

Chemical Times



SPECIAL REAGENTS No.5

MERCAPTANS

3,5-Dinitrobenzoyl Chloride

MERCURY

Alizarinsulfonic Acid Sodium Salt
Cacotheline

4,5-Dihydroxynaphthalene-2,7-
disulfonic Acid Disodium Salt

5-(*p*-Dimethylaminobenzylidene)
rhodanine

s-Diphenylcarbazone
Diphenylthiocarbazone
1,2-Propanediamine

METHOXYL

Hydriodic Acid
Tetramethylammonium Iodide
Trimethylamine

METEYL ALCOHOL

4,5-Dihydroxy-2,7-naphthalene-
disulfonic Acid Disodium Salt
Orcinol

METHYLENE GROUPS (ACTIVE)

1,2-Naphthoquinone-4-Sulfonic
Acid Sodium Salt

METHYL KETONES

o-Nitrobenzaldehyde
Sodium Nitroprusside

MILK, NEUTRALIZED

N,N-Dimethyl-*p*-phenylazoaniline
(*p*-Dimethylaminoazoaniline)

MOLYBDENUM

α -Benzoinoxime
Cyclohexanol
1,5-Diphenylcarbohydrazide.
 α , α' -Dipyridyl
Ethylxanthic Acid Potassium Salt
Phenylhydrazine

NICKEL

iso-Butyladoxime
Dimethylglyoxime
Dithiooxamide
Guanylurea Sulfate
Resorcinol

NICOTINIC ACID

p-Aminoacetophenone
1-Chloro-2, 4-dinitrobenzene
Cyanogen Bromide
m-Phenylenediamine 2HCl

NITRATES (NITRIC ACID)

Brucine Sulfate
Diphenylamine
N, N-Diphenylbenzidine
Nitron

NITRITES (NITROUS ACID)

Benzidine
N, N-Dimethylaniline
N, N-Dimethyl-1-naphthylamine
Diphenylamine
N, N'-Diphenylbenzidine
1-Naphthylamine
Sulfanilic Acid

NITRO COMPOUNDS

Sodium Nitroprusside

NITROGEN

Diphenylamine
m-Phenylenediamine 2 HCl

NITROGEN OXIDES

p-Diphenylazoaniline

NITOROSO COMPOUNDS

Phenol
Sodium Nitroprusside

NITROUS ACID

N, N-Dimethylaniline
Diphenylamine Sulfate
m-Phenylenediamine 2HCl

OCCULT BLOOD

o-Tolidine

OSMIUM

Dithiooxamide

OXALIC ACID

2,7-Naphthalenediol

OXIDATION-REDUCTION

INDICATOR

N,N-Diphenylacetamide
Diphenylamine

ケミカルタイムス第15号 目次

特殊試薬 No. 5	表紙
ロジゾン酸ナトリウム或はテトラヒドロキシ キノン試験紙を用いる硫酸根の迅速定量方法向山 朝之.....	247
リン酸塩について	加藤・萩原.....250
有機試薬解説 その1 α -Benzoinoxime	253
鹿規格 VI ;	256
濃度・規定度・比重表 (II)	256

☆

☆

15

昭和三十年六月一日印刷発行

本社 東京都中央区日本橋室町三ノ四
支社 大阪市東区瓦町三ノ一
発行所 ケミカルタイムス社
編集者 波之茂

(代購写)

p-Diphenylaminesulfonic Acid
Barium Salt
N-Phenylanthranilic Acid

OXIMES

1-Naphthylamine
Sulfanilic Acid

OXYGEN

2,4-Diaminophenol 2HCl
Diphenylamine
Pyrogallol

PALLADIUM

5-(*p*-Dimethylaminobenzylidene)
rhodanine
1,5-Diphenylcarbohydrazide
4(8-Hydroxy-5-guinolylazo)-1-
naphthalenesulfonic Acid
N-Nitrosodiphenylamine
Thionalide

PENICILLIN G

1-Ethylpiperidine

PENTOSE

1-Benzyl-1-phenylhydrazine HCl
Orcinol

PERIDATES (PERIODIC ACID)

s-Diphenylcarbazine
p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylm-
ethane

PERMANGANATES

Benzidine

PHENOLS

2,6-Dibromoquinonechloroimide
2,6-Dichloroquinonechloroimide

PHOSPHATASE

β -Glycerophosphoric Acid
Disodium Salt
Phenyl Dihydrogen Phosphate
Disodium Salt

PHOSPHATE

1-Amino-2-naphthol-4-sulfonic
Acid
Quinaldine Red

PHOSPHORIC ACID

Benzidine

POTASSIUM

Dipicrylamine

PYRIDINE

Thionyl Chloride

PYRROLE DERIVATIVES

Fluorescein Chloride

PYRUVATES

o-Phenylphenol

PYRVIC ACID

2,4-Dinitrophenylhydrazine
Iodoacetic Acid

RUTHENIUM

Dithiooxamide
Thionalide

SELENITES

1,1-Diphenylhydrazine HCl
Hydriodic Acid
Thiourea

SERINE

4,5-Dihydroxy-2,7-naphthalene-
disulfonic Acid Disodium
Salt

SERUM LIPASE

Tri-*n*-butyryn

SERUM PROTEIN

Diethylthiocarbamic Acid
Sodium Salt.
Sulfosalicylic Acid

SILICA

1-Amino-2-naphthol-4-Sulfonic
Acid

SILICATES

Benzidine
Oxalic acid

SILVER

4,5-Dihydroxynaphthalene-2,7-
disulfonic Acid Disodium Salt
5-(*p*-Dimethylaminobenzylidene)-
rhodanine

Diphenylthiocarbazone
Thionalide

STEROLS

p-Phenylazobenzoyl Chloride

STRONTIUM

Rhodizonic Acid Sodium Salt

SUGARS

1,1-Diphenylhydrazine HCl
1-Naphthol
1-Naphthylhydrazine HCl
5-Nitro-1-anthraquinonesulfonic
Acid
Phenylhydrazine

SULFANILAMIDE AND

DERIVATIVES

N,N-Dimethyl-1-naphthylamine

N-1-Naphthylethylenediamine 2HCl
p-Toluenesulfonic Acid.

SALFATE

Benzidine
Benzidine 2HCl
Hydroxyamine HCl
Palmitic Acid
Sodium Rhodizonate
T. H. Q.

SALFITES

Benzidine
2-Benzylpyridine
Malachita Green Oxalate
Sodium Nitroprusside

SULFONIC ACIDS

Benzidine
Hydroxylamine HCl
Thionyl chloride

SULFUR

N,N-Dimethyl-*p*-phenylenediamine
Pyridine

SULFURIC ACID

Rhodizonic Acid Sodium Salt
T. H. Q.

TARTARIC ACID

1,1'-Bi-2-naphthol
Gallic Acid

TERTIARY RING BASES

Iodomethane
Methyl Sulfate
1,2-Naphthoquinone-4-sulfonic
Acid Sodium Salt

THALLIUM

Benzidine
Dipicrylamine
Phosphomolybdic Acid
Thionalide

THIO KETONES

Sodium Azide

TIN

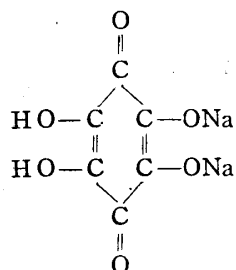
Benzeneearsonic Acid
2-Benzylpyridine
Cacotheline
Cupferron
Diazine Green
Dimethylglyoxime
2,2',2''-Nitrilotriethanol
Phosphomolybdic Acid

ロジゾン酸ナトリウム或はテトラハイドロキシキノ 試験紙を用いる硫酸根の迅速定量方法

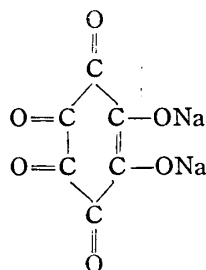
山梨大学工学部 向 山 朝 之

微量の Ba イオンに対して鋭敏な呈色反応を示す有機試薬としてロジゾン酸ナトリウム (Sodium rhodizonate) 或はテトラハイドロキシキノ (Tetrahydroxyquinone disodium salt) なる名称の試薬がある。従来これらを液内指示薬として BaCl₂ 標準溶液により SO₄²⁻ の滴定を行う研究が多数あり、Chemical Times にも村上氏¹⁾ および榎田氏²⁾ により既に紹介されているが、本有機試薬の水溶液は相当に不安定であり、また滴定に際しては多量の有機溶媒が必要であり、半微量 (セミマイクロ) の SO₄²⁻ 定量には応用可能であろうが、常量 (マクロ) の SO₄²⁻ に対しては終点の判定が著しく困難となり満足な結果を得難い。

当研究室においては、これら有機試薬の保存しうる試験紙を作製し、この試験紙を用いて常量の SO₄²⁻ の滴定を、有機溶媒を用いることなく、10 分間以内で行っており、工業分析用に便利であるから御紹介する次第である。



Tetrahydroxyquinone
disodium salt



Sodium rhodizonate

1. 試験紙の作製および保存

ロジゾン酸ナトリウム或はテトラハイドロキシキノの少量 (0.05 g 程度) を小ビーカーにとり、かきまぜながらほとんど全部が溶解するまで水を 1 滴ずつ滴加する (約 25 ml)。よくかきまぜ少量の不溶解分が沈殿するのを待ち上澄の飽和溶液 (約 0.2%) を磁製蒸発皿に移し、これに東洋濾紙 No. 5 B (径 11 cm, 丸型) の半裁片をひたし、直ちに引上げて液滴を良く取り去り、ガラス管 (径約 4 mm) にまたがせて並べ、あらかじめ 120°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る。完全乾燥に 4~5 分間を要するが、これ以上長くかかると分解褪色がおこるから必要に応じ空気浴の扉を 1~2 回手早く開閉して換気を良くするとよい。完全乾燥時の温度は 130°C 以下であるのが良く、この状態においては均質で鋭敏な黄橙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試験紙の変質がおこるか

ら乾燥後はすみやかに取出す、空気浴内部は光が入らぬようにした方がよい。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 (或は無色デシケーター中に黒色紙の袋に入れて) 中に保存し、滴定に際し取り出して使用する。試験紙の作製は面倒なようにみえるが、空気浴の性能を 2~3 度試みて上記の状態にしておけば以後は温度計と時計を見て機械的に失敗なく作製できる。試験紙は光と湿気にふれぬようにしておけば、長期間保存しても感度は全く変らない。なお、これら有機試薬の水溶液は相当不安定であるから、その都度少量ずつ溶解して用い、溶解後 40 分間以上たったものは使わないようにしたい。

当研究室では国産および外国製のこれら有機試薬を用いて試験紙を作製してみたが感度には大差ないようであった。

なお、ロジゾン酸ナトリウムとテトラハイドロキシキノ 2 ナトリウム塩とは極めて似た組成を有し、その異同および製法等については Preisler 氏³⁾ 等の研究があるが、現在市販されている製品について当研究室が 2~3 調べたところではレッテル名は異っても内容物はそれぞれの構造式を正確に示す物質かどうか多少疑問があり、従って両者共大差なく利用できるようである。ついでに、E. Merck 社からの書信によれば同社の製品は色等の外見は従来の書物の Tetrahydroxyquinone disodium salt の記載に似ているが、元素分析値は C-30.3%, Na-22.18%, H-0.2% で H 含量から Sodium rhodizonate としているそうである。なお、この他遊離の Tetrahydroxyquinone を製造しているとのことであった。

2. 標準溶液

0.3 N-BaCl₂ 標準溶液 結晶塩化バリウム (BaCl₂·2H₂O) 36.6 g を水で 1 l に溶解する。必要ならば無菌濾紙でこしておく。0.3 N に対する力価は BaSO₄ として重量分析により決定するか、或は標準試薬 Na₂CO₃ に対しメチル・オレンジを用いて標定した 0.3 N-H₂SO₄ 25.00 ml をとり、0.3 N-NH₄OH で中和 (メチル・レッドを用い煮沸状態で) し、これに対して後記の直接滴定法により標定し容量分析的に定めてもよい。

0.3 N-(NH₄)₂SO₄ 標準溶液 逆滴定を行う場合に必要標準溶液で 19.8 g を水で 1 l に溶解する。力価は 25.00 ml をとり上記の 0.3 N-BaCl₂ 標準溶液を用い後記の直接滴定法によって定める。

3. 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 Ba イオン (BaCl₂ 標準溶液) を試験紙上に鋭敏に認めるために、先端を直径 1~2 mm に引きのばしたガラス棒を用いる。これを滴定用ビーカー中から取り出すと先端に溶液の微量が付着する。このガラス棒の先端近くを試験紙のふちにふれると付着した液が紙面に吸収されて半円形に拡がる。同一箇所に 2~3 度この操作を繰り返すと試験紙の黄橙色が消え、微量の Ba イオンがあれば白地半円の中心に鮮明な赤褐色の斑点または輪 (ring) を得る。

滴定終了時の液量はおおむね 125 ml 前後になるように操作するならば、この方法で 0.3 N BaCl₂ 標準溶液の約 0.03 ml 過剰を確認できるから、試験紙の感度による 0.3 N BaCl₂ 標準溶液の所要量は空実験値として特別に差引かなくても常量分析ではほとんど結果に影響を与えない。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 以下であるから、これより失われた液量は無視してもほとんど誤差は生じない。

4. 滴定操作

直接滴定法 あらかじめ 100 ml の目盛線を引いた 300 ml のコンカルビーカー中に試料をとり、熱水を目盛線迄加えて溶解し

(試料が中性でないときには、少量の熱水を加えて試料を溶解し、メチル・レッドを指示薬として 0.3 N の NH₄OH 或は CH₃COOH で中和してから、100 ml にうすめる)、必要ならば煮沸する迄加熱し、直ちに 0.3 N BaCl₂ 標準溶液

を滴加する。終点に近づくと思われる頃から、先端を引きのばしたガラス棒を用いて試験紙上に前記の斑点を行い、Ba イオンによる呈色の発現点を終点とする。液温が 60°C 以下になった場合は再び加熱してから滴定を行う。

逆滴定法 直接滴定法で滴定超過のおそれがある場合には逆滴定を行うとよい。即ち終点に近づくならば、BaCl₂ 標準溶液を 2~5 ml ずつ加えて、よくかきまぜたのち、液の微量を試験紙上に検し、BaCl₂ 標準溶液が過剰に加えられたことを確認したのち、この過剰量を他のビュレットから 0.3 N (NH₄)₂SO₄ 標準溶液を滴加し、逆滴定するのである。この場合には試験紙上の Ba イオンによる赤褐色の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にする。従って逆滴定法による

ときは滴定超過のおそれなく終点判定は容易である。

5. 実際試料に対する指針

最も一般的な NH₄ 塩、Na 塩および K 塩について述べると、固体試料 0.4~0.5 g (Na₂SO₄・10H₂O は 1 g) をはかりとれば 0.3 N-SO₄²⁻ 溶液として 25 ml 前後をとったことになる。従って 0.4~0.5 g を正確にはかりとり (或は 4~5 g をはかりとりメスフラスコで 250 ml にうすめ 25 ml を分取) 前記の滴定操作により液温 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

$$V \dots \left\{ \begin{array}{l} \text{直接滴定のとき} \dots [(0.3 \text{ N-BaCl}_2 \text{ 標準溶液使用量 (ml)} \times \text{力価})] \\ \text{逆滴定のとき} \dots [(0.3 \text{ N-BaCl}_2 \text{ 標準溶液使用量 (ml)} \times \text{力価}) \\ \quad - (0.3 \text{ N-(NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ 標準溶液使用量 (ml)} \times \text{力価})] \end{array} \right.$$

6. 実験結果の 1 例

(NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄ および K₂SO₄ 試料につき本滴定を行った 1 例を示せば次表のようである。

BaCl₂ 標準溶液 (0.3 N × 0.967₆), (NH₄)₂SO₄ 標準溶液 (0.3 N × 0.947₉).

試料溶液 種類と濃度	採取量 (ml)	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 (%)
					容量法 (g)	重量法 (g)	
(NH ₄) ₂ SO ₄ (0.3 N × 0.947 ₉)	24.95 "	直接 逆	24.45 26.95	— 2.56	0.3409 0.3408	0.3408 "	+0.0 ₃ 0.0 ₀
Na ₂ SO ₄ (0.3 N × 1.017 ₃)	24.89 "	直接 逆	26.15 27.99	— 1.87	0.3646 0.3647	0.3649 "	-0.0 ₃ -0.0 ₁
K ₂ SO ₄ (0.3 N × 0.996 ₃)	24.90 "	直接 逆	25.56 27.98	— 2.52	0.3564 0.3557	0.3575 "	-0.3 ₁ -0.5 ₀

7. 考 察

本滴定法はメチル・レッドの中性或は酢酸酸性において行うことができる。硫酸塩に対し重量比 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。硝酸塩の存在は結果を過大とする傾向がある。共存物質の影響に関する一層詳細な検討結果は近い機会に発表する予定である。

また、本法に準じて常量の Ba 塩の迅速定量が可能であり、試験紙が Pb²⁺ に対しても鋭敏な反応を示す故、常量の Pb 塩の迅速定量も行い得るが、これらについても他の機会に発表する予定である。

なお、本試験紙の定性分析への応用⁴⁾ および硫硝混酸中の硫酸分の迅速定量法⁵⁾ については引用文献を参照さ

りたい。

8. 総括

1. ロジゾン酸ナトリウム或はテトラヒドロキシキノン試験紙の作製方法を述べた。これは長期間保存でき、またこれら試薬が少量ですみ経済的である。

2. 常量の SO_4^{--} を滴定によって定量でき重量法と大差ない結果が得られる。

3. 滴定に際し有機溶媒を必要としない。

4. 10 分間以内で SO_4^{--} の迅速定量が可能である。
御指導を賜った平野四蔵教授および武内次夫教授、御教示を賜った水谷三郎氏に厚く感謝する。

9. 文献

- 1) 村上：榎田：Chemical Times, 6, 85 (1951).
- 2) 村上：榎田：ibid., 8, 131 (1952).
- 3) P. W. Preisler and L. Berger : J. Am. Chem. Soc., 64, 67 (1942).
- 4) 向山：工化, 55, 187 (1952).
- 5) 向山：ibid., 55, 333 (1952).

鹿印の有機試薬

硫酸イオンの定量

ロジゾン酸ナトリウム

テトラヒドロキシキノンナトリウム

ゲルマニウムの定量

フェニルフルオロン

チタンの定量

チロソ

ヒ素の定性

カリソ

金、銀、白金等の定性

チオミヒラーケトン

銅、鋳、ニッケル等の定性

フェニルチオセミカルバジド

標準実験試薬セット

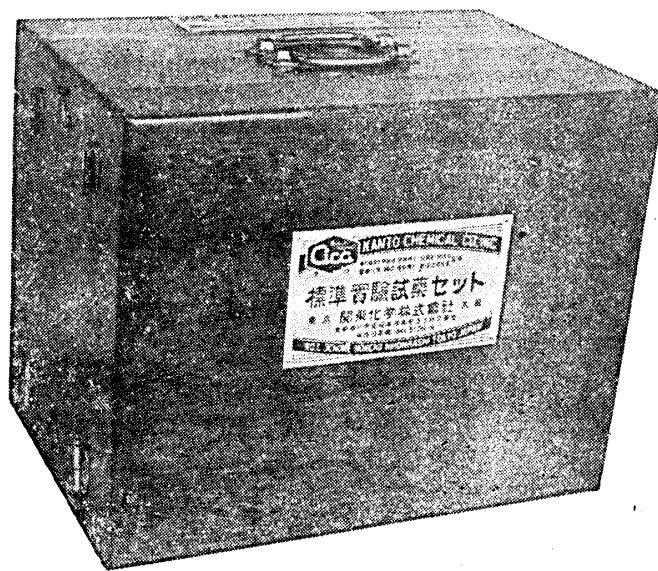
東京教育大学教授

理学博士 飯島俊一郎

関東化学株式会社 顧問

理学博士 斯波之茂

監修



—説明書御申込下さい—

特 徴

この標準実験試薬セットは携帯に便利で組立式の外装は開くとその儘実験台上の試薬棚として使用できます。内容は普遍的に取揃え 108 種あり試薬の標本ともなりまた小実験も行えます。内容の補充或いは交換も可能であり主として学校関係に御勤めします。

リン酸塩について (1)

東北大学工学部教授 加藤多喜雄

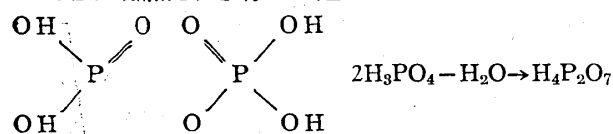
東北大学工学部助教授 萩原善次

リン酸は周知の如く種々の構造を有するものが知られて居り、最近でも新しい酸の型が発見される現状であり、未知の分野が多い。リン酸塩中よく知られている数種のものを除いては溶液の取扱等が厄介である。即ち加水分解を惹起し、最終的には総てのリン酸塩はオルトリン酸塩に移行する。過去幾多の研究者により、各方面より研究されて来たが、応用研究の深さに比し、基礎的研究の確立が遅れているように思われる。例えばメタ及びポリリン酸塩中此等の構造¹⁾が確定されたものは殆んどない。リン酸塩の種類は文献上実に数多いのに驚く程であるが、物理的、化学的性質の明快にされているものは余り見受けられない。又同一物と思われるものでも呼称が研究者に依って異っていたりして、系統だてられていないので煩雑である。リン酸塩中のある物は、肥料、有機製造化学、清浄剤、潤滑用として広汎な用途を見出しており、工業的規模で製造されている。

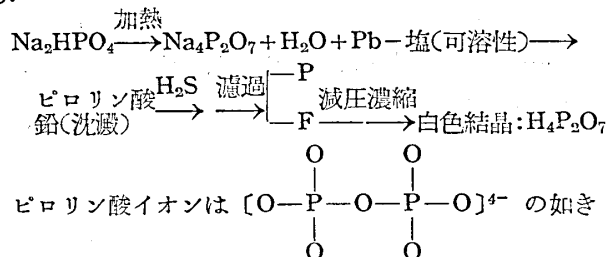
筆者等はリン酸塩類の需要の増大にともない、生産時副生する種々のリン酸塩混合物の分離定量法の確立を痛感し、此等を目的とした基礎研究を実施中のものである。今回はピロ、メタ、ポリリン酸塩の製造、化学的特性及び分析法等従来発表されて来たものの概要を述べて研究者に些かの便宜でも与え得ればと思いつつ筆をとった次第である。

(1) ピロリン酸及びその塩

ピロリン酸は下記の構造を有し、オルトリン酸を 210°C 以上に加熱し、脱水して造る。

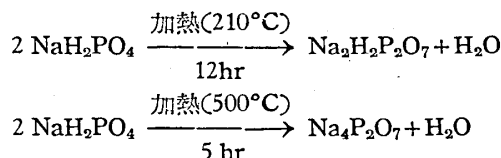


しかし上記の方法では若干のメタリン酸を生成するので、純度の高いものを得る為には下記の製法が利用される。



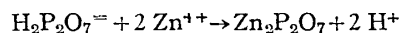
線状構造を有するものと考えられる。遊離の酸は不安定であり、水を加えると直ちに加水分解して正リン酸になる。ピロリン酸自体は四塩基酸であるが、2,4-塩基酸塩が安定で一般によく知られている。一例として Na_2H_2

P_2O_7 及び $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の製法²⁾を記載しておく。二者は水

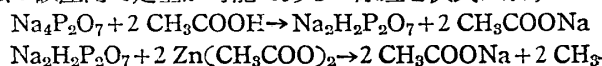


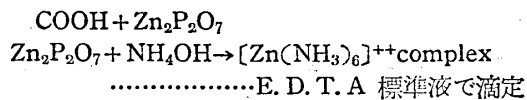
に可溶であり後者の 1% 水溶液の pH は 10.2 で可成りアルカリ性を示す。筆者等はリン酸塩混合物の定量を実施する目的で下記の方法に依り、ピロリン酸ナトリウムを造り、ピロリン酸根の標準試料とした。即ち市販の一級 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を再結晶後、150~200°C に乾燥し無水物とする。次に 900°C に 30 分かけてあげ、前記温度に灼熱減量がほぼ一定になるまで加熱を続行し、ピロリン酸ナトリウムを造った。次にこれの飽和溶液 (35~40°C) を造り、氷冷して $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の結晶を析出させた。更に再結晶を 2 回前述の要領で実施し高純度のものを得た。之の標準液の標準は従来方法即ち溶液の一定量を採取し硝酸酸化 (酸性度; 3~4 N) を実施後、 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とし更に、灼熱して $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ とし定量する方法に依った。

ピロリン酸根の定量法としては、一般に酸化して PO_4^{3-} とし $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ としての重量法、リン酸が三塩基酸であるのを利用してアルカリ滴定する方法、及び過塩素酸ピスマチルを用いる電流滴定³⁾又は前記試薬溶液で滴定する際に指示薬として KI を用い終点は BiOI 赤色の出現点より知る方法⁴⁾等があげられる。酢酸ウランを用いる電流滴定も Kolthoff & Cohn に依り実施された。更にピロリン酸の直接滴定としては、Britske & Dragunow⁵⁾, Dewald & Schmidt⁶⁾, 及び Bell⁷⁾ 氏等の方法が挙げられる。此等の方法の原理はほぼ同一であり、試薬として硫酸亜鉛を用い、この際遊離する硫酸をアルカリで滴定する。



終点の指示は(7)では B. P. B を(8)ではキノヒドロソ電極を、(9)では硝子電極を基準極として用い、pH 測定に依った。上記反応は定量的に進行しないとの理由で、実験ファクターを用いている。筆者等⁴⁾は精度を高める目的で、試薬として酢酸亜鉛を用い、pH 3.8~3.9 の緩衝溶液中でピロリン酸亜鉛を沈澱させ、之を洗滌後稀アンモニア水にとかし、溶液の pH を 10 附近に保ち、E. D. T. A 標準液で、E. B. T. を指示薬として滴定する方法を確立した。本法に依れば実験係数を用いる必要なく、容量法の誤差内で定量が可能である。原理を次式に示す。





標準液のモル濃度を M , 又その所要量を $V\text{ml}$ とすると次式に依り含量が求められる.

P_2O_7 としての mg 数 = 86.975 MV ,

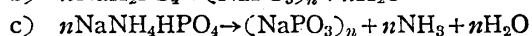
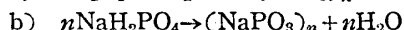
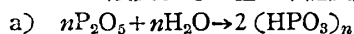
P_2O_5 としての mg 数 = 70.975 MV

P としての mg 数 = 30.975 MV

なほ本法の詳細は次の機会に譲り, ただオルトリン酸及びメタリン酸 (トリメタリン酸) 等の存在は妨害を与えないことを附記するにとどめておく.

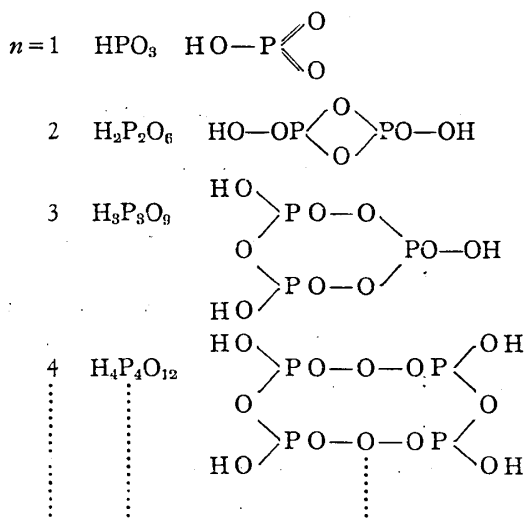
(2) メタリン酸及びその塩

メタリン酸及びその塩は下記反応¹⁰⁾に依り得られる.



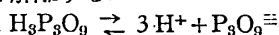
上記反応に依り得たメタリン酸又は塩は加熱温度に依り, 又時間等に依って n の値を異にする. 溶液の取扱が困難であり, 現在では夫々のメタ塩類を純粋な状態に取り出すことは厄介な問題である. 従って此等の異なる混合物の定量法は現在確立されていない.

表記の如き各種重合体が存在している.

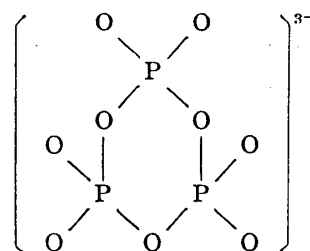


筆者は種々の磷酸塩を製造するために, 文献調査を実施して見たが, 研究者に依り, 多少の相違が見受けられた. 製造時参考となればと思いつつ記載することにした. メタリン酸については表記の如く種々の型が存在する. 従ってその塩はナトリウム塩の場合であると $(\text{NaPO}_3)_n$ $n=1, 2, 3, \dots$ で表わされる. 現在最も普通の製法としては (c) に示した如き NaH_2PO_4 の脱水に依る方法が広く採用されている. この際加熱温度に依り重合度に差異を生ずることは前述したが, 一般に重合温度が低いと比較的 n の小なるもの, 高くなるにつれて大なるもの即ち “polymetaphosphates” が生成して来る. 現在までメタリン酸塩の構造に関しては, 多くの研究がされて来たが, 決定的なものは存在していない. メタリン酸塩

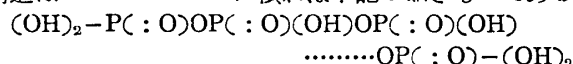
中代表的なものとしてはトリメタ及びポリメタリン酸塩が挙げられる. 後者は Graham's salt 所謂 “hexametaphosphate” と称されるものである. 二者の化学性を若干述べて次に製法に關し述べて見たい. トリメタリン酸は一塩基酸であり, 3 ケの水素原子は等価であり, 次の如く解離する.



トリメタリン酸イオンは, 前述のピロリン酸イオンと異なり環状構造²⁾を有すると云われている.



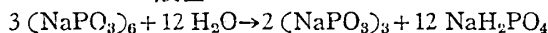
次にポリメタリン酸 (所謂 Graham's salt の酸型) の構造は Samuelson¹¹⁾ に依れば下記の如きものである.



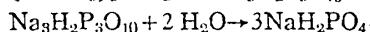
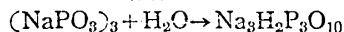
Graham's salt は水に可溶であり, 負に帯電したポリメタリン酸錯イオンを生ずる. この錯イオンの分子量¹¹⁾¹²⁾は10000台或はそれよりも大であると云われている. Graham's salt [所謂 $(\text{NaPO}_3)_6$] は Ca^{++} と強力な錯塩を形成する. 即ち “sequestrene” の作用は広く工業的用途を見出している. 前述のトリメタリン酸塩も金属イオンと作用し, 錯塩又は複塩を形成し, 可溶性塩を作り易い. 一般に $(\text{NaPO}_3)_n$ 中 $n \geq 3$ のものは錯塩形成能大であり, 種々の工業的又分析化学上用途が考えられる. 前記二者はメタリン酸塩の特性を発揮している代表的なものと言えよう. 両者の構造面の研究は, 滴定, ポーラログラフィー, 透析, X線, 電導度, 熱分析, イオン交換等広汎な面より行われている現状にある.

なおリン酸塩は加水分解の程度こそあれ, 最終的には正リン酸に移行することを前に述べたが, かかる反応は “Reversion Reaction” と称される. ヘキサメタ-, トリメタ-, トリポリ-, 及びピロリン酸塩につき略記しておく.

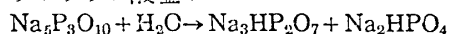
ヘキサメタリン酸塩:



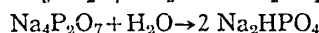
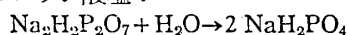
トリメタリン酸塩:



トリポリリン酸塩:

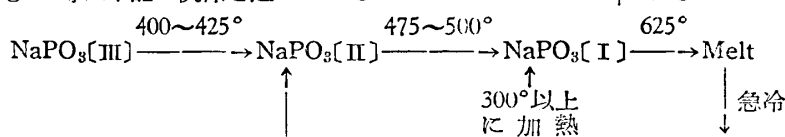


ピロリン酸塩:



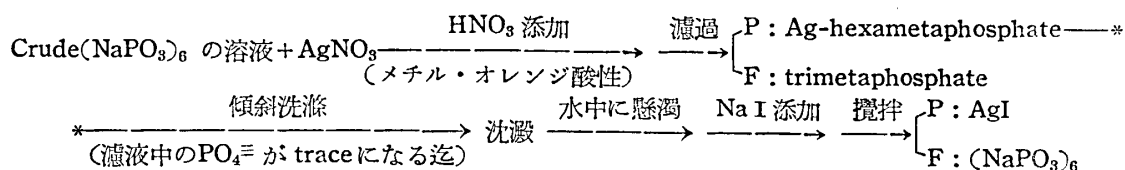
(i) ポリメタリン酸塩 (Graham's salt) の製法: 前述の如く Ca^{++} と錯塩を形成するので, 清浄剤として工

業的に広く用いられているものであり、所謂“hexameta-phosphate”と云われるものである。O. Samuelson¹⁴⁾は Graham's salt(NaPO_3)₆を Na_2HPO_4 を 700°C 附近に加熱急冷して得た。しかしながら後年の研究に依り、生成物の分子量は上記化学式に相当するよりも可成り大きいと述べている。L. Vanino¹⁵⁾は NaH_2PO_4 を白金坩堝中で 630°C 以上に加熱熔融した後、熔融物を急冷し得た。急冷の目的は冷却途中重合度の低いメタリン酸塩の生成を防止するためである。品川氏¹⁰⁾は上記の方法に依り熔融したものを 2500 cm² のステンレス板上に流出させ低分子のメタリン酸の生成を防止している。Partridge¹⁶⁾等は下記の関係を示述べている。



図中Ⅲ及びⅡに相当する物質は“Madrell's salt”であり、水に僅かにとける。Ⅰの状態はトリメタリン酸塩、又ガラス状物質は Graham's salt に相当すると報告した。

Campbell 等¹⁷⁾は Ba^{++} と $\text{Na}_4\text{P}_6\text{O}_{18}^{=}$ との化学反応の研究に際し、次の方法でヘキサメタリン酸塩を製造した。即ち NaH_2PO_4 を 750°C に 3 時間加熱し、ステンレス板上に熔融物を流し込み急冷を実施した。なおヘキサメタリン酸塩の組成に近い Kurrolischen Salz[(KPO_3)_x x は大部分 6] の製法が *Z. anal. chem.*, 134, 86 (1951) に記載されている。Jones¹⁸⁾は NaH_2PO_4 を白金坩堝中で 3 時間加熱し、熔融物を急冷し純度 90~95% のものを得たと報告している。この方法ではオルト、ピロ及びポリリン酸塩は副生しないと述べている。副生して来るものの大部分はトリメタリン酸塩であり、次の精製を実施した。



Vogel¹⁹⁾等は NaH_2PO_4 を 900°C に 3 時間加熱後、ステンレスビーカーに迅速に注ぎ、得られたガラス状物質をデシケーター中に保存した。Jones's Method¹⁸⁾に依って分析した所ヘキサメタリン酸塩 90.4%，トリメタリン酸塩 9.6% の含有物を得た。

其の他 Jamieson²⁰⁾, Hanschild²¹⁾, Ruddy²²⁾ 及び Bronikov²³⁾ 氏等の方法があげられる。

Mellor の Vol 8 に依ればアルカリヘキサメタリン酸塩の最良の製法として、トリメタリン酸塩を白金坩堝中で 700°C に加熱熔融する方法が記載されている。trimetaphosphate ⇌ hexametaphosphate 間の転位温度は $607 \pm 2^\circ\text{C}$ と述べられている。更に *Inorganic Syntheses*²⁴⁾ に依れば $\text{Na} : \text{PO}_4 = 1 : 1$ のリン酸塩或は低級の

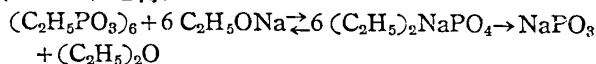
メタリン酸ナトリウムを 700~900°C に加熱し急冷して Graham's salt を造る方法がよいと述べられている。

以上の文献を考察するに、所謂高重合度の hexametaphosphate の生成温度は、研究者に依り、若干の差異が認められるが、600~900°C の重合温度に於ては、主としてヘキサメタリン酸塩が生成することが考えられる。著者等は上記文献を参照して製造を試み、生成物の分析を実施中であるが、この点に関しては次回に述べたい。

(ii) モノメタリン酸塩の製法：木村氏²⁵⁾は NaNO_3 及び H_3PO_4 の混合物を湯浴上で乾固した後 300°C に 4 時間加熱し、モノメタリン酸ナトリウムを得たと述べている。

$\text{NaNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaPO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$
又 Beans & Kiehl²⁶⁾ は $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を脱水後 200°C に 1 時間加熱し、更に温度をあげ、熔融後 600°C に 10 分間保つ。次に温度をさげ 450°C に 2 時間保つと結晶が析出してくる。之を急冷してモノマーを得たと報告している。

P. Pascal はエチルヘキサメタリン酸塩より次の方法で製造し、生成物をアルコールで洗滌し無色の吸湿性物質 30~40% を得た。



しかしながらモノメタリン酸塩に関する上記の方法は、筆者の知っている範囲では信頼度少なく、むしろ疑問に思う。

(iii) トリメタリン酸塩の製法：Jones¹⁸⁾は NaH_2PO_4 を 300°C に 1 時間加熱し、更に加熱後 390°C に 14 時間保ち (NaPO_3)_x x=3, を得た。この際ヘキサメタ-, オルト-, ピロ-, トリポリリン酸塩は生成しなかったと述べている。Vogel 等¹⁹⁾に依れば、 Na_2HPO_4 を白金坩堝中で 300°C に 1 時間、次に 610°C に電気炉中で 3

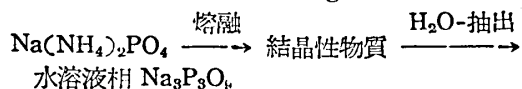
時間保った後、温度を徐々に 390°C にさげ、14 時間前記温度に保つ。かかる方法で得た固形物は 100±1% の純度を有すると称している。

Partridge 等¹⁶⁾の方法に関しては前々項を参照されたい。Quimby²⁷⁾等は同位元素稀釈法に依る磷酸塩類の定量に際し、 NaH_2PO_4 を熔融後、ガラス状態になった物質を冷却し、更に 535~545°C に 18 時間保って $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ を得ている。R. N. Bell²⁴⁾は NaH_2PO_4 より出発し、530°C に 5 時間加熱して重合させトリメタリン酸塩を得た。なおトリメタリン酸塩の再結晶²³⁾に関しても研究している。Samuelson¹¹⁾は (NaPO_3)₃ を造る際 520°C に 12 時間 NaH_2PO_4 を加熱し得ている。又 Ruddy & Schloesser²²⁾は重合温度は 450°C が適当であると述べてい

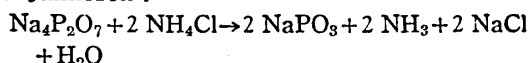
る。

Mellor vol. 18 には下記の方法が述べられている。

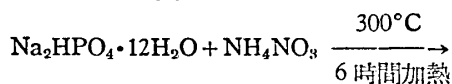
T. Fleitman & W. Henneberg :



A. Jamieson :



G. von Knorre :



trimetaphosphate

Knorre 氏等の方法は最良法と記載されているので追試して見たところ生成物は殆んどトリメタリン酸塩でないように思われた。次に Lamm²⁹⁾ は NaH_2PO_4 の加熱重合は 530°C で 5 時間実施している。以上要するに前述の“hexametaphosphate”と同様重合温度及び加熱時間が研究者に依り異なるが、 NaH_2PO_4 の加熱は少くとも 500°C 内外を必要とするように思われる。

ポリリン酸及び他の二三のリン酸塩につき合成法及び化学的特長を留述する予定でいたが、省略して、次回に種々のリン酸塩混合物の分析法等と一緒に筆をとりたいと思う。

引用文献

- 1) J. R. von Walzer, A. Holst, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 639 (1950).
- 2) W. H. Waggaman, *Phosphoric Acid, Phosphates & Fertilizers* (1952). (American Chemical Society Monograph Series)
- 3) *Inorganic Syntheses*. Vol. III 98~106.
- 4) 分析化学雑誌 Vol. IV 86 (1955).
- 5) G. Ender, *Z. Anal. Chem.*, **138**, 401 (1953). Neuberger, *Z. Anal. Chem.*, **116**, 1 (1939).
- 6) W. P. Thistlethwaite, *Analyst*, **77**, 48 (1952).
- 7) Britske & Dragunow, *J. Chem. Ind.*, (Moscow). **4**, 49 (1927).
- 8) W. Dewald & H. Schmidt, *Z. Anal. Chem.*, **134**, 17 (1951).
- 9) R. N. Bell, *Anal. Chem.*, **19**, 97~100 (1947).
- 10) 品川, 化学の領域 8 巻 2 号, 36 (1954).
- 11) Olof Samuelson, *Svensk kem. Tid.*, **56**, 343~348 (1944).
- 12) Lamm, *Arkiv kem, Mineral. Geol.*, **17A**, No. 25, 27 pp (1944).
- 13) Bell, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 136 (1947).
- 14) O. Samuelson, *Ion Exchange in Analytical Chemistry*, p. 163.
- 15) L. Vanino, *Preparative Chemie, Zweite Bd.* 202.
- 16) Partridge, Hicks & Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 454 (1941).
- 17) J. A. Campbell, C. Schenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 767 (1945).
- 18) L. T. Jones, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **14**, 536 (1942).
- 19) R. C. Vogel & H. Podall, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1420 (1950).
- 20) A. Jamieson, *Liebig's Ann.*, **59**, 350 (1846).
- 21) E. Thilo, U. Hanschild, *Z. Anorg. Chem.*, **261**, 324 (1950).
- 22) H. Ruddy, H. Schloesser, *Ber.*, **73**, 484 (1940).
- 23) A. K. Brounikov, *J. Applied Chem. (U. S. S. R.)*, **11**, 1295 (1938).
- 24) *Inorganic Syntheses*, Vol. III, 98~106 (1950).
- 25) 木村, 無機製造化学.
- 26) Beans & Kiehl, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1878 (1927).
- 27) O. T. Quimby, A. J. Mobis, H. W. Lampe, *Anal. Chem.*, **26**, 661 (1954).
- 28) R. N. Bell, *Anal. Chem.*, **24**, 1997 (1952).
- 29) Lamm, *Arkiv Kemi. Mineral. Geol.*, **17A**, No. 25, 27 (1944).

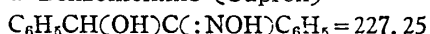
以 上

有機試薬解説

その 1

JIS 試薬に制定されている特殊の有機試薬も数多く新しく制定される見込のものも大分あるが、之等についてその用途文献の紹介を主として解説してゆくこととする。

α -Benzoinoxime (Cupron) JIS K 8860



性状 本品は白色結晶性の粉末で光により次第に着色する。水に溶けにくいがアンモニア水およびエチルアルコールには溶ける。

定性反応 本品のエチルアルコール溶液を銅塩の中性またはアンモニアアルカリ性溶液に加えると緑色の沈澱を生ずる。この反応は酒石酸塩が存在しても同様に生

ずる。

	G. R.	E. P.
融 点	151~155°C	149~155°C
エチルアルコール溶状	限度内 ⁽¹⁾	限度内 ⁽²⁾
強熱残分(硫酸塩)	0.1%以下	0.25%以下
沈 澱 能	限度内 ⁽³⁾	同 左
鋭 敏 度	限度内 ⁽⁴⁾	同 左

(1)本品 1g + エチルアルコール (95 容量%) 20 cc → 加温……無色澄明。

(2)本品 1g + エチルアルコール (95 容量%) 20 cc → 加温……微黄色ほとんど澄明以内。

(3)銅基準原液 (1 cc = 1 mg Cu) 50 cc + アンモニア水

水 (2+3) 25cc+水 (→200cc)→煮沸+本品エチルアルコール溶液 (1g+20 cc) 4cc→こす・ろ液+本品エチルアルコール溶液 (1g+20 cc) 1cc……沈デンを生じない。

(4)本品エチルアルコール溶液 (1g+20cc) でしめしたろ紙を乾燥+銅限度基準溶液 (1cc=0.01 mg Cu) 0.02 cc アモンニアガス……微緑色。

用途 銅・モリブデン・タングステンの定性および定量。

文 献

- 1) L. Gattermann and H. Weiland, *Die praxis des organischen Chemikers*, 22 nd, Ed. 213 (1930).
- 2) A. Werner and P. Detscheff, *Ber.* 38, 72 (1905).
- 3) F. Feigl, *Mikrochemie.* 1, 74~8 (1923); *C. A.* 18, 1624 (1924)……Cu 微量定性
- 4) F. Feigl, G. Sicherand O. Singer, *Ber.* 58B, *C. A.* 20, 1055 (1926).
- 5) F. Feigl, *Ber.* 56B, 2083~85 (1923); *C. A.* 18, 30 (1924)……Cu 定量
- 6) J. V. Dubsky and A. Langer, *Chem. Obzor.* 13, 178~84 (1939) *C. A.* 33, 7690 (1939)……構造
- 7) A. Langer, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 14, 283-5 (1942); *C. A.* 36, 2811 (1942)……構造
- 8) W. Geilmann and K. Brunger, *Glastech. Ber.* 87, 329 (1929)……Cu 微量定性
- 9) I. M. Korenman and L. E. Ditsent, *Zavodskaya Lab.* 10, 493 (1941); *C. A.* 35, 7870 (1941)……Cu 分離定性
- 10) T. A. Thomson, *Mikrochemie.* 21, 209-14 (1937) *C. A.* 31, 3811 (1937)……Cu 機器分析
- 11) H. Fritz, *Z. Anal. Chem.* 78, 418~27 (1929); *C. A.* 24, 310 (1930)……Cu 微量定性
- 12) R. Jirkovsky, *Chem. Listy.* 31, 37~8 (1937); *C. A.* 31 2957 (1937)……Cu 定性
- 13) P. Agastini, *Ann. Chim. Appl.* 19, 164(1929); *C. A.* 23, 5430 (1929)……Cu 定性
- 14) W. C. Davies, *J. Chem. Ed.* 17, 231~4 (1940); *C. A.* 34, 4685 (1940)……Cu 定性
- 15) J. T. Dabbins and J. A. Southern, *J. Chem. Ed.* 19, 475~82 (1942); *C. A.* 37, 47 (1943)……Cu 定性
- 16) 石橋, *J. Chem. Soc. Japan.* 61 125~9 (1940); *C. A.* 34. 4686 (1940)……Mo 定量
- 17) E. Azzalin, *Ann. Chim. Appl.* 15, 373~7 (1935); *C. A.* 20, 1041 (1925)……(5)追試
- 18) I. R. Shik, *Zavodskaya Lab.* 9, 542~5(1940); *C. A.* 34, 7204 (1940)……(5)追試
- 19) R. Strebing, *Mikrochemie.* 1, 72~4 (1923); *C. A.* 18, 1624 (1924)……Cu 微量定量
- 20) F. Hecht and Reissner, *Mikrochemie.* 17, 122~34 (1935); *C. A.* 29, 5375 (1935)……(9)追試
- 21) E. I. Nikitina, *Zavodskaya Lab.* 5, 1058-63 (1936); *C. A.* 31, 969 (1937)……合金 Cu 中定量
- 22) F. Feigl, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 8, 402 (1936)……Cu 分離定量
- 23) H. A. Kar, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 7, 193 (1935); *C. A.* 29, 4289 (1935)……鋼中 Cu 定量
- 24) L. Silverman, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 12, 343~4 (1940); *C. A.* 34, 4689 (1940)……(8)追試
- 25) W. R. Crowell, S. H. Silver and A. T. Spiher, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 10, 80 (1938)……鋼中 Mo 定量
- 26) N. W. Lord and Demorest, *Metallurgical Analysis*, p. 202, New York, McGraw-Hill (1916)……鋼中 Mo 定量
- 27) W. W. Scott, *Standard Methods of Chemical Analysis* p. 1936 b New York D. Van Nestrand 1927……鋼中 Mo 定量
- 28) R. Strebing and J. Pollak, *Mikrochemie.* 2, 125~30 (1924) *C. A.* 19, 798 (1925)……鋼 Cu 微量分離定量
- 29) Z. Gruzewska and G. Roussel, *Compt. rend. Soc. biol.* 121, 289~91 (1936); *C. A.* 30, 3744 (1936)……有機物質 Cu 定量
- 30) J. S. Hosking, *Australian Chem. Inst. J. and Proc.* 3, 172~83 (1936); *C. A.* 30, 6488 (1936)……土壌 Cu 定量
- 31) 石橋, 倉田, 広部 *J. Chem. Soc. Japan.* 61, 726~8 (1940); 34, 7776 (1940)……海水 Cu 定量
- 32) H. Yagoda, *Mikrochemie.* 24, 117~30 (1938); *C. A.* 32, 6171 (1938)……Cu 微量定量
- 33) H. Yagoda, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 9, 79~82 (1937)……Cu 微量定量
- 34) J. Mironoff, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 45, 1~8 (1936); *C. A.* 30, 6672 (1936)……Cu 定量
- 35) 石橋, 舟橋, *J. Chem. Soc. Japan.* 56, 1231 (1935); *C. A.* 30, 2517 (1936)……Cu 定量
- 36) A. Tougarinoff, *Ann. soc. sci. Bruxelles.* 54 B, 314~24 (1934); *C. A.* 29, 1748 (1935)……Cu 定量
- 37) H. B. Knowles, *Bur. Standards J. Research.* 9, 1~7 (1932); *C. A.* 26, 5273 (1932)……Mo 定量
- 38) H. Yagoda and H. A. Fales, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 640~3 (1938); *C. A.* 32, 3724(1938)……鋼中 Mo, Wo 定量
- 39) E. Taylor-Austin, *Anal. st.* 62, 107~17(1937); *C. A.* 31, 2546 (1937)……鉄中 Mo 定量
- 40) S. D. Steele, *Iron-Steel Ind.* 11, 267~8(1938); *C. A.* 32, 5328 (1938)……定量, 試液保存

- 41) C. Thompson and J. Stott, *Foundry Trade J.*, 23rd Aug., 123 (1934)・・・鉄中 Mo 定量
 42) W. W. Clark, *Chemist-Analyst*. 29, 83, 86 (1940); *C. A.* 35, 405 (1941)・・・鋼中 Mo 定量
 43) P. C. Baker, *Chemist-Analyst*. 30, 31~3 (1941); *C. A.* 36, 2228 (1942)・・・鉄及鋼中 Mo 定量
 44) C. G. Carlsson, *Jernkontorets Ann.* 125, 697~704 (1941); *C. A.* 37, 5672 (1943)・・・鉄物中 Mo 定量

- 45) R. Leluber, *Ind. chim.* 25, 101~38 (1941); *C. A.* 37, 5672 (1943)・・・沈デン論
 46) F. Feigl and C. P. J. da Silva *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 14, 316~19 (1942); *C. A.* 36, 3454 (1942)・・・塩基度検定への応用
 47) J. V. Dubsy, *Mikrochemie*. 23, 42~50 (1937).
 48) F. Pavelka and G. Setta, *Mikrochem. Ver. Mikrochim. Acta* 31, 73~82 (1943); *C. A.* 38, 1974 (1944).

▶ 分析表付試薬の発売 ◀

市販試薬のレッテルに含量や挟雑物の数値が○○%以上とか○○%以下と表記されているものがありますが、それ等はほとんど JIS 試薬を記載しているに過ぎません。

特殊の研究、精密な分析にはこれだけでは不十分で内容品の分析値を知る必要があります。関東化学株式会社ではこれ等需要者の御希望に応じて先般より生産単位毎の内容分析値を明示した試薬を発売して好評を得ております。品種も漸次増加させておりますがその二三を御紹介します。

なおロットにより多少の差がありますが最近製造されたものを JIS と比較してみます。

E. P. 水酸化カリウム

項 目	分 析 値	JIS 1 級
水 溶 状	合 格	限 度 内
塩化物 (Cl)	0.005 %	0.06 %以下
硫酸塩 (SO ₄)	0.003 %	0.02 %以下
ケイ酸塩 (SiO ₂)	0.025 %	0.04 %以下
重金属 (Pbとして)	0.0007%	0.004 %以下
鉄 (Fe)	0.0002%	0.005 %以下
アルミニウム (Al)	0.003 %	0.008 %以下
ナトリウム	合 格	限 度 内
全窒素 (N)	0.002 %	0.002 %以下
炭酸カリウム (K ₂ CO ₃)	0.8 %	4.0 %以下
含 量	86.5 %	85.0 %以上

500g 包装

E. P. 水酸化ナトリウム

項 目	分 析 値	JIS 1 級
水 溶 状	合 格	限 度 内
塩化物 (Cl)	0.008 %	0.01 %以下
硫酸塩 (SO ₄)	0.005 %	0.01 %以下
ケイ酸塩 (SiO ₂)	0.03 %	0.04 %以下
重金属 (Pb)	0.0005%	0.004 %以下
鉄 (Fe)	0.0003%	0.003 %以下
アルミニウム (Al)	0.003 %	0.005 %以下
カリウム	0.3 %	0.5 %以下
全窒素 (N)	0.002 %	0.002 %以下
炭酸ナトリウム (Na ₂ CO ₃)	0.8 %	2.5 %以下

含 量 93.0 % 93.0 %以上

500g 包装

含 量 明 示 項 目	△	△	△
アンモニア溶状	△	△	△
強熱残分	0.004 %	0.02 %	0.02 %
塩化物 (Cl)	0.001 %	0.005 %	0.005 %
鉄 (Fe)	0.00024%	0.0005 %	0.0005 %
硫化ヒ素	合 格	限 度 内	限 度 内
含 量	99.95 %	99.8 %	99.8 %

500g 包装

炭酸吸収 項 目	△ ソーダ石灰 分 析 値	△ 4-8 メツシュ JIS 特殊
外 観	合 格	白 色
水 分	2.5 %	13.0 %以下
炭酸吸収量	38.8 %	30.0 %以上

500g 包装

△ G. R.		△ 溶性デン粉		△
項	目	分 析 値		JIS 特級
水 溶 状		合 格		限 度 内
2 % pH		6.0 %		—
乾燥減量		8.7 %		15 %以下
強熱残分		0.12 %		0.3 %以下
鉄 (Fe)		0.001 %		0.004%以下
1g の中和に要する N/10 水酸化ナトリウム溶液量		—		0.04 cc以下
鋭敏度		合 格		限 度 内
フェーリング溶液		合 格		限 度 内
還元性物質		合 格		限 度 内

100g 包装

精密分析には鹿印分析値付を御指定下さい。

輸入無機試薬

マリクロット	炭酸ナトリウム	1 lbs
ベーカー	酸化カルシウム	1/4 lbs



規格 VI



① EP

硫酸コバルト

Cobalt Sulfate

 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 281.11$

水溶状	限度内 ^①
塩化物(Cl)	0.002%以下
硝酸塩	限度内 ^②
鉛	限度内 ^③
銅 (Cu)	0.005%以下
ニッケル(Ni)	0.5 %以下
鉄 (Fe)	0.02 %以下
亜鉛(Zn)	0.1 %以下
アルカリ土類およびアルカリ	0.5 %以下
含量	99.0 %以上
限度内 ^① 本品 1 g + 水 20 cc……ほとんど澄明以内。	
限度内 ^② 本品 1 g + 水 10 cc → 水酸化ナトリウム溶液 (10%) 10 cc 中にかきまぜつつ注入 → 湯浴上 15 分間加温 + 水 (→ 20 cc) → こす・こした液 5 cc + インジゴカルミン溶液 0.05 cc + 硫酸 10 cc …… 5 分間青色を保つ (NO ₃ : 約 0.015%)。	
限度内 ^③ 本品 1 g + 酢酸カリウム 1 g + 水 10 cc + 酢酸 0.25 cc + クロム酸カリウム溶液 (5%) 1 cc…… 5 分間以内に混濁しない。	

② EP

硫酸ストロンチウム

Strontium Sulfate

 $\text{SrSO}_4 = 183.69$

水可溶分	0.5 %以下
遊離酸(H ₂ SO ₄)	0.02 %以下
遊離アルカリ	なし
塩化物(Cl)	0.003%以下
硝酸塩	限度内 ^①

重金属(Pb)

0.005%以下

鉄 (Fe)

0.005%以下

バリウム (Ba)

0.05 %以下

限度内^① 本品 2 g + 水 50 cc → 10 分間煮沸 → 冷却 + 水 (→ 50 cc) → こす・こした液 10 cc (= 0.4g) + インジゴカルミン溶液 0.05 cc + 硫酸 10 cc …… 5 分間青色を保つ (NO₃: 約 0.01%)。

③ GR

硝酸カドミウム

Cadmium Nitrate

 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 308.49$

水溶状	限度内 ^①
塩化物(Cl)	0.002%以下
硫酸塩(SO ₄)	0.001%以下
鉛 (Pb)	0.005%以下
銅 (Cu)	0.002%以下
鉄 (Fe)	0.001%以下
亜鉛(Zn)	0.055%以下
アルカリ土類および	0.1 %以下
アルカリ(硫酸塩)	0.005%以下
アンモニウム(NH ₄)	99.0 %以上
含量	99.0 %以上
限度内 ^① 本品 2 g + 水 20 cc……無色澄明。	

④ GR

クロム酸アンモニウム

Ammonium Chromate

 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 = 152.09$

水溶状	限度内 ^①
塩化物(Cl)	0.005%以下
硫酸塩(SO ₄)	0.05 %以下
カルシウム(Ca)	0.005%以下
含量	99.0 %以上
限度内 ^① 本品 1 g + 水 10 cc……澄明。	

濃度, 規定度, 比重表 (2)

(4) H₃PO₄ (5) CH₃COOH (6) NH₃ (7) KOH (8) NaOH(4) H₃PO₄ (98.004)

%	N	d ₄ ²⁰	%	N	d ₄ ²⁰	%	N	d ₄ ²⁰
1.00	0.31	1.003	6.00	1.89	1.0309	11.00	3.57	1.0589
2.00	0.62	1.0092	6.33	2.00	1.0327	12.00	3.91	1.0647
3.00	0.93	1.0146	7.00	2.22	1.0364	12.26	4.00	1.0662
3.22	1.00	1.0158	8.00	2.55	1.0420	13.00	4.26	1.0705
4.00	1.25	1.0200	9.00	2.89	1.0476	14.00	4.61	1.0764
5.00	1.57	1.0254	9.34	3.00	1.0495	15.00	4.97	1.0824
			10.00	3.22	1.0532			

%	N	d_4^{20}	%	N	d_4^{20}	%	N	d_4^{20}
15.08	5.00	1.0829	40.0	15.4	1.254	67.0	30.7	1.495
16.00	5.33	1.0884	41.0	15.8	1.262	68.0	31.3	1.505
17.00	5.70	1.0946	42.0	16.3	1.270	69.0	32.0	1.515
17.82	6.00	1.0997	43.0	16.8	1.277	70.0	32.7	1.526
18.00	6.07	1.1008	44.0	17.3	1.285	70.4	33.0	1.530
19.00	6.44	1.1071	45.0	17.8	1.293	71.0	33.4	1.536
20.00	6.82	1.1134	45.4	18.0	1.296	72.0	34.1	1.547
20.48	7.00	1.1165	46.0	18.3	1.301	73.0	34.8	1.557
21.00	7.20	1.1198	47.0	1.8	1.309	74.0	35.5	1.568
22.00	7.58	1.1263	48.0	19.4	1.318	74.7	36.0	1.575
23.00	7.98	1.1329	49.0	19.9	1.326	75.0	36.3	1.579
23.06	8.00	1.1333	50.0	20.4	1.335	76.0	37.0	1.589
24.00	8.37	1.1395	51.0	21.0	1.344	77.0	37.7	1.600
25.00	8.77	1.1462	52.0	21.5	1.352	78.0	38.5	1.611
25.57	9.00	1.1500	53.0	22.1	1.361	78.7	39.0	1.619
26.00	9.18	1.1529	54.0	22.6	1.370	79.0	39.2	1.622
27.00	9.58	1.1597	55.0	23.2	1.379	80.0	40.0	1.633
28.00	10.00	1.1665	56.0	23.8	1.388	81.0	40.8	1.644
29.00	10.42	1.1735	56.4	24.0	1.391	82.0	41.5	1.655
30.00	10.84	1.1805	57.0	24.4	1.397	82.6	42.0	1.662
30.4	11.0	1.183	58.0	25.0	1.407	83.0	42.4	1.667
31.0	11.3	1.188	59.0	25.6	1.416	84.0	43.1	1.678
32.0	11.7	1.195	60.0	26.2	1.426	85.0	43.9	1.689
32.7	12.0	1.200	61.0	26.8	1.436	86.0	44.8	1.700
33.0	12.1	1.202	61.3	27.0	1.439	86.3	45.0	1.703
34.0	12.6	1.209	62.0	27.4	1.445	87.0	45.6	1.712
35.0	13.0	1.216	63.0	28.1	1.455	88.0	46.4	1.723
36.0	13.5	1.223	64.0	28.7	1.465	89.0	47.2	1.734
37.0	13.9	1.231	65.0	29.3	1.475	89.9	48.0	1.745
38.0	14.4	1.239	66.0	30.0	1.485	90.0	48.1	1.746
39.0	14.9	1.246						
39.3	15.0	1.248						

(5) CH_3COOH (60.052)

%	N	d_4^{20}	%	N	d_4^{20}	%	N	d_4^{20}
1.00	0.17	0.9996	17.61	3.00	1.0231	34.00	5.90	1.0428
2.00	0.33	1.0012	18.00	3.07	1.0236	34.54	6.00	1.0433
3.00	0.50	1.0025	19.00	3.24	1.0250	35.00	6.08	1.0438
4.00	0.67	1.0040	20.00	3.42	1.0263	36.00	6.26	1.0449
5.00	0.84	1.0055	21.00	3.59	1.0276	37.00	6.44	1.0459
5.96	1.00	1.0068	22.00	3.77	1.0288	38.00	6.62	1.0469
6.00	1.01	1.0069	23.00	3.95	1.0301	39.00	6.81	1.0479
7.00	1.18	1.0083	23.31	4.00	1.0305	40.00	6.99	1.0488
8.00	1.35	1.0097	24.00	4.12	1.0313	40.08	7.00	1.0489
9.00	1.52	1.0111	25.00	4.30	1.0326	41.00	7.17	1.0498
10.00	1.69	1.0125	26.00	4.48	1.0338	42.00	7.35	1.0507
11.00	1.86	1.0139	27.00	4.65	1.0349	43.00	7.53	1.0516
11.83	2.00	1.0151	28.00	4.83	1.0361	44.00	7.71	1.0525
12.00	2.03	1.0154	28.95	5.00	1.0371	45.00	7.89	1.0534
13.00	2.20	1.0168	29.00	5.01	1.0372	45.58	8.00	1.0539
14.00	2.37	1.0182	30.00	5.19	1.0384	46.00	8.08	1.0542
15.00	2.55	1.0195	31.00	5.37	1.0395	47.00	8.26	1.0551
16.00	2.72	1.0209	32.00	5.55	1.0406	48.00	8.44	1.0559
17.00	2.89	1.0223	33.00	5.72	1.0417	49.00	8.62	1.0567

%	N	d_4^{20}	%	N	d_4^{20}	%	N	d_4^{20}
50.00	8.80	1.0575	67.00	11.91	1.0675	84.25	15.00	1.0692
			67.50	12.00	1.0676	85.00	15.13	1.0689
51.00	8.99	1.0582	68.00	12.09	1.0678			
51.07	9.00	1.0583	69.00	12.27	1.0682	86.00	15.30	1.0685
52.00	9.17	1.0590	70.00	12.46	1.0685	87.00	15.47	1.0680
53.00	9.35	1.0597				88.00	15.64	1.0675
54.00	9.54	1.0604	71.00	12.64	1.0687	89.00	15.81	1.0668
55.00	9.72	1.0611	72.00	12.82	1.0690	90.00	15.98	1.0661
			73.00	13.00	1.0693			
56.00	9.90	1.0618	74.00	13.18	1.0694	90.13	16.00	1.0660
56.54	10.00	1.0621	75.00	13.36	1.0696	91.00	16.14	1.0652
57.00	10.08	1.0624				92.00	16.31	1.0643
58.00	10.27	1.0631	76.00	13.54	1.0698	93.00	16.47	1.0632
59.00	10.45	1.0637	77.00	13.72	1.0699	94.00	16.62	1.0619
60.00	10.63	1.0642	78.00	13.90	1.0700	95.00	16.78	1.0605
			78.57	14.00	1.0700			
61.00	10.82	1.0648	79.00	14.08	1.0700	96.00	16.93	1.0588
62.00	11.00	1.0653	80.00	14.25	1.0700	96.50	17.00	1.0579
63.00	11.18	1.0658				97.00	17.07	1.0570
64.00	11.36	1.0662	81.00	14.43	1.0699	98.00	17.22	1.0549
65.00	11.54	1.0666	82.00	14.61	1.0698	99.00	17.35	1.0524
			83.00	14.78	1.0696	100.00	17.48	1.0498
66.00	11.73	1.0671	84.00	14.96	1.0693			

(6) NH_3 (17.032)

%	N	d_4^{20}	%	N	d_4^{20}	%	N	d_4^{20}
0.86	0.5	0.9945	10.70	6.00	0.9549	20.32	11.00	0.9218
1.00	0.58	0.9939	11.00	6.16	0.9538	21.00	11.34	0.9196
1.72	1.00	0.9907	12.00	6.69	0.9501	22.00	11.84	0.9164
2.00	1.16	0.9895	12.58	7.00	0.9480	22.33	12.00	0.9153
3.00	1.74	0.9853	13.00	7.22	0.9465	23.00	12.33	0.9132
3.46	2.00	0.9833	14.00	7.75	0.9430	24.00	12.82	0.9101
4.00	2.30	0.9811	14.47	8.00	0.9414	24.36	13.00	0.9090
5.00	2.87	0.9770	15.00	8.28	0.9396	25.00	13.31	0.9070
5.23	3.00	0.9761	16.00	8.79	0.9362	26.00	13.80	0.9040
6.00	3.43	0.9730	16.40	9.00	0.9348	26.41	14.00	0.9028
7.00	3.98	0.9690	17.00	9.31	0.9328	27.00	14.28	0.9010
7.03	4.00	0.9689	18.00	9.82	0.9295	28.00	14.76	0.8980
8.00	4.53	0.9651	18.35	10.00	0.9284	28.50	15.00	0.8965
8.85	5.00	0.9619	19.00	10.33	0.9262	29.00	15.24	0.8950
9.00	5.08	0.9613	20.00	10.84	0.9229	30.00	15.71	0.8920
10.00	5.62	0.9575						

(7) KOH (56.104)

%	N	d_4^{20}	%	N	d_4^{20}	%	N	d_4^{20}
1.00	0.18	1.0073	9.00	1.73	1.0807	16.00	3.27	1.1470
2.00	0.36	1.0164	10.00	1.94	1.0901	17.00	3.50	1.1566
2.74	0.50	1.0231				18.00	3.74	1.1663
3.00	0.55	1.0255	10.27	2.00	1.0926	19.00	3.98	1.1761
4.00	0.74	1.0346	11.00	2.16	1.0994	19.07	4.00	1.1768
5.00	0.93	1.0438	12.00	2.37	1.1088	20.00	4.23	1.1859
			13.00	2.59	1.113			
5.36	1.00	1.0471	14.00	2.81	1.1278	21.00	4.48	1.1958
6.00	1.13	1.0530	14.82	3.00	1.1357	22.00	4.73	1.2058
7.00	1.33	1.0622	15.00	3.04	1.1374	23.00	4.98	1.2158
8.00	1.53	1.0714				23.06	5.00	1.2164

%	N	d_4^{20}	%	N	d_4^{20}	%	N	d_4^{20}
24.00	5.24	1.2258	33.00	7.76	1.3193	41.00	10.28	1.4068
25.00	5.51	1.2360	33.80	8.00	1.3279	42.00	10.62	1.4180
			34.00	8.06	1.3300	43.00	10.95	1.4293
26.00	5.78	1.2462	35.00	8.36	1.3408	43.13	11.00	1.4308
26.83	6.00	1.2547				44.00	11.30	1.4407
27.00	6.05	1.2564	36.00	8.67	1.3516	45.00	11.65	1.4521
28.00	6.32	1.2667	37.00	8.99	1.3625			
29.00	6.60	1.2771	37.05	9.00	1.3630	46.00	12.00	1.4635
30.00	6.89	1.2876	38.00	9.30	1.3735	47.00	12.36	1.4750
			39.00	9.62	1.3845	48.00	12.72	1.4866
30.40	7.00	1.2918	40.00	9.95	1.3956	48.77	13.00	1.4956
31.00	7.17	1.2981				49.00	13.09	1.4983
32.00	7.46	1.3087	40.15	10.00	1.3973	50.00	13.46	1.5099

(8) NaOH (40.005)

%	N	d_4^{20}	%	N	d_4^{20}	%	N	d_4^{20}
1.00	0.25	1.0095	19.00	5.74	1.2082	36.00	12.51	1.3900
1.96	0.50	1.0203	19.73	6.00	1.2162	37.00	12.95	1.4001
2.00	0.51	1.0207	20.00	6.09	1.2191	37.11	13.00	1.4012
3.00	0.77	1.0318				38.00	13.39	1.4101
3.84	1.00	1.0411	21.00	6.46	1.2301	39.00	14.84	1.4201
4.00	1.04	1.0428	22.00	6.83	1.2411	39.34	14.00	1.4235
5.00	1.32	1.053	22.47	7.00	1.2462	40.00	14.30	1.4300
			23.00	7.20	1.2520			
6.00	1.60	1.0648	24.00	7.58	1.2629	41.00	14.76	1.4397
7.00	1.88	1.0758	25.00	7.96	1.2739	41.53	15.00	1.4448
7.40	2.00	1.0803				42.00	15.22	1.4494
8.00	2.17	1.0869	25.10	8.00	1.2750	43.00	15.68	1.4590
9.00	2.47	1.0979	26.00	8.35	1.2848	43.68	16.00	1.4654
10.00	2.77	1.1089	27.00	8.74	1.2956	44.00	16.15	1.4685
			27.64	9.00	1.3025	45.00	16.62	1.4779
10.74	3.00	1.1171	28.00	9.14	1.3064			
11.00	3.08	1.1199	29.00	9.55	1.3172	45.79	17.00	1.4853
12.00	3.39	1.1309	30.00	9.96	1.3279	46.00	17.10	1.4873
13.00	3.71	1.1420				47.00	17.59	1.4969
13.89	4.00	1.1518	30.19	10.00	1.3290	47.85	18.00	1.5050
14.00	4.04	1.1530	31.00	10.37	1.3385	48.00	18.08	1.5065
15.00	4.36	1.1641	32.00	10.79	1.3490	49.00	18.57	1.5159
			32.50	11.00	1.3541	49.87	19.00	1.5241
16.00	4.70	1.1751	33.00	11.21	1.3593	50.00	19.06	1.5253
16.88	5.00	1.1849	34.00	11.64	1.3696			
17.00	5.04	1.1862	34.83	12.00	1.3781			
18.00	5.39	1.1972	35.00	12.07	1.3798			

塩化ナトリウムの純度規格改正について

試薬塩化ナトリウムは塩専売法により関東化学株式会社が製造委託されておりますが6月1日よりつぎの通り規格が変更されました。

	特 級	1 級
水 溶 液	限 度 内	限 度 内
遊 離 酸(HCl)	0.003 %以下	0.006 %以下
遊離アルカリ	限 度 内	限 度 内
ヨウ化物および臭化物	限 度 内	—
塩素酸塩または硝酸塩	限 度 内	—

硫 酸 塩(SO ₄)	0.002 %以下	0.01 %以下
リン酸塩(PO ₄)	0.0005%以下	—
重 金 属(Pb)	0.0005%以下	0.001 %以下
鉄 (Fe)	0.0003%以下	0.001 %以下
マグネシウム(Mg)	0.001 %以下	0.002 %以下
カルシウム (Ca)	0.003 %以下	0.005 %以下
バリウム (Ba)	0.001 %以下	0.001 %以下
カリウム (K)	0.005 %以下	0.02 %以下
ヒ 素 (As)	0.0001%以下	0.0003%以下
全 窒 素 (N)	0.001 %以下	—
含量(500-650°C 乾燥後)	99.9 %以上	99.5 %以上

薬試の品質を確かめよう

営業種目

分析用試薬 試験研究用試薬 教育実験用試薬
顕微鏡用試薬 指示薬 生化学試薬 ポーラロ用試薬
光電比色用試薬 触媒用試薬 鍍金用薬品 鋇山用薬品
写真用薬品 製版用薬品 医薬原料 特殊工業用薬品



主要製品

水酸化カリウム・水酸化ナトリウム・硫酸・エチルアルコール
メチルアルコール・ベンゼン・硫シアン化アンモニウム・硫シ
アン化カリウム・亜硫酸ナトリウム・ピロリン酸ナトリウム
ヘキサメタリン酸ナトリウム・グリセリン・
ETA・EBT・ムレキサイド

特殊製品

清罐剤 スケールゼン 清掃剤 メ ス ト

御注文は全国各地の代理店特約店へ

鹿印試薬製造発売元
関東化学株式会社

本 社 東京都中央区日本橋本町 3-7
Tel (24) 5126

支 店 大阪市東区瓦町 3-1
Tel (23) 1672

出張所 札幌市北九条東一丁目(3)0724
仙台市大町 2-136 3347
戸畑市明治町 2 目 (8)3909

ケミカルタイムス 鹿速報 御申込下さい

発行所
ケミカルタイムス社
編集者
ス
(代
膳
写)
波
之
茂