

日本学術振興会第 19 小委員会, 鉄鋼迅速分析法

鉄および鋼中のマグネシウム定量方法

(昭和 29 年 2 月 2 日決定)

1. 要 旨

試料を塩酸および硝酸で分解後、残分をロ別し、ロ液を還元して第一鉄となし、シアン化カリウムを加えて大部分の鉄およびニッケル、銅を錯塩となしマグネシウム、マンガン、カルシウム等を沈デンとしてロ別する。沈デンを塩酸に溶解後、鉄およびマンガンを分離し、カルシウムは修酸カルシウムとして沈デンさせたのち直ちにオキシソル溶液を加えてマグネシウムを沈デンさせ、この沈デンをロ別後塩酸に溶解し臭素酸カリウム滴定法によつてマグネシウムを定量する。

2. 操 作 (備考5,15)

試料 3g を 400cc ビーカーにはかり取り、塩酸 (2+1) 30cc および硝酸 (1+1) 10cc を加え加熱分解して蒸発乾固する。温塩酸 (1+2) 50cc を加えて可溶性塩類を溶解し、ロ紙 (No. 5A 或いは No. 5B) を用いてロ過し残分は熱塩酸 (1+10) および熱水で洗液が無色になるまで交互に洗浄する。ロ液を約 40cc になるまで蒸発濃縮したのち、水酸化ナトリウム溶液 (10%) を注意して加え、水酸化鉄の沈デンが少しく生ずるに至らせ、次に塩酸 (1+2) の数滴を滴加してこれを溶解し、液が透明な暗赤色になるまで中和する。酸性亜硫酸ナトリウム混合溶液 (備考6) 20cc を一時に加え、煮沸しない程度 (約 80°C) に加温して第二鉄を第一鉄に還元する。液温を約 60°C 以下に冷却し、シアン化カリウム溶液 (備考7) 80cc を一度に加えて加熱する。煮沸し始めたのち熱源から下し少しく冷却 (約 50°C) 後過酸化水素水 (30%) 5cc を加えてマンガンを二酸化マンガんに、クロムをクロム酸に酸化し約 1 分間煮沸して過酸化水素の過剰を分解する (備考1,2)。

流水中で室温迄冷却後ロ過し、温水酸化ナトリウム溶液 (1%) で洗液にフェリシアンイオンを認めなくなる (塩化第二鉄溶液で試験) 迄洗浄する。沈デンを熱塩酸 (1+1) 10~20cc で溶解し熱塩酸 (1+100) と熱水で交互に洗浄する。ロ液を約 80cc に希釈し煮沸して塩素ガスを駆除し、メチルレッド指示薬を加えてアンモニア水で溶液が黄色になるまで中和し、水酸化鉄を沈デンさせる。更に煮沸する迄加熱し、アンモニア水 (1+2) 6cc を加え溶液をかきまぜながら、先端を細くした漏斗を用い飽和臭素水 30~40cc を細流にして徐々に流し込み、マンガンを二酸化マンガんとし沈デンさせる。約 1 分間煮沸して迅速ロ紙でロ過し、アンモニア水で微アルカリ性にした塩化アンモニウム熱溶液 (1%) で洗浄する (備考3,4)。ロ液を塩酸で微酸性にし、約 70cc になるまで蒸発する。

300cc 三角フラスコに移しアンモニア水で微アルカリ性にし、加熱して煮沸し始めたのち修酸アンモニウム溶液 (4%) 5cc を加え加熱を止めて 20~30 分間放置する。生じた修酸カルシウムの沈デンはロ過しないままチモールブルー溶液 (備考8,9) (0.2%) 2 滴を加え、次にアンモニア水を液の黄色が丁度青色に変化するまで加え、更に液量 100cc につき 5cc づつ過剰に加える。溶液中に小ガラス球 (径 3~4mm) 数個を入れ熱板上で 80°C に加熱し、オキシソル溶液 (備考10) 5~10cc を添加し 5 分間振りまぜたのち、湯浴上に 10 分間放置し、マグネシウムオキシソルの沈デンを完成させロ紙 (No. 5B) でロ過し、冷アンモニア水 (1+25) で洗液が無色になるまで洗浄する。マグネシウムオキシソルの沈デンを塩酸 (1+4) で溶解して元の三角フラスコに受け、洗液が無色になるまで塩酸 (1+4) で洗浄し、塩酸 (1+4) で約 100cc に希釈する。これにメチルオレンジ溶液 (0.2%) 或いはインデゴカルミン溶液 (0.1%) 2~3 滴を加え N/10 臭素酸カリウム—臭化カリウム標準液 (備考11,13) を加えて指示薬の色が消失するに至らせたのちなお 3~5 cc を過剰に加え、フラスコに栓をして 2~3 分間放置する。次いでヨウ化カリウム溶液 (10%) 10cc を添加し、これに指示薬としてデン粉溶液 (備考14) 5cc を加え遊離したヨウ素を N/10 テオ硫酸ナトリウム標準液 (備考12,13) で滴定し、次式によつてマグネシウム量を算出する。

$$\text{マグネシウム (\%)} = \frac{\left(\frac{\text{N/10 臭素酸カリウム—臭化カリウム}}{\text{標準液使用量 (cc)}} - \frac{\text{N/10 テオ硫酸ナトリウム}}{\text{標準液使用量 (cc)}} \right) \times 0.0304}{\text{試 料 (g)}}$$

備 考

1. 鉄の分離は次のエーテル抽出法によつてもよい。試料 3g を 400cc ビーカーにはかり取り、塩酸 (1+1) 30cc を加えて加熱分解し、硝酸 5cc を加えて酸化し引続き加熱して蒸発乾固する。塩酸 (1+1) を加え可溶性分を溶解したのち、温水 20cc を加えてロ過し、温塩酸 (1+10) および熱水で洗浄する。ロ液を加熱蒸発して液面に皮膜が生ずる程度に至らせ、これになるべく少量の塩酸 (10+9) を加えて溶解し、塩酸 (10+9) を用いて 400cc 分液漏斗に洗い移し、塩酸 (10+9) を加えて液量を約 75cc にする。エーテル 90cc を加えて水冷し 25°C 以下に保ちつつ十分に振りまぜたのち暫時静置して 2 液層に分ける。下層の塩酸溶液を注意して元のビーカーに採り更に塩酸 (10+9) 10cc を分液漏斗に加えて再び前記のように十分振りまぜ、分離した下層の塩酸溶液を同じビーカーに移す。塩酸溶液を湯浴上で加熱し液中に溶存していたエーテルを揮散させたのち、硝酸 2cc を加え、暫時煮沸して第一鉄を酸化し、水で約 100cc に希釈する。次に塩化アンモニウム 2g を加えアンモニア水を滴加して微アルカリ性にし水酸化鉄を沈デンさせる。これをロ過し熱水で洗浄し、そのロ液を塩酸で微酸性にし約 70cc になるまで蒸発する。以

下本文に従つて操作する。但しこの操作による時にはオキシソル溶液添加前にアンモニアで微アルカリ性にしたシアン化カリウム溶液 (20%) 5~10cc を添加しておく必要がある。

2. クロムを比較的少量 (0.5~1.0%程度) に含有する試料の場合には最初のマグネシウム、マンガン、クロムおよび少量の鉄を含む沈デンをロ紙と共に 400cc ビーカーに移し、硝酸 30cc、過塩素酸 (60%) 5cc を加えて加熱分解し、白煙を発生するに至らせ、3 桁のクロムを 6 桁に酸化する。少しく冷却後水で希釈し、水酸化ナトリウム溶液 (10%) を過剰に加え、煮沸してマンガン、鉄、マグネシウムの水酸化物を沈デンさせ、ろ過して水酸化ナトリウム溶液 (1%) で洗浄する。沈デンを熱塩酸 (1+1) 10~20cc で溶解し、以下本文に従つて操作する。

3. 臭素水でマンガンを二酸化マンガンを除去する際アンモニア水で微アルカリ性にした塩化アンモニウム熱溶液 (1%) で洗浄したロ液に更に臭素水を添加してなお二酸化マンガンの沈デンが生ずるならば、前同様の操作を繰返してマンガン完全に沈デンさせる。

4. マンガンの除去はアンモニア水—過硫酸アンモニウム分離法によつて次のように操作してもよい。

マグネシウム、マンガン、カルシウムと共に少量残つておる鉄を含む溶液にアンモニア水を加えて微アルカリ性にして水酸化物を沈デンさせたのち煮沸し始めるまで加温し、過硫酸アンモニウム 2g を加え更にアンモニア水を数滴補充して十分煮沸し、マンガン二酸化マンガンを完全に沈デンさせたのちろ過し、温水で洗浄する。ロ液を塩酸で微酸性とし、約 70cc になるまで蒸発濃縮する。以下本文に準じて操作する。

5. 本法でマグネシウムを定量する際は全操作を通じて空実験を行うことが必要である。

6. 酸性亜硫酸ナトリウム—亜硫酸ナトリウム混合溶液の調製: 酸性亜硫酸ナトリウム 17g、無水亜硫酸ナトリウム 20g をはかり取り水 100cc に加え、加温して溶解後ろ過して使用する。

7. シアン化カリウム溶液 (40%) の調製: シアン化カリウム 400g を水に溶解して 1 ℓ にしたのち、水酸化ナトリウム 80g を加えて溶解し、ろ過して使用する。

8. チモールブルー溶液 (0.2%) の調製: チモールブルー 0.2g を温水 100cc 中に入れ N/10 水酸化ナトリウム 45cc を加え加温して溶解する。

9. 修酸カルシウムを沈デンさせたのちチモールブルー溶液 (0.2%) を添加する操作は省略してもよい。但しその際には次に加えるアンモニア水添加量は 6~7cc とする。

10. オキシソル溶液の調製: オキシソル 2g を 100cc のアセトンに溶解し、ろ過して使用する。約 10 日間は保存出来る。

11. N/10 臭素酸カリウム—臭化カリウム標準液の調製: 純粋な臭素酸カリウム 2.783g、臭化カリウム 12g を水に溶解し、1g の水酸化ナトリウムを加えたのち水で正確に 1 ℓ にする。この標準液 1cc はマグネシウム 0.304mg に相当する。純粋な臭素酸カリウムを得られなかつた時は同様にして調製したのち亜硫酸を用いて標定する。

12. N/10 チオ硫酸ナトリウム標準液の調製: 結晶チオ硫酸ナトリウム 25g を水で溶解して 1 ℓ にする。

13. マグネシウム量が 1mg 以下の場合には臭素酸カリウム—臭化カリウム標準液、チオ硫酸ナトリウム標準液ともに N/20 を使用するがよい。

14. デン粉溶液の調製: 可溶性デン粉 1g を採り数 cc の水を加えて練り、これを煮沸しておる熱水 500cc の中に徐々に加え約 1 分間煮沸したのち冷却する。

15. 本分析操作の所要時間は大略次表のようである。

操 作	所要時間 (分)
試料はかり取り	1
分解, 乾	40
イ酸, 黒鉛 ろ過, 洗	5
濃縮	10
中和, 還元, 醋塩化(鉄, マグネシウム分離)	10
ろ過, 洗	15
沈デン溶解, マンガン, 鉄分離	10~15
濃縮, カルシウム沈デン	40
オキシソル溶液添加, マグネシウム沈デン	20
ろ過, 洗 淨, 溶解 滴 定	10
計	161~166

名古屋大学 平野四蔵氏寄稿