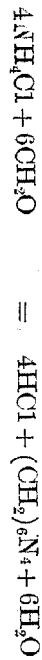


ふねるまりん定量ノ一便法ニ就テ

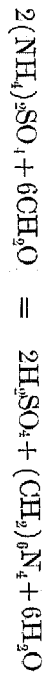
教授 川瀬 惣次郎

ふねるまりんハ養蠶業其ノ他ニ於テ汎ク消毒用ニ使用セラレ、モノナルガ、其簡單ナル定量法ヲ案出シテ一般ノ參考ニ供スルハ無用ノコトニアラズ。其定量法ニ就テハ種々ノ方法アリト雖モ其稍正確ナルモノハ繁雜ニ失シ、其簡便ナルモノハ不正確ナルヲ免レズ。過酸化曹達法ノ如キハ繁ニシテ實用ニ適セズ、日本藥局方ニ採用セラレタルあんもにあ
法ノ如キモあんもにあノ揮發ノ爲ニ不正確ナルヲ免レズ。此等ノ諸法ノ比較ニ就テハ西ケ原蠶業講習所ニ於テ辻農學士ノ周密ナル調査アルヲ以テ再ビ攻究ノ必要ナシ。ふねるまりん定量諸法ノ中最モ正確ナルモノヲ曹達法トナシ最モ簡單ナルモノヲ亞硫酸曹達法トナス。前者ハ正確ナルモ稍長キ時間ヲ要シ、後者ハ簡單ナレドモ稍不正確ナルヲ免レズ。茲ニ於テ簡單ニシテ而モ正確ナル方法ヲ案出スル必要アリ。吾人聊カふねるまりん定量法ニ就テ攻究スル所アリ、近頃稍希望ニ近キ一方法ヲ得タレバ之ヲ茲ニ報告セントス。

(定量法ノ原理) 此定量法ノ原理ハ中性あんもに塩類ノ溶液ニふゑるまりんヲ加フル際次ノ反應式ニ從ヒ定量的ニ酸ヲ遊離スルニアリ。



蟻酸あるではいざへきざめちれんてとらめん



故ニ遊離セル酸ヲ標準苛性曹達液ヲ以テ中和シ、之ニ要セシ苛性曹達ノ量ヨリ其中ノ蟻酸あるではいざノ量ヲ算出スルナリ即チ中和ニ用キラレタル苛性曹達ノ量(瓦)ニ係數

$$\frac{6\text{CH}_2\text{O}}{4\text{N}_2\text{O}_H} = 1.125374$$

ヲ乘ズレハ蟻酸あるではいざノ量ヲ得ベシ。

(定量ニ要スル試薬)

(一) 鹽化あんもに^ウむ又ハ硫酸あんもに^ウむノ飽和溶液

(二) 標準苛性曹達液 二〇瓦ノ苛性曹達ヲ一立ノ水ニ溶解セルモノ 之ヲ標準硫酸液ニ對照シテ其一坩中ニ幾何瓦ノ苛性曹達ヲ含ムカ定量シ置クヲ要ス。

(三) ろぞーる酸溶液又ハふのるふたれーん溶液 前者ハ一瓦ノろぞーる酸ヲ一〇〇坩ノ六〇%あるこーるニ溶解セルモノ後若ハ一瓦ノふのるふたれーんヲ一〇〇坩ノ九〇%あるこーるニ溶解セルモノ。

〔定量法〕五 ㊦ノふおるまりんヲ内容約四〇〇 ㊦ノ三角瓶ニ採リ之ニ五〇 ㊦ノ鹽化あんもに¹ ㊦又ハ硫酸あんもに¹ ㊦飽和溶液ヲ加ヘ一〇滴ノろぞ¹る酸又ハふ^えのるふたれ¹ん溶液ヲ滴下シ、遊離セシ酸ヲ標準苛性曹達液ヲ以テ滴定シ、中和ニ要セシ標準苛性曹達液ノ容量^a ㊦ヲ讀ム。

別ニ五 ㊦ノふおるまりんヲ採リ其中ノ遊離蟻酸ヲ標準苛性曹達液ヲ以テ滴定シ、中和ニ要セシ其容量^b ㊦ヲ讀ム。

又鹽化あんもに¹ ㊦及ビ硫酸あんもに¹ ㊦ハろぞ¹る酸ニ對シテハ微酸性、ふ^えのるふたれ¹んニ對シテハ強キ酸性ヲ呈スルヲ以テ別ニ五〇 ㊦ノ鹽化あんもに¹ ㊦又ハ硫酸あんもに¹ ㊦ノ飽和溶液ヲ採リ其中ノ酸度ヲ標準苛性曹達液ヲ以テ滴定シ之ニ要セシ其容量^c ㊦ヲ讀ム。

然ルトキハ¹ ㊦¹⁰ハ蟻酸あるではい^どノ爲ニ遊離セラレタル酸ヲ中和スル爲ニ用井ラレタル標準苛性曹達液ノ容量[㊦]ナリ

又別ニ比重計ニヨリテふ^おるまりんノ比重ヲ定ム。或ハ比重計ヲ用キズ、ふ^おるまりんノ一定容量ヲ秤量瓶ニ採リ其重量ヲ衡リ之ヨリ比重ヲ算出スルモ可ナリ。

例

ふおるまりん定量ノ一便法ニ就テ

定量ニ供セシふたるまりん

= 5 坵

測定セシ比重

= 1,078

塩化あんに¹⁾一び及²⁾ピラゼー³⁾る酸ヲ用⁴⁾テ中和ニ要セシ標準苛性曹達液 = 98,8坵

遊離蟻酸ヲ中和スル爲ニ要セシ標準苛性曹達液 = 0,5坵

塩化あんに¹⁾一む液中ノ酸性ヲ中和スル爲ニ要セシ標準苛性曹達液 = 0,4坵

故ニ遊離セシ塩酸ヲ中和スルニ要セシ標準苛性曹達液 = 97,9c.c.
= 0,01658N₂O₄H

然ルニ 1坵標準苛性曹達液

故ニ 5坵ノふたるまりん中ノ蟻酸あるではいざノ量 = 97,9 × 0,01658 × 1,125374坵 = 1,82669坵

故ニ 100坵中ノ蟻酸あるではいざノ量 = 1,82669 × 20 = 36,5338坵

故ニ蟻酸あるではいざノ含量 = 36,5338 g/dl (ケ⁵⁾ヒ⁶⁾テ⁷⁾シ⁸⁾リ⁹⁾ー⁰⁾と¹⁾る)

$$\frac{36,5338}{1,078} = 33,89 \text{重量\%}$$

[注意] 此方法ヲ行フ際注意スベキハ標準苛性曹達液ヲ以テ中和滴定スル際絶ヘズ三角瓶ヲ振盪スルコトナリ。然ラザレバ充分中和セラレザルニ先チ指示薬一時變色シ結果ヲ誤ラシムルコトアリ。而シテ中和ニ近クニ至レバ一滴ヅ、滴下シテ強ク振盪シ指示薬微カニ赤變スルニ至レバ曹達液ヲ入ル、コトヲ止メ、五分間放置シテ其變色ガ持續スルヤ否

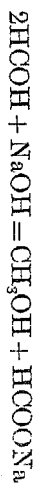
ヤヲ確ムベシ。若シ中和不充分ナルトキハ指示薬ニ變色持續セズ、直ニ原色ヲ回復スルヲ以テ更ニ曹達液ヲ入ル、ヲ要ス。

次ニ此方法ニ用フル鹽化あんもに¹、²又ハ硫酸あんもに¹、²液ハ飽和セルモノヲ五〇¹、² 珪¹、² 以下又ハ稀釋ナル溶液ヲ使用スルトキハ中和充分ナルザル前ニ起リシ指示薬ノ一時的變色ガ原色ニ回復スル迄ニ長キ時間ヲ要スル不便アリ。若シ此不便ヲ忍ブベシトスレバ使用スル飽和溶液ノ量ハ一五¹、² 位迄ニ減ズルヲ得ベシ。

此方法ニ用フベキ指示薬ハろぞゝる酸ヲ最モ良シトシふ¹、² のるふたれ¹、² ンモ之ニ比シテ遜色ナシ。り¹、² ぞますめちるおれんぢ、こんご¹、² ーれ¹、² ど等ハ變色明カナラザルヲ以テ使用スベカラズ。ろぞゝる酸又ハふ¹、² のるふたれ¹、² ンハ通常あんもにあ又ハあんもにあ鹽ノ存在スル場合ニ指示薬トシテ使用スルコトハ忌ムベキコトナレドモ此定量法ノ場合ニハ却テ便利ナルヲ見ルナリ。次ニ使用スベキろぞゝる酸又ハふ¹、² のるふたれ¹、² ン液ノ量ハ一〇滴ヲ以テ適當トス。其ヨリ少キトキハ變色明カナラズ、且高キ結果ヲ與フル不便アリ。(此定量法ノ價值) 此定量法ノ價值ヲ定メンガ爲ニ其正確ノ度ヲ最モ正確ト稱セラル、曹達法及ビ最モ簡便ナル亞硫酸曹達法ト比較セリ。又參考ノ爲曹達法及ビ亞硫酸曹達

法ヲ略述スレバ次ノ如シ。

〔曹達法〕 ふるまりんノ五瓦ト二倍規定苛性曹達液二五瓦トヲ堅牢ナル共栓硝子壘ニ入レ、全壘ヲ綿布ニテ包ミ之ヲ麻絲ニテ緊縛シ(特ニ壘栓ノ脱出セザル様ニ、然ル後之ヲ煮沸シツ、アル湯浴中ニ入レ、時々振盪シナガラ一時間半熱ス。然ル後之ヲ取り出シ、冷却後ふるのりふたれーんヲ指示薬トシテ標準硫酸液ヲ用キテ剩餘ノ苛性曹達ヲ滴定ス。加熱中ニ起リシ化學變化ハ



木精 蟻酸曹達

ナルヲ以テ最初ニ用ケル苛性曹達ノ分量ヨリ剩餘ノ苛性曹達ノ量ヲ減ズレバ右ノ反應ニ關係セシ苛性曹達ノ量(a瓦)ヲ知ルヲ得。而シテ別ニ五瓦ノふるまりんヲ採リ、其中ノ遊離蟻酸ヲ標準苛性曹達液ニテ滴定シ之ニ要セシ苛性曹達ノ量(b瓦)ヲ前檢定ニヨリテ得タル苛性達曹ノ量(a瓦)ヨリ減ズレバ、實際ニ蟻酸あるではいどニ作用シタル苛性曹達ノ量(a-b瓦)ヲ知ルヲ得之ニ係數 $\frac{2\text{HCOH}}{\text{NaOH}} = 1.4586$ ヲ乘ズレバ、其中ニ存在スル蟻酸あるではいどノ量(瓦)ヲ出スヲ得ベシ。此結果ヲ二〇倍シ比重ニテ除シテ重量%ヲ得ベシ。

〔亞硫酸曹達法〕 二五%ノ亞硫酸曹達液一〇〇瓦ヲ採リ、之ニ指示薬トシテ二三滴ノふるの

るふたれいん液ヲ加フルトキハ赤色ヲ呈スルヲ以テ、數滴ノ濃厚ナル重亞硫酸曹達液ヲ加ヘテ中和シ赤色ヲ脱セシメタル後五瓦ノふおるまりんヲ加フレバ、直ニ強赤色ヲ呈テ苛性曹達ノ分離シタルコトヲ示ス。



おきしめしりでんさるふたん酸曹達

故ニ遊離セシ苛性曹達ヲ標準硫酸液ヲ以テ滴定シ、其重量(a瓦)ヲ出ス。而シテ遊離セシ苛性曹達ノ一部ハふおるまりん中ニ存スル遊離蟻酸ヲ中和スル爲ニ使用セラル、ヲ以テ別ニふおるまりん五瓦ヲ探リ、其中ノ遊離蟻酸ヲ標準苛性曹達液ニテ滴定シ、其中ニ要セシ苛性曹達ノ量(b瓦)ヲ出ス。然ルトキハ(a+b)瓦ハふおるまりんノ爲ニ遊離シタル苛性曹達ノ量ナルヲ以テ、之ニ係數 $\frac{\text{HCOOH}}{\text{KOH}} = 0.74931$ ヲ乘ズレバ其中ノ蟻酸あるではいどノ量(瓦)ヲ得ベシ。此結果ヲ二〇倍シ比重ニテ除シテ蟻酸あるではいどノ重量%ヲ得ベシ。

今本題ノ定量法ト上述ノ曹達法及ビ亞硫酸曹達法ト同一ノ材料ニ就テ同一ノ状態ノ下ニ行井次ノ結果ヲ得タリ。此試験ニ供セシふおるまりんハ比重一〇七八(十二度)ニシテ其五瓦中〇・五瓦ノ標準苛性曹達液(其一瓦ハ〇・〇一六五八瓦ノ苛性曹達ヲ含ム)ニ相當スル遊離蟻酸ヲ含ム。

曹 達 法

	重量%	各回ノ誤差
第一回	33,75	0,031 (-)
第二回	33,91	0,120 (+)
第三回	33,75	0,031 (-)
第四回	33,75	0,031 (-)
第五回	33,83	0,049 (+)
第六回	33,75	0,031 (-)
第七回	33,75	0,031 (-)
第八回	33,83	0,049 (+)
第九回	33,66	0,121 (-)
第十回	33,83	0,049 (+)
平均	33,781	0,0552

亞 碲 酸 曹 達 法

	重量%	各回ノ誤差
第一回	34,79	0,003 (+)
第二回	34,67	0,117 (-)
第三回	34,71	0,077 (-)
第四回	34,92	0,133 (+)
第五回	34,83	0,043 (+)
第六回	34,79	0,003 (+)
第七回	34,87	0,083 (+)
第八回	34,71	0,077 (-)
第九回	34,87	0,083 (+)
第十回	34,71	0,077 (-)
平均	34,787	0,0696

塩化あんにょ法(第一)

	重量%	各回ノ誤差
第一回	33,82	0,03 (+)
第二回	33,86	0,07 (+)
第三回	33,79	○

塩化あんにょ法(第二)

	重量%	各回ノ誤差
第一回	34,02	0,027 (+)
第二回	34,06	0,067 (+)
第三回	33,91	0,083 (-)

ふろのふたれーんヲ指示薬トス

第四回	33,72	0,07	(-)
第五回	33,79	○	
第六回	33,79	○	
第七回	33,86	0,07	(+)
第八回	33,72	0,07	(-)
第九回	33,69	0,10	(-)
第十回	33,86	0,07	(+)
平均	33,79	平均	0,048

第四回	33,91	0,083	(-)
第五回	34,06	0,087	(+)
第六回	33,99	0,003	(-)
第七回	34,02	0,027	(+)
第八回	33,94	0,053	(-)
第九回	34,06	0,067	(+)
第十回	33,96	0,033	(-)
平均	33,93	平均	0,0509

硫酸わんもにお法(第一)

るぞーる酸+指示薬トス

	重量%	各回ノ誤差
第一回	34,38	0,157 (+)
第二回	34,11	0,013 (-)
第三回	34,04	0,083 (-)
第四回	34,14	0,017 (+)
第五回	34,18	0,057 (+)
第六回	34,11	0,013 (-)
第七回	34,04	0,083 (-)
第八回	34,14	0,017 (+)

硫酸わんもにお法(第二)

ふたれーんヲ指示薬トス

	重量%	各回ノ誤差
第一回	33,97	0,069 (+)
第二回	33,89	0,011 (-)
第三回	33,94	0,039 (+)
第四回	33,76	0,141 (-)
第五回	33,80	0,101 (-)
第六回	33,91	0,009 (+)
第七回	33,94	0,039 (+)
第八回	33,94	0,039 (+)

ふたれーんをりん定盤ノ一便法ニ就テ

第九回	34.01	0.113 (—)	第九回	33.89	0.011 (—)
第十回	34.18	0.057 (+)	第十回	33.97	0.069 (+)
平均	34.123	0.061	平均	33.901	0.0538

以上ノ結果ヲ對照ニ便ナル様列記スレバ次ノ如シ。

	平均結果		平均誤差	
	重量%	重量%	重量%	重量%
曹達法	33,781	0.0552		
亞硫酸曹達法	34,787	0.0696		
塩化かんじにお法(第一)	33,790	0.0480		
塩化かんじにお法(第二)	33,993	0.0509		
硫酸かんじにお法(第一)	34,123	0.0610		
硫酸かんじにお法(第二)	33,901	0.0538		

茲ニ採用シタル平均誤差ハ所謂算術的平均誤差ニシテ、正確ナル意味ニ於ケル平均誤差ハ最小ニ乘法ノ原理ニ基キ $\frac{\sum \sqrt{V^2}}{n-1}$ ナル式ニ從ヒテ算出セザルベカラズ。上ノ式ニ於テ $\sum V^2$ ハ各回觀測ノ誤差ノ平方ノ和 n ハ其回數ナリ。サレド無用ノ計算ヲ避クル爲ニ茲ニテハ算術的平均誤差ヲ採用シ比較スルコト、セリ。

以上ノ結果ニ基キ次ノ如ク結論スルヲ得ベシ。

(一) 此定量法ハ曹達法ニ最モ近キ結果ヲ與フ。而シテ數回反覆シタル實驗ニ於テ亞硫酸曹達法ガ曹達法ヨリモ遙ニ高キ結果ヲ與フルニ對シ此定量法ハ常ニ曹達法ニ接近セル結果ヲ與フ。

(二) 平均誤差ノ小ナルモノ程其方法正確ナルモノトスレバ此定量法ハ現今最モ正確ト稱セラル、曹達法ニ比シテ遜色ナシ。而シテ亞硫酸曹達法ニ比スレバ其正確ノ度大ニ優ルヲ見ル。

(三) 此定量法ハ其簡便ノ程度ニ於テ現今最モ簡單ナル亞硫酸曹達ニ比シテ大差ナシ。

大正二年三月廿日稿