アルミニウム還元による鉄の重クロム酸カリウム滴定法

脇野 喜久男，村田 充弘，尾松 真之*

(1970 年 7 月 6 日受理)

塩酸酸性溶液中で鉄 (III) をアルミニウムはくで鉄 (II) に還元し、重クロム酸カリウム標準液で滴定して鉄を定量する方法を検討した。Riegel らの方法よりも迅速な方法が得られ、酸化鉄の純分やフェライトの鉄分の定量に適用した。その結果は JIS 法によく一致し、定量値の標準偏差 (σ) は 0.100 であった。

JIS 法では塩化水銀による廃水の汚染が避けられないが、本法によればそれを避けることができる。

1 緒 言

容量分析による鉄の定量法としては、EDTA 法¹⁾、直接電位差滴定法²⁾、酸化還元滴定法³⁾が一般的である。酸化鉄の純分のように、多量の鉄を精度よく定量する場合には、酸化還元滴定法がよく使われている。通常鉄 (III) を還元剤により鉄 (II) とし、これを酸化標準液で滴定する。還元剤としては、塩化スズ (II)、亜硫酸ガス、硫化水素、亜鉛アマルガム、亜鉛、鉛、マグネシウム、カドミウム、アルミニウムなどが使われている^{3)~6)}。

JIS 法²⁾では還元剤に塩化スズ (II) を使用し、その過剰分を酸化するのに塩化水銀 (II) を加えている。多数の試料を分析する場合、廃液には塩化水銀が存在し有害である。亜鉛アマルガム法では、試料溶液と亜鉛アマルガムを混合する操作が煩雑である。亜硫酸や硫化水素法は、還元反応がおそく、操作がややめんどろであるので、工業分析法としてはあまり用いられていない⁵⁾。

そこで金属のなかで使いやすいアルミニウムはくを鉄 (III) の還元剤として利用することを検討した。アルミニウムの利用は古くから調べられ、Carnegie⁷⁾は希硫酸溶液で鉄 (III) はアルミニウム片により徐々に還元されることを明らかにしている。標準的な分析化学の教科書には、鉄 (III) の還元剤としてアルミニウムの利用が述べられているが、あまり一般的な方法でないため詳細な分析操作法は示されていない⁴⁾⁵⁾。鉄の定量を目的とした Scott⁸⁾ や、Riegel ら⁹⁾の詳細な報告がある。

Scott は鉄 (III) の還元を迅速に行なうためシリンダー状のアルミニウムの利用を試みている。Riegel らは過去の報告を追試し、室温と加熱時の各濃度の硫酸、塩酸溶液中でのアルミニウムはくや粉末による鉄 (III) の還元効率、アルミニウム溶解時間、加熱時の鉄 (II) の空気酸化について調べ、次の点を指摘した。アルミニウムの溶解速度は、塩酸溶液のほうが硫酸溶液に比べはるかに大きい。還元効率は硫酸溶液のほうが高い。硫酸、塩酸溶液とも、過剰のアルミニウムを溶解するのに、室温では数時間もかかって実用にならず、実際上は加熱を必要とする。加熱した場合、塩酸、硫酸濃度が大きくなるにつれて、鉄 (II) の空気酸化の割合も大きくなる。硫酸溶液の場合は、その程度は小さいが、塩素イオンが共存していれば、鉄 (II) の空気酸化は促進される。そこでかれらは、還元効率のよいアルミニウム粉末を使って、1.25M 硫酸溶液中で加熱しながら鉄 (III) を還元する方法を提案している。

Riegel らの方法によっても、過剰のアルミニウムの溶解に時間を要し、塩素イオンが多量共存すると鉄 (II) の空気酸化が促進されるなどの実用上の欠点があった。著者らは、この点を改良する実験を行なった。100°C 近くの塩酸溶液にアルミニウムはくが激しく反応し、微粒子状に液全体に分散して溶解することに注目し、空気との接触を断った塩酸溶液での、アルミニウムはくによる鉄 (III) の還元条件を検討した。本実験の条件では、大過剰のアルミニウムはくも 1 分程度で溶解し、還元反応は空気との接触を断って行なうため、Riegel らの方法の欠点もなく、より迅速な方法を得ることができたので

* 村田製作所：京都府乙訓郡長岡町

Table I Effect of amounts of aluminum foil on the reduction of iron(III)

Al foil added (g)	0.1	0.2	0.4	0.8	1.0	1.5	2.0	3.0
Al/Fe molar ratio	1.41	2.8	5.6	11.3	14.1	21.2	28.3	42.4
Volume titrated with 0.1N $K_2Cr_2O_7$ (ml)	2.28	18.55	26.06	26.14	26.19	26.23	26.07	26.07
Efficiency of reduction† (%)	4.6	18.6						

† Efficiency of reduction : Mol. number of iron(III) reduced/Mol. number of aluminum used

報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

0.1N 重クロム酸カリウム標準液：めのう乳ばちで砕き、110°C で3時間乾燥した重クロム酸カリウムをはかりとって調製した。

塩化鉄 (III) 溶液：塩化鉄 (III) (6水塩) の約 13.5g を 500 ml の純水に溶解し塩酸により弱酸性とした。

アルミニウムはく：純度 99.9%，厚さ 0.1 mm のアルミニウムはくを用いた。

指示薬：ジフェニルアミンスルホン酸バリウム 0.1g を純水 50 ml に溶解し、これに硫酸ナトリウム 0.25g を加え、その上澄液を用いた。

試薬はすべて試薬特級品を使った。

2.2 操作法

鉄 (III) を含む試料溶液 {酸化鉄 (III) として約 0.2g} を 500 ml 三角フラスコにとり、濃塩酸 30 ml を加え純水を加えて液量を 130 ml とする。バーナーで加熱して煮沸させ、バーナーより三角フラスコをおろす。1.5g のアルミニウムはくを投入し、すぐに三角フラスコの口をガラス誘導管でふさぐ。もう一方の誘導管の端を、ピーカーに入れた飽和炭酸水素ナトリウム溶液につける。アルミニウムが完全に溶解したのち、室温まで冷却する。誘導管をはずし、リン酸 (1:1) 10 ml、指示薬数滴を加えて重クロム酸カリウム標準液で滴定する。終点は無色から紫色になった点とする。から試験をして滴定値を補正する。

3 定量条件の検討と考察

3.1 アルミニウムはくの添加量

塩化鉄 (III) 溶液一定量を取り、アルミニウムはく添加量を 0.1g から 3.0g まで変化させて滴定値の変化を調べた。結果を Table I に示した。Riegel らによれば、1.33M から 4.8M の塩酸溶液では、アルミニウムはくによる鉄 (III) の還元効率は 39% から 8% へと変化すると述べている。本実験の場合、塩酸濃度は 2.77M であり、還元効率は Riegel らの値に比べて低いが、これは 100°C 近い高温での反応であるためと、アルミニウムの種類が違うためと思われる。アルミニウムはくが

溶解するとき、アルミニウムは微粒子状に分散するので、アルミニウム過剰の場合は還元効率は 18.6% よりも大きいと思われる。アルミニウムはくを投入する前に試料溶液を煮沸近くまで加熱しているが、アルミニウムはくが 0.8g 以上になると激しい反応のために、溶解完了まで液温は 97°C から 100°C に保持され、アルミニウムはく 2g も約 150 秒で溶解した。溶解速度が大きいのは、アルミニウムはくが溶解時に分解して微粒子状に分散されるためであった。

3.2 塩酸濃度の影響

3.2.1 アルミニウムはくの溶解速度 塩酸溶液では高温においてアルミニウムはくによる鉄 (III) の還元効率が非常に低くなるため、大過剰のアルミニウムはくを加える必要がある。操作上では、大過剰のアルミニウムはくができるだけ短時間に溶解することが望ましい。鉄 (III) の量に対して 21.2 モル倍であるアルミニウムはく 1.5g を使い、塩酸濃度を 0.92M から 4.62M まで変化させて、アルミニウムの溶解時間と滴定値の変化とを調べた。0.92M 塩酸濃度の場合のみ、アルミニウムはくを溶解するのに加熱を継続する必要があった。塩酸濃度 1.85M から 4.62M では、溶解時間は 180 秒から 35 秒と非常に短時間で反応は終了した。結果を Table II に示した。4.62M 塩酸で滴定値が少し高めにしているのは、塩酸濃度が大きいため、重クロム酸カリウムが塩酸の酸化に消費されたためであった¹⁰⁾。これらの実験結果から、塩酸濃度 2.77M を採用した。

Table II Effect of hydrochloric acid concentration

HCl conc. (M)	Titer of 0.1N $K_2Cr_2O_7$ (ml)	Dissolving time of Al-foil (sec)
0.92	24.17	heated
1.85	24.18	180
2.77	24.13	90
3.69	24.18	60
4.62	24.23	35

3.2.2 鉄 (II) の空気酸化 鉄 (II) の酸性、中性溶液中での酸化については古くから調べられ¹¹⁾¹²⁾、Riegel らも検討している。かれらによれば、15 分間加熱した

場合の鉄(II)の空気酸化の割合は, 1.2M から 6M の塩酸溶液では 0.5% から 5.9%, 2.5M 硫酸溶液では 0.2%, 1.25M では無視できる程度であった. 本法での空気酸化の割合は, アルミニウムはく投入前に 2.77M 塩酸酸性試料液を煮沸近くまで加熱し, 加熱をやめてアルミニウムはく 1.5g を投入して反応後 15 分間 90°C に保って放置したのち, 鉄(II)の量を滴定により求めた結果, 0.50% であった. またアルミニウムはく溶解後, ただちに 20°C まで冷却した場合の空気酸化の割合は, 0.16% であった. このときのアルミニウム溶解放置時間は, 約 3 分であった. 還元反応を空気を断った状態で行なったのち, 20°C まで冷却し, 三角フラスコの口を空气中に開放して 20°C で 30 分間放置した場合は, 鉄(II)の空気酸化は認められなかった. 以上の実験結果より, 塩酸濃度の高い溶液で, 温度の高い状態であれば, 鉄(II)の空気酸化は避けられず, 操作法で示したように還元反応は空気の接触を断って行なう必要があった.

Table III Oxidation of iron(II) by air

Time of standing (min)	Temp. of the solution (°C)	Oxidation by air (%)
15	90	0.50
3	about 98	0.16
15	20	0
30	20	0

Fe₂O₃: 158.9mg; Volume of the soln.: 130 ml in a 500-ml Erlenmeyer flask opened to the air; Acidity: 2.77M HCl

3.3 妨害元素の検討

酸化鉄やフェライト類に含まれる共存元素について, その妨害を調べた. バリウム, ストロンチウムは炭酸塩を, ニッケル, コバルト, マンガン, 亜鉛については金属を塩酸で溶解して, 塩化物として添加した. ニッケル, コバルト, マンガンの各イオンは, アルミニウム還元によって金属となって析出した. これはニッケル, コバルト, マンガンの標準酸化還元電位 (E_0)¹³⁾ がおのの -0.23 , -0.28 , $-1.19V$ であり, アルミニウムの E_0 は $-1.66V$ であるから, アルミニウムによって金属に還元されたためである. これら析出金属は溶液を加熱して溶解し滴定に供した. $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ の E_0 は $+0.77V$ であり, 析出金属は鉄(III)に対して還元剤になるため, 析出金属を空気を断って溶解すれば, まったく妨害とはならなかった. これら析出金属が残留している状態で滴定すれば, 重クロム酸カリウムが強力な酸化剤であるために残留金属の溶解に消費され, 終点が不明りょうになった. その結果を Table IV に示した. さらに

モリブデン, アンチモン, チタン, バナジウム, 硝酸イオンについてその妨害を調べた. これら元素はすべてアルミニウムにより低原子価に還元されて溶存状態となり, 完全に妨害となった. アンチモンだけは金属まで還元されたが, 溶液を加熱しても完全に溶解はできず, 残留金属が重クロム酸カリウム標準液を消費して妨害となった. 硝酸イオンが共存すると鉄(III)は還元できなかった. 本法を実際試料の分析に適用する場合には, これらの元素の共存は避けねばならなかった. これらの元素を含まない酸化鉄やフェライト類の分析には, 本法は有用であると思われる.

Table IV Effect of diverse ions

Ion	Ion added (mg)	Fe ₂ O ₃ taken (mg)	Fe ₂ O ₃ found (mg)
Ba ²⁺	137.4	166.2	166.3
	274.7	166.2	166.1
	412.1	166.2	166.4
Sr ²⁺	87.6	166.2	166.5
	175.3	166.2	166.2
	262.9	166.2	166.2
Ni ²⁺	58.7	166.2	165.9†
	117.4	166.2	166.2†
	176.1	166.2	166.4†
Mn ²⁺	54.9	166.6	166.6†
	109.9	166.6	166.6†
	164.8	166.6	166.7†
Co ²⁺	58.9	166.6	166.4†
	117.9	166.6	166.6†
	176.8	166.6	166.7†
Zn ²⁺	65.4	166.6	166.6
	130.8	166.6	166.6

All ions were added as chloride; † Metals deposited by aluminum reduction were dissolved by heating the solutions.

4 実際試料の分析

酸化鉄(III)粉末を JIS 法と本法とで分析した結果の比較を Table V に示した. 両法の結果に有意差はな

Table V Comparison of analytical results on an identical specimen of iron dioxide

	JIS method† (%)	Proposed method (%)
	98.99	99.06
	98.96	98.84
	99.06	98.89
	99.04	98.88
	98.82	98.91
	98.86	98.97
	98.90	98.86
	98.90	99.03
	99.01	99.15
	98.80	98.99
Mean value	98.93	98.96
Standard deviation	0.0915	0.100

Trace amounts of Ca, Mg and Mn in the sample were detected by spectrographic method; † Analytical results by Toda Kogyo Co., Ltd.

く、本法は簡単で迅速な方法として、じゅうぶんに実用できるものであった。

Table VI には酸化鉄 (III), バリウムフェライトの分析例を示した。試薬に水銀化合物を使わない方法として、本法は実用的であると思われる。

Table VI Analyses of practical samples

Sample	Fe ₂ O ₃ found (%)
Iron dioxide	98.71, 98.76, 98.64 av. : 98.70
Ba-ferrite	83.80, 83.70, 83.77 av. : 83.76

5 結 言

100°C 近い塩酸溶液で、空気との接触を断って鉄(III)をアルミニウムはくで還元し、重クロム酸カリウム滴定法で鉄を定量する方法を報告した。過剰アルミニウムの溶解時間も短く、塩酸溶液でも鉄 (II) の空気酸化はまったくなく、Riegel らの方法の欠点を除くことができた。

終わりに、試料と分析結果を提供いただいた戸田工業株式会社牧野 元氏に深謝します。

文 献

- 1) 上野景平：“キレート滴定法”，p. 257 (1966)，(南江堂)。
- 2) JIS M 8212 (1958)。
- 3) 石橋雅義：“定量分析実験法”，普通編，p. 377 (1955)，(富山房)。
- 4) W. W. Scott：“Standard Method of Chemical Analysis”，2nd Ed.，p. 215 (1917)，(D. Van Nostrand Company)。

- 5) R. A. Day, A. L. Underwood：“Quantitative Analysis”，p. 116 (1959)，(Maruzen)。
- 6) 木村健二郎：“無機定量分析”，p. 214 (1955)，(共立出版)。
- 7) D. J. Carnegie：*J. Chem. Soc.*，**53**，468 (1888)。
- 8) W. Scott：*J. Ind. Eng. Chem.*，**11**，1135 (1919)。
- 9) E. R. Riegel, R. D. Schwartz：*Anal. Chem.*，**24**，1803 (1952)。
- 10) 椿 勇：本誌，**3**，253 (1954)。
- 11) J. W. McBain：*J. Phys. Chem.*，**5**，623 (1901)。
- 12) C. Baskerville, R. Stevenson：*J. Am. Chem. Soc.*，**33**，1104 (1911)。
- 13) 藤永太郎，佐藤昌憲訳：“シャルロー電気化学反応”，p. 368 (1966)，(丸善)。

☆

Determination of iron using aluminum reduction by potassium dichromate titration method.
Kikuo WAKINO, Mitihiko MURATA and Masayuki OMATU (Murata Mfg. Co., Ltd., Nagaoka-cho, Otokuni-gun, Kyoto-fu)

In JIS method of iron determination (JIS M 8212) iron(III) is reduced by stannous chloride the excess of which is then oxidized by mercuric chloride.

A method was proposed to avoid the pollution of the drainage with mercury especially in the analyses of many samples. Iron(III) in a hydrochloric acid solution out of contact with air was reduced to iron(II) by dissolving aluminum foil at about 98°C and resulted iron(II) was titrated with 0.1N standard potassium dichromate solution using sodium diphenylaminesulfonate as an indicator. The method was more rapid than a method proposed by Reigel and Schwartz.

The analytical result for iron dioxide by this method coincided with that by the JIS method and the standard deviation (σ) was 0.100.

The analytical result for Ba-ferrite was also given.

(Received July 6, 1970)

☆

☆