- 10) 日本工業規格：鉄鋼化学分析法 p. 84 別法 2 (1953).
- 11) 同上, p. 90, 参考 1.
- 12) 椿勇：鉄と鋼 37, 167 (1951).
- 13) D. Rosi, I. Mendola : *Met. ital.*, 6, 443 (1951); *Chem. Abs.*, 46, 2955 (1952).
- 14) 池上卓穂・永岡直：分析化学, 2, 328 (1953).
- 15) 日本学術振興会：鉄鋼迅速分析法 p. 22 (1949).
- 16) 日本工業規格：鉄鋼化学分析法, p. 62, JIS, G 1213 (3) (1953).
- 17) 同上：試薬, p. 52, JIS, K 8006, 2—(20) (1953).
- 18) Treadwell-Hall : *Analytical Chemistry*, Vol. I, p. 413, 9th Ed. (1937).
- 19) Lundell, Hoffman, Bright : *Chemical Analysis of Iron and steel*, p. 117 (1931).
- 20) Treadwell-Hall : *Analytical Chemistry*, Vol. II, p. 586, 9th Ed. (1942).
- 21) J. Ehrlich : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14, 406 (1942).
- 22) 日本工業規格：試薬, p. 53, JIS, K 8006, 2—(25) (1953).
- 23) G. I. Rodin : *Zavodskaya Lab.*, 9, 111 (1940); *Chem. Abs.*, 36, 1262 (1942).
- 24) A. R. Bolein : *ibid.*, 16, 232 (1950); *Chem. Abs.*, 44, 6763 (1950).

(東北大学工学部応用化学科*) (昭和 29 年 6 月 11 日受理)

燐酸塩の分析化学的研究 (第1報)

Pyro-, Ortho- 燐酸塩の新容量法

加藤多喜雄・萩原 善次・篠沢亮二郎・塚田 尙吾

Investigation for Phosphates from the Viewpoint of Analytical Chemistry. I.

New Titrimetric Determination of Pyro- and Orthophosphates.

TAKIO KATO, ZENJI HAGIWARA, RYOJIRO SHINOZAWA and SYOGO TSUKADA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tohoku University)

A new volumetric determination of pyrophosphate, based on the complex formation, has been carried out. The method was found to be superior to others, and the determination was made within the permissible error in usual volumetric analysis without the use of empirical factor. Quantitative precipitation of zinc pyrophosphate was formed in the pH range 3.8~3.9, and the chemical reactions in this case have been also investigated potentiometrically. In order to proceed for rapid gravimetric determination of orthophosphate, a volumetric method followed by the application of versenate complex has been performed.

(Received June 11, 1954)

緒 言

種々の燐酸根の共存における、個々の酸根の定量法に関しては、多くの研究がされて来た。現在も米、独、スペイン等で実施されている。正燐酸塩を除き、他の型のものは比較的溶液中の取扱が厄介である。すなわち加水分解をして正燐酸塩に最終的には移行するので、共存時の個々の酸根の定量値は満足すべきものとはいえず、ピロおよびトリ燐酸塩の定量に際して見られる如く、実験係数を使用する場合が多い。最近に到り燐酸塩類の用途も広範に亘り、個々の成分や、それらの純度を知る必要にせまられているが、従来の方法では完全とは考えられず、また多くの時間を要する。そこで著者等は ortho-, pyro-, meta-, tri-(tripoly), tetra-(tetrapoly)-燐酸塩および亜燐酸、次亜燐酸、次燐酸、過燐酸等の塩類の共存における個々の定量法を確立する目的で

研究を開始した。

周知の如く正燐酸根の定量に際しては、酸性溶液中で燐モリブデン酸アンモニウムを沈澱させ、これをアルカリで滴定するか、または多くの場合再溶解してマグネシア混液を加え、 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を沈澱させ、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ として秤量する重量法が採用されている。微量の場合はモリブデンブルーの比色がなされている。あるいは過塩素酸ビスムチルを用いる電流滴定法¹⁾が実施され、終点はビスマスの還元波より求める。更に上記試薬で滴定し、その際沃度カリを加えて、沃化ビスムチル (BiOI) の色調の変色で終点を知る方法²⁾、および酢酸ウラニルを用いる電流滴定が、Kolthoff & Cohn により研究された。ピロ燐酸塩の定量法としては、加水分解して正燐酸塩に変えて上記の方法で定量する方法、例えば Jones³⁾ の方法および硫酸塩を加えて、その際遊離する硫酸をアルカリで滴定⁴⁾ する方法が実施されたが、定量値は常に数%

* 仙台市桜小路

低く、そのため実験係数が常套手段として使用される場合が多い。上述の外に磷酸は三塩基酸である故、適当の pH-指示薬を用い、滴定する方法例えば ortho-, pyro-, および meta- 磷酸の共存するとき、メチル赤、ブロムクレゾール緑、チモール青を用い、示差的に滴定する方法⁹、また正磷酸の定量に際し、混合指示薬⁹として、B. C. G., M. R. を用いる方法、M. R. と P. P. を併用する方法⁷等が研究された。著者等は最初にピロおよび正磷酸の新しい容量法を実施し、これが殆んど許容誤差内で定量し得て、従来の方法に比し精度も優れてると認められたので報告する。

試 薬

(a) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ピロ磷酸ナトリウムの製造に際しては、石川⁸、L. T. Jones⁹ および R. N. Bell⁴ 等の文献を参照して、下記の方法によった。すなわち $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の適当量を恒量にした坩堝中にとり、表記の如く加熱操作を経て造った。加熱操作は減量がほぼ計算値に近くなるまで繰返した。

なお再結晶に際しては約 $35 \sim 40^\circ\text{C}$ の飽和溶液を調製し、水で冷却して、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を晶出させ風乾して試料とした。

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} (\text{一級品再結晶}) \xrightarrow[150 \sim 200^\circ\text{C}]{\text{加熱}} \text{Na}_2\text{HPO}_4$$

$$\xrightarrow[900^\circ\text{C}]{\text{900}^\circ\text{C} \text{ に 30 分 加 熱 }} \xrightarrow[900^\circ\text{C}]{\text{徐 々 に 徐 々 に }} \xrightarrow[1 \text{ hr. 保 持}]{\text{冷 却 }} \xrightarrow[\text{水で冷却}]{\text{冷 却 }} \xrightarrow[\text{飽和溶液}(35 \sim 40^\circ\text{C})]{\text{冷 却 }} \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{風乾} (\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$$

(b) Zn-Ac 試薬 酢酸亜鉛（特級品）80g を蒸留水にとかし、氷酢酸 250 ml を添加し全容を 2250 ml にした。

(c) E. T. A. 0.0444₉, 0.0484₉ Mol/l 溶液。塩化マグネシウムの標準液を用いて、F. W. Kerknow⁹ 等の方法に従って、E. B. T. を指示薬として前記二種類のエチレンジアミンテトラ酢酸-2- ナトリウム塩溶液を標準した。

(d) MgCl_2 0.0982₁, 0.0505₆ Mol/l 溶液。市販の塩化マグネシウム（特級品）を数回再結晶し、これを以て前記濃度溶液を造った。標準液の濃度は、オキシソ法によるマグネシウムの重量法を実施してきめた。

(e) E. B. T. 0.4% - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -溶液。指示薬溶液は不安定なる為、実験の都度調製して用いた。

(f) KH_2PO_4 -標準液。第1磷酸カリウム（特級品）を用いて、 PO_4^{3-} として 9.82 mg/ml の標準液を調製した。その濃度は標準液の一定量を採取して、適量の水にて薄めた後 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ として PO_4^{3-} を沈澱させ、常法に従って $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ として定量した。

(g) マグネシア混液。 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 100 g + NH_4Cl , 100 g + conc. NH_4OH , 50 ml + H_2O ($\rightarrow 1000 \text{ ml}$)。使用試薬は一級品を再結晶して用いた。混液中の $[\text{Mg}^{2+}] = 0.4823 \text{ Mol/l}$ である。 Mg^{2+} の定量は上記の混液の一定量を採取し、水にて薄め 150 ml 前後に保ち、pH を 10 附近に調節後、E. B. T. を加え、E. T. A. 標準液で滴定する方法によった。

他の使用試薬はすべて一級または特級品である。

ピロ磷酸の新容量法

著者等はまずピロ磷酸塩の新容量法を実施した。すなわち試料液の一定量を採取し、酢酸亜鉛溶液の過剰量を添加し、生成したピロ磷酸亜鉛を稀アンモニア水に溶解し、これを E. B. T. を指示薬として、E. T. A. 標準液で滴定し好結果を得た。沈澱生成時の pH は $3.8 \sim 3.9$ の緩衝溶液が最適と認められる。 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ は滴定に際し妨害せず、色変も明瞭である。次に実験法および結果について述べる。

(a) $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -試料液の調製。上述の方法によって調製した $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の適当量を 100 ml の定容フラスコに採取し、水にて稀めて 100.00 ml に保った。溶液の一定量を採取し表記の如き試料を造った。なお試料液調製と同時に定容フラスコより一定量を採取し、次の方法で重量分析を実施し試料液中の P_2O_5 含量を求め、これを規準として得られた容量値と比較検討した。

重量法による $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液中の P_2O_5 含量測定：

$$\text{試料液} (20.00 \text{ ml}) + \text{conc. HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[20 \sim 30 \text{ min, 煮沸}]{\text{全容}} \xrightarrow[\text{加水分解}]{\text{50} \sim 100 \text{ ml, 硝酸酸性 } 3 \sim 4 \text{ N}} \text{正磷酸} + \text{マグネシア混液} \longrightarrow \text{沈澱} : \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[800^\circ\text{C}]{\text{灼熱}} \text{恒量 } \text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$$

なお第1表に示した個々の実験に際しては、調製した試料溶液の加水分解による一部正塩への移行を考慮して、直ちに (b) 項による実験を行い、重量法による硝酸酸化は後行を行った。また試料液は実験の都度調製し用いた事を付記しておく。

(b) 容量法。試料液の 20.00 ml を採取後直ちに適当量の水にて薄め、酢酸亜鉛試薬を第1表の如き割合に加え、3 N NH_4OH または CH_3COOH を加えて沈澱時の pH を表記の通りに調節した。この際全容は $40 \sim 56 \text{ ml}$ 、また沈澱生成時の水温は $10 \sim 12^\circ\text{C}$ であった。次に生成沈澱を 1~2 hr. 放置後濾過した。沈澱洗滌は水または 10 % エチルアルコール溶液を用い、E. B. T. 指示薬により、濾液中に Zn^{2+} の認められなくなるまで（空試験同時実施）続行した。次に沈澱を稀アンモニア水の小過剰を加えて溶解し、ピーカーに移す。これに緩衝液 [pH = 10, NH_4Cl 67.5 g + conc. NH_4OH 570 ml + H_2O ($\rightarrow 1000 \text{ ml}$)] 5~10 ml を加え、水にて薄め全容を 100~150 ml に保ち、上記指示薬 6~8 滴を添加し E. T. A. 標準液で滴定して $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 含量を求めた。滴定終点は赤 $\rightarrow$ 青に変色する点で可成り鋭敏である。

E. T. A. 標準液のモル濃度を M、またその所要量を V ml とすれば次式により含量が求められる。

$$\text{P}_2\text{O}_7 \text{ mg 数} = 86.975 \text{ MV}, \text{P}_2\text{O}_5 \text{ mg 数} = 70.975 \text{ MV}, \text{P mg 数} = 30.975 \text{ MV}$$

実験結果を第1表に示した。表中の試料採取量は前述の如く重量法に従って求めたものである。表より分る如く酢酸亜鉛の添加量は理論上の約4倍で、沈澱時の pH を $3.8 \sim 3.9$ の範囲内に調節した時、定量値は誤差範囲内で一致することが分った。これより酸性またはアルカリ性にすぎても結果は低く出て来る傾向にある。pH が余

第 1 表

実験 番号	Na ₄ P ₂ O ₇ 採取量 mg (P ₂ O ₅ として)	Zn-Ac 理論量 ml	Zn-Ac 添加量 ml	全液量 ml	沈澱生成 時の pH (10~12°C)	E. T. A 所要量 ml	E. T. A 理論量 ml	P ₂ O ₅ として 定量値 mg	誤 差 mg	差 %
1	75.4 ₆	4.86	20.0	56	2.9	23.29*	23.93	73.4	-2.1	-2.7 ₃
2	"	"	"	46	3.0	23.30*	"	73.5	-2.0	-2.6 ₀
3	49.4	3.19	"	45	3.2	13.81	14.35	47.5	-1.9	-3.8 ₅
4	49.5	"	"	"	"	13.91	12.38	47.9	-1.6	-3.2 ₃
5	75.4 ₆	4.86	"	40-45	3.3	23.55*	23.93	74.3	-1.2	-1.5 ₄
6	"	"	"	"	3.5	23.66*	"	74.6	-0.9	-1.1 ₄
7	"	"	"	"	3.6	23.84*	"	75.2	-0.3	-0.3 ₄
8	"	"	"	"	3.8	23.94*	"	75.5	+0.0 ₄	+0.0 ₅
9	73.9	4.77	"	"	"	21.46	21.47	73.8 ₉	-0.0 ₁	-0.0 ₁
10	"	"	"	"	3.9	21.47	"	73.9	±0.0	±0.0
11	75.4 ₆	4.86	"	"	"	23.97*	23.93	75.6	-0.1	-0.1 ₉
12	75.5	4.87	"	"	"	21.94	21.94	75.5	±0.0	±0.0
13	"	"	"	"	"	21.93	"	75.4 ₇	-0.0 ₃	-0.0 ₄
14	73.9	4.77	"	"	4.0	21.34	21.47	73.4	-0.5	-0.6 ₈
15	68.5	4.42	"	40	4.2	19.78	19.93	68.1	"	-0.7 ₉
16	75.5	4.87	"	"	4.1	21.79	21.94	75.0	"	-0.6 ₅
17	39.1	2.52	"	"	4.2	11.30	11.36	38.9	-0.2	-0.5 ₁
18	68.6	4.42	"	"	"	19.70	19.93	67.8	-0.8	-1.1 ₇
19	75.5	4.87	"	40-45	4.3	21.81	21.94	75.1	-0.4	-0.5 ₃
20	75.4 ₆	4.86	"	46	4.6	23.17*	23.93	73.1	-2.4	-3.1 ₃
21	36.2	2.33	"	45	4.8	10.24	10.52	35.2	-1.0	-2.7 ₆

E. T. A 濃度 : * 0.0444₃ Mol/l, 記号なきもの 0.0484₉ Mol/l

り大になれば水酸化亜鉛の沈澱生成も考えられるし、逆に pH が小になれば当然沈澱の溶解、あるいはピロリン酸

塩の加水分解等も影響して定量値は常に低くなる事が予想される。これは実験結果とはほぼ一致している。沈澱洗滌は No. 15 および 18 を除いては水にて行った。前者のみ 10 % アルコール溶液を使用した。第 1 図に実験誤差と沈澱生成時の pH との関係を示した。図より分るように、上記の最適 pH 域を除いては、誤差は常に負の方にばらつく傾向が認められた。

ピロリン酸ナトリウム溶液の電位差滴定曲線

前節の容量法によるピロリン酸塩の定量に際し、pH 3.8 ~ 3.9 に沈澱時の pH を調節した緩衝溶液中で好結果が得られることが分った。本実験の目的は、かかる pH 域附近でピロリン酸は如何なる状態に存在するか、またかなり薄い溶液の電圧滴定が可能なるやを見出すにあった。実験に際しては、0.0455 Mol Na₄P₂O₇ 溶液、20.00 ml を採取し、水で薄め約 100 ml とした後、0.0936₆ N/HCl

第 1 図

第 2 図

標準液で滴定した。実験装置を第2図に示した如く標準電極としては、S. C. E. を、指示極として白金極を用い、塩酸滴定にともなう溶液の抵抗の変化、すなわちグリッド電圧の変化を $100 \mu A$ の電流計で見るようにしたものである。

実験結果を第3図に示した。滴定曲線の変化は、なだらからであり、従ってピロ磷酸ナトリウムの前述の如きうすい溶液の定量を電位差的に或は pH 指示薬を用いて実施することは不可能と考えられる。図中の $Na_2H_2P_2O_7$ に相当する前後の pH 実測値は 3.8~4.0 である。

第 3 図

実験結果の考察

前節の滴定曲線を考慮に入れ、ピロ磷酸塩の定量的沈澱を見る pH 3.8~3.9 附近においては、次の反応が妥当と考えられる。

更に酢酸亜鉛の添加により次の反応が起る。

この際沈澱剤として、硫酸塩、ハロゲン化物等を使用すれば鉍酸を生じ、これがため沈澱の溶解作用やピロ磷酸塩の加水分解を促す原因となる恐れがある。しかしながら酢酸亜鉛を用いれば、酢酸および酢酸ナトリウムの

緩衝作用によって溶液自体の pH の調節が容易になり、前記原因は除去される利点が考えられる。次に生成沈澱を稀アンモニア水に溶解すると Zn-ammine 化合物を生ずる。 $Zn_2P_2O_7 + NH_4OH \rightarrow [Zn(NH_3)_6]^{2+} \text{ complex}$ 。

Zn-E. T. A. complex は前記錯塩より安定であるために、滴定が可能である。沈澱をアンモニア水に溶解させる際、 $P_2O_7^{4-}$ の一部は PO_4^{3-} への移行も当然考えられるが、両酸根の存在は滴定に影響を与えないので好都合である。

正磷酸塩の容量法

著者等は従来広く行われている重量法を迅速化するために、E. T. A. を使用して容量化を試み満足すべき結果を得た。すなわち PO_4^{3-} を $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ として沈澱させ、これを稀塩酸に溶解させた後、E. T. A. 標準液の一定過剰量を加える。次に緩衝液を添加して溶液の pH を 10 附近、液温を $30 \sim 40^\circ C$ に保ってから塩化マグネシウム標準液で過剰の E. T. A. を逆滴定することにより、目的を達することが出来た。

(a) 分析操作 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 沈澱生成に関しては、Treadwell, B. Schmitz¹⁰⁾ 等の方法によった。先ず KH_2PO_4 標準液の一定量を採取し、これに HCl(1+2) 5 ml を加え、マグネシア混液を第2表の如き割合に加えた。次に酢酸アンモニウム 5 g を加え、更にフェノールフタレン指示薬の数滴を加えて湯浴上で $70^\circ C$ 近くまで加温した。これに $NH_4OH(1+2)$ を徐々に滴下して溶液が微紅色を呈するように保った。次に全溶液量の 1/5 容の濃アンモニアを加え、生成する沈澱を 4 hr. 放置した。次に沈澱を濾過し、 Cl^- の認められなくなるまで $NH_4OH(1+9)$ で充分洗滌後、HCl(1+2) を用いて溶解させた。これに適当量の水を加えて全容を約 80 ml に保ち、E. T. A. 標準液の一定過剰量を表記の如く加えた。次に稀アンモニア水を加えてアルカリ性に保ち、更に前述の緩衝液 (pH=10) 10 ml を加えて湯浴上に加温し $30 \sim 40^\circ C$ に保った後、塩化マグネシウム標準液で E. T. A. の過剰を逆滴定し、これより PO_4^{3-} 含量を求めた。指示薬はピロ磷酸塩の場合と同様に E. B. T. 0.4%-エチルアルコール溶液を用いた。終点は青→赤に変色する所である。

第 2 表

実験番号	KH_2PO_4 採取量但し PO_4^{3-} としての mg 数	マグネシア混液 (理論量) ml	マグネシア混液 添加量 ml	E. T. A. (0.0444 ₃ Mol) 添加量 ml	滴定前の全容 ml	$MgCl_2$ (0.0982 ₂ Mol) 所要量 ml	E. T. A. (0.0444 ₃ Mol) 消費量 (計算値) ml	E. T. A. (0.0444 ₃ Mol) 理論量 ml	PO ₄ 定量結果		
									PO ₄ 定量値 mg	PO ₄ %	誤差 mg
1	98.2	2.3	6.0	50.02	80	12.13	23.21	23.27	94.9	99.6 ₉	-0.3
2	98.2	2.3	6.0	50.02	80	12.14	23.17	23.27	97.8	99.5 ₉	-0.4
3	98.2	2.3	6.0	50.02	80	12.14	23.17	23.27	97.8	99.5 ₉	-0.4
4	98.2	2.3	8.0	50.02	80	12.10	23.26	23.27	98.2	100.0 ₀	±0.0
5	98.2	2.3	10.0	50.02	80	12.12	23.21	23.27	97.9	99.6 ₉	-0.3
6	98.2	2.3	8.0	50.02	80	12.11	23.23	23.27	98.0	99.7 ₉	-0.2
7	98.2	2.3	12.0	50.02	80	12.15	23.15	23.27	97.7	99.4 ₉	-0.5
8	98.2	2.3	16.0	50.02	80	12.11	23.23	23.27	98.0	99.7 ₉	-0.2
9	98.2	2.3	7.0	50.02	80	12.13	23.20	23.27	97.9	99.6 ₉	-0.3
10	98.2	2.3	5.0	50.02	80	12.62	22.13	23.27	93.4	95.1 ₁	-4.8

E. T. A. 標準液のモル濃度を M_1 , その添加量を $V_1\text{ml}$ とする. 塩化マグネシウム標準液のモル濃度を M_2 , その所要量を $V_2\text{ml}$ とすれば, 含量は次の如くして求められる.

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ mg数} = 70.975 M_1 \left(V_1 - \frac{M_2 V_2}{M_1} \right)$$

$$\text{PO}_4 \text{ mg数} = 94.975 M_1 \left(V_1 - \frac{M_2 V_2}{M_1} \right)$$

$$\text{P mg数} = 30.975 M_1 \left(V_1 - \frac{M_2 V_2}{M_1} \right)$$

(b) 実験結果 定量結果を第2表に記載した.

表に見る如くマグネシア混液の添加量は理論上の3倍量であれば, 上記操作により $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は定量的に沈殿して来ることが分る. 滴定时, 終点附近に達すると, 室温での操作では若干のにごり ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 生成に起因する) が認められ, これが終点を不明瞭にする. 滴定液を $30 \sim 40^\circ\text{C}$ に加温して滴定すれば, かかる現象はほとんどみられない. 滴定終了後室温に放冷すると, それが見られる. ピロ磷酸塩の容量法の如く, 金属イオンを直接滴定する方法は, 微量の PO_4^{3-} 存在の場合とはともかくも, 或量以上の PO_4^{3-} の存在では $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の溶解度の大ならざるを考慮したとき不可能と考えられる.

結 語

(1) ピロ磷酸塩の容量法を実施し, 従来の方法に比し優れた結果を得た. すなわち実験係数を用いることなしに, 容量法の許容誤差内で定量することが出来た.

(2) ピロ磷酸亜鉛沈殿時の最適 pH 範囲は, 我々の実験条件のもとでは, $3.8 \sim 3.9$ であり, かかる pH 域で起る化学変化を電圧滴定曲線より検討した.

(3) 正磷酸塩の従来の重量法を迅速化するために, 容量法を実施した.

本報においては, ピロおよび正磷酸塩の定量は単独の場合のみ述べたが, 他の磷酸塩類の共存については次報に報告する予定である. 本報の一部はピロ, メタおよび正磷酸塩の共存においても利用可能であることを附記しておく.

文 献

- 1) Neuberger : *Z. Anal. Chem.*, **116**, 1 (1939); G. Ender : *ibid.*, **138**, 401 (1953).
- 2) W. Rathje : *Angew. Chem.*, **51**, 256 (1938); *Z. Anal. Chem.* **116**, 6 (1939); *ibid.*, **117**, 420 (1939); W. P. Thistlethwaite : *Analyst.* **77**, 48 (1952).
- 3) L. T. Jones : *Ind. Eng., Chem., Anal. Ed.*, **14**, 536 (1942).
- 4) Britske, Dragunow : *J. Chem. Ind. (Moscow)*, **4**, 49 (1927); W. Dewald, H. Schmidt : *Z. Anal. Chem.*, **134**, 17 (1951); *ibid.*, **139**, 359 (1953); R. N. Bell : *Anal. Chem.*, **19**, 97 (1947); *ibid.*, **24**, 1997 (1952).
- 5) Gerber, Miles : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 519 (1938).
- 6) Maria Mar Coni : *Chem. e Ind. [Milano]*, **31**, 315 (1949).
- 7) Herlich, Riéman : *Anal. Chem.*, **19**, 651 (1947).
- 8) 石川総雄 : 無機製造化学.
- 9) F. W. Kerknow : *Z. Anal. Chem.*, **133**, 281 (1951).
- 10) B. Schmitz : *Z. Anal. Chem.*, **65**, 46 (1924); Treadwell : *Analytical Chemistry*. Vol. II. p. 390.

(三菱化成工業株式会社黒崎工場開発部*) (昭和29年6月12日受理)

有機化合物に含まれる水銀の迅速微量定量法

須 藤 猛 郎・下 江 大 三・宮 原 富 士 子

Rapid Microdetermination of Mercury in Organic Substances

TAKERO SUDO, DAIZO SHIMOE and HUIKO MIYAHARA

(Kurosaki Factory, Mitsubishi Chemical Industries Limited)

Although there are numerous reports on the quantitative estimation of mercury in organic compounds, no method is found for rapid and accurate estimation of it for those containing halogen. The present method by the writers consists as follows: the sample is decomposed in a usual type combustion tube, the mercury evolved is led, through a calcium oxide layer, into a collector containing nitric acid and the solution is titrated with ammonium thiocyanate. The procedure is finished in 35 minutes for one sample and the presence of chlorine or bromine gives no disturbance in the estimation.

(Received June 22, 1954)

I 緒 言

有機化合物中の水銀の定量法は, 多数の研究者によっ

* 福岡県八幡市黒崎

て発表されており¹⁾, 就中 1951 年平井等²⁾ は Kjeldahl 分解フラスコを用いて行い簡易微量定量法を提案した. しかしハロゲンを含む試料の時は, 分解中にハロゲン化