



Title	化學分析に於ける接觸反應の應用
Author(s)	太秦, 康光
Citation	觸媒, 2, 137-144
Issue Date	1947-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30366
Type	departmental bulletin paper
File Information	2_P137-143.pdf



化學分析に於ける接觸反應の應用

太 秦 康 光

緒 言

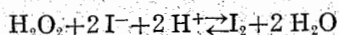
分析に於て我々が利用する反應の大部分は水溶液内の反應であるが、その中でイオン結合による反應即ち中和反應或は沈澱反應は大體に於て瞬間的に行はれるものと見てよい。之に反し酸化還元反應の中にはゆつくり進行するものがかなりある。周知の如く酸化還元反應は酸化滴定又は還元滴定として容量分析に屢々利用されるが、たとひ定量的に完了するものでも時間を要する反應では滴定に利用出来ないか、或は全く利用出来ないことはないとしても不便である。そうした場合その系に適當の物質を加へておき、之がもし接觸的にはたらいてその反應を促進するならば、かやうなろい反應も充分便利に滴定に利用し得ることとなる。分析に於ける接觸反應の應用の一はこのやうな“滴定に於ける應用”である。

次に或物質が溶液内で接觸的にはたらく際、極めて微量でよくその作用を示すことが珍しくない。事實他の方法では到底検出不可能と思はれる程の所謂痕跡成分が驚くべき接觸作用を表はすことが屢々あるので、之を利用してかゝる痕跡成分を検出することが出来る。之が普通いふ所の“接觸分析”であつて、分析に於ける接觸反應應用の第二の場合である。

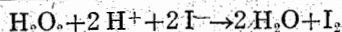
以上二つの外にも接觸反應の應用は若干あると思ふが、こゝでは主としてこの二について述べることにする。感應反應は接觸反應とは勿論同一ではないが、両者は密接な關係を持つてをり、分析に於て接觸反應として取扱はれるものも少しく立入つてその機構を考へると感應反應である場合も少くないのである。それ故本稿に於ても接觸反應を極めて廣い意味にとり、感應反應についても簡単に言及することとした。

酸化滴定に於ける應用

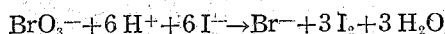
この應用で何時も例に出されるのは過酸化水素と沃素イオンとの反應である。両者は酸性溶液に於て次の如く反應する。



こゝに遊離した沃素をチオ硫酸鹽で滴定すれば間接的に過酸化水素の量が求められる。Kingzett 法と呼ばれる方法であるが、之は元來やゝ時間のかゝる反應である。この反應については Noyes⁽¹⁾ 及び Scott が詳しい研究をしたが、彼等によれば反應は次の二段に起るもので



この(2)は瞬間的に進行するが(1)がのろいのである。而してこの反應に對する觸媒は今迄種々研究された。Traubeは⁽²⁾ Cu 鹽と Fe^{II} 鹽との混合物が強い接觸作用を示すことを見出したが Brodie⁽³⁾ はモリブデン酸又はタングステン酸が非常にいゝ觸媒であることを發表した。Kolthoff⁽⁴⁾ も亦この觸媒を推奨し之が現在滴定に應用されてゐる。即ち觸媒なしでは H₂O₂ に KI を加へ暫くおいた後でなければチオ硫酸鹽による滴定が出来ないのであるが、例へば 1N のモリブデン酸アンモニウム數滴を加へておけば反應は忽ち完了し、從てチオ硫酸鹽の滴定を直ちに行ふことが出来るのである。モリブデン酸が均一系の酸化反應に接觸的に作用する例は他にも相當あるやうで、例へば臭素酸鹽と沃化物との間の反應も元來ゆつくり起る反應であるが



この際もやはりモリブデン酸が接觸的にはたらく。

之等とは少しく趣を異にして興味のあるのは蓚酸を過マンガン酸加里で滴定する時の接觸反應である。この際最初は蓚酸を滴下しても過マンガン酸の色がすぐ消えない。しかし一度反應が起ればその後は速かに進行して行く。之は過マンガン酸から出來た Mn⁺⁺ が接觸的にはたらくものと考へられてゐる。このことは豫め Mn⁺⁺ を少量加へておくと反應が初から速かに起ることも分るが、Skrabal⁽⁵⁾ はこの反應を仔細に検討し、次のやうに非常に複雑な階程に分けて説明してゐる。

- | | |
|--|--------|
| 1. H ₂ C ₂ O ₄ + KMnO ₄ → Mn ^{III} + CO ₂ (測定可能) | } 潜伏段階 |
| 2. H ₂ C ₂ O ₄ + Mn ^{III} → Mn ^{II} + CO ₂ (瞬間的) | |
| 3. Mn ^{II} + KMnO ₄ → Mn ^{III} (やゝのろし) | } 誘發段階 |
| 4. Mn ^{III} + H ₂ C ₂ O ₄ → Mn ^{II} + CO ₂ (瞬間的) | |
| 5. Mn ^{III} + H ₂ C ₂ O ₄ → Mn(OH) ₃ · H ₂ C ₂ O ₄ (〃) | |
| 6. Mn ^{III} → Mn ^{II} + Mn ^{IV} (〃) | |
| 7. Mn(OH) ₃ + H ₂ C ₂ O ₄ → Mn ^{III} (測定可能) | } 最終段階 |
| 8. Mn ^{III} + H ₂ C ₂ O ₄ → Mn ^{II} + CO ₂ (瞬間的) | |
| 9. Mn ^{II} + Mn ^{IV} → Mn ^{III} (やゝのろし) | |
| 10. Mn ^{III} + H ₂ C ₂ O ₄ → Mn ^{II} + CO ₂ (瞬間的) | |

即ち之を一種の感應反應としたのであるが、この場合のみならず我々が酸化滴定に於て取扱ふ反應には案外多數の感應反應があるのである。分析に於ける接觸反應の應用といふ題名からは聊か外れるとは思ふが、滴定に極めて關係の深いことであるから序を以て一言しておきたい。

感應反應 我々は過マンガン酸加里で種々のものを酸化滴定する。例へば Sn⁺⁺ を酸化し又 Fe⁺⁺ を酸化する。所がこの二つのものの中で Sn⁺⁺ の方は鹽酸々性でも正確に滴定出来るが、Fe⁺⁺ となると硫酸々性なればよいが鹽酸々性では時にかなり高い値の出ることがある。之は何うしてかといふに、この場合 Fe⁺⁺ → Fe⁺⁺⁺ と同時に Cl⁻ → Cl₂ (又は ClO⁻) なる酸化が起り

その爲に計算量よりも餘計に過マンガン酸が消費され、従て Fe の値として高い結果が出るのである。即ち元來 Cl^- は過マンガン酸加里によつて酸化され得るのであるが、實際にはこの反應は無視し得る程度にしか起らない。然るにそこに Fe^{++} があると $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}$ 反應に誘發されて望ましくない $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ の酸化が或程度進行して終ふのである。

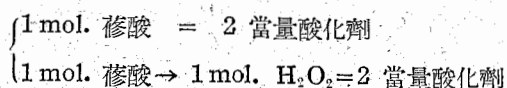
この機構として考へられてゐるのは、まづ鐵の高級酸化物が出來、それは非常に不安定なので直ちに Fe^{++} とはたらき之を Fe^{+++} とし、もしそこに Cl^- があると之にもはたらきかけてその酸化が副生的に起るといふのである。實際上 Cl^- の存在で Fe^{++} を酸化滴定する必要はよくあるので、さうした場合にはそれによつて起る誤差除去の對策も種々考へられてゐる。

感應反應の特殊な例は或種溶液の空氣中の酸素による酸化である。即ち或種の還元性物質は空氣酸素によつて酸化されるが、それが極めて緩慢である爲暫くの間なれば空氣中で安定と見て差支ない。然るにそこに別の酸化反應が起る時はそれに刺戟されて前の空氣による酸化が極めて顯著に起るのである。例を二三あげて見よう。

1. 亞硫酸鹽は空氣中の酸素に極めてゆつくりとしか酸化されない。所が亞硫酸鹽が沃素に酸化される際にはその空氣酸化が或程度誘發される。

2. I^- は酸性溶液では空氣で徐々に酸化されるのみである。しかし種々の反應がこの酸化を誘發促進する。例へばヴァナヂン酸定量に際してはヴァナヂン酸鹽に沃化物を加へ遊離した I_2 をチオ硫酸で滴定するのであるが、この反應が沃化物の空氣酸化を促進し、従て沃化物はヴァナヂン酸に相當する以上の I_2 を遊離する。この結果はヴァナヂン酸の値として高い數値が出るようになる。この誤差を除く爲には CO_2 の如き不働氣體中で滴定をやらなくてはならない。

3. 蓚酸が過マンガン酸で酸化される時にも蓚酸の空氣による酸化が誘發される。但しこの際は蓚酸の一部が過炭酸となり、それが H_2O_2 と CO_2 となり、 H_2O_2 は結局過マンガン酸で酸化されるので、滴定終點では何も残らず又滴定結果にも影響はないのである。



負觸媒 酸性溶液で沃化物を重クロム酸加里を以て酸化する場合にも反應は迅速に進行しない。この場合モリブデン酸鹽が共存すれば反應速度は一層緩慢となる。⁽⁷⁾ 即ちこの際はモリブデン酸鹽が負觸媒としてはたらくのであつて沃化物を過酸化水素や臭素酸鹽を以て酸化する既述の場合とは逆である。亞硫酸鹽又は重亞硫酸鹽の空氣酸化のことは上例に擧げた。この酸化については多數の研究があり、種々の正觸媒負觸媒が報告されてゐるが、⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ Kolthoff によれば亞硫酸鹽溶液 (0.05 mol.) にエチルアルコールを 5% 又は蔗糖を 5% 溶かしておく時は、少くとも 2 日間安定に保ち得るといふ。即ち負觸媒を分析用試藥の安定劑として用ひた一例である。



接 觸 分 析

接觸分析とは先に述べたやうに極微量の物質が溶液内で接觸作用をなすことを利用してその微量物質を検出する特殊の分析法であつて、或は又その觸媒の濃度によつて反應速度定数が變化するから、その關係が分つてをれば觸媒物質の濃度を求め得る理である。蔗糖の轉化を利用して水素イオン濃度を求めるなどもその一例と見てよいであらうが、こゝには主として重金属の微量をこの方法により検出する例を一括して第1表に掲げる。

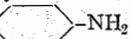
この表より明かなる如く接觸分析の感度は一般に驚くべき程高い。 $S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_3^{2-}$ の反應なども特異的ではないが、約 4 cc の試料をとりその中の 1 r 前後の金属を検出し得るのであるから、その鋭敏さからいへば何れも相當のものである。銀や銅には種々の接觸反應が擧げられてゐるが之等の金属の極微量の作用はかなり古くから知られてゐた。分析とは直接關係のないことではあるが水の保存に關する古代文獻によれば、その中に熱せる銅片を入れ或は銅器、銀器等に貯へるといふ方法が種々記録されてゐるといふ。1850 年スウイスの植物學者 Carl von Nägeli は銀又は銅と接觸した水はその中に生息する微生物を死滅させ又はその繁殖を止める作用あるを認め、之を oligodynamie と稱した。例へばアオミドロは 1:100,000,000 の Ag を含む水中に於て已に生棲出来ない。かゝる作用を水の殺菌に利用することが種々考へられ、特殊の方法で砂に銀を附着させたものをつくり、之を以て水を濾せば微量の Ag が水中に分散し殺菌作用を営むことも知られてゐる。このやうな銀を Katadynsilber と稱したが、この目的に必要な銀は僅々 15~60 r/l 程度でよいといふ。

Aspergillus niger の培養に微量の亜鉛、鐵等の必要なことは夙に Javillier,⁽¹³⁾ Funke⁽¹⁴⁾ 等によつて認められ、之等を缺く時は菌の生長が著るしく妨げられる爲、坂村氏はこの事實を利用して微量金属の検出を試みた。⁽¹⁵⁾ その研究結果によれば培養液 100 cc 中その存在を證明し得る濃度限界は鐵では 10^{-7} mol, 亜鉛では 3×10^{-7} mol, 銅では 10^{-7} mol, 又マンガンでも 10^{-7} mol であるといふ。生物體内に於ける微量の銅の作用にも種々興味のあるものがあるやうであるが、大體銅イオンは検出法も非常に多く感度もかなり高い。最近では一般に有機試薬が無機分析で盛んに使はれ、微量イオンの分析にも重要な役割を演じてゐるが、次に銅検出の二三の反應とその感度とを拾つて見よう。

試 薬	反 應	感 度
ベンゾインオキシム	緑 色 沈 澱	1:500,000
サリシルアルドキシム	暗 緑 色 沈 澱	1:2,000,000
ル ベ ア ン 酸	暗 色 液 生 成	1:2,500,000
デフェールカルバゾン	暗 褐 色 液 生 成	1:1,000,000

之等の數字と第1表の感度とを比較すれば接觸分析の感度の高いことがよく分るであらう。

第 1 表

被檢物質 (觸媒)	反 應	感 度	備 考
Fe ⁺⁺	$\text{I}^- \xrightarrow{\text{BrO}^-} \text{I}_2 \quad (6)$ $\text{SnO}_6^{4-} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{SO}_4^{2-} \quad (17)$	 ロダン反應に西適	沃素澱粉反應利用 BaSO ₄ 生成利用
Mn ⁺⁺	アルノルド基* $\xrightarrow{\text{KIO}_4}$ 青色物質(18) p-フェニチデン** $\xrightarrow{\quad}$ 紫色物質(19)	1:50,000,000 1:50,000,000	* p-tetramethyldiamino-diphenylmethane ** C ₂ H ₅ O-  -NH ₂
Cu ⁺⁺	フェノールフタレイン還元體 $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2}$ フェノールフタレイン $\text{Fe}^{+++} \xrightarrow{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \text{Fe}^{++} \quad (20)(21)$ $\text{Mn}^{++} \xrightarrow{\text{ClO}^-} \text{MnO}_4^{2-} \quad (2)$	1:100,000,000 1:2,500,000	Kastlemeyer 試薬 ロダン鐵赤色の消失 Cu ⁺⁺ なければ MnO ₃ ⁼ となる
Ag ⁺	$\text{Mn}^{++} \xrightarrow{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \text{MnO}_4^{2-} \quad (23)$ $\text{Cl}^- \xrightarrow{\text{Mn}^{+++}} \text{Cl}_2 \quad (24)$ $\text{Cl}^- \xrightarrow{\text{Ce}^{4+}} \text{Cl}_2 \quad (4)$ $\text{Hg}^{++} \xrightarrow{\text{フェニルヒドラジン}} \text{Hg} \quad (25)$	1:20,000,000 1:120,000 1:1,000,000 1:62,000,000	褐色が無色となる 赤橙色褪色 Ag ₃ なければ Hg ₂ ⁺⁺ 迄
Hg ⁺⁺	$\text{AsO}_3^{3-} \xrightarrow{\text{SnCl}_2} \text{As} \quad (6)$ $\text{AsO}_3^{3-} \xrightarrow{\text{PO}_2} \text{As} \quad (2)$	餘り鋭敏ならず	褐色膠狀砒素生成、 Hg に特有ならず
Bi ⁺⁺⁺	$\text{Pb}^{++} \xrightarrow{\text{SnO}_2} \text{Pb} \quad (27)$	1:5,000,000	アルカリ性にて
V	アニリン $\xrightarrow{\text{KClO}_3}$ アニリン黒(28)(29)(30) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{SO}_4^{2-} \quad (17)$	1:4,000,000	オキシシムあれば感度高まる 觸媒なければ S ₄ O ₆ ⁼ 迄
Mo	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{SO}_4^{2-} \quad (17)$	1:4,000,000	同 上
W	マラカイトグリーン $\xrightarrow{\text{TiCl}_3}$ 無色(31) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{SO}_4^{2-} \quad (17)$	1:100,000 1:2,000,000	同 上
Ti	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{SO}_4^{2-} \quad (17)$	1:8,000,000	同 上
Zr	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{SO}_4^{2-} \quad (17)$	1:4,000,000	同 上
Th	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{SO}_4^{2-} \quad (17)$	1:8,000,000	同 上
Nb	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{SO}_4^{2-} \quad (32)$	1:20,000,000	同 上
Ta	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{SO}_4^{2-} \quad (32)$	1:10,000,000	同 上
I	$\text{As}^{3+} \xrightarrow{\text{Ce}^{4+}} \text{As}^{5+}$	1:10,000,000	

さて之等微量イオンが接觸作用をなす機構は一律にいふことはもとより難しいが、その中には感應反應によるものがかなり多いのではないかと考へられる。蒼鉛の場合を見るに Bi⁺⁺⁺ $\xrightarrow{\text{Na}_2\text{SnO}_2}$ Bi の反應は極めて速かに起る反應で、それ自身蒼鉛の検出に使はれる鋭敏なものであ

る。之に反し $\text{Pb}^{++} \xrightarrow{\text{Na}_2\text{SnO}_2} \text{Pb}$ の方は加熱しても極めて緩慢にしか起らない反應である。この際 Pb^{++} の所へ Bi^{+++} をまぜる時は後者の還元に誘發されて Pb の還元も急速に起るものと解されてゐる。

今一つ亜砒酸の還元に於ける水銀のはたらきを例にとつて見よう。 $\text{Hg}^{++} \xrightarrow{\text{SnCl}_2} \text{Hg}$ の反應が容易に起るものであることは誰しもよく知つてゐる。一方 $\text{As}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{SnCl}_2} \text{As}$ の反應も亦割合に起り易い反應ではあるが、やはり多少時間のかゝる反應である。例へば 10cc の溶液を用ひ 10^{-5}mol の As_2O_3 を検出出来るが液が褐變するのに約 10 分間かゝる。この際豫め Hg^{++} を加へておくと Hg の還元に誘發されて As のこの濃度でも立所に褐色が現はれる。1 分待てば 10^{-7}mol の As を検出し得る。即ち As 検出の感度が百倍された譯で之は砒素の Marsh 試験或は Gutzeit 試験の感度に必適し或は之等を凌ぐものであるから、この接觸反應は砒素検出法としても意味があるが、一方この時加へる Hg^{++} の濃度は Hg 自身の還元は認められない程の微量でよいから痕跡水銀の検出にも役立つ。又 As の着色は Hg の濃度の函數であるから、之によつて $2 \times 10^{-8} \text{mol}$ 程度の Hg の定量が出来るといふのである。

接觸分析による定量 接觸分析による定量法として實際上便利なのは反應によつて起る着色又は脱色に際し一定の色の濃さになる迄の時間を測定する方法である。問題は一定の色の濃さになった點を如何にして求めるかといふことであるが、後藤氏は Fulfich 光度計⁽³³⁾を用ひてこの定量を試みた。

$\text{Ce}^{4+} + \text{As}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ この反應に沃素イオンの微量が接觸的にはたらくことを利用し沃素イオンを定量することが出来るが、その反應の進行程度は強い黄色の Ce^{4+} の褪色によつて知られる。水銀燈を光源とし H_2 436 濾光板を使用すれば、之を通過して出る單色光 ($436 \text{ m}\mu$) は Ce^{4+} に吸収される。還元が起り Ce^{3+} に變れば溶液は次第にこの光に對し透明となる。故に Fulfrich 光度計によつて溶液が或透過率を示す迄の時間を測ればよいのである。

Ce^{4+} 溶液に過剰の亜砒酸を加へ適量の硫酸 (6~8N) を加へ更に或量の I^- を加へ (液温 18°C) 透過率 25%, 50%, 100% になる迄の時間を測定した結果は、何れの場合にも沃素量と時間の逆數 ($1/T$, T は實際には 1~10 分位) との間に直線關係が見られた。 KNO_3 , MgSO_4 , CaCl_2 等を共存せしめその影響を見た所、直線の傾きは多少變つたが直線關係を示すことには變りはなかつた。故にかうした關係が既知なれば液中の微量沃素の定量が出来る譯である。

後藤氏の同様の實驗は尙二三あるが、筆者の研究室に於ても曾て土居理學士が⁽³⁴⁾この種の接觸反應の進行狀態を光電管を利用して自記せしめたことがある。⁽³⁵⁾Szebellédy 等も亦ブレンツカチキン及びパラフェネチデンを臭素酸加里で酸化する反應にヴァナデンが接觸的にはたらくことを利用し微光度計を用ひて透過率を測定し、 V の $0.0006 r$ 迄を定量し得た。

さて接觸分析はかやうに感度の極めて高い特徴のある方法ではあるが、こゝに注意すべきことは第一に反應の特異性に關してである。或金屬イオンが接觸的にはたらく場合、程度の差こそあ

れ他のイオンも類似の接觸的作用を示すことはかなり多い。それ故種々の金屬イオンについて類似の作用なきや否やを充分検討しておく必要がある。このことは普通の呈色反應に於ても勿論必要であるが、接觸分析では何分にも痕跡に近い程のものが著しいはたらきを示すことがあるのでこの點特に注意しなければならない。

たとひ又或一種の金屬に對し特異的な反應であるとしても、共存物質の影響は之を充分検討しておく事が必要である。例へば $Mn^{++} + S_2O_8^{2-} \rightarrow MnO_4^-$ の反應に對する Ag^+ の作用は極めて特異的ではあるが、これは Cl^- の存在によつて阻害される。僅か痕跡の Cl^- つまり $AgCl$ の沈澱など勿論出來ない程の微量の Cl^- があつても MnO_4^- の生成が妨げられ反應は非常に不鋭敏となる。このことは言ひ換へれば Cl^- を殆ど全く含まぬ水でなければこの試験法が適用出來ないことを意味し、結局實用價值が大分下ることになるのである。

かうしたことの爲に試験の結果よし正の成績が出たとしても直ちに問題の痕跡成分の存在を確認することは危険であるし、又反對に負の結果が出たからといつて存在を否定することも早計である。定量の場合にも同様の問題が出て来る。結局未知試料に對する實用性となるとさう簡單には片付けられなくなるのである。

感 應 沈 澱 反 應

沈澱劑によつて沈澱すべき或成分が非常に小さい時は沈澱劑を加へても沈澱は起らない。この場合同じ沈澱劑によつて沈澱する他の成分を多量に加へればこのものの沈澱に際して微量成分もこの沈澱に感應して一緒に沈澱して來ることがよくある。特に兩成分が混晶をつくる場合微量成分が沈澱中へ濃縮される率が多い。この所謂感應沈澱を利用して我々は痕跡成分の檢出を行ふことが出来る。之は勿論純粹の接觸反應ではないが、序を以て一二の例を擧げておく。

Pb^{++} の微量に硫酸を加へても沈澱は起らない。そこへ豫め Ba^{++} を加へておき之に硫酸を加へると $BaSO_4$ と $PbSO_4$ との混晶を生じ、原液中の微量の Pb^{++} は悉く沈澱中に入る。但しこの場合は兩硫酸鹽が共に無色であるから、更に適當の方法でこの沈澱中に濃縮された Pb を檢出せねばならぬが、主沈澱が無色で微量沈澱が有色といふ場合には後者の檢出が甚だ容易となる。一例をとるならば $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ を Ni^{++} 溶液に加へる時は綠黄色の $Ni[Hg(CNS)_4]$ を生ずるが、 Ni の濃度がやゝ高くなければこの沈澱は出來ない。一方 Zn も同様の沈澱反應をやり之は白い。そこで Ni の有無を見ようといふ溶液に Zn を加へてからチオシアン酸水銀アンモニウム試藥を加へて見る。 Ni だけでは沈澱しない場合でも、もし痕跡の Ni さへあれば Zn の白色沈澱が綠色を呈するのである。⁽³⁶⁾ 全く同様にして微量の Cu があれば紫色、 Co があれば青色を呈する。

以上分析に於ける接觸反應の應用について述べたが、この外にも尙重要な項目を見逃がしてゐるかも知れない。例へば上に述べたのは主として均一系觸媒の分析に於ける應用であるが、不均

一系觸媒を利用する例も多々あると思ふ。即ち鹽素酸加里を以て沃化物を酸化する際オスミウム酸化物の痕跡(1:10,000,000)があればそのはたらきによつて直ちに沃素の遊離するが如きその一例である。⁽³⁷⁾ 二酸化マンガンは過マンガン酸加里の分解を著しく促進する。所で過マンガン酸加里は分解すると二酸化マンガンを生ずる故、放置すれば分解は益々進む。されば過マンガン酸加里溶液を長く保存する爲には分解によつて生じた膠狀の MnO_2 を石綿で濾し去らねばならぬ。之は接觸反應の利用ではないが、接觸反應による悪い影響を除く例で、かうした例もいくつかあると思ふ。分析に於ける不均一系觸媒の應用については他日機會があらば更めて記述する心算である。

文 献

- 1) Noyes, Scott : Z. physik. Chem. 18 (1895), 118 ; 19 (1896), 102.
- 2) Traube : Ber. 20 (1884), 1062.
- 3) Brode : Z. physik. Chem. 37 (1901), 257.
- 4) Kolthoff : Z. anal. Chem. 60 (1921), 400.
- 5) Skrabal : Z. anorg. allgem. Chem. 42 (1904), 1.
- 6) Ruff, Jeroch : Ber. 38 (1905), 409.
- 7) Kolthoff : "Volumetric Analysis, I," 150.
- 8) Bigelow : Z. physik. Chem. 26 (1898), 493.
- 9) Young : J. Am. Chem. Soc. 24 (1902), 297.
- 10) Titoff : Z. physik. Chem. 45 (1903), 641.
- 11) Reinders, Vles : Rec. trav. chim. 44 (1925), 249.
- 12) Kolthoff : "Volumetric Analysis, I," 238.
- 13) Javillier : Compt. rend. 154 (1912), 383.
- 14) Funke : Rec. trav. bot. 23 (1926), 200.
- 15) Sak mura : Bot. Mag. 51 (1937), 605.
- 16) Böttger : "Qualitative Analyse." 7 Aufl. 146.
- 17) Feigl : Z. angew. Chem. 44 (1931), 741.
- 18) Feigl : "Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktion." 3 Aufl. 236.
- 19) Szebelledy, Bárrfay : Z. anal. Chem. 106 (1936), 408.
- 20) Oudemans : Z. anal. Chem. 6 (1867), 129.
- 21) Hahn, Leimbach : Ber. 55 (1922), 3070.
- 22) Denigès : Bull. soc. pharm. Bordeaux 70 (1932), 179 ; Bull. soc. chim. 51 (1932), 1096.
- 23) Kolthoff : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 7 (1935), 212.
- 24) Feigl, Frankel : Ber. 65 (1932), 544.
- 25) Feigl : Mikrochem. 10 (1931), 305.
- 26) King, Brown : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 5 (1933), 168.
- 27) Feigl, Krümholz : Ber. 62 (1929), 1138.
- 28) Guyard : Bull. soc. chim. [2] 25 (1876), 58.
- 29) Szebellady, Ajtai : Mikrochem. 26 (1939), 75.
- 30) Tananaeff, Panchenko : J. Russ. Phys. Chem. Soc. 61 (1929), 1051.
- 31) Sandell : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10 (1938), 667.
- 32) Komarov, Shapire : Mikrochem. Acta 3 (1938), 144.
- 33) 後藤秀弘 : 日化 63 (1942), 1324 ; 64 (1943), 509, 840 ; 65 (1944), 673.
- 34) 未發表
- 35) Szebelledy, Ajtai : Mikrochem. 26 (1939), 87.
- 36) Korenman : Z. anal. Chem. 95 (1933), 44.
- 37) Feigl : "Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktion," 3 Aufl. 215.