

ノート

亜鉛還元重クロム酸カリウム滴定による鉄の定量

八 丁 直 義, 宮 崎 博*

1 緒 言

鉄の定量法については、重量法、酸化還元滴定法、吸光光度法等があるが、著者らはアースカラー等の全鉄分を定量するに際し、還元剤として塩化第一鉄を不使用し、重クロム酸カリウムで滴定する酸化還元滴定法を用いてきた。

この方法は比較的容易で、指示薬の変色も鋭敏であるが、過剰の塩化第一鉄を塩化第二水銀で酸化する必要がある。このため廃液中に水銀化合物が混入し、廃液の処理が問題となる。

還元剤としては塩化第一鉄以外に、鉛、銀、亜鉛、マグネシウム、カドミウム、アルミニウム及びこれらのうちの数種のアマルガム、亜硫酸、硫化水素等があり¹⁻³⁾、亜鉛を使用すれば水銀汚染の問題はなくなる。

この見地より脇野⁴⁾はこれらの還元剤について論究し、空気をしゃ断し、アルミニウムを用いて還元することを検討し、畑⁵⁾は窒素気流中でアルミニウム還元することを検討し、いずれも良好な結果を得たと発表している。

高木誠司著「定量分析の実験と計算」²⁾には金属亜鉛を還元剤として使用する方法が述べられているが、この場合は硫酸酸性試料を、ブンゼン弁を付したフラスコ中で鉄を還元している。

これらはいずれも第一鉄イオンの空気酸化を、防ぐための装置を用いている。

著者らは特殊な付属品を使うことなく、亜鉛を使い、三角フラスコ中で迅速簡便に鉄を還元することができたので、これについて報告する。

2 実験と結果

2・1 試薬

0.077M 塩化第二鉄溶液：塩化第二鉄(六水塩)約 21.5g を水約 500ml 及び塩酸約 10ml に溶解したのち、水を加

え 1l とする。これを塩化第一鉄還元法により標定した。

還元用亜鉛：砂状亜鉛

重クロム酸カリウム標準溶液：容量分析用標準試薬を用い、0.1N 溶液を調製した。

混酸：硫酸 3，りん酸 3，水 14 の混合液

指示薬：ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム 0.2% 水溶液。

2・2 亜鉛による鉄の還元可否について

200ml の三角フラスコに、0.077M 塩化第二鉄溶液 10ml、塩酸(1+3)15ml をとり、砂状亜鉛を加え、ガスバーナーで加熱し還元状況を観察した。添加亜鉛量は 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2g をそれぞれ上から直示てんびんではかり加えた。

亜鉛量 0.4, 0.6, 0.8g を加えた場合は、亜鉛が完溶したのちでも、第二鉄イオンの黄色が残っており、還元は不十分であった。1.0 及び 1.2g の場合は、第二鉄イオンの黄色は消え、無色透明となり、なお亜鉛が液中に残存している。この残存亜鉛は、塩酸(1+3)を適当量(亜鉛 1g の場合は 5ml, 1.2g の場合は 10ml)加え、加熱を

Table 1 Relation between weight of Zn and HCl concentration

HCl concentration, N Weight of Zn, (g)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
3.5					1.47	1.03	0.62
3.0				1.41	0.98	0.50	0.14
2.5				0.92	0.52	0.05	
2.0				0.46	0.07		
1.5		0.96	0.45	0.01			
1.0		0.40					
0.5							

Numerals in reduction area show weight of remained zinc.

* 東京税関分析室 東京都港区港南 5 - 5 - 30

Table 2 Analytical conditions and results

HCl concentration at the reduction, (N)	Weight of Zn, (g)	HCl solution		Dissolution time (min.)	Titer of 0.1N $K_2Cr_2O_7$	
		Concentration, (N)	Volume, (mℓ)		Zn reduction, (mℓ)	$SnCl_2$ reduction, (mℓ)
2.0	2.5	2.0	12.4	7~8	14.55	14.60
			18.6	5~6	14.65	
			24.8	3~4	14.60	
	3.0	2.0	25	10	14.50	
			30	11	14.60	
2.5	2.6	2.5	5	8	14.59	
			10	5~6	14.58	
			15	3~4	14.60	
	3.0	2.5	10	11	14.60	
			20	4~5	14.60	

続けると完溶し、かつ、液色は無色透明の状態を保っている。残存亜鉛を溶解するために必要な塩酸量を還元前にあらかじめ加えておいた場合は、第二鉄イオンの還元は不充分である。

このようにして還元された鉄の還元度がどの程度であるかを調べるために、残存亜鉛を溶解後、流水で冷却し溶液の一部をとり、ロダンアンモニウムを加えたが呈色はなく、第二鉄イオンの存在は認められなかった。また、0.1N 重クロム酸カリウムで滴定し、塩化第一すずで還元した場合の滴定値と比較したが、その結果同一の滴定値を得た。

2・3 亜鉛還元 の条件について

2・2の実験により亜鉛で還元する場合でも空気酸化を防ぐための装置を使わずに、鉄の還元が完全に行われることがわかった。しかし還元に必要な亜鉛と塩酸の量

的關係は、2・2の実験のみではわからない。

このため、0.077M 塩化第二鉄溶液 20ml に各種濃度の塩酸 30ml を加え、亜鉛を 0.5g から 3.5g まで、0.5g 刻みに加えて還元し、それぞれの条件における還元状況を見た。その結果は Table 1 のとおりである。

その結果、還元が完全に行われる範囲はかなり幅広く、かつ、Table 1 の斜線で示した範囲では必ず亜鉛が残留している。

2・4 還元後における残存亜鉛溶解に必要な塩酸濃度と使用量及び残存亜鉛の溶解時間

還元可能範囲の中から、確実に還元できる領域において、残存亜鉛を溶解するために加える塩酸の濃度と使用量を変化させ、その各々について溶解時間を測定した。

その結果は Table 2 のとおりである。

2・5 重クロム酸カリウムによる滴定

残存亜鉛を溶解したのち、直ちに流水で冷却し、塩酸 30ml 及び指示薬約 0.5ml を加え、0.1N 重クロム酸カリウムで滴定した。同一試料について、塩化第一すずで還元した場合の重クロム酸カリウム溶液の滴定値と比較した。結果は Table 2 のとおりである。

2・6 実際試料への応用

2・5迄の実験で亜鉛還元でもかなり良好に還元定量できることがわかった。

そこで亜鉛還元法で実際の試料を定量し、塩化第一すず還元法で定量した値と比較した。その結果は Table 3 のとおりである。

以上の実験により、亜鉛も鉄の定量に使用し得る還元能力を有することがわかった。

特に、0.077M 塩化第二鉄溶液を試料として滴定した場

Table 3 Analytical results of practical samples

Sample	Impurity	Iron %	
		Zn reduction	$SnCl_2$ reduction
Terre Sienne Naturelle	$Si^{++} Al^{++} Ca^{++}$ $Mg^{++} Ti^{++}$ $Mn^{tr} Cr^{tr} V^{tr}$ Cu^{tr}	34.65	34.64
Terre Ombre Naturelle	$Si^{++} Al^{++} Ca^{++}$ $Mg^{++} Cu^{++} Ti^{++}$ $Mn^{tr} Cr^{tr} V^{tr} Na^{tr}$	36.42	36.52
Iron Oxide black CKC/T	$Mn^{++} Ca^{++} K^{++}$ $Cu^{++} Na^{++} Si^{++}$ (B. Mg. Cr. Zn. Ti) $\rightarrow tr$	42.16	42.16
Sponge Iron	Cu^{++} $Mg^{tr} Ti^{tr} Ca^{tr}$	94.88	94.75

合の重クロム酸カリウム溶液の滴定値は、塩化第一すず還元法の場合とほとんど差がない。

実際試料の場合は、塩化第一すず還元法の場合の滴定値とほとんど一致する。

3 考 察

鉄を還元する場合、塩素イオンの存在は第一鉄イオンの空気酸化を促進する⁴⁾。それ故、試料液は塩酸々性よりも硫酸々性の方が望ましいので亜鉛還元の場合、硫酸々性で行っている例がある²⁾。脇野らのアルミニウム還元も

塩酸々性で行っているので、特にこの点について研究し、還元中の空気酸化を防ぐ工夫をしている。

本法では通常の三角フラスコを使用し、塩酸々性で還元したが、金属亜鉛が残っている間は、空気酸化の影響はないと考えられ、金属亜鉛が消失した時点で直ちに冷却し、滴定を行っているため、空気酸化の影響は無いか又は極めて僅少であると考えられる。

亜鉛より酸化還元電位の低い元素が共存していても、理論的にみて影響はないと考えられる。その他の元素についても実際試料についての測定結果をみると、その影響は僅少と考えられる。

文 献

- 1) W. W. Scott : " Standard Methods of Chemical Analysis ", 2nd Ed. , P.470 , D Van Nostrand Company (1939) .
- 2) 高木誠司 : " 定量分析の実験と計算 ", 第 2 巻 , P.282 , 共立出版 (1961) .
- 3) 木村健二郎 : " 無機定量分析 ", P.214 , 共立出版 (1963) .
- 4) 脇野喜久男 , 村田充弘 , 尾松直之 : 分析化学 , **20** , 395 (1971) .
- 5) 畑俊彦 , 萩原敏雄 , 鷺見清 : *ibid* , **22** , 886 (1973) .

Determination of Iron by Potassium Bichromate Titration Method through Zinc Reduction

Naoyoshi HATTCHO , Hiroshi MIYAZAKI

Tokyo Customs Laboratory , 5 - 5 - 30 , Konan , Minato-ku , Tokyo , Japan

Received Sep. , 14 , 1974