

各種合金及鐵類分析法

緒言

川上義弘
白倉貞熹

本分析法は某工場(黄銅、白銅、青銅、其他銅、亞鉛、錫、鉛、アルミニウム、銻、滿庵等)に於ける日常の作業に必要な各種合金及鐵類の分析法を研究記述せるものにして、其目的とするところ分析に當り各分析工に對し準據すべき基準を示すのみならず各種の原因に依りて生すべき誤差を可及的減少するため、分析實施上に必要なる諸注意を掲げ以て正確なる分析結果を得んとするに外ならず、而して本研究に際し參考せし書籍及雜誌概ね次の如し。

Lord & Demorest. Metallurgical analysis

1913

Johnson. Chemical analysis of Special steel, Steel-making alloys & Graphite. 1914

F. Ibbotson & L. Aitchison. The Analysis of Non-Ferrous Alloys. 1915

Blair. The Chemical analysis of Iron. 1912

Arnold & Ibbotson. Steel Works analysis. 1907

T. W. Mellor. A Treatise on Quantitative Inorganic analysis. 1913

Post. Chemisch-Technische Analyse. 1908

Journal of the Society of Chemical Industry.

Metallurgical & Chemical Engineering. etc.

尙同一金屬に就き數種の分析法を掲けたるものは藥品の缺乏を顧慮せしものにして某工場に在りては一般に前に掲けある方法を採用しつつあり。

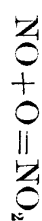
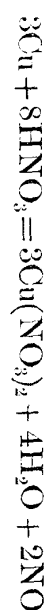
第一章 各種合金分析法

第一節 銅定量法

其一 黃銅白銅中の銅定量

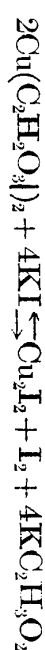
1 分析法 所要時間約三十分間

試料〇・一五瓦を稀硝酸五立方糎に溶解し蒸發せは次の反應に依りて酸化窒素を驅逐し得へし。



次に水約二・〇立方糎を加へアンモニアを注加せは硝酸アンモニウム銅 $\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}\}$ を得へく尙過剰のアンモニアを驅除したる後之に醋酸(三〇%)一・〇立方糎を加へ以て醋酸銅 $\{\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\}$ に化し其の溶液を放冷す。

右準備を終らは滴定法に依り銅の量を定む則ち上記溶液中の銅を沃化銅に化する爲之に充分なる沃度加里を加ふれば次の反應を生すへし



而して上記反應によりて生すへき沃化銅の沃度に相當する游離沃度を定規液 $\frac{1}{10}$ 次亞硫酸曹達 $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ を以て滴定し微黃色を呈するに至らは之に標示藥たる澱粉溶液を加へ最後の一滴により其褪色するを以て滴定を終るものとす此際生すへき反應次の如し。



若し定規液次亞硫酸曹達の一立方糎か銅の〇・〇〇六三二瓦に相當するとせば滴定に當り $\frac{1}{10}$ の次

亞硫酸曹達溶液を要したりとせは次の計算により試料中にある銅の量を知ることを得へし。

$$\frac{x \times 0.00632 \times 100}{0.15} = (\text{銅の}\%)$$

2 分析實施上の注意

(1) 本滴定法は過酸化物の存在例へは初め硝酸を加へたる時酸化窒素の驅逐充分ならざる場合或は過度に溶液を稀釋し或は過剰の醋酸又は醋酸アンモニウム等の存在に於ては其作用を減少し以て不結果を與ふべきを以て過剰のアンモニアをも驅除するを可とす。

(2) 沃度加里は供試液か游離沃度の爲褐色となるに充分なる量を用ふへし。

(3) 過剰の酸は空氣の存在に於て沃度加里より沃化水素を生すへきも又沃度の分離を速にし滴定に於ける最後の一滴を明にするを得へし故に之に必要な酸(硫酸、醋酸は可にして鹽酸、硝酸は不可とす)は之を與へ置くを可とす。

(4) 滴定に當り最後の一滴を明瞭ならしむる爲には成るべく稀薄なる定規液次亞硫酸曹達を用ふるを可とす。

(5) 最後の一滴に達する前には沃化銅と澱粉との混合液はチヨコレート褐色を呈し最後の一滴にて淺黄色に變すへし若し次の一滴を加ふるも此色尙ほ減少せされは滴定を終りたるものと云ふへし然るに定規液次亞硫酸曹達を滴下するも滴面に白色部を呈する時は未だ其滴定は結了せざるものと知るへし。

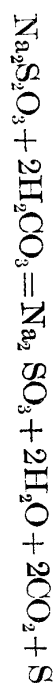
(6) 定規液^ニ次亞硫酸曹達を作るに當り化學的結晶なれば二四、八二瓦無水なれば一五、八一四瓦を各一立に溶解するを適當とするも市販の結晶次亞硫酸曹達は純ならざるを以て約二五瓦を一立に溶解し標準電氣銅を以て其強度を決定するを可とす其法次の如し。

標準電氣銅〇、一瓦を試料と同様に處理し定規液を滴下し一五、八二立方糶を要したりとせは次

の關係を得。

定規液 $\frac{10}{10}$ 次亞硫酸曹達一立方糎は銅 $\frac{0.1}{15.82} = 0.00632$ 瓦に相當す

- (7) 結晶次亞硫酸曹達を溶解する水は炭酸を含まざるを必要とす然らされは次の反應により次亞硫酸曹達を分解し硫黃を游離せしむ。



茲に生ぜし亞硫酸曹達 (Na_2SO_3) は次亞硫酸曹達と反應する沃度より多量の沃度を必要とするか故に定規液の強度を變化せしむへし而して水中の炭酸か悉く消費せられたる後には其變化少なきか爲多量の定規液を作り置き數日後に其強度を定むべきものとす。

- (8) 定規液の變化を少なからしめんか爲炭酸アンモニウム約一瓦を加ふる時は逆反應を起し定規液を安定ならしむへし。

- (9) 定規液は褐色壘に蓄へ塵埃、空氣光線に觸れしめす出來得れば使用毎に其強度を定むべきものとす。

- (10) 澱粉溶液を作るには澱粉一瓦を一〇立方糎の冷水にて糊狀となし次に沸騰水二〇〇立方糎を攪拌しつゝ添加し半透明溶液となし若し透明ならざる時は更に二三分間沸騰すへし然れとも長く沸騰せは糊精となるを以て注意すへし。

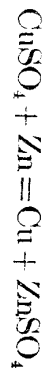
此澱粉溶液を加ふるに當り其淺黃色を呈する所以は $C_{24}H_{40}O_{20}I_4KI$ なる鹽類の生成によるものにして其稀薄なる溶液中に於ては $C_{24}H_{40}O_{20}I_4KI$ は無色の $C_{24}H_{40}O_{20}I_4$ と沃度加里に分解すれとも沃度加里の濃度増大せは淺黃色 $C_{24}H_{40}O_{20}KI$ の濃度増大するを以てなり。

其二 特種合金中の銅定量

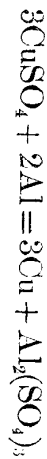
1 分析法 所要時間約二時間

(甲) 試料中に鐵、俵滿、鉛等を含む場合には試料〇、一五乃至二瓦を強硝酸に溶解し尙硫酸の少量を加へて蒸發し無水硫酸の白煙を發するに至りて止め然る後充分之を冷却せしめ水約二〇立方糎及少量の酒精を加へて濾過洗滌(洗滌用一%硫酸水)し鉛を除去すへし若し鉛なき時は初め硝酸にて溶解せはアンモニアにてアルカリ性とし次に鹽酸により弱酸性となしたる後硫化水素を通して硫化銅(CuS)に化し濾過洗滌(洗滌用硫化水素水)後乾燥灼熱し酸化銅(CuO)となし之を少許の稀硝酸に溶解し前法と同一に處理すべきものとす。

(乙) 上記試料(甲)の適量を取り強鹽酸五立方糎を加へ加熱し尙強硝酸八立方糎を加へ完全に溶解する迄熱すへし然る後強硫酸五立方糎を加へ無水硫酸の白煙を發するに至りて放冷し水三〇立方糎を加へ加熱溶解せしむ次に其溶液を冷却して粒狀亞鉛四瓦を投し烈しく振動しつゝ加熱せは亞鉛は溶解し次の反應により銅を游離すへし。



或は亞鉛の代りにアルミニウム鋅を使用するも可なり然る時は次の反應を生すへし。



此沈澱銅を濾過洗滌し沈澱をピーカーに取り稀硝酸に溶解加熱して酸化窒素を驅逐すへし尙濾紙上の銅鹽類は臭素水五立方糎及溫湯にて洗滌す然る後此濾液を加熱し臭素を驅除し前同様に處理するものとす

(丙) 試料中に鐵、滿俵、鉛、砒素、銻等存在し至急を要する場合には試料〇、一五乃至二瓦を取り硝酸に溶解し更に臭素にて酸化し臭素を驅逐せしめアンモニアを加へアルカリ性となし微溫後、鉛滿俵、鐵等を水酸化物として濾過洗滌(アンモニア含有水)す而して濾液中の過剩アンモニアを驅除し醋酸を加へて前同様に處理すへし。

2 分析實施上の注意

- (1) 硫化水素を通し硫化銅とする時供試液は約七〇度に加熱し且酸性たらしむるを要するも若し過度に強酸性たらしむれば硫黄を游離せしむることあり注意するを要す。
- (2) 銅を沈澱せしむるに亜鉛を用ふれば迅速且確實に反應せしむるを得へきも(亜鉛に代ふるにアルミニウムを以てし得ること前掲の如し)完全なる銅の沈澱を得るには硫化水素を通するを可とす。

- (3) 試料中に砒素及銻が存在せは臭素水を以て酸化するの必要あり若し酸化せざる時は銅によりて游離せる沃度は砒素銻を酸化するに消費せらるへし又臭素水は溶液中の酸化窒素を驅逐するの效あり。

- (4) 供試液中に鉛及蒼鉛存在せは溶液が黄色となりて澱粉を加ふるも滴定不明となるの恐れあり然れとも熟練するに至れば其反應判然たるを得へし。

第二節 亜鉛定量法

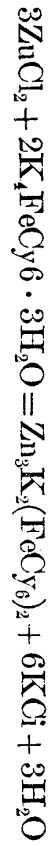
亜鉛定量法として二種の方法を掲ぐるも何れも黄銅及特種合金に使用することを得へし。

其一 亜鉛定量(滴定に依る方法)

1 分析法 所要時間約三時間

試料一瓦を稀硝酸に溶解し酸化窒素を驅逐し苛性加里〇、五瓦及炭酸アンモニウム五瓦を加へ數分間殆んど沸騰せしめ滿俺、鐵、鉛アルミニウムカドミウム等を炭酸鹽或は水酸化物として沈澱せしめ其沈靜を待つて濾過洗滌(五%炭酸アンモニウム含有温湯)し沈澱物は再ひ之を鹽酸に溶解し(若し二酸化滿俺が存在せは少量の亞硝酸加里を加ふへし)前同様に苛性加里、炭酸アンモニウムを加へ先の濾紙にて濾過洗滌するものとす斯くして得たる濾液は之を約二〇〇度となし鹽酸酸性たらしめ

更に強鹽酸二〇立方糎を加へ七〇度に加熱し硫化水素を通し以て銅をして沈澱せしむ(若し銅二〇%以上なる時は硫化銅を濾過す沈澱は再び溶解して硫化水素を通することを反復すへし)銅の全部沈澱を終らはアンモニア一〇立方糎を徐々に加へ尙數分間硫化水素を通すへし而して再び溶液を七〇度に加熱し黄色血滴鹽にて滴定を行ふ然るときは次の反應を生すへし(滴定前液は約二五〇立方糎となす)



滴定の際標示藥として醋酸ウラニウムを磁製板上に滴下し置き溶液の一滴を添加したる時黄褐色となれば滴定は完了せるものとす其滴定數を $\times$ とすれば次式により亞鉛の量を得へし。

$$\frac{\times \times 0.0132 \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{亞鉛量})\%$$

但し係數〇・〇一三二に就きては「分析實施上の注意」の部を參照すへし。

2 分析實施上の注意

(1) 最初硝酸に溶解したる時若し試料中に滿俺あれば鹽酸加里一瓦を加ふへし然るときは滿俺は鹽酸加里の爲に二酸化滿俺として酸性溶液より最初沈澱すへし之に反し二酸化滿俺としてアルカリ性溶液より沈澱すれば俺滿酸亞鉛として亞鉛を失ふの恐あればなり。

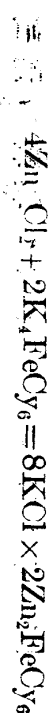
(2) 苛性加里は炭酸アンモニウムを加へたるか爲め硝酸アンモニウムの成生を防止するため硝酸イオンと化合するに用ひらる然らされはカドミウムの炭酸鹽類は炭酸アンモニウム以外のアンモニウム鹽類を多量に含有せは沈澱せざるの恐あればなり。

(3) 炭酸アンモニウムは鉛、カドミウム滿俺を炭酸鹽とし鐵、アルミニウムは水酸化物として沈澱せしむ勿論カルシウム、マグネシウム存在せは炭酸鹽となるへし。

(4) 銅は強酸性に於て硫化水素にて沈澱すれとも尙溶液中に残れる銅はアンモニアを以て徐々に

弱酸性とするときは悉く沈澱せしむることを得。

(5) 滴定に當り供試液に黄色血滴鹽を徐々に加ふる時は最初次の反應により Zn_2FeCy_6 を生ずへし。



若し供試液が冷却しある時(二〇乃至二五度)此溶液は醋酸ウラニウムの一滴により微褐色を呈すへく次て黄色血滴鹽の必要量四分の三に至れば標示藥ウラニウム鹽は反應せず尙滴定液を注加せば其反應は鋭敏となり次式により $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{FeCy}_6)_2$ を生ずへし。



此反應を生ずるに至れば標示藥は全く着色し以て滴定の完了を表示すへきなり之を以て最初出顯すへき一時的着色に誤らるることなきを要す尙最初の反應に於ては溶液は青白色を呈し後者の時溶液は帶青乳灰色を呈するを以て注意すへし。

(6) 鹽酸五%以上を含有する時は黄色血滴鹽を分解すへきを以て滴定明瞭ならず故に鹽化アンモニウムの少量を加へ置くを可とす。

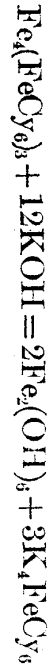
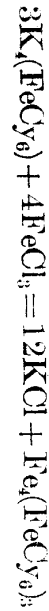
(7) 若し供試液中に微量の鐵存在せば黄色血滴鹽に作用し $(\text{Fe}_2)_2(\text{Fe}_2)(\text{Cy})_{12}$ となり黄色血滴鹽を徒らに消費すへきを以て先つ強硝酸にて第一鐵鹽を第二鐵鹽に變化し鹽化アンモニウムを加へたる後アンモニウムを加へ水酸化鐵として除却すへし。

(8) 滴定に當りては黄色血滴鹽を不溶解性にするか或は僅かに溶解性にするへき金屬例へはアルミニウム、コバルト、カドミウム、銅、鐵、滿俺、鉛、ニッケル、砒素、銻、マグネシウム等の存在を許さす。

(9) 滴定は溶液中の硫化水素を充分驅逐し七〇乃至八〇度に熱し置けは初め微黄褐色を呈せざるを以て可とす溶液は其半分を他のビーカーに取り置きビュレットより定規液黄色血滴鹽を一立方糰つつ加ふへし。

- (10) 定規液黄色血滴鹽を作るには $K_4FeC_6O_3 \cdot 3H_2O$ 三四六四瓦を水に溶解し之を一立となすへし而して其液か混濁せる時は之を濾過すへし尙ほ溶液の變質を妨く爲一立に付一乃至二瓦の苛性加里を加へ暗所に保存すへし斯の如くすれば例今次式の如く鐵鹽の存在によりブルシアンプリエウ

$[Fe_4(FeC_6O_3)_3]$ を生するも之を分解して黄色血滴鹽を複成し得へきを以てなり。



- (11) 定規液黄色血滴鹽の強度を決定するには純亞鉛〇・三瓦(之は試料の亞鉛含有量により適當に定むへきものとす)を鹽酸一〇立方糎に溶解し水二〇立方糎を加へ鹽化アンモニウム一〇瓦を加へ次て二五〇立方糎に稀釋すへし然る後七〇度に加熱し黄色血滴鹽にて滴定すへきものとす若し黄色血滴鹽か一五・一五立方糎を要したりとせば次の關係を生ず。

$$\frac{0.2}{15.15} = 0.0132 \text{ 瓦亞鉛}$$

故に定規液黄色血滴鹽一立方糎は亞鉛〇・〇一三二瓦に相當す。

- (12) 醋酸或は硝酸ウラニウム溶液は水一〇〇立方糎に同結晶一五瓦を溶解せるものを使用すへし

其二 亞鉛定量(重量測定に依る方法)

1 分析法 所要時間約三時間

試料〇・五瓦を稀硝酸に溶解し蒸發して過酸化窒素を驅逐し溫水にて稀釋しアンモニアを加へアルカリ性となし強鹽酸二〇立方糎を加へ約七〇度にて硫化水素を通し濾過すへし再び硫化物を稀硝酸に溶解しアンモニアにて僅にアルカリ性とし強鹽酸一五立方糎を加へ硫化水素を通し濾過し前濾液と混合す然る後蒸發し硫化水素を驅逐し鹽化アンモニウム三瓦を加へアンモニアにてアルカリ性とし加熱後鐵、滿俺等を水酸化物として沈澱せしめ濾過したる後再び沈澱を鹽酸に溶解しア

ンモニアを加へ沸騰せしめ濾過し前濾液と混合し約二〇〇立方糎とす然る時アンモニアにて中和し鹽酸を以て僅に酸性とすへし此溶液を沸騰し此内に含む亞鉛の量に對し約二〇倍の磷酸アンモニウムを加ふ若し沈澱を生ぜざる時はアンモニウムを加へ沈澱を起さしむ。

次に湯煎上に置くこと約二〇分間にして磷酸アンモニウム亞鉛(NaNH_4PO_4)の沈澱を濾過洗滌(一%磷酸アンモニウム含有水)し濾液か鹽酸を含まざるに至り酒精にて洗滌すへし沈澱は一〇〇度にて乾燥し磷酸アンモニウム亞鉛とし秤量す今X瓦ありとすれば係數〇、三六六三を乘し次式に依り亞鉛の量を算定し得へし。

$$\frac{X \times 0.3663 \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{亞鉛の量})\%$$

2 分析實施上の注意

(1) 供試液は四〇〇立方糎毎に亞鉛〇、二乃至〇、四瓦を含むか如く稀釋するを要す。

(2) 沈澱は酸及アンモニアに溶解しアンモニウム酸類の多量には殆んど不溶解性なり。

(3) 沈澱を作るに於て磷酸アンモニウムは充分なる量を必要とす然れども過剰のアンモニウム鹽類は極少の磷酸アンモニウム亞鉛を濾液中に導く惧あり。

(4) 沈澱を濾紙と共に熱灼すれば亞鉛に還元するか或は氣化するの恐あり故に一〇〇度に乾燥して秤量すへきものとす。

(5) 沈澱かビーカーに附着する時は少量の酸を以て溶解し再び沈澱を作るへし。

(6) 上記亞鉛定量に於て磷酸アンモニウムの代りに磷酸曹達を用ひ得へし然るときは湯煎上に置くこと約二〇分間にして磷酸アンモニウム亞鉛($\text{NaNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)の沈澱を生すへし此沈澱を濾過洗滌(一%磷酸曹達含有水)し乾燥灼熱すればピロ磷酸亞鉛($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$)を得へし其量X瓦ありとすれば

係數〇・四二八九を乗し次式により亞鉛の量を算定し得へし。

$$\frac{X \times 0.4289 \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{亞鉛の量})\%$$

第三節 ニッケル定量法

1 分析法 所要時間約三時間

試料〇・二瓦を稀硝酸八立方糎に溶解しアンモニアにてアルカリ性となし更に鹽酸を加へ酸性とし硫化水素を通し硫化銅濾過して銅の分離を行ふへし次に濾液を蒸發し硫化水素を驅逐したる後約三〇〇立方糎に稀釋し酒石酸約二瓦を加へアンモニアを以て弱アルカリ性とし數滴の醋酸を加へ弱酸性となし沸騰せしめデメチール、グリオキシム ($\text{CH}_3\text{ONHCOHCH}_3$) 酒精溶液約二〇立方糎を加へ次にアンモニア一乃至二滴を加へ弱アルカリ性として約二〇分間放置する時は (CH_3)₂C₂(NOH)₂N₂ (CH_3)₂C₂(NO)₂ 即ち C₂H₄N₂ONH₂ の沈澱を生ず之を濾過し洗滌の後約一時間一一〇度乃至一二〇度にて乾燥後秤量すへし若し其量 X 瓦ありとすれば之に係數〇・二〇三二を乗し次式に依りニッケルの量に算定し得へし。

$$\frac{X \times 0.2032 \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{ニッケルの量})\%$$

2 分析實施上の注意

(1) 沈澱を作る際多量のアンモニウム鹽類は害なきもアンモニアの過剰は沈澱の生成を妨害するの傾あるを以て之を避けるへからす。

(2) 沈澱を作るに要するデメチール、グリオキシムは學理的にニッケルの量の四倍(過剰に五倍)を必要とす故に白銅(銅八〇%ニッケル二〇%)の場合には二〇立方糎にて可なり又試料中にコバルトを含有するときはコバルトの鹽類を作るか爲稍々多量を要するものとす。

- (3) 沈澱は酸には溶解するを以て此作用を妨害すへきアンモニア又は醋酸曹達を加ふるを要す。
- (4) 沈澱を乾燥するに當り之を加熱して二五〇度に至らは昇華するの恐あるを以て長時間及高温度に熱すへからず。
- (5) デメチール、グリオキシム酒精溶液は其一瓦を酒精一〇〇立方糎に溶解したる液を用ふ此溶液は一時に多量を作り置くことを禁ず。

第四節 鉛定量法

其一 鉛定量(滴定に依る方法)

1 分析法 所要時間約四時間

試料一瓦に酒石酸約三瓦を加へ更に稀硝酸一〇立方糎を加へて之を溶解し充分酸化窒素を驅逐したる後稀硫酸(三)五立方糎を加へ無水硫酸の白煙の出する迄沸騰せしめ以て試料中の鉛をして全部硫酸鉛に代せしめ次に之を冷却し約五〇立方糎に稀釋すへし更に溶液中の溶け得へき鹽類か悉く溶解する迄沸騰せしめたる後冷却し酒精一〇立方糎を入れ濾過洗滌(一)％硫酸含有水(す最後に酒精含有水にて洗滌し尙一回水にて洗滌すへし斯の如くして得たる硫酸鉛は醋酸溶液を以て濾紙と分離し尙濾紙に附着せる沈澱をしてアンモニア及醋酸溶液を用ひて溶解せしめ沈澱中に濾過す此濾液を熱し硫酸鉛を全く溶解するに要する醋酸溶液及少量のアンモニアを加へ一五〇立方糎に稀釋し尙沸騰せしめ重クロム酸加里溶液一〇立方糎を加へ約七分間沸騰するものとす此時間は一定のクロム酸鉛($PbCrO_4$)を作るに必要なりとす得たる沈澱は之を濾過洗滌(飽和溶液醋酸曹達五〇立方糎を一立に稀釋したる温水)し然る後鹽酸混合溶液を以て同沈澱を溶解し濾紙の色か消ゆる迄洗滌し滴定に使用す此際少なくとも此混合溶液を五〇立方糎使用するを要す

右濾液に二五％沃度加里溶液四立方糎を加へ定規液次亞硫酸曹達を以て滴定す則ち遊離沃度の

褐色か薄くなる迄滴定液を加へ然る後澱粉溶液を加へ其青色か消ゆるを以て滴定を終るものとする
今滴定數をX立方糎とすれば次式により鉛の量を算定し得へし

$$\frac{X \times Y \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{鉛の量})\%$$

但しYは純鉛を以て定めたる定規液次亞硫酸曹達の強度とす

2 分析實施上の注意

(1) 酒石酸を加ふるは銻の存在を顧慮するものにして銻は硝酸と煮沸すれば不溶性酸化物を作るも酒石酸を加ふれば之を溶解し得るに因るなり。

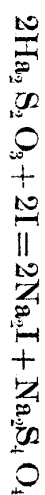
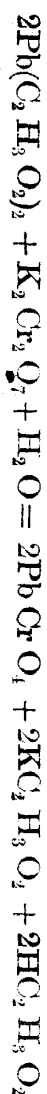
(2) クロロム酸鉛の生成は温度、酸性及溶液の濃度に關係するを以て注意すへし。

(3) 試料中に少量の蒼鉛を含有するも何等影響なきも其多量なる時は硫酸鉛と共に殘留すべきを以て二瓦の枸橼酸を少量の溫水に溶解したるものを濾過前に加へクロム酸鉛中に存するクロロム酸蒼鉛 (BiCrO_4) を溶解除去するを要す。

(3) 試料中にバリウムを含む時は硫酸鉛を醋酸にて處理するのみにては充分ならず此場合は濾過後濾紙上の殘留物をビーカーに取り強鹽酸一〇立方糎を加へ蒸發乾固し醋酸溶液二五立方糎を加へ沸騰せしめ濾過洗滌し濾液を合して處理すべきものとす。

(5) 滴定に於て最後の一滴か過剰なる時は定規液重クロム酸加里を加へ滴定を完結す重クロム酸加里の鐵の値に、二三六三を乘したるものは鉛の量なり。

(6) 定規液次亞硫酸曹達の強度は純鉛を滴定して之を定む其滴定に要する反應式次の如し



故に1鉛は1クロム酸に等しく1クロム酸は3沃度を分解し3沃度は3次亜硫酸曹達に等し故に1鉛よりのクロム酸によりて遊離せる沃度を滴定するには3結晶次亜硫酸曹達を要する時定規液次亜硫酸曹達一立方糎は鉛〇・〇〇五瓦に相當する如く規定液を作るには次の如くすへし



即ち一七、九八五瓦を蒸溜水一立に溶解せは可なり

此定規液次亜硫酸曹達の強度を定むるには純鉛〇・二瓦を取り稀硝酸(一〇)一〇立方糎に溶解し稀硫酸(一〇)五立方糎を加へ無水硫酸の白煙が出つる迄加熱し以て生ぜし硫酸鉛をして上述の如く處理すへきものとす。

(7) 本法を實施するに當り特に要する藥品は次の如し

(a) 醋酸溶液

醋酸曹達の飽和溶液を濾過し之に約二倍の水を入れ醋酸(八〇%)三〇立方糎を加へたるものを使用すへし

(b) 鹽酸混合溶液

食鹽の飽和溶液を濾過し此溶液の一立に水二五〇立方糎を入れ鹽酸(比重一・二二)〇〇立方糎を加ふへし

(c) 重クロム酸加里溶液

飽和溶液を作り濾過して使用するものとす

(d) 二五%沃度加里溶液

(e) 澱粉溶液

其二 鉛定量(重量測定に依る方法)

1 分析法 所要時間約七時間

試料〇、五乃至一、〇瓦を取り酒石酸約三瓦を加へ稀硝酸一〇立方糎に溶解し蒸發して充分酸化窒素を驅逐し稀硫酸五立方糎を加へ無水硫酸の白煙の出つる迄加熱したる後冷却し約一五〇立方糎に稀釋すへし更に酒精一〇立方糎を加へ少時間沸騰し冷却後得たる硫酸鉛の沈澱を濾過洗滌(一%硫酸含有水)す

最後に酒精含有水にて洗滌したる後沈澱を乾燥し可及的沈澱を濾紙より分離し濾紙は僅かに灼熱灰化せしめ強硝酸二乃至三滴を加へて還元せる鉛を溶解したる後強硫酸二至乃三滴を加へ微灼熱の後硫酸鉛として最初分離せし硫酸鉛と合し灼熱秤量するものとす今硫酸鉛の量X瓦ありとすれば係數〇、六八三一を乘し次式に依り鉛の量を得べきなり。

$$x \times 0.6831 \times 100 = (\text{鉛の量})\%$$

試料の重量

2 分析實施上の注意

- (1) 試料の溶解に用ひたる硝酸及鹽酸は之を充分に驅逐せされは硫酸鉛の沈澱を妨害すへし
- (2) 硫酸鉛の水に對する溶解度は硫酸の少量により減少し其濃度を増加するか又は鹽酸、硝酸の存在により増加するを以て注意すへし酒精も亦溶解度を減少す然れとも微少の硫酸鉛を溶解することあるに注意すへし

Schmidt氏に依れば硫酸鉛は一%硫酸含有水には絶體に溶解することなしと

- (3) 硫酸鉛の溶解度はアルカリ性鹽化物及其他多くの鹽類の存在により増加し尙醋酸アンモニウム、酒石酸鹽類、枸橼酸鹽類、鹽化物及硝酸鹽類、次亜硫酸曹達、醋酸曹達、苛性加里等も僅かに影響すへ

きを以てアンモニウム鹽類及アルカリ性鹽化物等の存在を避くへし又鉛中に銻なき時は酒石酸を加ふる必要なし。

- (4) 錫及銻の存在に於ては是等金屬は硫酸鹽として沈澱すべきを以て注意すへし但し銅、亜鉛、カドミウムの存在は差支なきものとす。

第五節 銻定量法

1 分析法 所要時間約十二時間

試料一瓦を鉛定量法其の二と同様に處理し硫酸鉛を濾過せる濾液を蒸發し約一〇〇立方糎としアンモニアにて強アルカリ性とし硫化アンモニウムを加へ他金屬硫化物を濾別し濾液に醋酸の適量を加へ微溫し五硫化銻(Sb_2S_5)及三硫化銻(Sb_2S_3)の混合沈澱を得之を濾過し同沈澱に鹽酸及鹽酸加里を加へて加熱し溶解せしめ更に濾過したる後濾液に蔭酸約三瓦を加へ微溫後硫化水素を通し三硫化銻を得此沈澱を硫化アンモニウムの可及的少量に溶解せしめ蒸發乾固し次に發煙硝酸(比重一、五)を少量つつ添加し酸化せしむるものとす其白色透明を呈するに至りて徐々に加熱し最後に強灼熱すれば四、二酸化銻(Sb_2O_3)となる今其量X瓦ありとすれば係數〇、七八九七を乘し次式に依り試料中の銻量を算定し得べきなり。

$$\frac{x \times 0.7897 \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{銻の量})\%$$

2 分析實施上の注意

- (1) 硫化銻の沈澱を溶解するに用ふる鹽酸は過剰ならざるを可とし通常二〇%以上の鹽酸を用ふるを適當とす。

- (2) 硫化銻の沈澱に際し蔭酸を用ふるは硫化錫の沈澱を防ぎ硫化銻の沈澱を完全ならしむるを目

的とす。

是か爲には充分量の蓚酸を使用し且溶液を温むるを要するものとす。

第六節 アルミニウム定量法

1 分析法 所要時間約七時間

試料二乃至五瓦アルミニウムを主成分とせる合金の場合には○五瓦を稀硝酸に溶解し約二〇〇立方糎に稀釋しアンモニアを加へアルカリ性とし更に鹽酸にて酸性となし硫化水素を通し他金屬の硫化物を分離し濾液を蒸發して硫化水素を驅除すへし次に臭素にて酸化し鹽化アンモニウム約三瓦を加へアンモニアにて弱アルカリ性としたる後二〇分間沸騰し得たる沈澱は濾過洗滌の後鹽酸に溶解し更に苛性加里或は苛性曹達を加へて沸騰し鹽酸にて弱酸性とし更にアンモニアを加へ弱アルカリ性とし沸騰せしめて水酸化アルミニウム Al(OH)_3 の沈澱を得之を濾過し沈澱は再び鹽酸に溶解しアンモニアを加へ弱アルカリ性となし沸騰せしめ再び水酸化アルミニウムを濾過洗滌すへし然る後同沈澱を乾燥灼熱してアルミナ (Al_2O_3) となし之を秤量し次式によりアルミニウムの量を知り得へきなり今アルミナの量 X 瓦ありとすれば

$$\frac{X \times 0.5303 \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{アルミニウムの量})\%$$

2 分析實施上の注意

(1) 水酸化アルミニウムの沈澱と同時に赤褐色の沈澱を得は之は試料中に鐵の存在することを示すものなるを以て次の如く處理するを要す。

上記沈澱を水と共にビーカー中に移し且之に過酸化曹達を加へ少時間沸騰せしめ以て水酸化アルミニウムをして可溶性曹達アルミニウム鹽類 $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O})$ に化し濾過洗滌に依りて水酸化鐵よ

り分離すへし次に濾液に鹽酸を加へ酸性となしアンモニアを加へて再び純粹なる水酸化アルミニウムを得へきなり。

上記處理法に於て過酸化曹達に代ふるに金屬曹達を水に溶解せし溶液を用ふることを得

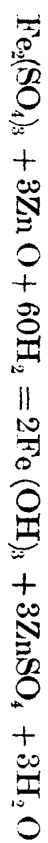
(2) 沈澱せし水酸化アルミニウムの量多き時は濾過に困難なるのみならず之か乾燥灼熱に多時を要すへきを以て檢體の種類に應し採取試料の量を加減すへし則ちアルミニウムの含有量多き合金にありては少量なる試料を用ひアルミニウムの含有量少なき合金にありては之に反するか如し。

第七節 滿俺定量法(ヴォルハード法)

本分析法は滿俺の含有量多き場合に適當するものにして其含量少なきものに對しては鐵分析法中の蒼鉛砒素法を採用すへきなり。

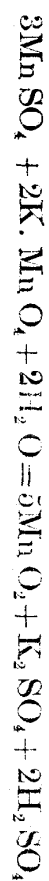
1 分析法 所要時間約一時間半

試料〇、五瓦を強鹽酸一〇立方糲に溶解す若し溶液中に第一鐵鹽存在する場合にありては少量の結晶鹽素酸加里($KClO_3$)を加へ之を第二鐵鹽に酸化するを要す次に遊離鹽素を蒸發せしめて強硫酸一〇立方糲を加へ硫酸の白煙を發生する迄加熱し冷却後水五〇立方糲を加ふ次に第二硫酸鐵か溶液となるまで之を加熱し然る後之を五〇〇立方糲フラスコに移す而して遊離酸を中和する爲炭酸曹達溶液を注加すへし尙此際同溶液を冷却して徐々に酸化亞鉛を加へ各注加毎に震盪し溶液中の鐵全部を水酸化鐵となすこと次の如くす。



然る後溶液を五〇〇立方糲となし震盪後之を靜止せしめ乾燥濾紙を以て濾過すへし次て濾液一〇〇立方糲を取り之に強硝酸二滴を加へ沸騰し定規液過滿俺加里を用ゐ滴定を行ふ此際生起すへ

き反應次の如し



本滴定は溶液か冷却せざる内に實施し其紫紅色となるに至りて之か滴定を終るものとす今其滴
定數をXとせは滿俺の量は次式により算出し得へし

$$\frac{x \times y \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{滿俺の量})\%$$

但しyの値に關して2「分析實施上の注意」の部を參照すへし。

2 分析實施上の注意

(1) 上記算式に於けるyの値は之を次の如く定むるものとす

則ち本法に於て過滿俺酸加里と滿俺とは次の關係を有す

定規液 $\frac{1}{10}$ 過滿俺酸加里一立方糎は $\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$ 一瓦鐵に相當し又 $\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$ 二九五 一瓦滿俺に相當するもの
とす故に定規液 $\frac{1}{10}$ 過滿俺酸加里一立方糎に對する鐵の量をX瓦とせは之に相應する滿俺の量に
關し次の關係あり

$$\text{定規液} \frac{1}{10} \text{ 過滿俺酸加里一立方糎は } \frac{x \times 0.0002.951}{0.01} = y \text{ 瓦滿俺に相當すへし。}$$

(2) 本滴定に用ふる過滿俺酸加里溶液は水中の有機物等により變化する恐あるを以て一旦調製せ
る後約一週間を隔て精密なる滴定により其濃度を決定するを要す尙ほ光線に依り分解せらるゝ
を以て暗色罎又は罎外に黑色紙を貼布し置くを要す。

(3) 本滴定法は溶液か冷却せざる間に之を實施し紫紅色を呈すれば沸騰せざる程度に之を加熱し無
色なる上層液を得は尙滴定を繼續し其紫紅色の消へ失せざるを以て滴定を終るものとす。

(4) 滴定は最初靜に之を行ひ急激なるへからす若し急に多量の過滿俺酸加里を加ふれば硝子面に二酸化滿俺の沈澱附着し之か爲其色を判別するに甚た不便なるものとす。

(5) 有機物及酸化亞鉛の過剰を存在せは誤差を生ずるの原因となり又滿俺の濃度を決定するに鐵に對する過滿俺酸加里の標準を定むる時鐵の溶液中にコバルト、クローム等存在せは其妨害により誤差を生ずる懼れあり。

(6) 本分析法は試料の含有せる滿俺の量〇、七乃至〇、八%以下なる時は良結果を得ること困難なるへきを以て此場合には試料を多量に用ふるか又は以下記述せる諸法を應用すべきなり

(7) 遊離酸は滴定を不確實ならしむるを以て痕跡以上存在を許さず滴定前に硝酸二滴を加へたるか其量多らざるを必要とす硫酸及硝酸の蒸發は炭化物を分解するの效あり。

(8) 鐵沈澱に用ふる "*Zinc oxide Emulsion*," の製法次の如し

市場の酸化亞鉛は粉狀結晶組織なるか故に Mn より鐵を分離するに困難なり故に細粒の沈澱より成る "*Zinc oxide Emulsion*," を用ふるを可とす此物は鹽化亞鉛或は酸化亞鉛を鹽酸に溶解したる溶液に臭素水の少量を加へ加熱後過剰の酸化亞鉛を濾過し去り得たる濾液に適量のアンモニアを加へ沈澱せしめ之を作成するものとす此際過剰のアンモニアを加ふる時は沈澱は再ひ溶解するを以て注意すへし尙ほ此沈澱は數度溫水にて洗滌し罐に蓄へ置き之を使用するものとす。

第八節 鐵 定 量 法

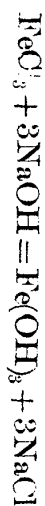
1 分析法 所要時間約六時間

試料一乃至二瓦を稀硝酸三〇立方糎に溶解し約二〇〇立方糎としアンモニアを加へアルカリ性としたる後更に鹽酸を加へ酸性とし硫化水素を通し硫化物を分離す次に濾液を蒸發し硫化水素を驅逐したる後臭素にて酸化し鹽化アンモニウム約三瓦を入れアンモニアを加へアルカリ性とし沸騰

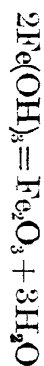
すれは次式により水酸化鐵の沈澱を生すへし。



此沈澱を濾過洗滌したる後之を稀鹽酸に溶解し苛性加里或は苛性曹達を加へ沸騰せは次式により再ひ水酸化鐵を生すへし。



此沈澱を濾過し更に稀鹽酸に溶解しアンモニアを加へ得たる沈澱を乾燥灼熱する時は次の反應により酸化鐵を得へし。



此酸化鐵を秤量し其量 X 瓦ありとせは次式に因り鐵の量を得へきなり。

$$\frac{x \times 0.6994 \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{鐵の量})\%$$

2 分析實施上の注意

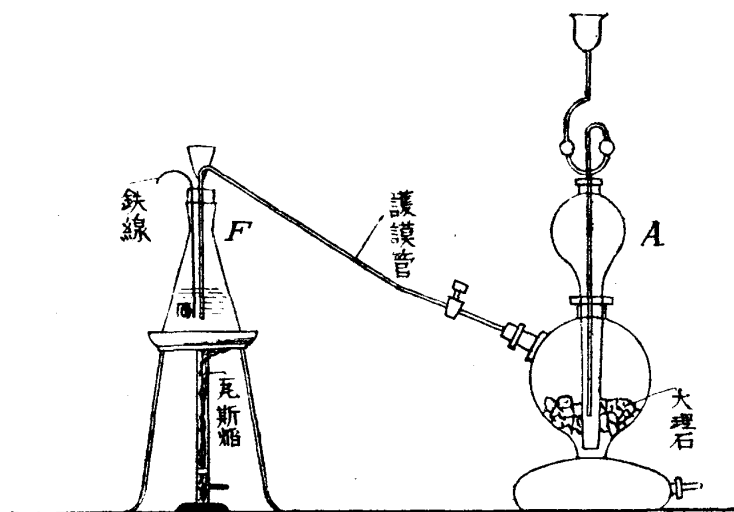
- (1) 溶液中に存在する鐵若し第一鐵なる時は酸化して第二鐵たらしむるを要す之か爲適當量の臭素を加ふること必要なり。
- (2) 試料中の鐵分少量にしてアルミニウム存在せざる場合は最初に生したる水酸化鐵を灼熱して直に鐵分を定量するも可なり。
- (3) 試料中にアルミニウム存在すれは過酸化曹達にて水酸化鐵中のアルミニウムを可溶性とし水酸化鐵と分離するものとす。

第九節 錫定量法 (次圖參照)

1 分析法 所要時間約一時間

試料の種類に應し適當量の試料を秤出し之を鹽酸一〇〇立方糎に溶解し還元劑として粉狀錫約

錫 定 量 装 置 ノ 圖



$$\frac{x \times y \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{錫の量})\%$$

2. 分析實施上の注意

- (1) 試料中に銅、鉛、ニッケル其他の金屬が多量に存在する時は滴定を不完全ならしむ之を以て是等金屬の多量を含有するの疑あれば先づ硝酸にて處理し蒸發乾固せしめ一%硝酸含有水を以て稀釋したる後之を濾過洗滌し殘置せし沈澱を少量の鹽酸に溶解し蒸發乾固せしめ更に鹽酸に溶解し上記定量法を實施すべきなり。

- (2) 試料中に存在する鐵、ニッケル、亞鉛、マグネシウム、アルミニウム、鉛、クロム及蒼鉛等は澱粉標示

○五瓦を加へ約三〇〇立方糎に稀釋し次に得たる溶液を上圖に示すか如き裝置を有する五〇〇立方糎フラスコF中に入れAより炭酸瓦斯を通しつゝ砂皿上に於て八〇度乃至九〇度に加熱し尙鐵及錫を以て鹽化第二錫(SnCl_2)を鹽化第一錫(SnCl_4)に還元すること約二〇分間にして其溶液は無色となるへく更に一〇分間加熱し尙炭酸瓦斯を通しつゝ溶液を冷却すへし最後に護膜栓を取り去り大理石の小片を加へ澱粉溶液約三立方糎を加へ直ちに定規沃度液を以て滴定す其滴定か最後の一滴にて淺黃色となれば滴定は終れるものにして此際生起すべき反應を記すれば次の如し。



今其滴定數をXとし定規沃度液の強度をY瓦とすれば次の關係により試料中の錫量を得べきなり。

薬による淺黄色を害せざる程度のものなれば本定量法に何等影響を與へざるものとす。

- (3) 溶液中に存在する砒素及銻は其溶液の酸性弱きときは沃度と反應すれとも酸性強き時は何等影響を認めざるものとす。

- (4) 錫の還元に際し鐵若くは銻の何れか一方のみを使用する時は不完全なれとも兩者を用ふれば完全に鹽化第二錫を鹽化第一錫に還元し得へし。

- (5) 規定沃度液を作るには沃度加里二〇瓦及水五〇立方糎を一立方糎に入れ之に純沃度一二、七瓦を加へ沃度か溶解する迄攪拌し然る後一立に達するか如く水を附加すべきものとす
規定沃度液の強度を定むるには錫〇、二瓦を秤出し之を上記分析法と同様に處理し其強度を定むるものとす此場合次の強度を有すへし。

定規 $\frac{1}{10}$ 沃度液一立方糎は錫〇、〇〇五九五瓦に相當す

- (6) 重量測定に依る錫の定量法次の如し

檢體に應し適當量の試料を取り之に稀硝酸を加へ不純物を溶解せしめ次に酸化窒素を驅逐する爲蒸發乾固し然る後水を以て約一〇〇立方糎に稀釋し濾過洗滌(一%硝酸含有水)し次に乾燥灼熱せは酸化錫(SnO_2)を得へし今其量を秤量しX瓦ありとせば次式により試料中の錫量を得へきなり

$$\frac{x \times 0.7881 \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{錫の量})\%$$

第十節 磷定量法(重量測定に依る方法)

本分析法は鐵類分析の磷定量法に應用し得るものとす。

1 分析法 所要時間約二十四時間

試料一乃至三瓦を稀硝酸に溶解し過滿俺酸加里溶液を加へ沸騰酸化せしめ蓼酸加里を加へ溶液澄清に至るを適度とし五分間沸騰し冷却後アンモニアを加へ弱酸性とす而してモリブデン酸アンモニウム溶液五〇立方糎を他のビーカーに取り共に約七〇度に加熱し溶液を攪拌しつつモリブデン酸アンモニウム溶液を加へ一〇分間振盪し湯煎上に静置せは次式により黄色の沈澱を生すへし。

$$\text{H}_3\text{PO}_4 + 12(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 21\text{HNO}_3 = (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 + 21\text{NH}_4\text{NO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$$

得たる沈澱は之を瀘過洗滌(一%硝酸)し最後に蒸溜水を以て洗滌すへし此際重量既知の瀘紙にて瀘過し一〇〇度に乾燥したる後其重量を測定し次式によりて燐の量を計算し得へく今沈澱の量X瓦ありたりとすれば

$$\frac{X + 0.0165 \times 1000}{\text{試料の重量}} = (\text{燐の量})\%$$

2 分析實施上の注意

- (1) 溶液を七〇度以上に加熱する時はモリブデン酸を沈澱する恐あり注意すへし。
- (2) モリブデン酸磷酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ を洗滌するに當り一%硝酸の代りにモリブデン酸アンモニウム溶液を五倍の水に稀釋したる液を以てすることあり又瀘液中に鐵が存在するや否やを赤色血滷鹽にて試験するを可とす。
- (3) モリブデン酸アンモニウム溶液はモリブデン酸アンモニウム一五〇瓦を水一〇〇〇立方糎に溶解し更に硝酸(比重一・二二)一〇〇〇立方糎を加へ二四時間放置し瀘過すへきものとす
又モリブデン酸 (MoO_3) 一〇〇瓦を水四〇〇立方糎及アンモニア(比重〇・九〇八)一〇〇立方糎に溶解し瀘過すへし然るとき硝酸(比重一・二三四)一〇〇立方糎及水六〇〇立方糎の混合溶液を徐々に加へ二四時間放置し瀘過するものとす。

- (4) 滴定法による磷の定量に就きては第二章鐵類分析法中磷定量を参照すへし又本法は勿論鐵中の磷定量に應用し得へし。

第十一節 コバルト定量法

1 分析法 所要時間約二十時間

試料五瓦を強硝酸二〇立方糎に溶解し蒸發して酸化窒素を驅逐せしめ炭酸曹達溶液を以て中和すへし次に醋酸を用ゐる弱酸性とし更に結晶醋酸曹達約五瓦を加へ約二〇分間沸騰し赤褐色の醋酸鐵 $\{Fe_2O(C_2H_3O_2)_4\}$ 等を沈澱除去すへし乃ち濾過洗滌により是等沈澱を濾液より分離し以て得たる濾液に亞硝酸加里約六瓦を加へ約十二時間靜置すへし然るときは次の反應により亞硝酸コバルト加里 $\{Co(NO_2)_3 \cdot 3KNO_2(H_2O)_x\}$ の黄色沈澱を生すへし



次に得たる沈澱を濾過洗滌(一%亞硝酸加里含有冷水)の後之を鹽酸にて溶解し其溶液に硫化水素を通し硫化コバルト (CoS) として濾過乾燥し秤量するものとす今其重量をX瓦とすれば係數〇.六四七七を乗し次式に依り試料中のコバルト量を得へきなり。

$$\frac{X \times 0.6477 \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{コバルトの量})\%$$

2 分析實施上の注意

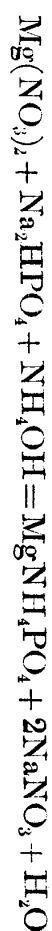
- (1) 上記分析法はニッケル中のコバルトを定量する場合にして之か應用は他の試料に於ても實施する事を得へし。
- (2) 溶液に醋酸曹達を加へたる場合に試料中に鐵ある時生したる醋酸鐵は $Fe_2(C_2H_3O_2)_6$ の分子式を有する深紅色の溶液なれとも沸騰すれば赤褐色の沈澱を生し其分子式は $Fe_2O(C_2H_3O_2)_4$ となる然ると

さ此沈澱は溶液か冷却せは其微量を溶解すへきを以て冷却せざる以前に濾過するを要す。

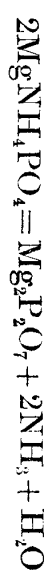
第十二節 マグネシウム定量法

1 分析法 所要時間約六時間

檢體に應し適當量の試料を取り硝酸に溶解しアンモニアを加へアルカリ性となし更に鹽酸を加へて酸性とし次に硫化水素を通し混有金屬の一部を硫化物とし沈澱除去せしめ得たる濾液を蒸發し以て硫化水素を驅逐すへし然る後鹽化アンモニウムを加へアンモニアを以てアルカリ性とし煮沸すへし之によりて得たる水酸化物を濾過洗滌すへし次に其濾液をして約一〇〇立方糎に濃縮し冷却の後再び鹽化アンモニウムを加へアンモニアを以て強アルカリ性とし磷酸曹達溶液の適量を加へ冷却しつつ攪拌し二時間以上放置せは次の反應によりピロ磷酸アンモニウム、マグネシウムを生すへし



此沈澱を濾過乾燥後灼熱する時は次式により磷酸マグネシウム($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$)を生す



依て得たる磷酸マグネシウムの重量を已知せは次式によりマグネシウムの量を得へきなり今磷酸マグネシウムの量をX瓦とせば

$$\frac{x \times 0.2184 \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{マグネシウムの量})\%$$

2 分析實施上の注意

(1) アンモニア及磷酸曹達(N_2HPO_4)を多量に加ふれば磷酸アンモニウム、マグネシウム(MgNH_4PO_4)

の沈澱は急に生成せざるも長時間静置せは完全に沈澱を生すへし。

(2) 磷酸アンモニウム、マグネシウムは僅かに水に溶解すへきを以て同沈澱を洗滌する際には一〇%アンモニア及少量の硝酸アンモニウム(NH_4NO_3)を含有する水を用ふるを要す。

(3) 試料中に満俺ある時は其満俺の大部分はマグネシウムと共に沈澱するの恐あるを以て此際満俺の量を定量しマグネシウムの量より減するを要す。

(4) ピロ磷酸アンモニウム、マグネシウムは高温度に於て還元焰に觸るときは燐、燐化水素及酸化燐となり氣化し此蒸氣は白金坩堝を浸蝕すへきにより注意するを要す。

第十三節 カドミウム定量法

1 分析法 所要時間約四時間

試料適量を少量の強硝酸に溶解し硫酸二立方糎を加へ無水硫酸の白煙を發するに至り冷却し之に水三〇立方糎を加へ加熱により硫酸カドミウムを溶解せしめ以て硫酸鉛等と分離せしむ次で濾過洗滌により是等不純物を除き得たる濾液はアンモニアを用ゐる強アルカリ性とし沸騰せしめ以て蒼鉛等を分離せしめ次で濾液は硫酸を以て強酸性となし且之を加熱せる後硫化水素を通すれば硫化カドミウム(CdS)の沈澱を生すへし此沈澱は硫化水素水を以て濾過洗滌し然る後之をビーカーに移し少量の靑化加里を加へ沈澱中の硫化銅を溶解せしめ小型の濾紙を以て濾過洗滌硫化水素水すへきものとす得たる沈澱は濾紙と共に之を磁製坩堝内に入れ加熱せる稀鹽酸(HCl)にて硫化カドミウムを溶解せしめ更に數滴の硫酸を加へ蒸發乾固し最後に低温度に灼熱して硫酸カドミウム(CdSO_4)となす今得たる硫酸カドミウムの重量をX瓦とすれば係數〇、五三九二を乘して次式に依り試料中のカドミウムの量を得へきなり。

$$x \times 0.5392 \times 100$$

試料の重量 (カドミウムの量)%

2 分析實施上の注意

- (1) 試料の成分に應じ初期の操作は適宜に之を省略實施し得るものとす。
- (2) 試料中の砒素、銻、錫の存在する場合はカドミウムの溶液に硫化水素を通すれば硫化カドミウムと共に是等金屬は硫化物となりて存在すれども是等硫化物は硫化アンモニウム溶液に溶解すべきを以て硫化カドミウムと分離する事を得。
- (3) 硬化カドミウムと共に銅の硫化物ある場合は青化加里溶液を加へ青化カドミウム加里 $(\text{K}_2\text{Cu}(\text{Ox}))$ 及青化銅加里 $(\text{K}_2\text{Cu}(\text{Ox}))$ を造り之に硫化水素を通すればカドミウムは硫化物となりて沈澱すれども銅は沈澱せずして溶液中に殘留するを以て銅と分離する事を得へし。

第十四節 蒼鉛定量法

(1) 分析法 所要時間約五時間

適當量の試料を秤量し之を王水に溶解し蒸發に依り酸化窒素を驅逐すへし次にアンモニアを用ひて略々中和せしめ炭酸アンモニウムを加ふれば炭酸蒼鉛 $(\text{Pb} \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2)$ の沈澱を生すへし此沈澱を濾過洗滌(一%炭酸アンモニウム含有水)し再ひ硝酸にて溶解しアンモニア(沈澱を生ぜざる程度に加ふるものとす)にて中和すへし然るとき鹽酸を以て弱酸性となし約三〇〇立方糎に稀釋し約三〇分間沸騰すれば次の反應により酸鹽化蒼鉛 (PbOCl) を生すへし

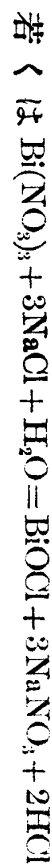
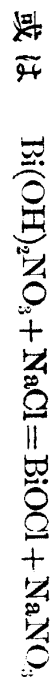


茲に得たる白色沈澱は溫水を以て濾過洗滌し一〇〇度に乾燥し然る後酸鹽化蒼鉛として秤量する者とする其重量をX瓦とすれば係數〇・八〇一八を乗し次式により試料中の蒼鉛量を得べきなり

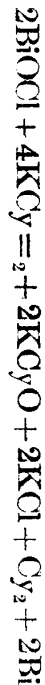
$$\frac{X \times 0.8018 \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{蒼鉛の量})\%$$

2 分析實施上の注意

- (1) 炭酸蒼鉛中には夾雜物を含有することあるを以て充分に洗滌するの必要あり又時には炭酸蒼鉛を硝酸又は少量の鹽酸に溶解し再び炭酸蒼鉛を作り夾雜物の混入を防止するの必要あり
- (2) 鹽素イオンの供給は鹽酸の代りに鹽化ナトリウムを用ふることあり此場合にはアンモニアにて精密に中和せざるも鹽化ナトリウム及多量の水を加ふれば次の反應により酸鹽化蒼鉛を生ずへし。



- (3) 酸鹽化蒼鉛と共に SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 或は AsO_4^{3-} イオンの何れかか存在せは蒼鉛は是等酸根の鹽基性沈澱と共に混入するか如し故に此誤差を除去せんか爲沈澱は五倍の青化加里と共に混合熔融し金屬蒼鉛として定量せは可なり。



第十五節 銀定量法

1 分析法 所要時間約三時間

試料一瓦に稀硝酸三〇立方糎を加へ徐々に加熱し尙之を蒸發して酸化窒素を驅除し次に鹽酸の適量を加ふれば次の反應により鹽化銀 (AgCl) の沈澱を得へし。



茲に得たる沈澱は沸騰水を以て濾過洗滌し濾液か硝酸銀にして反應を呈せざるに至り同沈澱を乾燥すへし今其重量をX瓦とすれば係數〇.七五二六を乗し次式に依り試料中の銀量を得べきなり

$$\frac{w \times 0.7526 \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{銀の量})\%$$

2 分析實施上の注意

(1) 鹽化銀は光線により作用せらるゝを以て光線の直射せざる場所に於て分析操作を實施するを可とす。

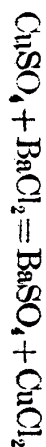
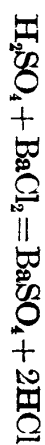
(2) 他の方法として鹽化銀の沈澱を灼熱する場合に同沈澱は之を濾紙より分離し濾紙のみを坩堝にて灼熱し以て之に附着せる銀を還元し之を硝酸に溶解し且つ蒸發乾固し更に鹽酸を加へ鹽化銀とし先の鹽化銀と共に乾燥灼熱後秤量することあり此際灼熱の程度は鹽化銀の熔融せざるを以て適度とす。

(3) 坩堝に附着せる鹽化銀は王水其他の酸には溶解せず之を離脱するには稀鹽酸を坩堝に入れ一片の亞鉛を投すれば鹽化銀は還元せられて銀となり容易に坩堝より取り去る事を得。

第十六節 硫黃定量法

1 分析法 所要時間約五時間

試料五瓦を蒸發皿に入れ強硝酸二五立方糎を加へ加熱後鹽酸加里約〇・五瓦を加へ反應の止む迄尙徐々に之を熱し硝酸を蒸發せしむ次に強鹽酸約二〇立方糎を徐々に注加し粘狀を呈する迄蒸發すへし更に強鹽酸二〇立方糎を加へ再び蒸發乾固したる後放冷し更に強鹽酸一〇立方糎を加へ加熱し温水を以て稀釋したる後濾過洗滌(一%鹽酸温水)す濾液は之を約六〇度に加熱し煮沸せる一〇%鹽化バリウム溶液二〇立方糎を加ふれば次の反應により硫酸バリウム(BaSO_4)を生すへし



斯くして生じたる沈澱は數十分間放置し少量の鹽酸含有水にて濾過洗滌す尙熱湯にて數回洗滌後乾燥灼熱し硫酸バリウムとす今其重量をX瓦とすれば係數〇・一三七四を乘し次式により試料中の硫黃量を得べきなり。

$$\frac{x \times 0.1374 \times 100}{\text{試料の重量}} = (\text{硫黃の量})\%$$

2 分析實施上の注意

- (1) 溶液中に硝酸の少量存在せは鹽化バリウムにて硫酸バリウムを生起せしむる際不完全なる沈澱を生ず故に硝酸を含有する溶液は充分に硝酸を除去するを要す。
- (2) 硫酸バリウムの沈澱生成の際鹽化バリウムの過不足を試すため硫酸バリウムを含む溶液の上層液或は其濾液に鹽化バリウムを注加し之を試むべし。
- (3) 硫酸バリウムの沈澱を得るに過度に急激ならしむるときは同沈澱は稍々多量の鹽化バリウムを含有することあり又溶液をして多量の第二鐵を含有するときには同鹽類は上記沈澱に附着し帶赤色沈澱を得べきものにして(鹽酸の量充分なれば此虞なし)何れも定量の結果を大ならしむことに注意すべし。

第十七節 砒素定量法

本分析法に關しては鐵類分析法第七節砒素定量法の部を參照すべし。(未完)