第一鉄還元容量法による硝酸または硝酸塩の迅速定量方法

村 上 徹 朗

Rapid Volumetric Determination of Nitric Acid or Nitrate
by Reduction with Ferrous Salt

TETSURO MURAKAMI

(Faculty of Industrial Chemistry, Kogakuin University)

As a rapid determination of nitric acid or nitrate radical in sample acidified with concentrated hydrochloric acid, the solution was reduced with ferrous sulfate solution in the atmosphere of carbon dioxide, the Fe^{+3} thus formed was titrated, while hot, with a standard stannous chloride solution and the following results were obtained:

(i) An addition of 20 ml 1 *N* FeSO_4 solution to 70 ml concentrated HCl and boiling for 5 minutes resulted a complete reduction of nitrate radical.

(2) Application of this method to the determination of ammonium nitrate in concentrated ammonium sulfate solution gave a result in 10-12 minutes and the result agreed with that determined by nitrometer method.

(3) Application of this method to the determination of nitric acid in nitric acid-sulfuric acid mixture, and a correction was made by a separate determination of N_2O_4 in the mixed acid, gave a result agreed well with that of nitrometer method.

(Received June 25, 1955)

1. 緒 言

従来硝酸根の定量にはナイトロメーターによる方法が多く用いられているが、この方法は水銀を多量に使用すること、発生した酸化窒素ガスの容積測定によって硝酸根を求めることなどによって種々の点で不便であり、また全操作に少くとも 30 min 以上の時間が必要で熟練しないと結果に相当のパラッキがある。

Schultz-Ziemann 法¹⁾は硝酸根を酸性で塩化第一鉄で還元して NO ガスとして容積を測定しているが、これに類似した反応を用いて硝酸根を容量分析する方法が文献に見られる。たとえば濃硫酸酸性で硫酸第一鉄溶液で滴定する方法²⁾、塩酸酸性で第一鉄によって加熱還元する方法などがあるが後者の場合、硝酸カリウムを硫酸第一鉄で還元し過剰の第一鉄を滴定して求める方法³⁾、硝化綿⁴⁾やニトログリセリン⁵⁾を酢酸に溶解し、塩酸酸性で塩化第一鉄または硫酸第一鉄で還元し、反応の結果生じた第二鉄を塩化第一チタンで滴定して求める方法、その他^{6) 7)}がある。然しいずれも操作に相当長時間を要している。

著者は硝酸根を含む溶液を塩酸酸性とし、過剰の硫酸第一鉄溶液を加えて加熱還元し、反応の結果生じた第二鉄を塩化第一スズ標準液で滴定する硝酸根の迅速定量方法について研究し好成績を得たので報告する。本法は濃厚な硫酸溶液中の硝酸アンモニウムの定量、硫酸混酸中の硝酸の定量に好都合であって所要時間は 10~15 min であった。

2. 試薬および器具

(i) 0.1 *N* 塩化第二鉄標準液 市販 1 級品 27 g を 6 *N* 塩酸 100 cc にとかし塩素酸カリウム 2~3 g を加え加熱して還元性物質を酸化してから塩素酸を除き 1 l

に希釈した。本標準液の標定は過マンガン酸カリウム標準液を用いて行った。

(ii) 0.1 *N* 塩化第一スズ標準液 市販 1 級品 12 g を濃塩酸に溶解して 1 l に希釈し、溶液の塩酸濃度は約 3 *N* になるようにした。標定はつぎのように操作した。0.1 *N*- FeCl_3 標準液の一定量を (vi) に記載の三角フラスコにとり、これに約同容積の濃塩酸を加え、炭酸ガス気流中で煮沸する程度に加熱してから本溶液で滴定した。塩化第一スズ溶液は酸化されやすいので、貯蔵には下口試薬ビンを用い溶液の表面に 1 cm 位の厚さになるように流動パラフィンをつけて直接空気と接触することを防いだ。このようにして約 1 カ月の間測定した結果は 1 日に 1/500~1/1000 の力価が変動する程度であった。貯蔵ビンは白色でも褐色でもほぼ同様の力価変動であった。また本標準液を通常使用する状態でビュレットに入れ放置したが、2 hr までは本滴定法の精度に著しい影響をおよぼす程の力価変動は認められなかった。

(iii) 1 *N* 硫酸第一鉄溶液 結晶硫酸第一鉄を 1 *N* 硫酸に溶解した。硫酸第一鉄中には少量の Fe^{3+} が含まれるが、これは空実験によって補正した。また本溶液に Zn アマルガムを入れて貯蔵したところ、 Fe^{2+} の酸化防止に有効であって空実験値の変化を小範囲に止めることが出来た。

(iv) 0.1 *M* 硝酸カリウム標準液 特級硝酸カリウムを 2 回再結晶し、130°C、2 hr 乾燥したものをを用いた。

(v) モリブデン酸アンモニウム溶液 市販 1 級品を用いて 3% 水溶液を調製した。

(vi) 還元および滴定用フラスコ 300 cc 三角フラスコにコルク栓をし、これに炭酸ガス流出用のガラス曲管をつけて用いた。

3. 定量操作

* 東京都新宿区角管 2-93

還元用のコルク栓付三角フラスコに試料をとり(HNO₃として0.06 g 位) キップガス発生装置から CO₂ ガスを送りフラスコ中の空気を置換する。つぎに CO₂ ガスを通しながらビベットで硫酸第一鉄溶液 20 cc を加え、さらにメスシリンダーを用いて濃塩酸 70 cc を加えて直ちにアスベスト付金網上で加熱する。硝酸塩が存在すればその量に応じて緑黒色になり、1.5 min 位で混合溶液は煮沸しはじめる。還元操作中の CO₂ の流速は 300 cc/min 位にする。加熱 4 min 位で還元はほとんど完了するが加熱 5 min で焰を小さくし、引続き CO₂ ガスを通しながら直ちに塩化第一スズ標準液で滴定する。Fe³⁺ の黄色が塩化第一スズ標準液の一滴で Fe²⁺ の淡緑青色になる点をもって終点とする。

本法に使用する硫酸第一鉄溶液中には少量の Fe³⁺ が含まれているので試料を用いず硫酸第一鉄溶液その他の試薬の同量を用いて上記と同様に処理して空実験値を求め補正せねばならない。

硝酸根の還元反応の化学方程式はつぎのようである。

4. 実験および実験結果

(i) 滴定終点判定実験 本定量法において還元によって生成した Fe³⁺ を塩化第一スズ標準液で滴定する際の終点判定に関して実験を行った。滴定時の試料溶液は濃塩酸性であり、かつ温度が高いので硫酸化カリウムを指示薬として用いることができなかった。溶液が濃塩酸性で、かつ液温が 80°C 以上であれば溶液 100 cc に対して 0.1 N-FeCl₃ 1 滴が存在しても明瞭な黄色を呈するので、塩化第一スズの 1 滴によって Fe³⁺ の黄色が Fe²⁺ の淡緑青色になる点を終点にすることにした。被滴定溶液中に硫酸第一鉄の含有量が多いと Fe²⁺ による緑青色が濃くなって終点判定を困難にするおそれがあるが、硝酸根還元用硫酸第一鉄溶液の添加は 25 cc までならば終点判定に何等の支障もおよぼさなかった。

(ii) 加熱還元の際の FeCl₃ の損失 FeCl₃ は比較的揮発しやすいので、本法のように濃塩酸性で炭酸ガス気流中で煮沸するとき FeCl₃ の損失がどの程度であるかを試験した。0.1 N-FeCl₃ 標準液 25 cc をとり特級塩酸 70 cc を加え、炭酸ガスを 300 cc/min 程度で通じながら 5 min 煮沸し直ちに炭酸ガス気流中で塩化第一スズ標準液で滴定し、一方同様の操作をして煮沸しはじめたならば直ちに滴定した値と比較した。3 回の実験とも両値が一致したので FeCl₃ をこの程度の濃度で 5 min 煮沸しても FeCl₃ の損失は本法の誤差範囲内であることがわかった。

(iii) 空実験値の検討 本定量法に使用する硫酸第一鉄溶液は比較的安定な 1 N 硫酸酸性の溶液を使用しているが、結晶硫酸第一鉄に含有されていた Fe³⁺ その他不純物の影響、溶液貯蔵中の酸化によって生じた Fe³⁺ の影響、還元するとき使用する塩酸の影響などを含めて空実験を行い補正せねばならないのでこの点を検討した。硫酸第一鉄アンモニウムは精製しやすく純度のよいものが容易に得られるので、この固体 10 g (1 N 硫酸第一鉄溶液の約 25 cc に相当する) をとって空実験を行ったが、

空実験値を無視できる程小さくすることができなかった(塩化第一スズ標準液消費量 0.6 cc 位)。さらに使用する塩酸に炭酸ガスを 3 min 通じて塩酸中の溶存酸素(空実験値に対する塩酸の影響として塩酸中の溶存酸素の影響がもっとも大きいと考えられる)を減少させて実験を行ったが空実験値を 0.2 cc (塩化第一スズ標準液消費量として) 減少させるに止まったので、迅速分析法として試薬添加のようなことを考えて、還元剤としては硫酸第一鉄溶液を使用することにした。

また本定量法では炭酸ガス気流中で 5 min 煮沸するので炭酸ガス中に酸素の微量でもあれば空実験値の変動の原因になると考えられたが、炭酸ガス気流中での煮沸時間を 20 min に延長しても空実験値に影響をあたえなかった。

(iv) 加熱還元時の塩酸濃度、還元剤の濃度、加熱時間の影響試験 硝酸根を還元する反応式から、煮沸還元するときの塩酸濃度、添加した還元剤の濃度、加熱時間が反応の速さに大きく影響すると考えられたので実験を行った。試料として 0.1 M 硝酸カリウム標準液をとり、触媒としてモリブデン酸アンモニウム溶液³⁾ 0.2 cc を加え、試料採取量、硫酸第一鉄溶液添加量、塩酸添加量、加熱時間を変化させて迅速定量法としての条件を試験した結果を第 1 表に示した。第 1 表における回収率は硝酸カリウムの純度を 100% として算出した値である。この実験結果から、塩酸 30 cc 添加(約 6 N-HCl 酸性)では加熱時間を 7 min にしても誤差が大きく、塩酸 70 cc 添加の場合に還元剤の添加量が 10 cc では不十分であって、塩酸 70 cc 添加(約 8.5 N-HCl 酸性)、加熱時間 5 min で還元剤の 20 cc を添加すれば定量可能であることがわかった。

第 1 表 0.1 M-KNO₃ 溶液中の KNO₃ 定量結果
(還元剤の量, HCl の量, 加熱時間の影響試験)

0.1 N- KNO ₃ 採取量 (cc)	FeSO ₄ 溶液添 加量 (cc)	HCl 添加 量 (cc)	加熱 時間 (分)	KNO ₃ 回収率 (%)		
10.00	20.00	30	5	98.9	99.0	
10.00	"	"	7	98.3	98.5	98.7
10.00	"	70	5	99.8	100.2	100.2
				100.3	99.9	
4.97	10.00	"	"	98.0	98.4	98.9
				98.9		
4.97	20.00	"	"	100.4	100.4	100.2
10.00	10.00	"	"	100.1	99.9	
10.00	20.00	"	"	100.0	100.1	
14.97	"	"	"	100.2	100.2	99.8

(v) 硝酸カリウム溶液中の硝酸カリウム定量

実験 (iv) の結果で塩酸 70 cc 添加, 1 N 硫酸第一鉄溶液 20 cc 添加で 5 min 加熱すればよいことがわかったが、1 N 硫酸第一鉄溶液の添加量を 25 cc として硝酸カリウム標準液を定量し、触媒としてのモリブデン酸アンモニウム溶液添加の有無の影響を試験した。モリブデン酸アンモニウム溶液は 0.2 cc 添加し実験結果は第 2 表に示した。この実験の結果、還元剤の添加量 25 cc の場

第2表 0.1M-KNO₃ 溶液中の KNO₃ 定量結果

0.1M-KNO ₃ 採取量 (cc)	KNO ₃ 回収率 (%)			備考
10.00	100.2	100.3	99.9	(1)
	100.0	100.1	100.3	
	99.9	100.1		
10.00	100.3	100.2	100.1	(2)
	100.2	99.8	100.0	
	100.0			
14.97	99.8	99.8		

(1); FeSO₄ 溶液添加量 25.00 cc, HCl 70 cc 添加, 加熱時間 5 分, 触媒添加.

(2); FeSO₄ 溶液添加量 25.00 cc, HCl 70 cc 添加, 加熱時間 5 分, 触媒添加せず.

合は還元剤の添加量 20 cc の場合と同様により結果を示し, 触媒を添加しない場合も同様の結果を示した. この試験の際, 外観上も触媒添加のため著しく反応速度が大きくなる様に見える, 触媒添加量を 5 倍に増加しても同様であった. すなわちこの実験の結果本定量法の条件では触媒モリブデン酸アンモニウム溶液を用いなくても良好な結果が得られることがわかった.

(vi) 濃厚な硫酸溶液中の硝酸アンモニウムの定量

濃厚な硫酸溶液中に少量共存する硝酸アンモニウムの定量に本法を応用して, ナイトロメーター法によってえられた値と比較した. 試料として硫酸アンモニウム 35%,

第3表 濃硫酸溶液中の NH₄NO₃ 定量結果

試 料	1			2		
NH ₄ NO ₃ (%) (本 法)	(a) 1.509	1.510	1.500	(b) 10.30	10.30	10.30
	1.501	1.506	1.506	10.29	10.25	10.28
	1.500	1.506	1.512	10.30	10.24	10.26
	1.511	1.503	1.508	(c) 10.28	10.28	10.27
	1.507			10.29	10.26	10.29
平 均 値	1.506			10.28		
NH ₄ NO ₃ (%) (ナイトロメーター法)	1.500			10.28		
	4 回の 平均値			3 回の 平均値		

(a) FeSO₄ 溶液 25.00 cc 添加, 触媒ナシ.

(b) FeSO₄ 溶液 25.00 cc 添加, 触媒使用.

(c) FeSO₄ 溶液 25.00 cc 添加, 触媒ナシ.

第4表 オキシム廃液中の NH₄NO₃ 定量結果

試 料	1		2		3	
遊離アンモニア (%)	0.15		—		—	
遊離硫酸 (%)	—		0.45		0.67	
硫酸安 (%)	35.9		36.8		34.7	
NH ₄ NO ₃ (%) (本法による値)	2.457	2.488	7.23	7.24	10.51	10.47
	2.477	2.472	7.18	7.22	10.54	10.43
	2.458	2.466	7.18	7.18	10.61	10.48
			7.18	7.22		
平 均 値	2.471		7.20		10.51	
NH ₄ NO ₃ (%) (ナイトロメーター法)	2.39		7.07		10.30	
	2 回の 平均値		4 回の 平均値		4 回の 平均値	
ナイトロメーター法に 対する相対誤差 (%)	+3.3		+1.8		+2.0	

硝酸アンモニウム濃度が 1.5% および 10% の 2 種の試料を調製し, このおのおのの試料中の硝酸アンモニウムを定量し第 3 表の結果を得た. 硝酸アンモニウム 10% の場合はナイトロメーター法の値とよく一致した値が得られ, そのバラツキも小さく, 硝酸アンモニウム 1.5% の場合もナイトロメーター法の値に実用上差支ない一致をみた.

つぎに本法を硫酸溶液中の硝酸アンモニウム定量の実際の試料に応用した. 試料としてはシクロヘキサノンオキシム合成の際の廃液から硫酸回収をする濃縮工程の液を用いた. オキシム廃液は淡桃褐色から淡褐色に着色しており少量の白色および黒色の沈澱物を含有し, 微アンモニア性かまたは微酸性であったが試料を秤取する際に

第5表 0.1N-HNO₃ の定量結果 (F=0.874₃)

(ナイトロメーター法による値 F=0.874 2 回の平均値)

試 料 採取量 (cc)	SnCl ₂ 標準液 消費量 (cc)	中和滴定値 を標準にし た回収率 (%)	ナイトロメー ター法を標準 にした回収率 (%)
10.00	26.18	99.8	99.8
"	26.18	99.8	99.8
"	26.24	100.1	100.1
"	26.22	100.0	100.0
"	26.24	100.1	100.1

よくふりまぜて混濁のままで用いた. 分析試料は 3 種であって同一の濃縮工程のものを用いた. 実験結果は第 4

表に示したが, いずれも一様に相対値としてナイトロメーター法による値より 1.8%~3.3% の高値をあたえることがわかった. しかし実験値のバラツキは小さかった. 高値をあたえる原因はまだ不明であるが, 試料が着色し混濁していることから微量混在する酸化性物質のためと考えられた. しかしこの程度の偏りであれば迅速定量法として実用可能であると考えられる. 本定量法の所要時間は 10~12 min であったが, 作業中比重測定が行われておれば試料採取が更に簡易化されるので所要時間 8~10 min に短縮できると考えている.

(vii) 稀硝酸溶液中の硝酸定量
本法を 0.1N の稀硝酸溶液中の硝酸定量に応用した. 特級硝酸を用いて稀硝酸溶液の試料を調製し, この濃度を中和滴定法およびナイトロメーター法で求めて本法による値と比較した. 実験結果は第 5 表に示したが本法によって定量した値は中和滴定法およびナイトロメーター法による値とよく一致した. また試料と還元剤の添加

第6表 硫酸混酸中の硝酸定量結果

試 料	(a) 1	(b) 2	(c) 3	(d) 4
N ₂ O ₄ (%)	0.03	2.30	2.02	2.08
HNO ₃ 実 測 値 (%)	15.68 15.68	38.11 38.08	36.86 36.99	35.74 35.47
	15.68 15.68	38.08 38.11	36.84 36.83	35.76 35.54
	15.68 15.68	38.07 38.12(e)	36.85 36.87	
		38.12(e)	36.90	
平 均 値 (%)	15.68	38.10	36.86	35.63
HNO ₃ 実 測 値 (%)				
(N ₂ O ₄ を 補 正 した 値)	15.65	36.00	35.00	33.74
ナイトロメーター法実測値	4回の平均値	3回の平均値	4回の平均値	3回の平均値
(N ₂ O ₄ を 補 正 した 値)	15.60	35.9 ₅	34.9 ₅	33.6 ₅

(a) 混酸試料 (HNO₃:H₂SO₄:H₂O=16:65:19), 18.396 g を 500 cc に希釈した。

(b) 混酸試料 (HNO₃:H₂SO₄:H₂O=38:50:12), 10.384 g を 500 cc に希釈した。

(c) 混酸試料 (2) の廃酸 9.682 g を 500 cc に希釈した。

(d) 廃酸試料 (3) を硝化に使用した廃酸 10.661 g を 500 cc に希釈した。

(e) 希釈試料 4.97 cc をとり定量した。

順序を逆にして実験しても悪影響は見られなかったので、還元剤添加前に炭酸ガス気流によって失われる硝酸の量は無視出来ることがわかった。

(viii) 硫硝混酸中の硝酸定量

実験 (vii) の結果によって硝酸の迅速定量が可能であることがわかったので本法を硫硝混酸および硫硝混酸の廃酸中の硝酸の定量に応用した。硫硝混酸中には通常 N₂O₄ として 2% 前後の窒素低級酸化物が含有されているが、ナイトロメーター法で硫硝混酸中の硝酸を求めるときはこの低級酸化物も硝酸として換算されるので、別に試料をとって過マンガン酸カリウム法その他でこの低級酸化物を定量して補正せねばならない。

本定量法を硫硝混酸に応用する場合に、もし N₂O₄ が存在すればつぎのような反応が起ると考えられる。

このため N₂O₄ が存在すればその量を求めてその相当量を補正せねば硝酸の量が求まらない筈である。この点を実験するために各種の硫硝混酸を調製し本定量法に応用した実験結果を第6表に示した。すなわち混酸試料の一定量を秤取りし 500 cc に希釈して、希釈試料 10 cc をビベットでとり本法によって硝酸を定量し、一方ナイトロメーター法によって硝酸を求めて両者を比較した。混酸試料中の窒素低級酸化物 (N₂O₄) は過マンガン酸カリウム酸化法で求めた。混酸試料 (1) は試薬 1 級硝酸を用いて調製した硝酸低濃度の混酸である。混酸試料 (2) は発煙硝酸 (比重 1.50) を用いて調製した混酸である。この混酸試料 (2) を用いて、1/70 重量のリンターを 18°C, 30 min 硝化したときに生じた廃酸が混酸試料 (3) である。

引つづき混酸試料 (3) を用いて、1/70 重量のリンターを 20°C 30 min 硝化してえた廃酸が混酸試料 (4) である。試料 (3) および (4) の廃酸はリンターの小片でかすかに濁っているものをそのまま使用した。

第6表の結果が示すように本法を硫硝混酸および硫硝混酸廃酸中の硝酸の定量に応用するとき、別に N₂O₄ 量を求めて補正すれば、ナイトロメーター法によく一致す

る実験値がえられた。また混酸に本法を応用した場合の所要時間は 12~15 min であった。

5. 結 論

硝酸根の迅速定量法として、硝酸根を炭酸ガス気流中で濃塩酸性試料溶液に硫酸第一鉄溶液を加え煮沸還元し、反応の結果生成される Fe³⁺ を、加温のまま直ちに酸化第一スズ標準液で滴定する方法を研究しつぎの結論をえた。

(i) 塩酸添加量 70 cc (約 8.5 N 塩酸性) で硫酸第一鉄 1 N 溶液 20 cc 以上添加し、5 min 煮沸すれば硝酸根は定量的に還元された。

(ii) 本法を濃厚硫酸溶液中の硝酸アンモニウムの定量に応用して 10~12 min でナイトロメーター法によく一致した値を得た。よってこの方法をシクロヘキサノオキシム廃液中の硝酸アンモニウムの定量に応用した。

(iii) 本法を稀硝酸溶液中の硝酸定量に応用したところ、中和滴定法による値およびナイトロメーター法による値によく一致した。

(iv) 本法を硫硝混酸および硫硝混酸の廃酸に応用した。所要時間は 12~15 min であった。

本研究を遂行するに当って種々御懇切な御教示を賜った工学院大学厚木勝基教授、東京大学荒木峻先生、名古屋大学平野四蔵教授に深く感謝致します。

文 献

- 1) Derée : *Methods of Cellulose Chemistry*, p. 231.
- 2) F. C. Bowman, W. W. Scott : *Ind. Eng. Chem.*, **7**, 766, (1915).
- 3) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, B. Maskovitz : *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1454 (1933).
- 4) W. E. Shaeffer, W. W. Becker : *Anal. Chem.*, **25**, 1226 (1953).
- 5) W. W. Becker : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **5**, 152 (1933).
- 6) W. J. Huff, R. D. Leitch : *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2646 (1922).
- 7) P. Fainer : *Can. J. Chem.*, **29**, 46 (1951), *C. A.*, **45**, 6156 (1951).