

混酸の逐次分析法

(昭和 25 年 11 月 30 日 受理)

難波 桂 芳

(東京大学第一工学部火薬学教室)

摘 要

硫酸混酸の逐次分析法を見出すためアルカリで全酸分を求め次いで沈澱剤を加へて硫酸か硝酸かいづれかの量を見出す方法について傳導度測定を行ひ、そのたすけをかりて二重滴定に適する指示薬を検討した。その結果、苛性ソーダで全酸分を求め、次いでロチゾン酸ソーダを指示薬として塩化バリウムか硝酸バリウムで滴定する方法が成績良好なることを見出した。

I はしがき

硫酸混酸の分析法として普通行われている方法は混酸を水で適当に稀釈してから標準アルカリで滴定して全酸分 ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) を求め、別に Lunge のニトロメーターで窒素酸 ($\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$) の量を、又 KMnO_4 によつて亜硝酸 (HNO_2) の量を求めてこれ等の結果から混酸組成を見出すのである。

組成の異なる多数の混酸や腐酸を分析する場合にはニトロメーターを使用しない方法が見出されたならば便利であろうと思われる。かつて Lunge が未だニトロメーターを發明しなかつた頃には混酸を加熱して硝酸を蒸発せしめ、蒸発せざる酸を硫酸として定量する方法が専ら行われていたのであるがこの方法はニトロメーターを使用しないとはいへ今の目的にはあわない。そこで H_2SO_4 と HNO_3 とを逐次的に定量する分析法を探究する目的で先づ混酸の傳導度測定を調べ、次いで傳導度の変化に応じて変色する指示をさがして逐次分析法を研究した。

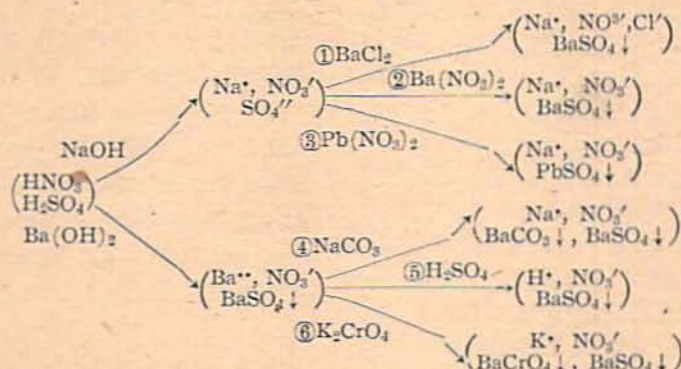
II 混酸の傳導度測定

(a) 結 言

混酸の傳導度測定は Müller 及び Kogert¹⁾ により詳細に研究され、その他 Corvazier, Savich²⁾ も行つてゐる。

筆者は傳導度測定を研究するというのではなくただ逐次分析法を見出す手段とするために実施した。その経過を簡単に述べる。

混酸を傳導度測定する方法として後で逐次分析法に利用出来ると考えられる方法は先づアルカリで中和して全酸分を求め次に硫酸か硝酸かの量を沈澱法により求める方法である。このアルカリとしては NaOH と $\text{Ba}(\text{OH})_2$ との二つが考えられ、前者の場合には中和後硫酸イオンか硝酸イオンに対する沈澱剤を加えるのであり、後者の場合には中和後硝酸に相当するバリウムイオンが液中に残つているからこれを沈澱させるのである。そこで次の 6 つの方法について実験を行つた。



(b) 実験方法

傳導度の測定は通常の方法に従つたが、使用したコルファウシュブリッチは Leed & Northrup Co. 製の

もので、電源には野口式交流変成器を使用した。

混酸の試料は予備実験では N/10 HNO_3 と N/10 H_2SO_4 とを適當の割合に混合したものをを用い、本実

験では混酸を N/10 程度に稀釈して使用した。

規定液はまず NaOH を酢酸で標定し、次いで NaOH で HNO_3 , H_2SO_4 及び HCl を、HCl で $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 及び Na_2CO_3 を標定した。又沈澱劑 BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, K_2CrO_4 等は夫々 N/10 程度に稀釈し、前三者は H_2SO_4 で、後一者は $\text{Ba}(\text{OH})_2$ で傳導度測定によつて標定した。

(c) 実験結果

(1) NaOH で全酸分を求める場合

NaOH で中和して行くとき電氣傳導度は圖 1 の AB A' 如く変化する。この中和点 B はメチルオレンジの変色点とよく一致する。メチルオレンジを指示薬として NaOH で中和し、次に Ba 塩 ①, ② 又は Pb 塩 ③ の溶液を滴下して行くとき SO_4^{2-} が全部 BaSO_4 又は PbSO_4 として沈澱する点 C まで傳導度は徐々に降下し、次いで上昇する。かくして C 点が求められ、C 点までに加えた Ba 又は Pb 塩の量が H_2SO_4 の量に相当するのである。

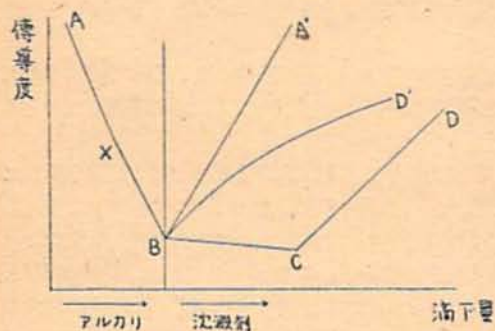


圖 1

(2) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ で全酸分を求める場合

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ で中和する場合には先づ SO_4^{2-} がすべて BaSO_4 として沈澱する点 X が求められるかとも思われるがこの X 点における傾斜の差はごくわずかであつてこれを求めることは出来ない。 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ で中和する場合にも NaOH の場合と同様 ABA' の如く傳導度が増加する。中和点 B はフェノールフタレンを指示薬とすれば明瞭に求められるから B 点まで $\text{Ba}(\text{OH})_2$ で中和し、次いで Na_2CO_3 ④ 又は K_2CrO_4 ⑥ を滴下して Ba イオンを BaCO_3 又は BaCrO_4 として沈澱せしめると BCD の如く変化して C 点が求められる。C 点までに加えた沈澱劑の量が HNO_3 の量に相当する。 H_2SO_4 ⑤ を滴下して過剰の Ba イオンを沈澱させ C 点を求めようとした時は BD' の如くになつて C 点を求めることが出来なかつたが、硝酸量少き混酸で後述する如くロヂゾン酸ソーダ水溶液を添加した時には C 点を求めることが出来た。

III 混酸の二重滴定

(a) 緒言

容量分析を二回繰返して混酸を逐次的に分析する二重滴定法は Telle, Langbein の方法の他、ふるくは Finch が又近くは Kámen が研究している。

混酸の二重滴定法としては最初の滴定で全酸分を求め二回目の滴定で H_2SO_4 か HNO_3 かのいずれかを求めればよいと思われるので傳導度測定を行つた前記方法について C 点で変色する指示薬を検討した。

(b) 実験結果並びに考察

(1) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - Na_2CO_3 法 ④

この方法が二重滴定法として最もよく知られている方法であつて Telle, Langbein が行い又 Patterson もこれを記載している。その方法はフェノールフタレンを指示薬として $\text{Ba}(\text{OH})_2$ で中和してから Na_2CO_3 を過剰に加え、沈澱する BaSO_4 と BaCO_3 とを識別し、メチルオレンジを指示薬として過剰の Na_2CO_3 を HCl で滴定するのである。この方法は良好な結果を与えるが BaSO_4 を過剰にすることは困難であると思われる。尚この場合フェノールフタレンを指示薬として $\text{Ba}(\text{OH})_2$ で中和し、次いで Na_2CO_3 を加えて行くとき C 点まではすこし時間をおくと空気中の CO_2 によつて赤色が消失するが C 点を越すと消え難くなるのでこのことによつて漠然とはあるが C 点の見当がつく。しかし分析には利用出来ぬであろう。

(2) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - K_2CrO_4 法 ⑥

この方法は Finch によつて二重滴定法として研究されているが、その方法は $\text{Ba}(\text{OH})_2$ で中和してから BaSO_4 の沈澱を過剰し、煮沸しつつ K_2CrO_4 を加えて BaCrO_4 を沈澱させ、 K_2CrO_4 が過剰となつて液が黄色になる点を終点とするのである。この方法は C 点に至るまでに少しづつ黄色が残つて行くので明瞭な終点を得ることが出来ない。

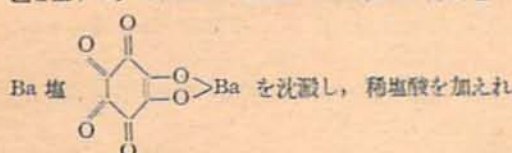
(3) NaOH-Ba 塩法 ① ②

最近 Ba イオンや硫酸イオンの分析にロヂゾン酸ソーダ Sodium rhodizonate が利用されてきているが、①, ②, ⑤ の如く BaSO_4 を沈澱させる場合にはこれが適当であろうと考えられる。(Kámen が NaOH-Ba $(\text{NO}_3)_2$ 法に対してこれを用いているが詳細は

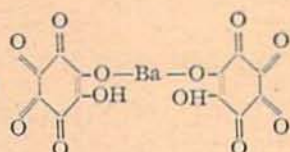
不明である。) ロヂゾン酸ソーダは

る構造式を有する紫黒色斜狀結晶で水に溶かすと橙黄

色を呈する。これは Ba 塩によつて中性では赤褐色の



ば赤色難溶性の酸性塩



に変わる。SO₄²⁻ を加えると BaSO₄ が生成沈澱するため Ba 塩の赤褐色が消えるがこれは SO₄²⁻ 特有の反応である。ロヂゾン酸ソーダは武田薬品製のものを 0.25% 水溶液として使用した。

NaOH—BaCl₂ 法 ① でも NaOH—Ba(NO₃)₂ 法 ② でも NaOH で中和した液にロヂゾン酸ソーダを加えると黄褐色を呈するがこれに Ba 塩を加えて行くと C 点附近で赤変する。しかしこの赤色はやや不明瞭である。Ba 塩を過剰に加えてこれを H₂SO₄ で逆滴定して赤色から黄色に変わるのを見る方がやや明瞭である。この方法ではじめの中和でメチルオレンジを加えてあるとロヂゾン酸塩と色が重なり合うので変色がみとめにくい。手数はかかるがロヂゾン酸ソーダを外部指示薬として用いるか、又は終点近くでは指示薬も同時に滴下して行けば色の変化が明瞭にわかる。

(4) Ba(OH)₂—H₂SO₄ 法 ⑤

この方法では前述の如く傳導度変化が BD' の如く

方 法	混 酸 A			混 酸 B		
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ O	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ O
① NaOH—BaCl ₂	8132	5.84	12.84	67.42	31.71	0.87
② NaOH—Ba(NO ₃) ₂	80.81	6.50	12.69	73.40	24.02	2.58
③ NaOH—Pb(NO ₃) ₂	82.81	3.87	13.26	68.29	30.59	1.12
④ Ba(OH) ₂ —Na ₂ CO ₃	81.15	7.35	11.50	71.74	25.85	2.41
⑤ Ba(OH) ₂ —H ₂ SO ₄	77.25	2.37	10.38	-	-	-
⑥ Ba(OH) ₂ —K ₂ CrO ₄	81.16	7.34	11.50	71.70	25.91	2.39
常 法	79.76	8.75	11.49	68.25	30.34	1.41

H₂O の値は (H₂SO₄+HNO₃) を 100 から減じた値である。

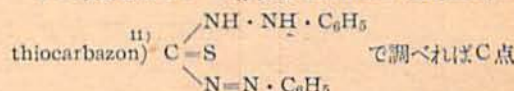
IV 結 論

混酸の逐次分析法として上記六つの方法を検討した結果、①、②の方法が最も良好であつた。すなわちまづ NaOH で中和して全酸分を求め、次いでロヂゾン酸ソーダを加えて BaCl₂ か Ba(NO₃)₂ で滴定するのである。この際内部指示薬としても滴定出来るが終点決定が稍困難であるので外部指示薬として使用する

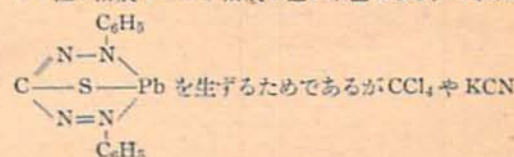
なつて C 点を求め得なかつたが、硫酸量の少い混酸の場合ロヂゾン酸ソーダを加えると ④、⑥と同様の傳導度変化を示し、C 点はロヂゾン酸バリウムの赤褐色が殆ど白色になることにより明瞭に求めることが出来た。しかし C 点附近では H₂SO₄ 滴加後 1—2 分間は傳導度を測定し得ず、2 分後になつてはじめて落ち着いた値が得られた。硫酸量の多い混酸では傳導度滴定の模様はロヂゾン酸ソーダを加えない場合と同様であつて C 点を求めることが出来なかつたし又色の変化も赤色から黄色に変わるので稍不明瞭であつた。

(5) NaOH—Pb(NO₃)₂ 法 ③

この方法では Pb²⁺ の存在を Dithizon (Diphenyl-



が決定出来ると思われる。Pb²⁺ は CN⁻ 含有の弱アルカリ性の溶液で CCl₄ 溶液の色が朱色となり、これは



を使用せねばならぬので実用にはならぬと思われるので試みておらぬ。

(6) 滴定結果の一例

二種の混酸につき上記六つの方法に従つて滴定した結果の一例をあげる。③、④、⑥ は傳導度滴定の結果である。

か、又は終点近くなつてから指示薬を滴下して色の変化を見るのがよいと思われる。

終りに本実験に際し傳導度測定装置の使用について便宜を与えられた工業分析化学教室鎌田仁氏に厚く御禮申し上げる。尙本実験の経費は文部省科学研究費に仰いだことを附記し感謝の意を表わす。

文 献

1) Müller und Kogert: Z. anorg. allgem. Chem., 188, 60—71 (1930).
2) Corvazier: CA, 7, 1338 (1913).

- 3) Savich: CA, 34, 1590 (1940).
 4) 岐島実三郎著: 物理化学実験法 (昭22) p. 271.
 5) Telle: C.Z. 1906, II, 277.
 6) Langbein: Z. Angew. Chem., 13, 1227 (1920).
 7) Finch: Z.S.S., 7, 113, 337 (1912).
 8) Kámen: CA, 38, 3927 (1944).
 9) Patterson: J. Soc. Chem. Ind. 41, 498R (1922).
 10) 内藤多喜夫著: 有機試薬に依る分析法 (昭23) p. 320.
 11) 同上, p. 149.

Successive Analysis of Mixed Acid

By Keiho Namba

To study the successive analysis of mixed acids, conductometry was applied first to determine total acidity by alkali and then to know the quantity of one component, either sulphuric or nitric acid, by precipitation analysis. The experimental data was used to evaluate an indicator applicable for double titration. As the result, good accuracy was obtained by the method to find total acidity by sodium hydroxide and quantity of sulfuric acid by barium chloride or barium nitrate adding sodium rhodizonate as an indicator.

(Lab. of Explosives, University of Tokyo)

無瓦斯段発電気雷管に就て

(昭和25年11月31日受理)

坂 卷 喬・三井 志郎

(日本火薬株式会社)

1. 緒 言

段発式電気雷管は鉱山炭山に於て前以て定められた順番で一度に多数の齊発々破を行ふに必要な爆破作業に於て近時發達して来たものであるが、之を用いる時作業上非常に利益が多く、その一二の例を挙げれば、

(1) 一度に心抜から拂込を齊発出来るので發破時間が節約されて掘進速度が著るしく増加出来る。

(2) 一段毎に装填を行う場合は、視野が利かぬ間に作業し勝ちであるので落盤其他の事故に陥り易い状況であるが、段発雷管の使用によつて此の災害を除き得る。

之等の長所があるために各国共段発雷管を研究し、その使用は益々盛んになる状況である。我が国に於て最近迄使用されている段発雷管は、電気雷管内に必要な長さの緩燃導火線を装置し黒色火薬の各種成分を以て規定の秒間で燃焼する如くしている。之に於ては黒色火薬導火線が燃焼する時に發生する瓦斯を散逸せ

しめる為には瓦斯抜孔があり、之に依つて延時燃焼秒時の狂を無くする様にしてあるが、この為には各種の欠点が発生して来る虞れがある。例えば、

(1) 段発雷管は前の段が爆発して漏斗孔が出來、その為後の段のものが吹き飛ばされる危険があるので、必ず雷管附薬包は最初に穿孔に挿入して孔の一番奥に入れるのが常道である。現在の段発雷管は瓦斯が出る為には穿孔の奥に装填する時は燃焼瓦斯の為に爆薬が燃焼する虞れや、瓦斯の逸出が阻害されて延時秒時が狂う虞れがある。

(2) 瓦斯抜孔がある為には水のある場所では充分なる使用に耐えず、又平時に於ても吸湿し易くて不発となる虞れがある。

(3) 黒色火薬導火線への綿薬からの導火性が良好でなく、現在でも特に塩系系統の導火薬を使用しているが、尙着火性が完全と云い難い。

之等の欠点を除去して何時如何なる使用にも耐える為には、新型段発雷管に就き種々の研究を行い、無瓦斯