オルト-, ピロ-, メタ-燐酸の定量的分離定量に就て

附 炭 酸 の 定 量

S. Aoyama: Titrimetrische Bestimmung der Ortho-, Pyro- u. Metha-phosphorsäure im Gemisch.

青 山 新 次 郎

著者は或動機よりしてオルト-, ピロ-, メタ-の 3 種の酸又は其鹽類の混合物を定量せんこしたり。

然るにかくの如き場合の定量に就きて研究したるものは重量分析・容量分析を通じて殆どなし。只硝酸銀に對する反應を用ひて行ふ フォルハルト氏法によりてオルト-¹⁾及ピロ-²⁾燐酸は已に正確に定量し得る事報告せられたり。

故に次の如き方法によりて定量せんこしたり。

3 種の酸及鹽の混合物は先づ $\frac{1}{10}$ n-NaOH にて其遊離酸を中和したる後、 $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃ を加へて析出する沈澱を濾別し、濾液は $\frac{1}{10}$ n-NH₄SCN にて測定し銀液の消費量を求む。之を a cc とす。次に銀の沈澱は硫化水素にて分解し、40' 以下にて濃縮し、生成したる遊離酸の混合物を $\frac{1}{10}$ n-NaOH にて定量す。其メチールオレンジにて得たる數を b cc、フェノールフタレインにて得たる數を c cc とす。x・y・z を各、オルト燐酸・ピロ燐酸・メタ燐酸の要する定規液の cc 數とする時は、硝酸銀に對しては 3・4・1 價、NaOH に對してはメチールオレンジにて 1・2・1 價、フェノールフタレインにては 2・4・1 價として作用するか故に次の關係成立すへし。

$$3x + 4y + z = a$$

$$x + 2y + z = b$$

$$2x + 4y + z = c$$

これによりて各の量を知る事を得へし。

メタ燐酸銀は少しく水に可溶性なるを以て水溶液に於ては正確なる數を得る事能はされども、實驗の結果による時は 50% アルコール溶液に於て行ふ時は良き結果を得へし。オルト及ピロ燐酸も 50% アルコール溶液に於て其正確度を失はず。

次に銀鹽を硫化水素にて分解して遊離酸を定量する方法はメタ-及ピロ-燐酸の如き變化し易き酸に於ても低温にて操作して良好なる結果を得たり。

一般に燐酸のアチヂメトリーにはナトリウムイオン(食鹽)を必要とする事は已に知られたる事なれども、 $\frac{1}{10}$ 定規又は以下の濃度に於ては餘り知られず。特にメ

1) J. Rosin: J. Amer. Chem. Soc. **33**, 1099 (1911); F. Bury: J. Soc. Chem. Ind. **41**, T. 352 (1922).

2) D. Balarew: Zeitsch. f. anorg. Chem. **99**, 184 (1917); F. Lutz: C. (1921), II, 948.

タ燐酸に於て然り。實驗の結果による時は多量の飽和食鹽水溶液を用ひて比較的正確に定量し得べし。

即硝酸銀による定量にては 50% アルコホルの濃度にて行ひ、酸の中和及アチヂメトリーには實驗の部に記載する如く食鹽水を用ふべし。

燐酸は弱酸なるによりて炭酸を夾雜する事あり。故に炭酸鹽の硝酸銀に對する反應を研究したるにアルカリメトリーと同様に定量し得る事を認めたり。

詳細は衛生試驗所彙報第 27 號を参照せられたし。

實 驗 之 部

1. メタ燐酸の硝酸銀による定量。

檢體はピロ-及メタ-燐酸ナトリウムの混合物を用ひたり。檢液 5 cc に $\frac{1}{10}$ n- AgNO_3 25.036 cc を加へ、尋で振盪後アルコホル 25 cc を追加して靜置し、後濾過し、沈澱は 50% アルコホルにて洗滌し、洗液の 1 滴が鹽酸によりて銀の反應なきに到らしめ、澄明なる濾液は水にて倍量に稀釋し、鐵明礬を標示藥とし $\frac{1}{10}$ n- NH_4SCN にて定量したり。

	$\frac{1}{10}$ n- NH_4SCN	$\frac{1}{10}$ n- AgNO_3 の消費量	計算量
1	15.50 cc	9.536 cc	9.658 cc
2	15.50 „	9.536 „	

2. 燐酸のアチヂメトリー。

(1) オルト燐酸。オルト燐酸ナトリウム 1.6220 g を 100 cc とし、其 10 cc に $\frac{1}{10}$ n-HCl 10 cc を加へ、メチールオレンジを加へて強く紅變せる液を黃變するには $\frac{1}{10}$ n-NaOH 5.503 cc を要し、此液にフェノールフタレインを加へ強く紅變するには全量 9.682 cc を要す (以下全量のみを記載す)。これに食鹽の飽和溶液 10 cc を加へたるに紅色は完全に消失したるも、9.894 cc のナトロンによりて紅變せり。更に食鹽水 40 cc を加へて完全に褪色したるものは 1 滴のアルカリによりて紅變し、多量の食鹽水を加ふるも褪色する事なし。かくの如き點に於ける $\frac{1}{10}$ n-NaOH の消費量は 9.947 cc (飽和食鹽水に要する數を引きたる矯正量) にして、計算量 10.00 cc と殆ど一致す。

多量の水にて稀釋するも 0° に於て行ふも食鹽水の必要量に變化なし。

(2) ピロ燐酸。ピロ燐酸ナトリウム 1.3103 g を 100 cc とし、其 10 cc に $\frac{1}{10}$ n-HCl 15 cc を加へ、オルト燐酸と同様にして終末點に要する食鹽水の量を求めたり。ピロ燐酸はオルト燐酸よりも解離する事多く約 100 cc を要し、其色の變化は明瞭なり。

メチールオレンジ

フェノールフタレイン

$\frac{1}{10}$ n-NaOH 9.101 cc

食鹽水を加へず

13.223 cc

食鹽水 100cc を加ふ

14.917 cc

計 算 量 9.130 „ 15. „ 15. „

濃度及温度の關係はオルト燐酸に同じ。

3. 銀鹽より得たる遊離酸の定量。

メタ燐酸ナトリウム及ピロ燐酸ナトリウムの混合物をフォルハルド氏法によりて定量したる際得たる銀沈澱は濾紙と共にコルベンに投入し、少量の水を加へ強く振盪しつゝ硫化水素を通じて充分に分解し、ヘルメットコルベン中に濾入し、硫化銀の沈澱はよく洗滌し、洗液がメチールオレンジを紅變せざるに到らしむ。後減壓にし 40' 以下にて濃縮し約 50 cc とし、飽和食鹽水 100 cc を加へ、フェノールフタレインを用ひて $\frac{1}{10}$ n-NaOH にて定量したり。

	$\frac{1}{10}$ n-AgNO ₃ の消費量	銀鹽より得たる遊離酸の $\frac{1}{10}$ n-NaOH 消費量
1	9.536 cc	9.541 cc
2	9.536 „	9.594 „
計算量	9.558 „	9.653 „

上の如く計算量と一致す。此處に得たる遊離酸のナトリウム鹽は銀液によりて白色の沈澱を生じ、黃色沈澱(オルト燐酸銀)の生成を認めず。且液は中性なり。此事實よりオルト燐酸の生成せざりし事を證明し得べく、且銀の消費量とナトロンの消費量とが殆ど一致する事によりて變化せざりし事を證明せらる。即フェノールフタレインに對する $\frac{1}{10}$ n-NaOH の消費量はメタ燐酸最も小なるにより若しピロ-又はオルト-燐酸を生成したりとすればアルカリの消費量は増大すべし。

ピロ燐酸銀を分解して得たる遊離酸は飽和食鹽水 100 cc を加へて定量したり。

	$\frac{1}{10}$ n-AgNO ₃ の消費量	$\frac{1}{10}$ n-NaOH の消費量
	11.75 cc	11.64 cc
計算量	11.74 „	11.74 „

4. メタ燐酸のアチデメトリー。

銀鹽を硫化水素にて分解して得たる遊離酸(ピロとの混合物)をメチールオレンジを用ひて定量したり。此際他の二つの酸と同様に解離するものなる事を認めたるが故に其飽和點に達するに必要な飽和食鹽溶液の量を求めたり。約 45 cc を要す。但し其色の變化はフェノールフタレインに於けるよりも少しく不鮮明なり。

	$\frac{1}{10}$ n-AgNO ₃ 消費量		$\frac{1}{10}$ n-NaOH 消費量	
	メチールオレンジ		フェノールフタレイン	
		食鹽水を加へず	食鹽水 45cc 添加	食鹽水全量 100cc 添加
	9.714 cc	6.891 cc	7.527 cc	9.634 cc
計算量	9.739 „	7.508 „	7.508 „	9.739 „

フォルハルド氏法による炭酸の定量。

炭酸はフォルハルド氏法によりてアルカリメトリーと同様に定量し得るを認めたる事次の如し。

遊離の炭酸は硝酸銀を變化せず。故に小過剰の炭酸の存在に於ける重曹の水溶液 (フェノールフタレインを紅變せず、炭酸ナトリウムの存在せざるを示す) 10cc に $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃ 25.15 cc を加へ、其濾液に就きて $\frac{1}{10}$ n-NH₄SCN にて定量したり。 $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃ の消費量 7.716 cc にして、別に行ひたるメチルオレンジを紅變するに要する $\frac{1}{10}$ n-HCl の量 7.776 cc と一致す。其反應は次の如くなるべし。

次に重曹と炭酸ナトリウムとの混合物に就きて試験したり。檢液 10cc に $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃ を加へ、其濾液を $\frac{1}{10}$ n-NH₄SCN にて定量したるに $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃ の消費量 12.022 cc を得たり。別に檢液をメチルオレンジと $\frac{1}{10}$ n-HCl とにて處理し NaHCO₃ の量を知り、次に Na₂CO₃ の量は檢液にクロールバリウムと $\frac{1}{10}$ n-NaOH を加へ過剰の $\frac{1}{10}$ n-NaOH をフェノールフタレインと $\frac{1}{10}$ n-HCl にて定量し得たる NaHCO₃・Na₂CO₃ の量より次の式

によりて計算する時はよく一致すべし。計算量 12.053 cc なり。

西崎博士・村山博士の厚教を得たる事を謹謝す。

(大正 14 年 4 月 内務省東京衛生試験所製薬部)

[雜 錄]

水槽便所に就て

藥學士 鷗 飼 貞 二

下水道の未だ完備せず尿尿汲取の行詰れる我國各都市の現状に於ては所謂水槽便所にて水洗便所に細菌學的淨化裝置を附屬せしめ之により尿尿處理を行ふ方法の次第に増加せんとするは蓋し必要の事なるべし。

曩に西崎藥學博士(大正 6 年本誌 427 號)に依り水槽便所流出污水試験法並に放流適否に關する標準の提出せられてより各府縣の中之に準據して取締を施行するもの漸く多く大正 10 年には警視廳、同 11 年には兵庫縣、同 13 年には愛知縣に夫々取締規則制定せられ尙廣島、宮城の諸縣にも近く制定の計畫ありと聞く。

余は茲に兵庫縣に於て取締に従事中經驗せる二三の事項を記載して識者の御指導を乞ひ併せて斯道に興味を有せらるゝ諸氏の御參考に供せんす。

1. 淨化不充分の原因。警視廳其他二縣の水槽便所取締規則中にある淨化槽の構造規定を比較するに大體に於て大差なきを認め得。今警視廳取締規則第五條を