研究速報

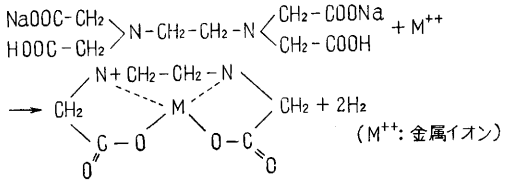
マグネシウム電解浴の迅速分析法

江上一郎・細田正

熔融塩電解によるマグネシウムの製錬の際，その電解浴は，$MgCl_2$ を主体として，$CaCl_2$，NaCl，あるいは KCl を加えた混合塩を使用するが，電解時においては，この混合塩の組成は，刻々に変化する．従ってこの変化に応じて，炉況を判断したり，あるいは $MgCl_2$ を補給して浴の調整をしなければならぬ．故に電解浴の分析はできるだけ迅速かつ正確なことが望ましい．従来の重量法では，この目的に副い難いものがあった．しかしながら，水の硬度測定法を浴の分析に応用した結果，非常に効果的であることが立証されたので，その概略を報告する．

この方法は，1947年に Schwarzenbach およびその協同研究者によって発表されたものであって，Ethylendiaminetetraacetic Acid (EDTA) の2ナトリウム塩を用いて，滴定する方法である．この反応は次の如く考えられている．

すなわち EDTA は，水溶液において，Ca^{++}，Mg^{++}，のイオンと，次式のように反応して，安定な酷塩を生成する．



この反応の終点を知るために，指示薬として，Eriochrom Black T (EBT) なる色素を用いる．これは PH＝10 付近では青色であるが，Ca^{++}，Mg^{++} と水溶性の錯塩を生成し，赤色を呈する．従って被検液を PH＝10 とし，EBT を加えると，Mg^{++}，Ca^{++} が存在すれば，赤色を呈する．これに EDTA を加えれば，被検液中および指示薬に結合されていた Mg^{++} と錯塩を作り，この点において指示薬は，赤→青となり，反応の終点を知ることができる．なお Mg^{++}を含まない被検液の場合は，EDTA に予め少量の Mg^{++} を加えれば，終点を鋭敏に知ることができる．

また Ca^{++} だけを知るためには，Mg^{++} に感じない指示薬 Murexide (MX) なる色素を用い，EDTA にて，滴定すればよい．

以上のような特性を有する試薬を用いて，マグネシウム製錬用電解炉の電解浴の分析を行った．

使用例

電解浴は $MgCl$-$NaCl$-$CaCl_2$ の3元系で，$MgCl_2$ は 40～30%で，$CaCl_2$ の含量は，ごく少量の組成のものであった．試料は水に可溶性である．試料は潮解性のもの故，約 350 mg をすみやかに秤量し，水に溶解する．不溶解分は，沪過し，焼化秤量する．沪液は 250 cc となし，分液して，全硬度，Ca 硬度，全塩素を定量する．

(1) 全硬度測定 250 cc の試料溶液より，50 cc を正確に秤量し，緩衝液 (NH_4Cl の NH_4OH 液)，指示薬 (EBT)，を滴下し，EDTA にて滴定し，全硬度を出す．

(2) Ca 硬度測定 同様 50cc を秤量し，NaOH 緩衝液，MX，を加え，EDTAにて滴定する．

(3) 全塩素測定 1/10 $NAgNO_3$ にて，クロム酸カリを指示薬として滴定する．

全硬度－Ca 硬度＝Mg 硬度

Mg 硬度×0.85＝$MgCl_2$ wt

Ca 硬度×0.99＝$CaCl_2$ wt

NaCl は，全塩素量，$MgCl_2$，$CaCl_2$ より計算により算出．

いま 2,000A にて電解した場合の浴を，上記の方法と，従来の重量法とで分析した結果を比較すれば，$MgCl_2$ と $CaCl_2$ については，第1表および第2表の如くなる．なお $MgCl_2$ の重量分析は，ピロ燐酸法により，また $CaCl_2$ は蓚酸法によった．

第1表

	$MgCl_2$ %
本法	35.67
重量法	35.59
本法	34.92
重量法	34.88
本法	34.19
重量法	34.21
本法	33.36
重量法	33.31

第2表

	$CaCl_2$ %
本法	0.24
重量法	0.23
本法	0.24
重量法	0.21
本法	0.25
重量法	0.24
本法	0.27
重量法	0.27

以上の結果は，2つの方法による結果がよく一致することを示し，十分に本法をマグネシウム電解浴の分析に適用し得ることが判った．しかしながら，この方法においては，Fe，Al，Cu，等の共存イオンによって妨害されるから，これらについては十分考慮しなければならない．

従来の重量法にては，分析結果を得るまでに，かなりの時間を要し，電解を円滑に行わせるのに遺憾の点が多かった．しかしながら本法を使用した場合，5分以内で，電解操業中の正確な分析結果を得ることができ，マグネシウム電解操業上益するところが大きかった．すなわち第1図は 2,000 A 電解操業中における電解浴中の $MgCl_2$% の変化を示したものである．

第 1 図

この図に示すように，$MgCl_2$ 量が減った場合，直ちに，正確な分析結果を得ることができるので，浴の補給量も正確に推定でき．浴組成を調整することができる．

本研究に当り，多々ご助力をいただいた本所武藤助教授に対し深く感謝の意を表する．

(1955. 11. 10)