

総 説

分析化学の歩み (I)

高橋 武雄*

——19 世紀中葉まで——

化学は元素の発見によって生まれ、原子論がそれに結びついたとき原子量の重要性が認識されるようになった。原子論の創始者 J. Dalton (1766~1844) が各種の元素の違いは実は原子量の違いにあることを明らかにした A New System of Chemical Philosophy が出版されたのは 1808 年であった。

原子量の正確な測定にはきわめて精密な分析化学技術がいうまでもなく必要であった。特に分析方法や分析装置において独創的なくふうが要求された。この偉大な事業は J. J. Berzelius (1779~1848) によってほとんど成し遂げられたのである。

分析化学の基礎はこのようにして化学の建設のためには不可欠のものであり、これらは今をさかのぼること約 150 年、ここに分析化学の発足が認められる。

1 れい明期の分析化学

Analysis という語は R. Boyle (1627~1691) によって生まれた。かれの研究は実験を主として特に物質の確認に化学反応を利用することが特長であった。定性分析に用いられる硫化水素その他の多くの試薬のほか、動植物浸出液（コチニール、リトマスなど）の酸・アルカリの呈色反応への応用などはかれの発明であった。またかれは沈殿反応を定性分析に応用する道を開いた。かれはその点で分析化学の開拓的役目を果たした。

このような湿式定性分析はプロシア宮廷医師の F. Hoffman (1660~1743) によって鉱泉水中の金属の分析に応用され、また S. A. Marggraf (1709~1782) によってさらに実用的価値の高い分析法へと発展された。鉄の検出にプルシアンブルー反応、ナトリウム、カリウムの分離分析、顕微鏡分析などはかれの著名な研究である。

しかし、定性分析はまず乾式定性分析において驚異的

発達をみた。吹管分析の実用的価値は操作の簡便さによってすこぶる大きいものがあつた。吹管は古代から、かじ工で用いられ 17 世紀にはガラス工業にも応用されていた。

鉍石の吹管分析は A. F. Cronstedt (1722~1762) が炭酸ナトリウム、ほう砂、リン酸ナトリウムアンモニウムを融剤として行なった研究 (1758 年発表) に負うところが多く、1779 年には T. Bergmann (1735~1784) は吹管分析に関する知識の集大成を行なった。さらにかれの助手の J. G. Gahn (1743~1817) によって技術的に完成された。

Berzelius は晩年の Gahn から吹管分析を学んでそれを 1820 年吹管分析書として出版した。この書は広く欧州各国語に翻訳され、スウェーデンで発明された分析法は広く知られるようになった。しかしこの吹管分析法は 19 世紀後半発光分析法の普及とともに漸次用いられなくなった。

この時代はまた化学の革新期でもあつた。J. Black (1728~1799) の二酸化炭素、H. Cavendish (1731~1810) の水素、J. Priestley (1733~1804) ならびに C. W. Scheele (1742~1786) の酸素、A. L. Lavoisier (1743~1794) の燃焼理論、J. B. Richter (1762~1807) の化学量論、J. L. Proust (1755~1826) の定比例律、J. Dalton (1766~1844) の原子論、M. H. Klaproth (1743~1817) のウラン、ジルコニウム、セリウム、テルルなどの諸元素、あるいは L. N. Vauquelin (1763~1829) のベリリウム、クロム元素など、多くの化学史上輝く発見が行なわれた。

2 Berzelius の貢献

ラオアジェーの有名な著書 *Traité élémentaire de Chimie* が出版された 1779 年に J. J. Berzelius はスウェーデンに生まれた。かれは有名な化学教科書 (*Lärobok i Kemi*) の後編 (1818 年刊行) において実験装置、実験操作とともに分析法について詳述した。それによれば容器や装置はすでに現在のものと同様なガラス製であつた。

* 本会名誉会員

て形状もきわめて類似している。かれは自身でそれらの装置を製作した。試験管や分液漏斗もかれの考案である。また砂浴、水浴、塩浴（塩化亜鉛浴）が用いられ、当時は陶製のつぼよりも白金のつぼのほうが広く用いられた。

ろ紙には不サイズの紙を特に製紙工場に依頼して入手し比較的薄質のもので灰分 0.2% のものであった。また精密な化学天びんを考案し（ライダーを用いて 5 mg までひょう量可能）、測定数値はメートル法を採用した。

かれは分析結果の正確度を検討し最良の分析法は分析者の技能によることの少ないものでなければならない点を力説した。かれのあげた 1 例としてセリウム、鉄、マンガ、アルミニウム、ベリリウム、イットリウム、カルシウムの混合物の定性分析法を述べれば、まず水酸化アンモニウムにより水酸化物の沈殿をつくる（ろ液にシュウ酸を加えてカルシウムを試験する）。沈殿物に水酸化カリウムを作用させベリリウム、アルミニウムを抽出し抽出液を煮沸してベリリウムを析出させる。沈殿物の抽出残留物は酸に溶解させる。その溶液に硫酸カリウム結晶を加えると、その結晶表面に硫酸カリウムセリウム $[\text{CeK}(\text{SO}_4)_2]$ が沈積する。ついでコハク酸アンモニウムで溶液から鉄を加水分解させ、シュウ酸でマンガンを沈殿させ、最後にイットリウムを炭酸塩として検出する。かれの化学的天才を証して余りあるものであろう。

3 分析化学の体系化

分析化学の教科書として最初の一般的かつ包括的なものは C. H. Pfaff (1773~1852) の *Handbuch der analytischen Chemie I Bd.* (1821) である。この書ではみずからあらかじめ試験した分析法を述べ、かつ引用文献をあげているほかに原子論、定比例律の理論を取り入れた。分析試薬の調製から、その組成、分子量、その分析反応、分析感度に及んでいる。第 2 部（各論）においては各金属の分析化学、定量分析法が述べられている。

1829 年 H. Rose (1795~1864) によって *Handbuch der analytischen Chemie* が出版された。

この書は塩酸、ついで硫化水素、硫化アンモニウム、水酸化カリウムの添加により各種金属を分別沈殿させ、各沈殿物を適当に溶液化してそれぞれ金属を特性反応によって検出するもので、系統的定性分析法としてすぐれた内容をもっている。1838 年までに 4 版を重ね、1951 年にはさらに詳細な *Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie* が刊行された。これらは英、仏語などに翻訳されて分析化学の発展に著しく寄与した。

C. R. Fresenius (1818~1897) はボン大学に在学中自分自身のために化学分析方法につきノートをつくり、師の Marguart 教授の勧誘によって 1841 年に *Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse* を刊行した。かれの方法も硫化水素、硫化アンモニウム、塩酸を分離試薬として使用し、金属を 6 グループに分けその特性反応によって定性分析を行なうもので、現在の定性分析書とあまり違ってはいない。

この書は翌 1842 年 2 版、1852 年までに 7 版を重ね、かれの死去する 1897 年までに 16 版、各版ごとに補訂され、イギリス、フランス、イタリア、オランダ、スペイン、ハンガリー、中国の各外国語訳まで出版された。Fresenius はさらに 1846 年 *Anleitung zur quantitativen Analyse* を出版した。ひょう量、液容測定、乾燥、ろ過、洗浄、強熱の各操作を詳細に述べ、各金属の単独分析、金属混合物の分離定量法に及んで詳述した。この最初の定量分析書は 1860 年容量分析法が取り入れられるまではもっぱら重量分析を主体とした。

4 容量分析への道

H. Descroizilles (1751~1825) は酸・アルカリ滴定のためにビュレット型のアルカリメーターを考案（1 目盛が溶液 0.5 ml に相当）、工場現場でのポッタシュの品質検定に用いたといわれている。1774 年 Scheele が塩素を発見し、ついでフランスでは C. L. Berthollet (1748~1822) が繊維の漂白に塩素の応用を試みじゅうぶんな成功ができなかったのを見て、Descroizilles (1751~1825) は漂白液中の次亜塩素酸塩の濃度の重要性に注目してその分析に滴定法（最初の酸化還元滴定法）を考案し、その結果漂白技術が著しくフランスの Rouen 地方で普及したといわれている。

また Berthollet はインジゴ染料のインジゴ含量の分析に漂白液の所要容量を用いる方法を提唱し画度ガラス管 (Berthollimeter) がさらに Descroizilles によって最初の滴定用ビュレットとして用いられた。

中和滴定については G. Fordyce (1736~1802) は 1792 年硫酸の滴定に水酸化カリウムを用い（バイオレット指示薬の変色による滴定終点検知）、Black は 1803 年水中アルカリ度の希硫酸による滴定において過剰の希硫酸を加え煮沸したのちリトマス指示薬法によって残留硫酸を炭酸カリウム液で滴定する方法を用いた。これは最初の逆滴定法である。

沈殿滴定では C. Bartholdi (?~1849) は 1792 年に硫酸イオンを石灰水（あらかじめ硫酸マグネシウムで標定）または酢酸バリウムで沈殿生成反応のなくなるまで

滴定しついで硫酸バリウム沈殿をろ別しる液中の塩素イオンを硝酸銀を用いて滴定した。

以上のように滴定法の創始者といわれる J. L. Gay-Lussac (1778~1850) 以前において滴定法の原理は知られていたが、正確な滴定法の発明はかれの研究にまたなければならなかった。

5 Gay-Lussac の貢献

Gay-Lussac は物理、化学の広い領域にわたって偉大な研究者であったが、特に分析化学の発達に貢献した。定性分析における硫化水素の実用化、有機元素分析の実用化などもあるが、特に滴定法の改良は分析化学に画期的な進歩をもたらした。1828 年市販のポッタシュの分析法としてビュレット、ピペット、メスフラスコを用い、また硫酸 ($d=1.84$) 100 g を 1 l の水に溶解した標準酸 (acid normal) (炭酸カリウム 4.807 g に相当) を滴定液とし、アルカリ (試料) の定量を 1/2 l メスフラスコに水で溶かし、その 50 ml をピペットにとりピーカーに移してリトマス液を加え滴定を行なった。またポッタシュ中の硫酸イオンを塩化バリウム標準液で滴定した。1832 年には銀イオンを塩化ナトリウム標準液で滴定するのに逆滴定の応用を行ない銀合金の正確な分析法を確立した。1835 年には漂白液中の次亜塩素酸ナトリウム分析に従来のインジゴの代わりに還元性滴定剤として亜ヒ酸、フェロシアン化カリウム、硝酸第一水銀を用いインジゴ溶液を指示薬として滴定する、最初の指示薬法による酸化還元滴定法を提唱した。

これら Gay-Lussac の滴定法は分析の正確性において従来の滴定法に比べて著しく進歩したものであるが、当時標準液の化学量論が未熟なため、まだ今日の滴定法に見られるような化学量論に立脚したものではなかった。しかし、この Gay-Lussac の研究はその後欧州各国の化学者に引き継がれたが、滴定終点検知のための適当な指示薬が発見されるまでは本格的な一般的应用をみるに至らなかった。

6 酸化還元滴定法の発展

1826 年 H. de La Billardière (1755~1834) はさらし粉の有効塩素の分析にヨウ素イオンのヨウ素への酸化反応を用い、終点検知にヨウ素でん粉呈色反応を利用する方法を発表した。また 1840 年には A. Du Pasquier (1793~1848) はヨウ素のアルコール溶液を標準液に用いて硫化水素を滴定した。この方法のヨウ素標準液として Berzelius はヨウ素-ヨウ化カリウム溶液を推奨した。1845 年 A. Duflos (1802~1889) は鉄 (III) イオンの

分析にヨウ化カリウムを加え遊離するヨウ素を塩化第一スズ標準液で滴定した。その標準液に塩化第一スズ 0.1 モル/l (ヨウ素 12.5 g 相当) の水溶液を用いた点で近代的な規定液を標準液として用いる先駆をなした。また 1846 年 G. de Claubry (1792~1878) は含スズ試料を塩酸に溶解し鉄または亜鉛で還元し生成するスズ(II) イオンをヨウ素のアルコール溶液ででん粉指示法により滴定した。

このようなヨウ素滴定法はヨウ素でん粉呈色反応の活用によっていち早くも酸化還元滴定の先駆となった。さらに R. W. Bunsen (1811~1899) は 1853 年ヨウ化カリウムからの遊離ヨウ素を亜硫酸標準液で滴定する方法を広く酸化性物質の分析に応用し、また亜硫酸水溶液の代わりにチオ硫酸が K. H. Schwarz (1824~1890) によって発表されてヨウ素滴定法は近代的滴定法となった。

ほぼ同じ時期にもう一つの重要な酸化還元滴定法が生まれた。1846 年 F. Margueritte (1807~1867) は鉄の分析に鉄 (III) イオンを亜鉛で鉄 (II) イオンへ還元し過マンガン酸カリウム標準液で滴定することを発表した。また 1847 年 A. B. Bussy (1794~1883) も亜ヒ酸を過マンガン酸カリウムで滴定し、また 1853 年には W. Hempel (1851~1916) はシュウ酸の過マンガン酸カリウム滴定法を提唱した。過マンガン酸カリウム溶液の紫赤色自体が他面指示薬として役だつことは分析的应用をすこぶる有利にした。

また重クロム酸カリウム標準液も注目され F. Penny (1816~1869) は 1850 年、J. Schabus (1825~1867) は 1851 年おのおの独立して鉄 (III) イオンを亜鉛で還元し鉄 (II) イオンを重クロム酸カリウム標準液で滴定する方法を発表した。終点検知には液の 1 滴とフェロシアン化カリウムとのスポットプレート上での呈色反応を利用した。

還元性標準液としての塩化第一スズ水溶液は 1845 年鉄 (III) イオンの定量に対し A. Duflos によって提唱された。

また沈殿滴定には 1837 年 A. Duflos がシアンイオンの銀滴定法を発表し、その他多くの沈殿滴定用標準液が提唱されたが、多くは実用的価値に乏しかった。

7 Mohr の貢献

1840 年代から標準液に規定液の使用が始まり、メートル法の普及とあいまって欧州各国の化学分析に漸次波及した。このような風潮がますます強化されたのには、F. Mohr (1806~1879) の 1855 年刊行 Lehrbuch der

chimisch-analytischen Titrimethode に負うところが大きい。すでに 1853 年には K. H. Schwarz の *Praktische Anleitung zu Massenanalysen* が刊行されているが、この書では試料 1 g に対して標準液消費量がただちに分析値 (%) を表示するように標準液を調製されたのであるが、Mohr の著書では規定液を標準液として使用するためすべての試料に対し同一の標準液が用いられるようになった。かれの書中の分析法は当時の発表論文からみずから実験し選択した分析法であるが、またかれの発明した分析法としては硝酸銀によるハロゲンイオン滴定法(クロム酸指示薬法)は有名である。ピンチコック、ビュレット、メスピペット、コルクせん孔器、リービッヒ・コンデンサー、モール天びん、モール塩など、かれの考案に成るものである。

中和滴定の酸標準液にはかれはシュウ酸のような固体酸を用いることにより容易に正確な標準液をつくった。また水酸化ナトリウム標準液は酸化カルシウムと炭酸ナトリウムとからつくり、二酸化炭素の吸収を防ぐため、ためびんのせんに水酸化カルシウムとグラバー塩との混合物を充てんしたガラス管をつけた。

酸化還元滴定に用いられる酸化性標準液には過マンガン酸カリウム、塩素水、ヨウ素、重クロム酸カリウム、還元性標準液には亜硫酸、鉄(II)、シュウ酸、亜ヒ酸、フェロシアン化カリウムを提唱し、そのうち調製の容易、安定性、滴定終点検知の点からみて重クロム酸カリウムと亜ヒ酸とが最良であるとした。当時過マンガン酸カリウムは試薬として市販されていなかったのも、その製法まで記述され、その標準液の標定にはピアノ線、シュウ酸、硫酸第一鉄アンモニウム(モール塩)を用いた。

かれは分析結果の計算のためにグラム単位を用いたが、古い単位のオンスなども併記したことは最初の近代的分析書として意味が深い。

水中溶存酸素の最初の分析法はかれの発明であって、既知量の鉄(II)塩を加え、アルカリ性とし、ある時間後、過剰の鉄(II)を過マンガン酸カリウムで滴定した。また有機物の過マンガン酸カリウムによる滴定あるいは亜ヒ酸のヨウ素滴定(炭酸水素ナトリウムを緩衝剤に用いる)、ヨウ化物の Dupré 法の改良などかれ自身の多くの研究が載せられた。要するに Mohr によって滴定法は一段と実用的価値を増大した。

8 有機元素分析法の発展

有機物の元素分析は A. L. Lavoisier によってはじめに試みられ、かれの著書 *Traité élémentaire de Chimie*

(1789) にはその装置が記載されている。しかしこの方法で正確な結果が得られなかったと述べたが、その後の元素分析への道を開いた点で功績は大きい。

1810 年 Gay-Lussac と L. J. Thénard (1777~1857) は試料の燃焼に垂直のガラス管を用い管の上端のせんの穴から試料と塩素酸カリウムとの混合物をせんを回転させて管内の加熱部(アルコールランプ加熱)に落とした。燃焼ガスは側管に導いて二酸化炭素を水酸化カリウム液に吸収させたのち、過剰の酸素を加えて水素を燃焼させて酸素消費量から水素を定量した。

1817 年 J. J. Berzelius は水平ガラス管を長さに沿って均一に加熱し、まず試料の分解を制御するため試料に塩素酸カリウムのほかに塩化ナトリウムを混和し、かつ燃焼管を亜鉛はくと鉄線とで包み、内部に塩素酸カリウムと塩化ナトリウムとの 2 cm の層を管内に敷いて管の破壊するのを防いだ。Berzelius の重要な改良は燃焼生成する水を塩化カルシウムの増量から直接定量したことである。この方法はかなり正確な分析結果を与えたが、長時間が必要であるのが欠点とされた。ついで 1822 年今日用いられる U 状吸接管が A. B. Bussy によって創案された。

有機化学の始祖である J. Liebig (1803~1873) が 1837 年 *Anleitung zur Analyse organischer Körper* に記述した元素分析装置では、燃焼管の加熱に石炭を用い生成二酸化炭素は容量法でなく重量法により三角形のガラス吸接管(カリ球)中の水酸化カリウムに吸収させた。またハロゲン含有有機物試料にはクロム酸鉛を使用した。その後照明用ガスの普及とブンゼンバーナーの発明(1857)とによって加熱用燃料に石炭の使用は行なわなくなった。また G. J. Mulder によって二酸化炭素吸収にソーダライム管の使用が提唱された。

有機物中の窒素の最初の定量法は Gay-Lussac, Thénard の炭素・水素定量のとき過剰酸素の爆発後の残留窒素ガスとして定量された。このときには一酸化窒素、二酸化窒素が生成するので銅網で除去するくふうも行なわれ、また Liebig 装置では窒素定量は成功しなかった。

しかし、1831 年 J. B. Dumas (1800~1884) は炭酸鉛を加熱して生成する二酸化炭素で燃焼ガスを水酸化アルカリ溶液を満たした管(Eudiometer)に送って残留する窒素ガスを測容する方法を創案した。かれはまた一酸化窒素、二酸化窒素の除去には銅をあらかじめ水素気中で加熱して活性化したものを使用した。この Dumas 法は炭酸鉛の使用を除いてはほとんど今日まで変わっていない。しかし 1868 年に至り H. Schiff (1834~1915) によって azotometer が発明されるとともに Dumas 法

の操作が簡便となった。

窒素の湿式分析法として含窒素有機物を単独またはアルカリとともに加熱し生成するアンモニアを塩酸に吸収させて滴定する容量分析法も Liebig の門下の F. Varrentrapp (1815~1877), H. Will (1812~1890) により 1841 年ソーダ石灰を使用することによって実用化された。しかし、この方法も 19 世紀の後半に Kjeldahl 法 (1883 年) が発明されるとともに用いられなくなった。

有機ハロゲン化合物の元素分析は 19 世紀前半まではあまり必要ではなかった。O. Erdmann は 1840 年試料を石灰と強熱分解する方法を提唱し、Piria 法 (1857) の前駆としての役割を演じた。

9 微量分析の発足

微量の試料を分析対象とする微量分析法はまず顕微鏡下の検鏡分析から始まる。A. van Leuwenhock (1632~1723) はバクテリア、スペルストゾア、血球などを顕微鏡で発見し、また Boyle も水中の微小体を検鏡して水質の研究に資し、Marggrolf も検鏡によっててん菜糖としょ糖との同一性を確認した。しかし顕微鏡による微量分析は 1794 年 T. Lowitz (1757~1804) が塩化物、塩酸などについて顕微鏡下での結晶形その他の特性から分析の同定を行なったことに始まる。また F. V. Raspail (1794~1878) は 1831 年生理学の研究に關係して顕微鏡による物質の同定を行なっている。その後多くの医学者、生物学者によって多数の物質の同定が試みられた。しかし、いまだ分析化学的に顕微鏡が応用されるようにはならなかった。

10 19 世紀中葉までの分析化学

19 世紀の中葉までの分析化学は今日の分析化学からみて骨組みの状態にあったといえることができる。しかしながら、この骨組み操業のうちにはすぐれた化学の天才が活躍したことは看過できないのである。分析化学がいかに化学の進歩に対して重要な立場にあるかは、この 19 世紀中葉までの分析化学研究をみて深い感銘を感じざるを得ない。またその後、今日までの分析化学の発展の基礎が特に 19 世紀前半において築き上げられたことをも深い感慨をもって銘記すべきものと思う。

——19 世紀後半期——

19 世紀後半は有機化学の著しい発展をもって化学史を飾っているが、分析化学もまたこの期間においてめざ

ましい発達を遂げたのである。もちろん 20 世紀の分析化学の発展と比すべくもないとはいえ、今日の分析化学の基礎は 19 世紀後半において築かれたものといえる。

11 微量分析法

顕微鏡の分析化学的应用は 19 世紀後半において生まれた。1869 年 H. Sorby (1826~1908) は吹管分析で生成した物質の確認に応用した。また E. Boricky は、1877 年鉍物を顕微鏡スライド上でケイフ化水素酸で処理して検鏡しアルカリ土類金属のケイフ化物の結晶の鑑別に用いた。さらに 1881 年 E. H. Reinisch (1809~1884) はスライド上に試料溶液を蒸発結晶させその結晶を検鏡する分析法を 1881 年に発表した。1885 年ミュンヘン大学の K. Haushofer (1839~1895) は Boricky の方法を拡大改良し Mikroskopische Reaktionen を著わした。そのなかでナトリウムの定量にはじめて酢酸ウラニルを使用した。

さらにデルフト工科大学の T. Behrens (1843~1905) は Anleitung zur mikrochemischen Analyse (無機物、1894 年; 有機物 1895~1898) を著わして 59 種の元素の化合物の結晶形、正確で再現性のある新操作などを発表した。

しかし微量分析法が本格的な発展をみたのは、20 世紀にはいって微量天秤が發明されてからである。

12 重量分析法の改良

重量分析法は 19 世紀前半すでに原理的にも技術的にもほぼ完成されたので、19 世紀後半には主として改良補足の域を出なかった。1878 年 T. P. Austen (1852~1907) は塩酸とフッ化水素酸との処理によって無灰ろ紙の製造法を発表し、1883 年には Schleicher & Schüll (Düren) から無灰ろ紙が発売された。なお 1898 年以降は、一般に重量分析用ろ紙は灰分 0.1 mg 以下のものが市販されるようになった。1878 年 F. A. Gooch (1852~1927) はろ過るつぼ (グーチャーつぼ) を発表し技術的改良をはかった。

重量分析に沈殿剤として新たに登場したものに合成有機試薬がある。1885 年 G. Knorre (1859~1910), M. Ilinski によって α -nitroso- β -naphthol がニッケルの共存下のコバルトの重量分析に応用された。しかし、多数の合成有機試薬が知られるようになったのは 20 世紀にはいってからである。特にそれらの合成有機試薬は呈色反応に特性的なものが多く、20 世紀における比色分析法の発展の基をつくった。

13 容量分析法の発展

1858～9 年に P. De S. Gilles (1832～1863) は過マンガン酸カリウム滴定法を亜硝酸、ヨウ化物、数種の有機酸の滴定に応用した。鉄 (II) イオンの過マンガン酸カリウム滴定において 1862 年塩酸溶液中では不正確であることが明らかにされ、R. Fresenius によって硫酸水溶液中で行なうことに改められた。また F. C. Kessler (1824～1896) は鉄 (III) イオンを塩化第一スズで還元し、過剰の塩化第一スズを塩化第二水銀でキレート化して過マンガン酸カリウムで滴定する方法を発表し、塩酸の存在下でもマンガン (II) イオンがあれば正確な過マンガン酸カリウム滴定が可能であることを明らかにした。

しかし 1881 年 J. C. Zimmermann (1856～1885) はマンガン (II) イオンの効果を再発見し、Kessler 法は広く行なわれるようになった。鉄の還元にはその後多くの方法が知られたが、1889 年 H. C. Jones (1865～1916) は亜鉛微粉末の充てん管を発表し、1899 年には P. W. Shimer は亜鉛の還元力は水銀アマルガム化によって増大することを明らかにした。今日広く用いられる Volhard-Wolff のマンガン定量法 {マンガン (II) イオンを過マンガン酸カリウム熱溶液で滴定} については 1863 年 A. Gugard によって最初にじゅうぶんの正確性をもつことが認められ、1879 年 J. Volhard (1834～1910) によって詳細に研究され、また 1884 年 N. Wolff によって改良された (過剰の酸化亜鉛添加法)。他の金属の定量にも過マンガン酸カリウム滴定法は応用されたが、大多数のものは永続しなかった。少数の例外としては、1863 年 C. Czudnowicz のバナジウムの定量法 (亜鉛または硫化水素で還元後) があり、1868 年には H. E. Roscoe (1833～1915) の塩酸または臭化水素酸による還元法もある。

1878 年 M. Deshayes はマンガンの酸化に過酸化鉛を用い、1864 年 F. Pisani (1831～1920) は空気除去下の亜鉛還元法によるチタンの定量を行なった。また水中酸素消費量にも 1849 年すでに J. G. Forschhammer (1794～1865) によって過マンガン酸カリウム滴定法 (加温) が適用された。1859 年 A. Schrötter (1802～1875) は酸性下、1868 年 E. A. Schulze (1840～1907) はアルカリ性下でそれぞれ試料水に過剰の過マンガン酸カリウムを加え、シュウ酸で逆滴定する方法を樹立した。

ヨウ素滴定法は 19 世紀後半に大いに発展した。1860 年 K. Thann (1834～1908) はチオ硫酸ナトリウム標準液の標定にヨウ素のほかに酸性ヨウ素酸カリウムの使用を推奨した。そのほかヨウ素酸、ヨウ素酸カリウムも推

奨された。1868 年 K. Zulkovsky (1883～1901) は重クロム酸塩がヨウ化カリウムと化学量論的に反応することから、重クロム酸塩酸化法を多数の有機物の分析に応用する道を開いた。1862 年 C. G. Reischauer はこの方法をメチルアルコール、エチルアルコールの定量に応用した。また O. Hehner (1853～1924) は 1887 年グリセリンの定量に応用 (残留重クロム酸イオンを硫酸第一鉄により滴定) した。

特に有機物の臭化反応を利用するヨウ素滴定法はこの時代に著しい発展を遂げた。1871 年 H. H. Landolt (1831～1910) はアニリン、フェノール類の分析に応用し、特に W. F. Koppeschaar は 1876 年臭化カリウム-臭素酸カリウム混合液から定量的に臭素を発生させ、臭化後過剰臭素をヨウ素滴定法によって滴定し多数の有機化合物を定量した。

1884 年 A. Hübl は不飽和脂肪酸の不飽和性をヨウ素数によって測定する方法を発表し、また 1854 年 A. W. Knop (1817～1891) の臭素価の測定法も提唱された。

1888 年ブダペスト大学の L. Winkler (1863～1939) は水中溶存酸素の定量法を発展させた。かれは Mohr の硫酸第一鉄の代わりに塩化マンガン (アルカリ性溶液) を用いることにより空気の影響を少なくした。

沈殿滴定法も 1870 年にチオシアン酸アルカリ標準液が Charpentier によって銀滴定に応用された。また鉄 (III) イオンを指示薬として塩素イオンを間接滴定する方法も提案された。J. Volhard は 1874 年その方法を広く分析化学に応用し (特に水銀の定量が重要) Volhard 法を生むこととなった。

1861 年 Th. Lange はセリウム (IV) 標準液を用いて鉄、フェロシアン化物の定量を行なった。滴定終点はセリウム (IV) の黄色で検知した。過マンガン酸カリウムよりもセリウム (IV) 標準液のほうが安定で酸に対しても鋭敏でないなどの特長が認められたが、適当な指示薬のないことがその普及を妨げた。

フェリシアン化物標準液は 1859 年 J. G. Gentele によって、還元糖、マンガン、ヒ素、アンチモン、クロム (アルカリ性溶液) の定量 (過マンガン酸カリウムによる逆滴定法) に応用された。還元性標準液は空気酸化に不安定なため今日なお応用が制限されているが、E. Mulder は 1858 年塩化第一スズ標準液を不活性ガス中で貯蔵する装置を発表した。そのほか硫酸第一鉄、亜ヒ酸、フェロシアン化物、シュウ酸などの還元性標準液もこの時代に用いられるようになった。ジチオン酸塩は水中溶存酸素の定量に、過酸化水素は過マンガン酸カリウ

ム、セリウム (IV) 塩、クロム酸塩などに 応用 されたが、しかし格別すぐれた分析法は生まれなかった。

過マンガン酸カリウム滴定法、ヨウ素滴定法を除いて一般に他の滴定法においては、終点検知の指示の発見が 19 世紀後半の容量分析においては特に解決を要する難問題であった。

たとえば、クロム酸カリウムによる滴定法では 1853 年 H. Schwarz は鉛、バリウム、ビスマスなどをクロム酸カリウムで沈殿滴定するのに硝酸銀を加えクロム酸銀の黄色沈殿の生成を利用した。J. L. Andrews (1856~1931) は硫酸イオンをクロム酸バリウムの懸濁液で沈殿交換反応をさせ、生成するクロム酸イオンをヨウ素滴定法で定量した。

また 1851 年 Liebig は、シアンイオンを滴定するのにアルカリ性硝酸銀を用いたとき終点をシアン化銀の沈殿で検知し、H. Drehchmidt (1853~1923) は 1892 年 ヨウ化カリウムを指示剤に加えた。1893 年 G. Deniges (1859~1951) はアンモニア性でヨウ化カリウムを指示剤とした。このシアン化物の鉛塩生成反応は水銀、銅、ニッケルの定量に 応用され、特にニッケル定量法としては有力な方法として今日でも用いられている。

要するに、19 世紀後半において滴定法は驚異的進歩を遂げたが、適当な合成指示薬はまだ発見されなかったので本格的な発展にまでは至らなかった。しかし 1875 年 H. Weiske によってサリチル酸と鉄 (III) イオンとの紫色物が中和滴定の最初の指示薬 (酸性で無色、中性で紫色、アルカリ性で黄かっ色) として用いられた。また 1876 年には F. Krüger によってフルオレセイン指示薬 (アルカリ性でけい光、酸性で消失) が発見され、1877 年には E. Luck によってフェノールフタレイン、1878 年には G. Lunge (1839~1923) によってメチルオレンジ、M. Miller によってトロペオリンがそれぞれ発見された。

これらの指示薬の理論は、W. Ostwald (1853~1932) により 1894 年刊行された *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie* においてイオン説に基づいて説明された。

14 発光分光分析法の発足

1666 年 I. Newton は、白色光をスリットを通してプリズムに当てると波長の異なる単色光に分光されることを発見した。1800 年 F. W. Herschel は赤外光を、また 1801 年 J. W. Ritter は紫外光をそれぞれ発見した。1814 年には太陽光線中に暗黒線の存在を J. Fraunhofer が発見した。1826 年写真史で著名な W. H. F. Talbot

は炎光のスペクトルからアルカリ金属特有の光を発見した。1840 年 J. F. W. Herschel ははじめてスペクトル写真を撮影し、紫外光の黒化作用の大きいことを認めた。また 1846 年 J. B. L. Foucault はアーク燈光のスペクトルを研究した。

以上のように 19 世紀前半期においては光学研究の発足をみるにすぎなかったが、後半期に至って分析化学への 応用としてスペクトル分析法が誕生した。

1850 年 A. Masson は電気放電スペクトルの研究を行ない、1854 年 D. Alter は諸金属元素の可視スペクトル中に特有光の存在を認めた。また H. Helmholtz は 1855 年太陽光の紫外部分光にはじめて石英プリズムを用い、E. Robiquet は 1859 年にはじめてスペクトル作成にアーク燈を使用した。1859 年 J. Plücker はガスの放電スペクトルはガス特有のものであることを明らかにし、水素スペクトルの最初の 3 輝線を発見した。

以上の経過を経たのち、1859 年 G. Kirchhoff (1824~1887) と R. W. Bunsen (1811~1899) とによって発光分光分析法が生まれたのである。これによってスペクトルの研究はスペクトル分析法へと前進した。この結果は新元素 (ルビジウム、セリウム) の驚異的発見に現われ、既存の分析法に比べてはるかに高感度であることが実証された。Bunsen は当時炎光分析による定性分析を研究中であったが、Kirchhoff はプリズムの使用を推奨した結果であった。発光分光分析法の出現こそは 19 世紀後半の分析化学の最大の進歩といえよう。

発光分析法の重要性は次の数年間に新元素 (タリウム、インジウム、ガリウム) の発見によって裏書きされた。1862 年に E. E. Mitscherlich (1794~1863) は各種元素のスペクトルをまとめ、また H. H. Roscoe (1833~1915) は 1869 年 *Lecture of Spectrum Analysis* を刊行し、炎光分光分析法は 19 世紀の新しい化学分析法として大いに注目された。

1875 年 L. de Boisboudran (1832~1912) は火花スペクトルの研究によってガリウム元素を発見した。また火花スペクトルは定量分光分析法として 1884 年 W. N. Hartley (1843~1913) によって注目され、発光分光分析は炎光スペクトルから火花スペクトルへと発展した。

また 19 世紀後半には分光光学の躍進はめざましいものがあつた。プリズムから回折格子への分光計の進歩がそれである。1863 年 N. Mascart (1837~1908) は回折格子を用いて紫外域の光の波長を再計算した。また A. G. Ångström や門下の T. R. Thalén もさらに多い線の回折格子を用いて太陽光線の多数の Fraunhofer 線の

正確な波長を計算した。1893 年 H. Rowland (1848~1901) は回折格子の線引き装置を発明し、またおう面格子をも発明した。その結果太陽光や元素のアー光のスペクトルは正確に記録されるに至り、発光分光分析の基礎がつくられた。

また S. Langley (1831~1906) が 1881 年ボロメータを発明したことによって赤外スペクトルの研究も開始された。さらに写真技術の進歩によってスペクトルの記録用乾板が作られるようになり、1880 年以降ではスペクトログラフには写真乾板が一般に用いられた。しかしもっぱら定性分析にとどまり定量分析としては 20 世紀にはじめて開発された。ヘリウムの発見者の J. N. Lockyer (1836~1920) は 1870 年、ある種のスペクトル線は励起法によって現われたり消失したりすることを認めた。また W. N. Hartley も 1884 年すべての元素のスペクトルにはある濃度以下では現われない輝線のあることを認め、濃度の減少とともに輝線数が減少し最低濃度でも残る輝線を永存線と称し、定量分光分析への道を開く布石となった。

15 比色分析法の発足

着色物質の溶液の色とその濃度との間の関係は比色分析の基礎となっている。1845 年 C. Heine (1808~?) は鉍泉水の臭素の定量に応用し、また 1845 年 A. Jacquelin (1804~1885) も銅アンミン錯塩の色の濃度により銅を定量した。また 1852 年 T. J. Herapath (1839~1858) は鉄をチオシアン酸で発色させ標準列法によって定量する方法を発表した。また 1853 年には A. Müller (1828~1906) は肉眼法より正確な比色のために特に補償型比色計を案出した。1863 年 F. Dehm もまた新しい比色計を考案し、それは 1870 年 J. Dubosq (1817~1886) の有名な比色計への基となった。

光分析の創始者は C. Vierordt (1818~1884) といわれる。すでに 1760 年 J. H. Lambert (1728~1777) によって検出された透過光対原光の強度比と透過距離との対数的関係に対し、1852 年 A. Beer (1825~1863) が濃度も透過距離と同様な関係にあることを認めて、いわゆる Lambert-Beer 則を提出した。Vierordt はこの法則を利用して簡単な光度測定装置を 1870 年考案した。それは一つの光を上下 2 本の光にスリットで分け下の光を着色溶液中に通し、上の光のスリットを下の光と同一強度となるまでねじで調節し、ねじに付着した目盛りを読むことによって吸光度を測定した。その詳細は 1873 年 Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspektren und zur quantitativen

Analyse に発表された。

この光強度の調節法は 1877 年 P. Glan (1846~1898), C. G. Hüfner (1840~1908) によって偏光型 (ニコルプリズムの回転角の測定) におきかえられた。

その後実用的な簡便な光度計が吸光分析のために考案され、G. Krüss (1859~1895) により著しく進歩を遂げた。1891 年かれの著書 Kalorimetrie und quantitativen Spektralanalyse は 19 世紀後半の比色分析法の成果を集成したものである。

16 電気分析法の発足

1780 年かえるの足から電気の発見がボロニア大学の L. Galvani によって行なわれたことはあまりにも有名である。A. Volta (1745~1827) は 1800 年最初の電池 (亜鉛板と銀板との間に電解質水溶液を含む布をはさみ、これを数十組直列した) を発明し電気科学上の応用が行なわれるようになった。同年に A. Carlisle, W. Nicholson は水の電気分解を発見、また W. Cruickshanks も電解質の電解を発見した。1808 年 H. Davy (1778~1829) はボルタ電池を用いて、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の電解を行なってこれらの新元素金属を単離した。

分析化学上への電気の応用はまず主として金属の定性分析に向けられた。Cruickshanks の銅 (1800 年), N. Fischer のヒ素 (1812 年), A. C. Becquerel の鉛、マンガ (1830 年), A. Cozzi の諸金属 (1840 年), G. de Claubry の毒物分析における毒性金属 (1815 年) などがある。金属の分離法には C. Deopretz の銅と鉛との分離 (1857 年) もある。

しかし 1864 年, W. Gibbs (1822~1908) は電解還元による析出金属をひょう量することを始めて行なって定量分析への道を開いた。Gibbs と無関係に 1865 年, C. Luckow は銅、銀をシアン化カリウム溶液から電解定量した。

この電解重量分析法はその後銅、ニッケルのほか、亜鉛、鉛、水銀、カドミウム、マンガンの定量について応用され、A. Yver はまずアルカリ性で、ついで酢酸酸性で電解してカドミウム、亜鉛を分離定量した (1880 年)。

A. Classen (1843~1934) はアーヘン大学においてこの電解重量分析の研究を行ない、適当な電解条件を明らかにした。最初の電解重量分析書はかれの 1882 年刊行の Quantitative Analysis auf elektrolytischen Wege で初版はわずかに 52 ページ、10 年後の 3 版で 212 ページ、さらに 10 年後の 5 版では 336 ページとなり、

当時いかに電解重量分析が定量分析において重要であったかを物語っている。

最初のるつぼ形白金電極が長い期間用いられたが、H. Paweck による金属網状電極（水銀電解用として 1896 年）、また C. Winkler による円筒形網状電極、らせん形白金線陽極（1899 年）が用いられるようになった。

理論電気化学 もまた 進歩し、M. Le Blanc は諸金属の分解電圧を 1889 年発表し、その結果 H. Freudenberg は 1891 年分解電圧の差異から金属の分離を試みた。

白金電極が一般に広く用いられたが、水銀電極も特に用いられた。Gibbs も最初に水銀陰極中にアマルガムとして諸金属を析出させ、Luckow も亜鉛、銀を水銀陰極中に、鉄、ニッケル、コバルト、マンガンなどから分離して電解析出させた。

内部電解法もこん跡不純金属（特に貴金属）の定量に注目されたが、1868 年 C. Ullgren (1811~1868) によってこん跡銅の定量に応用された。かれは亜鉛棒を飽和食塩水につけ、電解する溶液を入れた白金るつぼと電線で接続した。内部電解法は 19 世紀にはいり H. J. S. Sand の研究によって著しく進歩した。

なお、20 世紀に発展した電気分析法の基礎理論である電位理論は 1889 年 W. Nernst (1864~1941) によってつくられ、1893 年には W. Bötttinger (1871~1949) によって水素電極が作られ、電気分析の発展につながっている。また真空管の基礎のエジソン効果も 1890 年 T. A. Edison によって発見されている。

17 19 世紀後半期の分析化学

19 世紀後半期の分析化学はその前半期の分析化学反応中心の分析化学から、20 世紀のスペクトル中心の分析化学への進展の転換期であったといえることができる。特に 20 世紀の前半期において開花した発光分光分析、比色分析、電気分析法の基礎は 19 世紀後半期につくられたものである。19 世紀の前半期と後半期との分析化学の特に異なる点として、分析法の微量試料化をあげることができる。19 世紀後半期においてはまだ完全なマイクロ分析法と称すべき分析法はきわめて少数ではあるが、20 世紀のマイクロ分析法への進展の跡はじゅうぶんに観取することができる。