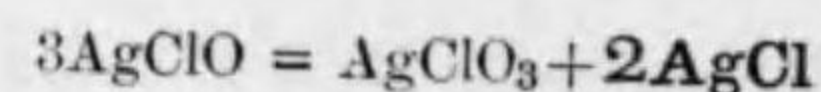
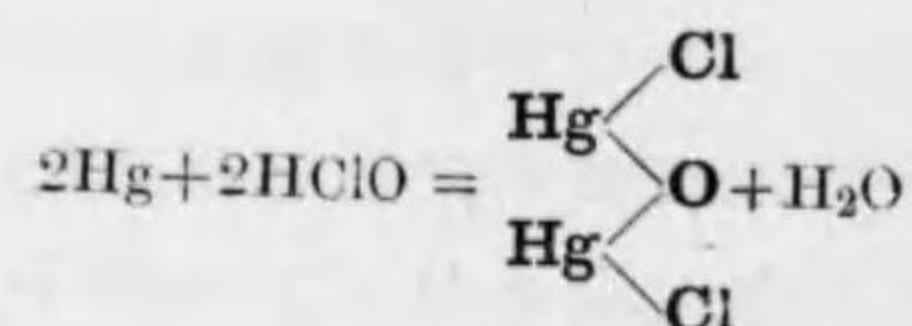
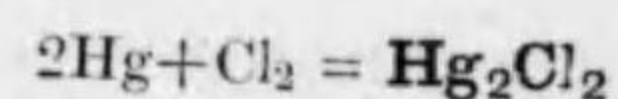


水酸化第一マンガンを沈澱し、フェリシヤンの爲に酸化せられて第二マンガン化合物に變ず、其ためフェリシヤンは全部フェロシヤンとなるが故に、之を硝酸にて酸性にし硝酸銀にて銀鹽を沈澱せしめ、アムモニアにて分離するも可なり。勿論此時にはフェロシヤンの定性は行ふ事能ざるなり。

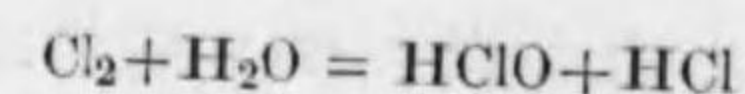
次亞鹽素酸の鹽は殆ど皆水に可溶性なれども硝酸銀に働らく時は一部鹽化銀となり沈澱す。故に之を第三屬に編入せるなり。



有機色素に對する脱色作用は其定性に利用せらるるも、鹽素と混同するの恐あり。鹽素と異なる點は之を水銀と共に振盪する時鹽素は白色の鹽化第一水銀を生ずれども、次亞鹽素酸は褐色の酸鹽化物を作る。



尤も鹽素も一部



の反應に依り、次亞鹽素酸に變ずるが故に、絶對の區別は出來ざれども、鹽素水の場合には、鹽酸の過剰を用ひて次亞鹽素酸の濃度を減少せしむる事を得べきなり。

硫シヤン酸  $\text{HSCN}$  は其鹽化鐵に反應して赤色の鐵鹽を生ずる事により檢出するを便とす。硫シヤン酸以外の酸にて鐵と赤色の鹽を作るものに醋酸・亞硫酸等あれども、此等は皆酸の爲に脱色するに依り區別するに難からず。唯だ其溶液中に沃化物・フェロシヤン化合物ある時は、鹽化第二鐵に働らき、前者は遊離せらるる沃素の爲に赤色となり、後者は青色に變じ、爲に硫シヤン

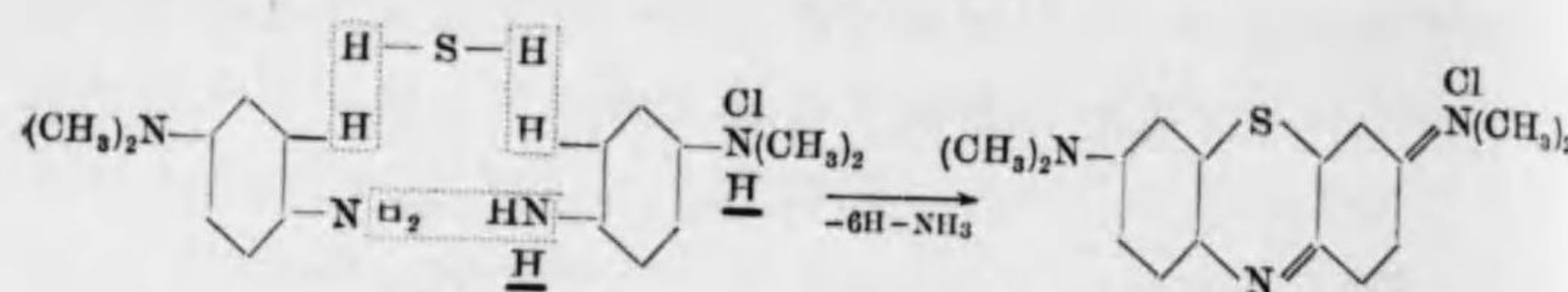
酸の反應を隠蔽す。故に沃化物混ぜる時は、生ぜられたる赤色化合物をクロロフォルムと共に振盪して沃素を其中に溶解し、次に其水溶液をクロロフォルムより分離し、之をエーテルと共に振盪してエーテル液の色を檢すべし。硫シヤン鐵はクロロフォルムには溶解せず、エーテルに溶解す。フェロシヤン化合物ある時は、豫め其溶液に少許のエーテルを混じたる後、之に鹽化第二鐵を加へ振盪すべし。然る時はエーテルは硫シヤン鐵を溶解して赤色となる。

臭素酸の銀鹽は硝酸に溶解せず。故に此酸は第三屬に屬するも、沃素酸銀は多少硝酸に溶解するを以て、之を第二屬に置けり。而も此二つの酸は互に類似したる點を有するものなれば、之を同時に述ぶるを便利とす。之を檢出するには其銀鹽を亞硫酸と熱して還元し、臭化物及び沃化物となし、之を亞鉛と硫酸にて可溶性の臭化物沃化物に變じて定性す。

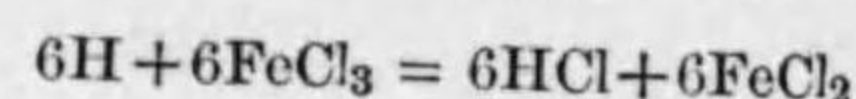
臭素酸鹽は又硫酸マンガン及び少量の硫酸と反應して赤色となり、之を熱すれば二酸化マンガンを沈澱するも、此種の性質は沃素酸に缺如するが故に、易しく之を區別することを得べし。

**59. 第四屬の定性** 此屬に屬する酸の中、硫化水素の銀鹽は常溫に於て稀薄なる硝酸に溶解せざるが故に、之を第三屬に置く事もあり。而し煮沸すれば稀薄なる硝酸中に溶解するを以て今暫く之を第四屬に編入せり。普通硫化水素を輕便に檢出するには醋酸鉛に働らき硫化鉛を生ずる反應に依る。硫化物の酸に可溶性のものは、其溶解に際し發生する硫化水素に依り易しく檢出せらる。又酸に不溶性のものは之を錫及び鹽酸と加熱して還元し、硫化水素を發生せしむる事を得るにより同様に定性せらるるなり。其最も鋭敏なる反應にして、飲用水等の中に於ける硫化水素の檢出に使用せらるる反應は、メチレン青反應なり。即ち試験せんとする液を可なり強く鹽酸にて

酸性にし、之にジメチルパラフェニレンジアミン(第二二〇頁)の硫酸鹽を加へ、鹽化鐵の溶液を二三滴加ふれば



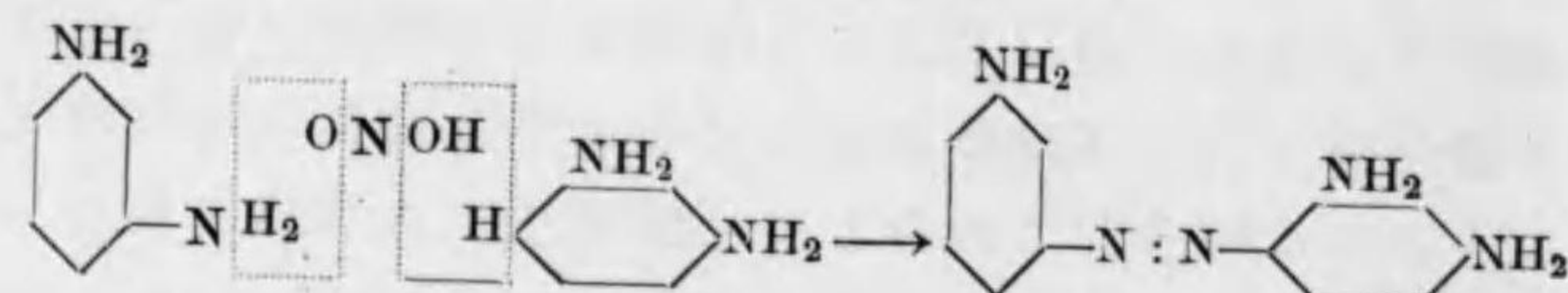
の反應に依り青色を生ず。鹽化鐵は酸化劑として



の如く働らき、上の反應にあづかるものなり。

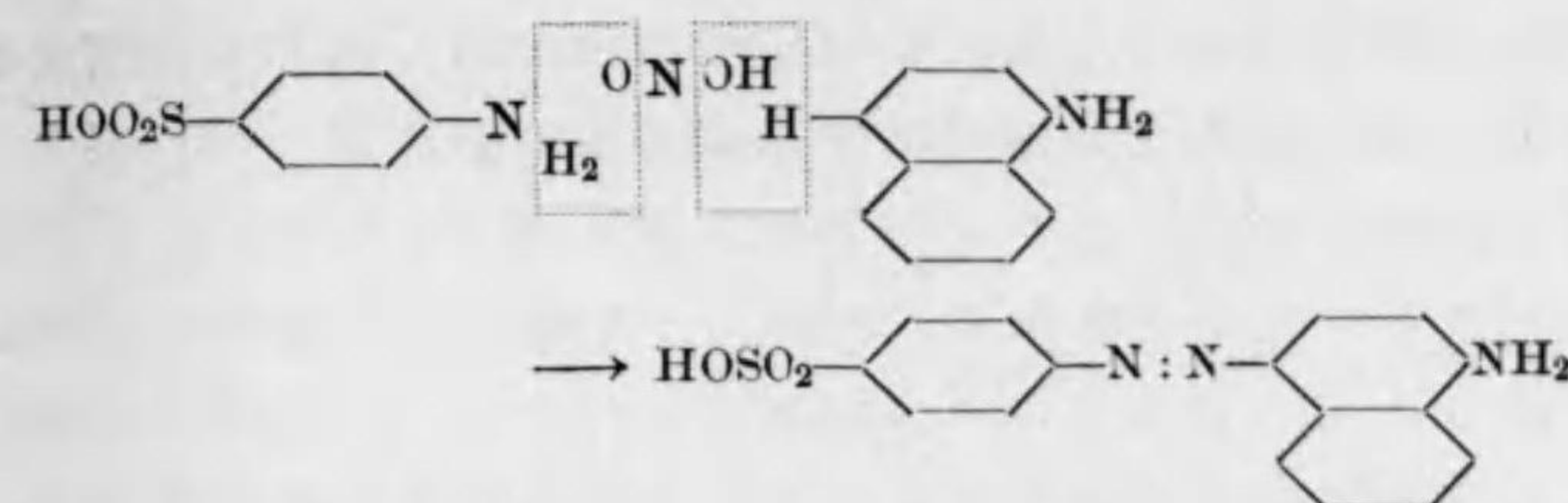
亞硝酸も豫備實驗に於て略、其存在を知るを得。其著しき反應は沃化加里より沃素を遊離する事なり。即ち試験せんとする液を醋酸にて酸性にし、之に沃化加里を加ふる時は溶液は褐色となる。鹽素酸鹽・硝酸鹽等にも同様の反應あれども、醋酸酸性の液にては反應の進行頗る緩徐なり。唯だクロム酸は最も亞硝酸に近き酸化作用あるが故に、此酸は豫め鹽化バリウムにて除き置くを要す。

亞硝酸はメタフェニレンジアミン(第二二三頁)に反應して、俗に云ふビスマルクブラウンと呼ぶ色素を生ず。



此反應は頗る鋭敏にして、之を飲用水等の検査に使用する事を得。亞硝酸の量僅少なる場合にも頗る濃厚なる黄色を生ず。

フェニレンジアミンの代りにスルファニル酸(第二二四頁)と $\alpha$ ナフチラミン(第二二二頁)の混合物を用ふれば尙ほ鋭敏にして、此時は赤色の化合物を生ず。

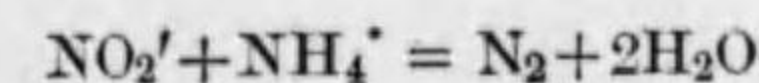


ニユートラル赤に對する色反應につきては、第百二十五頁に於て記する所を見るべし。

醋酸は鹽化鐵と赤色の鹽を生ずる反應に依り檢出するを得るも、沃化物・亞硝酸鹽・硫シヤン酸鹽・亞硫酸鹽・チオ硫酸鹽・フェリシヤン水素酸鹽・フェロシヤン水素酸鹽等は皆此反應を不明ならしむるにより、硝酸銀を加へて此等を沈澱せしめ、更に餘分の硝酸銀は鹽化カリウムを加へて之を除去し、其濾液を中和したる後、鹽化第二鐵を加ふべし。醋酸を醋酸エステルとして其臭に依り定性する場合には、固體の試料を其儘用ふる方可なり。是れ溶液にてはエステル生成の反應能く進行せざればなり。

**60. 第五屬の定性** 此屬の酸は銀鹽もバリウム鹽も共に可溶性なれば、之を沈澱せしむる事能はず。

硝酸は普通に其溶液に硫酸第一鐵を加へ、其混合物に濃硫酸を靜に注加し、兩液の接觸面に生ずる褐色化合物に依り之を定性す、亞硝酸も略、同様の反應を呈するに依り濃厚なる鹽化アムモニウム又は硫酸アムモニウム液と煮沸し、先づ之を除くを要す。



溶液中に臭化物・沃化物・フェリシヤン・フェロシヤン化物・硫シヤン酸鹽・重クロム酸鹽・臭素酸鹽・沃素酸鹽等あるときは褐色反應は不明となるが故に、硫酸銀を加へて此等の酸を除き、次に銀を鹽化カリウムにて除去し置くべし。銀鹽あるときは硫酸第一鐵の爲に還元せられて銀を遊離し、褐色環反應を不明ならしむ。

上に述ぶるが如き反應に依り亞硝酸を除くに際し、亞硝酸は多少硝酸に變化する事明かなれば、多量の亞硝酸と共にある少量の硝酸を定性する事は殆ど不可能に屬するなり。

ブルシン  $C_{21}H_{21}(OCH_3)_2N_2O_2$  (第二一九頁) の濃硫酸溶液は硝酸に働らき、初め赤色となり、次で黄色に變ず。頗る鋭敏なる反應なれども、濃硫酸溶液を使用するの結果、亞硝酸は一部硝酸に變じ、爲にブルシン反應を呈する事あり。初め生ずる赤色の化合物は  $C_{21}H_{21}O_4N_2$  の分子式を有するキノンにして、此者更に硝酸に働らき、黄色のカコテリン  $C_{21}H_{21}O_7N_3$  となる。

ヂフェニラミン 第二二〇頁) は硝酸の爲に酸化せられテトラフェニルヒドラジン  $(C_6H_5)_2N-N(C_6H_5)_2$  となる、此者は濃硫酸の作用により濃青色となるを以て、之を利用し飲用水等の中に於ける硝酸を検出するため、ヂフェニラミンの濃硫酸溶液を使用す。唯硝酸以外の酸化劑も同種の反應をなすを以て、注意するを要す。

硝酸の沈澱反應に就ては第百二十七頁を参照すべし。

鹽素酸を定性するには試料液を硝酸銀にて處理し、沈澱を生ずる酸を全部除きたる後、之に亞鉛と硫酸とを加へて還元し、其濾液に硝酸銀を加へて鹽化物(臭素酸より來たる臭化物を混ぜる事あり)の沈澱を生ずるや否を見、若し沈澱を生ぜば之を濾過し、再び此沈澱を亞鉛と硫酸とにて還元し、其溶液につき鹽化物の反應を見るべし。

鹽素酸中に混ぜる次亞鹽素酸を検するには、酸性溶液に於て藍青に對する漂白作用を見るを可とす。此時漂白作用を呈するものは次亞鹽素酸なり。或は中性溶液に於て沃化カリウムと澱粉とに作用せしめ、青色を生ぜば次亞鹽素酸あるの證となすことを得。

過鹽素酸は鹽素酸の如く亞鉛に依り鹽化物に還元せられず、之を還元するには硫酸第一鐵と少量の苛性加里を加へて煮沸

し、其濾液に就きて鹽化物の検出を試むべし。

**61. 第一屬及び第二屬の定性別法** 第一屬及び第二屬に屬する酸を組織的に定性する新しき方法として提出せられたる次の方法は、實驗簡易にして可なり精確なる結果を與ふものなれば、茲に之を記述すべし。

試料を濃厚なる炭酸曹達溶液と共に煮沸し、其濾液を醋酸にて僅に酸性とし、次で苛性曹達にて微かにアルカリ性としたるものを用ひ定性す。先づ鹽化バリウムと鹽化カルシウムとの混合溶液を加へて第一屬及び第二屬の酸をバリウム及びカルシウム鹽として沈澱せしめ、其沈澱を二倍の水を以て稀釋したる濃鹽酸にて處理す。然るときは硫酸バリウムを除く他のは全部溶解す。故に此濾液中には亞硫酸・砒酸・弗化水素酸・硼酸・酒石酸・亞砒酸・砒酸及び燐酸を含み、尙ほバリウムとカルシウムの兩陽根を含有す、從つて之に過酸化水素を加へ酸化せしむるときは、亞硫酸は硫酸となりバリウム鹽として沈澱す。此酸化作用に依り、亞砒酸も全部砒酸に變ずる事は記する迄もなかるべし。亞硫酸の酸化に依り生じたる硫酸のバリウム鹽を濾過したる鹽酸溶液には、硫酸アムモニウムを加へてバリウムを除き、斯くして得たる液に鹽化アムモニウムとアムモニアとを過剰に加ふ。此時硼酸と酒石酸とを除く他の酸は皆カルシウム鹽となり沈澱す。此沈澱を醋酸にて酸性にし、鹽化カルシウムを加ふれば、醋酸に不溶性のカルシウム鹽を形づくる酸即ち砒酸・弗化水素酸及び硫酸(加へたる硫酸アムモニウムより來たる)は沈澱し、燐酸と砒酸は液中に残留す。沈澱中に於ける弗化水素酸と砒酸とはそれぞれ硝子腐蝕反應、過マンガン酸カリウム脱色反應に依り之を定性し、燐酸と砒酸とを含む液は之をアムモニアにてアルカリ性とし、次で鹽酸にて酸性とし、亞硫酸を加へて還元し、硫化水素を通じて砒素を硫化物として沈澱し、其

濾液は之を硝酸溶液に變じたる後、モリブデン酸アムモニウムにて處理し、磷酸を定性す。

此分析方法は次章第八表に之を詳記せり。

## 第七章 定性分析表

**62. 陽根即ち金屬の定性** 試料若し液體なるときは試験紙を用ひて其中性なるか、アルカリ性なるか、又は酸性\*なるかを見、中性または酸性なるときは直ちに之を使用して、第一表以下に示す順序に従ひ、陰陽兩イオンの定性を行ふべし。液若しアルカリ性なるときはそのアルカリ性はアルカリ金屬又はアルカリ土金屬の水酸化物、アルカリ金屬の過酸化物、炭酸鹽、硼酸鹽、シアン化物、珪酸鹽、硫化物、亞鉛酸鹽、アルミン酸鹽、或はアムモニア等に原因するものなり、依つて之を鹽酸にて鹽性にし、生じたる沈澱は之を濾過法に依り分離し、第四章に於て述べたる方法に依り處理して、第一表以下の順序に依り定性し、鹽酸に溶けたる部分は第二表以下の順序にて定性す。最も斯くすれば陰イオン中、炭酸、シアン化水素、硫化水素等は鹽酸を以て酸性にするに際し蒸散して失はるるが故に、鹽酸を加ふるに當り、發生する氣體の定性を行ふ事必要なり。次に試料固體なるときは、之を水溶液或は酸性溶液とし、不溶性のものは第四章の方法に従ひて溶液に變じ、第一表以下の順序に依り定性す。尙ほ酸性溶液、或はアルカリ性溶液の酸性にしたるものは、之を蒸發乾涸し、又固體の試料は其儘之を用ひて、共に第四章に述べたる所に従ひ豫備實驗を行ひ、陽陰兩根の認め得べきものにつき定性を行ふべし。

\*硝酸溶液は之を殆ど蒸發乾涸して硝酸の過剰を去り、次で濃鹽酸を加へて再び蒸發乾涸し、稀薄なる鹽酸溶液として使用すべし。

第一表  
第一屬の定性法

試料を五十倍許の溶液となしたるものに約二規定の鹽酸を加ふ。

沈澱 (P<sub>1</sub>)  
AgCl Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> PbCl<sub>2</sub>

此沈澱を稀薄なる鹽酸にて洗滌し洗滌液は濾液に混じ、第二表の試験に用ふ。

沈澱 (P<sub>1</sub>) を少許の水と煮沸し直ちに濾過す。

残 滓 AgCl Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		濾 液 PbCl <sub>2</sub>
濾紙上の残滓にアムモニア水を注ぐ		鉛の含量大なるときは、冷却するに従ひ、白色針狀の結晶を生ず。此結晶を濾別したる液を二分し、其一方には稀硫酸少量と三分の一容の酒精を加ふ。白色沈澱 PbSO <sub>4</sub> を生ずれば…………… Pb 二分せる液の一方には醋酸曹達の過剰を加へ、クロム酸加里を反應せしむ。黄色沈澱 PbCrO <sub>4</sub> を生ず…………… Pb (豫備實驗に於て木炭上の灼熱時、鉛を遊離し、黄色の鍍衣を生ず)。
残 滓 NH <sub>2</sub> HgCl+Hg	濾 液 Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	
此残滓アムモニアにて黒變し居るときは…… …………… Hg 黒色となりたるものに 2% KCN を加へ能く振盪す。NH <sub>2</sub> HgCl は Hg(CN) <sub>2</sub> となり溶解し Hg を残留す、之を濾し濾液に硫化曹達を加ふ。黒色沈澱 HgS を生ずるときは…Hg (豫備實驗にて昇華物を生ず)。	之を硝酸にて酸性にす。白色無定形の沈澱 AgCl を生ず。此沈澱は日光にて黒變す…… …………… Ag (木炭上の灼熱實驗に於て鍍衣なき金属 Ag を遊離す)。	

第二表 (A)  
第二屬の定性法

第一屬の沈澱を濾したる鹽酸酸性溶液の一部分を取りて硫化水素を通じ沈澱を生ずるや否を視若し沈澱を生ぜば液の全部に硫化水素を通じ飽和せしめ次で之を水を以て二倍に稀釋

し更に硫化水素を飽和せしむ、沈澱は温かき硫化水素水を以て洗滌し洗滌液は濾液と合して第三屬の試験に供す。

沈 澱

銅屬 HgS PbS Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> CuS CdS  
錫屬 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> SnS(SnS<sub>2</sub>)

此沈澱を蒸發皿に移し黄色硫化アムモニウムを加へて攪拌しながら少しく温ため(沸騰すべからず)濾過す。

残 滓 HgS PbS Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> CuS CdS	濾 液 F <sub>2</sub>
之を硫化水素水にて洗滌したる後、比重 1.2 の硝酸と熱し、濾過し、水にて洗滌す。	次表 (B) に従ひ、錫屬の定性を行ふ。
残 滓 HgS+S	濾 液 Pb <sup>++</sup> Cu <sup>++</sup> Bi <sup>+++</sup> Cd <sup>++</sup>
之を王水又は少量の固形鹽素酸加里を加へたる鹽酸と加熱し、褐色の瓦斯發生し止むに至らしめ、鹽化第一錫を滴加す。白色又は灰色の沈澱 Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> +Hg を生ず…… Hg 王水等に不溶性のものは硫黄なり。時にメタ錫酸ある事あり。	之を蒸發濃縮し、稀薄なる硫酸少量を加へて十分間放置し濾過す。
残 滓 PbSO <sub>4</sub>	濾 液 Cu <sup>++</sup> Bi <sup>+++</sup> Cd <sup>++</sup>
此沈澱を醋酸ナトリウムと熱して溶解し、クロム酸加里を加ふ。黄色沈澱 PbCrO <sub>4</sub> を生ず…………… Pb (豫備實驗にて曹達と木炭上に熱するとき鉛と黄色の鍍衣を生ず)。	アムモニアにてアルカリ性とし濾過す。
	残 滓 BiONO <sub>3</sub>
	濾 液 Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>++</sup> Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>++</sup>
	少量の鹽酸に溶解し、少しく沈澱を生ずる迄アムモニアを加へ、次で焦性没食子酸を加ふ。液黄色となり徐徐に黄色沈澱を生ず…………… Bi 痕跡の Bi を見るには第五三頁 (d) の反應による。
	液色青色ならば Cu <sup>++</sup> の存在を示す。此青色消ゆる迄 KCN を加へ H <sub>2</sub> S を通ず。黄色沈澱 CdS を生ずれば…………… Cd 之を濾し、濾液を醋酸にて酸性とし黄血鹽を加ふ。褐色液澱 Cu <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> を生ず…………… Cu

第二表 (B)

黄色硫化アムモニウムに溶解せる錫属の硫化物よりなる濾液 F<sub>2</sub> を次の如く分析す。

濾液 (F <sub>2</sub> ) AsS <sub>3</sub> <sup>'''</sup> AsS <sub>4</sub> <sup>'''</sup> SbS <sub>3</sub> <sup>'''</sup> SbS <sub>4</sub> <sup>'''</sup> SnS <sub>3</sub> <sup>'''</sup>	
水を以て稀釋し、鹽酸にて僅かに酸性とし暫らく煮沸して濾過す。	
殘滓* As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> SnS <sub>2</sub> (少量の CuS を混する事あり)	濾液
六規定の鹽酸と煮沸し、硫化水素の發生止むに至り濾過す。	
殘滓 As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	濾液 Sb <sup>'''</sup> Sn <sup>'''</sup>
之を發烟硝酸に溶解し、過剰の硝酸を蒸發し、アムモニアにてアルカリ性とし、苦土混液を加ふ。白色結晶狀の沈澱 MgNH <sub>4</sub> AsO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O を生ず.....As	此濾液を濃縮して白金板上に置き、其中に亞鉛を浸し、少時にして亞鉛を去るときは、白金板上に黒色の斑點殘る.....Sb 濾液の一部に鐵線を加へ、加熱して錫を還元し、鐵線を取り去り鹽化第二水銀を加ふ。灰色の沈澱 Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + Hg を生ず.....Sn

第三表 (A)

第三属の定性法

第二属の沈澱を濾過したる濾液に鹽化アムモニウムと無色の硫化アムモニウムを加ふ、溶液若し豫め酸性なるときは別に鹽化アムモニウムを加ふるの必要なし。又無色の硫化アムモニウムの代りに黄色の硫化アムモニウムを用ふるも不可なし、唯だ此場合に於ては沈澱中に硫黄の混じ來たる不便あり、之を能く振盪して濾過し、少しく硫化アムモニウムを含む水を以て洗滌す。濾液と洗滌液とは混合して第四属の定性に使用す。

沈澱は Al(OH)<sub>3</sub> Cr(OH)<sub>3</sub> FeS CoS NiS MnS ZnS 及びカルシウム・

\* 第四十八節末尾の方法にて分析するも可なり。

ストロンチウム・バリウム・マグネシウムの磷酸鹽・磷酸鹽等を含む。先づ磷酸・磷酸なき場合の定性法を述べ、第三表(B)に於て此二つの酸あるときの定性法を述べん。

沈澱

Al(OH)<sub>3</sub> Cr(OH)<sub>3</sub> FeS CoS NiS MnS ZnS

此沈澱を蒸發皿に移し、10%許の鹽酸と混じて攪拌し、常溫に於て15分間許放置し濾過す(熱すべからず)。

殘滓 CoS NiS	濾液 Fe <sup>'''</sup> Al <sup>'''</sup> Cr <sup>'''</sup> Mn <sup>'''</sup> Zn <sup>'''</sup> [Ni <sup>'''</sup> ]
王水に溶解して蒸發乾潤し、少量の水に溶解し、之に亞硝酸加里の濃溶液を加へ、醋酸にて酸性にし、久しく放置す。黄色の沈澱 K <sub>2</sub> Cc(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> を生ず.....Co 之を濾し其濾液に苛性加里を加ふ。淡綠色の沈澱 Ni(OH) <sub>2</sub> を生ず.....Ni	此液を濃縮し、少量の濃硝酸を加へて温ため、次で 30% 許の苛性曹達液を加へ少時煮沸し、水にて稀釋し濾過す。
殘滓 Fe(OH) <sub>3</sub> Cr(OH) <sub>3</sub> Mn(OH) <sub>2</sub> [Ni(OH) <sub>2</sub> ]	濾液 AlO <sub>3</sub> <sup>'''</sup> ZnO <sub>2</sub> <sup>'''</sup>
熱湯にて洗滌し、出来るだけ少量の強鹽酸に溶かし、鹽化アムモニウムとアムモニアを加ふ。速に濾過す。	鹽酸にて酸性にし、NH <sub>4</sub> OH を過剰に加へ濾過す。
殘滓 Fe(OH) <sub>3</sub> Cr(OH) <sub>3</sub>	濾液 Mn <sup>'''</sup> [Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>'''</sup> ]
此一部分を鹽酸に溶解し、黄血鹽を加ふ。伯林青の沈澱又は着色を生ず.....Fe 殘滓の一部を曹達及び硝石と熔融し、其融塊を水に溶かし、之を醋酸にて酸性とし、醋酸鉛を加ふ。黄色沈澱 PbCrO <sub>4</sub> を生ず.....Cr	KCN の數滴を加へ、次で硫化アムモニウムを加へ加熱す、淡紅色の沈澱 MnS を生ず.....Mn 此沈澱を曹達及び硝石と熔融し、融塊の色を検す、Na <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> の綠色を現はすべし。
	殘滓 Al(OH) <sub>3</sub>
	濾液 Zu(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>'''</sup>
	殘滓膠狀なり.....Al 之を稀薄なる Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> の液にて濕らし、灼熱して青色不熔性の塊となる反應により確定す。
	醋酸にて酸性とし、硫化水素を通ず。白色の沈澱 ZnS を生ず...Zn 吹管分析に依り確定す。

第三表 (B)

磷酸・砷酸等の存在する場合に於ける第三屬定性法

原試料がアルカリ土金属或はマグネシウムと共に砷酸・磷酸等を含む酸性溶液なるときは、第三屬に於て硫化アムモニウムのため液アルカリ性となる關係上、此等の金属と酸とは結合して鹽となり、第三屬特有の沈澱と共に沈澱せらる。故に支障なく組織的定性法を行ふがためには、先づ砷酸と磷酸とを除かざるべからず。

砷酸を定性し且つ除去するには第三屬沈澱の鹽酸溶液の一小部分を取り、之を濃厚なる曹達溶液と煮沸すればアルカリ土金属等は炭酸鹽となり砷酸を遊離す、依つて之を濾過し其濾液を醋酸にて酸性にし、鹽化カルシウムを加へて砷酸カルシウムの白色沈澱を生ずるや否を檢し、若し此沈澱を生ぜば鹽酸溶液の全部を曹達と共に煮沸し、之を濾過したる殘滓を水を以て能く洗滌し、鹽酸に溶解し、之に硫化アムモニウムを加へて Al-Fe-Cr-Mn-Zn を沈澱せしめ、之を第三表 (A) の如く分析し、其濾液につきアルカリ土金属及びマグネシウムを定性す。

磷酸を定性するには第三屬の沈澱を硝酸に溶したるもの一小部分に、モリブデン酸アムモニウムを過剰に加へて温ため、黄色の磷モリブデン酸アムモニウムを生ずるや否を見るべし。若し磷酸あるを知らば第三屬沈澱の鹽酸溶液に數滴の硝酸を加へて加熱し、(第一鐵を第二鐵に酸化するため)次に曹達溶液を滴加し、僅に沈澱の生ずるに到らしめ、此沈澱を出來得るだけ少量の鹽酸に溶解し、其上に鹽化第二鐵を滴加し、溶液少しく黄色を呈するに到らしめ、次で之を熱すれば、磷酸は磷酸鐵  $FePO_4$  の白色沈澱となる。此時液若し無色とならば少しく黄色を呈する迄更に鹽化鐵を加へ熱し、次で之に醋酸ナトリウムの多量を加へ煮沸すれば、鐵の餘分は鹽基性醋酸鐵となりて磷酸鐵と共に

に沈澱す、依つて之を濾過し磷酸を除くを得るなり。

此方法に依り、クロムは磷酸クロムとして磷酸鐵と共に沈澱せらるる事あり。故に磷酸鐵の沈澱を過酸化ナトリウムにて處理してクロムをクロム酸鹽として溶解せしめ、其溶液を醋酸にて酸性としたる後、醋酸鉛にてクロム酸の定性を行ふべし。磷酸を除くには錫と硝酸とを用ふるも可なり。即ち第三屬沈澱の鹽酸に溶かしたるものを蒸發して鹽酸を驅除し、之に錫と硝酸とを加へて熱す。此操作により磷酸は硝酸に不溶性の錫化合物となり、金属より分離することを得。

$Al(OH)_3$   $Cr(OH)_3$   $FeS$   $CoS$   $NiS$   $MnS$   $ZnS$  及び  $Ca$   $Sr$   $Ba$   $Mg$  等の磷酸鹽・砷酸鹽より成る第三屬の沈澱を、常溫に於て三規定の鹽酸に溶解せしめ濾過す。

殘滓 CoS NiS	濾液 $Fe^{2+}$ $Al^{3+}$ $Cr^{3+}$ $Mn^{2+}$ $Zn^{2+}$ $PO_4^{3-}$ $C_2O_4^{2-}$		
前表と同様に處理定性す。	此液に濃厚なる炭酸曹達液を加へ煮沸し、冷後濾過す。		
	殘滓 $Fe(OH)_3$ $Al(OH)_3$ $Cr(OH)_3$ $MnCO_3$ $ZnCO_3$ $MgCO_3$ $Ca_3(PO_4)_2$ 等	濾液 $C_2O_4^{2-}$ $PO_4^{3-}$ $Nu^+$	
	洗滌後鹽酸に溶解し、曹達溶液を滴下して酸を中和し、少しく沈澱出來たるとき之を出來るだけ少量の鹽酸に溶解し、其上に鹽化第二鐵を加へ、少しく黄色を呈するに至らしめ、煮沸す。 $FePO_4$ の白色沈澱を生じ、液脱色せば更に少量の鹽化第二鐵を加へ、尙ほ其上に醋酸ナトリウムを多量に加へ煮沸し、温たき中に濾過す。		
殘滓 $FePO_4$ [ $CrPO_4$ ] [ $AlPO_4$ ]	濾液 $Al^{3+}$ $Cr^{3+}$ $Mn^{2+}$ $Zn^{2+}$ $Ba^{2+}$ $Ca^{2+}$ $Sr^{2+}$ $Mg^{2+}$	此液は不用なれども、アルミニウムとクロムとを含む事あり、其定性を要す。	
此殘滓は不用なるものなれども、Cr と Al 混ざることあり。Cr を見るには殘滓を炭酸曹達及び硝石と熔融するか、或は過酸化水素を加へたる苛性加里に溶かして加熱し、クロムをクロム酸とし、前表に従ひ定性す。殘滓の一部を過酸化水素を加へたる苛性加里に溶かし、鹽化アムモニウムを加ふ。白色膠狀沈澱 $Al(OH)_3$ を生ず……… Al	殘滓 $MnS$ $ZnS$ $Al(OH)_3$ $Cr(OH)_3$		濾液 $Ba^{2+}$ $Sr^{2+}$ $Ca^{2+}$ $Mg^{2+}$
	此殘滓の定性法は前表に依る。		第四屬の定性液に混ず。

試料中に酒石酸・枸橼酸・砂糖・澱粉等の存在するときは、Al Cr 等を第三屬に於て沈澱するを得ざるが故に、斯かる場合には之を灼熱して有機物を破壊したる後、鹽酸に溶解す。燃燒の結果分離し來たる炭素の量多量なるときは、之を完全に燃燒せしめ、其殘滓を強鹽酸に溶解し、鹽酸に溶解せざるもの (Al<sub>2</sub>C<sub>3</sub> Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub>) は之を酸性硫酸カリウムと熔融して分解し、夫れ夫れ定性に使用す。

第四表

第四屬の定性法

第三屬の沈澱を濾したる濾液を蒸發して濃厚にし、之に鹽酸を加へて硫化アムモニウムを分解し、硫化水素を驅除し、分離し來たる硫黃を濾し去り、其濾液をアムモニアにてアルカリ性とし、之に炭酸アムモニウムを加ふ。此時生ずる沈澱は CaCO<sub>3</sub> SrCO<sub>3</sub> BaCO<sub>3</sub> を含む。之を水にて能く洗滌し、醋酸に溶解し、醋酸ナトリウムを添加したる後、重クロム酸カリウムを加へ濾過す。

殘 滓 BaCrO <sub>4</sub>	濾 液 Ca <sup>++</sup> Sr <sup>++</sup>
沈澱黄色... Ba 之を能く洗滌して鹽酸に溶解し、硫酸を加ふ。 白色沈澱 BaSO <sub>4</sub> を生ず。	之をアムモニアにてアルカリ性とし、三分の一容の酒精を加ふ。 黄色沈澱 SrCrO <sub>4</sub> を生ず.....Sr 之を濾別し、醋酸にて酸性とし、醋酸アムモニウムを加ふ。白色沈澱 CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> を生ず.....Ca 別法: BaCrO <sub>4</sub> の沈澱を濾別したる液に炭酸アムモニウムを加へて再度 CaCO <sub>3</sub> , SrCO <sub>3</sub> を沈澱し、之を洗滌して醋酸に溶解す。此液の一部につき CaSO <sub>4</sub> の飽和溶液を加へ温たむ。白色の沈澱 SrSO <sub>4</sub> を生ず.....Sr Sr ならば醋酸溶液の全部に稀硫酸を加へて Sr を全部 SrSO <sub>4</sub> とし、其濾液にアムモニアと醋酸アムモニウムとを加ふ。白色沈澱 CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> を生ず.....Ca 確定實驗は兩金屬共焰色反應に依る。

第五表

第五屬の定性法

第四屬の沈澱より分離したる濾液を蒸發乾涸し、尙ほ少しく之を熱してアムモニウム鹽を驅除し、次で之を鹽酸に溶解す。此溶液の一部に鹽化アムモニウム、磷酸ナトリウム及びアムモニアを加へて激しく振盪す。白色結晶狀の沈澱 NH<sub>4</sub>MgPO<sub>4</sub> を生ぜばマグネシウムの存在を示す。マグネシウムなきときは上記鹽酸溶液を用ひ直ちに次表の焰色反應を試み、若し又マグネシウムあるときは、上記鹽酸溶液の全部に重土水を加へ強くアルカリ性反應を呈するに到らしめ、煮沸して濾過す。

殘 滓 Mg(OH) <sub>2</sub> BaSO <sub>4</sub>	濾 液 Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup> Ba <sup>++</sup>
不 用	之に硫酸を加へてバリウムを BaSO <sub>4</sub> として沈澱し、其濾液をアムモニアにて中和し、蒸發乾涸し、更に少しく高熱してアムモニウム鹽を驅除し、少量の水に溶かし、焰色反應を試む。焰黄色となれば.....Na 次にコバルト硝子を透して檢色す。赤色なれば.....K 尙ほ此水溶液より酒石酸ナトリウムにて KHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> の白色沈澱を生じ、鹽化白金にて K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> の黄色沈澱を生ず.....K 又水溶液の一部に醋酸亞鉛ウラニルを加へ結晶狀の沈澱 ZnNa(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ·9H <sub>2</sub> O を生ず.....Na

アムモニウムは原試料を苛性加里又は曹達と加熱し、發生し來たるアムモニアに依りて之を知るべく、其量微量なる時は、發生し來たる瓦斯を稀薄なる鹽酸に吸収せしめ、其鹽酸溶液をネスラー氏試薬にて檢すべし。

リチウム存在するときの定性法につきては第一六二頁を見るべし。

63. 陰根即ち酸の定性 試料若しアルカリ金屬以外の金屬を含むときは、豫備實驗の方法に依り、先づ炭酸の有無を檢し、然る後試料を濃厚なる炭酸ナトリウムと共に煮沸し、其濾液



を適當の酸(醋酸又は硝酸の檢出を行ふ場合の外は醋酸又は硝酸を用ふるを可とす)を用ひて中性或は酸性とし、鹽化バリウム及び硝酸銀を反應せしめて、第六章に述ぶるが如き大體の分類を行ひ、次に夫れ夫れの特有反應に依り各酸を定性す。

## 第六表

## 第一屬の定性法

試料液を硝酸にて酸性にし、之に鹽化バリウムを加ふれば白色沈澱を生ず。此沈澱を水にて洗滌し、次の如く試験すべし。

$BaSO_4$  ..... 炭酸ナトリウムと木炭上に熔融し、還元して硫化物とす。或は第三章第二十六節に記する如く硝酸水銀に依り定性す。

$BaSiF_6$  ..... 強く熱すれば弗化珪素  $SiF_4$  を生ず。之を水に通ずれば珪酸を遊離す。

$BaF_2$  ..... 強硫酸と共に熱すれば硝子を腐蝕する HF を發生す。 $BaSiF_6$  にも同様の反應あれども、此時には HF と共に  $SiF_4$  を發生し、之を水中に導くときは上に述ぶる如く珪酸を遊離す。尙ほ  $BaF_2$  は硝酸の多量中に溶解するを以て、屢々第二屬中に來たる事あるを注意すべし。

## 第七表

## 第二屬の定性法

此屬の酸を分離するには、試料液を硝酸にて中性にし、之に鹽化バリウムを加ふ。然るときは酸は白色或は着色ある沈澱となる。此沈澱には第一屬の酸を混ぜるが故に、之を硝酸にて酸性にすれば第二屬の酸のみの溶液を得るなり。此溶液に硫酸を滴加してバリウムを  $BaSO_4$  として沈澱せしめ、濾過すれば第二屬の酸と微量の硫酸を含む液を得べし。各酸の定性は此液

の一部を取り行ふべし。尙ほ之を苛性加里にて中性にし、硝酸銀を加ふれば、第二屬の酸は白色乃至著色の銀鹽として沈澱するに依り、其有無を知る事を得るなり。

## A. 銀鹽の無色なるもの

$H_2SO_3$  ..... 此酸の存在は豫備實驗にて知るを可とす、尙原試料につき沃素溶液を還元脱色する反應を試むべし。

亞硫酸瓦斯の存在を知るには、亞鉛ニトロブルツシドの浮遊せる液にて硝子棍を濕ほし、之を暫時アムモニア氣に曝らし、次で今試験せんとする亞硫酸瓦斯を含む氣體中に之を入るときは、赤色を發現す。

$H_2C_2O_4$  ..... 此酸も豫備實驗にて略々豫知する事を得。醋酸酸性の液より鹽化カルシウムにて沈澱せらる。其沈澱を硫酸にて分解し、其濾液に過マンガン酸加里を加ふれば、過マンガン酸は脱色すると共に炭酸瓦斯を發生す。

$H_3BO_3$  ..... 焰色反應は特有なり(第九十九頁参照)。

$H_2C_4H_4O_6$  ... 此酸も略々豫備實驗に於て知るを得べく、醋酸溶液より鹽化カリウムの作用により  $KHC_4H_4O_6$  を沈澱す。

$H_3C_6H_5O_7$  ... 此酸も亦豫備實驗に於て豫知するを得。五臭化アセトンを生ずる反應は特有なり。

$H_3FO_3$  .....  $HgCl_2$  を還元して白色乃至灰色の沈澱  $Hg_2Cl_2$  或は Hg を生じ、又亞鉛と硫酸のために還元せられて  $PH_3$  となる。

$HPO_3$  ..... 亞鉛と硫酸に依り還元せられず、其遊離酸は蛋白質を凝固す。

$\text{HIO}_3$ .....銀鹽は亞硫酸の爲に還元せられて  $\text{AgI}$  となる。  
酸性溶液にて沃化物に作用し沃素を遊離す。

### B. 銀鹽の着色せるもの

$\text{H}_3\text{PO}_4$ .....モリブデン酸アムモニウムに作用し黄色の沈澱となり、又苦土混液に依り白色の  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  を生ず。銀鹽は黄色なり。

痕跡の定性には第三章第二十七節磷酸の末尾に記せる方法を用ふべし。

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .....原試料につき定性すべし。酸性液に於て直ちに硫黄を分離し、亞硫酸となる。其の銀鹽は初め白色なるも、直ちに暗黒色に變ず。

$\text{H}_2\text{CrO}_4$  }  
 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  } ...此四個の酸は陽イオンに變じ定性するを可と  
 $\text{H}_3\text{AsO}_4$  } す。  
 $\text{H}_3\text{AsO}_3$  }

$\text{H}_2\text{CO}_3$ .....此酸は之を豫備實驗に於て定性すべし。

## 第八表

### 第一屬第二屬定性別法

原試料 1 瓦を濃厚なる炭酸曹達溶液と煮沸し、其濾液を醋酸にて僅に酸性とし、次で苛性曹達にて微アルカリ性とし、鹽化バリウムと鹽化カルシウムとの二規定液を各 10c.c. 加ふ。濾過す。

残 滓	残 滓	濾 液
	水にて一回洗滌したる後 鹽酸 (1:2) 4-5c.c. と 2N-BaCl <sub>2</sub> 5c.c. とを加へ、五分の後濾過。	第三屬以下の 實驗に供す。
残 滓 BaSO <sub>4</sub> S	濾 液 SO <sub>3</sub> " BO <sub>2</sub> " C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> " C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> " F' AsO <sub>3</sub> " AsO <sub>4</sub> " PO <sub>4</sub> " PO <sub>4</sub> " [Cl' Ca"] [Ca" Ba"]	
坩堝に入れ燃 焼してSを去 り、第三章第 九二頁に記す る如く硝酸第 二水銀にて定 性す、黄色結 晶狀の沈澱を 生ず。 SO <sub>4</sub> "	3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20c.c. を加へ、煮沸して H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> の過剰を驅除し濾過す。	
硝酸第二水銀 を用ひて再度 硫酸を定性 す、硝酸あら ば	濾 液 BO <sub>2</sub> " C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> " C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> " F' AsO <sub>4</sub> " PO <sub>4</sub> " [Cl' Ca" Ba"]	
	沈澱の生成止む迄 2N-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> を滴加し、少時煮沸し直ちに濾過す。	
	残 滓 BaSO <sub>4</sub>	濾 液 BO <sub>2</sub> " C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> " C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> " F' AsO <sub>4</sub> " PO <sub>4</sub> " [SO <sub>4</sub> " Cl' Ca"]
	定性無用	NH <sub>4</sub> Cl 5 瓦を加へ 100c.c. に稀釋し NH <sub>4</sub> OH にて微アル カリ性とし濾過す。
	残 滓 CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CaF <sub>2</sub> Ca <sub>9</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (CaSO <sub>4</sub> )	濾 液 PO <sub>2</sub> " C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> " [Ca"]
	ピーカーに入れ醋酸にて酸性とし之に 56% 醋酸 10c.c. と 2N-CaCl <sub>2</sub> 5c.c. と を加へ濾過す。	蒸發して濃厚に し、二部に分ち 適宜の溶液に變 じ、硼酸と酒石 酸との定性を行 ふべし。 BO <sub>2</sub> " C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> "
	残 滓 CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CaF <sub>2</sub> [CaSO <sub>4</sub> ]	濾 液 PO <sub>4</sub> " AsO <sub>4</sub> " [C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ' Ca"]
	過マンガン酸加 里に對する脱色 反應にて醋酸 を、又硝子に對 する腐蝕反應に て弗化水素酸を 定性す。 C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> " F'	先づ NH <sub>4</sub> OH にてアル カリ性とし、次で HCl にて酸性とし、尙ほ濃き HCl 2.5c.c. と H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30c.c. とを加へ、十分間 放置したる後煮沸し、過 剩の SO <sub>2</sub> を驅除し、硫 化水素を通ず。濾過す。
	残 滓 As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	濾 液 PO <sub>4</sub> " [Cl' Ca"]
	適宜の方法 に依り砒素 を確定す。 AsO <sub>3</sub> " 或は AsO <sub>4</sub> "	NaOH にて アルカリ性 とし次で HNO <sub>3</sub> にて 酸性とし (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> M <sub>0</sub> O <sub>4</sub> 2c.c. を加 ふ。黄色結 晶狀の沈澱 を生ず。 PO <sub>4</sub> "

## 第九表

## 第三屬の定性法

第三屬に屬する酸は硝酸酸性の溶液に硝酸銀を加ふるとき銀鹽として沈澱せられ、其存否を知る事を得ると共に、他屬の酸より之を分離するを得るなり。

**HCl** .....豫備實驗に於て略、其存否を知るべく、 $K_2Cr_2O_7$ と濃硫酸とを加へて  $CrO_2Cl_2$  を蒸溜する反應は他のハロゲン水素との區別に用ふべし。銀鹽は白色にして日光の爲に紫黑色となり、アムモニアに溶解す。

**HBr** .....硫酸及び  $MnO_2$  と熱すれば褐色の蒸氣  $Br$  を發生す。又鹽素に依り  $Br$  を遊離す。銀鹽は黄白色にしてアムモニアに溶解す。

**HI** .....濃硫酸と共に熱すれば澱粉を青變する蒸氣  $I$  を發生し、亞硝酸・鹽素・臭素に依り同じく  $I$  を遊離す。  
銀鹽は黄色にして  $NH_4OH$  に能く溶解せず。

**HCN** .....其鹽を稀薄なる他の酸と熱すれば、不快の臭氣ある毒性の  $HCN$  瓦斯を發生す。ベルリン青に變ずる反應は特有なり(第一二〇頁)。銀鹽は白色にして  $NH_4OH$  に能く溶解す。

**HClO** .....藍青溶液を脱色し、鹽酸に働らき、鹽素を發生す。

**$H_4Fe(CN)_6$**  .....銅鹽溶液に働らき褐色の  $Cu_2Fe(CN)_6$  を生ずるの反應は特有なり。又第二鐵鹽と青色の沈澱を生ず。銀鹽は白色にして  $NH_4OH$  に溶解し難し。

**$H_3Fe(CN)_6$**  .....硫酸第一鐵と青色の沈澱を作る。其銀鹽は赤褐色にして  $NH_4OH$  に能く溶解す。

**HSCN** .....第二鐵鹽に働らき血赤色の溶液を生ず。此赤色化合物はエーテルに溶解す。銀鹽は白色にして  $NH_4OH$  に溶解し難し。

**HBrO<sub>3</sub>**.....此銀鹽を濃硫酸と熱するときは臭素を遊離し、又銀鹽の  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液を亞硫酸を以て還元すれば臭化銀となる。銀鹽は白色なり。

## 第十表

## 第四屬の定性法

此屬の酸は中性溶液より硝酸銀に依り沈澱せらるるも、熱すれば多く溶解す。尙ほ此銀鹽の沈澱は硝酸に易く溶解するが故に、第三屬より分離するを得るなり。

**HNO<sub>2</sub>**.....稀薄なる  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と熱するも、窒素の酸化物(褐色)を發生す。其酸性溶液を濃厚なる硫酸第一鐵溶液に加へ、褐色化合物の生ずる反應は特有なり。尙ほ微量の亞硝酸はフェニレンジアミン・ニュートラル赤等の有機物に對する反應に依り檢出すべし。銀鹽は白色にして多量の熱湯には能く溶解す。

**H<sub>2</sub>S**.....其鹽は酸の爲に分解せられ醋酸鉛紙を黒變する瓦斯  $\text{H}_2\text{S}$  を發生す。不溶性なるものは硫酸及び亞鉛又は錫と熱すれば同じく  $\text{H}_2\text{S}$  を發生す。メチレン青反應は鋭敏なり。銀鹽は黒色にして水に不溶性なれども、硝酸には溶解す。

**HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>**.....固形試料を酒精及び硫酸と共に熱すれば熟果の如き臭氣を發生す。鹽化第二鐵を其中性溶液に加ふれば暗褐色となり、之を熱すれば赤褐色の鹽基性醋酸鐵を沈澱す。銀鹽は白色にして濃厚なる液よりのみ沈澱を生ず。

**HOCN**.....此銀鹽は白色にして硝酸に溶解するが故に、HCN と HOCN とは易く分離するを得るなり。其醋酸コバルトに對する反應は特有なり、即ち KOCN を含む試料液に醋酸コバルトを少しく加

ふるときは、青色の  $\text{K}_2\text{Ce}(\text{NCO})_6$  なる化合物を生じ、之に水を多量に加ふるときは脱色す。

## 第十一表

## 第五屬の定性法

此屬の酸の形づくる鹽は皆可溶性なれば硝酸銀も鹽化バリウムも共に沈澱を生ぜず。

**HNO<sub>3</sub>**.....濃厚なる硫酸と熱すれば酸化窒素瓦斯(褐色)を發生し、又硫酸第一鐵との混合物に濃硫酸を加ふれば褐色の化合物を生ず。ブルシンに對する反應は特有なり。

**HClO<sub>3</sub>**.....亞鉛と硫酸にて還元すれば鹽化物となり、又稀薄なる硫酸及び硫酸第一鐵と熱するも鹽化物となる。濃厚なる硫酸のために爆發性の  $\text{ClO}_2$  を生ず。

**HClO<sub>4</sub>**.....鹽化カリウムは白色の  $\text{KClO}_4$  を沈澱す。硫酸第一鐵により還元せらるる事なく、又硫酸酸性液にて藍青を脱色せず。

## 第十二表

## 第六屬の定性表

此屬に屬する不揮發性の酸の中、珪酸の定性法のみを記すべし。

**H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>** }  
**H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>** } .....珪酸の不溶性のものは燐鹽球内に不規則なる形骸を生ずる反應に依り定性す。水に溶けたるものは第一二九頁 (c) (d) の反應を用ひ檢出すべし。

## 第八章 稀有元素

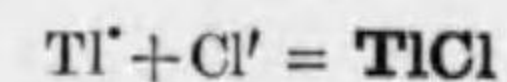
**64. 總説** 此處に稀有元素 (Rare element)<sup>(1)</sup> として論ずるものの中には、必ずしも稀有を以て目すべからざる白金・金・モリブデン・ウランの如きものを含めり。此等の元素は普通一般分析と深く關係するものなきを以て、他の稀有元素と共に之を此處に論ずることとせり。以下屬を追ふて稀有元素中、比較的普通に存在するものに就き述ぶべし。

**65. 第一屬** 其溶液より鹽酸に依り鹽化物として沈澱せらるるものは**タリウム**、Tl (Thallium) なり。

タリウムは鉛に似たる白色の金屬にして、一價及び三價として反應すれども、一價の第一タリウムの形づくる化合物の方安定なり。タリウムは硫酸及び硝酸に溶解すれども鹽酸には溶けず。

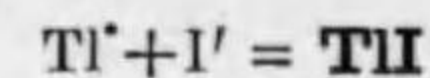
第一タリウムイオンは一價にして無色、第二タリウムイオンは三價にして少しく黄色を帯ぶ。

(a) 鹽酸は白色の沈澱を生ず。

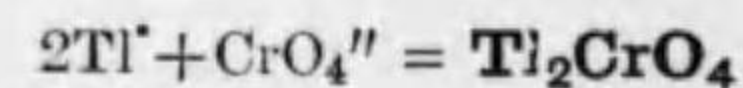


此沈澱は冷水には殆ど溶解せざれども、熱湯には少しく溶解す。

(b) 沃化カリウムは黄色の沈澱を生ず。



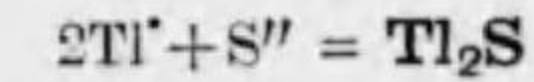
(c) クロム酸カリウムは黄色の沈澱を生ず。



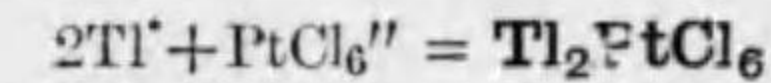
此沈澱は稀薄なる硝酸にも硫酸にも溶解せず。

(1) Seltenes Element.

(d) 硫化水素は酸性溶液より沈澱を生ぜず、唯だ醋酸溶液より黑色の硫化物を沈澱す。

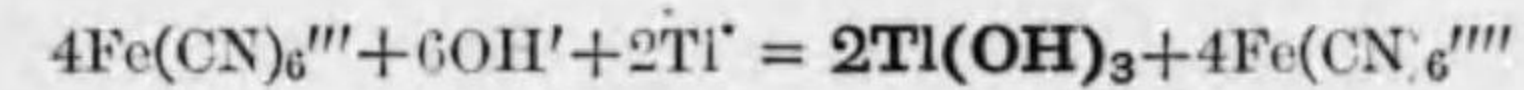


(e) 鹽化白金は黄色の沈澱を生ず。



此沈澱は殆ど水に溶解せず。

(f) 赤血鹽は鹽基性溶液より褐色の沈澱を生ず。



タリウムを第一屬の他の金屬より分離するには鹽酸に依り生ぜられたる沈澱を熱湯に溶解し、其溶液中に於ける鉛を硫酸にて沈澱し、其濾液中に沃化カリウムを加へて TlI として沈澱せしむ。

タリウム化合物は綠色の焰色反應を呈す。

**66. 第二屬** 酸性溶液より硫化水素に依り沈澱を生ずる金屬は、金・白金及び白金屬の金屬即ちロヂウム・パラヂウム・オスミウム・イリヂウム・ルテニウム・モリブデン・セレン・テルル等なり。

### I. 金

### II. 白金

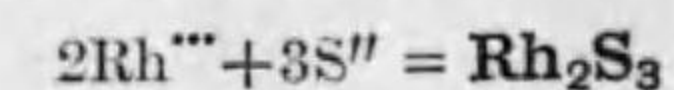
此二金屬は既に(第六四頁及び六五頁)之を述べたり。

### III. ロヂウム、Rh

ロヂウム (Rhodium) は白金より熔融し難き白色の金屬にして、其鹽化物の還元に依り生ぜらるるロヂウム黒は王水に溶解するも、純粹なる金屬状のものは殆ど溶解せず。酸性硫酸カリウムと熔融すれば硫酸鹽となり、水に溶解し黄色の液を生ず。

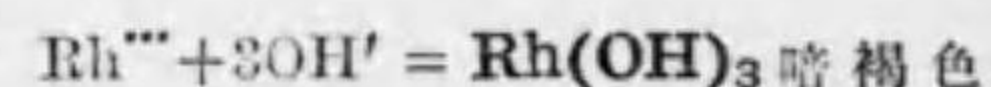
ロヂウムイオン  $\text{Rh}^{3+}$  は三價にして、其最も普通にある鹽は  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  なり。

(a) 硫化水素は褐色の沈澱を生ず。



此沈澱は硫化アムモニウムに溶解せず。硝酸に溶解す。

(b) 水酸化カリウムは黄色の沈澱を生じ熱すれば暗褐色の沈澱となる。



黄色のものは此水化物なり。

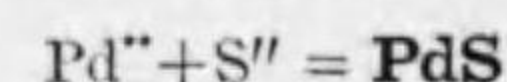
(c) 蟻酸其他の還元剤に依りロヂウム黒を生ず。

#### IV. パラヂウム. Pd

パラヂウム (Palladium) は白色の金属にして、白金族の金属中最低の融点を有し、稀薄なる温かき硝酸にも溶解す。王水には元より易く溶解し、酸性硫酸カリウムと熔融すれば硫酸パラヂウム  $\text{PdSO}_4$  となる。

パラヂウムイオンには二種あり。第一パラヂウムイオンは二價にして安定なり。第二パラヂウムイオンは四價にして易く第一イオンに變ず。

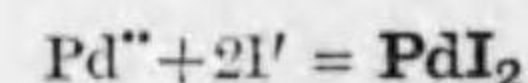
(a) 硫化水素は黑色の沈澱を生ず。



此沈澱は硫化アムモニウムに溶解せず。

(b) 苛性加里は褐色の沈澱(鹽基性鹽)を生ずれども、沈澱劑を過剰に加ふれば溶解す。

(c) 沃化カリウムは黑色の沈澱を生ず。



此沈澱は沃化カリウム或はアムモニアに溶解す。頗る鋭敏なる反應なり。

(d) シヤン化水銀は先づ黄白色の沈澱を生ず。此沈澱は殆ど鹽酸に溶解せざれどもシヤン化加里に溶解す。

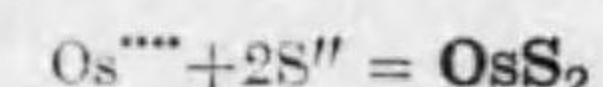
#### V. オスミウム. Os

オスミウム (Osmium) は王水或は發烟硝酸に溶解し、 $100^\circ$  に於て揮發する四酸化物  $\text{OsO}_4$  となる。四酸化オスミウムは粉

末狀の金属を空氣中に於て熱するときにも生ぜらる。其普通なる鹽は  $\text{K}_2\text{OsCl}_6$  にして、細粉狀の金属を鹽化カリウムと混じ、鹽素氣流中に熱すれば生ぜらる。

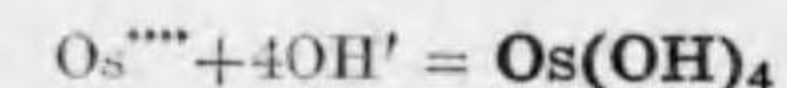
オスミウムイオンは四價なり。

(a) 硫化水素は暗褐色の沈澱を生ず。



此沈澱は硫化アムモニウムに溶解せず。

(b) 水酸化カリウム・アムモニア・炭酸カリウムは赤褐色の沈澱を生ず。



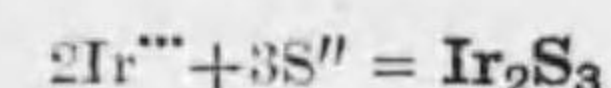
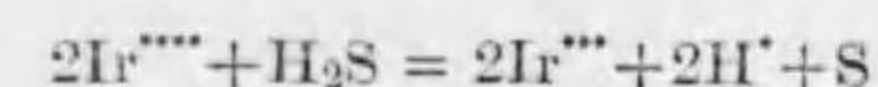
(c) 藍青は四酸化オスミウムのために脱色せらる。

#### VI. イリヂウム. Ir

イリヂウム (Iridium) は王水にも溶解し難き金属にして、他の金属との合金狀にあるもの最も能く溶解す。酸性硫酸カリウムは之を酸化物に變ず。金属を食鹽と共に鹽素氣流中に熱するときは  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  を生ず。是れ最も普通のイリヂウム化合物なり。

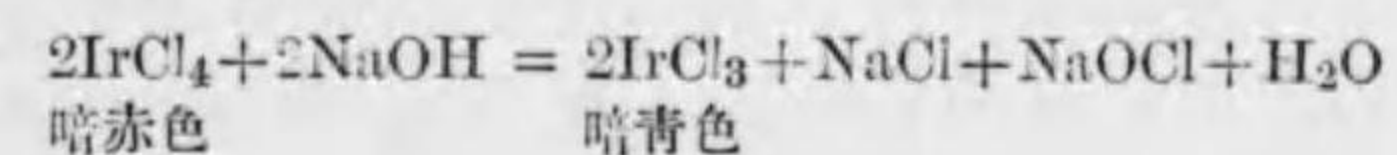
三價及び四價として反應すれども、其普通なるイオンは四價なり。

(a) 硫化水素は先づ之を還元して三價とし、次で其硫化物を沈澱す。



褐色の沈澱にして易く硫化アムモニウムに溶解す。

(b) 水酸化ナトリウムも之を還元して第一化物となすが故に、暗赤色より青色に變色す。



(c) 亞硝酸カリウムは先づ緑色の溶液を生ず。之を熱するときは黄色となり次で黄白色の沈澱を生ず。此沈澱は亞硝酸イリジウムの複鹽なり。

#### VII. ルテニウム. Ru

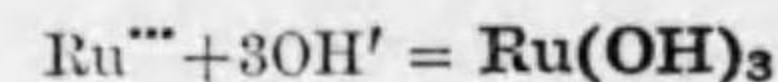
ルテニウム (Ruthenium) は灰色の脆き金屬にして、熔融すれば一部酸化して揮發性の四酸化物となる。王水にも殆ど溶解せず、苛性加里及び硝石と熔融すればルテン酸カリウム  $K_2RuO_4$  となる。四酸化物を酒精と鹽酸にて還元するときは三鹽化ルテニウムとなる。

ルテニウムイオンには  $Ru^{III}$ 、 $Ru^{IV}$  の二種あり。

(a) 硫化水素を三鹽化ルテニウムに通ずるときは、液は先づ青色となり、次で褐色の沈澱を生ず。

(b) チオ硫酸ナトリウムを三鹽化ルテニウムのアムモニア溶液に加ふるときは、濃厚なる紫赤色を生ず。以上二個の反應 (a) (b) は共に頗る鋭敏なるものなり。

(c) 水酸化カリウムは黑色の水酸化物を沈澱す。



(d) 硫シヤンカリウムは赤色乃至紫赤色の着色を生じ、熱すれば紫色となる。

#### 白金屬の分離

白金屬の金屬の互に混合せるものを溶液に變ずるには、充分能く細粉せられたるものを王水にて處理し、白金及びパラジウムの大部分を溶解せしめ、其殘滓を乾燥し、亞鉛と共に石炭瓦斯氣流中に於て熔融せしむ。次に此融塊を鹽酸に溶解すれば、白金屬の金屬は細粉狀に遊離せらる。之を酸素氣流中に於て赤熱し、オスミウムを四酸化物として蒸發せしめ、苛性曹達液中に集む。而して其殘滓は食鹽と混じて鹽素氣流中にて加熱したる後、水に溶解す。斯くして得たる鹽化物の混合物をエーテル

と共に數回振盪して  $AuCl_3$  を除き、之を蟻酸にて還元して再び金屬狀に變化せしむ。此金屬の混合物を水素氣流中にて熱し、水銀を驅除し、更に鹽酸と煮沸して白金屬以外の金屬を除き、其殘滓を食鹽に混じり鹽素氣流中にて熱し、水に可溶性の形に變ぜしむ。

此溶液は主としてイリジウム・ルテニウム・ロヂウムを含み、尙ほ少量の白金・パラジウムを含有す。之に鹽化アムモニウムを加ふればイリジウム・ルテニウムは少量の白金と共に水に溶解難き  $(NH_4)_2MeCl_6$  の形を以て沈澱せられ、ロヂウムはパラジウムと共に溶液の中に殘留す。

#### VIII. モリブデン. Mo

モリブデン (Molybdenum)<sup>(1)</sup> は二價乃至六價として化合物を形づくる元素にして、分析學上重要なものはモリブデン酸  $H_2MoO_4$  なり。此無水物は  $MoO_3$  にしてモリブデンは六價なり。アルカリ又はアムモニアに易く溶解して鹽に變ず。

モリブデン酸アルカリを曹達と共に木炭上に熱するときは、灰色の金屬を遊離し、白色の鱗衣を生じ、燐鹽球を高温に於て黄色乃至褐色に、低温に於て黄緑乃至綠色に着色す。

モリブデン酸アムモニウムに就き其主なる反應を擧げん。

(a) 硫化水素は先づ之を青色に變じ、次で褐色の沈澱を生ず。此沈澱は  $MoS_3$  にして硫化アムモニウムに溶解す。

(b) 各種の還元劑は先づ之を青色・綠色と變色せしめ、最後に褐色に變ぜしむ。褐色は三價のモリブデン化合物の特徴なり。

(c) 黃血鹽は酸性溶液に於て赤褐色の沈澱を生ず。

(d) 燐酸・砒酸等と反應して黄色の沈澱を生ず。

#### IX. セレン. Se

セレン (Selenium)<sup>(2)</sup> には褐赤色のものと黑色のものとの二種

(1) Molybdän. (2) Selen.



あり、前者は二硫化炭素に溶解し、後者は不溶性なり。空気中に於て燃焼して白色結晶状の二酸化セレン  $\text{SeO}_2$  となる、之を水に溶解して生ずる亜セレン酸  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  はセレンを硝酸にて酸化するときにも生ぜられ、セレン酸  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  よりは安定にして、長き針状の結晶をなす。セレン化合物を曹達と共に木炭上に灼熱するとき、一種特有の臭氣を發生す。

(a) 硫化水素は亜セレン酸の鹽酸酸性溶液より橙赤色の沈澱を生じ、煮沸すればセレン酸の溶液よりも同様の沈澱を生ず。後の場合に於て、硫化水素はセレン酸を先づ還元して亜セレン酸となす。



(b) 各種の還元剤は亜セレン酸を還元してセレンを遊離す

(c) 鹽化バリウムは亜セレン酸鹽よりもセレン酸鹽よりも白色の沈澱を生ず。前者は稀薄なる酸に溶解し、後者は不溶性なり。

(d) 硫酸銅は亜セレン酸鹽に對し緑青色の沈澱を生じ、セレン酸よりも沈澱を生ぜず。

#### X. テルル. Te

テルル (Tellurium)<sup>(1)</sup> は青白色の脆き固體にして、青綠色の焰を揚げて燃焼し、二酸化物となる。硝酸を以て酸化すれば、亜テルル酸となる事セレンと同様なり。

テルルをシヤン化カリウムと熔融するときにはテルル化カリウムとなり、易しく水に溶解して赤色の溶液を生ず。此溶液に空氣を通ずれば、テルルは黒色の粉末となり遊離せらる。此反應は之をテルルとセレンとの分離に應用すべし。二酸化テルルは殆ど水に不溶性なれども、アルカリには能く溶解し、亜テルル

(1) Tellur.

酸鹽となる。亜テルル酸はクロム酸の爲に酸化せられてテルル酸となる。

テルル化合物は還元焰に於て還元せられてテルルを遊離す

(a) 硫化水素は亜テルル酸鹽の溶液より褐色の沈澱を生ず。此沈澱は  $\text{TeS}_2$  にして、易しく硫化アムモニウムに溶解す。

(b) 各種の還元剤は亜テルル酸鹽を還元してテルルを遊離す。

(c) 醋酸鉛はテルル酸鹽の溶液より、白色不溶性の鉛鹽を生ず。

67. 第三屬 アムモニア及び硫化アムモニウムに依り沈澱を生ずる稀有元素はベリリウム・ガリウム・イトリウム・インヂウム・ランタン・チタン・ジルコニウム・セリウム・トリウム・プナヂン・ニオビウム・プラセオヂム・タンタル・ネオヂウム・タングステン・ウラン等なり。

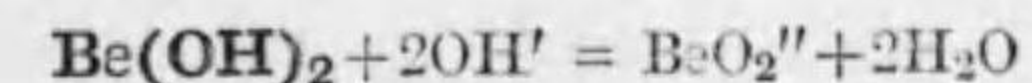
#### I. ベリリウム. Be

ベリリウム (Beryllium) 化合物はアルミニウム化合物に似たる性質を有し、水溶液に於て加水分解をなすの結果酸性反應を呈し、其水酸化物はアルカリに溶解し  $\text{BeO}_2''$  の陰イオンを形づくる。其陽イオンは二價にして無色なり。

乾式反應に於ては特記すべき特徴なし。

(a) アムモニア及び硫化アムモニウムのために白色の沈澱  $\text{Be}(\text{OH})_2$  を生ず。

(b) 水酸化カリウムは同じく水酸化ベリリウムを沈澱するも、其過剰を加ふるときは溶解す。



此溶液を熱すれば再び水酸化ベリリウムを沈澱す。

(c) 炭酸アムモニウムは白色の沈澱を生ずるも、其過剰を加

ふれば再び溶解し、之を熱すれば鹽基性炭酸鹽として再び沈澱せらる。

(d) 水酸化アルミニウムと水酸化ベリリウムとの混合物をエチラミンを以て処理するときは、前者のみ溶解し、易しく之を分離する事を得。

### II. イトリウム. Y

イトリウム (Yttrium) 鹽の溶液も酸性に反應し、其イオンは三價なり。

(a) アムモニア及び硫化アムモニウムは白色の水酸化物を沈澱す。

(b) 水酸化アルカリは白色の水酸化物を沈澱す。此沈澱は沈澱劑の過剰にも溶解せず。

(c) 蓚酸は白色の沈澱を生ず。此沈澱は蓚酸の過剰にも溶解せず。

(d) 弗化水素は白色無定形の  $YF_3$  を沈澱す。此沈澱は沈澱劑の過剰に溶解せず。

### III. インヂウム. In

インヂウム (Indium) は亞鉛に伴ふて存在す。其イオンは三價なり。焰を青紫色に着色し、特有のスペクトルを有す。

(a) アムモニアは白色の水酸化物  $In(OH)_3$  を沈澱す。此沈澱は水酸化アルカリに溶解す。

(b) 硫化アムモニウムは黄色の硫化物を沈澱す。此沈澱は硫化アルカリに溶解してチオ酸鹽となる。

### IV. ランタン. La

ランタン (Lanthanum)<sup>(1)</sup> は三價にして無色のイオンを形づくり、其多くの性質はセリウムに類似せり。

(1) Lanthan.

(a) アムモニア及び硫化アムモニウムは白色の鹽基性鹽を沈澱す。

(b) 水酸化アルカリは其過剰中に溶解せざる白色の水酸化物  $La(OH)_3$  を沈澱す。

(c) ランタン鹽の醋酸溶液にアムモニアを加へて生じたる沈澱に沃素溶液を數滴加ふるときは、恰も沃素澱粉の如き青色を生ず。此青色は酸又はアルカリにより分解せらる。

(d) 蓚酸・弗化水素等はランタン鹽に働らき、白色沈澱を生ず。何れも沈澱劑の過剰に溶解せず。

(e) 硫酸ランタンは氷冷水にのみ能く溶解す。此溶液を少しく温むれば再び沈澱す。

### V. セリウム. Ce

セリウム (Cerium) は三價の第一セリウムイオン及び四價の第二セリウムイオンを形づくる。前者は無色にして、後者は橙赤色なり。前者は中性又は酸性溶液に於て安定にして、後者はアルカリ性溶液に於て安定なり。

セリウム化合物は硼砂球を酸化焰に於て赤色乃至黄色に着色すれども、還元焰に於て無色なり。

(a) アムモニア及び硫化アムモニウムは第一セリウム鹽より白色の  $Ce(OH)_3$  を沈澱す。

(b) 水酸化アルカリは白色の沈澱を生ずれども、空氣中に於て徐徐に酸化し黄色となる。



(c) 炭酸アムモニウムは其過剰中に不溶性の白色沈澱を生ず。

(d) 蓚酸も白色の沈澱を生ず。此沈澱は蓚酸・蓚酸アムモニウムに溶解せず。

(e) 第一セリウム化合物に僅にアルカリ性反應を呈する迄

アムモニアを加へ、之に過酸化水素を加ふるときは橙赤色となる。此反應は第一セリウム化合物に對し頗る鋭敏なる反應なり。

(f) 第一セリウム鹽の溶液を硝酸及び過酸化鉛と煮沸するときは黄色となり、第二セリウム化合物となる。此外、第一セリウム鹽の酸化は電解に依り、又過硫酸鹽の働に依りても生ぜらる。

第二セリウム鹽を還元して第一セリウムに變ずるには、沃化水素・亞硫酸・亞硝酸或は酒精を用ふ。過酸化水素も第二セリウムを第一に還元すると共に酸素を發生す。

ランタン及びセリウムはプラセオヂム (Praseodymium)<sup>(1)</sup>、ネオヂム (Neodymium)<sup>(2)</sup> の二元素と伴ふて自然界に存在す。之を總稱してセリト金屬 (Cerite metals)<sup>(3)</sup> と云ふ。

プラセオヂムとネオヂムは久しくヂチム (Didym) なる單一體と考へられたるものなれども、各特有のスペクトルを有するにより別種の元素なる事明かなり。前者は青及び紫の部に於て、後者は黄と緑の部に於てスペクトル線を示す。

### VI. チタン. Ti

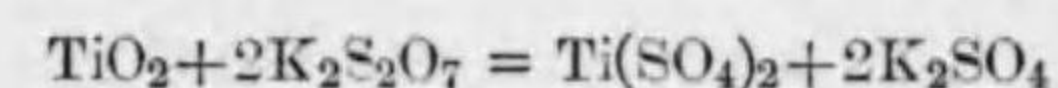
チタン (Titanium) は可なり廣く存在する元素にして灰白色をなし、鐵に似たる金屬なり。空氣中に於て強く熱すれば燃焼して酸化物となる。

チタン化合物は燐鹽球又は硼砂球を還元焰に於て紫色(高温時には黄色)に着色す。

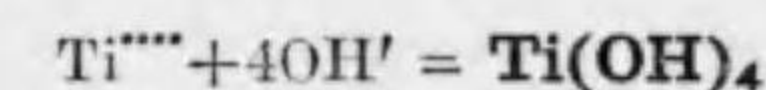
チタンは普通に四價のイオン  $Ti^{IV}$  を形づくる。其水酸化物は幾分酸の性を有するに依り、之をチタン酸と稱す。其鹽に水酸化カリウムを働らかしむれば白色膠狀の沈澱として生ぜらる。若し高温に於て水酸化アルカリを反應せしむれば、メタチタン

(1) Praseodym. (2) Neodym. (3) Ceritmetalle.

酸  $TiO_3H_2$  を生ず。何れの酸も赤熱すれば水を失ひ、二酸化チタン  $TiO_2$  となる。此酸化物は自然界に見出さるる主なるチタン化合物にして、酸性硫酸カリウムと熔融すれば硫酸鹽に變ず。



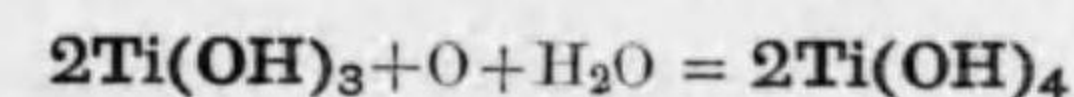
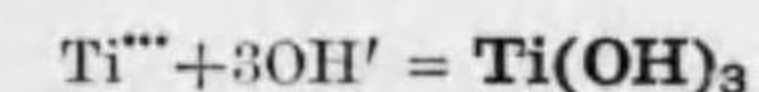
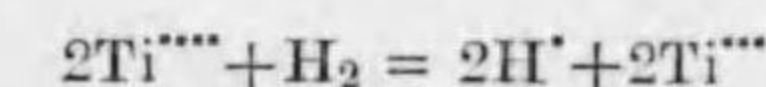
(a) アムモニア及び硫化アムモニウムは白色のチタン酸を沈澱す。



(b) 醋酸ナトリウム・チオ硫酸ナトリウムは何れもメタチタン酸を沈澱す。

(c) 燐酸ナトリウムは鹽基性の燐酸鹽を沈澱す。

(d) 亞鉛又は錫は鹽酸酸性の溶液を紫色に變ず。此紫色は三價のチタン鹽に特有の色にして、之に水酸化アルカリを加ふれば、青色の水酸化物を沈澱するも、空氣中にて脱色しチタン酸となる。



(e) 過酸化水素は弱き酸性溶液を黄色乃至黄赤色に着色す。之にアルカリを加ふれば、着色せる水酸化物を沈澱す。

### VII. ニオビウム. Nb

ニオビウム (Niobium)<sup>(1)</sup> の主なる化合物は  $Nb_2O_5$  にして酸性を有するを以て、之をニオブ酸 (Niobic acid)<sup>(2)</sup> と呼ぶ。之を苛性加里又は炭酸加里と熔融するときは、易しく水に溶解するニオブ酸鹽となる。

燐鹽球と共に還元焰中に熱するときは、其分量の多少に依り紫青・褐の着色を示す。之に少しく第一鐵を加ふれば赤色となる。

(1) Niob. (2) Niobsäure.

(a) ニオブ酸の硫酸溶液にアムモニア及び硫化アムモニウムを加ふるときは、ニオブ酸を沈澱す。此ニオブ酸は弗化水素酸に比較的能く溶解す。斯くして生ぜらるる弗化ニオブウム  $NbF_5$  は弗化カリウムと可溶性の複鹽  $2KF \cdot NbF_5$  を生ず。之に對するタンタルの複弗化物は不溶性なるが故に、此反應を此二金屬の分離に應用す。

(b) 亞鉛はニオブ酸の酸性溶液を青色に變ず、而して此青色は漸次に脱色す。タンタル酸には絶えて此の如き色反應なし。

### VIII. タンタル. Ta

タンタル (Tantalum)<sup>(1)</sup> はニオブウムに能く似たる金屬にして、如何なる酸にも殆ど反應せず、唯だ弗化水素に溶解す。其酸化物  $Ta_2O_5$  の自然界にあるもの、或はタンタル酸の赤熱に依り生じたるものは酸に反應せず、之を苛性加里と共に銀器中に熔融するときは、タンタル酸カリウムとなり、水に溶解す。

燐鹽球又は硼砂球に著色を生ぜず。

(a) アムモニア及び硫化アムモニウムは白色のタンタル酸を沈澱す。

(b) 其濃厚なる弗化水素溶液に弗化カリウムを加ふるときは、水に不溶性の複鹽  $2KF \cdot TaF_5$  を沈澱す。之を熱するときは僅に溶解せるタンタルは  $4KF \cdot Ta_4O_5F_{10}$  の酸弗化物として全然沈澱せられ、ニオブウムより分離する事を得。

### IX. ジルコニウム. Zr.

ジルコニウム (Zirconium)<sup>(2)</sup> の主なる鑛石は其珪酸鹽  $ZrSiO_4$  なり。之を曹達と熔融して分解し、硫酸に溶解す。

ジルコニウムイオンは四價にして、陰イオンを形づくる傾向は小なり。特有の乾式反應なし。

(a) アムモニア及び硫化アムモニウムは水酸化物の沈澱を

(1) Tantal. (2) Zirkon.

生ず、此沈澱は酸に易しく溶解し、アルカリには殆ど溶解せず、水酸化アルカリも同様の沈澱を生ず。

(b) 蓚酸又は蓚酸アムモニウムは其過剰中に溶解する白色の沈澱を生ず。

(c) 硫酸カリウムは硫酸カリウムジルコニウムなる複鹽を沈澱す。硫酸ナトリウムは此の如き沈澱を作らず。

(d) 過酸化水素は弱酸性溶液より白色の沈澱を生ず。

(e) ジルコニウム鹽の鹽酸溶液は姜黄紙を赤褐色に著色す(濕したる後、之を乾燥すべし)。

(f) ジルコニウムをアムモニアにて沈澱し、之を鹽酸に溶解して湯浴上にて乾涸し、之を少量の水に溶解し濃鹽酸を滴加す。斯くして生じたる沈澱を温ためて溶解せしめ、次で冷却すれば、酸鹽化ジルコニウムは絹絲狀に結晶す。

### X. トリウム. Th

トリウム (Thorium) はジルコニウム・イトリウムに似たる性質を有し、其普通なるイオンは四價なり。

(a) アムモニア及び硫化アムモニウムは白色の水酸化物  $Th(OH)_4$  を沈澱す。

(b) 炭酸アルカリ・炭酸アムモニウムは白色の炭酸鹽を沈澱す。何れも沈澱劑の過剰に溶解す。

(c) チオ硫酸ナトリウムは高温に於て水酸化トリウムを沈澱す。同様の性質はジルコニウムに於ても之を見る事を得。

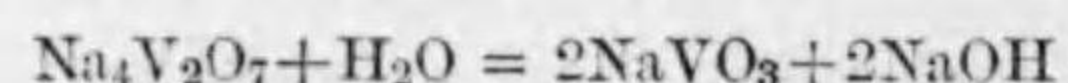
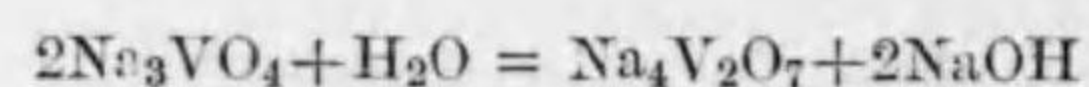
(d) 弗化水素は稀薄なる溶液中よりも白色の沈澱を生ず。此性質はジルコニウムに於てある事なし。

### XI. ヴナヂン. V

ヴナヂン (Vanadium)<sup>(1)</sup> は窒素・磷に類似したる元素にして各種の酸化物を作る中、最も普通なるは無水ヴナヂン酸  $V_2O_5$  な

(1) Vanadin.

り。此酸化物は褐赤色をなし、アルカリに能く溶解してバナチン酸鹽となる。バナチン酸 (Vanadic acid)<sup>(1)</sup> にはメタ酸  $HVO_3$ 、焦性酸  $H_4V_2O_7$ 、正酸  $H_3VO_4$  等あり、此中メタ酸最も安定にして正酸鹽は水溶液に於て焦性酸となり、煮沸すれば焦性酸はメタ酸となる。

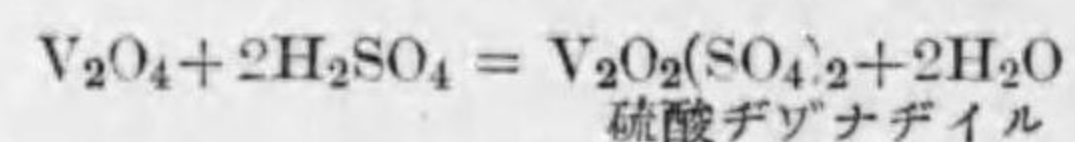
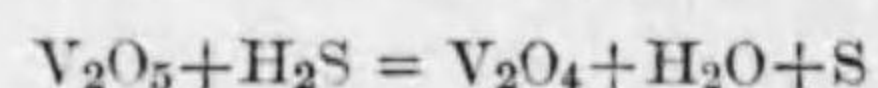


此外  $Me_4V_6O_{17}$  の分子式を有する鹽もあり。  $V_6O_{17}'''$  の如き複イオンは強き褐赤色を呈す。

還元焰に於て硼砂球を綠色に、酸化焰に於て黄色乃至褐色に著色す。

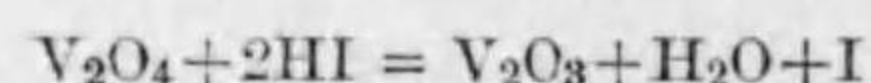
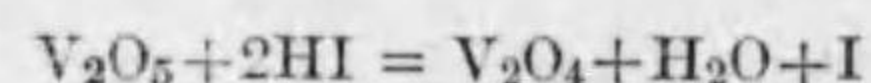
(a) 硫化アムモニウムは溶液を赤色に變ず、是れチオ酸鹽の生成に依るものなれば、之を酸性にするときは褐色の五硫化物  $V_2S_5$  を沈澱す。此硫化物はアルカリ・炭酸アルカリ又は硫化アルカリ等に溶解し赤色となる。

(b) 硫化水素は酸性溶液を還元してデバナチル化合物を生ずるが故に、沈澱は生ぜざれども青色となる。



$VO''$  なる陽イオンは青色なり。

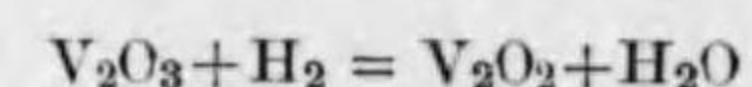
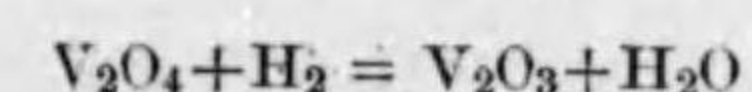
亞硫酸・酒精・砒酸等の還元劑も同様に青色化合物を生ず。沃化水素は今一步還元をすすめ綠色の液を生ず、是れ第二バナチン化合物となるがためなり。



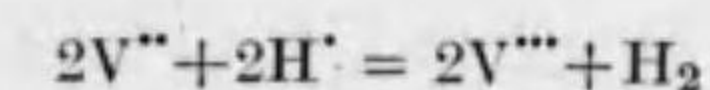
$V_2O_3$  の酸性溶液に於てバナチンは  $V'''$  なる三價の陽イオン即ち第二バナチンイオンとなれり。此者の色は綠色なり。

(1) Vanadinsäure.

亞鉛・アルミニウム等の金屬を用ふるときは、還元は更に進みて第一バナチンイオンを生じ液は紫色となる。



$V_2O_2$  の酸性溶液中に於てバナチンは  $V''$  なる二價の陽イオン即ち第一バナチンイオンをなす、此者は紫色なり。此第一バナチンイオンは酸性溶液中に於て不安定にして、直ちに第二バナチンイオンとなり、水素を發生す、故に強き還元劑たるの性質を有するなり。

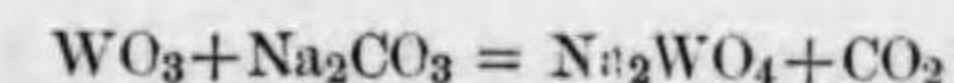


(c) 過酸化水素の數滴をバナチン酸鹽の酸性溶液に加ふるときは赤褐色を生ず。

## XII. タングステン (ヲルフラム). W

タングステン (Tungsten or Wolfram)<sup>(1)</sup> は二種の酸化物を作る。二酸化物  $WO_2$  は褐色の粉末にして、之を空氣中にて赤熱すれば三酸化物  $WO_3$  たる黄色の粉末となる。

$WO_3$  はタングステンの主要なる化合物にして、之を曹達と熔融するときはタングステン酸 (Tungstic acid or wolframic acid)<sup>(2)</sup> 鹽となる。



水酸化アルカリにも易く溶解して、同様の鹽を生ず。燐鹽球を還元焰にて青色に著色し、少量の硫酸第一鐵を加ふれば血赤色となる。

(a) 硫化アムモニウムはタングステン酸鹽溶液より直ちに沈澱を生ぜざれども、之を酸性にするときは褐色の三硫化物  $WS_3$  を沈澱す。此沈澱は硫化アムモニウムに溶解す。

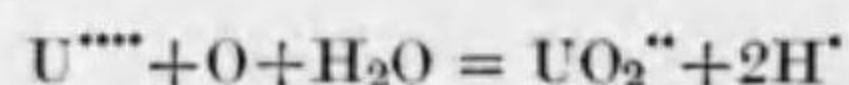
(1) Wolfram.

(2) Wolframsäure.

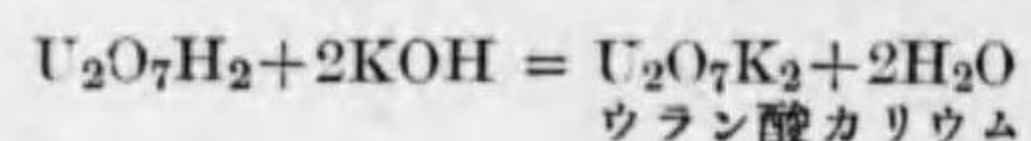
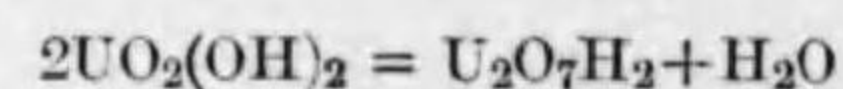
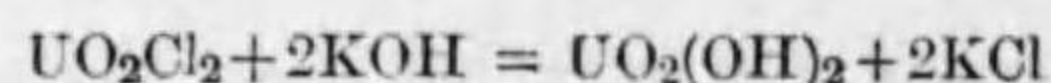
(b) 鹽化第一錫亞鉛と酸等の還元剤は先づ黄色の沈澱を生ず。之に鹽酸又は硫酸を加へ温むるときは青色となる。此色は五價のタングステン化合物に原因するものにして、還元を更に進めて四價のタングステン化合物を生ずるときは、色は褐色となる。

### XIII. ウラン. U

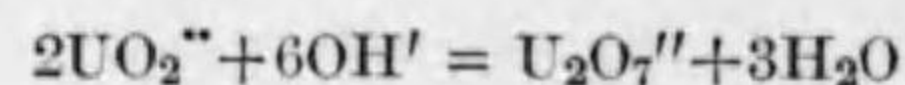
ウラン (Uranium)<sup>(1)</sup> 化合物中最も普通なるものはウラニル化合物にして、是等の化合物の水溶液は  $UO_2^{2+}$  なる陽イオンを含む。是れ即ちウラニルイオン (Uranylion) なり。此外、第一ウラン鹽に於てウランは四價として働らき、 $U^{4+}$  なる陽イオンを生ずれども、此者は不安定にして空氣中に於て直ちにウラニルイオンとなる。



ウラニル鹽にアルカリを働らかしむるときは、先づ水酸化ウラニルを生ずれども、直ちに水を失ひウラン酸鹽となる。



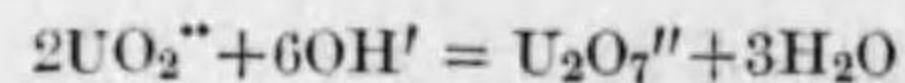
イオン式にて之を表せば、



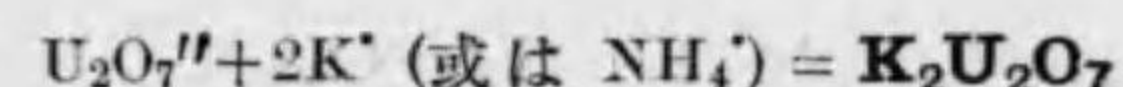
ウラニル化合物及びウラン酸鹽は皆黄色なり。之を亞鉛等にて還元すれば、綠色の第一ウラン化物となる。

ウラン化合物は燐鹽球又は硼砂球を酸化焰に於て黄色に還元焰に於て綠色に著色す。

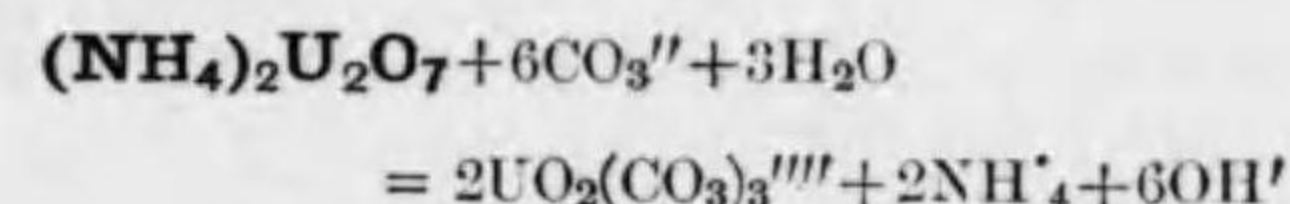
(a) 水酸化アルカリ又はアムモニアは黄色のウラン酸鹽を沈澱す。



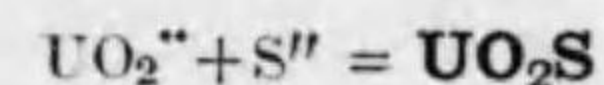
(1) Uran.



此等のウラン酸鹽は炭酸アルカリ又は炭酸アムモニウムに易く溶解す。

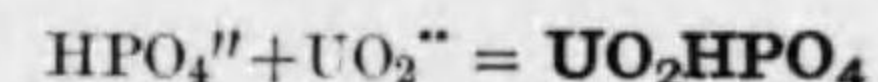


(b) 硫化アムモニウムは褐色の沈澱を生ず。



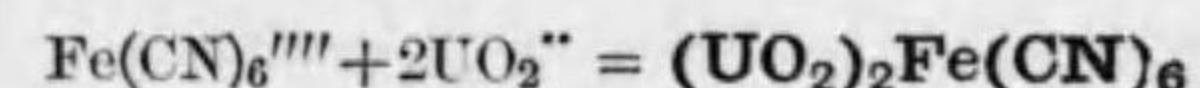
此硫化物は酸及び炭酸アムモニウムに溶解す。

(c) 燐酸ナトリウムは黄色の沈澱を生ず。

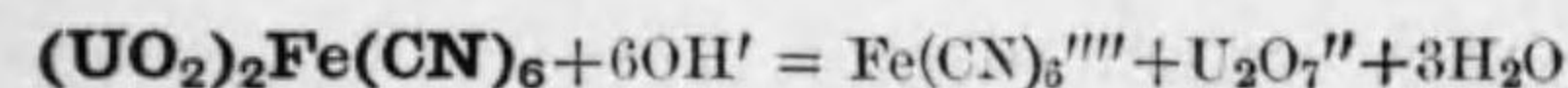


此沈澱は無機酸に溶解すれども、醋酸に溶解せず。

(d) 黄血鹽は褐色の沈澱を生ず。



此沈澱に苛性アルカリを働らかしむるときは、ウラン酸鹽となり黄變す。



68. 第五屬 第四屬には稀有元素なし。アルカリ金屬たる第五屬にはリチウム・ルビヂウム・セシウムの三元素あり。

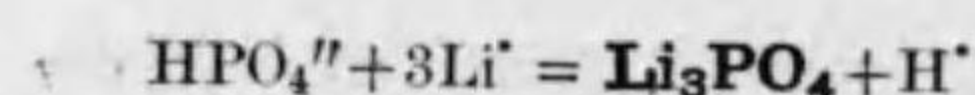
#### I. リチウム. Li

リチウム (Lithium) は比較的廣く自然界に存在する元素にして、金屬状のものはナトリウム等の如く空氣中に於て易く酸化し、又常温に於て水を分解し水酸化物となる。他のアルカリ金屬と著しく異なる點は、其炭酸鹽の水に溶解し難き事なり。

リチウム鹽は焰を赤色に著色するも、ナトリウムと共にあるときは此色隠蔽せらる。故に此場合にはコバルト硝子を透して、之を検すべし。スペクトルの赤の部にスペクトル線を示す。

リチウムイオンは一價にして無色なり。

(a) 燐酸ナトリウムは濃厚なる溶液より白色の沈澱を生ず。



反應の結果酸性となるを以て、豫め溶液をアルカリ性となし置くに非れば、沈降は不完全なり。

(b) 炭酸アムモニウムも其濃厚なる溶液より白色粉末状の沈澱を生ず。鹽化アルカリ又は鹽化アムモニウム多量にあるときは沈澱を生ぜず。

(c) リチウムの鹽化物の無水なるものは酒精又はアミルアルコールに溶解す。此性質は他のアルカリ金屬に於てある事なし。

(d) カリウムの沈澱劑たる鹽化白金酒石酸は共にリチウムを沈澱せず。

### II. ルビヂウム. Ru

ルビヂウム (Rubidium) の化合物は焰をカリウムと同様堇色に著色し、スペクトルの紫の部に二條、赤の部にも二條のスペクトル線を生ず。一般に其性質カリウムに類似し、鹽化白金酒石酸に依り同様に沈澱を生ず。

### III. セシウム. Cs

セシウム (Caesium) は常にルビヂウムと伴ふて存在し、其性質カリウムに類似す。セシウム鹽は焰をタリウムと同様に堇色に著色し、スペクトルの青の部に二條のスペクトル線を示す。

イオンは一價にして無色なり。反應はカリウムと殆ど同様にして鹽化白金酒石酸により沈澱せらる。他のアルカリ金屬と著しく異なる點は、其炭酸鹽の酒精に可溶性なる事にして、他の炭酸アルカリ金屬鹽は皆不溶性なり。

鹽化セシウムの白金複鹽は最も水に不溶性にして、ルビヂウム之に次ぎ、カリウムの複鹽最も溶解し易すし。酒石酸鹽の溶解度の關係は全く之と反對にして、カリウム鹽最小の溶解度を有す。

## 第一編 附 録

### 分析實驗用試藥

#### I. 主なる無機試藥

##### 1. 酸類

##### 1. 硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

	比重	重量%
濃硫酸 (局法)	1.840	96.0
稀硫酸 (二規定液) (局法)	1.070	10.2

主なる夾雜物は鉛砒素鐵・カルシウム・硝酸・亞硝酸等なり。

##### 2. 硝酸 (HNO<sub>3</sub>)

	比重	重量%
濃硝酸	1.40	65.3
稀硝酸 (二規定液) (局法)	1.065	11.5

主なる夾雜物は硫酸・鹽化水素等なり。

##### 3. 鹽酸 (HCl)

	比重	重量%
濃鹽酸 (12 規定)	1.19	38.0
鹽酸 (6 規定)	1.10	20.0
稀鹽酸 (3 規定)	1.05	10.2

主なる夾雜物は鹽化鐵・硫酸・亞硫酸・砒素・鹽素等なり。

日本藥局法の濃鹽酸は30%なれども、普通に濃鹽酸と稱するものは比重 1.19, 重量 38%のものなり。

##### 4. 王水 濃鹽酸四部と濃硝酸一部とを混じて製すべし。

5. 醋 酸 ( $C_2H_4O_2$ )

	重量%	
濃醋酸	50.0	稀醋酸は濃醋酸を三倍の水にて稀釋して製すれば略二規定の液となる。

主なる夾雜物は硫酸鹽化水素鐵鉛銅等なり。

6. 酒石酸 ( $C_4H_6O_6$ )

二規定液を用ふ。即ち其 15<sup>瓦</sup>を 100c.c. に溶解す。

主なる夾雜物は硫酸・カルシウム等なり。

## 2. アルカリ類

## 1. 水酸化ナトリウム (NaOH)

## 2. 水酸化カリウム (KOH)

何れも二規定液にて可なり。即ち前者は之を十倍の水に、後者は八倍の水に溶解すれば可なり。

主なる夾雜物は硫酸・鹽酸・珪酸・アルミニウム等なり。

3. アムモニア ( $NH_4OH$ )

	比重	重量%
濃アムモニア水	0.91	25
稀アムモニア水(局法)	0.96	10

4. 石灰水 [ $Ca(OH)_2$ ]5. 重土水 [ $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ]

何れも其飽和溶液を使用す。前者は溶液 100 瓦中に  $Ca(OH)_2$  の 0.17 瓦を、後者は  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  の 6 瓦許を含む。

## 3. アムモニウム鹽

1. 鹽化アムモニウム ( $NH_4Cl$ )

十倍の水に溶解して製す(二規定液)。主なる夾雜物は鐵なり。

2. 炭酸アムモニウム [ $(NH_4)_2CO_3$ ]

四倍の水に溶解す。

3. 硫化アムモニウム [ $(NH_4)_2S$ ]

濃アムモニア水に硫化水素を飽和したる後、之に三分の二のアムモニア水を加ふ。黄色硫化アムモニウムを製するには、之に硫黄華を溶解せしむれば可なり。

4. 蓚酸アムモニウム [ $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ]

二十四倍の水に溶解すれば略 0.5 規定液を得べし。

5. モリブデン酸アムモニウム [ $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ]

30 瓦のモリブデン酸アムモニウムを 200c.c. に溶解し、之を比重 1.2 の硝酸 200c.c. 中に注ぎて製す。

## 4. カリウム鹽

1. 重クロム酸カリウム ( $K_2Cr_2O_7$ )

二十倍の水に溶解す。主なる夾雜物は硫酸なり。

2. クロム酸カリウム ( $K_2CrO_4$ )

此者も重クロム酸鹽と同様に溶解す。

3. 過マンガン酸カリウム ( $KMnO_4$ )

十倍の水に溶解す。鹽化物の有無を検せよ。之を含むものは分析用に不適當なり。

## 4. シヤン化カリウム (KCN)

二十五倍の水に溶解す。主なる夾雜物は炭酸鹽・シヤン酸鹽等なり。

5. 黄血鹽 [ $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ]6. 赤血鹽 [ $K_3Fe(CN)_6$ ]

共に二十倍の水に溶解す。

## 7. 硫シヤンカリウム (KSCN)

二十倍の水に溶解す。(0.5 規定)

8. 亞硝酸カリウム ( $KNO_2$ )

十倍の水に溶解す。



9. 沃化カリウム (KI)  
十倍の水に溶解す。

### 5. ナトリウム鹽

1. 炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )  
無水炭酸ナトリウムを十倍の水に溶解す。(二規定液)。主なる夾雜物は鹽化物・硫酸鹽・珪酸・磷酸鹽等なり。
2. 磷酸ナトリウム [ $(\text{Na}_2\text{HPO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ]  
十倍の水に溶解す。主なる夾雜物は硫酸鹽・酸・カルシウム等なり。
3. 酸性亞硫酸ナトリウム ( $\text{NaHSO}_3$ )  
十倍の水に溶解す。
4. チオ硫酸ナトリウム [ $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]  
同じく十倍の水に溶解す。
5. 醋酸ナトリウム [ $(\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ]  
七倍の水に溶解す。(規定液)。無機酸鹽の存否を検すべし。
6. 亞硝酸ナトリウム ( $\text{NaNO}_2$ )  
十二倍の水に溶解す。(規定液)。

### 6. 其他の鹽類

1. 鹽化バリウム [ $(\text{BaCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]  
九倍の水に溶解す。(規定液)。
2. 鹽化カルシウム [ $(\text{CaCl}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]  
九倍の水に溶解す。(規定液)。主なる夾雜物は鐵なり。
3. 硫酸カルシウム [ $(\text{CaSO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]  
飽和溶液(溶液 100 瓦中に  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の 0.26 瓦を含む)を使用す。

4. 硫酸銅 [ $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ ]  
十倍の溶液を用ふ。主なる夾雜物は鐵及び亞鉛なり。
5. 硝酸コバルト [ $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ]  
七倍の溶液を用ふ。
6. クロム明礬 [ $(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ ]  
十倍の溶液を用ふ。
7. 明礬 [ $(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ ]  
十倍の水に溶解す。
8. 鹽化鐵 ( $\text{FeCl}_3$ )  
十五倍の水に溶解す。
9. 醋酸鉛 [ $(\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ]  
十倍の水に溶解して用ふ。
10. 硫酸マグネシウム [ $(\text{Mg}_2\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ]  
同じく十倍の水に溶解す。
11. 鹽化第二水銀 ( $\text{HgCl}_2$ )  
十八倍の溶液を使用すべし。
12. 鹽化白金 [ $(\text{H}_2\text{PtCl}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]  
溶液の 10c.c. 中に白金 1 瓦を含むが如き溶液を作るを便とす。即ち鹽化白金 26.54 瓦を 100c.c. に製すれば可なり。
13. 硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ )  
十分の一規定液を用ふ。即ち其 17 瓦を一立に製すれば可なり。
14. 鹽化第一錫 [ $(\text{SnCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]  
鹽化第一錫を十倍の水と加熱し徐徐に鹽酸を加へて溶解せしめ、溶液中には金屬錫を加へ置くべし。

15. 苦土混液  
 結晶鹽化マグネシウム50瓦と鹽化アムモニウム100瓦とを水に溶かし、豫め少しく加へたるフェノルフタレインが著しく赤色となる迄濃アムモニウム水を加ふ。此液を二三日放置したる後濾過し、之に稀鹽酸を滴加しフェノルフタレインの丁度脱色するに至らしむ。斯くて之を1立に稀釋し、メチル赤( $P_H = 4.4-6.3$ )なる指示薬を用ひて、液の  $P_H$  價が5と6との間にある様其酸度を調節す。

16. ネスラー氏液  
 ネスラー氏液を作るには鹽化第二水銀6瓦を50c.c.の水に溶かし、之を沃化カリウム7.4瓦を同じく50c.c.の水に溶かしたるものと混和し沃化水銀を沈澱せしむ。傾瀉法に依り數回洗滌したる後、沃化水銀に5瓦の沃化加里を加へ、少量の水を注ぐときは沃化水銀は溶解す。此溶液に水酸化ナトリウム20瓦を少量の水に溶かしたるものを加へ、冷却したる後水を加へて100c.c.に稀釋す。此液は變化しやすきものなれば、常に暗處に貯ふべし。

## 7. 其他の溶液

1. 臭素水 ( $Br_2$ )
  2. 鹽素水 ( $Cl_2$ )
- 共に飽和溶液を用ふ。前者は溶液100c.c.中に3.5瓦、後者は0.7瓦溶解す。

## II. 主なる有機試薬

1. アムモニウムオーリン三カルボン酸(アルミノン)

オーリン三カルボン酸 (Aurin tricarboxylic acid)<sup>(1)</sup> と呼ぶ色素のアムモニウム鹽にして、赤褐色の結晶なり。アルミノン (Aluminon) なる名の下に、其0.1%溶液をアルミニウムの定性に使用す。

### 2. ベンジジン

ベンジジン (Benzidine) はジアミドフェニルにして



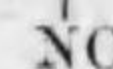
の如き構造を有し、122°にて熔融し、各種の酸と鹽を作る。分析上には多く醋酸溶液として使用す。

### 3. ブルシン

ブルシン (Brucine) は  $C_{21}H_{20}(OCH_3)_2N_2O_2$  の組成を有し、178°にて熔融する有毒なるアルカロイドなり。

### 4. クッペロン

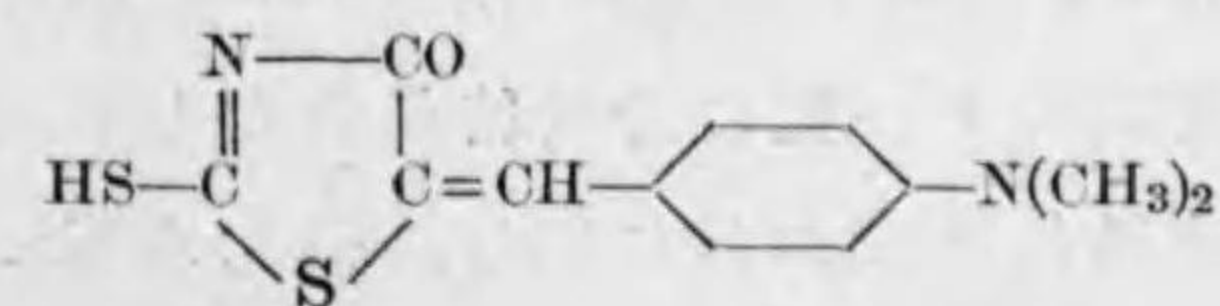
クッペロン (Cupferron)<sup>(2)</sup> はフェニルニトロソヒドロオキシラン (Phenyl nitroso hydroxylamine) のアムモニウム鹽にして  $C_6H_5-N(OH)-ONH_4$  の如き構造を有す。白色



の結晶にして、其6%溶液を銅鐵等の沈澱剤として使用す。空氣中に於て徐徐に變化す。

### 5. パラジメチルアミノベンジリデンロダニン

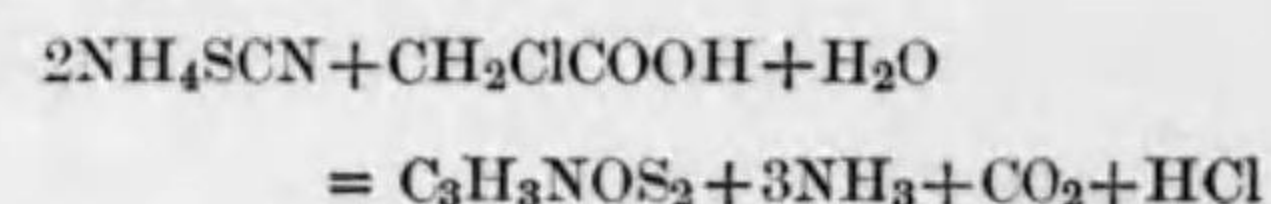
パラジメチルアミノベンジリデンロダニン (p-Dimethylamino-benzylidene rhodanin) は



なる構造を有する赤色の化合物なり。市場に販賣せられざるを以て、其製造法を附記せん。

(1) Aurintricarbonsäure. (2) Kupferron.

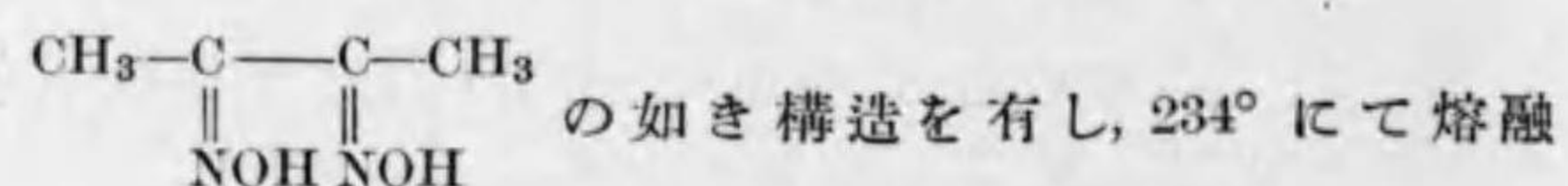
一分子量のモノクロル醋酸を二倍の水に溶かし、之に三分子量の硫シアンアムモニウムを加へ 70° に加熱す、然るときは



の反應に依りロダニンを生ず。之は液を冷却するとき結晶塊となり析出す。獸炭にて脱色し熱湯より再結晶すれば融點 168°—170° の黄色結晶となる。次に之を等分子量のパラジメチルアミノペンザルデヒドと共に氷醋に溶解し、一時間逆流冷却器を附し温たむ。斯くて析出し來たる結晶を温酒精より再結晶せしむ。銀第一銅等に對する鋭敏なる沈澱劑なり。

6. デメチルグリオキシム

デメチルグリオキシム (Dimethyl glyoxime) は



する白色の結晶にして 1% 餘酒精に溶解す。ニツケルの沈澱劑なり。

7. デメチルパラフェニレンジアミン

デメチルパラフェニレンジアミン (Dimethyl para-phenylene diamine) は  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$  の組成を有し融點四十一度の針狀結晶をなし、空氣中にて徐徐に暗黒色を帯ぶるに至る。硫化水素の檢出には其硫酸鹽使用せらる。

8. デフェニラミン

デフェニラミン (Diphenylamine)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$  は融點 54°

の白色片狀の結晶にして、昔時より硝酸の定性に用ひらる。

9. デフェニルカルバチド

デフェニルカルバチド (Diphenylcarbazide)  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH})_2\text{CO}$  は融點 170° の固體にして、易しく橙赤色のカルバゾン  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NCONHNHC}_6\text{H}_5$  となる。

10. 癒瘡木脂

癒瘡木脂 (Guaiacum resin) は各種の癒瘡木中にある樹脂なり。融點 85° の黄褐色の塊にして、酸化劑に依り青色となるの性あり。銅鐵等の檢出劑として其酒精溶液を用ふ。

11. インヂョカルミン

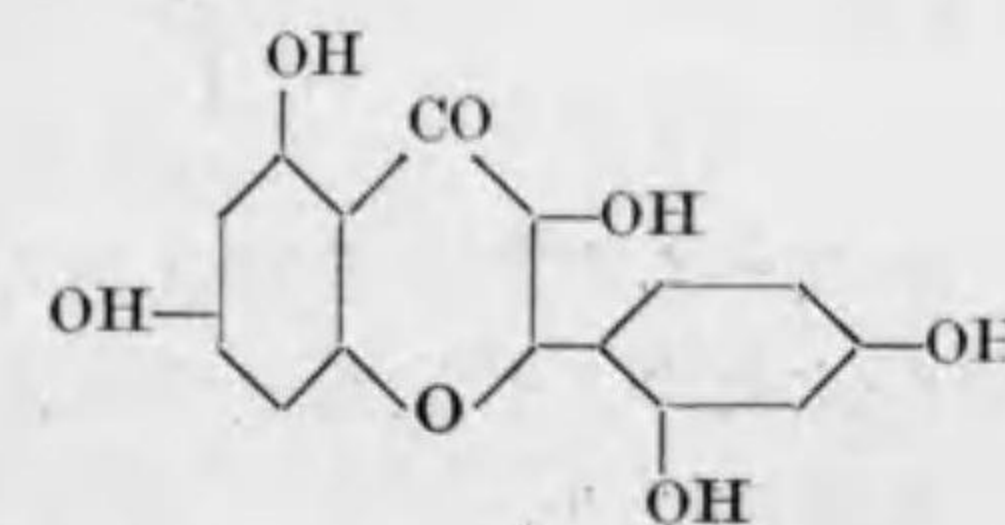
インヂョカルミン (Indigo carmine) とは藍青二スルフォン酸のナトリウム鹽  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{Na})_2$  なり。水に可溶性の青色色素として使用せらる。

12. イソニトロソアセトフェノン

イソニトロソアセトフェノン (Isonitrosoacetophenone) は融點 126—128° の黄色にして光澤ある結晶なり。鐵の檢出劑として用ひらる。其組成は  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{NOH}$  なり。

13. モーリン

モーリン (Morin) は



の構造を有するテトラオキシフラボノル (Tetra-

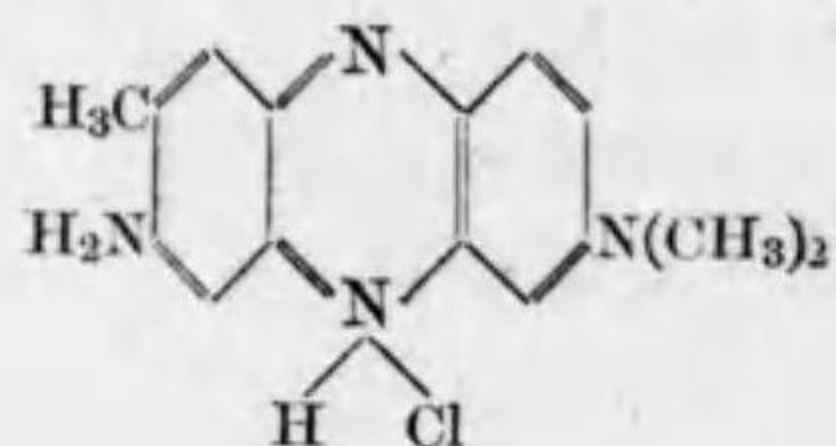
oxyflavonol) にして、黄色の粉末状をなせり、其酒精溶液をアルミニウムの検出剤として使用す。

14.  $\alpha$  ナフチラミン  $C_{10}H_7(NH_2)^a$

$\alpha$  ナフチラミン ( $\alpha$ -Naphthylamine) は融點  $50^\circ$  沸點  $300^\circ$  の結晶にして、不快なる臭氣あり。亞硝酸の検出剤として用ふ。

15. ニュートラル赤

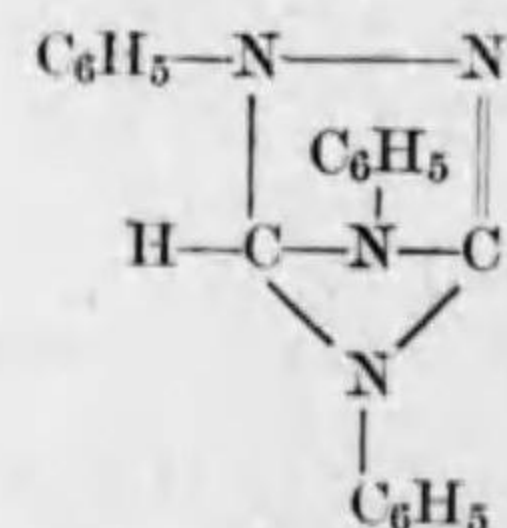
ニュートラル赤 (Neutral red)<sup>(1)</sup> は又トルイレン赤 (Toluylen red)<sup>(2)</sup> と呼ばれ、フェナジン色素 (Phenazine dye)<sup>(3)</sup> の簡單なるものなり。其構造は



にして紫色の固體なり、能く水に溶解し、亞硝酸の検出剤となる。

16. ニトロン

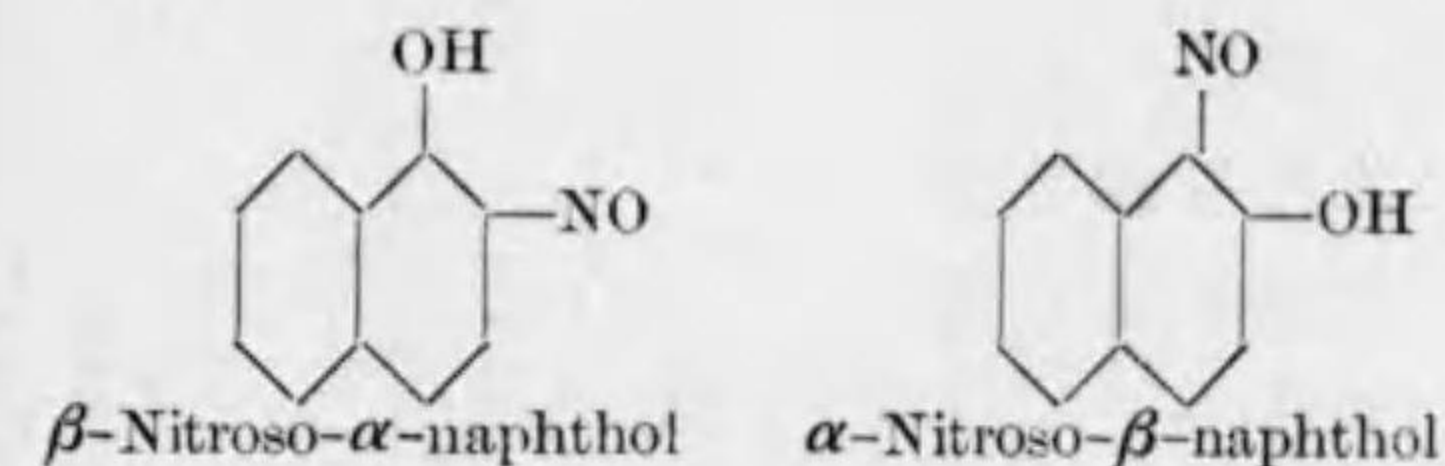
ニトロン (Nitron) とはデフェニル-エンドアニロ-ジヒドロトリアゾル (Diphenylendanioldihydrotriazol)



に與へられたる分析試薬としての名にして、黄色の粉末なり。普通醋酸溶液として使用せられ、硝酸の沈澱劑なり。

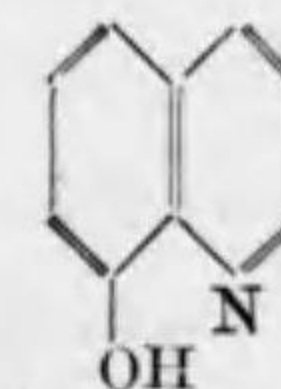
(1) Neutralrot. (2) Tolulylenrot. (3) Phenazinfarbstoff.

17.  $\beta$  ニトロソ $\alpha$ ナフトル及び $\alpha$ ニトロソ $\beta$ ナフトル  
兩者共黄色の化合物にして次の如き構造を有し、コバルトの沈澱劑なれども、前者の方遙かに鋭敏に反應す。



18. オルトオキシキノリン(オキシシン)

オルトオキシキノリン即ち 8-オキシキノリンは分析上の試薬としてはオキシシン (Oxine) と命名せらる。其構造は



0-Oxyquinoline or 8-Oxyquinoline<sup>(1)</sup>

にて表はさるる白色の結晶なり。普通其 2% 酒精溶液を使用す。

19. メタフェニレンジアミン  $C_6H_4(NH_2)_2(1:3)$

メタフェニレンジアミン (Metaphenylene diamine) は  $63^\circ$  に於て熔融する無色の結晶にして、亞硝酸の検出剤とす。

20. ピリヂン

ピリヂン (Pyridin) は  $115^\circ$  にて沸騰する一種特有の臭氣ある液體にして、鹽基性なれば酸と鹽を形づく

(1) 0-Oxychinolin od. 8-Oxychinolin.

る。水と混和し、或る種の金属鹽と化合する性あり、



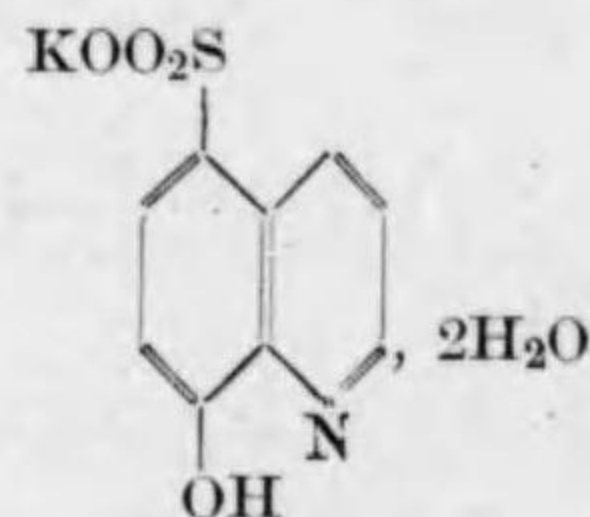
の構造を有す。

21. 焦性没食子酸

焦性没食子酸 (Pyrogallol) は 1:2:3 の位置に水酸基ある三オキシベンゼン  $C_6H_3(OH)_3$  にして、 $131^\circ$  にて熔融する白色の結晶なり、水に能く溶解し、其アルカリ性液は盛んに酸素を吸収し、一斑に還元性に富む化合物なり。

22. キノソル

キノソル (Quinosol)<sup>(1)</sup> は 3-オキシキノリン 5-スルホン酸のナリウム鹽にしてオキシソルと同じく銅等の定性に使用すべし。普通  $\frac{1}{10}\%$  溶液を用ふ。黄色の粉末状をなせり、其組成は下の如し。



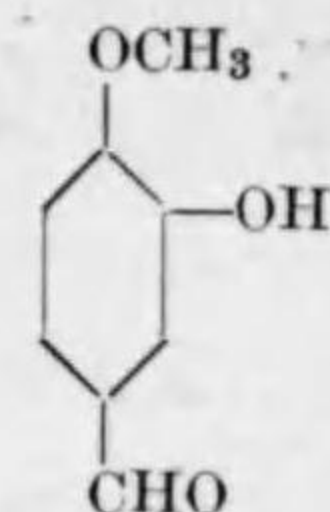
23. スルファニル酸  $C_6H_4(NH_2)(SO_2OH)$  (1:4)

スルファニル酸 (Sulphanilic acid)<sup>(2)</sup> はアニリンのパラスルホン酸にして、冷水に溶け難く、二分子の結晶水を持つ結晶をなす。亜硝酸の検出劑となる。

24. ヴァニリン

(1) Chinosol. (2) Sulfanilsäure.

ヴァニリン (Vanillin) は融點  $80^\circ$  の白色針状の結晶にして快臭を有す、其構造は



にして枸橼酸の検出劑となる。

## 第二編 重量分析

### 第一章

#### 總論

69. 定量分析 物質を構成する成分 (Constituent)<sup>(1)</sup> を知り、次で其成分の割合を決定する事を定量分析 (Quantitative analysis)<sup>(2)</sup> と云ふ。定量分析には二様の方法あり、一つは直接の秤量に依り各成分の割合を決定する方法にして、之を重量分析 (Gravimetric analysis)<sup>(3)</sup> と云ひ、一つは試料を濃度の知られたる他の物質の溶液に反應せしめ、其反應に入り込みたる溶液の容積より計算して定量分析を行ふものにして、之を容量分析 (Volumetric analysis)<sup>(4)</sup> と云ふ。本編に於て先づ重量分析法を述べ、容量分析法は之を第三編に於て記述せん。

或る物質の成分を定量するには必ずしも各成分を個々に分離したるのち、其各を別別に秤量するが如き方法を探るの必要あることなし。之を其組成 (Composition)<sup>(5)</sup> の精確に知られ、且つ秤量するに適する或る種の化合物に變じ、其化合物を秤量して其結果より、求めんとする成分の量を計算により算出すれば可なり。一例として硫酸銅中に於ける銅を分析定量する場合を考ふるに、勿論銅を金屬銅として遊離せしめ、之を秤量するを得れども、此方法は銅を定量する唯一の方法には非ず、之を秤量に適當なる或る種の化合物例へば酸化銅 CuO に變じ、其酸化銅を秤量すれば、酸化銅の組成は精確に知られあるが故に、CuO の量

(1) Bestandteil. (2) Quantitative Analyse. (3) Gewichtsanalyse.  
(4) Massanalyse. (5) Zusammensetzung.

に對する銅の分量は易しく且つ精確に之を計算する事を得べくして、定量の目的を達するを得るなり。又或る種の成分は、よし之を遊離する事を得るとするも、遊離の状態に於ては之を秤量する事不可能なるものあり、斯の如きものは是非とも或る化合物として之を分離秤量せざるべからず。例へば鉛の如きはよし之を金屬鉛として分離するも、易しく空氣中に於て酸化するの性あるがため、之を充分乾燥せんとすれば、一部酸化鉛に變じ、其精確なる量を知る事困難なり。故に鉛を定量するには、是非とも金屬狀以外の形に於て之を分離したるのち、秤量する事必要なり。然らば如何なる形に於て之を分離秤量すべきやと云ふに、第一其物は一定不變の組成を有するものならざるべからず。第二其物は空氣中に於て潮解 (Deliquescence)<sup>(1)</sup> 風化 (Efflorescence)<sup>(2)</sup> 分解 (Decomposition)<sup>(3)</sup> 酸化 (Oxidation)<sup>(4)</sup> の如き其重量に増減を來たす様の變化をなさざるものならざるべからず。第三高熱に於ても安定にして充分よく之を乾燥し得るものならざるべからず。即ち鉛の場合に於ては硫酸鉛酸化鉛 PbO・クロム酸鉛硫化鉛鹽化鉛或は過酸化鉛等として之を秤量し、其結果より計算に依り鉛の分量を算出せざるべからず。

70. 試料 定量分析を行ふには先づ其分析の目的を定め、其目的に従つて試料の採取を行はざるべからず。例へば或る鑛石中に於ける或る金屬の割合を定めんと欲するが如き場合に於ては、成るべく其鑛石の各種の部分を集めて之を細粉し、其一小部分に就きて實驗を行はざるべからず。然らざれば鑛石の性質各部均一ならざるが故に、唯だ其一部より得來りたる試料に就て定量を行ふも、正確に金屬の含量を知ること不可能なり。

次に試料若し鑛石等にして酸に不溶性のものなるときは、多

(1) Zerfliessung. (2) Auswitterung. (3) Zersetzung. (4) Oxydation.

くは之を融劑と共に熔融するの必要あり。此の如き試料は先

第七圖



づ之を粉碎して、出來得るだけ微細の粉末に變ずるを要す。粉碎するには試料の硬度に應じ、其甚だ硬きものは第七圖 (II) の如き鋼製の乳鉢 (Mortar)<sup>(1)</sup> を用ひ、硬度の小なるものは (I) の如き鐵製を用ふ。何れの器も充分能く研磨せられて錆なき事必要なり。此等の器にて細粉せるものは更に (III) に示す瑪瑙製の乳鉢 (Agate mortar)<sup>(2)</sup> にて磨碎し、之を篩 (Sieve)<sup>(3)</sup> にかへ、篩を通じ來たる粉末を指頭間に摩擦するも、殆ど其存在を感ぜざる程度に至らしむ。鹽類等の如く脆弱にして硬度の小なるものは磁製乳鉢にて粉碎すれば可なり。

篩 (第八圖) を用ふる理由は粉末粒の大きさを一定するが爲なり、若し細粒と粗粒と相混合せる試料を採り、之を用ふるときは、

粒子の大小に依り其反應を受くるに難易ありて全部均一に變化せず。試料の種類に依り出來得るだけ微細に之を粉碎するを要するものと、又然らざるものとあり、故に篩にも種種の種類ありて網目の大きさを異にす、普通に1センチメートル或は1インチ上に列ぶ網目の數を以て之を區別し、32網目 (Mesh)<sup>(4)</sup>、80網目等と呼ぶ。

第八圖



(1) Mörser. (2) Achatmörser. (3) Siebe. (4) Masch.

粉碎せられたる試料は分析に供する前、之を乾燥せざるべからず。常溫に於て乾燥するには試料を乾燥器 (Desiccator)<sup>(1)</sup> と

第九圖

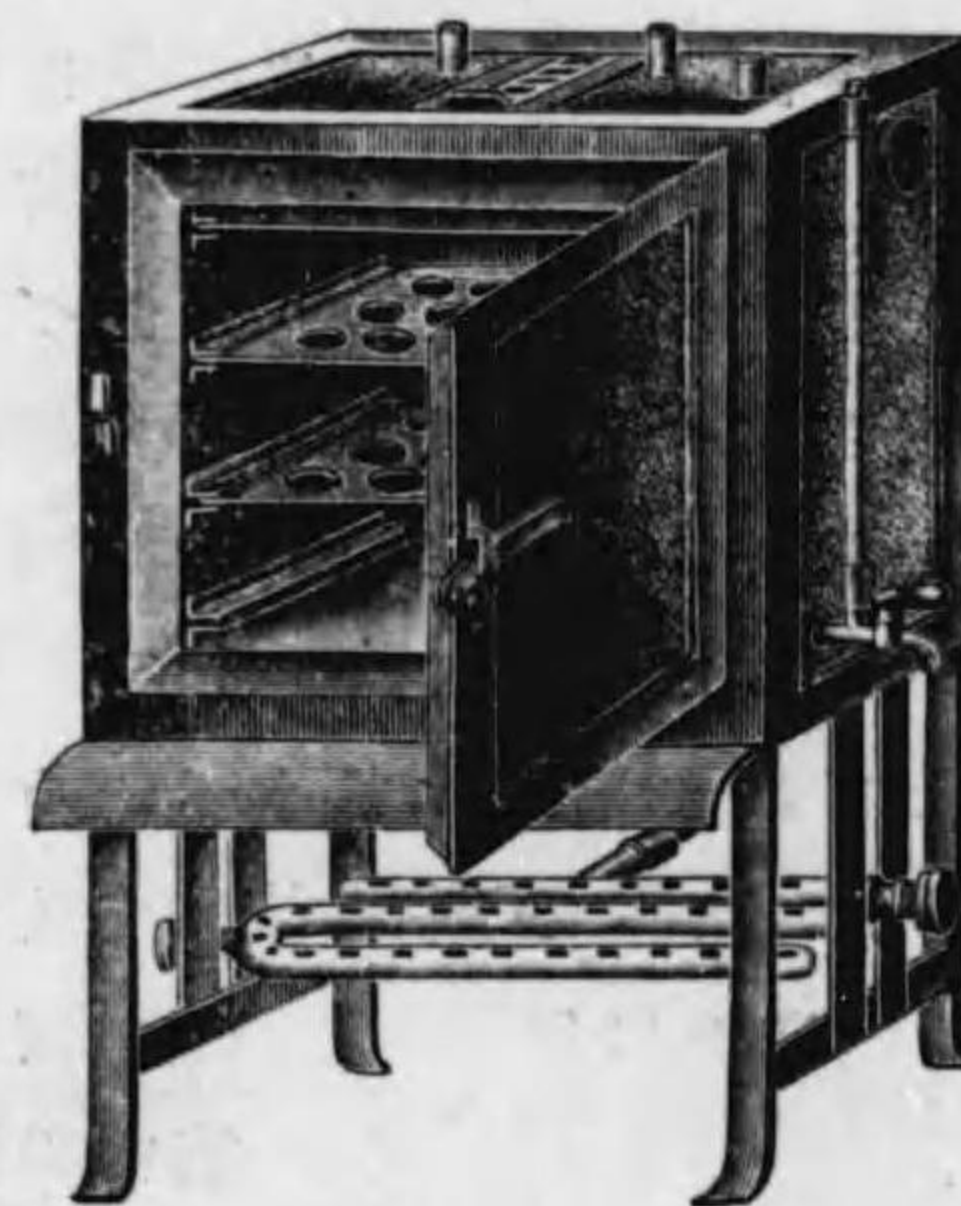


稱せらるる鹽化カルシウム  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  或は濃硫酸 (時には五酸化磷などを用ふ) の如き乾燥劑を含む密閉器 (第九圖中) に放置す。然るときは物質は漸次其水分を失ひ、殘留する水分の蒸氣張力は鹽化カルシウム又は硫酸の張力と同一なるに至るべし。硫酸の水蒸氣張力は甚だ小なるものなれば、乾燥劑として

適當の物質なり。試料若し高溫に於て變化せざるものなるときは、之を蒸氣浴 (Steam bath)<sup>(2)</sup>

(第十圖) に置き  $100^\circ$  にて乾燥するを得べく、更らに高溫に於ても變化せざるものなるときは、空氣浴 (Air bath)<sup>(3)</sup> (第十一圖) に入れ、 $160^\circ$  許の溫度に温ため速に之を乾燥せしむるを得。勿論、物に依り  $160^\circ$  以上の溫度に熱せざれば完全に乾燥せざるものもあれども、餘り高溫を用ひて乾燥するとき、試料に變化を來たす恐あり。蒸氣浴又は空氣浴にて乾燥せるもの

第十圖

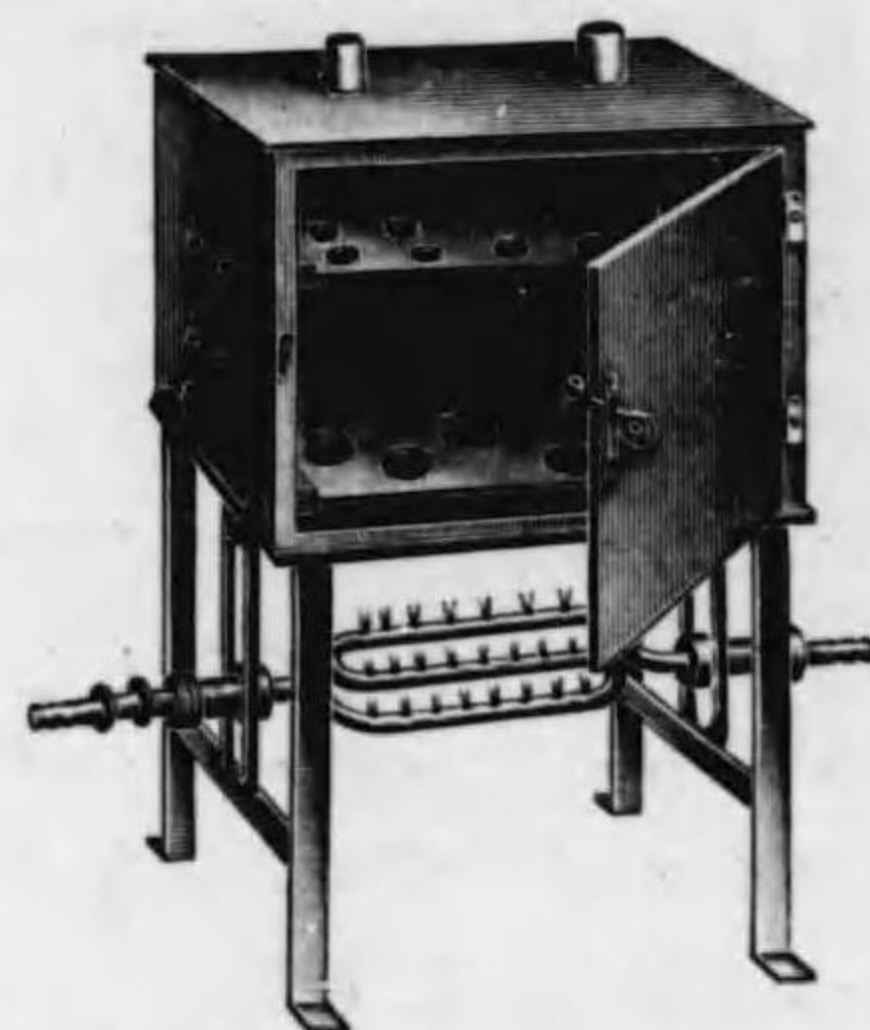


は時計皿 (Watch glass)<sup>(4)</sup> 又は秤量管 (Weighing tube)<sup>(5)</sup> (第十二圖) に入れ、之を乾燥器中に置いて冷却せしめ、其儘之を天秤室に運び、容器と共に秤量し、次に分析に必要な量をビーカー (Beaker)<sup>(6)</sup>

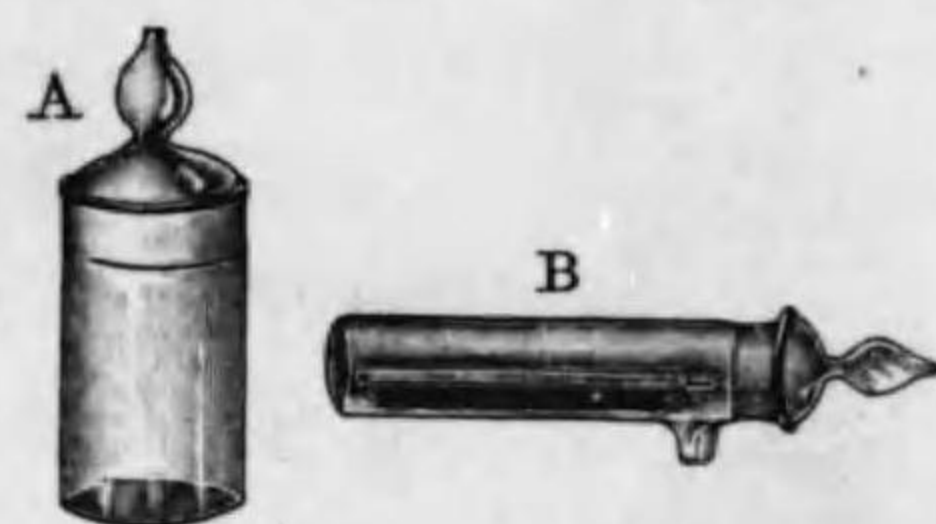
(1) Exsiccator. (2) Dampfbad. (3) Luftbad. (4) Uhrglass.  
(5) Wägerohrchen. (6) Becherglas.

又は其他の器中に取り出し、其残りを秤量して採取したる試料の量を知るを便利とす。

第十一圖



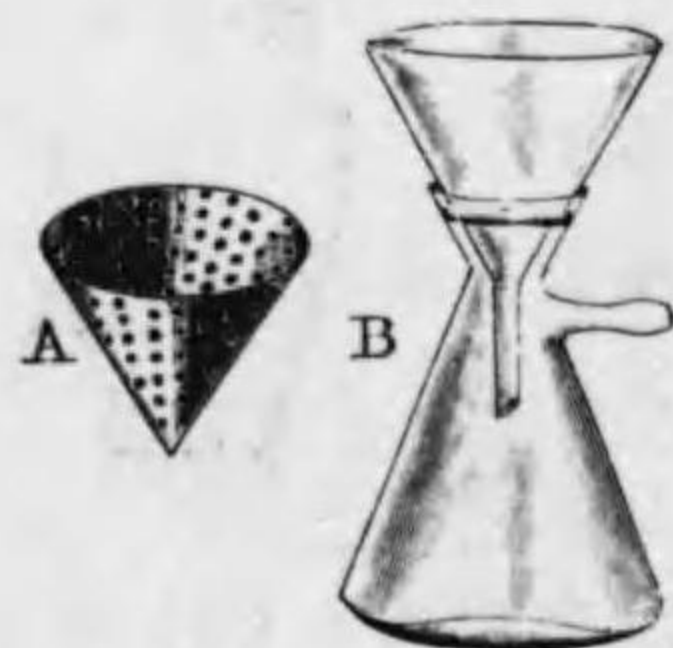
第十二圖



分析に供すべき試料の量は多き程実験上の誤差を小ならしむる様思はるるも、一面には其の取り扱ひに多大の時間と労力とを要するの損失あり。先づ普通の場合に於ては1瓦内外を適度とすべし。試料若し多數の成分より成り、其成分の全部を同一試料につき定量するが如き場合には、其使用量を増加せざるべからざるは勿論にして、要は試料の性質・実験の種類等に順應して之を増減せざるべからず。

### 71. 沈澱の處理法

第十三圖



(1) Platinconusse.

定量すべき物質を沈澱の形に於て他の物質より分離したるときは、其沈澱を適當の洗滌劑(多くの場合には熱湯なり)を以て傾瀉法に依り洗滌し、次に之を濾紙上に移して尙ほ數回洗滌し、全く純粹なるに至らしむ。洗滌の時間を短縮する爲に、時としては多數の細孔を穿てる白金錐(Platinum cone)<sup>(1)</sup>(第十三圖(A))を

濾斗の底部に置いて、此上に濾紙を置き、之を濾過フラスコ(Filter-flask)<sup>(1)</sup>(第十三圖(B))に附し、流水ポンプにて濾斗下の空氣を引き、濾過することあり、或は(第十四圖(A))に示すが如く其底に多數の細孔を有する磁性或は白金製のグーチ坩堝(Gooch crucible)<sup>(2)</sup>を取り、其底部に能く洗滌したるアスベストを布き、其上に同じ

第十四圖



く多數の細孔ある蓋を置き、尙ほその上に若干のアスベストを布きたる後、充分に乾燥して其重量を秤量し、然る後之を第十四圖(B)の如く濾過フラスコに附し、沈澱を坩堝中に加へ、靜かに空氣を引きつつ濾過し洗滌す。

近時各種の試薬類の作用に能く抵抗するエナ硝子の細片をかためて製したる板を用ひて種種の漏斗を作り、之をグラスフィルター(Glass Filter)と名づけ分析用に使用す。第十五圖は石英製のものにして、高價なれども重量分析用として極めて便利なり。「定量分析に使用する濾紙は稀薄なる鹽酸にて能く洗滌せられ、無機物(珪酸・アルミナ・鐵石灰・苦土)の含量成るべく少量にして、其灰分の重量又成るべく一定せるものならざるべからず。

洗滌終りたるときは洗滌液を充分能く濾斗より滴下し去らしめたる後、空氣浴に入れ乾燥す。乾燥したる沈澱は成べく能く濾紙より分離し、豫め灼熱したる後秤量せられたる坩堝中に入れ、濾紙は沈澱の附着せる部分を内部に在らしむる様

第十五圖



(1) Filtrierflaschen. (2) Goochtiiegel.

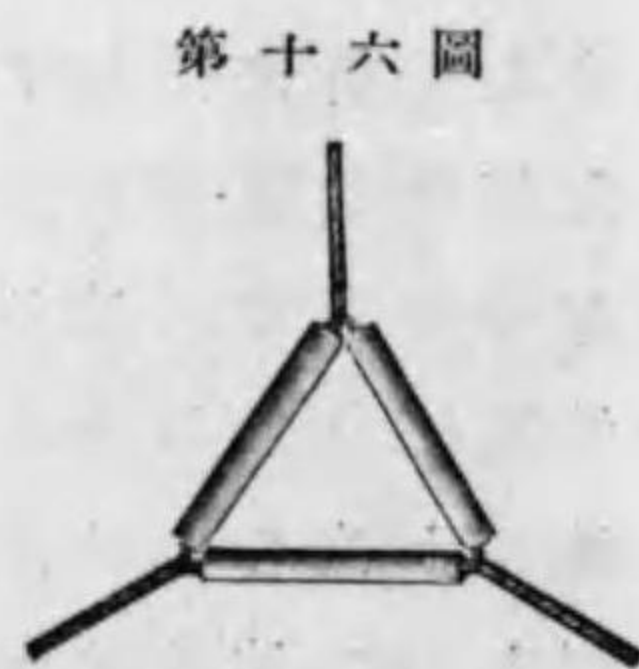


て其灰は之を沈澱と共に坩堝中に集む次に坩堝に蓋を施してブンゼン燈上にて加熱し漸次温度を高むると共に蓋を去り10分間許灼熱す。斯く灼熱せられたる坩堝は之を乾燥器中にて冷却せしめ、冷却後乾燥器と共に天秤室に運びて秤量す。秤量したるものは今一度灼熱したる後、再び秤量し、其重量の不変なるを確かむべし。若し初めの秤量に際し乾燥尙ほ不足なるときは、再度の灼熱に依り其重量を減ずる理なればなり。此秤量に依り得られたる重量より坩堝と灰との重量を引き去りたるものは、沈澱の重量なり。

グーチ坩堝に沈澱を集めたる時は、之を他の坩堝内に置き、て加熱し、火焰を直接グーチ坩堝に觸れしめざるを可とす。尙ほ其場合には濾紙を焼く等の煩なく、乾燥したる後、其重量を秤り、これよりアスベストを置きたる坩堝其者の重量を引き去れば可なり。

注意すべきは、沈澱の或るものは之を濾紙と共に燃焼するとき、炭素のために還元せられて變化することある事是なり。例へば酸化銅は銅となり、鹽化銀は銀となるが如し。此等の場合に於ては、之に應じて適當の手段を講ぜざるべからず。

坩堝を灼熱するときは之を他の金屬に接觸せしめざる様注意せざるべからず。是れ金屬の磁面に附着し、其重量を變化する恐あればなり。故に坩堝は普通磁製三角 (Porcelain triangle)<sup>(1)</sup> (第十六圖)上に置いて之を灼熱す。



第十六圖

**72. 蒸發** 定量分析を行ふに際し、屢々溶液の蒸發を要する事あり。例へば珪酸化合物の分析に於て、其融劑と熔融せるも

(1) Porzellandreiecke.

のを鹽酸に溶解し、之を蒸發するが如し。此の如き場合に於て

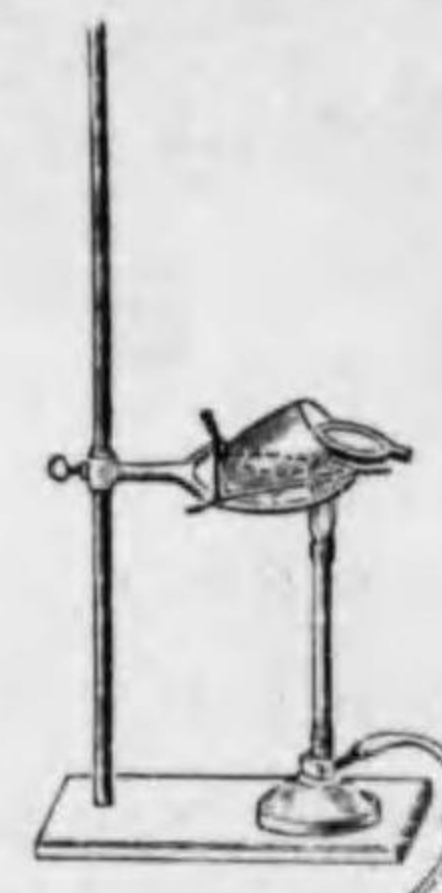


第十七圖

注意すべき事は、溶液の蒸發を決して其液の沸點に於て行はざる事是なり。若し之を沸騰せしむるときは、溶液の一部は氣泡に伴ふて器外に逸散す。此理由に基き溶液を蒸發するに第十七圖の如き重湯煎 (Water bath)<sup>(1)</sup> を用ふ。液の沸點高きもの例へば濃硫酸溶液の如きものなるときは、其容器(白金坩堝の如き)

を第十八圖に於ける如く傾斜の位置に置き、液面上を熱する様にすべし。若し直下より之を強く熱するときは、時々急激なる沸騰をなし、到底蒸發の目的を達する事能はず。斯くして液體の全部蒸發し盡したるとき、容器を垂直の位置に置き、其直下よりブンゼン燈を以て徐徐に加熱し、漸次温度を高むれば、固體に附着せる液體を全然飛散せしめて蒸發乾涸を行ふを得べし。

第十八圖

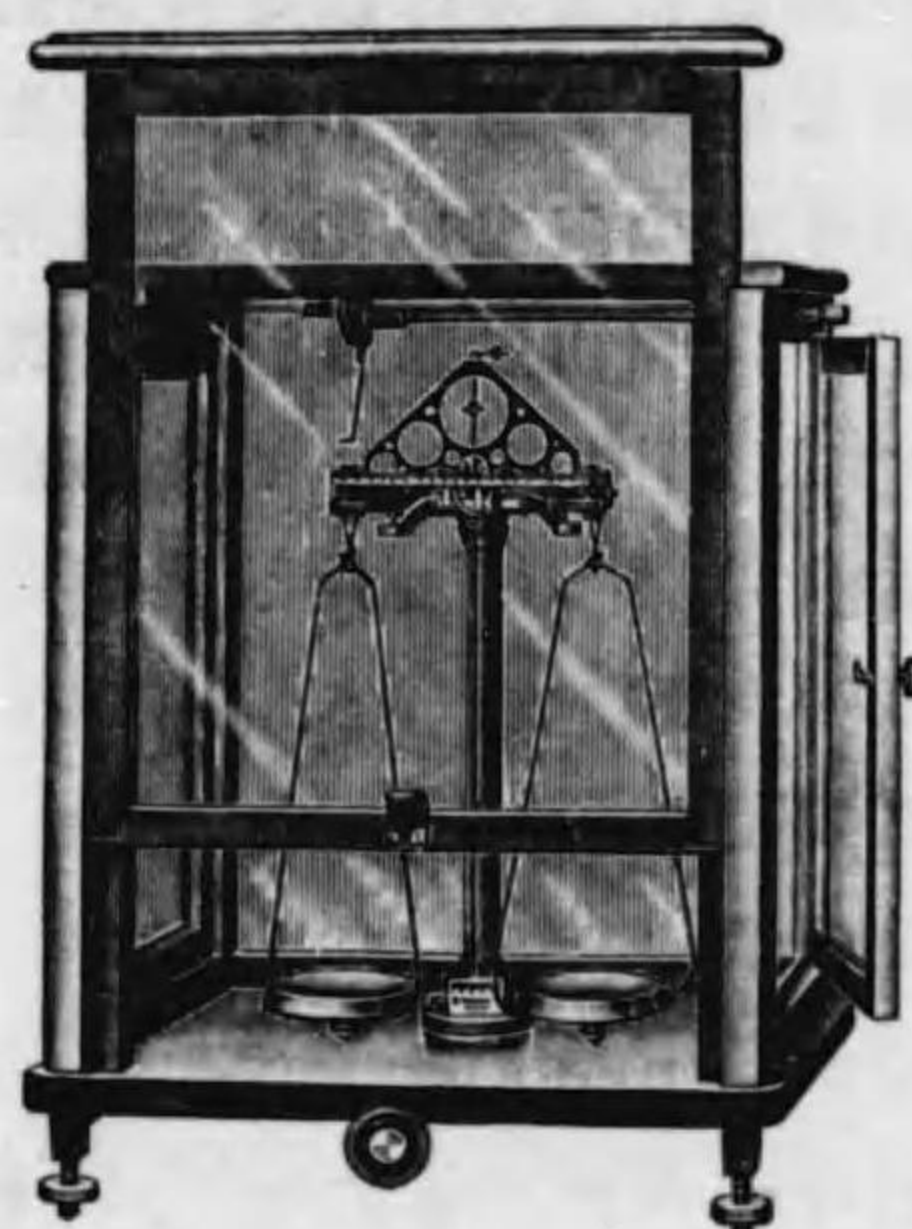


**73. 天秤** 重量分析を行ふ各種の操作中、秤量は最も重要なものにして、分析結果の良否は常に著しく秤量法の巧拙に依り影響せらる。物體を秤量するには、第十九圖に示す如き化學分析天秤 (Analytical balance)<sup>(2)</sup> を使用す。天秤は細長き菱形をなせる金屬製の屈撓し難き桿を主體とし、之を其重心に近かくして重心の上にある一點にて支へ、左右に振動する様に製作せらる。此中央の支點より左右等距離の處に秤量すべき物及び分銅を懸垂する支點あり。而して此二個の支點と中央の支點とは同一の水平線上にあるなり。支點は三個共鋼又は瑪瑙製

(1) Wasserbad. (2) Analytische Wage.

の双形 (Knife edge)<sup>(1)</sup> をなし互に平行す、中央のものは瑪瑙製の

第十九圖



板上に支へられ、左右の双形は下より上に向ひ、天秤皿 (Pan)<sup>(2)</sup> をつるす針金の上部に附せられたる瑪瑙板を之に支へのせ以て皿を懸垂す。此支點は天秤の最も大切なる部分にして、少しにても磨滅して摩擦を加ふれば、天秤の感度は著しく失はる。此故に秤量の時以外は他に接觸せしめぬやう、天秤の中央にある支柱 (Pillar)<sup>(3)</sup> の中心を通じて上下に動く棒にて支へられたる框形の臺あり、此臺に桿を乗せて上部につり上げ、

双形を板より 2 mm 許離すと共に、左右の双形をも瑪瑙板より分離せしむ。桿の振動は桿の中央にありて支柱の前面に垂れたる指針 (Pointer)<sup>(4)</sup> に依り示さる、此指針の振幅を測るために支柱の前面に象牙製の刻度板あり、其中央を零とし左右各十の部分に分割せらる。此外、天秤には天秤の位置を水平にするために附せられたる簡單なる水準器、天秤の左右に於ける振幅を調節するため螺旋仕掛けに左右に動く錘子、及び桿の重心を上下するために桿の中央を沿ふて垂直に動く錘子(第十九圖を見よ)あり。

化學實驗に用ひらるるものにも種種の種類あれども、先づ其積載量 (Load) 200—500 瓦にして感量 0.1 瓦なるものを普通とす。

**74. 秤量** 秤量の方法には三種あり、直接秤量法、反覆法及び置換法是れなり。

(1) Schneide. (2) Schale. (3) Pfeiler. (4) Zeiger.

**直接秤量法** (Direct weighing)<sup>(1)</sup> に於ては秤量すべき物体を左方の天秤皿上に置き、分銅を右方に置き、相平均せしめて秤量す。此方法は最も簡便なるが爲に普通用ひらるる秤量法なれども、最も精確なる方法には非ず、即ち天秤の桿左右全く同長ならざるときは、此方法に依る秤量は物体の眞の重量を示さず。然し此缺點は一個の連続せる分析中絶えず同一の天秤を使用し、且つ分銅及び物体を置くべき天秤皿を、左或は右と一定する事に依り補ふ事を得べし。今天秤の桿左右同長ならずして左方  $a$ 、右方  $a'$  なりとし、物体の重量を  $W$  とし之と平均せる分銅の重量を  $W'$  とすれば

$$aW = a'W'$$

$$W = \frac{a'}{a} \cdot W'$$

なり、故に  $W'$  として秤量せられたる物体の眞の重量は  $W'$  に非ずして

$$\frac{a'}{a} \cdot W'$$

なり。然れども此  $\frac{a'}{a}$  なる因子は何れの秤量にも入り來たるものなれば、分析結果を百分比にて表はすが如き場合には、自ら消却せられて何等誤差の原因とならず。例へば硫酸銅を電解して銅を秤りたりとせば、銅の百分比は

$$\frac{\text{銅の比較重量} \times \frac{a'}{a} \times 100}{\text{硫酸銅の比較重量} \times \frac{a'}{a}}$$

にして眞の重量を以て計算するも、比較重量を以てするも、其結果は同一なり。

**第二の反覆法** (Double weighing)<sup>(2)</sup> に於ては先づ物体を左方の皿に置いて秤量し、次に其位置を變じ右方の皿にて秤量し、兩者相一致すればよし、然らざれば相乗平均を取り其重量とす。兩

(1) Direkte Wägung. (2) Doppelte Wägung.

数の差大ならざるときは相和平均を用ふるも妨げなし。置換法 (Weighing by substitution)<sup>(1)</sup> にありては、先づ物體を精確に天秤上に平均せしめたる後、物體を取り去り、其代りに分銅を置き、再び平均せしめ、其分銅の重量を物體の重量とす。此二つの後の方法は理論的には缺點なけれども、實際上に於ては些しも誤差を生ぜざるものとは認め難し、何となれば天秤の支點を常に同一の位置に保つ事、事實上不可能なればなり。特に其秤量に時間を要するを以て、實際上に於ては第一の方法のみ使用せらる。

秤量を初むるに際し、先づ天秤の水平が正しく保たれあるや否やを検し、次に其天秤を靜に働かしめ、左右に於ける振動の大小を支柱の前面に備へある目盛にて檢すべし。目盛の零點より左に示す振幅を(-)とし右に示すものを(+)とし、下記の如く七回觀測を行ひたりとせば此天秤の眞の平衡は目盛の中央たる零の所に於て示されずして、+0.375なるを知る。

差	↔	零位	↔
+5.5 > +1.00		+0.50	
-4.5 > +0.50		+0.25	
+5.0 > +1.00		+0.50	
-4.0 > +0.50		+0.25	
+4.5 > +1.00		+0.50	
-3.5 > +0.50		+0.25	
+4.0 > +1.00		+0.25	
		平均 +0.375	

此右に 0.38 なる位置は天秤に何物をも積載せざるときに於ける靜止點 (Point of rest)<sup>(2)</sup> 或は平衡點 (Point of equilibrium)<sup>(3)</sup> にして、零位 (Zero point)<sup>(4)</sup> とも呼ばる。此零位を求むるため振幅を測るには、最初振幅を読み初めたと同一の側に於て觀測を終り、記録したる振幅の數を一方を偶數とせば、他方は奇數となるやうにすること上の例に於ける如くなさざるべからず、之れ振動

(1) Methode der Substitution. (2) Einstellungspunkt.  
 (3) Gleichgewichtspunkt. (4) Nullpunkt.

は摩擦や抵抗のため刻刻其振幅を減少するを以て、左右に於ける觀測の回數を同一にするときは、眞の零位を求むること不可能なればなり。

斯くして指針の眞の零位を知らば、次に目盛の一刻度に相當する重量を知る事必要なり。此爲には天秤の一方例へば左方に 0.5 廳分銅を置いて天秤を振動せしめ、前と同様に左右に於ける振幅を觀測す。

差	零位
+8.5 > +6.5	+3.25
-2.0 > +5.5	+2.75
+7.5 > +6.5	+3.25
-1.0 > +5.7	+2.85
+6.7 > +6.0	+3.00
-0.7 > +5.5	+2.75
+6.2 > +5.5	平均 +2.975

此觀測に依り 0.5 廳は 2.975 - 0.375 = 2.600 刻度に相當するを知る、従つて一刻度の價は 0.192 廳なり。

一般に天秤の敏感度 (Sensibility)<sup>(1)</sup> は或る一定の過剩重量に依り引き起さるる桿の傾斜角  $\theta$  (第二十圖) に依り表はさるるものにして、 $\theta$  は第二十圖より明らかなる如く次の如く表はさる。

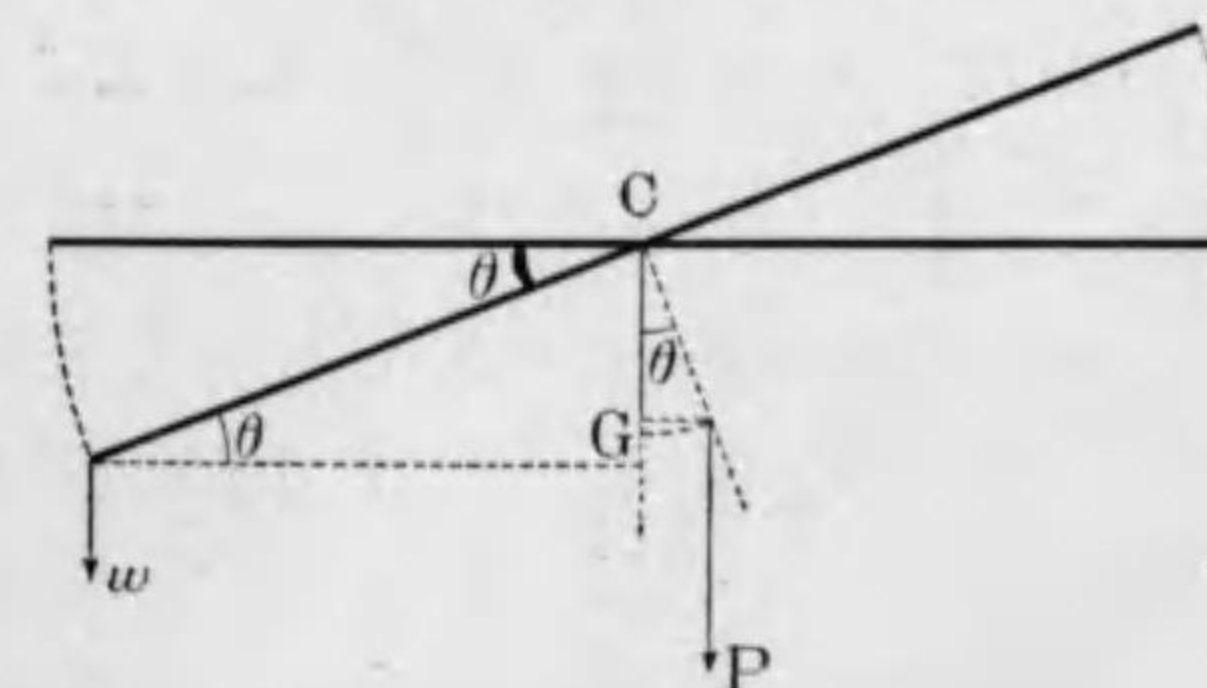
$$\tan \theta = \frac{wl}{Pd}$$

$w$  は過剩重量、 $l$  は桿の長さの半分、 $P$  は桿の重量、 $d$  は中央支點  $C$  と桿の重心  $G$  との距離なり。

今小なる角に就ては  $\tan \theta$  は  $\theta$  に比例すると見なすを得るが故に、上式を以て天秤の敏感度を表はすものとするを得るなり。

(1) Empfindlichkeit,

第二十圖



是に由り之を觀れば天秤の敏感度は桿の長さとき ( $l$  の大なるとき), 桿の輕きとき ( $P$  の小なるとき), 支點の重心に近きとき ( $d$  の小なるとき), 大となるを知る。以上三つのもの一定なれば敏感度は  $w$  に比例するものなれば普通 1 庭の過剩重量に依り生ずる傾斜角  $\theta$ , 即ち 1 庭の分銅のために生ずる零位の移動を示す目盛の刻度數として現はさる。上に擧げたる例に於て, 0.5 庭は零位に 2.6 の移動を生じたれば, 其天秤の敏感度は 5.2 なり。此敏感度は積載量の大小に従ひ變ずるものにして, 重量加はると共に減少す。

積載量 (瓦)	感度 (刻度數)
0	5.2
10	4.5
25	4.0
50	3.5
100	2.5

積載物の量漸次加はり, 敏感度を其最大數の四割以下に減ずるが如きものは最早秤量に不適當なれば, 此見地より一個の天秤に積載し得べき最大限を知るを得べし。

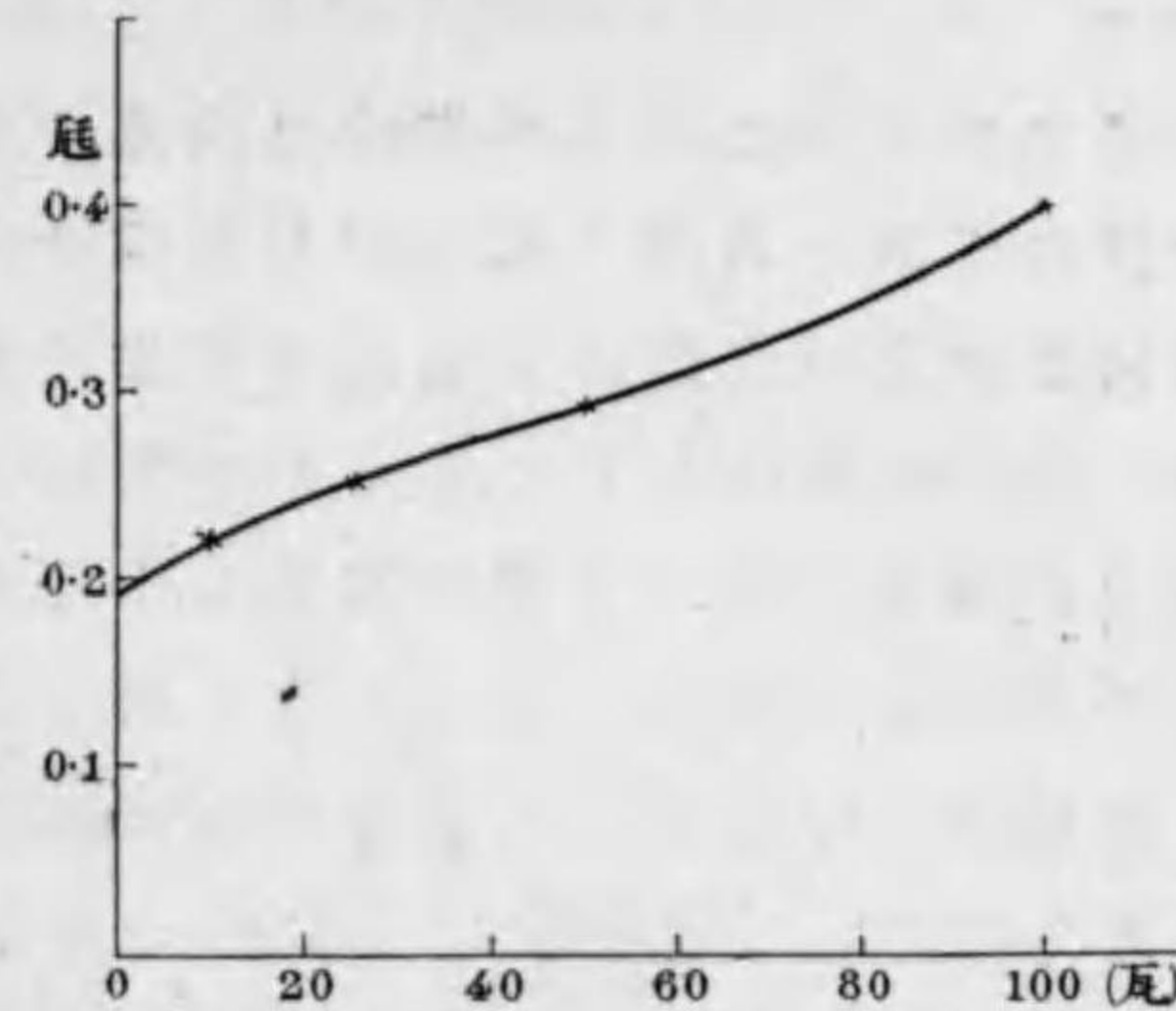
一刻度の相當價を上記の敏感度より計算すれば, 次の如し。

積載量 (瓦)	一刻度當量 (庭)
0	0.19
10	0.22
25	0.25
50	0.29
100	0.40

上の關係を第二十一圖の如くグラフに表はし置けば, 一個の秤量に際し, 其積載量に應じて加減すべき一刻度相當量を易しく求むる事を得るなり。

以上の觀測を行ひたる後, 秤量すべき物體を皿の左方に載せ,

第二十一圖



略, 之と重量を同じうすると考ふべき分銅例へば 20 瓦を右方の皿に載せ, 靜かに天秤を働かしむ。指針左を指して, 明かに 20 瓦にては過重なるを知らば之を 10 瓦に換へて再び天秤を働かしめ, 10 瓦にては過小なるを知りたる時は 5 瓦を加へ尙ほ輕きときは 1 瓦分銅を加ふべし。1 瓦にては些しく重きに失するを見れば之を 0.5 瓦に換へ, 0.5 瓦にては過小なるときは更に 0.1 瓦を附加し, 漸次此の如くして庭分銅に及ぼすべし。分銅を皿に載するときは大なるものを皿の中央に置き, 小分銅を其周圍に置く様にすべし。庭分銅を用ふるも完全に左右相平均せずして左右の振幅異なるときは, 振幅を數回觀測して其差額を平均し, 前記一刻度當量より加減すべき重量を算出す。例へば 20.8578 瓦の物體を前例の天秤にて秤量して零位は +1.875 にあるを見たりとせば, 積載物なきときの零位 +0.375 なるに依り左右に於ける重量の相違より生ずる零位の移動は  $1.875 - 0.375 = 1.5$  なり。今第二十一圖のグラフより 20 瓦許の積載物あるときの 1 刻度當量は 0.23 庭なれば, 物體の重量は  $20.8578 + 0.00023 \times 1.5 = 20.8581$  と計算せらる。

秤量後分銅を検するには、先づ分銅箱の空位により之を數へ、次に皿上の分銅を箱に移すとき、再度勘定して其誤りなきを確かむべし。

匙分銅を使用する代りに、天秤の桿枝に沿うて設けられたる目盛尺に白金線にて製せる乗子 (Rider)<sup>(1)</sup> を乗せ、秤量するも便利なり。目盛尺は中央の支點より右左の支點に至る間を各十の部分に等分し、刻度せられありて、乗子の重量は1 厘なれば十分の一の刻度上にあるときは1 厘に相當し、十分の二に在るときは2 厘にして、最端の刻度上に在るとき1 厘となる。各十分の一は更に十の部分に等分せられあるが故に、乗子を用ひて厘の十分の一迄即ち 0.0001 瓦迄秤量するを得るなり。

**75. 分銅の檢度** 天秤の分銅は常に必ずしも正確ならざるのみならず、其使用中不正確となることは免ぬるべからざるを以て、正確を要する實驗を行ふには、其檢度 (Calibration)<sup>(2)</sup> を行ふ事必要なり。檢度の方法は種種あれども、標準分銅と之を比較して補正すべき數を見出し置けば可なり。先づ10瓦の標準分銅を右方の皿に載せ、左方には他の10瓦分銅(之は平均するために置くものなれば必ずしも10瓦分銅たる必要なし)を置き、靜かに天秤を動かし、左右の振幅を読み、零位  $x$  を求む。次に標準10瓦分銅を去り、之に今檢度せんとする10瓦分銅(假りに之を10' とす)を代へ、再度零位  $x'$  を求む。初めの零位  $-3.09$  (左方) にありて再度に計りたるもの  $-3.12$  にありとすれば、10' の方標準のものより0.03位だけ重きこととなる、即ち其重さは10瓦に非ずして  $10 + 0.00032 \times 0.03 = 10.00001$  瓦なり (0.00032 瓦は積載量10瓦のときの1刻度當量とす)。次に5瓦2瓦分銅各一個及び1瓦分銅三個の和即ち  $5 + 2 + 1 + 1' + 1''$  を同様に檢度し、標準10瓦のとき  $x$  は  $-3.09$  なるに對し、此五分銅の和は  $x' = -2.85$  を與へた

(1) Reiter (2) Kalibrierung.

りとすれば、此分銅は0.24 刻度に對するだけ輕き理なれば、其重量は  $10 - (0.00032 \times 0.24) = 9.99992$  瓦なり。次に  $2 + 1 + 1' + 1''$  を標準5瓦分銅と、又標準2瓦分銅を  $1 + 1'$ ,  $1 + 1''$ ,  $1' + 1''$  と比較し、以下同様にして1瓦分銅を比較檢度す。檢度したる結果は之を表の形に記録し、補正用に供す。表は次の如きものなるべし。

分銅	檢度數	分銅	檢度數
100	99.99971	0.5	0.50002
50	49.99971	0.2	0.19997
20	19.99989	0.1	0.10001
10	10.00000	0.1'	0.09999
10'	10.00001	0.05	0.05001
5	5.00002	0.02	0.02002
2	1.99997	0.01	0.01001
1	0.99995	0.01'	0.01002
1'	0.99998	乗子	0.00996

**76. 秤量上の注意** 秤量を行ふに際し注意すべき重なる點を述べれば、(1) 物體を直接天秤皿上に置いて秤量するの不可なるは勿論、之を紙片上に置いて秤量するも宜しからず。

第二十二圖



必ず其内外共清淨にせられたる時計皿又は秤量壺(第二十二圖)に之を採りて秤量し、其中より實驗に供すべき若干量を他の器に取り去り、其殘部を再び秤量し、前後の差より供試量を知るを可とす。

(2) 皿上の分銅を増減する都度、必ず天秤を靜止せしむべし。其振動中皿上の物體を増減する事あるべからず。天秤を靜止するには、指針の將に中央零位を通過せんとするときに於て之を行ふべし。(3) 濕潤せる物體、酸性の蒸氣を發生する物體、其他沃素、臭素の如く金屬を

腐蝕する蒸氣を發生する物質は必ず密閉器中に容れ秤量すべし。吸濕性の物質を秤量するときも亦同じ。(4)室温より高き温度に在るものを秤量すべからず。灼熱せる物體は先づ之を乾燥器中に於て冷却せしめたる後秤量すべし。(5)秤量後乗子を取り去る事を忘却すべからず。(6)物體と分銅殆ど相平均せる場合に於ては、天秤の振動微小にして、其振幅を比較するに不便なることあり、此の如き折りには、靜かに掌を以て一方の皿を煽き、振動を促すを可とす。(7)秤量する前、硝子器などを強く拭ふべからず、是れ電氣的の障害に依り一見異様に感ぜらるる程の誤差を生ずることあればなり。乾燥せる日、100c.c.許の硝子フラスコをリンネル布にて強く拭きたるものは、時として0.08瓦も重く秤量せらるることあり。此の障害は器物を十分間も放置すれば除去せらると雖、能く乾燥せる日に於ては尙ほ久しく残留する事あるを注意すべし。

### 77. 微量物質の定量

第二十三圖



第一編第十六節に於て述ぶる如く化學各方面の研究漸次微細を極むると共に、一方には分析に用ひらるる各種の器械の發達日に精巧に趣く等の關係より、物質定量の範圍は著しく擴張せらるるに至れり。在來分析天秤の如きも普通其感量は匙の $\frac{1}{10}$ に止まりたるものなれども、現今に於ては秤量20瓦、感量1匙の $\frac{1}{100}$ 乃至 $\frac{1}{1000}$ に及ぶものあり、微量天秤 (Micro-balance)<sup>(1)</sup> の名の下に廣く使用せらる。第二十三圖は其普通なるものにして、指針の振動乗子の位置等を觀測するために目盛の前面に擴大鏡を備ふ。

(1) Mikro-wage.

微量物質の定量を行ふに際し注意すべきことは、其實験に使用する各種の器具例へば坩堝の如き濾紙の如き或は濾斗の如きものを、其取扱ふ物質の量に順應して一樣に小形となさざるべからざる事是れなり。若し試料の採取量のみを少量にして在來の器具により操作を行はば、實驗上の誤差は著しく大となり、到底満足なる結果を得る事能はざるなり。第九四節(第三二一頁)に於て記する所の微量有機物の分析法を一讀せば其一斑を知るを得ん。

**78. 間接分析** 物質を定量するには、之を適當の形に於て直接秤量する事、普通の方法なれども、時には間接の方法に依り之を測る事あり。例へば炭酸鹽の量を決定するに、之を硫酸に反應せしめ、其反應の果成物として發生し來たる炭酸瓦斯を、重量の知られたる苛性加里に吸收せしめ、其重量の増加より炭酸瓦斯の量を知り、之より計算して炭酸鹽の量を知るが如きは簡單なる一例なり。此種の方法は之を混合物にも應用して二個の物質の混合物中に於ける量を知るに用ふる事あり。例へば此處に AB と CB の如き共通の陰根を有する二個の鹽の混合物ありとし、其重量を  $w$  とす。 今 B なる陰根の總量を或る方法に依り定量し、其陰根が全部 A なる陽根と化合せるものと假定して計算せるときの化合物の量を  $w'$  とす。A は B より大なる原子量を有するものとせば、 $w'$  は  $w$  より大なり、今初めの混合物中に於ける AB の量を  $x$  とし、CB を  $y$  とすれば

$$x + y = w$$

$$x + \frac{y}{CB} \times AB = w'$$

なり。式中 AB CB は共に其物質の分子量を表はす。依つて

$$y = \frac{(w' - w) \times CB}{AB - CB}$$

となり、混合物中に於ける CB の量を知る事を得。此の如き計

算に依り得たる結果は AB と CB の分子量の間に大なる差異あるときに於ては大なる誤差を生ぜざれども、若し兩者の間に著しき相違なきとき換言すれば A なる金屬元素と、C なる金屬元素との原子量の間著しき差異なきときは、實驗上の誤差は甚だしく増大せられ、爲に其結果は信頼するに足らざる事となる。従つて間接分析は如何なる二金屬の鹽にも應用すべきにはあらず、主としてアルカリ土金屬たるバリウムとカルシウム(原子量の差97)の混合鹽、又はアルカリ金屬たるナトリウムとカリウム(原子量の差16)の混合鹽等の定量に使用す。ナトリウムとカリウムとの場合に於ては兩者の差僅かに16に過ぎざれども、ナトリウムの原子量小なるが故に計算より來たる誤差は著しく増大せず。

二つの鹽に共通の陰根を定量する代りに其陽根を他の陰根に變じ、依つて以て生ずる重量の變化より計算して鹽の定量を行ふ事もあり、例へば鹽化カリウムと鹽化ナトリウムの混合物を硫酸と熱して、共に之を硫酸鹽に變じ、其硫酸鹽の重量を測定す。今鹽化物の重量を  $w$  とし、之を硫酸鹽に變じたる時の夫れを  $w'$  とし、鹽化カリウムの量を  $x$ 、鹽化ナトリウムの夫れを  $y$  と假定して次の式を得。

$$x + y = w$$

$$\frac{x}{\text{KCl}} \times \frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4 + \frac{y}{\text{NaCl}} \times \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4 = w'$$

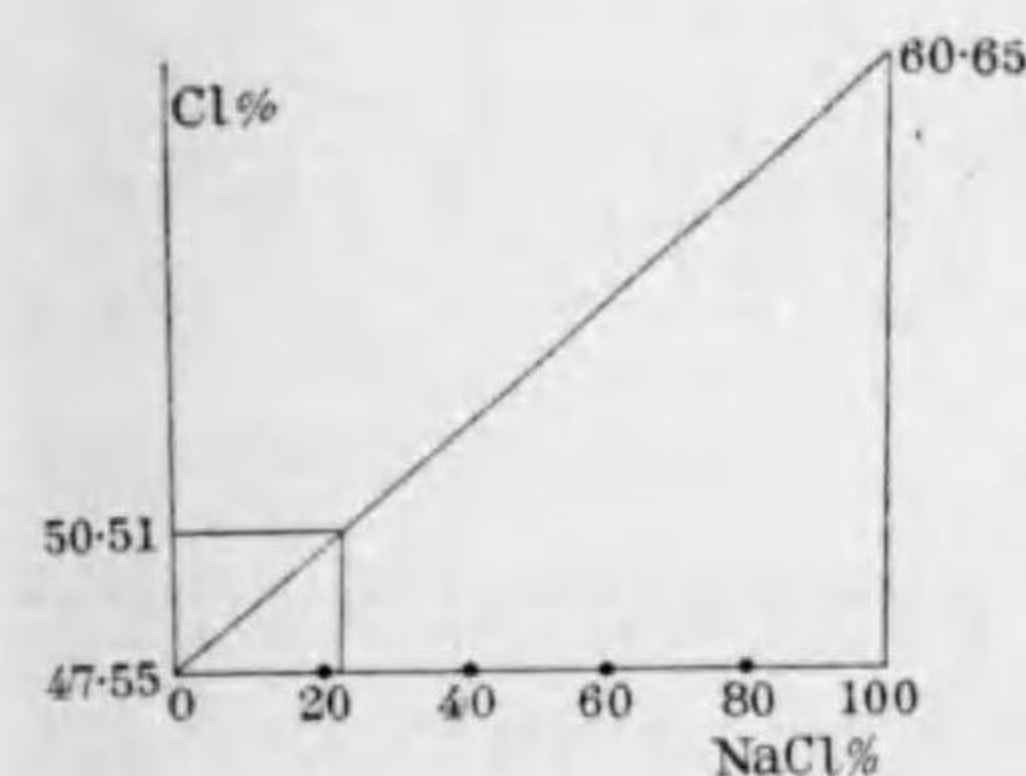
式中 KCl,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等は皆分子量を示すものとす。

$$\text{故に} \quad y = \frac{w' - w \times \frac{\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4}{\text{KCl}}}{\frac{\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{NaCl}} - \frac{\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4}{\text{KCl}}}$$

上式中  $\frac{1}{2} \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{NaCl}}$  及び  $\frac{1}{2} \frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{\text{KCl}}$  は鹽化ナトリウム又は鹽化カリウム 1 瓦より生ずる硫酸鹽の量なり。

分析の結果を圖解して間接分析の目的を達し得る事あり。例へば鹽化ナトリウムと鹽化カリウムとの混合物を分析するに際し、先づ其鹽素の全量を定量し 50.5061% なる値を得たりとせよ。鹽化ナトリウムに於ける鹽素の百分量は 60.6501 にして、鹽化カリウムに於けるものは 47.5519 ならば、混合物中に於ける鹽化ナトリウムの量が 0 より 100 に増加するに伴ひ、鹽素の量は 0 より 13.0982 (= 60.6501 - 47.5519) に増加す。今上記の混合物

第二十四圖



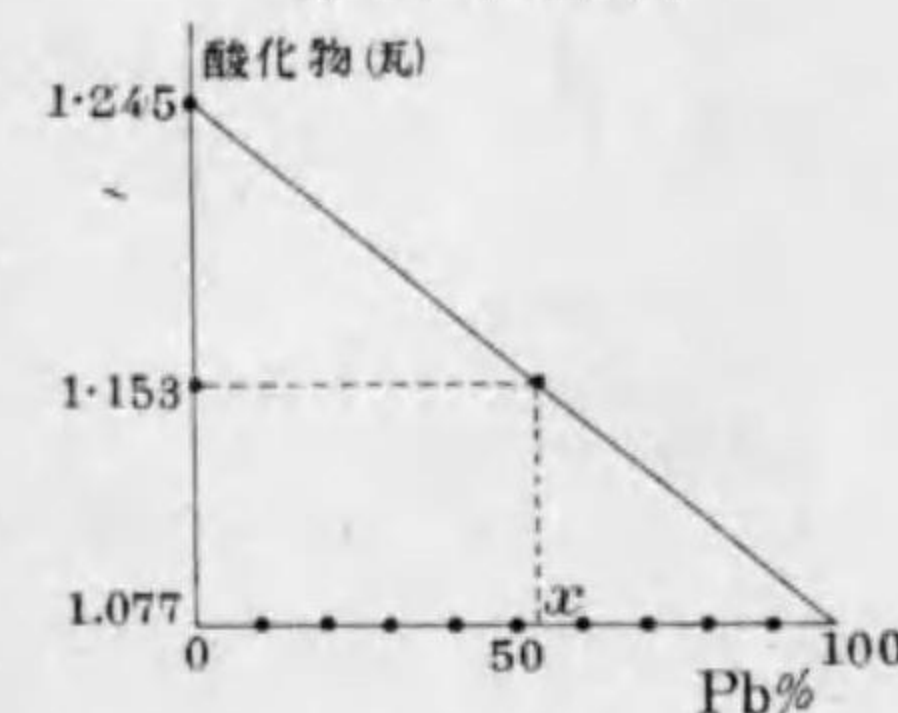
中に於ける鹽素は 50.5061 にして、鹽化ナトリウム 0 の場合に比し鹽素の量は 50.5061 - 47.5519 = 2.9542 だけ大なれば、混在せる食鹽の量は

$$\frac{2.9542 \times 100}{13.0982} = 22.6\%$$

なるを知るべし。此の如き計算を用ひず、左の如き圖解に依るも其値を求むる事を得。

之と略、同様の圖解法に依り、二個の金屬より成る合金等の間接分析をも行ふを得べし。例へば此處に亞鉛と鉛との合金ありとし、之を酸化物に變じ秤量したる結果、1 瓦の合金より 1.153 瓦の酸化物を得たりとせよ。鉛 0% 亞鉛 100% の合金 1 瓦は 1.245 瓦の酸化物を、鉛 100% 亞鉛 0% の合金 1 瓦は 1.077 瓦の酸化物を生ずる

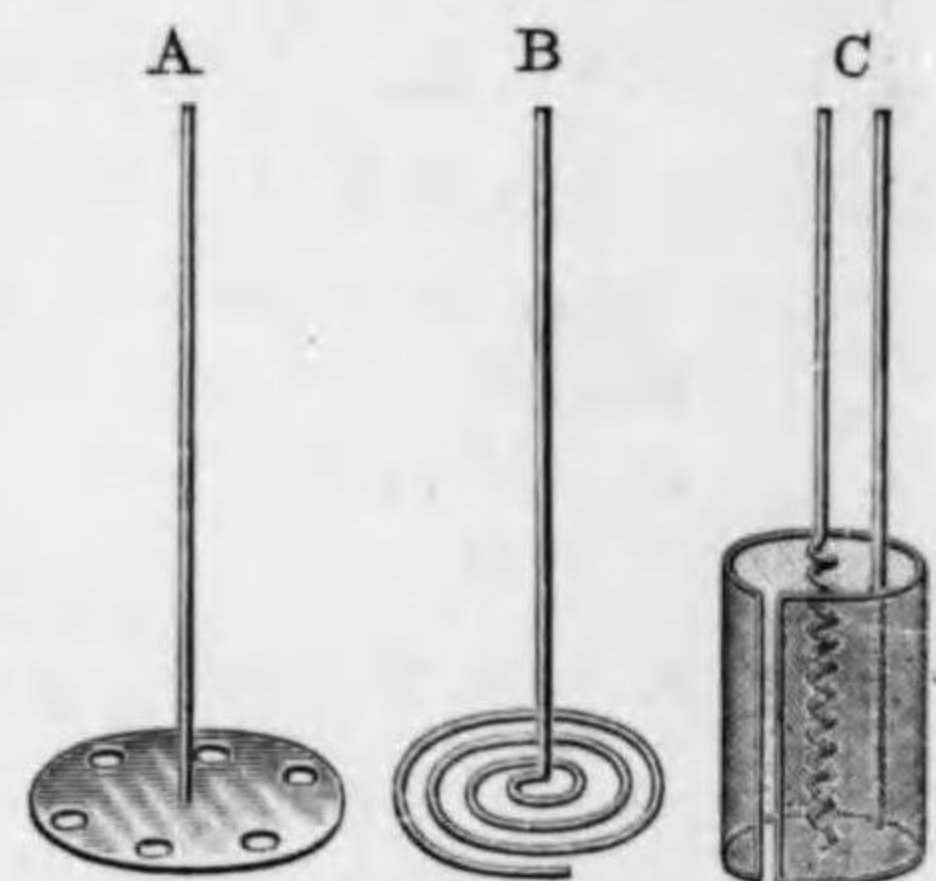
第二十五圖



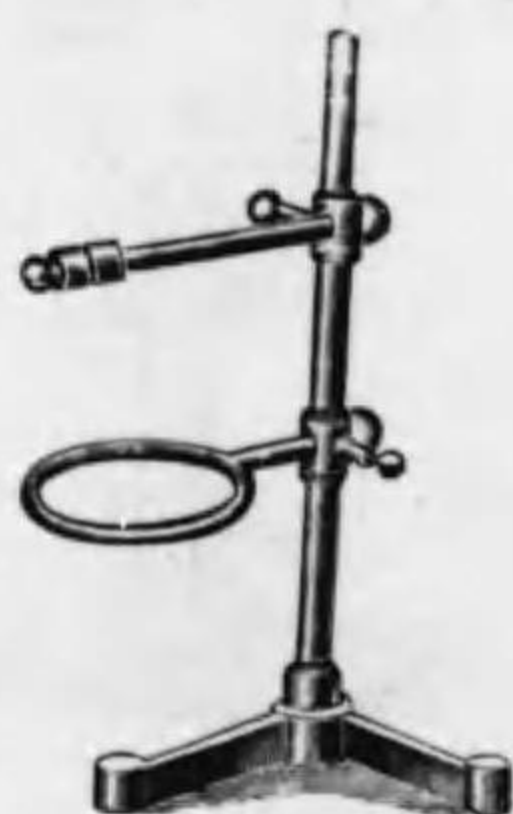
筈なれば、1.153 瓦の酸化物を生じたる合金中に含有する鉛の百分量  $x$  は、上圖に依り易く之を求むるを得べきなり。

79. 電解分析 金屬鹽の溶液に電流を通じて金屬を陰極に(稀には陽極に)析出せしめ、之を秤量して頗る簡便に定量分析を行ひ得る場合あり。電解槽として内容約 150c.c. 許の白金皿を用ひ、之を同時に陰極として金屬を其内面に析出せしむ。陽極としては第二十六圖 A 又は B の如き白金極を用ひ、之を陰極と共に第二十七圖に示す電解分析臺に置き電解す。時としては普通のピーカーを電解槽とし、之に白金板又は白金網より成る圓筒形の陰極(第二十六圖 C)を浸たし、其中央に螺線形の白金線を陽極として置き、電解す。

第二十六圖



第二十七圖

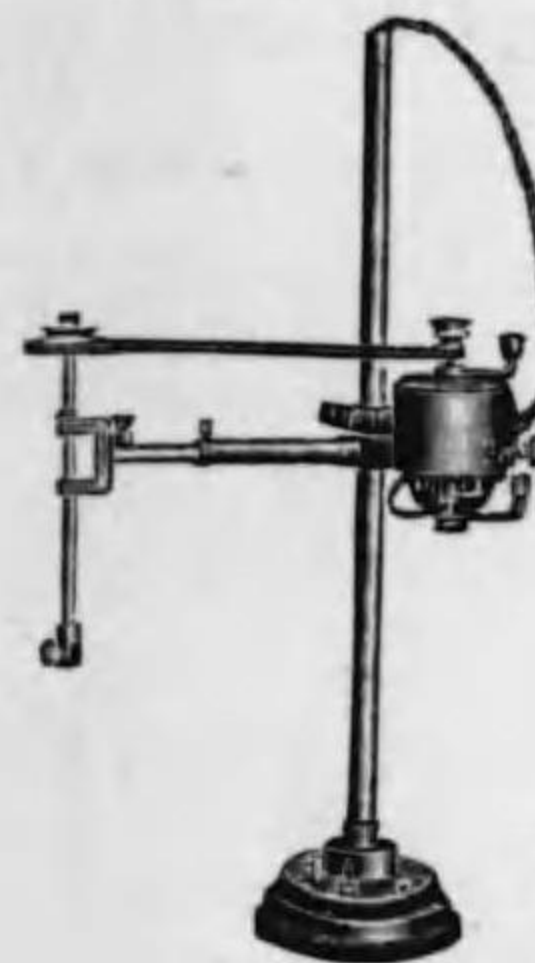


促進せらるるを以て、陽極を第二十八圖の如き攪拌装置に連結して之を廻轉しながら電解する事あり。特に急速度を以て攪拌を行ふ必要あるときは、兩極共網の圓筒を取り、陰極を外部にして之を重ね、細き硝子棍を以て兩者の間を絶縁し、硝子製の攪拌器を圓筒の中央に置き、之を急速に廻轉す。

析出したる金屬は能く水洗したる後、アルコールにて次でエーテルにて洗ひ、掌を以て温ためエーテルを蒸散せしめ、暫く之を乾燥器内に置き秤量す。

析出金屬の状態粗大となり或は海綿狀となり緻密に極に附着せざるときは、洗滌等に際し剝脱する恐あり、よし又剝脱せざるにせよ粗大なる結晶にありては結晶間の母液を除去する事困難にして、海綿狀のものは動もすれば空氣中に於て易く酸化し重量を變化す。此の故に析出金屬は微細なる結晶として能く極面に膠着し、金屬光澤を備ふるものならざるべからず、而して此の如き金屬を得るがためには電解液の調製に特別の注意を要するは勿論、其他電流密度・溫度等に對しても其調節を誤らざるやうせざるべからず。

第二十八圖

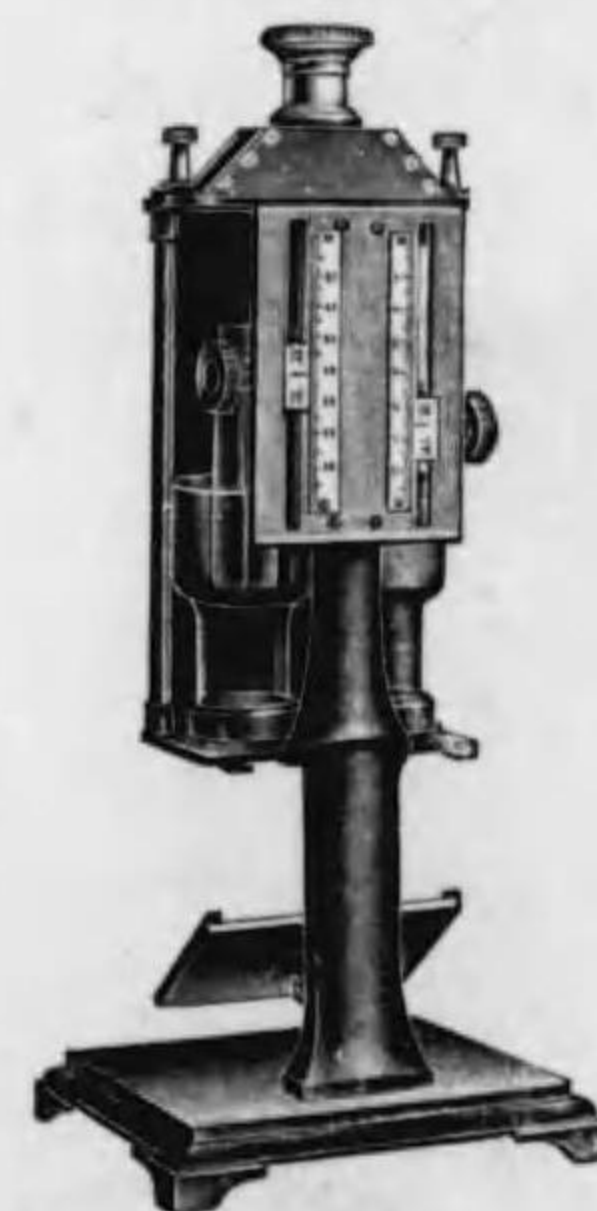


對しても其調節を誤らざるやうせざるべからず。

80. 比色定量法 比色法 (Colorimetry)<sup>(1)</sup> に依る分析は重量分析にあらざれば、之を本編中に收むるは適當に非ずと雖、本書の如き小冊子に於ては比色法を獨立の一編として論ずる餘地なきを以て、茲に之を本編の一節として記述することとせり。

着色反應の中、着色の濃淡が物質の量に比例する場合にありては、其色の濃淡を比較して定量の目的を達するを得るなり。此種の定量分析を行ふため、各種の比色計 (Colorimeter)<sup>(2)</sup> を使用す。全く相等しき太さを有する長き比色管に液と濃度の知られたる標準液とを入れて其液色を比較し、色の濃さ相等しきに至る迄液を稀釋し、斯くして初め試料中に存在したる物質の量を求むるが如き簡易なる方法を探ることもあれども、精確を期

第二十九圖



(1) Kolorimetrie. (2) Kolorimeter.



するためには多く比色計を用ふ。第二十九圖に示す比色計には相竝立せる二本の管あり、之に試料液と標準液とを盛り、反射光線を管の下部より液中に導き、上部より液色を観測す。今管内を上下に移動する様に作られたる圓筒を動かして、光線の通過する液層を加減し、兩管内の液色相等しくなりたるとき液層の高さ  $h_1$   $h_2$  を讀めば、此高さは着色化合物の濃度  $c_1$   $c_2$  に反比例する筈なるを以て、

$$h_1 : h_2 = c_2 : c_1$$

の式より標準液の濃度  $c_1$  に對し試料液の濃度  $c_2$  を知るを得るなり。

$$c_2 = \frac{h_1}{h_2} \times c_1$$

比色法と能く似たる分析法にして、液の濁濁度を比較し液中に浮游する物質の量を計る法あり、之を比濁法 (Nephelometry)<sup>(1)</sup> と云ふ。此方法は、液中に浮游する微粒子より反射する光線の光度は、他の状況同一なれば、主として微粒子の量に關係するものなりとの見地に立つて行はるるものにして、重量分析に於ける如く、濾過洗滌乾燥等の操作を要せざれば、主として斯くの如き操作の用ひ難き所に之を應用して相當の成績を収むる事を得るなり。

(1) Nephelometric.

## 第二章

### 陽根の重量分析

#### 81. 第一屬及び第二屬

##### I. 銀

銀は最も普通に鹽化銀として定量せらる。鹽化銀とするときは之を他の金屬より分離するにも便利なればなり。先づ銀鹽溶液を數滴の硝酸を以て酸性にし、之に稍過剩の稀薄なる鹽酸を加へて加熱す。温度高まると共に沈澱は漸次凝固し、乳狀を呈したる母液は清澄となる。依つて其上澄液を濾紙上に注ぎ、沈澱は更に水と共に熱し、傾瀉法に依り數回洗滌すべし。洗滌進むに従ひ鹽化銀膠狀となり、母液白濁し初むるの傾向を呈せば、少量の稀鹽酸を加へて其膠化を防止し、終りに沈澱を全部濾紙上に移し、尚ほ數回洗滌す。沈澱の容器に附着せるものは硝子棍に短かきゴム管を附したるものにて擦り落し、水と共に濾紙上に移すを可とす。次に沈澱は漏斗と共に蒸氣浴に入れて乾燥し、乾燥せる沈澱は之を成るべく能く濾紙より分離し、豫め秤量せる磁製坩堝中に入れ、僅かに熔融し初むる迄加熱し、乾燥して秤量す。沈澱の些しく附着せる濾紙は之を焼きて坩堝の蓋に入れ、炭素の全く消滅する迄灼熱し、第三十圖の如く置いて先の沈澱と共に秤量す。此時増加せる重量は濾紙灰及び銀還元せられて銀に變ぜり)の重さなれば、其銀の重さを鹽化銀に改算し、先に測りたる鹽化銀の重さに加算す。或

第三十圖



或

は灰を数滴の濃硝酸と温ため、之に鹽酸を些しく加へて蒸發し、僅かに熔融し初むる迄熱して鹽化銀に變ずるも可なり。

$$\text{Ag} = 107.88; \text{AgCl} = 143.34$$

$$\text{Ag} = 75.26\%$$

銀が鹽化銀・臭化銀又は沃化銀の如き不溶性のものとして存在せるときは、之を水素氣流中にて加熱して還元し金屬狀の銀として定量す。又銀は硫化物としても秤量せられざるには非ざれども、硫化物として沈澱するとき屢、硫黄を伴ひ來たるが故に直に秤量せずして、之を水素氣流中にて還元し銀に變ずるを可とす。シアン化銀・酸化銀・炭酸銀は單に之を灼熱するのみにて銀に變ず、有機酸の銀鹽も灼熱に依り銀に變ずべし。

銀を電解定量するには銀の 0.5 瓦を 150c.c. に溶解せるものに比重 1.4 の硝酸 1—2c.c. と酒精 5c.c. とを加へ 1.35—1.38 ボルトの電壓を用ひ電解す。急速法に依るには銀を硫酸銀として液 100c.c. 中 4c.c. の濃硫酸を加へ、80° に於て 0.8 アムペア(電壓 1.4 ボルト)の電流を通す。一分間六百廻轉の速度にて攪拌すれば四分間にて析出完結す。

**分離法** 銀を他の金屬より分離するには、定性分析の分離と同じく、鹽酸を加へて鹽化銀として之を沈澱せしむ。若し第一水銀あるときは硝酸にて酸化し、之を第二水銀鹽に變じ置けば、鹽酸のために沈澱せらるるの恐なし。鉛若し多量に存在すれば、銀と共に沈澱せらるるれども、之は熱湯にて洗滌し、易しく分離するを得るなり。

## II. 鉛

鉛は硫酸鉛として定量するを最も普通とす。即ち稀薄なる硫酸の過剰を加へて數時間放置(若し酒精を加ふるも他に沈澱する様の混合物なきときは二倍容の酒精を加へ)したる後濾過し、初めは 4% の硫酸にて終りに酒精を用ひて洗滌し、濾過液全

く硫酸の反應を呈せざるに到らしむ。次で之を 100° にて乾燥し、乾燥したる沈澱は之を磁製坩堝に移し、弱く灼熱したる後秤量す。沈澱の附著せる濾紙は燒きて坩堝の蓋上に置き、濃硝酸にて濕して温ため、次に稀薄なる硫酸の數滴を加へて熱し、硫酸蒸氣の發生全く止むを俟ち弱く赤熱し、之を坩堝と共に秤量すべし。

$$\text{Pb} = 207.21; \text{PbSO}_4 = 303.27$$

$$\text{Pb} = 68.33\%$$

鉛若し硝酸鹽又は炭酸鹽として存在するときは、之を赤熱して酸化鉛に變じ秤量するも可なり。

$$\text{PbO} = 223.21, \text{Pb} = 92.83\%$$

方鉛礦の如き鑛石を王水又は硝酸等に溶解し、其溶液中の鉛を硫酸にて沈澱せしむるときは、其沈澱は屢、硫酸バリウム及び珪酸を伴ふを以て、斯かる場合には其沈澱を濃厚なる醋酸アムモニウムと共に温ためて溶解せしむべし。鉛の醋酸アムモニウム溶液は之を湯浴上にて蒸發乾涸し、次で稍、強く熱してアムモニウム鹽を驅除し硫酸鉛を回收す。

鉛は稀にクロム酸鉛  $\text{PbCrO}_4$  或は鹽化鉛  $\text{PbCl}_2$  として定量せらるる事あり、何れも重量の知られたる濾紙にて濾し、100° にて乾燥す。

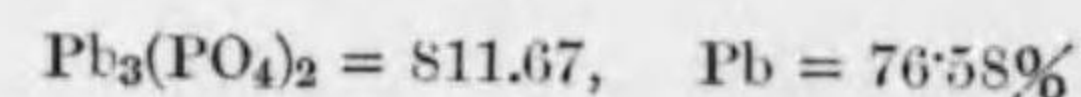
$$\text{Pb} = 207.21; \text{PbCrO}_4 = 323.22$$

$$\text{Pb} = 64.11\%$$

$$\text{PbCl}_2 = 278.12, \text{Pb} = 74.50\%$$

鉛をアンチモンより分離するが如き場合に於ては、之を磷酸鹽として定量するを可とす。即ち先づ鉛鹽に對し略、十倍の酒石酸を加へ、アムモニウムにてアルカリ性とし、80° に熱し、10% の磷酸アムモニウムを過剰に加へ、70—80° の溫度にて一晝夜放置したる後濾過し、硝酸アムモニウム溶液にて洗滌し、軽く赤熱

して秤量す。濾液中にあるアンチモンは普通の方法に依り硫化物として沈澱せしめ定量す。



電解的に金属鉛を析出せしむる事は不可能にあらざるも、空氣中に於て易く酸化し、其取扱ひ極めて困難なり、依つて濃硝酸溶液を用ひて鉛を過氧化物  $\text{PbO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  として陽極に析出せしめ、之を灼熱して  $\text{PbO}$  となし秤量す。鉛の溶液に容積にて20%の濃硝酸(比重1.35乃至1.38)を加へ、50—65°にて100平方糎に1.5アムペアの電流を通す。0.7瓦以内の $\text{PbO}_2$ は約一時間にて析出す。温度を95°とし一分間800廻轉の速度にて攪拌しつつ電流密度を10—11アムペアに高むれば、時間は15分に短縮せらる。

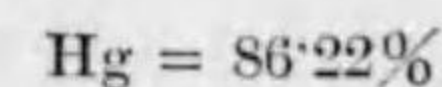
**分離法**。鉛を第一屬及第二屬の金属より分離するには、之を硫化鉛として他の金属と共に沈澱せしめ、其沈澱を定性分析の場合と同様に處理して硫酸鉛に變じ秤量す。

### III. 水 銀

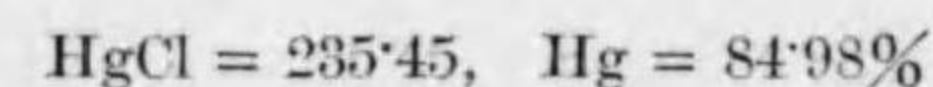
水銀若し二價の第二水銀鹽として存するときは、常溫に於て硫化水素に依り**硫化水銀**として沈澱せしめ、若し又一價の第一水銀鹽として存するときは、鹽化ナトリウムを用ひ**鹽化第一水銀**として沈澱せしめ定量す。

硫化水銀の沈澱に際し、若し溶液中に硝酸第二鐵鹽の如き酸化劑あるときは、硫化水銀は硫化水素の酸化より生ずる硫黄を混じ來たるが故に、傾瀉法に依り充分能く之を洗滌したる後酒精を加へて攪拌し、次で酒精を傾瀉し、之に二硫化炭素の純粹なるものを加へて時々攪拌しつつ數十分間放置すべし。斯くして硫黄の全部二硫化炭素に溶解し去るを俟ち、沈澱を二硫化炭素と共に濾紙上(濾紙若し水にて濕りたる場合には豫め酒精を注ぎて水を去り置くを要す)に移し、尙ほ一二回二硫化炭素にて

洗滌し、最後に再び酒精にて洗滌し、105°—110°にて乾燥す。



水銀の第一水銀鹽をなすものは其稀薄なる溶液に鹽化ナトリウム溶液を加へ、之を久しく放置して沈澱を充分に沈下せしめ、重量既知の濾紙を用ひて濾過し、105°にて乾燥す。第一水銀鹽若し第二水銀鹽を混ずるときは、溶液を稀釋し、之に鹽酸と過剰の亞磷酸とを加へ一夜放置し、鹽化第一水銀を沈澱せしむ。



水銀の電解分析も硝酸溶液を用ふるを可とす、即ち水銀鹽(硫酸鹽・硝酸鹽・鹽化物共不可なし)の溶液に比重1.36の濃硝酸を容積にて1乃至2%加へ、1.0アムペアの電流を通す。電壓は1.4—1.5ボルトなるべし。急速法としては液125c.c.に對し比重1.4の硝酸1c.c.を加へ6—5.4ボルト、4.0アムペアの電流を通す、0.2瓦許の水銀は15分間にて析出す。

**分離法** 水銀を他屬の金属より分離するには、定性分析に於ける分離と同様に其溶液に硫化水素を通じ硫化物として沈澱せしむ。若し第二水銀と共に第一水銀鹽あるときは硝酸を加へて蒸發し、之を第二水銀鹽に酸化したる後硫化水素を通すべし。第一屬及び第二屬の他の金属より分離するには、硫化物の沈澱を硝酸と共に熱すれば可なり、銀鉛等の金属は溶解し硫化水銀のみを残留す。

### IV. 蒼 鉛

蒼鉛は酸化物・硫化物又は金属狀として定量せらるる外、焦性没食子酸又はオキシ化合物としても秤量せらる。酸化蒼鉛として之を定量するには、其硝酸溶液の稀薄なるものに炭酸アムモニウムを少しく過剰に加へて鹽基性炭酸蒼鉛を沈澱せしめ、濾過洗滌の後乾燥し、灼熱して酸化物に變ず。

試料液若し鹽酸或は硫酸を含むときは、鹽基性の鹽化物又は硫酸鹽は炭酸鹽と共に沈澱し來たり、灼熱に依り酸化物に變ぜざるが故に、硝酸の外に鹽酸又は硫酸を含む試料よりは、蒼鉛を酸化物として定量する事能はず。

$$\text{Bi} = 209.00; \text{Bi}_2\text{O}_3 = 466.00$$

$$\text{Bi} = 89.70\%$$

**硫化蒼鉛**として秤量するには其酸性溶液に硫化水素を飽和して沈澱せしめ、沈澱は重量既知の濾紙上にて洗滌し終りに酒精・二硫化炭素にて順次に洗滌し、最後に酒精にて洗ひ、二硫化炭素を除き、 $100^\circ$ にて乾燥す。

$$\text{Bi}_2\text{S}_3 = 514.18, \text{Bi} = 81.29\%$$

蒼鉛を**金屬狀**に遊離し定量するには其溶液に炭酸アムモニウムを加へて鹽基性鹽として蒼鉛を沈澱し乾燥したる沈澱を濾紙と共に磁製坩堝中にて焼き、之に略五倍量のシアン化カリウムを加へ熔融せしむ。斯くすれば酸化蒼鉛も鹽基性蒼鉛鹽も共に還元せられて蒼鉛を遊離す。冷却したる後其融塊を水に溶解し、重量既知の濾紙を以て濾過し、水を以て能く洗滌し終りに酒精・エーテルにて順次に洗滌し、 $100^\circ$ にて乾燥す。金屬蒼鉛の一部坩堝に附着し脱離せざる事あるに依り坩堝の重量を豫め秤量し置くを可とす。熔融に際し有毒なるシアン瓦斯を發生するが故に、實驗は通風室に於て之を行ふべし。

蒼鉛を焦性沒食子酸鹽として沈澱するには、蒼鉛溶液に白濁出來る迄アムモニアを加へ焦性沒食子酸を働かしむ。黄色の沈澱  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{Bi}$  を稀薄なる硝酸水にて順次に洗滌し、 $110^\circ$ にて乾燥し秤量す。此反應は之を鉛との分離に用ふべし。

オキシソリン即ちオルトオキシキノリン(第一編附録有機試薬の部参照)は酒石酸を含む苛性曹達溶液より  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3\text{Bi} \cdot \text{H}_2\text{O}$  の黄色沈澱を生ず、 $130-140^\circ$ にて結晶水を驅除し秤量す。

**分離法** 蒼鉛を他の金屬より分離するには其酸性溶液に硫化水素を通じて硫化蒼鉛として沈澱せしめ、先づ之を他屬の金屬より分離することは、定性の場合と異ならず。同屬の砒素・アンチモン・錫よりの分離も定性分析の分離と同様に行ふ事を得るも、獨り困難なるは第一屬に屬する銀及び鉛よりの分離なりとす。是れ蒼鉛鹽の易しく加水分解して鹽基性鹽となり、銀・鉛等の鹽化物と共に沈澱し來たるが故なり。

水銀・銀・鉛の硫化物と混ぜる硫化蒼鉛は之を硝酸にて處理して銀・鉛と共に溶解せしめ、先づ水銀より分離す。次に銀・鉛・蒼鉛を含む酸性溶液に過剰の炭酸ナトリウムを加へて炭酸鹽として三金屬を沈澱し、之にシアン化カリウムを加へて少しく温たむるときは銀のみは溶解し、他の二金屬は炭酸鹽として残留す。炭酸鉛及び炭酸蒼鉛の混合物は之を硝酸に溶解し、湯浴上に於て蒸發し、其濃厚となりたる液には多量の水を加へて再び蒸發す。此操作を數回繰返すときは硝酸の遊離状にあるものは漸次驅除せられ、蒼鉛は全部鹽基性硝酸鹽として沈澱す。依つて之に硝酸アムモニウムの稀薄なる溶液を加へ、久しく放置したる後濾過し、極めて稀薄なる硝酸アムモニウム溶液にて洗滌す。此沈澱は之を灼熱して酸化物に變じて秤量し、濾液中の鉛は硫酸鹽として定量す。

蒼鉛を鉛より分離定量する第二の方法は、兩者を含有する硝酸溶液に僅に白濁を生ずる迄アムモニアを加へ、其白濁を出來得るだけ少量の硝酸に溶解し、飽和亞硝酸アムモニウムを加へ、稀釋して煮沸す。窒素の發生止むに至りたる時、沈澱したる水酸化蒼鉛又は鹽基性硝酸鹽を濾過して洗滌し、等分の水にて稀釋せられたる硝酸に再び溶解し、其溶液を蒸發乾涸し、更に灼熱して  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  とし秤量す。珪酸及びアルカリ此沈澱に混ざるの恐あるときは、硝酸と弗化水素との混合物にて之を處理して

珪酸を除き熱湯にて洗滌してアルカリを除くべし。

### V. 銅

銅は酸化銅又は硫化第一銅として定量せらる、時には硫シヤン化銅として秤る事もあり。電解分析法に依り金属銅として短時間に其定量を行ふ事を得。其他オキシ化合物としても秤量せらる。

**酸化銅**として定量するには試料液を煮沸し、之に苛性加里液を少しく過剰に加へ、沈澱全く黒色に變ずる迄加熱すべし。沈澱は傾瀉法に依り熱湯を以て數回洗滌したる後、之を濾紙上に移し、更に熱湯を以て充分に能く洗滌すべし(凡てアルカリ性の夾雜物は洗滌し去るに時間を要す)。洗滌終りたる沈澱は乾燥して坩堝に入れ、燒きたる濾紙と共に灼熱し秤量す。

$$\text{Cu} = 63.55, \text{CuO} = 79.55$$

$$\text{Cu} = 79.90\%$$

銅は其醋酸溶液よりクッペロン(第一編有機試薬参照)の6%溶液にて定量的に沈澱せらる。又オキシ即ちオルトオキシキノリンの2%酒精溶液にて  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2\text{Cu}$  として沈澱せらる。前者は灼熱に依り、後者は之を修酸と混じり加熱する事に依り、何れも  $\text{CuO}$  に變ず。上述のオキシ化合物は  $105^\circ\text{--}110^\circ$  にて乾燥し、直接秤量する事を得るなり。

**硫化第一銅**に變ずるには、先づ銅の溶液を硫酸或は鹽酸を以て酸性にし(溶液中に於ける酸の濃度一規定前後なるを適度とす)、之を煮沸して其未だ冷却せざるものに硫化水素瓦斯を通じ、溶液全く無色となるを俟ち濾過す。此沈澱を洗滌するには硫化水素水を用ひ、洗滌液を以て絶えず沈澱の表面を蔽ふ様注意すべし。是れ沈澱と空氣との接觸を遮斷せんがためにして、若し此注意を怠るときは、沈澱は一部酸化して濾紙を通過し流失すべし。乾燥したる沈澱と充分能く燒かれたる濾紙とは之

第三十一圖



をローズ坩堝(第三十一圖)に入れて純粹なる硫黄華と混じり、坩堝に附屬する導管より靜かに乾燥せる水素を送りつつブンゼン燈を以て徐徐に加熱し、終りに温度を高めて坩堝の底軽く赤熱するに到らしむ。硫黄全部燃燒し去りたらば水素を尙ほ通じつつ冷却し、暫らく之を乾燥器中に置きたる後秤量す。

$$\text{Cu} = 63.55, \text{Cu}_2\text{S} = 159.16$$

$$\text{Cu} = 79.86\%$$

**硫シヤン化第一銅**として定量するには、酸化剤を含まざる銅液を些しく酸性にし、之に亞硫酸を過剰に加へ、絶えず攪拌しつつ、硫シヤン酸アムモニウムを些しく過剰に加へ沈澱せしむ。數時間之を放置し、沈澱の全く沈下し終るを俟ち濾過し、冷水を以て洗滌す。沈澱は之を  $150^\circ$  以下の温度にて乾燥し、濾紙と共に秤量す。

$$\text{Cu}(\text{SCN}) = 121.62, \text{Cu} = 52.25\%$$

銅の電解は硝酸溶液より最もよき沈澱を生ずるも、硝酸の一部亞硝酸となり、再び銅を溶解する關係より、最後の一部を完全に析出せしむること頗る困難なり。硫酸を硝酸と共に用ひ、液の全容積 100c.c. に對し、比重 1.2 の硝酸 10c.c. と濃硫酸 22c.c. とを加へ置けば、良好なる結果を與ふるなり。或は液 100c.c. に對し、比重 1.4 の硝酸を 10c.c. 加へ、尙ほ 2.5 瓦の尿素を亞硝酸の分解試薬として添加し、2—5 アムペアの電流を通すれば、0.5 瓦の銅は定量的に 2—5 時間にて析出せらる。急速法としては硝酸の量を全容 125c.c. に對し 1c.c. (比重 1.2) とし、一分間 800 廻轉の速度にて攪拌しながら、3.25 アムペア (5—6 ボルト) の電流を通す。0.3 瓦の銅は 20 分間にて析出せらる。液中多量の鐵ある

ものは硝酸溶液として急速法を用ふべからず、是れ鐵のために銅の析出不完全となればなり。

**分離法** 銅を他屬の金屬より分離するには定性分析上の分離と同じく、其酸性溶液に硫化水素を通じ、硫化物として之を沈澱せしむ。硫化物として銅と共に沈澱し來たる蒼鉛水銀鉛より銅を分離するには、先づ硫化物の混合物を硝酸と温ため溶解せしむれば、硫化水銀のみは溶解せずして残留し、蒼鉛鉛は銅と共に溶液となる。此濾液を炭酸ナトリウムにて中和し、シアン化カリウムの過剰を加へて少時温たむるときは、蒼鉛と鉛は不溶性の沈澱として残り、銅のみ溶解す。此銅液は之を硝酸と共に蒸發してシアンを驅除したる後、水酸化カリウムを加へて水酸化銅に變じ、酸化銅として銅を定量す。溶液若しカドミウムを含むときは、カドミウムは銅と共にシアン化カリウム溶液中に來たる故に、之に硫化水素を通じてカドミウムを沈澱せしめ、濾過したる液につき上に述ぶる如く銅を定量すれば可なり。

#### VI. カドミウム

カドミウムは酸化物又は硫酸鹽として秤量し、時に又オキシ化合物(第一編附録参照)としても秤量せらる。カドミウムを酸化物に變ずるには、先づ其溶液に過剰の炭酸カリウムを加へて炭酸カドミウムを沈澱せしめ、暫らく湯浴上にて加熱したる後濾過し、熱湯を以て洗滌す。乾燥したる炭酸カドミウムは成るべく能く濾紙より分離して磁製坩堝に入れ、強熱して酸化物に變じ秤量す。沈澱の些しく附著せる濾紙は硝酸アムモニウムにて濕し、乾燥して焼き、之を坩堝の蓋に入れて灼熱し、坩堝と共に秤量す。此灼熱に際し酸化カドミウムを焰に觸れしめぬ様注意すべし、然らざれば酸化物は一部還元して金屬カドミウムとなり蒸散す。

$$\begin{aligned} \text{Cd} &= 112.41, \text{CdO} = 128.41 \\ \text{Cd} &= 87.54\% \end{aligned}$$

カドミウム若し揮發性の酸の鹽として存在するときは、之を濃硫酸と共に白金坩堝中にて熱し(第一章第四節に述ぶる方法に依り)硫酸カドミウムに變じて定量する事を得。

$$\begin{aligned} \text{Cd} &= 112.41, \text{CdSO}_4 = 208.47 \\ \text{Cd} &= 53.92\% \end{aligned}$$

カドミウムは第二屬の金屬なれば、硫化物として之を他金屬より分離する事多し。然るに硫化カドミウムなるものは多くは純粹なるCdSの成分を有せずして屢、鹽基性鹽を混ぜるがため、直接之を秤量する事能はず、依つて之を鹽酸に溶解し、上に述ぶる何れかの方法に従ひ、酸化物又は硫酸鹽として秤量すべし。

オキシ化合物として秤量するには過剰の醋酸曹達を含む醋酸溶液又は酒石酸を含む苛性曹達溶液を用ひ、先づ  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  として沈澱するものを  $120^\circ\text{--}130^\circ$  にて無水物とし秤量す。

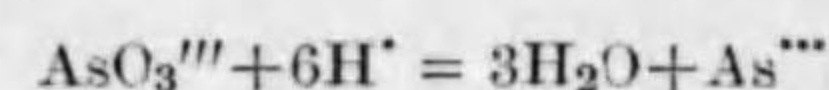
カドミウムを電解するには其鹽を 20—25c.c. の水に溶かし、之に10瓦の醋酸アムモニウムを 80—100c.c. の熱湯に溶かしたるものを加へ、 $70\text{--}75^\circ$  の温度にて100平方厘に對し 0.5—1.0 アムペアの電流を通す。電解液は時時飽和醋酸溶液を加へて常に酸性に保持せざるべからず。電解時間は約3時間にて可なり。

**分離法** カドミウムを他屬の金屬より分離するには其酸性溶液に硫化水素を通じ、硫化物として沈澱せしむ。カドミウムと共に硫化物として沈澱する他の金屬より之を分離するには、銅の分離の場合に述べたる方法に依り、シアン化カリウム溶液より硫化水素を以て硫化物として沈澱せしむるなり。

#### VII. 砒素

砒素は主として三硫化物・五硫化物・焦性砒酸・マグネシウムとして定量せらる。

三硫化砒素を沈澱するには溶液中の砒素は亜砒酸イオンとして存在せざるべからず。此の如き溶液を強く酸性とするときは、砒素は第一砒素イオン  $As^{III}$  となる。



故に鹽酸を以て強く酸性にせられたる溶液に硫化水素を通ずれば、砒素は三硫化物として沈澱せらる。液中に残れる硫化水素は液に炭酸瓦斯を通じて驅除し、グーチ坩堝又は重量既知の濾紙を以て濾過し、熱湯にて洗滌し、 $150^\circ$ にて乾燥し秤量す。

$$As = 74.96, As_2S_3 = 246.10$$

$$As = 60.92\%$$

五硫化砒素は砒酸イオンを含む強酸性溶液中より硫化水素により沈澱せらる。先づ溶液を氷を以て冷却し、之に少量宛鹽酸を加へ鹽酸の全量原溶液の約二倍に到らしむ。此溶液に盛に硫化水素を通じて飽和せしめ、二時間許放置したる後濾過し、初め水を以て次に温かき酒精を以て洗滌し、 $150^\circ$ にて乾燥し秤量す。

$$As_2S_5 = 310.22, As = 48.33\%$$

焦性砒酸マグネシウムとして砒素を定量するには、先づ溶液中の砒素を全部砒酸イオンに變ぜざるべからず。此のためには鹽酸と鹽素酸カリウムとを加へ温たむれば可なり。斯くして全部砒酸として砒素を含む液に過剰のアムモニアを加へ、次で苦土混液(第二一八頁)を加へて一晝夜放置す。沈澱はグーチ坩堝にて濾過し、アムモニア水を以て洗滌す。乾燥したる後グーチ坩堝を大なる他の坩堝中に置いて徐徐に加熱し、最後に外部の坩堝赤熱せらるる迄灼熱す。

苦土混液を加へて生ぜらるる砒酸マグネシウム-アムモニウムは著しく水に溶解するが故に、其濾過洗滌等に際し成るべく少量の洗滌液を使用する等の注意を要す。グーチ坩堝の代り

に濾紙を使用する場合には、濾紙上の沈澱を稀薄なる硝酸に溶して坩堝に入れ、湯浴上にて蒸發乾涸し、次で灼熱す。

$$Mg_2As_2O_7 = 310.56, As = 48.27\%$$

分離法 砒素を他の金屬より分離するには、其酸性溶液に硫化水素を通じて、第一屬第二屬の金屬と共に之を硫化物として沈澱せしめ、此沈澱を常温に於て硫化アムモニウムにて處理し、砒素アンチモン及び錫を溶解し、此溶液を鹽酸にて酸性にし、再び三金屬の硫化物を沈澱せしむ。此硫化物の混合物に濃厚なる硝酸を加へ湯浴上にて蒸發すれば、何れの金屬も酸化物となる。之を苛性曹達と共に銀の坩堝中にて熔融し、冷却したる後水を以て融塊を溶解せしめ、ビーカーに移し酒精を加へて能く攪拌す。錫は錫酸ナトリウムとして、砒素は砒酸ナトリウムとして何れも溶解し、アンチモンのみ焦性アンチモン酸ナトリウムとして沈澱す。錫及び砒素の混合アルカリ溶液は之を鹽酸にて酸性にし、温ためて硫化水素を通じ、再度錫及び砒素を硫化物として沈澱せしむ。此沈澱を濃厚なる硝酸と蒸發して酸化し、錫酸及び砒酸に變じ、之にアムモニア及び黄色硫化アムモニウムを加へて溶解せしめ、其溶液より前述の方法に依り砒酸をアムモニウム-マグネシウム鹽として沈澱し、焦性砒酸マグネシウムに變じ秤量す。

砒素の三價のもの或は亜砒酸の状態にあるものは、之を濃厚なる鹽酸と共に熱するときは鹽化第一砒素  $AsCl_3$  として蒸溜し、他の不揮發性の金屬鹽より易しく定量的に分離せらる。此分離法は銅鑛中にある砒素を定量するが如き分析にも應用せらる。五價の砒素又は砒酸の形にあるものは、之を蒸溜すること能はざれば、豫め之を還元し、濃鹽酸(25%以上)又は食鹽と濃硫酸との混合物と共に加熱し蒸溜す。蒸溜し來たりたる三鹽化砒素は、之を硫化水素にて硫化物に變ずるか、或は之に固形の鹽

素酸カリウムを加へて五價に酸化したる後、砒酸アムモニウムマグネシウムとして沈澱し定量す。

砒素をアンチモン及び錫より分離するには本書第一編第五章第四十八節に記載せる方法を用ふるも可なり。

### VIII. アンチモン

アンチモンは三硫化物又は四酸化物として定量せらる。

**三硫化物**としてアンチモンを沈澱するには、強酸性の溶液に高温に於て硫化水素を反應せしむ。即ちアンチモン溶液 100 c.c. に對し、24c.c. 許の割合に於て強鹽酸を加へ、之を湯浴中に置き、温度の殆ど 100° に達するを俟ち硫化水素を通ず。沈澱の生成止まば熱湯を加へて溶液を二倍に稀釋し、更に硫化水素を通じ、沈澱の生成を完結せしむ。沈澱は水を以て洗滌し、終りに酒精及び二硫化炭素にて洗滌し、110° にて乾燥し秤量す。

此方法はアンチモン五價として存するときには用ふべからざるが故に、此場合には四酸化物として定量せざるべからず。

$$\text{Sb} = 121.76, \text{Sb}_2\text{S}_3 = 339.70$$

$$\text{Sb} = 71.69\%$$

**四酸化物**としてアンチモンを定量するには、硫化物として沈澱せられたるものを濃厚なる硝酸と蒸發して酸化せしめ、硫黄の酸化に依り生ぜる硫酸を全部驅除するため加熱し、次に温度を高めて之を灼熱するときは、五酸化アンチモンは漸次四酸化物となる。温度を餘り高むるか (900° 以上) 或は焰が酸化物に接觸するときは、四酸化物は三酸化物となり揮發し去るが故に、此二點を充分注意するを要す。

$$\text{Sb}_2\text{O}_4 = 307.52, \text{Sb} = 79.19\%$$

電解に依りアンチモンを析出するには、硫化アンチモンを結晶硫化ナトリウムの飽和溶液 80c.c. に溶かし 30% KCN 溶液の 30c.c. を加へ、水を以て 120—140c.c. に稀釋し、65° にて 1.2—1.3 ア

ムベアの電流を通ず。電解時間は約 2 時間なり。析出アンチモンは水酒精にて順次に洗滌し、80°—90° にて乾燥す。アンチモンを白金極より取り去るには、酒石酸を含める硝酸と温たむべし。

**分離法** アンチモンを他の金屬より分離するには、砒素の分離に用ひたると同様の方法に依り、アンチモンを焦性アンチモン酸ナトリウムに變じ、之を稀薄なる酒精にて洗滌したる後、酒石酸を加へたる鹽酸に溶解し、硫化物-五酸化物-四酸化物の順序を経て四酸化物に變ず。試料若しアンチモン及び他屬の金屬よりなる合金なるときは、之を強硝酸にて酸化し、蒸發したる殘滓を稀薄なる硝酸と共に温ため濾過すれば、アンチモンはアンチモン酸として遊離せらるべし。之を水を以て洗滌し、乾燥後灼熱して四酸化物に變ず。

### IX. 錫

錫は**二酸化物**として秤量せらる。錫若し合金等の形をなすときは、之を濃厚なる硝酸と熱して酸化せしめ、湯浴上にて蒸發乾涸し、殘滓には再び少量の硝酸を加へて温ため、次で水を以て稀釋し濾過す。斯くして得られたるメタ錫酸は水を以て洗滌し、乾燥後坩堝に移し、灼熱して秤量す。濾紙は硝酸アムモニウムにて濕し、充分よく焼きて坩堝に入れ、沈澱と共に秤量す。

$$\text{Sn} = 118.70, \text{SnO}_2 = 150.70$$

$$\text{Sn} = 78.77\%$$

錫若し錫鹽として存在するときは、其稀薄なる酸性溶液に硫化水素を通じて飽和せしめ、殆ど硫化水素の臭氣消滅する迄之を放置したる後濾過し、醋酸アムモニウムの溶液を以て洗滌し乾燥す。乾燥せられたる沈澱は之を坩堝に移し、初めは徐々に、漸次温度を高め、終りに吹燈を以て灼熱す。濾紙は硝酸にて濕して焼き、沈澱と共に坩堝中に入れ灼熱す。



上に述ぶる錫の定量法は何れも充分精確なるものに非ず。硝酸にて酸化し生ぜらるるメタ錫酸は錫以外の各種の金属例へば鐵・銅の如きを含有し來たる事あり、又硫化錫の灼熱酸化に依り生ぜらるる二酸化錫は、硫黄の酸化より來たる硫酸を吸蔵し、灼熱に依り之を全部驅除する事容易ならず。従つて何れの分析の結果も錫の過大なる價を與ふる傾あり、故に充分精確なる分析を行はんと欲せば、電解分析に依り錫を金属狀にて秤量するを可とす。

錫の合金特に多量の銅を含有するものを硝酸に溶解するとき生ぜらるるメタ錫酸は、少からざる銅を夾雜するが故に、之を灼熱するときは黒色となる、故に灼熱に先だち之に固形の苛性曹達を混じ、少許の水を加へて錫を錫酸ナトリウムとして全部溶解せしめ、此溶液中に硫化水素を通じ銅を硫化物として沈澱せしむ。銅を除きたる濾液は之を硝酸にて酸性にし、再び錫酸を沈澱せしめ、洗滌乾燥灼熱後秤量す。

錫を電解するには、稀酸溶液を用ふるを可とす、即ち錫鹽を稀酸アムモニウム及び稀酸を各 3.6 瓦含有する溶液 100c.c. に溶かし、常溫に於て 0.2—0.6 アムペア (2.7—3.8 ボルト) の電流を通ず。時間は稍長く、0.3 瓦を析出するに約 9 時間を要す。白金極は豫め銅鍍せるものを用ふべし。此電解を 60—65° に於て 100 平方糎に 1—1.5 アムペアの電流を通じて行へば、時間は半減せらる。

**分離法** 錫を他屬の金属より分離するには、其酸性溶液に硫化水素を通じ硫化物として之を沈澱せしむ。第二屬の銅族の金属より之を分離するには、硫化アムモニウムにて處理すれば可なり。砒素・アンチモン・錫の硫化物の分離方法は砒素の場合に於て既に之を述べたり。

アンチモンとの分離定量法として新しき方法あり、即ち弗化

水素溶液より硫化水素を以てアンチモンのみを沈澱せしめ、其濾液に硼酸 (錫 0.2 瓦に對し約 10 瓦) と過酸化水素とを加へて煮沸し、液の清澄となりたる時冷却し、10% クップェロン (第一編銅の部参照) にて處理す。斯くして生ぜられたる沈澱は之を灼熱して酸化第二錫  $\text{SnO}_2$  に變じ秤量す。

### X. 金

金は常に**金属狀**に於て秤量せらる。其化合物より金を遊離するには、其鹽の溶液を硫酸第一鐵・稀酸或はフォルマリン等にて還元するか、或は其硫化物を灼熱す。

硫酸第一鐵を還元剤として使用する場合に於ては、溶液中に硝酸の絶無なるを必要とするが故に、若し多少硝酸を含むものなる時は、濃厚なる鹽酸と數回蒸發して之を除かざるべからず、硫酸第一鐵を加へたる溶液は數時間湯浴上に温ためて濾過し、最初に稀薄なる鹽酸にて、後に水にて洗滌す。フォルマリンを以て還元するには、金液に苛性加里又は苛性曹達を加へ、其上にフォルマリンを注ぎて煮沸し、濾過洗滌す。

金鹽溶液を直ちに還元せずして硫化水素に依り硫化金に變じ、之を洗滌乾燥して灼熱し (磁製坩堝) 金を遊離するも可なり。

金を電解析出せしむるには、遊離酸を餘り多く含まざる液に 2—3 瓦のシヤンカリウムを加へ 120c.c. に稀釋し、50—60° にて 100 平方糎に 0.3—0.8 アムペア (2.7—4 ボルト) の電流を通ず。0.05 瓦の金に對し 2—3 時間を要す。シヤンカリウム液は金の急速電解法又は微量電解法にも適用するを得。

**分離法** 金を他屬の金属より分離するには、其溶液に硫化水素を通じ、之を硫化金として沈澱せしむ。第二屬の他の金属より分離するためには、其弱酸性溶液を稀釋し、之に稀酸と少量の硫酸を加へ、二日間温かき場所に放置し還元せしむ。

金が硫化物として砒素・アンチモン・錫の硫化物と混ぜる時は、

此混合物を鹽素氣流中にて熱す、砒素等の鹽化物は皆溜出して金の鹽化物は白金と共に後に残る。

金銀銅の合金は普通灰吹法にて分析するを常とす。即ち合金を等量乃至30倍の鉛(合金中に於ける金の分量尠なき程鉛を増加す)と混じて灰皿に入れ、之を爐中にて加熱し、熔融せしむる時は鉛及び銅は酸化して熔け灰皿中に吸収せられ、金と銀のみを残留す。次に金と銀とを分離するには之を硝酸にて處理し、銀を溶解せしむ。最も合金中に於ける銀の分量が金の量の三倍以下なるときは、硝酸に依り完全に分離せられざるが故に、斯かる場合には金銀の割合1:3の比になる程の銀を加へたる後溶解せしむべし。銀の分量金の六分の一以下なるときは、之を王水に溶解して銀を鹽化銀に變じ分離することを得。金溶液は之を蒸發して硝酸鹽素を驅除し、然る後還元す。

金鑛を分析するには充分に能く之を粉末とし、これに酸化鉛、炭素、重炭酸曹達、硼砂等を混じり熔融す。然る時は貴金屬は酸化鉛の還元により生じたる鉛と合金を形づくり、鍍となりて底部に沈み、夾雜物は鍍滓となり表面に浮ぶべし。冷却したる後鍍を鍍滓より分離し、灰吹法に依り鉛を除き、終りに金と銀とを分離するなり。

### XI. 白金

白金も金と同じく金屬狀に於て秤量す。金屬狀の白金を作るには其溶液を還元するか、或は鹽化白金アムモニウム又は硫化白金として沈澱せしめ、之を灼熱するかの方法に依る。

還元剤としては硫酸第一鐵、蟻酸等を使用す。硫酸第一鐵を用ふる場合には、溶液に過剰の炭酸曹達と硫酸第一鐵とを加へて煮沸し、次で鹽酸にて酸性にし、濾過し、洗滌す。蟻酸を用ひて還元するには、先づ溶液をアムモニウムにて中和し、之に少量の醋酸アムモニウムと過剰の蟻酸とを加へ、少しく稀釋して湯浴上に

温ためたる後、冷却器を附して一晝夜煮沸す。沈澱は鹽酸水にて順次に洗滌し乾燥す。

鹽化白金アムモニウムとして白金を沈澱するには、其溶液をアムモニウムにて中和し、之に過剰の鹽化アムモニウムを加ふ。沈澱は鹽化アムモニウムの飽和溶液にて洗滌し乾燥後、灼熱す。

電解法により白金を析出せしむるには、其溶液 ( $H_2PtCl_6$  としての)に容積にて2%の稀硫酸(五倍の水にて稀釋せるもの)を加へ、60—65°に温ため100平方厘米に0.01—0.05 アムペアの電流を通す。0.4 瓦の白金は五時間にて析出す。

分離法 白金を他屬の金屬又は砒素、アンチモン、錫等より分離する方法は金と同一なり。

白金、金銀銅等を含む合金は鉛と共に熔融して灰吹法に依り銅を除き、次に之を濃硫酸と熱し、銀を溶解せしむ。銀の分量が白金の二倍以下なるときは、特に銀を添加して銀の分量を増加するを要す。白金と金とを分離するには、其王水溶液を蒸發し、更に濃鹽酸を加へて蒸發し、硝酸の全く消失するを俟ち、之を多量の水にて稀釋し、硫酸第一鐵にて還元して金のみを沈澱せしむ。白金は其濾液より之を硫化物として沈澱し、灼熱して金屬狀に變ず。

82. 第三屬 アルミニウム・クロム・鐵・ニッケル・コバルト・亜鉛及びマンガン

#### I. アルミニウム

アルミニウムは常に酸化物として定量せらる。アルミニウムの酸化物を作るには、先づ之を水酸化物として沈澱せしめて灼熱す。水酸化アルミニウムの沈澱は濾過し難きのみならず、膠狀溶液に變ずるの傾あるに依り、此不便を尠なからしむるため、各種の方法提出せられたり、其二三を記述せん。

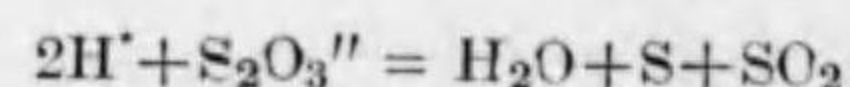
(1) アルミニウム溶液に多量の鹽化アムモニウムを加へて

沸騰する迄加熱し、之にアムモニアを少しく過剰に加へ、沈澱せしむ。沈澱は傾瀉法に依り數回洗滌し、濾紙上に移したる後、濾液全く鹽素イオンの反應を失ふ迄洗滌す。洗滌液は少量の硝酸アムモニウムとアムモニアを含み温たかきものを可とす。乾燥したる沈澱は吹燈にて強く灼熱し酸化物に變ず。

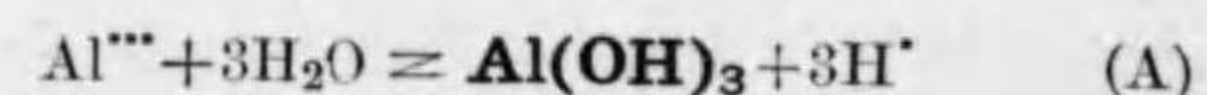
$$\text{Al} = 26.97, \text{Al}_2\text{O}_3 = 101.94$$

$$\text{Al} = 52.91\%$$

(2) アルミニウム鹽を水に溶解し、其一瓦當量  $\frac{\text{AlX}_3}{3}$  が4立以上の容積を占むる様稀釋し、之にチオ硫酸ナトリウムの過剰を加へ、二酸化硫黄の臭氣全く消滅する迄煮沸す。チオ硫酸ナトリウムは

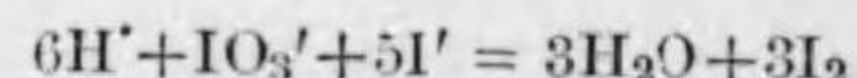


の反應に依り、アルミニウム鹽の加水分解の結果生じたる水素イオンを消費するが故に、



の平衡は破れて反應は右方に進行し、水酸化アルミニウムの沈澱を生ずるなり、此時沈澱は比較的濾過し易すき形となり、硫黄と共に沈澱す。之を熱湯を以て洗滌し、乾燥したる後磁製坩堝中にて灼熱し、硫黄を焼くと同時に水酸化アルミニウムを酸化物に變ぜしむ。

(3) アルミニウム鹽の加水分解に依り生ずる水素イオンを取り去るに、チオ硫酸ナトリウムを用ふる代りに沃化カリウムと沃素酸カリウムの混合物を用ふるも可なり、然るときは



の反應に依り沃素を遊離すると共に (A) の反應を促し、水酸化アルミニウムを沈澱す。此反應に用ふるアルミニウム溶液は成るべく弱酸性なるを要す、故に先づ苛性曹達にて出來得る丈け酸を中和したる後、25% の沃化カリウム液と7% の沃素酸カ

リウム液との等容混合物を過剰に加へ、五分間放置し、次に遊離したる沃素をチオ硫酸ナトリウムにて脱色せしめ、アルミニウム鹽の分解完結せるや否やを確かむる爲に、少量の沃化沃素酸カリウム混液を加へ、沃素の遊離し來たるものなきを見れば、尙ほ少量のチオ硫酸ナトリウムを注ぎ、湯浴上にて數十分間加熱すべし。沈澱は湯を以て洗滌す。

醋酸其他の有機酸のアルミニウム鹽は單に灼熱に依り酸化物に變ず。

**分離法** アルミニウムを他の金屬より分離するには定性分析の分離と同様の方法に依る。(鐵の部参照)

## II. 鐵

鐵もアルミニウムと同じく酸化物として定量せらる。先づ鐵鹽溶液を少許の硝酸と熱して第一鐵を第二鐵に變じたる後、之に過剰のアムモニアを加へて煮沸す。沈澱は傾瀉法に依り熱湯を以て洗滌し、乾燥後灼熱して酸化物に變ず。

$$\text{Fe} = 55.84, \text{Fe}_2\text{O}_3 = 159.68$$

$$\text{Fe} = 69.94\%$$

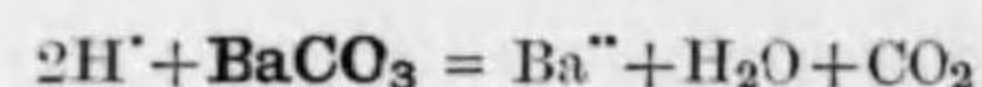
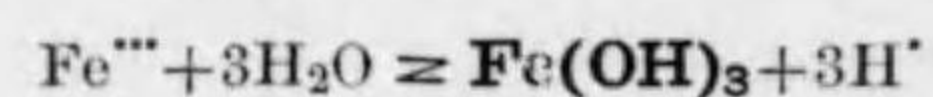
弱鹽酸酸性の溶液よりクップェロンにて沈澱せしめ、灼熱して酸化物に變ずるも可なり。

鐵の電解は蓆酸アムモニウム溶液を用ふるを可とす。先づ6—8瓦の蓆酸アムモニウムを少量の水に溶かし、此溶液を攪拌しながら之に鐵の溶液を加へ、100—150cc. に稀釋す。電流の強さは1—1.5アムペアを適度とす。此電解に於て、若し析出完了後尙ほ電流を通ずれば、鐵の中に炭素混入し來たるを以て、此點を注意するを要す。

**分離法** 鐵を他屬の金屬より分離するには、定性の時と同様に處理すべし。

鐵を第三屬の金屬より分離するには、此等金屬の鹽酸鹽又は

硝酸鹽を含む溶液に炭酸曹達溶液を滴加して僅かに沈澱を生ずるに至らしめ其沈澱を出來得るだけ少量の鹽酸にて溶解し、之に炭酸バリウムを加へ能く攪拌す。炭酸バリウムは第二鐵・クロム・アルミニウム鹽の加水分解に依り生じたる酸に働らき、炭酸瓦斯を發生しつつ溶解す。



炭酸バリウムを少量づつ加へて絶えず攪拌し、反應遂に終り、炭酸バリウムの一部變化せずして液中に残留するに至り、之を數時間放置したる後、傾瀉法に依り沈澱を洗滌す。此反應に於て水酸化物として沈澱せらるるものは鐵・クロム・アルミニウムにして其他の金屬は變化せずして濾液中にあり。

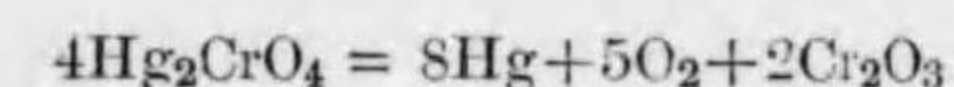
沈澱中の鐵・クロム・アルミニウムを分離するには先づ之を鹽酸に溶解し其溶液よりアムモニアと硫化アムモニウムを用ひ上記三金屬を沈澱せしめ、硫化アムモニウムを含む水にて洗滌す。斯くしてバリウムより分離せられたる沈澱を再び鹽酸に溶解し、硫化水素の臭氣全く消滅する迄加熱し、次に強くアルカリ性反應を呈するまで水酸化カリウムを加へて温め、其上に臭素水(鹽素瓦斯を通ずるも可なり)を注ぎ液に着色するに至らしめ、數十分間之を温たむるときは、鐵は水酸化第二鐵として沈澱し、アルミニウムとクロムはアルミン酸鹽・クロム酸鹽として溶液中に在り、依つて之を濾過し、濾液中よりアルミニウムとクロムを定量す。鐵の沈澱は熱湯を以て充分能く洗滌し、鹽酸に再溶解せしめ、其溶液よりアムモニアにて水酸化物として沈澱し、灼熱して酸化物に變ず。

濾液中のアルミニウムを定量するには、之を硝酸にて少しく酸性にし、アムモニアを過剰に加へて水酸化アルミニウムを沈澱せしめ、洗滌乾燥灼熱後、酸化物として秤量す。

### III. クロム

クロムは酸化クロム又はクロム酸バリウムとして定量せらる。稀にクロム酸鉛として秤量せらるることもあり。

クロム鹽を酸化物に變ずるには、アムモニア・硫化アムモニウム或は沃化カリウムと沃素酸カリウムとの混合物に依り先づ水酸化クロムを作り、之を灼熱す。クロム若しクロム酸鹽として存在する時は、其水溶液に硝酸第一水銀を加へて煮沸し、クロム酸第一水銀を沈澱せしめ、之を冷却後濾過し、硝酸第一水銀の稀薄なる溶液にて洗滌し、乾燥灼熱して酸化物とす。

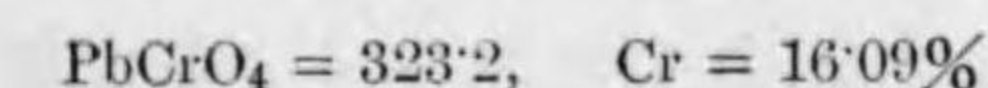
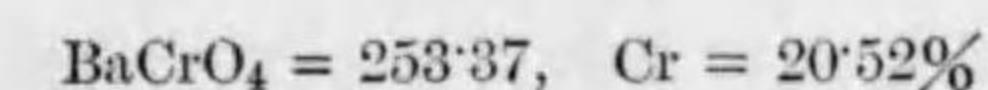
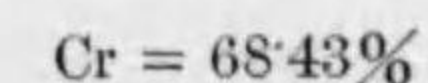
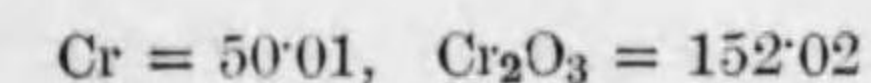


此方法は溶液中に鹽素あるものには應用すべからず、是れ鹽化第一水銀の沈澱を生じ、其ため不精確なる結果を與ふるに依る。

クロム酸鹽として存在するクロムを酸化物に變ずるには、之に酒精及び濃鹽酸を加へて蒸發し、クロム酸鹽を先づクロム鹽に變化し、之を初めに述ぶる方法に依り水酸化物として沈澱せしむるも可なり。

クロム酸バリウムとしてクロムを定量するにはクロム酸鹽の中性或は醋酸酸性溶液に醋酸バリウムを加へて沈澱せしめ、之をグーチ坩堝にて濾過し、初め少量の水にて次で酒精にて洗滌し、乾燥後弱く焼きて秤量す。

クロム酸鉛の沈澱を作るには、溶液に醋酸及び醋酸ナトリウムを加へ、醋酸鉛にて沈澱せしむ。沈澱は水を以て洗滌し、100°にて乾燥し秤量す。



分離法 クロムを他屬の金屬より分離するには定性と同一

の方法に依る。第三属の他の金属より分離するには鉄の場合に述べたる方法に依り、先づ鉄・クロム・アルミニウムの三金属を同属の他の金属より別ち、次に此三金属を鉄の部に於て記述したる操作に従ひて処理し、鉄を水酸化物としてクロム及びアルミニウムより分離す。アルミニウムをアルミン酸鹽として、クロムをクロム酸鹽として含む濾液は硝酸にて酸性にし、アムモニアを用ひてアルミニウムを水酸化物とし、其濾液を醋酸にて僅に酸性とし、之に醋酸バリウムを加へてクロム酸バリウムとしてクロムを沈澱せしむ。若し液中に硫酸イオン存在する時は硫酸バリウムの沈澱を生ずるが故に、其場合には酒精と鹽酸にて還元してクロム化物となし、アムモニアを以て水酸化クロムを沈澱し、灼熱して酸化物に變じ秤量す。

#### IV. マンガン

マンガンは硫化物・四-三酸化マンガン・硫酸マンガン或は焦性磷酸鹽等として定量せらる。

**硫化物**としてマンガンを沈澱するには、其中性の溶液に鹽化アムモニウムを加へて温ため、之に硫化アムモニウムを反應せしむ。沈澱は母液と共に少時煮沸したる後濾過し、硫化アムモニウムを含む水にて洗滌し、乾燥して硫黄と混じ、水素氣流中にて加熱す。

$$\text{Mn} = 54.93, \text{MnS} = 86.99$$

$$\text{Mn} = 63.15\%$$

**酸化物**として秤量する場合には、先づ上に述ぶるが如く硫化物として沈澱せしめ、之を強く灼熱して酸化物に變ずるも可なれども、鹽化アムモニウムを加へたる溶液に炭酸アムモニウムを働かしめて炭酸マンガンを作り、之を灼熱して酸化物に變ずる方操作簡單なり。尤もマンガンを第四属の金属等と混合せるときは、炭酸アムモニウムに依りマンガンのみを沈澱する

事不可能なれば、先づ硫化物となし、次で酸化物に變ぜざるべからず。

$$\text{Mn}_3\text{O}_4 = 228.79, \text{Mn} = 72.03\%$$

マンガン若し酸素化合物或は揮發性なる酸との鹽として存在するときは、之を濃硫酸と共に温ため、漸次温度を高くして過剰の硫酸を驅除し、終りに軽く赤熱して**硫酸マンガン**として秤量するを便利とす。

$$\text{MnSO}_4 = 150.99, \text{Mn} = 36.38\%$$

**焦性磷酸鹽**として秤量するには、先づマンガンを磷酸アムモニウム-マンガン  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  として沈澱せしむ。マンガン溶液を共 200c.c. が 0.2 瓦のマンガンを含む様に製し、之に 20 瓦の鹽化アムモニウムと 5-10c.c. の飽和磷酸ナトリウム溶液とを加へ、些しくアルカリ性反應を呈する迄アムモニアを滴加す。沈澱は母液と共に煮沸し、絹絲狀の結晶となりたる時冷却して濾過し、少量のアムモニアを含む水にて洗ひ、乾燥後赤熱して焦性磷酸マンガんに變ず。此場合にはグーチ坩堝を用ふるを可とす。

$$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 283.90, \text{Mn} = 38.70\%$$

電解に依りマンガンは二酸化マンガンとして陽極に析出せらる。鹽としては硫酸鹽又は硝酸鹽を取り、金属約 0.2 瓦を含めるものを 1.5-2 瓦のクロム明礬、10 瓦の醋酸アムモニウムと混じ 125c.c. の溶液とし、80° に於て 100 平方厘に 0.6-1.0 アムペアの電流を通ず。勿論此場合には白金皿を陽極とし、約 1 時間半にして析出完了せば水を以て能く洗滌し、灼熱して  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  に變じ秤量す。此電解に於て白金極常に少しく消耗するを以て、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  を過酸化水素を加へたる硫酸にて溶かしたる後白金皿を秤り、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の重量を算出すべし。

**分離法** マンガンを他属の金属より分離するには定性分析

の分離と同一の方法に依る。之を第三屬の鐵・クロム・アルミニウム・亜鉛より分離するには鐵の部に於て述べたる如く、其微酸性溶液に炭酸バリウムを働かしめて鐵・クロム・アルミニウムを沈澱せしめ、其濾液に醋酸及び醋酸ナトリウムを加へて硫化水素を通じ、亜鉛を硫化物として沈澱し、更に其濾液をアムモニアにて中和したる後、硫化アムモニウムを加へてマンガンを硫化物に變ず。

過マンガン酸とクロム酸との混合物よりマンガンとクロムを分離するには、之に硫酸アムモニウムと過剰のアムモニアを加へ加熱すべし。マンガンは全部褐色の二酸化マンガンとして沈澱せられ、クロム酸は變化せず、依つて之を濾過洗滌し、灼熱してマンガンを  $Mn_3O_4$  に變じ秤量す。

#### V. ニツケル

ニツケルは酸化物として或はジメチルグリオキシム鹽として秤量するを可とす。

酸化ニツケルを作るにはアルカリに依り水酸化物  $Ni(OH)_2$  を沈澱せしめ、之を灼熱するも可なれども、沈澱劑たるアルカリは洗滌に依り充分洗ひ去る事不可能なれば、硫化アムモニウムにて硫化物として之を沈澱せしめ、其沈澱を灼熱して酸化物に變ずるを可とす。

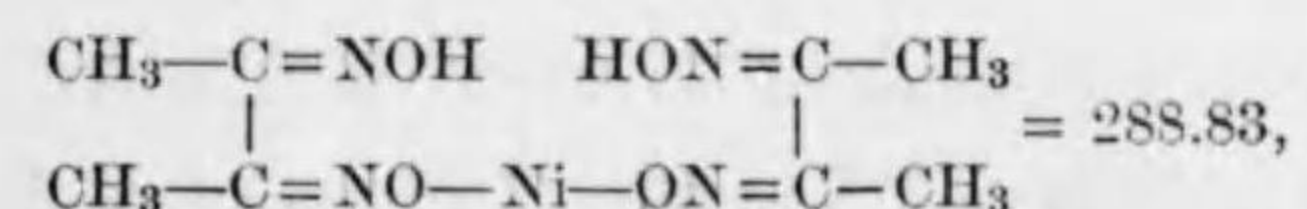
$$Ni = 58.69, \quad NiO = 74.69$$

$$Ni = 78.58\%$$

硫化物としてニツケルを沈澱せしむるとき、硫化ニツケル層、膠狀となり濾紙を通過し、其處理頗る困難を極むる事あり。水酸化物として沈澱せしむれば、前に云ふ如く沈澱劑たるアルカリを完全に洗滌し去る事不可能なれば、此二つの不便を避くるが爲、著者は次の如き方法を推奨せんとす。即ち先づアルカリにて水酸化ニツケルを沈澱し、此沈澱を或る程度迄洗滌したる

後ビーカーに入れ、鹽化アムモニウム溶液とジメチルグリオキシム溶液(第一編第七九頁参照)とを加へ湯浴上に加熱し、ニツケルを全部ジメチルグリオキシム化合物に變じ、下に記する如く定量す。

ジメチルグリオキシム鹽としてニツケルを沈澱するには、其中性溶液を温ため、之にジメチルグリオキシムの 1% 酒精溶液を稍、過剰に加へ、更に其上に醋酸ナトリウムを加ふ。沈澱はグーチ坩堝にて濾過し、熱湯を以て洗滌し、 $110-120^\circ$  にて乾燥し秤量す。



$$Ni = 20.32\%$$

ニツケルを電解するにはアムモニア溶液を用ふるを可とす、即ち硝酸を含まざるニツケル 0.1 瓦以下の液に比重 0.91 のアムモニア 25c.c. を加へ、100c.c. に稀釋し、4-5 瓦の硫酸アムモニウムを加へ、網の極を用ひ、0.7-1.0 アムペアの電流を通ず。時間約 45 分を要す。

分離法 ニツケルを他屬の金屬より分離するには定性分析に用ひたる分離法に依る。第三屬の他の金屬より分離するには、其弱酸性溶液に炭酸ナトリウムを滴加し、些しく沈澱の生じたるとき、出來得る丈け少量の鹽酸を用ひて沈澱を再溶解せしめ、次に溶液 100c.c. に對し 4 瓦許の割合を以て鹽化アムモニウムを加へ、更に水と混和したる炭酸バリウムを攪拌しつつ加へ、鐵・アルミニウム・クロムを水酸化物として沈澱す。數時間放置したる後、傾瀉法に依り之を濾過すれば、ニツケルはマンガン・亜鉛・コバルトと共に濾液中に得らるべし。濾液は尙ほバリウムを含むが故に、これを除くために鹽酸にて酸性にし、煮沸しつつ硫酸を加ふれば、バリウムは硫酸鹽として沈澱す。依つて之を

濾過し、其濾液に僅かに沈澱を生ずる迄炭酸ナトリウムを滴加し、次で其沈澱を稀薄なる鹽酸の數滴を用ひて再溶解せしめ、之に尙ほ數滴の鹽酸を加へ、硫シヤン酸アムモニウムを注ぎ、些しく温ためて硫化水素を飽和せしむ。亞鉛の沈澱全く沈下するを俟ちて之を濾過すれば、ニッケル・コバルト・マンガンは濾液中にありて亞鉛より分離せらる。濾液中のニッケル・コバルト・マンガンを分離するには、先づ硫化アムモニウムにて硫化物として之を沈澱せしめ、其沈澱を王水に溶解して蒸發し、殆ど乾涸するに至らしめ、水に溶解す、若し水に溶解せざるものあらば少量の鹽酸を加へて溶解せしむ。斯くして得たる水溶液に過剰の炭酸ナトリウムを加へ、次で醋酸にて酸性にし、醋酸アムモニウムを加へ、70°に熱して硫化水素を飽和すれば、ニッケルとコバルトとは硫化物として沈澱し、マンガンより分離せらる。最後にニッケルをコバルトより分離するには、硫化物の混合物を王水に溶解し、蒸發乾涸して水に溶し、其溶液にヂメチルグリオキシムを加へ、次で醋酸ナトリウムを加ふるときは、ニッケルは赤色の沈澱としてコバルトより分離せらる。此赤色のニッケル化合物は熱湯を以て洗滌し、110—120°にて乾燥して秤量すること、前に述べたる所なり。

#### VI. コバルト

コバルトは硫酸鹽又は金屬狀として秤量せらる。又時に酸化物として秤することもあり。

コバルト若し揮發性の酸の鹽として存在するときは、之を硫酸と共に熱し、餘分の硫酸を全部蒸發せしめ、硫酸コバルトとして秤量するを得。

$$\text{Co} = 58.94, \text{CoSO}_4 = 155.00$$

$$\text{Co} = 38.03\%$$

金屬狀のコバルトを遊離するには、其鹽の溶液を煮沸して之

に苛性加里の稍、過剰と臭素水とを加へ、水酸化第二コバルトを沈澱せしむ。此沈澱は熱湯を以て傾瀉法に依り洗滌し、乾燥後ローズ坩堝に入れ、水素氣流中にて熱して還元す。斯くして得られたる金屬は尙ほ多少のアルカリを含むが故に秤量する前に能く熱湯を以て洗滌し、乾燥したる後、乾燥せる水素氣流中にて灼熱す。

酸化物  $\text{Co}_3\text{O}_4$  とし秤するには、先づコバルトを醋酸溶液より  $\beta$ -トロソ  $\alpha$  ナフトル又は  $\alpha$ -トロソ  $\beta$  ナフトルにて橙赤色の沈澱として析出せしめ、洗滌乾燥後之を灼熱す。

コバルトの電解はニッケルトと同様に之を行ふ事を得るも、良好なる状態に之を析出せしむる事ニッケルより困難なり。

分離法 コバルトと他屬の金屬との分離は定性分析の分離と同様なり。第三屬の金屬と分離するにはニッケルの場合に論じたる方法に依り、マンガン・亞鉛を順次に沈澱して得たるニッケル・コバルトの溶液を二部に分ち、其一部につきニッケルをグリオキシム法に依り定量し、他の部分につきコバルトを亞硝酸カリウム第二コバルトの形にて沈澱せしむ。即ち其溶液を苛性加里にて中和し、之に醋酸を加へて酸性にし、過剰の亞硝酸カリウムを加へて24時間放置し濾過す。沈澱は醋酸カリウムと亞硝酸カリウムとを含む水にて洗滌したる後鹽酸に溶解し、其溶液より水酸化コバルトとして之を沈澱し、金屬狀に還元して秤量す。

亞硝酸鹽としてのコバルトの定量は時間を要する事大にして實際上不便尠からざれば、液の一部分につきニッケルを定量し、他の部分は之をアムモニア溶液に變じて電解しニッケルとコバルトとを同時に析離せしめて其總量を知り、差額に依りコバルトの量を決定するを可とすべし。

## VII. 亜鉛

亜鉛は酸化物・硫化物或は焦性磷酸鹽として秤量せらるる外、之をオキシシ化合物としても秤る事を得。

亜鉛を酸化物に變ずるには、先づ其溶液を煮沸しつつ炭酸ナトリウムを少しく過剰に加へ、暫時煮沸したる後之を濾過し、熱湯を以て洗滌す。斯く炭酸鹽として沈澱せられたる亜鉛を乾燥後磁製坩堝に入れ、灼熱して酸化物に變ず。亜鉛溶液中にアムモニウム鹽あるときは炭酸亜鉛の沈澱は不完全となる事を忘るべからず。

$$\text{Zn} = 65.38, \text{ZnO} = 81.38$$

$$\text{Zn} = 80.34\%$$

硫化亜鉛を沈澱するには、他に硫化アムモニウムにて沈澱する金屬なければ、鹽化アムモニウムと硫化アムモニウムを用ひ、若しあらば豫め中和したる溶液に醋酸ナトリウムを加へ、硫化水素を通ず。沈澱は硫化水素を含みたる稀薄なる醋酸にて洗滌し、其乾燥したるものをローズ坩堝に入れ、硫黄を混じて水素氣流中にて加熱し、硫黄の全部燃焼したる後、暫時灼熱し秤量す。

$$\text{ZnS} = 97.44, \text{Zn} = 67.10\%$$

焦性磷酸亜鉛として亜鉛を定量するには酸性の溶液をアムモニウムにて殆ど中和し、(少しく酸性なるべし)之を温ためて磷酸アムモニウムを過剰に加へ、暫時加熱したる後グーチ坩堝にて濾過し、温たかき磷酸アムモニウム溶液にて洗滌し、次で冷水にて洗滌し、 $100^\circ$ に於て乾燥したるものを強く灼熱す。若し磷酸鹽と共に他のアムモニウム鹽の夾雜せるものなき事明らかなる場合に於ては、之を焦性鹽に變ずるの必要なし。 $105^\circ$ に於て乾燥し、普通の磷酸鹽として秤量す。

$$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 304.80, \text{Zn} = 42.90\%$$

$$\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 = 178.44, \text{Zn} = 36.64\%$$

亜鉛は弱アムモニウム溶液又は酒石酸を含む苛性曹達溶液よりオキシシ(第一編附録有機試薬参照)にて  $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  として沈澱せらる、之を  $130^\circ$ — $140^\circ$ にて乾燥し無水物として秤量す。

$$\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 = 353.49, \text{Zn} = 18.50\%$$

亜鉛は苛性曹達溶液・アムモニウム溶液等よりも電解せらると雖、醋酸酸性の溶液を用ふる事最も便利なるべし。 $100\text{c.c.}$ に亜鉛の  $0.16$  瓦内外を含む液に  $5$  瓦の醋酸ナトリウムと  $0.5\text{c.c.}$ の氷醋酸とを加へ、網の極を用ひて  $0.5$  アムペアの電流を通ず。二時間半にて析出完了す。

分離法 亜鉛を第四屬第五屬の金屬より分離するには定性分析の分離と同様、硫化アムモニウム又は硫化水素に依り硫化物として之を沈澱せしむ。第三屬の他の金屬よりの分離法は、ニツケルの分離に於て既に之を述べたり。

## 83. 第四屬 カルシウム・ストロンチウム及びバリウム。

## I. カルシウム

カルシウムは硫酸鹽・炭酸鹽又は酸化物として秤量せらる。

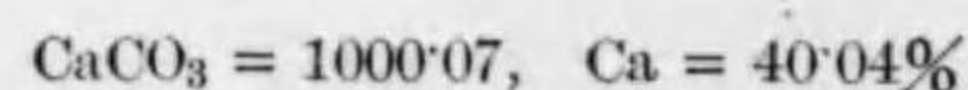
硫酸鹽として之を定量するには、カルシウム溶液に過剰の硫酸と多量の酒精とを加へ、一夜放置したる後濾過し、酒精を以て洗滌し、乾燥したる沈澱を弱く赤熱して秤量す。カルシウム溶液中酒精にて沈澱する他の物質を含む時は、勿論此方法は用ふべからず。

炭酸カルシウムを沈澱せしむるにはアムモニウムを加へたる溶液に過剰の炭酸アムモニウムを反應せしむ。沈澱は、之を久しく放置したる後濾過し、アムモニウムを含む水にて洗ひ、乾燥し、弱く灼熱せる後炭酸アムモニウム溶液を少しく加へて蒸發乾涸し、再び弱く熱し秤量す。

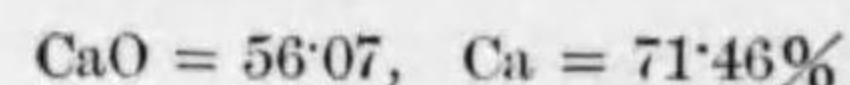
$$\text{Ca} = 40.07, \text{CaSO}_4 = 136.13,$$

$$\text{Ca} = 29.44\%$$





カルシウムを定量するには、以上の二方法に依るよりは先づ**蓚酸鹽**として之を沈澱し、灼熱後**酸化物**に變ずるを最も精確とす。即ち中性或はアムモニアを以て僅かに鹽基性としたる溶液に、鹽化アムモニウムを加へて煮沸し、之に蓚酸アムモニウムを加ふ。沈澱は一夜放置したる後、傾瀉法に依り蓚酸アムモニウムを含む水にて洗滌し、其乾燥したるものを徐徐に高熱し、終りに吹燈を以て強く灼熱す。



**分離法** カルシウムを他屬の金屬より分離するには、鹽化アムモニウム及びアムモニアの存在に於て、**炭酸アムモニウム**を用ひて**炭酸鹽**として沈澱せしむ。マグネシウム及び第五屬の金屬より分離するには、鹽化アムモニウム及び少量のアムモニアを含む液より、前に述ぶる如く**蓚酸鹽**としてカルシウムを沈澱するを可とす。

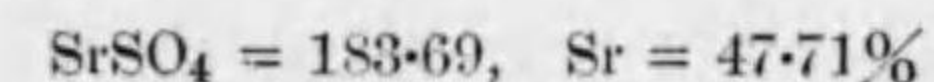
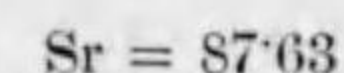
アルカリ土金屬相互の分離は頗る困難なる問題にして、先づ金屬を硝酸鹽に變じて蒸發乾涸し、之に無水酒精を加へて振盪し、一二時間放置したる後、等容のエーテルを加へて振盪し、一夜放置して濾過し、酒精エーテルの混合物にて洗ふ。カルシウムは硝酸鹽として濾液の中にあれば、之を蒸發して水溶液に變じ、**蓚酸鹽**として沈澱し定量す。

## II. ストロンチウム

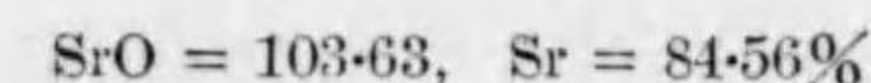
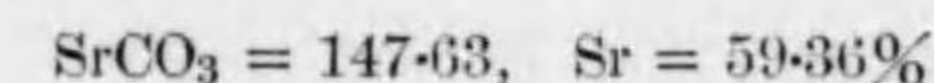
ストロンチウムは**硫酸鹽**として秤量するを可とす。炭酸鹽又は酸化物として定量する事もあり。

**硫酸ストロンチウム**を沈澱するには其溶液(液若し酸性なるときは之を蒸發して酸を驅除し、水に溶解すべし)に稀薄なる**硫酸**の過剰を加へ、之に等容の酒精を注ぎて一夜放置したる後濾過し、酒精を以て洗滌す。酒精を加ふるが爲にストロンチウム

以外の金屬を沈澱する恐ある場合に於ては、**硫酸**の過剰を加ふるにとどめ、沈澱は稀薄なる**硫酸**にて終りに酒精にて洗滌す。



**炭酸鹽**として之を沈澱し其灼熱に依り**酸化物**に變ずる操作は、カルシウムの場合と異ならず。

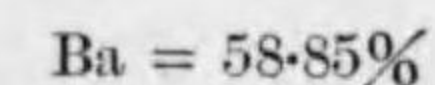


**分離法** アルカリ土金屬の混合物中に於ける**ストロンチウム**を定量するには、先づカルシウムの分離に於て述べたる如く、**硝酸鹽**に變じてカルシウムを除き、残留せる**硝酸バリウム**及び**ストロンチウム**を水溶液とし、其中より次に述ぶる如く**バリウム**を**クロム酸鹽**として沈澱せしむ。斯くして得たる**クロム酸バリウム**は常に若干の**ストロンチウム**を混ぜるを以て、之を少量の温かき**硝酸**に溶解し、**醋酸アムモニウム**を加へ、再び**クロム酸アムモニウム**に依り**バリウム**を沈澱せしむ。此時の濾液は之を最初の沈澱時に得たる濾液と混合し、其中に於ける**ストロンチウム**を**炭酸鹽**として沈澱し、更らに**硫酸ストロンチウム**に變化し定量す。

## III. バリウム

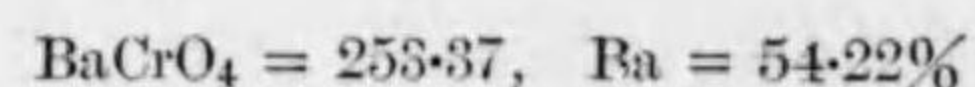
バリウムは**硫酸鹽**・**クロム酸鹽**・**炭酸鹽**として秤量せらる。

**硫酸バリウム**を沈澱するには、少しく酸性にしたる溶液を加熱し、之に過剰の稀**硫酸**を加へて湯浴上に温ため、沈澱の全く沈降するを俟ち、傾瀉法に依り濾過し、熱湯を以て洗滌し、乾燥後灼熱して秤量す。

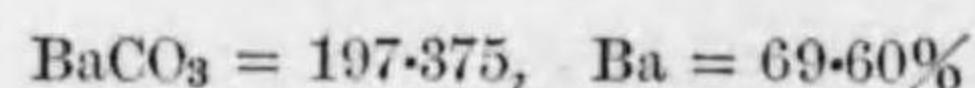


**クロム酸バリウム**を沈澱するには其中性溶液を**醋酸**の數滴

を以て酸性にし、煮沸しながら、之に過剰のクロム酸アムモニウムを加ふ、冷却後グーチ坩堝にて濾過し、水を以て洗滌し、乾燥後弱く灼熱して秤量す。



**炭酸バリウム**を沈澱せしむるには炭酸カルシウムと同様の操作に依る。

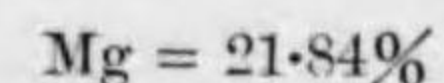
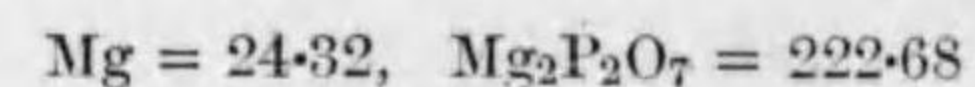


**分離法** バリウムを他のアルカリ土金属より分離する方法は、ストロンチウムの部に於て既に之を説けり。

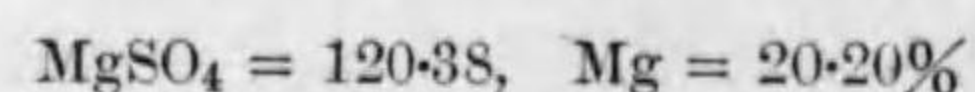
#### IV. マグネシウム

マグネシウムは第四属と第五属との中間に位するものにして、普通焦性磷酸鹽・酸化物・硫酸鹽として定量せらる。又オキシン化合物としても秤量するを得。

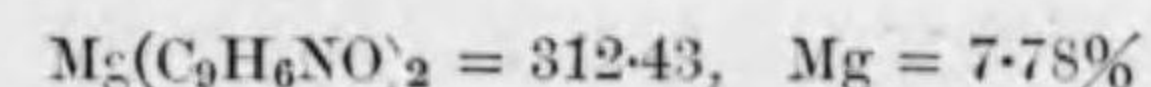
**焦性磷酸マグネシウム**として定量するには、先づマグネシウムを磷酸マグネシウム・アムモニウム  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  として沈澱せしむ。即ちマグネシウム溶液に鹽化アムモニウムと過剰の磷酸ナトリウムを加へて煮沸し、之にアムモニアを加へて冷却せしめたる後、濾過す。沈澱は10%のアムモニア一部と水三部より成る液にて洗滌し、乾燥後初めは徐徐に終りに強く灼熱す。



マグネシウム若し硝酸鹽・炭酸鹽或は有機酸鹽として存在するときは、其灼熱に依り**酸化物**に變ずることを得。又マグネシウム鹽を形づくる酸揮發性にして他に金属を混ぜざるときは、之を濃硫酸と加熱し、過剰の硫酸を驅除せる後、**硫酸鹽**として秤量することを得れども、何れも其應用の範圍頗る狭し。



マグネシウムを鹽化アムモニウムを含むアムモニア溶液とし、之にオルトオキシキノリン(有機試薬参照)の2%酒精液を加ふれば  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の沈澱を生ず。之を  $130^\circ - 140^\circ$  にて乾かし、無水物として秤量す。



**分離法** マグネシウムをアルカリ土属の金属より分離するには鹽化アムモニウム及びアムモニアの存在する溶液中より、炭酸アムモニウムを用ひて炭酸鹽としてアルカリ土金属を沈澱せしむ。

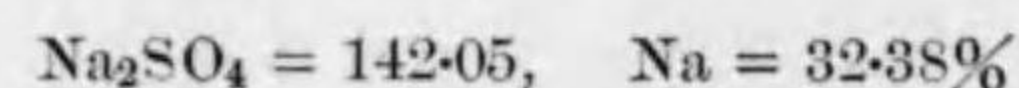
アルカリ金属とマグネシウムを分離するには磷酸ナトリウムの代りに磷酸アムモニウムを用ひてマグネシウムを沈澱し、其濾液中にある磷酸は醋酸鉛を加へて沈澱せしめ終りに餘分の鉛は硫化水素を通じて沈澱せしめ、其濾液を蒸發し、アムモニウム鹽を驅除したる後、アルカリを定量す。或は原溶液中のアムモニウム鹽を(若しあれば)蒸發乾涸後灼熱に依り驅除したるものを水に溶解し、之に重土水を加へて温ため、マグネシウムを水酸化物として沈澱するも可なり。沈澱は水酸化マグネシウムの外、硫酸バリウム・炭酸バリウムを含むが故に、稀薄なる硫酸を加へて水酸化マグネシウムを溶解し、其濾液中のマグネシウムを焦性磷酸鹽として定量すべし。

### 84. 第五属 ナトリウム・カリウム及びアムモニウム。

#### I. ナトリウム

ナトリウムは**硫酸鹽・鹽化物**として秤量す。ナトリウムが硫酸鹽又は鹽化物以外の形にて存在するときは、其場合に應じ適當の操作を用ひ、其何れかに變じ、微かに灼熱して之を秤量す。炭酸ナトリウム・苛性曹達及び揮發性の酸と形づくる鹽は、易しく之を鹽化物又は硫酸鹽に變ずる事を得べく、其他の鹽にありても之を鹽化物又は硫酸鹽に變ずる事必ずしも困難ならず。

例へば磷酸ナトリウムは之に鹽化第一鐵を反應せしめて鹽基性磷酸鐵として磷酸を沈澱分離したる後、餘分の鐵はアムモニアを用ひて水酸化鐵として沈澱せしめ、其濾液を蒸發乾涸し、尙ほ微熱してアムモニウム鹽を驅除し、残留せる鹽化ナトリウムを僅かに灼熱し秤量するの類なり。

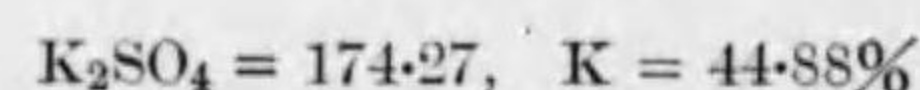
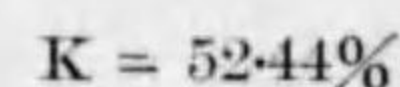


硫酸を用ひてナトリウムを硫酸鹽に變ずるには、第一八圖に示すが如き方法に依るべし。

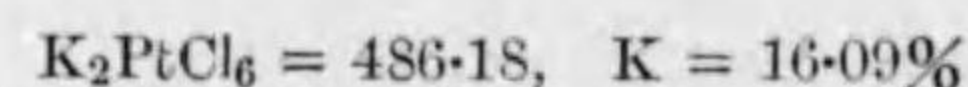
### II. カリウム

カリウムはナトリウムと同様鹽化物又は硫酸鹽として之を秤量する外、鹽化白金カリウム・過鹽素酸カリウムとして秤量するを得。

鹽化物又は硫酸鹽に變ずる方法はナトリウムの場合と全く同一なり。

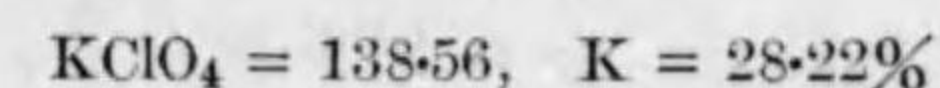


カリウムを白金複鹽に變ずるには、先づカリウムを鹽化物に變じ、其水溶液に鹽化白金溶液を過剰に加へ、湯浴上にて蒸發し、其殘滓を95%の酒精を用ひ傾瀉法に依り洗滌し、濾紙上に移したる後、更に洗滌し、濾液の全く無色なるに至らしむ。沈澱は120°に於て乾燥し、濾紙と共に秤量す。



過鹽素酸鹽として定量するにはカリウム鹽溶液(液中に硫酸なきを要す、是れ硫酸ナトリウムの酒精に不溶性なるがため、過鹽素酸カリウムに混じ來たるが故なり)に過鹽素酸溶液を加へて蒸發し、濃密なる殘留液に再び熱湯を加へて蒸發し、其殘滓に

0.2%の過鹽素酸を含む96%の酒精を加へ、グーチ坩堝を用ひて濾過洗滌し、130°にて乾燥し秤量す。



**分離法** カリウムをナトリウムより分離するには、上に述ぶる所の白金複鹽又は過鹽素酸鹽としてカリウムを沈澱す。初め試料を鹽化物に變じて其重さを秤量し置けば、試料中にある鹽化ナトリウムの量は別に定量せずとも、差額より知るを得るなり。試料若し硫酸鹽なるときは、其水溶液を煮沸しつつ之に僅かに過剰の鹽化バリウムを加へて硫酸を沈澱せしめ、次にアムモニア及び炭酸アムモニウムを加へて過剰のバリウムを炭酸鹽として沈澱し、濾過して能く洗滌し、其濾液を蒸發乾涸し、更に熱してアムモニウム鹽を驅除すれば、アルカリは鹽化物に變ずるなり。

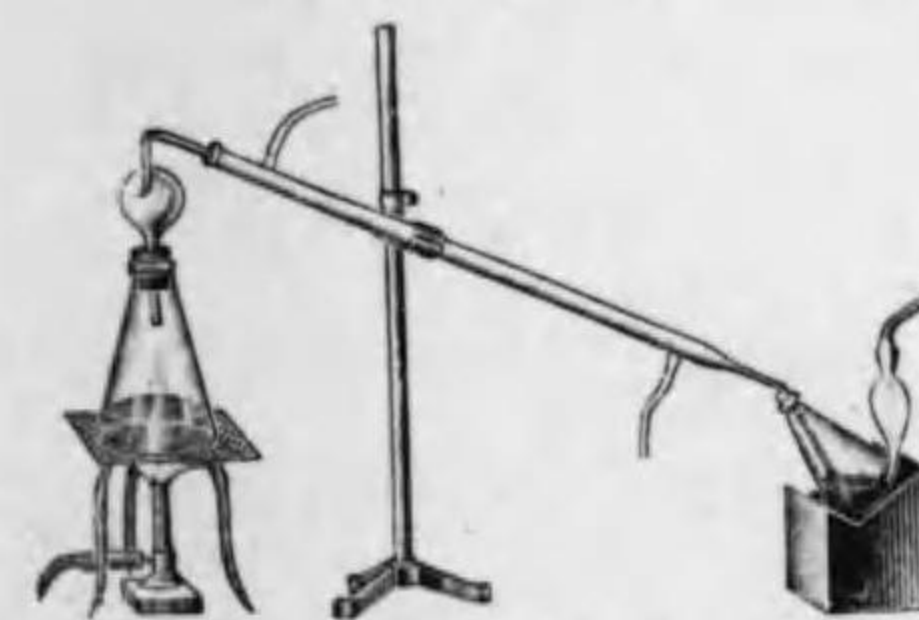
尙ほナトリウムとカリウムとの定量は第七八節に述べたる間接分析に依り之を行ふ事を得るなり。

### III. アムモニウム

アムモニウムは鹽化白金アムモニウム又は鹽化アムモニウムとして定量せらる。

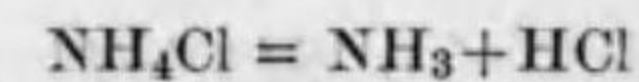
試料中に於けるアムモニアは先づ之を鹽化物に變ずるの必要あり、其ために試料を苛性加里

第三十二圖



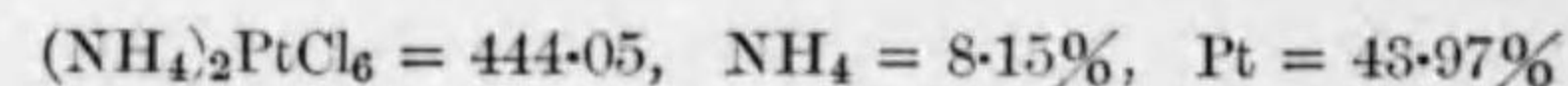
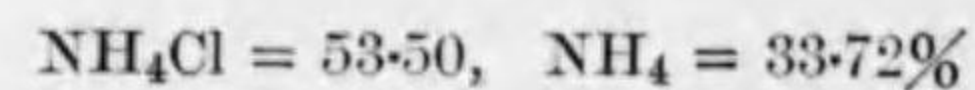
又は曹達液と蒸溜し、發生し來たるアムモニアを二規定許の鹽酸中に吸收せしむ(第三十二圖)。フラスコ内に於ける原液二分の一となりたる時蒸溜を止め、受器中に於ける鹽酸溶液を湯浴上にて

蒸發すれば、鹽化アムモニウムを残留す。鹽化アムモニウムの溶液を蒸發すれば、



の解離に依り鹽の一部は蒸散するも、鹽酸を液中に加へ置くときは斯の如き解離を減少するに依り、鹽化アムモニウムの損失を尠なからしむ。終りに鹽化アムモニウムは  $100^\circ$  に於て乾燥し秤量す。

鹽化アムモニウムは鹽化カリウムの如く、之を鹽化白金アムモニウムなる複鹽に變じ秤量する方可なり。其方法はカリウムの場合に於て述べたるものと同一なり。唯だアムモニウムの複鹽は之を複鹽として秤量する事を得る外、其複鹽を灼熱して分解せしめ、残留する白金を秤量するも可なり。複鹽を加熱分解するには徐徐に之を熱するを要す、然らざれば鹽の一部は鹽化アムモニウムと共に飛散するの恐あり。



飲用水等の中に存在する微量のアムモニアを定量するには比色法(第八十節)を用ふ。先づ 500c.c. の蒸溜水をレトルトに入れ、之に一度煮沸したる炭酸曹達の飽和溶液 1c.c. を加へ、冷却器を附し蒸溜す。溜出液は之を刻度圓筒に受け、其 50c.c. に達したるとき、之に 1c.c. のネスラー氏液を加へ、よく混和して 25 分間放置すべし。此時若し黄色少しも發現せざるときは、装置の何れの部分にもアムモニア又はアムモニウムの鹽の附著しあらざる事確實なれば、レトルト内の水をサイフォンにて流出せしめ、其代りに今検査せんと欲する飲用水等を 500c.c. 注ぎ入れ、前の如く飽和曹達溶液の 1c.c. を加へて蒸溜し 50c.c. の溜出液を集む。次で此溜出液に 2c.c. のネスラー氏液を加へ、其發現する黄色を一定量のアムモニアを含む液 50c.c. に同じくネスラー氏液 2c.c. を加へて發現する黄色と比較し、同一濃度の黄色を現は

す標準液 50c.c. 中に於けるアムモニアの量を以て、試料液 500c.c. 中のアムモニアの量とし計算す。

**分離法** アムモニウムをナトリウム及びカリウムより分離定量するには、靜かに試料を熱してアムモニウム鹽を驅除し、其残留物に就きナトリウムとカリウムとを定量し、アムモニウムは試料の他の部分を苛性曹達又は加里と蒸溜し、發生し來たるアムモニアを鹽酸中に吸収せしめて定量すべし。

アムモニウムとナトリウムはカリウムとナトリウムの分離方法と同一の方法に依り白金複鹽として分離定量すべく、アムモニウムとカリウムは共に白金複鹽として之を秤り、試料の一部に就きアムモニウムを蒸溜法に依り定量し、其結果よりカリウムの量を算出す。

## 第三章

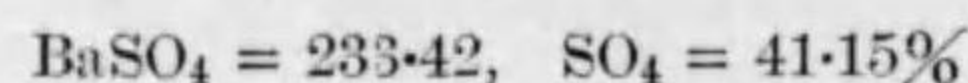
### 陰根の重量分析

#### 85. 第一屬 硫酸・弗化水素酸・珪弗化水素酸

##### I. 硫酸

硫酸を定量するには之に鹽化バリウムを反應せしめ、硫酸バリウムとして沈澱せしむ。

此沈澱は硝酸バリウム・鹽素酸バリウム及び第二鐵・クロム・アムモニウムの硫酸鹽等と伴ふて沈澱し來たり、而かも是等の夾雜物は洗滌に依りて之を除去すること困難なれば試料液は硝酸鹽素酸及び上述の三金屬等を含まざるものならざるべからず。若し是等の物質共存するときは、先づ鹽酸を加へて之を蒸發し、硝酸及び鹽素酸を除き、其殘留物の水溶液にアムモニアを加へて鐵等の金屬を水酸化物として除き、其濾液を蒸發してアムモニアの過剰を驅除し、然る後溶液 100c.c. に對し 10 滴の強鹽酸 (比重 1.2) を加へて酸性にし、之を煮沸しつつ鹽化バリウムの所要量の約半部を滴加し、五分の後他の半部を加へ、沈澱の充分沈降する迄湯浴上に温ため、傾瀉法に依り濾過し、熱湯を以て洗滌す。沈澱は乾燥後灼熱して秤量す。



不溶解性鹽例へば鉛・カルシウム・ストロンチウム及びバリウムの硫酸鹽は之を融劑(炭酸ナトリウム-カリウム)の四倍量と共に熔融し、其融塊を水にて浸出すれば硫酸は全部硫酸アルカリとして溶解す。依つて之を鹽酸にて酸性にし、遊離の炭酸瓦斯を驅除したる後、前述の方法に従ひ定量す。硫酸カルシウム及

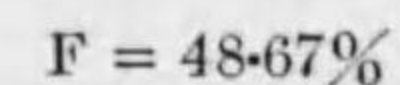
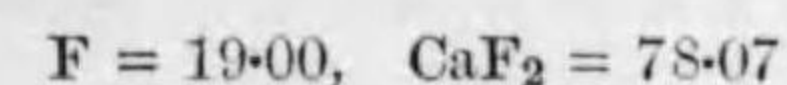
び硫酸ストロンチウムは炭酸アムモニウム溶液と久しく放置するか、或は炭酸曹達溶液と煮沸するも分解せらる。

**分離法** 硫酸を鹽酸・磷酸等より分離定量するには鹽酸酸性の溶液に鹽化バリウムを加へて沈澱せしむれば可なるも、硝酸より分離するには液に鹽酸を加へて蒸發し、硝酸を驅除せる後、硫酸を定量し、硝酸は試料の他の部分につき定量せざるべからず。硫化物と共にある硫酸を定量するには鹽酸を加へて炭酸瓦斯を通じつつ加熱し、斯くして硫化水素を全く驅除し、其殘液につき硫酸を定量す。

##### II. 弗化水素酸

弗化水素は弗化カルシウム又は弗化珪素として之を定量す。

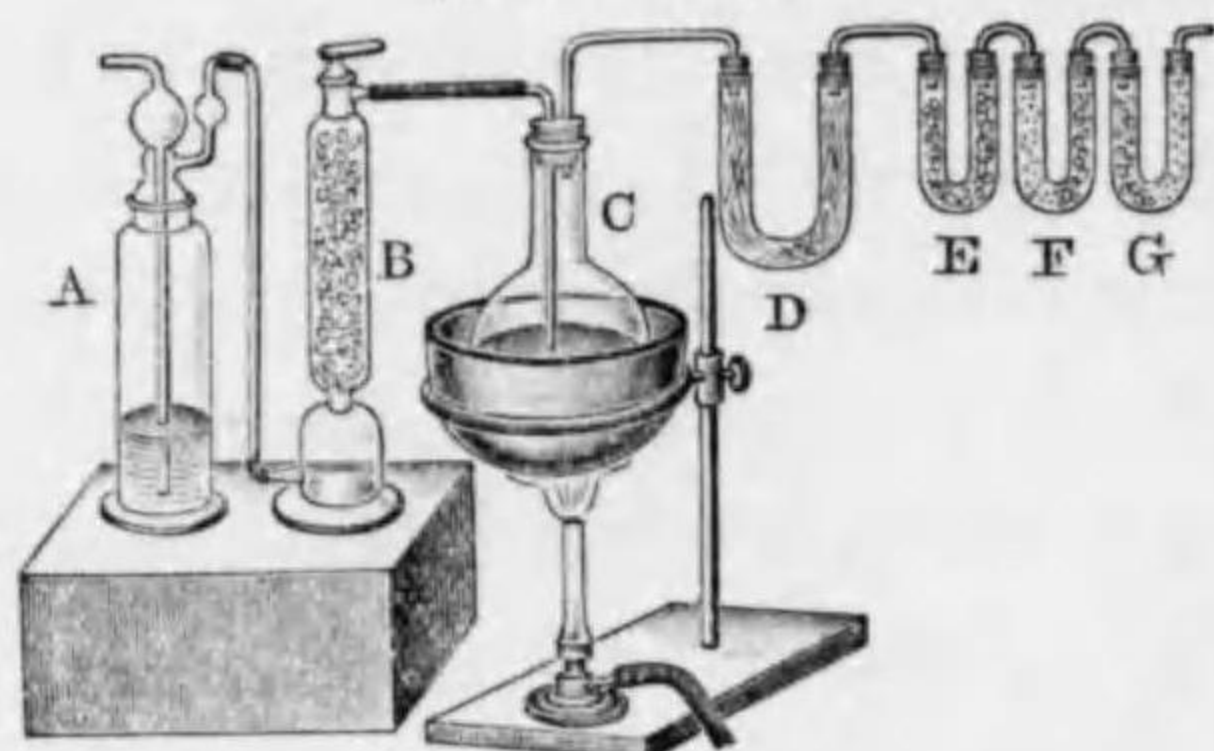
**弗化カルシウム**として沈澱するには、其溶液に些しくアルカリ性反應を呈する迄炭酸ナトリウムを加へ、其上に過剰の鹽化カルシウムを加へて煮沸す。弗化カルシウムは炭酸カルシウムと共に沈澱す、依つて之を濾過し、熱湯を以て洗滌し、乾燥後灼熱す。乾燥灼熱したる沈澱は之を白金皿に移し、(濾紙の焼きたるものも之に加ふ)カルシウムを醋酸鹽に變ずるため、之に過剰の醋酸を加へ、湯浴上にて蒸發す。蒸發乾涸したるものは熱湯を以て之を處理し、醋酸カルシウムを溶解せしめ、其殘滓を濾別し、洗滌乾燥後弱く灼熱して秤量す。



**弗化珪素**として弗素を定量するには、試料は硫酸に依り完全に分解せられ得るものにして、且つ炭酸鹽を含まざるものならざるべからず。此の如き試料は之を充分に能く粉末として十五倍量の石英粉と混じ、第三十三圖に於て示す C なるフラスコに入れ、其上に純硫酸 30—40c.c. を加へて圖の如く連結す。A は

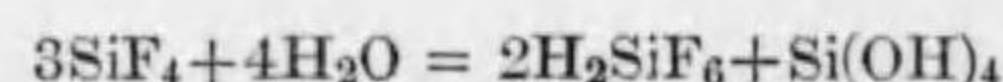
濃硫酸を入れたる乾燥塔にして、Bは苛性加里を満したる炭酸吸収器なり、Cは油浴中にありて硝子綿を満したる長きU字管Dに連なり、Dは更に

第三十三圖



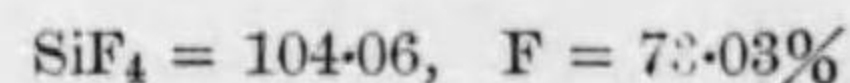
に濕したる浮石を入れたる管E及び一半は曹達石灰他の一半は鹽化カルシウムを含む管Fに連続す。此EとFとは弗化珪素を固定する所なれば實驗の前後に

秤量し、其重量の増加より弗化珪素の量を知るものなり。Gは空氣中の炭酸と水分とを吸収するために置かれたるものにして、右方一半には曹達石灰を、他の一半には鹽化カルシウムを満たす。装置全く成りたる時靜かに空氣を左方より通じつつ油浴を熱し、150°に到らしむ。弗化珪素はE管に於て水に反應し。



の如く分解す。C中に於ける瓦斯の發生全く止むを俟ち、E及びFを秤量す。

此實驗を行ふ装置の各部は勿論試料及び石英粉等皆充分に乾燥せるものを使用するの必要あり。炭酸鹽試料中にあるときは、豫め之を灼熱して分解したる後實驗に供すべし。



**分離法** 此方法は硫酸に依り分解せられ得る弗化物に廣く應用するを得るが故に、弗化水素酸と珪酸・磷酸・硫酸等の分離定量に用ふべし。若し硫酸にて分解せられざる弗化物なるときは、之を四倍量の融劑と共に熔融し、其融塊を水と共に煮沸すれば、弗化水素酸はアルカリ鹽となり溶解す。此溶液は弗化アル

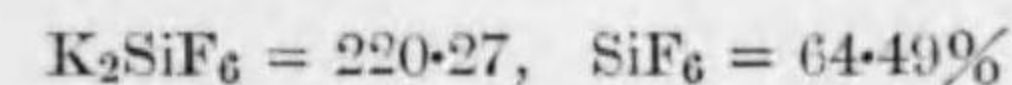
カリの外、珪酸・アルミニウム等を含むが故に、炭酸アムモニウムを加へて煮沸し、珪酸及び水酸化アルミニウムを沈澱せしめ濾過す。濾液は尙ほ珪酸を含有するを以て、之を水酸化亞鉛のアムモニア溶液と共に蒸發し、アムモニアの臭氣全く消滅するに至らしむ。然るときは珪酸は亞鉛鹽となりて水酸化亞鉛と共に沈澱す。此濾液を試料として弗化水素を弗化カルシウムの形にて沈澱せしめ定量す。

硼酸と弗化水素酸を分離するには其溶液を炭酸ナトリウムにてアルカリ性とし、鹽化カルシウムの過剰を加へて煮沸す。弗化カルシウムは炭酸カルシウム及び少量の硼酸カルシウムと共に沈澱す。依つて之を僅かに灼熱し、醋酸を加へて蒸發すれば、炭酸カルシウムと硼酸カルシウムは溶解し、弗化カルシウムのみを残留す。

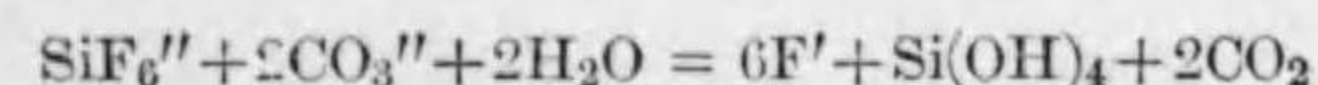
### III. 珪弗化水素酸

珪弗化水素酸は珪弗化カリウム又は弗化カルシウムとして定量せらる。

**珪弗化カリウム**としての定量は水溶液中に於ける遊離酸に就てのみ應用すべき方法にして、溶液に過剰の鹽化カリウムを加へ、等容の酒精を注ぎて沈澱せしむ。沈澱は稀薄なる酒精を以て洗滌し、10°にて乾燥す。



珪弗化アルカリの如く水に可溶性なるものは、之に炭酸ナトリウムを加へて温ため分解し、不溶性の鹽は四倍の融劑と混合して熔融し、其融塊を水を以て浸出す。珪弗化物は



の如く分解し、弗化物となり溶解す。之を珪酸より濾過し、炭酸アムモニウムの多量と煮るときは、溶液中にある少量の珪酸ナトリウム等は分解せられて珪酸を沈澱す。之を濾過し濾液中

に尙ほ残留せる珪酸を除くために酸化亜鉛のアムモニア溶液を加へて蒸發し、弗化水素酸の定量法として述べたる方法に従ひ、弗化カルシウムとして弗素を沈澱し定量す。弗化カルシウムの量を  $a$  とすれば  $\text{SiF}_6$  の量  $b$  は次の如く計算せらる。

$$b = a \times 0.6066$$

**86. 第二屬** 亞硫酸・炭酸・砒酸・沃素酸・硼酸・酒石酸・枸橼酸・磷酸・砒酸・亞砒酸・チオ硫酸・クロム酸等。

### I. 亞硫酸

亞硫酸は硫酸バリウムとして秤量せらる。此方法に依り亞硫酸を定量するには、先づ之を酸化し硫酸に變ぜざるべからず。酸化剤としては普通鹽素又は臭素を使用す。即ち亞硫酸或は其鹽の溶液を鹽素水又は臭素水中に注ぎ、之を加熱してハロゲンの過剰を驅除し、生ぜられたる硫酸を鹽化バリウムを以て沈澱し(第八十四節参照)定量す。硫酸バリウム  $a$  に對する  $\text{SO}_3$  の量  $b$  は次の如く計算すべし。

$$b = a \times 0.3430$$

亞硫酸と硫酸との混合物につき其各を定量するには、其混合物を炭酸瓦斯氣流中にて鹽酸と共に熱して亞硫酸を分解し、亞硫酸瓦斯の發生止むに至り、液中の硫酸を定量し、次に試料の一部をハロゲン水に加へて酸化し、硫酸の全量を定量すれば、前後二回の硫酸量より亞硫酸の量を知るを得べし。

### II. 炭酸

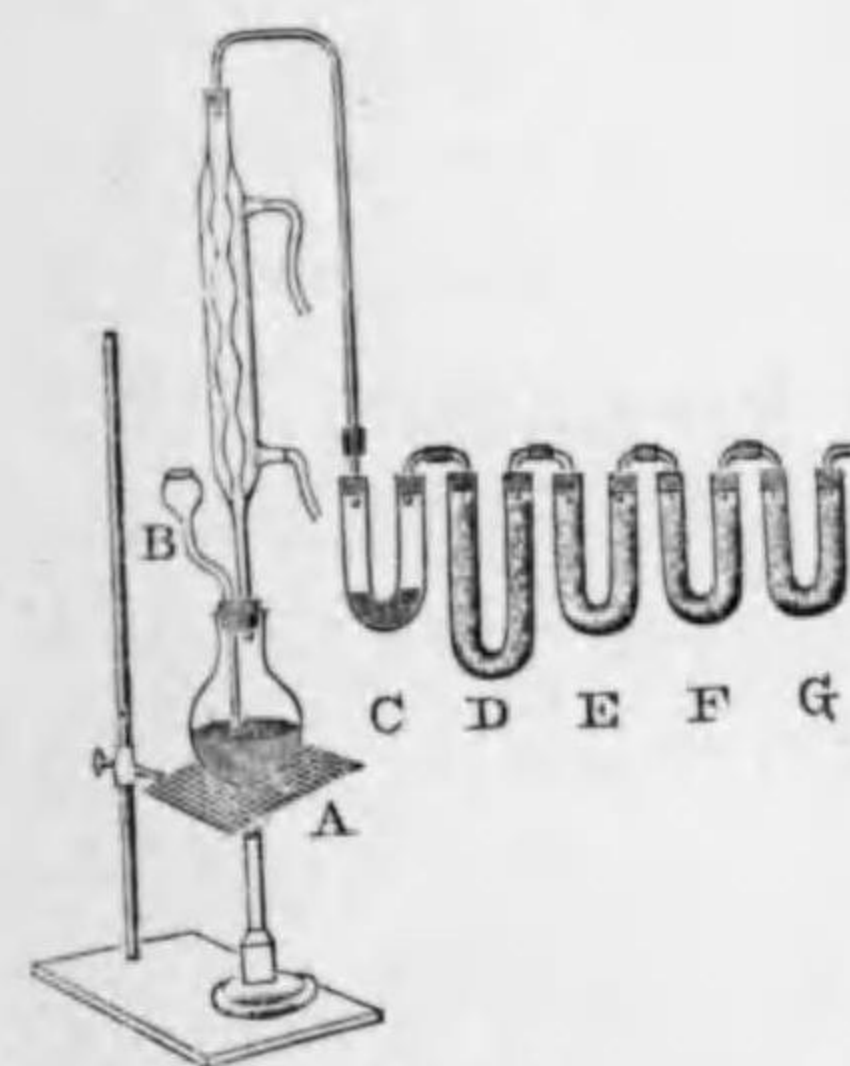
炭酸鹽をなせる炭酸を定量するには、鹽の分解に依り生ずる炭酸瓦斯の量を秤るを常とす。炭酸鹽を分解して炭酸瓦斯を發生せしむるには、之を強く加熱するも一方法なれども、試料若し揮發性の物質を含有するか、或は熱のために變化を生ずる物質を含有するときは、之を使用すること能はず、故に酸を働かしめて之を分解するを可とす。分解に依りて生じたる炭酸瓦

斯は之を曹達石灰に吸収せしめて其重量の増加に依り之を知るを得べく、或は或る器に試料と酸とを別別に置いて全體の重量を秤りたる後、酸を反應せしめて炭酸瓦斯を装置外に驅除し、再び器の重量を秤り、前後の重量の差より之を知る事を得べし。

炭酸瓦斯を曹達石灰に吸収せしむるには第三十四圖の如き

装置を用ふ。小なる逆流冷却器を附したるフラスコ A に試料を入れ、冷却器の上端を乾燥管 C と D に連結す。C は濃硫酸を些しく入れたる U 字管にして、D は濃硫酸にて濕めせる浮石を満たせるものなり。此乾燥管は吸收管 E F に連結せらる。E も F も共に曹達石灰を以て満たし、其上部に少量の鹽化カルシウムを置く、G は空氣中の炭酸瓦斯と水分を遮斷する爲に、右方に曹達石灰を、

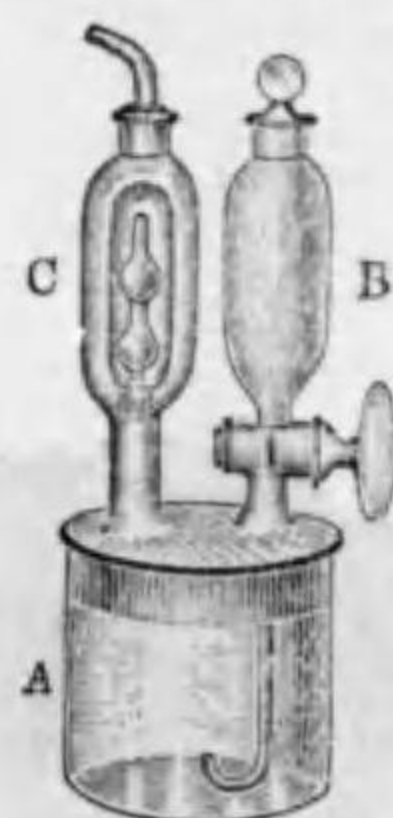
第三十四圖



左方に鹽化カルシウムを満たす。装置成りたる時空氣の漏洩する個所なきや否やを確かめ、然る後靜かに B より稀薄なる鹽酸を滴下し、炭酸瓦斯發生の多少に應じて注加する酸の分量を加減す。瓦斯の發生殆ど止むに到り B を閉し、A を熱して分解反應を完結せしめ、次に B の部分を曹達石灰管につなぎ、此管を通じて空氣を壓入し、器中に残留する炭酸瓦斯を全部 E F に吸入せしむ。終つて E F を秤量し其重量の増加を見るべし。

炭酸瓦斯を酸に依り驅除し、前後に於ける重量の差より炭酸を定量するには、色々の装置あるも皆大同小異なり。第三十五圖は其一つにして試料を A に置き B には酸、C には濃硫酸を入れて之を秤量し、次に活栓を開らき酸を試料に注ぎ分解せしむ。

第三十五圖



分解を完全ならしめ且つ A 中に残留する炭酸を全く逐ひ出す爲に A を温ため、冷却後秤量す、C の濃硫酸は瓦斯を乾燥する働をなすものなり。

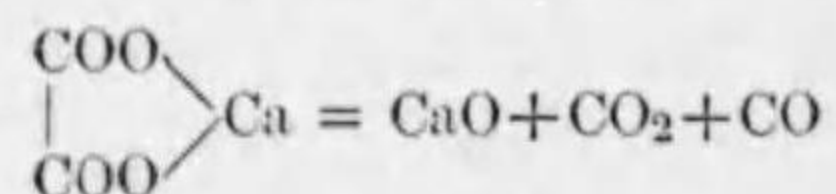
以上の方法に依り  $\text{CO}_2$  の量  $y$  を知らば、 $\text{CO}_3$  の量  $x$  は下の如く計算すべし。

$$x = y \times 1.3636$$

鑛泉等の中にある炭酸を定量するには、一定量の水を消石灰(全く炭酸を含まざる)の上に注ぎて炭酸カルシウムを沈澱せしむ。之を少時熱して沈澱の全く沈下するに到り、上澄液を去り、其沈澱(炭酸カルシウムと消石灰の混合物)を第三十四圖に示す如く分解して炭酸瓦斯の量を測定す。

### III. 蓚酸

蓚酸を定量するには之を蓚酸カルシウムとして沈澱せしめ、其沈澱を焼きて酸化カルシウムに變じて秤量す。



試料液を醋酸を以て少しく酸性にしたる後、鹽化カルシウムの少過剰を加へ、一夜放置して充分に能く沈澱せしめ濾過す。沈澱は傾瀉法に依り熱湯を以て洗滌し、乾燥後徐徐に灼熱して酸化カルシウムに變ず。酸化カルシウムの量  $a$  より蓚酸  $\text{C}_2\text{O}_4$  の量  $b$  は次の如く計算すべし。

$$b = a \times 1.5695$$

尙ほ蓚酸は容量分析法により分析する方、簡便にして精確なる結果を得べし。

### IV. 沃素酸

沃素酸を定量するには之を還元して沃化物とし、沃化銀に變

じ秤量す。還元剤としては粉末亜鉛又は亞硫酸を用ふ。亞鉛を還元剤として使用するときは、沃素酸鹽の中性溶液を粉末亜鉛と一時間許煮沸し、亞硫酸にて還元するには、先づ液を硫酸にて酸性にし、之に亞硫酸溶液を加へ、初め黄色に變じたる溶液の全く脱色するに到らしむ。還元終りたる液は之を濾過し、其濾液に硝酸銀の過剰と硝酸とを加へ、煮沸する迄加熱し、沈澱し來りたる沃化銀を本編第二章第八十一節に述ぶる方法に従ひ、鹽化銀と同様に處理し秤量す。沃化銀の量  $a$  と沃素酸  $\text{IO}_3$  の量  $b$  との関係は次の如し。

$$a \times 0.7450 = b$$

沃素酸も容量分析に依り定量するを可とす。

### V. 硼酸

硼酸を定量するには硼弗化カリウム  $\text{KBF}_4$  として秤量するか、或は硼酸メチルエステルとして之を蒸溜するかの方法を用ふ。

硼弗化カリウムの沈澱を作るには遊離の硼酸又は其アルカリ金屬鹽の溶液に苛性加里液と弗化水素酸とを加へ、湯浴上にて蒸發乾涸し、其殘滓に醋酸カリウム溶液 (1:4) を加へて數時間放置す。斯くするとき、硼弗化カリウムのみ溶解せずして残留するに依り、之を濾過し、初めに醋酸カリウム液にて洗滌し、濾液の全く弗化物の反應を呈せざるに到り、酒精を以て洗滌し、 $100^\circ$  に於て乾燥し秤量す。

$$B = 10.82, \text{KBF}_4 = 125.024$$

$$B = 8.59\%$$

$\text{KBF}_4$  の量  $a$  と無水硼酸  $\text{B}_2\text{O}_3$  の量  $b$  との関係は次の如し。

$$b = a \times 0.2776$$

硼酸をメチルエステル(沸點  $65^\circ$ )として蒸溜するには、醋酸を以て僅かに酸性とせられたる溶液(硼酸はアルカリ金屬又はア



ルカリ土金属鹽なるべしを漏斗形の導管を備へたる容量200c.c.許のフラスコに入れ、之を油浴中にて140°に熱し蒸溜す。然る時は硼酸は水蒸氣と共に蒸散するが故に冷却器にて之を冷却し、稀薄なる炭酸アムモニウム溶液を含む受器中に採集す。フラスコ内の液體全部蒸溜し盡したるとき、フラスコを油浴より離して些しく冷却せしめ、次に漏斗形導管の活栓を開き、アセトンを含まざる純粹なるメチルアルコール10c.c.許を注加し蒸溜す。硼酸はメチルエステル  $B(OCH_3)_3$  となり蒸發し、受器中にて炭酸アムモニウムのために鹼化せられ硼酸を遊離す。メチルアルコール蒸發し終りたるるとき、更に10c.c.のアルコールを加へて再び蒸溜す。斯くして同一の操作を三四回繰り返すときは、試料中の硼酸は全部受器中に移るべし、依つて受器中に集りたる液を、其重量の秤量せられたる純粹なる生石灰より作りたる消石灰と混じり、白金皿にて蒸發し、初め徐徐に終りに強く灼熱し、一定の重量を示すに至らしむ。其重量より最初用ひたる生石灰の重さを減ずるときは、無水硼酸  $B_2O_3$  の重量を知る事を得るなり。此實驗に使用する生石灰は豫め白金皿に入れて灼熱したる後其重量を秤り、次に其白金皿中にて之を消石灰に變じ、而して此上に受器中の蒸溜液を加ふるを便とす。

珪酸鹽等の中にある硼酸を此方法に従ひ定量するには、先づ試料を炭酸曹達と共に熔融し、其融塊を水にて浸出し、其浸出液を蒸發して濃厚とし、之を先づ鹽酸にて僅かに酸性とし、過剰の酸は苛性曹達にて中和し、更に少量の醋酸を加へて僅かに酸性とし用ふべし。鑛泉等の中にある硼酸も同様に蒸溜法に依り定量するを得べし。尤も普通の鑛水中にある硼酸の量は極めて微少なれば、其200c.c.中に於ける無水硼酸の量が0.1瓦許に相當する程度迄蒸發して濃厚にし用ふべし。

## VI. 酒石酸

## VII. 枸橼酸

酒石酸も枸橼酸も其定量分析は元素分析の方法に依る。(本編第四章を見るべし)。

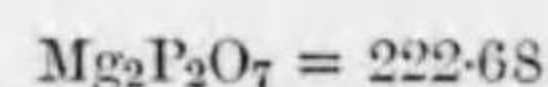
## VIII. 磷酸

磷酸は焦性磷酸マグネシウムとして定量するを普通とするも、又磷モリブデン酸アムモニウムとしても秤量せらる。

焦性磷酸マグネシウムを作るには、先づ磷酸を磷酸マグネシウムアムモニウム  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$  として沈澱せしめ、之を灼熱す。此磷酸マグネシウムアムモニウムを沈澱するには、常溫に於てするものと、高温を用ふるものとの二法あり、現時廣く用ひらるる方法は、酸性溶液を用ひ高温に於て沈澱せしむるものなれども、酸性溶液の使用は磷モリブデン酸アムモニウムとして分離せられたる磷酸の定量に適用せられず、且つ磷酸の値屢、過大となり、又析出する磷酸マグネシウムアムモニウムの沈澱堅たく器壁に附著し、完全に取り離す事不可能なるため、之を鹽酸に溶かし再度沈澱法を繰返へす必要を生ずる等、其缺點少からず。次に記する常溫法は恐らくば最も安全なる方法なるべし。

磷酸鹽溶液(アルカリ金属鹽に限る)の酸性度を、一二滴加へたるパラニトロフェノール僅かに黄色を呈する程度に調節し、之に第一編附録試薬の部に記したる苦土混液を加へ、能く攪拌す。此時細針狀の結晶析出すべし、依つて之に2.5%のアムモニア水を滴加し、豫め加へたるフェノルフタレインが明らかに赤色を示すに至らしむ。次で20%アムモニアを全容積の約七分の一加へ、三十分間放置したる後濾過し、2.5%アムモニアにて洗ひ、乾燥す。乾燥せられたる沈澱は成るべく能く濾紙より分離し、吹燈を用ひて強く灼熱し、濾紙灰は之を沈澱に加へて共に灼熱す、斯くして得られたる焦性磷酸マグネシウムは屢、灰色となる事あ

り、斯かる場合には之を酸化する目的を以て硝酸にて濕し、再び灼熱するを可とす。

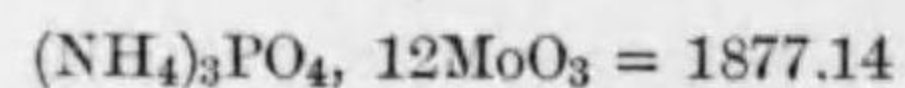


$\text{PO}_4$  の量  $b$  と  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  の量  $a$  との関係は次の如し。

$$b = a \times 0.8534$$

試料液若しアルカリ金属以外の金属を含むときは、苦土混液を用ひて磷酸を沈澱せしむる事能はず、此の如き場合には先づ之を燐モリブデン酸アムモニウムとして沈澱せしめて金属より分離したる後、マグネシウム鹽として沈澱せしむるなり。即ち溶液 500c.c. 中に 1 瓦以下の  $\text{P}_2\text{O}_5$  を含む中性溶液 25c.c. を取り、之にモリブデン酸アムモニウムを理論数の約二倍加へ、(此時液全體の容積は約 60c.c. なるべし) 其上に硝酸アムモニウムの 5 規定液及び硝酸の 5 規定液各 20c.c. を加ふ。次で五分間液を  $50^\circ\text{--}60^\circ$  に温ため、三時間放冷す。沈澱は 2% の硝酸にてモリブデンの反應消失する迄洗滌し、2.5% のアムモニアに溶解す。此アムモニア溶液を鹽酸を以てパラニトロフェノール僅かに黄色となる迄中和し、此液を用ひて前に記する如く磷酸マグネシウムアムモニウムを沈澱せしむべし。

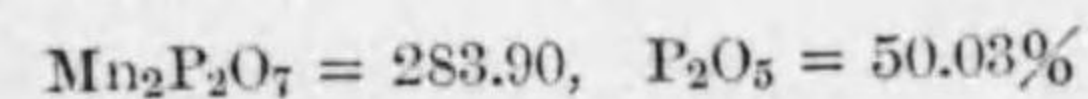
燐モリブデン酸アムモニウムの沈澱を直接秤量するには、グーチ坩堝にて濾過し、2% の硝酸にて洗ひ、之を硝子綿を敷きたる大なる坩堝内に置き、初め十分間は徐徐に、次で大坩堝内の温度  $250^\circ\text{--}300^\circ$  に昇るに至らしめ、重量不変となる迄加熱す。坩堝は五酸化磷又は新しき  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を含む乾燥器にて冷却し秤量す。全く脱水せる此沈澱の吸濕性極めて大なれば、秤量に際し充分の注意を要す。



$$\text{PO}_4 = 5.06\%$$

磷酸は又磷酸マンガナムモニウム  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4, \text{H}_2\text{O}$  として之

を沈澱し、灼熱して焦性磷酸マンガナムに變じ秤量せらる。在來磷酸マンガナムモニウムの沈澱は亞マンガナム酸の沈澱を伴ひ來り、其純粹なるものを得る事不可能とせられたるが、ヒドロオキシラミンを加ふれば易く此缺點を除くを得るなり。即ち約 1% の磷酸鹽溶液 25c.c. に對し、10% の鹽酸ヒドロオキシラミン 0.3c.c. (約 7 滴) 及び鹽化マンガナムと鹽化アムモニウムとを 1:40 の割合に含む溶液の過剰を加へて煮沸し、之に 1% アムモニア水を滴加すれば、磷酸は定量的に  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$  として沈澱せらる。沈澱了りたる時 10% アムモニア水にて強くアルカリ性とし、二時間の後濾過し、少量の鹽酸ヒドロオキシラミンを含み、アムモニアにて僅かにアルカリ性とせられたる鹽化アムモニウムの 1 規定液にて洗滌し、乾燥後灼熱して焦性磷酸マンガナムに變じ秤量す。



**分離法** 定量の目的を以て磷酸を金属より分離するには、下に記するが如き方法に依るべし。

第一屬の銀は鹽酸を以て、鉛は硫酸を以て、第二屬の金属は硫化水素を以て沈澱し、磷酸を分離す。磷酸が第三屬の金属と共にある時は金属を沈澱として分離せずして、磷酸を燐モリブデン酸アムモニウムとして沈澱し分離定量す。若し此濾液中に於て金属を定量する必要あるときは、之をアムモニアにて少しくアルカリ性とし、硫化水素を通ずれば、モリブデンを含まざる硫化金属の沈澱を生ずべし、依つて此沈澱を第二章に従ひ分析す。第四屬及び第五屬の金属と共にある磷酸は鹽化鐵を用ひて磷酸鐵として沈澱せしめ金属より分離す、即ち其酸性溶液を炭酸ナトリウムにて殆ど中性とし、(若し沈澱を生ぜば數滴の鹽酸を加へて之を溶解す) 之に鹽化鐵を滴下し、溶液著しく褐色を呈するに到らしめ、多量の水にて稀釋し煮沸すれば、磷酸鐵は全

部沈澱すべし、之を濾過し醋酸アムモニウムを含む水にて洗滌し、其濾液に就きアルカリ土金属及びアルカリを定量し、磷酸鐵の沈澱は之を鹽酸に溶解し、鐵を硫化物として除きたる濾液に就き磷酸を定量す。

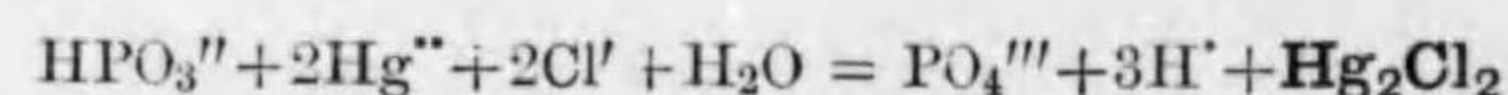
#### IX. 亞磷酸

亞磷酸は焦性磷酸マグネシウムとして定量し、又は鹽化第二水銀を還元せしめて生ずる鹽化第一水銀の量より計算して定量す。

亞磷酸を焦性磷酸マグネシウムとして秤量するには、先づ之を酸化して磷酸に變ぜざるべからず。酸化剤としては濃硝酸又は鹽酸と鹽素酸カリウムとの混合物を用ふ、即ち濃硝酸と共に蒸發するか、或は鹽酸及び鹽素酸カリウムと煮沸して得たる磷酸溶液を磷酸定量の場合に於て述べたる如く處理し、焦性磷酸マグネシウムに變ずるなり。若し溶液中にアルカリ金属以外の金属存在するときは、先づ之を分離するの必要あるは勿論なり。焦性磷酸マグネシウム  $Mg_2P_2O_7$  の量  $a$  より亞磷酸  $H_3PO_3$  の量  $b$  は下の如く計算せらる。

$$a \times 0.7369 = b$$

鹽化第二水銀を還元せしむるには、試料の鹽酸溶液に鹽化第二水銀を過剰に加へ湯浴上にて加熱す。一時間許加熱したる後、一夜放置して沈澱を完全に沈下せしめて濾過し、 $100^\circ$ にて乾燥し秤量す。



鹽化第一水銀の量  $a$  より亞磷酸  $H_3PO_3$  の量  $b$  は次の如く計算せらる。

$$a \times 0.1738 = b$$

亞磷酸を磷酸と共にある液中に於て定量するには、鹽化水銀法に依る。鹽化第一水銀を濾過したる液は之に硫化水素を通

じて第二水銀を硫化物として沈澱せしめ、其濾液中の磷酸を焦性磷酸マグネシウムとして定量し、其量より前に得たる亞磷酸に相當する磷酸の量を引き去り、原試料中に於ける磷酸を計算す。

#### X. メタ磷酸

#### XI. 焦性磷酸

メタ磷酸も焦性磷酸も共に硝酸と數回蒸發するときは正磷酸となるが故に、斯くして正磷酸に變じたる後、磷酸の定量を行ひ、計算に依りメタ磷酸又は焦性磷酸の量を算出す。

#### XII. 砒酸

#### XIII. 亞砒酸

#### XIV. クロム酸及び重クロム酸

以上四個の酸の定量は、砒素又はクロムの定量の部に於て(本編第二章)既に之を述べたり。

#### XV. チオ硫酸

チオ硫酸は之を酸化して硫酸に變じ硫酸バリウムとして秤量す。酸化剤としては發烟硝酸又は過酸化水素を用ふ。硝酸を使用するときはエルレンマイヤーフラスコに發烟硝酸を入れ、其上に試料液を徐徐に注加し、分離し來たる硫黄の全く消滅する迄湯浴上にて加熱し、次で蒸發皿にて蒸發し、過剰の硝酸を驅除せる後、鹽酸にて酸性にし、硫酸バリウムを沈澱せしむ。過酸化水素を以て酸化するには、試料液にアムモニアを加へ、其上に過酸化水素を加へ湯浴上にて加熱す。酸化了りたるときは、之を煮沸して過酸化水素の過剰を驅除し、鹽酸を以て酸性にし、硫酸バリウムを沈澱せしむ。チオ硫酸根  $S_2O_3$  の量  $b$  と硫酸バリウムの量  $a$  との関係は次の如し。

$$b = a \times 0.2402$$

硫酸と共にあるチオ硫酸を定量するには、炭酸瓦斯氣流中に

於て鹽酸と共に之を加熱して二酸化硫黄を驅除したる後濾過し、濾液中にある硫酸を鹽化バリウムを用ひて定量し、次に試料の他の部分を前に記述する方法に従ひて酸化し、再び硫酸を定量すれば、前後に於ける硫酸の差はチオ硫酸に相當するが故に、易しく之を計算する事を得るなり。

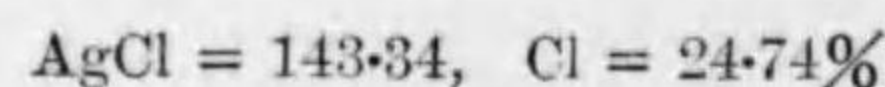
**87. 第三屬** 鹽化水素酸・臭化水素酸・沃化水素酸・フェロシアン水素酸・フェリシアン水素酸・硫シアン水素酸・次亞鹽素酸・シアン化水素酸・臭素酸等。

### I. 鹽化水素酸

鹽化水素酸は鹽化銀として定量せらる。即ち試料の水溶液を硝酸にて酸性にし、之に過剰の硝酸銀を加へて加熱し、第二章銀の部に於て述べたる方法に従ひて定量す。試料液若し鐵錫等の金屬を含むときは、加熱に依り此等の金屬の鹽基性鹽を沈澱することあるに依り、操作は總て常溫に於て行ふを要す。

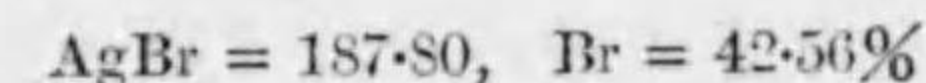
鹽素と共にある鹽化水素酸を定量するには、先づ試料液を亞硫酸にて處理し、鹽素を鹽化水素に變化せしめ、過剰の亞硫酸を硝酸及び少量のクロム酸カリウムにて酸化したる後、液中にある鹽化水素酸の全量を硝酸銀を以て定量し、次に試料の他の部分を取り第三編に述ぶる方法に依り鹽素を滴定し、其結果より鹽化水素の量を算出す。

水に不溶性の鹽化物は之を濃厚なる曹達溶液と煮沸し、可溶性の鹽化物を含む其濾液につき定量を行ふべし。單に濃厚なる曹達液と煮沸するのみにて分解せざるものは、之を融劑と共に熔融すべし。水に可溶性の鹽化物も、重金屬と共にあるものは、之を曹達溶液にて處理し重金屬を除き去るを可とす。是れ上に記せるが如く、屢、鹽基性金屬鹽の鹽化銀と共に沈澱し來たるがためなり。



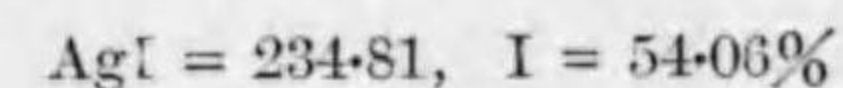
### II. 臭化水素酸

臭化水素酸は鹽化水素酸と全く同様の方法に依り、臭化銀として秤量せらる。

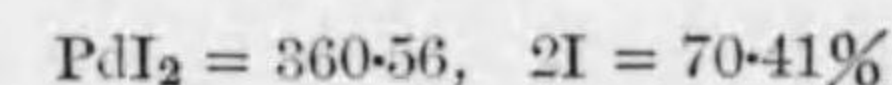


### III. 沃化水素酸

沃化水素酸も鹽化水素酸と同様銀鹽として定量せらるる外、沃化パラジウムとして秤量せらる。



沃化パラジウムを沈澱せしむるには試料液を鹽酸にて少しく酸性とし、之に鹽化パラジウムを沃化物の沈澱發生し止む迄滴加し、一兩日間温たかき場所に放置し、 $100^\circ$ にて乾燥せる濾紙を以て濾過し、温水にて洗滌し、 $100^\circ$ にて乾かし秤量す。



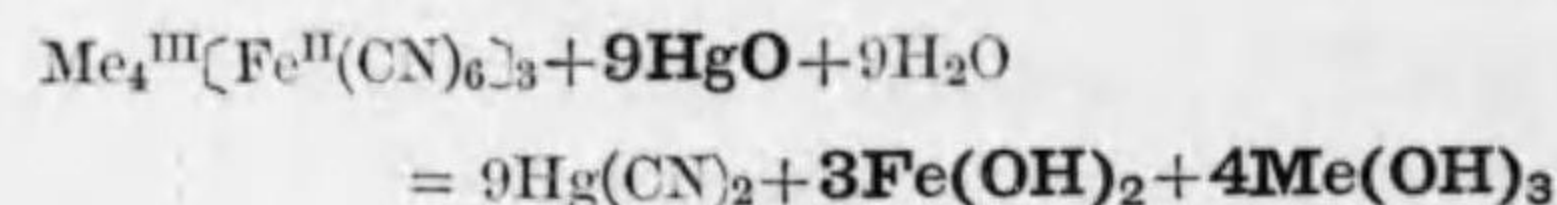
ハロゲン水素酸の互に混合せるものを精確に分離定量する事は頗る困難なり。若し混合物二個のハロゲン水素酸より成るときは、之を同時に銀鹽として秤量し、第七八節二四三頁に述べたる間接分析法に依り其各を算出するも可なり。混合物の中に於ける沃化水素酸は沃化パラジウムとして、易しく鹽化水素酸又は臭化水素酸より分離する事を得るが故に、其定量は簡便に行ふ事を得れども、鹽化水素酸と臭化水素酸との混合物は普通間接分析に依り定量す。即ち三種のハロゲン水素酸相混合せるときは、先づ沃化水素酸をパラジウム法にて定量し、其濾液に硫化水素を通じて餘分のパラジウムを除き、次に其濾液に硫酸第二鐵を加へて過剰の硫化水素を分解せしむ。此時硫黄沈澱するを以て之を濾過し、其濾液中の鹽化水素酸と臭化水素酸とを銀鹽として同時に沈澱し秤量す。終りに此銀鹽を水素氣流中にて灼熱還元して銀に變じ、其重量を秤れば間接分析法の計算に依り、鹽素と臭素との量を知るを得るなり。

## IV. フェロシアン水素酸

## V. フェリシアン水素酸

フェロシアン水素酸及びフェリシアン水素酸は共に容量分析に依り定量するを便なりとす。或は元素分析に依り其炭素及び窒素を定量するも可なり。不溶性鹽なるときは之を濃硫酸と加熱して分解し其残滓を水に溶かし、此溶液を用ひて鐵及び他の金屬を定量するか、或は之を苛性加里と煮沸して金屬を水酸化物に變じ、カリウム鹽として溶解したる酸を硫酸にて酸性にし、滴定するかの方法を用ふべし。

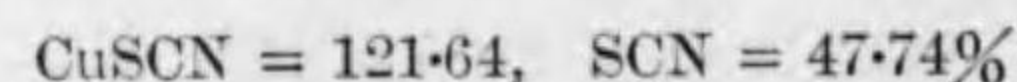
フェロシアン水素酸鹽もフェリシアン水素酸鹽も共に(其溶不溶に關係なく)之を酸化水銀と熱するときは、シヤンは水銀と化合して可溶性のシヤン化第二水銀となり、鐵及び金屬は水酸化物となる(シヤン化水素酸の部参照)。



故に其沈澱と濾液とを用ひシヤン及び金屬を定量すれば、試料分析の目的を達する事を得るなり。黄血鹽赤血鹽の如き試料なるときは、シヤンをシヤン化銀として沈澱せしめたる濾液よりカリウムを定量す。

## VI. 硫シヤン水素酸

硫シヤン水素酸は第一銅鹽として秤量せらる。即ち其アルカリ金屬鹽の溶液を鹽酸にて酸性とし、之に亞硫酸を過剰に加へ攪拌しつつ硫酸銅を少しく過剰に注ぎ、數時間放置したる後、グーチ坩堝にて濾過し、亞硫酸水にて洗ひ、最後に酒精にて一度洗滌し、130°—140°にて乾燥し秤量す。



尙ほ炭素窒素及び硫黄は元素分析に依り別別に之を定量して、硫シヤン酸の定量を精確に行ふ事を得るなり。硫シヤン酸

の硫黄は易しく酸化せられて硫酸に變ずるが故に、此酸化は融封管等に於て行ふの必要なし、過剰の臭素水を加へて湯浴上にて加熱すれば可なり。酸化の結果生ぜられたる硫酸は硫酸バリウムとして定量す。

**分離法** 硫シヤン水素酸のシヤン水素酸と共にあるものを定量するには、試料を酸化し、生ぜられたる硫酸を定量す。混合物中にあるシヤン水素酸を知るには銀液にて滴定して、二個の酸を同時に定量し、其結果より硫酸として測りたる硫シヤン酸の量を引き去るべし。

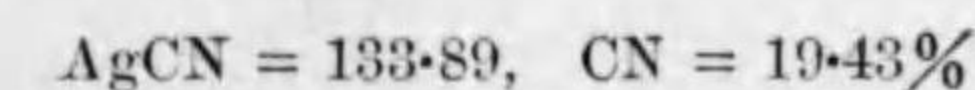
ハロゲン水素酸と混ぜる硫シヤン水素酸は硝酸にて酸化し、硫酸として定量す。ハロゲン水素酸を定量するには、試料を曹達及び硝石と熔融し、其融塊中にある沃素をパラジウム法(沃化水素酸の部参照)に依り沈澱し、其濾液中に於ける鹽素及び臭素は間接分析法に依り定量す。

## VII. 次亞鹽素酸

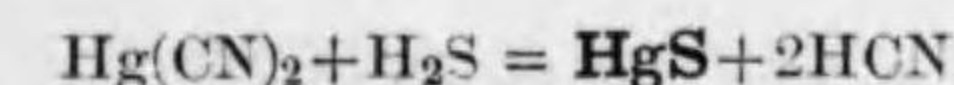
次亞鹽素酸は容量分析法に依り定量するを常とす。

## VIII. シヤン化水素酸

シヤン化水素酸はシヤン化銀として定量す。即ち其溶液に過剰の硝酸銀を加へ、次で硝酸を以て酸性にし、暫時放置したる後濾過し、100°にて乾燥したる濾紙を以て濾過し、冷水を以て洗滌し、100°にて乾燥し秤量す。



シヤン化水銀は硝酸銀を加ふるもシヤン化銀を沈澱せず、故に其溶液に硫化水素を通じ水銀を硫化物となし、シヤン化水素を遊離せしむ。



尤もシヤン化水素は遊離の状態に於ては易しく揮發し去るの恐あるが故に、アムモニア溶液中に於て反應せしむ。即ちシヤ

ン化水銀溶液に硫酸亜鉛のアムモニア溶液を多量に加へ、之に硫化水素水を加ふれば硫化水銀先づ黑色の沈澱として分離し、次で白色の硫化亜鉛沈澱す。白色沈澱生じ始めたるとき之を濾過し、稀薄なるアムモニアにて洗滌す、シアン化水素は亜鉛鹽として濾液中にあるが故に、之を硝酸にて酸性にしたる後硝酸銀を用ひて銀鹽として沈澱せしめ定量す。

**分離法** シアン化物中にある金屬を定量するには濃厚なる硫酸と熱してシアンを驅除し、金屬を硫酸鹽に變じ、之を定量に使用すべし。

シアン化水素酸とハロゲン水素酸と混合せるときは、全部銀鹽として之を沈澱せしめ、 $100^{\circ}$ にて乾燥して秤量し、次にシアン化水素酸を滴定法に依り定量し、兩者の差額よりハロゲン水素酸を算出す。

### IX. 臭素酸

臭素酸は之を還元して臭化水素酸とし、臭化銀として秤量す。還元劑としては亜鉛を用ふるを普通とす、即ち試料の中性溶液を粉末亜鉛と煮沸し、還元を全く了るを俟ち之を濾過し、殘滓を熱湯にて洗滌し、濾液を硝酸にて酸性にしたる後、硝酸銀を以て臭化銀を沈澱せしむ。AgBrの量 $a$ に對し $\text{BrO}_3'$ の量 $b$ は下の如き關係を有す。

$$b = a \times 0.6812$$

臭化水素酸と混合せる臭素酸は滴定法に依り定量し、次に試料を還元して臭化水素酸の全量を定量し、差額より試料中に於ける臭化水素酸を計算す。

## 88. 第四屬 硫化水素酸・亞硝酸・醋酸・シアン酸等

### I. 硫化水素酸

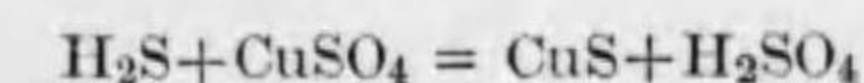
硫化水素酸は之を酸化して硫酸に變じ、硫酸バリウムとして秤量す。此方法は硫化水素、水に可溶性の硫化物、稀薄なる酸に

依り易く分解せられ得る硫化物等に應用すべし。酸化劑としては普通に過酸化水素のアムモニア溶液を用ふ。硫化水素水又は硫化物の水溶液は、之を過剰の過酸化水素アムモニア液と混じて煮沸し、鹽酸を以て酸性にし、鹽化バリウムを加へて硫酸バリウムを沈澱せしむ。酸に依り易く分解する硫化物は、其分解に依り發生する硫化水素を過酸化水素アムモニア液中に通じて捕集し、加熱して酸化せしむ。酸に不溶性の硫化物の硫黄を定量するには、試料を炭酸ナトリウムと硝石との混合物(4:1)の多量と混合し、ニッケル坩堝中に入れ熔融す(試料を充分能く粉碎して、其10倍量の融劑と混合するを要す)。融塊は冷却後、熱湯を以て完全に浸出し、浸出液を鹽酸にて酸性にし、蒸發乾涸し、其殘滓に濃鹽酸を加へて再び蒸發乾涸し、硝酸の全く驅除し盡さる迄此操作を反覆す。斯くすれば試料中の硫黄は酸化して硫酸に變ずるが故に、鹽化バリウムを加へて之を沈澱し秤量す。硫酸バリウムの量 $a$ と硫黄の量 $b$ との關係は下の如し、

$$b = a \times 0.1374$$

不溶性硫化物を酸化せしむるには、王水又は鹽酸と鹽素酸カリウムとの混合物を用ひ、又屢、四鹽化炭素に飽和せられたる臭素、或は臭化加里の飽和溶液に溶かしたる臭素を用ふ。

氣體中にある硫化水素を定量するには、先づ之を鹽化カルシウム管に通じて充分に能く乾燥せしめ、次で之を硫酸銅を浸したる浮石間に通じて硫化水素を捕集す。硫化水素は硫酸銅に反應して



の式に示す如く硫化銅及び硫酸となる、依つて浮石管の前後の重量を秤り、氣體の一定容積中にある硫化水素の量を知るを得べし。此目的に適當なる硫酸銅浮石を作るには、先づ浮石を大豆大とし、之に其二分の一量の硫酸銅の濃厚にして熱せられた

る溶液を注ぎ、暫時浸潤せしめたる後乾燥し、 $150^{\circ}$ — $160^{\circ}$  に數時間加熱し、密閉器中に貯ふ。

### II. 亞硝酸

亞硝酸は重量分析に依り定量する事能はず。

### III. 醋酸

醋酸の定量は主として容量分析に依る。或は元素分析法に依り、其炭素及び水素を定量するも可なり。

### IV. シアン酸

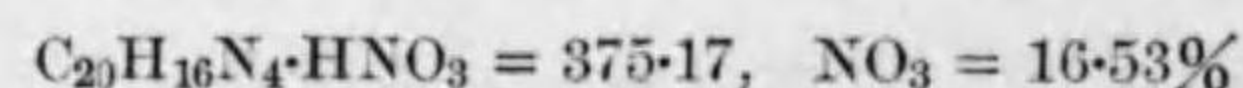
シアン酸鹽の定量は元素分析に依る。其アルカリ金屬鹽の炭酸アルカリ及びシアン化アルカリと混ぜるものを分析するには、其溶液をアムモニアにてアルカリ性とし、之に鹽化カルシウムを加へて先づ炭酸を炭酸カルシウムとして沈澱せしめて定量し、次に試料の他の一部に就き、硝酸銀を用ひてシアン化銀を沈澱せしめて定量し、終りに試料の他の一部を硫酸と蒸發してアルカリを硫酸アルカリとして定量し、先に測りたる炭酸及びシアンに相當するアルカリ金屬の量を計算して、之をアルカリの全量より引き去れば、シアン酸に相當するアルカリ金屬の量を得べし。

## 89. 第五屬 硝酸鹽素酸及び過鹽素酸等

### I. 硝酸

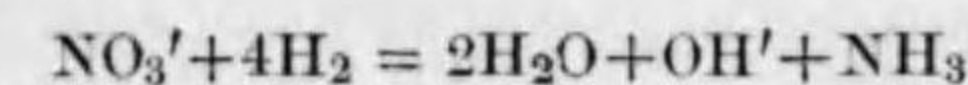
硝酸はニトロン鹽(第二二二頁参照)として秤量するか、或は之を還元してアムモニアに變じ定量するか、或は又鹽化第一鐵を以て還元して酸化窒素に變じ定量す。

ニトロン鹽を作るには其水溶液を少しく硫酸を以て酸性にし、高温に於てニトロン溶液を加ふ。二時間許之を氷冷してグーチ坩堝にて濾過し、少量の氷冷水にて洗滌し、 $100^{\circ}$  にて乾燥す。



硝酸鹽を亞鉛又は亞鉛面に海綿狀の銅を沈澱せしめたもの

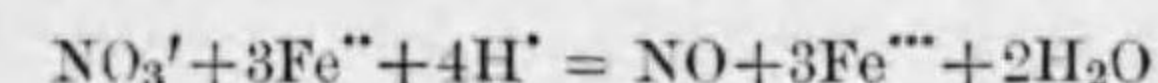
即ち銅亞鉛偶 (Zinc copper couple) と、アルカリ性液にて熱するときは



の反應に依り全くアムモニアに還元せらる。故に第三十二圖の如き装置を用ひ、フラスコに試料と亞鉛-銅とを入れ、その上にアルカリ液を加へ蒸溜し、アムモニアを硫酸の  $\frac{1}{2}$  規定液中に捕集し、アムモニアと中和せずして残留する酸を滴定すれば、アムモニアの量を知る事を得べく、其アムモニアの量  $a$  より  $\text{HNO}_3$  の量  $b$  は下の如く計算せらる。

$$b = a \times 3.70$$

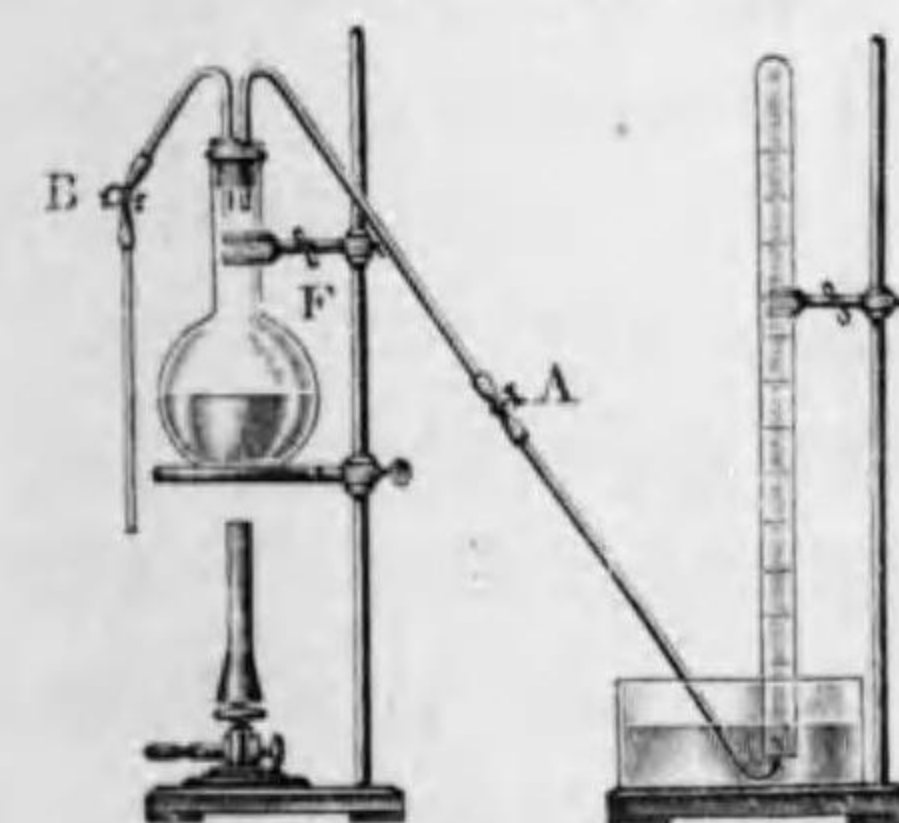
硝酸鹽を酸性溶液に於て鹽化第一鐵に反應せしむるときは、



の反應に依り酸化窒素を遊離す。空氣中に於ける酸素の爲に生ずる鐵の酸化を防ぐ必要あるが故に、此反應を應用する分析は稍、面倒なる注意を要す。150c.c. 許のフラスコ F を取り、之に

硝酸鹽を含む試料液を入れ、二個の導管を有するゴム栓を施し、第三十六圖に示す如く導管は何れも A 及び B にて開閉自由ならしむ。A の導管は一度煮沸したる 10% の苛性曹達液を容れたる槽中に導き、酸化窒素を集むる割度管も同一の液を以て満たし置くべし。B なる導管を新たに煮沸したる蒸溜水中に浸たし、然る後フラスコを加熱し、數分後 A なるゴム管を急に壓して槽中の液を導管中に上昇せしめて A を閉ざし、更に加熱を續づけフラスコ内の液元の五分の一容に減ずるに到らしむ。斯くて A の導管口を割度管の直下に置き、B なる導管

第三十六圖



を急に壓して槽中の液を導管中に上昇せしめて A を閉ざし、更に加熱を續づけフラスコ内の液元の五分の一容に減ずるに到らしむ。斯くて A の導管口を割度管の直下に置き、B なる導管

を濃厚なる鹽化第一鐵溶液中に浸し、次で加熱を中止すれば鹽化第一鐵は B よりフラスコ内に進入す。次に B を閉ぢ導管を鹽酸(比重 1.1)に浸したる後、再び B を開きて鹽酸をフラスコ内に送り、B を閉ざして加熱す。フラスコ内の壓漸次増加するを俟ち A を開く時は、酸化窒素は刻度管中に集るべし。管中に集まる氣體の容積最早増加せざるに到らば、反應は完結せるものなれば、刻度管を蒸溜水を湛へたる大なる器中に移し、15 分間放置したる後、管内外の液面を同一水準に置き、管中に於ける氣體の容積を読み、室の溫度を測り、 $0^{\circ}$ , 1 氣壓の下に於ける容積に改算す。

$$V_0 = V_t \frac{P-f}{760} \times \frac{273}{273+t}$$

P は實驗當時の氣壓にして、t は溫度なり、f は t 度に於ける水の張力、 $V_t$  は觀測せる氣體の容積にして  $V_0$  は  $0^{\circ}$ , 1 氣壓に於ける其容積なり。NO<sub>3</sub> の量 a は下の如く計算せらる。

$$a = V_0 \times 0.002769 \text{ 瓦}$$

此方法は之を鑛水等の中に於ける硝酸の定量に應用すべし。即ち試驗すべき水 250c.c. 許を蒸發して 50c.c. とし、之を前述の方法に依り還元す。

## II. 鹽素酸

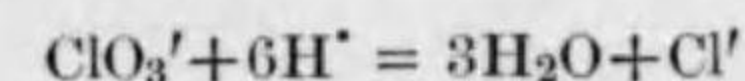
鹽素酸鹽は之を還元して鹽化物とし、鹽化銀として秤量す。還元劑としては第一鐵鹽又は亞鉛等を用ふ。

硫酸第一鐵を還元劑として使用するには、其 10% 溶液を鹽素酸鹽 0.3 瓦に對し 50c.c. 許の割合に加へ、15 分間煮沸し、冷却後硝酸を滴加して鹽基性鐵鹽を全く溶解せしめたる後、硝酸銀を以て鹽化物を沈澱せしむ。亞鉛を以て還元するには、溶液を少しく醋酸酸性とし、之に多量の亞鉛末を加へて一時間餘煮沸し、其濾液を硝酸にて酸性とし、硝酸銀にて沈澱せしむ。

鹽化銀の量 a と鹽素酸 ClO<sub>3</sub> の量 b との關係は下の如し。

$$b = a \times 0.5823$$

分離法 鹽素酸鹽を形づくる金屬を同時に定量するの必要あるときは、鐵鹽或は亞鉛を以て還元せずして、10% 許の鹽酸と共に蒸發して鹽化物に變ずるを便なりとす。



鹽素酸鹽と鹽化物との混合物あるときは、其中性溶液より硝酸銀にて鹽化物を沈澱せしめ、其濾液に亞硫酸の過剰と稀薄なる硝酸とを加へて温ため、鹽素酸の還元により生じたる鹽化物を沈澱せしむ。

## III. 過鹽素酸

過鹽素酸はカリウム鹽として秤量することを得る外、鹽素酸と同様還元により鹽化物に變じたる後、鹽化銀として秤量す。

カリウム鹽に變ずるには、試料液に過剰の醋酸カリウムを加へて蒸發乾涸し、無水酒精を以て醋酸鹽を洗ひ去りたる後、重量既知の濾紙上に集め、 $100^{\circ}$ にて乾燥し秤量す。

過鹽素酸鹽は硫酸第一鐵又は亞鉛にては還元せられず、最もよき還元法は之を三倍の鹽化アムモニウムと能く混合し、白金坩堝中に入れ加熱するにあり、加熱に際し、還元の結果物たる鹽化物の熔融せざる様注意せざるべからず。

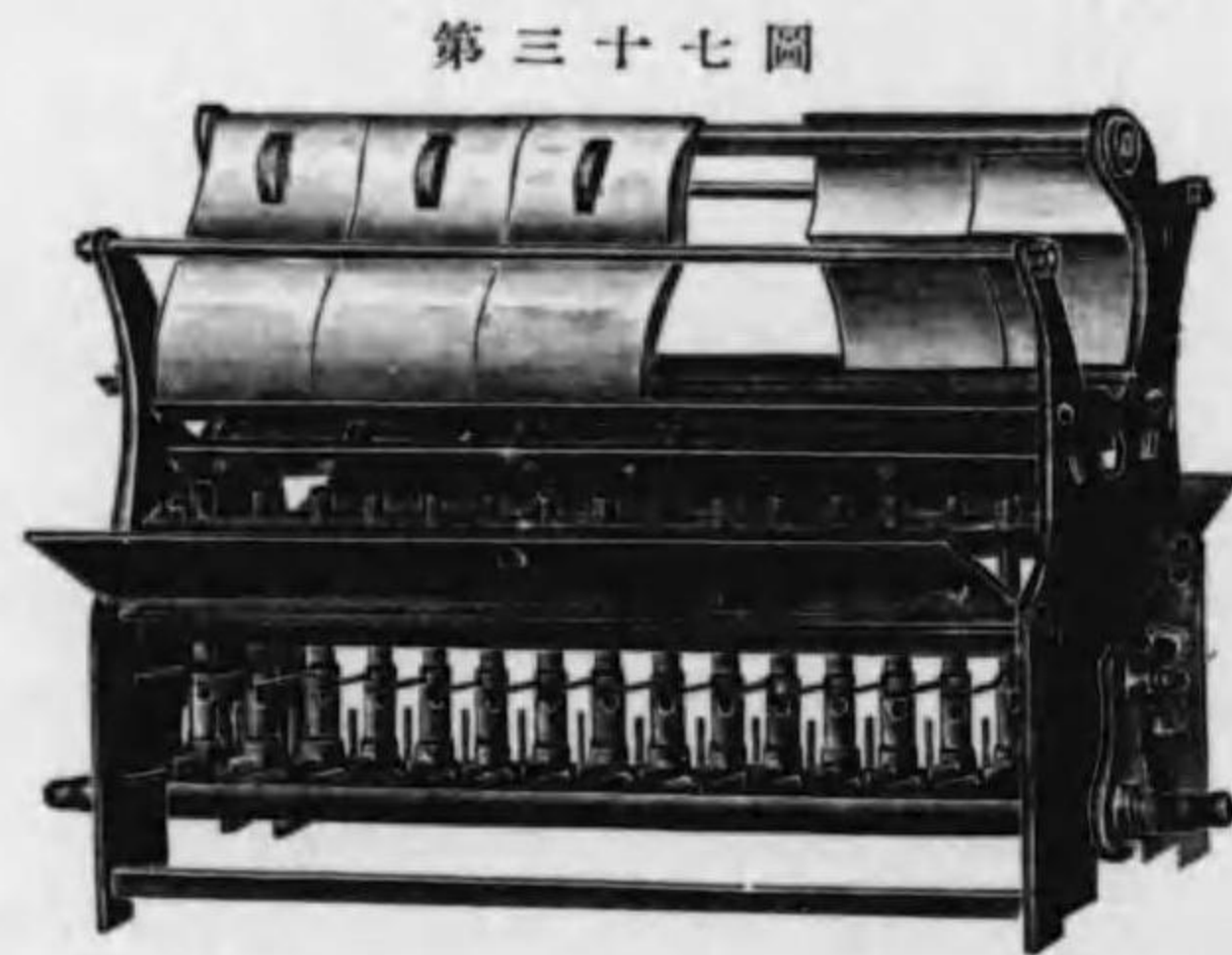
過鹽素酸アルカリが鹽素酸アルカリ及び鹽化アルカリと混ぜるときは、硝酸銀を用ひて先づ鹽化物を定量し、次に試料を第一鐵鹽にて還元して鹽化物の總量を定量し、最後に試料を鹽化アムモニウムと熱して鹽素酸と過鹽素酸とを共に還元して鹽化物とし、再び鹽化物を定量し、其各を計算す。



# 第四章 元素分析

90. 水素炭素の定量 有機化合物は多く非電解質なれば、電解質の如くイオン反應に依り其構成成分を沈澱せしむる事能はず。故に其分析は無機物の夫れと全く異りたる方法に依らざるべからず。普通に用ひらるる方法は酸化銅・クロム酸鉛の如き酸化劑と熱して試料を燃焼せしめ、炭素を二酸化炭素に、水素を水に變じ、此果成物の量を秤量す。此種の分析を元素分析 (Elementary analysis)<sup>(1)</sup> と云ふ、

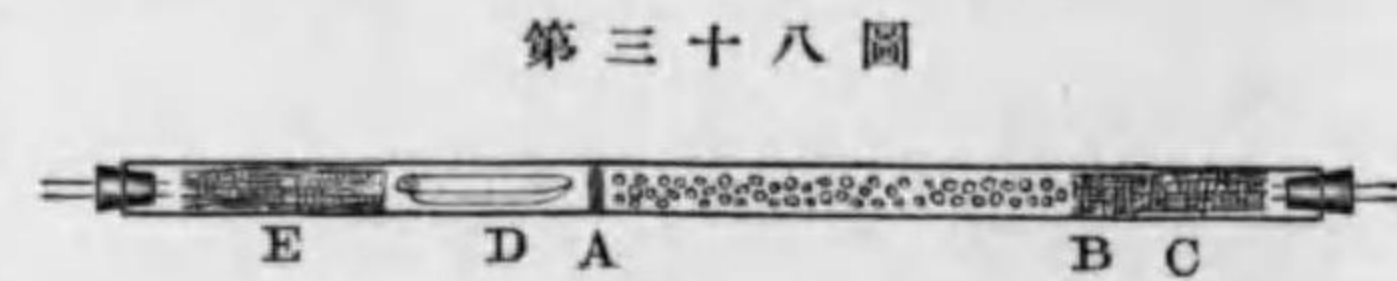
炭素と水素とは常に同時に定量せらる。此定量に用ふる燃焼爐 (Combustion furnace)<sup>(2)</sup> は第三十七圖の如きものにして長短種



第三十七圖

種あり、燃焼し難き物質を分析するには其長きものを使用するの必要あり。試料を酸化銅と共に内徑13耗許の硬質硝子管に入れ、爐上に置き加熱す。先づ爐より10厘許長き硬質硝子管を

取り AB (第三十八圖) の間に粒狀の酸化銅を置き、E の部分に銅網の圓筒狀



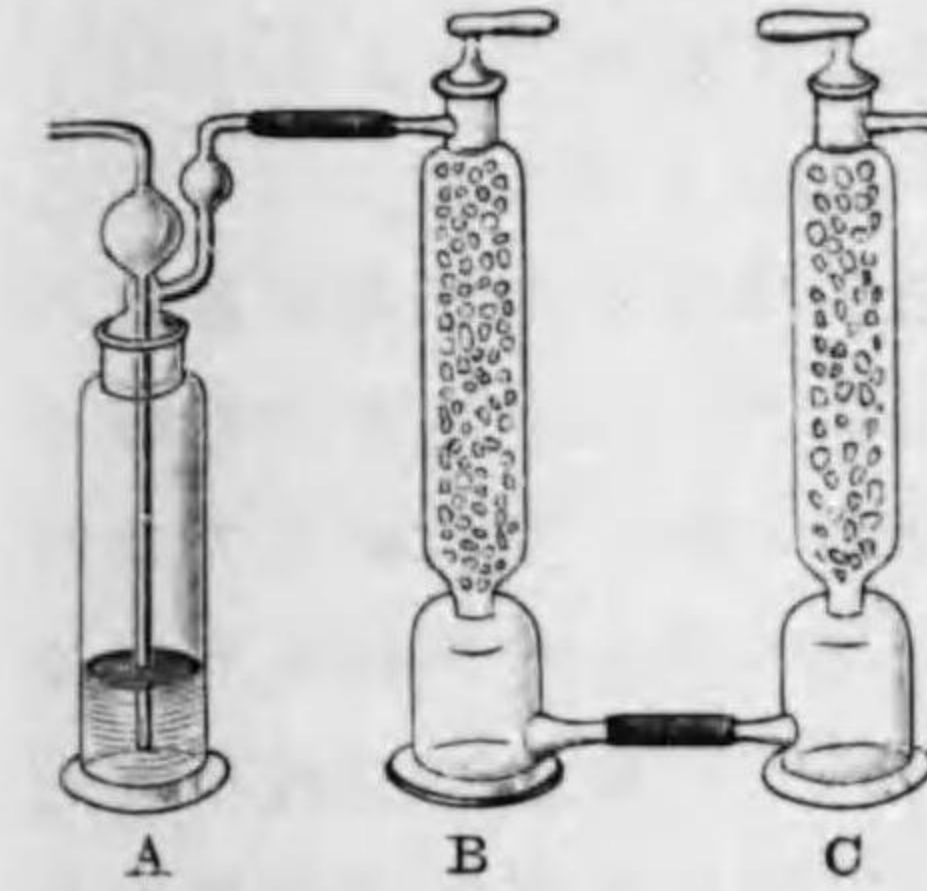
第三十八圖

(1) Elementaranalyse.

(2) Verbrennungsofen.

に卷きたるものを挿入す、此部分と酸化銅の中間にある餘地 D は試料を入るる所とす。實驗を行ふ前、先づ管内に於ける水分

第三十九圖



を除去せざるべからず、依つて燃焼管の左方を第三十九圖の如き乾燥装置 (Drying apparatus)<sup>(1)</sup> に連結す、A には濃厚なる苛性加里液を、B には曹達石灰を、C には鹽化カルシウムを入れ、之を通じて靜かに酸素を管内に通じつつ徐徐に加熱し、漸次温度を高かめ、酸化銅暗赤色を呈するに至らしむ。

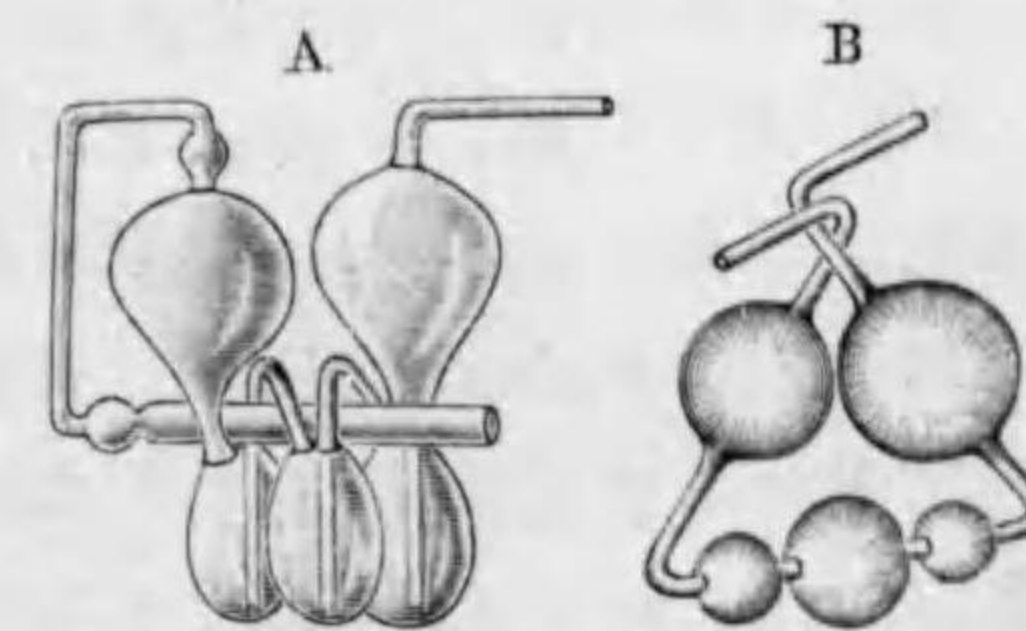
次に乾燥器を通じて空氣を管内に送り、酸素を置換し、管の右端を密閉すると同時に加熱を中止し、管を冷却せしむ。

燃焼の結果生ぜらるる所の二酸化炭素及び水を吸収する裝

第四十圖



第四十一圖



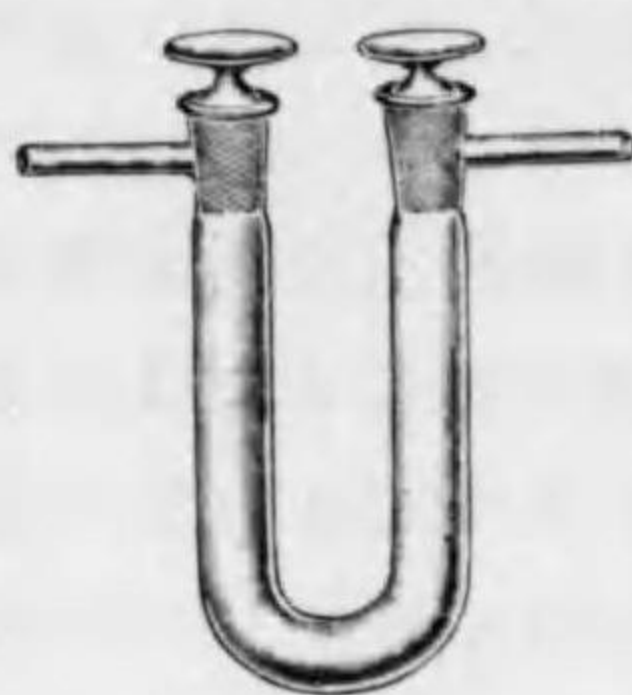
置としては、加里球 (Potash bulb)<sup>(2)</sup> 及び鹽化カルシウム管を用ふ。加里球には種種あれども第四十圖の如きもの便利なるべし。球中には40%の苛性加里液を入れ、A 管には曹達石灰を満たし置くものとす。第四十一圖(B)はリービヒ氏 (Liebig) 加里球、同 (A) はガイスラー氏 (Geissler) 加里球にして古くより用ひら

(1) Trockenapparat.

(2) Kaliapparat.

る。鹽化カルシウム管は第四十二圖の如きU字管にて可なり。之に滿つる鹽化カルシウムは180°にて能く乾燥したるものを用ふべし。市場にあるものは屢石灰を含み、炭酸を吸収する恐あれば、U字管に少時乾燥せる炭酸瓦斯を通じ、次で乾燥せる空氣を通じて餘分の炭酸を驅除したるものを用ふべし。

第四十二圖



市場にあるものは屢石灰を含み、炭酸を吸収する恐あれば、U字管に少時乾燥せる炭酸瓦斯を通じ、次で乾燥せる空氣を通じて餘分の炭酸を驅除したるものを用ふべし。

燃燒管の冷却しつつある間に加里球と鹽化カルシウム管とを別別に秤量し、先づ鹽化カルシウム管を燃燒管に連結

し、次に加里球を連結す。斯くて燃燒管の左方を開き、銅網を抜き出だし、Dの部分(第三十八圖)に試料を入れて秤量せられたる艇狀皿(Boat)<sup>(1)</sup>(磁製又は白金製にて第四十三圖の如きもの)を挿入し、Eの銅網を舊位に置いて燃燒管の左端に栓を施すときは、乾燥装置-燃燒管-吸收装置の連結全く完

第四十三圖



成すべし。依つて靜かに空氣氣流を乾燥装置に通じつつ燃燒爐と吸收装置間の挟み止めを開き、爐の左端に點火し、銅網を加熱し、同時に右方にある酸化銅の部分を加熱す。酸化銅及び左方の銅網熱せらるるを俟ちて漸次に加熱をDの部分に及ぼし、燃燒管が一様に暗赤熱に熱せらるるに到らしむ。艇狀皿に於ける試料全く消滅せるとき、空氣の代りに暫時酸素を送り、終りに加熱を止めて尙ほ暫時空氣を送りたる後、加里球及び鹽化カルシウム管を取り離し、管口を密閉して天秤室に運び秤量す。斯くして得られたる水の量 $q$ と二酸化炭素の量 $q'$ とより、水素及び炭素の量を下の如く計算す。

$$\text{水素} = q \times 0.1119, \quad \text{炭素} = q' \times 0.2728$$

(1) Glühschiffchen.

試料若し窒素を含むときは、窒素の酸化に依り生ずる酸性化合物加里球中に吸収せらるるが故に、燃燒管の右端Cの部分に還元せられたる銅網を置き、之を赤熱するを要す。然るときは、窒素の酸化物は還元せられて窒素となり、鹽化カルシウム管又は加里球に吸収せらるる事なし。

試料中に鹽素・臭素・沃素のハロゲンある時は、ハロゲン銅揮發性なるがため、鹽化カルシウム管に進入し來たる恐あり、故に此場合に於てもCの部分に銅網又は螺線狀の銀板を置き、軽く之を熱すべし。銅を用ふるときは其部分の長さを長くし、少しく爐の外に出づる様にすべし。

試料若し硫黄を含むときは、燃燒の結果、二酸化硫黄となり加里球中に吸収せらるるを以て、此場合には酸化劑として酸化銅を用ふる事能はず、クロム酸鉛の熔融して製したるものを粒狀として用ふ。然るときは、二酸化硫黄は更に三酸化硫黄となり、硫酸鉛として管内に固定せらる。尙ほクロム酸鉛を用ふるときには、爐の溫度を餘り高めざる様注意すべし、然らざればクロム酸鉛熔融して管を破壊するの恐あり。

此外試料中にアルカリ金屬又はアルカリ土金屬あるか、或は甚だしく酸化し難き試料あるときは、之を粉末にせるクロム酸鉛と混じて艇狀皿に入れ、酸化劑としては粒狀クロム酸鉛を用ひ燃燒すべし。然らざれば炭素の一部は炭酸鹽として、或は完全に酸化せられずして残留す。

#### 91. 窒素の定量 窒素を定量するに種種の方法あり。

(1) チュマー氏(Dumas)の方法は炭素定量の場合に於て述べたる如く試料を燃燒し、窒素の酸化物となりたるものを銅を以て還元して遊離の窒素とし、之を捕集して其容積を測定す。装置は炭素定量に用ひたるものと略同様に、唯だ異なる所はEの部分(第三十八圖)に粒狀酸化銅を入れ、Cの部分に還元せら

れたる銅網を置き、管の左端を炭酸瓦斯發生のキップ氏 (Kipp's) 装置に連結し、右方を Schiff 氏窒素定量器 (Schiff's Nitrometer)<sup>(1)</sup> 第四十四圖の A に連結す。Schiff 氏窒素定量器には A 管の底部閉塞せらるる程に水銀を加へ、其上に濃厚なる苛性加里液 (33%) を満たす。先づ燃焼管内に二酸化炭素を送り、其内にある空気を驅除す、空気の全く排除せられたる事は、Schiff 管に全然氣泡の集まらざるにより知るを得べし。空気の全く排除せられたるを知らば、キップ装置との連絡を絶ち、先づ C を熱し、漸次左方に加熱を加へ、酸化銅の右方半分以上を暗赤熱に熱し、次で E を熱し、左右より漸漸に熱して D の部に至らしむ。絶えず Schiff 管に進入する氣泡の分量を注視し、其多少に従ひ D の部に於ける加熱を加減し、窒素の發生餘り急激ならざる様にすべし。燃焼終りたる時、キップ装置との連絡管を開きて二酸化炭素を通じ、管内に残留せる窒素を追ひ出だし、窒素管内の氣體容積不變となりたる時、窒素管を取り離して A 管を密閉し、之を晴雨計の備へある室に運び、三十分間放置したる後、管内外の液面を同一水平に置き、窒素の容積を読み、夫れと共に晴雨計の示す氣壓と室の溫度とを読むべし。晴雨計の読み P、溫度 t、窒素の容積 V なるときは 0°, 1 氣壓の下に於ける窒素の容積 V<sub>0</sub> は、

$$V_0 = \frac{V(P-f)}{760} \times \frac{273}{273+t}$$

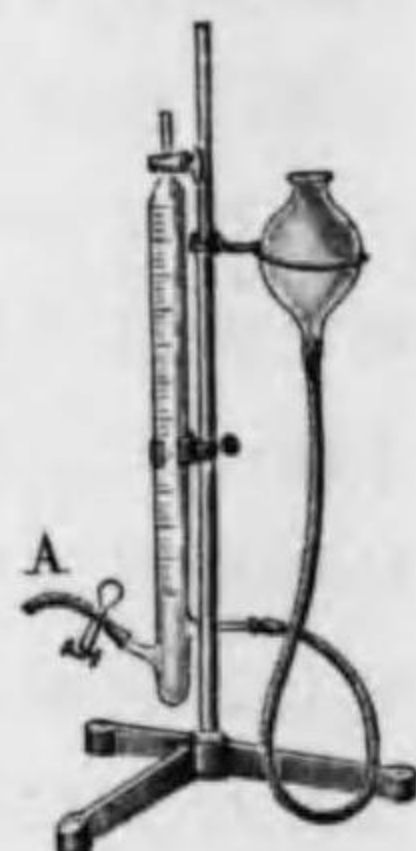
にて表はさる。式中 f は用ひたる苛性加里液の t° に於ける蒸氣張力なり。V を c.c. にて表はすときは窒素の重量は

$$0.0012506 \times V_0 \text{ 瓦}$$

なり。

(1) Schiff'sche Stickstoffbestimmungsapparat od. Azotometer

第四十四圖



此實驗に使用する還元銅は銅網の圓筒形に巻きたるものを強く熱し、之を其底部に少量のメチルアルコールを含めるエレンマイヤーフラスコ内に懸垂して製すべし。

(2) ウィル-ヴレントラップ氏 (Will-Varentrap) の方法は含窒素有機物を曹達石灰と熱して、窒素をアムモニアに變ずるの方法なり。

大凡そ 30 厘の長を有する燃焼管の三分の二を曹達石灰にて満たし、其殘部に能く粉末にせられたる試料と曹達石灰との混合物を満たし、靜かに指を以て管を輕打し、曹達石灰の上部に細き一條の溝を作り、氣體の通過を容易ならしむべし。斯くして之を燃焼爐上に置き、試料に近き部分は密閉し、反對の部分には第四十五圖に示すが如き、稀薄なる鹽酸

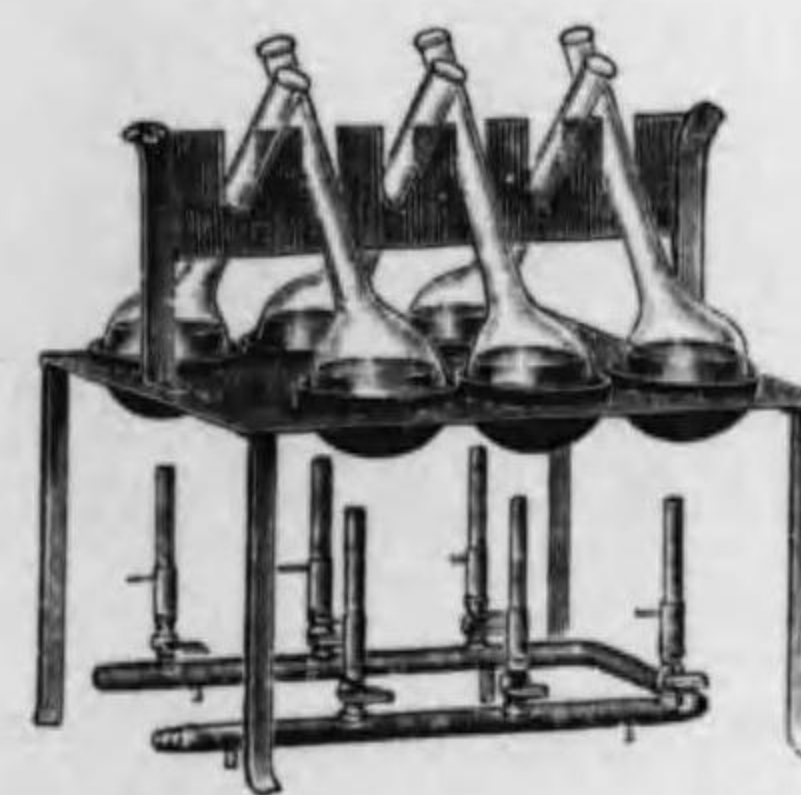
第四十五圖



を含みたる吸收器を連結し、試料に遠き部分より始めて徐徐に試料の方に加熱を進む。燃焼終りたる時、試料に近き管口を開き、暫時空気を送りてアムモニアを全部追ひ出し、終りに吸收管を取り去り、其内に於ける液體を取り出だし、重量又は容量分析法に依り、アムモニアを定量す。

此方法はアムモニアの過小なる結果を與ふるを常とす、是れアムモニアの一部分解するに依るものなるべし。試料若しニトロ化合物なるときは、此方法は用ふべからず。

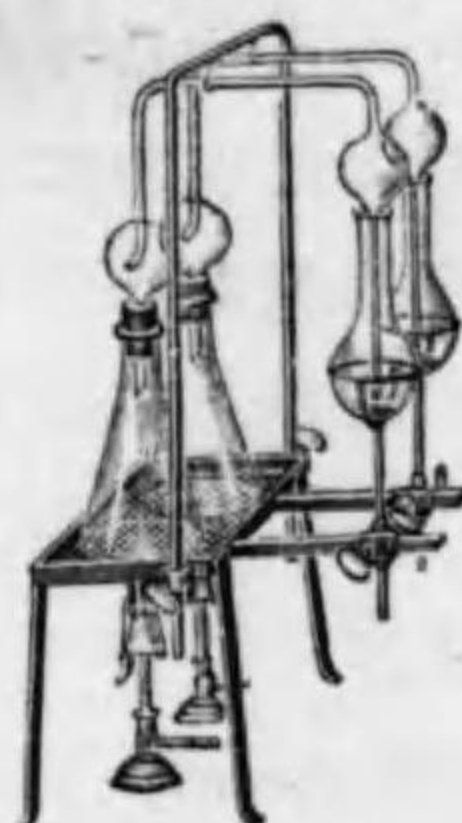
第四十六圖



(3) キールダール氏 (Kjeldahl) 法は有機物を濃硫酸にて分解し、窒素をアムモニアに變ずるの方法なり。試料一二瓦を硬硝子製のフラスコに入れ、之に濃硫酸 20c.c. 及び少許の水銀(一瓦許)を加へ、第四十六圖の如くにして、初め徐徐に熱して漸次温

度を高かめ、試料の全く消滅してフラスコ内の液全く脱色するに到らしむ。液は冷却後注意して十倍容内外の水を以て稀釋し、之に33%の苛性曹達液100c.c.許を加へ、更らに水銀を沈澱する

第四十七圖



ために硫化カリウムを加ふ。尙ほ此上に粒状亜鉛の一片を加へ、第四十七圖に於ける如く蒸溜装置に連結し、受器には硫酸の規定液を入れ、フラスコ内に於ける液の容積約四分の一を減ずる迄蒸溜す。受器中に於ける液は $\frac{1}{2}$ 規定の苛性曹達を以て滴定し、アムモニアの量を定量す。

銅粉を觸媒として使用するとき、キールダール反應は迅速に進行す、即ち試料約0.1瓦

を下記の方法にて作りたる銅粉1瓦と能く混和して容量200c.c.のキールダール反應用長頸フラスコに入れ、之に10c.c.の濃硫酸と10瓦の硫酸カリウムとを加へ、約15分間小さき火焰にて弱く加熱し、次第に火熱を高かめ、最後に數分間強熱す、此時液は綠色となり反應は完結す。

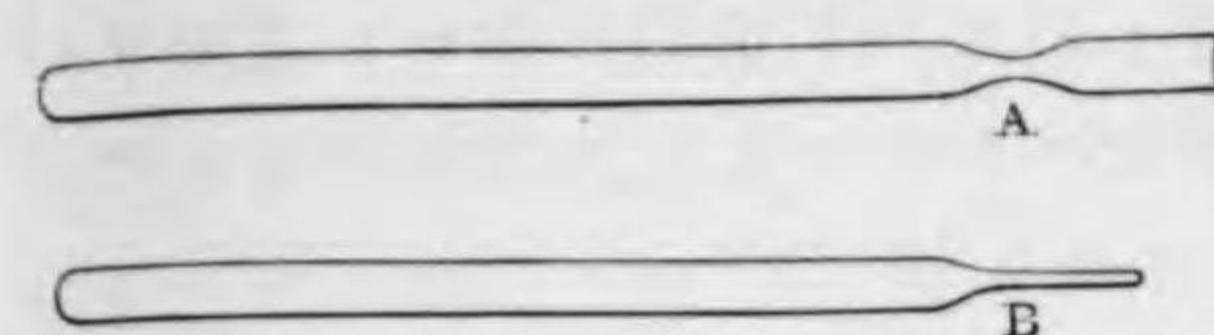
此反應に用ふる銅を作るには、3瓦の酸化銅を細粉して磁製坩堝中にて赤熱し、之を手早く0.5c.c.のメチルアルコールを入れたる他の坩堝に投入し、アルコール火焰を揚げて燃焼するとき、蓋を施し冷却せしむ。

キールダール氏法は動植物質の中に於ける窒素を定量するに適し、且つ簡便に數個の實驗を同時に行ひ得る便利あり。ニトロ化合物シアン化合物は砂糖と混じて此方法に依り分析すべく、硝酸鹽も安息酸と混すれば此分法を應用して分析するを得るなり。

**92. 硫黃の定量** 硫黃定量の目的を以て有機化合物を酸化するには、カリウス氏(Carius)法に依る事多し。即ち一方閉ざ

されたる硬硝子管を取り之に試料の一定量を入れ、第四十八圖

第四十八圖

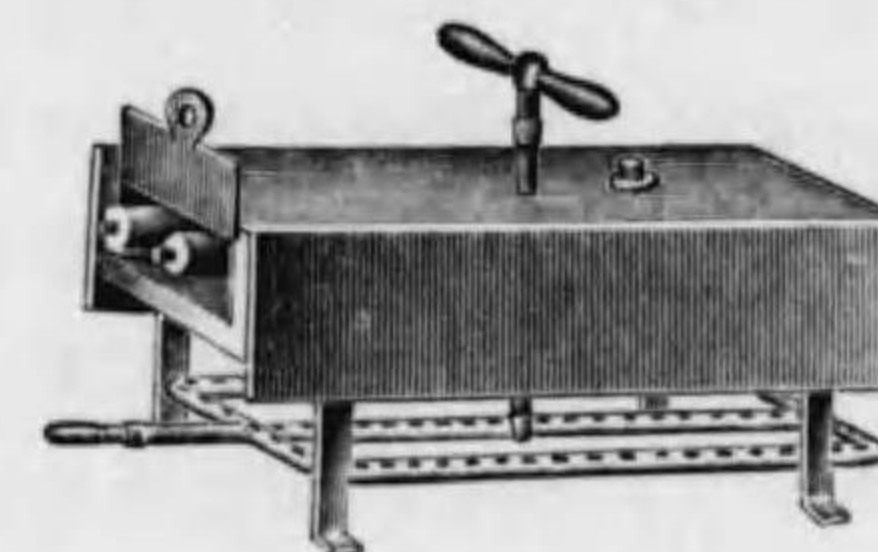


Aの如く、管の一端を熔融して引き延ばし、次に細長き漏斗を以て濃硝酸を此中に注ぎ、終りに其一端を毛管に引き延

しながら密封す。斯く密封せられたる管は封管加熱爐(第四十九圖)にて $150^{\circ}$ — $300^{\circ}$ に加熱す。一二時間の後これを冷却して毛管

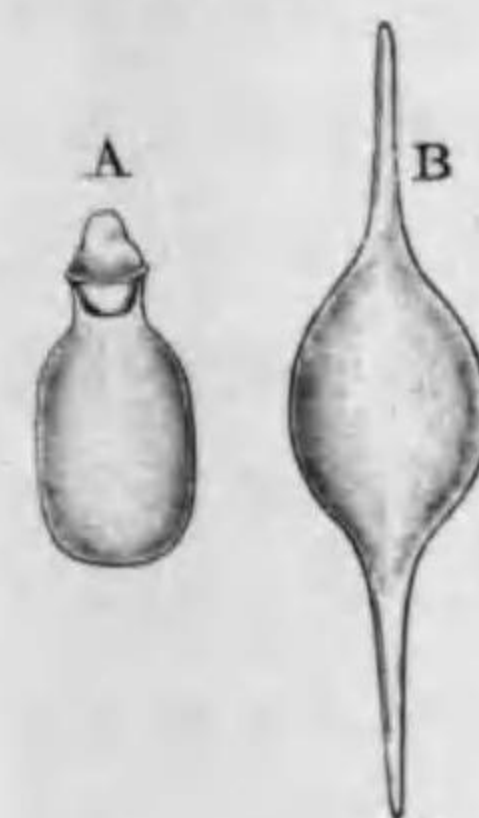
部の尖端を強熱すれば、内部の高壓に依り開口するとともに管内の壓は低減す。依つて再び毛管を融封し再度爐中に置き加熱し、酸化を完了せしむ。酸化全く了りたる後は、之を加熱するも管内の壓増加することなし。反應全

第四十九圖



く完結したる後、管の上部を開きて内部の液を取り出だし、水を以て稀釋し、鹽酸を加へて一度蒸發し、バリウム鹽として硫酸を沈澱し定量す。

第五十圖



硝酸を加ふると同時に盛んに分解せらるるもの、又は液體の試料は小なる共栓付きの壺(第五十圖A)或は毛管に引延ばされたる球(第五十圖B)等の中に密封して硝酸と共に管内に封入し、然る後靜に管を動搖して共栓を離脱せしめ、或はBの毛管を破壊し、試料と硝酸とを接觸せしむ。凡て加熱後の封管を開くには、全く其冷却せる後、毛管部のみを爐外

に出だし、此部を赤熱するを可とす。斯くすれば毛管部の加熱に依り屢々引き起さるる管の爆破に伴ふ危険を避くる事を得るなり。

硫黄定量の第二の方法は試料を融劑(炭酸ナトリウム-カリウム)及び過酸化ナトリウムと混合してニッケル坩堝中にて静に加熱し終りに強く熱して熔融せしめ、冷却後之を水に溶解し、臭素を含む鹽酸にて酸性にし、鹽化バリウムを加へて硫酸を沈澱せしむるにあり。

或る種の硫黄化合物は其 0.5 瓦許を 1.0 瓦の過マンガン酸カリウム及び 0.5 瓦の苛性加里と混合し、50c.c. 許の水を加へて逆流冷却器を備へたる圓底フラスコ内にて加熱し、完全に硫黄を硫酸に酸化せしむる事を得。反應完結後濃鹽酸を加へて過剰の過マンガン酸カリウムを分解し、必要あらば濾過し鹽化バリウムを以て硫酸を沈澱し秤量す。

### 93. 燐・ハロゲン・酸素の定量

1. 燐は之を酸化して燐酸とし、焦性燐酸マグネシウムとして秤量す。酸化に用ふる方法は硫黄の場合に於て記述せるものと同一なり。

2. ハロゲンを定量するには先づ有機物を分解してハロゲンをハロゲン水素酸鹽に變じ、硝酸銀を反應せしめてハロゲン銀を沈澱し、之を秤量す。

最も普通に用ひらるる方法は、硫黄の場合に述べたるカリウス法にして、先づ管内に試料と固形の硝酸銀(硝酸銀は出來得るだけ過剰ならざる方可なり)とを入れ、之に濃硝酸を加へ、硫黄に就て記述せる方法に従ひ處理す。加熱後管の内容物を多量の水を以て稀釋し、濾過洗滌し、ハロゲン銀を普通の方法に依り秤量す。

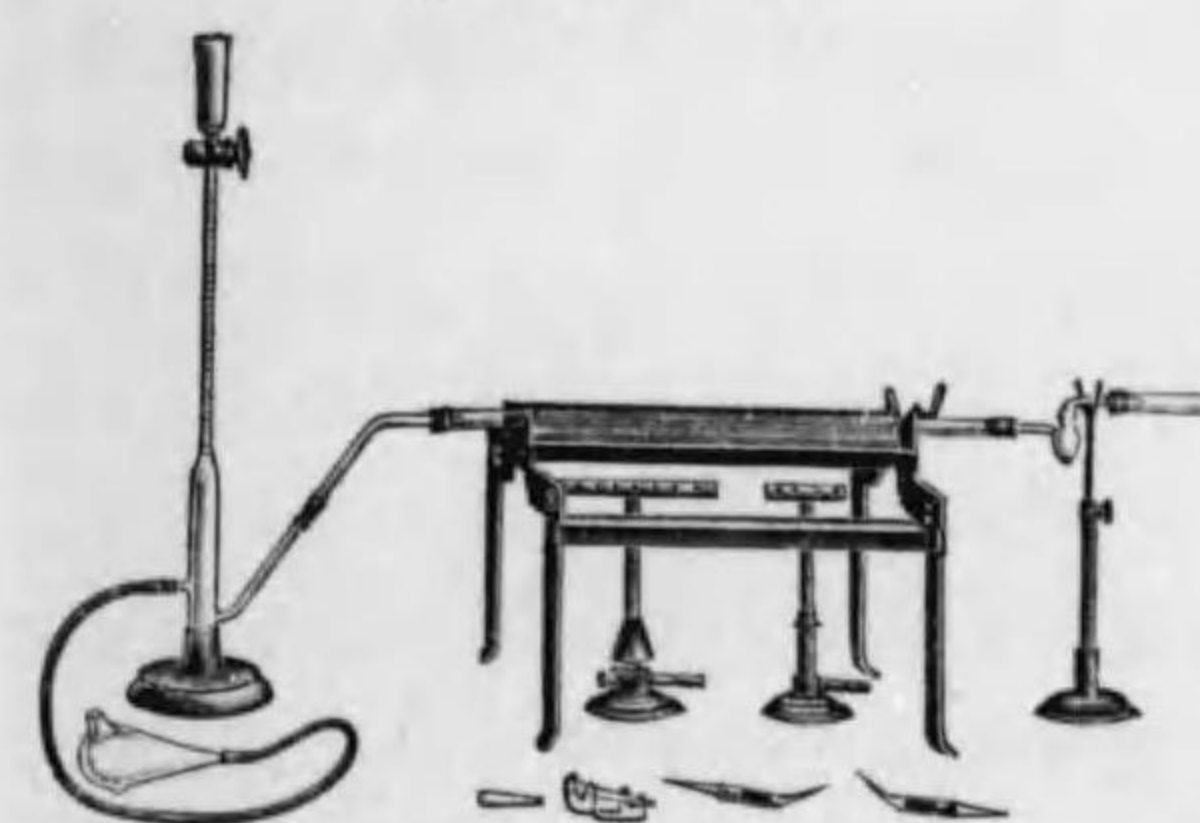
或る種のハロゲン化合物は其水溶液にナトリウムアマルガムを作用せしむるか、或は其酒精溶液に金屬ナトリウムを働かしむるかの方法に依り、ハロゲンをハロゲンナトリウムに變ずる事を得。ナトリウム-アマルガムは多く常溫にて反應せし

むるも、稍、高温に於て反應せしむる必要あるときは、アミルアルコール等に試料を溶解し、逆流冷却器を附し、熱しつつ冷却器の上端よりナトリウムを加ふべし。反應了りたる時、水溶液を濾過し、(酒精溶液は先づ之を水溶液に變じたる後)硝酸を以て酸性にし、硝酸銀を加へてハロゲンを沈澱す。

試料をハロゲンを含まざる純粹なる生石灰と混じ、一方閉ざされたる長さ 35 厘許の燃焼管内に入れて加熱し、冷却後硝酸に溶解し、硝酸銀を以て沈澱せしむるも可なり、時としては生石灰に其四分の一量の炭酸ナトリウムを加ふる事もあり。注意すべきは、沃素化合物は反應の結果、一部沃素酸に變ずる事あり、斯かる場合には其溶液を亞硫酸を以て還元し、沃素酸を沃化物に變じ、過剰の亞硫酸を驅除せる後、沃化銀を沈澱せしむ。

3. 酸素は之を定量する方法なきに依り、他の諸元素の定量の結果より計算して決定す。例へば炭素水素酸素の三元素より成る化合物を分析して、炭素 40.00%、水素 6.67% の結果を得ば、酸素は差額に依り 53.33% なるを知るが如し。

94. 微量物質の元素分析法 微量物質の元素分析を行ふがために、巧に在來の装置を縮小したるものを用ふ。例へば



炭素水素の定量に使用する燃焼管として外徑 10 耗、長さ 400 耗のものを採り、其他の装置も之に準じたるものを使用す。第五十一圖はチマー氏法に依る窒素定量の装置にして實物の約八分の一大なり。燃焼管の長さは 400 耗、窒素定量管は 1.2c.c. 位の容積を有し、1c.c. は

約 95 乃至 105 耗の長さを占む、之より推して装置全體の大きを知るを得べし。供試料は 2mg. 内外にて足り、分析結果の精確度は普通分析と甲乙なし。ニトロベンゼンの 2.280mg. を用ひて行ひたる分析の結果、0.241c.c. の窒素を得、其百分比を理論數 11.41% に對し、11.46% と見出したり。

キールダール氏法の如きは 3—5mg. の供試品を 1c.c. の濃硫酸に加へ、之に數片の硫酸カリウム及び硫酸銅を混じ、小なる火焰にて熱すれば可なり。最後にアムモニアを滴定するには  $\frac{N}{70}$  液を使用し、メチル赤を指示薬とす、 $\frac{N}{70}$  を用ふるは其 1c.c. が窒素の 0.2mg. に相當すればなり。

## 第五章

### 稀有元素の重量分析

#### 95. 第二屬の元素 セレン・テルル・モリブデン

##### I. セレン

單體のセレン又はセレン化物は之を濃厚なる硝酸にて處理するときは、みな亞セレン酸となりて溶解す、依つて之に鹽酸を加へて蒸發し、硝酸を驅除せる後、其鹽酸酸性溶液に無水亞硫酸瓦斯を飽和し、煮沸すれば、單體セレンは再び沈澱す。之を水酒精にて順次に洗滌し、100°にて乾燥し秤量す。

セレン若しセレン酸として存在するときは、之を濃厚なる鹽酸と共に煮沸して還元し亞セレン酸に變じたる後、無水亞硫酸を以てセレンに還元し秤量す。

セレンを其混合せる金屬等より分離するには、炭酸ナトリウム二部と硝石一部とより成る混合物と混じ、ニッケル坩堝にて徐徐に加熱し終りに熔融せしめ、冷却後、水にて浸出す。セレンはセレン酸アルカリとして溶解し、他の金屬より分離せらる。

##### II. テルル

テルルもセレンと同様其鹽酸酸性溶液を無水亞硫酸にて還元し、單體テルルとして遊離し秤量す。唯だ注意すべきは鹽酸餘り多量に存在するときは、亞硫酸を通ずるも全く沈澱せず、或は沈澱するも定量的ならざる事あり。此性質を利用してセレンとテルルとを分離する事を得るなり。

セレン及びテルルを無水亞硫酸にて沈澱するとき、第二屬の金屬を伴ふを常とす。依つて其鹽酸溶液に硫化水素を通じ硫

化物として沈澱せしめ、之を硫化ナトリウムに溶解すれば、セレン・テルルは錫属の金属と共にチオ酸鹽として溶解す。此溶液を硝酸にて酸性にし蒸發乾涸し、鹽酸にて酸性にし、亞硫酸にてセレン及びテルルを沈澱す。

### III. モリブデン

モリブデンは三酸化物  $\text{MoO}_3$  として秤量せらる。

モリブデンを  $\text{MoO}_3$  なる酸化物に變ずるには、先づ之を硫化物又は第一水銀鹽として沈澱せしむ。

硫化モリブデン  $\text{MoS}_3$  の沈澱を作るには、溶液をアムモニアにて強く鹽基性とし、之に過剰の硫化アムモニウムを加へて一夜放置し、稀薄なる硫酸を以て酸性にす。硫化モリブデンは硫黄と共に沈澱し來たるを以て之を濾紙上に移し、極めて稀薄なる硫酸にて洗滌し、最後に酒精にて洗ひ、 $100^\circ$ にて乾燥したる後、磁製坩堝に入れ注意して加熱し、三酸化物に變ず。此酸化物は高温に於て少しく揮發するの性あるが故に、暗赤熱以上に熱すべからず。

第一水銀鹽として沈澱するには、僅かにアルカリ性を有する溶液(アルカリの大部分は硝酸にて中和す)に硝酸第一水銀の稀薄なる溶液を加へ、少時煮沸して能く沈下せしめたる後濾過し、稀薄なる硝酸第一水銀溶液にて洗滌し乾燥す。乾燥せる沈澱は之を濾紙より取り離し、尙ほ濾紙に附着せる沈澱は稀硝酸にて溶解し、其溶液を磁製坩堝に入れ蒸發す。次で沈澱を全部坩堝に移し、徐徐に加熱して水銀を驅除すると共に、モリブデンを酸化物に變ず。

$$\text{MoO}_3 = 144.0, \text{ Mo} = 66.67\%$$

第一の方法はモリブデンを第二属第三属の金属より分離定量するに用ふべく、第二の方法はアルカリ金属との分離に應用すべし。アルカリ土金属より分離するには、融劑と共に試料を

熔融して水にて浸出し、其浸出液を第二の方法に依り分析す。モリブデンのモリブデン酸アムモニウムとなり存するものは、單に之を熱するのみにて三酸化物に變ずべし。

96. 第三属の元素 チタン・ウラン・タングステン・バナチン等。

#### I. チタン

チタンは之をチタン酸又はメタチタン酸として沈澱し、灼熱して酸化物  $\text{TiO}_2$  に變じ秤量す。

チタン酸を沈澱するには普通アムモニアを使用するも、醋酸を以て酸性にしたる醋酸アムモニウム溶液と煮沸するも可なり。

$$\text{TiO}_2 = 79.9, \text{ Ti} = 59.95\%$$

#### II. ウラン

ウランは  $\text{U}_3\text{O}_8$  なる酸化物として秤量せらる。ウラン化合物を此酸化物に變ずるには、試料液にアムモニアを反應せしめて生じたるウラン酸アムモニウムの沈澱或はアムモニア及び硫化アムモニウムを加へて生じたる硫化ウラニール  $\text{UO}_2\text{S}$  を湯浴上に加熱して二酸化ウランとし、之を洗滌乾燥したる後、硫黄と混合し灼熱す。

$$\text{U}_3\text{O}_8 = 842.42, \text{ U} = 84.81\%$$

ウランを鐵及びアルミニウムより分離するには、ウランの炭酸アムモニウムに依り生ずる沈澱が、炭酸アムモニウムの過剰に溶解するの性質を利用す。即ち試料液に過剰の炭酸アムモニウムを加へて數日間放置するか、或は炭酸アムモニウムと共に硫化アムモニウムを加へ久しく放置すれば、ウランのみは炭酸鹽として溶解し、其他の金属を沈澱す。依つて其濾液を蒸發乾涸し、鹽酸を加へて炭酸を分解し、次でアムモニアにてウラン酸アムモニウムを沈澱せしめ、前に述ぶる如く灼熱して酸化物に變ず。

## III. タングステン(ヲルフラム)

タングステンは三酸化物  $WO_3$  として秤量せらる。

タングステン若しタングステン酸アムモニウムとして存在するときは、單に其灼熱に依り三酸化物に變ずるも、若し不溶性の金屬鹽として存在するときは、之を三・四倍の融劑と熔融してその融塊を水にて浸出し、アルカリ金屬鹽に變ずると共に他の金屬より分離す。斯くして得られたるアルカリ金屬鹽を三酸化物に變ずるには、モリブデンと同様に之を第一水銀鹽に變ずるか、或は硝酸にて處理してタングステン酸とし灼熱す。

第一水銀鹽としてタングステン酸を沈澱するには、濃厚なる試料液に硝酸第一水銀の過剰を加へ、能く攪拌す。沈澱は稀薄なる硝酸第一水銀溶液にて洗滌し、乾燥後灼熱す。

タングステン酸を沈澱せしむるには、稀硝酸を加へて數回蒸發乾涸し、終りに稀硝酸を加へたる硝酸アムモニウム溶液 (5—10%) を加へて能く攪拌し濾過す。斯くして得られたる沈澱は、之を稀硝酸を以て洗滌し、乾燥灼熱す。

$$WO_3 = 232.0, W = 79.31\%$$

モリブデン酸と混合せるタングステン酸を分離するには、1.378の比重を有する硫酸と温たむ。然るときはモリブデン酸のみ溶解し、タングステン酸は其儘残留す。依つて之を稀硫酸にて洗滌し終りに酒精にて洗滌し、乾燥後灼熱す。

## IV. ヴナチン

ヴナチンは五酸化物  $V_2O_5$  として秤量せらる。

ヴナチン若しヴナチン酸アムモニウムとして存在するときは、注意してこれを熱すれば五酸化物に變ず。其鑛石等の中に於ける如く他の金屬等と混ぜるものは、之を六部の炭酸曹達と一部の硝石より成る混合物と共に熔融し、其融塊を水にて浸出し、ヴナチン酸アルカリとして他の金屬等より分離す。斯くし

て得られたるアルカリ金屬鹽を分析するには、硝酸第一水銀を其中性溶液に加へて第一水銀鹽とし、之を灼熱して五酸化物に變ず。

$$V_2O_5 = 181.90, V = 56.02\%$$

## 97. 第四屬の元素 リチウム。

リチウムは硫酸鹽  $Li_2SO_4$  として秤量せらる。其方法はナトリウム・カリウムに就て述べたるものと同一なり。ナトリウム及びカリウムと混ぜるものを分離して定量するには、鹽化物の混合物につき、其一部を用ひてカリウムを白金複鹽として分離定量し、次に混合物の他の一部をアミルアルコールと共に熱するときは、鹽化リチウムのみ溶解す。依つて溶液尙ほ温かき中に之を濾過し、アミルアルコールを以て洗滌し、其濾液を蒸發乾涸し、硫酸を働らかしめて硫酸リチウムに變じ定量す。



### 第三編

## 容量分析

### 第一章

### 總論

98. 容量分析の意義 定量分析を行ふには必ずしも秤量に依るの必要なし。例へば或る食鹽の試料を分析するに當り、之に硝酸銀を反應せしめて鹽化銀の沈澱を作り、之を第二編に於て述べたる如く直接秤量して所謂重量分析を行ふ事を得るも、斯かる方法の代りに、食鹽の溶液に豫め濃度の精確に知られたる硝酸銀溶液を反應せしめ、其反應の完結に要せられたる硝酸銀液の容積を測るときは、



の反應式より食鹽の量を計算に依り知る事を得る理なり。若し純粹なる鹽化ナトリウムの濃度既知の溶液を使用せば、同一の反應を用ひ、此反應の完結に要せられたる鹽化ナトリウム液の容積を測り銀の定量分析を行ふ事を得べし。

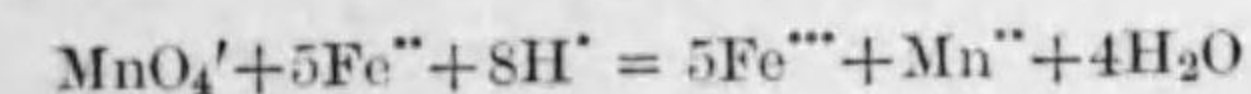
斯くの如く試料を濃度の精確に知られたる他の試薬の溶液に反應せしめ、其反應の完結に要せられたる試薬液の容積を觀測し、其容積より計算して分析結果を求むる方法を容量分析 (Volumetric analysis)<sup>(1)</sup> と云ふ。

上に擧ぐる反應が銀又は鹽化物の容量分析に應用せられ得

(1) Massanalyse.

る理由を尋ねるに、第一此反應が定量的に左方より右方に進行し、逆反應を伴はざる事、第二反應の進行迅速なる事、及び第三反應の完結點明瞭に外部より認識せられ得る事の諸條件を具備せるに依る。若し或る反應にして定量的に進行せざるものなる時は、之を容量分析に應用する事能はざるは明らかなり。よし又定量的に起る反應なりとも、其進行の速度頗る微小にして、其完結に數十分乃至數時間を要するか、或は反應速度は大なるも其完結點の外部より認知せられ得ざるが如き場合に於ては、之を容量分析の目的に用ふる事素より不可能なり。

反應の完結點 (End point)<sup>(1)</sup> を明かに觀察し得るがためには、完結點に於て著しき變化を生ずるを要す。例へば其點に於て沈澱を生成し始むるか、或は發生しつつありし沈澱の生成止むか、或は又溶液の著色に變化をきたすかの如き變化を生ずる場合に於ては、分析者は易く其完結點を認むるを得べし。硝酸銀と鹽化物との反應に於ては、鹽化銀の白色沈澱が發生し了るの點を以て其完結點と考ふべく、過マンガン酸カリウムを第一鐵鹽に反應せしめて鐵を定量する



の反應に於ては、過マンガン酸カリウムの赤色が褪せずして殘留し始むる事に依り其完結點を知るべし。

反應の完結點を明かに指示せしむるの目的を以て、他の試薬を反應液中に加ふる事あり、例へば硝酸銀と鹽化物との反應液に少量のクロム酸カリウムを加へ、酸と鹽基との反應液にリトマス・フェノルフタレインの如き試薬を加へ、沃素の生滅をなす反應液に澱粉溶液を添加するが如し。此種の試薬を指示薬 (Indicator)<sup>(2)</sup> と稱し、普通に第五十二圖の如き壘中に貯へ使用する。

(1) Endpunkt. (2) Indikator.

容量分析は試料溶液に濃度既知の試薬を滴加して行ふものなれば之を滴定分析 (Analysis by titration)<sup>(1)</sup>とも云ひ、反應の性質に従ひ數種に區別す。

第五十二圖



硝酸銀と鹽化物との反應に於ける如く、沈澱の生成に基き行ふ分析を沈澱法 (Analysis by precipitation)<sup>(2)</sup>と云ひ、酸と鹽基との中和を利用し酸を定量するを酸滴定法 (Acidimetry)<sup>(3)</sup>と云ひ、同じく鹽基を定量するをアルカリ滴定法 (Alkalimetry)<sup>(4)</sup>と云ひ、兩者を總稱して飽和法 (Analysis by saturation)<sup>(5)</sup>と云ふ。過マンガン酸カリウムを用ひて鐵等を定量するは酸化或は還元を利用するものなれば、之を酸化法或は還元

法 (Analysis by oxidation or reduction)<sup>(6)</sup>と云ふ。沃素を使用する容量分析も酸化-還元法なれども、特に之を沃素滴定法 (Iodometry)<sup>(7)</sup>と云ふ。

**99. 標準溶液** 容量分析は溶液の容量に基づき行はるるものなれば、溶液の濃度の出來得るだけ精確なるを要するは勿論なるが、夫れと共に溶液を計算に便利なる濃度のものとして製し置く事肝要なり、普通溶液一立中に溶質の一瓦當量を含むものを標準溶液 (Standard solution)<sup>(8)</sup>として使用し、之を一規定液 (Normal solution)<sup>(9)</sup>と名づけ、Nの略字を以て之を示す、例へば鹽酸・水酸化ナトリウム・硫酸の一規定液を示すに N-HCl, N-NaOH, N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の如き符號を用ふ。此の如き溶液を使用する計算上の便利は次の一例より明なるべし、今濃度不明なる水酸化ナトリウム溶液の 10c.c. を取り之を N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の標準液を以て滴定

(1) Titrieranalyse.

(2) Fällungsanalyse.

(3) Acidimetrie.

(4) Alkalimetrie.

(5) Sättigungsanalyse.

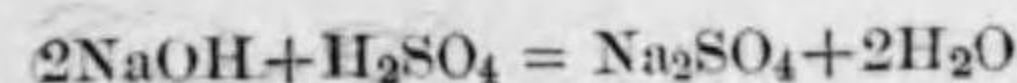
(6) Oxydations-und Reduktionsanalyse.

(7) Jodometrie.

(8) Massflüssigkeit.

(9) Normallösung.

し、反應の完結に向つて硫酸の 20.5c.c. を要したりとせば、



の式より明かなる如く、水酸化ナトリウムと硫酸とは互に其當量を以て飽和するが故に、水酸化ナトリウムの試料液 10c.c. 中に於ける水酸化ナトリウムの量は、其一規定液 20.5c.c. 中にある水酸化ナトリウムの量即ち

$$20.5 \times 0.040008 \text{ 瓦}$$

なるを知るべし、0.040008 は一規定の水酸化ナトリウム液 1c.c. 中に於ける水酸化ナトリウムの瓦數なり。

標準液としては一規定液の外、必要に應じ、或は其二分の一、十分の一、或は百分の一の濃度のものを用ふる事もあり、此等の溶液を二分の一規定液、十分の一規定液或は百分の一規定液と呼び、 $\frac{1}{2}N$ ,  $\frac{1}{10}N$ ,  $\frac{1}{100}N$ 等の略字を以て之を表はす。時としては標準液を精確に一規定又は二分の一規定等に作るの煩を避け、唯だ其精確なる濃度のみを決定し置く事あり、此の如き場合に於ては、其濃度は成るべく規定液に近きものなるべくして、而して其濃度を表記するには矢張り規定液を標準とす。例へば其 1c.c. 中に 0.040208 瓦の水酸化ナトリウムを含む溶液あるときは、之を  $\frac{40208}{40008} = 1.0005-N$ となすが如し。

標準液を貯へ置くには常に充分の注意を拂はざるべからず、特に硝酸銀・沃素・過マンガン酸カリウム・アルカリ・チオ硫酸ナトリウム等の如き變化し易すきものに於て此必要あり。比較的變化し難き溶液も久しく之を保存するときは、尙ほ其濃度を變化するの恐あれば、使用に先だち、先づ其濃度を検査するを以て最も安全とすべし。

**100. 滴定の方法** 滴定の方法に二種あり、一つは前節に於て述ぶるが如く、アルカリを滴定するに酸の規定液を加へて其中和に要する酸の容積を測り、之よりアルカリの量を計算す

る方法にして、是れ即ち普通の方法なり。此方法に依らず、先づ酸の標準液一定容を過剰にアルカリに加へて之を中和し、後に残留する酸を他のアルカリの標準液にて滴定して中和に入込みたる酸の量を知り、計算に依り最初のアルカリを定量する事を得べし、斯くの如き法を逆滴定法 (Back titration)<sup>(1)</sup> と云ふ。如何なる場合に於て逆滴定法を用ふべきやは、其場合に應じ決定せざるべからざれ共、時には是非共逆滴定法に依るに非れば定量を行ふ事能はざる場合もあり、例へば鹽酸の標準液を用ひて滴定法に依り炭酸カルシウムを定量するには、鹽酸の過剰を加へて炭酸カルシウムを完全に分解したる後、餘分の鹽酸をアルカリの標準液にて逆に滴定するより他に方法なし。滴定法は之を巧妙に利用すれば應用の範圍も頗る廣し、上記の炭酸カルシウムの分析に於てカルシウムを定量するにも、沈澱法に依り下の如く行ふ事を得るなり、即ち先づ試料を鹽酸に溶解し、蒸發して鹽酸を驅除し、斯くして得たる鹽化カルシウムを水溶液とし、

第五十三圖



硝酸銀を以て鹽素を滴定し、其鹽素の量よりカルシウムの量を計算す。

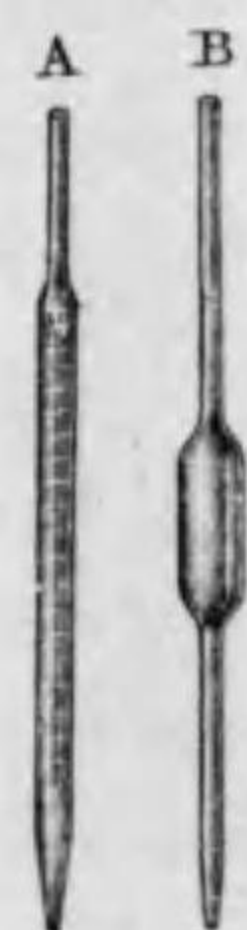
**101. 滴定分析用器具** 容量分析に於ては、精確なる濃度を有する標準溶液を作る事と、反應に入り込む溶液の容積を嚴密に觀測する事主要なる仕事なれば、之を爲すに適當なる種類の器具を専用す。

(1) **刻度フラスコ** 刻度フラスコ (Graduated flask)<sup>(2)</sup> は標準液製造用の器にして、長き頸を有するフラスコなり。1,000c.c., 500c.c., 250c.c.,

(1) Zurücktitrieren. (2) Messkolben.

に附せられたる刻度は包容線 (Containing mark)<sup>(1)</sup> にして、此刻度迄滿されたる液の容積が幾 c.c. なるかを示すものなり、液の容積をフラスコにて測り、之を瀉出するときは瀉出せられたる液

第五十四圖



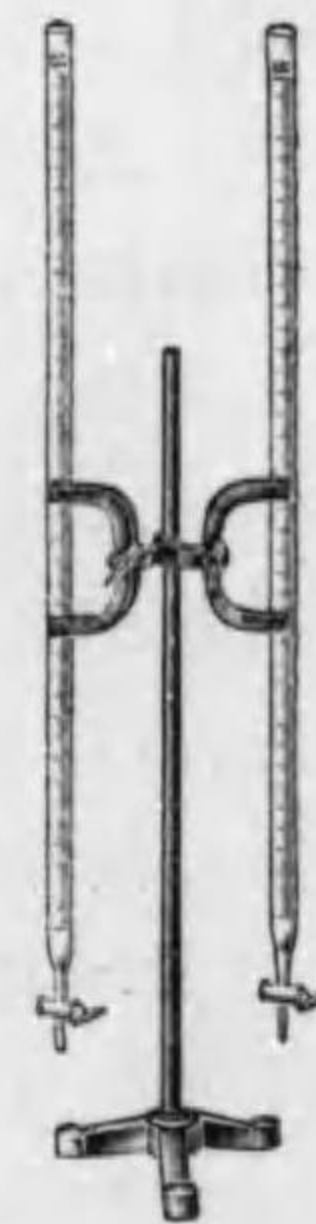
の容積は器中にありたる液よりは、フラスコの内面に附着して残る液の容積だけ小なる理なれば、瀉出液の容積を若干 c.c. にするには、器の容積はこれより少しく大にするの必要あり、斯かる容積を示す刻度を瀉出線 (Delivery mark)<sup>(2)</sup> と云ひ、包容線より少しく上部にあるべし。

(2) **ビベット** ビベット (Pipette) は第五十四圖 (B) の如き形を有する器にして、其頸部にある刻度は瀉出線なり、100c.c. 以下 1c.c. に至る種種の種類あり、同圖 (A) は 1c.c. の二分の一以下百分の一迄精密

に測り得る刻度ビベットにして、器の全部に精確なる刻度あり。ビベットは常に一定容の液體を取り出すに用ひらるるものなれば、多く包容線を附する事なし。

(3) **ビュレット** ビュレット (Burette) とは標準液を滴下するに用ひらるる器にして、25c.c., 50c.c., 100c.c. 等のもの普通に使用せらる。種種の形あれども、廣く用ひらるるものはモール氏 (Mohr) のビュレットなり、刻度したる管にして硝子活栓又はゴム管に附したる挾止めの開閉に依り自由に標準液の所要量を滴出せしむる事を得るなり。硝酸銀過マンガン酸カリウム等の如く、易しく有機物に働らく液の滴下用としては、ゴム管付きのものは用ふべからず。

第五十五圖



ビュレットの使用に際し液面を成るべく正しく觀測する事最

(1) Eingussmarke. (2) Ausgussmarke.

も重要なり。若し輕率に之を觀測する時は觀測者の眼目の位置の高下に依り甚だしき誤差を生ずるに至る。エルドマン氏(Erdmann)の浮標(Float)<sup>(1)</sup>は此誤差を生ぜざらしめんがために考

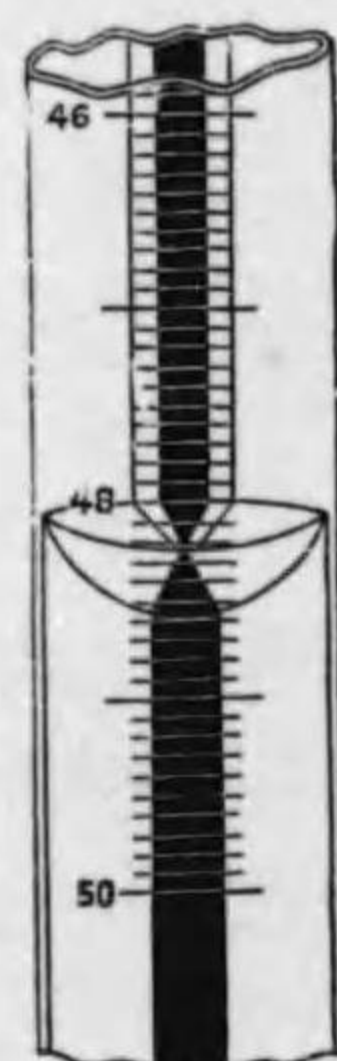
第五十六圖



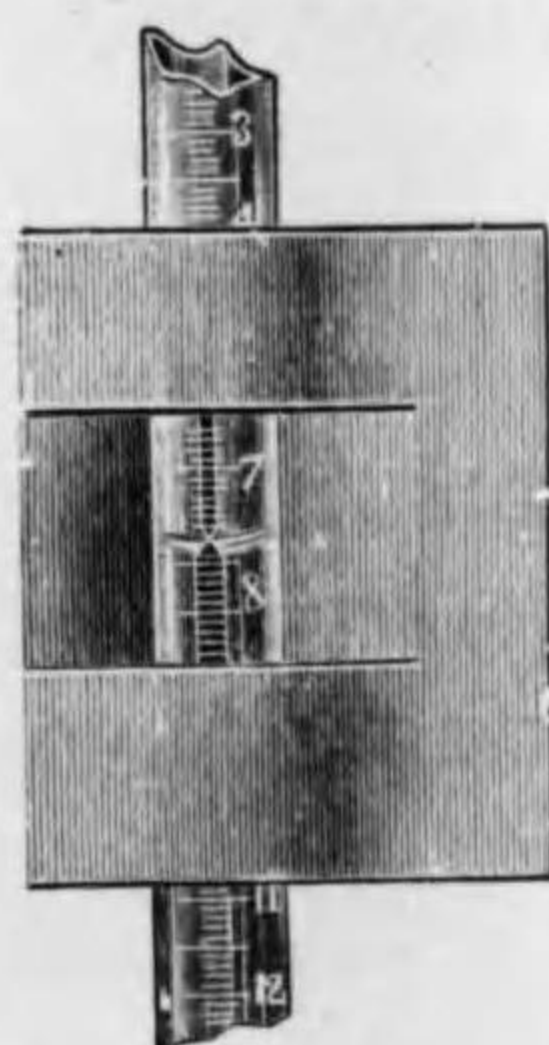
案せられたるものにして第五十六圖の如く其一端に水銀を入れたる管なり、此管の中央部に刻度あり、之をビュレット内に浮かばしめ、其中央部の刻度と一致せるビュレットの刻度を読み、瀉出せられたる液を知るものなれば、液面の高さを讀むの必要あることなし。此方法は一見非難すべき點なきが如く、なれども、ビュレットの内壁と浮標の間にある液の毛管引力のために浮標の位置必ずしも一定せず、爲に之を用ふるも豫期の如き精確なる結果を得る事能はさ

るなり。ビュレットの背面を乳白にし、其中央に青き一條の線を置きたるものに液體を入るときは第五十七圖の如く液面に於て青線は上下一點に接する如く觀らるべし、此點とビュレットの刻度との一致する所を見て精確なる觀測をなす事を得。若し此種のビュレットなきときは、厚き紙片の背面に一條の

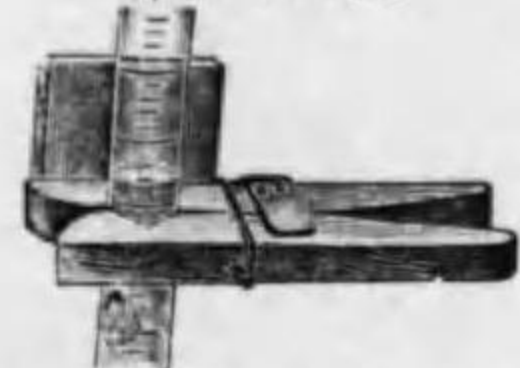
第五十七圖



第五十八圖



第五十九圖



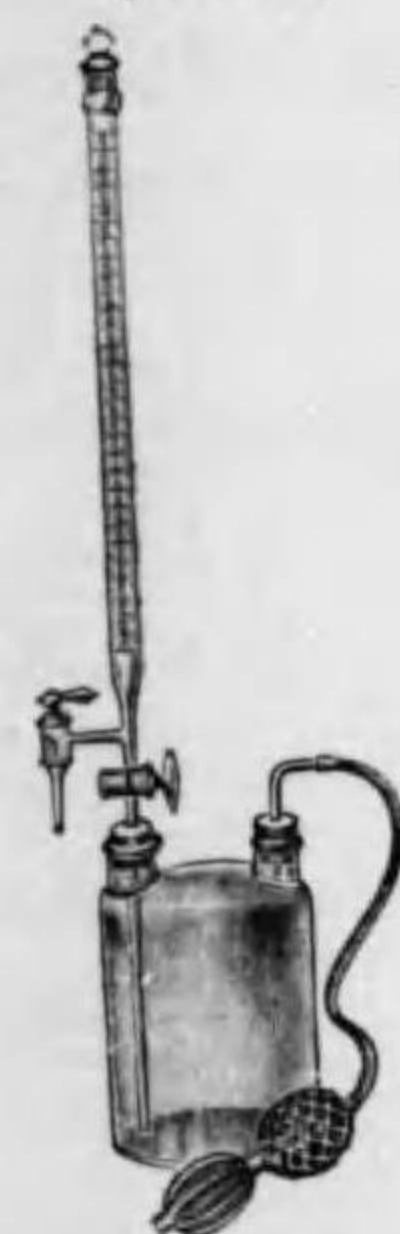
青線を描きたるものを第五十八圖の如くビュレットに附し、略、同様の目的を達すべし。

第五十九圖はビュレット内に於ける液のメニスカスを觀測するために用ひらるる開閉

(1) Schwimmer.

自由なる木製の挟み止にして其背面に硝子板を附し、液面の觀測を容易ならしむ。

第六十圖



ビュレットを第六十圖の如く標準液を貯ふる壺に取り付け使用すれば、使用中標準液空氣に觸るる事なきを以て其濃度の變化する恐少し。

**102. 容量分析用器の檢度** 市場にあるフラスコ・ビュレット・ピペット等は、其刻度必ずしも信用すべきものみに非ざるが故に、使用に先だち嚴密に之を檢度するの必要あり。

(1) フラスコ 一立のフラスコに就き其檢度の方法を述ぶるに際し、先づ立の意義を明かにすべし。立なる容積の單位は其比重の最大

時に於ける純水の一疋が占有する容積を云ふ。精密なる測定に依れば、其値は1立方デシメーター即ち1000立方糎より約50立方糎大なり、故に嚴密に云へば1ml(ミリ立)と1c.c.とは全く同一ならず、之を混同すべきに非ざれども、其差は極めて微少なれば、容量分析上には其何れを用ふるも別に誤差を生ずることなし。

偕て上の定義に従ひ立を測るとするも、之を一個の器に盛らんとすれば其容積を示す刻度は容器の溫度に依り異なる筈なれば、先づ其採擇する溫度を定めざるべからず、此溫度を標準溫度(Normal temperature)<sup>(1)</sup>と云ひ、英獨は15°を用ひ、北米は20°を採用せり。今標準溫度として15°を採ることとすれば、一個のフラスコを1立に刻度するために、4°に於ける純水の眞空に於ける1疋を15°の器に盛らざるべからず、而し此の如き事は實行上不可能に屬するを以て、4°以外の溫度を用ひ空氣中に

(1) Normaltemperatur.

於て秤量する事とし之に適當の補正を加ふるより他に方法なし。依つて標準溫度を  $15^\circ$  とし、 $l^\circ$  の水を用ひて檢度を行ふ事とし、其ために加ふべき補正を求めん。此補正は水の秤量に對する空氣の浮力、溫度の變化による水の比重の變化及び硝子の膨脹より算出せらる。

溫度  $15^\circ$ 、壓 760mm に於ける空氣 1c.c. の重量 = 0.0012 瓦

眞鍮の比重 = 8.0

$t$  度に於ける水の比重 =  $d$

眞空中に於て  $W_0$  瓦の水の空氣中に於ける重量 =  $W$  瓦とすれば、秤量に際し水の失ふ重量は  $\frac{W_0}{d} \times 0.0012$  にして、眞鍮分銅の失ふものは  $\frac{W}{8.0} \times 0.0012$  なり。依つて空氣中に於ける秤量のために失はるる總量は

$$\left(\frac{W_0}{d} - \frac{W}{8.0}\right) 0.0012$$

となる。故に

$$\begin{aligned} W_0 &= W + \left(\frac{W_0}{d} - \frac{W}{8.0}\right) 0.0012 \\ &= W \frac{1 - \frac{0.0012}{8.0}}{1 - \frac{0.0012}{d}} \\ &= W \left(1 + \frac{0.0012}{d} - \frac{0.0012}{8.0}\right) \end{aligned}$$

の式を得。

次に硝子の立體膨脹率を 0.000027 とすれば、 $15^\circ$  に於ける硝子器の容積  $V_{15}$  と  $l^\circ$  に於ける容積  $V_t$  との関係次の如し

$$V_t = V_{15} \{1 + 0.000027(t - 15)\}$$

之より次の如き式を得。

$$\begin{aligned} W &= \frac{W_0}{1 + 0.0012\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{8.0}\right)} = \frac{V_t d}{1 + 0.0012\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{8.0}\right)} \\ &= \frac{V_{15} \{1 + 0.000027(t - 15)\} d}{1 + 0.0012\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{8.0}\right)} \end{aligned}$$

假りに水の溫度を  $17.5^\circ$  とすれば 1 立の水の重量は次の如くなる。

$$\begin{aligned} W &= \frac{\{1 + 0.000027(17.5 - 15)\} 0.9987}{1 + 0.0012\left(\frac{1}{0.9987} - \frac{1}{8.0}\right)} \\ &= 0.9977 \text{ 瓦} \end{aligned}$$

故に溫度  $17.5^\circ$  の水 997.7 瓦を空氣中にて眞鍮の分銅を以て秤量し、之を硝子のフラスコに盛れば、其容積は標準溫度  $15^\circ$  に於ける 1 立を表はすものにして、此時補正として用ひらるべき重さは、1 立につき 2.3 瓦なり。

斯くして此補正を加へ 1 立フラスコを檢度するには、先づ其フラスコの内外を清淨に洗滌し、乾燥したる後、(乾燥するには決して高溫に熱すべからず)之を眞鍮製の 1 瓦分銅と共に天秤の一方に置き、他方には水を入れたる他のフラスコを置いて相平均せしめ、次で 1 瓦分銅を去り、其代りに補正すべき小分銅 2.3 瓦を置き、再び平均を恢復する迄立フラスコに  $17.5^\circ$  の水を加へ、フラスコの頸部に於けるメニスカスに刻度すれば、此刻度は  $15^\circ$  を標準溫度としたる 1 立を表はすなり。

檢度に際し使用する水の溫度  $17.5^\circ$  に非ざるときは、補正すべき瓦數亦自ら異なるものあるを以て、使用する水の溫度を測り、之に相當する補正數を次表より求めて檢度を行ふべし。

#### 水の溫度 $t$ と補正數

(空氣の溫度  $15^\circ$ 、氣壓 760 耗にして硝子の膨脹率を 0.000027 とし計算す)

$t$	補正 (瓦)	$t$	補正 (瓦)
$5^\circ$	1.34	$18^\circ$	2.36
$6^\circ$	1.34	$19^\circ$	2.53
$7^\circ$	1.35	$20^\circ$	2.70
$8^\circ$	1.38	$21^\circ$	2.88
$9^\circ$	1.42	$22^\circ$	3.08
$10^\circ$	1.47	$23^\circ$	3.28
$11^\circ$	1.54	$24^\circ$	3.50
$12^\circ$	1.62	$25^\circ$	3.72
$13^\circ$	1.71	$26^\circ$	3.96
$14^\circ$	1.82	$27^\circ$	4.20
$15^\circ$	1.94	$28^\circ$	4.46
$16^\circ$	2.07	$29^\circ$	4.72
$17^\circ$	2.21	$30^\circ$	4.99

空氣の溫度 $15^{\circ}$ にあらずして氣壓亦760耗ならざるときは、前表の補正を更に次表の數だけ補正せざるべからず。溫度氣壓共に標準溫度及び壓と著しく異ならざるときは、此補正は之を省略するも不可なし。

溫度・氣壓に依り前表に加ふべき補正

氣壓(耗) 溫度	740	750	760	770	780
$10^{\circ}$	-0.01	+0.01	+0.02	+0.03	+0.05
$11^{\circ}$	-0.01	0	+0.02	+0.03	+0.05
$12^{\circ}$	-0.02	0	+0.01	+0.03	+0.04
$13^{\circ}$	-0.02	-0.01	+0.01	+0.02	+0.04
$14^{\circ}$	-0.02	-0.01	0	+0.02	+0.03
$15^{\circ}$	-0.03	-0.01	0	+0.01	+0.03
$16^{\circ}$	-0.03	-0.02	0	+0.01	+0.02
$17^{\circ}$	-0.04	-0.02	-0.01	+0.01	+0.02
$18^{\circ}$	-0.04	-0.03	-0.01	0	+0.01
$19^{\circ}$	-0.04	-0.03	-0.02	0	+0.01
$20^{\circ}$	-0.05	-0.03	-0.02	0	+0.01
$21^{\circ}$	-0.05	-0.04	-0.02	-0.01	0
$22^{\circ}$	-0.05	-0.04	-0.03	-0.01	0
$23^{\circ}$	-0.06	-0.04	-0.03	-0.02	0
$24^{\circ}$	-0.06	-0.05	-0.03	-0.02	-0.01
$25^{\circ}$	-0.07	-0.05	-0.04	-0.02	-0.01

500c.c. のフラスコを検度する場合には前表に擧げたる補正數の半を用ひ、250c.c. なるときは其四分の一を用ふべきは謂ふ迄もなし。

上に述ぶる眞の立たる萬國立の外にモール氏 (Mohr) 立なるもの使用せらるる事あり、此モール氏立とは空氣中に於て眞鍮製の1疋分銅と相平均する $17.5^{\circ}$ の水の容積を云ふものなり、されば前の補正表より明かなる如く眞の立より約2.3c.c. 大なり、故にモール立に依り測りたるc.c.の數に1.0023を乗すれば、眞の立にて測りたるc.c.の數を得べし。

一つの分析實驗を行ふには、其何れの立を用ふるも不可なしと雖、兩者を相混用するときは著しき誤差を生ず。故に其使用する容器は皆同一の方式に従ひ檢度せるものならざるべからず。

(2) **ビベット** 凡て容量分析用の器具は、其内壁の絶對に清潔にして少しも脂膏等の之に附着せざるを要す特にビベット及びビュレットには其必要あるに依り、先づ其内面をアルカリにて洗滌し、次でアルカリを水にて洗ひたる後、重クロム酸-硫酸(重クロム酸カリウムの飽和液に其四分の三容の濃硫酸を混じたるもの)にて洗滌し、最後に水を以て充分能く洗滌す。斯く洗滌せられたるビベットの刻度の上下に跨り、等分の度盛を有する細長き紙片を貼付し、蒸溜水を刻度迄滿したる後、其重量の知られたる小なるビーカー中に之を放出し秤量す。假りに水の溫度を $15^{\circ}$ とすれば25c.c.のビベットより放出せられたる水の重量は、前掲の補正表より  $\frac{1000-1.94}{40} = 25 - 0.0475 = 24.9515$  瓦ならざる可らず、然るに事實上24.8875瓦を得たりとすれば64疋過小なるを知るべし、依て刻度より上方紙片の度盛10の部分迄水を滿たし、之を放水して再び其重さを秤り25.2075瓦あるを見たりとせば、紙片の度盛10に對する水の重量は  $25.2075 - 24.8875 = 0.32$  瓦にて、度盛一に對する水の重量は0.032瓦即ち32疋なり、故に刻度より上方紙片の度盛二の所迄水を滿さば、之を放瀉せる水の重量は  $24.8875 + 2 \times 0.032 = 24.9515$  瓦

にして、 $15^{\circ}$ の標準溫度に於ける眞の25c.c.に相當する筈なり、果して其然るや否やを實驗して確かめたる上、其點に刻度すべし。ビベットを形づくる硝子管均一ならざる爲に、上に述る如くして得たる點が精確に25c.c.に相當せざる事あり、斯かる場合には多少之を加減し、精確なる點を求め、然る後刻度すべきは勿論なり。

ビベットに取りたる水を流出せしむるには種種の方法あり、即ちビベットの尖端を器の内壁に接せしめて之を垂直の位置に保ち流出せしむるもの、或はビベットを垂直の位置に保持して流出せしめ、流出止みたる時其尖端を濕りたる器の内壁に接せし

めて残りの餘滴を流出せしむるもの、或は又流出後ビベットの下端に残留せる液を吹きて流出せしむるもの等なり。其何れかの方法に従ひ檢度を行はば、絶えず同一の方法に依り分析實驗を行ふべく、若し異なりたる方法を混用せば、尠からざる誤差を生ずるに至るべし。

(3) **ビュレット** ビュレットを檢度するには、之に水を満たし、其 2c.c. 乃至 5c.c. を流出せしめて重量を秤り、之を其温度に於て正しく 2c.c. 乃至 5c.c. を有する水の重量(前の補正表を用ひ算出す)と比較し、其差異を記載し置くべし、而して其ビュレットを以て分析する毎に記載せられたる差異を検し、觀測せられたる容量を補正す。

第六十一圖



多數のビュレットを檢度する場合には檢度管 (Calibration tube) を用ふるを便利とす。檢度管とはビベットの如き形を有する 2c.c. 乃至 5c.c. の硝子管(第六十一圖)にして、上下二個の刻度及び上部の刻度の上下に跨り貼付せられたる劃度紙に依り、其容量の正確に檢定せられたるものなり。此管を圖の如くビュレットに連結し、先づ A を開きてビュレット内の水位を 0c.c. の刻度と一致せしめ、次に B を開き檢度管内の水を下部に刻度迄流出せしむ。斯くして A を開きビュレット内の水 2c.c. 乃至 5c.c. を檢度管に流入せしめ、劃度紙の劃度に依り其正確なる容量を検し、次に B を開きて檢度管内の水を下部の刻度迄排除し、再び A を開き次ぎの 2c.c. 乃至 5c.c. を檢度す。檢度の結果は次の如き表として記録し、其ビュレットを使用する實驗の補正に用ふ。

第六十一圖

ビュレットの刻度		檢度せられたる容量	補正	
(A)	(B)		(A)	(B)
0-2	—	2.00	0	
2-4	—	2.00	0	
—	0-4	4.00		0
4-6	—	2.01	+0.01	
—	0-6	6.01		+0.01
6-8	—	1.98	-0.02	
—	0-8	7.99		-0.01
8-10	—	2.00	0	
—	0-10	9.99		-0.01
10-12	—	2.02	+0.02	
—	0-12	10.01		+0.01
12-14	—	2.01	+0.01	
—	0-14	14.02		+0.02
14-16	—	2.00	0	
—	0-16	16.02		+0.02
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
48-50	—	2.00	0	
—	0-50	50.05		+0.05

**103. 容量分析用器の使用法及び誤差の範圍** 凡て容量分析用器物の容量には二種の意味あり、一つは之に満てたる液體の容量即ち包含容量を示すものと、他は一旦満てたる液を瀉出したるものの容量即ち放出容量を示すものと是れなり。ビベットとビュレットとは放出容量を示すを普通とし、フラスコは包含容量を示すを常とするも、時には又瀉出容量を示すこともあり、獨逸式に依れば、瀉出を A(Ausguss) にて、包含を E(Einguss) にて表はし標準温度と共に之をフラスコに標記す、例へば 1000ccm E+15° とするが如し。

瀉出せられたる液の容積は瀉出の程度と方法に依り差異を

生ずるが故に、先づ之を一定するの必要あり。ビベットは前に述ぶる如く之を垂直に保持して液を流出せしめ、流出終りたる後、15秒間其尖端を瀉き入れつつある器の濕りたる内面に接せしむ。フラスコの液を瀉ぐには漸次フラスコの傾斜を大にし終りに之を垂直に支へ、流出後50秒にして流出口を器の内面に接せしめて其餘滴を流出す。

瀉出容積は流出時間の大小により著しく影響せらるるを以て、ビベット、ビュレット共液の流出に要する時間を一定の範囲に制限するやう其尖端に於ける口を調節す。

如何に用器の選擇を鄭重にし、其檢度を嚴密にするも、此等の器具を用ひて行ふ吾人の實驗其物の精密度には自ら限りありて、絶対に精確を期待すること勿論不可能なれば、器物の不精確も或る點迄は之を許容せざるべからず、此許容され得る誤差の範囲は國に依り多少異なるものあるも、次に擧ぐる獨逸の標準檢定局 (Normal Eichungs-Kommission in Berlin) の規定に依り、其大體を知るを得べし。

## フラスコ

## 1. 頸部に於ける最大内徑

容量 (c.c.)	1000	500	250	200	100	50
内徑 (mm)	18	15	15	12	12	10

## 2. 誤差の限度

容量 (c.c.)	1000	500	250	200	100	50
誤差 (c.c.)	0.25	0.14	0.11	0.08	0.08	0.05

上擧の誤差は包含線に對するものにして、瀉出線に對しては此二倍迄を許容す。

## ビベット

## 1. 誤差の限度

容量 (c.c.)	50	25	20	10	2	1
-----------	----	----	----	----	---	---

誤差 (c.c.)	0.05	0.025	0.025	0.02	0.006	0.006
2. 瀉出時間(秒)	20-40	20-40	—	15-30	—	—
ビュレット						
1. 誤差の限度						
容量 (c.c.)	75	50	30	10	5	2
誤差 (c.c.)	0.06	0.04	0.03	0.02	0.01	0.008
2. 瀉出時間						
ビュレットの長 (cm)	60	50	40	30	25	
時間 (秒)	120-180	90-180	70-180	50-180	40-180	

**104. 沈澱容量分析** 沈澱生成の終りを以て反應の完結點を知り、容量分析を行ふには、沈澱として生ぜらるる物質の溶解度微少なるものならざるべからず、若し其溶解度大なるときは、沈澱の生成を完結せしむるに沈澱劑の過剰を要し、其反應は定量的に進行せざるが故なり。此分析法に於て普通に使用せらるる標準液は硝酸銀及び鹽化ナトリウムの  $\frac{1}{10}$ N 溶液なり。凡て或る種の規定液を作るに際し、何者を其基本體として用ふべきやは常に議論の分かるる所にして、例へば硝酸銀と鹽化ナトリウムの何れを基本體として沈澱容量分析用の規定液を作成すべきやとの疑問を生ず。古來主として純銀を以て基本體とし、これを全く鹽酸を含まざる純硝酸に溶解し、硝酸銀液を製したり。今日に於ては化學的に純粹なる硝酸銀も鹽化ナトリウムも之を市場に得る事不可能に非ざれば、何れを基本體として用ふるも不可なきなり。

硝酸銀の  $\frac{1}{10}$  規定液を作るには、其純粹にして乾燥せるもの 16.989 瓦を一立フラスコに容れ、15° の水を其刻度迄加へて溶解せしむれば可なり。純粹なる硝酸銀なきときは純銀の 10.788 瓦をエルレンマイヤーフラスコに取り、小なる漏斗を其口に置き、1.28 許の比重を有する鹽酸を含まざる純硝酸を加へ溶解せ



しむ。溶解終りたる後、これを砂皿上に於て加熱し、亞硝酸瓦斯の發生止むに到らじめ、終りに硝子管を通じて空氣を送入し、フラスコ内に残留する亞硝酸瓦斯を除き、冷却せしむ。冷却したる液は之を一立フラスコに移し、容器及び其口に置きたる漏斗等は數回水を以て充分に能く之を洗滌し、洗滌液をフラスコに加へ一立に稀釋す。

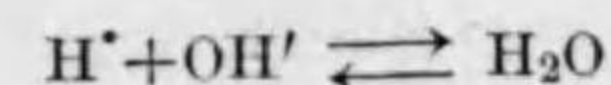
鹽化ナトリウムの純粹なるものは之を  $300^{\circ}$  にて乾燥し、共 5.846 瓦を一立に溶解し  $\frac{1}{10}$ N 溶液を作る。

斯くして製せられたる鹽化ナトリウム溶液の 20c.c. をビーカーに取り、之にビュレットより硝酸銀液を滴加して反應せしめ、硝酸銀液の 20c.c. を以て反應正しく完結するを見れば、兩者共に  $\frac{1}{10}$ N の溶液として之を見る事を得るも、若し兩者の容積相同じからざるときは、其濃度の全く同一ならざるを示すものなり。此の如き場合に於て、何れを基準體とすべきかは、使用したる材料の純粹度より決定するの外他に途あることなし。若し硝酸銀液の方鹽化ナトリウム液より其純粹度(當時使用したる材料につき)に於て勝れりと考ふべきものなるときは、前者を正しく  $\frac{N}{10}$  なるものとし、之を基準として鹽化ナトリウム液の眞の濃度を決定す。例へば上の實驗に於て鹽化ナトリウムの 20c.c. と反應する硝酸銀液の容積 19.7c.c. なるを知らば、鹽化ナトリウム液は  $\frac{N}{10}$  に非ずして  $0.985 \frac{N}{10}$  なり。

沈澱法に依る容量分析は沈澱の發生止む點を反應の完結點となすものなれども、此點を一層鮮明ならしむるの目的を以て指示薬を加ふる事あり。例へば硝酸銀を以て鹽化物を滴定するに、少量のクロム酸カリウムを加ふ、然る時は鹽化銀の全部沈澱せらるると共に、クロム酸銀の赤色沈澱を生じ始むるを以て、完結點を鮮明ならしむ。尤も此反應は酸性溶液に於ては定量的に起らざるが故に、銀を硝酸に溶解して製せる標準液を使用

する場合には、クロム酸カリウムを指示薬とする事能はず。

**105. 中和反應と水素イオンの濃度** 飽和容量分析とは酸滴定法とアルカリ滴定法とを總稱するものにして、酸とアルカリとの中和したる點を反應の完結點とす。酸とアルカリの中和とは水素イオンと水素イオンとが化合して水となるの反應にして、簡単に



なる式を以て表はさる。此反應は水電離の逆反應に外ならざれば液中に存在する水素・水酸兩イオンの濃度は常に上の平衡式に依り支配せられ、其濃度の相乗積は一定の溫度に於ては一個の恒數なり。

$$C_{H^+} \times C_{OH^-} = K$$

常溫に於て K は略  $10^{-14}$  の値を有するを以て、水素イオンと水酸イオンとが同一の濃度を有する液即ち中性溶液に於ては何れも  $10^{-7}$  の濃度にあり。若し水素イオンの濃度  $10^{-7}$  より大にして例へば  $10^{-5}$  なるときは、水酸イオンの濃度は  $10^{-9}$  となり液は酸性反應を呈すべく、反對に又水素イオンの濃度  $10^{-7}$  より小にして  $10^{-8}$  なるときは、水酸イオンの濃度は  $10^{-6}$  となり液はアルカリ性反應を呈するなり。斯くの如く水素・水酸兩イオンの濃度は互に相關聯し、各個獨立の値を取り得るものに非ざれば、液の中性なるか、酸性なるか、將た又アルカリ性なるかは水素イオンの濃度を測定する事によりて之を知るを得るなり。

水素イオンの濃度を  $10^{-7}$ ,  $10^{-5}$  等の數字にて表はす煩を避くるために、10 の冪數のみを用ふるを常とす、此數は次式に示す如く  $-\log C_{H^+}$  に當る、之を水素冪數 (Hydrogen exponent)<sup>(1)</sup> と呼び  $P_H$  の記號に依り表はさる。

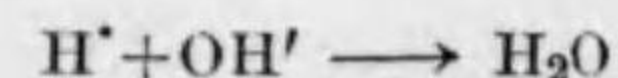
$$C_{H^+} = 10^{-a}$$

(1) Wasserstoffexponent.

$$\log C_{H^+} = -a \log 10 = -a$$

$$-\log C_{H^+} = a = P_H$$

互に中和に入り込む酸とアルカリとが共に強き種類に属するときは、中和反應は簡単に

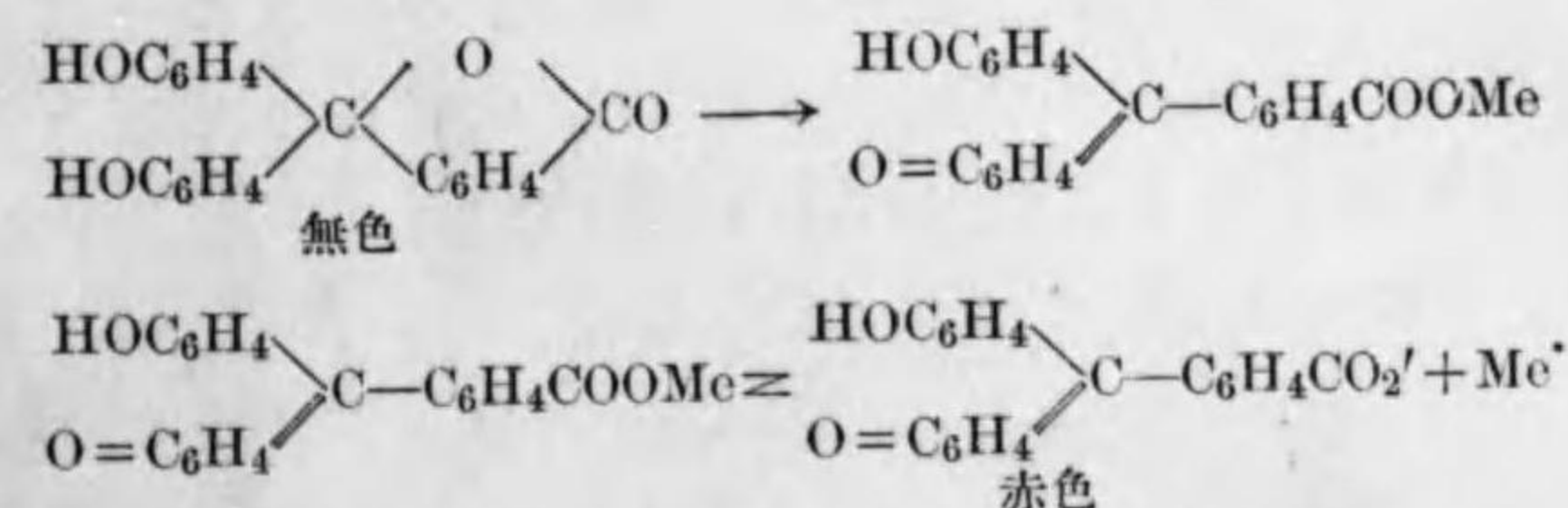


の如く進行し、中和の結果生ぜられたる鹽の副作用を受けざるを以て、酸とアルカリとが當量にあるとき、水素イオンの濃度は  $10^{-7}$  となり、所謂中性の液となるも、若し酸又はアルカリの何れかが弱きものなるとき、或は兩者共弱きものなるときは、中和に依り生ずる鹽の加水分解のため影響を受け、酸とアルカリと當量にあるも、液は中性を示さずして、或はアルカリ性となり、或は酸性となる。例へば鹽酸と苛性曹達との同濃度の溶液を等分に混じたる液の  $P_H$  價は 7 となり全く中性なるも、醋酸と苛性曹達とは各其十分の一規定液を等分に混合するも中性とならず、明らかにアルカリ性にして其  $P_H$  は 8.87 の値を示す。炭酸曹達と鹽酸とを作用せしむれば、兩者當量に存するも、液の  $P_H$  價は 4.3 となり、著しく酸性に反應す(次章第一一六節参照)。

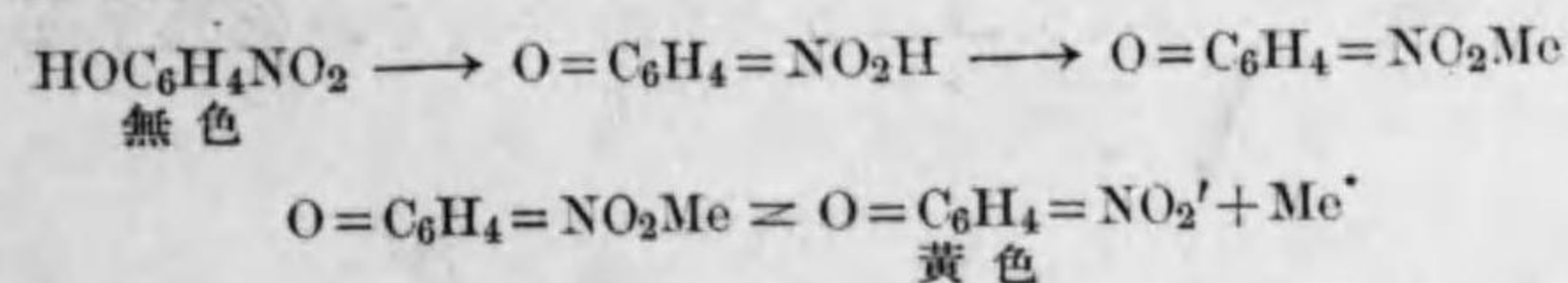
**106. 飽和容量分析の指示薬** 酸と鹽基との中和完結點は之を外部より認識する事を得ざるを以て、此點に於て變色する各種の有機色素を加へて滴定を行ふを常とす。斯かる有機色素を指示薬と云ふ。前節に於て述ぶる如く酸と鹽基とが當量の割合に存在するも、液は必ずしも常に中性ならずして、或は酸性に或はアルカリ性に反應するを以て、單に中和點を境として變色するが如き指示薬、換言すれば  $P_H$  價 7 の前後に於て變色する指示薬のみを用ひて滴定を試むる事能はざるは明らかならん。斯くして指示薬に多數の種類を生ず、此等は其性質は勿論、其敏感度其使用法等皆夫れ夫れ異なるものあるを以て、

其使用を適當にするには先づ其性質を知るの必要あり、以下少しく之に就て述ぶる所あらんとす。

指示薬とは酸とアルカリとに對し著しく異りたる著色を生ずる化合物にして、其少量を以てするも能く酸性とアルカリ性とを識別し得るものなり。變色の理論に關しては種種の説ありと雖も、指示薬其物は何れも微弱なる酸性又は鹽基性の化合物なれば、他の鹽基又は酸と化合して鹽となり、此鹽の生ずる色と指示薬自體の色と異なるに依り變色するものなりと考ふる事を得。鹽の呈する著色が鹽の電離に依り生ぜらるるイオンの色なるか、或は指示薬が鹽となると同時に其構造上に變化を受け變色するものなるかは、一一之を此處に論議するの追なきも、多くの場合に於ては、鹽となると共に構造の變化を來たし著色を變ずるものにして、單にイオン化のみが變色の原因にあらざるもの如し。例へば、フェノルフタレインのアルカリに依り無色より赤色に變ずるは、

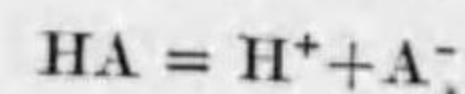


の如く其構造が遊離狀のフェノルフタレインと異なる鹽となるに原因す。パラニトロフェノールのアルカリの爲に無色より濃黄色に變ずるも、



の如く構造の變化を來たす事、變色の主なる原因なるが如し。指示薬の主要なる反應は、之を一個の酸と假定すれば他の鹽

基と鹽を形づくる點に存するが故に指示薬其物の酸性の大小が指示薬の性質に重要な關係を有する事明らかなり。假りに HA にて表はすべき酸性の指示薬ありとすれば其電離は



にて表はさる。此中  $H^+$  は酸形を、 $A^-$  はアルカリ形を表はすものなり。此電離は

$$\frac{C_{H^+} \times C_{A^-}}{C_{HA}} = K$$

即ち

$$\frac{C_{A^-}}{C_{HA}} = \frac{K}{C_{H^+}} \dots \dots \dots (I)$$

の關係に依り支配せらる。若し水素イオンの濃度  $K$  と等しくなるときは  $C_{A^-} = C_{HA}$  となり指示薬は半分アルカリ形に變ずるを知るべし。此式より明らかなる如く指示薬の變色は或點に於て突然起るものに非ずして酸形とアルカリ形とは水素イオンの濃度に應じて適當の割合を保ちつつ兩兩相對して存在し、水素イオンの濃度變化すれば之に伴ふて消長し、何れか一方の色彩を現はすに至るなり、是れ即ち指示薬の變色に一定の區間ある所以なり。例へばアルカリ形 10% 生ぜられたるとき酸形の色變化し初めたりと假定すれば、其時

$$\frac{C_{A^-}}{C_{HA}} = \frac{K}{C_{H^+}} = \frac{1}{10}$$

$$C_{H^+} = 10 \times K$$

$$-\log C_{H^+} = -\log K - \log 10$$

$$P_H = P_{HA} - 1$$

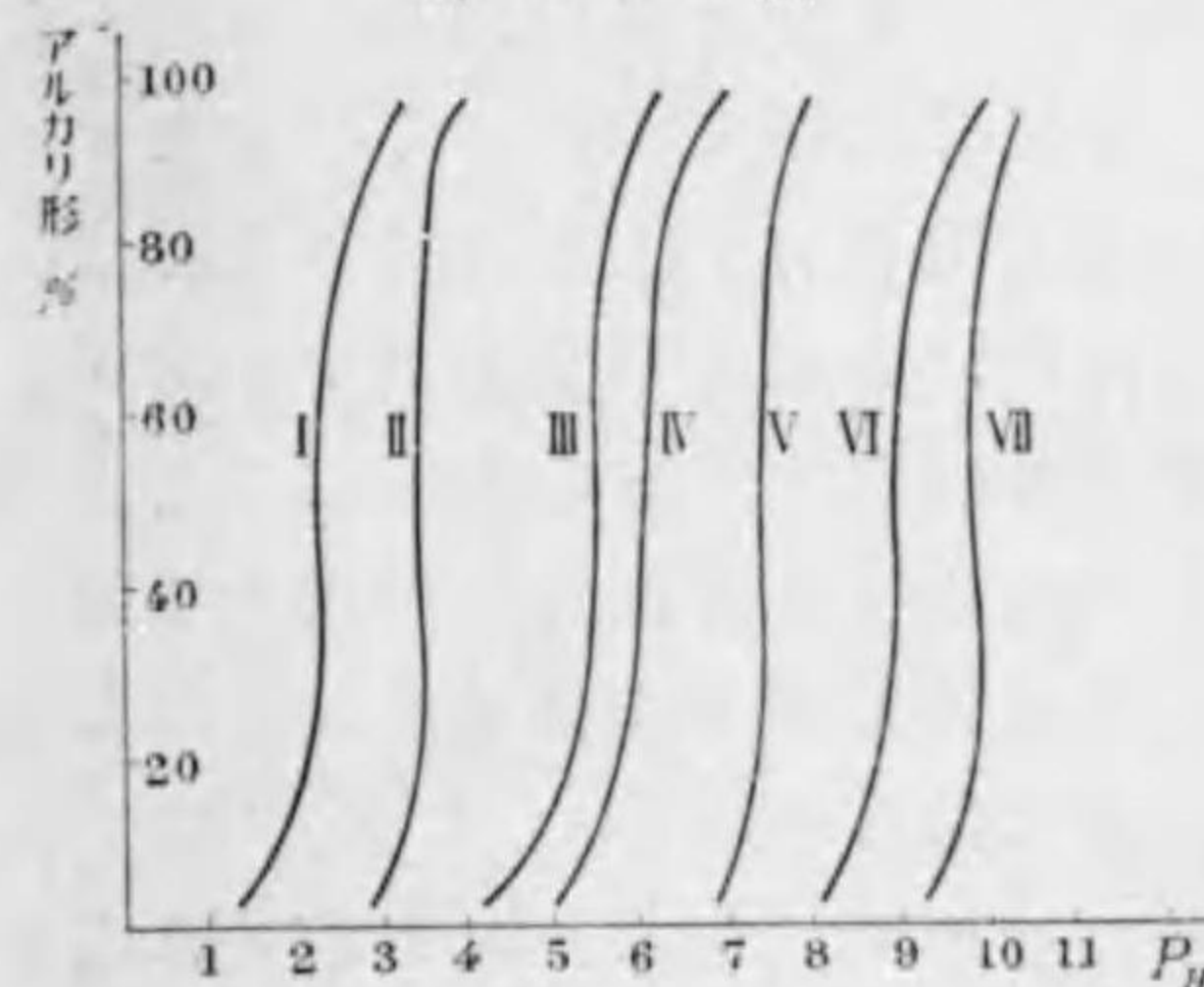
となり、 $P_H$  は  $P_{HA}$  より 1 單位程小なるを見るべし。次に指示薬の 91% アルカリ形に變じたる時、色は全く變化し了りたりと假定すれば、此時

$$\frac{C_{A^-}}{C_{HA}} = \frac{K}{C_{H^+}} = 10$$

$$C_{H^+} = \frac{1}{10} K$$

$$P_H = P_{HA} + 1$$

第六十二圖



にして、 $P_H$  は  $P_{HA}$  より一單位程大となる。故に色の變化し行く區間は  $P_H$  價に  $P_{HA} + 1 - P_{HA} + 1 = 2$ 、即ち二單位の變化を生ずる間にありとするを得べし。今  $P_H$  とアルカリ形の百分比とを縦横軸として兩者の關係を圖解すれば、左圖の如き曲線を得。

斯くして各指示薬に對し、其變色し始むる點と變色し終る點に於ける水素イオンの濃度を計れば、略次の如き結果を得るなり。

$P_H$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
トロベオリン 00		赤	黄								
メチルオレンジ			赤	橙黄							
メチル赤				赤	黄						
パラニトロフェノール					無色	黄					
ニュートラル赤							赤	黄			
アゾリトミン						赤		青			
フェノルフタレイン								無色	赤		
チモルフタレイン									無色	青	

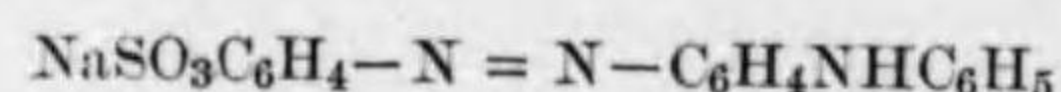
上表中トロベオリン 00 よりメチル赤に至る指示薬は  $P_H$  の價 7 より小なる液即ち酸性溶液に於て既に變色するものにして、アルカリに敏感なるものなり。之に對し、フェノルフタレイン以下の三指示薬は  $P_H$  價 7 より大なる液即ちアルカリ性溶液に於て變色するものなれば、之等は酸に敏感なる種類に屬す。パラニトロフェノール・ニュートラル赤・アゾリトミン(リトマス)の如

く、兩者の中間にありて  $P_H$  價 7 の前後に於て變色するものは、所謂眞の中性を示す指示薬にして、アルカリに對しては第一種のものゝ如く、又酸に對しては第二種のものゝ如く敏感ならざれども、兩者に對し略、同様の敏感度を有す。第百五節に於て述ぶる如く、酸と鹽基とが互に當量に存在するも、水素イオンの濃度は必ずしも  $10^{-7}$  とならずして、或は  $10^{-9}$  となり、或は  $10^{-4}$  となるものなれば、其場合に應じて或は  $P_H$  7 に於て變色する指示薬、或 9 に於てするもの、或は 4 に於てするものを適宜選擇し、正しき反應の完結點を求めざるべからず。

尙ほ各種指示薬の變色點に於ける水素イオンの濃度は、次章第百十六節に於て論述する電氣滴定法に依り、明瞭に之を知る事を得るなり。

**107. 主なる指示薬** 現時指示薬として使用せらるるものは多數あれども、其代表的のものとして、前節の表に掲げたる八指示薬及び其他二三のものにつき記述せん。

1. **トロペオリン 00**<sup>(1)</sup> 此指示薬はフェニルアミドアゾベンゼンのスルホン酸ナトリウムにして



の式を有す。0.1% の水溶液として、可驗液 10c.c. に對し其 2 滴を加ふ。變色點は  $P_H$  1.3—3.0 にありて赤より橙黄色となる。醋酸に對し感度小なるを以て、醋酸中に於ける無機酸の檢出に用ひらるることあり。

2. **メチルオレンジ**<sup>(2)</sup> 此指示薬もトロペオリン 00 と同種の化合物にして、ジメチルアミノアゾベンゼンのスルホン酸ナトリウムなり。0.1% の水溶液として使用せられ、赤色より黄色に變ずる區間は  $P_H$  3.0—4.4 の間にあり。可驗液 10c.c. に對し 1—4 滴を用ふ、餘り多量に加ふるときは色の變化不鮮明とな

(1) Tropaeolin 00. (2) Methylorange.

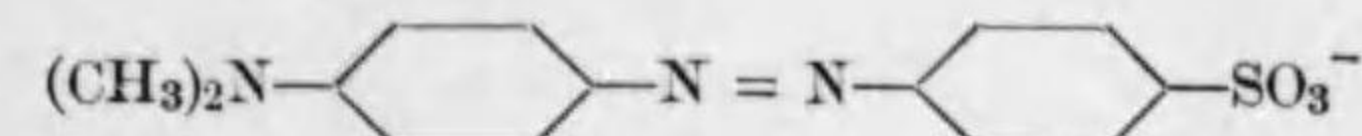
る。變色は赤より黄に移り行くもの鮮明に觀測せらるるを以て、アルカリの滴定には酸の標準液を過剰に加へ、餘分の酸をアルカリの標準液にて逆滴定す。

此指示薬はアルカリに鋭敏なる指示薬の代表的のものにして、鹽基の滴定には其強弱を問はず使用せらる。炭酸アルカリ・硫化アルカリ・亞砒酸アルカリ・硼酸アルカリ・珪酸アルカリ等の加水分解に依り生ずるアルカリの滴定にも之を用ふ。但し液餘りに稀薄なるときは變色不鮮明となるを以て、一規定の酸の過剰を加へ、前に云ふ如く逆滴定す。

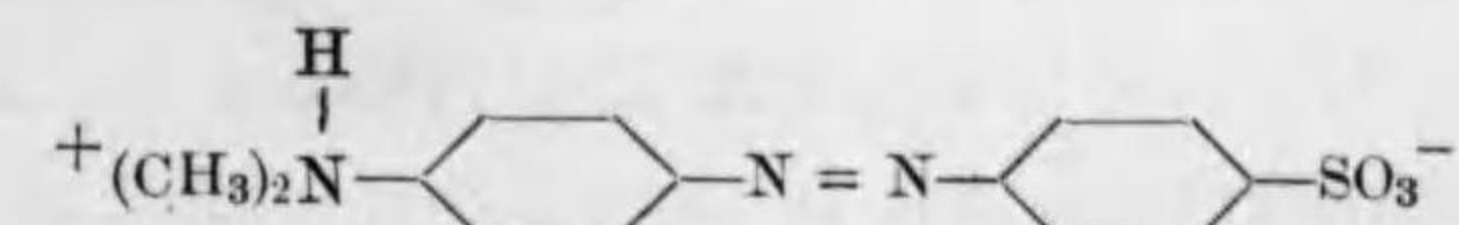
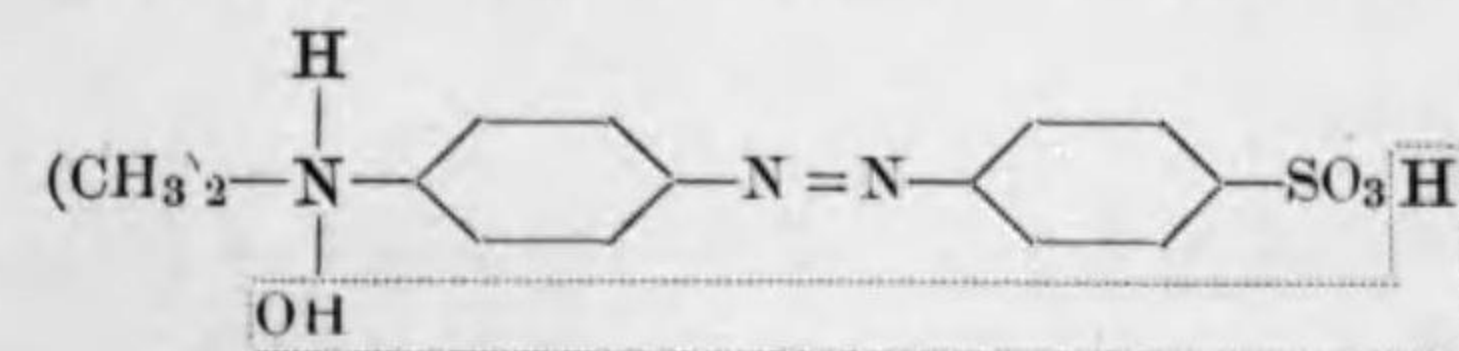
酸に對する此指示薬の敏感度は小なるものにして、炭酸の如きには全く感ぜず、故に硫酸・鹽酸の如き強酸の外、滴定し得べき酸は磷酸・亞硫酸等二三に過ぎず。

此指示薬の敏感度は酸・アルカリの稀薄なるとき極めて不良となるを以て、 $\frac{1}{100}$  規定液の如き稀薄なる液を用ふる滴定には不適當なり。

メチルオレンジは所謂兩性電解質 (Ampholyte) に屬し、水溶液又はアルカリ性溶液に於ては

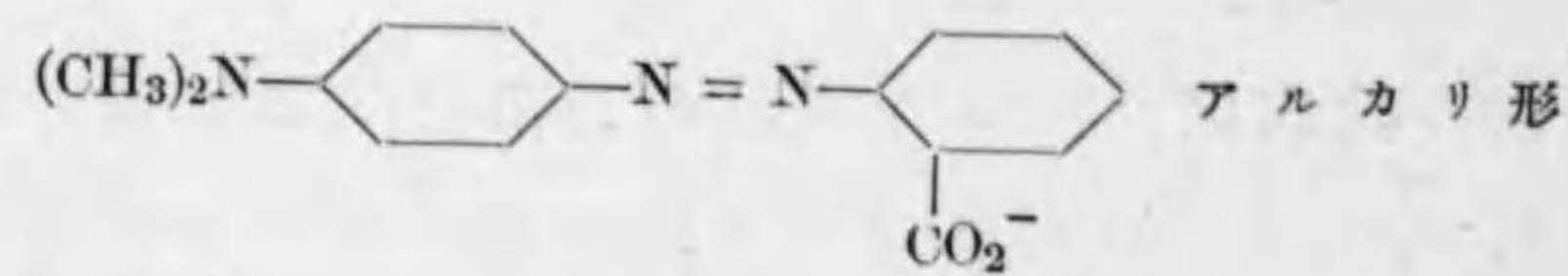
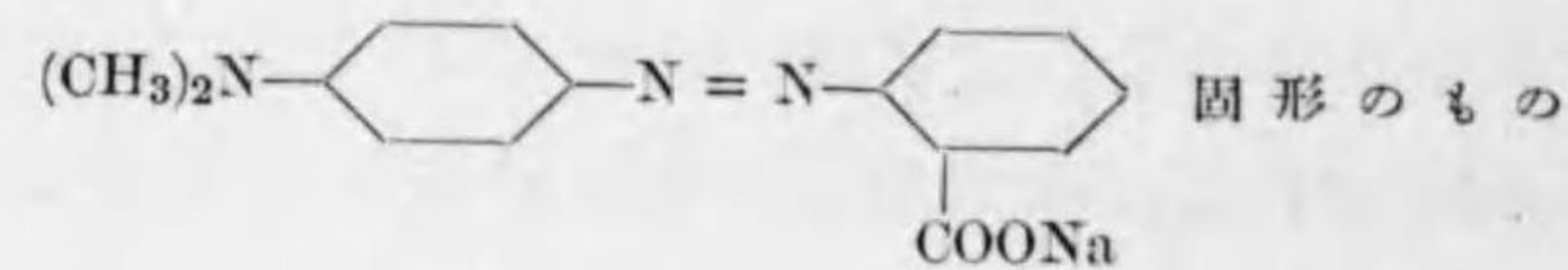


なるイオン(アルカリ形)となり黄色をなす、之に酸を加ふるときは、

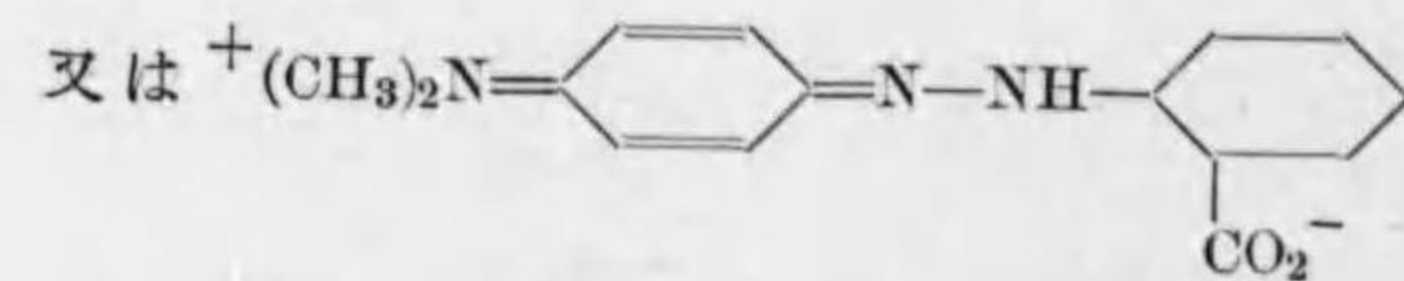
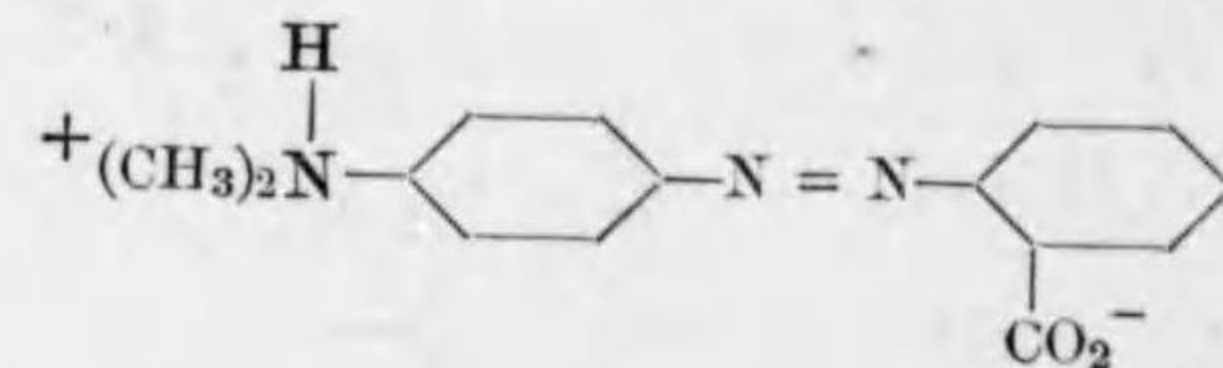


の両性イオン (Ampholytic ion)<sup>(1)</sup> となり赤色を出現す、之れ即ち酸形なり。

3. **メチル赤** メチル赤 (Methyl red)<sup>(2)</sup> はメチルオレンジに似たる構造を有する指示薬にして、アルカリのため黄色となり、酸に遇ひ赤色を發す。メチルオレンジに比すれば變色點少しく絶對中和點に近く、 $P_H$  價 4.4—6.2 の所にあり。其 1 瓦を 300c.c. の酒精に溶かし、水を以て 500c.c. に稀釋したるものを使用す。可驗液 10c.c. に對し 1—4 滴にて可なり。其構造及び變化は次の如し。



之に酸を加ふればメチルオレンジの時と同様の變化を受け



にて表はすべき両性イオン(酸形)に變じ、赤色となる。

4. **パラニトロフェノール** パラニトロフェノール (Paranitrophenol) は酸とアルカリとに對する敏感度略、相等しき指示薬にして、變色區間は  $P_H$  5.0—7.0 の間にあり。液 10c.c. に對し、其 0.4% 溶液 3—20 滴を用ふ。酸に無色にしてアルカリに黄色となる、此色の

(1) Zwitterion. (2) Methylrot.

變化に伴ふ構造の變化に關しては前節を見るべし。

5. **ニュートラル赤** ニュートラル赤 (Neutral red)<sup>(1)</sup> はジメチルジアミノフェナジンの鹽化物 (Dimethyl diamino-phenazine chloride)<sup>(2)</sup> にして、其 0.5 瓦を 300c.c. の酒精に溶解し、水を以て 500c.c. に稀釋したるものを試料液 10c.c. に對し 1—4 滴加ふ。變色は  $P_H$  6.8—8.0 の間に於て起り、酸に赤色となりアルカリに黄色となる。酸とアルカリとに對する敏感度略、相等しく絶對中和點を示し、強酸強鹽基間の反應には賞用すべき指示薬なり。

6. **アゾリトミン** アゾリトミン (Azolithmin) は古來廣く使用し來たりたるリトマス (Litmus)<sup>(3)</sup> の主要成分にして、其 1 瓦を弱アルカリ性の水 100c.c. に溶し、紫色を呈する迄酸を以て之を中和す。變色は  $P_H$  價 5.0—8.0 の間に於て起り、變化稍、緩慢なるのみならず、中性鹽等の影響を蒙むる事多きを以て、指示薬としては賞用すべきものに非ず。強酸と強鹽基の中和反應に限り使用すべく、試料液 10c.c. に對し 1—10 滴を用ふ。

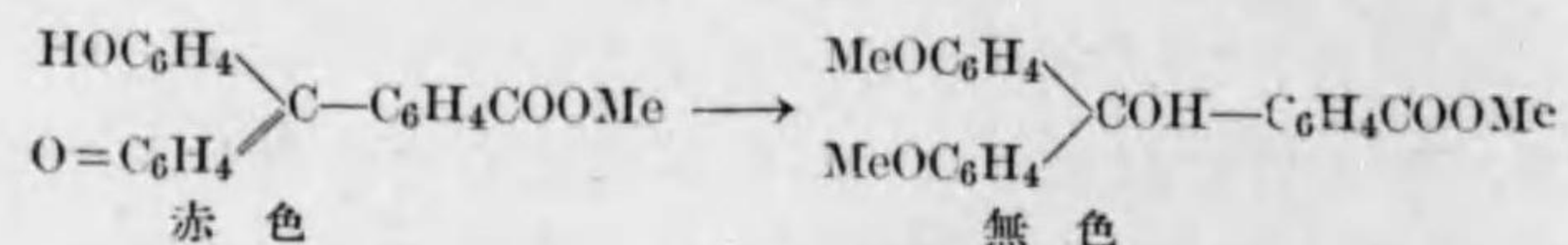
アゾリトミンの母體たるリトマスは古來の習慣に依り、尙ほ廣く指示薬として用ひらる。市場にあるリトマスよりリトマス液を作るには、之を冷水にて浸出し、初めに溶解し來たる不純物を廢棄し、後の部分を煮沸し、少しく鹽酸を加へて紫色を呈するに至らしむ。此液は綿にて栓を施したる罎中に貯へ置くべし、若し空氣を遮斷すれば、色素は或る種のバクテリアの作用により赤變す。赤變せるものも空氣疏通すれば自ら青色に復す。時には指示薬としての敏感性を妨げざる防腐劑例へばチモールの如きものを加ふる事もあり。

7. **フェノルフタレイン** 市場にあるものを酒精にて再結晶し、其 0.5 瓦を 300c.c. の酒精に溶解し、水を以て 500c.c. に稀釋す。變色は  $P_H$  8.2—10.0 の間に起り無色より赤となる。他のフタレ

(1) Neutralrot. (2) Dimethyldiaminophenazinhydrochlorid. (3) Lackmus.

イン色素と同様、餘り強くアルカリ性とすれば復無色となる。酸に鋭敏なる指示薬なれば、強酸の外各種の弱酸例へば牛乳・麥酒・脂肪等の中にある酸の滴定にも用ふべく、又アルミニウム・第二鉄・クロムと化合せる酸の滴定に使用せらる。アルカリに對しては鋭敏に感ぜざるが故に、苛性アルカリ・石灰水・重土水等の滴定の外には用ひざるを可とす。フェノルフタレインは亦赤色フェノルフタレインとして屢々使用せらる、之を作るにはフェノルフタレイン 1 瓦を 96% 酒精 30c.c. に溶したるもの 10 滴を水 20c.c. に加へ、之に  $\frac{1}{10}$ N-NaOH の 0.3c.c. を加ふ。之は麥酒の如き着色せる液の酸を定むるに用ふるなり、即ち此指示薬の小滴を滴定板上に取り、之に滴定しつつある液の小滴を加へ、脱色止む點を見て完結點を知るなり。

フェノルフタレインの構造及び其變色時に於ける變化は、既に前節に於て之を述べたり。過剰のアルカリを加へ  $P_H$  14 以上となるときに生ずる脱色は、次の如き構造の變化に原因す。



8. チモルフタレイン<sup>(1)</sup> 此指示薬は 0.1% 酒精溶液として用ひ、無色より青に變ずる區間は  $P_H$  9.3—10.5 の間にあり。一般の性質はフェノルフタレインと同一にして、唯だ酸に對する敏感度尙一層大なり。構造もフェノルフタレインと同じく、唯だフェノルをチモル  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)(1:3:6)$  にて置き換へたるの差あるのみ。

此外、古來廣く使用し來たりたる指示薬の中、アルカリに敏感なるものにコンゴ赤 (Congo red)<sup>(2)</sup>  $P_H$   $\frac{3.0-5.2}{\text{青紫} \rightarrow \text{赤}}$  コチニール

(1) Thymolphthalein.

(2) Kongorot.

(Cochineal)<sup>(1)</sup>  $P_H$   $\frac{4.8-6.2}{\text{黄} \rightarrow \text{紫}}$  ラクモイド (Lackmoid)<sup>(2)</sup>  $P_H$   $\frac{4.4-6.4}{\text{赤} \rightarrow \text{青}}$  あり、又酸に敏感なるものとしてロソル酸 (Rosolic acid)  $P_H$   $\frac{6.9-8.0}{\text{赤} \rightarrow \text{黄}}$  クルクミン (Curcumine)  $P_H$   $\frac{7.4-8.6}{\text{黄} \rightarrow \text{赤褐}}$  等あれども、優良なる多數の指示薬發見せられたる今日に於ては、何れも特に之を使用する程の長所あるを見ず。

ヨードエオシン (Iodeosin)<sup>(3)</sup> も古く使用せらるる指示薬にして、變色は  $P_H$  4.5—6.5 の間に起り、酸に橙黄色となりアルカリにて赤色に變ず。メチルオレンジと同じくアルカリに敏感なる指示薬なれども、前者の稀薄なる酸又は鹽基の滴定に不適當なるに反し、後者は  $\frac{1}{1000}$  規定と云ふが如き酸又はアルカリを用ひて滴定するも鮮明なる變色を示す。但し其滴定方法は他の指示薬を用ふる場合と異にして、共栓付の罎中にて行ふ。先づヨードエオシン 1 瓦を、酸を含まざる純粹なるエーテルの水を飽和せるもの 500c.c. に溶解し、其 10—20c.c. を試料液 50—100c.c. と共に共栓付の罎中に入れ振盪す。此時若し試料液中に遊離アルカリあれば、指示薬はエーテルより水溶液に移り、之を著色す。滴定は逆滴定法に依り先づ  $\frac{1}{1000}$  規定の酸を稍過剰に加へてアルカリを中和し、餘分の酸を  $\frac{1}{1000}$  規定のアルカリにて水溶液著しく赤くなる迄滴定す。液著しく赤くなるためにアルカリ液は約 0.2c.c. 程過大に加はりたる筈なれば、之を加へられたるアルカリの總量より減じ計算す。此方法に依り硝子の腐蝕度を測る事を得るなり。此外ヨードエオシンはストリキニン・ブルシン・ニコチン・モルフィンの如きアルカロイドの滴定に賞用せらる。

單一の指示薬を用ふる代りに、其混合物を使用し變色を鮮明ならしむる事を得る場合あり、例へばメチルオレンジ 1 瓦を藍

(1) Cochenille.

(2) Lackmoid.

(3) Jodeosin.

青カルミン 2.5 瓦と混合し 1 立の水に溶したるものは、アルカリにて黄緑色なるが、酸を加ふれば緑色・灰色を経て紫色となり、其變化鮮明なり。

**108. 試験紙** 試験紙 (Reagent paper)<sup>(1)</sup> とは紙片を各種指示薬の溶液に浸して乾燥したるものにして、リトマス試験紙最も廣く使用せらる。其感度は紙の質によりて異なる事あり、又紙の浸されたる指示薬液の濃度により影響せらるるも、大凡そ  $\frac{1}{1,000}$  乃至  $\frac{1}{10,000}$  規定の酸又はアルカリを検出し得るを限度とす。例へば青色リトマス紙は硫酸の  $\frac{1}{10,000}$  規定を、赤色リトマス紙は苛性曹達、アムモニアの  $\frac{1}{3,000}$  規定を限度とす、若し紫色アゾリトミン紙を用ふれば、硫酸は  $\frac{1}{4,000}$ 、苛性曹達  $\frac{1}{6,000}$ 、アムモニア  $\frac{1}{5,000}$  規定を限度とす。

試験紙製造用指示薬液の濃度と試験紙の敏感度との關係は一定せず、例へば青色リトマス 1% 液を用ふれば試験紙の感度は鹽酸に對し  $\frac{1}{1,000}$  規定なるも、0.1% 液を用ふれば  $\frac{1}{5,000}$  となる。然るにフェノルフタレイン 1% 液にて作りたる試験紙は苛性曹達に對し  $\frac{1}{20,000}$  規定の感度を有し、其 0.1% 液を用ひて作りたるものの感度は  $\frac{1}{10,000}$  に過ぎず。

**黄色メチルオレンジ紙** 弱酸と共にある強酸例へば醋酸中にある硫酸の定量、或はアルミニウム・亜鉛等の鹽と混ぜる遊離酸の滴定、其他ピリヂンの如き有機鹽基の滴定に用ひらる。

**コンゴ試験紙** 之にも赤と青との二様あれども、普通用ひらるるものは赤色試験紙なり、其用途は略、メチルオレンジ紙と同様なるも、ピリヂン滴定等に對する感度はコンゴ紙の方大なり。

**ラクモイド紙** ラクモイド紙にも赤色と青色とあり、アルカ

(1) Reagenzpapier.

りに敏感なる指示薬なれば、炭酸鹽を常溫にて滴定するに好適のものなり、即ち赤色紙を用ふれば炭酸鹽の滴定正に終り液は炭酸にて飽和せられたるときに於ても最後のアルカリの存在する間は青變し、又青色紙はアルカリある間は炭酸のために殆ど變色せずして、共に能く完結點を指示す。此處に注意すべき事は、ラクモイドはアルカリに敏感なる指示薬なれども變色點は  $P_{H} 4.4-6.4$  の間にありて著しく絶對中和點に近き關係上、溶液の形に於て此指示薬を用ふれば、上記の反應に於ける完結點不鮮明となり、到底滴定を行ふ事能はず。

硫化アルカリ・硫化アムモニウムの滴定も、此試験紙を用ひ明確に行ふ事を得るも、指示薬液は硫化水素のため脱色せらるる關係上、使用に適せず。

**リトマス紙** リトマス紙は化學實驗室以外に工場家庭等に於ても廣く使用せらるる試験紙にして、赤青の二種以外紫色アゾリトミン紙あり。リトマス紙の長所は強酸強鹽基に對し同程度の敏感度を有し、空氣中に於て變化する事少なく、其色彩の鮮明にして容易に酸性とアルカリ性とを識別し得る點にあり。唯だ前に述ぶる如く、リトマスの敏感度は酸に對してもアルカリに對しても中度のものなれば、定量の目的に向つては強酸強鹽基の場合に限り之を使用し、中度の弱酸弱鹽基に對しては單に其定性にのみ専用すべく、甚だしく弱きものに對しては其定性にも不適當なり。

**姜黃紙** 姜黃紙 (Turmeric paper)<sup>(1)</sup> は植物性の黄色色素 (Curcuma) にて染めたるものなり。此試験紙は酸に敏感なるもの ( $P_{H} 7.5-9.5$ ) なれども、普通の指示薬としては餘り使用せらるる事なく、主として硼酸の檢出劑とす。遊離の硼酸溶液又は硼酸鹽の鹽酸溶液に之を浸し、注意して乾燥するときは赤褐色とな

(1) Curcumapapier.

る。アルカリにて變色(褐色)したるものなるときは、鹽酸にて再び黄色に變ずるも、硼酸にて生じたる色は變色せず。其上、硼酸にて生じたる赤褐色はアルカリに依り初め青色となり、次で灰色となるを以て誤りなく之を知るを得るなり。唯ウラン鹽あるとき稍、類似したる色を生ずるも、此色は炭酸曹達にて暗紫色となり、硼酸の場合には暗青色となるに依り區別せらる。

**フェノルフタレイン紙** 此試験紙は酸に敏感なるものとして賞用すべきに似たれども、赤色のものは空氣中の炭酸にても速に變色し保存に堪へず、又無色のものはアルカリに對する敏感度小にして、多く使用に適せざる關係上、實地に用ひらるる事少なし。

**109. 飽和容量分析の標準液** 酸の標準溶液としては鹽酸又は硫酸を、アルカリの標準溶液としては苛性加里又は苛性曹達溶液を使用す。是等の標準溶液を作るに、何を其基本體として使用すべきやは色色議論の存する所にして、人に依り其好む所同じからず。以下普通に用ひらるる基本體と、夫れが取扱に關する注意とを述べん。

**1. 無水炭酸ナトリウム** 無水炭酸ナトリウムの純正なるものあらば次の如き條件を備ふるや否やを検すべし。

- (a) 其數瓦を蒸溜水に溶解するとき透明なる溶液となり、絶対に殘滓を留めざる事。
- (b) 其水溶液を鹽酸にて酸性にし、鹽化バリウムを加ふるとき、些の白濁を生ぜざる事。
- (c) 其水溶液を硝酸にて酸性にし、硝酸銀を加ふるも、液の全く透明にして白濁を生ぜざる事。
- (d) 其水溶液に鹽化バリウムの過剰を加へ、沈澱し來たる炭酸バリウムを濾過したる濾液にアルカリ性の絶無なる事。

若し以上の如き條件を具備する者あらば、之を加熱して乾燥せざるべからず、而して若し其加熱を不注意に行ふ時は、炭酸ナトリウムは一部分解して酸化ナトリウムに變じ、分析用の基本體としては全く用ふべからざるものとなるが故に、充分の注意を要す。即ち深き砂皿の中に半以上埋められたる白金坩堝中に數瓦の純炭酸ナトリウムを入れ、此坩堝に密接したる場所に於て寒暖計を砂中に挿入し、靜に砂皿を熱し、寒暖計の示す溫度を  $270^{\circ}$ - $300^{\circ}$  に保ちつつ、時々白金棒を以て炭酸ナトリウムを攪拌しながら乾燥せしむ。數瓦の乾燥は溫度  $270^{\circ}$ - $300^{\circ}$  に達したる後半時間許にして完たかるべし。坩堝は尙ほ其温たかきものを乾燥器中にて冷却し、冷却後、炭酸ナトリウム 1.5 瓦許を秤量してビーカーに取り出して水に溶解し、メチルオレンジを指示薬として今其精確なる濃度を定めんと欲する酸の標準溶液をビュレットより之に滴加し滴定す。

若し炭酸ナトリウムの純粹なるものを得る事能はざる時は、成るべく純粹なる重炭酸ナトリウムを取り、之を  $80^{\circ}$  の熱湯に溶解して再結晶せしむ。再結晶したるものは重炭酸ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合物なり、之を母液より分離し少量の水にて數回洗滌したる後乾燥す。乾燥後粉末狀に碎だき、白金坩堝に入れ、前に述ぶる如く  $270^{\circ}$ - $300^{\circ}$  に加熱して、之を炭酸ナトリウムに變ずると共に乾燥せしむ。

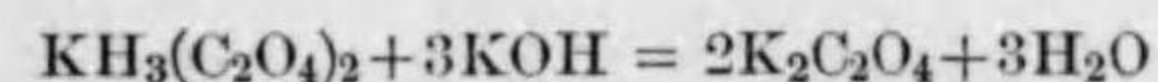
**2. 蓚酸ナトリウム** 蓚酸ナトリウムも結晶水を含有せず、且つ其純粹なるもの市場に存在するが故に標準溶液の製出に用ひらる、其主なる不純物は炭酸ナトリウム・鹽化物・硫酸鹽・有機物等なり。炭酸ナトリウムの有無を見るには、之を炭酸を含まざる水(一度能く煮沸せるもの)に溶解しフェノルフタレインを加ふ液若し爲に赤色となり、其赤色  $\frac{1}{10}N$  の酸の四滴以上を加へざれば消滅せざるものは不適品なり。酸性蓚酸ナトリウムを



含むものは、フェノルフタレインを加ふるも著色せず、之に  $\frac{1}{10}N$  の水酸化ナトリウム二滴以内を加へて赤變するものは採用して可なるも、然らざるものは不適品なり。鹽化物硫酸鹽の有無を見るには、之を白金坩堝中にて熔蝕して炭酸ナトリウムに變じ、前に述ぶる所の方法に従ひ試験すべし。有機物の有無を見るには、其 1 瓦許を 10c.c. の濃硫酸と共に硫酸の沸騰し初むる迄熱し、爲に生ずる著色の濃淡を硫酸のみを熱したるときの著色と比較す、兩者若し著しく異なるときは用ふべからず。上擧の検査を経て純粹なる事明らかとなりたるものは、之を蒸氣浴にて乾燥して秤量し、白金坩堝中に入れ、初めは徐徐に漸次温度を高かめ、炭酸ナトリウムの少しく熔融し始むる迄加熱す。冷却後、坩堝中の内容物を水に溶かし、メチルオレンジを指示薬として標準酸を滴定す。蓚酸ナトリウム若し其結晶間に器械的に水を吸著するときは、此の如き水は蒸氣浴にては驅除せられず、 $200^\circ$  以上の温度を要す、而して  $200^\circ$  以上の温度に於ては、蓚酸ナトリウム其物一部分解する恐あれば、此種の水を含めるものは之を採用せざるを可とす。

炭酸ナトリウム或は蓚酸ナトリウムを標準アルカリ液の基本體とするには、先づ之を基準として酸の標準溶液を製し、次に其酸を用ひてアルカリの標準溶液を調製するの順序に依らざるべからず、然るに若し適當なる酸性の基本體を得る事を得ば、之を用ひて直接アルカリの標準液を製するを得べし。蓚酸  $H_2C_2O_4$ ,  $2H_2O$ , 四蓚酸カリウム  $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ , 重沃素酸カリウム  $KH(IO_3)_2$  等は、此目的に向つて屢々使用せらる。蓚酸は酸としてアルカリの標準液を作るの基本體となるのみならず、酸化容量分析用の標準液を作る基本體となるの便利あれども、其結晶水を含むを缺點とす、何となれば正しく二分子の結晶水を含むつつ、而も完全に乾燥せる状態に於て之を得る事困難な

ればなり。四蓚酸カリウムは一時基本體として盛んに推奨せられ、アルカリとは



の如く三鹽基酸として反應すれども、其分子式に精確に合致する如き組成のものを得る事容易ならず。重沃素酸カリウムは結晶水を有せず、又其純粹なるものを得る事困難ならざるが故に、基本體として適當なるものなり。但し此酸は比較的弱き酸なればアルカリを滴定するに際し、フェノルフタレインを指示薬として用ひ、且つ沸騰點に於て反應せしめざるべからざるの缺點あり。此外、琥珀酸 (Succinic acid)<sup>(1)</sup> フタル酸 (Phthalic acid)<sup>(2)</sup> パラニトロフタル酸 (p-Nitrophthalic acid)<sup>(3)</sup> 等の有機酸亦使用せらる。

鹽酸の標準溶液を作るには、先づ其純粹にして濃厚なるものを取りて其比重  $d$  を測り、其比重に相當する鹽化水素の百分量  $w$  を知り、(卷末の表参照) 其 1 瓦當量 36.465 瓦を含む容積たる  $\frac{100 \times 36.465}{w \times d}$  を算出し、此容積の酸を立フラスコに入れ、一立に稀釋すれば略  $\frac{1}{1}N$  の鹽酸となる。其精確なる強さを定むるには、前に述べたる方法にて得られたる炭酸ナトリウムの 1 瓦餘を秤量して水に溶解し、メチルオレンジを指示薬とし、ビュレットより鹽酸を之に滴加し、中和に要する其容量を觀測す、此容積を  $V$  c.c. とし、初め取りたる炭酸ナトリウムの量を  $G$  瓦とすれば、此

鹽酸は 
$$\frac{1000 \times G}{\frac{1}{2} Na_2CO_3 \times V}$$
 規定

なり。

硫酸の標準液も亦同様に製せらる。

苛性加里或は曹達の標準液を作るには、其固體を略々一瓦當量秤量し、之を溶解して一立とするか、或は其濃溶液を取り、鹽酸と

(1) Bernsteinsäure. (2) Phthalsäure. (3) p-Nitrophthalsäure.

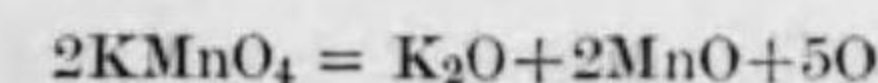
同様の方法に依り稀釋するも可なり。何れも其精確なる強さはリトマスを指示薬として酸の標準液にて滴定す。若し蓚酸を基本體として取らば、之を用ひて滴定するも可なれども、酸は曹達を基本體として其強さを定め、アルカリは蓚酸を基本體として滴定するが如く、二つの基本體を同時に使用するは素より不可なり。若し蓚酸或は重沃素酸カリウムを用ひてアルカリ標準液の強さを定めなば、酸の標準液は其アルカリを以て滴定すべし。

苛性加里苛性曹達は易しく空氣中の炭酸瓦斯を吸収するものなれば、充分注意して貯へられたるものと雖、尙一部炭酸アルカリに變じ居るを常とす。故に全く炭酸鹽を含まざる苛性アルカリ液を製するには、成るべく純良なる苛性曹達の飽和溶液を作り、其容器に曹達石灰管を附したる栓を施し一週間放置す。然るときは炭酸曹達は器底に沈澱し清澄なる液となる、依つて其上澄液を取り出だし、二十倍に稀釋すれば略、1規定液となるを以て適當の基本體(蓚酸琥珀酸等)を用ひ其強さを確定す。或は又次の如き方法を用ふるも可なり。即ち純粹なる市販の水酸化ナトリウムを用ひて略、一規定の濃度を有する溶液一立を製し、之に石灰乳 50—80c.c. を加へ充分能く振盪し、一兩日間放置したる後其上澄液をサイフォンにて取り出し、適宜稀釋して十分の一規定液を製す。斯くして製せられたる苛性曹達液は事實上炭酸を含まずと見做すを得べく、唯カルシウムを其一立中 1—2 厘の割合に於て含有するも、之は分析上別に障害を與へず。

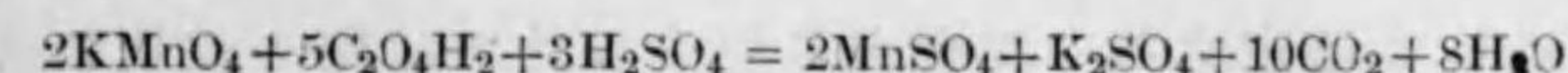
**110. 酸化及還元容量分析** 酸化又は還元の化學反應に於て、其完結點の易しく認め得らるるものによりては、酸化劑液の容積を觀測して酸化を受けたる物質の量を知る事を得べきなり。此目的に向つて用ひらるる酸化劑は過マンガン酸カリウムなり、此者は濃厚なる紫色の溶液となり還元せらるると共

に無色に變ずるに依り、完結點頗る鮮明なり。唯だ變化し易きものなれば、密に栓を施し暗所に貯ふべし。

過マンガン酸カリウムは酸性溶液に於て其二分子より五原子の酸素を出して酸化す。

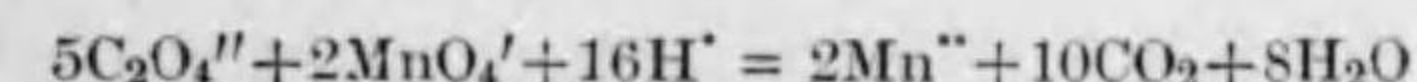


故に過マンガン酸カリウムの二分子は、酸素五原子に相當するなり。今其蓚酸と第一鐵とに對する酸化の有様を式表すれば、次の如し。

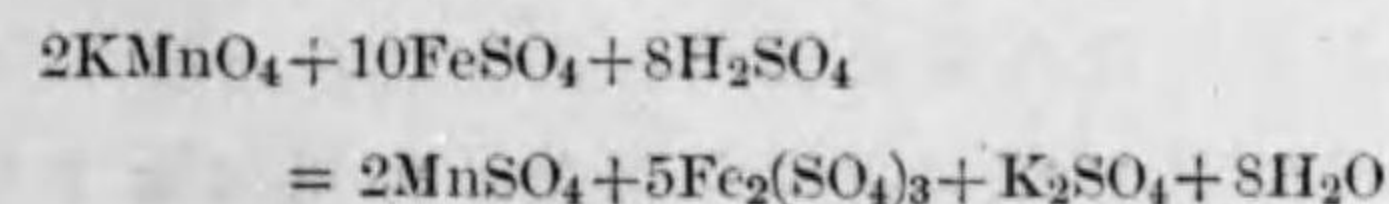


即ち  $5\text{O} + 5\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = 10\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$

之をイオン式にて表はせば、

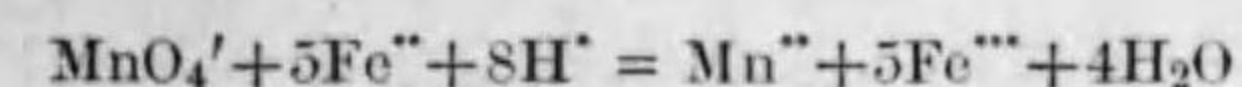


第一鐵に對する反應は



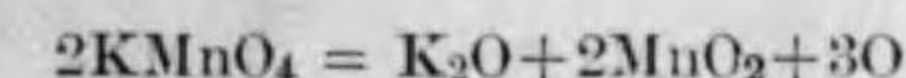
即ち  $5\text{O} + 10\text{FeSO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$

之をイオン式にて表はせば



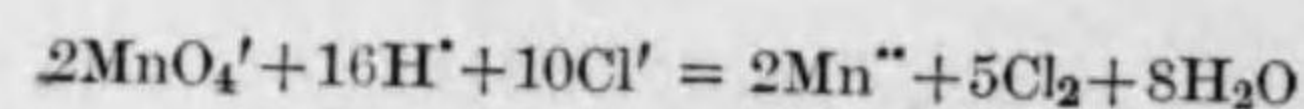
故に過マンガン酸カリウムの 158.03 瓦は第一鐵の 279.20 瓦に、蓚酸の 225.039 瓦に相當す。

溶液若し中性或はアルカリ性なるときは、過マンガン酸カリウムの二分子は五原子の酸素に相當せずして、僅に三原子に相當す。



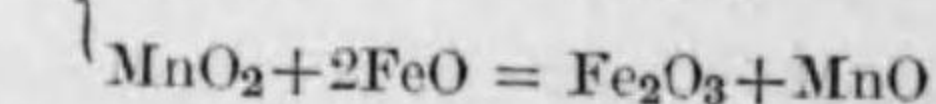
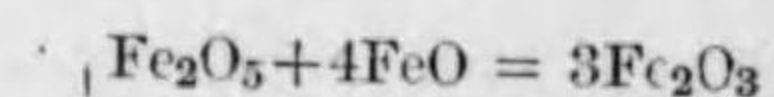
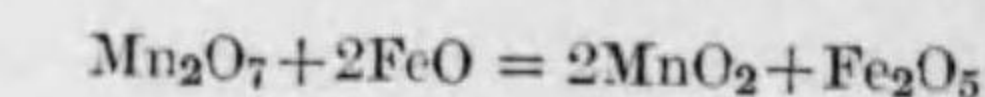
之を以て過マンガン酸カリウムの酸化を利用する滴定分析は、常に酸の過剰を含む液中にて行はざるべからず、而して添加すべき酸としては硫酸を用ふるを最も宜しとす。硝酸は一個の酸化劑なれば、勿論之を使用すること能はず、鹽酸は過マンガン酸カリウムを還元して

77.05  
225.039  
11.77

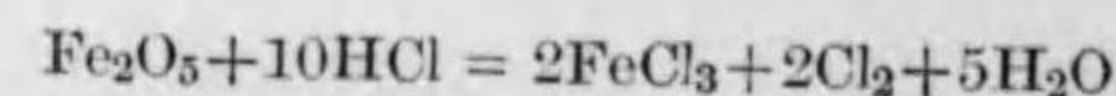


の如き反應を生じ、此爲に過マンガン酸カリウムを消費するが故に、是れ亦使用に適せず。過マンガン酸の鹽酸を酸化する作用は、第一鐵の存在に於て盛んに進行するものにして、蓆酸と共にある鹽酸は餘り酸化せらるることなし。而して鐵を酸化する場合に於ても、若し其溶液中に多量の第一マンガン鹽存在すれば、過マンガン酸は殆ど鐵のみの酸化に消費せられて鹽酸を酸化せず。故に是非とも鹽酸溶液中に於て鐵を過マンガン酸カリウムにて滴定するの必要ある場合に於ては、第一鐵鹽の 1 瓦に對し水 500c.c. 中、硫酸マンガン  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  67 瓦を含める溶液に、比重 1.7 の磷酸 138c.c. と比重 1.82 の硫酸 130c.c. とを加へ、1 立に稀釋して製せる溶液 6c.c. を加へ滴定すべし。磷酸は鹽化第二鐵の黄色を消す爲に用ひらるるものにして、磷酸あるときは、鐵は磷酸第二鐵となり著色せず。

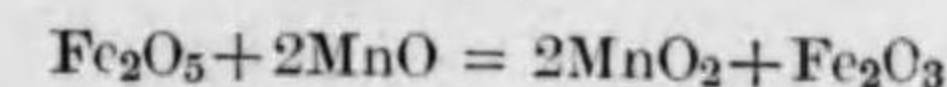
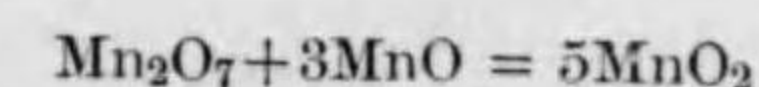
上記の反應に於てマンガン鹽は如何なる作用をなすものなりやと云ふに、抑、過マンガン酸の第一鐵を酸化するは、直接之を第二鐵に變ずるものに非ずして、中間體として過酸化鐵を作り、此過酸化鐵第一鐵に働らき、第二鐵を生ずる事、次に示すが如きものなるべし。



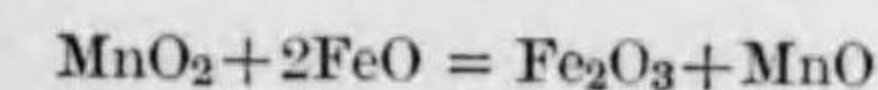
然るに若し液中に於て鹽酸存在するときは、過酸化鐵は之を酸化して鹽素を生ず。



従つて過マンガン酸カリウムの酸化は鐵の外鹽酸にも及ぶ事となるも、若しマンガン鹽存在する時は、~~過マンガン酸カリウム~~ <sup>過マンガン酸カリウム</sup>及び過マンガン酸カリウムが第一鐵に働らき生ずる過酸化鐵は此マンガン鹽に作用し、

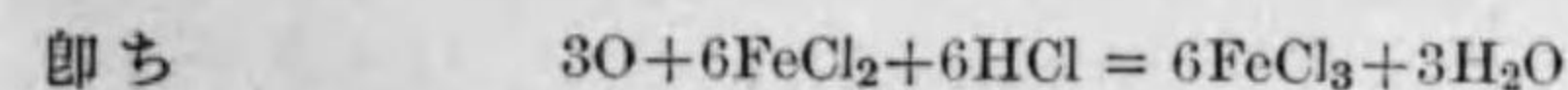
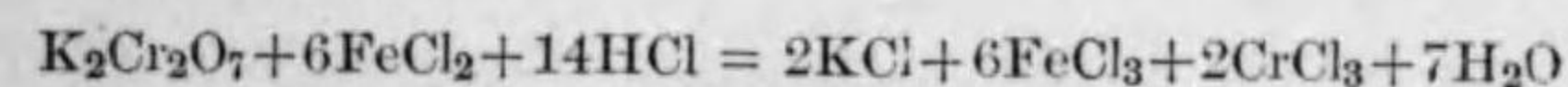


の如く反應し、其果成物たる二酸化マンガンは次に第一鐵に働らき、

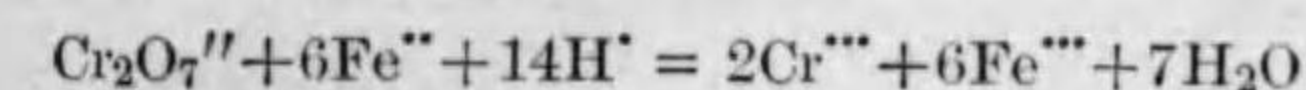


の反應に従ひ第二鐵を作るものと考ふべし。二酸化マンガンの易く鹽酸を酸化せざる事は事實の示す所なれば、二酸化マンガンを以て、第一鐵に對する直接の酸化劑となす此説明は正しかるべし。

過マンガン酸カリウムの代りに重クロム酸カリウムを使用すれば、鹽酸溶液に於ても第一鐵を安全に滴定する事を得。反應は兩者殆ど相等しく



イオン式にて之を表はせば、



重クロム酸カリウム溶液は橙赤色にして、反應の果成物たるクロム鹽は綠色、第二鐵鹽は黄色なれば、色の變化に依り此反應の完結點を認むる事不可能なり、従つて時々反應液の一滴を取り出だし、白磁製の滴定板上にて赤血鹽溶液に反應せしめ、青色の沈澱を生ぜざるに至る時を見て完結點を定む。此の如く反應液の外部にて完結點を觀測しながら行ふ滴定を外部滴定 (External titration) と云ふ。

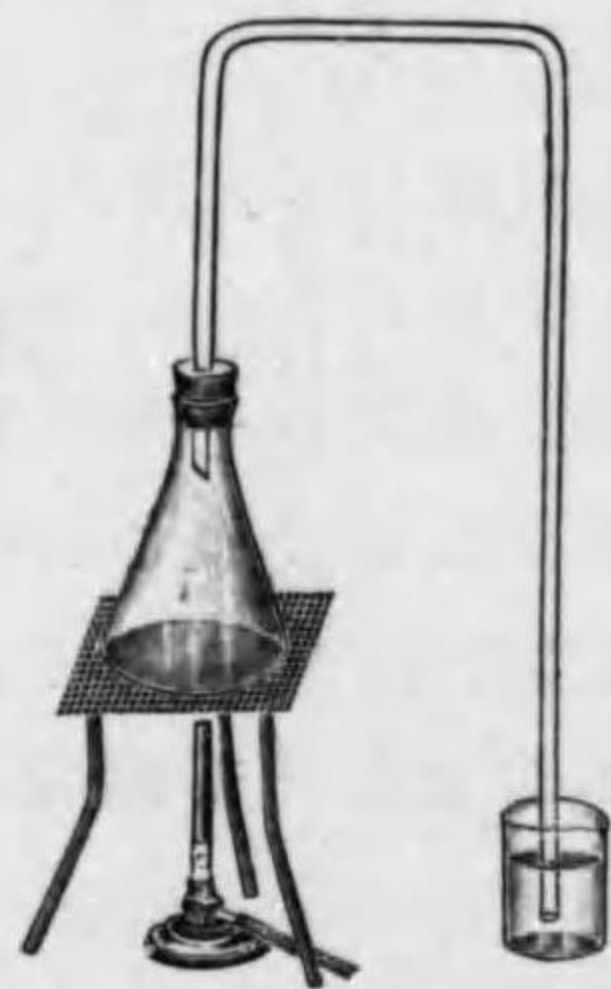
### III. 過マンガン酸カリウム及重クロム酸カリウムの標準液

過マンガン酸カリウムの標準液としては、其  $\frac{1}{10}\text{N}$  溶液或は其 1c.c. が鐵の 0.01 瓦に相當する溶液等使用せらる。前に述ぶる如く過マンガン酸カリウムの二分子は酸素五原子に相當するが故に、酸素の一瓦當量、即ち半原子量に相當する  $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4 = \frac{158.03}{5} = 31.606$  瓦を 1 立に溶かせる溶液は一規定な

り故に十分の一規定溶液を作るには其 3.1606 瓦を溶解して 1 立とすれば可なる理なれども、全く純粹なる過マンガン酸カリウムは之を得る事容易ならざると、よし又純粹なるものあるも、之を溶解する等の操作中、塵埃などの作用に依り幾分變化するを免かれざれば、普通 3.5 瓦許を 1 立に溶解して一晝夜暗處に貯へたる後、其眞の強さを滴定す。

前に述ぶるが如く、過マンガン酸カリウムの一分子は鐵の五原子に相當す。即ち其 158.03 瓦は第一鐵の  $5 \times 55.84$  瓦を酸化す、故に鐵の 1 瓦は  $\frac{158.03}{5 \times 55.84} = 0.56601$  瓦の過マンガン酸カリウムに相當す、従つて過マンガン酸カリウム 5.6601 瓦を 1 立に溶解すれば、此溶液の 1c.c. は鐵の 0.01 瓦に相當すべし。實際上には其 5 瓦餘を 1 立に溶解し、一晝夜暗所に放置したる後滴定す。

第六十三圖



斯くして作られたる溶液の精確なる強さを定むるに、何物を基本體として取るべきやと云ふに、普通鐵(ピアノ線或は電解鐵)硫酸第一鐵-アムモニウム・尿酸尿酸アムモニウム或は尿酸ナトリウム等を用ふ。

ピアノ線 (99.6% Fe) を基本體として用ふるには、先づ之を研磨して充分によく錆を除き、其 0.3 瓦許を精確に秤量し、之を稀硫酸と共に長き導管を附したるエルレンマイヤーフラスコに入れ加熱す(第六十三圖)鐵溶解し終

りたる時、導管の尖端を少しく重曹を加へたる水中に浸し、然る後加熱を止め冷却せしむる時は、水は導管を通じてフラスコに進入し、夫れと共にフラスコ内には炭酸瓦斯發生す、斯くして硫酸第一鐵溶液は空氣に接觸することなく冷却すべし。冷却

後栓を去り、ピュレットより過マンガン酸カリウムの標準液を滴下し滴定す。假りに 0.3 瓦のピアノ線を取りたりとせば、鐵の量は  $0.996 \times 0.3$  瓦なれば、過マンガン酸カリウムの 1c.c. に相當する鐵の量を知るを得べし。ピアノ線の代りに電解鐵を使用せんと欲せば、1 瓦許の硫酸第一鐵-アムモニウムを 5 瓦の尿酸アムモニウムと共に 150c.c. の水に溶解し、白金の電解皿に入れ、1 アムペア許の電流を通じて液の無色になる迄電解し速かに上液を去り水酒精にて順次に洗滌し、蒸氣浴にて數分間  $70^{\circ}$ - $80^{\circ}$  に加熱して乾燥し、秤量後之を硫酸に溶解し、其儘之に過マンガン酸カリウムを滴加し滴定す。此場合には溶解速かに終るを以て誤差を生ずる程、硫酸第一鐵は酸化を受くるに至らず。

尿酸  $C_2O_4H_2$ ,  $2H_2O$ -尿酸アムモニウム  $C_2O_4(NH_4)_2$ ,  $H_2O$  或は尿酸ナトリウム  $C_2O_4Na_2$  を基本體として過マンガン酸カリウムの強さを滴定するには、其溶液を硫酸にて強く酸性とし、之を約  $60^{\circ}$  に温ため、其上に過マンガン酸カリウムを滴加し滴定す。

重クロム酸カリウムの標準液は過マンガン酸カリウムと同様其 1c.c. が鐵の 0.01 瓦に相當する様調製するを便利とす、即ち其溶液 1c.c. 中に

$$\frac{K_2Cr_2O_7}{6Fe \times 100} = \frac{294.23}{6 \times 55.84 \times 100} = 0.008782 \text{ 瓦}$$

の重クロム酸カリウムを含む如くすれば可なり。故に一度熔融せられたる重クロム酸カリウムの 8.781 瓦を 1 立に溶解し、而して其眞の強さを確定するには、ピアノ線又は電解鐵を用ひて滴定す。

112. 沃素滴定分析 酸化劑として反應し、滴定分析に廣く使用せらるる物質としては、過マンガン酸カリウムの外に沃素あり、沃素は酸化され易すき他の物質を酸化すると共に遊離の状態よりイオン狀となる。例へば亞硫酸に對し