

## スラッグ中第二鐵のヨードメトリーによる直接定量法\*

池上卓穂\* 守田正二\*

Takuho Ikegami and Shoji Morita: Direct Method of Iodometric Determination of Ferric Iron in Slags.

A direct method of iodometric determination of ferric iron in slags has been studied. Under the conditions of the procedure recommended, especially by the addition of about 5 g of KI, the necessity for warming the solution after the first end point and then retitrating had been eliminated, and best results were obtained rapidly in about 10 minutes. Our procedure will offer far more simple and rapid direct method of estimating the content of ferric iron in slags than the usual method in which each content of the total iron and the ferrous iron are respectively determined and from the difference between these two contents the content of the ferric iron is determined.

(Received December 23, 1949)

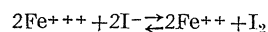
## I. 序 言

スラッグ或は鑛石中の第二鐵の定量は通常第一鐵量と全鐵量とを別々に定量し兩者の差から求めてゐる。然し第二

鐵だけを求めたい場合に一々この方法をとるのは面倒であるのでヨードメトリーによる直接定量法を研究した。

## II. 實驗方法並に結果

第二鐵の沃素法による定量は次の反應式に基くものであるが、この反應を右方に完結させるためには鹽酸の濃度



\*\* 日鐵八幡製作所技術研究所

\* 昭和24年4月日本金屬學會春期大會第11分科會發表

KI の添加量、溶液の温度或は滴定方法等に適當な條件を選ばなければならないのであるが Kolthoff<sup>(1)</sup> はこれについて従來の方法を検討して次の操作を提唱してゐる。即ち弱 HCl 酸性にて KI 1~2 g を加え 3 分後  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  標準液で滴定し沃度澱粉の脱色後急速に  $50^\circ$  に加温し再び終點まで滴定するというのである。それで著者等はこの方法を吟味して見ることにした。

(1) HCl の濃度  $\text{FeCl}_3$  溶液 5cc ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として 0.1138 g 含有) をとりこれに HCl (比重 1.18) を夫々 1cc, 3cc, 5cc, ..... 50cc の各量加え 200cc に稀釋した後, KI 5g を加え 2 分間振盪, 更に 5 分靜置し遊離した  $\text{I}_2$  を N/10  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液で滴定した。その結果を Table 1 に示す。

Table 1

HCl Added cc	Concentration of HCl in the Soln. N	N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Soln. Required Volume cc	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ * Found %	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ * Theoretical %
0	0	13.95	11.22	11.38
1	0.06	13.95	11.22	"
3	0.2	14.10	11.34	"
5	0.3	14.10	11.34	"
10	0.6	14.30	11.50	"
20	1.2	14.60	11.74	"
30	1.8	14.80	11.90	"
40	2.4	15.20	12.22	"
50	3.0	15.70	12.62	"

N/10  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  1cc = 0.00805g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  .

Table 1 中 \* 印の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  % は分析試料を (1g) とした時、本實驗に於ける Fe の量が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として何% になるかを示してある。これは實際試料を分析する場合になるべく近

Table 2

KI Added g	Treatment of the Solution After KI Added	N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Soln. Required Volume cc	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ Found %	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ Theoretical %
1	Allowed to stand for 30 min., then titrated	37.20	29.87	34.00
2	ditto	40.80	32.80	"
3	Allowed to stand for 10 min., then titrated	41.50	33.40	"
4	Stirred for 1 min., then titrated	41.90	33.71	"
5	Stirred for 2min., then titrated	42.00	33.78	"
6	ditto	42.10	33.89	"
7	ditto	42.10	33.89	"

Table 3

KI Added g	Treatment of the Solution After KI Added	N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Solu. Required Volume cc	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ Found %	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ Theoretical %
5	Stirred for 2min., then titrated	15.10 15.00	24.30 24.18	24.22
5	Allowed to stand for 10min., then titrated	15.00	24.18	"
5	Stirred for 1min., titrated, warmed to $50^\circ$ , titrated again.	15.10 15.10	24.30 24.30	"
5	Stirred for 1min., titrated, warmed to $50^\circ$ , cooled to ordinary temp., then titrated again.	15.10	24.30	"

N/10  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  1cc = 0.00805g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

い條件とするためである。Table 1 の結果より HCl の濃度は約 0.2~0.4N 位がよくこの點 Kolthoff と同様の結果を得た。

(2) KI 添加量 次に適當な KI 添加量を求めるために  $\text{FeCl}_3$  溶液 15 cc をとりこれに HCl 及び水を加えて全液量 200 cc, HCl の濃度 0.3N とし, これに KI の種々の量を加え N/10  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  液にて滴定した。結果を Table 2 に示す。

Table 2 に於て KI 添加量 1g 及び 2g の場合は沃度澱粉の青色が一旦褪色後  $50^\circ$  になるまで速かに加温して再び發色した青色の消失するまで滴定した。滴定終了後 2~3 秒で青色が再び發色した。KI 3g の場合も同様に行つたが 2 度目の滴定終了後やはり暫時にして微青色を發した。即ちこれ等の場合は長時間放置するも反應は完結せず遊離した沃素を滴定して行くにつれて徐々に終點に近づく事が分る。次に 4g 添加の場合も 1 回の滴定では終點に達せず  $50^\circ$  まで加温再滴定を行つたがこの場合は 2 度目の滴定により終點に達し三度び發色することはなかつた。5, 6, 7g の場合は 1 回の滴定で終點に達し加温するも再發色はしなかつた。以上の結果より KI の添加量は 5g 位が適當と考ふる。

(3) 滴定方法 前節の實驗により KI 5g を添加した場合は加温再滴定を要しない事が大體判つたのであるが念のため KI 5g 加えた場合の滴定方法を色々變えて行つて見たのに Table 3 にその結果を示す如く KI 添加後 2 分攪拌して滴定を行えばよいことが明らかとなつた。

(4)  $\text{KMnO}_4$  滴定法との比較 次に鹽化鐵溶液について

(1) Kolthoff, Die Massanalyse, (1931), 455~466.

上に得た各好適条件のもとに、即ち濃 HCl 3 cc を加え液量 100 cc とし KI 5 g を加え 2 分攪拌後 N/10 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 液で滴定した値 (試料 1 g に對する Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>% にて表す) と KMnO<sub>4</sub> 滴定法による値とを比較して見たのに Table 4 に示す如くよい一致を示した。

Table 4

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Found by Permanganimetry %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Found by Iodometry %
2.28	2.26
6.83	6.75
11.38	11.22
23.02	23.00
35.30	35.00
36.33	36.30
53.28	53.05

N/10 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1cc = 0.00805 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(5) 沃素法によるスラグ中の第二鐵の定量操作 以上の實驗により沃素法によるスラグ中の第二鐵の分析操作を次の如く定めた。

粉末試料 0.5 g を乾いた約 300 cc のフラスコに秤取し CO<sub>2</sub> 氣流中にて HCl(1:1) 15~20 cc を加えて加熱分解し溶解後尙加熱を續け液量を 5 cc に蒸發する。次にフラスコを熱源より去り流水にて室温まで冷却しこれに水 100 cc, KI 5 g を加え 2 分間充分攪拌する。直ちに N/10 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液にて滴定し終點の近くにて澱粉溶液を加え更に青色の消失するまで滴定し次式により Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>% を求める。

$$\frac{N/10Na_2S_2O_3 \text{ 所要量 (cc)} \times 0.7985}{\text{試料 (g)}} = Fe_2O_3 \%$$

Table 5

Sample Kind	Sample		Permanganimetric Method			Authors' Jodometric Method	
	Cont. of Total S %	Cont. of Sulphide S %	Total Fe Found %	FeO Found %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Found %	N/10Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Soln. Required Volume cc	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Found %
Iron Oxide Powder			67.32	29.24	65.76	40.90 40.80 40.75 40.80	65.77 65.69 65.61 65.69
"H" B. O. H. Slag in the Period of M. D.	0.144	0.132	8.55	9.69	1.48	3.00 2.90	1.54 1.48
"H" B. O. H. Slag during Oring	0.144	0.131	11.02	12.72	1.63	3.00 2.90	1.54 1.48
Ditto	0.206	0.194	8.76	10.40	1.20	2.10 2.20	1.08 1.18
"H" B. O. H. Slag Before Tapping	0.392	0.379	12.15	13.31	2.57	4.70 4.60	2.41 2.35
"S" B. O. H. Slag in the Period of M. D.	0.103	0.091	6.13	6.65	1.37	2.30 2.35	1.18 1.20
"S" B. O. H. Slag during Oring	0.114	0.102	10.02	11.42	1.61	3.40	1.74

In the case of iron oxide powder, N/10 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soln. used, and 1cc of it = 0.00805 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .

In the case of B. O. H. slag, N/30 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soln. used, and 1cc of it = 0.00256 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量の少い時は N/30 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液を使用する。

(6) 沃素法に於ける共存元素の影響 沃素法に於て影響が考えられるのは Cu, As, S であるがスラグ中には普通 Cu, As は殆ど含有されないと從來考えられているのでその影響は無視出来ると考える。念のためスラグ試料 0.5g をとつてその中の銅を沃素法にて定量して見たのに N/50 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を僅かに 1~2 滴消費する程度 (即ち Cu% として 0.01% 以下) であつたので迅速分析法としてはこれ位の誤差は無視して差支えない。正確な定量を行う場合は銅を分離除去して行方がよい。S は分解時に H<sub>2</sub>S として大部分は除去されるがこの時 H<sub>2</sub>S が第二鐵を還元することによる誤差はどうしても免れない。又さきに著者等<sup>(2)</sup>は S 中に H<sub>2</sub>S として分解されないものがあることを指摘したがこの S が遊離生成した I<sub>2</sub> と作用するであらうからこの點の誤差も免れ得ない。

(7) 實際試料分析結果 實際試料について本法による第二鐵定量結果を KMnO<sub>4</sub> 法と比較した結果を Table 5 に示す。

### III. 結 言

沃素法によるスラグ中の第二鐵の直接定量法を研究し KI 添加量を約 5g とする事により從來の様に加温再滴定の必要なく迅速に定量出来る方法を得た。本法の分析所要時間は約 10 分である。

(2) 池上, 守田, 八幡製鐵所技術研究所, 自發研究第 10 號 (July, 1948)