

47-109

理學士 加藤與五郎 共著  
後藤秋太郎

# 新式化學分析書

東京 三省堂發行

明治  
40 5 14  
丙午

## 新式化學分析書

序

分析術の、實業及び學術上に、効ある事は、茲に物新しく喋々するの要なし。然るに、分析を修むる時は、此直接の効能のみにあらずして、尙他に、未だ多くの人の注意せざる點に於て、至大の効あるものなり。

化學的の現象は、常に吾人の目前に現はるゝもの多しと雖も、亦日常見ざる所の物甚た多し。例へば、燃燒作用の如き、又は腐敗作用の如きは、常に見る所なれども、硫酸製造、又は、製紙業等に起る化學作用の如きは、然らざるなり。此の如く、全く日常生活に遠ざかりたる諸現象も、學者并に實業家には、極めて必要なるもの多し。故に、此の如き現象に接近し、之等を我が有とな

し、以て未發の原理を發見し、嶄新の應用を見出す如きは、甚だ必要なる事なり。分析に利用せらるゝ諸化學現象は、此種の修養に極めて効あり。

猥りに空理を弄し、天然の眞理を忘るゝ如きは、弊害多くして利益あるものに非らず。分析を忠實に修むる時は、人の以て動かし能はざる、一定の法則に従て起る諸現象と親しみ、眞理の動かず可からざるを解し、尙更に之を愛するの念を生ずるに至るべし。之れ甚だ重要な事にして、思想を實着ならしむるに於て、其効甚だ多し。

分析に起る現象は、確實にして少しも無意味に變動ある事なし。然も近來化學の進歩に伴ふて益精覈に諸現象を解釋し、從て此術も益精覈なるに至れり。故に此術を、忠實に修むる時は、思想を精覈ならしむるに大なる利益あり。加之ならず其趣味を

増して仕事を忠實になし、且つ此好習慣を養ひ得べし。依りて、本書は殊に此點に注意したり。

予輩の本書を公にするや、右の事項に注意する所多しと雖も、尙經驗に乏しく、且つ時間に制限ありて、未だ其意を得ざる所多し。然れども、教授の際、之を要する事切なるが故に、他日更に改訂することゝなし、遂に公にする事となせり。學者不充分の點を示摘さる事あらば、唯予輩の幸のみにあらざるなり。終に臨み、本書を著するに當り、米國マッサチューセツト、インスチテュート、オブ、テクノロジー、のノイス教授は、其著書より材料を自由に採る事を諾せられたり。深く同教授の好意を謝す。

加藤與五郎識す

凡例

一、本書は精確なる結果を得るに、最も適切なる操作法を採擇するに努めたるを以て、學者本書載する所の方法を遺憾なく實行せらるゝ時は、正確なる結果を得るに庶幾からむか。

一、操作の目的、變化の状態、并に操作施行上、須要なる詳密の注意は、其の都度、一々符號を示して、附記したるを以て、學者之れと對照、玩味する時は、分析上往々遭遇すべき困難、并に誤謬を排除、救濟する事を得べし。

一、分離操作、并に確定試験の基礎となるべき反應は、其の操作前一々之れを明示し、之れが摘要を表示したるを以て、學者一度之れを通讀實驗せらるる事あらば、豫め分離操作法を自得するを得む。故に本書は、教科用書、參考用書、又は初學者の獨習用

書として、好適のものならむ。

一、本書には、別に携帯に便なる様、分析實地操作に必要な事項のみを蒐集したる摘要表を、手帳様のものとして、附録せるを以て、學者本書に依り、精確なる操作法に熟練したる時は、此の手帳のみを携帯して、分析を施行するの便を得む。

一、本書は、主として専門學校の教授參考用として、著したるものなれども、直に實業上の分析操作に應用して、不可なきのみならず、亦中學程度の實業學校の教科用書となすも、詳細なる説明を他日生徒理會力の進みたる時に譲り、操作法を教ふるに止むれば可なり。

一、本書を中學程度の實業學校に使用するには、次の事項を重に教授せば可ならん。

第一編 第一章第二章の全部、第四章中第一、第二節、

第二編 第一章 第一節、第二節

第二章 第一節中砒素鹽の反應、及び第二節

第三章 第一節中クロム鹽の反應、及び第二節

第四章 第三節

第三編 第三章及び第四章全部

第六章全部

第四編及第五編全體

又操作法に對する諸注意は、始めより悉く課するは、反て難に過ぐる事あらん、教職にある諸君の參酌を希望す。

第二編 第二章及び第三章、第一節、第四章第一節、第二節、第三編第二章第一節、第五章第一節に記載する諸反應は、殊に注意したるもの、外は、初學者には省畧し、必要に應じて參考せしむる方可ならん。

一、分析術を獨習するも、右を參酌するを可とす。

一、本書に用ゐし度量衡は、凡てのC.G.S.制度に従へり。

# 新式化學分析書目次

## 第一編 總論

第一章	分析の概要	一
第一節	分析の必要並に其の目的	一
第二節	定性分析を修むべき順序	四
第三節	定性分析に用ゐらるゝ重なる方法	四
第四節	普通金屬の分類	六
第二章	分析に必要な理論	一九
第一節	總論	一九
第二節	金屬鹽の水溶液	二一
第三節	質量作用の定律及び其の應用	二八

第三章 定性分析用器具並に試薬……………四〇

第一節 定性分析用器具……………四〇

第二節 定性分析用試薬の種類並に其の調製法……………五三

第四章 定性分析施行上の注意……………八八

第一節 分析施行上一般の注意……………八八

第二節 白金器使用上の注意……………九一

第三節 定性分析實習用試料の種類並に溶液調製割合……………九二

第二編 普通金屬分離法……………九六

第一章 第一類金屬の分離法……………九六

第一節 第一類金屬の分離法に必要な反応……………九六

第二節 第一類金屬分離操作法並に注意……………九九

第二章 第二類金屬の分離法……………一〇五

第一節 第二類金屬の分離に必要な反応……………一〇五

第二節 第二類金屬分離操作法並に注意……………一二四

第三章 第三類金屬の分離法……………一四六

第一節 第三類金屬の分離に必要な反応……………一四六

第二節 第三類金屬分離操作法並に注意……………一七〇

第三節 燐酸等の存在する場合に於ける第三類金屬分離操作法並に注意……………一八九

第四章 第四第五類金屬の分離法……………二〇四

第一節 第四類金屬の分離に必要な反応……………二〇四

第二節 第五類金屬の分離に必要な反応……………二〇八

第三節 第四、第五類金屬の分離操作法、並に注意……………二〇九

第三編 普通酸類の檢出法……………二二〇

第一章 緒言……………二二〇

第二章 普通酸類の分類……………二二三

  第一節 無機酸類の族試薬に對する反應……………二二四

  第二節 無機酸類の分類……………二二五

第三章 無機酸類の一般試験法……………二二七

第四章 無機酸類の特別試験法……………二三四

  第一節 硫酸族(第一類酸類)……………二三五

  第二節 ハロゲン族酸類(第二類酸類)……………二四四

第三節 硝酸族類(第三類酸類)……………二五一

第五章 有機酸類の分類……………二五七

  第一節 有機酸類の分類に必要な反應……………二五七

  第二節 有機酸類の分類……………二五九

第六章 有機酸類の試験法……………二六〇

  第一節 第一類有機酸類……………二六〇

  第二節 第二類有機酸類……………二六四

  第三節 第三類有機酸類……………二六六

第四編 乾式分析法(豫備試験法)……………二七〇

第一章 未知物分析の順序……………二七〇

  第一節 分析術の範圍……………二七〇



第二章 豫備試験の必要並に其の取捨……………二七二

第二章 乾式分析法の効用並に其の適用法……………二七三

第三章 特別試験……………二七四

  第一節 閉管内の試験……………二七四

  第二節 木炭上の試験……………二七八

  第三節 燐鹽球及び硼砂球の試験……………二八二

  第四節 硫酸試験……………二八四

  第五節 焰色反應……………二八四

第五編 分析用溶液調製法並に其取扱法……………二八七

第一章 金屬分析用溶液調製法並に其取扱法……………二八七

  第一節 鹽類……………二八七

  第二節 合金類……………三一〇

第二章 酸類分析用溶液調製法並に其處理法……………三一五

  第一節 鹽類……………三一五

  第二節 鑽石及び冶金製品……………三二〇

新式化學分析書目次終

# 新式化學分析書

理學士 加藤與五郎

後藤秋太郎 共著

## 第一編 總論

### 第一章 分析の概要

#### 第一節 分析の必要並に其の目的

元素の既に知られたるものは、其の數少からずと雖とも、吾人の常に觸接する所のものは、多くは、(1)元素の混合物、又は、化合物なるか、(2)若くは、其の化合物が、相互に混合したるもの、又は、化合物と元素との混合したるものなりとす。例へば、石炭に就きて見るに、其の大部分は、炭素より成るべしと雖とも、其の中

には、亦燃焼して灰となるべきもの、又は、熱によりて、タール等を生ずべき、化合物も存在すべし。之れと等しく、自餘の天然物、又は、人工物に就きて見るも、殆んど皆一元素、若くは、一化合物より成るもの少し。故に、吾人若し某物體の組成を知らむと欲せば、必ず先づ、其の物體中に、如何なる種類の元素、又は、化合物の存在するやを知るを要し、若し、某元素、又は、化合物の存在するを知らば、尙進んで、其の量如何を知るの必要起るべし。例へば、鑛山業に従事する人にありては、其鑛石中に、有要金屬、例へば、銅鑛業に従事する人にありては、銅が存在するや否や、若し存在すとせば、其の量如何を知るを要すべく、不要元素、例へば、砒素又は、化合物、例へば、岩石に就きても、亦同様の事項を知るを要すべし。殊に、吾人の食物に就きては、其の中に、有要化合物（例へば、蛋白質等）の有無、分量、並に、有害化合物（例へば、砒素等）の

有無、分量等を知るの要あるべし。

此くの如く、某物體中に、或元素、若くは、化合物の有無、若くは、分量を知ることが、日常生活上のみならず、實業上に於ても、其の要多きことは、此所に述ぶるの要なかるべし。此等の事項を知るを以て、分析の目的となす。故に分析の必要、至大なるや明らかなり。

扱、此の目的を達するに當り、其物體の有無と、分量とを、同時に知ることを得ば、頗る便利なるべしと雖とも、こは極めて、至難の業に屬す。依りて先づ便利上、其物體の有無を探知し、次に、其の分量を測定するを以て、普通の方法とす。此の第一段、即ち物體の有無を檢する法を、定性分析と稱し、第二段、即ち物體の分量を測定する法を、定量分析と稱す、本書に述ぶる所のものは、即ち此の定性分析法なりとす。

## 第二節 定性分析を修むべき順序

定性分析の目的は、既に前述の如し、而して分析を施すべき物質は、千差萬別にして、其數實に枚擧に遑あらざるを以て、分析に用ふる方法も、亦自ら多かるべきは、豫想し得らるゝ所なるべし。而して、普通金屬は、一種の組織立ちたる方法に依りて、分析を施行し得るも、其他の場合に於ては、多くは、個々別々の方法を用ふるべきべからず。吾人が、分析を習得するにも、先づ此の組織立ちたる方法より始むるを、最も得策となす、此の部分に充分に會得して後、個々別々の方法に移る時は、學者自ら分析に必要な經驗と、自信力とを得べし。從て此の順序は、一般に分析修業上に、採用せらるゝ所なれば、本書に於ても、亦此の順序に従はんと欲す。

## 第三節 定性分析に用ゐらるゝ重なる方法

普通金屬に、組織立ちたる方法を施行し得るは、此等金屬が水溶液となりたる場合にあり。即ち其の水溶液に、一種の試薬を用ふる時、或種の金屬は、固態の化合物となりて、溶液より分離沈澱せられ、自余の金屬中、又或物は、他の試薬に依りて、同様に分離す。此くして、普通金屬を、數族に分類、此く、族に分類する爲めに用ふる試薬を、特に族試薬と稱す、ことを得べし。

此くして、溶液より沈澱せしめて、數族に分別したる固體(沈澱は、更に又、他の試薬に依りて、個々の金屬に分別す。

然らば、如何にして某物體中に、某金屬元素が存在するや、否やを判定すべきやの疑問を生ずるなるべし。之れには、先づ適當の方法に依りて、該可檢物體を溶液となし、次に、族試薬を用ゐて、沈澱を生ずるや、否やを檢し、若し沈澱の生じたる時は、其の族試薬に對する、各金屬の全部、若くは一部が、其の溶液中に

存在することを知り、沈澱を生ぜざる時は、其の族中金屬の何れもが存在せざるものとす。此くて、某族に屬する金屬の存在を認めたる時は、再び、其の沈澱を溶解し、又夫々適當の試薬を用ゐて、沈澱法に依り、其金屬、又は、小部分に屬する、數金屬の有無を知る。概言せば、第一に、各族に屬する金屬の有無を知り、次に、又各部分に屬する金屬の有無を檢し、更に、又各金屬個々の有無を檢するを以て、定性分析一般の順序となす。

#### 第四節 普通金屬の分類

種々の金屬鹽類を含有する溶液より、個々の試薬を用ゐて、個々の金屬を沈澱することを得ば、かゝる溶液を分析するは、極めて容易の業なりと雖も、各試薬は、往々一個以上の金屬を沈澱することあるを以て、化學分析は、しかく單純なるものにあらず。故に數多の金屬を含有する溶液は、族試薬を用ゐて、之れを先づ、族に分類し、次に、各族中、個々の金屬に分離せざるべからず。今普通金屬分類の原則を理解せんが爲めに、次の試験を行ふを要す。

#### 一、六種の金屬鹽の族試薬に對する反應

次に掲ぐる金屬鹽類溶液、各0.5%位宛を、別々の試験管に取り、各項に記載せる試薬を、夫れぞれ、其の順序を追ふて、1-2滴宛、同一試験管に加へ、各場合に於ける反應を比較せよ。

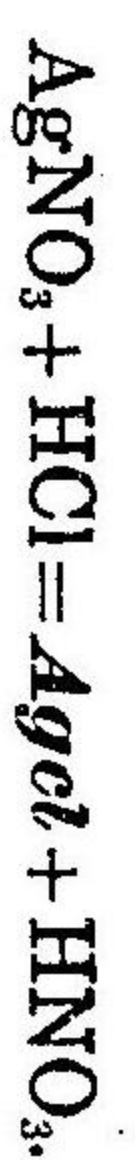
(イ)、試薬を調製するには、第三章試薬の部を見るべし。

(ロ)、試料調製は、第四章第三節、試料の部を見るべし。

#### 第一、硝酸銀 (Silver Nitrate) $\text{AgNO}_3$

(一)、稀鹽酸

$\text{AgNO}_3$  の溶液に、 $\text{HCl}$  を加ふる時は、稀酸類に不溶なる、白色  $\text{AgCl}$  の沈澱を生ず、



#### 第二、硝酸銅 (Copper Nitrate) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

(一)、稀鹽酸

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  の溶液に、 $\text{HCl}$  を加ふるも、沈澱を生ぜず、

(二)、硫化水素

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  の酸性溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通ずる時は黒色  $\text{CuS}$  の沈澱を生ず。  
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} + 2\text{HNO}_3$

### 第三 硝酸亜鉛 (Zinc Nitrate) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

(一) 稀鹽酸

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  の溶液に  $\text{HCl}$  を加ふるも沈澱を生ずることなし。

(二) 硫化水素

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  の  $\text{HCl}$  酸性溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通ずるも沈澱を生ずることなし。

(三) 硫化「アムモニウム」

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  の  $\text{HCl}$  酸性溶液に  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を加へ、 $\text{NH}_4\text{OH}$  を以て「アルカリ性」としたる後、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  を加ふる時は白色  $\text{ZnS}$  の沈澱を生ず。  
 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{ZnS} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$

### 第四 硝酸カルシウム (Calcium Nitrate) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

(一) 稀鹽酸

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  の溶液に  $\text{HCl}$  を加ふるも沈澱を生ぜず。

(二) 硫化水素

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  の  $\text{HCl}$  酸性溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を加ふるも沈澱を生ずることなし。

(三) 硫化「アムモニウム」

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  の溶液に  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を加へ、 $\text{NH}_4\text{OH}$  を以て「アルカリ性」としたる後、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  を加ふるも沈澱を生ぜず。

(四) 炭酸「アムモニウム」

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$  を加ふるも沈澱を生ぜざりし、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液に  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  を加ふる時は白色  $\text{CaCO}_3$  の沈澱を生ず。  
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$

### 第五 硝酸「マグネシウム」

(一) 稀鹽酸

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  の溶液に  $\text{HCl}$  を加ふるも沈澱を生ずることなし。

(二) 硫化水素

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  の  $\text{HCl}$  酸性溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通ずるも沈澱をせず。

(三) 硫化「アムモニウム」

先きに  $\text{H}_2\text{S}$  を通じたる  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  の溶液を、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  の時と同様に処理し

て、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ を加ふるも、沈澱を生ずることなし。

(四) 炭酸「アムモニウム」

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ を添加したる  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の溶液に、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を加ふるも、沈澱を生ずることなし。

(五) 酸式磷酸「ソヂウム」

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を加ふるも、沈澱を生ぜざりし、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の溶液に、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ を加ふる時は、白色結晶性  $\text{Mg}_3\text{NH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の沈澱を生ず、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の濃厚溶液よりは、析出速かなれども、稀薄溶液よりは、緩徐なり、然れども、攪拌棒を以て、器壁を摩擦すれば、其の析出を促進す。



(六) 新試料に對する反應

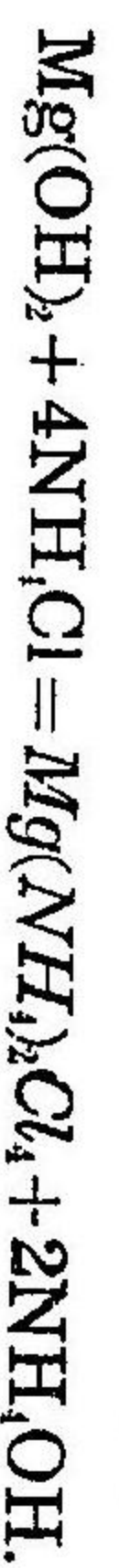
別に、新に、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の溶液を、二個の試験管に取り、次の二種の試験を行ひ、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ の存在が、沈澱の生成に如何なる影響を及ぼすかを試むべし。

第一、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の溶液に、 $\text{NH}_4\text{OH}$ を加ふる時は、 $\text{Mg}$ の一部を、白色  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ として沈澱せしむるも、他の一部は、硝酸「マグネシウム」「アムモニウム」として

て、溶存せしむ。



之れた、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ の溶液を添加すれば、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の沈澱も、亦溶解すべし。



第二、別に、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の溶液に、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ の溶液を加ふれば、最初は、沈澱の析出を認められども、暫時の後、白色結晶性の炭酸鹽を析出す、溶液の濃度及沈澱劑の多少により、析出の遅速、並に組成の相異あり、即ち溶液濃厚なる時は、析出速かに、稀薄なる時は、緩徐なり、又沈澱劑稍多き時は、 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 非常に多き時は、 $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ なる組成の沈澱を生ず。



之れた、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ の溶液を加ふれば、悉く溶解す。



第六、硝酸「ポツタシウム」(Potassium Nitrate)  $\text{KNO}_3$

(一) 稀鹽酸

KNO<sub>3</sub> の溶媒に HCl を加ふるも沈澱を生ずることなし。

(二) 硫化水素。

KNO<sub>3</sub> の HCl 酸性溶液に H<sub>2</sub>S を通ずるも沈澱を生ずることなし。

(三) 硫化「アムモニウム」。

H<sub>2</sub>S を通ずるも沈澱を生ぜざりし溶液に NH<sub>4</sub>Cl を加へ、NH<sub>4</sub>OH を以て「アルカリ性となしたる後、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S を加ふるも沈澱を生ずることなし。」

(四) 炭酸「アムモニウム」。

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S を加ふるも沈澱を生ぜざりし KNO<sub>3</sub> の溶液に (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を加ふるも沈澱を生ずることなし。

(五) 酸式磷酸「ナヂウム」。

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を加ふるも沈澱を生ぜざりし KNO<sub>3</sub> の溶液に Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> を加ふるも沈澱を生ずることなし。

(六) 燐色反應。

Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> を加ふるも沈澱を生ぜざりし KNO<sub>3</sub> の溶液を蒸發皿に移し、蒸發乾涸し、殘滓を白金線に附着し、「ベンゼン」燈の無色、焰中に挿入する時は、焰

に紫赤色を附與す。

### 一、摘要

以上、數多の實驗の結果を總括する時は、左表の如し。

試料	沈澱試薬	(一) HCl	(二) H <sub>2</sub> S	(三) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	(四) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(五) Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	(六) 燐色
AgNO <sub>3</sub>	沈			共に NH <sub>4</sub> Cl 及び NH <sub>4</sub> OH の存在に於て			
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	不	沈					
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	不	不	沈				
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	不	不	不	沈			
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	不	不	不	不	沈		
KNO <sub>3</sub>	不	不	不	不	不	不	紫赤

但、表中、沈は沈澱、不は沈澱せざることをの記號とす。

此等六試料は、一溶液中に混合し居るも、右の各試薬に依りて、沈澱を生ずると否とは、各單獨に、溶液中に存する時と、異なることなし。故に、此等混合溶液に、右の各試薬を、其番號の順序を追ひて、次第に添加し、其際、生成する沈澱を、其時々、に、濾別する時は、各金属を互に分離することを得べし。依りて、此の理を應用して、



各金屬の分離法を組織す。今之れを理解せんが爲め、次の實驗を行ふべし。

### 三、六種金屬の分離操作法

第一、六種金屬の分離操作、實驗用試料、

$\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3$  の溶液、各 3c.c. 位宛を同一「ピーカー」に取り、混合して、試料に供すべし。

第二、分離操作法、

#### (一) 銀

試料の冷溶液を、攪拌しつゝ、滴々稀鹽酸を添加し、最早沈澱の生ぜざるに至らば、濾過し、 $\text{AgCl}$  は冷水を用ひて、洗液の最後の一滴が、試験紙に、酸性反應を呈せざるに至る迄、洗滌し、洗液は濾液に混じて、次の試料に供すべし。

#### (二) 銅

銀の沈澱を濾過したる濾液を、煮沸しつゝ、 $\text{H}_2\text{S}$  を通じ、瓦斯誘

導管を去り、液面上の瓦斯を吹き去りたる後も、尙溶液を振盪すれば、強く  $\text{H}_2\text{S}$  の臭氣を發するに至らしめ、次に、振盪、加熱して、放置し、沈澱を降下せしめ、濾過したる後、溫湯を用ゐて、洗液に酸の存せざる迄、 $\text{CuS}$  を洗滌し、洗液は、濾液に、混ぜずして放棄すべし。

#### (三) 亞鉛

$\text{CuS}$  を濾去したる濾液に 10 c.c. の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を加へ、 $\text{NH}_4\text{OH}$  を以て、弱アルカリ性となし、振盪後、 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  にて濕したる濾紙の一片を、液面上に支持すれば、黑色となる迄、 $\text{NH}_4\text{OH}$  を加へ、加熱、振盪、濾過後、 $\text{Zns}$  の沈澱は、少量の  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  を含む溫湯を用ゐて洗滌し、洗液は放棄すべし。

#### (四) 「カルシウム」

$\text{Zns}$  を濾別したる濾液に、少量宛  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  を加へて、最早沈澱を

生ぜざるに至らば、濾過洗滌して、洗液は放棄すべし。

(五) 「マグネシウム、」

$\text{CaCO}_3$  を濾別したる濾液を、二分し、其一部を蒸發皿に移し、蒸發して少量となし、之れに  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  を加へて、白色結晶性 ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) の沈澱の生否を検すべし。

(六) 「ポツタシウム、」

$\text{CaCO}_3$  を濾別したる、濾液の殘部を蒸發して、殆乾涸するに至らしめ、殘滓を白金線に附着して、「ブンセン」燈の無色焰中に挿入し、紫赤色を呈するや、否やを検すべし。

四、普通金屬の分類

各金屬は、其の族試薬に對する反應に依り、次の五類に區別することを得べし。

第一類金屬、即ち銀族、

銀 ( $\text{Ag}$ ) の如く、 $\text{HCl}$  に依りて沈澱する金屬を云ふ。銀 ( $\text{Ag}$ )、第一水銀 ( $\text{Hg}_2$ )、及び鉛 ( $\text{Pb}$ ) 等之に屬す。

但、 $\text{PbCl}_2$  は、析出不完全なるを以て、第一類及び第二類に屬す。

第二類金屬、即ち銅族、

銅 ( $\text{Cu}$ ) の如く、 $\text{HCl}$  酸性溶液に於て、 $\text{H}_2\text{S}$  に依りて、沈澱する金屬を云ふ。銅 ( $\text{Cu}$ )、鉛 ( $\text{Pb}$ )、第二水銀 ( $\text{Hg}_2$ )、蒼鉛 ( $\text{Bi}$ )、カドミウム ( $\text{Cd}$ )、錫 ( $\text{Sn}$ )、砒素 ( $\text{As}$ )、アンチモニー ( $\text{Sb}$ ) 等之れに屬す。

第三類金屬、即ち鐵族、

亞鉛 ( $\text{Zn}$ ) の如く、酸性溶液に於ては、 $\text{H}_2\text{S}$  に依りて沈澱せざれども、 $\text{NH}_4\text{OH}$  及び  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  に依りて、硫化物又は水酸化物として、沈澱する金屬を云ふ。亞鉛 ( $\text{Zn}$ )、鐵 ( $\text{Fe}$ )、コバルト ( $\text{Co}$ )、ニッケル ( $\text{Ni}$ )、マンガーン ( $\text{Mn}$ )、アルミニウム ( $\text{Al}$ )、クロミウム ( $\text{Cr}$ ) 等之れに屬す。

第四類金屬、即ちアルカリ土類金屬族、

「カルシウム」(Ca)及び「マグネシウム」(Mg)等の如く、酸性又はアルカリ性溶液に於て、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ に依り、硫化物として沈澱せざるも、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ により、炭酸鹽として沈澱するものを云ふ。「カルシウム」(Ca)「ストロンシウム」(Sr)「バリウム」(Ba)「マグネシウム」(Mg)等之れに屬す。

但「Mg」は、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ の存せざる時のみ炭酸鹽として沈澱す。

#### 第五類金屬、即ち「アルカリ」金屬。

「ポッタシウム」(K)の如く、以上示す所の何れの族試薬に依りても、沈澱せざるものを云ふ。「ポッタシウム」(K)「ソヂウム」(Na)「アムモニウム」( $\text{NH}_4$ )等之れに屬す。

#### 五、普通金屬分類摘要表。

第一類金屬(銀族) Ag, Hg, Pb.  
第二類金屬(銅族) Pb, Hg, Cu, Bi, Cd, Sn, As, Sb.

第三類金屬(鐵族) Fe, Co, Ni, Zn, Mn, Al, Cr.

第四類金屬(アルカリ土類金屬) Ca, Sr, Ba, Mg.

第五類金屬(アルカリ金屬) K, Na,  $\text{NH}_4$ .

### 第二章 分析に必要な理論。

精密なる分析を遂行せんと欲せば、一方、技術に熟練するを要すると同時に他方に於ては亦之れが基礎たり、根底たる理論に、通曉せざるべからず、故に今少しく分析上欠くべからざる、二三の理論を説明せんとす。

#### 第一節 總論。

既に、第一章第四節に於て、實驗せる所に依り、吾人に起るべき、第一の問題は、次の如くなるべし。

第一、普通金屬は、如何なる化合物をなす時も、族試薬又は他

の試薬に依て、沈澱を生ずべきか。

第二、若し、沈澱を生ずとせば、其の沈澱を完全に析出し得るものなりや、否や。

若し、完全に析出せざるものとせば、之れを完全に析出せしむる途ありや、否や。

第一の問題に關しては、一般には沈澱すれども、或場合には然らざることありと答へざるべからず。之を完全に理解する爲めには、金屬は溶液中に於て、如何なる状態にあるかを知らざるべからず。之れを知らしむる爲め、次に溶液の一項を設けて説明すべし。

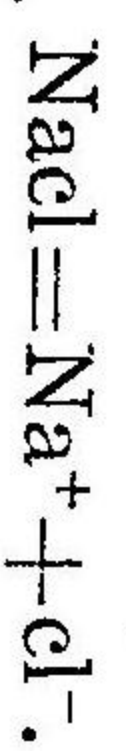
第二の問題に就きては、勿論完全なりと答ふことを得ず。然れども、今日は、特別に注意する時は、此の目的を達することを得べく、又吾人は既に如何にせば沈澱を完全に近く析出せし

むるを得べきかを、知るに至れり。之を説明するため、質量作用の定律、及び其の應用なる條を設けて説明せんとす。

### 第二節 金屬鹽の水溶液。

(一) 解離、金屬の鹽類は、多少皆水中に溶解するものとす。例へば、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{CuSO}_4$  の如きは、多量に水に溶解するを知る。此く溶解して、生じたる液體を、水溶液と云ふ。

金屬鹽類が、水溶液中にありては、如何なる状態にあるか、例へば  $\text{NaCl}$  溶液は、之れを蒸發するとき、又  $\text{NaCl}$  を得べし。故に溶液中にあるも、亦固體の時の如くならむと考へらるべし。雖とも、多くの研究に依る時は、然らずして、鹽類の水溶液となる時は、一部解離と稱する現象を呈することを示す。例へば、 $\text{NaCl}$  は、其の水溶液中に於ては、一部分、次の如く分離す。



即ち、陽電氣を帯びたる  $\text{Zn}^{2+}$  と、陰電氣を帯びたる  $\text{O}^{2-}$  とに分るゝなり。此等は、普通の金屬「ソヂウム」又は鹽素とは、全く異りたる性質を有し、其の帯びたる電氣を失はしむる時、始めて、普通の「ソヂウム」又は鹽素となるべし。此くの如き状態となりたる  $\text{Na}^+$ 、又は  $\text{O}^{2-}$  は、之れを「イオン」(Ion) と稱し、其の「イオン」に分るゝ現象を、電氣解離 (Electric Dissociation) と稱す。

物體が瓦斯體となる時は、或容積を有す。例へば「アムモニア」瓦斯の、瓦分子量即ち、分子量の瓦數、例へば「アムモニア」の時は、十七瓦が、「リットル」の容積を有する時、攝氏零度に於て、約十二・四氣壓の壓力を有す。之れと類似して、解離性を有せざる物體が、「リットル」の容積中に溶解する時は、其の溶液の滲透壓も、亦二十二・四氣壓なりとす。而して、此等兩壓力は、「リットル」中に存在する物體の量に正比例をなす。即ち瓦斯體、及び不

解離性物體の水溶液は、此の點に於て著しく類似するを見るべし。然るに、鹽酸溶液は、之れと異り、遙に大なる滲透壓を有す。此の滲透壓の大なる所以は、鹽類が解離して、各「イオン」が、分子と同様の滲透壓を有するに依ると考へざるべからず。即ち  $\text{NaCl}$  が、全く解離する時は、一分子の  $\text{NaCl}$  より、二個の「イオン」を生ずるを以て、二倍の滲透壓を有し得べき理なり。

次に、不解離性物體は、水溶液中にありて、電氣を導く性なしと雖とも、鹽類が水溶液に存在する時は、此の性を有す。例へば、純水は、殆んど電氣傳導度なしと雖とも、 $\text{NaCl}$  の水溶液は、此の度甚だ高しとす。而して、一瓦分子量が、水溶液中に存在する時は、其の解離度は、傳導度と正比例すべし。故に完全に解離する時の傳導度を知る時は、其の幾分解離する時の傳導度に依りて、其の解離し居る割合を測定し得べし。例へば、完全に解離し

たる時の傳導度が、100にして實際には、80% 解離し居ることを知らば、其の解離を80%なりと云ふが如し。以上説明せる所に依りて見る時は、

「イオン」とは、次の如きものなることを知る。

第一、水溶液中にありて、分子と同大の滲透壓を起し得ること(分子との類似)。

第二、水溶液中にありて、電氣を導く作用をなすこと(分子との差違)。

(二) 解離度、普通濃度の溶液に於ては、鹽類の幾分のみ解離するものとす。例へば、三十二分の一分子溶液、即ち三十二分の一瓦分子量の物體が、「リットル」の溶液中に存在するものゝ中に於ては、

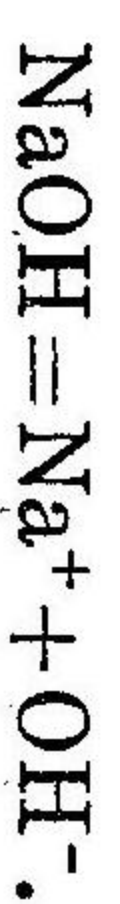


解離し居るが如く、其の解離の割合、各相異り居るを見るべし。概言すれば、鹽素は他の電解物等よりも、多量に解離するものとす。

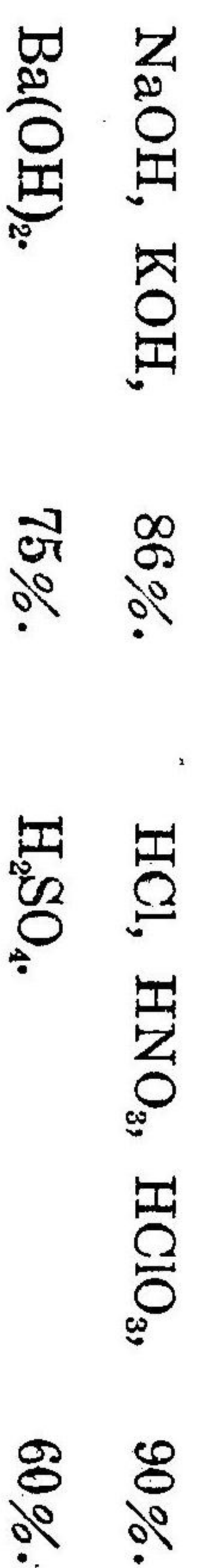
酸又は鹽基も、亦溶液中にありて、鹽類の如く解離し、酸に於ては、必ず水素「イオン」を生じ、鹽基に於ては、必ず水酸基「イオン」を生ず。例へば、HClは次の如く解離し、



NaOHは、次の如く解離す。



今此等の解離度を示す爲め、十分の一溶液に就き、例を擧ぐれば、次の如し。



$\text{NH}_4\text{OH}$ .	1.4%.	$\text{H}_3\text{PO}_4$ .	13%.
		$\text{H}_2\text{CO}_3$ .	0.12%.

即ち、非常に著しき差異あることを發見すべし。又此の表に依りて見る時は、強酸及び強鹽基は、溶液中にありて、多分に解離し居るものなることを知る、依りて酸及び鹽基の強さを測るに、其の溶液中に解離する度の多少を見ることあり。

(三) 解離度と濃度との關係、前項に記載せし諸物體が、溶液中に於ける解離度は、濃度の高き程少し、即ち溶液の濃厚なる程、解離せずして存在する部分多しとす。例へば、 $18^\circ\text{C}$ . に於て、 $\text{NaCl}$  の解離せずして殘留する部分は、次表の如し。

濃度 ( $\frac{\text{グラム}}{\text{リットル}}$ )	不解離の部分
5.	61%
1.	33%

0.1	16%
0.01	7%

元來  $\text{NaCl}$  は、比較的少量に解離する鹽なれども、尙濃厚の溶液に於ては、多く解離せずして存することを知るべし。

(四) 解離度と温度との關係、温度上昇する時は、反て解離度を減少するを普通とす。今  $\text{NaCl}$  の 〇・一五分子溶液に就き、之れを表示する時は、次の如し。

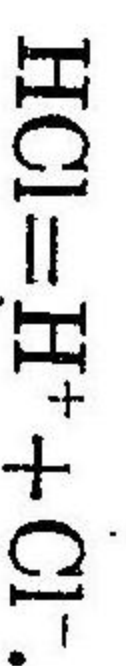
温度	$18^\circ\text{C}$ .	$140^\circ\text{C}$ .	$218^\circ\text{C}$ .	$306^\circ\text{C}$ .
解離度	83%.	79%.	74%.	60%.

以上説明する所に依りて見る時は、酸、鹽基、鹽等は、水溶液中に於ては、解離度には多少の差こそあれ、何れも解離して存することを知る、依りて既に擧げたる、第一問を解釋することを得、即ち、金屬化合物が、水溶液中に於て、「イオン」となりて存在す

る時は、族試薬に依りて沈澱を生ず。例へば、 $\text{AgNO}_3$  は其の溶液中に於ては、一部分、次の如く解離す。



之れに、 $\text{HCl}$ を加ふる時は、 $\text{HCl}$ も亦其の溶液中に於ては、一部分を解離すること、次の如し。



故に、此の混合溶液中には、四種の「イオン」存在し、此中、銀「イオン」と、鹽素「イオン」とは、次の如く結合して沈澱す。



此の如き反應、解離したる部分に起りて、「イオン」を減少する時は、 $\text{AgNO}_3$ 及び $\text{HCl}$ の解離せざる部分も亦解離して、此の反應をなし、鹽素と銀とは、殆んど皆、 $\text{AgCl}$ となりて、沈澱するものとす。

### 第三節 質量作用の定律及び其の應用

「アルコール」に、醋酸を加ふる時は、醋酸「エチル」を生ずべし。



又、醋酸「エチル」に、水を加ふる時は、前と反對に、「アルコール」と、醋酸とを生ずべし。



此くの如く、反對の方向に進行し得べき反應を、可逆反應と稱す。されば、以上の反應は、兩者共、可逆反應なりと認むるを得べし。此の反應が、何れの方向に進行し得べきやは、溶體中に加ふる、醋酸及び水の分量に關するものとす。即ち醋酸を多量に加ふるに従ひ、多くの醋酸「エチル」を生じ、之と反對に、多量の水を加ふれば、「アルコール」の多量を生ずるものとす。此くの如き可逆反應は、終には、兩者が平衡をなすに至るものにして、此の時に於ける、反應の有様を、次の如く記載す。



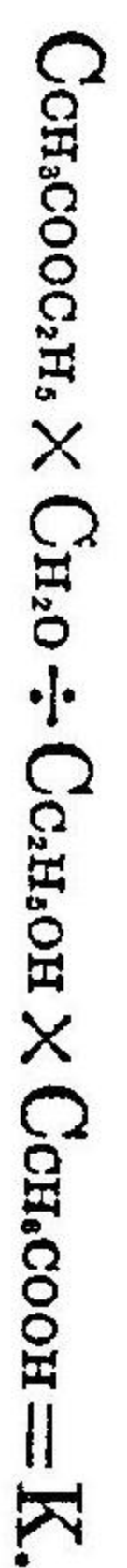


今、尙進みて、平衡の有様を説明せんに、若し最初に、一瓦分子の「アルコール」と、一瓦分子の醋酸とを加ふる時は、各 $\frac{2}{3}$ 瓦分子は、醋酸、エチル」となるべし。即ち反應が平衡に達する時、其の溶液中に存在する物體は、



なりとす。但此の分數は、瓦分子量を示すものとす。

此時溶液中にある、各物體の濃度(c)の割合を、瓦分子量を以て表はす時は「アルコール」と、醋酸とは $\frac{1}{3}$ 、醋酸、エチル」と、水とは $\frac{2}{3}$ なるべし。而して、此等物質の間には、次の如き關係あり。



或は



但、 $CH_2O$ は、其の溶液中に存する水の濃度とす。他は皆之れに倣ふ。

今、上式に數字を代入する時は、

$$K \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} = \frac{2}{3} \times \frac{2}{3}. \quad \text{即ち } K=4. \quad \text{となる。}$$

互に可逆なる兩反應が、平衡をなすには、兩反應を起すべき物體の濃度の相乗積の割合は、始め如何なる分量を取るも、常に一定なり。例へば、前の試験に於て、「アルコール」と、醋酸とを、各一瓦分子宛取る代りに、互に相異なる量を取るも、反應が平衡に達したる時は、其の溶液中に残留する、此等の部分の濃度の相乗積と、此等の兩者の反應に依りて生じたる、醋酸、エチル」と、水との濃度の相乗積との割合は、前と等しく $\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}$ なりとす。

此くの如く、或物體が、他の物體を生ずる時、作用する物體の濃度積と、生成物體の濃度積との割合が、一定なりと云ふことを、質量作用の定律と稱し、化學分析術上、極めて必要なるもの

とす。

但此の割合は、温度變ずる時は、變更するものとす。然れども、各温度に於て、一定數を有するものなり。又物體が異なる時は、又それに固有の一定數を有するものとす。

次に、質量作用の定律の應用を説明せんとす。

(一) 溶度積 (Solubility Product) 難溶性鹽類は、僅かに水に溶解すれども、其の溶解したる大部分は、悉く解離するものとす。而して、其の飽和溶液に於ては、其の「イオン」の濃度の相乗積は、各鹽類に固有の數を有するものとす。今鹽化銀を例に取りて、説明すれば。

元來、 $\text{AgCl}$  は、水に溶解し難き物體なれども、極微量は溶解す。而して、其の溶解したるもの、大部分は、次の如く解離して、銀「イオン」と、鹽素「イオン」となる。



質量作用の定律は、極めて多くの變化に、適用せらるゝものにして、 $\text{AgCl}$  の飽和水溶液に就きて見るに、解離せずして残留する、 $\text{AgCl}$  の量は一定にして、其解離する部分との間には、平衡成立して、次の如き關係あり。

$$\frac{C_{\text{Ag}^+} \times C_{\text{Cl}^-}}{C_{\text{AgCl}}} = K$$

故に、此式に於て、解離せずして残留する  $\text{AgCl}$  の濃度  $C_{\text{AgCl}}$  一定なれば、銀「イオン」と、鹽素「イオン」との濃度の相乗積は、亦不變數たるべし。此の相乗積を、 $\text{AgCl}$  の溶度積と稱す。

但此の溶度積の價は、温度の異なるに従ひ、異なるものとす。

(二) 沈澱の生成、難溶性鹽類は、各異りたる溶度積を有す。而して、其の溶液中に於ける「イオン」の濃度積が、此の溶度積を超ゆる時は、一般に沈澱を生ずるものとす。

今  $\text{AgNO}_3$  溶液に、 $\text{HCl}$  溶液を加ふる場合に就き、説明すれば、 $\text{AgNO}_3$  は、鹽類なれば、溶液中に於ては多く解離す。又  $\text{HCl}$  も、強酸なるを以て、其の溶液中に於ては、同様に多く解離するものとす。されば、其の溶液内には、次の如き「イオン」の存在するものとす。



今、 $18^\circ\text{C}$  に於ける、 $\text{AgCl}$  の溶解度(こゝには、「リットル」の溶液内に存在する、 $\text{AgCl}$  の瓦分子量とす)を、 $0.0001(0.00001)$  とも云ふ結果を得たるものもありとなす時、此  $\text{AgCl}$  が、殆んど全く解離し居るものとせば、此の温度に於ける溶度積は、實に  $0.0001 \times 0.0001$ 、即ち  $0.0000001$  なりとす。然るに、 $\text{AgNO}_3$  溶液に、 $\text{HCl}$  溶液を加へたる時存する、銀「イオン」の濃度と、鹽素「イオン」の濃度との相乗積は、

一般に、遂に  $\text{AgCl}$  の溶度積より大なるを以て、殆んど全く、 $\text{AgCl}$  となりて沈澱し、其の相乗積が、此の數と等しきに至りて止む。  
(三)沈澱折出を、完全に近からしむる方法、

一 沈澱と共通「イオン」を生ずべき鹽類を、共存せしむること、已に前項に於て、 $\text{AgCl}$  の沈澱は、 $\text{Ag}^+$  及び  $\text{Cl}^-$  の濃度積が、 $\text{AgCl}$  の溶度積と等しきに至りて止むことを知らん。然らば、 $\text{Cl}^-$  又は  $\text{Ag}^+$  の何れか、當量以上にある時は、 $\text{AgCl}$  の沈澱析出を、完全に近からしむることを得。例へば、 $\text{AgNO}_3$  が當量より多くして假りに「リットル」の溶液に對して、 $0.01$  瓦分子丈は、 $\text{HCl}$  より多しとし、已に  $\text{HCl}$  と  $\text{AgNO}_3$  とが、當量に存在する時丈は、沈澱を生じたりとせよ。然る時は、溶液中に、尙溶解し居る  $\text{AgCl}$  は、 $0.0001$  瓦分子なれば、 $\text{Cl}^-$  の瓦當量は、 $0.01$  なりとす。依りて此の時残留する、 $\text{Cl}^-$  と  $\text{Ag}^+$  (此くの如き稀薄溶液に於ては、 $\text{AgNO}_3$  は、殆

んど全く、解離し居るものとす。この濃度積は、

$$0,0001 \times (0,0001 + 0,01) \parallel 0,0000101,$$

即ち、遙に  $\text{AgCl}$  の溶度積より大にして、十倍なることを知る。故に、更に多くの  $\text{AgCl}$  は、沈澱せざるを得ず。

同様に、 $\text{HCl}$  を少しく過度に加ふるも、 $\text{AgCl}$  沈澱の析出を、完全に近からしむることを得るものとす。依りて、上記記載する所を概括する時は、次の如く云ふを得べし。

鹽化銀の沈澱の析出を、完全に近からしめんとするには、硝酸銀、又は、鹽酸の何れかを、當量以上に加ふるを要す。

以上、 $\text{AgCl}$  に就きて述べし所は、亦一般に、鹽類の沈澱を生ずる場合にも、適用せらるゝものとす。即ち、之れを廣く云ひ表はす時は、

一般に、鹽類沈澱の析出を、完全に近からしめんとするには、

其の鹽と、共通「イオン」を生ずる鹽類の、過剰を加ふるを要す。

二 注意、共通「イオン」を、過剰に加ふることには、注意を要す。之れ、反て沈澱を生ずべき鹽の「イオン」をして、他の複雑なる「イオン」となし、反て其の濃度を減少せしめ、沈澱の析出を妨害することあればなり。例へば、上の如くして、 $\text{AgCl}$  の沈澱を生成せしむるに當り、 $\text{HCl}$  を余り過剰に加ふる時は、反りて少しく  $\text{AgCl}$  の沈澱を、溶解することあるが如し。

三 「コロイド」(Colloid) 溶液、酸化砒素の少量を、水に溶解し、之れに、 $\text{H}_2\text{S}$  を通ずる時は、沈澱を生ずることなしと雖も、之れに強酸、強鹽基、又は鹽類を加ふる時は、黄色の沈澱を生ずべし。之れ、先きに  $\text{As}_2\text{O}_3$  の溶液に、 $\text{H}_2\text{S}$  を通ぜし時、次の反應に依りて、 $\text{As}_2\text{S}_3$  を生じたるものなるべしと雖とも、



元來、此の  $As_2S_3$  は、沈澱として析出することなく、恰も溶解し居るが如く見ゆ(溶液の性質を有せず)るに依る。然るに、今若し此の液體中に、前述の如き、強解離性の物體を加ふる時は、始めて沈澱となりて析出すべし。 $As_2S_3$  の如く、眞の溶液をなすにあらずして、溶液をなすかの如く、水中に存在する時は、之れを「コロイド」溶液をなすと云ふ。

數多の難溶性物體は、水中に於て強解離性の物體が共存するにあらざれば、此の状態をなすこと多し。「コロイド」溶液は、濾紙を自由に通過して、爲めに分離を困難ならしむるを以て、沈澱の析出を、完全に近く起らしめんとするには、必ず強解離性物體の共存することを要す。

四 總括、以上述べし所に依り、沈澱を完全に近く析出せしむる要件を、總括する時は、次の如し。

第一、沈澱と共通イオンを生ずべき、鹽類を共存せしむること。

第二、強解離性の物體を、共存せしむること。

第一の要件を充すための鹽類が、第二の要件をも充す物體、即ち、強解離性の物體にして、沈澱の析出を、完全に近からしむることを得ること、多しと雖も、上の例に示したる、 $As_2S_3$  の場合の如きは、 $H_2S$  も、 $As_2S_3$  と、共通イオンを生ずべき物體なれども、元來、 $H_2S$  は、極めて弱き酸にして、強解離性物體にあらざるを以て、「コロイド」溶液をなし、爲に沈澱を生ぜざることを知るべし。

五 沈澱の洗滌に關する注意 純水を用ゐて、沈澱を永く洗滌する時は、之れに附着せし鹽類爲めに洗除せられ、之れが爲め、沈澱の溶解するか若くは、強解離性物體の存在せざる爲め、「コロイド」溶液となる傾向あり。此の場合には、共通イオンを

生ずべき、鹽の少量を含有する水を用ゐて、洗滌するを要す。例へば、 $\text{AgCl}$  の沈澱を洗滌するに當りては、洗液中に、極少量の  $\text{HCl}$ 、若くは、 $\text{AgNO}_3$  の如き、共通イオンを生出せしむべき、強酸又は、鹽を加ふるが如し。

### 第三章 定性分析用器具、並に試薬

定性分析に使用すべき器具、并に試薬は、其の數頗る多く、一々列擧し難きを以て、茲には、唯本書に載する所の、普通定性分析を行ふに、欠くべからざるもののみを、記載すべし。

#### 第一節 定性分析用器具

一、器具の種類、并に數量

分析者は、各自必ず次の器具を備ふるを要す

(一) 試験管

十二本

(二) 試験管臺	一臺
(三) 試験管洗	一本
(四) 小漏斗	二個
(五) 漏斗臺	一臺
(六) 濾紙	
(七) 砂皿又は銅、或は鐵製網、或は之れに石綿を付けたるもの	一個
(八) 鐵製三脚	一個
(九) 「ブレンセン」燈又は酒精燈	一個
(十) 吹管及び木炭臺	各一個
(十一) 白金線	一本
(十二) 白金板	一枚
(十三) 匙	一個
(十四) 時計皿	二枚
(十五) ビーカー	一組
(十六) フラスコ	一個

- (十七) 洗滌罎 一個
- (十八) 磁製蒸發皿 一個
- (十九) 同 坩堝 一個
- (二十) 坩堝鉢 一個
- (二十一) 粘土三角 一個
- (二十二) 「コバルト」硝子板 一枚
- (二十三) 硝子棒 一個
- (二十四) 硝子管 一個
- (二十五) 護膜管 一枚
- (二十六) 木栓又は護膜栓 一個
- (二十七) 試薬入細口瓶 一個
- (二十八) 固體試薬入廣口瓶 一個
- (二十九) マツチ 一個
- (三十) 雑巾并に手拭用布片 一個
- (三十一) 鞆付臺ランプ又は酒精噴燈 一個

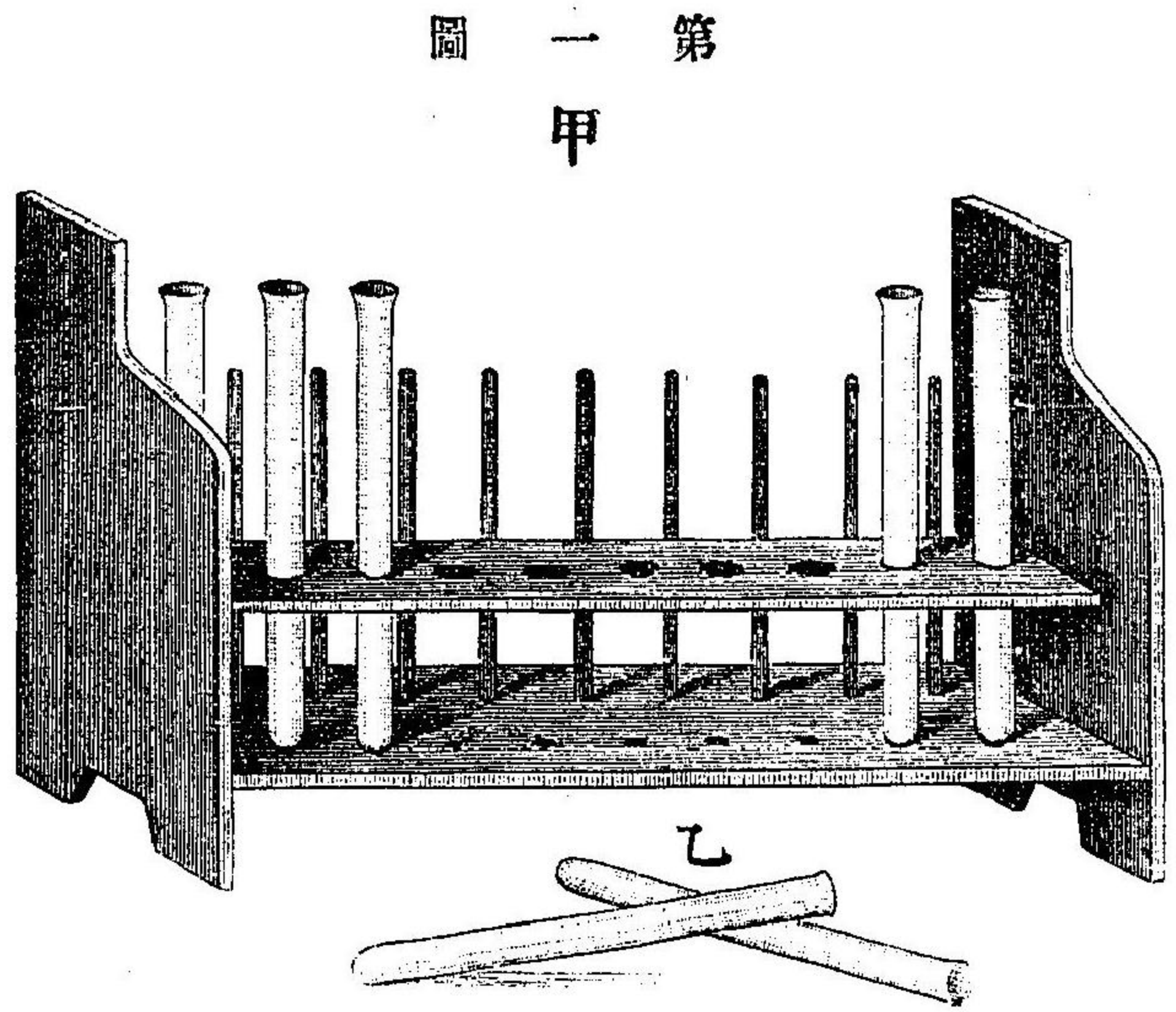
- (三十二) 水浴 一個
  - (三十三) 硫化水素發生裝置 一組
  - (三十四) 「マーシユ」氏試驗裝置 一組
- 但以上の物品中、數量の記載なきものは、適宜必要なる分量だけ、備ふるを要すべきものにして、(三十一)以下のものは、入數の多少と、操業の種類とに應じて、必要なるだけ設備して數人共用するも、可なるものなり。

器具に關する注意

- (一) 試驗管
 

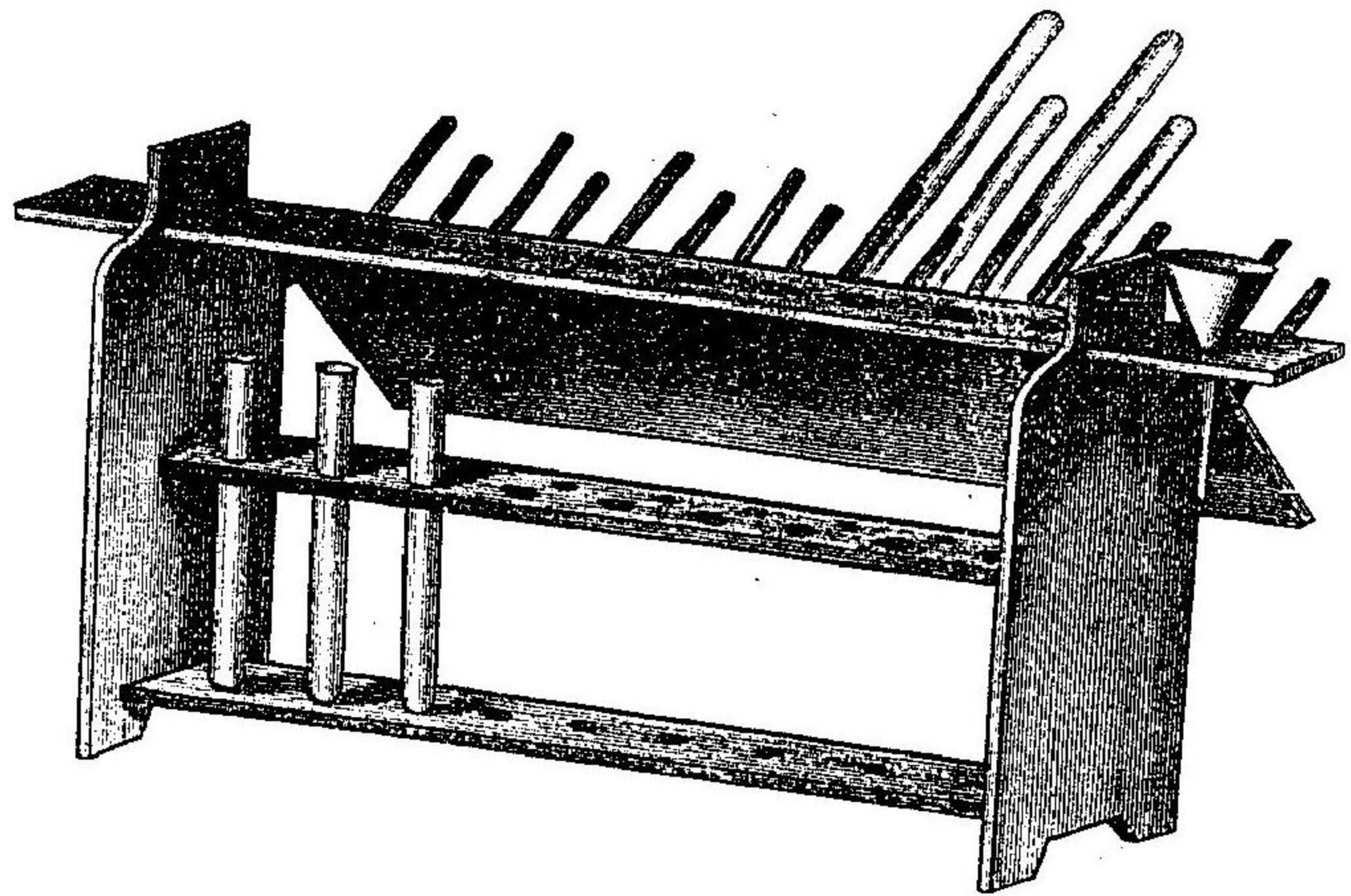
透明なる硝子にて作り、緩冷せるものを用ゐ、長さ16-18C.M. 直徑1-2C.M. 餘にして、口縁の多少外部に開きて、唇形をなせるものを良とす。之れ指にて壓へ、内容物を振盪するに便なればなり。
- (二) 試験管台
 

普通第一圖甲に示すが如きものを使用すれども、第二圖の如きは、漏斗臺を兼ねるの便あり。
- (三) 試験管洗

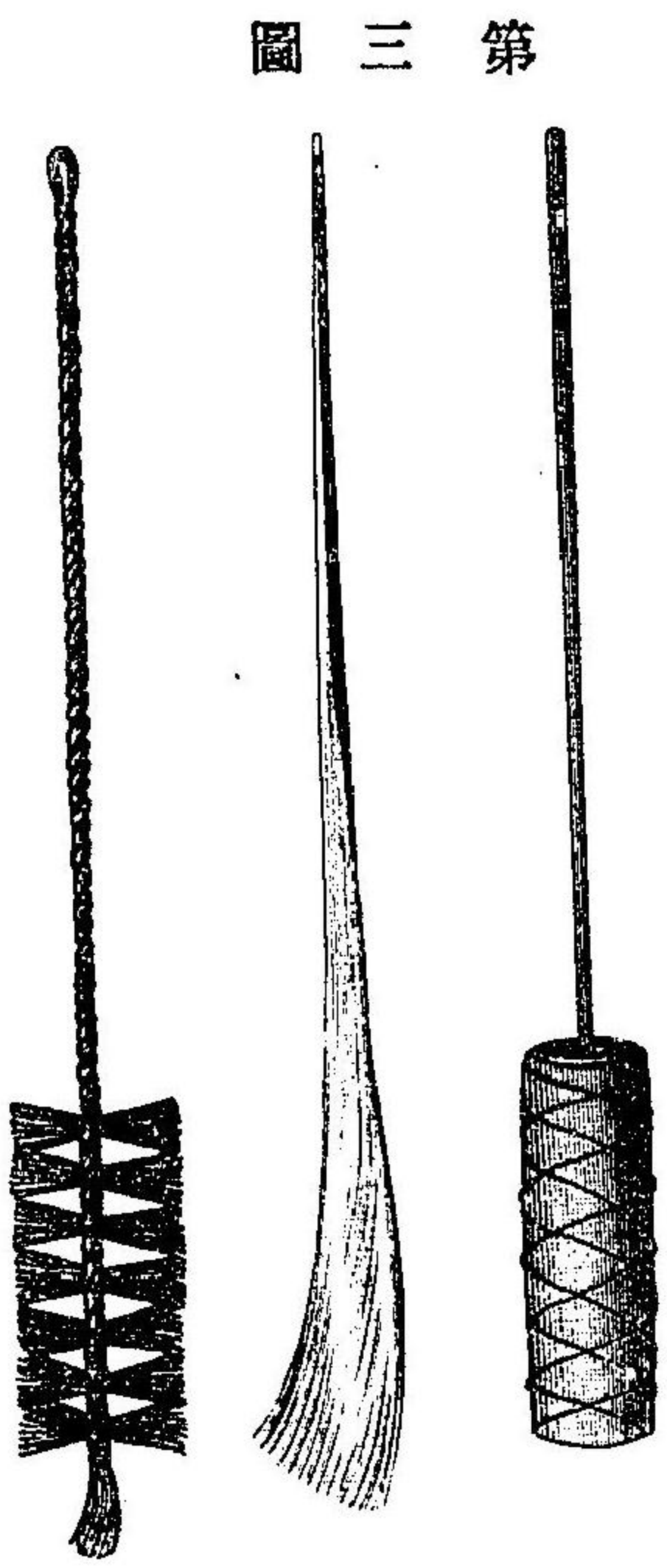


第一圖 甲

第二圖 乙



第三圖甲の如く針金に毛を捲き込みたるものあれども、乙の如き木製楊子又は丙の如き棒の一端に布片を糸にて巻きたるものを代用するも可なり。



第三圖

(四) 漏斗

第四圖甲の如く上口徑二吋前後にして、側壁六十度の角度をなして傾斜し、直に管状となれるものを便とす、之

れ九十度に摺折せる濾紙の側壁に密着するを以てなり。

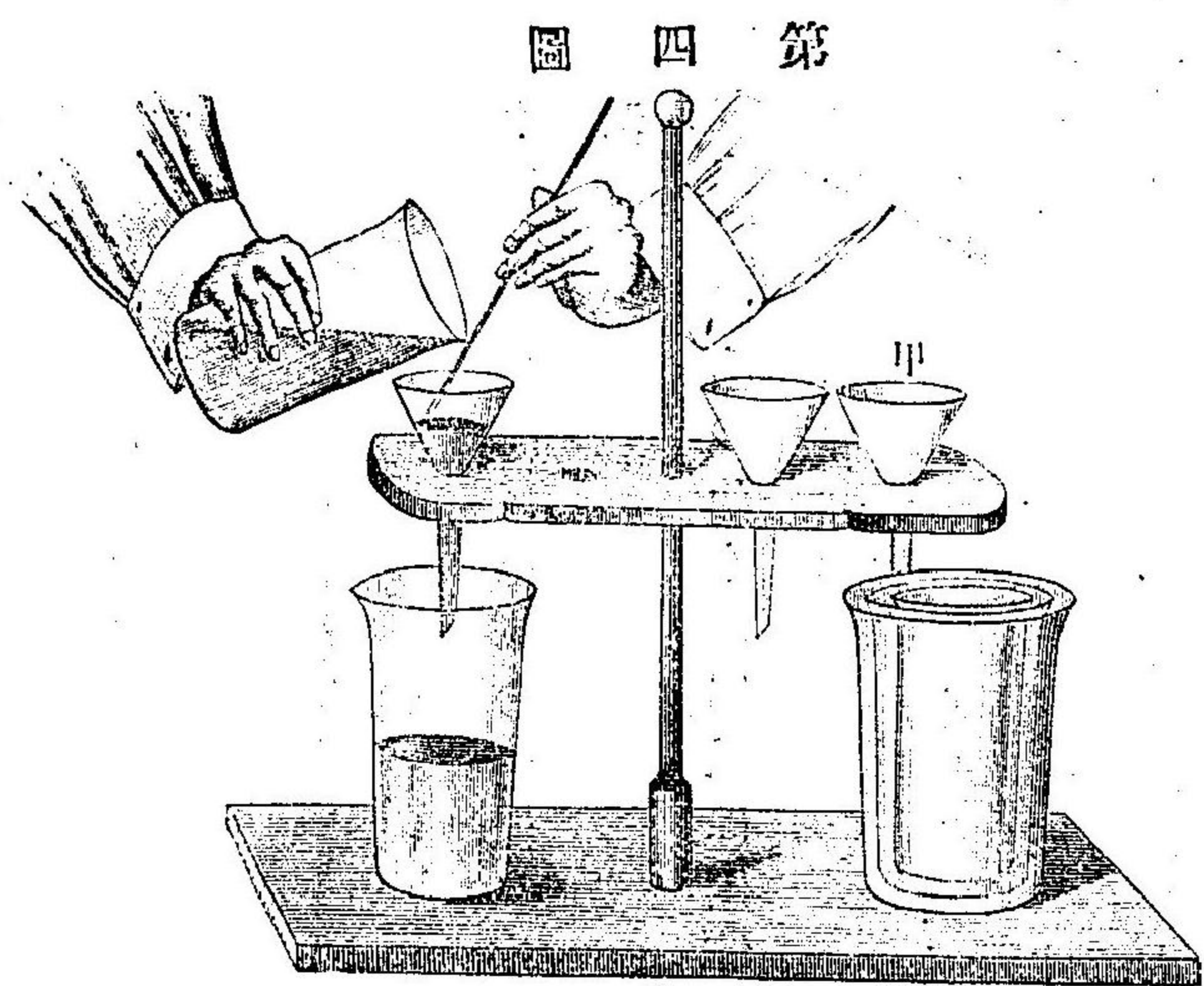
(五) 漏斗臺

通常第四圖乙の如く二個又は四個の漏斗を支持し得るものを使用す。

(六) 砂浴又は金屬製網

砂浴とは、第五圖甲の如く、鐵板製皿に細砂を盛れるものにして、此の上に「ピッカー」又は「フラスコ」等を載せ加熱するに用ふ、乙は、銅又は鐵製の網にして、丙は、其の網に石綿を附着せしめたるものなり、何れも砂浴に比し、熱を經濟的に利用し得るも、注意を怠る時は「ピッカー」等を破損する憂あり。

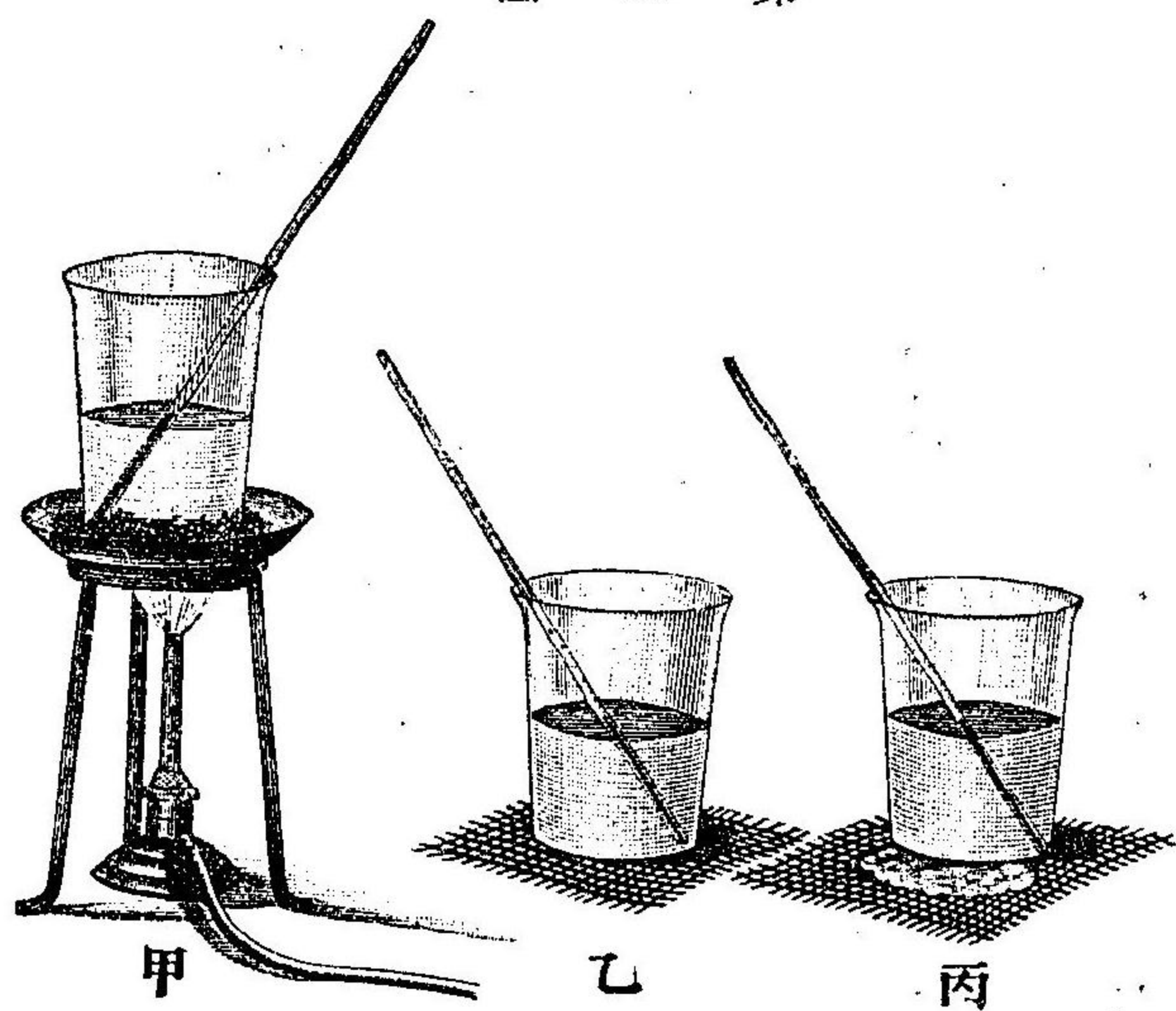




圖四第

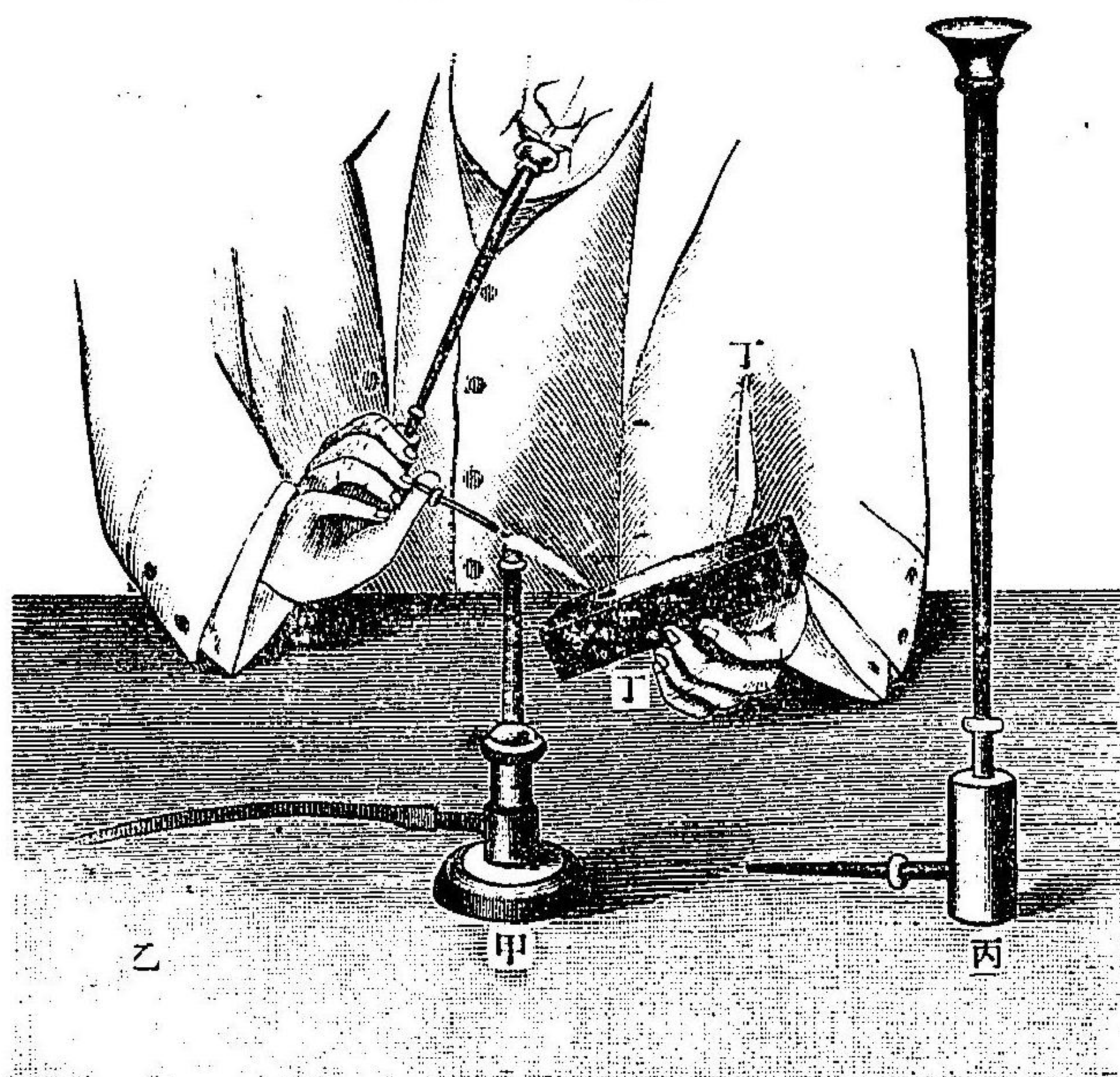
(七) 鐵製三脚

第五圖甲に示すが如く砂浴又は金屬製網若くは粘土三角等を支持して加



圖五第

圖六第



熱の用に供するものなり。  
(八) 「ブensen燈」又は「アルコール燈」

瓦斯の備ある所には第六圖甲の如き「ブensen燈」無き所には、或は「アルコール燈」を用ふべし。

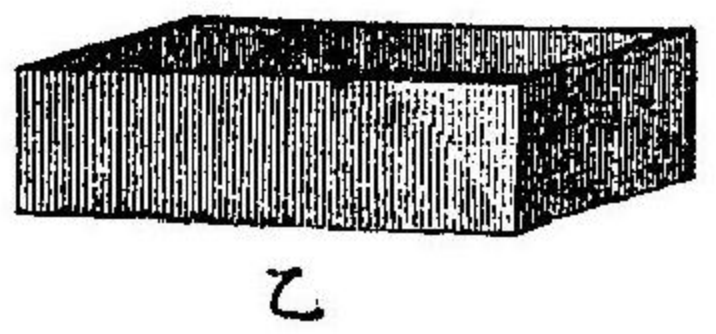
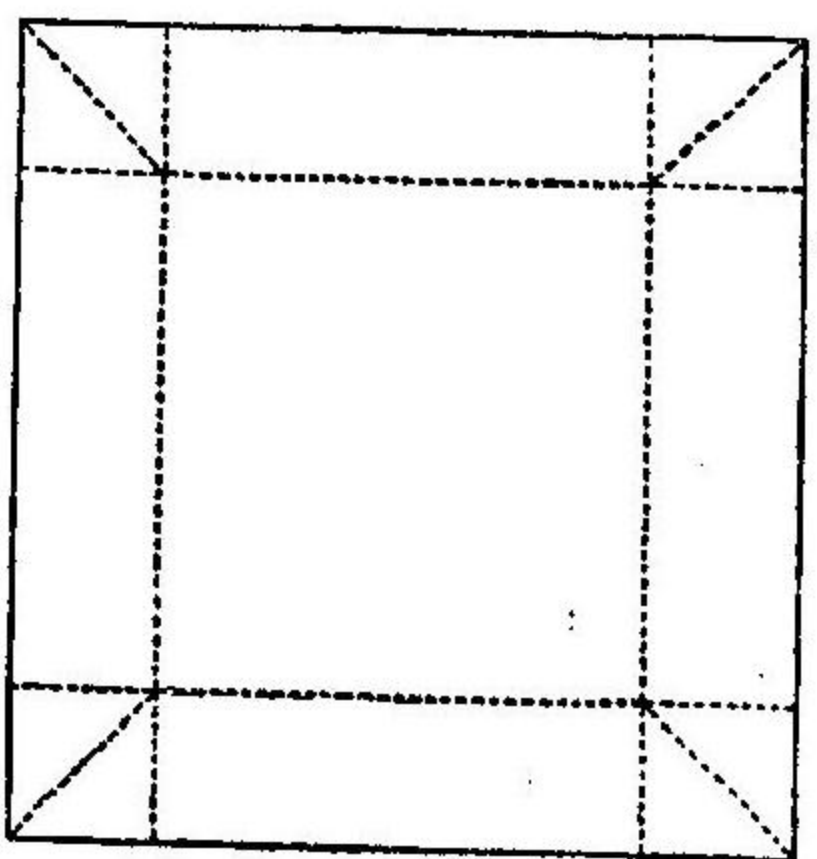
(九) 吹管及び木炭臺

何れも乾式分析に使用するものにして、吹管(第六圖丙)は吹き口の喇叭形をなせるものを便とす。木炭臺(第六圖丁)には朴炭の如く、其の質均一なるものを用ふるを良しとす。

(十) 白金線

第七圖甲の如く、硝子管の一端に熔入し置き、使用の度毎に、必ず一旦

第七圖



甲

火焰に觸しめ、熱灼して塵埃又は $\text{Na}$ の蒸氣の凝縮せるものを除去するを要す。又使用後は、水又は稀薄酸類を入れたる瓶中に貯ふべし。かくする時は、硼砂又は磷鹽球は、自然に軟化剝離して、常に清潔に保存せらるべし。

(十一) 白金板

長さ 4 C.M. 巾 2.5 C.M. 位の、餘り薄からざるものを備へ置き、熔融操作

等に臨み、第七圖乙の如く其の縁邊を折り曲ぐる時は、白金皿の代用となすの便あり。

(十二) 「ピーカー」

大小種々の大きさを有するもの、一組を備へ、形狀第四圖の如く細長きものを撰ぶを便とす。

(十三) 洗滌罐

第八圖



第八圖甲の如く、注出管の一部に短

き保護管をつなぎ、洗滌の際、注ぎ口を回轉し得しむるものを便とす。

(十四) 磁製蒸發皿并に坩堝

蒸發皿は徑三吋半乃至四吋、坩堝(第九圖甲)は、一吋位のものにて足れりとす。伯林、マイセン製磁所製のものを良質なりとす。

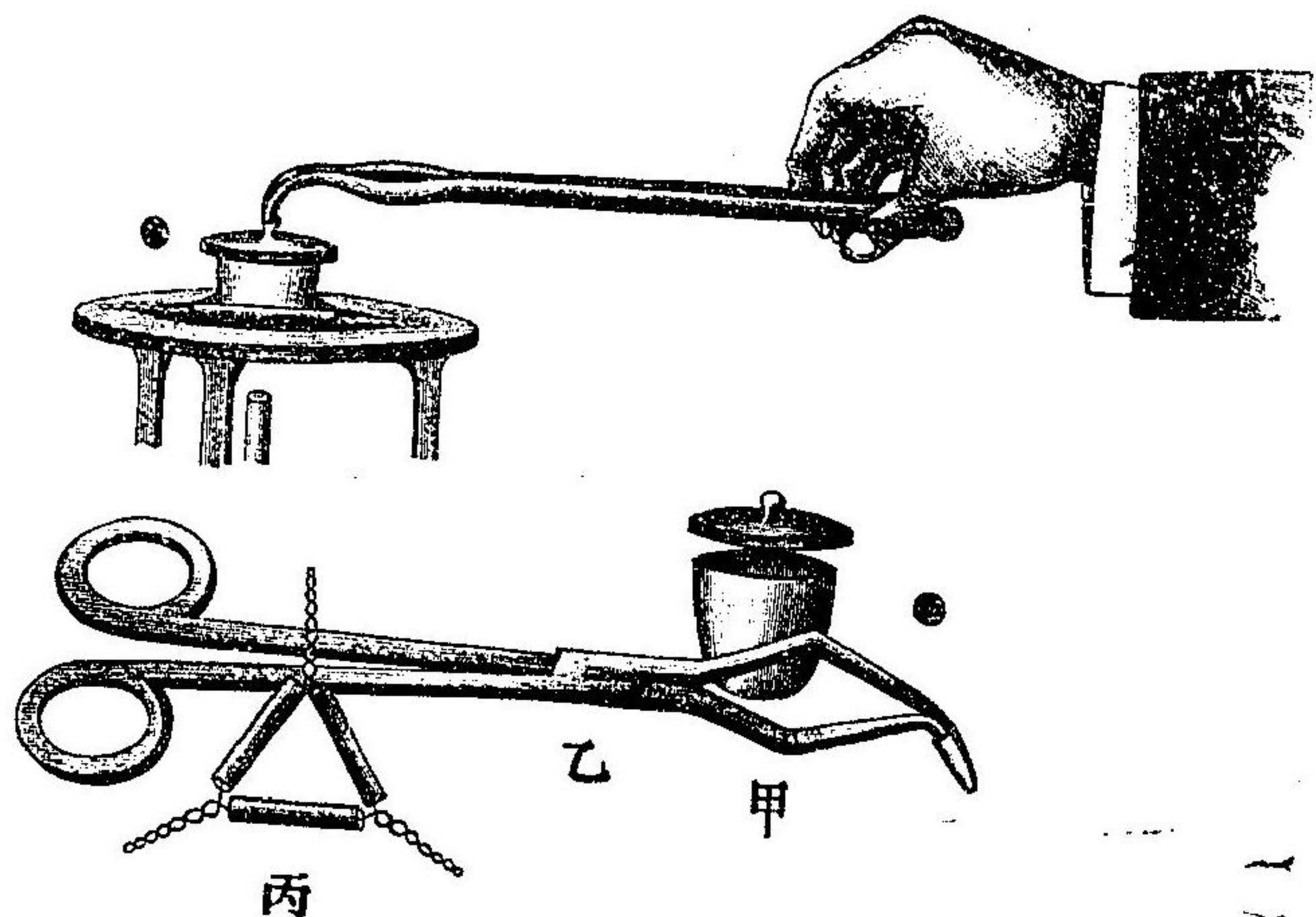
(十五) 坩堝鉗

第九圖乙の如く、尖端物體を銜むべき部分に、白金板を巻き付けたるものを用ふるを要す。

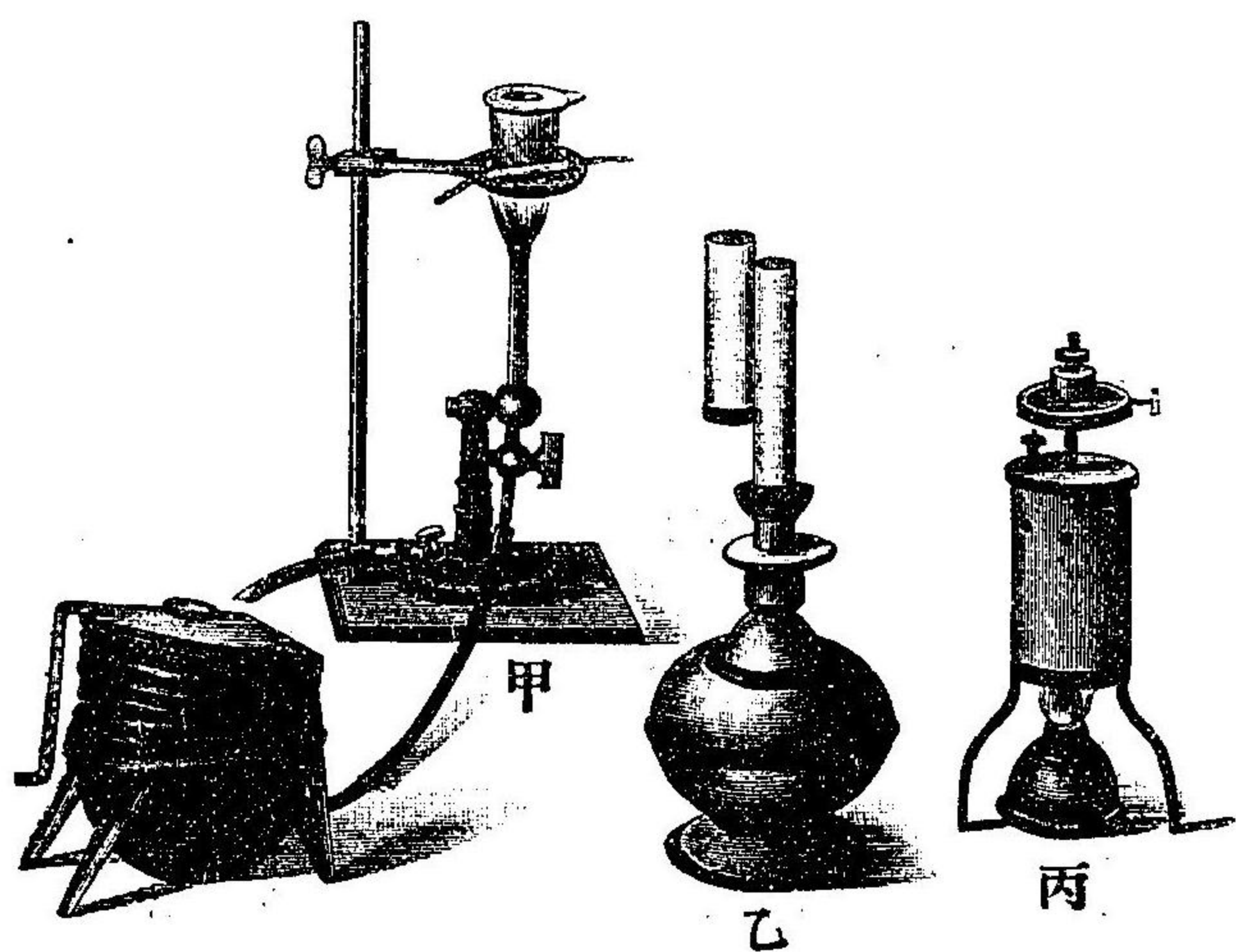
(十六) 「ニバルト」硝子板

「ソデツム」の黄色燐を吸收するに足るだけの厚みを有するものを用ふるを要す。

圖九第



圖十第



(十七) 鞆付臺、ランプ又は酒精噴燈

何れも熔融操作等、高熱を要する場合に、使用するものにして、瓦斯の備ある所にては、第十圖甲の如き、鞆付臺、ランプを使用し、其の備なき所にては、同

乙丙の如き酒精噴燈を使用するを便とす。

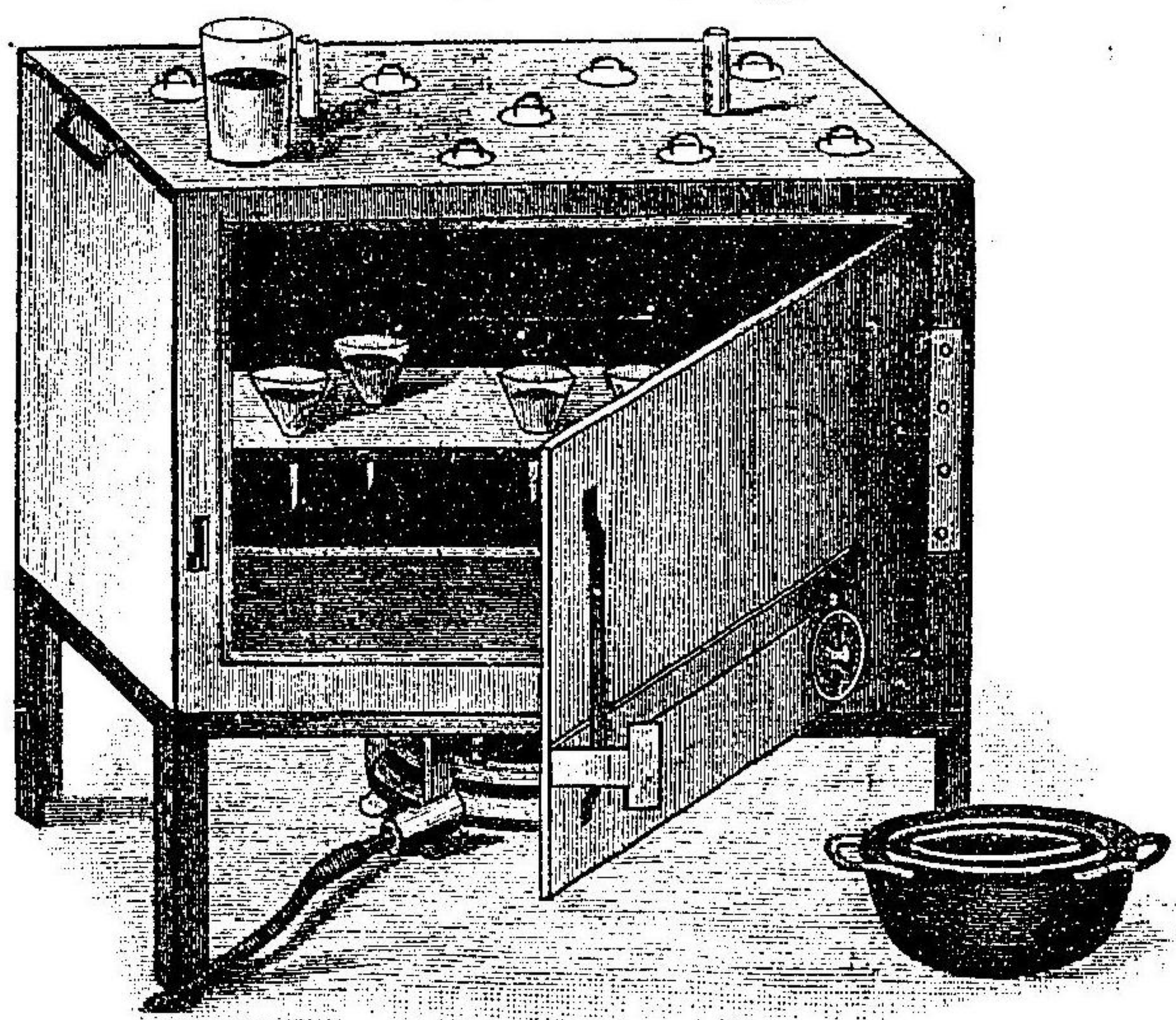
(十八) 水浴

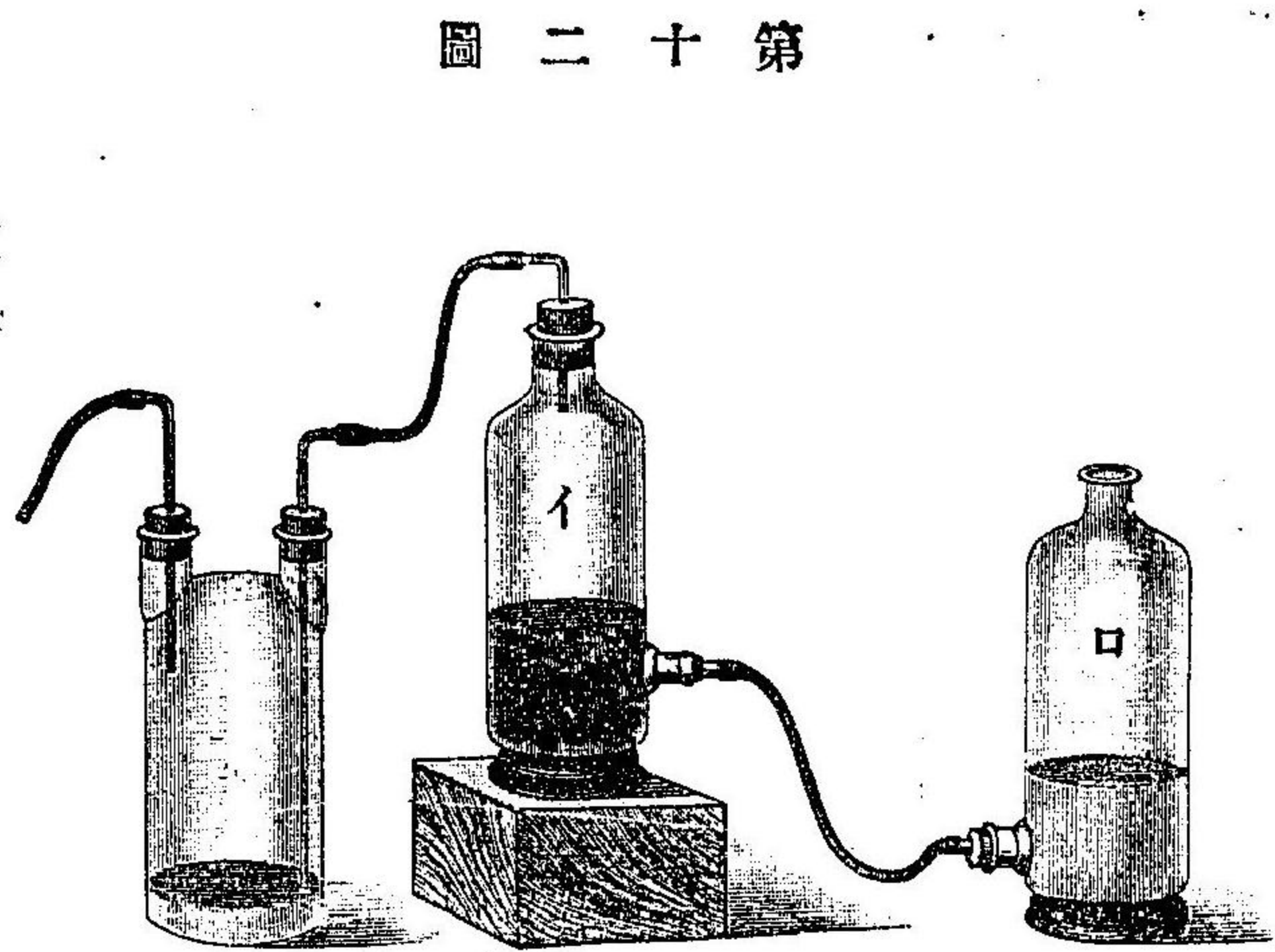
百度以下の温度に於て、加熱又は蒸發するの必要ある場合に、用ふるものにして、第十一圖、甲の如きものを普通とし、多人數共用する場合には、同乙の如きものを用ふるを便とす。

(十九) 硫化水素發生裝置

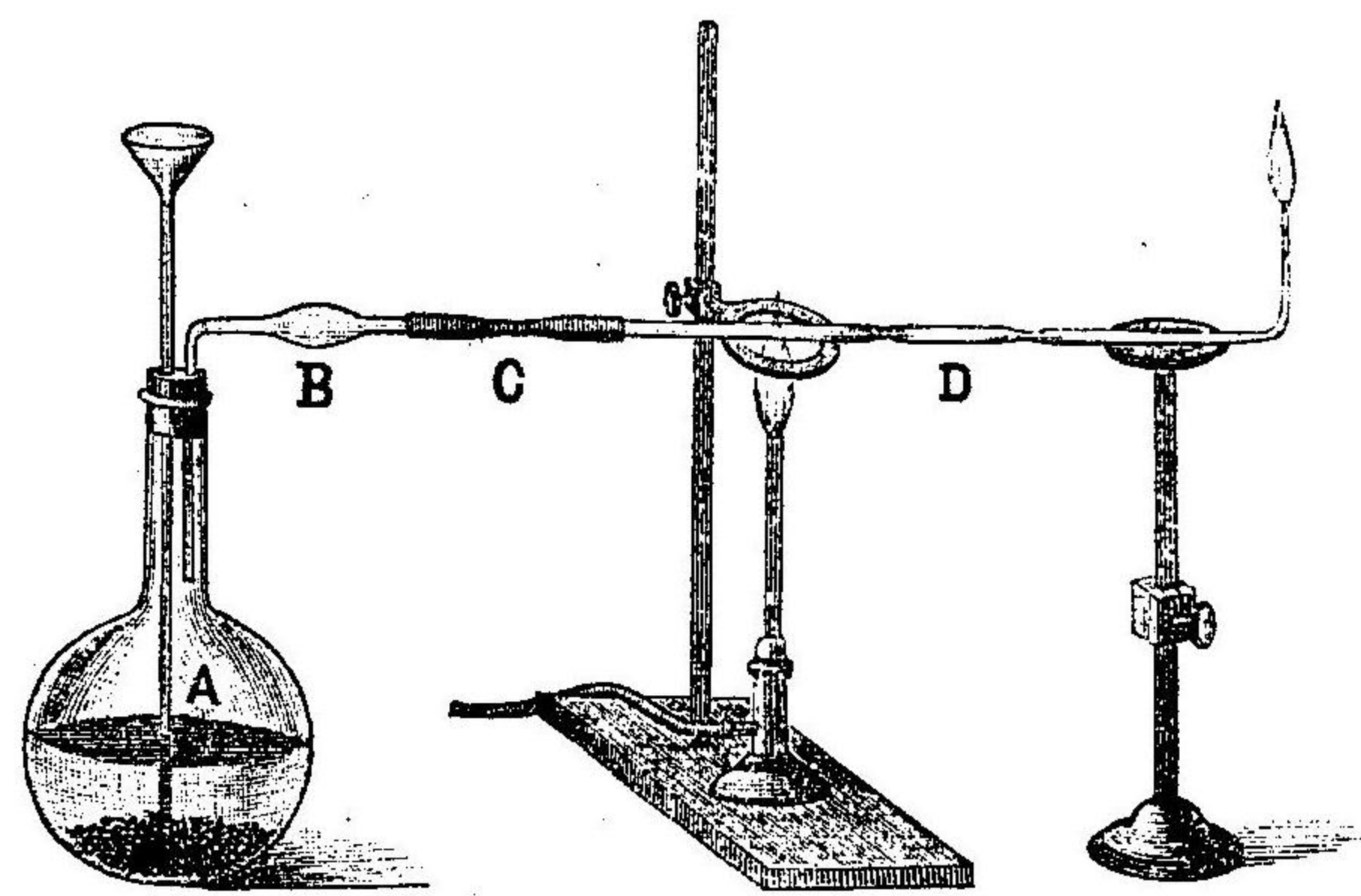
第十二圖の如く、(イ)に硫化鐵を入れ、(ロ)に稀硫酸を入れ使用に際して、(ロ)を臺上に載せ、(イ)を下す時は、稀硫酸は硫化鐵に作用して、硫化水素を發生すべし。使用後、(イ)を臺上に載せ、(ロ)を下す時は、稀硫酸は再び(ロ)中に戻りて、瓦斯を發生せざるに至る。時々稀硫酸を取り換へ、或は硫化鐵を洗滌又は取り換ふる

圖一十第





第二十圖



第三十圖

時は便宜必要に應じて長く使用するを得べし。

(二〇)「マーシュ」氏試験装置

第十三圖(A)は水素發瓶にして、細末粒狀亞鉛と、比重1.82の純硫酸20 c.c.を、

八倍の水に稀釋したるものと、白金片、及はクロル白金酸の100滴を注入す、(B)は、水蒸氣を凝縮せしむるための球にして、(C)は瓦斯乾燥の目的を以て、CaCl<sub>2</sub>を充し、(D)は内徑10mm位の硬質硝子管を用ふ。

### 第二節 定性分析用試薬の種類並に其の調製法

分析の目的を安全に且確實に達せんと欲せば、之れに使用する試薬は、必ず化學的純粹のものならざるべからざるは勿論、之れを使用するに當りても、其の量の適度を失はざる様、注意せざるべからず、即ち、過剰の試薬を用ふる時は、單に不經濟なるのみならず、却て操作の妨害となることあり、又、過少なる時は、其の試薬に依りて、起るべき反應を認めざることあるべし、故に試薬を使用する前には、常に必ず。

(一)、何の爲めに使用するか。

(二)、如何なる現象を起さんとするか。

(三)、過剰に添加する時は、如何なる結果を生ずべきか。

右の各項を反省して、過不及なき様、注意し熟練するを要す。

### 第一、單純溶解劑

一、蒸溜水

(甲) 必要條件

(一) 無色、清澄の液にして、試験紙の色を變化せず、白金器中にて蒸發すれば、全く揮散して、毫も殘留物を存すべからず。

(二)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}(\text{Cu}, \text{Pb}, \text{Fe} \text{等})$   $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{CO}_2)$  等を加ふるも、溷濁すべからず。

(三)  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  又は少量の  $\text{HCl}$  を含有する  $\text{BaCl}_2$  (硫酸鹽) 及び  $\text{HNO}_3$  酸性の  $\text{AgNO}_3$  に、鹽化物(沈殿)を生ずべからず。

(四)  $\text{KI}$  澱粉糊、及び  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (亞硝酸鹽) 又は、ネスレル試薬に「アムモニア」着色すべからず。

二、「アムモニア」

(甲) 種類

(一) 普通「アムモニア」通常 0.83—0.834 位の比重を有し、容量にて純  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  の約 91.17—90% を含む。

(二) 無水「アムモニア」比重 0.8037 位にして、容量にて純  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  の約 98% を含む。

三、二硫化炭素

樹脂、脂、沃度、又は或形態の燐、硫、黄等を溶解するに用ゐらる。純粹なるものは、快臭を有すと雖も、時日を経過するに従ひ、殊に容器中に、水の存在する時は、稍分解して、非常に不快の臭氣を發生すべし。之れを去るには少量の水銀を加へ、振盪後、再蒸溜するを要す。

$\text{PbCO}_3$  又は、濕ひたる青色試験紙に作用すべからず。

四、「エーテル」

(甲) 必要條件

(一) 試験紙を變色せしむべからず。

(二) 時計皿中に放置せば、常溫に於ても、全く揮散せざるべからず。

(乙) 保存上の注意

(一) 直接日光に觸れざる所に於て、密栓を施し、保存するを要す。

第二酸類

一、硫酸

(甲) 種類

(一) 工業用強硫酸 無色又は微褐色、油状の液體にして、1.33—1.833位の比重を有す。

(11) 純強硫酸 1.836—1.84位の比重を有する、無色油状の液體にして、通常比重の増加するに従ひ、含有量を増加すと雖も、比重1.8415含有量97.7%より次第に、比重を減じて、99.9%を含有するに至れば、1.8385となる。

(12) 稀硫酸 純強硫酸一分を、水五分に稀釋したるものを用ふ。此の際、水を絶へず攪拌しつゝ、之れに少量宛、硫酸を添加するを要す。否らざれば、甚しく發熱して、器物を破損し、硫酸を飛散せしむることあり。

(乙) 必要條件

(一) 少量を白金皿中に入れ、蒸發せしむる時は、全く揮散して殘滓を止むべからず(無機物)。

(13)  $FeSO_4$ の溶液を、器壁に沿ふて、靜かに添加して、稀硫酸と、二層を形成せしむるも、其の接觸面に、黒褐色の帶を生ずべからず(硝酸、亞硝酸等の酸化窒素、及びセレンニウム)而して熱すれば、此の帶の消失するは、酸

化窒素に起因し、赤色沈澱を析出するものは、セレンニウムに起因す。

(14) 3—4倍容の酒精を混じ、久しきを経るも、溷濁を生ずべからず(Pb, Ca, Fe及びアルカリ金屬の硫酸鹽)。

(15) 五倍の水に稀釋して、 $H_2S$ を通ずるも、黑色沈澱を生ずべからず(Pb及びCu)。

(16) 十倍の水に稀釋し、之れに純亞鉛を投入して、發生せしめたる水素瓦斯は濃 $AsNO_3$ 溶液に浸せる紙片を觸れしむるも、褐色に變ぜしむるべからず(As)。

二、亞硫酸

水中に $SO_2$ 瓦斯を通じて、飽和せしめたるものを用ふ。

三、硝酸

(甲) 種類

(17) 強硝酸 通常比重1.425, 70.45%の純 $HNO_3$ を含有する無色透明の液なり。

(18) 稀硝酸 強硝酸一分を、水三分に稀釋して作る。

(乙) 必要條件

- (一) 白金器中にて蒸發すれば、全く揮散して殘滓を止むべからず(無機物)。
- (二) 五倍の水に稀釋して、 $AgNO_3$ を加ふるも、白色沈澱を生ずべからず(鹽酸)。
- (三) 五倍の水に稀釋したるものに、 $Ba(NO_3)_2$ を加ふるも、白色沈澱を生ずべからず(硫酸)。
- (四) 五倍の水に稀釋して、 $H_2S$ を通ずるも、黑色沈澱を生ずべからず(Co及びPb)。
- (五) 稀釋したるものに、 $HNO_3$ を加へて「マンカリ」性となし、 $(NH_4)_2S$ を加ふるも、沈澱を生ずべからず(Fe)。
- (六) 稀釋したるものに、沃度加里澱粉糊を加ふるも、青色を呈すべからず(亞硝酸)。

四、鹽酸

(甲) 種類

- (一) 工業用鹽酸 「ルブランク」氏曹達法の副産物として得たるものは、有

機物を含有する爲め、黄色を帯ぶ。

- (二) 純強鹽酸 比重 1.18—1.2265 位にして純  $HCl$  の 36.01 乃至 45.6% を含むものを云ふ、煮沸すれば濃厚なるものは  $HCl$  を稀薄なるものは、水分を蒸發して比重 1.1 純  $HCl$  20.06% に至れば、割合を變ずることなくして蒸發す。

- (三) 稀鹽酸 強鹽酸一分を水四分に稀釋して作る。

(乙) 必要條件

- (一) 無色透明にして、蒸發すれば、全く揮散せざるべからず(無機物)。
- (二) 蒸發するも黄色を呈すべからず(Fe)。
- (三) 沃度加里澱粉糊を藍色となさしむべからず(Cu 及び  $FeCl_3$ )。
- (四) 微藍色を呈する沃度加里澱粉液を、脱色せしむべからず( $SO_2$ )。
- (五) 五倍の水に稀釋したるものに、 $BaCl_2$ を加ふるも、白色沈澱を生ずべからず(硫酸)。
- (六) 稀釋したるものに、 $H_2S$ を通ずるも、沈澱を生ずべからず(As 等の金屬)。

五、クロル白金酸

$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  の 250 瓦を水一立に溶解す。

六、鹽素水

(一) 製法 冷水に鹽素瓦斯を飽和せしめて作る。100 の水一容は、N.T.P. に於ける鹽素の 3.0361 容を溶解す。

(二) 保存上の注意 永く放置する時は、酸素を發生して、鹽酸となる。日光は、此の作用を早むるを以て、光線の直射を受けざる様保存し、常に強き鹽素の臭氣を發生するものを使用するを要す。

七、臭素水

濃赤褐色の液にして 0°C に於ける水 100 分は、臭素の 3.5 分を溶解すれども、20°C にては、3.308、30°C にては、3.126 分を溶解するが如く、順次温度の昇るにつれ溶解度を減少す。

八、硫化水素

(一) 製法 第十二圖に示すが如き装置を用ゐ、硫化鐵に稀鹽酸又は稀硫酸を作用せしめて製す

(二) 硫化水素水 一旦煮沸して空氣を除去したる後、冷却したる水中に、此瓦斯を通過飽和したるものにして、0°C に於ける水一容は、4.37 容の硫化水素瓦斯を溶解す、而して飽和の如何を驗するには、拇指を以て瓶口を塞ぎ、少しく振盪すべし、此の際指の外部に壓せらるゝの感あるは、十分飽和したるの證にして、内部に吸着せらるゝの感あるは、未だ飽和せざるの證なりとす。

九、醋酸

(甲) 種類

(一) 普通醋酸 比重 1.035—1.023、 $C_2H_4O_2$  の含有量 25—40% のものを云ふ。

(二) 氷狀醋酸 比重 1.058、 $C_2H_4O_2$  の含有量 98.8% 位のものゝを云ふ、普通定性分析には、此くの如き濃厚のものゝを要せず、普通品にて足れりとす。

(乙) 必要條件

(一) 白金器中にて蒸發するも、殘滓を存すべからず(無機物)。



- (二)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を以て中和するも、焦臭を發すべからず(焦臭物)。
- (三)  $\text{H}_2\text{S}$  (Cu 及び Pb)  $\text{AgNO}_3$  (鹽化物)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (硫酸) に依りて呈色又は濁濁を生ずべからず。
- (四)  $\text{NH}_4\text{OH}$  にて中和したる後  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  を加ふるも沈澱を生ずべからず(Fe 等の金屬)。

十、酒石酸

市販品に、純品を得べしと雖ども、溶液として永く貯ふる時は、微菌を生ずるの恐あるを以て、多くは粉末として貯へ、使用に臨み、少量の水を加へて、加熱溶解するを良しとす。

第三、鹽基類

一、水酸化「ポッタシウム」

- (一) 普通市販品 純  $\text{KOH}$  の多少に依り、次の如く三類に分つ即ち。
- 甲、純  $\text{KOH}$  の 80—85% を含むもの。
- 乙、同 75—80% を含有するもの。
- 丙、同 70—75% を含有するもの。

之れなり今一二の例を擧げて、不純物の主なるものを示せば次の如し。

含有物	A 試料	B 試料
$\text{KOH}$ ,	77.649%	75.649%
$\text{K}_2\text{CO}_3$ ,	4.62%	2.55%
$\text{K}_2\text{SO}_4$ ,	0.38%	0.21%
$\text{KCl}$ ,	2.29%	0.93%
$\text{KNO}_3$ ,	0.87%	—
$\text{NaOH}$ ,	4.67%	2.59%
可溶性硅酸「アルミナ」	0.30%	0.20%
不溶性物質	0.02%	0.22%
水	8.84%	17.80%

(1) 「アンコール」精製品

市販品を有栓瓶中に入れ、強酒精を加へ、浸漬、振盪、靜置して上澄液を傾瀉し、銀製の皿にて蒸發し、蒸氣の發出せざるに至らば、皿の外圍を冷し、餅塊となりたるものを、温乳鉢中にて碎き、能く密栓する瓶中に貯へ、用

に臨み少し宛溶解すべし、此物は僅微の酸化「アルミニウム」を含むに過ぎざれば大抵の目的には、純品として使用するを得べし。

(三) 「ブライタ」を用ゐて製したるもの 純結晶  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を加熱しつゝ水に溶解し、之れに當量の  $\text{K}_2\text{SO}_4$  を加へ、上澄液を、銀製發皿に取り、蒸發して作る、此れには、まづ少量の  $\text{BaSO}_4$  を含有すれども、水に溶解する時は、 $\text{BaSO}_4$  は沈降するを以て、此液は、殆ど純粹のものとして、特に微量の「アルミニウム」檢出用に適す。

二、水酸化「ソヂウム」

(一) 市販品 60% 「ホワイト」、60% 「クリーム」、70%、74%、77% 等あり、此等の數字は、何れも水酸化物、并に炭酸鹽等の區別なく、「ソヂウム」を  $\text{Na}_2\text{O}$  として計算したる百分比例を示したるものなり、今此等分析結果の一例を示せば、次の如し。

含有物	60% <small>(29.4%)</small>	60% <small>(29.4%)</small>	70%	74%	77%
$\text{NaOH}$	75.00%	73.00%	84.00%	96.00%	99.34%
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	3.10%	1.50%	4.20%	0.20%	—

$\text{NaCl}$	6.80%	19.00%	6.00%	1.30%	0.21%
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1.50%	5.00%	5.10%	1.50%	0.10%
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	2.10%	0.30%	0.30%	0.10%	0.05%
$\text{Na}_2\text{S}$	1.50%	—	—	—	—
$\text{Na}_2\text{AlO}_2$	0.80%	痕跡	痕跡	3.20%	0.30%
不溶性物體	0.20%	—	—	—	—
水	9.00%	—	—	—	—

(二) 精製品 水酸化「ポッタシウム」と同一の方法に依りて精製し得べく、「ポッタシウム」よりも一層純品を得べし。

(三) 水酸化「ソヂウム」溶液 固體 100 克を水一立に溶解して製す。

三、水酸化「アムモニウム」

(一) 「アムモニウム」の溶解量 次表の如く、非常に大なるものにして、普通強「アムモニア」水と稱するは、 $15^\circ\text{C}$  の時 0.882 の比重を有し、 $\text{NH}_3$  の 36% を含有するものなり。

温度	通常氣壓ニ於テ水一立ニ溶解スル $\text{NH}_3$ ノ重量	同上 $0^\circ\text{C}$ ニ於テ $\text{NH}_3$ ノ容積
----	-----------------------------------	--

0°C	0.875 克	1148 cc
8°C	0.713 "	973 "
16°C	0.582 "	764 "
30°C	0.403 "	529 "
50°C	0.229 "	306 "

(一) 必要條件

- (1) 白金器中にて熱すれば揮散して殘滓を存すべからず(固形體)。
- (2) 「アムモニア」水と同容の石灰水を混じて熱するも、溷濁を生ずべからず(CO<sub>2</sub>)。
- (3) 硝酸酸性となせる後、AgNO<sub>3</sub>を加ふるも、白濁を生ずべからず(鹽化物)。
- (4) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の溶液を加ふるも、白濁を生ずべからず(カルシウム化合物)。
- (5) H<sub>2</sub>Sを通ずるも、沈澱を生ずべからず(金屬)。

四、水酸化「バリウム」溶液 (Barium Water)

- (一) 溶液調製法 使用に際し、Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>Oに、20倍の水を加へ、徐かに熱しつゝ溶解せじめ濾過後使用す。

(二) 必要條件

- (1) 純H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を加へて、Baを沈澱せしめたる後、清澄なる濾液に「アルコール」を混ずるも、沈澱を生ずることなく、白金器にて蒸發するも、殘滓を存すべからず、(Ba以外の「アルカリ」土金屬)。
- (2) 醋酸を加へて酸性となし、H<sub>2</sub>Sを通ずるも、着色又は沈澱を生ずべからず(金屬)。

五、水酸化「カルシウム」溶液(石灰水)。

- (一) 溶液調製法 純酸化「カルシウム」(生石灰)に、其の半量の水を注加し、過剰の水を蒸散せしめて作りたる水酸化「カルシウム」を、密栓を施せる瓶中に貯へ置き、用に臨み冷蒸溜水少許を加へ、振盪後、上澄液を傾瀉して使用すべし、「アルカリ」並に「Ba, Sr」の水酸化物の痕跡をも、存せざらしめんとせば、初め4回の上澄液を放棄し、其以後のものを用ふるを要す、50°Cに於る水、100分はCa(OH)<sub>2</sub>、10.1分を溶解すれども、100°Cに於ては、其の半量を溶解するのみなり。

(二) 必要條件

- (1) 稀薄酸類を此溶液に注加するも泡起すべからず(炭酸)。
- (2) 姜黄紙に著しく褐色を呈せざるべからず既にCO<sub>2</sub>を吸収して濁りたるものは使用すべからず。

#### 第四、鹽類

##### 一、硫化「アムモニウム」

- (一) 無色硫化「アムモニウム」調製法 比重0.9のNH<sub>4</sub>OH 1500 cc.にH<sub>2</sub>Sを通じて飽和せしめ次に同比重のNH<sub>4</sub>OH一立を加へ水二立にて稀釋したるものを用ふべし之れ最初H<sub>2</sub>Sを通ずるに當り一度(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Sを生ずるも飽和したる頃には(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HSとなるべし故に再NH<sub>4</sub>OHを加へて(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Sとなすの必要あるなり。
- (二) 黄色硫化「アムモニウム」 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Sの溶液に50—75瓦の硫黄を加へ溶解せしめて製すれども無色硫化「アムモニウム」を永く空氣中に放置する時は次第に酸化せられて黄色多硫化「アムモニウム」[(OH)<sub>2</sub>S<sub>x</sub>]となるものとす。



但此に生じたる黄色硫化「アムモニウム」も亦尙酸化せられ溶液は終にNH<sub>4</sub>OH及び「チオ」硫酸「アムモニウム」のみとなり靉色するに至るべし。



##### (三) 必要條件

- (1) 無色硫化「アムモニウム」に酸類を加ふるもH<sub>2</sub>Sのみを發生し毫も硫黄を析出せざるを良しとす。
- (2) MgSO<sub>4</sub>及びCaCl<sub>2</sub>を加ふるも沈澱又は白濁を生ずべからず(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>及びNH<sub>4</sub>OH。

##### 二、鹽化「アムモニウム」

- (一) 溶液調製法 NH<sub>4</sub>Cl 100瓦を水一立に溶解す。
- (二) 必要條件 溶液調製に使用すべしNH<sub>4</sub>Clは次の條件を具ふるを要す。
  - (1) 白金器中にて熱すれば揮發して殘滓を留むべからず。
  - (2) NH<sub>4</sub>Cl溶液はBaCl<sub>2</sub>を加ふるも白濁を生ずべからず(硫酸鹽)。
  - (3) NH<sub>4</sub>ClのHCl酸性液にFeCl<sub>3</sub>を加ふるも赤色を呈すべからず(硫青化物)。

(4) 水浴上にて  $\text{HNO}_3$  と共に蒸發するも白色、黄色又赤色(ピリヂン鹽基) 殘滓を留むべからず、又其の反應は中性なるを要す。

三、炭酸「アムモニウム」

結晶鹽の二五〇瓦を水一立に溶解し、之れに比重 0.9 の  $\text{NH}_4\text{OH}$  100 c.c. を加ふ、之れ市販品は重炭酸「アムモニウム」と「カルバミン」酸「アムモニウム」との混合物なれば  $\text{NH}_4\text{OH}$  を加へて、重炭酸鹽を正式鹽となすにあり。



又  $(\text{NH}_4)\text{CO}_3(\text{NH}_3)$  の水溶液も  $60^\circ\text{C}$  に熱せらるゝ時は、悉く正式炭酸鹽に變ず。



かの「カルバミン」酸「アムモニウム」が冷液に於ては  $\text{Ca}$  鹽を沈澱せしむるも  $\text{Ca}(\text{CO}_3\text{NH}_3)_2$  の水に溶解する爲め、加熱する時は、 $\text{CaCO}_3$  の沈澱を生ずるも、此の鹽が正式炭酸鹽に變ずるが爲めなり。

四、醋酸「アムモニウム」

結晶  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  の 100 瓦を水一立に溶解するか、又は比重 0.9 の  $\text{NH}_4\text{OH}$  一立

に氷狀醋酸の 1250 c.c. 或は比重 1.035 の普通醋酸五立を加へて製すべし。

五、蓆酸「アムモニウム」

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の 40 瓦を水一立に溶解す。

六、硫酸「アムモニウム」

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  の結晶 250 瓦を水一立に溶解したるものを使用すべし。

七、「モリブデン」酸「アムモニウム」

(一) 市販の  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_2\text{O}$  の 150 瓦に水一立を加へ、徐々に加熱しつゝ、溶解し、之れを比重 1.2 の  $\text{HNO}_3$  一立中に注入すべし。此際初めは、白色の「モリブデン」酸を沈澱することあるも、終には溶解して透明となるべし。高温に於ては更に多量の  $\text{HNO}_3$  を加へれば白色の  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ 、又は  $\text{NH}_4\text{HMoO}_4$  を析出することあるも、 $40^\circ\text{C}$  位にて析出せしむるを要す。

(二) 又  $\text{MoO}_3$  の 100 瓦に冷蒸溜水 400 c.c. を加へ、比重 0.9 の  $\text{NH}_4\text{H}$  80 c.c. を混じ、絶えず攪拌しつゝ、比重 1.42 の  $\text{HNO}_3$  300 c.c. を水 700 c.c. に稀釋し、たるものを加へて使用するも可なり。

八、磷酸「ソヂウム」

(一) 溶液調製法、再結晶を行ひたる純  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  100 瓦を、水一立に溶解すべし。

(二) 必要條件

(1) 此の水溶液に  $\text{NH}_4\text{OH}$  を加ふるも濁濁を生ずべからず(アルカリ土金屬)

(2)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  及び  $\text{AgNO}_3$  を加へて生じたる沈澱に、稀硝酸を加ふるも全く溶解して泡起せざるを要す(炭酸鹽)

九、醋酸「ソヂウム」

$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の飽和溶液を使用すべし。

十、炭酸「ソヂウム」

(一) 溶液調製法、無水鹽の 150 瓦、或は結晶  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  の 400 瓦を、水一立に溶解して使用する。

(二) 必要條件

(1)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の溶液に  $\text{HNO}_3$  を加へて酸性となし、 $\text{BaCl}_2$  及び  $\text{AgNO}_3$  を加ふる

も、濁濁を生ずべからず(硫酸鹽並に鹽化物)

(2)  $\text{KCNS}$  に赤色  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  及び  $\text{HNO}_3$  に黄色を呈し、或は沈澱を生ずべからず( $\text{Fe}$  又は磷酸鹽)

(3)  $\text{HCl}$  を加へて蒸發乾涸後、水に溶すも、殘留物(硅酸)を存すべからず。

(4)  $\text{KCN}$  と共に硝子管中に入れ、 $\text{CO}_2$  氣流中にて熔融せしむるも、暗色昇華物( $\text{As}$ )の痕跡をも留むべからず。

十一、次亜鹽素酸「ソヂウム」

(一) 市販溶液を、其儘使用し得べしと雖ども、急に得難き時は次の如く製するも可なり。

(二) 漂白粉 500 瓦、無水炭酸「ソヂウム」245 瓦を、水四立に溶解、靜置して、沈澱を沈降せしめ、上澄液を傾瀉して使用するべし。

十二、硫化「ソヂウム」

10%  $\text{NaOH}$  溶液に、 $\text{H}_2\text{S}$  を通じて飽和せしめたる液、一立に對し、 $\text{S}$  の 50 瓦を溶解したるものを使用すべし。

十三、「クロム」酸「ポッタシウム」

(一) 溶液調製法 結晶  $K_2CrO_4$  の 100 瓦を、水一立に溶解して用ふ。

(二) 必要條件

- (1) 溶液は、弱アルカリ性を呈するのみならざるべからず。
- (2)  $HCl$  及び「アルコール」を加へ、熱して綠色溶液となりたる時  $NH_4OH$  を以て、遊離の酸を中和せしめ、 $BaCl_2$  を加ふるも、溷濁を生ずべからず。  
(硫酸鹽)

十四、亞硝酸「ポッタシウム」

(一) 溶液調製法、白色塊片、又は棒狀市販品 500 瓦を、水一立に溶解して使用する。

(二) 必要條件

- (1) 水溶液に、稀硫酸を加ふる時は、多量の  $NO$  瓦斯を發生せざるべからず。
- (2) 稀薄液は、 $NH_4OH$  及び  $(NH_4)_2S$  を加ふるも、着色又は沈澱を生ずべからず。

十五、青化「ポッタシウム」

(一) 溶液調製法、乳白色  $KCN$  の塊片 250 瓦を、水一立に溶解して、使用するし。

通常此の鹽中には、極少量の  $K_2CO_3$  及び  $KCNO$  を含有し、 $KCNO$  は、水溶液にありて、次の如く變化す。



(二) 必要條件

- (1)  $CaO$  及び木炭の細粉を含有せず、水に溶せば、透明ならざるべからず。
- (2)  $Pb(CH_3COO)_2$  を加ふるも、黑色沈澱を生ずべからず ( $K_2S$ )。
- (3)  $HCl$  酸性となし、蒸發して得たる殘滓は、悉く水に溶解せざるべからず (硅酸)。

但、此際發出する瓦斯は、極めて有害なるを以て、吸入せざる様注意するを要す。

(4) 乾燥  $CO_2$  の氣流中にて、純  $Na_2CO_3$  と熔融するも、 $As$  の鏡を生ずべからず。  
十六、黄色血鹼鹽

$K_3Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  の結晶、15 瓦を、水一立に溶解して、使用するべし。

十七、赤色血鹵鹽

$K_2Fe(CN)_6$ の結晶10瓦を、水一立に溶解して使用する。

此の溶液を、永く放還する時は、日光又は有機物の爲めに、還元せられて、青色沈澱を生じ、白ら黄色血鹵鹽となるを以て、 $FeCl_3$ の爲めに、青色沈澱を生ずるか、或は青色を帯ぶるものは、使用すべからず、常に使用に先ち、結晶を溶解して、用ふるを良しとす。

十八、硫青化「ポッタシウム」

(一) 溶液調製法 「アルコール精製を施せる、 $KCN$ の結晶100瓦を水一立に溶解して使用する。

(二) 必要條件

(1) 此の溶液に、純稀鹽酸を混するも、全く無色ならざるべからず。

(2)  $(NH_4)_2S$ を加ふるも、着色又は沈澱を生ずべからず。

十九、鹽化「バリウム」

(一) 溶液調製法  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ の結晶20瓦を、水一立に溶解す。

(二) 必要條件

(1) 試験紙を變色せしめ、又は $HCl$ 酸性となしたる後、 $H_2S$ を加ふるか、或は酸性とせずして、 $(NH_4)_2S$ を加ふるも、着色又は沈澱を生ずべからず。

(2) 純  $H_2SO_4$ を加へて、生じたる沈澱を、悉く除去したる濾液を、白金器中にて蒸發するも、殘滓を止むべからず。

二十、硝酸「バリウム」

(一) 溶液調製法  $Ba(NO_3)_2$ の65瓦を、水一立に溶解す。

(二) 必要條件

(1)  $AgNO_3$ 溶液を加ふるも、濁濁を生ずべからず。

二十一、炭酸「バリウム」

(一) 製法  $BaCl_2$ 溶液に、 $NH_4OH$ を加へて、「アルカリ性」となし、 $(NH_4)_2CO_3$ を用ひて沈澱を生ぜしめ、洗液の  $AgNO_3$ に白濁を生ぜざる迄洗滌し、乳状となりたるものを貯ふ。

(二) 必要條件

(1)  $HCl$ 酸性溶液に、純  $H_2SO_4$ を加へて生じたる沈澱を、濾過したる濾液を、蒸發するも、殘滓を存すべからず。



(2)  $\text{NH}_4\text{OH}$ を添加したる後、 $\text{H}_2\text{S}$ 及び $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ を加ふるも、着色又は沈澱を生ずべからず。

二十二 鹽化カルシウム

(一) 溶液調製法  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の100瓦を、水一立に溶解す。

(二) 必要條件

(1)  $\text{HCl}$ 酸性の時、 $\text{H}_2\text{S}$ 中性の時、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 又は $\text{K}_2\text{CrO}_4$ に着色、又は沈澱を生ずべからず(白金又はBa等)

(2)  $\text{KOH}$ 或は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と混合するも、アンモニアを發すべからず。

二十三 硫酸カルシウム

粉末結晶狀  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を長時間水と共に振盪、攪拌後、不溶解物を沈定せしめ、上澄液を傾瀉して使用す。

二十四 鹽化第二鐵

(一) 溶液調製法 黄色結晶性  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の100瓦を、水一立に溶解す。

但、水溶液にては、加水分解をなし、永く放還する時は、 $\text{HCl}$ を揮散して、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を沈澱せしむ。

(二) 必要條件

(1)  $\text{NH}_4\text{OH}$ を以て、濕したる硝子棒を加へ、生じたる沈澱の、再び溶解することあるべからず(遊離酸の存在)

(2) 赤色血滴鹽を加ふるも、青色を呈すべからず(第一鐵)

二十五 硫酸第一鐵

(一) 溶液調製法  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の結晶200瓦を、水一立に溶し、鐵屑を加へ、時々數滴の硫酸を加へ置くを要す。液の褐色に變じたるものは、用に堪はず。

(二) 必要條件

(1)  $\text{HCl}$ 酸性溶液に、 $\text{H}_2\text{S}$ を通ずるも、黑色又は沈澱を生ずべからず。

二十六 醋酸鉛

(一) 溶液調製法 結晶  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の100瓦を、水一立に溶解す。

(二) 必要條件

(1) 1—2滴の醋酸を含有する水には、十分溶解して透明ならざるべからず。

(2) H<sub>2</sub>Sを通じてPbを除去したる濾液を蒸發するも殘滓を存すべからず。

(3) 過剰の(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を加へて濾過するも濾液は藍色を呈すべからず。(C)

二十七、硝酸銀

(1) 溶液調製法 AgNO<sub>3</sub>の結晶に5瓦を水一立に溶解す。

(11) 必要條件

(1) 水溶液は中性反應を呈し稀鹽酸を加へて生じたる沈澱を除去したる濾液を蒸發するも殘物を存すべからず。

(2) 又其の濾液はH<sub>2</sub>Sに着色又は沈澱を生ずべからず。

二十八、硫酸銀

Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の飽和溶液を使用す。

二十九、硝酸第一水銀

(1) 溶液調製法 結晶Hg<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>Oを十六分一のHNO<sub>3</sub>を含有する水に溶解し濾過後金屬水銀を入れたる瓶に貯ふべし。

(11) 必要條件

水溶液にHClを加へHgClを沈澱濾過したる後H<sub>2</sub>Sを通するも沈澱を生ずべからず。

三十、鹽化第二水銀

HgCl<sub>2</sub> 50瓦を水一立に溶解す。

三十一、鹽化第一錫

(1) 溶調製法 粒狀錫に強鹽酸を加へ溶解作用を助くる爲め白金片を投じ加熱溶解後等容の水を加へて稀釋し之れに金屬錫を入れ密栓瓶中に貯ふべし。

又SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>Oを濃HClと共に永く放置し之れを少量のHClを含める四倍の水にて稀釋し金屬錫を入れたる密栓瓶中に貯ふるも可なり。

此の溶液を永く空氣中に放置する時は酸化して鹽化第二錫と鹽基性鹽化第一錫の白色沈澱とを生ず金屬錫を加ふるは此の第二錫を還元せしめ遊離HClを存せしむるは白色沈澱の生成を防ぐにあり。





此くする時は、溶液は漸次濃厚となるを以て、一定の濃度を保たしめんと欲せば、金屬錫を入れる、代り、 $\text{CO}_2$  氣中に、 $\text{HCl}$  酸性となして保存せざるべからず。

(二) 必要條件

- (1)  $\text{HgCl}_2$  を加ふれば、直に白色の  $\text{HgCl}$  を沈澱せざるべからず。
- (3)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を加ふるも、沈澱又は白濁を生ずべからず。

第五、合劑

一、王水

(一) 混合の割合 純硝酸一分に純鹽酸三、四分を混合して製す。

(二) 作用  $3\text{HCl} + \text{HNO}_3 = 2\text{Cl}_2 + \text{NOCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  上の如く、鹽素瓦斯を遊離すれども、混合溶液の鹽素瓦斯を以て飽和せらるゝや否や、此の分解を停止す、然れども溶液中に鹽素と化合する物體の存するか、又は熱を加ふる時は直ちに、再び分解を始むるものとす。

二、アンモニールサル、フオニツク酸、濃硫酸 800 瓦に、石炭酸 150 瓦を溶解す。

三、「マグネシア」合劑

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の 90 瓦及び  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の 240 瓦を、水一立に溶解し、之に比重 0.9 の  $\text{NH}_4\text{OH}$  50 c.c. を加ふ。

四、「ネスレル」氏試薬

$\text{HgCl}_2$  の 6 瓦に、水 50 c.c. を加へ、 $89^\circ\text{C}$  に温めつゝ溶解し、別に  $\text{KI}$  の 7.4 瓦を、水 50 c.c. に溶解したるものと混合し、冷後上澄液を傾瀉放棄し、殘滓は、10 c.c. の冷水にて三回洗滌して、悉く  $\text{KCl}$  を洗除し、殘存する沈澱には、尙ほ瓦の  $\text{KI}$  を加へ、 $\text{K}_2\text{HgI}_4$  として全く溶解せしめ、全溶液を 100 c.c. 入「フラスコ」に移し、 $\text{NaOH}$  の濃溶液 20 c.c. を加へ、全量を 100 c.c. に稀釋し、溶液の全く透明なる部分を、清潔なる「フラスコ」に傾瀉採取して、暗所に貯へ、用は臨みて使用すべし。

第六、定性分析用試薬調製摘要

一、酸類

(一) 硫酸

- (1) 工業用強硫酸、比重 1.830—1.833

- (2) 純強硫酸、比重 1.835—1.84, 97.7—99.9% 位。
- (3) 稀硫酸、純強硫酸一、を水五に稀釋したるもの。
- (11) 亞硫酸、水に  $\text{SO}_2$  を飽和せしめたるもの。
- (12) 硝酸
  - (1) 強硝酸、比重 1.425、含有量 70.45% 位。
  - (2) 稀硝酸、強硝酸一、水三。
- (四) 鹽酸
  - (1) 純強鹽酸、比重 1.18—1.2265、含量 36.01—45.6%。
  - (2) 稀鹽酸、強鹽酸一、水四。
  - (五) 「クロル」白金酸、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  250 瓦を、水一立に溶解したるもの。
  - (六) 鹽素水、冷水に鹽類瓦斯を飽和せしめたるもの。
  - (七) 臭素水、冷水に臭素を飽和せしめたるもの。
  - (八) 硫化水素水、煮沸冷却したる水に、 $\text{H}_2\text{S}$  を飽和せしめたるもの。
  - (九) 醋酸
    - (1) 普通醋酸、比重 1.035—1.0523、含量 25—40%。

(2) 氷狀醋酸、比重 1.058、含量 93.8%。

(十) 酒石酸、用に臨み水に溶解して使用す。

## 二、鹽基類

(一) 水酸化「ポッタシウム」、固體  $\text{KOH}$  の 100 瓦を、水一立に溶解す。

(二) 水酸化「ナヂウム」、固體  $\text{NaOH}$  100 瓦を、一立の水に溶解す。

(三) 水酸化「アムモニウム」、比重 0.882、 $\text{NH}_3$  の含量 36%。

(四) 「バライタ」水、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を 20 倍の水に溶解す。

(五) 石灰水、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  に、多量の水を加へ、上澄液を採取す。

## 三、鹽類

(一) 「硫化」アムモニウム」

(1) 無色硫化「アムモニウム」、比重 0.9 の  $\text{NH}_4\text{OH}$  1500 c.c. に、 $\text{H}_2\text{S}$  を通じて飽和せしめ、次に同比重の  $\text{NH}_4\text{OH}$  1000 c.c. を加へ、水二立に稀釋す。

(2) 黄色硫化「アムモニウム」、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液に、50—75 瓦の硫黄を加へて製す。

(二) 「鹽化」アムモニウム」、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  100 瓦を、水一立に溶す。

- (三) 炭酸「アムモニウム」 結晶鹽 250瓦を水一立に溶れ、比重 0.9 の  $\text{NH}_4\text{OH}$  100c.c.を加ふ。
- (五) 醋酸「アムモニウム」 結晶鹽の 100瓦を水一立に溶解す。
- (六) 蓼酸「アムモニウム」  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  40瓦を水一立に溶す。
- (六) 硫酸「アムモニウム」  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  の 250瓦を水一立に溶す。
- (七) 「モクブデン」酸「アムモニウム」  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  150瓦を水一立に加熱溶解し、之れを比重 1.2 の  $\text{HNO}_3$  一立中に注入す。
- (八) 磷酸「ソヂウム」  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  100瓦を水一立に溶す。
- (九) 醋酸「ソヂウム」  $\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の飽和溶液。
- (十) 炭酸「ソヂウム」 無水鹽の 150瓦、又は  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  の 400瓦を水一立に溶す。
- (十一) 次亜鹽素酸「ソヂウム」 漂白粉 500瓦、無水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  245瓦を水四立に溶し、上澄液を用う。
- (十二) 硫化「ソヂウム」 10%  $\text{NaOH}$  溶液に、 $\text{H}_2\text{S}$  を飽和せしめたる液、一立に 550瓦を溶す。

- (十三) 「クロム」酸「ホツタシウム」  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  100瓦を水一立に溶す。
- (十四) 亜硝酸「ポッタシウム」  $\text{KNO}_2$  の 500瓦を水一立に溶す。
- (十五) 青化「ポッタシウム」  $\text{KCN}$  の塊片 250瓦を水一立に溶す。
- (十六) 黄色血鹵鹽  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の結晶 15瓦を水一立に溶す。
- (十七) 赤色血鹵鹽 使用に際し  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  の 10瓦を水一立に溶す。
- (十八) 硫青化「ポッタシウム」  $\text{KCNS}$  100瓦を水一立に溶す。
- (十九) 鹽化「バリウム」  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の 20瓦を水一立に溶す。
- (二十) 硝酸「バリウム」  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  の 65瓦を水一立に溶す。
- (二十一) 炭酸「バリウム」  $\text{BaCl}_2$  液に、 $\text{NH}_4\text{OH}$  を以て「アルカリ」性となし、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  を加へて、沈澱せしめたるものを洗滌して作る。
- (二十二) 鹽化「カルシウム」  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の 100瓦を水一立に溶す。
- (二十三) 硫酸「カルシウム」  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を長時間水と共に振盪、攪拌上澄液を傾瀉して使用す。
- (二十四) 鹽化第二鐵  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の 100瓦を水一立に溶す。
- (二十五) 硫酸第一鐵  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  の 200瓦を水一立に溶し、時々鐵屑と硫酸と

を加ふ。

(二十六) 醋酸鉛  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  の100瓦を水一立に溶す。

(二十七) 硝酸銀  $AgNO_3$  の200瓦を水一立に溶す。

(二十八) 硫酸銀  $Ag_2SO_4$  の飽和溶液を用ふ。

(二十九) 硝酸第一水銀  $Hg_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$  を  $HNO_3$  を含みたる水に溶し、金屬水銀を入れたる瓶に貯ふ。

(三十) 鹽化第二水銀  $HgCl_2$  の50瓦を水一立に溶す。

(三十一) 鹽化第一錫  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  を濃  $HCl$  と共に放置し、之れを少量の  $HCl$  を含める四倍の水に沸し、金屬を入れ密栓して貯ふ。

## 第四章 定性分析施行上の注意

### 第一節 分析施行上一般の注意

一、分析に従事するには、精確なる觀察力と、自信力とを養成せんが爲め、總べての現象に注意し、且つ十分之れを理解するにあらざれば止まざらんと心を掛くるを要す。不精確なる雜駁の智識は、僅かの精確なる智識に劣るものとす。

二、分析中は専心、其の實驗に、留意し、靜肅なるを要す。又机上、并に器具類は清潔にして整頓せざるべからず。不注意、喧騒にして不潔、亂雜なる時は、誤謬を來すこと多きを以、最も注意するを要す。

三、實驗施行前、必ず試薬瓶中試薬の多寡を検し、若し不定のものある時は、豫め補充したる後、始むるを要す。

四、試薬瓶には、必ず墨にて藥名を記載したる「レットル」を貼付し、且酸類を入れる瓶の「レットル」には、其の表面に蠟を塗り「アルカリ類」を入れたる瓶には「コルク」又はゴム栓に蠟を塗りたるものを用ゐ、各瓶は、必ず一定の位置に排列し使用の際は、最後の一滴を瓶栓に受けて、栓を施したる後、必ず原位置に復し置くを要す。

五、一旦使用したる器具は、必ず清潔に洗滌して、乾燥せしめ置くべきは勿論、硝子共栓のものにありては、其の接觸面に、紙片を挿入し置くか、或は「ワセリン」又は油脂類を塗布し置くを要す。然らざれば、他日其の栓を去らんとするに

- 當り、往々固着して、破壊するにあらざれば、去り難きことあるを以てなり。
- 六、可検品、若し固形體なる時は、匙、小刀、又は角筥等にて、適量を採取するを要す。
  - 七、沈澱、又は濾液等を、長く保存し置く場合には、必ず、其の名を記載したる、レツテルを容器に貼付し、決して記憶に委すべからず。
  - 八、酸を入れたる器を扱む時は、必ず自金頭を有する、坩堝鉢を用ふるを要す、若し、此の備なき時は、白金板を以て、鉢の尖端を包むか、或は器を載せたる臺と共に、他所に移して、冷却するを要す、然らざれば、眞鍮の溶解して、器中に混する憂あり。
  - 九、金、銀、白金、モリブデン等の廢液は、夫々一定の容器に貯へ、他日回收の用に供すべし。
  - 十、普通の廢液、濾紙、玻璃の破片、沈澱、マッチの軸木等、凡べて、不用廢棄物を、必ず一定の容器に投じ、決して水流し、又は、床上に、放棄すべからず。
  - 十一、凡べて、不快、有毒の瓦斯を發生すべきものゝ蒸發は、必ず、フード内、又は、空氣の流通良き所、或は屋外に於て行ふを要す。
  - 十二、分析一操作を終る毎に、直に其の結果を手帳に記入し、決して、記憶に委すべからず。

### 第二節 白金器使用上の注意

白金坩堝、又は蒸發皿等を使用するに當りては、常に、次の各項に、注意し、其の取扱を丁重にするを要す。

- 一、苛性、アルカリ、アルカリ土類金屬、及び其の硝酸鹽を、此の器中にて溶融すべからず、此の場合には、必ず銀製の皿を代用すべし。
- 二、炭素と共に、硫化、アルカリを溶融すべからず、又他の溶融し易き硫化物、及び青化物をも、熱すべからず。
- 三、鹽素、臭素、王水、及び是等を生成すべき混合物は、此の器中に於て熱すべからず、之れ白金を侵蝕するを以てなり。
- 四、重金屬は勿論、還元し易き酸化金屬、及び重金屬の有機鹽類を、白金器中にて灼熱すべからず、之れ白金と、可溶性合金を生ずるが故なり。
- 五、有機物と共に、磷酸鹽を灼熱すべからず、之れ、可溶性、磷化白金を生ずるを以てなり。
- 六、強烈なる炭火上にて、白金器を、直接灼熱すべからず、之れ、灰の爲めに、硅化白

- 金を生成して脆質に變ずるを以てなり。
- 七、白金器を灼熱するには常に白金線三角若くは粘土付鐵線三角上に支持するを要す。
- 八、灼熱されたる白金器は急に冷却すべからず之れ急激の寒熱は永遠の間に於て徐々に龜裂を生せしむる恐あればなり。
- 九、白金器は内部青色火焰を以て灼熱せざるを要す之れ光澤を失はしめ其の質を脆弱ならしむるを以てなり。
- 十、白金器に付着したる汚物は海砂又は砥の粉を以て磨き尙清淨ならざる時は重硫酸加里若くは曹達或は礬砂を該器中に入れて加熱暫時熔融放冷して之れを温湯に浸出し尙必要に應じ海砂を以て磨くべし。
- 但海砂は尖角なき極微の細末たるを要す。

第三節 定性分析實習用試料の種類並に溶液調製割合

試料の種類	試料の種類
一、金屬檢出用試料 Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	一、金屬檢出用試料 AgNO <sub>3</sub>
7.99 ㊦	7.87 ㊦

HgNO <sub>3</sub>	6.55 ㊦	MnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	25.18 ㊦
HgCl <sub>2</sub>	6.77 ㊦	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	23.90 ㊦
BiCl <sub>3</sub>	7.56 ㊦	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15.50 ㊦
CdCl <sub>2</sub>	8.16 ㊦	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	87.70 ㊦
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2.32 ㊦	KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	47.70 ㊦
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1.45 ㊦	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	8.80 ㊦
AsCl <sub>3</sub>	12.09 ㊦	SrCl <sub>2</sub>	9.00 ㊦
SbCl <sub>3</sub>	9.43 ㊦	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20.50 ㊦
SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	9.50 ㊦	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	52.00 ㊦
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	24.80 ㊦	KCl	9.09 ㊦
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	24.15 ㊦	NaCl	12.00 ㊦
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	22.70 ㊦	NH <sub>4</sub> Cl	15.00 ㊦
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	21.90 ㊦		
二、酸類檢出用試料			
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	3.00 ㊦	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.49 ㊦



$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1.34 "	KBr.	3.36 "
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	2.27 "	KI.	3.88 "
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.75 "	KCN.	1.85 "
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1.05 "	$\text{Na}_2\text{S}$ .	2.00 "
NaCl.	3.04 "		

三 乾式反應用試料

(一) 閉管試驗用試料

- |  |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| (1) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . | (2) $\text{KH}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$ . | (3) HgO.              |
| (4) $\text{NH}_4\text{Cl}$ .                               | (5) FeS.  | (6) $\text{KClO}_3$ . |
| (7) $\text{ZnSO}_4$ .                                      |   |                       |

(二) 濃硫酸試驗用試料

- |   |   |                      |
|---|---|----------------------|
| (1) $\text{KH}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$ . | (2) KI.                                 | (3) KBr.             |
| (4) $\text{NH}_4\text{Cl}$ .                      | (5) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . | (6) $\text{KNO}_3$ . |
| (7) $\text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .      |   |                      |

(三) 木炭上の試驗用試料

- |                       |                               |                       |
|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|
| (1) $\text{KClO}_3$ . | (2) ZnO.                      | (3) $\text{BiOCl}$ .  |
| (4) $\text{PbS}$ .    | (5) $\text{As}_2\text{O}_3$ . | (6) $\text{CuSO}_4$ . |

(四) 燐鹽球試驗用試料

- |                       |                       |                                    |
|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|
| (1) $\text{MnO}_2$ .  | (2) $\text{FeSO}_4$ . | (3) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ . |
| (4) $\text{CuSO}_4$ . | (5) Feldspar.         |                                    |

(五) 焰色反應試驗用試料

- |                                |                               |                       |
|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| (1) $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . | (2) $\text{K}_2\text{SO}_4$ . | (3) $\text{CaSO}_4$ . |
| (4) $\text{SrSO}_4$ .          | (5) $\text{BaSO}_4$ .         | (6) $\text{CuSO}_4$ . |

## 第二編 普通金属の分離法

### 第一章 第一類金属の分離法

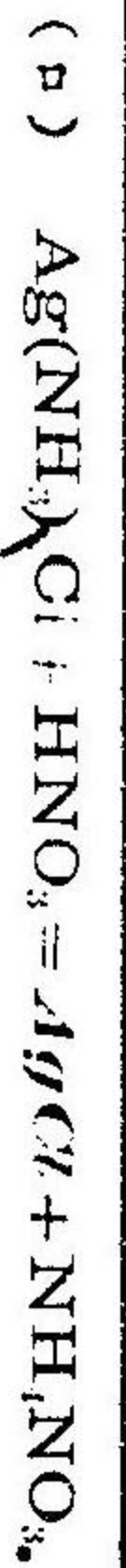
#### 第一節 第一類金属の分離に必要な反応

第一類金属の分離を行ふに必要な反応を、理解せんが爲め、試料として、次に記載せる各金属鹽類の溶液、五cc位宛を別々の試験管中に取り、各項記載の順序に従ひ、各試験溶液を、次第々に添加して、其の結果を比較すべし。

第一、銀鹽 試料として  $\text{AgNO}_3$  の溶液を用ふべし。

一、稀鹽酸  $\text{AgNO}_3$  溶液に、 $\text{HCl}$  を加ふる時は、白色  $\text{AgCl}$  の沈澱を生じ、煮沸するも溶解せず。

二、アモモニウム水  $\text{AgCl}$  の沈澱に、 $\text{NH}_4\text{OH}$  を加ふる時は、 $\text{Ag}(\text{NH}_2)\text{Cl}$  となりて、溶解し、 $\text{HNO}_3$  を用ゐて酸性となす時は、再び  $\text{AgCl}$  の沈澱を生じ、 $\text{KCN}$  を加ふれば、 $\text{KAg}(\text{CN})_2$  となりて亦溶解す。



第二、第一水銀鹽  $\text{Hg}_2\text{NO}_3$  硝酸第一水銀 (Mercurous Nitrate) の溶液を試料とし、一、稀鹽酸  $\text{Hg}_2\text{NO}_3$  の溶液に、 $\text{HCl}$  を加ふる時は、白色  $\text{Hg}_2\text{Cl}$  の沈澱を生じ、煮沸するも溶解せず。

二、アモモニウム水  $\text{Hg}_2\text{Cl}$  の沈澱に、 $\text{NH}_4\text{OH}$  を注加する時は、 $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl} + \text{Hg}$  を生じて、灰黑色を呈す。



三、王水  $\text{NH}_4\text{AgCl} + \text{Hg}$  の黒色沈澱に、王水を加へて熱する時は、溶解して  $\text{HgCl}_2$  となり、之れに  $\text{SnCl}_2$  を加ふれば、還元せられて、 $\text{Hg}_2\text{Cl}$  の白色沈澱を生ずるか、或は還元の度の進むに従ひ、粉末状金属  $\text{Hg}$  となり、灰黑色を呈す。



第三、鉛鹽  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  硝酸鉛 (Lead Nitrate) の溶液を試料とす。

一、稀鹽酸  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  の溶液に、 $\text{HCl}$  を加ふる時は、白色  $\text{PbCl}_2$  の沈澱を生ず、煮沸

すれば溶解す。

但、 $PbCl_2$ の沈澱は、稍水に溶解するを以て、鉛鹽の稀薄溶液よりは、析出不完全なりと雖ども、稍過量の沈澱劑を加ふる時は、或程度迄析出せしむることを得べし。

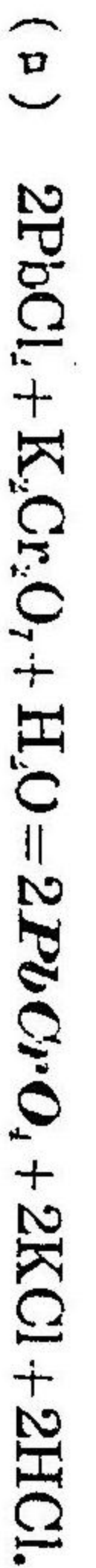
二硫酸  $PbCl_2$ の温湯に溶解したるものを三分し、其の一部に  $H_2SO_4$ を加ふる時は  $PbSO_4$ の白色沈澱を生ず。



三硫化水素  $PbCl_2$ 溶液の他の一部に  $H_2S$ を通ずる時は、黑色  $PbS$ の沈澱を生ず。



四「シロム」酸又は重「シロム」酸「ポッタミウム」  $PbCl_2$ 溶液の殘部に  $K_2CrO_4$ 又は  $CrO_3$ を加ふる時は、何れも黄色の  $PbCrO_4$ を沈澱す。



第四、摘要

以上實驗の結果を總括する時は、次表の如し。

沈澱	煮沸	「アムモニア」	水	特 殊 反 應
HgCl <sub>2</sub>	不 溶	不 溶	溶解す	SnCl <sub>2</sub> は、此溶液より HgCl <sub>2</sub> 、又は Hg を沈澱せしむ
AgCl	不 溶	溶 解 す	HNO <sub>3</sub> を此溶液に加ふる時は、AgClを沈澱すれども、KCNを加ふれば、再溶解す	
PbCl <sub>2</sub>	溶解す	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S, 及び K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> は、此の溶液より、それぞれ沈澱を生ず		

此の結果を利用して、此等三金屬の分離を行ふことを得べし、今之れを理解せんが爲めに、第二節に掲ぐる、分離操作法を實驗すべし。

第二節 第一類金屬分離操作法並に注意

第一、第一類金屬分離操作實驗用試料

試料調製に關しては、第一編第四章、第三節以下を参照すべし。

AgNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の溶液、各五c.c.位宛を、同一試験管に取り、混合して用ふべし。

第二、分離操作法並に注意

一、第一類金屬の沈澱法

試料の冷溶液に、滴々稀鹽酸を注加し、攪拌、放置後、上澄液に、器壁又は攪拌棒を沿ふて、一滴の稀鹽酸を添加するも、最早沈澱を生み出せざるに至らば、濾過し、可成少量の冷水を用ゐて、洗液の試験紙に酸性反應を呈せざるに至る迄洗滌し、洗液は濾液に混じて、第二類以下の金屬檢出用に供すべし。

但練習用として、第一類金屬鹽の溶液のみを採りたる時は、洗液及び濾液を放棄するも可なり。

(イ) 數滴の HCl を添加するも、沈澱を生ぜざる時は、As<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub>S は存在せざるものと見做すことを得べしと雖ども、Pb の存在せざることを迄をも、斷定すべからず。之れ PbCl<sub>2</sub> は、多少水に溶解するを以て、析出不完全なればなり。

(ロ) 稀鹽酸を使用するの必要は、次の二理由に基く。

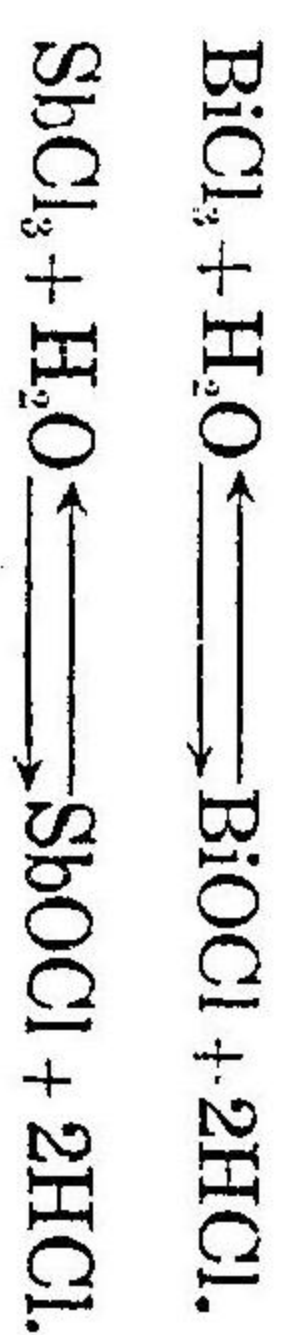
(1) 試料若し濃厚なる時に、強鹽酸を使用すれば、BaCl<sub>2</sub>、NaCl、等の如き第一

類金屬以外の鹽類をも、析出せしむることあればなり。蓋此等の鹽類は、水には溶け易きも、HCl には溶解し難きを以てなり。

(2) 強鹽酸は、第一類金屬の鹽化物をも、幾分溶解し、從て其の痕跡の存する場合には、觀過せらるゝことなきにあらざるのみならず、尙 H<sub>2</sub>S を用ゐて、第二類金屬の沈澱を生ぜしめんとするの際、妨害となるを以てなり。

○(ニ) HCl の添加、不十分なる時、又は試料溶液の「アルカリ」性なる時は、次の如く第一類以外の金屬をも、沈澱することあり。此等の沈澱中、過剰の HCl に溶解せず、又第一類金屬の鹽化物と異りたる外觀を呈するものあらば、第五編分析溶液調製法並其取扱法に記載する、操作に従ひ處理すべし。

(1) HCl の添加不十分なる時、試料中若し Sb 又は Bi 化合物を含む時、稀鹽酸を添加すれば、時として、最初に BiOCl、SbOCl 等の如き「オキシ」鹽類の、白色沈澱を生ずることあり、なれども、HCl の添加十分なる時は、再び溶解すべし。



(2) 試料溶液「アルカリ」性なる時、「アルカリ」性溶劑に、溶解せらるゝ數多の物

質は、HClの添加により、其の溶液より析出す例へば、

(a)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  の溶液中よりは、 $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  等

(b) KCN の溶液中よりは、 $\text{AgCN}$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ ,  $\text{CuCN}$ , 等

(c) 硅酸「アルカリ」の溶液中よりは、遊離の硅酸。

(d) 水酸化「アルカリ」の溶液中よりは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 等を水酸化物として沈澱するが如し。

## 二、第一類金屬分離操作法

### (一) 鉛

濾紙上の沈澱に、熱湯を注加し、濾紙を通過する濾液の一部に  $\text{H}_2\text{SO}_4$  又は  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を他部に  $\text{H}_2\text{S}$  を加へて、鉛の有無を検し、若し其の存在することを発見せば、最後の洗液に、鉛の反應を呈せざるに至る迄、熱湯を用ゐて洗滌すべし。

(イ) 若し洗滌不十分にして、 $\text{PbCl}_2$  の残留することあらば、次に、 $\text{NH}_4\text{OH}$  を加へて、 $\text{AgCl}$  を溶解せしむるに當り、白色鹽基性鹽 ( $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ ,  $\text{PbO}$ ) の如

きとなり、濾紙を通過して、濾液を溷濁せしむるの不便あり、されども、 $\text{HNO}_3$  を加ふれば、再び溶解して透明の液となるを以て、 $\text{Ag}$  と誤認せらるゝ憂なし。

### (二) 銀

$\text{PbCl}_2$  の沈澱を溶解し去りたる、濾紙上の沈澱に、 $\text{NH}_4\text{OH}$  を注ぎて、溶解したる液に、 $\text{HNO}_3$  を加へて酸性となす時、若  $\text{Ag}$  の存在することあらば、 $\text{AgCl}$  の白色沈澱を生ず。然れども、尙ほ確定し難き理由の存するあらば、再び KCN に溶解して、確定試験を行ふべし。

### (三) 第一水銀

$\text{NH}_4\text{OH}$  を加へて、 $\text{AgCl}$  を溶解したる時、若し濾紙上に、黑色沈澱を残留せば、第一水銀鹽の存在する徴候なりと雖とも、尙之れが確定試験を施さんと欲せば、此の黑色沈澱を蒸發皿に移し、王水を加へて溶解し、稀釋煮沸して、過剰の鹽

素を除去したる後、數滴の  $\text{SnCl}_2$  を加へて、 $\text{HgCl}_2$  又は  $\text{Hg}$  の生否を檢すべし。

右に説述したる、第一類金屬分離操作法の摘要を、次に表示すべし。此の表は、常に分離操作法の概要を知るに便なるのみならず、亦未知物檢出上、極めて便利なるものとす。  
三、第一類金屬分離操作摘要表、

### 金屬、分離操作摘要表

加へ生したる沈澱を濾過すれば	
沈澱	濾液
$\text{PbCl}_2$ を含む 第二類以下の金屬	
ぎて處理すれば	
残渣	
$\text{AgCl}, \text{HgCl}$	
(4) $\text{NH}_4\text{OH}$ を注加すれば	
溶液	残渣
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$	$\text{NH}_2\text{HgCl} + \text{Hg}$
(5) $\text{NH}_3$ を加へて酸性となす時は白色 $\text{AgCl}$ の沈澱を生じ $\text{KCN}$ を加ふれば再び溶解す	(6) 王水に溶解し稀釋煮沸して過剰の鹽素を除去し $\text{SnCl}_2$ を加ふれば白色 $\text{HgCl}$ 又は黑色 $\text{Hg}$ を生ず

### 第一類

(1)  $\text{HCl}$  を注加すれば  
 $\text{AgCl}, \text{HgCl}_2$

(2) 熱湯を注加すれば  
溶液  $\text{PbCl}_2$

(3) 液を三分して下の確定試験を行ふべし

- (一)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  白色  $\text{PbSO}_4$
- (二)  $\text{H}_2\text{S}$  黑色  $\text{PbS}$
- (三)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  黄色  $\text{PbCrO}_4$

## 第二章 第二類金屬の分離法

### 第一節 第二類金屬の分離に必要な反應

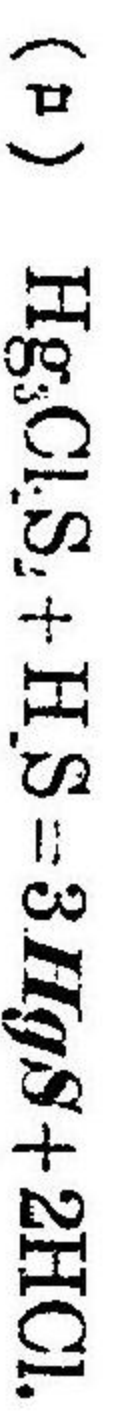
次の實驗を行ふには、先づ其の金屬鹽の溶液に、 $\text{HCl}$  を加へて弱酸性となし、然る後、第一類金屬の反應を試みし時と同じく、各項記載の試薬を、其の順序を追ふて添加すべし。

第一、第二水銀鹽  $\text{HgCl}_2$  鹽化第二水銀 (Mercuric Chloride) 溶液を試料とす。

一、硫化水素 最初は種々の錯鹽を生じ、沈澱は白、黄、赤、等順次に色の變化を起して、終に黑色  $\text{HgS}$  となる。

$\text{HgS}$  は黄色  $(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$  を加ふるも溶解せず。

(イ)  $3\text{HgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{Hg}_3\text{Cl}_2\text{S}_2 + 4\text{HCl}$



二硝酸  $\text{Hg}_2\text{S}$  は稀薄なる  $\text{HNO}_3$  には不溶解なれども濃厚にして温かなるものには次第に作用せられて白色  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  の如き錯鹽を生じ永く煮沸すれば終に溶解して硝酸鹽となる。

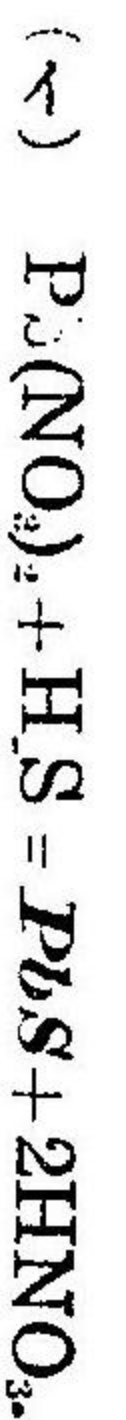


三「王水」又は「 $\text{HCl}$  と  $\text{KClO}_3$  との混合液」 $\text{Hg}_2\text{S}$  は此等溶液に溶解して  $\text{HgCl}_2$  となる此の溶液に  $\text{SnCl}_2$  を加ふれば還元せられて  $\text{HgCl}$  又は粉末狀金属  $\text{Hg}$  を析出して灰黑色を呈す。



### 第二「鉛鹽」 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の溶液を試料とす。

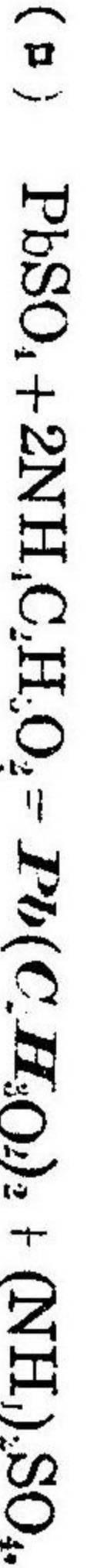
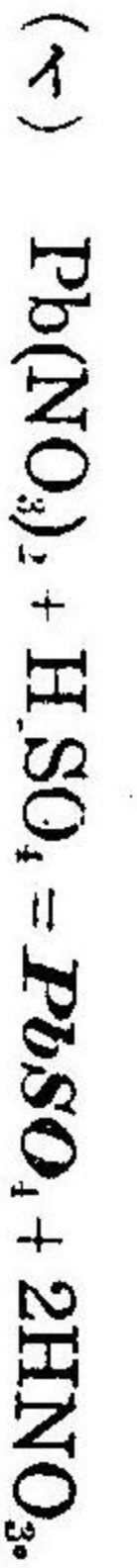
一「硫化水素」黒色  $\text{PbS}$  の沈澱を生ず多量の  $\text{HCl}$  を含有する溶液より沈澱せしものは組成は同一なるも最初赤色を呈し褐色となり終に黒色となる。  
 $\text{PbS}$  は  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  に溶解せず。



二「硝酸」  $\text{PbS}$  と  $\text{HNO}_3$  と共に加熱すれば溶解して  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  となる。

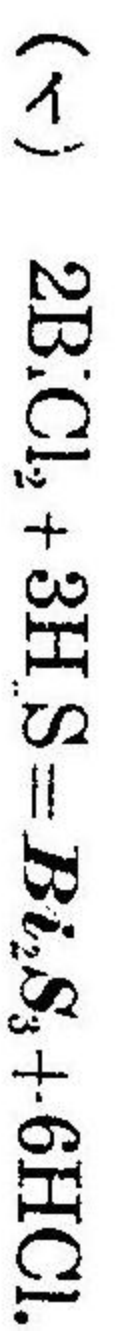


三「硫酸」  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  の溶液より「白色」 $\text{PbSO}_4$  の沈澱を生じ  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  に溶解して  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  となる。



第三「蒼鉛鹽」  $\text{BiCl}_3$  鹽化蒼鉛 (Bismuth Chloride) の溶液を試料とす。

一「硫化水素」黒褐色  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  の沈澱を生じ  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  を加ふるも溶解せず。



二「硝酸」  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  と  $\text{HNO}_3$  と溶解して  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  となる。



三「硫酸」  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  に  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を加へて蒸發すれば「硫酸鹽」となり永く放置すれば  $\text{Bi}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の白色針狀結晶の鹽基性硫酸鹽を析出し  $\text{HNO}_3$  を加ふれば溶解す。



四「アムモニヤ」  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  溶液に  $\text{NH}_4\text{OH}$  添加すれば白色鹽基性鹽の沈澱を生ず。其の組成は、溶液の濃度及び温度の異なるに従て一定せず。又沈澱劑の過剰に溶解せず。

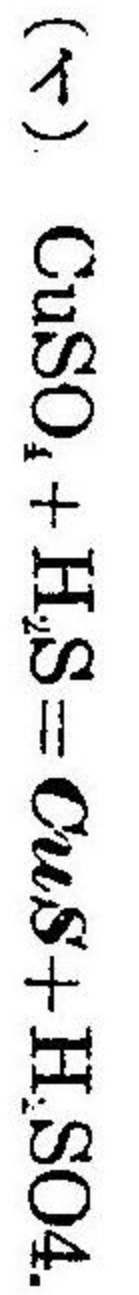


五、鹽酸 右の鹽基性鹽に  $\text{HCl}$  を加ふる時は、鹽化物となりて溶解し、水を加へて稀釋すれば、酸鹽化蒼鉛の白色沈澱を生ず。



第四、銅鹽  $\text{CuSO}_4$  硫酸銅 (Copper Sulphate) の溶液を試料とす。

一、硫化水素  $\text{CuSO}_4$  の  $\text{HCl}$  酸性溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通ずる時は、黑色  $\text{CuS}$  を沈澱す。溶液若し、中性又は極微弱の酸性なる時は、 $\text{CuS}$  の一部は通常「コロイド」溶液をなし、濾紙を通過し易し、之を防過するには、多量の酸類を加へて、沈澱を完ふせしむることを要す。



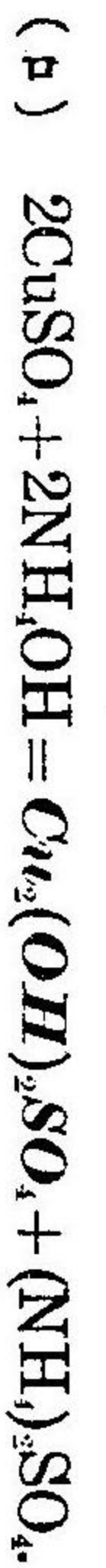
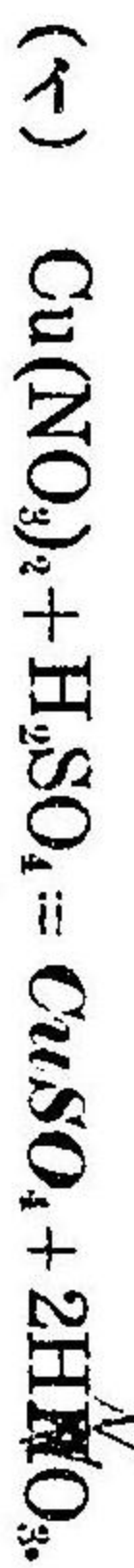
(ロ) 定量的に銅を沈澱せしめんには、 $\text{CuSO}_4$  溶液の 10 c.c. に對し、 $2\text{NHCl}$  溶液

10—20 c.c. を加ふるを要す。

二、黄色硫化「アムモニウム」  $\text{CuS}$  は僅かに、 $(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$  に溶解す。

三、硝酸  $\text{CuS}$  に  $\text{HNO}_3$  を添加する時は、溶解して  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  となる。

四「アムモニヤ」水  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  に  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を添加して蒸發する時は、硝酸は漸次揮散して、 $\text{CuSO}_4$  となる。之れに  $\text{NH}_4\text{OH}$  を加ふれば、綠色粉狀基性鹽の沈澱を生ず。沈澱劑の過剰に溶解して、瑠璃青色を呈し、 $\text{KCN}$  を加ふれば靉色す。

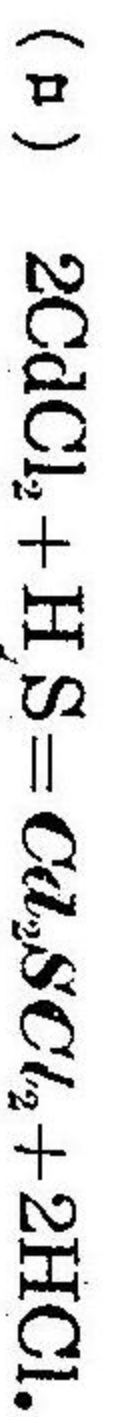
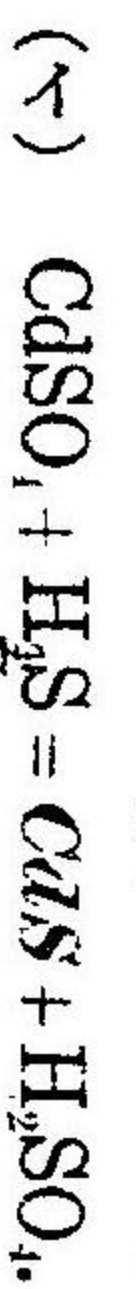


五、硫化水素  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_4$  の錯鹽溶液中よりは、 $\text{CuS}$  の沈澱を生ぜず。之れ此の溶液中には、銅イオンの分量甚だ少きを以て、 $\text{H}_2\text{S}$  を通ずるも沈澱を生ぜざるなり。

第五「カドミウム」鹽  $\text{CdSO}_4$  硫酸「カドミウム」 (Cadmium Sulphate) の溶液を試料とす。



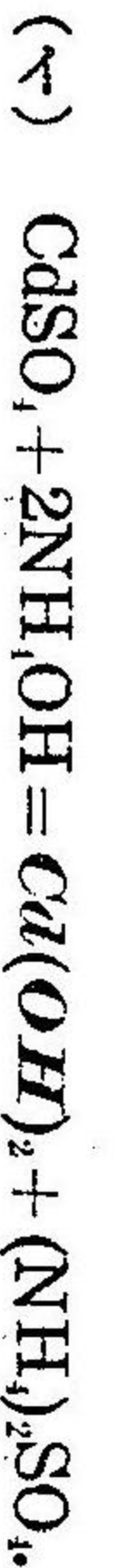
一 硫化水素  $\text{CdS}$  の沈澱を生ず  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  に溶解せず。酸素を含む「カドミウム」鹽の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性溶液よりは、純黄色  $\text{CdS}$  を沈澱すれども、「ハロゲン」鹽の溶液よりは、初め橙黄色の沈澱を生じ、次第に淡色となれども、硫酸鹽の如く黄色ならず。又「ハロゲン」鹽の場合に於ては、 $\text{Pb, Hg}$  等の鹽類に、 $\text{H}_2\text{S}$  を通ずる時と同じく、最初鹽化物と「サルホ」鹽化物とを生じ、終に「純」硫化物となる。



二 硝酸  $\text{CdS}$  は、 $\text{HNO}_3$  に溶解して「 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 」となる。



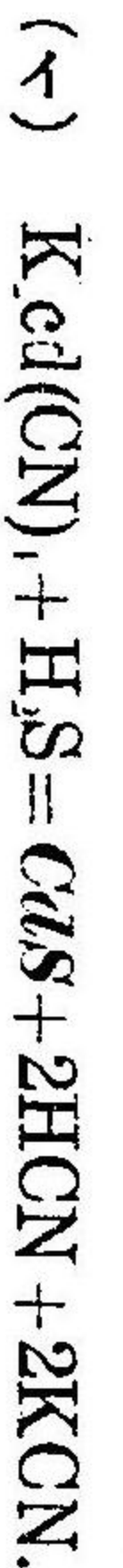
三 「アムモニウム」水  $\text{CdSO}_4$  溶液に「 $\text{NH}_4\text{OH}$ 」を加ふれば、白色の「水酸化物」を沈澱すれども、沈澱劑の過剰に「溶解」す。



四 青色「ホッタルミツト」「カドミツト」の「アムモニウム」性溶液には、別に變化を呈せず

と雖、 $\text{Cl}^-$  の一部は「 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{CN})_2$ 」の如き、錯鹽を生ずるなるべし。

此の溶液に「 $\text{H}_2\text{S}$ 」を通ずる時は、再黄色「 $\text{CdS}$ 」の沈澱を生ず。



第六、砒素化合物 次(甲)(乙)二試料を用う。

(甲)  $\text{As}_2\text{O}_3$  無水亞砒酸 (Arsenious acid anhydride) の  $\text{HCl}$  溶液。

(乙)  $\text{Na}_2\text{AsO}_4$  砒酸「ソヂウム」 (Sodium Arsenate) 或  $\text{AsCl}_5$  五鹽化砒素 (Arsenic Pentachloride) の溶液。

次の如くして、砒酸及び亞砒酸、並に此れ等の鹽類の區別をなすことを得べし。

(一) 硫化水素を通ずる時、亞砒酸は、冷液に於ても、速かに沈澱を生ずるも、砒酸は沈澱を生ずることは、極めて徐々なり。

(二) 硝酸銀の中性溶液を加ふる時は、亞砒酸は黄色、砒酸は褐色沈澱を生ず。

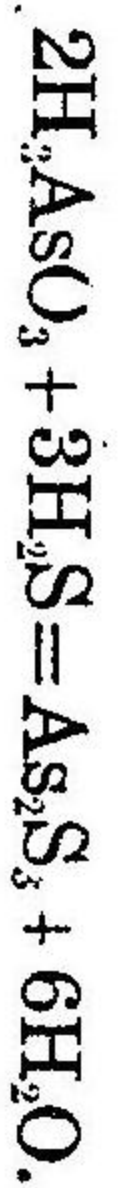
(三) 「マグネシア」合劑を加ふれば、砒酸のみ沈澱を生ず。

一 硫化水素 (甲) 亞砒酸化合物の酸性溶液よりは、黄色  $\text{As}_2\text{S}_3$  を沈澱す、(乙) 砒酸化合物にありては、酸の強さと、液の温度とに従ひ、沈澱物に多少の相違あり、即ち弱酸性の冷溶液にありては、最初沈澱を生ぜざるも、長時間  $\text{H}_2\text{S}$  を通ずる時は、

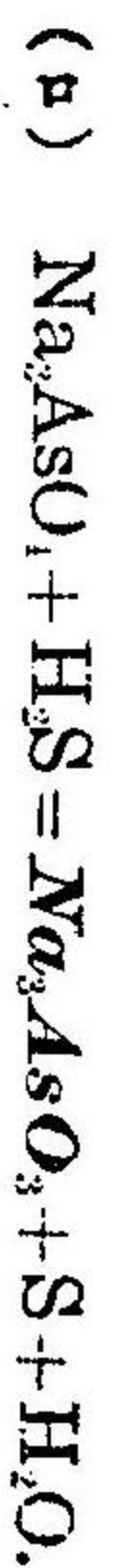
砒酸は還元せられて亜砒酸となり、終に  $As_2S_3$  の沈澱を生ず。熱液にありては、此の還元一層速かなり。又多量の  $HCl$  の存在する砒酸の冷溶液に、急激に  $H_2S$  を通ずる時は、殆らすべての砒素を  $As_2S_3$  として沈澱することを得れども、熱液に於ては、一部還元せられて、 $As_2S_3$  と  $As_2S_5$  との混合物を生ずる。



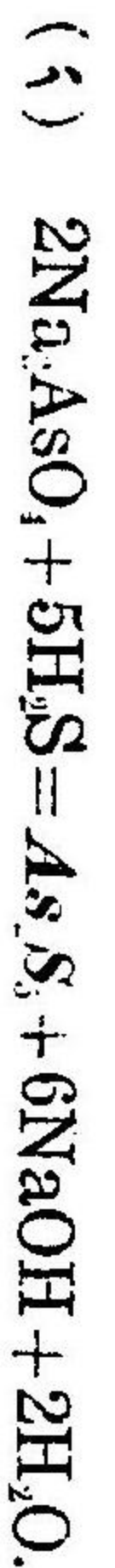
溶液若し  $HCl$  酸性なる時は、 $NaOH$  の代りに次の如く  $NaCl$  を生ずべし。



又  $AsCl_3$  を試料とする場合に於ては、次の如き變化を生ず。



砒酸鹽は上の如く還元せられて、亜砒酸鹽となり、 $As_2S_3$  を生ず。



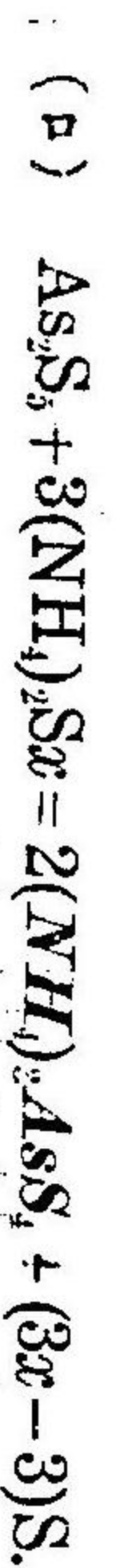
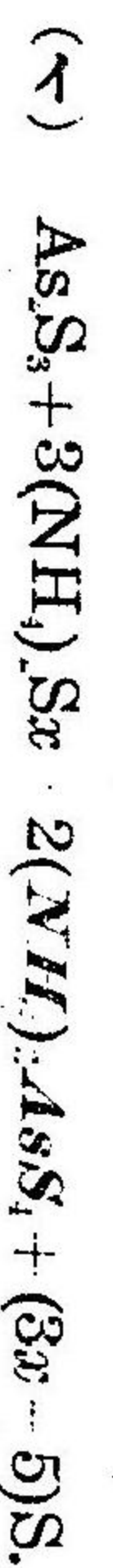
$HCl$  多量に存在する時は、砒酸溶液より生じたる  $As_2S_3$  は加水分解を受くることなかも、元來  $AsCl_3$  の如き化合物は、只強鹽酸溶液に於てのみ成立し

得べきものなれば、實際に於ては、幾分砒酸を生ず。砒酸は熱溶液に於ては、殊に  $H_2S$  に還元され易きを以て、 $As_2S_3$  と  $As_2S_5$  との混合沈澱を生ずべきこと明らかなり。

多量の  $HCl$  を用ふることなくして、砒酸中の砒素を速かに沈澱せしめんとせば、亞硫酸と共に熱して還元を行ひたる後、過剰の亞硫酸を煮沸し去り、然る後、 $H_2S$  を通ずるを要す。然る時は、砒素は速に  $As_2S_3$  として沈澱すべし。

二、黄色硫化「アトモニウム」 $As_2S_3$  及び  $As_2S_5$  共に硫砒酸鹽となりて溶解す。

但  $(NH_4)_2S$  を用ふる時は、 $As_2S_3$  は、 $(NH_4)_2As_2S_5$  となりて溶解す。



三、鹽酸 硫亞砒酸鹽よりは、 $As_2S_3$ 、硫砒酸鹽よりは、 $As_2S_5$  を析出す。 $As_2S_3$ 、 $As_2S_5$ 、

共に沸騰點以下に於ては、強鹽酸と共に熱するも溶解せず。





四、HCl と KClO<sub>3</sub> の混合溶液  $\overset{(3)}{As_2S_5}$  及び  $\overset{(3)}{As_2S_3}$  共に溶解して砒酸となる。

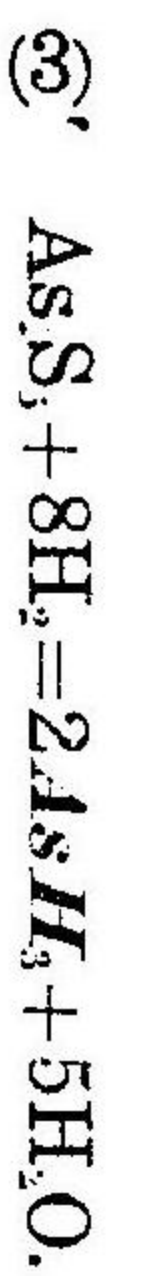


五、マグネシヤ合劑 前項四に於て得たる砒酸溶液を煮沸して、鹽素の過剰を除き去したる後、NH<sub>4</sub>OH を加へてアルカリ性となし、溷濁を生ぜば濾過し、尙其の三分の一容だけ過量の NH<sub>4</sub>OH を加へ、之れに「マクネシヤ合劑」を加ふる時は、白色結晶性の砒酸「マグネシウム、アムモニウム」の沈澱を生ず。

但、此の鹽は稀薄溶液より、直に析出せざることあれば、振盪して、一週間放置すべし。



六、「マーシユ」氏の試験 酸性液に於ても、砒素化合物は、發生機水素の爲め、容易に還元せられて  $\overset{(4)}{AsH_3}$  となる。此の法に依る時は、0.0007 厘迄、微量の砒素を、確實に檢出するを得べし。



但、(1)(2)の如き、酸素化合物は、常温に於ても、速に還元せらるると雖ども、(3)の如き、硫化物は、極めて徐々に還元せらる。

此の試験を行ふには、第十三圖に示すが如く、安全漏斗及び瓦斯發生管を具へたる「フラスコ」(A)中に、30-40瓦の粒狀亜鉛と、白金の小片、又は鹽化白金溶液の2-3滴を加へ、砒素化合物を含まざる純稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (比重1.82)の酸を、八倍の水に、稀釋したるもの(を)加へて、水素を發生せしめ、此の瓦斯は、(B)なる球に於て、伴ひ來れる水分を、多少凝縮せしめ、(C)に入れたる CaCl<sub>2</sub> に依りて、十分乾燥せしめ、(D)なる尖端及び中間に、二個所の毛細管を有する、硬質硝子管を通ぜしむ。暫時の後、装置中の空氣、全く除去せられたるを認め、水槽中に、水を充てたる小試験管を倒立し、之れに其の瓦斯を通じて、水と置換せしめ、之れに點火するも爆發せざれば、空氣の除去せられたる證なり。硝子管の尖端に點火し、小焰を用ひて第一毛管の後部 (E) を熱し、數分の後、砒素鏡の生ぜざること認め

にて可検體を漏斗より注入して鏡の生否を検し若し生じたる時は、 $\text{NaOH}$ の溶液にて処理し其の溶解するや否やを検すべし。

(ロ) 化學的純粹の  $\text{Zn}$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  とは互に作用し難きを以て其の作用を助くる爲め、白金片又は鹽化白金溶液を加ふ、鹽化白金は忽ち次の如く還元せられ  $\text{Pt}$  を遊離す。

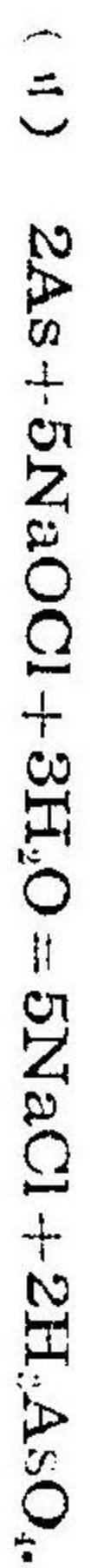


此の白金上には水素を發生し易きを以て、白金と亞鉛とにて小電池を作り、亞鉛を溶解せしむ。

(ニ) 水素を發生するには、 $\text{Zn}$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  とを用ふるを最も便なりとす、然れども市販品中には往々  $\text{As}$  を含むものあるを以て十分純粹なるものを撰まざるべからず。

$\text{Fe}$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  とにて還元せしむれば砒素の一部を固體の  $\text{As}_2\text{H}_4$  として「ラスコ」中に残留せしむるの不便あり。

又、 $\text{Zn}$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  とにては、高温を要すれども、 $\text{Zn}$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  とを用ふれば、 $\text{Fe}$  を用ふる時の如き憂なく、又常温にて足るの便あり。



(ホ) 此装置に若護謨管を用ふる時は、使用に先ち、 $\text{NaOH}$  にて煮沸するを要す。

### 第七、「アンチモニー」化合物 (甲) $\text{SbCl}_3$ 、三鹽化「アンチモニー」(Antimony trichloride) 及び (乙) $\text{SbCl}_5$ 、五鹽化「アンチモニー」(Antimony pentachloride) を試料とす。

一、硫化水素 (甲) (乙) 何れの酸性溶液よりも、橙赤色硫化物を沈澱す。



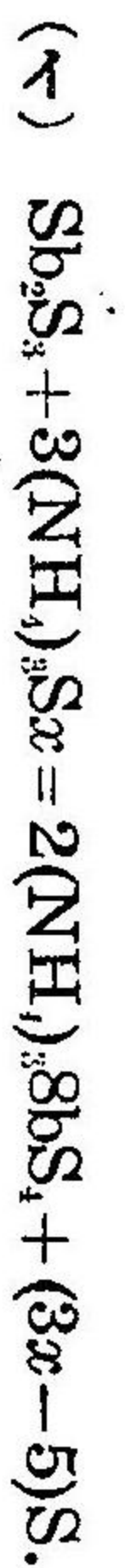
第一「アンチモニー」化合物にありては、酸性強き時は、析出不完全なるを以て十分沈澱せしめんとせば、酸を稀釋せざるべからず、されども  $\text{SbCl}_5$  の鹽酸溶液は、餘り稀釋する時は、次の如く、加水分解をなして、酸鹽化物の、白色  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{SbOCl} + 2\text{HCl}$ 。

沈澱を生ずるを以て、最初より、之れを稀釋すること能はず、此の場合には、初め暫く、 $\text{H}_2\text{S}$  を通じたる後、稀釋して、再び通ずべし、然らざれば、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  の析出、不十分なる爲め、澄明なりし濾液も、水に觸れ、忽ち  $\text{SbOCl}$  を生じ、濁濁するを以て、再び大に稀釋して、濾過せざるべからざるに至る。

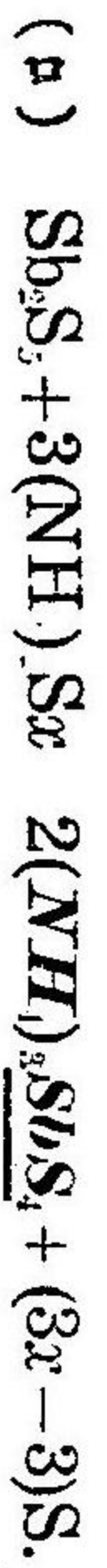
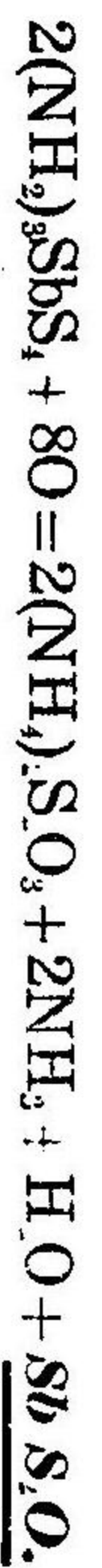


第二「アンチモニー」化合物にありては、酸性可なり強き時にも沈澱を生じ、第一化合物の如き困難を生ずることなし。

一「黄色硫化」 $\text{AmMoU}$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  及び  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  何れも「硫」アンチモン酸、 $\text{AmMoU}$  となりて溶解し、「HCl」を以て酸性となす時は皆  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  として再び析出す。



$(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$  の溶液を長時間空氣中にて煮沸する時は、次の如く、屢赤色の酸硫化物を沈澱することあり。

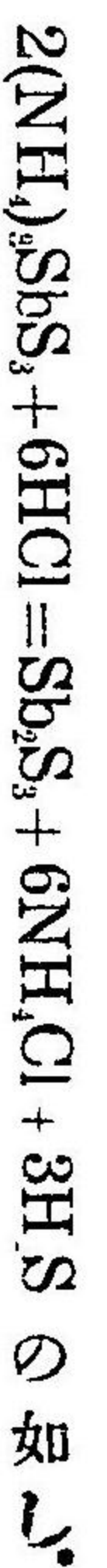


無色硫化「 $\text{AmMoU}$ 」を使用する時は、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  は「 $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ 」となり、「 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 」のみ「 $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ 」となる。

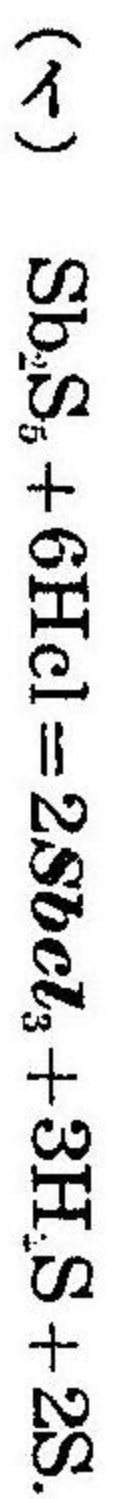


$(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$  は未だ採取せられたることなし、只  $\text{NH}_4\text{SbS}_4$  の如き「 $\text{AmMoU}$ 」 $\text{U}$  のみ固状にて知らる。然れども溶液中、特に多量の  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  の存在

する時に於ては、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  の存在せざるべからざるや明らかなり。此の溶液に HCl を添加すれば、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  を沈澱す。即ち、



三「強鹽酸」 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  及び  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  共に溶解して三鹽化物となる。水にて稀釋すれば  $\text{BiCl}_3$  と同じく、酸鹽化物の白色沈澱を生ず、「酒石酸」の存在は、此の生成を妨ぐるも、 $\text{Bi}$  及び  $\text{Sn}$  等は此くの如きことなし。



四「マイシユ」氏の試験 砒素と同じく、第十三圖に示すが如き装置を用ゐて「マイシユ」氏の法に依り、試験を施す時は、 $\text{SbH}_3$  を生じて、管の熱部に、 $\text{As}$  と同じく、金屬鏡を生ず、されども  $\text{SbH}_3$  は  $\text{AsH}_3$  よりも不安定にして、且  $\text{Sb}$  は  $\text{As}$  よりも揮發性なるを以て、 $\text{As}$  に比し、熱部に近く、鏡を生ずるのみならず、時には熱部の後方に、析出することあり。

又、次亞鹽酸曹達の溶液を注ぐも、 $\text{As}$  鏡の如く溶解せず。

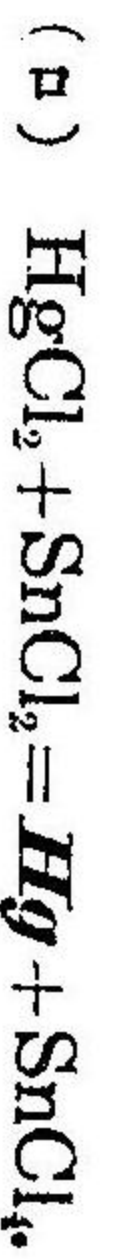


第八、錫鹽 (甲)  $\text{SnCl}_2$  鹽化第一錫 (Stannous chloride) 及び (乙)  $\text{SnCl}_4$  鹽化第一錫 (Stannic chloride) の溶液を試料とす。

第一錫と第二錫とを區別するには次の反應に依る。

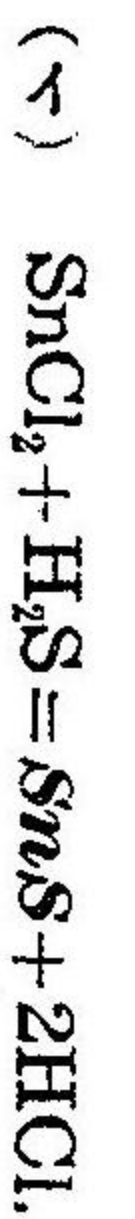
(一) 鹽化第二水銀

第一錫鹽よりは、 $\overset{(イ)}{\text{HgCl}} \text{又} \overset{(ロ)}{\text{Hg}}$  の沈澱を生ずれども、第二錫鹽よりは、沈澱を生ずることなし、即ち



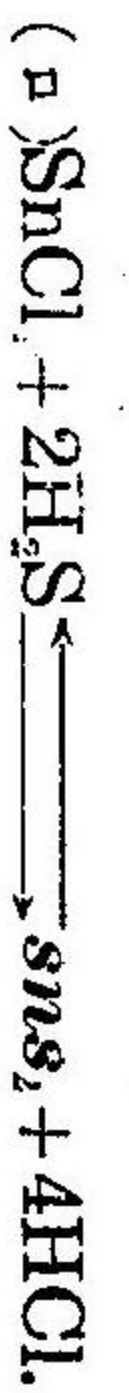
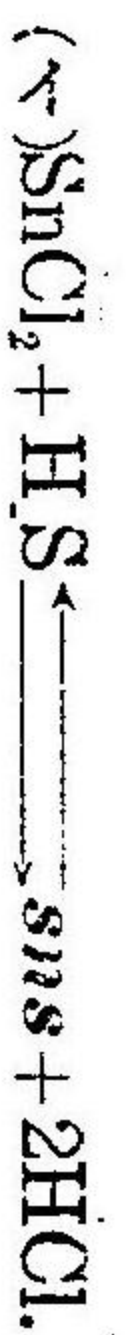
(二) 硫化水素

第一鹽よりは、褐色  $\overset{(イ)}{\text{SnS}}$  第二鹽よりは、黄色  $\overset{(ロ)}{\text{SnS}}$  の沈澱を生ず、即ち



一、硫化水素 酸性餘り強からざる時に於ては、第一錫鹽より、褐色硫化第一錫を

第二錫鹽よりは、黄色  $\overset{(イ)}{\text{SnS}}$  第二錫を沈澱す。



此等硫化物を沈澱するに當りて、溶液の酸性強き時は、沈澱完全ならざるを以て、水にて稀釋し、 $\text{H}_2\text{S}$  を飽和せしむるにあらざれば、十分沈澱を析出せしむること能はず。

$\text{SnS}_2$  は「コロイド」溶液となりて、沈澱する傾向あり。此の場合には、其の溶液中に、鹽類を添加すべし、然る時は、硬化析出す。

二、黄色硫化「アムモニウム」 $\overset{(イ)}{\text{SnS}}$  及び  $\overset{(ロ)}{\text{SnS}}$  共に溶解して、何れも「硫錫酸アムモニウム」となる。此溶液に  $\text{HCl}$  を加へて、酸性となす時は、黄色  $\overset{(イ)}{\text{SnS}}$  第二錫を再び沈澱す。



即ち  $\text{SnS}$  を「ロ」 $(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$  に溶解して、再び  $\text{HCl}$  に依りて、沈澱せしめたる時

は、 $\text{SnS}_2$  となりて析出するを知るべし。

$\text{SnS}$  は、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  に溶解せず、 $(\text{AS, Sb})$  の區別と雖も、 $\text{SnS}_2$  は溶解す、これ  $\text{SnS}_2$  は硫化「アンカリ」と化合して「可溶性の「サハント」酸の鹽を作り得れども、 $\text{SnS}$  は此の鹽を作るとを得ざるに依る。

(イ)  $\text{SnS}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = (\text{NH}_4)_2\text{SnS}_4$ .

三「強鹽酸」  $\text{SnS}_2$  と「 $\text{HCl}$ 」を加へて温むれば、溶解して「 $\text{SnCl}_2$ 」となる。

(イ)  $\text{SnS}_2 + 4\text{HCl} = \text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{S}$ .

四「發生機の水素」  $\text{SnCl}_4$  の酸性溶液に「 $\text{Zn}$ 」を加ふる時は、 $\text{SnCl}_4$  は還元せられて「金属錫」となり、「亜鉛」の表面に附着す、これを強鹽酸にて處理すれば、「 $\text{SnCl}_2$ 」となりて溶解す。

(イ)  $\text{SnCl}_4 + 4\text{H} = \text{Sn} + 4\text{HCl}$ .

(ロ)  $\text{Sn} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$ .

### 第九、摘要

以上、第二類金属の分離に必要な反應を、總括する時は、次表の如し。

試料	H.S.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	HNO <sub>3</sub>	特別反應
HgCl <sub>2</sub>	H.S. 沈澱	不溶解	不溶解	水又は $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$ に溶解し $\text{SnCl}_2$ を以て $\text{HgCl}$ 又 $\text{Hg}$ の生否を檢す。
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PbS. 全上	全上	溶解	$\text{H}_2\text{SO}_4$ を加へて生したる沈澱を $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$ に溶し $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を加ふ。
BiCl <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 全上	全上	溶解	$\text{NH}_4\text{OH}$ にて生したる沈澱を $\text{HCl}$ に溶し水を加へて $\text{BiOCl}$ を作る。
CuSO <sub>4</sub>	C.S. 全上	全上	溶解	$\text{NH}_4\text{OH}$ にて青色を呈し $\text{KCN}$ に褪色 $\text{H}_2\text{S}$ に沈澱を生ぜず。
CdCl <sub>2</sub>	CdS. 全上	全上	溶解	$\text{Cu}$ と同様に處理すれば $\text{CdS}$ を生ず。

試料	H <sub>2</sub> S 沈澱	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Sx	強鹽酸	特 別 反 應
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	全上	溶 解	不溶解	マールシュ氏試験を行ふべし
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	全上	全 上	全	常に遠く As の鏡を生じ NaClO 溶く。
SbCl <sub>3</sub>	全上	全 上	溶解	全上 常に遠く Sb の鏡を生じ NaClO に溶解せず。
SbCl <sub>5</sub>	全上	全 上	溶解	全上 常に遠く Sb の鏡を生じ NaClO に溶解せず。
SnCl <sub>2</sub>	全上	全 上	溶解	Zn 上には還元せらる、HCl に溶解して SnCl <sub>2</sub> となる。

右の如く各金屬が試薬に對する反應に異同あるを以て、次の如くして、第二類金屬の分離を行ふことを得べし。

### 第二節 第二類金屬分離操作法並に注意

第一、第二類金屬分離操作法並に注意。

Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, BiCl<sub>3</sub>, CdCl<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AsCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub> の各五 c.c. 宛を混合し、HCl を加へて、酸性となし、試料に供すべし。

(イ) Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> は他の試料よりも少量に用ふべし。

(ロ) BiCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub> 等を試料中に加ふる時は、別に HCl を加へて酸性となすの必要なきことあり。之れ此等金屬鹽は、通常 HCl に溶解したるものなればなり。試料混合の際、白色沈澱を生ずるは、S<sub>2</sub>, Bi, Sb 等の酸鹽化物を生じたるか、或は、PbCl<sub>2</sub> を生じたるに依る。若し煮沸するも、沈澱の溶解せざる時は、酸鹽化物を生じたるに依るを以て、更に HCl を加へて溶解するを要す。

第二、第二類金屬分離操作法並に注意。

#### 一、第二類金屬の沈澱法。

濃き弱 HCl 酸性溶液に、H<sub>2</sub>S を通じ、其の溶液を振盪すれば、明らかに H<sub>2</sub>S の臭氣を感知するに至る迄、繼續し、煮沸、放置して後濾過し、濾液の一部を取り、10 倍の水を加へて稀釋し、之れに充分 H<sub>2</sub>S を通じて飽和せしめ、沈澱の生否を驗すべし。



し、若し沈澱の生成する時は、未だ沈澱の完結せざることを示すものなれば、更に全濾液を稀釋して、再び  $H_2S$  を通じ、更に濾過し、沈澱は温湯を用ゐて洗滌して、酸性反應を呈せざるに至らしめ、濾液は第三類以下の、金屬檢出用試料として保存すべし。

(イ) 試料中、若し、 $HNO_3$ 、 $HClO_4$ 、 $H_2CrO_4$ 、又はそれ等の鹽類、及び  $FeCl_3$  等の如き、酸化劑を含有する時は、 $H_2S$  を酸化して、白色の硫黃を遊離し、沈澱の析出を妨害するを以て、豫め、溶液を蒸發乾涸して、殘滓を水に溶し、僅かの  $HCl$  を加へたる後、 $H_2S$  を通して、沈澱法を行ふべし。

- (1)  $2HNO_3 + 3H_2S = 3S + 2NO + 4H_2O$ .
- (2)  $KClO_4 + 3H_2S = KCl + 3S + 3H_2O$ .
- (3)  $2K_2CrO_4 + 3H_2S + 10HCl = 2CrCl_3 + 3S + 4KCl + 8H_2O$ .
- (4)  $2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S$ .

(ロ) 各金屬沈澱は、一般に冷液に於けるよりも、温液の方、沈澱速かにして、完全

なれども、砒素化合物、就中、砒酸、及び其の鹽類の如きは、温液に於てすら、析出速かならず、且此れ等硫化物は、著しく「コロイド」溶液となるの傾向あるを以て、之れを防ぐ爲め、加熱するを要す。

(ニ) 酸性となす必要は、第二類金屬と共に、 $Zn$ 、 $Co$ 、 $Ni$  等の沈澱することあるを防ぐ爲めなれども、余り酸性強き時は、却て  $Cd$ 、 $Pb$ 、 $Sb$ 、 $Sn$  等、第二類金屬の沈澱を妨害するを以て、頗る注意を要す。其の適度は、比重 1.2 の  $HCl$  一分を可檢液の 20—25 分に、加ふる位なりとす。之れより稀薄なる時は、 $Zn$  の一部を沈澱することあり、殊に多量の  $Cu$  中、僅かの  $Zn$  を含む時に於て然りとす。若し大部分の  $Cu$  の沈澱せられたる後ならば、酸を稀釋して、 $H_2S$  を通ずるも、 $Zn$  の沈澱を生ずることなし。

(三) 濾液を稀釋し、更に  $H_2S$  を通じて、沈澱の生否を檢するは、之れ此の類の沈澱の析出することは、緩漫にして、酸性強き時は、析出一層不完全なるもの多きに依る。然れども、最初に稀釋する時は、 $SbOCl$ 、 $BiOCl$  等の沈澱を生ずるのみならず、 $ZnS$  も亦沈澱することあり、然るに、一旦  $H_2S$  を通じて、多分の  $Cu$  を沈澱せしめたる後に於て、稀釋すれば、此等の不便を除去し得るのみ

ならず、以て $H_2S$ 通過の不足をも補ふことを得べし。

(ホ) 洗滌不十分なる時は、次に其の沈澱を $(NH_4)_2S_x$ にて処理するに當り硫化物の沈澱に吸着せる液体中に含有せられたる鐵及びアルミニウム族の金属も亦沈澱し、此の類の分離に際し、 $NH_4OH$ を添加し、 $Bi$ を沈澱せしむる時現出し、爲めに誤謬の原因となることあり。

### 一、銅族金属と錫族金属との分離法。

既に、第二類金属の分離に必要な反應の部に於て、實驗せる如く、第二類金属の硫化物中、 $(NH_4)_2S_x$ に溶解する $Sb, As, Sn$ の三個を錫族と稱し、其の他を銅族と云ふ。

(一) 錫族金属の有無を檢査する法。

$H_2S$ に依りて生じたる沈澱の一部、若くは少量ならば全部を取り、初め少量の $NH_4OH$ を注ぎ、 $(NH_4)_2S_x$ の10—12滴を加へ、攪拌しつゝ、温め、少量の水を加へて稀釋し、濾過後、濾液の酸性反應を呈する迄、 $HCl$ を加ふべし。此の時若し、黄色、又は橙色

の沈澱を生ぜば、錫族金属の現存する徴にして、白色沈澱を生ぜば、其の存在せざる證なり。

(イ) 洗滌不十分にして、少量の酸を附着することあらば、爲めに $(NH_4)_2S_x$ を分解して、 $S$ を遊離すること多きを以て、豫め中和し置くにあり。

(ロ)  $(NH_4)_2S$ は、 $SbS$ を溶解せざるを以て、黄色のものを用ふ、然れども、 $(NH_4)_2S_x$ は、少しく $CuS$ を溶解する憂あり、故に若し可試験、又は了檢液の色合により、 $Cu$ の存することと、 $Hg$ の存せざることとを知らば、 $NH_4S_x$ を使用して、分離を行ふを良しとす。之れ $NH_4S_x$ は、各錫族金属の硫化物及び $HgS$ を溶解すれども、 $CuS$ を溶解せざるを以てなり。

(ニ) 温めて攪拌するのみに止め、煮沸せざるは、之れ煮沸迄に至らば、 $As, Sb, Sn$ の幾分、再び沈澱することあるを恐れてなる。

(三)  $2(NH_4)_2As_2S_5 + 6HCl = As_2S_5 + 6NH_4Cl + 3H_2S$ の反應に依りて、生じたる $As_2S_5$ 及び同様の反様に依りて、生じたる $SnS_2$ は、黄色を呈す。

(四)  $2(NH_4)_2Sb_2S_7 + 6HCl = Sb_2S_7 + 6NH_4Cl + 3H_2S$ によりて、生じたる $Sb_2S_7$ は、橙色を呈す。

(ハ) 錫族金属 硫化物は、何れも黄、又は橙色を呈し、白色のものなし、其の白色沈澱を生ずるは、次の如く  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  の分解せられて、 $\text{S}$  を遊離するに依るものなれば、錫族金属の不在を證す。



(ニ) 銅族金属との錫族金属との分離法。

前の試験に於て、錫族金属の現存することを認めたる時は、更に多量の  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  を使用して、沈澱の残部を同様に処理し、濾過後尙  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  にて洗滌し、最後の洗液に、 $\text{HCl}$  を加へて酸性となせば、白色沈澱を得るに至りて止め、不溶解の沈澱(即ち銅族金属)は、洗液の「アルカリ」性反應を呈せざるに至る迄、水を以て洗滌し、濾液(即ち錫族金属)には、 $\text{HCl}$  を加くて、再び硫化物を沈澱せしめ、濾紙上に集め、 $2-3$  回水洗したる後、「サクシオン」に依り、可成水分を除去すべし。

(イ)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  の存する時は、次式に示すが如く、加水分解をなして「アルカリ」性

を呈す若し充分洗ひ去られざる時は、後に  $\text{H}_2\text{O}$  を分離するに當り、用ゐたる  $\text{HNO}_3$  と化合して  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  を生ず、此の「アムモニウム」鹽は  $\text{PbSO}_4$  を溶解するを以て、 $\text{Pb}$  の分離を行ふに當り、障碍となるを以てなり。



(ロ) 錫族金属硫化物の  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  溶液に、 $\text{HCl}$  を加ふる時は、何れも次に其の一例を示すが如く分解せられて、高級液体物を生ず。此の際  $\text{HCl}$  の濃厚なるものを用ふる時は、 $\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{SnS}_2$  等を溶解するの恐あり。



此の際若し、深紅色の沈澱を生ぜば  $\text{Cu}$  の残存したる證なり。

(ニ) 「サクシオン」を用ゐて、水分を除去するは、次に強鹽酸を用ゐて処理するに當り、沈澱に附着する水分の爲めに、 $\text{HCl}$  を稀薄ならしめざる爲めなり。

三 銅族各金属の分離法。

(一) 水銀

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  に、不溶解の殘滓即ち銅族の沈澱は、之れを蒸發皿に入れ、稀硝酸比重  $1.2$  の酸を三倍に稀釋したるもの(イ)を加へて

煮沸し、揮散する酸を補充しつつ、5分間又は沈澱の多少溶解する迄、煮沸すべし、此の際若し硫黄以外の沈澱を、残留することあらば、濾過洗滌し、之れを、 $\text{HCl}$  及少量の  $\text{KClO}_3$  の結晶と共に、加熱して溶解せしめ、過剰の鹽素を除去せしめたる後、少量の  $\text{SnCl}_2$  を加へて、 $\text{H}_2\text{S}$  の確定試験を施すべし。

(イ) 銅族金属硫化物中、稀硝酸に不溶解なるは、只  $\text{HgS}$  があるのみなれば、殘滓は直に  $\text{H}_2\text{S}$  の存在を示すが如くなれども、他の硫化物も亦  $\text{HNO}_3$  に溶解するに當り、 $\text{H}_2\text{S}$  を生じ、此  $\text{H}_2\text{S}$  は再  $\text{HNO}_3$  に酸化せられて  $\text{S}$  を遊離し、茲に析出したる  $\text{S}$  は、 $\text{H}_2\text{S}$  以外の他の硫化物例へば  $\text{PbS}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$  の如きもの、一部をも包含して、 $\text{HNO}_3$  の溶解作用を妨げ、 $\text{H}_2\text{S}$  と誤認せしむることを以て、確定試験を施すの要あるなり。

(ロ) 遊離鹽素の存在する時は、 $\text{SnCl}_2$  の還元作用を妨害するを以てなり。

(ニ)  $\text{Hg}$  の確定試験を行ふの必要は、(イ) に述べたる事の外、尙次の理由に依る。

(1) 強硝酸を以て、永く  $\text{Hg}$  を處理すれば、白色不溶性の  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{S}$  に變ずるを以て、白色又は黄色殘滓の存する時は、必ず確定試験を行ふを要す。

(2)  $\text{PbS}$  も、稀硝酸には、一部分強硝酸には、殆全部酸化せられ、 $\text{PbSO}_4$  となりて存することあるを以てなり。即ち

$$3\text{PbS} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{PbSO}_4 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$$

然れども、 $\text{PbSO}_4$  は、硝酸に溶解するを以て、幾分は常に濾液中に存することあるを忘るべからず。

(3)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  を用ひて、 $\text{H}_2\text{S}$  に依りて生じたる沈澱を處理するに當り、其の操作不十分なる時は、 $\text{S}_x$  及び  $\text{S}_2\text{O}_3$  の酸化物、殊に  $\text{S}_2\text{O}_3$  の酸化物を含むすることあるを以てなり。

### (三) 鉛

水銀を濾過したる濾液に、殆  $50\text{c.c.}$  の強硫酸を添加し、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  の白煙を生ずるに至る迄、蒸發皿に於て蒸發し、冷却後、 $50\text{c.c.}$  の水を加へて、「ピーカー」に移し、溶液の溷濁を生ずるや否やを

驗し、若し濁ることあらば濾過し、沈澱を  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  に溶解し、第一類金屬の時と同様、鉛の確定試験を行ふべし。

(イ)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の白煙を生ずる迄蒸發するは、 $\text{HNO}_3$  を驅除せんが爲めなり、之れ  $\text{PbSO}_4$  は幾分  $\text{HNO}_3$  に溶解し、爲めに其の痕跡を検出し難からしむるのみならず、 $\text{Pb}$  の残留する時は、 $\text{Cd}$  検出に際し、 $\text{H}_2\text{S}$  の通過に依りて  $\text{PbS}$  の沈澱を生じ、爲めに  $\text{CdS}$  の色を汚すに至るを以てなり。

(ロ)  $\text{PbSO}_4$  は又濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  にも稍溶解するを以て、濾過前稀釋するなり。然れども  $\text{PbSO}_4$  は水よりも稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  には尙溶解し難きを以て、稍多量の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の存在するを要す、之れ  $\text{HNO}_3$  の揮發し去りて、將さに  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の白煙を生ぜんとするを度として、稀釋する所以なり。

### (三) 蒼鉛

$\text{PbSO}_4$  の濾液に、 $\text{NH}_4\text{OH}$  を加へてアルカリ性となし、沈澱を生ずることあらば、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$  及び  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  を再び溶解する爲め、尙少量の  $\text{NH}_4\text{OH}$  を加へ、徐熱して、濾過洗滌し、濾紙上に少

量の強鹽酸を注加して、沈澱を溶解し、蒸發して 2-3 滴となし、水を充てたる「ビーカー」中に注入して、白色沈澱の生否を檢し、以て  $\text{Bi}$  の有無を知るべし。

(イ)  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$  の存在を示すものなり。

(ロ)  $\text{Cd}$  及び  $\text{Cu}$  は、過剰の  $\text{NH}_4\text{OH}$  に溶解す。

(ハ)  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  の沈澱は、強鹽酸に溶解して、鹽化物となる。

(ニ)  $\text{BiCl}_3$  の溶液を蒸發して少容積となし、水中に注入して、確定試験を行ふの必要は、若し  $\text{H}_2\text{S}$  によりて生じたる沈澱に附着せる、第三類金屬溶液、充分洗滌せられざる時は、 $\text{NH}_4\text{OH}$  の添加に依り、 $\text{Fe}$  及び  $\text{Al}$  の水酸化物を生ずるのみならず、 $\text{Pb}$  も亦充分除去せられざる時は、こゝに沈澱し、 $\text{Bi}$  と混ずるとあればなり。故に必ず  $\text{HCl}$  に溶解して、 $\text{Bi}$  特有の反應を試むるを要す。而して蒸發して 2-3 滴となすの必要は、元來  $\text{BiOCl}$  の沈澱を生ぜしむるには、 $\text{HCl}$  の過剰に存せざることを要するを以て、蒸發揮發せしめ、以て反應を鋭敏ならしむるにあり。

## (四) 銅

右の試験に於て  $\text{NH}_4\text{OH}$  を添加せし時、青色を呈せば、勿論銅の存在することを確かめ得べきも、其の微量なる時は、其の色合のみにては認め難きことあれば、蒼鉛を濾過したる濾液の一部を取り、醋酸を加へて酸性となし、 $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  を加て、褐色  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  の沈澱の生否を驗すべし。

(イ)  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  の反應は、 $\text{NH}_4\text{OH}$  の反應よりも鋭敏なり、 $\text{Cd}$  も亦  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  に沈澱を生ずれども、白色なるの差あり。

(五) 「カドミウム」

若し、右の  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液、青色を呈せば、少し宛、 $\text{KCN}$  溶液を加へて、全く  $\text{Cu}$  の青色を消褪せしめ、後  $\text{H}_2\text{S}$  を通じて、黄色  $\text{CuS}$  沈澱の生否を檢すべし。

(イ)  $\text{Cu}$  は、 $\text{KCN}$  と錯鹽を生じ、 $\text{Cu}$  の青色を消褪す(尙詳しくは、分離に必要な反應の部を見よ)。

(ロ) 此の際、黄色の沈澱を得ずして、 $\text{HgS}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{FeS}$  等に起因する、黑色沈澱を生ずることあり、此の中に、 $\text{Cd}$  の有無を檢せんとせば、濾過洗滌して、過剰の稀硫酸(一を四倍の水に稀釋す)を以て數分間煮沸し、濾過後濾液を稀釋して、 $\text{H}_2\text{S}$  を通ずる時は、 $\text{Cd}$  の存ずる場合には、黄色沈澱を生ずべし、之れ此の強さの稀硫酸は、 $\text{CaS}$  を  $\text{CaSO}_4$  として溶解すれども、 $\text{PbS}$  は  $\text{PbSO}_4$  となるを以て溶解するとなく、且  $\text{H}_2\text{S}$  は作用せられざるを以て、此等を分離することを得べし。

## 四、錫族、各金屬の分離法

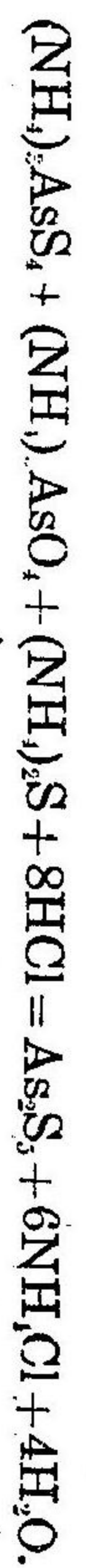
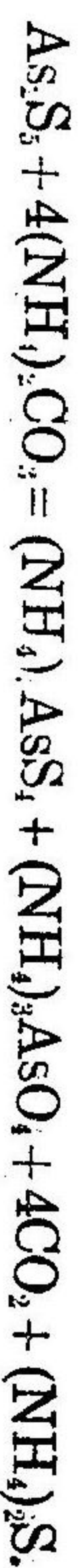
## (一) 砒素

「サクシオン」によりて、可成水分を除去したる、錫族硫化物の沈澱に比重  $\text{H}_2\text{O}$  の強鹽酸を加へて  $30^\circ\text{C}$  位の溫度にて除熱し、醋酸鉛及び  $\text{NH}_4\text{OH}$  にて、濕したる紙片を、發出する瓦斯に觸れしむるも、黒變せざるに至らば、少量の水を以て、稀釋濾過し、其の濾液は、後の試験に供し、不溶解性殘滓は、

十分洗滌後、之れを  $\text{HCl}$  と  $\text{KClO}_4$  の小結晶 2-3 個と共に、熱して溶解し、尙煮沸を繼續して、過剰の鹽素を驅除したる後、 $\text{NH}_4\text{OH}$  を加へて、アルカリ性となし、若し溷濁を生ずることあらば、濾過し、次に、尙試料の三分の一容許の  $\text{NH}_4\text{OH}$  を加へたる後、 $\text{Mg}$  グネシヤ合劑を加へ、攪拌するも直に沈澱を生ぜざる時は、其の儘、一晝夜放置し  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$  の白色沈澱を生ずるや、否やを驗すべし。

(イ) 強鹽酸を用ゐて、分離する法は、多少不完全たるを免れず、之れ少量の砒素の溶解すると同時に、 $\text{Sb}_2\text{S}_5$  及び  $\text{SnS}_2$  の溶解せずして、殘留するものあればなり、砒素の溶解を防がんには、酸を加へて、温むるのみにて、煮沸せざるを要す、若し沈澱の主として、 $\text{As}_2\text{S}_5$  によつて成ることを知らば、初めに、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  の飽和溶液を以て、温め、濾過したる後、上述の如く強鹽酸にて、處理するを良しとす、之れ  $\text{As}_2\text{S}_5$  は、容易に  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  に溶解すれども、 $\text{Sb}_2\text{S}_5$  及び  $\text{SnS}_2$  は、殆ど溶解せざればなり、砒素は、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液に、 $\text{HCl}$  を加へて、再び硫化

物として析出せしむることを得べし。



(ロ)  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  及  $\text{SnS}_2$  は、 $\text{HCl}$  のために、 $\text{SbCl}_3$  及び  $\text{SnCl}_2$  に變化して、其の際、 $\text{H}_2\text{S}$  を發生し、 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  を黑變す、然れども此の變化完結する時は、 $\text{H}_2\text{S}$  の發生止み、黑變せらるゝに至るべし。



鹽酸を以て、錫族硫化物を右の如く處理する時、發生する  $\text{H}_2\text{S}$  の、驅除不十分なる時は、鹽酸溶液を稀釋して、 $\text{As}_2\text{S}_5$  を濾過するに當り、 $\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{SnS}_2$  等の黄色沈澱を生じて、溷濁するもあり。



(ハ)(ニ)(ト)の反應に就きては、 $\text{As}$  の反應の部を參照すべし。

(ホ)  $\text{Sb}$  及び  $\text{Sn}$  の硫化物にして、強鹽酸の爲めに、溶解せらるるものありて、 $\text{HCl}$  と  $\text{KClO}_4$  との爲めに、溶解したるものあらば、 $\text{NH}_4\text{OH}$  の添加により、水酸化物として、沈澱すべし。

- (イ)  $Mg(NH_4)ASO_4$  及び  $Mg(NH_4)PO_4$  の沈澱の如く、水に稍溶くれども、 $NH_4OH$  に於ける溶解度は大に減少す、故に溶液濃厚にして、且過剰の  $NH_4OH$  の存在するを要す。
- (チ) 沈澱は、結晶性にして、器壁殊に攪拌棒を以て摩擦したる所に多く付着す。
- (ニ) 「アンチモニー」
- 砒素及び「アンチモニー」の、反應の部に記載せる「マーシユ」氏の法に依り、硝子管の尖端に点火したる後、毛細管の後部を熱して、金属鏡の生否を検し、右の  $As_2S_3$  を濾過したる、濾液、即ち  $SbCl_3$  及び  $SnCl_4$  の存在すべき溶液を、少し宛注入に、毛細管に  $H_2O$  を析出して、鏡を生成するか、或は水素發生器中の白金、黒變するかを注視すべし、若し鏡を作りたる時は、硝子管を破壊して、 $NaClO$  を含有する試験管中に浸し、鏡の全部又は一部の溶解するかを観察すべし。

- (イ)  $AsH_3$  及び  $SbH_3$  は、何れも熱の爲めに分解して、金属  $Sb$  及び  $As$  を析出して、此等金属の鏡を作る。
- (ロ)  $SbCl_3$  の大部分は、還元せられて、 $SbH_3$  となり、一部分のみ、 $Sb$  となりて、白金に附着す、 $As_2S_3$  の少量も、亦強鹽酸に溶解して、毛細管に析出するを以て、白金の黒變せざる時は、 $Sb$  の存在することを断定すべからず。
- (ハ)  $As$  は、 $NaClO$  の爲めに、全く溶解して、 $H_3AsO_4$  となるを以て、全部溶解せば、砒素のみなるを知る。
- (ニ) 一部溶解するのみなる時は、 $Sb$  も亦存することを、兩者の共存する時も、 $As$  は揮發し易きを以て、毛細管の、焰より一層遠き部分に附着すべし、 $NaClO$  の管に  $Sb$  の存否を確定するのみならず、亦「マグネシヤ」合劑にて、檢出し能はざる、少量の砒素の痕跡をも、檢出確定するを得べし。

### (三) 錫

水素瓦斯發生器中の液を注出したる後、水を用て、傾瀉法に依り、殘滓を洗滌し、全く溶解するに至る迄、強鹽酸を以て、煮沸稀釋し、 $H_2SO_4$  を加へて、 $Sb$  の檢出を行ふべし。



(其一) 銅族金屬分離操作摘要表

第一類金屬 濾液  
第二類以下の各金屬溶液

(1) 煮沸して H<sub>2</sub>S を通じ生じたる沈澱を濾過す

沈澱 CuS, PbS, HgS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CdS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 濾液 第三類以下の各金屬

(2) 温湯を用ゐて洗滌し過剰の (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Sx を加へ加温後濾過すれば

濾液 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>AsS<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SbS<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnS<sub>7</sub> 残渣 CuS, PbS, HgS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CdS  
次表に依り處理すべし (3) 洗滌後 HNO<sub>3</sub> と共に煮沸濾過すれば

濾液 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
(5) 強 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を加へて蒸發し冷後水にて稀釋し濾過すれば

残渣 PbSO<sub>4</sub> 濾液 CuSO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CdSO<sub>4</sub>  
(6) NH<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> に溶し第一類の時と同じく Pb の確定試驗を行ふべし (7) NH<sub>4</sub>OH を加へてアルカリ性となし濾過すれば

残渣 Bi(OH) or Bi(OH)SO  
(8) 洗滌後少量の温 HCl に溶し多量の水を加ふれば白色 BiOCl の沈澱を生ず

れば

残渣

HgS  
(4) HCl+KClO<sub>3</sub> に溶解し過剰の鹽素を除去したる後 SnCl<sub>2</sub> を用ゐて Hg の確定試驗を行ふべし

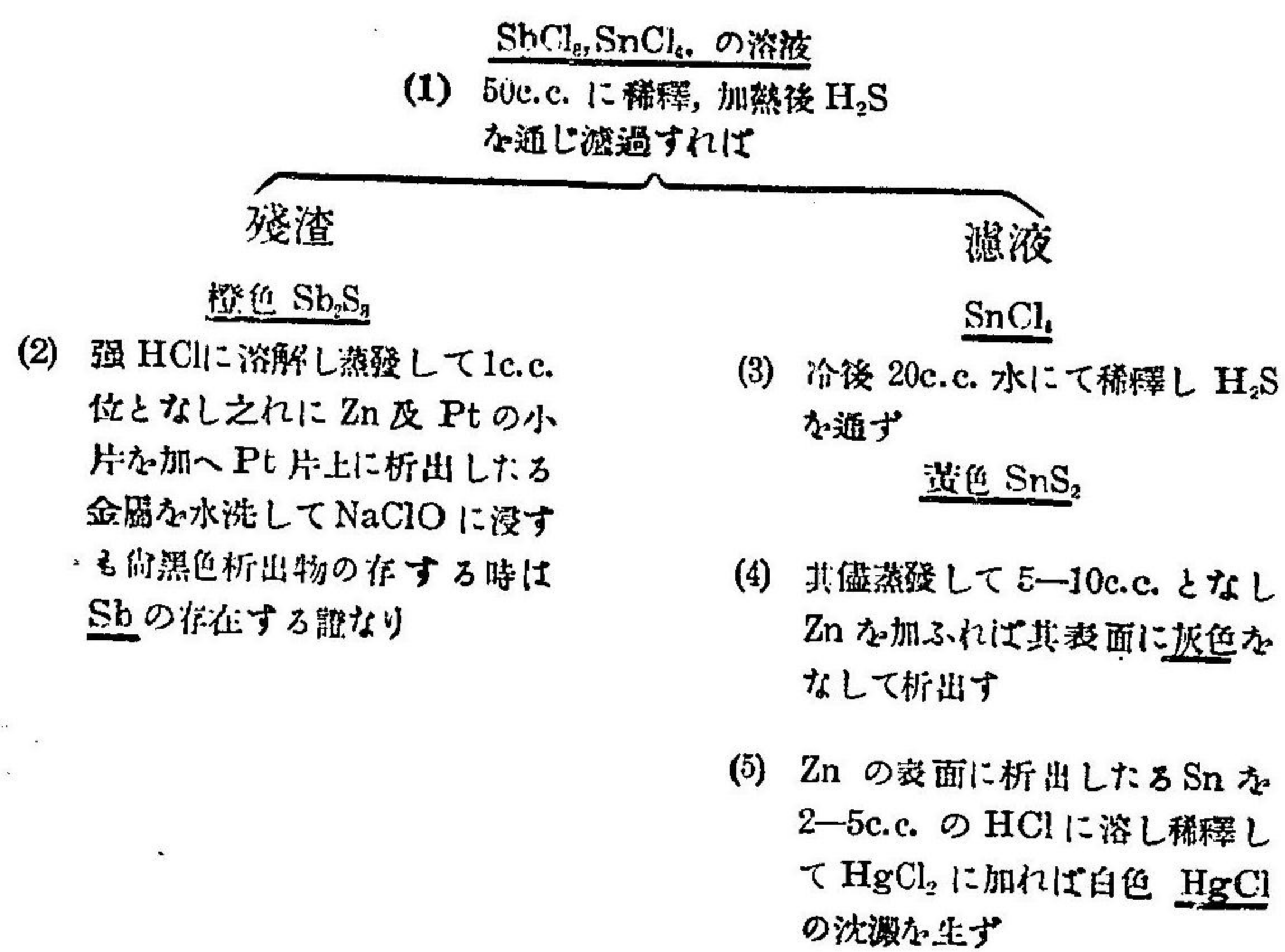
濾液

Cu(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cd(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
(9) 液の青色を呈すれば Cu の存する證なり此場合には液の一部に KCN を加へて其の色を消滅するに至らしめ後 H<sub>2</sub>S を通ずれば Cd の存する時は黄色 CdS 沈澱を生ず  
(10) 液の他部に C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> を加へて酸性となし K<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> を添加すれば Cu の存する時は赤色 Cu<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> の沈澱を生じ (d) の存する時は白色 Cd<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> を生ず

五、第二類金屬分離操作摘要表

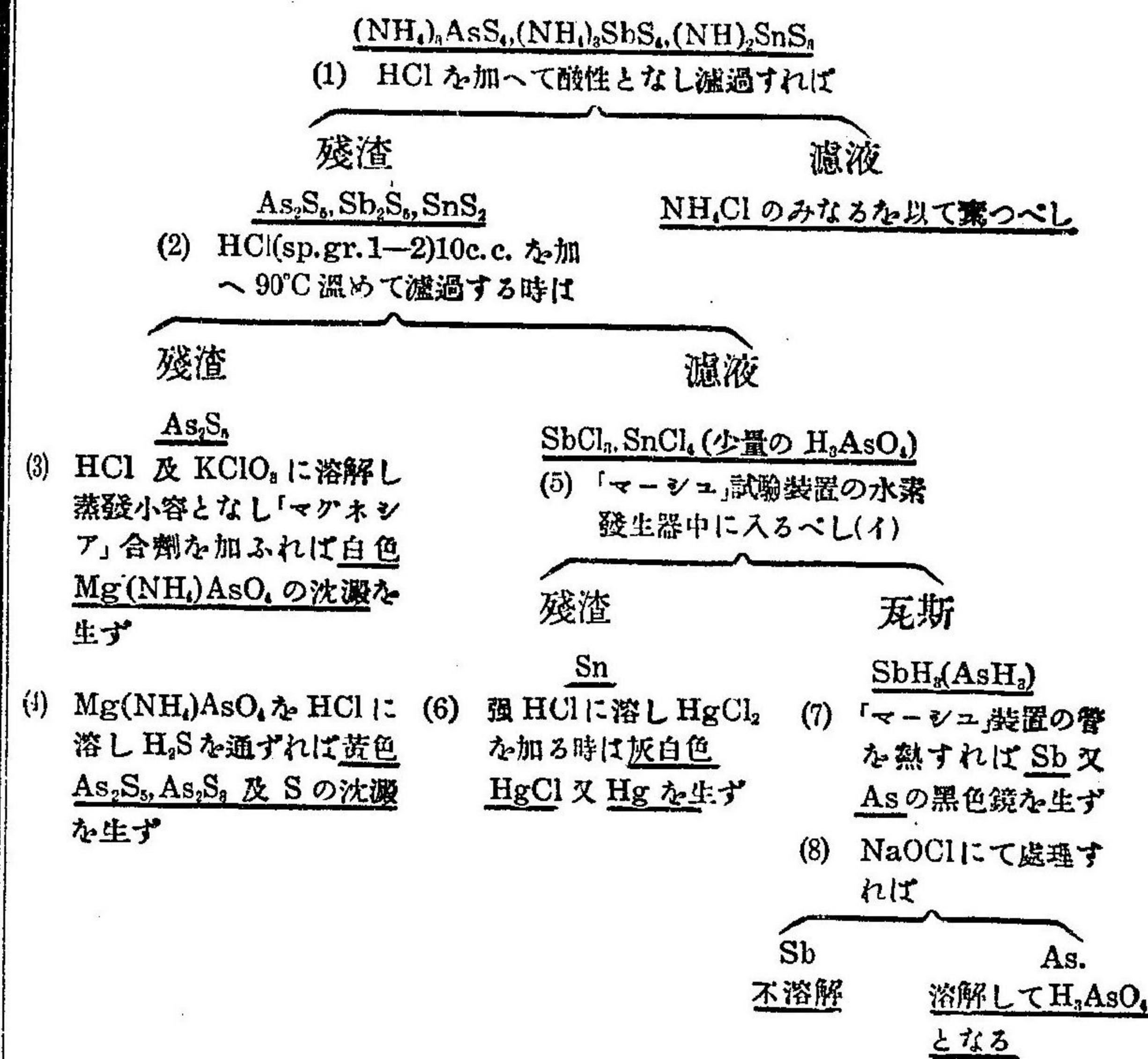
(イ) SnCl<sub>4</sub> は發生機の水素に依り金屬錫に還元せられ Sn の上に析出すべし。  
(ロ) Sn+2HCl=SnCl<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>.  
(ハ) 2HgCl<sub>2</sub>+SnCl<sub>2</sub>=2HgCl+SnCl<sub>4</sub>.  
此くの如して Sn の檢出を行ふは、間接法により其の存在を斷定するものなり、凡そ、一元素の存否を確定するには、通常次の三法の何れかを用ふ。即ち此の檢出法の如きは、第三者に屬するものなり。  
(1) 檢出せんと欲する元素を遊離せしむると。  
(2) 其の元素の特殊化合物を作ると。  
(3) 或變化を、或他の物質に起さしめ、間接に其存否を確定すると。

(イ)  $\text{SbCl}_3$  及  $\text{SnCl}_4$  の分離法は亦次の如くするも可なり。



(其二) 錫族金属分離操作摘要表

銅族金属濾液



### 第三章 第三類金屬の分離法

#### 第一節 第三類金屬の分離に必要な反應

次に列挙せる諸金屬鹽は何れもHClにて、酸性となしたる後、各項に記載したる順序に従ひ、各試薬を加へて、處理すべし。

第一、鐵鹽、次の溶液を試料とす。

(甲)  $\text{FeSO}_4$  硫酸第一鐵 (Ferrous Sulphate.)

(乙)  $\text{FeCl}_3$  鹽化第二鐵 (Ferric Chloride.)

甲、第一、及び第二鐵鹽の區別、

$\text{FeSO}_4$  及び  $\text{FeCl}_3$  の溶液を各三個宛各別の試験管に取り、次の試薬を加へ、其の結果を比較すべし。

(1) KCN  $\text{FeSO}_4$  には變化なきも  $\text{FeCl}_3$  には赤色を呈す。

(2)  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$   $\text{FeSO}_4$  は初め青白色  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  の沈澱を生じ、空氣中より、酸素を吸収して、速に青色を呈すれども、 $\text{FeCl}_3$  は直に青色  $\text{Fe}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  の沈澱を生ず。

(3)  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$   $\text{FeSO}_4$  は青色  $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  の沈澱を生ずれども、 $\text{FeCl}_3$  は、只液の色を赤褐色に變ずるのみにして、沈澱を生ずることなし。

乙、鐵鹽の分離に必要な反應、

一、硫化水素、第二鐵鹽は還元せられて第一鐵鹽となり、同時に硫黄を遊離す。

第一鐵鹽は、酸性液に於ては、沈澱を生ずることなしと雖ども、稀薄なる中性溶液に於ては、少量の黑色  $\text{FeS}$  を沈澱す。

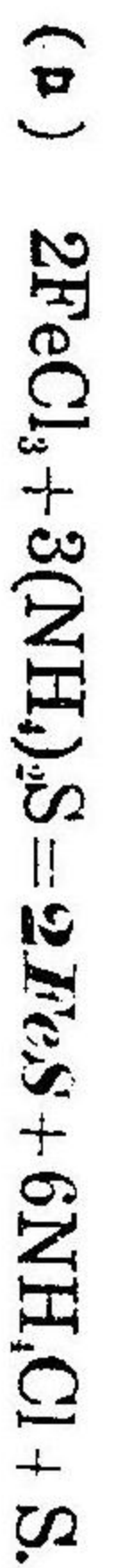
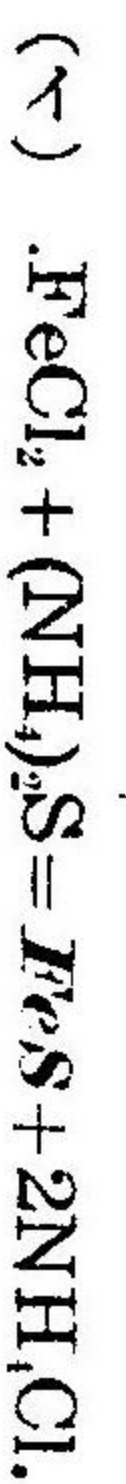
(イ)  $2\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{FeCl}_3 + 2\text{HCl} + \text{S}$

(ロ)  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$  第一鐵鹽は「アムモニウム」鹽の存在する時、空氣に觸れざれば、沈澱を生ずることなしと雖ども、空氣に觸るゝ時は、溶液速に溷濁を生じ、次第に沈澱を生ず、其の色、初めは緑にして、黒となり、終に褐色に變ず、溶液稀薄なる程、此の變遷速かなり。

第二鐵鹽は、直に褐色膠狀の  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2$  を沈澱す。

(イ)  $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{Fe}_2(\text{OH})_2 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$

三、硫化「アムモニウム」第一及び第二鐵鹽の溶液に、 $\text{NH}_4\text{OH}$  及び  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を加へ、之れに、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  を加ふる時は、共に黑色  $\text{FeS}$  の沈澱を生ず。

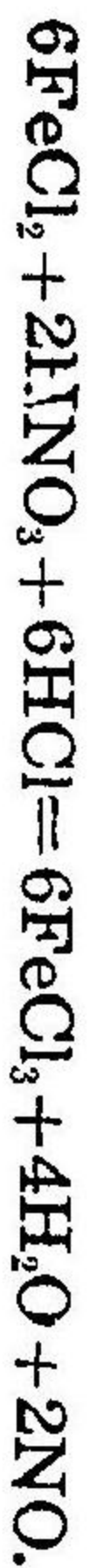


茲に生じたる  $\text{Fe}_2\text{S}$  は極めて酸類に溶解し易く、弱酸なる錯酸にすら溶解し易し、又空氣中にありては、酸素と化合して、容易に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  となる傾あり。

四、稀鹽酸  $\text{FeS}$  は、容易に  $\text{HCl}$  に溶解して、 $\text{H}_2\text{S}$  を發生す。

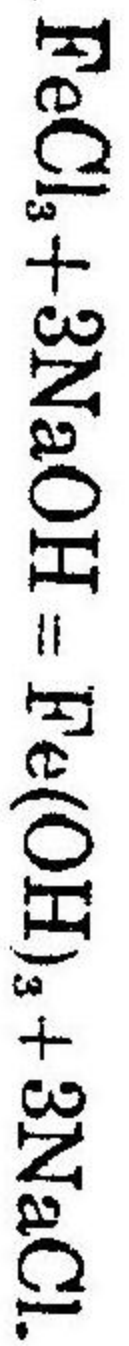


五、硝酸  $\text{FeCl}_2$  を  $\text{HNO}_3$  と共に煮沸すれば、酸化して、第二鐵鹽となる。

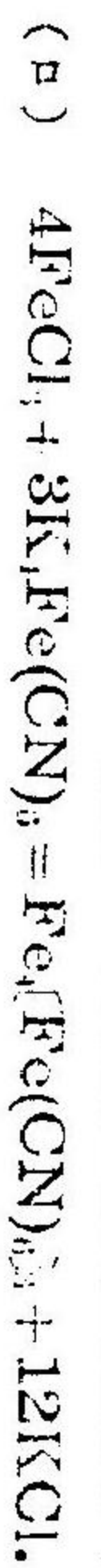


但同時に幾分  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  を生ずること、勿論なりとす。

六、水酸化「ンヂラト」  $\text{FeCl}_2$  に  $\text{NaOH}$  を加ふれば、 $\text{NH}_4\text{OH}$  と同じく、褐色の  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  を沈澱す。



七、黄色血滴鹽  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  の沈澱を  $\text{HCl}$  に溶解したる後、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  を加ふれば、青色「プルシアンブルー」の沈澱を生ず。



丙、鐵鹽の酸化、及還元法實驗 右に示したる數多の反應に於て、第一鐵

鹽は、第二鐵鹽となり、第二鐵鹽は亦第一鐵鹽となることを知りたりと雖とも、分析上此の變化は、必要なるを以て、今其の實驗法を示さんとす。

(一) 酸化法  $\text{FeSO}_4$  の溶液を  $2-3\text{cc}$  宛試験管に採り、次の如く處理すれば、

何れの方法によりても、酸化の目的を達し得べし、此の時酸化の完了せしや否やを驗するには、其の一部の溶液を取り、之れに  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  を加へて青色沈澱の生否を見るべし。

(1) 少量の  $\text{HNO}_3$  と共に煮沸すると、

(2) 過剰の臭素水と共に煮沸すること。



(3)  $\text{HCl}$  及び  $\text{KClO}_3$  の結晶と共に加熱すること。



(二) 還元法  $\text{FeCl}_3$  の溶液少量宛を取り、次の試験を施し、溶液の脱色するに至りたる時、 $\text{KCNS}$  を用ゐて、還元の完了せしや否やを驗すべし。

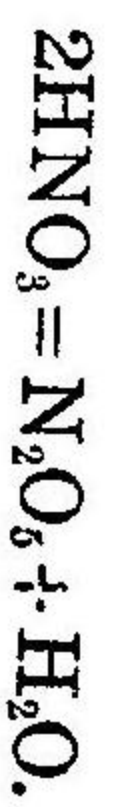
- (1)  $\text{H}_2\text{S}$  を通ずること既に分離に必要な反応一に於て試みたるが如し。
- (2)  $\text{HCl}$  及び  $\text{Zn}$  の小片を添加すること。  
 $2\text{FeCl}_2 + \text{Zn} + 2\text{HCl} = 2\text{FeCl}_2 + \text{ZnCl}_2 + 2\text{HCl}$ .
- (3)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を加けて熱すること。  
 $2\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ .
- (三) 酸化並に還元の意味、或物質に酸素又は他の酸性原素若くは根を添加したる時或は之れより水素又は或他の鹽基性原素若くは根を去したる時は其の物質酸化せられたりと云ひ、之れに反する時は還元せられたりと云ふ、故に或物質の酸化は同時に他の物質の還元を意味す。
- (イ)  $3\text{PbS} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{PbSO}_4 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ .
- (ロ)  $\text{SnCl}_2 + 2\text{HgCl}_2 = \text{SnCl}_4 + 2\text{HgCl}$ .
- (ハ)  $2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ .
- (ニ)  $2\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Cl}_2 = 2\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{KCl}$ .
- (四) 酸化と置換との區別  $\text{PbO}$  を  $\text{HNO}_3$  に溶解すれば  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  を生ずれども、之れ酸化にあらずして、單に置換したるのみなり、之れ二個の  $\text{NO}_3$  根の添加されたるにあらずして、單に其の當量たる、一個の酸素原子に代りたるのみなればなり、之れども  
 $3\text{Pb} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ .  
 に於ては、 $\text{NO}_3$  を添加して鉛は酸化せられ  $\text{HNO}_3$  は  $\text{NO}$  に還元せられたるなり、今數多の實例を以て其の區別を示さば。
- (1)  $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .  
 に於ては、 $\text{HCl}$  は酸化せられ  $\text{MnO}_2$  は還元せられたるなり。
- (2)  $\text{SbCl}_3 + 3\text{H} = \text{Sb} + 3\text{HCl}$ .  
 水素は酸化せられ、 $\text{Sb}$  は還元せられたるなり、然るに
- (3)  $\text{MnO} + 2\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . 及び
- (4)  $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{SbOCl} + 2\text{HCl}$ .  
 に於ては單に  $\text{O}$  と  $\text{Cl}$  と置換したるに止まるのみなり。
- (五) 酸化、及び還元の反應を表はす方程式の書き方、此等反應に預る物質、並に之れが爲めに生ずべき物質を思考する時は、此の反應に

第三章 第三類金属の分離法 第一節 第三類金属の分離に必要な反応

於て、酸化剤は幾何の酸素原子を供給し、酸化さるべき物質は、幾何の酸素を要するかを明かにするを得べし、此くして、此反應に與る分子の數の割合を示すことを得べし、例へば

(1)  $\text{HNO}_3$  を用ゐて、 $\text{FeSO}_4$  を酸化するに當り、吾人は、 $\text{FeSO}_4$  は  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$  となり、 $\text{HNO}_3$  は  $\text{NO}$  となることを知る、次に  $\text{HNO}_3$  及び  $\text{FeSO}_4$  は無

水酸及び金属酸化物より組成せられたるものと見做して、次の如く二重に此等化合物の記號を書し、此の反應に與る分子の割合を定む、



此くの如く、二分子の  $\text{HNO}_3$  は、三原子の酸素を生じ、一原子の酸素は、二原子の鐵を第一化合物より、第二化合物に酸化するを以て、結局二分子の  $\text{HNO}_3$  は、六分子の  $\text{FeSO}_4$  を酸化する割合となる、又此の際、第二鐵鹽を生ずる爲めには、遊離酸 ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ ) を生ずるものとせば、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  を要するが如し) を添加せらるべからず、而して其の量は容易に次の

如く考ふることを得べし。



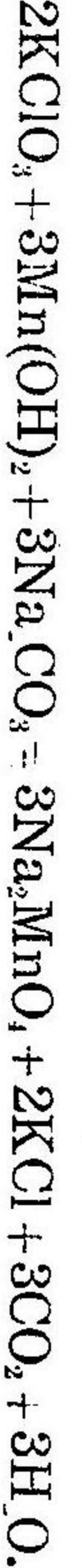
(2)  $\text{SnCl}_2$  を用ゐて  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  を還元する場合、



故に三分子の  $\text{SnCl}_2$  は、一分子の  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  を還元する割合となる。



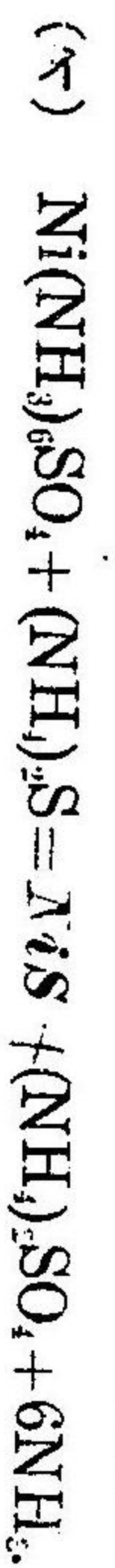
(3)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の存する時、 $\text{KClO}_3$  を以て  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  を酸化すること、



(六) 分析上必要な酸化及び還元剤、

- (1) 酸化剤 Cl, Br, I 等の溶液 HNO<sub>3</sub>, KClO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KMnO<sub>4</sub>, 等之れなり。
- (2) 還元剤、發生機の水素及 H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub> 及び C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O 等は溶液に還元剤作用を呈し、炭素、KCN、澱粉及び他の有機物は、高温に於て還元作用を呈す。
- (3) 主なる酸化剤の還元生成物。
- (a) Cl, Br 等は HCl 及び HBr.
- (b) HNO<sub>3</sub> は NO<sub>2</sub> に
- (c) KClO<sub>3</sub> は KCl に
- (d) 酸性液に於て K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は第二「クロム」鹽に
- (e) KMnO<sub>4</sub> も酸性液に於ては第一「マンガン」鹽に還元せらる。
- 以上は最も普通の場合にして、何れの時に於ても、常に同一生成物を作ると考ふべからず、例へば HNO<sub>3</sub> も或金属の爲めには NO<sub>2</sub> 及び NH<sub>3</sub> に、中性溶液に於ては KMnO<sub>4</sub> も MnO<sub>2</sub> のみに還元せらるゝが如し。
- 第二、「ニッケル」鹽 NiSO<sub>4</sub>、硫酸「ニッケル」(Nickel sulphate) を試料とす。

- 一、硫化水素、無機酸類、又は多量の醋酸を含有する溶液よりは、沈澱を生ずることなし。
- 但、弱醋酸々性にして、且醋酸アルカリを含有する溶液よりは、黑色硫化物として、凡べての Ni を沈澱す。
- (イ) NiSO<sub>4</sub> + 2Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S = NiS + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.
- 二、NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH. 「ニッケル」鹽は「アムモニウム」鹽と「錯化合物」を作りて、沈澱を生ぜざること、尙銅鹽に NH<sub>4</sub>OH を加へし時の如し。
- (イ) NiCl<sub>2</sub> + 6NH<sub>4</sub>OH = (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>NiCl<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O.
- 但「アムモニウム」鹽を含まざる中性溶液よりは、綠色鹽基性鹽を沈澱し、沈澱剤の過剰に溶解して、青色の液となる。
- 一) 2NiSO<sub>4</sub> + 2NH<sub>4</sub>OH = Ni<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- 二) Ni<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10NH<sub>4</sub>OH = 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NiSO<sub>4</sub> + 12H<sub>2</sub>O.
- 三、硫化「アムモニウム」、右の「アムモニヤ」溶液より、黑色 NiSを沈澱すと雖も、沈澱剤の過剰と「アムモニウム」鹽の不足なる場合に於ては、幾分溶解して、褐色の液となる。



(ロ) 沈澱劑の過剰に溶解するは、恐らく  $(NH_4)_2NiSO_4$  の如き、醋鹽を生じたるに依るなるべし、若し此の溶液を醋酸々性となして、煮沸すれば、再び  $NiS$  を沈澱せしむるを得べし、然れども、アムモニウム鹽十分なる時は、 $(NH_4)_2S$  にては、溶解せず、故に「アムモニウム」性溶液より、硫化物として、 $Ni$  を悉く沈澱せしめんには、多量の  $NH_4Cl$  を加へ、 $H_2S$  を飽和せしむるを要す。

四、稀鹽酸  $NiS$  は、稀鹽酸の冷かなるものには、殆ど溶解し難し。

五、王水、 $NiS$  は、容易に、王水に溶解して、硫黄を遊離す。



(ロ) 茲に分離せし硫黄は、黒色膜状をなし、其中に黒色硫化物を包圍し、酸の作用を妨害すれども、長時間熱する時は、凡べての硫化物悉く溶解し、硫黄は黄色粒状となりて析出す、尙長時間作用せしむる時は、其の一部は次の如く硫酸となる。



六、亞硝酸「ポツタンウム」、「ニッケル」鹽の稀薄溶液よりは沈澱を生ぜず。

但、極めて濃厚なるものよりは、赤褐色  $Ni(NO_3)_4 \cdot 4KNO_3$  の沈澱を析出し、「アルカリ」土類金屬の存在する時は、黄色結晶性  $Ni(NO_3)_2 \cdot Ba(NO_3)_2 \cdot 2KNO_3$  の如き沈澱を生じ、冷水には溶解し難けれども、熱湯には溶解して綠色を呈す。

七、乾式反應、硼砂又は、磷鹽球試験に於て、酸化焰を用ふる時は、 $Mn$  と同様、帶紫赤色を發するも、還元焰にては多少金屬  $Ni$  を析出するを以て、灰色を呈す。

第三、「コバルト」鹽  $Co(NO_3)_2$  硝酸「コバルト」(Cobalt Nitrate) を試料とす。

一、硫化水素、無機酸を含有する溶液よりは、沈澱を生ぜず。

但、中性にして、「醋酸アルカリ」を含有するものよりは、黒色硫化物として、凡べての  $Co$  を沈澱す。



但、「アンモニウム」性溶液は、最初穢黄色を有すれども、空氣中に曝露する時は、次第に赤變し、極めて安定なる  $CoCl_2 \cdot 6NH_3$  を生ずるには、 $3, 5, 6$  等種々の化合物あり、「アムモニウム」鹽の存せざる時は、青色鹽基性鹽を生ずれども、沈澱劑の過剰に容易く溶解す、空氣の酸化作用を受くること亦前回の如し。

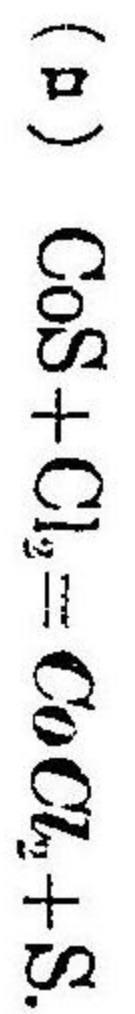
三、硫化「アムモニウム」、「アムモニウム」性溶液より、黒色  $Co_2S_3$  を沈澱す。



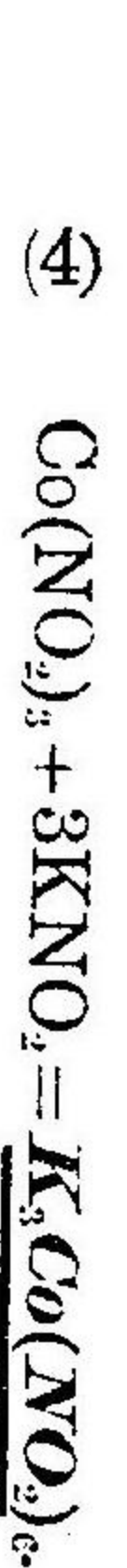
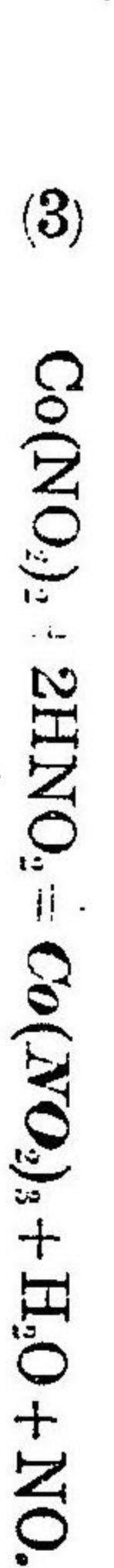
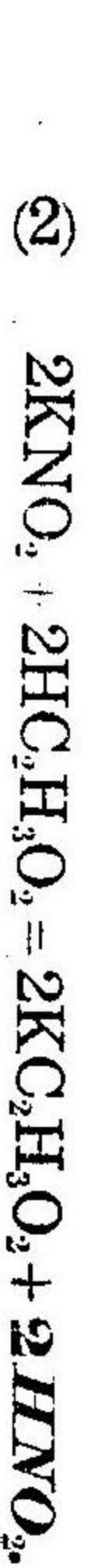


四稀鹽酸  $\text{CoS}$  は  $\text{HCl}$  に溶解せず。

五、王水、 $\text{NiS}$  は、王水及び濃硝酸に溶解して硫黄を遊離すれども、長く作用せしむれば硫黄も亦酸化して溶解するに至る。



六、亞硝酸「ポッタシウム」醋酸と共に、 $\text{Co}$  鹽の濃厚溶液に、 $\text{KNO}_2$  を加ふれば、直に黄色結晶性「 $\text{K}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 」を生ず。



七、乾式反應、硼砂並に磷鹽球試験に於ては、酸化還元兩熔中、何れを用ふるも、青色を呈す、然れども、球を久しく、上部還元熔中に支持して還元せしむる時は、金

屬  $\text{Co}$  を生じ、 $\text{Ni}$  の如く灰色を呈することあり。

八、 $\text{Ni}$  鹽中  $\text{Co}$  の痕跡を検出する法。

濃厚  $\text{NH}_4\text{CNS}$  溶液を、多量の可檢液中加入、「アミル、アルコール」と「エーテル」との等量混合物、數  $\text{cc}$  を加へて、振盪靜置するに、若上部「アルコール、エーテル」液層の無色なる時は、 $\text{Ni}$  鹽中  $\text{Fe}$  又は  $\text{Co}$  を含有することなしと雖ども、 $\text{Fe}$  の存在する時は、赤色を呈し、 $\text{Co}$  の反應を不明ならしむるを以て、 $\text{Ni}$  及  $\text{Co}$  溶液數滴を加へ、鐵を沈澱せしむべし、然る時は、若  $\text{Co}$  を含まば、アルコール、エーテルの層は、明らかに青色を呈すべし。

此の反應は「フォードル氏反應 (Vogels Reaction)」と稱し、次の如く、硫青化第一「コバルト、アムモニウム」を生ずるに依る。

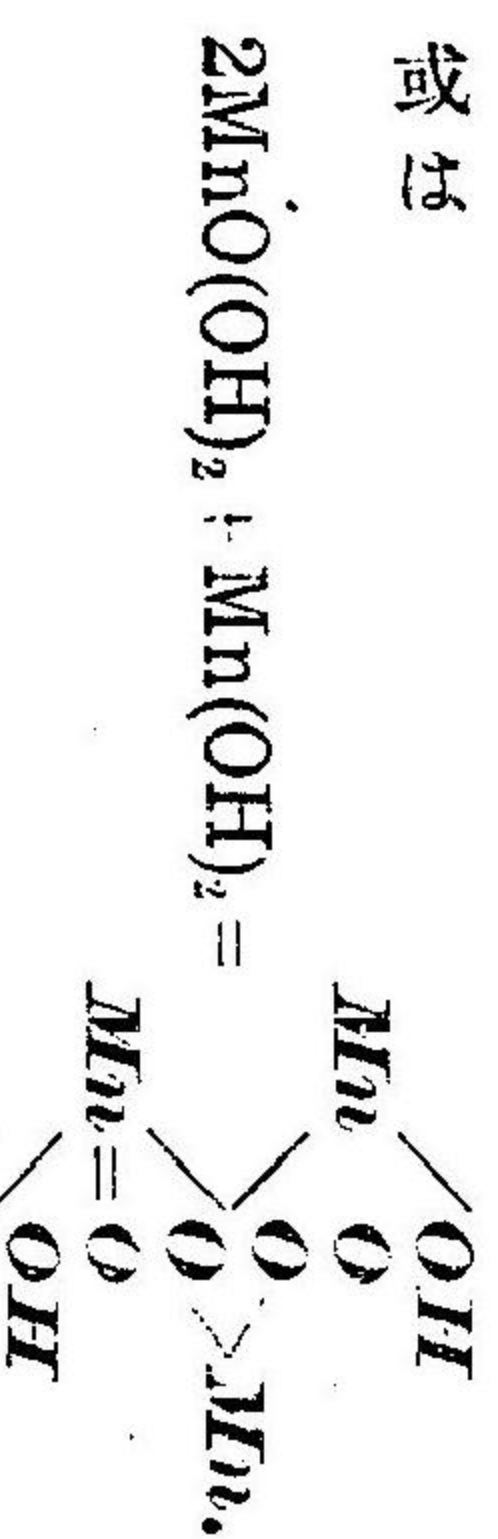


此の反應は一砵の百分の二位を含むもの迄をも檢出し得る程鋭敏なり、而して、此の青色溶液は「スペクトル」を吸收する特性あり。

(イ)  $\text{Fe}$  の存する時は、赤色  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  を形成して、等しく「アミル、アルコール」を



或は



六、無水炭酸ソヂウムと熔融  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  を  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と共に熔融すれば、緑色の「マンガン酸」ソヂウムを生ず、 $\text{KNO}_3$  又は  $\text{KClO}_3$  の存在に於ては、此の變化一層容易なり、此の作用は頗る鋭敏なるを以て、一庭以下の微量をも検出し得。



此の變化は、常に酸化物のみならず、凡べての「マンガン」鹽類は、皆同一の變化をなすものとす。



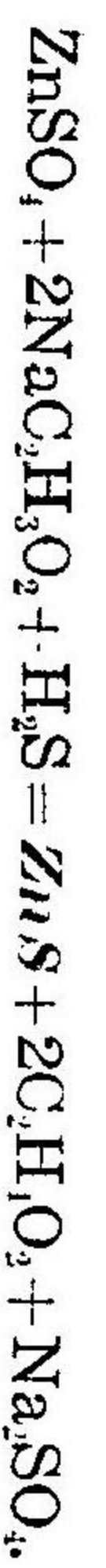
第五、亞鉛、鹽  $\text{ZnSO}_4$ 、硫酸亞鉛 (Zinc Sulphate) を試料とす。

一、硫化水素  $\text{ZnSO}_4$  に  $\text{H}_2\text{S}$  を通するも、沈澱を生ぜず。

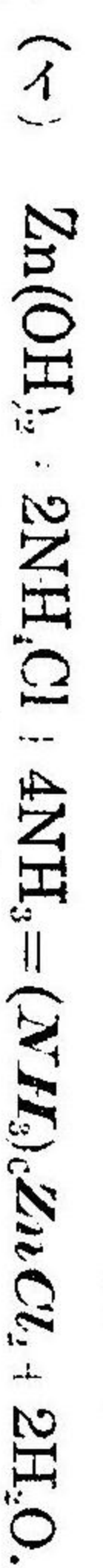
(イ) 中性溶液よりも、硫化物を沈澱すること不完全なり、之れ次の如く、遊離の無機酸を生ずるを以てなり、故に溶液を稀釋すれば、稀釋する程、析出完全なり。



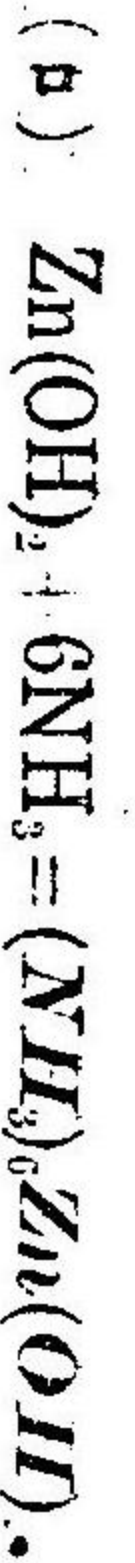
然れども、 $\text{ZnS}$  は醋酸に不溶解性なるを以て、 $\text{NaCH}_3\text{CO}_2$  を加へたる後、 $\text{H}_2\text{S}$  を通すれば、 $\text{Zn}$  を悉く硫化物として沈澱せしむることを得べし。



一、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  +  $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、等と同じく「醋鹽」を生ずるを以て、沈澱を生ぜず。



但「アムモニウム」鹽を含まざる、中性溶液よりは、 $\text{H}_2\text{O}$  酸化物として、沈澱を生ずるも、沈澱剤の過剰に溶解して、「水酸化亞鉛」「アムモニウム」となる。

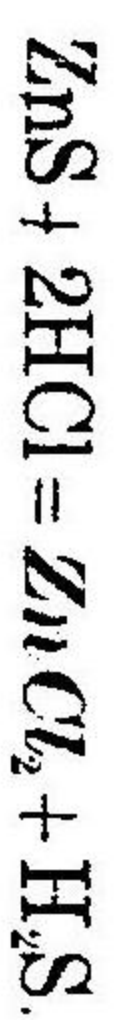


三硫化「アムモニウム」中性又は「アルカリ」性溶液よりは「非結晶状」の硫化物を沈澱す。



此の物は「コロイド」溶液となりて、濾過洗滌の際濾紙を通過し易し、之れを豫防するは、多量の鹽類「アムモニウム」鹽を便とすの存在せしめ且煮沸するを要し、溶液には  $\text{NH}_4\text{Cl}$  に少量の  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  を添加したるものを用ふるを要す。

四、稀鹽酸  $\text{ZnS}$  は容易に  $\text{HCl}$  に溶解して  $\text{ZnCl}_2$  となる。



五、水酸化「ソヂウム」  $\text{ZnCl}_2$  の溶液より、白色膠状「水酸化物」の沈澱を生ずれども、容易に沈澱劑の過剰に溶解して「亜鉛酸「ソヂウム」となる。



六、硫化水素  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$  の溶液より容易に白色  $\text{ZnS}$  を沈澱す。



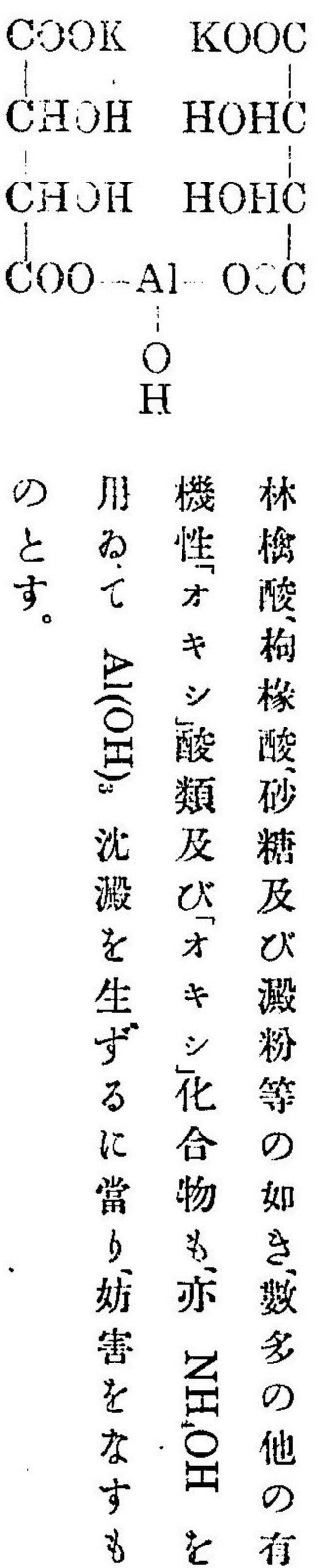
第六、「アルミニウム」鹽  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  明礬 (Alum) を試料とす。

一、硫化水素  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  の溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通ずるも、沈澱を生ぜず。

二、 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$  水に稍可溶性膠状  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の沈澱を生ずれども「アムモニウム」鹽の存する時は其の溶解度を減す。



(ト)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  は「アルカリ」の「正式酒石酸鹽」に溶解するを以て、酒石酸の存在する時は  $\text{NH}_4\text{OH}$  により沈澱を生ずることなし、之れ次の如き錯化合物を生ずるに依るなるべし。



三、硫化「アムモニウム」  $\text{Al}(\text{OH})_3$  は變化を受くることなし、之れ  $\text{Al}_2\text{S}_3$  も亦加水分解に依り水酸化物となるを以てなり。



四、稀鹽酸  $\text{Al}(\text{OH})_3$  は「容易に」  $\text{HCl}$  に溶解して  $\text{AlCl}_3$  となる。

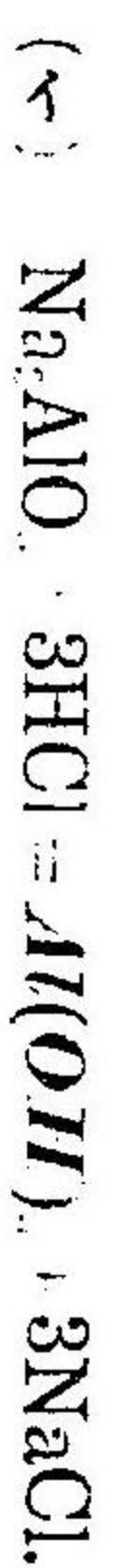
(イ) 新に沈澱したる  $Al(OH)_3$  は容易に稀酸に溶解するも、數時間水中に放置するか、或は永く煮沸する時は、一層溶解し難くなるを以て、十分溶解せしめんには、長時間酸類を以て混溶するを要す、之れ恐らくは  $Al(OH)_3$  の一層溶解し難き形態なる  $AlO(OH)$ 、或は  $Al(OOH)$  の如きものに變化せしなるべし、天然産  $Al$  の含水化合物には、次の如き三種のものありて、酸に溶解するものと溶解せざるものあり。

- (a).  $Al(OH)_3$  hydrargillite.
- (b).  $Al_2O(OH)$  Bauxite.
- (c).  $AlO(OH)$  Diaspore.

五、水酸化ナトリウム  $Al$  鹽溶液より  $Al(OH)_3$  を生ずれども、沈澱劑の過剰に溶解して  $Na_2AlO_2$  となる。



六、鹽酸  $Na_2AlO_2$  溶液より、初め水酸化物の沈澱を生じ、更に鹽化物となりて、全く溶解す。

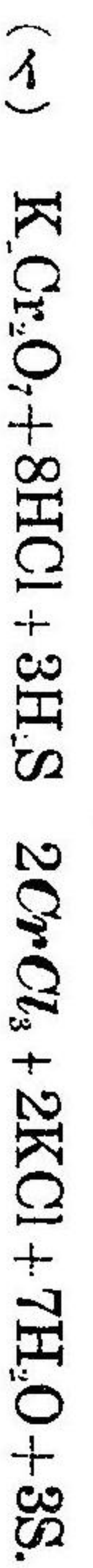


$NH_4Cl$  も亦  $Na_2AlO_2$  を分解して  $Al(OH)_3$  を沈澱す、之れ  $(NH_4)_2AlO_4$  は、全く加水分解を受くるを以てなり。



第七、クロミウム鹽  $K_2Cr_2(SO_4)_{12} \cdot 12H_2O$  性「クロム明礬(Chrome Alum)」を「試料」とす。

「硫化水素」「クロム」鹽類の、酸性溶液よりは、硫化物を沈澱することなし、之れ  $Cr_2S_7$  は、加水分解をなし易きに依る、重「クロム」酸の溶液は  $H_2S$  に還元せられて、「クロム」鹽類となる。



但此の際  $H_2S$  の通じ方少きか、重「クロム」酸の最多く、且つ温き時は  $HCl$  は、酸化せられて、鹽素を遊離することあるべし。



一  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$  灰綠色膠狀  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  の沈澱を生ず。

沈澱剤の過剰に逢ひては、錯雜なる化合物を生じ、一部分溶解して紫色の液となる。なれども煮沸する時は、過剰の  $\text{NH}_4\text{OH}$  除去せらるゝを以て、再び分解して水酸化物を沈澱す。故に完全に  $\text{Cr}$  を沈澱せしめんとせば、沸騰點に於て、可成少量の  $\text{NH}_4\text{OH}$  を用ゐて沈澱を起らしむるを要す。

(イ)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NH}_4\text{OH} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

三 硫化「アムモニウム」  $\text{Al}(\text{OH})_3$  と同じく  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  も亦變化を受くることなく、同一形態を有す。之れ  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  も亦容易に加水分解をなすに依る。

$\text{Cr}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$

四 稀鹽酸  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  は溶解して  $\text{CrCl}_3$  となる。此の溶液を二分して次の試験を行ふべし。

$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

(1)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  並に  $\text{BaCO}_3$  遊離の酸を中和する迄  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を加へ、後固体  $\text{BaCO}_3$  を添加して水中に懸在せしむれば  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  の沈澱を生ず。

(イ)  $2\text{CrCl}_3 + 3\text{BaCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{BaCl}_2 + 3\text{CO}_2$

(2) 水酸化「ソヂウム」  $\text{CrCl}_3$  溶液より  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  を沈澱すれども、沈澱剤の過剰に溶解して「亞クロム酸ソヂウム」の綠色溶液となる。然れども煮沸すれば(殊に多量の水と共に)完全に加水分解をなし、水酸化物を沈澱す。

(イ)  $\text{CrCl}_3 + 3\text{NaOH} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$

(ロ)  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

五 無水炭酸「ソヂウム」と熔融  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  及び「クロム」鹽類は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{KNO}_3$  又は  $\text{KClO}_4$  の如き酸化剤と共に、白金器中にて熔融すれば、黄色  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  を生ず。熔塊を水に溶解し、醋酸々性となし、 $\text{AgNO}_3$  液を添加すれば、赤褐色  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の沈澱を生ず。

(イ)  $2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{O} = 2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

(ロ)  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{NaNO}_3$

此の反應は、頗る鋭敏なれば、「クロム」媒染剤を用ゐて、染色したる糸等より、 $\text{Cr}$  を検出するに適す。即ち其の糸の「Sein」許の長さを焼きて、得たる灰を試料とするも、十分  $\text{Cr}$  を検出し得べし。

### 第八、摘要

以上實驗の結果を總括する時は、次表の如し。

試料	(1) NH <sub>4</sub> Cl+NH <sub>4</sub> OH	(2) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	(3) HCl	(4) HNO <sub>3</sub>	(5) NaOH	特 種 反 應
NiSO <sub>4</sub>	沈澱せず	NiS	溶解せず	正水に溶解	KNO <sub>3</sub> +HClH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> に沈澱せず	
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	全 上	CoS	全 上	全 上	全上試料にK <sub>2</sub> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> 黃色沈澱を生ず	
FeSO <sub>4</sub>	初めFe(OH) <sub>2</sub> 終りにFe(OH) <sub>3</sub> となる	FeS	溶けてFeCl <sub>2</sub>	第二類となる	Fe(OH) <sub>2</sub>	HClに溶しK <sub>2</sub> Fe(ON) <sub>2</sub> を加ふれば青色Fe <sub>2</sub> Fe(ON) <sub>2</sub> の沈澱を生ず
FeCl <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	全 上	FeCl <sub>3</sub>	全 上	Fe(OH) <sub>3</sub>	
MnSO <sub>4</sub>	沈澱せず	3MnS·H <sub>2</sub> O	溶けてMnCl <sub>2</sub>	—	Mn(OH) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> と溶解すれば綠色Na <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> を生ず
ZnSO <sub>4</sub>	同 上	ZnS	ZnCl <sub>2</sub>	—	Na <sub>2</sub> ZnO <sub>2</sub>	「アルカリ性溶液よりH <sub>2</sub> SによりてZnSを沈澱す
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	—	Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OHよりてAl(OH) <sub>3</sub> を沈澱す
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Cr(OH) <sub>3</sub>	Cr(O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CrCl <sub>3</sub>	—	—	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> と溶解すれば黃色Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> を生ず

第二節 第三類金屬分離操作法並に注意

第一、第三類金屬分離操作實驗用試料

KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の各溶液 3c.c. 位宛を混

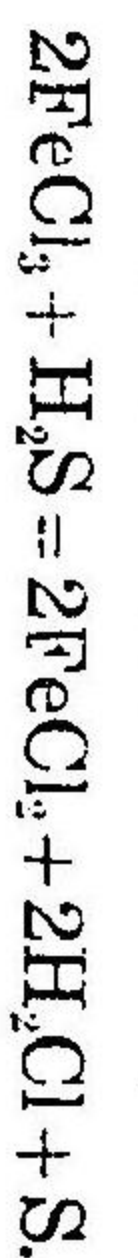
合して用ふべし。

第二、豫備試驗法、

此の豫備試驗法は練習の爲め、上記の試料を採りたる場合には、行ふの要なしと雖とも、未知物檢定の際には、必ず施行して、第三類以下、各金屬檢出法を撰定するの資に、供すべし、而して之れをなすには、先づ豫備として第一鐵鹽を酸化して、第二鐵鹽となすことを要す。即ち第二類金屬硫化物の沈澱を、濾過したる濾液の、四分の一許を採り、煮沸して、先きに第二類金屬の沈澱を起したる時、通したる H<sub>2</sub>S の溶解せるものを驅除し、後少量の HNO<sub>3</sub> を加へて、再び煮沸して、第一鐵を、悉く第二鐵に酸化せしむべし。

(イ) 鐵は、本來如何なる状態にあるも、H<sub>2</sub>O を通過したる後は、還元せられて、

第一鐵鹽の状態にあるべし。



而して第一鐵は「アムモニウム」鹽の存在に於ては、 $\text{NH}_4\text{OH}$ の爲めに沈澱し難く、第二鐵となる時初めて完全に沈澱するものなれば、次の第三類金屬の存否試験を行ふ前、必ず此の操作を行ふを要す。

(ロ) 此の際、十分  $\text{H}_2\text{S}$  を驅除し置かざる時は、後に  $\text{NH}_4\text{OH}$  を加ふるに當り、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  を生ずるを以て、次の  $\text{NH}_4\text{OH}$  を用ゐて、第三類金屬の存否試験を行ふに當り、其の結果を無効ならしむるに至るべし。

一、第三類金屬の存否を試験する法。

本試験に依り、第三類金屬の存否、並に若し存在する時は、其の如何なる種類のものなるかを、豫測することを得べし。先きに、 $\text{HNO}_3$  を加へて煮沸し、第一鐵を、第二鐵に酸化せしめたる溶液を、大小の二部に別ち、其の大部分に、10c.c. の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を加へ、次に弱アルカリ性となる迄、 $\text{NH}_4\text{OH}$  を加へて煮沸し、直に沈澱を生ぜざる時は、數分間放置して、沈澱の生否を観察し、若し生成することあらば、其の色合に注意し、次に濾過

せずして、其の儘、少量の  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  を添加して、沈澱を生ぜば、亦其の色合に注意すべし。

(イ)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  は、獨り  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、又は  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  等の沈澱を妨ぐるのみならず、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、及び凡へての第三類金屬硫化物の沈澱の析出を、進捗せしむ。

(ロ) 此の際若し沈澱を生ぜざる時は、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 、及び  $\text{Al}$  の存在せざることを證するものなれば、次の試験に於て、此等元素の特別試験を省略することを得べしと雖ども、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  は、 $\text{NH}_4\text{OH}$  の過剰に稍溶解し、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$  も亦、冷液に於ては、溶解して紅色を呈するも、煮沸すれば再沈澱す、而して  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  は、何れも透明なるを以て、極少量のみ析出したる場合には、往々觀過せらるゝことなきにあらず、故に煮沸放置して、可成簇生せしむるにあらずんば、此等の存在せざることを斷定すること能はず、殊に、砂糖及び酒石酸等の如き、不揮發性有機物の存する時は、 $\text{NH}_4\text{OH}$  に依り、此等三者の沈澱を妨害するを以て、此の場合には、溶液を蒸發乾涸したる後、 $\text{HNO}_3$  を加へ、加熱して、此等有機物を分解し、其の殘滓を、 $\text{HCl}$  に溶解したる後、常法に従ひ、處理すべし。



(一) 沈澱若し、白色透明ならば、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、帶緑青色ならば、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、帶赤褐色ならば  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、黑色ならば  $\text{H}_2\text{S}$  の驅除不完全なりしか或は  $\text{Fe}$  の酸化不十分にして  $\text{FeS}$  を生じたことを示し、又  $\text{NH}_4\text{OH}$  の添加後、溶液速かに褐色とならば、これ  $\text{Mn}$  が、空氣中の酸素を吸収して、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$  を沈澱したるものと認むることを得べし。

(二)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  を添加したる時、黑色沈澱を生ぜば、 $\text{FeS}$ 、 $\text{NiS}$ 、 $\text{CoS}$ 、白色ならば、 $\text{ZnS}$ 、白色にして空氣中に放置するに従ひ、褐色に變ぜば、 $\text{MnS}$  の生じたることを推察し得べし、若し此の際生じたる沈澱純白色なる時は、 $\text{Fe}_2\text{N}_3$  及び  $\text{Co}$  の試験を省略するを得べし。

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$  は、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  を  $\text{FeS}$  に變ずれども、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  及び  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  には、影響を及ぼすことなし、これ  $\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{S}_3$  の如き化合物は、濕式に於ては、形成せられざるを以てなり。

「クロム」は、鹽類となり居るものは、勿論右の如く、 $\text{NH}_4\text{OH}$  に依りて、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$  として沈澱すれども、可檢物中に、クロム酸として、存在するものと雖ども、溶液を酸性となし、 $\text{H}_2\text{S}$  を通ずる時は、還元せられて、クロム鹽となる

を以て、定性分析の工程に於ては、 $\text{NH}_4\text{OH}$  に依りて、水酸化物として、沈澱すべし。

### 二、磷酸の存否、檢定法。

$\text{NH}_4\text{OH}$  添加の際、若し第三類金屬の沈澱を生ぜば、先きに二分せし溶液の、小部分を取り、次の試験を施し、磷酸の存在せざることを確めたる後、次の第三類金屬分離操作法を、實行すべし(磷酸の存する時は、別の分離法を施すを要す)。

前項、第三類金屬の存否を試験する際、二分せし溶液の、小部分を取り、等容の  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  溶液を加へて、攪拌し、數分間放置して、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  の黄色沈澱の生否を檢すべし。

### 第三、第三類金屬の沈澱法。

若し、前項豫備試験に於て、第三類金屬の存在することを示さば、第二類金屬硫化物の濾液に、 $15 \sim 20\text{c.c.}$  の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と、弱アルカリ性となる迄、 $\text{NH}_4\text{OH}$  とを加へ、振盪後、 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  の溶液中

に浸せる紙片を、液面上に支持すれば、黒變するに至る迄、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ を加へ、煮沸、振盪、放置して、沈澱を靜定せしめ、濾過後直に、極少量の $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ を含む水を以て、洗滌すべし。

(イ)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 即ち黄色硫化、アムモニウムを加ふれば、硫黄を遊離して、次の處理上、不便少からず、同様に依り、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ も、過剰に加へざるを要す。

(ロ) 濾液は、無色又は、淡黄色ならざるべからず、褐色又は、黒色を呈するは、 $\text{Zn}$ の存在することを示す、之れ其の硫化物は、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ の過剰に溶解するが故なり、此の場合には、醋酸々性となし、煮沸し、新なる濾紙を用ゐて、濾過するを要す、淡紅色なるは、 $\text{Cr}$ が過剰の $\text{NH}_4\text{OH}$ に溶解したることを示す、之れを煮沸すれば再び沈澱を析出すべし、綠色は細末 $\text{FeS}$ の痕跡の懸在することを示す、靜置すれば、分離することを得べし。

(ニ)  $\text{NH}_4\text{OH}$ は、徐々に空氣中より、 $\text{CO}_2$ を吸収するを以て、濾過前溶液を永く放置すれば、アルカリ土類金屬の、碳酸鹽を沈澱することあるを以て、速に濾過するを要するなり。

(三)  $\text{CoS}$ 、 $\text{NiS}$ 、 $\text{MnS}$ 、 $\text{FeS}$ 、及び $\text{ZnS}$ は、空氣中に於て、速に酸化して、硫酸鹽となり、

溶解し易きを以て、洗液に、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ を加ふるの必要あるなり。

#### 第四、第三類金屬分離操作法、

##### 一、「ニツケル」及び「コバルト」の分離、

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ によりて、生じたる沈澱を、冷稀鹽酸(比重1.12)の酸一分を、水五分にて稀釋したるものにて、攪拌處理し、一部分の溶解したることを認むるか、若くは、溶解を認め難きも、數分間放置したる後は、濾過し、黑色沈澱の殘留する時は、磁製坩堝にて、濾紙を灰化し、殘滓を少量の王水に溶解し、稀釋後、稍過剰の $\text{NH}_4\text{OH}$ を加へて、濾過し、濾液の少部分に、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ の1—2滴を加ふ、此の際若し、黑色沈澱を生ぜば、蒸發乾涸し、「アムモニウム鹽」の驅除せらるゝ迄、灼熱し、殘滓の少量を、硃砂球に附着せしめ、吹管分析を行ふべし。

又、別に、殘滓の少量を王水に溶し、 $\text{NaOH}$ 滴となる迄蒸發し、

cc. の  $\text{KNO}_3$  溶液、及び強酸性を呈する迄、醋酸を添加し、之れを數時間、溫所に放置し、 $\text{K}_2\text{Co}(\text{NO}_3)_6$  の黄色沈澱を生ぜば、濾過し、濾液に「アルカリ」性となる迄、 $\text{NaOH}$  を加へ、沈澱を生ぜば、濾過し、硼砂球に付着して、酸化焰を用ゐ、 $\text{Ni}$  の試験を行ふべし。

(イ) 冷稀鹽酸を用ふるは、 $\text{NiS}$  及び  $\text{CoS}$  の溶解を防ぐ爲めなれども、而も時としては、幾分溶解して、後に溶液を試験するに當り、此等の檢出せらるゝことなきにあらず。

(ロ) 稀鹽酸處理後、殘留する、少量の黑色沈澱は、必ずしも  $\text{NiS}$  又は  $\text{CoS}$  と限らず、時には、硫黄に包圍せられたる、 $\text{FeS}$  なるもあり、又第二類金属も、十分に  $\text{H}_2\text{S}$  に沈澱せられざる時は、硫化物として、茲に殘留するもあり。

(ニ) 王水は、 $\text{NiS}$  及び  $\text{CoS}$  を、次の如く溶解して、鹽化物となす。



(三)  $\text{NH}_4\text{OH}$  を加ふるは、 $\text{Ni}_2\text{Co}_2$  の硫化物中に、機械的に包圍せられ、爲めに、 $\text{HCl}$  の作用を受くることなく、殘留せし、鐵の王水に處分せられて、溶解したるものを沈澱せしめんが爲めなり。

(ホ)  $\text{NH}_4\text{OH}$  によりて、生じたる、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の沈澱を、濾過したる濾液に、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  を加ふるは、先きに、王水に溶解したる時の、殘滓が、全く硫化鐵のみなりしが、或は  $\text{NiS}$  及び  $\text{CoS}$  をも、含有したるかを、判定せしが爲めなり、若し、 $\text{NiS}$  及び  $\text{CoS}$  も存在する時は、再び  $\text{NiS}$  及び  $\text{CoS}$  の、黑色沈澱を生ずるを以て知るべし。

(ク)  $\text{NH}_4\text{OH}$  によりて、生じたる、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  及び  $\text{Co}(\text{OH})_2$  を、再び溶解せしめんが爲め、過剰に加へたる、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、及び、此の際、生成したる、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  は、完全に、驅除せざるべからず、之れ此等、アムモニウム鹽の存在に於ては、 $\text{Ni}$  は、 $\text{NaOH}$  を加ふるも、完全に沈澱を析出せざるを以てなり。

(ト) 硼砂球試験は、一般に、二金属の存する時にも、其の何れか、一方の存在を示すものなり、 $\text{Ni}$  及び  $\text{Co}$  兩金属の存する場合には、 $\text{Co}$  反應の方、鋭敏なれども、 $\text{Ni}$  の含量多き時は、 $\text{Co}$  特有の紫色も、隱蔽せらるゝことなきにあらずれば、直に其の不在を斷定すべからず、若し  $\text{Co}$  存在せずして、酸化焰を用たる時、溫き間、球は紫色を呈するも、冷すれば、赤褐色に變ずるは、 $\text{Ni}$  存在の證と見て可なり。

可検品中、 $\text{Ni, Co}$ の何れか一方を検出したる時は、他方も注意して試験するを要す、之れ此等兩金属は、通常互に相伴隨して存在するものなるを以てなり。

(チ)  $\text{KNO}_3$ を用ひて生成せしめんとする、 $\text{K}_2\text{Co(NO}_3)_6$ の沈澱は、本來  $\text{HCl}$  (並に「アルカリ」) に分解せらるゝものなるを以て、蒸發して、可成  $\text{HCl}$  を除去するを要するなり。

(リ) 又、 $\text{K}_2\text{Co(NO}_3)_6$ の沈澱は、水に溶解するも、 $\text{KNO}_3$ の濃厚溶液には、殆ど溶解するを以て濃厚溶液を過剰に添加するの必要あるなり。

(ヌ) 醋酸々性となすの必要は、 $\text{O}_2$ を酸化すべき、亞硝酸を遊離せしむるに、あるを以て、強酸性を呈する迄、添加するを要す。

「ニツケル」コバルトの分離操作摘要表、

濾液  
以下の金属を含む

Ni, Co の分離操作摘要表

第二類 濾液

(1)  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$  を以て「アルカリ」性となしたる後、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  を加へて煮沸濾過するときは

沈澱	濾液	第四類
$\text{Al(OH)}_3, \text{Cr(OH)}_3, \text{CoS}, \text{NiS}, \text{FeS}, \text{MnS}, \text{ZnS},$ $[\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2, \text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{MgNH}_4\text{PO}_4]$		

(2)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  を含む水にて洗滌、冷  $\text{HCl}$  (1:12 を五倍の水に) を以て處理後濾過すれば

沈澱	濾液
$\text{CoS}, \text{NiS}$ (少量の $\text{FeS}$ ) (3) 王水に溶し $\text{NH}_4\text{OH}$ を加へて濾過すれば	$\text{AlCl}_3, \text{CrCl}_3, \text{FeCl}_2, \text{MnCl}_2, \text{ZnCl}_2,$ $[\text{BaCl}_2, \text{SrCl}_2, \text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2, \text{H}_3\text{PO}_4]$

沈澱	濾液
$\text{Fe(OH)}_3$	$\text{Co(NH}_3)_6\text{Cl}_2, \text{Ni(NH}_3)_6\text{Cl}_2$

(4)  $\text{Am}$  鹽を驅除し  $\text{KNO}_2$  及  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  を加へ濾過すれば

沈澱	濾液
黄色 $\text{K}_2\text{Co(NO}_3)_6$ (5) 硼砂又磷鹽球 紫色を呈す	$\text{NiCl}_2$ (6) $\text{NaOH}$ を加ふれば綠色 $\text{Ni(OH)}_2$ の沈澱を生ず (7) 硼砂并磷鹽球を用る酸化焰 に熱すれば 温時青色 冷時赤褐色