檢體一ccを試験管に取り之に1%過マンガン酸カリウム溶液一cc及30%の鹽酸(日本藥局方鹽酸)を混和して加温す其鹽酸量は葡萄酒、日本酒、苦味丁幾等にありては一cc酒精ウイスキー及ブランドー等にありては〇、七ccとす斯の如くして混液が無色乃至淡黃色となるに至ては前者にありては5%の鹽酸フェニールヒドラチン溶液二滴、後者にありては其三滴を直に混和し次に10%過クロール鐵液一滴を混和するにメチールアルコールを含有するものは其の多少に従て直に帶黃赤色乃至深紅色を呈す而して五分時間以上經過したる後に於て表はるゝ帶黃赤色はメチールアルコールに歸因せざるものとす是に一滴と稱するは即ち十五分の1ccを意味するなり

斯く操作するときは葡萄酒等にありては其の〇、5%まで又酒精ウイスキー等にありては其の〇、1%までのメチールアルコールを検出し得るなり而して葡萄酒等にありても亦其の酒精分を蒸餾して前法を施行するときは酒精ウイスキー等と同様〇、1%まで確實に檢定し得るなり

著者の方法は單に簡易法として隨所に應用し得るの便あるのみならず内務省試驗法中其の蒸餾したるアルコール〇、1ccを過マンガン酸カリウム溶液及硫酸を以て酸化し之にフクシン亞硫酸溶液を作用せしむる操作の代りに著者の方法を應用するときは唯に内務省制定試驗法を簡便になすのみならず更に一層適切なるものとなすの利あるなり

○同一の溶液中に於てカルチウム及びマグネシウム滴定法

Paul J. Fox: The Titration of Calcium and Magnesium in the Same Solution.
The Journ. of Ind. and Eng. Chem Nov. 1913.

社家間房吉抄譯

過マンガン酸カリウムを用ゐる石灰を磷酸鹽として滴定する方法は一般に知られ且標準法として採用され居れり而してヨードカリを加へ酸性溶液中に次亜硫酸ナトリウムを用ゐる砒酸アムモンマグネシアとしてマグネシウムの滴定法は Maede 氏及び G. B. Frankforter, Lillian Cohen 兩氏に因り記載せられたり爰に於て著者は此兩法を結合し初め石灰を磷酸鹽として沈澱せしめ次で之を濾別する事なく砒酸アムモンマグネシアとしてマグネシアを沈澱せしめ爰に生じたる兩沈澱を濾過後洗滌して後酸に溶解し初め過マンガン酸カリを加へ磷酸石灰を滴定し然る後ヨードカリを加へ次亜硫酸ナトリウムを以て砒酸アムモンマグネシウムを滴定する方法を講究せり此結合方法たるや後に記す如く完全に實行し得べくして二種の滴定法は互ひに干渉を及ぼす事なし

石灰を磷酸鹽として滴定するに際し生成したる硫酸石灰が磷酸石灰の完全なる作用を妨碍するの説は著者の實驗に據れば正常ならざるが如し而して熟練すれば善き結果を得るに困難ならず然れども砒酸鹽の滴定法には不正確なる點あり例之砒酸アムモンの一定溶液の十ccを酸性にし其百ccが強硫酸の十五ccを含有する如くにし冷却し五gのヨードカリウムを加へ五分時間の後滴定するに其溶液を脱色するに要する次亜硫酸ナトリウム溶液は各二十一、二cc二十一、五二cc二十、七八ccを消費せり勿論此際凡ての部分は同一のピペットを用ゐるビュレットも同一の部にて測量せり此等の數字は多數の實驗結果を綜合せるものにして變化の代表的數字なり而して終末反應に於ても遺憾なく常に一定せり此等の不正確の原因及び其回復に就て多くの實驗をなしたるが然し此等の數字を詳細に引用するは左程有益にあらず

此不正確の主なる原因を擧ぐれば次の如し

(勿論使用せるヨード鹽類はヨード酸鹽類又は酸性溶液に於てヨードを遊離せしむる物質を全く含まざるものたるを確めたりとして)

(一) 五價の砒素が酸性溶液に於てヨードを遊離せしむるに緩慢なること

(二) 強度の溶液に於て滴定前ヨードの損失あること

(三) 殊にヨード水素酸よりヨードを遊離する際日光の影響

(四) 反應の終末點に於ける復色

五價の砒素がヨードを遊離するは次の方程式に従ひて反應を起す

此反應の進行するや至つて緩慢なるものなり因つて此際奇麗なる砂を媒介劑として使用せしも著しき効果を得る能わざりし又反應を促進せんが爲め殆んど四十度位に熱する法は黃色の硫化砒素の沈澱を妨碍するに極注意を要するを以て此法も推奨するの價値少なし爰に於て方程式の右側の反應成績物を除去するときは幾分其目的を達するに便利ならんと思考せらる然し水を取るだけ充分なる硫酸を用ゆるは不可なり然れどもヨードカリウムの後に輕度の黃色を呈する迄直ちに次亞硫酸鹽を加へ反應の終末點に達する前に五—六分間時放置するの便利なる事は明かに知られたり此處置に因り滴定する以前にヨードの損失を防止することを得るものなり兎に角不正確の主なる原因は光線にある事發見せられたり勿論滴定法を日光の直射を受ける場所にて施行するにあらずるも著者の實驗せしワシントンに於ては夏期中其擴散する光線に因り多量のヨードを遊離せらるものなり

最近に煮沸せる酸性の水にヨードカリウムの五gを溶解しコルベン中の空氣を炭酸を以て置換し

暗所に暫時貯ふる時は着色する事なし反應の終末點に於ける復色は砒素又は光線に由りヨードの不完全なる遊離に歸因するならん $I_2 + 3Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$ なる反應は光線的作用を受くるも猶右側より左側に至る傾向を有せざるが如し

概言すれば光線の影響を除去すること否寧ろ不正確の點を除去するには滴定をなすエルレンマキエル氏の壘を暗所に置き次亜硫酸ナトリウムの大部分を加へたる後暫時放置して其目的を達せらるゝ事發見せられたり同様に反應終末點に達したる後一分時間暗所に放置す此際復色をなさざる時は反應完結せるの證となる

以上記述せし事を顧慮して實驗を施行するには次の方法に據る可きものとす

砒酸アムモニウムの溶液十ccに十五ccの強硫酸を含有する水を以て百ccに稀薄にし五gのヨードカリウムを加へ次亜硫酸ナトリウム液を微に黃色を呈する迄加へ其コルベンを約六分時間暗處に放置す普通規則としてはヨードカリウムを加へ滴定法を遂行する間に八分時間經過するを可とす然る後徐々に次亜硫酸ナトリウムを加へて脱色す而して此壘を黒色の紙を張りたる圓筒中に一分時間入れ若し此際復色したる時は其を廢棄す但普通は次亜硫酸ナトリウムの最終の一滴を極注意して靜かに加ふれば復色する事なし三回の實驗結果に由れば

二十、八五cc二十、八二cc二十、八〇ccの成績を得たり

今爰に砒酸アムモニウム溶液の二部分を取り(其の精密なる濃度は未知のもの)一つは十cc他は二十ccありとし十ccの方がxccの次亜硫酸液を要し二十ccの方がyccを要したりとすれば其訂正額は(x—y)にして〇、二cc—一、ccに至る今實驗數を顯わせば次の如し

砒酸鹽

次亜硫酸鹽

平均數

一〇 cc	二〇、九八 cc
一〇 cc	一〇、九一 cc
二〇 cc	四〇、八三 cc
二〇 cc	四一、〇二 cc
	四〇、九二 cc

此場合に於ける訂正額は $2 \times 20.94 - 40.92 = 0.96$ cc 此數字は意外に大なるも一般には〇、三一〇、七cc位のものなり

マグネシウム及び鐵を含有せざる鹽化カルチウムの溶液は鹽化カルチウムの溶液を酸化カルチウムと共に煮沸し其濾液を鹽酸を以て微に酸性にして準備せらる鐵及びカルチウムを含有せざる鹽化マグネシウム溶液は鹽化マグネシウムを酸化マグネシウムと共に煮沸し濾過し濾液を少量の稀酸アムモンと共に蒸發し少量の水及びアムモニアを加へ再び濾過して其濾液を微に酸性にすれば可なり此等の部分を分析に用ゆ

實驗に便ならしめんが爲め鹽化カルチウムの場合に於ては其二十五ccは〇、二八三g五ccは〇、二五七五g百ccは〇、五一五八gのCaOに相當する事を重量的に定めたり然るに此等の量より差を顧慮し計算すれば左の如し

$$50\text{cc} - 25\text{cc} = 0.2575 - 0.1283 = 0.1292\text{g}$$

又 $1/3(100 - 25)\text{cc}$ 及び $1/2(100 - 50)\text{cc}$ も共に〇、一二九二gを得因てCaCl₂溶液の二十五ccは〇、一二九二gのCaOに相當す即ち十ccは〇、〇五一六七gのCaOに相當す

總ての實驗に於て溶液の容量温度洗滌水等の條件は精密に一樣に維持せられ〇、九mgの差は實驗の條件の元に稀酸石灰の溶解度に歸因する差なる事明なり此誤差に關してはHillebrand氏は精密に

其様態を記述せり

鹽化マグネシウムの場合には此等の誤差を見出す事なし而して磷酸アムモニウムを以て沈澱せしめ各定量に於ての數字を左に示す

10cc = 0.0391MgO 20cc = 0.0780MgO

30cc = 0.1173MgO 平均10cc = 0.03907MgO

過マンガン酸カリの 1cc = 0.002816CaO

次亜硫酸ナトリウムの 1cc = 0.002074MgO

結合定量法

普通の法に因りアムモニア或は鹽基性醋酸鹽を以て鐵及びアルミニウムを沈澱せしむ併し常に溶液を僅かにアルカリ性にしたる時マグネシアの沈澱を防止するに充分なるアムモニウム鹽を存在せざる可からず濾液に稀酸の過剰を加へ熱時に於て石灰を沈澱せしめ靜かに稀薄アムモニアを加へて微にアルカリ性反應を呈せしめ(メチールオレンジの一滴を加へて此れを見る可し)然る後マグネシアを沈澱せしむるに充分なる砒酸アムモニウムを加へ次で熱き溶液に砒酸アムモニウムマグネシウムが沈降する迄絶へず攪拌しつゝ徐々にアムモニアを加ふ或は稀酸石灰の爲に此現象を見るに苦しむ時は10ccの強アムモニア水を加ふべし冷後更に十一十五ccの強アムモニア水を加へ次で稀酸マグネシウムが直ちに沈降し初むるを以て溶液が稀酸石灰の沈澱中に僅かにアルカリ性になされたる後數分時間内に熱き溶液に又砒酸アムモニウムを加ふ此稀酸マグネシウムを沈降するは誤差の原因の一をなせるものなり

此砒酸鹽附加の後濾過以前の時間に就ては無頓着にて可なり普通一夜を経過して濾過し稀薄アム

ニア水を以て洗滌し沈澱を三百—五百 cc のエルレンマキエル氏コルベンに移し（此際濾紙を洗滌するに水次に稀薄酸を用ゆ可し）十 cc の硫酸（一分の水に一分の酸を混じたるもの）を加へ液を七十五—八十 cc となし熱時に於て過マンガン酸カリウムを以て滴定す冷却後尙又酸の二十五 cc を加ふ而してマグネシアを滴定する時に百二十五 cc の容量より多量ならざるを可とす尙多くの石灰現存する場合に於ては前記の七十五—八十 cc は充分ならざるやも計られず其際は多量の容量及び酸を用ゐて可なり此等の酸の量は満足なる終末點を得るに必要なものなり次で前述の如く五 g のヨードカリウムを加へ直ちに次亜硫酸ナトリウムにて滴定し黃色を呈するに至らしめコルベンに栓を施して暗所に殆んど五分時間置き前項の條件を守り滴定法を終る著者は終末反應には澱粉を用ゐる事なく只ヨードの退色に依頼して此實驗を遂行せり

其實驗成績を次に擧ぐ

	採用せし CaO の量 cc 數	過マンガン酸の CaO の檢出數	採用せし MgO の量 cc 數	次亜硫酸の MgO の檢出數	m.g MgO の誤差
I	〇、五二七	一八、七〇	〇、〇五二七	〇、〇三九一	一、一（少）
II	〇、五一七	一八、四〇	〇、〇五一八	〇、〇七八一	〇、七（少）
III	〇、五一七	一八、三八	〇、〇五一八	〇、〇一七二	〇、二（多）
IV	〇、二九二	四五、九七	〇、二九五	一八、四九	〇、八（少）
V	〇、二九二	四五、九四	〇、二九四	三七、三八	〇、六（少）
VI	〇、二九二	四五、八六	〇、二九一	五六、一七	〇、七（少）
VII	〇、二九二	四五、九〇	〇、二九二	四七、三六	〇、五（多）

XVIII	〇、一二九二	四五、九二	〇、一二九三	〇、〇九七七	四六、四八	〇、〇九六四	一、三(少)
IX	〇、一二九二	四五、六四	〇、一二八五	〇、〇九七七	四六、四二	〇、〇九六二	一、五(少)
X	〇、一二九二	四五、七二	〇、一二八七	〇、〇九七七	四八、〇〇	〇、〇九九五	一、八(多)
XI	〇、一二九二	四五、六七	〇、一二八六	〇、〇九七七	四七、九三	〇、〇九九四	一、七(多)
XII	〇、〇五一七	一八、四二	〇、〇五一九	〇、一九五三	九五、三六	〇、一九七七	二、四(多)
計	一、二四〇四	四四〇、五二	一、二四〇五	一、一五二六	五五五、八五	一、一五二五	六、七(少) 六、六(多)

石灰の滴定の結果は何等注意を牽く事なし然れどもマグネシウムに關しては記者は Meade 氏に因り報告せられし如き精密なる結果を得るを得ざりし事明瞭なり Meade 氏は溶液の成分に關し理想的條件の元に實驗を施行せしも爰に擧げたる結果は實際の分析に存在する條件の元に得られたる數なり又 Frankforter 及び Lillian Cohen 兩氏の報告は水の分析に應用せしものにして各其五百 cc を用ゐる結果を二倍し百萬分中の部分に就て報告せり記者の結果に於ては前述の如く溶液の標準は凡ての滴定法の平均數を取れり然るに兩氏の結果は平均重量結果より二三%高し此れを以て記者は兩氏の結果を詳細に比較批評をなせり尙又綜合的結果に就ても詳細に説明を加へたり

○治療上價值あるグリコシート類 (承前)

Georg Cohn: Pharm. Zentralh. No. 22, 1913.

藤 本 理 譯

下劑

腸の蠕動を興起し或は昇騰するに由て催下性に作用する所の多數のグリコシートは其作用の負擔