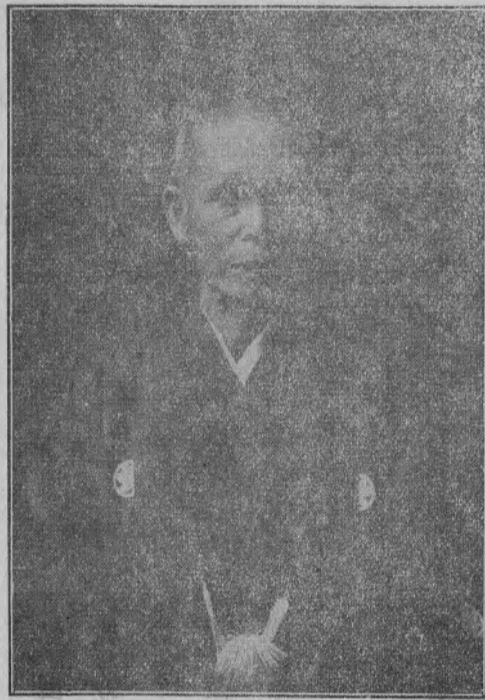


庶務

本年四月工業原料用鑛物調査職員ヲ置カレ之ヲ本所ニ屬セシメラレ



タルヲ以テ新ニ任命セラレタルモノ多シ、而シテ八月十三日

囑託員若林平三郎死去シタリ、同氏ハ本所創立以來三十有餘年間一意製圖ニ從事シ獨リ本所ノミナラス實ニ本邦ニ於ケル製圖事業ノ進歩發達ニ貢獻シタル所大ナルモノアリ、本所ハ此功勞アル同氏ヲ失ヒ實ニ

任命

地質

地質調查所報告

第八十號

地質調査所報告第八十號

大正十年五月

目次

滿俺ノ定量試驗報文

一頁

滿  
俺  
ノ  
定  
量  
試  
驗  
報  
文

滿俺ノ定量試験報文

目次

第一章	重量定量法	三頁
一	滿俺以外ニ他金屬ノ存在セサル場合	四頁
(一)	酸化沈澱法	四頁
(二)	「ギッブス」氏 磷酸鹽法	五頁
(三)	酸化沈澱及磷酸鹽法ニ據ル結果	七頁
二	滿俺以外ニ鐵及礬土ノ存在スル場合	九頁
	過硫酸鹽法	九頁
第二章	容量定量法	一四頁
一	「ボルハルド」氏法	一四頁
二	「バチンソン」氏法	三九頁

- 二
- 三 過硫酸鹽及第一硫酸鐵或ハ過酸化水素ニ據ル法……五〇頁
- 四 過硫酸鹽及亞砷酸鹽ニ據ル法……五七頁
- 五 過酸化鉛及亞砷酸鹽ニ據ル法……七二頁
- 六 「蒼鉛酸」ソヂウム」或ハ四酸化蒼鉛及亞砷酸鹽ニ據ル法……七五頁

# 滿俺ノ定量試験報文

農商務技師 清水省吾

岩石、粘土ノ如キ概シテ滿俺含量ノ小ナルモノニアリテハ其定量稍容易ナルモ滿俺鑛、合金ノ如キ其含量ノ大ナルモノニアリテハ定量概シテ困難ニ從テ分析ノ方法ニヨリ結果ノ一定セサル場合多シ、本官昨年來一般分析ノ傍ラ各種ノ滿俺定量法ノ比較研究ニ從事セリ、茲ニ其結果ヲ報告ス

滿俺ハ其分布甚タ廣ク多クノ鑛物、岩石中ニ又少量ニハ殆ント凡テノ動植物體中ニ存在ス、其鑛物トシテハ軟滿俺鑛 (Pyrolusite)、黑滿俺鑛 (Hausmannite)、褐滿俺鑛 (Braunite) 及菱滿俺鑛 (Rhodochrosite) 等アリ、而シテ其多量ニ鑛物中ニ存在スル場合ニハ其少量ニ存在スル場合ニ比シ精密ニ之ヲ

定量スルコト甚タ困難ナルモノトス

滿俺ノ定量法トシテ廣ク使用セラル、ハ臭素法、「ギップス」氏磷酸鹽法、「ホルバルド」氏法、「バチンソン」氏法等ナリ、實驗ノ結果ヨリ是等ノ方法ノ得失ヲ推斷セントス

實驗ニ當リ第一ニ必要トスルハ極メテ純粹ナル滿俺化合物ニシテ硫酸滿俺ハ稍此目的ニ適フ、而シテ本實驗ニハ鹽化物、鉛、亞鉛、「アルカリ」等ノ不純物ヲ含有セサル硫酸滿俺ヲ溶解シ再結晶セシメテ使用シタリ硫酸滿俺ハ常溫ニ於テハ數分子ノ水ト共ニ結晶シ百度内外ニ乾燥スルトキハ水一分子含有トナリ二百八十度以上ニ熱スルトキハ遂ニ無水物トナリ暗赤熱ニ遇フモ分解セス、「ホフマン」及「ゾンヂェコー」(H. O.

Hofmann and W. Wajukow; Met. and Chem. Eng., 1912, 10, 172) 氏ニヨレハ六百八十度ニ至リ始メテ分解シ  $Mn_2O_4$  トナルト云フ、其一定量ヲ取り數回其内ノ滿俺ヲ臭素法、硫酸ヲ普通ノ鹽化「バリウム」法ニテ定量セルニ滿俺ト硫酸トノ割合ハ殆ント一定シ  $MnSO_4$  ノ式ニ符合ス、是ヲ以テ臭素法ニヨ



ル定量法ハ滿俺定量法中精確ナルモノ、一ト認メ之ヲ滿俺定量法ノ基礎トナセリ

### 第一章 重量定量法

滿俺ハ之ヲ沈澱セシムルニ普通臭素其他ノ酸化劑、「アルカリ」、硫化「アンモニウム」、磷酸鹽等ヲ以テシ酸化物、硫酸鹽、硫化物或ハ磷酸鹽等トナシテ秤量ス、硫酸鹽トナシテ秤量スルニハ沈澱物ヲ坩堝中ニ熱灼シテ酸化物トナシ之ヲ硫酸鹽ニ變セサルヘカラサルモ酸化物ハ單ニ硫酸ヲ加フルノミニテハ容易ニ硫酸鹽ニ變セサルヲ以テ初メニ鹽酸ヲ加ヘテ鹽化物トナシ次テ硫酸鹽トナスヲ可トス而シテ過剩ノ硫酸ハ蒸發シ去ラサルヘカラス、又硫化物トシテ秤量スルニハ硫化「アンモニウム」ニヨリ得タル沈澱物ニ純硫黃ヲ混シ水素ヲ通シツ、熱シ過剩ノ硫黃ヲ餾出セサルヘカラス、過剩ノ硫酸或ハ硫黃ノ除去ニハ尠ナカラサル手數ヲ要スルモ酸化物若クハ磷酸鹽トシテ秤量スル場合ニハ單ニ沈澱ヲ熱灼スルヲ以テ足レリトシ最モ簡單ナリトス

一 滿俺以外ニ他金屬ノ存在セサル場合

(一) 酸化沈澱法

酸化沈澱劑トシテハ臭素、過硫酸鹽、鹽素、過酸化水素、次亞鹽素酸等アレトモ最モ普通ニ臭素ヲ使用ス、酸化劑ノ種類ニヨリテ生スル滿俺ノ酸化状態ニハ多少ノ差異アリテ熱灼ニ當リ其 $Mn_2O_4$ ニ變スルノ難易モ亦想像シ得ヘシ、酸化滿俺ノ空氣中及酸素中ニ於ケル分解溫度ハ「マイエル」及「ラットゲルス」(R. T. Meyer und K. Rötgers; Z. Anorg. Chem., 1908, 57, 104-112) 氏ノ實驗ニヨレハ即チ $Mn_2O_3$ ハ攝氏五百度ニ至ルマテハ安定性ヲ保持シ五百三十度内外ヨリ徐々ニ分解シ始メハ $Mn_2O_3$ トナリ尙高熱トナルニ從テ $Mn_2O_4$ ニ變ス、斯ノ如クシテ生シタル $Mn_2O_4$ ハ空氣中ニ於テ五百三十度乃至九百六十度ニ熱スルモ酸素ヲ吸收スルコトナシ、然レ共 $Mn_2O_3$ ヲ水素ニヨリ還元シテ得タル $Mn_2O_4$ ハ容易ニ酸素ヲ吸收シ $Mn_2O_3$ ニ變ス、又 $Mn_2O_3$ 及 $Mn_2O_4$ ヲ水素中ニ於テ千九十度ニ熱シタルニ何レモ $Mn_2O_4$ トナリ之ヲ空氣中ニ冷却シタルニ變化セス、酸素中ニ冷却シタルニ $Mn_2O_3$ ニ變シ

タリト云フ

一、臭素法 ニテハ弱酸性或ハ中性滿俺溶液ニ臭素水ヲ注加シテ黒褐色ヲ呈スルニ至ラシメ次テ「アンモニア」ヲ加ヘ煮沸ス、然ル時ハ滿俺ハ酸化物トナリテ沈澱ス、其沈澱ハ種々ノ形態ニアル酸化物ヨリ成リ熱灼其宜シキヲ得サル時ハ全部  $Mn_2O_3$  ニ變セサル場合アリ、滿俺ノ外ニ共ニ沈澱スヘキ他金屬ノ存在スル場合ニハ別ニ方法ヲ求メサルヘカラス、又臭素ニ代ヘテ過酸化「ソヂウム」ヲ用キタリ

二、過硫酸鹽法 ニテハ滿俺溶液ニ其中性或ハ弱酸性「アルカリ」性状態ニ於テ過硫酸「アンモニウム」或ハ「カリウム」ノ「十」ベルセント「溶液」ヲ加ヘ約二時間湯煎上ニ熱シ濾過シ臭素法ニ於ケルト同様ニ熱湯ニテ洗滌シ熱灼ス、得タルモノハ即チ  $Mn_2O_3$  ナリ

(二) 「ギッブス」氏 磷酸鹽法

磷酸鹽法ニテハ滿俺ノ稀溶液ヲ硫酸或ハ鹽酸性トナシ攪拌シツ、之ニ磷酸ノ飽和溶液、次テ「アンモニア」ヲ加ヘ熱シテ沈澱ノ結晶性トナル

ニ至ラシメ放置冷却ス、沈澱ハ濾過シ冷「アンモニア」稀溶液ヲ以テ洗滌シ乾燥後熱灼シ秤量ス、灼熱セル沈澱ハ  $Mn_2P_2O_7$  ノ成分ヲ有シ僅ニ紅色ヲ帶フヘク褐色ヲ帶ヘル時ハ蓋シ酸化滿俺ヲ混和セル場合ナリ、此場合ニハ灼熱物ヲ溶解シ更ニ沈澱作用ヲ反復セサルヘカラス  
 或ハ中性液ニ重磷酸「ソヂウム」ノ過剰ヲ加ヘ生スル  $Mn_3(PO_4)_2$  ノ沈澱ヲ數滴ノ鹽酸ニ溶解シ更ニ「アンモニア」溶液ヲ加ヘ熱シテ再ヒ得タル結晶性沈澱ヲ濾過シ灼熱秤量スル方法アリ

「オートエンリート」(Autenrieth) 氏ハ前記セル  $Mn_3(PO_4)_2$  ノ沈澱ヲ酸及「アンモニア」ニテ處理セスシテ「アンモニウム」鹽ノ溶液ト共ニ熱シテ磷酸滿俺「アンモニウム」トナシ冷稀「アンモニウム」溶液ニテ洗滌セリ、之ニヨレハ結果一層精確ナリト云フ、而シテ「ゼットゲル」(W. Böttger; Ber., 1900, 33, [7] 1019-1022) 氏モ亦本方法ノ前記セルモノニ比シ良好ナルヲ説ケリ  
 然レトモ數回實驗ノ結果ニヨレハ三法共ニ結果ニ於テ大差ナク寧ロ最初ノ方法ノ簡單ニシテ稍精確ナルヲ認メタリ、次ニ記載セル磷酸鹽

法ノ結果ハ之ニヨリ施行セルモノトス

(三) 酸化沈澱法及磷酸鹽法ニヨル結果

以上ノ方法ニヨル實驗ノ結果ハ次ニ示スカ如シ

試料	MnO	臭素法	過酸化ソヂウム法	過硫酸鹽法 (アルカリ性 状態ニ於テ)	過硫酸アンモニウム	磷酸鹽法
同	〇〇八五〇 <sub>瓦</sub>	〇〇八四九 <sub>瓦</sub>	〇〇八五九 <sub>瓦</sub>	〇〇八五五 <sub>瓦</sub>	〇〇八五五 <sub>瓦</sub>	〇〇八五六 <sub>瓦</sub>
同	〇〇八四九	〇〇八五四	〇〇八五九	〇〇八五五	〇〇八五五	〇〇八四五
同	〇〇八五〇	〇〇八五六	〇〇八五九	〇〇八五五	〇〇八五五	〇〇八五七
同	〇〇八五二	〇〇八五三	〇〇八五九	〇〇八五六	〇〇八五六	〇〇八五六
同	〇〇八四八	〇〇八五七	〇〇八五二	〇〇八五二	〇〇八五二	〇〇八五九

滿俺ノ「アルカリ」溶液ヨリノ沈澱ニ際シテハ臭素法ヲ除クノ外結果過大トナル傾向アリ、過酸化「ソヂウム」ヲ使用シタル場合ニハ「ソヂウム」ノ

滿俺ニ伴フヲ免レサルヘク、磷鹽法ノ場合ハ再沈澱ニヨルモ亦磷酸ヲ分離スルヲ得ス、過硫酸鹽ノ場合ニ於テハ沈澱ノ熱灼ニ長時間ヲ要シ臭素法ヨリセル沈澱ノ熱灼ニ要スルト同時時間ニテハ全部ヲ  $Mn_2O_4$  ニ變スルヲ得サルモノ、如シ又酸性状態ニ於テ過硫酸鹽ヲ使用シタル結果ハ左ノ如シ、但シ試料ハ  $MnO$  トシテ  $0.1470$  瓦ヲ含有セル鹽ヲ用キタリ

過硫酸「アンモニウム」	$0.1465$ <sub>瓦</sub>	$0.1463$ <sub>瓦</sub>	$0.1461$ <sub>瓦</sub>	$0.1469$ <sub>瓦</sub>	$0.1463$ <sub>瓦</sub>
同「カリウム」	$0.1467$ <sub>瓦</sub>	$0.1471$ <sub>瓦</sub>	$0.1466$ <sub>瓦</sub>	$0.1467$ <sub>瓦</sub>	$0.1470$ <sub>瓦</sub>

兩者 ント差異ナキモノ、如キモ過硫酸「カリウム」ヲ使用スル場合ニハ甚タ少量ナレトモ加里ノ附着ヲ免レサルモノ、如ク結果ハ過硫酸「アンモニウム」ヲ使用スルニ比シテ少シク高シ、然レトモ試料中ノ滿俺含量ニ比シテ尙少シク低キハ蓋シ滿俺ノ完全ニ沈澱シ難キニヨルナルヘシ、本實驗ハ滿俺溶液ノ約百分ノ五ノ硫酸ヲ添加セルモノニ就キ

施行セルモノナリ、硫酸ノ多寡ノ滿俺沈澱ニ及ホス影響ニ就テハ後章ニ記載ス

## 二 滿俺以外ニ鐵及礬土ノ存在スル場合

滿俺ト鐵、アルミニウム等トノ分離定量法ニ關シテハ鹽基性醋酸鹽法、炭酸バリウム法、琥珀酸ソヂウム法等アリ、是等ハ他日報告セントスル鐵ノ定量試驗報文中ニ記載シ茲ニハ過硫酸鹽法ノミニ就テ記述スヘシ

## 過硫酸鹽法

滿俺ヲ他金屬ヨリ分離スルニ酸性溶液ニ於テ過硫酸鹽ヲ使用スルコトアリ、此場合ニ酸ノ種類及量ハ滿俺ノ沈澱及他金屬ノ溶解ニ尠ナカラサル關係アリ、種々ノ割合ニ酸ヲ含有セル試料溶液ニ過硫酸鹽ヲ加ヘ生スル沈澱ハ之ヲ濾過シ(之ヲ第一回沈澱トス)濾液ハ之ヲ前ト同方法ニテ處理シ、生スル沈澱(之ヲ第二回沈澱トス)ハ又濾過シ、前ト同一方法ヲ反復シ最後ニ濾液ニ「アンモニア」ヲ加ヘテ鐵及礬土ヲ沈澱セシメ

タリ、其結果ハ左ノ如シ

試	料 (瓦)	使用セル酸ノ種類及量 (分一瓦トス)	一回沈澱				二回沈澱				三回沈澱				四回沈澱				合	
			當時ノ容量 (瓦)	當時ノ容量 (瓦)	當時ノ容量 (瓦)	當時ノ容量 (瓦)	當時ノ容量 (瓦)	當時ノ容量 (瓦)	當時ノ容量 (瓦)	當時ノ容量 (瓦)	當時ノ容量 (瓦)	當時ノ容量 (瓦)	當時ノ容量 (瓦)	當時ノ容量 (瓦)	當時ノ容量 (瓦)	當時ノ容量 (瓦)	當時ノ容量 (瓦)	MnO (瓦)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (瓦)	
○・一四七〇	○・〇二〇九	硫酸 二滴	○・一五八二	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	○・一五八二	○・〇一一二	(+)	○・一五八二	○・〇一一二	(-)	○・一五八二	○・〇一一二	(-)	○・一五八二	○・〇一一二		
同	同	同	○・一五七五	同	同	同	同	○・一五七五	同	(+)	○・一五七五	同	(-)	○・一五七五	同	(-)	○・一五七五	同		
同	同	同	○・〇〇二	○・〇四八五	同	同	同	○・〇〇二	○・〇四八五	(+)	○・一四八七	○・〇〇一七	(-)	○・一四八七	○・〇〇一七	(-)	○・一四八七	○・〇〇一七		
同	同	同	○・〇九一三	○・〇四二〇	同	同	同	○・〇九一三	○・〇四二〇	(-)	○・一三三三	○・〇一一七	(+)	○・一三三三	○・〇一一七	(+)	○・一三三三	○・〇一一七		
同	同	同	○・〇八三四	○・〇四〇一	同	同	同	○・〇八三四	○・〇四〇一	(-)	○・一三四五	○・〇一二五	(+)	○・一三四五	○・〇一二五	(+)	○・一三四五	○・〇一二五		
同	同	同	○・〇七三〇	○・〇三三三	同	同	同	○・〇七三〇	○・〇三三三	(-)	○・一二五一	○・〇二一九	(+)	○・一二五一	○・〇二一九	(+)	○・一二五一	○・〇二一九		
同	同	同	○・〇三〇二	○・〇三七二	同	同	同	○・〇三〇二	○・〇三七二	(+)	○・一〇七五	○・〇四九五	(+)	○・一〇七五	○・〇四九五	(+)	○・一〇七五	○・〇四九五		
同	同	同	○・一四九九	○・〇〇四三	同	同	同	○・一四九九	○・〇〇四三	(+)	○・一五四二	○・〇〇七二	(-)	○・一五四二	○・〇〇七二	(-)	○・一五四二	○・〇〇七二		
同	同	同	○・一五〇七	ナシ	同	同	同	○・一五〇七	ナシ	(+)	○・一五〇七	ナシ	(-)	○・一五〇七	ナシ	(-)	○・一五〇七	ナシ		



同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
五・〇 珉	二・〇 珉	一・〇 珉	〇・五 珉	四滴	硝酸 二滴	同 一・〇 珉	同 五・〇 珉	同 二・〇 珉	同 一・〇 珉	同 〇・五 珉
〇・〇七一一	〇・〇九〇三	〇・一二〇八	〇・一四八〇	〇・一五〇二	〇・一五一〇	〇・〇四四六	〇・〇五七八	〇・〇一一四七	〇・〇一三八四	〇・〇一三三二
〇・〇一一〇	〇・〇二二二	〇・〇二八〇	〇・〇二一〇	ナシ	ナシ	〇・〇三二五	〇・〇五五〇	〇・〇三二〇	〇・〇一八九	〇・〇二〇〇
〇・〇〇〇五	〇・〇〇七八	同	同	同	ナシ	〇・〇二〇〇	〇・〇二一七	同	同	同
〇・〇〇一〇	同	同	同	同	ナシ	〇・〇二〇六	〇・〇〇七四	同	同	同
(一)	(一)	(十)	(十)	(十)	(十)	(一)	(一)	(一)	(十)	(十)
〇・〇六三四	〇・〇八三六	〇・〇〇一八	〇・一四八八	〇・〇〇二〇	〇・一四九〇	〇・〇三九三	〇・〇一五一	〇・〇〇〇三	〇・〇一〇三	〇・〇〇六二
(十)	(十)	(一)	(一)	(一)	(十)	(十)	(十)	(十)	(一)	(一)
〇・〇六三五	〇・〇八四四	〇・〇〇一八	〇・〇〇一九一	〇・〇〇一八	〇・〇〇三〇	〇・〇三九一	〇・〇一四八	〇・〇〇〇六	〇・〇〇一七	〇・〇〇六一

同
同
同 一〇〇五
〇〇五二〇
〇〇一〇二
〇〇〇一〇
〇〇〇〇七
(一) 〇〇六三九
〇〇八三一
(+) 〇〇〇八三一
〇〇一〇四〇

即チ溶液中ノ酸ハ硫酸、鹽酸、硝酸何レニテモ滿俺ノ沈澱及鐵礬土ノ溶  
 解ニ對シテハ作用殆ント同シク其量ハ〇・五珎以下ニテハ一回或ハ二  
 回ノ沈澱作用ヲ以テ滿俺ヲ鐵及礬土ヨリ分離スルニ不足シ、一珎以上  
 トナレハ一回或ハ二回ノ沈澱作用ニテ滿俺ノ全部ヲ沈澱セシムルニ  
 難ク、五珎以上トナレハ數回ノ沈澱作用ヲ反復スルモ尙之ヲ全部沈澱  
 セシムルヲ得ス、滿俺及之ニ伴フ鐵礬土ノ量及其溶液ノ量右記ノ如キ  
 時ニハ酸ハ〇・五珎内外或ハ尙少量ヲ使用シ過硫酸鹽ヲ加ヘ生スル沈  
 澱ヲ濾過シ之ヲ酸ニ溶解シ過剩ノ酸ヲ中和シテ之ヲ〇・五珎以下トナ  
 シ過硫酸鹽ヲ加ヘテ滿俺ノ再沈澱ヲ行フヘシ、滿俺ノ含有量知レサル  
 モノニアリテハ酸ノ相當量ヲ用キテ一回若シクハ二回ノ沈澱作用ニ  
 ヨリ滿俺ヲ鐵及礬土ヨリ分離スルヲ思ハスシテ成ルヘク其弱酸性溶  
 液ニ過硫酸鹽ヲ加ヘ、沈澱ヲ酸ニ溶解シ過剩ノ酸ヲ中和シ再ヒ過硫酸

鹽ヲ加へ濾液中ニ鐵ノ存在セサルニ至ルマテ之ヲ再三反復スルヲ可トス

然レトモ酸ノ或程度ヲ越エテ過剩トナル時ハ滿俺ノ一部ハ沈澱ヲ免カル、ヲ以テ濾液ハ更ニ稀釋シ再ヒ過硫酸鹽ヲ加ヘテ滿俺ヲ沈澱セシメサルヘカラス、其稀釋ノ度多キニ過クル時ハ鐵礬土ノ沈澱ヲ來スノ憂アリ、要スルニ本方法ハ酸ノ調整ヲ甚タ必要トシ其適量ヲ定ムルコトハ頗ル困難ナルヲ以テ精密ナル分析ニハ寧ロ他ニ方法ヲ求ムルヲ可トス

「ヂットリッヒ」及「ハッセル」(M. Dietrich und C. Hassel; Ber., 1902, 35, [15], 3266-3271) 氏ハ滿俺及「アンモニウム」ノ複硫酸鹽〇・三乃至〇・五瓦ノ百五十乃至二百瓦溶液ニ五瓦ノ硫酸及過硫酸「アンモニウム」ヲ加フル時ハ滿俺ハ完全ニ沈澱シ其結果常ニ精確ナリトテ實驗結果ヲ擧ケタリ

「ボービグニ」(B. Baubigny; Comptes Rend., 135, [22], 965-967) 氏ハ滿俺ハ稍多量ニ酸ヲ含有セル溶液中ニアリテモ過硫酸鹽ニヨリ完全ニ二酸化滿俺ニ

變セシメ得ヘク溶液百珉中ニ硫酸三乃至四瓦ノ存在ハ滿俺ノ沈澱ヲ妨ケサルヲ説ケリ

實驗ニヨレハ滿俺以外ニ他金屬ノ存セサル場合ニハ長時間煮沸シ得ヘキカ故酸ノ量多キモ滿俺ヲ完全ニ沈澱セシメ得ヘント雖モ他金屬ノ存スル場合ニハ煮沸時間ノ長キニ從ヒ滿俺以外ノ金屬ノ沈澱スル恐アリ、故ニ酸ノ量ハ狀況ニ應シテ加減セサルヘカラス、從テ「ヂットリッヒ」及「ハッセル」並ニ「ボービグニー」氏等ノ力説セル酸量ハ凡テノ場合ニ使用スルヲ得サルナリ

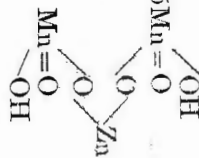
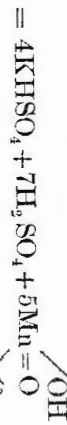
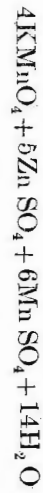
## 第二章 容量定量法

### 一 「ボルハルド」氏法

「ボルハルド」氏ノ滿俺定量法 (Volhard's process) トハ滿俺ノ中性或ハ弱酸性溶液中ニ強鹽基性酸化物ノ存在ニ於テ過滿俺酸加里溶液ヲ滴下シ液中ノ滿俺ヲ四價形態ニ變シテ沈澱セシムル容量定量法ヲ云フ

硝酸或ハ硫酸滿俺ノ中性或ハ弱酸性溶液ニ過滿俺酸加里溶液ヲ加フ

ル時ハ滿俺ハ亞滿俺酸、酸性亞滿俺酸滿俺等トナリテ沈澱シ狀況ニ應シテ成分一定セス、然レトモ強鹽基性酸化物例ハ亞鉛鹽ノ存在ニ際シテハ滿俺ハ過滿俺酸加里ト左式ノ如ク反應ス



之ヲ簡單ニスルトキハ



トナル、此ノ如キ作用ハ又「カルシウム」、「マグネシウム」、「バリウム」鹽ノ存在ニ際シテモ起ルヘク是等金屬ノ存在ノ場合ニ於ケル結果ハ左ノ如シ

試料MnO(瓦)	全容量(珪)	添加セル硫 酸亞鉛(瓦)	添加セル酸 化亞鉛(瓦)	過滿俺酸加 里規定液(珪)	同上ヨリ算出 セルMnO(瓦)	同上トノ試料中ノ MnOトノ差(瓦)
〇〇八五〇	二〇〇	ナシ	五以下	(一)珪×0.00195瓦 ノMnOニ相當ス 三八・〇	〇〇八三二	(一)〇〇〇一八
同	同	〇・一	同	三八・二	〇〇八三七	(一)〇〇〇一三
同	同	〇・二	同	三八・三	〇〇八三九	(一)〇〇〇一一
同	同	一〇〇	同	三八・四	〇〇八四一	(一)〇〇〇〇九
同	同	五〇〇	同	三八・四	〇〇八四一	(一)〇〇〇〇九
同	同	一〇〇〇	同	三八・四	〇〇八四一	(一)〇〇〇〇九
同	同	二〇〇〇	同	三八・四	〇〇八四一	(一)〇〇〇〇九
〇〇四八四	三〇〇	一〇〇	ナシ	(一)珪×0.00195瓦 ノMnOニ相當ス 二二・八	〇〇四六七	(一)〇〇〇一七
同	同	一〇〇	同	二二・九	〇〇四六九	(一)〇〇〇一五
同	同	五〇〇	同	二二・九	〇〇四六九	(一)〇〇〇一五

同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同

○・〇八五〇	硫酸	五	二〇〇	重碳酸ソーダム	三八・〇	○・〇八三二	(一) 〇・〇〇一八
同	同	五	同	同	三八・一	○・〇八三四	(一) 〇・〇〇一六
同	硝酸	五	同	同	三八・一	○・〇八三四	(一) 〇・〇〇一六
同	同	五	同	同	三八・〇	○・〇八三二	(一) 〇・〇〇一八
同	硫酸	五	同	炭酸バリウム	三八・二	○・〇八三七	(一) 〇・〇〇一三
同	同	五	同	同	三八・三	○・〇八三九	(一) 〇・〇〇一一

試料 MnO (瓦)

使用シタル酸ノ種類及量 (瓦)

全容量 (瓦)

酸ノ中和ニ使用シタル鹽類

過滿俵酸加里規定液 (瓦) (一瓦ヲ〇・〇三ニ瓦ノ MnOニ相當ス)

同上ヨリ算出セル MnO (瓦)

同上ト試料中ノ MnOトノ差 (瓦)

是ニ由テ之ヲ觀レハ存在金屬ハ相當量ノ亞鉛ナル時結果最モ良好ニ、

同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	○・〇八五〇
同	硝酸	同	硫酸	同	硝酸	同	硫酸	同	同	硝酸
五	五	五	五	五	五	五	五	五	五	五
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	二〇〇
同	同	同	炭酸マグネシウム	同	同	同	炭酸カルシウム	同	同	炭酸バリウム
三八・二	三八・〇	三八・三	三八・一	三八・四	三八・一	三八・二	三八・三	三八・二	三八・〇	三八・〇
○・〇八三七	○・〇八三二	○・〇八三九	○・〇八三四	○・〇八四一	○・〇八三四	○・〇八三七	○・〇八三九	○・〇八三七	○・〇八三二	○・〇八三二
(一)	(一)	(一)	(一)	(一)	(一)	(一)	(一)	(一)	(一)	(一)
○・〇〇一三	○・〇〇一八	○・〇〇一一	○・〇〇一六	○・〇〇〇九	○・〇〇一六	○・〇〇一三	○・〇〇一一	○・〇〇一三	○・〇〇一八	○・〇〇一八



且ツ硫酸亞鉛相當量ニ存在スル時ハ酸化亞鉛ノ存否ニ關セス結果殆  
ント異ナラサルモノ、如シ、而シテ他ノ金屬モ亦之ト同様ノ作用ヲナ  
スコト明ナリ、然レトモ「ボルハルド」氏法ニ於テ普通酸化亞鉛ヲ用ユル  
ハ本方法ノ滿俺ノミヨリ成ル試料ニ應用セラル、コト少ナク鐵ヲ共  
ニ含有セルモノ例ヘハ鐵鑛、滿俺鑛等中ノ滿俺ノ定量ニ使用セラル、  
場合多キカ爲ナリ、即チ鐵ヲ含有セルモノニアリテハ之ニ直ニ本方法  
ヲ適用スルヲ得シテ始メニ鐵ヲ沈澱セシムルヲ要シ鐵ハ酸化亞鉛  
ニヨリテハ完全ニ沈澱シ其沈澱ハ痕跡ノ滿俺ヲモ含有セス、而シテ試  
料溶液ニ酸化亞鉛ヲ加フルトキハ鐵ノ沈澱スルト同時ニ亞鉛ハ硫酸  
其他ノ鹽トナリテ過滿俺加里ヲ加フル時茲ニ前記セル如キ反應ニ  
ヨリ二酸化滿俺ノ沈澱ヲ生スルモノトス、此際硫酸亞鉛及酸化亞鉛ハ  
極メテ純粹ナルヲ要シ殊ニ過滿俺加里ニ還元作用ヲ呈スル不純物  
ノ有無ハ使用ニ先タチテ檢スルヲ要ス

「ボルハルド」氏法ニ據ルトキハ前表ニ見ル如ク結果常ニ低シ、「フヒッシェル」

滿俺ニ亞滿俺酸鹽ノ附着シ過滿俺酸加里トノ反應ヲ免ル、爲メナリトシ、滿俺ノ鹽酸或ハ硫酸溶液ニ僅ニ沈澱ノ生スルニ至ル迄苛性加里ヲ加ヘ次テ數滴ノ硫酸ヲ加ヘテ之ヲ溶解シ更ニ酸化亞鉛一瓦及硫酸亞鉛十瓦ヲ加ヘ煮沸及振盪シツ、過滿俺酸加里ニテ滴定シ、然ル後純氷醋酸一瓦ヲ加ヘ煮沸ス、然ル時ハ沈澱ハ綿狀トナリテ下降シ上液ハ透明トナリ同時ニ沈澱ニ吸收セラレタル亞滿俺酸鹽ハ遊離シ過滿俺酸加里ト作用ス、是ニ於テ過滿俺酸加里ヲ其淡紫紅色ノ現出スルニ至ル迄注加シ過滿俺酸加里ノ全容量ヨリ滿俺ヲ算出ス、但シ過滿俺酸加里ノ量ハ溶液中ノ鹽素或ハ硫酸ノ含量ニ應シ醋酸ノ注加前後ニ於テ十分一規定液トシテ〇・一乃至三・〇瓦ノ差アリ、而シテ「リートル」中四十瓦迄ノ鹽素含量ハ苛性曹達ニヨル中和及多量ノ酸化亞鉛ノ使用ニヨリテ過滿俺酸加里ニヨル滴定ヲ妨ケス、又硫酸鹽ノミノ場合ニハ過滿俺酸加里十分一規定溶液十瓦ニ對シ硫酸亞鉛十瓦宛ヲ加フルトキ

結果良好ナルコト及過滿俺酸加里ハ蓼酸ニテ規定スルヲ必要ナリト  
スト言ヘリ

又「グアイス」(H. Deiss; Chem.-Zeit., 1910, 34, 237-238) 氏ハ「ホルハルド」氏法ニヨリ生  
スル二酸化滿俺ノ沈澱中ニ其低級酸化物ノ時ニ伴ハル、ハ「フヒシエル」  
氏ノ説ノ如ク吸着作用ニ由ルニアラスシテ過滿俺酸加里ノ分解ニ際  
シ逆反應ノ起ルニ原因ス、之ヲ防止センニハ滿俺溶液ヲ甚々稀釋シ且  
ツ之ヲ高温度ニ於テ處理スルコト、「アルカリ」性反應ヲ呈スル物質即チ  
酸化亞鉛ノ作用ヲ受ケサラシムルコト、亞滿俺「イオン」ノ存在セサルニ  
至ル迄二酸化滿俺ノ沈澱ヲ遲延セシムルコト及過滿俺酸加里ヲ過剩  
ニ存在セシムルコトヲ必要トス、即チ鐵ト滿俺トヲ十對一ノ比以下ニ  
含有セル鹽化鐵及鹽化滿俺ノ溶液ヲ蒸發シテ小容積トナシ次テ炭酸  
加里溶液ニテ中和ス、但シ其程度ハ沈澱ヲ生セシムルニ至ラスシテ單  
ニ溶液ヲ褐色ニセシムル迄トス、次テ熱湯ヲ以テ六百瓦ニ稀釋シ過滿  
俺酸加里ヲ少シク過剩ニ注加ス、此時ハ未タ沈澱起ラサルヘシ、是ニ於

テ溶液ヲ振盪シ亞鉛ト水トノ混合物ノ少量ヲ加ヘテ酸化銀及二酸化  
 滿俺ヲ沈降セシメ上澄液中ノ過剩ノ過滿俺酸加里ヲ相當ノ方法ニヨ  
 リ滴定ス、或ハ鹽化鐵及滿俺ノ溶液ヲ熱湯ヲ以テ六百珪ニ稀釋シ純粹  
 ナル酸化亞鉛ヲ加ヘタル後急ニ熱液中ニ一定量ノ過滿俺酸加里規定  
 液ヲ注加シ沈澱ノ降下ヲ待チ過滿俺酸加里ノ過剩ヲ滴定スヘシト言  
 ヘリ

「フヒツシエル」氏ノ「ボルハルド」氏法ノ改良法ハ其後「ケーヘン」及「リットル」(Cohen and H. F. V. Little; Analyst, 1911, 36, 52-59) 氏之ヲ數種ノ「フエロ」滿俺及軟滿  
 俺鑛ニ應用シ其結果ヲ蒼鉛酸法、重量法、「バチンソン」氏法ニ於ケルモノ  
 ト比較シテ常ニ其一致セルヲ述ヘ且ツ本方法ノ滿俺ニ富メル合金及  
 鑛物ノ分析ニモ應用シ得ヘキコトヲ述ヘタリ

然レトモ實驗ノ結果ニヨレハ過滿俺酸滴定後醋酸ヲ加ヘテ煮沸スル  
 トキ二酸化滿俺ノ細末狀ヲナサス互ニ粘着シテ急速ニ沈澱シ終點反  
 應ヲ見易カラシムル利便アルモ醋酸ヲ加ヘ煮沸スルトキ果シテ作用

ヲ免カレタリト云フ亞滿俺酸鹽ノ遊離スヘキヤ甚タ疑問ニ屬ス、蓋シ醋酸ト過滿俺酸加里トハ冷狀ニ於テハ短時間ニハ殆ント反應セサルカ如キモ煮沸狀態ニアル時ハ其混和後數分間ニシテ過滿俺酸加里固有ノ淡紫紅色ハ赤黃色ニ變シ遂ニ沈澱ヲ生スルニ至ル、即チ水醋酸一珪ヲ水三百珪ヲ以テ稀釋シ之ニ過滿俺酸加里溶液(十分一規定液)〇・二乃至〇・三珪ヲ滴下シ常溫ニ於テ放置スルトキハ二時間ニシテ過滿俺酸加里固有ノ色ヲ失ヒ且ツ微細ノ沈澱ヲ生スルニ至ル、或ハ之ヲ十分間煮沸スル時ハ色全ク消失シ微細ノ沈澱物トナル、而シテ醋酸ノ量ノ増加ニ從ヒ過滿俺酸加里ノ分解ハ一層迅速ナリ、故ニ過滿俺酸加里「ポルハルド」氏法ニ從ヒ滴定セル後之ニ醋酸ヲ加ヘ煮沸スルニ當リテハ醋酸ノ量及煮沸時間ヲ考ヘサルヘカラス、之ニ就キ實驗セル結果ハ左ノ如シ

試料MnO(五)	添加セル硫磺滴定時ノ全量(珪)	添加セル水	使用セル過滿俺酸加里液(珪)	醋酸添加後ハタル過滿俺酸加里液(珪)	合計(珪)過滿俺酸加里液一珪	同上ヨリ取出	同上ト試料中ノ差(五)
酸亞鉛(五)	容量(珪)	醋酸(珪)	過滿俺酸加里液(珪)	過滿俺酸加里液(珪)	0.0015(五)	MnO(五)	MnO(五)

同	同	同	○●九九○	同	同	○●四八四五	同	同	同	○●二二〇八
一〇	同	同	同	同	同	同	同	同	同	五
同	同	同	同	同	同	四〇〇	五〇〇	二〇〇	同	三〇〇
一〇	一〇	一〇	一〇	〇三	〇三	〇三	〇三	〇三	〇四	〇三
四五・七	四五・七	四五・六	四五・五	二二・九	二二・八	二二・七	一〇・二	一〇・〇	一〇・六	一〇・五
〇一	〇一	〇二	〇二	〇一	〇一	〇一	〇三	〇七	〇三	〇三
四五・八	四五・八	四五・八	四五・七	二三・〇	二二・九	二二・八	一〇・五	一〇・七	一〇・九	一〇・八
〇〇九三六八	〇〇九三六八	〇〇九三六八	〇〇九三七四	〇〇四七〇四	〇〇四六八四	〇〇四六六四	〇〇二一四八	〇〇二一八九	〇〇二二二九	〇〇二二〇九
(一)〇〇〇〇三二二	(一)〇〇〇〇三二二	(一)〇〇〇〇三二二	(一)〇〇〇〇三四二	(一)〇〇〇〇一四一	(一)〇〇〇〇一六一	(一)〇〇〇〇一八一	(一)〇〇〇〇〇六〇	(一)〇〇〇〇〇一九	(十)〇〇〇〇〇二一	(十)〇〇〇〇〇〇一

同	同	同	同	同	同	○・○七五六二
同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同
一・〇	一・〇	二・〇	一・〇	一・二	一・〇	三五・四
三五・八	三五・八	三五・八	三五・八	三五・六	〇・三	三五・七
〇・二	〇・二	〇・二	〇・二	〇・二	〇・三	〇・七三〇二
三六・〇	三六・〇	三六・〇	三六・〇	三五・八	〇・七三〇二	〇・七三〇二
〇・〇七三六三	〇・〇七三六三	〇・〇七三六三	〇・〇七三六三	〇・〇七三二二	〇・〇七三二二	〇・〇七三二二
(一) 〇・〇〇一九九	(一) 〇・〇〇一九九	(一) 〇・〇〇一九九	(一) 〇・〇〇一九九	(一) 〇・〇〇二四〇	(一) 〇・〇〇二四〇	(一) 〇・〇〇二六〇

但シ過滿俺酸加里ニテ滴定シ溶液ノ淡紫紅色トナリタル後醋酸ヲ加ヘ數分間以上煮沸スルトキハ混濁ヲ生シ終點ヲ定ムルコト困難ナルヲ以テ煮沸時間ハ三分間トナセリ

斯クノ如ク普通ノ方法ニヨリ過滿俺酸加里ニテ滴定シタル後醋酸ヲ加ヘテ煮沸シ更ニ過滿俺酸加里ヲ以テ滴定スルニ當リ醋酸ノ量、滿俺ノ量ニ適應スル時ハ或ハ良好ナル結果ノ得ラルヘキヤ知ル能ハサル

モ醋酸ヲ加ヘ煮沸スル時ハ過滿俺酸加里ノ淡紫紅色消失スヘク其際ノ消色カ果シテ遊離亞滿俺酸鹽ト過滿俺酸加里トノ反應ニ原因スルヤ疑ナキ能ハス、或ハ溶液ニ淡紫紅色ヲ附セル過滿俺酸加里ノ醋酸ニヨリ消色セラル、ノミニアラサルカ、若シ過滿俺酸加里ニヨル沈澱ヲ醋酸ト共ニ煮沸スルトキ之ニ吸着セラレタル亞滿俺酸遊離スルモノトセハ過滿俺酸加里ノ未タ過剩トナラサル前即チ終點反應ニ近ツキタルトキ(熟練ニヨリ之ヲ知ルヲ得)醋酸ヲ加ヘテ煮沸スルモ亞滿俺酸鹽遊離スヘキナリ、是ヲ以テ普通ノ如ク「ポルハルド」氏法ニヨリ滴定シ其終點ニ近ツカントセルトキ醋酸ヲ加ヘテ煮沸シ更ニ過滿俺酸加里ヲ以テ滴定シタリ、其結果ハ左ノ如シ

試料MnO(瓦)	添加セル硫酸	滴定時ノ全	添加セル水	使用セル過	醋酸添加後加	合計(瓦)	算出セル	同上ト試料中ノ
0.0111	酸亞鉛(瓦)	容量(瓦)	醋酸(瓦)	滿俺酸加里	ヘタル過滿俺		MnO(瓦)	MnOトノ差(瓦)
	五	三〇〇	〇・五	一〇・五	〇・一	一〇・六	〇・〇1113	〕 〇・〇〇〇八



同	同	同	〇・三	一〇・〇	〇・八	一〇・八	〇・〇二七	(一)	〇・〇〇四
同	同	同	〇・三	一〇・五	〇・三	一〇・八	〇・〇二七	(一)	〇・〇〇四
同	同	同	〇・五	一〇・七	〇・二	一〇・九	〇・〇二九	(一)	〇・〇〇二

但シ使用セル過滿俺酸加里液一瓦ハ〇・〇〇二〇四五四瓦ノ  $MnO$  ニ相當シ又硫酸亞鉛五瓦ニ對シ此液〇・二瓦消費セラル、モノトス然レトモ是ヲ以テシテモ結果未タ低ク普通ノ方法ニ於ケルト大差ナシ、即チ「ボルハルド」氏法ニヨル結果ノ低キヲ亞滿俺酸ノ存在ニヨルモノト斷定シ得ヘカラサルモノ、如シ

次ニ「ダイス」氏法ニヨリ滿俺及鐵ノ硫酸性及鹽酸性溶液ヲ處理セルニ其結果ハ左表ニ示スカ如ク普通ノ「ボルハルド」氏法ニ於ケルト殆ント異ナル所ナク而モ方法幅雜セリ

試料 $MnO$ (瓦)	過滿俺酸加里液添 加前ノ液ノ状態	過滿俺酸加里液 一瓦ハ $MnO$ 〇・〇〇二〇四 瓦ニ相當ス	過滿俺酸加里液 一瓦ハ $MnO$ 〇・〇〇二〇四 瓦ニ相當ス	同上ヨリ算出セ	普通ノ「ボルハルド」 氏法ニヨル結果
					$MnO$ (瓦)

同	同	○●五〇八	同	同	同	同	○●二五四	同	同	同	○●一二七
鹽	硫	鹽	硫	鹽	硫	鹽	鹽	硫	鹽	硫	鹽
酸	酸	酸	酸	酸	酸	酸	酸	酸	酸	酸	酸
性	性	性	性	性	性	性	性	性	性	性	性
同	同	三五	同	同	同	同	二〇	同	同	同	一〇
一〇・二	一〇・一	一〇・一	七・四	七・四	七・四	七・四	七・四	三・七	三・七	三・七	三・七
○●四九九	○●五〇二	○●五〇二	○●二五二	○●二五二	○●二五二	○●二五二	○●二五二	○●一二六	○●一二六	○●一二六	○●一二六
○●五〇二	○●五〇二	○●五〇二	○●二五二	○●二五二	○●二五二	○●二五二	○●二五二	○●一二六	○●一二六	○●一二六	○●一二六

同	同	同	同	同	同	同	○・一〇二七	同	同	同
同	硫 酸 性	同	鹽 酸 性	同	硫 酸 性	同	鹽 酸 性	同	硫 酸 性	同
同	同	同	同	同	同	同	六〇	同	同	同
九・五	九・五	九・五	九・八	九・五	九・四	九・八	九・七	一〇・一	一〇・〇	一〇・二
○・一〇二四	○・一〇二四	○・一〇二四	○・一〇一八	○・一〇二四	○・一〇二六	○・一〇一八	○・一〇二〇	○・〇五〇二	○・〇五〇四	○・〇四九九
○・一〇二四	○・一〇二四	○・一〇二四	○・一〇二四	○・一〇二四	○・一〇二四	○・一〇二四	○・一〇二四	○・〇五〇二	○・〇五〇二	○・〇五〇二

又「カラヲグラノフ」(Z. Karaglanoff; Z. Analy. Chem., 1910, 49, 419-424)氏「ボルハルド」氏法ノ缺點即チ鐵鹽ノ存在ノ場合ニ滿俺滴定ノ困難ナルコト及硫酸鹽或ハ硫酸ノ存在ノ場合ニ滿俺滴定ノ満足ニ施行シ得ヘカラサルコトヲ指摘シ「ボルハルド」氏法ニアリテ用ユル硫酸滿俺ヲ硝酸性硝酸滿俺ニ代ヘ硫酸亞鉛ヲ硝酸銀(硝酸鐵或ハ他ノ硝酸鹽ニテモ支障ナシ)ニ代ユル時二酸化滿俺ノ黑色トナリテ沈降シ容易ニ且ツ急速ニ器底ニ集合シ爲メニ滴定ヲ容易ナラシムルコトヲ主張セリ、然レトモ實驗ノ結果ニヨレハ硝酸銀ヲ加ヘタル場合ニハ二酸化滿俺ノ急速ニ器底ニ沈降シ容易ニ終點反應ヲ見ルヲ得ルコト(普通ノ「ボルハルド」氏法ニアリテ二酸化滿俺ノ器壁ニ附着シ之ヲ見ルニ困難スルコトアリ)「カラヲグラノフ」氏ノ言フ所ノ如クナレトモ終點反應迄ニ長時間ヲ要スルノ缺點アリ、此場合ニハ過滿俺酸加里ハ滿俺ノ滴定ニ必要ナル量ニ達セサルニ先タチ既ニ溶液ヲ紫紅色ニシ之ヲ煮沸スレハ消色ス、之ヲ數回反復スレハ煮沸スルモ消色セサルニ至ルヘキヲ以テ之ヲ終點反應

トス、而シテ其結果ハ普通ノ「ボルハルド」氏法ニ於ケルト殆ント差異ナシ

又「カラヲグラ」ノ「氏」ハ硝酸鐵ノ存在ノ場合ニ於テハ結果甚タ良好ナリト言フモ此場合ニ溶液中性或ハ弱酸性ナル時ハ過滿俺酸加里ノ作用頗ル鈍ク煮沸シテ漸ク二酸化滿俺沈澱スルモ次テ過滿俺酸加里ヲ加フル時器壁ニ酸化物多量ニ附着シ容易ニ終點反應ヲ定メ難シ、而シテ硝酸ノ量多キ時ハ終點反應ハ稍見易キモ過滿俺酸加里ハ之ヲ必要ナル量マテ注加スルニ至ラスシテ溶液ヲ紫紅色トナシ煮沸スルモ其色消失セス、且ツ硝酸ノ強度ニ應シテ過滿俺酸加里ノ消費量ニ差異アリ、斯ノ如クナルヲ以テ本方法ハ實行ニ適セス、左ニ參考トシテ硝酸銀及硝酸鐵ノ存在ノ場合ニ於ケル二三ノ結果ヲ掲ケントス

硝酸銀ヲ用キタル場合

試料 $MnO$ (瓦)	添加セル硝酸銀	滴定時ノ容量	使用セル過滿俺酸加里液 (瓦) (一瓦ハ $0.0021061$ 瓦ノ相當ス)	同上ヨリ算出セル $MnO$ (瓦)	同上ト試料中ノ $MnO$ トノ差 (瓦)
十分ノ一規定液 (瓦)	重量 (瓦)	(瓦)			



同	同	同	同	同	三 五 ・ 七	〇 ・ 〇 ・ 七 三 六	(一)	〇 ・ 〇 ・ 〇 ・ 二 〇	水酸化鐵ノ生セ サル程度	二〇
同	一〇	〇・一六三〇	同	同	一 二 ・ 〇	〇 ・ 〇 ・ 二 四 七	(一)	〇 ・ 〇 ・ 五 〇 九		

以上述フルカ如ク「ボルハルド」氏法ニ於テ「フヒッシュェル」、「ダイス」及「カラ  
 オグラノフ」氏等ノ考案ヲ用ユルモ實際ニ當リ手數ノ増加セルノミニ  
 テ結果必スシモ精確ナラス、寧ロ簡單ナル原法ヲ注意シテ施行スルニ  
 若カス、即チ試料溶液ヲ成ルヘク稀釋シ加フル酸化亞鉛ノ量ヲ餘リ過  
 剩ナラサラシメ、煮沸マテ熱シ火ヲ去リテ直チニ滴定シ其溫度攝氏八  
 十度以下トナラサル前ニ滴定ヲ終ル如クナス時ハ比較的的良好ナル結  
 果ヲ得ルモノトス、酸化亞鉛多キニ過クル時ハ溶液混濁シテ終點反應  
 ヲ知ルニ容易ナラス從テ過滿俺酸加里ヲ多量ニ滴下スルニ至ルヘシ、  
 而シテ酸化亞鉛ハ試料溶液中ノ酸ニ作用シ尙ホ僅ニ器底ニ殘存スル  
 程度ヲ以テ其適量トス、又溶液ノ濃度ハ小ナルヲ宜シトスレトモ大容  
 量ハ操作自由ナラサルヲ以テ之ヲ六七百珪ニ止ムヘシ、而シテ試料中

ノ酸化滿俺約〇〇三瓦ナル時ハ六七百瓦ノ時モ又一「リートル」ノ時モ結果ニ於テ殆ト差異ナク三四百瓦ノ時ニ比スレハ良好ニ、二百四十瓦ノ時ニ比スレハ一層良好ナリ、夫等ノ場合ニ於ケル結果ハ左ニ示スカ如シ

試料 $MnO$ (瓦)	滴 定 時 ノ 容 量 (瓦)	使用セテ過滿俺酸加里液(瓦) (一) 純 $MnO$ (瓦) 〇〇二〇一五瓦 ノ $MnO$ ニ 相 當 ス)	同 上 ヨリ 算 出 セ $MnO$ (瓦)	同 上 ト 試 料 中 ノ $MnO$ ノ 差 (瓦)
〇〇二九二	二四〇	一四・一	〇〇二八四	(-) 〇〇〇〇八
同	同	一四・一	〇〇二八四	(-) 〇〇〇〇八
同	三四〇	一四・一	〇〇二八四	(-) 〇〇〇〇八
同	同	一四・二	〇〇二八六	(-) 〇〇〇〇六
同	四四〇	一四・二	〇〇二八六	(-) 〇〇〇〇六
同	同	一四・二	〇〇二八六	(-) 〇〇〇〇六
同	同	一四・二	〇〇二八六	(-) 〇〇〇〇六



同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	一〇四〇	同	同	同	同	七四〇	同	五四〇
一四・三	一四・三	一四・三五	一四・三	一四・三	一四・三	一四・三	一四・三五	一四・三	一四・三	一四・二
〇・〇二八八	〇・〇二八八	〇・〇二八九	〇・〇二八八	〇・〇二八八	〇・〇二八八	〇・〇二八八	〇・〇二八九	〇・〇二八八	〇・〇二八八	〇・〇二八六
(一)	(一)	(一)	(一)	(一)	(一)	(一)	(一)	(一)	(一)	(一)
〇・〇〇〇四	〇・〇〇〇四	〇・〇〇〇三	〇・〇〇〇四	〇・〇〇〇四	〇・〇〇〇四	〇・〇〇〇四	〇・〇〇〇三	〇・〇〇〇四	〇・〇〇〇四	〇・〇〇〇六

同	同	一四・三	一四・三	〇・〇二八八	〇・〇〇〇四
〇・〇二九二	一〇四〇	一四・三	一四・三	〇・〇二八八	〇・〇〇〇四

以上述フル所ノ事項ニ注意スル時ハ「ホルハルド」氏法ハ實用上ニ何等支障ナキ結果ヲ與フルモ之ニヨリ尙ホ一層精密ナル結果ヲ得ント欲セハ滴定ニ使用スル過滿俺酸加里規定液ノ一定量ヲ取り之ニ強鹽酸ヲ加ヘ蒸發乾涸シ稀鹽酸ヲ加ヘテ溶解シタル鹽化滿俺及試料溶液ヲ同一情況ノ下ニ過滿俺酸加里ニテ滴定シ鹽化滿俺ニ對スル結果ヲ基トシテ試料ニ對スル結果ヲ補正スルヲ可トス

又試料中ニ銅、鉛、「ニッケル」、「コバルト」、「クロミウム」等ノ存在スル時「ホルハルド」氏法ニ據ルノ可否ニ就キ實驗セリ、銅、鉛「ニッケル」、「クロミウム」鹽類ヲ含有セル試料溶液ニ酸化亞鉛ヲ加フル時ハ其全部殆ント沈澱スヘク之ヲ濾過シ過滿俺酸加里ニテ滴定スル時ハ是等ノ金屬ノ存在セサル場合ト同シキ結果ヲ得、即チ次ノ如シ

試料 MnO (瓦)	夾雜物ノ種類及其量	使用セル過錳酸加里液 (一瓦) MnO <sub>2</sub> 〇・〇 (二瓦) MnO <sub>2</sub> 二相當ス)	同上ヨリ MnO (瓦)	算出セル	同上下試料中ノ トノ差 (瓦)
〇・〇二五八	存在セス	一二・四	〇・〇二五三	(一) 〇・〇〇〇五	
同	同	一二・四	〇・〇二五三	(一) 〇・〇〇〇五	
同	硫酸銅液 多量	一二・五	〇・〇二五五	(一) 〇・〇〇〇三	
同	同(二%液) 一〇錠	一二・五	〇・〇二五五	(一) 〇・〇〇〇三	
同	同	一二・四	〇・〇二五三	(一) 〇・〇〇〇五	
同	同	一二・四	〇・〇二五三	(一) 〇・〇〇〇五	
同	同	一二・四	〇・〇二五三	(一) 〇・〇〇〇五	
〇・〇二五四	硫酸ニッケル(二%液)三錠	一二・五	〇・〇二五五	(十) 〇・〇〇〇一	
同	同 一〇錠	一二・三・五	〇・〇二五二	(一) 〇・〇〇〇二	
同	同	一二・三・五	〇・〇二五二	(一) 〇・〇〇〇二	

但シ「コバルト」鹽ハ酸化亞鉛ニヨリテ完全ニ沈澱セス、且ツ過滿俺酸加

同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	〇・〇二五 硫酸ニッケル(二%液)少量	一二・三五	〇・〇二五 一	(一)	〇・〇〇〇 三
同	同	同	鹽化鉛	同	同	同	同	同	同	同	一二・三五	〇・〇二五 一	(一)	〇・〇〇〇 三
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	一二・三五	〇・〇二五 二	(一)	〇・〇〇〇 二
同	同	同	多量	同	同	同	同	同	同	同	一二・三五	〇・〇二五 一	(一)	〇・〇〇〇 三
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	一二・三五	〇・〇二五 一	(一)	〇・〇〇〇 三
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	一二・三五	〇・〇二五 一	(一)	〇・〇〇〇 三
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	一二・三五	〇・〇二五 一	(一)	〇・〇〇〇 三
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	一二・三五	〇・〇二五 一	(一)	〇・〇〇〇 三

里ト反應スルヲ以テ其存在ノ場合ニハ豫メ相當ナル方法ニヨリ之ヲ除去セサルヘカラス

## 二 「バチンソン」氏法

「バチンソン」氏法トハ滿俺、鐵及「カルシウム」ヲ含有セル溶液中ニ漂白粉溶液ヲ加フルトキ鐵及滿俺ノ完全ニ沈澱スルノ事實ニ基ツキ斯ノ如クシテ生シタル沈澱ヲ一定量且ツ過剩ノ第一硫酸鐵及硫酸ニテ溶解シ反應ヲ免レタル第一硫酸鐵ヲ相當ノ方法ヲ以テ滴定スルヲ云フ

本方法ハ普通次ノ如ク施行ス、試料ヲ鹽酸ニ溶解シ(試料中ノ鐵含量小ナル場合ニハ更ニ必要量ノ鐵ヲ加フ)硝酸ヲ加ヘテ酸化シ蒸發シ更ニ稀釋シテ相當容量トナシ之ニ溶液ノ赤色ヲ呈スルニ至ル迄炭酸石灰ヲ投入シ數滴ノ鹽酸ヲ以テ弱酸性トナシ漂白粉溶液(「リートル」ニ付三十五「ベルセント」漂白粉十五瓦ノ割合)ヲ注加シ湯煎上ニ熱シテ攝氏六十度乃至七十度トナシ攪拌シツ、之ニ炭酸石灰ヲ其溶解セサルニ至ル迄投入シ放置ス、此時ノ上澄液ハ無色ナルヘキモ時トシテ過滿俺

酸鹽ヲ生シ淡紫紅色ヲ帶フルコトアルヘシ、其場合ニハ數滴ノ「アルコホル」ヲ加ヘ煮沸ス、然ル後石綿ヲ入レタル「グーチ」氏坩堝ニ移シ熱湯ヲ以テ澱粉試験紙ノ青色ヲ呈セサルニ至ル迄洗滌ス、次テ沈澱ハ坩堝ト共ニ以前ニ使用シタル「ビーカー」ニ移シ稀硫酸次テ規定第一硫酸鐵溶液ノ一定量ヲ注加シ過剩ノ第一硫酸鐵ヲ重「クロム」酸加里或ハ過滿俺酸加里ニテ滴定ス

本方法ハ多ク滿俺鑛、鐵鑛、鐵、銅及合金中ノ滿俺定量ニ使用セラレ滿俺ノミヲ含有セルモノ、場合ニハ鐵ヲ多量ニ或ハ滿俺ト稍同量ニ加フルヲ普通トス、而シテ鐵以外ノ金屬ノ存在セル時或ハ鐵ト共ニ他金屬ノ存在セル時、中和劑トシテ炭酸石灰ノ代リニ酸化亞鉛ヲ使用セル時ニ於ケル本方法ノ得失ハ實驗ノ結果ト共ニ左ニ記載セントス

酸化劑トシテハ漂白粉及臭素ヲ使用スルヲ普通トシ鹽素酸加里、過酸化水素等ハ使用セス、蓋シ酸化劑ノ種類ニヨリテ生スル沈澱ノ成分一定セス、從テ之ヲ還元セシムル第一硫酸鐵ノ量時ニ一定セサルヲ以テ

ナリ、而シテ漂白粉ハ炭酸石灰ト共ニ、臭素ハ酸化亞鉛ト共ニ使用セリ、之ニ關スル實驗ノ結果ハ左ノ如シ

試料 $\text{MnO}$ (瓦)	酸化劑	中和劑	滿俺以外ノ金屬	第一硫酸鐵溶液 (每) 過滿俺酸加里規定液 <small>(一) 每ハ過滿俺酸加里 (每) (一) 每ハ <math>\text{MnO}</math> 0.00 規定液 (八) 每ニ相當ス (四) 瓦ニ相當ス</small>	算出シタル $\text{MnO}$ (瓦)
○・一四七〇	漂白粉	炭酸石灰	存在セス	五〇	○・一四六八
同	同	同	同	同	○・一四六八
同	同	同	亞鉛	同	○・一四六八
同	同	同	鐵	同	○・一四六四
同	同	同	鐵 (多量)	同	○・一四七二
同	同	同	同 (少量)	同	○・一四七二
同	同	同	同	同	○・一四六八
同	同	同	亞鉛及鐵 (多量)	同	○・一四六四

同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	〇・一四七〇
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	漂白粉
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	炭酸石灰
クロミウム 〇酸化 五瓦物	同 同	同 同	同 同	同 同	同 同	同 同	同 同	同 同	同 同	同 同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
二・八	三・三	三・三	三・二	三・三	三・二	三・三	三・二	三・三	三・三	三・二
〇・二四八八	〇・二四六八	〇・二四六八	〇・二四七二	〇・二四六八	〇・二四七二	〇・二四六八	〇・二四七二	〇・二四六八	〇・二四六八	〇・二四七二



同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	コバルト	同	同	同	ニッケル	同	同	同
同	同 ○酸化 一瓦物	同	同 ○酸化 五瓦物	同	同 ○酸化 一瓦物	同	同 ○酸化 五瓦物	同	同 ○酸化 一瓦物	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
三・〇	三・三	三・一	二・八	三・二	三・一	三・一	三・〇	三・〇	二・九	二・九
○・二四八〇	○・二四六八	○・二四七六	○・二四八八	○・二四七二	○・二四七六	○・二四七六	○・二四八〇	○・二四八〇	○・二四八四	○・二四八四

同	同	同	同	同	同	同	○・一四七〇
同	同	同	同	同	同	同	漂白粉
同	同	同	同	同	同	同	炭酸石灰
同	同	同	鉛	同	同	同	銅
同	同 (○酸化 一瓦物)	同	同 (○酸化 五瓦物)	同	同 (○酸化 一瓦物)	同	同 (○酸化 五瓦物)
同	同	同	同	同	同	同	五〇
二・九	三・〇	二・八	三・〇	三・二	二・八	三・〇	三・〇
○・一四八四	○・一四八〇	○・一四八八	○・一四八〇	○・一四七二	○・一四八八	○・一四八〇	○・一四八〇

即チ「クロミウム」、「ニッケル」、「コバルト」、銅及鉛ノ如キ金屬存在ノ場合ニハ結果常ニ過大ナリ、蓋シ是等金屬ハ高級酸化物トナリテ二酸化滿俺ト共ニ沈澱シ多量ニ硫酸鐵ヲ消費スルニヨルヘシ、而シテ「クロミウム」及「コバルト」存在ノ場合ニ結果最モ過大ナルカ如シ

又滿俺含有酸性溶液ヲ酸化亞鉛ヲ以テ中和シ臭素水ヲ加ヘテ酸化シ湯煎上ニ熱シ攪拌シツ、之ニ少シク過剰ノ酸化亞鉛ヲ加ヘ沈澱ヲ前同様ニ處理シタル時ノ結果ハ左ノ如シ

試料 $MnO$ (瓦)	酸化劑	中和劑	滿俺以外ノ金屬	第一硫酸鐵溶液(瓦) ○二瓦ハ過滿俺加里規 定液○・八瓦ニ相當ス	過滿俺酸加里規定液 (瓦)○一瓦ハ $MnO$ ○ ○四瓦ニ相當ス	算出シタル $MnO$ (瓦)
○・一四七〇	臭素	酸化亞鉛	存在セス	五〇	三・三	○・一四六八
同	同	同	同	同	三・三	○・一四六八
同	同	同	亞鉛	同	三・三	○・一四六八
同	同	同	同	同	三・四	○・一四六四
同	同	同	鐵	同	三・四	○・一四六四
同	同	同	(少量)	同	三・四	○・一四六四
同	同	同	(多量)	同	三・四	○・一四六四
同	同	同	同	同	三・五	○・一四六〇

同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	○・一四七〇
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	臭素
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	酸化亞鉛
亞鉛及ナル コニウ△	同	亞鉛及チ タニウ△	同	ナルコニウ△	同	チタニ ウ△ (約酸化 五物)	同	同	同	鐵及亞鉛 (多量)
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	五〇
三・二	三・三	三・三	三・四	三・三	三・二	三・三	三・一	三・三	三・四	三・三
○・一四七二	○・一四六八	○・一四六八	○・一四六四	○・一四六八	○・一四七二	○・一四六八	○・一四七六	○・一四六八	○・一四六四	○・一四六八

同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	コバルト ○酸化 五瓦物	同	同 ○酸化 一瓦物	同	ニッケル ○酸化 五瓦物	同	同 ○酸化 一瓦物	同	クロミウ△ ○酸化 五瓦物	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
二・八	三・一	三・一	二・九	二・八	三・一	三・〇	三・一	二・九	三・〇	三・三
○・二四八八	○・二四七六	○・二四七六	○・二四八四	○・二四八八	○・二四七六	○・二四八〇	○・二四七六	○・二四八四	○・二四八〇	○・二四六八

表ニ見ル如ク結果ハ炭酸石灰及漂白粉ヲ用キタル時ト殆ント相等シ、

同	同	同	同	同	同	同	同	同	○・一四七〇
同	同	同	同	同	同	同	同	同	臭素
同	同	同	同	同	同	同	同	同	酸化亞鉛
同	同	同	鉛	同	同	同	銅	同	コバルト
同	同	同	○酸化五物	同	同	同	○酸化五物	同	○酸化五物
同	同	同	同	同	同	同	同	同	五〇
三・〇	二・八	二・六	二・七	三・〇	三・〇	二・八	二・八	三・一	二・九
○・一四六八	○・一四八八	○・一四九六	○・一四九二	○・一四八〇	○・一四八〇	○・一四八四	○・一四八四	○・一四七六	○・一四八三

此場合ニ於テモ亦「ニッケル」、「クロミウム」、「銅、鉛」、「コバルト」等ハ豫メ除去スルヲ要ス  
 又鹽素酸加里或ハ過酸化「ソヂウム」ヲ使用シタル時ノ結果ハ其良好ナル場合ニモ概シテ低ク即チ左ノ如シ

試料 $MnO(瓦)$	酸化劑	第一硫酸鐵溶液(一升) ハ過飽和加里規定液 五二五ニ相當ス	過飽和加里規定液(一升) 一升、 $MnO$ ・〇〇二〇 四五五ニ相當ス	算出シタル $MnO(瓦)$
〇〇九七七	鹽素酸加里及硝酸	〇〇〇	四・五	〇〇九七一
同	同	同	四・六	〇〇九六九
同	同	同	四・八	〇〇九六五
同	同	同	四・六	〇〇九六九
同	同	同	四・四	〇〇九七三
同	過酸化ソヂウム	同	四・七	〇〇九六七
同	同	同	四・四	〇〇九七三
同	同	同	四・四	〇〇九七三

同	同	同	同	同
〇・〇九七七	過酸化ソヂウム	一〇〇	四・五	〇・〇九七一
同	同	同	四・八	〇・〇九六五

但シ鹽素酸加里ノ場合ニハ強硝酸ト共ニ使用シ沈澱現出後長時間煮沸スル時結果良好ナリ、過酸化「ソヂウム」ノ場合ニモ亦數十分間煮沸スルヲ要ス

要スルニ本方法ハ「ボルハルド」氏法ニ次テ廣ク使用セラル、モノトシ其手數ヲ要スル點ハ少シク「ボルハルド」氏法ニ劣ルモ結果ノ精確度ハ幾分之ニ優レルモノアルカ如シ

三 過硫酸鹽及第一硫酸鐵或ハ過酸化水素ニ據ル法

「クノレ」(G. v. Knorre; Zeit. Angew. Chem., 1903, 16, [38], 905-911) 氏ハ滿俺ノ容量定量法ニ於テ過硫酸鹽ヲ使用スル時沈澱ハ二酸化滿俺ノ状態ニアルコトヲ説ケリ、之ニ從ヒ滿俺溶液ヲ弱酸性トナシ之ニ過硫酸「アンモニウム」



ヲ加へ數分乃至十數分間煮沸シ生スル沈澱ヲ濾過シ洗滌シ硫酸及第一硫酸鐵溶液ニテ處理シ過滿俺酸加里ニテ滴定シタルニ沈澱ノ成分ハ略一定セルモノト見エ其結果ハ左ノ如ク

同	同	同	同	同	同	○・一四七〇	試料 MnO(瓦)
同	同	同	同	同	同	同	酸化劑
同	同	同	同	同	同	同	モニウム
同	同	同	同	同	同	同	酸性
同	同	同	同	同	同	同	溶液ノ反應
同	鐵	同	亞鉛	同	同	同	滿俺以外ノ金屬
同	(多量)						存在セス
同	同	同	同	同	同	同	第一硫酸鐵溶液(瓦) 規定液(一瓦ハ過滿俺酸加里ニ相當ス)
同	同	同	同	同	同	同	過滿俺酸加里規定液 (一瓦ハ MnO <sub>2</sub> ・ 〇・四瓦ニ相當ス)
三・三	三・二	三・三	三・二	三・三	三・二	三・三	算出シタル MnO(瓦)
〇・二四六八	〇・二四七二	〇・二四六八	〇・二四七二	〇・二四六八	〇・二四七二	〇・二四六八	

同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	○・一四七〇
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	モニウム 過硫酸アン
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	酸 性 鐵
コバルト (多量)	同	同 (少量)	同	ニッケル (多量)	同	同 (少量)	同	クロミウム (多量)	同	同	(少量)
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	五〇
二・八	三・三	三・二	三・二	三・二	三・二	三・二	三・二	三・三	三・二	三・二	三・二
○・一四八八	○・一四六八	○・一四七二	○・一四七二	○・一四七二	○・一四七二	○・一四七二	○・一四七二	○・一四六八	○・一四七二	○・一四七二	○・一四七二

同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
同	同	同	鉛	同	同	同	銅	同	同	同
同	(少量)	同	(多量)	同	(少量)	同	(多量)	同	(少量)	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同
三・一	三・二	三・二	三・〇	三・一	三・二	三・二	三・一	三・〇	三・〇	二・七
〇・一四七六	〇・一四七二	〇・一四七二	〇・一四八〇	〇・一四七六	〇・一四七二	〇・一四七二	〇・一四七六	〇・一四八〇	〇・一四八〇	〇・一四九二

○・一四七〇	過硫酸アン モニウム	酸	性	チタニウム (多量)	五〇	三・三	○・一四六八
同	同	同	同	同	同	三・三	○・一四六八
同	同	同	同	同	同	三・三	○・一四六八
同	同	同	同	同	同	三・三	○・一四六八

殆ント一定ス、而シテ本方法ノ利益トスル處ハ溶液ノ酸性ナルヲ以テ  
 滿俺ニ伴フ沈澱物少ナク且ツ過硫酸鹽ニヨル滿俺ノ沈澱ハ容積小ニ  
 シテ極テ濾過シ易キコト及過滿俺酸鹽ノ生スル場合少ナク從テ其還  
 元ノ手數ヲ省クヲ得ルニアリ、但シ酸性溶液ヲ過硫酸鹽ニテ處理シタ  
 ル場合ニハ酸性ノ強ク、煮沸時間ノ不足セル時滿俺ノ全部ノ沈澱セサ  
 ル場合アリ、故ニ濾液ハ水ニテ稀釋シ再ヒ煮沸シ滿俺ノ沈澱ヲ生スル  
 コトナキヤ否ヤヲ檢スルヲ忘ルヘカラス

又「クノレン」(G. v. Knorre, Zeit. Angew. Chem., 1902, 14, [46], 1149-1162) 氏ハ使用スル過

滿俺酸加里ハ硫酸滿俺「アンモニウム」、過滿俺酸加里或ハ一定成分ノ滿俺化合物ノ一定量ニ對シテ規定スルヲ要ス、若シ夫レ過滿俺酸加里ヲ金屬鐵或ハ第一鐵鹽ニ對シテ規定スルトキハ常ニ結果ノ約一「ベルセント」半ノ低下ヲ來スヘシ、從テ第一硫酸鐵ニ代ユルニ過酸化水素ヲ以テスルヲ精確ナル方法ナリトスト言ヘリ

此方法ノ良否ヲ檢センカ爲メ第一硫酸鐵使用ノ場合ト同シク滿俺溶液ヲ弱酸性トナシ過硫酸「アンモニウム」ヲ加ヘテ煮沸シ生スル沈澱ヲ「ゲーテ」氏裝置ニヨリ濾過シ洗滌シ稀硫酸及過酸化水素ヲ加ヘテ溶解シ過剩ノ過酸化水素ヲ過滿俺酸加里ニテ滴定シタリ、其結果ハ左ノ如ク

試料 MnO(瓦)	過酸化水素溶液(瓦) (一瓦ハ過滿俺酸加里規定液一・三瓦ニ相當ス)	過滿俺酸加里規定液(瓦) (一瓦ハ MnO <sub>2</sub> 〇・〇〇八瓦ニ相當ス)	滿俺ノ爲メニ消費セラレタル過酸化水素溶液ニ對スル過滿俺酸加里規定液(瓦)	算出シタル MnO(瓦)
〇・〇一三三	一〇	一一・五	一・五	〇・〇一三〇

同	○・一・二・二〇	同	同	同	同	同	同	同	同	○・〇・一・二・二
同	二〇	同	同	同	同	一五	同	同	同	一〇
一〇・八	一・一・〇	一・二・一	一・二・二	一・二・〇	一・二・一	一・二・一	一・二・五	一・二・五	一・二・六	一・二・五
一五・二	一五・〇	七・四	七・三	七・五	七・四	七・四	一・五	一・五	一・四	一・五
○・一・二・一六	○・一・二・〇〇	○・〇・五九二	○・〇・五八四	○・〇・六〇〇	○・〇・五九二	○・〇・五九二	○・〇・一一〇	○・〇・一一〇	○・〇・一一二	○・〇・一一〇

同	同	一〇・八	一五・二	〇・二二六
同	同	一一・二	一四・九	〇・二一九二
同	同	一一・二	一四・九	〇・二一九二

常ニ低ク過酸化水素ノ特ニ第一硫酸鐵ニ優レルヲ見ス

#### 四 過硫酸鹽及亞砷酸鹽ニ據ル法

鐵及鋼中ノ滿俺ヲ定量スル方法トシテ「ルブリシウス」(H. Rubricius; Stahl u. Eisen, 1910, 30, 957) 氏ハ金屬〇・二五瓦ヲ硝酸ニテ溶解シ蒸發シテ十二乃至十五瓦トナシ十分一規定硝酸銀溶液十瓦ヲ加ヘ水ニテ稀釋シテ容量ヲ三百瓦トナシ熱シテ煮沸シ過硫酸「アンモニウム」ノ十「ベルセント」溶液十瓦ヲ加ヘ尙三分乃至五分間煮沸シ冷却後亞砷酸「ソヂウム」溶液ニテ滴定シ其終點反應ハ綠色ノ現出ニヨリテ判別スト云フ

「ステーマン」(J. V. R. Stehman; J. Amer. Chem. Soc., 1902, 24, [12], 1204-1206) 氏ハ鐵或ハ鋼〇・二瓦ヲ硝酸ニテ溶解シ硝酸銀溶液(「リートル」ニ付一・三三瓦ノ

割合)十五瓦ヲ注加シ過硫酸「アンモニウム」一瓦ヲ加ヘ加熱シ其冷却ヲ待チテ鹽化「ソヂウム」ノ飽和溶液五瓦ヲ加ヘ亞砒酸「ソヂウム」ノ標準溶液ニテ滴定スル時ニ結果ノ良好ナルヲ說ケリ、但シ亞砒酸「ソヂウム」溶液ハ標準過滿俺酸加里或ハ精確ニ含有滿俺ヲ定量シタル鐵ニ對シテ規定スルヲ要シ又過硫酸「アンモニウム」ハ使用前ニ一封度ニ對シ十瓦ノ割合ニ水ヲ加ヘテ濕潤セシムルヲ要スト云フ

「クンツ」(H. Kunze; Stahl und Eisen, 1912, 32, 1914-1916) 氏ハ鋼片〇・二瓦ヲ硝酸ニテ溶解シ百分一規定硝酸銀溶液二十乃至三十瓦(滿俺ノ含量〇・七「ベ」ルセント)以下ノ時八十瓦ヲ以テ足レリトス)及固體過硫酸「アンモニウム」約一瓦ヲ加ヘ五分間攝氏五十度乃至六十度ノ溫度ニ熱シ冷却後水五十瓦ヲ以テ稀釋シ亞砒酸溶液ニテ滴定ス、但シ亞砒酸溶液ハ亞砒酸十瓦及重曹二十瓦ヲ熱湯七百五十瓦ニ溶解シ十「リートル」ニ稀釋シテ調製ス、試料銑鐵ノ場合ニハ十分一規定硝酸銀溶液ヲ五乃至十瓦、「スピーゲル」ノ場合ニハ十五瓦使用スルヲ適當トスト言ヘリ



又「トラベール」氏 (Travers; Comptes Rend., 1917, 165, 187-189) は滿俺溶液ニ硝酸銀ノ存在ニ於テ過硫酸「アンモニウム」ヲ加ヘタル後ハ煮沸セサルヲ可トス、蓋シ煮沸スル時ノ分解ニヨリテ生シタル過酸化水素ハ過滿俺酸鹽ヲ還元シ結果ノ低下ヲ來スヘケレハナリ、方法ヲ詳述スレハ炭素鋼〇・二瓦ヲ硝酸(比重一・二)二十瓦ニ溶解シ冷水三十瓦ヲ加ヘテ溶液ヲ四十度乃至五十度ノ溫度トナシ十分一規定硝酸銀溶液五瓦及過硫酸「アンモニウム」ノ飽和溶液一乃至一・五瓦ヲ加ヘ攪拌シ紫紅色現出後三分ヲ經テ溶液ヲ冷水百瓦中ニ注入シ直ニ亞砒酸「ソヂウム」ニテ滴定ス、而シテ攝氏三十度以下ノ溫度ニ於テハ滴定ニ際シ滿俺ノ再ヒ酸化セラル、コトハ殆ント無シト言ヘリ

以上記載セル方法ハ鐵鋼中ニ存在スル少量ノ滿俺ノ定量法ニシテ多量ノ滿俺ヲ含有スル鑛石類ノ定量法ニアラサルカ如シ、然レトモ過硫酸鹽注加後ノ煮沸或ハ放置時間ヲ調整セハ或ハ廣ク鑛石ニ應用シ得ヘキコトアルヘシト思考シ次ノ方法ニヨリ實驗ヲ重ネタリ

其方法ハ一酸化滿俺トシテ○・一五瓦内外ヲ含有スル試料ニ比重一・二内外ノ硝酸十珪ヲ加ヘ其溶解ヲ待チテ赤色瓦斯ヲ驅除シ十分一規定硝酸銀溶液十乃至十五珪及過硫酸アンモニウム一乃至二瓦ヲ加ヘ煮沸シ或ハ五十度乃至六十度ノ溫度ニ熱シ冷却後亞砒酸規定液ニテ滴定セリ

滿俺ノ過滿俺酸鹽ニ變化スル狀況ハ加熱溫度ノ高低ニヨリテ甚タシク異ナルモノアリ、一例ヲ舉クレハ一酸化滿俺トシテ○・一四六六瓦ヲ含有セル鹽ニ硝酸二十珪、百分一規定硝酸銀溶液二十珪、過硫酸アンモニウム一瓦ヲ加ヘ全容量ヲ百五十珪トナシ之ヲ煮沸ニ至ルマテ熱シタルニ五分後即チ攝氏四十度ニ達セル時紫紅色ヲ呈シ十分後ニ褐色ノ沈澱生シ十五分後即チ煮沸溫度ニ達セル時ニハ沈澱稍多量トナリ、其後加熱ヲ止ムルモ沈澱ノ量益増加ス、次ニ同様ナル混合物ヲ煮沸溫度迄熱セス一定溫度ニ即チ攝氏五十度乃至六十度ニ保持スルモ亦沈澱ヲ生シ其量ハ不定ニ、從テ之ト同時ニ生スル過滿俺酸鹽ノ量亦不定

ナリ、而シテ茲ニ生スルニ酸化滿俺ノ沈澱或ハ過滿俺酸鹽ノ量ハ溶液ノ量及存在スル鐵ノ量ニ殆ト關係セサルコト左表ニヨリテ明ナリ

試料 (MnO <sub>5</sub> )	十分一規定 硝酸銀溶液 (モル)	硝酸 (モル)	過硫酸「アン モニウム」 (モル)	全容量 (モル)	亞砒酸「ソチウム」規定 液 (モル) (モル) (モル) (モル) 三五瓦 MnO <sub>2</sub> 相當ス	變シタル過滿俺 沈澱中ノ MnO <sub>5</sub> (モル)	沈澱シタルニ酸化滿 俺及變化ヲ受ケサル 滿俺鹽中ノ MnO <sub>5</sub> (モル)
鐵ヲ少量含有ス	同	同	同	同	一・四	〇・〇七四九	〇・〇七一七
鐵ヲ少量含有ス	同	同	同	同	二・三	〇・一二三一	〇・〇二三五
鐵ヲ少量含有ス	同	同	同	同	二・〇	〇・一〇七〇	〇・〇三九六
鐵ヲ少量含有ス	同	同	同	同	一・六	〇・〇八五六	〇・〇六一〇
鐵ヲ少量含有ス	同	同	同	同	二・三	〇・一三三一	〇・〇二三五
鐵ヲ少量含有ス	同	同	同	同	二・四	〇・一二八四	〇・〇一八二
鐵ヲ少量含有ス	同	同	同	同	七・五	〇・一〇七〇	〇・〇三九六
鐵ヲ少量含有ス	同	同	同	同	一・四	〇・〇七四九	〇・〇七一七
鐵ヲ少量含有ス	同	同	同	同	二・〇	〇・一〇七〇	〇・〇三九六
鐵ヲ少量含有ス	同	同	同	同	一・六	〇・〇八五六	〇・〇六一〇
鐵ヲ少量含有ス	同	同	同	同	二・三	〇・一三三一	〇・〇二三五
鐵ヲ少量含有ス	同	同	同	同	二・四	〇・一二八四	〇・〇一八二
鐵ヲ少量含有ス	同	同	同	同	七・五	〇・一〇七〇	〇・〇三九六
鐵ヲ少量含有ス	同	同	同	同	一・四	〇・〇七四九	〇・〇七一七

○・一四六六	一〇	二〇	一	一〇〇	二・七	○・一四四四	〇・〇〇三三
同	同	同	同	同	二・四	○・一二八四	〇・〇一八二
鐵ヲ少量含有ス	同	同	同	同	二・二	○・一二七七	〇・〇二八九
鐵ヲ多量含有ス	同	同	同	同	一	一	一
同	同	同	同	一五〇	二・六	○・一三九一	〇・〇〇七五

終リニ混合液ヲ加熱スルコトナク室内温度ニ放置スルトキハ一時間ヲ經サル内ニ過滿俺酸鹽ノ紫紅色現出シ此際ニ酸化滿俺ノ沈澱ヲ生セス、又滿俺ノ含有量及溶液ノ濃度其他狀況ノ如何ニヨリテ熱スルモ沈澱ヲ生セサル場合アリ、硝酸銀溶液「クンツ」(H. Kunze; Stahl und Eisen, 1912, 32, 1914-1916) 氏ノ實驗ト同シク〇・七「ヘルセント」ノ滿俺ニ對シ百分一規定液十珄ヲ以テ充分トナセトモ本實驗ニハ其多量ヲ用キテ安全ヲ期シタリ、又實驗ニヨレハ過硫酸「アンモニウム」ハ冷狀且ツ短時間內

ニハ亞砒酸ニ作用セサルヲ以テ滴定ハ凡テ冷狀ニ於テ急速ニ施行スルヲ要ス

滿俺ノ含量小ナル時ハ硝酸銀、過硫酸「アンモニウム」等ノ添加後煮沸迄熱スルモ概シテ沈澱セサルモノナリト雖モ溶液中ノ其量ノ増加或ハ濃度ノ大トナルニ從ヒ沈澱ノ生スル傾向アリ、其關係ノ一例ハ次ニ示スカ如シ

試料 $MnO$ (瓦)	十分一規定硝酸銀溶液(瓦)	硝酸(比重一・三八)(瓦)	過硫酸「アンモニウム」(瓦)	全容量(瓦)	煮沸ニ達スル迄熱(沈澱ヲ生セス)	亞砒酸「ソヂウム」規定液(瓦) $MnO \cdot 0.008$ 中ノ $MnO$ (瓦)	同ノ過滿俺酸鹽中ノ $MnO$ (瓦)	沈澱シタルニ酸化滿俺及變化ヲ受ケサル滿俺酸鹽中ノ $MnO$ (瓦)
〇〇一四六六	一五	二〇	一	七五ス	同(沈澱ヲ生セス)	二・八	〇〇一四九八	
〇〇二九三二	同	同	同	同	同	五・二	〇〇二七八二	〇〇〇一五〇
〇〇四三九八	同	同	同	同	同(冷却ニ際シ沈澱ス)	七・七	〇〇四一二〇	〇〇〇二七八
〇〇五八六四	同	同	同	同	同(沈澱ヲ生セス)			
〇〇七三三〇	同	同	同	同	同			

同	同	同	○・一四六六〇	○・一三一九四	○・一七二八	○・一〇二六二	○・〇八七九五
同	一〇〇	同	六〇	同	同	同	一五
同	同	同	三〇	同	同	同	(二)
同	同	同	同	同	同	同	一
二〇〇	同	一五〇	一〇〇	同	同	同	七五
(同)	(沈澱セス)	(同)	(冷却中沈澱ス)	(同)	(同)	(同)	煮沸ニ達スル迄熱 ス(沈澱ヲ生ス)
二・七五	二・七						
○・一四七一	○・一四四五						
	〇・〇〇二						

即チ煮沸スルハ安全ノ法ニアラサルヲ以テ試料ニ比重一・三八ノ硝酸  
 二十珪、十分一規定硝酸銀溶液十五珪、過硫酸「アンモニウム」一珪ヲ加ヘ  
 其容量ヲ五十珪乃至百珪トナシ五分間攝氏六十度ニ熱シ常温トナル  
 ニ至ルマテ冷却シ十分一規定亞砒酸「ソヂウム」ニテ滴定セリ、其結果ハ

次ノ如シ

試料 MnO (瓦)	硝酸銀溶液 (瓦)	硝酸 (比重一・三八) (瓦)	過硫酸「ア」 (瓦)	全容量 (瓦)	處理法	亞砒酸「ソチウ」規定液 (瓦)	同上ヨリ算出シタル過硫酸鹽中ノ MnO (瓦)	沈澱シタル二酸化ニ變化する中ノ MnO (瓦)
〇・一四六六	一五	二〇	一	五〇	六十度ニ五分間保 (沈澱ヲ生セス)	二・五	〇・一三三七	〇・〇〇二九
同	同	同	同	七五	同	二・七	〇・一四四五	〇・〇〇二一
同	同	同	同	一〇〇	同	二・七	〇・一四四五	〇・〇〇二一
〇・〇二九三二	同	同	同	五〇	同	四・八	〇・二五六八	〇・〇〇三六四
同	同	同	同	七五	同	五・五	〇・二九四三	—
同	同	同	同	一〇〇	同	五・五	〇・二九四三	—
〇・四三九八	同	同	同	五〇	同	七・八	〇・四一七三	〇・〇〇二二五
同	同	同	同	七五	同	七・七	〇・四一二〇	〇・〇〇二七八
同	同	同	同	一〇〇	同	七・八	〇・四一七三	〇・〇〇二二五
同	同	同	同	同	同	七・八	〇・四一七三	〇・〇〇二二五

同	〇・一〇二六二	同	同	同	〇・〇八七九五	同	同	〇・〇七三三〇	同	同	〇・〇五八六四
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	一五
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	二〇
同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	同	一
七五同	五〇同	一〇〇同	七五同	五〇同	一〇〇同	七五同	五〇同	一〇〇同	七五同	五〇同	六十度ニ五分間保 持ス (沈澱ヲ生セス)
同	(沈澱ヲ生セス)	同	同	同	同	同	同	同	同	同	
		一六・二	一六・五	一六・〇	一三・三	一三・三	一三・三	一〇・七	一〇・〇	一一・〇	
		〇・〇八六六七	〇・〇八八二八	〇・〇八五六〇	〇・〇七一一六	〇・〇七一一六	〇・〇七一一六	〇・〇五七二四	〇・〇五三五〇	〇・〇五八八五	
		〇・〇〇二二八		〇・〇〇二三五	〇・〇〇二二四	〇・〇〇二二四	〇・〇〇二二四	〇・〇〇一四〇	〇・〇〇一四〇		



表ニ見ル如ク結果ハ概シテ低ク且ツ一定セス  
 混合溶液ノ濃度ヲ種々ニ變スルモ煮沸スルノ不可ナルコトハ既ニ實

同	同	同	○・一四六六〇	○・一三一九四	同	同	○・一七二八	同
同	二〇〇	同	六〇	同	同	同	同	同
同	同	同	三〇	同	同	同	同	同
同	同	同	同	同	同	同	同	同
二〇〇同	一五〇同	一五〇同	一〇〇同	五〇同	一〇〇同	七五同	五〇同	一〇〇同
同	同	同	(沈澱ヲ生セス)					
二・七五	二・七	二・八	二・七					
○・一四七一	○・一四四五	○・一四九八	○・一四四五					
	○・〇〇二一		○・〇〇二一					

驗セリ、然レトモ單ニ少時間攝氏五六十度ニ放置スルニミテハ或ハ酸化ノ不足ナルコトアルヘシト思考シ尙長時間之ヲ放置スルノ方法ヲ取レリ、即チ一酸化滿俺トシテ〇・一四六六瓦ヲ含有セル試料ニ比重一・三八ノ硝酸二十瓦ヲ加ヘテ之ヲ溶解シ十分一規定硝酸銀溶液二十瓦、過硫酸「アンモニウム」二瓦ヲ加ヘ常溫ニ於テ一時間乃至十二時間放置シ充分酸化作用ノ行ハレタルヲ見テ後稀釋シ直ニ或ハ煮沸セスシテ滴定セリ、其結果ハ左ノ如シ

全容量(瓦)	放置時間	滴定前ノ状態	亞硫酸「ソヂウム」規定液(瓦) 〇五三五瓦ニ相當ス	同上ヨリ算出シタル滿俺鹽中ノMnO <sub>2</sub> (瓦)	沈澱シタルニ酸化滿俺及變化ヲ受ケサル滿俺鹽中ノMnO <sub>2</sub> (瓦)
七五	十二時間	二〇〇瓦ニ稀釋シテ煮沸シ急ニ冷却ス	〇・二二	〇・二一七七	〇・〇二八九
同	四時間	同	〇・二四	〇・二二八四	〇・〇一八二
同	二時間	同	〇・二二	〇・二一七七	〇・〇二八九
同	一時間	同	〇・二二	〇・二一七四	〇・〇三二二

同	同	七五	同	同	同	同	四〇	同	同	同	五〇
一時間	四時間	十二時間	一時間	二時間	四時間	四時間	十二時間	一時間	二時間	四時間	十二時間
同	同	二〇〇 沸セス 稀釋ス (煮)	同	同	同	同	同	同	同	同	同
二・八	二・八	二・六	二・六	二・二	二・四	二・四	二・四	二・六	二・四	二・六	二・四
○・一四九八	○・一四九八	○・一三九一	○・一三九一	○・一一七七	○・一二八四	○・一二八四	○・一二八四	○・一三九一	○・一二八四	○・一三九一	○・一二八四
		○・〇〇七五	○・〇〇七五	○・〇二八九	○・〇一八二	○・〇一八二	○・〇一八二	○・〇〇七五	○・〇一八二	○・〇〇七五	○・〇一八二

同	一時間同	同	二・八	〇・一四九八	
同	四時間同	同	二・八	〇・一四九八	
四〇十二時間同	同	同	二・五	〇・一三三八	〇・〇一二八
同	一時間同	同	二・八	〇・一四九八	
同	四時間同	同	二・六	〇・一三九一	〇・〇〇七五
五〇十二時間	同	二〇〇銜ニ稀釋ス(煮沸セス)	二・六	〇・一三九一	〇・〇〇七五

之ニヨレハ結果ハ酸化後煮沸セルモノニアリテハ特ニ低ク、煮沸セサルモノニアリテハ稍實際ニ近キモノヲ得ルコトアルベシ、而シテ放置時間ハ長キヲ要セス、室内温度ノ場合ニハ一時間ニテ足り之ヲ長フスレハ滿俺ノ沈澱ヲ來ス恐アリ

要スルニ本方法ハ滿俺ノ定性分析或ハ其含量ノ小ナル試料ノ定量分析ニ應用シテ便利ナルヘク其多量ナルモノニアリテハ時ニ二酸化滿

俺ノ沈澱ヲ生シ易ク、而シテ其沈澱ノ細微ナルモノハ濃紫紅色液中ニアリテ容易ニ認識セラレサル場合アリ、之ヲ注意セサルトキハ結果常ニ過小ナルヘシ

本方法ノ實行法トシテハ試料ヲ硝酸ニ溶解シ硝煙ヲ驅出セル後硝酸銀及過硫酸アンモニウム「溶液ヲ稍過剰ニ注加シ冷狀ニ於テ一時間内外放置シ適當ノ容量ニ稀釋シ亞砒酸ニテ滴定スレハ可ナリ、」ステーマン氏所説ノ如ク鹽化「ソヂウム」ヲ加ヘテ銀ヲ去ルヲ要セス

##### 五 過酸化鉛及亞砒酸鹽ニ據ル法

「サセルドチ」(L. Sessler, I. Ind. Chimica, 1907, 7, 258-259) 氏ハ「デシー」(Deshey) 氏ノ法ヲ簡易ニシ短時間ニ滿俺ヲ定量シ得ル方法トナセリ、即チ鋼片○・二瓦ヲ比重一・一八ノ硝酸四十五瓦ト共ニ煮沸シ硝煙發生ノ止ムヲ見テ熱湯四十瓦ヲ注加シ再ヒ熱シテ煮沸シ過酸化鉛一・五乃至二瓦ヲ加ヘ二分間烈シク攪拌シナカラ連續シテ加熱シ急激ニ冷却シ百瓦ニ稀釋シ石綿ヲ以テ濾過ス、而シテ濾液中ヨリ五十瓦ヲ取出シ更ニ之ニ五

十銑ノ水ヲ加ヘ亞砒酸「ソヂウム」溶液ニテ滴定ス、但シ亞砒酸「ソヂウム」溶液ハ亞砒酸〇・二瓦及重碳酸「ソヂウム」〇・五瓦ヲ水一「リートル」ニ溶解シテ製シ使用ニ先タチ滿俺ノ既知量ヲ含有セル鋼ニ對シテ規定スルヲ要スト云フ

「クレンネル」(J. E. Clemell; Eng. & Min. J., 1918, 105, 409-410)氏モ同シク酸化鉛ヲ使用スルノ「ボルハルド」氏法等ニ比シ其簡單ナルヲ説ケリ、氏モ同シク試料一瓦ヲ五十「ペルセント」硝酸五十銑ト共ニ熱シ煮沸シテ酸化窒素ヲ驅逐シタル後溶液ヲ濾過シ煮沸シ標準硝酸銀溶液一銑ヲ加ヘテ鹽化物ヲ除去シ存在セリト思考セル滿俺一瓦ニ對シ〇・一瓦ノ割合ニ過酸化鉛ヲ加ヘ煮沸シ冷却シテ百銑容量トナシ濾過シ濾液ヲ亞砒酸「ソヂウム」ニテ滴定セリ、但シ亞砒酸「ソヂウム」ハ豫メ標準過滿俺酸加里溶液或ハ硝酸滿俺ニ對シテ規定スルヲ要ス、而シテ其結果ハ信賴スヘキモノニシテ第二鐵「イオン」或ハ「アルミニウム」ハ之ニ影響セスト附言セリ

「ラーチー」(Gr. Anchy; J. Ind. Eng. Chem., 1909, 1, 813)氏ハ鉛丹或ハ過酸化鉛ヲ用

キテ鋼中ノ滿俺ヲ定量スル場合ニ結果ノ低キコトアルハ此方法ノ罪ニアラスシテ鋼中ニ存在セル炭素ノ完全ニ酸化セラレスシテ後ニ過滿俺酸加里ニ還元作用ヲ及ホスカ爲メナリ、故ニ鋼鐵ノ如キモノニアリテハ直チニ之ヲ試料トセスシテ珪素ノ定量ニ使用シタル殘液ヲ用フルヲ可トスト言ヘリ

本方法ニ就キ實驗センカ爲メニ滿俺ノ硝酸溶液ニ過酸化鉛一乃至二瓦ヲ加ヘ十數分間煮沸シ石綿ヲ用キテ「グーチ」氏濾過裝置ニヨリテ濾過シ濾液ヲ亞砒酸「ソヂウム」ノ規定液ヲ以テ滴定セリ、其結果ハ次ノ如シ

試料 $MnO$ (瓦)	硝酸 (比重 1.38) (瓦)	過酸化鉛 (瓦)	全容量 (瓦)	亞砒酸「ソヂウム」規定液 (瓦) <small>五三五瓦ニ相當ス</small>	同上ヨリ算出シタル過滿俺酸鹽中ノ $MnO$ (瓦)	沈澱シタルニ酸化滿俺及變化ヲ受ケサル滿俺鹽中ノ $MnO$ (瓦)
〇・〇一四七	二五	一	五〇	二・六	〇・〇一三九	〇・〇〇〇八
同	同	同	一〇〇	二・七	〇・〇一四五	〇・〇〇〇二
同	同	同	一五〇	二・七	〇・〇一四五	〇・〇〇〇二

同	同	同	同	○●六○○	同	同	同	同	同	同	○●一四七
同	二〇	同	同	二五	同	一五	同	同	同	同	二〇
同	同	同	同	一・五	同	同	同	同	同	同	一
一〇〇	五〇	二〇〇	一〇〇	五〇	一〇〇	五〇	三〇〇	二〇〇	一〇〇	五〇	
一一・〇	一一・一	一一・〇	一一・二	一一・〇	二・八	二・五	二・七	二・七	二・六	二・七	
○●五八九	○●五九四	○●五八九	○●五九九	○●五八九	○●一五〇	○●一三四	○●一四五	○●一四五	○●一三九	○●一四五	
○●〇〇一	○●〇〇六	○●〇〇一	○●〇〇一	○●〇〇一		○●〇〇三	○●〇〇二	○●〇〇二	○●〇〇八	○●〇〇二	



同	同	同	二〇〇	一一〇	〇〇五八九	〇〇〇一一
---	---	---	-----	-----	-------	-------

本方法ハ滿俺含量ノ小ナルモノニアリテハ大體ニ於テ良好ナル結果ヲ現出シ操作簡單ニシテ短時間ニ分析ヲ終了シ得ル便利アリ、然レトモ滿俺含量ノ大ナルモノニアリテハ滿俺ノ全部ノ過滿俺酸鹽ニ變シタルヤ否ヤ其沈澱セルモノアルヤ否ヤヲ知ルニ困難少ナカラサルヲ以テ前ノ硝酸銀及過硫酸「アンモニウム」ニヨル方法ト同シク多量ノ滿俺ヲ含有セルモノ、定量ニハ不便少ナカラサルヘシ

六 蒼鉛酸「ソヂウム」或ハ四酸化蒼鉛及亞砒酸鹽

ニ據ル法

「ブリンントン」(P. H. M. P. Brinton; J. Ind. Eng. Chem., 1911, 3, 237-239) 氏ハ蒼鉛酸法ヲ用キテ滿俺ヲ定量シタルニ其他法ニ比シ概シテ結果ノ少シク低キヲ發見シ其原因ヲ使用シタル過滿俺酸加里ノ強度測定ニ際シ用キタル因子ノ小ナリシ爲トナセリ、而シテ過滿俺酸加里ノ規定ニハ硫酸滿

俺ヲ用フルヲ最モ精確ナリトナスモ容易ニ得ラル、萘酸「ソヂウム」ヲ使用スルノ便利ナルニ若カス、然レトモ萘酸「ソヂウム」ヲ使用スルトキハ結果常ニ低ク之ヲ滿俺ニ換算セシニハ理論上ノ因子 $0.16024$ ニ代ヘ $0.1656$ ヲ使用セサルヘカラスト言ヘリ、且ツ少量ノ滿俺含有物ノ定量法トシテハ蒼鉛酸法最モ精確ナリト附言セリ

然レトモ「ヒルブランド」及「ブラム」(W. F. Hillebrand and W. Blum; J. Ind. Eng.

Chem., 1911, 3, 374-376) 氏ハ蒼鉛酸法ニ使用シタル過滿俺酸鹽ヲ萘酸「ソヂウム」或ハ鐵ニヨリテ規定スル場合ニ萘酸鹽ヲ滿俺ニ換算スル因子トシテ $0.1656$ ヲ使用スヘシト「ブリントン」氏ノ説ハ從來ノ經驗ヨリスレハ誤マレリ、「ブリントン」氏ハ理論上ノ因子ヲ $0.16024$ ナリト云フモ實ハ $0.16397$ ナリ、過滿俺酸鹽溶液ヲ萘酸「ソヂウム」ヲ以テ規定シ次ニ亞硫酸ニテ還元シ蒼鉛酸法ニヨリテ處理シタル幾回カノ實驗ノ結果ニヨレハ $0.16397$ ノ理論上ノ因子ヲ使用シテ毫モ不精密ナルコトナシト言ヘリ、而シテ本方法ニ就キ「ブラム」(W. Blum; J.

Amer. Chem. Soc., 1912, 34, 1379-1398) 氏ハ尙次ノ如ク附言セリ、滿俺ハ正無水硫酸鹽トナシ秤量スルヲ以テ最モ精確ナリトナスモ純粹ナル硫酸鹽ヲ作ルニハ長時間攝氏四百五十度乃至五百度ニ熱スルヲ要シ少シク誤レハ反テ不精確ナル結果ヲ生ス、之ニ反シテ蒼鉛酸法ハ操作方法ノ影響ヲ受クルコト少ナク結果ハ常ニ精確ナリ、此方法ニ於テハ過滿俺酸鹽ヲ規定スルニ「羧酸」ソヂウム」ヲ使用スルヲ宜シトシ其結果ハ硫酸滿俺及固體過滿俺酸鹽ヲ使用シタル場合ト殆ント一致シ其差ハ實驗誤差ノ範圍内ニアリテ僅ニ五百分一内外ナリ、而シテ分析施行法ニ就キテハ「マクブライド」(Mc Bride) 氏ノ言ヲ引用セリ、即チ十分一規定過滿俺酸加里溶液使用ノ場合ニハ試料溶液ノ容量ヲ二百五十珉トナシ之ニ硫酸ヲ容量ニテ二「ベルセント」含有セシムルコト、溶液ノ温度ヲ滴定ノ初ニ當リ攝氏八十度乃至九十度トナシ終リニ於テモ六十度ヲ下ラサラシムルコト、過滿俺酸鹽溶液ノ注加速度ハ滴定ノ初及終ニ於テ特ニ緩ナラシムルコト、終點反應ハ白試験ノ結果ト比較スルコト及過滿俺

酸加里ノ百分三規定溶液ヲ使用スル場合ニハ滿俺溶液ノ容量ヲ七十  
五珉トナスコトヲ要ス、富鑛及鐵滿俺合金ニアリテハ過滿俺酸加里ノ  
十分一規定溶液、鐵及鋼ニアリテハ百分三規定溶液ヲ適當トスト  
本實驗ニ於テ施行シタル方法ハ試料ヲ比重一・二ノ硝酸ニ溶解シ濾過  
シ四酸化蒼鉛或ハ蒼鉛酸「ソヂウム」ヲ加ヘ熱シテ有機物ヲ分解シ其際  
二酸化滿俺ノ沈澱ヲ生スルコトアラハ之ヲ溶解シ冷却シ更ニ過剩ノ  
四酸化蒼鉛或ハ蒼鉛酸「ソヂウム」ヲ加ヘ石綿ヲ用キテ濾過シ稀硝酸（三  
「ベルセント」）ヲ以テ洗滌シ亞砒酸「ソヂウム」溶液ヲ以テ滴定ス、或ハ試料  
ノ硝酸溶液ニ常溫ニ於テ四酸化蒼鉛ヲ加ヘ數分間放置シ石綿ヲ以テ  
濾過シ亞砒酸ヲ以テ滴定ス、本方法ニ於テ酸化蒼鉛ヲ試料溶液ニ加フ  
ル時温度高ケレハ滿俺ノ沈澱スル恐アリ、攝氏二十五度以下ノ温度ニ  
於テ處理スルヲ安全ナリトス、又濾過ニ當リ時トシテ酸化蒼鉛ノ漏ル  
、コトアリ、斯ノ如キ場合ニハ四酸化蒼鉛ト亞砒酸ト作用シ結果ヲ過  
少ナラシムルモノトス

以上ニヨリ施行シタル實驗ノ結果ハ左ノ如シ

試料 MnO (瓦)	硝酸(比重一・三八)(瓦)	四酸化着鉛(瓦)	全容(瓦)	亞砒酸ソーダ(規定液) (瓦)一瓦ニ相當ス	同上ヨリ算出シタル過剰 酸鹽中ノ MnO (瓦)
〇・〇一四七	一五一一二五	一	五〇	二・七	〇・〇一四五
同	同	同	同	二・八	〇・〇一五〇
同	同	同	一〇〇	二・八	〇・〇一五〇
同	同	同	同	二・八	〇・〇一五〇
同	同	同	同	二・八	〇・〇一五〇
同	同	同	一五〇	二・七	〇・〇一四五
同	同	同	同	二・八	〇・〇一五〇
同	同	同	同	二・八	〇・〇一五〇
同	同	同	三〇〇	二・八	〇・〇一五〇

○・一五二〇	五〇	四	六五	七九・三	○・一五一〇
同	同	同	二〇〇	二一・三	○・一一四〇
同	同	同	一〇〇	二一・一	○・一一二九
○・一四六六	同	(満 備ニ 對シ テ不 足ナ リ)	五〇	二〇・八	○・一一二二
同	同	同	同	一一・三	○・〇六〇五
同	同	同	二〇〇	一一・三	○・〇六〇五
同	同	同	同	一一・二	○・〇五九九
同	同	同	一〇〇	一一・三	○・〇六〇五
同	同	同	同	一一・三	○・〇六〇五
○・〇六〇〇	同	二	五〇	一一・〇	○・〇五八九
○・〇一四七	一五―二五	一	三〇〇	二・八	○・〇一五〇

同	同	同	同	同	七九・八	〇・二五二〇
同	同	四・五	同	同	七八・五	〇・一四九五

但シ計算ハ「羧酸」或ハ「羧酸」ソヂウム」ニヨリテ過滿羧酸加里ノ強度ヲ定メ之ト亞砒酸トヲ比較シ亞砒酸ニヨリテ滿羧酸ヲ計算セリ、而シテ「羧酸」ソヂウム」ヲ滿羧酸ニ計算スルニハ理論上ノ因子〇・一六三九七ヲ用キ酸化滿羧酸ニ計算スルニハ〇・二一一七三ヲ用キタリ

本方法ハ比較的簡便ニシテ短時間ニ分析ヲ終了シ得ルノ便益アリ、滿羧酸含量ノ著シキモノニアリテハ酸化蒼鉛ヲ加ヘタル後時間ノ經過ニ從ヒ滿羧酸ノ沈澱シ之ト過剩ノ酸化蒼鉛ト判別シ難キ不便アリテ此場合ニハ結果ノ過小ナルコト論ヲ須タス

大正十年五月二十八日印刷  
大正十年五月三十一日發行

# 著作權所有

# 農 商 務 省

印刷者 吾 妻 菊 三 郎  
東京市神田區通新石町三番地

印刷所 東 陽 堂  
東京市神田區通新石町三番地  
合資社

發賣所 東 陽 堂  
東京市神田區通新石町三番地  
合資社

電話 神田 九二九番  
振替口座東京 二三四三六番