還元マンガニ鉱石中の金属鉄の分別定量法*

渡 辺 四 郎**

Shirô Watanabe : Fractional Determination of Metallic Iron in Reduced Manganese Ores. Investigations has been carried out on the suitability of methanolic cupric chloride solution for solution of only the metallic iron fractions in a reduced manganese ore which contains ferro manganese fractions other than oxides of various grades of iron and manganese, and the possible interference of the cupric ions present in the resultant iron solution in the permanganate titration. A sample of to 0.20g was treated with 50 mL of methanol containing 5g of cupric chloride and 0.4g of sodium carbonate at 40°C for an hour, cooled and filtered, then the mixture of the filtrate and the washings is made up to 0.1 N sulfuric acid solution and heated till colorless after addition of 0.3g of metallic aluminum, and again filtered. The iron determined by means of permanganate titration in the filtrate represents the metallic fraction of the reduced manganese ore and ferro-manganese.

(Received October 30, 1959)

I. 緒 言

金属 Fe の定量法としては HgCl_2 法⁽¹⁾, CuSO_4 法⁽²⁾, FeCl_3 法⁽³⁾, KCuCl_3 法⁽⁴⁾, 沃素法⁽⁵⁾および酸化法⁽⁶⁾などがある。すでに報告した CuCl_2 メタノール法⁽⁷⁾により金

属 Fe と MnO の分別定量が出来れば金属 Mn および金属 Fe を同時に定量出来るので、このような方法が金属 Fe および Fe-Mn 中の金属 Fe と MnO の分別定量に適用されるかどうか、 FeO および Fe_2O_3 の溶解の有無について種々検討した。これにより FeO および Fe_2O_3 を殆んど溶解することなく金属 Fe および Fe-Mn 中の金属 Fe を完全に溶解する分別定量法であることを知った。しかし分別後の溶液中の Fe を定量する場合 Cu が共存すると KMnO_4 溶液を消費するので直接滴定することが不可能である。このような妨害を防ぐためには H_2SO_4 酸性溶液に金属 Al を加えて煮沸することにより溶液中の Cu を金属として分離することが出来、さらに分離後の溶液を直接 KMnO_4 溶液で滴定し金属 Fe を定量することが出来た。本法で金属 Fe, Fe-Mn および還元 Mn 鉱石を分析し満足すべき結果を得たので報告する。

II. 実験 および 結果

** 富士製鉄株式会社釜石製鉄所

* マンガン鉱石および還元マンガニ鉱石中の各種元素の形態別分別定量法の研究(第3報)

- (1) F. Petzold: Arch. Eisenhütt., **12**(1938), 237; 田沢: 日鉄八幡製鉄所報告, **13**, No.1(1933); 村田, 笠岡: 分析化学, **5**(1956), 156.
- (2) C. E. Sims, B. M. Larsen: Ind. Eng. Chem., **17**(1925), 86; 田沢: 前出; 神原, 渡辺: 北大工学部彙報, 7号(1952), 133.
- (3) A. Christensen: Z. analyt. Chem., **44**(1905), 535; 松本: 電気製鋼, **17**(1941), 126.
- (4) N. I. Stognü, A. G. Kirilenko: Zavod. Lob., **21**(1955), 294; 門川, 岡村: 本誌, **7**(1943), 566.
- (5) 山田: 鉄と鋼, **27**(1941), 671; 小林: 日本學術振興会, 19委1235(1943).
- (6) 飯田, 奥野: 電気製鋼, **15**(1939), 113.
- (7) 渡辺: 本誌, **24**(1960), 217.

1. 試薬および装置

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の特級品を 120° で 2 hr 間以上乾燥脱水して用いた。

メタノール：試薬一級品を金属 Na で脱水後、蒸溜して用いた。

無水 Na_2CO_3 ：特級品を用いた。

金属 Al：純度 99.95(%) のものを用いた。

金属 Fe：電解 Fe を粉砕し、純度決定は昇汞法で行った。純度 98.58(%)

FeO ： FeO の純品をつくることは相当困難であるばかりでなく酸化されやすいため使用の都度純度を決定する必要がある。このようなことから実際試料に近い FeO を含む鉄鉱石および還元鉄鉱石を用いた。 FeO の定量は常法のように HCl 溶解 KMnO_4 滴定法で決定した。

Fe_2O_3 ：電解鉄を溶解酸化し水酸化物とし、これを灼熱して造つたもの、および赤鉄鉱、褐鉄鉱を用いた。試薬より造つた Fe_2O_3 の純度は 99.95(%) である。

MnO ：前報に使用した MnO と同様に MnO_2 を水素気流中で還元して造つた。純度 98.52(%)

MnSO_4 溶液： $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 90g を水 200 mL に溶解し H_3PO_4 175 mL を加えさらに H_2SO_4 175 mL を徐々に加水で 1 L とする。実験に用いた装置は前報と同様に三角フラスコ (100 mL) に冷却器をつけ湯煎中で加熱出来るようにした。

2. Cu の分離について

前報で報告した無水 CuCl_2 メタノール溶液により金属 Fe を分別定量する際多量の Cu が Fe と共に溶液中に含まれているので直接溶液中の Fe を KMnO_4 滴定法で定量すると高値を示すので Cu を分離しなければならない。そこで分離法について種々検討した結果、 H_2SO_4 溶液中で金属 Al を加えて煮沸し、溶液中の Cu を金属として濾過分離⁽⁸⁾⁽⁹⁾し濾液中の第一鉄を KMnO_4 滴定法により定量するのが迅速でありかつ正確なることを知つたので、この際の H_2SO_4 の濃度、金属 Al の量などについて種々実験した。

(1) 実験方法

細粉試料を 100 mL の三角フラスコに秤取し、これにあらかじめ無水 CuCl_2 5 g にメタノール 50 mL および無水 Na_2CO_3 0.4 g を加えて振盪中和したものに加え、コルク栓で軽く栓をし 40° に保つた湯煎中に浸し約 1 hr 間加温溶解する。溶液を精製したアスベストをつめた磁製坩堝で吸引濾過し、フラスコおよび残渣は少量のメタノールで洗滌する。濾液および洗液に H_2SO_4 (1+1) 10 mL を加え 500 mL のメスフラスコに移し、Fe 量に応じて 50~100 mL を分取し加熱してメタノールを蒸発した後、金属 Al を加えて溶液が無色となるまで加熱して溶液中の Cu を金属として分離した後、 MnSO_4 溶液 30 mL を加え N/10 KMnO_4 標準液で滴定し Fe を定量する。

(8) 加藤：定量分析法, 204.

(9) 鶴野, 神原, 渡辺：北大工学部彙報, 7 号 (1952), 134.

(2) Cu の影響

CuCl_2 メタノール溶液による分別定量の際の溶液中の Cu が Fe の定量にどの程度影響するか実験するため実験方法に従つて操作し、500 mL のメスフラスコより 50 mL および 100 mL を各々分取し、金属 Al による分離を行わず MnSO_4 溶液を加え、N/10 KMnO_4 標準液で滴定した。結果を Table 1 に示す。これより知られるように、50 mL 分取した際は約 7 mg の Fe に相当するだけの N/10 KMnO_4 標準液を消費し、100 mL 分取 (CuCl_2 約 1 g) の際は 50 mL 分取の際の大約倍量消費し高値を示した

Table 1 Effect of copper.

Amount of transfer (mL)	Titers of N/10 KMnO_4 solution (mL)	Corresponding of Fe (mg)
50	1.10	7.08
	1.18	7.59
100	2.15	13.84
	2.00	12.87

CuCl_2 5.0(g); N/10 KMnO_4 soln. F=1.1527

(3) 金属 Cu 分離の際の H_2SO_4 濃度

分別溶液中の Cu を分離する際の H_2SO_4 の濃度について実験するため金属 Fe を用いて種々の H_2SO_4 酸性で実験方法に従つて実験した。結果を Table 2 に示す。これより知られるように H_2SO_4 濃度が 3N 程度では Cu が完全に分離されずに溶液中に残り KMnO_4 標準液を消費し高値を示した。

Table 2 Concentration of sulfuric acid.

Sample	Concentration of H ₂ SO ₄ (N)	Found Fe (%)		Error (%)
Metallic Fe (98.58 %) 0.20 (g)	0.1	98.55	98.60	+0.02
		98.66		
	0.5	98.50	98.56	−0.02
		98.63		
	0.7	98.51	98.54	−0.04
		98.58		
	2.0	98.62	98.60	+0.02
		98.58		
3.0	98.96	99.04	+0.46	
	99.12			
4.0	101.22	101.42	+2.84	
	101.62			
6.0	104.03	104.25	+5.67	
	104.47			

M. Al 0.3(g)

また試薬の空実験として CuCl_2 5 g に無水 Na_2CO_3 0.4 g とメタノール 50 mL を加え、以下実験法通り操作し H_2SO_4 酸性を種々変化して実験した。結果を Table 3 に示す。Table 2 および 3 より知られるように H_2SO_4 の濃度は 2N 以下で、ほぼ一定した結果が得られたが 3N 程度となると試薬中に含まれている Fe 以外に KMnO_4 標準液を消費した。このことは H_2SO_4 酸性が濃いため金属 Cu として完全に析出せずに溶液中に残るためと考えられる。なお実際の定量操作においては H_2SO_4 濃度の稀薄なことが実験しやすいので CuCl_2 のメタノール溶液 (金属 Fe を溶解分離した濾液) を水で希釈する場合、Cu が加水分解しない程度の

H₂SO₄ 酸性 (0.1~0.5N) とし金属 Al で Cu を分離すればよいことを知った。

(4) 金属 Al の添加量

分別溶液中の Cu を金属として分離する際の金属 Al の最適量を求めるため金属 Fe を用い実験方法に従って処理分解したのち溶液を 500 mL のメスフラスコに移し、これより 50 mL および 100 mL を各々分取し、H₂SO₄ 酸性を 0.5N とし以下実験法通り行い金属 Fe を定量した。結果を Table 4 に示す。これより知られるように CuCl₂ 5 g を用いて分別溶液より 50 mL 分取した場合は約 0.2 g 以上の

Table 3 Concentration of sulfuric acid (Fe non).

Concentration of H ₂ SO ₄ (N)	Titers of N/10 KMnO ₄ solution (mL)	Corresponding of Fe (mg)
0.1	0.20 0.15 } 0.18	1.16
0.5	0.20 0.20 } 0.20	1.29
1.0	0.22 0.17 } 0.20	1.29
1.5	0.18 0.16 } 0.17	1.09
2.0	0.22 0.24 } 0.23	1.48
3.0	0.28 0.31 } 0.30	1.93
4.0	0.46 0.51 } 0.49	3.15

M. Al 0.3(g); N/10 KMnO₄ soln. F=1.1527

Table 4 Amount metallic aluminium.

Added Al (g)	Amount of transfer				
	50 (mL)		100 (mL)		
	Found M. Fe (%)	Error (%)	Found M. Fe (%)	Error (%)	
0.1	98.96 99.13 } 99.05	+0.47	99.62 99.73 } 99.68	+1.10	
0.2	98.50 98.46 } 98.48	-0.10	99.22 98.99 } 99.10	+0.52	
0.3	98.55 98.60 } 98.58	±0.00	98.59 98.62 } 98.61	+0.03	
0.4	98.61 98.46 } 98.54	-0.04	98.60 98.65 } 98.63	+0.05	

H₂SO₄ 0.2 N

Al 量で充分であるが、100 mL 分取した場合は 0.2 g では Cu が完全に分離出来ず少し溶液中に残るが、0.3 g 以上添加すれば定量に影響しない程度まで分離出来た。

(5) CuCl₂ メタノール溶液による Fe の酸化物の溶解の有無について

CuCl₂ メタノール溶液による分別定量法で FeO および Fe₂O₃ がどの程度溶解するかについて実験するため種々の Fe の酸化物 0.20g を用い実験方法の操作に従って実験し溶解した Fe 量を求めた。結果を Table 5 に示す。これより知られるように CuCl₂ メタノール溶液による金属 Fe の分別定量法では FeO および Fe₂O₃ は殆んど溶解しないことを知った。

3. 金属 Fe および MnO の溶解について

以上の実験を基として金属 Fe, MnO および金属 Fe と

MnO の混合試料 (金属 Fe が CuCl₂ メタノール溶液により溶解して出来る FeCl₂ の存在の際の MnO の溶解について実験する必要がある) について実験するため II. 2. (1) の実験方法に従って操作し、H₂SO₄ 濃度を約 0.5N とし煮沸してメタノールを蒸発したのち、金属 Al 0.3g を加え溶液が無色となるまで加熱して Cu を金属とし、冷却後金属 Cu を濾過し洗滌する。濾液および洗液の一部を分取して Fe および Mn を定量し、これらの溶解量を求めた。結果を Table 6 に示す。これより知られるように金属 Fe は殆ん

Table 5 Dissolved of iron oxide with CuCl₂ methyl alcohol solution.

Sample	Found Fe (%)
Magnetite (A) (FeO 28.31%)	0, 0
Magnetite (B) (FeO 25.68%)	0, 0
Reduced iron ore (A) (FeO 31.62%)	Trace, 0
Reduced iron ore (B) (FeO 16.28%)	0, 0
Iron ore (FeO 16.30%)	Trace, Trace
Hematite (not FeO)	0, 0
Limonite (not FeO)	Trace, 0
Ferric oxide (not FeO)	0, 0

Table 6 Dissolved of metallic iron and manganese monoxide with CuCl₂ methyl alcohol solution.

Sample	Found Fe (%)	Found MnO (%)
M. Fe (0.20 g)	98.51 98.48	—
M. Fe 98.58 (%)	98.56	
MnO (0.20 g)	Trace	0.18
MnO 98.52 (%)	Trace	0.11
M. Fe + MnO (0.10g) (0.10g)	Trace	0.13
	49.25 49.29 49.19	0.23 0.18 0.15

ど完全に溶解するが MnO も少しく溶解することを知った。また金属 Fe と MnO の混合試料の場合も MnO の溶解は MnO 単独の場合と同じ程度であつた。

III. 金属鉄の分別定量法

以上の基礎的実験をもととして次のような分別定量操作を創案した。

1. 分別定量操作

細粉試料 (200 mesh) 0.10~0.20g を 100 mL の三角フラスコに秤取し、これにあらかじめ CuCl₂ 5 g にメタノール 50 mL および Na₂CO₃ 0.4 g を加え充分振盪中和したものを加え、コルクで軽く栓をし試料の凝結を防ぐため 2~3 min 間攪拌し 40° に保った湯煎中に浸し、ときどき攪拌しつつ約 1 hr 間、加温溶解したのち湯煎中より取り出し冷水で 30° 以下に冷却し精製したアスベストをつめた磁製坩堝で吸引濾過する。フラスコおよび残渣はメタノールで

4~5回洗滌する。濾液および洗液をあわせ $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ 10 mL を加えて Cu の加水分解を防ぎ、水で 500 mL のメ

Table 7 Determination of practice samples.

Sample		Found M. Fe (%)	Error (%)
Reduced iron ore	M. Fe 84.98 (%)	$\left. \begin{array}{l} 84.79 \\ 84.73 \end{array} \right\}$ 84.76	-0.22
	M. Fe 71.56 (%)	$\left. \begin{array}{l} 71.48 \\ 71.52 \end{array} \right\}$ 71.50	-0.06
	M. Fe 68.31 (%)	$\left. \begin{array}{l} 68.56 \\ 68.48 \end{array} \right\}$ 68.52	+0.21
	M. Fe 52.04 (%)	$\left. \begin{array}{l} 51.84 \\ 52.00 \end{array} \right\}$ 51.92	-0.12
	M. Fe 44.92 (%)	$\left. \begin{array}{l} 44.73 \\ 44.79 \end{array} \right\}$ 44.76	-0.16
Ferro manganese	M. Fe 79.95 (%)	$\left. \begin{array}{l} 80.22 \\ 80.06 \end{array} \right\}$ 80.14	+0.19
	M. Fe 68.23 (%)	$\left. \begin{array}{l} 68.59 \\ 68.45 \end{array} \right\}$ 68.52	+0.29
	M. Fe 54.39 (%)	$\left. \begin{array}{l} 54.97 \\ 54.83 \end{array} \right\}$ 54.90	+0.51
	M. Fe 44.99 (%)	$\left. \begin{array}{l} 44.71 \\ 44.81 \end{array} \right\}$ 44.76	-0.20
	M. Fe 32.65 (%)	$\left. \begin{array}{l} 32.85 \\ 32.69 \end{array} \right\}$ 32.77	+0.12
Reduced manganese ore	—	$\left. \begin{array}{l} 3.15 \\ 3.19 \end{array} \right\}$ 3.17	—
	—	$\left. \begin{array}{l} 5.76 \\ 5.92 \end{array} \right\}$ 5.84	—
	—	$\left. \begin{array}{l} 9.38 \\ 9.46 \end{array} \right\}$ 9.42	—

スフラスコに移し標線まで稀釈する。これより Fe 含有量に応じて 50~100 mL を分取し H_2SO_4 の濃度を 0.1~0.5N とし、加熱してメタノールを蒸発したのち金属 Al 0.3g を加え溶液が無色となるまで加熱して Cu を金属とし、冷却後、金属 Cu を濾紙で迅速に濾過し冷水で洗滌する。濾液に MnSO_4 溶液 30 mL を加え N/10 KMnO_4 標準液で微紅色を呈するまで滴定し、次式により金属 Fe を定量する。

金属 Fe (%)

$$\frac{\text{N/10 KMnO}_4 \text{ 標準液使用量} \times \text{力価} \times 0.5584 \times \text{分液係数}}{\text{試料 (g)}} \quad (\text{mL})$$

2. 分別定量結果

上記の分別定量操作により還元鉄鉱石、Fe-Mn および還元マンガング石試料について分析した結果を Table 7 に示す。還元鉄鉱石および Fe-Mn 試料中の金属 Fe の標準値は HgCl_2 水溶液法で定量した (Fe-Mn 中の金属 Fe が HgCl_2 水溶液法で定量的に定量出来るかどうか問題があるが、他に標準値を決定する方法がないので一応標準値とした)。Table 7 より知られるように Fe-Mn 試料の定量結果が少しく標準値より高値を示しているが、 CuCl_2 メタノール溶液による分別定量法が高値を示す方法であるのか HgCl_2 水溶液法が、このような試料に対して低値を示す方法であるのか明らかでないが、本法は個々の定量値の繰返しに大きな差のないことを知った。

IV. 総 括

(1) 金属 Fe および Fe-Mn と MnO の分別定量に CuCl_2 メタノール溶液を用いて加温溶解することにより FeO 、 Fe_2O_3 および MnO を殆んど溶解することなく金属 Fe を溶解することが出来た。

(2) CuCl_2 メタノールにより金属 Fe を溶解した溶液より多量の Cu を分離する方法として H_2SO_4 酸性を 0.1~0.5N とし、金属 Al 0.3g を加えて煮沸し金属 Cu として濾過分離することにより Cu の影響を除き、直接 KMnO_4 標準液で滴定し Fe を定量することが出来た。

(3) このような実験結果より金属 Fe および Fe-Mn と MnO の分別定量法を創案し、この分別定量法により実際試料中の金属 Fe の定量を行い満足すべき結果を得た。