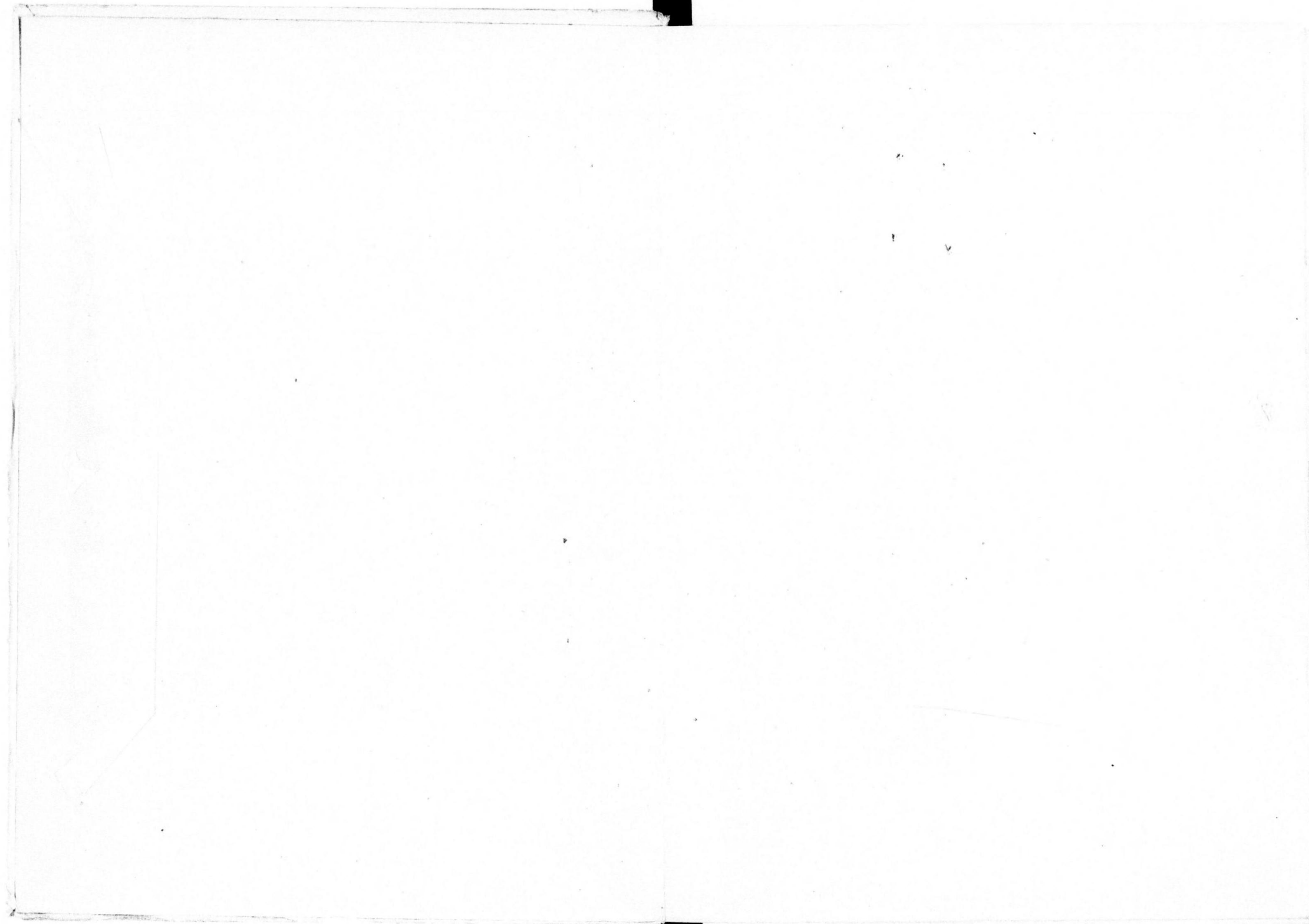


始



理學博士
櫻井武平著
改訂
高等實驗化學

東京
廣文堂刊行



理學博士

櫻井武平著

改訂

高等實驗化學



東京

廣文堂刊行



6308

序 言

本書は高等學校、專門學校、師範學校などの學生、又は文檢受験者の化學實驗に資する目的を以て編纂したるものである。

化學は實驗の基礎の上にたつ學問であるから、實驗の必要なことは今更言辭を費すまでも無い。されどその内容は頗る廣汎多岐にして、純正化學のみでも無機化學、有機化學、分析化學、物理化學などの部門に分たれ、その一通りの實驗を修得することすらも限られたる時間内に於ては不可能の事に屬する。然しながら、化學實驗はその原理、操作に於て共通する點が多々あるからその悉くを試みる必要なく、その原理を知り、その操作に習熟し以てその一斑を窺ふ目的に對しては、その中の最も基本的代表的にして應用の廣きものの若干に就いて行へば十分である。本書は以上の目的を達せんがために實驗項目の選定には特に注意を拂つた。

分析化學、就中、定性分析はそれ自らの目的の外に化學反應の原理を理解する上に極めて重要なもので、之を十分修得するときは、化學の大意を會得せるものと見做し得らるゝほど基本的なものである。而もそれが實驗には複雑なる裝置を要せず、多くは單に試験管中で、各人銘々に試み得らるゝが故に特に比較的詳細に之を述べた。

之に反し、他の部門に於ては、多くは複雑なる裝置を要し、經費及び時間の點において一齊の實驗は困難にして、數人共同にて幾種類かの實驗を順次交替して行ふの餘儀なき實狀にあるが故に、實驗項目も前述の目的を達するに必要な最少限度に止めた。

実験法の記述に當つては、先づその実験につき梗概を述べてその目的並びに原理を明かにし、然る後実験法に及んだ。また各実験の小項目にも見出しを附し、一見してそれは如何なる操作であるかを明かにした。これ実験の際は作業を主とするがため、とかく書物を疎かにし易き際その目的を知るにへ備たのである。

今四版を重ねるに當り既往の経験と各位の叱正に基づいて少しく改訂を加へたが、後日版を改める際更に面目を一新せんことを期するものである。

昭和十八年四月

著 者

高等実験化学

目 次

第一篇 実験上の一般的注意.....	1
第一 実験者心得	1
第二 実験の準備	2
1. 取扱上の注意.....	2
2. 装置組立上の注意.....	6
第三 実験操作上の注意	13
第四 化学反応の速度に及ぼす諸影響	29
第五 化学反応の完結	31
第二篇 無機化合物	33
1. 酸 素.....	33
2. 水 素.....	36
3. 鹽 素.....	40
4. 鹽化水素.....	44
5. 無水亞硫酸.....	46
6. アムモニア.....	50
7. 亞酸化窒素.....	52
8. 一酸化窒素・過酸化窒素.....	54

	目	次
9.	一酸化炭素	57
10.	炭酸瓦斯	58
11.	硫酸	61
12.	硝酸	64
13.	過酸化火素	67
14.	珪素	69
15.	アンチモン	72
16.	銀	74
17.	三鹽化磷	76
18.	食鹽の精製	79
19.	重炭酸曹達	82
20.	チオ硫酸曹達	84
21.	鹽素酸加里	86
22.	過マンガン酸加里	89
23.	明礬	91
24.	真鍮より銅の電解的分離	95
25.	寫眞	98
第三篇 定性分析		105
第一	豫備實驗	105
第二	試料の處理法	111
第三	金屬の組織的定性分析	117

	目	次
[I]	金屬イオンの分類及び分離	117
[II]	各族の分離	117
[III]	銀族の分離及び分析	118
[IV]	銅族及び錫族の分離	120
[V]	銅族の分析	123
[VI]	錫族の分析	127
[VII]	アルミニウム族及び鐵族の分離	134
[VIII]	アルミニウム族の分析	137
[IX]	鐵族の分析	140
[X]	アルカリ土族の分析	147
[XI]	アルカリ族の分析	155
第四 酸根の組織的定性分析		158
[I]	陰イオンの分類	158
[II]	各族の認定法	159
[III]	第一族の分析	162
[IV]	第二族の分析	164
[V]	第三族の分析	168
[VI]	第四族の分析	173
[VII]	第五族の分析	175
第四篇 定量分析		179
[I]	重量分析	179
A.	重量分析上の注意	179

4	目 次	
	B. 天 秤	180
	1. 硫酸銅の分析	188
	2. 食鹽の分析	192
	3. 真鍮の分析	194
	4. 白雲石の分析	197
	5. 有機化合物の元素分析	201
	[II] 容量分析	205
	1. 酸及びアルカリの定量	205
	2. 沃度滴定法	210
	3. 酸化還元容量分析	213
	4. 沈澱容量分析	215
	第五篇 有機化合物	219
	1. 有機化合物の定性	219
	2. エチルアルコール	222
	3. クロロホルム	224
	4. エーテル	226
	5. 醋酸エチル	228
	6. マスタード油	229
	7. 葡萄糖	232
	8. 牛乳よりの乳糖の分離	235
	9. ヴァイスコーズ法による人造絹糸	236

	目 次	5
10. ニトロベンゼン	238	
11. アニリン	240	
12. 石炭酸	243	
13. フェノールフタレイン	245	
14. 尿 素	247	
15. グルタミン酸ナトリウム	249	
第六篇 物理化学	253	
1. 蒸気の体積による分子量の測定	253	
2. 凝固点降下による分子量の測定	256	
3. 有機酸又は鹽基の分子量の測定	262	
4. 酸化物の還元による原子量の測定	264	
5. 醋酸エチルの加水分解速度の測定	266	
6. イオンの輸率の測定	271	
7. 白金及び金の膠状液	274	
附 録		
[I] 定性分析用供試液の調製法	279	
[II] 分析試薬の調製法	281	

第一篇

実験上の一般的注意

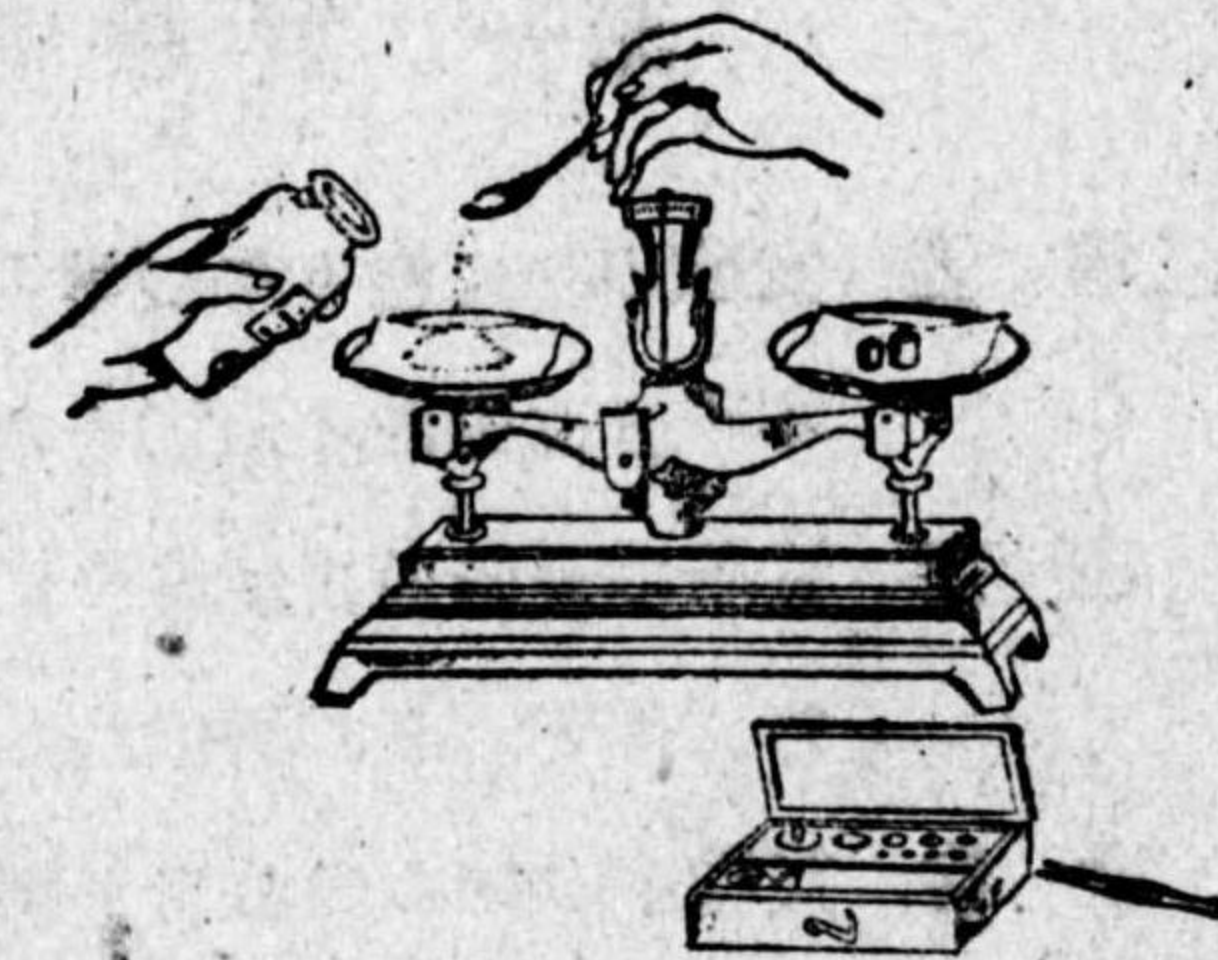
第一 実験者心得

1. 準備 実験の初に當り先づ準備を完全になすこと。準備の不十分は失敗の原因となる。
2. 理解 実験の目的並に実験中に起る變化を十分に理解して行ふこと。徒に機械的に行ふが如きは得る所少し。
3. 観察 実験中は細心の注意を拂ひ些事も看過せず、綿密に観察をなすこと。不結果の多くは注意の不足より來る。
4. 研究 実験中氣附きたる各種の疑問につきてはその終了後十分なる調査研究を遂ぐること。
5. 清潔 清潔、これ正確なる結果を得る第一條件なり。
6. 整頓 実験中は装置、器具、藥品の配置をよくして手順よく実験の進行を圖り、実験後は洗滌整頓をなし跡始末をよくすること。
7. 節約 実験遂行の範囲内に於て能ふ限り実験材料の節約を心掛くと共に進みては時間の節約利用、能率の増進をも圖るべし。

第二 実験の準備

1. 取扱上の注意

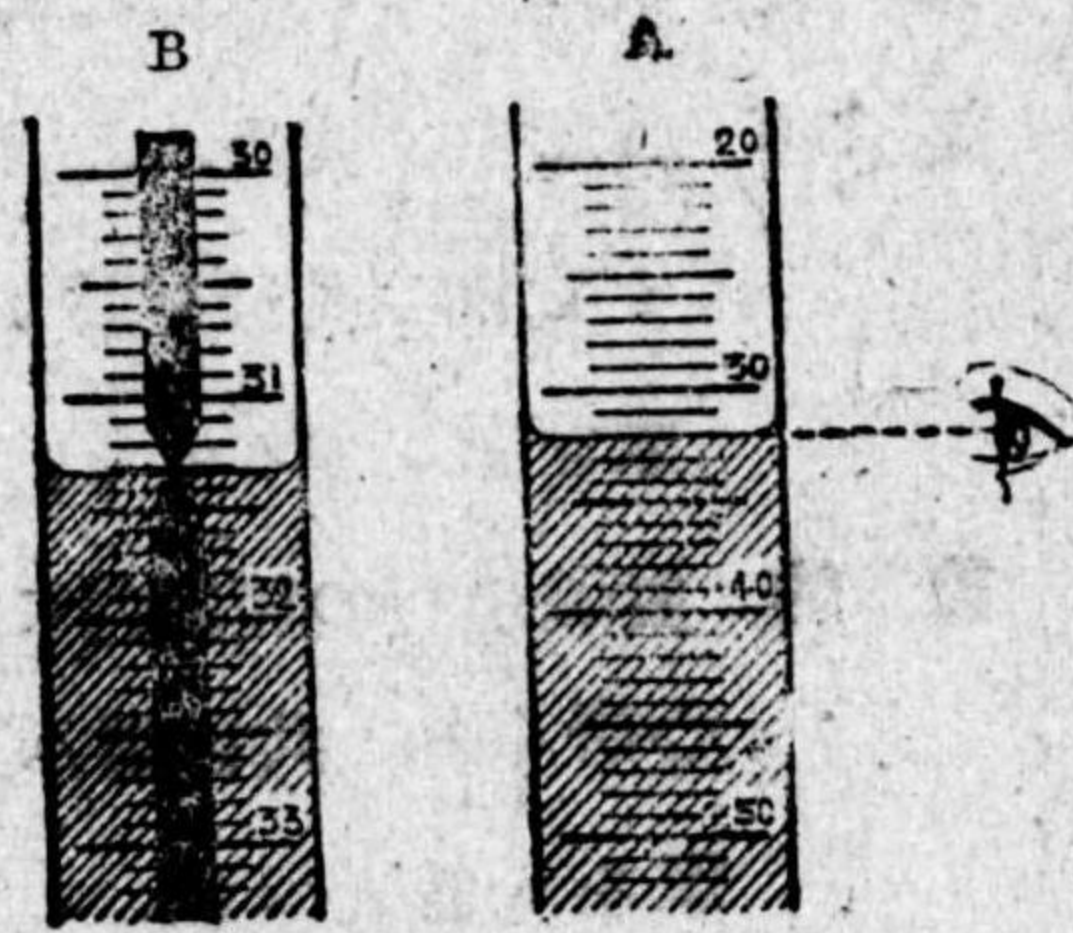
1. 秤量 定量的実験の他は普通薬品を秤量するには上皿天秤を使用す。天秤を使用する際は先づ静止點に注意せよ。調整ネジを動かして指針が中央にて静止する如くなし置くべし。また皿は薬品の爲めに汚損錆化し易きものなれば直接薬品を皿に載せることを避け、紙片等を置きて秤るべし。而して特に少量を秤取る場合に紙片の質量の影響を避くるためには分銅の方の皿へも同様の紙片を載せて秤量せば可なり。又分銅は直接指にて扱はざるやうにすべし。



第1圖 上皿天秤の使用法

分銅が右皿、薬品が左皿とするが便利なり。

測容器具
ピュ
レット等の如き液體の容積を量る器具の目盛を読むときは普通液面が彎曲せるを以て(第2圖A) その最低部の切平面にて讀



第2圖 目盛の讀み方

取るべし。この際眼も亦其の平面内に置くことを忘るべからず。青線入のピュレットにありては切平面と交る部に於て尖端となるを以て目盛を読むに便利なり。

3. 試薬壺 試薬壺は勿論其の他薬品を容れたる器には必ず薬品名を記したるレッテル(ラベル)を貼付し置くべし。

- (注意) (1) 文字を書くには墨汁が最も適當なり。濃度、調製年月等をも記入する方宜し。
- (2) 酸類、アルカリ類に使用する壺のレッテルには溶解せるパラフィン^ワを塗布し置くべし。
- (3) 一時的の容器には市販の正札用紙を用ふれば便利なり。

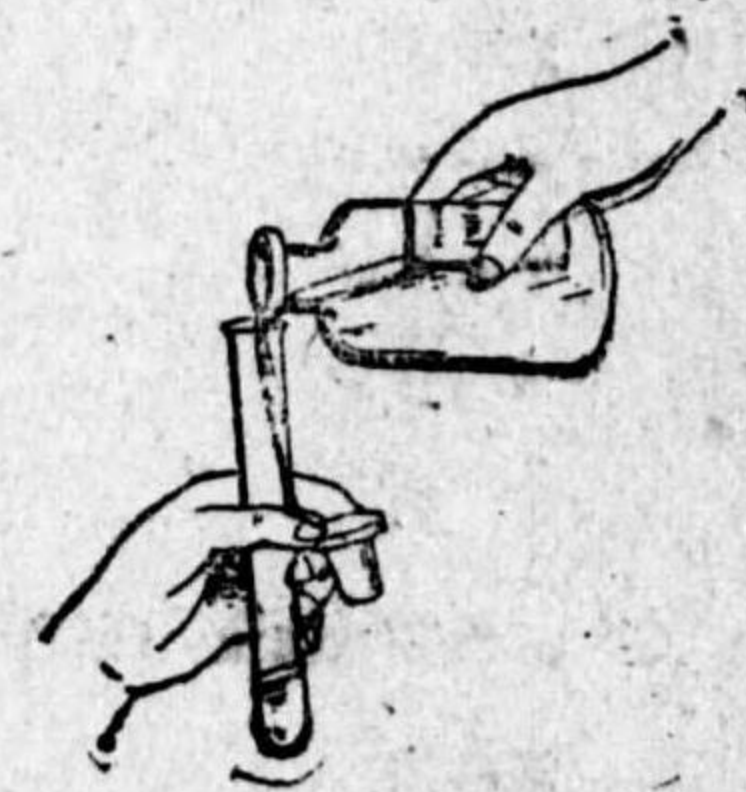
アルカリを容るゝ壺の栓にはゴム栓を使用すべし。若し磨合せの硝子栓を施し永く放置するときは固着することあり。

(注意) 栓の固着せる場合には軽く打つか、其の部を穩かに一様に加熱し見よ。

4. 薬品棚 試薬壺は分類して薬品棚に載せ、探すに便利になし置くべし。分類は普通アルファベット順が宜しからん。

薬品棚の前端には2~3種許りの高さの縁を設け轉落等の場合に備ふべし、又濃厚なる酸類、アルカリ類を容れたる試薬壺を載する棚には其の下に硝子板を敷き置くべし。

5. 試薬の取出し方 試薬を取出す際は成る可くレッテルを汚さざるやう心掛くべし。その爲には壺を持つ時右圖の如くレッテルのある部を母指と食指との間に挟むやうにすべし。



又栓は机の上に置かず指間に保ち取出した 第3圖 試薬の取出方

る後は壺口に附着せる餘滴を栓にて拭ふ如くにして施すべし。又一旦取出したる試薬は若し過剰と思ふ際も元に戻すべからず。

6. 薬品の保存 薬品は其の性質に依り保存には特別の注意を拂ふを要するもの尠からず。次に普通實驗室にて使用せらるゝ薬品につき注意を要するものを掲ぐ。

(a) 吸濕潮解性物質 (密栓を施し置くを要す)

鹽化カルシウム	鹽化マグネシウム	鹽化第二鐵
鹽化コバルト	鹽化第一錫	鹽化金
鹽化白金	苛性曹達	チオ硫酸曹達
亞硝酸曹達	苛性加里	生石灰
カーバイド	硝酸アムモニウム	濃硫酸
無水磷酸	無水アルコール	グリセリン
果糖		

(b) 風解性物質 (密栓を施すべし)

結晶炭酸曹達	結晶硫酸曹達	硫酸第一鐵
--------	--------	-------

(c) 揮發性物質 (密栓を施すべし)

沃素	臭素	漂白粉
濃硝酸	濃アムモニア水	二硫化炭素
水醋酸	酒精	木精
エーテル	クロホルム	フォルマリン
アセトン	石油エーテル	揮發油
ベンゼン	トルエン	コロゲオン
樟腦		

(d) 光變性物質 (着色壺又は黒紙にて包みたる壺に貯ふべし)

濃硝酸	硝酸銀	鹽素水
過マンガン酸加里溶液	甘汞	黃磷

クロホルム フォルマリン 石炭酸

アニリン

(e) 自然發火性物質 (空氣中に放置せず水中に貯ふべし)

黃磷

(f) 加水發火性物質 (石油中に保存すべし)

ナトリウム カリウム カルシウム

(g) 揮發引火性物質 (密栓を施して貯へ火氣に近づけざること)

二硫化炭素	揮發油	石油エーテル
石油	酒精	木精
エーテル	アセトン	ベンゼン
トルエン	テレピン油	

(h) 打撃爆發性物質 (*印は可燃物と摩擦すべからず)

鹽素酸加里*	過鹽素酸加里*	硝石*
硝酸アムモニウム*	硝化綿	ピクリン酸

(i) 加水發熱性物質 (*印は稀釋するときは水に之を加ふべし)

發煙硫酸*	濃硫酸*	五酸化磷*
發煙硝酸	生石灰	苛性曹達
苛性加里		

(j) 加水引火性氣體發生物質 (密封し濕氣に觸れざるやうにすべし)

カーバイド

(k) 硝子侵蝕性物質 (特別の容器に保つは勿論特別の場所に置くべし)

弗化水素酸

(l) 劇毒 (手指、衣服、机等に附着せざるやうに注意すべし)

鹽酸	硝酸	硫酸
硝酸銀	臭素	沃素
硫酸銅	甘汞	鉛丹
鹽素酸加里	苛性曹達	苛性加里

吐酒石	醋酸鉛	石炭酸
クロ、ホルム	ヨードホルム	沃度加里
(四) 毒薬 (手指に附着せざるやう注意し使用後は手を洗ふべし)		
五硫化	昇汞	黄磷
重クロム酸加里	クロム酸加里	シアン化加里
二硫化炭素	赤色酸化水銀	ニトログリセリン
硝酸ストリキニーネ	鹽酸モルヒネ	各種アルカロイド

2. 装置組立上の注意

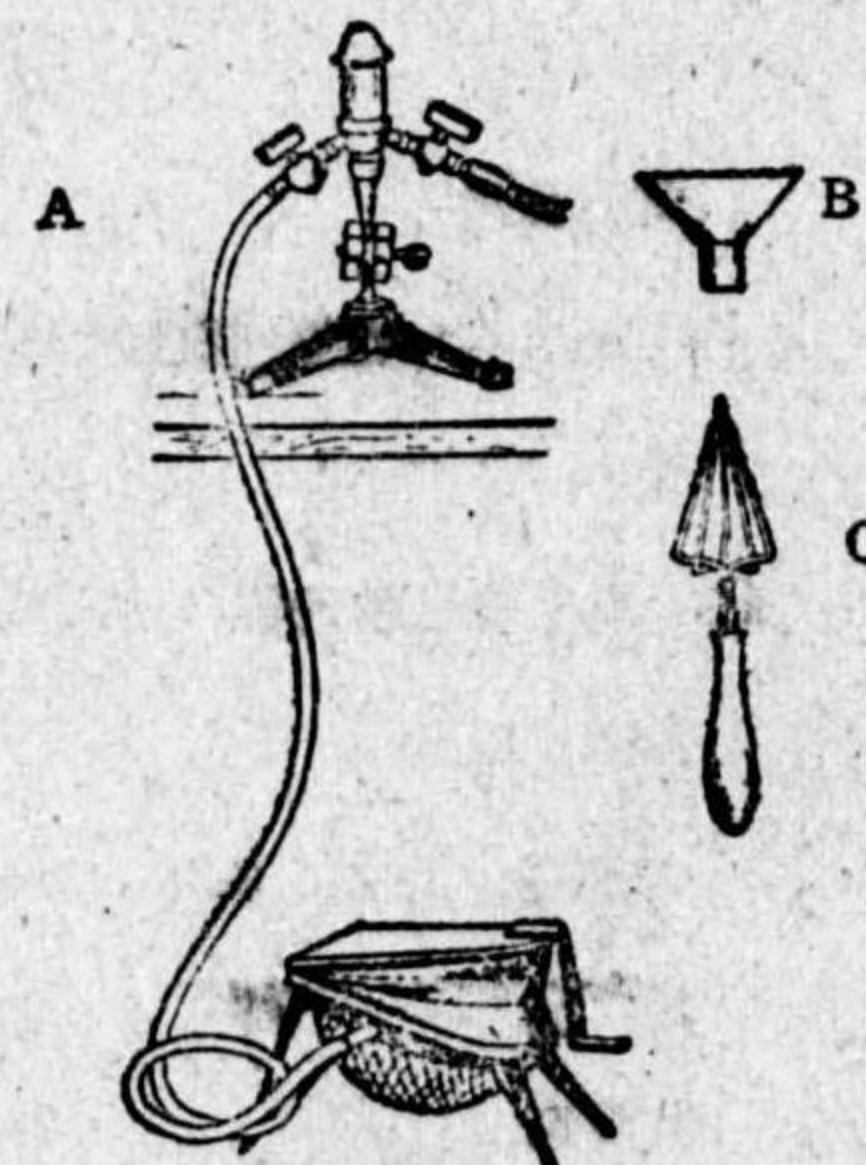
1. 硝子細工 化学実験上必要なる装置の大部分は硝子器具にしてその多くは之を市上に求むることを得れども個々の実験装置を作るに必要なる總てを求むること能はず。されば必要に應じて簡單なる製作を爲し得るやう硝子細工に熟達することは化学者として必要なることなり。

(a) 硝子細工の用具

- 1. 輪燈(第4圖A), 魚尾帽 (第4圖B)
……加熱用
- 2. 平鍬又は三角鍬……切斷用
- 3. 圓錐形炭素棒又は針金製角錐 (第4圖C) (手製にて可)……管口擴張用

(b) 硝子細工の要點

- 1. 必ず絶えず廻轉して一樣に加熱すること。廻轉は左右一樣にして捻れざるやう注意すべし。

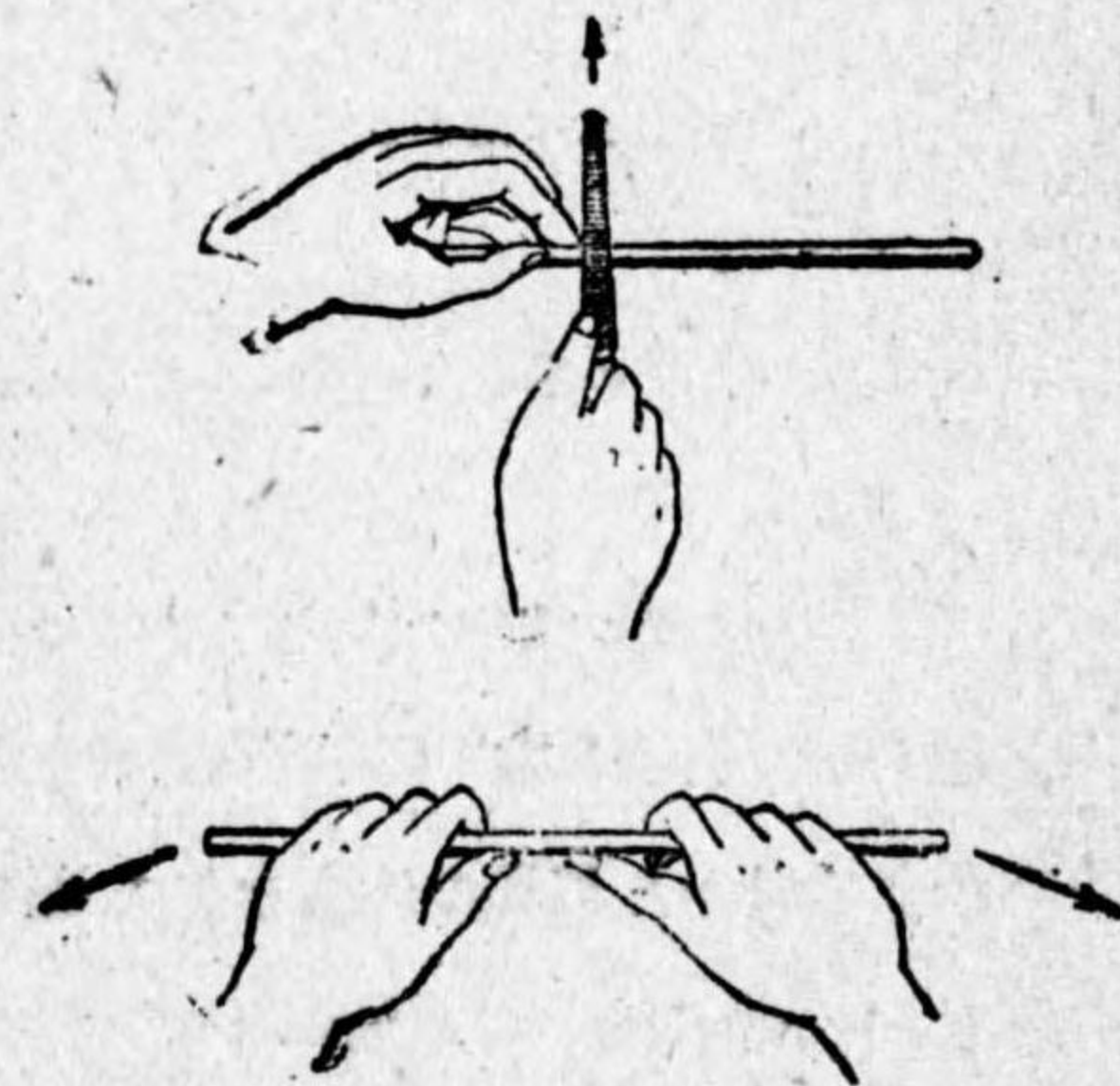


第4圖 硝子細工用具
A. 輪燈 B. 魚尾帽
C. 針金製角錐

- 4. 十分軟化するまで加熱すること。
- 3. 屈曲, 引伸其の他多くの細工は凡て一旦焰中より出して行ふものとす。
- 4. 曲ぐる際は必ず吹きつゝ行ふべし。
- 5. 呼氣を吹込みて膨ます場合は永く續けて吹くよりも斷續的に吹く方結果良し。

(c) 硝子管を切ること 切斷せん

とする部分へ管と直角に鍬の稜を當て力を加へて前方に押し瘡痕を附し, 次に第5圖の如く兩手に持ち瘡痕を外側に向け兩拇指を其の裏面に當て引離す心持にて之を折るべし。



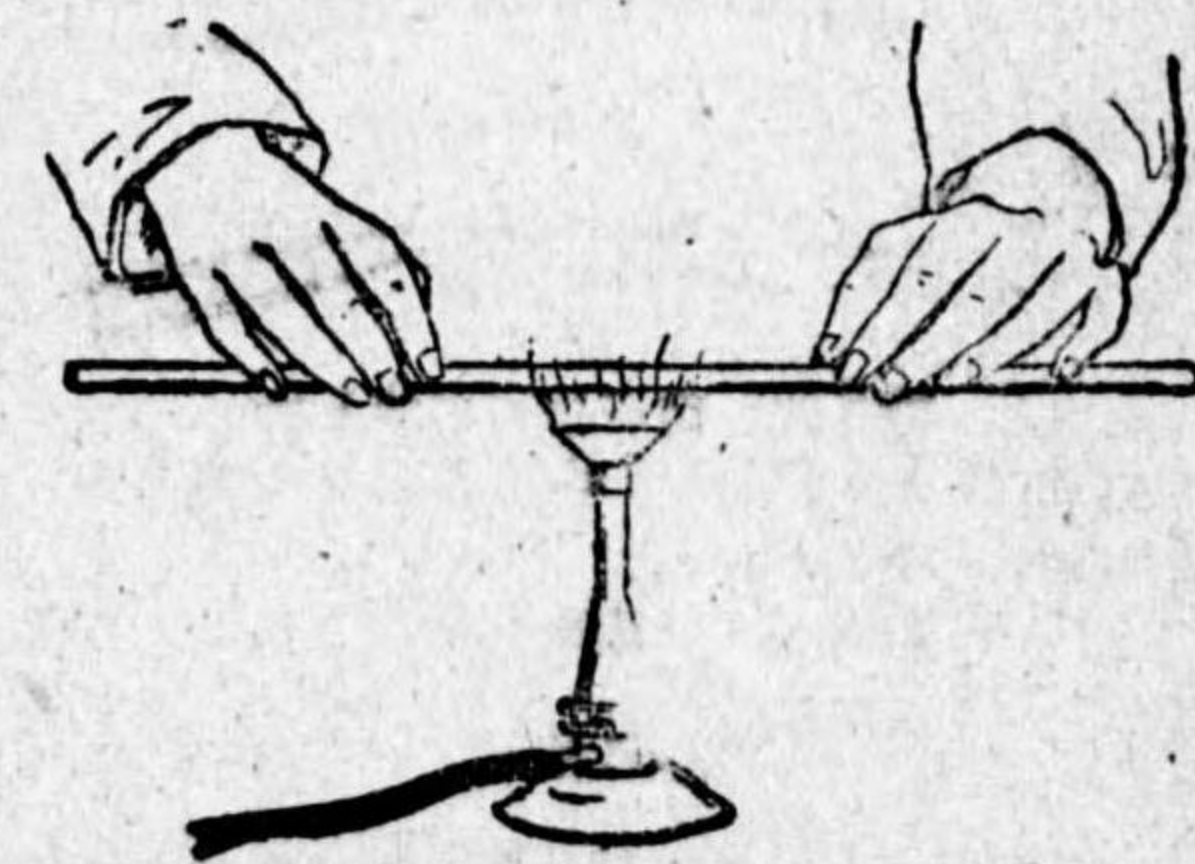
第5圖 硝子管の切斷

(注意) (1)一回にて十分疵つかざるときは同様に二回行ふべし。但し鍬は錐の如く前後に動かすべからず。

(2) 太き硝子管の際は鍬を當てつゝ管を廻轉してその周圍全體に疵を附けたる後他の硝子管の一端を赤熱して疵の一部に接すべし。然るときは容易に切斷せらる。

(d) 硝子管の曲げ方 プンゼン

燈に魚尾帽を附し, 成る可く廣き範圍を一樣に加熱して(第6圖)十分軟かくなりたる時焰の外に出し, 管口の



第6圖 硝子管の加熱

端を指にて閉ち、他端より軽く吹きつゝ徐々に必要の角度まで曲ぐべし(第7圖)。彎曲部が第8圖Aの如くなれるが宜しく、Bの如くなれるは加熱範囲狭きに過ぎしたためなり。



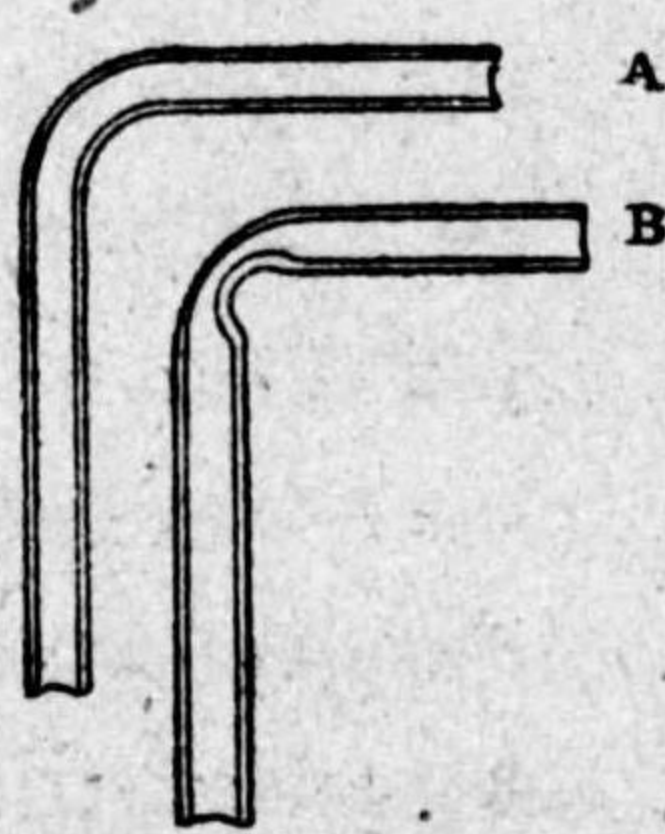
第7圖 硝子管の曲げ方

(注意) (1) 輪燈を用ひて加熱する場合は、管を廻轉する以外左右にも動かして廣範圍を熱すべし。

(2) 直角以上に曲ぐる際は一層廣範圍を十分加熱すべし。

(3) 長き管の場合は一端に小栓を施し置くが便利なり。

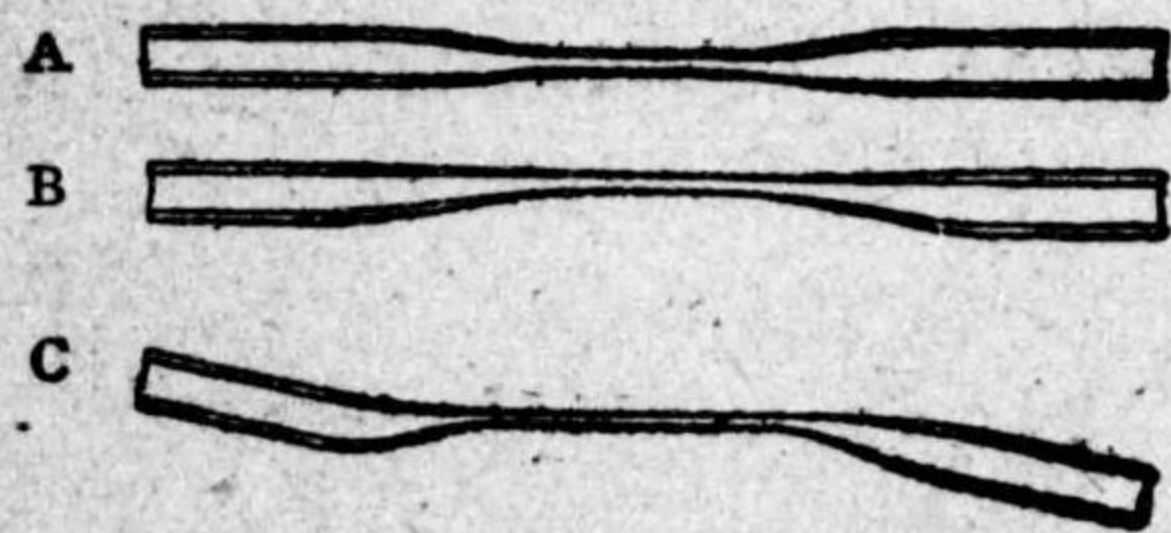
(4) 細き管の場合は必ずしも吹くに及ばず。



第8圖 A良き曲げ方 B悪き曲げ方

(e) 硝子管の引伸し方 硝子管を引伸すには先づ曲ぐる場合と同様の注意を以て管を一様に熱し、十分軟化せるとき焰の外に取出して廻轉し

つゝ左右一直線の方に引くべし。加熱不均一なるときは第9圖Bの如くなり一直線の方に引かざるときはCの如くなるべし。



第9圖 硝子管の引伸し方 A. 良き引伸し方 B.C. 不良なる伸し方

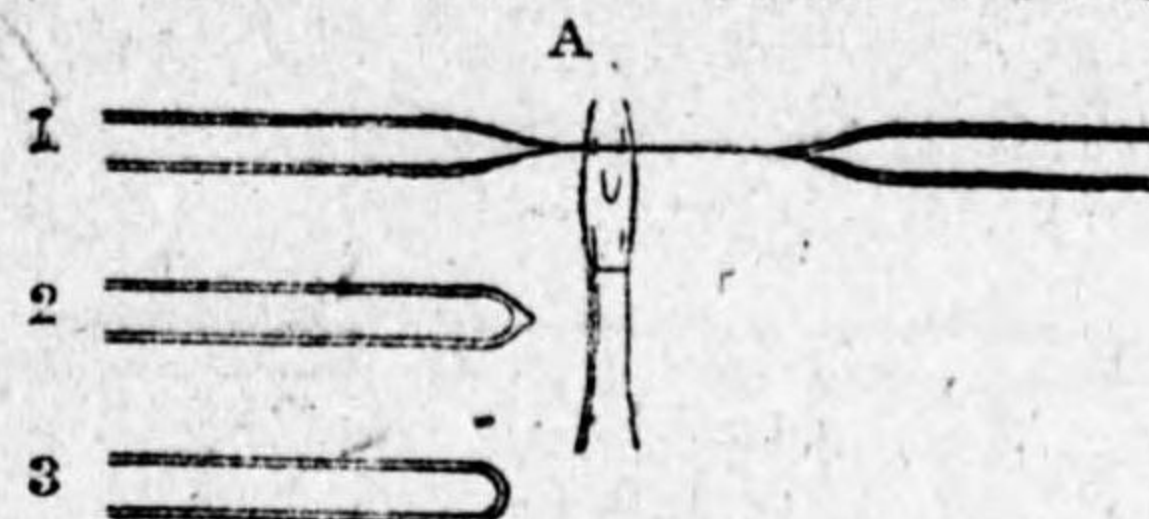
時間挿入して断面を熔融し滑かとなすべし。永く焰中に保つときは管口は次第に縮少し終には閉塞すべければ必要に應じ適宜加減するを要す。

(3) 眞空蒸溜装置用又は融點測定用管製造の場合の如く毛管其の物が必要な場合は長き範圍が一様なる太さとなるやう比較的速かに引くべし。

(注意) (1) 引き方によりて或は細く毛管となり或は稍太くなるを以て目的により加減すべし。

(2) 一端に細き尖端を有する管を得んと欲せば適當なる個所より切り切口を極めて小なる焰中に短

(f) 閉管の作り方 先づ閉塞せんとする個所を十分熱して引伸し、次に引伸

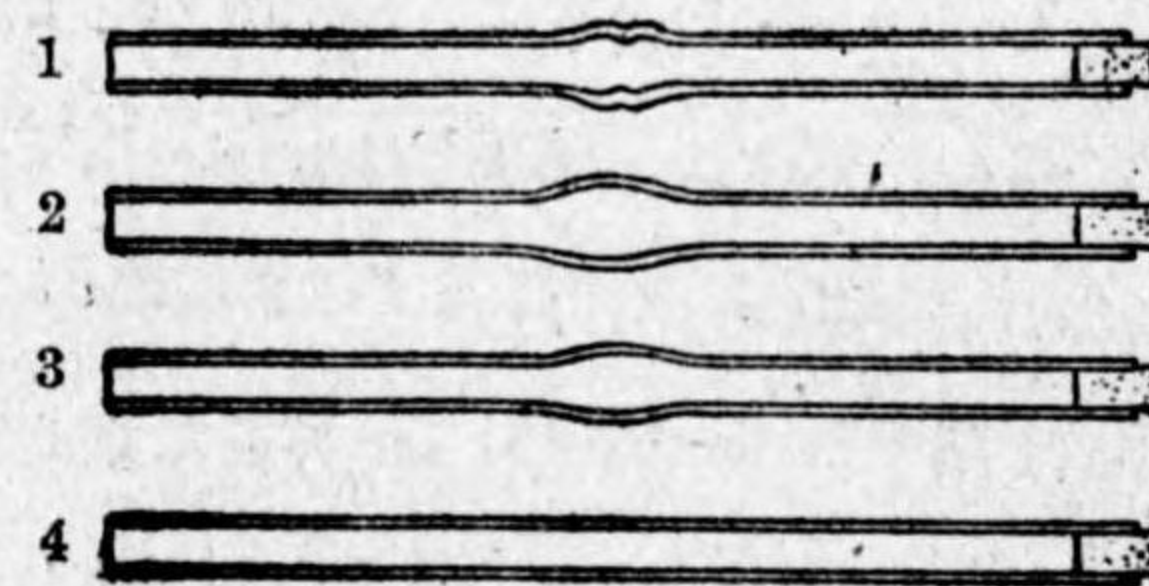


第10圖 閉管の作り方

されたる細き部分を再び焰中に入れ双方に引きて之を切り、(第10圖1)然る後A部を小焰にて熱し、引きて此の部より更に切るべし。其の際猶餘分の部あらば熱しつゝ不用の硝子屑を當てて之に附着せしめて除去すべし(圖2)。斯くてもなほ其の部は肉厚く形圓からざれば之を熱して十分に軟かくなりたるとき焰外に出して呼氣を吹込み圓形となすと共に一樣の厚さとなすべし(圖3)。

(g) 硝子管の接合 同じ太さの二

管を接合するには先づ一方の管の他端を熔閉するかコルク栓を以て閉塞し、次に接合せんとする兩管端を同時に焰中に入れ、廻轉しつゝ一樣に熱

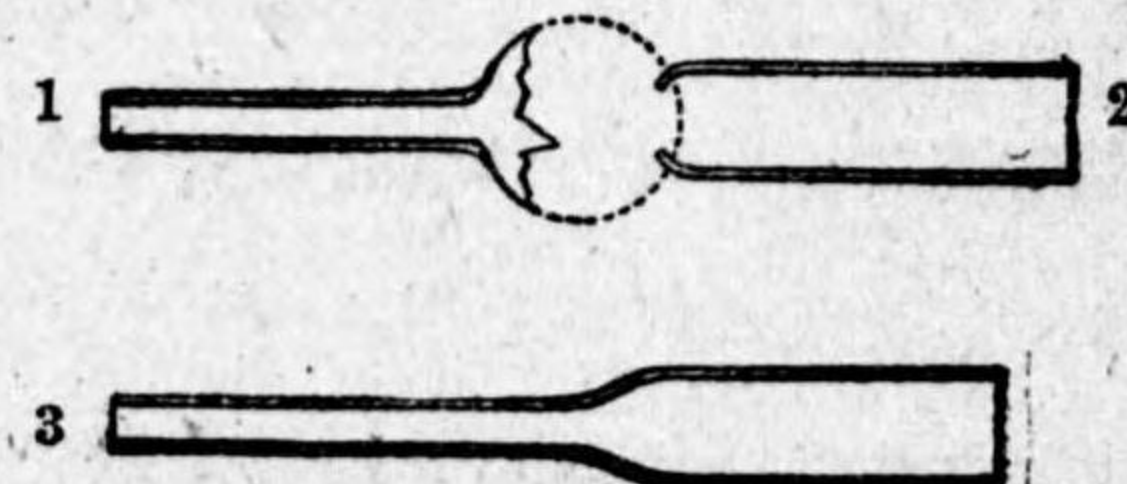


第11圖 硝子管の接合

し、十分軟化せるとき焰より取出して手早く兩端を接合すべし(第11圖)。次に再び焰中に入れ廻轉しつゝ強く熱し、軟かくなれるとき開端より吹きて太さを一樣となすべし。

(注意) 太さの異なる二管を接合するには先づ細き管の一端を熔封し、更に此の部

を熱して十分軟化せる時、開端より強く吹きて球形を生ぜしめ之を破りて第12圖1の如きものとなし、太き管は接合せんとする端を熱してその周圍を少しく縮小せしめ(圖2)、之と疊のも

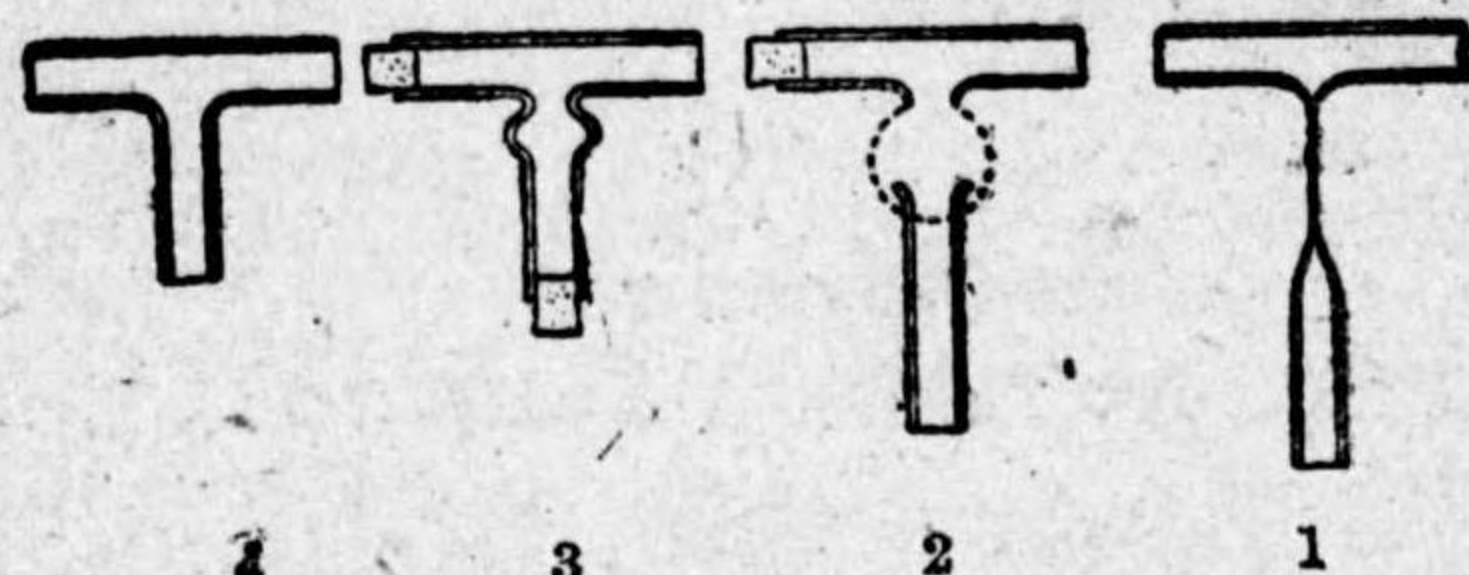


第12圖 太さの異なる硝子管の接合

のとを接合すれば可なり(圖3)。

(h) T字管 Y字管の製法 T字管を作るには先づ一端の接合せんとする部

に孔を穿たざるべからず。其の爲には管の一端を閉じ、孔を穿たんとする部分を細き補烙にて熱して赤熱せる



第13圖 T字管の製法

とき、硝子片を其の部に當てて熔着せしめ之を直角の方向に引出すべし(第13圖1)。次にこの部を熱して開端より吹きて膨らませつゝ孔を大にし、後には角錐器又は圓錐を以て孔の大きさを所要の大きさに擴大すべし(第13圖2)。次に接合すべき他の管の一端を少しく開き、兩者の接合すべき部分を同一焰中にて一樣に加熱して之を接合すべし(第13圖3)。これのみにては接合不完全にして離れ易く、肉の厚さも一樣ならざれば、二管口を閉塞して接合部を再び十分に加熱融合せしめ、開端より吹きて管の太さ及び肉の厚さ等を一樣ならしむべし(第13圖4)。

Y字管を作るには一管をV字形に曲げ、その彎曲部の外側にT字管の場合に於けるが如き孔を穿ち、前者と同様の方法にて接合すべし。

2. 栓 栓にはコルク栓及びゴム栓あり。コルク栓は氣密を得ること困難なれども安價なり。ゴム栓は氣密を得ること容易なれども高價なり。又化學藥品に對する抵抗力にも得失あり。されば實驗により其の何れを用ふべきかを考慮すべし。されど何れにても差支なき場合はコルク栓を使用すべし。栓には硝子管を貫く場合多し。この際硝子管と栓とは氣密に接

合するを要す。氣體を誘導する實驗にありては特にこの點が肝要なり。氣密の良否は主としてこの爲めに行ふ穿孔の仕方であり。

穿孔上の注意

- (1)コルク栓には所要の大きさよりも稍細き穿孔器を以て孔を穿ち、後丸錐にて必要の大きさに擴ぐるを宜しとす。何となれば穿孔の際は兎角穿孔器がコルクを切る割合よりも力のために押し込み過ぎ、従つて孔より外側迄も取去られ。孔の大きさが大きく且正しく圓形とならずして不規則となり勝ちなればなり。
- (2)ゴム栓の際は貫かんとする硝子管よりも稍太き穿孔器を用ふるを宜しとす。ゴム栓の場合はコルク栓とは反對に穿孔器が切り進む以上に押し進めらるゝとき、又は摩擦大にして穿孔困難なるため驅き力を加へらるゝ場合には、ゴムが伸びるため實際に切取らるゝ部分は孔よりも小となるを以てなり。ゴム栓の穿孔には穿孔器に桐油又はアセリン等を塗りて用ひれば容易なり。
- (3)なほコルク栓は壓搾又は沸騰水に投じて彈力を附與して用ふることを忘るべからず。

3. ゴム管 ゴム管は氣體又は液體の誘導には缺くべからざるものなれども必要以上の長さものを使用するときは却つて實驗上不便なるのみならず、其の壽命を減ずるものなれば能ふ限り短きものにて間に合はすやうにすべし。就中ゴムを侵蝕する性質の物質に於ては硝子管と硝子管とを接觸せしめゴムが直接其の物質に觸るゝことを能ふ限り少なからしむべし。

又冬期は處によりては硬化し剛直することあり。之は暫く溫所に置けば復舊す。

4. 硝子器の洗滌 清淨なる器具を用ひて實驗を行ふことは良き結果を得る第一條件なれば使用に先だちて洗滌をなすべし。殊に

経歴の不明なる器具にありては假令清浄と思はるゝ場合も念の爲め洗滌すべし。洗滌は先づ水を以て試むべし。水にて除去し能はざる場合は其の模様によりて適當の方法を講ずべし。普通試む可き方法は次の如し。

- (a) 砂又は塵砂……フラスコ壘類等の内面に附着する固形物は砂と少量の水を入れて振盪して機械的に除去し得ることあり。試験管洗、又は手指の届く個所のものは布片に塵砂を付けて摩擦して除き得る場合多し。
- (b) 酸類……炭酸カルシウムの如き物質は局部に固着する以外器の内面全體に附着して曇りを生ずる原因となることあり。斯かる場合には鹽酸、硝酸等にて洗滌することにより除去し得べし。
- (c) 石鹼水……手の脂肪其の他の油類が附着せる場合、最も簡単に除去するには石鹼水にて洗滌すべし。温水にて之を用ふれば効果一層顯著なり。
- (d) アルコール……或種の有機物質の附着せる場合はアルコールの如き溶媒を以て除き得ること多し。
- (e) クロム硫酸液……容量分析の如き精密なる實驗をなすには容器を重クロム酸加里と濃硫酸の混合液を入れて一晝夜程放置し、附着せる物質を悉く分解し除去すべし。

(注意) この液は色が濃赤黄色なる限りいつまでも使用し得。之を用ひたる後は十分に水洗して酸類を完全に除去すべし。

5. 硝子器の乾燥 實驗に依りては乾燥せる器を使用せざるべからざること屢々あり。そのために行ふべき方法は次の如し。

- (a) 空氣浴 洗滌せる器を空氣浴中に入れて乾燥する方法にして放置し得る利あれど比較的小なる器に限られ且つ口の細き器は長時間を要す。
- (b) 熱風 乾燥せんとする器に硝子管を挿入し、之をゴム管を以て輪に連れ、空氣を送りつゝ器を焰上にて熱し、氣化せる蒸氣を速かに追出す方法

にして大なる器にも適し短時間にて乾燥し簡便なり(第14圖)。

- (c) アルコール 少量の酒精を入れて水をアルコールにて置換したる後、アルコールを出し殘餘のアルコールに空氣を送り又は放置して蒸發せしむ。或はアルコールを更にエーテルにて置換すれば一層速かに乾燥せしむることを得。この方法は加熱を要せざる便あり。



第14圖 硝子器の乾燥

第三 實驗操作上の注意

1. 加熱 一般に化學反應の速度は温度の上昇と共に増進するものなれば、常温に於ては一見少しも反應を起さざるが如きものも之を高温に熱するときは盛んに且速かに反應を起すものなり。この爲に實驗上に於ては加熱は最も普通に行ふ操作の一つなり。

加熱上の注意

加熱は急激に行ふときは硝子器全體の膨脹之に伴はざるため一部分が過熱せられ、器物を破壊する虞あるのみならず、内容物に依りては重大なる結果を招くことあれば、加熱は急激に行はず徐々に行ふべし。フラスコ、ビーカー等の器は必ず銅網或は砂皿の上にて加熱すべし。又試験管の如く直接焰上にて熱するものは絶えず振盪しつゝ加熱すべく、固體が器底に存する場合には底部のみが過熱せらるる結果爆發的に沸騰し、ために液を飛散せしむることあれば注意すべし。

又氣體を發生せしむる場合屢行ふ固體混合物の加熱の際には、加熱は局部的となる虞あれば時々加熱部を變へることを要す。且つ又殘存せる僅かの濕氣が一旦氣化し、冷部にて液化したるものが高熱部に逆行することを防ぐやう口の方を下方に傾け置くを宜しとす。

2. 溶解 稀釋 一般に溶液狀に於て化學反應が起る場合は固體が直接に接するよりも其の接觸面積廣きが故に同一温度に於ては

反応速度は速かにして而も添加する量を加減することに依りて適宜に制御し得る便あれば事情の許す限り溶液内に於て反応を行はしむるものなり。又溶液内の反応も適度の濃度に於て行ふことを要するものなれば既に液状なる試薬も之を稀釋して使用する場合尠からず。

溶解 稀釋上の注意

固体が液体に溶解する場合は固体と液体との間の化学反応と同様に、その接触面積の大なる程、又濃度の大となる部分と未だ濃度の小なる部分とを速かに交替せしむる程速かに溶解するものなれば、短時間にて溶解せしめんと欲せば能ふ限り細かき粉末となすと同時に絶えず攪拌しつゝ加ふべきなり。なほ溶解度は一般に温度の上昇と共に大となるものなれば、熱液を用ふるか或は加熱しつゝ溶解すれば一層速かなり。就中、溶解熱を要する物質にありては熱を供給することは必要なる条件なり。

固体の溶解及び液体の稀釋を通じ常に注意すべきことは溶媒に溶質を加ふべきことなり。之を若し逆に行ふときは固体は溶解し難き事あり。稀釋熱を發生する液体にありては一時に多量の熱を發生し、器物の破損、薬品の飛散などを惹起し易し。

又一定容積の溶液を作る際には一時に全量の溶媒を用ふることを避け、先づその一部に溶解し、後所定量に稀釋すべし。これ溶液の容積は一般に溶媒の容積と溶質のそれとの和に等しからずして或は大となり或は小となるを普通とす。又溶解に際し熱を發生するものは冷却すれば容積を減少するを以て冷却したる後一定容とすべし。

3. 試薬の添加 イオン反応による沈澱の生成又は其の溶解、溶液の性質の變化、氣體の發生、其の他溶液内に化学變化を生起せしむる目的を以て固体又は液体物質に試薬を注加する場合多し。

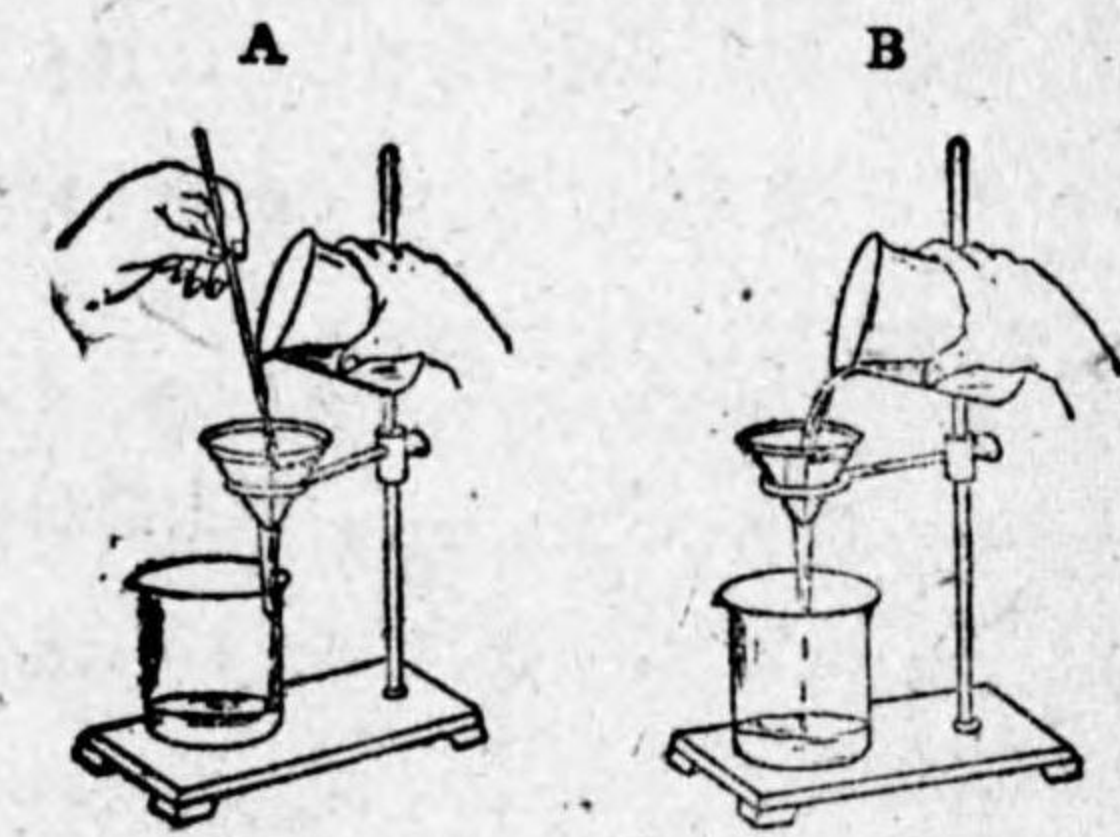
試薬注加上の注意

加ふべき試薬の濃度は場合に依り適度なるを要すること勿論なれど、猶ほ多くの

場合は必要なる分量を一時に加ふべきに非ず。先づ少量を加へて模様を見たる後漸次必要量を加ふべし。又其の操作中液は絶えず攪拌振盪すべきものとす。沈澱生成のために試薬を加ふる場合其の沈澱を完たからしむるためには沈澱劑を稍過量に加ふるを要す。特に沈澱物質の溶解度大なるもの又は沈澱の量少き場合に於て然りとす。然れども大過剰は禁物なり。これ沈澱の析出は夫れが飽和溶液以上に達したる際に生成するものにして、飽和溶液に於ては沈澱物質より生ずる陰陽兩種イオンの濃度の積即ち溶解積は一定なるものなれば、沈澱劑より生ずる一方のイオンの濃度を大となすことに依り、他方のイオンの濃度を減じ、従つて其のイオンを溶液より驅逐して沈澱となさしめ以て沈澱の生成を完結し得べければなり。

4. 沈澱の濾過 濾過は液体中に懸浮せる固体を物理的方法に依りて分別する操作なり。

濾過は固体及び之を含む液体の性質により最も適當なる方法にて行ひ且能ふ限り短時間にてなす様心掛くべし。實驗室にて普通に行はるゝ方法は次の如し。



第15圖 濾過法
A. 良き濾過法
B. 不良なる濾過法

(a) 普通濾過 濾紙を四ツ折としその一つを開きて圓錐形となし漏斗に適合せしめ水を注ぎて濕ほしたる後使用するものにして、此の際注意すべき點は濾紙をよく漏斗の壁に密着せしめ、水を注ぎたる時漏斗の脚の下端まで水柱を生ずる様にすべきことなり。

(注意) (1) 其の間に氣泡を含むときは濾過に多くの時間を要す。

(2) 事情が許す限り温液に於て濾過すれば速かなり。

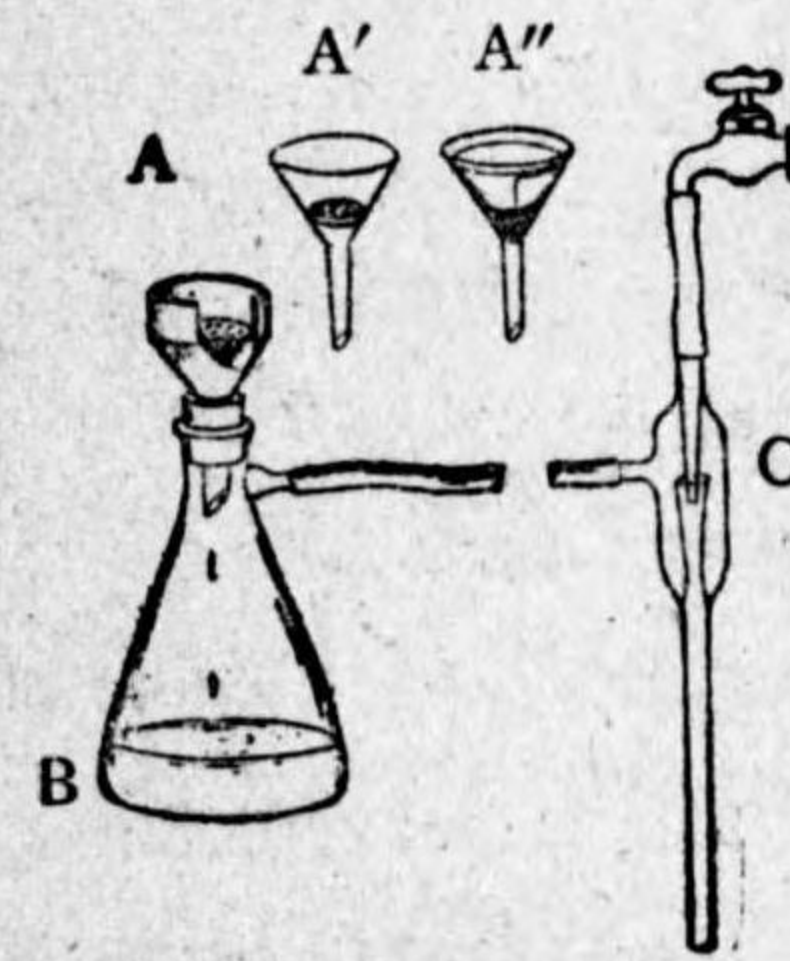
(3) 多量の液を速かに濾過せんとする場合には漏斗に對し稍大なる濾紙を取り、之に裝を付けて折りて使用することあり。その折り方は次の如し(第16圖)。

普通の如く四つ折としたものを点線に沿ひて八つ折となし(1),更に之を交互に二つに折りて十六折となし(2),之を開くときは(3),相對する二點(↓印)が連続して同一方向の襞となり居るを以て半分を順次に襞の向きを逆にするやうに折り改むるか、又はこの部分の面のみを内方に折りて小襞となし、開きて漏斗に挿入し(4)て使用すべし。



第16圖 濾紙の襞付折り方

(b) 吸引濾過 多量の沈澱を速かに濾過せんとするときは普通濾過にては長時間を要するを以て漏斗の下方より吸引して濾過を速かならしむ。加之、吸引濾過に依るときは沈澱と母液との分離も一層完全に行はるゝが故に精製及び乾燥を容易ならしむるの利あり。



第17圖 吸引濾過装置
A. ヌツツエ
A'. 飾板付漏斗
A''. 普通漏斗の底に布を用ひしもの
B. 濾過フラスコ
C. 水流ポンプ

吸引濾過を行ふには次のものに注意を要す。

(1) 漏斗 普通の漏斗に濾紙を入れるに先だち繪絹、カンレイシヤ等の小布片を折りてその底に敷き其の上に濾紙を底部まで壁に密着せしむるときは普通漏斗も吸引濾過に使用し得べし(17圖A''). 又この目的の爲に特に製せられた飾板を普通漏斗に敷きたるもの(圖A')及び普通ヌツツエと稱せらるる磁製漏斗あり(同圖A.)。兩者は何れも底部に飾板を有するものにしてこの上にそれと同大の濾紙を

置くときは如何に強く吸引するとも濾紙の破るゝ憂なし。

(c) 濾過フラスコ 吸濾用漏斗は之を第17圖の如き濾過フラスコに装し

て使用すべきなり。このフラスコは強き壓力の加はるものなれば十分厚壁のものたるを要す。

(3) ポンプ 吸引の目的のために必要なるポンプは勿論真空ポンプにて差支なれども上水道の設備ある場所にては水流ポンプを使用すれば極便なり(第17圖c)。

(4) 石綿濾過 沈澱を含む液が濾紙を侵す性質あるときは普通濾紙を以て濾過すること能はず。かゝる場合には石綿又は纖維狀硝子等を用ひて濾過を行ふ。石綿は豫め濃鹽酸にて處理したるものを、漏斗の底部に置きたる磁製の飾板上(17圖A')に加へ、吸引しつゝ水を以て十分洗滌して自製すべし。石綿層の厚さは1mm位を適當とす。硝子纖維を用ふるときは鹽酸にて處理するの要なし。

濾過上の注意

(1) 濾過をなすに當り初めより液全體を一際攪拌して濾紙上に注ぐときは、早くより沈澱が濾紙の目を埋め濾過能力減退し、長時間を要するが故に沈澱を含む液は靜置して十分沈降せしめ、最初に其上澄液を傾瀉によりて濾紙上に注ぎ、沈澱に富む部分を最後に注ぐやうにすべし。

(2) 沈澱は濾過に便利なる態となすこと大いに必要なり。沈澱は生成當時は膠狀となりて濾過に困難なることあり。かゝる場合には暫時加熱するときは次第に凝集して濾過に便利なる態となること多し。

5. 沈澱の洗滌 沈澱を洗滌する目的は母液を十分に除去するに在り。使用する洗滌液は沈澱を溶解せざること及び母液とよく混合するものなることを要す。多くの場合洗滌液は水なれども亦特殊の電解質を含むもの或は溶媒等を以て行ふ場合も多し。

洗滌上の注意

(1) 沈澱を洗滌するに當りては其の母液が十分去りてから行ふべし。數回繰返し

て洗滌する場合には母液の残量を僅かに少なくすることによりてその結果に大なる相違を來すものなり。次の例によりて之を知るべし。

今母液の濃度を1とし毎回殘液に洗滌液を加へて10cc宛に稀釋するものとし、同じ事を5回繰返し洗滌したる結果最後の濾液中の母液の濃度は

(a) 毎回母液が1ccとなれる時洗滌液を加ふる場合は

$$\left(\frac{1}{10}\right)^5 = \frac{1}{100000}$$

(b) 毎回母液が $\frac{1}{10}$ ccとなれるとき洗滌液を加ふる場合は

$$\left(\frac{1}{100}\right)^5 = \frac{1}{10000000000}$$



第18圖 洗滌器

即ち前者に於ては10萬分の一の濃度なるに比し後者に於ては100億分の一となり殆んど皆無と見做し得る程度にまで減少するを見るべし。而して之が爲に餘分に要する時間は左程大なるものに非ざるべし。

(3) 一定量の洗滌液を使用するときは一回に全量を使用するよりも幾回にも分ちて回数多く洗滌する方効果大なり。何となれば最初の母液の濃度を1とし、その容積を v とし、洗滌液の容積を V とし、之を一回に使用する場合と n 回に分ちて使用する場合とを最後の母液の濃度に就き比較すれば

(1) 全量を一回に使用する場合…… $\frac{1}{V+v}$

(2) n 回に分ちて使用する場合…… $\frac{1}{\left(\frac{V}{n}+v\right)^n}$

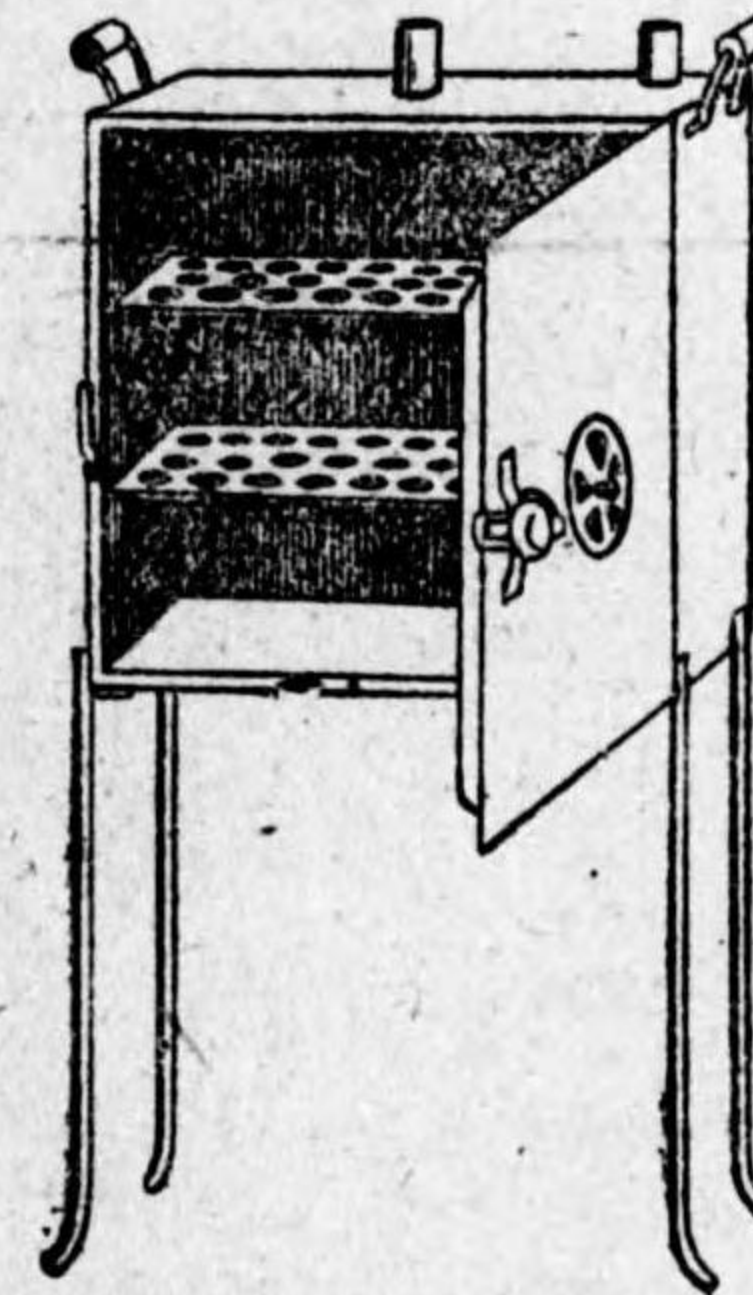
(1)及び(2)の式の値を計算するときは(2)の方が小なる事明かなり。但しこの計算は毎回洗滌液が一樣の濃度となりたる時濾過するものと見做しての計算にして實際とは稍一致せざるも略之に近きものと見做て差支なかるべし。

6. 乾燥 母液を十分に除きたる沈澱或は結晶より母液を完全に除くには、單に空氣中に放置するのみにては未だ完全に除去せられざるのみならず長き時間を要するを以て、普通には特殊の器具

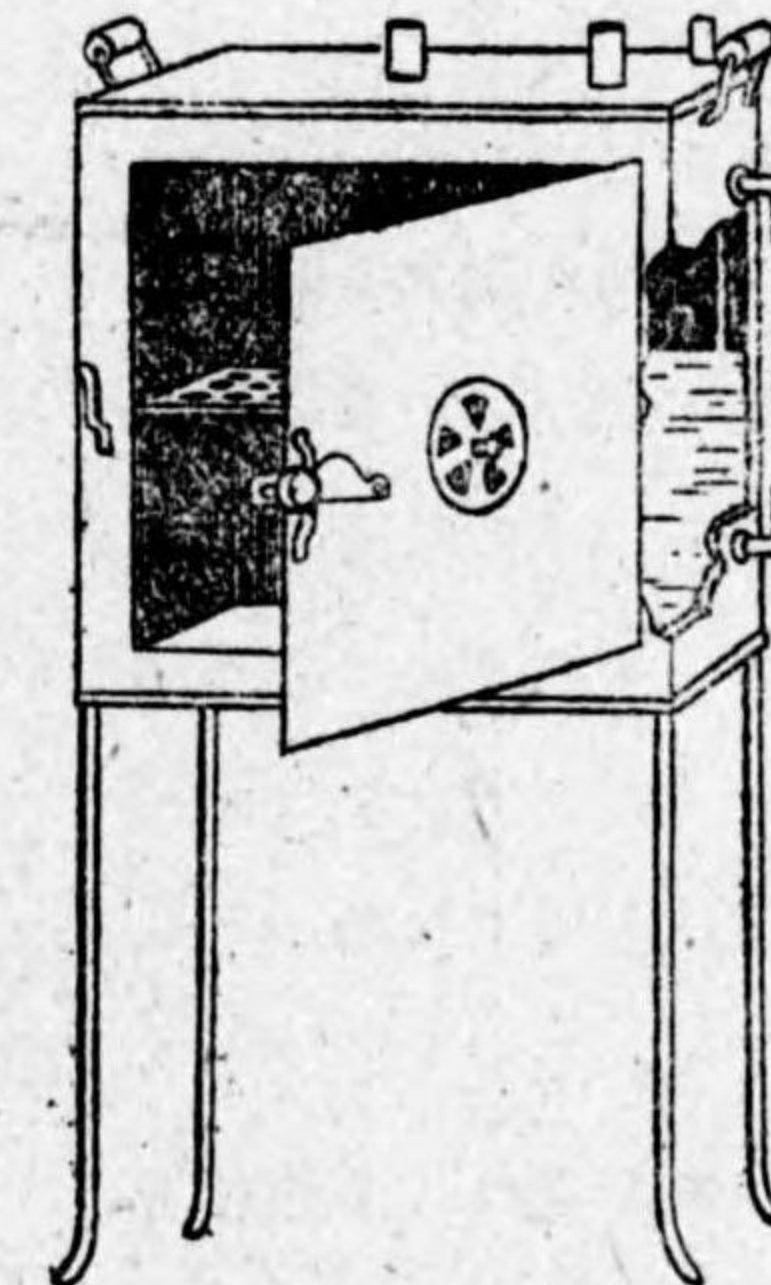
及び方法を用ふ。乾燥すべき物質の性質によりて適切なる方法を執るべき事勿論なり。次に最も普通なる二三に就きて述べん。

(a) 空氣浴 熱氣中にて乾燥する方法にして熔融點極めて高き物質、一般には無機化合物の乾燥等に行はる。

(b) 蒸氣浴 外壁に溫湯又は蒸氣を繞らしその内部の溫暖なる空氣中にて乾燥せしむる方法にして融點100°以上の物質の乾燥に適す。融點高き有機化合物は之を以て乾燥し得べし。



第19圖 空氣浴



第20圖 蒸氣浴

(c) 乾燥器 器の一部に溫氣を吸收する性ある物質を置きそれが周圍の蒸氣壓

を常に小ならしめんとする傾向を利用し其の中に乾燥せんとする物質を入れ蒸發を盛ならしめ、常溫にて速かに乾燥せんとする方法なり。融點低き物質又は高溫に於て變化し易き物質の乾燥に適す。溶媒が水なるとき最も普通に用ひらるる乾燥劑は鹽化カルシウム又は濃硫酸なり。前者は金屬皿上にて加熱して脱水せるものが良く、後者を使用するときは輕石、素燒等を入れて接觸面を廣くして用ふるが宜し。溶媒と化學反應を起す乾燥劑の使用は避くることを要す。



第21圖 乾燥器

鹽化カルシウム

る蒸發の速度は得らるゝ結晶の大きさと大なる關係あり。即ち大なる結晶を得んとせば徐々に蒸發せしむべく、速かに蒸發せしむれば得らるゝ結晶は小なり。

8.昇華 之は加熱によりて固體より氣體となり、此の蒸氣を冷却せしむれば液體を経ずして直に結晶となるが如き物質を揮發性の物質より分離精製する方法なり。此の方法は昇華性物質のみに限られ再結晶法の如く汎く行はれず。

9.蒸發 化學實驗上に於ては種々の目的のために溶液を蒸發する必要がある事屢なり。蒸發は最も普通には高温に加熱して行へども時には常溫にて行はざる可からざる場合もあり。かかる際には蒸發を速かならしむるため眞空内に於て行ふを普通とす。



第24圖 溫浴上の蒸發

(a) 加熱蒸發 溶液を容れたる器を砂皿上又は金網上にて加熱するときは比較的短時間にて蒸發せしむるを得れども溶液が少量となりたる時は飛沫、黒焦等の虞れあれば注意を要す。

普通には溫浴上にて蒸發せしむれば安全なり。

蒸發上の注意

蒸發を速かならしむるためには次の諸點に注意すべし。

(1) 液を容るゝ器は次の如きものを選ぶべし。

(a) 能ふ限り液面が廣くなるもの。

(b) 液面と器の縁との距離の短きもの。

蒸發皿は正にこの目的に適するものなり。

(2) 液温は能ふ限り高く保つこと、沸騰に保ち得れば最も宜し。

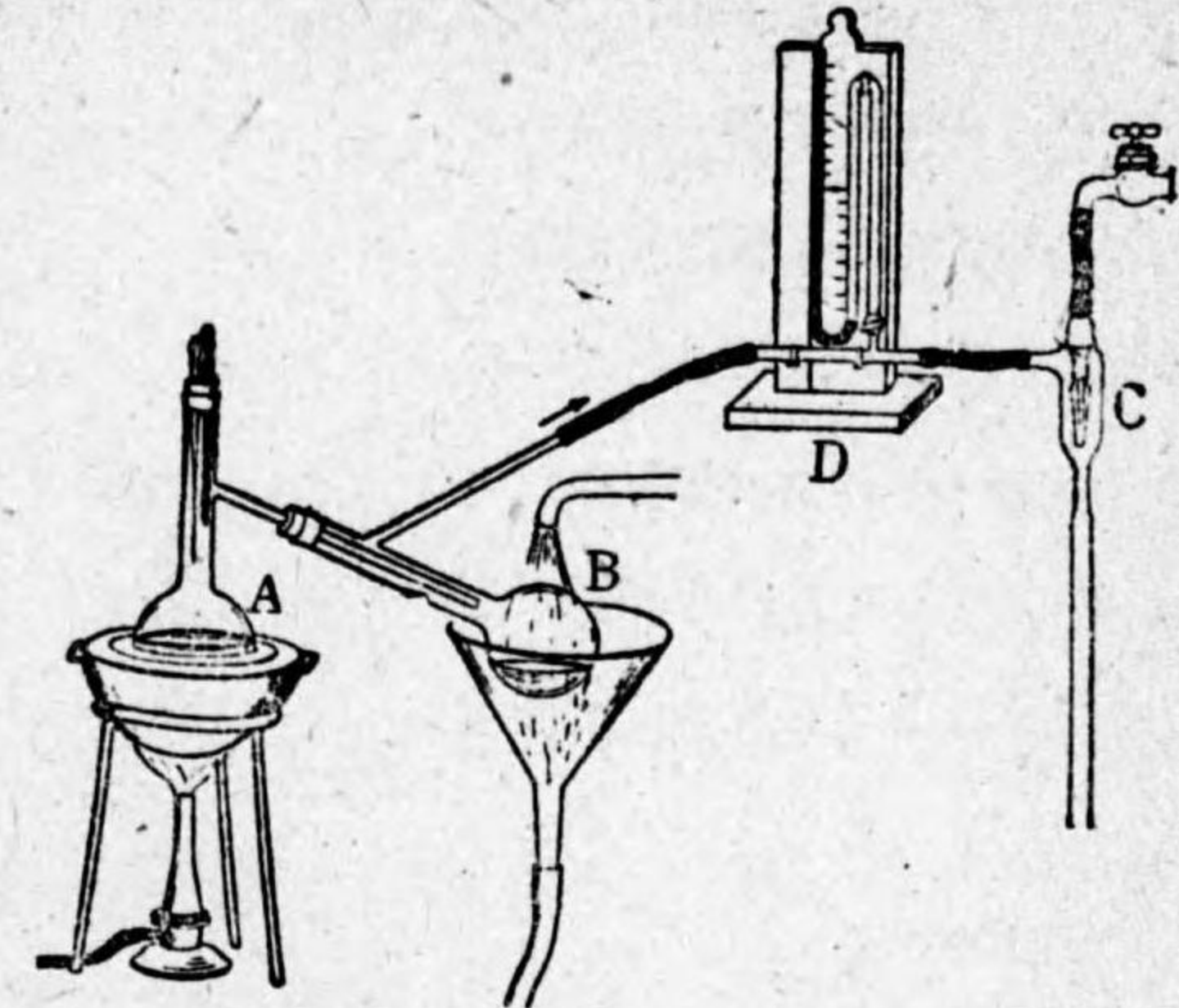
(3) 蒸氣を速かに驅逐すること。

(4) 液は絶えず攪拌すること。

(b) 眞空蒸發 加熱

すれば變質する物質(有機物に多し)を含む溶液を蒸發せしむるにはこの方法によるが普通なり。

装置には種々あれども簡便に行へる方法は第20圖に示す如きものなり。即ちA



第25圖 眞空蒸溜

Bなる二個の蒸溜フラスコを連結したるものにしてAには蒸發せんとする液を入れ、Bは之より發生する蒸氣の冷却器兼受器とし、その枝管をポンプ(第20圖C)に連ねて使用すべし。なほAにはその栓を通じて硝子の毛細管を其の底部迄挿入し、僅かの空氣を送りて蒸發を助け同時に液の過熱を防ぐべし。又操作中Aの液は蒸發熱を奪はるゝ結果液温降下し蒸發不活潑となるにより之を補ふため僅かに加熱するを要す。

(注意)

(1) フラスコは必ず丸底なること、且容積は實驗室にては500cc以下たるべし。

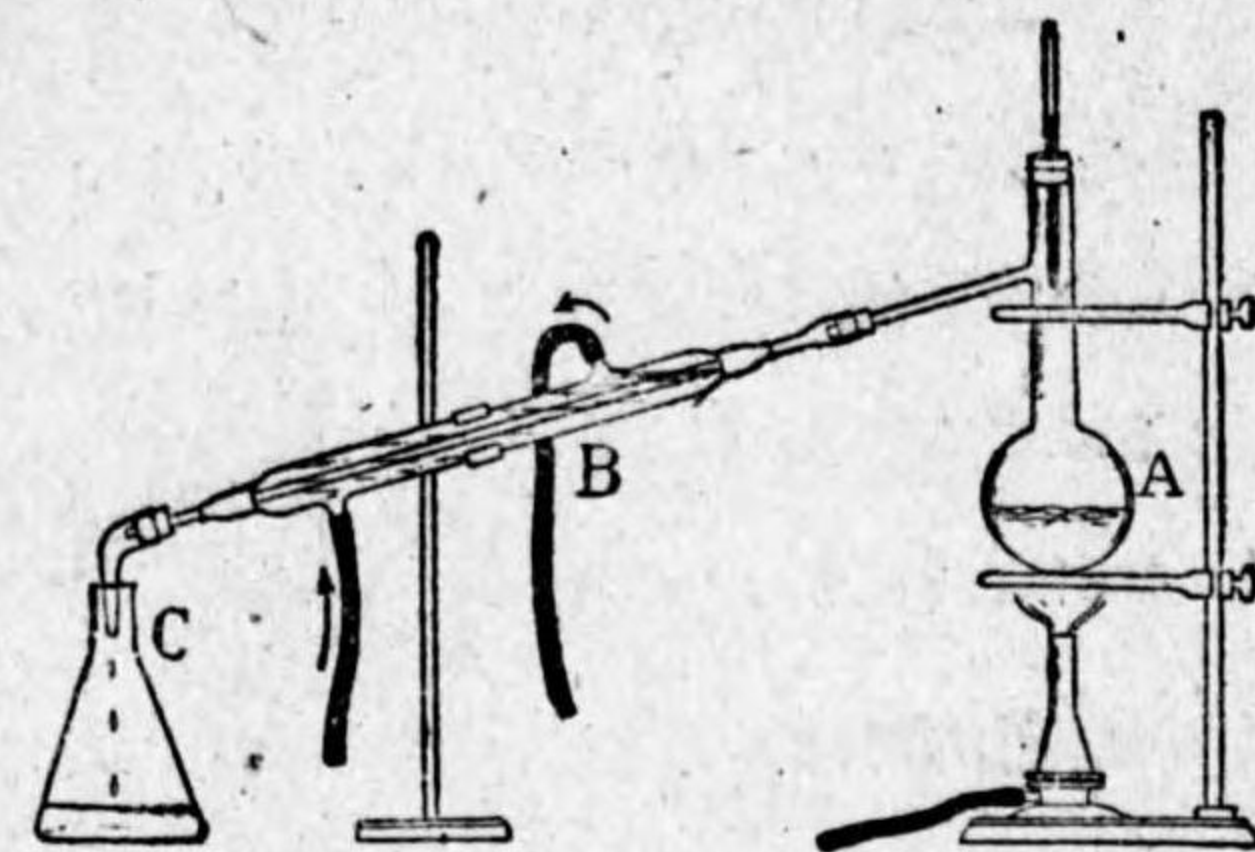
(2) 眞空蒸發にありては常に大なる氣泡を發生すべければフラスコの内容物はその容積の半ば以上とすべからず。

(3) 溜出液を目的とする場合には溫度計及び壓力計(第20圖D)を使用するを要し且又特別の裝置を使用すべし。

10. 蒸溜 蒸溜とは液體又は固體物質を加熱して一旦蒸氣に變じ、之を他室に導きて冷却し、再び元の物質を生ぜしむることによりて混入せる他の物質より分離せしむる一種の精製法なり。通

常行はるゝ方法に次の種類あり。

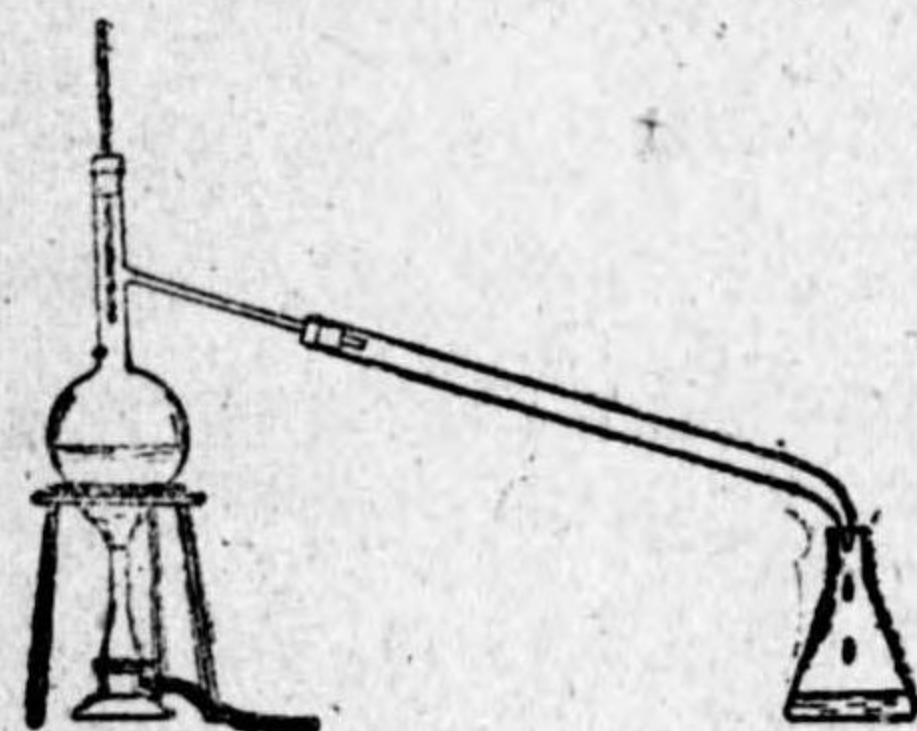
(a) 通常の蒸溜 最も普通に採用さるゝ装置は第21圖に示す如きものなり。Aは分溜フラスコ(枝付フラスコ)にしてBは冷却器、Cは受器なり。又Aには温度計を挿入するものとす。



第26圖 蒸溜装置

蒸溜上の注意

- (1) 温度計の高さはその水銀球が枝管との分岐点より僅かに下方にあらしむべし。
- (2) フラスコの内容物はその3分の2以上に充たすべからず。
- (3) 沸点高きもの程枝管の位置の低きフラスコを用ふべし。



第27圖 高沸点物質の蒸溜装置

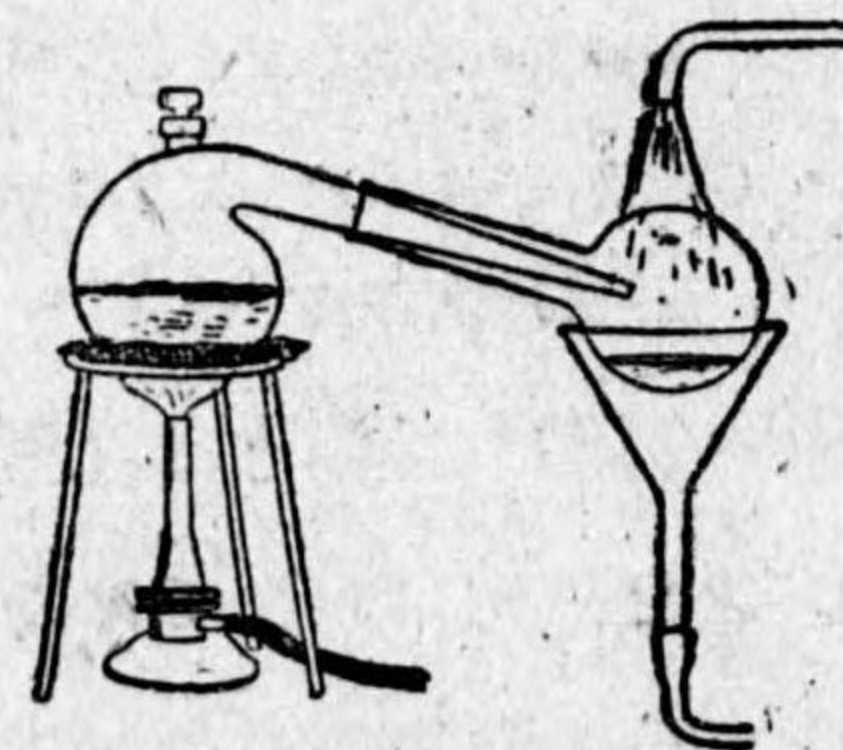
- (4) 物質の沸点によりて熱する方法に注意すべし。即ち低き沸点のものは温浴上にて熱すべく、高きものは砂皿上又は金網上にて加熱すべし。

- (5) 沸点高の一層きもの(150°以上)は空氣冷却にて十分なれば冷却器に水を通ずるに及ばず。従つて第22圖の如く分溜フラスコ

に單に硝子管を附するのみにて蒸溜を行ふことを得べし。

(6) 以上の装置は溜出物質がゴム又はコルクを使さざる場合に採用し得べく、若し此等を使す物質なるときは第23圖の如く此等を使用せざる装置を採用すべし。

(b) 減壓蒸溜 前節蒸發の部にて述べたる真空蒸發の装置にて行ふことを得べきを以て省略す。



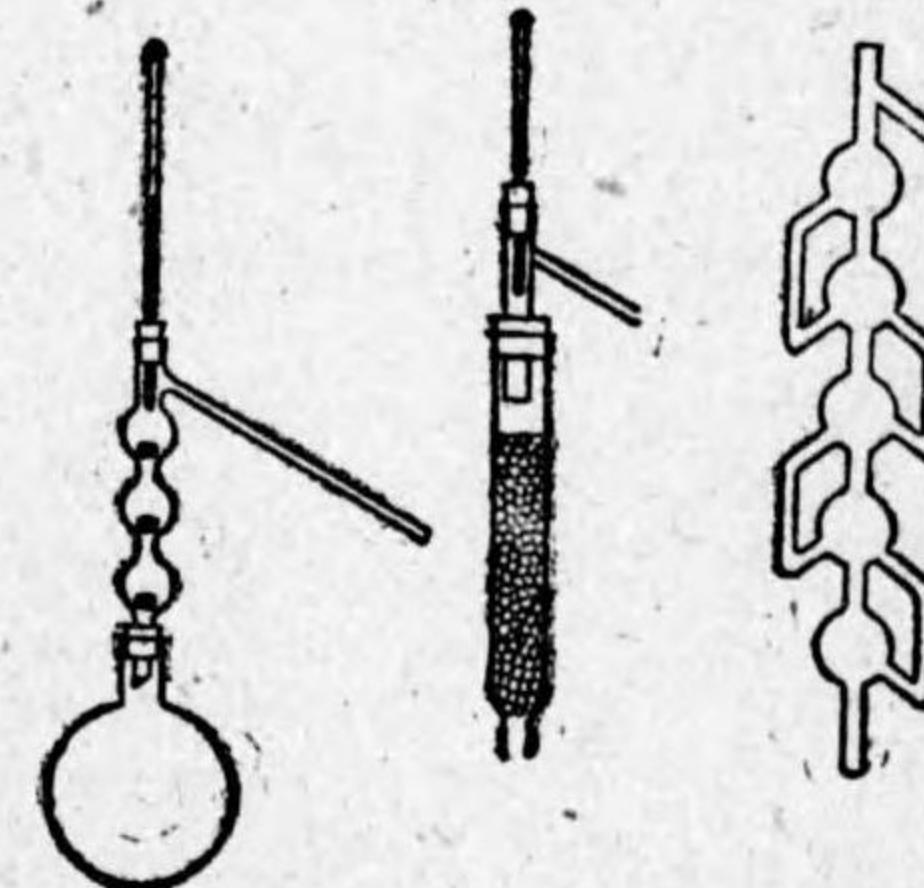
第28圖 腐蝕性物質の蒸溜装置

(c) 割温蒸溜(分溜) 之は二種以上の液體の混合物を其の沸点の差を利用して各成分に分離する蒸溜法なり。その装置には普通の蒸溜に使用するフラスコを用ふることを得れども、特にこの目的のために作られたる分溜管を用ふれば速かにして且完全なり。其の二三を第29圖に示す。

分溜上の注意

今二種の液體の混合物に就きて分溜上の處置法を述べん。

- (1) 先づ沸点の差を三分し、低きものより第一區分點に溜出する分を前溜として第一受器に捕集し、次に第一及び第二の區分點間に溜出する分を中溜として第二受器に集め、最後に第二區分點以上の分を後溜として第三の受器に捕集すべし。



第29圖 分溜管

然るときは各溜出液の成分は次の如くなるべし。

- 前溜……沸点低き物質の大部分と少量の高沸点物質
- 中溜……兩者の略等量混合物
- 後溜……高沸点物質の大部分と少量の低沸点物質

- (2) 次に前溜を再蒸溜し第一區分點以下の分を第一受器に捕集すべし。
- (3) 前溜が第一區分點に達したるときは之に中溜を加へて蒸溜を繼續し、第一區分點以下のものは第二前溜として同じく第一受器に集め、それ以上のものは第二受器に集むべし。
- (4) 中溜が第二區分點に達したるときは蒸溜を中止し、之に後溜を加へ、更に蒸溜して第一區分點までの分を第一受器に、第二區分點までの分を第二受器に、それ以上を第三受器に集むべし。
- (5) 斯くして得たる第二回目の各溜出分の成分は前溜は低沸点物質に富み後溜は高沸点物質に富むべく且中溜の量は減少すべし。
- (6) 以上の操作を繰返し行ふときは中溜は殆んど消失し前溜及び後溜は殆んど純

碎の物質として分離せらるべし。

(a) 蒸氣蒸溜 一般に沸點が 100° 以上のもの或は分解せずには蒸溜し得ざる性質を有する物質も、之に水蒸氣を通ずるか、又は水と混じて加熱するときは水蒸氣に伴なはれて容易に溜出する性あるを利用して物質の分離、精製等に缺くべからざる一操作なり。有機化學の實驗に其の應用廣し。其の理由は次の如し。

すべて單純なる液體にありては其の蒸氣壓が外界の氣壓と等しくなりたるとき沸騰を始むれども、相混和せざる二種の液體の混合物にありてはダルトンの分壓律が當嵌り、兩液體の各の蒸氣壓の和が外界の氣壓と等しくなれる時沸騰を始むるものなり。即ち $P = P_1 + P_2$ 、但し P は全壓にして P_1, P_2 は分壓なり。されば水及び之と混和せざる水よりも沸騰點のhigher物質の混和物を加熱するときは、該物質が 100° 以下に於て多少の蒸氣壓を有するならば、混和物は兩物質の何れの沸點よりも低き 100° 以下にて沸騰を起す理なり。

例へばブロムベンゼン (C_6H_5Br , 沸點 155°) と水との混和物は 95° にて沸騰するを見るべし。

	C_6H_5Br の蒸氣壓	H_2O の蒸氣壓	計
95°	121mm	639mm	760mm

次に溜出物の量の割合はアボガドロの假説 (同温、同壓、等體積の氣體中には同數の分子が存在す) 及び分子運動説によるときは次の關係あれば、之より計算するを得べし。

$P_1, v_1, d_1, w_1 \dots H_2O$ の蒸氣壓、其の體積、密度及び質量

$P_2, v_2, d_2, w_2 \dots C_6H_5Br$ の蒸氣壓、其の體積、密度及び質量とすれば

(i) 蒸氣の體積關係

$$v_1 : v_2 = P_1 : P_2$$

(ii) 質量關係

$$\begin{aligned} w_1 : w_2 &= v_1 d_1 : v_2 d_2 \\ &= P_1 d_1 : P_2 d_2 \end{aligned}$$

而して

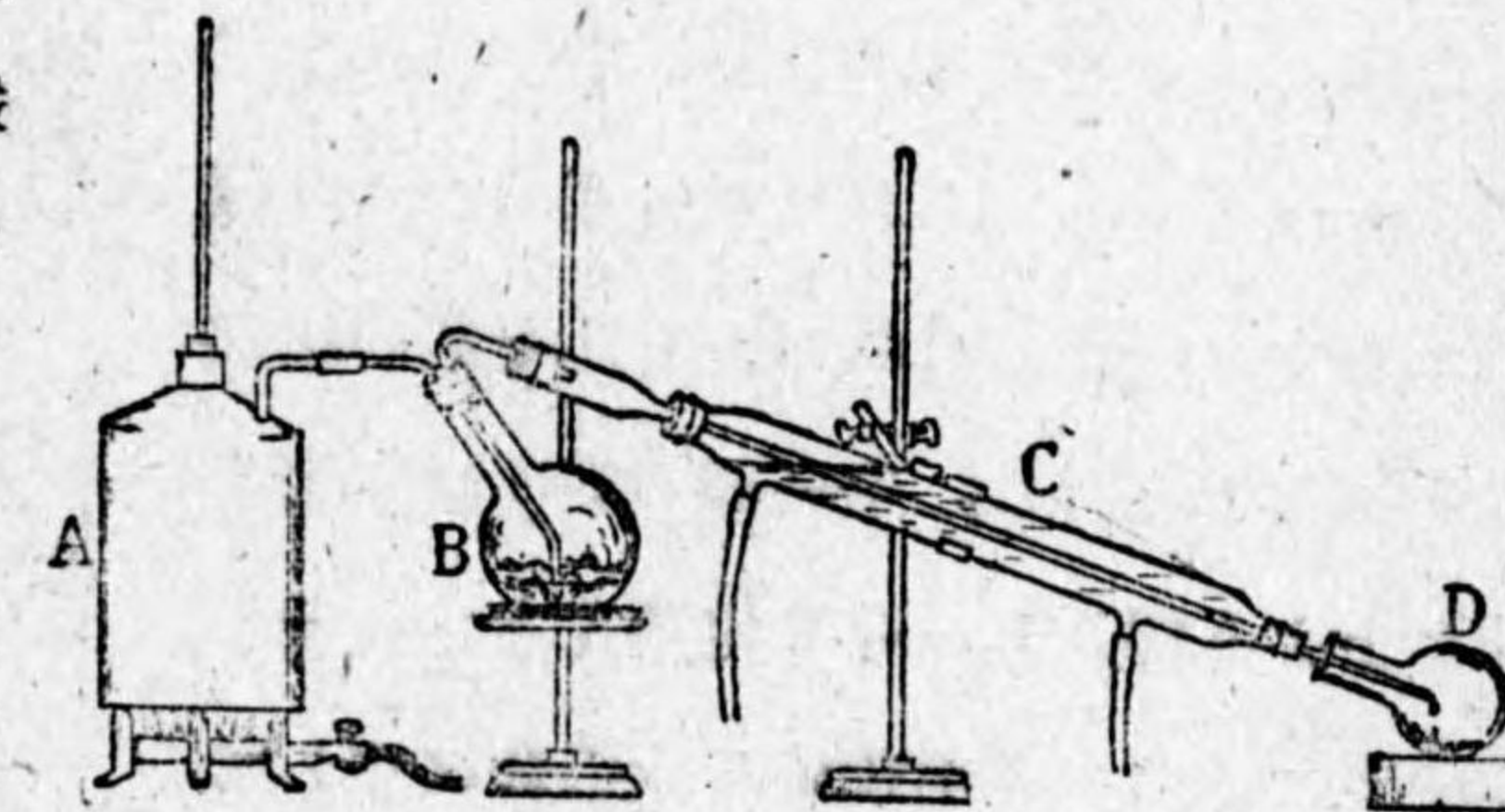
$$\begin{aligned} d_1 : d_2 &= H_2O : C_6H_5Br \\ &= 18 : 157 \end{aligned}$$

故に

$$\begin{aligned} w_1 : w_2 &= 629 \times 18 : 121 \times 157 \\ &\doteq 3 : 5 \end{aligned}$$

之により沸點高く蒸氣壓小なるものが水よりも多量に溜出することあるを知るべし。

然れども嚴密に言へば絶対に混和せざる物質は無きを以て上の理論が其の儘當嵌る場合は無きもの如し。



第30圖 蒸氣蒸溜の裝置

蒸氣蒸溜を行ふ裝置は第25圖に示す如きものなり。Aは蒸氣發生器、Bは蒸溜せんとする物質を容れたるフラスコ、Cは冷却器、Dは受器なり。

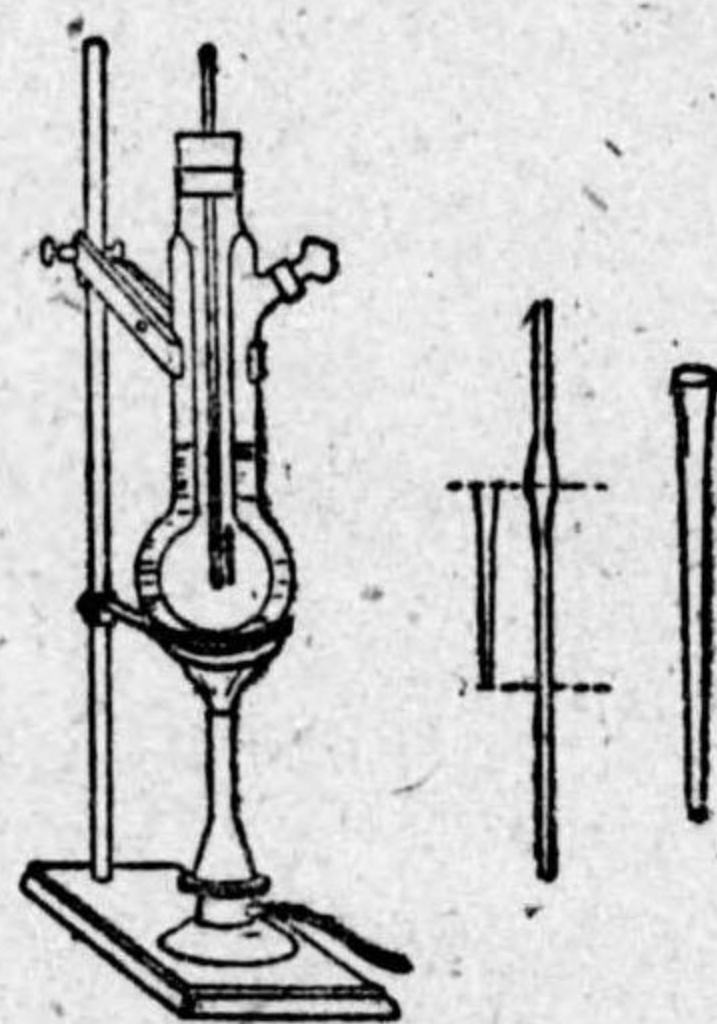
蒸氣蒸溜上の注意

- (1) 蒸氣發生器には蒸氣壓調整のためにその上端を貫きて長さ1m位の硝子管を挿入し、その下端は器底近くに在らしむべし。
- (2) AとBは能ふ限り短きゴム管にて連結せしめよ。

- (3) B内に於ては液が奔騰するを以て、その飛沫が冷却器に行くを防ぐためフラスコは必ず圖の如く斜の位置にあらしむべし。
- (4) B内に蒸氣を導入する管の下端は十分液に接せしむるため常にその底に達せしめ置くべし。
- (5) 蒸溜の初に於て混和物が沸騰點に達するまでは蒸氣が徒に B内に凝縮し、B内の液の容積を著しく増加せしむる事あれば、之を避くるため最初之を熱して或温度に達せしめ置くことも宜し。
- (6) 蒸溜を中止するときは A と B との連絡を断ちたる後に火を去るべし。然らざるときは B内の液は Aに逆行することあり。

11. 融點の測定 固體物質の融點測定は主として有機化學の實驗に於て物質の鑑定及び純粹度の試験に最も必要なる操作なり。

之に用ふる簡便なる装置は第26圖に示す如きものなり。即ち二重壁となりたる長頸のフラスコの壁間に濃硫酸を凡そ其の球部の容積だけ充たし、中央部の空所には溫度計を上より挿入し、今測定せんとする物質の粉末を入れたる毛細管を水銀球に接して之に括り附け置き、下方より熱して粉末物質の熔融する時の溫度を讀むなり。



第31圖 融點測定装置と毛管の作り方

二重壁ならざる装置にありては溫度計の水銀球を硫酸中に没すべし。また融點 100° 以下の物質にありてはピーカー中の水に溫度計と共に挿入して測定するも可なり。

毛細管は試験管の如き薄壁の硝子管を取り廻轉しつつ之を熱して十分に軟化したる時焰外に出して左右に引伸し、直徑 1mm位の

細管とならしめ、之を適當の長さに折り一端を小焰にて熱して熔封して作るべし。

毛細管に入るべき結晶が大なるときは清淨乾燥せる瑪瑙製の乳鉢にて碎きて細粉となすべし。之を毛細管に入るにはその開端を粉末中に入れてその一部を掬ひ取り閉端を軽く机上にて打ちて底部に落下せしむべし。粉末層の長さは熔融が判る程度にて可なり。普通には 2~3mm が適度なり。

融點測定上の注意

- (1) 物質が熔融するときは白色なりしものが透明となるを以て容易に認むるを得べし。
- (2) 毛細管内の檢體は水銀球の中央部にあらしめ、且之と密着せしむべし。
- (3) 使用する溫度計はその水銀球が能ふ限り短きものを良しとす。
- (4) 融點既知の物質ならばその融點より 15° 位下に達したる時焰を極めて小となし其の後は徐々に溫度を昇らしむべし。
- (5) 純粹なる物質は融け初めてより融け終るまでの溫度の上昇 0.5° 位なり。假令純粹なる物質と雖も熱し方によりて其の範圍は異なるものなり。不純物を含む程融點は降下し、且融解の範圍は廣し。
- (6) 溫度計を讀むとき眼の位置に注意すべし。必ず眼と水銀柱の高さとは同一ならしむべし。

第四 化學反應の速度に及ぼす諸影響

1. 溫度 化學反應の速度は溫度 10° 高まる毎に約 2~3 倍となる。故に今假に 0° にて 1 なる速度の變化は t° にては約 $2^{\frac{t}{10}}$ 倍となる。従つて反應に要する時間は 0° に於ける時間の略 $\frac{1}{2^{\frac{t}{10}}}$ となる。

2. 濃度 化學反應の速度は反應物質の濃度の積に比例す。化學

反応は分子の衝突によりて生起するものとなすときは単位体積中に存在する分子数即ち濃度が大きくなれば衝突の回数も多くなるを以て反応速度も増進すべき理なり。

3. 表面積 不均一系に於ける化学反応は兩相の接觸面に於て起る。されば表面積を廣くすればする程その接觸面は廣大し反應の速度は速かとなる理なり。依りて固體は之を碎きて細末になせばなす程反應は速かとなり、液體は乳狀化せしむれば速かとなる。

4. 攪拌, 振盪 多相系に於ける化学反応はその接觸面に於て生起するものにして反應の進行と共にその接觸面に於ける濃度は次第に變化し化学反應は衰ふべし。この際攪拌, 振盪等によりて反應の衰へたる部分と新鮮なる部分とを交替せしむることは反應速度を増進せしむる上に極めて重要なことなり。

反應の結果氣體を發生する場合にはそれが逸出する際に液を攪拌する作用をなすを以て特にかゝる必要なし。

5. 觸媒 或種の化学反應は觸媒の接觸作用によりて反應速度に著しき影響を及ぼすものなり。依りて適當なる觸媒を發見して之を使用することが化学研究上最も望ましきことに屬す。

觸媒には反應速度を増進せしむるもの(多くの觸媒は之に屬す)と時には減少せしむるものとあり。

又觸媒にはそれが有効に働くために最も適當なる溫度を有するものあり。かゝる場合には其の溫度に注意を要す。

6. 日光 或種の化学變化は日光によりて著しく増進せらるゝものあり。かゝるものには直射日光の下にて行ふべし。またこれを避くるには暗室内又は着色壺等を使用すべし。

7. 壓力 氣體反應にありては壓力が増加すれば密度(濃度)も増

加するを以て反應速度も亦増加す。されば反應速度を大ならしむるために高壓の下にて反應せしむることあり。又減壓の下にて緩徐に反應せしむることあり。

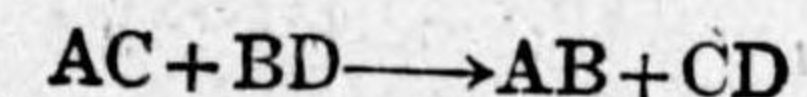
液體, 固體等にありては壓力による濃度の變化は極めて微小なれば此等の間の反應に於ける壓力の影響は殆ど無視して可なり。

第五 化学反應の完結

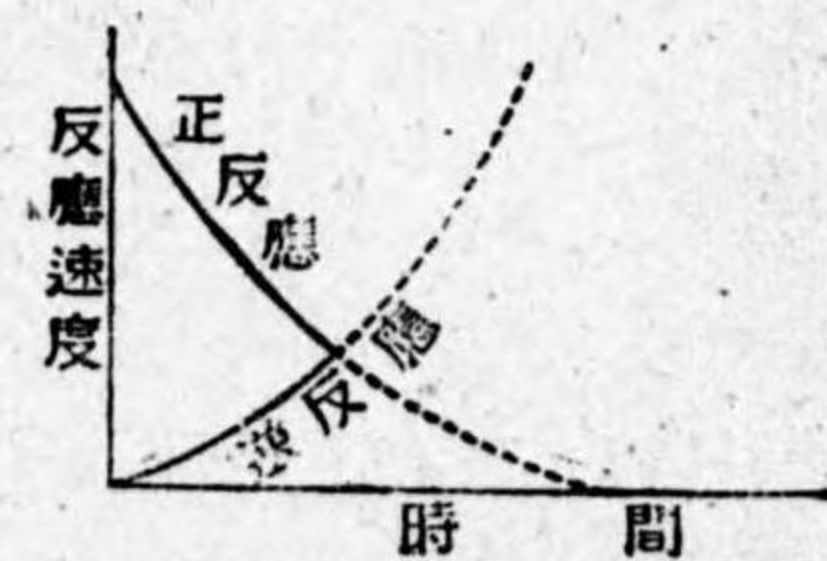
化学平衡 質量作用の定律に従へば今茲に次の如き化学變化ありとせば



初め右邊の物質なき間は反應は専ら右方にのみ進行すべけれど茲に僅少の AC 及び BD なる物質を生ずるときは必ずや此等は互に相反應して



なる變化を生ぜしめんとする傾向を有するものなり。而して此の逆反應の速度は正反應の場合と同様に夫等の濃度の積に比例すべし。されば正反應が進行し AC 及び BD の濃度が大きくなるに従ひ AB 及び CD の濃度は減少するを以て正反應の速度は衰ふべし。之に反して逆反應の速度は漸く増大し來るべし。是等の關係は第27圖によりて知るを得べし。



第32圖 正反應と逆反應

即ち或時間の後に於ては正反應の速度と逆反應の速度とが相等

しき状態に達することあらん。交點は之を示す。かゝる状態を化學平衡といふ。化學反應が其の平衡状態に達すれば其の速度の如何に拘はらず反應は停止し最早進行せざるものなり。

平衡點の位置は其の時の状況によりて異なる。故に更に反應を進めて之を完結せしめんにはこの平衡を破るか或は平衡に達することを妨ぐるを要す。其の爲に應用せらるゝ方法は次の如し。

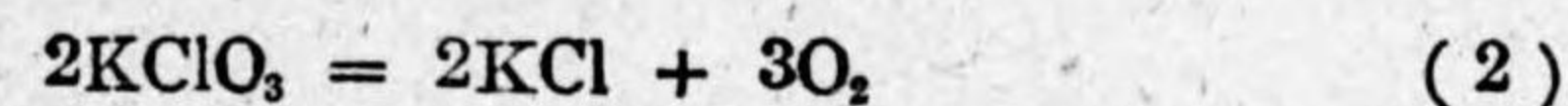
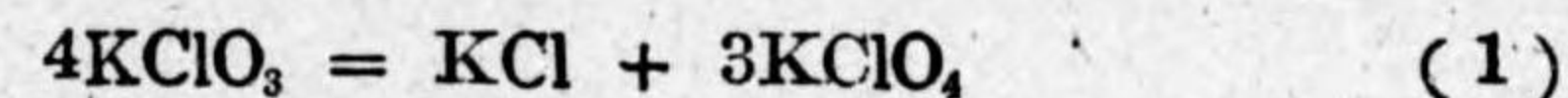
1. 濃度を増加すること、これ前述の理より平衡點を前進し得ればなり。
2. 反應生成物の一を反應の圏外に追出すこと、これ逆反應の生起を妨げんが爲なり。
3. 不溶解性の沈澱を生ぜしむること、イオン反應にありては不溶解なる沈澱はたとへ反應系内に存在するもその圏外のものと思ふべし得らるればなり。
4. 不電離性の分子を生ぜしむること、必ずしも不溶解性の沈澱とせずとも不電離性の分子例へば水の如きものは反應の圏外のものと思ふべし得らるる。

第二篇

無機化合物

1. 酸素

〔I〕 概説 酸素を實驗室にて製するには種々の方法あれど最も便利なるは鹽素酸加里に二酸化マンガンを混じて熱するにあり。この際の二酸化マンガンは觸媒なり。單に鹽素酸加里のみを熱するも分解して酸素を發生す。この時の變化は次の如し。

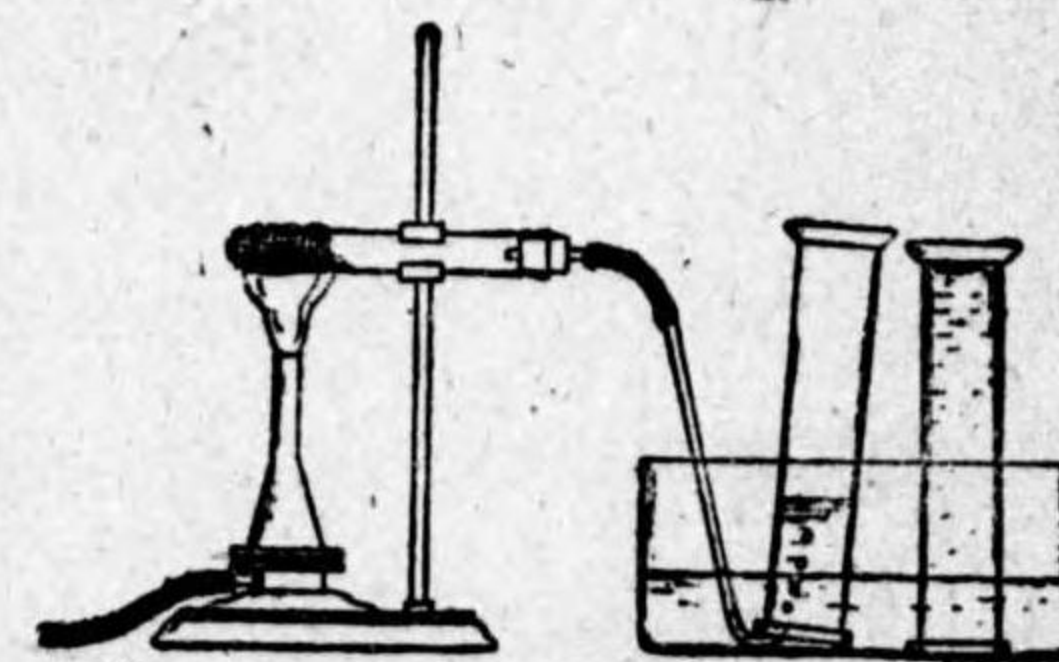


この中(1)式が主にして(2)式は少量なるのみならず 400° 位の高温を要す。然るに二酸化マンガンの如き觸媒が存するとき 200° 位の低温にて主として(2)式に従ひて分解すべし。

之に依りて得らるゝ酸素は純粹なるものに非ずして普通窒素(N₂)、炭酸瓦斯(CO₂)、鹽素(Cl₂)、オゾン(O₃)等の外濕氣及び固形物を夾雜物として含有す。

〔II〕 製取

- (1) 装置 直徑約 3cm の太き試験管を取り、之に密合するコルク栓をなし、栓には一孔を穿ちて約 6cm の硝子管を貫き、ゴム管を以て一端を曲けたる約



第33圖 酸素の製取装置

40 cmの硝子管に連れ、曲りたる端を水槽中に開口せしめよ(第28圖)。

- (2) 發生 粉末状の KClO_3 20g と乾きたる粉末状の MnO_2 5g とをよく混和して試験管に入れ、栓を施し、試験管は金網にて包み、徐々に加熱せよ。

(注意)

- (1) 結晶状の KClO_3 は乾きたる乳鉢にて粉末にすべし。されど可燃物を混じたるものは磨碎すべからず。
 (2) MnO_2 は普通多量の湿氣を含有するものなれば豫め蒸發皿にて乾かし、同時に混入せる可燃性物質をも除き置かば便利なり。
 (3) 内容物は試験管の底部にあらしむべし。これ酸素發生中噴騰せる粉末が往々導管口を塞ぐ虞あればなり。

- (3) 捕集 5本の集氣壺を用意し、その中2本宛を水槽中に倒立し、順次に水と置換して瓦斯の捕集を行ふべし。酸素の満ちたる集氣壺は磨り硝子の蓋を施して机の上に立て次の實驗に備へよ。又最後の集氣壺には底に3cm許りの水を残し置くべし。

(注意)

- (1) 酸素の發生急激に過ぐるときは火を加減せよ。又發生衰へるときは熱する部分を變へよ。
 (2) 捕集終りたるときは先づ硝子管を水より出し、然る後火を去るべし。この順序を逆に行ふときは發生器の冷却と共に水が逆入し之を破壊せしむることあり

[III] 性 狀

上に得たる酸素に就き次の諸實驗をなせ。但し(1)より(4)までの實驗は終了後再び蓋を施し置くべし。

- (1) 木炭の燃焼 木炭の小片を燃焼匙に載せ、熱して點火せるとき之を第一の集氣壺中に下し變化を觀察せよ。

〔註〕 木炭の燃焼 $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$

- (2) 硫黃の燃焼 硫黃の小片に點火し同様に第二の集氣壺中に下せ。

〔註〕 硫黃の燃焼 $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$

- (3) 黃磷の燃焼 水分を去りたる小豆大の黃磷に點火し同様に第三の集氣壺中に下せ。

(注意) 黃磷は有毒且發火し易く、(約60°にて發火す)危險なれば必ずピンセットにて取扱い、水中にて殺り、濾紙の間に挟みて水分を除き實驗に供すべし。

〔註〕 黃磷の燃焼 $\text{P}_4 + 5\text{O}_2 = 2\text{P}_2\text{O}_5$

- (4) ナトリウムの燃焼 小豆大のナトリウムを燃焼匙に載せ、熱して熔融、燃焼を初めたる時之を第四の集氣壺中に下せ。

(注意) ナトリウムは石油中に貯蔵するため往々その表面に蠟状の油の變質物附着し居ることあれば、之をナイフにて除き内部の良き部分を使用すべし。之も必ずピンセットにて取扱い特に水分を避くべし。

〔註〕 ナトリウムの燃焼 $4\text{Na} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O}$

- (5) 鐵の燃焼 磨きたる鐵の針金を硝子管に巻き附けて螺旋を作り、その一端にマツチの軸木を附し、之に點火して第五の集氣壺(底に水の残れるもの)中に下せ。

〔註〕 鐵の酸化 $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$

- (6) 燃焼生成物 以上の實驗後第一の集氣壺には石灰水を、第二第三には少量の水を加へたる後青色リマスト液を、第四には少量の水と赤色リマスト液を加へ見よ。

〔註〕 1. $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

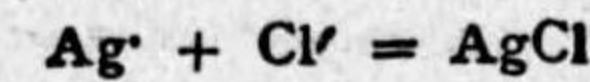
2. $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$

3. $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$

4. $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$

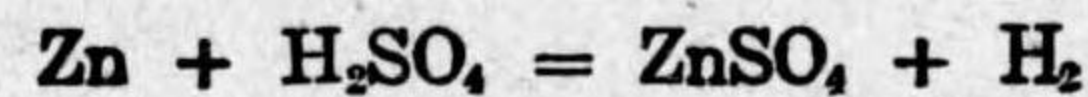
(7) 分解残存物 酸素発生器なる試験管の内容物に水を加へ不溶性物質を濾し、その濾液に硝酸銀の溶液を滴下すべし。又別に鹽素酸加里の水溶液にも之を試み前者との相異が何に基づくかを考究すべし。

〔註〕 KClO_3 が分解して KCl に變じたことは AgNO_3 の溶液を滴下することによりて知らるべし。即ち前者にありては鹽素イオンは存在せざれども後者にありては之が存在するを以て AgCl の白沈を生ずべし。



2. 水 素

〔I〕 概 説 實驗室にて便利に水素を得るには亞鉛と稀硫酸との反應によるを宜しとす。



此の際に使用する亞鉛は餘り純粹ならざる粒狀亞鉛が宜しく、硫酸は容積にて濃硫酸を 7~8 倍に稀釋せる稀硫酸が適當なり。亞鉛が純粹なる時も硫酸が濃厚に過ぐる時も共に水素の發生困難なり。亞鉛が純粹のため發生困難なる場合は硫酸銅の水溶液を少量加ふれば發生を促すことを得べし。

この方法にて得らるゝ水素は多量の不純物を含み純粹なるものに非ず。不純物の多くは亞鉛中に含有せらるゝ不純物の水素化合物にして砒化水素(AsH_3)、硫化水素(H_2S)、磷化水素(PH_3)、炭化水素等なり。

〔II〕 製 法

(1) 装置 容量約 500cc なる廣口の藥品廢壺を取りて洗滌し、之に密合するゴム栓を施し、栓には二孔を穿ち、一孔には漏斗管を一孔には瓦斯

誘導管を挿入し、導管の端はゴム管にて一端を曲げた長さ 40cm 許りの硝子管に連ね、之を水槽中に導き、圖の如き装置を作れ。



第34圖 水素發生装置

〔注意〕 本装置は特に氣密なるを要す。氣密ならざれば水素が漏洩して捕集に困難なるのみならず、引火爆發の虞あり。實驗中に漏洩を發見し、パラフィン等にて閉塞せんとすることは不可能なるのみならず危険なり。

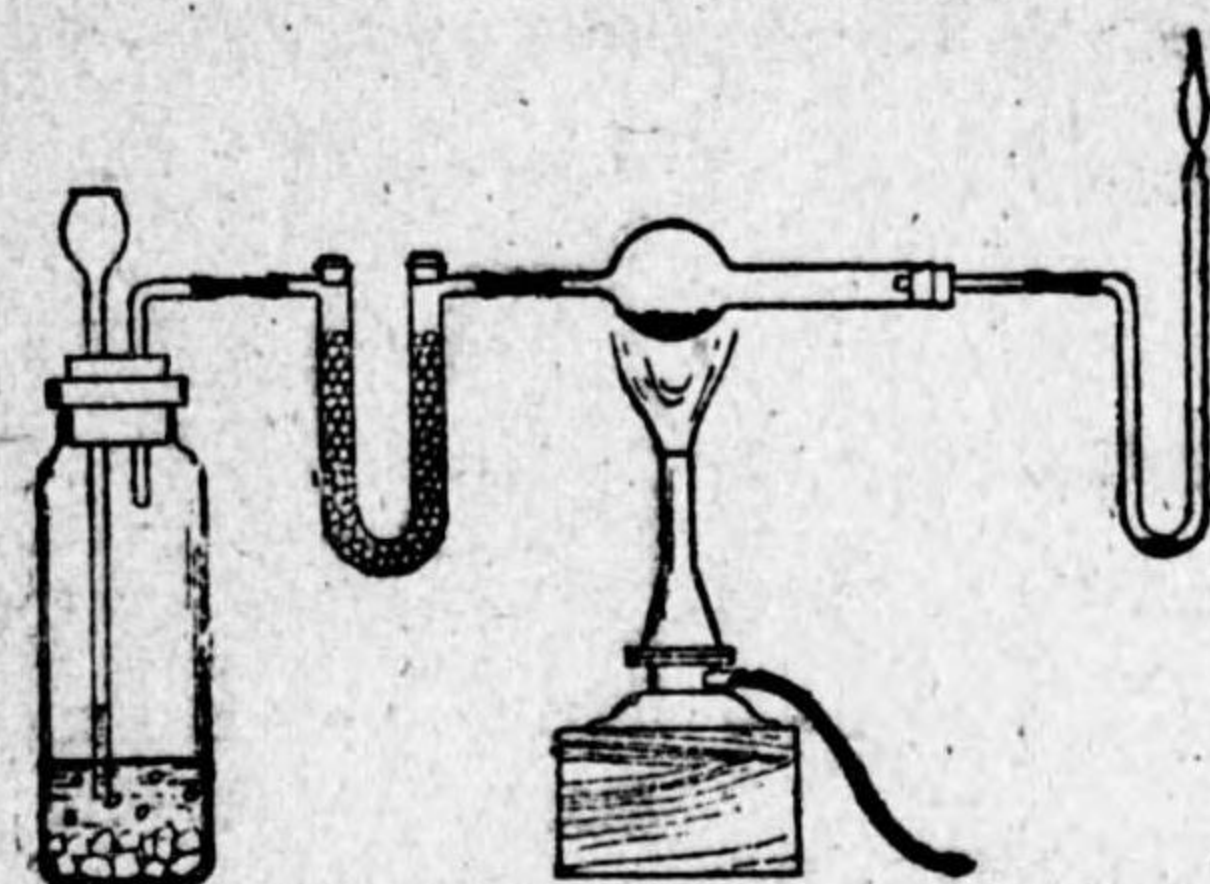
(2) 發生 捕集 壺には 20g の粒狀亞鉛を入れ、漏斗管を通じて約 7~8 倍に稀釋せる稀硫酸 20~30cc 宛を注ぎ、發生する水素を先づ水槽中にて試験管に取り、之を焰に近づくとき爆音が全く絶ゆることを確めたる後、2本の集氣壺に捕集し、三本目の壺には $\frac{2}{3}$ 容だけ捕集し、其儘水槽中に置くべし。

〔注意〕

- (1) 稀硫酸を作るときは頁を参照せよ。
- (2) 漏斗管の下端は水素發生壺の底に達せしむべし。
- (3) 發生壺としてフラスコを使用するときは亞鉛を入れる、時之を破壊せざるやうその壁に沿うて斜めに落すべし。
- (4) 水素發生器の附近には絶対に火を置かざるやうにすべし。特に發生の初期に於て注意を要す。
- (5) 水素の發生緩徐となれるときは稀硫酸を追加すべし。
- (6) 最も便利なる發生装置はキツプの装置なり。

〔III〕 性 質

必要量の水素を捕集せる後は之を用ふる實驗は後廻しとなし、直接發生器よりの水素を用ふる實驗より行ふべし。



第35圖 水素による酸化銅の還元
掩ひ曇り又は水の附着する様を観察せよ。

〔註〕 水素の燃焼(水の合成) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

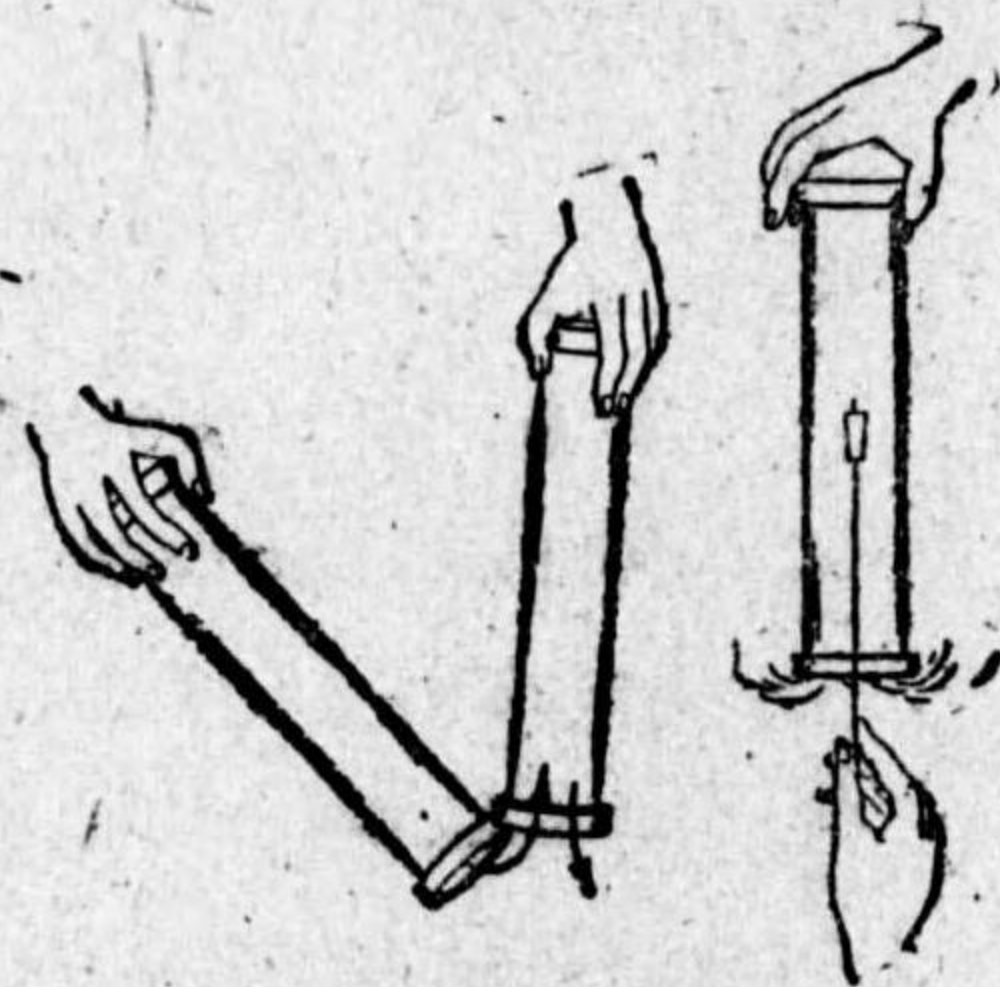
(2) 還元作用 硝子管の一部に黒色酸化銅 (CuO) を入れて之を穩かに熱しながら、之に鹽化カルシウム (CaCl_2) を充填せる U 状管を通じて乾燥したる水素を通じ、酸化銅の還元と共に U 状管に水の溜まる様を観察せよ。(第30圖)

〔註〕 黒色酸化銅の還元 $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$

(3) 自燃性 水素を充たしたる第一の集氣壺を下向に支へ、その蓋を去ると共に燭火を近づけ、更に内部に挿入し再び徐々に引出し、其の燃焼の有様を観察せよ(第31圖右)。

〔註〕 初め燭火を近づくとき水素は点火し、その口元にて淡き焰を揚げて燃焼すべし。燭火を壺の内部に進むときは(酸素なき部分)消滅し、壺口附近にて燃焼を持續す。

次に燭火を出すときは口邊にて再び点火すべし。



第36圖 (左)水素の注上 (右)水素の自燃性

(1) 燃焼(水の合成) 水中捕集用の曲管に代ふるに一端を引伸して細管となしたる硝子管を附し、稀硫酸を補ひて水素の發生を盛んにし、その尖端に点火せよ。乾きたるフラスコにて焰を

この實驗は熟練を要し、性急に行ふときは後に再び点火せず、緩徐に過ぐるときは水素が燃え盡すことあり。

(4) 注上 空の集氣壺を取り、之を下向に支へ、水素を充たしたる第二の集氣壺をその口を接して上向に支へ、蓋を去りて水素を上方に注げ。暫くして(4~5秒)双方の壺に蓋を施し、その各に燭火を近づけ水素の注上せられたることを確めよ。

〔注意〕 注上せられたる水素中には多量の空氣を混ざるを以て之に点火するときは爆發すべし。

(5) 爆鳴氣 $\frac{2}{3}$ 容だけ水素を捕集せる第三の集氣壺の殘部には酸素を捕集し水素2容、酸素1容の混合氣(爆鳴氣)となし、蓋を施して廊下又は屋外の危険なき場所に持ってきて直立せしめ、蓋を去ると共に燭火を近づけよ。然るときは一層激しく爆發すべし。

〔注意〕

(1) 茲に用ふる酸素は豫め準備せる酸素タンクより導くか又はボムベより取るを便とす。止むを得ざれば實驗第一の方法により發生せしむべし。

(2) この實驗に用ふる集氣壺は特に口大、厚壁なるを選ぶべし。

(3) 点火は遠方よりなすが危険少し。されば燭火を棒の端に附し、棒にて蓋を落すと共に燭火を近づくるやうになすを宜しとす。

(6) 硫酸亞鉛 水素發生器中の液を濾過し、蒸發皿に入れ砂皿上にて蒸發濃縮し、硝子棒に附着せる液がその表面に結晶を生ずる程度となりたるとき、之を冷却して硫酸亞鉛の結晶を取出すべし。

〔註〕 硫酸亞鉛はたま皓礬とも稱し、7分子の結晶水を含めて無色棒狀の結晶をなす。

(7) 昇騰石鹼球 キップの装置にて水素を發生せしむる準備をなし、先づ栓を塞ぎてその曲管を石鹼水に浸して引上げ、次に徐々に水素を送り

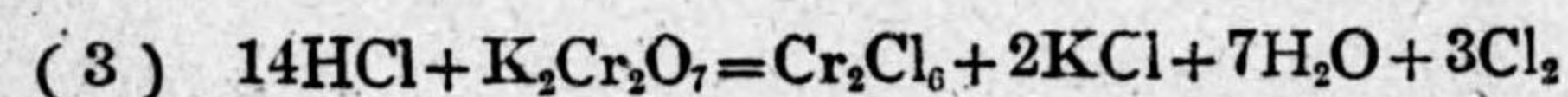
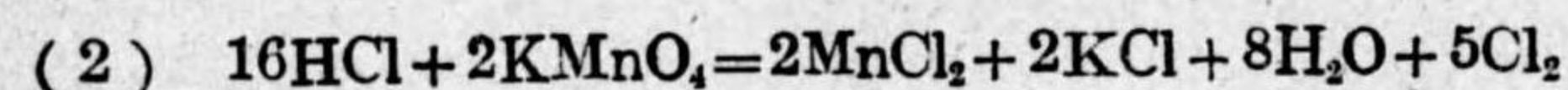
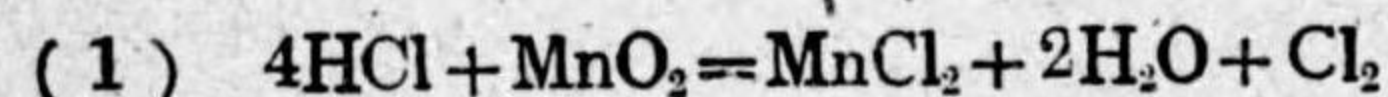
て生ずる石鹼球が適當の大きさとなりたる時、管を振り動かして之を離し、その昇騰する様を見よ。上昇しつゝある石鹼球に燭火を近づけ見よ。

〔註〕石鹼水の製法 石鹼をナイフにて削りたるもの 1g を取り之を 50cc の冷蒸留水に溶解せしむ。一晝夜放置せば一層宜し。

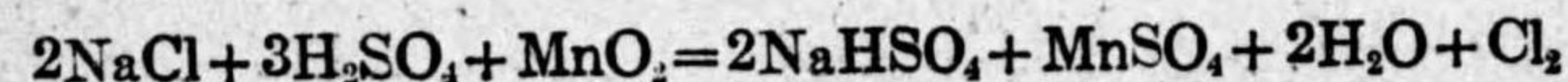
(8) ゴム風船 ゴム風船に充たすべき水素を發生せしむるには漏斗管を有する装置又はキップの装置は不可なり。サイダーの空罎等を利用し、導管のみを附したる栓を施すべし。又風船は一度呼氣を吹込みてゴムの弾性を増し置くを要す。

3. 鹽 素

〔I〕概説 實驗室にて鹽素を製するには鹽酸を酸化せしむるが普通なり。其の酸化劑としては二酸化マンガン(MnO_2)、過マンガン酸加里($KMnO_4$)、重クロム酸加里($K_2Cr_2O_7$)等が使用せらる。



此の際鹽酸の代りに食鹽と濃硫酸を使用するも可なり。この場合には例へば(1)にありては

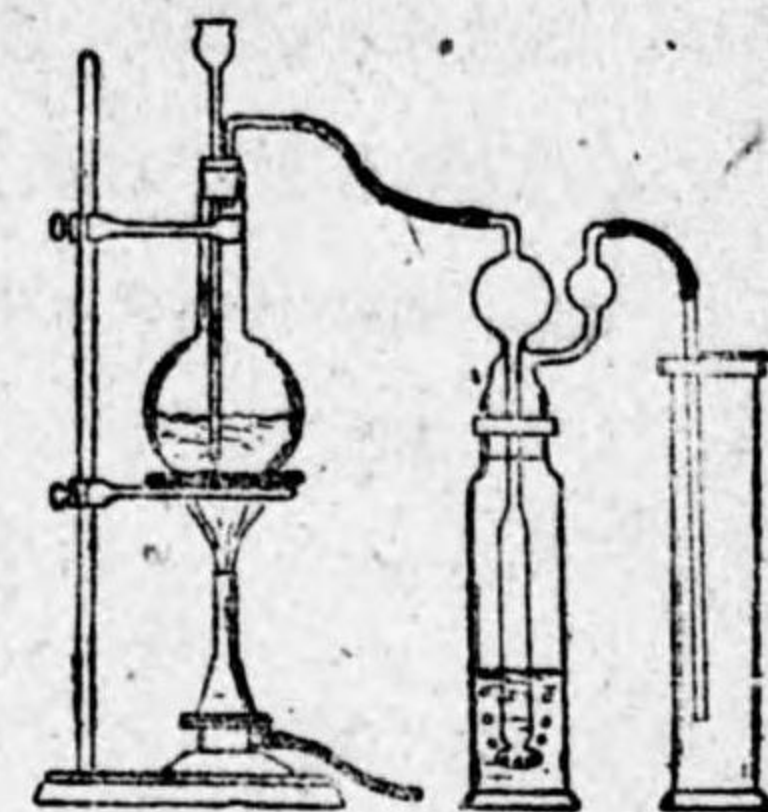


となる。

斯くして得らるゝ鹽素は純粹なるものに非ずして二酸化マンガンの不純物より來る炭酸瓦斯の外窒素、酸素及び鹽化水素等を含有す。

〔II〕製法

(1) 装置 500cc 入の丸底フラスコの壁に沿ひて 30g の粒狀二酸化マンガンを入れ、之に二孔を有する栓を施し、一孔には漏斗管を、一孔には瓦斯誘導管を挿入し、誘導管は短きゴム管を以て濃硫酸を入れたる瓦斯洗滌罎に連ね、その出口には更に硝子管を附し、下方置換によりて瓦斯を捕集する装置をなせ。



第37圖 鹽素の製法

(注意)

- (1) 二酸化マンガンは粉末より粒狀が適當なり。粉末は鹽素の發生急激に過ぐ。
- (2) 鹽素はゴム管を侵す性あればゴム管は能ふ限り短きものを使用すべし。又硝子管の連結部は兩管端を接觸せしめ、ゴム管の氣體に觸るゝ區域を成るべく短くすべし。又ゴム管は使用後は直によく洗滌すべし。
- (3) 洗滌罎内の硫酸の高さは約 5cm 位が適當なり。又瓦斯の入口と出口とを逆に連結せざるやう注意すべし。

(2) 發生 捕集 漏斗管を通じ濃鹽酸(比重=1.2)を一回に約 30cc 宛加へ、穩かに加熱して鹽素を發生せしめ、之を 4 本の集氣罎に捕集すべし。

(注意)

- (1) 鹽素は惡臭且有毒なれば、成る可く吸入せざるやう注意すべし。そのためには瓦斯を室内に逃さぬこと、即ち通風室又は屋外にて捕集するを宜しとす。
- (2) 室内にて捕集するときは捕集後發生装置は室外又は通風室に運び去るべし。或は洗滌罎を外して導管を附し、その端を直接に苛性曹達溶液中に挿込み置くも宜し。
- (3) 又甚だしく過剰に鹽酸を注加することを避くべし。
- (4) 若し吸入の止むなきときはハンカチを酒精にて潤はし、之を鼻口に當つるを宜しとす。

(3) 鹽素水 必要量の鹽素を捕集せる後は 300cc のビーカーに 200cc の冷水を入れ之に残餘の鹽素を導入、溶解せしめて鹽素水を作れ。

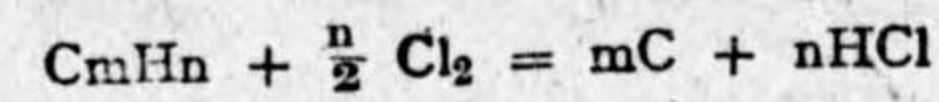
〔注〕 鹽素の溶解度 容積)

10°	15°	20°	25°
3.095	2.635	2.260	1.985

〔II〕 性質

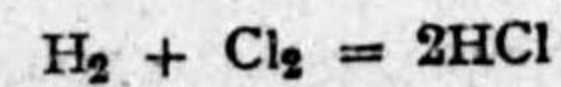
(1) 燭火 第一の集氣壺には燭火を下し燃焼の有様を観察せよ。

〔注〕 鹽素は燭燭中の成分なる水素と化合し、この際多量の熱を發生するを以て燃焼は繼續す。同時に炭素は遊離せられ盛んに煤を發す。



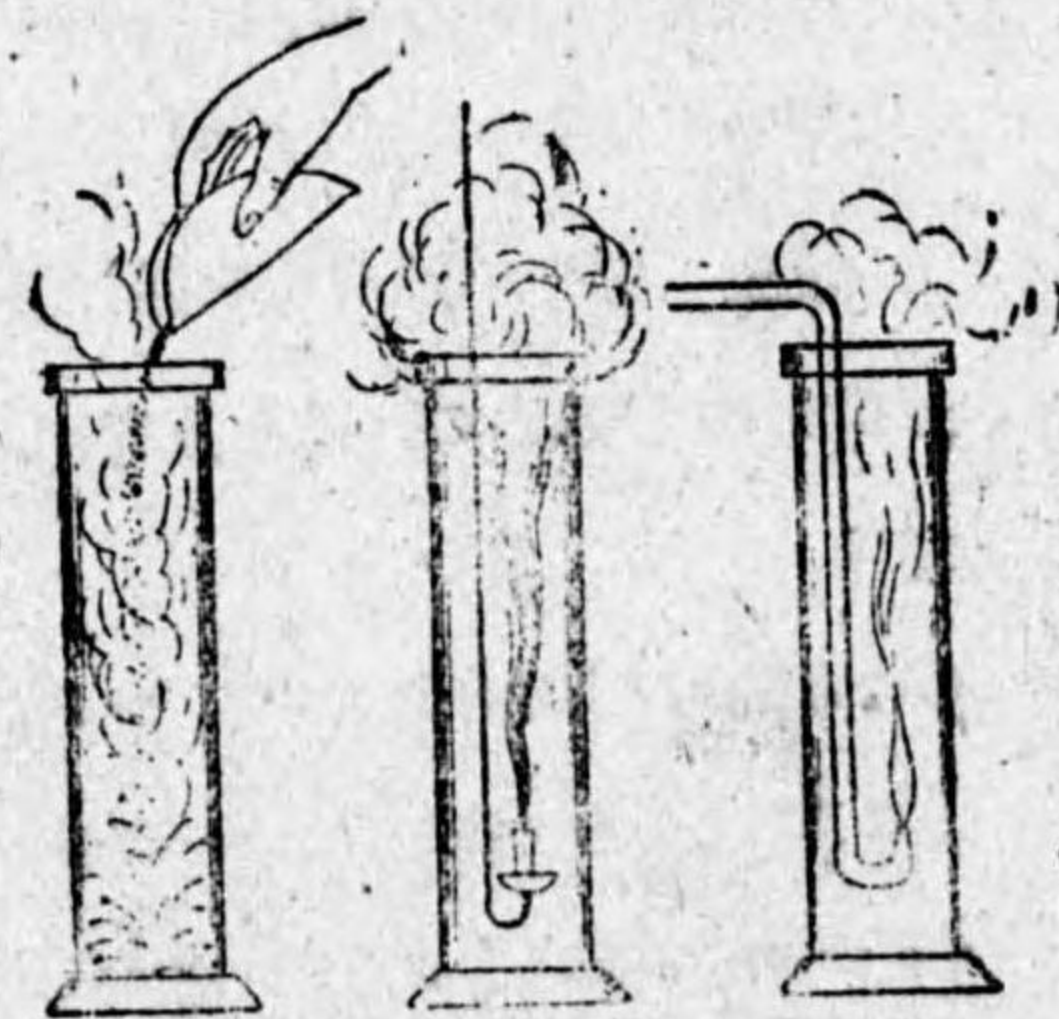
(2) 水素との化合 點火せる水素焰(實驗2)を第二の集氣壺中に下し、燃焼の繼續及び發生する氣體を検せ(壺口の附近に濕ほしたる青色リトマス紙を持ち行くべし)。

〔注〕 水素は鹽素中にては青白色の焰を揚げて燃焼を持續す。之に依りて燃焼には必ずしも酸素の必要ならざるを知るべし。鹽素は水素と化合して鹽化水素を生ずるを以て



壺口より鹽化水素の白煙を見る

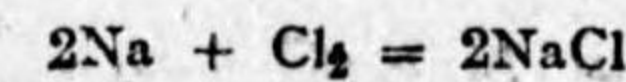
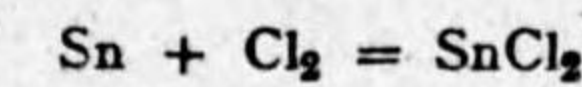
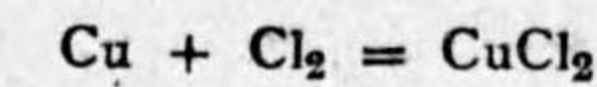
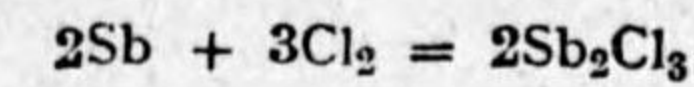
べく、又リトマス紙の赤變によりても知るを得べし。



第3圖 鹽素の實驗

(3) 金屬との化合 粉末アンチモンの約 1cc を乾きたる試験管に取り、之を小焰上にて少しく温めたるものを少量宛第三の集氣壺中に落下せしめよ。

〔注〕 鹽素は金屬元素と劇しく化合して鹽化物を作る性あり。アンチモンの外銅箔、鉛箔、ナトリウム等と化合せしむるも可なり。一般に少しく温めたるものがよく化合す。



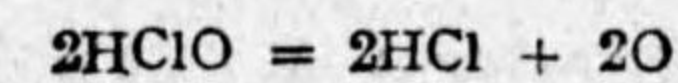
(4) 漂白作用 第四の集氣壺には綠葉、草花、新しくインキにて文字を書きたる紙片等を投入して褪色の有様を観察すべし。

(注意)

(1) 鹽素の漂白には水分を必要とすべければ水分の少きものは少しく濕ほすべし。

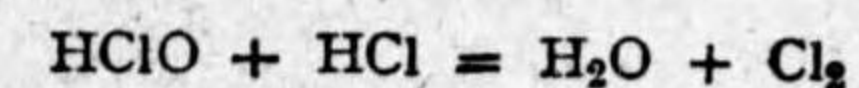
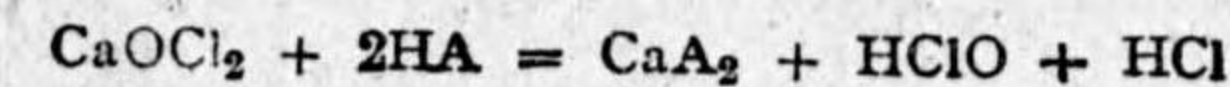
(2) 黄色の草花又は乾燥せるインキの文字等は漂白著しからず。

〔注〕 鹽素の漂白作用は次式によりて生ずる發生機の酸素の酸化作用に基づく



(5) 漂白粉 集氣壺の底に漂白粉數匙を入れ、稀鹽酸を滴下して鹽素を發生せしめ、壺に充ちたるとき濾紙にテレピン油を濕ほして投入し、變化を観察せよ。

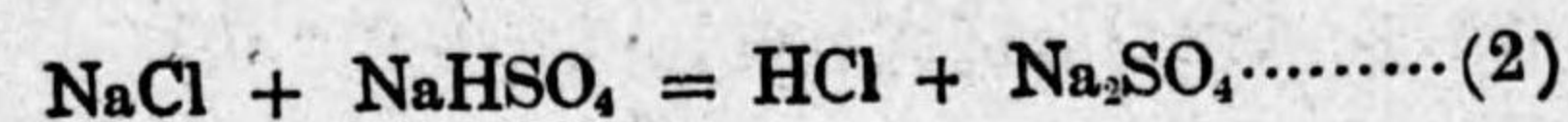
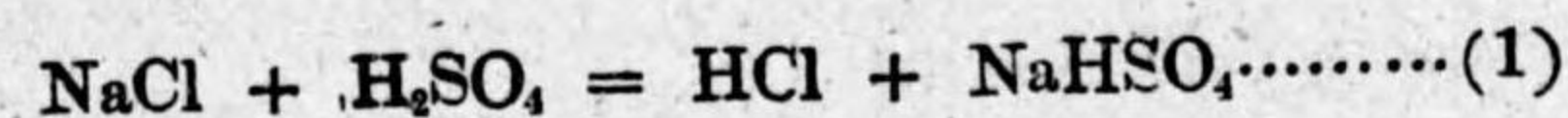
〔注〕 漂白粉は鹽酸に限らず、醋酸の如き弱酸にても或は炭酸にても分解せらる。今酸を一般に HA にて表せば其の分解は次の如し。



漂白粉の漂白作用はこの鹽素の作用に因る。

4. 鹽化水素

〔I〕概説 鹽化水素は工業的にも、また實驗室に於ても食鹽と硫酸とより之を製す。兩者の混合物を加熱するときは其の溫度によりて次の二段の反應をなす。



第一反應は低温にて起れども第二反應は高温(300°以上)を要するを以て普通實驗室にては第一反應のみに止む。

原料に粗製食鹽及び濃硫酸を使用するときは泡立つ故等量の水を以て稀釋せる稀硫酸を使用すべし。

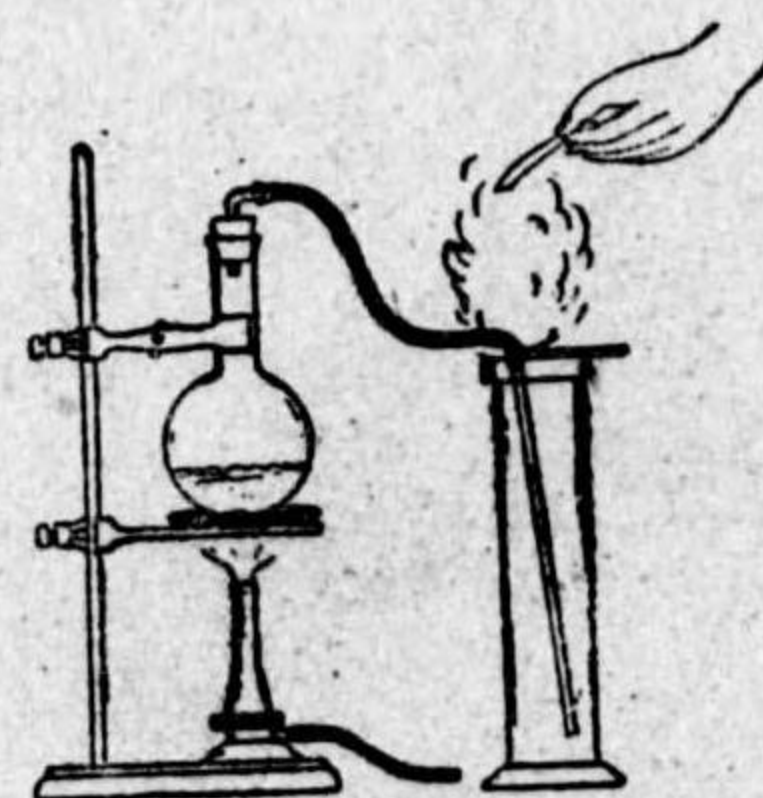
この方法に依りて得らるゝ鹽化水素中には窒素、鹽素及び水等が不純物として混在す。水分は濃硫酸によりて除き得。

鹽化水素は此の外になほ濃鹽酸を加熱して(之に濃硫酸を滴下しつゝ行へば一層可)便利に發生するを得べし。

〔II〕製法

(1) 装置 容量 300~500cc 入の丸底フラスコ、漏斗管及び導管を用ひて第 34 圖の如き装置をなせ。

(2) 發生 捕集 フラスコ内には 20g の粗製食鹽を入れ、漏斗管を通じて之を覆ふに足る程の冷稀硫酸(水一部、濃硫酸一部)を注加し、石綿付の金網又は砂皿上にて穩かに



第39圖 鹽化水素の製取

熱し、發生する鹽化水素を下方置換によりて3本の集氣壺に捕集すべし。

(注意)

(1) 稀硫酸は初めに作り冷却し置くべし。

(2) 鹽化水素は極めて水に溶け易ければ水上にて捕集するを得ず。又之に用ふる集氣壺は豫め十分乾燥せるものたるべし。

(3) 鹽化水素の充ちたることを知る方法はその口邊にて青色リトマス紙の赤變、燭火の消滅、白煙の上昇等による。白煙は鹽化水素が空氣中の水蒸氣中に溶け沸點の高き液體に變るため一時凝縮するによる。

(2) 鹽酸 集氣壺に捕集せる後は導管の先に漏斗を附し、ビーカーに 50 cc の水を入れ、その開端が僅かに水に接する位置となして鹽化水素を水に溶解せしめて鹽酸を作れ。

〔III〕性質

(1) 燭火 第一の集氣壺には燭火を下し見よ。

(2) 水に溶解 第二の集氣壺は蓋をなしたるまゝ水中に倒立し、蓋を去りて鹽化水素が水に溶解する様を見よ。

〔註〕 鹽化水素の溶解度(容積にて)

0°	5°	10°	15°	20°	30°	40°	50°
506	490	474	457	442	412	386	362

(3) アムモニアとの反應 100cc の濃アムモニア水を小圓錐フラスコに取り導管付の栓を施して穩かに熱し、發生するアムモニア瓦斯を乾きたる集氣壺に集め、この上に第三の集氣壺を倒に重ね合せた後蓋を去り、兩氣體の反應の有様を觀察すべし。

〔註〕 鹽化水素とアムモニアとの反應



NH_4Cl は固體なるを以て壺内の壓力は減少すべし。

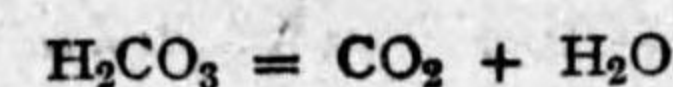
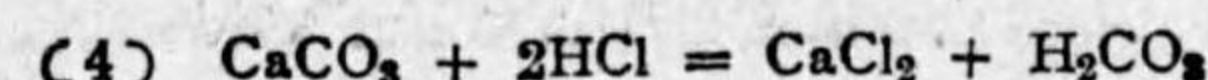
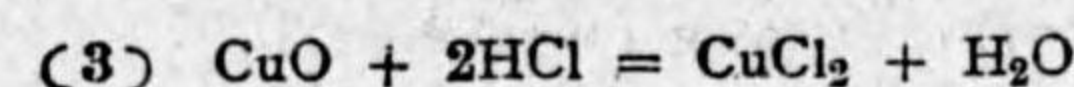
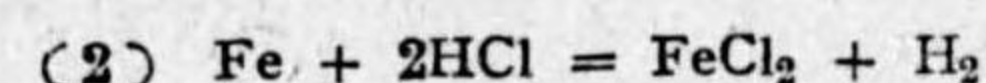
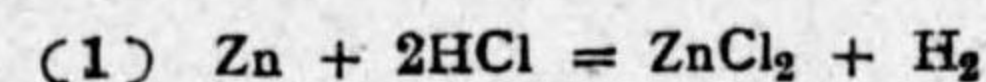
(4) 鹽酸 製法(3)にて得たる鹽化水素の水溶液(鹽酸)を4本の試験管に分ち夫々に亜鉛、鐵、酸化銅、大理石の一塊を投入し、其の變化を観察せよ。

〔註〕 純鹽酸は無色なれども粗製鹽酸は鐵、砒素等の不純物を含み黄色乃至赤色を呈することあり。純濃鹽酸と稱するものは38%の水溶液にして比重1.19なり。

鹽酸は水溶液にては次の如く解離し強き酸性を呈す。最も強き酸の一なり。

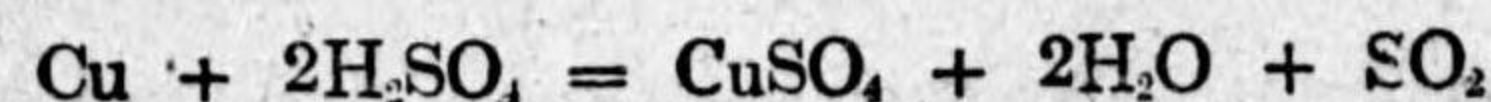


亜鉛、鐵等の金屬を溶解して水素を發生せしめ、金屬の酸化物(鹽基性なれば)を溶解し、鹽類を分解して其酸を遊離せしむる等酸としての一般的反應を呈す。



5. 無水亞硫酸

〔I〕 概説 無水亞硫酸は硫酸の原料として極めて重要なものなり。工業的には硫黄又は硫化金屬〔主として黃鐵礦(FeS_2)、黃銅礦(CuFeS_2)、閃亞鉛礦(ZnS)〕を空氣を通じつゝ燃焼せしめて製すれども、實驗室に於ては銅に濃硫酸を加へ、之を加熱して發生せしむるが便なり。

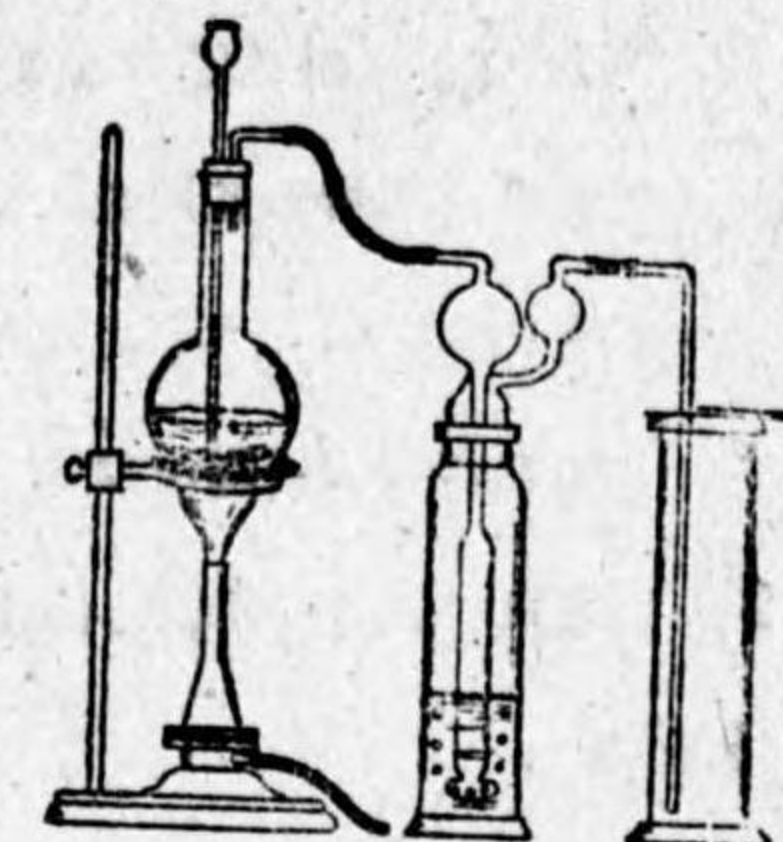


斯くして得らるゝ亞硫酸瓦斯は窒素、酸素、水蒸氣等を混ず。

乾燥せるものを得んとせば濃硫酸にて洗滌すべし。

〔II〕 製法

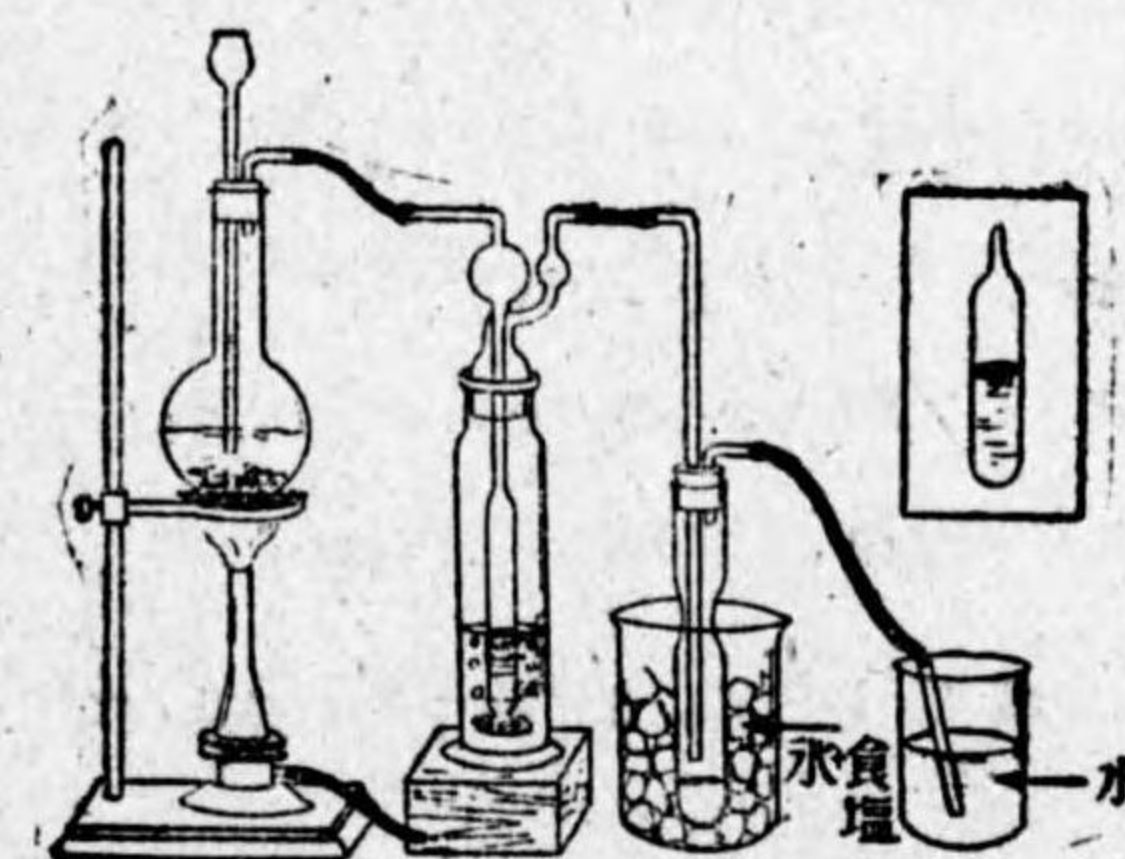
(1) 装置 容量300~500ccの丸底フラスコ、漏斗管及び導管を以て第35圖の如き瓦斯發生装置を作り、その端を濃硫酸を盛れる瓦斯洗滌罐に連ねよ。



第40圖 亞硫酸瓦斯の製法

(2) 發生 捕集 銅屑15gをフラスコに入れ漏斗管より濃硫酸を注ぎ石綿付の金網上にて加熱して沸騰するに至らしめ、發生する氣體を下方置換により4本の乾きたる集氣罎に捕集せよ。

〔注意〕 本實驗は通風室又は風通しよき室にて行ふべし。



第41圖 亞硫酸瓦斯の液化

〔II〕 性質

(1) 液化 集氣罎への捕集終りたるときは、豫め第36圖の如き装置を準備し置き、液化管をビーカーに入れ、外部より成る可く細かく碎きたる氷と食鹽との混合物(3:1)にて冷却し、逸出する氣體は50ccの水を入れたる圓錐フラスコ内に導き之に溶解せしむべし。時々冷却管を出して液化の様態を検し、液體の量2~5ccに達せば瓦斯の送通を止め、導管を抜き去り熔封せよ。

〔註〕 1. 亞硫酸瓦斯は一氣壓の下にては -8° に冷却せば液化す。

2. 液化管の作り方、肉厚の試験管を取り中央部をブンセン燈にて廻轉しつつ熱し、軟化せる時外に出して導管がゆるやかに入る位の太きとなすべし。

3. 封じ方 液化管の太き部分は寒劑中に置き、封ぜんとする部分の水分を拭去り、輔燈の瓦斯を加減して焰を細くしてその部を熱し、軟かくなりたるとき引きて切るべし。なほその儘にては尖端が残るのみならず薄肉なれば更に焰を當てて鈍端になすと共に厚肉にすべし。

(2) 燭火 上に捕集し置きたる集氣壺の第一に燭火を下し支燃性の有無を検せ。

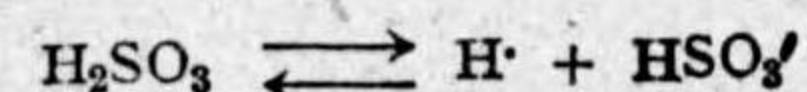
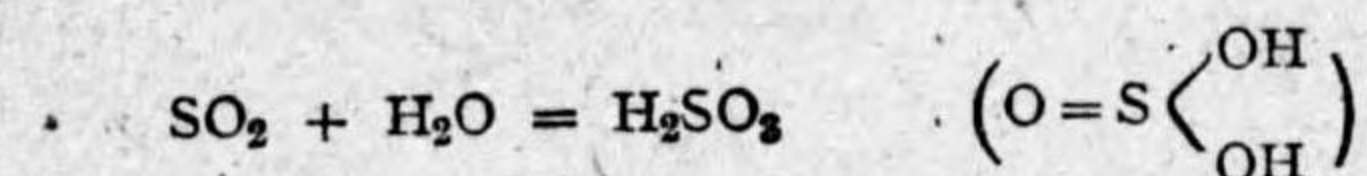
(3) 水に溶解 第二の集氣壺は蓋を施したるまゝ水中に倒立して蓋を去り、水に溶解する様を觀察すべし。

後に壺内の水に青色リトマス紙を漬けて見よ。

【註】 1. SO_2 の水に対する溶解度 (容積)

0°	5°	10°	15°	20°	30°	
80	67	56	47	40	27	(容)

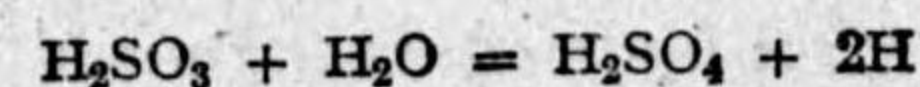
2. SO_2 は水に溶解して H_2SO_3 (亞硫酸) を生ず。之は次の如く解離して酸性を呈す。



(4) 漂白作用 第三の集氣壺には草花、インキにて書きたる紙片等を投入し、蓋を施して暫く放置し褪色の様を觀察すべし。褪色後是等を稀硝酸中に浸して見よ。

【註】 1. 漂白せんとするものは水分の存在を必要とす。

2. 前實驗にて生じたる亞硫酸は不安定にして酸化劑又は空氣中の酸素によりて容易に酸化せられて硫酸に變ず。



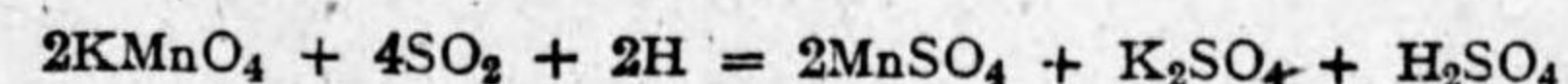
この發生機の水素が色素を還元することによりて漂白作用を呈す。斯様にして漂白せられたる物質は長日月の間には空氣中の酸素によりて酸化せら

れて復色す。稀硝酸に浸せば一層速かなり。

(5) 還元作用 2本の試験管にそれぞれ極少量の澱粉に沃度丁幾を加へたる藍色液及び過マンガン酸加里の稀薄溶液を取り、之に上に得たる亞硫酸の水溶液を滴下し褪色することを試みよ。

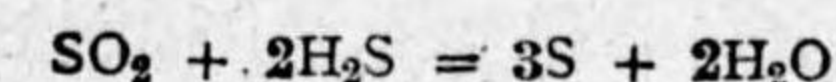
【註】 1. 沃素は發生機の水素の作用を受け還元せられて沃化沃素 $[\text{HI}]$ となるを以て藍色は消失す。

2. 過マンガン酸加里は發生機の水素及び亞硫酸瓦斯の作用を受け、次の如く酸化するを以て其の色は消失す。



(6) 硫黃の生成 第四の集氣壺は硫化水素を充たしたる同大の集氣壺と口を合せて重ね、蓋を去りて變化を見よ。

【註】 1. 亞硫酸瓦斯及び硫化水素は次の如く相反應して硫黃を析出すべし。



2. 硫化水素の發生法 200cc 入の圓錐フラスコに 20g の硫化鐵を入れ、之に稀鹽酸 (濃鹽酸を3倍程に稀釋) 30cc を注ぎ、發生する氣體を導管付の栓を施して集氣壺に捕集すべし (下方置換)。集氣壺に充ちたることを檢するには醋酸鉛の溶液にて濕ぼしたる濾紙を用ふるが便なり。即ち之が硫化水素に觸るときは黒變する事によりて知るを得べし。

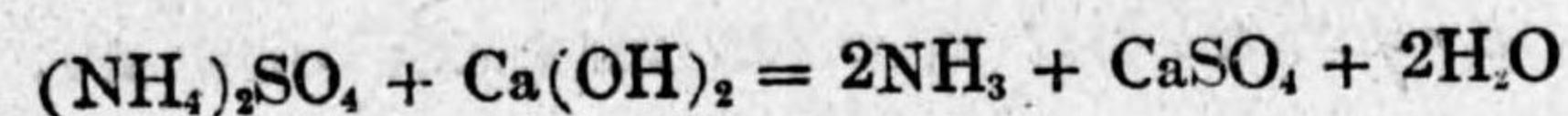
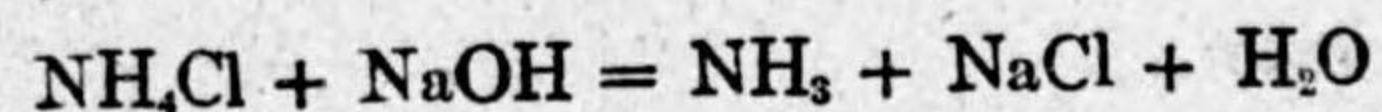
(7) 硫酸銅 瓦斯發生裝置の冷却せるとき之に 100cc の水を加へて濾過し、濾液に鐵釘を投じて銅の附着を檢したる後、濾液を砂皿上にて蒸發し、濃厚となりたる時放置して硫酸銅の結晶を採取せよ。

【註】 硫酸銅の溶解度

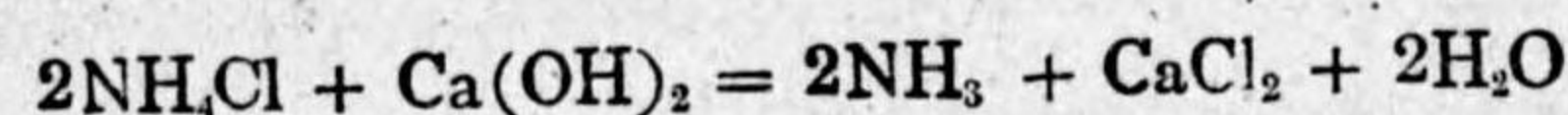
0°	10°	20°	30°	50°	100°
15.5	19.1	22.0	25.5	33.6	73.5

6. アムモニア

[I] 概説 アムモニアの一般的の製法はアムモニウム鹽をアルカリにて分解するにあり。例へば



其の中實驗室にて最も普通に行はるゝは鹽化アムモニウムを消石灰にて分解する方法なり。



この際若し生石灰を使用せば發生する水の量を減じ得。

其の他簡易にアムモニアを得るにはアムモニア水を加熱す。また工業的にはハーバー法により窒素と水素とより合成せらる。

[II] 製法

(1) 装置 300~500cc 入の丸底フラスコ、コルク栓及び硝子曲管を以て

第 37 圖の如き装置を作り、

フラスコ内には鹽化アムモ

ニウム(礬砂) 10g と消石灰

20g との混合物を入れよ。

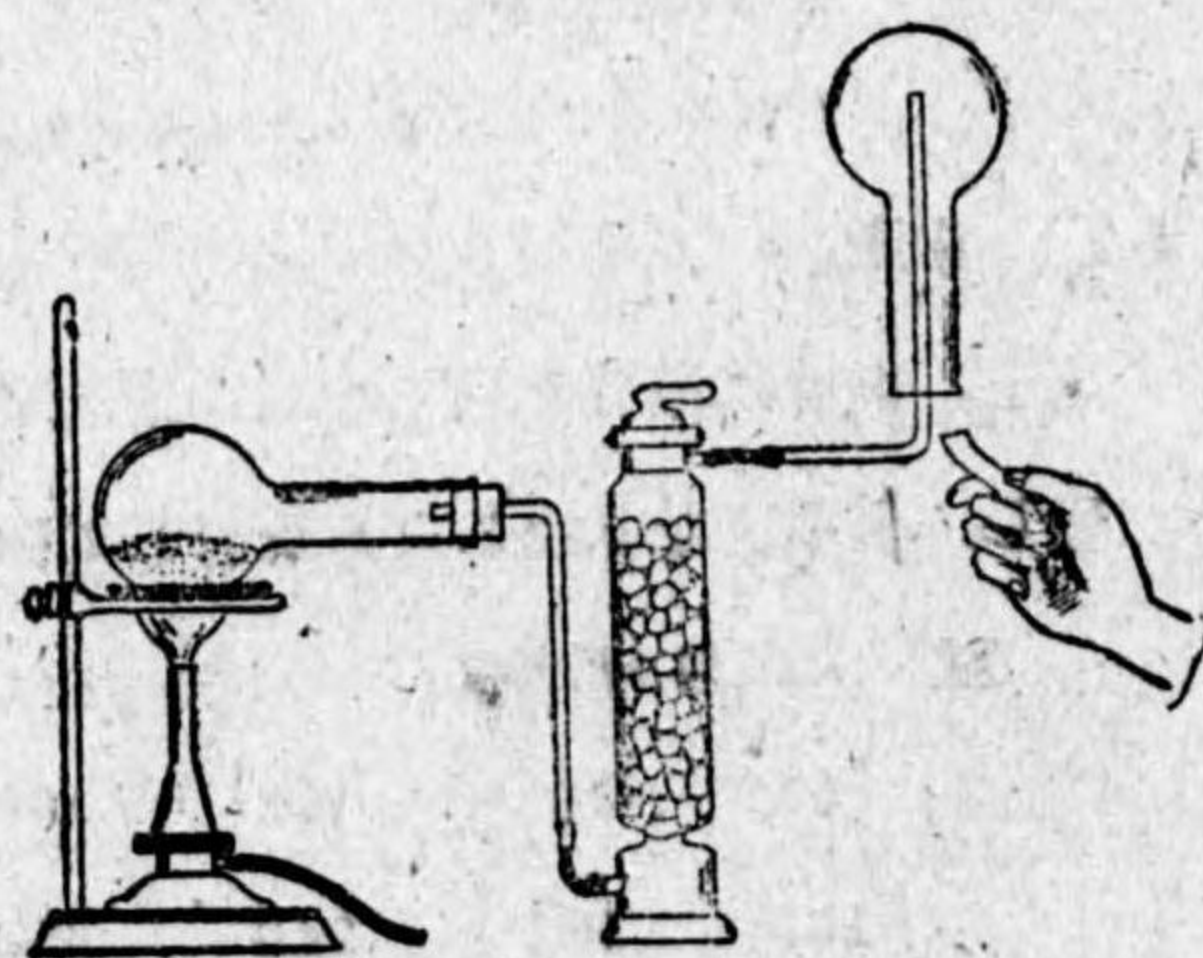
また生石灰を詰めたる瓦斯

乾燥塔を作り、發生器に連

絡せしめよ。

(2) 捕集 フラスコを下方

より徐々に熱して發生するアムモニアの氣體を上方置換によりて2本の



第37圖 アムモニアの製取

集氣圓筒及び一つの乾きたる丸底フラスコに捕集せよ。



第43圖 アムモニアの水に溶解することによりて生ずる噴水

[註] 1. アムモニアの空氣に對する比重は 0.5971 なり。

2. 上の装置に於てはアムモニアと同時に發生する水蒸氣が集氣圓筒中に來り、之が凝縮するときアムモニアがその水滴中に溶解し不結果を來す虞あり。之を除くには一旦生石灰を充たしたる圓筒を通過せしむれば可なり。この際乾燥劑として鹽化カルシウムはアムモニアと化合して $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ なる化合物を作るを以て使用するを得ず。

3. 同時に發生する水蒸氣が發生器の冷却部に凝縮し器壁に滑りて流下し、過熱部に至りてフラスコを破壊することあり。注意を要す。

4. アムモニアを捕集する場合は十分乾燥したるものたるべし。

[II] 性質

(1) 検出 アムモニア臭のする附近に濃鹽酸にて濕ぼしたる硝子棒を持參し、 NH_4Cl の生成によるアムモニアの檢出を試みよ。

(2) 燭火 第一の集氣圓筒を倒に保ち、その口に燭火を近づけアムモニアの燃焼を試みよ。

(3) 溶解 第二の集氣圓筒はこれを水槽中の水に倒立せしめて蓋を去り水に溶解する様を觀察せよ。

[註] アムモニアの溶解度 (容積)

0°	8°	16°	24°
1176	947	775	639

(4) 噴水 アムモニアを充たしたるフラスコには第 38 圖の如き一端を細管とせる硝子管を貫きたるゴム栓を施し、他端を赤色リトマスにて着色したる水 500cc を有するビーカー中に挿入し、一旦引出して其端を吹きて 1~2 滴の液をフラスコに入れたる後再びビーカー中に倒立せよ。

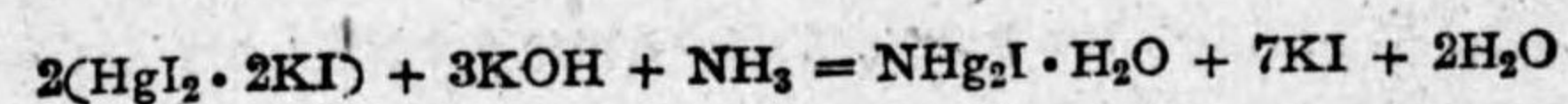
見事なる變色の噴水を現出すべし。

(注意)

使用するフラスコは必ず丸底たるべし。平底フラスコを用ふれば高度の真空となれるとき往々にして破壊することあり。

(5) **ネスレル試薬** (3)に於て得たるアムモニウム水を試験管に取り、之にネスレル試薬の數滴を加へ反應を観察せよ。

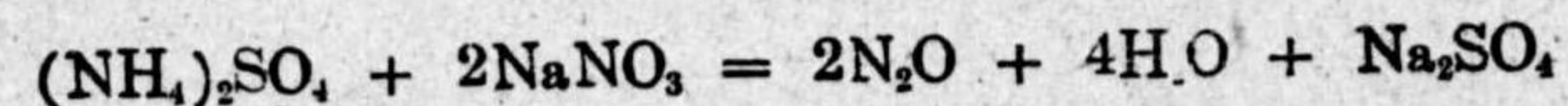
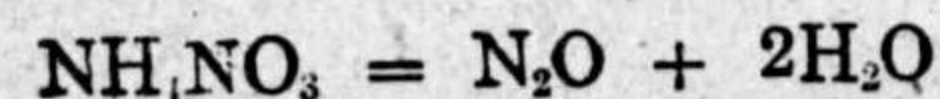
〔註〕ネスレル試薬は鹽化第二水銀の水溶液に沃化加里の水溶液を一旦生ずる赤色の沈澱(沃化第二水銀)が再び溶解する迄加へ、之に苛性加里を加へたるものにして、その成分は沃化第二水銀加里のアルカリ性溶液なり。之がアムモニウム又はアムモニウム鹽により生ずる赤色沈澱は沃化第二水銀アムモニウムなり。



7. 亞酸化窒素

〔1〕 **概説** 亞酸化窒素は一名笑氣とも呼ばる。これ此の氣體は麻醉性を有し、之を吸入するときは顔面の筋肉に痙攣を起し、恰も笑ふが如き相貌を呈するが爲なり。

この氣體を製するには硝酸アムモニウムを熱するか又はこの代りに硫酸アムモニウムと硝酸ナトリウムとの混合物を熱すべし。



なほ此の氣體は冷水には溶解し易きを以て温水を用ひ之と置換して捕集すべし。

〔II〕 製法

(1) **装置** 3005~00cc 入の丸底フラスコ及び導管付の栓を以て瓦斯發

生装置を作り、フラスコ内には 30g の硝酸アムモニウムを入れるべし。

(2) **發生** フラスコを砂皿上にて徐々に熱せよ。然るときは硝酸アムモニウムは先づ熔融し、次に分解して亞酸化窒素を發生すべし。

(3) **捕集** 一方水槽に 40°~50°の温水を盛り、發生する亞酸化窒素をこの中に導きて温水と置換して酸素の如く捕集すべし。かくして3本の集氣壺に捕集せよ。

〔III〕 性質

(1) **臭氣 溶解度** 第一の集氣壺には約半容積の冷水を加へつゝ臭氣を検せ。後蓋を施して十分振盪し蓋と壺口との接觸部に於て空氣の侵入する有様を観察すべし。

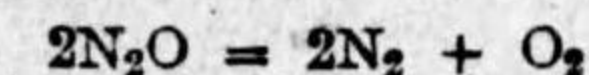
〔註〕亞酸化窒素の溶解度(容)

0°	5°	10°	15°	20°	25°
1.3052	1.0952	0.9196	0.7778	0.6700	0.5962

(2) **支燃性** 第二の集氣壺の蓋を去り、マッチの餘燼を挿入するときは再び點火することを確めたる後、點火したる蠟燭を下せ。空氣中に於けるよりも烈しく燃ゆること恰も酸素中に於けるが如くなるべし。

〔註〕1. 亞酸化窒素の比重(空氣=1)は 1.528 なれば集氣壺は上向として實驗を行ふべし。

2. 亞酸化窒素は熱によりて容易に次の如く分解す。

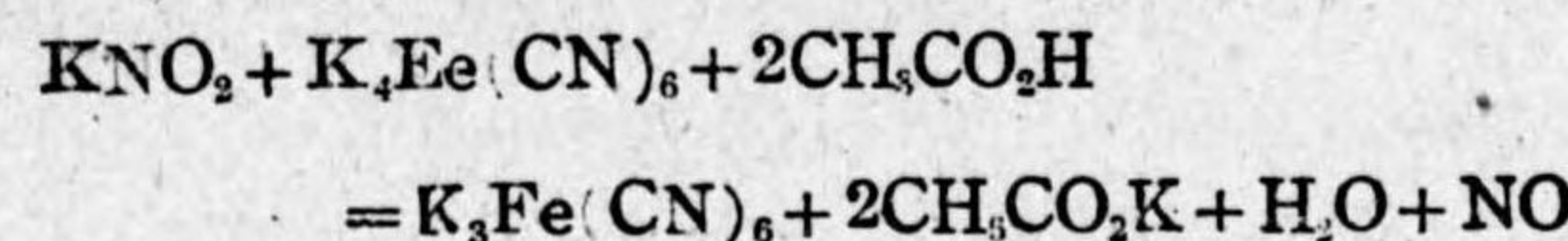


(2) **酸素との區別** 一本の集氣壺に酸化窒素を捕集し(實驗8)、之と第三の集氣壺との口を合せて重ね、蓋を引去りて兩氣體の混合する附近に於ける變化を観察せよ。

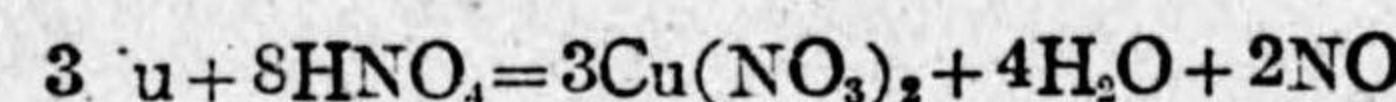
〔註〕酸化窒素は亞酸化窒素と混ずるも褐色の過酸化窒素を生ぜざれども、酸素に遇ふときは過酸化窒素を生ず。

8. 一酸化窒素・過酸化窒素

〔I〕 概説 純粹なる一酸化窒素を得るには亞硝酸加里と黃血鹽との混合液を醋酸中に滴下して得らる。

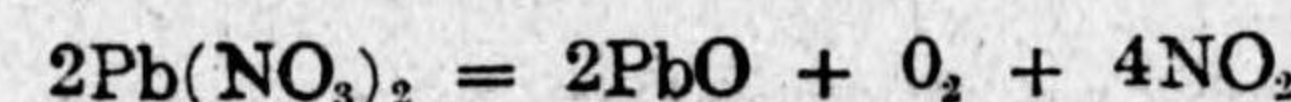


然れども實驗室にては銅屑に稍濃厚なる(約35%)硝酸を加へて之を製す。

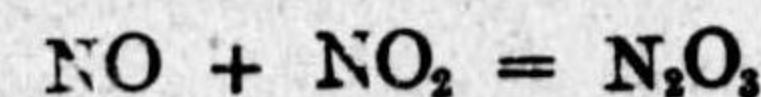


發生する一酸化窒素は器内に存する空氣中の酸素と化合して直に赤褐色の過酸化窒素(NO_2)となるを以て水槽中にて水と置換して捕集す。然るときは過酸化窒素は殆んど全部水に溶け去るが故に集氣壺中には無色の一酸化窒素のみを集め得べし。

又純粹なる過酸化窒素は固體の硝酸鉛を熱するとき發生す。



これを氷と食鹽を以て冷却するときは 0° に於て黄色の液として得らる。若し銅に硝酸を注いで生ずる一酸化窒素及び過酸化窒素の混合氣體を冷却するときは兩者が化合して生ずる三酸化窒素(N_2O_5)の深青色の液體が得らる。



〔II〕 製取

(1) 装置 瓦斯發生器は第35圖の如き装置を用ふべし。フラスコの壁に沿うて30gの銅屑を入れ、栓を施して漏斗管よりその下端に達する

まで水を加へよ(漏斗管を深く挿入し成る可く少量の水にて足る如くすべし)。また氣體誘導管の端は水槽中にあらしめよ。

(2) 發生 捕集 漏斗管を通じ略ぼ水と同量の濃硝酸を徐々に加へよ。銅と硝酸との反應は最初は緩徐なれども一旦生起せば旺盛となるを認むべし。此の際氣體の發生激烈に過ぎざる様硝酸の注加を加減すべし。發生する氣體は水と置換して3本の集氣壺に集めたる後、空氣中にて下方置換により一個の乾きたるフラスコに捕集せよ。フラスコには密栓を施せ。

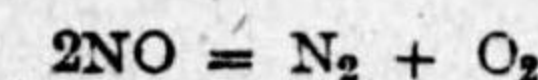
〔註〕 銅と硝酸との反應はその生成物なる過酸化窒素の接觸作用によりて若しく促進せらる。故に最初反應は遅々たれども一旦この氣體が生じ、これが硝酸に溶解するときは俄に旺盛となる。使用する硝酸中に既に分解生成物なる NO_2 を溶解して着色せるものは初より盛んに反應を起す。

〔III〕 性質

(1) 燭火 第一の集氣壺には燭火を下し見よ。此の溫度にては一酸化窒素を分解するに至らずして焰は消滅す。而して集氣壺の口邊よりは赤褐色の過酸化窒素が立昇るを見るべし。

(2) 黃磷 黃磷の小片を燃焼匙に取り(實驗1参照)、熱したる針金を觸れて之に點火し、第二の集氣壺中に下せ。然るときは空氣中よりも熾んに燃焼するを見るべし。

〔註〕 一酸化窒素は 500° 位にては認め得る程の分解を起さざれども黃磷の燃焼の如き高溫度に於ては分解して酸素と窒素となる。



故に黃磷は酸素中に於けるが如く燃焼を持続す。

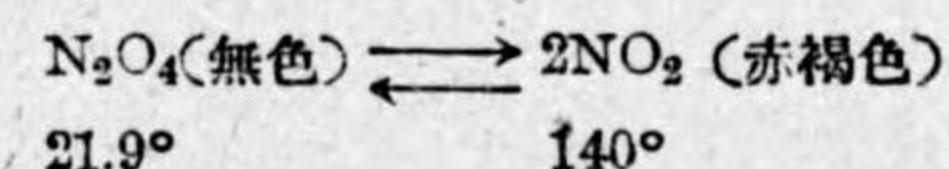
(3) 溶解 1gの硫酸第一鐵を20ccの水に溶解し、この溶液を第三の集氣壺に加へ、蓋を施して強く振盪し變化を観察せよ。一酸化窒素は硫酸第一鐵溶液に溶解するを以て蓋と口との接觸部に於て空氣の侵入を見る

べく、溶液は暗褐色に變ずべし。

〔註〕一酸化窒素が硫酸第一鐵の溶液に溶解するのは第一鐵イオン(Fe²⁺)と化合して Fe(NO)₂⁺ の如き不安定なるイオンを生ずるに因る。

(4) 熱解離 フラスコ内の氣體は一酸化窒素が空氣中の酸素によりて酸化せられて過酸化窒素に變じ、爲めに赤褐色を呈し居るべし。これを焰上に持ってきて徐々に加熱し色の變化を觀察せよ。色は次第に濃厚となるを認むべし。また之を水に浸して冷却するとき色は漸次薄らぐを見るべし。

〔註〕過酸化窒素は低温にては N₂O₄ の組成を有し、高温に於ては分解して NO₂ の組成のものに變ず。而してこの變化は全く可逆的に行はる。即ち次の如し。



21.9° 以下にては全部が N₂O₄ となり、140° 以上にては全部が NO₂ となるその中間の温度にては兩者の混合物なり。

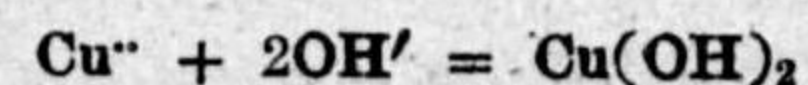
(5) 硝酸銅 瓦斯發生器内の青色の溶液を蒸發皿に移し(浮游物あらば一度濾過し)、砂皿上にて徐々に加熱して過剰の硝酸を驅逐すると共に濃縮したる後、液を放置して硝酸銅の結晶を析出せしめ之を採取せよ。

〔注意〕

- (1) 銅屑は水洗して貯へ再び使用に供すべし。
- (2) 硝酸の蒸發完了は NO₂ 氣體の發生の終止によりて知らる。
- (3) この蒸發は通風室内にて行ふべし。

(6) 銅イオン 硝酸銅の溶液を 2 本の試験管に取り、その各々に苛性曹達液及びアムモニア水を徐々に加へ變化を觀察すべし。

〔註〕銅イオンはアルカリによりて共に白色の水酸化銅の沈澱を生ず。

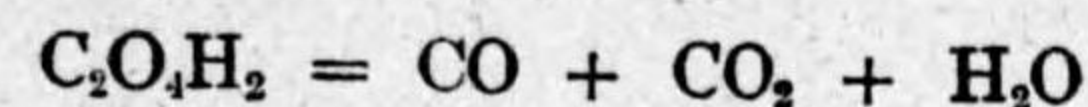


之は過量のアムモニアには再び溶解して深青色の液となる。



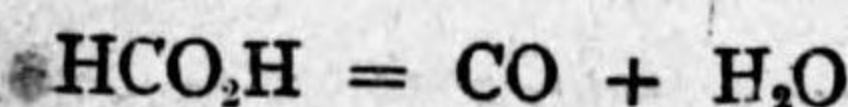
9. 一酸化炭素

〔I〕 概説 實驗室に於て一酸化炭素を製するには通常蓴酸を濃硫酸と共に熱す。

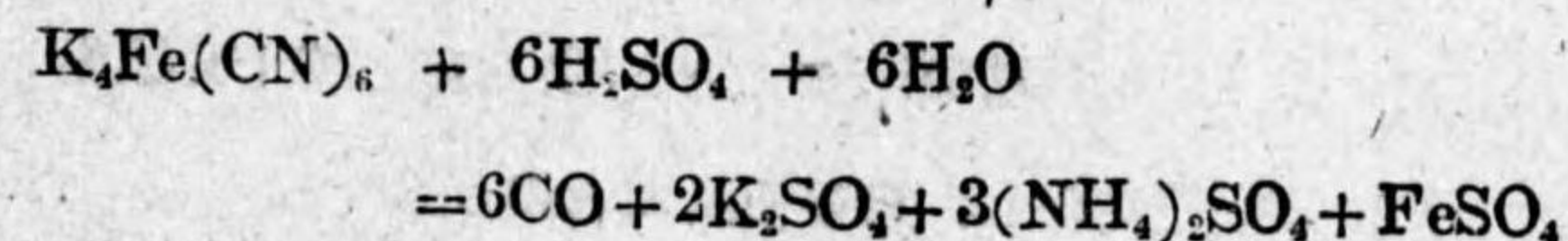


此の際一酸化炭素と共に炭酸瓦斯をも生ずるを以てこの混合氣體を苛性アルカリに通じて炭酸瓦斯を吸収せしむるを要す。

純粹に一酸化炭素のみを得るには蓴酸の代りに蟻酸を用ふれば可なり。



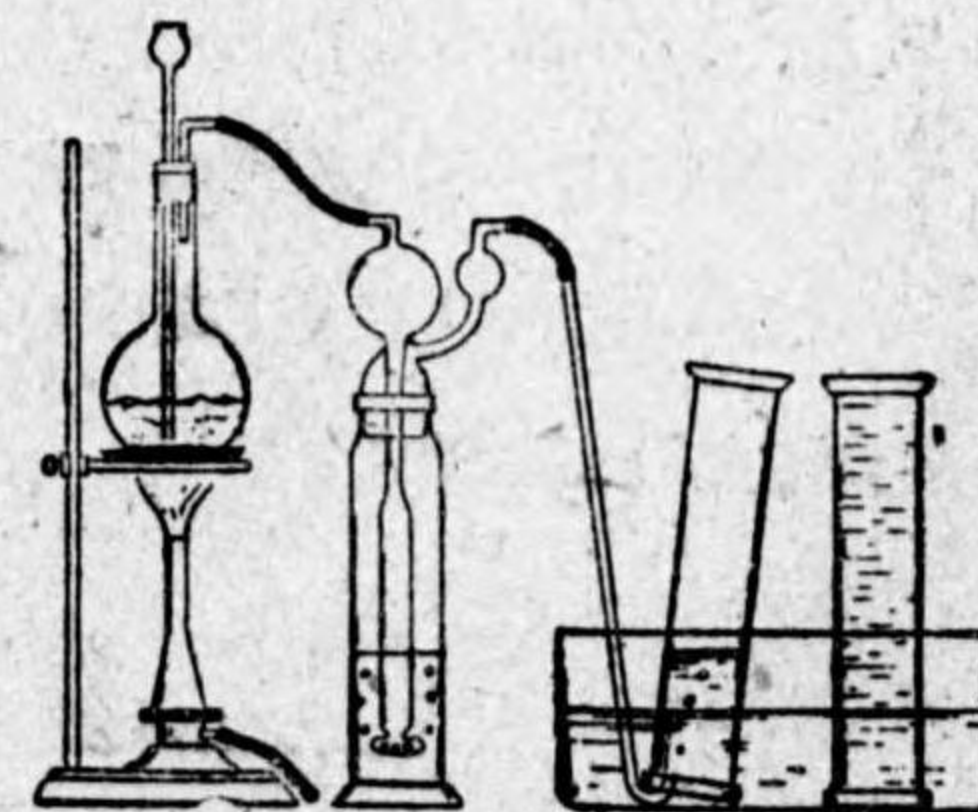
又黄血鹽と硫酸とを熱しても得らる。



〔II〕 製取

(1) 装置 300~500ccの丸底フラスコ、漏斗管、瓦斯洗滌壺及び導管を以て第39圖の如き装置を作れ。

(2) 發生 捕集 20gの蓴酸をフラスコに入れ、漏斗管より 60ccの濃硫酸を注加して徐々に加熱せよ。



第44圖 一酸化炭素の製取

洗滌壺の中には 30% の濃苛性曹達溶液を約 6cm の深さに容れ置き、發生する一酸化炭素と炭酸瓦斯との混合氣體を之に通じて洗滌、吸収せ

しめたる後、水上置換法によりて2本の集気罎に捕集せよ。

(注意)

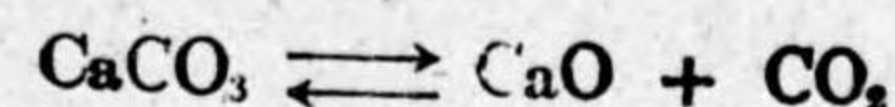
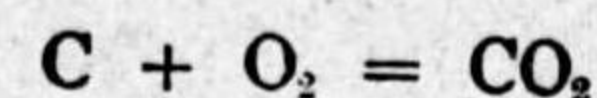
- (1) 加熱前各部が気密なるか否かを検すべし。
- (2) 一酸化炭素と空気との混合気は爆発性なれば注意を要す。
- (3) 加熱が強烈に過ぐるときは氣體の發生急激にして炭酸瓦斯の除去十分ならざる虞あれば加熱には注意を要す。
- (4) 捕集後は直に火を去り、氣體を室内に放散せしめざるやうにすべし。また洗滌罎内に氣體の發生止むと同時にフラスコと洗滌罎との接続を断ちて逆流を防ぐべし。

[III] 性質

- (1) 可燃性 第一の集気罎の口を上向となし、蓋を去ると共に焰を近づけよ。青焰を揚げて燃焼すべし。燃焼後石灰水を入れて振盪せよ。
- (2) 石灰水との反應 第二の集気罎にも同様に石灰水を加へて振盪し、白濁の生否を検せ。若し白濁せば炭酸瓦斯の除去不十分に因るものなれば更に 80cc 許りの苛性曹達溶液を加へ、蓋を施して十分振盪し、然る後水中にて他の集気罎に移し、再び石灰水との反應を試みよ。白濁せざることを確めたる後は點火燃焼すべし。
- (3) 蟻酸より一酸化炭素の發生 試験管に 5cc の蟻酸を入れ、之に等量の濃硫酸を加へて振盪しながら加熱し、發生する氣體に點火せよ。焰の色を前者と比較せよ。

10. 炭酸瓦斯

[I] 概説 炭酸瓦斯は一般に炭素化合物の燃焼、炭酸鹽又は重炭酸鹽の熱による分解等によりて生ず。その中工業的には(1)炭素(コークス)の燃焼、(2)石灰石の加熱による方法が用ひられ



實驗室に於ては炭酸鹽の酸による分解、就中大理石に稀鹽酸を作用せしむる方法が最も便利なり。



[II] 製取

- (1) 装置 500cc の平底フラスコ(又は圓錐フラスコ)、分別漏斗、導管を以て瓦斯發生装置を作れ。

(注意)

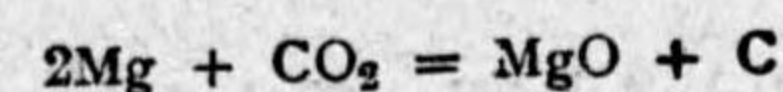
- (1) 鹽酸の氣體及び飛沫を防ぐために發生する氣體を水を入れたる瓦斯洗滌罎に通じて一度洗滌すれば一層良好なり。
 - (2) 分別漏斗の代りに安全漏斗にても宜し。
 - (3) 装置は嚴密に氣密なるを要せず。
- (2) 發生 捕集 大理石の碎片 20~50g をフラスコに入れ(器底を破壊せざるやう器壁に沿うて入るべし)、分別漏斗には約倍量の水を以て稀釋せる稀鹽酸 80cc を入れ、一回に 10cc 許宛注加し、發生する炭酸瓦斯を下方置換により3本の集気罎に捕集せよ。

[III] 性質

- (1) 不燃性 短き蠟燭に點火して稍大なるビーカー中に立て、之に第一罎の炭酸瓦斯を注ぎ込め。燭火は消滅すべし。
- (2) マグネシウムによる分解 長さ 15cm 許のマグネシウム紐を取り、錫紙にてその表面の銹を除き、之に點火して第二罎中に挿入せよ。マグネシウムは燃焼を繼續すべし。この燃焼生成物の表面又は立昇る白煙中に黑色物質を認むべし。

(註) 多くの物質は炭酸瓦斯を分解してその中の酸素を得て燃焼を持續するこ

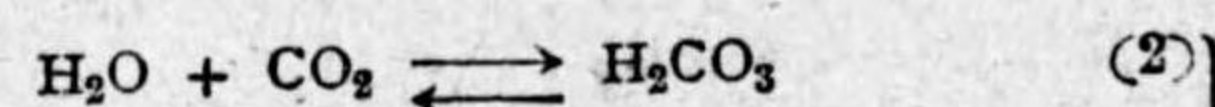
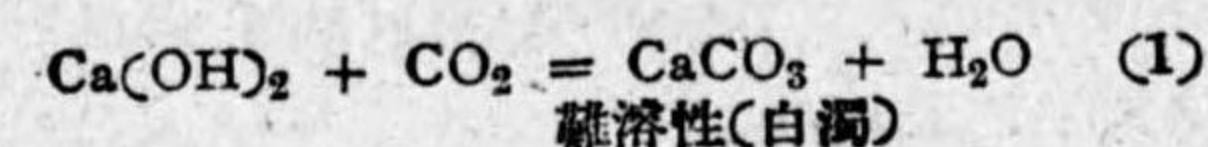
と能はざれどもマグネシウムはその燃焼に當りて多量の熱を發生し高温となるを以てよく之を分解するを得るなり。



燃焼の際生ずる黒色物質は遊離せらるゝ炭素なり。

(3) 石灰水との反應 小なる圓錐フラスコに 30cc の石灰水を取り、瓦斯發生器の導管を之に挿入し、鹽酸を追加して炭酸瓦斯を發生せしめ、石灰水に送通すべし。白濁を生ぜし後も引續き永く送通すれば液は再び澄明となるべし。この時送通を止め、金網上にて穩かに熱せば、液中より氣體(炭酸瓦斯)を發生すると同時に液は再び濁るを見るべし。

【註】 炭酸瓦斯を石灰水に通ずれば次の反應が順次に起る。



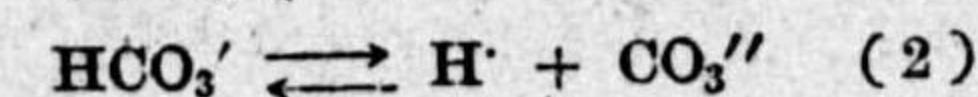
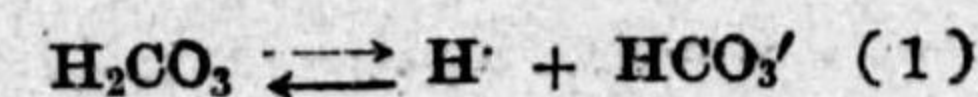
一旦澄明になりたる液を加熱するときは(3)、(2)式に於て逆反應が進行するを以て白濁を生ずるなり。

(4) 水溶液 上に用ひたる圓錐フラスコに 50cc の水を入れ之に 1 分間炭酸瓦斯を送通して飽和せしめ、得たる液につき味及び試験紙に對する反應を試みよ。

【註】 1. CO_2 の水に對する溶解度

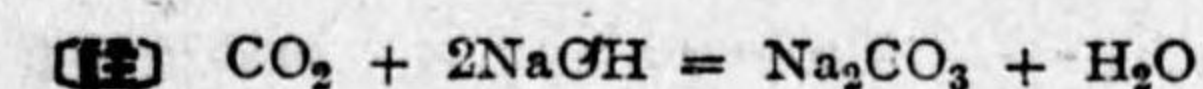
0°	5°	10°	15°	20°	25°	(容)
1.797	1.450	1.185	1.002	0.904	0.759	

2. 炭酸の電離



(5) アルカリ可溶性 第三の集氣壺には 30cc の 10% 苛性曹達溶液を

加へ蓋を施して十分振盪し壺口と蓋との接合部の模様を觀察したる後水中に於て蓋を去れば、水は殆んど炭酸瓦斯の占めし容積だけ浸入すべし。



(6) 卵殻 貝殻 卵殻及び貝殻の破片に稀鹽酸を注ぎ、炭酸瓦斯の發生するところを試験管にて試みよ。

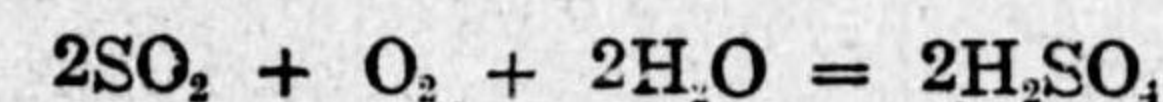
(7) 鹽化カルシウム 瓦斯發生器中の溶液を蒸發皿に移し、砂皿上にて熱して蒸發せしめ、液が濃厚となりたるときは硝子棒にて絶えず攪拌しながら終に乾涸にまで至らしめよ。かくして得たる粗製鹽化カルシウムにつき次の實驗を試みよ。

(a) その一塊を濕氣ある空氣中に放置し、吸濕に基づく表面の變化を觀察せよ。

(b) その小塊を水に溶かして之に稀硫酸を加へ見よ。

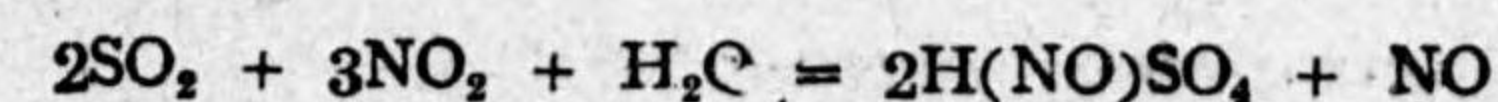
11. 硫酸

【I】 概説 硫酸を製するには鉛室法及び接觸法の二法行はる。何れも亞硫酸瓦斯を原料とし、之を直接或は間接に空氣中の酸素によりて酸化し、水を作用せしめて硫酸を得るものなり。



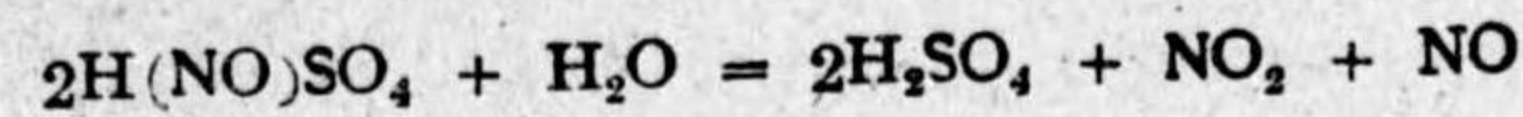
今は鉛室法によりて製せんとす。鉛室内の化學反應は複雑にして未だ定説なし。されど次の如く考へて大過なからん。

(1) 過酸化窒素、亞硫酸瓦斯及び水とが作用してニトロシル硫酸及び一酸化窒素を生じ、



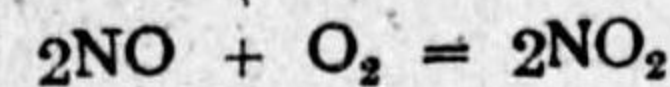
(2) ニトロシル硫酸は水によりて分解せられて硫酸、過酸化窒素及び一

酸化窒素を生ず。

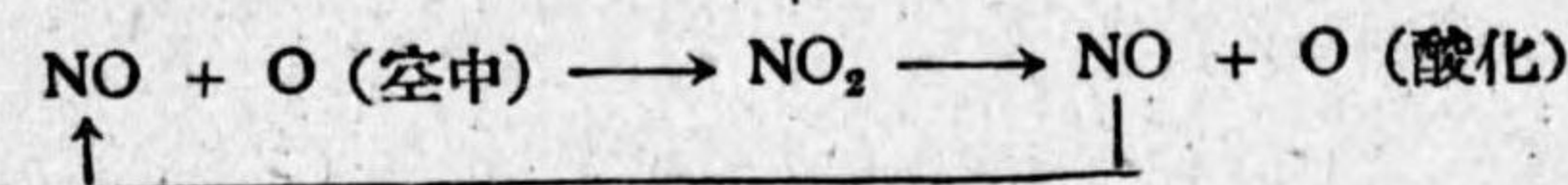


(3) 一酸化窒素は空気中の酸素によりて酸化せられ、過酸化窒素となり

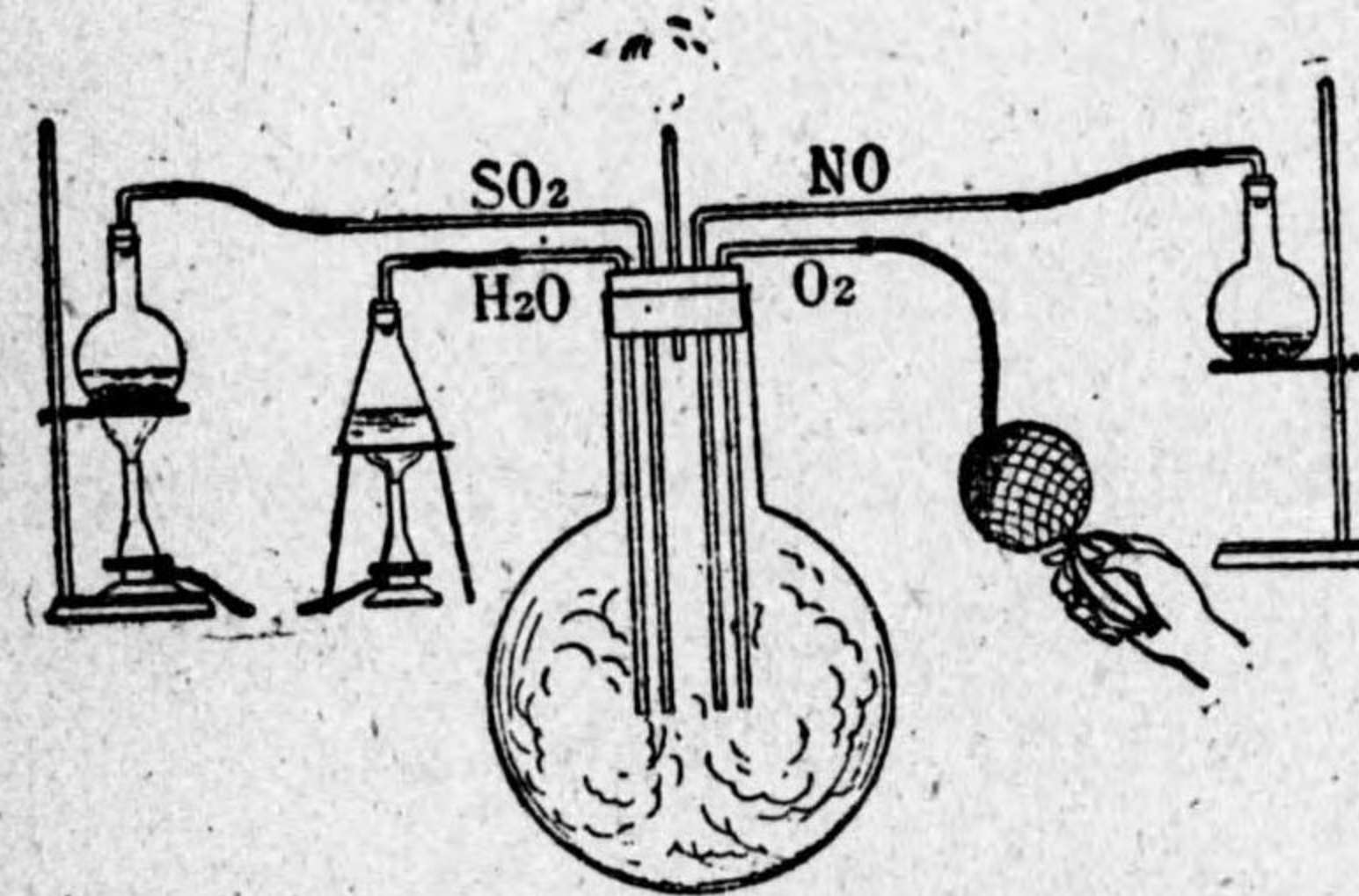
(1)の反応を繰返す。



上の三式を纏めたるものが即ち最初に掲げたる式なり。鉛室法は上式に依りても知らるゝ如く一酸化窒素が酸素運送體として作用することによりて亜硫酸瓦斯を酸化せしむることを得るなり。



〔II〕 製 取



第45圖 硫酸の製法(鉛室法)

貫くべし。而して第一より第四までの曲管はそれぞれ亜硫酸瓦斯・一酸化窒素・水蒸気の發生器及び空氣送入用の手籠に連ね、最後の管は瓦斯の逃出口となすこと第40圖の如くすべし。

(注意) 導入瓦斯發生法

(1) SO_2 ……銅屑に濃硫酸を注ぎ加熱す。(實驗5)

(2) NO ……銅屑に濃硝酸を注ぐ。(實驗8)

(1) 装置 5L入

のフラスコを取りて鉛室に代用せしめ、之に密合する栓を施し、栓には5孔を穿ち、之に4本の稍長き曲管及び1本の短き直管を

(3) 水蒸氣……水を沸騰せしむ。

(2) 製取 先づフラスコに一酸化窒素を送入すべし。一酸化窒素はフラスコ内の空氣のために酸化せられて赤褐色の氣體となりて充滿すべし。次に亜硫酸瓦斯を導入すべし。然るときは亜硫酸瓦斯に伴ひて導かるゝ水蒸氣及び過酸化窒素とは作用してニトロシル硫酸を生じ、之が木葉狀の結晶となりてフラスコの内面全體を覆ふに至るべし。結晶が十分發達せるときは亜硫酸瓦斯の導入を止め、轉じて空氣を送りて窒素の酸化物を悉く驅逐したる後、水蒸氣を送入してその結晶を溶解せしめよ。此際フラスコ内は再び褐色を呈するを見るべし。

以上の操作を反復すれば多量の鉛室硫酸が得らる。

(注意) 得らるゝ鉛室硫酸は時に窒素の酸化物 ($\text{N}_2\text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{NO}$) を吸収して青色を呈することあり。これは熱すれば除去せらる。

〔III〕 性 質

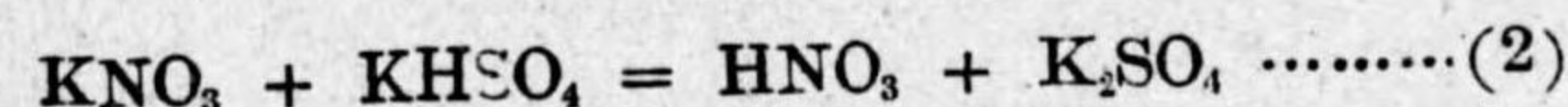
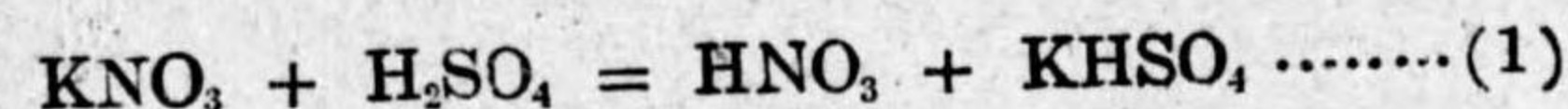
- (1) 味反應 上に得たる硫酸につき味及び試験紙に対する反應を検すべし。但し味は極めて稀きものにつき試むべし。
- (2) 金屬の溶解 4本の試験管に夫々亜鉛・鐵・銅及び鉛の小片を投入し之に上に於て得たる硫酸を注ぎ反應を觀察せよ。反應著しからざるものは加熱し見よ。
- (3) 硫酸根の檢出 試験管に10ccの水を取り、上に於て得たる硫酸2~3滴を加へ、之に鹽化バリウム溶液を滴加して硫酸根の檢出を試みよ。
- (4) 脱水作用 上に得たる硫酸を數倍に稀めたるものにて白紙に文字を書き、火の上にて乾かすときは漸次黒色に變化すべし。

(註) これ稀硫酸中の水分が蒸發し濃厚となるにつれ纖維(炭水化物)中の水分を奪ひたる結果炭素を遊離するが爲なり。硫酸の如き不揮發性の酸はその稀薄なるものと雖も之が衣服等に附着するときは上と同様の結果を來し、これ

を損傷するを以てその取扱には特に注意を要す。水洗又は稀きアモニア水等にて中和する方法を取るべし。

12. 硝 酸

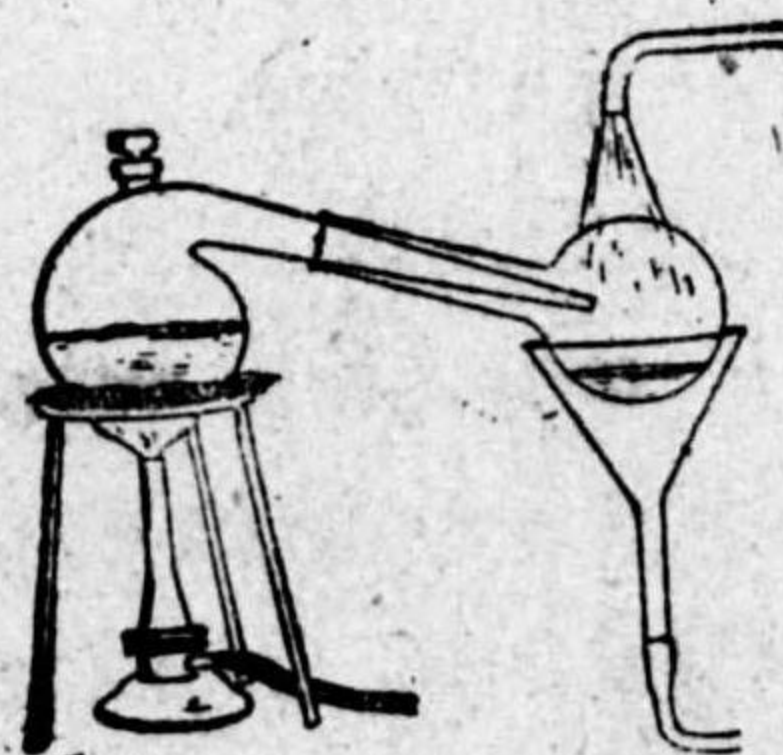
[I] 概 説 硝酸は化学的には硝酸鹽を硫酸を以て分解し、之を蒸溜して得らる。硝酸鹽としては工業的には硝酸ナトリウム(智利硝石)が用ひられ、實驗室にては硝酸加里(硝石)が使用せらる。此の際の反應は鹽化水素の場合の如く二段に行はる。



低温度(150°以下)にては(1)の反應が起り高温度に至りて(2)の反應が進行す。然れども(2)の反應が進行する温度に於ては硝酸そのものも分解するを以て純粹なる硝酸を得んには(1)式の反應にて止むべく、使用成分の量もこの割合に於てなすべし。

[II] 製 取

(1) 装置 反應並に蒸溜には500ccのレトルトを用ふべく、冷却並に受器としては500ccのフラスコを用ふべし。而して受器は第41圖の如く大なる漏斗上に置き、布片を以て之を蔽ひ、上部より絶えず流水を注ぎて冷却するやうになすべし。



第46圖 硝酸の製法

(2) 稀硫酸 ビーカーに30ccの水を取り、之に30ccの濃硫酸を攪拌しながら徐々に加へ豫め稀硫酸をつくり放冷し置くべし。

(3) 製取 30gの粉末状の硝石をレトルトに容れ、冷却せる稀硝酸を加へて装備し、レトルトの下方より徐熱すべし。

(注意)

(1) 加熱の強さは適當なるを要す。温度低きに過ぐれば蒸溜緩徐にして時間を要し、高きに過ぐれば硝酸の分解を招き溜液の着色を來す虞れり。

(2) 蒸溜終了後は内容物の固結せざる中に流出せしむべし。

(4) 精製 斯くして得たる硝酸はなほ多少の窒素の酸化物を含み帯黄色を呈するを普通とす。之を除く爲には適當なる大きさの着色壘に移し、其の栓を除きて硝子管を挿入し、他端に手轆を連ねて空気を送通すべし。

[註] 硝酸は高温度のみならず白光によりても分解せらるゝを以て之を防ぐには着色壘に入るゝを要す。

[III] 性 質

(1) 酸化性 青藍の小塊を試験管に取り少量の濃硫酸を加へ、熱して溶解せしめ之を水にて稀釋し、その一部を他の試験管に取り、上に得たる硝酸の數滴を加へ少しく温めよ。青藍は酸化せられて褪色すべし。

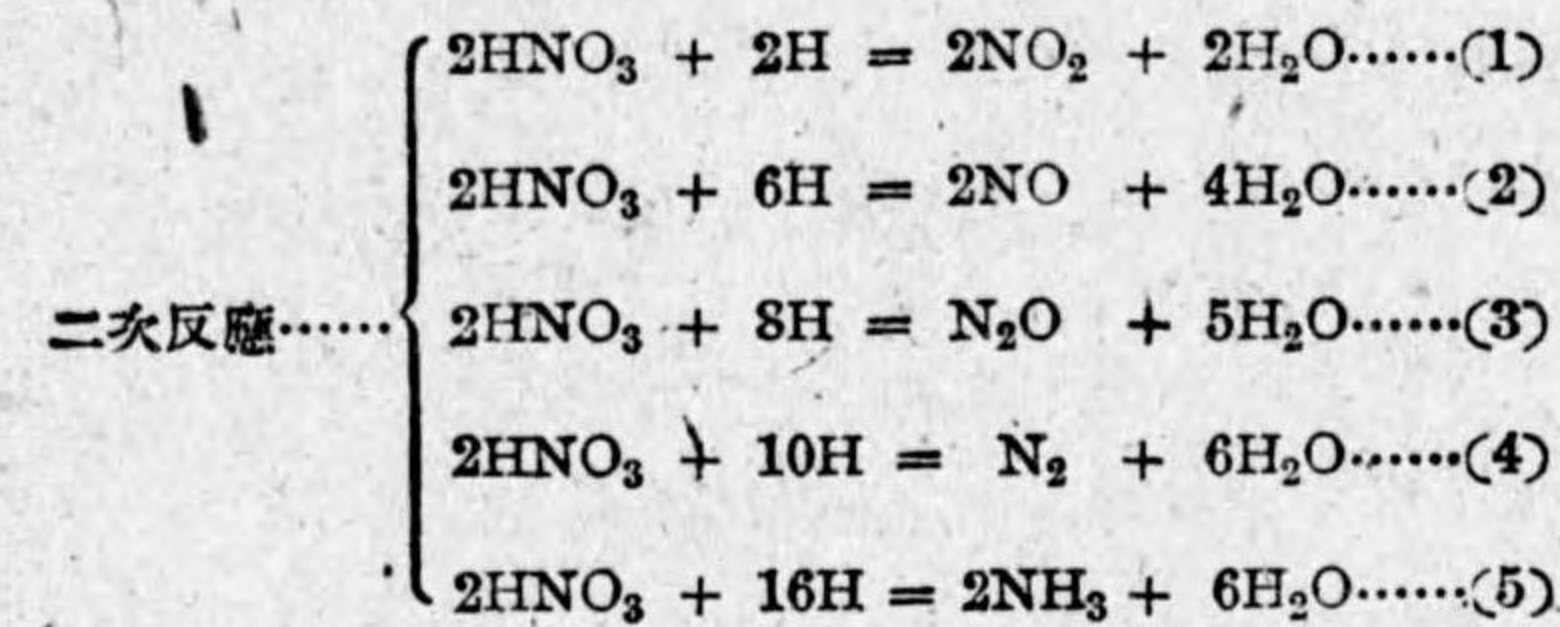
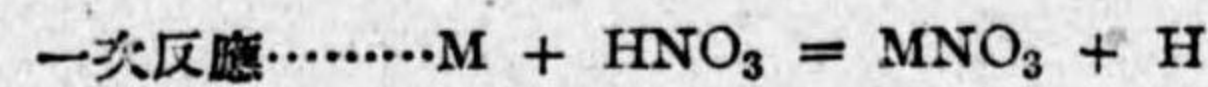
[註] 青藍($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$)は水には不溶性なれども濃硫酸にはスルホン酸藍 $[\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{H})_2]$ となりて溶解す。

(2) 酸化性 試験管に0.1gの硫黄華を取り、之に上に得たる硝酸5ccを加へ、暫く加熱したる後倍量に稀釋して濾過し、濾液に鹽化バリウムの溶液を滴下し見よ。白色沈澱を生ぜば硫黄が酸化せられて硫酸となれる證なり。

(3) 金屬との反應 5本の試験管に銅・水銀・アルミニウム・亜鉛・マグネシウムの一片を入れ、それぞれに得たる硝酸2ccづつを加へ變化を比較觀察せよ。反應著しからざる場合は熱し見よ。

[註] 硝酸は酸としての性質の外に酸化性を有するため金屬と作用するときは

第一的に発生すべき水素は第二的に硝酸に酸化せられて水となる。換言すれば硝酸は金属によりて還元せられるれども、金属の種類・温度・酸の濃度等によりて受くる還元を異にし、従つて還元生成物も異なる。今 M を以て一般に金属を表はせば次の如き式が成立す。



二次反応に於て銅・水銀にては(2)式の反応が起り、アルミニウム・マグネシウム・亜鉛に於ては(3)(4)(5)等の反応が行はる。但しマグネシウムは稀硝酸に作用せらるゝときは水素を発生す。

(4) **繊維に対する作用** 硝酸 10cc を蒸発皿に取り、之に白色の木綿糸及び毛糸を浸し、徐々に加熱し兩者の變化及び溶解の遲速を比較せよ。

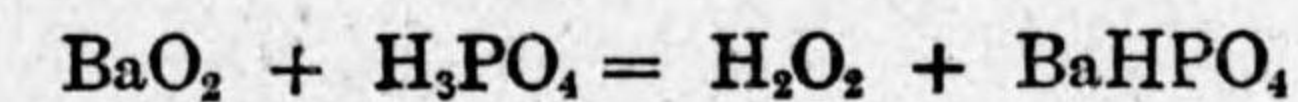
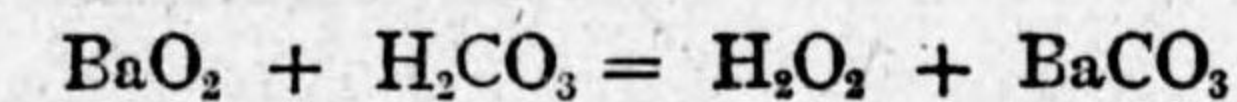
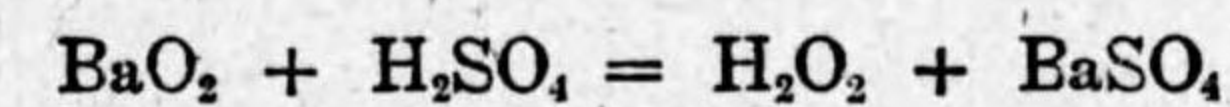
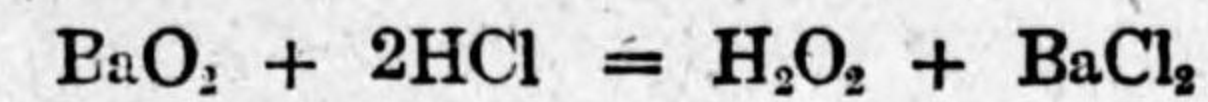
(註) 綿糸は纖維素を主成分とし、毛糸は動物性の蛋白質を主成分とし、その性質・反應を異にす。硝酸に對しては木綿は毛糸よりも抵抗性大なり。毛糸が硝酸によりて黄色に變ずるはキサントプロテイン酸と稱する物質を生ずるがためなり。これは蛋白質の特有反應にしてキサントプロテイン反應と稱せらるゝものなり。

(5) **硝酸根の検出** 試験管に 1cc の稀硝酸を取り、之に 2cc の濃硫酸を加へよく冷却せよ。次にその壁に沿うて硫酸第一鐵の溶液を靜かに加へよ。暫時の後兩溶液の接觸部に黒褐色の輪を生ずべし。市販の濃硝酸(65%, 比重1.4)を次第に稀めて試み、如何なる程度まで検出し得るかを定めよ。

[註] 黒褐色の化合物につきては 56 頁を見よ。

13. 過酸化水素

[I] **概説** 過酸化水素は過酸化バリウムを稀酸にて分解して製することを得。用ふる酸は鹽酸、硫酸の如き強酸は勿論炭酸、磷酸の如き弱酸にても可なり。



可溶性のバリウム鹽を含有せざる純粹の過酸化水素水を得んには不溶性のバリウム鹽を生ずる硫酸或は炭酸にて處理せざるべからず。然れども過酸化バリウムはかゝる酸によりその表面に不溶性の皮膜を生じ、反應の進行を妨げ、殆んど過酸化水素の生成を見ざるを以て過酸化バリウムを水化過酸化バリウム ($\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) に變じ、然る後分解するを要す。

鹽酸にて分解する場合は後に硫酸銀を以てバリウム及び鹽素を除き、更に水酸化バリウムを以て過量の硫酸イオンを除去するを要す。

又氷にて冷却せる稀硫酸中に過酸化曹達を少量づゝ加へ、析出する硫酸曹達の結晶を除きたる後、低温の下にて真空蒸溜をするときは純粹且つ濃厚なる過酸化水素水が得らる。

[II] 製取

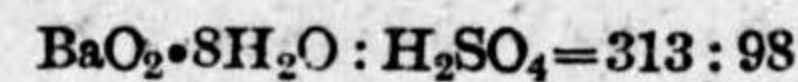
(1) **水化過酸化バリウム** 50g の粉末状の過酸化バリウムを取り、之に

50cc の豫め氷にて冷却せる水を加へて糊状となし、之を同様に氷にて冷却せる 500cc の稀硫酸(2N) 中に攪拌しながら注加せよ。液が澄明ならざるときは濾過すべし。次にこの溶液に氷にて冷却せる水酸化バリウムの飽和溶液を最早沈澱の生ぜざるに至る迄加へよ。沈澱は所要の水化過酸化バリウムなり。吸引ポンプにて濾過し、氷水にて洗滌し、水分を十分に除去すべし。

(注意) 水化過酸化バリウムの沈澱は液が酸性の間は生ぜず、アルカリ性となる頃より生ずべければ容積は相當大となるを免れず。

(2) 過酸化水素 稀硫酸をビーカーに取り、外部より氷にて冷却し置きこれに上に得たる水化過酸化バリウムの粉末を液を絶えず攪拌しながら少量づつ加ふべし。此溶液がアルカリ性とならざるやう注意せよ。水化過酸化バリウムの全部を加ふるも、なほ強き酸性なるときは粉末状の水酸化バリウムを加へて之を中和すべし。

(注意) 水化過酸化バリウムを分解するに要する硫酸の量は



なれば約 $\frac{1}{3}$ 量の硫酸を稀釋して用ふべし。

最後に沈澱を吸引濾別し、その濾液を蒸發皿に移し、温浴上にて蒸發濃縮し、酸素の氣泡發生するに至りて加熱を止め冷却すべし。

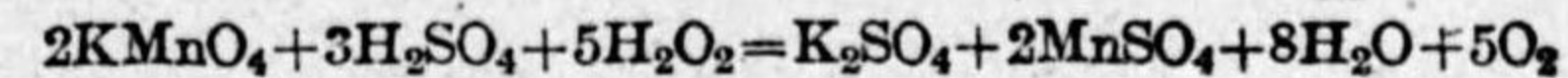
(II) 性質

(1) 分解 數本の試験管に 2cc 宛の過酸化水素水を取り、之を 10cc に稀め、その各にそれぞれ二酸化マンガ、苛性曹達溶液、木炭末、アルコール、グリセリン等を加へ反應を觀察せよ。

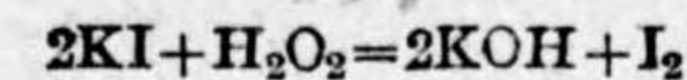
(2) 漂白 アニリン赤、アニリン青等の染料の稀薄溶液を試験管に取り之に過酸化水素水を加へ、更に少量の苛性曹達溶液を加へて液をアルカリ性となし、少しく温めて見よ。

(3) 酸化 2本の試験管にそれぞれ稀薄なる過マンガ酸加里溶液及び沃化加里澱粉溶液を取り、その各に過酸化水素水を加へ色の變化を觀察すべし。

(註) 1. 過マンガ酸加里と過酸化水素水との反應



2. 沃化加里と過酸化水素水との反應



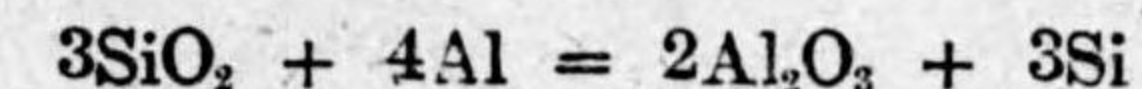
3. 沃化加里澱粉溶液の作り方: 沃化加里の 10% 溶液と澱粉の 1% 溶液とを別々に作り、使用前これ等の等容積を混合すべし。

(4) 檢出 2本の試験管に過酸化水素水の少量を取り、先づその一方に豫め硫酸を加へて酸性となしたる重クロム酸加里溶液(1N) 1~2 滴を加へ反應を觀察すべし。時間の経過と共に發現せる色の變化に注意せよ。残れる 1本の試験管には同様にして色を發現せしめたる後少量のエーテルを加へて振盪せよ。青色はエーテル層に移り長時間褪色せざるべし。

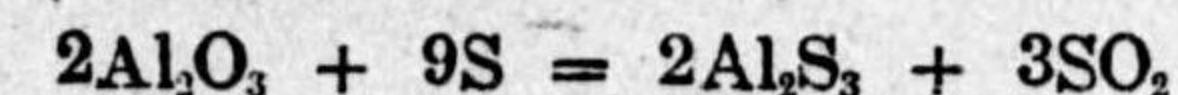
(註) 青色はクロム酸が過酸化水素のために酸化せられて生ずる過クロム酸(H_2CrO_5)の色なり。

14. 珪素

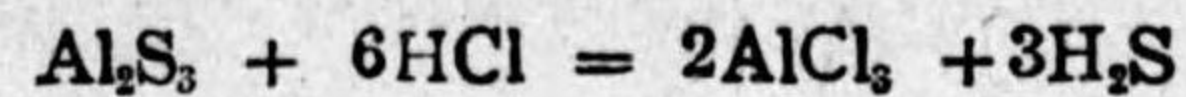
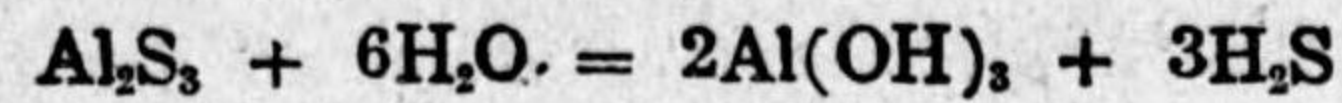
[I] 概説 テルミットによりて還元せしむる例として本實驗を行はんとす。白砂をアルミニウムを以て還元せしむるときは黑色結晶狀の珪素が得らる。



茲に生ずる酸化アルミニウムは不溶性にして珪素の採取に不便なれば同時に硫黄を混じて酸に可溶性の硫化物に變ぜしむ。



故に後に水または鹽酸を以て硫化アルミニウムを溶解し去るときは珪素を殘溜すべし。



〔II〕 製法

(1) 原料 純粹なる石英末(白砂)を取り、乳鉢にて摺り潰して能ふ限り細粉となし、この 45g を蒸發皿にてよく乾燥せしめよ。

またアルミニウムの粉末 50g を蒸發皿に入れ、絶えず攪拌しながら注意して熱し、附着せる油類を除去せよ。アルミニウムの粉末は一部のみ強熱すれば燃焼を起すことあれば注意を要す。

上の二物質の冷却せるとき之に硫黄華の 60g を加へて三者をよく混合すべし。

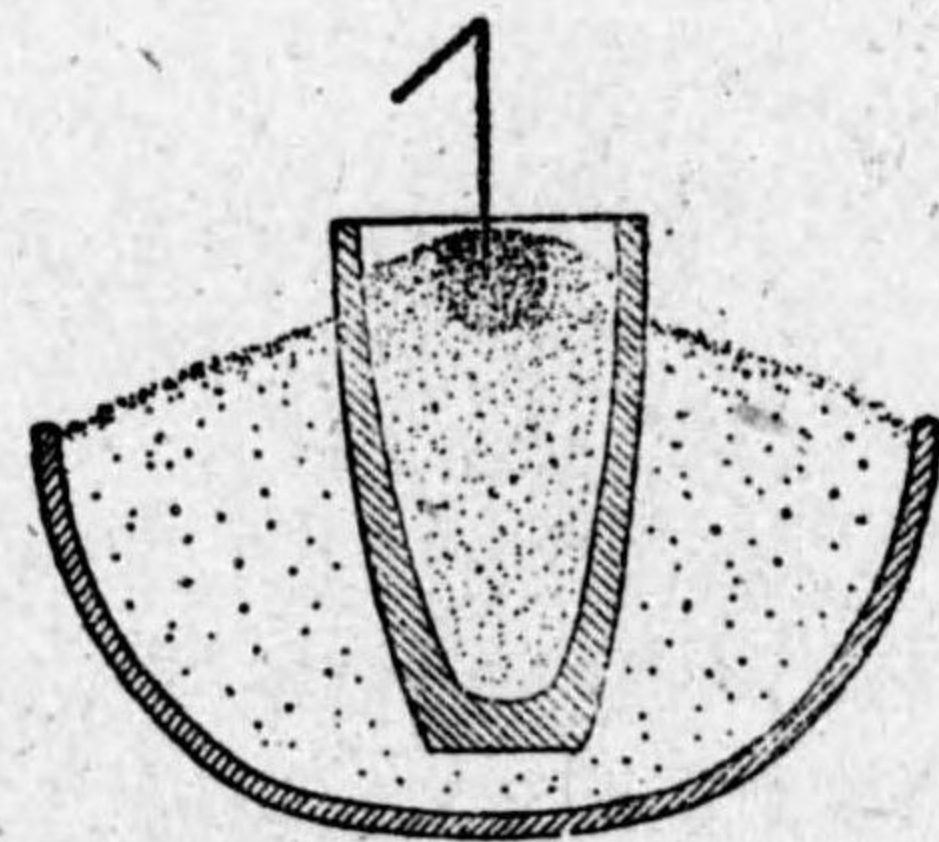
(2) 装置 容量 50~100cc 許りの粘土製坩堝を取り、豫め熱してよく乾燥せしめ置くべし。之に上の混合物を約八分目まで入れよ。

内容物の中央上部に直径、深さ共に 2cm 許の凹みを作りその中に起爆剤としてアルミニウム粉末、マグネシウム粉末及び鹽素酸加里粉末の等量混和物を盛り、その中央に之を折り曲げたる長さ 5~10cm 許の紐状マグネシウムを立てよ。

(3) 點火 かくて坩堝を鐵鍋中の砂深く没し、焜爐上にて外部より十分に豫熱したる後上端のマグネシウムに點火し、素速く遠方に去りて反應を観察せよ。

〔注意〕

(1) 本實驗は多量の白煙及び惡臭の亜硫酸瓦斯を伴ふを以て通風よき場所に於て行ふべし。



第47圖 珪素の製法

(2) 原料の状態により點火容易ならざることあり。十分乾燥せるものを用ふることは勿論なれどアルミニウム粉末は能ふ限り新しきものを使用すべし。

(3) 坩堝がよく温まらざる中に點火すればその方に熱を奪はるゝ結果、反應が熾烈とならず、従つて良結果を得難き場合あり。

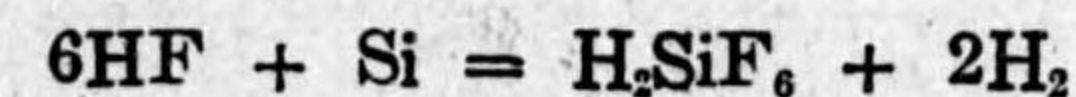
(4) 坩堝内が白熱となり正視し得ざる位とならば珪素の大なる結晶を得べし。

(4) 採取 反應終了後坩堝の冷却を俟ちて之を破壊し、内容物を碎きて珪素の黑色結晶を生じ居るやを検し、大なるものあらば之は分離し置き他の部分は之を蒸發皿に入れ、通風室内にて水を加へて硫化アルミニウムを分解せしめよ。反應遅々たる場合には稀鹽酸を加ふれば分解容易なり。加熱すれば一層速かなり。かくして時々鹽酸を取替へつゝ數日間處理するときは最後に黑色の粒狀物を殘留すべし。こゝに於て之を取り洗滌乾燥すべし。

〔参考〕

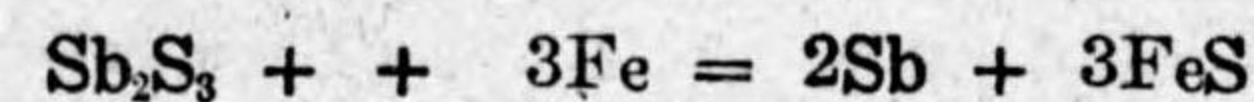
結晶狀の珪素は石墨の如き外觀を呈する針狀または八面體の板狀をなし、其質硝子よりも硬く比重は約 2.5、融點は約 1500° なり。

珪素は空氣中に於て強く熱するときは表面酸化して二酸化珪素(SiO_2)となり、鹽素中に於て熱するときは鹽化珪素(SiCl_4)となり、鹽化水素中には珪素クロ・ホルム(SiHCl_3)を生ず。弗化水素酸には溶解して珪弗化水素酸(H_2SiF_6)を生ずる外他の酸には不溶解なり。苛性アルカリと熱するときは水素を發生して溶解し珪酸アルカリ(Na_2SiO_3)を生ず。



15. アンチモン

〔I〕概説 硫化物を還元して単體を得る例として本実験をなさんとす。硫化金属より金属を得る方法は種々ありて一定せず。その金属に応じて適当なる還元法を施さるべからず。アンチモンの鑛石なる輝安鑛即ち硫化アンチモンの還元は最も簡単なるものにして、單に鐵（還元劑）を加へて熔融するのみにて容易に還元せしむることを得。



〔II〕製法

(1) 原料 装置 50g の硫化アンチモン鑛の粉末, 21g の鐵屑, 5g の無水硫酸ナトリウム及び 1g の木炭末をよく混和し、之を磁製の坩堝に入れ、蓋を施し、坩堝爐中に入れて加熱すべし。

〔註〕

1. 硫酸ナトリウムを加ふるときは硫化鐵を一層熔融し易からしめ、從て熔融せるアンチモンをして容易に器底に沈降せしむ。
2. 加熱の温度高きに過るときはアンチモンの一部は酸化アンチモンに變じ、白煙となりて上昇す。炭素を加ふるは酸化を防ぐ目的なれども斯くせしめざるやう注意を要す。鐵棒を以て攪拌して見て半流動状態となれる程度が適當なり。



第48圖 アンチモンの製法(坩堝爐)

(2) 處理 全體が半流動状態となりてより約半時間にして加熱を中止し冷却を俟ちて坩堝を破壊し、器底に集りたるアンチモンの塊を取出し、秤量(上皿天秤)して理論値の幾%に相當するアンチモンを得たるかを算出すべし。

〔III〕性質

上に得たるアンチモン塊の一部を乳鉢にて碎きて粉末となしたるものを用ひて次の諸性質を試みよ。

- (1) 酸化 一部を金属板上に載せて空気中にて下部より熱せよ。
- (2) 鹽酸 一部を試験管に入れ、之に濃鹽酸を注ぎ、發生する氣體を検せ。
- (3) 硫酸 一部を試験管に入れ、之に濃硫酸を注ぎ、必要あらば加熱し發生する氣體を検せ。
- (4) 硝酸 濃硝酸を用ひて同様の實驗を試み、後水を以て稀釋せよ。

〔註〕

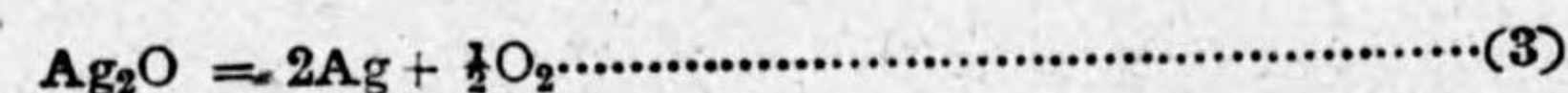
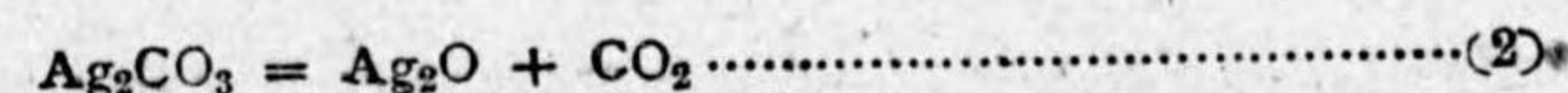
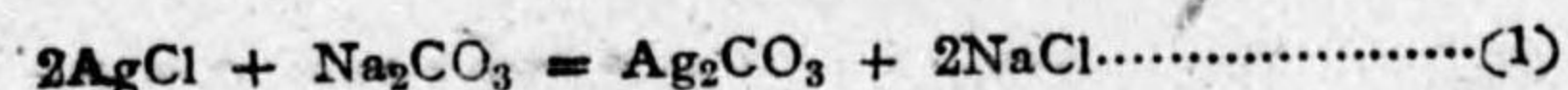
1. アンチモンは空氣又は酸素中にて熱するときは青白色の焰を掲げて燃焼し三酸化アンチモン(Sb_2O_3)を生ず。
2. 稀鹽酸は殆んど作用せざれども濃鹽酸とは作用して水素を發生し鹽化アンチモン(SbCl_3)を生ず。
$$2\text{Sb} + 6\text{HCl} = 2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2$$
3. 稀硫酸は殆んど作用せざれども濃硫酸はこれと作用して硫酸アンチモン($[\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_2]$)を生ず。
$$2\text{Sb} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$
4. 濃硝酸は酸化作用を呈し、水にて稀釋するときはアンチモン酸(H_3SbO_4)の白色不溶性の沈澱を生ず。このものは略 $2\text{H}_3\text{SbO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の組成を有するものなり。
$$2\text{Sb} + 5\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{SbO}_4$$

16. 銀

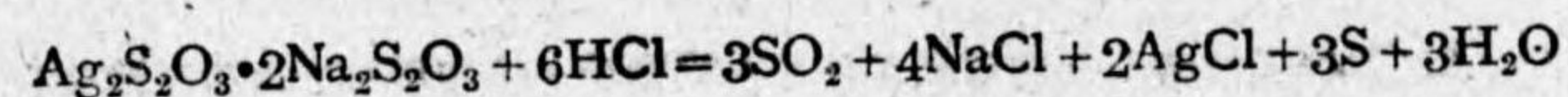
[I] 概説 鹽化物或は硫化物の還元例とし、併せて銀溜の處置法を知るために本實驗を行ふ。

(1) 銀溜中に存する銀が硝酸銀の如き可溶性の單鹽となり居るときは過量の鹽酸を加へて銀を鹽化銀として沈澱せしめて分ち、之を炭酸曹達と共に熔融還元して金屬銀を採ることを得。

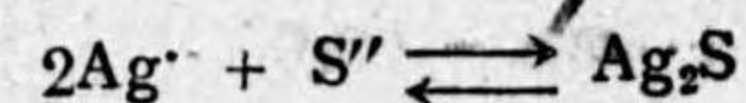
〔註〕 この反應は詳しくは次の如く段階的に行はるゝものなり。



(2) 然るに寫眞定着液の廢液中に存する銀の如く錯鹽となり居るものは單に鹽素イオンを加ふるのみにては之を沈澱分離することを得ず。このとき若し鹽酸を加ふるときはチオ硫酸銀の分解によつて鹽化銀の沈澱を生ずれども、同時に多量の硫黄を析出し分離困難なり。

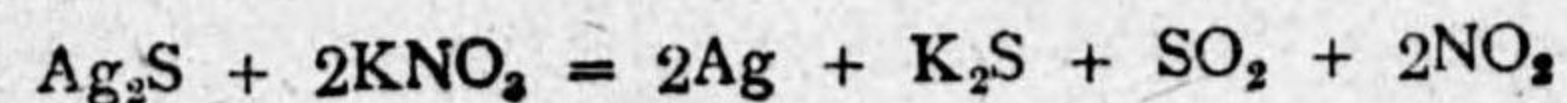


かゝる場合には硫化曹達を加へて硫化銀として沈澱せしむるが便利なり。即ち廢液中に於ける銀イオンの濃度は錯鹽なるが故に小なれども濃度の大きな硫黄イオンを加ふる時は夫等のイオン濃度の積は硫化銀の可溶積よりも大となるを以て次の反應は右方に進行し



かくして銀の大部分を硫化銀として沈澱せしむることを得べし。

硫化銀より銀塊を得るには硝石と混和して加熱すれば可なり。



[II] 製法

A. 銀溜より銀の採取

銀溜に過量の鹽酸を加へ、生ずる鹽化銀の沈澱を吸引濾過し、温水を以て洗滌し、蒸氣浴中にて乾燥せしめよ。

(注意)

(1) 銀溜の底に既に沈澱存するときは多くは鹽化銀なれば之をも棄てずに同時に取扱ふべし。

(2) 實驗材料なき時は硝酸銀溶液を用ひよ。

乾燥せる鹽化銀を秤量し(上皿天秤)之にその倍量の無水炭酸曹達及び $\frac{1}{4}$ 量の硝石とを混じ磁製坩堝中に入れ、加熱熔融せしめよ。

(注意) 初めより全部を坩堝に入れて加熱するときには發生する炭酸瓦斯及び酸素の爲めに噴出する虞あれば、少量宛を加へ行き全部を加へ終りたる時銀の熔融するまで強熱せよ。

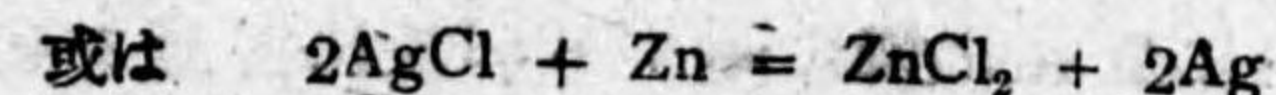
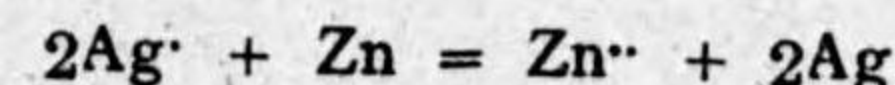
銀が熔融せば加熱を止めて冷却し、坩堝と共にビーカー中の水に投じ、煮沸して可溶性の物質を溶解せしめ粒狀の銀塊を採取せよ。之を秤量(上皿天秤)し、最初の鹽化銀に對し幾何%得られたるかを算出し理論値と比較せよ。

〔註〕 鹽化銀中の銀の含量

$$\frac{\text{Ag}}{\text{AgCl}} = \frac{107.88}{143.337} = 0.752 \quad \therefore 75.2\%$$

〔別法〕

若し亞鉛にて還元せんとせば鹽化銀をビーカー中の熱水に投じ、鹽化銀の約半量の亞鉛を加へ、永く煮沸すべし。然るときはイオン化傾向の差により亞鉛は溶解して銀を析出すべし。



斯くして銀の悉くが沈澱したるとき、稀硫酸を加へて餘分の亞鉛を溶解せしめ、不溶の銀の細粒を濾過し、初め稀硫酸を以て後蒸溜水を以て洗滌すべし。沈澱は乾燥せしめたる後坩堝に入れて強熱融合せしめて一

塊となすべし。

B. 高純定着液より銀の回収

定着廢液が若し酸性なる時は苛性曹達を加へて中性となしたる後、新に作りたる硫化曹達溶液の過量を加へ、能ふべくんば一晝夜放置すべし。斯くするときは生成せる硫化銀の沈澱は器底に沈降するを以て傾瀉によりて上澄液を棄て、沈澱を吸引濾過し、水にて十分洗滌したる後、蒸氣浴中にて乾燥すべし。乾燥せる硫化銀を秤量し、之に同量の硝石の粉末を加へてよく混和し、坩堝内に收めて蓋を除きて初めは穏かに次第に強く加熱すべし。然る時は析出せる銀は集まりて坩堝の中央に一塊となるべければ冷却後容易に取出す事を得べし。斯くして得られたる銀塊の收量を算出し、理論値と比較せよ。

〔註〕

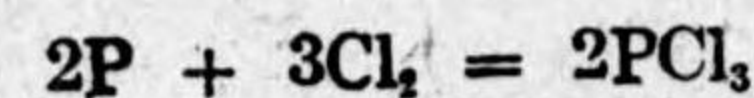
1. 硫化銀中の銀の含量

$$\frac{2\text{Ag}}{\text{Ag}_2\text{S}} = \frac{215.76}{247.82} \times 100 = 87.0(\%)$$

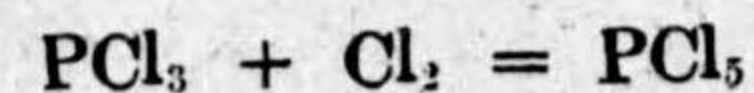
2. 硫化銀の沈澱を硝酸と熱して再び溶解し、更に鹽酸を加へて鹽化銀として沈澱せしめ、Aと同様の方法によりて處理するも宜し。

17. 三 鹽 化 磷

〔1〕 概 説 三鹽化磷は黃磷又は赤磷に乾燥せる鹽素瓦斯を作用せしめて直接化合により造ることを得べし。



鹽素過量なるときは更に五鹽化磷に變ずるが故に注意を要す。



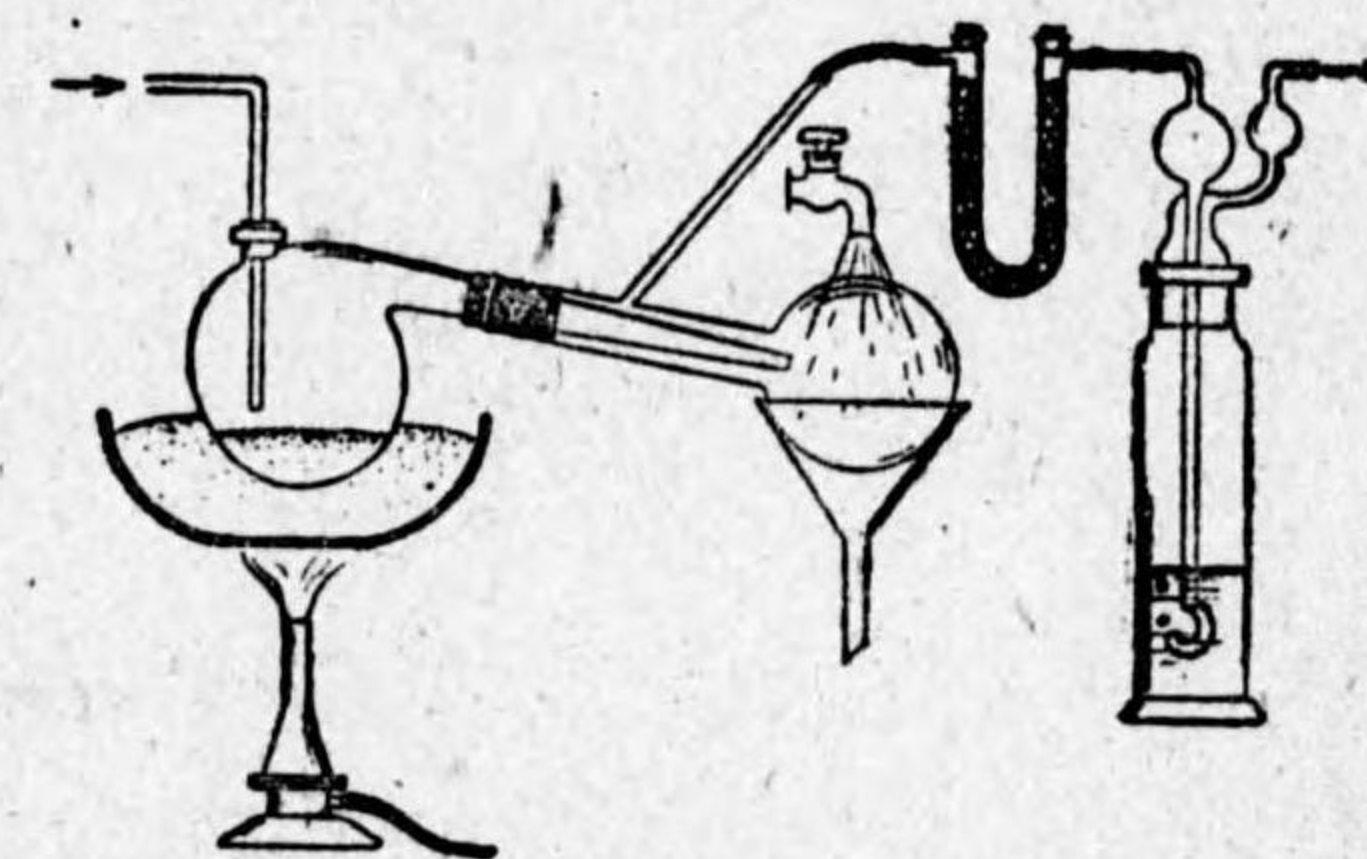
此場合に黃磷を用ふるときは外部より加熱を要せずして反應を

生じ、且反應に由りて發生する熱にて生成せる三鹽化磷の大部分は蒸發し同時に蒸溜を行ひ得と雖も、赤磷を用ふるときは最初強熱を與べざれば反應を生起せざるべし。本實驗に於ては取扱の便宜上赤磷を用ふ。

〔II〕 製 法

(1) 装置 乾燥せる容量約 500cc のレトルト及び比較的頸の短き蒸溜フラスコを用ひて第 45 圖の如く装置せよ。鹽素導入管はコルク栓を通して自由にレトルト内にて上下し得る如くし(ワゼリンを塗れば便なり)、レトルトとフラスコとの接合部は太きゴム管の一部を嵌めて兩者の接合を密にし、レトルトの末端はフラスコの枝管より内部にあらしむべし。

猶此の他に乾燥せる炭酸瓦斯の發生装置及び乾燥せる鹽素の發生装置をも準備すべし。前者は大理石と鹽酸とにて發生せしめ(キップの装置)、濃硫酸にて乾燥せしむべし。後者は鹽酸と二酸化マンガンをより發生せしめ、水及び濃硫酸にて洗滌すべし。



第49圖 三鹽化磷の製法

(2) 製取 20g の赤磷をレトルトに入れ栓を施し、之を砂浴上に置きフラスコは流水を以て冷却すべし。而して初めに炭酸瓦斯を導入して装置内の空氣を悉く之にて置換したる後、砂浴を熱し殆んど赤熱に至らしむべし。此の間にフラスコの枝管の端に鹽化カルシウムを充填せる U 字管及びチオ硫酸曹達の 10% 溶液を盛れる瓦斯洗滌壺を連結すべし。茲に於

て導入管を鹽素瓦斯發生装置に連結しレトルト内に鹽素を導くべし。鹽素氣流の速さ及び導入管の端と赤磷との距離は三鹽化磷の生成に密接の關係あれば特に注意を要す。兩者が適度なるときは管端附近にて火焰を發して盛に反應すべし。反應熾烈に過ぐるときは鹽素氣流の速度を減ずるか管を少しく引出すべく、反應緩慢に過ぐるときは鹽素氣流の速度を増すか或は管を近づくべし。されど赤磷と接觸すべからず。最も適當なるは磷より2~3cmの距離に保ち氣流の速度を調節するを宜しとす。かくて生成せる三鹽化磷は生ずるに従ひ蒸發してフラスコに移りこゝにて冷却せられ、液體となりて器底に溜るべし。此際多少の五鹽化磷を生じ一部は蒸溜フラスコに移るも一部は昇華してレトルトの上部に止るべし。

(3) 處理 赤磷の全部が終らば瓦斯の導入を止め、フラスコをレトルトより分離し、枝管に乾きたる冷却器を接続して蒸溜装置を作るべし。蒸溜に先だち混入せる五鹽化磷を三鹽化磷に變ぜしむるため、上部の寒暖計を去りて乾燥せる黃磷の小片を投入せよ。烈しく反應する間は五鹽化磷の存在する證なれば反應の止むまで加ふるを要す。最後に寒暖計を挿入し砂浴上にて徐々に加熱蒸溜すべし。乾燥せる受器に之を集め收量を算出すべし。

〔註〕 20gの磷より得らるべき三鹽化磷の理論値

$$(81 + 35.5 \times 3) \times \frac{20}{31} = 88.7 \text{ (瓦)}$$

〔參考〕 三鹽化磷は流動し易き無色の液體にして比重 1.6, 76°にて沸騰し有毒なり。激しく水と化合して亞磷酸及び鹽酸となり



又生ずる鹽化水素のため空氣中にては激しく發煙す。故に之を貯ふるには密栓を施すを要す。此性質は有機化合物より水酸基を除きてハロゲンを導入するに廣く利用せられ有機化合物合成上重要なものなり

18. 食鹽の精製

〔I〕 概 説 普通の食鹽は常に多少の不純物を含有するものなり。例へば我國專賣局にて製造販賣せる食鹽中の純鹽化ナトリウムの標準含量は次の如し。

	一等鹽	二等鹽	三等鹽	四等鹽	五等鹽
NaCl の含量(%)	90	85	80	75	70

之を更に精製せる食鹽にても尙且つ次表の如き組成を有す。

鹽化ナトリウム	96.83%
水 分	0.28%
不 溶 解 分	1.29%
硫酸カルシウム	0.41%
硫酸マグネシウム	0.14%
鹽化マグネシウム	0.18%
鹽化カリウム	0.01%

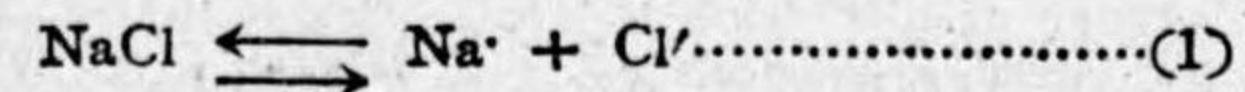
〔註〕 不溶解分の殆んど大部分は炭酸マグネシウムなり。

依りて化學的に純粹なる鹽化ナトリウムを得んには之を精製せざるべからず。然るに食鹽の水に對する溶解度は 20°にて36, 100°にて39にしてその溫度による差極めて小なるを以て、最も普通に適用せらるゝ再結晶法によりて之を精製すること能はず。依りて次の如き方法を用ふ。即ち先づ之を水に溶解し

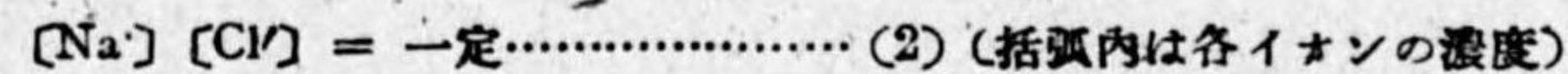
- (1) 石灰乳を加へて重金屬を除き
- (2) 鹽化バリウムを加へて硫酸鹽を除きたる後
- (3) 炭酸曹達によりて石灰乳及び鹽化バリウムの過量を除き
- (4) 最後にその濾液に鹽化水素を飽和せしめ、次ぎの反應によりて鹽化

ナトリウムの結晶を析出せしむるなり。

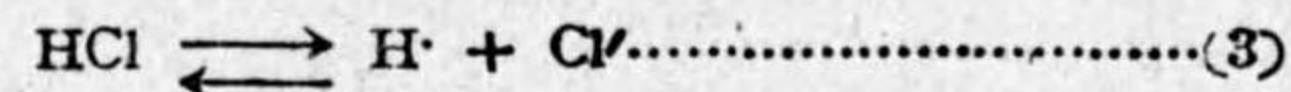
〔註〕 食鹽は溶液中にては次の如く電離し、



且つその飽和溶液中にありては質量作用の定律に依り次の關係が成立つ。



然るに鹽化水素を此の溶液内に導入するときはこれも亦液中に溶解すると共に一部分は次の如く電離して鹽素イオンを生ず。



斯く液内に於ける鹽素イオンの濃度は増加するも依然(2)の關係は保たるゝため、ナトリウムイオンの濃度は小となり(1)の平衡は左に進行し、液中の鹽化ナトリウムの分子数は過大となり遂に結晶として析出せらるゝなり。

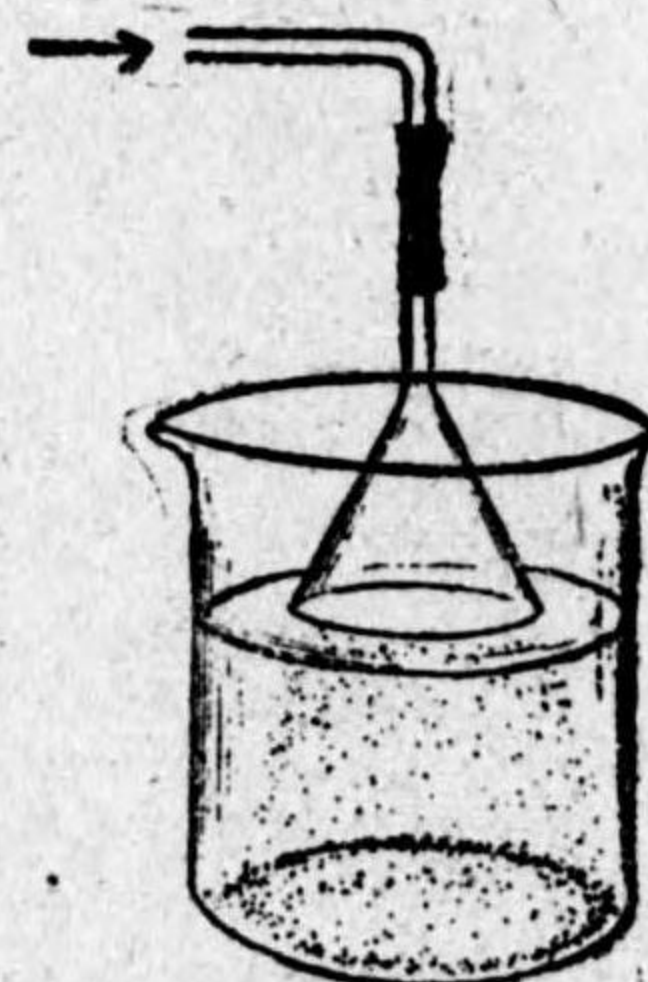
此の際鹽化マグネシウム或は鹽化カリウム等は溶解度の大きなるため、又は濃度の小なるために液中に止まりて析出することなし。

〔II〕 精 製

(1) 溶解 ビーカーに 500cc の水を取り、之に粗製食鹽 200 g を加へ加熱しつゝ沸騰して溶解せしむべし。

(2) 石灰乳 鹽化バリウム 炭酸曹達 かくしてこの溶液に 5g の消石灰に 10cc の水を加へて乳鉢にて練りたる石灰乳及び 20cc の鹽化バリウム溶液 (1N) を加へ、十分攪拌したる後數分間放置し、更に 5g の無水炭酸曹達を加へてよく攪拌して静置し沈澱を十分沈降せしむべし。

(3) 鹽化水素 こゝに於て沈澱を濾過し、濾液の温度高きときは冷却し、次に乾燥せる鹽化水素瓦斯を送通すべし。鹽化水素の發生は實驗 4



第50圖 食鹽の精製

に依り、乾燥には濃硫酸を盛れる洗滌罎を用ふべし。また導入管の先端には小漏斗を連結し置き析出する食鹽の結晶によりて導管の閉塞するを避くべし。斯くするときには鹽化水素の溶解するに従ひ鹽化ナトリウムの結晶は雪片の如く沈積すべし。

(4) 處理 鹽化ナトリウムの沈澱の生成止みたるときは瓦斯の導入を止め結晶を吸引濾過すべし。結晶を含みたる漏斗に吸引しつゝ約 20~40cc の蒸留水を一時に注ぎて洗滌し十分母液を除き、次に同量の無水アルコールを以て洗滌し、能ふ限り母液を除きたる後乾きたる濾紙上に出出して乾燥し、最後に清淨なる蒸發皿に移し蒸氣浴中にて乾燥すべし。

〔註〕 母液中に比較的多量に含まるゝ鹽化水素は揮發性なるを以て乾燥の際揮發し去り殘留することなし。

〔III〕 性 質

結晶 食鹽の飽和溶液を蒸發皿に入れ温浴上にて靜かに蒸發せば多數の小結晶を生ずるを以てピンセットにて其中數個を残して他を除き蒸發を續くるときは次第に大なる結晶を生ずべし。或はプレパラート硝子板上に一滴の純食鹽水を落し、小焰上にて靜かに蒸發せしむるときは板に無數の小結晶を生ずるを以て顯微鏡下にてその形狀を觀察し記載すべし。

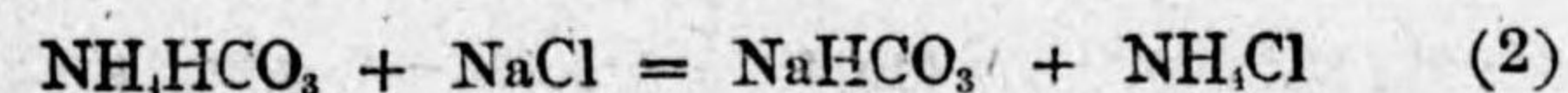
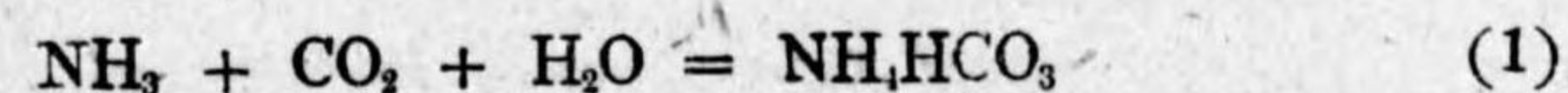
(注意)

1. 顯微鏡にて檢するとき普通食鹽を使用するときには潮解の結果檢鏡中に結晶の失はるゝことあり。
2. 顯微鏡の擴大率は約 100 倍位を適度とす。

〔註〕 其の他の物理性 比重 2.162, 融點 792°, 更に高温に於ては氣化する。加熱に際し破裂するのは結晶の間に多少の水分を含み之が氣化するが爲なり。アルコールに對する溶解度は 50° にて 0.065 に過ぎず、0.25° 以下にては $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に相當する結晶を生ず。

19. 重 炭 酸 曹 達

[I] 概 説 重炭酸曹達は現今専らアムモニア曹達法（一名ソルベール法）により食鹽を原料として製せらる。即ち食鹽の濃溶液にアムモニアと炭酸瓦斯とを通じ次の反應を起さしむるなり。



此の際同時に生ずる鹽化アムモニウムは重炭酸曹達に比し溶解度大なるを以て溶液として存し重炭酸曹達のみが沈澱す。

上の(2)式の反應は可逆反應にしてその平衡に關係の深きものは4種の鹽の溶解度なり。今その溶解度を示せば次の如し。

	NH_4HCO_3	NaCl	NaHCO_3	NH_4Cl
15°	18.6	35.8	8.8	35.5
30°	27.0	36.0	11.0	41.9

即ち重炭酸曹達の溶解度が最小にして最も沈澱し易きことを示す。故に之を利用して重炭酸曹達を沈澱として析出さすことによりて反應を進行せしむることを得べし。なほ反應を右方に進むに重要な條件は

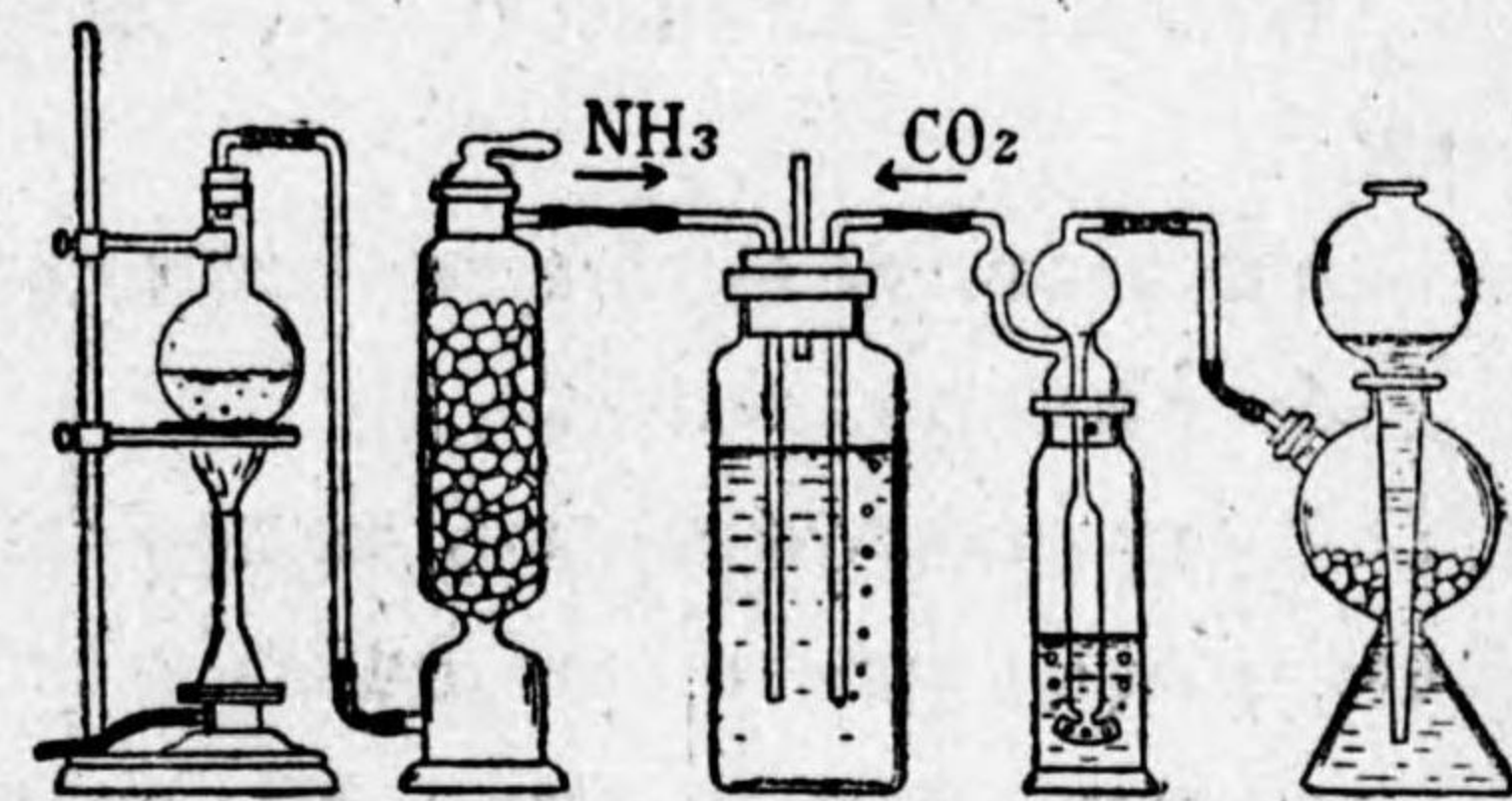
- (1) 左邊の物質の濃度を高むること。
- (2) 適當なる溫度(32°が最適)を選ぶことなり。

また原料なる粗製食鹽中には實驗第 18 に於て述べたるが如き不純物を含み、之が反應の進行に尠からず影響を及ぼすを以て豫め除去することを要す。

[II] 製 法

(1) 装置 廣口の

藥品廢壘を取り、之に密合する栓を施し、栓には二孔を穿ちて之に長短二本の硝子管を挿入せよ(第46圖)。



第51圖 重炭酸曹達の製法

- (2) 食鹽水 食鹽 160g を 400cc の水に煮沸溶解せしめ、之に 5g の消石灰 15cc の鹽化バリウム溶液及び 10g の炭酸アムモニウムを絶えず攪拌しつつ、約 5 分毎に順次加へ最後に吸引濾過すべし。斯くして得たる食鹽水を冷却し(食鹽結晶せば濾過すべし)、前述の壘中に入れ栓を施し壘は外部より氷にて冷却すべし。
- (3) アムモニア 次に一方の導管より乾燥せるアムモニア瓦斯を送通して之を飽和せしめよ。濃アムモニア水を熱して發生せしむるが便なり。即ち 1L フラスコに 300~400cc のアムモニア水を入れ徐々に加熱し、發生するアムモニアは生石灰を充たしたる瓦斯乾燥塔を通過せしめて乾燥すべし。
- (4) 炭酸瓦斯 アムモニアが飽和せば次に同じ導管より炭酸瓦斯を導入すべし。炭酸瓦斯の發生にはキップの装置が便なり。また瓦斯は一旦濃硫酸を盛れる瓦斯洗滌壘を通して乾燥せしむべし。炭酸瓦斯がアムモニア性食鹽水に吸収せらるゝや暫時にして重炭酸曹達の沈澱を生じ液は白濁すべし。されど炭酸瓦斯の吸収は比較的緩徐に進行するものなれば最初暫く盛に送通したる後は極僅かにし一夜放置すべし。然るときは重炭酸曹達は器底に沈積すべし。

(5) 處理 沈澱を吸引濾過し、濾紙上に少量の冷水を一時に加へて洗滌し、然る後乾燥せる大なる濾紙上に取り出し空気中にて乾燥すべし。

(注意)

(1) 炭酸瓦斯を送通するも沈澱の生ぜざるは食鹽水の濃度の足らざるか、アムモニアの飽和の足らざるかに因る。

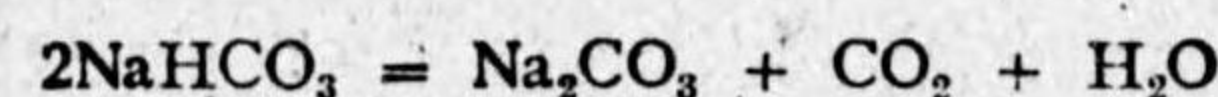
(2) 重炭酸曹達は熱すれば分解する故、空氣浴中にて乾燥すべからず。

(3) 上の如くにして得たる生成物中には鹽化物を混じ易し。之を検するには試料を試験管に取り稀硫酸(2N)を加へて溶解し、酸性溶液に於て硝酸銀溶液を以て鹽化銀の生否を検すれば可なり。精製するには60°以下の温水に溶かし再結晶を行ふべし。

[参考] 重炭酸曹達は無色の結晶にして水に対する溶解度は次の如し。

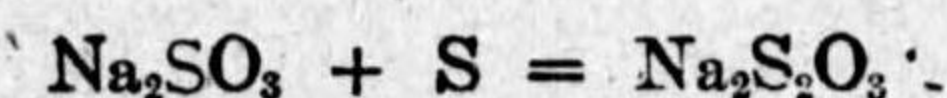
0°	20°	40°	60°
6.9	9.6	12.7	16.7

その濃厚なる溶液は殆んど中性なれども、稀薄なるものは加水分解を受けて微かにアルカリ性を呈す。水溶液または固體の儘にて熱すれば容易に分解して炭酸曹達に變ず。



20. チオ硫酸曹達

[I] 概説 チオ硫酸曹達は亞硫酸曹達に硫黄を吸収せしめて之を製することを得。

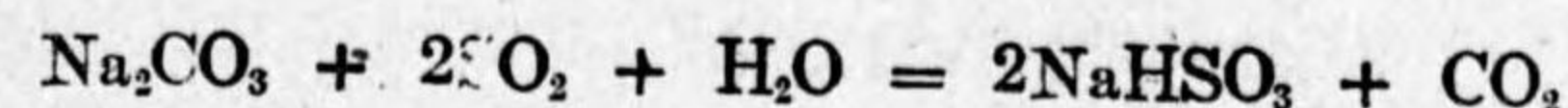


茲に用ふる亞硫酸曹達は炭酸曹達に亞硫酸瓦斯を通じて製す。

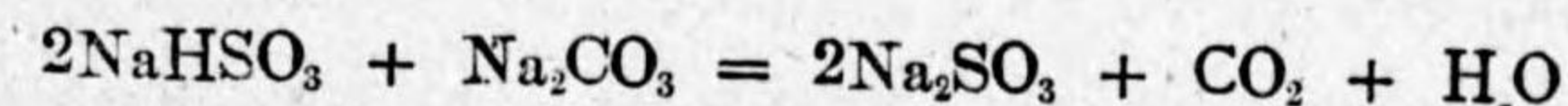


されど實際炭酸曹達の溶液に亞硫酸瓦斯を永く通ずれば一部は

酸性亞硫酸曹達となるを以て送通の中止點を明瞭に知ること困難なり。



されば次の如く行ふを宜しとす。即ち炭酸曹達の溶液を二分し、一方には亞硫酸瓦斯を飽和せしめてその悉くを酸性亞硫酸曹達に變じ、然る後之に残部の溶液を加へて次の反應により亞硫酸曹達に變ぜしむるなり。



[II] 製法

(1) 酸性亞硫酸曹達 無水炭酸曹達 100g を 300cc の温水に溶解し、溶液を二分して一半は其の儘保存し、他の一半には通風室内にて亞硫酸瓦斯(實驗5)を送通して飽和せしむべし。

(注意)

(1) 亞硫酸瓦斯は一回水にて洗滌し酸を除くべし。

(2) 亞硫酸瓦斯は炭酸曹達溶液には速かに吸収せらるゝ結果液の逆流する虞あれば成るべく激しく送通するを宜しとす。

(3) 亞硫酸瓦斯の吸収せらるゝと共に炭酸瓦斯の發生を見るべければ其の發生が止みたる時を以て反應の完結せるものと見做し得べし。

(2) 亞硫酸曹達 亞硫酸瓦斯の飽和が十分となりたる時、液を他の大なるビーカーに移し、曩に保存せる一半の炭酸曹達溶液を注意して攪拌しつゝ注加すべし。

(3) チオ硫酸曹達 茲に於て之に 45g の硫黄華を加へてよく混和し、時計皿を以て蓋を施し一時間沸騰せしむべし。然るときは亞硫酸曹達は徐々に硫黄と化合してチオ硫酸曹達に變ずべし。溶液を濾過して殘餘の硫黄を去り、200cc に蒸發濃縮して一夜放置せよ。結晶を生ぜば之を濾別し

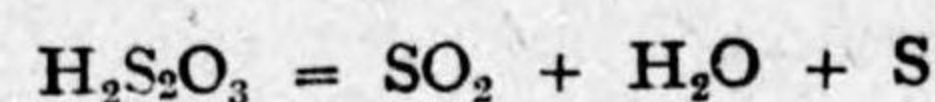
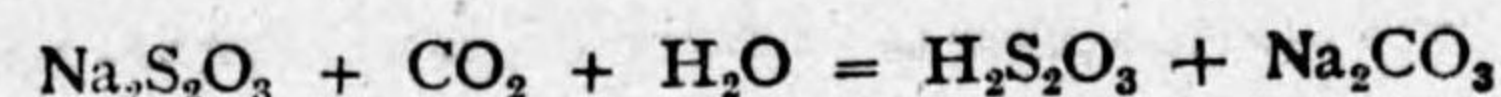
乾燥せよ。結晶を採りたる母液を再び蒸發濃縮して放置するときは更に結晶を析出すべし。收量及び結晶を記述せよ。

〔参考〕 チオ硫酸曹達は5分子の結晶水を含む無色柱狀の結晶にして水に對する溶解度は次の如し。

0°	20°	40°	60°	80°	100°
34.4	41.2	50.6	67.4	71.3	74.2

而してその溶解に際しては多量の溶解熱を吸収すること及びその溶液は過冷却の現象を呈すること著しきを以て知る。

チオ硫酸曹達は弱酸例へば炭酸の如きによりても分解せられてチオ硫酸を生ず。されどこのものは不安定なるため更に容易に分解して硫黄を析出す。



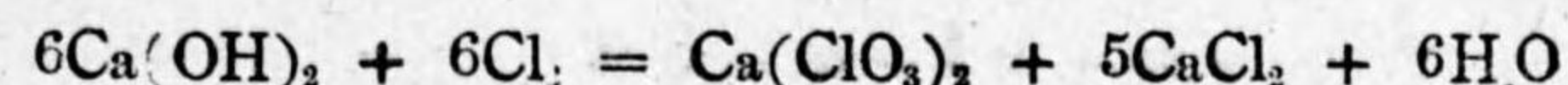
またチオ硫酸曹達はハロゲン或はハロゲン化銀を溶解する性あるを以て分析術に於ける沃素滴定、漂白後の脱鹽素劑、或は寫眞術に於ける定著劑として廣く使用せらる。

21. 鹽素酸加里

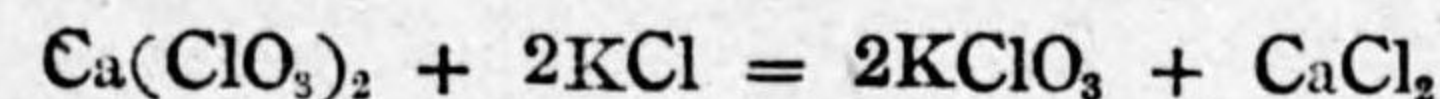
〔I〕 概説 鹽素酸加里は近時は主として鹽化加里を電解し、陰極に於て生ずる苛性加里と陽極に於て生ずる鹽素とを直に反應せしめて容易に製造せらる。



然れども舊來は苛性加里の温溶液に鹽素を飽和して上の反應を行はしめて之を製したり。されど此の際得らるゝ鹽素酸加里は使用する苛性加里の僅かに $\frac{1}{6}$ モルに過ぎず。依りて工業上にては苛性加里に比し遙かに廉價なる消石灰を用ひて先づ鹽素酸カルシウムを作り



之に鹽化加里を作用せしめて鹽素酸加里に變ぜしむる方法をとれり。



本書に於ては上の如くにして化學的に製することを試むべし。

〔II〕 製法

(1) 鹽素送過 消石灰75gを20gの鹽化加里と共に300ccの水を加へて石灰水を作り、之を500cc入のフラスコに入れ、温浴上にて50°~60°に加熱すべし。一方約100gの二酸化マンガンを濃鹽酸を注ぎて鹽素を發生せしめ(實驗3)、水にて洗滌したる後管端を特に擴けたる硝子管によりて石灰水中に導入せよ。鹽素の發生衰頽せるときは濃鹽酸を追加して十分に鹽素を送過すべし。

(注意)

- (1) 鹽素の送過は通風室内にて行ふべし。
- (2) 使用せる二酸化マンガンが盡くるときは鹽素の送過十分なり。
- (3) 此の際液が薔薇色を呈することあり。之は石灰中に存する微量のマンガンが鹽素のために酸化せられて過マンガン酸鹽を生ぜしに因る。
- (4) 處理 鹽素の送過を止めたるときは温度を更に高めて過剰の鹽素を

驅逐せよ。最早鹽素の臭氣を發せざるに至らば濾過し、濾液を蒸發皿に移し、溫浴上にて蒸發し、その表面に皮膜を生ずるに至りて放置せよ。

冷却後生じたる鹽素酸加里の結晶を濾し取り、少量の水にて之を洗ひ更に約3倍量の蒸溜水に熱して溶解し再結晶を行ひて精製すべし。

收量の計算及び結晶形を寫生すべし。

〔註〕 20 g の鹽化加里より得らるべき鹽素酸加里の量

$$\text{KCl} = 39 + 35.5 = 74.5$$

$$\text{KClO}_3 = 39 + 35.5 + 48 = 122.5$$

$$74.5 : 20 = 122.5 : X \quad X = 32.9 \text{ (瓦)}$$

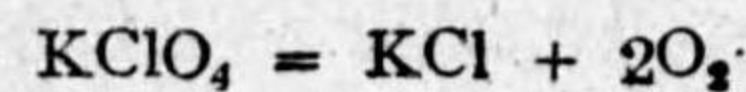
〔參考〕 鹽素酸加里は無色板狀の結晶にして水に於ける溶解度は次の如し。

0°	20°	40°	60°	80°	100°
3.2	6.8	12.7	20.6	28.4	36.0

之を熱するときは 370° にて溶解して無色の液となるも、更に熱するときは約 400° に於て分解して過鹽素酸加里を生じ



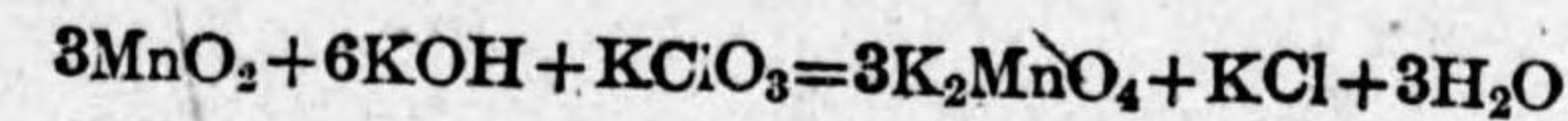
更に高溫度にては過鹽素酸加里も分解して酸素を發生す。この分解は二酸化マンガンの存在に於て大いに促進せらる。



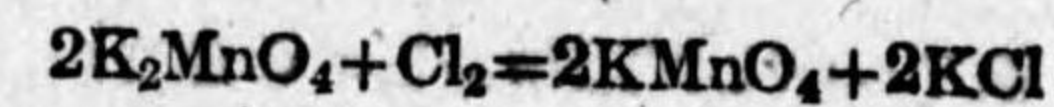
強き酸化劑にして木炭又は硫黃の如き可燃性物質、或は有機化合物を混じて熱するか、或は打撃を與ふるときは劇しく爆發す。

22. 過マンガン酸加里

〔I〕 概説 過マンガン酸加里は化學的には二酸化マンガンと苛性加里の混合物に酸化劑として鹽素酸カリを加へて熔融すればマンガン酸加里を生成するを以て

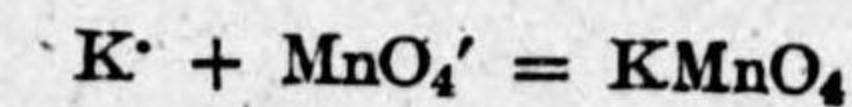
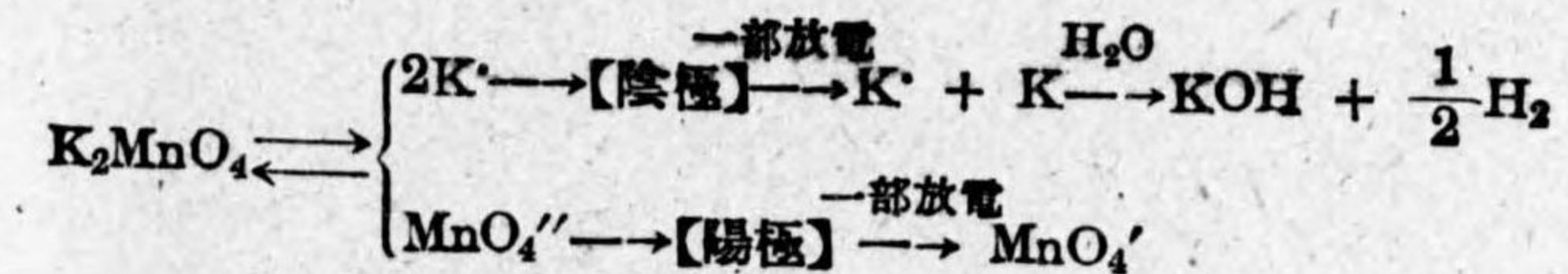


之を水にて抽出し酸化劑として炭酸瓦斯又は鹽素を送通して製す。)



此際前者によればマンガンの $\frac{1}{3}$ は再び MnO_2 に還元し、カリウムの $\frac{2}{3}$ は炭酸加里となり、後者に於てもカリウムの一部は鹽化加里となる。

近時は電解法によりマンガン酸加里の溶液をツケルを陽極として電解して容易に且つ多量に製せらる。



〔II〕 製法

(1) マンガン酸カリ 10g の苛性カリと 5g の鹽素酸カリとを容量約

20cc の鐵製又はニツケル製の坩堝に入れ、徐々に加熱し、その熔融せるとき、焰を最小にし、豫め乾燥せる 10g の粉末状の二酸化マンガンを鐵棒にて攪拌しつつ少量づゝ加へよ。此際坩堝内の物質は起泡し熔融物を飛散する虞あれば、顔・手等は近づけざる様注意すべし。かくして二酸化マンガンの全量を加へ終らば再び徐々に火力を強め、内容物を完全に固結せしむべし。茲に於て加熱を止め放冷すべし。

(2) 過マンガン酸カリ 坩堝内の物質の冷却するを俟ち、内容物をビーカー内の 200cc の熱水中に投じて完全に溶解し、之に鹽素ガスを送通せよ。然るときはマンガン酸鹽の綠色は次第に過マンガン酸鹽の紫色に變ずべければ時々その一滴を濾紙上に落とし、紫色に着色する以外綠色の痕跡なきに至りて送通を止めよ。液中に若し沈澱物あらば石綿を以て吸引濾過し、濾液を蒸發皿に移し、約 50cc となるまで濃縮し、時計皿を以て蓋を施し、徐々に冷却して結晶を析出せしむべし。

(3) 再結晶 析出せる結晶を石綿を以て濾別し、約 6 倍量の水に加熱溶解し、熱き間に吸引濾過し、結晶皿に移し、時計皿を以て蔽ひ、結晶の析出を俟ちて濾別し、結晶は素焼板上に擴げて乾燥すべし。

(註)

(1) $KMnO_4$ 及び KCl の溶解度

	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$KMnO_4$	2.83	4.3	6.34	9.03	12.6	16.89					
KCl	27.6	31.0	34.0	39.0	40.6	42.6	45.5	48.3	51.1	54.0	56.6

(2) 母液は更に約半量に濃縮せば第二回の結晶を採ることを得べし。

(注意)

(1) 過マンガン酸加里は有機物に觸るゝときは分解し易きを以て皮膚濾紙等に觸れしめざるやう注意すべし。

(2) 皮膚等に附着したるときは稀酸の 1% 溶液にて洗ひ後十分水にて洗ふべし。

23. 明礬

[I] 概説 明礬とは一般に三價金屬の硫酸鹽及び一價金屬の硫酸鹽の複鹽の總稱にして $R^III(SO_4)_3 \cdot R^I SO_4 \cdot 24H_2O$ なる一般式にて表はさるゝ組成を有し、何れもその結晶は八面體の同形なり。

R^III は三價金屬にして之に屬するものは Al, Fe, Cr, Mn 等、

R^I は一價金屬にして之に屬するものは Na, K, NH_4 等なり。

其の中最も普通なるものは次の如きものなり。

加里明礬……………Al, K よりなるもの

クロム明礬……………Cr, K 〃

鐵明礬……………Fe, NH_4 〃

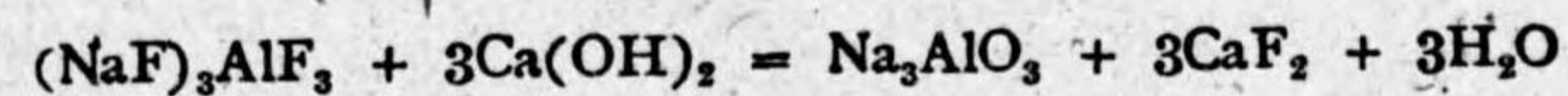
これ等を作るには單に兩鹽の溶液を混合すれば可なり。然るときは一般に複鹽は各成分單鹽よりも難溶性なるものなれば、之を放置するときは複鹽の結晶を析出すべし。

[II] 製法

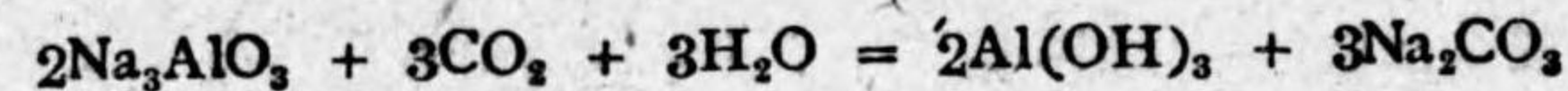
A. 加里明礬

このものは硫酸アルミニウム及び硫酸加里の溶液を混すれば得らる。前者はアルミニウムを稀硫酸(約 50%)に溶解しても得らるれど、化学反応を知らんために氷晶石より作る方法を述べん。

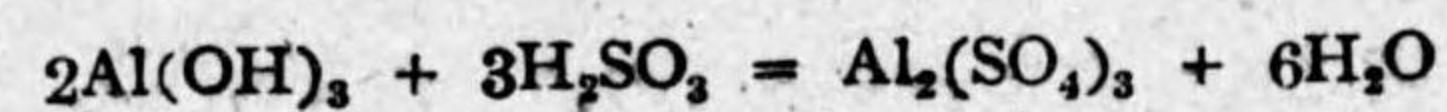
先づ氷晶石を石灰乳と煮沸してアルミニウムを可溶性のアルミン酸曹達となし



之に炭酸瓦斯を通じてアルミン酸即ち水酸化アルミニウムを沈澱し



之を硫酸に溶解して硫酸アルミニウムとなすなり。



1. 硫酸アルミニウム 30g の消石灰に 120cc の水を加へて石灰乳を作り、之に 30g の氷晶石の粉末を加へ絶えず攪拌しつつ煮沸せよ。時々失はれたる水を補ひ、一時間を経過せる後、倍量の沸騰水を加へ十分攪拌して放置せよ。かくて沈澱(弗化カルシウム)が十分沈降するを俟ちて吸引濾過すべし。

(注意)

- (1) 濾過には磁製漏斗を使用すべし。
- (2) 沈澱は棄却して可なり。

次にその濾液に炭酸瓦斯を飽和せしめよ(実験第 11 参照)。時々送通を止め、静置して少量の上澄液を取り、之に炭酸瓦斯を通じて沈澱の生否を検し、もはや生ぜざるに至らば中止せよ。かくて容器を静置し、生じたる水酸化アルミニウムの沈澱が全容の $\frac{1}{2}$ 以下となりたる時サイフォンを用ひて上澄液を除け。

(注意)

(1) 水酸化アルミニウムの沈澱は膠状にして濾過すること困難なり。

(2) 上澄液は不要なり。

2. 明礬 器底に残れる水酸化アルミニウムに 15cc の濃硫酸及び 20g の硫酸加里を加へて加熱溶解せしめよ。此際溶液が不透明なるときは一度濾過し、全容を 200cc 以下となし一夜放置すべし。
3. 精製 生じたる結晶を濾別し、濾液を再び濃縮放置して第二回の結晶を取りて第一回分と合し、之を約 3 倍量の水に加熱溶解し、容器をタオル又は綿にて包み放置して大なる結晶を生成せしめよ。

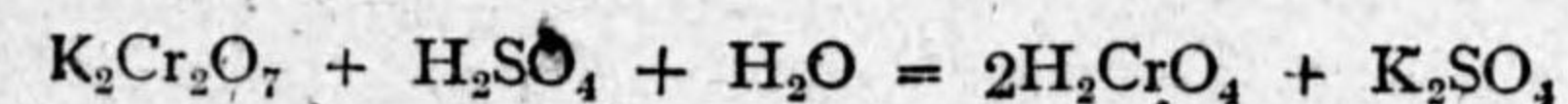
(註) 加里明礬の溶解度

0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°
3.1	4.4	6.1	9.2	12.0	26.1	51.5

(注意) 加里明礬の溶解度の温度率は極めて大なれば飽和度の高き溶液を得ることは容易なれど餘り飽和度の高き溶液よりは大なる結晶を得る事能はず。假に室温を 20° とせば 40° 達にて飽和に達する位の溶液(約 3 倍量の水を用ひたるもの)が適當なり。又温度が 40° となりたる頃結晶の核を吊せば美麗なる結晶が得らる。

B. クロム明礬

クロム明礬は硫酸クロムと硫酸加里との溶液を混じて造ることを得べし。硫酸クロムは重クロム酸加里を硫酸にて処理してクロム酸と硫酸加里となし



クロム酸を更にアルコールを以て還元して硫酸クロムとなすことを得べし。かくするときは既に存在する硫酸加里と作用して複鹽を生成するに至るべし。

製法 50g の重クロム酸加里を粉末となし、200cc の水及び 40cc の濃硫酸を加へて蒸發皿にて溶解すべし。

(注意) 多くは濃硫酸を加ふる際に発生する熱にて溶解し盡せども、若し然らざる場合は加熱せよ。

全部が溶解せば液温を 40° となし、液を絶えず攪拌しつつ、35cc のアルコールを徐々に滴下せよ。

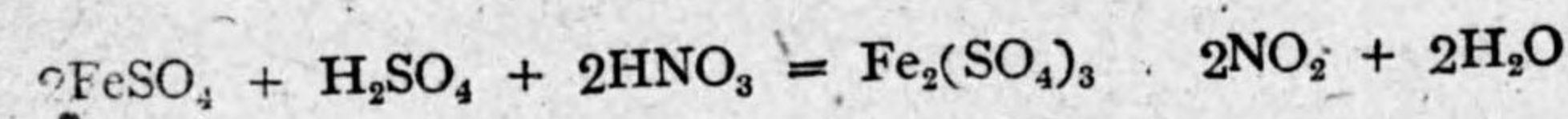
(注意) 液温が上昇せば蒸発皿を水上に浮べて冷やし、常にこの附近の温度に保つやうにすべし。 50° を超ゆるときは結晶し難き物質に變ずる虞あれば注意を要す。

全部を加へ終らば其の儘一夜放置すべし。或は急冷して粉末状の結晶を取り(吸引濾過)、之を約3倍量の熱水に溶解し、容器をタオル又は綿にて包み、徐冷して大なる結晶を得るも可なり。

(注意) 母液の處理は前者と同様。

C. 鐵明礬

鐵明礬は硫酸第二鐵と硫酸アムモニウムとより製することを得。硫酸第二鐵は硫酸第一鐵を硝酸にて酸化して製するを得。



1. 硫酸第二鐵 硫酸第一鐵の結晶 50g を量り取り、蒸発皿にて 90cc の水及び 6cc の濃硫酸を加へて加熱溶解せしめよ。茲に於て 8cc の濃硝酸を徐々に加へ穏かに加熱すべし。時々溶液の一部を試験管に取り、新に作りたる赤血鹽の溶液を加へ、若しタンブル青の青色沈澱を生じなば未酸化の第一鐵鹽の存在する證なれば更に硝酸の 5cc を加へ加熱を續くべし。

2. 結晶 赤血鹽に対する反應なきに至らば之を煮沸して過剰の硝酸を驅逐し、更に蒸發を繼續し、液が濃厚とならば温浴上に移して舍利別状となし、終に乾涸に迄至らしめよ。

是に於て 25g の硫酸アムモニウムを 400cc の水に溶解したる溶液を之に加へ、混液をビーカーに移し、前者の如く徐冷して結晶を析出せしめよ。]

24. 眞鍮より銅の電解的分離

(I) 概説 一の電解質の溶液には一定の温度及び濃度に於て固有の電解電圧を有するものなれば、二種以上の金屬が鹽となりて一つの溶液中に共存せる場合に於てはこの溶液を適當なる電壓の下にて電解を行ふことにより析出金屬を一種に限定し得るを以て各の成分金屬に分離析出することを得べし。例へば ZnSO_4 及び CuSO_4 の 1 モル溶液はそれぞれ 2.35 及び 1.29 ボルトの電解電圧を有するを以て、兩者の混合液を初め約 1.3 ボルトの電壓の下にて電解を行ふときは先づ銅のみが陰極に析出し、銅の析出止むに至り、電壓を 2.4 ボルトに高むる時に於て亜鉛の析出を見るに至るべし。電解電圧は濃度によりてその値を異にし、濃度の減少するに従ひ、増大するものなれば電解電圧の差の僅少なるときには完全なる分離は困難なるが如く思はるれども、事實は溶液中より全く銅が消失すと見做さるゝ 10^{-6} モルの濃度に迄減少する間の電圧の上昇は僅かに 0.17 ボルト程度なれば銅と亜鉛との分離は完全になし得らるべし。

本書に於ては上記の例の實際的應用として又最も卓越せる分離法としての眞鍮より銅の電解的分離を試みんとす。眞鍮はその組成區々なれど大凡銅 60~70%、亜鉛 40~30% より成り、その外に少量の鐵、鉛等を夾雜するものなり。

(II) 製法

1. 装置 電流計 (1~10 アンペア)、調節抵抗器 (2 アンペア) 及び電解槽

(500cc 肉厚ビーカー)

を以て圖の如き配線をなし、別に電源として蓄電池(6~12 ボルト)及び電圧計(1~5ボルト)を準備せよ。

(2) 電解液—電解液として次の溶液を作成すべし。

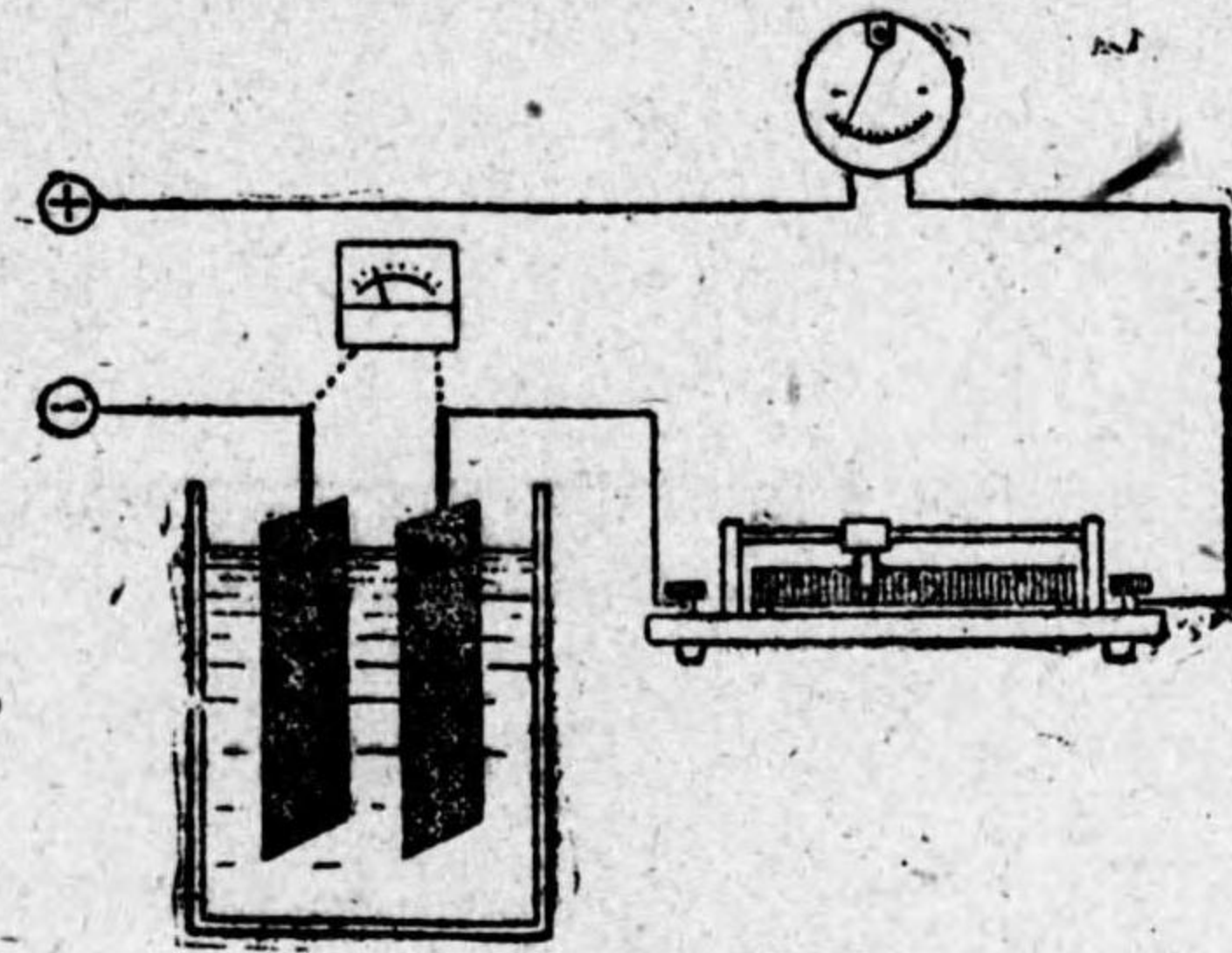
結晶硫酸銅	25g
結晶硫酸亞鉛	6g
濃硫酸	40g
蒸溜水	450g

(3) 電極 陽極としては片面の面積凡そ 100 平方糎(計算し置くを要す)の眞鍮板をとりその上部に銅線を連結すべし。陰極としては凡そ同面積の鉛板を用ひ同じく銅線を連結すべし。然れども電解槽中にて 2~3 糎を隔て、對立せしめ得る大きさならば適宜にてよし。而して陰極の片面には融解せるパラフィンを塗り置くべし。なほ電解槽中にてその上端は液中に没せざる様にすべし。

(4) 電流密度 電流密度(單位面積に對する電流の強さ)は結果に大なる影響を及ぼすを以て電解中次の値を保つ様注意すべし。

陽極の電流密度0.5~1.0アンペア/100平方糎
陰極の電流密度0.5~2.0 " "

【註】 電流密度の計算法



第 52 圖 眞鍮より銅の分離

$$\text{送通せる電流の強さ} \times \frac{100}{\text{電極の全面積}}$$

本實驗に於ては電極の面積は特に有效電極面積を以て之とすべし。即ち圖の如く二枚の極が相對立せる場合は陽極に於ては實際に溶解するは陰極に對する面のみなればその片面の面積のみを以てすべく、陰極はその陽極に對せるパラフィンにて蔽はざる部分の面積を以てすべし。電極として針金などを使用するときは全表面を用ふべきこと論を俟たず。

(5) 炭酸ガス發生裝置 電解中は電解液を常に攪拌して濃度を均一に保つ必要あり。この爲には氣體を送通することが最も簡便なり。用ふべき氣體としては陰極に析出する銅を酸化せしめざるものたるべく、水素又は炭酸ガスが適當なり。本實驗に於ては後者によることとし、キツプの裝置による發生裝置を準備すべし。尙ガスは兩極板の中央に導くべし。

(6) 電解 以上の準備成らば先づ抵抗を最大にし置き電圧計の兩端をそれぞれ電解槽中の兩極に連絡し、次で眞鍮板に接續する導線を蓄電池の陽極に、鉛板に接續する導線を陰極に連ねて電流を送通すべし。茲にて電圧計の目盛を読み 1.3 ボルトに達するまで抵抗を加減し、この値を示すに至らば電流計の指針を見て電流密度を計算すべし。電流密度が上記の範圍より小なる時は極板の面積を減じ、大なるときは極板の面積を増して調節をなし、所望の値に達せば電圧計を去り、炭酸ガスを送通しつゝ數時間電解を行へ。電解中は絶えず析出する銅の色と状態とに注意すべし。白味を帯ぶるは亞鉛の混入する證なれば電壓を測定し見るべく、粗粒状なるときは電流密度過大の證なり。

(7) 秤量 電解を止めたる時は陰極板を取出し、之を曲げて沈着せし銅を剝離し、乾燥してその重さを測れ。又陽極板の重さも實驗の前後に於て測り、溶解せし眞鍮中の銅の含量を求むればその組成の大體を知るを得べし。

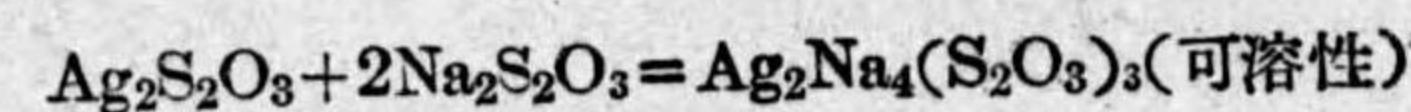
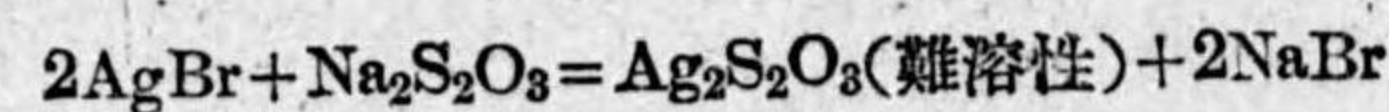
25. 寫 眞

〔I〕 概 説

寫眞は銀のハロゲン化合物が光によりて化學變化を受くることを應用して物體の畫像を固定する方法にして、之を大別して (1) 主として物體の畫像を明確に生ぜしめ感光劑に適當なる露光を與ふる物理的操作に屬する部分と (2) 感光せしめたる材料を現像をし、定着をし焼付をして印畫を作成する主として化學的操作に屬する部分とに分つを得べし。茲には後者につき化學變化を理解しつゝ行はんとす。

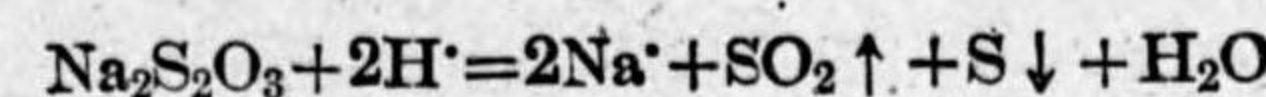
露光によりて受くる感光材料の變化換言すれば潜像の本體なるものが未だ判然とせざるを以て、之を現像液にて處理する際の化學的變化も亦判明せざる處多々あれど、現像劑は何れも緩徐なる還元性を有する物質にして現像液は還元劑なり。今日使用せらるゝ現像藥は何れも芳香族に屬する有機化合物にして現像液としては、この外に現像藥がその作用を強く發揮し得るためのアルカリ、現像藥が空氣中の酸素によりて酸化せられてその作用を減殺することを防ぐための保護劑 (亞硫酸ソーダ) 及び微感光部の還元を押へてカブリを防止するための抑制劑 (臭化カリ) 等を配合するを普通とす。

定着液は未感光の銀の化合物を溶解除去するものにして専らチオ硫酸ソーダが使用せらる。

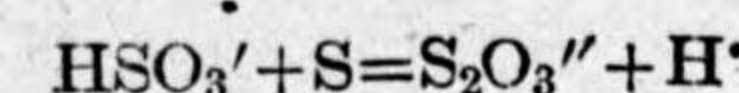
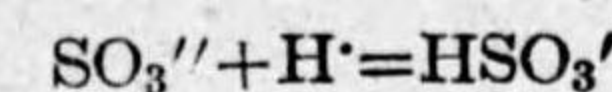


定着液としては單にチオ硫酸ソーダの水溶液のみにも差支はなけれど、殘存せる現像液の現像作用の進行を速かに停止する必要より酸性溶液に於て使用するを普通とす。然しながらチオ硫酸ソーダは其儘にてはこれを酸性と

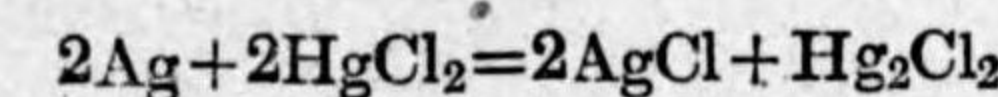
するときは直に分解するを以て



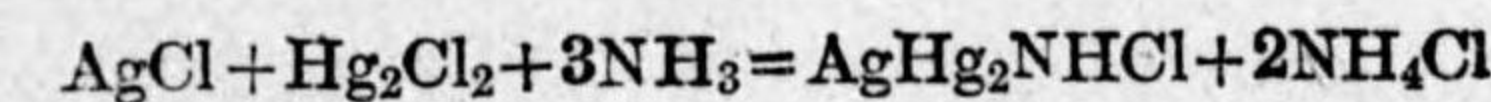
先づ酸を亞硫酸ソーダに加へて酸性亞硫酸イオンを生成せしめ置き、次で之をチオ硫酸ソーダに加へて、酸によりて析出すべき硫黃をチオ硫酸イオンに復歸せしむる方法を取る。



現像によりて得たる陰畫像の淡き場合之を濃くする所謂補力法は、畫像を形成する銀を他のより不透明なる物質に置換するものにして、その一方法は先づ陰板を昇汞水に漬けて銀を灰白色の鹽化銀及び鹽化第一水銀より成る像に變化せしめ (漂白と稱す)

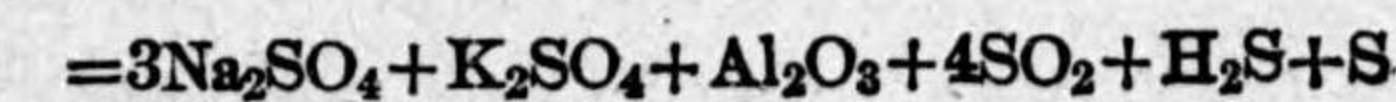
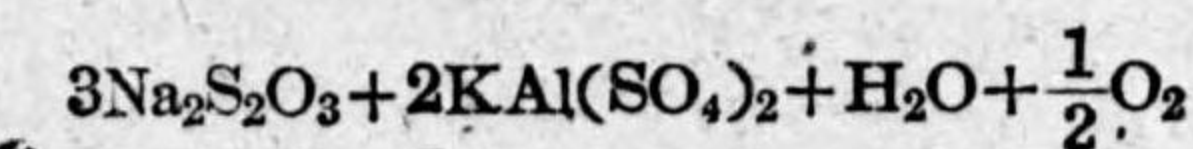


次でアンモニア水に浸して之を複雑なる化合物 (鹽化に銀-水銀-アンモニア) に變化せしむるなり。



焼付は陰畫より陽畫を得る手段にして紙にフィルム、乾板等と略同様の感光材料を塗布したる印畫紙を陰畫と重ね合はせて露光し再び現像、定着の過程を繰返すものなり。

印畫の調色の中最も廣く用ひらるるセビヤ調色も印畫紙の種類により異なる處理を要すれど、ガスライトと稱する普通の印畫紙に對する一方法は印畫をチオ硫酸ソーダ、明礬、硝酸銀等を含む混液中にて温め、此等より生ずる硫黃によりて銀を硫化銀に變じ以てセビヤ色を呈せしむるなり。]



〔II〕 実験

(1) 現像 撮影済のフィルム又は乾板を暗室内に持込み、若しその材料が整色性以下のものならば赤色光の下にて、若し全整色性のものならば特殊緑色電燈の下にて附屬物より取外し、豫め準備せる次の處法によりて作成せる平皿内の現像液に浸すべし。

現像液

第一液

水	1000g
メトール	2g
無水亞硫酸ソーダ	40g
ハイドロキノン	4g
臭化カリ	1g

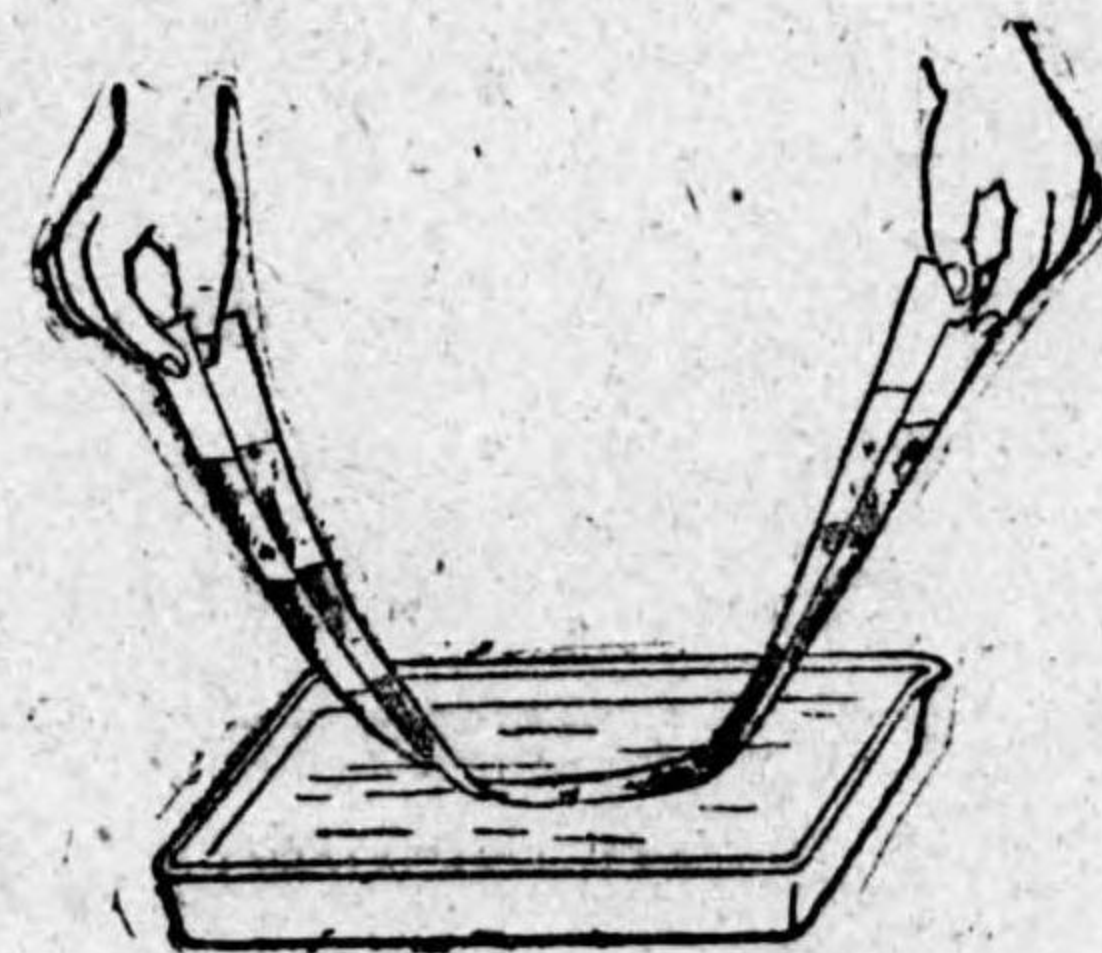
第二液

水	1000g
無水炭酸ソーダ	24g

(使用時第一液、第二液の等量を混和す)

(注意)

1. 乾板ならば膜面を上にして浸し皿の一端を少しく上下に動かして液を動搖せしむべし。
2. フィルムならば膜面を内側にしてその両端を持ち、一端より順次に液中をくぐらすべし。若しフィルムが固過ぎて取扱ひに困難なときは一旦水中に浸して軟ぐるときは大いに扱ひ易くなるべし。



第 53 圖 フィルムの現像

3. フィルムは膜面を内にして巻く性質あり。又膜面は然らざる面に比し光澤弱きを以て容易に識別し得べし。

4. 現像液の温度は 18° 前後を適度とす。夏季著しく高温の時は平皿を氷を以て冷し、冬季著しく寒冷の時は平皿を温湯に漬けて温むべし。

然るときは暫時にして強く感光せる部分より畫像の現出を見、次第に陰影部に及ぼすと共に濃度の増加を見るべし。

(2) 定着 畫像の濃度適當とならば現像液より取出し一旦水洗したる後次の處法より成る定着液に移し同様に處理すべし。

定着液(酸性)

第一液

水	700g
チオ硫酸ソーダ	250g

第二液

水	300g
無水亞硫酸ソーダ	35g
氷 醋 酸	10g

(別々に溶解したる後混和す)

(注意)

1. 定着液に移したる後は電燈を白色とするも差支なし。
 2. 定着の完了は裏面より見て乳白色部を認めざるに至るを以てす。然れども膜内の銀化合物が透明に變じたる後も之が可溶性に變ずるには更に時間を要するを以て全く透明となりし後も尙暫く置くを要す。
- (3) 水洗、乾燥 定着完了せば清水中に移し、時々水を取替へ 1~2 時間水洗し膜内より安全にチオ硫酸ソーダを除き、膜面を他物に接觸せざる様注意して乾燥せしむべし。

(注意)

1. チオ硫酸ソーダの残留は画像消滅の原因となる。
2. 定着液除去の試験法としては水中より引上げし際滴る水滴を試験管に受け、之に KMnO_4 溶液の一滴を加ふる時變色又は脱色せざるに至らば宜し。

(4) 補力 画像の濃度の淡き陰板の一板を取り、先づ次の第一液に漬けて全面灰白色に變ずるを俟ち、水洗して不用の物質を除きたる後第二液に移し、最早黒變の増加せざるに至らば取出して水洗し乾燥すべし。

補力液

第一液(漂白液)

水	100g
昇 汞	2g
臭化カリ	2g

第二液(黒化液)

水	100g
アンモニア水	5g

(5) 焼付 暗室内にて現像液及び定着液を準備すること曩の如くし、次に一板の陰板を取り茶色又は黄色光の下にて之と同大に截りたる印畫紙と重ね合はせて焼付器、又は焼枠に入れ、數秒間白色電燈を點じて之に露光をし、取出して先づ現像液に投じ、現出する畫像が適當なる濃度に達せば定着液に移し、以下フィルムと同様に處理すべし。

得られたる印畫を検し、露光の時間及び使用する印畫紙の種類を變へ陰畫に最も適する印畫紙と露光時間とを決定せよ。

(注意)

1. 硬調なる陰畫には軟調なる印畫紙が適し、軟調なる陰畫には硬調なる印畫紙が適す。
2. 陰畫の膜面と印畫紙の膜面とを合はせて重ねべし。

3. 印畫紙の定着の完結點は簡單に知る方法なけれども、印畫紙に用ひらるゝ銀化合物は一般に乾板、フィルム等に比し溶解し易ければ此等より短時間にて十分なり。

(6) 調色 印畫の一部を次の處法にて作れる液中に漬け液温を 50° 位に保つべし。然る時は畫像は次第に黑色よりセピヤ色に變すべければ全體が變化するに至らば水洗し乾燥すべし。

セピヤ調色液

第一液

熱 水	950g
チオ硫酸ソーダ	115g
明 礬	30g

第二液

水	7g
硝酸銀	1g
食 鹽	1g

(第一液、第二液を混和すれば黄白色乳狀の液となれどもそのまゝにて使用すべし)

第三篇

定性分析

第一 豫備實驗

1. 豫備實驗 與へられたる試料に就き定性分析をなさんには先づ豫備實驗をなすべし。斯くするときには含有物質に関する多くの暗示が得られ後に定性分析に於て操作を進むる上に多大の便宜を得らるゝものなり。普通に豫備實驗にて試むべき事項は次の如し。

- (1) 物理的性質
- (2) 水に對する溶解度及び反應
- (3) 稀薄なる酸に對する溶解及び反應
- (4) 濃硫酸に對する反應
- (5) 硝子管内に於ける灼熱反應
- (6) 木炭上に於ける灼熱(吹管反應)
- (7) 礪砂球反應
- (8) 焰色反應

(注意) 豫備實驗は固體に就きて行ふべきものなれば、試料若し液體なるときは蒸發乾涸したるものに就きて行ふべし。

2. 物理的性質 試料に就きその色・光澤・結晶形(状態)・臭等を觀察すべし。

3. 水に對する溶解度 試料の約2gを試験管に取り、10~20ccの水を加へて振盪し、必要あらば加熱し、溶解の難易を觀察すべし。

水に溶解する場合にはその溶液に就き、その色に注意し、試験紙に對する反應を試むべし。特殊の色を有する場合は含有するイオンを認知し知ること尠からず。

1) 主なる有色イオン

陽イオン	赤.....Co ²⁺ (コバルトイオン)
	藍.....Cu ²⁺ (銅イオン)
	青緑.....Ni ²⁺ (ニッケルイオン)
	淡緑.....Fe ²⁺ (第一鐵イオン)
	淡褐.....Fe ³⁺ (第二鐵イオン)
	淡紅(肉).....Mn ²⁺ (マンガンイオン)
陰イオン	赤紫.....MnO ₄ ⁻ (過マンガン酸イオン)
	橙.....Cr ₂ O ₇ ²⁻ (重クロム酸イオン)
	黄.....CrO ₄ ²⁻ (クロム酸イオン)
	黄.....Fe(CN) ₆ ³⁻ (フェロシアンイオン)
	橙赤.....Fe(CN) ₆ ⁴⁻ (フェリシアンイオン)

2) 酸性反應を呈する溶液

- (i) 酸 (ii) 酸性酸化物 (iii) 強酸と弱鹽基とより成る鹽
- (iv) 非金屬のハロゲン化物 (v) 或種のエステル

3) アルカリ性反應を呈する溶液

- (i) アルカリ (ii) 鹽基性酸化物 (iii) 強鹽基と弱酸とより成る鹽

4. 稀薄酸に對する溶解及び反應 試料の 1g を試験管に取り、稀鹽酸(約2N)又は稀硫酸(約2N) 10cc を加へ、それに対する溶解の難易及び氣體を發生せばその色・臭・化學性等を検すべし。この試験は特に酸根の檢索に便宜を與ふ。

氣體	無色	CO ₂石灰水を白濁せしむ.....炭酸鹽	
		SO ₂ ...特臭あり	この氣體のみの場合.....亞硫酸鹽
			硫黄の沈澱を伴ふ場合.....チオ硫酸鹽
	有色	H ₂ S.....特臭、醋酸鉛紙を黒變す.....硫化水素酸鹽	
		HCN.....特臭(有毒).....シアン鹽	
		CH ₃ CO ₂ H.....特臭.....醋酸鹽	
		O ₂マッチの餘燼に點火す.....アルカリ金屬の過氧化物	
		NO ₂褐色、特臭.....亞硝酸鹽	

5. 濃硫酸に對する反應 試料約 1g を試験管に取り、濃硫酸を滴々加へ、その變化を觀察すべし。變化なき場合は少しく加熱し見よ。此の際氣體を發生せば、之を検することによりて含まるゝ酸根を知り得る場合尠からず。

氣體	無色	CO ₂石灰水を白濁す.....碳酸鹽	
		CO.....青色焰を揚げて燃ゆ.....	碳酸鹽・蟻酸鹽
			酒石酸鹽
		SO ₂特臭あり.....	チオシアン鹽
			還元劑(有機物・炭素・金屬等)
	有色	HCl.....刺戟臭、NH ₃ により、白煙を生ず	鹽酸鹽
			HF.....硝子を腐蝕す.....弗化水素酸鹽
		O ₂マッチの餘燼に點火す.....	クロム酸鹽
			過マンガン酸鹽
		Cl ₂淡綠色、刺戟臭.....鹽化水素酸鹽(但し酸化劑の存在)	
Br ₂褐色、特臭.....臭化水素酸鹽			
I ₂紫色、昇華性、澱粉紙の青變.....沃化水素酸鹽			
NO ₂褐色、特臭.....硝酸鹽			

6. 灼熱反應 試料の約 1g を試験管に取り、火焰上にて注意して加熱し、其の際に起る變化を觀察すべし。

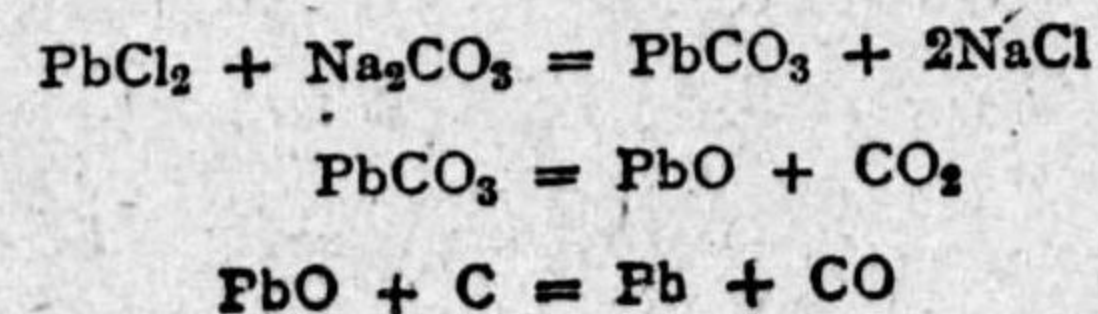
- 試料の炭化 有機物
- 水分の發生 (冷却部に水滴を生ず) 結晶水を含む
- 氣體の發生
 - CO₂(無色) 炭酸鹽・碳酸鹽
 - NO₂(褐色) 硝酸鹽・亞硝酸鹽
 - I₂(紫色) (沃化物)
- 昇華物
 - 無色 NH₄ 鹽, As₂O₃, HgCl₂, Sb₂O₃
 - 黄色 As₂S₃, Hg
 - 灰色 Hg, As, I₂

7. 吹管反應 一塊の木炭を取り、その側面に徑並に深さ共に約 1cm の孔を穿ち、その中に試料の粉末 1g と無水炭酸曹達 2g との混合物の一部を入れ、之に吹管にて還元焰を吹きつけて強く加熱し、還元せられて生ずる金屬塊、又はそれが酸化せられたる鑛衣(薄き皮膜)を觀察すべし。之によりて含有せらるゝ陽根即ち金屬を鑑識し得る場合尠からず。



第54圖 吹管反應

【註】 1. 混合する炭酸曹達は金屬鹽を酸化物に變じ、兼ねて融劑の役目をなす。例へば



2. 還元劑は木炭及び火焰中の炭素なれば還元焰を使用すべし。

- 還元する場合
 - 金屬のみ
 - 黄色・展性に富む Au
 - 白色・展性に富む Ag
 - 赤色・塊狀 Cu
 - 灰色・塊狀 Pt
 - 灰色・塊狀・磁性あり Co, Ni, Fe
 - 金屬+鑛衣
 - 白色・展性・融け易し。鑛衣白色 Sn
 - 白色・展性・融け易し。鑛衣黄色 Pb
 - 黄白色・脆し。鑛衣白色 Sb
 - 白色・脆し。鑛衣黄褐色 Bi
 - 鑛衣のみ
 - 白色・惡臭(有毒) As
 - 褐色 Cd
 - 白色 Mg
 - 白色・高温黄色 Zn
 - 還元せざる場合
 - 熔融體を生ず
 - 黄色 Cr 鹽
 - 綠色 Mn 鹽
 - 熔融體を生ぜず 白色 Al, Mg, Ca, Sr 等の鹽
- 硝酸コバルト溶液一滴を加へ酸化焰にて強熱するとき—
- 青色 Al
 - 淡紅色 Mg
 - 灰色 Ca, Sr 等

8. 硼砂球反應 白金線の端に環を作り、之に硼砂末を附着せしめ焰中にて熔融して無色透明なる硼砂球を作り、次に少量の試料を附着し再び焰中にて強熱すべし。然るときは硼砂球は金屬鹽又は硫化金屬を熔解して金屬特有に着色するを以て、之により含せらるゝ金屬を認知し得らるゝこと多し。

【註】 1. 硼砂は Na₂B₄O₇ · 10H₂O の組成を有し、硼砂球はその無水物なり。

2. 硼砂球の呈する色は温度の高低または加熱に用ひたる焰が酸化焰か還元焰かによりて異なる。

3. 硼砂の代りに磷酸 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を用ひ、之を熱して生ずる磷酸球 (NaPO_3) に就き行ふも亦可なり。着色は殆んど變らず。

	酸化焰	還元焰
赤色	Fe (多量) (熱)	Cu (多量)
紫色	Mn (熱・冷)	
	Ni (熱・冷)	
青色	Cu (冷)	Co (熱・冷)
	Co (熱・冷)	
緑色	Cu (熱)	Fe (熱・冷)
	Cr (冷)	
褐色	Ni (冷)	
黄色	Fe (熱)	Ag, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Ni
	Ag (熱)	
灰色		

9. 焰色反應 白金線の端を稀塩酸にて濕ほし、無色焰中に入れて十分に焼き(必要あらば何回も稀塩酸に浸して焼くべし)、もはや焰に着色せざるに至らば之を試料溶液中に浸し、然る後無色焰中に挿入し、焰に與ふる色彩を觀察すべし。或種の金屬は焰に特殊の色を附與するがため、之により含有せらるゝ金屬を認知し得らるゝ場合多し。

【註】 焰の着色は金屬の種類にのみ關し、その鹽の種類には無關係なり。これ火焰中に於ては多くの化合物はその一部分分解して金屬を遊離し居るがためなり。

黄色Na鹽
堇色K鹽
紅色Sr鹽・Li鹽
赤黄色Ca鹽
緑色Ba鹽・硼酸鹽
青緑色Cu鹽

- (注意) (1) K鹽の堇色はNa鹽と混ざるときは後者に蔽はれて見得ざることあり。かゝるときはコバルト硝子を通して觀察すべし。然るときはNaの焰は消失してKの焰のみが赤紫色に見ゆべし。
- (2) 硼酸鹽はその少量を試験管に取り、之に1ccの濃硫酸2ccのアルコールを加へ、少しく熱して發生する氣體に點火し、その焰の縁邊部の色を觀るべし。

第二 試料の處理法

定性分析は多くは溶液内に於ける反應を利用して行ふものなれば、試料は先づ之を溶液となすを要す。そのために用ひらるゝ試薬及び操作は次の如し。

- (1) 水
- (2) 硝酸又は鹽酸
- (3) 王水

(注意) 次表中括弧内の數字は處理法の番號を示す。以下同様

處理法 1 試料の水處理

粉末となしたる試料 1g を試験管に取り 10cc の蒸溜水を加へて振盪し、溶解するかを觀よ。若し必要あらば加熱せよ。試料悉く溶解せば之を5倍に稀釋し、次章處理法 11 に従ひ處理すべし。

溶解せざる場合は処理法 2 に従ふべし。

〔註〕 水に溶解する主なる化合物は次の如し。

硝酸鹽(全部), 亞硝酸鹽(Ag鹽を除く), 硫酸鹽(アルカリ土金屬, Pb, 鹽基性鹽の數種を除く), 亞硫酸鹽(アルカリ鹽のみ), 鹽化物(Ag, Hg, Cu の第一鹽を除く), 臭化物(同上), 沃化物(Ag, Hg, Cu 鹽を除く), 弗化物(アルカリ鹽のみ), 鹽素酸鹽(全部), 沃素酸鹽(アルカリ鹽のみ), 次亞鹽素鹽(全部), マンガン酸鹽(全部), 過マンガン酸鹽(全部), クロム酸鹽(アルカリ鹽のみ), 磷酸鹽(アルカリ鹽のみ), 砒酸鹽(アルカリ鹽のみ), 珪酸鹽(アルカリ鹽のみ), 硼酸鹽(アルカリ鹽のみ), 炭酸鹽(アルカリ鹽のみ), 重炭酸鹽(アルカリ鹽, アルカリ土金屬鹽, Fe, Mn 鹽のみ), 醋酸鹽(Ag, Hg の第一鹽を除く), 蓆酸鹽(アルカリ鹽のみ), 酸化金屬(アルカリ金屬, Ca, Ba のみ), 硫化金屬(アルカリ金屬, アルカリ土金屬), シアン化物(アルカリ金屬, アルカリ土金屬), フェロシアン及フェリシアン化物(同上)

処理法 2 試料の酸處理

試料が水に溶解せざる場合は更に 5cc の硝酸(6N)を加へよ。必要あらば穩かに加熱せよ。試料悉く溶解せば之を約 3 倍に稀釋し, 処理法 11 に従ふべく, 溶解せざる場合は処理法 3 によるべし。

〔註〕 水に不溶なるものの中稀硝酸に溶解する主なる化合物は次の如し。

炭酸鹽(全部), 鹽基性炭酸鹽(全部), 磷酸鹽(全部), ハロゲン化物(Ag, Ca, Fe を除く), 酸化金屬(Al, Sn, Cr を除く), 硫化金屬(Sn, Hg を除く)

処理法 3 試料の王水處理

水及び酸に溶解せざる試料は濾過して之を蒸發皿に移し, 約 10cc の王水(濃硝酸 3 容, 濃鹽酸 1 容の混和液)を加へ, 時計皿にて蓋をなし, 徐々に加熱すべし。暫時の後蓋を去りて正に乾涸に

迄蒸發せしめよ。

次に 10cc の濃鹽酸を加へ, 再び加熱蒸發して乾涸に至らしめ最後に 10cc の稀鹽酸(6N)を加へて内容物とよく混和したる後濾過すべし。

濾液 → (21)
残渣 → (4)

〔註〕 1. 王水に溶解すべき主なる化合物は SnS_2 , Sb_2O_3 , HgS , ベレンス等なり。

2. 濃熱鹽酸は SnO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 等に徐々に働きて, 之を溶解せしむる作用有するものなり。

3. 豫備實驗に於て珪酸鹽の存在することを知らば, 鹽酸を加へて蒸發乾涸する操作を數回繰返すべし。然るときは或種の珪酸鹽は分解せられて溶解し, 無水珪酸を残すべし。

4. 酸及び王水等に溶解せざる物質は之を不溶性物質と稱す。その主なる物は次の如し。

- (1) Ag のハロゲン化物。弗化カルシウム
- (2) Pb, Ba, Ca, Sr の硫酸鹽
- (3) Al, Cr, Fe, Sn, Sb 等の酸化物
- (4) 珪酸鹽類

是等はそれぞれ特別なる處理法に従ひて處理するを便とす。

処理法 4 銀のハロゲン化物の溶解

不溶試料の約 1 g を試験管に取り, 10cc のチオ硫酸曹達溶液を加へ靜かに温めよ。若し溶解せば(ハロゲン化銀存在の證)之に新に作りたる硫化曹達溶液(1N) 10cc を加へ, 生ずる沈澱を濾過し, 之を 10cc の硝酸(14N)と熱して溶解し, 溶液は約 10 倍に稀

めて処理法 11 に従ひ銀の検出を行ふべし。

不溶なる場合 → (5)

〔注意〕 硫化銀の沈澱は微細にして濾紙より分離し難きを以て濾紙と共に溶解し後濾過すれば可なり。

処理法 5 硫酸鉛の溶解

チオ硫酸曹達に不溶なる試料を蒸發皿に移し、之に約 15cc の醋酸アムモニウム溶液 (3N) を加へ、時計皿にて蓋を施し、石綿附金網上にて穩かに熱すべし。此の際溶解せば (硫酸鉛の存在を示す) 之を 5 倍に稀め、処理法 11 に従ひ鉛の検出を行ふべし。

不溶なる場合 → (6)

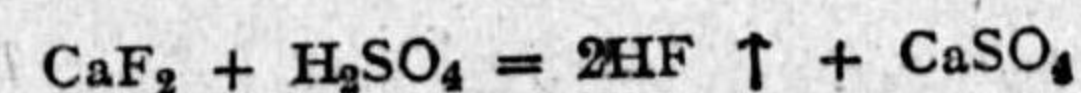
〔注〕 この處理に於て硫酸鉛は可溶性の醋酸鉛に變ず。

処理法 6 弗化カルシウムの溶解

試料若し醋酸アムモニウムに溶解せざるときは、之を濾過洗滌し蒸發皿にて一旦赤熱したる後白金坩堝に移し、2cc の濃硫酸を加へ、通風室内にて加熱すべし (硝子腐蝕性の氣體の發生は弗化物の證)。後強熱して過剰の酸を驅逐し、冷却を待ちて残渣を水にて處理し、沈澱を濾過乾燥せしむべし。

沈澱 → (7)

〔注〕 この處理に於て弗素は弗化水素となりて逃れさり、残渣は硫酸カルシウムなり。



処理法 7 硫酸鹽、珪酸鹽の溶解

乾燥せる不溶試料の粉末を約 5~10 倍量の炭酸曹達及び炭酸加

里の等瓦分子混合物 (熔融混和物) とよく混和し、白金坩堝に入れ三角架の上又は坩堝爐中に於て、初めは穩かに後には 30 分間強熱すべし。

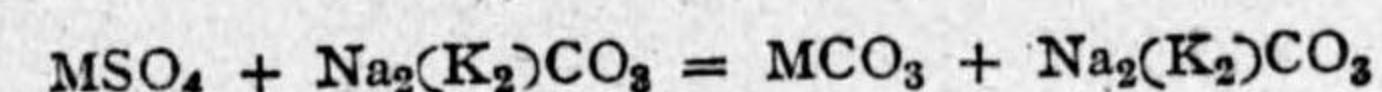
次に熔融體を坩堝の儘ビーカー中の水に投じ、煮沸して内容物を溶解せしむべし。残渣を濾過水洗し、之に 10cc の鹽酸を加へて溶解せしめ (溶解せば硫酸鹽又は珪酸鹽の證)、溶液は処理法 11 以下の分析に供すべし。

此の際若し糊狀の物質を生じなば珪酸なるを以て濃鹽酸を加へて蒸發乾涸せしむること數次の後、不溶性の無水珪酸と分ち濾液を處理法 21 以下の實驗に供すべし。

不溶解の場合 → (8)

〔注〕 1. 熔融混和物 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 = 106 : 138$

2. この處理に於て硫酸鹽は炭酸鹽に變じ、このものは水に不溶なるを以て他の可溶性成分と分ち、後鹽酸にて分解すれば溶解せしむることを得。



(M = Ca, Ba, Sr)

珪酸鹽は鹽酸可溶の物質に變ず。

3. 鹽酸に不溶なる物質はメタ錫酸、クロム、アルミニウム、鐵等の酸化物なり。
4. 本法による珪酸の分解はアルカリ金屬なきか又は之を定性の要なき場合に限る。
5. 白金坩堝を使用する際には試料中に銀、鉛、炭素、硫黃等を含まざることを確めたる後なるを要す。何となれば是等は白金と合金或は化合物を作る虞あればなり。本書の順序に従ひて處理を進むる場合にはかゝる心配なかるべし。
6. 白金坩堝を熱するに用ふる焔は必ず酸化焔なるを要す。還元焔を用ふるときは焔中の炭素の作用を受くる虞あり。

処理法 8 酸化物の溶解

上の熔融に於て作用を受けざりし試料は之の 1~2 倍量の硝石及び 5~10 倍量の熔融混和物と混じ、再び白金坩堝中にて 20 分間強熱すべし。冷却後熱水にて処理し、若し溶解せば(クロムの酸化物) 処理法 57 によりクロムの検出をなすべし。

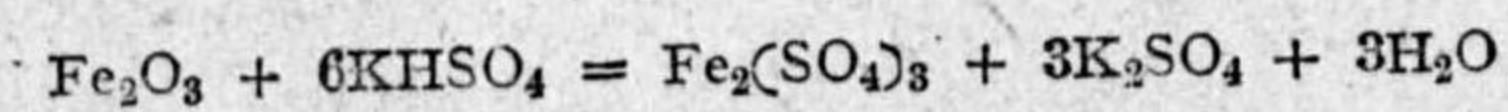
溶解せざる場合は 5~10 倍量の酸性硫酸加里 (KHSO₄) と共に再び白金坩堝中にて 20 分間強熱せよ。熔融體を熱水にて処理し若し溶解し盡さば(鐵又はアルミニウムの酸化物) 処理法 51 に従ひ處理すべし。

以上の處理に於てなほ作用を受けざる場合は、約 6 倍量の硫黄及び炭酸曹達の等容混和物と混じ、磁製坩堝中にて硫黄が悉く消失するまで加熱し(約 20 分間)、後温水に溶解すべし。若し悉く溶解せば(錫又はアンチモンの酸化物) 鹽酸にて酸性となし、処理法 45 に従ひて處理すべし。

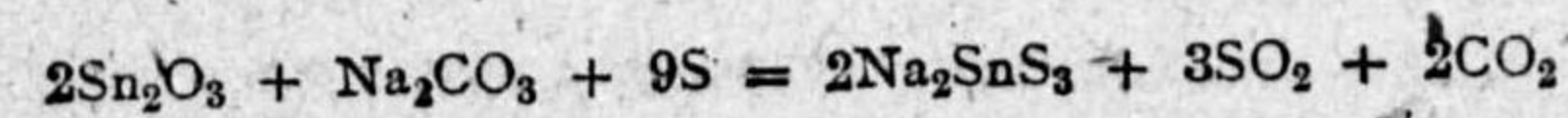
〔註〕 1. Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃, Sb₂O₃ 等の酸化金屬は硝石と熔融する事によりて先

づ Cr₂O₃ はクロム酸鹽となりて溶解す。

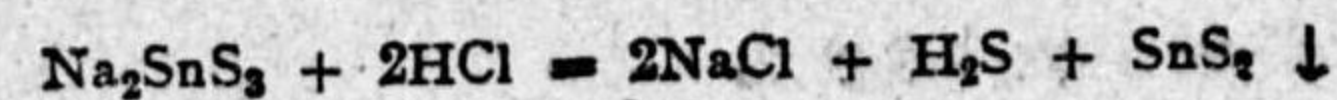
2. 酸性硫酸加里と熔融することによりて Al₂O₃, Fe₂O₃ 等は硫酸鹽となりて溶解す。



3. 炭酸曹達と硫黄との處理に於て Sn₂O₃, Sb₂O₃ はチオ錫酸或はチオシアン酸鹽となりて可溶性に變ず。



之等の溶液を鹽酸にて酸性となすときは直にその金屬の硫化物を沈澱す。



第三 金屬の組織的定性分析

〔I〕 金屬イオンの分類及び分離

金屬イオンを試薬に對する沈澱の生否によりて普通次の五族に分類す。

第一表

	沈 澱 劑	屬するイオン
第一族	鹽 酸 (HCl) (酸性溶液より鹽化物として沈澱)	Ag· Hg· Pb··
第二族	硫化水素 (H ₂ S) (酸性溶液より硫化物として沈澱)	Hg·· Pb·· Cu·· Bi·· Cd·· Sn·· As... Sb...
第三族	アムモニア (NH ₄ OH) + 硫化アムモニウム [(NH ₄) ₂ S] (アルカリ性溶液より硫化物として沈澱)	Al... Fe... Ni... Co·· Mn·· Zn·· Cr...
第四族	炭酸アムモニウム [(NH ₄) ₂ CO ₃] (アルカリ性溶液より炭酸鹽として沈澱)	Ba·· Ca·· Sr·· Mg··
第五族	— (一族~四族を抽出せる濾液)	NH ₄ · K· Na·

而して之が分離には供試液に先づ第一の沈澱劑を加へて第一族に屬する金屬を沈澱濾別し、次にその濾液より第二の沈澱劑によりて第二族に屬する金屬を沈澱せしめ、以下順次同様の操作を行ふなり。之を表示すれば次の如し。

〔II〕 各族の分離

第二表

*供試液(凡ての金属イオンを含む).....+ HCl(11)

沈 澱:	濾液.....+ H ₂ S (21)	
銀 族 (Pb, Ag, Hg) (鹽化物) [第三表]	沈 澱:	濾液.....+ NH ₄ OH, +(NH ₄) ₂ S(51)
	銅 族, 錫, 族 (硫 化 物) + Na ₂ S (22) [第四表]	沈 澱: アルミ=鐵 族 ウム族 (水酸化物, 硫化物) + 酸, + NaOH, + Na ₂ O ₂ (52) [第七表]
	濾液.....+ (NH ₄) ₂ CO ₃ (71)	
	沈澱: アルカリ 土 (Ba, Sr, Ca, Mg) (炭酸鹽)	濾液: アルカリ族 (NH ₄ , K, Na) (鹽化物)
	[第十表]	[第十一表]
残渣;	溶液:	濾液:
銅 族 (Cu, Bi, Cd, Pb) (硫化物) [第五表]	錫 族 (Sn, As, Sb, Hg) (スル フオ 酸の 錯鹽) [第六表]	アルミ= ウム族 (Al, Zn, Cr) (ナトリ ウム鹽) [第八表]
		鐵 族 (Mn, Fe, Co, Ni) (水酸 化物) [第九表]

*練習用供試液は附録の表によりて調製しこれを適宜混合して使用すべし。

[III] 銀族の分離及び分析

第 三 表

沈澱: PbCl ₂ , AgCl, Hg ₂ Cl ₂+ 熱水 (12)	
溶液 : PbCl ₂ + K ₂ CrO ₄ (12)	残渣: AgCl, Hg ₂ Cl ₂+ NH ₄ OH (13)
沈 澱 : PbCrO ₄	黑色残渣 : Hg ₂ Cl ₂ ·HgClNH ₂
	溶 液 : Ag(NH ₃) ₂ Cl+ HNO ₃
	沈 澱 : AgCl

處理法 11 銀族の沈澱

供試液を圓錐フラスコに移し、冷液の儘 4cc の 6N-HCl を加へよ (白沈...銀族の存在)。沈澱を濾過し、2N-HCl 溶液にて數回洗滌せよ。

沈 澱 → (12) 濾 液 → (21)

[註] 1. 銀族の鹽化物の純水に於ける溶解度は次の如し。

AgCl	1.6 × 10 ⁻⁴ (18°)	21.7 × 10 ⁻⁴ (100°)
Hg ₂ Cl ₂	2.1 × 10 ⁻⁴ (18°)	
PbCl ₂	0.91 (15°)	3.20 (100°)

銀及び第一水銀は殆んど完全に沈澱すれど鉛の溶解度は比較的大なるを以て安全に沈澱せざることあり。かゝる場合には第二族に於て検出せらるべし(32)(33)。然れども沈澱剤を稍過量に用ふるときは溶解度を減少せしめ得らるゝこと第一篇第三章に於て述べたるが如し。例へば鹽酸の濃度を 5.3%となすときは溶解度は 0.27 に減少す。

2. 沈澱を鹽素イオンを含みたる鹽酸にて洗ふも亦同じ理由に基づくなり。

3. 第二水銀の鹽化物即ち鹽化第二水銀(HgCl₂)の溶解度は鹽化鉛より更に大にして 6.3(20°)なり。さればこの處に於ては一般には沈澱の生起を見ざるべし。

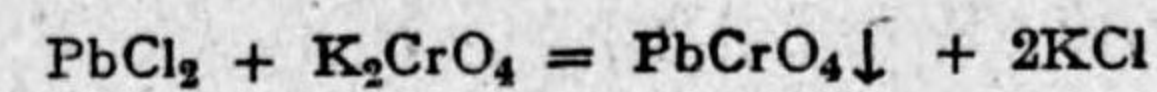
處理法 12 鉛の検出

HCl によりて生じたる沈澱を有する濾紙上に 10cc の熱水を數回繰返して加へよ。残渣 → (13)

溶液を冷却して、これに 2cc の 6N-HAc (醋酸) 及び 2cc の 3N-K₂CrO₄ 溶液を加へよ。(黄沈...鉛の存在)

【註】 1. 熱水に溶解するものは鹽化鉛のみなり。(11. 註参照)

2. 鹽化鉛はクロム酸加里と反應してクロム酸鉛の黃沈を生ず。



この沈澱は醋酸には溶解せず、硝酸には溶解す。

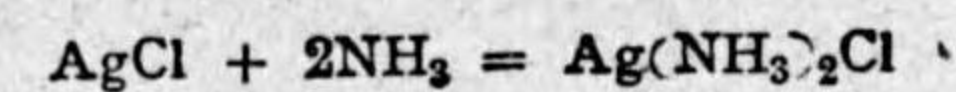
3. HAc は醋酸の略號なり(以下同様)。

處理法 13 銀及び水銀の檢出

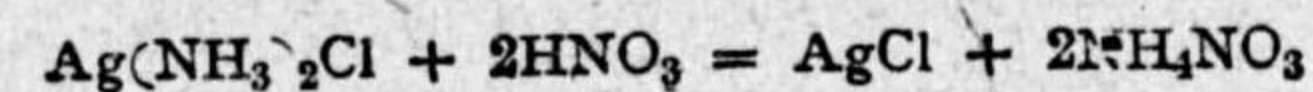
(12) に於ける熱水に溶解せざりし沈澱上に 5~10cc の 6N—NH₄OH 溶液を繰返し注加せよ。(沈澱の黒變…水銀の存在)

次に其の濾液を HNO₃ を以て酸性となせ。(白沈…銀の存在)

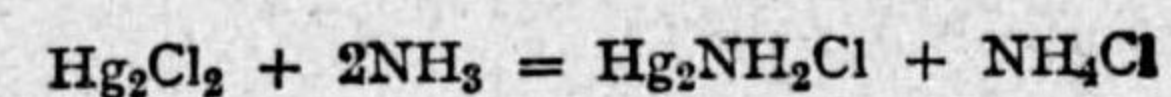
【註】 1. AgCl はアムモニア水には溶解す。



この溶液は硝酸を以て酸性となすときは再び鹽化銀を沈澱す。



2. Hg₂Cl₂ はアムモニアによりて黑色化合物を生ず。



[IV] 銅族及び錫族の分離

第四表

沈澱： { 銅族 PbS, CuS, Bi₂S₃, CdS
錫族 HgS, SnS, SnS₂, As₂S₃, As₂S₅, Sb₂S₃, Sb₂S₅ } … + Na₂S(22)

残 渣：

銅 族

PbS, Bi₂S₃, CuS, CdS

第五表

溶 液：

錫 族

Na₂HgS₂, Na₂SnS₃, Na₃SbS₄, Na₃AsS₄

…… + HCl (41)

第六表

處理法 21 銅族及び錫族の沈澱

(11) よりの濾液を 100cc に稀釋し、之に H₂S 瓦斯を飽和せしめよ。

沈澱を濾過し、熱水にて洗ひ之は(22)に従つて處理せよ。

濾液を熱し(70°~90°)て H₂S を 5 分間通じ見よ。此の際若し沈澱を生ぜば更に 5cc の 12 N—HCl を加へて蒸發乾涸せしめ、10cc の 6N—HCl を加へ、之を熱し(70°~90°)て再び H₂S を通ずること曩の如くにし、冷却後更に H₂S を飽和せしめて濾過せよ。

沈澱(前者と合して)→(22), 濾液→(50)

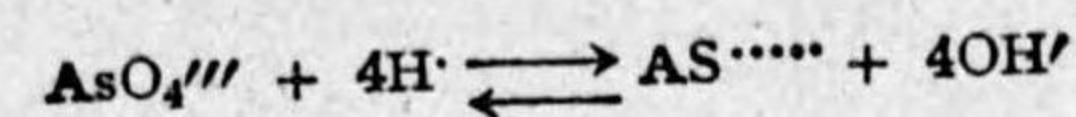
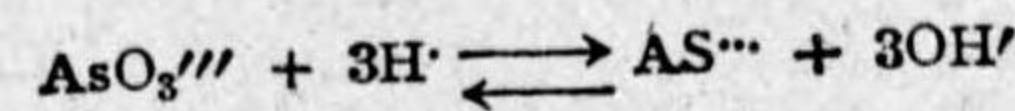
【註】 1. 銅族及び錫族に屬する金屬は酸性溶液より硫化水素によりて硫化物として

殆んど完全に沈澱す。夫等の溶解度は次の如く小なるものなり。

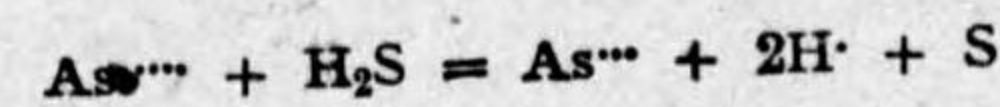
PbS	8.6×10^{-5}
CuS	3.36×10^{-5}
Bi ₂ S ₃	1.8×10^{-5}
CdS	1.3×10^{-4}
HgS	1.25×10^{-6}
SnS ₂	1.46×10^{-5}
As ₂ S ₃	5.17×10^{-5}
Sb ₂ S ₃	1.7×10^{-4}

2. 酸 濃度には注意を要す。酸の濃度餘り大なるときは硫化カドミウムの如き比較的大なる溶解度を有するものは完全に沈澱せず。また酸の濃度餘り小なる時は亜鉛の如き第三族に於て沈澱すべきものが沈澱し來る虞あり。適當なる酸の濃度は供試液 100cc 中に 6N 鹽酸 5cc 位とす。

3. 第二回の硫化水素の送通は砒素の存在する場合その沈澱を全たからしめんが爲めなり。これ砒素は砒酸又は亜砒酸鹽として存在するを以て酸を多量に加へて水素イオンの濃度を大にすれば硫化砒素として沈澱せしめ得べき As^{III} 又は As^{V} の濃度を増加せしめ得らるればなり。



As^{V} は普通硫化水素により As^{III} に還元せられ三硫化砒素として沈澱す。



特に鹽酸の濃度大にして温度高き時に上の反應顯著なり。

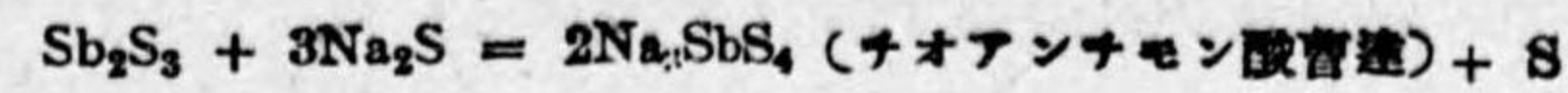
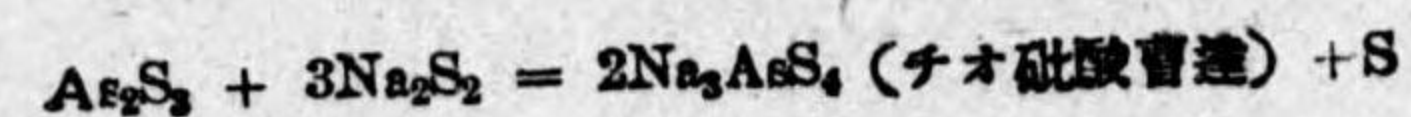
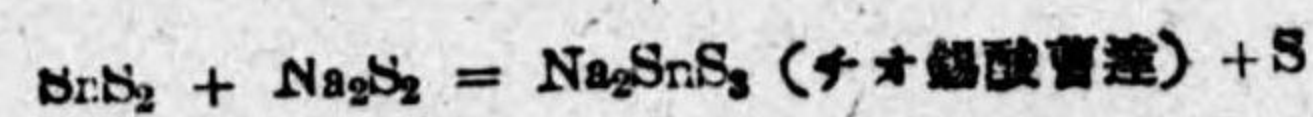
處理法 22 銅族及び錫族の分離

H_2S によりて生じたる沈澱 (21) を蒸發皿に移し、3~10cc の Na_2S_2 試薬を加へ、時計皿を以て蓋を施し、攪拌し乍ら $50^{\circ} \sim 70^{\circ}$ に 10 分間熱し、5~10cc の水を加へて濾過せよ。(殘渣…銅族の存在)

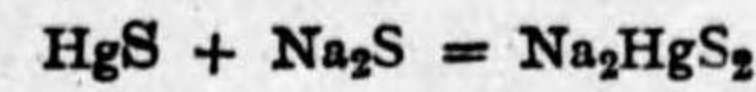
沈澱は熱水を以て數回洗滌せよ。

殘渣 → (31) 濾液 → (41), 洗液 → 棄却

(註) 1. 第二族の沈澱(硫化物)は硫化曹達 試薬に對する溶解の可否によりて銅族と錫族とに分離することを得。即ち銅族は之に溶解せざれども錫族は夫々チオン酸の鹽類となりて溶解す。



2. 水銀は銅族に屬すべきものなれども硫化曹達に溶解するを以て錫族に於て檢出を行ふこととす。



[V] 銅族の分析

第五表

殘渣 : $PbS, CuS, Bi_2S_3, CdS \dots \dots + HNO_3$ (煮沸) (31)

溶液 : $Pb(NO_3)_2, Cu(NO_3)_2, Bi(NO_3)_3, Cd(NO_3)_2 \dots \dots + H_2SO_4$ (32)

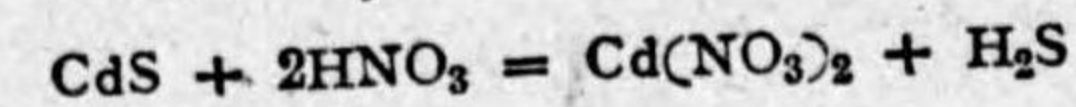
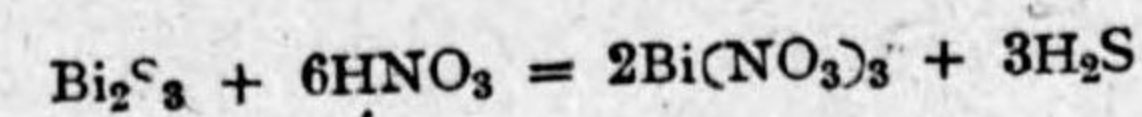
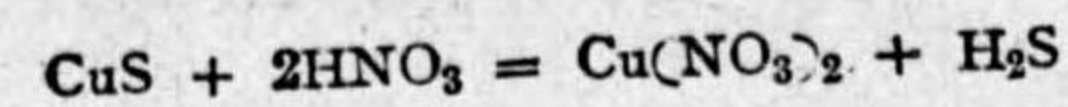
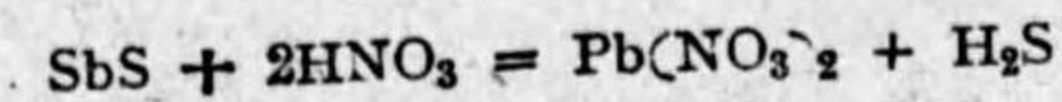
沈 澱 :	濾液 $\dots \dots + NH_4OH$ (34)		
$PbSO_4$	沈 澱 :	濾液 : $Cu(NH_3)_4SO_4, Cd(NH_3)_4SO_4$	
$\dots + NH_4Ac$		一 部	殘部 $\dots + H_2SO_4, \dots + Fe$ (37)
$\dots + K_2CrO_4$	$Bi(OH)SO_4$	$\dots + HAc,$	沈 澱 :
(33)	$\dots + Na_2SnO_2$	$+ K_4Fe(CN)_6$	
黃 沈 :	黑色殘渣 :	(36)	濾液 : $CdSO_4$
$PbCrO_4$	Bi	赤 沈 :	$\dots + H_2S$
		$Cu_2Fe(CN)_6$	黃沈 :
		白 沈 :	CdS
		$Cd_2Fe(CN)_6$	

處理法 31 銅族の溶解

Na_2S に溶解せざりし殘渣 (22) を蒸發皿に移し、5~15cc の 3N HNO_3 を加へて攪拌し乍ら 2~3 分間煮沸せよ。不溶物は濾過して棄てよ。

濾液 → (32)

【註】銅族の硫化物は硝酸に溶解して硝酸鹽となる。



処理法 32 鉛の沈澱

HNO_3 溶液(31)に 3cc の 18N- H_2SO_4 を加へ、蒸發皿に移して白煙の立昇る迄蒸發せよ。冷却後之を試験管内の 10cc の水中に冷却しつゝ一滴宛注ぎ、最後に其の液にて蒸發皿を洗ひ、5 分間放置せよ。(白沈……鉛の存在)。沈澱を濾過し、初め 2N- H_2SO_4 にて、後 5cc の水にて洗へ。

沈澱→(33), 溶液→(34)

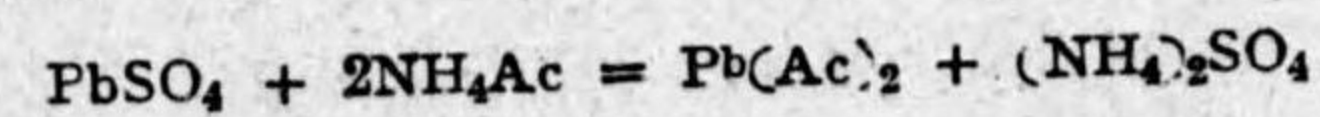
【註】硝酸溶液に硫酸を加ふるときは生ずる硫酸鹽の中硫酸鉛のみが溶解度小なるを以て他と分離沈澱す。



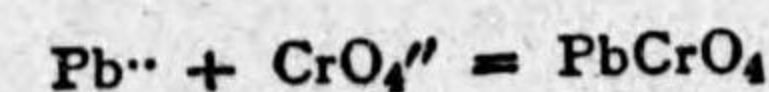
処理法 33 鉛の確證

H_2SO_4 による沈澱(32)を有する濾紙上に 5~15cc の 3N- NH_4Ac (醋酸アムモニウム) 溶液を繰返して注ぎ、濾液に數滴の 3N- K_2CrO_4 溶液と、 HAc の數滴とを加へよ。(橙黄沈……鉛の證)

【註】硫酸鉛は醋酸アムモニウムに溶解して醋酸鉛となる。



これはクロム酸加里と作用して橙黄色のクロム酸鉛を沈澱す。

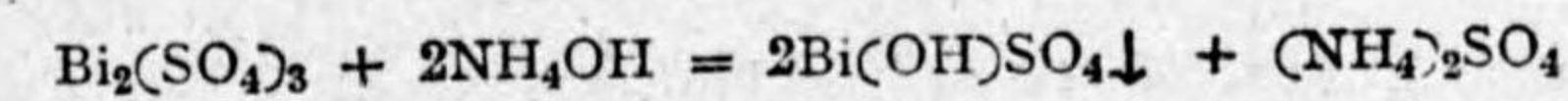


処理法 34 蒼鉛の沈澱

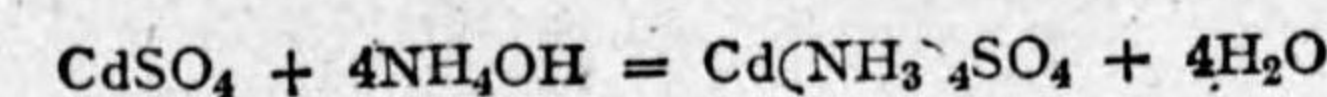
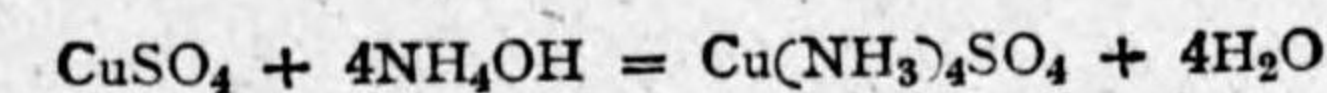
H_2SO_4 溶液(32)を NH_4OH にてアルカリ性となせ。(白沈……蒼鉛の存在, 青色液……銅の存在) 沈澱を濾過し、水にて數回洗滌せよ。

沈澱→(35), 濾液→(35), (37)

【註】1. 硫酸鉛を除きたる濾液には蒼鉛・銅・カドミウムが硫酸鹽として存す。之をアムモニウム水を以てアルカリ性となすときは蒼鉛は白色の鹽基性硫酸蒼鉛となりて沈澱す。



2. 銅及びカドミウムも同種の化合物を生ずれども可溶性なるを以て蒼鉛と分離せらる。



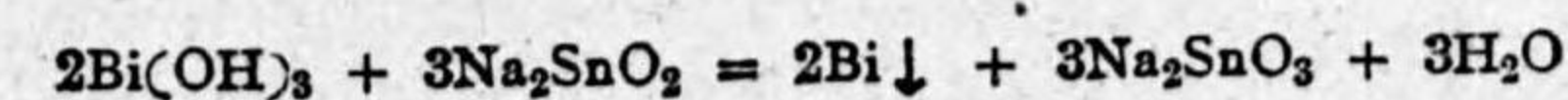
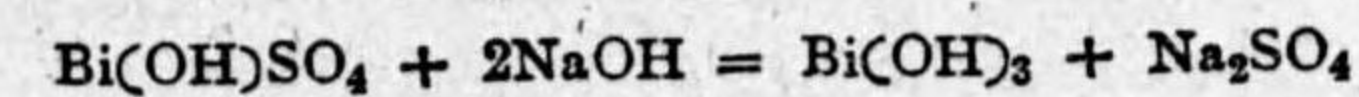
処理法 35 蒼鉛の確證

NH_4OH による沈澱(34)を十分洗滌し、之を有する濾紙上に新たに造りたる Na_2SnO_2 (亞錫酸曹達) 溶液を注加せよ。

(沈澱の黒變……蒼鉛の證)

【註】1. Na_2SnO_2 溶液の製法：試験管に 8~10 滴の SnCl_2 溶液をとり、3cc の水を加へて稀め、之に NaOH 溶液を、最初に生じたる $\text{Sn}(\text{OH})_2$ の沈澱が正に再び溶解し終るまで滴々加ふべし。(冷却、新鮮を要す)

2. 鹽基性硫酸蒼鉛は亞錫酸曹達により還元せられて黒色の金屬蒼鉛に變ず。

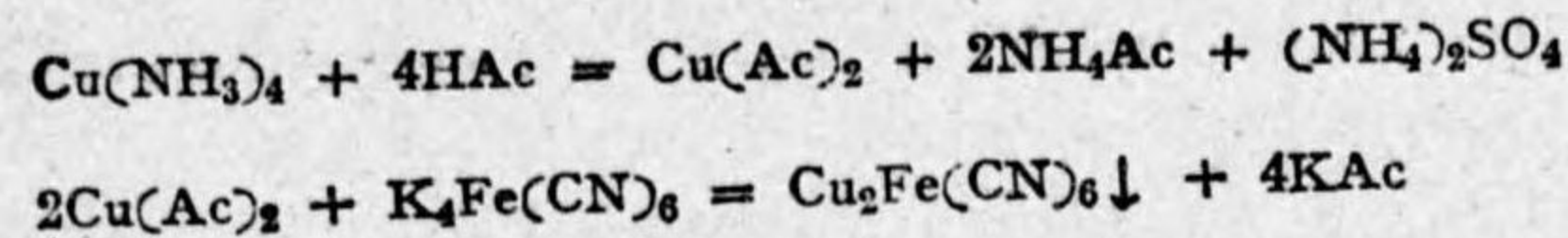


処理法 36 銅の確證

NH₄OH 溶液(34)の $\frac{1}{4}$ を取り、醋酸を以て酸性となし、之に K₄Fe(CN)₆(黄血鹽)溶液を一滴加へて 2~3 分間放置せよ。更に 3cc を加へよ。

(赤沈……銅の證)

【註】 銅はカドミウムと共存の儘にて之を定性し得。上はその一方法にして先づ醋酸にて醋酸銅に變じ、後黄血鹽溶液を加ふるときは銅はフェロシアン化銅の赤色沈澱を生ずれども、カドミウムの生ずるフェロシアン化カドミウムは白色沈澱なるを以て容易に區別するを得。

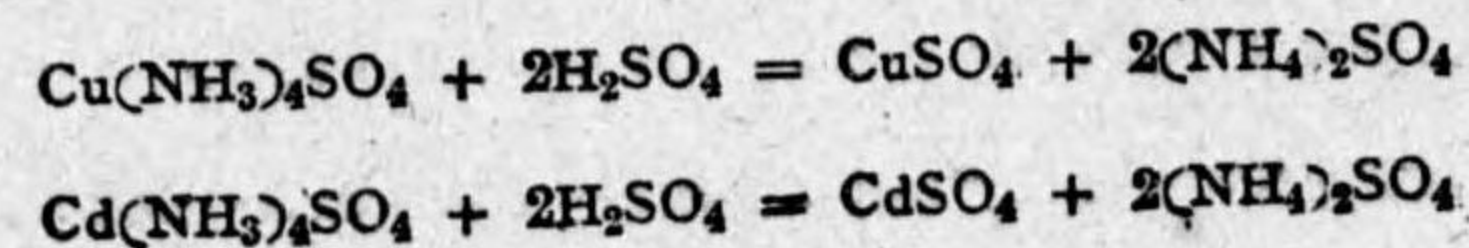


処理法 37 カドミウムの檢出

NH₄OH 溶液(34)の殘部に H₂SO₄ を滴々加へて酸性となし、50°~60° に熱して 1cc 許りの鐵粉を加へて數分間振盪し濾過せよ。濾液に 20cc の水を加へ、H₂S を飽和せしめよ。

(黄沈……カドミウムの證)

【註】 1. 鐵粉を加ふるはイオン化傾向の差を利用して銅を除く目的なれば、若し多量の銅が存在する場合には其の量を増し、存在せざる場合には加ふるに及ばず。
2. アムモニア溶液に硫酸を加ふるときは硫酸鹽に變ずる事勿論なり。



[VI] 錫族の分析

第六表

溶液: Na₂HgS₂, Na₂SnS₃, Na₃AsS₄, Na₃SbS₄ + HCl (41)

沈澱: SnS₂, Sb₂S₅, As₂S₅, HgS + HCl (42)

殘渣: HgS, As ₂ S ₅ + NH ₄ OH (43)	溶液: Sb ₂ Cl ₃ , H ₂ SnCl ₆ (溫液) + H ₂ S (46)
殘渣: HgS + HCl + KClO ₃ (44)	溶液: 蒸發 + HNO ₃ + NH ₄ OH (45)
溶液: HgCl ₂ + SnCl ₂	橙沈: Sb ₂ S ₃ ... + HCl(溶解) ... + Sn (47)
沈澱: { Hg ₂ Cl ₂ Hg	溶液: (NH ₄) ₃ AsO ₄ ... + Mg(NO ₃) ₂
	沈澱: MgNH ₄ AsO ₄ + AgNO ₃
	赤色殘渣: Ag ₃ AsO ₄
	黑沈: Sb ... + NaOBr
	溶液: H ₂ SnCl ₆ ... 中和... + H ₂ S (48)
	沈澱: SnS ₂ 溶液: H ₂ SnCl ₆ 濃縮 + Sb, + HgCl ₂
	黑沈: Sb
	沈澱: Hg(Sn證)

処理法 41 錫族の沈澱

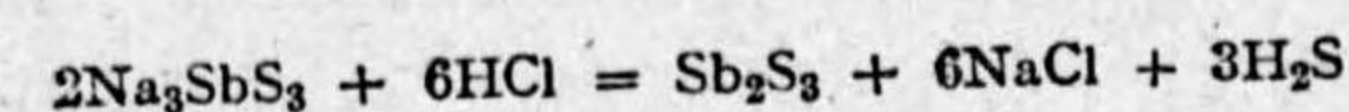
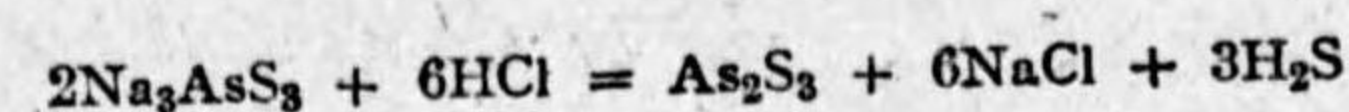
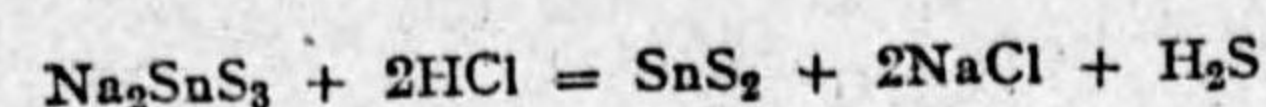
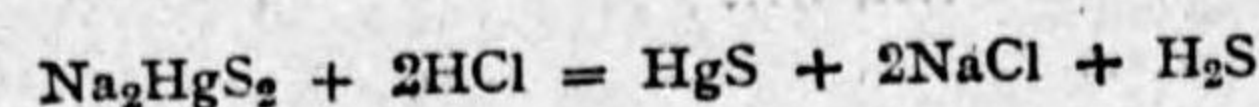
Na₂S 溶液(22)を HCl を以て弱酸性となせ。此の際白沈を生ぜば錫族の存在せざる證なるを以て棄却せよ。

黒、黄又は橙色の沈澱を生ぜば(錫族の存在を示す)之を濾過し

dil-HCl を以て洗ひ、能ふ限り水分を去れ。

沈澱→(42), 濾液→棄却

【註】 1. 硫化曹達溶液を鹽酸にて酸性とするときは再び元の硫化物を沈澱す。



2. 硫化物は膠状となることあれば、稀鹽酸又は鹽化アムモニウムの稀薄溶液(1%)の如き電解質溶液にて洗滌すべし。

3. 錫族の硫化物には白色のものは有らざるを以て沈澱白色なるときは(硫化水素の分解の結果硫黄の白沈を析出することあり)錫族に非ざれば實驗を進むるに及ばざるべし。

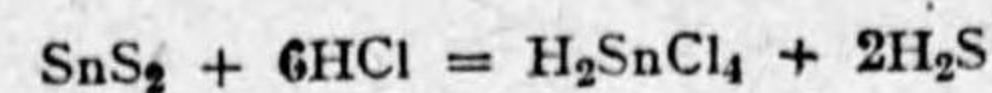
處理法 42 水銀, 砒素—アンチモン, 錫の分離

H₂S の沈澱(41)を試験管に移し、12N-HCl を正しく 10cc 加へ、試験管をビーカー中の水に浸し、ビーカーを熱して試験管の内部より氣泡を發するに至れるときより 10 分の後ビーカー共硫化水素室に運び、H₂S を 1 分間靜かに送通せよ。

3cc の水を加へて熱き間に乾燥濾紙上に注ぎて沈澱を濾し去り沈澱は最初熱 6N-HCl を以て、後熱水を以て洗滌せよ。

残渣→(43), 濾液→(46)

【註】 1. 錫及びアンチモンの硫化物は高温に於て濃鹽酸に溶解して鹽化物に變ずることによりて水銀及び砒素の硫化物と分離せらる。



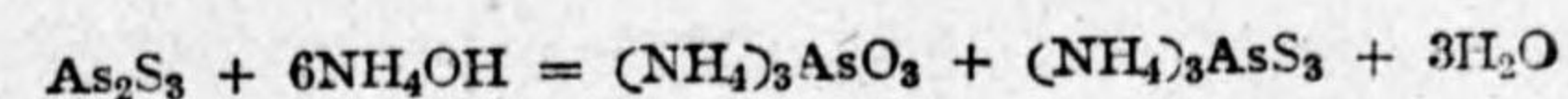
2. 錫の溶解は容易なれどもアンチモン特に Sb₂S₃ の溶解は比較的困難なり。

處理法 43 水銀及び砒素の分離

HCl に不溶の沈澱(42)を蒸發皿に移し、5~15cc の NH₄OH を加へて 2~3 分間振盪して濾過せよ。残渣は水にて洗へ。

黑色残渣……(水銀の存在)→(44), 濾液→(45)

【註】 硫化水銀はアムモニア水に溶解せざれども硫化砒素は之に溶解することによりて分離せらる。

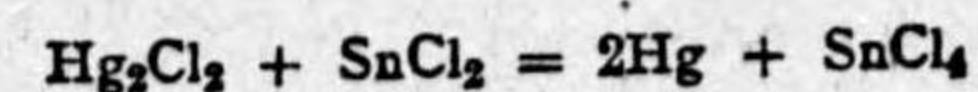
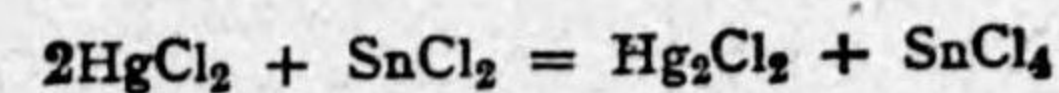


處理法 44 水銀の檢出

NH₄OH に不溶の沈澱(43)を蒸發皿に移し、3~8cc の HCl を加へて煮沸せしめ、粉末狀の KClO₃ を少量づつ、残渣の黑色が消失するまで加へよ。次で液を沸騰せしめ、Cl₂ 瓦斯の臭氣が消失するに至れるとき、5~10cc の水を加へて濾過せよ。(残渣は棄却すべし)濾液に SnCl₂ 溶液の 1~2 滴乃至數 cc を加へよ。

(漸次灰色に變ずる白沈……水銀の存在)

【註】 1. 水銀の檢出は之を金屬水銀に還元して行ふものとす。されば先づ不溶性の硫化水銀を可溶性に變ずるために鹽素酸加里にて酸化して鹽化第二水銀となし、次にその溶液に還元剤として鹽化第一錫の溶液を加ふ。然るときは鹽化第二水銀が還元せられて水銀を析出するを以て液は灰色乃至黑色に變ずべし。



2. 上の兩反應は段階的に行はるゝを以て液は最初は Hg_2Cl_2 のため灰色を呈し、漸次第二段の反應の進行に伴ひ水銀に變ずるが故に黒色を増加すべし。
3. 鹽素酸加里にて酸化する際硫黄が析出すれど不要なれば棄却すべし。

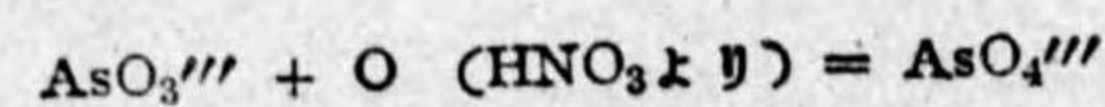
處理法 45 砒素の檢出

NH_4OH 液溶 (43) を蒸發乾涸し、2~5cc の HNO_3 を加へ、熱して残渣を溶解せしめよ (少量の S を残すことあり、濾し去れ)。再び蒸發乾涸せしめ、1~3cc の水、及び 1~3cc の NH_4OH を加へて振盪し、不溶性物質を去れ。

溶液に 3~10cc の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を加へ、時々振盪し乍ら 10~15 分間放置せよ。(白沈……砒素の存在)

沈澱を濾し分け、少量の水にて洗ひたる後、數滴の HAc を含む 1cc の AgNO_3 を加へよ。(沈澱の赤變……砒素の證)

〔註〕 1. (43) より NH_4OH 溶液は亞砒酸及びチオ亞砒酸鹽なれば之を硝酸にて酸化して何れもを砒酸となし、後 NH_4OH にてそのアムモニウム鹽に變じて溶解す。



2. 得たる砒酸鹽の溶液にアムモニウム水を加へたる後硝酸マグネシウム溶液を加ふるときは砒酸アムモニウムマグネシウム ($\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$) の白色沈澱を生ず。之は硝酸銀により帶赤色の砒酸銀 (Ag_3AsO_4) に變ず。

處理法 46 アンチモンと錫の分離

HCl の溶液 (42) を 55cc に稀釋し、容器(圓錐フラスコ)をビーカー中の沸騰水に漬けて熱し乍ら H_2S 瓦斯を 5 分間送通すべし。(橙沈……アンチモンの存在)

温き間に濾過し、沈澱は熱水にて洗滌せよ。

沈澱 → (47), 濾液 → (48)

〔註〕 アンチモン及び錫の分離はその溶液に硫化水素を通ずるとき生ずる硫化物が前者は濃き鹽酸に不溶なれども、後者は可溶性なる點を利用するにありを以て鹽酸の濃度には注意を要す。鹽酸の濃度は 2 規定を適度とす。

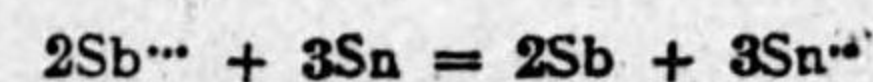
處理法 47 アンチモンの確證

H_2S による沈澱 (46) を蒸發皿に移し、12N- HCl の 2~5cc を加へて温め、2~5cc の水を加へて濾過せよ。濾液を 2cc まで煮つめ、冷却後一塊の海綿狀錫を平にして沈め、5~10 分の後液を傾瀉によりて去り、水を以て數回同様にして洗ひ、之に新に造りたる NaOBr (次亞臭素酸曹達) 試薬の 2cc を加へよ。

(黒沈……アンチモンの證)

〔註〕 1. 硫化アンチモンを再び溶液狀に變ずるため濃熱鹽酸にて處理することは 42 と同様なり。

2. アンチモンの確證反應としてこれが錫よりイオン化傾向の小なることを利用して先づその溶液中に錫を投じて黒色の金屬アンチモンをその表面に析出せしめ



次に之が次亞臭素酸溶液に不溶なることにより確證せらる。

3. 次亜臭素酸溶液を使用する目的は液中に若し砒素が混在するときはアンチモンと同様に黒沈となり来るを以て之を區別せんとするにあり。即ちアンチモンは之に溶解せざれども砒素は溶解して消失す。

4. 銅などが混入し来れる場合にも沈澱を生ずれども赤色なるを以て容易に判別し得らる。

5. NaOBr 試薬の製法

試験管に 2cc の臭素水を取り、NaOH を滴々加へ、其の色が正に消失するを限度として止めたるものなり。

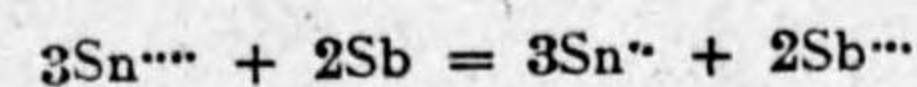
処理法 48 錫の検出

H₂S の沈澱を去りたる濾液(46)に、正に 4cc の 15N-NH₄OH を加へ、冷却後 H₂S を通ぜよ。(黄沈又は黄濁……錫の存在)

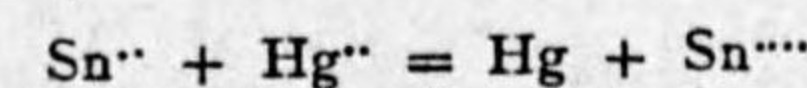
若し沈澱を生せば濾過することなく、液を 15~20cc 位迄蒸發し、 $\frac{1}{2}$ cc 許りの粉末アンチモンを加へて 2~3 分間穩かに熱し、不溶性物質を去り、濾液に 2~3cc の HCl 及び 10cc の 0.2N-H₂Cl₂ 溶液を加へよ。(白~灰沈……錫の存在)

- 【註】 1. 硫化水素により硫化錫の沈澱を生成せしむるためにはアムモニア水にて部分的に中和を行ふを要す。錫が存在するも直ちに沈澱し來らざることあり。かかるときは暫く放置して觀察すべし。
2. 錫の存在明瞭となりたるときは確證のため再び之を溶解する必要あり。液を濃縮して酸の濃度を増さしむるはこのためなり。若し溶解し盡さざる場合にはなほ蒸發して可なり。
3. アンチモン末を加ふるは Sn⁺⁺⁺ のものを Sn⁺⁺ に變ぜしむる目的なり。此の

爲に鐵粉又は亜鉛末等を使用すれば往々金屬錫に迄還元することあれどアンチモンは作用緩徐にして此の虞なし。



4. 錫の確證には Sn⁺⁺ が Hg⁺⁺ を還元して金屬水銀とする反應を利用す。



アンチモンを濾過したる液中の Sn⁺⁺ は酸化し易きものなれば速かに鹽化第二水銀の溶液を加ふべし。

処理法 50 磷鹽の検出及除去

H₂S の沈澱を去りたる濾液(21)の 5cc を取り、煮沸して H₂S を驅除せる後、5cc の HNO₃ 及び 5cc の (NH₄)₂MoO₄ 試薬を加へ、60~70° に數分間熱し、放置せよ。

(黄沈[(NH₄)₃PO₄ · 12MoO₃]……磷鹽の存在)

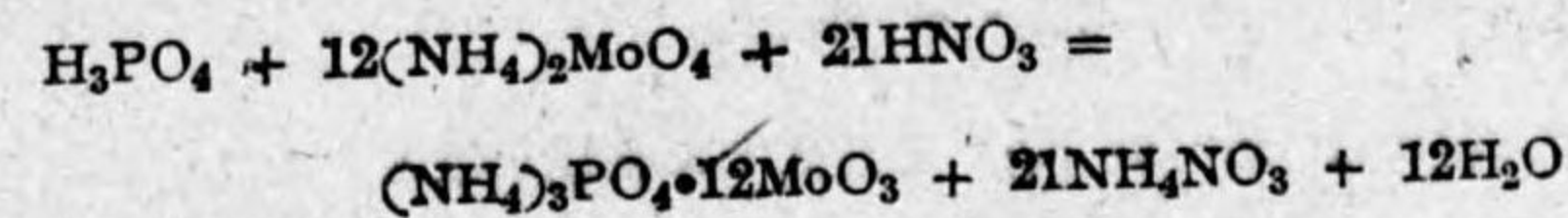
沈澱を生ぜざる場合は殘部は 51 に從ひて處理せよ。

沈澱を生せば殘部を煮沸して H₂S を除去し、然る後 10cc の conc-HNO₃ 及び 0.5g の錫箔を加へて再び 2~5 分間煮沸すべし。沈澱並に不溶の錫を濾過し、濾液の一部に (NH₄)₂MoO₄ 試薬を加へて沈澱の生否を検し、若し沈澱を生せば HNO₃ 及び錫箔の處理を繰返して行ひ、遂に全く磷鹽の反應なきに至らしむべし。

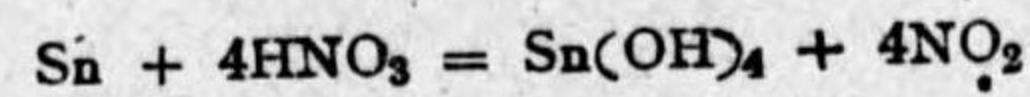
濾液 → (51)

- 【註】 1. 試料中に磷酸イオンが存在するときは第三族を沈澱せしむる際第四族の磷酸鹽等が沈澱し來りて之が分離に困難なれば豫め除去し置くを要す。
2. 磷酸鹽の外砒酸鹽、砒化物等も若し存在せば分解し置くを要すれども、本書に於ては省略す。

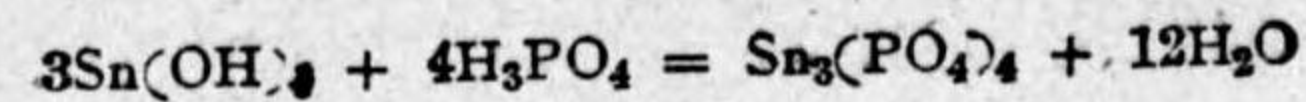
3. 磷酸鹽の鋭敏なる検出反應は硝酸酸性液よりモリブデン酸アモニウムによりモリブデン酸アモニウムの黄色結晶狀の沈澱の生成なり。



4. 磷酸鹽の除去には種々あれどその一つは磷酸を不溶性の錫の化合物として除く方法にして、錫は先づ硝酸と作用して水酸化物となり



然る後磷酸と作用して磷酸第二錫となりて沈澱す。



[VII] アルミニウム族及び鐵族の分離

第七表

濾液：(50より)……+NH₄OH(強アルカリ性), +(NH₄)₂S (51)

沈澱：Al(OH)₃, Cr(OH)₃, FeS, ZnS, MnS, CoS, NiS
……+HCl(溶解), +KClO₃ + NaOH(アルカリ性)(52)

沈澱：Fe(OH)₃, Mn(OH)₂, Ni(OH)₂, Co(OH)₂
溶液：NaAlO₂, NaCrO₂, NaZnO₂
……+Na₂O₂ (52)

濾液：
アルカリ土族
アルカリ族
(→81)

濾液：アルミニウム族
Na₃AlO₃, Na₂ZnO₂,
Na₂CrO₄

第八表

沈澱：鐵族
MnO(OH)₂, Fe(OH)₃,
Co(OH)₂, Ni(OH)₂

第九表

處理法 51 アルミニウム族及び鐵族の沈澱

H₂S の沈澱を去りたる濾液(21)を煮沸してH₂Sを除き、

(磷酸鹽の存するときは之を除きたる液(50)) NH₄OH を以てアルカリ性となし、再び熱せよ。

(沈澱……Al, Cr, Fe の存在)

次にこの混合物に 6N—(NH₄)₂S 溶液を 1cc 宛振盪し乍ら加へ其の蒸氣が Pb(Ac)₂ 溶液にて濕ぼしたる紙片を黒變するに至りて止めよ。

(沈澱……アルミニウム族, 鐵族の存在)

なほ數分間沸騰後吸引濾過せよ。沈澱は 1N—(NH₄)₂S 溶液にて洗へ。

濾液に數滴の (NH₄)₂S 溶液を加へ、熱して沈澱の生ずるか否かを確め、沈澱を生ぜば初めのものと合はせよ。

沈澱→(52), 濾液→(81)

[註] 1. 第三族はアルカリ性溶液より硫化物として沈澱することは前述の如し。

2. アモニア水にてアルカリ性とするときはアルミニウム, クロム, 鐵等は水酸化物として先づ沈澱し、更に硫化アモニウムを加ふるときは前二者は水酸化物の儘存すれども、鐵は硫化物に變ず。又殘餘の金屬は何れも硫化物として沈澱す。

3. 硫化金屬の溶解度は次の如し。

FeS	6.17×10 ⁻⁴
MnS	6.09×10 ⁻⁴
ZnS	6.88×10 ⁻⁴
CoS	3.79×10 ⁻⁴
NiS	3.62×10 ⁻⁴

4. Al(OH)₃, Cr(OH)₃ 等は膠狀物質なるを以てアルミニウム, クロム等を混ず

るときは濾過は困難なり。此の際液を沸騰するとき次第に濾過に便利なる形態に變ずべし。

5. 硫化物の溶解度は第二族の硫化物に比較して大なれば沈澱の洗滌には $S^{//}$ を含みたる電解質溶液を用ふべし。

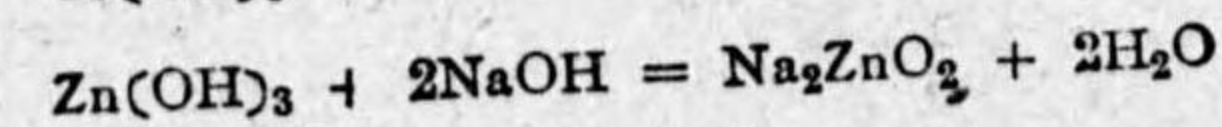
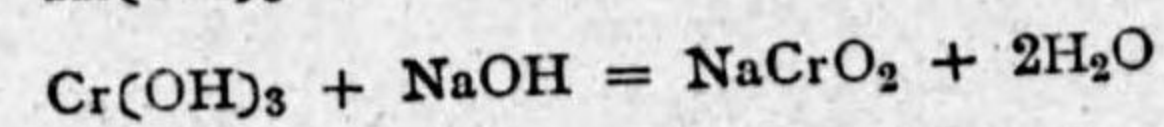
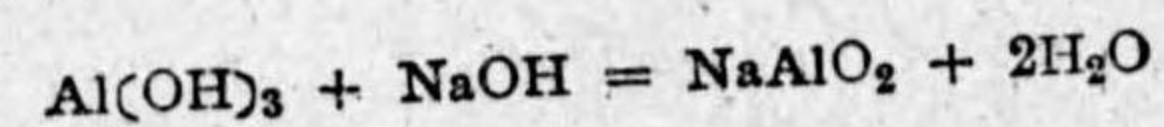
處理法 52 アルミニウム族と鐵族との分離

$(NH_4)_2S$ による沈澱(51)を蒸發皿に移し、5~15cc の HCl を加へて振盪し、1~2 分間煮沸せよ。若し黒沈が残存せば熱液に $KClO_3$ 粉末 0.1~0.3cc 宛を色が消失するまで加へよ。濾過して硫黄塊を去り、濾液を蒸發乾涸せよ。

次に 20cc の水にて稀釋し、 $NaOH$ を以てアルカリ性となし、蒸發皿をビーカー中の水に浮べて冷却しつゝ、1~3cc の乾きたる Na_2O 粉末を少しづつ加へよ。加へ終りたる時 2~3 分間煮沸し、冷却後 60cc に稀釋し、(沈澱……鐵族の存在) 石綿を用ひて沈澱を吸引濾過し、熱水を以て之を洗ひ、十分に水分を去れ。

沈澱 → (71), 濾液 → (61)

(註) 1. アルミニウム族と鐵族との分離はその水酸化物が前者は過剰のアルカリに遇ひて次の如き可溶性の化合物を作りて溶解するに反し、後者は不溶性なるによる。



2. (51)より来る第三族の水酸化物又は硫化物は NiS 及び CoS を除きては鹽酸には容易に溶解す。従つて鹽酸處理にて黒色残渣を残さず溶解し盡すときは、ニッケル、コバルトの存在せざることを示し、黒色残渣を残すときは是

等の存在を示すと見て可なり。

3. 鹽素酸加里による處理は NiS , CoS を可溶性の硫酸鹽に變ずるがためなり。
4. 過酸化曹達の處理は 2 價の鐵族の水酸化物を酸化するためなり。即ち $Fe(OH)_2$ は $Fe(OH)_3$ に、 $Co(OH)_2$ は $Co(OH)_3$ に、 $Mn(OH)_2$ は MnO_2 に變ず。此の際 $NaCrO_2$ も Na_2CrO_4 に變ずれど依然溶液として存在す。

(注意)

- (1) 過酸化曹達は冷水中にても沸騰的に分解し、熱水中にては爆發的に分解するを以て取扱には注意を要す。
- (2) 沈澱の濾過はアルカリ性強きため普通濾紙を用ふることはせず、石棉濾過装置を用ふべし。

[VIII] アルミニウム族の分析

第八表

溶液: Na_3AlO_3 , Na_2ZnO_2 , Na_2CrO_4 …… + HCl (酸性)
…… + NH_4OH (アルカリ性) (61)

沈澱: $Al(OH)_3$ …… + HNO_3 (溶解) …… + $Co(NO_3)_2$ …… + NH_4OH (アルカリ性) 蒸發, 灼熱 (62)	濾液: $Zn(NH_3)_4 Cl_2$, Na_2CrO_4 …… + Na_2CO_3 (煮沸, NH_3 除去) (63)				
青色残渣: $Co(AlO_2)_2$	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>沈澱: $ZnCO_3 \cdot xZn(OH)_2$ …… + HCl(溶解)</td> <td>濾液: Na_2CrO_4 …… + HAc …… + $Pb(Ac)_2$ (65)</td> </tr> <tr> <td>…… + NH_4OH …… + $(NH_4)_2S$ (64)</td> <td>黄沈: $PbCrO_4$</td> </tr> </tbody> </table>	沈澱: $ZnCO_3 \cdot xZn(OH)_2$ …… + HCl (溶解)	濾液: Na_2CrO_4 …… + HAc …… + $Pb(Ac)_2$ (65)	…… + NH_4OH …… + $(NH_4)_2S$ (64)	黄沈: $PbCrO_4$
沈澱: $ZnCO_3 \cdot xZn(OH)_2$ …… + HCl (溶解)	濾液: Na_2CrO_4 …… + HAc …… + $Pb(Ac)_2$ (65)				
…… + NH_4OH …… + $(NH_4)_2S$ (64)	黄沈: $PbCrO_4$				
白沈: ZnS					

処理法 61 アルミニウムの分離

アルカリ溶液(52)を冷却し、HClを以て酸性となし、之に5ccの3N-NH₄Cl溶液及びNH₄OHを加えて明かにアルカリ性となし、混合物を沸騰するまで熱せよ。

(白色絮状の沈澱……アルミニウムの存在)

沈澱を濾過し、水を以て洗滌せよ。

沈澱→(62) 濾液→(63)

- 〔注〕** 1. 52よりのアルミニウム族の化合物中それを酸性にし、次にアムモニア水を以て強からざる程度にアルカリ性とするときはアルミニウムのみが膠状のAl(OH)₃となりて沈澱するを以て亜鉛及びクロムと分離することを得。此の際強くアルカリ性とするときは沈澱の一部は溶解す。
2. NH₄Clを使用するは、生ずるAl(OH)₃の沈澱は極めて濾過し難きものなれば、之を濾過し易き形態に變ぜしむる爲なり。

処理法 62 アルミニウムの確證

NH₄OHの沈澱(61)を5ccの2N-HNO₃に溶かし、之に5~10ccの水、1~5滴の0.3N-Co(NO₃)₂溶液及び3ccのNH₄OHを加へ數分間煮沸せよ。沈澱を吸引濾過し、能ふ限り水分を除け。

次に濾紙を漏斗より取り離して開き、沈澱の附着せざる部分を切り棄て、残部を巻き白銀線にて絡げ、火焰上にて焼き、炭素が燃え盡せる後更に1~2分間灼熱せよ。

(青色残渣……アルミニウムの證)

- 〔注〕** 1. アルミニウム鹽は之を硝酸コバルト溶液にて濕らし、焰中にて強く加熱する

ときはAl₂O₃・CoCの青色物質を生ずることによりて検出せらる。

2. 此の際硝酸コバルトを過剰に用ひれば硝酸コバルト自身の青色のため、或はその分解によりて生ずる酸化コバルトの爲に反應を不明瞭ならしむることあれば注意を要す。

処理法 63 亜鉛の檢出

NH₄OH溶液(61)に15ccの3N-Na₂CO₃溶液を加へ、蒸發皿にて蒸發し、最早アムモニアの臭氣無きに至らしめよ(白沈……亜鉛の存在)。沈澱を濾過洗滌せよ。

沈澱→(64), 濾液→(65)

- 〔注〕** 1. Na₂CO₃溶液により亜鉛は鹽基性炭酸鹽[ZnCO₃・xZn(OH)₂]となる。このものはアムモニア水には僅かに可溶性なるを以て蒸發してアムモニアを除去するときは沈澱し來る。此の際クロムは變化を受けず。
2. 容器の一部がアルカリの爲めに溶け込みて亜鉛と共に析出する虞あれば注意を要す。

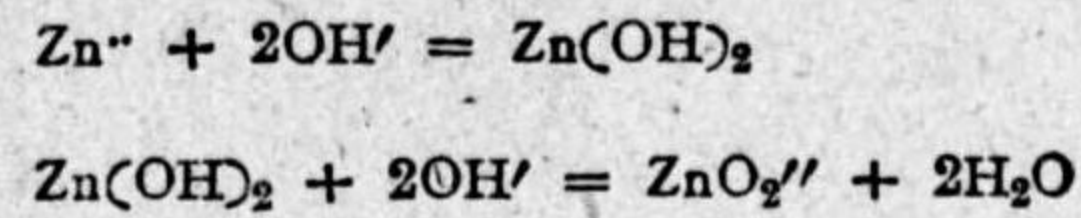
処理法 64 亜鉛の確證

Na₂CO₃による沈澱(63)を有する濾紙上に10ccの3N-HClを注ぎて之を溶かし、次にNH₄OHを以て強くアルカリ性となせ。加熱して沈澱を生じなば濾過してこれを棄て、濾液に0.5~2ccの6N-(NH₄)₂S溶液を加へよ。

(白沈……亜鉛の證)

- 〔注〕** 1. Na₂CO₃による沈澱は鹽酸にはZnCl₂となりて溶解し、NH₄OHによりて

再び $Zn(OH)_2$ として沈殿す。然れども $Zn(OH)_2$ は過剰の NH_4OH には溶解す。



- 不純物として混入し易きアルミニウム、クロム、シリカ等は不溶性の沈殿 $[Al(OH)_3, Cr(OH)_3, H_2SiO_2]$ として残存するが爲に之を除去することを得べし。
- $(NH_4)_2S$ による ZnS の沈殿は少量の時は単に白濁に止まることあり。沈殿が灰色等を呈するときは更に 77 によりて確かむるを要す。

処理法 65 クロムの検出

Na_2CO_3 の濾液(63)を HAc を以て酸性となし、20cc の水を加へて煮沸し、それに 3~5cc の $Pb(Ac)_2$ 溶液を加へよ。

(黄沈……クロム存在の證)

- 【註】** 1. クロムはクロム酸鹽(Na_2CrO_4)として液中に存在す。之を検出するには鉛鹽との作用によりて醋酸に不溶なる黄色のクロム酸鉛($PbCrO_4$)を生成せしむるが最も便利なり。
2. 沈殿剤を加ふる前に稀釋沸騰せしむるは $PbCl_2$ の沈殿の生成を防止せんが爲なり。

[IX] 鐵族の分析

第九表

沈殿: $MnO(OH)_2, Fe(OH)_3, Zn(OH)_2, Co(OH)_2, Ni(OH)_2, \dots$
 $\dots + HNO_3, \dots + KClO_3$ (加熱) (71)

沈殿: MnO_2	溶液: $Fe(NO_3)_3, Zn(NO_3)_2, Ni(NO_3)_2, \dots + NH_4OH$ (73)		
$\dots + HNO_3$	沈殿:	濾液: $\dots + NH_4OH, \dots + H_2S$ (74)	
$\dots + H_2O_2$	$Fe(OH)_3$	沈殿: $ZnS, CoS, NiS, \dots + HCl$	濾液:
(72)	$\dots + HAc$		NH_4 鹽
溶液:	$\dots + K_4Fe(CN)_6$	溶液: $ZnCl_2, (CoCl_2), (NiCl_2)$	残渣
$Mn(NO_3)_2$	青沈:	$\dots + NaOH, \dots + Na_2O_2$ (75)	$CoS,$
$\dots + BiO_2$	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	濾液: Ns_2ZnO_2	NiS
紫色液:		$\dots + (NH_4)_2S$	沈殿: $Co(OH)_3,$
$KMnO_4$			$Ni(OH)_3$
		白沈: ZnS	$\dots + HCl, \dots + H_2O_2$
		$\dots + HNO_3$	濾液: $CoCl_2, NiCl_2$
		$\dots + Co(NO_3)_2$	\dots 蒸發, $+ HAc,$
		$\dots + Na_2CO_3$	$+ KNO_2$ (77)
		(灼熱) (76)	
	綠渣:	黄沈:	濾液: $NiCl_2$
	$CoZnO_2$	$K_3Co(NO_2)_6$	$+ (CH_3)_2C_2$
			$(NOH)_2$
			赤沈:
			$(CH_3)_2C_2(NO$
			$H)_2(CH_4)_2C_2$

処理法 71 マンガンの沈殿

Na_2O_2 に依る沈殿(52)を圓錐フラスコに移し、16N- HNO_3 の 4~10cc を加へ、硝子棒を以て濾紙を除き(不溶物質を濾過すべ

からず), フラスコを沸騰水中に保ち, KClO_3 の粉末 0.5cc を加へ 1~2 分間熱せよ(黒沈……マンガン存在)。沈澱を生ぜざるときは直ちに(73)に従つて処理せよ。沈澱を生じなば更に一度に 0.5cc 宛の KClO_3 を加へて熱し, 最早沈澱の生成せざるに至りて止めよ。沈澱は石綿を用ひて吸引濾過し, 少量の水を以て洗滌せよ。

沈澱→(72), 濾液→(73)

- 【注】 1. 硝酸の処理によりマンガン以外の鉄, 亜鉛, コバルト, ニッケル等の沈澱(水酸化物)は硝酸鹽となりて溶解す。
 2. マンガンは硝酸及び鹽素酸加里のために酸化せられて二酸化マンガんに變ず
 3. 鹽素酸加里は一度に多量を添加すべからず。また之を加へたる液の加熱は必ず温浴上にてなすべく決して直火にてなすべからず。直火にて加熱するときは鹽素酸加里の急激なる分解のため爆發を起すことあり。

処理法 72 マンガンの確證

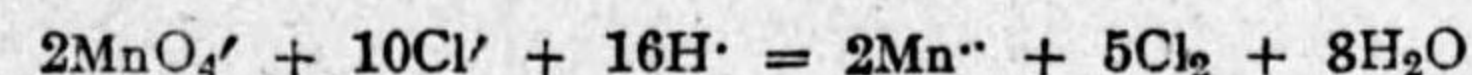
KClO_3 による沈澱(71)を有する漏斗上に 10 滴の H_2O_2 水を加へたる 10cc の HNO_3 を繰返し注ぎて之を溶解せしめ, その溶液を試験管中に集めよ。冷却後 BiO_2 の粉末を一回に 0.1cc 宛紫色が発生するか或は褐色の沈澱を生ずるまで加へよ。

(紫色液……マンガンの證)

- 【注】 1. 二酸化マンガンは熱硝酸には容易に溶解して硝酸マンガンを $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$ となれども, 硝酸に強め過酸化水素水を加へ置くとときは常温に於てこの反應を遂行せしめ得。
 2. マンガン鹽(Mn^{2+})は濃硝酸と二酸化蒼鉛(BiO_2)とにより酸化せられて過マンガン酸鹽(MnO_4^-)に變じ爲に液は紫色を呈す。



この反應は頗る鋭敏なるものなり。然れども鹽酸又は鹽化物が少量に存在するときは過マンガン酸鹽は還元せらるゝを以て紫色の發現不明瞭なるか、或は一旦生じたる紫色も暫時にして消失することあり。



故に MnO_2 の沈澱は十分に洗滌し鹽素イオンを完全に除去し置くを要す。

3. 二酸化蒼鉛の代りに二酸化鉛(PbO_2)も使用せらる。この場合には混合物を 2~3 分間熱するを要す。

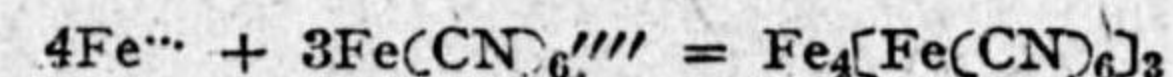
処理法 73 鐵の檢出

HNO_3 溶液(71)を其の 4 倍量の 6N- NH_4OH 中に速かに注ぎ込め(赤沈……鐵存在)。沈澱を濾過洗滌せよ。(濾液→74)

沈澱を有する濾紙上に 10 滴の HAc を加へたる 2cc の $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液を注加せよ。

(濃青色残渣……鐵の證)

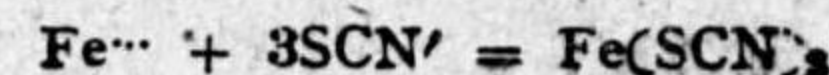
- 【注】 1. 鐵を水酸化鐵 [$\text{Fe}(\text{OH})_3$] として沈澱することによりて他と分離せんには溶液に多量のアムモニア水を加へ速かに沈澱せしむべし。若し之を逆に行ひ普通の如く溶液をアムモニア水を徐々に加へてアルカリ性となすときはニッケル及びコバルトも之に伴なはれて沈澱する虞あり。
 2. 鐵の確證は黃血鹽とに依る伯林青の青色沈澱の生成が鋭敏なり。



黃血鹽を加ふる際醋酸を加ふるは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を多少可溶性に變せんが爲なり。

この反應は或は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を鹽酸に溶解せしめて試験管中にて行ふも可なり。

3. ロダン鐵の反應を以て上に代ふるも宜し。即ち水酸化第二鐵を鹽酸に溶解し, 之に硫シアン加里の溶液を加ふるときは液は硫シアン鐵即ちロダン鐵の生成により濃赤色を呈す。



処理法 74 亜鉛、コバルト及びニッケルの沈澱

NH₄OH 溶液(73)に H₂S 瓦斯を Pb(Ac)₂ 紙を黒變するまで通ぜよ。(白沈……亜鉛の存在、黒沈……ニッケル又はコバルトの存在)

沈澱を濾過し、初め 6N-(NH₄)₂S の 1% 液にて、後水にて洗滌せよ。

沈澱 $\left\{ \begin{array}{l} \text{白} \quad \text{色} \rightarrow (76) \\ \text{灰色又は黒色} \rightarrow (75) \end{array} \right.$ 濾液 \rightarrow 棄却

- 【注】** 1. 上の硫化物の沈澱に際し、(NH₄)₂S を使用せざるはニッケルが多量に存在する場合には之にては液が褐色に變ずるのみにて沈澱を生ぜざることあればなり
2. 硫化水素の送通によりて沈澱を生ぜざる場合には溶液は棄却して可なり。

処理法 75 コバルト、ニッケルより亜鉛の分離

H₂S による沈澱(74)が灰色なるときは之を蒸發皿に移し、10~30cc の 1N-HCl を加へて振盪し、濾過せよ。

(黒色残渣……ニッケル又はコバルトの存在 \rightarrow 77)

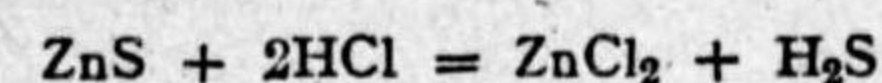
濾液を煮沸し、完全に H₂S を除きたる後 NaOH にてアルカリ性となし、冷却後 0.5~1cc の Na₂O₂ 粉末を加へて煮沸し、再び冷却して沈澱を濾過せよ。

$\left(\begin{array}{l} \text{黒沈} \dots \text{コバルトの存在} \\ \text{緑沈} \dots \text{ニッケルの存在} \end{array} \right.$ 前者と合し \rightarrow 77)

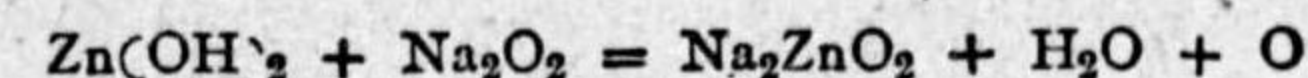
濾液に 3~10 滴の 6N-(NH₄)₂S 溶液を加へよ(白沈……亜鉛の存在)。沈澱を濾過し、水にて洗滌せよ。

沈澱 \rightarrow (76)

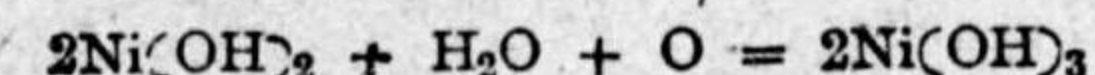
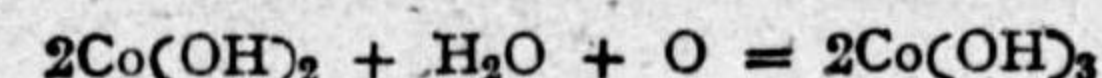
- 【注】** 1. 亜鉛、コバルト及びニッケルの硫化物より亜鉛の分離はそれが鹽酸に對する舉動の差に基づく。硫化亜鉛は冷 1N-HCl に容易に溶解すれども、他の二者は冷液にては溶解すること少し。



然れども多少は必ず溶解する(5~20%)を以て後にアルカリ性となして全部を沈澱せしめたる後過酸化曹達にて處理して亜鉛を可溶性に變じ分離を完全にするなり。



Zn(OH)₂ の溶解は過剰のアルカリの作用に基づくと見てよく、放出する酸素はコバルト及びニッケルの水酸化物に作用して不溶性の第二化合物に變ず



2. 過酸化曹達を加へたる後は必ず煮沸して分解することを要す。然らざれば亜鉛の沈澱劑(NH₄)₂S を分解すべし。
3. 硫化亜鉛の沈澱は膠狀となりて濾過すること困難のことあり。かゝる際は液を一旦煮沸すべし。

処理法 76 亜鉛の確證

H₂S による白沈(74)、又は(NH₄)₂Sによる白沈(75)を有する濾紙上に 5~10cc の HNO₃ を加へて之を溶解せしめ、之に注意して 0.3N-Co(NO₃)₂ 溶液 1~3 滴を加へよ。混合物を正に乾涸迄蒸發し、残渣を 1~3cc の 3N-Na₂CO₃ 溶液を以て濕ほし、再び蒸發乾涸せしめよ。然る後小焰上にて蒸發皿を動かし乍らコバルトの桃色が消失するまで灼熱せよ。冷却後數滴の水を以て残渣を濕ほせ。

(綠色残渣……亞鉛の證)

(注意) 若し残渣が黒色ならば灼熱の過度によるものなれば、數滴の HNO_3 を加へて蒸發し、次に數滴の Na_2CO_3 を加へて蒸發し、後灼熱せよ。

- 【註】 1. 硫化亞鉛は純白なるも硫黄を伴ふことあり。また純白ならずして灰色を帯ぶる場合等に特に確證を必要とす。
2. 硫化亞鉛は硝酸に溶解して硝酸鹽となり、後熱せられて硝酸コバルトと共に酸化物に變ず。而してこの混合物を炭酸曹達と共に熔融するときは亞鉛酸コバルト (CoZnO_2) の綠色物を生ず。
3. コバルトの過量のため酸化コバルトの黒色に蔽はれて綠色の發現不明瞭に陥り易きものなればコバルトは成る可く少量を用ふる方安全なり。

處理法 77 ニッケル及びコバルトの檢出

Na_2O_2 によりて生じたる沈澱(75)を蒸發皿に移し、5~10cc の HCl 及び 3~5cc の H_2O_2 水を加へて溶解せしめ、溶液を乾涸まで蒸發せよ。残渣を 5cc の HAc に溶かし、液を試験管に移して之に 6N- KNO_3 の溶液 3cc を加へ、時々振盪し乍ら少くも 15 分間放置せよ。

(黃沈……コバルトの存在)

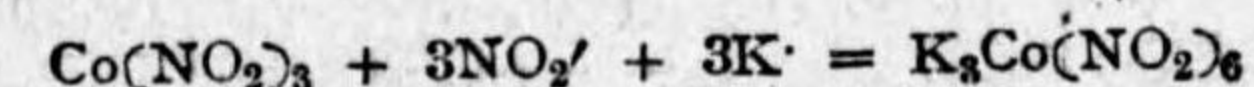
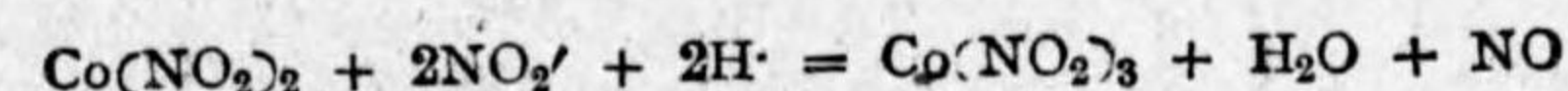
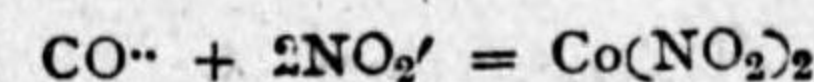
若し多量の沈澱を生ぜば更に 10cc の KNO_3 溶液を加へ、時々振盪し乍ら 15 分間放置し、沈澱を濾過せよ。

濾液の $\frac{1}{4}$ を取り 10cc の水及び 4cc の 0.1N- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$ (ジメチルグリオキシム) 試薬を加へ、殆んど沸騰するまで熱し、5~10 分間放置せよ。

(赤沈……ニッケルの證)

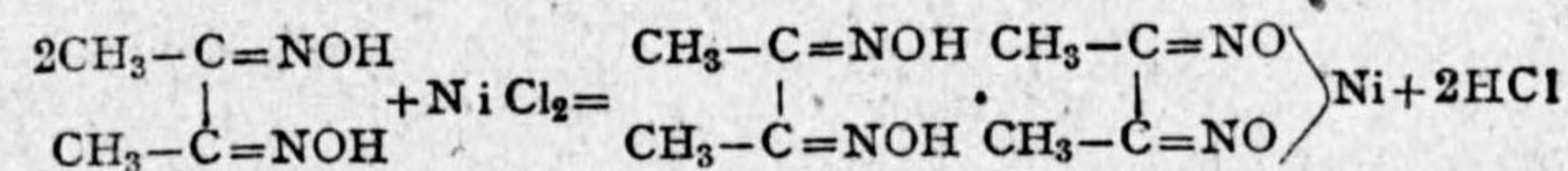
(注意) 殘液は棄却

- 【註】 1. ニッケル及びコバルトの水酸化物は鹽酸に溶解すれども、硫化物は溶解せず。過酸化水素を含みたる鹽酸には容易に溶解して鹽化物となる。
2. コバルトは醋酸々性の液より亞硝酸加里によりコバルト亞硝酸加里の黃色沈澱を生ず。



溶液稀薄なるときは久しく放置せざれば沈澱せず。この反應に於て醋酸は水素イオンを供給する働きをなす。

3. ニッケルは亞硝酸によりて殆んど酸化せられず。また亞硝酸加里によりてニッケル亞硝酸加里 ($\text{K}_3\text{Ni}(\text{NO}_2)_6$) を生すれども可溶性なり。
4. ニッケルはジメチルグリオキシムの酒精溶液により赤色沈澱を生ず。



この反應は頗る鋭敏にして極めて少量のニッケル(0.1mg)をも檢出せらる。特にこの反應はコバルトの存在する際、檢出するに便なり。コバルトは之によりて可溶性の化合物を生成するものと考えらる。

[X] アルカリ土族の分析

第十表

濾液(51より)……蒸發乾涸、+ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (81)

沈澱: BaCO₃, CaCO₃, SrCO₃, MgCO₃, (NH₄)₂CO₃,
 + HAc(溶解)..... + NH₄Ac, + K₂CrO₄ (82)

沈澱: BaCrO ₄ + HCl(溶解) + HAc + NH ₄ Ac + K ₂ CrO ₄ (83)	濾液: SrCrO ₄ , CaCrO ₄ + NH ₄ OH, ... + C ₂ H ₅ OH(84)	沈澱: SrCrO ₄ ... + (NH ₄) ₂ CO ₃ ... + K ₂ C ₂ O ₄ (煮沸) (85)	濾液: CaCrO ₄ , + K ₂ C ₂ O ₄ (86)
黄沈: BaCrO ₄	残渣: SrCO ₃ ... + HAc(溶解)	沈澱: CaC ₂ O ₄ + H ₂ SO ₄ (溶解) + C ₂ H ₅ OH (87)	濾液: + Na ₂ HPO ₄ (88)
	溶液: Sr(Ac) ₂ + Na ₂ SO ₄	白沈: CaSO ₄	沈澱: MgNH ₄ PO ₄
	白沈: SrSO ₄		

処理法 81 アルカリ土族の沈澱

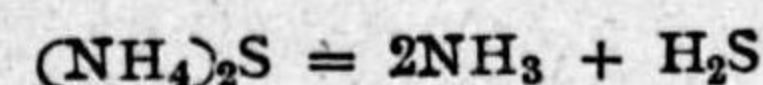
(NH₄)₂S による沈澱を去りたる濾液(51)を蒸發して結晶が析出するに至らしめ、10ccの水を加へて生ずる如何なる結晶をも濾し棄て、濾液に 15cc の 6N—(NH₄)₂CO₃ 溶液及び 15cc の 95%—C₂H₅OH を加へよ。若し沈澱多量の際は更に各の 15cc 宛を増せ。

(沈澱.....アルカリ土族の存在)

時々振盪し乍ら 30 分間放置して濾し分け、少量の (NH₄)₂CO₃ 溶液にて洗滌せよ。

沈澱→(82), 濾液→(91)

(註) 1. 第四族の金屬を炭酸鹽として沈澱せしむるには濃厚なる沈澱劑(炭酸アモモニウム)を多量に加ふるを要す。そのためには液を蒸發して濃縮する必要あり。液の蒸發に際し、第三族の沈澱に用ひられたる硫化アモモニウムも分解して除去せらる。



此の際多少の硫黄をも析出するを以て濾別棄却すべし。

- 市販の炭酸アモモニウムは純粹の (NH₄)₂CO₃ に非ずして、多少の重炭酸アモモニウム(NH₄HCO₃)其の他を混ざるを普通とす。されば之を炭酸アモモニウムに變じ以て溶液中の CO₃ の濃度を大となさしむべし。
- 炭酸鹽の沈澱は直に生成せざることあり。されど熱すべからず。此の時にアルコールを加ふれば沈澱容易となる。炭酸アモモニウムは沈澱の生成する間は引續き加ふべし。
- 第四族の炭酸鹽の溶解度は次の如し。

	Ba	Ca	Sr
炭酸鹽	1.86×10 ⁻³	1.3×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³
硫酸鹽	2.29×10 ⁻⁴	0.2016	11.4×10 ⁻⁴
碇酸鹽	1.1×10 ⁻³	5.6×10 ⁻⁴	4.6×10 ⁻³

5. マグネシウムは MgCO₃·(NH₄)₂CO₃·4H₂O の如き化合物として沈澱す。

処理法 82 バリウムの沈澱

(NH₄)₂CO₃ による沈澱(81)を有する濾紙上に 5~15cc の HAc を反復注加して之を溶解せしめ、溶液を正に乾涸まで蒸發せよ(灼熱すべからず)。

残渣に 2cc の HAc, 10cc の 3N—NH₄Ac 溶液及び 10cc の水を加へ、その混合物を沸騰まで熱せよ。之に正しく 3cc の 3N—K₂

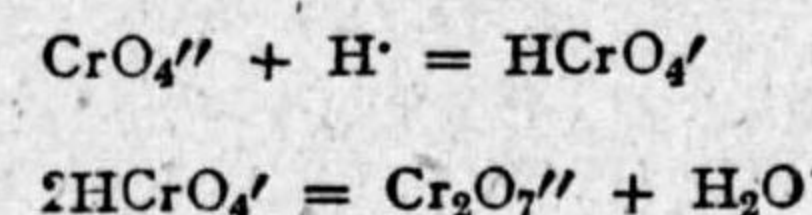
CrO₄ 溶液を一滴づつ加へ、其の度毎に振盪し、最後に攪拌し乍ら 5 分間加熱せよ。(黄沈……バリウムの存在) 沈澱を濾過せよ。

沈澱→(83), 濾液→(84)

〔註〕 1. カルシウム、ストロンチウムよりバリウムの分離はそのクロム酸の溶解度に基づく。その溶解度は次の如し。

BaCrO ₄	SrCrO ₄	CaCrO ₄ ·2H ₂ O
3.37×10 ⁻⁴ (16°)	0.48 (20°)	2.2 (20°)

2. クロム酸加里を加ふる際、水素イオンが存在するときはクロム酸イオンは之と結合して酸性クロム酸イオン或は重クロム酸イオンに變じ



クロム酸イオンを消費するを以てクロム酸の溶解を促し、その結果、沈澱の生成が妨げらる。

液中に若し水素イオンの量少きときは上の影響は溶解度の異なるカルシウム及びストロンチウムの方に働きバリウムは殆んどその影響を受けず。

然るに多量の水素イオンが存在するときはバリウムにも及び沈澱を生成せざるに至るべし。

醋酸性液より沈澱せしむるは之が爲にして、また次の処理法に於てクロム酸バリウムを鹽酸を用ひて溶解するも上の理に基づく。

3. 醋酸アモニウムを加ふるは醋酸と雖も多少は溶解するを以てその水素イオンの濃度を能ふ限り小にしてその影響を少くせんがためなり。

処理法 83 バリウムの確證

処理法 84 に於て多量のストロンチウムの存在確實となりたる場合には K₂CrO₄ 溶液による沈澱(82)を有する濾紙上に 5~10cc

の熱 HCl を加へ、濾液を蒸發乾涸して、処理法 82 の後半と同様の處理を繰返せ。

(黄沈……バリウムの證)

〔註〕 ストロンチウムが多量に存在する場合には前處理法・註1に於て示せる如く、このクロム酸の溶解度は比較的異なるを以てバリウムに伴ひて沈澱し來ることあり。されば沈澱を一旦鹽酸に溶解し再び沈澱剤を加ふるときはストロンチウムの濃度は最早沈澱を生ずる程度に大ならざるを以てバリウムのみ沈澱し來るべし。

処理法 84 ストロンチウムの沈澱

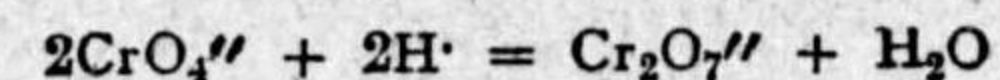
K₂CrO₄ よりの濾液(82)に NH₄OH を靜かに加へ液の色が橙より黄色に變ずるに至らしめ、更に 5cc を加へよ。液を 60°~70° に熱し、それに 15cc の 95%—C₂H₅OH を加へ、振盪し乍ら流水にて冷却し、5 分間放置せよ。

(淡黄色沈澱……ストロンチウムの存在)

沈澱を濾過し、能ふ限り水分を去れ。但し水洗すべからず。

沈澱→(85), 濾液→(86)

〔註〕 1. ストロンチウムは SrCrO₄ として溶液中に存す。液を弱アルカリ性となしたる後(此の際も SrCrO₄ は分解せられず)、約 $\frac{1}{3}$ 容のアルコールを加ふるときは SrCrO₄ の溶解度は大いに減少し沈澱として析出するに至る。
2. 液がアルカリ性となりたるか否かは液の色によりて之を知り得べし。クロム酸イオンは黄色なれども酸性液に於ては橙色の重クロム酸イオンに變ず。



然るにこの重クロム酸イオンもアルカリに對しては不安定にして直ちに元のクロム酸イオンに戻る。

3. カルシウムも CaCrO_4 として存すれども、この溶解度は大なるを以て沈澱し来らず。

4. SrCrO_4 の沈澱は微細にして濾紙を通過し易し。かゝる場合には濾液を再び同じ濾紙上に注ぐべし。沈澱は水に多少溶解するを以て水洗すべからず。

処理法 85 ストロンチウムの確證

K_2CrO_4 に依る沈澱(84)を有する濾紙上に 10cc の熱水を反復注加して之を溶解せしめ、溶液に 1cc の $3\text{N}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液及び 12cc の $3\text{N}-\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (蓚酸加里)溶液を加へ、蒸發皿上にて蓋を施して煮沸せよ。熱液の儘濾過し、濾液は捨て、沈澱は最初水にて洗ひ、後に 5cc の $1\text{N}-\text{HAc}$ を繰返し注ぎて溶解せしめ、溶液に 2cc の Na_2SO_4 溶液を加へて煮沸せしめたる後 10 分間放置せよ。

(白沈……ストロンチウムの證)

- 【註】 1. ストロンチウムと共に沈澱し來るものはカルシウムなり。この兩者の混合物を炭酸アモニウム及び蓚酸加里の混液と煮沸するときは SrCO_3 は SrCrO_4 より溶解度小にして、 CaCrO_4 は CrCO_3 よりも溶解度小なるを以て(處理法 81. 註 4. 参照)、ストロンチウムは SrCO_3 となり、カルシウムは CaC_2O_4 に變ず。
2. SrCO_3 の沈澱の濾過は熱き間に行ふべし。冷却するときは CaC_2O_4 の溶解度が減少するがため之が混入する虞あり。然し若し沈澱に混ざることあるも CaC_2O_4 は弱酸に難溶なる上、硫酸により比較的溶解性のある CaSO_4 を生ずるを以て之と分離して沈澱せしむることを得べし。

処理法 86 カルシウムの沈澱

SrCrO_4 の沈澱を去りたるアモニア性濾液(84)を 50cc の水にて稀め、3cc の $3\text{N}-\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液を加へて 15 分間放置せよ。(白沈……カルシウムの存在) 若し沈澱を生ぜざるときは直に 88 に従ひて處理せよ。沈澱を生じたる時は混合物を沸騰せしめ、なほ 3~10cc の $3\text{N}-\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液を加へ、5 分間煮沸し、熱き間に濾過せよ。

沈澱→(87), 濾液→(88)

- 【註】 1. カルシウムは中性又はアルカリ性溶液より蓚酸加里により蓚酸カルシウムとして沈澱す。この沈澱はカルシウムが少量なる時は直ちに生成せざることあれば、かゝる場合には暫く放置するを要す。また蓚酸カルシウムの沈澱は濾過に困難なる状態となり易きものなれば煮沸して粒子を大とする必要あり。
2. マグネシウムが多量に存在するときは蓚酸加里によりて MgC_2O_4 の沈澱を生じ易し。之を防ぐためにはマグネシウムが沈澱せざる程度に之を加へ、沈澱の生否を検すべし。最初に 3cc を加へ 15 分間放置するは之が爲なり。此時若し多量の沈澱剤を加ふるときはマグネシウムをカルシウムと誤認する虞あり。カルシウムの存在が確實となりたる時は之を完全に除くために更に沈澱剤を加ふるも可なり。マグネシウムの沈澱は覺悟せざるべからず。

処理法 87 カルシウムの確證

$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ による沈澱(86)の一部を 1cc の $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を含む 5cc の H_2SO_4 に溶解せしめ、夫に 10cc の $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を加へよ。

(白沈……カルシウムの證)

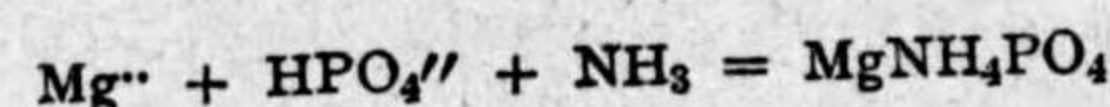
- 〔註〕 1. カルシウムの沈澱中に最も混じ易きはマグネシウムなり。然るに之はかなり多量に混入すと雖も、その硫酸溶液にアルコールを加ふる際、沈澱し來らざるを以て容易に識別し得らる。
2. 磷酸カルシウムは磷酸の如き弱酸には溶解せざれども無機酸には容易に溶解す。

処理法 88 マグネシウムの検出

$K_2C_2O_4$ に依る沈澱を去りたる濾液(86)に 5cc の 15N-NH₄OH と 25cc の Na₂HPO₄ 溶液を加へ、振盪し乍ら冷却せよ。若し直ちに沈澱が生ぜざる場合にも 30 分間放置し見よ(白沈……マグネシウムの存在)。沈澱を濾し、一度 C₂H₅OH にて洗滌せよ。

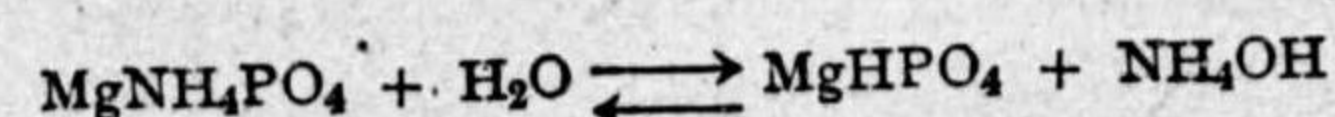
沈澱→(89), 濾液→棄却

- 〔註〕 1. マグネシウムはアムモニアを含む溶液中より磷酸ナトリウムと作用して磷酸マグネシウムアムモニウムの沈澱を生ず。



此の沈澱は過飽和の状態をとり易く、結晶の析出に時間を要す。硝子管にて器壁を摩擦するか、アルコールを添加するときは結晶の析出を促進す。

2. MgNH₄PO₄ は加水分解をして NH₄OH と可溶性の MgHPO₄ を生ずるを以て水にはかなり溶解す。



之を防ぐにはアムモニア水を多量に加ふるにあり。また沈澱はアルコールにて洗滌するを要す。

処理法 89 マグネシウムの確證

Na₂HPO₄ に依る沈澱(88)を 5cc の 2N-H₂SO₄ に溶解し、其の

溶液に 10cc の C₂H₅OH を加へ、2~3 分間振盪せよ。若し沈澱を生じたる時は濾し去り(之はカルシウムの沈澱なり)、濾液に 10cc の水、20cc の NH₄OH、5cc の Na₂HPO₄ 溶液を加へ、少くも半時間放置せよ。

(白沈……マグネシウムの證)

- 〔註〕 1. カルシウム、ストロンチウム等が完全に取除かれずにあるときは Na₂HPO₄ によりて Ca₃(PO₄)₂, Sr₃(PO₄)₂ の沈澱を生じ、マグネシウムと紛はしきことあり。
2. 故に此等を除くには一旦硫酸に溶解せしめたる後アルコールを加ふるときはカルシウム及びストロンチウムは CaSO₄, SrSO₄ として沈澱すれどもマグネシウムは沈澱することなければ之を除きたるものに就き NH₄OH 及び Na₂HPO₄ の試薬を添加し沈澱の生否を検すべし。

[XI] アルカリ族の分析

第十一表

濾液(81): (NH₄)₂CO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃

……蒸發, ……+HCl, ……灼熱, (91)

白 煙: NH ₄ 鹽	残渣: KCl, NaCl……+H ₂ O(溶解)	
	一部: ……+Na ₃ Co(NO ₂) ₆ (92)	殘部: ……+KH ₂ SbO ₄ (93)
	黄沈: K ₂ NaCo(NO ₂) ₆	沈澱: NaH ₂ SbO ₄
	焰色反應: 紫色	焰色反應: 黄色

処理法 91 アンモニウム塩の除去

(NH₄)₂CO₃ による沈澱を去りたる濾液(81)を乾涸まで蒸發し、残渣を灼熱せよ。初は靜かに焰上にて蒸發皿を動かして熱し、後に赤熱して最早 NH₄ の白煙を發せざるに至らしめよ。

冷却後残渣を 2~5cc の 12N-HCl に溶かし、再び蒸發乾涸、灼熱すること曩の如くにせよ。

(白色残渣……ナトリウム又はカリウムの存在)

蒸發皿を冷却し、3cc の水に溶かし、小濾紙を以て濾過せよ。



〔註〕 1. アンモニウムは第三族、第四族の沈澱剤として添加するがため原試料溶液中にアンモニウムが存在せるや否やはこゝにては知ることはせず、これは豫備實驗にて確め置くべし。

2. アンモニウム鹽の除去は完全なるを要す。僅か(1mg)の残存もカリウムの檢出の際、相似の結晶を生成す。蒸發皿の底部は十分に加熱せらるゝため完全に除かるれども、縁側壁のものが加熱不十分に陥り易きものなれば注意を要す。

3. ナトリウム及びカリウムは初め炭酸鹽として存し、後鹽酸處理にて鹽化物に變ず。鹽化物となりたるときは熔融まで灼熱すべからず。かゝる温度に於ては多少揮發す。

4. 灼熱せる残渣の水溶液には試薬より來る硝子片、珪酸等を混じり易ければ必要あらば濾過すべし。

処理法 92 カリウムの檢出

水溶液(91)の $\frac{1}{3}$ を取り 5cc に稀め、之と等容積の Na₃Co(NO₂)₆

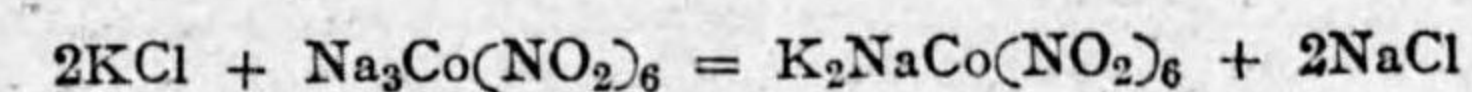
(コバルチ亞硝酸曹達)試薬を加へよ。沈澱が直ちに生ぜざる場合にも10分間放置せよ(黄沈……カリウムの存在)。

この沈澱を 5cc の熱 HCl に溶かし、蒸發して 1~2 滴となし、之に既に焰中にて着色せざる迄に熱して清淨となしたる白金線を浸し、無色焰中に挿入し、コバルト硝子板を以てナトリウム焰を遮り其の色を見よ。

(紫色焰……カリウムの存在)

〔註〕 1. カリウム及びナトリウムは定性分析にては分離して定性することなく、互に他の存在のままにて定性するを普通とす。

2. カリウムはコバルチ亞硝酸曹達によりコバルチ亞硝酸カリウムナトリウムの黄色沈澱を生ず。



3. アンモニウム鹽も類似の沈澱を生ずるを以て焰色反應によりてカリウムを確かむべし。

4. カリウムの紫の焰色は少量のナトリウムによりて妨げらるゝを以て濃きコバルト硝子を通じて黄色を吸收せしめて觀察するとき猶且コバルト色の焰を認めればカリウムの存在なり。焰色反應にてカリウムの檢出は熱練を要す。

処理法 93 ナトリウムの檢出

水溶液(91)の殘部を取り、2cc の KH₂SbO₄ (酸性アンチモン酸加里) 試薬を加へ、少くも半時間(時には一晝夜)放置せよ。

(白色結晶性沈澱……ナトリウムの存在)

〔註〕 1. ナトリウムは酸性アンチモン酸加里により酸性アンチモン酸曹達の結晶性の

沈澱を生ず。この沈澱は重き結晶性のものにて容易に沈降するも、時には器壁に附着す。若し沈澱が雲状のものなるときはナトリウムには非ざるべし。アルカリ土族の残部と見て可なり。

2. 焰色反応にてナトリウムを確證することは困難なり。何となれば硝子器具或は皮膚等より常に混入し多少のナトリウムの存在は免るること能はざるを以てなり。

第四 酸根の組織的定性分析

(I) 陰イオンの分類

第十二表

陰イオン即ち酸根は鹽化バリウム及び硝酸銀に對する反應によりて次の五族に分類せらる。

	特有反應	屬するイオン
第一族	BaCl ₂ ……沈澱す (HCl, HNO ₃ 不溶)	SO ₄ '', SiF ₆ ''
第二族	BaCl ₂ ……沈澱す(HNO ₃ 可溶) AgNO ₃ … 沈澱す(HNO ₃ 可溶)	CrO ₄ '', Cr ₂ O ₇ '', SO ₃ '', S ₂ O ₃ '', C ₂ O ₄ '', F'
第三族	BaCl ₂ ……沈澱せず HNO ₃ 難溶 AgNO ₃ ……沈澱す(NH ₃ 可溶)	Cl', Br', I', CN', BrO ₃ ', IO ₃ ', SCN', Fe(CN) ₆ '', Fe(CN) ₆ '''
第四族	BaCl ₂ ……沈澱せず AgNO ₃ … 沈澱す(HNO ₃ 可溶)	S'', NO ₂ ', CH ₃ CO ₂ '
第五族	BaCl ₂ ……沈澱せず AgNO ₃ ……沈澱せず	NO ₃ ', ClO ₃ '

以上の如く分類すと雖もその各のイオンの分離及び定性に關しては金屬イオンに於けるが如く秩序ある方法なし。故にそれが分析に當りては

1. 豫備實驗に於て其の性狀より能ふ限り陰イオンを認定すること。
2. 金屬イオンの分析を終へたる後に行ふこと。これ金屬イオンを知るときは豫備實驗等と比較して陰イオンを推定し得る場合尠からざればなり。
3. 而して最後に定性分析を行ひて上の推定を確むると共に殘餘のイオンの檢出をなすべし。

(II) 各族の認定法

第十三表

供試液〔(凡ての陰イオンを含む)……(中性)]…… + BaCl₂

沈澱: (一族, 二族,)…… + HNO ₃	濾液: (三族, 四族, 五族)…… + HNO ₃ + AgNO ₃
殘渣:	濾液: + NaAc(中和)
一族のBa鹽	沈澱: 三族のAg鹽
二族のBa鹽	濾液: … + NH ₄ OH(中和)
	沈澱: 四族のAg鹽
	濾液: 五族

陰イオンの定性に供すべき試料溶液は次の條件を備ふることを要す。

1. 重金屬イオンを含まざること。何となれば試料中に重金屬例へば銀・鉛等を含むときは鹽化バリウムに依り鹽化銀・

鹽化鉛等の沈澱を生ずるを以て第一族の認定反應を不明瞭ならしむ。其の他の重金属もその分析に際し、種々の副反應を伴ふが故に之を含まざる溶液を用ふるを要す。故に之を含むものは除き、すべてアルカリ金属鹽の溶液として分析を行ふべし。

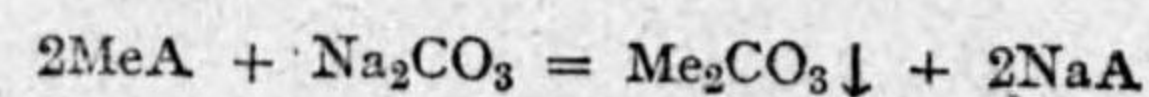
2. 中性たること。故に若し然らざるものは適當なる試薬を用ひて中和すべし。

處理法 101 重金属の除去

金属イオンの分析によりて試料がアルカリ金属以外の金属を含むときは豫備實驗 4 により炭酸鹽の有無を検したる後、過量の 6N Na_2CO_3 溶液を加へて蒸發皿にて 5~10 分間煮沸すべし。沈澱を生じなば之を濾過し少量の熱き Na_2CO_3 溶液にて之を洗滌すべし。

濾液 → (102), 沈澱 → 棄却

【註】 1. 試料を Na_2CO_3 と共に煮沸するときは次の反應によりて重金属を不溶性炭酸鹽として除くことを得。



2. 炭酸曹達と煮沸することは以上の目的の外に水に不溶なる試料中の酸根をアルカリ鹽に變じ、之を溶液中に出さしむる作用を有す。然れども水にも酸にも不溶なる物質は單に炭酸曹達と煮沸するのみにては分解せず、或は分解するも僅かにその一部分に止まることあり。
3. 不溶試料は其の種類も多くは無ければ陽イオン及び豫備實驗と對照すれば自ら知らるゝ場合多し。
4. 水以外の物に溶解したる試料は豫備實驗にて添加せる陰イオンを初より含有せるか否かを確め置くを要す。

處理法 102 陰イオンの所屬認定

供試液が中性なるときはその儘分析を行ひ得れども、酸性なるときは NaOH を以て中和し、鹽基性なるときは HNO_3 又は HAc を以て中和したる後分析すべし。

- (1) 供試液の一部を取りその 10cc に對し BaCl_2 溶液 1cc を加へよ。沈澱を生ぜば之を濾別し水にて十分洗滌すべし。次にこの沈澱を有する濾紙上に 5cc の 1N- HNO_3 を反復注加すべし。此の際濾紙上に不溶の沈澱殘存せば第一族のイオンを含む證なり。
- (2) HNO_3 の洗液を NaAc にて中和したる後 BaCl_2 溶液の 1cc を加へ見よ。此の際沈澱を生ぜば第二族のイオンを含む證なり。
- (3) 曩に分ち置きたる BaCl_2 による沈澱を除きたる濾液を HNO_3 にて酸性となしたる後、濾液の $\frac{1}{10}$ 容に相當する AgNO_3 試薬を加へよ。此の際沈澱を生ぜば第三族のイオンを含む事を示す。沈澱を濾過せよ。
- (4) 次にその濾液を NH_4OH にて中和すべし。此の際沈澱を生ずれば第四族のイオンを含む證なり。
- (5) 第四族の沈澱を除きたる濾液には第五族イオンが存すけれど之を認む可き反應なければ其の儘棄却して可なり。

【註】 各種陰イオンが鹽化バリウム及び硝酸銀によりて生ずる沈澱の色は次の如し。この色によりてその族の陰イオンを推定し得る場合勘からず。

	イオン名	鹽化バリウム	硝酸銀
第一族	SO_4^{2-} (硫酸イオン)	白沈	—
	SiF_6^{2-} (珪弗化水素酸イオン)	白沈	—

第 二 族	$C_2O_4^{2-}$ (草酸イオン)	白 沈	白 沈
	$C_4H_4O_6^{2-}$ (酒石酸イオン)	白沈(過飽和液となり易し)	白 沈
	PO_4^{3-} (磷酸イオン)	白 沈	黄 沈
	CrO_4^{2-} (クロム酸イオン)	黄 沈	赤 褐 沈
	$Cr_2O_7^{2-}$ (重クロム酸イオン)	黄 沈	赤 褐 沈
	SO_3^{2-} (亜硫酸イオン)	白 沈(酸性)	白 沈(加熱→銀)
	$S_2O_3^{2-}$ (チオ硫酸イオン)	白沈(過飽和液となり易し)	白沈(S_2O_3 過剰→黒沈)
族	CO_3^{2-} (炭酸イオン)	—	—
第 三 族	Cl^- (塩素イオン)	—	白 沈(灰色に變ず)
	Br^- (臭素イオン)	—	黄沈(暗灰色に變ず)
	I^- (ヨ素イオン)	—	黄 沈(光輝あり)
第 四 族	CN^- (シアニオン)	—	白 沈
	SCN^- (チオシアニオン)	—	白 沈
	$Fe(CN)_6^{4-}$ (フェロシアニオン)	—	白 沈
	$Fe(CN)_6^{3-}$ (フェリシアニオン)	—	橙 沈
第 五 族	S^{2-} (硫黄イオン)	—	黒 沈
	NO_2^- (亜硝酸イオン)	—	白 沈(水可溶)
	$C_2H_3O_2^-$ (醋酸イオン)	—	白沈(板状, 水可溶)
第 五 族	NO_3^- (硝酸イオン)	—	—
	ClO_3^- (塩素酸イオン)	—	—

〔III〕 第一族の分析

第十四表

試料溶液(中性)

一部……+HCl(酸性), +BaCl ₂	一部……+HCl(酸性), +C ₂ H ₅ OH, +KCl
----------------------------------	---

沈澱: BaSO ₄ (+C+Na ₂ CO ₃ 灼熱)	沈澱: K ₂ SiF ₆ ↓ SiF ₆ ²⁻ (112)
残渣: Na ₂ S……+HCl+Pb(Ac) ₂ 紙	
黒變: PbS→SO ₄ ²⁻ (111)	

處理法 111 硫酸イオン(SO₄²⁻)の検出

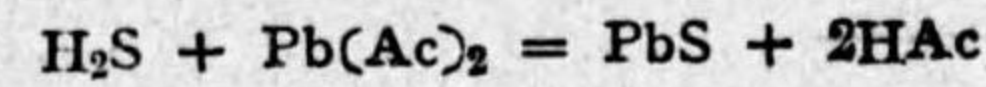
試料溶液の 10cc を取り 2cc の HCl を加へて酸性となし、更に 2cc の BaCl₂ 溶液を加へ、生じたる沈澱を濾過し、沈澱は十分水洗乾燥(空気浴中にて)せよ。

乾きたる沈澱にこの 2 倍量の木炭末及び同量の Na₂CO₃ (無水炭酸曹達) とを混じ、試験管中にて熔融するまで灼熱せよ。最後に試験管を碎きて内容物を取り出し、別の試験管に移し、之に 5cc の HCl を滴々加へ發生する氣體に Pb(Ac)₂ 溶液にて濕ぼしたる濾紙片を觸れしむべし。

(濾紙の黒變……SO₄ の存在を示す)

- 〔註〕 1. SO₄²⁻ 及び SiF₆²⁻ は共に酸性溶液より鹽化バリウムにて沈澱すれど、之を分離する良法なきが故に試料溶液の一部宛を取りて別々に検査すべし。
2. 硫酸バリウムは木炭上にて炭酸曹達と熔融するときは次の反應により可溶性の硫化曹達に變ず。
- $$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$$
- $$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$
3. 故に之を取り出して鹽酸にて酸性となすときは硫化水素を發生するを以て醋酸鉛溶液に觸れ硫化鉛の黒沈を生ずることによりて之を検出することを得るな

り。

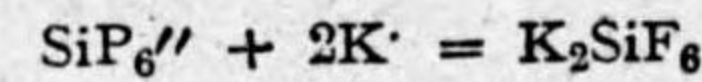


処理法 112 珪弗化水素酸イオン (SiF_6^{2-}) の検出

試料溶液の 5cc を取り, 1cc の HCl を加へて酸性となし, 5cc の $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (酒精)を加へたる後 3cc の KCl 溶液を加へよ。

(白沈…… SiF_6^{2-} の存在)

[註] 1. SiF_6^{2-} は Ba^{2+} によりて酸に不溶なる BaSiF_6 の沈澱を生ずることは SO_4^{2-} と同様なれど K^+ と化合して難溶性のカリウム鹽を生ずる點が SO_4^{2-} と異なる。



此のカリウム鹽は水には僅かに溶解すれどアルコールには殆んど不溶性なれば, 沈澱完結の目的には略同容の酒精を加へ 50% の濃度となすを宜しとす。

2. カリウム鹽はアムモニウム鹽の存在に於て可溶性に變ずるが故に若し之を含むときは除く必要あり。

[IV] 第二族の分析

第十五表

試料溶液 (中性)

一部…… BaCl_2 + HNO_3 (第一族除去) (120)			一部 + H_2SO_4 + H_2O_2
濾液: 第二族			青色(漸時消失):
一部……	一部……	一部……	$\text{H}_7\text{CrO}_{10}$
+ HAc , + CaCl_2	+ HAc (酸性), + KCl	+ HNO_3 (酸性), + $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$	\downarrow CrO_4^{2-} 又は $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
			(124)

沈澱……+ H_2SO_4	沈澱:	黄沈:
溶液……+ KMnO_4	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$
\downarrow {脱色 \downarrow $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (121)	\downarrow $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (122)	\downarrow 12MoO_3 \downarrow PO_4^{3-} (123)

(注意) SO_3^{2-} (亜硫酸イオン), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (チオ硫酸イオン), CO_3^{2-} (炭酸イオン) は豫備實驗にて定性すべし。

処理法 120 第一族イオンの除去

試料溶液(中性)の $\frac{3}{4}$ を取り, 之に BaCl_2 溶液を加へて生ずる沈澱を濾過し, その沈澱を有する濾紙上に 20cc の HNO_3 を反復注加し, その濾液に H_2SO_4 を滴々加へて曇りに過剰なりし BaCl_2 を BaSO_4 として沈澱せしめたる後濾過すべし。

濾液……(第二族イオンを含む) → (121) ~ (123)

[註] 1. 第二族に屬する陰イオンは鹽化バリウムによりて沈澱を生ずるも, 此の沈澱は硝酸には溶解する性質を有するものなり。銀鹽の沈澱も亦同様なり。
2. 本書に於ては豫備實驗にて確實に認定し得らる SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} 及び餘り重要ならざるイオンの検出を省略せり。
3. 第一族の陰イオンを除きたる液につき第二族イオンの完全なる分離法なきを以てその一部分づつを用ひて 121~123 の處理を行ふべし。

処理法 121 蓚酸イオン ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) の検出

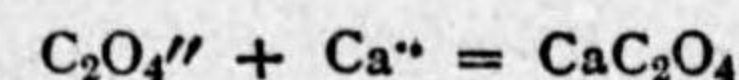
(注意) 豫備實驗にては定性し得らる。

120 に於て得たる濾液の 5cc を取り 2cc の醋酸及び 5cc の

CaCl₂ 溶液を加へよ。生ずる沈澱を濾過し水を以て洗滌すべし。
その沈澱を試験管に移し 5cc の H₂SO₄ を加へ、必要あらば熱し、
残存する沈澱を濾過し、その濾液を少しく温め、之に KMnO₄ 溶
液を滴々加へ、反應を観察すべし。

(CO₂ の發生と共に液が脱色せば C₂O₄^{''} の存在を示す)。

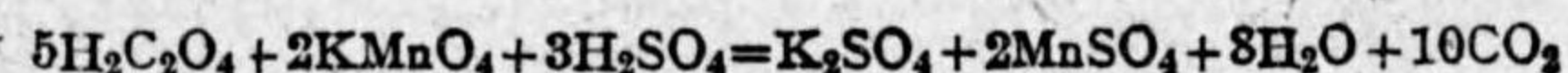
(註) 1. C₂O₄^{''} は醋酸酸性の液より鹽化カルシウムによりて蓚酸カルシウムとして
沈澱せらる。



2. 此の沈澱は硫酸にて分解せられて蓚酸となりて溶液中に入込む。但し同時に
生ずる硫酸カルシウムは不溶性なれば沈澱は依然残存す。



3. 蓚酸は酸化剤、特に過マンガン酸加里の爲に容易く酸化せられて炭酸瓦斯を
發生するを以て石灰水中に導入し之を検すべし。同時に過マンガン酸加里は
脱色せらる。

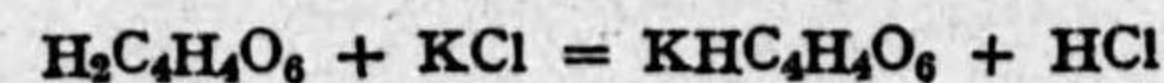


処理法 122 酒石酸イオン (C₄H₄O₆^{''}) の検出

120 に於て得たる濾液の 5cc を取り 2cc の醋酸を加へて酸性
となしたる後 5cc の KCl 溶液を加へよ。必要あらば 5cc のア
ルコールを加へ見よ。

(白沈……C₄H₄O₆^{''} の存在を示す)

(註) C₄H₄O₆^{''} は醋酸酸性の液より酸性酒石酸加里の白沈を生ず。



この沈澱は僅かに溶解性なれどアルコールには不溶性なるを以て沈澱の析出
なき場合には少量のアルコールを加へ見るべし。

処理法 123 磷酸イオン (PO₄^{'''}) の検出

120 にて得たる濾液の 5cc を取り 2cc の HNO₃ を加へて酸性
となし、次に (NH₄)₂MoO₄ 試薬の 5cc を加へよ。

(黄沈……PO₄^{'''} の存在)

(注意) 処理法 50 の註参照。

処理法 124 クロム酸イオン (CrO₄^{''} 及び CrO₇^{''}) の検出

(重クロム酸イオン) の検出

(注意) この両者は豫備試験に於て溶液の色によりても略ぼ定性し得べし。

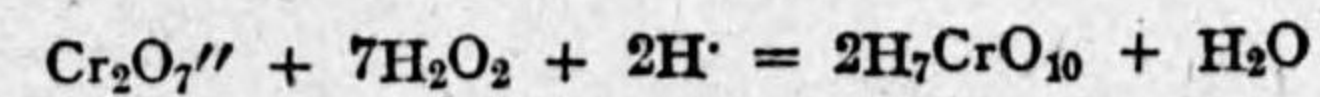
試料の約 0.5 g を 10cc の水に溶解し、2cc の H₂SO₄ 及び 2cc
の H₂O₂ 水を加へたる後 5cc のエーテルを加へ、試験管にゴム栓
を施し強く振盪せよ。

(エーテル層の青色……Cr₂O₇^{''} の存在を示す)

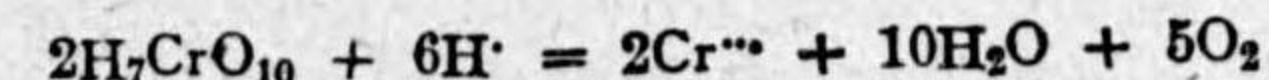
(註) 1. クロム酸イオンは酸性液にては容易に重クロム酸イオンに變ず。前者は黄色
にして、後者は橙黄色なれば容易に識別せらる。



2. 重クロム酸イオンは酸性溶液に於て過酸化水素によりて酸化せられて青色の
過クロム酸を生ず。



此の過クロム酸は容易く分解して酸素を失ひ、クロム鹽に變ずるを以て青色
は暫時にて消失すべし。



此の際若しエーテルと共に振盪するときは過クロム酸はエーテルに溶解する
を以て青色はエーテル層に移り久しく分解せず保たる。

[V] 第三族の分析

第十六表

試料溶液 (中性)

一部… +HAc +KMnO ₄ (Br', I'の除去)	一部… +Cl ₂ aq	一部… +NaOH (アルカリ性)	一部… +HCl(酸性) +FeCl ₃	一部… +FeSO ₄
濾液: Cl' +C ₂ H ₅ OH +AgNO ₃	褐色液: Br ₂ ↓ [Br'] (132)	黒紫色: I ₂ ↓ [I'] (132)	赤沈: FeSCN ↓ [SCN'] (134)	白→青沈: Fe ₂ Fe(CN) ₆ 又は FeK ₂ Fe(CN) ₆
白沈: AgCl ↓ [Cl'] (131)		青沈: Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ (ベルリン青) ↓ [CN'] (133)		青沈: Fe ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ (ターンブル青)
				一部… +FeCl ₃
				青沈: Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ (ベルリン青)
				一部… +CuSO ₄
			赤沈: Cu ₂ Fe[Fe(CN) ₆] (フエロシアン化銅) ↓ [Fe(CN) ₆ '] (135)	緑沈: Cu ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ (フエリシアン化銅) ↓ [Fe(CN) ₆ '] (135)

処理法 131 鹽素イオン (Cl') の検出

試料の中性溶液 5cc を取り、之に 5cc の 6N-HAc を加へ、

煮沸しつゝ KMnO₄ 溶液を滴々加へ、溶液が僅かに赤色を呈するに至らしめよ。而して其の赤色が褪せれば KMnO₄ 溶液を追加しつゝ之を 10 分間煮沸したる後沈澱を濾過すべし。濾液を蒸發皿に移し 2~5cc の C₂H₅OH を加へて過剰の KMnO₄ を除きたる後、加熱して C₂H₅OH を除去すべし。次に溶液を試験管に移し、AgNO₃ 試薬の 5cc を加へよ。

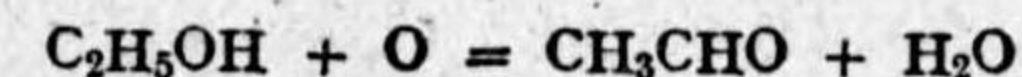
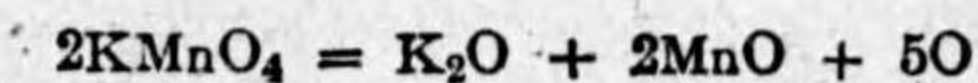
(白沈……Cl' の存在を示す)

【註】 1. 試料を醋酸及び過マンガン酸加里にて処理するは他のハロゲンイオン (臭素イオン及び沃素イオン) が共存するとき之を除かんがためなり。即ち Cl', Br' 及び I' の三者は酸化剤に對し安定度を異にし、後の二者は容易に酸化を受けて臭素又は沃素として遊離せらる。



鹽素イオンも亦酸化を受けて鹽素を發生すれど、鹽素イオンの濃度小なるときはそれを受くる程度遙かに低きが故に上の處理に於ては依然變化を受けずに存在すと見て差支なし。

2. 過マンガン酸加里の過剰を除くためのアルコールは過マンガン酸加里がアルコールを酸化してアセトアルデヒド又は醋酸とする反應の利用なり。



3. 鹽化銀の沈澱は初めは白色なれども、之を日光に曝すときは漸次紫色に變ず。之はまた硝酸には溶解せざれどもアムモニア、チオ硫酸曹達、シアン化加里等の溶液には容易に溶解す。

処理法 132 臭素イオン (Br') 及び沃素イオン (I') の検出

試料溶液(中性)を取り、これに 2~3cc の鹽素水を加へよ。

(褐色……Br' の存在, 紫黑色……I' の存在を示す)

反應明瞭ならざるときは之に 5cc の CS₂ (又は CHCl₃) を加へよく振盪したる後放置して CS₂ 層の色を検せ。

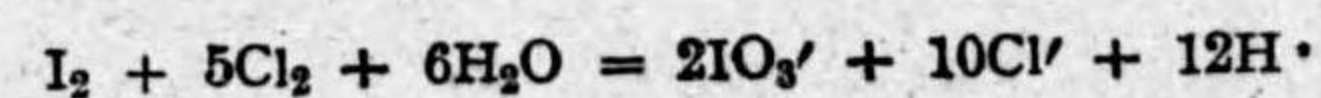
(赤褐色……Br', 紫色……I')

(注意) 若し両者が共存する場合は Br₂ の色は I₂ の色に蔽はれて認め得ざることあり。かゝ時は次の如くすべし。若し I₂ の存在が確實とならば更に過剰の鹽素水を加へ I₂ の色を除去すべし。然る後なほ Br₂ の褐色を残存すれば Br' の存在なり。

(注) 1. Br' 及び I' は酸性溶液に於て鹽素水により酸化せられて臭素及び沃素を遊離す。是等は共に二硫化炭素又はクロ、ホルムに溶解して、それに特有なる赤褐色或は紫色を興ふ。



2. 若し両者が共存する場合には臭素の色は沃素の色に蔽はれて不明瞭となる虞あり。此の時若し鹽素水を過剰に加ふるときは沃素のみが更に酸化せられて沃素酸イオンに變じ着色を失ふ。臭素は酸化を受けずに残存するを以てこの液につき二硫化炭素又はクロホルムにて検出し得べし。



以上の性あるに依り、沃素の検出に際しても過剰の臭素水の使用は避くべきなり。

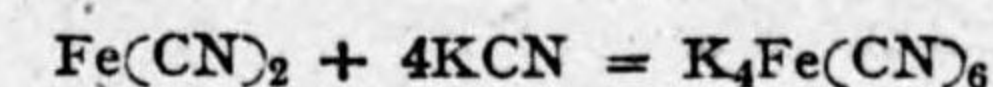
処理法 133 シアンイオン (CN') の検出

試料溶液の 5cc を取り、NaOH 溶液の少量を加へてアルカリ性となし、5cc の FeSO₄ 溶液を加へて數分間煮沸し、冷却後 HCl

にて酸性となし、最後に FeCl₃ 溶液を 1~3 滴加ふべし。

(青沈……CN' の存在を示す)

(注) 1. シアンイオンの最も鋭敏なる反應はベルリン青反應なり。即ち試料をアルカリ性溶液にて硫酸第一鐵と熱するときは黃血鹽を生ずるを以て之に第二鐵鹽を作用せしめてベルリン青の沈澱を生ぜしむるなり。



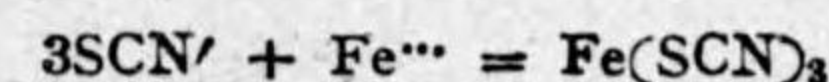
2. この沈澱は鹽酸、硝酸等には不溶なれども、アルカリには分解せらるゝを以て酸性溶液に於て反應せしむべきなり。

処理法 134 チオシアンイオン (SCN') の検出

試料溶液の 5cc を試験管に取り、HCl を僅かに加へて酸性となし、之に 2~5cc の FeCl₃ 溶液を加へよ。

(赤沈……SCN' の存在を示す)

(注) 1. チオシアンイオンは第二鐵イオンによりてチオシアン第二鐵(又はロダン鐵)の血赤色の溶液を生ず。



醋酸イオン、亜硫酸イオン等も鐵鹽によりて類似の反應を呈すれども是等は酸性溶液にては分解、脱色せらるゝが故に妨げとならず。

2. 溶液中に沃化物、フェロシアン化物が共存するときは前者は遊離せらるゝ沃素のために赤色、後者は青色の沈澱を生じロダン鐵の反應を隠蔽す。若し沃素を遊離せばクロ、ホルムと振盪して之を除き(ロダン鐵は溶解せず)たる後エーテルにて振盪すべし。ロダン鐵は之に溶解して赤色を呈すべし。又青色

沈澱を生じた場合には単にエーテルのみを加えて振盪すべし。然るときは青沈は之に溶解せず、ロダン鐵のみが溶解して赤色となるべし。

処理法 135 フェロシアンイオン (Fe(CN)₆⁴⁻) 及び
フェリシアンイオン (Fe(CN)₆³⁻) の検出

試料溶液の 5cc を試験管に取り、3 倍に稀めたるものを 3 本の試験管に分ち次の反応を試みよ。

第一の試験管には新に作りたる FeSO₄ 溶液 1cc を加へよ。
(速かに青變する白沈……Fe(CN)₆⁴⁻、青沈……Fe(CN)₆³⁻)

第二の試験管には 1cc の FeCl₃ 溶液を加へよ。

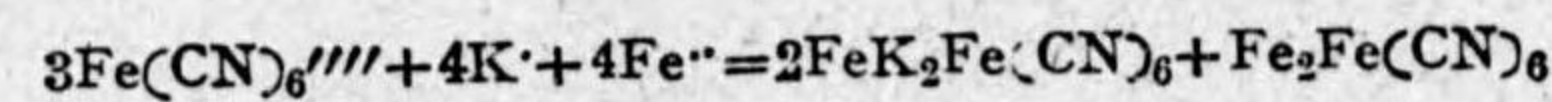
(青沈……Fe(CN)₆⁴⁻、褐色液……Fe(CN)₆³⁻)

第三の試験管には 3~5cc の CuSO₄ 溶液を加へよ。

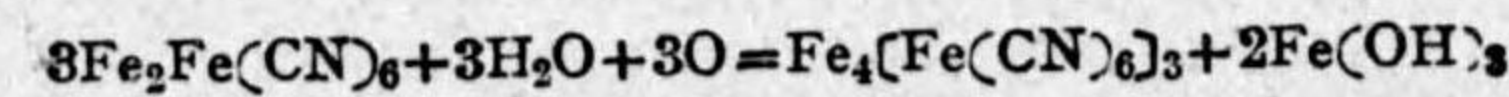
(赤褐沈……Fe(CN)₆⁴⁻、綠沈……Fe(CN)₆³⁻)

註 1. この兩種イオンは有色なればその色によりても判定せらる(豫備實驗)。故に試料溶液が若し無色なるときはこの處理は試むるに及ばず。

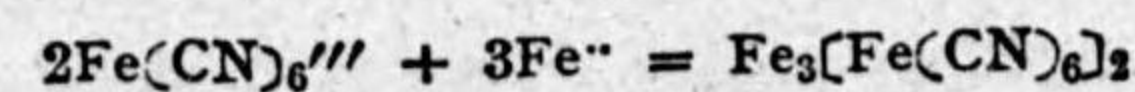
2. フェロシアンイオンは第一鐵鹽に對し白色の沈澱を生ず。



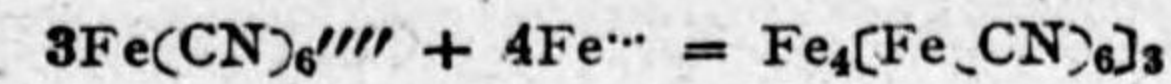
此の沈澱は空氣中又は液中の酸素によりて直ちに酸化して青色のベルリン青に變ず。



フェリシアンイオンは第一鐵鹽によりターンプル青の青色沈澱を生ず。

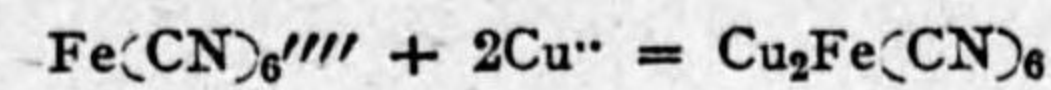


3. フェロシアンイオンは第二鐵鹽によりベルリン青の青色沈澱を生ず。

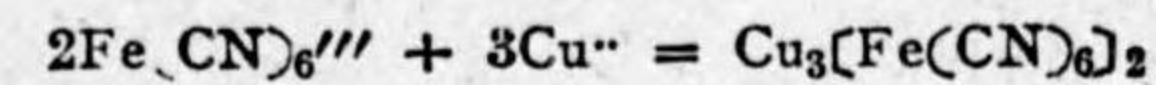


フェリシアンイオンは褐色液となるのみにて沈澱を生ぜず。

4. フェロシアンイオンは銅鹽によりてフェロシアン化銅の赤色沈澱を生ず。



フェリシアンイオンは銅鹽によりてフェリシアン化銅の綠色沈澱を生ず。



[VI] 第四族の分析

第十七表

試料溶液 (中性)

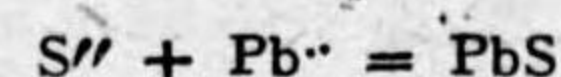
一部…… + HCl	一部…… + HAc + BaCl ₂ (CrO ₄ ²⁻ , IO ₃ ⁻ 除去)	一部…… + AgNO ₃ (SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , I ⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ Fe(CN) ₆ ³⁻ 除去)
氣體: H ₂ S ↓ S' (141)	濾液: NO ₂ ⁻ …… + KI	濾液: …… + KCl (Ag ⁺ 除去)
	黒紫沈: I ₂ ↓ NO ₂ ⁻ (142)	濾液: CH ₃ CO ₂ ⁻ …… + FeCl ₃
		赤沈: Fe(OH) ₂ CH ₃ CO ₂ ↓ CH ₃ CO ₂ ⁻ (143)

処理法 141 硫黄イオン (S²⁻) の検出

試料溶液の 5cc を HCl を以て酸性となせ (H₂S の發生……)

S'' の存在を示す)。又 Pb(Ac)₂ の溶液にて濕ぼしたる濾紙片を試験管口に近づけよ (黒變……H₂S の証)。

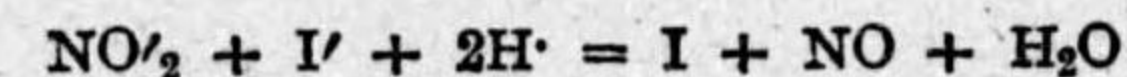
- 【註】 1. 硫化物は豫備實驗に於て稀薄なる酸によりて硫化水素を發生することによりて容易に定性せらる。用ふる酸は鹽酸が適當なり。又試料若し溶解せざる場合は錫を加へ加熱し見るべし。
2. 硫化水素はその特臭によりて認知すること難からずと雖も、また醋酸鉛溶液に作用して黒色の硫化鉛を生ずることによりて一層容易に認識せらる。



處理法 142 亞硝酸イオン (NO₂') の檢出

試料溶液の 5cc を試験管に取り、之に 2cc の HAc 及び 5cc の BaCl₂ 溶液を加へて生ずる沈澱を濾過し、その濾液に KI 溶液 2cc を加へよ (紫黒沈……NO₂' の存在を示す)。

- 【註】 1. 亞硝酸イオンは豫備實驗(4)に於て稀薄なる酸によりて過酸化窒素の褐色氣體を發生することによりて略認定せらる。
2. 亞硝酸イオンは酸化性を有するが故に酸性溶液より沃化加里を酸化して沃素を遊離す。



沃素はその色によりて認知し得るれども、少量の際は澱粉溶液にその一部を加へ沃度澱粉の反應を試むるか、或はクロロホルム又は二硫化炭素と振盪すれば紫色層を生ずることによりて一層明瞭となるべし。

3. 沃素酸(IO₃')も酸性溶液にて沃化加里に働きて同様に沃素を遊離す。



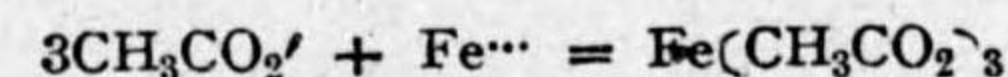
されば若し之を含むときは豫め除く必要あり。鹽化バリウム溶液によりて處理するは之が爲なり。

4. クロム酸鹽も類似の作用あれど上と同時に除かる。
5. 硝酸鹽、鹽素酸鹽も同様の反應あれども、醋酸酸性溶液にては進行頗る緩徐なり。

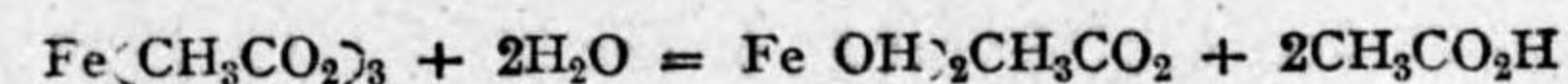
處理法 143 醋酸イオン (CHCO') の檢出

試料溶液(中性)の 5cc を試験管に取り、之に 2cc の AgNO₃ 試薬を加へて生ずる沈澱を濾過し、その濾液に KCl 溶液を加へて過剰の Ag' を除去し、その濾液に 5cc の FeCl₃ を加へ 1 分間煮沸せよ (赤沈……CH₃CO₂' の存在を示す)。

- 【註】 1. 醋酸イオンは鹽化鐵と作用して先づ暗褐色の醋酸鐵を沈澱す。



之を煮沸するときは悉く赤褐色の鹽基性醋酸鐵に變ず。



2. 上の反應は亞硫酸イオン、チオ硫酸イオン、沃素イオン、チオシアンイオン、フェロ及びフェリシアン酸イオン等の存在する際は妨害せらる。されば豫め硝酸銀を加へて之を沈澱せしめ、更に餘分の硝酸銀は鹽化加里にて除去し、然る後其の濾液に鹽化第二鐵溶液を加ふべし。
3. 鹽化第二鐵との反應は中性溶液に於て行ふを宜しとす。されば濾液若し酸性なるときは中和して然る後鹽化第二鐵を加ふべし。

(VII) 第五族の分析

第十八表

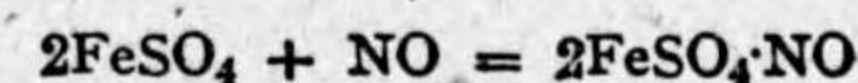
試料溶液 (中性)

一部…… + NH ₄ Cl (煮沸)……(NO ₂ '除去) + FeSO ₄ + H ₂ SO ₄	一部…… + AgNO ₃ ……(Cl'除去)
褐色環(接觸面): 2FeSO ₄ ·NO ↓ NO ₂ ' (151)	濾液: ……………+ Zn + H ₂ SO ₄ ……………+ AgNO ₃
	白沈: AgCl ↓ ClO ₃ ' (152)

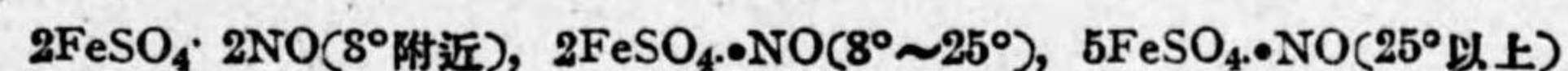
処理法 151 硝酸イオン (NO₃') の検出

試料溶液の 5cc を試験管に取り 5cc の NH₄Cl 溶液を加へて 5 分間煮沸し、その一部分を他の試験管に取り、HAc にて酸性となしたる後 KI-澱粉溶液 1~2 滴を滴下し青色を呈せざるを確かめたる上 NO₃' と同様の反応を呈する NO₂' が完全に分解せられたる証、其の 3cc を別の試験管に取り、同容の FeSO₄ 飽和溶液を加へて振盪し、次に濃硫酸の 2~3cc を管壁に沿ふて静かに加へよ (硫酸との接觸部に褐色環……NO₂' の存在を示す)。

- (注) 1. 硝酸鹽は豫備實驗(5)に於て濃硫酸と加熱すれば過酸化窒素の褐色氣體を發生する事によりて知らる。酸の濃度及び温度によりて亞硝酸鹽と區別せらる。
2. 硝酸鹽はその溶液に硫酸第一鐵の溶液を加へ置き、その混液に濃硫酸を器壁に沿うて静かに注加するときは兩液の接觸面に於て褐色の化合物を生ずることにより検出することを得。



但しこの化合物は温度によりて組成を異にする。



3. 試料中に亞硝酸鹽が存在するときは同様の反応を呈するが故に 142 に於て亞硝酸の存在を知らば豫め之を分解除去するを要す。そのためには濃厚なる鹽化アムモニウムと煮沸するにあり。



従つて亞硝酸鹽の存在せざる場合には鹽化アムモニウムの處理は之を行ふに及ばず。

3. 亞硝酸イオンを除くに際し、亞硝酸は常に多少硝酸に変化するものなれば多量の亞硝酸中に存する硝酸の定性は殆ど不可能なり。
5. 試料溶液中に臭化物、沃化物、フェロシアン化物、フェリシアン化物、チオシアン酸鹽、重クロム酸鹽、臭素酸鹽、沃素酸鹽等が存在するときは褐色反應を妨害又は不明瞭ならしむるが故に、それ等の存在を知らば硫酸銀溶液を加へて之等の酸を除き、次に鹽化加里溶液を加へて過剰の銀を除去したる後硝酸の定性をなすべし。

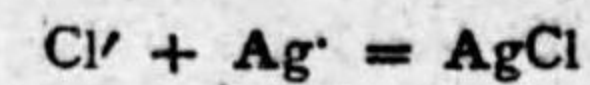
処理法 152 鹽素酸イオン (ClO₃') の検出

試料溶液の 5cc を試験管に取り先づ一滴の AgNO₃ を加へ、若し沈澱を生じなば沈澱が生ぜざるに至るまで之を加へよ (暫く静置して沈澱の沈降を待ち、然る後次を加ふる如くすべし。若し最初に沈澱を生ぜざる場合は引續き加ふるに及ばず)。

銀鹽の沈澱を濾過し、濾液に 1 g の Zn 塊及び 2~3cc の濃硫酸を加へよ (過量の AgNO₃ の存在するときは此の際液に AgCl の沈澱を生ず)。5 分間の後濾過して固形分を除き濾液に AgNO₃

試薬を滴加せよ（白沈…… ClO_3^- の存在を示す）。

〔注〕1. 亜硝酸イオンは発生機の水素にて還元して塩化物となしたる後、硝酸銀により亜硝酸イオンの検出をなすことによりて容易に検出せらる。



2. 然れども之がためには試料溶液中には豫め硝酸銀によりて沈澱の生ずるイオンを除去し置くを要す。此の除去に際し、過剰の硝酸銀が液中に残存し居るときは亜鉛及び硫酸を加ふるのみにて直ちに塩化銀の沈澱を生ずることあり。
3. 亜硝酸イオンの定性には硝酸イオンの存在は妨げとならず。

第四篇

定量分析

〔1〕重量分析

A. 重量分析上の注意

1. 物質を失はざること 定性分析は物質の成分を知るに止まれども、定量分析はその組成を知るを目的とせるもの故、物質の量に関し特別なる注意を要す。即ち先づ操作の途中に於て試料の一部を濾紙や器壁等に附着せしめ、或は溶液の一部を飛沫として失ふこと等によりて物質を損失せざるやう綿密なる注意を以て實驗に當らざるべからず。
2. 正しき秤量 物質の量は天秤を用ひて秤量して之を知る。従つて秤量法が正しからざるときは、其の他の操作に於て如何に缺くる處なくとも、正しき結果を得ること能はざるなり。故に秤量といふことが重量分析に於ては極めて重要な操作に屬す。されば天秤の正しき使用法に基づき迅速且精確に秤量するやう練習を要す。
3. 試料の取り方 試料は普通粉末状となしたるものを十分乾燥して用ふ。今その一定量を秤量せんとするには次の如くなすべし。乾燥したる試料を秤量壺に入れて全體の質量を秤り、次に必要量と思はるゝだけを豫め準備せる時計皿の上



第55圖

に取出し栓を施して残りの質量を秤り、前回との差より取出したる試料を算出すべし。

(注意) 1. 試料が匙等に附着せざるやうにすること。

2. 試料を時計皿等の上に乗せて取出す量を直接秤ることは物質により誤差の原因となるを以て努めて之を避くべし。

4. 定量濾紙 定量分析に於てはその成分の量を知るために一般に之を適當なる沈澱として他より分離し、多くは灼熱して一定の組成を有する化合物として秤量し、それより成分の量を算出するを普通とす。之がためには濾紙より生ずる灰の量が殆んど全く無きか或は一定なるを要す。此の際使用すべき濾紙は定量用として特製せる謂はゆる「定量濾紙」或は「無灰濾紙」と稱するものなり。之は殆んど純粹なるセルローズより成り、その一枚が完全に燃焼せるとき残る灰の量が包装紙の表面に記載しあれば之を引去れば可なり。この灰の量は普通は他の量に比し極めて小なれば灰の量は無きものとするも實際上影響なし。但し濾紙の一部が炭化せる儘残るときは更に熱して完全に燃焼せしめざるべからず。

(注意) 操作の途中に於て中間に生ずる沈澱を濾過する場合には普通濾紙を使用すべきこと勿論なり。

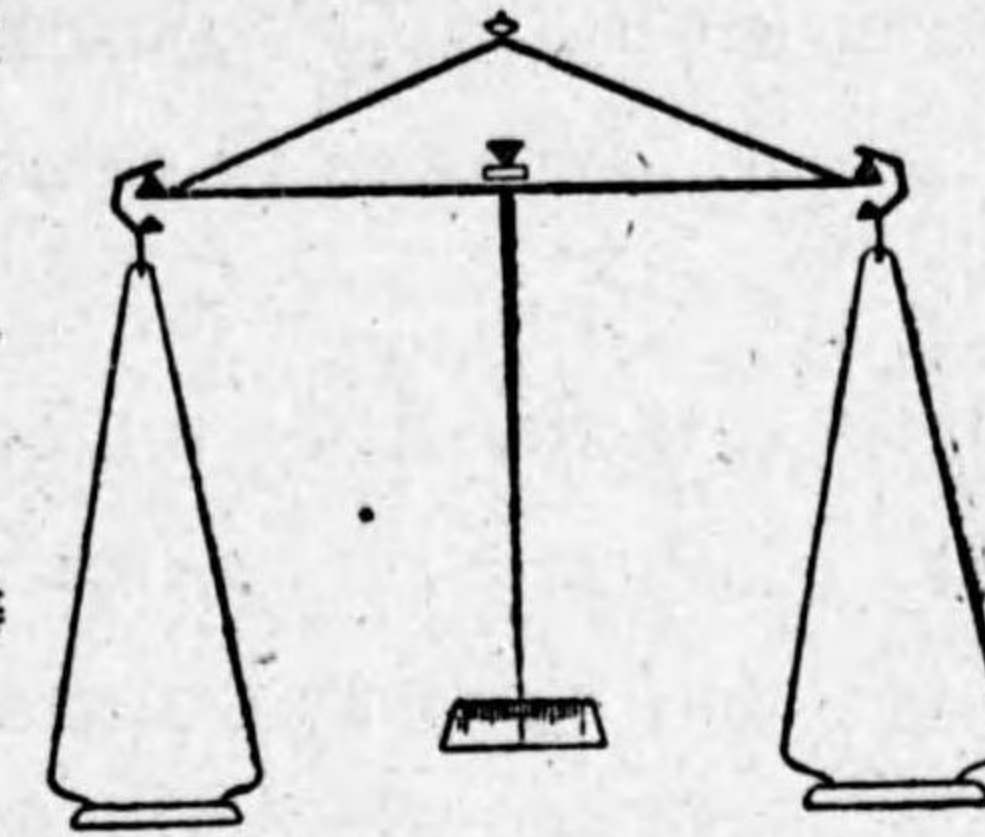
B. 天秤使用上の注意

1. 構造上の要點

a. 成る可く軽くして丈夫なる金屬にて桿を作り、その中央には下向の双

(瑪瑙製)を付け之が支柱上の瑪瑙板上に支へらる。桿の兩端には上向の双を付け同じく瑪瑙板によりてそれぞれ皿を支ふ。

b. 桿及び兩皿は中央の支點に對し對稱なり。



〔註〕 中央の支點より左右の皿までの

第55圖 天秤の要部

距離を l_1, l_2 とし、皿の質量を M_1, M_2 とす。今一方の皿に m_1 なる質量の物質を載せ、他方の皿に m_2 なる分銅を載せて桿が丁度水平に静止したりとせば次の關係あり。

$$(M_1 + m_1) l_1 = (M_2 + m_2) l_2$$

此の際 $M_1 = M_2, l_1 = l_2$ なるときに $m_1 = m_2$ となる關係にあるを以て、兩皿の質量及び中央の支點より兩端の皿までの距離は相等しからざるべからず。従つて皿に何物も載せざる場合には桿は水平に静止すべき筈なり。之を見るに便するために桿の中央に之と直角に指針を付け、その先端に目盛板を取付く。

c. 桿及び兩皿を含みたる全體の重心の位置は中央の支點より僅かに下方にあり。

〔註〕 1. 天秤によりて物質を秤量する際その静止點を知るには振動法によりて静止せざる間に決定せざるべからず。それには後に述ぶる如く左右に振動する指針の位置を數回に亙りて讀取る必要あり。そのためには振動の週期が適當なることを要す。然るに天秤の桿及び兩皿は振幅が小なるときは併せて一の剛體と見做し得るが故にその振動の週期は次式によりて示さる。

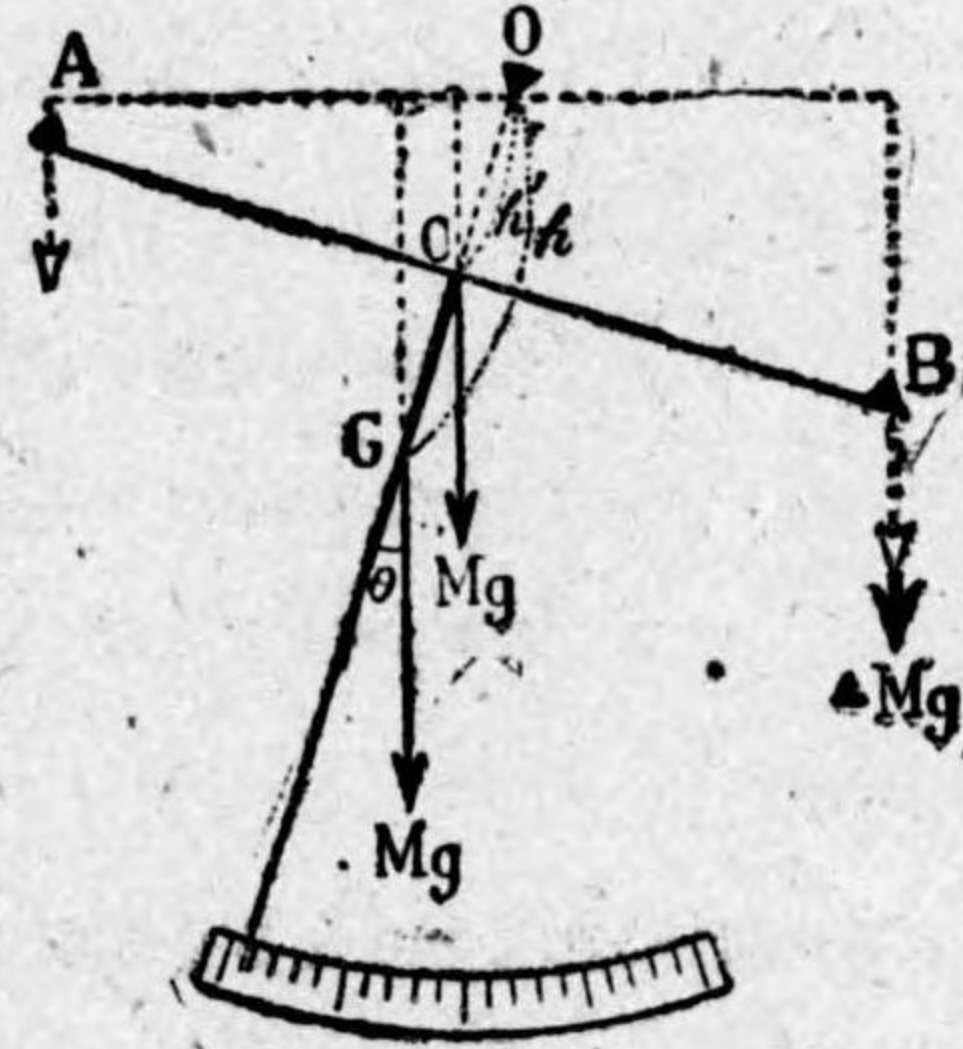
$$T = 2\pi \sqrt{\frac{I}{Mgb}}$$

茲に I は桿及び皿の支點に關する慣性能率, M は全質量, g は重力の加速度, h は支點と重心との距離なり。即ち週期は h の平方根に反比例するものなり。

d. 中央及び左右の皿は平行にして且三つの皿が同一平面内にあり。

- (註) 1. 吾々が天秤を使用するに當りてはその感度が例へば 10 g の物を秤るときも 100 g の物を秤るときも同様なることを要求す。そのために上の條件が必要なり。
2. 感度とは一定の過剰量のために起る傾角なり。この傾角は指針の先にある尺度の目盛數に比例するが故にこの目盛の數によりて示さる。一定の過剰量としては普通 1 mg の分銅が使用せらる。
3. 若し三つの皿が同一平面内にあらず

とせば第 53 圖に就て感度を見るに
 G ……桿の重心, m ……桿の質量,
 M ……皿の質量, h ……支點と重心との距離, h' ……支點が水平面よりの高さ, ΔM を一定の過剰量とし、之によりて θ の傾きを生じたりとすれば O 點に關する力の能率の和は零ならざるべからざるを以て次の關係式が成立す。



第57圖 天秤の感度

$$\frac{(M+\Delta M) l \cos \theta}{\text{右廻の能率}} - \frac{M(l \cos \theta + h' \sin \theta)}{\text{左廻の能率}} - m h \sin \theta = 0$$

$$\Delta M l \cos \theta - (Mh' + mh) \sin \theta = 0$$

感度は $\frac{1}{\Delta M}$ にて表はさるゝが故に

$$\frac{1}{\Delta M} = \frac{l \cos \theta}{(Mh' + mh) \sin \theta} = \frac{l}{Mh' + mh} \cot \theta$$

即ち上式に於て M を増加するとき分母が増加し、感度は減少す。

ことなる。故に $h'=0$ 即ち三者を同一平面内に在らしむるときは

$$\frac{1}{\Delta M} = \frac{l}{mh} \cot \theta$$

となり $l, m, h,$ は恒數なるを以て

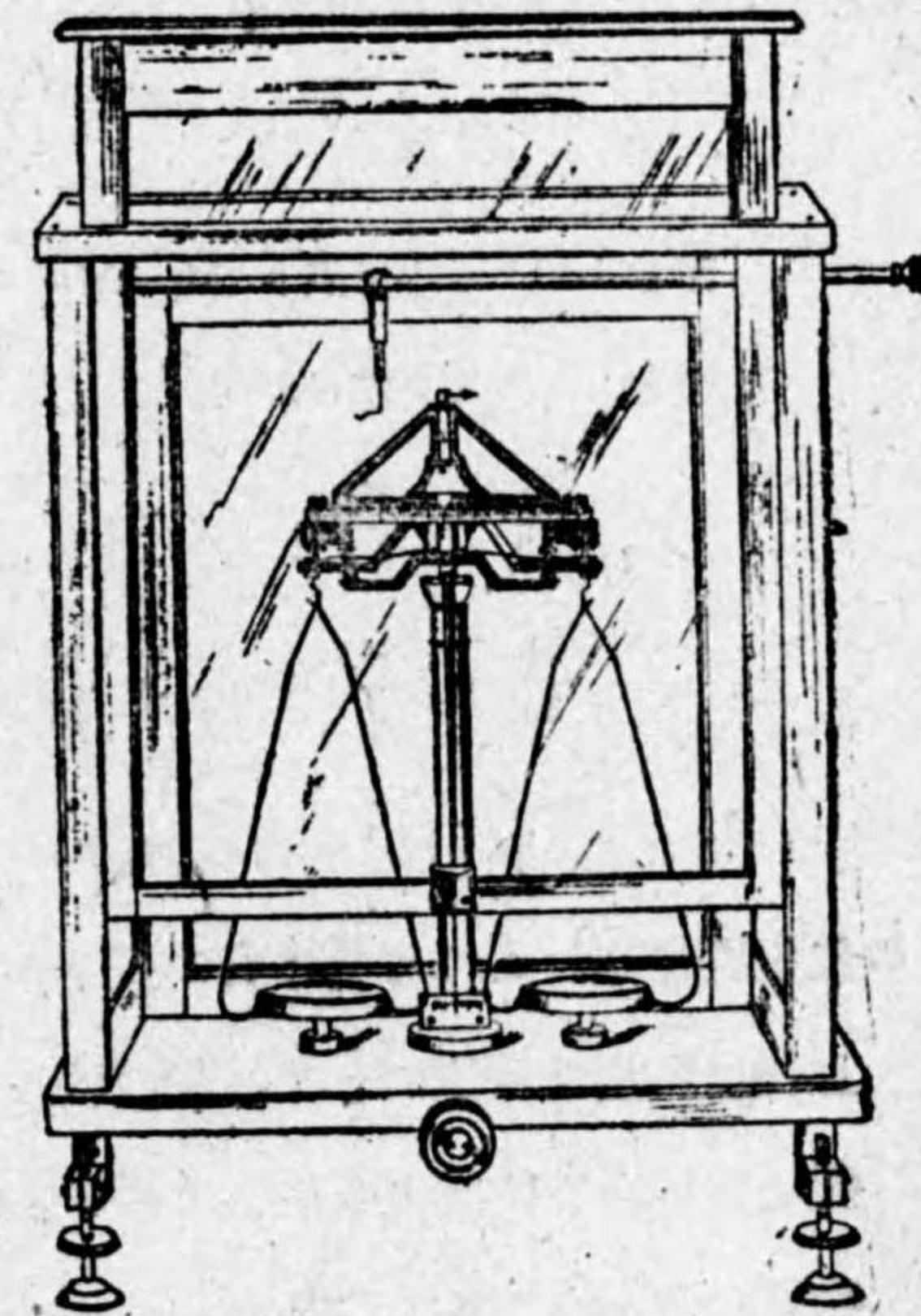
$$\frac{1}{\Delta M} \propto \cot \theta$$

となり質量の多少には無關係となる。

3. 實際は秤量が大となるときは桿も多少撓むが故に感度も多少減少す。

e. 桿には目盛を刻みたる枝桿を取付け、之に馬乗を跨らせて最小分銅の代用となす。

- (註) 1. 枝桿の目盛は中央の支點と左右の皿との距離をそれぞれ大きく 10 等分し、この各を更に 10 等分しあり。
2. 馬乗の質量は大抵 10 mg なるが故に中央より假に右方へ大きな 1 の目盛の所に跨らせたりとすれば、支點に對する力の能率は 1 mg のものを右皿に載すると同じ結果となる。同様にして 5 の目盛に置かば 5 mg と同じこととなる。従つて mg の分銅を使用せずして mg まで秤量することを得る便利あり。



第58圖 化學天秤

3. 大きな目盛は更に 10 等分しあるを以てその位置によりて $\frac{1}{10}$ mg までが正確に秤量し得らるゝなり。
4. 馬乗を中央より左方に載せれば右皿より相當するだけの分銅を除くと同じ結果となる。このときは馬乗の示す量を全質量より減ぜざるべからず。

2. 秤 量 法

a. 直接秤量法 之は最も普通に行はるゝ法にして物体を左方の皿に、分銅を右方の皿に載せて、釣合はせたる時、分銅の質量を以て物体の質量とする方法なり。この方法は桿の臂の長さが左右同長のときは正しけれど長さが異るときは正しからず。然し連続して秤量しその比を取る場合(例へば百分率を求むる場合)には其の結果に何等の影響なし。

〔注〕 桿の臂の長さを夫々 l_1, l_1' 物体及び分銅の質量を M_1, M_1' とすれば釣合の状態に於ては次の関係あり。

$$l M_1 = l' M_1'$$

$$\therefore M_1 = \frac{l'}{l} M_1'$$

即ち $l=l'$ の時に限り $M_1=M_1'$ となる。然るに同様にして M_2 なる物体を秤量しその比を求めれば

$$M_2 = \frac{l'}{l} M_2'$$

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{l'}{l} \times \frac{l}{l'} \times \frac{M_1'}{M_2'} = \frac{M_1'}{M_2'}$$

となり $M_1' : M_2'$ が即ち $M_1 : M_2$ と相等し。

b. 反復秤量法 これは桿の臂の長さが相等しからざる場合に物体の質量を正確に秤量する法にして、先づ物体を左方の皿に載せて秤量し、次に物体と分銅との位置を取換へて再び釣合はしめ、兩者の相乗平均を取りて物体の質量とするものなり。

〔注〕 左右の臂の長さを夫々 L, R 物体の眞の質量を M 、第一回の秤量に於ける分銅の読みを W_1 、第二回の分銅の読みを W_2 とすれば次の関係あり。

$$M L = W_1 R \quad (\text{第一回より})$$

$$W_2 L = M R \quad (\text{第二回より})$$

兩式より M を求めれば

$$M = \sqrt{W_1 W_2}$$

W_1, W_2 の差が僅少なる場合には(一般には僅少)上式は

$$M = \sqrt{W_1 W_2} \approx \frac{W_1 + W_2}{2}$$

となる故、兩者の和の半分が眞の質量なり。

c. 静止點の決定法 天秤を用ひて物体を秤量するに當り、その振動の静止を待ちて平衡を判断し居たらんには非常なる長時間を要するのみならず却つて不正確に陥り易し。されば實際には振動中に指針の兩端の位置を連続數回に亘りて読み、その結果より計算によりて静止すべき位置を決定す。かゝる方法を振動法といふ。

(a) 目盛の読み方 次の二通りあれど何れにてもよし。

(1) 中央を零としそれより右方を正、左方を負とする法

(2) 左端を零とし正のみとする法

(b) 目盛の讀取 回数は 5 回又は 7 回が普通なり。必ず奇數回とす。

従つて左右何れかが他方より一回多く讀まれるべきなり。讀み初めは何れよりするも差支なし。

(c) 計算法の實例

中央を零としたる法		左端を零としたる法	
(左)	(右)	(左)	(右)
-2.7	+3.3	7.3	13.3
-2.4	+2.9	7.6	12.9
-2.2		7.8	
平均 -2.43	+3.10	平均 7.57	13.10
静止點(平均の平均) = +0.34		静止點 = $\frac{7.57 + 13.10}{2} = 10.34$	