

# 磷酸溶解法による鐵鑛石特に砂鐵の分析に就て

椿 勇\*

## ON THE ANALYSIS OF IRON ORE (INTER ALIA SAND IRON) BY THE PHOSPHORIC ACID DISSOLVING METHOD

Isamu Tubaki

**SYNOPSIS:**—The sand iron is not decomposed with neither hydrochloric, nitric, sulphuric nor hydrofluoric acid. The author discovered that it may be entirely dissolved with the phosphoric acid, and therefore made an analysis very easily. Ferrous oxide was titrated by kalium permanganate after dissolving the sample with phosphoric acid. Vanadium was determined by the per-sulphuric acid-ammonia method.

$V = a \dots \dots (1)$  Iron was titrated with the kalium permanganate after the phosphoric acid solution was reduced with amalgam and oxidized by air-vibration.

$Fe + 2V = b \dots \dots (2)$  Titanium was titrated with kalium permanganate after the reduced solution was oxidized with the iron alum solution.

$Fe + Ti + 3V = c \dots \dots (3)$

From (1), (2), (3), the value of V, Fe and Ti may be obtained.

### I 緒 言

鐵鑛石の分析に於て、その難溶性のもの、例へば砂鐵の如きものに於ては、先づこれを鹽酸に溶解し、次にその不溶解残渣をアルカリ熔融を行ふを普通としてゐる。然るにこの方法は非常に手数を要するのみならず、昨今の如き白金、ニッケルの坩堝の入手困難なる状況に於ては、洵に困つた方法と云ふべきである。

著者はこの點に留意し、熔融法に依らない砂鐵の分析法に就て考究中であつたが、偶々磷酸を用ひる時は砂鐵が簡単に溶解し得る事を發見した。こゝに於て磷酸溶解法による砂鐵の分析法を研究し、頗る簡單なる分析方法を決定し得たのである。次にその研究結果を示し識者の御教示御批判を仰ぎたいと思ふ。

### II 砂鐵の難溶性

著者は砂鐵の溶解のため種々なる方法を行ひ、その鐵、チタンの溶解率を測定してみたが次の第1表の示す如き結果を得た。即ち砂鐵は實に難溶性なることを示してゐる。

第1表 砂鐵の溶解試験 (I)

	A 試料	B 試料
Fe (%)	54.16	66.97
TiO <sub>2</sub> (%)	10.54	1.90

何れも 0.5000g を取り試験す。

	A 溶解率%	B 溶解率%
濃 HCl で 30mn 加熱	{ Fe 97.5 TiO <sub>2</sub> 35.2	{ 98.4 21.9
HNO <sub>3</sub> (1:1) で 30mn 加熱	{ Fe 17.3 TiO <sub>2</sub> 12.5	{ 93.3 52.6
濃 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> で 30mn 加熱	{ Fe 63.9 TiO <sub>2</sub> 2.6	{ 23.3 12.6
HF (40%) で加熱後 HCl (1:1) で溶解	{ Fe 100.0 TiO <sub>2</sub> 100.0	{ 62.7 29.4
王水で 30mn 加熱	{ Fe 98.1 TiO <sub>2</sub> 78.1	{ 94.0 52.6
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> で熔融し H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> で溶解	{ Fe 69.7 TiO <sub>2</sub> 8.3	{ 96.3 13.6
NaKCO <sub>3</sub> で熔融し HCl で溶解	{ Fe 91.2 TiO <sub>2</sub> 17.8	{ 97.6 96.8

然るに磷酸によれば、上の何れより短時間に完全に溶解するのである。第2表はその結果を示すものである。

第2表 砂鐵の溶解試験 (2)

試料, 第1表のもの。何れも 0.5000g

	A 溶解率%	B 溶解率%
磷酸(S. G 1.7) で 15mn 加熱	{ Fe 99.9 TiO <sub>2</sub> 99.9	{ 99.9 99.9

### III 磷酸溶解法による FeO の定量

鐵鑛石中の FeO の分析方法として、従來の方法は

- A 酸化を防止しつつ、HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF で溶解する法
- B 酸化を防止しつつ、NaKCO<sub>3</sub> 又は K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> で熔融する法
- C 封管中で加熱分解する法

の何れかにより溶解後 KMnO<sub>4</sub> で滴定するのである。

然るに A 法により完全に溶解するものは問題はないが、溶解不能のものは、B 法又は C 法によらねばならぬから、頗る面倒である。而して砂鐵に至つては、A 法では勿論、B 法でもなかなか分解しない。そこで著者は試料を磷酸に溶解し、後 KMnO<sub>4</sub> で滴定する方法を行つて見た。

即ち 300cc 三角フラスコに二孔ゴム栓をはめ、一孔には底に達するガラス管を通して炭酸ガスを通じ、他孔には短管を通して、炭酸ガスを流出するやうにした。フラスコを乾燥し、試料と H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (S. G 1.7) 約 20cc を入れ、炭酸ガスを通じつつ加熱分解し、水を加へ冷却後 KMnO<sub>4</sub> で滴定した。

その結果は第3表の如く、よく一致した結果を得た。これを従來の方法に比すれば、完全に試料を分解し、而も遙かに簡単に定量し得ることが分つたのである。

第3表 FeO の定量結果

砂鐵 (I)	試料 g	N/10 KMnO <sub>4</sub> cc	FeO%
實驗番號			
1	0.5000	21.80	31.96
2	0.5000	21.70	31.81
3	0.5000	21.75	31.89
4	0.2500	10.90	31.96
5	0.2500	10.85	31.81

\* 日本砂鐵鋼業株式会社高砂工場

N/10 KMnO<sub>4</sub> f. 1.0204

砂鐵 (2)

實驗番號	試料 g	N/10 KMnO <sub>4</sub> cc	FeO%
6	0.5000	16.80	24.63
7	0.5000	16.80	24.63
8	0.5000	17.00	24.92
9	0.2500	8.40	24.63
10	0.2500	8.50	24.92

N/10 KMnO<sub>4</sub> f. 1.0204

本法を考察するに、バナヂウムの低級酸化物、例へば V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> や硫化物や有機物が共存すれば、勿論分析値を不正確にする恐れあることは、他の分析法による場合と同様に免れ得ない。しかし鐵鑛石中のバナヂウムは砂鐵に於てすら、最高 0.3% であり、又硫化物、有機物も存在しても事實 FeO の量に比して頗る少量で、FeO 定量の實驗誤差として許容さるゝ程度と見られる。

SiO<sub>2</sub> の高き試料に於ては、それを濾別する要あるも、砂鐵の SiO<sub>2</sub> は一般に低いし、而も一部の SiO<sub>2</sub> は H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> に溶けてしまふ。必ず濾別する必要があつても、冷後行へば後述の如く Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> は空氣に安定である。\*

IV 磷酸溶解法による V の定量

先づ日本鐵鋼標準試料バナヂウム鐵(V標準値 39.61%)0.5000g を H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 20cc に溶解し、日本標準規格分析法により定量したところ、次の第4表の如く標準値と一致した結果を得た。

第4表 バナヂウム鐵の V 定量結果

實驗番號	N/10 KMnO <sub>4</sub> cc	V. %
11	39.40	39.79
12	39.50	39.89
13	39.60	39.99
14	39.05	39.44
15	39.15	39.53

N/10 KMnO<sub>4</sub> f. 0.9900

次に砂鐵試料 2.0000g を H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 約 30cc にて加熱溶解し、水で稀釋後 SiO<sub>2</sub> を濾過し、液量を約 400cc として、上と同様に定量した。これを次の第5表に示す。

第5表 砂鐵の V 定量結果

實驗番號	N/30 KMnO <sub>4</sub> cc	V %
16	3.14	0.276
17	3.10	0.273
18	3.04	0.267
19	3.26	0.287
20	3.24	0.285
平均	V=0.28% .....	(1)

N/30 KMnO<sub>4</sub> f. 1.0344

即ち一致した結果を得たのみならず、本法によれば單に磷酸に溶解し、滴定すればよから、鹽酸還元法に比較すれば、アルカリ熔融もエーテルによる鐵の分離も不要であり、硫酸溶液として滴定する方法と比較すれば、アルカリ熔融が不要である點に於て簡單である。

V 磷酸溶解法による Fe の定量

W. M. Thornton 氏<sup>1)</sup>によれば、Fe と Ti と共存する場合、

\* (參考文獻・Hillebrand and Lundell: Applied Inorganic Analysis 769-785(1929))

先づ兩者を還元し、次に Ti のみを空氣にて酸化し、かくて Fe を定量することが出来るのである。しかし同氏の場合は硫酸溶液であり、著者の場合は磷酸溶液であり、且又 V も共存するのであるから、V も空氣により一定の原子價まで定量的に酸化するや否やを確めた。

即ち溶液の H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 濃度は何れの實驗も約 10% とし日本標準規格銅地金中鐵分析法の還元器を用ひ、亞鉛アマルガムで還元後、アマルガムは流下して次に足管中の液を球内に返す。次に炭酸ガス導入の側枝管を水道アスピレーターに接續し、球内の水素ガス、炭酸ガスを吸引し他口より新鮮な空氣を導入し、所定時間振盪した。

實驗 1.

日本鐵鋼標準試料鐵鑛石の H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液をアマルガムで還元し、空氣を導入振盪後滴定した。その結果は第6表の如く、還元後直ちに滴定した結果と一致した。即ち 10mn の空氣振盪によつては Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> は酸化されず、又これに對し鐵鑛石中に含有さるゝ成分も影響ないことが分つた。

第6表 Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の空氣に安定なること

實驗番號	試料cc	空氣導入振盪	N/30 KMnO <sub>4</sub> cc
21	10	せず	10.35
22	10	"	10.35
23	10	"	10.35
24	10	10mn	10.35
25	10	10mn	10.35
26	20	10mn	20.65
27	20	10mn	20.70
28	30	10mn	31.05
29	30	10mn	31.05

實驗 2.

TiO(OH)<sub>3</sub> を H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> に溶解し、アマルガムで還元後、空氣を導入し、振盪酸化して滴定した。結果は第7表の如く、長くも 5mn の振盪により TiPO<sub>4</sub> は完全に酸化することを知つた。

第7表 TiPO<sub>4</sub> の空氣に不安定なること

實驗番號	試料cc	空氣導入振盪	N/30 KMnO <sub>4</sub>
30	10	5mn	1 滴で着色
31	10	5mn	"
32	20	5mn	"
33	20	5mn	"
34	30	5mn	"
35	30	5mn	"

實驗 3.

砂鐵の V を抽出せる、Na<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の 10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液をとり、アマルガムで還元し、後空氣振盪酸化を行ひ、V が何價まで酸化

第8表 V++ は V+++ まで酸化さるゝこと (1)

實驗番號	試料cc	空氣導入振盪	N/10 KMnO <sub>4</sub> cc
36	100	せず	23.20
37	100	"	23.20
38	100	"	23.20
39	100	5mn	15.50
40	100	5mn	15.50
41	100	5mn	15.45
42	50	5mn	7.70
43	50	5mn	7.75
44	50	5mn	7.75

さるゝかを實驗した。その結果は第8表の通りで、實驗番號 36~38 は  $V^{++} \rightarrow V^{++++}$  の變化を示すものなる故、 $KMnO_4$  消費量より、實驗番號 39~44 は  $V^{+++} \rightarrow V^{++++}$  の變化を示すものであることが分る。

従つて、 $H_3PO_4$  濃度 10%, 5mn 空氣振盪酸化により、 $V^{++}$  は  $V^{+++}$  に定量的に酸化されることが明かになつた。

實驗 4.

更に日本鐵鋼標準試料バナヂウム鐵 (標準値, Fe 57.44% V 39.61%) 2.0000g を  $H_3PO_4$  に溶解し、200cc としたものの一定量を取り、アマルガムで還元後空氣を導入、振盪酸化して滴定した。その結果を次の第9表に示す。

第9表  $V^{++}$  は  $V^{+++}$  まで酸化さるゝこと (2)

實驗番號	45	46	47	48	49
試料	10cc(0.1g)	10cc(0.1g)	10cc(0.1g)	10cc(0.1g)	10cc(0.1g)
N/10KMnO <sub>4</sub> cc	25.95	26.15	26.05	26.10	26.20
平均	26.09				

N/10 KMnO<sub>4</sub> f. 0.9901

$Fe_2(PO_4)_2$  は空氣により酸化を受けない故次式を得る。

$$0.05744/0.005584 + (0.03961/0.00510) \times n = 26.09 \times 0.9901$$

これより  $n=2$ , 即ち上の  $KMnO_4$  消費量は  $V^{+++} \rightarrow V^{++++}$  なる變化を示し、従つて空氣振盪により  $V^{++}$  は  $V^{+++}$  まで定量的に酸化されることを示すものである。

實驗 5.

以上の基礎的實驗を経て、砂鐵試料を同様な操作で還元後、空氣を導入し、5mn 振盪して、 $Ti^{+++} \rightarrow Ti^{++++}$ ,  $V^{++} \rightarrow V^{+++}$  としたる後滴定した。この場合  $KMnO_4$  消費量は  $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$ ,  $V^{+++} \rightarrow V^{++++}$  の變化に相當する。その結果は第10表の通りである。2V は V の原子價の變化2の意味である。

第10表 砂鐵の Fe 定量結果

實驗番號	50	51	52	53	54	55
試料 g	0.5000	0.5000	0.5000	0.2500	0.2500	0.2500
N/10KMnO <sub>4</sub> cc	53.10	53.20	53.20	26.50	26.50	26.55

0.5000g とし平均 53.10 cc

即ち、 $Fe+2V=53.10cc \dots \dots \dots (2)$

N/10KMnO<sub>4</sub> f. 0.9901

先の(1)式より、試料 0.5000g の時の N/10KMnO<sub>4</sub> (f. 0.9901) の消費量を求むれば、 $V=0.27cc \dots \dots \dots (1)'$

(1)', (2) 式より  $Fe=52.56cc$

従つて  $Fe=58.12\%$

砂鐵に關する限り、Fe の量に比し V の量は數百分の一以下の微量であつて、この微量の V は直接定量し、大量の Fe を差として間接に定量したので、この反對の場合と異り、不正確になる惧れはない。

實驗 6.

普通の鐵鑛石即ち Ti も V も含有しない鐵鑛石は、磷酸に溶解しアマルガムで還元後、直ちに  $KMnO_4$  で滴定すればよい。今日本鐵鋼標準試料鐵鑛石 (標準値, Fe 61.32%) 0.5000g を取り、Fe を定量したところ第11表の如く、標準値と一致した結果を得た。

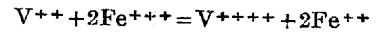
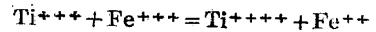
日本標準規格分析法によれば、多數の試薬を要し、而もこれ等を加へることに熟練しないと、滴定の終點を不鮮明にするに、この磷酸法によれば操作も簡單で終點も不鮮明になることはない。

第11表 普通の鐵鑛石の Fe 定量結果

實驗番號	56	57	58	59	60
N/10KMnO <sub>4</sub> cc	55.00	55.30	55.25	55.10	55.20
Fe %	61.12	61.45	61.40	61.23	61.34

VI 磷酸溶解法による Ti の定量

砂鐵の  $H_3PO_4$  溶液を前と同様に、アマルガムで還元すると  $Fe^{++}$ ,  $Ti^{+++}$ ,  $V^{++}$  の共存する液を得るから、これに N/10  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  を加へると、それぞれ



の如く、不安定な  $Ti^{+++}$  及び  $V^{++}$  はそれぞれ安定な  $Ti^{++++}$  及び  $V^{++++}$  に變じ、同時に  $Fe^{++}$  を生ずるから、これを  $KMnO_4$  で滴定すると  $Fe+Ti+3V$  に相當するだけ消費される。次の第12表にその結果を示す。

第12表 砂鐵の Ti 定量結果

實驗番號	61	62	63	64	65	66
試料 g	9.5000	0.5000	0.5000	0.2500	0.2500	0.2500
N/10 KMnO <sub>4</sub> cc	60.00	60.00	59.90	30.10	30.10	30.00

0.5000g とし平均 60.05cc

即ち  $Fe+Ti+3V=60.05cc \dots \dots \dots (3)$

N/10 KMnO<sub>4</sub> f. 0.9901

(1)', (2) 及び (3) より  $Ti = 6.68cc$

$TiO_2 = 10.57\%$

VII 總 括

著者は磷酸溶解法による、鐵鑛石特に砂鐵の分析法につき研究し、次の事實を明かにした。

1. 砂鐵の溶解には、從來アルカリ熔融を必要としたが磷酸によれば、從來の如何なる方法よりも、簡單に而も最も短時間に完全に溶解し得る。
2. 磷酸により鐵鑛石特に砂鐵を溶解し、過マンガン酸加里にて滴定することにより、從來のあらゆる方法より簡單に  $FeO$  を定量し得る。
3. 日本標準規格分析法に於ける、硫酸を磷酸にかへてもバナヂウム鐵のバナヂウムを定量し得る。砂鐵のバナヂウムも同様に行ふことにより、從來の方法より簡單に定量し得る。
4.  $Fe, Ti, V$  の 10% 磷酸溶液を亜鉛アマルガムで還元後、空氣を還元器に導入し 5mn 振盪すれば、それぞれ  $Fe^{++}$ ,  $Ti^{+++}$ ,  $V^{+++}$  の状態とどまる。これを過マンガン酸加里で滴定し先に得た V の値とより計算し、Fe の値を知る。
5. 上の還元液を過マンガン酸加里で滴定し、 $Fe, Ti, V$  の合計を知り、上に得たる V, Fe の値から計算して Ti の値を知る。
6. かくして砂鐵の最重要成分たる  $Fe, Ti, V$  を熔融を要せず單に磷酸に溶解し過マンガン酸加里で滴定することにより、同時に定量し得る。

本報告を終るに臨み、種々御指導を賜はつた当社取締役上野建二郎氏並に大阪工業試験所 櫻田茂一氏に、又實驗に御助力願つた當研究室 小山明氏に、深甚なる謝意を表す。

文 獻

1) W. M. Thornton: J. Amer. Chem. Soc. 1935, 57, 619