VII. 金と砒素

金と砒素とを分離するには硫化ナトリウム溶液を使用し,次の如き條件にて電解す。[1]

金屬	電解液	容量(竕)	アムペア	ボルト	温度	時間
(0.13瓦 Au As	15竕 Na_2S(1.19)	150	0.1—0.2	2.4—3	60°	2時

VIII. 金とアンチモン

アンチモンと混ぜる金を析出せしむるには,酒石酸を含むシヤンカリウム溶液を,次の如き條件に依り電解す。

金屬	電解液	容量(竕)	アムペア	ボルト	温度	時間
(An Sb	1瓦酒石酸 3—4瓦 KCN	250	0.05—0.08	1.7—1.9	65°	2.5時

IX. 金と錫

硫化ナトリウム溶液を用ひて此電解分離を試みたる者あれども,佳良なる成績を得ざりき。

X. 金と白金

金と白金との分離はシヤンカリウム溶液の電解に依り之を

金屬	電解液	容量(竕)	アムペア	ボルト	温度	攪拌數	時間
(Au Pt	1.5瓦 KCN	250	0.01	2.7	70°	0	3時
(Au Pt	1—2瓦 KCN	125	2	6	沸點	600—800	15分
(Au Pt	鹽化物溶液	120	0.03	0.5 金析出後白金析出に對し1.5—1	0	50—60°	—

1) Miller: Jour. Am. Chem. Soc. **26**, 1269 (1904).

行ふ事を得,其條件前頁に記するが如し。

XI. 金とパラヂウム

此電解分離法は略;金—白金の分離と同様にして,シヤンカリウム溶液を使用す。電解條件は金—白金の場合に同じ。鹽化物溶液の電解も金白金の分離と同様に行はる。

XII. 金とアルミニウム

酸性溶液を用ひて金を析出せしむれば,アルミニウム稍多量に共存するも別に障害を與へず,故に其分離は簡單に之を行ふ事を得。

XIII. 金と鐵

金と第三屬の金屬たる鐵·ニツケル·コバルト·亞鉛等との分離は,シヤンカリウム溶液及び燐酸溶液を用ひて之を行ふ事を得,急速法としては知られたるものなし。

金屬	電解液	容量(竕)	アムペア	ボルト	温度	時間
(Au Fe	第一鐵溶液に3瓦 KCNを加へ,之を金液に加ふ	125	0.36	2.3—3	65°	2.5時
(Au Fe	40瓦 Na_2HPO_4 (1.028) 10竕 H_3PO_4(1.35)	150	0.02—0.08	2.7	65°	5時

XIV. 金とニツケル

鐵の場合と同様に,シヤンカリウム溶液又は燐酸溶液を用ひて電解す。

金屬	電解液	容量(竕)	アムペア	ボルト	温度	時間
(Au Ni	4瓦 KCN 電解を終る前1竕 NaOH(2%)	125	0.05—0.08 NaOH 添加後 0.1	1.7—2	65°	6時

燐酸溶液使用の條件は略〻鐵の場合と同じ。

XV. 金とコバルト

シヤンカリウム液又は燐酸溶液を用ひて電解す。電解狀況は鐵又はニツケルと金との分離に用ひたるものと,略〻同一なり。

XVI. 金と亞鉛

此電解分離に必要なる條件次の如し。

金屬	電解液	容量(竕)	アムペア	ボルト	温度	時間
Au, Zn	4瓦 KCN	150	0.06	2.6	65°	—
Au, Zn	30竕 Na_2HPO_4 (1.028) 6竕 H_3PO_4(1.35)	150	0.2	—	65°	—

XVII. 金とタングステン

此分離は,シヤンカリウム溶液を,金一銅の分離(第二十五節IX)に用ひたると同一の條件に依り電解して,之を行ふ事を得。金とモリブデンとの分離も亦此方法に依る。

XVIII. 白金と銀 (第二十二節(X.))

XIX. 白金と水銀 (第二十三節(X.))

XX. 白金と銅 (第二十五節(X.))

XXI. 白金と金 (第三十節(X.))

以上四個の分離方法に就ては既に之を述べたり,此以外の金屬にして白金との分離方法の知られたるものは,カドミウム及び第三屬の金屬たる鐵・ニツケル・コバルト・亞鉛との分離なり,此等の分離は皆酸性溶液に於て之を行ふべし。白金とイリヂウムとの分離も亦酸性溶液に於て行はるるものなるが,此分離をなすには,1.2 ボルト 0.05アムペアの電流を通じ,第三屬の金屬及びカドミウムの分離には,1.8—2.0 ボルト 0.07—0.08 アムペアの電流を用ふ。

第三十一節　鐵と他金屬の分離

鐵の電解定量法としては在來專らクラスセン氏の法に從ひ,蓚酸溶液を用ひたれば,同屬に於ける他金屬よりの分離に向つても,亦屢々同溶液を使用す。第二章鐵の定量の部に於て述ぶる如く,鐵の蓚酸溶液はヂメチルグリオキシムの存在に於ても,電解に依り能く鐵を析出するが故に,ニツケルと鐵との分離はグリオキシムにて行ひ,次に其沈澱と濾液とを別々に電解に附し,鐵とニツケルとを定量するを得べし。第一屬及び第二屬の金屬と鐵との分離法は既に之を述べたれは,以下主として第三屬金屬よりの分離法を記すべし。

I. 鐵とアルミニウム

此分離は蓚酸溶液の電解に依り行はる,前に云ふ如く蓚酸鹽は電流のために炭酸鹽に變ずるものなれば,餘り久しく電解を繼續するの結果,水酸化アルミニウムの沈澱を生ずるに至ることあり,一たび此沈澱を生ずるときは,鐵の上に附著し,之を取り去る事困難なり。故に水酸化アルミニウムの沈澱生成せられたる場合に於ては,電流を切斷する前に,徐々に蓚酸を加へて之を溶解せしめ,鐵の析出完了する迄,電解をつづくべし。今其電解條件を擧ぐれば,次の如し。

金屬	電解液	容量(竓)	アムペア	ボルト	溫度	攪拌數	時間
Fe, Al	硫酸鹽をアムモニアにて殆ど中和し+8瓦$C_2O_4(NH_4)_2$	125	0.5—1.0	2.75—3.8	40°以下	0	5—6時
Fe, Al	7瓦$C_2O_4(NH_4)_2$	125	7	6—7	70°	600	35分

II. 鐵とクロム

鐵とクロムとの電解分離も蓚酸アムモニウム溶液を用ひて之を行ふ事を得。此電解に於て,クロムはクロム酸に變化するを以て,重量分析に依り,之を定量すべし。

金屬	電解液	容量(竓)	アムペア	ボルト	溫度	攪拌數	時間
Fe, Cr	8瓦$C_2O_4(NH_4)_2$	120	1.5—2	3—3.4	65°	0	4—5時
Fe, Cr	7.5瓦$C_2O_4(NH_4)_2$	120	6.9—7.1	5.6—7.0	80°	800	45分

クラスセン[1]氏は鐵·アルミニウム·クロムの混合物より,上に述ぶる方法に從ひ鐵を析出せしめ,其殘液を更に電解して蓚酸アムモニウムの全く分解し了るに至らしめ,次に加熱に依りアムモニアを驅除し,沈澱したる水酸化アルミニウムを濾別して重量分析に附し,終りに殘液中にあるクロムを普通の方法に從ひ定量し,三者の分離定量の迅速に行ひ得べきを記せり。

III. 鐵とマンガン

蓚酸溶液を使用し,陰極に於て鐵を析出せしむると同時に,陽極に於てマンガンを過酸化物に變ぜしむる時は,鐵は一部過酸化マンガンに混じ,分離の目的を達する事能はず,依つて蓚酸ア

1) Ber. **14**, 2771 (1881).

ムモニウムを過剩に使用し,高溫度(70°)に於て電解す。斯くすれば,蓚酸アムモニウムの加水分解に依り蓚酸を遊離し,遊離せられたる蓚酸は,一面には還元剩として働らき,過酸化マンガンの生成を防ぎ,一面には炭酸アムモニウムの生成を阻止するを以て,水酸化鐵の沈澱を生ぜざらしむ。

鐵と共にあるマンガンの量大なるときは,上に述ぶる方法は精確なる結果を與へず。依つて還元劑として亞燐酸を用ひ,過酸化マンガンの生成を防ぐを可とす。尤も亞燐酸を初めより多量に電解液中に加へ置くときは,鐵の析出甚だしく遲緩となるを以て,陽極に於て酸化物の析出初まりたるとき,亞燐酸の10%溶液 2—3竓を加へ,後,再び酸化物の析出を見ば,再度之を注加すべし。普通前後を通じ5竓許の亞燐酸にて充分なり。

金屬	電解液	容量(竓)	アムペア	ボルト	溫度	時間
Fe, Mn	10瓦$(NH_4)_2C_2O_4$	125	1.5—2	3—4	室溫	5時

蟻酸を加へたる醋酸アムモニウム溶液を用ひて電解を行ふときは,鐵とマンガンとを同時に析出せしめ,定量する事を得,其條件下の如し。

金屬	電解液	容量(竓)	アムペア	ボルト	溫度	時間
Fe, Mn	5竓HCO_2H(1.06) 10竓$NH_4CO_2CH_3$	100	1.1	3.9	室溫	5時

IV. 鐵とニツケル

鐵とニツケルの混合物を電解的に分析するには,先づ臭素水を加へて鐵を第二鐵に變じたる後,之をアムモニアにて處理し

て鐵を水酸化第二鐵に變じ,其沈澱の浮游せる液を其儘電解してニツケルを析出せしむ。本著者の實驗室に於て行ひたる分析方法は,鐵·ニツケルの混合溶液に多量の醋酸アムモニウムと少量の枸櫞酸とを加へたる後,ヂメチルグリオキシムを以てニツケルを沈澱せしめ,其濾液を電解に附するにあり,斯くすれば三時間以內にて 0.5 瓦の鐵を析出せしむる事を得るなり。一方にはグリオキシムを以てニツケルを沈澱する事なく,醋酸アムモニウム溶液より兩金屬を同時に析出せしめて定量し,前後兩回の實驗結果より,ニツケルを算出す。

金屬	電解液	容量(竓)	アムペア	ボルト	溫度	攪拌數	時間
(a) (Fe N	臭素にて鐵を酸化し 3—6瓦$(NH_4)_2SO_4$ 少過剩 NH_4OH	125	0.4—0.8	—	室溫	0	2—3時
(b) (Fe Ni	8 瓦$NH_4CO_2CH_3$ 0.5 瓦枸櫞酸 (ヂメチルグリオキシム)	100	2—3.5	—	50—70°	400	3 時
(0.1瓦Fe 0.1瓦Ni	5 瓦$NH_4CO_2CH_3$	100	1.2—2.0	—	室溫	0	2 時

V. 鐵とコバルト

此兩金屬の分離は,鐵·ニツケルの分離と全く同樣に之を行ふ事を得。鐵·ニツケル·コバルト三金屬の混合物につき,著者の實驗室に於て行ひたる分離法は,醋酸アムモニウム溶液より三者を同時に析出せしめ,次に之を溶解して其中よりニツケルをメチルグリオキシム化物として沈澱せしめ,其濾液を (1V) b の條件に從ひ電解し,鐵とコバルトとの總量を定め,更に鐵を滴定法に依り定量し,三者の量を計算するにあり。今三金屬を同時に

析出するに必要なる條件を擧げん。

金屬	電解液	容量(竓)	アムペア	溫度	時間
(0.17瓦Fe 0.1瓦Ni 0.2瓦Co	10瓦醋酸 アムモニウム 少量の枸櫞酸 NH_3にて中和す	150	2.1—2.8	45—75°	3 時

VI. 鐵と亞鉛

鐵と亞鉛とは蓚酸アムモニウム溶液の電解に依り同時に析出せらるるも,若し亞鉛の含量鐵の三分の一以上なる時は,亞鉛の析出せるもの再び溶液して,水酸化鐵の沈澱を生ずるに至る。遊離アルカリを含むシヤンカリウム液を用ひて電解すれば,鐵は黃血鹽として溶液中に留まり,亞鉛のみ析出す。此電解を行ふには,先づ亞硫酸を用ひて鐵を第一鐵に還元し,之に生成せられたる沈澱の再溶解する迄シヤンカリウムを加へ,次で苛性曹達を添加し,銅又は銀鍍せる白金血を極とし, 0.3—0.6 アムペアの電流を通ず。

著者の實驗室に於て,會田正宏氏[1]の行ひたる實驗結果に依れば,少量の枸櫞酸を加へたる液を,アムモニアにて僅にアルカリ性とし,之に過剩の硫酸ナトリウムを加へ,高溫にて電解す。鐵

金屬	解解液	容量(竓)	アムペア	ボルト	溫度	時間
(0.3瓦Fe 0.17瓦Zn	少量の枸櫞酸, 弱アルカリ性となる迄NH_4OH 15瓦Na_2SO_4	100	4.5	—	80°	3.5 時
(0.1瓦Fe 0.26瓦Zn	同上 12瓦Na_2SO_4	85	3.8—4.5	—	80°	2 時

1) 卒業論文 (大正八年)

と亜鉛とは蒼白色の金屬として同時に析出せらる。依つて其析出金屬を秤量し,次で之を硫酸に溶解し,鐵を容量分析にて定量すれば,前後の差額として,亜鉛の量を知るを得べし。

VII. 鐵とウラン

此分離は蓚酸アムモニウム溶液の電解に依り,鐵-アルミニウムの分離と同様に,之を行ふ事を得。ウランは重炭酸アムモニウムの爲に $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$ の如き複鹽となり溶解す。故に鐵析出後の殘液は,之を强く煮沸して炭酸アムモニウムを分解すれば,ウランはアムモニウム鹽となり,沈澱せらる。

$$3(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3+6NH_4OH=(NH_4)_2U_2O_7+6(NH_4)_2CO_3+3H_2O$$

VIII. 鐵とベリリウム

鐵とベリリウムとの分離は鐵とウランとの分離と同様,蓚酸アムモニウム溶液の電解に依り,之を行ふべし。ベリリウムは鐵析出後の殘液を,蓚酸全く炭酸に變ずる迄電解したる後煮沸すれば,水酸化物として沈澱せらる。クラスセン氏は,同様の方法にて,鐵をベリリウム及びアルミニウムより分離せり。殘液中にあるベリリウムとアルミウムとを分離するには,電解を更に繼續し,蓚酸を全部炭酸に變ずれば可なり,然るときはアルミニウム先づ沈澱し,ベリリウムは煮沸後初めて沈澱するが故に,易すく之を分離するを得るなり。

鐵とウラン其他の稀有元素,例へばトリウム·ランタン·プラセオヂム·ネオヂム·セリウム·ジルコニウム等との分離は,水銀陰極を使用し,其硫酸鹽を電解して,之を行ふ事を得,其詳細を知らんとする人は, Jour. Am. Chem. Soc. **27,** 1255, 1527(1905) を見るべし,

第三十二節　ニツケル又はコバルトと他金屬との分離

ニツケルとコバルトとは其電氣化學的性質甚だ相近く,之を他金屬より分離する方法も,亦殆ど同一なれば,之を同時に記述すべし。

I. ニツケルとアルミニウム

此電解分離法は鐵·アルミニウムの分離と同様なり(前節 (I) 參照)。

II. ニツケルとマンガン

此電解分離も亦,鐵·マンガンの分離と同様の方法に依り,之を行ふ事を得るなり。

III. ニツケルとコバルト

ニツケルとコバルトとの電化學的性質は互に相似たるものなれば,簡易なる方法を以て之を分離することは殆ど其望なきに似たり,而も其化學的分離法として在來知られたるものも,亦頗る繁雜なる手段を要するものなれば,適當なる電解分離法を發見せんとの企は,種々試みられたれども,充分滿足なる成績を得るに至らざるなり。ケーンとグレーザー兩氏は,電解液中に重クロム酸加里を加へ,複極劑として作用せしめ,依つて以てコバルトの金屬として陰極に析出するを防止し,之を全部酸化物として陽極に析出せしむるの方法を用ひたれども,屢々陽極を交換するの必要ある等の面倒なる操作を要し,殆ど實用的の價値なきが如し。此外シヤンカリウム溶液を用ひ,ニツケルのみ

を析出せしむる方法[1]，又は硫シヤン酸アムモニウム溶液を電解して，ニツケルを析出する方法[2]等あれども，何れも滿足すべきものに非ず。

ヂメチルグリオキシムは最も鋭敏なるニツケルの沈澱劑にして，其コバルト化合物は甚だ可溶性に富むものなれば，此試藥を用ひて完全に此金屬の分離を行ふ事を得。故に電解分析法に於ても，先づアムモニア溶液より此兩金屬を同時に析出せしめて其總量を知り，次に之を溶して，普通に行はるる重量分析の方法に從ひ，ニツケルをグリオキシム化合物として沈澱し，其濾液を直ちに電解に附し，コバルトを定量せば，能く兩金屬分離定量の目的を達する事を得。斯くの如き方法に據る定量は，恐らくばニツケル·コバルトの混合物を分析する最良の法なるべし。著者の實驗室に於て中澤理氏[3]の行ひたる分離實驗中より，其一例を摘記せん。

金屬	電解液	容量(竓)	アムペア	ボルト	溫度	時間
0.01瓦Ni 0.2瓦Co	0.3瓦グリオキシム 50竓NH_4OH 2瓦$(NH_4)_2SO_4$	100	0.8—0.9	4	室溫	3時

IV. ニツケルと亞鉛

アムモニア溶液に於て亞鉛は錯度の小なる錯鹽を形づくるに反し，ニツケルのアムモニア錯鹽は頗る大なる錯度を有す。

1) Alvarez: m. Chim. anal. appl. **15**, 169.
2) Smith: Electroanalysis; 5th Edit. P. 266.
3) 卒業論文(大正七年)

然るに之を 90° 以上の高溫に熱するときは，ニツケル錯鹽の錯度は著しく減少し，18° に於て 1.0 ボルトに近きニツケルの析出ポテンチアルは，90° に於て僅かに 0.65 ボルトとなる，而も此溫度に於ける亞鉛の析出ポテンチアルは 1.1 ボルト以上なるが故に，アムモニア溶液を電解液とし，高溫に於て電解すれば，能く兩金屬を分離するを得(第一章第十一節參照)。

アムモニア溶液の外，此兩金屬の分離には酒石酸アルカリ溶液亦使用せらる，此場合に於ては，亞鉛先づ析出せられ，ニツケル後に殘留す。

金屬	電解液	容量(竓)	アムペア	ボルト	溫度	攪拌數	時間
Ni	NH_4OH にて中和し， 5瓦$(NH_4)_2SO_4$ 25竓NH_4OH(0.91) 1瓦 Na_2SO_3	250	0.1	—	90—92°	0	2時
Zn	殘液を冷却し用ふ		0.3—0.5	—	室溫	0	3時
Ni	5瓦Na_2SO_4 1—3瓦Na_2SO_3 30竓NH_4OH(0.91)	250	1—0.1	1.35 極陰ポテンチアル	90—92°	800	20分
Zn	殘液にH_2O_2を加へ溫ため，NaOHを以てNH_3を驅除す	150	—	4	室溫	800—1000	20分
Zn	4—6瓦酒石酸加里曹達，NaOHにてアルカリ性とす	125	3.3—0.6	—	室溫	0	2—4時
Ni	殘液をH_2SO_4にて僅に酸性とし，NH_4OHを20竓加ふ	125	5	10	80°	600—800	20分

V. コバルトと亞鉛

此兩金屬の電解分離は酒石酸加里曹達溶液を用ひ，コバルトを先づ析出せしむ。コバルトの一部酸化物として陽極に析出することあれば，電解後之を 110° にて乾燥し，秤量し得たる酸化

コバルトの量よりコバルトの量を算出し,之を陰極に析出したるコバルトに加算すべし。

金屬	電解液	容量(竕)	アムペア	ボルト	溫度	時間
Co	5瓦酒石酸加里曹達 NaOH 少過剰 1—2瓦KI	125	0.07–0.1	2	50—60°	—
Zn	殘液を其儘使用す	—	0.3—0.6	—	—	—

VI.　コバルトとアルミニウム

VII.　コバルトとクロム

以上二個の分離はニツケル-アルミニウム,ニツケル-クロムの分離と同様の方法に依り,之を行ふ。

VIII.　ニツケルとウラン

IX.　コバルトとウラン

ウランをニツケル又はコバルトより分離するに用ひらるる電解方法は,鐵-ウランの分離法と略ゝ同様なり。

第三十三節　亞鉛と他金屬の分離　亞鉛と他金屬との分離に就ては,既に其多くは他金屬の部に於て之を述べたり,依つて此處には唯だ二·三の分離法のみにつき記述すべし。

I.　亞鉛とマンガン

亞鉛とマンガンとの分離は蓚酸·乳酸·蟻酸等の如き有機酸溶液を電解して,之を行ふ。蓚酸溶液を用ふるには,亞鉛の單獨定量に使用せるものと同一の條件に從ひ,4瓦許の蓚酸アムモニウムを含む電解液を50—60°に溫ため,3.5—4.8ボルト0.5—1.0アムペアの電流を通じ,3—5分の後,蓚酸溶液を常に少量づつ滴加し,電解を繼續すれば,二時間にして析出完了す。乳酸溶液·蟻酸溶液を使用する電解條件を記すれば,次の如し。

金屬	電解液	容量(竕)	アムペア	ボルト	溫度	攪拌數	時間
Zn Mn	5瓦乳酸アムモニウム 0.75瓦乳酸 2瓦$(NH_4)_2SO_4$	230	0.2—0.24	3.8	15—28°	—	4—5.5時
Zn Mn	10竕HCO_2H(1.06) 5竕NH_4CO_2H	125	1	5.4	室溫	0	11時

II.　亞鉛とウラン

亞鉛とウランとの分離は水銀陰極を使用し,硫酸溶液を電解すれば易すく之を行ふ事を得,卽ち0.5竕の硫酸を加へ,5ボルト3.5アムペアの電流を通ず,電解凡そ15分にして亞鉛の析出完了す。

第三十四節　アルカリ土金屬·マグネシウム·アルカリ金屬等の分離　前章に於て記述するが如く,アルカリ土金屬·マグネシウム·アルカリ金屬等の或る種の鹽(ハロゲン化物を最も可とす)をヒルデブランド電解池にて電解するときは,其多くの者は,電解池の外室に遷りて水酸化物となる。水酸化物の溶解度小なるカルシウム·マグネシウムは內室に於て水酸化物となる。アルカリ土金屬以外の金屬にして,其水酸化物の不溶性なるもの,例へばカドミウム·鐵·ニツケル·コバルト·亞鉛等は,マグネシウムと同樣內室に留まり,水酸化物となるを以て,此等の金屬と混合せるアルカリ金屬の如きは,易すく電解に依り,之を分離するを得るなり。今此種の電解分離に使用すべき電流の

強さ及び電壓を擧ぐれば下の如し。

金　　屬	ボルト	アムペア
カリウムと（カルシウム及びマグネシウム）	3.5	0.25
ナトリウムと（カルシウム及びマグネシウム）	同　上	同　上
ストロンチウムと（カルシウム及びマグネシウム）	3.5—4.0	0.3
バリウムと（カルシウム及びマグネシウム）	同　上	同　上
バリウムとマグネシウム	同　上	同　上
ストロンチウムとマグネシウム	同　上	同　上
アルカリ金屬又はアルカリ土金屬と（鐵又はアルミニウム）	3—5	0.3
ナトリウムとウラン	3	0.3
カリウムとウラン	3	0.5
バリウムとウラン	5	0.15
ストロンチウムとウラン	5	0.4

カルシウムの水酸化物は多少可溶性なるが故に,一部外室に移ると共に,他の一部は內室に留まるも,若しマグネシウム共存するときは,カルシウムは全然內室に留まるを以て,マグネシウムの添加に依り,カルシウムとアルカリ金屬とを分離するを得るなり。

カルシウムとマグネシウムとの分離は,普通此方法に依りては分離せられざれども,電壓を高くし電解中內室に鹽酸を滴加するときは,カルシウムのみを外室に遷らしめ,マグネシムより分離するを得。

金　屬	アムペア	ボルト	時　間
0.1瓦$MgCl_2$ 0.0ˇ瓦$CaCl_2$	0.3	9	3 時

最近,デニス及びファンデルミューレンの兩氏[1]は,稀有土類の硝酸鹽又は鹽化物を水銀陰極と炭素陽極を以て,隔壁使用の下に電解し,金屬の水酸化物を生成せしめ,或る程度の分別沈澱を行ひ得べきを見出せり,卽ち陰極液としては硝酸鹽又は鹽化物を用ひ,陽極液として鹽酸を使用し, 7.5—18 ボルト 5 アムペアの電流を通じたるに,鹽基度の弱き水酸化物先づ生成せられ,漸次鹽基度の大なる水酸化物を生成す,故に或る階段に於て電流を斷ち,生成せられたる沈澱を集むれば,自ら金屬の分別を行ふ事を得るなり。尙ほ著者等は二三の電解壓を測定し,次の如き價を見出せり。

元　素	硝酸鹽	鹽化物
トリウム	1.87	1.19
ネオヂム	2.03	—
ランタン	2.05	—
セリウム	2.18	2.36

1) Dennis and van der Meulen: Jour. Am. Chem. Soc. **37,** 131 (1915); Chem. News, **119, 1,** 19 (1919).
Dennis and Gray: Chem. News, **119,** 30 (1919).

第四章

電解分離の實例

第三十五節　第一屬金屬の化合物合金又は鑛石等

I. 鹽化銀

銀の合金又は鑛石を溶解して得らるる溶液中より銀は簡易に鹽化物として沈澱せられ,他金屬と分離せらるるものなるが,此の如くして得たる鹽化銀を洗滌·乾燥·秤量の操作を經て重量分析に附する代りに,直ちに之をシヤンカリウム又はアムモニアに溶解し,電解に依り銀の分析を行ふ事を得べし。シヤンカリウム溶液として電解するには,0.5 瓦許の銀に對し,2 瓦のシヤンカリウムを加へて溶解し,白金皿を陰極とし,陽極を廻轉しつつ,95° に於て,4.5 ボルト 2 アムペアの電流を通ず。電解時間15分にて足る。アムモニア溶液として電解するには,鹽化銀を少しく過剩のアムモニアに溶解し,之に20瓦の鹽化アムモニウムを加へ,150 竝に稀釋し,室溫に於て 1.1 ボルト 0.35 アムペアの電流を通じ,常に電壓を不變に保ち,電流全く通ぜざるに至りたるとき,1.3—1.4 ボルトに電壓を高め,前後30分程電解を繼續す,次で 3 瓦の蓚酸を加へ酸性となる迄鹽酸を注加し,電壓は前の儘とし尙ほ20分電解す。

II. 銀　　貨

銀貨を電解に依り分析するには,其 0.7 瓦許を成るべく少量

の硝酸に溶解し,蒸發乾涸して硝酸の過剩を驅除したる後,水に溶解して 100 竝とす。其中25竝を取り,2 瓦のシヤンカリウムを加へ, 125 竝に稀釋し,白金皿を陰極とし,陽極を廻轉しつつ2.5 ボルト 0.4—0.1 アムペアの電流を通じ銀を析出せしむ,此時間45分を出でず。銀の析出終りたる溶液は適宜之を濃縮し,10 ボルト 5—6 アムペアの電流に依り,10分間を以て銅を析出せしむるを得べし。

上に記する所は銀貨分析法の一例を示すに過ぎざれとも,要するに此分析は多量なる銀と混ぜる少量の銅の分離法なれば第三章に記述せる同分離法を適宜應用して,其目的を達するに難からざるべし。

III. 硫化水銀又は辰砂

水銀は天然にも硫化物(辰砂)として存在するのみならず,分析上に於ても屢々硫化物として他金屬より分離せらるるものなれば,硫化水銀を迅速に分析することは實用上重要の事に屬す。其電解定量法として此迄行はれたる二つの方法あり,一つは硫化水銀を臭化水素酸に溶解し,之をシヤンカリウム溶液として電解するもの,一つは硫化物を硫化ナトリウムに溶解し,チオ酸鹽として電解に附するもの是れなり。

第一の方法に依り之を分析するには,硫化水銀を 12 %(辰砂なるときは 20 %)臭化水素酸の最少量を以て溶解し,其溶液を苛性加里にて中和し,之にシヤンカリウムの過剩を加へ,白金皿に入れて 0.025 アムペアの電流を通じ電解す。

第二の方法を用ふるには,硫化水銀を比重 1.06 の硫化ナトリ

ウム40竓と煮沸して濾過し,硫化ナトリウム溶液にて洗滌し,其濾液を120竓に稀釋し,7ボルト6アムペアの電流を通ず,電解時間約20分を要す。

IV. 鉛の合金

鉛の合金に就ては,次節に於て之を述ぶべし。

第三十六節　第二屬金屬の合金等

本節に於ては,主として鉛·銅の形づくる合金分析法に就て述べんとす。

I. 鉛

鉛の中に普通夾雜物として混ずるものは,第一屬の金屬たる銀,第二屬の金屬たる銅·蒼鉛·カドミウム·錫·アンチモン·砒素,及び第三屬に屬する金屬卽ち鐵·ニツケル·コバルト等なり。此の如く多數の夾雜物を有するものを電解に依りてのみ簡便に分離する事は不可能にして,之を重量分析と併用するを可とす。クラスセン[1]氏は先づ試料を硝酸に溶解し,(比重1.4の硝酸を四倍の水を以て稀釋せるもの)之に濃硫酸を加へて,鉛を硫酸鹽として沈澱せしめ,其濾液を蒸發乾涸し,水を以て抽出す。此時水に溶解せずして殘留するものは主として鉛なれども,少量のアンチモンを混ずの恐あれば,之に苛性曹達と硫化ナトリウムとを加へて溫ため,アンチモンを溶解せしむ。水を以て抽出して得たる液は之に數滴の鹽酸を加へたる後,硫化水素を通じ,第二屬の金屬を沈澱せしむ。

1) Quantitative Anayse durch Electrolyse, 7 Auf. S. 373.

斯くして得たる第二屬の沈澱は,普通の方法に從ひ,之を硫化ナトリウムにて處理し,アンチモン·錫·砒素を溶解せしめ,銀·蒼鉛銅·カドミウムより分離す。曩に硫酸鉛を硫化ナトリウムにて處理し得たる液は,之を此場合に得たる錫其他の金屬を含む液と混合すべし。

銀·蒼鉛·銅·カドミウムを含む沈澱は,之を王水と煮沸して銀を鹽化銀に變じ,他の金屬より分離し,重量分析又は電解分析法に從ひ銀を定量す。鹽化銀よりの濾液中には蒼鉛·銅·カドミウムの外,尙ほ多少の鉛を含む事あれば,硫酸を少しく加へて蒸發乾涸し,少量の水にて處理し,硫酸鉛を除くべし。斯くして全く鉛を取り去りたる液は之をアムモニアにて中和し,炭酸アムモニウムを以て蒼鉛を沈澱せしむ。炭酸蒼鉛の沈澱は,重量分析又は電解法に依りて分析し,蒼鉛を定量す。銅とカドミウムとを含む炭酸蒼鉛よりの濾液は,之を加熱してアムモニアを驅除し,シヤンカリウム溶液としてカドミウムの電解定量に使用し,其殘液は再び之を硝酸溶液に變じ,銅の電解に用ふ。

アンチモン·砒素及び錫を含む溶液は之を硫酸にて酸性にし,硫化物を沈澱せしめ,其硫化物を炭酸アムモニウム溶液にて抽出し,砒素のみを溶解せしむ。後に殘留する錫·アンチモンの硫化物は,之を再び硫化ナトリウムに溶解し,アルカリ性シヤンカリウム溶液として,第三章第二十八節(II)に記述せる方法に依り分析す。

硫化水素に依り第二屬の金屬を沈澱して得たる濾液は,亞鉛·鐵·ニツケル·コバルトを含有す,之を加熱して硫化水素を驅除し,

少量の臭素水を加へて熱し,苛性曹達の過剰を働らかしめ,亞鉛を溶解して他の三金屬より分離す。亞鉛のアルカリ溶液は之を電解に附して亞鉛を定量し,他の三金屬の水酸化物は洗滌後之にヂメチルグリオキシムの酒精溶液を加へて溫たむ,然るときはニツケルはグリオキシム化合物となる,依つて之を水にて稀釋し,エーテルを加へて振盪すれば,ニツケルグリオキシムはエーテルと共に浮游し,コバルトは一部溶液となり,水酸化鐵は變化せず器底に沈下すべし。分離せられたるニツケルグリオキシムは之をグーチ坩堝にて濾過し,重量分析に依りニツケルを定量するか,或は第二章に於て述ぶる如く,之をアルカリ溶液に變じ電解すべし。鐵·コバルトを定量するには,ニツケルより分離せられたる沈澱を液と共に硫酸にて處理して沈澱を溶解し,次で(第三十一節 (V) の方法に依り分析す。

砒素を定量するには,試料の鉛10瓦を硫酸(濃)30竡と溫ため,金屬全く硫酸鹽となりたるとき之を冷却し,30瓦の硫酸第一鐵と2瓦の硫酸第二鐵とを加へ,更に濃鹽酸 300 竡を加へて蒸溜し,砒素を三鹽化砒素として分離し,重量又は容量分析に依り定量す。

II.　鉛·錫·アンチモン·銅等の合金

此等の合金を分析するには,先づ水 500 竡に25瓦の鹽化カリウムを溶解せるものと,濃鹽酸 400 及び比重 1.4 の硝酸 100竡とを混じ,此混溶液 70—100 竡中に合金の 1 瓦を溶解し,其溶液を蒸發して50竡とす。斯くして之を冷却するときは,鹽化鉛は大部分結晶す。此時95%の酒精 100 竡を加へ,20分間放置し,析出

したる鹽化鉛をグーチ坩堝にて濾過し,酒精鹽酸次で酒精にて洗滌し,100°にて乾燥す。若し鉛の量少なきときは,之を硝酸に溶解し電解分析に附するを可とす。錫其他を定量するには,鹽化鉛よりの濾液を蒸發して酒精及び鹽酸を驅除し,次で之を100°にて蒸發乾涸し,之に水200竡,醋酸及び醋酸アムモニウムを各10瓦加へて煮沸し,煮沸しながら之に硫化水素を45分間通ず。此操作に依り銅及びアンチモンは硫化物として沈澱し,錫のみ液中に殘留す。此錫の溶液は之を煮沸して硫化水素を驅除したる後,直ちに電解して錫の定量を行ふ事を得。銅とアンチモンの硫化物の混合物は硫化ナトリウムにて分離し,それぞれ適當なる溶液に變じて電解に附すべし。

靑銅も上記の方法に依り之を分析するを得るも,次に述ぶるが如き方法を用ふるも可なり。先づ試料を硝酸に溶解し,生成せられたるメタ錫酸を濾過し,其濾液を一度アムモニアにて中和し,更に比重 1.2 の硝酸 2竡を加へ,之を電解して銅を析出せしむれば,鉛は過酸化物として陽極に析出せらる。夾雜物として存在する鐵は,上に記する操作中,液をアムモニアにて中和するとき沈澱すべし。亞鉛の夾雜せるものを定量するには,銅の析出後,其殘液に少しく硫酸を加へて蒸發し,硫酸アムモニウムを驅除し,其殘滓を硫酸酸性の溶液とし電解す。錫を定量するには,上に得たる錫酸を加熱乾燥し,之に 5 部の重炭酸ナトリウムと 1 部の硫黃とを混和し,坩堝に入れ25分加熱し,冷却後,硫化ナトリウムに溶解し,亞硫酸ナトリウムを加へて多硫化物を分解せしめ,沈澱し來たりたる硫化銅を濾別し,硝酸に溶解して電

解す。濾液中にある錫は,之に5瓦の硫酸アムモニウムと10竕の硫化アムモニウム液とを加へ,電解して定量す。

III. アンチモン鉛(銅·鐵)の合金

アンチモン·鉛の合金を分析するには,其2.5瓦を酒石酸10瓦,水15竕,比重 1.4 の硝酸4竕を含む溶液と加熱して溶解せしめ,之に濃硫酸4竕を加へ,250竕に稀釋し,之を濾過し,其濾液の100竕に水酸化ナトリウムを加へてアルカリ性とし,次で硫化ナトリウムの飽和溶液100竕を加へ煮沸す。此時,銅·鉛·鐵の硫化物は沈澱す,此沈澱を濾過することなく,水を加へて250竕とし,其濾液の100竕に6—8瓦KCNを加へ150竕とし,之を電解液とし,70°の溫度に於て,1.4ボルト1.4アムペアの電流を通じアンチモンを析出せしむ。銅·鉛·鐵の硫化物は之を硝酸に溶解し,其中より銅と鉛とを同時に電解析出せしめ,其殘液をアムモニアにて處理し,鐵を水酸化物として沈澱す。

IV. 鉛　　鑛

鉛鑛を分析するレイモンド氏の方法は,其細粉とせるものを濃硝酸の15—20に溶解し,加熱して亞硝酸瓦斯を驅除せる後硝酸アムモニウムの飽和溶液1立と濃アムモニア500竕とを混じて製せる液15竕を加へ,$PbSO_4$の沈澱全部溶解するまで加熱し,攪拌しながら二時間2アムペアの電流を通じ電解す。

V. 銅

普通銅の中に見出さるる夾雜物は金·銀·蒼鉛·砒素·アンチモン·錫·鐵·ニツケル·コバルト·亞鉛等にして,又屢々鉛を含有する事あり,此等の夾雜物を定性定量して銅の品位を決定するには,先づ

試料の20瓦許を濃硝酸40竕と濃硫酸35竕との混合物に加へ,尙ほ之に適量の水を注ぎて溶解せしむ。硝酸溶液は之を靜に熱して酸化窒素を驅除せる後,電解す。電解するには電解液150—200竕を取り,500—600の廻轉速度を以て攪拌しつつ5.0アムペアの電流を通ずれば,大凡そ2—3時間にして銅の析出は完了し,それと共に鉛は陽極に析出すべし。此時銅は金及び銀を混ぜるが故に,之を硝酸に溶解し,鹽酸を加へて銀を沈澱せしてめて其量を決定し,別に試料の他の部分につき金を定量し,此三個の定量結果より銅の量を決定す。陽極に析出したる鉛は一部蒼鉛を含む事あり,斯の如き場合に於ては,之を酒石酸と硝酸との混合物に溶解し,第三章第二十四節(V)の方法に依り電解すべし。銅析出後の殘液は之を蒸發して硝酸を完全に驅除し,之を鹽酸にて酸性とし,硫化水素を通じ,銅の尙殘留せるもの及びアンチモン·錫·砒素·蒼鉛等を沈澱す。此濾液中には鐵·ニツケル·コバルト·亞鉛等を含有す,其分析方法は本節(I)鉛の分析に就て述べたるものと同一なり。硫化水素により生じたる沈澱は之を硝酸に溶解し,硫酸を加へて少しく硫酸蒸氣を生ずる迄加熱蒸發し,少しく水にて稀釋し,アムモニアにて中和したる後,無色硫化アムモニウムにて銅と蒼鉛とを沈澱す。此時得らるる濾液中にある砒素·アンチモン·錫は本節(II)に於て述ぶる如く分離定量し,一方銅と蒼鉛との硫化物は之を硝酸に溶解し,第三章第二十五節(V)の方法に依り分離定量す。

VI. 眞　　鍮

眞鍮は銅·亞鉛の合金にして鐵·鉛等を夾雜す。之を分析する

には先づ最少量の硝酸に之を溶解し,酸化窒素を驅除したる後,アムモニアにて殆ど中和し,比重1.2の硝酸1竕を加へて銅のみ單獨に存在する場合と同一の條件を用ひ,3—4アムペアの電流を通じ電解す。鐵·鉛は其量極めて少なきを以て,之を定量するには,試料の2—3瓦を取りて硝酸に溶解し,酸化窒素を驅除し,アムモニアにて中和し,之に比重1.2の硝酸20竕を加へ,60—70°の溫度に於て,1.0—1.5アムペアの電流を通じ鉛を陽極に析出しむ。此殘液を冷却し,更に電解を繼續すれば,銅も亦殆ど完全に析出せらる。鐵は其殘液にアムモニアを加へ,水酸化物として沈澱し,重量又は容量分析法に依り定量す。亞鉛を定量するには,銅析出後の硝酸溶液に硫酸を加へ,蒸發して硝酸を驅除し,之に水酸化ナトリウムを加へ,沈澱せる水酸化鐵を濾過し,其濾液を電解す。

VII. 黃銅鑛

硫化水素を全く使用せずして黃銅鑛を分析する方法[1]あり。此方法に依れば,5瓦許の黃銅鑛を硝酸(1:1)50竕に溶解し,硫酸の蒸氣を生ずる迄蒸發し,其殘滓を發烟鹽酸の50竕に溶解し,之に2瓦の次亞燐酸ナトリウムを加へ,110—120°の溫度にて蒸發乾涸し,砒素を三鹽化物として蒸散せしむ。次に其殘留物を鹽化物の狀態より硫酸鹽に變ずる爲に,少しく硝酸を含む硫酸と共に蒸發し,硫酸の蒸氣を發するに到らしむ。斯くて之を少量の水にて處理すれば,硫酸鉛及び他の不溶性物は銅より分離す

1) Mengler: Chem. Zeit- **43**, 729 (1919).

べし,依つて之を濾過し,其濾液に1瓦の枸櫞酸及び2瓦の硝酸アムモニウムを加へ.200竕に稀釋し,0.3—0.4アムペア2.8ボルトの電流を通じ銅を析出せしむれば,鉛は過酸化物として陽極に附著す。此時析出する銅は,一部鉛を混ずるが故に,再び之を硝酸に溶解し,冷却後,硫酸を加へ電解を反復すべし。

黃銅鑛若し砒素及び鉛を含有せざるものなるときは,硝酸(1:1) 50竕,硫酸(1:2)20竕中に之を溶解し,硫酸の蒸氣發生し初むる迄蒸發し,稀釋後濾過し,枸櫞酸及び硝酸アムモニウムを加へ直ちに電解して可なり。

多量の鐵と混合せる銅は電解に依り硝酸溶液より完全に析出せず.是れ前に述ぶる如く,第二鐵イオンの銅を酸化して之を銅イオンに變ずるに依る,此第二鐵の酸化作用は硝酸の濃度大なる時に於て著しと雖も,或る一定の濃度以下の硝酸を含む溶液に於ては,銅の分析を不可能ならしむる程甚だしからす,故に鐵を多量に含む銅鑛などの分析に於ては,銅の析出に用ふる溶液中に於ける硝酸の量を,充分注意して限定する事肝要なり。今,其分析方法を記せんに,先づ試料3瓦許を15竕濃鹽酸に3竕の硝酸を加へたるものに混じ,5分間煮沸したる後冷却し,4竕の濃硫酸をくはへ,硫酸の蒸氣少しく發生する迄蒸發し,次で30竕の水にて稀釋し,1竕の硝酸を加へ,煮沸し濾過す。此濾液を150竕に稀釋し,50—55°に熱し,1分間400—500の攪拌をなしつつ3アムペアの電流を以て電解すれば,銅は殆ど完全に40分間にて析出せらる。

鐵に富む銅を電解定量するには,上に述ぶるが如き方法に依

らずして,化學的方法に依り,先づ銅を鐵より分離し,然る後之を電解すれば尙安全なるべし。銅を化學的に分離するには,アルミニウムを以て還元するを最も可なりとす。卽ち試料の 2—5 瓦を三容の濃硝酸と一容の濃鹽酸よりなる混合液40—100竡に混じ,靜に之を加熱し,硫黄全く酸化し了りたるとき蒸發乾涸し,硝酸を驅除する爲に鹽酸を加へて二回蒸發し,斯くして得られたる殘滓を稀薄なる鹽酸に溶解し,濾過することなく,其儘之を稀釋して 100 竡とし,之にアルミニウム片或は棒を加へ,銅を析出せしむ。析出したる銅はアルミニウムと共に濾別し,熱湯を以て洗滌したる後硝酸に溶解し,銅の單獨電解と同一の條件に從ひ,之を電解し定量す。

VIII.　錫

普通市場にある錫は夾雜物として銅·鉛·蒼鉛·砒素·アンチモン及び鐵等を含有す。之を分析するには先づ試料を少量の硝酸を含む鹽酸中に溶解し,其溶液に硫化アムモニウムを過剩に加ふ,然るときはアンチモン·砒素と共に錫は硫化物となり溶解し,鉛·銅·蒼鉛及び鐵より分離せらる。鉛·銅·蒼鉛及び鐵の硫化物は之を王水に溶解し硫化水素を通ずれば,第二屬金屬たる銅·鉛·蒼鉛は硫化物として再び沈澱し,鐵のみ液中に殘留す,依つて沈澱を再び王水に溶解し,アムモニアにてアルカリ性とし,シヤンカリウムを加へたる後,硫化水素を通ずれば,蒼鉛と鉛とは硫化物として再び沈澱し,銅より分離せらる。斯くして得られたる蒼鉛と鉛との混合物は,之を再び王水に溶解し,本節(I)鉛の分析に際し述べたるが如き方法に從ひ,之を分析し定量す。銅を定量するには試料を硝酸に溶解し,其溶液を電解す。試料を硝酸に溶解するに際し,生ぜらるるメタ錫酸には銅を夾雜することあるを以て,此メタ錫酸に固形の苛性曹達と少量の水とを加へ,之を錫酸ナトリウムとして溶解せしめ,之に硫化水素を飽和し,銅を硫化物として沈澱し,其硫化物は之を硝酸に溶解し,初めに得られたる銅溶液と混じて電解に附せざるべからず。上に得たる鐵を含む濾液は,之を熱して硫化水素を驅除し,濃硝酸の數滴を加へて加熱し,アムモニアを過剩に加へ,水酸化物として鐵を沈澱せしむ。斯くして分離せられたる鐵は,容量分析又は電解分析に依り定量す。砒素の定量は,本節(I)鉛分析の末段に於て述ぶる如く,三鹽化物として蒸溜法に依り分離したるものに就き之を行ふべし。アンチモンを定量するには,之を硫アンチモン酸鹽の溶液として電解し,他金屬と分離すると同時に定量す。

IX.　アンチモン

金屬アンチモンの中に普通見出さるる不純物は,錫の場合と略〻同樣なり,從つて其分析も之を同樣に行ふ事を得べし。或は試料を硝酸を含む鹽酸に溶解し,之をアムモニアにてアルカリ性とし,硫化水素を通じ,アンチモン其他錫屬金屬をチオ酸鹽として溶解せしめ,銅·鉛·蒼鉛·鐵より分離し,其チオ酸鹽溶液を電解してアンチモンを定量し,一方には銅其他の金屬硫化物を分析して,其各の量を決定するも可なり。唯だ此處に注意すべきは,アンチモンの硫化物が一部銅其他の硫化物と混じ,全部チオ酸鹽として溶解せざる事あるの一事なり。此爲に銅其他の硫化物は之を少量の臭素を含む鹽酸に溶解し,アムモニアとシヤン

カリウムとを加へ,之に硫化水素を通ずれば,鉛と蒼鉛とは硫化物となり沈澱し,銅とアンチモンとは溶液中に殘留す。以上述ぶるが如くにして互に分離せられたるものは,それぞれ適當なる方法に依り分離定量すべし。

X. 青　　銅

青銅は銅及び錫を其主成分とし,鉛·亞鉛·鐵等を夾雜す。銅を定量するには試料を硝酸に溶解し,加熱して亞硝酸等を驅除したる後,水にて稀釋し,沈澱したるメタ錫酸より濾別し,其濾液をアムモニアにて中和し,さらに比重 1.4 の硝酸 1 竕を加へ,銅の單獨電解に於て述べたる條件に從ひ電解す。此時鉛は過酸化物として陽極に析出せらる。メタ錫酸は之を加熱したる後,秤量することを得るも,前に云ふ如く銅の一部此錫酸中に混ずる事あり,若し銅あるときは,錫酸の加熱せられたるものは白色に非ずして酸化銅の爲に一部暗黑色を呈すべし。故にメタ錫酸は之を直接秤量すると共に,一方には(VII)に於て記する如く,固形の苛性曹達と之を混じ,水を加へて溶解せしめ,之に硫化水素を飽和し,銅を硫化物として沈澱し,錫より分離し,然る後之を硝酸に溶解して定量し,見出されたる銅の分量を酸化銅に改算し,曩に得たる錫酸の量より之を控除し,眞の錫の量を決定すると同時に,其銅の量は初め電解に依り見出されたる銅の量に加算するを要す。銅及び鉛を析出したる殘液中に於ける鐵は,之を沈澱法に依り亞鉛より分離し,容量分析法に依りて定量し,亞鉛は適宜の方法に從ひ電解定量す。

銅と錫とを分離する新しき方法あり,先つ其合金 1 瓦(錫若し

10 %以上の合金なれば0.5瓦)を稀硫酸60竕と比重 1.42 の硝酸 5 竕とを混合せるものに溶解して 200 竕に稀釋す。若し砒素·燐鉛等夾雜せるときは,此時燐酸第二錫·砒酸第二錫·硫酸鉛となり沈澱す,故に此種の沈澱を生じたるときは稀硫酸20竕を加へ發煙する迄蒸發して上記燐酸鹽及び砒酸鹽を分解したる後室溫に冷却し, 150 竕の冷水を加へ硫酸鉛を濾別し,其濾液に比重 1.42 の硝酸 5 竕を加へ,白金網の陰極を用ひ 4 アムペアの電流を通じ30分間銅を析出せしむ。次で0.5瓦の尿素を加へ尙ほ30分間電解し,其後15分每に電流を 0.5 アムペアづつ減少し最後の密度0.5アムペアに至るまで電解を繼續し銅の析出を完了せしめ,殘液中の錫は純化學的に定量す。

第三十七節　第三屬金屬の合金等

第三屬金屬相互の合金,又は第三屬金屬を含む合金の分析にして,電解法の應用し得べきものにつき記述すべし。

I. ニツケル

市場に見出さるるニツケルは鐵·マンガン·アルミニウム·コバルトの如き第三屬金屬の外,銅·砒素の如き第二屬金屬をも含有す。若し分析の目的にして,ニツケルの量を決定するにあるときは,試料を硝酸溶液に變じ,過剩の硝酸を蒸散せしめたる後,アムモニアにてニツケルを溶解し,其アムモニア溶液にヂメチルグリオキシムを加へてニツケルを沈澱せしめ,其沈澱を重量分析に依り乾燥後秤量するか,或は著者の方法に從ひ之を苛性曹達溶液に變じ電解するかに依り,ニツケルの量を決定す。各金

屬を皆定量するの必要ある時は,硝酸溶液の電解に依り先づ銅を定量し,其殘液をアムモニアにてアルカリ性とし,鐵·アルミニウムを沈澱し,其濾液にヂメチルグリオキシムを加へてニツケルを沈澱せしめ,此沈澱を上に述ぶる如く處理して,ニツケルを定量し一方には其ニツケルグリオキシムを濾別して得たるグリオキシム液を,第二章コバルトの部に於て記する如く電解してコバルトの量を決定す。鐵·アルミニウム等を含む沈澱は,之を硫酸に溶解し,硫化水素を通じて第二屬を沈澱せしめ,其濾液を熱して硫化水素を驅除したる後,少しく臭素水を加へて加熱し,過剩の臭素を蒸散せしめたる後,稀酸溶液に變じ,鐵を電解定量す。アルミニウム·砒素は屢々記する如く適當の電解分析法なきを以て,重量分析に依り之を決定すべし。

II. ニツケル鑛[1]

ニツケル鑛を分解溶解せる液にアムモニアを加へ,少しく水酸化鐵の生ずるに至らしめ,此水酸化鐵を硫酸の少量を以て溶解し,冷却したる後,25—50 耗のアムモニアを加へ其儘電解に使用す。水酸化鐵沈澱するとき一部ニツケルを含有し來たる事あり,之を避くるため約 1 瓦內外の硫酸マグネシウムを加へ置くべし[2]。

III. 亞鉛·亞鉛鑛

亞鉛は其苛性曹達溶液の電解に依り定量的に析出せらるるものなれば,鐵·マンガン等よりの分離と其電解液の調製とを同

1) F. E. Lathe: Jour. chem. Industry, **41**, 270T (1922).
2) Comptes Rendus. **183**, 793 (1926).

時に行ふ事を得るの便利あり。卽ち試料を王水に溶解して蒸發乾涸し,其殘滓に少量の硫酸を加へて再び蒸發し,鹽化水素を完全に驅除し,亞鉛を硫酸鹽に變じたる後,熱湯に溶解して濾過し,此濾液に苛性曹達を加へ,鐵·マンガンの水酸化物浮游せる溶液を直ちに電解す。苛性曹達溶液を用ひんとする時は,其溶液を水酸化鐵等の沈澱より濾別すること困難なれども,アムモニア溶液を用ふれば,此困難を除くを得べし。先づ試料を水にて濕し,之に濃硝酸を加へて加熱し,反應了りたるとき,濃鹽酸を加へ蒸發乾涸し,此操作を數回反復して硝酸を完全に驅除したる後,最後に濃鹽酸にて殘滓を濕し,熱湯に溶解す。此溶液にアムモニアを加へて鐵を水酸化物として沈澱せしめ濾過す。水酸化鐵等より成る此沈澱には亞鉛を混ずるの恐あれば,之を洗滌することなく再び濃鹽酸に溶解し,再度アムモニアにて沈澱し,亞鉛のアムモニア溶液を調製す。此亞鉛液中に於けるアムモニアは, 2 耗許過剩となりあるを適當とす。斯くして得られたる亞鉛のアムモニア溶液に少量の鹽化アムモニウムを加へ少しく溫ため,6 ボルト 5 アムペアの電流を通じ電解す。

苛性加里溶液を用ふる一例として硫亞鉛鑛の分析法[1]を述ぶべし,先づ鑛石試料 0,3—0.4瓦を粉末とし之を水にて濕し,濃硝酸 10 耗を加へ少しく溫ため,次で二倍に稀釋す。此硝酸溶液に苛性加里20瓦を水 100 耗に溶したる液を注加し,アルカリ性になりたるとき沈澱を濾別し,濾液に上記苛性加里液の殘れるものを

1) Chem. News, **131**, 321 (1925)

加ふ。一方,上に得たる沈澱は之を10耗の鹽酸に溶解し,再度苛性加里にて鐵を沈澱し,其濾液を初めの苛性加里液に合し,液の全容積を 350 耗とし,70°の溫度に於て5ボルト8アムペアの電流を通ず。亞鉛の析出は約45分にて完結す。

IV. ニツケル貨

ニツケル貨はニツケルと銅との合金なれども,屢々亞鉛と鐵とを含む事あり,斯かる場合に於てニツケルを電解法により析出せしむるときは,析出ニツケルは亞鉛を混ずるに依り,陰極ポテンチアルを限定するの必要あり。此面倒を避くる爲に試料を硝酸に溶解し,其硝酸溶液より銅を析出せしめたる後,アムモニアにてアルカリ性とし,ニツケルをグリオキシム化合物として分離定量し,其殘液を蒸發乾涸し,更に硫酸を加へて硝酸を全く驅除したる後,適宜の液として亞鉛を電解定量すべし。

V. 洋　　銀

洋銀の主成分は銅·ニツケル·亞鉛なれども,夾雜物として屢々鉛及び鐵を含む。夾雜物の中,鉛は試料を硝酸溶液として電解し,銅を析出せしむるに際し,同時に過酸化物として定量せらる。著者は其殘液をアムモニアにてアルカリ性として鐵を分離し,其濾液にヂメチルグリオキシムを加へてニツケルを沈澱せしめ,此ニツケルの沈澱は重量分析又は著者の方法に依る電解法にて分析し,亞鉛は之を適當の溶液として電解定量す。

VI. ニツケル鋼

ニツケル鋼はニツケル·鐵の外,マンガン·銅を含むを常とす。此分析方法としては,之を鹽酸に溶解し,エーテルにて鹽化第二鐵を抽出し,其殘液より銅を硫化水素にて沈澱せしめて,ニツケルと分離するにあり。卽ち試料を鹽酸に溶解し,數回蒸發乾涸を反復して最後に之を鹽酸に溶解すれば,珪酸は不溶性となり分離せらる。鹽酸溶液は之に濃硝酸を加へて鐵を第二鐵に酸化し,舍利別狀を呈する迄蒸發したる後,之に鹽酸を加へエーテルと共に振盪し,鹽化第二鐵を抽出す。鹽酸溶液は之を少しく溫ためてエーテルを驅除し,硫化水素を通じて銅を沈澱せしめ,其濾液を熱して硫化水素を驅除し,次で之に計算量の硫酸と數滴の過酸化水素とを加へ蒸發乾涸し,其殘滓を數滴の硫酸を以て酸性にせる水にて處理す。此時得らるる液はニツケルの外,尙ほマンガンを含むを以て,アムモニアと過酸化水素にてマンガンを沈澱せしめ,斯くしてニツケルのみを含む溶液を製し,之を電解してニツケルを定量す。若しマンガンの尙ほ液中に殘留せるものあるときは,此時陽極に析出す。

VII. クロムニツケル鋼

クロムニツケル鋼はニツケル鋼の成分の外,クロムを含有するのみなれば,其分析もニツケル鋼と略,同樣に行ふ事を得るなり。先づ試料を鹽酸に溶解し,(VI)に記する如くして鹽化鐵を除き,其殘液を熱してエーテルを蒸發し,之に硫化水素を通ずるときは,銅は硫化物となり沈澱す,之を濾過分別し,硝酸に溶解し電解定量す。硫化銅を分別したる濾液はニツケル·クロム·マンガンを含むを以て,之に硫酸を加へて蒸發乾涸し,其殘滓を修酸溶液に變じ電解し,ニツケルを定量す。勿論,此場合に析出するニツケルは純粹に非ずして,炭素の外鐵を含む以て,之を再び硝

酸に溶解し,硝酸の過剰を蒸發したる後,過酸化水素とアムモニアとを加へて鐵·マンガン等を水酸化物として沈澱し,其濾液たるアムモニア溶液を電解してニツケルを定量すべし。クロムを定量するには,ニツケル析出後の蓚酸溶液を白金皿に入れ,皿を陽極として電解し,クロムをクロム酸に變化し,重量分析に依り之を定量す。

VIII. マンガン鋼

試料を白金皿に入れ,水を以て濕し,之に硫酸と弗化水素酸及び少量の硝酸とを加へ,反應終りたるとき少時加熱し,然る後其溶液を湯浴上にて蒸發し,硝酸及び弗化水素を驅除し,砂浴にて加熱し乾涸す。斯くして得られたる殘滓を水に溶解し,鐵を鹽基性醋酸鹽として分離せしむ。尤も初に分離し來たる醋酸鐵はマンガンを含むの恐あれば,之を少量の硝酸に溶解し,再度醋酸鐵を沈澱せしむるの要あり。兩回の濾液は之を合して蒸發濃縮し,少量のクロム明礬を加へて電解し,マンガンを過酸化物として析出せしむ。鐵を定量するには,鹽基性醋酸鐵の沈澱を蓚酸に溶解し,アムモニアにて蓚酸を中和し,其溶液を電解す。

IX. マンガン銅

試料を硝酸に溶解し,亞硝酸を驅除したる後,之に尙ほ比重1.2の硝酸 15—20 竕を加へ,此液を攪拌しつつ,室溫に於て. 1.0 アムペアの電流を通じ銅を析出せしむ。銅の析出終りたる溶液中より,過酸化水素とアムモニアとにてマンガンを沈澱し,濾過したる後,沈澱を過酸化水素を加へたる醋酸に溶解し,クロム酸を加へて過酸化水素の過剰を分解し,次に其溶液を電解してマンガンを過酸化物として析離し定量す。マンガン銅中には屢々鐵を含有す。其量微少なるときは,其儘上に述ぶるが如く電解するを得れども,若し鐵多量に混ずるときは,(VIII)に於て記する如く,先づ鐵を醋酸鹽として分離したる後,マンガンの電解定量を行ふべし。

X. クロム黃

クロム黃其他同種の化合物を分析するには,之を比重 1.4 の硝酸20竕に溶解し,比重 1.12 の過鹽素酸溶液15竕を加へ,室溫に於て攪拌しつつ, 2.5 ボルト3.5アムペアの電流を通じ,鉛を過酸化物として析出せしむ。クロムはクロム酸の狀態よりクロム鹽に還元せらるるを以て,重量分析に依り之を定量すべし。

附錄第一

白金極の鍍金

1. 金鍍法 金鍍金のためシヤン化加里液を使用する事は,操作中有毒なる瓦斯を發生する事と,極めて小なる密度の電流を用ふるの必要あることとの二點より不便尠からず,特に厚く鍍金を施さんとすれば,長時間を要し實用に添はざるものあり。鹽化金の黄血鹽溶液を使用すれば,有毒氣體の發生するものなく,電流も可なり高密度のものを通ずるを得るも,陽極の金極不働態となるの不利ありとせられたり。然るに,此不便は電解液の調製と陰陽兩極の大さを適當に加減し除去する事を得るなり。電解液としてはクロロ第二金水素酸 ($HAuCl_4$) に黄血鹽を加へ,其ため生成せられたる伯林青の沈澱を溶解するため,炭酸曹達を加へ適當に稀釋す,其割合は $HAuCl_4$ 50瓦 $K_4Fe(CN)_6$ 200瓦無水の Na_2CO_3 50瓦を1立の水に溶したるものを相當とす。黄血鹽溶液を鹽化金水素溶液に加ふるときは

$$28HAuCl_4+21K_4Fe(CN)_6 = 8KAu(CN)_4+6KAu(CN)_2+14KAuCl_2(CN)_2$$
$$+56KCl+28HCl+3Fe_7(CN)_{18}$$

の如き反應を起し伯林青沈澱す,之に炭酸曹達液を加へ湯浴上に加熱し,沈澱あれば濾過し,其濾液を電解液とす。電極としては,陰極に對し陽極の平面積を五倍としたるものを使用し,兩者の距離を5糎に保ち,電解液を 70° に溫ため,强く攪拌しながら

4—6 アムペア/100 平方糎の電流を通ず,此時電壓は1.2—1.5ボルトの間にあるべし。陰極に於ける電流能率は150—190％なるに對し,陽極の夫れは115—180％なれば,電解液漸次稀薄となる,依つて1立の水を煮沸し,之に黄血鹽の500瓦を溶し,其中に伯林青の生成止む迄 $HAuCl_4$ を加へ,更らに無水炭酸曹達約40瓦(伯林青溶解し了るまで)を加へ,熱したるままに濾過して製せる金液を注加し時々補充すべし。此補充液は冷時結晶を生ずるに依り,注加の都度加熱して溶解せしむ。

2. 銀鍍法 定量の目的を以て電解を行ふに當つては,金屬を定量的に析出せしむる要あれば,電解液の撰擇は,此目的に添ふを絶對必要の條件とすれども,單に鍍金を行ふ場合に於ては,析出金屬の狀態佳良なるを唯一の要件とし,金屬析出の完全は其求むる所に非ず。此理由に據り銀の電解分析用電解液としては硝酸溶液を賞用するに對し,鍍銀液としてはシヤンカリウム溶液を用ふ。是れ此溶液より銀の析出は全く定量的なる能はざれども,析出銀の狀況最も緻密にして佳良なればなり。

白金極を銀鍍するには,5瓦のシヤン化銀を同じく5瓦のシヤンカリウムを含む溶液に溶解し,之を200竓に稀釋し,0.1—0.45アムペア/100 平方糎の電流を通じ電解す。電解中,陽極を靜に廻轉して,液を攪拌すれば尙ほ可なり。特に厚く銀鍍せんとする時は,時々シヤン化銀のシヤンカリウム液を注加し,陽極を廻轉せしむる事必要なり。

3. 銅鍍法　銅鍍液としも銅のシヤンカリウム液を使用す。銅はシヤンカリウム液に於て,第二銅より第一銅に還元せられ,其結果シヤン瓦斯を發生す。

$$2Cu(CN)_2 = 2CuCN + C_2N_2$$

此シヤン瓦斯の發生を止むる目的を以て,還元劑として亞硫酸鹽を加ふ。然るときは,次の如き反應に依り銅鹽はシヤン化物に變ずる前,先づ第一銅化合物となる。

$$2Cu(O_2CCH_3)_2 + Na_2SO_3 + H_2O = 2CuO_2CCH_3 + Na_2SO_4 + 2HCO_2CH_3 \ldots\ldots(1)$$

斯くして生ぜられたる第一銅はシヤンカリウムに働らき,錯鹽を生ず。

$$2CuO_2CCH_3 + 6KCN = 2K_2Cu(CN)_3 + 2KCO_2CH_3$$

シヤンカリウムは酸に對し甚だ不安定なる化合物なれば,(1)式に依り遊離せらるる酸を中和するの要あり。此爲に溶液中に炭酸曹達を加ふ。

之を實際に行ふには,4瓦の結晶醋酸銅を水に溶解して100竕とし,一方には4.5瓦のシヤンカリウム,4瓦の酸性亞硫酸曹達及び5瓦の結晶炭酸曹達を同じく100竕に溶解し,此二液を混合して電解液とし,之に0.3アムペア/100平方糎の電流を通ず。此時の電壓略〻3ボルトなり。

電解液としては蓚酸溶液を用ふるも可なり,即ち4瓦の硫酸銅を200竕の水に溶し,之に20—30瓦の蓚酸アムモニウムを加へ,尙ほ之に蓚酸銅の沈澱僅に發生し初むる迄蓚酸の飽和溶液を注加し,次で其蓚酸銅を出來得るだけ少量のアムモニアにて溶解す。此の如くして製せられたる液を80—90°に溫ため,靜に陽極を廻轉しつつ,1—2アムペアの電流を通じ電解すれば,數分にして銅鍍するを得べし。

4. ニツケ鍍法　ニツケル鍍金をなすには,硫酸ニツケルアムモニウム $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2,6H_2O$ をニツケル金屬の濃度0.4—0.5規定許になる樣溶解し,電導度を增す爲に硫酸アムモニウムを加へ,0.5アムペア/100平方糎の電流を通ず。若し厚くニツケル鍍するを要するときは,30—70瓦の硫酸ニツケル$NiSO_4,7H_2O$を200竕に溶解し,之に36瓦の硫酸ナトリウムを加へ,70—80°の溫度に於て4—8アムペア/100平方糎の電流を通ずべし。

ニツケル鍍金液は僅に酸性なるを必要とす,然らざれは水酸化ニツケル生成せられ,析出金屬に混ずるに至る。然れども酸性若し餘りに大となるときは,水素陰極に發生し,是れ亦ニツケルの狀態を粗惡ならしむ。此關係より,ニツケル鍍金液として枸櫞酸溶液を使用することあり。卽ち10瓦の結晶硫酸ニツケルを100竕の水に溶解し,之を4瓦の枸櫞酸を40竕の水に溶しリトマス試驗紙紫赤色を呈するに至る迄苛性曹達液にて中和したる後,100竕に稀釋したる液に加へて電解液とし,0.5アムペア/100平方糎の電流を通ず。

5. 錫鍍法　普通に錫の鍍金液としては,亞錫酸鹽を含まざる錫酸アルカリ溶液を使用すれども,電解分析用の白金極を銅鍍し,更に其上に錫鍍するが如き場合に於ては,蓚酸溶液を使用するを便とす。卽ち2—2.5瓦の鹽化錫アムモニウムを100

瓦の水に溶解し,之に 100 瓦の酸性蓚酸アムモニウムの飽和溶液を加へて電解液とし,輕く陽極を廻轉しつつ, 0.2—0.3 アムペアの電流を通ずれば,10分許にして美麗なる錫鍍極を得べし。

6. 亞鉛鍍法　鐵器等を亞鉛鍍するに用ひらるる溶液は,其 100 瓦中に硫酸亞鉛20瓦,硫酸ナトリウム 4 瓦,鹽化亞鉛1 瓦,硼酸 0.05 瓦を含むものにして,之に 0.5—2 アムペア/100 平方糎の電流を通ず。

電極を亞鉛鍍するの目的に向つては,上に擧ぐる如き複雜なる電解液を用ふるを要せず,アルカリ溶液を使用するを可とす。卽ち 2 瓦許の結晶硫酸亞鉛を 200 瓦の水に溶解し,之に10瓦の苛性曹達を加へて溫ため,輕く陽極を廻轉しつつ, 5 アムペア/100 平方糎の電流を通じ電解す。

7. 眞鍮鍍法　電解分析に直接の關係なしと雖も,電極の鍍金法を述べたる序を以て,此處に眞鍮鍍法の概略を記すべし。本書第一章第十節及び第十一節に於て述ぶる如く,亞鉛と銅との析出ポテンチアルは著しく異なるものなれども,シヤンカリウム溶液に於て,銅は亞鉛に比し錯度の遙かに大なる錯鹽を形づくるものなれば,溶液中にあるシヤンカリウムの量を適當に加減し,兩金屬の析出ポテンチアルを相接近せしめて之を同時に析出せしめ,眞鍮鍍金を行ふ事を得るなり。銅は前に述ぶる如く,シヤンカリウム溶液に於て第二銅より第一銅となり,其結果シヤン瓦斯を發生するを以て,溶液中に還元劑として亞硫酸

ナトリウムを加へ,第二銅の還元を行はしむ。斯くすれば有毒なるシヤン瓦斯の發生を止め,兼ねてシヤンカリウムの消失を防ぐを得べし。

電解液を製するには,結晶醋酸銅2.5瓦と結晶醋酸亞鉛 3.25 瓦とを 100 瓦に溶解し,之を 7 瓦のシヤンカリウム,5 瓦の結晶亞硫酸ナトリウム及び 2 瓦の無水炭酸曹達とを 100 瓦に溶解して得たる溶液に加ふ。電流密度は 0.5 アムペア/100 平方糎を適度とすべく,溫度は常溫より高からざるを可とす。若し高溫を用ふるときは,第十一節に於て述ぶる如く,銅錯鹽の錯度大に減少するを以て,銅の析出のみ增加するの結果,眞鍮鍍金を行ふ事能はざるなり。

附錄第二
各種の表

I.

アムモニア溶液の比重

比重 $\frac{15°}{15°}$	NH_3 %	比重 $\frac{15°}{15°}$	NH_3 %
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	23.68
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

II.

水酸化ナトリウム溶液の比重 (15°)

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	30.00
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

III.

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

IV.

鹽酸の比重

比重 $\frac{15°}{4°}$	HCl %	比重 $\frac{15°}{4°}$	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	10.18	1.150	29.57
1.060	12.19	1.152	29.95
1.065	13.19	1.155	30.55
1.070	I4.17	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

V.

硝酸の比重

比重 $\frac{15°}{4°}$	HNO_3 %	比重 $\frac{15°}{4°}$	HNO_3 %
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	2.335	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

VI.

硫酸の比重

比重 $\frac{15°}{4°}$	H_2SO_4%	比重 $\frac{15°}{4°}$	H_2SO_4%
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
1.070	10.19	1.525	62.06
1.090	12.99	1.555	64.67
1.105	15.03	1.580	66.95
1.120	17.01	1.615	70.00
1.145	20.26	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	29.84	1.720	78.92
1.250	33.43	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

VII.

燐酸の比重 (15°)

比 重	H_3PO_4%	比 重	H_3PO_4%
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		

VIII.

醋酸の比重 (15°)

比 重	$C_2H_4O_2$%	比 重	$C_2H_4O_2$%
1.0067	5	1.0631	52
1.0142	10	1.0653	55
1.0171	12	1.0673	58
1.0214	15	1.0685	60
1.0256	18	1.0697	62
1.0284	20	1.0712	65
1.0311	22	1.0725	68
1.0337	24	1.0733	70
1.0350	25	1.0740	72
1.0388	28	1.0746	75
1.0412	30	1.0748	78
1.0436	32	1.0748	80
1.0459	34	1.0746	82
1.0470	35	1.0739	85
1.0502	38	1.0726	88
1.0523	40	1.0713	90
1.0543	42	1.0696	92
1.0562	44	1.0660	95
1.0598	48	1.0604	98
1.0615	50	1.0553	100

IX.

蟻酸の比重 (20°)

比重	CH_2O_2%	比重	CH_2O_2%
1.0020	1	1.0848	35
1.0045	2	1.0964	40
1.0071	3	1.1086	45
1.0094	4	1.1208	50
1.0116	5	1.1321	55
1.0142	6	1.1425	60
1.0171	7	1.1544	65
1.0197	8	1.1656	70
1.0222	9	1.1770	75
1.0247	10	1.1861	80
1.0371	15	1.1954	85
1.0489	20	1.2045	90
1.0710	25	1.2141	95
1.0730	30	1.2213	100

X.

硫化ナトリウム溶液の比重 (18.4°)

比重	Na_2S%	比重	Na_2S%
1.0212	2.02	1.1583	14.02
1.0557	5.03	1.1810	16.12
1.1102	9.64	1.2158	18.15

XI.

原子量表 (1931)

元素名	符號	原子量	元素名	符號	原子量
アルミニウム	Al	26.97	ネオン	Ne	20.183
アンチモン	Sb	121.76	ニッケル	Ni	58.69
アルゴン	A	39.944	ニオブ	Nb (Cb)	93.3
砒素	As	74.93	(コロムビウム)		
バリウム	Ba	137.36	ニトン	Nt	
ベリリウム	Be	9.02	(エマナチオン)	(Em)	222
蒼鉛	Bi	209.00	窒素	N	14.008
硼素	B	10.82	オスミウム	Os	190.8
臭素	Br	79.916	酸素	O	16.0000
カドミウム	Cd	112.41	パラヂウム	Pd	106.7
セシウム	Cs	132.81	燐	P	31.02
カルシウム	Ca	40.07	白金	Pt	195 23
炭素	C	12.00	カリウム	K	39.10
セリウム	Ce	140.13	プラセオヂム	Pr	140.92
鹽素	Cl	35.457	ラヂウム	Ra	225.97
クロム	Cr	52.01	レニウム	Re	186.31
コバルト	Co	58.94	ロヂウム	Rh	102.91
銅	Cu	63.57	ルビヂウム	Rb	85.44
ヂスプロシウム	Dy	162.46	ルテニウム	Ru	101.7
エルビウム	Er	167.64	サマリウム	Sm	150.34
オイロピウム	Eu	152.0	スカンヂウム	Sc	45.10
弗素	F	19.00	セレン	Se	79.2
ガドリニウム	Gd	157.3	珪素	Si	28.06
ガリウム	Ga	69.72	銀	Ag	107.880
ゲルマニウム	Ge	72.60	ナトリウム	Na	22.997
金	Au	197.2	ストロンチウム	Sr	87.63
ハフニウム	Hf	178.6	硫黄	S	32.06
ヘリウム	He	4.002	タンタル	Ta	181.4
ホルミウム	Ho	163.5	テルル	Te	127.5
水素	H	1.0078	テルビウム	Tb	159.2
インヂウム	In	114.8	タリウム	Tl	204.39
沃素	I	126.932	トリウム	Th	232 12
イリヂウム	Ir	193.1	ツリウム	Tm	169.4
鐵	Fe	55.84	錫	Sn	118 70
クリプトン	Kr	82.9	チタン	Ti	47.90
ランタン	La	138.90	タングステン	W	184.0
鉛	Pb	207.22	ウラン	U	238.14
リチウム	Li	6.940	ヴァナヂン	V	50.95
ルテシウム	Lu	175.0	キセノン	Xe	130.2
マグネシウム	Mg	24.32	イツテルビウム	Yb	173.5
マンガン	Mn	54.93	イツトリウム	Y	88.92
水銀	Hg	200.61	亞鉛	Zn	65.38
モリブデン	Mo	96.0	ジルコニウム	Zr	91.22
ネオヂム	Nd	144.27			

索　引

ア

亜鉛 ……100
——, アムモニア錯鹽 …… 42
——, 錯シヤン化物 …… 37
——, 市場品 ……210
——, 電解表 ……101
——, 分離 Zn-Mn ……192
Zn-U ……193
亜鉛鍍 ……210
亜鉛鍍金 ……220
アムペア …… 3
アムモニア, 電離度 …… 2
アムモニウム ……106
アルカリ金屬 ……193
アルカリ土金屬 ……193
アルミニウム …… 86
アンチモン …… 77
アンチモン, イオンの濃度 …… 78
————, 酸性溶液 …… 80
————, 市場品 ……207
————, 分離 Sb-As ……171
————, —— Sb-As. Sn……174
Sb-Cu. Pb ……179
————, —— Sb-Sn ……172

イ

一規定甘汞電極 …… 18
移動速度 …… 7
陰極還元 …… 5
陰極電解壓 …… 20
陰極電解壁と 電流密度 …… 22
陰極ポテンチアル限定法 …… 23
インヂウム ……111

ウ

ウラン ……112

エ, ヱ

沃化水素 ……114
鹽化銀 ……196
鹽化水素 ……114

オ, ヲ

オーム …… 5

カ

カドミウム …… 74
————, 錯シヤン化物 …… 37
————, 蓚酸溶液 …… 76
————, シヤン化加里溶液 …… 76
————, 分離 Cd-Ag ……161
————, —— Cd-Al ……163
————, —— Cd-As ……162
————, —— Cd-Au ……162
————, —— Cd-Ba ……167
————, —— Cd-Bi ……161
————, —— Cd-Ca ……167
————, —— Cd-Co ……165
————, —— Cd-Cr ……163
————, —— Cd-Cu ……161
————, —— Cd-Fe ……164

カドミウム, 分離 Cd-Hg ……161
————, —— Cd-K ……168
————, —— Cd-Mg ……168
————, —— Cd-Mn ……167
————, —— Cd-Mo ……163
————, —— Cd-Na ……168
————, —— Cd-Ni ……164
————, —— Cd-Pb ……161
————, —— Cd-Pd ……162
————, —— Cd-Pt ……162
————, —— Cd-Sb ……162
————, —— Cd-Se ……163
————, —— Cd-Sn ……162, 178
————, —— Cd-Sr ……167
————, —— Cd-Te ……163
————, —— Cd-U ……167
————, —— Cd-W ……167
————, —— Cd-Zn ……166
カリウム ……105
カルシウム ……103
————, マグネシウム混合 ……104

キ

急速電解法 …… 50
————と錯鹽 …… 53
稀有土類の電解壓 ……195
金 …… 83
—, 亜鉛アマルガム中の …… 83
—, 微量定量 …… 85
—, 分離 Au-Ag ……179
—, —— Au-Al ……181
—, —— Au-As ……180
—, —— Au-Bi ……179
—, —— Au-Cd ……179
—, —— Au-Co ……182
金, 分離 Au-Cu ……179
—, —— Au-Fe ……181
—, —— Au-Hg ……179
—, —— Au-Ni ……181
—, —— Au-Pb ……179
—, —— Au-Pd ……181
—, —— Au-Pt ……180
—, —— Au-Sb ……180
—, —— Au-Sn ……180
—, —— Au-W ……182
—, —— Au-Zn ……182
金鍍法 ……216
銀 …… 60
—, アムモニア溶液 …… 63
—, 酸性溶液 …… 62
—, シヤン化加里溶液 …… 63
—, ベンナー氏法 …… 62
—, 分離 Ag-Al ……135
—, —— Ag-As ……133
—, —— Ag-Au ……133
—, —— Ag-Ba ……136
—, —— Ag-Bi ……131
—, —— Ag-Ca ……136
—, —— Ag-Cd ……130
—, —— Ag-Co ……136
—, —— Ag-Cr ……135
—, —— Ag-Cu ……128
—, —— Ag-Fe ……135
—, —— Ag-Hg ……126
—, —— Ag-K ……136
—, —— Ag-Mg ……136
—, —— Ag-Mn ……135
—, —— Ag-Mo ……134
—, —— Ag-Na ……137
—, —— Ag-Ni ……135

銀, 分離 Ag-Pb 126
—, —— Ag-Pd 134
—, —— Ag-Pt 133
—, —— Ag-Sb 132
—, —— Ag-Se 134
—, —— Ag-Sn 133
—, —— Ag-Sr 136
—, —— Ag-Te 134
—, —— Ag-U 136
—, —— Ag-W 136
—, —— Ag-Zn 136
銀貨 196
銀鍍法 217

ク

クラスセン氏電極 55
クーロム 3
クローム 86
——, アマルガム 88
——, 鹽の電解的性質 87
クローム酸鉛 148
クロームニツケル鋼 213
クローム黄 215
過電壓 30
——, 電流密度の影響 31
——, 表 31

コ

コバルト 98
——, 分離 Co-Al 192
——, —— Co-Cr 192
——, —— Co-U 192
——, —— Co-Zn 191
コバルト, 電解表 99
——, 有機物の影響 50

サ

蒼鉛 73
——, 分離 Bi-Ag 168
——, —— Bi-Al 169
——, —— Bi-As 168
——, —— Bi-Au 178
——, —— Bi-Ba 171
——, —— Bi-Ca 171
——, —— Bi-Cd 168
——, —— Bi-Co 170
——, —— Bi-Cr 170
——, —— Bi-Cu 168
——, —— Bi-Fe 170
——, —— Bi-Hg 168
——, —— Bi-K 171
——, —— Bi-Mg 171
——, —— Bi-Mn 170
——, —— Bi-Mo 169
——, —— Bi-Na 171
——, —— Bi-Ni 170
——, —— Bi-Pb 168
——, —— Bi-Pd 178
——, —— Bi-Pt 178
——, —— Bi-Sb 169
——, —— Bi-Se 169
——, —— Bi-Sn 178
——, —— Bi-Sr 171
——, —— Bi-Te 169
——, —— Bi-U 171
——, —— Bi-Zn 170
錯鹽 35, 47
——, 溫度の影響 39
——, 電解壓 37
醋酸, 電離度 2

シ

臭化水素 114
辰砂 197
眞鍮 220
眞鍮鍍法 38, 203
滲透壓 13

ス

水銀 64
——, 酸性溶液 65
——, シヤンカリウム溶液 64
——, 蓚酸溶液 65
——, 分離 Hg-Ag 137
——, —— Hg-Al 141
——, —— Hg-As 139
——, —— Hg-Au 140
——, —— Hg-Ba 143
——, —— Hg-Bi 138
——, —— Hg-Ca 143
——, —— Hg-Cd 138
——, —— Hg-Co 141
——, —— Hg-Cr 141
——, —— Hg-Cu 137
——, —— Hg-Fe 141
——, —— Hg-K 143
——, —— Hg-Mg 143
——, —— Hg-Mn 142
——, —— Hg-Mo 140
——, —— Hg-Ni 141
——, —— Hg-Pb 137
——, —— Hg-Pd 140
——, —— Hg-Pt 140
——, —— Hg-Sb 139
——, —— Hg-Se 140
水銀,, 分離 Hg-Sn 140
——, —— Hg-Sr 143
——, —— Hg-Te 141
—— —— Hg-U 142
——, —— Hg-W 142
——, —— Hg-Zn 141
——, 硫化曹達液 65
水銀電極 58
水素電極 17
錫 81
—, 市場品 206
—, 分離 Sn-As. Sb.....174
—, —— Sn-Bi.....178
—, —— Sn-Cu 177
—, —— Sn-Sb 172, 178
錫鍍法 219

セ

青銅 208
硝酸 123
——, 還元 123
析出金屬の狀態 44
セシウム 113
絶對電極ポテンチアル 19

タ

第二屬金屬の分離 174
當量傳導度 6
タリウム 106
炭酸 122
單獨電極ポテンチアル 16

テ

鐵 89
—, 蓚酸溶液 89

鐵, 分離 Fe-Al 183
—, —— Fe-Be 188
—, —— Fe-Co 186
—, —— Fe-Cr 184
—, —— Fe-Mn 184
—, —— Fe-Ni 185
—, —— Fe-U 188
—, —— Fe-Zn 187
テルル 111
電解 3
電解壓 13
———, 錯鹽の影響 37
電解液, 攪拌 57
電解質 1
電解分析 5
———, 温度の影響 42, 53
———, 攪拌の效力 51
———, 障害 48
———, 硝酸の影響 48, 53
———, 燐酸の影響 49
電解ポテンチアル 20
電化學當量 4
電氣傳導度 5
電極 55
電離 1
電離度 2
電離溶壓 13

ト

銅 69
—, アムモニア錯鹽 44
—, アルカリ液 72
—, 錯シヤン化物 35
—, 酸性溶液 71
—, 市場品 202
銅, 商工省日本標準分析法 73
—, 鐵の影響 49, 157
—, 分離 Cu-Ag 150
—, —— Cu-Al 156
—, —— Cu-As 152
—, —— Cu-Au 154
—, —— Cu-Ba 160
—, —— Cu-Bi 150, 151
—, —— Cu-Ca 160
—, —— Cu-Cd 150
—, —— Cu-Co 158
—, —— Cu-Cr 156
—, —— Cu-Fe 156
—, —— Cu-Hg 150
—, —— Cu-K 160
—, —— Cu-Mg 160
—, —— Cu-Mn 158
—, —— Cu-Mo 155
—, —— Cu-Na 160
—, —— Cu-Ni 158
—, —— Cu-Pb 150
—, —— Cu-Pb-Sb 179
—, —— Cu-Pd 155
—, —— Cu-Pt 155
—, —— Cu-Sb 153, 178
—, —— Cu-Se 155
—, —— Cu-Sn 153, 177
—, —— Cu-Te 155
—, —— Cu-U 160
—, —— Cu-W 160
—, —— Cu-Zn 158
銅鍍法 218

ナ

ナトリウム 105

鉛 66, 198
—, 亞硝酸の影響 68
—, アンチモンとの合金 202
—, アンチモン銅の合金 200
—, 合金として析出 66
—, 過酸化物として析出 67
—, 合金 98
—, 障害 68
—, 微量分析 69
—, 分離 Pb-Ag 144
—, —— Pb-Al 148
—, —— Pb-As 146
—, —— Pb-Au 147
—, —— Pb-Ba 149
—, —— Pb-Bi 146
—, —— Pb-Ca 149
—, —— Pb-Cd 145
—, —— Pb-Co 148
—, —— Pb-Cr 148
—, —— Pb-Cu 144
—, —— Pb-Cu. Sb 179
—, —— Pb-Fe 148
—, —— Pb-Hg 144
—, —— Pb-K 149
—, —— Pb-Mg 149
—, —— Pb-Mo 148
—, —— Pb-Mn 149
—, —— Pb-Na 149
—, —— Pb-Ni 148
—, —— Pb-Pd 148
—, —— Pb-Pt 147
—, —— Pb-Sb 146
—, —— Pb-Se 148
—, —— Pb-Sr 149
—, —— Pb-Sn 147
鉛, 分離 Pb-Te 148
—, —— Pb-Zn 148
鉛鑛 202

ニ

ニツケル 93
———, アムモニア液 94
———, アムモニア錯鹽 42
———, 市場品 209
———, ヂメチルグリオキシム化物 65
———, 電解表 97
———, 分離 Ni-Al 189
———, —— Ni-Co 189
———, —— Ni-Mn 189
———, —— Ni-Zn 190
———, 有機物の影響 50
ニツケル貨 212
ニツケル銅 212, 213
ニツケル鑛 210
ニツケル鍍法 219

ネ

ネルンスト氏式 15

ハ

白金 85
——, 分離 Pt-Ag 182
——, —— Pt-Au 182
——, —— Pt-Cu 182
——, —— Pt-Hg 182
白金極代用品 59
パラヂウム 108
バリウム 104
ハロゲン水素 114
ハロゲン水素, 電解壓 115

ハロゲンの分離 114

ヒ

砒素 77
——, アンチモンとの分離 171
非電解質 1
ヒルデブランド氏電解池 57

フ

ファラデイの定律 3
フェリシヤン酸 122
フェロシヤン酸 122
分極電流 10

ヘ

標準ポテンチアル 20
————, 表 21

ホ

補助電極 24
ポッゲンドルフ氏相殺法 27

マ

マグネシウム 105, 193
マンガン 82
マンガン鋼 214
マンガン銅 214

モ

モリブデン 109
モリブデン鑛 110

ヤ

陽極酸化 5
洋銀 212

ユ

輸率 8

リ

リチウム 113
リップマン氏電氣計 29
硫化水銀 197
硫化水素 123
硫酸第一水銀二規定電極 18
燐酸 122

ル

ルビヂウム 113

ロ

ロヂウム 108

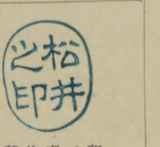
ウ

黄銅鑛 204

著作者 松井元興
發行者 東京市麹町區中六番町五十四番地 野口健吉
印刷者 東京市牛込區市谷加賀町一ノ十二 鷲見九市

不許複製

發行元ノ印


著作者ノ印

電解分析

定價金參圓五拾錢

發行元 東京市麹町區中六番町五十四番地 電話九段一〇一〇・一〇一五 振替口座東京一〇七番 合名會社 裳華房
印刷所 東京市牛込區市谷加賀町一ノ十二 秀英舍印刷所
製本所 東京市神田區錦町三ノ十九 牧製本所

大正九年六月十日 創刊印刷 大正九年六月十五日 創刊發行
昭和七年四月 日 改訂二版印刷 昭和七年四月五日 改訂二版發行

269

理學博士 松井元興 閲
理學士 岩村 新 著

定性定量 分光化學分析

定價 三圓五十錢・送料 二十一錢

本書は邦文で書かれた最初の分光分析書である。定性定量に亙つて輓近の進歩の跡を集錄して經とし、著者の經驗を緯とし、理論を避けて可及實用的のものとしたから、化學分析の最新方法を知らんと欲する人々には、眞に無二の參考書たる事を確信する。敢て之を江湖に推薦する。

鮫島博士 物理化學實驗法 ¥5.50 〒.33

松井博士 有機電氣化學 ¥2.00 〒.15

久保田博士 基準有機化學 ¥5.80 〒.33

平尾學士 合成香料化學 ¥6.80 〒.33

平尾學士 日本精油化學 ¥10.00 〒.33

内山學士 ベルトラン 實驗生物化學 ¥4.00 〒.21

617-134
1200501536660
17
34