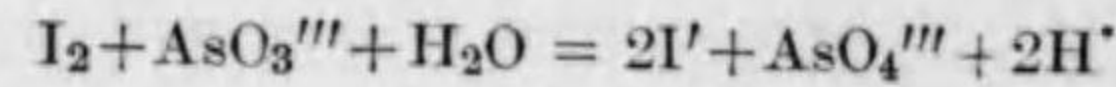
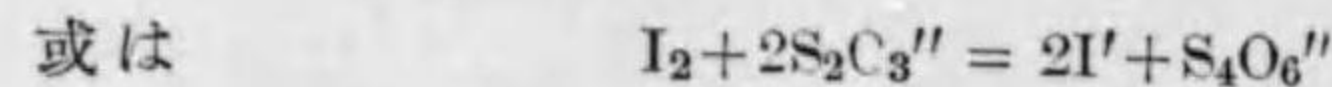
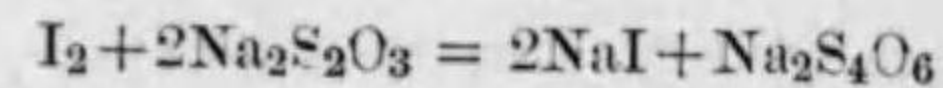


の如く、亜硫酸に對し



の如く反應す。

是等の反應に於ける完結點は、澱粉溶液を指示薬として明瞭に知る事を得るなり、即ち上に記する反應左より右に進む間は、添加せられたる澱粉は不變なれども、反應既に完結し、沃素些しにても過剰となるときは、液は沃素-澱粉の生成に因り青色となる。逆滴定法に依り、豫め沃素溶液を過剰に加へ、還元せられずして残留する沃素を澱粉にて青色に著色せしめ、其青色の消滅する迄チオ硫酸ナトリウムの標準液を滴加し、チオ硫酸ナトリウム液の容積より沃素の量を知る事を得るなり。沃素とチオ硫酸ナトリウムの反應は次の如し。



$S_4O_6''$  は四チオン酸イオンなり。

故に沃素滴定分析に於て必要なる溶液は沃素溶液・チオ硫酸ナトリウム溶液及び澱粉溶液なり。

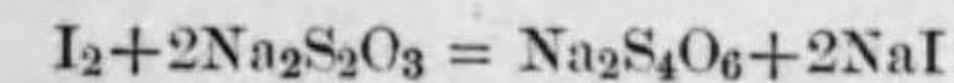
沃素溶液の標準液は普通に  $\frac{1}{10}N$  液を用ふ。沃素は單獨に水に溶解せざるを以て、沃化カリウムと共に大略分子量の割合に混じ冷水に溶解せしむ。

沃素は、屢、鹽素・臭素の外不揮發性の夾雜物を混ぜるが故に、其少量を試験管に入れて加熱し、全部昇華するや否やを検し、若し全部昇華するを知らば、之に三分の一の沃化カリウムを混和し、鹽化カルシウムを入れたる乾燥器中にて乾燥し、乾燥後之を靜かに熱して昇華し、昇華せるものを集めて秤量管に容れ密閉して秤量す。沃素を溶解するために用ふる沃化カリウムは、沃素酸鹽を混ぜざるものなるを要す、即ち其溶液を稀薄なる硫酸に

て酸性にせるものに澱粉を加ふるも、全く青變せざるものならざるべからず。

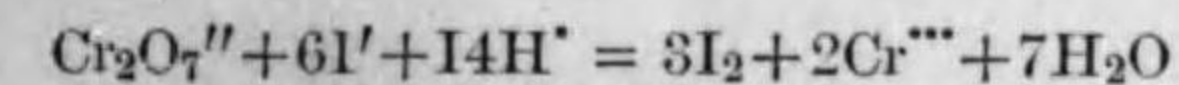
上述の操作に依り注意して乾燥精製せるもの 12.693 瓦を 1 立に溶解せるものは  $\frac{N}{10}$  にして、別に其強さを確定する検査を行ふに及ばず。若し採用せる沃素の純度に關し疑あるもの、或は製造後時日を経過せる溶液は、使用に先だち其強さをチオ硫酸ナトリウムの  $\frac{N}{10}$  溶液を以て滴定す。

チオ硫酸ナトリウム  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  は分析用の純正品を得る事を得れども、屢、鹽化物・硫酸鹽・亞硫酸鹽・石灰等を含むを以て、其溶液を醋酸と共に加熱して分解し、亞硫酸瓦斯を驅除したる後石灰と鹽化物の有無を検し、次に其溶液の一部を沃素溶液と反應せしめてチオ硫酸を四チオン酸に變じ、鹽化バリウムにて硫酸の有無を検すべし。亞硫酸鹽夾雜せる場合に於ても、沃素の爲に硫酸に酸化せられ、硫酸として検出せらる。以上の夾雜物なきものは、之を 96% の酒精と搗碎して濾過し、酒精・エーテルにて順次に洗滌し、一夜空氣中に放置し置きたる後、秤量管中に密閉し貯ふべし。沃素とチオ硫酸ナトリウムとは



の如く反應するものなれば、チオ硫酸ナトリウムの  $\frac{N}{10}$  溶液は其 1 立中に其鹽  $\frac{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}{10} = \frac{248.192}{10} = 24.82$  瓦を含む様調製すべし。

チオ硫酸ナトリウムも沃素も共に其純度につき疑はしきものなるときは、重クロム酸カリウムの  $\frac{N}{10}$  溶液を鹽酸酸性の液に於て沃化カリウムの過剰に働かしむ、然るときは



の反應に依り沃素を遊離す。此遊離せられたる沃素の量は用ひたる重クロム酸カリウムの量より計算する事を得るを以て、此沃素溶液に今其正確なる強さを知らんと欲するチオ硫酸ナ

トリウム液を滴加し澱粉を指示薬として滴定す。

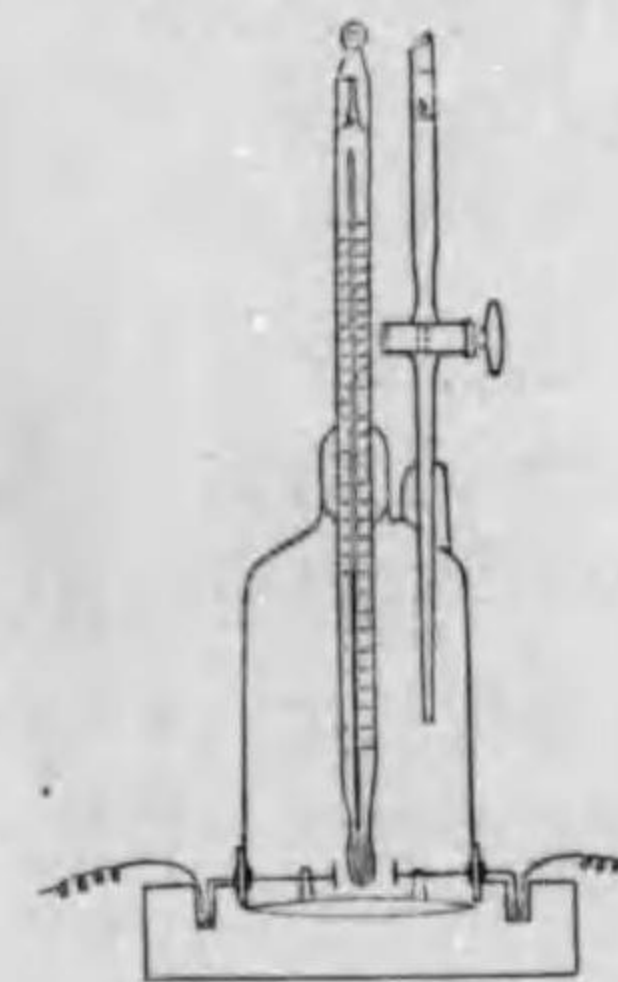
沃素滴定分析に使用する澱粉溶液を製するには澱粉 1 瓦許を少量の水と混じ、乳鉢にて能く練り、之を沸騰しつつある水の 150c.c 中に加ふ。暫く放置したる後全く透明となりたる其上澄液の部分を分離して使用す。澱粉溶液は變化し易きものなれば、一時に其多量を製すべからず、之に食鹽を飽和するときは稍、久しく保存することを得べし。

## 第二章

### 電示滴定法

113. 總説 容量分析に於ては、前章に述ぶるが如く沈澱の生滅液色の變化或は特に添加せられたる指示薬の變色等に依り反應の終結點を定むるを普通とすれども時としては此等の方法を以て完結點の測定正確に行はれ難き場合あり、特に酸又はアルカリに依る指示薬の變色の如きは、指示薬の種類を異にするに従ひ變色を生ずるの點亦異なるを以て、若し指示薬の選擇宜しきを得ざるときは、甚だしき誤謬を生ずるを免れず。故に若し沈澱の生滅或は著色の變化以外に反應の終結點を精密に測定し得る方法あらば、從來分析者の經驗し來りたる幾多の不便を除くを得ん。電氣傳導度或は電極ポテンチアルの測定の如き物理的方法に依りて、反應の完結點を求むる事の近來廣く行はるるに至りたるは、實に此理に由る。

第六十四圖



114. 電導滴定<sup>(1)</sup> 溶液中に於て或種の化學變化を生ずるとき、其變化の終結點の前後に於て液の電氣傳導度著しく變化することあり。此種の變化は、傳導度の測定により其終結點を正確に定め得るを以て、之を容量分析に利用し滴定を行ふ事を得べし。

此滴定を行ふには第六十四圖の如き装置を用ふるを便利とす、即ち鐘形をなせる硝子器の中央に寒暖計を挿入し、此

(1) Conductometric titration; Konduktometrische Titrierung.

寒暖計の左右に相對して白金極を置く、此極に連なる白金線は器壁に熔封せられ、尙ほ動搖を防ぐ爲器底に固定して立てられたる小さき硝子柱に支へらる。全装置はパラフィン板上に固著せられ、電極に連なる白金線は器の外部に於ては銅線となり、パラフィン板に設けられたる小なる水銀池に浸たり、此水銀を通じて一方は電氣傳導度測定装置(第六十五圖の抵抗 R に、他方は計數橋線の一端に連結せらる。

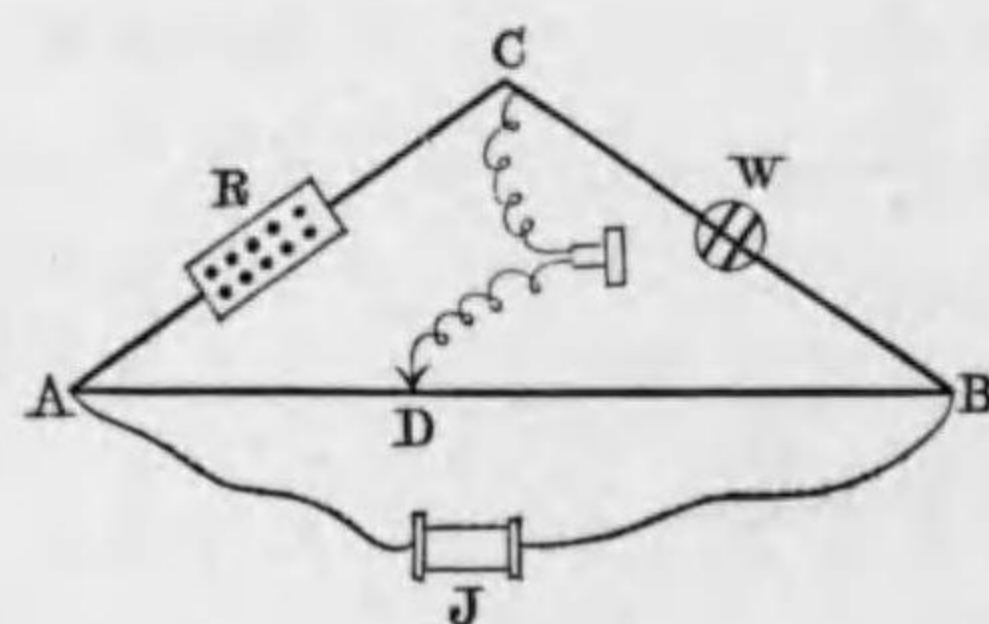
傳導度を測るには普通の方法に従ひホイートストン氏橋(Wheatstone bridge)<sup>(1)</sup>の計數線 AB の兩端に既知抵抗 R と滴定装置 W とを第六十五圖の如く連結し、J には電池と小感應コイルとを置き、CD 間に電話受話器を挟み、D 點を左右に滑り動かし、受話器に感ずる音響の最小となりたる時 DB の長さを觀測す。既知抵抗を R とし、滴定装置の夫れを W とすれば

$$W = R \frac{DB}{AD}$$

今 AB を 1000 耗とし DB を a 耗とすれば、

$$W = R \frac{a}{1000-a}$$

第六十五圖



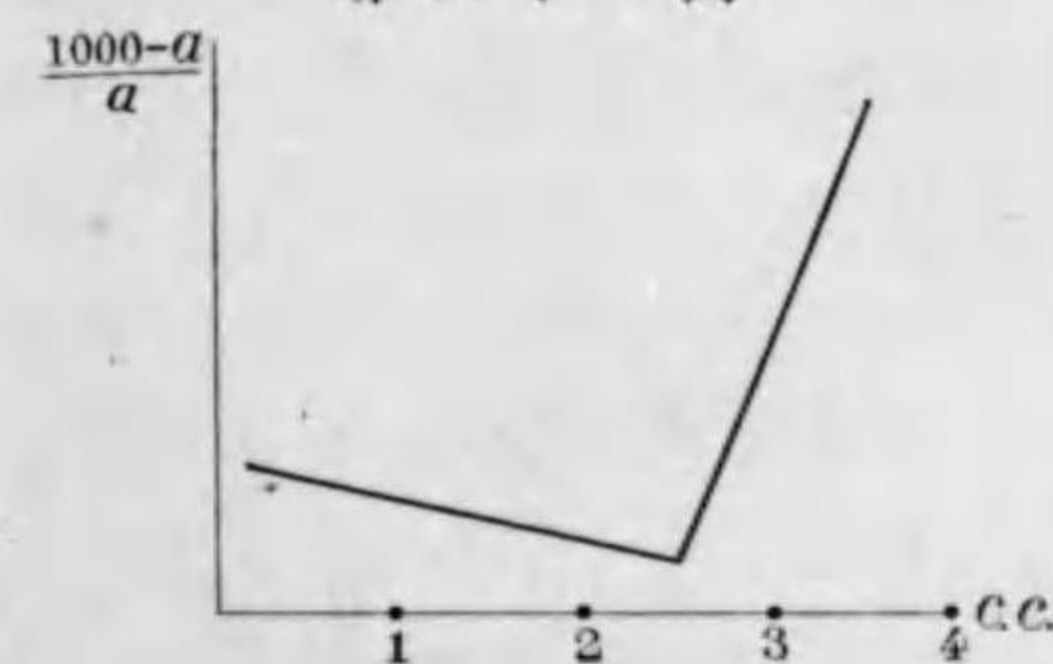
して曲線を描き、反應の完結點を求む。

(1) Wheatstonesche Brücke.

## I. 沈澱法

(a) 硝酸銀の標準溶液を用ひて食鹽の如き鹽化物を滴定するには、普通の方法に依り之を行ふ事難からずと雖、飲用水中に於ける鹽化物の如く其濃度の極めて小なるものは、反應の終結點明かならず、依つて其一定容を濃縮して之を分析に使用すが如き煩勞を要す。傳導法に依るときは 0.00025 規定の稀薄なる溶液も、之を其儘實驗に使用し精確なる結果を生ず。液の傳導度は硝酸銀を加ふるに従ひ僅かに減少し、反應完結すると共に俄に増大す、0.00025 規定の食鹽溶液 100c.c. を 0.01 規定の硝酸銀液にて滴定したる結果は次の如く、完結點は正しく硝酸銀の 2.5c.c. を加へたる所にあり(第六十六圖)。

第六十六圖



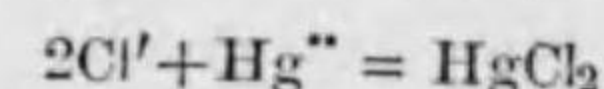
臭化物・沃化物も同様に滴定すべし、鹽化物と共にある沃化物は液にアムモニアを加へ置けば、單獨に存在するものと同様に滴定せらる、是れ鹽化銀のアムモニアに溶解するが爲なり。此外クロム酸・修酸・酒石酸も同じく硝酸銀にて滴定せらる。

(b) 鹽化バリウムの標準溶液を用ひ、バリウムと不溶性鹽を作る酸例へば硫酸・炭酸・クロム酸等を傳導法に依り滴定するを得。

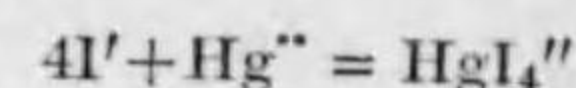
(c) 碲酸リチウムの標準液を使用し、銀・銅・鉛・バリウム・ストロンチウム・カルシウム等の金屬は傳導滴定法に依り精確に定量せらる。

(d) 反應の結果沈澱を生ぜずとも、電離度の關係より液の傳導度著しく變化するものは、之を滴定分析に利用するを得。水銀鹽は概して電離度の小なるものなるが、其中過鹽素酸鹽は大

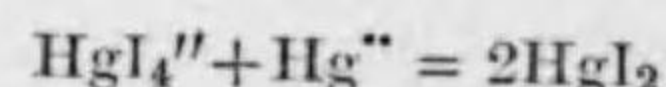
なる電離度を有す故に之を標準液として鹽化物臭化物沃化物シアン化物硫シアン化物醋酸鹽等を滴定す。鹽化物の場合には



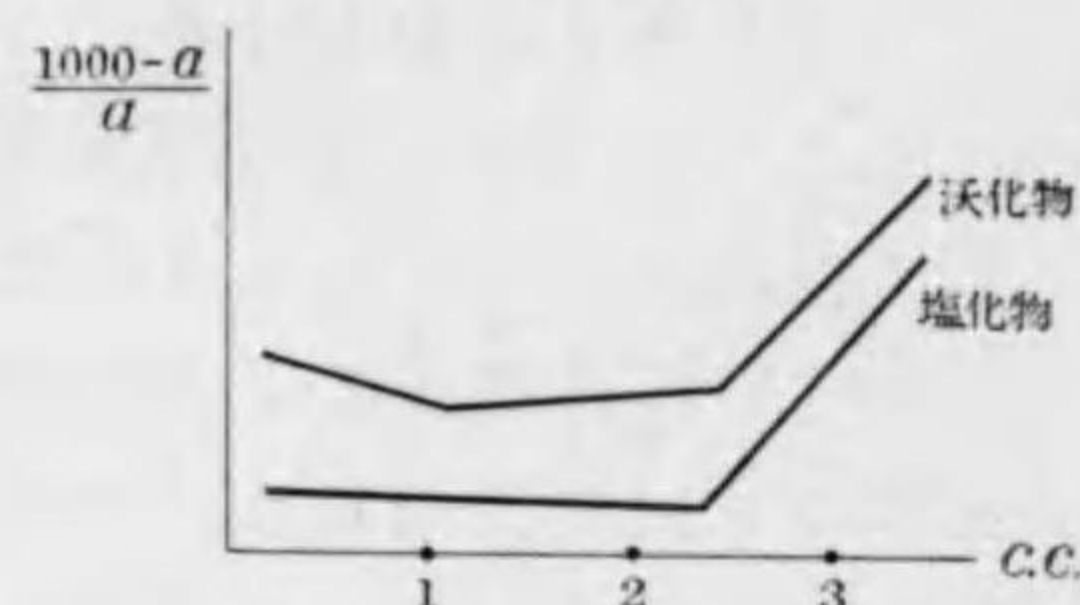
の反應進行中傳導度殆ど變化せず鹽素の全部水銀化物となると共に俄に増大す。沃化物にありては、先づ



の反應に依り複イオンを形づくため傳導度は過鹽素酸水銀の滴下と共に少しく減少し、上の反應了ると共に



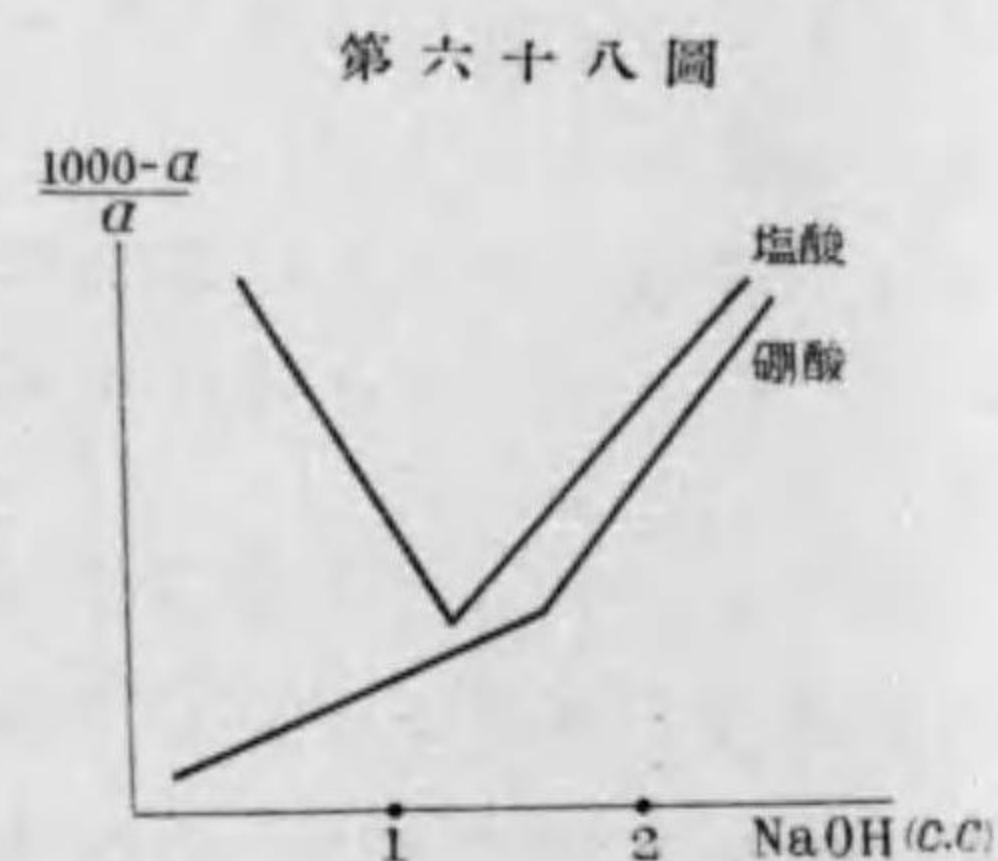
の反應を生じ傳導度徐々に増加し、此反應完結後尙過鹽素酸水銀を加ふれば傳導度の急に増加する事左圖の如し。



此圖は 0.1 規定の鹽化カリウム及び沃化カリウムの 25c.c. を 1.038 規定の過鹽素酸水銀にて滴定せるものなり。

## II. 飽和滴定

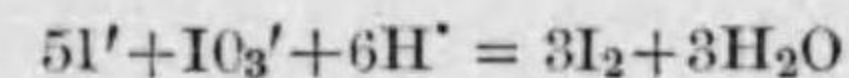
水素イオン・水酸イオンは他のイオンに比し著しく大なる電氣傳導度を與ふるものなれば、此兩イオンの増減を根據とする酸滴定又はアルカリ滴定は、傳導法に依り之を行ふ事を得るなり。強酸と強鹽基との反應曲線は鋭く屈折し、弱酸と強鹽基との中和曲線は鈍角に屈折す。右圖は鹽酸と硼酸とを別別に苛性曹達の標準液にて滴定せるものにして、鹽酸の場合には苛性曹達の滴下



に伴ひ水素イオン著しく減少する結果、甚だしく傳導度を減じ、中和點以後は水酸イオンの増加につれ逆に著しく増大す。硼酸の如き弱酸にありては、苛性曹達の滴下に依り生ぜらるる鹽の電離度は遊離酸よりは遙に大なるを以て傳導度は初めより増加し、中和點を過ぐれば水酸イオンの爲に其増加率を加ふ。

## III. 沃素滴定

沃化物を定量する一個の方法として、之に過剰の沃素酸カリウムを加へ、鹽酸にて酸性とし、そのため遊離し來たる沃素を滴定す、此反應は



の如く起るものなれば、沃化物と沃素酸鹽の混合物を鹽酸の標準液を用ひ傳導法に依り滴定するを得。初め傳導度は甚だしく變化せざるも、反應完結後俄に増加し明瞭に終結點を示す。

## 115. 電氣滴定法<sup>(1)</sup>

金屬イオンを含む溶液中に其金屬を挿入するときは、其金屬と溶液との間にポテンチアル差を生ず、此ポテンチアル差は一定の溫度に於ては單に液中に於ける其金屬イオンの濃度に依りてのみ支配せらるるものにして、次の如き値を有す。

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

E は金屬と溶液との間に於けるポテンチアル差にして、R は瓦斯恒數、T は絶對溫度、n は其金屬の原子價、F は金屬一瓦當量の電荷、P は其金屬の電溶壓にして金屬に特有の恒數、p は液中にある其金屬イオンの滲透壓なり。R は 1.985 カロリー即ち 1.985 × 4.189 ボルト・クーロム、F は 96540 クーロムなれば、溫度を十八度として計算し、對數を普通對數に改むれば

$$E = \frac{0.058}{n} \log \frac{P}{p} \text{ ボルト}$$

となる。今イオンの滲透壓は其濃度 c に比例するものなれば、上式を改ため下の如くするを得。

(1) Electrometric titration, Elektrometrische Titrierung.

$$E = \frac{0.058}{n} \log \frac{C}{c}$$

上式に於て  $E=0$  とすれば  $C=c$  となるが故に、 $C$  は金属と溶液との間に於けるポテンチアル差零なるときのイオンの濃度と見做すを得べし。

此  $E$  の價は之を單獨に測定するに由なしと雖、同種の電極を他に一個作り、之をサイフォンにて連結すれば電池を生ず、其電池の電動力は之を測る事容易なり、例へばイオンの濃度  $C_1$  なる溶液中に金属極を浸したるもののポテンチアル差は

$$E_1 = \frac{0.058}{n} \log \frac{C}{C_1}$$

にして、之を前のものとサイフォンにて連ぬれば、出来上りたり電池の電動力は二個のポテンチアル差の差として表はさるるを以て、之を  $\epsilon$  とすれば

$$\epsilon = E - E_1 = \frac{0.058}{n} \log \frac{C_1}{c}$$

普通に相連結する一方の電極として一定の標準電極を用ひ、之と連結して測りたる電動力を共電極のポテンチアル差とす。

水素電極を例として尙ほ精しく之を説明せん。今水素イオンの濃度  $c_H$  なる溶液に水素極を浸したりとせば、此電極ポテンチアル  $E_H$  は次の如き價を有す。

$$E_H = 0.058 \log \frac{C_H}{c_H}$$

此電極を水素イオンの濃度 1 なる水素標準電極と連結すれば、其電動力  $\epsilon_H$  は次の如くなるべし。

$$\epsilon_H = E_H - E_H' = 0.058 \log \frac{1}{c_H}$$

此  $\epsilon_H$  は  $E_H$  を水素標準電極に對して測りたる數なり。標準電極として水素極を用ふる事は實用上不便なれば、第六十九圖 C の如き甘汞電極を用ふるを普通とす、之は水銀の上に甘汞を置き、其上に鹽化カリウムの一規定液を満したるものなり、この

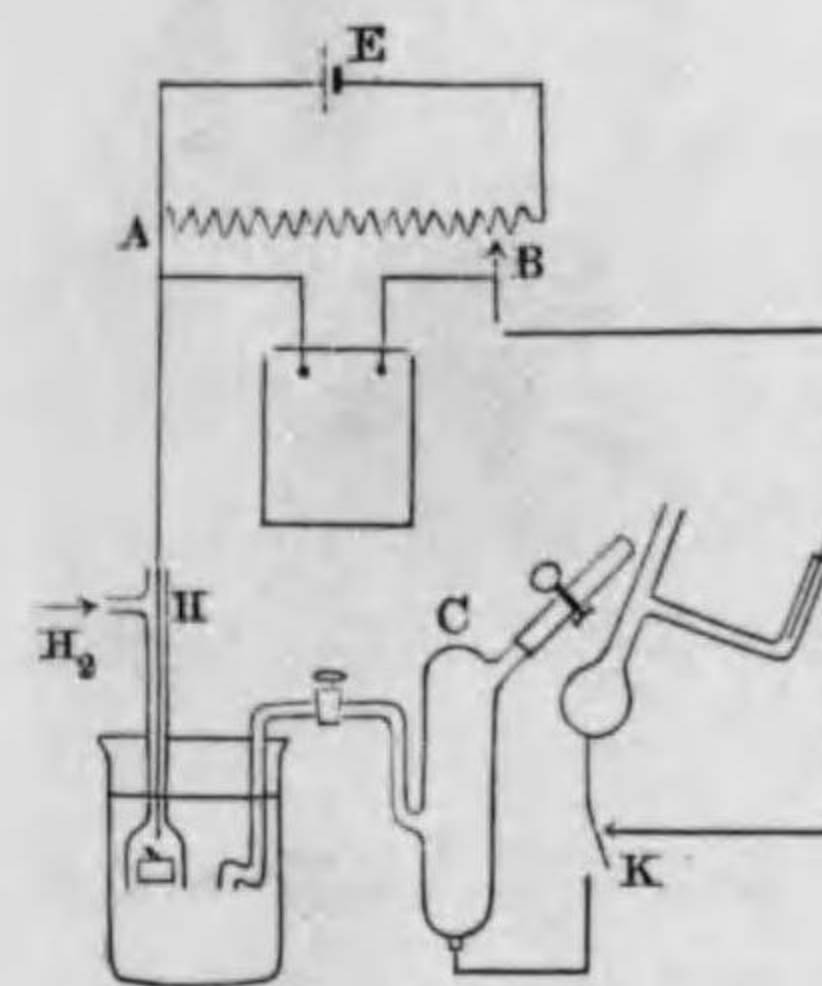
極は水素標準極より 0.283 ボルトだけ陽性なれば、之と連結して測りたる電極ポテンチアルは次の如き値を有す。

$$\epsilon_H' = 0.058 \log \frac{1}{c_H} + 0.283 \text{ ボルト}$$

即ち  $E_H$  なる電極ポテンチアルを甘汞標準極に對して測れば、其價は  $\epsilon_H'$  となり上の式に見らるる如く單に水素イオンの濃度  $c_H$  のみに依り支配せらるるものなれば、此價の觀測に依り液中に於ける水素イオンの濃度を知るを得べし。水素イオン以外のイオンの濃度も、同様の理由に依り電極ポテンチアルを測定して之を定むるを得るを以て、滴定を行ひながら絶えず液の電極ポテンチアルを測定すれば、反應の終結點を明瞭に認め得る場合尠からず。斯くして滴定分析を行ふ方法を電氣滴定と云ふ。

**116. 水素電極に依る滴定** 此滴定を行ふには先づ水素電極を作るの必要あり、ヒルデブランド氏 (Hildebrand) の水素極は全面白金黒を以て被はれたる  $8 \times 25$  耗の白金板にして、太き銅線に熔接せる白金線の部分を硝子管内に熔封し、之を上部に導管を具へ、他方の尖端鐘形に開きたる硝子圓筒の内に入るこ

第六十九圖



と第六十九圖 H の如くす。扱て滴定を行ふには、此水素電極を滴定液中に挿入して白金板の下半部液に浸たる様にし、次に甘汞電極の毛管部を同じく液中に浸たし、他方甘汞電極はリップマン氏 (Lippmann) 電氣計 (電流計を代用するも可なり) を通じて滑式抵抗器の滑移點 B に連ぬること第六十九圖の如くす。水素電極は之を滑式抵抗器の一端 A に連

らね、尙ほ抵抗器の両端に2ボルト許の電動力を有する乾電池Eを置き、AB間に百分の一ボルト迄指示する精密なるボルトメーターを挟む。装置成りたるとき、滴定液に標準溶液を滴下し、Kなる開鎖器を動かし、リブマン電気計の毛管部に於ける水銀の移動止む迄Bの滑移点を動かすべし。電気計の水銀静止零位を示すときは、ポグENDORF氏(Poggendorf)の相殺法の理に依り、水素電極の甘汞電極に対するポテンチアルは、AB間に置かれたるボルトメーターに依り其幾ボルトなるかを知るを得べし。斯くして標準溶液を加ふに従ひ變化する水素電極のポテンチアルを觀測し、其ボルト数を縦軸とし、標準液の滴加容積を横軸として曲線を描くときは、反應の完結點はボルト数の急激に變動せる部分の中央に當るを以て、易しく之を知るを得るなり。今其一例として鹽酸と醋酸とを水酸化ナトリウムにて滴定せる結果を記せん。

鹽酸溶液に苛性曹達の標準溶液を滴下するときは、水素イオン漸次減少するを以て水素電極のポテンチアルは徐徐に増加す、而して中和點に近づくと共に増加率俄かに増大し、僅に數滴のアルカリを加ふるもボルトメーターの指度は飛躍的に増進し、この點を過ぐれば増加率復徐徐となる。此躍進せる曲線の中央は中和點即ち反應の完結點に當り、圖に依り之を計れば苛性曹達の約13c.c.を加へたる點にあり。

醋酸中和の場合に於ては、初め電動力の増加すること鹽酸中和の場合より大なり、是れ醋酸ナトリウムの電離に依り生ずる醋酸イオンのため  $\text{CH}_3\text{CO}_2' + \text{H}' \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  の變化を促し、水素イオンは中和に依り失はるる以外に其濃度を減少するを以てなり。

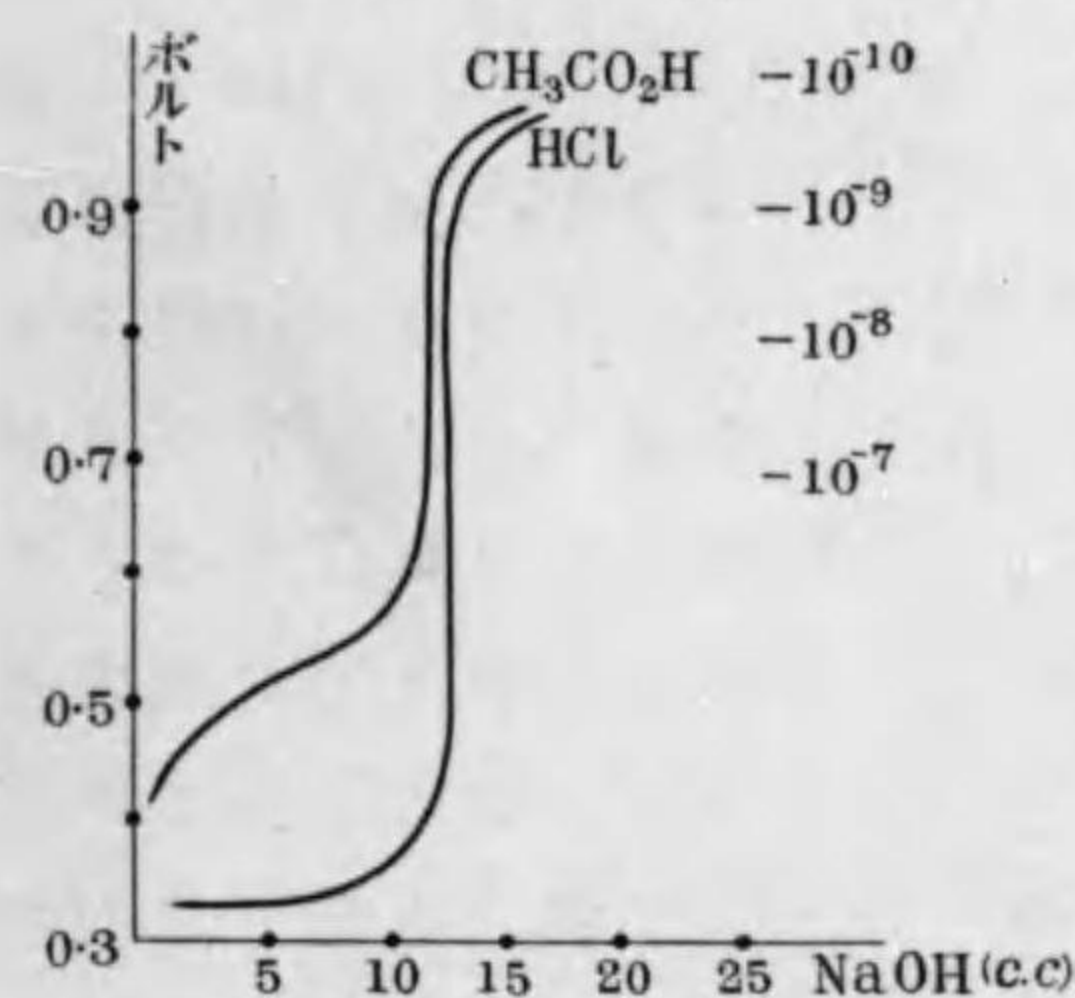
今前節に於て述べたる水素イオンの濃度と甘汞電極に対する水素電極のポテンチアルとの關係を見るに

$$E = 0.058 \log \frac{1}{c_{\text{H}}} + 0.283$$

なるが故に、水素・水酸兩イオン共に  $10^{-7}$  の濃度を有する絶對中和點に於て、水素極のポテンチアルは

$$E = 0.058 \log \frac{1}{10^{-7}} + 0.283 = 0.689 \text{ ボルト}$$

第七十圖



の式に従ひ0.69ボルトならざるべからず。鹽酸中和曲線躍進部の中央は略、此點と一致するが故に、鹽酸滴定の終結點に於て、水素イオンの濃度は  $10^{-7}$  に近き値を有するを知る、従つて指示薬を用ひてこれを滴定するには水素イオンの濃度  $10^{-7}$  前後にて變色するリトマスの如き

を用ひざるべからざるの理を知るを得べし。醋酸中和曲線の飛躍部の中央は稍、高く、電極ポテンチアル0.77ボルト附近にあり、即ち水素イオンの濃度  $10^{-8}$  と  $10^{-9}$  との間に於て反應は完結せり。

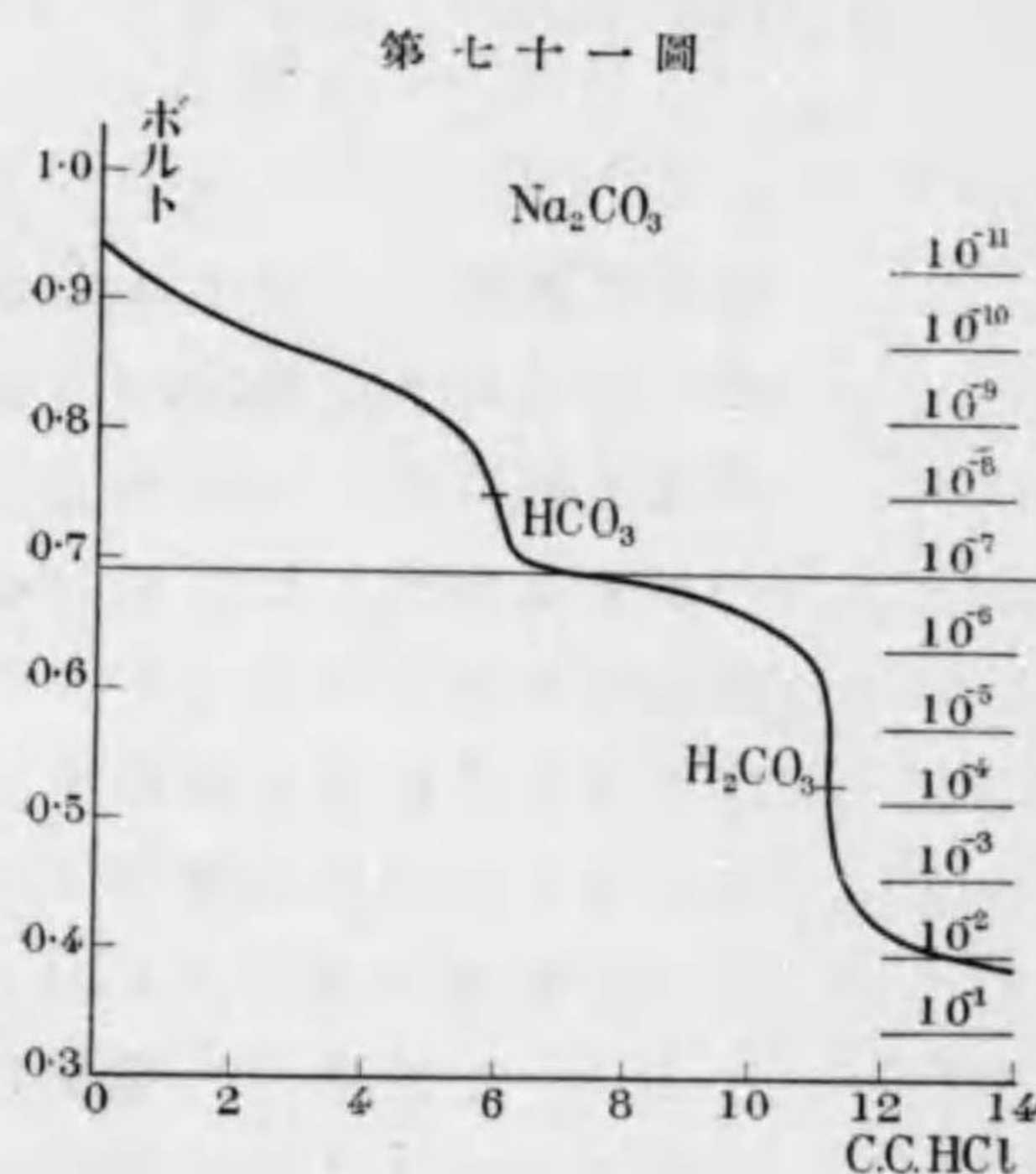
$$0.058 \log \frac{1}{10^{-8}} + 0.283 = 0.747 \text{ ボルト}$$

$$0.058 \log \frac{1}{10^{-9}} + 0.283 = 0.805 \text{ ボルト}$$

是に由り之を觀れば醋酸と苛性曹達との當量に存在する液は、アルカリ性 ( $\text{H}'$  を  $10^{-9}$  とすれば、 $\text{OH}'$  は  $10^{-5}$  となり著しく水酸イオンの濃度大なり)にして指示薬を用ひて之を滴定せんには、 $\text{pH}$  の價8乃至9なるとき變色するもの例へばフェノルフタレインの如きを用ふべく、若しリトマスを用ふれば反應完結に先だち中和點を示す事となる。

次に炭酸曹達液を鹽酸にて滴定する場合を記せん。其初め

ポテンチアルは 0.95 ボルトに近き値を示す、即ち液の水素イオン濃度は約  $10^{-11}$  にして強くアルカリ性なり。

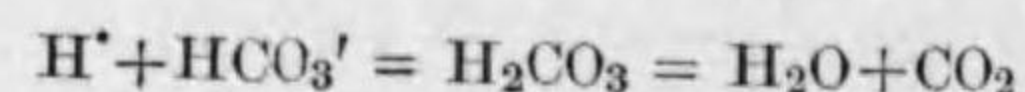


之に鹽酸を滴加するも、水素イオンの濃度は徐々に増加するに過ぎず、是れ

$H^+ + CO_3^{2-} = HCO_3^- \dots (I)$   
 の變化に依り之を消費すればなり。  $CO_3^{2-}$  殆ど全部  $HCO_3^-$  となり上記の反應終りに近づくときは、水素イオン急激に増加し、滴定曲線は急轉直下す。此直下部の中央は反應(I)の完結點に

相當す、換言すれば此點に於て中性炭酸鹽は全部酸性鹽に變じたるなり、而して此點に於ける水素イオンの濃度は  $10^{-8}$  附近にあるを以て、指示薬にて此點を知らんとせば、變色點  $pH 8-9$  にあるフェノルフタレインを使用せざるべからざるを知らん。

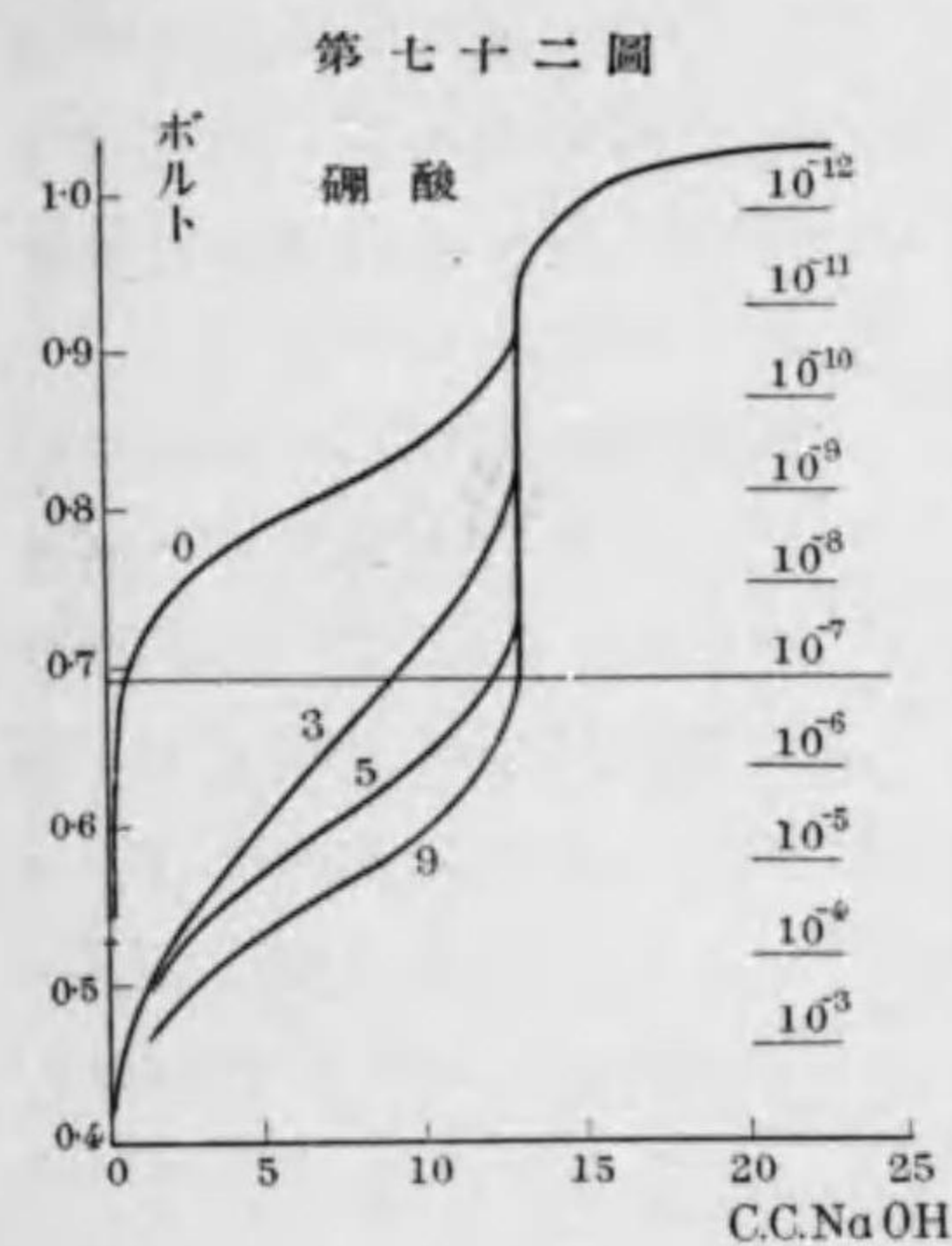
更らに鹽酸の滴加を續くるときは、水素イオンは



の反應に入り込むを以て、其濃度の増加再び緩徐となり、反應完結に近づき滴定曲線再び急轉す、此急轉部の中央は中和反應の終點にして、此點に於て炭酸曹達は全く鹽化ナトリウムに變ぜるなり。此點に於ける水素イオンの濃度は  $10^{-4}$  と  $10^{-5}$  の間にあるを以て、之を指示せしむるにはメチルオレンジを用ふべきを見るべし。

尙ほ一個の例として、硼酸を苛性曹達にて滴定する場合を検

せん。硼酸中に何物をも加へざるときは、滴定曲線は第七十二圖 0 にて示すが如く、曲線の急に飛躍する部分なく、従つて反應

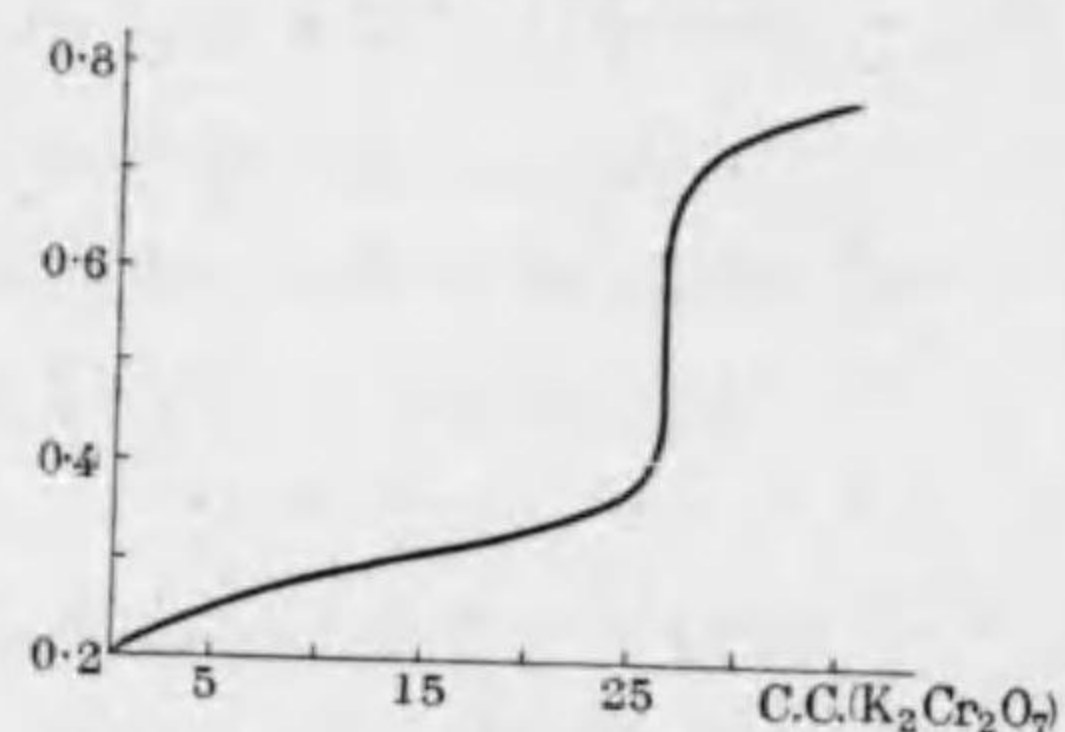


完結點を知るに由なし。然るに之にマンニト (Mannite) を加へ、漸次其量を増せば、曲線の飛躍部も亦漸次顯著となり、遂に硼酸 0.8 瓦に對し 9 瓦のマンニト (1 モル對 3 モル) を加へたるものの如きは、明確に飛躍部を示し、其中央即ち反應終結點に於ける水素イオンの濃度は  $10^{-8} - 10^{-9}$  にあるを見る、依つてフェノルフタレインを使用して、此點の觀測し得べきを知るべし。

117. 水素電極以外の電極に依る滴定 白金の如き不溶性の極を取り、之を酸化性ある液中に浸すときは、液の酸化力大なる程極は陽性となる、故に還元性ある液に指示電極として白金を浸し、第六十九圖の如く連結し、酸化劑の標準液を滴加し、ボルトメターの變化を觀測すれば、ポテンチアルは反應完結點の前後に於て急激に増加するを以て完結點を知るを得るなり。今一例として第一鐵を重クロム酸加里にて滴定する場合を述べべし。硫酸第一鐵アムモニア 1.05 瓦を 50c.c. の水に溶し、之に稀鹽酸 100c.c. を加へ、重クロム酸カリウムの標準液を以て滴定するに、反應の進行につれポテンチアルは徐々に高まり、反應完結點の前後に於て急に増加し、其後は復徐々に増加する事第七十三圖の如し、依つて此躍進部の中央に對する  $K_2Cr_2O_7$  の c.c. の數を求め、分析の目的を達するを得べし。

前節及び上に述べたる滴定に於ては、ポテンシャルの變化をポルトメーターにて計りたれども、次に記するが如くにしてポテン

第七十三圖



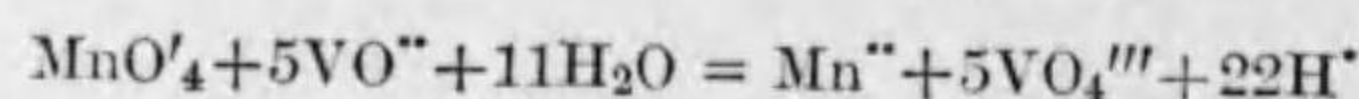
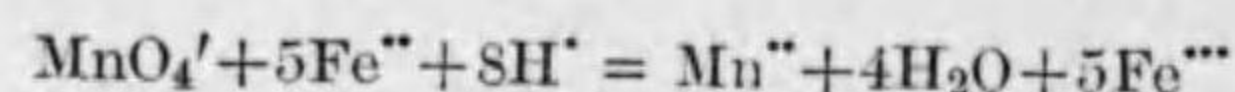
ンチアルを測るも可なり、即ち抵抗器として 1000 オーム迄計り得べきオストワルド氏 (Ostwald) 抵抗箱(第七十四圖)を用ひ、乾電池を ab につなぎ置きて其抵抗を 1000 オームとし、一方には滴定電極・甘汞電極・電氣計の輪道に此抵抗

器をつなぎ、電氣計の零位を示す抵抗を求む、之を W とすれば、甘汞極に對する指示電極のポテンシャル  $\mu$  は次の如き價を有す。

$$\mu = L \frac{W}{1000}$$

L は用ひたる乾電池の電動力なり、この方法に依れば見出されたる W より  $\mu$  を計算する面倒あり、實用上不便少からず、依つて前述の如くポルトメーターを使用するか、或は次に記する如く見出されたる抵抗を用ひ、直ちに完結點を求むるを可とす。

指示電極として白金を使用し、相殺抵抗より反應結了點を求めて滴定を行ふ方法の一例として、鐵及びヅナチンの定量を述べべし。第一鐵及びヅナチンは過マンガン酸カリウムに反應し、夫れ夫れ



の如く酸化せらる。今硫酸第一鐵と硫酸ヅナチルとの  $\frac{N}{10}$  溶

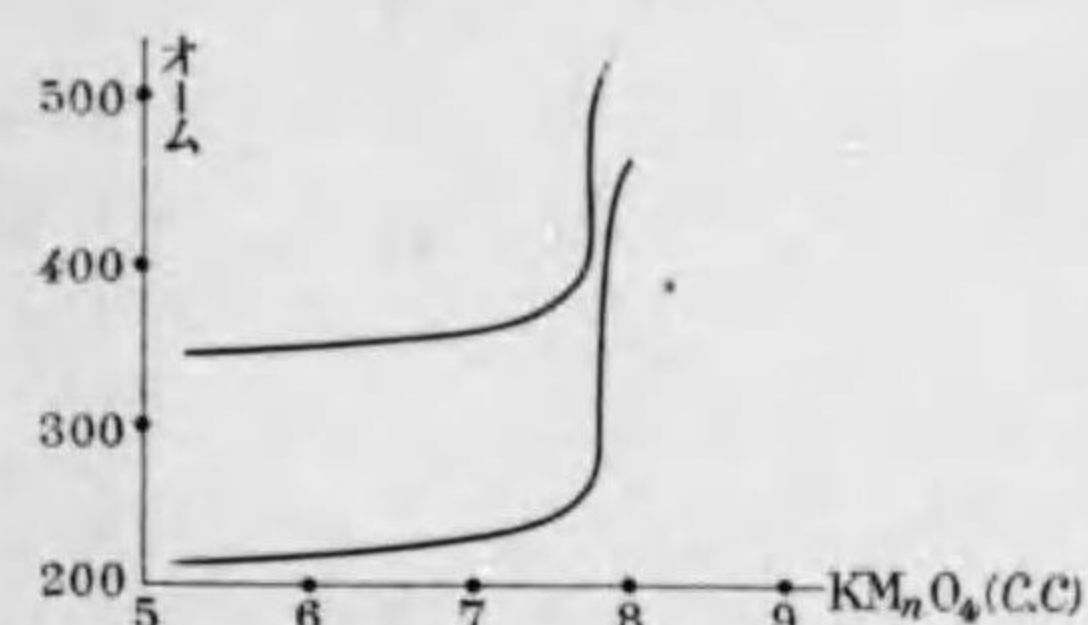
第七十四圖

②	③
100.	.900
90.	.800
80.	.700
70.	.600
60.	.500
50.	.400
40.	.300
30.	.200
20.	.100
10.	.0
	0

液各 10c.c. を取り、水にて稀釋し、硫酸にて酸性とし、之に白金極を挿入して甘汞電極に連らね、第六十九圖の如き装置を作り、抵抗器としてはオストワルド氏の抵抗箱を用ひ、過マンガン酸カリウムの  $\frac{N}{10}$  液を滴加しつつ相殺抵抗を測るに、次の如き結果を與ふ。ヅナチンの反應は高温に非ざれば能く進行せざるを以て、75° に於て滴定せり。其結果鐵は滴定標準液 7.81c.c. を加へたるとき、ヅナチンは 7.79c.c. を加へたるとき酸化完結し、其時に於ける抵抗は夫れ夫れ 350 オーム 432 オームなり。

硫酸鐵と硫酸ヅナチンとの  $\frac{N}{10}$  液各 10c.c. を取りて混合し、之を 120c.c. の水にて稀釋し、稀硫酸 (1:4) 10c.c. を加へ、先づ常溫に於て滴定し、抵抗最大價に達したる後、溫度を 70° に高め、更らに滴定を續行すれば、抵抗は再度最大價に達す。初めに示さるる抵抗の躍進は第一鐵酸化の完結點にして、後者はヅナチン酸化の終結點なり。兩者共各別に精確に觀測し得らるるを以て、鐵とヅナチンとを其混合せるものにつき電氣滴定法に依り、別別に定量するを得るなり。此滴定經過を圖解すれば第七十六圖の如き曲線を得。

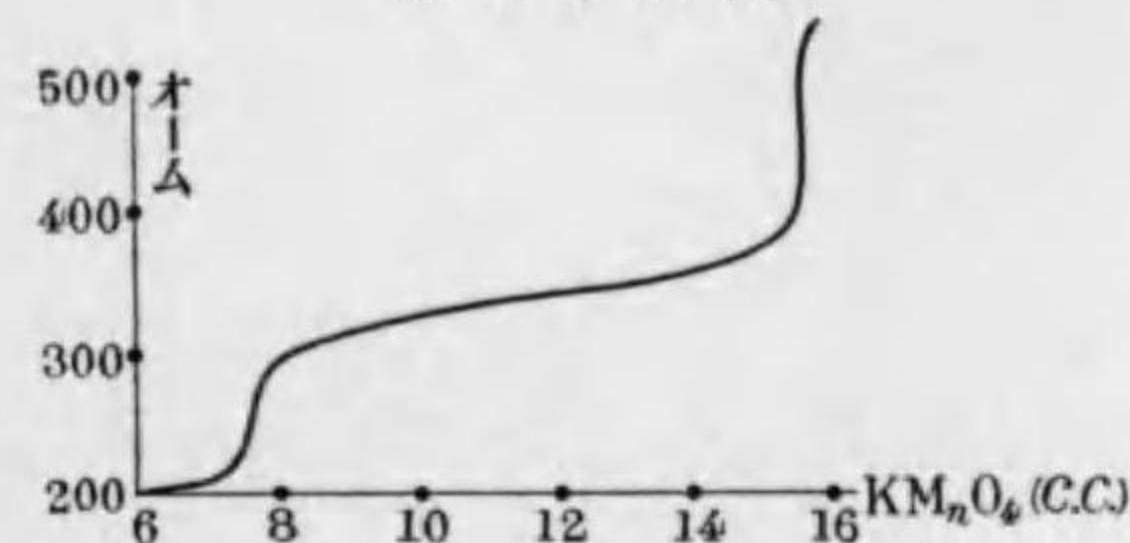
第七十五圖



白金以外の電極を使用する一例として銀極を用ひてニッケルを定量する方法を述べ

べし、ニッケル溶液にシヤン化加里を加ふるときは、 $\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^- = \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  の反應に依り複鹽を生ず、

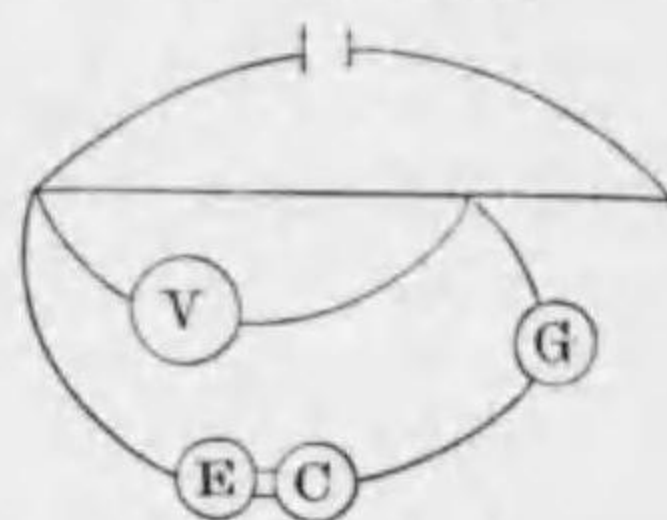
第七十六圖





若しシヤン化加里過剰に存在すれば、上の反応に入り込み尙ほ餘りある部分は其儘残留す。今此液に銀極を浸し、硝酸銀の標準液を滴加すれば銀は  $\text{Ag}(\text{CN})_2$  となり、電極ポテンチアルは之に對する價を示すべし、硝酸銀液の滴加漸次加はるに従ひ、

第七十七圖



$\text{Ag}(\text{CN})_2$  は  $\text{AgCN}$  となり、夫れと共に電極ポテンチアルは 0.075 ボルトとなる。故に先づニツケル液 10-20c.c. を取り、之に  $\frac{1}{10}\text{N-KCN}$  の過剰 a.c.c. を加へて、甘汞電極に連ね、銀線を指示電極として第七十七圖の如く電流計抵抗器等に連結し、

抵抗を調節してボルトメーターの指度を 0.075 にし、液を攪拌しつつ  $\frac{\text{N}}{10}\text{AgNO}_3$  を徐徐に滴加し、電流計零位を示す迄滴加す。假りに加へたる銀液 b.c.c. なりとすれば、ニツケルの瓦數 x は次の如く計算せらる。

$$x = \frac{58.69(a-b)m}{2 \times 107.88}$$

m は銀液 1c.c. 中に於ける銀の瓦數にして、58.69 はニツケルの原子量、107.88 は銀の原子量なり。圖中 E は指示電極を浸せるニツケル溶液、C は一規定甘汞電極、G は電流計、V はボルトメーターなり。

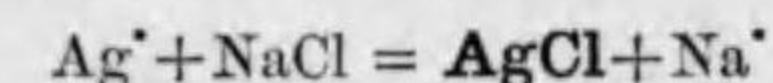
## 第三章

### 陽根の容量分析

#### 118. 第一屬の金屬 銀・水銀及び鉛

##### I. 銀

銀はハロゲンに作用し水に不溶性の化合物を作るの性あるに依り、沈澱容量分析法に依り食鹽の標準液を用ひて滴定す。



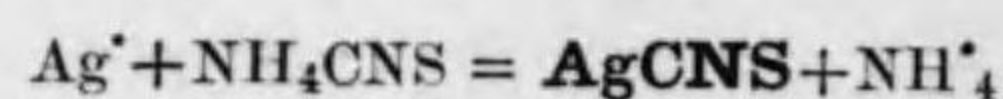
ゲイルサック氏 (Gay-Lussac) の方法は濃薄二様の食鹽標準液を使用し滴定す、其濃溶液は 100c.c. が 1 瓦の銀に相當する様調製せられ、稀薄なるものは其十分の一の濃さを有す、即ち其 1c.c. は銀の 0.001 瓦に相當す。先づ定量せんとする銀液に食鹽の濃標準液を加へて銀の大部分を沈澱せしめ、之を能く振盪して沈澱を沈下せしむ。次に其上に食鹽の稀薄なる標準液を滴加し白濁を生ずるや否やを見、白濁を生ぜば之を振盪して再び清澄となりたるものに又食鹽溶液を滴加し、順次斯の如くして白濁の生ぜざるに到らしむ。假りに濃食鹽溶液 a.c.c. と稀薄溶液 b.c.c. とを要したりとせば銀の量は

$$\left(a + \frac{b}{10}\right) / 100 \text{ 瓦}$$

なり。

此方法は正確なれども、試料液中の銀の量を大凡そ知るに非ざれば行ふ事能はざるの不便あり。

食鹽溶液の代りに硫シヤン化アムモニウム(カリウム鹽にても可なり)を用ひ、アムモニウム鐵明礬を指示薬として銀の滴定を行ふ事を得、反應は



の如く進み、完結點は硫シアン化鐵の赤色發現に依り示さる。

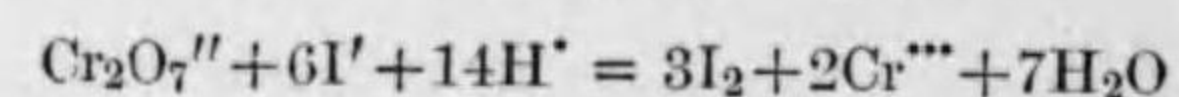
硫シアン化アムモニウムは其 7.6107 瓦を 1 立に溶解すれば  $\frac{1}{10}$ N 液となる筈なれども其 7.5-8.0 瓦許を 1 立に溶解し、銀の標準液にて其正確なる強さを確定するを要す。アムモニウム鐵明礬は飽和溶液を作り、試料液 100c.c. に對し 2c.c. 許の割合に之を添加す。

### II. 水 銀

水銀若し第一水銀鹽として存在するときは、之に過剰の  $\frac{1}{10}$ N 鹽化ナトリウム溶液を加へて鹽化第一水銀を沈澱せしめ、残留する鹽化ナトリウムを  $\frac{1}{10}$ N の硝酸銀液にて滴定し、(鹽化水素酸の部を見るべし) 反應に入り込みたる鹽化ナトリウムの量より第一水銀の量を計算す。硝酸銀液にての滴定は、鹽化第一水銀を濾し去りたる濾液に就きて行ふ事勿論なり。

### III. 鉛

鉛を容量分析に依り定量するには、其醋酸溶液よりクロム酸カリウムを用ひてクロム酸鉛を沈澱せしめ、之を熱湯にて洗滌したる後、稀鹽酸に溶解し、沃化カリウムを少しく過剰に加へ、斯くして遊離せられたる沃素をチオ硫酸ナトリウムの  $\frac{1}{10}$ N 液にて滴定し、沃素澱粉の色殆ど脱色したるとき、更に少量の濃鹽酸を加へて 40° に温ため、沃素澱粉の青色脱色する迄滴定を續行す。斯くして見出されたる沃素の量より



の式に従ひ鉛と化合したるクロム酸の量を知り、更に鉛の量を知るを得べし。

鉛の鑛石等を此方法に依り分析するには、其 1 瓦許を鹽酸の 10c.c. と加熱し、之に 5c.c. の硝酸を加へて容積甚だしく減少する迄蒸發し、アムモニウムの過剰を加ふ。次で之を煮沸するも鹽

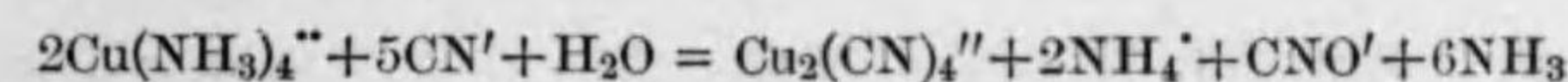
基性醋酸鐵沈澱し來らぬ様醋酸にて酸性とし、クロム酸カリウムの 10% 溶液 10c.c. を加へてクロム酸鹽として鉛を分離し、上記の如く滴定すべし。

119. 第二屬の金屬 銅・蒼鉛・カドミウム・砒素・アンチモン・錫。

### I. 銅

銅の容量分析には種種の方法あり。

(a) シアン化カリウム法 銅鹽のアムモニア溶液にシアン化カリウム液を加ふるときは、

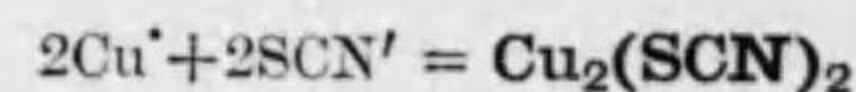


なる反應に依り青色より無色となる。故に若し豫めシアン化カリウム液の 1c.c. が幾瓦の銅に相當するかを確定し置く時は、著色の變化を完結點として銅の滴定を行ひ得る理なり。

此目的に使用するシアン化カリウム液を作るには、成るべく純粹なるシアン化カリウム 20 瓦を 1 立に溶解す。而して其強さを確定する爲に 0.2 瓦の純銅を 5c.c. 許の濃硝酸に溶解し、之を熱して亞硝酸烟を全く驅除し、70c.c. の水にて稀釋し、比重 0.9 のアムモニア 10c.c. を加ふ。斯くして得たる銅溶液中にシアン化カリウム液を滴加し、青色の殆ど消滅に近づきたるとき、之を稀釋して 150c.c. 許とし、再び滴定を續づけ、青色の消滅するに到らしむ。今シアン化カリウム液  $a$  c.c. を此滴定に要したりとせば、其 1c.c. は  $\frac{0.2}{a}$  瓦

の銅に相當するを知る。純銅の代りに純硫酸銅のアムモニア溶液を用ふるも可なり。此シアン化カリウムを用ひて銅を滴定するには、成るべく其狀況(銅の量・アムモニアの濃度・全體の稀釋度等)をシアン化カリウム液の確定に使用したる銅液と等しからしむる事必要なり、何となれば、反應の完結點は幾分此等の狀況に依り差異を生ずればなり。

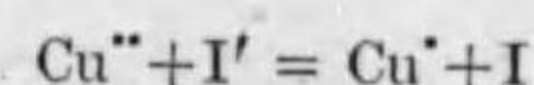
(b) **硫シアン化アムモニウム法** 銅は亜硫酸及び硫シアンアムモニウムの働に依り、硫シアン第一銅なる白色沈澱に變ず。故にアムモニウム鐵明礬を指示薬として、硫シアンアムモニウムと硝酸銀の標準液を用ひ滴定を行ふ事を得。



此反應を用ひて分析すべき溶液中には、ハロゲンシヤンの存在せざるを要する事勿論なり。

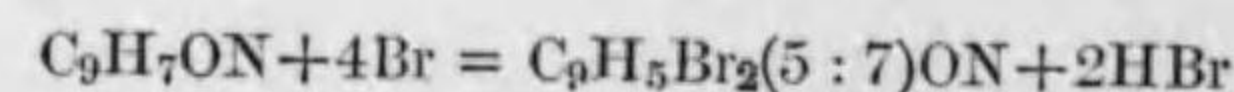
試料液を煮沸し、之に過剰の亜硫酸を加へ、更に其上に硫シアンアムモニウムの標準液(銀の部参照)を過剰に加へ、能く振盪して濾過し、濾液中に残留する過剰の硫シアンアムモニウムを、アムモニウム鐵明礬を指示薬として硝酸銀液にて滴定す。

(c) **沃素滴定法** 銅鹽溶液に沃化カリウムを加ふる時は、銅は第一銅となると共に沃素を遊離す。



故に其遊離したる沃素を澱粉液を指示薬としてチオ硫酸ナトリウムの  $\frac{N}{10}$  液にて滴定すれば、銅の量を知る事を得べし。

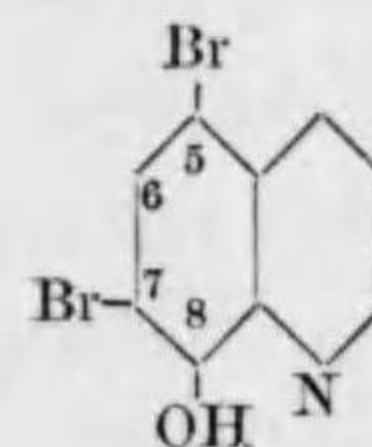
(d) **オルトオキシキノリン法** 銅は第二編第八十一節 V. (第二五六頁) に於て記する如く、オルトオキシキノリンに依り  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  として定量的に沈澱せらる。此沈澱を能く酒精にて洗滌し、次で水にて洗ひ、8-10%の鹽酸に溶解し、指示薬として1%のインヂゴカルミンを少しく加へ、濃度の知られたる臭素酸鹽-臭化物溶液 (Bromate-bromide solution)<sup>(1)</sup> をピュレットより滴加し、インヂゴカルミンの脱色するを完結點として、次の反應の進行を觀測す。



上の反應に従ひ、用ひられたる臭素酸-臭化物の量即ち臭素の量よりオルトオキシキノリンの量を知り、之と結合したる銅の量

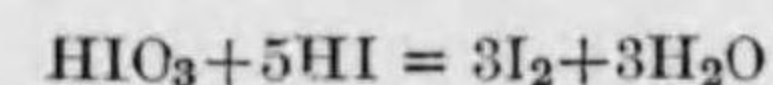
(1) Bromat-bromidlösung

を計算す。上記の反應にてキノリン環中臭素の置換する位置は、次に示す如く5と7となり。



## II. 蒼鉛

蒼鉛は沃素滴定法に依り定量せらる、即ち試料の醋酸溶液に沃素酸の過剰を加へて沃素酸鹽として蒼鉛を沈澱し、之を濾過したる濾液に過剰の沃化カリウムを加へて酸性にする時は、



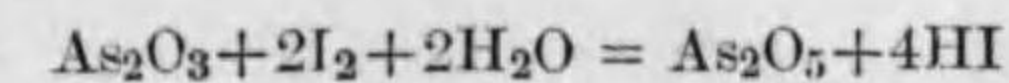
の反應に依り沃素を遊離す。故に此沃素をチオ硫酸ナトリウムにて滴定し、蒼鉛の量を計算す。

## III. カドミウム

カドミウムの容量分析は、銅のときと同様にオルトオキシキノリン化合物  $\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  として沈澱せしめ、臭素酸鹽-臭化物にて滴定するを良しとす。其方法に關しては銅の部を参照すべし。

## IV. 砒素

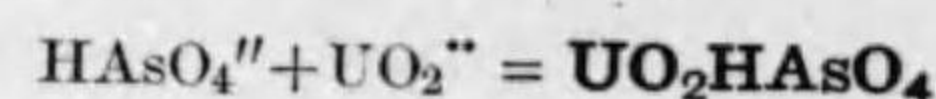
(a) **沃素滴定法** 砒素若し亜砒酸の形を有するときは、沃素と反應して



の式に従ひ砒酸となる。故に澱粉を指示薬とし沃素の標準液を滴加し、沃素澱粉の青色最早褪せざるに至らしむるときは、亜砒酸の量を知るを得べし。溶液若しアルカリ性なるときは、沃素はアルカリと反應して消費せらる。若し又酸性なる時は、反應は完全に進行せず、依つてアルカリ性なるときは鹽酸にて、酸性なるときは炭酸ナトリウムにて中和し、而して之に過剰の

重炭酸ナトリウムを加へ、沃素の標準液を滴加す。重炭酸ナトリウムは反應の結果生成せらるる沃化水素酸を中和するの働をなす。

(b) 醋酸ウラニル法 砒素若し砒酸の形を有するときは、硝酸ウランの醋酸溶液に働らき、砒酸ウラニルとして沈澱せらる。

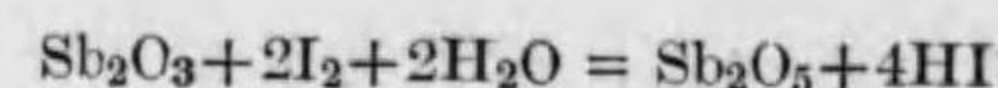


故に黄血鹽を指示薬として醋酸ウラニル液を滴加し、褐色の沈澱(第一編第二一頁参照)を生じ始めたを完結點として使用したるウラン液の量より砒酸の量を知る事を得るなり。

醋酸ウラニルの標準液を作るには、結晶硝酸ウラン30瓦を成るべく少量の硝酸に溶解して之を1000c.c.に稀釋す。其正確なる強さを決定するには、純無水亞砒酸の一定量を濃硝酸にて酸化して砒酸とし、次に之を苛性曹達にて少しくアルカリ性とし、更に醋酸を加へて強く酸性を呈するに至らしめ、之にウラン液を滴加し、砒酸ウラニルを大部分沈澱せしむ。斯くて之を少時煮沸し、冷却せざる前にウラン液の滴加を續行し、絶えず其一滴を取り出だして黄血鹽溶液と反應せしめ、褐色の沈澱を生ずるや否やを検し完結點を決定す。此結果ウラン液の砒酸に對する當量を知りたれば、之を用ひて上に述べたると同様の操作に依り、試料中の砒酸を滴定す。

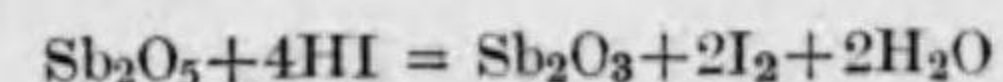
#### V. アンチモン

(a) 沃素滴定法 アンチモンの三價なるものは、沃素の爲に酸化せられて五價となる事砒素と同様なれば、沃素滴定法に依り之を定量する事を得るなり。



三價のアンチモン化合物の溶液に酒石酸ナトリウムカリウムと過剰の重炭酸ナトリウムとを加へ、澱粉を指示薬として青色の不滅となる迄沃素溶液にて滴定す。

(b) 若し五價のアンチモン鹽存在するときは、之を沃化カリウムと鹽酸に働らかしめ、



の反應に依り遊離せらるる沃素をチオ硫酸ナトリウム液にて滴定し、其沃素の量よりアンチモンを計算す。之を實驗するには、アンチモン化合物(五價)を沃化カリウム及び濃鹽酸と第七十八圖の如き共栓付きのフラスコに入れ、其導管を



第七十八圖

沃化カリウムの10%溶液中に通じてフラスコを熱し沃素を蒸溜す。沃化カリウム中に吸収せられたる沃素は、之をチオ硫酸ナトリウムの標準溶液にて滴定す。

#### VI. 錫

錫も沃素滴定法に依り定量せらる、即ち二價の錫は沃素に依り、

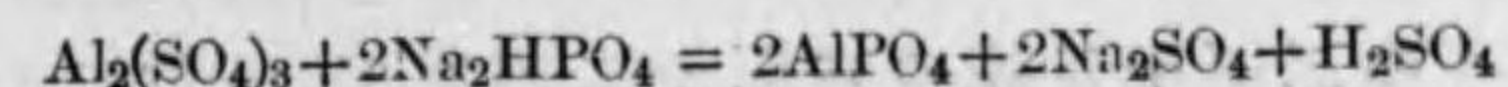


の如く酸化せらる。之を實驗するには、第一錫鹽溶液に酒石酸ナトリウムカリウムを加へ、次に其酸性なくなる迄重炭酸ナトリウムを加へ、澱粉を指示薬として沃素の標準液にて青色の生ずる迄滴定す。金屬錫を此方法にて定量するには、炭酸瓦斯氣流中にて之を鹽酸に溶解し、上に述ぶる如く滴定すれば可なり。

120. 第三屬の金屬 アルミニウム・クロム・鐵・コバルト・ニッケル・マンガン及び亞鉛。

#### I. アルミニウム

鐵及び其他の妨害作用を呈する金屬を混ぜざるアルミニウムの中性又は弱酸性溶液は、硝酸銀を指示薬として磷酸一水素ナトリウムに依り之を滴定し、アルミニウムを定量する事を得るなり。液を其沸點近くにて滴定するときは、

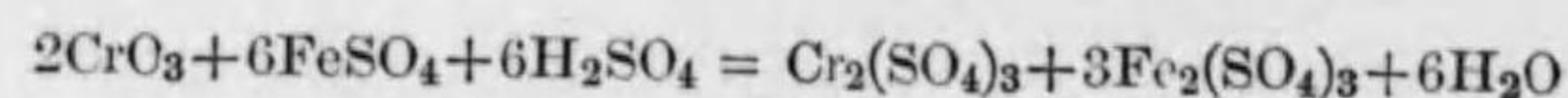
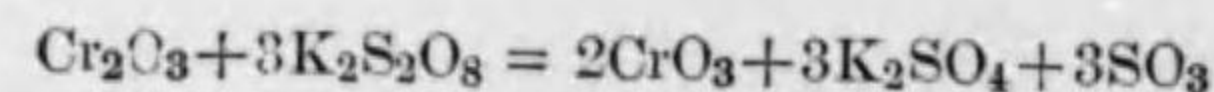


なる反應終了すると共に、黄色の磷酸銀を沈澱し初むるを以て、明らかに反應の終結點を知るを得るなり。但し鐵の如き妨害作用をなす金屬は豫め除き置くを要す。

## II. クロム

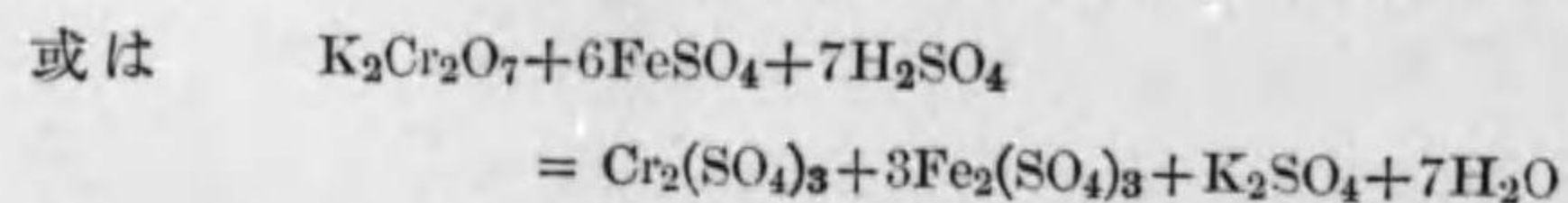
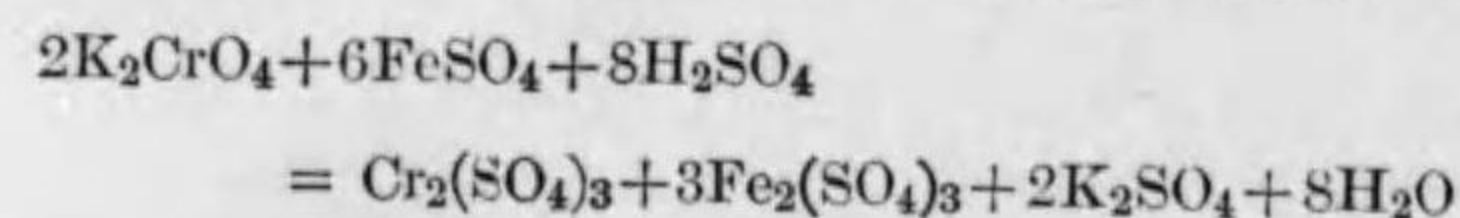
クロムはクロム化合物及びクロム酸化合物として存在す。兩者共之を滴定法に依り定量する事を得るなり。

(a) **クロム鹽の滴定** クロム化合物を過硫酸カリウムを以て酸化してクロム酸に變じ、之に硫酸第一鐵を反應せしめて再びクロム化合物となし、而して此還元に入り込みたる硫酸第一鐵の量を滴定法にて決定し、是れより計算してクロムの量を知るを得。



此方法を實際に行ふには、クロム鹽を適量の硫酸及び過硫酸カリウムと半時間許煮沸し、クロムを酸化すると共に餘分の過硫酸鹽を分解せしめたる後、硫酸第一鐵の一定量を加へて、クロム酸を還元し、後に残留せる硫酸第一鐵の量を過マンガン酸カリウムの標準液にて滴定す。此分析に使用する硫酸第一鐵溶液の強さは、過マンガン酸カリウムの標準液を用ひて豫め確定し置くべし。

(b) **クロム酸の滴定** (a) に於て述ぶるクロム酸の硫酸第一鐵に依る還元は、クロム酸鹽・重クロム酸鹽に對しても同様に進行す



即ちクロム酸を用ふるも、クロム酸鹽又は重クロム酸鹽を用ふるも、クロムの二原子は鐵の六原子に相當す。故に (a) の後半

に於て述ぶる方法に依り過マンガン酸カリウムを以て第一鐵を滴定し、クロム酸の定量を行ふべし。

クロム酸鹽は其酸性溶液に於て沃化カリウムより沃素を遊離し、而してクロム一原子は沃素三原子に相當するものなれば、(第一一七頁参照)澱粉を指示薬として此遊離せられたる沃素をチオ硫酸ナトリウムの  $\frac{1}{10}\text{N}$  液にて滴定し、クロムの量を計算す。

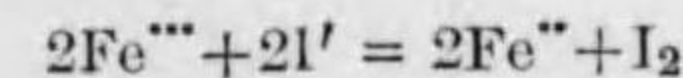
## III. 鐵

鐵の定量は容量分析に依るを最も可なりとす。

(a) 第一鐵は過マンガン酸カリウムの標準液を用ひて易く滴定せらる、此事は本編第一一〇節及び第一一一節に於て述べたる所に依り明かなるべし。鐵若し第二鐵として存在するときは、其硫酸酸性溶液に全く鐵を含まざる亞鉛(亞鉛の代りに電氣銅を用ふるも可なり)を加へて第二鐵を第一鐵に還元し、然る後、之を滴定するか、或は (c) の方法に依り定量すべし。

(b) 第一鐵の溶液若し鹽酸或は鹽化物を含有する時は、滴定劑として過マンガン酸カリウムを用ふる事適當ならず、故に重クロム酸カリウムの標準液にて之を滴定せざるべからざる事も、既に本編第一一〇節に於て之を詳述せり。

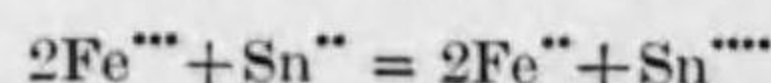
(c) **沃素滴定法** 第二鐵は沃化カリウムに反應して沃素を遊離す。



此性質を利用し鐵の定量を行ふには、鹽化鐵の溶液と沃化カリウムを共栓付きの罎に入れて其口を密閉し、針金にて栓を纏ひ、15分間之を60°に温ため、充分能く冷却したる後、口を開き、澱粉を指示薬として遊離せられたる沃素をチオ硫酸ナトリウムにて滴定す。鐵の試料を鹽酸に溶解したる溶液に於て鐵は全部第二鐵となり居るに非ざれば、鹽酸中に少量の鹽素酸カリウムを加へて酸化し、鹽素全く驅除せらるる迄之を煮沸し、尙ほ酸

の大部分を稀薄なる水酸化ナトリウムにて中和し、之を沃化カリウムに反応せしめて、上記の方法に依り滴定すべし。

沃素滴定法を應用する第二の方法として、第二鐵化合物を酸性溶液にて鹽化第一錫に働かしむ。然るときは鐵は還元せられて第一鐵となる事次の如し。

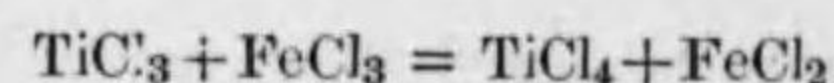


依つて後に残留する鹽化第一錫を沃素溶液にて滴定す、此反應は次の如く進行す。  $\text{Sn}^{++} + \text{I}_2 = \text{Sn}^{++++} + 2\text{I}^-$

斯くして鐵を酸化する爲に消費せられたる錫の量を知り、鐵の量を計算す。

鹽化第一錫の溶液は其結晶 ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 25 瓦を濃鹽酸(比重 1.19) 60c.c. に溶解し、1 立に稀釋したるものを用ふ、此溶液の強さを決定するには純鐵の一定量 (0.2 瓦許) を鹽酸に溶解し、鹽素酸カリウムを加へて酸化せしめ、煮沸して鹽素の過剰を驅除し、之に鹽化第一錫溶液をビュレットより滴加し、第二鐵の黄色脱色したる後、尚ほ 10c.c. 程餘分に加へ、而して其加へたる錫溶液の容積を読み、次に  $\frac{1}{10}\text{N}$  の沃素溶液にて過剰の錫を滴定し、一方には初め用ひたる鐵の還元に必要な錫の量を計算して、使用せる容積中に含まるる鹽化第一錫の量を決定す。斯く其濃度の決定せられたる錫液を用ひ、上記の順序に従つて鐵の定量を行ふなり。

(d) 鹽化第一錫の代りに三鹽化チタンを還元劑として使用すれば、次の如く反應す、



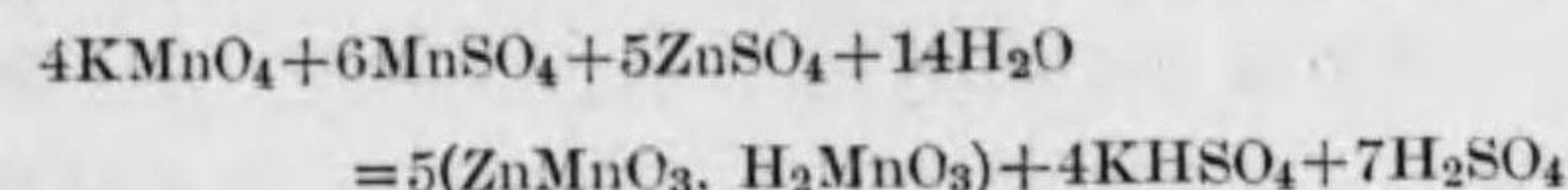
此反應の完結點は硫シヤン化カリウムを指示藥として易しく知るを得るが故に、濃度既知の三鹽化チタン溶液を用ひて鐵の容量分析を行ふべし。

第一鐵と第二鐵との混合物につき其各を定量するには、先づ

之を酸化して全部第二鐵に變じ、(c) 或は (d) の方法に依り鐵の全量を計るか、或は之を還元して第一鐵として (a) 或は (b) の方法に従ひ鐵の總量を計り、次に試料を炭酸瓦斯氣流中にて硫酸に溶解し、(a) の方法に依りて第一鐵のみを定量し、其差額より第二鐵の量を決定す。

#### IV. マンガン

(a) マンガン鹽の定量 僅に酸性にせられたる硫酸マンガン溶液を其沸點に近き溫度に熱し、過マンガン酸カリウムを働かしむるときは、亞マンガン酸  $\text{H}_2\text{MnO}_3$  の沈澱を生ずるも、反應時の狀況に依り反應物質間の割合必ずしも一定せず、然るに若し溶液中に亞鉛鹽を加へ置くときは、亞マンガン酸は亞鉛鹽となり沈澱せられ、下記の化學式に依り示す如き變化を生ず。

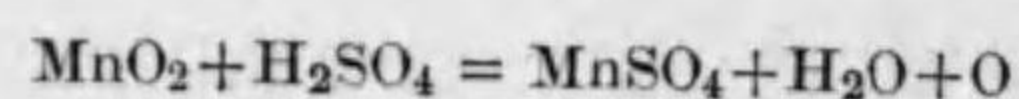


上記の反應を應用し分析を行ふには、硫酸マンガン溶液にマンガンの約四倍に相當する結晶硫酸亞鉛を加へ、數滴の硫酸を以て酸性にし其沸點に近く加熱し、之に過マンガン酸カリウムの  $\frac{1}{10}\text{N}$  液を滴加し滴定す。過マンガン酸カリウムの  $\frac{1}{10}\text{N}$  液は其 1 立に  $\frac{\text{KMnO}_4}{50}$  瓦を含み、硫酸マンガンの  $\frac{3}{100}\text{MnSO}_4$  即ち 4.5297 瓦に相當す。此方法は之を鐵の存在する溶液に於て行ふべからず。

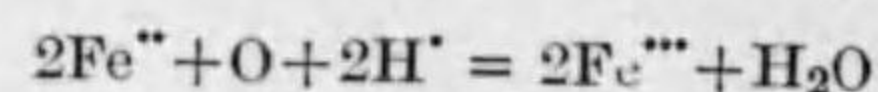
硫酸亞鉛の代りに醋酸ナトリウムを  $\frac{\text{N}}{10}\text{KMnO}_4$  1c.c. に對し約 2 瓦の割合に加へ置けば、二酸化マンガンを能く早く沈澱し、硫酸亞鉛よりは良好なる結果を與ふ。

(b) 二酸化マンガンの定量 マンガン鑛の品位を定むるには、有效酸素 (Available oxygen)<sup>(1)</sup> の量を見るを普通とす。此酸素は二酸化マンガン一分子に對し一原子なり。

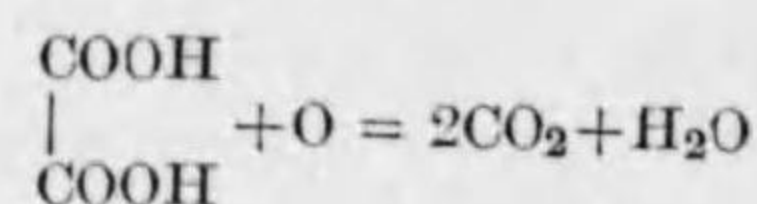
(1) Wirksamer Sauerstoff.



今純鐵を稀薄なる硫酸に溶解し、次に鐵と略同量のマンガ  
ン鑛を加へて溶解せしむれば、上記の反應に依り生ずる酸素は硫  
酸第一鐵に働らき、之を第二鐵鹽に變ずる事次の如し

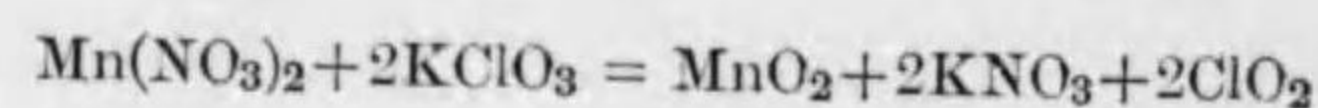


依つて第一鐵として残留せる鐵を過マンガン酸カリウムの標  
準液にて滴定すれば、上の反應に入り込みたる酸素の量を知る  
事を得るなり。此分析に於ては酸としては硫酸を使用し、且つ  
鐵を溶解するには、本編第一一節等に述べたる方法に従ひ鐵  
の酸化を防ぐを要す。若し鐵の代りに砒酸を用ふるときは、操  
作簡單なり、即ち砒酸の規定液をマンガ  
ン鑛及び稀薄なる硫酸と共に熱し、反應完結後、之を濾過し、濾液中に残留する砒酸を過  
マンガン酸カリウムにて滴定し、



の反應に入り込みたる酸素の量を知るを得。

(c) 鐵鋼等の中にあるマンガンを定量するに (b) の方法を  
應用する事を得、即ち之を硝酸に溶解し、鹽素酸カリウムに働ら  
かしむるときは、



の反應に依り二酸化マンガンを沈澱す、此沈澱を (b) に於て述  
ぶる如く硫酸第一鐵の酸性溶液中に溶解し、後に残る硫酸第一  
鐵を滴定し、マンガンを定量す。

フェロマンガンの如き試料 0.5 瓦許を硝酸と共に加熱して溶  
解し、亞酸化窒素烟の發生止む迄煮沸し、之に 10 瓦内外の鹽素  
酸カリウムを加へ、液の大部分蒸發し盡す迄煮沸を續づけ、次で  
20c.c. 許の水にて稀釋し濾過す。沈澱は充分能く之を洗滌した  
る後、濾紙と共に一定量の鐵を溶解して調製したる硫酸第一鐵

溶液中に加へ、沈澱の全部溶解し盡す迄振盪し、硫酸第一鐵の殘  
量を滴定する事 (b) に於て述べたる如くすれば、マンガンの定  
量を行ふ事を得。

#### V. ニッケル X

(a) ニッケルのアムモニア溶液にシアン化カリウムを加ふ  
るときは、 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{++} + 4\text{CN}^- = \text{Ni}(\text{CN})_4^{--} + 4\text{NH}_3$

なる反應に依りニッケル-アムモニアの青色は脱色す。此變色  
は反應の完結點を示す程鮮明ならざるを以て、沃化銀を指示薬  
として使用す。然る時は、シアン化カリウムはニッケルアムモ  
ニアに働らきたる後、初めて沃化銀を溶解するものなれば、沃化銀  
の消滅を以て完結點を知るを得。尤も沃化銀を溶解したるシ  
アン化カリウムの量は、初め添加したる銀の量より計算して引  
き去らざるべからず。

此分析を行ふには、先づシアン化カリウム液のニッケル及び銀  
に對する對價を精確に定め置く事必要なり。先づ成るべく純  
粋なるシアン化カリウムの 20 瓦許を 1 立に溶解し、其 5c.c. を  
150c.c. の水にて稀釋し、アムモニアを加へてアルカリ性とし、沃  
化カリウムの數滴を加ふ。次に 5 瓦の硝酸銀を 1 立に溶した  
る銀液をビュレットより滴加し、僅に濁濁を生ずるに至らしむ。  
此時銀液の  $a$  c.c. を要したりとせば銀液 1c.c. は、

$$\frac{5}{a} \text{c.c.}$$

のシアン化カリウム液に相當す。

ニッケルに對する對價を定むるには、純ニッケル 10 瓦を硝酸に溶  
解し、之を 1 立に稀釋して其 10c.c. がニッケルの 0.1 瓦に相當する  
様製し、此 10c.c. をアムモニアにて僅にアルカリ性とし、150c.c.  
に稀釋し、沃化カリウムの數滴を加ふ。次に前の銀液を正確に  
1c.c. 加へて攪拌し、ビュレットよりシアン化カリウム液を滴加し、

沃化銀の沈澱消滅するに到らしむ。此時シアン化カリウム液  $b$  c.c. を要したりとせば、其  $b - \frac{5}{a}$  c.c. はニッケルの 0.1 瓦に相當す。

### VI. コバルト

コバルトの容量分析法として二三の方法あれども、何れも適當なるものとして推奨すべきものなし。

### VII. 亜鉛

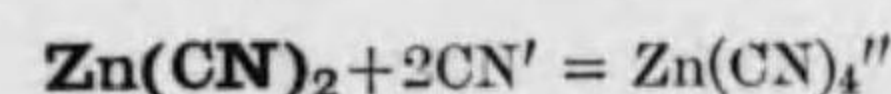
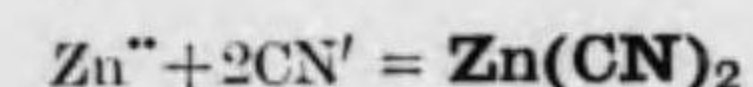
(a) シヤッフナー氏法<sup>(1)</sup> 亜鉛のアムモニア溶液に硫化ナトリウム液を加ふるときは、亜鉛は白色の硫化物として沈澱せらる。此時指示薬として水酸化第二鐵の沈澱を加へ置くときは、亜鉛の沈澱完結すると共に、黑色の硫化第二鐵を生じ初むるに依り、完結點を知る事を得るなり。此方法に於て困難なるは硫化ナトリウムの滴定液を作るにあり、普通に  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の 40 瓦を一立に溶解し、少量の重碳酸ナトリウムを加へ其加水分解を防止す。此溶液の強さを定むるには、0.2 瓦許の純亜鉛を秤り、之を王水 15c.c. に溶解し、20c.c. のアムモニアを加へ、水を以て 500c.c. に稀釋したるものに硫化ナトリウムを滴加し滴定す。硫化ナトリウム溶液は之を保存する事困難なれば、時に臨みて調製せざるべからざるの不便あり。

(b) 黄血鹽法 亜鉛のアムモニア溶液を蒸發して水酸化亜鉛の沈澱し初めたる時、之を二倍に稀釋せる鹽酸に溶解し、此溶液に黄血鹽溶液を滴加す。完結點を知るには、フェロシアン亜鉛の沈澱にて濁りたる液の一滴を白磁製板の上に取り、之に 2% のモリブデン酸アムモニウム液を作用せしむ、而して黄色を生ずるを以て完結點とす。黄血鹽液は其 26 瓦を一立に溶解したるものを用ひ、此液の強さを定むるには純亜鉛の 0.2 瓦許を二倍の水を以て稀釋したる鹽酸に溶解し、之を 250c.c. に稀釋した

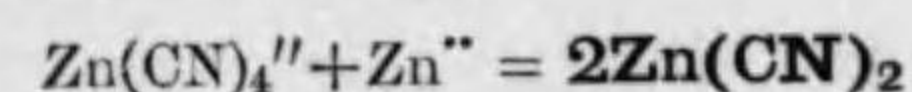
(1) Schaffner.

る後、過剰のアムモニアを加へて煮沸し、水酸化亜鉛の沈澱し初むるに至りたる時鹽酸の 15c.c. を加へ、斯くして製したる亜鉛液を上記の黄血鹽にて滴定し、其 1c.c. が幾瓦の亜鉛に相當するやを決定し置くものとす。

(c) シヤン法 シヤン化カリウム溶液に亜鉛溶液を滴加するときは、亜鉛はシヤン化亜鉛となるも、直ちに過剰のシヤン化カリウム中に溶解す。



亜鉛の滴加を尙ほ續くるときは、



の反應に従ひ、沈澱は遂に再溶解せざるの點に達す。故に沈澱の發生せるもの溶解せずして殘留し初むるを以て完結點とす。反應の完結に近づくに従ひ、シヤン化亜鉛の溶くべきものも、其溶解に時間を要し、爲に、完結點不鮮明となるの憾あり、此缺點は少量のアムモニウム鹽を加へ置く事に依り、之を除くを得べし。

シヤン化カリウムの標準液としては其  $\frac{1}{2}$ N 溶液を用ひ、純硫酸亜鉛  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  を基準體として其強さを滴定し置くべし。即ちシヤン化カリウムの 35 瓦を(若し純正のシヤン化カリウムありとせば  $65.108/2 = 32.554$  瓦なる筈なり) 1 立に溶解し、其 20c.c. を取り出だし、之に 0.3 瓦の鹽化アムモニウムを加へ、其上に\*純結晶硫酸亜鉛 35.9436 瓦を正確に秤量して 1 立に溶解したる液をビュレットより滴下し、僅に白濁を生ずるを完結點として、シヤン化カリウム液を滴定す。此シヤン化カリウム液を用ひて分析すべき亜鉛液は、全く遊離の酸を含まざるを要す、若し硫酸酸

\* $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 4\text{KCN} = \text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  の反應より KCN の  $\frac{1}{2}$ N は  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/8 = 287.549/8 = 35.9436$  瓦の硫酸亜鉛を 1 立に溶解したるものに相當す。



性なる時は之を苛性曹達にて中和し、鹽酸酸性の液は1瓦許の鹽化アムモニウムを加へたる後、中和し置くべし。この滴定に用ふる亞鉛溶液は0.2—0.8%なるを適度とす。

**121. 第四屬の金屬** カルシウム・ストロンチウム・バリウム及びマグネシウム。

① **I. カルシウムナ**

(a) カルシウム鹽の溶液に炭酸ナトリウム液を少しく過剰に加へて、カルシウムを炭酸鹽として沈澱せしめ、之を濾過し、アルカリ性消滅する迄洗滌し、沈澱は濾紙と共に鹽酸の規定液一定容中に溶解せしめ、メチルオレンジを指示薬として過剰の鹽酸を滴定し、依つて以て炭酸カルシウムの量を計算す。

此方法を少しく變更して、中性の試料液に炭酸ナトリウムの規定液一定容を加へて炭酸カルシウムを沈澱せしめ、其濾液中に残留する炭酸ナトリウムを、同じくメチルオレンジを指示薬として規定酸にて滴定するも可なり。

(b) カルシウム鹽溶液にアムモニア及び蓚酸アムモニウムを加へて蓚酸カルシウムを沈澱せしめ、其沈澱を能く洗滌したる後、硫酸にて分解し、遊離せられたる蓚酸を過マンガン酸カリウムの標準液にて滴定し、カルシウムを定量する事を得。蓚酸アムモニウムの標準液あるときは、其過剰を試料液に加へ、其濾液中に残る蓚酸アムモニウムを過マンガン酸カリウムにて滴定するも可なり。

**II. ストロンチウム**

**III. バリウム**

カルシウムの滴定に用ひたる (a) の方法は之を其儘ストロンチウム及びバリウムの滴定に用ふるを得べし。

**IV. マグネシウム**

マグネシウムを定量するには、其溶液(アルカリ土金屬及び重

炭酸ナトリウムを加へて、  
炭酸カルシウムを沈澱せしめ、  
之を濾過し、アルカリ性消滅する迄洗滌し、  
沈澱は濾紙と共に鹽酸の規定液一定容中に溶解せしめ、  
メチルオレンジを指示薬として過剰の鹽酸を滴定し、  
依つて以て炭酸カルシウムの量を計算す。

金屬なきを要す)に鹽化アムモニウムを加へ鹽酸にて少しく酸性とし、之を煮沸しつつ磷酸アムモニウムの過剰と溶液の三分の一容に等しき容積の10%アムモニアとを加へてマグネシウムを沈澱せしむ、此沈澱を冷却したる後濾過し、稀薄なるアムモニア水にて洗滌し、次で之を水50c.c.と醋酸アムモニウム溶液20c.c.とより成る液の中に入れ、煮沸しながら醋酸ウランの標準液にて滴定す。終結點を見るには、液の一部を取り出して黃血鹽に反應せしむ(本編第一一九節砒素の部を参照すべし)。

**122. 第五屬の金屬** ナトリウム・カリウム・アムモニウム。

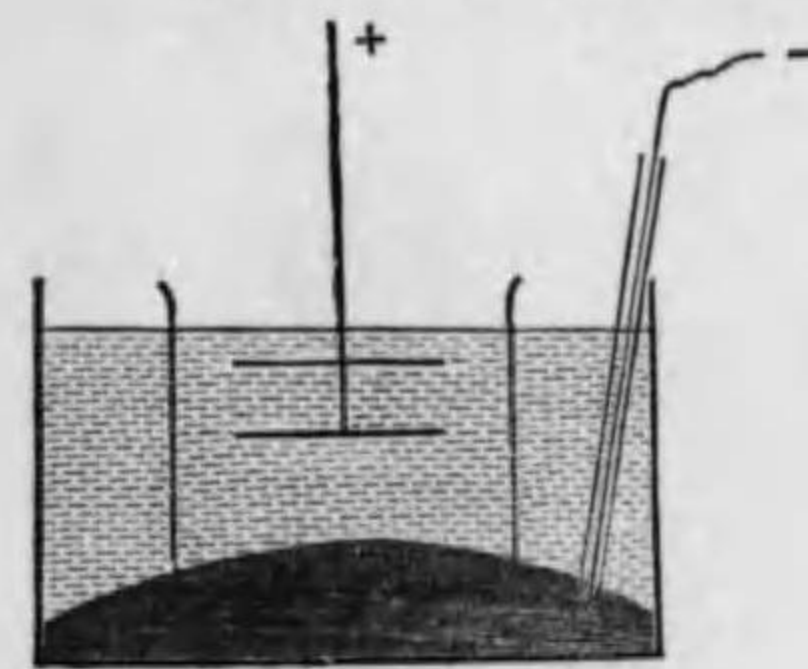
**I. ナトリウム**

**II. カリウム**

アルカリ金屬たる此二金屬を容量分析にて定量すべき方法なし。

ナトリウム又はカリウムの鹽化物及び磷酸鹽は之をヒルデブランド氏(Hildebrand)電解池にて電解して、ナトリウム又はカリウムを水酸化物に變じ、之を滴定して定量を行ふ事あり。

第七十九圖



ヒルデブランド氏電解池はカストナー氏(Castner)のアルカリ製造法と其理論を同ふするものにして、水銀を以て互に隔離せられたる内外二個の部分より成る、其内室は陽極室にして外部は陰極室となる。之を製するには直徑11糎高さ7糎の結晶皿を取り、之に細き硝子棍を以て

作りたる三角を置き、其上に直徑6糎高さ4.5糎の無底のビーカーを載せ、ビーカーの位置を固定するため結晶皿との間に三個のコルク栓を堅く挟み、然る後之に約0.7糎の高さに水銀を注ぐときは、第七十九圖の如く水銀を以て互に連絡する内外の

二室を得るなり。電解すべき溶液を内室に入れ、之に圖の如く二枚の銀製の網より成る陽極を浸し、電解中一分間 300 回の速度を以て廻轉せしむ。外室には蒸留水を入れ、電導體として若干の食鹽を溶解す。器底の水銀を陰極として電解すれば、鹽素或は磷酸は銀極と化合して固定せられ、ナトリウム又はカリウムはアマルガムとなり外室に移り、水と反應して水酸物に變ず、依つて電解後、之を酸の標準液にて滴定し定量す。アマルガムの外室に移り分解する反應を促進する目的を以て、ニツケル線にて作りたる環をビーカーの周圍に繞らし、之に同じくニツケルより成る高さ 1.5 寸の三個乃至四個の脚を附し、水銀中に立たしむ。

### III. アムモニウム

アムモニウム鹽を苛性加里又は曹達と共に熱し、發生し來たるアムモニアを一定容の標準酸の溶液中に吸収せしめ、(第二編第二八五頁参照)後に殘留する酸を、リトマスを指示薬として標準アルカリにて滴定す。

鹽化物を形づくるアムモニウムはナトリウム又はカリウムと同様、ヒルデブランド氏電解池にて電解し、滴定する事を得るなり。

## 第四章

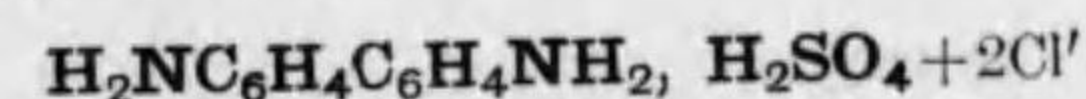
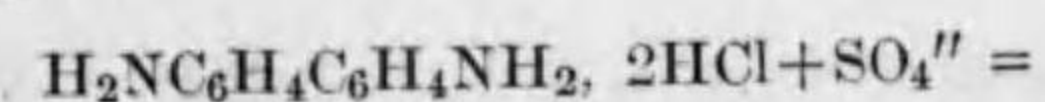
### 陰根の容量分析

#### 123. 第一屬 硫酸・弗化水素酸及び珪弗化水素酸。

##### I. 硫酸

硫酸の遊離狀にあるものは、酸滴定法に依り易く定量せらる。其硫酸鹽をなすものは次に述ぶるが如き方法にて滴定すべし。

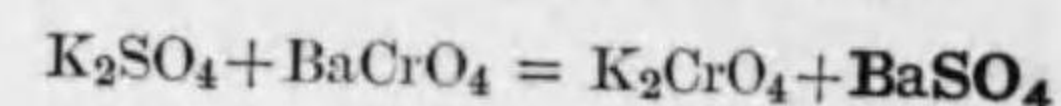
(a) **ベンジチン法** 硫酸鹽の中性溶液を鹽化ベンジチン (Benzidine chloride) 溶液中に注ぐときは、硫酸はベンジチン鹽となり沈澱す。



此沈澱を濾過洗滌するには濾斗を濾過フラスコに立て、水流ポンプにて強く吸引しつつ速に濾過し、15c.c. 以内の水を滴加しつつ洗滌す。次に沈澱を濾紙と共にエルレンマイヤーフラスコに移し、50c.c. の水を加へてゴム栓を施し強く振盪す。濾紙全く破滅して其原形を失ふに至りたる時、之を 50° に温ため、フェノルフタレインを指示薬として  $\frac{1}{10}$  N のアルカリを以て滴定す。フェノルフタレイン赤色となりたる時煮沸する迄加熱し、赤色脱色せば更にアルカリを加へ滴定すべし。ベンジチンは弱き鹽基にして、フェノルフタレインに對し反應なきを以て、ベンジチンと化合せる硫酸は全く遊離狀にあるものと同様に滴定せらるるなり。

(b) 中性の硫酸鹽溶液酸性なるときは苛性加里を以て中和

す)を熱して煮沸せしめ、之にクロム酸バリウムの鹽酸溶液を過剰に加へて硫酸バリウムを沈澱せしめ、次に炭酸カルシウムを少しづつ加へて鹽酸を中和するときは、過剰のクロム酸バリウムも亦沈澱す。依つて之を濾過し、少量の熱湯にて洗滌し、斯くして得たる濾液中に於けるクロム酸を定量するときは、此クロム酸は求めんとする硫酸の量と當量なり。



クロム酸を定量するには濾液の冷却後、之に沃化カリウムを加へ、鹽酸を以て酸性にすれば第三六九頁に述ぶる如く沃素を遊離するを以て、チオ硫酸ナトリウムの標準液( $\frac{1}{10}\text{N}$ )にて之を滴定すれば可なり。

(c) 硫酸鹽の中性溶液に過剰の鹽化バリウムを加へ、此鹽化バリウムに當量の炭酸ナトリウムを加ふるときは、過剰の鹽化バリウムは炭酸バリウムとなり沈澱し、初め存在したる硫酸と當量の炭酸ナトリウム残留すべし、依つて此炭酸ナトリウムを硫酸の標準液にて滴定し、指示薬はメチルオレンジ、硫酸の量を知るを得べし。鹽化バリウムも炭酸ナトリウムも共に $\frac{1}{2}\text{N}$ のものを用ふるを便とすべし、即ち前者は $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の61.076瓦を1立に、後者は其26.50瓦を1立に溶解して製すべし。尙ほ炭酸ナトリウムと硫酸とは、豫め滴定に依り、相互の關係を確定し置くを要す。

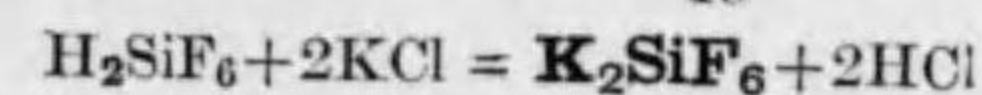
## II. 弗化水素酸

弗化水素酸を滴定するには其一定容を苛性曹達の標準液の過剰と共に白金皿に入れ、フェノルフタレインを指示薬として、苛性曹達の過剰を酸の標準液にて滴定す。

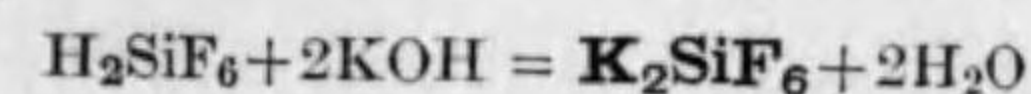
## III. 珪弗化水素酸

珪弗化水素酸の溶液に過剰の鹽化カリウムを加へて等容の酒精にて稀釋し、珪弗化カリウムを沈澱せしめ、遊離せられたる

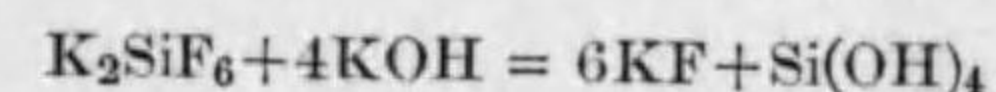
鹽酸を、コチニールを指示薬として $\frac{1}{10}\text{N}$ のアルカリにて滴定す。



或は試料液に等容の酒精を加へ置き、フェノルフタレインを指示薬として、 $\frac{1}{10}\text{N}$ の苛性加里にて滴定すれば、



の反應式より珪弗化水素酸を定量するを得べし。若し酒精を加へ置かざるときは珪弗化カリウムは液中に於て



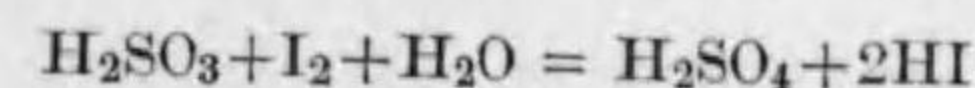
の如く反應を進むるが爲に完結點不明となる。此滴定に於て苛性曹達は使用すべからず、是れ珪弗化ナトリウムの可溶性大なるが爲なり。

124. 第二屬 亞硫酸・炭酸・砒酸・硼酸・酒石酸・枸橼酸・沃素酸・磷酸・亞磷酸・メタ磷酸・焦性磷酸・砒酸・亞砒酸・チオ硫酸・クロム酸(重クロム酸)。

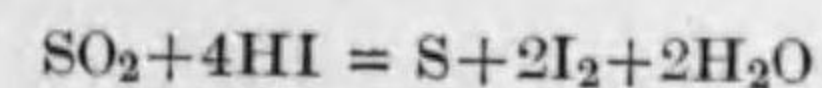
## I. 亞硫酸

(a) 酸滴定法 亞硫酸はメチルオレンジなる指示薬に對しては一鹽基酸の如く、フェノルフタレインに對しては二鹽基酸の如く反應するに依り、何れの指示薬を用ふるも、酸滴定法に依り之を定量する事を得。

(b) 沃素滴定法 亞硫酸は沃素に依り酸化せられ、直ちに硫酸に變ず。



故に亞硫酸溶液に沃素の標準液( $\frac{1}{10}\text{N}$ )を滴加し、澱粉を指示薬として、滴定を行ふ事を得る理なれども、亞硫酸濃厚なるときは、沃化水素は亞硫酸を還元して

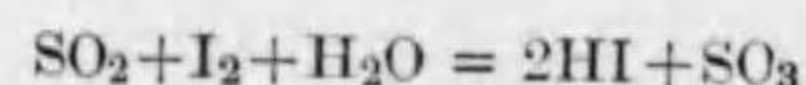


の反應を生ずるに依り、不精確なる結果を生ず。依つて此滴定を行ふには一定容の沃素液を取り、之に分析せんとする亞硫酸液を滴加し、滴定すべし。然るときは、沃素に依る酸化は沃化水

素に依る還元に先だつて起り、試料液の濃淡に拘らず精確なる結果を得べし。

水に可溶性の亜硫酸鹽も同様に滴定せらる、唯此時には沃素溶液を豫め鹽酸にて酸性にし置くを要す。

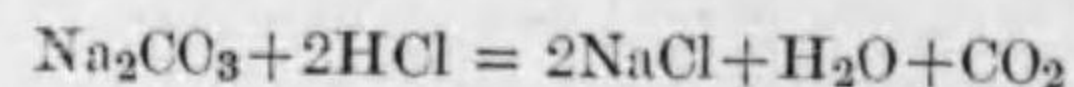
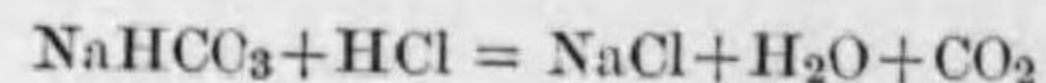
(c) 瓦斯中にある無水亜硫酸を定量するにも沃素滴定法を用ふ、即ち澱粉を以て青色になりたる沃素溶液の一定容中に瓦斯を導びき、丁度青色の褪色するに至らしむ。而して通じたる氣體の容積は吸氣器より排出したる水の容積と、見出されたる無水亜硫酸の容積との和なれば、試料瓦斯中に於ける無水亜硫酸の割合は、易しく之を決定するを得べし。無水亜硫酸と沃素との反應は次の如し。



## II. 炭 酸

(a) 遊離炭酸の定量 炭酸水中の炭酸を定量するには、其一定量中に過剰の重土水(重土水の強さは豫め  $\frac{1}{10}\text{N}$  の鹽酸にて滴定し置くべし)を加へ、而して水酸化バリウムの炭酸と化合せずして餘分に残留せるものをフェノルフタレインを指示薬として  $\frac{1}{10}\text{N}$  の鹽酸にて滴定す。空氣中にある炭酸の量を知るには、其一定容を重土水中に通じ、之を同一の方法にて滴定すれば可なり。

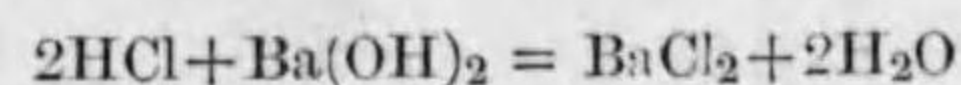
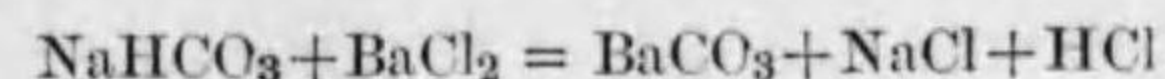
(b) 可溶性炭酸鹽の炭酸定量 メチルオレンジは炭酸に對しては中性に、酸性炭酸鹽及び中性炭酸鹽に對してはアルカリ性に反應するが故に、之を指示薬として使用すれば、



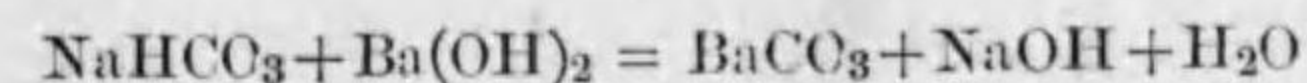
なる反應の完結點は何れも之を知るを得るなり、換言すればメチルオレンジを指示薬として  $\frac{1}{10}\text{N}$  の鹽酸を用ひ、酸性及び中性の炭酸鹽を滴定するを得。フェノルフタレインは遊離炭酸には

酸性に、酸性炭酸鹽には中性に、中性炭酸鹽にはアルカリ性に反應するに依り、酸性鹽と中性鹽の混合物につき其各を定量するためフェノルフタレインを指示薬として  $\frac{1}{10}\text{N}$  の鹽酸にて之を滴定すれば、其完結點に於て中性炭酸鹽は酸性炭酸鹽となり居るが故に、中性炭酸鹽の量は使用せられたる鹽酸の二倍に相當するを知るべし。次にメチルオレンジを加へ、之を指示薬として更に  $\frac{1}{10}\text{N}$  鹽酸を滴加し、用ひられたる鹽酸の容積より第一の滴定に用ひられたる鹽酸の容積を引き去るときは、試料中に於ける重炭酸鹽に相當する鹽酸の容積を得べし。

酸性炭酸鹽と共にある炭酸を定量するには、先づメチルオレンジを指示薬として重炭酸の量を滴定し、次に試料の他の一部に過剰の鹽化バリウムと重土水とを加へ、フェノルフタレインを指示薬として  $\frac{1}{10}\text{N}$  の鹽酸を用ひ、餘分の水酸化バリウムを滴定すれば、試料中に於ける炭酸の總量(遊離状のもの及び重炭酸鹽をなせるもの)を知るが故に、之より初めの滴定に依り得たる重炭酸の量を引き去れば、遊離炭酸の量を得べし。第二の滴定に於て鹽化バリウムを加ふるの必要あるは、重炭酸鹽よりアルカリを生ぜざらしめんが爲なり、即ち鹽化バリウムあるときは、



の如く反應してアルカリを生ぜざれども、これなきときは、



の反應に依りアルカリを生じ、水酸化バリウム滴定の結果を不正ならしむ。

## III. 蓚 酸

蓚酸は過マンガン酸カリウムの標準溶液を以て滴定し、易しく定量せらる。此反應は第三六三頁に示す如く過マンガン酸カリウム二分子と蓚酸五分子との間に起るものにして、蓚酸溶

液には稀薄なる硫酸を加へ、60°に温ため滴定す。

#### IV. 硼酸

硼酸は甚だ弱き酸なればフェノルフタレインを指示薬として用ふる場合に於ても、アルカリを以て之を滴定する事不可能なり、何となれば其アルカリ鹽の加水分解に依り早くアルカリ性を呈するに依る。然るに若し硼酸1瓦に對し50c.c.許のグリセリンを加ふるときは、其加水分解を止むるの結果として、正確なる滴定を行ふ事を得。

硼酸はメチルオレンジに對しては中性の如く働くに依り、此指示薬を使用し硼酸アルカリ中のアルカリは $\frac{1}{2}$ Nの鹽酸にて滴定せらる。此滴定に依り見出されたる中和に必要な鹽酸の量を硼酸アルカリに加へ、フェノルフタレインを指示薬とし尙其上に硼酸1瓦に對し50c.c.許の割合にグリセリンを加へ、 $\frac{1}{2}$ N苛性曹達液にて滴定し、フェノルフタレイン赤色となりたる時、更らに10c.c.のグリセリンを加へ、脱色せば再び苛性曹達液を滴加し、フェノルフタレインの赤色がグリセリンの添加に依り褪せざるに到らしめ、完結點を求む。

硼酸は弱酸なれば炭酸の爲に著しき影響を受く、故に試料を溶解する水に炭酸を含まざるを必要とす。試料若し硼酸鹽以外に炭酸鹽を含むときは、鹽酸を以て中和したるものを直ちに滴定せずして、逆流冷却器を附したるフラスコ内にて暫時煮沸し、斯くして炭酸を逐ひ出したる後之を冷却し、グリセリンを加へて上に記する如く滴定を行ふべし。

尙ほ硼酸の滴定に關しては電氣滴定法の部(第三八一頁)を参照すべし。

#### V. 酒石酸

酒石酸は之を重酒石酸カリウムとして沈澱し、其沈澱にアルカリの標準液の過剰を働かしめ、後に残留するアルカリをメ

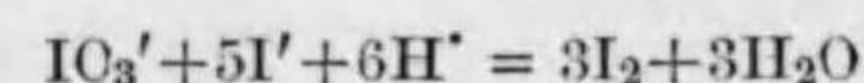
チルオレンジを指示薬として標準酸にて滴定し、定量せらる。酒石酸以外の他の酸を含まざる試料は、重酒石酸カリウムに變ずる事なく、直接之を上述の如く滴定するも可なり。

#### VI. 枸橼酸

枸橼酸の定量には容量分析を用ふる事なし。

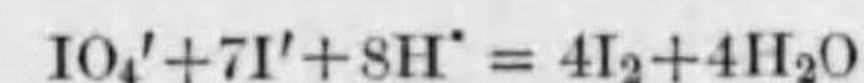
#### VII. 沃素酸

沃素酸鹽に過剰の沃化カリウムを加へ、鹽酸にて酸性とするときは、

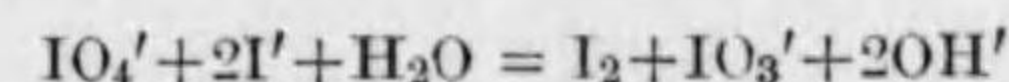


の反應に依り沃素を遊離するが故に、之をチオ硫酸ナトリウムの $\frac{1}{10}$ N液にて滴定して沃素酸を定量す。

過沃素酸も全く同様に、沃化物に反應し沃素を遊離す。



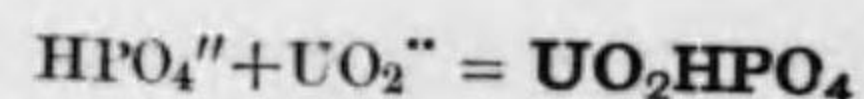
液若し中性或は僅にアルカリ性なるときにも



の式に従ひ沃素を遊離す、然るに沃素酸鹽は中性溶液に於ては沃化物に反應せざるが故に、沃素酸鹽と過沃素酸鹽との混合物あるときは、之を水に溶解し、必要あらば之を苛性曹達又は鹽酸にて中和し、僅にアルカリ性を呈する液とし、これに重炭酸ナトリウムの少量を加へ、沃化カリウムの過剰と働かしめ、遊離し來たる沃素を $\frac{1}{10}$ Nの亞砒酸溶液にて滴定すれば、過沃素酸の量を知る事を得。次に試料の溶液に過剰の沃化カリウムと鹽酸とを加へ、分離し來たる沃素を滴定すれば、此沃素は沃素酸と過沃素酸とより生ぜられたるものなれば、沃素酸の量を計算する事を得べし。

#### VIII. 磷酸

(a) 磷酸のアルカリ金屬鹽及びアルカリ土金屬鹽の中性又は弱醋酸酸性溶液に醋酸ウラニルを加ふるときは、磷酸ウラニルの沈澱を生ず。



此反應の完結點は、絶えず反應液の一滴を取り出だし、之を黄血鹽に働かしめ、褐色を生じ始むるの點を觀て知るを得べし。

醋酸ウラニルの標準液としては、其 35 瓦を 1 立に溶解せるものを用ひ、而して其強さを定むるには、純粹なる磷酸--水素ナトリウム  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  の 1 瓦を 100c.c. に溶解せるものに滴加し、黄血鹽を指示薬として滴定す。磷酸と醋酸ウラニルの反應は、常溫に於ては完全ならざるに依り、磷酸ナトリウムの溶液には、醋酸ナトリウム溶液 10c.c. を加へ、湯浴上にて加熱し、之に醋酸ウラニルを滴加すべし。磷酸カルシウム等の滴定に使用する醋酸ウラニル溶液は、純粹なる磷酸カルシウム  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  の硝酸溶液を用ひて滴定するを可とす。先づ 55 瓦許の磷酸カルシウムを出來得るだけ少量の硝酸に溶解して 1 立に稀釋し、其 50c.c. に 10c.c. の醋酸ナトリウムを加へ、常溫に於て之に醋酸ウラニル液を滴加し、磷酸の大部分沈澱したるとき、湯浴上にて加熱し、更に滴加を續づけ、黄血鹽を以て其完結點を決定す。

此反應の指示薬として使用する黄血鹽は、新たに製せられたる溶液又は固體の粉末を用ふ。

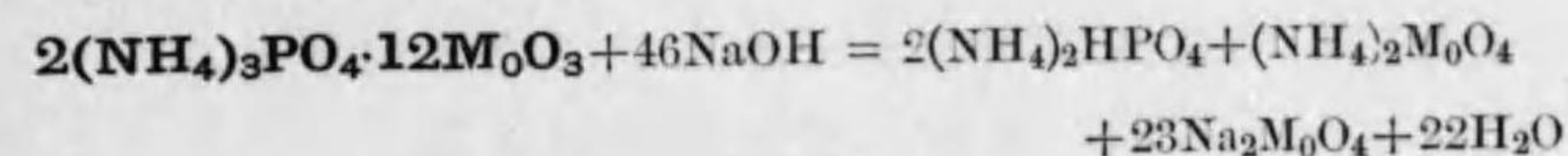
磷酸カルシウム等の試料を分析するには、先づ之を少量の硝酸に溶解し、少しく沈澱を生ずる迄、アムモニヤを加へ、次に醋酸を加へて此沈澱を溶解せしめ、10c.c. 許の醋酸アムモニウムを加へ、上に述ぶる如く滴定を行ふべし。

此滴定に就き注意すべきは、試料液中に於ける磷酸の多少に依り、滴定の結果に不同を生ずるの點にあり、故に試料液中に於ける磷酸の濃度は、略、醋酸ウラニル液の確定に使用したる磷酸ナトリウム液又は磷酸カルシウム液と相等しきを要す。尙ほ鐵・アルミニウムの磷酸鹽は、醋酸に不溶性なれば、此等の金屬

と共にある磷酸は、此滴定に依り定量する事能はず。

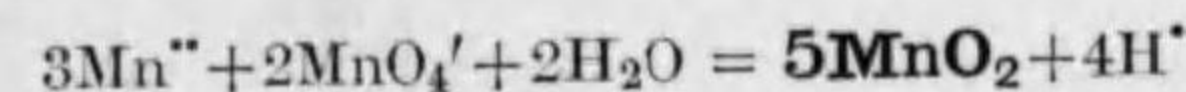
(b) 遊離の磷酸は、アルカリを以て滴定する事を得。フェノルフタレインを指示薬とすれば、磷酸は二鹽基酸として、メチルオレンジを用ふれば一鹽基酸として反應す。

(c) 磷モリブデン酸アムモニウムの沈澱は、次式の如く反應して苛性曹達に溶解す。



此反應を利用し、苛性曹達の  $\frac{N}{10}$  液を過剰に加へ、能く振盪して沈澱を溶かしたる後、フェノルフタレインを指示薬として、殘餘の苛性曹達を  $\frac{N}{10}$  HCl にて滴定す。此滴定に於てフェノルフタレインの示す終結點が多少事實に違ふものあるらしく、磷酸の  $\text{P}_2\text{O}_5$  としての百分比に約 0.6 の誤差を生ず。依つて磷モリブデン酸アムモニウムを溶解するに要せられたる  $\frac{N}{10}$  NaOH の c.c. の數に、理論數 0.0003089 の代りに 0.0003030 を乗じ、 $\text{P}_2\text{O}_5$  の百分比を計算すれば、精確なる結果を與ふるなり。

(d) 磷酸の重量分析(第八十六節)に於て述べたる如く、磷酸を磷酸マンガンアムモニウム  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  として沈澱し、充分能く洗滌したる後、數滴の硫酸にて酸性としたる水に溶かし、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0.034 瓦に對し約 3 瓦程の醋酸ナトリウムを加へ、 $80^\circ - 90^\circ$  の溫度に於て、 $\frac{N}{10}$   $\text{KMnO}_4$  を用ひてマンガンを滴定し、夫れより磷酸の量を算出するを得。此マンガン滴定反應は次の如く進行す。



IX. 亞磷酸

X. メタ磷酸

XI. 焦性磷酸

此三個の磷酸に對しては特別の滴定法なし。

## XII. 砒酸

## XIII. 亞砒酸

砒酸亞砒酸の容量分析は、本編第三章砒素の部に於て既に之を述べたり。

## XIV. チオ硫酸

チオ硫酸は澱粉溶液を指示薬として、沃素の  $\frac{1}{10}$ N 溶液を以て滴定せらる。其詳細は本編第一章に於て之を説けり。

## XV. クロム酸及重クロム酸

クロム酸及び重クロム酸の滴定に就きては、本編第三章クロムの部を参照すべし。

125. 第三屬 鹽化水素酸・臭化水素酸・沃化水素酸・フェロシアン水素酸・フェリシアン水素酸・硫シアン水素酸・シアン化水素酸・次亞鹽素酸及び臭素酸。

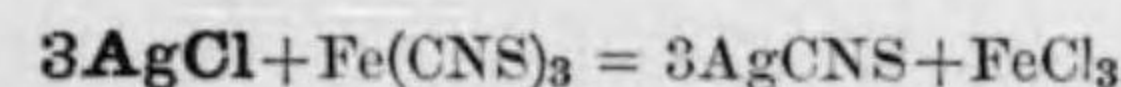
## I. 鹽化水素酸

(a) 遊離酸の定量 水溶液中に於ける鹽化水素を定量するには、 $\frac{1}{1}$ N の苛性加里又は苛性曹達溶液を以て、リトマスを示し薬として之を滴定すれば可なり。

(b) 鹽化水素酸鹽即ち鹽化物の定量 鹽化物は  $\frac{1}{10}$ N の硝酸銀液を用ひ、沈澱滴定法に依り滴定す。完結點の指示薬としてクロム酸カリウムを少しく加へ置く時は、鹽化銀の沈澱完結すると共にクロム酸銀の赤色沈澱を生じ始む。クロム酸カリウムは全く鹽素を含まざるものなるべく、又此滴定に用ふる液は全く中性なるを要す。

鹽化物の溶液に過剰の  $\frac{1}{10}$ N 硝酸銀液を加へ、指示薬として硝酸を以て酸性にせられたる(硝酸を加ふるは第二鐵鹽の著色を消すためなり)鐵アムモニウム明礬の飽和溶液 5 c.c. を加へ、 $\frac{1}{10}$ N の硫シアン化カリウム又はアムモニウム溶液を以て過剰の硝酸銀を滴定す。此第二の方法は鹽素の少なき試料に就き

ては精確なる結果を與へず、是れ鹽化銀の爲に硫シアン化鐵次の如く分解せらるるに依る。



故に過剰の硝酸銀を滴定する前、之を濾過し、其濾液に就き滴定を行へば、此方法の缺點を除くを得べし。

(c) 鹽素の定量 鹽素を滴定するには、試料の一定容を過剰の沃化カリウム液と混じ、遊離し來たりたる沃素を  $\frac{1}{10}$ N のチオ硫酸ナトリウム液にて滴定す。指示薬としては澱粉溶液を使用す。

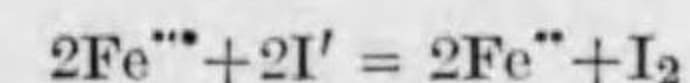
## II. 臭化水素酸

臭化物の定量は、鹽化物に就て述べたる(b)と同一の方法に依り行ふべし。

## III. 沃化水素酸

(a) 沈澱滴定法 沃化物の定量も鹽化物に就て述べたる(b)と同一の方法に依り行ふ事を得。唯注意すべきは、沃化銀の沈澱は屢、沃化金屬又は硝酸銀を吸著し、爲に滴定の結果を著しく不精確ならしむる事あり、故に滴定を行ふには共栓付きのフラスコを用ひ、反應完結前充分能く之を振盪して、沃化金屬又は硝酸銀等の變化せずして残留する事なき様注意すべし。

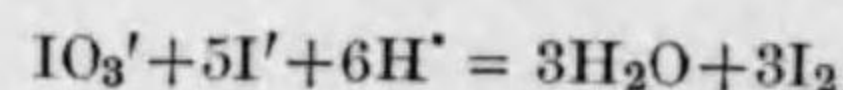
(b) 沃素滴定法 沃化物の溶液に過剰の鐵アムモニウム明礬を加へ、硫酸を以て酸性となすときは、



の反應に依り沃素を遊離す、依つて此溶液を煮沸し、水蒸氣と共に蒸發し來たる沃素を沃化カリウム液中に捕集し、チオ硫酸ナトリウムの  $\frac{1}{10}$ N 液にて滴定す。

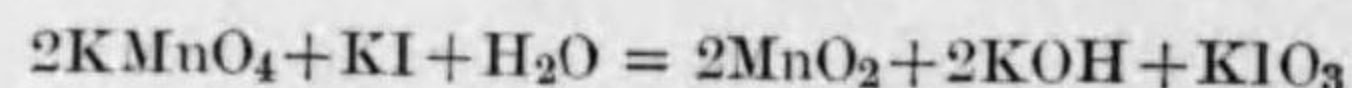
或は試料液に  $\frac{1}{10}$ N の沃素酸カリウムの既知過剰を加へ、鹽酸を以て酸性にし、之を煮沸して遊離せられたる沃素を全部驅除し、次に餘分の沃素酸カリウムを分解する爲に沃化カリウムを

過剰に加へ、斯くして再度遊離せられたる沃素の量をチオ硫酸ナトリウムの  $\frac{1}{10}$ N 液にて滴定す。反應は

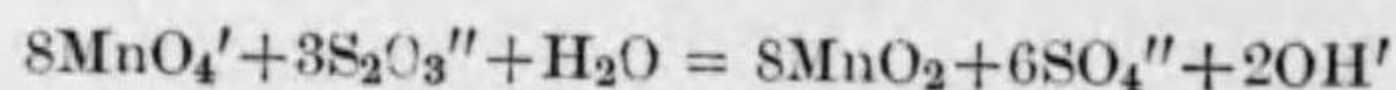


の式にて表はさるるものなれば、滴定せられたる沃素の六分の一は試料中の沃化物に反應せずして残留せる沃素酸カリウムより來たれるを知るべし。

(c) 過マンガン酸カリウム法 沃化物のアルカリ性溶液は、過マンガン酸カリウムの爲に酸化せられて沃素酸鹽を生ず。



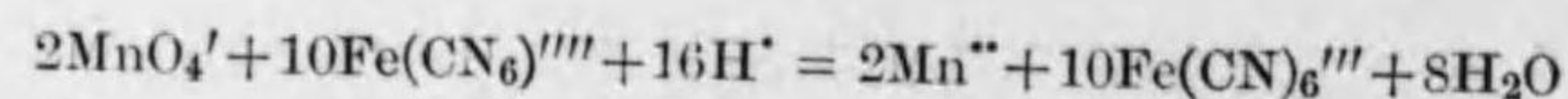
而して過マンガン酸カリウムは、アルカリ性溶液に於てチオ硫酸ナトリウムに依り還元せられ、二酸化マンガンとなる事次の如し



故に沃化物の試料液を炭酸ナトリウムにてアルカリ性とし、(若し原液アルカリ性なるときは一旦硫酸にて中和し、次で炭酸ナトリウムを加へ、アルカリ性となすべし)煮沸しつつ過マンガン酸カリウムの  $\frac{1}{10}$ N 液の少過剰を滴加し、一定の容積に稀釋したる後暫時之を放置し、沈澱の沈降するを俟ちて其上澄液の一定容を取り出だし、チオ硫酸ナトリウムの  $\frac{1}{100}$ N 液にて過剰の過マンガン酸カリウムを滴定す。

#### IV. フェロシヤン水素酸

フェロシヤン水素酸は過マンガン酸カリウムの爲に酸化せられてフェリシヤン水素となり、緑黄色より赤黄色に變色するに依り、此變色を完結點として滴定を行ふ事を得。反應は次の如く進行す。

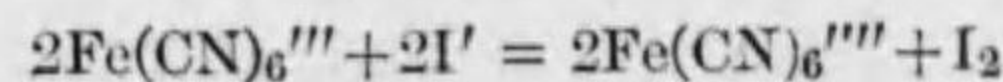


此滴定はフェロシヤン水素酸鹽の稀薄なる溶液(0.5%許)を用ひ、稀硫酸の多量を加へて之を行ふべし。溶液濃厚なるとき又は酸不足なるときは、液濁す。

#### V. フェリシヤン水素酸

(a) フェリシヤン水素酸鹽の溶液に苛性加里を加へて強くアルカリ性とし、其煮沸せるものに硫酸第一鐵の濃溶液を加ふるときは、フェリシヤンは還元せられてフェロシヤン水素酸鹽となる。冷却後一定容積に稀釋し、濾過し、其濾液を硫酸を以て酸性にし、 $\frac{1}{10}$ N の過マンガン酸カリウム液にて、フェロシヤン水素酸の部に於て述ぶる如く滴定す。

(b) 沃素滴定法 フェリシヤンは沃化カリウムの爲に還元せられてフェロシヤンとなり、夫れと共に沃素を遊離す。故に溶液中に硫酸亞鉛を加へ置きてフェロシヤンを其生ぜらるるに従ひ亞鉛鹽として沈澱せしめ、遊離せられたる沃素を  $\frac{1}{10}$ N のチオ硫酸ナトリウムにて滴定す。フェリシヤン化合物と沃化カリウムとの反應は次の如くにして、沃素一原子量はフェリシヤンの一分子量に相當す。



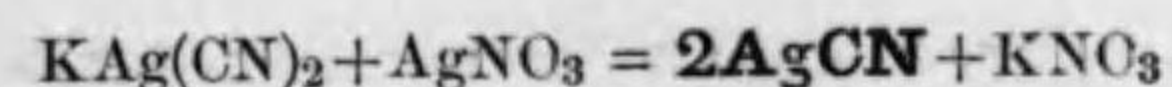
此滴定は、成るべく中性の溶液に就て之を行ふべし。

#### VI. 硫シヤン水素酸

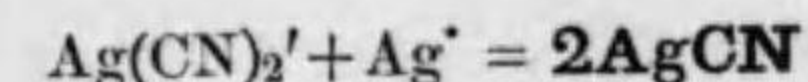
試料の溶液に過剰の  $\frac{1}{10}$ N 硝酸銀液を加へ、硝酸を以て酸性にし、鐵アムモニウム明礬を指示薬として  $\frac{1}{10}$ N の硫シヤンカリウムを以て餘分の銀を滴定す。

#### VII. シヤン水素酸

シヤン化アルカリ金屬の溶液に硝酸銀を加ふるときは、先づシヤン化銀の沈澱を生ずるも、此物はシヤン化アルカリに可溶性なれば直ちに消滅す。滴加する銀液の量漸次加はり、シヤン化アルカリの全部  $\text{AgCN}$ 、 $\text{KCN}$  の複鹽となりたる後は、僅に一滴の銀液を加ふるも



即ち





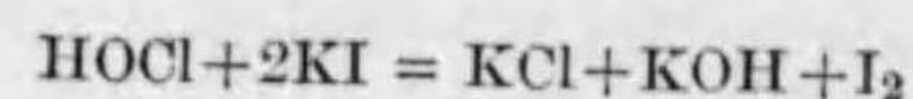
の反應に依り、シアン化銀を沈澱するを以て白濁を生ず、依つてこの白濁を生じ始むる點を以て完結點とし、 $\frac{1}{10}N$ の硝酸銀にてシアン化物の滴定を行ふ事を得るなり。此滴定を行ふ溶液は苛性加里を以てアルカリ性とし、絶えず液を攪拌しつつ硝酸銀を滴加すべし。

鹽化銀はシアン化カリウム中に溶解するが故に、鹽化物と共にあるシアン化物も、上擧の方法に依り之を滴定するに妨なし。

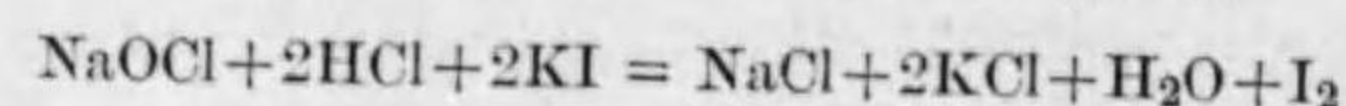
### VIII. 次亞鹽素酸

次亞鹽素酸の滴定は漂白粉の分析に使用せられ、其有效鹽素(Available chlorine)<sup>(1)</sup>の割合を決定するに應用せらる。

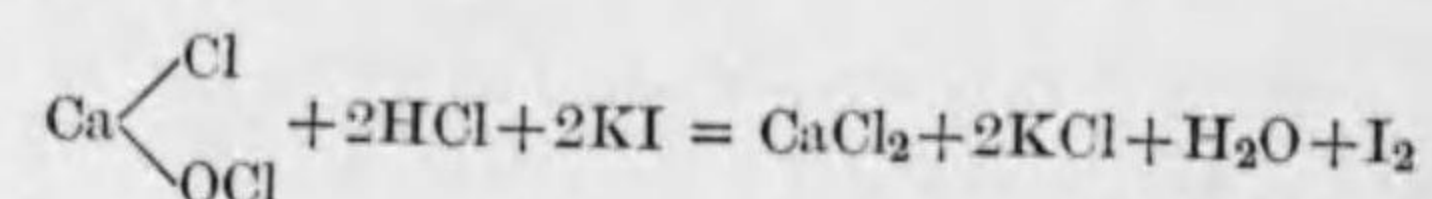
(a) 沃素滴定法 次亞鹽素酸は沃化カリウムに働らき、次亞鹽素酸一分子に對し沃素二原子を遊離す。



次亞鹽素酸鹽も鹽酸溶液に於て同様に反應す。



漂白粉も亦一種の次亞鹽素酸鹽なれば、其一分子に對し二原子の沃素を遊離す。



漂白粉に就て其分析方法の順序を述べん。先づ10瓦の漂白粉を取り、水と共に混和し、1立に稀釋し能く振盪す、斯くして得たる白濁せる溶液の100c.c.に沃化カリウムと稀鹽酸との過剰を加へ、遊離したる沃素を $\frac{1}{10}N$ のチオ硫酸ナトリウムにて滴定す。用ひられたるチオ硫酸ナトリウムのc.c.の數に $\frac{1}{10}N$ の鹽素溶液1c.c.中に於ける鹽素の量即ち0.0035457を乗じたるものは漂白粉1瓦中に於ける有效鹽素(酸性液に於ける)の量を示す。

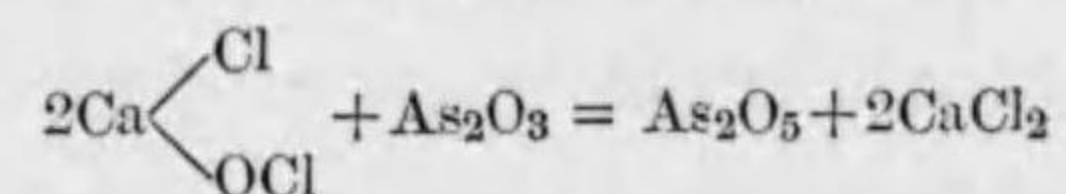
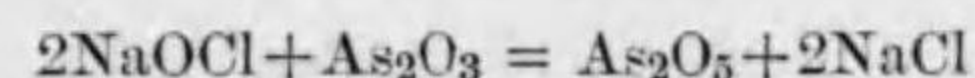
(1) Wirksames Chlor.

漂白粉の中には鹽素酸鹽  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  を混する事あり、此鹽素酸鹽も亦沃化カリウムに働らき沃素を遊離す。



故に若し此の如き漂白粉を此方法に依り分析すれば、有效鹽素の量として、事實あるよりは少しく大なる値を得る事となる。

(b) 亞砒酸法 次亞鹽素酸鹽の溶液に亞砒酸を加ふるときは、亞砒酸は酸化せられて砒酸となる。

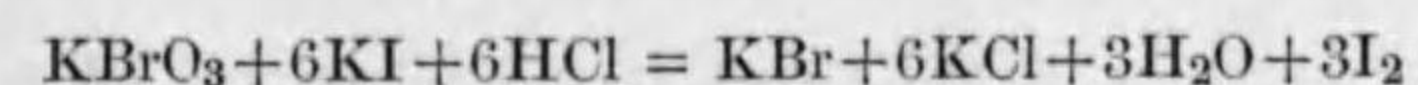


此反應の完結點は、反應液が沃化カリウム-澱粉紙を青變せざるに至りたる時を以て定む。

亞砒酸溶液は $\frac{1}{10}N$ とす。今亞砒酸の一分子は漂白粉の鹽素四原子に相當するを以て、 $\frac{1}{10}N$ 溶液は其1立中に $\frac{\text{As}_2\text{O}_3}{4 \times 10}$ 瓦即ち4.948瓦の無水亞砒酸を含めるものなり、之を結晶炭酸ナトリウム25瓦及び水200c.c.と混じて温ためつつ溶解せしめ、1立に稀釋す。

### IX. 臭素酸

臭素酸鹽に過剰の沃化カリウムと鹽酸とを加ふるときは、

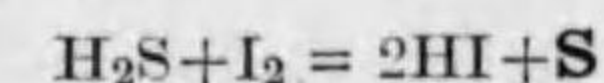


の反應に依り沃素を遊離す、依つて之を $\frac{1}{10}N$ のチオ硫酸ナトリウムにて滴定し、臭素酸の定量を行ふ事を得。

## 126. 第四屬 硫化水素酸・亞硝酸・醋酸・シアン酸。

### I. 硫化水素酸

硫化水素水に沃素溶液を加ふるときは、硫化水素は直ちに酸化せられて硫黄を沈澱す。

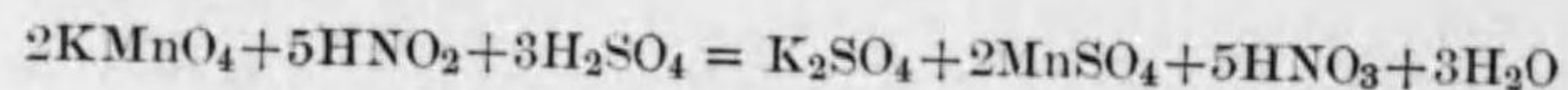


此反應を滴定に利用するには、硫化水素水に過剰の沃素標準

液 ( $\frac{1}{10}N$ ) を加へ、餘分の沃素を  $\frac{1}{10}N$  のチオ硫酸ナトリウムにて滴定す。鑛泉等の中にある硫化水素も此方法に依り定量すべし。硫化水素の甚だ濃厚なる溶液は沃素の爲に酸化せらるるに際し、沃素の一部を硫黄と共に沈澱し、チオ硫酸ナトリウムに依る滴定を不精確ならしむ、故に先づ之を一定容に稀釋したる後、沃素を働かしむるを可とす。

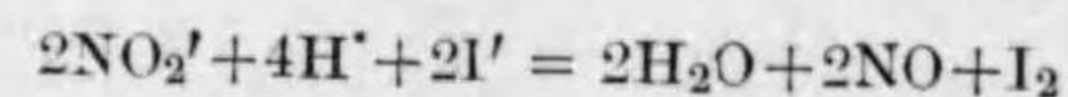
### II. 亞硝酸

亞硝酸は過マンガン酸カリウムの爲に酸化せられて直ちに硝酸となる、故に過マンガン酸カリウムの標準溶液を用ひ、之を滴定する事を得るなり。



遊離の亞硝酸は揮發性にして又易く分解するものなれば、之をアルカリ性として過マンガン酸カリウムの標準溶液の過剰を加へ、然る後、稀薄なる硫酸にて酸性とするを可とす。斯くて反應に入り込まずして後に残留する過マンガン酸カリウムを硫酸第一鐵アムモニウムの標準液にて滴定し、亞硝酸を定量す。

亞硝酸は沃化水素に反應して沃素を遊離す。



故に亞硝酸鹽を含有する溶液に沃化亞鉛及び澱粉を加へ、稀硫酸にて酸性とするときは、液は青色を呈すべし。此性質を利用し、一定量の亞硝酸鹽の生ずる青色と、試料の生ずる青色とを比較し、比色法に依り、飲用水等の中に於ける亞硝酸を定量することあり。

### III. 醋酸

醋酸はフェノルフタレインを指示薬として、アルカリの標準溶液を以て滴定す。

或は間接の方法を用ひ、先づ試料の一定量に能く粉碎せられたる純大理石の一定量を加へて煮沸する迄加熱し、分解せずし

て残留せる大理石を鹽酸の標準溶液に働かしめ、後に残る鹽酸をアルカリの標準溶液にて滴定するも可なり、此場合には指示薬としてメチルオレンジ・コチニールの如きものを用ふべし。

### IV. シヤン酸

シヤン酸の容量分析法としては適當なる方法なし。

#### 127. 第五屬 硝酸鹽素酸過鹽素酸。

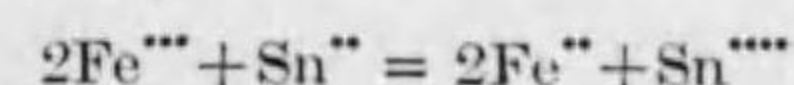
##### I. 硝酸

硝酸は第二編第三章に於て述べたる如く、銅-亞鉛偶の爲に還元せられアムモニアとなる。此アムモニアを  $\frac{1}{2}N$  の硫酸中に吸収せしめ、リトマスを指示薬として餘分の硫酸を  $\frac{1}{2}N$  のアルカリにて滴定すれば、アムモニアの量より計算して硝酸の量を知るを得べし。

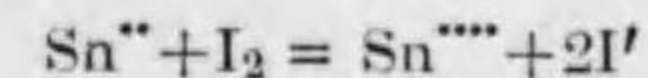
**沃素滴定法** 硝酸鹽を鹽化第一鐵及び鹽酸と熱するときは、硝酸は還元せられて酸化窒素となり、鹽化第一鐵は第二鐵鹽に變ず。



依つて此第二鐵鹽を鹽化第一錫の一定量に反應せしめ、第一錫を第二錫に酸化せしむ。



終りに鐵を還元して尙ほ残留せる第一錫を沃素の標準溶液に反應せしめ、沃素滴定法に依り鐵の還元に入り込みたる第一錫の量を知り、是れより硝酸の量を計算す。第一錫と沃素との反應は次の如し。

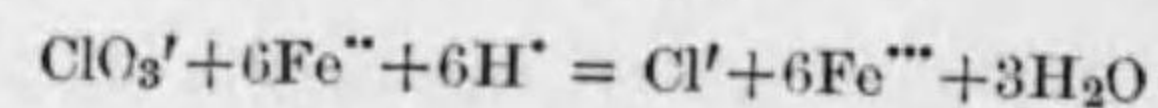


第一鐵は空氣中に於て酸化するものなれば、此分析を行ふには稍、面倒なる注意を要す。先づ 1.5 瓦許のピアノ線の精確に秤量せるものをフラスコに入れ、濃鹽酸 40c.c. 許を加へ、炭酸瓦斯氣流を送りつつ湯浴上に加熱す。鐵全く溶解したる時、尙ほ炭酸瓦斯を通じつつ冷却せしめ、次で今分析せんとする硝酸鹽の一定量をフラスコに加へ、手早く口を閉ざし、炭酸瓦斯を絶え

す送りつつ湯浴上に於て加熱す。酸化窒素の發生全く止むに至りフラスコを冷却し、液をビーカーに移し、之に豫め其強さの確定せられたる鹽化第一錫の過剰を加へ、澱粉を指示薬として之を沃素の標準溶液にて滴定す。此分析に使用すべき鹽化第一錫溶液は結晶鹽化第一錫  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の 25 瓦許を強鹽酸の 60c.c. に溶解し、1 立に稀釋せるもの ( $\frac{1}{10}\text{N}$  液は其 22.5645 瓦を 1 立中に含む) 用ひ、豫め沃素の標準溶液にて其強さを確定し置くべし。

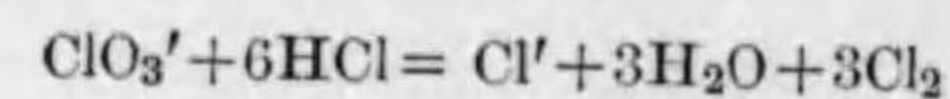
### II. 鹽素酸

鹽素酸は酸性溶液に於て、硫酸第一鐵の爲に還元せられ鹽化物となる。故に還元に入り込まずして殘留せる硫酸第一鐵を滴定せば、鹽素酸の定量を行ふを得。



此分析を行ふには鹽素酸鹽の溶液をフラスコに取り、一定量のピアノ線を硫酸に溶解して作りたる硫酸第一鐵の硫酸溶液と混合し、炭酸瓦斯氣流中にて加熱し、10 分間程煮沸したる後冷却せしめ、硫酸マンガンを加へて(本編第一章第一〇節)過マンガン酸カリウムの標準液を用ひ、硫酸第一鐵の過剰を滴定す。

**沃素滴定法** 鹽素酸鹽は鹽酸の爲に分解せられて鹽化物となり、鹽酸は酸化せられて鹽素を遊離す。

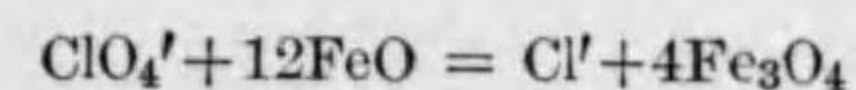


即ち鹽素酸鹽各一分子量に對し六原子の鹽素を遊離す。故に第七八圖(第三九一頁)の如き装置を用ひて此鹽素を沃化カリウム液に吸収せしめ、遊離せられたる沃素をチオ硫酸ナトリウムの  $\frac{1}{10}\text{N}$  液にて滴定すれば、鹽素酸の定量を行ふ事を得るなり。

### III. 過鹽素酸

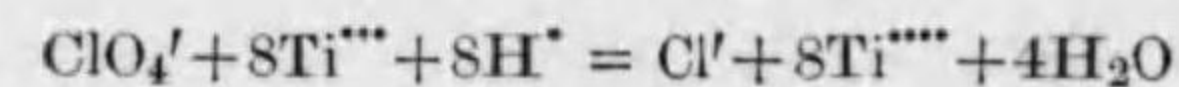
過鹽素酸は普通の還元劑に依り還元せらるる事なしと雖、水酸化第一鐵の爲に定量的に還元せられ、鹽化物となる。故に之

を硝酸にて酸性とし、鹽化物を滴定すれば、過鹽素酸の量を知るを得べし。



大凡そ 0.4 瓦の過鹽素酸鹽を、硫酸第一鐵 40 瓦を 100c.c. の水に溶解せる溶液及び 30% の苛性曹達液 25c.c. と混じて三時間餘煮沸し、次で比重 1.33 の硝酸 25c.c. を加へて水酸化鐵を溶解し、更らに 25c.c. の硝酸を加へ、此容器を水を容れたる瓦斯洗滌器に連結して暫らく煮沸す。半時間の後洗滌液を容器に返へし、冷却後、之を 500c.c. に稀釋し、其 250c.c. を取り、鹽化物を沈澱法に依り滴定す。

硫酸第一チタンも過鹽素酸の還元劑として使用せらる。即ち過鹽素酸鹽を硫酸チタン及び過剰の硫酸と混合し、逆流冷却器を附したるフラスコに入れ、炭酸氣流を通じつつ約一時間煮沸すれば、



の反應に依り鹽化物液は硫酸酸性なれば鹽化水素となり居る事勿論なり)となる。冷却後、第一チタン鹽の過剰を過マンガン酸カリウムにて酸化し、沈澱法に依り鹽化物を滴定す。

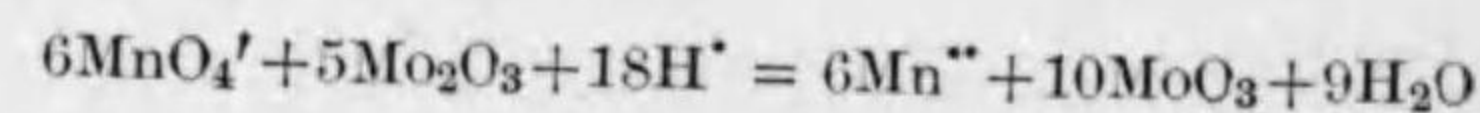
## 第五章

### 稀有元素の容量分析

#### 128. 第二属の稀有元素 モリブデン・セレン・テルル。

##### I. モリブデン

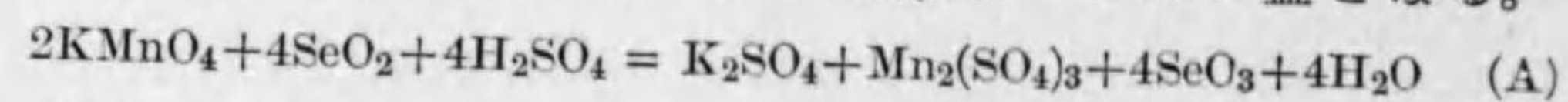
モリブデンのモリブデン酸を形づくるもの即ち  $\text{MoO}_3$  の酸化状態にあるものは、酸性溶液に於て亜鉛の爲に還元せられて  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  の酸化状態となる。此物は過マンガン酸カリウムに依り酸化せられて再びモリブデン酸となるが故に、之を其滴定に應用す。其反應は次の如し。



之を實際に用ひて分析を行ふには、モリブデン酸鹽の水溶液に濃厚なる鹽酸の過剰を混じ、鐵を含まざる棒状の亜鉛を加へて少しく温ため、液の黄色に變ずるを俟ち(黄色は  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  の酸化状態にあるモリブデン化合物の色なり)水を以て稀釋し、稀薄なる硫酸と硫酸マンガンとを加へ、過マンガン酸カリウムの標準溶液にて之を滴定す。

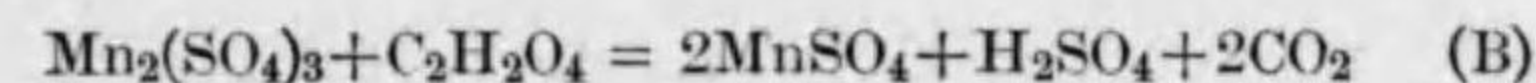
##### II. セレン

亞セレン酸を過マンガン酸カリウムにて酸化するときは、セレン酸を生ずると共に、マンガンは第二マンガン鹽となる。

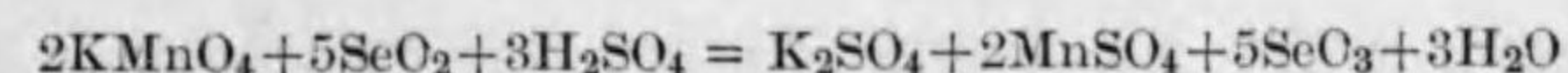


此反應の完結點不定なるが故に、之を直ちに滴定に利用する事不可能なり、然れども若し初めに過マンガン酸カリウムを過剰に加へ、次で液の全く脱色する迄、過マンガン酸カリウムの過剰を還元する外、上記の反應に於て生

せられたる第二マンガン鹽を第一マンガン鹽に還元す。

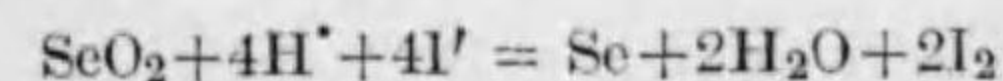


終りに、過マンガン酸カリウム液にて滴定すれば、(A)の反應に入り込みたる過マンガン酸カリウムを知り、亞セレン酸定量の目的を達するを得べし。即ち最初に過マンガン酸カリウムの  $\frac{1}{10}\text{N}$  液  $V_1\text{c.c.}$  を加へ、最後の滴定に於て其  $V_2\text{c.c.}$  を要したりとせば、加へられたる過マンガン酸カリウムの總容積は  $V_1 + V_2\text{c.c.}$  なり、今過マンガン酸カリウムの亞セレン酸に依る還元は第二マンガン鹽を生ずるの程度に止まるが故に、最初に加へたる  $V_1\text{c.c.}$  は有効に(其二分子が酸素五原子に相當する様)反應せずとも、其還元之不足は、過マンガン酸カリウムにより償はるる事(B)式の示す如くなれば、若し其  $1\text{c.c.}$  が過マンガン酸カリウムの  $1\text{c.c.}$  に相當する如き過マンガン酸カリウム溶液を使用せば、加へられたる過マンガン酸カリウム溶液の容積  $V_3\text{c.c.}$  を  $V_1 + V_2\text{c.c.}$  より引き去りたる  $V_1 + V_2 - V_3\text{c.c.}$  を以て、



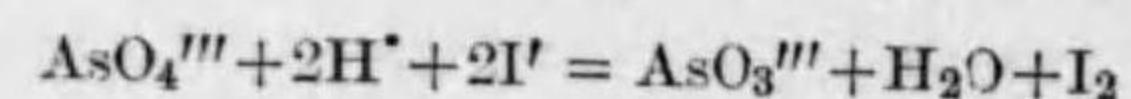
の反應に入り込みたる過マンガン酸カリウムの容積と考ふる事を得べし。即ち  $2\text{KMnO}_4 = 316.07$  瓦の過マンガン酸カリウムは  $5\text{SeO}_2 = 556.0$  瓦の亞セレン酸に相當す。假りに過マンガン酸カリウムの  $\frac{1}{10}\text{N}$  液を用ひたりとせば、其溶液1立中に  $31.607/10$  瓦を含み居る理なれば、之に相當する亞セレン酸液は其1立中に  $5.56$  瓦を含む事となる。即ち其  $1\text{c.c.}$  中には  $0.00556$  瓦を含む、依つて滴定に依り得たる亞セレン酸の量は  $(V_1 + V_2 - V_3) \times 0.00556$  瓦なり。

**沃素滴定法** 亞セレン酸は酸性溶液に於て沃化カリウムに働らき沃素を遊離す。

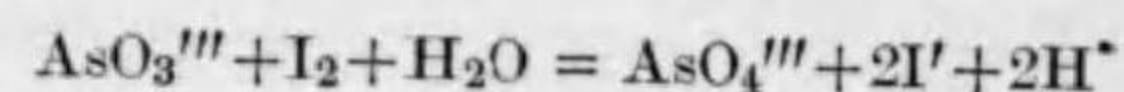


此反應に於て遊離せられたる沃素は、之を直接に滴定する事困

難なるを以て、砒酸を加へて過剰の沃化物を分解す。



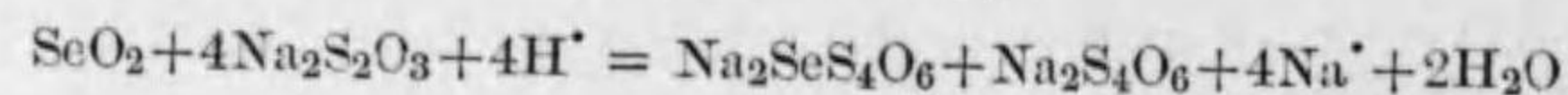
斯くして生ぜられたる亞砒酸を沃素溶液にて滴定するなり。



此反應を應用して分析を行ふには、亞セレン酸を含む試料液をエルレンマイヤーフラスコに入れ、強さの知られたる沃化カリウム溶液の一定容と砒酸一カリウム  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  2 瓦を等分の水にて稀釋せる硫酸 20c.c. 中に溶せるものとを加へ、液の容積三分の一に減ずる迄蒸溜す。斯くして沃素の全く驅除せられたる溶液に苛性加里を加へて殆ど中和し、終りに重炭酸カリウムを加へて全く中性とし、尙ほ餘分に其濃溶液 20c.c. 許を加へ、澱粉を指示薬として沃素の標準溶液にて滴定す。

此實驗に用ひたるものと同一量の沃化カリウムと、砒酸カリウムの硫酸溶液とを混じ、上に記する所と全く同一に處理して、滴定に要する沃素溶液の容積を検し、 $V_0$ c.c. を見出したりとし、分析實驗に於て使用したるものを  $V$ c.c. とせば、 $V_0 - V$  は亞セレン酸の爲に酸化せられたる沃化カリウムに相當するを知るべし。今沃化カリウムの四分子は亞セレン酸の一分子に相當するが故に、沃化カリウムの規定液 1c.c. の含量 0.16602 瓦に對する亞セレン酸の量は  $\frac{0.1112}{4} = 0.0278$  瓦なり、従つて  $V_0 - V$  c.c. に對しては  $(V_0 - V) \times 0.0278$  瓦の亞セレン酸存在するを知る。

沃素滴定法の第二の方法として、亞セレン酸を鹽酸溶液に於てチオ硫酸ナトリウムに反應せしむ。



亞セレン酸の一分子はチオ硫酸ナトリウムの四分子に相當する事上式に示すが如し、依つて過剰として殘留せるチオ硫酸ナトリウムを  $\frac{1}{10}N$  の沃素液にて滴定す。

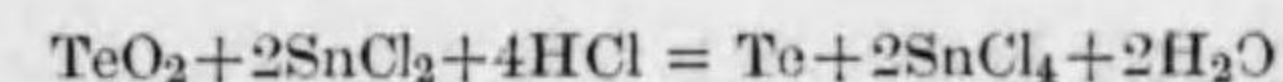
チオ硫酸は酸性液に於て不安定なるものなれば、液を氷冷す

ると共にチオ硫酸を僅に過剰に加へ、其濃度を小ならしむるを要す。鹽酸は 0.1 瓦以下の亞セレン酸を 300c.c. に溶したる溶液に對し、比重 1.12 のもの約 10c.c. を加ふるを適度とす。

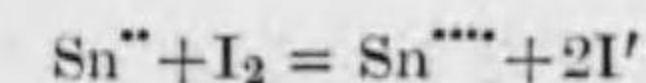
### III. テルル

テルル酸の過マンガン酸カリウムに依る滴定は、亞セレン酸と全く同様なり。

沃素滴定法 亞テルル酸を鹽酸に溶解し、之に鹽化第一錫を働かしむるときは、

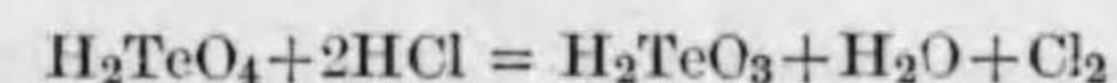


の反應に依り錫は第二錫鹽となる。依つて其過剰の第一錫を  $\frac{1}{10}N$  の沃素液にて滴定す。



此分析實驗を行ふには、亞テルル酸の鹽酸溶液を少しく温ため、之に鹽化第一錫溶液を少しく過剰に加へて冷却し、水を以て一定容に稀釋したる後暫時放置し、其上澄液の一定容積を取り出だし、沃素を以て滴定す。鹽化第一錫溶液の調製に關しては第四章硝酸の部を参照すべし。

テルル酸の定量 テルル若しテルル酸  $\text{H}_2\text{TeO}_4$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  或は其鹽として存在するときは、之に鹽酸を加へ蒸溜すれば



の反應に依り鹽素を遊離す。依つて第七八圖に示すが如き裝置を用ひて之を沃化カリウム中に吸収せしめ、遊離せられたる沃素をチオ硫酸ナトリウムにて滴定すれば、テルル酸の量を知る事を得べし。無水テルル酸は鹽酸に溶解せざるが故に、先づ之を濃厚なる苛性加里に溶かし、之に濃鹽酸を加へて蒸溜す。

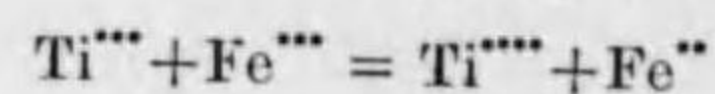
此方法は之をセレン酸にも應用するを得。

129. 第三屬の稀有元素 チタン・セリウム・トリウム・プナチン・タングステン・ウラン。

## I. チタン

チタンを過マンガン酸カリウムにて滴定する方法あれども、色色の缺點あり。鹽化第二鐵を用ふる滴定は簡單なる方法なれば次に之を述ぶべし。

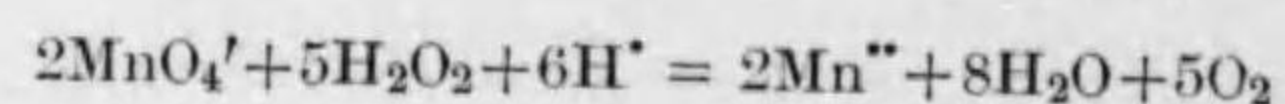
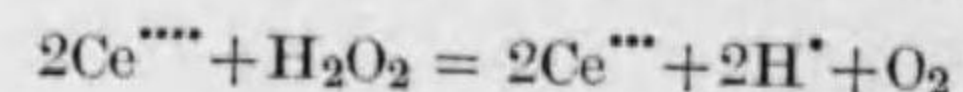
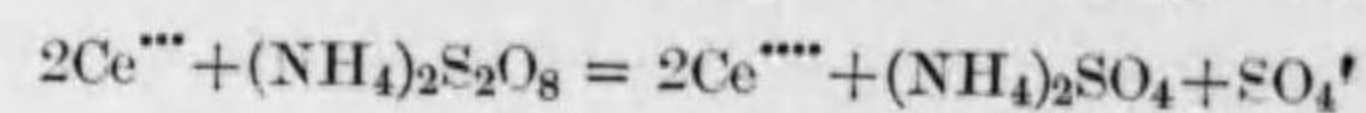
三價のチタン鹽は強力なる還元劑にして、鹽化第二鐵を第一鐵に變ず。



先づチタンをチタン酸として沈澱せしめ、之を濃鹽酸に溶解し、此溶液をピアノ線の一定量を硝酸に溶解し、次でアムモニアにて沈澱し、終りに之を鹽酸に溶して作りたる鹽化第二鐵の溶液にて滴定す、指示藥としては硫シヤンカリウム液を用ふ。此滴定はチタンと共に鐵を含む溶液に用ふるも妨なし、唯だ注意すべきは、チタンは全部三價として存在せざるべからず、故にチタン溶液は豫め亞鉛亞鉛とマグネシウムを等分に含む合金最も可なり)にて還元し置く必要あり。

## II. セリウム

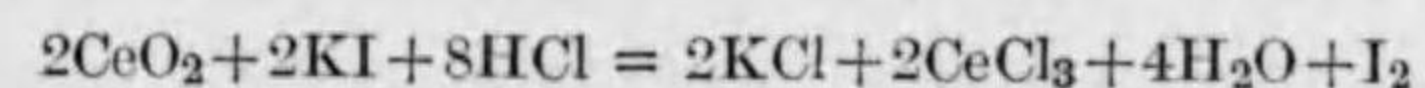
セリウムは三價として第一セリウム化合物を形づくり、四價として第二セリウム化合物となる、而して普通に存在するものは第一セリウム化合物なり。第一セリウム鹽を過硫酸アムモニウムにて酸化し第二セリウム鹽とし、この第二セリウム鹽に強さの知られたる過酸化水素を働かしめて第一セリウム鹽に還元し、過剰として残留する過酸化水素を過マンガン酸カリウムにて滴定すれば、セリウムの定量を行ふを得べし。



此反應を用ひて次の如く分析を行ふべし。先づ第一セリウム鹽の試料を成るべく少量の稀硫酸にて酸性にし、セリウムの約 0.3 瓦に對し 1.5 瓦の過硫酸アムモニウムを加へ一二分間煮

沸す、若し此時鹽基性第二セリウム鹽沈澱し來らば、稀硫酸を加へて之を溶解し、40°—60°に冷却して再び 0.7 瓦の過硫酸アムモニウムを加へ、一二分間煮沸し、再度 40°—60°に冷却して 0.7 瓦の過硫酸アムモニウムを加へ、15 分間煮沸し、過剰の過硫酸を全く分解せしむ。斯くて第一セリウムは第二セリウム鹽となり黄色を呈す。冷却後、之に強さ既知の過酸化水素を滴加し、黄色全く脱色せる時、過マンガン酸カリウムの標準液を以て過酸化水素の過剰を滴定す、過酸化水素は豫め過マンガン酸カリウムにて滴定し置くべし。此滴定に於て注意すべきは、溶液中に加ふる硫酸の量にして、若し酸性餘りに大なるときは、過硫酸より過酸化水素を生じ、其ため第二セリウム鹽は逆に第一セリウム鹽となる。

沃素滴定法 二酸化セリウムを沃化カリウム及び濃鹽酸と混じ、第七十八圖の如き装置を用ひて蒸溜するときは、



の反應に依り沃素を遊離す、之を沃化カリウム中に吸収せしめてチオ硫酸ナトリウムにて滴定す。此滴定はランタン等の他の金屬と混ぜる試料にも用ふべし。

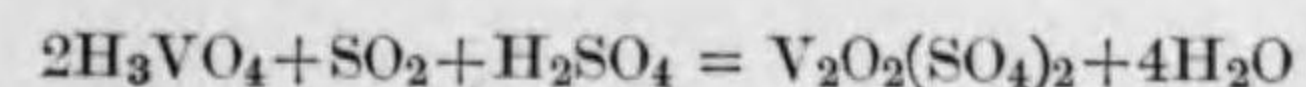
## III. トリウム

適當なる容量分析法なし。

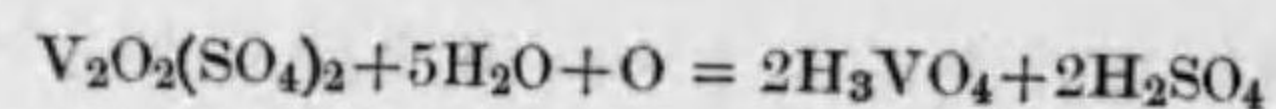
## IV. ヴナヂン

ヴナヂンの定量は容量分析に依るを最も便なりとす。

(a) 酸化滴定法 ヴナヂル鹽の硫酸酸性溶液を熱しつつ二酸化硫黄を通ずるときは、

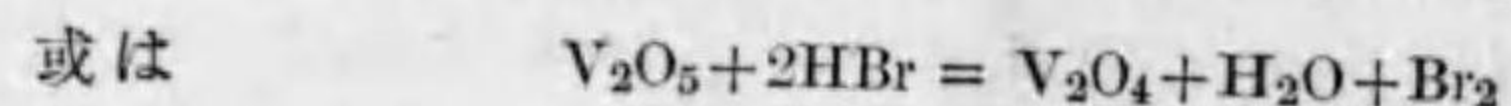
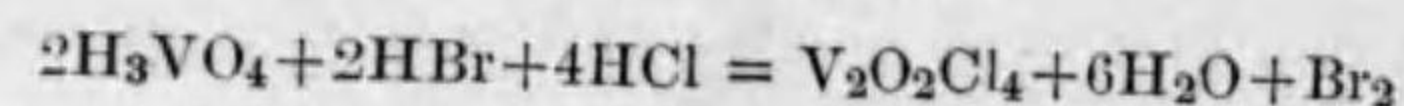


の反應に依り硫酸ヴナヂルを生ず。此溶液を煮沸し、炭酸瓦斯を通じて過剰の二酸化硫黄を驅除し、其温たかき溶液に  $\frac{1}{10}$ N の過マンガン酸カリウムを滴加し滴定す。



バナチン二原子に對し酸素一原子即ち過マンガン酸カリウム五分の二分子を要す。

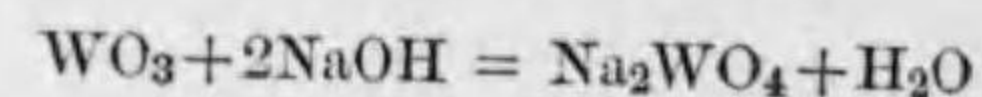
(b) 沃素滴定法 バナチン酸は臭化水素に依り定量的に還元せられてバナチル化合物となる。



此反應を利用しバナチン鹽に五倍量の臭化カリウムと濃鹽酸の過剰とを加へ、第七十八圖の如き装置を用ひ發生し來たる臭素を沃化カリウム中に吸収せしめ、遊離せられたる沃素をチオ硫酸ナトリウムにて滴定す。

#### V. タングステン(フルフラム)

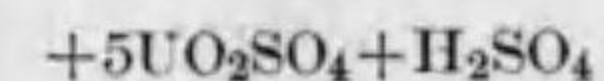
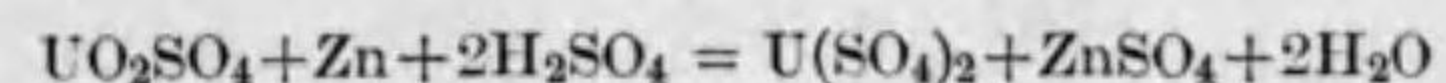
タングステン鑛或は其合金類を分解してタングステン酸となすとき、其タングステン酸の屢、珪酸錫酸を伴ふ事は既に之を述べたり、此錫酸珪酸を取り去るには稍、面倒なる操作を要すれども、苛性曹達の規定液を以て滴定定量すれば、簡単に分析の目的を達するを得。先づタングステン酸を5-10%の鹽酸にて能く洗滌し、次で10%の硝酸カリウムにて洗滌し全く鹽酸を去りたる後、濾紙と共に沈澱をビーカーに移し、水を加へて攪拌し、フェノルфтаレインを指示薬として、 $\frac{1}{5}N$ の苛性曹達にて滴定す。タングステン酸を全部溶解する爲に稍、過剰の苛性曹達を要するを以て、其過剰は $\frac{1}{5}N$ の鹽酸を以て逆滴定すべし。タングステン酸と苛性曹達との反應は次の如し。



#### VI. ウラン

ウラニル鹽は硫酸溶液に於て亞鉛の爲に還元せられ、第一ウラン鹽となり、黄色より綠色に變ず。此第一ウラン鹽に過マ

ンガン酸カリウムを働かしむるときは、再びウラニル鹽に酸化せらる。



此反應に使用する鹽としては硫酸鹽を取り、硫酸溶液に於て滴定を行ふべし。若し鹽酸溶液を用ふるときは、亞鉛に依る還元は第一ウラン鹽に止まらずして三鹽化ウラン  $UCl_3$  を生ず。亞鉛を以てウラニル鹽を還元するには、大凡そ30分間程加熱すれば充分なり。

## 第四編 瓦斯分析

### 第一章

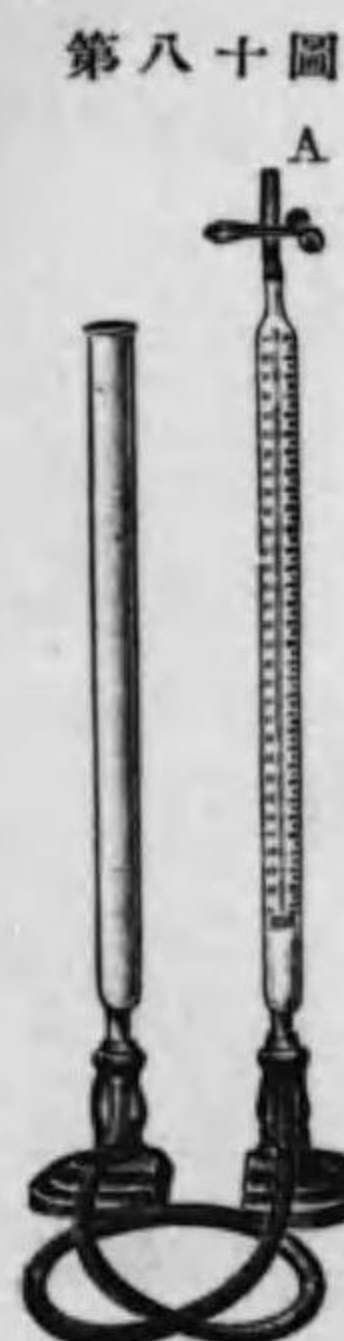
#### 主なる氣體の瓦斯分析

130. 瓦斯分析總論 氣體を分析して其組成を決定するには、重量或は容量分析と全く異なりたる特別の装置を用ひて分析するを便とする場合多し。勿論、或る種の氣體は、他の物質と同様に重量或は容量分析法に依り簡便に定量せられざるに非ずと雖、氣體の種類に依りては頗る煩雜なる操作を要し、短時間に之を定量する事容易ならざるものあり、是れ即ち特種の分析法の使用せらるる所以なり。瓦斯分析 (Gas analysis)<sup>(1)</sup> は試料なる氣體の一定容積を取り、之を他の物質に働かしめ、其中の或る一成分を化合或は吸収に依り除去し、由つて以て生ずる容積の減少より、氣體の容量を知るの方法に就て論述するものなり。

氣體の容積を測るにヘンベル氏 (Hempel) 瓦斯ビュレット(第八十圖)を使用す。刻度せられたる管は、其底部に於て厚き壁を有するゴム管を以て、刻度管と殆ど同一の高さを有する硝子管に連結せらる、此硝子管に水銀又は水を入れ置きて、刻度管内に於ける氣體の容積を任意に加減するに使用す。即ちAの部分

(1) Gas-analyse.

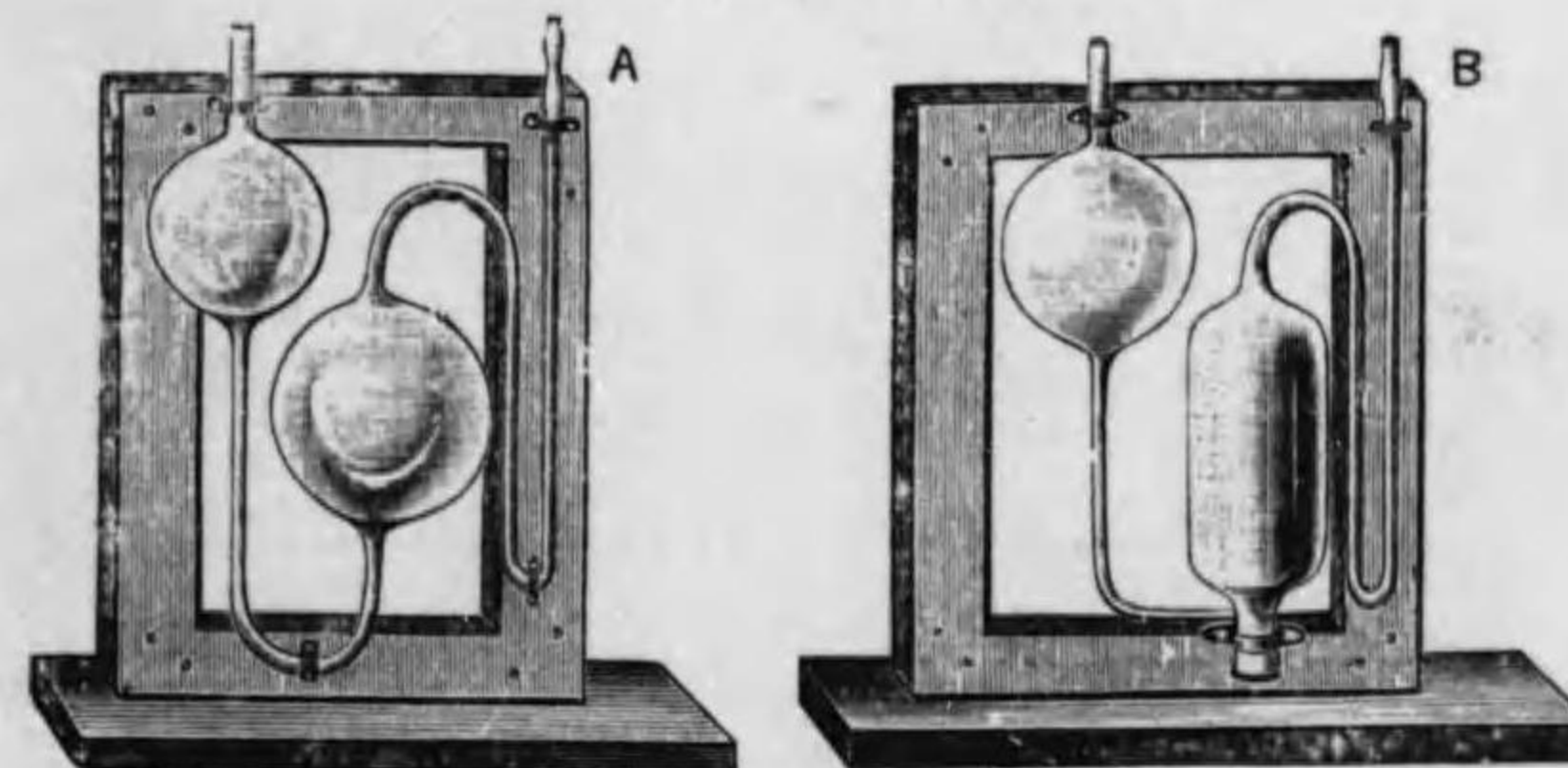
に於ける挟み止を開きて水準管を靜に高く保持すれば、水銀又は水は次第に刻度管に流入す。刻度管全部水銀又は水を以て滿されたる時、挟み止を閉ざし、Aの部に於けるゴム管を分析せんと欲する氣體の容器に連らね、水準管を高く保ちつつ、Aの挟み止を開き、徐々に水準管の位置を低くするとき、氣體は刻度管内に移るべし。次で挟み止を閉ざし、氣體容器との連絡を絶ち、刻度管と水準管との液の水平を同一にし、刻度管中に於ける氣體の容積即ち試料瓦斯の容積を検す。



試料瓦斯を分析するには、之を吸収ビベットに導びき、其成分の或るものを吸収せしむるか、或は之を爆發ビベットに送り、化合せしむるか等の方法を探るものにして、吸収後或は爆發後残留する氣體は、再び之を瓦斯ビュレットにて其容積を検し、吸収せられ或は化合したる氣體の容積を知るなり。

吸収ビベットには色々の種類あれども、第八十一圖 (A) (B) の如きは其最も簡單なるものなり。(A) は液體の吸収剤を用ふ

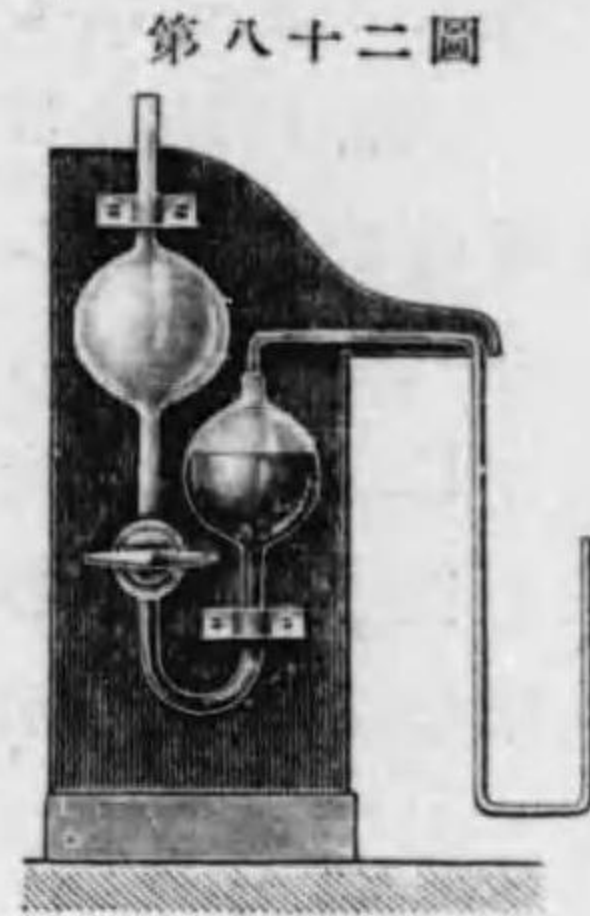
第八十一圖



る器にして、(B) は固體の吸収剤用なり。爆發ビベットも略同様の形を有し、電流を通じて赤熱すべき白金線、又は電氣の火花



を生ずべき二個の白金極を備へたる點を異なれりとす。第八十二圖は其簡單なるものなり。



第八十二圖

瓦斯分析に於て屢、遭遇する困難は、試料瓦斯の採集法なりとす。例へば空氣の分析に於ても、採集せる氣體を其附近に於て分析し得る場合の如きは、何等の問題をも惹起せずと雖、鑛内に於ける瓦斯を分析せんが爲に、之を遠隔の地に輸送するの必要ある等の場合に於ては、一之を吸氣器に捕集する事不可能なり。第八十三圖の如く、

兩端に *a*, *b* の毛管を備へたる硝子管は實用上賞用すべき捕集器なり、任意の場所に於て瓦斯を之に満てたる後、兩端の毛管部を熔封すれば、久しく之を保存するを得ると同時に、亦遠く之を輸送するにも適す。兩端の毛管に代ゆるに活栓を以てするも可なれども、久しく放置するときは、瓦斯漏洩するの恐あり。

第八十三圖

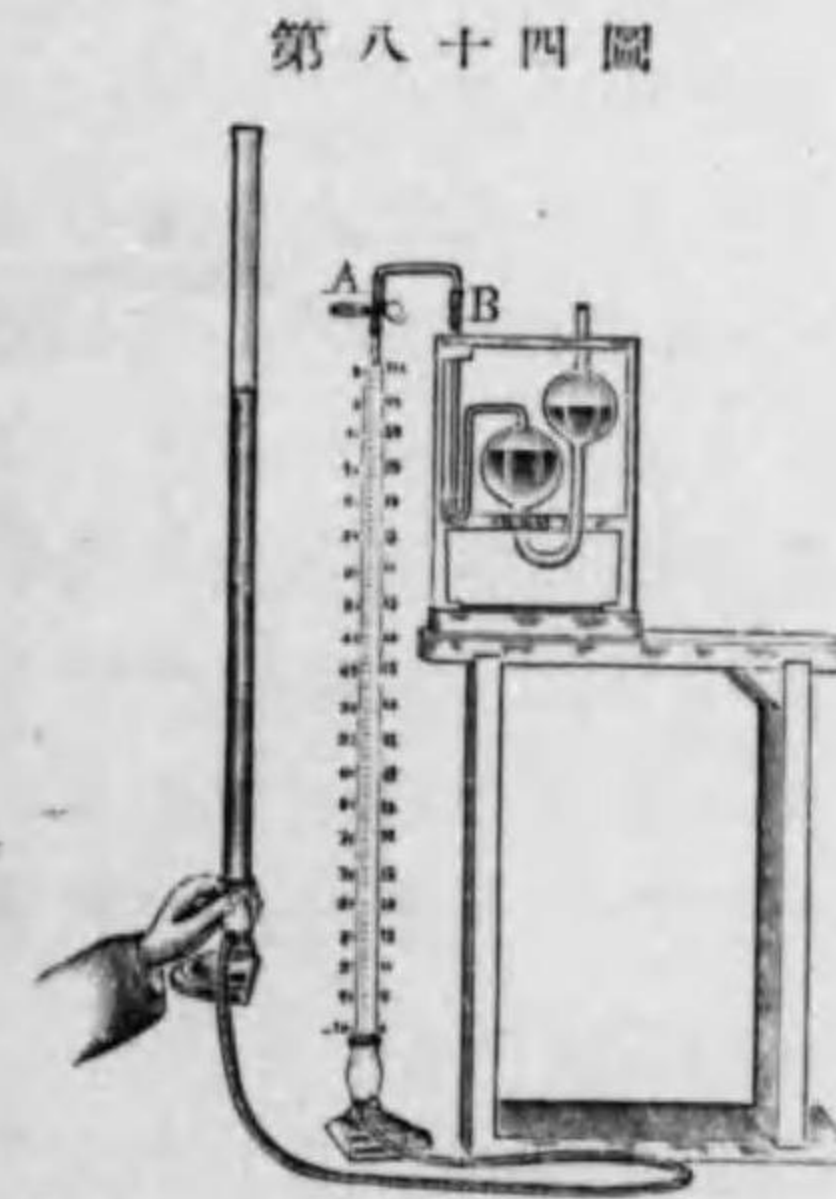


**131. 酸素の瓦斯分析** 酸素は吸収法又は燃焼法の何れかに依り定量せらる。

(a) **吸収法** 酸素若し他の可燃性氣體と混ずるときは、是非とも吸収法に依り之を測らざるべからず。吸収劑としては焦性没食子酸のアルカリ性溶液、磷・アムモニア及び炭酸アムモニウムを含む溶液中に浸されたる金屬銅、或は鹽化第一クロム等を使用す。焦性没食子酸液は其5瓦を15c.c.の水に溶解したる溶液に、水酸化カリウムの60%溶液200瓦を混和して製す、頗る強力なる酸素吸収劑にして、吸収に伴ふ炭酸瓦斯の發生は、實驗の結果を不正確ならしむる程甚しからず、唯注意すべきは、低

温に於て吸収力微弱なれば、15°以下の温度に於ては之を使用せざるを可とす。磷は其棒状のものを第七十九圖(B)の吸収ピペットに入れ、之を水に浸し置き、分析せんとする氣體の一定容を之に導き水を置換せしむ。氣體は直接磷に接觸し、其酸素を失ふべし。注意すべきは若し酸素の含量大なる試料瓦斯を磷に働かしむる時は、反應餘り旺盛に過ぎ爆發を起す事あり。故に此の如き試料は窒素を以て稀釋し分析に供するを可とす。炭酸アムモニウム中に於ける銅を吸収劑として使用するには、銅片又は銅網を第八十一圖の吸収ピペットに入れ、之を炭酸アムモニウムの飽和溶液と比重0.93のアムモニアとの等分に混合

せられたる溶液に浸し置くべし、斯かる溶液は其24倍容の酸素を吸収し得るものなり。硫化水素を混ずる酸素を定量するには、鹽化第一クロムを用ふ。鹽化第一クロムを作るには、クロム酸を濃鹽酸と熱して製したる鹽化第二クロムを亞鉛にて還元し、之に醋酸ナトリウムの飽和溶液を働かしめて、醋酸クロムを沈澱せしむ。而して酸素を吸収せしむる必要ある毎に、之に鹽酸を加ふる



第八十四圖

なり。以上記するが如き吸収劑を用ひて行ふ分析操作の概略を述ぶべし。

先づ試料瓦斯の一定容を瓦斯ビュレットに取りて容積を読み、次にU字形の毛管を吸収ピペットの毛管部に連結し、ピペットの他の一端に附したる長きゴム管を通じて空氣を吹き入れ、器内の液體が連結せる毛管の中央部に達するに至らしめ、夫れと同

時に毛管の一端を瓦斯ビュレットに連結する事、第八十四圖の如くならしむ。斯くて連結點に於ける挟み止を開き、靜かに水準管を高めてビュレットの氣體をピペットに送入す。ビュレット内に於ける水(時として水銀)がピペットの毛管部を経て吸収球に達すると共に挟み止を閉ざし、水準管を舊位に復し、Aに於ける連結を絶つ。然るときは、試料瓦斯はピペット内に在りて右方に於ける吸収液と左方に於ける毛管部の水銀又は水とに依り外氣と遮斷せられ、漸次吸収液中に吸収せらる。若し吸収を促進する爲にピペットを振盪する必要がある場合に於ては、Bの部分にも挟み止を附し、Aの部分に於ける連結を絶ちたる後、ピペットの架臺を左右の手に保持して之を前後に振動せしむ。吸収終了るときAの部を舊の如く連結し、水準管を斜にして管内に於ける液の水準を低くし、夫れと共に靜かにAの挟み止を開らく時は、ピペット内の氣體は刻度管に復すべし。ピペット内の液毛管部を経て連結毛管の中央部に至りたる時、Aの挟み止を閉ざし、水準管と刻度管との液を同位に置き氣體の容積を読み、尙ほ一回同一操作を反覆して吸収を完たからしむ。酸素を磷にて吸収するが如く、吸収劑固體なるときは、其氣體の接觸面大にして、別に之を振盪する等の必要なし、従つて一Aの部に於ける連結を取り離すを要せず。

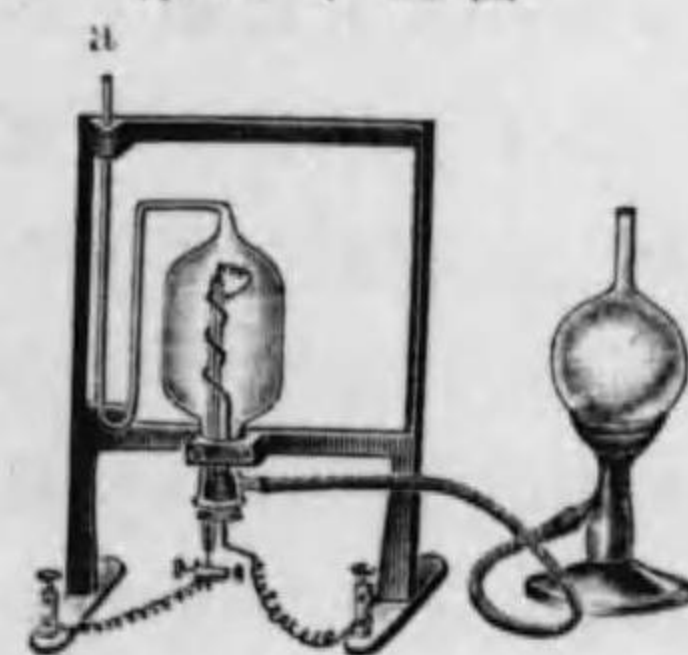
(b) 燃燒法 酸素を水素と混合し爆發ピペットに入れ、電氣の火花を通じ爆發せしむるときは、酸素は水素と化合し水となるが故に、氣體の容積は減少す、其減少せる容積の三分の一は酸素の容積なり。

132. 水素の瓦斯分析 水素は之を酸素又は空氣と混合して爆發ピペットにて爆發化合せしめ、其爲に生ずる容積の減少を觀測して定量す、減少せる容積の三分の二は水素の容積なり。水素に酸素又は空氣を加ふる時、酸素の容積は水素の容積の三

倍より大ならざるを要す。酸素と水素とを化合せしむるには、ピペットに備へられたる白金極に電氣火花を通ずる代りに、赤熱せられたる白金線を用ふるも可なり。第八十五圖は此目的を以て作られたるピペットにして、ピペット内には二本の太き鐵線を挿入し、其尖端は $\frac{1}{4}$ 種許の直徑を有する螺線狀の白金を以て連結せらる。ピペットに水銀を満すには

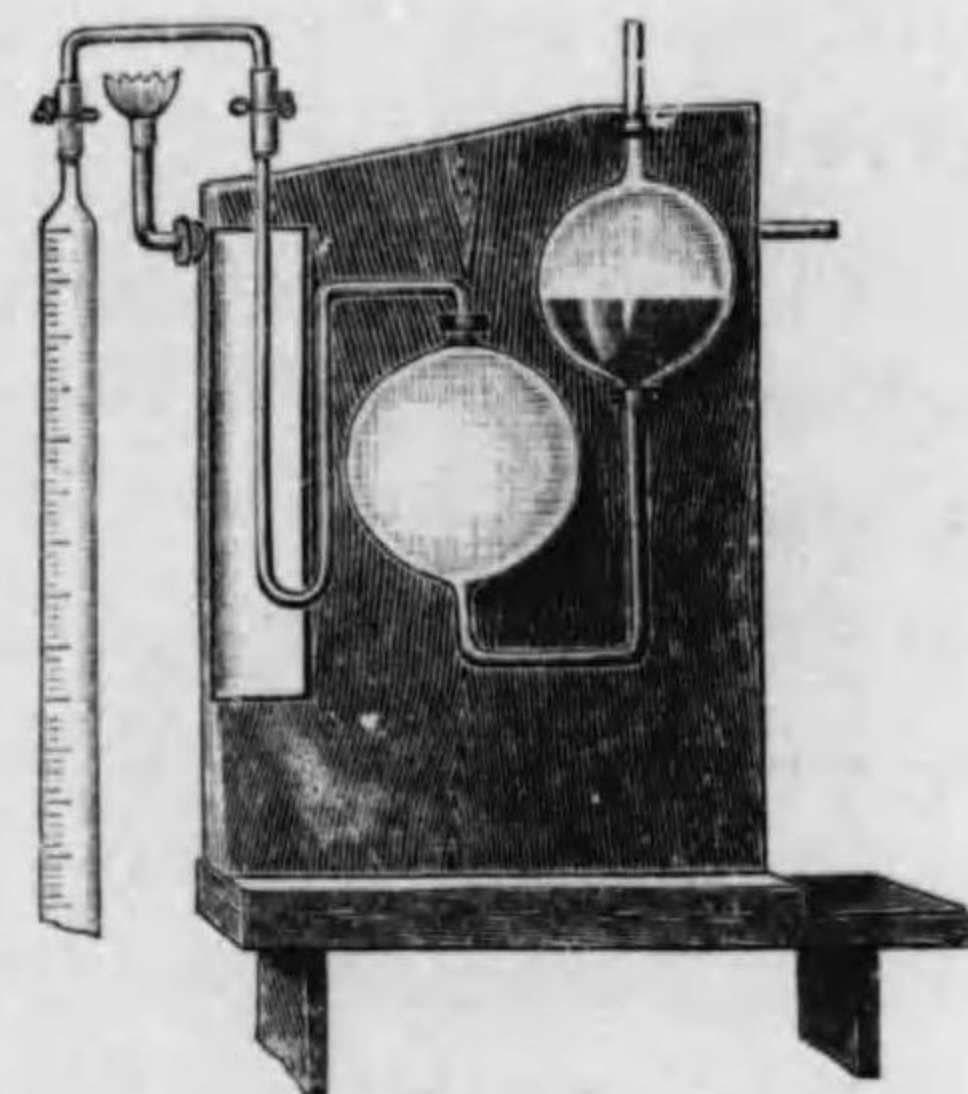
右方の水銀球を高く保持して、左方の毛管部迄水銀を以て充てたる後aを閉ざし、水銀球の上部に在る口をポンプに連らね空氣を引くときは、鐵線の周圍にある硝子管中の空氣はピペットの上方に遷るが故に、毛管を通じて之を驅除す。燃燒せしむるには、試料瓦斯の空氣と混合したるものを赤熱せる白金上に送るも可なれども、時として爆發を伴ふことあり、又窒素の酸化に依り容積の變化不精確となるの恐あり、故に先づ瓦斯をピペットに満たし、白金を赤熱して之に一定容(水素を全部燃燒するに足る)の空氣を徐徐に送入し化合せしむる方可なり。赤熱せる白金線又は電氣火花を用ひて燃燒せしむれば、窒素の一部酸化する事ある外、水素以外の可燃體例へば沼氣の如きも亦燃燒するが故に、此の如き可燃體を混する水素は之を定量するに由なし、斯かる場合に於ては、パラヂウムの接觸作用に依り化合せしむ。即ち第八十六圖の如く瓦斯ビュレットとピペットを少

第八十五圖



第八十六圖の如く瓦斯ビュレットとピペットを少

第八十六圖



量のパラジウム石綿を含む毛管にて連結し、之を少しく温ためつつ水素空気(酸素を用ふるときは爆発を生ず)の混合氣を通ずるなり。沼氣は燃焼せざるを以て此方法を分別燃焼(Fractional combustion)<sup>(1)</sup>と云ふ。

水素は又吸収法に依りて定量せらる、吸収劑としては少量の酸化第一パラジウムを混ぜるパラジウム黒を使用す。酸化パラジウム先づ水素を酸化し、水を生ずると共に熱を發生し、パラジウム黒の温度を上昇せしむ。パラジウムは100°に於て最も能く水素を吸蔵するの性質あるが故に、混合氣中にある水素は全くパラジウム中に吸収せらるるに至るなり。第八十七圖の如きパラジウム管を瓦斯ビュレットと水を滿てたる瓦斯ビベットとの中間に繼なき、混合氣體の試料瓦斯をして數回此管中を

第八十七圖



通過せしむ。實驗後パラジウム管に空氣を通ずる時は、吸蔵せられたる水素は驅除せらるるが故に、再び之を使用するを得。此方法に依り水素を沼氣

及び窒素との混合物、エチレン及び窒素との混合物中より正しく分離する事を得るなり。

**133. 窒素の瓦斯分析** 窒素は之を吸収法又は燃焼法に依り定量すべき方法なし、故に之と混合せる他の氣體を吸収法又は燃焼法に依りて除きたる残留氣體の容量を測り、定量するを普通とす。

空氣中に於けるアルゴン・ヘリウム等の氣體と窒素とを分離するには細粉狀のマグネシウム一部、新たに焼かれたる生石灰五部、及び金屬ナトリウムの0.25部より成る混合物を赤熱して、

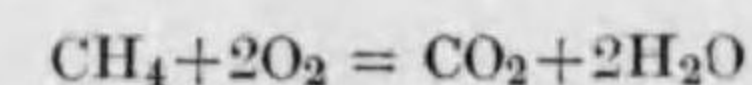
1. Fraktionierte Verbrennung.

之に混合氣を通ずるを可とす。然るときは窒素のみ吸収せられて、アルゴン等の氣體混合物を分離するを得べし。

### 134. 炭化水素の瓦斯分析

#### I. メタン

メタンは燃焼法に依り定量せらる、反應は

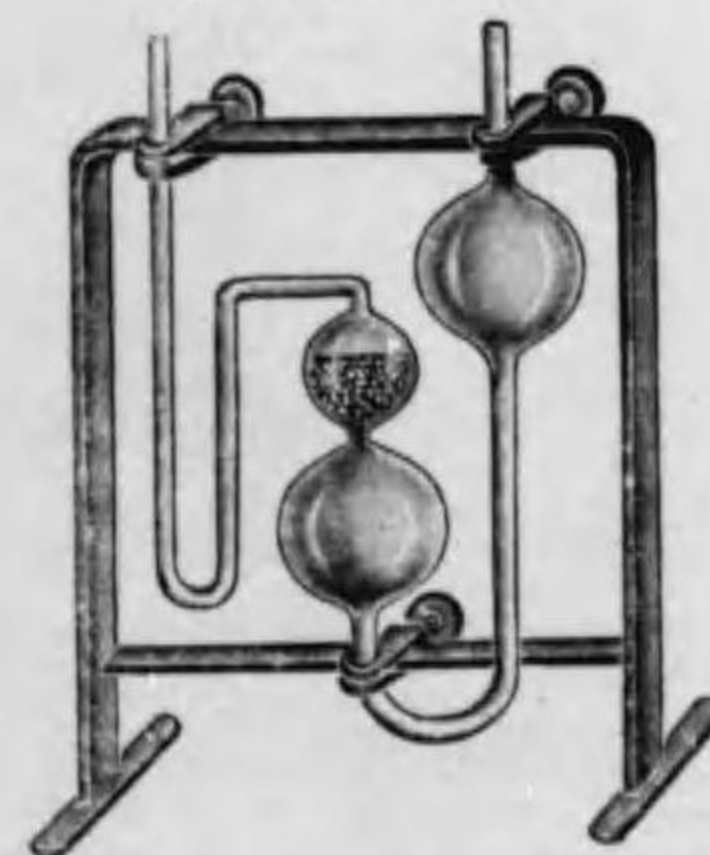


の如く起るが故に、メタン1容積と酸素2容積より無水炭酸瓦斯の1容積を生ず、即ち氣體の容積は3容積より1容積に收縮す、換言すれば收縮する容積は2にしてメタンの容積の二倍に當る。故にメタンを含む氣體に酸素を加へて其全容積を測り、次で第八十二圖又は第八十五圖の如きビベットにて燃焼せしめ、爲に生ずる容積の收縮を觀測せば、メタンの量を知るを得べし。若しメタンと共に水素其他の可燃氣體混合せるときは、此方法の用ふべからざるは勿論なり。

#### II. エチレン

エチレンは吸収法に依り定量するを可とす、吸収劑としては

第八十八圖



發煙硫酸を使用するを最も精確とす。ビベットとしては第八十八圖の如きものを用ふ。小なる球中には硝子玉を滿たし、瓦斯と硫酸との接觸面を大ならしむ。吸収は迅速に進行するが故に、唯一回氣體をビベットに導けば完全に吸収せらる、アセチレン・ベンゼンの如き炭化水素も亦發煙硫酸に依り吸収せらるるが故に、此等の混合氣中に

あるエチレンは、此方法に依り測るべからず。

エチレンに對する吸収劑として臭素を用ふる事あり、即ち第八十八圖のビベットに數 c.c. の臭素と水とを滿たし使用す。

## III. アセチレン

アセチレンを鹽化第一銅のアムモニア溶液に通ずるときは、アセチレン銅なる赤色の沈澱を生ず。



依つて之を濾過し、アムモニア水にて洗滌し、之を直ちに鹽酸に溶解し、其溶液より銅を水酸化物として沈澱し、重量分析法に依り酸化銅として秤量し、更に其銅の量よりアセチレンを計算す。

アセチレンも酸素と爆發化合すれども、他の燃焼氣體と共にあるを普通とするが故に、燃焼法は其分析に用ひらるる事少なし。

## IV. ベンゼン

ベンゼンは臭素水又は發煙硫酸を吸収劑として吸収法に依り定量せらる。ベンゼンは水又は鹽類の水溶液に依り著しく吸収せらるるの性あるが故に、ベンゼンを混ぜる瓦斯試料を分析するに際し、此點を充分注意するの必要あり、例へばベンゼン及び無水炭酸瓦斯を含める氣體を分析するに當り、苛性加里溶液を用ひて先づ無水炭酸を吸収せしむれば、ベンゼンも亦吸収せられ精確なる結果を與へず、故に斯かる場合に於ては、ベンゼンを以て飽和せられたる苛性加里液を使用せざるべからず。

## 135. 酸化炭素の瓦斯分析

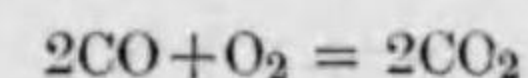
## I. 二酸化炭素

二酸化炭素は吸収法に依り定量せらる、吸収劑としては普通苛性加里の 33% 溶液を使用す。若し二酸化炭素の量微量なるときは、重土水に吸収せしめ、蓚酸を以て過剰の水酸化バリウムを滴定して之を定量す。空氣中に於ける炭酸の如きも、重土水を用ひて定量するを常とす。

## II. 酸化炭素

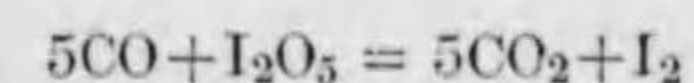
酸化炭素は燃焼法又は吸収法に依り定量せらる。

(a) 燃焼法 酸化炭素を適量の空氣と混合し、第八十二圖の如き爆發ピペットに於て電氣の火花を通ずるときは、



の反應に依り二酸化炭素に變ずるが故に、初め存在したる酸化炭素の容積の二分の一收縮す、即ち爆發の結果生じたる收縮容積を測れば、酸化炭素の容積は其二倍なるを知るべし。此方法は勿論酸化炭素以外に可燃性の氣體混合するものに就ては用ふべからざるのみならず、若し酸化炭素の量が混合氣中にある他の不燃瓦斯に比し頗る少量なるときは、電氣の火花を通ずるも燃焼せず。水素の瓦斯分析に就て述べたる如く、パラヂウムを使用して分別燃焼をなさしむるときは、酸化炭素は易しく燃焼して二酸化炭素に變ず。而して酸化炭素と共に此方法に依り燃焼せらるるものは水素にして、メタンの如きは燃焼せざるに依り、此等氣體との混合物を分析するに應用するを得べし。

酸化炭素・水素・メタンの混合物(炭酸エチレン・アセチレン・水蒸氣等を除きたるものなるべし)を沃素酸の加熱(約 180°)に依り製せられたる五酸化沃素の 160°に熱せられたるものに通ずるときは、



の反應に依り沃素を遊離す、依つて燃焼後氣體を沃化カリウム液中に通じて沃素を捕集し、之をチオ硫酸ナトリウムにて滴定し酸化炭素を定量す。

(b) 吸収法 吸収劑としては鹽化第一銅の鹽酸溶液又はアムモニア溶液を使用す。

鹽酸溶液を製するには硫酸銅  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  25 瓦と鹽化ナトリウム 12 瓦とを 50c.c. の水に加へ、加熱して之を溶解せしめ、次に此溶液に濃鹽酸 100 瓦と銅片 13 瓦とを加へ、脱色する迄煮沸す。

アムモニア溶液を製するには、酸化銅 20.6 瓦を 300c.c. の濃鹽

酸に溶解し、之に銅片又は銅網を加へて脱色する迄放置す。無色となりたる液は之を4立許の水中に注ぐときは、鹽化第一銅を沈澱す。依つて其上液を傾瀉し、沈澱を300c.c.の水と共に一個のフラスコに入れ、僅に青色を呈する迄之にアムモニア瓦斯を通じ400c.c.に稀釋す。

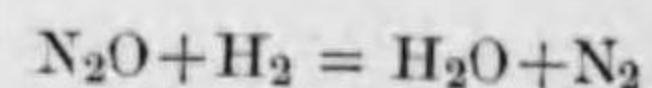
此吸收劑の爲にアセチレン・エチレン等の不飽和炭化水素も亦吸收せらるるを以て、若し此等の氣體を混ずる場合に於ては、發煙硫酸又は臭素水にて之を除き置くを要する事勿論なり。

極めて微量の酸化炭素を検出するには、其血赤素との化合物の吸収スペクトルを検するにあり。先づ水を滿てたる100c.c.許のフラスコを酸化炭素の有無を検せんと欲する室に於て空虚にし、之に極めて僅に赤色を示す程に稀釋せられたる血液2-3c.c.を加へて能く振盪す。空氣若し酸化炭素を含むときは、液は赤色を加ふ。この赤色を加へたる液のスペクトルを検すれば、普通の血液と略、同じき吸収帯を示せども、之に硫化アムモニウムを數滴を加ふれば、血液の示す吸収スペクトル帯は消滅するに反し、酸化炭素に働きたる血液の示す吸収帯は、依然として其位置を變更せず。

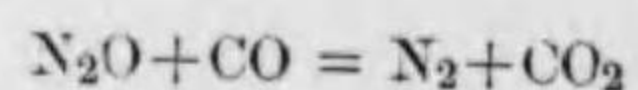
### 136. 酸化窒素の瓦斯分析

#### I. 亞酸化窒素

亞酸化窒素は燃焼法を用ひて定量す。即ち之に水素を混じて爆發せしむるときは、



の反應を生じ、初め存在したる亞酸化窒素の容積と同一容積を縮少す。水素の代りに酸化炭素を混じ爆發せしむれば、

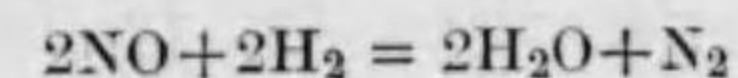


の反應に依り容積の收縮を來さざれども、其果成物たる炭酸瓦斯を吸收法にて測定すれば、炭酸瓦斯の容積は酸化窒素の容積

と同一なるが故に、定量の目的を達する事を得。

#### II. 酸化窒素

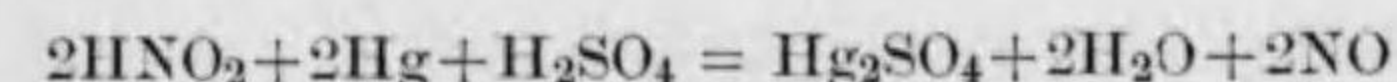
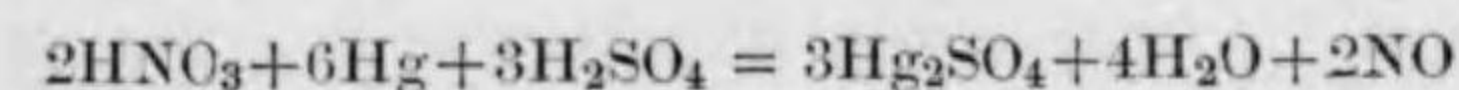
酸化窒素は之を水素と混合して徐徐に赤熱せられたる白金上に送り、白金の接觸作用に依り互に相反應せしむ。其作用は次の如し。



故に燃焼の結果、收縮したる容積の三分の二は酸化窒素の容積なり。

吸收法に依り酸化窒素を定量するには、吸收劑として硫酸第一鐵の濃厚なる溶液又は亞硫酸ナトリウムのアルカリ性溶液等を使用す。

硝酸鹽又は亞硝酸鹽の溶液を水銀及び過剰の硫酸に働かしむるときは、



の反應に依り酸化窒素を生ず、此酸化窒素の容積を測り、硝酸鹽

第八十九圖



又は亞硝酸鹽を定量す、此分析方法を行ふにはルンゲ氏 (Lunge) のニトロメーター (Nitrometer) (第八十九圖)を用ふ。即ち先づ水銀を刻度管に滿たして活栓を閉ざし、活栓の上部にある漏斗形管に試料の濃厚なる水溶液を加へたる後、活栓を開きて之を刻度管内に流入せしむ。漏斗に附着して殘留せる水溶液は、2-3c.c.の濃硫酸にて數回洗滌し、洗滌液は之を刻度管内に流入せしむ。斯くして活栓を閉ざし、刻度管を殆ど水平の位置に保持して振盪し、反應を完結せしめたる後、酸化窒素の容積を觀測す。

## 第二章

## 氣體混合物の瓦斯分析

137. 二酸化炭素・炭化水素・酸素・酸化炭素・水素及メタン等の分離定量法 石炭瓦斯・水瓦斯等の分析に於ては上に記するが如き氣體を別別に定量する必要あり、分析の順序としては、先づ酒精を吸収剤として炭化水素を吸収せしめ、第二に水酸化カリウムにて二酸化炭素を吸収せしめ、第三に磷を以て酸素を、第四に鹽化第一銅のアムモニア溶液にて酸化炭素を吸収せしむ。斯くして後に残留する氣體はメタン・水素・窒素等より成るに依り、燃焼法に依り之を分別定量す。以上の分析を行ふに用ふる酒精・水又は水酸化カリウムの水溶液等は、豫め試料瓦斯を以て飽和したるものなるべし。今此分析方法を詳述せん。先づ瓦斯ビュレットに一定容の試料瓦斯を取り、其容積を読み、之を水銀と1c.c.許の酒精とを満てたるビベットに導き、能く振盪したる後、之を再びビュレットに復し、少時振盪して酒精の蒸氣を水に溶解せしめて其容積を読み、炭化水素の量を決定す。第二にビュレットを苛性加里液を含むビベットに連結し、炭酸を吸収せしめ其量を定む。第三にはビュレットを發煙硫酸を含むビベットに連らねて重炭化水素を吸収せしめ、一度ビュレットに復したる後、直に之を苛性加里液を含むビベットに送りて硫酸蒸氣を取り去り、其容積を觀測し重炭化水素の割合を決定す。第四に瓦斯を磷を含むビベットに送りて酸素を測定し、第五には鹽化第一銅のアムモニア溶液を含むビベットに送りて酸化炭素を吸収せしむ。此終りの操作を二回繰返して酸化炭素の割合を決定す。

第六の操作として残留瓦斯の燃焼を行はざるべからず、其爲にビュレット内の水を普通の水瓦斯にて飽和せられたるものに非ざるにて置換し、其容積を読みたる後、其一部に七倍容許の空氣を混じて再び其容積(此容積100c.c.内外なるを適度とす)を読み、水銀を満てたるビベットに送りて電氣火花を通じ爆發せしめ、爲に收縮する容積を測るべし。次で其氣體を苛性加里ビベットに送りて燃焼の結果生ぜられたる二酸化炭素を吸収せしめ、二酸化炭素の容積を測るときは、メタンの容積は此二酸化炭素の容積と同一なり。メタンの容積を知るときは、燃焼の結果生じたる收縮容積より水素の容積を計算するを得るが故に、窒素以外の各瓦斯の容積は皆知らるべし。此容積と初め使用したる試料瓦斯の容積とより窒素の容積を差額として計算す。

炭化水素・二酸化炭素及び酸素を除きたる後の氣體混合物、即ち酸化炭素・メタン・水素及び窒素の混合瓦斯は、次の如く分析するも可なり。即ち之を純粹にして窒素を含まざる酸素と混合して爆發せしめ、其時に生ずる容積の收縮  $V_1$  と、生成せられたる二酸化炭素の容積  $V_2$  とを検し、次で過剰として残留せる酸素を定量して、反應に入り込みたる酸素の容積  $V_3$  を知るときは、酸化炭素・メタン等の容積は次の如く計算せらる。

$$\text{酸化炭素} = \frac{1}{3}V_1 + \frac{4}{3}V_2 - V_3$$

$$\text{メタン} = V_3 - \frac{1}{3}(V_2 + V_1)$$

$$\text{水素} = V_1 - V_3$$

138. アセチレン瓦斯の分析 アセチレン瓦斯はアセチレンの外、酸素・メタン・水素・磷化水素・硫化水素・珪化水素及び窒素等を含む。之を分析するには、先づ發煙硫酸に之を吸収せしめてアセチレンを測定し、次に焦性没食子酸のアルカリ性溶液にて酸素を吸収せしめ、終りにメタンと水素とを燃焼法に依

り決定す。磷化水素・硫化水素・珪化水素を測るには、之を燃焼して生ずる磷酸・硫酸及び珪酸を、重量分析に依り決定するを以て最も簡便とす。

エチレンと混合せるアセチレンを定量するには、之を發煙硫酸に吸収せしめて其總量を測り、次に試料瓦斯をルンゲのニトロメーター(第八十九圖)の如き器に取り、之に濃度既知の臭素酸カリウム溶液一定容を加へ、次で濃厚なる臭化カリウム液の過剰と、稀薄なる鹽酸の過剰とを加へ振盪するときは、エチレンのみ臭化物となる。依つてビュレットに沃化カリウム液を加へて沃素を遊離せしめ、之をピーカーに移してチオ硫酸ナトリウムの標準液にて滴定すれば、エチレンと化合したる臭素の量を知るべく、従つてエチレンの量を計算する事を得るなり。

**139. 酸化窒素・亞酸化窒素及び窒素の分析** 混合氣に水素を混じて其容積を測り、之を熱せられたる白金上に通じて燃焼せしめ、爲に生ずる容積の收縮  $V_1$  を觀測す。次に此殘留氣に過剰の酸素を加へて再び燃焼せしめ、水素の過剰を取り去り、爲に生ずる容積の收縮より初めの燃焼に要せられたる水素の容積  $V_2$  を知るときは、各氣體の割合は次の如く計算せらる。

$$V_{N_2O} + V_{NO} + V_{N_2} = V$$

$$V_{N_2O} + \frac{3}{2}V_{NO} = V_1$$

$$V_{N_2O} + V_{NO} = V_2$$

故に

$$V_{N_2O} = 3V_2 - 2V_1$$

$$V_{NO} = 2(V_1 - V_2)$$

$$V_{N_2} = V - V_2$$

$V_{N_2O}$ ,  $V_{NO}$ ,  $V_{N_2}$  は亞酸化窒素・酸化窒素及び窒素の容積にして、 $V$  は試料瓦斯の原容積なり。

水素と共に燃焼する代りに、之を酸化炭素と混じて燃焼せしむるも可なり、此場合に於ては燃焼の爲に生ずる收縮  $V_1$  と燃

焼の結果生ぜらるる二酸化炭素の容積  $V_2$  を測定す。

$$V_{N_2O} + V_{NO} + V_{N_2} = V$$

$$\frac{1}{2}V_{NO} = V_1$$

$$V_{N_2O} + V_{NO} = V_2$$

故に

$$V_{N_2O} = V_2 - 2V_1$$

$$V_{NO} = 2V_1$$

$$V_{N_2} = V - V_2$$

**140. 空氣の分析** 空氣を分析するには先づ其水分と炭酸瓦斯とを測り、次で酸化炭素・酸素・二酸化硫黄・窒素等を定量す。

(I) **水分** 水分を定量するには、空氣の一定容を鹽化カルシウム或は五酸化磷等に通じ、其重量の増加を見るを便とす。

(II) **二酸化炭素** 二酸化炭素は重量分析に依り定量せらるる外、種種の方法あり、第九十圖はペッターソン氏 (Pettersen) の炭酸定量器にして、之を用ふれば簡便に其分析を行ふ事を得るなり。

第九十圖



り。Aは刻度せられたる瓦斯ビュレットにして、りなる活栓を隔てて苛性加里球 B に連なり、一方には a なる活栓を隔てて測壓管に連なる。測壓管は着色せる液體の數滴を含み、其位置の移動に依り壓の變動を示すものにして、絶えず此液滴を中央にあらしむる様調節すれば、瓦斯ビュレット内の壓は測壓管の一方に連結せる C 管内の氣壓と同様なる筈なり。空氣をビュレット内に取るには、先づ水銀をビュレットに満たし、c なる活栓を開ら

くと共に水銀管 E の位置を低下す。装置は全部水中にありて溫度の變化を均一ならしむ。空氣をビュレットに取りたる後、a なる活栓を開らき、測壓器に於ける液の位置を觀液が丁度中央に來たる様ビュレット内の壓を調節したる後其容積を讀み、次に

a を閉ぢりを開きてビュレット内の空気を全部 B に送り、炭酸を吸収せしむ。吸収終りたる空気は再び之を A に復へらしめ、b を閉ぢ a を開きて再び其壓を調節したる後、容積を読むべし。

(III) 酸化炭素・酸素其他の氣體定量法は、前章に述べたる方法と同一なり。

分析化學終

## 卷 尾 附 録

第一 各種の表

第二 索引



巻尾附録(第一) 各種の表

I. 0°-39° に於ける水蒸気の張力, p (托水銀)

温度	P	温度	P	温度	P	温度	P
0.0	4.60	9.5	8.87	19.0	16.35	28.5	28.93
+0.5	4.77	10.0	9.17	19.5	16.86	29.0	29.78
1.0	4.94	10.5	9.47	20.0	17.39	29.5	30.65
1.5	5.12	11.0	9.72	20.5	17.96	30.0	31.55
2.0	5.30	11.5	10.12	21.0	18.50	30.5	32.46
2.5	5.49	12.0	10.46	21.5	19.07	31.0	33.41
3.0	5.69	12.5	10.89	22.0	19.66	31.5	34.47
3.5	5.89	13.0	11.16	22.5	20.27	32.0	35.63
4.0	6.10	13.5	11.53	23.0	20.89	32.5	36.37
4.5	6.31	14.0	11.91	23.5	21.53	33.0	37.41
5.0	6.53	14.5	12.30	24.0	22.18	33.5	38.47
5.5	6.76	15.0	12.70	24.5	22.86	34.0	39.57
6.0	7.00	15.5	13.11	25.0	23.55	34.5	40.68
6.5	7.24	16.0	13.54	25.5	24.26	35.0	41.83
7.0	7.49	16.5	13.97	26.0	24.99	36.0	44.20
7.5	7.75	17.0	14.42	26.5	25.74	37.0	46.69
8.0	8.02	17.5	14.88	27.0	26.51	38.0	49.30
8.5	8.29	18.0	15.36	27.5	27.29	39.0	52.04
9.0	8.57	18.5	15.85	28.0	28.10		

II. 0°-50° に於ける水の比重及比容 (4° 標準)

温度	比重	比容	温度	比重	比容
0	0.999871	1.000129	25	0.997120	1.002888
+1	928	072	26	0.996865	1.003144
2	969	031	27	603	408
3	991	009	28	331	682
4	1.000000	000	29	051	965
5	0.999990	010	30	0.99577	1.00425
6	970	030	31	47	55
7	933	067	32	17	86
8	886	114	33	0.99185	1.00518
9	824	176	34	52	51
10	747	253	35	18	86
11	655	345	36	0.99383	1.00621
12	549	451	37	47	57
13	430	570	38	10	94
14	299	701	39	0.99273	1.00732
15	160	841	40	35	70
16	002	999	41	0.99197	1.00809
17	0.998841	1.001160	42	58	49
18	654	348	43	18	89
19	460	542	44	0.99078	1.00929
20	259	744	45	37	71
21	047	957	46	0.98996	1.01014
22	0.997828	1.002177	47	54	57
23	601	405	48	10	1.01101
24	367	641	49	0.98865	48

III.

0°, 760 托に於ける氣體 1 立の重量 w (瓦)

氣 體	分子式	分子量	w
亞 酸 化 窒 素	N <sub>2</sub> O	44.02	1.9660
ア セ ル チ ン	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26.026	1.621
ア ル タ ン	A	39.88	1.781
エ ン タ ン	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.058	1.3567
エ ン タ ン	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28.042	1.2519
空 氣	—	—	1.2932
酸 化 炭 素	CO	28.005	1.2505
酸 化 窒 素	NO	30.01	1.3403
酸 素	O <sub>2</sub>	32.00	1.4292
酸 水 素	H <sub>2</sub>	2.016	1.09001
二 酸 化 炭 素	N <sub>2</sub>	28.02	1.2514
二 酸 化 窒 素	CO <sub>2</sub>	44.005	1.9651
二 酸 化 硫 素	NO <sub>2</sub>	46.01	2.0549
二 酸 化 硫 素	SO <sub>2</sub>	64.06	2.8615
ヘ ル ム	He	4.00	0.01787
メ タ ン	CH <sub>4</sub>	16.037	0.7159
硫 化 水 素	H <sub>2</sub> S	34.076	1.5226

IV.

アムモニア溶液の比重

比重 $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	NH <sub>3</sub> %	比重 $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	NH <sub>3</sub> %
0.996	0.91	0.922	21.12
0.992	1.84	0.918	22.39
0.998	2.80	0.916	23.03
0.984	3.80	0.914	24.08
0.980	4.80	0.912	24.33
0.976	5.80	0.910	24.99
0.972	6.80	0.908	25.65
0.968	7.82	0.906	26.31
0.964	8.84	0.904	26.98
0.960	9.91	0.902	27.65
0.956	11.03	0.900	28.33
0.952	12.17	0.898	29.01
0.950	12.74	0.896	29.69
0.946	13.88	0.894	30.37
0.942	15.04	0.892	31.05
0.938	16.22	0.890	31.75
0.936	16.82	0.888	32.50
0.932	18.03	0.886	33.25
0.928	19.25	0.884	34.10
0.926	19.87	0.882	34.95

## V.

## 水酸化ナトリウム溶液の比重

比重	NaOH%	比重	NaOH%
1.014	1.20	1.274	24.48
1.029	2.50	1.285	25.50
1.045	3.79	1.297	26.58
1.060	5.20	1.308	27.65
1.075	6.58	1.320	28.83
1.091	8.07	1.332	30.30
1.108	9.50	1.345	31.20
1.125	11.06	1.357	32.50
1.134	11.90	1.370	33.73
1.142	12.69	1.383	35.00
1.162	14.35	1.397	36.36
1.171	15.15	1.410	37.65
1.190	16.91	1.424	39.06
1.200	17.81	1.438	40.47
1.210	18.71	1.453	42.02
1.220	19.65	1.468	43.58
1.231	20.60	1.483	45.16
1.241	21.55	1.498	46.73
1.252	22.50	1.514	48.41
1.263	23.50	1.530	50.10

## VI.

## 水酸化カリウム溶液の比重 (15°)

比重	KOH%	比重	KOH%
1.007	0.9	1.308	31.8
1.022	2.6	1.320	32.7
1.037	4.5	1.332	33.7
1.052	6.4	1.345	34.9
1.067	8.2	1.357	35.9
1.083	10.1	1.370	36.9
1.100	12.0	1.383	37.8
1.108	12.9	1.397	38.9
1.125	14.8	1.410	39.9
1.142	16.5	1.424	40.9
1.162	18.6	1.438	42.1
1.180	20.5	1.453	43.4
1.200	22.4	1.468	44.6
1.220	24.2	1.483	45.8
1.231	25.1	1.498	47.1
1.252	27.0	1.514	48.3
1.263	28.0	1.530	49.3
1.274	28.9	1.546	50.6
1.285	29.8	1.563	51.9
1.297	30.7	1.580	53.2

## VII. 鹽酸の比重

比重 $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	HCl%	比重 $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	HCl%
1.025	5.15	1.125	24.78
1.030	6.15	1.130	25.75
1.035	7.15	1.135	26.70
1.040	8.16	1.140	27.66
1.045	9.16	1.1425	28.14
1.050	10.17	1.145	28.61
1.055	11.18	1.150	29.57
1.060	12.19	1.152	29.95
1.065	13.19	1.155	30.55
1.070	14.17	1.160	31.52
1.075	15.16	1.163	32.10
1.080	16.15	1.165	32.49
1.085	17.13	1.170	33.46
1.090	18.11	1.171	33.65
1.095	19.09	1.175	34.42
1.100	20.01	1.180	35.39
1.105	20.97	1.185	36.31
1.110	21.92	1.190	37.23
1.115	22.86	1.195	38.16
1.120	23.82	1.200	39.11

## VIII. 硝酸の比重

比重 $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	HNO <sub>3</sub> %	比重 $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	HNO <sub>3</sub> %
1.030	5.50	1.265	42.10
1.040	7.26	1.275	43.64
1.055	9.84	1.285	45.18
1.070	12.33	1.300	47.49
1.080	13.95	1.315	49.89
1.090	15.53	1.325	51.53
1.105	17.89	1.335	53.22
1.115	19.45	1.345	54.93
1.125	21.00	1.350	55.79
1.140	23.31	1.360	57.57
1.150	24.84	1.370	59.39
1.160	26.36	1.380	61.27
1.170	27.88	1.390	63.23
1.185	30.13	1.400	65.30
1.195	31.62	1.410	67.50
1.205	33.09	1.420	69.80
1.215	34.55	1.430	72.17
1.225	36.03	1.440	74.68
1.240	38.29	1.450	77.28
1.250	39.82	1.460	79.98

## IX. 硫酸の比重

比重 $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	比重 $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %
1.005	0.95	1.440	54.07
1.020	3.03	1.460	55.97
1.035	5.23	1.485	58.28
1.055	8.07	1.505	60.18
1.090	10.19	1.525	62.03
1.070	12.99	1.555	64.67
1.105	15.03	1.580	66.95
1.120	17.01	1.615	70.00
1.145	20.62	1.640	72.12
1.160	22.19	1.660	73.81
1.185	25.40	1.675	75.08
1.205	27.95	1.700	77.17
1.220	29.81	1.720	78.92
1.250	33.42	1.735	80.24
1.265	35.14	1.755	82.00
1.290	38.03	1.775	84.02
1.310	40.35	1.800	86.92
1.325	42.08	1.820	90.05
1.350	44.82	1.825	91.00
1.370	46.94	1.830	92.10
1.400	50.11	1.836	93.80
1.420	52.15	1.839	95.00

## X. 磷酸の比重 (15°)

比重	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> %	比重	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> %
1.0276	5	1.2186	34
1.0333	6	1.2262	35
1.0390	7	1.2338	36
1.0449	8	1.2493	38
1.0508	9	1.2651	40
1.0567	10	1.2812	42
1.0688	12	1.2976	44
1.0811	14	1.3059	45
1.0874	15	1.3143	46
1.0937	16	1.3313	48
1.1065	18	1.3486	50
1.1196	20	1.3661	52
1.1329	22	1.3840	54
1.1465	24	1.3931	55
1.1534	25	1.4022	56
1.1604	26	1.4207	58
1.1745	28	1.4395	60
1.1889	30		
1.2036	32		

欠

# 欠

## 索引

### ア

亜鉛, 重量分析 .....	278
—, 電解 .....	279
—, 反応 .....	82
—, 分離 .....	279
—, 容量分析 .....	398
亜酸化窒素 .....	440, 441
亜硝酸, 瓦斯分析 .....	441
—, 重量分析 .....	208
—, 反応 .....	124, 174
—, 容量分析 .....	418
亜硝酸カリウム, 試薬 ...	215
亜硝酸ナトリウム, 試薬 .....	216
アセチレン瓦斯分析 .....	438, 443
亜セレン酸, 容量分析 .....	422
アゾリトミン .....	353
亜砒酸, 重量分析 .....	砒素を見よ
—, 反応 .....	108
—, 標準液 .....	417
—, 容量分析 .....	砒素を見よ
アムモニア, 試薬 .....	214
—, 比色分析 .....	286
—, 比重 .....	449
アムモニウム, 重量分析 .....	285
—, 反応 .....	89
—, 分離 .....	287
—, 容量分析 .....	402
アムモニウム鐵明礬 (指示薬) .....	386
亜硫酸, 重量分析 .....	292
—, 反応 .....	94
—, 容量分析 .....	405

亜磷酸, 重量分析 .....	300
—, 反応 .....	105
アルカリ滴定法 .....	330
アルミニウム, 重量分析 .....	267
—, 反応 .....	65
—, 分離 .....	269
—, モーリン反応 .....	68
—, 容量分析 .....	391
アルミノン .....	218
アンチモニル .....	58
アンチモン, 重量分析 .....	262
—, 電解 .....	252
—, 反応 .....	58
—, 分離 .....	263
—, 容量分析 .....	390

### イ, キ

イソニトロソアセトフェノン .....	221
イトリウム, 反応 .....	202
イリヂウム, 定性 .....	197
色の變化 .....	14
陰根, 組織的定性法 .....	162
—, 分類 .....	165
インヂウム .....	202
インヂゴカルミン .....	221

### ウ

ウィル-ザレントラップ氏窒素定量法 .....	317
ウラニル .....	210
ウラン, 重量分析 .....	325
—, 反応 .....	210
—, 容量分析 .....	428

## エ, エ

鋭敏度 (反応の) .....	32
エチレン瓦斯分析 .....	437
エルドマン氏浮標 .....	334
鹽化アムモニウム, 試薬 .....	214
鹽化カルシウム, 試薬 .....	216
鹽化銀, 可溶積 .....	5
—, 溶解度 .....	39
鹽化クロミル .....	113
鹽化水銀の溶解度 .....	148
鹽化水素酸, 重量分析 .....	302
—, 反応 .....	112
鹽化水素酸, 容量分析 .....	412
鹽化錫, 試薬 .....	217
鹽化第一クロム液 .....	433
鹽化第二水銀, 試薬 .....	217
鹽化鐵, 試薬 .....	217
鹽化ナトリウム, 標準液 .....	344
鹽化鉛, 溶解度 .....	148
鹽化白金, 試薬 .....	217
鹽化バリウム, 試薬 .....	216
鹽化物電導滴定 .....	373
鹽酸, 規定液製法 .....	360
—, 試薬 .....	213
—, 電氣滴定 .....	379
—, 比重 .....	451
焰色反應 .....	137
鹽素, 元素分析 .....	320
—, 滴定 .....	413
—, 反應 .....	113
鹽素酸, 重量分析 .....	310
—, 反應 .....	127
—, 容量分析 .....	420
鹽素水, 試薬 .....	217

## オ, ヲ

黄血鹽, 試薬 .....	215
王水, 試薬 .....	213
オキシシ ン .....	89, 223
オキシキノリン屬 .....	89
オスミウム, 反應 .....	196
オルトオキシキノリン .....	223
フルフラム, 重量分析 .....	326
—, 反應 .....	209
フルフラム酸 .....	209

## カ, クア

灰吹法 .....	266
火焰 .....	138
過鹽素酸, 重量分析 .....	311
—, 反應 .....	128
—, 容量分析 .....	420
化學反應 .....	1
確認限度 (反應の) .....	32
加水分解 .....	18
瓦斯火焰 .....	138
カストルマイヤー氏銅檢出法 .....	51
瓦斯分析 .....	430
苛性曹達, 規定液製法 .....	362
—, 炭酸除去法 .....	362
カドミウム, 重量分析 .....	258
—, 電解 .....	259
—, 反應 .....	51
—, 分離 .....	259
—, 容量分析 .....	389
過マンガン酸カリウム, 規定液 .....	365
過マンガン酸カリウム, 試薬 .....	215
—, 反應 .....	363
可溶積 .....	3
カリウス氏法 .....	318

カリウム, 重量分析 .....	284
—, 反應 .....	88
—, 分離 .....	285
—, 容量分析 .....	401
加里球 .....	313
カルシウム, 重量分析 .....	279
—, 反應 .....	84
—, 分離 .....	230
—, 容量分析 .....	400
還元剤 .....	22
乾燥器 .....	229
乾式分析 .....	2
間接分析 .....	243
感度, 天秤 .....	237

## キ

氣體一立の重量 .....	449
規定液 .....	330
キノソル .....	224
逆滴定法 .....	332
稀有元素 .....	194
吸収ビベット .....	431
姜黄紙 .....	357
キールダール氏窒素定量法 .....	317
—, 微量法 .....	332
金, 灰吹法 .....	266
金, 重量分析 .....	265
—, 電解 .....	265
—, 反應 .....	64
—, 分離 .....	265
金鑛の分析 .....	266
金屬試料處理法 .....	145
金屬定性表 .....	179
銀, 重量分析 .....	249
—, 電解 .....	250
—, 反應 .....	38

銀, 分離 .....	250
—, 容量分析 .....	385

## ク

空氣, 瓦斯分析 .....	445
空氣浴 .....	229
枸橼酸, 反應 .....	100
—, 容量分析 .....	409
グーチ坩堝 .....	231
クッペロン .....	219
苦土混液 .....	218
ガラスフィルター .....	231
クルクミン .....	355
クロム, 重量分析 .....	271
—, 反應 .....	68
—, 微量反應 .....	70
—, 分離 .....	271
—, 容量分析 .....	392
クロム酸, 重量分析 .....	クロムを見よ
—, 反應 .....	110
—, 容量分析 .....	クロムを見よ
クロム酸カリウム, 試薬 .....	215
クロム明礬, 試薬 .....	217

## ケ

珪酸, 反應 .....	128
珪酸鹽の分解法 .....	143
傾湯法 .....	29
珪弗化水素酸, 重量分析 .....	291
—, 反應 .....	93
—, 容量分析 .....	404
元素分析 .....	312
—, 微量法 .....	321
檢度, ビベット .....	359
—, ビュレット .....	340
—, フラスコ .....	335

検度, 分銅	240	酸, 滴定法	330
検度管	340	酸化還元	20
<b>コ</b>			
鏡衣	133	酸化還元滴定法	330, 365
合金の処理法	145	酸化剤	20
刻度量量, 天秤	238	酸化炭素瓦斯分析	438
刻度フラスコ	332	酸化窒素瓦斯分析	441, 444
—, 誤差の限度	342	酸化物の分解法	144
コチニール	355	酸性亜硫酸ナトリウム, 試薬	216
琥珀酸, 基準體	361	酸素, 瓦斯分析	432
コバルト, 重量分析	276	—, 元素分析	320
—, 反応	79	酸滴定法	330
—, 分離	277	<b>シ</b>	
—, 容量分析	398	次亜鹽素酸, 鹽素との區別	172
混合瓦斯分析	442	次亜鹽素酸, 重量分析	305
コンゴ紙	356	—, 反応	121
混合指示薬	355	—, 容量分析	416
<b>サ</b>			
錯鹽と溶解	19	紫外線スペクトル	34
錯鹽の錯度	25	試験紙	356
醋酸, 試薬	214	指示薬	346
—, 重量分析	308	—, 變色區間	348
—, 電氣滴定	379	—, 水素イオンとの關係	349
—, 反応	125	四醋酸カリウム	360
—, 比重	453	磁製三角	232
—, 容量分析	418	濕式分析	2
醋酸ウラニル標準液	390, 410	シッフ氏ニトロメター	316
醋酸ナトリウム, 試薬	216	灼熱試験	132
醋酸鉛, 試薬	217	シアン化カリウム, 試薬	215
錯シアン化カドミウム	26, 28	シアン化水素酸, 重量分析	305
錯シアン化銅	25, 28	—, 反応	120
錯シアン化物分解法	144	—, 容量分析	415
錯シアン化マンガン	26	シアン酸, 重量分析	308
酸, 定性表	187	—, 反応	126
		—, 容量分析	419
		臭化水素酸, 重量分析	303
		—, 電導滴定	373

臭化水素酸, 反応	114	水素瓦斯分析	434
—, 容量分析	413	水素元素分析	312
醋酸, 基準體	360	水素電極	377
醋酸, 重量分析	294	水素露數	345
—, 反応	97	錫, 重量分析	263
—, 容量分析	407	—, 電解	264
醋酸アムモニウム, 試薬	215	—, 反応	61
醋酸カリウム, 基準體	360	—, 分離	264
醋酸ナトリウム, 基準體	359	—, 容量分析	391
酒石酸, 試薬	214	錫石の分解法	142
—, 分應	99	ストロンチウム, 重量分析	280
—, 容量分析	408	—, 反応	85
臭素, 元素分析	320	—, 分離	281
—, 反応	115	—, 容量分析	400
臭素酸, 重量分析	306	スペクトグラフ	35
—, 反応	122	スペクトル分析	33
—, 容量分析	417	スルファニル酸	224
臭素酸銀の可溶積	4	<b>セ</b>	
臭素水	218	青酸	120
蒸氣浴	229	硝酸銀, 規定液	343
蒸發	232	—, 試薬	217
試料, 處理法	139, 164, 227	硝酸, 瓦斯分析	441
ジルコニウム, 反応	206	—, 試薬	213
<b>ス</b>			
吹管反應	133	—, 重量分析	308
水銀, 重量分析	252	—, 反応	126, 175
—, 電解	253	—, 比重	451
—, 反応	43	—, 容量分析	419
—, 分離法	253	硝酸コバルト, 試薬	217
—, 容量分析	386	焦性没食子酸	224, 432
水酸化カリウム, 試薬	214	焦性磷酸, 重量分析	301
—, 比重	450	—, 反応	107
水酸化ナトリウム, 試薬	214	赤血鹽, 試薬	215
水酸化ナトリウム, 比重	450	セシウム, 反応	212
水蒸氣の張力	448	石灰水, 試薬	214
		セリウム, 反応	203

セリウム, 容量分析 .....	426	第二屬金屬硫化物溶解度 .....	150
セリト金屬 .....	201	第二屬酸性 .....	167
セレン, 重量分析 .....	323	—, 表 .....	188
—, 反應 .....	159	第六屬酸性表 .....	193
—, 容量分析 .....	422	タリウム, 定性 .....	194
<b>ソ</b>			
蒼鉛, オキシ化合物 .....	254	炭化水素瓦斯分析 .....	442
—, 重量分析 .....	253	タングステン, 重量分析 .....	326
—, 反應 .....	52	タングステン, 反應 .....	209
—, 微量反應 .....	53	タングステン酸 .....	299
—, 分離 .....	255	炭酸, 瓦斯分析 .....	442, 445
—, 容量分析 .....	389	—, 元素分析 .....	312
<b>タ</b>			
第一屬金屬, 定性表 .....	180	—, 重量分析 .....	292
—, 分離 .....	148	—, 反應 .....	95
—, 鹽化物溶解度 .....	148	—, 容量分析 .....	403
第一屬酸性 .....	166	炭酸アムモニウム, 試薬 .....	214
—, 表 .....	188	炭酸曹達, 基準體 .....	358
第一屬第二屬酸性別表 .....	190	—, 試薬 .....	216
第五屬金屬定性 .....	161	—, 電氣滴定 .....	380
—, 表 .....	187	炭素, 元素分析 .....	312
第五屬酸性 .....	175	タンタル, 反應 .....	203
—, 表 .....	193	<b>チ</b>	
第三屬金屬定性 .....	155	重クロム酸, 重量分析 .....	クロムを見よ
—, 表 .....	182	—, 反應 .....	110
第三屬金屬硫化物溶解度 .....	155	重クロム酸加里, 規定液 .....	367
第三屬酸性 .....	169	—, 試薬 .....	215
—, 表 .....	191	重湯煎 .....	233
第四屬金屬定性 .....	161	重土水 .....	214
—, 表 .....	186	重沃素酸加里, 基準體 .....	360
第四屬酸性 .....	173	チオ硫酸, 重量分析 .....	301
—, 表 .....	192	—, 反應 .....	109
第二屬金屬定性 .....	150	—, 容量分析 .....	412
—, 表 .....	180	チオ硫酸ナトリウム, 規定液 .....	339
		チオ硫酸ナトリウム, 試薬 .....	216
		チタン, 重量分析 .....	325
		—, 反應 .....	204

チタン, 容量分析 .....	426	電氣滴定, ワナヂン滴定 .....	333
窒素, 瓦斯分析 .....	436	電極ポテンチアル .....	375
—, 元素分析 .....	315, 317	電導滴定 .....	371
チフェニラミン .....	220	—, 沈澱法 .....	373
チフェニルカルバチド .....	221	—, 飽和法 .....	374
チメチルグリオキシム .....	220	—, 沃素滴定 .....	375
チメチルパラフェニレンジアミン .....	220	天秤 .....	233
チモルフタレイン .....	354	澱粉溶液 .....	370
チヌマー氏窒素定量法 .....	315	<b>ト</b>	
沈澱, 生成 .....	2, 6	銅, オキシ化合物 .....	388
—, 洗滌 .....	29	—, 重量分析 .....	256
—, 取扱方 .....	230	—, 電解 .....	257
—, 溶解 .....	11	—, 反應 .....	47
沈澱滴定法 .....	330, 343	銅, 分離 .....	258
<b>テ</b>			
定性分析 .....	1	—, 容量分析 .....	387
定量分析 .....	226	銅アムモニア液 .....	433
滴定分析 .....	330	トリウム, 反應 .....	207
滴定用器 .....	332	—, 容量分析 .....	427
鐵, 重量分析 .....	269	トロペオリン接点 .....	350
—, 電氣滴定 .....	382	<b>ナ</b>	
—, 反應 .....	71	ナトリウム, 間接分析 .....	243
—, 分離 .....	269	ナトリウム, 重量分析 .....	283
—, 容量分析 .....	383, 393	—, 反應 .....	87
テルル, 重量分析 .....	323	—, 容量分析 .....	401
—, 反應 .....	200	ナフチラミン .....	222
—, 容量分析 .....	425	鉛, 重量分析 .....	250
電解分析 .....	246	—, 電解 .....	252
電氣滴定 .....	375	—, 反應 .....	40
—, 鹽酸滴定 .....	379	—, 分離 .....	252
—, 醋酸滴定 .....	379	—, 容量 .....	386
—, 炭酸曹達滴定 .....	379	<b>ニ</b>	
—, 鐵滴定 .....	382	ニオビウム, 反應 .....	205
電氣滴定, ニツケル滴定 .....	383		
—, 硼酸滴定 .....	381		

ニオブ酸	205
二酸化炭素瓦斯分析	438
二酸化マンガン分析	395
ニッケル, 重量分析	274
—, 電解	275
—, 電氣滴定	383
—, 反応	77
—, 分離	275
—, 容量分析	377
ニトロソナフトル	223
ニトロメーター	441
ニトロン	222
ニュートラル赤	222, 353
乳鉢	228
<b>ネ</b>	
ネスラー氏液	218
燃焼ビベット	435
○ 燃焼爐	312
<b>ノ</b>	
濃硫酸, 作用	130
—, 蒸發	233
<b>ハ</b>	
爆發ビベット	431
白金, 重量分析	256
—, 電解	267
—, 反応	65
—, 分離	267
白金錐	230
白金屬の分離	198
パラヂウム	196
パラヂウム管	436
パラヂメチルアミノベンジリデンロダ ニン	219

パラニトロフェノール	352
パラニトロフタル酸	361
バリウム, 重量分析	281
—, 反応	85
—, 分離	282
—, 容量分析	400
ハロゲン, 元素分析	320
斑點反應	32

**ヒ**

砒酸, 重量分析	砒素を見よ
—, 反応	107
—, 容量分析	砒素を見よ
比色計	247
比色法	247
ビスマルクブラウン	174
ビスムチイル	54
砒素, 重量分析	259
—, 反応	54
—, 分離	261
—, 容量分析	389
比濁法	248
ビベット	333
—, 誤差の限度	342
ビュレット	333
—, 誤差の限度	343
標準溶液	330
漂白粉の滴定	416
秤量	234
秤量管	229
秤量に適する物體	227
秤量の注意	241
ピリヂン	223
微量天秤	242
微量分析	31
ヒルデブランド電解池	401

敏感度(天秤)	237
<b>フ</b>	
封管加熱爐	319
フェノルフタレイン	353
—, 變色と構造	347
フェノルフタレイン紙	358
フェリシヤン水素酸, 重量分析	304
—, 反応	118
—, 容量分析	415
フェロシヤン水素酸, 重量分析	304
—, 反応	117
—, 容量分析	414
フェロマンガンの分析	396
フタル酸	361
弗化水素酸, 重量分析	289
—, 反応	92
—, 分離	290
—, 容量分析	404
弗化物の分解法	143
弗化砒素	99
物質の性質	1
不溶性化合物	140
—, 其處理法	141
ブルシン	219
分光器	34
分屬試薬	147
分銅の檢度	240
分別燃焼	436

**ヘ**

ベッターソン氏炭酸定量器	445
ベリリウム, 反応	201
篩	228
ベンジヂン	219
變色反應, 應用	17

變色反應, 種類	14
ベンゼン瓦斯分析	438
ヘンベル氏瓦斯ビュレット	430

**ホ**

方鉛鐵の分析	251
硼酸, 重量分析	295
硼酸, 電氣滴定	381
—, 反応	98
—, 容量分析	408
硼砂球反應	136
飽和滴定	330
—, 標準液	358

**マ**

マグネシウム, 重量分析	282
—, 反応	86
—, 分離	283
—, 容量分析	400
マーシュ氏砒素試験法	57
マンガンの分析	272
—, 電解	273
—, 反応	74
—, 分離	273
—, 容量分析	395
マンガン鐵, 有效酸素定量	335

**ミ**

水の電離	18
水の比重・比容	448

**メ**

メタ錫酸	62
メタ錫酸, 分解法	142
メタ磷酸, 重量分析	301



メタ燐酸, 反應 .....106  
 メタフェニレンジアミン .....223  
 メタン瓦斯分析 .....437, 442  
 メチルオレンジ .....350  
 —, 構造 .....351  
 —, 試験紙 .....356  
 メチル赤 .....352  
 メチレン青反應 .....124, 174  
 明礬, 試薬 .....217

モ

モリブデン, 重量分析 .....324  
 —, 反應 .....199  
 —, 容量分析 .....422  
 モリブデン酸アムモニウム, 試薬 .....215  
 モーリン .....221  
 モール氏立 .....338

ユ

有機試薬 .....36  
 融剤 .....142  
 硫黄, 酸化 .....307  
 硫黄, 定量 .....318  
 癒着木脂 .....221

ヨ

陽根, 組織的定性法 .....147  
 —, 定性表 .....179  
 容量分析 .....328  
 沃化カリウム, 試薬 .....215  
 沃化水素酸, 重量分析 .....303  
 —, 反應 .....115  
 —, 容量分析 .....413  
 沃化物, 電導滴定 .....373  
 沃素, 規定液 .....368  
 沃素, 元素分析 .....320

沃素, 蒸溜法 .....391  
 —, 滴定法 .....330  
 —, 反應 .....117  
 沃素酸, 重量分析 .....294  
 —, 反應 .....102  
 —, 容量分析 .....409  
 ヨードエオシン .....355  
 豫備實驗 .....130

ラ

ラクモイド .....355  
 —, 試験紙 .....356  
 ランタン, 反應 .....202

リ

リチウム, 重量分析 .....327  
 —, 定性法 .....163  
 —, 反應 .....211  
 リトマス .....353

—, 試験紙 .....357  
 硫化亜鉛の沈澱 .....8  
 —, 醋酸の影響 .....9  
 硫化アムモニウム, 試薬 .....215  
 硫化金属の可溶積 .....8  
 硫化水素, 性質 .....7  
 —, 重量分析 .....306  
 —, 反應 .....123  
 —, 容量分析 .....417

硫酸, 試薬 .....213  
 —, 蒸發 .....233  
 —, 重量分析 .....288  
 —, 比重 .....452  
 —, 分離 .....289  
 —, 容量分析 .....403  
 硫酸カルシウム, 試薬 .....216  
 硫酸銅試薬 .....217

硫酸銅浮石 .....307  
 硫酸マグネシウム, 試薬 .....217  
 硫シヤンアムモニウム .....386  
 硫シヤン化カリウム, 試薬 .....215  
 硫シヤン化水素酸, 重量分析 .....304  
 —, 反應 .....119  
 —, 分離 .....305  
 —, 容量分析 .....415  
 磷, 元素分析 .....320  
 磷鹽球反應 .....137  
 磷酸, 重量分析 .....297  
 —, 反應 .....103  
 —, 比重 .....452  
 —, 分離 .....299  
 —, 容量分析 .....409  
 磷酸ナトリウム, 試薬 .....216  
 磷モリブデン酸アムモニウム .....104

ル

ルテニウム, 反應 .....198

ルビヂウム, 反應 .....212  
 ルンゲ氏ニトロメター .....441

ロ

濾過フラスコ .....231  
 濾過法 .....29  
 濾紙, 定量用 .....231  
 ローズ氏坩堝 .....257  
 ロヂウム .....195  
 ロゾール酸 .....355

ワ

ワナチン, 重量分析 .....326  
 —, 電氣滴定 .....383  
 —, 反應 .....207  
 —, 容量分析 .....427  
 ワラヂン酸 .....208  
 ワニリン .....224

著者 松井元興  
發行者 東京市麴町區中六番町五四番地 野口健吉  
印刷者 東京市牛込區市谷加賀町一ノ十二 鷺見九市

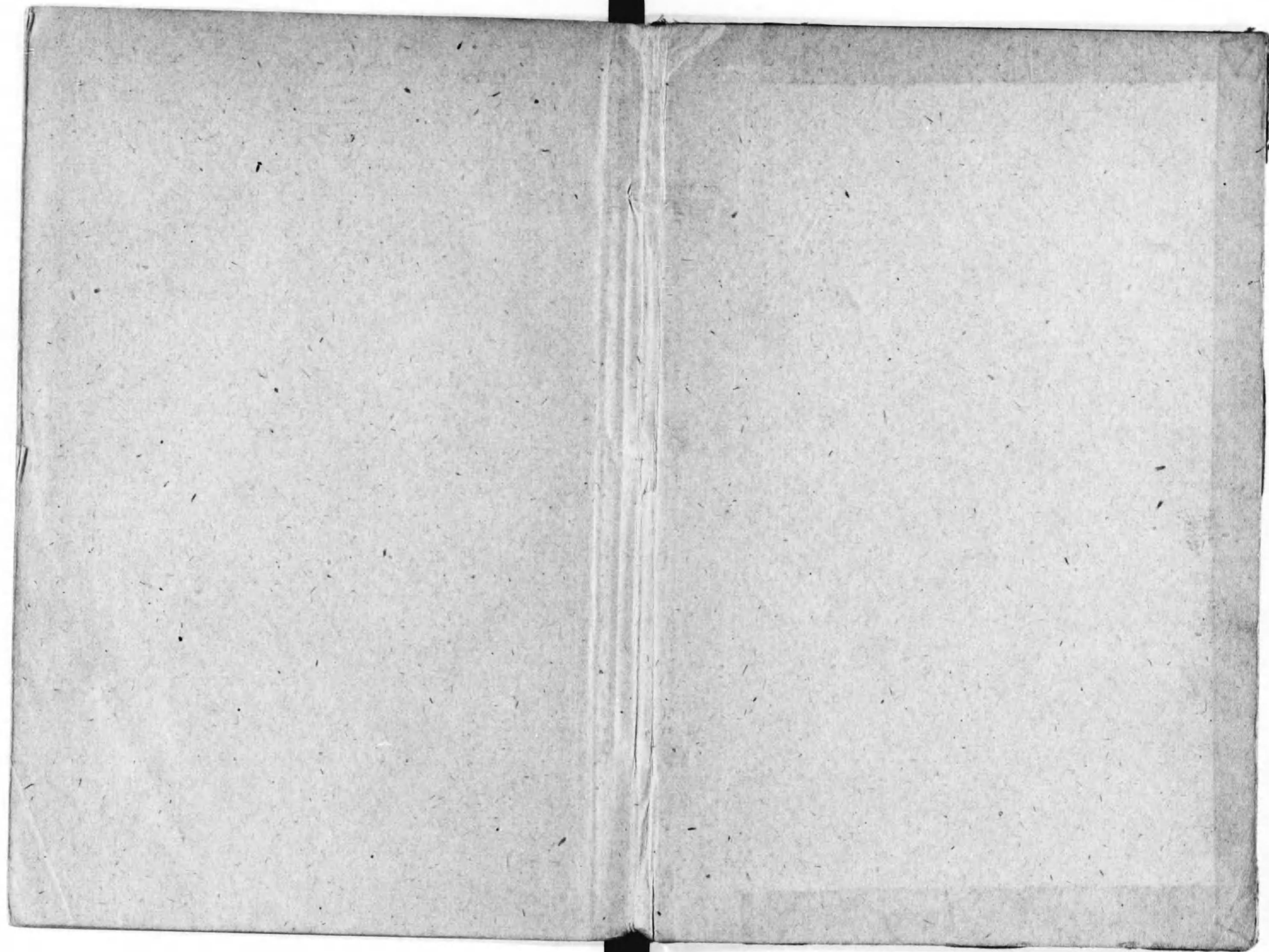


增訂  
改版 分析化學  
定價四圓八拾錢

東京市麴町區中六番町五十四番地  
發行元 齋 裳 華 房  
電話九段 一〇一〇 振替東京 一〇七

東京市牛込區市谷加賀町一丁目十二番地  
印刷所 齋 秀 英 舍  
電話牛込 一五一二・一五一三・一五一四

昭和五年一月七日增訂改版第一版印刷  
昭和五年一月十日增訂改版第一版發行



433-Ma77ウ



1200500742922

終