

Fe³⁺ 定量に対する重量法と沃度法の比較

(第 2 報)

山 本 作 次 郎

第 1 報では 0.010 g/ml Fe 濃度の FeCl₃ 水溶液 10 ml を 200 ml に稀めたものを試料として沃度滴定を行う場合、HCl (0.006 N), KI (0.25%) の如き甚だ稀い溶液に於て規定 Na₂S₂O₃ 液で滴定すれば 60 分後に精確な終止点を與えることを報告したのであるが、滴定に長時間を要し実用にならないので、HCl 及び KI の濃度を種々変えて詳細に実験を行い短時間に精確な重量分析値と一致する好結果を得た。尙又 FeCl₃ に限らず Fe₂(SO₄)₃ を試料とし、又試料液の濃度異なる場合についても、矢張り充分信頼出来る終止点と定量値を與えることを知つたので報告する。尙以下実験数値は凡て 3 回の平均値である。

実 験 (I)

試 液 濃 度: 0.01017 g/ml Fe (重量分析値)

Na₂S₂O₃ 液: 0.118755 N の 1 ml ≡ 0.006632 g/ml Fe

重量分析による 0.01017 g/ml Fe に最も相当する Na₂S₂O₃ の量は 15.33 ml であつて下に対照表を作る。

Na ₂ S ₂ O ₃ ml:	15.00	15.10	15.15	15.20	15.25	15.30	15.33	15.35	15.40	15.45	15.50
g/ml Fe :	0.009945	0.010011	0.010024	0.010081	0.010114	0.010114	0.010148	0.01017	0.010184	0.010210	0.010237

I. KI を 1% に固定し、HCl 濃度を 0.162~1.436 N とす。

原 HCl=11.49 N。以下 (1)~(5) に於て試液 10 ml に蒸留水 200 ml を加え、之に各記の如く HCl を加える。T.V.=全容。C_{HCl}=塩酸濃度。

(1) HCl=30 ml T.V.=240 ml KI=2.4 g (1%) C_{HCl}=1.436 N

時間(分) ;	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml) :	14.10	14.31	14.43	14.57	14.70	14.75	14.81	14.87	14.95	15.00	15.06

(2) HCl=20 ml T.V.=230 ml KI=2.3 g C_{HCl}=0.999 N

時間(分) :	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml) :	14.00	14.25	14.35	14.40	—	14.50	—	14.60	—	14.70	—	—	—	—	14.91

(3) HCl=10 ml T.V.=220 ml KI=2.2 g C_{HCl}=0.523 N

時間(分) :	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml) :	13.80	13.95	14.10	14.25	14.38	14.50	14.60	14.68	14.70	14.75

(4) HCl=5 ml T.V.=215 ml KI=2.15 g C_{HCl}N=0.267 N

時間(分) :	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
a ₂ S ₂ O ₃ (ml) :	13.60	13.90	14.05	14.20	14.35	14.45	14.60	14.65	14.70	14.75

(5) HCl=3 ml T.V.=213 ml KI=2.13 g C_{HCl}=0.162 N

時間(分) :	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml) :	13.50	13.80	14.00	14.15	14.30	14.40	—	14.50	14.55	14.60

II. KI を 3% に固定し, C_{HCl} を 0.214~0.907 N とす。

(1) HCl=18 ml T.V.=228 ml KI=6.84 g $C_{\text{HCl}}=0.907$ N										
時間(分)	: 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ml})$: 15.40	15.71	—	15.80	—	—	15.90	—	—	—
(2) HCl=16 ml T.V.=226 ml KI=6.78 g $C_{\text{HCl}}=0.813$ N										
時間(分)	: 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ml})$: 15.36	15.50	—	15.62	—	—	15.80	—	—	—
(3) HCl=13 ml T.V.=223 ml KI=6.69 g $C_{\text{HCl}}=0.670$ N										
時間(分)	: 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ml})$: 15.29	15.44	—	—	—	—	15.50	—	—	—
(4) HCl=12 ml T.V.=222 ml KI=6.66 g $C_{\text{HCl}}=0.621$ N										
時間(分)	: 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ml})$: 15.30	15.40	—	15.45	—	—	—	—	15.50	—
(5) HCl=11 ml T.V.=221 ml KI=6.63 g $C_{\text{HCl}}=0.572$ N										
時間(分)	: 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ml})$: 15.30	15.35	15.40	—	15.45	—	—	—	—	15.51
(6) HCl=9 ml T.V.=219 ml KI=6.57 g $C_{\text{HCl}}=0.472$ N										
時間(分)	: 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ml})$: 15.28	15.35	—	15.42	—	—	—	15.48	—	—
(7) HCl=8 ml T.V.=218 ml KI=6.54 g $C_{\text{HCl}}=0.422$ N										
時間(分)	: 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ml})$: 15.26	15.33	—	15.40	—	—	—	15.45	—	—
(8) HCl=7 ml T.V.=217 ml KI=6.51 g $C_{\text{HCl}}=0.324$ N										
時間(分)	: 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ml})$: 15.25	15.30	15.37	—	15.40	—	—	—	—	—
(9) HCl=6 ml T.V.=216 ml KI=6.48 g $C_{\text{HCl}}=0.319$ N										
時間(分)	: 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ml})$: 15.18	—	15.28	—	—	—	—	—	—	—
(10) HCl=5 ml T.V.=215 ml KI=6.45 g $C_{\text{HCl}}=0.266$ N										
時間(分)	: 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ml})$: 14.90	—	15.00	—	—	—	15.02	—	—	—
(11) HCl=4 ml T.V.=214 ml KI=6.42 g $C_{\text{HCl}}=0.214$ N										
時間(分)	: 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ml})$: 14.70	14.80	—	—	—	—	—	—	—	—

III. KI を 4% に固定し, C_{HCl} を 0.162~1.648 N とす。

(1) HCl=25 ml T.V.=235 ml KI=9.4 g $C_{\text{HCl}}=1.648$ N										
時間(分)	: 1	2	3	4	5	10	20			
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ml})$: 15.80	16.00	16.10	—	16.21	16.30	16.62			
(2) HCl=20 ml T.V.=230 ml KI=9.2 g $C_{\text{HCl}}=0.999$ N										
時間(分)	: 1	2	3	4	5	10	20			
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ml})$: 15.65	15.80	15.90	16.10	—	16.26	—			

(3) HCl=15 ml T.V.=225 ml KI=8.9 g $C_{\text{HCl}}=0.776 \text{ N}$									
時間(分)	1	2	3	4	5	10	20		
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	15.60	15.65	15.70	—	15.75	15.82	16.3		
(4) HCl=10 ml T.V.=220 ml KI=8.8 g $C_{\text{HCl}}=0.523 \text{ N}$									
時間(分)	1	2	3	4	5	10	20		
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	15.44	15.77	—	15.82	—	—	15.80		
(5) HCl=9 ml T.V.=219 ml KI=8.76 g $C_{\text{HCl}}=0.472 \text{ N}$									
時間(分)	1	2	3	4	5	7	15	20	
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	15.25	15.32	—	15.40	—	15.43	15.50	—	
(6) HCl=8 ml T.V.=218 ml KI=8.72 g $C_{\text{HCl}}=0.421 \text{ N}$									
時間(分)	1	2	3	4	5	7	15	20	
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	15.20	15.25	15.30	15.36	—	15.40	15.43	—	
(7) HCl=7 ml T.V.=217 ml KI=8.68 g $C_{\text{HCl}}=0.324 \text{ N}$									
時間(分)	1	2	3	4	7	10	15	20	
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	15.20	15.22	15.26	15.30	15.33	15.35	15.40	—	
(8) HCl=6 ml T.V.=216 ml KI=8.64 g $C_{\text{HCl}}=0.319 \text{ N}$									
時間(分)	1	2	3	4	7	10	15		
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	15.18	15.20	15.24	15.27	15.30	15.34	15.40		
(9) HCl=5 ml T.V.=215 ml KI=8.6 g $C_{\text{HCl}}=0.267 \text{ N}$									
時間(分)	1	2	3	4	5	10			
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	15.10	15.18	15.21	15.25	15.29	15.34			
(10) HCl=4 ml T.V.=214 ml KI=8.56 g $C_{\text{HCl}}=0.215 \text{ N}$									
時間(分)	1	2	3	4	5	6	15		
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	15.00	15.15	15.20	—	—	15.23	15.32		
(11) HCl=3 ml T.V.=213 ml KI=8.52 g $C_{\text{HCl}}=0.162 \text{ N}$									
時間(分)	1	2	3	4	5	6	10	15	
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	14.85	14.90	14.95	—	—	15.00	—	—	

IV. KI を 5% に固定し, C_{HCl} を 0.108~0.523 N とす。

(1) HCl=10 ml T.V.=220 ml KI=11.0 g $C_{\text{HCl}}=0.523 \text{ N}$										
時間(分)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	15.35	15.41	—	—	—	15.48	—	—	—	—
(2) HCl=7 ml T.V.=217 ml KI=10.85 g $C_{\text{HCl}}=0.324 \text{ N}$										
時間(分)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	15.30	15.35	15.40	—	—	—	—	—	—	—
(3) HCl=6 ml T.V.=216 ml KI=10.80 g $C_{\text{HCl}}=0.319 \text{ N}$										
時間(分)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	15.30	15.35	—	—	15.40	—	—	—	—	—
(4) HCl=5 ml T.V.=215 ml KI=10.75 g $C_{\text{HCl}}=0.267 \text{ N}$										
時間(分)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	15.25	15.33	—	—	—	15.35	—	—	—	—
(5) HCl=4 ml T.V.=214 ml KI=10.70 g $C_{\text{HCl}}=0.214 \text{ N}$										

時間(分)	: 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	: 15.25	15.33	—	—	15.35	—	—	—	—	15.40

(6) HCl=3 ml T.V.=213 ml KI=10.65 g C_{HCl}=0.162 N

時間(分)	: 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	: 15.25	15.30	—	—	—	—	15.37	—	—	—

(7) HCl=2 ml T.V.=212 ml KI=10.60 g C_{HCl}=0.108 N

時間(分)	: 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	: 15.15	15.20	—	—	—	—	15.25	—	—	—

考 察

(1) 従来沃度法に於ける KI の濃度は少くとも 4% 以上とされ、Fe³⁺ の定量に対して ACl 濃度は不明であつた。第 1 報では KI 0.25%, HCl 0.006 N の如き特に稀薄な場合について研究し、約 1 時間後に精確な終止点を與えたのであるが、此の第 2 報の如き KI=5%, C_{HCl}=0.2~0.3 N で滴定を行えば数分後に明確な終止点を與えるものであることを知つた。即ち

(イ) KI を 1% とすれば、C_{HCl} の 0.162~1.426 N に於ても問題にならぬ過小値を與えると共に終止点に到達がおそい。

(ロ) KI を 3% とすれば、C_{HCl} の 0.324~0.422 N に於てよい値を與えるが反應速度がおそい。

(ハ) KI を 4% とすれば、C_{HCl} の 0.267~0.421 N で精確値を與えるが終止点に達するのに 2~3 分を要する。

(ニ) KI を 5% とすれば、C_{HCl} の 0.162~0.319 N で精確値を 1~2 分で與える。C_{HCl} が 0.523 N ではやや過大値を値える。終止点は実に明確である。

(2) 実験に用いた諸条件をまとめると、

試液: 0.01017 g/ml Fe (重量分析値)

Na₂S₂O₃: 0.118755 N の 1 ml=0.006632 g/ml Fe

重量分析による 0.01017 g/ml Fe に対応する規定 Na₂S₂O₃ 液の容量は 15.30~15.35 ml である。即ち

Na ₂ S ₂ O ₃ (ml):	15.30	15.33	15.35
g/ml Fe :	0.0101477	0.01017	0.0101836

0.05 ml の読取り誤差は 0.35% Fe に相当する。

(3) HCl の規定度と取るべき ml の関係。

但し試液は 0.010 g/ml Fe の 10 ml を略 200 ml に稀釈したもの。之に規定 HCl を加えて 0.2~0.3 N HCl 酸性とする場合に加えるべき HCl 量は

(イ) 0.2 N HCl 酸性の場合

HCl-N :	12.0	11.5	11.0	10.5	10.0	9.5	9.0	8.5	8.0
比重 :	1.186	1.180	1.170	1.167	1.160	1.153	1.145	1.138	1.131
ml :	3.33	3.48	3.64	3.81	4.00	4.21	4.44	4.64	5.00

(ロ) 0.3 N HCl 酸性の場合

HCl-N :	12.0	11.5	11.0	10.5	10.0	9.5	9.0	8.5	8.0
比 重 :	1.186	1.180	1.174	1.167	1.160	1.153	1.145	1.138	1.131

ml : 5.00 5.22 5.45 5.71 6.00 6.32 6.67 7.01 7.50

実 験 (II)

I. Fe^{3+} 濃度と沃度法

敘上に用いた試液は $0.01017 \text{ g/ml Fe (FeCl}_3)$ の 10 ml に蒸留水 200 ml を加え $0.0000476 \text{ g/ml Fe}$ 程度の濃度であつたが、之より濃度の大き及び小さな場合でも次例の如く沃度法で精確な値を與える。

(1) 5 倍濃度の場合

0.01017 g/ml Fe の FeCl_3 溶液 50 ml に 200 ml の水を加えて略 5 倍濃度の試液を作る。即ち $0.0002380 \text{ g/ml Fe}$ 濃度の溶液となる。此の 250 ml の溶液に 5% の KI を加え、 5 ml の HCl (11.49 N) を加えて 0.225 N 酸性とし、 $0.118755 \text{ N-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液で滴定する。

Fe^{3+} の理論値 (重量分析値): 0.5085 g(Fe)

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液の消費量 = $76.30 \text{ ml} \therefore 0.5061 \text{ g(Fe)}$

実験差 = 0.22% (過小)

(2) 1/2 濃度の場合

0.01017 g/ml Fe の FeCl_3 溶液 5 ml に 200 ml の蒸留水を加え、略 1/2 倍濃度の試液を作る。即ち $0.0000238 \text{ g/ml Fe}$ 濃度の溶液となる。此の 205 ml の溶液に 5% の KI を加え、 35 ml の HCl (11.49 N) を加えて 0.193 N 酸性とし、 0.118755 N の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液で滴定する。

Fe^{3+} の理論値 (重量分析値): 0.05085 g(Fe)

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の消費量: $7.65 \text{ ml} \therefore 0.05074 \text{ g(Fe)}$

実験差 = 0.22% (過小)

II. 試液に硫酸第 2 鉄を用いる場合。

Fe^{3+} の理論値 (重量分析値): 0.006317 g/ml Fe

此の溶液 10 ml に 200 ml の蒸留水を加え、5% の KI 及び 45 ml の HCl (11.49 N) を加えて 0.216 N 酸性とす。之を $0.118755 \text{ N-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定する。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の消費量: $9.52 \text{ ml} \therefore 0.0063141 \text{ g/ml Fe}$

実験差 = 0.047% (過小)

III. 小林・中園氏還元法の適用

試液: 0.01017 g/ml Fe の 10 c.c.

KMnO_3 : $0.1008 \text{ N} \equiv 0.00562867 \text{ g/ml Fe}$

KMnO_4 の消費量: $18.90 \text{ ml} \therefore 0.0101376 \text{ g/ml Fe}$

実験差 = 0.56% (過大)

結 語

(1) 0.010 g/ml Fe 濃度の FeCl_3 溶液 10 ml を 200 ml 程度に稀釈せるものに於て Fe^{3+} を規定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液で滴定するには、 KI を 5% とし、 C_{HCl} を $0.2 \sim 0.3 \text{ N}$ として三角フラスコ (500 ml) 中で行い、即ち遊離沃度による褐色液が淡黄色となるまで一気に滴定し、次に澱粉糊 1 ml を加え、後の滴定は注意してマイクロビュレットによって行う。1~2 分間で明確な終止点を與え、此の点は重量分析とよく一致する値を與えるものである。而して青色が脱色した後少くも数分間は青色が再現しない。

(2) 0.010 g/ml Fe の 1/2 乃至 5 倍濃度の FeCl_3 溶液に於ても敘上の如く良い結果

を與えた。

(3) 硫酸第 2 鉄溶液に於てもよい結果を與えた。

(4) 小林・中園氏還元法に劣らぬよい結果を與えた。

以上の範囲に於て此の沃度法が Fe^{3+} の定量に實用してよい精度を與えるのもと考える。
此の研究について京都大学教授石橋雅義先生の御指導を深く謝す次第である。

文 献

石橋雅義著 “定量分析実験法” (富士房) 419~430 頁

高木誠司著 “定量分析の実験と計算” (第 2 卷の 368 頁)

Mohr, Ann. Chem. Pharm., **105**, 53 (1858)

Kremer, J. prakt. Chem., **84**, 339 (1861).

Treadwell-Hall, “Quantitative Analysis” Vol. II.

Sutton, “Volumetric Analysis” (1924, p. 743).

被滴定液の酸を殆ど中和した後に強濃度の KI を加え、 $50^{\circ}\sim 60^{\circ}\text{C}$ に 20 分間加熱した後冷してから滴定するとしている。

Joseph, J. Soc. Chem. Ind., **29**, 187 (1910)

Fe^{3+} 溶液を HCl 酸性にすれば、HCl の添加量は別に問題にならない。数瓦の KI を加えて遊離沃度を直ちに滴定するとしている。

Koltoff, Pharm. Weekblad, **58**, 1510 (1921).

2.5 ミリモルの Fe と 0.1 モルの HCl を含む FeCl_3 液の 10 ml に 1.5g の KI を加え、5 分間放置した後に滴定すると正確な結果が得られるとしている。又 HCl 濃度が更に大になると相当の空気酸化を引き起すと同時に反應速度を小ならしめる様であるとしている。

K. Böttger and W. Böttger, Z. anal. Chem., **70**, 209 (1927)

0.1 モルの H_2SO_4 と 1.6 ミリモルの FeCl_3 を含む溶液に 15% HCl を 10ml 加え、更に之に 3~4g の KI を加えて全容を 60 ml とし、その反應時間を 1 時間を限度として種々の場合について研究しているが、その結果はすべて 1~2% の高い値を示している。

Grey, J. Chem. Soc., 35~39 (1929)

諸家の研究結果を比較検討した結論として、“Fe の 1 原子について 5.5 モルの KI が必要であると共に、滴定後の溶液中にはモル/7.5 位に調節されねばならない。酸濃度は (1/3~3) N である。このような条件下で滴定を行えば遊離沃度量は溶存する Fe 量に精密に比例する。而して 10~50 ml の溶液中に 0.056~56 mg の Fe を含むべきである”としているが、実験結果が示していない。更に面白いのは、“ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定した酸に溶液を空気と共に 2 時間強く振つても、青色は再現しない (たとえ 1-N HCl の酸性であつても)”としている。

尙空気酸化を是認しているのは

Bray and Miller, J. A. C. S., **46**, 2204 (1924).

Popoff and Whitmore, *ibid*, **47**, 2259 (1925).

E. Böttger and W. Böttger, Z. anal. Chem., **70**, 209 (1927)

また Fe^{3+} と KI の反應速度を論じているのは

Schukaew, Z. physik. Chem., **38**, 353 (1901).

Brönsted und Perderson, *ibid*, **103**, 307 (1922).

N. Sasaki, Z. anorg. Chem., **137**, 181-203, 291-327 (1924).

Wagner, Z. physik. Chem., **113**, 261 (1924).

E. H. Swift, J. A. C. S. **51** (1929).

3g の KI, 0.25~25 ミリ当量の HCl を含む FeCl_3 溶液の全容 30 ml を密閉フラスコ中に約 5 分間放置反應せしめた後に、100 ml に締めて $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定すると 0.2% 程度の精度で定量出来るとし、

注意すべきは永久終止点が得られたといつている。また CO_2 の下に滴定すると大抵の場合反応不十分と空気酸化の各誤差が丁度相殺消する様な結果を與えるとしている。實際実験測定結果の表の数値をみると CO_2 下に行つた場合は過小の値を示している。Freadwll-Hall の指示による CO_2 下で滴定をすべしと云うのと若干矛盾を示している。此の点今後の研究にまたねばならない。

また H_2SO_4 を用いると、 HCl の場合よりは高い酸度とせねばならないし、 I の濃度も大であらねばならぬ。と同時に、終止点が永久ではないとしている。