

第13章 微量分析

試料が微量になると普通の化学分析法を應用することが困難になる。吾々はかかる場合に微量分析法を用ひる。微量分析に於ける試料は最大 10~50 mg から最小 0.0001 mg に至るのであるがこの限界の数字は極く大體であつて個々の場合で異なり又操作、技術の進歩と共に異なるべきものである。微量分析に於て取扱ふ試料の量が斯くの如く廣範圍に亘つて居るからして試料の量に依つて分析方法、操作、技術等が著しく異つて來るのは當然の事である。

第一節 微量定性分析

試料の量が常量分析の數分の一から數十分の一程度に於ては原理は大體同じであるが小形の實驗器具類を使用し操作に多少熟練を要することになる。

固體試料の外観を觀察する爲に擴大鏡或は顯微鏡が必要である。顯微鏡は 500 倍位のものでよい。偏光装置のあるものなら更によい。試薬は普通の定性分析に使用するもの 20 種位を約 25 cc 入の小型試薬壺に入れる。固體試薬には廣口壺を液體試薬には點滴管を壺口につけた壺を用ひるが濃酸、濃鹽基等は細口壺に入れ夫々點滴管或は小ピペットを添へる。加熱にはアルコールランプ、小形アンゼンバーナーを使用する。

液體試料の反應は小さいリトマス試験紙上に其の一滴を白金線でとり色の變化をみる。或はリトマス試験絹絲の變色を擴大鏡でみる事もある。固體試料が加熱によつて變化しガスを發生するか、分解するか、昇華するか又試料が如何なる酸アルカリに溶解するか等の豫備試験は細い硬質硝子管で行ふのである。或は顯微鏡用の載物硝子に水、酸、アルカリ等の溶劑を一滴づつとり其の中に試料を落し加熱の必要ある場合は下方より徐熱し此等試薬に對する反應をみる。若し試料が液體溶劑に溶けぬ時は熔融劑或は合劑と共に白金の小匙で熔融を行ふのである。載物硝子にて昇華を行ふ時は試料をのせた載物硝子板上に硝子管製の環を置きこの上に更に載物硝子をのせ下より加熱して上の硝子の下面に凝結せしめ此れに就て試験するのである。

系統的定性分析は試料溶液中に存するイオンの種類が多くない時は載物硝子上に其の一滴をとり其傍に分屬試薬の一滴を並べてとり白金線又は硝子棒

で兩滴を混合し其際起る變化を觀察しつゝ第一屬から順次試験して行くのである。試薬は常法より稍濃いものが好結果を與へる様である。各屬の陽イオンが混合して居る時は分離を行ふのであつて小型遠心分離器を用ひ檢液 2~3 cc を遠心器用硝子管に入れこの中で沈澱を生ぜしめるのである。分屬試薬を先づ一滴加へた時の沈澱の生ずる模様をみて更に滴下して行き試薬を加ふる前或は後に於て加熱の必要ある場合はバーナーを用ひるか湯浴リング上に適當の臺をのせこの中に遠心管を挿入して温める、沈澱が完了した後直ちに或は暫時放置して遠心分離する。上澄液を點滴管、小スホイト等で吸取り水其他の洗液 1 cc を沈澱に加へ白金線で攪拌し再び遠心分離する。3 回程この操作を繰返し沈澱を洗滌する。次に上澄液及洗液を合し H_2S を通じ第二屬を沈澱せしむるのである。以下同様の操作で分離して行く。次に各屬イオン同志の分離も同様の操作で行ふのであるが各イオンの確認は微量であるが爲特殊な方法例へば顯微鏡分析法、斑點分析法、分光分析法等によらねばならぬ場合がある。若し遠心器がない時は小型試験管 (10~15 cc) を使用し小型の漏斗に小さい濾紙を用ひる。吸着に依り檢液の失はれる事なるべく防ぐ。小漏斗に關しては色々の考察があるが小型の硝子濾過器は頗る便利である。

顯微鏡分析

定性分析に於ては色、沈澱の生成等により其の成分の存在を確認するのであるが其の成分が微量となるとその確認はなかなか困難となる。若し顯微鏡を使用すれば沈澱生成の有無が容易に確められるのみならず結晶であるや否やも知れ又偏光其他各種重要な光學的性質が明となり其成分を確實に決定する事が出来るのである。顯微鏡分析に於てはまづ結晶の色、形狀を調べ次に屈折率、偏光による光學的性質の検査を行ふのであるからして結晶は特長があつて見易く且つ大きく生成しうるものでなければならぬ。従つて顯微鏡分析に於て用ひる化學反應及操作は斯くの如き結晶を生ぜしむるものでなければならぬからして常法の場合と相當異なる點がある。

顯微鏡分析では溶解、沈澱、蒸發等の操作は主として載物硝子上で行ひ濾過、蒸溜、昇華等は夫々特別の器具で行つて居る。

顯微鏡は普通の顯微鏡でもよいが偏光顯微鏡なら申分ない。特長があつてなるべく大きく生長する結晶を生ずる化合物を選んで觀察するのであるから倍率の高いものは必要がない却つて取扱ひにくい。六百倍位まで充分であ

る。まづ低倍率で観察し不十分であつたら高倍率を用ひるのである。顕微鏡分析では載物硝子に蓋硝子をのせずに観察する事が多いから對物鏡が損じ易い。従つて對物鏡を試料からなるべく離さなければならぬ爲適當な接眼鏡を組合せて出来るだけ倍率を高くし且視野の大なる様にしなければならぬ。載物硝子はその上で試料を加熱するから良質のもので餘り厚くなく熱に對して丈夫なものがよい。大きさは凡そ 40×27 mm で厚さ $0.6 \sim 0.7$ mm 位である。

器具及試薬 分析器具は試料が極めて少量であるから普通の分析の場合と多少異つたものもある。白金線(徑 0.5 mm, 長 2 cm), 白金線環(徑 0.3 mm, 長 $2 \sim 3$ cm の白金線の先を $2 \sim 4$ mm の圓形に曲げたもの) 白金小籠, 白金小匙, 白金小坩堝, ピンセット, 時計皿(徑 3 cm), 蒸發皿(徑 3 cm), ガラス棒(徑 2 mm, 長 $6 \sim 8$ cm), ガラス管(徑 10 mm, 長 50 mm), 小スポイト, 小型ブレンザー, 小型遠心器(手廻して一分間に $2000 \sim 3000$ 回轉するもの)等。

顕微鏡分析に用ひられる反應が普通の場合と趣を稍異にして居るから使用せられる試薬も亦普通の分析と大分違ふのである。主なるものは CuAc_2 , PbAc_2 , KNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, RbCl , CsCl , Ce_2SO_4 , KCl , NaCl , NH_4Cl , KI , KIO_3 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, KHC_2O_4 , 酒石酸カリウム, 磷酸ナトリウム, TlNO_3 , BaAc_2 , SrAc_2 , CaAc_2 , MgAc_2 , CoAc_2 , $(\text{UO}_2)\text{Ac}_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, HgCl_2 , 鹽化ベンゼン, ニトロン, チメチルグリオキシム, 酒石酸, 蔞酸, NH_4CNS , 各種の酸類, アルカリ類等でいづれも高さ 40 mm, 幅 10 mm 位の小壺に入れる。

顕微鏡分析では特長のある結晶の面や稜を見易い様に生ぜしめる事が必要である。常量定性分析に於ける如く溶解度の小なる化合物を選べば結晶の生成は容易であるが粒が小で認識が困難である。又溶解度の餘り大なるものも不便であるから生成化合物は常法の場合と相當異なるものがあり従つて操作も亦特別のものが必要となるのである。

反應を起させる操作の二三例 試薬の一滴を檢液の一滴中に流し込む方法はよく行はれ載物硝子の一隅に檢液の一滴(徑 5 mm, 深さ 0.5 mm)を白金環でとり $2 \sim 3$ mm 離れた處に稍濃い試薬の一滴をとり白金線で試薬の方から檢液の方へ細い道をつける。試薬は檢液の下方に沈む結果生成する結晶は完全な面を上方に向け顕微鏡で見易くなる。急激に混する時は小粒の結晶を生じ具合が悪いのである。又檢液の一滴をとり之を固體試薬の小粒子に觸れさせる方法も屢々用ひられる。又試薬を絹, 綿, 毛等の纖維に侵み込ませ之

を檢液中に浸し色の變化をみる方法もある。例へば酸性の試験には有機指示薬を, 硼酸の試験には姜黄を絹絲に浸み込ませたものを用ひる。

又金はその檢液を絹絲に吸収せしめ SnCl_2 液で還元し顕微鏡でみる。

微量容量分析

微量試料の容量分析にはマイクロピュレットを使用し $0.05 \sim 0.005$ n の如き稀標準液で滴定するのである。マイクロピュレットは 0.05 cc 目盛管部の容積數 cc で管の先端に數個の球を取附けたものも用ひるが 0.01 cc 目盛で容量 2 cc 位のものがよく用ひられて居る。

A. A. Benedetti-Pichler and W. F. Spikes; Introduction to the Micro-technique of Inorganic Qualitative Analysis (1935).

E. M. Chamot and C. W. Mason; Handbook of Chemical Microscopy. (1930).

C. J. Endelder, T. H. Duokelberger and W. Z. Schiller. Semi-Micro Qualitative Analysis (1936).

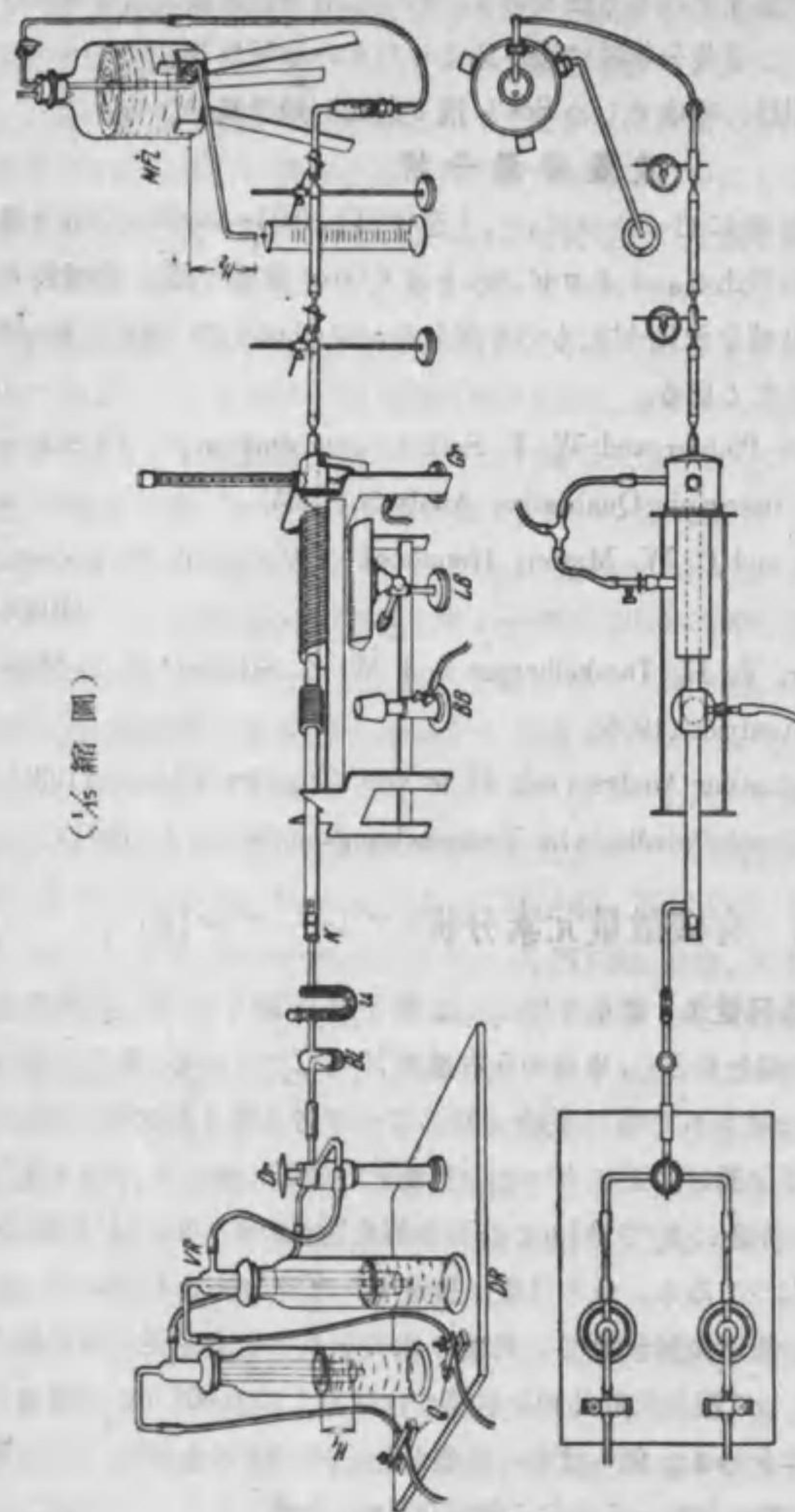
F. Feigl; Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (1935).

Berl-Lunge; Chemisch-technische Untersuchungsmethoden I (1931).

第二節 有機微量元素分析(ブレーグル法)

I 微量天秤による秤量法 微量天秤にては乗子桿は兩方の皿の支點間を 100 分して數字は左端を 0 とし, 中央が 5 , 右端が 10 となつてゐる。乗子は 5 mg で之が乗子桿の 0 に置かれた時に釣合ふ様になつて居る爲 1 目は 0.1 mg に當り右端の目に乗子を置けば正に 10 mg の重量を右の皿に加へることと等しい。又振動を讀む目盛に於て 0.1 mg に付き靜止點(振動の中心)が目盛 10 だけ左右する様になつてゐる。此の目盛は熟練すれば目分量で 1 目の $1/10$ を讀むことが出来る。故に振動を観察し目盛の中央を 0 とし右を正, 左を負に 1 目の $1/10$ を單位として讀み代數的和を暗算すれば直ちに 0.001 mg の幾倍を加減すべきかの數字を得る。例へば右へ目盛 2.7 , 左へ 3.4 の振動は $1/10$ の單位にて $+27, -34$ と讀み合計 -7 となる故 0.007 mg を減することとなる。

天秤を置く場所は特に熱, 光線, 空氣の流動, 震動等に注意を拂ひ尙照明にも充分な考慮を要する。然も尙且つ示零點の移動を免れない場合は, 殊に物質の乾燥等の場合の如く數時間或は數日を要する時にはあり勝ちのことであ



第 28 圖

るが、示零點の變化を重量で読み補正せねばならぬ。天秤函内に於ける空氣の對流を防ぐために秤量の際使用する物品は常に函内に置き又操作の際長く手等を天秤に近づけない様注意を要する。又秤量を始める前に天秤函を開放し温度、湿度の平均を行ふことも考慮すべきことである。

ポート、坩堝等を秤量するには風袋を製作使用すれば良い。白金のポートの風袋としては太いアルミニウム針金を曲げたものを作り空の時乗子が始めの

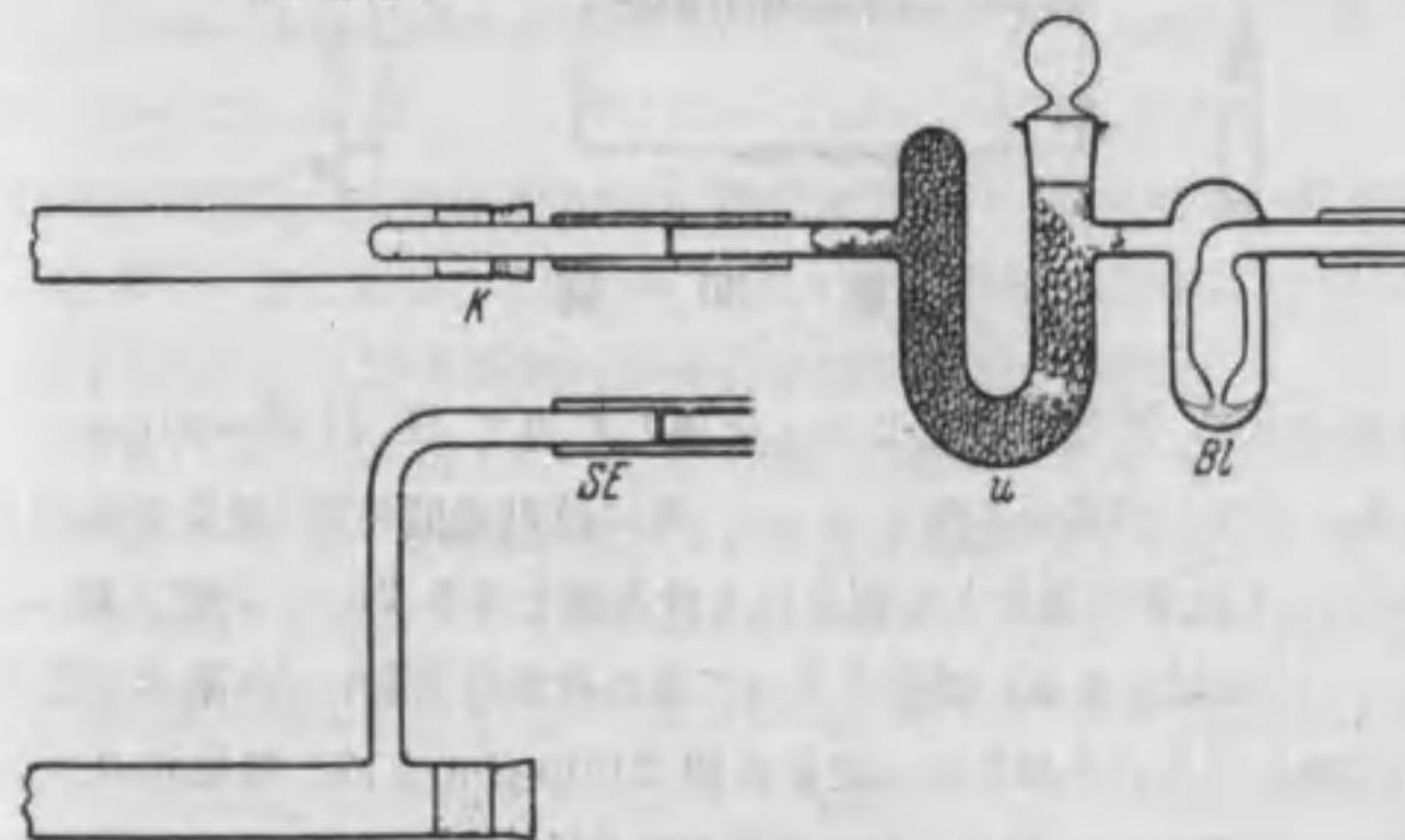
1mg 邊に来る様にすれば物質を秤量する時に分銅を使用する必要がない。重い物品に対しては小形硝子フラスコを作り之に小形砵弾を入れる。

II 炭素及び水素の定量法 Liebig の常量法と同原理であるが 3~5 mg の僅少試料を燃焼させて生成する H_2O を鹽化カルシウム管に、 CO_2 をソーダ石灰管に吸収せしめ秤量定量する。之に用ひる空氣は屋外より採り又酸素は空氣の液化により製出したものを選び之を導くゴム管は豫め $100^{\circ}\sim 110^{\circ}C$ に熱して 1 時間空氣を通するか、又は稀苛性ソーダ溶液中に暫時浸した後水洗、激しく水蒸氣氣流を 1~2 時間通じ、更に水洗、 $100^{\circ}\sim 110^{\circ}C$ 乾燥し古化したものを用ひ而も止むを得ぬ場所のみゴムを用ひ他はアルコール蒸氣及び水蒸氣を通して清潔にした鉛管を使用する。

空氣及び酸素のガス溜より直ちに第 28 圖の DR 壓力調節裝置に連結する。各々挾止 Q を經て圖の如き硝子圓筒に連る。之は餘分の壓力の加はるときはガスを外部に脱出しその害を防ぐために用ひ外の圓筒(徑 60 mm, 高 240 mm)に 5% 苛性ソーダ溶液を 3/4 程入れ内側の管 VR (徑 20 mm, 高 200 mm) を上下して H_1 を加減すれば適當な壓力を與へ得る。ガスを通ずるときは 3 秒乃至 5 秒に 1 回ガスが外へ逃げる位に Q を開けばよい。Dr は三方活栓で茲に於て一となり次の裝置(第 29 圖)に至る。

Bl は泡の數を知るため、U は空氣又は酸素を精製するための裝置にして

(1/2 縮圖)



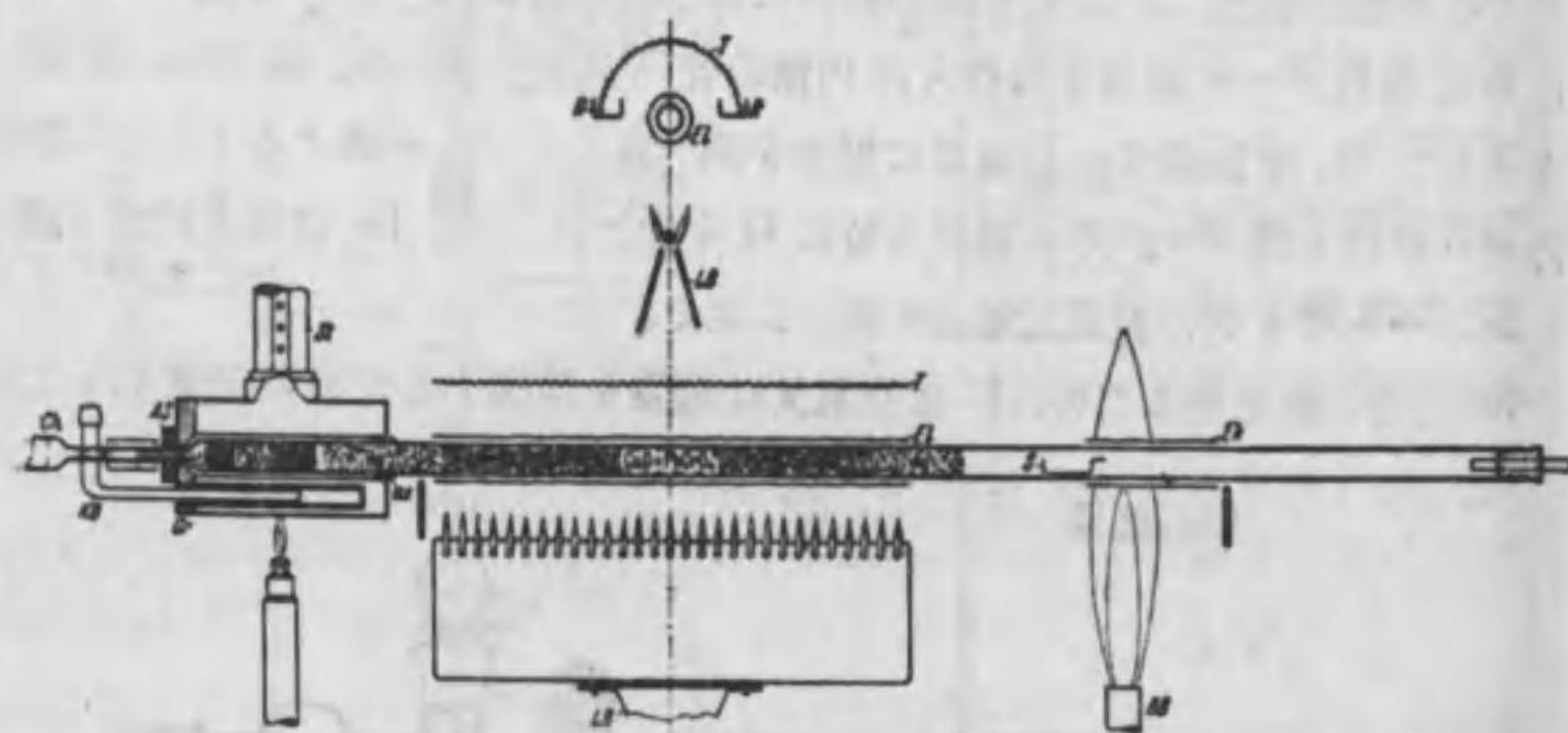
第 29 圖

Bl のガス出口は直徑 1mm 以下なるを要し其先端が 2mm 程液中に浸る位 50% KOH を入れる。U (外徑 10mm) には始め 2/3 は鹽化カルシウム、次 (Bl

に近い方にはソーダ石灰を入れ両端及び境は綿で止め硝子栓は Krönig の硝子セメント (白蠟 1, コロホニウム 4 を共融して作る) にて膠着せしめる。U と側管 SE の接合に用ひるゴム管は後説の方法に依り熔融パラフィン中にて真空にせるものである。K は良質のコルク栓である。

燃焼管は外徑 10mm 位長さ最小 500mm の Pyrex 製又はエナ硝子製にして一端は外徑 3.3~3.5mm 位、内徑 2mm 位、長さ 23mm 位の嘴となつて居り此の端より詰めてゆく。又他端より 18mm 程の處より第 29 圖の如き外徑 5mm、内徑 2mm の側枝管を有する。先づ白金坩堝中で灼熱直後の石綿 (精製グーチ坩堝用品) を 6~7mm の厚さにつめる。之はガスの制動の用を

(1/6 縮圖)



第 30 圖

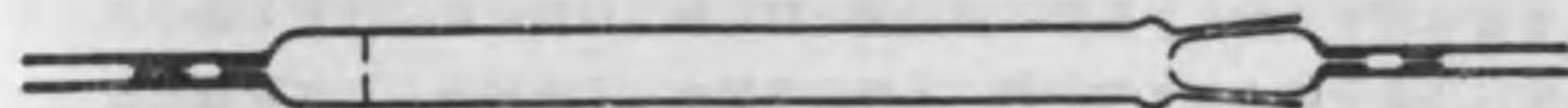
なすもので DR, BI 等と連結しガスを通して見て H_2 が 40~60mm にて毎分 3~4cc のガスが通ずる位がよい。次に粒状過酸化鉛 (微量分析用品) を 20~25mm 入れ管内面をよく拭ひたる後石綿を厚さ 2mm に軽く詰める。次に 40mm の銀綿が来る。銀綿はすべて豫め硬質硝子管中で水素次に酸素の氣流中に赤熱したものを用ひる。之を石綿 2mm にてとめ、同量のクロム酸鉛を加熱混合附着し特に製せられた線状酸化銅を 140mm 入れる。管内を拭ひ石綿でおさへまた銀綿を 15~20mm 入れる。

充填した管は第一の銀の所を石綿 as にて巻き恒温加熱装置 Gr に挿入固定する。過酸化鉛は各温度に於て夫々一定の水分を吸着する故終始一定の温度

に保つを要し従つて Gr の如き特殊の装置が必要となる。Gr の内部にはデカリン (沸點 188°) 又はシモール (沸點 176°) を沸騰せしめて之に包まれた管の部分を一一定の温度に保つ。St は空氣冷却硝子管、AS は石綿板である。KB は銅線で一方は Gr の内に入り込んで居り鹽化カルシウム管 Ch の毛細部を温める役をなす。燃焼架は全長 250mm にして Gr の次には之と 10mm 以上の距離を隔てずに LB なる燈が来る。斯くして第一の銀は Gr, LB 兩方の部分にかゝらねばならぬ。EI は細目の鐵網で 180mm、T は鐵網のトンネル、R は之を受ける溝、Ek は可動鐵網にして 50mm の長さを有する。

燃焼管を充填したら上記の如き加熱装置を整へ灼熱して數時間空氣と酸素を交々通し尙空實驗を行ふ。一度充填せるものは 200~300 回の使用に堪へるがハロゲン或は硫黄を含む化合物の分析に於ては 10~20 回毎にボートの近くの銀綿を取換へるを要する。

(1/2 縮圖)



第 31 圖

吸収装置は水及び炭酸ガス共に上圖の如きものを用ひる。兩端細管部は何れも外徑 3.3~3.5mm、長さ 25~30mm にして各二ヶ所に長さ 5mm の毛細部 (徑 0.2~0.25mm) あり、一方は 10~12mm の前室を経て徑 0.3~0.5mm の小孔ある隔壁を以て外徑 8~9mm、鹽化カルシウム管に於ては長さ 90mm、ソーダ石灰管に於ては長さ 100mm の管と連り他端は 12~14mm のすり合せ栓となし同じく 0.2~0.25mm の小孔を以て連通してある。

鹽化カルシウムを充填するには先づ綿を少量軽く入れ、次で稍大粒の鹽化カルシウム 2~3 個、或は黍粒大のもの時は毛細硝子管 (徑 1.5~2mm、長さ 10~15mm) 2 本程と共に 20mm 位まで入れ、綿を 2~3mm 詰めてから次に黍粒大の鹽化カルシウムを充たし綿で覆ひ硝子栓を Krönig の硝子セメントでつける。すり合せでない方より炭酸ガスを充し他端を閉ぢ 10 分間の後マリョット壺をつなぎ 100cc の空氣を通ずる。斯くして製した管は其重量増加約 100mg に至るまで使用し得る。水の吸収剤としてアンヒドロン (過鹽素酸マグネシウム) も用ひられる。

ガス吸収管は先づ綿を 5mm 位、鹽化カルシウムを 30mm 入れ 2~3mm

の綿で填し穰め霧吹器などで各粒粘着しない程度に少量水分を含ませたソーダ石灰(厳密には暗赤熱した無水ソーダ石灰 100 に対し水分 33 含むものが最も良い)を充たし綿栓をなす。同様に 100cc の空気を通しおく。重量増加 120~140mg に至った時ソーダ石灰の部のみ填め換へ之を 4 回繰返した後全部を填め換へる。炭酸吸収劑としては尙アスカリット、ナトロンアスベスト等稱する品があるが長所あると同時に短所がある。

秤量する前には脱脂綿小片を鐵線(徑 0.7~0.8mm)に堅く巻きたるものにて両端管内を拭ひ、初め濡れるフランネル、次に鹿革にて注意して拭ふ。強く拭ふことは分析の始めのみに止め後は軽く拭ふ。拭つた後アルミニウム針金にて作れる肉叉様のものにて把持し架臺へ掛ける。拭つた後 15 分後には重量一定となる。

吸収中の温度より遙に低い温度にて秤量すれば重量は過多となる。殊にソーダ石灰管の方は同じ誤差でも影響大なれば、分析中冷水で濡せるフランネルを管に被せておく。夏季の蒸し暑い候に於ては特に此の誤差を防ぐため穰め管に空気を通すとき細管部より栓の空間内へ小水滴を入れ細管部は温めて水分を栓の方へ全部うつしてあげば可い。外より吸収する水分と栓内より蒸發する水分にて重量は一定に保たれる。

吸収管及び燃焼管の嘴の接合點に於ては兩方の徑が 0.5mm 以上異れば誤差を生ずる故注意すべきである。

吸収管内を減壓し燃焼管の嘴と鹽化カルシウム管を結合するゴム管内にかゝる壓力が殆ど外氣壓と等しき位にするために第 28 圖 MFl に示せるマリオットの壺を用ひる。その構造及び用法は圖より明かである。之とソーダ石灰管との間に鹽化カルシウム保護管を挿入する。

接續用のゴム管は外徑 8mm、口徑 2~2.5mm 位のもので燃焼管と鹽化カルシウム管の間に用ひるものは 20mm 位、ソーダ石灰の方は 25mm 位に切りフラスコ中で良質パラフィンと共に湯浴にて熱し水流ポンプを用ひ減壓し泡が消えれば空気を入れ再び減壓する。泡の出なくなるまで之を繰返し(1/2~1 時間)取り出して内外をよく拭ふ。尙此のゴム管の外側に紙に糊をつけて巻きつけ乾いた後兩端に出た紙の部分を切取つて天秤の所に置く。時折ゴム管の内面に少量のグリセリンをつけ、又よく綿でふく。

ガスの壓及び流速は壓力調節裝置及びマリオット壺により行ふ。先づ燃焼

管の嘴を鹽化カルシウム保護管を通しマリオット壺と連結し H_1 を 50~70mm 位にしマリオット壺より滴下する水をメスシリンダーに受け毎分 4cc のガスが通するときの泡の數を計泡器で讀みおく。次にマリオット壺を離して同じ泡の數になるやう壓力調節をなす(H_1 を加減する)。是で壓力調節裝置が整ふ。吸収管を連結したときは H_1 に觸れず専らマリオット壺の調節によつて同じガスの流速を求めねばならぬ。

空實驗は以上の準備に手落なきことを確かめ又あればそれを發見するために必要である。本分析と異なる點は唯試料を入れぬことである。燃焼管の灼熱が不充分なれば過酸化鉛の含む水分或は硝酸のため、吸収管の増量を來す。新しく充填した管は空氣又は酸素を速に通じて 6 時間以上灼熱せねばならぬ。其他の吸収管増量の原因はグリセリンのつけ過ぎ、又吸収管の拭ひ方の不良、天秤室の温度の低すぎる事等である。尙空氣酸素乾燥管、2 個の吸収管内にある鹽化カルシウムの乾燥程度が異なる時は種々複雑なる誤差を生ずる。故に長く使用しなかつたものは用ひる前にその鹽化カルシウムを全部取換へるを要する。

分析に用ひる白金ポートは市販にある。白金の不適當なるものには磁製を用ひる。白金ポートは先づ稀硝酸(1:1)と共に煮沸、蒸溜水にて洗つた後灼熱し徑 40mm のやゝ中凹の銅臺にのせ小乾燥器中に冷却する。秤量するときは銅臺と共に左の天秤皿の傍に置き白金ピンセットにてポートを皿にのせ銅臺は取出し秤量する。次に物質を 3~5mg 入れポートの外側をよく清潔なる筆で拂ひ再び秤量し、銅臺にのせ乾燥器に入れる。吸濕性を有するものは特別な秤量管に入れ秤量する。又乾燥の必要ある場合には白金ポートに入れて後行ふ。高温にて、又は高温減壓にて乾燥するには夫々特別の裝置があり、ブレーグル原著に詳細に記述してある。又液體は紙管に封じて秤量し後に口を切つて燃焼管に入れる。

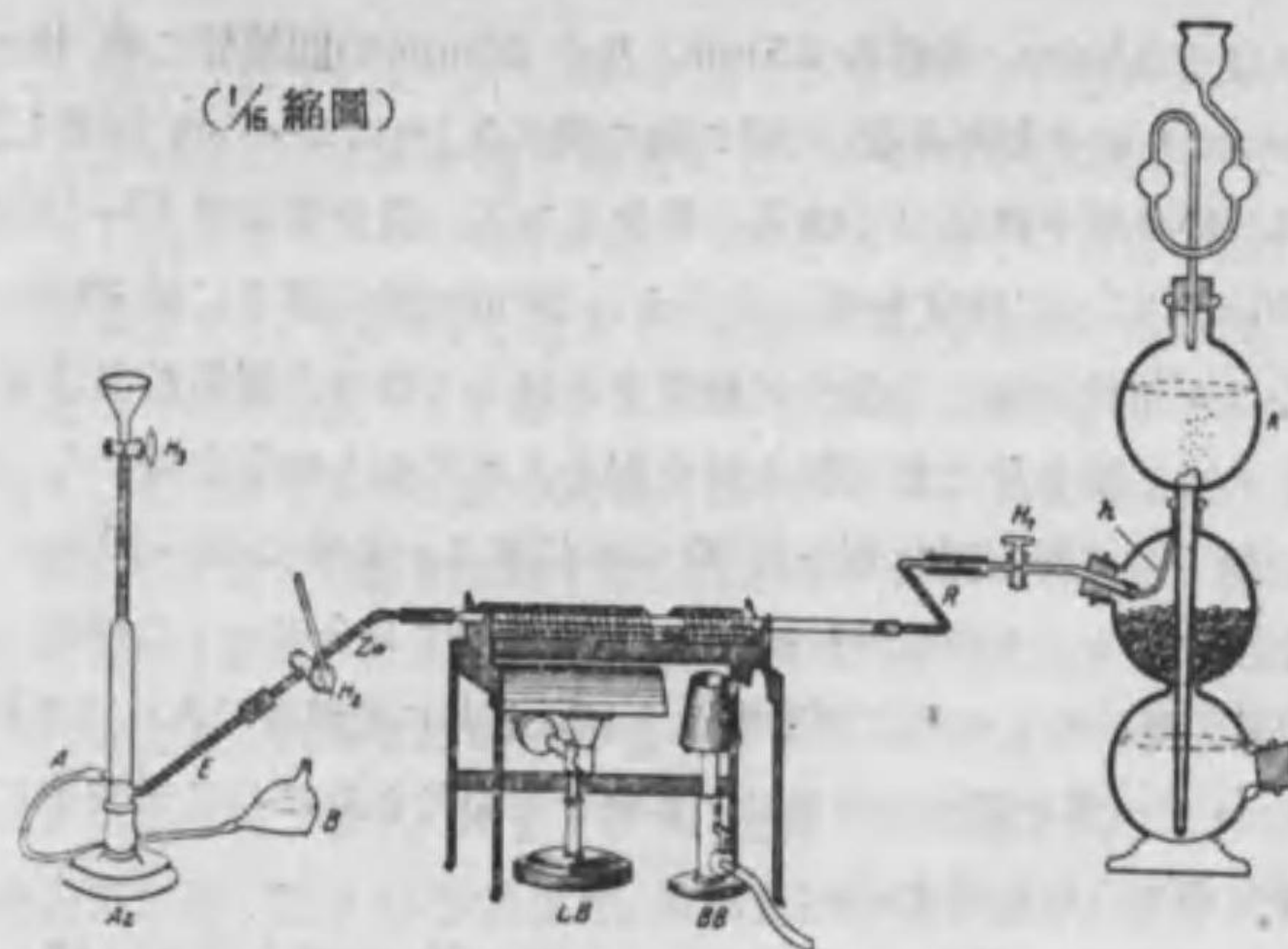
分析直前の空燒には先づデカリンの沸騰する迄は Gr を始め BB で加熱する。酸素を 4cc/分の速さにて通じ Gr, LB, BB を點火、LB は始め弱く後には弱赤熱にし、側枝管より約 4cm の處より EK 及び BB を徐々に動かし 10 分位で LB に接せしめる。BB のみを消し酸素氣流中におく。此間にポートに物質を秤量し、吸収管は拭ひてより鹽化カルシウム管は 10 分目に、ソーダ石灰管は 15 分目に秤量し終る。兩管のすり合せ栓が内側となる様連結し、尙鹽

化カルシウム管の端に燃焼管と連結するためのゴム管を係め、乾燥器中に銅臺上に置かれたる物質を持つて分析の場所へ行く。茲で燃焼管と鹽化カルシウム管を連結し各継目に於て硝子管の先を接せしめる。マリオット壺を連結する。装置が氣密で計泡器より泡が出ないことを確かめてから酸素を一度断ちコルク栓 K をはづしポートを臺と共にとり出して燃焼管の口に持ちゆきピンセットにてポートを中に入れる。硝子棒で銀綿より 40~50mm (低融點のものでは 60~70mm) 位の距離迄ポートを入れる。再びコルク栓をする。K B を鹽化カルシウム管の毛細部に於てソーダ石灰管を湯フランネルで包み、氣密を確かめてよりマリオット壺を調節し酸素を通じつつ (4cc/分) 前記空焼の場合と同様に物質の燃焼を始める。側枝管より約 4cm 程から Ek を BB にて加熱する。然る時は一時 BI の泡數が減ずるも再び元の通りになつた時 Ek を物質に近付ける。斯くして徐々に物質を分解燃焼し LB まで接せしめる (約 10 分目)。次に空氣 (4cc/分) に換へ BB を又始めより戻し LB に接せしめ (空氣 40cc) 覆をなして更に 15 分加熱する。此の間に次回分析の準備を行ひ置く故吸收管秤量後直ちに次回分析に移り得る。空氣合計 100cc に至つた時 BB を消し空氣を断ち、マリオット壺の管を上げ又連絡を断ち吸收管を外し同一條件にて秤量する。一回の分析は約 50 分である。

アルカリ及びアルカリ土類金屬鹽は重クロム酸カリウムと共に燃焼する。金、白金、銀はポートに残つたものを秤量すれば定量し得る。又銅、鐵は酸化物が残留するから同様に定量し得る。

III 窒素の定量法 A ミクロデュマ法 第 32 圖に装置の全體を示す。炭酸ガスを發生せしめるキップの装置に就き特に次の諸點に注意を要する。ガスを中央球の最上端部より外へ導き出し早く空氣を追出し得るためにゴム管にて曲れる硝子管 h を連結する。大理石は適當の大きさに碎き稀鹽酸で侵してから洗滌、水を浸し 10 分間煮沸し冷後大理石を大きい真空乾燥器中へ移し、之に、使用に堪えなくなつたキップ装置からとつた鹽化カルシウム溶液に數個の大理石を入れて中和したものを加へ浸し、水流ポンプで減壓する。約 1 時間程で大理石から空氣泡が出なくなるから一度常壓に戻し念の爲更に一度 30 分程減壓する。斯様にして作つた大理石から發生せしめた炭酸ガスは容易に微泡を興へる。純濃鹽酸を同容の水にて稀釋したものを下球全部と上球に均位入れる。H₁ を開いて炭酸を發生せしめ空氣を除き尙中心管に挿まる位の大き

(1/6 縮圖)



第 32 圖

の大理石を 2~3 個上から投じて鹽酸中の空氣を除く。新しく用意したものは此の上 1~2 日放置し更に 1 回大理石を上から投入して鹽酸より空氣を除く。燃焼管と連結するため寒暖計用毛細管にて作つた R の如き管を用ひる。之は一端にキップ装置のガス出口と同じ大きさの管をつなぎ他端は細く引き伸ばして燃焼管のゴム栓の孔へ挿込む。キップ装置の管とのつぎ目は内側にグリセリンをつけたゴム管を用ひ兩硝子管の先を密接せしめる。此のゴム管の上に紙を巻きつけて保護する。

燃焼管は炭素、水素分析用のものと同形にして先づ石綿を 5~6mm 詰め綿狀酸化銅 (メルク製) を 130mm 入れて石綿にて留める。40mm の加熱用の金網をはめ爐にて熱し廣き口の方より酸性過マンガン酸鹽溶液にて洗へる水素ガスを通して後に入れたる石綿より 40mm 位までを還元する。全體を熱して炭酸ガスを通し炭酸ガス氣流中にて冷却する。不用時にも常にキップ装置を連結して炭酸ガスを充たしておけば還元銅の部分は數百回の分析に耐へ、又分析前速かに空氣を追出し得る等の利がある。以上は管に常に詰めておく部分で以下は分析毎に詰める。

よく灼熱せる線狀酸化銅を徑 30mm の肉厚試験管に密栓し貯藏しおけるものを燃焼管に 90~100mm 入れる。その上に同様の容器に灼熱して封入しおきたる粉末酸化銅を 5~10mm 加へ次の物質が前に混ぜぬ様にする。

物質は口径 3.5 mm, 底径約 2.5 mm, 長さ 20 mm の圓錐管に約 40 mm の細い柄をつけた硝子製秤量管(天秤の鉤に掛ける)内に 2~5 mg 秤量し混合管に移し再び秤量管を秤量して物質の量を定める。混合管は径 10~12 mm, 長さ 70~80 mm にして物質を移しその上に 20 mm 位の厚さに粉末酸化銅を入れ良質のコルク栓を施して振り試験管をのぼして作った圓筒形漏斗を用ひ燃焼管に入れる。混合管は數回粉末酸化銅を入れて振り物質を残りなく燃焼管に移す。新しく粉末酸化銅を約 90 mm にする。最後に 10~20 mm の線狀酸化銅を装入する。不揮發油狀物質では磁製又は白金ボートに秤量し、又液體は炭水素定量の時と同様に鹽素酸カリウムと共に毛細管に入れ之を径 5 mm, 長さ 40 mm 位の酸化銅網の圓筒に入れ細管の切先を先にして燃焼管に入れ次に線狀酸化銅を入れればよい。

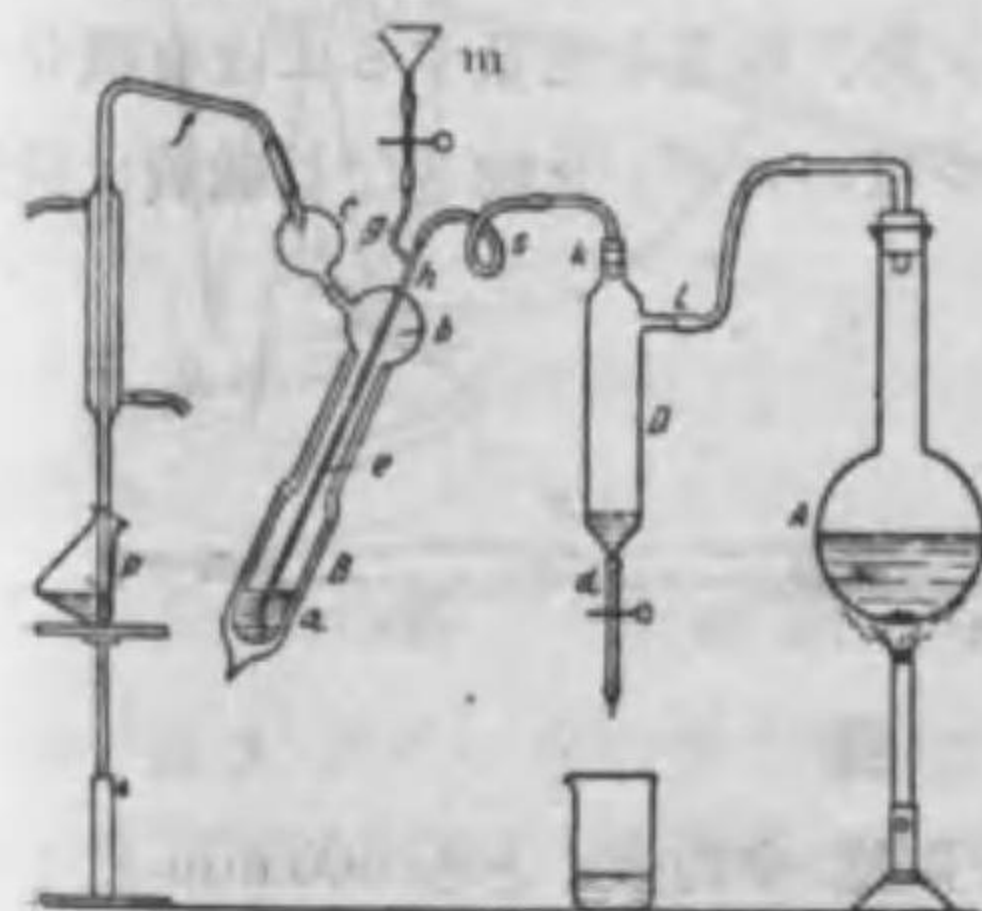
充填せる燃焼管は 150 mm 及び 40 mm の金網の被覆をはめて爐の上に置きキップ装置と連結する。

窒素計は前圖に示す如きものにして活栓 H_3 の下の測氣管部は 1 cc が 100~110 mm の長さに及び目盛するには倒にして水銀を入れ水銀半月形の頂點に於て管の $\frac{3}{4}$ を包む線を印す。1 目は 0.01 cc にして擴大鏡を以て容易に 0.001 cc まで讀むことを得る。全容量は 1.2 乃至 1.5 cc である。管周の約 $\frac{1}{3}$ は不透明硝子が縦に通じ讀み易くなつてゐる。使用前は硫酸クロム酸混合物にて洗ふ。窒素計には Zw, B 等の附屬物がある。水銀は A 及び E の附著點の間まで B より入れる。窒素計に入れる 50% 苛性カリ液は泡の立つことを防ぐため次の處方により製する。200 g の棒狀苛性カリを 200 cc の水に溶解し 5 g の水酸化バリウム細粉を加へ振盪, 15 分放置後乾燥濾紙又は石綿にて吸引濾過して用ひる。

分析を行ふには先づ燃焼管の嘴を開放したまゝ 3 分間激しく炭酸ガスを通ずる。次に窒素計を連結し H_2 を閉ぢてカリ液を充たし H_3 を閉ぢ B を下げ、 H_2 を加減して毎秒 3~4 氣泡にし LB を點火赤熱に達せしめる。窒素計内を昇る泡を擴大鏡にて檢し充分に微小泡(径 1 目の $\frac{1}{5}$ 以下)にして上昇速度極めて徐々となればよい。キップの装置が缺點を有しなければ空氣の追ひ出しは間もなく終り餘り長くかゝれば誤差の原因となる。次に H_1 を閉ぢ H_2 を全開し小なる方の金網を酸化銅を入れた終りの部分に持來りブンセン燈にて加熱する。一時泡が出て再び衰へるを以てそのときに B を上げ H_3 を開き小

なる泡にて濁れる部分を上へ出し H_3 を閉ぢ B を下げる。泡が 3 秒に二つより早くならぬ程度にて BB を段々物質に近づけ物質のある部分では 2~3 mm 宛ずらし泡が衰へてから又進め遂に LB を以て熱せられたる部分に接したる所まで加熱する。次に H_2 を閉ぢ H_1 を開き H_2 を加減し 3 秒に二つ泡が出る位の速さを以て炭酸ガスを通ずる。 H_2 の活栓に兩孔より 4 mm 位の溝を硝子切りにてつけておけば此の調節に都合がよい。追出する間に BB を又始めから動かして管の全體を加熱する。泡が小さくなり始めたら兩方の火を消し今度は毎秒 1 氣泡の速さにする。再び始めの如き微泡となればよい。燃焼を始めた時よりこれまでに 30~40 分を要する。B を適當な高さに上げ H_2 を閉ぢ Zw の處を切り離す。B を上げ H_3 を開き兩液面を同じ高さにし寒暖計を測氣管部に近く置き 15 分後温度、氣壓及び容積を讀む。讀むときはパララックスを避け、手を以て握り或は光を近づけることのないやうに注意する。 H_2 の活栓の下に苛性カリ液が附着し下に落ちぬ場合は B を上げ注意して H_2 を開いて出した後讀む。讀みとつた容量数はその 2% を減じて計算する。之は 50% カリ液が測氣管の内面に附着するために起る誤差に對する補正にして實驗的に求めたものである。

窒素定量法 B. ミクロキールダール法 試料 3~5 mg をマイクロデュマ法の場合と同様にして秤量しエナ硬質硝子製分解フラスコ(長さ 16 cm, 頸徑 15 mm, 球徑 30 mm)に入れ之に濃硫酸 1 cc 及び少量の硫酸カリ-硫酸銅混合物(1:3)(或種の蛋白質には硫酸水銀を用ひる)を加へ小焔にて加熱すると間もなく炭化し始め溶液は脱色せられ行く故尙熱き溶液に 2~3 滴の純ペルヒドロールを加へ加熱する。難分解性物も此操作を 1~2 回繰返せばよい。分解は 15 分以内に完結する。之を 1 cc の水で稀釋, 冷却後 m なる漏斗より蒸溜フラスコ B に移し尙 10 cc 以内の水にてよく洗ひ込む。B と a の間は保温の爲真空にしてある。受器フラスコ p(石英又はエナ硝子製)は使用前水蒸氣にてよく洗ひ、之に正確に測れる 5~10 cc の n/100 鹽酸及び指示薬を容れ、蒸溜管 f



第 33 圖

ロールを加へ加熱する。難分解性物も此操作を 1~2 回繰返せばよい。分解は 15 分以内に完結する。之を 1 cc の水で稀釋, 冷却後 m なる漏斗より蒸溜フラスコ B に移し尙 10 cc 以内の水にてよく洗ひ込む。B と a の間は保温の爲真空にしてある。受器フラスコ p(石英又はエナ硝子製)は使用前水蒸氣にてよく洗ひ、之に正確に測れる 5~10 cc の n/100 鹽酸及び指示薬を容れ、蒸溜管 f

(純銀又は石英製)の先端が此中に浸る様にする。蒸溜フラスコに5%のチオ硫酸ナトリウムを含む30%苛性ソーダ溶液7cc程を更にmより加へ栓を閉ちてからAより水蒸気を蒸溜フラスコ中に導けば3分間にして分解により生じ居たるアンモニアは追出されるが4分間続けた後受器pを離し下げ尙1分程水蒸気を通し此間に蒸溜管の先端を少量の水で洗ひ落す。次でAの火を消せばA内の壓力減じ蒸溜フラスコ内容物は皆圓筒管Dに逆流する故之は下へ流去する。此装置はそのまゝ再び次回分析に用ひ得る。pに集めた液は炭酸を追出す爲一度煮沸、冷却後滴定し赤色がカナリヤ黄色となつて止まる點を讀む。ビュレット内の苛性ソーダ溶液の色と比較して確かめる。アンモニアの爲中和されたるn/100鹽酸の容積に0.14を乗すれば窒素のmg數を得る。n/100鹽酸を作るには純炭酸ナトリウムにて標定せるn/10鹽酸50ccを500ccフラスコ中に入れ煮沸せる水にて500ccに稀釋せる後乾燥せる純炭酸ナトリウムにて調整する。指示薬メチル赤(p-チメチルアミノアゾベンゼン-c-カルボン酸)は之を完全に溶解し切らぬ量のn/10苛性ソーダに溶解し用ひる。n/100苛性ソーダ溶液を作るにはゴム栓附フラスコ中に純苛性ソーダを同量の水に振盪しつゝ溶解し之を煮沸に近い湯中に温めれば約半日して不溶炭酸ナトリウムが沈下する。500ccビュレット附容器に煮沸蒸溜水400ccをとり之に上記アルカリ0.3ccを加へ振盪する。此5ccを前記n/100鹽酸にてメチル赤を指示薬とし急變色の前に一度煮沸し水を加へ誤差を少くせる後滴定する。最後調整は其ビュレット使用後24時間後に爲す。ビュレットは10cc容量、 $\frac{1}{20}$ cc目盛、先端に長さ6~8cm、外徑1mmの細硝子管をゴム管にて附す。斯くせば容易に0.01ccを落し得る。

IV ハロゲン及び硫黄の定量 ハロゲン及び硫黄を定量するには有機化合物を白金を觸媒として燃焼し次でハロゲンはハロゲン化物となし硫黄は硫酸となして行ふ。

(1/6 縮圖)

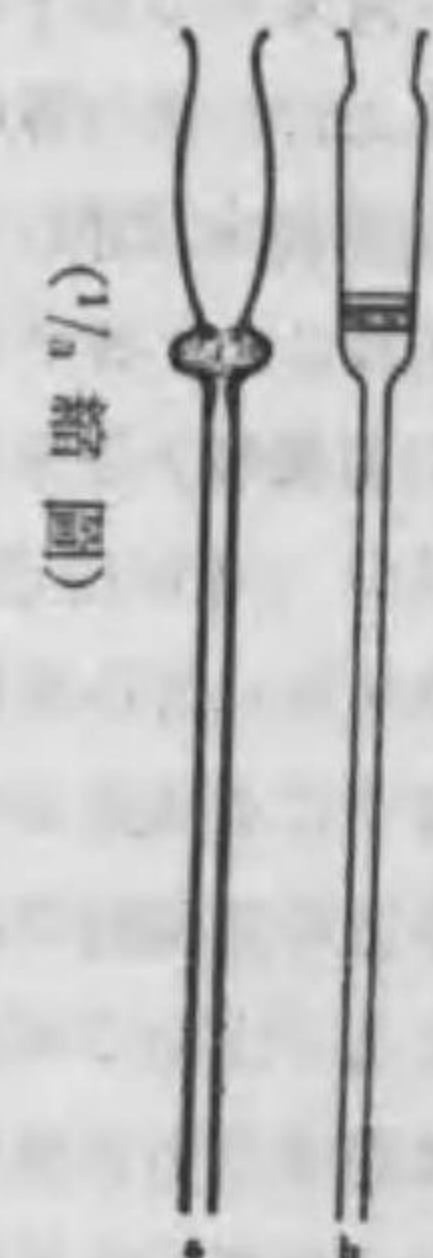


第 34 圖

燃焼管は上圖に示す如きエナ硬質硝子製、全長少くとも500mmにして600mmあれば尙良い。一端(圖の左)は内徑0.5mmの肉厚尖端となり磁製

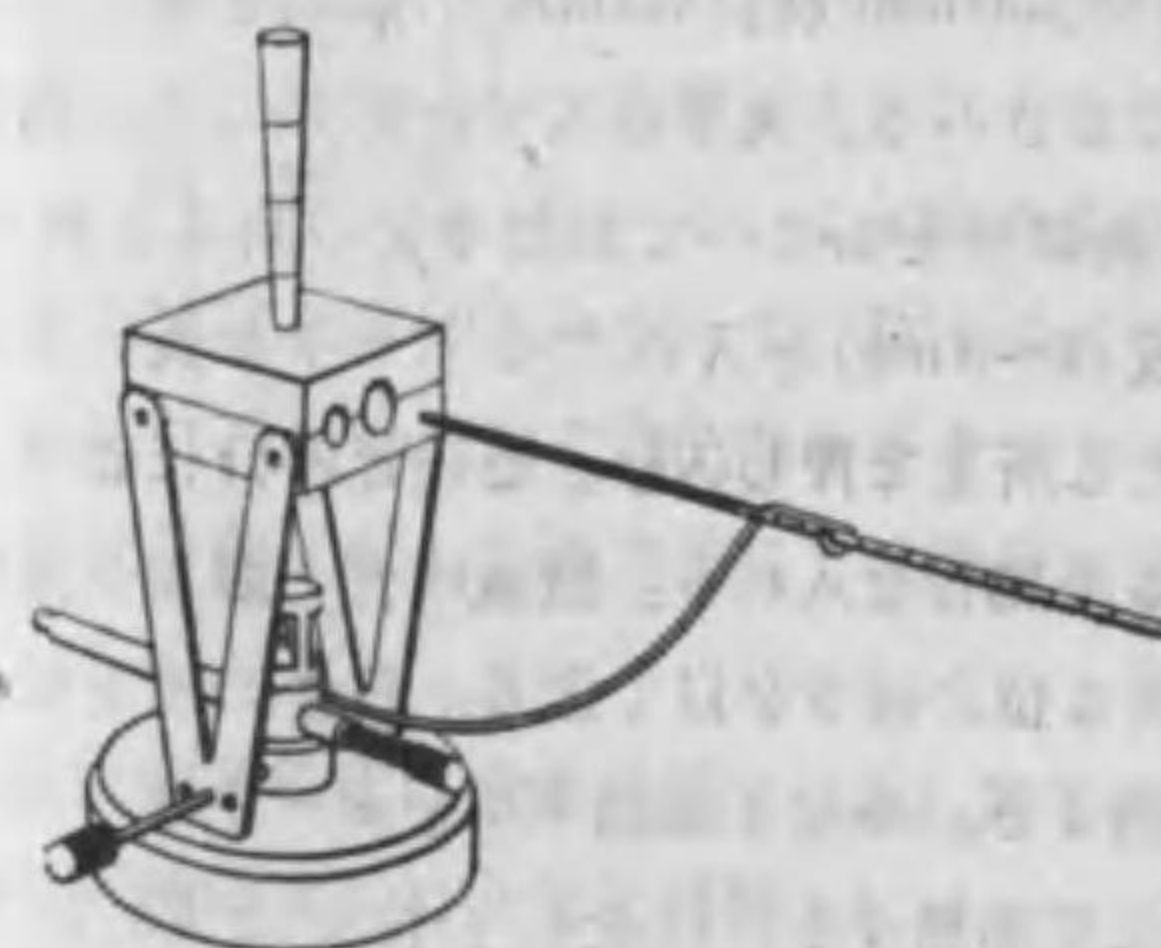
丸子がつかへない様平行に押しつぶしたものである。200mmの間は磁製丸子を詰める。之は徑3.5mm位にて多孔質でないことを要する。次に管に再び押しつぶした所を設ける。新しくつめた管は數日蒸溜水につけておき時々水を取換へて洗ふ。分析毎に管は硫酸クロム酸混合液、水、アルコールにて洗ひ温空氣を通し乾燥する。白金觸媒は厚さ0.05mm、幅15~18mm、長さ50mmの白金板を切口がZ形になる如く曲げたもの2個を製する。使用前稀硝酸と煮沸し強く灼熱し直ちに燃焼管に挿入する。接觸作用が中毒により衰へたときは熱稀王水にて腐蝕すれば再生する。

右圖に示すaは所謂マイクログーチ坩堝にして之を製するには徑9mmと4mmの硝子管をつぎ、つぎ目に内徑 $\frac{1}{2}$ mmの狭き部分を作り其上に石綿の入る場所となる徑11mm、長さ4mm位の室を設け次に徑11mm、長さ15mmの第二の室あり其上は縁を有する頸となる。廣き部分は全長35mm位細管部は初め80~90mmに作り石綿を入れた後天秤にて秤量するに都合よい長さに切る。普通のグーチ坩堝用石綿を乾いたまゝ扁平球部に充しポン



第 35 圖

(1/6 縮圖)



第 36 圖

プで吸引しつゝ數lの温水にて洗ひ脱離せる纖維を流し熱硫酸クロム酸混液、水、熱硝酸、水、アルコールの順にて相次で洗ひ空氣を通じつゝ熱して乾かす。此の目的及びハロゲン化銀の沈澱を濾過して乾かす場合にも第36圖の如き銅製の加熱器が用ひられる。乾かすには濾過管(マイクログーチ)の口にコルクにて徑8~9mm、長さ30mm位の管に脱脂綿をつめたものを連結し細管の方よりポンプにて吸引する。ハロゲン化銀を乾かすには120~125°Cに熱する。5分間にて乾燥が終り尙細管部をも熱して數分吸引する。取外し、始め温フランネ

ル、次に鹿革にて拭ひ直ちに天秤箱中にて冷却、20分目に秤量し終る。ハロゲン化銀沈澱の量が50~60mgに至れば濾過管が通り難くなるから濃濃青化カリウム液にて溶解し去り水洗後上述の熱硫酸クロム酸混液等による洗滌を行ひてより再び用ひる。

尙又りの如き硝子フィルターを用ひてもよいが沈澱が早く目を塞ぎ易い故此上に石綿の薄い層をおくと最も都合が良い。

蒸留水、硝酸、ソーダ、重亜硫酸ナトリウム等の試薬は厳密にハロゲンを含まぬことを要する。硝酸は硝酸銀を加へて蒸溜せるものを用ひソーダは純粋の重炭酸ナトリウムを80°の水に溶し冷却して生ずる $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ の結晶を熱湯に溶解して冷却し Na_2CO_3 の飽和溶液を作りエナ硝子フラスコに貯へておく。重亜硫酸ナトリウムは斯くして得たるソーダ溶液に冷却下に亜硫酸ガスを通じて製しこの溶液を貯蔵するには封じおく。ハロゲン不含の亜硫酸ガスを作るには市販の重亜硫酸ナトリウムに濃硫酸を徐々に滴下して生ずるガスをハロゲン不含濃ソーダ溶液で濕した硝子毛を容れた管を通してせめた後用ひる。硝酸銀は5%の溶液を作りその上澄液を用ひる。

ハロゲン定量を行ふには第37圖Rで示せる徑25mmの試験管に2ccの濃ソーダ溶液をとり之に3滴の重亜硫酸鹽溶液を加へ此の溶液を燃焼管に吸ひ上げて磁製丸子を濕ほし餘分の液は流し出し丸子を入れた部分にRをかぶせておく。燃焼管の口を綿で閉ち150mm次に35mmの鐵網を巻いたものをはめ爐の上にのせ口の近くにておさへる。丸子の入つた部分の外に尙空の部分3cm位爐より突出し居り此部分をおさへて加熱中管の曲るを防ぐ。綿栓を除き白金を2個入れ次に物質(4~8mg)を入れたるポートを長い方の鐵網Elの端より少くも5cm隔てたる所まで押し込む。燃焼管の口にはゴム栓を施し此の孔には酸素を導入する毛細管を入れる。酸素はガス溜より重曹を加へた水を通して泡が毎秒2個出る位の速さを以て送る。白金の所を始めは弱く後には被覆金網をかぶせ赤熱する。小なる鐵網Ekをポートより5~10mmの所におき之をブensen燈にて加熱する。注意して徐々にEkをElに近づけ遂に物質の燃焼が終了せば火を消し酸素氣流中に冷却する。ゴム栓をとりポート及び白金を出し綿の栓を施してEl及びEkを外しよく管の表面を拭ひ立てて燃焼管の尖端がRの底より4cm位離れる如く支へる。綿栓を除き管の中へ2~3滴の重亜硫酸鹽溶液を加へ丸子が全く水につかるまで

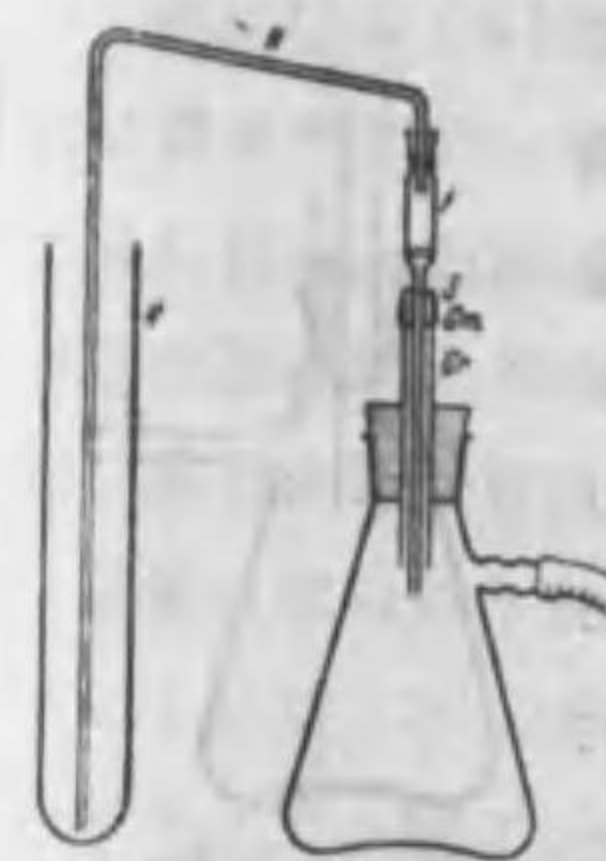
水を加へる。此の水が出終つた後尙2度水を加へて又流し出す。然る時は溶液は30cc位となる。燃焼管の先端を洗ひ落す。

沃素が附着したときはその部分を温めて丸子の入つた部分に移し最初洗ふときに再びその溶液を吸ひ上げて溶解する。2度目に洗ふ前に尙2滴重亜硫酸鹽溶液を加へる。

Rの内容物にはCl及びBrの場合には2滴の純ベルヒドロールを加へビーカーをかぶせ湯浴にて3~5分加熱し、沃素の場合には4~5滴加へて常温にて10分間放置して亜硫酸鹽を酸化する。冷後1ccの濃硝酸と2ccの硝酸銀液との透明混合物を加へ湯浴にて10~15分加熱し冷却後濾過する。

濾過管は前に記せる方法にて用意し0.005mgまで正確に秤量する。炭素、水素分析用吸收管と同じく之も0.001mgまで秤量する必要がない。濾過管

(1/4縮圖) Fは左圖より明かなる如く長さ1cmのゴム管Sにより長さ約70mmの硝子管Grにはめ、之は吸引壺に取り付ける。徑4mm以内の曲れる硝子管H(長さ部25cm)にて沈澱を吸上げ濾過する。先づ毎秒2滴位の濾液が落ちる位の速さにてRの中の上澄液の大部分を濾過し1%の硝酸を含む水にてRの内面を洗ひ、Rを振り速に沈澱を吸ひ上げて濾過する。沈澱の残れる間は水を加へて又吸ひ上げる。次にRの内面にアルコールを流せば若干の沈澱が目に見易くなる。之を吸ひ上げて再び硝酸酸性の水をそそぎ吸ひ



第 37 圖

上げて又アルコールをそそぐ。斯くすること前後3回にしてHを取除き管の先端をアルコールで洗ひ落しFをアルコールで充たし濾過する。Fを取外して拭ひ前に記したる方法にて乾燥後注意して拭ひ適當時間放置して秤量する。

硫黄の定量法は唯次に記する點に於てのみハロゲンの定量法と異なる。磁製丸子を濕ほすには5倍に稀釋したベルヒドロールのみを用ひる。酸素は2秒に2~3個の泡が出る位の速さにて通し物質の分解もハロゲンよりは徐々に行ふ。

丸子を洗ふ時は鹽酸酸性の水(100cc水に1cc濃鹽酸)を用ひ徑7cmのエナ硝子製皿へ溶液を受ける。更に2回水にて洗ひ洗液はRの如き試験管に受

け後に溶液は皆白金皿へ合す。白金皿へは $BaCl_2$ の小結晶 1~2 片 (約 20 mg) を加へ時計皿を凸面を下にして蓋となし湯浴にて加熱する。白金の接觸作用により餘分のペルヒドロールは分解し段々 $BaSO_4$ の沈澱が現出して来る。塵の混入しない様にして 1 時間も蒸發して乾涸せしめ少量の鹽酸酸性の水を加へる。沈澱は第 38 圖に示したる装置にて濾過する。圖の T はマイクロイバウエル坩堝にして高さ 14 mm, 口径 12 mm, 底徑 10 mm, 濾過層は壓縮白金イリチウム海綿製にして附屬物として蓋及底冠を有する。使用に際しては圖の如く外徑 10 mm の硝子管 G の上にゴム管 M を以て固定し吸引壺に取付けマッチの軸に綿を巻いたものにて内面をこすりつゝ水にて洗ひ吸引は口で行ふ。よく洗ひたる後取り外し蓋及び底冠を施し大なる白金坩堝の蓋 (徑 30 mm 以上) の上にのせそのまゝ先づ弱火にて熱し後に弱赤熱となす。150°位まで冷却するを待ち銅臺にのせて乾燥器中にて冷却せしめ秤量する。秤量の要領は全く白金ボートの場合と同様である。次に蓋及底冠を除き濾過装置に取り付け 1 滴蒸溜水を入れ口にて吸ひ挾止を以てゴム管 S を閉ぢ沈澱の濾過を行ふ。沈澱を坩堝に移すには徑 1.5 mm, 長さ 120~150 mm の硝子毛細管の一端に硝子セメントにて蝸のなるべく小さい羽毛を植ゑ。ベンゼン, アルコール, アンモニア性石鹼液にて洗つたものを用ひる。白金皿に沈みたる硫酸バリウムはそのまゝかきまわさず上澄液を豫めアルコール, 水にて洗ひたる羽毛に沿ひ坩堝にて濾過する。羽毛は坩堝中の液に接觸せしめぬがよい。次に 1~2 cc の鹽酸弱酸性の水を加へて羽毛にてかきまわし直ちに空の坩堝の中に移す。更に 2 度白金皿に水をそゞぎて羽毛にてこすり坩堝に移す。同様の操作を尙アルコール, 水, アルコール, 水の順序で行ひ最後は水を以て終りとする。坩堝を取り外し拭ひ, 蓋, 底冠を施し大白金坩堝の蓋にのせ灼熱し冷却して蓋, 底冠を除き再び濾過装置に取り付けて坩堝を水にて充し吸引し更に 2 度鹽酸酸性の水にて洗ふ。再び灼熱し前記と同様にして秤量する。灼熱するときは焔が直接坩堝に觸れないやうにし必ず厚い白金下敷の上にて加熱する。念のため今一度洗つて灼熱し秤量する方がよい。硫酸バリウムの沈澱に含まれたる鹽化バリウムは一度灼熱した後でなければ完全に洗ひ出すことを得ぬ。硫酸バリウ

(1/4 縮圖)



第 38 圖

ムが純粹なれば一度洗つて後灼熱するも 0.005 mg より多くは減量せぬ。故に又硫酸バリウムを 0.005 mg よりこまかく秤量することも無駄である。尙ハロゲン化銀濾過の場合と同様に自動的に $BaSO_4$ を吸引濾別する O. Wintersteiner の考案した濾過装置もある。

ハロゲン及び窒素を含まぬときは上記の方法によつて生じたる硫酸を硫酸バリウムとせずに滴定によつて定量し硫黄の含有量を知ることも得る。又カリウムによる普通の分析法と同様にしてハロゲン及び硫黄の微量分析を行ふことも出来る。

V 燐及び砒素の定量法 燐を定量するには有機物を酸化して燐酸となし燐モリブデン酸アンモニウムとして秤量する。此の化合物の組成ははつきりしたものでないから常に同じ操作法によつて分析を行ひ常に同じ組成の黄色沈澱を得るやうに努めねばならぬ。後に記する如き試薬を用ひ, 操作法を行つて純粹なる $(NH_4)NaHPO_4 \cdot 4H_2O$ について燐酸及び燐のファクターを求めれば燐モリブデン酸アンモニウムの 0.03326 が P_2O_5 従つて 0.014525 が P の量に當る。此値は純粹なる有機化合物で試みてもよく一致する。秤量する黄色沈澱は燐の 69 倍の重量なれば始め試料を秤量するときのみ微量天秤を用ひ黄色沈澱は普通の化學天秤にて 0.1 mg まで秤量すればよい。

試薬は次の如きものを用ひる。(1) モリブデン酸アンモニウム液。1 l フラスコにて比重 1.36 の硝酸 500 cc に 50 g の硫酸アンモニウムを溶解し之に 150 g のモリブデン酸アンモニウムを 400 cc の熱湯に溶解し冷却したるものを加へ全體を 1 l とする。2 日放置して濾過し茶色壺に入れ密栓し冷暗所に貯へる。(2) 硫酸を含む硝酸。比重 1.84 の硫酸 30 cc を比重 1.19~1.21 の硝酸 1 l に加へる。(3) 2% 硝酸アンモニウム液。此の溶液 1 l につき數滴の硝酸を加へて酸性となす。(4) 90~95 容量%のアルコール。蒸發殘渣なくアルカリ性でないものを用ひる。(5) エーテル。蒸發殘渣なくアルカリ性でなくアルコール及水を含まぬものを用ひる。150 cc のエーテルは常溫に於て尙 1 cc の水を完全に溶解せねばならぬ。(6) 純アセトン。中性にして沸點 60°C 以上のものを含有せずアルデヒドを含まないものを茶色壺に入れておく。(7) 純粉末製炭酸ナトリウムと純粉末硝酸カリとを等分に混ぜるもの。

分析を行ふには物質 2~5 mg を白金ボートに秤量し 5~6 倍量のソーダ硝石混合物 (1:1) を加へ白金線にてよく混和し白金線はそのまゝボートの中に

入れて全体を更にソーダ硝石混合物にて覆ひ長さ 15cm のエナ硬質燃焼管の一端を引伸して直角に上に曲げたるものの中に挿入し徐々に酸素を通して氣流に對し前より後へと火を動かして灼熱燃焼する。反応が大體終れば更に數分間ポートの所を加熱し酸素氣流中にて冷却する。ポートを出し稀硝酸と煮沸し又燃焼管内へ物質がとび出した場合には後に熱稀硝酸にて洗ひ溶液は肉厚試験管中へ濾過し濾液に硫酸を含む硝酸を 2cc 加へ又必要なれば水を加へて 15cc となし湯浴で加熱する。熱溶液をよく振り 15cc のモリブデン酸液を加へ 3 分間放置して更に $\frac{1}{2}$ 分間振り少くとも 1 時間以上放置する。

濾過にはハロゲン化銀と同一の器具を用ひる。濾過管はもし燐モリブデン酸アンモニウムを洗滌が既に入れるものならば之をアンモニア水に溶解し水、熱稀硝酸、水の順に洗ひ水分をアルコール次にエーテル又はアセトンにて除き表面を拭ひ乾燥剤を入れてない乾燥器中にて 30 分減壓して乾燥する。濾過管を乾燥器より取り出し直ちに天秤にのせてより秤量を終るまでの時間を正確に記し置き(之は 5 分位が適當)沈澱を秤量するときにも同じ時間内に行ふ。ハロゲン化銀の場合の如くにして沈澱を濾過する。沈澱を洗ふには 2% 硝酸アンモニウム液を用ひ器に附着せる沈澱を集めるには 95% アルコールと硝酸アンモニウム液とを交互に用ひる。最後にアルコールにて濾過管を充たして濾過し 2 回エーテル又はアセトンにて洗ふ。濾過管の表面を始め濡れるフランネル次に乾燥鹿革にて拭ひ乾燥器に入れ前と同様にして秤量する。秤量は普通天秤にて 0.1mg まではかればよい。1 回の分析に要する時間は 45 分位である。此の方法によれば 0.1% 以内の誤差を以て一致する。燐定量の困難は分析にあるのでなく寧ろ物質を純粹とすることにある。此他に尙黄色沈澱から容量分析的に燐を定量する方法、又試料を直接分解フラスコ中にて濃硫酸、濃硝酸、ペルヒドロール等と共に處理して燐酸となし以下同様に定量する方法等がある。

砒素は有機化合物を封管中にて硝酸にて酸化して砒酸となしマグネシウム混液により砒酸マグネシウムアンモニウムとなしマイクロノイバウエル坩堝にて濾過し灼熱して焦性砒酸マグネシウムとして定量する。

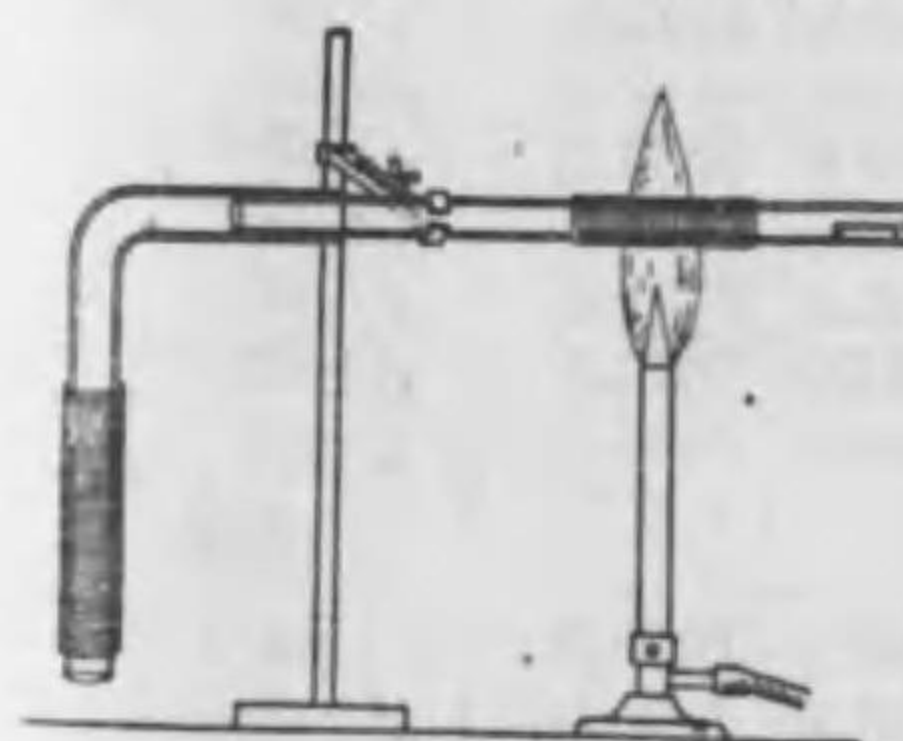
長さ 30~40mm, 径 1~2mm の兩開硬質毛細管を 0.002mg まで正確に秤量し之を細末にせる物質の上に押しつけて物質を 5~10mg 入れ更に硝子線にて押し込み表面を拭ひ 0.001mg まで正確に秤量する。

外径 10mm, 内の厚さ 1~1.5mm, 長さ 150~200mm の封管を用意しておき之に前記の毛細管を入れ斜に管を持つて廻しながら 0.5~1cc の濃硝酸を壁に沿ひて流し込む。之を封じ鐵砲爐に入れ物質の分解難易に従ひて數時間 250~300°C に熱する。冷却後開封し管の上方 $\frac{1}{3}$ を切り取り縁を焼き丸める。内容物を 30~40cc の硝子皿に移し蒸發乾涸する。殘渣を 3~4cc のアンモニアに加熱溶解し加熱しつゝ 1cc のマグネシウム混液 (5.5g 結晶鹽化マグネシウム, 10.5g の鹽化アンモニウムを 100cc の水に溶解したるもの) を加へ砒酸を砒酸マグネシウムアンモニウムとして沈澱せしめる。之を 6~12 時間常温に放置して沈澱を結晶に變ぜしめる。沈澱は硫黄定量法に於て記したる操作によりマイクロノイバウエル坩堝にて濾過する。洗ふには 3% アンモニア水を用ひ沈澱を完全に集めるためには 3% アンモニア水とアルコールを交互に用ひる。全く硫黄定量の場合と同様にして強く灼熱する。斯くして得られた焦性砒酸マグネシウムは何回も微弱アンモニア性の水にて洗ひ更に強く灼熱して秤量する。今一度洗ふも 0.01mg 以上は減量せず。此の方法により得たる値は計算値と 0.2% 以上の誤差はない。As/Mg₂As₂O₇ = 0.4827

此他に尙砒酸を容量分析的に定量する方法、試料を硫酸、硝酸、ペルヒドロール等にて分解する方法もある。

VI 金屬鹽に於ける金屬の定量法 金、白金、銀、銅、鐵は炭素水素、ハロゲン、硫黄等の定量後ポートに残る物質を秤量して定量することを得る。而も有機化合物がハロゲンを含まない場合には非常に正確なる値を得る。カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、コバルトの諸金屬鹽は

($\frac{1}{4}$ 縮圖)



第 39 圖

數 mg の物質をマイクロ白金坩堝にとり 2 滴の濃硫酸を加へ蓋を施し大なる白金坩堝の蓋にのせ始め弱く後にアンセン燈にて下より灼熱する。カリウム、ナトリウムの場合は炭酸アンモニウムを加へて灼熱する必要がある。白金坩堝は常法により冷却秤量する。

硫酸を加へて灼熱するには第 39 圖に示したるマイクロマッフルなるものがある。

長さ 200mm, 外径 10mm の硬質硝子管を水平におさへ此の一端に白金ボ-

トに物質を秤量し径 1mm の毛細管より 1 滴の稀硫酸 (1:5) を加へたるものを置き他端には外径 15~17 mm の直角に曲げたる管 (水平部 50mm, 垂直部 150mm) にアスベスト紙を巻いてはめこみ垂直の部分は二重に金網をかぶせてブンゼン燈を斜にして加熱し空気が管内を流れるやうにする。次に水平部のポートより 50mm 離れたる部分に長さ 50mm の可動金網を巻き之を加熱し徐々に火をポートに近付け硫酸が全く蒸發し終り遂に火が管端に至れば金網を外し (殊に Na 又は K 定量の場合) 管中のポートを激しく 1 分間灼熱し第一硫酸鹽を總て第二鹽に變ぜしめ、後ポートを銅臺上に乾燥器中短時冷却し秤量する。此の方法に依れば炭酸アンモニウムを用ひる必要はない。

鉛の場合には還元されて金屬が遊離することを防ぐ爲硫酸の外に硝酸を加へ残渣が暗色を呈せる間は 1 滴づゝ硝酸を加へて行き最後に硫酸を追出し常法により秤量する。

VII. 水銀の定量 酸化カルシウムを詰めた燃焼管中で磁製坩堝中に採つた 3~8mg の試料を空氣氣流中で燃焼せしめ、ハロゲン及び亞硫酸ガスは上の酸化カルシウムに吸収殘留せしめ、燃焼管の嘴近くに凝縮して出る水銀は注意して小焰で加熱し嘴の先に連結した細い金線を詰めた小管へ追ひやり之に吸収させて定量する。

尙電解的定量法、窒素と同時に定量する方法等もある。

F. Pregl und H. Roth; Die Quantitative Organische Mikroanalyse (1935)

F. Pregl; Die Quantitative Organische Mikroanalyse (1930)

F. Pregl; Quantitative Organic Microanalysis (1930)

定量分析用諸表

(通し番號第 [56] 節)

重量分析係數表

次表中 log f の項に例へば 0.72357⁻¹ と記せるは 1.72357 なる事を示す

秤量せる物質	求むる物質	係數 f	log f	秤量せる物質	求むる物質	係數 f	log f	
アルミニウム				砒素				
Al ₂ O ₃	Al	0.5291	0.72354 ⁻¹	As ₂ S ₅	As	0.4832	0.68413 ⁻¹	
	Al ₂ (SO ₄) ₃	3.3564	0.52587		As ₂ O ₃	0.6379	0.80475 ⁻¹	
アンモニウム					As ₂ O ₅	0.7410	0.86982 ⁻¹	
NH ₄ Cl	NH ₃	0.3184	0.50297 ⁻¹		As ₂ O ₃	0.7926	0.89905 ⁻¹	
	NH ₄	0.3372	0.52789 ⁻¹		As ₂ O ₄	0.8957	0.95216 ⁻¹	
(NH ₄) ₂	NH ₄ OH	0.6551	0.81631 ⁻¹		As ₂ S ₃	0.7933	0.89944 ⁻¹	
	NH ₃	0.07643	0.88326 ⁻²		Mg ₂	As	0.4827	0.68368 ⁻¹
[PtCl ₆]	NH ₄	0.08095	0.90822 ⁻²		[As ₂ O ₇]	As ₂ O ₃	0.6373	0.80434 ⁻¹
	NH ₄ OH	0.1579	0.19838 ⁻¹		As ₂ O ₅	0.7403	0.86941 ⁻¹	
Pt	NH ₃	0.1736	0.23955 ⁻¹		As ₂ O ₄	0.8949	0.95177 ⁻¹	
	NH ₄	0.1839	0.26458 ⁻¹	バリウム				
	NH ₄ OH	0.3572	0.55291 ⁻¹	BaSO ₄	Ba	0.5884	0.76967 ⁻¹	
アンチモン				BaO	0.6570	0.81757 ⁻¹		
Sb ₂ S ₃	Sb	0.7169	0.85544 ⁻¹	BaCl ₂	0.8921	0.95041 ⁻¹		
	Sb ₂ O ₃	0.8581	0.93354 ⁻¹	BaCO ₃	Ba	0.9960	0.99826 ⁻¹	
	Sb ₂ O ₅	0.9523	0.97877 ⁻¹	BaO	0.7771	0.89048 ⁻¹		
Sb ₂ S ₅	Sb	0.6030	0.78032 ⁻¹	BaCl ₂	1.0552	0.02334		
	Sb ₂ O ₅	0.8011	0.90369 ⁻¹	BaCrO ₄	Ba	0.5422	0.73419 ⁻¹	
Sb ₂ O ₄	Sb	0.7919	0.89867 ⁻¹	BaO	0.6054	0.78204 ⁻¹		
	Sb ₂ O ₃	0.9480	0.97681 ⁻¹	BaCl ₂	0.8220	0.91487 ⁻¹		
	Sb ₂ O ₅	1.0520	0.02202	BaCl ₂	Ba	0.6596	0.81928 ⁻¹	
Sb	Sb ₂ S ₃	1.1047	0.04327	BaO	0.7364	0.86711 ⁻¹		
	Sb ₂ O ₃	1.1973	0.07819	鉛				
	Sb ₂ O ₅	1.3287	0.12341	PbO	Pb	0.9283	0.96769 ⁻¹	
	Sb ₂ S ₃	1.3952	0.14464	PbO ₂	PbO ₂	1.0717	0.03007	
				PbS	PbS	1.0721	0.03024	
砒素				PbO ₂	Pb	0.8662	0.93762 ⁻¹	
As ₂ S ₃	As	0.6091	0.78469 ⁻¹	PbO	PtO	0.9331	0.96993 ⁻¹	
	As ₂ O ₃	0.8041	0.90531 ⁻¹	PbS	PbS	1.0004	0.00017	
	As ₂ O ₅	0.9341	0.97039 ⁻¹	PbS	Pb	0.8659	0.93747 ⁻¹	
	As ₂ O ₃	0.9991	0.99961 ⁻¹	PbO	PbO	0.9327	0.96974 ⁻¹	
As ₂ O ₄	1.1292	0.05276	PbO ₂	PbO ₂	0.9996	0.99983 ⁻¹		

秤量せる物	求むる物質	係数 f	log f	秤量せる物	求むる物質	係数 f	log f
鉛				鹽素			
PbSO ₄	Pb	0.6882	0.83771 ⁻¹	ClO ₄		0.6939	0.84130 ⁻¹
	PbO	0.7359	0.86682 ⁻¹	NaCl		0.4078	0.61045 ⁻¹
	PbO ₂	0.7887	0.89691 ⁻¹	KCl		0.5202	0.71617 ⁻¹
	PbS	0.7890	0.89708 ⁻¹	KClO ₃		0.8550	0.93197 ⁻¹
PbCrO ₄	Pb	0.6411	0.80693 ⁻¹	Ag	Cl	0.3287	0.51680 ⁻¹
	PbO	0.6906	0.83923 ⁻¹		HCl	0.3381	0.52905 ⁻¹
	PbO ₂	0.7401	0.86929 ⁻¹	クロム			
	PbS	0.7404	0.86947 ⁻¹	Cr ₂ O ₃	Cr	0.6843	0.83525 ⁻¹
硼素					CrO ₃	1.3157	0.11910
B ₂ O ₃	B	0.3107	0.49234 ⁻¹		CrO ₄	1.5262	0.18361
	B ₄ O ₇	1.1149	0.04723	BaCrO ₄	Cr	0.2052	0.31218 ⁻¹
臭素					Cr ₂ O ₃	0.3000	0.47712 ⁻¹
AgBr	Br	0.4256	0.62900 ⁻¹		CrO ₃	0.3947	0.59627 ⁻¹
	HBr	0.4309	0.63438 ⁻¹		CrO ₄	0.4578	0.66058 ⁻¹
カドミウム				PbCrO ₄	Cr	0.1609	0.20656 ⁻¹
Cd	CdO	1.1423	0.05789		Cr ₂ O ₃	0.2352	0.37144 ⁻¹
CdO	Cd	0.8754	0.94221 ⁻¹		CrO ₃	0.3094	0.49052 ⁻¹
CdSO ₄	Cd	0.5391	0.73167 ⁻¹		CrO ₄	0.3589	0.55497 ⁻¹
	CdO	0.6158	0.78944 ⁻¹	鐵			
カルシウム				Fe ₂ O ₃	Fe	0.6994	0.84473 ⁻¹
CaO	Ca	0.7146	0.85406 ⁻¹		FeO	0.8998	0.95415 ⁻¹
	CaCO ₃	1.7847	0.25157 ⁻¹		FeS ₂	1.5028	0.17691
CaCO ₃	Ca	0.4004	0.60249 ⁻¹	FePO ₄	Fe	0.3701	0.56832 ⁻¹
	CaO	0.5603	0.74842 ⁻¹		FeO	0.4761	0.67770 ⁻¹
CaSO ₄	Ca	0.2943	0.46879 ⁻¹		Fe ₂ O ₃	0.5292	0.72362 ⁻¹
	CaO	0.4119	0.61479 ⁻¹		FeS ₂	0.7952	0.90048 ⁻¹
	CaCO ₃	0.7350	0.86629 ⁻¹	Fe	FeO	1.2865	0.10942
CO ₂	CaCO ₃	2.2743	0.35685		Fe ₂ O ₃	1.4298	0.15528
BaSO ₄	CaSO ₄	0.5830	0.76567 ⁻¹	BaSO ₄	FeS ₂	0.2569	0.40976 ⁻¹
Mg ₂ P ₂ O ₇	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1.3932	0.14401	弗素			
セリウム				CaF ₂	F	0.4867	0.68726 ⁻¹
Ce ₂ O ₃	Ce	0.8538	0.93136 ⁻¹		HF	0.5126	0.70978 ⁻¹
CeO ₂	Ce	0.8142	0.91073 ⁻¹	BaSiF ₆	F	0.4080	0.61063 ⁻¹
	Ce ₂ O ₃	0.9535	0.97932 ⁻¹		HF	0.4296	0.63306 ⁻¹
鹽素					H ₂ SiF ₆	0.5155	0.71223 ⁻¹
AgCl	Cl	0.2474	0.39340 ⁻¹	SiF ₄	F	0.7304	0.86356 ⁻¹
	HCl	0.2544	0.40552 ⁻¹		HF	0.7692	0.88604 ⁻¹
	ClO ₃	0.5823	0.76515 ⁻¹	沃素			
				AgI	I	0.5405	0.73280 ⁻¹
					HI	0.5448	0.73624 ⁻¹

秤量せる物	求むる物質	係数 f	log f	秤量せる物	求むる物質	係数 f	log f
沃素				炭素及び其化合物			
PdI ₂	IO ₃	0.7450	0.87216 ⁻¹	Ag	CN	0.2411	0.38220 ⁻¹
	IO ₄	0.8131	0.91014 ⁻¹	AgI	CH ₃ O	0.1321	0.12090 ⁻¹
	I	0.7041	0.84763 ⁻¹		C ₂ H ₅ O	0.1918	0.28285 ⁻¹
	HI	0.7097	0.85107 ⁻¹	銅			
	IO ₃	0.9704	0.98695 ⁻¹	Cu	CuO	1.2517	0.09750
	IO ₄	1.0592	0.02498		CuSO ₄ ·5aq	3.9283	0.59420
カリウム					Cu ₂ O	1.1258	0.05148
KCl	K	0.5244	0.71966 ⁻¹	CuO	Cu	0.7989	0.90250 ⁻¹
	K ₂ O	0.6317	0.80051 ⁻¹		CuSO ₄ ·5aq	3.1384	0.49671
K ₂ SO ₄	K	0.4487	0.65196 ⁻¹		Cu ₂ O	0.8995	0.95400 ⁻¹
	K ₂ O	0.5405	0.73280 ⁻¹	Cu ₂ S	Cu	0.7986	0.90233 ⁻¹
	KCl	0.8557	0.93232 ⁻¹		CuO	0.9996	0.99983 ⁻¹
K ₂ PtCl ₆	K	0.1603	0.20493 ⁻¹		CuSO ₄ ·5aq	3.1370	0.49651
理論値	K ₂ O	0.1937	0.23713 ⁻¹		Cu ₂ O	0.8991	0.95381 ⁻¹
	KCl	0.3067	0.48671 ⁻¹	リチウム			
K ₂ PtCl ₆	K	0.1603	0.20493 ⁻¹	LiCl	Li	0.1637	0.21405 ⁻¹
實驗値	K ₂ O	0.1931	0.28578 ⁻¹		Li ₂ O	0.3524	0.54704 ⁻¹
	KCl	0.3056	0.48515 ⁻¹	Li ₂ SO ₄	Li	0.1262	0.10106 ⁻¹
KClO ₄	K	0.2822	0.45056 ⁻¹		Li ₂ O	0.2718	0.43425 ⁻¹
	K ₂ O	0.3399	0.53135 ⁻¹	マグネシウム			
	KCl	0.5381	0.73086 ⁻¹	Mg ₂ P ₂ [O ₇	Mg	0.2184	0.33925 ⁻¹
CO ₂	KHCO ₃	2.2752	0.35702		MgO	0.3621	0.55883 ⁻¹
	K ₂ CO ₃	3.1409	0.49705		MgCO ₃	0.7572	0.87921 ⁻¹
BaSO ₄	K ₂ SO ₄	0.7463	0.87291 ⁻¹	MgSO ₄	Mg	0.2020	0.30535 ⁻¹
コバルト					MgO	0.3349	0.52492 ⁻¹
Co	CoO	1.2713	0.10426		MgCO ₃	0.7004	0.84535 ⁻¹
CoSO ₄	Co	0.3804	0.58024 ⁻¹	MgO	Mg	0.6032	0.78046 ⁻¹
	CoO	0.4836	0.68449 ⁻¹		MgCO ₃	2.0913	0.32041
炭素及び其化合物				マンガン			
CO ₂	C	0.2727	0.43569 ⁻¹	Mn ₂ O ₃	Mn	0.7203	0.35751 ⁻¹
	CO ₃	1.3636	0.13467		MnO	0.9301	0.96852 ⁻¹
CaCO ₃	C	0.1199	0.07882 ⁻¹		MnO ₂	1.1399	0.05686
	CO ₂	0.4397	0.64316 ⁻¹		MnO ₄	1.5595	0.19299
	CO ₃	0.5996	0.77786 ⁻¹	MnSO ₄	Mn	0.3638	0.56086 ⁻¹
BaCO ₃	C	0.06079	0.78383 ⁻²		MnO	0.4697	0.67182 ⁻¹
	CO ₂	0.2229	0.34811 ⁻¹		MnO ₂	0.5757	0.76020 ⁻¹
	CO ₃	0.3040	0.48287 ⁻¹	MnS	Mn	0.6314	0.80030 ⁻¹
CaO	C	0.2140	0.33041 ⁻¹		MnO	0.8153	0.91132 ⁻¹
	CO ₂	0.7847	0.89470 ⁻¹		MnO ₂	0.9992	0.99961 ⁻¹
	CO ₃	1.0701	0.02942		MnO ₄	1.3670	0.13577
AgCN	CN	0.1943	0.28847 ⁻¹				

秤量せる物	求むる物質	係数 f	log f	秤量せる物	求むる物質	係数 f	log f
マンガン				水銀			
Mn ₂ P ₂ O ₇	Mn	0.3869	0.58760 ⁻¹	HgS	Hg	0.8621	0.93556 ⁻¹
	MnO	0.4996	0.69862 ⁻¹		HgO	0.9308	0.96886 ⁻¹
	MnO ₂	0.6123	0.78696 ⁻¹		Hg ₂ O	0.8964	0.95250 ⁻¹
	MnO ₄	0.8377	0.92309 ⁻¹	Hg ₂ Cl ₂	Hg	0.8496	0.92921 ⁻¹
モリブデン					HgO	0.9174	0.96256 ⁻¹
MoO ₃	Mo	0.6667	0.82393 ⁻¹		Hg ₂ O	0.8835	0.94621 ⁻¹
MoS ₂	Mo	0.5996	0.77786 ⁻¹		HgS	0.9856	0.99370 ⁻¹
	MoO ₃	0.8994	0.95395 ⁻¹	硫黄			
ナトリウム				BaSO ₄	S	0.1373	0.13767 ⁻¹
NaCl	Na	0.3934	0.59383 ⁻¹		SO ₂	0.2744	0.43838 ⁻¹
	Na ₂ O	0.5303	0.72452 ⁻¹		SO ₃	0.3429	0.53517 ⁻¹
Na ₂ SO ₄	Na	0.3238	0.51028 ⁻¹		SO ₄	0.4114	0.61426 ⁻¹
	Na ₂ O	0.4364	0.63988 ⁻¹		H ₂ SO ₄	0.4201	0.62335 ⁻¹
	NaCl	0.8230	0.91540 ⁻¹	CuO	S	0.4030	0.60531 ⁻¹
AgCl	NaCl	0.4078	0.61045 ⁻¹	銀			
CO ₂	NaHCO ₃	1.9093	0.28088	AgCl	Ag	0.7526	0.87656 ⁻¹
	Na ₂ CO ₃	2.4091	0.38186		AgNO ₃	1.1852	0.07379
BaSO ₄	Na ₂ SO ₄	0.6084	0.78419 ⁻¹	AgI	Ag	0.4595	0.66229 ⁻¹
ニッケル					AgNO ₃	0.7236	0.85950 ⁻¹
Ni	NiO	1.2727	0.10473		AgNO ₃	1.5748	0.19723
NiSO ₄	Ni	0.3792	0.57887 ⁻¹	Ag ₂ S	Ag	0.8706	0.93982 ⁻¹
	NiO	0.4826	0.68359 ⁻¹		AgNO ₃	1.3710	0.13704
NiO	Ni	0.7858	0.89531 ⁻¹	珪素			
Ni ₂ O ₄	Ni	0.2032	0.30792 ⁻¹	SiO ₂	Si	0.4672	0.66950 ⁻¹
H ₁₄ N ₄	NiO	0.2586	0.41263 ⁻¹		SiO ₃	1.2664	0.10257
燐					SiO ₄	1.5328	0.18548
Mg ₂ P ₂ O ₇	P	0.2787	0.44514 ⁻¹	窒素			
	PO ₄	0.8534	0.93115 ⁻¹	(NH ₄) ₂	N	0.06310	0.80003 ⁻²
	P ₂ O ₅	0.6379	0.80475 ⁻¹	[PtCl ₆]	NO ₃	0.2792	0.44592 ⁻¹
(NH ₄) ₃	P	0.01639	0.21458 ⁻²		N ₂ O ₅	0.2432	0.38596 ⁻¹
PO ₄ ·12	PO ₄	0.05021	0.07079 ⁻²		NH ₂	0.07213	0.85812 ⁻²
[MoO ₃]	P ₂ O ₅	0.03753	0.57438 ⁻²	Pt	N	0.1428	0.15473 ⁻¹
P ₂ O ₅ ·24	P	0.01725	0.23679 ⁻²		NO ₃	0.6320	0.80072 ⁻¹
MoO ₃	PO ₄	0.05283	0.72288 ⁻²		N ₂ O ₅	0.5505	0.74076 ⁻¹
	P ₂ O ₅	0.03949	0.59649 ⁻²		NH ₂	0.1633	0.21299 ⁻¹
水銀				AgCN	CN	0.1943	0.28847 ⁻¹
Hg	HgO	1.0798	0.03330	Ag	CN	0.2411	0.38220 ⁻¹
	Hg ₂ O	1.0399	0.01700	C ₂₀ H ₁₆ N ₄	NO ₃	0.1653	0.21827 ⁻¹
	HgS	1.1600	0.06446	·HNO ₃	HNO ₃	0.1680	0.22531 ⁻¹
					N ₂ O ₅	0.1440	0.15836 ⁻¹

秤量せる物	求むる物質	係数 f	log f	秤量せる物	求むる物質	係数 f	log f
窒素				ヴァナチウム			
KNO ₃	NO ₃	0.6133	0.78767 ⁻¹	V ₂ O ₅	V	0.5604	0.74850 ⁻¹
	HNO ₃	0.6232	0.79463 ⁻¹	水素			
	N ₂ O ₅	0.5342	0.72770 ⁻¹	H ₂ O	H	0.1119	0.04383 ⁻¹
NO	N	0.4668	0.66913 ⁻¹	蒼鉛			
	NO ₂	1.5332	0.18560	Bi ₂ O ₃	Bi	0.8970	0.95279 ⁻¹
	NO ₃	2.0664	0.31521	Bi ₂ S ₃	Bi	0.8129	0.91004 ⁻¹
	N ₂ O ₅	1.7998	0.25922	Bi ₂ S ₅	Bi ₂ O ₃	0.9063	0.95727 ⁻¹
				Bi	Bi ₂ O ₃	1.1148	0.04719
ストロンチウム				タングステン			
SrSO ₄	Sr	0.4769	0.67843 ⁻¹	WO ₃	W	0.7931	0.89933 ⁻¹
	SrO	0.5640	0.75128 ⁻¹		WO ₄	1.0690	0.02898
SrCO ₃	Sr	0.5935	0.77342 ⁻¹	亜鉛			
	SrO	0.7019	0.84628 ⁻¹	Zn	ZnO	1.2448	0.09509
タリウム				Zn	ZnCO ₃	1.9179	0.28283
TlI	Tl	0.6170	0.79029 ⁻¹	ZnO	Zn	0.8034	0.90493 ⁻¹
	Tl ₂ O	0.6411	0.80693 ⁻¹	ZnCO ₃	ZnCO ₃	1.5407	0.18772
	Tl ₂ O ₃	0.6894	0.83847 ⁻¹	ZnS	Zn	0.6709	0.82666 ⁻¹
Tl ₂ PtCl ₆	Tl	0.5005	0.69940 ⁻¹		ZuO	0.8351	0.92174 ⁻¹
	Tl ₂ O	0.5201	0.71609 ⁻¹	ZnCO ₃	ZnCO ₃	1.2866	0.10946
Tl ₂ PtCl ₆	Tl ₂ O ₃	0.5593	0.74764 ⁻¹	Zn ₂ P ₂ O ₇	Zn	0.4289	0.63236 ⁻¹
トリウム					ZnO	0.5339	0.72746 ⁻¹
ThO ₂	Th	0.8788	0.94389 ⁻¹		ZnCO ₃	0.8226	0.91519 ⁻¹
チタン					ZnS	0.4174	0.62055 ⁻¹
TiO ₂	Ti	0.5995	0.77779 ⁻¹	錫			
ウラン				SnO ₂	Sn	0.7877	0.89636 ⁻¹
U ₃ O ₈	U	0.8481	0.92845 ⁻¹		SnO	0.8938	0.95124 ⁻¹
	UO ₂	0.9620	0.98318 ⁻¹	ジルコニウム			
	UO ₄	1.0760	0.03181	ZrO ₂	Zr	0.7403	0.86941 ⁻¹
UO ₂	U	0.8816	0.94527 ⁻¹				
	UO ₄	1.1184	0.04860 ⁻¹				
Na ₂ U ₂ O ₇	U	0.7509	0.87558 ⁻¹				
	UO ₂	0.8518	0.93034 ⁻¹				
	UO ₄	0.9527	0.97896 ⁻¹				

容量分析當量表

I. 中和滴定

酸をアルカリにて滴定せるとき或はアルカリを酸にて滴定せるとき用ふ。

名	稱	分子式	分子量 又は 原子量	化學當 量	化學當 量對數
Al	アルミニウム	Al	26.97	8.99	0.9538
	酸化アルミニウム	Al ₂ O ₃	101.94	33.98	1.5312
Am	アンモニウム	NH ₃	17.032	17.032	1.2313
	塩化アンモニウム	NH ₄ Cl	53.50	53.50	1.7284
	硝酸アンモニウム	NH ₄ NO ₃	80.05	80.05	1.9034
	硫酸アンモニウム	(NH ₄) ₂ SO ₄	132.15	66.08	1.8201
Ba	バリウム	Ba	137.4	68.7	1.8370
	炭酸バリウム	BaCO ₃	197.4	98.7	1.9943
	塩化バリウム	BaCl ₂	208.3	104.2	2.0179
	水酸化バリウム	Ba(OH) ₂	171.4	85.7	1.9330
	酸化バリウム	Ba(OH) ₂ +8H ₂ O	315.5	157.8	2.1981
	酸化バリウム	BaO	153.4	76.7	1.8848
Br	臭化水素酸	HBr	80.93	80.93	1.9081
Ca	カルシウム	Ca	40.07	20.04	1.3018
	炭酸カルシウム	CaCO ₃	100.07	50.04	1.6993
	塩化カルシウム	CaCl ₂	110.99	55.50	1.7443
	水酸化カルシウム	Ca(OH) ₂	74.09	37.05	1.5688
	塩化カルシウム	CaO	56.07	28.04	1.4478
Cl	塩化水素酸	HCl	36.47	36.47	1.5619
I	ヨウ化水素酸	HI	127.93	127.93	2.1070
K	カリウム	K	39.10	39.10	1.5922
	重炭酸カリウム	KHCO ₃	100.11	100.11	2.0005
	酸性酒石酸カリウム	C ₄ H ₄ O ₆ HK	188.14	188.14	2.2745
	炭酸カリウム	K ₂ CO ₃	138.20	69.10	1.8395
	水酸化カリウム	K ₂ CO ₃ +2H ₂ O	174.23	87.12	1.9401
	酸化カリウム	KOH	56.11	56.11	1.7410
	酸化カリウム	K ₂ O	94.20	47.10	1.0130
	酒石酸カリウム	C ₄ H ₄ O ₆ K ₂	226.23	113.12	2.0535
Li	リチウム	Li	6.94	6.94	0.8414
	炭酸リチウム	Li ₂ CO ₃	73.88	36.94	1.5675
	酸化リチウム	Li ₂ O	29.88	14.94	1.1744
Mg	マグネシウム	Mg	24.32	12.16	1.0849
	炭酸マグネシウム	MgCO ₃	84.32	42.16	1.6249
	酸化マグネシウム	MgCO ₃ +3H ₂ O	138.37	69.19	1.8400
	酸化マグネシウム	MgO	40.32	20.16	1.3045
N	硝酸	HNO ₃	63.02	63.02	1.7995

名	稱	分子式	分子量 又は 原子量	化學當 量	化學當 量對數
Na	ナトリウム	Na	23.00	23.00	1.3617
	安息香酸ナトリウム	C ₆ H ₅ COONa	144.03	144.03	2.1585
	重炭酸ナトリウム	NaHCO ₃	84.01	84.01	1.9243
	炭酸ナトリウム	Na ₂ CO ₃	106.00	53.00	1.7243
	"	Na ₂ CO ₃ +1H ₂ O	124.02	62.01	1.7925
	"	Na ₂ CO ₃ +10H ₂ O	286.16	143.08	2.1556
	水酸化ナトリウム	NaOH	40.01	40.01	1.6022
	酸化ナトリウム	Na ₂ O	62.00	31.00	1.4914
P	五酸化燐(メチルオレンジ)	P ₂ O ₅	142.08	71.04	1.8515
	五酸化燐(フェノルフタレイン)	P ₂ O ₅	142.08	35.52	1.5505
	燐酸(メチルオレンジ)	H ₃ PO ₄	98.06	98.06	1.9915
	"(フェノルフタレイン)	H ₃ PO ₄	98.06	49.03	1.6905
S	硫酸	H ₂ SO ₄	98.09	49.04	1.6906
	三酸化硫黄	SO ₃	80.07	40.04	1.6025
Sr	ストロンチウム	Sr	87.6	43.8	1.6415
	炭酸ストロンチウム	SrCO ₃	147.6	73.8	1.8681
	酸化ストロンチウム	SrO	103.6	51.8	1.7143
有機物					
	林 檜	酸 C ₄ H ₆ O ₅	134.05	67.02	1.8262
	安息香	酸 HCOOH	46.02	46.02	1.6629
	琥珀酸	酸 C ₅ H ₆ COOH	122.05	122.05	2.0865
	酒石酸	酸 C ₄ H ₆ O ₄	118.05	59.02	1.7710
	乳糖	酸 C ₈ H ₆ O ₇ +H ₂ O	210.08	70.03	1.8453
	乳酸	酸 CH ₃ COOH	60.03	60.03	1.7784
	酒石酸	酸 C ₂ H ₄ O ₃	90.05	90.05	1.9544
	石 炭酸	(COOH) ₂	90.01	45.01	1.6533
	酒石酸	酸 C ₄ H ₆ O ₆	150.05	75.02	1.8752

II. 酸化還元滴定

(KMnO₄, I, 亜硫酸, チオ硫酸ナトリウム)

化學當量は滴定法により異なるを以て次の表には分子量又は原子量及び其對數を掲ぐ。

名	稱	分子式	分子量 又は 原子量	分子量又 は原子量 對數
As	砒素	As	74.91	1.8746
	五酸化砒素	As ₂ O ₅	229.82	2.3613

名 稱	分 子 式	分子量 又は 原子量	分子量又 は原子量 對數
Ba 三過酸化バリウム	As ₂ O ₃	197.82	2.2963
	BaO ₂	169.36	2.2290
	BaO ₂ + 8H ₂ O	313.6	2.4964
Br 臭化カリウム	Br	79.92	1.9026
Ca 炭酸カルシウム	Cu	40.08	1.6030
	CaCO ₃	100.08	2.0003
	CaC ₂ O ₄	128.08	2.1075
	CaO	56.08	1.7488
Cl 塩化ナトリウム	Cl	35.46	1.5497
	CaOCl ₂	126.99	2.1038
	HCl	36.47	1.5619
Cu 硫酸銅	Cu	63.57	1.8033
	CuO	79.57	1.9008
	CuSO ₄ · 5H ₂ O	249.72	2.3974
Cr 重クロム酸	CrO ₃	100.01	2.0000
Fe 硫酸第一鉄アンモニウム (モールス鹽)	Fe	55.84	1.7469
	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ + 6H ₂ O	392.13	2.5934
	Fe ₂ O ₃	159.68	2.2032
	FeO	71.84	1.8563
H 過酸化水素	H ₂ O ₂	34.02	1.5317
Hg 水銀	Hg	200.61	2.3023
	HgCl ₂	271.52	2.4338
	HgO	216.61	2.3357
I 碘	I	126.92	2.1035
K 重クロム酸カリウム	K ₂ Cr ₂ O ₇	294.21	2.4686
	KClO ₃	122.55	2.0884
	K ₃ FeCy ₆	329.19	2.5174
	K ₄ FeCy ₆ + 3H ₂ O	422.34	2.6257
	KI	166.02	2.2202
Mn 過マンガン酸カリウム	KMnO ₄	158.03	2.1989
	Mn	54.93	1.7398
	MnO	70.93	1.8508
	MnO ₂	86.93	1.9392
N 硝酸	HNO ₃	63.016	1.7995
	HNO ₂	47.016	1.6722
	O	16.000	1.2041
	NO ₂	46.008	1.6628
	N ₂ O ₅	108.016	2.0335
	N ₂ O ₃	76.016	1.8809
Na 性硫酸ナトリウム	NaSH + 2H ₂ O	92.11	1.9643
	Na ₄ FeCy ₆ · 10H ₂ O	484.05	2.6849
	Na ₂ S + 9H ₂ O	240.21	2.3806
	Na ₂ SO ₃ + 7H ₂ O	252.18	2.4017
	Na ₂ C ₂ O ₄	134.00	2.1271
	Na ₂ S ₂ O ₃ + 5H ₂ O	248.22	2.3948

名 稱	分 子 式	分子量 又は 原子量	分子量又 は原子量 對數
Pb 鉛	Pb	207.22	2.3164
	PbO	223.22	2.3487
	PbO ₂	239.22	2.3788
Sb 三酸化アンチモン	Sb	121.76	2.0855
	Sb ₂ O ₃	291.52	2.4646
Sn 二酸化錫	Sn	118.70	2.0746
	SnO ₂	150.70	2.1781
Zn 亜硫酸	SnO	134.7	2.1294
	Zn	65.38	1.8154
	ZnO	81.38	1.9105
	ZnS	97.44	1.9888

III. 沈澱適定

(銀, ハロゲン, 硫化ナトリウム, 過マンガン酸鹽, ウラン等を用ふ)

表中硝酸の定量の如く實驗的に定めし濃度の溶液を使用する場合或は過マンガン酸鹽の如く方法により當量一定ならざる場合は化學當量を掲げず。

名 稱	分 子 式	原子量 又は 分子量	化學當 量	化學當量 (又は分子 量)の 對數
銀	Ag	107.88	107.88	2.0329
Am 硝酸アンモニウム	AgNO ₃	169.89	169.89	2.2302
	NH ₄ B	97.96	97.96	1.9911
	NH ₄ Cl	53.50	53.50	1.7284
	NH ₄ CN	44.047	—	1.6440
	NH ₄ I	144.96	144.96	2.1613
	NH ₄ SCN	76.107	76.107	1.8815
Br 臭化水素	Br	79.92	79.92	1.9026
	HBr	80.92	80.92	1.9080
Cl 塩化水素	Cl	35.46	35.46	1.5497
	HCl	36.47	36.47	1.5619
Co コバルト	Co	58.97	—	1.7706
	Co(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	395.29	—	2.5569
Cu 銅	CoO	165.94	—	2.2200
	Cu	63.57	63.57	1.8033
	CuO	79.57	79.57	1.9007
	CuSO ₄ · 5H ₂ O	249.71	249.71	2.3974
Cy シアン	CN	26.01	—	1.4152
	HCN	27.02	—	1.4317
I 碘	I	126.92	126.92	2.1035

名 稱	分 子 式	原子量 又は 分子量	化 學 當 量	化學當量 (又は分 子數)の 對數	
K	沃 化 水 素 酸	HI	127.93	127.93	2.1070
	臭 化 カ リ ウ ム	KBr	119.02	119.02	2.0755
	鹽 化 カ リ ウ ム	KCl	74.55	74.55	1.8725
	青 化 カ リ ウ ム	KCN	65.10	—	1.8136
	沃 化 カ リ ウ ム	KI	166.00	166.01	2.2201
	過 マ ン ガ ン 酸 カ リ ウ ム	KMnO ₄	158.03	—	2.1987
	チ オ シ ア ン 酸 カ リ ウ ム	KSCN	97.16	97.16	1.9875
Mn	マ ン ガ ン	Mn	54.93	—	1.7398
	硫 酸 マ ン ガ ン, ア ム モ ニ ウ ム	Mn(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ +6H ₂ O	391.25	—	2.5952
	鹽 化 マ ン ガ ン	MnCl ₂ +4H ₂ O	197.91	—	2.2965
	酸 化 マ ン ガ ン	MnO	70.93	—	1.8508
Na	酸 性 磷 酸 ナ ト リ ウ ム, ア ム モ ニ ウ ム	NaNH ₄ HPO ₄ +4H ₂ O	209.15	—	2.3205
	臭 化 ナ ト リ ウ ム	NaBr+2H ₂ O	138.95	138.95	2.1429
	鹽 化 ナ ト リ ウ ム	NaCl	58.454	58.454	1.7668
	青 化 ナ ト リ ウ ム	NaCN	49.005	—	1.6902
	沃 化 ナ ト リ ウ ム	NaI+2H ₂ O	185.95	185.95	2.2694
	硫 化 ナ ト リ ウ ム	Na ₂ S+9H ₂ O	240.21	120.11	2.0796
Ni	ニ ッ ケ ル	Ni	58.69	29.35	2.4675
	硫 酸 ニ ッ ケ ル, ア ム モ ニ ウ ム	Ni(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ +6H ₂ O	395.00	197.50	2.2951
	酸 化 ニ ッ ケ ル	NiO	74.69	37.35	1.5722
	硫 化 ニ ッ ケ ル	NiS	90.75	45.38	1.6569
P	五 磷 化 磷	P	31.02	—	1.4917
	五 磷 化 磷	P ₂ O ₅	142.04	—	2.1524
	五 磷 化 磷	H ₃ PO ₄	98.04	—	1.9914
Hg	水 銀	Hg	200.61	100.31	2.0013
	酸 化 水 銀	HgO	216.61	108.31	2.0346
U	醋 酸 ウ ラ ニ ル	UO ₂ (CH ₃ COO) ₂	388.2	—	2.5890
	硝 酸 ウ ラ ニ ル	UO ₂ (NO ₃) ₂ +6H ₂ O	502.3	—	2.7010
Zn	亞 鉛	Zn	65.38	32.69	1.5144
	硫 酸 亞 鉛 ア ム モ ニ ウ ム	Zn(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ +6H ₂ O	401.69	200.85	2.3029
	酸 化 亞 鉛	ZnO	81.38	40.69	1.6095
	硫 化 亞 鉛	ZnS	97.44	48.72	1.6877

分析略算表

表中符號を附せざる數の誤差は1%以下, !を附したる數の誤差は1/2%以下, !!を附したる數の誤差は1/4%以下.

求むる物質	秤量せる物質	乗すべき係數	求むる物質	秤量せる物質	乗すべき係數
Ag	AgCl	0.75 !	K	Pt	0.4 !!
As ₂ O ₃	As ₂ S ₃	0.8	KS ₂ O ₄	BaSO ₄	3/4 !!
As ₂ O ₃	As ₂ S ₅	1 !!	Li	LiCl	1/6
As ₂ O ₃	As ₂ S ₅	0.8	Li	Li ₂ SO ₄	1/8
As ₂ O ₄	As ₂ S ₅	0.9 !	Mg	MgSO ₄	1/5
As ₂ O ₄	Mg ₂ As ₂ O ₇	0.9	Mg	MgO	0.6
Ba	BaSO ₄	0.6	MnO	MnSO ₄	1/3 !
Ba	BaCO ₃	0.7	MnO	Mn ₂ P ₂ O ₇	1/4 !!
Ba	BaCl ₂	2/3	MnS	MnO ₂	1 !!
BaCl ₂	BaSO ₄	0.9	Mo	MoO ₃	2/3 !!
BaO	BaCrO ₄	0.6	Mo	MoS ₂	0.6 !!
BaO	BaSO ₄	2/3	MoO ₃	MoS ₂	0.9 !!
Bi	Bi ₂ O ₃	0.9 !	N	Pt	1/7
Bi	BiOCl	0.8 !!	N	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	1/16
C	CO ₂	3:11 !!	NH ₃	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	1/12 !
C	CaCO ₃	0.12 !!	NH ₄	NH ₄ Cl	1/3
CO ₂	CaCO ₃	0.6 !!	NO ₃	硝酸=トロン	1/6
Ca	CaCO ₃	0.4 !!	N ₂ O ₅	硝酸=トロン	1/7
CaCl ₂	CaCO ₃	10:9 !!	N ₂ O ₅	NH ₄ Cl	1
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Mg ₂ P ₂ O ₇	1.4	P	(NH ₄) ₃ PO ₄	1/60
Cl	Ag	1/3		.12MoO ₃	
Cl	AgCl	1/4	PO ₄	(NH ₄) ₃ PO ₄	1/20
Cr ₂ O ₃	BaCrO ₄	0.3 !!		.12MoO ₃	
Cr ₂ O ₇	PbCrO ₄	1/3 !!	Pb	PbCl ₂	3/4
Cu	CuO	0.8 !!	PbO	PbCl ₂	0.8 !
Cu	Cu ₂ S	0.8 !!	PbO ₂	PbS	1 !!
Cu ₂ O	CuO	0.9 !!	Pt	K ₂ PtCl ₆	0.4 !!
Cu ₂ O	Cu ₂ S	0.9 !!	Sb	Sb ₂ S ₅	0.6 !
CuO	Cu	5/4(.0.8) !!	Sb	Sb ₂ S ₃	1:1.4 !!
CuO	Cu ₂ S	1 !!	Sb ₂ O ₃	Sb	1.2 !!
CuSO ₄	CuO	2 !!	Sb ₂ O ₅	Sb	4/3 !
Fe	Fe ₂ O ₃	0.7 !!	Sb ₂ S ₃	Sb	1.4 !
FeO	Fe ₂ O ₃	0.9 !!	SrO	SrCO ₃	0.7 !!
FeS ₂	Fe ₂ O ₃	3/2 !!	Ti	TiO ₂	0.6 !!
H	H ₂ O	1/9	U	Na ₂ U ₂ O ₇	3/4 !!
HNO ₃	硝酸=トロン	1/6	Zn	ZnO	0.8 !
Hg ₂ O	HgS	0.9 !	Zn	ZnS	2/3
I	PdI ₂	0.7	ZnS	ZnO	1.2

第 5 編 應用 X 線 工 學

(通し番號第 [57] 節)

1. X 線 感 作 法

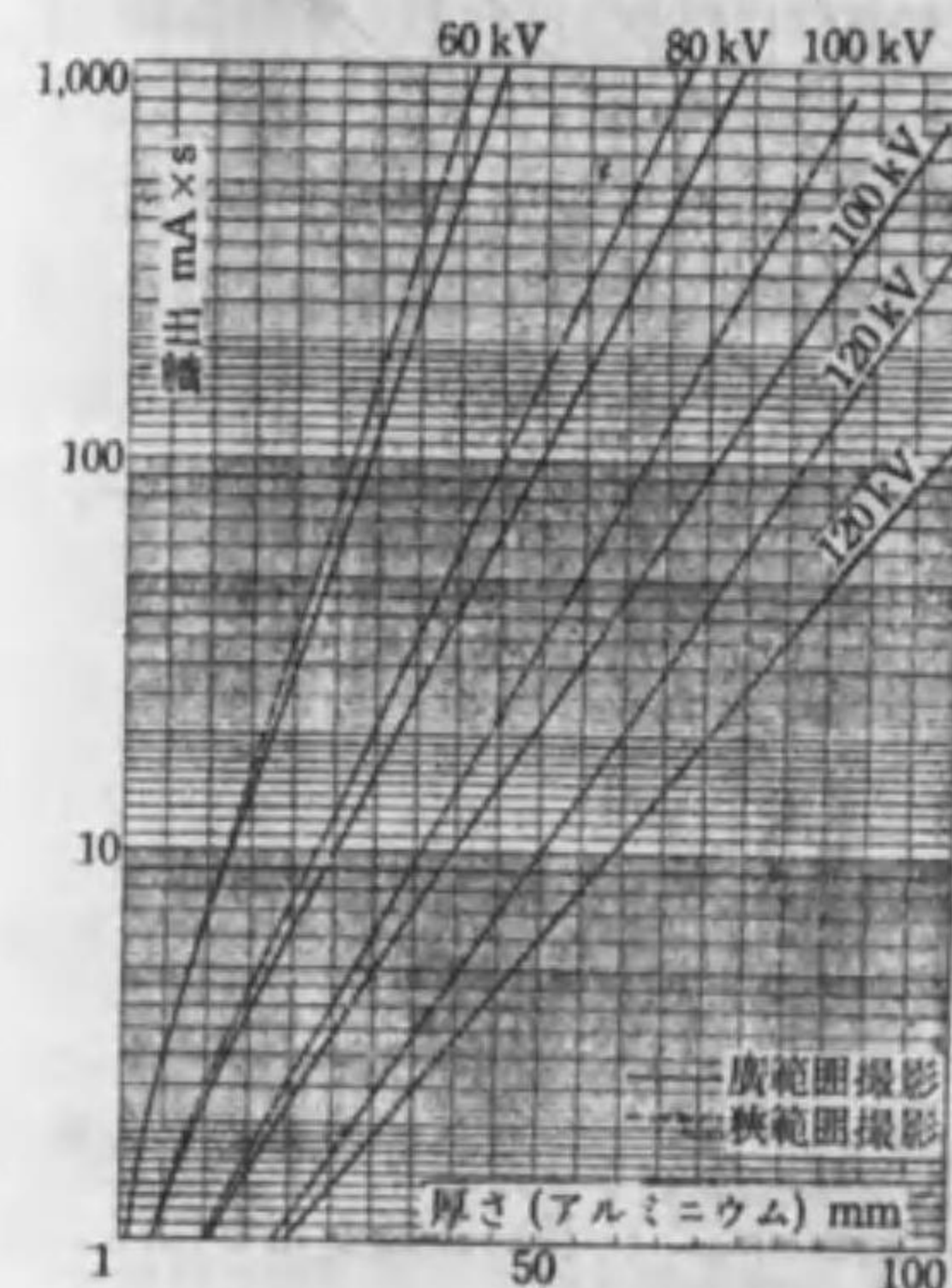
X 線の工業的應用の一つとして、それが目的物に與へる作用を利用する方面がある。硝子、水晶の着色、その他 X 線に依つて起されたり、或は促がされたりする化學變化の利用等であるが、これは總て今後の研究に俟つのみである。然し醫學に於けるこの種の應用である X 線治療の最近の著しい進歩は、工業特に化學工業に對するこの方面の將來に多大の期待を持つ次第である。此他 X 線と不可分な輻射線として、陰極線と陽極線がある。陰極線が金屬に投射されると、X 線が発生されることは云ふまでもなく、これが X 線發生法の主體をなしてゐる譯であるが同時に非常な熱を發生する。従つて被投射體には、加熱に伴つた諸種の現象を起す。これは現在では僅に陰極線爐として利用されてゐる位であるが、今後の研究に依つて多大の發展を來すものと考へられる。陽極線は 500kV 以上も云ふ様な高壓で、 α 粒子を加速して原子に衝突させてこれを破壊し、元素の變換を行はうと云ふ譯である。其他、サイクロトロンに依つて中性子を極度に加速して、同様の事を行ふ研究は、最近米國及び我國で盛んに行はれるに至つた。これは工業的見地からは、その活躍は前途程遠いこととは考へられるが、この種の方法で適當な元素に放射能を帶びさせて所謂人造ラヂウムを製り出さうといふ企ては、工業の領域に近づきつゝあると云へる。

2. X 線 透 過 法

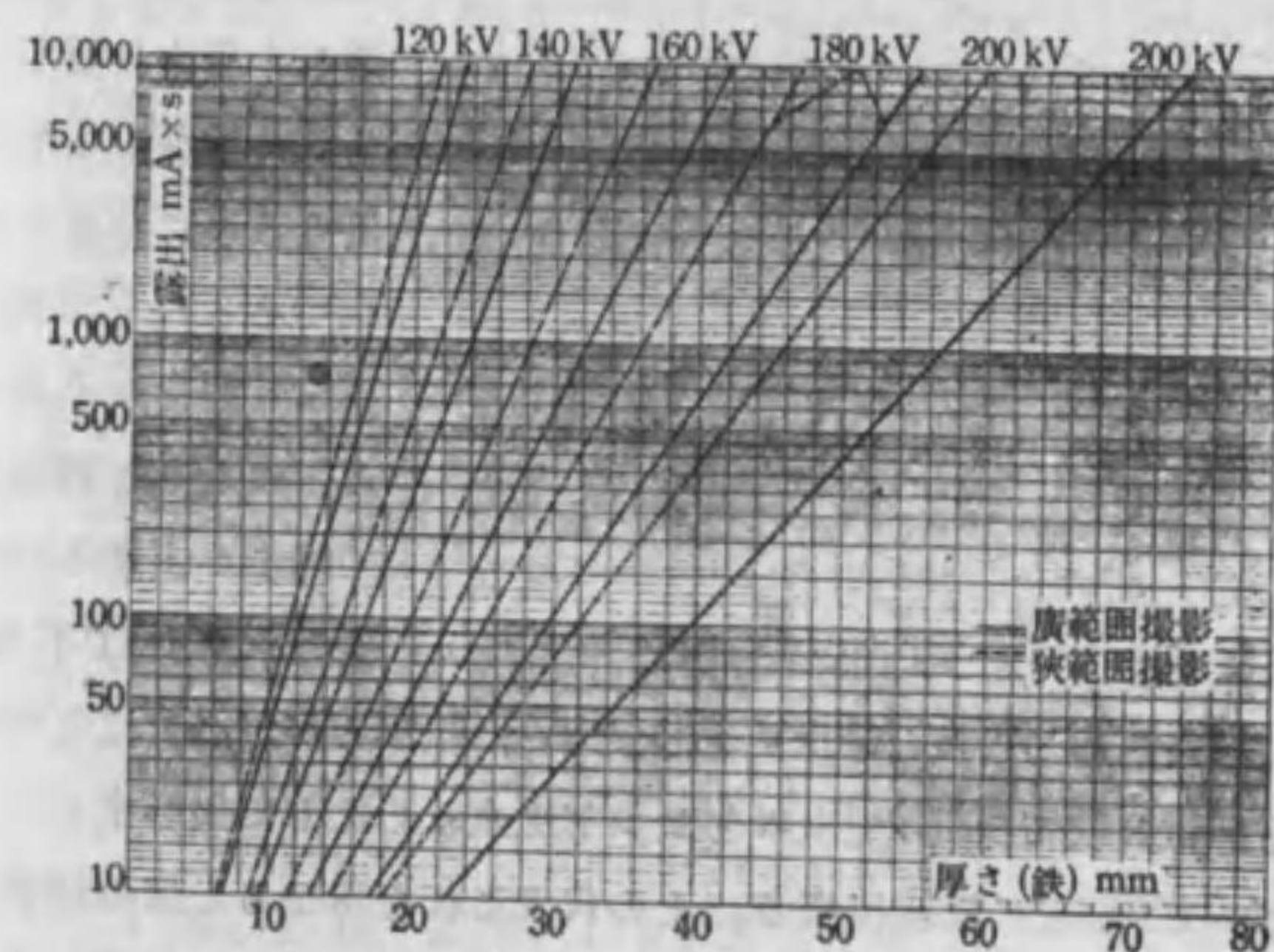
(1) 波長及び露出 X 線の透過力を利用して目に見えぬ金屬内部の影繪を撮るといふことは、X 線の應用としては最も原始的なものと云へるが、それにも拘らずその示す結果の重大性のために、此方法は近代工業上缺くべからざる重要性をもつに至つた。

これに使用する X 線は通常 W 對陰極より發生する白色 X 線で、その波長範圍は 0.06~1.4Å 位で、管球電壓で云へば、300~10kV 程度である。X 線の透過力は波長が短い程大であるが、それだけ試料の厚さの差に對する可判

別能力が下るから、薄肉試料に對しては成るべく長波長 X 線を用ひる必要がある。然し厚肉のものには短波長 X 線を用ふことは止むを得ないし更に厚肉のものには γ 線を用ふる。



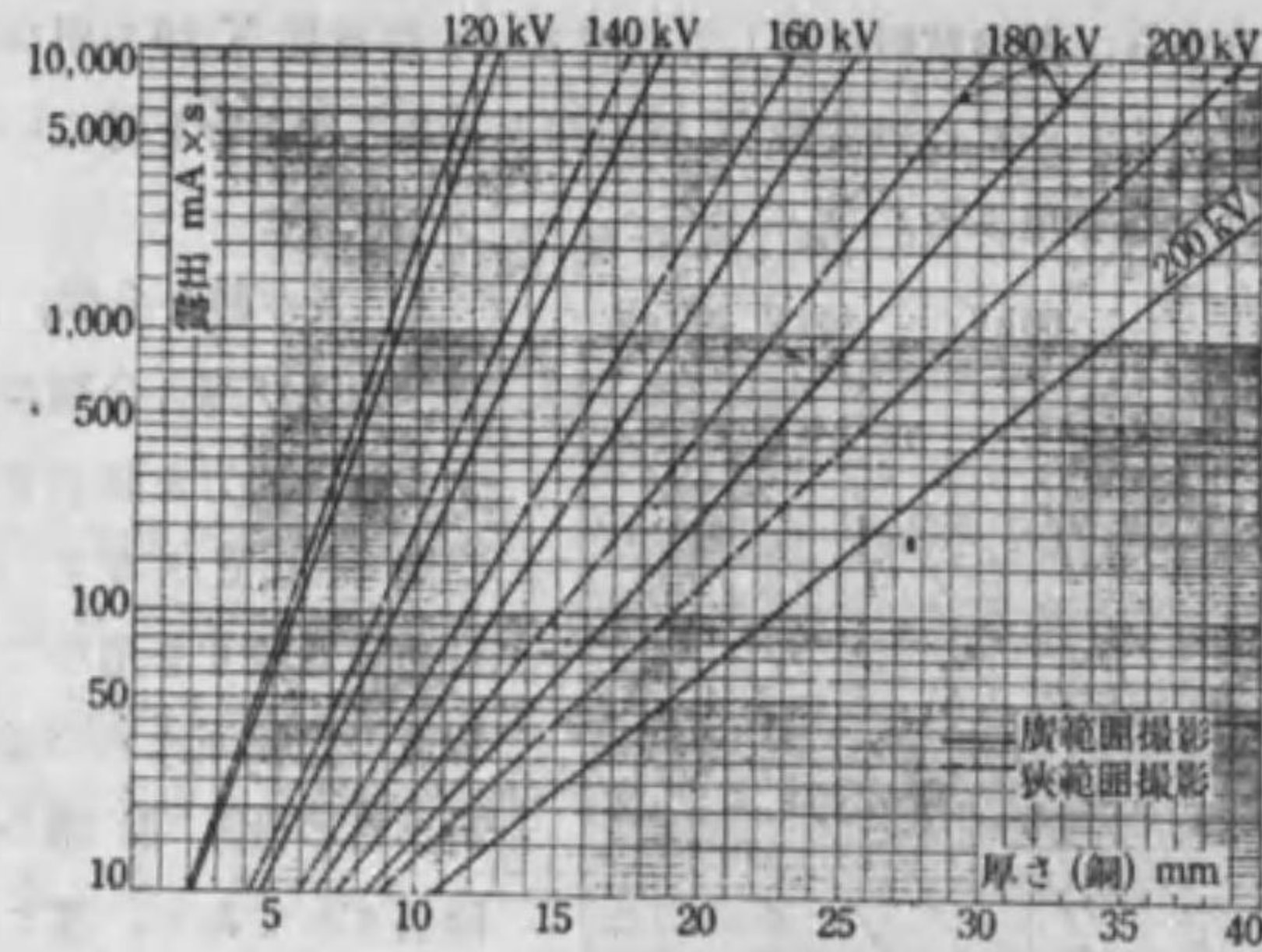
第 1 圖 a



第 1 圖 b

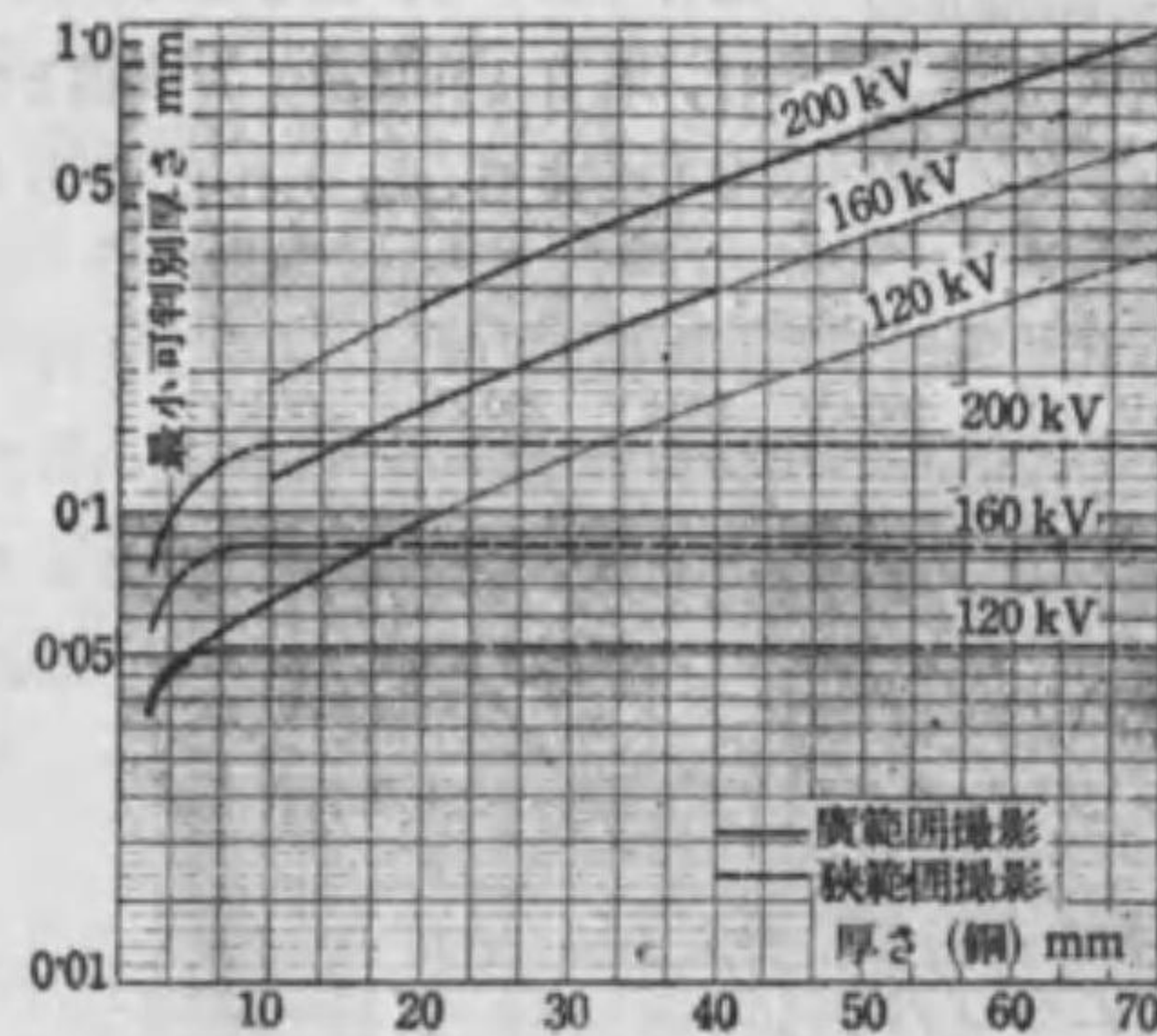
Al 及び輕合金類、鐵及び鋼類、銅及び銅合金類の三種に對する透過能力を圖示すれば、第 1 圖 a, b, c となる。圖中點線は適當な絞りを用ひて 10cm² 程度の狹範圍透過の場合で、試料からの散亂 X 線の影響は略除去されてゐる。且この曲線はフィルム對陰極間路離 50cm, 黑化度 0.7, ビラー式連結法, 増感線 2 枚使用, ブレンド無しの場合であつて、撮影條件が異れば、各自それに應じた曲線を作製して使用しなければならない。

(1) Hurter & Duffield's Scale.



第 1 圖 c

次に可判別能力の曲線の一例として、鋼類に対するものを示せば第 2 圖となる。



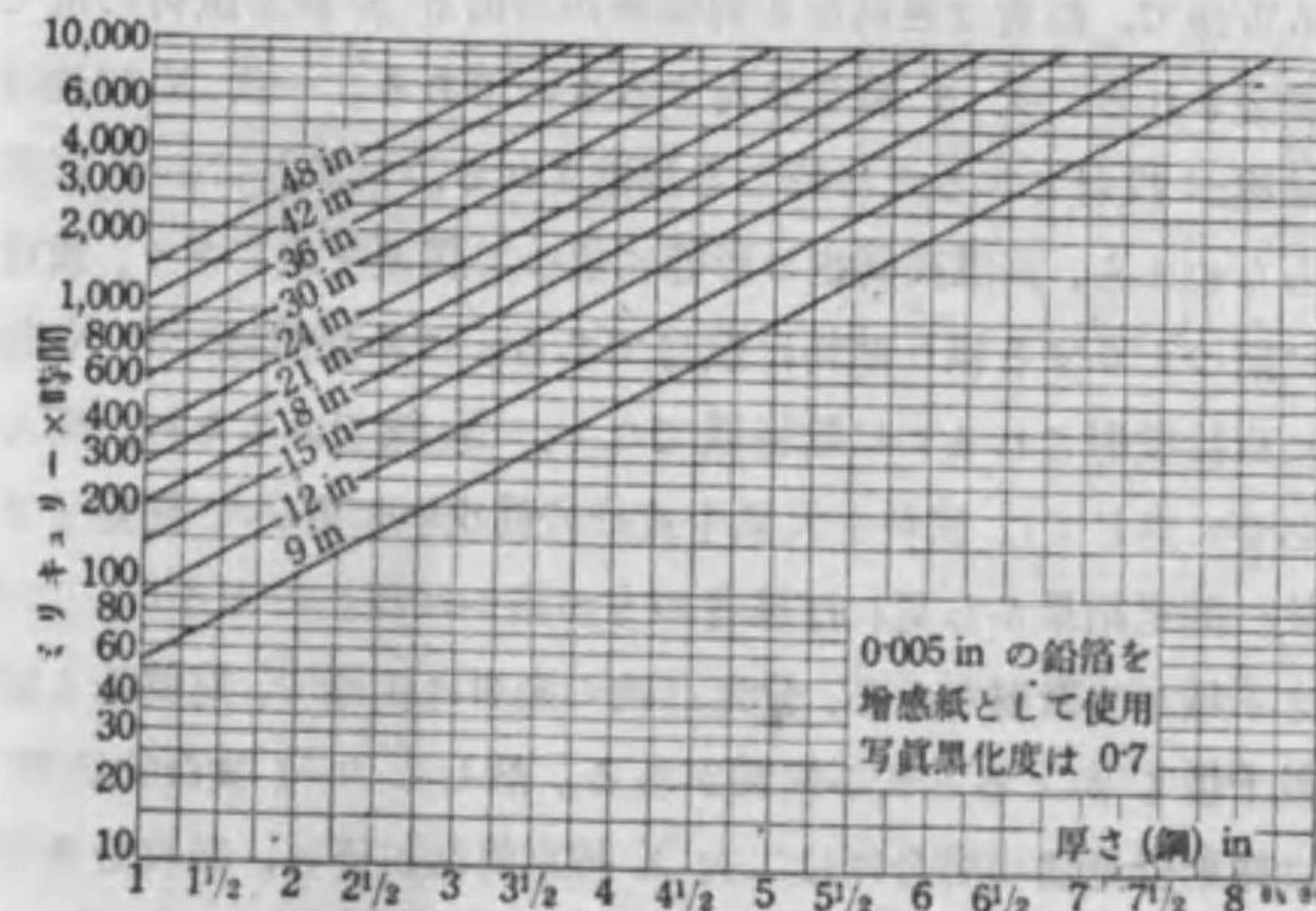
第 2 圖

これ等の曲線から波長の長い X 線を用いても、時間をかけさへすれば透過厚は大になるし、可判別能力も著しく高く且變壓器その他装置一般が、小形のもので足りる事になるから頗る有利であることが判る。然し露出時間を余り長く要することになると實際問題として撮影が困難となり、殊に螢光板透視は不可能となる。故に厚肉試料用には 200kV 以上とか γ 線法とかが必要になつて来る。又螢光増感紙 2 枚で寫真フィルムをサンドウキッチにして撮影すると、露出時間は 1/10~1/100 位に短縮出来る。その代りこれを用ひると像の鮮鋭度は著しく低下する。且螢光膜の粒子が疎い程、増感能率が高いが鮮鋭度は害される。そこで螢光紙を使用して電壓の方を下げるか、その反對を行ふか、或は如何な

る程度の螢光紙を撰ぶかが撮影結果に重大な影響を與へることになる。大體薄物は無増感、厚物は極増感で電壓を下げ、中間試料は細粒螢光紙で軽く増感するのが最も好結果を與へる。

(2) 透過装置 透過法は特別な高電壓を取扱ふから危険も大きく、又發生中は X 線の波長も頗る短から遮蔽された管球と雖も操作中はなるべく近寄らない方が安全である。従つて出来るなら室全體を完全に鉛板等で遮蔽し、室内の空氣を除濕除塵し、この中に試料を持込んで透過し、操作は隣の室から鉛硝子の窓を透して行ふのが最良である。そして試料が大物で室内に入れられない場合は、可撓無電擊式ケーブルで、高壓を室外の管球 (X 線遮蔽無電擊式管球が可) に導いて透過する方法が便利である。然し工場内の各所で隨時透過を行はねばならない場合には、装置全體が運搬可能なものを使用する必要がある。

(3) γ 線に依る透過寫眞 γ 線は 1.4~0.01Å 程度の波長であつて、X 線より短いため、強透過力を要する場合に用ひられる。これには普通天然の Ra 鹽類を容器中に納めたものを放射源として使用する。此場合の有効波長は大體 0.021Å と考へれば良い。 γ 線透過法の缺點はその放射強度が全く自然のもので、僅に Ra 量の増減以外に、人工的には如何ともこれを制御することが出来ない事である。且 γ 線は前述の様に頗る短波長であるから、その防護には特に注意を要する。



第 3 圖

銅類の γ 線透過法に於ける露出曲線を示せば第 3 圖となる。但しこの場合は 0.005ins 厚の鉛箔を増感紙として使用したものである。

3. X 線分光法

(1) 測定法 X 線分光法の対照となるスペクトルには輻射スペクトルと吸収スペクトルの 2 種類あり、これ等のスペクトルの測定法としては、分光計法と分光寫眞法の 2 種類が行はれてゐる。前者は X 線の測定をガスのイオン化現象に依つて行ひ、後者は寫眞の感光性で行ふものである。何れにしても廻折格子として結晶體を用ひ、基本關係式 $n\lambda = 2d \sin \theta$ を利用する譯ではあるが、後述の諸回折法とは異つて、この場合には d が精密に判つてゐて、 θ が測定に都合よく、而も X 線反射力の強大な結晶を用ひて λ の測定を行ひ、以てスペクトルの性質を究めんとするものである。従つて輻射分光法に於ては試料の表面から輻射される X 線を対照とし、吸収分光法に於ては試料層に依つて吸収される X 線を対照とする。且茲で云ふスペクトルの性質とは、前者ではスペクトル線の配列、波長及び比較強度等であつて、後者では吸収限界の位置、飛躍の大きさ並にその精細構造等である。

輻射分光法には一次 X 線法と二次 X 線法とが行はれてゐる。前者は試料を對陰極上に附着させ、これに陰極線を投射してその長面から輻射する X 線を分光する方法で、後者は適當なる對陰極から出る X 線を試料に當てることに依つて發せられる二次 X 線を分光するものである。一次 X 線法は、試料に直接陰極線が投射されるため劇しく加熱される。且試料は必ず高真空中にあらねばならぬから、高温高真空の影響に依つて誤差を生じたり、或は全然測定不可能に陥つたりする様な試料は駄目である。この反對に二次 X 線法に於ては試料に直接投射されるのは陰極線でなく、X 線であるため、殆んど加熱されず且必要に応じては試料を大氣中或は低真空中に置いて測定することも出来る。故に測定結果から見れば後者の方が遙かに優れてゐるが、二次 X 線はその強さが極めて微弱なため、分光計法の適用は困難で、寫眞法も露出時間が前者の数十倍もかゝると云ふ缺點がある。然しこれは致命的缺點ではない。結局は輻射分光法の場合には二次 X 線寫眞法が優れ、吸収分光法の場合には、分光計法、寫眞法の何れでも適宜用ひれば良いと云ふことになる。

(2) X 線分光法の應用

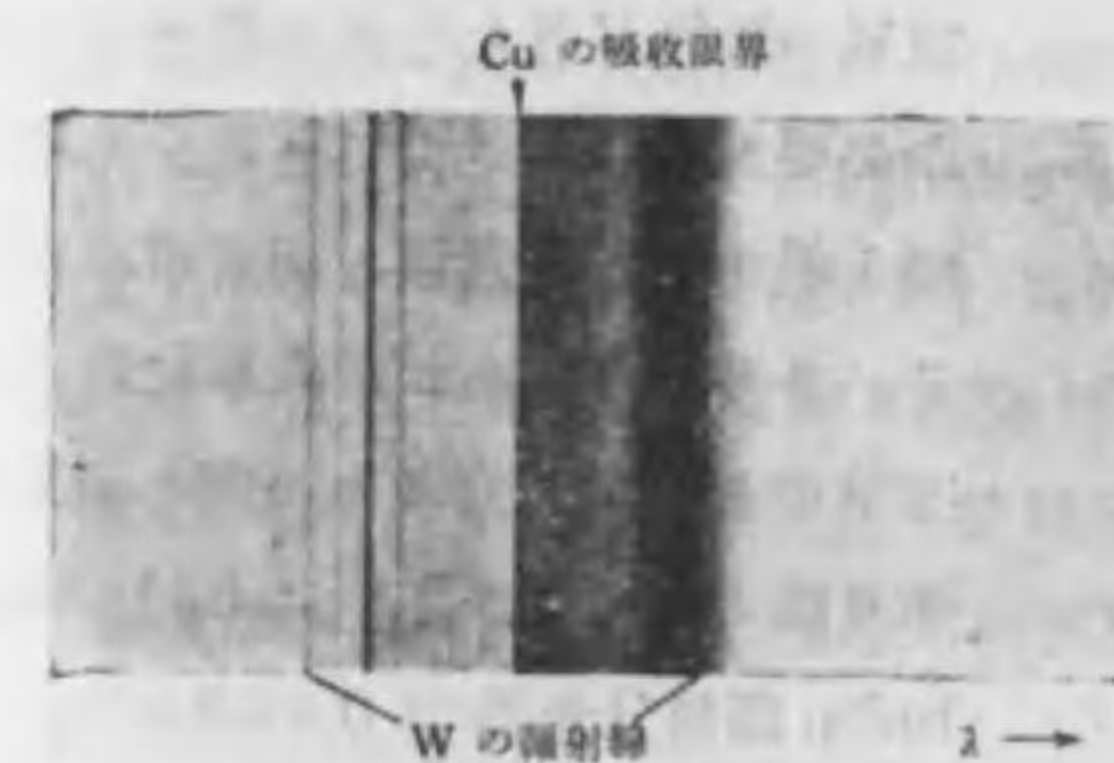
(a) X 線元素分析 X 線を元素分析に應用したのは、1913 年、Moseley が黃銅對陰極から出る Cu 及び Zn の K 系 X 線を研究したのがその濫觴であるが、本格的に行はれ出したのは、1932 年頃からである。現在に於ては輻射スペクトルに依る定性分析は、1mg 試料中の 1% 程度の存在を、的確に且その試料を損することなしに證明することが出来、各元素の發するスペクトル線の強度を、フォトミクログラフ曲線に依つて比較する事に依つて 0.001% 程度までの定量が可能であるが、0.0001% までは近々達せられる形勢である。輻射分光法に依つて定量を行ふには、各元素のスペクトル線強度の比較を容易にさせて精密度を高めるために、種々の方法が講ぜられてゐる。その一つは、定量せんとする元素の使用スペクトル線に近い波長の線を出す元素を、試料へ適當に既知量だけ加へて、兩者を比較する方法である。この場合添加元素の選定は頗る重要で、分析の精密度を左右するものであつて、適當にこれを行へば偉大な効果を發揮する。

一次 X 線法の缺點を避けるために二次法を行ふ場合には、試料の乾發に使ふ一次 X 線の選定が重大である。大體に於て定量せんとする元素の吸収限界より 0.15~0.20Å 位短い波長の特性 X 線で乾發させれば、最も有效である。

吸収分光法の場合には試料元素の吸収限界を對稱とする譯であつて、その吸収限界は輻射線の數より少いから、その點では輻射分光法より有利である。普通元素分析に利用してゐるのは K 或は L_1 限界である。この方法で定性を行



第 4 圖 a

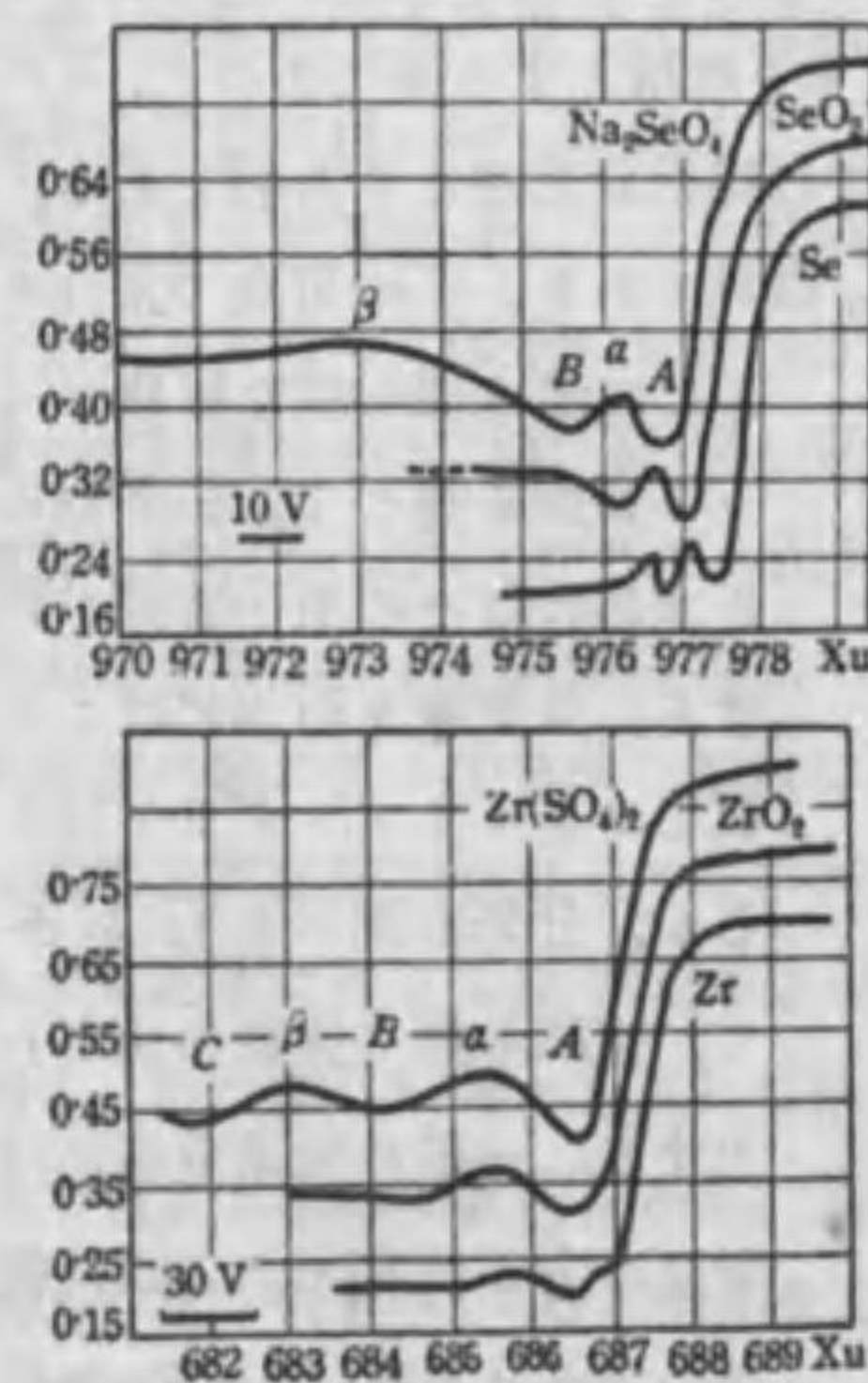


第 4 圖 b

ふには第 4 圖の様な吸収スペクトル寫眞を撮つて、限界點の λ を求めればその原子番號が判明する。又定量を行ふにはこの寫眞をフォトミクログラフにかけ、分光計測定を行ふかして、飛躍前後の強度の比から算出する。一般に元素分析には輻射法の方が便利であるが、輕元素中に含まれた 20~50 番位の諸元素の定量には吸収法が好適で、纖維類に沈着した染料金屬

の定量等はこの例である。

(b) X 線スペクトル精細構造分析 或る原子に屬する遊星電子の軌道状態が變化して、そのエネルギー階段の高さが變れば、この原子の輻射或は吸収 X 線スペクトルに影響することは云ふまでもない。故に X 線スペクトルの精細構造の測定に依つて、原子内の軌道状態を知つて、これと物質の化合状態、物理的或は機械的性質との關係を求めることが出来る。即ち同一元素でもそれが酸化物である時と硫化物である時とでは軌道状態が異るとすれば X 線スペクトルの精細構造が變つて来る譯であつて、更に物質の硬化現象或は電氣磁氣的等の諸性質の變化と原子構造との間に關係があるとすれば、必ず影響が現れることになる。そこでこれ等の現象を利用して原子以上を單位にした、今までの説明では解決の出来ない諸問題に解答を與へやうとする努力が續けられてゐる。その測定の對照としては當然輻射及び吸収の兩スペクトルが考へられ、測定法としては元素分析の場合と全然同様で、分光計法と寫眞法とが行はれてゐる。寫眞法の場合には更にフォトミクログラフにかける必要のあることは云ふまでもない。これ等に關する二例を示せば、第 5 圖の如くである。是は吸収



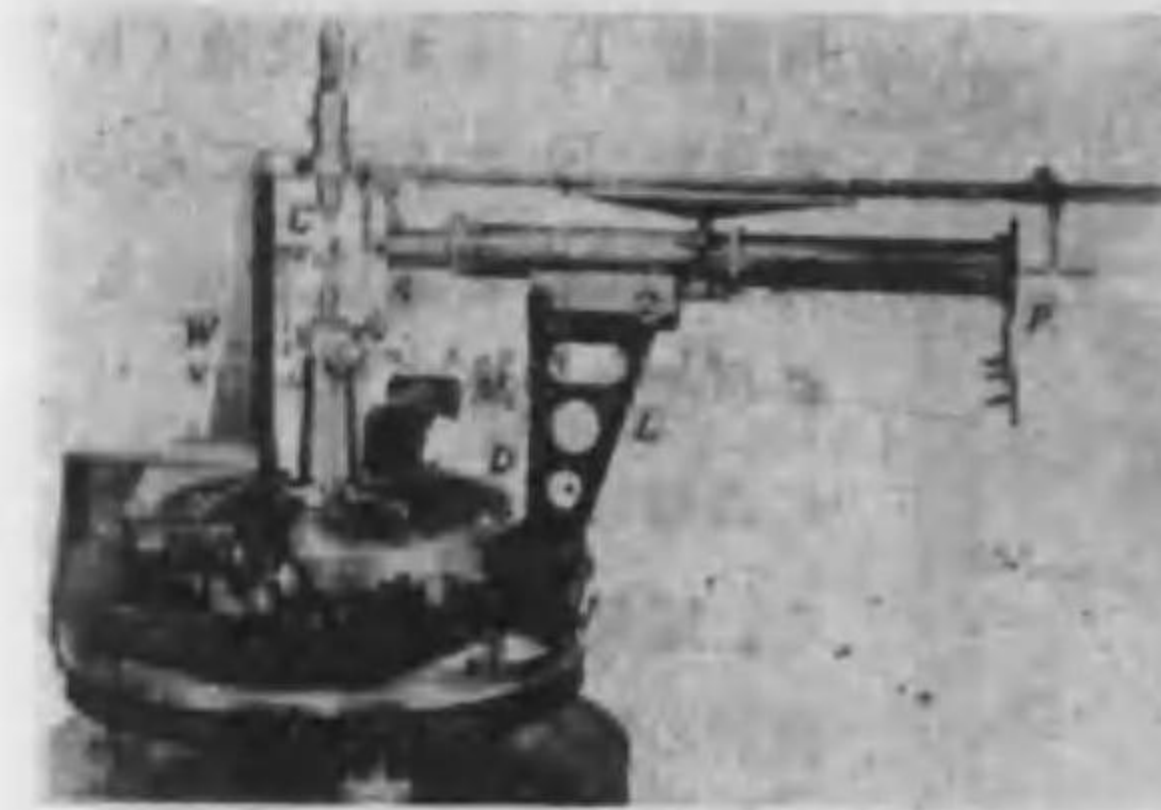
第 5 圖

精密測定用に適する。真空分光器の一例を第 7 圖に示す。これは著者設計に

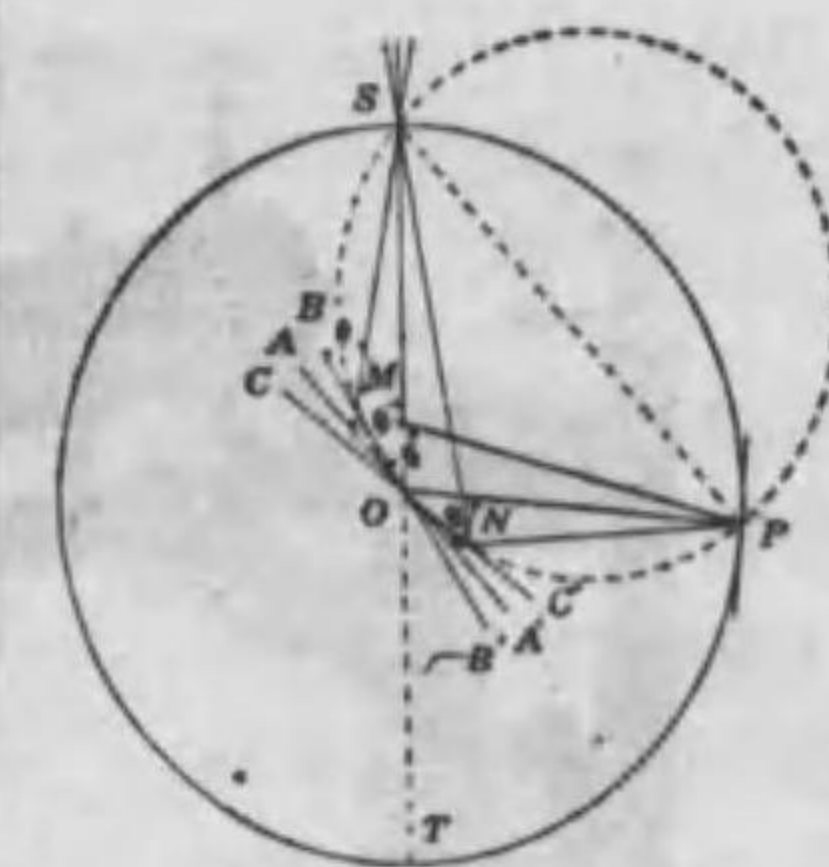
スペクトルの分光計曲線を示してゐる。これ等の曲線から吸収附界(或は輻射線)の位置(波長)及び形状を精密に測定する譯である。

(3) X線分光器

(a) X線分光寫眞機 2Å 位までの分光は大氣中で行つても良いが、それ以上の長波長 X 線の場合には、空氣の吸収が著大なため真空中で行ふ必要がある。従つて普通分光寫眞機と真空分光寫眞機と兩者が存在する。各多種多様あつて枚舉に暇ない次第であるが、前者の一例を示せば第 6 圖の如くである。これは Siegbahn 圓筒分光器で 0.4~2.5Å 位の



第 6 圖



第 8 圖

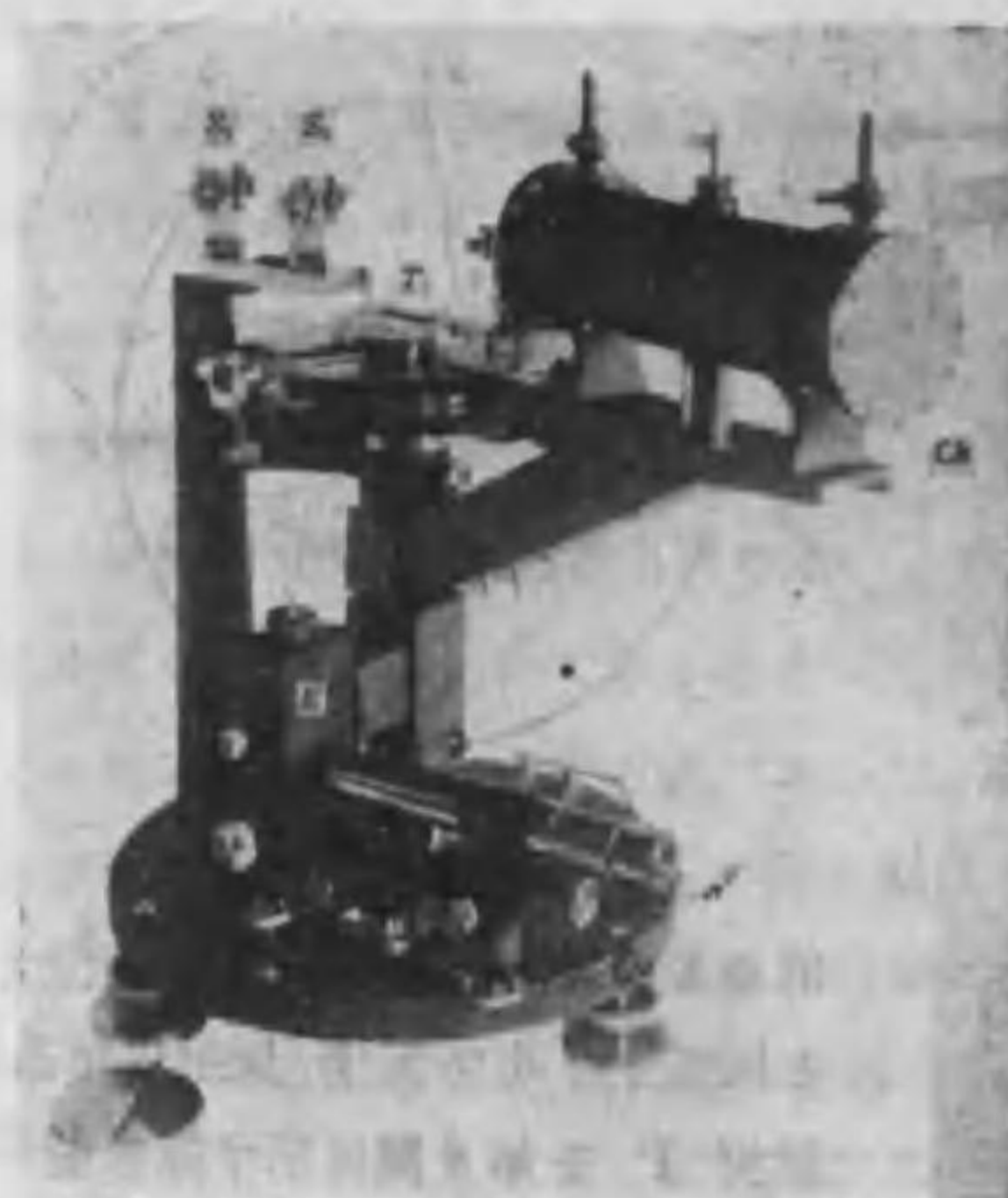


第 7 圖

依るもので、Siegbahn 真空分光器と同じくスリット S、反射用結晶 C、乾板 P を第 8 圖に示す様な關係に製作してあるため P を適當な位置に置いて C を或る範圍回轉振動させ乍ら撮影すれば、或る波長の線は P 點に集中する。最近の X 線分光寫眞機は、殆んど總て集中法を採用してゐる。(其の方式には種々あるが省略) 此結果露出時間が極端に短縮されるばかりでなく、分解能力も高くなる。然し短波長になると結晶の内部にまで入つて反射を起すからスペクトル線が擴散を起して不利となる。

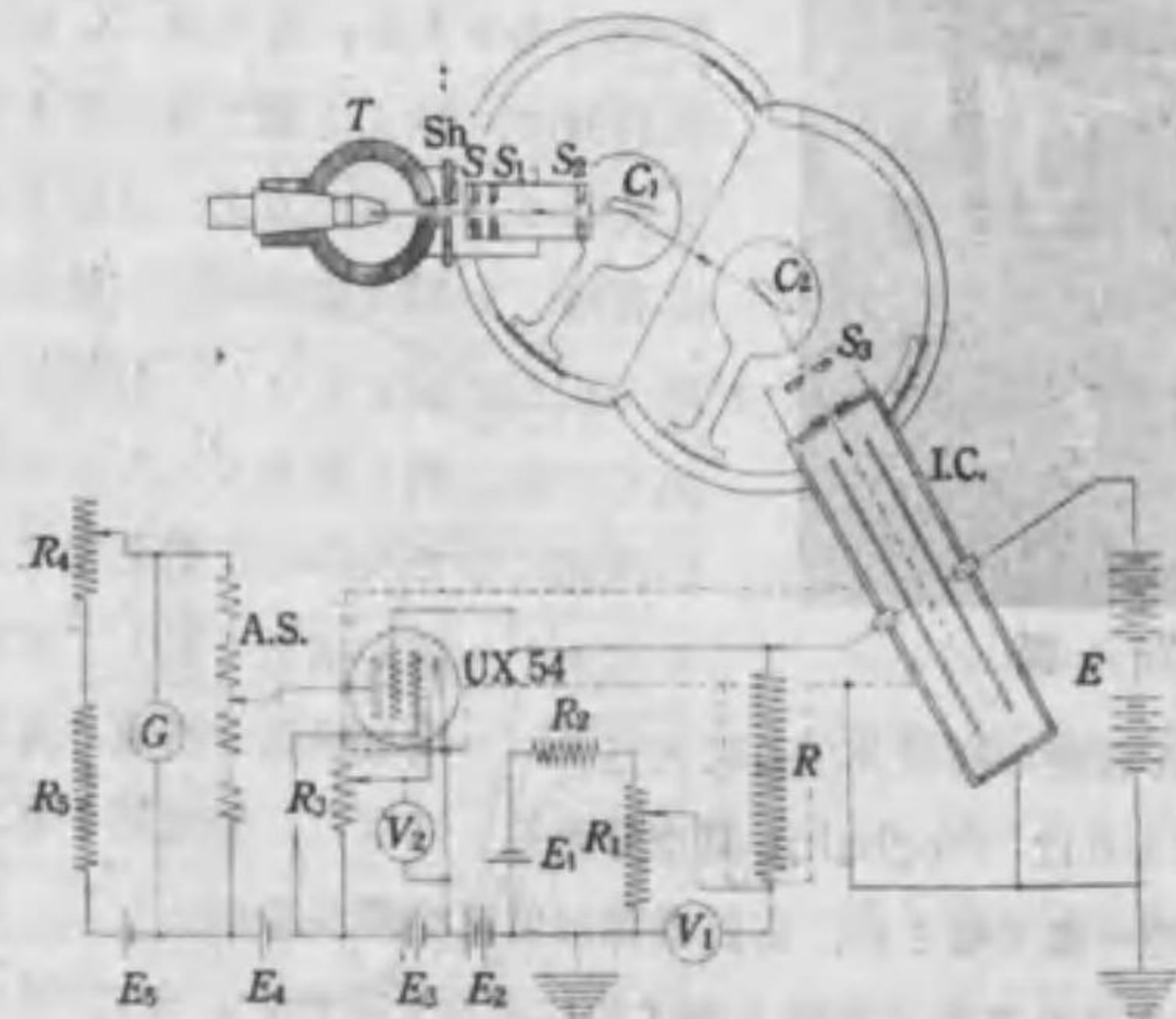
故に 2.0~13Å 程度の輻射及び吸収スペクトル精細構造分析並に元素分析に用ひてゐる。且これは Siegbahn 真空分光器と同様に、管球部と寫眞機部とはセロファン紙等の窓で境され、寫眞機部は低真空程度であるため、13Å 以上のものは窓で吸収されて測定困難を來すのは止むを得ない。次に 13Å 以上の軟 X 線の分光には寫眞機部も管球と一と續きの高真空中に入れた高真空分光器が用ひられ、これには光學用回折格子を使用するものもあるが、詳細は略す。

(b) X線分光計 その構造の一例を示せば、第 9 圖の様にスリット S、測角



第 9 圖

用圓盤 T, イオン化槽 Ch 及び電量計 E より成つてゐる。管球としては著者は著者考案の S-C 型金屬管球をスリット直前に直結して好成績を擧げてゐる。電量計は清水式或は象限電流計の何れかゝ良い。管球から出た X 線は S₁S₂ で平行となり T の中心にある結晶面で反射されて Ch に入りイオン化電流を生ずる譯である。T 及び Ch の位置は目盛圓盤で讀むが、これ等の分解能力を高めるためには複分光計を用ひる方が良い。その一例として著者設計のものを第 10 圖に示す。これは吸収及び輻射スペクトル精細構造分析に適する。著者は單複何れの分光計にもイオン化槽直前に小型取枠を取付け分光寫眞機としても使用出来るやうにして、精細構造並に元素分析及びプラグ式回折法の總てに適用してゐる。その他 Compton 式その他の自記分光計もあるが省略する。



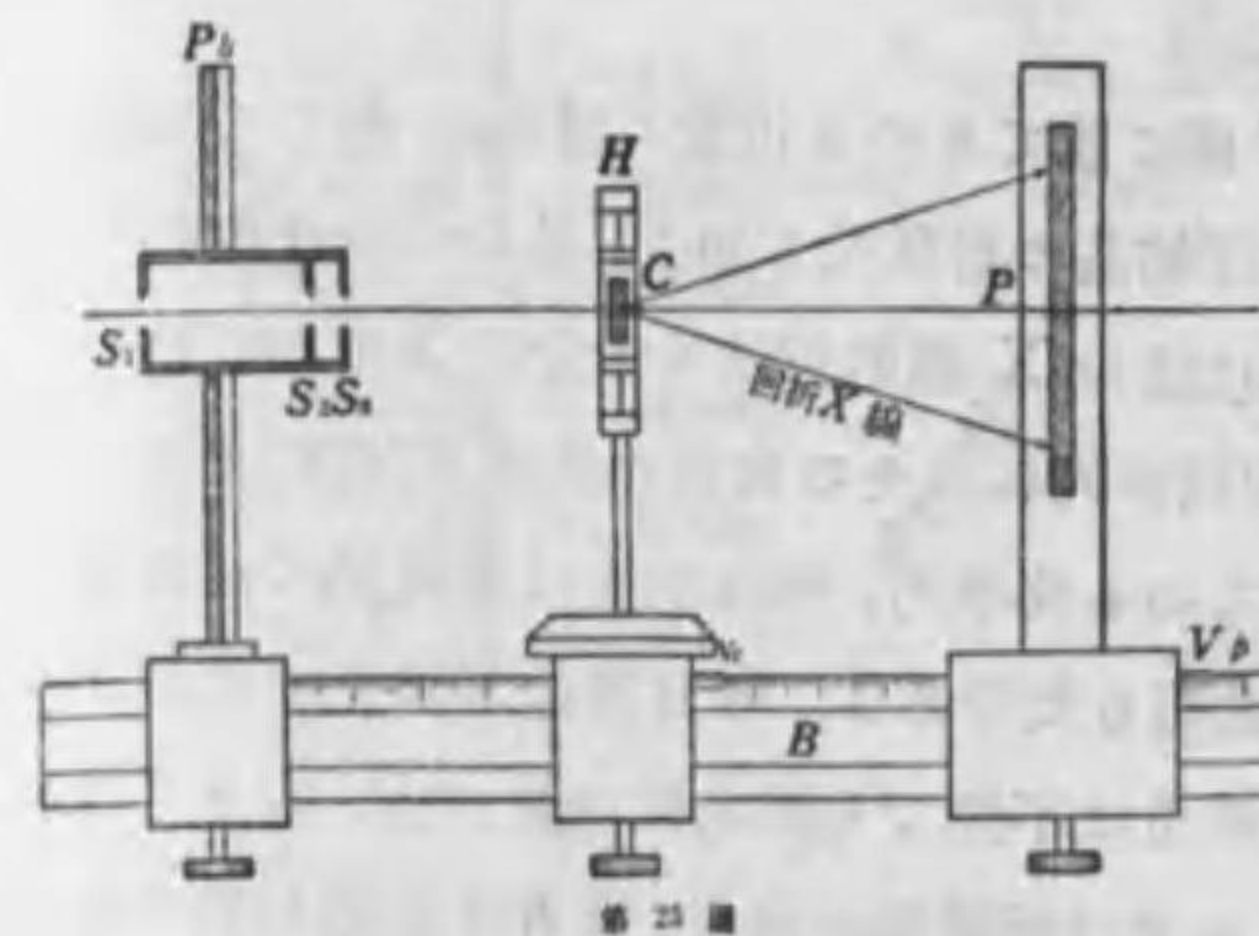
第 10 圖

るが省略する。

4. X 線廻折法

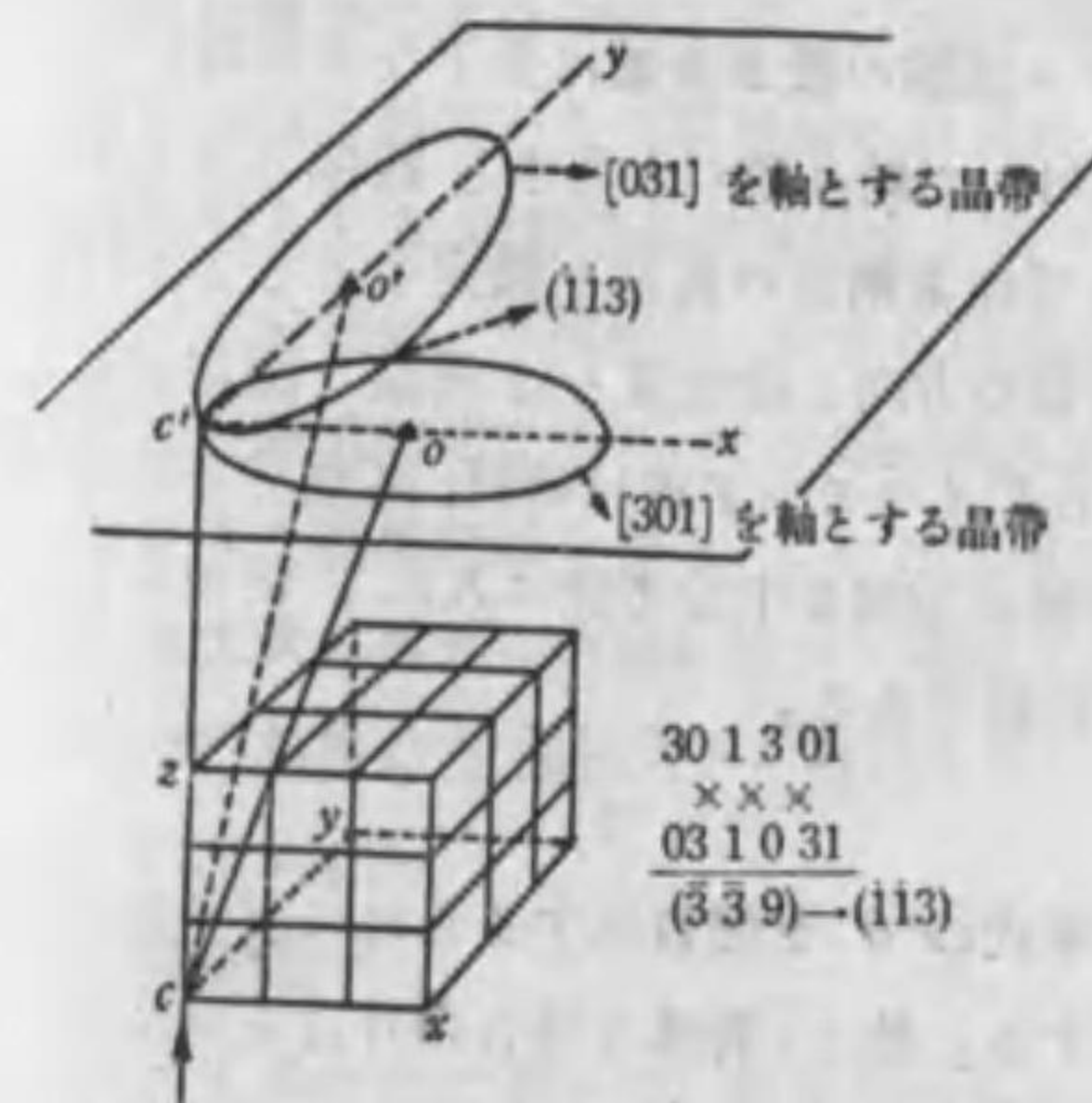
(1) ラウエ法

第 11 圖の様な装置でスリット S に依つて平行となつた X 線が結晶 C に



第 11 圖

當ればこの結晶の原子面の中で、その面間距離 d と入射角 θ とが、 $n\lambda = 2d\sin\theta$ の関係にあるものだけは廻折を起して背後に直立した乾板 P に干涉圖を生ずる。従つて結晶を或る軸のまわりを回轉させて θ を變數化するか、白色 X 線を用ひることに依つて波長 λ を變數化するかしないと、廻折像を得ることは困難となる。前者は後で述べる回轉結晶法で、後者がラウエ法の原理である。尙結晶試料はゴニオメータ式支持器 H に取付け、結晶と乾板との距離 (30~100mm 程度) はゲージに依つて精密に讀む。ラウエ斑點の現れる理由を簡単に述べれば、第 12 圖に於て格子状をなしてゐる結晶體に下方から CZC' の方向に X 線束が入射した



第 12 圖

とする。そして \vec{CO}, \vec{CO}' の様な晶帶軸を考へれば、これ等の軸を含んだ總ての面で反射する X 線の軌跡はこの軸を軸とし C を頂點とする直圓錐となる。これを入射 X 線に直角な平面で切れば圖に示す様に焦點を O, O' 等に置く

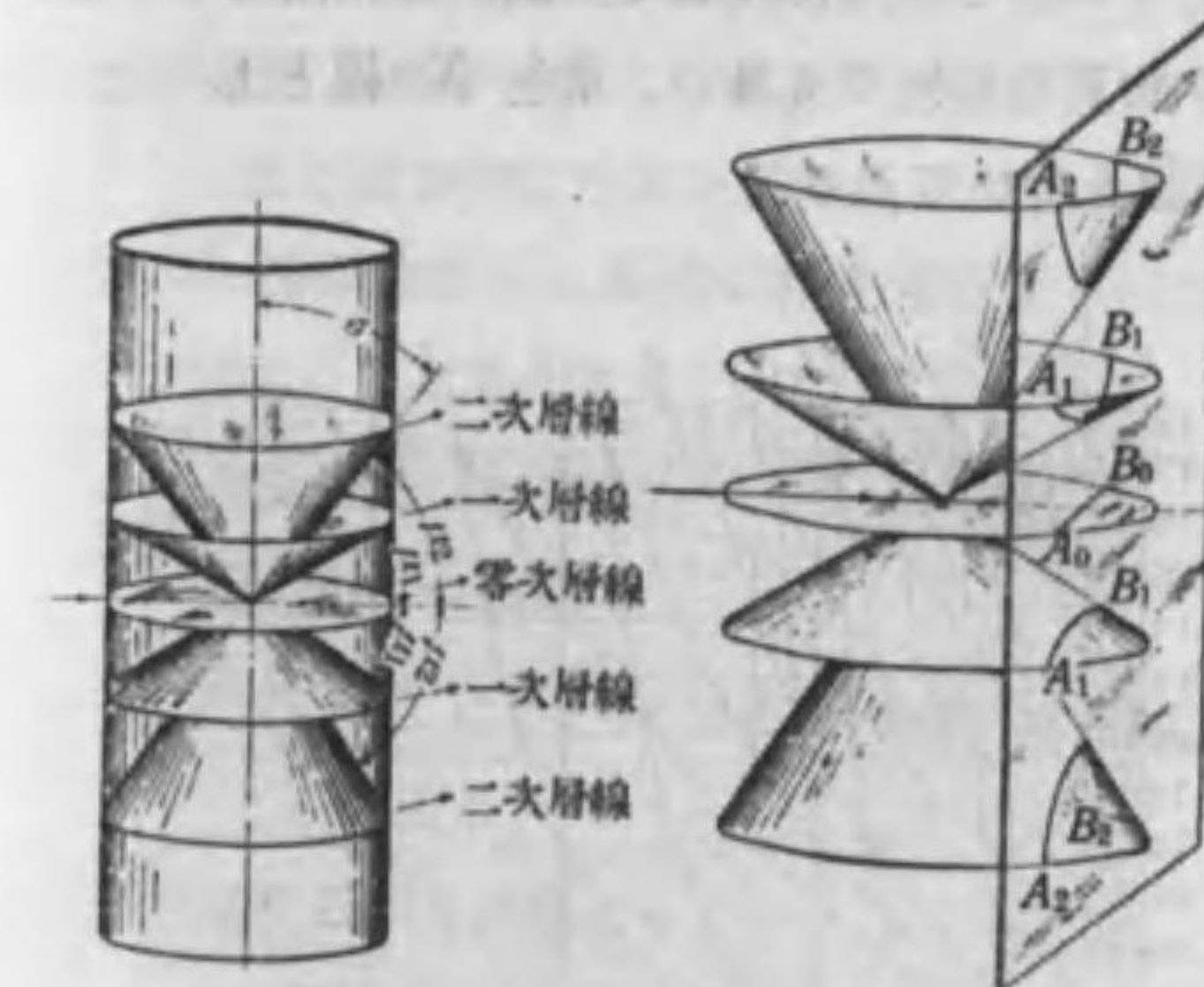
所謂、晶帶楕圓となる。そこでこれ等の交点 F を考へれば、この點は兩幅を同時に含んだ面に依つて反射された X 線の到達點となり、ラウエ斑點の出現が可能となる。この考へに依つてラウエ寫眞より各斑點が何れの晶帶楕圓の交り上にあるかを知つて、その斑點を生ぜしめた原子面の指數を決定することが出来る。

ラウエ寫眞に依つて總ての原子面に就てその面指數の種類に應じて斑點の現不現或は強度の大小を比較すれば結晶の對稱性を知り、進んで原子配列の決定が可能となる。尤もこの場合には他の X 線廻折法も十分に活用して結果の正確を期する必要がある。原子配列が判ればその物質の性質を明にすることが出来るから、その物質の關係してゐる化學的、物理的或は機械的の諸現象の説明が付き、各種工業に貢献する處頗る大である。物質構造が變化すればラウエ斑點の配列も變化するし、物質構造は不變でも結晶粒の並び方、大きさ等が變れば斑點の様子も變つて来る。前者は變態點の決定、後者は金屬材料の再結晶溫度及び結晶粒の成長、双晶の生成等の測定に利用されてゐる。元來顯微鏡的結晶粒の集合である處の金屬材料は、その結晶粒が大きければ X 線に照射される粒の数が少くなるから、ラウエ斑點の数が次第に少くなり同時に個々の斑點は強大になる。この性質を利用して結晶粒の大きさと關係のあるヒステリシス・ロスの大小から變壓器鐵心用珪素鋼板の良否を鑑定することが行はれてゐる。又同じ結晶でもその結晶軸の方向と諸性質とは密接な關係があるから、金屬線引き用ダイスに使用するダイヤモンド或は時計、高熱計その他精密機械の軸支へ用寶石類はその結晶軸の方向を十分考慮に入れて使用せねばならないが、かゝる場合にも本法は有效である。

(2) 回轉結晶法

この方法は前述の通り、廻折基本式の θ を變數化するために試料結晶を入射線と直角な軸で回轉し乍ら撮影する。然し、特殊な場合以外は完全回轉をさせると、試料の側面或は裏面を X 線が照射することになるので適當な回轉カム装置に依つて、所要の角範圍を一定速度を以て往復回轉させる。取柄は平面形或は回轉軸を中心とした圓筒形を用ひる。今回轉軸に沿つた格子常數即ちこの軸の方向における原子配列の週期を C とすれば $\mu_n = \sin^{-1}(n\lambda/C)$ に従つて、n が 0, 1, 2, ... と同種類からの反射が夫々 $\mu_0 (=0^\circ)$, μ_1 , μ_2 , ... を成す圓錐をなして反射される。それを圓筒フィルムで受ければ第 13 圖 a と

同、平面フィルムで切れば同 b となる。



第 13 圖 a, b

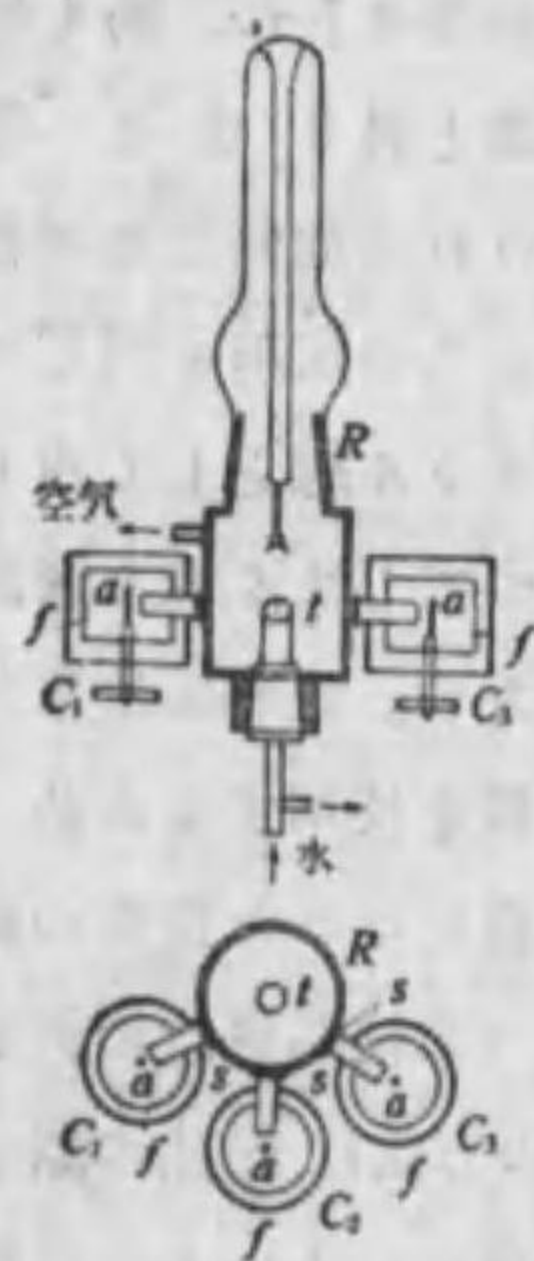
數も確實に決定出来るのみならず、回轉軸の撰び方に依つて結晶構造の決定に都合の好い材料を與へる様な寫眞を適宜に撮れる。この方法は結晶の原子配列決定には極めて有效であるが、この他の應用も非常に廣い。といふのは總ての纖維性物質に於て、その纖維軸に直角に X 線を送つて寫眞を撮ると、この軸を回轉軸とした回轉結晶法寫眞と全く同様な結果が得られる。この方法を利用して人造絹絲、天然絹絲、麻等各種纖維素類及び壓延金屬板、牽伸金屬線等の構造の研究に用ひられ、それ等の改良に貢献してゐる。金屬材料は冷間加工を受けると纖維組織を呈し、これを焼鈍すれば元の粉末狀凝集状態に戻る。且その加工及び焼鈍の方法に依つて組織も著しく異なる。故に X 線的研究に依つてその内部構造と諸性質との關係を明にし以て金屬材料工業の指針となすことが出来る。

(3) 粉末法

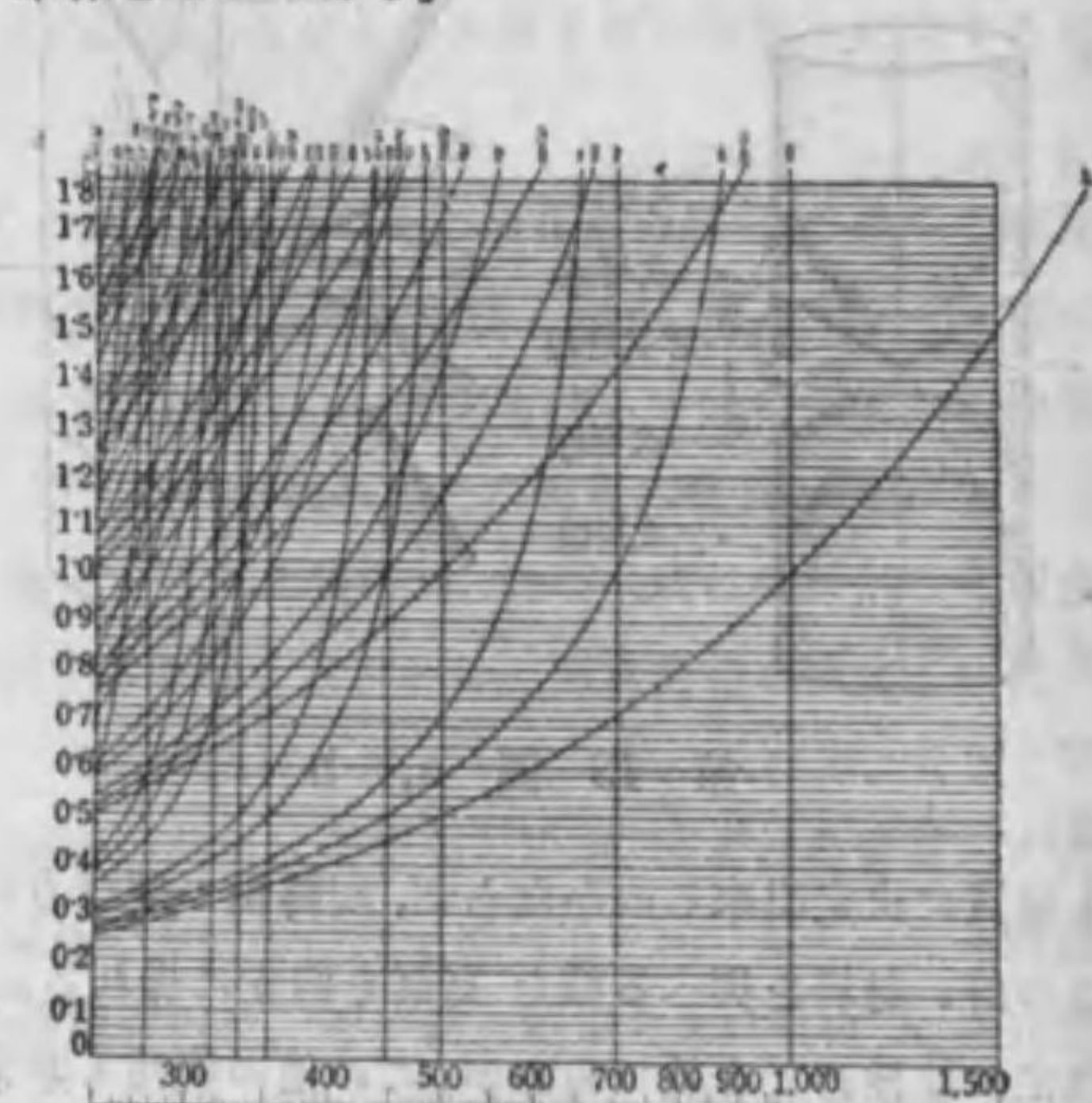
廻折基本式に於て單色 X 線を用ひることに依つて λ を既知常數となし、 θ を測定して d を求めやうとする場合に、あらゆる d の原子面が總て廻折を行へる様にするためには、結晶を粉末狀にして不規則に集合させれば良い、これが粉末法の原理である。粉末法 X 線寫眞撮影装置の一例を示せば第 14 圖の如くで、R は S-C 形 X 線管球、C は粉末法寫眞機、a は試料、f は圓筒フィルムで X 線は對陰極 t から出てスリット S を通り、a で廻折されて

此方法はラウエ法と同様に、一枚の寫眞に各種の面からの反射が印せられ、而も粉末法と異り d さへ等しければ如何なる面指數からの反射も同じスペクトル線として重り合つてしまふ様な缺點もない。且普通は單色 X 線を使用するため、寫眞に現れた斑點の面指

a を頂點とする大小各種の頂角を持つ多數の圓錐狀を成し進む。これ等が f に依つて切られて粉末スペクトル線を現す譯である。試料は結晶粉末の他、金属材料その他所謂粉末状態の物質なら何でも良い。單色 X 線としては Mo, Cu, Ni, Co, Fe 等の K 系線を用ひてゐる。



第 14 圖



第 15 圖

粉末法寫眞が撮れたらその圓筒フィルムの半徑或は試料平形フィルムとの距離が既知で、且スペクトル線間距離を測定すれば θ が出るから、 d を求める事が出来る。 d が判れば第 15 圖の様な曲線圖から面指數が決定出来る。それには細長い紙片に各スペクトルの位置を對數目盛に従つて印して、これを横軸と平行に乗せ圖の上を上下に滑らせ、曲線を切つた點が最も好く合ふ様な位置を發見すれば良い。尙圖の縦軸は正方晶系の軸率を示してゐる。處がこの操作は實際には頗る困難で而もかゝる圖形は、斜方、單斜、三斜の各晶系に対しては作製不可能である。故に面指決定の正確を期するには、他の廻折法を合せ行はねばならない。次に面指數が判明したら、これ等の強度を比較して原子配列の決定を期する。茲で粉末スペクトルの線間距離の測定には、コムパレータを、線強度の比較にはフォトミクログラフを用ひる。

粉末法應用の重要なものゝ一つは格子常數の精密測定である。これに依つて合金類における各種固溶體の溶解度等が判る他その利用の途は枚舉に暇ない位である。この場合には試料が粉末にも細線にも出来ない様なことが多い

ので、塊のまま X 線が試料の表面に投射して θ が 90° に近い角で反射して来るスペクトルを撮影する方が良い。これを背面反射式粉末法といふ。此方法では試料と標準物質とを兩者の反射面が同一平面をなす様に上下に重ね合わせるか、或は標準物質粉末を試料反射面に薄く塗布するかして撮影すれば、兩者の線の關係位置から精密に格子常數が算出出来る。且 $n\lambda = 2d\sin\theta$ に於て d に變化がある場合には

$$A d \sin\theta + d \cos\theta \Delta\theta = 0$$

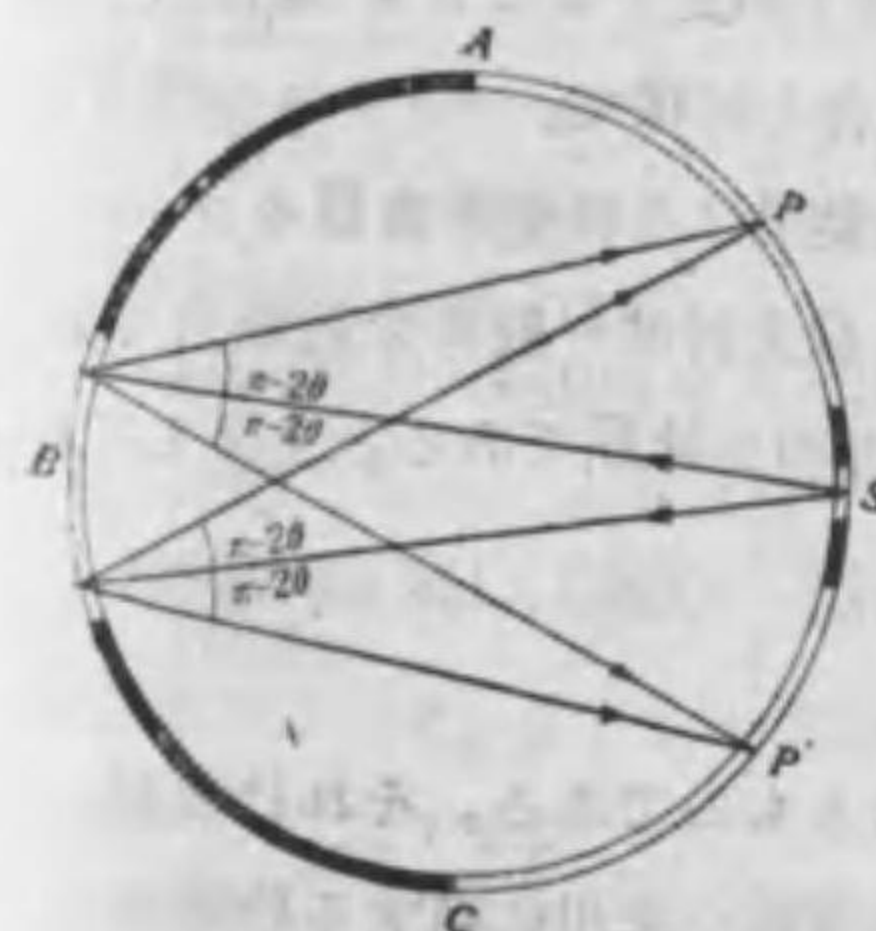
$$\Delta\theta / \Delta d = -\tan\theta / d$$

となり、 θ が 90° に近い程 Δd なる變化に対する $\Delta\theta$ の割合が大となり、 $2\theta = 180^\circ$ に近い粉末スペクトル線を利用するこの方法は格子常數の微細變化の測定に適することが判る。

此の他、圓筒型フィルムカセットの粉末法カメラ(第 14 圖)を用ひて、格子常數の精密測定を行ふ方法もある。

Cohen に依つて發表せられたもので、理論上、 $\theta > 60^\circ$ の場合には、 $\Delta d/d \propto \cos^2\theta$ となる事を利用して、 $\theta > 60^\circ$ の廻折線の上に就て、 a_0 (格子常數) $-\cos\theta$ 線圖を畫き、 a_0 の値を直線で連ね、更に $\cos^2\theta = 0$ (即ち、 $\theta = 90^\circ$) まで延長して、其の値を採用する方法である。

* M. U. Cohen; Rev. Sci. Instrm. Vol. 6. p. 63-74, (1935)



第 16 圖

粉末法の大なる缺點は露出時間の長い事である。著者の實驗室では管球、寫眞機等の改良の結果著しく短くはなつたが研究の目的上更に短縮する必要がある場合も多い。そこで集注式粉末寫眞機の登場となる。これにも種々あるがその原理は第 16 圖に示す様に、スリット S、試料 B、圓筒フィルム P が同一圓周上にあれば、一定反射角の廻折 X 線は總て P 上の或る點 P 及び P' に集注する性質を利用したものである。但しフィルムは平形取枠(中央には S より入射 X 線の通過する穴のあるもの)を用ひて、これを入射線と直角に取り付け、且目的のスペクトル線の θ に應じて、その集注點(例へば P 及び P')の位置に

置いて撮影しても好い。著者は後者を格子常数の精密測定に用ひて好結果を得、前者を用ひて金属材料の粉末寫眞を僅か 5s 以内で撮影してゐる。此の種の方法は、露出に長時間を要する纖維素類の撮影に用ひれば、新しい結果が得られる。

X 線廻折寫眞は試料を高温或は低温のまゝで撮影出来ると云ふ利點を持つてゐて、このためにその應用は益擴大されつゝある。現在では +1,000°C ~ -50°C の範圍であるが、益進歩するものと思はれる。低温は冷氣流の投射に依り、高温は試料に電流を通すか、陰極線投射を行ふか、或は小形電氣抵抗爐を寫眞機内に設置すをかして行つてゐる。高温の場合は試料の酸化等を防ぐため真空寫眞機とした方が良く、且何れの場合にも露出時間の短縮をはかるため集注式にすることが望ましい。

此の他、X 線廻折法に依つて、氣體、液體及び固體微粒子の分子構造の研究も近來盛んに行はれて居るが詳細は略する。

(4) ブラグ法

W. H. Bragg に依つて始められた方法で、前述の X 線分光計を用ひ、ガスのイオン化現象に依つて廻折 X 線の方向及び強度を測定するものである。原則として、單色 X 線を使用し試料には入射 X 線束を覆ふに足るだけの大きさの單結晶が望ましい。然し白色 X 線を利用することも、粉末状態の試料に適用することもある。又試料を高温に保つて測定することも集注法で行ふこともある。原理は何れも前述の寫眞法の場合と同様で、フィルムの代りにイオン化槽を用ひただけのことであつて、その結果は各種廻折寫眞をフォトミクログラフにかけた曲線と同様なものとなる。分光計は一般に分散能力も高く、強度の比較も精密に出来るが、測定が稍面倒なのが缺點である。主として結晶解析に用ひられてゐる。

(5) 陰極線の工業的應用

陰極線の應用としては第一にその廻折に依るものである。それは前記の X 線廻折法と全く同様の原理に依る。茲でこの方面の使用に適する陰極線は、その波動性を考へた場合の波長が大體 X 線の 1/10 程度であるのに、透過力は殆んど零と云へる位で、且輕元素に依る廻折能が X 線に比べて極めて大である。従つて試料の極めて表面のみの構造、有機化合物の或は一般氣體及び液體類の原子配列等の研究には、陰極線を用ひる方が遙かに勝つてゐる。この種の

方法の工業的應用は、この 1~2 年來のことであるが、今後は異常な發展を來すものと思はれる。

陰極線應用の第 2 は電子顯微鏡である。金属材料を熱すると、其の表面から熱電子或は光電子が放射される。その放射の程度は各結晶粒の向きに依つて異なる。従つて放射電子を適當に加速して、收斂擴大して寫眞フィルムに映像させれば、表面の模様を撮影されることになる。これにコイルを用ひて、光のレンズ系と同様に擴大すれば、理論上は殆んど無限大の倍率まで可能な譯である。現在では鮮明な像を得るといふ制限から 500 倍位までの程度であるが、電子光學技術の發達と共に倍率も増し、益應用價値が擴大することと思はれる。且加熱した状態の像が得られることは、通常の顯微鏡の出来ない處である。尙常温で撮りたい時は、試料表面に紫外線を照射して電子の放出を促せば好い。尙現在では、陰極線像を直接寫眞感光せしめず、一度螢光像を結ばせ、それを撮影して居る。

種々の物質の結晶型と格子定數

無機物質

立	體心立方格子 等價原子位置 (000), ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) 強廻折面 (111), (002), (112)	格子定數 a (Å) 1: 1425°C に於る價 2: 150°C に於る價 Cr α -Fe δ -Fe ¹ K ² Li Mo Na Ta V W 2.88 2.87 2.93 5.20 3.50 3.14 4.30 3.27 3.04 3.15
	面心立方格子 等價原子位置 (000), ($0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$) 強廻折面 (111), (002), (022)	格子定數 a (Å) 1: 電着したもの 2: 1100°C に於る價 Ag Al An Ca β -Co ¹ β -Co Cu γ -Fe ² Fe ₃ Tr 4.08 4.04 4.07 5.56 5.12 3.55 3.60 3.63 — 3.82 Ni Pb Pd Pt Rh Th 3.52 4.92 3.86 3.91 3.82 5.04
方	Cs Cl 型格子 等價原子位置 (000), ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$)	格子定數 a (Å) Ag Au Cs CsI Pd Cu NH ₄ NH ₄ Ni Zn Zn Br Cl Cu Pd Cu Zn Br Cl Al 3.16 3.15 4.29 4.11 4.56 2.99 2.95 3.99 3.86 2.82
格	強廻折面 (011), (002), (112)	RbF TiBi TiCl TiSb TiBr

立	ZnS 型格子 等價原子位置 (000), ($\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$)	3.66 3.98 3.84 3.84 3.97 1:ダイヤモンド 4:灰色錫 格子定數 a (Å) 2:無定型 (18°C以下) 3:メタ辰砂(黒) 5:閃亜鉛鍍
	強廻折面(111), (022), (311)	B-AgI AlSb C ¹ CSi ² B-CuS CdTe CuBr CuCl CuI Ge 6.49 6.13 3.56 4.37 5.82 6.44 5.75 5.40 6.10 5.63 HgS ³ HgSe HgTe Si Sn ⁴ ZnS ⁵ ZnSe 5.85 6.07 6.36 5.43 6.46 5.43 5.61
方	NaCl 型格子 等價原子位置 (000), ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$)	格子定數 a (Å) 1: 中部獨逸自然岩鹽結晶 2: 250°Cに於る價
	強廻折面(002), (022), (222)	Ag Ag BaO BaS Ba CaO CaS Ca CdO CoO Br Cl Se Se Se 5.78 5.54 5.50 6.35 6.62 4.79 5.68 5.91 4.72 4.24 X- FeO KBr KCl KF KI Li Li LiF LiH CsF Br Cl Br Cl 6.01 4.29 6.57 6.28 5.33 7.05 5.49 5.13 4.14 4.10 LiT MgO MgS Mg Se MnO MnS Na Na ¹ NaF NaI Br Cl 6.06 4.20 5.08 5.43 4.40 5.21 5.94 5.6280 4.62 6.46 N ₂ C N ₂ N ¹ B-NH ₄ Br ² B-NH ₄ Cl ² NH ₄ I NiO PbS Pb Pb Se Te 4.40 4.41 6.90 6.53 7.20 4.17 5.91 6.16 6.34 Rb Rb RbI SrO SrS SrSe SrTe TaC TiC TiN Br Cl 6.84 6.53 7.31 5.10 5.87 6.23 6.48 4.49 4.60 4.40 VC VN ZrC ZrN 4.30 4.28 4.76 4.63
子	CaF ₂ 型格子 等價原子位置 Ca(000) F($\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$), ($\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$)	格子定數 a (Å) Ba Ca Cd Ce Cu ₂ Cu ₂ Li ₂ Li ₂ Mg ₂ Ng ₂ F ₂ F ₂ F ₂ O ₂ S Se O S Pb Si 6.20 5.46 5.40 5.41 5.59 5.75 4.61 5.70 6.75 6.39 Hg ₂ Sn B-PbF ₂ SrO ₂ SrF ₂ ThO ₂ UO ₂ ZrO ₂ 6.78 5.93 7.00 5.86 5.61 5.47 5.08

立	Cu ₂ O 型格子 (I) 等價原子位置 (000), ($\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$)	格子定數 a (Å) Ag ₂ O Cu ₂ O 4.69 4.26
	強廻折面(011), (112), (022)	
立	Cu ₂ O 型格子 (II) 等價原子位置 (000), ($\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$)	格子定數 a (Å) CaC ₂ 5.73
	強廻折面(002), (022), (420)	
方	SiO ₂ (クリストバライト) 型格子 等價原子位置 ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}\frac{3}{8}\frac{3}{8}$), ($\frac{3}{8}\frac{1}{2}\frac{3}{8}$), ($\frac{3}{8}\frac{3}{8}\frac{1}{2}$)	格子定數 a (Å) SiO ₂ (B-クリスト バライト) 7.12
	強廻折面 (111), (022), (222)	
方	FeS ₂ 型格子 等價原子位置 (000)	格子定數 a (Å) Co ₂ (個體) FeS ₂ PtAs ₂ 5.62 5.38 5.92
	強廻折面(111), (012), (112) ... I (111), (002), (022) ... II · III	I II III
格	(MgO ₄) Al ₂ 型格子 等價原子位置 Mg(000), ($\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$) Al ($\frac{1}{2}\frac{3}{8}\frac{3}{8}$), ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$), ($\frac{3}{8}\frac{3}{8}\frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$)	格子定數 a (Å) (MgO ₄)Al ₂ (MoO ₄)Ag ₂ Fe ₂ O ₄ (磁鐵礦) 8.07 9.26 8.37
	強廻折面 (004), (044), (008)	
子	As ₂ O ₃ 型格子 等價原子位置	格子定數 a (Å) As ₂ O ₃ Sb ₂ O ₃ 11.06 11.14
	強廻折面 (222), (004), (044)	
子	Ba (NO ₃) ₂ 型格子 等價原子位置	格子定數 a (Å) Ba(NO ₃) ₂ Ca(NO ₃) ₂ Sr(NO ₃) ₂ Pb(NO ₃) ₂ 8.11 7.60 7.81 7.84
	強廻折面 (113), (222), (004)	

立方格子	明礬型格子 等價原子位置 強迴折面(111), (002), (022)	格子常數 a (Å)										
		KAl(SO ₄) ₃ 12H ₂ O	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ 12H ₂ O	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ 12H ₂ O								
		12.08	12.0	12.14								
正	體心正方晶系格子 等價原子位置(000), (0 ½ ¼)	Si (日色錫)										
		a	5.82									
	強迴折面(200), (211), (220)	c c/a	3.16 0.54									
方	面心正方晶系格子 等價原子位置(000), (½ ½ 0), (0 ½ ½), (½ 0 ½)	In	γ-Mn	AnCu								
		a	4.58	3.77	3.98							
	強迴折面(111), (200), (002)	c c/a	4.86 1.06	3.53 0.94	3.72 0.43							
格	SnO 型格子 等價原子位置 Sn (000), (½ ½ 0) O (0 ½ p), (½ 0 p)	PH ₄ I	PbO	SnO								
		a	6.34	3.99	3.77							
	強迴折面(200), (004), (220)	c c/a	4.62 0.73	5.01 1.26	4.77 1.26							
		p	0.40	0.24	0.24							
子	TiO ₂ 型格子 等價原子位置 強迴折面(110), (220), (002)	Co F ₂	Fe F ₂	Mg F ₂	Mn F ₂	Ni F ₂	Zn F ₂	Fr O ₂	Mn O ₂	Mo O ₂	Nb O ₂	
		a	4.70	4.83	4.62	4.87	4.65	4.72	4.49	4.41	4.86	4.77
		c	3.18	3.36	3.06	3.31	3.08	3.14	3.14	2.88	2.96	2.96
		c/a	0.68	0.69	0.66	0.68	0.66	0.67	0.70	0.65	0.62	0.62
		OsO ₂	PbO ₂	RnO ₂	SnO ₂	FeO ₂	TiO ₂	VO ₂	WO ₂			
	a	4.51	4.96	4.51	4.75	4.74	4.58	4.54	4.86			
	c	3.19	3.39	3.11	3.19	3.77	2.95	2.88	2.77			
	c/a	0.71	0.68	0.69	0.67	0.79	0.65	0.63	0.57			

正	CuFeS ₂ 型格子 等價原子位置 強迴折面(111), (220), (311)	CuFeS ₂											
		a	5.32										
		c c/a	5.15 0.98										
方	Hg ₂ Cl ₂ 型格子 等價原子位置 強迴折面(101), (110), (220)	Hg ₂ Br ₂	Hg ₂ Cl ₂	Hg ₂ J ₂									
		a	6.61	6.80	6.95								
		c c/a	11.16 1.69	10.88 1.73	11.57 1.67								
單	BaSO ₄ 型格子 強迴折面(200), (210), (002)	BaSO ₄	PbSO ₄	SrSO ₄									
		a	8.85	8.45	8.36								
		b c	5.43 7.13	5.38 6.93	5.36 6.84								
斜	其 他	CaCO ₃ , K ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , Fe ₃ C, S											
		a	4.94	5.73	5.95	4.51	10.61						
		b c	5.72 7.94	7.40 10.01	7.73 10.56	5.05 6.74	12.87 24.56						
六	六方稠密格子 等價原子位置(000), (½ ½ ½)	Be a	Cd 2.28	Ce 2.96	Co 3.65	Hf 2.51	Mg 3.82	Oδ 3.22	Rn 2.71	Ti 2.69	Tl 2.97	Zn 3.40	Zr 2.67
		c	3.61	5.63	5.96	4.11	5.46	5.23	4.32	4.27	4.72	5.51	4.95
	強迴折面(002), (101), (110)	c/a	1.58	1.89	1.63	1.63	1.64	1.62	1.59	1.59	1.59	1.62	1.86
			1.59										
方	Mg(OH) ₂ 型格子 等價原子位置 強迴折面(110), (220), (300)	Ca(OH) ₂	Cd(OH) ₂	CdI ₂	Mg(OH) ₂	Mn(OH) ₂	Ni(OH) ₂						
		a	3.52	3.47	4.24	3.13	3.34	3.07					
		c	4.93	4.64	6.84	4.75	4.68	4.61					
		a/c	1.40	1.35	1.61	1.52	1.40	1.50					

六 方 晶 格 子	ZnS 型格子	d-AgI	AlN	BeO	d-CdS	ZnO	ZnS	
	等價原子位置	a	4.59	3.11	2.70	4.14	3.22	3.84
	強廻折面(100), (002), (101)	c	7.50	4.98	4.39	6.72	5.16	6.28
		c/a	1.63	1.60	1.63	1.62	1.61	1.64
	NiAs 型格子	C	CoS	FeS	NiAs	NiS	NiSb	
	等價原子位置	a	2.46	3.37	3.43	3.61	3.42	3.92
	強廻折面(001), (011), (210)	c	6.79	5.14	5.79	5.03	5.30	5.11
		c/a	2.75	1.53	1.69	1.39	1.55	1.30
	Al ₂ O ₃ 型格子	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Rh ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	U ₂ O ₃	
	等價原子位置	a	5.12	5.35	5.42	5.47	5.37	5.43
強廻折面(300), (510), (430)	α	55°17'	54°58'	55°17'	55°40'	56°48'	53°53'	
CaCo ₃ 型格子	CaCo ₃	FeCo ₃	MgCo ₃	NaNO ₃	ZnCo ₃			
等價原子位置	a	6.36	5.82	5.61	6.32	5.62		
強廻折面(130), (210), (400)	α	46°6'	47°45'	48°12'	48°6'	48°23'		
Sb 型格子	As	Bi	P	Sb				
等價原子位置	a	4.14	4.73	5.96	4.50			
強廻折面(200), (220), (220)	α	54°7'	57°16'	60°16'	56°37'			
Se 型格子	Se	Te						
等價原子位置	a	4.35	4.44					
強廻折面(200), (220), (220)	c	4.96	5.90					
	c/a	1.14	1.33					
SiO ₂ 型格子	β -SiO ₂							
等價原子位置	a	4.89						
強廻折面(101), (003), (121)	<c	5.38						
	c/a	1.10						

有 機 物 質

物 質 名	化 學 式	結晶系	軸長 (Å) 及び a' 軸角			
			a	b	c	β
アンラセン	C ₁₄ H ₁₀	單斜	8.58	6.02	11.8	125°
安息香酸	C ₉ H ₈ COOH	單斜	5.44	5.18	21.6	97° 5'
エタン	(CH ₃) ₂	六方	4.46	—	8.91	—
琥珀酸	(CH ₂ COOH) ₂	單斜	5.07	8.92	5.52	91°20'
サリチル酸	C ₆ H ₄ HCOOH	單斜	11.56	11.22	4.93	91°22'
蔞酸	(COOH) ₂	斜方	6.46	7.79	6.02	—
酒石酸	C ₄ H ₆ O ₆	單斜	7.69	6.04	6.20	100°17'
ステアリン酸	C ₂ H(CH ₂) ₁₆ (COOH)	單斜	5.60	7.83	50.9	59°40'
纖維素	C ₆ H ₁₀ O ₅	斜方	8.60	7.78	10.22	—
デニトロベンゼン (1,2)	C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	單斜	7.95	13.0	7.45	112° 7'
ナフタリン	C ₁₀ H ₈	單斜	8.34	6.05	8.69	122°49'
尿素	OC(NH ₂) ₂	正方	5.63	—	4.70	—
キノロン	C ₆ H ₄ (OH) ₂	單斜	13.58	5.22	8.13	107°
フマル酸	(HC.COOH) ₂	三斜	7.56	15.0	6.3	(1)

(1) $\alpha=90^\circ40'$ $\beta=88^\circ30'$ $\gamma=89^\circ48'$

原 子 番 号	記 号	原 半 径	イオン半徑	X 線 の 波 長 (Å)					
				K α_1 (最強)	K α_2 (強)	K β (中)	K 吸収端	L α (強)	L β (強)
1	H	—	1.27	—	—	—	—	—	—
4	Be	1.13	—	11	1.20	—	—	—	—
5	B	—	—	6	7.50	—	—	—	—
6	C	0.77	—	4	4.50	—	—	—	—
7	N	0.71	—	3	1.57	—	—	—	—
8	O	—	1.32	2	3.61	—	—	—	—
9	F	—	1.33	1	8.30	—	—	—	—
11	Na	1.92	0.98	1	1.89	11.59	—	—	—

原番 子號	記 號	原半 子徑	イオン半徑	X 線の波長 (Å)					
				K α_1 (最強)	K α_2 (強)	K β (中)	X 吸収端	L α (強)	L β (強)
12	Mg	1.60	0.78 ⁺⁺	—	9.87	9.54	9.511	—	—
13	Al	1.48	0.57 ⁺⁺⁺	—	8.32	7.97	7.947	—	—
14	Si	1.17	0.39 ⁺⁺⁺⁺ 1.98 ⁻⁻⁻⁻	—	7.11	6.75	—	—	—
15	P	—	—	—	6.14	5.79	5.758	—	—
16	S	—	0.34 ⁺⁺⁺⁺⁺ 1.74 ⁻⁻⁻⁻	5.361	5.363	5.021	5.012	—	—
17	Cl	—	1.81 ⁻	4.718	4.721	4.394	4.384	—	—
19	K	2.36	1.33 ⁺	3.733	3.737	3.447	3.435	—	—
20	Ca	1.96	1.06 ⁺⁺	3.351	3.355	3.083	3.063	—	—
22	Ti	1.46	0.64 ⁺⁺⁺⁺	2.743	2.747	2.509	2.494	—	—
23	Va	1.35	0.61 ⁺⁺⁺⁺	2.498	2.502	2.279	2.265	—	—
24	Cr	1.28	0.65 ⁺⁺⁺⁺	2.288503	2.28891	2.0806	2.0691	—	—
25	Mn	1.30	0.91 ⁺⁺ 0.52 ⁺⁺⁺⁺	2.097	2.101	1.906	1.889	—	—
26	Fe	1.27	0.83 ⁺⁺ 0.67 ⁺⁺⁺	1.932076	1.936012	1.753013	1.7393	—	—
27	Co	1.26	0.82 ⁺⁺	1.78529	1.78919	1.61744	1.6040	—	—
28	Ni	1.24	0.78 ⁺⁺	1.65450	1.65835	1.49705	1.4850	—	—
29	Cu	1.28	—	1.537395	1.541232	1.38935	1.3781	—	—
30	Zn	1.37	0.83 ⁺⁺	1.43217	1.43603	1.29255	1.2806	—	—
33	As	1.40	0.69 ⁺⁺⁺	1.173	1.177	1.055	1.043	9.652	9.395
34	Se	—	1.91 ⁻	1.102	1.106	0.990	0.979	8.972	8.718
35	Br	—	1.96 ⁻	1.037	1.041	0.931	0.917	8.358	8.109
40	Zr	1.60	0.87 ⁺⁺⁺⁺	0.784	0.788	0.700	0.687	6.056	5.823
42	Mo	1.40	0.68 ⁺⁺⁺⁺	0.707831	0.712805	0.630978	0.61848 K Li (4.1897)	5.395	5.166
45	Rh	1.34	0.69 ⁺⁺⁺	0.612	0.616	0.544	0.533	4.583	4.364

原番 子號	記 號	原半 子徑	イオン半徑	X 線の波長 (Å)					
				K α_1 (最強)	K α_2 (強)	K β (中)	X 吸収端	L α (強)	L β (強)
46	Pd	1.37	—	0.584	0.588	0.519	0.507	4.358	4.137
47	Ag	1.44	1.13 ⁺	0.55828	0.56267	0.49601	0.48480 K Li	4.145	3.926
48	Cd	1.52	1.03 ⁺⁺	0.534	0.538	0.474	3.2605 Li 0.463	3.948	3.730
50	Sn	1.58	2.15 ⁻⁻⁻⁻ 0.74 ⁺⁺⁺⁺	0.489	0.494	0.434	0.424	3.592	3.378
51	Sb	1.61	0.90 ⁺⁺⁺	0.469	0.474	0.416	0.406	3.432	3.218
53	I	—	2.20 ⁻ 0.94 ⁺⁺⁺	0.432	0.437	0.383	0.373	3.142	2.931
55	Cs	2.74	1.65 ⁺	0.399	0.404	0.353	0.344	2.886	2.678
56	Ba	2.24	1.43 ⁺⁺	0.384	0.389	0.340	0.330	2.769	2.562
72	Hf	—	—	0.221	0.226	0.195	0.190	1.566	1.371
73	Ta	1.46	—	0.215	0.219	0.190	0.183	1.519	1.324
74	W	1.41	0.68 ⁺⁺⁺⁺	0.209	0.213	0.184	0.178 K Li	1.473	1.279
76	Os	1.34	0.67 ⁺⁺⁺⁺	0.196	0.201	0.173	1.0235 Li 0.168	1.388	1.195
77	Ir	1.35	0.66 ⁺⁺⁺⁺	0.190	0.195	0.168	—	1.348	1.155
78	Pt	1.38	—	0.185	0.190	0.163	0.158 K Li	1.310	1.117
79	Au	1.44	—	0.180	0.185	0.159	0.8914 Li 0.153	1.274	1.081
80	Hg	1.55	1.12 ⁺⁺	—	—	—	0.149	1.238	1.046
81	Tl	1.71	1.49 ⁺ 1.05 ⁺⁺⁺	0.170	0.174	0.150	0.144	1.205	1.013
82	Pb	1.74	1.32 ⁺⁺ 0.84 ⁺⁺⁺⁺ 2.15 ⁻⁻⁻⁻	0.165	0.170	0.146	0.141	1.172	0.981
83	Bi	1.82	—	0.160	0.165	0.142	0.137	1.141	0.950
90	Th	1.80	1.10 ⁺⁺⁺⁺	0.132	0.137	0.117	0.112	0.954	0.763
92	U	—	1.05 ⁺⁺⁺⁺	0.126	0.131	0.112	0.107	0.908	0.718

參 考 書

- R. Berthold : Grundlagen der technischen Röntgendurchstrahlung. (1930)
- W. L. Bragg : The crystalline state. Vol. I. A. General survey. (1933)
- W. H. Bragg, M. von Laue, C. Hermann : Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. (1935)
Bd. I Gruppentheoretische Tafeln.
Bd. II Mathematische und Physikalische Tafeln.
- L. G. Clark : Applied X-Rays. (2. Ed.) (1932)
- P. W. Davey : A Study of Crystal Structure and its Applications. (1934)
- J. Eggert & E. Schiebold: Ergebnisse der technischen Röntgenkunde.
Bd. I. Die Röntgentechnik in der Materialprüfung. (1930)
Bd. II. Fortschritte der Röntgenforschung in Methode u. Anwendung. (1931)
Bd. III. Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlen u. Materie in Theorie u. Praxis. (1932)
Bd. IV. Anwendung der Röntgen- und Elektronenstrahlen. (1934)
Bd. V. Anwendungen der Durchstrahlungsverfahren in der Technik. (1935)
- P. P. Ewald : Kristalle und Röntgenstrahlen. (2. Aufl.) (1934)
- R. Glocker : Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. (2. Aufl.) (1937)
- G. Hevesy : Chemical Analysis by X-Rays and its Applications. (1932)
- A. St. John & H. R. Isonburger : Industrial Radiography. (1934)
- H. Mark : Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie u. Technik. (1926)
- H. Mark, etc. : Physikalische Methoden der analytischen Chemie. I. Teil. Spectroskopische u. radiometrische Analyse. (1933)

- (G. Scheibe, H. Mark, R. Eshenberg.)
- F. C. Meyer : The Diffraction of Light, X-Rays, and Material Particles. (1934)
- M. C. Neuburger : Die Allotropie der Chemischen Elemente und die Ergebnisse der Röntgenographie. (1936)
- J. T. Randall : The Diffraction of X-Rays and Electrons by Amorphous Solids, Liquids & Gases. (1934)
- M. Siegbahn : Spectroskopie der Röntgenstrahlen. (2. Aufl.) (1931)
- R. W. C. Wyckoff : The Structure of Crystals. (2. Ed.) (1931)
- 志村 繁隆 : 「應用 X 線化學」 最新化學工業大系第 15 卷 (1936)
- “ : 「放射線工學」 (近刊)

實用化學便覽 下卷

目次

第1編 鑛石、金屬及び合金分析	頁 1
第1章 鐵鑛石、マンガン鑛石試料採取方法及び水分檢 定方法	1
第2章 鐵	1
第3章 マンガン鑛	7
第4章 銅	8
第5章 亜鉛	11
第6章 鉛	13
第7章 錫	15
第8章 アルミニウム	17
第9章 ニッケル	18
第10章 軸受合金	19
第2編 酸及びアルカリ工業	22
無機化學工業	
I. 硫酸及び發煙硫酸	22
1. 土硫黃	24
2. 精製硫黃	25
3. 硫化鑛	25
4. 燒鑛	28
5. 硫酸	29
6. 發煙硫酸	32
7. 硫酸製造に於けるガス分析	33
II. 硝酸	36
1. 硝酸	37
2. アンモニア酸化に於けるガスの分析	38

III. 鹽酸及び芒硝	40
1. 鹽 酸	41
2. 芒 硝	44
IV. 磷酸、石膏及び磷酸ナトリウム	45
1. 磷 酸	47
2. 石 膏	48
3. 磷酸ナトリウム	49
V. 硫化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム及びヒドロサルファイト	50
1. 硫化ナトリウム	53
2. 亜硫酸ナトリウム	56
3. 酸性亜硫酸ナトリウム	56
4. チオ硫酸ナトリウム	57
5. ヒドロサルファイト類	58
VI. ソーダ灰	59
1. 食 鹽	60
2. 石灰石、生石灰及び消石灰	61
3. ソーダ灰	64
4. アンモニア・ソーダ法に於ける工場分析	65
VII. 苛性ソーダ	66
1. 苛性ソーダ	67
2. 電解ソーダ法に関する分析	68
VIII. 鹽素及び鹽素化合物	70
1. 液化鹽素	72
2. 晒粉及び高度晒粉	73
3. 晒液（次亜鹽素酸ナトリウム溶液）	74
4. 鹽素酸鹽	74
5. 過鹽素酸鹽	75
IX. 弗素化合物	75
1. 螢 石	76

2. 弗化水素酸	78
3. 珪弗化ナトリウム	79
4. クライオライト（氷晶石）	79
X. アルミニウム化合物	80
1. 粘土、ボーキサイト及び明礬石	81
2. アルミナ	83
3. 硫酸アルミニウム	83
第3編 肥 料	85
I. 窒素肥料	85
1. 硫酸アンモニウム	87
2. チリ硝石又は硝酸ナトリウム	88
3. 石灰窒素	88
4. 尿 素	90
5. 有機質窒素肥料	91
II. 磷酸肥料	92
1. 磷 鑛 石	92
2. 過磷酸石灰	94
3. トーマス磷肥	95
III. カリ肥料	95
1. 硫酸カリウム及び鹽化カリウム	96
2. 草木灰及び有機質肥料	97
IV. 調合肥料及び合成肥料	97
第4編 水、空氣、土壤	100
I. 水	100
1. 試料採取法	100
2. 一般用水	100
3. 工場廢水	107
II. 空 氣	109
1. 一般分析法	109

2. 一定期間中に於けるガス(炭酸, 硫酸, 鹽酸, 亞硝酸等)の平均値測定法	109
III. 土 壤	110
A. 鍍物質土壤	110
1. 機械的試験	110
2. 物理的試験	111
3. 物理化學的試験	113
4. 化學的試験	114
B. 腐植質土壤	117
第 5 編 窯 業	119
I. 原料の物理的性質試験法	119
1. 篩分試験	119
2. 淘汰試験	119
3. 抱水能試験	121
4. 可塑性(Plasticity)試験	122
5. 結合能(Binding power)	122
6. 乾燥及び焼火試験	123
7. 耐火度試験	124
II. 化學分析方法	125
全分析	125
示性分析	126
III. 煉瓦の規格及試験法	127
IV. 陶管規格	129
V. タイルの形狀及寸法規格	131
VI. ポルトランドセメント規格	133
VII. 高爐セメント規格	138
VIII. セメント化學分析方法	139
IX. 各種のバイロスコープ(高溫度計)の番號と示度	146
X. 耐火物の規格と試験規定	151

第 6 編 紙, パルプ, セルロイド, 人造絹絲, 人造短纖維	157
I. パルプの製造	157
A. 植物質原料の分析	157
B. 亞硫酸パルプの製造	160
C. ソーダパルプの製造	163
D. 硫酸鹽パルプの製造	162
II. パルプの試験	164
III. 製紙作業	168
A. 紙料の試験	168
B. 助剤の試験	169
IV. 紙の試験	172
A. 物理的試験	172
B. 化學的試験	174
C. 特殊試験	175
V. セルロイドの製造	177
A. 原料の試験	177
B. 硝酸纖維素	179
C. セルロイド	180
VI. 人造絹絲の製造	180
A. 纖維素原料	181
B. 水	183
C. ヴィスコース人造絹絲	183
D. 酸化銅アンモニア人造絹絲	185
E. 硝酸纖維素人造絹絲	186
F. 醋酸纖維素人造絹絲	187
VII. 人造絹絲の試験	189
A. 化學試験	189
B. 物理試験	192

VIII. 人造短纖維 (ステーブル・ファイバー) の製造	193
第 7 編 糖類及び澱粉	195
I. 砂糖製品試験法	196
II. 蔗糖溶液の一般試験法	204
III. 澱粉及び澱粉含有原料試験法	205
第 8 編 酒精, 酒精含有飲料及び醬油	209
I. 一般試験法	210
II. 麥 酒	215
III. 清 酒	217
IV. 葡萄酒	219
V. 酒精及び蒸溜酒	219
VI. 醬 油	221
第 9 編 石 油	226
第 1. 石油製品の製造工程及び用途	226
第 2. 石油試験法	229
I. 一般試験法	229
II. 石油原油試験法	243
III. 揮発油測定法	246
IV. 燈油試験法	260
V. 潤滑油試験法	261
VI. 石蠟試験法	268
VII. アスファルト試験法	269
VIII. 日本標準規格石油製品試験方法	274
第 3. 石油製品の品位標準	293
第 10 編 油脂, 蠟及び油脂製品	303
I. 脂肪油, 脂肪及び蠟	303
油脂類含有原料の試験法	303
油脂類の試験法	303

(1) 一般試験	303
(2) 物理的試験	304
(3) 化学的試験	305
(4) 成分試験	310
II. 石 鹼	313
A. 分析試料の採取法	315
B. 化学分析法	316
III. グリセリン	328
IV. 硬化油	331
V. 脂肪酸	331
VI. 硫酸化油 (ロート油)	332
VII. ファクチス	332
VIII. 油脂及び蠟の性質表	333
I. 物理的性質	333
II. 化学的特數	335
第 11 編 精 油	337
1. エステルの定量	337
2. アルコールの定量	338
3. アルデヒド及びケトンの定量	339
4. フェノールの定量	342
5. シネオールの定量	343
第 12 編 ゴ ム	344
I. ラテックス	344
II. 生 ゴ ム	346
III. 加硫ゴム	348
IV. 再生ゴム	352
V. 有機促進剤	353
第 13 編 樹 脂	357
I. セラック	357

2.	ロジン及びエステルゴム	359
3.	ダンマルゴム	360
4.	コーバル	361
5.	フェノールホルムアルデヒド樹脂	362
6.	尿素ホルムアルデヒド樹脂	365
7.	グリブタル樹脂	365
8.	クマロン樹脂	365
9.	ヴィニル樹脂	366
10.	スチロール樹脂	366
第14編 塗料, 顔料, 漆		368
塗料及び顔料		368
I.	顔料試験法	368
II.	ボイル油試験法	372
III.	油ワニス及精ワニス	374
IV.	ペイント試験法	376
漆		378
I.	漆液の試験法	379
II.	漆液の分析法	380
第15編 燃 料		383
第1章 總 説		383
1.	燃料の種類及び用途	383
2.	着火温度又は發火温度	385
3.	燃焼反應	386
4.	火 焰	387
5.	燃焼に必要な酸素乃至空氣量	388
6.	燃焼廢氣	389
7.	發 熱 量	391
8.	燃焼温度	393
9.	燃焼方式と燃焼	394

第2章 固體燃料と其分析試験法	395
1. 各種固體燃料の性状	395
2. 固體燃料の一般分析試験法	400
3. 固體燃料の特殊試験法	402
第3章 ガス燃料と其分析試験法	413
1. 各種ガス燃料の性状	413
2. ガス燃料の分析試験法	415
第16編 タール類	419
第1章 各種タールと其性状	419
1. 總 説	419
2. 石炭タール(高温タール)	419
3. 低温タール	422
4. 木タール	423
5. 雜種タール	424
第2章 タール試験法	424
第17編 染 料	429
1. 染料の化學的分類	429
2. 染料の染色的分類	431
3. 染料の定性分析	433
4. 重要染料の特性一覽	436
5. 堅牢度試験	451
第18編 化學兵器	459
1. 化學兵器の分類	459
2. 化兵劑の沸點による配列	461
3. 揮 發 度	464
4. 不耐限度	465
5. 毒性徵數及び危險濃度指數	466
6. 主要化兵劑の檢出法	468
7. 毒ガス特殊名稱表	471

第19編 爆発物..... 473

 I. 爆発物の概説..... 473

 II. 火薬類の試験法..... 476

 III. 原料及び火薬類の化学的試験..... 482

第20編 寫 眞..... 488

 1. 寫眞の種類と目的..... 488

 2. 露出及び焦点深度..... 490

 3. フィルター..... 491

 4. 増感及び減感..... 492

 5. 現像及び定着..... 493

 6. 補力、減力及び調色..... 496

 7. 特殊印畫法..... 498

 8. 感光度測定法..... 498

第21編 皮 革..... 501

 I. 鞣皮工程..... 501

 II. 原皮と鞣法及び革の種類と用途との關係..... 503

 III. 植物性タンニン原料..... 504

 IV. 植物性タンニン剤の抽出に於ける試験の採取量並に
 水に於ける溶解量..... 504

 V. タンニン剤の抽出..... 506

 VI. 化学試験法..... 507

 VII. 物理試験..... 517

第22編 商品名及び俗名表..... 524

(以 上)

第 1 編 鑛石, 金屬及び合金分析

(通し番號第 [58] 節)

第 1 章 鐵鑛石, マンガン鑛石試料採取方法及水分檢定方法

(1) 試料採取方法 (日本標準規格参照)

運搬到着した鑛石を秤量する直前又は直後に夾雜物の分布状態を考慮して適當なる方法で鑛石を代表する様に採取する。採取する試料は船積の場合は 500~1000 吨毎に 1 回, 貨車積の場合は 1 貨車又は數車毎に 1 回宛, 其の重量は鐵鑛石では鑛石の $\frac{1}{1000} \sim \frac{1}{4000}$, マンガン鑛石では $\frac{1}{100} \sim \frac{1}{2000}$ を標準とする。分析試料は同種類のものは毎回のものを合併し 1 試料とし, 水分檢定試料は各回毎に 1 試料とする。

(2) 縮分方法並に試料容器

試料中の水分の増減なき様注意し乍ら破碎後四分法に依り順次縮分して分析試料は其の大き 2 mm 以下, 重量 3 kg 以下, 水分檢定試料は其の大き 3 cm 以下, 重量 20 kg となし外氣の影響を受けない容器に入れて保存する。

(3) 水分檢定方法

試料採取後成るべく速かに 10 kg 以下を不銹鋼板類にて作った乾燥皿中に採り乾燥爐中に入れ 100~110°C に約 4 時間保持し恒量となつた後秤量する。

第 2 章 鐵

(1) 鐵 鑛 (日本標準規格鐵鑛分析法参照)

通常鐵鑛には SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , Mn , P , S , 炭酸鹽, 化合水, 稀に Ti , Cr , V 等を含有する。各種鐵鑛中 Fe 含量は大體次の様である。

鑛石	磁鐵鑛 (Fe_3O_4)	赤鐵鑛 (Fe_2O_3)	褐鐵鑛 ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	菱鐵鑛 (FeCO_3)	黃鐵鑛燒成物
Fe%	45~70	40~65	28~45	25~40	45~65
其他				Ca, Mn の 多量を含む	S 6% 以下 を含む

試料は瑪瑙乳鉢で細粉, 100~105°C に 2 時間乾燥, デシケーター中に保

存する。

1) 鐵 試料 0.5 g に HCl 20 cc を加へ徐々に加熱して溶解し、容量を約 5 cc 迄蒸發した後 SnCl₂ 溶液 (SnCl₂·2H₂O 100 g に濃 HCl 200 cc を加へ加熱溶解した後水で 1 l とする) を滴加して FeCl₃ を還元する。冷却後 HgCl₂ 飽和溶液 5 cc を加へ振盪した後 MnSO₄ 溶液 (MnSO₄·4H₂O 90 g, H₃PO₄ 175 cc, 濃 H₂SO₄ 175 cc を水で 1 l とする) 30 cc を加へ、水にて 400 cc に稀釋し N/10 KMnO₄ 溶液で滴定する。

試料中に有機物、炭酸鹽、硫化物を含有する時は試料を秤量後磁製坩堝中で灼熱分解後 HCl に溶解する。HCl に不溶解殘渣ある時は之を熔融劑 (Na₂CO₃1+K₂CO₃1) で熔融し、HCl に溶解後主溶液に合する。

2) 化合水 試料 1 g を燃焼管中にて毎分 80 cc の割合に乾燥空氣を通じつゝ 750°C に 10 分間加熱し發生した H₂O を P₂O₅ 及 CaCl₂ を充したる重量既知の U 字管中に吸収させて秤量する。

3) 珪酸 試料 1 g を HCl 30 cc 次に HNO₃ 5 cc にて處理分解し蒸發乾潤する。之を 120°C に 30 分間加熱した後 HCl (1:1) 50 cc に溶解し濾過する。沈澱を白金坩堝中に移し灼熱した後熔融劑 (Na₂CO₃1+K₂CO₃1) で熔融し之を水で抽出後溶液を HCl 性とする。更に H₂SO₄ (1:1) 20 cc を加へ蒸發し白煙の出るに至りて尙 30 分間加熱する。殘渣に HCl (1:4) 50 cc を加へ溶解、濾過し以下鐵鋼中の Si に準じて定量する。

4) マンガン Mn の含量に應じ 0.5 g 又は 1 g の試料を採り HCl 30 cc 及 HNO₃ 5 cc に溶解し、H₂SO₄ (1:1) 10 cc を加へ白煙の出る迄蒸發して HCl を驅逐する。冷却後水 30 cc を加へて濾過し溶液に HNO₃ 20 cc 及少量の蒼鉛酸ナトリウムを加へ煮沸して有機物を分解し以下鐵鋼中の Mn に準じ蒼鉛酸ナトリウム法に依り定量する。

5) 磷 磷の含量に依り 1~2 g の試料を採り HCl 30 cc 及 HNO₃ 5 cc にて處理分解し蒸發乾潤する。殘渣を HCl 20 cc に溶解し蒸發して液面に皮膜を生ずるに至り HNO₃ 10 cc を加へ加熱後水 50 cc にて稀釋し濾過する。濾液に NH₄OH 25 cc を加へ生じたる Fe(OH)₃ の沈澱を HNO₃ に溶解し以下鐵鋼中の P に準じてアルカリ定量法に依り定量する。

6) 硫黃 S の含量に依り 1 g 又は 2 g の試料を採り其の 1 g に對し HCl 4: HNO₃ 1 の混酸 25 cc 及 KClO₃ 1 g にて處理分解し尙 HCl 30 cc を加へ

た後蒸發乾潤し、110°C で 30 分間加熱後 HCl (1:1) 30 cc に溶解、濾過する。濾液を蒸發して液面に皮膜の生ずるに至り HCl 15 cc, 水 30 cc 及 Zn 片 5 g を加へ Fe を還元し以下鐵鋼中の S に準じ BaSO₄ として秤量する。試料中に Ti 又は Ba を含有する時は熔融劑にて熔融する事を要する。

7) 鋼 試料を HCl に溶解し、蒸發して膠狀となりたる後温稀 HCl で稀釋、濾過し H₂S を通じ以下鐵鋼中の Cu に準じ沃素定量法に依り定量する。

8) チタン Ti の含量に依り 0.5~5 g の試料を採り HCl にて處理分解し其弱酸性溶液に Na₂S₂O₃ を加へ煮沸して Ti を沈澱させる。以下鐵鋼中の Ti に準じ TiO₂ として秤量する。

9) クロム Cr の含有に依り 1~2 g の試料を採り HCl 及 KClO₃ にて處理分解し稀 H₂SO₄ を加へて白煙の出る迄蒸發する。之を水にて稀釋後濾過し KMnO₄ にて Cr を酸化後鐵鋼中の Cr に準じ定量する。

10) アルミナ Al₂O₃ の含量に應じ 1~3 g の試料を採り HCl 次に HNO₃ にて處理分解し先ブエーテル法に依りて大部分の Fe を分離し以下鐵鋼中の Al 定量に準じ AlPO₄ として秤量する。

11) ライム Al₂O₃ 定量の場合同様試料を處理溶解後先ブエーテル法に依り大部分の Fe を除き次に鹽基性醋酸鹽として Fe, Al, Ti 等を除去する。NH₄OH 溶液に (NH₄)₂S₂O₈ を加へ煮沸して Mn を沈澱除去し、其濾液より醋酸カルシウムを沈澱させ之を濾過し稀 H₂SO₄ に溶解し N/10 KMnO₄ にて滴定する。

12) マグネシア CaO 定量の場合の醋酸カルシウムの濾液を蒸發乾潤灼熱してアンモニウム鹽を揮散させ其殘渣を稀 HCl に溶解し次に NH₄OH でアルカリ性とした後 (NH₄)₂HPO₄ を加へ (NH₄)MgPO₄ を沈澱させる。之を濾過し乾燥灼熱して Mg₂P₂O₇ として秤量する。

(2) 鐵 及 鋼

(日本標準規格鐵及鋼分析法及日本學術振興會鐵及鋼窒素分析法參照)

試料は供試體の表面に附着する不純物を除去した後厚 1 mm 未満の削屑を採取する。附着する油類はアルコール及エーテルで洗滌除去する。

1) 全炭素 C 含量に應じ 0.5~5 g の試料を磁製ボートに採り燃焼管中に入れ、毎分 100 cc の割合に O₂ を通じつゝ 1000~1100°C にて 10 分間、

次に 900°C に降下して 30 分間加熱する。発生した CO₂ を曹達石灰又は曹達石綿を充した U 字管に吸収させて秤量する。特殊鋼の場合は試料と同量の鉛丹を又合金鐵の場合は 2 倍量の鉛丹を混じて燃焼させる。

2) 遊離炭素 試料の種類に應じ 0.5~10 g を採り其 1 g に付 HNO₃(1:1) 25 cc 及 HF で處理分解し、精製灼熱した石綿で濾過する。之を 110°C にて乾燥し磁製ボートに入れ全炭素の場合に準じて燃焼し CO₂ として秤量する。

3) 珪素 Si の含量に従ひ 1~3 g の試料を採り其の 1 g に對し HNO₃(1:1) 又は王水 15 cc を加へて溶解し更に H₂SO₄(1:1) 20~30 cc を加へ蒸發する。白煙の出るに至り尙其儘 30 分間加熱し冷却後 HCl(1:1) 50 cc を加へ濾過し温稀 HCl 及温湯で洗滌する。沈澱を白金坩堝中にて灼熱秤量し次に少量の H₂SO₄ で濕した後 HF を加へて SiO₂ を揮散した後再び灼熱秤量する。其減量から Si を算出する。試料中に Ti を含有せず又沈澱が純白な時は HF に依る操作を畧しても良い。特殊鋼又は合金鐵等試料が酸に溶解しない時は熔融合劑にて熔融する。

4) マンガン 試料 1 g を HNO₃(3:1) 50 cc に溶解し(鉄鐵の場合は H₂SO₄ を加へ蒸發後濾過す)少量の蒼鉛酸ナトリウムを加へ煮沸して有機物等を分解する。H₂O₂ 水を滴加し MnO₂ を溶解した後數分間煮沸して過剰の H₂O₂ を驅逐する。冷却後 HNO₃(1:3) を加へ液量を 90 cc 位とし 0.5~1 g の蒼鉛酸ナトリウムを加へ振盪して Mn を MnO₄' に酸化しグーチ坩堝を用ひて濾過し HNO₃(2:100) で洗滌する。濾液に N/30 FeSO₄·(NH₄)₂SO₄ を加へ MnO₄' を還元した後過剰の Fe²⁺ を N/30 KMnO₄ で逆滴定する。

Cr 及多量の V を含む場合は試料を稀 H₂SO₄ に溶解し HNO₃ で酸化した後 NH₄OH にて大部分の酸を中和し次に乳狀 ZnO を加へ Fe, Cr 等を水酸化物として沈澱し除去した後上記法に依る。Co を含む場合は ZnO に依り Fe 等を除去せる後 (NH₄)₂S₂O₈ に依りて Mn だけを沈澱させ之を HNO₃ 及 H₂O₂ に溶解し以下上記方法に依る。酸に溶解しない試料は熔融合劑で熔融、又は HNO₃ 及 HF で處理分解する。

5) 磷 (a) 鉄鐵 1 g 又は 2 g の試料を HNO₃(1:1) 30 cc に溶解し蒸發乾涸したる後鐵板上で強熱する。冷却後殘渣を HCl 30 cc に溶解し液面に皮膜の生ずる迄蒸發し少量の HNO₃ を加へ濾過する。濾液に NH₄OH 25 cc を加へ生じた Fe(OH)₃ の沈澱を HNO₃ に溶解し尙過剰に其 5 cc を加へ、

水で 150 cc に稀釋する。之を 60°C に加温しモリブデン酸アンモニウム溶液 100 cc を加へ 5~10 分間振盪し 1 夜放置し (NH₄)₃PO₄·12MoO₃ を沈澱させる。沈澱を濾過し初めは HNO₃(2:100), 次に HNO₃(2:10000) で約 10 回洗滌し、沈澱を N/10 NaOH に溶解し過剰の NaOH を N/10 HNO₃ で逆滴定する。

(b) 鋼 試料 3 g を HNO₃(1:1) 50 cc に溶解し KMnO₄ 溶液 (2%) の少量を加へ煮沸して有機物を分解する。沈澱した MnO₂ を FeSO₄ を加へて溶解し NH₄OH 25 cc を加へ Fe(OH)₃ を沈澱させ以下鉄鐵に準ずる。

試料中に V を含む場合は FeSO₄ 溶液 (5%) を加へて V を還元した後 30°C で、又 W を含む場合は HNO₃ 及 HCl にて處理し之を除去した後 (NH₄)₃PO₄·12MoO₃ を沈澱させる。HNO₃ に溶解しない合金鐵の場合は HNO₃ 及 HF で處理、又は適當な熔融合劑で熔融分解する。

6) 硫黃 (a) 鉄鐵 鉄鐵は重量法に依る。試料 5 g を HNO₃ 75 cc 及 KClO₃ 1 g にて處理分解し HCl 30 cc を加へ蒸發乾涸する。之を HCl 40 cc に溶解し再び蒸發乾涸し 110°C に 30 分間加熱した後 HCl(1:1) 60 cc に溶解し濾過する。濾液を蒸發し液面に皮膜の生ずるに至り HCl 20 cc, 水 30 cc 及 Zn 5 g を加へ Fe³⁺ を還元した後濾過し、温濾液に温 BaCl₂ 溶液 (10%) 10 cc を加へ攪拌後 1 夜放置する。沈澱を濾過し HCl(2:100) 及温湯で洗滌し灼熱して BaSO₄ として秤量する。

(b) 鋼 鋼は硫黃定量装置を使用して分解し容量法に依る。試料 5 g を溶解瓶に入れ HCl(1:1) 70 cc を加へて溶解し 15 分間 CO₂ 又は H₂ を通じて発生した H₂S を全部吸収瓶中に導いて ZnS, CdS を沈澱させる。次に此等の沈澱を有する溶液中に N/50 I₂ を加へて沈澱を溶解し、過剰の I₂ を N/50 Na₂S₂O₃ で滴定する。試料が HCl(1:1) に溶解しない場合は熔融合劑を用ひて分解し鉄鐵に準じ重量法に依る。

7) 銅 試料を HCl に溶解し其の温溶液に H₂S を通じて CuS を沈澱させる。沈澱を濾過し磁製坩堝中で灼熱し CuO とし、之を少量の稀 HNO₃ に溶解し稀 H₂SO₄ 2~3 滴を加へて白煙の出る迄蒸發する。稀 NH₄OH で中和後醋酸で酸性とし KI を加へる。此處に遊離した I₂ を規定 Na₂S₂O₃ 溶液で滴定する。試料中に Mo を含有する時は硫化物沈澱を Na₂S にて處理して除去する。Na₂S₂O₃ 溶液の Cu 相當量は電解銅を用ひて標定する。

8) チタン 0.5~5g の試料を採り HCl にて処理分解し其弱酸性溶液に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を加へ煮沸して Ti を沈澱させる。沈澱を濾過し灼熱後 HF で処理し SiO_2 を揮散させる。残渣を Na_2CO_3 で熔融し醋酸性溶液とし $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を用ひて Ti を再沈澱させ灼熱して TiO_2 として秤量する。

9) ニッケル Ni の含量に従ひ 0.5~2g の試料を採り其 1g に付 HCl 20 cc, 次に HNO_3 2 cc を用ひて溶解し蒸發乾涸する。残渣に HCl (1:1) 20 cc, 温湯 50 cc を加へて溶解濾過し濾液に試料 1g に付酒石酸 5g を加へ 300 cc に稀釋する。溶液を NH_4OH で中和しヂメチルグリオキシムのアルコール溶液 (1%) を加へ $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ を沈澱させる。沈澱を濾過し 110~120°C で1時間乾燥し秤量する。試料中に Co を含有する時は KClO_3 で Co を酸化した後 $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ を沈澱させる。

10) クロム Cr の含量に應じ 0.3~2g の試料を採り H_2SO_4 (1:4) 30 cc, 次に HNO_3 で処理分解する。温湯で 250 cc に稀釋した後煮沸し乍ら飽和 KMnO_4 溶液 2~3 滴宛を加へて Cr を酸化する。殘留する MnO_4^- を MnSO_4 溶液 (20%) 1 cc を加へて分解し冷却後濾過し、濾液に N/10 $\text{FeSO}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を加へてクロム酸を還元し過剰の Fe^{2+} を N/10 KMnO_4 で滴定する。

11) タングステン 1~2g の試料を採り HCl (1:1) 50 cc に溶解し HNO_3 3 cc を加へて煮沸し WO_3 を沈澱させシンコニン鹽酸溶液 (12.5%) 5 cc を加へ 1 時間温所に放置する。冷却後濾過しシンコニン稀溶液で洗滌する。沈澱を白金坩堝中で灼熱し之を稀 H_2SO_4 にて温した後 HF を加へて SiO_2 を揮散させ灼熱秤量する。斯くて得た不純 WO_3 を Na_2CO_3 で熔融し温湯に溶解、濾過し残渣を灼熱秤量して不純 WO_3 から之を減じた重量を純 WO_3 とする。

12) モリブデン 試料 1~2g を HCl, 次に HNO_3 にて処理分解し H_2SO_4 を加へて蒸發して SiO_2 , WO_3 を沈澱させ濾別する。濾液に H_2S を通じて MoS_3 を沈澱させて濾過し、之を HCl 及 Br 水に溶解し NaOH でアルカリ性とし Fe, Cu 等を濾別する。濾液を HCl にて弱酸性とし醋酸アンモニウムを加へた後醋酸鉛に依り MoPbO_4 を沈澱させ濾過する。沈澱を暗赤色に灼熱し PbMoO_4 として秤量する。

13) バナチウム 試料を H_2SO_4 , 次に HNO_3 にて処理分解し KMnO_4 溶液を用ひて V, Cr 等を酸化する。此處に生じた MnO_2 を少量の H_2O_2 で分解し煮沸した後 H_3PO_4 を加へる。之に Fe^{2+} の過剰を加へ V を還元した後

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を加へ振盪して過剰の Fe^{2+} を酸化する。 Fe^{2+} に依りて還元された V は其の儘存在する故之を N/10 KMnO_4 で滴定する。

14) コバルト 試料を HCl, 次に HNO_3 にて処理分解し蒸發した後乳狀 ZnO を加へて Fe, Cr 等を沈澱させ濾過する。濾液を HCl で酸性としニトロソベータナフトールに依つて Co を沈澱させる。此沈澱を O_2 を通じ乍ら灼熱し Co_3O_4 として秤量する。Co の含量少い時は多量の試料を採り酸で溶解した後エーテル法に依つて大部分の Fe を除去した後前記法に依る。

15) アルミニウム 試料を HCl に溶解した後 HNO_3 で酸化し先づエーテル法に依つて大部分の Fe を分離する。次に NaOH 溶液で Fe, Ti 等を完全に除き濾液を弱酸性とし $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 及 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を加へ AlPO_4 を沈澱させ濾過し、乾燥灼熱して AlPO_4 として秤量する。

16) 窒素 N の含量に依り 5g 又は 10g の試料を分解瓶に入れ稀 HCl (1:1) 80 cc を加へ加熱溶解して N を NH_4^+ とする。別に蒸溜瓶中に 6N NaOH 150 cc を入れ 5~10g の細片狀錫を加へるか或は他の工夫を講じて蒸溜中に起る事がある突沸を防止する様にし、受器には規定 H_2SO_4 (N 含量に依り N/20 又は N/100) 20 cc を入れて置き分解した試料溶液を蒸溜瓶中に注入し水で 500 cc に稀釋し逆流しない様に注意して NH_3 を蒸溜する。約 1½ 時間蒸溜して 150 cc を溜出後受器中に指示薬としてアリザリンスルホン酸ナトリウム溶液 (0.2%) 3~5 滴を加へ規定 NaOH (N/20 又は N/100) で殘留する H_2SO_4 を滴定する。本試験に於ける空試験値は N として 0.00004g 以下である事を要する。試料分解に當り不分解残渣ある時はグーチ坩堝で濾過して分解した部分中の N は前記の如く定量し、尙残渣は HClO_4 (60%) 60 cc, 濃 H_2SO_4 5~10 cc を加へて加熱分解した後 N を定量し前者に加へる。

第3章 マンガン鑛

(日本標準規格鑛石分析法参照)

試料は瑪瑙乳鉢で細粉 100~105°C に 2 時間乾燥、デシケーター中に保存す。
マンガン 試料 0.3g を HCl 20 cc 次に HNO_3 5 cc を加へて溶解し、 H_2SO_4 (1:1) 10 cc を加へ硫酸白煙が盛に出る迄蒸發する。次にピーカー壁を少量の水で洗滌し再び白煙が出る迄蒸發し完全に HCl を驅逐した後冷却し水 50 cc を加へて溶解し濾過する。此時の残渣は多少 Mn を含有する事ある故灼熱後

熔融合劑 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 1 + \text{K}_2\text{CO}_3 1$) にて熔融し、之を稀 HNO_3 に溶解した後主溶液に合し液量を 150 cc とする。之に HNO_3 60 cc を加へ一度煮沸したる後少量の蒼鉛酸ナトリウムを加へて有機物を酸化する。之に少量の H_2O_2 水を加へて MnO_2 等を還元し、數分間煮沸して殘留する H_2O_2 を驅逐する。冷却して 5~6 g の蒼鉛酸ナトリウムを加へ振盪して Mn を MnO_4' に酸化した後水にて 250 cc に稀釋する。之を濾過し濾液に 4~7 g の $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を精秤して加へ MnO_4' を還元する。過剰の Fe^{2+} を $\text{N}/10 \text{KMnO}_4$ で滴定し Mn の爲めに消費せられたる Fe^{2+} を知り Mn を算出する。

化合物、鐵、珪酸、磷、硫黃、銅、等は鐵鑛の場合に準じて定量する。

第4章 銅

(1) 銅 鑛 (鑛産物分析法協議會標準分析法参照)

銅の主要な鑛石は黃銅鑛 CuFeS_2 、硫銅鑛 Cu_2S 、斑銅鑛 $3\text{Cu}_3\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ 、黝銅鑛 (As 及 Sb を含有する鑛石)、赤銅鑛 Cu_2O 等で此他に H_2SO_4 製造所の焙燒鑛も多量の Cu を含有する。

銅 (a) 電解法 試料 1~2 g を HNO_3 及 H_2SO_4 にて處理分解し白煙の出る迄蒸發する。殘渣を水に溶解し濾過し濾液に HNO_3 10~15 cc を加へ全容を 150 cc 位として白金電極を用ひて室温、 $0.25 \text{ A}/\text{dm}^2$ 、 $2.2 \sim 2.5 \text{ V}$ で電解定量する。試料が多量の As, Sb を含有する時は先づ KCNS にて CuCNS を沈澱して之等と分離した後電解する。

(b) 沃素定量法 試料 1 g を HNO_3 及 H_2SO_4 で處理分解し白煙の出る迄蒸發し冷却後殘渣を水に溶解し濾過する。濾液中に Al 板 (厚 1.5 mm, 幅 26 mm, 長 52~78 mm) を入れ液が無色となる迄煮沸し Cu を Al 板上に析出させる。之を取出して稀 HNO_3 に溶解し少量の H_2SO_4 を加へて蒸發乾潤する。殘渣を水に溶解し Br_2 水を加へて煮沸する。之に Na_2CO_3 溶液を鹽基性炭酸銅の沈澱が僅かに生ずる迄加へ次に稀醋酸を加へて酸性とし KI を加へる。此處に遊離した I_2 を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準液で滴定する。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準液の Cu 相當量は純銅を上記同様處理して標定する。

(2) 銅 地 金 (日本標準規格銅地金分析法参照)

銅地金成分の例を擧ぐれば次の様である。

試料は地金 5000 kg 毎に 4 kg 以上を採つて 1 試料とし、各試料毎に能く

混和した後 2 kg を分割する。鐵分を機械的に混入する事がある故之は磁石を用ひて除去する。

種別	Cu %	As %	Sb %	Bi %	Pb %	S %	Fe %
電氣分銅	99.94以上	0.003以下	0.01以下	0.005以下	0.005以下	0.015以下	0.01以下
電氣型銅	99.85以上	0.003以下	0.01以下	0.005以下	0.005以下	0.015以下	0.01以下
上型銅	99.60以上	0.03以下	0.03以下	0.01以下	0.02以下	0.015以下	0.02以下
並型銅	99.30以上	—	—	—	—	—	—

1) 純分 (Cu) 試料 5 g を HNO_3 7 cc, H_2SO_4 10 cc, 水 25 cc の混液に溶解した後 150 cc に稀釋する。之を圓筒狀白金陰極及螺旋狀白金陽極を用ひて $15 \sim 30^\circ\text{C}$ 、 $0.5 \sim 1 \text{ A}/\text{dm}^2$ で電解する。 H_2S 又は $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ で試験して、溶液中に Cu^{2+} を認めなくなつた後陰極をアルコールで洗滌し乾燥後秤量する。

2) 砒素 試料 100 g を HNO_3 400 cc に溶解し $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{NH}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 3 g を加へ之に NH_4OH を一度生じた $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の沈澱が將に溶解し終らうとする迄加へ殘留する沈澱を濾過する。濾液は再び同様にして生じた沈澱を合し此 Fe 及 As を含む沈澱を少量の温 HCl (1:3) に溶解し As 蒸溜装置に移す。之に FeCl_2 5 g, HCl 60 cc を加へ 125°C に加温して蒸溜する。蒸溜液を NaOH 溶液 (40%) で中和後 H_2SO_4 で微酸性とし、 NaHCO_3 10 g 及少量の KI を加へた後澱粉を指示薬とし $\text{N}/50 \text{ I}_2$ で滴定する。

3) アンチモン As 定量の場合の蒸溜殘液に H_3PO_4 7 cc, H_2SO_4 6 cc を加へ 190°C に加温し HCl を滴下しつゝ蒸溜する。次に HCl ガスを送りつゝ尚 1 時間蒸溜を繼續し、蒸溜液に KClO_3 0.5 g を加へた後 HCl を蒸發し液量 10 cc とし、酒石酸 1 g を加へ、 NH_4OH で中和する。之に蔞酸 5 g を加へ温水で稀釋した後 H_2S を通じて As を沈澱させて濾過する。沈澱を少量の黄色硫化アンモニウムにて磁製坩堝中に熔かし込み蒸發乾固した後 HNO_3 で酸化し、 750°C に灼熱し Sb_2O_4 として秤量する。

4) 蒼鉛 試料 100 g を HNO_3 400 cc に溶解し HCl 1 cc を加へ、水で 700 cc に稀釋し、 NH_4OH を加へ少量の $\text{Cu}(\text{OH})_2$ を生ずる迄中和し一夜温所に放置し濾過する。沈澱を HNO_3 (1:5) に溶解し濾過し濾液に H_2SO_4 5 cc を加へ白煙を發生する迄蒸發する。之を水で稀釋後濾過し、濾液を NaOH 溶液で中和し、 Na_2CO_3 溶液 (5%) 10 cc, KCN 溶液 (1%) 10 cc を加へ 60°C に加温し生じた Bi の沈澱を濾別する。之を温稀 HNO_3 に溶解し前同様處理し再沈澱を行ふ。沈澱を温稀 HNO_3 に溶解し蒸發乾潤する。殘渣に HCl

0.5 cc, 水 10 cc を加へて溶解した後水 150 cc を加へ加水分解させる。沈澱を温 HNO_3 (1:2) で磁製坩堝中に溶かし込み蒸發後暗赤色に灼熱し Bi_2O_3 として秤量する。

5) 鉛 試料 50 g を HNO_3 200 cc に溶解し水にて 700 cc とする。之を白金電極を用ひ陰極を廻轉し乍ら、初めは 0.5 A 後に 6 A にて電解する。陽極析出物を H_2O_2 を含む HNO_3 に溶解し、之を蒸發乾涸した後残渣を HNO_3 25 cc, 水 150 cc に溶解し 0.1 A で電解する。陽極を洗滌後 200°C で乾燥し PbO_2 として秤量する。

6) 硫黃 Pb 定量の殘液中の Cu を電解に依つて完全に除き、溶液に Na_2CO_3 0.5 g を加へ蒸發乾涸する。殘渣に HCl 10 cc を加へて蒸發乾涸の操作を 2 回繰返し HNO_3 を除いた後 HCl 10 cc, 水 100 cc に溶解する。次に NH_4OH で中和後 HCl (1:1) 1 cc を加へ酸性とし 70°C に加熱し BaCl_2 溶液 (20%) 10 cc を加へ、一晝夜放置後濾過し BaSO_4 として秤量する。

7) 鐵 試料 50 g を HNO_3 70 cc, H_2SO_4 100 cc, 水 250 cc に溶解し電解法に依つて Cu を除去する。溶液を蒸發、強熱して H_2SO_4 を驅逐し殘渣を HCl 10 滴と水 100 cc に溶解し、 H_2S を通じたる後濾過する。濾液を 30 cc に濃縮し Br_2 水 5 cc を加へ煮沸した後 NH_4OH を加へて $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を沈澱させる。此沈澱を稀 HCl に溶解した後再沈澱させる。次に温 H_2SO_4 (1:10) 50 cc, 温水 100 cc に溶解し冷却後還元装置に移し Zn アマルガムにて還元し $\text{N}/50 \text{KMnO}_4$ にて滴定する。

(3) 銅 合 金

1) 眞鍮 眞鍮は多量の Cu, Zn, 及微量の Sn, Pb, Fe 等を含有する。試料 0.5~1.0 g を採り HNO_3 (1:1) 15 cc を加へ静かに温めて溶解し殆ど乾涸近く迄蒸發し HNO_3 (1:1) 2 cc, 水 25 cc を加へ煮沸する。Sn が存在する時は白色の H_2SnCl_3 を沈澱する故濾過し灼熱して秤量する。Sn の含量 1% を越ゆる時は SnO_2 の沈澱中に CuO, Fe_2O_3 等を混入して來る恐れがある故之を黃銅分析法に準じて之等混入物の重量を不純 SnO_2 の重量より減ずる。濾液に H_2SO_4 を加へ白煙の出初むる迄蒸發し PbSO_4 を沈澱させ稀釋後ガラス濾過器で濾過し 300°C 乾燥して秤量する。濾液から銅地金中 Cu 定量に準じて電解法に依つて Cu 定量する。電解殘渣に NH_4OH を加へ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を沈澱させ之を稀 HCl に溶解し NH_4OH で再沈澱させて濾過、灼熱し Fe_2O_3

として秤量する。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の二回の濾液を合しメチルオレンジを指示薬として NH_4OH で中和し、加温後 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液を加へて $(\text{NH}_4)\text{ZnPO}_4$ を沈澱させ、尙暫く加温して沈澱を結晶性とした後重量既知のガラス濾過器で濾過し、初めは温 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液 (1%) にて、次に冷水、最後にアルコール (50%) で洗滌し 100~135°C で 1 時間乾燥し秤量する。

2) 黃銅 黃銅は多量の Cu, Sn を含有する。試料を眞鍮分析の場合同様處理して H_2SnO_3 を沈澱させ磁製坩堝にて灼熱秤量し之を不純 SnO_2 とする。沈澱に約 6 倍量の熔融合劑 (Na_2CO_3 及 S 等量混合物) を加へ静かに熔融する。之を熱湯に溶解し少量の Na_2SO_3 を加へる。沈澱を濾過し 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液にて洗滌し灼熱秤量する。之は CuO, PbO, Fe_2O_3 であつて先に得た不純 SnO_2 の重量から之を減じた量を純 SnO_2 とする。CuO, Fe_2O_3 等の沈澱は稀 HNO_3 に溶解し Cu 等の主溶液に合し以下眞鍮分析の場合に準じ Cu, Fe 等を定量する。

3) 洋銀 洋銀は多量の Cu, Zn, Ni を含有する。試料を眞鍮の場合同様處理して $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の濾液を NH_4OH で弱アンモニア性とし其の温溶液にチメチルグリオキシムのアルコール溶液 (1%) を加へ約 30 分間湯煎上に放置する。之を重量既知のガラス濾過器で濾過し温湯で洗滌し 110~120°C で乾燥し $\text{NiC}_5\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ として秤量する。濾液に HCl 5 cc, HNO_3 25 cc を加へ蒸發乾涸し有機物を分解する。殘渣を少量の HCl に溶解し NH_4OH で中和した後眞鍮分析の場合に準じて Zn を定量する。

第 5 章 亞 鉛

(1) 亞 鉛 鑛 (鑛產物分析法協議會標準分析法參照)

主要な亞鉛鑛は閃亞鉛鑛 ZnS , 菱亞鉛鑛 ZnCO_3 , 異極鑛 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 珪酸亞鉛鑛 Zn_2SiO_4 及含水亞鉛鑛である。一般に Zn だけを定量する。

亞鉛 Zn として 0.2~0.25 g に相當する試料を採り HNO_3 , HCl で處理分解し少量の H_2SO_4 を加へて蒸發乾涸する。冷却後殘渣を HCl に溶解し NH_4Cl 10 g を加へ NH_4OH にてアルカリ性とした後 Br_2 水を加へて煮沸し濾過する。沈澱には尙 Zn を含有する恐れある故之を HCl に溶解し前同様に處理して再沈澱させ其濾液は主溶液に合する。溶液を HCl で中和し尙 5 cc 過剰に加へ煮沸した後飽和 H_2S 水 50 cc を加へ水で全容を 250 cc

位とし 75~85°C に加温した後 $K_4Fe(CN)_6$ 標準液で滴定する。終點は硝酸ウラニウム溶液 (10%) を外指示薬として淡褐色を呈する點である。試料が Cd, As を含有する時は HCl 溶液に H_2S を通じて除去した後滴定する。 $K_4Fe(CN)_6$ 標準液の Zn 相當量は純 Zn 又は純 ZnO を採り上記同様に處理滴定して標定する。

(2) 亞鉛地金 (日本標準規格亞鉛地金分析法参照)

亞鉛地金成分の例を挙げれば次の様である。

種別	Zn %	Pb %	Fe %	Cd %	
電氣亞鉛	一號	99.95以上	0.020以下	0.020以下	0.030以下
	二號	99.90以上	0.035以下	0.020以下	0.070以下
上亞鉛	一號	99.5以上	0.20以下	0.03以下	0.50以下
	二號	99.0以上	0.80以下	0.06以下	0.50以下
並亞鉛	一號	98.5以上	1.30以下	0.08以下	0.50以下
	二號	98.0以上	1.80以下	0.10以下	0.50以下

試料は 2500 kg 毎に、電氣亞鉛は 2000 g 以上、上亞鉛は 600 g 以上、並亞鉛は 400 g 以上を採り 1 試料とする。各試料毎に能く混和分割す。試料中に機械的に混入した鐵分は磁石を用ひて除去する。

1) 純分(Zn) Pb, Fe, Cd, Cu 等の不純分の百分率總計を 100 から引き去つた値を純分 (Zn) とする。

2) 鉛 電氣亞鉛は 100 g (其他は 5 g 以下) の試料を採り HNO_3 300 cc に溶解し NH_4OH でアルカリ性とし、 $(NH_4)_2S$ 溶液を ZnS の白色沈澱が出初むる迄加へ湯煎上に 1 時間放置する。沈澱を少量の HNO_3 に溶解し、殆んど乾涸する迄蒸發する。殘渣を水 50 cc, HNO_3 25 cc に溶解し、濾過し 100 cc に稀釋した後銅地金中の Pb に準じ電解法に依りて定量する。

3) 銅 Pb 定量の電解殘液に H_2SO_4 10 cc を加へ白煙を發生する迄蒸發する。冷却後水 100 cc で稀釋し NH_4OH で中和後 H_2SO_4 5 cc を加へ水で 200 cc とし、 $Na_2S_2O_3$ 1 g を加へ煮沸して CuS を沈澱させて濾過する。沈澱を灼熱後 HNO_3 2 cc に溶解し、 H_2SO_4 2 cc を加へ水で 150 cc とし電解法に依りて定量する。

4) カドミウム Cu 定量の場合の CuS の濾液に HNO_3 5 cc を加へ 50 cc となる迄蒸發する。之を KOH 溶液でアルカリ性とし KCN 溶液(30%) 50 cc

を加へ煮沸し、 Na_2S 溶液を滴加し CdS を沈澱させる。沈澱を温 HCl(1:3) 50 cc に溶解し、 H_2O_2 水(3%) 10 cc を加へて加熱する。之を KOH でアルカリ性としチオ尿素を加へて CdS を沈澱させる。沈澱は再び稀 HCl に溶解し KOH でアルカリ性とし KCN で $Cd(OH)_2$ の沈澱を溶解した後水で 150 cc とし電解法に依りて定量する。

5) 鐵 電氣亞鉛は 100 g (上亞鉛及並亞鉛は 5~10 g) の試料を採り水 300 cc, HCl 250 cc に溶解し HNO_3 50 cc で酸化し水で 600 cc に稀釋後 NH_4OH を加へて $Fe(OH)_3$ 等を沈澱させる。沈澱を濾過し HCl に溶解し H_2S を通じて第二屬金屬を除去し、溶液を Br_2 水で酸化した後 NH_4OH を加へて $Fe(OH)_3$ を沈澱させる。之を H_2SO_4 (1:10) 50 cc に溶解し以下銅地金中の Fe に準じ還元後 N/50 $KMnO_4$ で滴定する。

第 6 章 鉛

(1) 鉛 鑛 (鑛產物分析法協議會標準分析法参照)

鉛の主要な鑛石は方鉛鑛 PbS であるが、此他に白鉛鑛 $PbCO_3$ 、硫酸鉛 $PbSO_4$ 等ある。

鉛 Pb として 0.2~0.25 g に相當する試料を採り HNO_3 及 H_2SO_4 で處理分解し白煙の出る迄蒸發する。冷却後水で稀釋し少量のアルコールを加へ $PbSO_4$ 等を濾過する。沈澱を醋酸アンモニウムの醋酸性溶液に溶解し濾過し此濾液に $K_2Cr_2O_7$ 溶液を加へ煮沸して $PbCr_2O_7$ を沈澱させて濾過する。沈澱を NaCl の HCl 溶液に溶解した後 KI を加へ此處に遊離した I_2 を標準 $Na_2S_2O_3$ 溶液で滴定する。標準 $Na_2S_2O_3$ 溶液の濃度は純 Pb を採り前記同様處理滴定して標定する。

(2) 鉛地金 (日本標準規格鉛地金分析法参照)

鉛地金成分の例を挙げれば次の様である。

種別	Pb %	Ag %	Cu %	As %	Sb+Sn %	Zn %	Fe %	Bi %
特級鉛	99.99以上	0.002以下	0.002以下	0.002以下	0.005以下	0.002以下	0.002以下	0.005以下
一級鉛	99.95以上	0.002以下	0.005以下	0.005以下	0.010以下	0.002以下	0.005以下	0.050以下
二級鉛	99.90以上	0.004以下	0.010以下	0.010以下	0.015以下	0.015以下	0.010以下	0.100以下

地金 10000 kg 毎に 6000 g 以上を採つて 1 試料とし、各種試料毎に混和し其の 3000 g を分割する。機械的に混入した Fe は磁石を用ひて除去する。

1) 純分 (Pb) Ag, Cu, As, Sb, Zn, Fe, Sn 等の不純物百分率の總計を 100 から引去つた値を純分とする。

2) 銀 試料 100 g を焼熔皿に入れマッフル炉中で初めは 850°C, 次に 900°C に加熱し、之を鑄型に注入し凝固させて鉛鉛 (20~25 g が適當) を造る。之を灰皿中で 820°C に灼熱した後放冷する。得たリードを鋸で扁平とし附着する骨灰等を除き Ag を冶金天秤を用ひて 0.01 mg の精度で秤量する。

3) 蒼鉛 試料 100 g を HNO₃ (1:4) 500 cc に溶解し少量の稀 HCl を加へた後 NH₄OH を加へ白色の沈澱が生じ初める迄中和する。之を濾過し沈澱を HCl (1:2) 10 cc に溶解後水で 200 cc とし H₂S を通じて Bi, Sn, Sb 等の硫化物を沈澱させて濾過する。沈澱を K₂S 溶液で処理し Bi を Sn, Sb 等から分離し、沈澱を HNO₃ に溶解し少量の NaCl を加へて AgCl を沈澱させて濾過する。濾液に H₂SO₄ 5 cc を加へて白煙の出る迄蒸發し PbSO₄ を沈澱させ稀釋後濾過する。濾液を NaOH 溶液で中和し Na₂CO₃ 溶液 (5%) 10 cc, KCN 溶液 (1%) 3 cc を加へ加温し生じた Bi₂(CO₃)₂ の沈澱を濾過する。之を温稀 HCl に溶解し稀 NH₄OH で中和し生じた沈澱を少量の HCl (1:1) を滴下して溶解した後水で 200 cc に稀釋し加温して Bi を加水分解させる。沈澱を濾過少量の温 HNO₃ (1:2) で坩堝中に溶かし込み蒸發乾涸後灼熱して Bi₂O₃ として秤量する。

4) 砒素 試料 110 g を HNO₃ (1:4) 550 cc に溶解し稀釋後 11 のメスフラスコに移し H₂SO₄ (1:3) 150 cc を加へ PbSO₄ を沈澱させた後水を加へて 11 とする。濾過し試料 100 g に相當する濾液を採り蒸發して大部分の H₂SO₄ を驅逐し HCl 60 cc を加へる。此溶液を As 蒸溜装置に移し銅地金中の As 定量に準じて蒸溜後 N/50 I₂ で滴定する。

5) アンチモン 試料 220 g を HNO₃ (1:4) 100 cc に溶解し 21 メスフラスコに移し H₂SO₄ (1:3) 300 cc を加へて PbSO₄ を沈澱させた後水で 21 にする。濾過し試料 200 g に相當する濾液を採り乾涸近く迄蒸發する。水 50 cc を加へて稀釋後微酸性溶液として H₂S に依つて As, Sb, Sn, Cu 等を沈澱させ Fe, Zn と分離する。之を K₂S 溶液で処理し As, Sb, Sn 等は溶液に残して Cu と分離する。溶液に HNO₃ 及 HCl を加へて蒸發乾涸し之に砒酸 10 g, 砒酸アンモニウム 10 g, 水 200 cc を加へて H₂S を通じ Sb₂S₃

を沈澱させる。此沈澱を少量の K₂S 溶液に溶解した後 HCl 50 cc を加へ煮沸して As を揮散させる。之に KClO₃ 0.5 g を加へて煮沸し Sb を酸化した後銅地金中の Sb 定量に準じ Sb₂S₃ を沈澱させ最後に Sb₂O₄ として秤量する。

6) 錫 上記 Sb 定量の場合の As 及 Sb の硫化物の濾液を蒸發して 170 cc とし銅メッキした白金陰極を使用し 70~80°C, 2 A/dm² で電解定量する。殘液は尙 Sn を殘留する事がある故再び電解を行ひ完全に析出させる。

7) 銅 Sb 定量の場合 K₂S に不溶解の沈澱を稀 HNO₃ に溶解し NH₄OH で中和し更に 5 cc を過剰に加へる。之に KCN 5 g を加へ H₂S を通じ濾過する。濾液に H₂SO₄ (1:1) 10 cc を加へ白煙の出る迄蒸發し、之を電解用ビーカーに移し HNO₃ 1 cc を加へ水で 150 cc となし以下亞鉛地金中の Cu 定量に準じて電解定量する。

8) 鐵 Sb 定量の場合 H₂S に依り第二屬金屬を沈澱させた濾液に Br₂ 水を加へて Fe⁺⁺ を酸化した後 NH₄OH を加へて Fe(OH)₃ を沈澱させる。沈澱は HCl に溶解し NH₄OH で再沈澱させた後温 H₂SO₄ (1:10) 50 cc に溶解し以下銅地金中の Fe 定量に準じて還元後 N/50 KMnO₄ で滴定する。

9) 亞鉛 Fe 定量の場合の Fe(OH)₃ の二回の濾液を合し稀 H₂SO₄ で微酸性にした後 H₂S を通じ ZnS を沈澱させて濾過する。沈澱を少量の温稀 H₂SO₄ に溶解し煮沸後 NaOH 溶液で中和し以下アルミニウム地金中の Zn に準じて電解定量する。

第7章 錫

(1) 錫 鑛 (鑛産物分析法協議會標準分析法參照)

錫の主なる鑛石は錫石 SnO₂ である。

錫 Sn として 0.2~0.25 g に相當する試料を採り HCl 及 HNO₃ にて分解し蒸發乾涸する。殘渣を HNO₃ 及熱湯で處理した後濾過し沈澱を低温で灼熱後鐵製坩堝中で Na₂CO₃ 及 Na₂O₂ と共に熔融し熱湯で抽出する。溶液を HCl で酸性とし Ni 板を入れ 30 分間煮沸し CO₂ を通じつゝ冷却して少量の KI を加へた後 I₂ 標準液にて滴定する。I₂ 標準液の Sn 相當量は純 Sn を HCl に溶解し前記同様滴定して標定する。

(2) 錫 地 金 (日本標準規格錫地金分析法參照)

錫地金成分の例を挙げれば次の様である。

種別	Sn %	Pb %	Sb %	As	Cu %	Fe %
特號錫	99.90以上	0.020以下	0.020以下	0.020以下	0.030以下	0.020以下
一號錫	99.80以上	0.050以下	0.050以下	0.050以下	0.050以下	0.030以下
二號錫	99.5 以上	—	—	—	—	—
三號錫	99.0 以下	—	—	—	—	—

地金 1000 kg 毎に特號及一號錫は 2000 g 以上、二號及三號錫は 1000 g 以上を採取して 1 試料とし各種試料毎に混和し分割する。機械的に混じた Fe は磁石を用ひて除去する。

1) 純分 (Sn) Bi, Pb, Cu, Sb, As, Fe 等の不純物百分率の總計を 100 から減じたるものを純分とする。

2) 蒼鉛 特號及一號錫は 50 g (其他は 10 g) の試料を採り HCl 5: HNO₃ 1 の混酸 200 cc に溶解し HNO₃ 30 cc を加へて酸化し 100 cc となる迄蒸發する。之に酒石酸アンモニウム溶液 (33%) 600 cc を加へ NH₄OH で中和する。之に Na₂S 溶液を滴加し Bi₂S₃ を沈澱させて濾過する。沈澱を KClO₃ の HCl 溶液に溶解し、同様に處理して再沈澱させる。沈澱を KClO₃ の HCl 溶液に溶解し稀釋後溶液中に Al 板を入れて煮沸し Bi, Pb, Cu 等を Al 板上に析出させる。析出物を少量の HNO₃ に溶解し蒸發乾涸する。之に HCl 數滴を加へて蒸發乾涸する操作を 3 回繰返して HNO₃ を全く驅除した後残渣に HCl 0.5 cc, 水 20 cc を加へて清澄液とした後水で 150 cc に稀釋し Bi を加水分解に依つて沈澱させ以下銅地金中の Bi に準じて Bi₂O₃ として秤量する。

3) 鉛 Bi 定量の場合 Bi を加水分解に依つて沈澱させた濾液中の HCl を HNO₃ で置換した後 HNO₃ 25 cc を加へ水で 150 cc に稀釋した後銅地金中の Pb に準じて電解法に依り定量する。

4) 銅 Pb 定量の場合の電解殘液に H₂SO₄ 5 cc を加へ白煙の出る迄蒸發した後 HNO₃ 1 cc を加へ水で稀釋し以下亞鉛地金中の Cu に準じて電解法に依つて定量する。

5) アンチモン 特號及一號錫は 50 g (其他は 10 g) の試料を採り HCl 200 cc, HNO₃ 7 cc に溶解し CO₂ を通じ乍ら Fe 1 g を加へ Sb を析出させて濾過する。沈澱を KClO₃ の HCl 溶液に溶解し 10 cc となる迄蒸發した後

水で 200 cc に稀釋し H₂S を通ずる。生じた Sb₂S₃ 等の沈澱を濾過し、Na₂S 溶液に溶解する。次に HCl (1:3) で中和し更に過剰 10 cc を加へ温湯で 200 cc に稀釋した後 H₂S を通じて生じた沈澱を濾過する。沈澱を再び KClO₃ の HCl 溶液に溶解し以下銅地金中 Sb に準じ Sb₂O₄ として秤量する。

6) 砒素 特號及一號錫は 50 g (其他は 10 g) の試料を採り HCl 200 cc 及 HNO₃ 7 cc に溶解する。此時發生する AsH₃ は Br₂ 水に吸収させる。次に溶液中に CO₂ を通じ Pb 板を入れて煮沸し析出した沈澱を KClO₃ 及 HCl に溶解し之に初め Br₂ 水に吸収させた As を合し 5 cc となる迄蒸發する。之に HCl 50 cc を加へ H₂S を通じて As の硫化物を沈澱させて濾過する。沈澱を KClO₃ の HCl 溶液に溶解し 20 cc になる迄蒸發して溶液を As 蒸溜装置に移し以下銅地金中の As に準じて蒸溜し N/50 I₂ で滴定する。

7) 鐵 特號及一號錫は 50 g (其他は 10 g) の試料を採り HCl 5, HNO₃ 1 の混酸 200 cc に溶解し、HNO₃ 30 cc を加へて煮沸し Sn を酸化すると同時に液量を 100 cc とする。之に水 700 cc を加へた後 NaOH 溶液を一度生じた Sn(OH)₂ の沈澱が溶解する迄加へ Na₂S 溶液を滴加して Fe₂S₃ を沈澱させる。沈澱を濾過して HCl に溶解し Br₂ 水で酸化後 NH₄OH を加へて Fe(OH)₃ を沈澱させる。之を濾過し HCl に溶解し再沈澱させて濾過し温 H₂SO (1:10) 50 cc に溶解し以下銅地金中の Fe に準じ還元後 N/50KMnO₄ で滴定する。

第 8 章 アルミニウム

アルミニウム地金 (日本標準規格アルミニウム地金分析法参照)

アルミニウム地金成分の例を挙げれば次の様である。

種別	Al %	Si %	Fe %	Cu %
特號	99.3以上	0.30以下	0.30以下	0.05以下
一號	99.0以上	0.30以下	0.50以下	0.20以下
二號	98.0以上	0.70以下	0.80以下	0.50以下
三號	97 以上	—	—	—

地金 20000 kg 毎に、特號及一號は 500 g 以上其他は 200 g 以上を採取して試料とし、各試料毎に混和し分割する。機械的に混入した Fe は磁石を用ひて除去する。

1) 純分 (Al) Si, Fe, Cu, Zn 等の不純分%の總計を 100 から減じたものを純分とする。

2) 珪素 特號及一號は 10 g (其他は 5 g) の試料を水 100 cc, H_2SO_4 50 cc, HNO_3 150 cc の混酸 350 cc に溶解蒸發し白煙が出初めてから尙 15 分間加熱する。冷却後 H_2SO_4 (1:5) 50 cc 温湯 300 cc を加へて殘渣を溶解して濾過し以下鐵鋼中の Si に準じて HF 處理を行つて定量する。

3) 鐵 特號及一號は 10 g (其他は 5 g) の試料を採り NaOH 溶液(10%) 300 cc に溶解し稀釋後 Na_2S 溶液を加へて Fe_2S_3 CuS 等を沈澱させ温所に放置した後濾過する。沈澱を HNO_3 に溶解し H_2SO_4 (1:10) 20 cc を加へて白煙の出る迄蒸發する。稀釋後 NH_4OH で中和し少量の H_2O_2 を加へて煮沸して濾過する。沈澱は少量の稀 H_2SO_4 に溶解し再沈澱を行つて得た $Fe(OH)_3$ を温 H_2SO_4 (1:10) 50 cc に溶解し以下銅地金中の Fe に準じて還元後 N/50 $KMnO_4$ で滴定する。

4) 銅 Fe 定量の場合の $Fe(OH)_3$ の濾液を合し煮沸して液量を 50 cc となし、 H_2SO_4 (1:1) 20 cc HNO_3 0.3 cc を加へた後電解用ビーカーに移し以下亞鉛地金中の Cu に準じて電解法に依つて定量する。

5) 亞鉛 Cu 定量の電解殘液を NaOH 溶液で中和し Na_2S 溶液を加へて湯煎上に 1 夜放置する。沈澱を濾過し少量の温稀 H_2SO_4 に溶解し煮沸後 NaOH 溶液で中和する。之に NaOH 溶液 (4%) 25 cc を加へ水で 150 cc とし銅メッキした白金陰極を用ひて 15~30°C, 1 A で電解して定量する。

第 9 章 ニ ッ ケ ル

ニッケル地金 (日本標準規格ニッケル地金分析法参照)

ニッケル地金成分の例を挙げれば次の様である。

種 別	Ni %	S	C %	Fe %
特號ニッケル	99.5以上	0.02以下	0.10以下	0.25以下
一號ニッケル	99.0以上	0.05以下	0.25以下	0.60以下
二號ニッケル	98.5以上	—	—	—
三號ニッケル	97.5以上	—	—	—

地金 1000 kg・毎に 400 g (小塊状のものは 1 kg) 以上を採り 1 試料とし各試料毎に混和して 100 g を分割する。地金中の Co は分析結果を書き表は

す場合は Ni として計算する。

1) 純分 (Ni 及 Co) 試料 2 g を HNO_3 (1:1) 30 cc に溶解し H_2SO_4 (1:1) 15 cc を加へて白煙の出る迄蒸發する。冷却後水 250 cc を加へて H_2S を通じて沈澱を濾過し濾液を煮沸して H_2S を驅逐した後 $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液 (5%) 10 cc を加へ煮沸し NH_4OH で中和し更に $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液 (5%) 10 cc を加へ煮沸して濾過する。沈澱は稀 H_2SO_4 及 H_2O に溶解し前同様に處理して再沈澱させて濾過し濾液を主溶液に合する。合液に NH_4OH 40 cc 及水を加へて 170 cc とし白金電極を用ひて 60~70°C, 2 A/dm² で電解し陰極析出物を 200°C で乾燥して秤量する。

2) 硫黃 試料 5 g を HNO_3 35 cc 及 $KClO_3$ 1 g で溶解し結晶の出初める迄蒸發する。之に HCl 25 cc を加へて蒸發乾潤し次に HCl 20 cc 最後に HCl 10 cc を加へて 3 回蒸發乾潤を繰返し HNO_3 を驅逐する。殘渣を HCl 10 cc 水 100 cc に溶解し、濾過し濾液を稀 NH_4OH で中和する。之に HCl (1:1) 1 cc を加へ酸性とした後水で 200 cc に稀釋する。以下鉄鋼中の S に準じて $BaCl_2$ 溶液を加へ $BaSO_4$ として秤量する。

3) 炭素 試料 2 g を磁製ボートに採り等量の鉛丹を混和して燃焼管中に入れ毎分 100 cc の割合に O_2 を通じ乍ら 1000°C に 10 分間、次に 900°C に 30 分間加熱して發生した CO_2 をソーダ石灰に吸収させて秤量する。

4) 鐵 試料 5 g を HNO_3 35 cc に溶解し HCl (1:1) 50 cc を加へて蒸發乾潤する。殘渣を HCl (1:1) 50 cc, 水 100 cc に溶解し H_2S を通じた後沈澱を濾過する。濾液に Br_2 水を加へて煮沸後水で稀釋し NH_4Cl 3 g を加へ、 NH_4OH で $Fe(OH)_3$ を沈澱させる。沈澱を濾過し稀 HCl に溶解し前同様處理して再沈澱させて濾過する。之を H_2SO_4 (1:10) 50 cc に溶解し以下銅地金中の Fe に準じて還元後 N/50 $KMnO_4$ で滴定する。

第 10 章 軸 承 合 金

軸承合金は Sn (85% 以内) 及 Sb (11% 以内) の外に少量の Cu, Pb 等を含有する。軸承合金の代用品中には屢々多量の Zn を含有するものもある。

試料 0.5~1.0 g を採り少量の王水を加へて湯煎上で加温し、酒石酸 2~3 g 水 50 cc を加へ溶解する。之を NaOH 溶液でアルカリ性とし少量の Na_2S を加へ時々攪拌し乍ら湯煎上に放置する。沈澱が沈定後濾過して少量の Na_2S

を含む温溶液で洗滌する。濾液には Sb 及 Sn, 沈澱には Pb, Cu, Fe, Zn 等を含む。

1) アンチモン 上記濾液に H_2O_2 (30%) を無色となる迄加へて H_2S を分解し次に煮沸して H_2O_2 の過剰を驅逐し醋酸飽和溶液で酸性とした後尚醋酸 5g を加へ水で溶液を約 250cc とする。煮沸近く迄加温して H_2S を 1 時間通じ冷却後濾過し H_2S 飽和醋酸溶液 (1%) で洗滌する。此處に得た Sb_2S_3 の沈澱は尙少量の Sn を含む故 HCl 10~15cc, NH_4Cl 溶液 (10%) 10cc を加へて温め乍ら $KClO_3$ 數片を加へ沈澱を溶解する。水で稀釋後濾過し NH_4OH で弱アルカリ性とした後醋酸 5g を加へ前同様 Sb_2S_3 を再沈澱させる。沈澱を濾過し成る可く少量の黄色硫化アンモニウム溶液で大型磁製坩堝中に溶かし込み湯煎上で蒸發乾涸する。之に發煙 HNO_3 數滴を加へ再び蒸發乾涸し $750^\circ C$ に灼熱して Sb_2O_3 として秤量する。

2) 錫 Sb 定量の場合の Sb_2S_3 の二回の濾液を合し NH_4OH で中和後醋酸で酸性とし H_2S を約 3 時間通ずる。約 30 分間湯煎上に放置した後濾過し H_2S 飽和水で洗滌し灼熱して SnO_2 として秤量する。

3) 鉛、銅、鐵、亞鉛等 之等を含む硫化物の沈澱を稀 HNO_3 に溶解し以下眞鍮分析法に準じて定量する。又は HNO_3 溶液に H_2SO_4 5cc を加へて白煙の出る迄蒸發し $PbSO_4$ を沈澱させ水で稀釋後等量のアアルコールを加へて濾過し $PbSO_4$ として秤量する。濾液を蒸發してアルコールを驅逐し H_2S を通じて CuS を沈澱させ沃素定量法に依つて Cu を定量する。 CuS の濾液を酸化後 NH_4OH を加へ $Fe(OH)_3$ を沈澱させて FeO_3 として秤量する。濾液を中性とし $(NH_4)_2HPO_4$ に依つて $(NH_4)_2ZnPO_4$ を沈澱させ灼熱して $Zn_2P_2O_7$ として秤量する。

参考書

- J. E. S. 化學工業規格 (昭和 11)
- W. F. Hillebrand and G. E. F. Lundell:— Applied Inorganic Analysis. (1929)
- G. E. F. Lundell, J. I. Hoffmann and H. Bright:— Chemical Analysis of Iron and Steel. (1931)
- C. M. Johnson:— Chemical Analysis of Special Steels 4th Ed. (1930)
- Method of the Chemists of Subsidiary Companies of the United States Steel

Corporation for the Sampling and Analysis of Pig Iron and Cast Iron; Carbon Steels; Alloy Steels; Ferro-alloys and Bearing Metals; Iron and Manganese Ores; Fluxes, Cinders and Refractories.

A. S. T. M. Methods of Chemical Analysis of Metals. (1937)

第2編 酸及びアルカリ工業

(通し番號第[59]節)

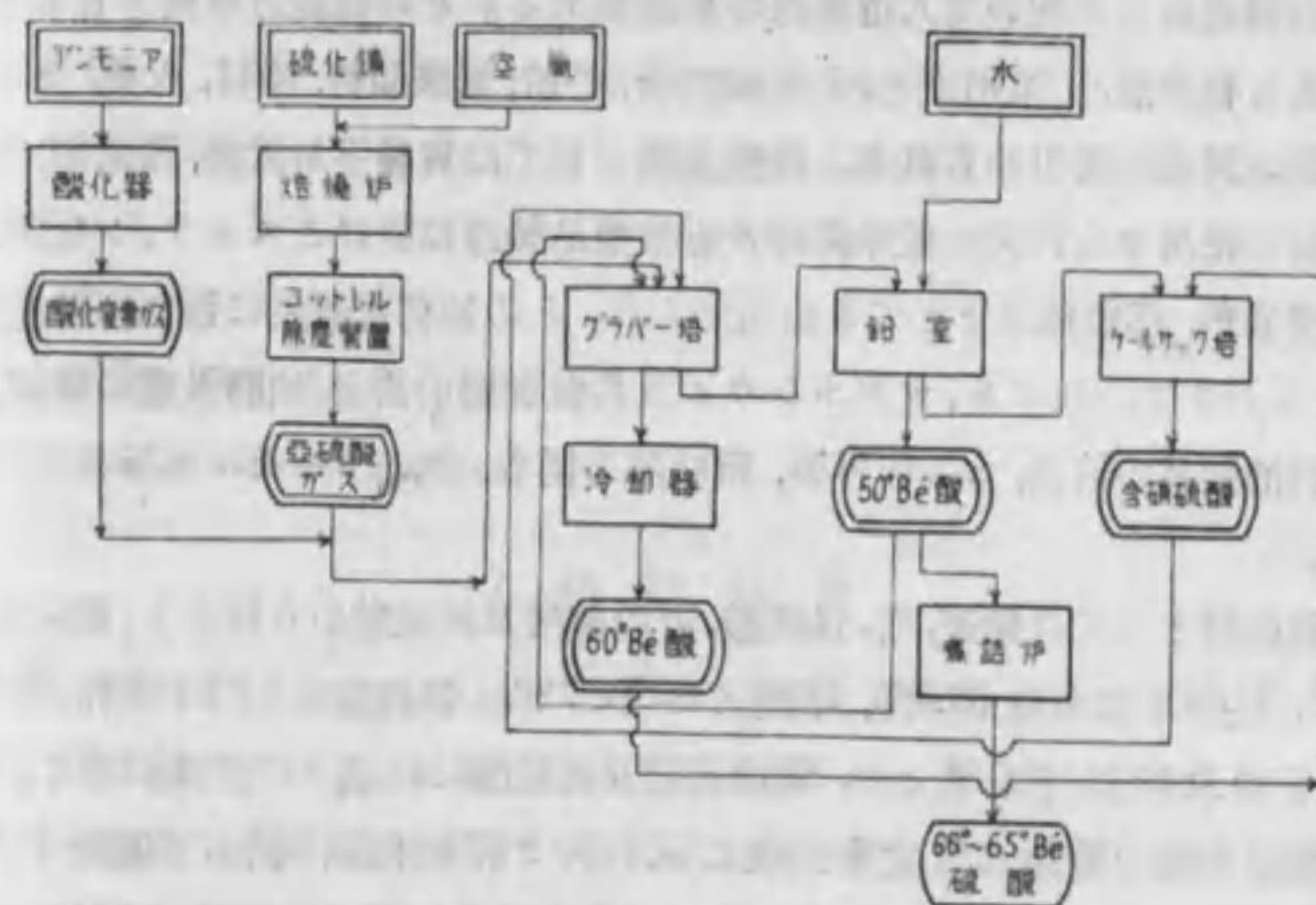
無機化學工業

I. 硫酸及び發煙硫酸

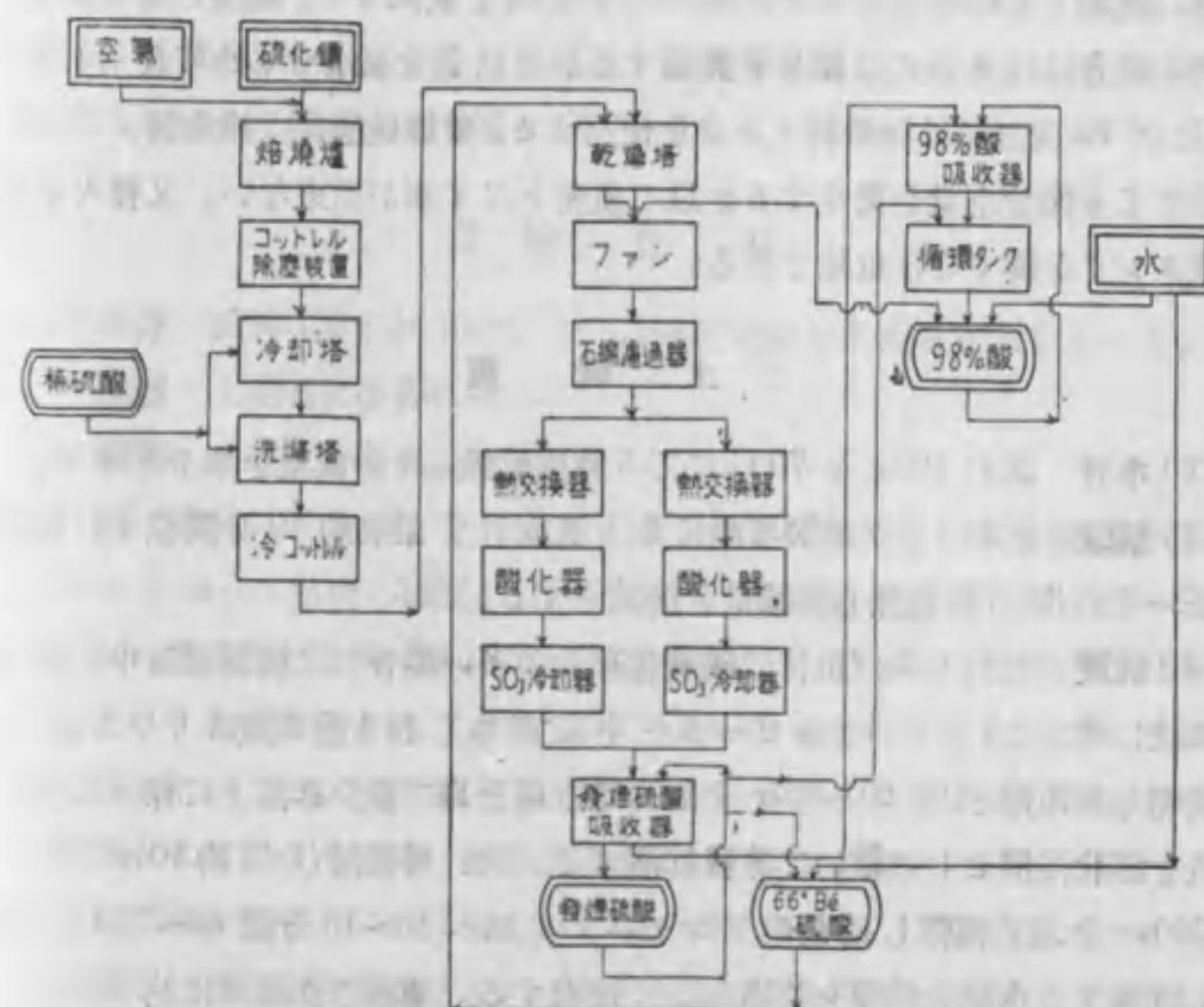
硫酸の製造法には鉛室式(塔式を含む)と接觸式との2法がある。
 硫酸は常溫に於ては無色透明の液體にして其濃度の増すに従つて粘稠となり次第に油狀となる。發煙硫酸は遊離 SO_3 の含有量 40~60% 及 70~100% のものは固體にして之以外のものは液體である。硫酸の比重は其濃度の増加と共に次第に上昇し 97.35% のものが最高を示し 15°C に於て 1.8415 となり夫れ以上の濃度にては逆に幾分低下し 100% 硫酸は 150°C に於て 1.8384 となる。發煙硫酸の比重は更に上昇し遊離 SO_3 含有量 56% のもの最高を示し 35°C に於て 1.9772 となり之れ以上濃度を増加する時は比重は逆に低下し SO_3 含有量 100% のものの比重は 35°C に於て 1.8370 となる。

濃硫酸を水に混する時は著しく發熱する。従つて硫酸を稀釋せんとする時は水の中に濃硫酸を徐々に注加すべく逆に濃硫酸中に水を注加するは危険である。硫酸は吸水性大なる爲ガスの乾燥其他此性質を利用する工業上の應用が多い。硫酸の鐵類に對する作用は稀薄なるものは一般に侵蝕し易きも濃厚なるものは加熱せる場合に於ても侵蝕する事が少い。鑄鐵は鍊鐵よりもよく耐え 60°Bé 以上の硫酸に對しては殆ど侵蝕せらるる事なく 60°Bé 程度の硫酸に對しては之を加熱するも相當よく耐え得る。鍊鐵に於ても 65°Bé 以上の硫酸なれば之を以て輸送用のタンク等を製作する事が出来る。發煙硫酸に於ては SO_3 含有量 27% 迄は鍊鐵の方鑄鐵よりも耐久性小なるも 27% 以上に於ては却つて耐久度大となる。珪素鐵は硫酸の濃度及溫度の如何に拘らず最も耐久性大にして硫酸用の諸機械裝置の製作に適する。鉛は 60°Bé 以下の硫酸に對しては殆ど侵蝕せらるる事がない。鉛の純度高き程耐久性大にして鉛室塔等に使用する鉛板は 99.8% 以上の純度のものを使用しなければならない。鉛は硫酸の濃度 60°Bé 以上の場合は加熱せる時は勿論低温に於ても相當侵蝕せられる。

鉛室式硫酸製造工程圖



接觸式硫酸製造工程圖
(ヴァナヂウム觸媒)



硫酸の用途は極めて廣汎に互りその最大なるものは肥料即ち過燐酸石灰及硫酸の製造にして次いで人造絹絲の製造である。その他製造原料として各種無機並に有機酸、工業用ガス、金屬硫酸鹽、芒硝、無機顔料、染料、火薬、セルロイド等の製造に使用せられる。硫酸其儘としては實驗室用試薬、殺菌劑、乾燥劑として使用せられ又一般中間物及有機藥品製造に於けるスルフォン化劑、鐵鋼の浸漬劑、媒染劑等としても使用せられ、その他蓄電池並に通常の電池用、電渡、コバルト、ニッケル、マグネシウム及其他金屬の冶金、油脂及蠟の精製、粗油及石油製品の精製、ゴムの再製、脂肪酸の回收、綿のマーセル化等に使用される。

市販硫酸としては鉛室、塔、強硫酸、發煙硫酸及純硫酸の5種あり、鉛室酸は50°Bé、 H_2SO_4 含有量62.5%、塔酸は60°Bé78%、強硫酸は65°Bé90%、66°Bé95%前後及98%を基準とし、發煙硫酸及純硫酸には種々の濃度がある。

硫酸は少量の場合には之を土瓶に入れ其2個を木函に納めて運搬する。65°及66°Bé硫酸は1函90kg、60°Bé硫酸は80kg、50°Bé硫酸は70kgを入れる。蓄電池用及化學用等の純硫酸は藤巻ガラス瓶(Carboy)に入る。硫酸を多量に運搬する場合にはタンク車、タンク船等を使用する。硫酸の濃度が60°以下の場合にはタンクに鉛板を裏張するか又は鉛を融着せしめて使用し65°Bé及66°Bé硫酸には鍊鐵製タンクを使用する。發煙硫酸には鍊鐵製タンクを使用するも幾分水素を發生するを以て氣密となす事が出来ない。又裸火を以て空タンクを検するは危険である。

1. 土 硫 黄

- (1) **水分** 試料100gを70°Cにて5時間乾燥し其減量を水分とする。
- (2) **燒減** 試料1gを磁製坩堝に取り直火にて最初約10分間徐々に加熱し續いて約30分間灼熱し其減量を燒減とする。
- (3) **硫黄** 試料0.2g(但特に硫黄含有量の多い場合には精製硫黄中の硫黄定量法に準ずる)をコニカルビーカー中に秤取り粉末鹽素酸カリウム約2gを混和し稀硝酸(1:1)20~30ccを加へ時計皿を以て蔽ひ砂浴上に徐々に熱し硫黄を酸化溶解せしめ續いて蒸發乾涸する。次に稀鹽酸(1:3)約10ccを加へ水100ccを以て稀釋し過剰のアンモニアを加へ10~15分間60~70°Cに加熱し沈澱する水酸化鐵等を濾過しよく洗滌する。濾液及洗滌液は約200ccに

濃縮し鹽酸を加へて酸性となし之に加熱せる鹽化バリウム溶液(約8%)約25ccを徐々に注加し硫酸バリウムを沈澱せしめ直に之を煮沸し1夜放置したる後濾過する。沈澱は熱湯を以て洗滌し乾燥、灼熱秤量して之より硫黄量を算出する。若し硫酸バリウムの沈澱を灼熱したる際沈澱中に有機物の混在する爲硫酸バリウムを生じ灼熱物が灰色を呈する時は沈澱を2~3滴の硝酸を以て濕したる後灼熱酸化する。

(4) **砒素** 硫化鐵の場合に同じ。

(5) **セレン** 硫化鐵の場合に同じ。

2. 精 製 硫 黄

硫黄 試料0.1gをコニカルビーカーに秤取り濃硝酸25~30ccを加へ更に少量の鹽素酸カリウムを添加し時計皿にて蔽ひ湯浴上に徐々に熱する。加熱中は時々振盪し且鹽素酸カリウムを補足し猶必要ならば硝酸を補足し冷液が全く透明となる迄酸化溶解せしめ之を蒸發乾涸し稀鹽酸に溶解し、土硫黄の場合に準じ硫酸バリウムとして定量する。

別法として試料の一定量を秤取り小磁製皿に容れ注意して燃焼せしめ殘渣を秤量し其減量より猶水分を減じ殘量を硫黄分とする。此方法は硫黄の概量を示すものにして便法として屢々採用せられる。

3. 硫 化 鐵

- (1) **水分** 試料100gを100°Cにて3時間乾燥し其減量を水分とする。
- (2) **燒減** 土硫黄の場合に同じ。
- (3) **硫黄** 土硫黄の場合に同じ。
- (4) **銅** 乾燥試料1~2gを秤取り王水を加へて分解したる後稀硫酸(1:1)10~15ccを加へて蒸發し硫酸の白煙を發せしめ硝酸を驅逐し冷後30~50ccの水を加へ加温して全溶するに至り濾過洗滌する。濾液の量は50~100ccとなす。之に1枚のアルミニウム板(厚さ1.5mm、幅26mm、長さ52~78mm、U形に曲げたるものにして銅を含まざるもの)を投入し時計皿にて蓋をなし液が無色となる迄煮沸する。煮沸中液が50cc以下に減すれば水を加へる。銅の析出は液が無色となれば完全である。尙上澄液の一部を白磁板上に取り硫化水素水を滴下して黒變せざれば銅の沈澱は完全である。次に冷水多量を

加へて攪拌しアルミニウム板に附着せる銅を分離したる後板を取出し保存する。沈澱は濾過洗滌後温稀硝酸(1:1)に溶解する。尙銅の沈澱を濾過せる濾液には完全を期する爲硫化水素水を加へて残留する銅を沈澱せしめるを可とする(アルミニウムに代ふるにチオ硫酸ナトリウム又は硫化水素を以て銅を沈澱せしめる事を得るも、此の際硫化銅を溶解するに當り遊離したる硫黄は銅を包有するを以て溶解に注意を要する)。

以上に依り得たる銅溶液に臭素水 5~7cc を加へ熱して過剰の臭素を驅逐し液を適量となし冷後苛性ソーダ溶液を滴加して水酸化銅を沈澱せしめ更に稀醋酸 2~3 滴を加へて沈澱を溶解し醋酸銅に變ぜしめて濾過し濾液に沃化カリウム溶液(10%)約 20cc を添加し遊離せる沃素を澱粉溶液を指示薬として N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液を以て滴定する。

N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液 1cc は 0.006357g の銅に相當する。

(5) 亞鉛 試料 1g を王水に溶解し硝酸を蒸發除去し殘渣を濃硫酸 5cc に溶解し水にて稀釋し加熱後濾過し濾液に硫化水素を通じ沈澱する酸に不溶解なる銅その他の金屬硫化物を濾別し濾液を煮沸して硫化水素を驅逐し少量の硝酸と煮沸して酸化せしめ冷却後アンモニアを添加し加熱したる後水酸化鐵の沈澱を濾別洗滌し濾液を鹽酸酸性となし 70°C に保ちつゝ標準フェロシアン化カリウム溶液を以て滴定する。標準フェロシアン化カリウム溶液の 1cc は亞鉛 0.009807g に相當する。標準フェロシアン化カリウム溶液は $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 42.234g を水に溶解し 1l とし調製する。

(6) 鉛 試料 10g をエルレンマイヤーフラスコに秤取し濃硫酸約 50cc を加へ頸部に漏斗を挿入し充分煮沸して分解し昇華せる硫黄が全く驅除せらるるに至り加熱をやめ冷後水を入れたるピーカーに移し煮沸して無水硫酸鹽を溶解せしめ濾過し稀硫酸(10%)にて洗滌後更にアルコールにて洗滌し遊離硫酸を去り乾燥灰化し次に王水を加へて煮沸し鉛を溶解せしめ濾過し濾液に稀硫酸(1:1)約 10cc を加へ蒸發乾涸して硫酸を驅出し約 20cc の濃醋酸アンモニウム溶液(普通のアンモニアを 50% 醋酸にて中和して造る)及數滴の醋酸と約 20cc の水を加へて煮沸し硫酸鉛を浸出し温時濾過し沈澱は少量の醋酸アンモニウムを加へたる熱湯を以て洗滌する。濾液に約 10% 硫酸々性に相當する如く硫酸を加へる時は硫酸鉛は完全に沈澱する。1~2 時間放冷したる後濾過し沈澱を稀硫酸(10%)にて洗滌し最後にアルコールにて洗滌し乾燥

して成可く濾紙と別けて坩堝に移し濾紙は別に灼熱して灰分を坩堝中に加へる。濾紙に附着せる硫酸鉛の一部分は鉛に還元し居る故之を再び硫酸鉛に酸化する爲坩堝の内容物を少量の稀硝酸にて濕し湯浴上にて蒸發乾涸し更に數滴の濃硫酸を加へて發煙せざるに至る迄直火にて加熱したる後輕微に灼熱して秤量し之より鉛の量を算出する。

(7) 砒素 砒素含有量に應じ試料 2~10g を秤取しコニカルピーカーに容れ硝酸(1:2)約 20~50cc を加へ更に鹽素酸カリウムの少量を加へ湯浴上に徐々に加熱溶解し續いて蒸發乾涸する。次に之を稀鹽酸(3/10N 以上の濃度)にて温浸して濾過し濾液を 50~60°C に温め硫化水素を充分に通じ生ずる沈澱を濾過し硫化水素水にて洗ひたる後硫化ナトリウム又は硫化アンモニウム溶液を以て硫化砒素を溶し之に硝酸及鹽素鹽カリウムを加へ湯浴上に加熱し遊離硫黄及び砒素を酸化する。之に再び硫化水素を通じ生ずる沈澱を濾別し硝酸に溶しアンモニアを加へアルカリ性となしマグネシウム混合液の適當量を添加し暫時攪拌して 24 時間放置し生成せる砒酸マグネシウム・アンモニウムの沈澱をグーチ坩堝中に濾別し約 2.5% のアンモニア水を以て充分洗滌して鹽化物を消失せしめたる後 100°C にて乾燥し初め暗赤熱(400~500°C)に灼熱してアンモニアを驅逐し次に輝赤熱(800~900°C)に約 15 分間灼熱しピロ砒酸マグネシウムとして秤量し、之に 0.4827 を乗じて砒素の量を得る。

マグネシウム混合液を調製するには 55g の結晶鹽化マグネシウム及び 70g の鹽化アンモニウムを 650cc の水に溶解し之を比重 0.96 のアンモニア水を以て 1l にする。0.1g の砒素に對し混合液 10cc が適當である。

(8) セレン 試料 20~30g を比重 1.19 の鹽酸と鹽素酸カリウムを以て溶し不溶解物を濾別し濾液に亞鉛を加へ第二鐵鹽を還元し更に鹽酸にて酸性となし鹽化第一錫を以てセレンを沈澱せしめ次に之を石棉にて濾別し青化カリウム溶液に溶解し鹽酸及亞硫酸ガスを以て處理しセレンを沈澱せしめ 105°C にて乾燥し秤量する。

(9) 石灰 試料 1g を取り珪酸の場合の不溶解殘渣を除きたる濾液を約 200cc となし之に 10% 鹽化アンモニウム溶液約 10cc を加へたる後アンモニアを添加して鐵等を沈澱せしめて濾過する。沈澱は更に鹽酸に溶解し再びアンモニアを以て沈澱し其の濾液を前記の濾液と混じて加熱し之に加熱したる醋酸アンモニウム溶液を加へて醋酸カルシウムを沈澱せしめ濾過し乾燥灼熱

して酸化カルシウムとして秤量する。

(10) 珪酸 試料 1g を取り王水を添加して溶解し蒸発乾涸したる後稀鹽酸にて温浸したる不溶解残渣を洗滌、濾過、乾燥、灼熱し秤量し珪酸とする。

(11) 分析例 某社に於て最近使用せる各種硫黄鑛石の塊鑛のみにつき平均品位を示せば次の如くである。(無水分分析)

鑛山名	S %	Cu %	鑛山名	S %	Cu %
寶	46.78	—	白 瀧	43.03	2.93
日 立	45.69	—	三 繩	44.36	2.64
播 原	50.64	—	綱 取	49.58	2.14
久 根	44.22	4.65	龍 王	44.85	2.73
飯 盛	43.64	2.28	楨 峰	43.90	5.77
別 子	47.02	4.19	松 尾	50.78	—
佐 々 連	44.81	2.68	沼 尻	35.95	—

尙完全分析を行ひたる例を次に示す。

鑛山名	S %	Cu %	Fe %	Al %	SiO ₂ %	CaO %	MgO %	Zn %	Pb %	As %
別 子	47.39	4.92	39.52	1.57	1.89	0.05	痕跡	1.04	痕跡	—
播 原	50.17	0.52	45.10	1.17	0.62	0.59	"	痕跡	"	0.060
松 尾	51.16	—	28.70	1.55	17.69	痕跡	"	1.45	0.016	0.105

4. 燒 鑛

(1) 水分 試料 100g を 100°C に於て 5 時間乾燥しその減量を以て水分とする。

(2) 硫黄 試料 0.5g を取り王水約 30cc に溶解し硫化鑛中の硫黄定量法に準じて定量する。

(3) 銅 試料 1g を取り王水約 30cc に溶解し硫化鑛中の銅定量法に準じて定量する。

(4) 鐵 試料 0.2g を取り王水と煮沸溶解し濾過し残渣は乾燥灰化せる後約 5 倍量の熔融劑(炭酸ナトリウムと炭酸カリウムの等量の混合物)と混合し白金坩堝に入れ熔融し冷後熱湯にて浸出し鹽酸を加へ酸性となし前の濾液と

合し蒸發乾涸し更に鹽酸にて温し熱湯を加へて溶解し濾過し濾液をアンモニアを以てアルカリ性となし軽く煮沸し生ずる沈澱を濾別し洗滌したる後硫酸に溶解し亞鉛アマルガムにて還元して N/10 過マンガン酸カリウム溶液を以て滴定する。亞鉛アマルガムは 200cc エルレンマイヤーフラスコに水銀 450g と亞鉛 10g とを入れ硫酸(1:10)の少量にて蔽ひ湯煎上にて加熱し時々振盪し固形亞鉛の消失したる後冷却して調製する。

(5) 珪酸 上記の鐵定量に際し鹽酸にて温し之を熱湯にて溶解したる時の不溶解残渣を以て珪酸となし灼熱秤量する。

5. 硫 酸

(1) 比重 普通の硫酸は夾雜物微量にして著しく比重に影響を及ぼすに至らざるを以て比重に依り含有酸の概量を測定し得る。比重の最も精密なる測定法は比重錘を使用する方法であるが工業上にはボーム(Baumé)及トワドル(Twaddell)比重計を使用する。

(2) 硫酸 内容約 10cc の秤量錘中に試料の適量を取り直に蓋をなし之を秤量後適量の水を容れたる 500cc のメスフラスコ中に流し込み其儘秤量錘を再び秤量し其差を試料秤取量とする。之を正確に 500cc となし其 20cc を取りメチルオレンジを指示薬とし N/2 苛性ソーダ溶液を以て滴定し硫酸とする。亞硝酸及硝酸の存在に於ては色素を分解し滴定の終局點不明の事がある。斯る場合には指示薬を中和點附近にて加ふるか又はアルカリの過剰を加へ逆滴定にて定める。精密なる定量を行ふ場合には鹽化バリウムに依る重量法を可とする。

(3) 亞硫酸(H₂SO₃) 濃硫酸 25cc(稀硫酸ならば 50cc)を水にて約 100cc に稀釋し冷後之に少量の澱粉溶液を加へて指示薬とし N/100 沃素溶液を以て滴定する。N/100 沃素溶液 1cc は 0.0004104g の H₂SO₃ に相當する。

(4) 硝酸 定性法 微量の硝酸を検出するにはチフェニルアミンに依るを最も精密とする。

試薬はチフェニルアミンを純硫酸の 100 分(若し得られざる時は硫酸アンモニウムの少量を加へて沸騰せしめ硝酸根を除去したる硫酸を用ひる)に溶解し之を 1/10 量の水にて稀釋して用ひる。此試薬は調製後長く保存する時は感度を減するを以て直に使用する。濃硫酸中の硝酸を見るには試料約 2cc を

試験管に取り該試薬の1ccを注意して2液間の層を動揺せしめざる様徐々に加へる。稀硫酸の場合には順序を逆にし試薬中に稀硫酸を加ふ。微量の硝酸の存在する時は2液間の境界に美麗なる藍色を生ずる。セレンの存在に於てはヂフェニルアミンに對し同様の反應を呈するを以て其疑ある時はプルシン溶液の赤色反應を併せ試みるを要する。

鉛室の滴酸中の含硝量を簡易に辨別するには硫酸第一鐵溶液に依るのが便である。試料約10ccを試験管に取り硫酸第一鐵の濃溶液を注意して加へ約1ccの層を作らしめる。硝酸及亞硝酸の痕跡にても存する時は兩液の境界に帶黄色の輪を生ずる。多量に存する時は輪は暗色を呈し一層多量なる時は暗褐色より黒色に至る。

定量法 a) ガンニング氏變法 試料20~30gを取りチリ硝石中の窒素定量法に準じて總窒素を定量し之より後記の方法により亞硝酸を定量し夫れに相當する窒素量を差引いて硝酸の量を算出する(場合によりては直に總窒素量より硝酸の量を算出し全硝酸として表はす事がある)。

b) プルシン溶液に依る比色法 硝酸は硫酸の存在に於てプルシンと作用する時は着色現象を起す。最初に現はるゝ眞紅の着色に依らずして後に現はるゝ黄色に依りて定める。

プルシン溶液はプルシン0.2gを純濃硫酸100ccに溶解する。標準含硝硫酸溶液は純硝酸カリウム0.0722gを蒸溜水100cc中に溶解し其10ccを純濃硫酸を以て100ccにする。該溶液1ccは0.00001gの窒素を硝酸として含有する。

試料は其儘比色に供し得るのであるが比重1.7以上なるを要し、之以下なる時は純濃硫酸を加へて比重を1.7以上ならしめる。比色には目盛せる50cc容量の比色筒を用ひる。ヘーネル(Hehner)氏比色筒を用ひるのが便である。標準含硝硫酸溶液1cc及プルシン溶液1ccを比色筒に取り純濃硫酸を加へて50ccとなし之をフラスコに移し70~80°Cに熱し着色が黄色に變するに及び冷却して比色筒に戻す。次に試料に就きて同様の操作を行ひて比色を爲し試料の一定量に對し要したる標準含硝硫酸溶液の量より硝酸分を算出する。セレンの存在は此方法に影響はない。鐵分の多量はプルシンの感度を害し着色の變化を不定ならしめる。

(5) 亞硝酸 a) 過マンガン酸カリウム溶液に依る方法 N/100 過マンガン

酸カリウム溶液5~10ccをビーカーに取り約40°Cの温度を保たしめ、之を攪拌しつつピレットより試料を滴加し赤色の消失するに至らしめる。N/100 過マンガン酸カリウム溶液1ccは0.000235gのHNO₂又は0.00019gのN₂O₃に相當する。

b) 比色法 比色はグリース(Griese)氏試薬を以て行ふ。

グリース(Griese)氏試薬はスルフェニル酸0.5gを150ccの稀醋酸(30%)に溶解する。別に0.1gのアルファナフチルアミンに蒸溜水20ccを加へ煮沸し其上澄液を取り稀醋酸(30%)150ccを加へる。上記2液を混じて有色壺に入れ暗所に貯へる。若し淡紅色を帶ぶる時は少量の亞鉛粉を添加して無色にする。標準亞硝酸溶液は純亞硝酸ナトリウム0.049gを水に溶し100ccとなし其10ccを取り濃硫酸を加へて100ccにする。この溶液1ccは0.00001gの窒素を含有する。

試料5ccを1個の比色筒に取り醋酸ナトリウム5gを加へ蒸溜水を以て30ccに稀釋する。他の1筒の比色筒には水25ccを取り之に醋酸ナトリウム5gを溶解する。兩比色筒にグリース氏試薬2~3ccを加へ70~80°Cに温め第2の比色筒にメスピベットを以て第1比色筒の中の溶液と略同じ色合を呈する迄標準溶液を加へ尙兩比色筒の溶液を適當に稀釋して正確に兩者の色の濃度を同一ならしめ試料中の亞硝酸分を測定する。

(6) 鹽酸 試料100ccを小フラスコに容れて蒸溜し溜出する蒸氣を水中に吸収せしめ之をアルカリにて中和しクロム酸カリウム溶液を指示薬としてN/50 硝酸銀溶液を以て滴定する。

(7) 鐵及アルミニウム 試料60~100ccを秤量罐中に取り蒸發皿に移して直火にて蒸發乾潤し之を鹽酸に溶解しビーカー中に洗ひ込み硫化水素を通じて鉛等第二類金屬を沈澱せしめ濾過し濾液に硝酸の適量を添加し暫時温めたる後アンモニアを以てアルカリ性となし煮沸して濾過し沈澱を熱稀鹽酸に溶解し再度アンモニアを以て沈澱せしめ煮沸して濾別し乾燥灼熱して酸化鐵及アルミナの含量を求めらる。

鐵分を定量するには上記の操作に於て再度アンモニアを以て沈澱せしめたるものを濾過洗滌し稀硫酸に溶し亞鉛アマルガムにて硫酸第一鐵に還元しN/100 過マンガン酸カリウム溶液にて滴定する。N/100 過マンガン酸カリウム溶液1ccは0.0005584gの鐵に相當する。

(8) **鉛** 試料 25cc (稀硫酸ならば 50cc) を略同量の水を以て稀釋し 2 倍量のアルコールを加へて 1 夜放置し若し白色沈澱を生ずる時は之を濾別しアルコールを以て酸分を洗ひ去り乾燥せしめて後灼熱し硫酸鉛として秤量する (硫化鐵中の鉛定量法参照)。

(9) **砒素** 試料 100cc を 300cc の水にて稀釋し 50~60°C に於て硫化水素を通じて硫化砒素を沈澱せしめ以下硫化鐵に於けると同様にして定量する。

(10) **セレン** 硫化鐵に準ずる。

(11) **蒸發殘渣** 試料 30~50cc を取り白金皿又は石英皿にて直火を以て徐々に蒸發乾涸して後秤量し恒量を得るに及び殘渣量とする。

(12) **分析例** 強硫酸の分析例を示せば次の如くである。但し鉛室法によるものである。

	比重	H ₂ SO ₄ %	HNO ₃ %	H ₂ SO ₃ %	As %	Fe %	Pb %	蒸發殘渣 %
66°Bé	1.841	95.72	0.0018	0.0001	0.0010	0.0072	0.0051	0.0267
65°Bé	1.822	90.21	0.0016	0.0002	0.0016	0.0081	0.0052	0.0221

6. 發煙硫酸

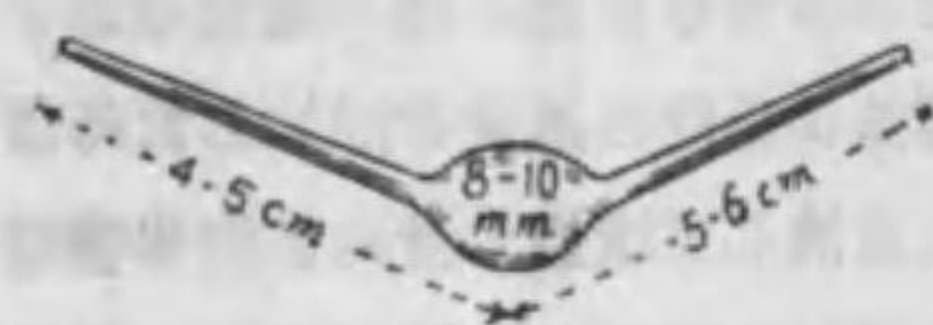
發煙硫酸の濃度及純度測定法は普通硫酸の場合に準ずる。

(1) **比重** 發煙硫酸は純度比較的高きを普通とするが故に比重に依りて其濃度を測定するも其誤差僅少である。比重は 35°C に於ける重量を 4°C に於ける水の重量に比較したるものとし通常比重計を使用して測定する。

(2) **全無水硫酸** 試料は圖に示す如き薄壁のガラス球 (兩端を毛管となしたるもの) を用ひ此中にアスピレーターに依て採取し直ちに兩端を閉ちて秤量する。次に約 200cc の蒸溜水を容れたる 500cc のビーカー中に該ガラス球を入れて破壊し暫く静置せる後メチルオレンジを指示薬として N/2 苛性ソーダ溶液を以て滴定し見掛上の全無水硫酸とする。

(3) **無水亞硫酸** 上記の中和溶液に重碳酸ナトリウムを加へ常法に従て N/10 沃素溶液を以て滴定する。

(4) **蒸發殘渣** 無水亞硫酸以外の夾雜物にて遊離無水硫酸%に著しく影響



を及ぼすものは固形不純物である。不純分測定の方便として蒸發殘渣を測定する。試料の一定量 (普通 25cc) を石英製蒸發皿に取り蒸發乾涸し恒量に至らしめる。

(5) **遊離無水硫酸** 以上定量の結果に基き次の如くして遊離無水硫酸を算出する。

a 苛性ソーダにて滴定せる總酸分を SO₃ として算出したる見掛上の全無水硫酸%

b 沃素滴定に依り算出せる SO₂ %

s = 1.25 b b を SO₃ に換算せる量。

d 蒸發殘渣%

e = a - s / 2 全無水硫酸の實際含有%

f = 100 - (e + b + d) SO₃ と化合して H₂SO₄ となれる H₂O の%

g = 4.4444 f H₂O と化合して H₂SO₄ となれる SO₃ の%

遊離無水硫酸 % = e - g

注意 遊離無水硫酸 60~70% 以上のものは 100% 硫酸を一定量加へ遊離無水硫酸 20% 位に稀釋して上記の如く分析する。

(6) **分析例**

	比重	全 H ₂ SO ₄ %	遊離 SO ₃ %	SO ₂ %	蒸發殘渣 %
25% 發煙硫酸	1.918	105.80	26.18	0.0065	0.015

7. 硫酸製造に於けるガス分析

(1) **爐ガス** (i) **亞硫酸ガス** ライヒ (Reich) 氏法 圖の A は約 200cc の容量を有する廣口磁瓶にして N/10 沃素溶液 10cc 蒸溜水 50cc 及少量の澱粉溶液と重碳酸ナトリウムを容れる。B は約 1l の容量を有し水を滿す。煙道に設けられたる鐵のパイプに C 栓を絡ぎピンチコック D を有するゴム管に依るサイフンの作用に依り澱粉溶液の青色消失する迄ガスを吸引する。青色消失する時はを D 閉ち流出したる水量をメスシリンダー C に依つて讀む。此水量は沃素溶液



を通過して吸引される際に吸収されなかつたガスの容積に等しい。而して 10cc N/10 沃素溶液は 0.032g の亜硫酸ガス即 10.95cc 亜硫酸ガス (0°C, 760mm) に相當するを以てメスシリンダー中に流出せる水量を x cc とすれば吸引したるガス中の亜硫酸ガスの容積%は $[10.95/(10.95+x)] \times 100\%$ である。

(ii) 總酸量 ($\text{SO}_2 + \text{SO}_3$) 無水亜硫酸及無水硫酸の總量を見るには前述のラ



イヒ氏装置を使用するがライヒ氏吸収器に代ふるに圖の如き吸収器を用ひる。吸収器は約 400cc の容量を有し水 230cc, N/10 苛性ソーダ溶液 10cc 及 3 滴のフェノールフタレンを容れる。爐ガスは a より入り溶液中に泡起する。 a 管の尖端は閉ち液中にある部分に多数の小孔を穿ち置く。フェノールフタレンの色の消失する迄ガスを通じ總酸量を知る。(i) に準じ全部亜硫酸ガスとして計算する。

(2) 鉛室ガス (i) 亜硫酸ガス 吸収器に N/10 沃素溶液 10cc, 水 100cc, 少量の澱粉溶液及醋酸ナトリウムの飽和冷溶液 10cc を容れ、ライヒ氏法と同操作に依りて測定する。この際注意すべきは硫酸が吸収装置に入るを防ぐ事である。鉛室ガスを硝子毛を通過せしめる事に依りてこの目的を達し得る。

(ii) 亜硝酸ガス 上記亜硫酸ガスの測定に於て青色消失せる液にフェノールフタレン 1 滴を加へ N/10 苛性ソーダ溶液を以て滴定する。中和に要したる苛性ソーダ溶液の量より沃化水素酸に對する 10cc 及硫酸に對する 10cc, 即 20cc を差引いたものが硝酸及亜硝酸に消費せられたるものである。

(3) 鉛室排出ガス (i) 酸素 2 個の吸収管を有するオルザート (Orsat) 氏の装置を用ひ第 1 の管には苛性カリ溶液を満し先づ酸を除去し第 2 の管は温したる燐を容れて酸素を吸収せしめ容積の減少に依りて酸素の量を知る。測定温度は 16°C 以上なるを要し 18°C を最適とする。酸素吸収剤として燐の外にピロガロールのアルカリ性溶液或はハイドロサルファイトのアルカリ性溶液も使用せられる。前者は 120g の苛性カリを 80cc の水に溶解し之に 5g のピロガロールを 15cc の水に溶解したるものを加へて作る。後者は亞鉛を含有せざるハイドロサルファイト 10g を水 50cc に溶解し之に 10% 苛性ソーダ溶液 50cc を混合して作る。

(ii) 酸類 硫黄及窒素より生成せる種々の酸類は酸化の度の如何に拘はらず各總量を測定する。ゲールサック塔より放出するガスを吸引装置に依りて 24

時間に少くも $\frac{1}{2} \text{m}^3$ を同一の割合にて連続的に捕集し且容積を記録しその總量を 0°C, 760mm に換算したるものを V とする。吸収装置は 4 個の罎より成り第 1~第 3 のものは N/1 苛性ソーダ溶液各 100cc (窒素含有酸を含有せざるもの), 第 4 のものは蒸溜水 100cc を容れ各吸収液は少くとも 75mm の深さを有せしめる。尙ガス導入管の先端は口径 $\frac{1}{2} \text{mm}$ を超えざらしめる。

ガスを通過せしめたる後 4 個の吸収罎の内容を合併し罎は少量の水にて洗滌し洗滌液を内容物に加へ全部を 3 等分してその 1 は豫備とする。第 1 試料を以て全酸を測定する爲に N/1 硫酸溶液にて滴定し中和に要せる硫酸溶液の cc 数を x とする。第 2 試料を純硫酸にて強酸性となしたる過マンガン酸カリウムの温溶液の稍過剰に徐々に加ふ。然る後亜硫酸數滴を滴加し過剰の過マンガン酸カリウムを中和し微赤色を止めるに至らしめる。斯くて總ての窒素酸類は硝酸となり且過剰の亜硫酸は全く存せずこの硝酸を硫酸第一鐵の反應に依りて測定する。1l 中に 100g の結晶硫酸第一鐵及純硫酸 100cc を含む溶液 25cc をフラスコに容れ更に純濃硫酸 20~25cc を加へて放冷後之に上記の過マンガン酸カリウムにて處理せる溶液を加へ炭酸ガスを通じて空氣を除去した後フラスコの内容物が透明淡黄色になる迄熱する。存する硝酸の量及加へた硫酸の量に依り 15~60 分を要する。次に硝酸に依りて酸化せられざりし第一鐵を N/2 過マンガン酸カリウム溶液にて滴定し所要量を y cc とする。硫酸第一鐵溶液の強さは速に變化するを以て使用前その 25cc を取り N/2 過マンガン酸カリウム溶液を以て滴定し要したる量を z cc とする。

全酸度 N/1 苛性ソーダ溶液 1cc は 0.04g の SO_3 に相當するを以て

$$\text{SO}_3 \text{ g/m}^3 = 3 \times 0.04(100-x)/V = 0.12(100-x)/V$$

全硫黄量 N/2 過マンガン酸カリウム溶液 1cc は N/1 硝酸溶液 1/6cc に相當し N/1 硫酸溶液 1cc 中には 0.016g の硫黄を含有するを以て

$$\text{S g/m}^3 = 3 \times 0.016[100-x - \frac{(z-y)}{6}]/V = 0.008(600-6x-z+y)/V$$

全窒素量 N/1 硝酸溶液 1cc 中には 0.014g の窒素を含有するを以て

$$\text{N g/m}^3 = 3 \times 0.014 \times \frac{(z-y)}{6}/V = 0.007(z-y)/V$$

(iii) 一酸化窒素 一酸化窒素は吸収器を通過せる後にも廢棄ガス中に存する。之を測定する場合には圖に示す如き吸収管を前述せる吸収装置の最後

の吸収塔と吸引装置との間に挿入する。この吸接管は N/2 過マンガン酸カリウム溶液 30cc 及比重 1.25 の硫酸 1cc を容る。ガスを 24 時間通過せしめた後吸接管より液を洗ひ去り之に 2cc の該過マンガン酸カリウム溶液に相當する 50cc の硫酸第一鐵溶液を



加へ褪色せる溶液を N/2 過マンガン酸カリウム溶液を以て赤色を生ずるを終點とし逆滴定し所要量を u cc とする。N/2 過マンガン酸カリウム溶液 1cc は 0.007/3g の窒素 (NO 中) に相當する。故に $N g/m^3 = 0.007(30+u-2z)/3V$ 。

(4) 接觸硫酸製造に於けるガス分析 接觸劑に依りて酸化されたるガス。ガスを一定量の N/10 沃素溶液を通過せしめる。沃素溶液の次には誘出せらるゝ沃素を捕捉する爲にチオ硫酸ナトリウム溶液を容れたる吸収器を連結する。殘存せる沃素をチオ硫酸ナトリウム溶液を以て逆滴定を行ひ次にフェノールフタレンを指示薬として N/10 苛性ソーダ溶液を以て總酸量を定め鉛室ガスの項に述べたる如く計算する。 a を消費せられたる N/10 沃素溶液の cc 數、 b を N/10 苛性ソーダ溶液の cc 數とすれば未酸化の SO_2 量は 0.003207g; 生成 SO_3 量は 0.004($b-2a$)g となる。

SO_2 の SO_3 への變化率は $[(b-2a)/(b-a)] \times 100\%$ を以て表はされる。

II. 硝 酸

硝酸の製造法は主としてアンモニアの酸化法によるも尙一部はチリ硝石と硫酸との複分解による。

純粹の硝酸は常温に於て無色透明の液體にして特有の臭氣を有する。比重 1.53, 融點 $-41.3^\circ C$, 沸點 $86^\circ C$ 。通常は日光に觸れ幾分の酸素を放出し N_2O_4 を溶解して黄色を呈する。稀釋に依つてその比重を異にし 68% HNO_3 のものは定沸點溶液を形成する。硝酸は極めて酸化力強大にして多くの低級酸化物を高級酸化物となし又非金属元素を酸化物となす。金屬に對しては Au, Rh, Ir 及 Pt を除き總て



合成硝酸製造工程圖

之に作用し S, W, Mo 及 As を除き夫等の硝酸鹽を生成する。Fe 及 Cr は濃硝酸に對しては表面が吸着せる酸素の層を以て覆はれる爲侵されない。合金としては珪素含有量高き珪素鐵は硝酸に對する耐蝕性最も大である。又 Al は冷強硝酸に強く之等兩者は硝酸製造装置材料として使用される。尙クロム鋼, クロムニッケル鋼等も硝酸に強く近年冷却塔, 吸收塔の装置材料として推奨される。

硝酸の最も大なる用途は爆發物の製造, 次いで染料, セルロイドの製造でその他硫酸, 金屬硝酸鹽, 王水, 燐酸, 砒酸, 合成藥品, 樟腦, ゴム, 人造絹絲等の製造に使用される。又一般硝化及浸漬劑, 實驗室試薬, 冶金用溶劑, 電鍍, 染色等に使用される。

市販品は $38^\circ B_e$, $40^\circ B_e$, $42^\circ B_e$, $48^\circ B_e$ 及 98% 等の種類がある, 之等の HNO_3 含有量は夫々 56.5%, 61.4%, 67.2%, 92.5~93% 及 98% である。何れも不純物含有量は僅少である。特に濃度の高いものは微黄色を呈する。

硝酸の運搬には一般に土瓶が使用され濃度に依り 1 瓶 33~34kg を入る。近時稀薄なるものには V2A 鋼又は珪素鐵器, 濃厚なるものにはアルミニウムの容器が使用される。

1. 硝 酸

(1) 比重 比重錘, ボーメ比重計, トワドル比重計等に依りて測定する事硫酸に準ずる。

(2) 硝酸 肥料分析法中硝酸態窒素の定量に準じて窒素を定量し硝酸として算出する。又別法として試料 10cc を取り 500cc に稀釋しその 10cc を取りコンゴレッドを指示薬とし N/2 苛性ソーダ溶液にて滴定する。N/2 苛性ソーダ溶液 1cc は 0.03151g の硝酸に相當する。

(3) 下級硝酸 試料をビュレットに取り約 $40^\circ C$ に加温せる N/10 過マンガン酸カリウム溶液の一定量(硫酸を以て酸性となす)中に滴下し赤色を消失するに至らしめる。試料は滴定する前にビュレット中に暫く置き室温に一致せしめる。消費せる試料の cc 數に室温に相當する比重を乗じその重量を知り含まれる N_2O_4 の量を算出する。N/10 過マンガン酸カリウム溶液 1cc は N_2O_4 0.004601g に相當する。

(4) 酸硫 試料約 200cc を取り鹽化ナトリウム少量を加へ蒸發乾潤し之を

稀硫酸に溶し鹽化バリウムを加へ全硫酸を定量する。次に同量の試料を鹽化ナトリウムを加へる事なく蒸發乾涸し輕微に灼熱したる後稀硫酸に溶解しこの中の硫酸を同様にして定量し之を結合硫酸として全硫酸より減じその差を遊離硫酸とする。通常は全硫酸を以て示す。

(5) 鹽素 試料 10cc を純炭酸ナトリウムを以て中和し中性クロム酸カリウム溶液を指示薬として N/10 硝酸銀溶液にて滴定する。

(6) 鐵 試料 200~250cc を取りて蒸發し殘渣を稀硫酸に溶解し常法に従て重量法に依り定量するか又は殘渣を稀硫酸に溶解し亞鉛アマルガムを加へて振盪し第一鐵鹽に還元し N/10 過マンガン酸カリウム溶液を以て滴定する。

(7) 蒸發殘渣 試料 50cc を蒸發乾涸し輕微に灼熱して秤量する。殘渣は主として硫酸ナトリウム及少量の硫酸鐵である。

2. アンモニア酸化に於けるガスの分析

(1) 原ガス 圖 1 に示す如き装置を用ひ、水を充たせる器中に空氣約 500cc を水と置換せしめて採取しアンモニアはその中間に於て N/10 硫酸溶液約 50cc を 100cc の蒸溜水にて稀釋したる溶液に吸収せしめメチルオレンジを指示薬として N/10 苛性ソーダ溶液を以て滴定しアンモニアと反應したる N/10 硫酸溶液の量を求める。



圖 1

今その量を a cc とする時は吸収せられたるアンモニアガス(アンモニア態窒素)の標準狀況に於ける體積 N_a は窒素として

$$N_a = 1.12a \text{ cc}$$

水と置換したる空氣の體積を V_a , その温度を $t^\circ\text{C}$, 大氣壓を P_{mm} , $t^\circ\text{C}$ に於ける水の最大蒸氣壓を P_w とする時はその乾燥標準狀況に於ける體積 V_1 は

$$V_1 = V_a \times \frac{P - P_w}{760} \times \frac{273}{273 + t} \text{ cc}$$

空氣の窒素含有量は 79% ならば原ガス中の遊離窒素量 N_b は

$$N_b = 79V_1 \text{ cc}$$

(2) 酸化ガス 圖 2 に示す如く内容約 1l の分液漏斗に水を充たし空氣泡の無き様注意し漏斗下部の栓を開きて約 500cc の水を流出せしめ、酸化ガスを漏斗中に採取する。この際流出水が酸性とならざる様注意する。次に空氣の入らない様注意して過酸化水素水 25cc を注入したる後充分振盪し漏斗下部の栓を開きて漏斗内の壓と大氣壓とを平衡せしめる。この際吸収液がシリンダーに逆流しない様注意を要する。



圖 2

今シリンダーに流出せる水の量を $V_{d\text{cc}}$ とすれば漏斗内に殘留するガスの量は $(V_d - 25)$ cc である。 V_1 の場合と同様に之を乾燥標準狀況に換算したるものを V_2 cc とする。

次に漏斗内のガスの一定量をヘンベルのピュレットに取りオルザートを使用して酸素量を定量する。之より乾燥標準狀況に於ける漏斗内ガス中の酸素量を算出せるものを V_0 cc とすれば漏斗内ガス中の遊離窒素量 N_d は

$$N_d = V_2 \text{ cc} - V_0 \text{ cc}$$

次に漏斗内の溶液を 1l のメスフラスコに注入し蒸溜水を以て 1l とす。この内より 250cc を取り N/10 苛性ソーダ溶液を以て滴定し、遊離硝酸量を求める。今その滴定数を f cc とする。但し過酸化水素水 25cc 中に含有されたる酸に相當する N/10 苛性ソーダ溶液の消費量を差引きたるものとする。然る時は酸化ガス中の遊離硝酸態窒素の量 N_f は

$$N_f = 1.12f \text{ cc}$$

別に漏斗内の液を 1l に稀釋せる溶液の一定量を取り肥料窒素定量法により硝酸アンモニア中のアンモニアを蒸溜して定量する。茲に要したる N/10 硫酸溶液の量を c cc とすればアンモニア態窒素の量 N_c は

$$N_c = 1.12c \text{ cc} \text{ (硝酸アンモニアとしての窒素は } 2N_c)$$

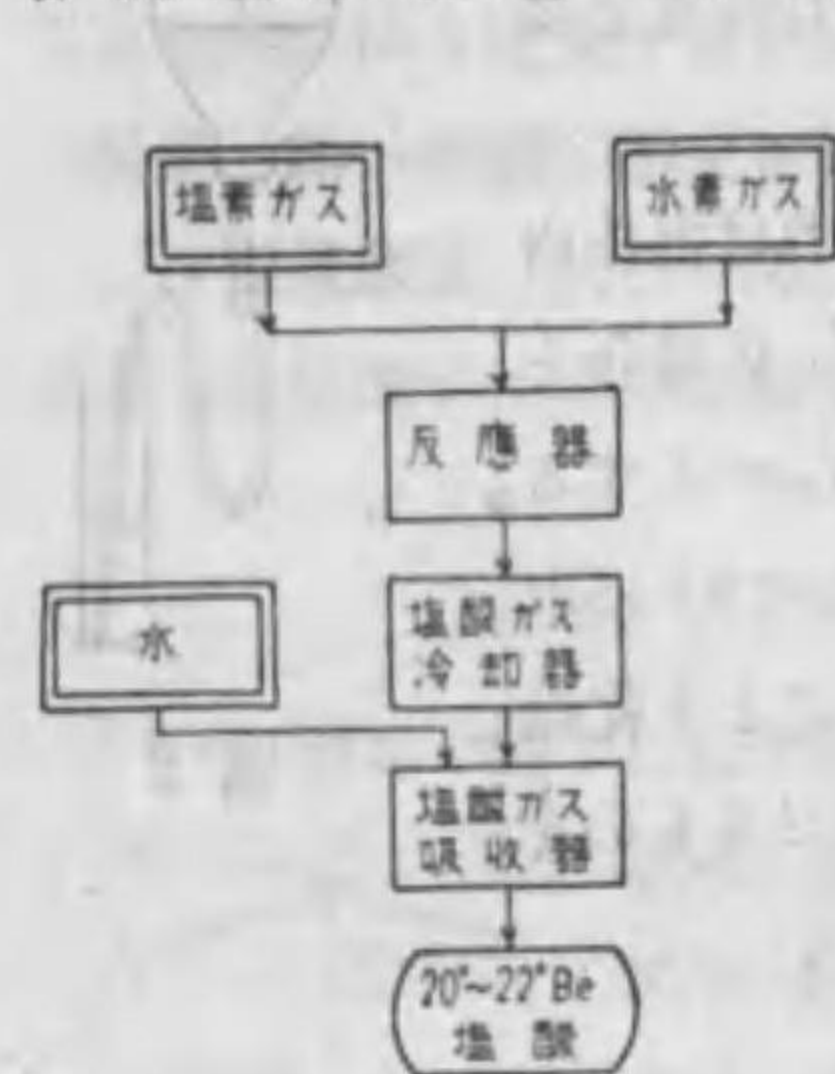
(3) 酸化率の計算 上記測定値よりアンモニア酸化率を計算すれば次の如くである。

$$\text{酸化率}\% = \frac{N_f + N_c}{N_d + N_f + 2N_c} \times \frac{N_a + N_b}{N_a} \times 100\%$$

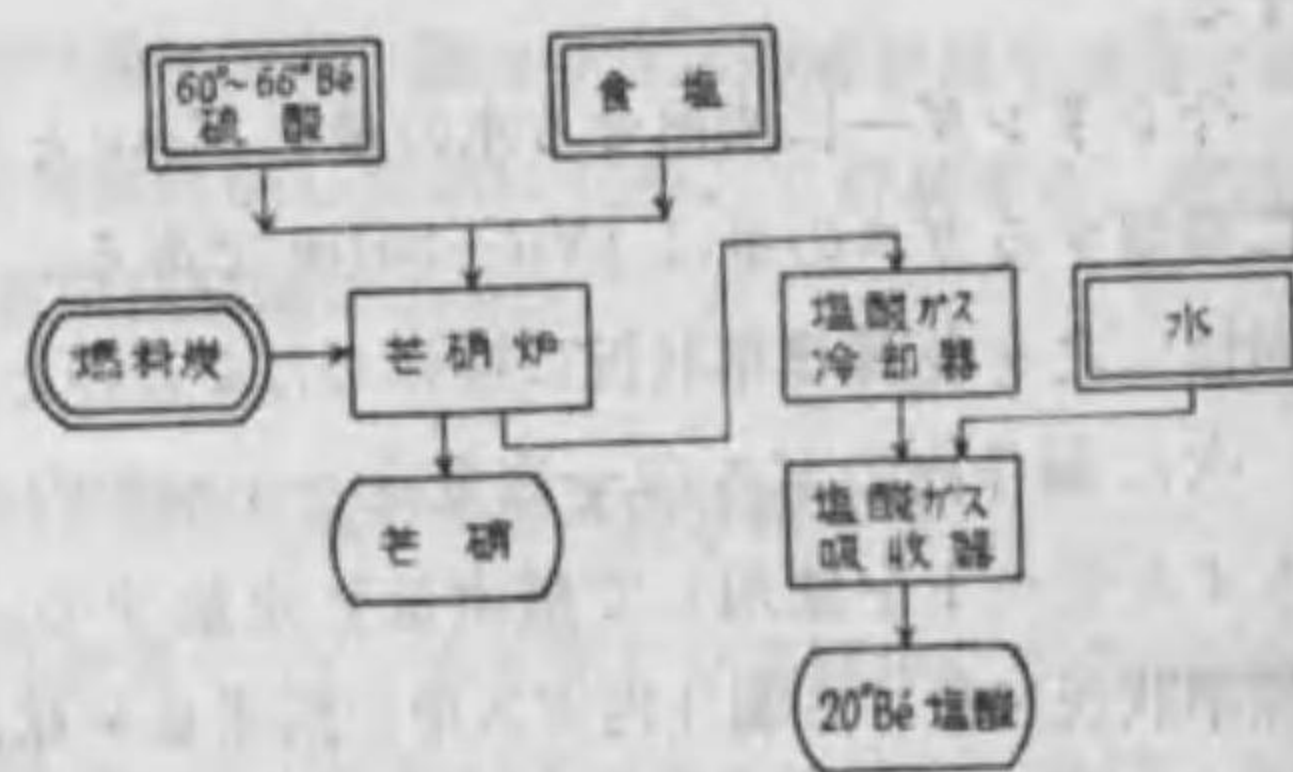
III. 鹽酸及び芒硝

鹽酸の製造には鹽素と水素との直接化合による合成法及食鹽と硫酸との複分解による舊法の2種がある。後者の場合は芒硝を副生する。尙芒硝は天然品より回収する事、他の副産物として生成せられる事もある。

合成鹽酸製造工程圖



鹽酸芒硝製造工程圖



鹽酸は無水の状態にては無色、特異の刺戟臭を有するガスにして比重1.229。低温及加壓下に於て液體となり融點は -114°C 、沸點は -85°C である。水に極めてよく溶解し、その水溶液は濃度に依つて比重を異にし比重1.101, HCl 20.42% のものは定沸點溶液を形成する。純粹なる鹽酸溶液は無色透明である。鹽酸は貴金屬以外多くの金屬に作用し之等の鹽化物を造る。如何なる合金も之に耐えるものは未だ無く従つて鹽酸の裝置材料としては主として耐酸陶器又は石器が使用せられ又温度 60°C 以下の場合には軟質又は硬質ゴムの内張りを施したる裝置が使用される。

本邦に於ける鹽酸の用途の最大なるものは味の素その他調味料の製造にして次いで種々の鹽化物、酸類、二酸化炭素、鹽素、鹽化アンモニア等の一般無機藥品及有機藥品、染料並に中間物、合成香料の製造原料として使用される。又油脂牛脂の處理、砂及粘土の精製、電鍍、ゴムの再生、廢骨炭の精製、皮の脱毛等に使用され尙浸漬及マルセル化劑、染色及捺染の助劑、實驗室試薬及醫藥としても使用される。

合成鹽酸は HCl 含有量 30~36% の範圍に於て各種濃度のものが販賣されて居る。純度は甚だ高いが土壇に入れる時は微黄色を呈する。舊法による普通品は 20°Be を基準とし HCl 30%, H_2SO_4 1% 前後, As 0.001% 以下を含有し黄色を帯びて居る。

鹽酸の運搬は少量にはガラス瓶(籠入りカーボーイ 22.5kg 入)及土瓶(27kg 入)を使用し大量の場合は鋼板タンクに軟質若しくは硬質ゴムの内張りを施して使用する。

純粹なる芒硝は白色結晶質粉末にして比重は 2.67, 融點は 884°C である。10 分子の結晶水を有するものは特にグラウバー鹽 (Glauber salt) と稱せられ比重 1.46。 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \sim \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の轉移點は 32.38°C である。水によく溶解し特殊の溶解度曲線を示しその最高溶解度は 34°C に於て 35.5% である。 233°C 以上に加熱する時はその結晶形は斜方晶系より單斜晶系に轉ずる。又濃溶液を冷却する時は $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を生ずる。

芒硝は木材パルプ、ガラス、水ガラス、ソーダ鹽類、硫酸バリウム、群青、紺青、レーキ顔料、印刷インク、洗濯ソーダ、石鹼、窯業釉薬等の製造原料として使用せられ又染料の稀釋劑、染色劑、織物の染色及捺染の助劑、綿染色の媒染劑、實驗室試薬及醫藥等として使用される。

市販の芒硝は白色多孔質粒狀若しくは粉末狀にして中性又は酸性である。鹽酸製造に於て副生する芒硝は、 Na_2SO_4 含有量 95~96%, 又人絹等の副生芒硝は 98% 以上あり後の方不純物含有量が遙かに少ない。

芒硝は普通 90kg 入麻袋又は 60kg 入以にて販賣される。

1. 鹽 酸

試料が時として不純物の爲濁濁を呈する事がある。斯る場合にはガラス毛を以て濾過したるものを分析に供する。

(1) 比重 比重錘、ボーム比重計、又はトワドル比重計にて測定する。

(2) 鹽酸 約 400cc の水を容れたる 500cc のメスフラスコに試料 10cc を取り水を加へて 500cc となし 10cc 宛 2 個のコニカルフラスコに取り其一はメチルオレンジを指示薬として N/1 苛性ソーダ溶液を以て滴定し其酸度を定める。次に他方には此消費量と同量の苛性ソーダ溶液を添加したる後中性クロム酸カリウム溶液を指示薬とし N/10 硝酸銀溶液を以て滴定する。

N/10 硝酸銀溶液 1cc は 0.003647g の HCl に相當する。又上記の如くして定量したる全酸量より別に定量せる硫酸量を減じて其差を以て鹽酸となす方法もあるが一般の場合は硝酸銀法に依る。

(3) 硫酸 試料 10cc を取り約 200cc に稀釋し通常の如く鹽化バリウムを用ひ硫酸バリウムとして定量し SO_3 を算出する。硫酸の含有量特に少ない場合は豫め硫酸を含まない炭酸ナトリウムを以て大部分の酸を中和したる後定量する。

(4) 亞硫酸 沃素又は過酸化水素に依りて硫酸に酸化し硫酸の含量を定量して(3)に於て定量せる硫酸を之より控除して算出する。

(5) 鐵 試料 50cc を取り約 100cc の水を加へアンモニアを以てアルカリ性となし煮沸して鐵を沈澱せしめ重量法に依て定量する。

(6) 砒素 (i) 定性法 1cc の試料を 2cc の水にて稀釋し少量の醋酸アンモニウムを加へ此溶液の 1 滴を研磨水洗し乾燥せる眞鍮の薄片上にて蒸發する。此際加熱はアンモニウム鹽の揮發せざる様加減する。砒素の存在は眞鍮片に汚點を生ずるに依りて知られ砒素の量に依りて灰一赤一黒に着色する。

(ii) 定量法 (a) 硫化水素法 試料 50cc を取り適當に稀釋して硫化水素を充分に通じ生ずる硫化砒素の沈澱を濾過し之に硝酸及鹽素酸カリウムを加へ湯浴上にて蒸發乾涸して酸化する。以下硫化鐵の場合に準ずる。

(b) 比色法 標準砒素紙及昇汞紙を調製し置くを要する。昇汞紙は純アルコール 100cc に 0.35g の昇汞を溶解せしめ、之に濾紙を浸したる後直ちに他の乾燥濾紙間に狭み一様に壓搾しアルコールを切り常溫にて乾燥せしめる。この際縁は稍多量の昇汞を含有し易きを以てその縁を切捨てたる後細長き一様の大いさに切り濕氣を防ぎ密栓して貯へる。

標準砒素紙は次の如くして調製する。純無水亞砒酸 0.1g を 10% 苛性ソーダ溶液 5cc に溶解し稀硫酸にて中和したる後稀硫酸 (1%) にて 1l に稀釋しその 10cc を取りて更に稀硫酸を加へ 1l とす。該液 1cc は 0.001mg の As_2O_3 を含有する。この標準液の一定量を取り後述する測定法によつて幾種かの標準砒素紙を調製し置く。例へば次の如くである。0.001; 0.002; 0.004; 0.006; 0.01; 0.015; 0.08 mg As_2O_3 。

標準砒素紙は熔融せるパラフィンに浸したる後五酸化磷を有するガラス管中に密栓して貯ふ。濕氣を受け或は光線に依りて褪色する。以上の外、次の

如き試薬を準備し置くを要する。

鐵明礬溶液 (鐵明礬 84g に混酸〔稀硫酸 (1:4) 100cc に食鹽 10g を溶解せるもの〕10cc を加へ全容を 1l とす)。

醋酸鉛溶液 (1% 溶液にして澄明となる迄醋酸を滴加する)。

醋酸鉛紙 (稀醋酸鉛溶液に濾紙を浸し乾燥したるもの)。

亞鉛粒 (砒素を含有せざる 4~8mm のものを純稀鹽酸にてその表面を清淨後水洗せしものを使用する)。

鹽化第一錫溶液 (鹽化第一錫 80g に濃鹽酸 5cc を加へ全容を 100cc とす)。

装置は圖の如きものを使用する。A は 4mm×10cm, 上端より狭部迄の長さ 6cm にして昇汞紙を挿入する。B はその狭部より上部は 1.25cm×5cm にして醋酸鉛溶液にて濕したるガラス毛を入れる。下部は 1.25cm×7cm にして乾燥醋酸鉛紙を挿入する。

試料は砒素の含量に應じて適宜稀釋し 1 回の測定に As_2O_3 0.001~0.02mg 程度を供用する。若し砒素含量小にして濃縮するを要する時は先づ硝酸を加へて加熱し酸化したる後硫酸を加へて蒸發し白煙を發生せしめて硝酸を驅逐せる後供用する。試料に稀硫酸 (1:1) 10cc, 鐵明礬溶液約 2cc 及鹽化第一錫溶液 0.5cc を加へ、全容を 50cc とし 5g の亞鉛を加へる。溫度は 30°C とする。

亞鉛を加へたる後直ちに A 及 B を具ふるゴム栓をなし約 1 時間放置して昇汞紙を取り出し熔融せるパラフィン中に浸したる後同様にして調製せる標準砒素紙に比較し砒素の量を定める。

【注意】(1) 酸の濃度, 亞鉛の量, 溫度及液量等は影響を與ふるを以て常に標準砒素紙の場合と同一條件の下に行ふを要する。

(2) 長い砒素紙は正確度を減ずる。故に 0.015mg 以上の As_2O_3 の場合には試料の量を減ずるを可とする。

(3) 第一鐵イオンはアンチモンの發生を防ぐ。アンチモンは 0.0001g 以下なる時は妨害しない。

(4) SO_2 は還元せられて硫化水素を生じ妨害する。

(5) 溶解不完全なる場合は硫酸の代りに鹽酸を用ひる。

(6) 磷酸及其の鹽類存在する時は影響を與ふるを以て砒素を先づ蒸溜法に



依り分別したる後本法に依る。

(7) セレン 研磨せる銅片を試料中に浸して加温する時は砒素及セレンの存在に於ては灰色の汚点を生成する(ラインシ。(Reinsch)氏試験)この銅片を乾燥せる試験管中にて加熱する時はセレンの場合に於ては昇華生成物を得、之を硫酸に溶解する時は灰綠色を呈する。セレンが多量に存在する時は試料が赤色濁濁を帯びる事がある。

(8) 試料 5cc を水約 50cc にて稀釋し之に沃化亞鉛澱粉溶液を加へれば鹽素の存在する時は沃素を遊離して沃素澱粉の青色を呈する。

沃化亞鉛澱粉溶液は可溶性澱粉 4g 及鹽化亞鉛 20g を熱湯約 100cc に溶解し之に豫め亞鉛 1g 及水 10cc に沃素 2g を加へ濾過して得たる無色の液を混和し水を加へて 1l となし濾過して製する。

2. 芒 硝

(1) 水分 試料 10g を取り 130°C に 5 時間乾燥しその減量を以て水分とする。

(2) 遊離酸 試料 10g を取り冷水に溶解し 500cc となしその濾液 50cc を取りメチルオレンジを指示薬として N/10 苛性ソーダ溶液を以て滴定して全酸度を定め、之を SO₃ として算出する。N/10 苛性ソーダ溶液 1cc は 0.00403g の SO₃ に相當する。

(3) 全硫酸 (SO₃) (2) に於ける濾液 25cc を取り鐵及アルミニウムをアンモニアに依り除去したる後濾液を鹽酸々性となし鹽化バリウムに依て硫酸バリウムとして秤量し之より全硫酸の量を知る。

(4) 鹽化ナトリウム (2) に於ける濾液 50cc を取り全酸度に相當する量の苛性ソーダ溶液を加へ中和したる後中性クロム酸カリウム溶液を指示薬とし N/10 硝酸銀溶液を以て滴定し相當する鹽素を全部食鹽として算出する。N/10 硝酸銀溶液 1cc は 0.005846g の NaCl に相當する。

(5) 鐵 試料 10g を取り約 100cc の冷水に溶解しその濾液に硫酸及亞鉛アマルガムを加へて振盪し全部第一鐵鹽に還元し N/20 過マンガン酸カリウム溶液を以て滴定する。N/20 過マンガン酸カリウム溶液 1cc は 0.002792g の鐵に相當する。

(6) アルミニウム (5) と同様にして濾液を作り鹽酸及少量の過酸化水素

水を加へて煮沸しアンモニアにて鐵及アルミニウムを沈澱せしめて鐵及アルミニウムの含量を求め、鐵分を減じてアルミニウムの量とする。

(7) 石灰及マグネシア 前項に於て鐵及アルミニウムの沈澱を濾別せる濾液に蓚酸アンモニウム溶液を添加し蓚酸カルシウムを沈澱せしめ、之を灼熱して酸化カルシウムとして秤量し、濾液は 500cc となしてその 100cc を取り食鹽分析法に準じてマグネシアを定量する。

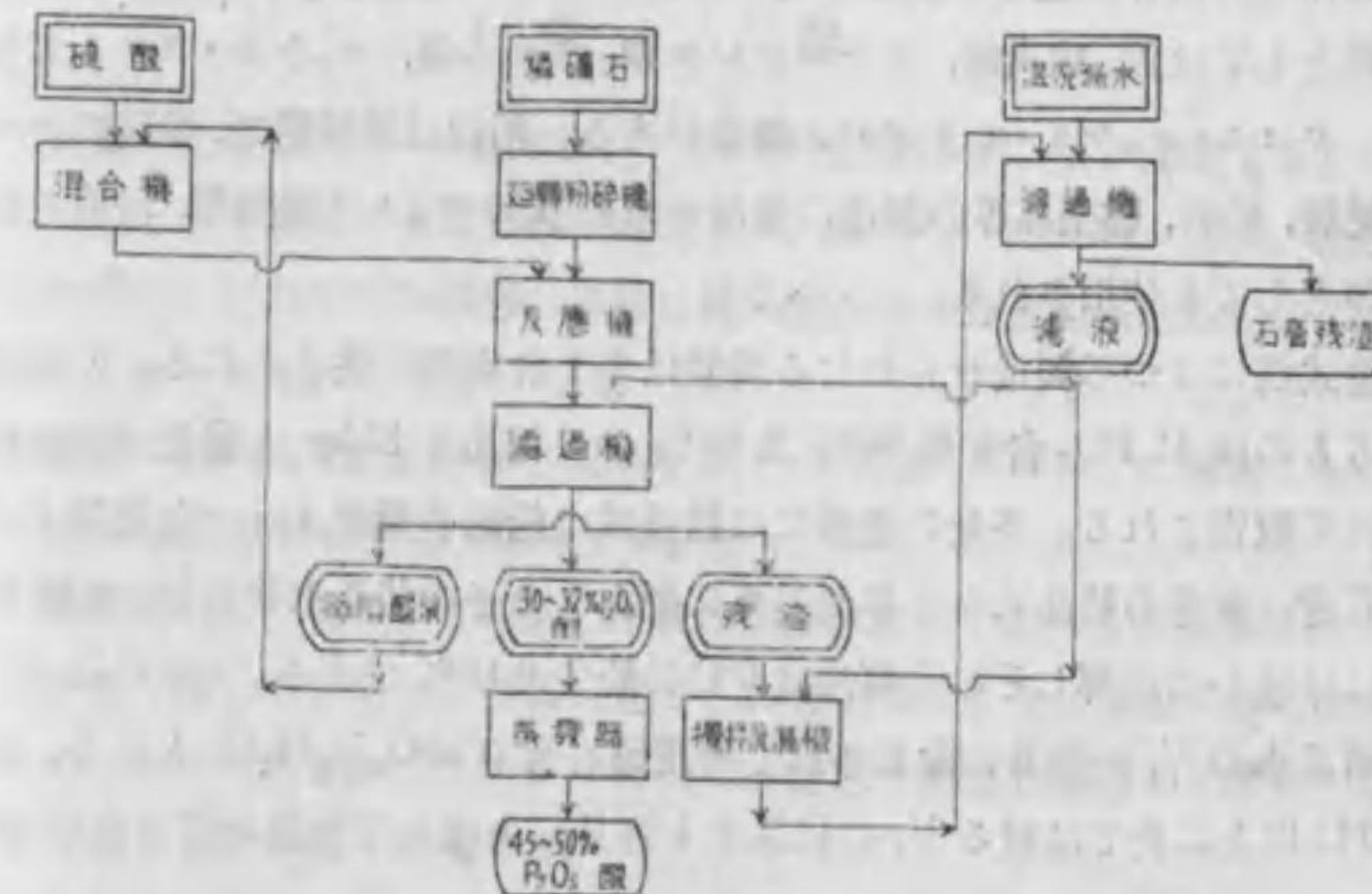
(8) 不溶解殘渣 食鹽の場合に準ずる。

(9) 分析例

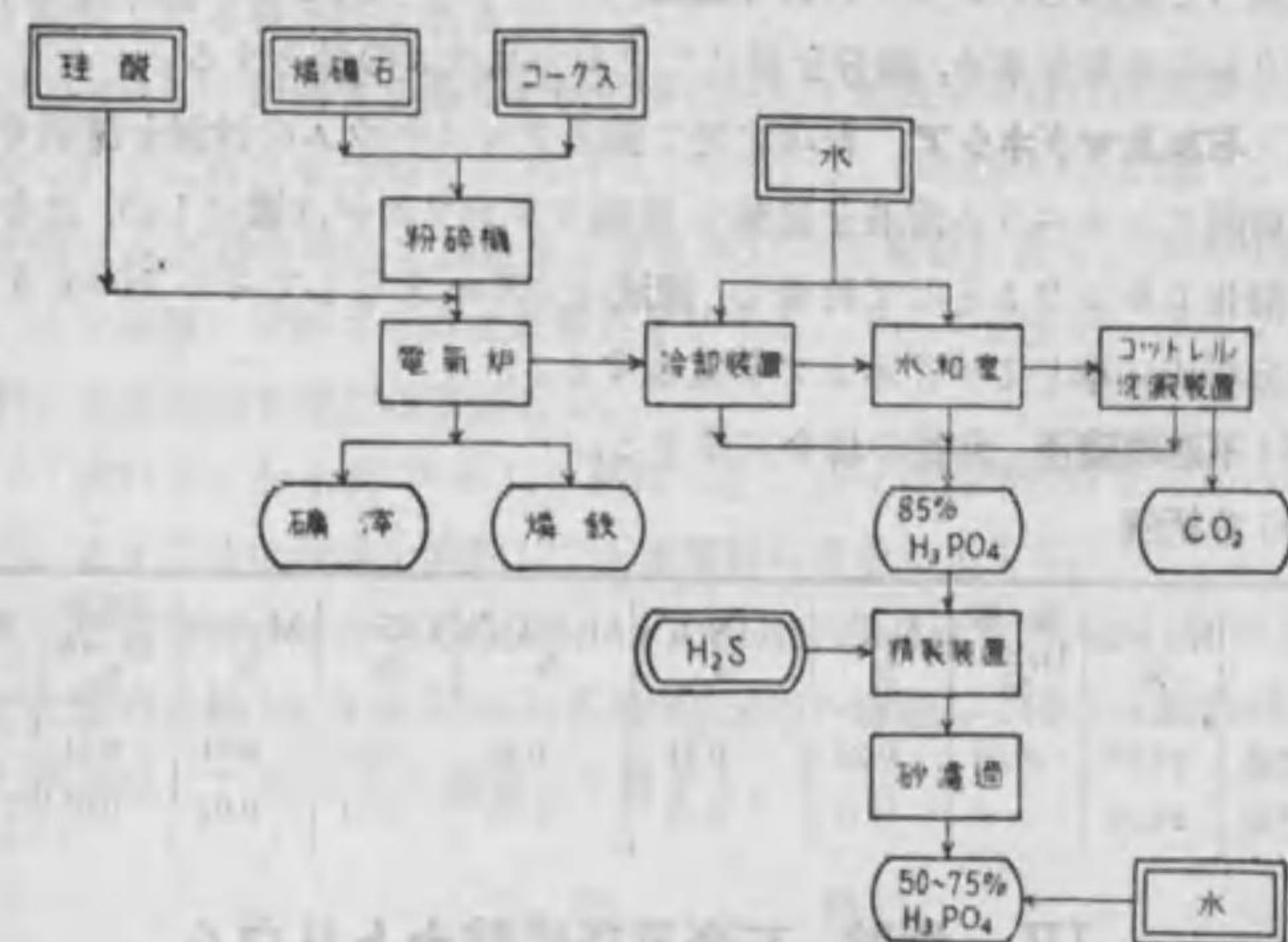
	Na ₂ SO ₄ %	遊離 H ₂ SO ₄ %	NaCl %	Fe ₂ (SO ₄) ₃ %	Al ₂ (SO ₄) ₃ %	CaSO ₄ %	MgSO ₄ %	不溶解 殘渣 %	H ₂ O %
鹽酸芒硝	95.67	0.50	0.35	0.44	0.46	0.91	0.51	0.54	0.50
人絹芒硝	98.35	0	0.53	0.03	0.05	0.34	0.04	0.05	0.04

IV. 磷酸、石膏及び磷酸ナトリウム

磷酸の製造法には燐礦石を硫酸を以て分解する濕式法と電氣爐又は鼓風爐を使用する乾式法とがある、前者に於ては石膏を副生する。石膏は尙天然に産出され且他の工業の副生物としても生成される。



濕式磷酸製造工程圖



乾式磷酸製造工程圖

純粋なるオルト磷酸は比重 1.88, 常温に於て斜方晶系に屬する六邊形プリズム狀の結晶にして 38.6°C に於て熔融し無色透明粘稠性の液體となる。水とは任意の割合に混合し濃度の上昇に従つてその比重を増す。磷酸に耐ゆる材料としては鉛, 珪素鐵, ステンレス鋼, クロム鋼, ニッケル・クロム高級合金, クロム・ニッケル・モリブデン鋼等がある。用途は磷酸鹽類, 磷酸アンモニア肥料, 染料, 醫藥品等の製造に使用せられ又ラテックス凝固劑, 浸漬及除錆劑等としても使用される。

濕式法によつて製造せられたる磷酸は多く自家用に供せられる。乾式法によるものは H_3PO_4 含有量 80% 及 90% の 2 種あり 35kg 入藤巻ガラス瓶に入れて販賣される。多量の運搬には鉛張或は鉛融着鋼板タンクを使用する。

石膏は無色の結晶にして單斜晶系に屬し 2 分子の結晶水を含む。比重 2.32, 水には僅かに溶解しその溶解度は 0°C に於て 0.19% である。105°C 以上に於て結晶水の $\frac{3}{4}$ が容易に除去されて所謂燒石膏 ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$) となる。更に 230°C 以上に於ては残る $\frac{1}{4}$ の結晶水も容易に失はれて所謂死燒石膏 ($CaSO_4$) となる。

石膏の用途はセメント, プラスターの原料, 硫酸製造用原料として使用され

る。運搬には粉末状のものは 60kg 麻袋入となす事もあるが多くは撒積する。

磷酸ナトリウムにはオルト鹽として一, 二, 三ナトリウム鹽, ピロ鹽として二及四ナトリウム鹽並にメタ鹽の 6 種あり。工業的に重要なものは次の 3 種である。

磷酸一ナトリウム ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$) 磷酸溶液をソーダ灰を以て中和して造る。無色の結晶にして比重 2.04, 209°C に於て無水となる。水によく溶解する。用途はベーキングパウダーの原料を主とし又實驗室用試薬及醫薬となる。

磷酸三ナトリウム ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$) 磷酸溶液を初めソーダ灰, 次いで苛性ソーダを以て中和して得られる。無色の結晶にして比重 1.644, 融點 77°C, 160°C に於て無水となる。水によく溶解する。用途は硬水の軟化劑としてボイラーに使用せられ又家庭用洗濯劑とする。

ピロ磷酸ナトリウムは磷酸溶液をソーダ灰を以て中和して磷酸二ナトリウムを造り之を 300°C 程度に加熱して得られる。10 水鹽 $Na_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$ と無水鹽とがある。白色の結晶又は粉末にして水によく溶解する。含水鹽は P_2O_5 31.6%, 無水鹽は P_2O_5 52% を標準とする。用途は過酸化水素の安定劑として麥稈の漂白に使用せられ又ピロ磷酸鹽の製造原料として使用される。

1. 磷酸

(1) 比重 比重錘, ボーメ比重計, トワドル比重計等に依り測定する。磷酸を原料として製造せる磷酸液は硫酸石灰, 鐵, アルミニウム, 弗素, 砒素, 鉛等を夾雜するを以てその磷酸の含量は純磷酸溶液の比重に依れるものより數%低きを常とする。

(2) 磷酸 試料約 2g を秤取し王水を加へて煮沸し 500cc に稀釋しその 25cc を取り磷酸肥料に準じて定量する。

(3) 硫酸 (SO_3) 試料 10~20g を秤取し鹽酸を加へて煮沸し冷後 250cc メスフラスコに移し水を加へて標線に達せしめ濾過する。その濾液 50~100cc を取りアンモニア水を加へアルカリ性となし濾過し濾液を鹽酸にて酸性となし鹽化バリウム法に依り定量する。

(4) 鐵及アルミニウム 試料 10~20g を秤取し王水にて處理し 250cc としその 50~100cc を取り磷酸石中の鐵及アルミニウムに準じて定量する。

(5) 石灰 (4) に於て試料を王水にて処理せる溶液 50~100cc を取り燐石中の石灰に準じて定量する。

(6) 分析例

	P ₂ O ₅ %	SO ₃ %	SiO ₂ %	R ₂ O ₃ %	As %	CaO %	Pb %	F %
硫酸法	29.47	1.77	0.15	1.21	0.0096	0.21	なし	0.58
乾式法	粗製	60~67	0.03	—	0.36	0.0076	0.04	0.03
	精製	—	0.01	—	0.28	0.0002	0.01	0.0008

2. 石膏

(1) 水分 適量の試料を秤取し薄層に擴げ空氣中にて 45°C に於て 2 時間乾燥しその減量を以て水分とする。

(2) 結合水 上記の乾燥試料 1g を坩堝中に秤取し蓋を施して 215~230°C に於て加熱して恒量を得るに至りその減量を以て結合水とする。

(3) 炭酸 (2) に於て脱水せるものを石灰石に準じて定量する。

(4) 硫酸 試料 0.5g を秤取し鹽酸 (1:5) 50cc を加へて煮沸し之に 100cc の熱湯を加へて更に 5 分間煮沸を續けたる後直に濾過し熱湯を以て充分洗滌する。濾液に鹽化バリウムの 10% 熱溶液 20cc を徐々に加へ更に 1 時間加熱する。沈澱を濾過洗滌し注意して乾燥し坩堝に移し初め濾紙の灰化する迄はなるべく低温にて灼熱し次に輝赤熱に 15 分間灼熱して硫酸バリウムとして秤量し SO₃ を算出する。

(5) 珪酸及不溶解殘渣 試料 0.5g を陶製蒸發皿に採り鹽酸 (1:5) 25cc を加へ殆ど乾涸に近く蒸發する。冷却後少量の濃鹽酸にて濕らし水約 10cc を加へて煮沸し濾過洗滌し得たる殘渣と濾液を元の蒸發皿に容れて蒸發乾涸し約 120°C に 1 時間加熱したる後冷却して少量の濃鹽酸にて濕らし水約 25cc を加へて煮沸し濾過洗滌し得たる殘渣とを合し坩堝中に灼熱して後秤量し珪酸及不溶解分の量とする。

(6) 鐵及アルミニウム (5) に於て得たる濾液に硝酸少量を加へて煮沸し之に豫め水に溶解せる 2g の鹽化アンモニウムを加へアンモニア水を以てアルカリ性となし煮沸する。沈澱を濾過洗滌し灼熱秤量して酸化鐵及アルミナの含量とする。

(7) 石灰 (6) に於て得たる濾液に 5g の蓆酸アンモニウムを水に溶解せるものに加へ更に少量宛のアンモニアを添加して常にアルカリ性を保ちつゝ 30 分間煮沸する。沈澱を濾過洗滌したる後ビーカーに移し濾紙上に残れる沈澱は熱稀硫酸にて該ビーカー中に洗ひ落とし更に稀硫酸を加へて靜に加熱し温い中に (約 70°C) N/10 過マンガン酸カリウム溶液を以て滴定する。

N/10 過マンガン酸カリウム溶液の 1cc は 0.002804g の CaO に相當する。

(8) マグネシア (7) に於てカルシウムを沈澱せしめたる濾液に硝酸を加へて蒸發乾涸し食鹽中のマグネシアに準ずる。

(9) 遊離酸 一定量の試料を秤取し水を加へて振盪濾過しメチルオレンジを指示薬として苛性ソーダ溶液を以て檢定する。

(10) 全燐酸 試料 10g に王水を加へ煮沸せる後水を加へて 250cc となしその濾液 50cc を取りアンモニア水にて微アルカリ性となし次に硝酸及モリブデン酸アンモニウムを加へ常法に依りて定量する。

(11) 水溶性燐酸 試料 20g に水を加へ振盪したる後全容を 500cc となしその濾液 400cc を取り蒸發濃縮せしめたる後硝酸及モリブデン酸アンモニウムを加へ常法に依り燐酸を定量する。

(12) 分析例

	CaSO ₄ · 2H ₂ O* %	CaO %	SO ₃ %	R ₂ O ₃ %	MgO %	SiO ₂ %	P ₂ O ₅		燒減 %
							全 %	水溶 %	
副生石膏	99.67	33.18	45.34	0.18	0.15	0.19	0.45	0.04	19.92
天然石膏 (イタリー産)	99.04	32.34	45.96	0.10	0.83	0.08	—	—	21.01

* Ca 及 SO₃ 兩者より計算せる値の平均

3. 燐酸ナトリウム

(1) 水分 試料 10g を秤取し時々攪拌しつゝ 130°C に於て恒量となる迄乾燥しその減量を以て水分とする (この値は結晶水をも含む)。

(2) 燐酸 試料 2g を秤取し水を加へて溶解し (メタ燐酸鹽及ピロ燐酸鹽の時は王水を加へて煮沸せる後水を加へて稀釋する), 250cc となし濾過しその濾液に就き燐酸肥料に準じて定量する。

(3) ナトリウム (2) の溶液 200cc を 250cc メスフラスコに取り鹽化第二鐵溶液を稍過剰に加へ次にアンモニアにて微アルカリ性となし加温後冷却し

水を加へて標線に達せしめ濾過しその濾液 200cc を取り蒸發後 100cc メスフラスコに移し更に鹽化第二鐵溶液及アンモニアを加へて尙殘れる磷酸及過剰の鐵を沈澱せしめ水を加へて標線に達せしめて濾過し濾液 50cc を取り濾液中に磷酸が存する時は更に鹽化第二鐵溶液及アンモニアにて磷酸を除きたる後白金皿に移し湯浴上に蒸發乾涸し軽く灼熱後温湯に溶解せしめ不溶解物を濾過し濾液に適量の硫酸を加へて再び蒸發乾涸せしめ灼熱して硫酸ナトリウムとして秤量し Na の量を算出する。

(4) 硫酸ナトリウム 試料 10g を秤取し鹽酸を加へて煮沸せる後アンモニアを加へてアルカリ性となし濾過し濾液を鹽酸々性となし鹽化バリウム法に依りて定量する。

(5) 鐵及アルミニウム 試料 10g を秤取し燐礦石に準じて定量する。

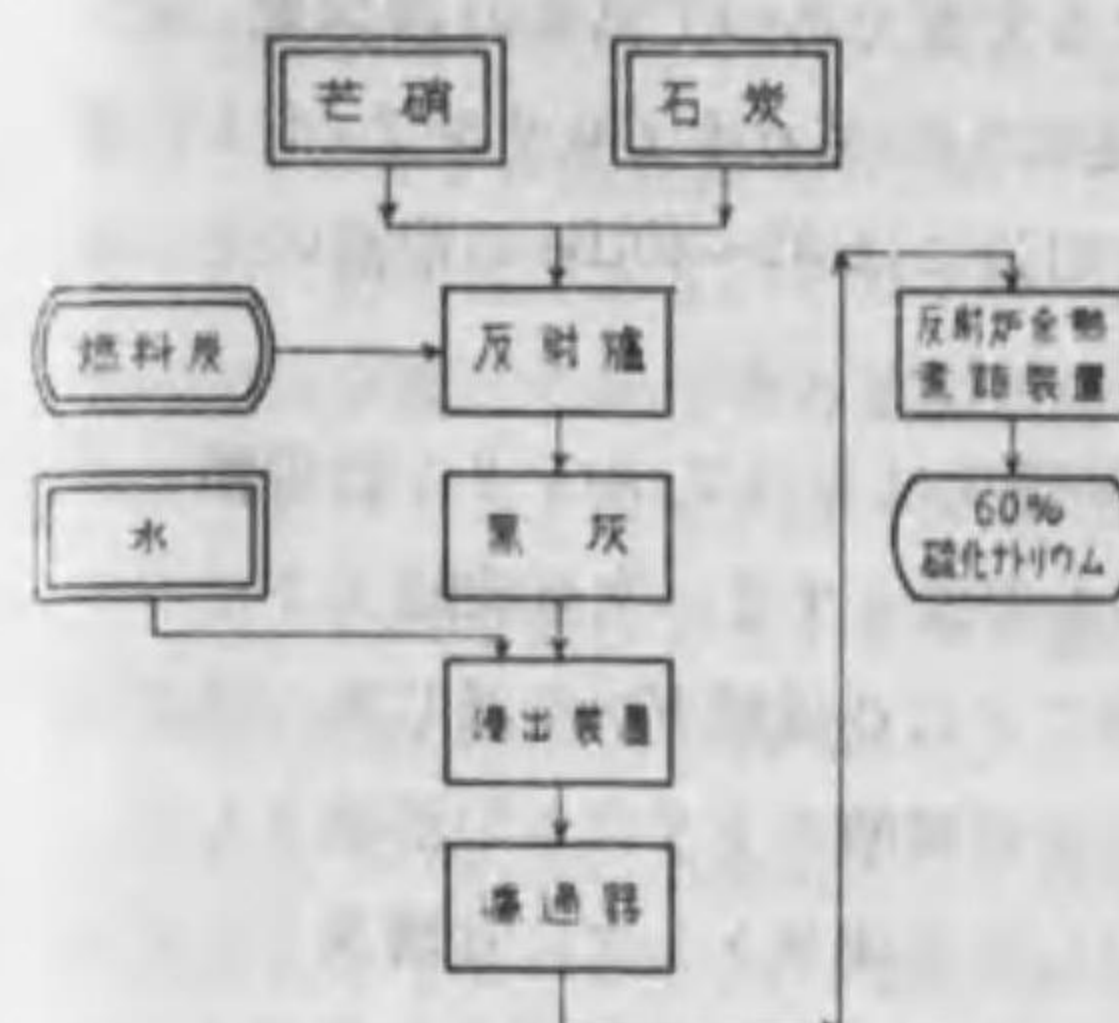
(6) 砒素 試料 1~5g を小なる蒸溜フラスコに取り 15cm コイルのコンデンサーを直接連結し 20~30cc の冷水を入れたる受器を附しフラスコには濃鹽酸 50cc 及鹽化第一銅 5g を加へ濃鹽酸中を通過せしめたる空氣を通じつゝ(受器の他端より吸引)蒸溜する。然る時は砒素は $AsCl_3$ となりて溜出する故に溜出液に就き鹽酸中の砒素に準じ比色法に依りて定量する。

(7) ビロ磷酸鹽及メタ磷酸鹽の檢出 (a) ビロ磷酸鹽の檢出 ビロ磷酸鹽は硫酸亞鉛の醋酸溶液に依りて白色の沈澱を生ずる。オルト磷酸鹽は硫酸亞鉛の中性溶液に於て白色沈澱を生ずるもこの沈澱は醋酸に可溶性なるを以てオルト磷酸鹽が存在するも差支へない。又溶液の反應の如何に拘はらずメタ磷酸鹽は何等の沈澱を生ぜざるを以て 3 種磷酸の混合液よりビロ磷酸鹽を檢出する事が出来る。以上の反應は硫酸亞鉛に代ふるに醋酸亞鉛を以てするも同様である。

(b) メタ磷酸鹽の檢出 メタ磷酸鹽はコバルタミン鹽溶液によりて黄褐色の沈澱を生ずる。又醋酸及蛋白質溶液により白色沈澱を生ずる。この兩反應はオルト磷酸鹽及ビロ磷酸鹽の混在に於て妨げられる事がない。

V. 硫化ナトリウム, チオ硫酸ナトリウム, 亞硫酸ナトリウム及びハイドロサルファイト

硫化ナトリウムは主として芒硝の還元によつて製造される。



純粹な硫化ナトリウムは白色若しくは無色の結晶であつて比重 1.86, 融點 920°C , 多少吸湿性がある。水によく溶解し 48°C に於て $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O} \sim \text{Na}_2\text{S}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の轉移點を示す。

硫化ナトリウムは硫化染料, 中間物, 有機藥品, 紙及パルプ澱出し, キッド皮の製造原料とし, 又溶劑, 殺蟲劑, 皮製造の脱毛劑, 人造絹絲の脱硫劑, 實驗室

及寫眞試薬とする。工業的製品は赤褐色乃至黄褐色の結晶質熔融塊であつて普通 Na_2S 60% 前後を含有し尙 50~45% の低品位のものも販賣される。

硫化ナトリウムは普通鋼板製ドラムに入れて販賣され 340kg 入, 50kg 入等種々の大きさがある。

チオ硫酸ナトリウムは亞硫酸ナトリウムの濃厚な溶液に精製硫黄を加へて煮沸しその溶液から結晶せしめて造る。普通 5 分子の結晶水を有し單斜晶系に屬する大形の結晶である。この種のもは 48°C 以下の温度に於て結晶せしめた時得られるものであつて $48\sim 68.5^{\circ}\text{C}$ に於ては $2\text{H}_2\text{O}$ 又 68.5°C 以上に於ては無水物として得られる。純粹な $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ は比重 1.672, 水に溶け易く, その溶液は不安定であるが結晶は安定である。用途は寫眞の定着劑と脱鹽素劑を主とする外捺染の際アルミニウム媒染劑として硫酸アルミニウムと共に使用し又染料の製造にも使用される。通常 45kg 木樽入れとして販賣される。

亞硫酸ナトリウムはソーダ灰の溶液に亞硫酸ガスを通じて酸性亞硫酸ナトリウムを造り之をソーダ灰又は苛性ソーダを以て中和して得られる。含水鹽 ($\text{Na}_2\text{SO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) は無色の風化し易い結晶である。比重 1.594, 150°C に於て無水鹽となる。用途は寫眞, 試薬及染料工業を主とするがグリセリン酸醉に際しても助劑として使用される。通常 50kg 入木樽に容れて販賣される。

酸性亞硫酸ナトリウムはソーダ灰の可及的濃厚な溶液に亞硫酸ガスを飽和せしめて得られる。無色の光澤ある小結晶であつて比重 1.48, 水に溶け易い。

用途は主としてその還元性を利用する方面であつて寫眞の現像薬、染料の合成、染色、毛、絹、麥稈等の漂白に使用され又ハイドロサルファイトの製造原料として用ひられる。一般工業的の用途には32~40°Béの溶液のまゝ販賣される事が多い。

ハイドロサルファイト類は次亜硫酸鹽又はそのフォルマリン誘導體の總稱であつてナトリウム鹽($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)を最も普通とする。次亜硫酸ナトリウムの工業的製品は亞鉛末を水に懸垂せしめて之に亞硫酸ガスを通じ先づ次亜硫酸亞鉛を造り之を苛性ソーダで處理して次亜硫酸ナトリウムの溶液とし之より鹽析脱水して製造する。無水鹽 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を主成分とし之に食鹽及ソーダ灰を混じたものであつて $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$ の含有量90, 85, 75%等の製品を普通とする。無水次亜硫酸ナトリウムは無定形の細末又は粒狀で水によく溶解し乾燥空氣中に於ては安定であるがその水溶液は極めて分解し易く特に高温に於て又鐵酸の存在に於て激しく分解する。強力な還元劑であつて染料の合成、染色、漂白等に使用される。殊に藍、インダンスレン、ヒドロンプルー等の建築タ料による染色には染料の重要な還元劑となり又捺染による抜き染、解し織等にも應用される。一般に60kg入銅板製ドラムに入れ之を更に木樽に入れた二重容器で販賣される。

ハイドロサルファイトの工業的製品にナトリウム鹽の外ナトリウム鹽と亞鉛鹽の複鹽の形($\text{Zn}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4)_2$)のものがある。この物は酸性亞硫酸ナトリウムの溶液を亞鉛末及硫酸を以て處理した後鹽析して造る。水に難溶性でソーダ鹽よりは安定である。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ として60%及45%のものを普通とする。用途は一般漂白及捺染に於ける抜染劑で10kg, 4.5kg又は1kg入のブリキ罐に容れ更に之を60kg又は45kg入の木箱詰として販賣される。

スルフォキシル酸ナトリウムのフォルマリン化合物 $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{NaSO}_2$ は2分子の結晶水を有する板狀結晶で約2倍の水に溶解し中性の溶液となる。工業的の製法は先づ酸性亞硫酸ナトリウムの溶液にフォルマリンを結合せしめ之に亞鉛末と酸を混合して反應せしめ次いで苛性ソーダを以て處理して生ずる水酸化亞鉛を除去し溶液を眞空蒸發するにある。此ものは還元力は強大であるが中性溶液は安定で加熱して初めて還元力を示す。工業的製品は $\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{HNaSO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として95%を標準とし次亜硫酸ナトリウムと同様の包装で販賣される。用途は特殊の還元漂白用の外捺染殊に蒸氣で蒸して抜き染を行ふ場

合に使用される。

スルフォキシル酸亞鉛のフォルマリン化合物 $\text{ZnSO}_2\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ は白色の結晶で水に難溶性である。その工業的製造法は水に亞鉛末を懸垂せしめ之に亞硫酸ガスを通じて先づ次亜硫酸亞鉛を生成せしめ之にフォルマリンを化合せしめた後アルカリ溶液を以て處理し結晶を析出せしめるにある。このものも還元力が強大であつてナトリウム鹽と同様の用途がある。市販の製品は $\text{ZnSO}_2\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ として80~85%を標準とし通常15kg又は6kg入のブリキ罐を更に60kg入の木箱詰として販賣される。

尙市販ハイドロサルファイト類の商品名は次の様なものである。

商品名	製造國或は 會社名	商品名	製造國或は 會社名
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を主成分とするもの		ハイドロサルファイト	日本染料
ブランキット	ドイツ	$\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{HNaSO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を主成分とするもの	
ブランキット F.F.Z.	"	ロングリットC	ドイツ
ハイドロサルファイト コンクパウダー	"	レドールC	日本染料
ハイドロサルファイト B.A.B.	"	スノーリットC	日産化學工業
ハイドローズ	英國	アルバライトC	第一製薬
スターリットD.N.P.	日産化學工業	スーパーライトC	江戸川工業
スターリットA.A.	"	ベンザリットC	日本曹達
ハイドロサルファイト N.S.コンク	日本染料	$\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{ZnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ を主成分とするもの	
$\text{Zn}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4)_2$ を主成分とするもの		デクロリンドイツ	
ハイドロサルファイト S.S.	日産化學工業	レドールZ	日本染料
ケーワイキット	京都薬品	アルバライトZ	第一製薬
グラスキット	京都薬品	エムライトZ	江戸川工業

1. 硫化ナトリウム

硫化ナトリウムは容器内の位置により成分を異にするから平均試料を採取するやう特に注意を要する。先づ罐を外部より鐵槌の様なものをして敲き内

容物を破碎した後罐を切開き各部より適量採取する。次に蒸気の吸収を避け速かに研細して試料とする。該試料約 20g を秤取し、水 1l に溶解し濾過して供試液とする。

(1) 硫化ナトリウム 約 100cc の水を容れた 300cc 容量のビーカー中に N/10 沃素溶液 50cc を加へ微に醋酸々性とする。之を攪拌しつゝ供試液 10cc を注加した後過剰の沃素を澱粉溶液を指示薬として N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液を以て逆滴定する。此處に消費せられた沃素溶液量は試料中の全還元性物質に相當する。

従つて後記 (3) 及 (4) 項に於て求めた供試液 10cc 中に含有されるチオ硫酸ナトリウム及亞硫酸ナトリウムに相當する沃素溶液量を之から差引く時は硫化ナトリウムに相當する沃素溶液量を得る。N/10 沃素溶液 1cc は 0.003903g の硫化ナトリウムに相當する。

(2) 炭酸ナトリウム 供試液 50cc を取り 10% 鹽化バリウム溶液を再び沈澱の生じなくなる迄加へ湯浴上加温し空氣と遮断して 1 夜放置する。沈澱は炭酸バリウム及亞硫酸バリウムである。之を手早く濾過し炭酸ガスを含む冷蒸溜水を以て充分洗滌した後沈澱をビーカー中に洗ひ落し之に N/10 硫酸溶液 25cc を加へ煮沸し冷却後メチルオレンジを指示薬として N/10 苛性ソーダ溶液を以て逆滴定する。此處に消費せられた N/10 硫酸溶液量は試料中の炭酸ソーダ及亞硫酸ソーダに相當するものであるから次項に依て供試液 50cc 中の亞硫酸ナトリウムに相當する N/10 硫酸溶液量を算出して之を差引き炭酸ソーダに相當する硫酸溶液量とする。

N/10 硫酸溶液 1cc は 0.0053g の Na_2CO_3 に相當する。

(3) 亞硫酸ナトリウム 供試液 50cc を取り 2 項の様に 10% 鹽化バリウム溶液に依り炭酸バリウム及亞硫酸バリウムを沈澱させて濾過し充分水洗した後コニカルフラスコに移し N/10 沃素溶液 25cc 及水約 50cc を加へ更に稀鹽酸 (1:5) 20cc を添加し、過剰の沃素を澱粉溶液を指示薬として N/10 チオ硫酸ソーダ溶液を以て逆滴定を行ひ消費せられた沃素溶液量を求める。N/10 沃素溶液 1cc は 0.006303g の亞硫酸ナトリウムに相當する。

(4) チオ硫酸ナトリウム 供試液 100cc を 500cc 容量のメスフラスコに採り之に約 200cc の水を添加し湯浴上加温し 10% 醋酸亞鉛溶液を再び沈澱の生じなくなる迄加へ硫化物を總て分解させて 500cc となし濾過する。

濾液 200cc を 250cc のメスフラスコ中に採り 10% 鹽化バリウム溶液を加へて充分沈澱を生ぜしめ湯浴上加温する。冷却後 250cc として濾過し濾液 200cc を取つて N/10 沃素溶液を以て滴定する。此處に消費せられた沃素溶液量は供試液 32cc 中のチオ硫酸ナトリウムに相當するものである。

N/10 沃素溶液 1cc は 0.015814g のチオ硫酸ナトリウムに相當する。

(5) 鹽化ナトリウム 供試液 50cc を採り鹽素を含有しない純硝酸で酸性とし還元性物質を悉く分解し液の透明となる迄砂浴上で煮沸せしめる。冷却後水を添加して 250cc として濾過し濾液 50cc を取りアルカリを以て中和した後中性クロム酸カリウムを指示薬として N/10 硝酸銀溶液を以て滴定する。

(6) 珪酸ナトリウム 供試液 50cc を取り強鹽酸を徐々に注加して酸性として蒸發乾涸する。之を強鹽酸で濕し再び乾涸し 110~120°C の空氣浴中に 30 分~1 時間乾燥して珪酸を全く不溶解性の状態に變ずる。

次に少量の稀鹽酸を加へて加温した後濾過し殘渣を灼熱し無水珪酸として秤量する。無水珪酸の量に 2.0323 を乘じ珪酸ナトリウムの量を算出する。

(7) 硫酸ナトリウム 前項の濾液を以て鹽化バリウム法に依り硫酸根の定量をして硫酸ナトリウムを算出する。

(8) 鐵及アルミニウム 試料約 20g を 500cc の水に溶解して充分振盪し直ちに 50cc を取り鹽酸を加へて蒸發乾涸する。之を鹽酸で濕し再び乾涸した後稀鹽酸に溶解し濾過し濾液に就き常法に従ひ鐵及アルミニウムの含量を求める。

(9) 石灰 前項に於て鐵及アルミニウムを除いた濾液を使用して常法に依り定量する。

(10) マグネシア 前項に於て石灰を除いた濾液より常法にて定量する。

(11) 不溶解殘渣 試料 5~10g を約 500cc の水に溶解し 24 時間放置した後豫め乾燥秤量した濾紙上に濾過し殘渣を充分洗滌し濾紙と共に炭酸ガス氣中で乾燥した後秤量し濾紙の重量を差引いて不溶解殘渣の量とする。

(12) 分析例 (數字は%)

	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3	Na_2SO_4	NaCl	R_2O_3	SiO_2
市販硫化ナトリウム	60.43	1.21	0.60	0.89	0.62	2.62	0.10	0.12

2. 亜硫酸ナトリウム

試料 10g を水 500cc に溶解し供試液とする。

(1) 亜硫酸ナトリウム コニカルビーカーに過酸化水素溶液 (3% 過酸化水素水 100cc に稀硫酸 (1:3) 約 100cc を加へ水で稀釋し 500cc としたもの) 50cc を取り之に供試液 50cc をピペットの尖端を液中に挿入して攪拌しつゝ徐々に注加し酸化せしめ残つた過酸化水素を N/2 過マンガン酸カリウム溶液で逆滴定する。

N/2 過マンガン酸カリウム溶液 1cc は 0.03152g の Na_2SO_3 或は 0.06305g の $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ に相當する。過酸化水素溶液はその都度白試験を行つて使用する。

(2) 硫酸ナトリウム 試料 10g に炭酸ガスを通じつゝ鹽酸を加へて煮沸分解し濾過した後鹽化バリウム法に依つて定量する。

(3) 鹽化ナトリウム 試料 10g に水約 100cc を加へて溶解し之に硝酸を加へ煮沸して分解した後水を加へて 250cc として濾過しその濾液 50cc をとり苛性ソーダ溶液を以て中和し中性クロム酸カリウムを指示薬として N/10 硝酸銀溶液を以て滴定する。

(4) 鐵及アルミニウム 試料 10g に鹽酸及硝酸を加へ蒸發乾涸し稀鹽酸に溶解せしめて濾過し濾液より常法に依つて酸化鐵及アルミナの含量を求めらる。

3. 酸性亜硫酸ナトリウム

(1) 比重 比重計を以て 15°C に於て測定する。比重と酸性亜硫酸ソーダ含有量との關係は次表の通りである。

(2) 全亜硫酸 (SO_2) 試料溶液 25cc を採取 500cc としてその 25cc を取り亜硫酸ナトリウム中の亜硫酸ナトリウム分量法に準じて定量する。N/2 過マンガン酸カリウム溶液 1cc は 0.02602g NaHSO_3 に相當する。

(3) 酸度 (SO_2) 試料 25cc を内容 500cc のメスフラスコ中 (フラスコ中に豫め蒸溜水約 400cc を入れて置く) に採取し 500cc として良く振盪した後その 25cc を取り之に約 20cc の過酸化水素水 (市販の過酸化水素水は酸性であるから豫め中和する) を加へ少しく振盪しメチルオレンジを指示薬として

N/2 苛性ソーダ溶液を以て滴定する。N/2 苛性ソーダ溶液 1cc は酸性亜硫酸ナトリウム 0.05204g に相當する。(2) 項の値 (3) より大なる時は亜硫酸ナト

比重	°Bé	NaH SO ₃ %	SO ₂ %	比重	°Bé	NaH SO ₃ %	SO ₂ %
1.241	28.0	24.7	15.2	1.297	33.0	31.7	19.6
1.246	28.5	25.3	15.6	1.302	33.5	32.4	20.3
1.252	29.0	25.9	15.9	1.308	34.0	33.2	21.1
1.257	29.5	26.6	16.7	1.314	34.5	33.9	21.8
1.263	30.0	27.4	16.85	1.320	35.0	34.7	22.5
1.269	30.5	28.1	17.3	1.326	35.5	35.6	22.7
1.274	31.0	28.9	17.8	1.332	36.0	36.6	23.0
1.280	31.5	29.7	18.3	1.339	36.5	37.5	23.3
1.285	32.0	30.3	18.7	1.345	37.0	38.0	23.6
1.291	32.5	31.0	19.2				

リウム, その逆の時は遊離亜硫酸が存在する。

(4) 硫酸ナトリウム, 鹽化ナトリウム, 鐵及アルミニウム 亜硫酸ナトリウムに準じて定量する。

4. チオ硫酸ナトリウム

(1) チオ硫酸ナトリウム 試料 5g を水に溶解し 250cc としてその 50cc を取り澱粉液を指示薬として N/10 沃素溶液で滴定する。N/10 沃素溶液 1cc は 0.015814g の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 或は 0.024822g の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ に相當する。

試料中に亜硫酸ナトリウムが存在する時は次項により之を求めて控除する。

(2) 亜硫酸ナトリウム 試料 1g を水約 200cc に溶解し之に過剰の鹽化バリウム溶液を加へ空氣と遮斷して湯浴上に暫時加温し生じた沈澱を濾過洗滌した後コニカルビーカーに移し N/10 沃素溶液 25cc 及水約 50cc を加へ更に稀鹽酸 (1:5) 約 20cc を添加する。過剰の沃素を澱粉液を指示薬として N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液を以て逆滴定する。N/10 沃素溶液 1cc は 0.006303g の Na_2SO_3 に相當する。

(3) 硫酸ナトリウム、鹽化ナトリウム、鐵及アルミニウム 亞硫酸ナトリウムに準じて定量する。

5. ハイドロサルファイト類

(1) ハイドロサルファイト分 試料0.2gを採り之を滴定器に容れ水素ガスを通じつつ標準アンモニア性硫酸銅溶液を以て滴定し其の青色の最早消失しない點を以て終局點とする。

標準アンモニア性硫酸銅溶液 1cc はハイドロサルファイト 0.004354g に相當する。ロンガリット及デクロリンの分析はハイドロサルファイト分析法に従つて行ふ。但しアンモニア性硫酸銅溶液を以てハイドロサルファイト分を定量する際之等のものは低温に於ては還元力が弱いから 70°C 以上に加熱しつつ該溶液を滴下する。

(2) 硫酸鹽としての硫黃 試料を取つて炭酸ガス氣中で鹽酸を加へて煮沸する。ハイドロサルファイトはチオ硫酸鹽及亞硫酸鹽に分解しチオ硫酸鹽は更に硫黃及亞硫酸鹽に分解して亞硫酸ガスは總て溶液から逸出する。硫黃を濾過した後溶液中に存在する硫酸鹽を鹽化バリウム法に依て定量し硫酸鹽としての硫黃量を求める。

(3) チオ硫酸鹽としての硫黃 試料を一度煮沸した水に溶解しこの溶液を一定量の沃素溶液中に滴下せしめ、澱粉に依る青色を消失せしめる。然らば亞硫酸鹽及ハイドロサルファイトは硫酸鹽にチオ硫酸鹽はテトラチオネートに酸化される。

而て次にフェルド (Feld) 氏法に依つてアルミニウム及鹽酸で處理すればテトラチオネートのみ還元されて定量的に硫化水素を發生する。この硫化水素を一定量の沃素溶液中に吸収させて殘留する沃素をチオ硫酸ソーダ規定液を以て滴定し硫化水素に依つて消費せられた沃素の量からチオ硫酸鹽の量を算出する。

(4) 亞硫酸鹽としての硫黃 亞硫酸鹽としての硫黃は全硫黃量を定量して計算に依つて算出する。

全硫黃量を定量するにはハイドロサルファイト溶液 200cc を過剰のアンモニア及過酸化水素水を入れて置いた 500cc のビーカー中に取り徐々に温め過

酸化水素の作用が殆ど終了した後臭素水を以て完全に酸化し硫黃の全部を硫酸鹽に變ずる。然る後之を鹽化バリウム法に依て定量し全硫黃量を算出し、之よりハイドロサルファイト、チオ硫酸鹽及硫酸鹽としての硫黃量を減すれば亞硫酸鹽としての硫黃量を得る。この場合の酸化には酸性酸化剤を使用することは絶対に避くべきである。

(5) 鹽化物 亞硫酸ナトリウムに準じて定量する。

(6) 亞鉛 試料 5g を秤取し鹽酸を加へて分解し蒸發乾涸した後稀鹽酸に溶解し 250cc としてその濾液 50cc を取り鹽化アンモニウム 10g、強鹽酸 10cc を加へ全容を 250cc とし 70°C に温めつつ標準黃血鹽溶液にて滴定する。

滴定の終局點は醋酸ウラニウム溶液を指示薬として白色磁器板にとり之に液を時々 1 滴宛觸れしめて赤褐色の濁濁を生ずる點とする。

標準黃血鹽溶液 1cc は 0.009807g の亞鉛に相當する。

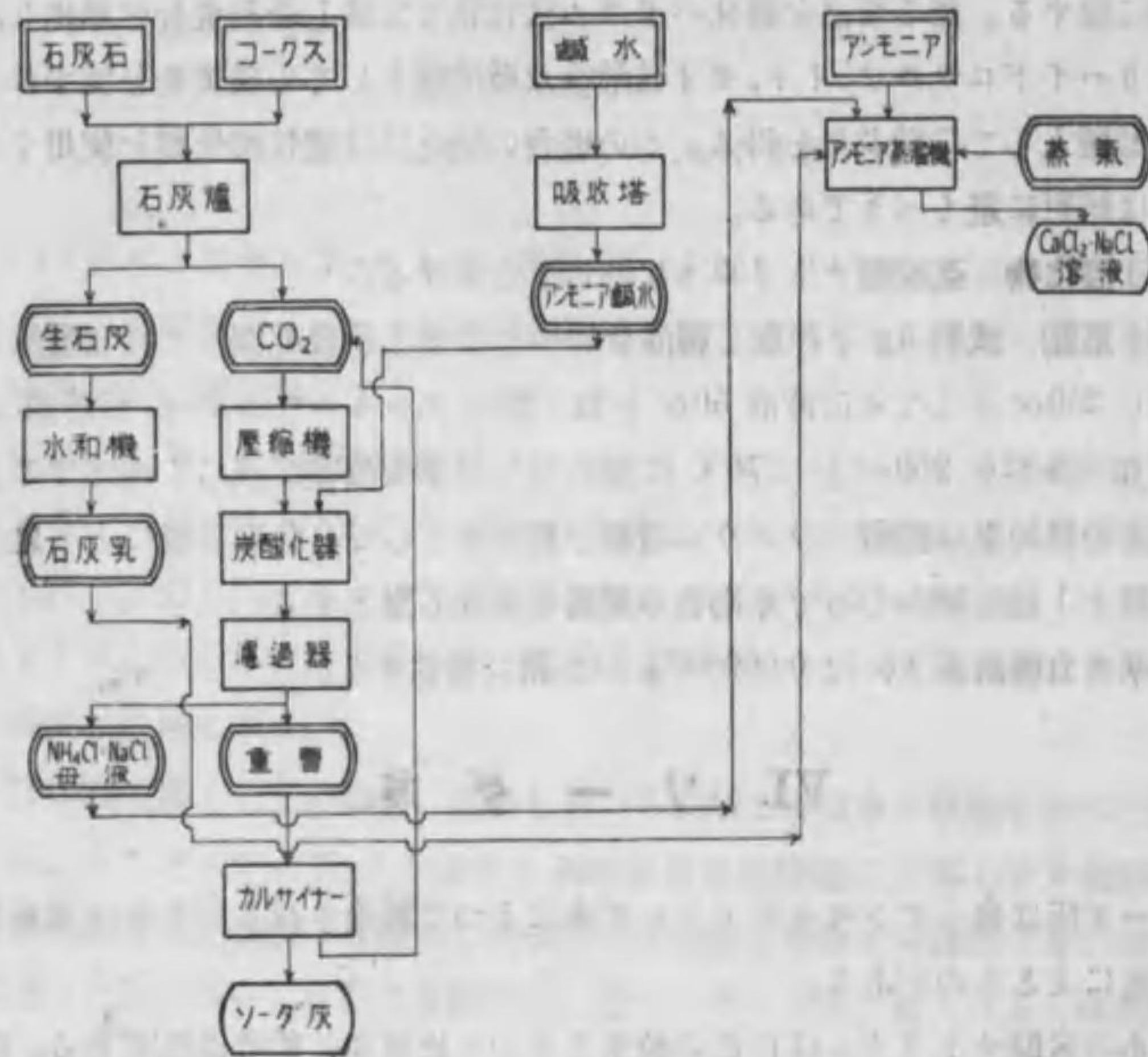
VI. ソーダ灰

ソーダ灰は専らアンモニア・ソーダ法によつて製造されるが少量は天然品の煅焼によるものがある。

無水の炭酸ナトリウムは白色の粉末であつて比重 2.5、稍吸濕性である。融點は 852°C であつて真空中に於ては 700°C から CO_2 を放出する。水溶液を長く煮沸すれば加水分解を起して CO_2 を放出する。逆に冷水溶液及固態炭酸ナトリウムは空氣中から CO_2 を吸収する。水にはよく溶解し 35.2°C に於て最高 33.8% を示し之より高温度に於ては下る。31.9°C に於て $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \sim \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及 35.2°C に於て $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \sim \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の轉移點を示す。

ソーダ灰の最大な用途はガラスの原料であつてその他炭酸マグネシウム、石鹼、各種ナトリウム鹽類、醫藥品、ゴム、印刷インキ、染料及中間物、合成香料、ペイント、陶磁器、瑠璃器の製造に使用される。又製紙、水の軟化、洗濯、牛脂の精製、羊毛の精練、石油の精製、染色等に使用される。炭酸ナトリウムの工業製品にはライト灰及デンス灰の 2 種がある。見掛けの密度に依り區別したもので前者の見掛けの密度は 0.7 程度、後者は 1.1 程度である。

工業用製品は普通 100kg 入麻袋に入れて販賣される。



1. 食 鹽

- (1) 水分 試料 10g を 130°C に於て 5 時間乾燥しその減量を以て水分とする。
- (2) 鹽化ナトリウム 試料 5g を水に溶解し 500cc としその濾液 10cc を取り中性クロム酸カリウム溶液を指示薬として N/10 硝酸銀溶液を以て滴定する。N/10 硝酸銀溶液 1cc は鹽化ナトリウム 0.005846g に相當する。
- (3) 硫酸 (SO₃) 試料 5g を稀鹽酸 (1:2) に溶解し蒸發乾涸し再び稀鹽酸で温浸しアンモニアを添加してアルカリ性とし煮沸濾過し濾液を鹽酸々性として鹽化バリウム法に依て定量する。
- (4) 鐵及アルミニウム 試料 10g を取り稀鹽酸に溶解し濾液に就き常法に依て定量する。

(5) 石灰及マグネシア 試料 10g を取り稀鹽酸に溶解濾過し濾液に鹽化アンモニウム及アンモニアを加へて鐵等を除去し濾液に蓆酸アンモニウムを加へ 1~2 時間煮沸した後 3 時間放置して濾過し沈澱を乾燥灼熱して酸化カルシウムとして秤量する。濾液は之を 500cc としその 100cc を取り硝酸約 20cc を加へて蒸發乾涸し更に注意して加熱しアンモニウム鹽を去り鹽酸約 5cc を加へて蒸發し殆ど乾涸するに至り温湯及少量の鹽酸に溶解し必要あれば濾過し約 100cc の温湯で洗滌し磷酸ナトリウム溶液 (10%) 及アンモニアを加へてアルカリ性となしガラス棒でよく攪拌し完全に沈澱を生ぜしめ 24 時間放置する。然る後沈澱を濾過し 2.5% アンモニア水を以て洗滌し乾燥する。沈澱はなるべく濾紙から去り別に焼いた濾紙の灰分を加へて灼熱する。この際初めアンモニアを驅出する迄は坩堝に蓋をして輕微に加熱し終には強く灼熱しピロ磷酸マグネシウムとして秤量し酸化マグネシウムを算出する。

(6) 珪酸 試料 2g を取り王水を加へて蒸發乾涸し之を稀鹽酸で温浸しその不溶解殘渣を珪酸とする。

(7) 不溶解殘渣 試料 10g を取り冷水にて溶解し豫め乾燥秤量した濾紙を以て濾過し殘渣を冷水で洗滌し乾燥秤量し濾紙の重量を減じて不溶解殘渣の量とする。

(8) 分析例

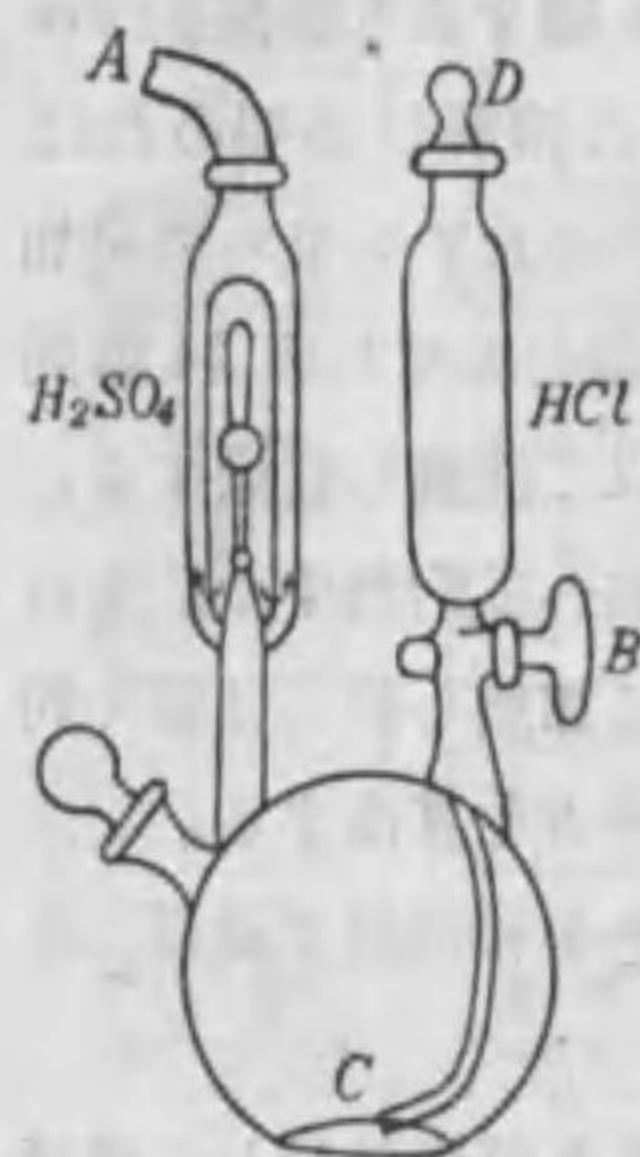
	H ₂ O %	無 水 分 析					不溶解殘渣 %
		NaCl %	CaO %	MgO %	R ₂ O ₃ %	SO ₃ %	
關 東 州	6.88	95.48	0.25	0.71	00.7	0.86	1.28
臺 灣	4.33	97.72	0.21	0.38	0.04	0.45	0.06
青 島	8.71	96.56	0.16	0.78	0.08	0.84	0.90
滿 洲	5.46	97.60	0.22	0.69	0.10	0.73	0.89
ソマリランド	4.86	97.82	0.36	0.35	0.01	0.64	0.20
エジプト	2.63	98.58	0.33	0.20	0.01	0.59	0.04
ス ペ イ ン	3.08	99.01	0.21	0.24	—	0.30	0.07

2. 石灰石、生石灰及消石灰

(1) 水分 (石灰石) 試料 100g を採り空氣浴中で 130°C に 3 時間乾燥しその減量を以て水分とする。

(2) 焼減 試料石灰石は約 1g, 消石灰は約 2g, 生石灰は約 5g を白金坩堝に取り之を灼熱してその減量を以て焼減とする。焼減によつて大體の品位を知る事が出来る。

(3) 炭酸 (i) シュレッター氏炭酸定量器 (Schroedter's alkalimeter) による法。

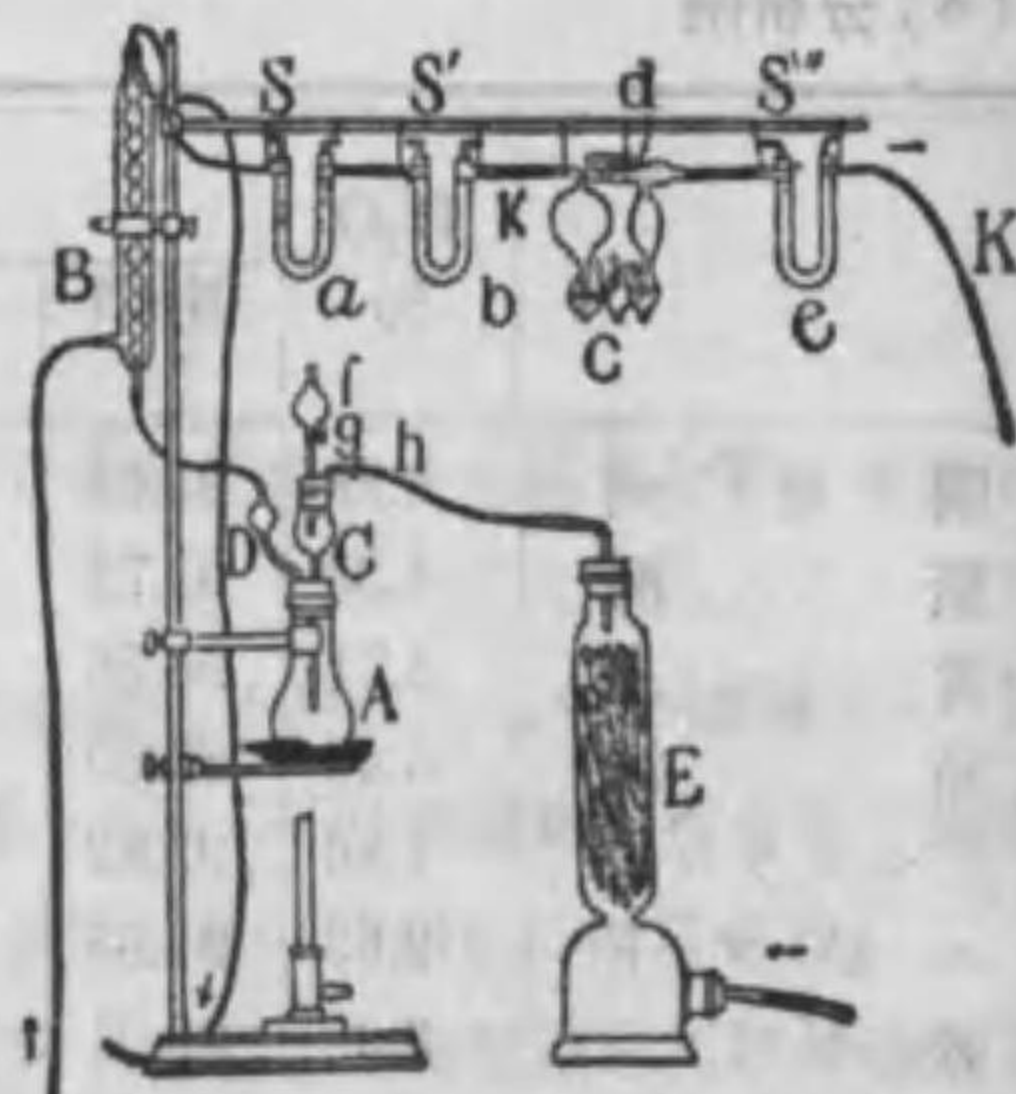


試料 1g を秤取しフラスコ C の底部に容れる。次に稀鹽酸及強硫酸を上部のパルプ中に容れて全體を秤量する。鹽酸を試料上に流下して活栓 B を閉じれば發生するガスは強硫酸中を通つて逸出しその水分は硫酸中に吸収される。反應終了後フラスコを加熱して溶液を約 3 分間靜に沸騰させた後アスピレーター (吸氣器) を A に又鹽化石灰管に接續したゴム管の一端を D 口に氣密に接續し活栓 B を開いて徐々に CO_2 を含まない乾燥空氣を溶液中を通過させて CO_2 を完全に逸出せしめる。然る後再び容器を秤量しその減量を以て試料中の CO_2 とする。本方法に

依て試料中 CO_2 の概量を知る事が出来る。

(ii) カリ球による法 炭酸を一層正確に測定するには試料を酸を以て分解し發生する炭酸ガスをカリ球に吸収させて測定する。生石灰及消石灰はこの方法によるを可とする。

装置は圖に示す如きものを使用する。分解フラスコ A は内容 150~300cc であつてゴム栓を以て閉じゴム栓には活栓 h を有する曲管と点滴漏斗 f を圖の如く装置した球狀漏斗 C 及炭酸ガスの放出管 D を附する。但 C の下端はフラスコ A の底部に近く達せしめることを要する。B は冷却器でその下部をゴム管で放出管 D に接續する。a, b 及 e は U 字管で正しく中性で且炭酸カルシウム又は消石灰を含まぬ鹽化カルシウムを充す。c はリービヒ又はガイスターのカリ球で 50% の苛性カリ溶液の適量を容れ使用しない場合



は兩端に栓をして外氣との接觸を防ぐ。而して試験前はデシケーター中に安置し使用直前に兩端の栓を去つて秤量する。小なる直管 d はカリ球に附屬した鹽化カルシウム管である。E は丈の高い圓筒であつて棒狀苛性カリを充しその上部を活栓 h を有する曲管に連結する。各接續部はゴム管で圖の如く連結し全装置を氣密にする様に注意する。試験開始前には一度アスピレーターを K に接續し全装置を通じ炭酸ガスを含まない空氣約 2l を通過せしめる。

測定法は豫め秤量したカリ球を氣密に接續した後 A を開口して 0.5g の試料を入れ且一度煮沸した水 20~50cc を注加し試料を濕らすと同時にフラスコの壁に附着した物質を洗ひ落す。次に活栓 s, s', s'' を開き h 及 g を閉ち f 中に稀鹽酸約 10cc を入れた後注意して g を開き鹽酸を流下せしめ直に之を閉じる。暫時の後炭酸ガスの發生が終れば A を加熱して略沸騰點に達せしめて後加熱を止め直に活栓 s を閉じる。少時の後活栓 h を開けば水蒸氣凝縮の爲 A 中の壓力が減じるから C の下部から氣泡が入り込む。斯くて其の進入の速さを減じるに至ればアスピレーターを K に接續し靜に吸氣を行ふ。1~2 分の後注意して徐々に s を開き全装置を通じて炭酸ガスを含まない空氣を通過させる。但しその速さはカリ球内で 1 秒間に約 2 個の氣泡を數へ得る割合とするを要する。斯くて少くとも 2l の空氣を通過させた後吸氣を止め活栓 s, s', s'' 及 h を閉ちカリ球を b 及 e より分離し兩端に栓を施し乾燥器中に 30 分間冷却せしめた後ゴム管を去つて秤量する。増量は即ち無水炭酸の重量を示す。

生石灰及消石灰は炭酸の含有量が小であるから試料採取量及添加する稀鹽酸の量並濃度を適宜加減する必要がある。

(4) 鐵及アルミニウム (7) の濾液に少量の硝酸を加へ鐵を酸化した後鹽化アンモニウム及過剰のアンモニアを添加し鐵及アルミニウムを水酸化物として沈澱させ沈澱を濾別し再び稀鹽酸に溶解しアンモニアを以て沈澱し乾燥灼熱して酸化鐵及アルミナの含量を求めらる。

(5) 石灰 鐵及アルミニウムを沈澱した前記兩濾液を合し之を 500cc に稀釋し其の 100cc を取つて加温し之に蓆酸アンモニウムの飽和溶液約 25cc を加へ少しく煮沸して蓆酸石灰を沈澱せしめて濾過し熱湯で洗滌した後稀硫酸 (水 100 に對し硫酸 4~6) 中に濾紙の儘溶解し約 70°C に加温しこの温度を保

持しつゝ N/10 過マンガン酸カリウム溶液を以て滴定する。N/10 過マンガン酸カリウム溶液 1cc は 0.002803g の CaO に相當する。

(6) マグネシア 礬酸石灰を沈澱した濾液から磷酸ナトリウム及アンモニアを以てマグネシアを定量する。

(7) 不溶解残渣 試料 1g を採り稀鹽酸 20cc に溶解して蒸發乾涸し稀鹽酸で再び溶解しその残渣を不溶解残渣とする。

(8) 分析例

	水分 %	焼減 %	CO ₂ %	CaO %	MgO %	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	鹽酸不溶解残渣%
土佐石灰石	—	—	44.00	55.186	1.48	0.026	0.39	—
土佐生石灰	0.170	1.45	1.28	96.501	0.724	0.021	0.193	0.676
赤坂 "	0.130	1.76	1.63	96.033	0.742	0.026	0.179	0.580
白石 "(三重)	0.660	1.92	1.26	95.477	0.959	0.087	0.200	0.992
恒見 "	0.820	3.15	2.30	94.025	2.298	0.021	0.033	0.184
土佐風化石灰	0.790	26.272	2.610	72.533	0.688	0.021	0.189	0.590

3. ソーダ灰

(1) 水分 試料 10g を空氣浴中で 130°C に 5 時間乾燥しその減量を以て水分とする。

(2) 炭酸ナトリウム及重炭酸ナトリウム 試料 1g を 100cc の水に溶解しフェノールフタレンを指示薬として N/1 硫酸溶液を以て滴定し無色となれば直にメチルオレンジを加へ指示薬として更に滴定する。フェノールフタレンを指示薬として中和するに要した酸量の 2 倍は試料中の炭酸ナトリウムに相當する酸量である。而してメチルオレンジを指示薬として中和するに要した酸量から減じたものは重炭酸ナトリウムに相當する酸量である。N/1 硫酸溶液 1cc は 0.053g の炭酸ナトリウムに相當する。

(3) 硫酸ナトリウム 試料 10g を稀鹽酸で分解し鹽化バリウム法に依て硫酸を定量し硫酸ナトリウムの量を算出する。

(4) 鹽化ナトリウム 試料 10g を少量の水に溶解しメチルオレンジを指示薬として稀硝酸で中和し温めて炭酸ガスを驅逐した後中性クロム酸カリウムを指示薬として常法に従て N/10 硝酸銀溶液で滴定する。

(5) 不溶解残渣 試料 50g を温湯に溶解し 30 分間湯浴上に加温し、豫め乾燥秤量した濾紙で濾過し残渣を熱湯で洗滌して秤量する。

不溶解分は主として酸化鐵、アルミナ、炭酸石灰、炭酸マグネシウム、珪酸等であるから之等を常法に依り順次定量する事が出来る。

(6) 分析例

Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	NaCl	水分(差)
98.30 %	0.51 %	0.36 %	0.83 %

4. アンモニア・ソーダ法に於ける工場分析

A. アンモニア鹼水

(1) 鹽化ナトリウム 試料 10cc を 1l に稀釋してその 20cc を取り稀硝酸を加へて稍酸性とし更に過剰の炭酸カルシウムを以て中和した後常法に従つて N/10 硝酸銀溶液で滴定する。

(2) 遊離アンモニア及結合アンモニア 試料 50cc を取り 500cc に稀釋しその 50cc に就きメチルオレンジを指示薬として N/2 鹽酸溶液を以て滴定する。茲に消費せられた鹽酸は遊離アンモニア及炭酸に結合したアンモニアに相當する。次に別の 50cc を取り 2g の酸化マグネシウムを加へて蒸溜し溜出液を一定量の N/2 鹽酸溶液中に導き逆滴定に依て全アンモニアに相當する鹽酸量を知る。N/2 鹽酸溶液 1cc は 0.008516g の NH₃ に相當する。兩者の差から炭酸アンモニウムを除く結合アンモニアの量が得られる。

(3) 炭酸 カリ球を用ひて定量する。

B. 重曹を分離した母液

(1) 遊離アンモニア及結合アンモニア アンモニア鹼水の場合に準ずる。

(2) 炭酸 アンモニア鹼水の場合に準ずる。

(3) 硫酸ナトリウム 試料 50cc を取り鹽酸を加へて酸性とし鹽化バリウム法に依つて定量する。

(4) 全鹽素 試料 10cc を 1l に稀釋しその 20cc を取り稀硝酸を以て稍酸性とし更に過剰の炭酸カルシウムを加へて中和し常法に従て N/10 硝酸銀溶液を以て滴定する。茲に消費せられた N/10 硝酸銀溶液の量を 5 倍したものは試料 1cc に要する量であつて之を acc とする。

(5) 不分解食鹽 試料 10cc を取り白金皿で蒸發乾涸し輕微に灼熱して秤

量し硫酸ナトリウムの量を減じて不分解食鹽の量とする。又は白金皿の内容を 250cc のメスフラスコ中に移し水を加へて 250cc としその 25cc を取つて N/10 硝酸銀溶液を以て滴定しても可い。茲に要した硝酸銀溶液の量を b cc とする。

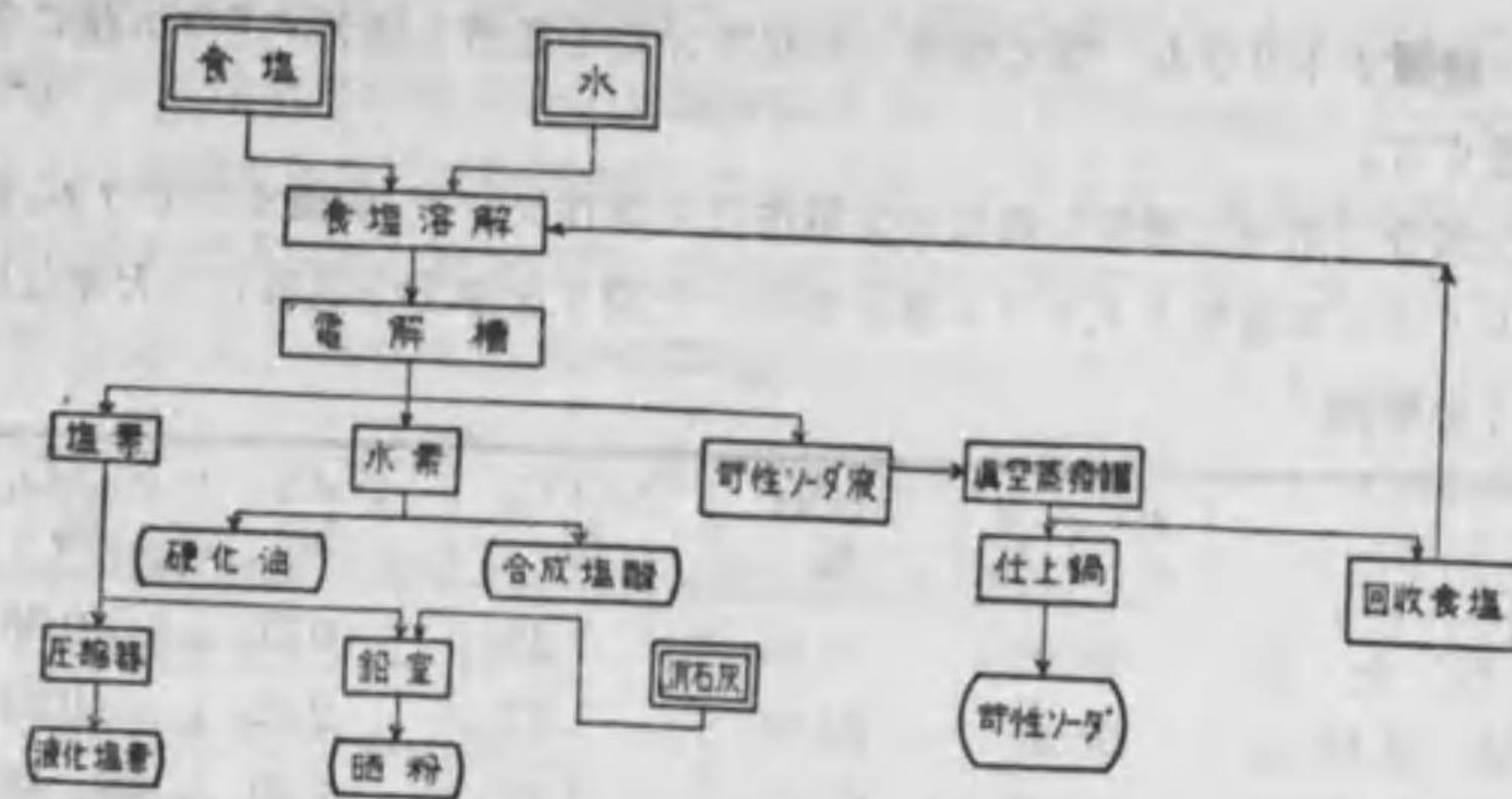
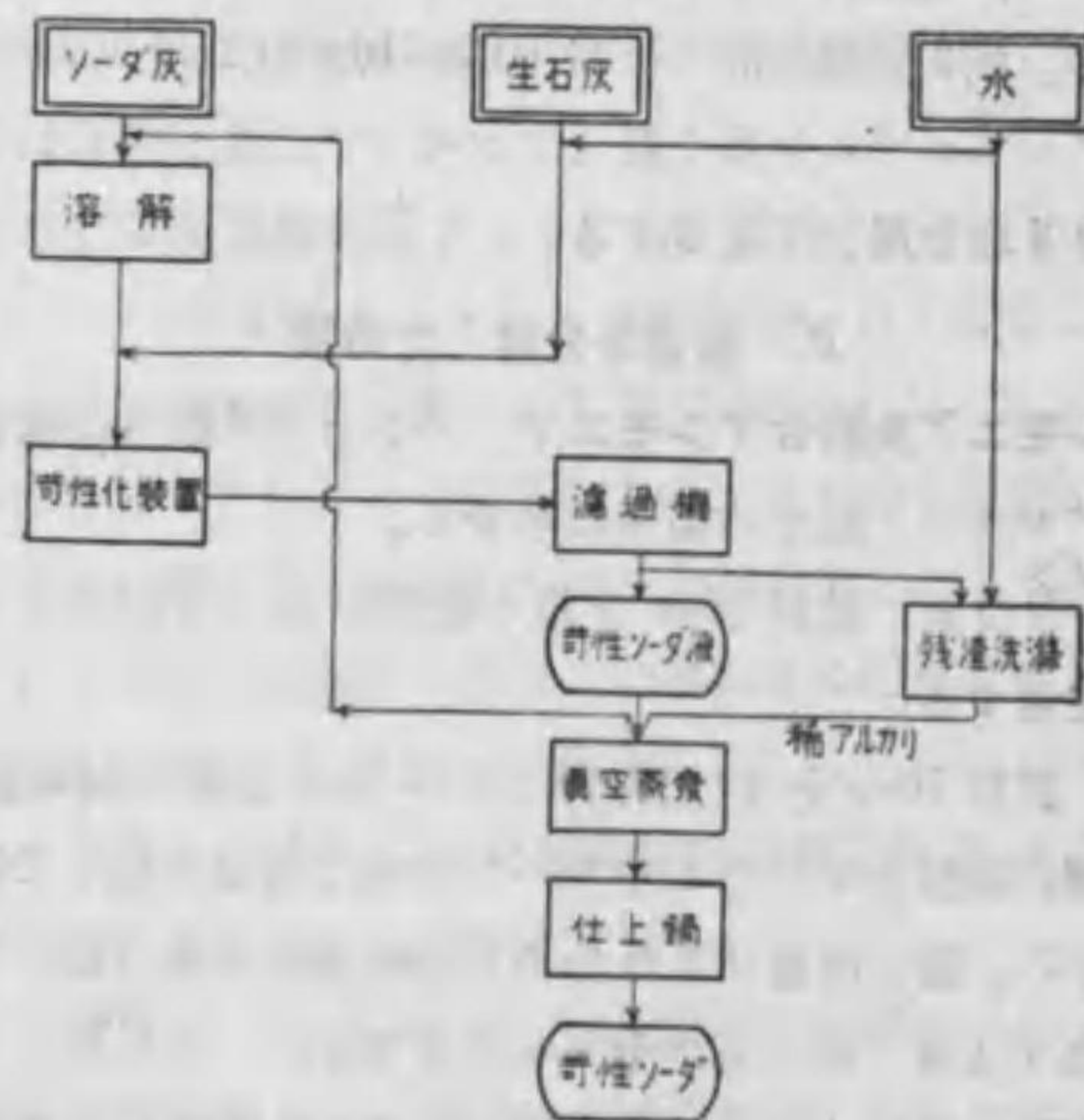
(6) 變化率 $(a-b)$ は鹽化アンモニウムに變化した食鹽の量に相當するから變化率(%)は $[(a-b)/a] \times 100$ で表される。又は鹽化アンモニウムとして存する結合アンモニア及不分解食鹽の量から計算しても可い。

C. アンモニア蒸溜廢液

- (1) アンモニア ネスラー比色法による。
- (2) 全鹽素 重碳酸ナトリウムを分離した母液に準じて行ふ。
- (3) 炭酸 カリ球による。
- (4) 遊離石灰 フェノールフタレンを指示薬として鹽酸規定液を以て滴定する。
- (5) 全石灰 食鹽の場合に準じて定量する。

VII. 苛性ソーダ

苛性ソーダはソーダ灰の苛性化並に食鹽溶液の電解によつて製造される。



純粹な苛性ソーダは白色不透明の羽毛狀結晶性の固體であつて比重 2.13, 融點 322°C。水によく溶解し水溶液を冷却すれば種々の含水結晶を生ずる。

苛性ソーダの主なる用途は人造絹絲, コールター染料, 石鹼, 木材パルプ等の製造原料でその他石油及油脂の精製, 木綿の精練, ゴムの再生等に使用される。

工業製品は最強度, 強度及並度の 3 種があつて, 夫々全アルカリ 97 以上, 95 及 75% を標準とするもので不純物として炭酸ソーダの外に食鹽を含有する。

苛性ソーダは通常鋼板製ドラムに入れて販賣され 300kg 入を普通とする。

1. 苛性ソーダ

試料約 10g を秤取し水 500cc に溶解して供試液とする。

(1) 全アルカリ 供試液 50cc を取りメチルオレンジを指示薬として N/1 硫酸溶液を以て滴定する。N/1 硫酸溶液 1cc は苛性ソーダ 0.04g に相當する。

(2) 炭酸ナトリウム 供試液 50cc を取りメチルオレンジを指示薬として N/1 硫酸溶液を以て滴定し次に別に供試液 50cc を取り 10% 鹽化バリウム溶液約 100cc を加へた後フェノールフタレンを添加し攪拌しつゝ N/1 硫酸溶液を以て滴定しその差から炭酸ナトリウムを算出する。

(3) 鹽化ナトリウム 豫め稀硝酸を加へてアルカリを中和した後 N/10 硝酸銀溶液を以て常法に従つて滴定する。

(4) 硫酸ナトリウム 豫め鹽酸で弱酸性として煮沸し鹽化バリウム法に依りて定量する。

(5) 水分 水分は適当な直接の定量法なく苛性ソーダ、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム及鹽化ナトリウム等を差引いた残りを水分と見做して大差ない。

(6) 分析例

	全アルカリ %	NaOH %	Na ₂ CO ₃ %	NaCl %	Na ₂ SO ₄ %
苛性化法	98.26	97.14	1.23	0.77	0.35
電解, 隔膜法	96.37	94.80	1.31	2.82	0.54
電解, 水銀法	98.56	97.48	1.37	0.20	痕跡

2. 電解ソーダ法に関する分析

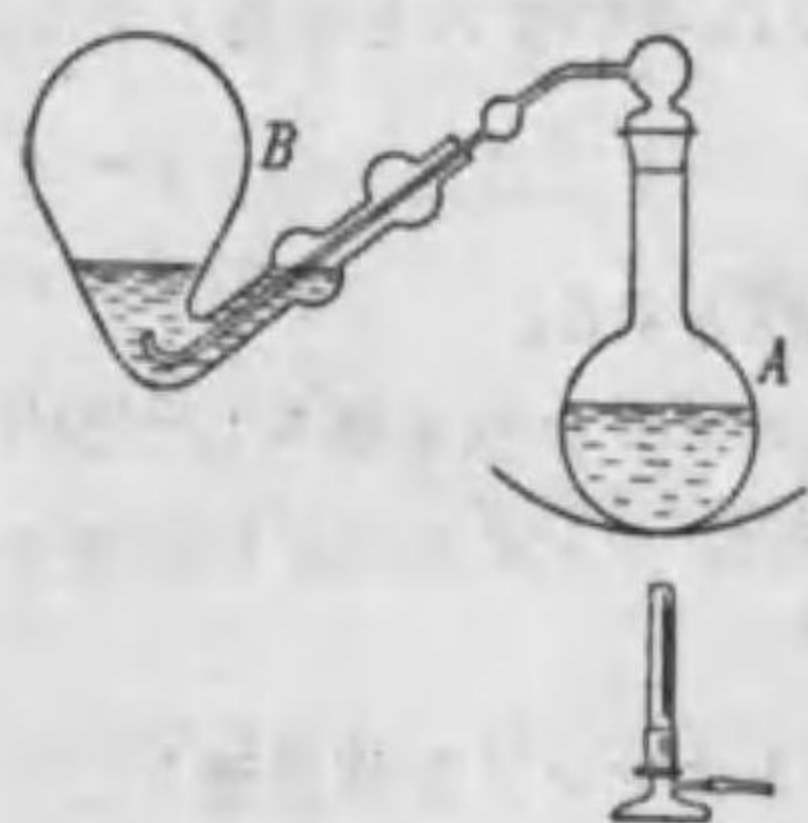
A. 陽極液

(1) 鹽化ナトリウム 鹽化ナトリウムの定量法に準じて行ふ。

(2) 硫酸(SO₃) 同上。

(3) 石灰及マグネシア 同上。

(4) 鹽素酸ナトリウム及次亜鹽素酸ナトリウム 試料 20cc を圖の様な鹽素



蒸溜装置のフラスコ A 中に採り濃鹽酸 50cc を加へ砂浴上に熱し蒸溜し生成する鹽素を 10% 沃化ナトリウム溶液 50cc を容れた受器 B (受器の約 1/3 を沃化カリウム溶液で充す) 中に導く。而して生ずる沃素を N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液を以て澱粉溶液を指示薬として滴定する。茲に消費せられた N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液の量を 50 倍したものを a cc とする。次に同じく試料 20cc を採りフラスコ A の口を開いた儘砂浴上に 3~4 分間煮沸後冷却し前同様濃鹽酸 50cc を加へ蒸溜し生成する鹽素を沃化カリウム溶液中に導き遊離する沃素を N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し之に要した量を 50 倍したものを bcc とする。この際煮沸に依りて存在する遊離鹽素は驅出されるから試料 1000cc

中の遊離鹽素に相當するチオ硫酸ナトリウム溶液の量は (a-b)cc である。次に試料 50cc を取り沃化カリウム澱粉紙を用ひて N/10 亞硫酸ナトリウム溶液を以て滴定し要した量を 20 倍したものを ecc とする。使用規定液の係数を 1 とすれば NaClO₃ 及 NaClO の含有率 (1000cc 中の g 量) は夫々 (a-e) × 0.001774g/l 及 [e-(a-b)] × 0.003723g/l である。

B. 陰極液

(1) 苛性ソーダ 苛性ソーダ定量法に準じて行ふ。

(2) 炭酸ナトリウム 同上。

(3) 鹽化ナトリウム 同上。

(4) 鹽素酸ナトリウム 試料 50cc を採り硫酸を以て中和し N/2 硫酸鐵アンモニウム溶液 25cc を加へ 10 分間煮沸して N/5 過マンガン酸カリウム溶液を以て滴定する。N/5 過マンガン酸カリウム溶液 1cc は 0.0035485g の NaClO₃ に相當する。

N/2 硫酸鐵アンモニウム溶液を作るには約 200g の結晶硫酸鐵アンモニウム (FeSO₄(NH₄)₂SO₄·6H₂O) を 1l のメスフラスコに秤取し 500cc の水を加へて溶解し之に 40cc の濃硫酸を滴加し酸性として全體を 1l に稀釋する。この液は酸化し易いから毎日過マンガン酸カリウムに對する力價を定めて使用する。

C. 陽極ガス

(1) 鹽素及炭酸ガス 鹽素を以て飽和した濃厚食鹽水を容れたガスビュレットに 80~100cc のガスを取りヘンベルのガスビュレットに容れた沃化カリウムの濃溶液に鹽素のみを吸収させ殘餘のガス中の炭酸ガスを同じく苛性ソーダ溶液に吸収させる。採取したガスの容積を Vcc, 沃化カリウム溶液に吸収させた後の容積を V₁cc, 苛性ソーダ溶液に吸収させた後の容積を V₂cc とすれば Cl₂% = [(V - V₁)/V] × 100, CO₂% = [(V₁ - V₂)/V] × 100。

(2) 酸素 試料 80~100cc を取り前項の如くして苛性溶液に鹽素及炭酸を吸収させた後常法により酸素を吸収せしめる。採取したガスの容積を Vcc とし苛性溶液に吸収せしめた後の容積を V₁cc, 酸素を吸収せしめた後の容積を V₂cc とすれば O₂% = [(V₁ - V₂)/V] × 100。

(3) 電流効率 陽極ガス分析結果から電流効率(陽極に於ける)を計算するには次の方法による。即ち陽極ガスを分析し Cl₂=acc, CO₂=bcc, O₂=ccc; 殘

ガス = d cc となつたとすれば残ガス d cc は窒素(空気から混入する)であつて之に相當する空気から混入した酸素は $d/4$ cc である。故に $(c-d/4)$ cc は電極に於て發生した酸素である。又炭酸ガスは全部電極が發生した酸素で侵された結果發生するものであるから $(b+c-d/4)$ cc は電極で發生した全酸素量である。然るに酸素 1 分子からは酸素 $\frac{1}{2}$ 分子を發生する事となるから前記の酸素に相當する酸素を求めれば $2 \times (b+c-d/4)$ cc となる故に

$$\text{電流効率} = \frac{a}{a+2(b+c-d/4)} \times 100\%$$

VIII. 鹽素及鹽素化合物

鹽素 鹽素は食鹽の電氣分解に依て得るを普通とする。黄綠色の液又はガス體であつてガス體の比質は 2.49 (空氣=1), 液體は 1.44 (10°C) である。沸點は 760 mm に於て -33.6°C, 15°C に於ける蒸氣壓は 5.75 atm., 水には常壓 15°C に於て水の 2.635 倍容溶解する。用途は各種の無機及有機鹽素化合物の製造に使用される外殺菌, 防腐及酸化漂白の目的に使用される。液化鹽素は通常 50 kg 入の鐵製シリンダーに容れて運搬される。

晒粉 市販の晒粉は乾燥した白色の粉末で特異の刺戟臭がある。この物の化學構造に關しては古來幾多の學説があるが現在に於ては $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ なる化學式を有する複鹽の結晶體を主成分とし之に未反應の儘殘存する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, 水等より成る固體とを混有せるものとされてゐる。晒粉は不安定で常溫に於ても徐々に分解してその有效成分を低下する。この分解は高温又は日光の光線下に於ては大に促進され特に觸媒(金屬の高級酸化物)又は有機物の存在に於ては一層速である。晒粉の分解する時は酸素を放出して CaCl_2 を生成するがその分解の機構は實際には極めて複雑な様式をとるものと考へられる。晒粉を多量の水で處理し殘渣を濾別すれば次亜鹽素酸カルシウム, 鹽化カルシウム及水酸化カルシウムを含有する水溶液を得る。その稀薄なものは無色であるが濃厚なものは黄綠色に着色する。

晒粉の用途 晒粉の應用は専らその漂白及酸化作用に基くもので織物, パルプ及製紙工業並に工業用及家庭用洗濯或は抜染に於て漂白劑として多量に使用され尙羊毛の處理, 石油, アセチレン, アルコール等の精製, 水の殺菌及

一般消毒に使用される。晒粉は又クロロフォルムの製造に使用される事がある。普通市販の晒粉は有效鹽素 33~38% を含有する。

晒粉は本邦に於ては主として 45 kg 入木箱にて販賣される。

高度晒粉 高度晒粉とは石灰乳を鹽素化して次亜鹽素酸カルシウムを結晶として分離したもので普通の晒粉と同じく白色の粉末である。次亜鹽素酸カルシウム $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ を主成分として有效鹽素 65% 以上を含有し普通晒粉より安定である。

用途は漂白用を主とし尙殺菌, 殺蟲, 消毒にも使用される。一般に 50 kg 入鋼板製ドラムに入れて販賣する。

晒液 晒液(次亜鹽素酸ナトリウム溶液)は食鹽水溶液の電氣分解によつて直接製造する場合及苛性ソーダ水溶液に鹽素を吸収化合せしめて製造する場合の兩者がある。市販品は通常後者に依つて製造され有效鹽素含有量 10% を標準とし 30 kg 入ガラス瓶 2 個を箱詰として販賣される。用途は晒粉と大體同様であるが比較的高級品の漂白に使用される。

鹽素酸鹽 鹽素酸ナトリウムは石灰乳に鹽素を通じて得たる鹽素酸カルシウムに芒硝を加へて得るか又は食鹽の飽和溶液の電氣分解に依て造る。無色板狀の結晶である。比重 2.49, 融點 250°C で之以上の溫度に於ては分解する。水によく溶解する。用途はアニリン黒染用の酸化劑として又爆薬に配合される。

鹽素酸カリウムは石灰乳に鹽素を通じて得たる鹽素酸カルシウムに鹽化カリウムを加へて得るか又は鹽化カリウム溶液の電氣分解に依つて造る。普通光輝ある薄板結晶であるが結晶晶出の方法に依つては單斜晶系の箱型結晶又は針狀結晶ともなる。比重 2.326~2.35, 融點 357°C, 400°C に於て分解する。水に溶けて一種清涼な味を呈する。用途はマッチの頭藥又は花火の配合劑を主とし又醫藥にも使用される。

鹽素酸鹽は加熱のみにては大なる爆發の原因とはならないが有機物の如き可燃性物質の混入する時は激しい爆發の原因となり殊にソーダ鹽は可溶性大なるため木箱の木質等に浸潤し易く爲に大爆發の誘因となることがある。その取扱ひには大に注意を要する。

市販品は鹽素酸ナトリウムは 50 kg を亞鉛罐入木箱詰とし, 鹽素酸カリウムは同じく 50 kg を紙袋入樽詰若しくは紙袋入箱詰として販賣される。

過鹽素酸鹽 過鹽素酸カリウムは鹽素酸ナトリウムの溶液を浴として之を電解酸化して過鹽素酸ナトリウム溶液を造り之に鹽化カリウムを加へて得られる。無色の結晶にして比重 2.524 (10.8°C), 融點 610°C, 水に稍溶解する (1000cc の水に 15g)。用途は爆薬原料の外強力なる酸化剤である。

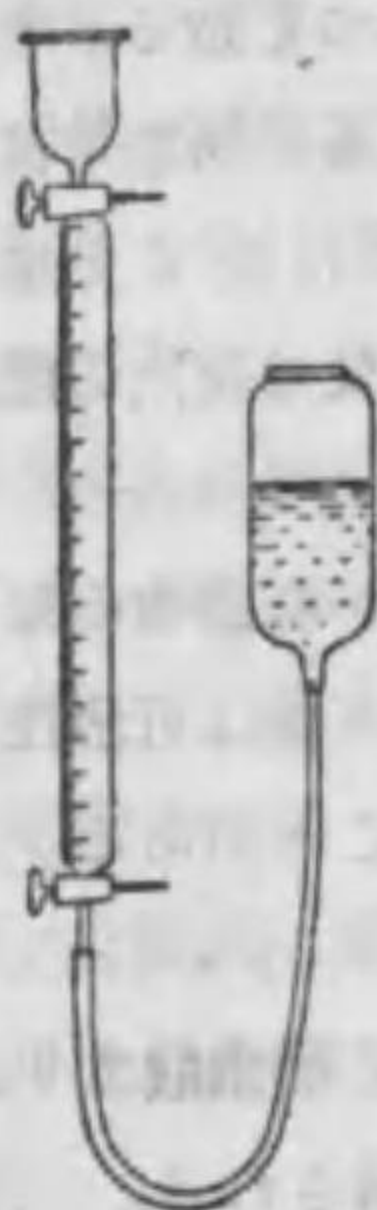
過鹽素酸アンモニウムはカリウム鹽の場合と同様にして過鹽素酸ナトリウム溶液に硫酸アンモニウムを加へて得られる。白色の結晶にして比重 1.95, 水にはカリウム鹽より溶解し易い (1000cc の水に 250g)。燃焼しても灰分、煤を残さず又 CO の如き有毒ガスを発生しないから鑛山用爆薬として多く使用される。又カリウム鹽と同じく強力なる酸化剤となる。

過鹽素酸鹽は濕潤状態に於ては爆發する事はないが乾燥した時は爆發の危険が大である。高温に加熱された時特に有機物の混入する時は激しく爆發するから取扱ひには充分注意を要する。過鹽素酸鹽は 50kg 入木樽詰として販賣される。

1. 液化鹽素

(1) **鹽素** プンテ氏ビュレットに試料を採取し 10% 沃化カリウム溶液を以て鹽素を吸収せしめ遊離した沃素を N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液を以て滴定する。N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液 1cc は 0.003546g 或は 1.1016cc の鹽素に相當する。

(2) **二酸化炭素** 圖に示す如きブンテ氏ビュレットを改良した装置を使用し之に試料を採取し水準壺より水銀を導入し鹽素を吸収せしめ、10~15 分間放冷した後ビュレット上部に食鹽飽和溶液 1~2 滴を流入せしめ管壁に附着する鹽化水銀を洗ひ落し水準壺にも食鹽溶液 1~2 滴を加へ同一水準に保つて殘ガス容積を讀み a cc とする。次にビュレット内に少量の 50% 苛性カリ溶液を流入せしめ振盪して二酸化炭素及鹽化水素を吸収せしめ水準壺にも同量の苛性カリ溶液を加へて殘ガス容積を讀み b cc とする。然る時は $b-a$ は二酸化炭素及鹽化水素の含量であつて之より後述する方法によつて定量した鹽化水素を差引いて二酸化炭素とする。



(3) **鹽化水素** 前記 a cc の殘ガスを水銀を使用せる別個のビュレットに移入し前記の如く苛性カリ溶液を以て處理し、 b cc を測定し該苛性カリ溶液を採り硝酸酸性として N/10 硝酸銀溶液にて滴定し鹽化水素を算出する。N/10 硝酸銀溶液 1cc は 2.224cc の鹽化水素ガス (0°C, 760 mm) に相當する。

(4) **酸素** 一酸化炭素及窒素, 鹽素, 鹽化水素及二酸化炭素を苛性カリ溶液に吸収せしめた殘ガスに就き常法に従つて定量する。

2. 晒粉及高度晒粉

試料 5g を秤取し手早く乳鉢中に移し少量の水を加へて摩碎し粗大な粒子を悉く揃り潰し徐々に水を増して 250cc となし之を供試液とする。

(1) **有效鹽素** (ペノー (Penot) 氏法) 供試液 10cc を取り N/10 アルカリ性亞砒酸溶液を以て滴定し時々内容 1 滴を取つて沃化カリウム澱粉紙上に落し青藍色の斑點を示さざるに至らしめる。

N/10 亞砒酸溶液 1cc は 0.003546g の有效鹽素に相當する。(沃化カリウム澱粉紙は澱粉 10, 水 200, 沃化カリウム 1 の透明溶液を浸潤し清淨な室内に放置乾燥して製する)。

(2) **鹽化物** (フォルハート (Volhard) 氏法) 供試液 10cc を取り N/10 亞砒酸溶液を以て還元してすべての次亞鹽素酸鹽を鹽化物に變化せしめた後に稀硝酸少量を加へて酸性となし過剰の N/10 硝酸銀溶液を加へ第二鐵鹽 (鐵明礬を最も便利としその飽和溶液數 cc を使用する) を指示薬とし N/10 ナオシアン酸アンモニウム溶液を以て逆滴定し溶液の赤變するを以て終局點とする。Fe(CNS)₃ は AgCl に作用する傾向があるから餘り激しく振盪せざるを可とする)。

N/10 硝酸銀溶液 1cc は Cl 0.003546g に相當する。茲に得たる量は有效鹽素と鹽化物鹽素との和であるから鹽化物鹽素は該量から有效鹽素量を減じなければならない。(高度晒粉の場合は有效鹽素量の 1/2 を減ずる)。

(3) **鹽素酸鹽** 全鹽素から有效鹽素と鹽化物鹽素との和を減じたものを鹽素酸鹽の鹽素とする。

(4) **全鹽素** 供試液 10cc を取り N/10 亞砒酸溶液で還元し存する次亞鹽素酸鹽をすべて鹽化物としたものを硝酸酸性となし之に 10% 亞硝酸ナトリウム溶液 10cc 及稀硝酸 10cc を加へて室温に 15~20 分間保持し存する鹽素

酸鹽をすべて鹽化物に變化せしめた後(2)と同様にして定量する。

(5) 遊離石灰 供試液 25cc を取り 3% 過酸化水素水(酸を中和し置くを要する)を過剰に(約 3cc)加へて有效鹽素を分解せしめ蒸留水で稀釋し數分間煮沸する。然る後 N/10 硝酸溶液を過剰に加へ再び煮沸して石灰分を溶解せしめ冷却後過剰の硝酸をフェノールフタレンを指示薬として N/10 苛性ソーダ溶液にて逆滴定する。滴定數より $\text{Ca}(\text{OH})_2$ として遊離石灰を算出する。N/10 硝酸溶液 1cc は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.00370g に相當する。

(6) 分析例

	有效鹽素 %	鹽化物 鹽素 %	鹽素酸鹽 鹽素 %	全鹽素%	遊離石灰 %
高度晒粉	71.59	5.59	0.36	41.74	14.08
普通晒粉 (a)	35.92	1.37	0	37.29	20.44
" (b)	38.66	1.71	0	40.37	14.86

3. 晒液 (次亞鹽素酸ナトリウム溶液)

- (1) 次亞鹽素酸鹽 晒粉中有效鹽素に準じて定量する。
- (2) 遊離次亞鹽素酸 次亞鹽素酸鹽、鹽化物、鹽素酸鹽及その他の酸並に全鹽基を定量し過剰酸を HOCl として表はす。
- (3) 鹽素酸鹽 電解ソーダ法陰極液に準ずる。
- (4) 鹽化物 晒粉中鹽化物定量法に準ずる。
- (5) 二酸化炭素 次亞鹽素酸鹽をアンモニア(二酸化炭素を含まない)を以て分解し強酸を以て二酸化炭素を驅出しカリ球に捕集して秤量する。
- (6) 鹽基 硫酸を加へて蒸發乾涸し硫酸鹽として秤量する。
- (7) 遊離アルカリ 次亞鹽素酸鹽を中性過酸化水素水を以て分解し残留する苛性ソーダ及炭酸ナトリウムをメチルオレンジを指示薬として酸規定液を以て滴定する。

4. 鹽素酸鹽

- (1) 鹽素酸鹽 試料 0.5g を採り水 250cc に溶解しその 50cc を取り N/2 硫酸鐵アンモニウム溶液 20cc を加へ稀硫酸で酸性となし 10 分間煮沸し、放

冷後 N/5 過マンガン酸カリウム溶液を以て滴定する。N/5 過マンガン酸カリウム溶液 1cc は 0.004085g の鹽素酸カリウム或は 0.003549g の鹽素酸ナトリウムに相當する。

(2) 鹽化物 試料 50g を採り水に溶解し N/10 硝酸銀溶液を以て滴定する。N/10 硝酸銀溶液 1cc は 0.007456g の鹽化カリウム或は 0.005846g の鹽化ナトリウムに相當する。

5. 過鹽素酸鹽

- (1) 過鹽素酸鹽 試料 0.5g を採り水に溶解して 250cc としその 50cc を取り稀硫酸及 5% の三鹽化チタン溶液 25cc を加へ炭酸ガスを導入しつゝ 30 分~1 時間加熱した後残留する三鹽化チタンをチオシアン酸アンモニウムを指示薬として N/5 鐵明礬溶液を以て逆滴定する。三鹽化チタンは甚だ酸化され易いからその都度自試験を行はなければならない。茲に得たる滴定値は過鹽素酸鹽と鹽素酸鹽との含量であるから次項に於て得た鹽素酸鹽に相當する量を差引いて過鹽素酸鹽の量を求める。N/5 鐵明礬溶液の 1cc は 0.002937g の過鹽素酸アンモニウム或は 0.003464g の過鹽素酸カリウムに相當する。
- (2) 鹽素酸鹽 鹽素酸鹽に準じて定量する。
- (3) 鹽化物 硝酸銀法に依つて定量する。
- (4) 硫酸 (SO_3) 鹽化バリウム法に依つて定量する。

IX. 弗素化合物

弗化水素 螢石を硫酸を以て分解し得られる無色のガス體であつて比重 0.7126, 冷却に依つて無色の液體となり、その沸點 19.4°C , 比重 0.98, 融點 -92.5°C である。水によく溶解し濃厚な溶液は吸水性があり發煙する。 120°C に於て 35.37% HF の定沸點溶液を形成する。極めて腐蝕性が強い。用途は廣くガラスの腐蝕劑として使用されその他石炭、グラファイトの灰抜き、濾紙の灰分除去、鑄鐵の砂落等 SiO_2 の除去劑として使用される。市販品は 60% HF を標準とし鋼板製ドラム又は鉛容器を使用する。

珪弗化ナトリウム 過磷酸石灰の製造に於て副生する珪弗化水素酸をナトリウム鹽類で處理して得るを普通とする。白色無定形の粉末で融點に於て分解する。水には難溶性である。用途は乳色ガラス、エナメル等の製造原料と

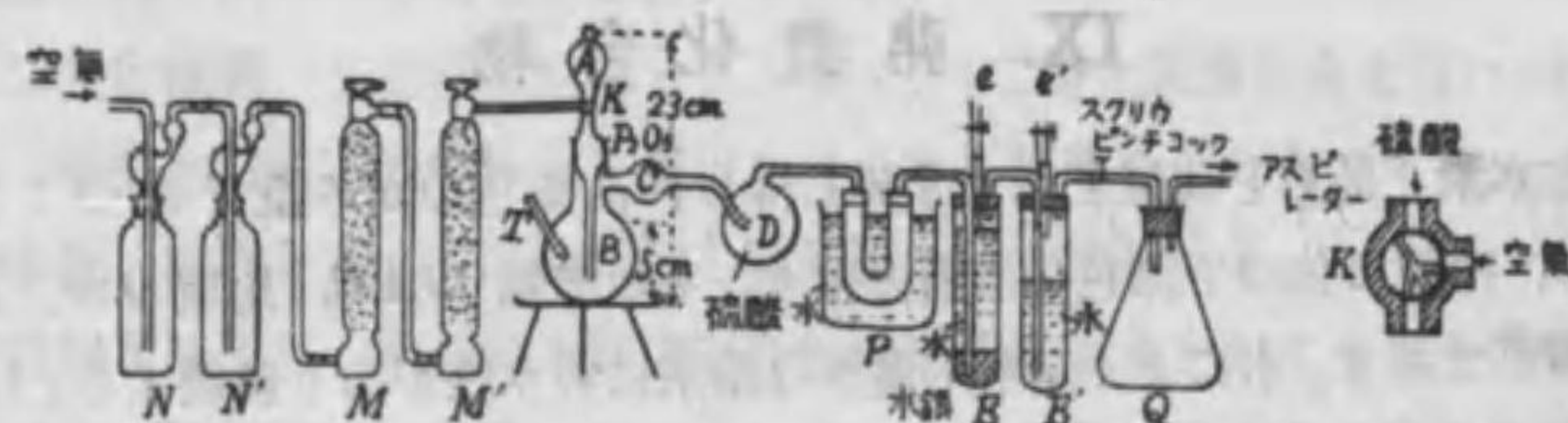
し又殺蟲劑としても使用される。市販品は99%以上の純度を有し50kgを木箱又は麻袋入とする。

クライオライト(氷晶石) 弗化アルミニウムと弗化ナトリウムとの複鹽 $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ で天然に産出する。天然品は純白乃至淡黄色の塊状結晶で比重2.05, 水に溶け難く融點 1000°C 。人造品は通常螢石を硫酸を以て分解して得た弗化水素をソーダ灰溶液に吸収せしめて弗化ナトリウムの溶液とし之と硫酸アルミニウム溶液との複分解に依つて造る。又は珪弗化ナトリウムとソーダ灰との反応に依つて生ずる弗化ナトリウム溶液を原料としても造られる。用途はアルミニウムの電解製造に於ける融劑を主としこの外乳色ガラス、珪瑯等の原料としても使用される。市販品は50kg麻袋入を普通とする。

1. 螢石

(1) 水分 粗碎した試料100gを 130°C に3時間乾燥しその減量を以て水分とする。

(2) 弗素 細粉試料0.5~0.6gを瑪璃乳鉢に採り純無水珪酸(珪酸鹽を分解して製したるものを充分灼熱乾燥して供用する)0.2~0.25gを加へ良く摺混ぜ更に0.2~0.25gを加へ前の如く摺混ぜたる後乾燥した分解罐に移し $120\sim 130^\circ\text{C}$ の空氣浴中に2~3時間乾燥して分析に供する。用ひる装置は大略圖に示した通りである。



洗滌罐 N は過マンガン酸カリウムのアルカリ性溶液を容れ N' は濃硫酸を容れる。M はソーダ石灰, M' は鹽化石灰を充填した罐である。B は分解用フラスコで内容約70ccを有する。A は濃硫酸を容れる分別漏斗で内容約40ccを有し活栓 K は圖に示す様に作つて空氣及硫酸の双方を任意にフラスコ中に導き得る様にする。T は溫度計で $100\sim 230^\circ\text{C}$ の目盛を有する。C は内容約20ccの球で無水磷酸を填める。D は内容約70ccで濃硫酸を容れる。

P は空虚な U 字管で水を充したピーカー中に置く。

E 及 E' は生成する SiF_4 の吸収管で何れも徑2.5cm, 高さ20cmのものを用ひ上端に嵌めたゴム栓にはガス導入管及排出管の外に更に1本の水の注入管 e 及 e' を設けその上端はゴム管を嵌めピンチコックにて閉じる。E の下部には約2.5cmの高さ迄水銀を容れその上に約15cmの深さに水を容れる。而てガス導入管の先端は水銀中約12mmの深さに開口せしめる。

E' は約10cmの高さ迄水を容れる。Q は空虚なフラスコ或は試薬罐で内容5l位の大なるものを用ひる。之等の装置は完全に乾燥して置く事が必要で且各装置の接続點はガス漏れの無い様に注意しなければならない。

測定法は先づ全装置が氣密なるや否やを檢した後前述の如くして調製した試料の入つた分解罐を C と M' との間に連結し A には濃硫酸(濃硫酸或は濃硫酸に發煙硫酸を97~98%の H_2SO_4 を含有する様に混合し加熱して白煙を盛に生ぜしめ冷却後使用する)約30cc, E には水銀を入れ E 及 E' に夫々規定量の水を加へてピンチコックを閉じ約30分間空氣を通過せしめ A 中の硫酸を分解フラスコ B に流下せしめ約30分間空氣を通じた後徐々に加熱し $160\sim 170^\circ\text{C}$ に至らしめる。而て分解の始めより約2時間後時々分解罐を振盪し分解終了後尙30~40分間空氣を通じた後 E 及 E' の内容をピーカーに移しフェノールフタレンを指示薬として N/2 苛性ソーダ溶液にて滴定する。

N/2 苛性ソーダ溶液1ccは0.0095gの弗素に相當する。

反應中通過せしめる空氣の吸引速度は1秒間1氣泡を最も適當とし約4時間にて分解せしめ得る。

(3) 鐵及アルミニウム 試料1gを白金皿に採り少量の水で濕らし濃硫酸を加へ砂浴上に蒸發乾涸し稀鹽酸を加へて浸出しコニカルピーカーに移し煮沸溶解せしめ必要あれば濾過し以下常法に従て定量する。

(4) 石灰 前項により鐵及アルミニウムを洗滌除去した溶液の適量 ($1/5\sim 1/3$) を取り常法に従て定量する。

(5) 珪酸 細粉試料0.5~1gを白金坩堝に秤取しアルカリ熔融劑(Na_2CO_3 : $\text{K}_2\text{CO}_3=1:1$) 5~7倍量を加へて熔融した後水を加へ湯浴上に約1時間加温溶解し濾過洗滌する。濾紙上の殘渣を A とする。

A の濾液を蒸發して約150ccとしフェノールフタレンを加へビュレットより稀鹽酸を滴加して中和し(酸性とならない様注意を要する)湯浴上に温め再び

深紅色を呈した時は更に反覆中和して微アルカリ性となるに至り固体炭酸アンモニウム 5~10g を加へ湯浴上に1時間加温し1夜放置した後濾過し炭酸アンモニウムを含有する水を以て洗滌する。茲に得た沈澱を B とする。

B の濾液を濃縮して約 150cc としアンモニア性亜鉛溶液 5cc を加へアンモニアの臭氣の消へる迄熱し約 2 時間放置後濾過洗滌する。残渣を C とする。

以上の A, B, C の沈澱物を乾燥し白金坩堝中で弱く灼熱し灰化せしめた後アルカリ熔融剤で熔解し以下常法に依り珪酸を定量する。

アンモニア性亜鉛溶液は純亜鉛を鹽酸に溶解し苛性カリ溶液を以て中和し生じた水酸化亜鉛を良く洗滌した後 6N アンモニア水に溶解して調製する。

2. 弗化水素酸

(1) 全酸度 約 125cc 容量の白金皿に硝酸カリウム飽和溶液 10cc 及氷片を入れ N/1 苛性ソーダ溶液約 50cc 及フェノールフタレンを加へた後試料 (N/1 NaOH 約 75~100cc に相當する量) を入れた白金製秤量罐を液面下に挿入し白金線を以て弗化水素酸の揮散しない様徐々に蓋を取つた後更に N/1 苛性ソーダ溶液を滴加し微紅色を呈せしめる。此の際液は 0°C に保持するを要する。茲に要した N/1 苛性ソーダ溶液の cc 数は含有される弗化水素酸、硫酸及亞硫酸の全量並に珪弗化水素酸の $\frac{1}{3}$ 量に相當する。

(2) 珪弗化水素酸 前項に於て滴定した溶液を約 80°C に温めて再び滴定する。その追加 cc 数は含有する珪弗化水素酸の $\frac{2}{3}$ 量に相當する。故に N/1 苛性ソーダ溶液 1cc は珪弗化水素酸 $0.02401 \times \frac{3}{2}g$ に相當する。

(3) 硫酸 試料約 5g を白金製秤量罐に秤取し大なる白金皿に移し湯浴上に蒸發し小容とし、更に少量の水を添加して蒸發を繰返し、弗化水素酸、珪弗化水素酸及亞硫酸を驅出し冷後水に溶解しフェノールフタレンを指示薬として N/1 苛性ソーダ溶液を以て滴定する。N/1 苛性ソーダ溶液 1cc は硫酸 0.04905g に相當する。

(4) 亞硫酸 試料約 10g を白金秤量罐に秤取し約 75cc の水を以て大なる白金皿に移し澱粉溶液を指示薬として N/10 沃素溶液にて滴定する。N/10 沃素溶液 1cc は 0.004105g の亞硫酸に相當する。

(5) 弗化水素酸 前諸項の測定に基き全酸度に相當する N/1 苛性ソーダ溶液量より珪弗化水素酸、硫酸及亞硫酸に對する N/1 苛性ソーダ溶液相當量

を差引き算出する。N/1 苛性ソーダ溶液 1cc は弗化水素酸 0.02001g に相當する。

(6) 蒸發残渣 試料 15~20g を白金皿にて蒸發乾涸し弱く焼いて秤る。

3. 珪弗化ナトリウム

(1) 弗素 螢石に準ずる。

(2) 珪弗化ナトリウム 試料 10g を秤取し 130°C に於て恒量となる迄乾燥しその 2.5g を取り之に約 400cc の水を加へて約 15 分間煮沸し 500cc メスフラスコに移し、冷後水を加へて標線に達せしめ必要あれば濾過しその 100cc を取り約 80°C に温めフェノールフタレンを指示薬として N/2 苛性ソーダ溶液を以て滴定する。

N/2 苛性ソーダ溶液 1cc は 0.023508g の珪弗化ナトリウムに相當する。

【注意】 珪弗化ナトリウム中には附着酸を伴ふ事があるから上記の如く無水試料に就て分析するを可とする。

(3) 鹽素 試料約 5g に水約 200cc を加へ加温後 500cc メスフラスコに濾入し之に 10% 炭酸ナトリウム溶液を添加して弱アルカリ性となした後更に 10% 硝酸カルシウム溶液を稍過剰に注加し良く振盪し少しく加温する。冷却後之を 500cc に稀釋して濾過し濾液に就き常法に従て N/10 硝酸銀溶液を以て滴定する。

4. クライオライト(氷晶石)

(1) 弗素 螢石に準ずる。

(2) アルミニウム 試料 0.2g を白金皿に採り少量の水にて濕らし濃硫酸を加へ砂浴上に蒸發乾涸し稀鹽酸を加へて浸出し、コニカルビーカーに移し煮沸溶解せしめ必要あれば濾過し、以下常法に従つて定量する。

(3) 鐵及石灰 試料 1g を採り螢石に準じて定量する。

(4) ナトリウム 試料 1g を 3 と同様に處理し分解した後鹽酸に溶解し之に鹽化バリウム溶液を加へて硫酸を完全に沈澱せしめ冷却後アンモニア性となし炭酸アンモニウム及蓆酸アンモニウムを加へ過剰に存在する鹽化バリウム及試料中のカルシウム、マグネシウムを沈澱せしめ湯浴上に約 1 時間温めメスフラスコに移し冷後 500cc となし濾過し濾液 100cc を白金皿に取り湯浴

上に蒸発乾涸し常法により NaCl として秤量し Na を求める。

(5) 硫酸 (SO_3) 試料 4g に約 200cc の水を加へ煮沸した後メスフラスコに移し 250cc としその濾液 100cc を取り鹽酸を加へ砂浴上に蒸発乾涸した後稀鹽酸にて浸出し濾過し濾液に鹽化バリウム溶液を加へ硫酸バリウムを沈澱せしめ灼熱秤量する。

(6) 燒減 試料 1~2g を磁製坩堝に採り電氣爐中で 500°C に 3 時間加熱しその減量を以て燒減とする。

(7) 分析例

	F %	Al_2O_3 %	Na %	Fe %	SO_3 %	CaO %	SiO_2 %	燒減 %
天 然 品	52.46	25.90	32.07	0.10	—	0.35	0.61	0.30
人造品 (アメリカ)	50.82	26.80	29.25	0.10	0.29	—	0.84	3.84
〃 (日産化學工業)	52.67	24.78	30.32	0.07	0.17	0.34	0.37	2.56

X. アルミニウム化合物

アルミナ(酸化アルミニウム) 通常ボーキサイトから造られる。先づボーキサイトを微粉に粉碎しソーダ灰溶液に石灰を加へた混合液を以て加壓下に蒸発し、アルミニウムをアルミン酸ナトリウム溶液として不純物より分離しこの溶液を稀釋し種を加へ加熱して水酸化アルミニウムを沈澱せしめ乾燥煨焼して製する。その他明礬石、粘土等からも造られる。アルミナは白色、無定形の粉末で比重 3.73、融點 2020°C 。濃硫酸には溶解するが水には不溶性である。用途の主なるものは金屬アルミニウムの原料とするにあるがその他齒科用セメント、坩堝、耐火材料、窯業、研磨劑の製造にも使用され、尙ベイント及ニスの填充劑、キヤラコ染の媒染劑ともなる。

硫酸アルミニウム 通常粘土又は明礬石を硫酸に溶解して造る。結晶した硫酸アルミニウムは 18 分子の結晶水を有し比重 1.62 (15°C) である。工業的製品は板狀の熔融塊で Al_2O_3 として 14~15% を含有する。用途は製紙のサイズ、下水の淨化劑等を主とし人造クライオライトの原料としても使用される。市販品は 60kg 入吹詰としてゐる。

1. 粘土、ボーキサイト及明礬石

(1) 水分 粗碎した試料 100g を 105°C に 5 時間乾燥しその減量を以て水分とする。

(2) 燒減 試料 1g を白金坩堝に取り灼熱しその減量を以て燒減とする。

(3) 珪酸 試料 0.5g を白金坩堝に取り約 10g の融劑 ($\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3=1:1$) を混和し熔融した後温湯に溶解し過剰の鹽酸を加へて酸性とする。溶液を磁製皿に移し湯浴上に蒸発乾涸した後鹽酸 (1:1) で濕らし再び蒸発乾涸する。時計皿で蓋ひ空氣浴中に $110\sim 120^\circ\text{C}$ に 2~3 時間加熱し珪酸を脱水する。冷後鹽酸 (1:1) を加へて暫時加熱した後稀釋、加熱、濾過する。始め 3% 鹽酸、終りに温湯で充分に洗滌する。沈澱を乾燥、灼熱、秤量して珪酸とする。但し試料中にチタンを含有する時はチタンの一部は珪酸と共に沈澱するからこの場合は沈澱を灼熱後白金坩堝で約 10 倍量の酸性硫酸カリウムを添加熔融し、冷後 5% 硫酸で微温浸して濾過水洗する。残渣を灼熱秤量して珪酸とする。濾液はチタンの定量に加へる。

(4) 鐵、アルミニウム及チタン (3) の濾液に 10~15g の鹽化アンモニウム及アンモニアの過剰を加へ加熱しアンモニア臭が殆ど發生しなくなつてから濾過し温湯で洗滌する。チタンを含まない場合はこの沈澱に就き常法に従つて鐵及アルミニウムを定量する。

チタンを含む場合は沈澱を熱稀鹽酸に溶解し溶液を磁製皿に移し過剰の苛性カリ又は苛性ソーダを加へ加温し濾過し温水で洗滌する。濾液より常法に従つてアルミニウムを定量する。沈澱は熱稀鹽酸に溶解した後苛性ソーダで酸の大部分を中和し次に稀鹽酸 (1:10) 5cc を加へ、沃化カリウム 5g を投入し密閉して振盪し約 20 分放置後約 200cc に稀釋し茲に遊離した沃素を N/10~N/50 チオ硫酸ナトリウム溶液を以て滴定し鐵を算出する。N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液 1cc は 0.005584g の鐵又は 0.007984g の酸化鐵に相當する。

別に試料を採り上記の操作に従つてアルミニウムを溶液として分離した沈澱を熱稀鹽酸 (1:1) に溶解し(尙 3 項に於て珪酸を分離した濾液にアンモニアを加へて加温し白色沈澱を生ずれば濾過し沈澱を鹽酸に溶解し合併する。) 過剰のアンモニアを加へて加熱し鐵及チタンを再沈澱せしめ、濾過、洗滌、灼熱、秤量してその酸化物の含量を求め、之より酸化鐵の量を減じて酸化チタ

ンとする。

(5) 石灰及マグネシア 前項鐵、アルミニウム及チタンを分離した濾液に就き常法に従つて定量する。

(6) マンガン 試料を炭酸アルカリで熔融した場合冷後融塊青色を呈する時はマンガンの存在を示す。淡青色なる時はマンガンが微量であるから定量を要しないが若し濃藍色を呈すれば定量を要する。この場合は(3)項に於て珪酸を分離した濾液に就き鹽基性醋酸法により鐵、アルミニウム等を沈澱せしめ、濾液に臭素水及アンモニアを加へて常法に従つて定量する。

(7) ナトリウム及カリウム(粘土及明礬石) 細粉試料 0.5g を瑪瑙乳鉢にとり約同量の鹽化アンモニウムを加へ良く混合し更に約 3g の炭酸石灰を加へ再び充分に混合する。混合物を白金坩堝に移し乳鉢には約 1g の炭酸石灰を入れ摩擦し残留した試料粉を收拾し坩堝の上部に撒布し蓋をして始め火焰を用ひて鹽化アンモニウムの白煙が発生しない程度に 10~15 分間徐熱する。坩堝内からアンモニア臭が発生しなくなれば漸次温度を高めて終りに暗赤熱し、この温度で 40分~1 時間持續する。但し内容物が熔融する事無く單に略々圓筒狀に熔結する程度に止める。

熔融物を磁製皿にとり 50~75cc の温湯を加へて約 30 分間加温し粗粒を乳棒で碎き靜置し上澄液を傾瀉濾過し殘渣は約 4 回温湯で傾瀉洗滌し終りに殘渣を濾紙上に移し温湯で 3~4 回洗滌する。

濾液はアルカリ金屬の全部と鹽化石灰とからなる。アンモニア及炭酸アンモニウム溶液を加へ加熱し濾過する。沈澱(炭酸石灰)中には尙少量のアルカリ金屬を隨伴するから鹽酸で溶解し再びアンモニア及炭酸アンモニウムを以て沈澱法を行ひ濾液を合併し磁製皿に移し蒸發乾涸し直焰で徐熱し終りに灼熱しアンモニウム鹽を驅逐し冷後少量の水に溶解し微量のカルシウムを除去する爲數滴のアンモニア水及醋酸アンモニウム溶液を加へ湯浴上に數時間加温した後小濾紙で濾過し水洗し濾液を小磁製皿に入れ蒸發乾涸し前の如く灼熱しアンモニウム鹽を驅逐し冷後少量の水に溶解し豫め秤量した白金皿に移し數滴の鹽酸を加へ湯浴上に蒸發乾涸し漸次熱を高めて暗赤熱し冷後秤量し之を鹽化アルカリの含量とする。以下肥料中カリウム定量法に準じて定量しナトリウム及カリウムを算出する。

(8) 硫酸(SO₃) (明礬石) (3)項の濾液に就き鹽化バリウムを用ひ常法に

従つて定量する。

(9) 分析例

	水分 %	燒減 %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	SO ₃ %
ボーキサイト	31.00*	—	2.75	61.00	2.50	—	—	—	—	2.75	—
明礬石	10.56	—	20.85	29.20	0.96	—	—	0.83	7.22	—	29.98
蛙目原土	—	13.24	53.01	31.81	1.06	0.27	0.12	0.68	0.11	—	—
水簾蛙目	—	15.43	45.93	37.32	0.42	0.26	0.24	0.39	0.05	—	—
白木節	—	11.77	50.71	34.88	0.98	0.16	0.24	1.02	0.48	—	—
黒木節	—	14.91	47.30	34.59	1.03	0.48	0.21	0.97	0.53	—	—

* 結合水分

2. アルミナ

(1) 水分、燒減、珪酸、鐵、アルミニウム等 粘土の定量法に準じてを定量する。

(2) 分析例

全 H ₂ O %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	Na ₂ O %
0.20	99.26	0.02	0.02	0.40

3. 硫酸アルミニウム

(1) 鐵 試料 1g を秤取し強鹽酸 10cc 及水を加へて煮沸し全容を約 70cc とし 20% 苛性ソーダ溶液を過剰に加へ煮沸し水酸化アルミニウムの沈澱を溶解せしめ冷後水酸化鐵の沈澱を濾過洗滌した後稀硫酸(1:4)に溶解し亞鉛アマルガムで還元し N/20 過マンガン酸カリウムを以て滴定する。

(2) アルミニウム 試料 2g を 500cc メスフラスコに秤取し水を加へて溶解し標線に達せしめ濾過後その濾液 50cc を取り鹽化アンモニウム及アンモニア水を加へて煮沸し生じたる沈澱を濾過洗滌後約いて秤量し、酸化鐵及アルミナの含量を得、之より(1)に依つて得た鐵を差引きアルミナの量を算出する。

(3) 全硫酸(SO₃) (2)の定量に於ける濾液を鹽酸で酸性とし鹽化バリウム法に依つて定量する。

(4) 遊離硫酸(SO₃) 試料 2g を 100cc 容量のフラスコ中で 5cc の水を以

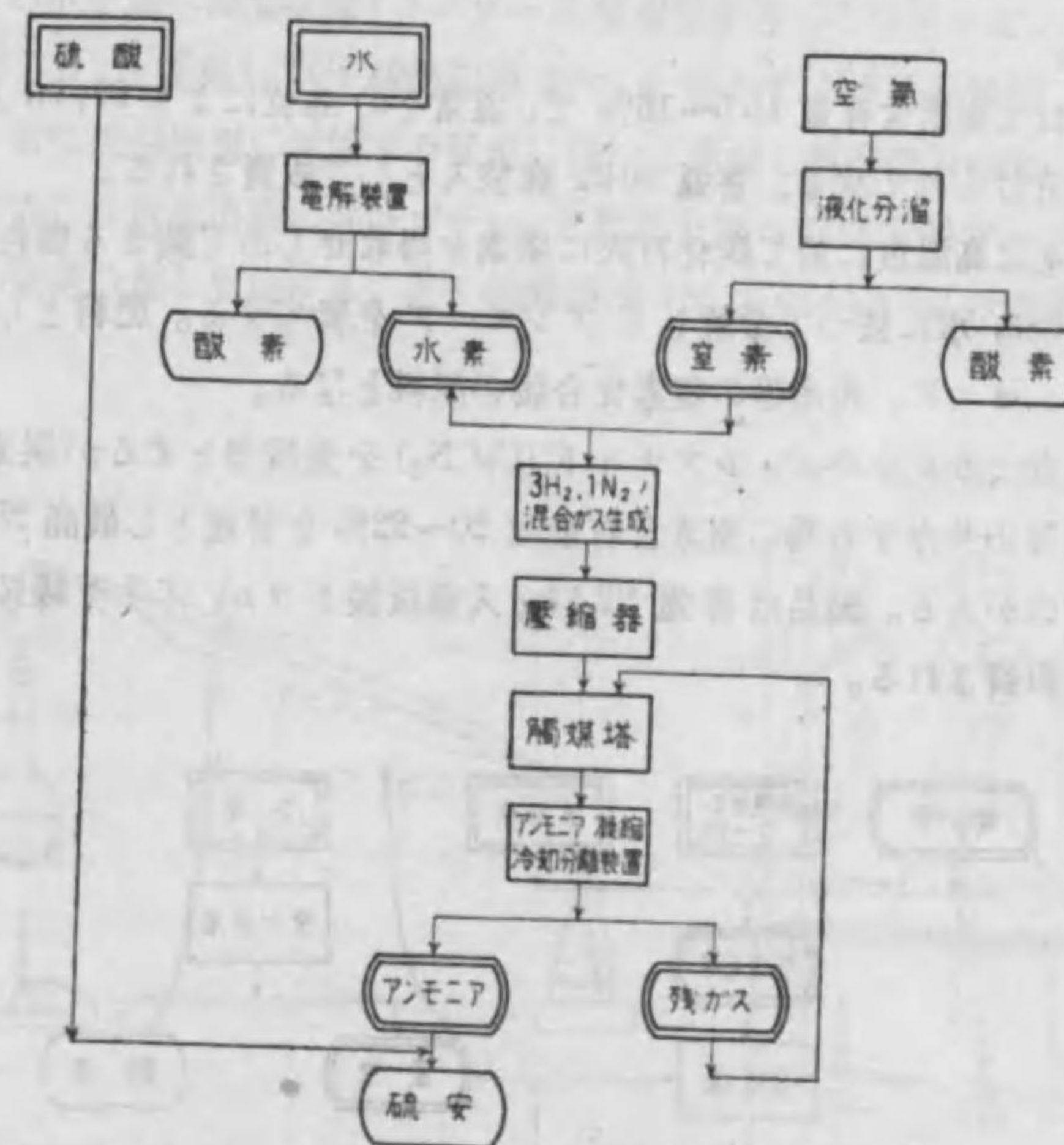
て溶解し硫酸アンモニウム飽和溶液 5cc を添加し激しく振盪し 95% アルコールを加へ標線に達せしめる。次に乾燥濾紙を以て濾過し、濾液の 50cc を湯浴上に蒸發し、水を以て稀釋し、メチルオレンジを指示薬として N/10 苛性ソーダ溶液を以て滴定する。

第 3 編 肥 料

(通し番號第 [60] 節)

I. 窒素肥料

硫酸アンモニウムは主として合成アンモニアより製せられ、一部はガス及コークス工業の副産物として得られ又石灰窒素からも製せられる。



硫酸アンモニウムは斜方晶系に屬する白色の結晶で比重 1.7687, 513°C に於て熔融し灼熱する時はアンモニア、硫酸及水に分解する。溶解度は 20°C に於て 43.0%, 100°C に於て 50.8% である。用途は肥料用を主としその他アンモニウム鹽の製造原料、蠟燭、防火布及木材の製造、ハンダ付及鍍金用に使用

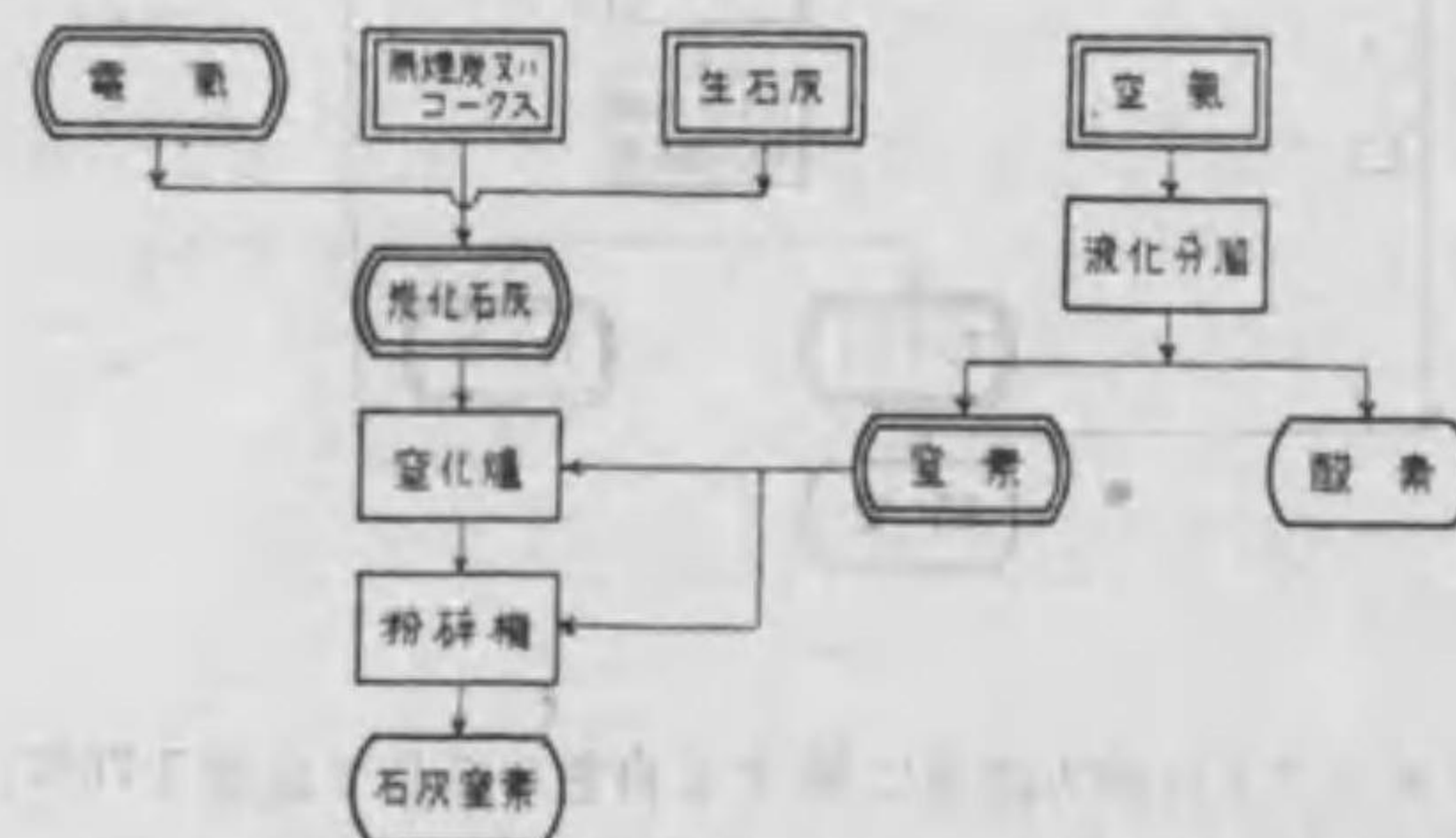
される。製品は窒素含有量 20.5~21.0% を標準とし内地品は 37.5kg 入、外国品は 100kg 入麻袋詰めを普通とする。又多量に運搬する場合には撒積とする。

硝酸ナトリウムは南米チリ國に産出する天然硝酸ナトリウムを回収精製せるチリ硝石と合成アンモニアの酸化による硝酸とソーダ灰とより製造せる合成硝酸ナトリウムとあり、後者は近年市場に現れたものである。純粋な硝酸ナトリウムは無色吸濕性の結晶、比重 2.25, 308°C に於て融解し、溶解度は 10°C に於て 44.6% である。硝酸ナトリウムは肥料として使用される外硝酸の製造、鉛室硫酸製造に於ける酸化窒素の供給、その他種々の薬品の製造原料となる。

チリ硝石は窒素含有量 15.5~16% で、通常その品位により 97, 96 及 95% の 3 種に分けられて居る。普通 90kg 麻袋入として販賣される。

石灰窒素は高温度に於て炭化石灰に窒素を吸収せしめて製せる黑色の粉末で比重 1.083, 水に依つて分解してアンモニアを發生する。肥料として使用され又アンモニア、尿素等の窒素化合物の原料となる。

石灰窒素はカルシウム・シアナミド (CaCN_2) を主成分とするが炭素(黒鉛質)、石灰等の共存する爲に窒素含有量は 20~22% を普通とし最高 25.5% に達するものがある。製品は普通 22.5kg 入鋼板製ドラム、ブリキ罐又は紙袋詰として販賣される。



尿素はアンモニア及二酸化炭素の兩者より直接合成により製造する方法と石灰窒素より製造する方法との 2 種あるが現在は主として前者に依つて行は

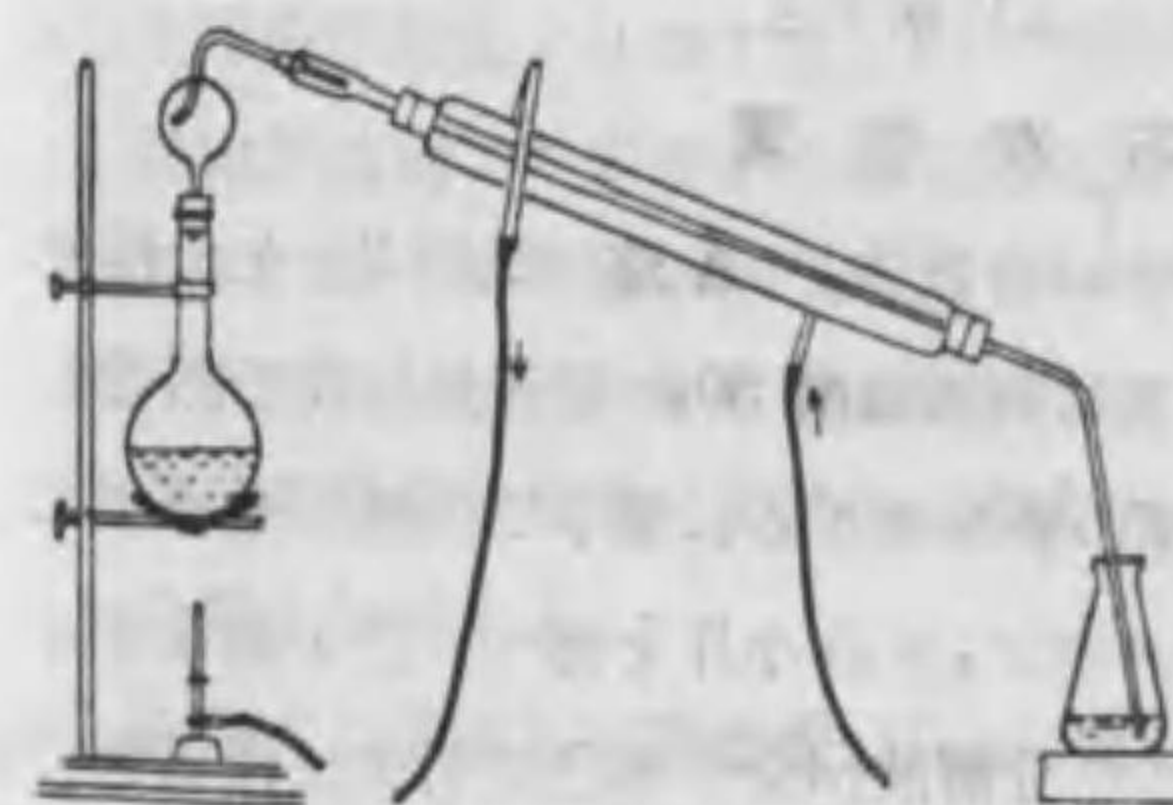
れる。純粋なる尿素は白色粉末状結晶で比重 1.335, 133°C に於て融解する。水にはよく溶解する。尿素は窒素含有量最も高い肥料で工業的製品は全窒素含有量 46% に達するものがある。肥效も甚だ優良であるが吸濕性大なる缺點がある。本邦に於ては肥料として未だ殆ど使用されず、主として尿素樹脂、醫藥の製造等に使用される。

1. 硫酸アンモニウム

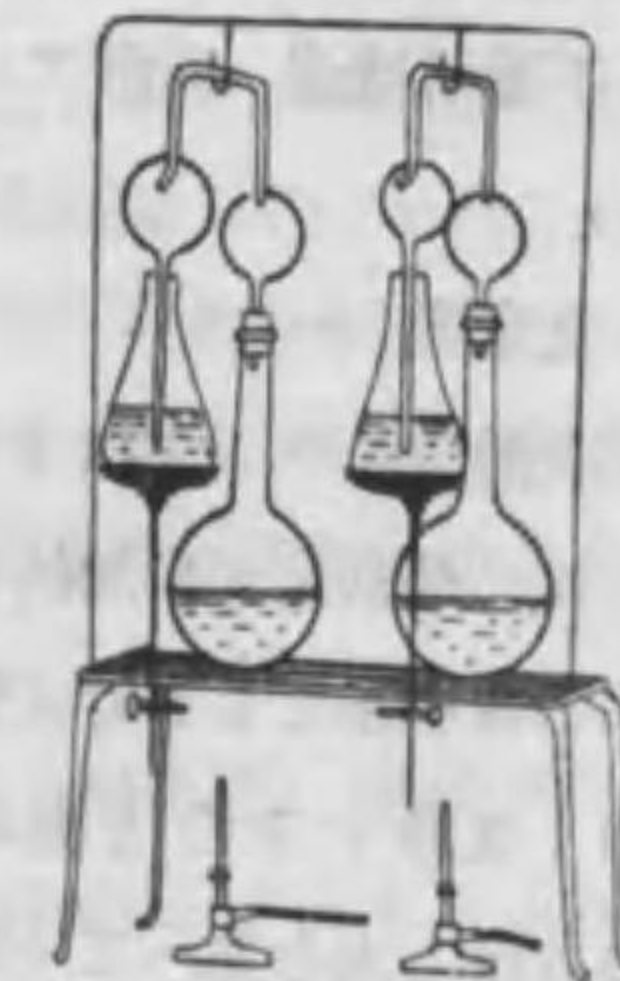
(1) 水分 試料 10g を 130°C に 5 時間乾燥しその減量を以て水分とする。

(2) 窒素 (アンモニア態, 酸化マグネシウム法) 試料 2g を採り水に溶解して 500cc となしその 50cc を蒸溜フラスコに取り、酸化マグネシウム 1~2g 及適量の水を加へ蒸溜装置 (ワグナー氏蒸溜装置若しくはリービッヒ氏冷却装置を用ひる) と連結し N/4 硫酸溶液 20cc を容れたる受器を接続し蒸溜器の先端を常に硫酸液面に接觸する程度に保つて蒸溜し蒸溜器内溶液の 2/3 を溜出せしめたる後溜出液にコンゴレッド數滴を加へ N/6 苛性ソーダ溶液にて滴定し窒素の量を算出する。N/4 硫酸溶液 1cc は 0.003502g の窒素に相當する。

リービッヒ氏装置



ワグナー氏装置



(3) 硫酸 (SO_3) 前項試料溶液 100cc を取り鹽化バリウム法に依つて定量する。

(4) 遊離硫酸 (SO_3) 試料 5g を約 100cc の水に溶解し、メチルオレンジを指示薬とし N/10 苛性ソーダ溶液を以て滴定する。N/10 苛性ソーダ溶液 1cc は 0.004905g の硫酸に相當する。

(5) 不溶解残渣 試料 50g を水に溶解し豫め乾燥秤量せる濾紙を以て濾過し残渣を水洗し濾紙と共に 100°C に乾燥して秤量し濾紙の重量を減じたる残量を不溶解残渣とする。

2. チリ硝石又は硝酸ナトリウム

(1) 水分 試料 1g を白金坩堝にて熔融しその減量を以て水分とする。

(2) 窒素 (硝酸態, ガンニング氏變法) 試料 2g を分解罐に採り硫酸 30cc にサリチル酸 1g を加へたるものを注ぎ 15 分間振盪して良く混合せしめ、次にチオ硫酸ナトリウム 5g を少量づゝ注意して加へ、約 5 分間加熱し冷却したる後硫酸カリウム 10g を加へ初めは低熱に熱し泡沫の消失するを待つて強熱し溶液を無色又は殆ど無色となるに至らしめ分解中蒸發乾涸せる時は更に硫酸 10cc を加へて煮沸し分解を充分ならしめる。冷後水を加へて 500cc としその 50cc を取り以下硫酸アンモニウム中アンモニア態窒素定量法に準じて蒸溜し定量する。

(3) 鹽素 試料 5g を採り水に溶解し中性クロム酸カリウムを指示薬として N/10 硝酸銀溶液を以て滴定する。

(4) 硫酸 (SO_3) 試料 10g を秤取し少量の水に溶解し之を鹽酸にて酸性となして煮沸し鹽化バリウム法により定量する。

(5) 不溶解残渣 硫酸アンモニウムに準ずる。

3. 石灰窒素

(1) 全窒素 [ケールダール (Kjeldahl) 氏法] A 法 試料 2g を分解罐に取り粉末硫酸カリウム 10g を加へ次に純強硫酸 30cc を注加し良く振盪して分解罐に移し最初徐々に加熱し泡沫の發生せざるに至りて強熱し煮沸する。若し泡沫の發生甚だしき時は豫めパラフィンの小片を加へて之を防止する。斯くの如く煮沸すること數時間にて分解液が全く無色透明又は淡黄色に變じたる後放冷し水を加へて 500cc に稀釋する。その 50cc を蒸溜フラスコに取り水を加へ之に苛性ソーダ溶液を加へて強アルカリ性となし粒狀又は砂狀亞鉛の少量を加へ以下硫酸アンモニウム中アンモニア態窒素定量法に準じて蒸溜し定量する (本法は特にガンニング (Gunning) 氏法と稱する)。

B 法 硫酸カリウムの代りに 0.5g の水銀若しくは 0.7g の黄色酸化水銀を用ひる時は分解一層迅速である。この場合には分解後分解液を蒸溜罐に移し

苛性ソーダを加へてアルカリ性となし蒸溜するに當つてアンモニアの一部は酸化水銀と化合し $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{O}$ その他之に類似の化合物を生じ蒸溜し難いからアルカリ性となしたる後直に用ひたる水銀に相當するだけの硫化カリウム溶液を加へて蒸溜することを要する。斯くしてすべての水銀を硫化物として沈澱せしめ得る。この目的に用ひる硫化カリウム溶液は 40g の硫化カリウム (K_2S) を 1l の水に溶解して調製する。

(2) シアナミド態窒素 試料 2g を秤取し 1l のメスフラスコに容れ水 900cc を加へて 1 時間振盪し更に水を加へて標線に達せしめ再び振盪して良く混合したる後乾燥濾紙にて濾過する。該濾液 100cc を 200cc のメスフラスコ中に取り稀硝酸 (1:10) 少量を加へて酸性となし、次に 2.5% のアンモニア 5cc を加へて著しくアルカリ性となしたる後フラスコを振盪しつゝ N/10 硝酸銀溶液 50cc を加へ (硝酸銀溶液注加後尙液はアルカリ性なるを要する)、盡くシアナミドを沈澱せしめ水を標線迄加へ再び振盪して混和し沈澱沈降するを待ち乾燥せる二重濾紙にて濾過する。濾液 100cc を取り之に稀硝酸を加へて酸性となし鐵明礬の冷飽和溶液 5cc を加へて指示薬とし N/10 硫酸アンモニウム溶液を以て過剰の硝酸銀を滴定する。

N/10 硝酸銀溶液 1cc は 0.0014g のシアナミド態窒素、又は 0.004g のシアナミド石灰に相當する。

但し上記の硝酸銀を注加し生じたる沈澱中にはシアナミド銀並に鹽素その他の不純物が沈澱して來るから前記石灰窒素の水溶液 100cc を別の 200cc メスフラスコに取り稀硝酸を加へて酸性となし N/10 硝酸銀溶液を加へて鹽素その他の不純物を沈澱せしめたる後標線迄水を加へ振盪し濾過し以下同様にして過剰の硝酸銀を滴定し不純物に結合せる硝酸銀溶液量を求め之を前記結果より差引くを要する。

(3) チシアンチアミド態窒素 (Hager 氏ピクリン酸銀法) 試料 20~50g を乾燥せる 500cc メスフラスコに採りアセトン 250cc (アセトン 100cc には 26°C に於て 0.79g のチシアンチアミドが溶解する) を加へ 2~3 時間振盪機にて振盪したる後アセトンを加へて標線に達せしめ濾過する。

濾液 100cc 又は 200cc を取り湯浴上に乾燥せしめ (この際油分残留する時は無水エーテルを加へ傾瀉し油分を除去する)、次に蒸溜水 100cc に溶解し稀硝酸を加へリトマスに弱酸性となし 5% 硝酸銀溶液 15cc を加へ (若し沈澱

を生じたる時は濾過し少量の水にて洗滌する)更にピクリン酸飽和溶液 100cc を加へ(混液の温度は何れも 20°C とする)沈澱のゲル状とならない様最初 2 分間 2~3 回攪拌棒にてビーカーの壁を激しく摩擦する。而て水中にビーカーを 30 分間放置し冷却中 1~2 回攪拌し沈澱の結晶を促進せしめる。

生成せる沈澱は豫め秤量せるアランダム坩堝にて濾過しビーカーの壁に附着せる結晶は該沈澱の飽和水溶液にて良く洗滌し移し込む。次に少量のエーテルを用ひて 1~2 回沈澱を洗滌し 100°C に 30 分間乾燥し冷後秤量する。而して母液 100cc につき秤量せる沈澱量に 0.0044g を加へ補正をなす(該沈澱は水 100cc に 0.0044g 溶解するからである)。斯くして得たる重量を 5 にて除すればチシアンチアミドの重量を得る。

【注意】 本法は供試液 1cc 中にチシアンチアミド 2mg 以上含有される場合はその 100cc より 0.5g 以上の沈澱を生じ一般に低い結果を與へる傾向があるから斯かる際は液を稀釋して分析を繰返すを要する。

(4) 尿素態窒素 尿素中尿素態窒素の定量法に従ひ定量する。

(5) アンモニア態窒素 試料の適量を洗氣罐に採り 30% の苛性ソーダ約 30cc とキシロール 1cc (発泡する恐ある場合)を加へ、之に濃硫酸と濃厚苛性ソーダ液中を通過せしめたる空氣を導入し、發生するアンモニアは U 字形ガラス管に入れたる一定量の N/10 硫酸溶液中に吸収せしめる。空氣を導入するには U 字管の一方に吸引器を連結する。アンモニアが悉く換氣されるには少くとも 2 時間半乃至 4 時間を要する。然る後 U 字管内の液を磁製皿等に洗ひ込み、N/10 苛性アルカリ溶液にて滴定し算出せし窒素をアンモニア態の窒素とする。

但し供試品を加へないものに就き對照として同一操作を行ひ補正するを要する。

(6) 炭化石灰 試料 10g を秤取し之をアセチレンを飽和せる食鹽水を半ば入れたるガス發生装置に入れ發生せるアセチレンガスをブンテ (Bunte) のピュレットに導きガス容積 (0°C, 760 mm Hg) より CaC_2 として算出する。

4. 尿 素

(1) 水分 試料 10g を秤取し 70°C に於て乾燥しその減量を以て水分となす。

(2) 全窒素 試料 1g を採り石灰窒素に準じて定量する。

(3) 尿素態窒素 供試品の適量をメスフラスコに採り水を加へ振盪機にて振盪したる後水を加へて一定量となし濾過する。濾液の一定量を内容 200 cc のコニカルフラスコに取り、該水溶液酸性又はアルカリ性なる時は N/10 アルカリ溶液又は鹽酸溶液を加へメチルオレンジ指示薬で中性を呈する程度となし、之に粗製ウレアーセ 0.1~0.2g とトルオール約 1cc を加へ 40~50°C に 1 時間内外又は室温に 1 晝夜放置したる後 N/10 鹽酸(又は硫酸)溶液の過剰を加へメチルオレンジを指示薬として N/10 苛性アルカリ溶液にて逆滴定を行ふ。

但しウレアーセ液はアルカリ性であるから定量の際使用せし該液と同量を別に取りそのアルカリ度を N/10 鹽酸溶液にて滴定し前滴定量より控除するを要する。

粗製ウレアーセの調製法は大豆又は刀豆(一般に大豆より作用強し)を粉末とし 5g を採り 5 倍容の水を加へ約 1 時間充分に振盪し浸出したる後濾過すれば半透明なる濾液を得る。之を約 5 倍容のアルコール、エーテル混合液 (4:1) 中に注加し生ずる沈澱を沈降せしめたる後吸引濾過し眞空乾燥器(鹽化石灰)内にて乾燥する時は粗製ウレアーセを得る。又沈澱生成劑としては 10 倍容のアセトンを用ひてもよい。

本品は鹽化石灰の乾燥器中に貯へ置く時は 2~3 年間その作用殆ど變化せず貯藏に耐える。

【注意】 (i) 粗製ウレアーセを加へるには豫め之を乳鉢等に採り少量の水を加へ乳棒にてよく粥狀となしたる後之を使用する。

(ii) 粗製ウレアーセ添加量は供試液中の尿素含有量又はウレアーセの強弱等により多少増減するを要する。

(iii) ウレアーセの添加量充分なりしや否やを知らんとするには供試液量を異にして取り(例へば 10cc, 20cc の如く)ウレアーセを同量宛加へ定量し結果を比較する。

(4) アンモニア態窒素 石灰窒素中のアンモニア態窒素定量法に従て定量する。

5. 有機質窒素肥料

(1) 水分 試料 10g を 100°C に 5 時間乾燥しその減量を以て水分となす。

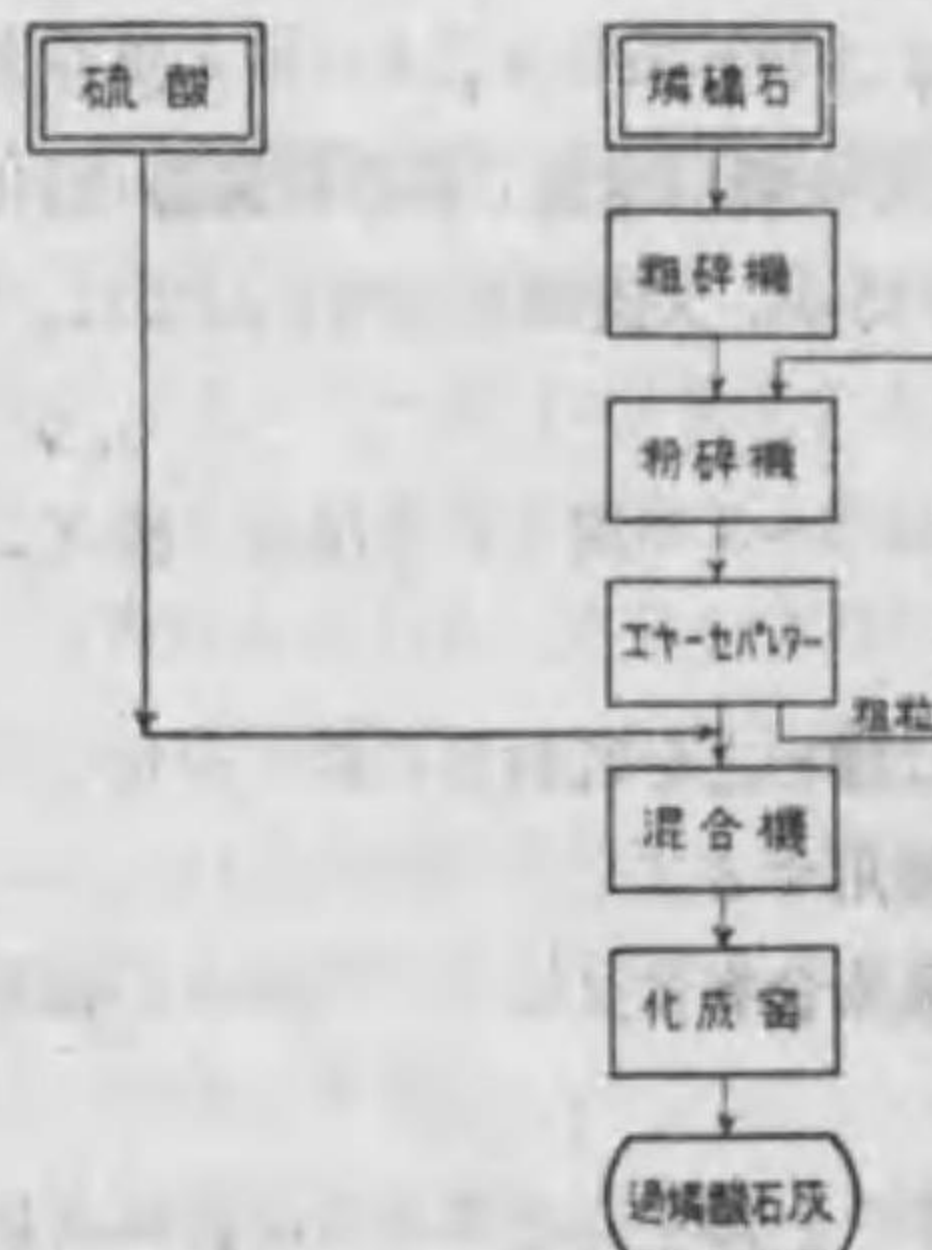
(2) 窒素 試料 2~5g を採り石灰窒素中全窒素定量法 B 法に従つて定量

する。有機物の酸化分解を促進せんと欲せば強硫酸及酸化水銀を加へて加熱し溶液の微黄色となりたる際過マンガン酸カリウムの粉末を少量宛加へ良く振盪して緑色若しくは紫赤色を呈するに至らしめて後放置して冷却せしめ蒸溜器に移し苛性ソーダを加へてアルカリ性となし蒸溜する(但し硫酸カリウムを用ひる場合には過マンガン酸カリウムを加へてはならない)。

【附記】、糖類は炭酸石灰を含有するものがあるから石灰の定量をなす。即ち試料 2g を秤取し焼いて有機物を消失せしめたる後王水を加へて加熱溶解し以下石灰石に準じて定量する。

II. 磷 酸 肥 料

過磷酸石灰は磷礦石を微粉碎し之に硫酸を添加反應せしめて製造するものであつて、磷酸一カルシウムと硫酸カルシウムとの混合物である。



過磷酸石灰は灰白色乃至灰黒色の粉末で水溶性磷酸 (P_2O_5) の含有量 19.5%, 19%, 15% 等の各種がある。専ら肥料として使用され、19.5% 程度のは 28kg 入、15% 程度のは 37.5kg 入の袋に容れて販賣される。

過磷酸石灰製造に於て硫酸に代ふるに磷酸又は磷酸と硫酸との混合物を以てする時は水溶性磷酸 (P_2O_5) 含有量 40% 程度まで種々の品位の製品を製造し得る。而して斯る高品位の過磷酸石灰を高度過磷酸石灰と稱し特に磷酸のみを以て製造せる 40% 以上の製品を重過磷酸石灰(米

國に於ては三重過磷酸石灰) と稱する。

トーマス磷肥は含磷鉄鐵から良質なる鋼鐵を製造する際副生する磷滓であつて暗褐色の重い塊で水には全く不溶性である。肥料用には之を充分細末にして使用する。通常磷酸の含有量は 17~18% (くえん酸アンモニウム溶解性) 程度で遊離石灰を含有する爲アルカリ性である。

1. 磷 礦 石

(1) 水分 試料約 10g を $110^{\circ}C$ に於て 5 時間乾燥しその減量を以て水分となす。

(2) 全磷酸 試料 1g を採り稀鹽酸 (1:1) 約 30cc と濃硝酸約 40cc を加へて砂浴上にて 30 分間煮沸し冷却後水を加へ 250cc となし濾過して珪酸を除き濾液 25cc (P_2O_5 0.05g 以下に相當する液量を分取するを要する) をビーカーに取りアンモニアにて微アルカリ性となし更に濃硝酸約 15cc を加へて全容を約 60cc ならしめ之にモリブデン酸アンモニウム溶液約 40cc を加へ攪拌しつゝ $70^{\circ}C$ の湯浴中にて 30 分間温めたる後 1 時間放冷する。然る後沈澱を濾過し 1% 硝酸溶液にて石灰の反應なきに至る迄洗滌し 2.5% のアンモニア溶液に溶解する(溶液 100cc を超えない事を要する)。溶液を攪拌しつゝ徐々にマグネシウム混合液を加へ尙良く振盪し 2 時間放置せる後濾過し、2.5% アンモニア溶液を以て鹽素の反應を呈せざる迄洗滌し乾燥灼熱して焦性磷酸マグネシウムとして秤量する。

モリブデン酸アンモニウム溶液の調製法はモリブデン酸アンモニウム 150g を水に溶解して 750cc となし之を比重 1.35 の硝酸 500cc 中に攪拌しつゝ注加し(この操作は逆に行つてはならない) 水 750cc に 700g の硝酸アンモニウムを溶解したるものを加へてよく混合し 24 時間温所に静置したる後着色罐に貯へる。該溶液の比重は $15^{\circ}C$ に於て 1.145 である。試料中の 0.1g P_2O_5 に對して該試薬約 100cc を加へる。

マグネシウム混合液は鹽化マグネシウム結晶 140g 及鹽化アンモニウム 280g を水に溶解して 4.5l となし之に 25% アンモニア 500cc を加へ振盪して數日間放置したる後濾過して調製する。試料中の 0.1g P_2O_5 に對して該試薬約 20cc を用ひるを適當とする。

(3) 鐵及アルミニウム 試料 1g を秤取し王水少量を加へて砂浴上にて蒸發乾潤する。之を稀鹽酸を以て溶出し濾過し水にて充分洗滌する。冷濾液にアンモニアを少量宛加へ最小限度にて磷酸石灰、磷酸鐵、磷酸アルミニウムを全部沈澱せしめ之をよく攪拌し次で迅速に醋酸の過剰を注ぎ沈澱より石灰を除去する。

次に之を濾過し沈澱(磷酸鐵、磷酸アルミニウム)を 5% 醋酸アンモニウム温液にて洗滌したる後稀硝酸にて溶出し之にモリブデン酸アンモニウム溶液 25~50cc を加へ磷酸を除きたる濾液を約 150cc に蒸發濃縮せしめ鹽化アン

モニウム溶液を加へ冷却しつゝアンモニア水にて中和し稍過剰のアンモニア水を加へこの際モリブデン酸の白色沈澱物が存在したならば振盪して溶解せしめ約5分間煮沸したる後湯浴上に30分間加温して濾過洗滌し灼熱後秤量して酸化鐵及アルミナの含量を得る。

(4) 炭酸 試料4~5gを採り石灰石に準じカリ球法に依て測定する。

(5) 珪酸 試料2gを採り螢石に準じて定量する。

(6) 弗素 試料2gを採り稀醋酸を加へて温め炭酸鹽を分解し濾過洗滌し残渣を乾燥灼熱後螢石に準じて定量する。

(7) 石灰 全磷酸定量の際の供試液50ccを取りアンモニアを以て中和し更に醋酸を加へて弱酸性となし磷酸アンモニウム溶液を加へ湯浴上にて攪拌して磷酸石灰を沈澱せしめ以下石灰石に準じて定量する。

(8) 分析例

	無 水 物 中							
	水分 %	全 P ₂ O ₅ %	R ₂ O ₃ %	CO ₂ %	SiO ₂ %	F %	CaO %	焼減 %
オーシヤン	0.90	40.54	0.35	0.85	1.15	2.37	53.69	2.80
グリスマス	0.98	39.40	1.35	2.14	0.52	0.88	51.77	4.60
アンガウル	2.16	39.90	1.38	1.32	0.72	2.20	49.99	5.97
コシヤ	2.05	32.14	1.12	4.21	7.52	3.06	49.36	9.66
サフージャ	3.83	30.51	2.08	5.44	4.74	3.19	46.28	14.95
フロリダ	1.25	31.51	2.47	3.37	9.38	3.24	45.83	8.25
ラサ	1.56	32.35	4.75	—	1.83	0.97	46.63	—

2. 過磷酸石灰

(1) 水分 試料10gを採り100~105°Cに於て3時間乾燥しその減量を以て水分となす。

(2) 全磷酸 試料2g(重過磷酸石灰はその半量)を採り燐礦石に準じて定量する。

(3) 水溶性磷酸 試料4g(重過磷酸石灰はその半量)を500ccの振盪用メスフラスコに秤取し水約400ccを加へ1分間に150回轉をなす振盪機又は1分間50回轉をなす回轉機にて30分間振盪したる後水を加へて標線に達せしめて濾過し、その25ccを取りモリブデン酸法に従つて定量する。重過磷

酸石灰の如くピロ磷酸鹽を含有する事あるものには供試液に豫め硝酸10ccを加へて煮沸しピロ磷酸を悉くオルト磷酸に變化せしめ置くを可とする。

(4) 可溶性磷酸(ペーテルマン氏法) 試料5gを乳鉢に採り水少量を加へ捏和して潤濁液を濾紙上に注ぎ更にこの操作を3回繰返したる後不溶解物を濾紙上に移し冷水約400ccにて洗ひ濾液は水を加へて500ccとなす(A)。

残渣は濾紙と共に250ccのメスフラスコに容れペーテルマン氏くえん酸アンモニウム溶液100ccを加へ振盪して全く濾紙を崩壊するに至らしめ15時間放置し更に40°C湯浴中に1時間加温し冷後250ccとなし濾過する(B)。

次に(A)及(B)の濾液より試料同量に相當するccを同一ビーカーに取りて混合し硝酸10ccを加へて煮沸しモリブデン酸法に従て定量する。

ペーテルマン氏くえん酸アンモニウム溶液はくえん酸500gを比重0.91のアンモニア(約700cc)に溶解して中性液となし冷却して水を加へ15°Cに於て比重1.09を有するに至らしめ更に該液1l毎に上記のアンモニア50ccを加へ48時間静置して濾過し比重1.082~1.083の溶液となす。

(5) 遊離磷酸 試料5~10gを採り100°Cにて3時間乾燥しソックスレー浸出器を用ひて無水エーテルにて2時間浸出したる後エーテルを揮發せしめ次に水に溶解し(必要なる時は濾過し)モリブデン酸法に依て磷酸を定量する。又別法として試料を水と振盪しその濾液に就きメチルオレンジを指示薬としてN/10苛性ソーダ溶液にて滴定を行つてもよい。

3. トーマス燐肥

(1) 全磷酸 試料2gを採り燐礦石に準じて定量する。

(2) 2%くえん酸に可溶性磷酸 試料5gを500ccの振盪用メスフラスコに秤取し2%くえん酸溶液400ccを加へて密栓し振盪機にて1分間に30~40回回轉速度にて30分間振盪したる後水を加へて標線に達せしめて濾過しその濾液よりモリブデン酸法に依て定量する。

【附】有機質肥料に於ては試料2gを坩堝に秤取し徐々に灼熱して灰化したる後全磷酸を定量する。

III. カリ肥料

カリウム鹽類はドイツ、フランス、ロシア、スペイン等に於ける天然カリ礦床より回収されるものが大部分を占める。その他糖蜜、海草灰、明礬石等より

抽出されるもの更に海水より食鹽製造の際に回収されるものも幾分ある。

硫酸カリウムの純粋なるものは六方晶系或は斜方晶系に屬する無色の結晶で比重 2.67, 融點 1067°C, 溶解度は 20°C に於て 10% である。

鹽化カリウムの純粋なるものは等軸晶系に屬する無色の結晶で比重 1.989, 融點 768°C, 沸點 1415°C, 溶解度は 20°C に於て 25.6% である。之等の用途は肥料以外カリウム鹽類の製造原料となり又石鹼, ガラス等の製造に使用される。

工業的製品は硫酸カリウムはカリ分 K_2O として 48% 程度, 鹽化カリウムは 61% 程度を含有する。通常 100kg 入麻袋詰として販賣される。

1. 硫酸カリウム及鹽化カリウム

(1) 水分 試料 10g を採り 130°C に於て 5 時間乾燥しその減量を以て水分となす。

(2) カリ (K_2O) 試料 5g をフラスコに採り水約 400cc を加へ 15 分間煮沸して溶解せしめ, 冷却後水を加へて 500cc とし, その 100cc を取り, 鹽酸少量を加へて酸性となし煮沸し鹽化バリウム溶液を加へて更に煮沸し硫酸を沈澱せしめて放冷し之にアンモニアを加へてアルカリ性となし尙炭酸アンモニウム溶液を稍過剰に加へて少しく温め, 鐵, アルミニウム, 磷酸, バリウム, カルシウム, マグネシウム等を沈澱せしめ冷却し水を加へて 250cc としたる後乾燥濾紙にて濾過し濾液 25cc を白金皿に取り少量の萆酸を加へ湯浴上にて蒸發乾涸し弱く灼熱し次に温湯を以て浸出し濾過洗滌する。濾液を白金皿にて蒸發乾涸灼熱を反覆して悉くカルシウム, マグネシウム等を除去したる後温溶液を豫め秤量せる白金皿に移し鹽酸 1~2 滴を加へて酸性となし蒸發乾涸せしめ少しく灼熱して秤量し之を鹽化アルカリの含量とする。

次で白金皿内の鹽化アルカリを少量の温湯に溶解し陶製蒸發皿中に洗ひ移し之に 1% の鹽化白金酸溶液を計算相當量 (鹽化アルカリ 1g に對して鹽化白金酸 3.5g) より稍多量に加へ湯浴上にて沸騰點以下にて殆ど乾燥する迄蒸發する。この際アンモニアの吸収を避けなければならない。茲に於て陶製皿を湯浴上より下し之に 80% アルコール少量を加へ時々黄色結晶を碎きつゝ攪拌して 1 時間放置する。そのアルコール液が黄色を呈せざる時は鹽化白金酸の量が不足であるから低温度に於てアルコールを蒸發せしめ更に鹽化白金酸溶液を加へて蒸發し前記の如く處理する。

斯くの如くして得たる黄色結晶は K_2PtCl_6 であるから濾過しアルコールを以て洗滌し乾燥したる後熱水に溶解濾過し濾液 (約 100cc) に稀鹽酸 (1:1) 約 2cc を加へリボン状金屬マグネシウム約 0.2g を投じ數分間攪拌したる後約 10 分間煮沸し更に稀鹽酸 (1:1) 約 3cc を加へ煮沸し残留せる金屬マグネシウムを溶解せしめ濾過し鹽素の反應無きに至る迄洗滌し乾燥灼熱して金屬白金として秤量し之よりカリウムを算出する。 $K_2O = 0.4826 \times Pt$

(3) 硫酸 (SO_3) 鹽化バリウム法に依つて定量する。

(4) 鹽素 硝酸銀法に依つて定量する。

(5) 不溶解殘渣 硫酸アンモニアに準ずる。

2. 草木灰及有機質肥料

(1) 水分 試料 10g を採り草木灰は 130°C, 有機質肥料は 100°C に於て 5 時間乾燥しその減量を以て水分となす。

(2) カリ (K_2O) 草木灰は試料 5~10g (粉末ならばその儘でよいが多少塊を混ずる場合には適宜軽く壓力を加へて粉末となす) を長ビーカーに採り少量の水にて濕し時計皿にて蔽ひ稀鹽酸 30~50cc を徐々に滴加し 30 分間煮沸し珪酸分離を行ひたる後水を加へて 250cc とし乾燥濾紙にて濾過しその 100cc を取り, 煮沸し鹽化バリウム溶液を加へ以下硫酸カリウム中カリ定量法に準ずる。有機質肥料は試料 10~20g を白金皿に採り低赤熱にて灰化したる後草木灰に於ける如く處理する。

IV. 調合肥料及合成肥料

調合肥料は各種無機並に有機肥料原料を適宜配合し肥料 3 要素を適當の割合となる如く調製せるものである。

合成肥料は合成アンモニアより製造せられたるアンモニウム鹽, 硝酸鹽, 尿素等を主體とし肥料 3 要素を適當に保たしめる爲之等を互に化合せしめるか又は之に他の適當なる材料を添加混合或は化合せしめたるもので市場にある主なる製品の各成分含有量 (%) を示せば次表の如くである。

(1) 水分 試料 10g を採り 100°C に於て 5 時間乾燥しその減量を以て水分となす。

(2) 全窒素 (i) 供試品硝酸態窒素を含有せざる場合はガンニング氏法に

	硝酸態窒素	アンモニア態窒素	尿素態窒素	P ₂ O ₅	K ₂ O	石灰 CaCO ₃ として
アンモフォス (1)	—	20	—	20	—	—
(2)	—	13	—	48	—	—
ロイナフォス	—	20	—	20	—	—
硫酸アンモニウム (ロイナモンタン)	7	19	—	—	—	—
カリアンモン硝石	8	8	—	—	28	—
カルクアンモン硝石	10	10	—	—	—	33
カルレア	7	—	27	—	—	13 (CaO)
ニトロチョーク (1)	7.75	7.75	—	—	—	—
(2)	5	5	—	—	—	—
ニトロフォスカ IG III	5.5	11	—	16.5	21.5	—
ニトロフォスカ IG A	6	6	—	12	21.5	8~10
ニトロフォスカ IG B	7	7	—	14	18	8~10
千代田化成肥料	—	16	—	15	7	—
硫 燐 安	—	17	—	17	—	—

依り定量する。

(ii) 供試品硝酸態窒素を含有する場合にはガンニング氏變法に依り定量する。

(3) 硝酸態窒素 (i) 供試品有機態、硝酸態及アンモニア態窒素を含有する場合又は硝酸態及アンモニア態窒素を含有する場合(還元鐵法)。5gの試料を内容500ccのメスフラスコに採り水約300ccを加へて約30分振盪し硝酸鹽及アンモニウム鹽を充分溶解せしめ更に水を加へて標線に達せしめて濾過する。濾液50ccをフラスコに取り稀硫酸(1:1)10cc及還元鐵2~3gを加へフラスコに長足の漏斗を置き水素ガスの激甚なる發生終るを待つて徐々に加熱し10~15分間煮沸して硝酸鹽を悉くアンモニウム鹽に還元せしめたる後冷却し水約100ccと過剰の苛性ソーダ溶液を加へ常法に従て蒸溜して定量する。斯くして得たる窒素の量は供試品中の硝酸鹽及アンモニウム鹽の含量を示すものであるから之よりアンモニア態窒素を減する時は硝酸態窒素の量を得る。

(ii) 供試品中有機態及硝酸態窒素を含有する場合 (i) に準じて定量し得る。又はデバルダ法 (Devalda) に依るもよい。即ち供試品 0.5g をフラスコに採り水約 100cc を加へ更にデバルダ合金(銅 50 分, アルミニウム 45 分, 亞鉛 5 分よりなる) 粉末 2~3g, アルコール 5cc 及苛性ソーダ溶液(比重 1.30) 50cc を加へ速にフラスコを蒸溜装置に連結し 30 分間放置し水素ガスの激甚なる發生終るを待つて徐々に熱し煮沸するに至らしめ更に 30 分間水蒸氣をフラスコ内に通じアンモニアを悉く溜出せしめたる後滴定し窒素の量を算出する。

(iii) 供試品硝酸態窒素のみを含有する場合はガンニング氏變法に依り定量する。

(4) アンモニア態窒素 酸化マグネシウム法に依り定量する。

(5) 全燐酸 供試品有機物を含有せざる場合は常法に従ひモリブデン酸法に依り定量する。若し有機物を含有する場合は灼熱灰化後王水を加へて煮沸し以下常法に従て定量する。

(6) 水溶性燐酸, 可溶性燐酸及遊離燐酸 常法に依り定量する。

(7) カリ 供試品 5~20g を白金皿に採り低赤熱して灰化したる後草木灰に於ける如く處理する。但し供試品が有機物を含有しない場合は灰化の操作を省いてもよい。斯くの如くして供試液を調製したる後常法に依りてカリを定量する。

第4編 水, 空氣, 土壤

(通し番號第[61]節)

I 水

1. 試料採取法

容器はガラス栓を具ふる無色のガラス罎を用ひ使用前に先づ鹽酸又は硫酸次に沸湯, 終りに冷水(沸湯を冷却せるもの)を以て良く洗滌し更に採集所に於て檢水を以て數回洗滌する。(ガラス栓のない時はコルクを使用することを得るが必ず新らしい良好なるものを選び使用前丁寧に清淨する)。

汲井にあつては少なくとも10分間ポンプを使用して筒中の瀦水を除去し, 水道にあつては栓を開き暫時管中の瀦水を盡く流出せしめたる後採集し, 河水及湖水にあつてはガラス罎を水面下數cmの位置に保持し塵埃を含む上層の水及泥土を混入する下層の水の混入しない様注意する。

檢水の量は通常少なくとも2lとする。特に精密なる試験を要する場合には10lを採集する。檢水は冷暗所に靜置しなるべく48時間以内に試験を行ふ。

2. 一般用水

A. 物理的試験

(1) 温度 採集地に於て測定し同時に氣温も測定し置く。

(2) 清澄度及色 高さ20~30cm, 直徑約4cmなる無色ガラス圓筒2個を並列しその一に蒸溜水を入れ他の一に試料を入れ白紙上に置いて上方より俯視して比較する。濁濁は普通色を伴ふものでこの色相に依つて不純物の概念を得ることが多い。

(3) 臭及味 臭氣を檢するには約250ccの有栓罎に約半容量の試料を入れ湯浴中にて40~50°Cに加温し振盪して後直に栓を開いて檢する。

味は適當量を15~20°Cに温めて檢する。

B. 化學的試験

定量試験の結果は1l中のmg數を以て表はす。

(1) 反應 リトマス試験紙を以て之を檢する。内容約10ccの磁製皿を豫

め檢すべき水を以て數回洗滌したる後試料を入れ赤色及青色試験紙を接觸せしめずしてその中に懸垂し5~10分間の後色の變化を觀察する。多くの水はリトマスに對して初め中性に反應するものなるを以て略々この時間は保たなければならない。

(2) 浮游物 試料500~1000ccを激しく振盪し豫め灼熱秤量せるグーチ坩堝で濾過し110°Cに於て乾燥後秤量し浮遊物全量とする。次に灼熱し浮游物中の無機物を測り又之より有機物を算出する。

(3) 蒸發殘渣, 灼熱殘渣 試料500~1000ccを磁製皿にて蒸發し之を灼熱秤量せる白金皿に移し蒸發乾涸し110°Cにて3時間乾燥し秤量せるものを蒸發殘渣とする。次に弱く加熱し黒化し初めるとき少量の硝酸アンモニウム溶液にて濕らし乾燥後再び弱く灼熱し秤量し灼熱殘渣とする。

(4) アンモニア ネスラー(Nessler)氏試薬を用ひ比色法に依つて定量する。比色第1管には試料25cc及ネスラー溶液, ロッシェル鹽溶液(結晶ロッシェル鹽溶液50gを温水100ccに溶解し冷却後5ccのネスラー試薬を加へて調製し, 暗所に貯藏する)を夫々1cc宛入れ, 第2管には蒸溜水24ccと標準鹽化アンモニウム溶液(純鹽化アンモニウムを100~105°Cにて充分乾燥しその0.1575gを1lの蒸溜水に溶解する。この液1ccは0.05mg NH₃に該當する)1cc及ネスラー, ロッシェル鹽液を夫々1cc宛入れ第3管には蒸溜水23ccと鹽化アンモニウム液2cc及ネスレル液, ロッシェル鹽液を夫々1cc宛入れ, 斯くして順次鹽化アンモニウム液を1cc宛増加して第1管と比色し試料中のアンモニア含有量を測定する。

ネスラー試薬は沃化カリウム5gを熱蒸溜水5ccに溶解し之に昇汞2.5gを熱蒸溜水10ccに溶解したる液を少量宛加へて振盪し茲に生じたる沈澱の一部が溶解せずして存する程度に至り冷後之に苛性カリ15g及蒸溜水30ccを以て製したる溶液を加へ蒸溜水を加へて100ccとなし更に之に昇汞溶液0.5ccを加へて靜置したる後傾瀉して得たる澄明の液で之を褐色罎中に入れ密栓して貯へる。

(5) 硝酸鹽 50ccのフラスコ2個(A, B)を用意しAには試料10cc, Bには蒸溜水10ccを入れ夫々プルシン溶液1ccを添加する。各フラスコに濃硫酸20ccを加へる時は温度上昇して試料を入れたるフラスコAは黄色となる。フラスコB中に冷却せざる間に標準硝酸カリウム溶液(純粹結晶硝酸カリウ

ムを温めて乾燥しその 0.1872g を蒸留水 1l 中に溶解する。この 1cc は 0.1 mg の N_2O_5 に相当する) をピュレットより滴下しフラスコ A と同じ色を呈する迄加へその消費量より硝酸分を算出する。

この際亞硝酸鹽が共存する時は硝酸鹽として現はれるが故に亞硝酸分を別に測定し硝酸分に換算して(係数=1.421)差引く。

本法は水の 1l 中に 2~20 mg の硝酸 (N_2O_5) を含有する時最も適するもので含有量がこの限界より多いものは稀釋し少ないものは濃縮して行ふを可とする。又多量の有機物を含有する水は豫め過マンガン酸カリウムを以てその有機物を破壊して置く。之に依て有害なる第一鐵鹽も亦無害となる。

ブルシン溶液は 30cc の濃硫酸と 10cc の蒸留水とを混合して 20~30 mg のブルシンを溶解する。

(6) 亞硝酸鹽 試料に水酸化アルミニウムを加へて比色に有害なる鐵その他の浮游物を沈降せしめて濾過したる後 100cc を取りグリース試薬 4cc を加へる。一方標準亞硝酸溶液の一定量を加へて作れる標準液にも同様にグリース試薬を加へ 10 分間放置したる後比色して試料中の亞硝酸分を測定する。

グリース (Griese) 氏試薬調製法は硫酸の項を参照。

標準亞硝酸溶液は亞硝酸銀 ($AgNO_2$) 0.4047g を亞硝酸鹽を含有せざる蒸留水に溶解し食鹽 0.3~0.5g を加へて銀を沈澱せしめ 1l に稀釋する。静置後上澄液 100cc を採り稀釋して 1l とし更にこの中の 100cc を取つて滅菌蒸留水 (亞硝酸鹽を含有せざる) を以て 1l に稀釋し 1cc のクロロフォルムを以て滅菌せる罐に入れて暗所に貯へる。この 1cc は 0.001 mg 亞硝酸 (N_2O_3) に該當する。

亞硝酸銀を精製するには亞硝酸カリウム (KNO_2) 300g を冷水 100cc に飽和せしめ之に硝酸銀 ($AgNO_3$) 115g を冷水 100cc に溶解せる溶液を加へる時は $AgNO_2$ が沈澱して來るから之を濾過して冷水にて洗滌し次に少量の水を加へて煮沸して冷却せざる内に濾過し濾液を冷却する時は $AgNO_2$ の結晶を析出する。之を濾過し冷水にて洗滌しデシケーター中にて乾燥する。

(7) アルブミン性アンモニア (容易に分解すべき有機質窒素) 試料 500cc をフラスコに採りその中の普通アンモニアを驅出するために灼熱炭酸ナトリウムを加へて充分アルカリ性となし冷却管を附して蒸溜し溜出液 200cc に達する時は試料中の普通アンモニアは悉く溜出するが故に之を前記ネスラー試

薬を用ひてアンモニア含有量を測定する。但しこの 200cc 中の普通アンモニアは試料 500cc 中の量である。次にフラスコを冷却しアルカリ性過マンガン酸カリウム溶液を加へて蒸溜する時は蛋白性アンモニアは分解して普通アンモニアとなつて溜出するが故にこの溜出液 200cc に就てネスラー液を用ひて測定し蛋白性アンモニアを知り得る。

アルカリ性過マンガン酸カリウム溶液の調製法は 50g の苛性カリと 2g の過マンガン酸カリウムとを 250cc の蒸留水に溶解し之を 15 分間煮沸して冷却後更に蒸留水を加へて再び 250cc とし暗所に貯へる。

(8) 還元力 300cc のフラスコに試料 100cc を採り N/100 アルカリ性過マンガン酸カリウム溶液 10cc を加へアスベスト板上にて靜に 10 分間煮沸したる後フラスコを外して直に稀硫酸 10cc を加へ續いて N/100 蔞酸溶液 10cc を加へる。溶液が完全に無色となりたる後 N/100 アルカリ性過マンガン酸カリウム溶液をピュレットより滴下して微かに着色するに至らしめる。この際補正として過マンガン酸カリウム溶液の滴定量より 0.3cc を差引く。即ちこの内 0.1cc は 100cc の試料に赤色を與へるために消費せられた量で 0.2cc は 10 分間煮沸の間に失はれた酸素の量に相當する。

尙試料中亞硝酸鹽及第一鐵鹽の著量が存在する時は之等は過マンガン酸カリウムを消費するが故にその量を差引いて有機物に消費せられた過マンガン酸カリウムの量を得る。

試料中の有機質不純物を表はすには通常 1,000 又は 100,000 分の水に就てその酸化に要せる過マンガン酸カリウム又は酸素の量を以てする。又試料 100cc に對する N/100 過マンガン酸カリウム溶液の消費 cc を以て還元力の度を表はすことがある。

N/100 蔞酸溶液は純蔞酸 0.630g を 10cc の稀硫酸及蒸留水に溶解し之を 1l に稀釋して得られる。暗所に貯へる。

N/100 アルカリ性過マンガン酸カリウム溶液は 100g の純苛性ソーダを 500g の蒸留水に溶解し熱の冷めざる内に 1.58g の過マンガン酸カリウムを加へて溶解し冷却後 1l に稀釋する。斯くして得たる N/20 過マンガン酸カリウム溶液を更に蒸留水を以て稀釋して N/100 のものとする。

その強度を測定するには小フラスコ中に 10cc の N/100 蔞酸溶液及 10cc の稀硫酸を入れ該過マンガン酸カリウム溶液を以て乳色ガラス板上にフラスコ

を置いて滴定する。この際補正として微赤色を呈する迄の所要量より 0.05cc を減ずる。

(9) 硫酸鹽 試料 500cc をビーカーに取り 200cc に濃縮し稀鹽酸にて酸性となし鹽化バリウム法に依て定量する。

(10) 鹽化物 試料 50~100cc に中性クロム酸カリウム溶液數滴を加へ N/10 硝酸銀溶液を以て滴定する。

(11) 磷酸鹽 試料 1000~2000cc に硝酸を添加し蒸發乾涸し毎回硝酸 5cc を添加しつゝ 2 回繰返し乾涸し稀硝酸 10cc に溶解し、モリブデン酸アンモニウム法に依て定量する。

(12) 遊離炭酸 試料 200cc を 250cc フラスコに取りフェノールフタレン溶液 0.5cc を加へ密栓振盪しつゝ N/20 苛性ソーダ溶液を以て滴定する。次に先に滴定せる量に近き苛性ソーダ溶液を豫め加へたる後同様に滴定する。N/20 苛性ソーダ溶液 1cc は 2.2mg CO₂ に相當する。若し水中に多量の重炭酸鹽が存在する時は蒸溜水にて 200cc に稀釋して行ふ。

(13) 結合炭酸 250cc の試料を磁製皿に採りメチルオレンジ 1~2 滴を指示薬として添加し N/10 鹽酸溶液を以て酸性色の出現する迄滴定する。N/10 鹽酸溶液 1cc は結合炭酸 (CO₂) の 2.2mg 又は H₂O に相當する。

(14) 珪酸、鐵、アルミニウム、石灰及マグネシア 灼熱殘渣中の之等成分は殘渣を鹽酸にて處理し常法に従ひ定量する。石灰及マグネシアの値より水の硬度を最も正確に算出することを得る。

鐵の檢出に就いては二價鐵イオンは硫化ナトリウム溶液 (この結晶 5g を水 25cc 及グリセリン 25cc に溶解する) に依り、三價鐵イオンはロダン酸カリウムにより行ふ。前者はウィンクラー (Winkler) 氏法と稱し鉛及銅の存在せざるを要する。多量の鐵に對しては次の滴定法がある。水 50cc を蒸發乾涸し殘渣を弱く灼熱し稀硫酸に溶し鐵分を亞鉛アマルガムにて還元し過マンガン酸カリウム溶液で滴定する。微量の鐵は硝酸中鐵の比色法に準じて定量する。

(15) 酸素 試料水を豫め蒸溜水を以て 15°C に於て容積を測定せる瓶に空氣の入らない様注意して入れ沃化カリウムを含む苛性ソーダ溶液 1cc (炭酸ガスを含む水は 2cc) 及鹽化マンガン溶液 1cc をピペットにて加へ密栓し數回振盪し沈澱の沈みたる後濃鹽酸を加へ再び振盪沈澱を溶解せしめる。次に内

容物を容量大なるビーカーに移し澱粉溶液を加へ N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液にて滴定する。チオ硫酸鹽溶液の滴定數を a cc, 瓶の容積を v cc とすれば N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液 1cc は 0°C, 760mm に於ける酸素 0.0558 cc (0.08mg) に相當するから試料水 1l 中の酸素は $a \times 1000 \times 0.0558 / (v - 2)$ cc 又は $a \times 1000 \times 0.08 / (v - 2)$ mg となる。沃化カリウムを含む苛性ソーダ溶液は最純苛性ソーダ 33% 溶液 100cc に純沃化カリウム 20g を加へ放置し沈澱を除ける透明溶液を使用する。又鹽化マンガン溶液は純粹なる MnCl₂·4H₂O 50g を蒸溜水 100cc に溶解して調製する。

(16) 腐敗性 よく密栓し得る 50cc フラスコに試料を取り 0.05% メチルブルー溶液を正確に 0.3cc 加へ密栓し 6 時間 37°C の恒温器中に放置し變色を認めない時は腐敗性はないものとする。

(17) 硬度 硬度とは水が含有するカルシウム鹽及マグネシウム鹽の量を或一定の標準に依つて表したる數で茲にはドイツ式を準用する。即ち水 100cc 中に含有する CaO 1mg を以て 1 度とする。而して MgO は之を當量の CaO に換算する (1.39MgO = 1CaO)。之等鹽類中硬度の測定に於て冷水の儘測つたものは全硬度で煮沸後測つたものは永久硬度である。従つて硬度決定に於て石灰、マグネシア並に炭酸を定量する直接法に依る時は最も精確であるが石鹼液に依る間接法は簡便であるから茲にはクラーク氏石鹼法を記載する。

(i) 標準石鹼液の調整法 150g の單鉛軟膏 (オレイン酸鉛で 9 分のオリブ油と 5 分の一酸化鉛とを長時間煮沸して得たものを水を以てよく洗滌してグリセリンを充分除去せるもの) を湯浴上に加温して軟化せしめ 40g の炭酸カリウムを加へ乳鉢にてよく混和し強アルコールにて攪拌浸出し暫時靜置したる後濾過する。濾液を湯浴上にて蒸發し石鹼を乾涸せしめこの 20g をとり稀アルコール (56 容量% 即ち比重 0.922) 1l 中に溶解する。以上の如くして得た石鹼液はその能力を調整しなければならない。この目的には通常鹽化バリウム溶液を使用する。即ち 0.523g の結晶鹽化バリウム (BaCl₂·2H₂O) を蒸溜水 1l に溶解せる液 100cc (0.0523g の鹽化バリウム即ち 0.012g の CaO に該當する量を含む) を、換言すればドイツ硬度 12 度に該當する液である) を有栓罐に採取し前記石鹼液をピペットより滴下せしめて泡の 5 分間保持される點を決定する。該操作はすべて硬度測定の際の如き注意を以て施行し少なくとも 2~3 回反覆して石鹼液所要量が正しく 45cc なる時泡の消えない

點に達する如く 56% アルコールにて稀釋して調整する。

標準石鹼液に對するドイツ硬度表

石鹼液 cc	硬 度	石鹼液 cc	硬 度	石鹼液 cc	硬 度	石鹼液 cc	硬 度
4	0.7	15	3.5	26	6.5	37	9.6
5	0.9	16	3.8	27	6.7	38	9.9
6	1.2	17	4.0	28	7.0	39	10.2
7	1.4	18	4.3	29	7.3	40	10.5
8	1.7	19	4.5	30	7.6	41	10.8
9	1.9	20	4.8	31	7.8	42	11.1
10	2.2	21	5.1	32	8.1	43	11.4
11	2.4	22	5.3	33	8.4	44	11.7
12	2.7	23	5.6	34	8.7	45	12.0
13	3.0	24	5.9	35	9.0		
14	3.2	25	6.2	36	9.3		

(ii) 全硬度 500cc 容量の有栓罎に 100cc の試料を採取し(ピペットを用ひる時は決して吹き入れてはならない) 激しく振盪して後、栓を開きガラス管を挿入して罎中の空氣を吸出す(水中に遊離せる炭酸ガスをなるべく除く目的である)。次に標準石鹼液を 1cc 宛注加し注加毎に激しく振盪し液面に生じたる泡が靜置中消失するや否やを観察する。而て遂に 5 分間泡の消失せざる點迄石鹼液を添加する。斯くして石鹼液の所要量を知り次に第 2 回の測定を行ふ。この際には前回所要量の 2/3 の石鹼液を一時に注加し次には徐々に 2~3 滴宛注加して 5 分間泡の消失せざる點を定めこの時の所要量より表に依て硬度を計算する。

(iii) 永久硬度及一時硬度 試料 200cc を 500cc フラスコに採取し 1 時間半砂浴上に沸騰せしめ冷却後蒸溜水を加へて正しく 200cc となし濾過し濾液 100cc を以て前記全硬度測定の場合と同様に操作しその石鹼液所要量より算出せる硬度を永久硬度とする。全硬度と永久硬度との差を以て一時硬度とする。

一般にマグネシウム鹽類の含有量少ない水は泡の生成が顯著で上記測定を終局點は明瞭であるがマグネシウム鹽類の含有量多い水は石鹼作用の終局點

明瞭でない事がある。

尙上記の測定に於て 100cc の水に對し石鹼液の所要量 45cc 以上なる時は硬度表の適用不確實である。故に斯くの如き場合には試料を蒸溜水を以て 2 倍に稀釋して測定する。

以上測定の結果硬度を表はすに次の如くす。

5° 以下	5~10°	10~20°	20~30°	30° 以上
甚だしく軟質	軟質	稍軟質	硬質	甚だしく硬質

3. 工場廢水

工場廢水の主成分は工業の種類に從て異なる。故に之が試験法も亦夫々工場の特種事情を考慮して行ふを要する。

廢水が連續して同じ組成を以て流れる時は隨時試料を採集し、然らざる場合には 10~15 分毎に採集混合するか或は 10~15 分毎に 2 時間に亘り 1 日數回採集せるものを混合し(正確には之等を夫々採集時の流速の割合にて混合し)試料となす。

試料は採集後直に試験するを要する。若し一時に試験し難い場合には保存劑として稀硫酸、クロロフォルム等を加へる。

稀硫酸は酸化され易い有機含窒素化合物、アンモニア、有機態炭素等を測定する場合濾過せる水に加へ、クロロフォルムは蒸發殘渣、浮游物、燒減、硝酸、亞硝酸及鹽素を測定する場合に濾過せざる水に加へる。

(1) 蒸發殘渣及燒減 一般用水に於けると同様にして蒸發殘渣を測定せる後之を赤熱に燒き、炭酸アンモニウム溶液にて潤はし再び徐々に灼熱して秤量し燒減を算出する。

(2) 浮游物 一般用水に準ずる。

(3) 遊離アルカリ メチルオレンジを指示薬として N/10 又は N/5 鹽酸溶液を以て滴定する。

(4) 遊離酸 アルカリ或はアルカリ土類のみなる時は遊離酸は N/10 苛性ソーダ溶液を以て滴定し得られるが他の金屬(鐵, 亞鉛, 銅)の共存する場合は酸及鹽基の各總量を定量し兩者を結合せしめ、酸が過剰なる時は水の性質に依り之を遊離酸と見做す。

(5) 全窒素 ガンニング氏變法に依て定量する。

- (6) アンモニア 酸化マグネシウム法或は比色法に依つて定量する。
- (7) 硝酸 還元鐵法或はデバルダ法に依つて定量する。
- (8) 亞硝酸 亞硝酸の試験は一般用水の場合に準ずる。
- (9) 硫化水素及硫化物 (i) 少量の硫化水素は比色法に依りて定量する。即ち試料 100cc にニトロプルシッドソーダ溶液 (1l 中 2g) 1cc を加へ生ぜる紫莖色を標準硫化砒素溶液に依れるものと比較する。標準硫化砒素溶液の調製法は純亞砒酸 1g を稀鹽酸に溶解し之を 100cc の新製硫化水素水に加へ生ぜる三硫化砒素を洗滌後 100°C に乾燥しその 0.0367g を數滴のアンモニアに溶解し稀釋して 100cc とする。該液 1cc は 0°C, 760mm に於て 0.1cc の硫化水素ガスに相當する。該液は保存に耐えないから用時調製しなければならない。
- (ii) 試料 200cc をとり沃素溶液を以て滴定し硫化水素の量を定める。但し本法は多量の有機物存在する場合は不適當である。
- (iii) 遊離の硫化水素は試料に空氣 (苛性ソーダにて炭酸を去り次に水にて洗滌せしもの) を通じ空氣に伴はれて運出せる硫化水素を鉛鹽溶液中に吸收せしめ生ぜる硫化鉛を常法に依つて定量する。又硫化水素を含める空氣を N/100 沃素溶液に通じ残れる沃素を滴定してもよい。
- (iv) 可溶性硫化物は (iii) の殘液より酸化法に依り硫酸となし硫酸バリウムとして秤量し(この場合は最初より存在せし硫酸を控除する)或は醋酸及醋酸亞鉛にて處理し硫化亞鉛として秤量する。
- (10) 鹽素 (i) 化合鹽素 濾過せる試料 100cc を沸騰せしめ少量の過マンガン酸カリウム溶液を加へ二酸化マンガンを分離して澄明なる上澄液を得る迄煮沸し、過剰の過マンガン酸カリウムは少量のアルコールにて脱色せしめ濾過洗滌後濾液を中和し N/10 硝酸銀溶液にて滴定する。
- (ii) 遊離或は次亞鹽素酸鹽素 試料 100~500cc に沃化カリウム 1g 及 50% 醋酸を加へ遊離せる沃素を N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液にて滴定する。N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液 1cc は 0.003546g の鹽素に相當する。
- (11) その他の礦物質 Pb, Cu, Fe, Zn, Mn, Ca, Mg, K, Na, P₂O₅, SO₃ 等は常法に依り定量する。

II. 空 氣

1. 一般分析法

- (1) 酸素 鉛室排出ガス定量法に準ずる。
- (2) 窒素 他の成分の合計を差引き窒素とする。
- (3) 水分 硫酸, 鹽化石灰若しくは五酸化燐に吸收せしめ増量を以て水分とする。
- (4) 炭酸 (ペッテンコーフェル (Pettenkofer) 法) 約 5l 容量のガラス罎 (ゴム栓をなし 2 個のガラス管を挿入し 1 個は底部に達せしめる) に試料を吸引し溫度及氣壓を讀む。この中にバリト水 (アルカリを含まざる純水酸化バリウム 3.5g 及鹽化バリウム 0.2g を水に溶解し 1l となし靜置して炭酸バリウムを除去する。空氣との接觸を避けるを要する) 100cc をこの中に流入せしめ、15 分間徐々に振盪し生じたる潤濁液を内容約 100cc の共栓ガラス圓筒に流入し 3~6 時間靜置し炭酸バリウムを沈降せしめたる後清澄液 25cc を取りフェノールフタレン若しくはロゾール 酸を指示薬として規定酢酸溶液にて滴定する。規定酢酸溶液は純酢酸 1.408g を水 1l に溶解する。該液 1cc は 0.2cc の CO₂ に相當する。
- (5) 亞硫酸 (北アメリカセルビー (Selby) 鑛山法) 0.1% 澱粉溶液 500cc を取り適度に N/500 沃素溶液を以て着色し、之を 2 分し 250cc 宛 2 個の 500cc 容量の比色罎に取り夫々 2 個の 20~24l 容量の試料罎に連結しこの中に溶液を流し込む。試料罎の内 1 個を 350mm まで減壓となし測定個所に於てコックを開いて吸引する。試料採取後 5 分間振盪したる後液を比色罎に戻し 2 個の罎の色の濃度を比較し薄き方に N/500 沃素溶液を添加し同濃度ならしめ N/500 沃素溶液消費量より亞硫酸ガス量を算出する。

2. 一定期間中に於けるガス

(炭酸, 硫酸, 鹽酸, 亞硝酸等) の平均値測定法

ガス洗滌罎 4 個を直列に連結し 5% 苛性ソーダ溶液を 50cc 宛入れ、空氣試料約 3m³ を毎分 200~300cc の割合で通過せしめたる後各洗滌罎の苛性ソーダ溶液を合して 500cc となし次の方法に依り分析する。

(1) 炭酸ガス 試料溶液 100cc を取り稀鹽酸にて分解しカリ球に吸収せしめ別にガス吸収前の苛性ソーダ溶液の白試験をなし兩者の差より炭酸ガスを計算する。

(2) 全硫酸ガス 試料溶液 200cc を取り過酸化水素水 5cc を正確に加へ酸化し鹽酸酸性としたる後鹽化バリウム法に依り定量する。過酸化水素水中の硫酸分を控除するを要する。

(3) 鹽素及鹽酸ガス (フォルハート (Volhard) 法) 試料溶液 100cc を取り硝酸々性となしたる後硝酸性鐵明礬溶液を指示薬として N/100 硝酸銀溶液にて滴定する。苛性ソーダ溶液は同様にして白試験をなす。

(4) 亞硝酸ガス 試料溶液 20cc を取り醋酸にて弱酸性となしたる後飲料水中の亞硝酸定量法に準じグリース試薬を用ひ比色法により定量する。

III. 土 壤

土壤を大別して礦物質土壤及腐蝕質土壤の二つとする。前者は礦物質を多量に含有し後者は有機質を多量に含有する。

A. 礦 物 質 土 壤

1. 機 械 的 試 験

(1) 篩分法 篩別法は 0.25~10mm の圓孔を有する篩を用ひ土壤粒子を數種に分別する方法で 0.25mm 以下の粒子は水簸法に依らなければならぬ。

粒 徑 >5mm 2~5mm 1~2mm 0.5~1mm 0.2~0.5mm
 稱 呼 石 礫 粗大砂 粗砂 中砂

(2) 水簸法 (Atterberg 氏法) 本法は靜水中に於て簡單なる沈降法に依り土壤粒子を分別する方法にして先づ供試土壤をよく磨碎したる後之を浮游せしめ反覆傾瀉して粗粒と粘土分等に分別するものである。Atterberg 氏圓筒は圖に示せる如く共栓を有する高さ約 25cm のガラス圓筒でその下底部より上部に向つて 5, 10, 15 及 20cm に劃度し更に 20cm を 16 分したる劃度を施し之を cm 劃度の左方に表記する。第 2 の劃度は粘土 (0.002mm 以下) の



分離に用ひられ液の高さに従つて沈降に要する時間を調節するの便に供する。外部に附屬せるサイフォンは沈降終つた時直ちに浮游物を排出せしめる用に供し内徑 4~5mm を有しその頂部の高さは 5cm 劃度の高さに位せしめる。この大きさを有する圓筒は徑 0.2mm 以下の粒子分別に供用し尙大なる粒子の分別には 30cm の劃度を有する稍高き圓筒を用ひ且附屬するサイフォンの内徑も 7~8mm とす。2mm の篩を通過せしめたる風乾土壤 20g を採り蒸發皿内に於て水を加へて泥濁状となし指頭を以て屢々摩擦して土塊を崩し尙充分水を加へ攪拌して 1~2 分靜置したる後泥水のみを圓筒に移し皿内の土壤は更に水を加へ前同様に處理して泥水を圓筒に移しこの操作を反覆して皿内の土壤を全く圓筒内に移し所定の劃度に達せしめよく振盪して所定の時間靜置せしめたる後泥水をサイフォンにて別の容器に移し去る。この操作も數回之を反覆し濁水の生ぜざるに至りて止め次いで尙大なる粒子の分別を同様にして行ふ。斯くして分別したる各粒徑の部分は濾別して 105°C に於て乾燥し秤量する。粒の大きさは劃度の高さ と 靜置時間 と によつて決定されるものでその一例を示せば次表の如くである。

劃度の高さ	靜置時間	粒 徑	稱 呼
20 cm	16 時間	<0.002 mm	膠質分及粗粘土分
20 cm	2 "	0.002~0.006 mm	砂 泥
20 cm	15 分	0.006~0.02 mm	
20 cm	100 秒	0.02 ~0.06 mm	細 砂
30 cm	15 "	0.06 ~0.2 mm	
殘渣 (篩別法に依り更に分別す)		0.2 ~ 2 mm	砂(中砂, 粗砂, 粗大砂)

2. 物 理 的 試 験

(1) 吸濕度 (Mitscherlich 氏法) 風乾土壤 20~50g (腐植質土壤は約 10g) を豫め秤量せる蓋を有する扁平の皿に入れガラス製三脚に載せ器底に 10% の硫酸 100cc を入れたる真空乾燥器内に置き器内を真空ならしめる。乾燥器は

なるべく温度の變化の少ない室内に静置せる暗箱内に収め 2~3 日後硫酸を容れたるガス洗滌瓶を通じて空気を徐々に乾燥器内に導き蓋を去るや土壤を容れたる皿は速かに蓋を以て蓋ひて秤量する。この操作は 10% 硫酸を毎回新らしきものと取換へて反覆し畧恒量を得るに至らしめる。次に前記の皿を真空乾燥器内にて無水磷酸を用ひて加熱乾燥後秤量する。兩者の差より 10% 硫酸の有する水蒸氣張力の下に於て土壤粒子の表面に吸着される水分を知る事を得る。

(2) 毛管現象 (水分吸昇度) 徑 1.5~2cm, 長 80~100cm の割度ガラス管の下端を目細き綿布又は亞麻布にて閉ち之に風乾土壤 (粒徑 2mm 以下) の細末を詰め水中に垂直に立て下底より 1~2cm まで水中に没入せしめ水が 20, 30, 40cm と上昇し遂に最高に達する迄に要する各時間を測定する。

(3) 吸水量 内徑 4cm, 内容 200cc のガラス又は亞鉛板製の圓筒の底部に目細かきニッケル線網を張りその上に濕潤せる目細き亞麻布を敷き風乾土壤を軽く叩きつつ充填して豫め秤量せる後水中に 5~10cm 浸漬する様垂直に立てその上にガラス鐘を蔽ひ空気を遮断して放置し畧恒量を得る迄時々秤量する。吸収せる水分及風乾土壤の有せる水分の含量を以て土壤の吸水量とする。

(4) 水の透過率 (Wolff 氏法) 高さ 25cm, 幅 3cm の正方形の亞鉛板製箱の下部に漏斗形の流出管を附屬せしめ 流出管には綿を, 漏斗の部分には石英の粗粒を充填する。先づ綿及石英を濕したる後軽く叩きつつ風乾土壤を 16cm の高さに充填して秤量したる後上より水を注加して過剰の水を漏出せしめて再び秤量する。増量は全吸水量を示す。次いで 8cc の水を注意して注加しこの水が全く流出し最早漏出せざるに至る迄の時間を測定する。

(5) 水の蒸發量 (3) 項の吸水量試験に使用したると同様の圓筒に土壤を充填して之に充分水を吸収せしめ周圍を厚き板紙にて巻きたる後木箱に収め圓筒の徑と等しき孔を有する蓋を施して側面より來る日光を遮断し 24 時間に亘つて時々秤量し減量を知る。

(6) 熱の吸收度 高さ 4cm, 徑 16cm のガラス管に風乾土壤を充填し之を石綿板にて巻き (5) 項に使用したるものと同様の木箱に入れて上部のみより日光を當て土壤中に最高温度計を挿入して單位時間に於ける土壤温度の上昇を測定する。同様の装置を數個用ひて土壤中の温度計深度を 1, 2, 3, 4cm 等

とし各所の温度を測定する。

(7) 熱傳導度 内容 1l の丸型フラスコに風乾土壤を充填し (フラスコを軟き臺上に軽く叩きて土壤小粒子を緻密, 平等に定着せしめる) その中心部に温度計を挿入し之を 100°C の恒温槽に入れて中心部が 100°C に温まる迄の時間を測定する。

3. 物理化學的試験

(1) 土壤反應 定性的には濕潤せる土壤をリトマス紙にて檢するか又は Comber 反應に依る (酸性土壤に適する)。即ち 2~3g の風乾土壤を 5cc のチオシアン化カリウム溶液 (40g の KCNS を 1000cc の 95% アルコールに溶解せるもの) と振盪し静置したる後色調を檢する。色調と土壤反應との關係は Wiegner 氏に依れば次の如くである。

色 調	土 壤 反 應	pH 價
暗 赤 色	強 酸 性	4~5
赤 色	酸 性	約 5
淡 赤 色~桃 色	弱 酸 性	5~6
	微 酸 性	6~7
無 色	中 性	7
	アルカリ性	>7

比色定量試験には種々の方法があるが Wherry 氏の方法を掲げれば風乾土壤 1 に對し蒸溜水 2.5 の割合に加へて 1 時間振盪し濾過し濾液 10cc 宛を同型のガラス容器に取り各種指示薬を 10 滴宛加へて色調を檢する。Wherry 氏に依れば色調と pH 價との關係は次の如くである。

指 示 薬	色 調 (pH 價)
チモール・ブルー	赤 (1.5); オレンジ (2.0); 黄 (2.5)
ブロム・フェノール・ブルー	黄 (3.0); 淡灰 (3.5); 褐堊 (4.5); 堊 (5.0)
メチル・レッド	アニリン赤 (4.5); オレンジ (5); 黄 (5.5)

指 示 薬	色 調 (pH 價)
プロム・クレゾール・パープル	黄 (5.0); 暗黄 (5.5); 莖褐 (6.0); 深莖 (6.5)
フェノール・レッド	黄 (6.0); 綠黄 (6.0~6.5); 綠 (6.5); 綠青 (7.0); 青 (7.0); 深青 (8.0)
チモール・ブルー	黄 (7.0); 暗黄 (8.0); 莖綠 (8.5); 青莖 (9.0); 深青莖 (9.5)

(2) 肥料溶液の吸収力 肥料溶液としては主として鹽化アンモニウム, 硝酸カリウム, 硝酸カルシウム, 硫酸マグネシウム及磷酸一カルシウムの N/10 及 N/100 溶液を用ひる。0.5mm 篩を通過する風乾土壌 50g を肥料溶液 100cc とフラスコに採り時々振盪しつつ 48 時間放置し速かに濾過し濾液中の肥料の各成分を定量する。

(3) アンモニア吸収係數 (Knop 氏法) 0.5mm 篩を通過せる風乾土壌 50g を白堊粉 5g 及鹽化アンモニウム溶液 100cc (1cc は 0.00481g の NH_4Cl を含有し N_2 1cc を發生す) と共にフラスコに採り時々振盪しつつ 48 時間放置して濾過し濾液中の窒素を定量する。原溶液中の窒素との差 (N_2 の cc にて表はす) を吸収係數とする。

4. 化學的試驗

(1) 水分 風乾細微土約 10g を採り 100~110°C に於て乾燥し, その減量を以て水分となす。

(2) 燒減 風乾細微土約 3g を白金坩堝に採り時々攪拌しつつ, 加熱して微赤熱に至らしめ全く黒色の消失する時加熱を止め冷却する。その減量は水分, 有機物及化合水の總量である。故に水分量を減じて燒減となす。

(3) 腐植質 腐植質の含量により 1~5g の土壌を用ひて有機化合物の元素分析法に於けると同様の操作を行ひ發生する二酸化炭素の量を秤り, 之に 0.471 を乗じて腐植質の量となす。若し土壌が炭酸鹽を含める時は亞硫酸液又は磷酸液を加へてその形態にある二酸化炭素を豫め驅逐して後分析する。

(4) 熱鹽酸に可溶性物質 風乾細微土 25g を約 250cc 容量のエルレンマイヤーフラスコに入れ純鹽酸 (比重 1.15) 75cc を注加し, 凝縮用ガラス管を備へる栓をなし初め湯浴上にて泡沫の發生せざるに至るまで, 次に砂浴上に

て 1 時間加熱したる後熱水を注いで稀釋し静置後濾過し殘渣は洗滌後乾燥して保存する。濾液に少量の強硝酸を加へ蒸發して少量となし陶製蒸發皿に入れ湯浴上にて時々攪拌しつつ, 蒸發乾涸し殘渣を壓碎して粉狀となしてよく乾燥し更に少量の強鹽酸を加へて濕潤ならしめ蒸發して全く乾燥するに至つたならば少量の強鹽酸を加へ少時湯浴上に温め温湯を加へて固形分の大部分を溶解せしめ悉くピーカーに移し砂浴上にて煮沸して静置し上澄液全く透明となりたる後 (若し透明とならない時は更に強鹽酸を加へて蒸發する事を反覆する) 濾過し温水を以て洗滌し濾紙は乾燥灼熱して秤量する。この沈澱は鹽酸に溶解せる珪酸である。濾液は蒸發して 500cc のメスフラスコに入れ水を以て標線に達せしめる。この溶液に就き常法に従つて酸化鐵, アルミナ, マンガン, 石灰, マグネシア, 磷酸, 硫酸及アルカリを定量する。

(5) 熱鹽酸に不溶性物質 前項熱鹽酸に不溶解の殘渣は濾紙のみを燃焼してその中に混じよく攪拌混合して數日間秤量室内に置き風乾状態の不溶性物質質量を知る。次に風乾物 1g を採り 100~110°C に於て乾燥し同じく乾量を知り, 更に風乾物 1g を白金坩堝にて灼熱し不溶性物質の全量を知る。

不溶性物質に對しては次の 2 試験を行ふ。

(i) 炭酸ナトリウムに溶解する珪酸 風乾不溶物 2g を白金皿に入れ 10% 炭酸ナトリウム溶液 50cc 及苛性ソーダの小片を加へ時計皿にて蓋をなし白金棒にて時々攪拌しつつ, 砂浴上にて加熱煮沸する事 30 分にして暫時放置し砂粒を沈降せしめて後上澄液をピーカーに移し再び炭酸ナトリウム溶液 50cc を加へ 30 分間煮沸して上澄液をピーカーに移し暫時放置して後濾過し洗滌し濾液に強鹽酸を加へて酸性となし陶製蒸發皿に移し蒸發乾涸し常法に従つて珪酸を濾別, 洗滌, 乾燥, 灼熱して秤量する。

(ii) 硫酸に可溶性粘土成分 風乾不溶物 2g を採り白金皿に入れ約 3 倍量の強硫酸を加へ砂浴上にて蒸發し硫酸の全く發散したる後灼熱し, 冷却後稀鹽酸を加へピーカーに移し煮沸したる後濾過し濾液を 200~250cc となしその 100cc を取りアンモニア水を加へ常法の如くして鐵及アルミニウムを定量する。

(6) 水による抽出物 土壌 30g を 100cc の蒸溜水を以て浸出し濾液に就て磷酸及カリを比色法によつて定量する。

(7) くえん酸抽出物 土壌 50g を 500cc の 1% くえん酸溶液と共に 1 時

間振盪し, 1 夜放置後更に 1 時間振盪し, 濾過し濾液に就てくえん酸を除去せる後燐酸及カリを定量する。

König 及 Hasenbäumer 兩氏は施肥所要程度と養分含有量との關係を次の如く表示して居る。

施肥所要程度	100g 土壤につき養分含有量 mg	
	P ₂ O ₅	K ₂ O
強度乃至甚だ強度	0~15	0~8
稍強乃至中庸	15~20	8~12
稍不足	20~25	12~16
施肥殆ど不必要	>25	>16

(8) 窒素 細微土 5~10g を採り圓底壺に入れ強硫酸 30cc を加へ有機物を全く分解せしめ尙過マンガン酸カリウムの少量を加へ完全に分解せしめ斯くして得たる溶液を約 100cc の蒸溜水を入れたる 500cc 容量のフラスコに移し冷却したる後濾過し濾液を一定容となし, この内一定量を取りて窒素肥料定量法に示せるケールゲル氏に於ける如く蒸溜し定量する。硝酸態窒素も共に定量するにはガンニング氏變法に依る。

(9) 炭酸 石灰石に準じて定量する。

(10) 鹽素 細微土 100~200g をフラスコに入れその土壤中に含める水分を加算して 300~500cc に達するだけの水を加へフラスコに栓をなして時々振盪して 48 時間放置せる後風乾濾紙を以て濾過しその濾液 250cc を採り少量の炭酸ナトリウムを加へ蒸發して少量とし硝酸數滴を加へ常法に従つて硝酸銀法に依つて定量する。

(11) 硫黃 風乾細微土 25g を白金皿に採り硝酸カリウム及苛性カリの濃溶液を加へて加熱し, 最後に灼熱する。冷却したる後この残渣を稀鹽酸及少量の硝酸を以て煮沸し蒸發乾涸して珪酸を分離し乾涸物に稀鹽酸を加へこの溶液に就き鹽化バリウム法によつて硫酸根を定量する。

(12) 酸化第一鐵 風乾細微土 10g を 250cc の有栓フラスコに入れ稀硫酸 (1:3) 100cc を加へ二酸化炭素ガスを導入して空氣を驅出し湯浴上にて約 2 時間加温し之に煮沸蒸溜水及稀硫酸を加へ一定量となしその中より一定量を

取り N/10 過マンガン酸カリウム溶液を以て滴定する。

(13) 鉛, 銅及亞鉛 (4) 項熱鹽酸浸出液 250cc に鹽酸 (比重 1.1) 30cc を加へ約 70° に於て硫化水素を通じ過剰硫化水素の未だ發散せず又分解されない前に濾過し硫化水素を含める水を以て洗滌し乾燥灼熱せる後再び之を王水に溶解し蒸發乾涸し水及鹽酸を加へ前記の如く再び硫化水素を通ずる時は全く亞鉛を含まない沈澱を生ずるから濾過洗滌し硝酸に溶解し蒸溜水を加へて稀釋し濾過し濾液に純硫酸を過剰とならないやう加へ蒸溜し硫酸の揮發し初めるに至つて止め冷却し水を加へて濾過し不溶解硫酸鉛を分ち沈澱は硫酸を含める水にて洗滌し後アルコールにて洗ひ乾燥灼熱して秤量し硫酸鉛を定量する。

前記濾液を煮沸し苛性カリ溶液を加へて水酸化銅を沈澱せしめ濾過し熱水を以て洗滌し乾燥灼熱秤量し酸化銅を定量する。

硫化水素を通じ濾過して得たる二つの場合に於ける濾液を合し加熱して硫化水素の過剰を去り醋酸ナトリウムを加へて鐵を濾別し醋酸を含める熱濾液に硫化水素を過剰に通じて亞鉛を沈澱せしめ 1~2 時間温所に保ちて後濾過し硫化水素を含める水にて洗ひ尙この沈澱中に混する微量の鐵を除去する爲之を稀鹽酸に溶解し少量の鹽素酸カリウムを加へて煮沸後アンモニア水を加へて鐵のみを沈澱濾別し, 濾液に醋酸を加へその熱液中に硫化水素を通じ 1~2 時間放置して後濾過し洗滌し再び鹽酸に溶解せしめて酸化する事前記の如くし苛性ソーダを加へて殆ど中和せる熱鹽酸溶液中に炭酸ナトリウムを加へ炭酸亞鉛を沈澱し煮沸して全く二酸化炭素を驅逐したる後濾過し熱水にて洗滌乾燥後白金坩堝中にて灼熱し亞鉛を酸化亞鉛として秤量する。

(14) 接觸力 5g の土壤を 20cc の 3% 過酸化水素水と 1~2 時間作用せしめ, 發生する酸素を常法に従つて定量する。

B. 腐植質土壤

礦物質土壤と大體同様の試験を行ふ。特別のもののみを次に記す。

(1) 乾燥物 試料 2~3g を硫酸又は五酸化磷上にて減壓乾燥して秤量する。

(2) 腐植度 (Waksman 法) 50g の土壤を 50cc の 2.5% 苛性ソーダ溶液と共にオートクレーブ中で 1 氣壓に 1/2 時間蒸煮せる後 48 時間放置する。上澄

液を濾別し残渣に新しく 50cc の苛性ソーダ溶液を加へ同様に處理し濾別する。残渣は初め苛性ソーダ溶液, 最後に蒸溜水を以て洗滌する。濾液を全部合併し加温せる 10% 鹽酸を沈澱が生ずる迄加へ更にその $\frac{1}{2}$ を加へて振盪する。沈澱を濾別洗滌し, 65~70°C に於て 12~14 時間乾燥し秤量する。之は腐植質の α 分にして灰分含有量低く通常 0.8~1.5%, 窒素含有量 2.8~3.5% である。

次に赤褐色の濾液を 2~3% 苛性ソーダ溶液を以て注意して中和する時は β 分が分離される。即ち濾過し 90~100°C に乾燥し秤量する。之は 30~50% の有機物を含有し, 残部は化合状態の Al_2O_3 及二價の鹽基である。窒素は 0.8~1.5% を含有する。

(3) 泥炭化度 (Keppeler 法) 試料に 72% 硫酸を加へて纖維組織を破壊し次に溶液の硫酸濃度が 2~3% となる程度迄水を加へて稀釋し, 5 時間煮沸したる後濾過乾燥し秤量する。更に之を灰化して秤量し差引く。

(4) 遊離フミン酸 (Tacke-Süchting 法) 水素氣流中にて炭酸石灰を添加し遊離酸との反應によつて發生されたる二酸化炭素を常法によつて捕集し定量する。

第 5 編 窯 業

(通し番號第 [62] 節)

I 原料の物理的性質試験法

1. 篩分試験

試料は成るべく多量を取り數回 4 分法を反覆して 500g を取り 100°C にて約 1 時間乾燥しデシケーターにて充分冷却せしめた後更に 100g を秤取し蒸發皿に入れ水を加へて煮沸して充分崩壊せしめ生じた泥漿は篩を通過せしめる。此の操作は出來得る限り靜かに行ひ羽毛を以て篩に流込む。残滓は 100°C にて充分に乾燥し冷却後秤量する。

篩目小なるに従ひ作業上困難を感じ且蛙目粘土の如きは相互の粒子打撃に依りて粒子が破壊する恐れある故に便宜上次の如く定める。即ちセメントの篩分試験に倣ひ強い振動を避け 1 分間に約 200 回の速さにて篩ひ 5 分間に篩の通過物が 0.5g 以下に至れば其の時を以て篩分析の終とする。

使用する篩は次の日本式篩を用ひる。

日本式篩 3.03 cm (即ち 1 寸) の長さに於ける篩目の數

4, 6, 9, 12, 30, 40, 60, 90

篩上に止まつたものは篩のまま硝子板の如きものを敷き空氣浴にて乾燥後秤量する。

乾燥後篩上に止まつたものは茲に述べた注意に従ひ篩ひ分けを行ひ通過分は次の篩に送り同様の篩分試験を行ふ。

2. 淘汰試験

Schöne 氏の方法 Schöne 氏の淘汰器は水槽, 淘汰本管, 淘汰補助管, 目盛管 (Piezometer) 等よりなる。水は水槽より補助管を経て本管に入り Piezometer の 45° 傾角頂に在る小孔より流出する。

水流の速度は本管の上約 10 cm の直圓筒形をなせる部分に於ける單位面積を通過せる水量を以て測り其の大小は Piezometer に表はるゝ水頭の高さにて知る。Segeer 氏の實驗の結果に依れば水の速度と粘度粒子との關係は次の如くである。

速度(1 秒)	粒子の直径	
0.2 mm	0.01 mm	粘土物質 (Clayey substance)
0.7 mm	0.01—0.025	細 土 (Fine clay)
1.5 mm	0.025—0.040	微 砂 (Dust sand)
淘汰管残留物	0.040—0.200	細 砂 (Fine sand)
篩 残 留 物	0.200—以上	粗 砂 (Coarse sand)

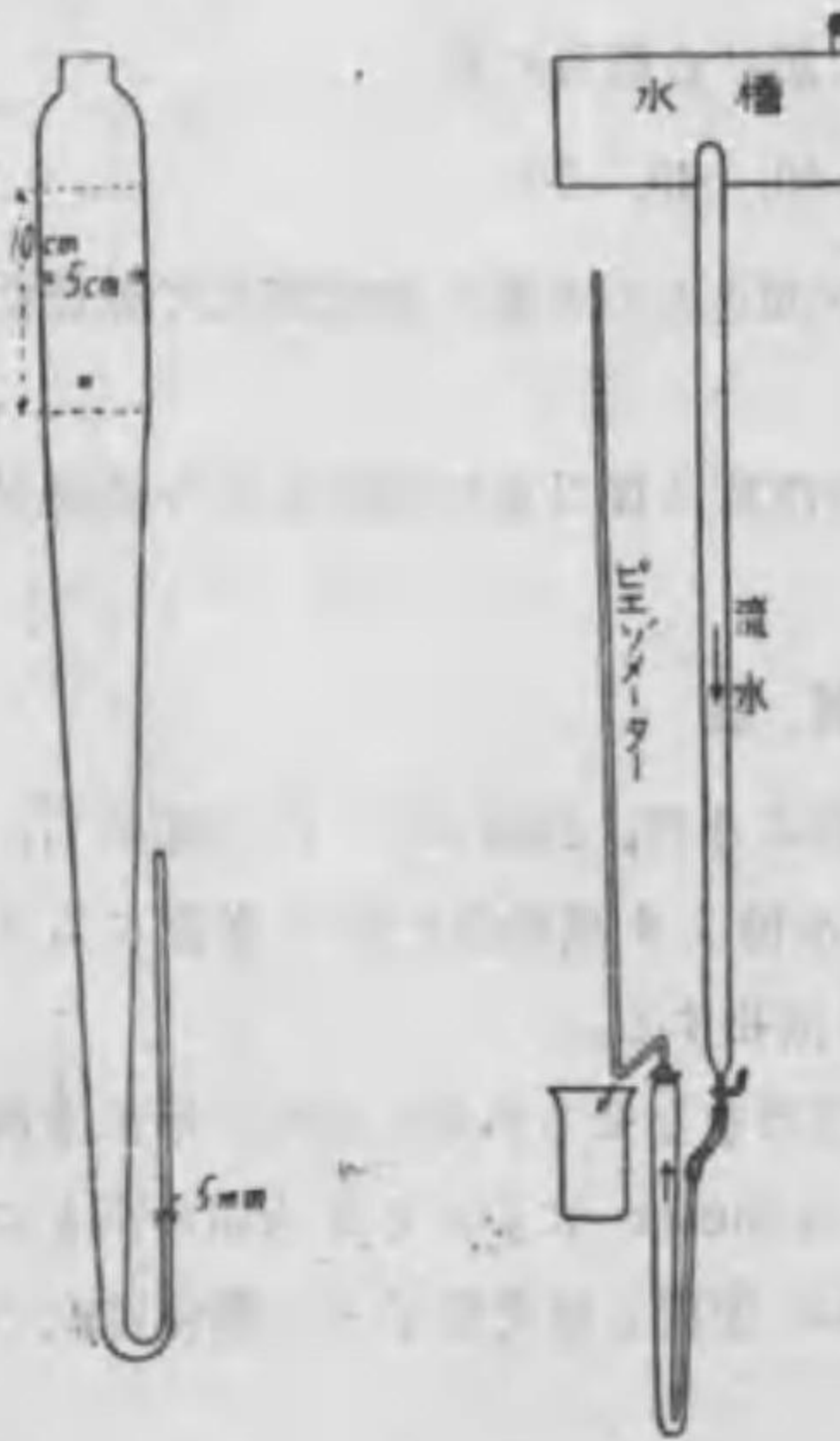
I. 直圓筒部の切斷面積測定

圖の圓筒部に於て高さ 10cm を精密に測り目標を附しビュレットを其の上に持ち來し水を注入し各區劃の容積を見、數回試験して其の平均を取る。今假し圓筒部の高さ 10 cm なる故其の全容積を 1 cc とし圓筒部の切斷面積を K とすれば

$$K = \frac{1}{10} \text{cm}^2 \dots\dots\dots(1)$$

II. Piezometer の水頭の訂正

Piezometer を本管に取り付け其の水頭を或る一定の高さ h_1 に保ちつつ水を小孔より流出せしめる。t 秒時間流出せる水量 q を測り數回試みて其の



平均を取り之を t にて除すれば 1 秒時間に流出する水量を得る。更に K にて除すれば圓筒部の單位面積を 1 秒間に通過したる水量を得る。之を Q_1 とすれば

$$Q_1 = \frac{q}{tK} \text{c.c.} \dots\dots\dots(2)$$

次に水頭の高さを h_2 として前と同様にして 1 秒間に單位面積を通過したる水量が得られる。

之を Q_2 とすれば

$$\frac{h_1 - C}{h_2 - C} = \frac{Q_1^2}{Q_2^2} \dots\dots\dots(3)$$

(3) 式中 C は毛細管現象により上昇する水柱の高さである。

∴ (3) 式より

$$C = \frac{Q_1^2 h_2 - Q_2^2 h_1}{Q_1^2 - Q_2^2} \text{cm} \dots\dots\dots(4)$$

然し Q_1, Q_2 は夫々其の場合に於ける水の速度に外ならない。故に Q_n を求めようとする水の速度とし h_n を其の時の水頭の高さとすれば

$$\frac{Q_1}{Q_n} = \frac{\sqrt{h_1 - C}}{\sqrt{h_n - C}}$$

$$\therefore Q_n = \sqrt{h_n - C} \frac{Q_1}{\sqrt{h_1 - C}}$$

$$h_n = Q_n^2 \frac{h_1 - C}{Q_1^2} + C \text{ cm}$$

III. 淘汰試験に於ける試料

試料約 500 g を空氣浴に入れ 100°C にて約 1 時間乾燥した後デシケーターに移し冷却するのを待ち此の中より 20 g を精秤してビーカーに入れ水を約 100cc 中に苛性曹達溶液數滴を加へ砂浴上にて硝子棒を以て攪拌しつゝ徐々に熱し全く崩壊せしめる。稍々冷えるのを待ち 90 目 (前掲日本式篩) (若しくは 900/cm²) の篩を以て篩過する。篩に残るものは篩分析に於ける如く空氣浴に入れて乾燥した後秤量する。

乾燥後篩を通過したものは淘汰補助管に入れる。

篩過した泥漿は沈澱が終るのを待ち上澄液を傾斜し其の水量を能ふ限り小ならしめ然る後上部の比較的微細なる部分を本管に他は悉く補助管に洗ひ込みコックの加減に依り水流の速度を増減し規定の水流を起さしめ清澄するまで淘汰する。

最初に出る粘土質は差に依て求める。

3. 抱水能試験

I. 粘土 200 g に徐々に水を加へ成形に適すも粘力を與へ此の時其の水量を以て抱水能とする。即ち水量大なるときは抱水能亦大である。

II. セメント硬化試験に用ひるヴェッカー氏標準針器にて行ふ。先づ深さ 40 mm の環狀の器を硝子板上に置き能く担ねて均等となれる粘土を此器内に壓し込み鐵篋を以て其の上面を水平になし次で針を粘土中に侵入せしめ若し 5 分間に粘土中に 4cm の深さに達すればその調度の成形に適當である。若し然らざるときは再び初めより試験する。斯くして適當調度に達したるときは粘土を秤量し乾燥して其の減量に依り水分の含有 100 分率を求める。此の量

を粘土の抱水能とする。

4. 可塑性 (Plasticity) 試験

- I. 熟練せる技術者が感覚により直接手に取りて試験する。
- II. 可塑性計 10 度より 0 度迄の標準を作りて是に比較する。
可塑性計調合法次の如くである。

度	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
木節水箴物	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
珪石 "	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

III. 直径 1~2 cm の棒状體を作り直径 3~5 cm の環に曲げ其の割目の有無大小に依りて見る。

IV. 抱水能の大小に依りて見る。抱水能大なるものは可塑性亦大である。

V. 結合能の大小に依りて知る。即ち結合能大なるものは可塑性亦大である。

VI. 粘土の粘性 (Viscosity) を利用して行ふ。即ち一定の器 (マリョット管が便利である) に含水量一定せる泥漿を入れ底部の小孔より流出せしめる。流出の速度大なるものは可塑性小であるとする。

VII. コロイド質の多少に依りて比較することを得る。

(注意 I~III 直接法, 以下間接法)

5. 結合能 (Binding power)

結合能とは可塑性より生ずる粘土粒子の互に相吸引する力に反抗して之を引き離すに要する力である。之を通常 kg/cm^2 にて表はす。

而して結合能を測るには其の抗張力を計るのが最も便利である。

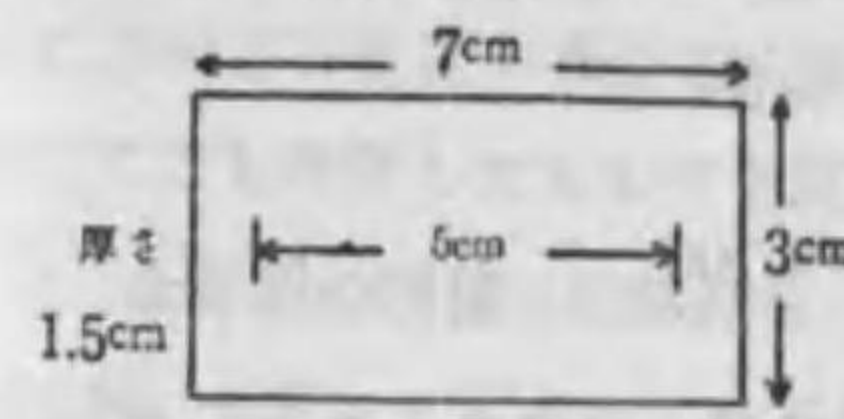
先づ供試粘土と標準砂とを 3:7 の割合を以てよく混和し(可塑性の乏しい原土の如きものは砂を加へないことがある) 之に適當量の水を加へセメント・ブリケット型に入れ Böhme 式の鐵槌器にて 150 回打ちたる後型を離し硝子板上に置き日光を避けて靜かに乾燥すること凡そ 24 時間の後 Michaelis 氏の耐伸強試験器にかけて切斷し其の破壊強度 (kg/cm^2) を以て其の供試粘土の結合能とする。但しセメント・ブリケット型の切斷面積は 5cm^2 である。

6. 乾燥及び焼火試験

粘土は乾燥の際水分を放出して收縮し、焼火せるとき又結晶水を失ふこと等

により其容積又は長さ'を減少する(收縮の大小は製品製造に關係するものである)。

乾燥試験をなすには 90 目(前掲日本式篩)(若しくは $900/\text{cm}^2$) の篩を通した供試粘土に成型に適當するだけの水分を與へ圖の如く試験體を作り直ちに其の重量及び長さ'を測り次で日光を避けて數日間乾燥した試験體を $100\sim 110^\circ\text{C}$ にて 2 時間乾燥し其の重量及長さ'を測り其の他の状態を見る。而して素地に對して重量及長さ'の増減を夫々乾燥増減量及乾燥膨脹又は收縮とする。

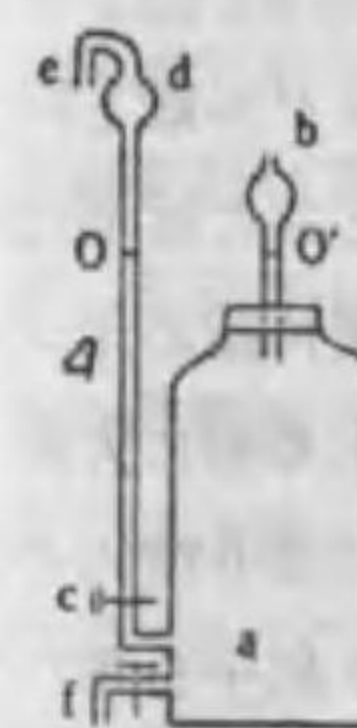


焼火試験には乾燥試験に用ひた試験體を用ひる。焼火試験は其の温度、焼火時間、使用窯に依りて同一試験體にあつても減量、收縮及色合等夫々大いに異なるものである。

故に各焼火度につき減量、收縮、氣孔、比重等を夫々測定する。又色合、龜裂、歪曲等の状態も明記するを要する。而して其の乾燥品に對するものを焼成減量及び焼成收縮とし生素地に對するものを全減量及全收縮と稱する。

氣孔 (Porosity) を測るにはゼーゲル (Segger) 式容積計或はルードウィヒ (Ludwig) 式容積計を用ひるを便とする。

下圖に示すものはゼーゲル式容積計である。a は試験體を入れる廣口瓶、Δ は目盛せる目標管である。先づ廣口瓶の栓をとり液體を満す。焼成粘土に對しては水でよいが水に溶解するもの又は之と反應を起すが如きものに對しては油、揮發油の如きものを用ひる。



瓶の栓を堅くなし更に b より液體を加へ側管 Δ の刻度 O と b 管の O' とを一致せしめる。水を流出せしめるには下部の f なるコックによる。次に側管の曲端 e にゴム管を附し水を吸ひ上げるに便ならしめる。斯くして試験體

容積を測定するには豫め試験體を容積計内にある液と同一液の中に約 1 時間浸し(焼成粘土の場合は蒸發皿に水を入れて試験體の表面と一致せしめ靜に加熱して約 1 時間煮沸し時々水を補ふ) 後試験體を取り出し濕布にて軽く表面を拭ひ一方容積計に於てゴム管に口を當て d の球内約 1/2 位を満すまで液

を測定するには豫め試験體を容積計内にある液と同一液の中に約 1 時間浸し(焼成粘土の場合は蒸發皿に水を入れて試験體の表面と一致せしめ靜に加熱して約 1 時間煮沸し時々水を補ふ) 後試験體を取り出し濕布にて軽く表面を拭ひ一方容積計に於てゴム管に口を當て d の球内約 1/2 位を満すまで液

を吸ひ上げ c を閉ぢ然る後静に廣口瓶の栓を取去り試験體を a 中に投ずる。次に元の如く栓をなし静にコック c を開き液を a 内に戻し d 管の刻度 O' ままで水面を上らしめる。10 分後 Δ 管を読む。之が試験體の容積である。

上の如くして容積を知りたるときは次の式に依りて氣孔を計算することが出来る。氣孔率を P とすれば液に水を用ひた場合には

$$P(\%) = \frac{n-t}{V} \times 100$$

V=測定せられし試験體容積; t=試験體の焼成後の重量

n=液を以て飽和せられたる試験體の重量

是に依りて試験體の比重を知るには次の式による。

$$\text{比重} = \frac{t}{V-(n-t)}$$

7. 耐火度試験

粘土の耐火度試験には「デヴィル」爐又は電氣爐を用ひるも本試験には前者を用ひる。

次圖の中 A は耐火度強き燒粉、蠟石類を以て作れる圓筒。B は中央部に坩堝を固定する穴を有する鍊鐵の厚き板にして之に 3 列に穿ちたる孔があり風は之より爐中に入る。C は A と同質の耐火材料を以て内張せる蓋にして熱の放散を防ぐものである。

試験法 先づ供試料粘土を細粉にして粘力充分なるものには水を、然らざる

ものには糊又はデキストリンを適量加へゼーゲル錐と同大の三角錐を作り全く乾燥せしめゼーゲル錐と共に坩堝内に垂直に立て爐内に静に置き木炭を坩堝の周圍に詰め先づ之に點火し其後にレトルトカーボンに點火せしめ静に火度を上昇せしめる。用ひた燃料の量及び時間等に依り爐内の火度を異にする。時々坩堝の蓋をとりコベルト硝子を用ひて見て試験體又はゼーゲル錐の熔融したるや否やを驗す。然し火度の降下を來す怖れあるが故に操作は敏速に行ふを要する。



II 化學分析方法

全分析

1. **試料** 供試料は豫め 60~90 目の篩にて篩ひたるものを瑪瑙乳鉢にて指頭に感ぜざる程度の微粉末となしたものを攝氏 100~110°C に 1~2 時間乾燥して之を密封したるものを試料とする。

2. **全分析の項目** 灼熱減量(有機物, 結合水, 炭酸瓦斯等) 珪酸, アルミナ, 酸化鐵, 石灰, マグネシア, 加里及び曹達等にして試料に對し百分率を以て之を表はすものとする。次に其の要點を述べる。

3. **灼熱減量** 試料約 1g を容量 20~30 cc の白金坩堝に秤取し最初 3~5 分間は徐々に加熱して次第に温度を高め後 900~1000°C の赤熱度に灼熱すること 15~20 分間にして冷却して秤量し、再び數分間灼熱の後冷却、秤量を繰返し其の減量が一定する迄反覆し最後の値を以て灼熱減量とする。

4. **珪酸** 前記灼熱減量を試験せし試料中に炭酸アルカリ融劑(炭酸ナトリウム:炭酸カリウムの割合 3:1)を試料の約 4~6 倍混和し、或は新しい試料約 1g に此の融劑 4~6g を加へ麗紙の上にてよく混和し之を容量 20~30 cc の白金坩堝に入れ、蓋を緩くし最初は小焔にて徐々に加熱し次第に焔を大にして温度を高め内容物全部が熔融し透明状となるに至りて加熱を止め放冷する。坩堝を内容物結着の儘ビーカーに入れ蒸溜水を加へ温めて溶解せしめ内容物を白金坩堝より分離せしめ坩堝を洗ひ出したる後溶液に少量宛稀鹽酸を滴加して炭酸瓦斯を全部放出せしめる。此の溶液の一部を蒸發皿に移し湯浴上にて蒸發を行ひ蒸發の進むにつれて残れる溶液を注ぎ足し最後に全液を蒸發皿に移し蒸發乾涸せしめる。

次に濃鹽酸 3~5 cc を加へ固形物を碎潰し蒸發乾涸せしむることを 1~2 回反覆して珪酸を完全に不溶解性ならしめる。次に蒸發皿のまゝ空氣浴中に入れ 120~125°C を超えざる温度に於て鹽酸の臭氣を感ぜざる迄乾燥せしめたる後稀鹽酸 15~20 cc を加へ湯浴上に 15~20 分間加温して充分溶解せしめたる後濾過する。沈澱は温稀鹽酸を以て洗滌し更に温湯を以て數回洗滌して其の洗滌液の 1 滴を以て硝酸銀溶液が白濁を生ぜざるに至りて洗滌を中止し濾紙上の殘渣は乾燥、灼熱して珪酸を定量する。

濾液及び洗滌液全部は之を併せアルミナ, 酸化鐵以下の定量に使用するもの

にして何れも鹽化物の混合溶液なり。

5. アルミナ、酸化鐵、酸化マンガン、石灰、マグネシア、アルカリ等 後節のポルトランドセメント化學分析方法と全く同様である。

示性分析

窯業原料として粘土質原料は其の全分析の外にカオリン、珪石、長石等を定量する示性分析も亦必要である。

此の示性分析用試料の調製は前記全分析試料の場合と同様である。

1. カオリン分 試料 2~3g を磁製皿に採り濃硫酸 (1:1) 100 cc を加へ硝子棒にてよく攪拌し時計皿を以て掩ひ砂浴上にて煮沸すること 1~1.5 時間、其の間時々攪拌して作用を充分完全ならしめ硫酸蒸氣の充分發生する迄加熱し次に水を加へて稀釋し靜置せしめる。其の上澄液を濾紙上に傾瀉し磁製皿中の殘渣には鹽酸 (1:1) 40~50 cc を加へ湯浴上にて 15~20 分間加温し前記の濾紙を以て濾過する。其の殘渣は磁製皿に移し鹽酸 (1:1) 20~30 cc を加へ加熱を反覆す。斯くの如き鹽酸處理を反覆して鹽酸液が全く着色せざるに至りて止め殘渣は温湯を以てよく洗滌する。

殘渣は磁製皿に移し苛性曹達溶液 (約 6%) 50~100 cc を加へて煮沸しカオリンの分解に依つて生成したる珪酸を完全に溶解せしめて濾過し、水洗した後殘渣は皿に戻し濃鹽酸 (1:1) を加へて加熱し靜置した後上澄液を濾過し、水を加へて攪拌し上澄液を濾過する。其の殘渣に苛性曹達溶液 (約 6%) を加へて前記の如く煮沸する。此の苛性曹達溶液、鹽酸に依る操作を 3~4 回反覆し最後は稀アンモニア水を以て洗滌し次いで水を以て洗滌後乾燥したる後白金坩堝にて灼熱、秤量して其の重量を珪石と長石との含量とし之を元の重量より控除したるものをカオリン分とする。

天然の珪石、長石は以上の操作に依りては少しも侵されない。

蠟石粘土は分解稍困難なるを以て試料の粉末度を高め前記の各操作を特に充分に行ふを要する。

2. 珪石及び長石 前記の珪石と長石との含量より兩者を分離するには白金坩堝中のものに濃硫酸 3~5 cc を加へて濕し之に弗化水素水 5 cc を加へ砂浴上にて加温し硫酸蒸氣の發散したる殘渣をビーカーに水を以て流し出し稀鹽酸を加へて煮沸して長石の分解に依つて生じたる硫酸アルミニウムを完全に溶解せしめ此の溶液に鹽化アルミニウム、アンモニア水を加へ水酸化アルミニ

ウムの沈澱を生ぜしめ之よりアルミナを定量する。

此のアルミナは長石より來たものである。長石には種々のものがあるが一般には $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ と考へアルカリを Na_2O , K_2O の何れであるかを考慮せず便宜上定量して得たアルミナに係數 5.4 を乗じて長石の量となし此の量を珪石と長石の含量より控除して珪石の量とする。

III 煉瓦の規格及試験法

A. 普通煉瓦の規格 (日本標準規格第 8 號 A 1)

第一條 本規格は粘土を主要原料として焼成したる普通煉瓦に適用す

第二條 標準寸法は次の通りとす

長 210 mm, 幅 100 mm, 厚 60 mm

公差は長及幅に於て ± 3%, 厚に於て ± 4% とす

第三條 品等は次の 4 種に之を區分す

1. 上焼一等, 2. 上焼二等, 3. 並焼一等, 4. 並焼二等

上焼は燒度良好にして之を打てば金屬性の清音を發し吸水率 14% 以下、耐壓力 150 kg/cm² 以上を有するもの

並焼は燒度普通にして吸水率 18% 以下、耐壓力 100 kg/cm² 以上を有するもの

一等は形狀良好にして割れ又は疵極めて少きもの

二等は形狀普通にして大なる割れ又は疵なきもの

第四條 受渡に付特に前條の吸水率及耐壓力の檢定を行ふ旨の協定ありたるときは次の試験法に依りて之を行ふ

試 験 法

1. 試料は特に協定なき限り煉瓦 500 箇又は其の端數毎に各種試験に付各 5 個を取り試験成績は 5 個の平均値を以て表はすものとす

2. 吸水率試験法 煉瓦を空氣浴槽に入れ槽内の溫度を 130°C に保ち 5°C 以上の差異なき様注意しつつ乾燥し 2 時間毎に煉瓦を取出して熱さまし秤量し其の重量の差異なきに至らば之を乾燥煉瓦の重量として次に煉瓦が常溫に冷却するを待ちて深さ 1 cm の淡水中に 24 時間平に浸し更に 24 時間煉瓦の上面 3 cm の淡水中に浸したる後之を取出して濕布にて手早く其の表面を拭ひ直ちに秤量して得たる結果を飽水煉瓦の重量とし次式に依り吸水率を