硫酸塩の迅速定量法

ロジゾン酸ナトリウム試験紙を用いるアンモニウム、ナトリウム
およびカリウム各硫酸塩類の容量分析

向 山 朝 之

Rapid Determination of Sulfate. Titration of Ammonium, Sodium and Potassium Sulfate by Use of Sodium Rhodizonate Test Paper

TOMOYUKI MUKOYAMA

(Faculty of Engineering, Yamanashi University)

Sulfate in macro-quantities was rapidly determined by titrating its hot solution with a standard 0.3 N BaCl_2 solution, using preservable Na rhodizonate test paper as an external indicator. The standard BaCl_2 solution may be standardized either by the usual gravimetric method or by the volumetric method of using $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution prepared by neutralizing a known volume of a standard 0.3 N H_2SO_4 with NH_4OH . The spot test upon a Na rhodizonate test paper for Ba^{++} was sensitively done by touching a very small quantity of the sample solution several times on the same spot, using a glass rod with a fine tip (diam. 1-2 mm.). The procedure is carried out as follows: 0.4-0.5 g sample of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 or K_2SO_4 (or their bisulfate) was taken into a 300-ml conical beaker, diluted to about 100 ml with hot water (or the sample solution was neutralized with NH_4OH or $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ against methyl red, if necessary), heated at 90-100°C and titrated immediately at a moderate speed with 0.3 N BaCl_2 until near the expected end point, then titrated dropwise with thorough stirring until the pink spot or ring was just appeared upon the Na rhodizonate test paper. When the solution became cool, it should be reheated for the titration and the end point should be determined at above 60°C. In the back-titration method, the excess of 0.3 N BaCl_2 was added and back-titrated with the standard 0.3 N $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ until the pink spot upon the test paper was just disappeared. The effect of the presence of various substances were studied in the present procedure. For technical use, determination of sulfate such as $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in fertilizer was satisfactory carried out. The present method of determination for sulfate in macro-quantities can be carried out within 10 minutes without using any organic solvent, or special and expensive apparatus. (Received May 18, 1955)

硫酸塩の迅速定量法としては従来、遠心分離法¹⁾、比濁法²⁾および各種の容量法がある。容量法については、SchroederのReview³⁾があるがベンジジン法、クロム酸塩法⁴⁾、炭酸塩法⁵⁾、シュウ酸塩法、ヨウ素酸塩法、硝酸鉛標準溶液滴定法⁶⁾、塩化バリウム標準溶液で電位差滴定⁷⁾或は高周波滴定⁸⁾する方法、EDTA法⁹⁾またはイオン交換法¹⁰⁾など極めて多数ありそれぞれ特長があるが、あるものは濾過を要し操作が相当繁雑であり、またあるものは特殊の装置を要するなど硫酸塩類の簡便な迅速定量法としては一長一短のようである。またバリウムイオンに対し鋭敏な呈色反応を示すロジゾン酸ナトリウム或はテトラヒドロキシキノンを液内指示薬とし塩化バリウム標準溶液で滴定を行う研究¹¹⁾が多数あるが、これら有機試薬の水溶液は相当不安定であり、また滴定に際し多量の有機溶媒が必要である。この方法は半微量の硫酸根定量には応用可能であろうが、常量の硫酸根に対しては終点の判定が困難となり満足な結果を得難い。

著者はさきに長期間保存でき感度も変らぬロジゾン酸ナトリウム試験紙を作製し¹²⁾、定性分析¹³⁾および混酸中の硫酸分の迅速容量分析¹³⁾に応用し、入谷・田中等¹⁴⁾は

有機化合物中の硫黄の容量分析に利用した。

今回、著者はこの方法をアンモニウム、ナトリウム、およびカリウム各硫酸塩類の常量の迅速分析に応用したところ、有機溶媒などを要せず経済的であり、所要時間も10 min以内で正確度、再現性も相当によいことがわかったのでその結果を報告する。

1. 実験方法

本報においては硫酸塩試料はすべて0.3 N (0.15 M) 溶液となし、まず重量分析により硫酸根量を定め、別にこの試料溶液一定量を採取して滴定を行い、両方法によって得た結果を比較した。

終点の判定方法および滴定操作はこれらにつき検討した前報¹³⁾の方法に準じ次のように行った。

終点の判定方法

滴定の当量点よりごく微量過剰に加えられたバリウムイオン(塩化バリウム標準溶液)をロジゾン酸ナトリウム試験紙上に鋭敏に確認するならば、当量点に極めて近い点を終点と判定しうることとなる。このためには先端を直径1~2 mmに引伸ばしたガラス棒を用い、これをビーカー中から取出すと先端に溶液の微量が附着する。これを試験紙面に触れると附着した溶液が紙面に吸収さ

* 甲府市元柳町

れて円形(径約 5 mm)に拡がる。同一斑点上に2~3度この操作を繰返えすとロジゾン酸ナトリウムの橙色が消え、バリウムイオンが存在すれば白地円の中心に鮮明な赤褐色の斑点または輪を得る。或はまたガラス棒の先端近くを試験紙片のふちにつけ、半円形に吸収拡散させる操作を同一箇所にて2~3回繰返えす方法によると試験紙の節約となり便利であったから、著者は多くこの方法を用いた。

0.3 N の塩化バリウム標準溶液を用い、滴定終了時の液量は 125 ml 前後となるように操作すれば、試験紙の感度による標準溶液の所要量は微量(0.03 ml 以内)であるから、これを空実験値として差引かなくとも殆ど結果に影響を与えない¹⁹⁾。また斑点試験に使用した試験紙は溶液中に投入してもよいが、1回の試験に要する液量は 0.01 ml 以内であるから、これにより失われる液量は無視しても殆ど誤差を生じない。

滴定操作

直接滴定法 あらかじめガラス鉛筆などで 100 ml の目盛線を附した 300 ml のコニカルビーカー中に試料をとり、熱水を目盛線まで加え(試料が中性でないときは少量の熱水を加え、0.3 N の水酸化アンモニウム或は酢酸でメチルレッドを用い中和してから 100 ml にうすめる)、煮沸するまで加熱し、直ちにかきまぜながら塩化バリウム標準溶液を滴加した。終点が近づくと思われる頃から、先端を引伸したガラス棒を用いて試験紙上に前記の斑点試験を行い、バリウムイオンによる呈色の発現点を終点とした。液温が約 60°C 以下になった場合は再び加熱して滴定を続けた。標準溶液の滴加速度による影響は殆ど認められなかったから著者は終点近くまでは 1 min 間に 10~15 ml の速度で滴加した。使用するビュレットには、中央に小穴を切抜いた厚紙をコックの上部に附しておくこと熱蒸気による標準溶液の容積変化が防止できた。この直接滴定法は塩化バリウム標準溶液の所要量が大体わかっているときは便利であった。

しかしこの方法では滴定超過のおそれがある場合は次の2方法のいずれかによって滴定するのもよかった。

分液法 試料溶液の 5~10 ml をあらかじめ分けておき、終点に近づく頃から塩化バリウム標準溶液を 1 ml 程度ずつ区切って滴加し、試験紙上にバリウムイオンの呈色が現われたならば分取液を合し、以後は注意深く滴定を続けて終点を定める。

逆滴定法 終点に近づく頃から塩化バリウム標準溶液を 2~5 ml ずつ加えよくかきまぜたのち、溶液の微量を試験紙上に験し、標準溶液が過剰に加えられたことを確認したのち、この過剰量を 0.3 N 硫酸アンモニウム標準溶液で逆滴定した。この場合には、試験紙上のバリウムイオンによる赤褐色斑点が次第にうすくなり遂に認められなくなった点を終点とした。従って逆滴定法によるときは終点の判定は最も容易であった。

2. 試薬および試料

ロジゾン酸ナトリウム試験紙：前報¹⁹⁾を若干改良して次のように作製した。ロジゾン酸ナトリウムの少量(0.05 g 位)を 100 ml のビーカーにとり、全部が溶解する直

前までかきまぜながら徐々に水を滴加した(約 25 ml)。30 sec 間程静置し不溶解分が沈定するのを待ち、上澄の飽和溶液(約 0.2%)を磁器蒸発皿に移した。水溶液は相当不安定であるから少量ずつ溶解して用い、溶解後 40 min 以内に使用するのがよい。これに東洋濾紙定量用 No. 5 B (径 11 cm 丸型)の半裁片を浸し、直ちに引上げて液滴をよく取り、ガラス管(径約 4 mm)にまたがせて並べ、あらかじめ 125°C 前後に加熱してある電気空気浴に入れ急速に乾燥させた。完全乾燥に 4~5 min を要するが、これ以上長くかかると分解褪色が起るから、必要に応じて空気浴の扉を 1~2 度手早く開閉して換気するとよい。完全乾燥時の温度は 130°C 以下であるのがよく、この状態では最も鋭敏で均質な黄褐色の試験紙が得られる。完全乾燥後も必要以上空気浴中におくと変質(褪色するか或は黒褐色を帯びる)が起る故、乾燥後はすみやかに取出す。空気浴の内部は暗くなるようにガラス張りのものは遮光した方がよい。この半円形試験紙は、さらに細長く 3 片(幅約 1.8 cm)に切り、直ちに塩化カルシウム入り暗褐色デシケーター(黒色紙の袋に入れて無色デシケーター中にいれてもよい)中に保存し、滴定に際し取出して用いた。試薬は和光純薬および E. Merck 社製の両品を用いたが試験紙の感度に差はなかった。

0.3 N 塩化バリウム標準溶液：小宗化学製保証付の結晶塩化バリウム($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を用い、36.6 g を 1 l に溶解し 1 夜間放置後、東洋濾紙 No. 5C で濾過し、濃度は重量分析により決定した。なお本標準溶液の滴定による標定については後の第 5 項に記載する。

0.3 N 硫酸アンモニウム標準溶液：関東化学製の特級品 19.8 g を 1 l に溶解した。逆滴定に用いる場合は、25.00 ml をとり塩化バリウム標準溶液で前記の直接滴定法により標定した。

0.3 N 硫酸標準溶液：関東化学製の特級硫酸 8.4 ml を水に加えて 1 l にうすめた。

その他の試薬および試料は、工業品の肥料用硫酸 3 種を除き、すべて試薬の特級或は 1 級品を用いた。

3. 陽イオンの影響について

陽イオンの相違による影響を調べるため、重量法で濃度を定めた 0.3 N 硫酸標準溶液の一定量を取り、これをそれぞれ 0.3 N の水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、或は水酸化カリウム溶液で中和し、これらにつき本滴定法を行い第 1 表の結果を得た。この実験では炭酸塩の影響を除くため、水酸化アンモニウム溶液は新たに蒸留したものを、また水酸化ナトリウム溶液は飽和溶液の上澄液を用いて調製し、すべてメチルレッドを指示薬とし煮沸状態にて注意深く中和した。

硫酸根と当量のアンモニウムイオンの存在は影響なく重量分析値とよく一致した。ナトリウムイオンの存在はやや低値を示す傾向はあるが重量分析値と大差なく、カリウムイオンはさらに低値を与えた。この傾向を減ずるため若干対策を試みたがあまり改善することはできなかった。また試験紙の感度を考えると逆滴定法の方が直接滴定法よりもやや低値を示すことが予想され、実験結果もこれと大体一致する傾向が見られたが、両方法の差は

第 1 表 陽 イ オ ン の 影 響

 H_2SO_4 標準溶液 ($0.3 N \times 1.044_2$); BaCl_2 標準溶液 ($0.3 N \times 1.001_7$); $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 標準溶液 ($0.3 N \times 0.986_8$).

H_2SO_4 標準溶液採取量 (ml)	中和に用いたアルカリ	滴定方法	BaCl_2 標準溶液使用量 (ml)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 標準溶液逆滴定量 (ml)	SO_4 量		相 対 誤 差 (%)
					本 法 (g)	重量法 (g)	
24.93	0.3 N	直	25.98	—	0.3750	0.3751	-0.0 ₃
"	NH_4OH	"	26.00	—	0.3753	"	+0.0 ₅
"	"	逆	28.03	2.10	0.3747	"	-0.1 ₁
"	0.3 N	直	25.94	—	0.3744	"	-0.1 ₉
"	NaOH	逆	27.98	2.08	0.3743	"	-0.2 ₁
"	0.3 N	直	25.79	—	0.3723	"	-0.7 ₅
"	KOH	逆	28.01	2.28	0.3719	"	-0.8 ₅

(直…直接滴定法; 逆…逆滴定法.)

第 2 表 硫 酸 塩 類 の 滴 定

 BaCl_2 標準溶液 ($0.3 N \times 0.967_8$), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 標準溶液 ($0.3 N \times 0.947_9$).

試 料 溶 液		添加物質	滴定方法	BaCl_2 標準溶液使用量 (ml)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 標準溶液使用量 (ml)	SO_4 量		相 対 誤 差 (%)
種 と 濃 度	採取量 (ml)					本 法 (g)	重量法 (g)	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($0.3 N \times 0.947_9$)	14.96	—	直	14.71	—	0.2051	0.2043	+0.3 ₉
	"	—	逆	16.00	1.34	0.2048	"	+0.2 ₄
	24.95	—	直	24.45	—	0.3409	0.3408	+0.0 ₃
	"	—	"	24.46	—	0.3410	"	+0.0 ₈
	"	—	逆	26.95	2.56	0.3408	"	0.0 ₀
	"	—	"	26.09	1.72	0.3403	"	-0.1 ₅
	"	氷酢酸 2ml	直	24.48	—	0.3413	"	+0.1 ₅
	"	0.3 N- NH_4OH 2ml	"	24.55	—	0.3423	"	+0.4 ₄
	"	$\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 0.24g[1/2]	"	24.48	—	0.3413	"	+0.1 ₅
	"	" 0.47g[1]	"	24.41	—	0.3404	"	-0.1 ₂
	"	NH_4Cl 0.12g[1/4]	"	24.43	—	0.3406	"	-0.0 ₆
	"	" 0.24g[1/2]	"	24.42	—	0.3405	"	-0.0 ₉
	"	" 0.47g[1]	"	24.31	—	0.3390	"	-0.5 ₃
	"	" 0.94g[2]	"	24.17	—	0.3370	"	-1.1 ₃
Na_2SO_4 ($0.3 N \times 1.017_3$)	"	NH_4NO_3 0.47g[1]	"	24.82	—	0.3461	"	+1.5 ₅
	14.97	—	直	15.75	—	0.2196	0.2194	+0.0 ₉
	"	—	逆	18.01	2.32	0.2194	"	0.0 ₀
	24.89	—	直	26.15	—	0.3646	0.3649	-0.0 ₃
	"	—	"	26.15	—	0.3646	"	-0.0 ₃
	"	—	逆	27.99	1.87	0.3647	"	-0.0 ₅
	"	氷酢酸 2ml	直	26.09	—	0.3638	"	-0.3 ₀
	"	"	逆	28.00	1.96	0.3636	"	-0.3 ₅
	"	0.2 N-HCl 2ml	直	26.07	—	0.3635	"	-0.3 ₈
	"	" 10ml	"	26.04	—	0.3631	"	-0.4 ₉
	"	0.3 N- NH_4OH 2ml	"	26.37	—	0.3677	"	+0.7 ₇
	"	" 5ml	"	26.51	—	0.3696	"	+1.2 ₉
	"	" + 氷酢酸 2ml	"	26.14	—	0.3645	"	-0.1 ₁
	"	0.3 N- NaOH 5ml	"	26.74	—	0.3728	"	+2.1 ₆
	"	" + 氷酢酸 2ml	"	26.13	—	0.3643	"	-0.1 ₅
	"	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 0.27g[1/2]	"	26.18	—	0.3650	"	+0.0 ₃
	"	" 1.1g[2]	"	26.12	—	0.3642	"	-0.1 ₉
	"	" 2.7g[5]	"	25.97	—	0.3621	"	-0.7 ₇
	"	" [1/2] + 氷酢酸 1ml	"	26.08	—	0.3636	"	-0.3 ₅
	"	NaCl 0.54g[1]	"	26.13	—	0.3643	"	-0.1 ₅
	"	" 1.6g[3]	"	26.05	—	0.3632	"	-0.4 ₇
	"	" 2.7g[5]	"	25.98	—	0.3622	"	-0.7 ₄
	"	" 5.4g[10]	"	25.85	—	0.3604	"	-1.2 ₃
	"	Na_2CO_3 0.27g[1/2]	"	41	—	0.57	"	+56

第2表より続く

試料溶液 種類と濃度	採取量(ml)	添加物質	滴定方法	BaCl ₂ 標準 溶液使用量 (ml)	(NH ₄) ₂ SO ₄ 標準溶液使 用量(ml)	SO ₄ 量		相対誤 差(%)
						本法(g)	重量法(g)	
	"	" [1/4] + 水酢酸2ml	"	26.11	—	0.3641	"	-0.2 ₂
	"	" [1] + "	"	25.98	—	0.3622	"	-0.7 ₄
	"	NaNO ₃ 0.27g[1/2]	"	26.61	—	0.3710	"	+1.6 ₇
	"	" 0.54g[1]	"	26.63	—	0.3713	"	+1.7 ₆
K ₂ SO ₄	14.96	—	直	15.48	—	0.2158	0.2148	+0.4 ₆
(0.3 N× 0.996 ₃)	"	—	逆	17.00	1.56	0.2157	"	+0.4 ₂
	19.93	—	直	20.51	—	0.2860	0.2861	-0.0 ₃
	"	—	逆	21.99	1.52	0.2859	"	-0.0 ₇
	24.90	—	直	25.56	—	0.3564	0.3575	-0.3 ₁
	"	—	"	25.55	—	0.3562	"	-0.3 ₆
	"	—	逆	27.98	2.52	0.3557	"	-0.5 ₀
	"	水酢酸 2ml	直	25.56	—	0.3564	"	-0.3 ₁
	"	KC ₂ H ₃ O ₂ 0.33g[1/2]	"	25.52	—	0.3558	"	-0.4 ₈
	"	" 1.3g[2]	"	25.51	—	0.3557	"	-0.5 ₀
	"	" 3.3g[5]	"	25.41	—	0.3543	"	-0.9 ₀
	"	" [1/2] + 水酢酸1ml	"	25.53	—	0.3560	"	-0.4 ₂
	"	KCl 0.33g[1/2]	"	25.56	—	0.3564	"	-0.3 ₁
	"	" 0.65g[1]	"	25.54	—	0.3561	"	-0.3 ₉
	"	" 2.0g[3]	"	25.50	—	0.3555	"	-0.5 ₈
	"	{K ₂ CO ₃ 0.33g[1/2] + 水酢酸 1ml	"	25.56	—	0.3564	"	-0.3 ₁
	"	KNO ₃ 0.33g[1/2]	"	25.93	—	0.3615	"	+1.1 ₂
三菱化成	24.96	—	直	26.01	—	0.3627	0.3626	+0.0 ₃
硫 安 (0.3 N× 1.008 ₀)	"	—	"	26.03	—	0.3629	"	+0.08
	"	—	逆	28.00	2.05	0.3624	"	-0.0 ₆
	"	—	"	28.00	2.06	0.3623	"	-0.0 ₃
昭和電工	24.93	—	直	26.23	—	0.3657	0.3653	+0.1 ₁
硫 安 (0.3 N× 1.017 ₀)	"	—	"	26.26	—	0.3661	"	+0.2 ₂
	"	—	逆	27.91	1.73	0.3655	"	+0.0 ₆
	"	—	"	"	1.75	0.3653	"	0.0 ₀
日東化学	19.96	—	直	20.75	—	0.2893	0.2888	+0.1 ₇
硫 安 (0.3 N× 1.004 ₀)	"	—	"	20.76	—	0.2895	"	+0.2 ₄
	"	—	逆	22.67	1.93	0.2897	"	+0.3 ₁

[] ……(NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄ 或は K₂SO₄ に対する重量比：直……直接滴定法；逆……逆滴定法。

0.1 %程度であるから、実用上はあまり問題とならぬことがわかった。

4. 実際試料の滴定結果および共存物質の影響

次に実際試料に対する本法の精度を調べるため、重量法により硫酸根の含量を決定した試薬用のアンモニウム、ナトリウムおよびカリウムの各硫酸塩および工業製品の肥料用硫安3種（三菱化成、昭和電工、日東化学製品）の各溶液をとり、前記の直接滴定法および逆滴定法を行い、また共存物質による影響を知るため諸種の物質を添加して滴定し第2表の結果を得た。

詳しい表示は省略したが本法による再現性は極めて良好であり、工業分析方法として採用し得ることがわかった。第2表に見るように硫酸根量が小となるに従いやや高値を示す傾向があり、0.3 N 溶液 25 ml 前後では概ねよい結果が得られた。カリウム塩はやや低値を示す傾向があるが、第1表の実験に見られた傾向ほど大きな差はなかった。これはカリウム塩中の硫酸根量を重量分析で定める際、同種の誤差が若干導入され一部相殺している

のではないかと推定される。

共存物質の影響については、酢酸の存在はあまり誤差を生ぜず、炭酸塩、水酸化アンモニウムおよび水酸化アルカリなどが共存する場合には酢酸を加えて滴定することにより、よい結果を得た。塩酸も少量ならばあまり誤差はないが、一般に本滴定法はメチルレッドの中性附近、或は酢酸酸性において行うことにすれば再現性もよく好都合であった。試料に対する重量比 1:1 程度の塩化物および酢酸塩類の共存はあまり誤差を生じないが、硝酸塩の存在は結果を過大にする傾向があった。

次に、アンモニウム、ナトリウムおよびカリウムの各硫酸水素塩類に対する滴定を検討し第3表の結果を得た。これらの水素塩類はすべてメチルレッドを用い、煮沸状態において中和したのち熱水で 100 ml とし滴定した。

前記の各実験と同様にカリウム塩は若干低値を示す傾向があった。しかしこれらの試料については、水素塩を中和するために用いる水酸化物の相違により結果にあまり差を生ずることはなかった。また、煮沸状態で注意深

第 3 表 硫酸水素塩類の滴定

BaCl₂ 標準溶液 (0.3 N×0.967₆), (NH₄)₂SO₄ 標準溶液 (0.3₁N×0.947₆).

試料溶液 種と濃度	採取量 (ml)	中和および添加物質	滴定 方法	BaCl ₂ 標準 溶液使用量 (ml)	(NH ₄) ₂ SO ₄ 標準溶液使 用量 (ml)	SO ₄ 量		相 対 誤 差 (%)
						本 法 (g)	重量法 (g)	
NH ₄ HSO ₄ (0.3 N× 0.921 ₀)	24.98	NH ₄ OH 中和	直	23.80	—	0.3318	0.3315	+0.0 ₉
	"	" "	"	23.81	—	0.3320	"	+0.1 ₅
	"	" "	逆	25.10	1.35	0.3316	"	+0.0 ₈
	"	" + 氷酢酸 2ml	直	23.85	—	0.3325	"	+0.3 ₀
NaHSO ₄ (0.3 N× 1.124 ₈)	24.90	NH ₄ OH 中和	直	28.90	—	0.4030	0.4036	-0.1 ₅
	"	" "	逆	29.97	1.07	0.4033	"	-0.0 ₇
	"	" + 氷酢酸 2ml	直	28.86	—	0.4024	"	-0.3 ₀
	"	NaOH 中和	"	28.93	—	0.4034	"	-0.0 ₅
	"	" "	逆	29.97	1.09	0.4030	"	-0.1 ₅
	"	" + 氷酢酸 2ml	直	28.87	—	0.4025	"	-0.2 ₇
KHSO ₄ (0.3 N× 1.010)	24.89	NH ₄ OH 中和	直	25.93	—	0.3615	0.3624	-0.2 ₅
	"	" "	逆	27.98	2.09	0.3616	"	-0.2 ₅
	"	" + 氷酢酸 1ml	直	25.89	—	0.3610	"	-0.3 ₉
	"	NaOH 中和	"	25.92	—	0.3614	"	-0.2 ₈
	"	" "	逆	27.98	2.14	0.3609	"	-0.4 ₁
	"	" + 氷酢酸 1ml	直	25.95	—	0.3618	"	-0.1 ₇
	"	KOH 中和	"	25.91	—	0.3613	"	-0.3 ₀
	"	" "	逆	27.99	2.14	0.3610	"	-0.3 ₉
	"	" + 氷酢酸 1ml	直	25.92	—	0.3614	"	-0.2 ₈

NH₄OH, NaOH および KOH は共に 0.3 N: 直……直接滴定法; 逆……逆滴定法.

く中和を行えば, 中和用水酸化物溶液中の若干の炭酸塩は氷酢酸を加えて分解しなくとも大差なかった.

5. 塩化バリウム標準溶液の標定について

塩化バリウム標準溶液の濃度は前記重量法により決定すればよいが, また簡便に次の容量法により決定してもあまり差はなかった. すなわち 0.3 N 硫酸標準溶液を炭酸ナトリウム (大阪工業試験所製の標準試薬) に対しメチルオレンジを用いて標定しておき, この 25 ml を正確にとり熱水 50 ml を加え, 煮沸しつつメチルレッドを用い 0.3 N 水酸化アンモニウム溶液で中和し, これに対して前記の直接滴定法を行い塩化バリウム標準溶液を標定した. 実験例を述べれば, 0.3 N 硫酸標準溶液の重量法から得た力価 1.044₂ に対し容量法では 1.044₅ であった. またこれを基準にして標定した 0.3 N 塩化バリウム標準溶液の力価は 1.001₅ に対し重量法では 1.001₇ でよく一致した.

カリウム塩試料の滴定において, 特に重量法に近い値を要求する場合には, 塩化バリウム標準溶液は重量法で濃度を定めた硫酸カリウム標準溶液に対し, 直接滴定法により標定しておけばよい.

6. 実際試料に対する分析指針

以上の実験結果からアンモニウム, ナトリウムおよびカリウムの硫酸塩, 硫酸水素塩の実際試料に対する迅速定量方法として次の指針を得た.

試料 0.4~0.5g (Na₂SO₄·10H₂O は 1g) を正確にはかりとり (或は 4~5g をメスフラスコで 250 ml にうすめ 25 ml を分取), 熱水に溶解して約 100 ml となし (試料が中性でないときは少量の熱水に溶解後, 煮沸状態に

て 0.3 N の水酸化アンモニウム或は酢酸でメチルレッドを指示薬として中和し, 熱水で 100 ml とする), 煮沸するまで加熱し, ただちに, 重量法或は前記の容量法で力価を定めた 0.3 N 塩化バリウム標準溶液を滴加し, ロジゾン酸ナトリウム試験紙を用いて前述第 1 項の実験方法に従い, 液温 60°C 以上において終点を定め, 次式によって硫酸根量を算出する.

$$\text{SO}_4(\%) = \frac{1.441 \times V}{\text{試料 (g)}}$$

ただし

$$V = \begin{cases} \text{直接滴定法或は分液法のとき} \cdots \\ \quad [0.3 \text{ N BaCl}_2 \text{ 使用量 (ml)} \times \text{力価}] \\ \text{逆滴定法のとき} \cdots [(0.3 \text{ N BaCl}_2 \text{ 使用量 (ml)} \\ \quad \times \text{力価}) - (0.3 \text{ N (NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ 使用量 (ml)} \times \text{力価})] \end{cases}$$

7. 結 び

1) 0.3 N 塩化バリウム標準溶液で滴定し, 終点判定にロジゾン酸ナトリウム試験紙を用い, 常量のアンモニウム, ナトリウムおよびカリウム各硫酸塩類の容量分析を行った.

2) 本法は有機溶媒や特殊の装置などを必要とせず, 100 ml 附近の液量で簡便に滴定が行えた.

3) 所要時間は 10 min 間以内で, 正確度は重量法と大差なく再現性もよかった.

従って本法はこれら硫酸塩類の迅速分析方法として, 応用し得るものと考えられた (昭和 28 年 10 月, 日本化学会山梨地方講演会に一部発表)

御指導を賜った名古屋大学教授 平野四蔵博士および山梨大学教授 武内次夫博士に厚く感謝する. 本研究の費用は一部文部省科学研究費を使用させて頂いたので謝

意を表する。

文 献

- 1) 岡, 武藤: 本誌, **1**, 136 (1952); 大野: セメント技術年報, **6**, 69 (1952); 岡, 武藤, 和田: 日塩誌, **7**, 160 (1953).
- 2) 小川, 船田: 日塩誌, **7**, 21 (1953); 梅本: 本誌, **2**, 34 (1953). 瀧山, 水渡: 本誌, **3**, 291 (1954).
- 3) W. C. Schroeder: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **5**, 403 (1933).
- 4) 平野, 日原: 山梨大工研究報告, **1**, 38 (1950).
- 5) 新海: 本誌, **2**, 432 (1953).
- 6) 石橋, 藤永: *Bull. C. S. J.*, **25**, 142 (1952).
- 7) 高木, 清水, 西野: 電化, **18**, 123 (1950).
- 8) 軒原, 田中, 河野: 農化, **28**, 409 (1954).
- 9) 上野, 山口: 本誌, **3**, 331 (1954).
- 10) 垣花, 八代: 本誌, **1**, 85 (1952). 仲西, 長尾: 同, **1**, 86. 舟阪, 河根: 本誌, **2**, 363 (1953). 本田, 只埜: **2**, 同, 451. 舟阪, 河根, 端野: 工化, **54**, 355 (1951). 舟阪, 河根, 板屋: 同, **54**, 743. 飯盛: 日化, **75**, 613 (1954). 舟阪, 河根, 奥田: 硫酸, **7**, 285 (1954).
- 11) Kolthoff-Stenger: *Volumetric Analysis*, Vol. II, 306, 310 (1947). 小林: 鹽水誌, **14**, 178 (1950). 清水, 桜井: 日塩誌, **6**, 158 (1952).
- 12) 向山: 工化, **55**, 187 (1952).
- 13) 向山: 同上, 333.
- 14) 入谷, 田中: 葉誌, **74**, 217 (1954).

(大阪工業技術試験所*) (昭和30年5月18日受理)

斑 点 分 析 ** (XXI~XXVII)

棒 勇・原 重 雄

Spot Analysis. XXI~XXVII.

ISAMU TSUBAKI and SHIGEO HARA

(Osaka Industrial Technical Research Institute)

XXI. Fe^{+++} is reduced to Fe^{++} by the U^{+++} , the Fe^{++} turns pink by the alkaline solution of dimethylglyoxime and this reaction is applied for detection of U; the limit of detection is 0.98 γ .

XXII. Since carbonic acid has a property of discoloring brown color of uranyl-ferrocyanide, this is applied for detection of carbonic acid; the limit of detection is 0.4 γ .

XXIII. A solution of metallic Se in KCN is acidified to give red precipitate of Se. The limit of detection of Se by this reaction is 10 γ .

XXIV. Cinchonine.. KI solution gives white precipitate by the addition of Cd. The limit of detection of Cd by this method is 0.7 γ .

XXV. Cinchonine.. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ solution gives white precipitate on addition of Br^- . The limit of detection of Br^- by this method is 5 γ .

XXVI. A solution of V^{++} reduces Ge salt and gives colloidal precipitate. The limit of detection of Ge by this reaction is 5 γ .

XXVII. The F of titanium fluorides in hydrogen peroxide solution is liberated by the addition of Be to give yellow pertitanic acid and this is applied for detection of Be; the limit of detection is 3 γ .

(Received May 18, 1955)

XXI 第二鉄塩によるウランの検出

二価鉄と四価ウランの還元力を比較して見ると

であるから四価ウランは二価鉄に比し、還元力は可成り大きいと考えられる。

今硫酸第二鉄アンモニウム溶液にチオシアン酸アンモニウムを指示薬として四価ウラン溶液に滴加して見ると赤褐色は漸次稀薄となり終には消失するが、その消費量は理論量よりはるかに多く、又消失点も明瞭ではない。

これによって次の反応は進行することはするが、緩慢で

定量的ではないことが判る。

しかしこの反応は定性には利用することが出来、これによってウランを検出することが出来る。即ち三価鉄溶液中へ四価ウラン溶液を滴定すると上式により二価鉄が出来るから、これをアンモニアルカリ性にし、デメチルグリオキシムを加えると二価鉄はこれと反応して紅色を呈するから結局これによりウランを検出することが出来る。

勿論四価ウランに限らず三価鉄を二価鉄に還元するものはこの紅色を呈することになるから、二価錫、四価バナデン(アルカリ性)、四価セリウム(アルカリ性)など

* 池田市オ田町

** 前報: 日化, **71**, 505 (1950)