

# Fe<sup>++</sup> 定量に対する重量法と沃度法との比較 (第一報)

山本 作次郎

## 緒 言

塩化第二鉄水溶液より塩酸性エーテルにて鉄を抽出し、水液層及びエーテル層に分配された鉄を定量するに当り、可及的簡単で而も信頼出来る容量分析法を用い度いとの希望から、現在まで不正確として顧みられない沃度法を再検討してみた。

即ち塩化第二鉄の微酸性溶液に沃度加里を加へて遊離した沃度を規定チオ硫酸ソーダ溶液で滴定するのであるが、此の時終止点の指示薬として澱粉糊液を加へて青色となし、滴定によって、その丁度無色となつてから、1分間青色を再現せねばよいとされて居る。又一応終止点に達した後も空気酸化により再び青色を取り戻し、更に滴定をすれば結局過剰のチオ硫酸ソーダを消費して誤差を大ならしめ、又沃度の揮散や光の影響があるとされている。そこで次の様に操作を行つて良好な結果を得た。

## 実 験

### ① 重量分析による試料溶液の調製

昇華純塩化第二鉄 (分子量 162.23) を約 30 瓦採り、之を蒸留水で 1 立にする。此の溶液 10 c.c. を採り普通の重量分析法により約 10 mg/c.c. (Fe) の濃度とす。その四回の結果は次の如し。

$$1) \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.1450 \text{ g}, \quad 2) 0.1447 \text{ g}, \quad 3) 0.1448 \text{ g}, \quad 4) 0.1451 \text{ g}$$

$$\text{平均 } \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.1449 \text{ g}$$

$$\therefore \text{Fe} = \frac{2 \text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times 0.1449 = 0.6994 \times 0.1449 = 0.10120 \text{ mg/c.c.}$$

以下すべて此の 0.010120 g/c.c. (Fe) の溶液を試料とす。

### ② 沃度法に依る定量

塩化第二鉄溶液 10 c.c. を三角フラスコに採り、水で 100~400 c.c. に稀釈し、12-NHCl を 0.1 c.c. 加へ、約 0.5 g の沃度加里を加へ溶解せしめ、充分攪拌して沃度を遊離せしめ、溶液の褐色が黄色となるまで規定チオ硫酸ソーダ液で滴定し、始めて 1~2 c.c. の澱粉糊液を加へて青色に着色せしめた後、1分後に直ちに滴定を続け、以後 10 分毎に滴定を行うものとする。尙規定チオ硫酸ソーダ液の力価は次の如し

$$0.09811\text{-}N \text{ チオ硫酸ソーダ溶液の } 1 \text{ c.c.} \equiv 0.0054795 \text{ g (Fe)}$$

(I) 塩化第二鉄溶液 10 c.c. → 100 c.c.

| 回数 | 時間(分) | 1    | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    | 60 | 70 | 80   |
|----|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|----|----|------|
| 1  |       | 15.7 | 17.78 | 18.2  | 18.3  | 18.4  | 18.45 | —  | —  | 18.5 |
| 2  |       | 15.9 | 17.6  | 18.1  | 18.2  | 18.4  | 18.45 |    |    |      |
| 3  |       | 16.5 | 17.9  | 18.25 | 18.35 | 18.45 | —     | —  | —  | 18.5 |

(註) 表中の一印は溶液の青色が再現せない事を示す。表中の数字は滴定に要したチオ硫酸ソーダの c.c. である。

(II) 鹽化第二鉄溶液 10 c.c.→150 c.c.

| 回数 | 時間(分) | 1     | 10    | 20    | 30    | 40   | 50    | 60    | 70 | 110 | 120  |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|----|-----|------|
| 1  |       | 17.55 | 18.05 | 18.27 | 18.33 | 18.4 | 18.43 | 18.48 | —  | —   | 18.5 |
| 2  |       | 17.75 | 18.18 | 18.3  | 18.35 | 18.4 | —     | 18.46 |    |     |      |
| 3  |       | 17.1  | 17.8  | 18.02 | 18.2  | 18.3 | 18.45 |       |    | —   | 18.5 |

(註) 沃度加里添加後 1.は30分後, 2.は20分後, 3.は10分後に滴定開始

(III) 鹽化第二鉄溶液 10 c.c.→200 c.c.

| 回数 | 時間(分) | 1     | 10   | 20    | 30    | 40    | 50    | 60 | 70   | 80 | 90 | 100   |
|----|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|----|------|----|----|-------|
| 1  |       | 16.9  | 17.8 | 18.2  | 18.33 | 18.38 | 18.45 | —  | 18.5 | —  | —  | 18.55 |
| 2  |       | 16.85 | 17.9 | 18.25 | 18.35 | 18.4  | 18.45 | —  | —    | —  | —  | 18.55 |
| 3  |       | 17.3  | 17.8 | 18.1  | 18.3  | 18.4  | 18.45 |    |      |    |    |       |

(IV) 鹽化第二鉄溶液 10 c.c.→300 c.c.

| 回数 | 時間(分) | 1    | 10   | 20   | 30    | 40   | 50   | 60    | 70   | 80   | 90    | 100  |
|----|-------|------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|-------|------|
| 1  | {     | 12.4 | 14.5 | 15.4 | 16.35 | 16.8 | 17.3 | 17.55 | 17.7 | 17.8 | 17.95 | 18.0 |
|    | {     | 110  | 120  | 130  | 140   | 150  | 160  | 170   |      |      |       |      |
| 2  | {     | 14.1 | 16.0 | 16.6 | 17.0  | 17.3 | 17.5 | 17.6  | 17.7 | 17.8 | 17.9  | 18.0 |
|    | {     | 110  | 120  | 130  | 140   |      |      |       |      |      |       |      |
|    | {     | 18.1 | 18.2 | 18.3 | 18.35 |      |      |       |      |      |       |      |

(V) 鹽化第二鉄溶液 10 c.c.→400 c.c.

| 回数 | 時間(分) | 1    | 10   | 20   | 30   | 40   | 50    | 60    | 70    | 80   | 90    | 100  |
|----|-------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| 1  | {     | 12.0 | 14.0 | 15.0 | 16.0 | 16.6 | 16.85 | 17.05 | 17.25 | 17.4 | 17.45 | 17.5 |
|    | {     | 110  | 120  | 130  | 140  | 150  | 160   | 170   | 180   | 190  | 200   |      |
| 2  | {     | 10.0 | 10.8 | 11.2 | 12.0 | 13.0 | 13.8  | 14.5  | 15.5  | 16.0 | 16.3  | 16.4 |
|    | {     | 110  | 120  | 130  | 140  | 150  | 160   |       |       |      |       |      |
|    | {     | —    | —    | —    | —    | —    | 16.85 |       |       |      |       |      |

(VI) 鹽化第二鉄溶液 10 c.c.→200 c.c. (沃度加里添加後 1 時間放置)

| 回数 | 時間(分) | 1     | 10    | 20    | 30   | 40    | 50    | 60 | 70   | 80 | 90    |
|----|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|----|------|----|-------|
| 1  |       | 17.4  | 17.75 | 18.0  | 18.2 | 18.35 | 18.45 | —  | 18.5 |    |       |
| 2  |       | 16.8  | 17.9  | 18.2  | 18.3 | 18.4  | 18.45 | —  | 18.5 | —  | 18.55 |
| 3  |       | 15.35 | 16.8  | 17.85 | 18.2 | 18.4  | 18.5  | —  | —    | —  | 18.55 |

(VII) 鹽化第二鉄溶液 10 c.c.→200 c.c. (沃度加里添加後 2 時間放置)

| 回数 | 時間(分) | 1     | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    | 60 | 70   | 80   |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|------|------|
| 1  |       | 16.6  | 17.6  | 18.1  | 18.35 | 18.4  | 18.45 | —  | 18.5 |      |
| 2  |       | 17.65 | 17.95 | 18.15 | 18.3  | 18.35 | 18.4  | —  | —    | 18.5 |
| 3  |       | 16.7  | 18.05 | 18.2  | 18.3  | 18.35 | 18.45 | —  | —    | 18.5 |

(VIII) 塩化第二鉄溶液 10 c.c. → 200 c.c. (塩酸性エーテルで飽和)

| 回数 | 時間(分) | 1     | 10   | 20   | 30    | 40    | 50    | 60    | 70    | 80    |
|----|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1  |       | 16.9  | 17.4 | 17.9 | 17.95 | 18.0  | 18.05 | 18.08 | 18.1  | 18.15 |
| 2  |       | 15.75 | 17.2 | 17.6 | 17.8  | 17.88 | 17.95 | 18.0  | 18.05 |       |
| 3  |       | 15.7  | 17.2 | 17.5 | 17.7  | 17.8  | 17.9  | 18.0  | 18.05 | 18.1  |

(XI) 塩化第二鉄溶液 10 c.c. → 200 c.c. (塩酸性エーテル飽和後駆逐)

| 回数 | 時間(分) | 1    | 10   | 20    | 30    | 40   | 50    | 60    | 70   |
|----|-------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| 1  |       | 17.9 | 18.1 | 18.2  | 18.25 | 18.3 | —     | 18.35 |      |
| 2  |       | 18.0 | 18.2 | 18.3  | 18.35 | —    | —     | —     | 18.4 |
| 3  |       | 17.8 | 18.1 | 18.25 | 18.3  | —    | 18.35 | —     | 18.4 |

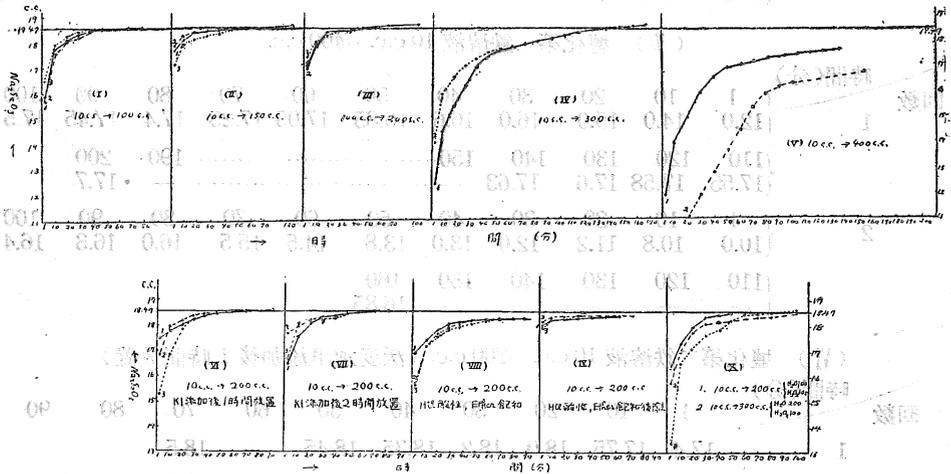
(X) 1. 塩化第二鉄溶液 10 c.c. → 100 c.c. (更に 100 c.c. 過酸化水素水を加えて 200 c.c. とす)

2. 塩化第二鉄溶液 10 c.c. → 200 c.c. (更に 100 c.c. 過酸化水素水を加えて 300 c.c. とす)

3. 同上 (同上)

| 回数 | 時間(分) | 1    | 10   | 20   | 30   | 40    | 50    | 60    | 70    | 80    | 90 | 100  |
|----|-------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|----|------|
| 1  |       | 16.6 | 17.7 | 18.1 | 18.3 | 18.4  | 18.45 | —     | 18.5  | 18.5  | —  | —    |
| 2  |       | 15.7 | 17.1 | 17.8 | 18.0 | 18.15 | 18.2  | —     | 18.25 | 18.3  | —  | 18.4 |
| 3  |       | 13.3 | 16.5 | 17.1 | 17.6 | 17.9  | 18.85 | 18.35 | 18.4  | 18.45 | —  | 18.5 |

以上 (I) → (X) の結果をグラフを示す。



実験②の解説

(I): 0.010120 g/c.c. (Fe) の塩化第二鉄溶液を精密ピュ. レッドから 200 c.c. 三角フラスコに精確に 10 c.c. を採る。蒸留水で 100 c.c. に稀釈する。12~N 塩酸を約 0.1 c.c. 添加する (0.012~N)。沃度加里の約 0.5 瓦を加へ溶解せしめる (0.5%)。約 5~10 分後 0.0981 規定のチオ硫酸ソーダ液で滴定して褐色液が黄色となるに及び中止する。新しく調製した澱粉糊液の約 1 c.c. を加へ青く着色せしめた後、約 1 分後直ちに滴定を続ける。無色となるや滴定を中止。青色次第に再現。10 分後に滴定。以下同様の滴定を 10 分毎に行う 60 分目、70

分目には未だ青色を再現せず。80分目に着色しをるを以て滴定。此の結果より60分目、70分目に対し内挿してみると次の表になる。

| 分目   | チオ硫酸ソーダ c.c (平均) | g/10 c.c (Fe) | 重量分析値からの偏差 |
|------|------------------|---------------|------------|
| 50分目 | 18.46            | 0.1011        | -0.11%     |
| 60分目 | (18.467)         | (0.10119)     | -0.016%    |
| 70分目 | (18.484)         | (0.10128)     | +0.07%     |
| 80分目 | 18.5             | 0.10137       | +0.16%     |

※重量分析値：0.10120 g/10 c.c. (Fe)  $\equiv$  18.47 c.c.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

(II)：鹽化第二鉄溶液 10 c.c. を 150 c.c. に稀釈。以後の操作は (I) に同じ。鹽酸濃度は 0.008~N, 沃化加濃度は 0.33% となる。1時間目に於て  $\frac{18.48+18.46}{2} = 18.47$  c.c. (平均) となり、重量分析値に全く一致する。尙沃度加里添加後の放置時間を 10~30 分に變えてみた。

(III)：鹽化第二鉄溶液 10 c.c. を 200 c.c. に稀釈。鹽酸濃度は 0.006~N, 沃度加里濃度は 0.25% となる。1時間目に重量分析値と一致する。

(IV)：鹽化第二鉄溶液 10 c.c. を 300 c.c. に稀釈。鹽酸濃度は 0.004~N, 沃度加里濃度は 0.17% となる。終止点に達するに略 3 時間を要する。

(V)：鹽化第二鉄溶液 10 c.c. を 400 c.c. に稀釈。鹽酸濃度は 0.003~N, 沃度加里濃度は 0.13% となる。3 時間以上を経過するも尙終止点に達せず。

(VI)：鹽化第二鉄溶液 10 c.c. を 200 c.c. に稀釈。文献に依っては KI 添加して、後時間が経過すると空気酸化及び昇華により又光線の影響によって不正確な結果を与えることになっているので、此の場合沃度加里添加後 1 時間目より滴定してみたが、それより 1 時間目に重量分析値に一致する。

(VII)：鹽化第二鉄溶液 10 c.c. を 200 c.c. に稀釈。沃度加里添加後 2 時間目より滴定開始。それより 1 時間目に重量分析値に一致する。

(VIII)：鹽化第二鉄溶液 10 c.c. を 200 c.c. に稀釈。之は水 200 c.c. に鹽酸性エーテルをやゝ過剰に加え分別漏斗中にてよく振盪して、エーテルにて飽和した水で 200 c.c. に稀釈するのである。尙鹽酸性エーテルとは、比重 1.10 (6~N) の鹽酸と等容のエーテルとを共振してエーテルを分取し更にもう 1 回等容の鹽酸を加へて共振して分取したものである。その目的は鹽化第二鉄溶液より鹽酸酸性エーテルにて鉄を抽出し、その水溶液及びエーテル層中の鉄の分布量を定量やるに当り、此の沃度法を適用する場合、エーテルが如何な影響を与えるかを検するためである。その結果は 1 時間以上に於ても未だ重量分析値に達しない。

(IX)：鹽化第二鉄溶液 10 c.c. を 200 c.c. に稀釈。(VIII) と同様にしてエーテルで飽和せしめたものを可及的低温 (約 50°C) で攪拌しつゝ、エーテルを蒸発除去したもの (僅かにエーテル臭を残す) について滴定を行った。その結果は 1 時間目には未だ重量分析値に達しないが (VIII) より近い。

(X)： $\text{Fe}^{++}$  はエーテル中の不純物のために還元されるが故に (VIII) 及び (IX) の如く、滴定 1 時間後に於ても重量分析値に達せず、甚だ緩漫ながらも滴定曲線が上昇して行く。(IX) の如くエーテル処理した後、エーテルを除去したるものに対し酸化を試みた。酸化剤として 0.5—1 瓦の  $\text{KClO}_3$  を少量宛数回に分けて加へて煮沸し酸化を行はしめ、過剰の  $\text{KClO}_3$  を早く分解せしめるために、 $\text{KClO}_3$  の添加量も調節し、煮沸も 30 分間以上行ったものにつき、滴定を行ったが、未分解の  $\text{KClO}_3$  の存在のため過剰の沃度を分離し来り、過

剰の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  を要した。此の結果は予想した所であった。そこで酸化剤に過酸化水素水を用いた。

(1): 塩化第一鉄溶液 10 c.c. に塩酸酸性エーテルで飽和した水を加へて 100 c.c. となし、エーテルを蒸発除去した後に、攪拌しつつ過酸化水素水 100 c.c. を数回に分けて加へて、全容を略 200 c.c. となし、約 5 分間攪拌した後約 5 分間煮沸する。冷後之について滴定を行った結果、1 時間目に重量分析値に一致した。

(2) 及び (3): (1) と同様にして塩化第二鉄溶液 10 c.c. を鹽酸酸性エーテルで飽和せしめた水で 200 c.c. となし、エーテルを蒸発除去した後に、過酸化水素水の 100 c.c. を攪拌しつつ、数回に分けて加えて全容を 300 c.c. とし、約 5 分間よく攪拌後、5 分間煮沸する。冷後滴定した結果、1 時間以上を要しても容易に重量分析値に達しない。

### 考 案

(A) 重量分析及び沃素法による Fe 定量値の比較

1) ①に於ける重量分析の結果は正確なものと考へる。 Fe: 0.10120 g/10 c.c.

2) ②の (II) 及び (III) を時間別に平均し、Fe の重量を算出する。

|   |   |    |         |         |         |        |        |   |    |    |        |
|---|---|----|---------|---------|---------|--------|--------|---|----|----|--------|
| 滴定時間:                                   | 1 | 10 | 20      | 30      | 40      | 50     | 60     | 7 | 80 | 90 | 100    |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ c.c.: | — | —  | 18.22   | 18.31   | 18.4    | 18.45  | 18.48  |   | —  | —  | 18.5   |
| Fe g/10c.c.:                            | — | —  | 0.09983 | 0.10033 | 0.10082 | 0.1011 | 0.1013 |   | —  | —  | 0.1014 |

3) 重量分析値の (Fe: 0.10120 g/10 c.c.) は容量分析による 50~70 分目の 0.1011~0.1013 とよく一致する。故に沃度法による終止点は最初の滴定後 10 分毎に滴定しつつ、60 分前後が適当で、此の時は約 10 分内外も青色は再現せず正確な終止点を示すものとしてよからう。

(B) 稀積度の影響

1) ②の (I), (II), (III), (IV) 及び (V) の結果をみると、稀積度の大きい (IV) 及び (V) は (I), (II) 及び (III) に比して多大の時間を要し、且つ操作が困難なため不適当である。

2) (I) はその終止点の時間が (II) 及び (III) と大體一致するが、やゝ乱れる恐れがある。

3) (II) 及び (III) は数回の結果、その終止点はよく一致するから、最も適当である。

(C) 沃度加里添加後の時間による影響

文献に見る如き沃度加里添加後、時間経過による影響誤差は殆ど見出せなかった。即ち②の (II) と (IV) 及び (VII) の間の差異は殆ど見出されず、放置時間だけ無駄となる。

(D) エーテルによる影響

1) (VIII) の如く鹽酸性エーテルで飽和した水で稀積すれば、50~70 分後の滴定結果は重量分析値より約 4% 低く出る。

2) (IX) の如くエーテルを除去した後、50~70 分後の滴定結果は重量分析値より約 1.5~2% 低く出る。

3) (IX) の如く過酸化水素で酸化すれば、50~70 分後の滴定結果は、重量分析値に近づくが、殊に (X) の (1) の如く、水及び過酸化水素水の各 100 c.c. 計 200 c.c. の稀積度の場合には全く重量分析値と一致する。

### 結 語

1) 0.01 g/c.c. (Fe) の塩化第二鉄溶液 10 c.c. を 150~200 c.c. に稀積した溶液 (0.00006~

0.00014 g/c.c. Fe) につき、沃度法を適用するに当り、滴定開始後 10 分毎に滴定を行へば丁度 60 分間には (50~70 分でもよい)、終止点に達し正確な重量分析値に一致する。

2) 鹽化第二鉄の稀釈溶液に沃度加里を加へて 1~2 時間放置しても、三角フラスコに密栓をしておけば何らの影響がなかつた。

3) 鹽酸性エーテル含有の鹽化第二鉄水溶液にあっては、エーテルを蒸発除去の後、過酸化水素水を以て充分な酸化処理を行ったものにつき、上記 (1) に従つて滴定を行へば、矢張り 1 時間目に正確な終止点に達し、重量分析による正確値に一致する。

4) 以上の実験範囲に於ては Fe<sup>+++</sup> に対する沃度法は信頼し得る結果を与える事を確認した。

5) 文献によれば沃度加里濃度は 4% 以上がよく、鹽酸酸性は強度なるべき事が示されているが、此の実験に於ける稀釈度にあっては、沃度加里は 0.3% 前後鹽酸は (0.01~0.005)N 程度よい様に思われる。第 2 報では之が實用化を試みる積りである。

文 献

1. 石橋 義義: 基礎容量分析法 (中)
2. Meineke: Chem. Ztg. 18 (1894), 157.
3. E. W. Warhbyrn: J. Am. Chem. Soc., 30 (1908), 31.
4. I. M. Koltobf: Pharm. Weekble, 156 (1919), 7.
5. Koltoff: Z. onot. Chem., 60 (1921), 341.

附 録

試 験 方 法

(1) 試 液 の 調 製

試液 FeCl<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O 4.0163 g 基準水 100 ml を用いて調製する。

0.0003 N の Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液を以て標準液とする。

(1) Kofler, Z. anorg. Chem. 11, 193 (1907).

(2) Kofler, Z. anorg. Chem. 11, 193 (1907).

(3) Kern, J. A. C. 23, 630 (1901).

(4) Speller, Chem. News, 83, 104 (1901).

(5) Noyes, Baly and Spurr, J. A. C. 23, 50, 51, 52, 53 (1901).

(6) Swift, J. A. C. 23, 18 (1901).

(7) Wada and Aio, Sci. Papers, Inst. Phys. Chem., Tokyo, 1, 10 (1932).

(8) Gaster, unpublished experiments carried out in Salfer Laboratory.