一「シヤン」化鐵の沈澱を生ず此物は過剰の「シヤン」化加里に溶解し「フェロシヤン」イオン「 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 」を生ず其の反應は次の如し



「フェリシヤン加里」は第一鐵「イオン」に作用して「モーンプル」青の沈澱を生ず其の反應は第一鐵「イオン」の最も鋭敏なる化學的變化なり。

第二鐵「イオン」

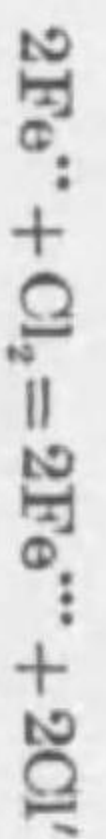
第二鐵鹽の水溶液は加水作用を受けて水素「イオン」を生じ酸性反應を示す即ち



第二鐵「イオン」  
Ferrion

同様に  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$

第一鐵「イオン」は空氣、硝酸又は鹽素に依て第二鐵「イオン」に變ず其の反應は夫々次の如し



苛性「アルカリ」及び「アムモニア」は第二鐵「イオン」に作用して褐色第二水酸化鐵の沈澱を生ず此の沈澱は苛性「アルカリ」の過剰に溶解せず「アルミニウム」及び「クロム」と異なる所なり。

醋酸「アムモニウム」褐色鹽基性醋酸鐵の沈澱を生ず此物を母液と分つには暖かき間に於てすべし若し冷却すれば再び加水作用の爲めに第二鐵「イオン」を生じて溶解す。

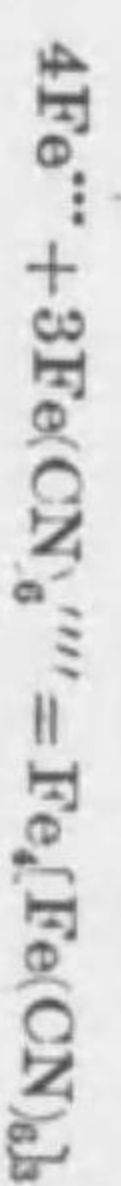
磷酸曹達は第二鐵「イオン」に作用して磷酸鐵の沈澱を生ず此の沈澱は醋酸には能く溶解せず強酸に容易に溶解す然れども苛性「アルカリ」に溶解せず磷酸

「アルミニウム」と異なる所なり。

「シヤン化加里」は第二鐵「イオン」に作用して「シヤン化鐵」の沈澱を生ず此物は過剰の「シヤン化加里」に溶解して「フェリシヤン」イオンを生ず其の反應は次の如し

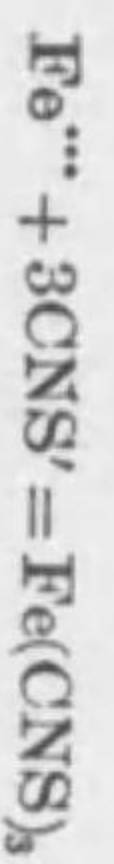


「フェロシヤン加里」は第二鐵「イオン」に作用して「ベルリオン」青の沈澱を生ず此の變化は第二鐵「イオン」の最も鋭敏なる反應なり次の如し



而して右の沈澱は酸に溶解せず「アルカリ」に依て分解せらる。

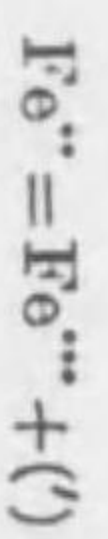
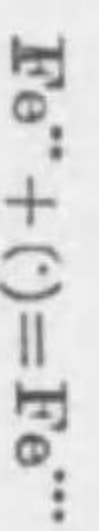
「ロダン加里」は第二鐵「イオン」に作用して電離せしむる「ロダン」鐵  $\text{Fe}(\text{ONS})_2$  の赤色溶液を生ず其の反應は次の如し



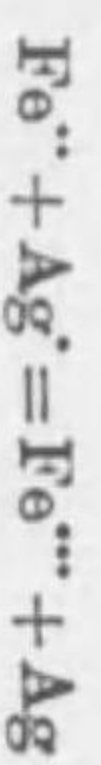
「硫化水素」を第二鐵「イオン」の溶液に通ずれば第二鐵「イオン」は還元し第一鐵「イオン」となり同時に「硫黄」を遊離す、即ち



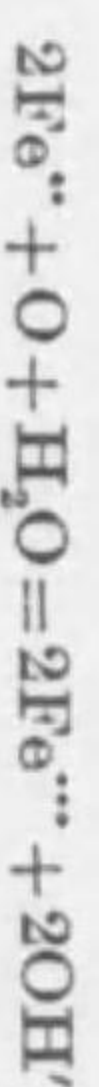
一般に第一鐵「イオン」は陽電荷を興へ又は陰電荷を取るべき物質と共に存在する時には酸化して第二鐵「イオン」に變ず次式に示す如し



即ち第一鐵「イオン」は銀「イオン」又は鹽素に作用して次に示す如く第二鐵「イオン」に變ず



第一鐵「イオン」が空氣に依て酸化する際には次式に示す如く第二鐵「イオン」を生ずると同時に「水酸イオン」を生ず



(1)

故に第一鐵「イオン」の中性溶液よりは「水酸化鐵」の沈澱を生ず而して第二鐵「イオン」は加水作用を受けて次の如く「水素イオン」を生ず



今(1)式に(2)式を二倍して加ふれば次式を得



或は  $2\text{Fe}^{3+} + \text{O} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{H}^+$

(3)

(3)式に依て $\text{Fe}^{3+}$ 「イオン」より第二水酸化鐵の生ずる反應を能く知る事を得。硝酸及び過滿俺酸は夫々次式に示す反應に依て第一鐵「イオン」を酸化す



### 第五節 亞鉛屬「イオン」の反應

亞鉛屬「イオン」に屬するものは「コバルト」、「ニッケル」、滿俺及び亞鉛の四種「イオン」にして共に安定なる二價の「イオン」を生じ、アムモニウム鹽の存在に於ては、アムモニアに依て水酸化物を沈澱せず、醋酸曹達及び炭酸バリウムは沈澱を起さず、硫化「アムモニウム」に依て硫化物の沈澱を生ず

#### 第一 「コバルト」「イオン」

「コバルト」「イオン」は二價又は三價にして多くの錯「イオン」を生ず二價の「コバルト」「イオン」は赤色を呈し電離せざる「コバルト」鹽は暗青色を示す故に「コバルト」鹽の濃厚溶液は青色を表はせども水を以て稀釋すれば多くの「コバルト」「イオン」を生ずるを以て赤色に變ず之に「コバルト」鹽と共通の「イオン」を有する他の鹽を加ふれば「コバルト」鹽の電離を妨げ液は青色となる。

苛性「アルカリ」は第一「コバルト」「イオン」 $\text{Co}^{2+}$ に作用して最初鹽基性「コバルト」鹽の沈澱を生し次で第一水酸化「コバルト」 $\text{Co}(\text{OH})_2$ に變ず此物は空氣に觸れて第二水酸化「コバルト」 $\text{Co}_2(\text{OH})_2$ に變ず其の反應は次の如し



「アムモニア」は第一「コバルト」「イオン」に作用して鹽基性「コバルト」鹽の沈澱を生ずれども豫め溶液中に「アムモニウム」鹽を加へ置かば「アムモニア」の電離を妨げ水酸「イオン」の濃度を減少するを以て沈澱を生ぜず。

硫化水素は第一「コバルト」「イオン」の中性溶液よりは硫化「コバルト」の沈澱を生

「コバルト」  
「イオン」  
Cobalt-  
ion

ずれとも酸性溶液よりは沈澱を生ぜず而して一度中性溶液より沈澱したる硫化「コバルト」は稀薄なる鹽酸及び硝酸に溶解せず此の現象は今日未だ充分に説明せられざれども恐らく酸性溶液に於て硫化「コバルト」は膠質溶液として存在するものならん。

「シヤン」化加里は第一「コバルト」イオンに作用して「シヤン」化「コバルト」 $\text{Co}(\text{CN})_2$ の沈澱を生ず此物は「シヤン」化加里の過剰に溶解して第一「シヤン」化「コバルト」イオン $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ を生ず



右の反應に依て得たる錯「イオン」は酸化して第二「シヤン」化「コバルト」イオンに變ず其の反應は次の如し



亞硝酸加里は第一「コバルト」イオンの醋酸性溶液より「コバルト」亞硝酸加里

$\text{K}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ の沈澱を生ず其の反應は稍々複雑にして先づ第一「コバルト」イオンは亞硝酸「イオン」に作用して第二「コバルト」イオンを生ず



爰に生ずる第二「コバルト」イオンは亞硝酸「イオン」と錯「イオン」を作り此物が「カリウム」イオンに作用して「コバルト」亞硝酸加里の沈澱を生ず其の反應は次に示す如し



右の反應を利用して溶液中に在る「コバルト」及び「ニツケル」イオンを識別する事を得即ち「コバルト」及び「ニツケル」イオンの混合液に鹽化加里を加へ次で醋酸を以て酸性としたる亞硝酸加里の飽和溶液を加ふれば「コバルト」イオンは黄色「コバルト」亞硝酸加里として沈澱すれども「ニツケル」イオンは右の反應を起さず溶液中に止まるを以て苛性加里に依て「ニツケル」イオンの反應を知る事を得

## 第二 「ニツケル」イオン

「ニツケル」イオンは二價又は三價にして二價のものは安定にして之を三價のものに酸化するのは強き酸化劑を要す次に二價「イオン」に就て其の反應を述

「ニツケル」  
「イオン」  
Nickel-  
ion

ぶべし

苛性「アルカリ」は「ニッケル」イオンに作用して淡綠色水酸化「ニッケル」 $Ni(OH)_2$ の沈澱を生ず此物は臭素水を以て黑色第二水酸化「ニッケル」 $Ni(OH)_2$ に酸化するを得次に示す如し



「アムモニア」は苛性「アルカリ」と同様に水酸化「ニッケル」の沈澱を生ずれども此物は過剰の「アムモニア」に溶解して $N(NH_4)_2$ 又は $N(NH_3)_2$ なる錯「イオン」を生ず然れども「ニッケル」イオンの溶液に豫め鹽化「アムモニウム」を加へ置けば「アムモニア」の電離を妨ぐるを以て水酸化「ニッケル」の沈澱を生ぜず、

「シヤン化加里」は「ニッケル」イオンに作用して「シヤン化」ニッケル $Ni(CN)_2$ の沈澱を生ず此の沈澱は「シヤン化加里」の過剰に依て錯「イオン」 $Ni(CN)_4^{2-}$ を生じて溶解す、斯くして得たる溶液は苛性「アルカリ」又は硫化「アムモニウム」に依て「ニッケル」イオンの反應を呈せず、然れども臭素又は鹽素は苛性加里の存在に於て錯「イオン」を分解して黑色第二水酸化「ニッケル」の沈澱を生ず其の反應は次に

示す如し



$Co(CN)_6^{4-}$ は $Ni(CN)_4^{2-}$ に比して安定なるを以て右の作用に依て水酸化「コバルト」の沈澱を生ぜず

### 第三 滿俺イオン

滿俺は二・三・四・六・七價にして $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ の外酸素と共に $MnO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $MnO_2^{2-}$ の陰「イオン」を生ず

苛性「アルカリ」は二價「イオン」に作用して第一水酸化滿俺 $Mn(OH)_2$ の沈澱を生ず此物は空氣に觸れて酸化し第二水酸化滿俺 $Mn(OH)_3$ 及び $MnO_2 \cdot H_2O$ 變ず其の反應は次に示す如し



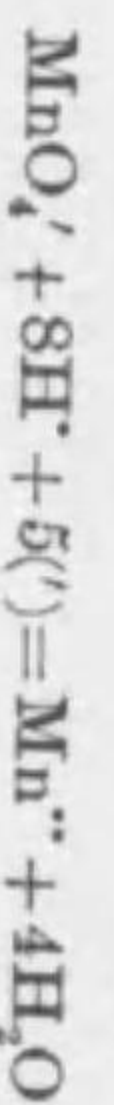
「アムモニア」は苛性「アルカリ」の如く充分の反應を起さず特に「アムモニウム」鹽の存在に於ては全く沈澱を生ぜず、



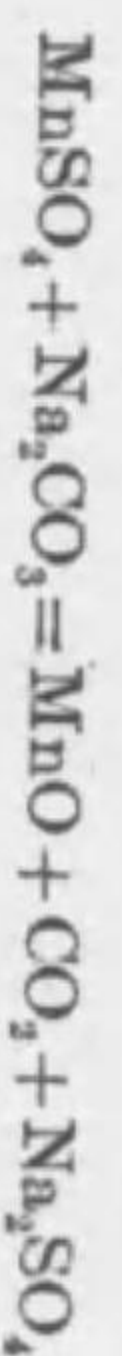
滿掩鹽を過酸化鉛及び硝酸と共に熱すれば過滿掩酸を生ず次の如し



過滿掩酸の溶液は強き酸化剤として用ひらる其の反應は一般に次の如し



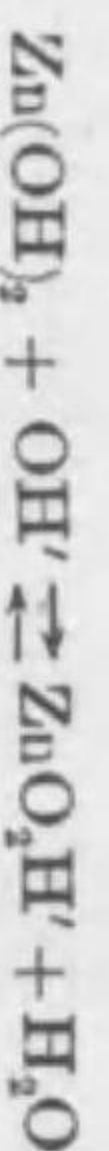
硝石及び炭酸曹達と共に滿掩鹽を溶融すれば滿掩酸曹達を生ず其の反應は左の如し



#### 第四 亞鉛「イオン」

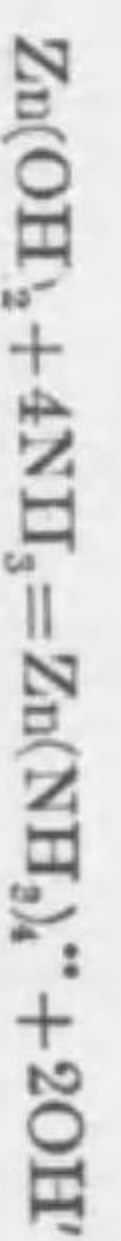
亞鉛は三價の陽「イオン」の外に  $\text{ZnHO}_2^+$  及び  $\text{ZnO}_2^{2-}$  の陰「イオン」を生ず。

苛性「アルカリ」は亞鉛「イオン」に作用して水酸化亞鉛  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  の白色沈澱を生ず此物は苛性「アルカリ」の過剰に溶解す其の反應は次の二式の内何れかなり

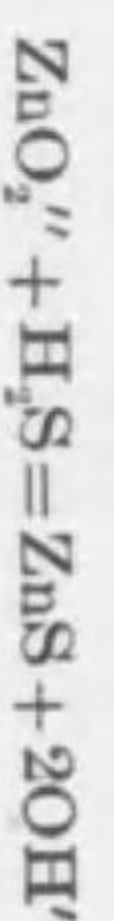


上式の反應は可逆性なるを以て「アルミニウム」「イオン」の場合と同様に之に鹽化「アムモニウム」又は重炭酸曹達を加ふれば反應は左方に進み再び水酸化亞鉛の沈澱を生ず。

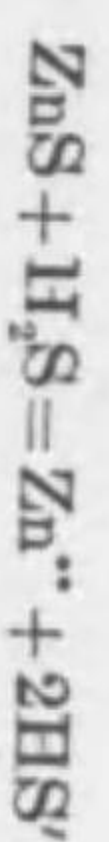
「アムモニア」は亞鉛「イオン」の一部を水酸化亞鉛として沈澱す此物は過剰の「アムモニア」に溶解して  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  なる錯「イオン」を生じて溶解す其の反應は次の如し



硫化水素は亞鉛「イオン」の中性溶液より硫化亞鉛の沈澱を生ずれども充分ならず若し其の溶液に豫め醋酸鹽を加へ置けば反應に依て生ずる水素「イオン」の濃度を減少するを以て完全に硫化亞鉛を析出す又亞鉛鹽の「アルカリ」溶液に硫化水素を通ずれば次の反應に依て硫化亞鉛を完全に沈澱せしむるを得



右の反應に於て永く硫化水素を通ずれば次式に示す反應に依て硫化亜鉛は再び溶解す



「シヤン化加里は亞鉛「イオン」に作用して「シヤン化亞鉛  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 」の沈澱を生ず此物は「シヤン化加里の過剰に溶解して錯「イオン」  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 」を生ず即ち



右の溶液に酸を加ふれば錯「イオン」は分解して再び「シヤン化亞鉛」の沈澱を生ず

### 第六節 「カルシウム」属「イオン」の反應

「カルシウム」属に屬するものは「バリウム」「ストロンシウム」及び「カルシウム」の三種「イオン」にして之等は互に能く酷似したる化學的反應を示す即ち炭酸曹達に對して不溶性炭酸鹽を作り酸性磷酸曹達に依て不溶性酸性磷酸鹽を生じ硫酸に作用して不溶性硫酸鹽を作り「蓆酸」「アムモニウム」に依て不溶性「蓆酸鹽

を生ず

#### 第一 「バリウム」イオン

「バリウム」  
「イオン」  
Barium-  
ion

硫酸は「バリウム」イオンの作用して硫酸「バリウム」の沈澱を生ず此物は水に對する溶解度極めて少なるを以て硫酸は「バリウム」イオンに對して最も鋭敏なる試薬なり硫酸「バリウム」は稀薄なる硫酸には溶解せざれども濃硫酸には少しく溶解して酸性硫酸「イオン」  $\text{HSO}_4^-$  を生ず

重「クロム」酸加里は「バリウム」イオンに作用して「クロム」酸「バリウム」  $\text{BaCrO}_4$  の沈澱を生ず此物は強酸に能く溶解す今鹽化「バリウム」の溶液に重「クロム」酸加里を加ふれば「クロム」酸「バリウム」の沈澱を生ずると共に水素「イオン」を生ず其の反應は次に示す如し



故に「クロム」酸「バリウム」の沈澱は完全に行はれず然れども重「クロム」酸加里の代りに「クロム」酸加里を用ふれば水素「イオン」を生ぜざるを以て「バリウム」イオンを完全に析出せしむる事を得

「ストロ  
ム」  
「ストロ  
ンシウ  
ム」  
「イオン」  
Strontium-ion

第二 「ストロンシウム」イオン

硫酸「カルシウム」の飽和液を「ストロンシウム」イオンの溶液に加ふれば暫時の  
後硫酸「ストロンシウム」の沈澱を生ず此物は強酸には可なり能く溶解して  
HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>「イオン」を生ず其の反應は次に示す如し



重「クロム」酸加里は「ストロンシウム」イオンに作用して沈澱を生ぜず

第三 「カルシウム」イオン

「カルシ  
ウム」  
「イオン」  
Calcium-ion

「クロム」酸加里及び重「クロム」酸加里は「カルシウム」イオンに作用して沈澱を生  
ぜず

「蓚酸」**「アムモニウム」**は「カルシウム」イオンの「アルカリ」性溶液より白色「蓚酸」**「カルシウム」**の沈澱を生ず「蓚酸」**「カルシウム」**は其の溶解極めて少なるを以て「カルシウム」イオンを硫酸鹽に依て硫酸「カルシウム」として沈澱せしめたる液を濾過して其の濾液に「蓚酸」**「アムモニウム」**を加ふれば更に「蓚酸」**「カルシウム」**の沈澱を生ず

「フエロシヤン」加里「カルシウム」**「ストロンシウム」**及び「バリウム」イオンの混合液に「フエロシヤン」加里の溶液を加ふれば「カルシウム」は結晶性白色「フエロシヤン」**「カルシウム」**となりて沈澱すれども「ストロンシウム」及び「バリウム」は沈澱を生ぜず

第七節 「アルカリ」金属「イオン」の反應

「マグネシウム」**「カリウム」**「ナトリウム」**「リシウム」**及び「アムモニウム」**「イオン」**は此屬に屬す而して共に鹽酸、硫化水素、硫化**「アムモニウム」**及び炭酸**「アムモニウム」**に依て沈澱を生ぜず

第一 「マグネシウム」イオン

「マグネシウム」は二價の安定なる「イオン」を作る。

苛性**「アルカリ」**は「マグネシウム」イオンに作用して水酸化**「マグネシウム」**の沈澱を生ず此物は試薬の過剰に溶解せず。

**「アムモニア」**は同様に水酸化**「マグネシウム」**の沈澱を生ずれども反應に依て生

「マグネ  
シウム」  
「イオン」  
Magnesium-ion

ずる「アムモニウム」「イオン」は「アムモニア」の電離を妨ぐるを以て反應は完全に行はれず即ち



若し豫め溶液中に鹽化「アムモニウム」を加へ置けば全く才酸化「マグネシウム」の沈澱を生ぜず。

磷酸曹達は「アムモニア」及び鹽化「アムモニウム」の存在に於て「マグネシウム」「イオン」に作用して磷酸「アムモニウム」「マグネシウム」 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ の沈澱を生ず其の反應は次式に示す如し



右の反應に於て鹽化「アムモニウム」は水酸化「マグネシウム」の沈澱する事を妨ぎ「アムモニア」は反應に依て生ずる水素「イオン」を中和して沈澱の溶解を妨ぐるに用ひらる。

### 第二 「カリウム」「イオン」

鹽化白金水素 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ は「カリウム」「イオン」に作用して結晶性黄色鹽化白金加里

「カリウ  
ム」「イオン」  
Kalium-  
ion

$\text{K}_2\text{PtCl}_6$ の沈澱を生ず而して溶液に「アルコール」を添加すれば沈澱は一層完全に行はる。

酒石酸曹達  $\text{NaHC}_2\text{H}_3\text{O}_6$  は「カリウム」「イオン」の中性溶液より白色結晶性酒石酸加里  $\text{KHC}_2\text{H}_3\text{O}_6$  の沈澱を生ず其の沈澱は酸及び「アルカリ」に溶解するを以て酸性又は「アルカリ」性溶液よりは沈澱せず又此物は溶解積の比較的大なると且つ過飽和溶液を作るを以て稀薄溶液よりは直ちに沈澱を生ぜず。

「コバルト」亞硝酸曹達は「カリウム」「イオン」に作用して「コバルト」亞硝酸加里

$\text{K}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  の黄色沈澱を生ず此の反應は甚だ鋭敏にして之を行ふには亞硝酸曹達の濃厚溶液に之と同容の稀醋酸を加へ更に數滴の「コバルト」鹽の溶液を添加する時は酸化窒素瓦斯を發して溶液は黄赤色を呈す之を「カリウム」「イオン」の溶液に加ふれば「コバルト」亞硝酸加里の沈澱を生ず

### 第三 「ナトリウム」「イオン」

「アンチモン」酸加里  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  は「ナトリウム」「イオン」に作用して結晶性  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  なる組成を有する沈澱を生ず。

「ナト  
ウム」「イ  
オン」  
Natrium-  
ion

「リシウ  
ム」  
「イオン」  
Lithium-  
ion

第四 「リシウム」イオン

磷酸曹達  $N_2H_4 \cdot PO_4$  は「リシウム」イオンに作用して磷酸「リシウム」 $Li_3PO_4$  の白色沈澱を生ず即ち



磷酸「リシウム」は酸に溶解するを以て右の反應に於て得たる水素「イオン」は「アムモニア」を以て中和せざるべからず

第五 「アムモニウム」イオン

苛性「アルカリ」は「アムモニウム」イオンの電離を妨げ多くの分子狀の「アムモニア」を生ず此物は能く揮發して其の特有なる臭氣を發す。

「アムモニウム」イオンは沃素水銀加里  $K_2Hg_2$  の「アルカリ」性溶液即ち「ネスレル」試薬に依て赤褐色  $NH_4^+ \cdot H_2O$  なる組成を有する沈澱を生ず即ち



右の反應は極めて鋭敏にして微量の「アムモニア」も尙ほ能く檢出する事を得べし。

「アムモ  
ニウム」  
「イオン」  
Ammonio-  
nitration

第四章 陰「イオン」の特有なる

化學的反應

第一節 第一屬陰「イオン」の反應

第一屬に屬する陰「イオン」の「バリウム」鹽及び鉛鹽は水に不溶にして又稀薄なる鹽酸、硝酸に概ね溶解せず而して之等の陰「イオン」の生ずる銀鹽は可なり能く水に溶解するを以て硝酸銀を以て沈澱せしむる事能はず

第一 硫酸「イオン」 $SO_4^{2-}$  及び硫酸  $H_2SO_4$

鹽化「バリウム」及び醋酸鉛は硫酸「イオン」に作用して不溶性白色硫酸鹽を析出す。

硫酸は強度の二鹽基酸にして其の電離度は鹽酸及び硝酸に比して稍々弱く溶液中に於て電離する際には



硫酸「イ  
オン」  
Sulfate-  
ion

の如く電離せず他の多鹽基度の酸に於ける如く階段的に電離す次の如し



之に依て硫酸「ストロンシウム」及び硫酸鉛の如き不溶性硫酸鹽は濃厚なる鹽酸又は硝酸に溶解して重硫酸「イオン」を生ずる事次に示す如し



重硫酸鉛は電離する事少なく多くは分子の形に於て溶液中に在り水を以て稀釋すれば再び硫酸鉛を析出す之れ溶液を稀釋する事に依て重硫酸鉛は電離して次式に示す如く硫酸「イオン」を生ずるに由る



爰に生ずる硫酸「イオン」は溶液の稀釋と共に増加し遂に其の濃度と鉛「イオン」の濃度との積が溶解積に達して再び硫酸鉛の沈澱を生ず。

固體硫酸鹽は炭酸曹達と共に還元焔に於て熱するか或は金屬「マグネシウム」

と共に熱すれば還元して硫化鹽となる

第二 弗素硅素「イオン」 $\text{SiF}_6^{2-}$  及び弗素硅素酸  $\text{H}_2\text{SiF}_6$

鹽化「バリウム」は弗素硅素「イオン」に作用して白色弗素硅化「バリウム」 $\text{BaSiF}_6$  の沈澱を生ず此物は稀薄なる鹽酸又は硝酸に溶解せず。

醋酸鉛は弗素硅素「イオン」に作用して弗素硅化鉛の白色沈澱を生ず此物は稀薄なる硝酸に溶解す。

弗素硅素酸  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  は二鹽基酸にして硫酸の如く階段的に電離す苛性加里を以て中和すれば次式の反應を起して硅酸  $\text{Si}(\text{OH})_4$  を析出す



弗素硅素酸は熱すれば揮發し其の一部は分解して弗化水素  $\text{HF}$  及び四弗化硅素を生ず次の如し



固體弗素硅化物に濃硫酸を注加すれば分解して四弗化硅素を遊離す其の變化は次式に示す如し

弗素硅素  
「イオン」  
Fluorosi-  
fication

故に其の蒸氣に水滴を觸れしむれば硅酸の沈澱を生じて水は混濁を呈す其の變化は次の如し



### 第二節 第二屬陰「イオン」の反應

第二屬に屬する陰「イオン」は「バリウム」「鉛及び銀「イオン」に作用して不溶性鹽を作る其の鹽は醋酸には充分に溶解せざれども稀薄硝酸に容易に溶解す

「イオン」  
Oxalat-  
ion

#### 第一 蓚酸「イオン」 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 及び蓚酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

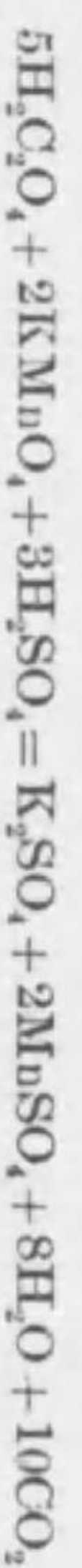
蓚酸「イオン」は「バリウム」及び「鉛「イオン」に作用して共に白色蓚酸鹽を生ず而して鉛鹽は「バリウム」鹽に比して酸に溶解し難し。

鹽化「カルシウム」は蓚酸「イオン」に作用して白色蓚酸「カルシウム」 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の沈澱を生ず其の反應は蓚酸「カルシウム」の溶解積少なるを以て極めて鋭敏なる反應にして「カルシウム」イオンを硫酸を以て硫酸「カルシウム」として沈澱せ

しめたる濾液に蓚酸「イオン」を加ふれば更に蓚酸「カルシウム」の沈澱を生ず。蓚酸は可なり強度の二鹽基酸にして其の不溶性鹽は硝酸又は鹽酸には溶解すれども醋酸には溶解せず。蓚酸は濃硫酸と共に熱すれば分解して一酸化炭素及び炭酸瓦斯を發生す次に示す如し



蓚酸又は蓚酸鹽の溶液に硫酸を加へ之に過滿俺酸加里の溶液を滴下すれば蓚酸は分解して炭酸瓦斯を發生す其の反應は次に示す如し



固体蓚酸鹽を灼熱すれば分解して炭酸鹽及び一酸化炭素を生ず其の變化は次に示す如し



#### 第二 弗素「イオン」 $\text{F}^-$ 及び弗化水素酸 $\text{HF}$

弗素「イオン」は「バリウム」及び「鉛「イオン」に作用して夫々不溶性弗化物の白色沈澱を生ずれども銀「イオン」に作用して沈澱を生ぜず。

弗素「イオン」  
Fluorion

弗化水素酸は可なり強度の一鹽基酸にして玻璃又は硅酸を含有する物質を腐蝕するを以て之を貯ふるには鉛、白金又は硬質護謨製の器を用ひざる可からず。

固體弗化鹽は濃硫酸に作用して弗化水素を生ず、此物は硅酸、カルシウムに作用して次の如き反應を呈し、硅酸化合物を腐蝕分解す



第三 「クロム酸及び重クロム酸」イオン,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

鹽化バリウムは「クロム酸」イオンに作用して黄色「クロム酸」バリウムの沈澱を生ず、其の沈澱は鹽酸及び硝酸に溶解すれども醋酸には溶解せず、重「クロム酸」イオンは同じく「クロム酸」バリウムの沈澱を生ずれども其の變化は充分に行はれず。

醋酸鉛は「クロム酸」及び重「クロム酸」イオンに作用して共に「クロム酸」鉛の黄色沈澱を生ず、其の沈澱は水に溶解する事甚だ少なきを以て最も鋭敏なる反應なり而して「クロム酸」鉛は酸に溶解せざれども苛性「アルカリ」には能く溶解す。

クロム酸  
及び重  
「クロム  
酸」  
「イオン」  
Chromat  
und  
Bichro-  
mation

硝酸銀は「クロム酸」イオンに作用して「クロム酸」銀  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の沈澱を生ず、又重「クロム酸」イオンに作用して重「クロム酸」銀  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  を沈澱す、此の兩沈澱は共に硝酸に溶解すれども醋酸には能く溶解せず、又「アムモニア」には能く溶解して錯「イオン」を生ず

重「クロム酸」銀は安定ならざるを以て溶液と共に煮沸すれば速かに「クロム酸」銀に變ず即ち

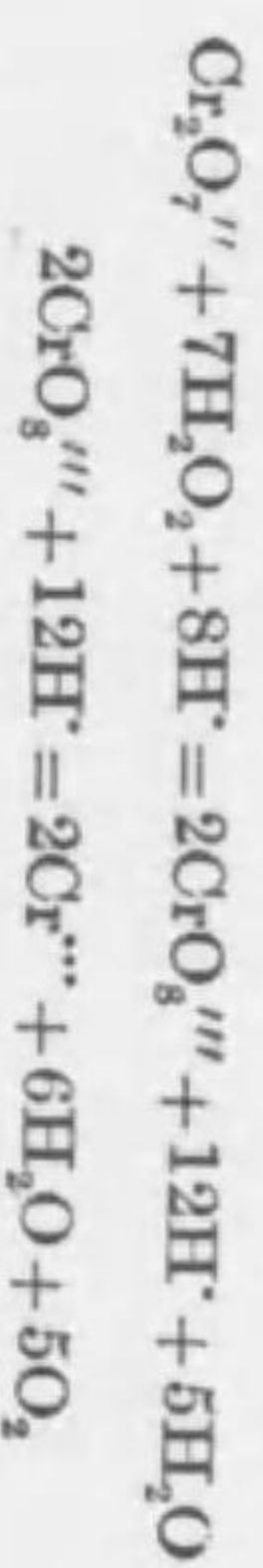


右の反應に於ては水素「イオン」を生ずるを以て反應は充分に行はれず、故に溶液に醋酸曹達を加ふれば水素「イオン」の濃度を減少し、反應は能く行はる。

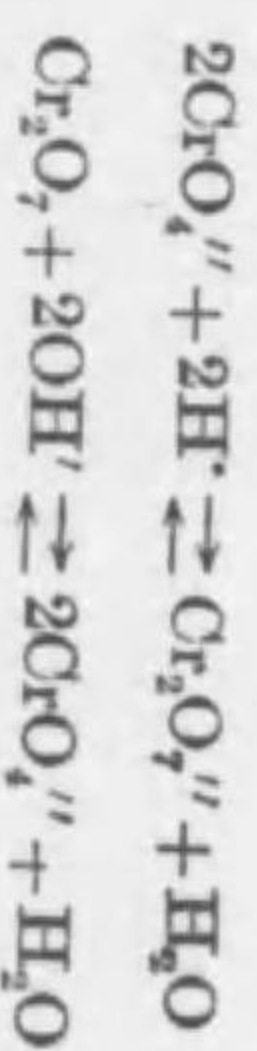
過酸化水素 「クロム酸」又は重「クロム酸」鹽の稀薄溶液を硫酸を以て酸性とし、過酸化水素を加ふれば溶液は青色を呈す、之に「エーテル」を加へて振盪すれば青色の化合物は「エーテル」に溶解す、此の反應は甚だ鋭敏にして微量の「クロム酸」又は重「クロム酸」イオンを鑒識する事を得而して青色化合物は過酸化「クロム」イオン,  $\text{CrO}_5$  の色にして此物は稍々不安定なるを以て酸素を發生して分



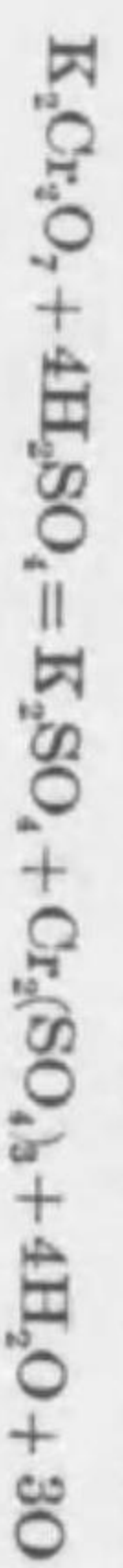
解す其の反應は次に示す如し



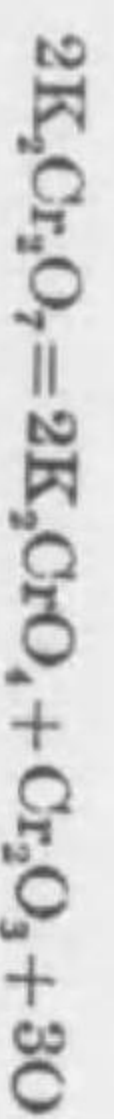
黄色「クロム酸」イオンは之に酸を加ふれば赤色重「クロム酸」イオンに變じ重「クロム酸」イオンに「アルカリ」を加ふれば「クロム酸」イオンに變ず其の反應は次に示す如し



固體重「クロム酸」加里に濃硫酸を加ふれば分解して酸素を發生す次の如し

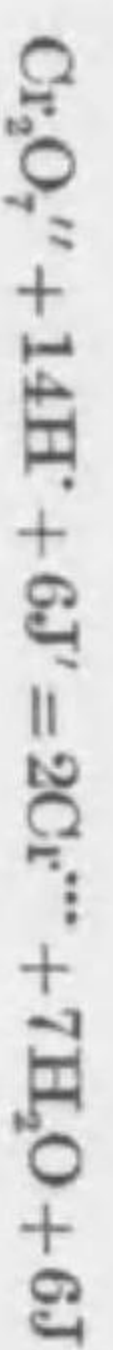


又固體重「クロム酸」加里を單に灼熱すれば分解して「クロム酸」加里及び酸素を生ず次の如し



重「クロム酸」イオンは第一鐵「イオン」及び沃素「イオン」を酸化して夫々第二鐵「イ

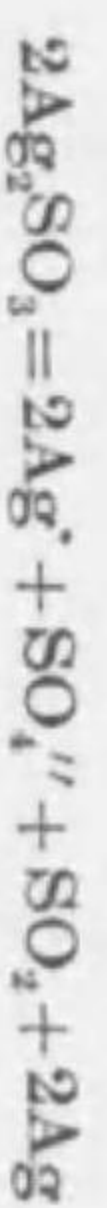
オン」及び沃素を生じ自ら「クロム酸」イオンに還元す其の反應は次に示す如し



#### 第四 亞硫酸「イオン」、 $\text{SO}_3^{2-}$ 及び亞硫酸 $\text{H}_2\text{SO}_3$

鹽化バリウム及び醋酸鉛は亞硫酸「イオン」に作用して夫々白色亞硫酸鹽を沈澱す此の沈澱は硝酸には溶解すれども醋酸には能く溶解せず。

硝酸銀は亞硫酸「イオン」に作用して亞硫酸銀の白色沈澱を生ず此の沈澱は「アムモニア」及び硝酸に溶解し醋酸に溶解せず又亞硫酸鹽の過剰に溶解する場合には  $\text{AgSO}_3$  の錯「イオン」を生ず此の錯「イオン」は亞硫酸銀と同様に不安定なるを以て加熱すれば金屬銀を析離して亞硫酸瓦斯を發生す其の反應は左の如し



沃素の沃化加里溶液を亞硫酸「イオン」に作用せしむれば亞硫酸「イオン」は酸化

亞硫酸  
「イオン」  
Sulfition

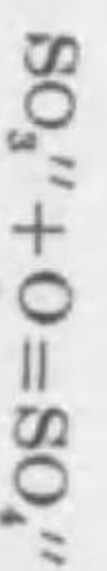
して硫酸「イオン」に變ず次の如し



亞硫酸は可なり強度の二鹽基酸にして其の水溶液は  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $2\text{H}' + \text{SO}_3^{''}$  の外に二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  を含有す故に亞硫酸「イオン」と水素「イオン」とが溶液中に出合ふ時には次式の反應に依て二酸化硫黄を生じ其の一部は瓦斯となりて發散す

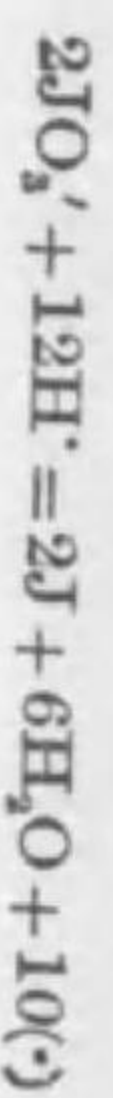


亞硫酸「イオン」は不安定にして空氣に觸れて酸化し硫酸「イオン」となる、即ち



右の反應に依て亞硫酸「バリウム」を鹽酸に溶解したる溶液は之を放置すれば硫酸「イオン」を生じ「バリウム」イオン」と化合して硫酸「バリウム」の沈澱を生ず。

斯く亞硫酸は容易に酸化するを以て強き還元劑として廣く用ひらる例へば沃素酸「イオン」に作用して沃素を遊離す即ち

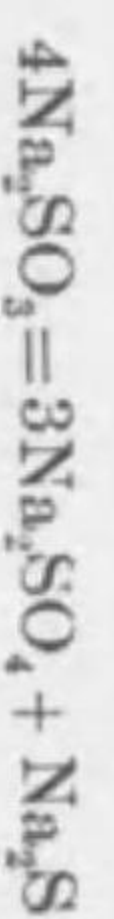


右の如く亞硫酸は一方に自ら酸化して硫酸となる外他物に依て還元せらる例へば水素に依て硫化水素及び硫黄を生じ或は第一錫鹽の溶液に作用して第二錫鹽を作り自ら還元して硫化水素となるを以て溶液よりは第二硫化錫の沈澱を生ず。

「アルカリ」の亞硫酸鹽は溶液中に於て加水作用を受けて水酸「イオン」を生じ鹽基性反應を呈す其の反應は次の式を以て示す如し



固體亞硫酸鹽を熱すれば次式に示す如く硫酸鹽及び硫化鹽を生ず



固體亞硫酸鹽に硫酸を加ふれば分解して亞硫酸瓦斯を發生する事次の如し

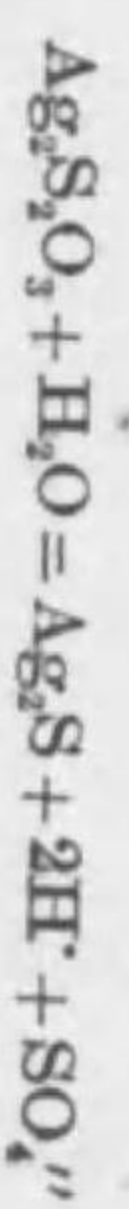
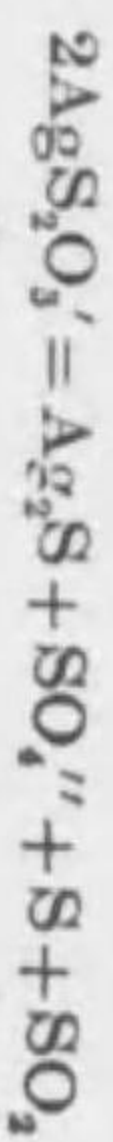


第五 「チオ」硫酸「イオン」 $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$  及び「チオ」硫酸  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

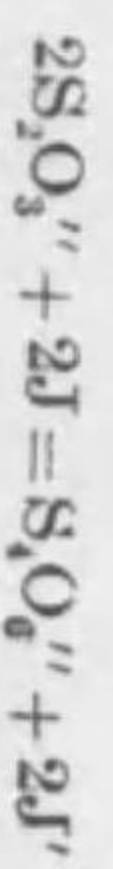
「チオ」硫  
酸「イオン」  
「チオ」硫  
酸  
Sulfate-  
ion

醋酸鉛は「チオ」硫酸「イオン」に作用して「チオ」硫酸鉛の白色沈澱を生ず此の沈澱は醋酸に溶解せざれども硝酸には溶解す、又「チオ」硫酸鉛は過剰の「チオ」硫酸曹達に溶解して錯「イオン」を生ず此物は不安定なるを以て加熱すれば分解して硫化鉛の沈澱を生ず

銀「イオン」は「チオ」硫酸「イオン」に作用して「チオ」硫酸銀の白色沈澱を生ず此物は「アンモニア」硝酸及び「チオ」硫酸曹達の過剰に溶解す「チオ」硫酸曹達に溶解する場合には  $Ag_2SO_3$  なる錯「イオン」を生ず此の錯「イオン」及び「チオ」硫酸銀は稍々不安定なるを以て分解して硫化銀を生ずる事次に示す如し



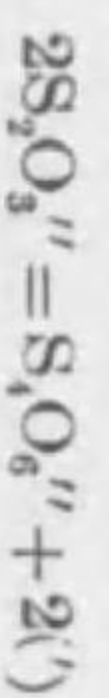
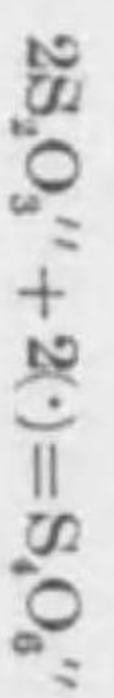
沃素の溶液は「チオ」硫酸「イオン」に作用して沃素「イオン」を生ず即ち



右の反應に於て  $S_2O_3''$  が  $S_4O_6''$  に變ずるは「チオ」硫酸「イオン」の酸化を示す反應にして、又第二鐵「イオン」を還元して第一鐵「イオン」を生ずる事次に示す如し



一般に「チオ」硫酸「イオン」の還元作用を示す事次の如し



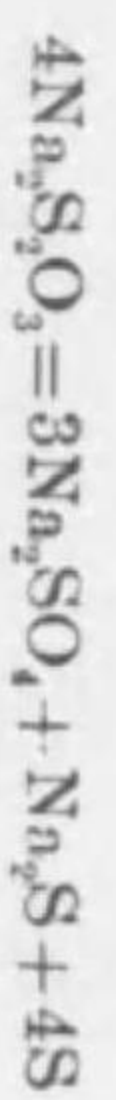
「チオ」硫酸  $H_2S_2O_3$  は「チオ」硫酸鹽に酸を加へて得らる此の酸は甚だ不安定なるを以て分解して硫黄を遊離し亞硫酸瓦斯を發生す次の如し



若し「チオ」硫酸が電離して多くの「イオン」を有する場合には次に示す如く分解し一部は  $HSO_3'$  を生ず



固體「チオ」硫酸曹達を加熱すれば次式に示す如く分解して硫酸鹽及び硫化鹽を生ず



又濃厚なる硫酸に依て硫黄を遊離し亞硫酸瓦斯及び少量の硫化水素を發散す

### 第三節 第三屬陰「イオン」の反應

第三屬に屬する陰「イオン」は「バリウム」鉛及び銀「イオン」に作用して不溶性鹽の沈澱を生ず其の沈澱は概ね醋酸、硫酸の何れにも溶解す

#### 第一 磷酸「イオン」 $\text{PO}_4^{3-}$ 及び磷酸 $\text{H}_3\text{PO}_4$

鹽化バリウムは水素磷酸「イオン」 $\text{HPO}_4^{2-}$ に作用して無定形白色沈澱を生ず其の變化は次式に示す如く水素磷酸「バリウム」 $\text{BaH}_2\text{PO}_4$ の沈澱を生ずべきなれども



右の反應は能く起らず大部分は次式に示す反應を呈して正鹽を作る



銀「イオン」は水素磷酸「イオン」に作用して「バリウム」「イオン」の如く正鹽を生ず



右の反應は水素「イオン」を生ずるを以て完全に行はれず故に豫め溶液中に醋酸曹達を加へて水素「イオン」の濃度を減少せしむれば反應は能く行はる、磷酸銀は醋酸、硝酸及び「アンモニア」に溶解す。

「モリブデン」酸「アムモニウム」は $\text{HPO}_4^{2-}$ 「イオン」に作用して黄色「モリブデン」酸「アンモニウム」 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{M}_2\text{O}_5$ の沈澱を生ず此物は「アルカリ」に溶解す而して「モリブデン」酸の反應は「フェロシヤン」「イオン」或は「ハロゲン」「イオン」の存在に於ては明らかならず。

磷酸 $\text{H}_3\text{PO}_4$ は可なり強度の三鹽基酸にして階段的に電離す(第一章第二十節参照)而して第一段の電離は能く起れども第二段以下の電離度は極めて僅少なり

固體第一磷酸曹達 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を熱すれば水を失ひ「バイロ」磷酸鹽 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ に變じ又第二磷酸曹達 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を灼熱すれば「メタ」磷酸鹽 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ に變す其の變化は次に示す如し