

化学譯資料 4.



ケイ酸塩鉱物の完全分析法

前田 憲二郎

大森 えい

山田 貞子

ケイ酸塩鉍物の完全分析法正誤表

頁	行	誤	正
1	7	ケイ酸鉍物	ケイ酸塩鉍物
1	19	乾燥器器中	乾燥器中で
2	14	口液(A)とする	口液を(A)とする
3	下 14	恒量となすまで	恒量 ^(注9) となすまで
3	下 12	実験	空実験
4	13	過酸化水素水 5ml	過酸化水素水 3ml
4	13	滴定量	適当量
5	3	沈殿を元の	沈殿を元の
5	9	全操作に於て	全操作にあつて
5	10	$\times 0.3992 \times 100$	$\times 0.3992$
5	15	分離し	分解し
5	下 9	沈殿を元の	沈殿を元の
5	下 5	滴加の	滴定の
6	10	^(注14) ルツボに入れ	^(注15) ルツボに入れ
7	2	発色させる	発生させる
7	下 11	含量を	含量を
8	17	温水を	温水で
8	下 6	恒温器に入れて	恒温器に入れて
10	7	100mlメスフラスコに移して	メスフラスコ(容量100ml)に移して水を
11	1	底球部 0.5g	底球部に0.5g
11	2~3	底球部を静かに熱バ除々に温を高熱し	底球部をヌツケルバーナーで静かに熱し
12	4	硝酸(2+1000)	硝酸(2+10000)
12	6	充分に碎した	充分に破砕した
12	下 4	(男子)	(女子)
12	下 3	過マンガン酸カリウム消費量	過マンガン酸カリウム溶液消費量

— 目 次 —

1.	湿分の定量方法	1
2.	丁イ酸の定量方法	1
3.	アロミ丁の定量方法	3
4.	酸化チタンの定量方法	3
5.	酸化オニ鉄の定量方法	4
6.	酸化カルシウムの定量方法	5
7.	酸化マケネシウムの定量方法	5
8.	酸化オ一鉄の定量方法	6
9.	アルカリの定量方法	7
10.	化合水の定量方法	10
11.	リン酸の定量方法	11
12.	酸化マンガンの定量方法	12

総論

当分のケイ酸塩類物の完全分析は主として国産調査に伴う火成岩、変成岩、水成岩などの試料、あるいは非金属鉱床調査に伴う窯業原料即ちケイ石、陶石、長石、ロウ石、粘土などであって、分析の法としてケイ酸、酸化チタン、アルミナ、酸化ホウ素、酸化カルシウム、酸化マグネシウムは1回の試料から系統的に分析定量され、化合物、酸化第一鉄、酸化マンガン、酸化リン、アルカリは個々に定量を行うものとする。特殊なケイ酸塩物の化学分析には本文で述べる分析方法では不十分であり、ここに特殊な分析法と標本を必要とするものであるが、これらに関してはここに省略する。なお本分析法記述に際し下記の如く分担して行った。

ケイ酸、酸化チタン、アルミナ、酸化ホウ素、	} 前田 恵一郎
酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化第一鉄	
酸化マンガン、酸化ナトリウム、酸化カリウム	大森 えい
酸化リン、化合物	山田 貞子

1 湿分の定量方法

1.1 等 旨

試料を105~110℃にて乾燥し、秤量はかり、その減量を湿分(-H₂O)とする。

1.2 操 作

試料0.5gを重量瓶の白金ロツボ(容量25cc)に正確にばかりとり、恒温電気乾燥器中で105~110℃で長時間乾燥し、これをデシケーター中で30分間冷却はかり、更に一時間乾燥し、恒量>注1<となるまで繰返す。次の式によつて湿分(H₂O)を算出する。

$$\text{湿分(\%)} = \frac{\text{減量(g)} \times 100}{\text{試料(g)}}$$

(注1) 恒量は繰返しの減量が0.5mg以下になるまで行わなければならない。

2 ケイ酸塩の定量方法

2.1 等 旨

試料を白金ロツボにて、融解合剤を加え加熱融解し、塩酸酸性にして蒸発乾固し、ケイ酸を不溶性ケイ酸としてこしわけ蒸熱してはかり、フッ化水素酸を加えて蒸発揮散させ、蒸熱してはかり、その減量からケイ酸を定量する。

2.2 試 薬

融解合剤

無水炭酸ナトリウム1 + 無水炭酸カリウム1

2.3 操 作

湿分を定量した試料を高温電気炉中で、初めは徐々に加熱し水分脱水したのち600~700℃で30分間蒸熱し、これをデシケーター中に冷却する。冷却後融解合剤3g

を加入、白金線で試料と充分混ぜ合わせ、更にその上部に1分の融解合剤を加えフタをして、メッセルバーナー上で初め徐々に熱したのを強熱融解する。冷却融融を白金ルツボと共に温水を入れたビーカー中にて抽出し、浸解すれば白金ルツボを去り^{注2} 時計皿にてビーカーをおおい、塩酸10mlを徐々に加えて酸性にする。白金ルツボに付着した沈殿は少量の塩酸で溶解しビーカー中の主液に加え加熱して炭酸ガスを逐出したのち、蒸発系蒸皿(容量300ml)に移し湯煎上で蒸発乾固する。塩酸(1+1)10mlを加えて再び蒸発乾固したのち、刷浴上で約160°Cに1~2時間加熱し、含水ケイ酸を脱水して不溶性ケイ酸とし、^{注4} 冷却塩酸(1+1)10mlを加えて加熱し、可溶性分が溶解すれば直ちに緻密な口紙で口返し、初め温湯酸(2%)次に温水で塩素イオンの反応のなくなるまで充分洗浄したのち、この沈殿を口紙と共に湿ったまま白金ルツボに入れ保存して置く、先の蒸発皿に水酸化ナトリウム溶液(1%)5mlを加え湯煎上で加熱し、^{注5} これに口液を移して再び乾固し前操作を繰返し、口液はアルミナ、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウムを定量する口液(4)とする。ここに得た沈殿を白金ルツボに入れ保存して置いた沈殿と合併し、徐々に乾燥し充分脱水したのち、低温度で灰化し1000~1100°Cで30~60分間強熱し、デシケーター中にて15分間冷却後ばかり、更に15分間強熱し恒量となるまで繰返す。この重量を(a)とする。これを硫酸(1+1)の数滴にて湿したのち、10mlのフッ化水素酸^{注7}を加え、刷浴上で充分注意し加熱する。炭酸の白煙が認められなくなったら再び数滴の硫酸(1+1)とフッ化水素酸3mlを加えて蒸発乾固を繰返す、硫酸の白煙が認められなくなったら1000~1100°Cで15分間強熱し、恒量となるまで繰返す。この重量を(b)とする。(a-b)の減量が無水ケイ酸の量である。なお全操作にわたって空実験を行い、次式によってケイ酸含有量を算出する。

$$\text{ケイ酸(\%)} = \frac{a(b) - b(b) - \text{空実験値}(c)}{\text{試料}(g)} \times 100$$

この際ルツボの中に残りが残るからこれに少量の融解合剤を加えて加熱融解し、少量の塩酸で溶かし口液Aに合併する。

注2> 遠心柱物質即ち有機物、チオ酸塩、硫化鉄などがある場合白金ルツボが侵されるのを防ぐため焙焼を行う。

注3> 白金ルツボをビーカーの中に入れて塩酸を注加するときは、マンガン酸塩の分解によって塩素が発生し、ルツボを侵すから必ずルツボをビーカーから取り去ったのち塩酸を注加する。

注4> 篩子秤の先端を扁平にしたもので乾固物をすりつぶして、脱水操作を行う。

注5> 蒸発皿の内面に含水ケイ酸が付着して、ゴム棒などでこすつても完全に離脱されないから水酸化ナトリウム溶液(1%)を加え、加熱しながら内面全体に作用さ

せる。

注6> フッ化水素酸は10ml中に残量が0.3mg以下の純度のもので行わなければならない。

注7> 恒量は繰返しの減量が0.5mg以下になるまで行わなければならない。

3 アルミナの定量方法

3.1 要旨

ケイ酸分離後の溶液に塩化アンモニウムと過酸化水素水を加え、アンモニアで中和し沈殿をこしわり、これを加熱し冷却はかる。これより別に定量した酸化4タン、酸化チタン、酸化マンガン、酸化リンなどを差引いてアルミナを定量する。

3.2 試薬

- 塩化アンモニウム溶液(10%)
- 過酸化水素水(3%)
- 硝酸アンモニウム溶液(2%) (アンモニア濃度を加えて弱塩基性とする。)

3.3 操作

ケイ酸を分離した口液(A)に塩化アンモニウム溶液20ml, 過酸化水素水5ml, 口紙パルプ少量を加えて、攪拌しながらアンモニアを少しずつ滴加して中和する。更に数滴のアンモニアを過剰に和えて弱アルカリ性として煮沸する。過剰のアンモニアを追出したのち、湯所に暫く静置し沈殿が沈降したら傾斜法で口過し、沈殿は過硝酸アンモニウム溶液で取り出し、このビーカーに洗い戻し、^{<注8>}塩酸(1+1)10mlを加えて加熱溶解し、前操を繰返す口液を(B)とする。沈殿は口紙と共にルツボに入れて乾燥灰化したのち、1000~1100℃にて1時間加熱し恒量となるまで繰返し、ここに得た沈殿物重量を(A)とする。これから別に定量した酸化チタン、酸化マンガン、酸化リンを差引いてアルミナとする。なお全操作にわたって実験を行い、次式によってアルミナの含有量を算出する。

$$\text{アルミナ}(\%) = \frac{(\text{A}(\text{g}) - \text{空実験値}(\text{g})) \times 100}{\text{試料}(\text{g})} - \text{酸化チタン}(\%) - \text{酸化マンガン}(\%) - \text{酸化リン}(\%)$$

注8> 重量既和の破製ルツボ(容量30ml)を使用する。

注9> 恒量は繰返しの減量が0.3mg以下になるまで行わなければならない。

4 酸化4タンの定量方法

4.1 要旨

沈殿(A)にピロ硫酸カリウムを加えて融解し、冷却後硫酸(5%)に溶かし比色管又は目盛付きビーカーに移し、過酸化水素水を加えて発色させ比色定量する。

4.2 試薬

- ピロ硫酸カリウム
- 過酸化水素水(3%)

• 酸化チタン標準溶液

最純度酸化チタン約1gを白金ルツボに取り、1000℃以上で1時間加熱してデシケーターに入れ冷却する。この純無水酸化チタン0.5gを白金皿に正確にばかりとり、ピロ硫酸カリウム5~10gを加えて示したまし加熱溶解する。冷却後硫酸(5%)を加え50℃以下の温度でゆるやかに溶解する。冷却この溶液をメスフラスコ(容量500ml)に移し、硫酸(5%)にて正確に標線までうすめて充分振って使用する。この溶液1mlは0.0010gの酸化チタンを含有する。

4.3 検 査

沈殿(体)を硝子棒の先端で粉末とし、ピロ硫酸カリウム5~10gを加え弱の熱で熱しのを加熱する。冷却後硫酸(5%)を加えて50℃以下に相温溶解し、溶液を適当な比色管又は目盛付きビーカーに移し、過酸化水素水3mlを加え振り混ぜ一定容積にたとえば50, 100, 又は200mlに希釈し振り混ぜる。別に同形の比色管又は目盛付きビーカーに過酸化水素水5ml、硫酸(5%)の希定量を入れこれにビュレットより標準チタン溶液を滴加し振り混ぜ、試料を入れた比色管の色度と同色になるまで滴加する。標準チタン溶液の滴加量よりチタン含有率を式によって算出する。なお全検査にわたって空実験を行う

$$\text{酸化チタン}(\%) = \frac{\{\text{標準チタン溶液滴加}(ml) - \text{空実験}(ml)\} \times 0.0010 \times 100}{\text{試 行}(g)}$$

5. 酸化チタン中の鉄の定量方法

5.1 要 旨

酸化チタンを比色定量した溶液に、アンモニア水を加えて鉄を沈殿せしめ、こしおけて沈殿を硫酸に溶解し塩化チタン溶液で還元し、塩化チタン水銀溶液で過剰の塩化チタンを酸化し、これに硫酸マンガン溶液を加えて過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し酸化チタンとして定量し、これより別に定量した酸化チタン鉄を酸化チタン鉄に換算したものを差し引いて酸化チタン鉄とする。

5.2 試 薬

• 塩化チタン溶液

塩酸100mlをビーカーに入れ、結晶塩化チタン50gを少量ずつ加え溶かした後で1ℓにする。この溶液には少量の粒状特号スズを入れ、褐色ビンに密栓して保存する。

• 硫酸マンガン溶液

結晶硫酸マンガン67gを水500mlに溶かし、リン酸(比重1.70)138mlと硫酸130mlを加えて水で1ℓにする。

• 塩化チタン水銀飽和溶液

5.3 操 作

酸化チタンを比色定量した溶液にアンモニア水 10~20 ml を加え加熱煮沸し鉄を沈殿させる。口過し、温水にて2~3回洗浄し沈殿を元のビーカーに洗い戻し、塩酸 (1+1) 10 ml 加え、溶液が 5~10 ml となるまで加熱濃縮する。これに塩化ホースズ溶液を1滴ずつ加えて還元したのち、更に1~2滴過剰に加え水で十分に冷却する。これに塩化ホースズ飽和溶液 5 ml を加えよく振り混ぜる。これを冷水で 200~300 ml にうすめ、硫酸マンガン溶液 25 ml を加え、よく振り混ぜながら $\frac{N}{20}$ 過マンガン酸カリウム標準溶液で、最後の1滴によって溶液が微紅色を呈するまで滴定する。尚全操作に於て空実験を行い、次式によって酸化ホースズ鉄の含有量を算出する。

$$\text{酸化ホースズ鉄 (\%)} = \frac{\left\{ \left(\frac{N}{20} \text{ 過マンガン酸カリウム標準溶液使用量 (ml)} \right) - \text{空実験値 (ml)} \right\} \times 0.3992 \times 100}{\text{試料 (g)}} \\ - (\text{酸化ホースズ鉄 (\%)} \times 1.1114)$$

6. 酸化カルシウムの定量方法

6.1 要 旨

アルミニウム、鉄などと分離した口液(B)にシュウ酸カルシウム溶液を加え、シュウ酸カルシウムを沈殿させる。沈殿を硫酸で分離し、遊離したシュウ酸を過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、同時に酸化カルシウムを定量する。

6.2 試 薬

- ・ シュウ酸アンモニウム飽和溶液

6.3 操 作

アルミニウム、鉄などと分離した口液(B)を煮沸し、これに飽和シュウ酸アンモニウム熱溶液 10 ml をかき混ぜながら徐々に加え、溶液が約 200 ml になるまで湯煎器上で加熱し、アンモニア水 4~5 滴を加えかき混ぜ数時間冷却する。口過水洗し完全にシュウ酸アンモニウムを除き、沈殿をこのビーカーに洗い戻し口瓶に附着した微量の沈殿は濃硫酸 (1+2) を注ぎ溶解水洗しビーカーに equal。ビーカーに 20 ml の硫酸 (1+2) を加えて溶液を 200~250 ml に希釈し、60~70℃ に温めて絶えずかき混ぜながら $\frac{N}{20}$ 過マンガン酸カリウム標準溶液を滴加し、最後の1滴によって溶液の微紅色が約 15 秒以上着色しているようになった時を滴加の終点とする。尚全操作にわたって空実験を行い、次式によって酸化カルシウムの含有量を算出する。

$$\text{酸化カルシウム (\%)} = \frac{\left\{ \left(\frac{N}{20} \text{ 過マンガン酸カリウム標準溶液使用量 (ml)} \right) - \text{空実験値 (ml)} \right\} \times 0.1402}{\text{試料 (g)}}$$

7. 酸化マグネシウムの定量方法

7.1 要 旨

カルシウムを分離した溶液に、リン酸アンモニウム溶液とアンモニア水を加えて激しくかきまぜ、リン酸アンモニウムマグネシウムを沈殿させる。沈殿をこしゆけ強熱し焦性リン酸マグネシウムとして秤量し、係数を乗じ酸化マグネシウムを算出する。

7.2 試薬

- ・リン酸アンモニウム溶液(10%)

7.3 操作

カルシウムを分離した溶液にリン酸アンモニウム溶液を 10 ml とアンモニア水 50~70 ml を加え、激しくかきまぜて沈殿を生成せしめ一夜冷所に放置する。緻密な口紙で口を通し、アンモニア水(5%)で充分に洗浄する。沈殿を^{<注3>}ルツボに^{<注4>}入れ乾燥灰化したのち、900~1000℃に30~60分強熱し冷後秤量し重量増加を焦性リン酸マグネシウムとする。尚全操作にわたって空実験を行い、次式によって酸化マグネシウムの含有量を算出する。

$$\text{酸化マグネシウム}(\%) = \frac{\text{焦性リン酸マグネシウム}(\%) \times 0.3620 \times 100}{\text{試料}(\%)}$$

注3) 口紙に硝酸と硝酸銀溶液を加えて白濁の認められないまで洗浄する。

注4) 可溶性溶液中にアンモニウム塩類や塩化アルカリ塩類が多量に含む場合には沈殿を塩酸に溶解して、再沈殿を行うのがよい。

注5) 重量銘紙の麻製ルツボ(15ml)を使用する。

8. 酸化第一鉄の定量方法

8.1 趣旨

試料を白金ルツボにはかりとり、硫酸とフッ化水素酸を加えて炭酸ガス気流中で加熱分解したのち、ホウ酸を加えて過マンガン酸カリウム標準溶液を滴定し酸化第一鉄を定量する。

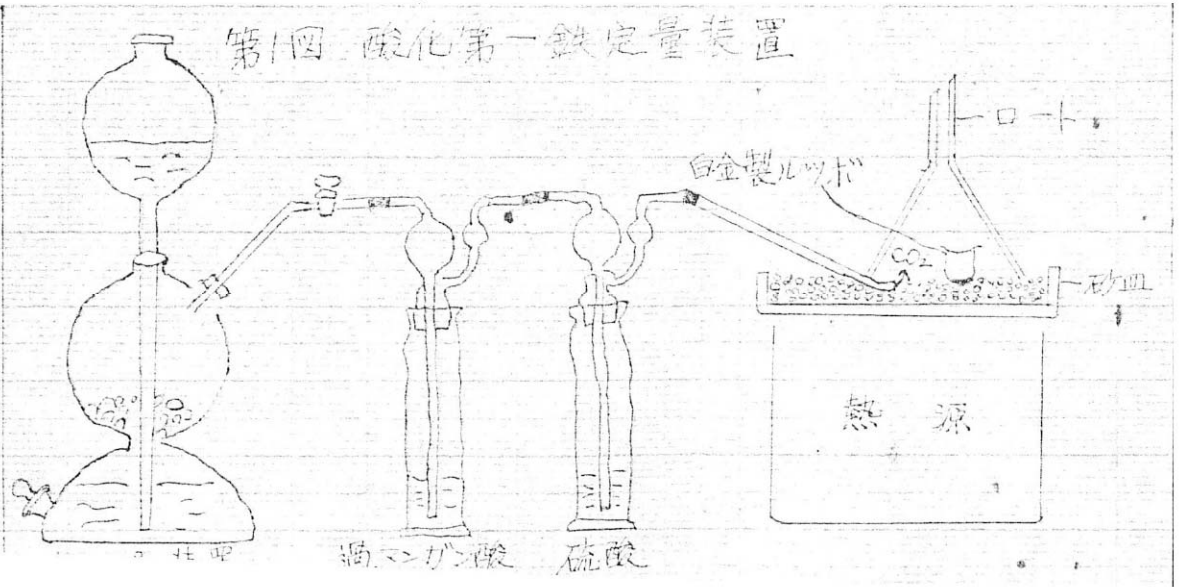
8.2 試薬

- ・ホウ酸飽和溶液
- ・石灰石

8.3 装置

注1) 図に示すものを標準とする。

第14 酸化第一鉄定量装置



8.3.1 炭酸ガス発生装置

キップ式装置を用い石灰石と塩酸で炭酸ガスを発生させる。

8.3.2 炭酸ガス洗浄装置

過マンガン酸カリウム混液、過マンガン酸カリウム溶液(5%) 1 + 炭酸ナトリウム溶液(10%) 1 を入れたガス洗浄ビンに通じたのち、硫酸を入れたガス洗浄ビンに通じて炭酸ガスを洗浄する。

8.3.3 分解装置

助浴上に大形ロートを逆さにし、その中に白金ルツボを置く。

8.4 操作

試料 0.5g を正確に白金ルツボ(容量 25ml)にはかり取り、硫酸(1+1) 5ml とフッ化水素酸 10ml を加えフタをし、助浴上で沖 1 回に示した炭酸ガス発生装置から炭酸ガスを発生させながら炭酸ガス気流中で 10~15 分加熱分解後、冷水 300ml とホウ酸飽和溶液 10ml を入れたビーカーに白金ルツボごと入れ、振りまぜながら過マンガン酸カリウム標準溶液を滴加し、最後の 1 滴の微紅色が約 15 秒以上着色しているようになったときを以って滴定の終点とする。尚全操作にわたって空実験を行い、次式によって酸化カー鉄の含有量を算出する。

$$\text{酸化カー鉄(\%)} = \frac{\left\{ \left(\frac{V}{C} \right) \times \frac{\text{過マンガン酸カリウム標準溶液使用量(ml)}}{\text{試料(g)}} - \text{空実験値(ml)} \right\} \times 0.3593}{\text{試料(g)}}$$

9. アルカリの定量

9.1 重量分析法

9.1.1 要旨

試料を塩化アンモニウムと炭酸カルシウムとで溶解して、熱水で抽出し、塩化物としてナトリウムとカリウムの含量をはかり、カリウムは塩化白金酸カリウムとしてはかり、含量よりカリウムを差引いてナトリウムとする。

9.1.2 試薬

- 炭酸カルシウム
- 塩化アンモニウム
- 塩化白金酸溶液; 塩化白金酸 10g を水 225ml に溶解する。
- 塩化バリウム; 10% 溶液
- シュウ酸アンモニウム; 飽和溶液
- 炭酸アンモニウム; 10% 溶液
- エチルアルコール; 比重 0.860 15°C

9.1.3 操作

試料 0.5g を正確にはかりとってめのう乳鉢に入れて塩化アンモニウム 0.5g とまぜ合わせる。次に炭酸カルシウム 4g をはかりその半をこれに加えて良く磨りまぜる。白金ルツボ(容量 30ml)の底に残りの炭酸カルシウムの半量をしき、その上に乳

鉢の混合物を移す、残りの炭酸カルシウムにて乳鉢を洗い移しとった混合物の上を
 おおう。ルツボを電気炉で徐々に熱し350~400°Cで約30分間熱して塩化アンモニ
 ウムを分解させたのち、温度を上げて約800~850°Cで約40分間加熱する。ルツボ
 が冷却したのち温水を加えて内容物を乳鉢の中に移し入れ、乳鉢にて良く磨砕して
 からビーカー(容量300ml)に洗い移し、これを加温し、煮沸したら直ちに熱源から
 おろしてビーカー(容量300ml)に移す。温水で2~3回洗浄して坩堝をもとの
 ビーカーの中に洗いおとす。これを再び煮沸して前に使用したろ紙を用いてろ過し
 温水で洗浄する。口液にアンモニア水1mlを加えて加温し、炭酸アンモニウム溶液
 を10ml加えカルシウムを沈澱させる。ろ過し温水で洗浄し口液を大型白金皿に移し
 湯煎上で蒸発乾固する。乾固した白金皿は砂皿上で塩化アンモニウムを分解させて
 更にバーナーの炎を弱めて軽く焼く。冷却した白金皿に温水を加え内容物をビーカ
 ー(容量100ml)に洗い移しリトマス試験紙の薄片を入れて希塩酸(1+1)を加えて微
 酸液にする。溶液を煮沸し塩化バリウム溶液を1滴加え、白色沈澱を生ずれば更に
 数滴加えて一晩静置する。次にアンモニア水でアルカリ性とし、煮沸しシュウ酸ア
 ンモニウム溶液数滴と炭酸アンモニウム溶液を約1ml加え約20分間静置する。小型
 口紙を覆ひて白金大皿に口過し煮沸する。口液を蒸発乾固したのち弱い炎で軽く焼
 く、ビーカー(容量100ml)に温水を移かし入れ、アンモニア水を一滴加えて煮沸し
 炭酸アンモニウム溶液を数滴加えてしばらく静置し、小型口紙を白金皿に口過し沸
 して再び蒸発乾固し、弱い炎で軽く焼き冷後水でビーカー(容量100ml)に移してみ
 る。白く濁ればこれに前回の如く炭酸アンモニウム溶液を加え、口過、洗浄、蒸発
 乾固、軽く焼く操作をくり返す。ビーカー(容量100ml)に移した液が濁らなくな
 ったら重量分析法の小型白金皿に移し、塩酸一滴を加えて蒸発乾固する。これを恒温器
 中で120°Cで乾燥し、デシテーター中に冷却して秤量する。これは塩化ナトリウム
 と塩化カリウムの含量である。この含量を少量の水で溶かし、含量の0.01gについ
 て塩化白金酸溶液を1mlの割合に加えて湯煎上で蒸発する。これにエチルアルコール約
 20mlを加え、塩化白金酸ナトリウムを充分に溶かし、傾斜法で上澄液をビーカーに
 移す。これをくり返し、アルコールが呈色しなくなったならば湯煎上でアルコール
 を蒸発させ、恒温器に入れて130°Cで乾燥する。デシテーターの中で冷却したのちは
 かる。尚全操作を通じて空実験を行い、次にによって酸化カリウム、酸化ナトリウ
 ムの含有量を算出する。

$$\cdot \text{酸化カリウム}(\%) = \frac{\text{塩化白金酸カリウム}(\text{g}) \times 0.1938 \times 100}{\text{試料}(\text{g})}$$

$$\cdot \text{酸化ナトリウム}(\%) = \frac{[(\text{塩化カリウム} + \text{塩化ナトリウム}) - \text{塩化カリウム}](\text{g}) \times 1.5303 \times 100}{\text{試料}(\text{g})}$$

注16) 口液上の沈澱をビーカーにあらかじめ炭酸を加えて置く。試料が完全に分解された

か不飽和かを知ることが出来る。

注7> 直接バーナーで焼くと脱水が不完全の場合に飛散して内容物を損失する恐れがある。白金皿を時計皿でおおって皿皿にのびるのが良い。

注8> 塩化アルカリは強く熱すると飛散し損失するので、白金皿は赤く熱してはいけない。暗赤色程度の尋。

注9> 試料中に風化物があると風散となってロ紙に入るのどりのぞく、塩化バリウムを粗めて濃度が多いか、試料粉末のときに風化物の多量に認めるときは濃度を70~80 mg 値にして塩化バリウムを加えるとよい。

注10> アルコールの比重と温度

S.G	Temp	S.G	Temp
0.864	10°C	0.851	25°C
0.860	15°C	0.847	30°C
0.856	20°C		

注11> 上澄液が濁る場合は小型ロ紙で塩化白金酸カリウムをろ過し、アルコールで洗浄してロ紙を恒溫器中で十分に乾燥する。熱水をロ紙上にそそぎ塩化白金酸カリウムを溶かし定置天秤の白金皿に移し、蒸発乾留し塩化白金酸カリウムとする。上記のうちロ紙の乾燥は完全にやる。アルコールが残る時は白金黒が出来る。

9.2 発光光度計による測定

9.2.1 要 領

アルカリの定置と定量法を行わずに発光光度計を用いる。

アルカリを含む試料溶液を高熱で乾燥し残渣を測定し、検量線よりナトリウムとカリウムの量を定量する。

9.2.2 装 置

発光分光光度計；当所では日立H-2型を使用している。

9.2.3 試 薬

- 塩化ナトリウム
- 塩化カリウム

9.2.4 操 作

1.5の操作により少量のカリウムを除き、系溶液を軽く洗った少量の塩化アンモニウムを揮散させ、白金皿に温水を加えて内容物を溶かしたものをメスフラスコ（容量100 ml）に移し、蒸留水を加えたものを試料溶液とする。洗浄し乾燥してあるボーカー（容量100 ml）にロ紙を4つ折りとし、その上へ液を流し込みロ紙を発光光度計を使用して測定する。ナトリウムに対しては液濃5.89 mg/l、カリウムに対しては76.8 mg/lを使用し、スリット幅は0.1 mm、燃焼器、酸素圧0.8% cm²、水素圧0.2 kg/cm²である。検量線よりナトリウムの含量、カリウムの含量を定量する。

・計 算 方 法

$$\text{酸化ナトリウム (\%)} = \frac{\text{ナトリウム (g)} \times 1.3478 \times 100}{\text{試料 (g)}}$$

$$\text{酸化カリウム (\%)} = \frac{\text{カリウム (g)} \times 1.2046 \times 100}{\text{試料 (g)}}$$

注22) 硫酸とフッ化水素酸のみで分解可能な岩石は試料0.1gを白金ロットにほかり取り、塩酸10ml、フッ化水素酸5mlを加えて砂皿上で分解乾燥しこれに硫酸5mlを加えて内容物を完全に蒸発し、1mlぐらいの量をあと湯煎にのせて蒸発する。これに熱水を加えて溶かして冷却し、100mlメスフラスコに移して蒸餾水を加え液を均一にしておく、これを口瓶で約100ml口過し測定器に分ける。

注23) 酸濃度が低下し現殿があるのでこれを除去した方がよい。

注24) 酸化ナトリウム標準溶液、10PPM、20PPM、30PPM、40PPM、50PPM、60PPM、70PPM、80PPM、90PPM、100PPMを作り定規々度を求め、グラフに量との関係を作り検量線を作る。

酸化カリウムも上記と同様にして作る。

10. 化 合 水 (+H₂O) の 定 量 方 法

10.1 分 析 方 法

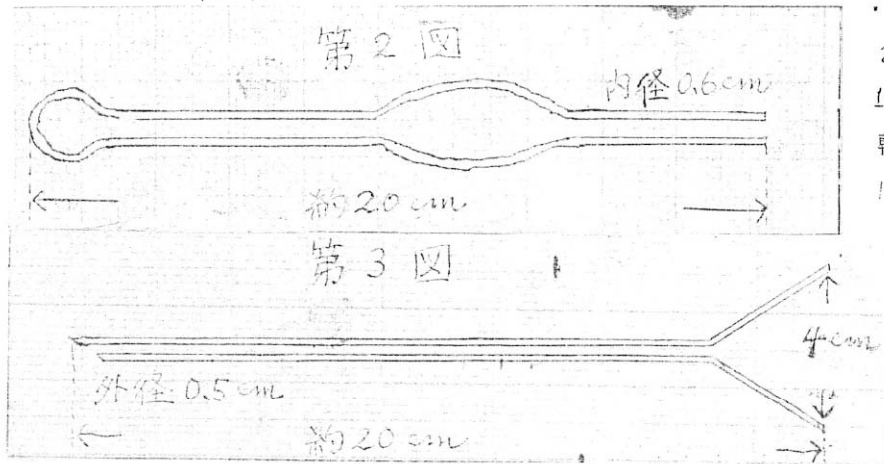
10.1.1 ペンフィールド法

10.1.2 要 旨

一端を閉じ中央を小さくうまりにガラス管に試料を入れて熱し、試料を入れた末端を切断して水分が付着している管をはかる。これを乾燥してほかり計量の値から全水分を得る。これから別に定量した水分(H₂O)を差引き、化合水(H₂O)を得る。

10.1.3 装置および器具

・ペンフィールド管; 厚質ガラスでホ2回のような管を作る。



・長足ロート; オ
る図に示す。

10.1.4 操 作

乾燥したペンフィールド管をしばらくしてろびん壁に設置しにのちその重量を化学秤ばかりではかり、長足ロートを用いて

底球部 0.5g 前後の試料を入れ、重量をはかりその差を試料(g)とする。冷水で湿した布で中球部を包み、水平がいくらか底球部を高くして保持する。^{注25)}底球部を静かに熱心徐かに温度を高め、徐々に温度を高めてパーナーを全開し約15分間加熱を続ける。^{注26)}軟化している底部をさつばはとみを用いて切断する。^{注27)}切断した管は直ちに口にゴムせんをはめ、中球部の氷が流れぬように保ち室温まで冷却する。湿布を取り除き乾いた布でまわりの湿気をふく。ゴム栓をはずしてはかつたのち、極強電気乾燥器内で乾燥する。てんびん室に冷却し、はかる。重量の減量が蒸発水分である。次式により算出する。

$$\text{化合水(\%)} = \frac{\text{減量(g)} \times 100}{\text{試料(g)}} - \text{水分(\%)}$$

注25) 湿布は脱気された水分を凝縮させるためなので常に冷たい状態に保つ。管の口が湿らぬよう気をつける。

注26) これで全水分が追出されるはずであるが特殊なもの(滑石、トパーズなど)を含むものは、この温度では不足なので電気炉を用いた吸収法によるほうが好ましい。

注27) 管の方に試料が残らぬよう気をつけて切断し、管の切断部はよく磨いて脱根しないようにしておく。

11 リン酸の定量方法

11.1 分析方法

11.1.1 要旨

試料を磷酸とフッ化水素酸で分解しケイ酸などをこしわけたのち、リンモリブデン酸アンモニウム法でアルカリメトリーによりリンを定量する。

11.2 試薬

- 過水酸化ナトリウム標準溶液
- 磷酸標準溶液
- モリブデン酸アンモニウム溶液

モリブデン酸アンモニウム 40g を温水 300 ml およびアンモニア水 80 ml に溶解し、冷却後少量ずつこれを磷酸 (1+1) 500 ml 中に振りまぜながら注加する。

11.1.3 操作

試料 0.5g を正確に白金製小皿(容量 100 ml)にはかり取る。少量の水で湿し磷酸 10 ml とフッ化水素酸 8 ml を加え、白金線をよくまぜ合わせ小皿上で徐々に加熱分解し、蒸発乾固する。磷酸 5 ml を加え再び蒸発乾固し内容物が褐色になるまで加熱する。磷酸 10 ml を加え時計皿でふたをして静かに加熱溶解する。温水で希釈し自盛付をローカー(容量 300 ml)に口渡し温水で洗浄する。口液にアンモニア水(1+1)を徐々に加えてわずかに水酸化アルミニウムの沈殿が生ずるまで中和し、次に磷酸を水酸化物の沈殿が溶解するまで加え更に過剰に 5 ml 加える。これに磷酸アンモニウムの

結晶をろ過し水で洗うすめて液量を約150mlとして約60℃に加熱する。これに先
 らかじめ約60℃に加熱したモリブデン酸アンモニウム溶液約50mlを加えて十分に
 振り混ぜたのを、50～60℃の温浴中に約1時間静置後1分攪拌する。これを新磁石
 口瓶で口過し、ビーカーおよびろ紙を原液(2+100)で充分洗浄し、次に原液(2+1000)
 でビーカーを約3回洗液を約10回洗浄する。洗液は口瓶と共に元のビーカーに移
 し、 N 水酸化ナトリウム標準溶液を少し過剰に加えて溶解し、口瓶を充分に洗った
 のち水50ml、フェノールフタレイン指示薬3～4滴を加え、 N 硝酸標準溶液で赤色の
 消失するまで滴定する。尚全操作にわたって空実験を行い、次式によってリン酸の
 含有量を算出する。

$$\text{五酸化リン(\%)} = \frac{\left[\frac{N}{\Delta} \text{水酸化ナトリウム標準溶液使用量(ml)} \times (f) - \frac{N}{\text{同量(ml)}} \times (f) - \text{空実験?} \right]}{\text{試料(g)}} \times 0.0330$$

f; 各種標準溶液の規定度。

12. 酸化マンガンの定量方法

12.1 要旨

試料をフッ化水素酸および硫酸で分解し、過ヨウ素酸カリウムを加えて過マンガン
 酸イオンを発色させこれを比色定量する。

12.2 試薬

・ 過ヨウ素酸カリウム

12.3 操作

試料0.5gを正確に白金皿にばかりとり、水で湿して硫酸(1+1)20mlを加えて白金瓶
 にかきませ、フッ化水素酸5mlを加えて更によくかき混ぜる。皿皿上で加熱分解し
 白煙を充分発生させたのち室温に冷却し稀かに水を加える。激しい反応が終つたら
 更に水約50mlを加え皿皿上で加熱して溶解する。これを目盛付きビーカー(容量
 300ml)に移し、リン酸5mlを加えて煮沸し熱源よりおろして過ヨウ素酸カリウム
 約0.5g、硫酸(1+1)10mlを加えて全量が200mlとなるよう水を加え、湯盛又は皿皿
 上で再び加熱し完全に発色させて冷却する。同型のビーカーにリン酸5ml、硫酸(1+1)
 20mlをとり、水で200mlにして N 過マンガン酸カリウム標準溶液を滴加し、
 試料溶液と同色になったときの消費量より酸化マンガンの含有量を算出する。

・ 算出式

$$\text{酸化マンガン(\%)} = \frac{N}{\Delta} \frac{\text{過マンガン酸カリウム溶液1mlのMnO}_2\text{相当量(mg)}}{\text{試料(g)}} \times \frac{N}{\Delta} \text{過マンガン酸カリウム消費量(ml)} \times 100$$

注28) フッ化水素酸を完全に駆逐しなければならぬ。

注29) 過ヨウ素酸カリウムの添加の際、煮沸しながら添加すると吹きこぼれる恐れ

があるので熱源よりおろしてから添加する。

注30) 発色の際、液量を余り濃縮しすぎるとかえって退色するから注意を要する。

注31) この際分光比色計を用いて測定して硫酸根より求めるか、或いは内挿法により求めることができる。

・ 重量法

重量法の作成；過マンガン酸カリウム0.2877gを1ℓに希釈する。これは1ml中0.1mgの酸化マンガンに相当する。メスフラスコ(容量100ml)に1ml, 2ml, 5ml, 7ml, 10ml, 12ml, 15mlとり、リン酸(10.5mlを加えて更に硫酸(1)10mlを加える水で標液を希釈する。517nmにおけるそれぞれの吸光度を水で対比液として測定し、酸化マンガンの量と吸光度との関係曲線を作成する。

定量法；試料溶液は12-3に準じて操作し、1部を液槽にとり水で対比液として517nmにおける吸光度を測定して重量法より酸化マンガンの量を求める。

・ 内挿法

試料溶液は12-3に準じて操作する。標準溶液Aはビーカー(容量200ml)に見取く1ℓ) 10ml、リン酸5mlを加える。試料溶液の色より過マンガン酸カリウム溶液を同1ml量加えるように加える。同じくBは同様操作してAより2ml少なく加える。A B標準溶液は先験的に検量がほぼ中央で読みとれるような濃度になるようメスフラスコの液量を選択して希釈し入れる。この際硫酸濃度が約1%になるように硫酸(1)を加え、水で標液を加えまくるであらわゆる。その一部を液槽に取り、517nmのフィルターを用いて各々の透過率を測定し、次式の計算法に基づいて酸化マンガンの量を求める。

$$x + \frac{(a - b)}{(B' - A')} \times C' - B' = C \quad \text{酸化マンガン}(\%) = \frac{C(2)}{C(1)} \times 100$$

A標準溶液(量KMnO ₄ 使用量の多い液)の透過率A'(%),	含MnO量a(%)
B標準溶液(量KMnO ₄ 使用量の少ない液)の透過率B'(%),	含MnO量b(%)
試料溶液の透過率.....C'(%),	含MnO量C(%)