

(66—81)

Juday, C., Fred, E. B., and Wilson, F. C. (1924) The Hydrogen Ion Concentration of certain Wisconsin Lake Waters
Trans. of American Microscop. Soc. 1924(177—190)

Naumann, E. (1925) Die pH-Standard des Süßwassers.

Verh. I. V. L. 3. Stuttgart. (291—304)

Bresslau, E., (1925) Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für die Hydrobiologie.

Verh. I. V. L. 3. Stuttgart. (56—108)

Skadovsky, S. N. (1923). Hydrophysiologische und Hydrobiologische Beobachtungen über die

Bedeutung der Reaktion des Mediums für die Süßwasserorganismen. Taf IV—VII.

Verh. I. V. L. 1. Stuttgart. (341—358)

——(1925). Über die aktuelle Reaktion der Süßwasserbecken und ihre biologische Bedeutung.

Verh. I. V. L. 3. Stuttgart. (109—144)

曹達の新定量法

原口九萬

一、はしがき

曹達を直接に重量分析により精確に定量することが可能になり、晩近 Barber, Kolthoff 及び Caley, Foulk は各獨立的に興味饒き所説を The Journal of the American Chemical Society (50, 1625, 1923) (51, 1654, 1923) 紙上に公表した。

この新方法に於て Barber, Kolthoff は新試薬として Uranyl zinc acetate を用ひ曹達を三重鹽 (Triple Salt) 即ち Uranyl zinc sodium acetate として、沈澱せしめ之を濾過後乾燥し次の組成を有するものとして秤量し $(\text{UO}_2)_3 \text{Zn Na} (\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na} = 1.495\%$ 又 Caley, Foulk は試薬には所謂 Streng's Reagent, 即ち Uranyl magnesium acetate を採り Uranyl magnesium sodium acetate $(\text{UO}_2)_3 \text{Mg Na} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na} = 1.53\%$

として秤量して居る。而して此方法の優秀なる點は從來の難澱なる曹達の定量法に比して、(一)操作の簡單にして従て實驗に要する時間を短縮し得ること。(二)他の元素の影響 (Influence) の皆無又は僅少なる場合は是等を除去する必要を認ざること。(三)全沈澱中曹達の重量は僅か一、五%なること。等の分析上の好條件を具備してゐることである。依つて此研究が岩石及び鑛物の曹達を定量する上にも至便なるを思ひ之を習得した次第である。筆者は Kolthoff, Caley の兩試薬を使用して見たが、前者は殆ど瞬間反應 (Time reaction) に Uranyl zinc sodium acetate の沈澱を生ずるに反し、後者では Uranyl magnesium sodium acetate の沈澱の生成は徐緩で、強度の攪拌と長時間の放置とを必要とする。又その成績に於ても前者の方が優れてゐる故に、本文に於ては唯前者の場合のみの實驗結果を簡潔に報告致す積りである。

二、試薬の製法

試薬を製るに最も適當な方法は左の如くである。

Solution A

Crystallized uranyl acetate 50g.

Glacial acetic acid 30g.

Distilled water to 300c.c.

Solution B

Crystallized magnesium acetate 150g.

Glacial acetic acid 15g.

Distilled water to 300c.c.

A B 兩液を各別に約 70°C 附近で温めて鹽類を溶し、兩液を此温度で混合し之を室温 (About 20°C) にまで冷却し一晝夜放置した後濾過し暗罐中に貯藏する。

三、操 作

曹達を含有する中性溶液 (鹽化物なるときは特に好都合) を約 10 立方糎に濃縮し、その十倍容或はそれ以上の試薬を室温に於て之に加へ、よく攪拌した後二時間放置する。次に沈澱を吸引濾過し純酒精にてよく洗滌し更にエーテルにて洗ふ。之を約三十分間 105°C で乾燥後秤量するのである。尙此の實驗に於ける注意を二三述べ

(一) 母液は必ず 10 糎以下にし之に十倍容或はそれ以上の試薬を加ふ。試薬の過剰 (Excess) は害なし。

(二) Kolthoff によれば純酒精を以て洗滌すれば、その結果重量は減少し、その誤差は約 0.5% である故沈澱で飽和した酒精を以て洗滌するやうに注意してゐる。

(三) 此沈澱は $6H_2O$ の結晶水を含み 110°C 以上で乾燥すれば分解を始める故、常にそれ以下の

温度で乾燥すべきである。

(四)沈澱を作る温度は室温にて可。

四、沈澱の性質

Uranyl zinc sodium acetate は美麗な黄色を呈し、屈折率極めて低く、四面體 (Tetrahedron) の結晶をなす。その化学成分は $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{UO}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ として 105° で乾燥したる沈澱をとり之を精密に分析して見ると次の如くである。(其分析方法に就いては此處では省畧す)

Uranyl	Zinc	Sodium	Acetate radical	Water
$\text{UO}_2\%$	%	%	%	%
52.78	4.38	1.52	34.82	6.50
* 52.89	4.35	1.495	34.63	6.63
* Calcd. from the formula, $\text{Zn Na} \cdot (\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6\text{H}_2\text{O}$.				

五、實驗

曹達は全沈澱の僅か 1.495% に該當する故曹達に比して多量の沈澱を生ずる筈で、例へば一瓊の曹達は六六・三八瓊の沈澱を生ずる。故に微量に曹達の存在する場合も此定量が可能である。尙微

量のときは此沈澱が水に溶解する性質を利用して比色法で定量することも出来る。鹽化ナトリウムを全く純粹にして他の夾雜物なきを確め之をよく乾燥して秤量し、試料を製り、之を用ひて曹達を定量した實驗結果を次に表示する。

第一表

Corr.wt. ppt.g.	Time of Standing hrs.	Sodium found,g.	Sodium present,g.	Diff. g.
0.4355	3	0.0065	0.0066	-0.0001
0.4278	3/4	0.0064	0.0066	-0.0002
0.4380	15	0.0066	0.0066	-0.0000
0.4359	2	0.0065	0.0066	-0.0001
0.7183	4	0.0108	0.0110	-0.0002
0.7214	3	0.0108	0.0110	-0.0002
0.6930	1 1/2	0.0104	0.0110	-0.0006
0.2204	2	0.0033	0.0033	-0.0000
0.2122	2 1/2	0.0033	0.0033	0.0000
0.2917	4	0.0044	0.0044	0.0000
0.2825	1/2	0.0042	0.0044	-0.0002
0.1396	2 1/2	0.0021	0.0022	-0.0001

六、他の元素の影響 (Influence)

筆者は未だ他の元素の影響に就ては研究してゐない故、此處に信憑し得る Kolthoff の實驗結果を引用することとする。

(一)K の影響

Kolthoff によれば一立方糎に 50mg 以上の鹽化加里が存するときは試薬は加里の沈澱を生じて、曹達の定量の妨害をなすがそれ以下の場合には差支なしと述べてゐるが第二表を見れば此關係が首肯し得らる。

若し加里が多量に硫酸鹽として存在するときは鹽化物の如く良好なる結果は硫酸加里が試薬に對して沈澱する故得られない。かゝる場合はバリウムは曹達の定量に影響を及さない性質を有するこ

第 二 表

Influence of Potassium - 1c.c Solu. + 10cc of Reagent					
NaCl. taken,g.	KCl. taken,g.	Time Standing, hrs.	Wt. of ppt. g.	NaCl Calcd. from ppt. obtained g	Error %
0.01362	24.3	0.5	0.3576	0.01360	-0.2
0.01254	48.7	15	0.3286	0.01249	-0.4
0.01177	68.3	16	0.3149	0.01197	+2
0.01311	69.2	20	0.3469	0.01218	+0.5
0.01214	73.3	47	0.3416	0.01298	+7
0.01223	99.0	47	0.3502	0.01331	+8
0.01189	123.0	47	0.3267	0.01213	+2

第 三 表

Influence of Ammonium Salts - 1c.c Soln. + 10c.c of Reagent.				
NaCl taken,g.	Ammonium Salt taken,g.	Wt. of ppt. g.	NaCl. found,g.	Error %
0.01120	1.015Cl	0.2928	0.1113	-0.6
0.01174	1.004SO ₄	0.3092	0.01175	+0.1
0.01353	1.036NO ₃	0.3589	.01364	+0.4

とを利用して鹽化バリウムを加へて硫酸鹽は硫酸バリウムとして容易に取除くことを得

(二) アンモニウム鹽類

アンモニウム鹽類は稍多量に存在するごきも次表の如く曹達の定量には影響を及さない。

(三) リシウム

リシウムの三重鹽は加里のそれよりも溶解し難いやうである。

(四) バリウム石灰及び苦土

以上の元素も上に表示したやうに無影響である。

(五) 燐酸イオン

燐酸イオンはウラニル燐酸として沈澱を生じ曹達の定量に妨害をなす。

第 四 表

Influence of Barium, Calcium or Magnesium 1.c.c Solution+10.c.c of Reagent				
NaCl	Alkaline earth Salt	Wt. of	NaCl	Error
taken,g.	taken, g.	ppt.g	found,g.	%
0.01304	178MgSO ₄	0.3147	0.01299	-0.4
0.01464	825CaCl ₂ ·6H ₂ O	0.3874	0.01472	+0.5
0.01324	200 Ba(NO ₃) ₂	0.3461	0.01316	-0.6

七、岩石中の曹達

岩石中の曹達及び長石中の曹達を定量することは吾々に必要な問題である。此處に此方法の一應用として岩石中の曹達の定量法を述べて本文を結ぶこととする。約半瓦の試料をとり J. Lawrence Smith

Method によつて分解し、半融の物質(Sintered mass)を水で抽出し、溫湯を以てよく洗滌し、之に少量のアンモニア水と炭酸アンモニウムを加へて石灰を炭酸石灰として沈澱せしめて之を除き、濾液を蒸發乾固したる後鹽化アンモニウムを微熱して追出す。此の如くして大部分の石灰及び鹽化アンモニウムを除去したる後一〇立方厘の水に溶かし之に試薬を稍過剰に加へて曹達を Uranyl zinc sodium acetate として沈澱せしむ。長石の場合も全く之と同一である。從來岩石の分析に於て石灰と鹽化アンモニウムを去除することが非常に困難であり、又加里を鹽化白金を以て沈澱せしむる場合に石灰及びアンモニア鹽類の存在が妨害するのであるが此の新方法によれば豫め大體除去して置けば

誤差を生ずる事が少ないのである。醋酸ウラニルは鹽化白金に比すれば非常に價格低く(25g ¥1.50)經濟上からも利得である。漢拏山粗面岩及び玄岩武岩の斑晶拉長石中の曹達の含有量を新方法で定

量し之を Na_2O に換算すれば次の通りである。

Sample Na_2O by new method

%

Alkali-Trachyte, from 5.16 5.22 5.20 *

Kannasan, Quelpart I.}

Labradrite in Basalt, 4.65 4.57

Quelpart I. }

※ 此値はケーリー (Caley) の方法による

$(\text{UO}_2)_2\text{MgNa}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 \cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}=1.53\%$ より曹達の値を計算し更に $\text{Na}_2\text{O}\%$ に換算したものである。

尙曹達を主成分とする鑛物及び硝子等の曹達定量に汎く應用し得るが是等に關しては尙研究の上發表する積りである。

文 献

- 1) J. A. C. S. 50.1625. (1928)
 - 2) J. A. C. S. 51. 1661 (1929)
 - 3) Z. anal. Chem. 70. 397 (1927)
 - 4) Z. wiss. Mikroskop, 3. 129—130 (1886)
 - 5) Bull. Soc. Chim. 33, 807—818 (1923)
 - 6) Bull. Acad. Sci. Zagrab. (1920) 16—23
 - 7) E. M. Chamot and H. A. Bedient, Mikrochemie. 6. 13. (1928)
 - 9) Bull. Soc. Chim. (4) 33. 807 1923)
 - 8) C. A. 22. 201 (1928)
- (訂正) 本誌第十一卷第三號四九頁に漢字山粗面岩の $\text{Na}_2\text{O}=3.56\%$ とありは $\text{Na}_2\text{O}=5.19\%$ に訂正す。