

マグネシウム電解浴の迅速分析

江上一郎・岡宗次郎・武藤義一

熔融塩電解法によつてマグネシウムを製造するとき電解浴中の $MgCl_2$ % がある範囲を保つてないと効率が急激に悪くなる。従つて電解浴の組成を迅速に判定してこれを調整することができるならば、操業を極めて容易に行わせることができる。しかるに従来の Mg の分析法は長時間を要して以上の目的を達成できないので、筆者等は 30分以内に分析できる方法について研究し、 Mg と Ca の定量に Schwarzenbach 法による滴定を応用できることを確め、迅速に電解浴の組成を知ることができるようになった。

Schwarzenbach 法¹⁾ は水の硬度測定法として発表されたものであるが、 Mg と Ca の定量にも利用できる方法で既に筆者等²⁾ も食塩・海水・苦汁などの Mg と Ca の定量に應用して好結果を得ている。この方法は Disodium Ethylenediamin Tetraacetic Acid (以下 DETA と略称) が水溶液中で Ca^{++} 及び Mg^{++} と定量的に反応して安定な錯塩を生成することを利用して滴定を行うもので、終点は指示薬として Eriochrom Black T を加えておき、赤色→青色にて判定し Mg と Ca の含量を知ることができる。また指示薬として Ammonium Purpurate (Murexide) を用い、桃色→紫色を終点とすれば Ca だけの量を知ることができる。この際に前者の滴定のときは $pH=10$ 、後者では $pH=12$ 附近にする必要があり、また前者にあつては過剰の DETA を加えてから $MgCl_2$ 標準液で逆滴定の方が終点判定が容易である。なお後者の滴定を行わないで、試料に蓚酸を加えて Ca だけを沈澱せしめた汚液について再滴定を行い、 Mg だけを求める方法もあるが、時間がかかり汚過の手間があるので良法でない。

予備実験によつてこの方法が充分に利用できることが分つたので、 $MgCl_2-NaCl$ 二元系電解浴の分析を次のようにして行つた。内径約 7 mm の保護管を浴中に浴入して試料を鑄型にとり、暫時冷却してから秤量瓶を用いて約 0.3 g を正確に秤取する。これを正しく 500 cc の水に溶解して汚過し、残渣は灼熱して不溶解分を求める(これは迅速には行へぬが浴の組成判定には直接影響しない)。汚液の 25 cc をとり K_2CrO_4 指示薬で $AgNO_3$ 標準液で滴定し、全塩素量 (Cl) を求める。次に汚液をそれぞれ 50cc づつづつて前記の Schwarzenbach 法によつて Ca 量と $(Ca+Mg)$ 含量を求め、 Mg と Ca を算出する。これより $MgCl_2$ と $CaCl_2$ の量を求め、この Cl を全塩素量より減じ、残部の Cl を $NaCl$ として算出する。

この迅速分析法について数個の試料によつて従来法との比較を行つた結果が次表の如くである。但し従来法とは Mg は磷酸塩によつて沈澱せしめて灼熱し $Mg_2P_2O_7$ として秤量する重量法で、 Ca は蓚酸塩として沈澱せしめてから酸に溶解し酸化還元滴定を行う容量法である。

(従来法)		1	2	3	4	5	6
試料番号		1	2	3	4	5	6
Mg %		7.63	7.04	6.60	5.34	5.28	6.03

Ca %	2.02	2.11	2.20	2.17	2.37	1.46
--------	------	------	------	------	------	------

(迅速法)

試料番号	1	2	3	4	5	6
Mg %	7.62	7.38	6.56	5.99	4.77	5.80
Ca %	2.50	2.73	2.08	2.16	2.22	1.85

以上の結果によると必ずしも一致しないが、組成判定用としては充分に目的を果し得ると考えられるが、なお目下検討中である。また不純物の影響を見るために全分析も行つたが、その一例を上記の試料番号 6 について記すと次のようになった(数値は%)。

不溶解分	2.55	$NaCl$	67.75	$MgCl_2$	23.80
$CaCl_2$	4.05	Fe	0.28		

これによつて不純物の影響は殆んど考慮しなくともよいことが判明した。なお上記の含量が 100% に満たぬのは

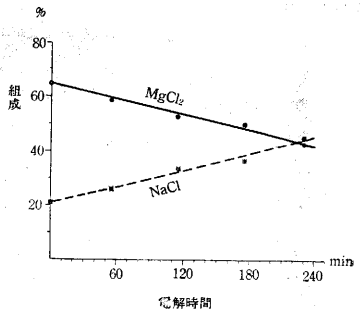
不溶解分定量の際の灼熱減量と Fe の化合形を考えぬことが主要原因と思われる。この迅速法によつて実際の電解浴の組成の変化を測定した実例の一部を第 1 図、第 2 図に示す。電解電流はいずれも 200 A で、浴温度はそれぞれ $700^\circ C$ 及 $780^\circ C$ である。

さらに Mg だけの迅速分析法としては筆者等³⁾ の行つた Titan Yellow を用いる光电比色法を應用することもできるが、同時に行つ

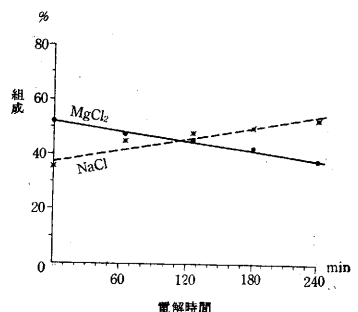
た検討実験の結果ではバラツキが多く、また比色法では Ca の定量が困難であるのでこの方法は用いないことにした。終りに臨み本実験を担当した永塚澄子、和田芳裕、植田嗣治、香取としの諸氏に深甚の謝意を表する。(1953. 11. 30)

文献

- 1) Schwarzenbach et al: Helv. Chim. Acta, 31, 1029(1948)
- 2) 岡, 武藤, 永塚: 塩学会誌 6, 152 及 7, 121 (昭和26, 27年)
- 3) 岡, 武藤, 和田: 同 7, 116 (昭和27年)



第 1 図



第 2 図