

- 870
- 4) L. Alexander, W. M. Murray and S. E. Q. Ashley: Ind End. Chem. (Anal. Ed) (1947) 417
- 5) 澤: 鐵と鋼, 38 (1952) 672
- 6) 米崎: 學振 19 委 2468 (1951)
- 7) H. L. Hammer and R. M. Fowler: Journ. Metals 4 (1952) 1313
- 8) G. E. A. Bramley and T. Raine: Iron & Steel Inst. Special Rep. 25 (1939) 87
- 9) W. C. Newell: " , 97
- 10) H. A. Sloman: Iron & Steel Inst. 143 (1941) 298
- 11) 大中* 瀨田: 鐵と鋼, 27 (1941) 779
- 12) 矢島: 同 30 (1944) 36
- I) 大中, 齊藤: 鐵と鋼. 36 (1950) 115
- 14) 原: 鐵と鋼, 35 (1949) 38
- 15) G. F. Speight: Journ. Iron & Steel Insit. 160 (1948) 390
- 16) P. Bardenheuer u. J. Schneider: Mitt K. W. I. Eisenforsch., 13 (1931) 215

砒素, 有機物, 硫黃, バナジウムを含む 鐵鑛石中の FeO の正確な定量法

(昭和 28 年 4 月本會講演大會にて講演)

池上卓穂* · 神森大彦** · 守田正二**

STUDIES ON THE ACCURATE DETERMINATION OF FERROUS OXIDE IN IRON ORES CONTAINING ARSENIC, ORGANIC MATTERS, SULPHUR, OR VANADIUM

Takuho Ikegami Dr. Sc., Ohiko Kammori and Shoji morita

Synopsis:

The present authors studied the method of accurate determination of ferrous oxide in iron ores containing arsenic, organic matter, sulphur, or vanadium and recommended the following procedures.

(1) When As^{III} is present, 0.5~1.0g of the sample was dissolved in 30~50cc of HCl(1+1). The solution was evaporated to about 5cc, which eliminates As^{III} as AsCl₃, and made it possible to determine FeO permanganometrically without the effect of As^{III}.

(2) When As^V was present, the HCl dissolution method caused an oxidation of Fe^{II} by As^V, and hence about 20cc of H₂SO₄ (1+1) was used to dissolve the sample.

(3) When As^{III} and As^V were present, the sample was dissolved in H₂SO₄ (1+1). The solution was diluted to about 400cc, and Fe⁺⁺ was titrated with 0.1N NH₄ VO₃ or 0.1N Ce (SO₄)₂.

(4) When organic matter was present 0.5g of the sample was dissolved in 30cc of H₃PO₄ (1+1). The solution was diluted to about 150cc, and Fe⁺⁺ was titrated with 0.1N NH₄ VO₃.

(5) When sulphide sulphur is present, 5cc of the saturated solution of HgCl₂ is added to 0.5g the sample, then 30cc of H₃PO₄ (1+1) was added to it and the sample was dissolved. The solution was diluted to about 150cc and Fe⁺⁺ was titrated with 0.1N NH₄VO₃.

* 八幡製鐵K.K.八幡製鐵所, 理博 ** 同技術研究所員

(6) When arsenic, organic matter, and sulphide sulphur were present together, 5cc of the saturated solution of Hg Cl_2 , 10cc of the 10 % solution of Na_2SO_3 , and 30cc of H_3PO_4 (1+1) were added to 0.5g of the sample. After dissolution of the sample by gentle heating the solution was boiled for 10 minutes to decompose the excess of Na_2SO_3 , then cooled, diluted to about 150cc, and Fe^{++} was titrated with 0.1N NH_4VO_3 .

(7) When V^{V} was present, it oxidized Fe^{II} during solution of the sample, and it was necessary to find out a procedure to prevent this effect, which was not yet successful in the present work and further investigation is desired.

I. 序 言

鉄鉱石の品位の管理上 FeO の正確な分析が必要なことが時々ある。それで日本工業規格でも鉄鉱石の FeO 分析方法が決められることになり当所より原案を提出することになった。ところが、鉱石中に砒素や有機物や硫黄化合物やバナジウムがある場合は、これ等のものが試料分解中に Fe_2O_3 を還元して FeO を生じたり、あるいは FeO を酸化して Fe_2O_3 を生じたり、また KMnO_4 標準液と反応して見掛け上 FeO が多くなつたりして従来の方法¹⁾では正しい即ち試料に始めから含まれている FeO の値が求められないおそれがある。そこで、先づ従来の方法ではどのような誤差を生じるかを合成試料について検討したのち、誤差の生じない方法を求めることにした。

II. 実験経過

(1) 砒素を含む場合

砒素がヒ酸鉄のような形で含まれる場合は 5 価であるが焼結鉱等では一部が還元されて亜ヒ酸として 3 価の形で含まれていることが考えられる。従つて砒素の多い鉱石では、どの産の鉱石の砒素は何価として含まれているかと云うことを予め適当な方法²⁾で調べておけば FeO の分析方法を選ぶに好都合と思われる。さて、砒素の影響については従来研究したものがないので先づ JIS 案として提出することにしてきた従来の塩酸分解または硫酸分解による過マンガン酸滴定法において砒素が 3 価あるいは 5 価として含まれているとき、どのような影響を生じるかを合成試料について調べてみた。試料としては砒素を含む実際試料では正しい FeO がわからないので砒素を殆ど含まない正しい FeO が求められる鉱石(例えばサマール、あるいはカランバヤンが鉱石)に 3 価の砒素として亜砒酸ナトリウム溶液を、5 価の砒素としてはヒ酸カリウム溶液をそれぞれ加えて従来法の分析操作を行つてみることにした。

(a) 塩酸で試料を分解する場合の影響

始め従来の方法¹⁾通りの操作で行つてみたが滴定の終点で KMnO_4 の色が徐々に褪色してはつきりした終点が求められなかつた。それでこれは、3 価の砒素が残つていて、これが KMnO_4 と反応するのではないかと考えられたので、試料分解後濃縮操作を行つてみた。こうすれば As^{III} があつても AsCl_3 として駆除されるであろうから、その影響はなくなり、終点もはつきりするであろうと考えたからである。実際その通りの結果であつた。そこで試料 0.5g とつて砒素の溶液を加え CO_2 気流中で 500cc 三角フラスコで HCl (1+1) 30cc を加えて加熱分解後約 5cc に濃縮し、室温に冷却、硫酸マンガソ溶液 (JES 第 229 号、鉄鉱石鉄分析法に使用するもの、 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 90g+水 200cc+リン酸 175cc+ H_2SO_4 175cc \rightarrow 1 l) 20cc を加え 300cc に稀釈し、N/10 KMnO_4 標準液で滴定し、FeO を求めてみた。ヒ酸カリウム溶液として 5 価の砒素を加えた場合の結果を第 1 表に、また亜ヒ酸ナトリウムとして 3 価の砒素を加えた場合の結果を第 2 表に示す。但し N/10 KMnO_4 1cc = 0.00722g FeO。ヒ酸カリウム (メルク製) 約 10g を水 1 l に溶解したもので、本液の 1cc は 0.00421g As を含む。亜ヒ酸ナトリウム溶液はマンガソ定量用のもので本液の 1cc は 0.001295g As を含む。

第 1 表の結果から 5 価の砒素を含む場合には FeO 定量値の真の値より低くなり、その誤差は砒素量が多い程大きくなることがわかつた。この原因は試料分解時 5 価の砒素が FeO を酸化するためと考えられる。この誤差はまた FeO が多いほど大きく、FeO 4% のサマール鉄鉱では相対誤差 5% を生ずる As は 0.5% であるが、FeO 18% のカランバヤンが鉱石では同じ誤差を生じる As の量は約 0.3% である。

次に第 2 表の結果から 3 価の砒素を含む場合には FeO 定量値には誤差を生じないことがわかつた。これは上述のように濃縮操作を行うことにより 3 価の砒素は AsCl_3 として揮散して滴定の時 KMnO_4 と反応しなくなるた

第 1 表

| 試料 | ヒ酸カリウム溶液添加量 (cc) | 合成 As (%) | N/10 KMnO ₄ (%) | FeO 定量値 (%) | 誤差 |
|--------------------------------|------------------|-----------|----------------------------|-------------|-------|
| サマール | 10.0 | 8.42 | 1.80 | 2.60 | -1.25 |
| 鐵 鑛 | 7.0 | 5.89 | 2.00 | 2.89 | -0.96 |
| 0.5g | 5.0 | 4.21 | 2.10 | 3.03 | -0.82 |
| FeO | 3.0 | 2.53 | 2.15 | 3.10 | -0.75 |
| 3.85% | 2.0 | 1.68 | 2.35 | 3.32 | -0.53 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.0 | 0.84 | 2.50 | 3.61 | -0.24 |
| 74.33% | 0.5 | 0.42 | 2.55 | 3.68 | -0.17 |
| | 0.3 | 0.25 | 2.60 | 3.75 | -0.10 |
| | 0.1 | 0.08 | 2.67 | 3.85 | -0.00 |
| カランバ | 5.0 | 4.21 | 8.50 | 12.27 | -5.20 |
| ヤンガ | 3.0 | 2.53 | 9.15 | 13.21 | -4.26 |
| 鐵 鑛 | 2.0 | 1.68 | 10.20 | 14.72 | -2.75 |
| 0.5g | 1.0 | 0.84 | 11.25 | 16.24 | -1.23 |
| FeO | 0.5 | 0.42 | 11.40 | 16.46 | -1.01 |
| 17.47% | 0.3 | 0.25 | 11.60 | 16.76 | -0.71 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.1 | 0.08 | 11.70 | 16.89 | -0.58 |
| 66.20% | | | | | |

第 2 表

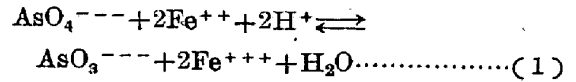
| 試料 | 亜硫酸ナトリウム溶液添加量 (cc) | 合成 As (%) | N/10 KMnO ₄ (%) | FeO 定量値 (%) | 誤差 |
|--------------------------------|--------------------|-----------|----------------------------|-------------|----|
| カランバ | 10.0 | 2.55 | 12.10 | 17.47 | 0 |
| ヤンガ | 7.0 | 1.79 | 12.10 | 17.47 | 0 |
| 鐵 鑛 | 5.0 | 1.28 | 12.10 | 17.47 | 0 |
| 0.5g | 0.5 | 0.13 | 12.10 | 17.47 | 0 |
| FeO | | | | | |
| 17.47% | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | | | | | |
| 66.20% | | | | | |

めと考えられる。このことから逆に第1表の FeO 定量値には5 価の砒素と FeO との反応の結果生じた筈の 3 価のヒ素による滴定誤差は全然含まれないと云うことが出来る。

(b) 硫酸で分解する場合の影響

次に硫酸で試料を分解する場合について塩酸の場合と同様にしたゞ塩酸の代りに H₂SO₄(1+1) 20cc, 水約 15cc を加えて加熱分解し約 15cc に濃縮冷却, 水にて約 300cc に稀釈し N/10 KMnO₄ 標準液で滴定してヒ素の影響を調べた。ヒ酸カリウムを加えた場合を第3表に、亜ヒ酸ナトリウムを加えた場合を第4表に示す。第3表の結果をみるとこの場合は5 価のヒ素を含んでいても FeO と作用することはなく、その影響を無視出来ると云うことがわかる。H₂SO₄+HF で試料を分解することもあるので HF も加えてみたが第3表でわかるようにその影響はみられない。硫酸々性の場合では何故塩酸々性の時と異つてヒ酸があつても FeO が酸化されないの

かその理由を考えてみると砒酸と FeO との反応は次式に従つて起るといわれるが



この式の平衡恒数

$$K = \frac{[\text{AsO}_3^{---}] [\text{H}^+]^2 [\text{Fe}^{++}]^2}{[\text{AsO}_4^{---}] [\text{Fe}^{+++}]^2}$$

を Fe⁺⁺⁺ の酸化還元反応 2Fe⁺⁺⁺+2e⁻⇌2Fe⁺⁺ における標準酸化電位 e₀Fe=+0.75V および AsO₄⁻⁻⁻ の酸化還元反応 AsO₄⁻⁻⁻+2H⁺+2e⁻⇌AsO₃⁻⁻⁻+H₂O における標準酸化電位 e₀As=+0.49 或は 0.57V なる値を用いて計算してみると K=10⁸ あるいわ 10⁶ となり基礎数値のとり方によつて少しひらきがあるが何れにしても(1)の反応は圧倒的に左の方に偏つていことになり、従つて砒酸と FeO とはこのまゝでは殆ど変化を生じないと云うことになる。ところで硫酸々性では AsO₃⁻⁻⁻ がたとえ少量出来ても 3 価の砒素の硫酸化合物 As₂O₃(SO₄)₃ は加熱しても可成り安定であるに反し塩酸々性では 3 価のヒ素の塩化物 AsCl₃ は非常に揮発し易く加熱によつて容易に揮散するので AsO₃⁻⁻⁻ は AsCl₃ となつて加熱により消失するので(1)の反応は次第に右に進み、従つてヒ酸による FeO の酸化が起ると考えられる。

第 3 表

| 試料 | ヒ酸カリウム溶液添加量 (cc) | 合成 As (%) | N/10 KMnO ₄ (cc) | FeO 定量値 (%) | 誤差 |
|--------|------------------|-----------|-----------------------------|-------------|-------|
| | 5.0 | 4.21 | 12.40 | 17.90 | +0.14 |
| | 3.0 | 2.53 | 〃 | 17.90 | +0.14 |
| カランバ | 2.0 | 1.68 | 〃 | 17.90 | +0.14 |
| ヤンガ | 1.0 | 0.84 | 〃 | 17.90 | +0.14 |
| 鐵 石 | 0.5 | 0.42 | 12.30 | 17.76 | 0 |
| 0.5g | 0.3 | 0.25 | 12.40 | 17.90 | +0.14 |
| FeO | 0.1 | 0.08 | 12.40 | 17.90 | +0.14 |
| 17.76% | 0.0 | 0.00 | 12.30 | 17.76 | 0 |
| | 5.0+ | | | | |
| | HF1.5 | 4.21 | 12.30 | 17.76 | 0 |

次に第4表の結果を見ると亜ヒ酸ナトリウムを加えた場合は FeO が高目に出ている。どれ位高目に出ているかを計算してみると第5表のようになつた。

但し亜ヒ酸ナトリウム 10cc=N/10 KMnO₄ 4.20cc N/10 KMnO₄ の力価=1.005

第5表をみると丁度加えた亜ヒ酸に相当する量だけ高目に出ていることがわかる。ところで(1)式の反応に従つて AsO₃⁻⁻⁻ と Fe⁺⁺⁺ とからどれ位 Fe⁺⁺ が生じているかをフェリシアン化カリウム比色法で調べたところ Fe⁺⁺ は殆んど生成していないことがわかつた。これは

第 4 表

| 試料 | 亜ヒ酸ナトリウム溶液添加量 (cc) | 合成 As (%) | N/10 KMnO ₄ (cc) | FeO 定量値 (%) | 誤差 |
|--------|--------------------|-----------|-----------------------------|-------------|-------|
| | 10.0 | 2.55 | 16.50 | 23.82 | +6.06 |
| カランバ | 7.0 | 1.79 | 15.20 | 21.95 | +4.19 |
| ヤンガ | 5.0 | 1.28 | 14.70 | 21.23 | +3.57 |
| 鐵石 | 3.0 | 0.77 | 13.40 | 19.35 | +1.59 |
| 0.5g | 2.0 | 0.51 | 13.00 | 18.77 | +1.01 |
| FeO | 1.0 | 0.26 | 12.75 | 18.41 | +0.65 |
| 17.76% | 0.5 | 0.13 | 12.50 | 18.05 | +0.29 |
| | 0.0 | 0.00 | 12.35 | 17.76 | 0 |

第 6 表

| (cc) | 亜ヒ酸ナトリウム溶液添加量 | N/10 NH ₄ VO ₃ (cc) | N/10 Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ (cc) | 誤差 試料0.5g に対する FeO% として |
|------|--------------------------|---|---|-------------------------------------|
| | 試料0.5g に対する As%として | | | |
| 10.0 | 2.55 | 25.00 | 11.20 | +0.57 |
| 5.0 | 1.28 | 25.00 | 11.40 | +0.29 |
| 3.0 | 0.77 | 25.00 | " | +0.29 |
| 2.0 | 0.51 | 25.00 | 11.50 | +0.14 |
| 1.0 | 0.26 | 25.00 | 11.60 | 0 |
| 0.0 | 0.00 | 25.00 | 11.60 | - |

(1)式の反応において右辺から左辺への反応の速さが非常におそいためと考えられる。従つて硫酸酸性では試料に亜ヒ酸を加えて加熱しても亜ヒ酸は揮散もせず第2鉄とも反応せずそのまま残つてゐると考えられる。

そこで亜ヒ酸とは殆んど反応せず第一鉄のみ反応するメタバナジウム酸アンモニウム標準液³⁾を過マンガン酸カリウム標準液の代りに使つてみることにした。

第 5 表

| 亜ヒ酸ナトリウム溶液添加量 (cc) | これに相當する N/10 KMnO ₄ 所要量計算値 (cc) | 實際の N/10 KMnO ₄ 過剰消費量 (cc) |
|--------------------|--|---------------------------------------|
| 10.0 | 4.20 | 16.5 - 12.35 = 4.15 |
| 7.0 | 2.94 | 15.2 - 12.35 = 2.85 |
| 5.0 | 2.10 | 14.7 - 12.35 = 2.35 |
| 3.0 | 1.26 | 13.4 - 12.35 = 1.05 |
| 2.0 | 0.84 | 13.0 - 12.35 = 0.65 |
| 1.0 | 0.42 | 12.75 - 12.35 = 0.40 |
| 0.5 | 0.21 | 12.50 - 12.35 = 0.15 |

先ず始めに滴定の基礎条件を決めるために H₂SO₄(1+1) 20cc に亜ヒ酸ナトリウム溶液を加え、これに過剰の N/10 メタバナジウム酸アンモニウム溶液を加え、水にて約 400cc にろすめた後 (この時硫酸の濃度は gandefroy³⁾ の研究により約 1N になつていればよいと思われるから 300cc に稀釈しても結果は變りないと思ふが時間的余裕がなかつたので実験はしなかつた) ジフェニルアミンを指示薬として N/10 硫酸第一鉄アンモン標準液で滴定して第 6 表の如き結果を得た。

但し N/10 Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ 1cc = 0.00718g. FeO. 第 6 表の結果をみると亜ヒ酸ナトリウム溶液を多く加えたときには多少誤差が多くなるようである。この理由は第 6 表の実験のように過剰のバナジウム酸アンモニウム標準液を加えた後硫酸第一鉄アンモニウム標準液で逆滴定を行うときには過剰のバナジウム酸アンモニウム標準液を加えたとき、これが亜ヒ酸と反応してバナジウム酸を消費したためではないかと考えられる。そこで、これを確

第 7 表

| (cc) | 亜ヒ酸ナトリウム溶液添加量 | N/10 Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ 添加量 (cc) | N/10 NH ₄ VO ₃ (cc) | FeO 定量値 (%) | 誤差 | |
|------|--------------------|---|---|-------------|------|-----------------------|
| | 試料 5g に対する As% として | | | | | 試料 0.5g に対する FeO% として |
| 10.0 | 2.55 | 5.00 | 7.18 | 5.75 | 7.18 | 0 |
| 5.0 | 1.28 | " | " | 5.60 | 6.99 | -0.19 |
| 3.0 | 0.77 | " | " | 5.75 | 7.18 | 0 |
| 2.0 | 0.51 | " | " | 5.80 | 7.24 | +0.06 |
| 1.0 | 0.26 | " | " | 5.75 | 7.18 | 0 |
| 0.0 | 0.00 | " | " | " | " | - |

但し N/10 NH₄VO₃ 1cc = 0.00624g FeO

めるために過剰のバナジウム酸の添加を避け、硫酸(1+1) 20cc に亜ヒ酸ナトリウム溶液を加え、水にて約 400cc にろすめた後ジフェニルアミンを指示薬として N/10 メタバナジウム酸アンモニウム標準液で直接滴定する方法を試み第 7 表の如き結果を得た。

第 7 表をみると、メタバナジウム酸アンモニウム標準液で直接滴定を行えば亜ヒ酸の影響を受けることなく第一鉄のみを定量することが可能であることがわかつた。そこで、この方法をさらに実際になるべく近い試料について確めるために、第 4 表の実験において水にて約 300cc にろすめるところを約 400cc にろすめ、N/10 KMnO₄ の代りに N/10 NH₄VO₃ を用いて滴定を行い第 8 表の如き結果を得た。但し N/10 NH₄VO₃ は 1cc = 0.00545g FeO のものを用い、また※印を附したものは硫酸(1+1) 20cc と共に弗化水素酸(40%) 3cc を加えて試料を分解したものである。

第 8 表をみると、鉄鐵石を加えたときも亜ヒ酸が共存してもバナジウム酸アンモニウム標準液で滴定すれば、砒素の影響を受けることなく第一鉄を定量し得ることがわかつた。H₂SO₄+HF で試料を分解することもあるので HF を加えてもみたが、表でわかるように HF の影響

はみられなかつた。

第 8 表

| 試料 | 亜ヒ酸ナトリウム溶液添加量 (cc) | 合成 As (%) | N/10 NH_4VO_3 (cc) | FeO 定量値 (%) | 誤差 |
|--------|--------------------|-----------|------------------------------------|-------------|-------|
| カランバ | 10.00 | 2.55 | 16.30 | 17.76 | 0 |
| ヤンガ | 10.00 | 2.55 | 16.25 | 17.71 | -0.05 |
| 鑛石 | 10.00 | 2.55 | 16.30 | 17.76* | 0 |
| 0.5g | 10.00 | 2.55 | 16.35 | 17.82* | +0.06 |
| FeO | 10.00 | 2.55 | 16.50 | 17.99* | +0.23 |
| 17.76% | 10.00 | 2.55 | 16.50 | 17.99* | +0.23 |

次にヒ酸を含む場合にはメタバナジン酸アンモニウム標準液による滴定が可能ならばヒ素が3価および5価の混合で含まれる場合にも応用出来て好都合であるので、第8表の実験において亜ヒ酸ナトリウム溶液の代りにヒ酸カリウム溶液を用いて実験を行い第9表の如き結果を得た。

第 9 表

| 試料 | ヒ酸カリウム溶液添加量 (cc) | 合成 As (%) | N/10 NH_4VO_3 (cc) | FeO 定量値 (%) | 誤差 |
|--------|------------------|-----------|------------------------------------|-------------|-------|
| カランバ | 5.0 | 4.21 | 16.30 | 17.76 | 0 |
| ヤンガ | 3.0 | 2.53 | 16.35 | 17.82 | +0.06 |
| 鑛石 | 2.0 | 1.68 | 16.25 | 17.71 | -0.05 |
| 0.5g | 1.0 | 0.84 | 16.35 | 17.82 | +0.06 |
| FeO | 0.0 | 0.00 | 16.30 | 17.76 | 0 |
| 17.76% | 5.0+ HF3 | 4.21 | 16.50 | 17.99 | — |

第9表をみると、5価のヒ素が含まれているときはバナジン酸アンモニウム標準液で滴定すればヒ素の影響をうけることなく第一鉄が定量出来ることがわかつた。またメタバナジン酸アンモニウム標準液で滴定する際には上述の如く3価のヒ素が残つても差支えないのであるから試料分解後、3価のヒ素を除くための濃縮操作を行う必要はないといえる。

なお、メタバナジン酸アンモニウムの代りに硫酸第二セリウム標準液を用いてもさしつかえない。

以上の実験の結果、ヒ素を含む試料では次の通り操作すればヒ素の影響をさけることが出来る。

(i) 砒素が殆んど3価で含まれているときは試料を常法により塩酸で分解した後液量約5ccになるまで濃縮し冷却し、硫酸マンガンを加え稀釈し、N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液で第一鉄を滴定する。

(ii) ヒ素が殆んど5価の形で含まれている時は試料を常法により硫酸で分解後冷却、リン酸5ccを加えて稀釈し、N/10 過マンガン酸カリウム標準液で第一鉄を滴

定する。

上の(i)(ii)におつてN/10 過マンガン酸カリウム標準液の代りにN/10 重クロム酸カリウム標準液で滴定してもよい。その場合硫酸マンガンを加える必要はない。

(iii) ヒ素が3価および5価の両方の形で含まれているときは試料0.5gを常法により300cc三角フラスコ中で硫酸(1+1)20cc、水15ccを加えて炭酸ガス気流中で加熱分解し水にて約400ccに稀釈し(溶液中の硫酸の濃度が約1Nになるようにする)、ジフェニルアミンを指示薬として加えN/10メタバナジン酸アンモニウム標準液またはN/10硫酸第二セリウム標準液で第一鉄を滴定する。滴定に際しては反応が少し緩慢であるから、終点近くでは1滴加えては充分ふりまぜる様にして標準液を加えすぎぬようにすることが大切である。また終点近くになつてリン酸約5ccを加えれば終点がみやすくなる。

なお、試料が分解し難い場合には弗化水素を残留する試料を分解するに必要な程度に少量(1~3cc)滴下してやるとよい。

(2) 有機物を含む場合

鉄鉱石中の有機物の形態、含有量等については褐鉄鉱、沼鉄鉱等は木せんいや枯葉等が入つてることがあり、その他種々様々であると思われるが、実験に含まれる有機物をとり出してその影響を調べることは有機物の形態、抽出方法等の研究が進まなければ今すぐ出来ないことなので次善の策ではあるか、次の第10表に示す如き有機物をとつてその影響をみるに止めた。これでも大体誤りない資料は得られると思われる。

即ち500cc三角フラスコに FeCl_3 1gおよび第10表に示す如き各種の有機物をとり、これにHCl(1+1)50ccを加え、ロートをはめて約30分間、乾固しないように注意して煮沸する。冷却後その1滴をとり、赤血塩溶液(5%)1滴を加えて第一鉄イオンの生成の有無を調

第 10 表

| 試料 | 赤血塩 反應 | N/10 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (cc) |
|--------------------------------|--------|---|
| 1. FeCl_3 1g | なし | 0.0 |
| 2. FeCl_3 0g+(フラ屑+枯葉) | なし | 5.9~6.3 |
| 3. FeCl_3 1g+フラ屑 | 青 | 10.0 |
| 4. FeCl_3 1g+木屑 | 青 | 9.3 |
| 5. FeCl_3 1g+枯葉 | 青 | 7.8 |
| 6. FeCl_3 1g+バーム油 | 青緑 | 0.2 |
| 7. FeCl_3 1g+石炭末 | 青緑 | 0.7 |

べた後, フラスコに水を加えて全容約 300cc とし, ジフェニルアミンを指示薬として加えて N/10 重クロム酸カリウム標準液で滴定した. その結果は第 10 表に示す如くであつた.

第 10 表をみると, 試料 No. 1 の値は FeCl_3 の N/10 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ に対するブランクは零であることを示し, 試料 No. 2 の値はワラ屑, 枯葉のブランクを示していると考えることが出来る. 即ち有機物では可成りのブランクがある. 実際の鉄鉱石中にかゝる有機物が 10% も入っていることはないであろうが, 影響の有無を明瞭にするために 0.1g を使用したものである. 試料 No. 3~5 では N/10 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (cc) が試料 No. 2 のブランクより何れも高くなっている. 従つてその差はそれだけ有機物により第二鉄が還元されて第一鉄が生じたと考えてよいであろう. このような場合には有機物により還元されて生じた第一鉄および有機物の滴定標準液に対する直接の作用の両者が FeO として見掛上加算される結果となり, それだけ高目の誤差を生ずるわけである. 次に試料 No. 6, 7 のバーム油, 石炭末等は大きな影響はないことを示している.

以上の第二鉄が有機物によつて還元されることに対しては第二鉄をリン酸錯塩として隠蔽して有機物との接触を妨げるのも一法であり, また有機物による滴定標準液のブランクを下げる工夫としては重クロム酸カリウム標準液よりも酸化力の弱いメタバナジン酸アンモニウム標準液を用いることも一つの方法なので, この方法を試験することにした.

先ず始めに電解鉄 5g をリン酸 (比重 1.7 米山化学製官封一級) 50cc および水 50cc にて加熱溶解し, 過酸化水素水 (30%) 20cc を数度に分けて加えて鉄を酸化した後, 煮沸して過剰の過酸化水素を除去し, 冷却してから水を加えて 100cc に稀釈し, リン酸鉄溶液 (1cc = 0.050g Fe) を調製した. 次に鋸屑 2g にリン酸 (比重 1.7, 米山化学製, 官封一級) 20cc, 水 20cc を加えて静かに 1 時間煮沸をつづけた後冷却し, 少量の水を加え未分解の木屑を硝子綿でこしとり, 水洗し, 口液と洗液を合せ水を加えて 100cc とし有機物溶液を調製した. このリン酸鉄溶液 5cc (=0.25g Fe) および有機物溶液 5cc を 300cc 三角フラスコにとり, 塩酸 (1+1) 20cc またはリン酸 (1+1) 20cc を加えてフラスコ内の空気を炭酸ガスで置換した後, 静かに加熱して 30 分間煮沸をつづけ, 冷却後水約 150cc を加えてジフェニルアミンを指示薬として加え N/10 メタバナジン酸アンモニウム標準液 (1cc = 0.00712g, FeO) で滴定し第 11 表の如き

結果を得た. また塩酸よりも作用の弱い硫酸を使用した場合も第 11 表に併せて示した. リン酸々性溶液をメタバナジン酸アンモニウム溶液で滴定するときの溶液中リン酸の濃度はどれ位がよいかについては従来の研究がなく又これを行う余裕もなかつたので一応硫酸の場合に準じ約 1N で行うことにした.

第 11 表

| FePO ₄ 溶液添加量 (cc) | 有機物溶液添加量 (cc) | 酸添加量 (cc) | 煮沸時間 (分) | N/10 NH ₄ VO ₃ (cc) | FeO 定量値 (%) |
|--|------------------|--|---|---|--------------|
| 5.00 " | 加えず " | 加えず " | 加熱せず " | 0.50 " | 1.43 " |
| 5.00 " | 500 " | HCl (1+1)20 " | 30 30 | 2.90 2.80 | 8.28 8.00 |
| 5.00 " | 500 " | H ₃ PO ₄ (1+1)20 " | 30 30 | 0.50 " | 1.43 " |
| ガラバンヤンガ 鐵石 0.5g FeO = 17.76% | 木屑 0.01g " | H ₂ SO ₄ (1+1)20 +H ₂ O15 " | 加熱分解後冷却し, 水にて約 400 cc にうすめて から滴定 | 17.70 | 25.49 |
| | " | " | | 18.00 | 25.61 |
| | " | H ₂ SO ₄ (1+1)20 +H ₃ PO ₄ 10+H ₂ O 15 " | " | 12.80 | 18.20 |
| | " | " | " | " | " |
| | " | " | " | " | 12.75 |

第 11 表の結果をみると, 第 1 の実験から用いたリン酸鉄溶液は FeO として 1.43% のブランクがあることがわかる. 第 2 の実験では FeO の定量値が 1.43% より著しく大きいから, 塩酸を加えて煮沸したときは有機物と第二鉄と反応したことがわかる. 第 3 の実験では FeO の定量値が 1.43% で第 1 の実験のブランク 1.43% と全く一致しているから, リン酸を加えて煮沸したときには第二鉄はリン酸錯塩として隠蔽されていて有機物と作用せず, またこの程度の有機物は滴定標準液とも反応しないことがわかる. さらに硫酸単独の場合は FeO の定量値が約 25.5% となり, 初めから鉄石中に入っていた FeO 17.76% より大きくなつていて第二鉄と有機物が反応したことを示し, 硫酸にリン酸を併用したときは FeO 定量値が 18.2% となり 17.76% より僅に高く, この程度のリン酸添加量では有機物の影響を完全に防ぐことは困難のようであつた.

そこで, さらに実際の条件に近づけてメタバナジン酸鉄 0.5g を 300cc 三角フラスコにとり, リン酸 (1+1) 30cc お

よび有機物溶液 5cc を加え炭酸ガス気流中で静かに加熱分解し、冷却後水約 150cc を加えてジフェニルアミンを指示薬として N/10 メタバナジン酸アンモニウム標準溶液 (1cc=0.00648g, FeO) で滴定して第 12 表の如き結果を得た。なおリン酸 (1+1) 30cc に試料を溶解するには約 15 分間を要した。

第 12 表

| 試料 | 試料採取量 (g) | H ₃ PO ₄ (1+1) 添加量 (cc) | 有機物溶液添加量 (cc) | N/10 NH ₄ VO ₃ (cc) | FeO 定量値 (%) |
|------|-----------|---|---------------|---|-------------|
| ユタ鐵石 | 0.500 | 30 | 加えず | 1.55 | 2.00 |
| | 0.500 | 30 | 加えず | 1.60 | 2.07 |
| | 0.500 | 30 | 5.00 | 1.60 | 2.07 |
| | 0.500 | 30 | 5.00 | 1.65 | 2.13 |

第 12 表の結果をみると、有機物溶液を加えたときも、加えぬときも FeO 定量値は略一致したから、このリン酸溶解、メタバナジン酸アンモニウム滴定法を用いれば有機物の影響が避けられることがわかった。

以上の実験の結果、有機物を含む場合には次の操作に従えば有機物の影響をうけることなく第一鉄の定量が可能であることが明らかとなつた。

試料 0.5g を 300cc 三角フラスコにとり、リン酸(1+1) 30cc を加え、フラスコ内の空気を炭酸ガスで置換し、静かに加熱して溶解し、冷却後水約 150cc を加えジフェニルアミンを指示薬として N/10 メタバナジン酸アンモニウム標準液で滴定し、最後の 1 滴で溶液が紫色を呈する点を終点として酸化第一鉄量を定める。

(3) 硫黄化合物を含む場合

硫化物を含む鉄鉱石を塩酸または硫酸で分解すると硫化物硫黄は普通硫化水素となり、これが第二鉄を還元して第一鉄とするので、硫化物を含む鉄鉱石中の第一鉄を定量する場合、常法の塩酸分解法または硫酸分解法を用いると一般に高い結果を与えること、並にこの対策としては硫化物および硫酸塩として存在する第一鉄を別に定量して補正を行えばある程度正確な酸化第一鉄の定量が可能であることを既に報告⁵⁾した。その後、平野⁶⁾はリン酸分解法を採用して第二鉄をリン酸塩として隠蔽して硫化水素との反応を防ぎ、また生成した硫化水素は水銀塩として捕捉⁷⁾して第二鉄との反応を防ぐことにより塩基性鋼滓中の第一鉄を硫化物の影響を受けることなく直接に定量する方法⁸⁾を提案したので、この方法を鉄鉱石中の第一鉄定量に応用することにした。

数回の実験の結果は第一鉄は全く定量されず常に FeO

量となつた。これは使用したリン酸(関東化学製、官封一級)中に何か第一鉄を酸化する不純物が含まれているのではないかと考え、これを確かめるために N/10 硫酸第一鉄アンモニウム標準液 (1cc=0.00726g, FeO) 10cc を正確に 300cc 三角フラスコにとり、リン酸(比重 1.7) 10cc を加え炭酸ガス気流中で静かに 30 分間加熱し、冷却後水約 150cc を加えてジフェニルアミンを指示薬として N/10 メタバナジン酸アンモニウム標準液 (1cc=0.00712g, FeO) で滴定して第 13 表の如き結果を得た。なお、さきの有機物のある場合に使用した米山化学製のリン酸についても同様の試験を行つて第 13 表に併示した。

第 13 表

| リン酸種別 | H ₃ PO ₄ (S.G. 1.7) 添加量 (cc) | N/10 Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ 添加量 (cc) | 加熱時間 (分) | N/10 NH ₄ VO ₃ (cc) |
|---------------|--|---|----------|---|
| 関東化学製 官封一級 | 10.0 | 加えず | 加熱せず | 0.15 |
| | 10.0 | 10.00 | 加熱せず | 10.10 |
| | 10.0 | 10.00 | 30 | 0.15 |
| | 10.0 | 10.00 | 30 | 0.20 |
| 米山化学製 官封一級 | 10.0 | 加えず | 加熱せず | 0.15 |
| | 10.0 | 10.00 | 加熱せず | 10.05 |
| | 10.0 | 10.00 | 30 | 10.00 |
| | 10.0 | 10.00 | 30 | 10.05 |

第 13 表の実験の結果、関東化学製品には加熱により第一鉄を酸化する不純物が含まれているが、米山化学製品には含まれていないことがわかった。なおリン酸の試薬規格 JIS K9005 指定通りのインデゴカルミン法に従つて上述の二つのリン酸中硝酸塩を試験したが、何れも充分一級合格の限度内であつた。しかし、第 13 表に示したように加熱によつて第一鉄を酸化する不純物を含むリン酸があるので、第一鉄の定量用として使用する際には一応種定してから使用しなければならないが、この酸化性不純物が何であるかを確かめる余裕がなかつたので、第一鉄を酸化する不純物の存否を検討する方法としては一応第 13 表の実験をそのまま利用することにし、以後の実験には、上述の酸化性不純物を含まない米山化学製のリン酸を用いた。

なお、平野⁶⁾は第一鉄の定量に過マンガン酸カリウム滴定を用いているが、前述(1)節、(2)節で説明したようにバナジン酸アンモニウム滴定がこの方法にも利用することが出来ればヒ素並に有機物の影響を同時に除去することが出来て好都合であると考えたので先ず始めに平野⁶⁾の方法における過マンガン酸カリウム滴定をバナジ

ン酸アンモニウム滴定に代えるために次の通りに平野⁶⁾の方法を変更して実験を行った。

酸化鉄 (Fe₂O₃) 末 0.5g を 300cc 三角フラスコにとり、塩化第二水銀飽和溶液(約 7%) 15cc を加え、次に硫化物として硫化カルシウム 0.3g または 0.6g を加え、さらにリン酸 (1+1) 30cc, N/10 硫酸第一鉄アンモニウム標準液 (1cc=0.00713g, FeO) 5cc を加え、炭酸ガス気流中で静かに加熱して酸化鉄を溶解し、冷却後水を加えて約 150cc にうすめ N/10 メタバナジン酸アンモニウム標準液 (1cc=0.00648g, FeO) で滴定して第14表の如き結果を得た。第 14 表中 N/10 NH₄VO₃ (cc) はリン酸に対するブランク 0.15cc を控除した値である。また塩化第二水銀溶液に対するブランクは零であった。

第 14 表

| Fe ₂ O ₃ 末 添加量 (g) | HgCl ₂ 溶液 添加量 (cc) | CaS 添加量 (試料 0.5g に対する 硫化物 S %として) | H ₃ PO ₄ (1+1) 添加量 (cc) | N/10 Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ 添加量 (cc) | N/10 NH ₄ - VO ₃ (cc) |
|--|--|---|--|---|--|
| 加えず | 15 | 加えず | 30 | 5.00 | 5.50 |
| 0.500 | 加えず | 加えず | 30 | 加えず | 0.20 |
| 0.500 | 15 | 2.10 | 30 | 加えず | 0.20 |
| 0.500 | 加えず | 2.10 | 30 | 5.00 | 5.60 |
| 0.500 | 15 | 2.10 | 30 | 5.00 | 5.70 |
| 0.500 | 15 | 4.20 | 30 | 加えず | 0.25 |
| 0.500 | 加えず | 4.20 | 30 | 5.00 | 5.60 |
| 0.500 | 15 | 4.20 | 30 | 5.00 | 5.75 |

第 14 表を見ると第 1 の実験によつてメタバナジン酸アンモニウム滴定には塩化第二水銀飽和溶液 15cc の共存は支障とたらないことが、第 2 の実験によつて用いた酸化鉄 (Fe₂O₃) 試料 0.5g に対してブランクが N/10 NH₄VO₃ として 0.20cc あることがわかつた。第 3 以下の実験によつて硫化物硫黄が 4.20% 以下共存の場合にはこの方法によつて硫化物の影響を受けることなしに第一鉄の定量が可能であることがわかつた。しかし、塩化第二水銀溶液を用いたときも、用いながつたときも N/10 NH₄VO₃(cc) は殆んど差がなく、塩化第二水銀を用いなくともリン酸を加えただけで硫化物の影響を防止出来るのではないかと思う。若し試料によつて第二鉄の方が先にとけて、硫化物が後からとけるようなことがあれば流化水素と第二鉄と反応し易くなるから塩化第二水銀を入れておかなければならないかもしれない。

なお、平野⁶⁾の過マンガン酸カリウム滴定法では硫化水銀の沈澱を濾別し、硫酸 (2N) で洗浄後滴定を行つてゐるが、第 14 表の実験では硫化水銀の沈澱を生じた場合も、これを濾別することなく共存のまま滴定を行つたが、N/10 NH₄VO₃(cc) は理論量の 5.70cc とよく一致

してあり、これは硫化水銀を濾別する必要のないことを示し、また硫化水銀の沈澱 (Hg₂Cl₂S₂) は白色を呈して滴定終点の判定を妨害するようなことはなかつたので、以下の実験では、操作の簡単迅速化し、濾過による第一鉄の酸化等の誤差をなるべく入らぬようにするために硫化水銀の濾別操作を省略することにした。

また、参考までに平野⁶⁾の方法をそのまま合成試料によつて実験し第 15 表の如き結果を得た。

第 15 表

| Fe ₂ O ₃ 末添 加量 (g) | HgCl ₂ 溶 液 添 加 量 (cc) | CaS 添加量 (試料 0.5g に対する 硫化物 S %にて) | H ₃ PO ₄ (1+1) 添 加 量 (cc) | N/10 Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ 添 加 量 (cc) | N/10 KMnO ₄ (cc) |
|---|--|--|--|---|-----------------------------------|
| 0.500 | 加えず | 3.00 | 30 | 5.00 | 9.50 |
| 0.500 | 加えず | 3.00 | 30 | 5.00 | 8.90 |
| 0.500 | 加えず | 3.00 | 30 | 5.00 | 9.90 |
| 0.500 | 5 | 3.00 | 30 | 5.00 | 5.20 |
| 0.500 | 10 | 3.00 | 30 | 5.00 | 5.20 |
| 0.500 | 15 | 3.00 | 30 | 5.00 | 5.20 |

但し N/10 KMnO₄ は 1cc=0.00713g, FeO のものを用いた。

第 15 表をみると第 1 ~ 表 3 の塩化第二水銀溶液を加えない場合の実験では、N/10 KMnO₄ (cc) は理論量の 5.20cc に較べて著しく高目の、しかも、ばらついた結果が得られた。これは塩化第二水銀が入っていないので硫化物の分解生成物が過マンガン酸カリウムと反応するものと考えられ、滴定時溶液は淡黄褐色に着色し終点において赤紫色の色が褪色しやすかつた。又第 15 表中の第 4 以下の実験では塩化第二水銀飽和溶液の添加量が 5cc でも 15cc の場合と変わりなく N/10 KMnO₄(cc) は理論量と一致した 5.20cc が得られ、塩化第二水銀溶液 5cc 以上を添加すれば硫化物の影響をうけることなく第一鉄を定量することが出来ることがわかつた。

(4) 硫黄化合物、有機物並に砒素を同時に含む場合

硫黄化合物、有機物並にヒ素を同時に含む場合には、上述(1)節のヒ素を含む場合、(2)節の有機物を含む場合、(3)節の硫黄化合物を含む場合の共通の条件を撰べばよい。そこで上述(1)節、(2)節、(3)節で決定した操作の中から、なるべく共通の操作条件を選ぶと次の如くである。

(イ) ヒ素(3 価または 5 価あるいは両者同時に共存)を含む試料では硫酸で分解し、メタバナジン酸アンモニウムで滴定する。

(ロ) 有機物を含む試料ではリン酸で分解しメタバナジン酸アンモニウムで滴定する。

(ハ) 硫黄化合物を含む試料では塩化水銀飽和溶液とリン酸で分解し、メタバナジン酸アンモニウムで滴定する。

この三つの操作条件のうち(ハ)は(ロ)に共通していて(ハ)の条件を有機物を含む場合に適用すれば有機物の影響を除き得ることは明らかである。そこで、もし(ハ)の条件が(イ)の条件に代つてヒ素を含む場合に適用することが出来れば(ハ)の操作条件が硫黄化合物、有機物並びにヒ素を同時に含む場合に用いられることになる。そこで先ず始めに(ハ)の条件がヒ素を含む場合に適用出来るか否かを調べるために次の実験を行つた。

塩化第二水銀を含むリン酸溶液中の第一鉄をメタバナジン酸アンモニウム標準液で滴定する時に有機物並びにヒ素が共存すれば、どうなるかを調べるために、N/10 硫酸第一鉄アンモニウム標準液 (1cc=0.00713g FeO)5cc にリン酸 (1+1) 30cc, 塩化第二水銀飽和溶液 15cc, 有機物溶液 (前述第 11 表の実験に用いた木屑をリン酸で煮たもの) 5cc または亜ヒ酸ナトリウム溶液 (前述第 2 表の実験に用いたもの, 1cc=1.275mg As) の一定量あるいはヒ酸カリウム溶液 (前述第 1 表の実験に用いたもの, 1cc=4.21mg As) 一定量を加え、水にて約 150cc にろすめ N/10 メタバナジン酸アンモニウム標準液 (1cc=0.00648g FeO) で滴定し、第 16 表の如き結果を得た。

第 16 表

| N/10 Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ 添加量 (cc) | H ₃ PO ₄ (1+1) 添加量 (cc) | HgCl ₂ 溶 液 添加量 (cc) | 試験試薬機加量 | | N/10 NH ₄ VO ₃ (cc) |
|---|--|---|-----------------------------|-------------------------|---|
| | | | (cc) | 試料 0.5g に對する %として | |
| 5.00 | 30 | 15 | 加えず | — | 5.50 |
| 5.00 | 30 | 15 | 加えず | — | 5.45 |
| 5.00 | 30 | 15 | 有機物溶 液 5cc | — | 5.50 |
| 5.00 | 30 | 15 | 有機物溶 液 5cc | — | 5.48 |
| 5.00 | 30 | 15 | As ^{III} 液 20cc | As 5.10% | 5.45 |
| 5.00 | 30 | 15 | As ^{III} 液 40cc | As 10.20% | 5.50 |
| 5.00 | 30 | 15 | As ^V 液 5cc | As 4.21% | 5.45 |
| 5.00 | 30 | 15 | As ^V 液 10cc | As 8.42% | 5.50 |

第 15 表の実験の結果、上述の滴定条件においては有機物並びに 3 価、5 価のヒ素の共存は第 16 表に示した範囲内では滴定の障害とはならないことがわかつた。

次に第 16 表の実験では単に各溶液を混合しただけでメタバナジン酸アンモニウム標準溶液で滴定したのであるが、試料溶解時に亜ヒ酸や砒酸が第二鉄を還元したり、第一鉄を酸化したりする恐れがあるので、これを調べるために次の第 17 表並に第 18 表の実験を行つた。

先ず前述(3)節で塩化第二水銀飽和溶液とリン酸を用いて試料を分解しメタバナジン酸アンモニウムで滴定する方法における硫化物共存の影響を調べた第 14 表の実験中硫化カルシウムの代わりに亜ヒ酸ナトリウム溶液 (第 16 表の実験に用いたもの, 1cc=1.275mg. As) を用いて試料溶解時における亜ヒ酸の影響を実験し第 17 表の如き結果を得た。

第 17 表をみると、当所で鉄鋼中のマンガンを通硫酸アンモニウム—亜ヒ酸ナトリウム法⁹⁾ で迅速定量するに用いている亜ヒ酸ナトリウム標準液を使用した第 2~第 7 の実験では何れも N/10 NH₄VO₃ が理論量の 5.50cc (Fe₂O₃ 末を 0.5g を用いたときはそのブランク 0.20cc を加えて 5.70cc) より低い結果を与えた。この亜ヒ酸ナトリウム標準液は製造元並に純度不明の戦前製品の亜ヒ酸を用いて調製したものであるが、この亜ヒ酸中に第一鉄を酸化する物質が含まれている (モリブデン酸アンモニウムを用いて 5 価のヒ素の定性試験を行つたが、その存在は認められなかつた) のではないかと考えた。そこで大阪工業試験所製の標準試薬の亜ヒ酸を使つて亜ヒ酸ナトリウム標準液 (1cc=1.27mg As) を調製し、これを用いて上述と同様の実験を行つた結果、第 17 表第 8~11 の実験に示した如く理論量とよく一致した。N/10 NH₄VO₃ 5.50cc (Fe₂O₃ 末 0.5g を加えた時は 5.70cc) が得られ、上記製造元不明の亜ヒ酸中には Fe^{II} を酸化する不純物が含まれていること並に亜ヒ酸として As が 5% 程度含まれるときでも上述の条件に従えば第一鉄定量に支障を来さないことが明らかとなつた。

次に試料溶解時におけるヒ酸共存の影響を調べるために第 17 表の実験中亜ヒ酸ナトリウム溶液の代わりにヒ酸カリウム溶液 (第 16 表の実験に用いたもの, 1cc=4.21 mg As) を用いて実験を行い第 18 表の如き結果を得た。

第 18 表をみると、試料溶解時ヒ酸が共存するときで塩化第二水銀を加えておかないとき即ち第 1, 第 2 の実験では大部の第一鉄が酸化されていることが、N/10 NH₄VO₃(cc) が理論量の 5.70cc より著しく低いことからわかつた。しかし、第 3, 第 4 の実験の如く塩化第二水銀飽和溶液 15cc を加えておけば、これを加えない第 1, 第 2 の実験の場合に較べて第一鉄の酸化は著しく

第 17 表

| Fe ₂ O ₃ 末添加量 (g) | HgCl ₂ 溶液添加量 (cc) | Na ₃ AsO ₃ 溶液添加量 | | H ₃ PO ₄ (1+1) 添 加 量 (cc) | N/10 Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ 添 加 量 (cc) | N/10 NH ₄ VO ₃ (cc) |
|---|------------------------------------|--|--------------------------|---|--|--|
| | | (cc) | 試料 0.5g に對 する As% として | | | |
| 加えず | 加えず | 加えず | — | 30 | 5.00 | 5.50 |
| 加えず | " | 10 | 2.55 | 30 | 5.00 | 4.80 |
| 加えず | " | 20 | 5.10 | 30 | 5.00 | 4.40 |
| 0.500 | " | 10 | 2.55 | 30 | 5.00 | 5.00 |
| 0.500 | " | 20 | 5.10 | 30 | 5.00 | 4.65 |
| 0.500 | 15 | 10 | 2.55 | 30 | 5.00 | 4.90 |
| 0.500 | " | 20 | 5.10 | 30 | 5.00 | 4.60 |
| 加えず | 加えず | (大工試)20 | 5.10 | 30 | 5.00 | 5.50 |
| 0.500 | 15 | (")10 | 2.55 | 30 | 5.00 | 5.65 |
| 0.500 | 15 | (")20 | 5.10 | 30 | 5.00 | 5.70 |

第 18 表

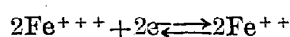
| Fe ₂ O ₃ 末添加量 (g) | HgCl ₂ 溶液添加量 (cc) | K ₃ AsO ₄ 溶液添加量 | | H ₃ PO ₄ (1+1) 添 加 量 (cc) | N/10 Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ 添 加 量 (cc) | N/10 NH ₄ VO ₃ (cc) |
|---|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|---|--|--|
| | | (cc) | 試料 0.5g に對 する As% として | | | |
| 0.500 | 加えず | 5.00 | 4.21 | 30 | 5.00 | 0.30 |
| 0.500 | " | 10.00 | 8.42 | 30 | 5.00 | 0.25 |
| 0.500 | 15 | 5.00 | 4.21 | 30 | 5.00 | 3.90 |
| 0.500 | " | 10.00 | 8.42 | 30 | 5.00 | 3.75 |
| 0.500 | 30 | 5.00 | 4.21 | 30 | 5.00 | 4.30 |
| 0.500 | " | 10.00 | 8.42 | 30 | 5.00 | 4.00 |

第 19 表

| Fe ₂ O ₃ 末添加量 (g) | HgCl ₂ 溶液添加量 (cc) | Na ₂ SO ₄ (10%) 添 加 量 (cc) | As 溶 液 の 區 別 | As 溶液添加量 (試料 0.5g に對 する As% として) | H ₃ PO ₄ (1+1) 添 加 量 (cc) | N/10 Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ 添 加 量 (cc) | N/10 NH ₄ VO ₃ (cc) |
|---|------------------------------------|---|------------------------------------|--|---|--|---|
| | | | | | | | |
| " | " | " | " | 8.42 | " | " | 5.75 |
| " | " | " | Na ₃ AsO ₃ 液 | 2.55 | " | " | " |
| " | " | " | " | 5.10 | " | " | 5.70 |

減少した。そこで第 18 表第 5, 第 6 の実験においては塩化第二水銀飽和溶液添加量を 30cc に増してみたが, N/10 NH₄VO₃(cc) は理論量の 5.70cc に較べて未だ可成り低く, 第一鉄の酸化を完全に防ぐことは困難のようであつた。

第 18 表の実験でも明らかなようにリン酸々性溶液中では



における Fe⁺⁺⁺ の酸化電位 E_{Fe} は

$$E_{\text{Fe}} = e_0 \text{Fe} + \frac{0.058}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{+++}]^2}{[\text{Fe}^{++}]^2}$$

$$= 0.75\text{V} + 0.058(\log[\text{Fe}^{+++}] - \log[\text{Fe}^{++}])$$

となり, 上式中 [Fe⁺⁺⁺] は Fe⁺⁺⁺ が [FePO₄]⁻⁻⁻ となつて隠蔽されているため極めて小さくなり, 例えば

[Fe⁺⁺⁺] が 1mol/l 以下の場合には log[Fe⁺⁺⁺] も負の値をとるようになり, 従つて E_{Fe} は 0.75V 以下に低下して, Fe⁺⁺ は極めて酸化され易くなるわけである。そこで, 第 18 表の第 1, 第 2 の実験では前述 (1) 節中の (1) 式の反応が AsO₄⁻⁻⁻ + 2Fe⁺⁺ → AsO₃⁻⁻⁻ + 2Fe⁺⁺⁺ の方向に進み, 第一鉄が殆んど第二鉄に酸化されたものと考えられる。この第一鉄の酸化を防止するには試料溶解中に適当な還元剤を加えておき, 5 価のヒ素が第一鉄を酸化する前に 3 価の砒素に還元しておけばよいので, この還元剤を加えておく方法を試験することにした。

先ず始めに, 上述, 第 17 表並に第 18 表の実験において酸化第二水銀飽和液 15cc 添加後, 還元剤として亜硫酸ナトリウム (10%) 10cc を加えておき, 以下第 17

表並に第 18 表の実験と同様に操作して第 19 表の如き結果を得た。

用いた無水亜硫酸ナトリウムはその試薬規格であり JIS K 8061 指定の純度試験法に従つて試験した結果、純度は 87.4% であつた。

第 19 表の結果をみると、試料溶解酸中に還元剤として亜硫酸ナトリウム溶液 (10%) 10cc を加えておけば、ヒ酸が第一鉄を酸化する以前に亜ヒ酸に還元されるためか、ヒ酸が As として 8.42% 入つていても何等その影響を受けることなく第一鉄を定量出来ることがわかつた。また第二鉄はリン酸錯塩として隠蔽されているために、この程度の亜硫酸ナトリウムの添加では第二鉄が亜硫酸によつて還元されることもなく、N/10 NH_4VO_3 (cc) は常に理論量の 5.70cc と一致した。ただ、この実験では煮沸時間が約 10 分間以内のときは過剰の亜硫酸の駆除が完全でないためか N/10 NH_4VO_3 (cc) は著しく過大となり、あるいは紫色の終点を示した後 1~2 分間で紫色が緑色に変わった。しかし、約 15 分間以上煮沸をつづけたときには明瞭な終点を示したので、以後の実験では 15 分間以内に試料が溶解したときも、さらに煮沸をつづけ煮沸時間が 15 分間以上になるようにした。なお上記実験において煮沸をつづけていると塩化第二水銀の一部が亜硫酸によつて還元をうけ塩化第一水銀の白色の沈澱を生じたが、この沈澱は滴定の妨害とはならないので、濾別することなく共存のまま滴定を行つた。

次に亜硫酸ナトリウム溶液 (10%) の添加量は上の実験から 10cc ならよいことがわかつたが、これより多少変化した場合の影響をみておくために、第 19 表の実験中、亜硫酸ナトリウム溶液 (10%) の添加量のみを変えて実験を行い第 20 表の如き結果を得た。

第 20 表の実験の結果、亜硫酸ナトリウム溶液 (10%) 添加量が 5cc 以下のときは N/10 NH_4VO_3 (cc) が理論量の 5.70cc より低い結果を与えたが、第 19 表の実験の 10cc のとき並びに第 20 表の実験 20cc のときはよ

く理論量と一致することがわかつたので、次後の実験には亜硫酸ナトリウム溶液 (10%) 10cc を加えることにした。

以上第 19 表並に第 20 表の実験ではヒ素をヒ酸カリウムとして始めからイオンの形で加えているが、実際の場合には、試料の溶解につれて 5 価のヒ素イオンが生ずるので、比較的溶け難い試料では試料が分解し切らない間に亜硫酸が煮沸によつて駆除されて 5 価のヒ素が還元されないので溶液中に残り、第一鉄を酸化する恐れがある。さらに煮沸による亜硫酸の駆除には完全に駆除されたか否かを確める簡単な確認手段がなく亜硫酸の駆除が不完全であればメタバナジン酸アンモニウムを消費して高い結果を与える恐れがある。そこで、試料が完全に分解するまで還元力を保ち、且つ試料分解後、メタバナジン酸アンモニウム滴定には支障を来さない方法として、試料をリン酸 (1+1) 30cc と塩化第一錫硫酸溶液 (3%) 0.5~1cc との混合溶液にて加熱分解後、冷却し、塩化第二水銀飽和溶液の過剰を加えて残つていた第一錫を酸化し、N/10 メタバナジン酸アンモニウム標準液で滴定する方法を試みた。しかし、この場合、第二鉄をリン酸錯イオンとして完全に隠蔽することが出来ないためか、第二鉄が第一錫によつて還元され第一鉄となり高い結果を与える原因となつたので、この方法は採用しなかつた。

亜硫酸ナトリウムを加えて 5 価のヒ素の影響を防止する方法には上述のような難点があるが、他の適当な方法を検討する余裕がなかつたので、改良は他日にゆづり、一応、硫黄化合物、有機物並にヒ素が同時に共存する試料中の第一鉄の定量方法を次の如くに決定した。

試料 0.5g を三角フラスコにとり、塩化第二水銀飽和溶液 15cc、亜硫酸ナトリウム溶液 (10%) 10cc を加えてふりませ、次にリン酸 (1+1) 30cc を加えて炭酸ガス気流中にて静かに加熱して試料分解後、約 10 分間煮沸して過剰の亜硫酸を駆除し、冷却後水を加えて約 15cc

第 20 表

| Fe_2O_3 末添加量 (g) | HgCl_2 溶液添加量 (cc) | Na_2SO_3 (10%) 添加量 (cc) | As 溶 液 の 區 別 | As 溶液添加量 (試料 0.5g に對す る As% として) | $\text{H}_3\text{PO}_4(1+1)$ 添 加 量 (cc) | N/10 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 添 加 量 (cc) | N/10 NH_4VO_3 (cc) |
|--|----------------------------------|--|-----------------------------|--|---|--|--|
| 0.500 | 15 | 3 | K_3AsO_4 液 | 8.42 | 30 | 5.00 | 5.20 |
| " | " | 5 | " | " | " | " | 5.40 |
| " | " | 20 | " | " | " | " | 5.70 |
| " | " | 3 | Na_3AsO_3 液 | 7.65 | " | " | " |
| " | " | 5 | " | " | " | " | " |
| " | " | 20 | " | " | " | " | 5.75 |

第 21 表

| Fe ₂ O ₃ 未添加量 (g) | HgCl ₂ 溶液添加量 (cc) | Na ₂ SO ₄ (10%) 添加量 (cc) | N/10 NH ₄ VO ₃ 添加量 | | H ₃ PO ₄ (1+1) 添加量 (cc) | N/10 Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ 添 加 量 (cc) | N/10 NH ₄ VO ₃ (cc) |
|---|------------------------------------|---|--|------------------------|---|--|---|
| | | | (cc) | 試料 0.5g に對する V% として | | | |
| 0.500 | 15 | 10 | 10.00 | 9.20 | 30 | 5.00 | 2.20 |
| 〃 | 〃 | 20 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 2.50 |
| 〃 | 〃 | 5 | 2.00 | 1.84 | 〃 | 〃 | 4.00 |
| 〃 | 〃 | 10 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 4.25 |
| 〃 | 〃 | 15 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 4.10 |
| 〃 | 〃 | 20 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 4.40 |
| 〃 | 〃 | 10 | 1.00 | 0.92 | 〃 | 〃 | 4.60 |
| 〃 | 〃 | 10 | 0.50 | 0.46 | 〃 | 〃 | 4.90 |

にらすめジフェニルアミンを指示薬として N/10 メタバナジウム酸アンモニウム標準液で滴定して第一鉄を定量する。

この操作中塩化第二水銀飽和溶液の添加量は前の(3)節で述べたように著者(守田)の実験では平野のごとく 15cc を加えなくとも 5cc で同様の効果を認めただから 5cc でよいと考える。本節の実験は 15cc 用いて行つたので一応 15cc のまゝにしておいたのである。また(3)節に述べた如く過マンガン酸カリウムの代りにメタバナジウム酸アンモニウム標準液を使えば、塩化第二水銀を加えなくとも結果は変らなかつたが試料の種類によつては硫化物の作用が強くなるものもあるかも知れないので、安全のため一応塩化第二水銀は添加することにしたわけである。

(5) バナジウムを含む場合

阿蘇鉄石の実験において滴定時ジフェニルアミンを指示薬として加えただけで既に終点の紫色を呈した。これは同鉄石は 0.39% のバナジウムを含んでいるので、恐らくは 5 価のバナジウムとして存在し、これが試料中の第一鉄を酸化して過剰の 5 価のバナジウムがジフェニルアミンと反応して紫色を呈したものであらう。ところが亜硫酸ナトリウムの共存において試料の分解を行うと溶解し来た 5 価のバナジウムが亜硫酸に還元されるためかこのようなことが見られなかつた。そこで 5 価のバナジウムがあるとき、どの程度の亜硫酸ナトリウムを加えておけばバナジウムの影響を防止出来るかを確かめるため次の実験を行つた。

福 5 価の砒素を含む場合に必要な亜硫酸ナトリウム (10%) の添加量を決定するために行つた前述(4)節第 20 表の実験に準じ、砒酸カリウム溶液の代りに N/10 メタバナジウム酸アンモニウム標準液の各種量を加えて実験を行い第 21 表の如き結果を得た。但し N/10 メタバナジウム

酸アンモニウム標準液 1cc = 0.00648g FeO であつた。

第 21 表をみると第 1, 第 2 の実験に用いたメタバナジウム酸アンモニウム溶液 10cc の添加は、共存する第一鉄の約 2 倍近くを酸化するに足る量であるが、それにも拘らず滴定時 N/10 NH₄VO₃(cc) が 2.20~2.50cc であつたことは亜硫酸ナトリウムを加えておけば、ある程度 5 価のバナジウムが還元されることを示している。しかし N/10 NH₄VO₃(cc) は理論量の 5.70cc より遙に少かつたので、第 3~第 6 の実験では N/10 NH₄VO₃ 添加量を 2cc に減じて、バナジウム共存量が少いときの影響をしらべたが、亜硫酸ナトリウム溶液 (10%) 20cc を加えたときも N/10 NH₄VO₃(cc) は 4.40cc で理論量に達しなかつた。そこで前述(4)節で決定した方法即ち亜硫酸ナトリウム溶液 (10%) 10cc を用いる場合に、どの程度のバナジウムの共存が許されるかを調べるために、バナジウムの共存量を減じて第 7, 第 8 の実験を行つたが、バナジウム共存量が 1% 以下の場合でも亜硫酸によつて 5 価のバナジウムの影響を完全にとめることは困難のようで N/10 NH₄VO₃(cc) は理論量 5.70cc に達しなかつた。

次上のように 5 価のバナジウムを含む場合には亜硫酸ナトリウム溶液を加えてもその影響を完全に防止することは困難なので、他に適当な方法を求めなければならないが、鉄鉄石中の酸化第一鉄定量法の規格案提出期限も迫つたので、実験は一応これで中止し、他日を期することにした。(昭和 28 年 8 月寄稿)

文 献

- 1) 俵國一監修, 鐵鋼化學分析全書, 下巻, (昭27), 596.
- 2) 例えば上記俵監修, 同上, 589 頁, 脚註 (71) 参照.
- 3) 石橋雅義, 基礎容量分析法, 中巻, (昭22), 447. には亞砒酸とバナジウム酸アンモニウムとの反應は

緩慢であると述べてある。

高木誠司，定量分析の實驗と計算，第2卷，(昭25)，326。には亞ヒ酸は酸性溶液中でバナジン酸共存下に重クロム酸のみを還元すると述べてある。

G. Gandeproy, *Compt. rend.*, 234, (1952), 1171 に亞ヒ酸とバナジン酸との反應の詳細な研究があるが，それによると硫酸約 1N の溶液中では室温では両者は數時間たつても全然反應しないが，硫酸の濃度がこれより大となるほど，また亞ヒ酸に對し過剰のバナジン酸を多く加えるほど，また温度が高くなるほど両者の反應は進行するという。

- 4) R. Lang, I. Fürstenan, *z. f. anal. chem.*, 133, (1951), 72—83頁にセリメトリーによる硫酸溶液および鹽酸溶液における As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} , Fe^{II} , Fe^{III} の分別定量方法の詳細な研究がある。また，鈴木進，日本化學會誌，72, (1951), 426。によれば亞ヒ酸と第一鐵を含む 2N 硫酸々性溶液中の第一鐵を硫酸第二セリウム標準液で直接滴定出来る。滴定終點近くでリン酸を少量加えて第二鐵の色を消すと終點がはつきりする。

- 5) 池上，守田，日本金屬學會誌，B14, (1950)，

No. 6, 52.

池上，守田，同上，B14, (1950), No. 7, 48.

- 6) 平野，石井，日本分析化學會第一年會講演 122, (昭27).

平野，學振 19 委，2723, (昭和 27.11)

- 7) $FeS + HgCl_2 = HgS + FeCl_2$, $2HgS + HgCl_2 = Hg_3Cl_2S_2$

- 8) 試料 0.5g を豫め乾燥したフラスコ(300cc)にとり炭酸ガスをフラスコ内に導入しフラスコ内の空氣を追出した後，飽和鹽化第二水銀溶液 15cc を加えて試料とよく混合した後，リン酸 (1+1) 約 30cc を添加し，炭酸ガスを靜かに通じながらフラスコを加熱し試料を分解した。分解終了後，流水でフラスコを冷却し，硫酸(6N)約 50cc を加え，よく混合し，更に水 100cc を加えた。溶液をヒーカー(500cc)に速かに濾過し(東洋濾紙 No. 5A 等)硫酸(2N)で數回洗滌し，し，洗液は濾液に合した。濾液を N/10 過マンガン酸カリ標準液で滴定し，その使用量より第一鐵量を計算した。

- 9) 學術振興會編，鐵鋼迅速分析法，改版，(昭24)，22.