

ハイドロキノンによるバナジウムの還元滴定(その1)

大 井 信 一
宮 下 春 男

Titration of Vanadium with Hydroquinone as Reducing Agent.(Part 1).

Nobuichi OI

Haruo MIYASHITA

Titration of vanadium, chromium, gold, cerium and others with hydroquinone in strong acidic solution have been reported by V. Simon and J. Z̃yka.

We followed the titration of vanadium with hydroquinone for the purpose of the determination of vanadium in iron and steel. Consequently, the visible titration of small amounts of vanadium with diphenylamine sulfonic acid as a indicator was performed in detail in the presence of many other metals, especially chromium and large amounts of iron.

In the presence of vanadyl and trivalent chromium, vanadyl is quantitatively oxidized to vanadate but trivalent chromium does not change if the oxidation with permanganate is carried out at room temperature.

The titration of vanadate with hydroquinone is not affected in the presence of large amounts of trivalent chromium.

1 mg. of vanadium can be titrated accurately in the presence of 12.5 mg. of Cr and 150 mg. of Fe.

1. 緒 言

写真現像剤としてよく知られているハイドロキノンやメトール等の各種 フェノール 系有機化合物を標準溶液とする還元滴定が V. Simon および J. Z̃yka 等によつて報告された。キノイド型を形成するこれらの有機化合物は、容量分析試薬として十分な安定度を有し鋭敏度の高い試薬であり、多くの物質、例えば I_2 , Br_2 , Cl_2 , BrO_3^- , IO_3^- , $Fe(CN)_6^{3-}$, Au, Cr, V, Ce 等を室温で還元すること、多量の鉄塩の存在においても使用できること、空气中で滴定できること、* 純物質を得やすく標定も容易であること等の多くの特徴をもっている。

著者等はこれらの点に興味をもち、ハイドロキノンによるバナジウムの還元滴定を追試し、満足すべき滴定剤であることを確認したので、種々の工業材料におけるバナジウムの定量に適用すべく、種々の金属イオンの共存における少量のバナジウムの可視滴定を検討した。特に多量の鉄の共存における少量のバナジウム、およびクロム共存におけるバナジウムの滴定を行い、鉄鋼中のバナジウムの定量に応用し満足すべき結果を得た。

2. 実験および結果

2.1 試 薬

2.1.1 N/100ハイドロキノン標準溶液

市販のハイドロキノンを微硫酸々性の水から数回再結し風乾した純品5.5055gを精秤し水500mlに溶解し1ℓメスフラスコ中にて標線まで希釈する。これは正確にN/10標準溶液であるが、標定はジフエニールアミン指示薬を用いてN/10重クロム酸カリウム又はN/10メタバナジン酸アンモニウム標準溶液を用いて行う。N/10ハイドロキノン標準溶液を着色瓶中に保存し、使用にあたりその10mlをとりメスフラスコ中にて100mlに希釈しN/100標準溶液として用いた。

2.1.2 バナジウム(V)およびバナジウム(IV)標準溶液

再結精製したメタバナジン酸アンモニウム1.148gを秤取し2%硫酸250mlに溶解しメスフラスコ中にて500mlに正確に希釈する。この溶液はV 1mg/mlのバナジウム(V)標準溶液である。同様に1.148gを秤取し2%硫酸250mlに溶解し亜硫酸ナトリウムを加え加熱還元したのち煮沸して亜硫酸ガスを追出したのち500mlに同様に希釈し、V(IV) 1mg/mlの標準溶液とした。

2.1.3 ジフエニールアミンスルホン酸ナトリウム指示薬

結晶0.1356gを秤り100mlメスフラスコ中にて標線迄希釈し、0.005M溶液とした。

2.1.3 硫酸(1:1)

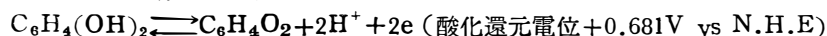
市販濃硫酸を用い同量の水で希釈した。比重1.550(20°C)で硫酸濃度は64.26%であつた。

2.1.3 そ の 他

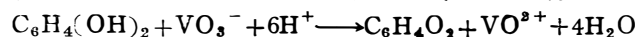
磷酸は市販濃磷酸(比重1.7)をそのまま用いた。各種金属イオンはほぼ1mg/mlにそれぞれ調製したが鉄は10mg, 100mg/ml等に調製した。

2.2 ハイドロキノンによるバナジウムの還元滴定

ハイドロキノンの酸化還元機構は次の如くである。



酸性溶液中におけるバナジウムの還元は次式によつて行われる。



室温において硫酸濃度約20%において円滑に瞬間的に行われその終点はジフエニールアミンスルホン酸の紫色の消失点を以て可視的に決定出来る。この際 VO^{2+} の青色はかなり強い場合でもほとんど終点の判定に影響をあたえないが、本報で取扱つた如きバナジウム濃度が低い場合は全く影響がない。又酸濃度は多少の増減は影響がない。

滴定操作はバナジウム試料溶液(V^{5+} 1~2mg)を200ml三角フラスコにとり、硫酸(1:1) 15mlを加え、水を加えて全容50mlとする。ジフエニールアミンスルホン酸指示薬2滴を加えてよくふりまぜ約1分間放置し発色せしめる。5mlマイクロビュレット(1/100目盛)を用いてN/100ハイドロキノン標準溶液でもつて紫色の消失するまで滴定を行う。N/100ハイドロキノン標準溶液の1mlはV:0.5095mgに相当する。

滴定結果を表-1に示した。滴定結果はよい一致を示した。

表-1 バナジウムの還元滴定

バナジウム 採取量 mg	N/100ハイドロキノン 滴定値 ml	バナジウム 定量値 mg	誤 差 mg
2.000	3.924	1.999	-0.001
2.000	3.924	1.999	-0.001
2.000	3.927	2.000	0.

1.500	2.94 ₂	1.499	—0.001
1.500	2.94 ₂	1.499	—0.001
1.500	2.94 ₄	1.500	0
1.000	1.96 ₃	1.000	0
1.000	1.96 ₅	1.001	+0.001
1.000	1.96 ₃	1.000	0
0.500	0.98 ₁	0.499	—0.001
0.500	0.97 ₆	0.497	—0.003

滴定容積を50mlに規制して可視法による場合には V:1~2mgが精度よく滴定できる。

2.3. 金属イオン共存の下におけるバナジウムの定量

バナジウムに伴い易い種々の金属イオンを共存せしめてバナジウムの滴定値に及ぼす影響をしらべた。磷酸2mlを共存せしめて多量の鉄を隠ぺいしその黄色を消失せしめれば終点の判定は明りようである。結果を表-2に示した。

表-2 各種金属イオン共存下におけるバナジウムの定量

バナジウム 採取量 mg	金属イオン存在量 mg	N/100ハイドロキノン 滴定値 ml	バナジウム 定量値 mg	誤差 mg
2.000	Cu ²⁺	3.91 ₆	1.990	—0.010
2.000		3.92 ₄	1.999	—0.001
1.500		2.94 ₂	1.499	—0.001
1.500		2.94 ₂	1.499	—0.001
2.000	W ⁶⁺	3.92 ₅	2.000	0
2.000		3.92 ₅	2.000	0
2.000		3.93 ₀	2.002	+0.002
2.000		3.92 ₅	2.000	0
1.500		2.94 ₆	1.501	+0.001
1.500		2.94 ₄	1.500	0
1.000		1.96 ₃	1.000	0
1.000		1.96 ₃	1.000	0
2.000	Mn ²⁺	3.92 ₅	2.000	0
2.000		3.92 ₅	2.000	0
1.500		2.94 ₆	1.501	+0.001
1.500		2.94 ₄	1.500	0
1.000		1.96 ₃	1.000	0
1.000		1.96 ₃	1.000	0
2.000	Ni ²⁺	3.92 ₅	2.000	0
2.000		3.92 ₅	2.000	0
1.500		2.94 ₄	1.500	0
1.500		2.94 ₆	1.501	+0.001
1.000		1.96 ₃	1.000	0
1.000		1.96 ₃	1.000	0
2.000	Co ²⁺	3.92 ₅	2.000	0
2.000		3.92 ₅	2.000	0
1.500		2.94 ₄	1.500	0

1.500		2.0	2.94 ₆	1.501	+0.001
1.000		1.0	1.96 ₃	1.000	0
1.000		1.0	1.96 ₃	1.000	0
2.000	Mo ⁶⁺	2.0	3.92 ₅	2.000	0
2.000		2.0	3.92 ₅	2.000	0
1.500		1.0	2.94 ₆	1.501	+0.001
1.500		1.0	2.94 ₄	1.500	0
1.000		1.0	1.96 ₃	1.000	0
1.000		1.0	1.96 ₃	1.000	0
2.000	Ti ⁴⁺	2.0	3.93 ₀	2.002	+0.002
2.000		2.0	3.92 ₅	2.000	0
1.500		2.0	2.94 ₄	1.500	0
1.500		2.0	2.94 ₆	1.500	0
1.000		2.0	1.96 ₃	1.000	0
1.000		2.0	1.96 ₃	1.000	0
2.000	Cr ³⁺	2.0	3.92 ₅	2.000	0
2.000		2.0	3.92 ₅	2.000	0
1.000		2.0	1.96 ₃	1.000	0
1.000		3.0	1.96 ₃	1.000	0
1.000		5.0	1.96 ₃	1.000	0
1.000		7.0	1.96 ₃	1.000	0
2.000	Fe ³⁺	50.0	3.92 ₅	2.000	0
2.000		50.0	3.92 ₅	2.000	0
2.000		100.0	3.92 ₅	2.000	0
2.000		150.0	3.92 ₅	2.000	0
2.000		300.0	3.94 ₀	2.007	0.007
1.000		100.0	1.96 ₃	1.000	0
1.000		100.0	1.96 ₃	1.000	0
1.000		150.0	1.96 ₃	1.000	0
1.000		200.0	1.96 ₃	1.000	0
1.000		200.0	1.96 ₃	1.000	0

2・4 鉄およびクロム共存におけるバナジウムの定量

鉄鋼中のバナジウムの定量を行うため、多量の鉄（Ⅱ）存在において、クロム（Ⅲ）と共存するバナジウム（Ⅳ）を過マンガン酸で酸化したのち還元滴定する方法を検討した。

Fe³⁺、Cr³⁺、V⁴⁺の混合試料をとり硫酸々性度を0.4~0.5N程度とし、室温で3%過マンガン酸カリウム溶液を滴下しながらよくふりまぜFe³⁺とV⁴⁺を酸化する。過マンガン酸の紅色が溶液に退色せずに残った所で過剰に3滴加え、過剰の過マンガン酸塩を3%亜硝酸ナトリウム溶液を滴下して還元し、尿素2gを加えた後、硫酸酸性度を20%に調節したのちヒドロキノン滴定を行う。磷酸の添加は過マンガン酸酸化の前に加えるのがよい。以上の方法にしたがつて鉄、クロム共存下におけるバナジウムの定量を行つた結果を表-3に示した。

表-3 鉄, クロム共存下におけるバナジウムの定量

バナジウム(V^{4+}) 採取量 mg	共存 Fe^{2+}	量 mg Cr^{3+}	N/100ハイドロキノン 滴定値 ml	バナジウム 定量値 mg	誤差 mg
2.000	—	5.0	3.92 ₅	2.000	0
2.000	—	5.0	3.93 ₀	2.002	+0.002
2.000	—	10.0	3.93 ₂	2.003	+0.003
1.000	50.0	5.0	1.96 ₄	1.000	0
1.000	100.0	5.0	1.96 ₂	0.999	-0.001
1.000	150.0	12.5	1.96 ₆	1.001	+0.001

2.5 鉄鋼中のバナジウムの定量

以上検討した結果を鉄鋼中のバナジウムの定量に応用した。

試料1~2gをとり硫酸(1:1)20ml, 磷酸20mlを加え煮沸して溶解する。冷却後水を加え250mlメスフラスコ中にて標線まで希釈する。ピペットで25mlを分取し3%過マンガン酸溶液を加えて酸化し微紅色を呈せしめ, ただちに亜硝酸ナトリウム3%溶液を滴下して紅色を消失させる, ただちに尿素2gを加えて気泡が発生しなくなるまで振りまぜる。硫酸々性度約20%になるように硫酸を加えたのち溶液を50ml程度にし, ジフェニルアミン指示薬2滴を加えN/100ハイドロキノンをその紫色の消失する点まで滴定する。

合成試料について分析を行つた結果を表-4に示した。

表-4 鉄鋼中のバナジウムの定量

分 析 試 料		N/100ハイドロキノン 滴定値 ml	バナジウム 分析値 mg	誤差 mg
バナジウム 存在量 mg	共存金属量 mg			
1.000	Fe 100, Cr 5, Ti 1, Mn 1, Ni 1, Mo 1, Cu 1	1.96 ₆	1.001	+0.001
1.000	Fe 100, Cr 6.3, Mo 1, Cu 1.7, W 1, Mn 1, Co 1, Ni 1, Ti 1	1.96 ₆	1.001	+0.001
2.000	Fe 100, Cr 6.3, Mo 1, Cu 1.7, Mn 1, W 1, Co 1, Ni 1, Ti 1	13.92 ₈	2.001	+0.001

3. 結 語

ハイドロキノンによるバナジウムの還元滴定を詳しく検討した。多数の金属の共存において少量のバナジウムが満足すべき結果で滴定できる。クロムおよび多量の鉄の存在において, 過マンガン酸によるバナジルの酸化を行えばクロム, 鉄の共存においてバナジウムのみを滴定することができ。尚ハイドロキノン標準溶液の希薄なものを 用いれば更に少量のバナジウムが定量出来るし, クロム, バナジウムの相互定量も行うことが出来るので次の機会に報告する。

文 献

- (1) V.Simon, J.Zýka ; Collection Czechoslv Chem. Commus, 21, 327 (1956).
- (2) V.Simon, J.Zýka ; ibid., 21, 571 (1956).