輕金屬および合金中のナトリウムの定量法の研究 (第2報)

アルミニウム, マグネシウム地金および合金中の微量 ナトリウムの定量について*

重 松 恒 信* 木 村 啓 造**

Tsunenobu Shigematsu and Hirozo Kimura : Determination of Sodium in Light Metals and Their Alloys (II). Determination of Sodium in Aluminium, Magnesium and Their Alloy. A sensitive colorimetric method for sodium by means of uranyl-nickel-acetate reagent have been applied to the analysis of sodium in aluminium, magnesium and their alloys.

Aluminium and its alloy were dissolved, and after aluminium was removed as $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by saturating with hydrochloric acid gas or adding concentrated hydrochloric acid, sodium in the solution was determined colorimetrically. Under suitable conditions, less than 200 milligrams of magnesium did not interfere with the determination of microgram quantities of sodium; thus sodium in magnesium was directly found.

(Received June 2, 1952)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾に引き続き Al, Mg 地金および合金中の Na の定量法につき研究した。Al および Mg 中の Na は Ca に比し低く、0.02~0.003% 程度が普通であるが、シルミンなどの Al-Si 合金においてはモディフィケーションの目的で Na が添加されることもある。

これらの微量 Na の分析法に関しては種々研究されているが、一般に用いられている方法は Na を分離し、醋酸亜鉛ワラール試薬により求める方法である。それらの方法においては Na として 0.1 mg 以上を必要とするため多量の試料を用いており、その誤差も比較的大である。Na と Al との分離には、Al を硝酸鹽として晶出せしめ除去する Brook⁽²⁾などの方法、鹽化物として Al を晶出せしめる Schürman⁽³⁾, 木村等⁽⁴⁾の方法、および高温において Na を真空蒸溜する Scott⁽⁵⁾などの方法があるが、何れも

操作は繁雜である。

著者等は $\text{Ni-UO}_2\text{-Ac}$ を用いる間接比色法を Al および Mg 中の Na の定量に應用し、従来行われている方法に比して少量の試料を用い、簡単かつ正確に微量の Na を求めた。

II. 實驗および考察

1. 試薬および試料

$\text{Ni-UO}_2\text{-Ac}$ 試薬, NaCl およびその他は前報⁽¹⁾と同一。

HCl: 市販の鹽酸は Na については比較的純である。

貯藏中にガラス容器から Na などが溶出するなどの理由で古い試薬ほど Na 含有量多く、またガラスの質なども關係するために Na の含有量は區々であり、40~200 γ Na/100 mL HCl 程度である⁽⁶⁾。氷冷せる蒸溜水に HCl ガスを飽和させてほとんど Na を含まない HCl を作った。得られた HCl の濃度は 13~13.5 N であつた。

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 純品を水に溶解し、氷冷しつつ HCl ガスを通じて晶出せしめ、吸引濾過する。同様にして3回再結晶して分光分析的に純品を得た。

MgCl₂ 溶液: 純 Mg 金屬を HCl に溶解し、 NH_3 ガスおよび CO_2 ガスを用いて $\text{MgCO}_3(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ を沈澱せ

*京都大學理學部 **京都大學工學部

(1) 重松, 木村, 本誌, 16(1952), 521.

(2) Brook, Fairlie, J. Inst. Metals, 32(1924), 283.

(3) Suhürmann, Schüp, Chem.-Zf., 48(1927), 97.

(4) Schürmann, Schüp, Chem.-Zf., 48(1927), 97.

(5) 木村, 黒田, 理研彙報, 20(1941), 352.

(6) Scott, Smart, Analyst, [J. Inst. Metals, 78(1950), 25].

(6) 重松, 木村, 日本化學會昭和27年春期總會にて講演。

しめ、同様に 3 回再結晶後なるべく少量の HCl を用いて鹽化物に換えて水溶液とし、オキシ法により濃度を定めた。

2. 微量 Na の定量におよぼす Al, Mg, Fe などの影響

Na 約 50 γ を秤量ビペットにて採り、これに Al, Mg または Fe の一定量を加え、液量を 0.2~0.3 mL とし、Ni- UO_2 -Ac を用いて Na を比色定量した。Table 1 に示す

Table 1 Effect of Al, Mg and Fe.

Weight of Element mg	Volume of Reagent mL	Na Present γ	Na Found γ
Al 0.5	10	53	54
1.9	"	55	59
9.8	"	64	69
19.7	"	57	64
29.5	"	58	66
34.4	"	56	*
Mg 0.2	5	48	49
2.1	"	62	64
6.7	"	47	50
20	10	54	46
60	"	59	51
100	"	58	47
Fe 2.1	10	71	71
5.3	"	58	62
10.5	"	57	87
21.0	"	70	*

* the other crystals were coprecipitated.

如く、Al は若干の正誤差を與え、10 mL の試薬を用いる時は、40 mg Al 以上共存する場合には非常に粗大な結晶を晶出するが、20 mg の共存は Na の定量を妨害しない。

Mg は Al, Ca, Fe などに比べて妨害の程度が少である。

Mg が多量共存する場合は試料溶液量も多くなり、従つて使用試薬量を一定にする時は稀釋されて試薬の沈澱能を減じ、ために負誤差を與えることがある。20~40 mL の多量の試薬を用いる時は Table 2 の如く 100~200 mg Mg の共存も差支えない。

Table 2 Effects of Al, Mg and Volume of Reagent.

Weight of Element mg	Volume of Sample mL	Volume of Reagent mL	Na Present γ	Na Found γ
Al 25	0.2	10	10	6
"	"	"	32	35
"	"	"	62	79
"	"	"	122	125
"	"	"	174	195
Mg 100	0.5~0.6	20	12	10
"	"	"	33	35
"	"	"	58	52
"	"	"	80	73
"	"	"	111	99
200	1.0~1.2	40	14	11
"	"	"	52	42

Fe の共存は 5 mg 以下においてはほとんど妨害しないが、10 mg 以上の Fe は共沈し、ジメチルグリオキシムにより發色し Ni と異つた色調を與え妨害する。Si は後述の如く相當量共存するも差支えなく、また試料溶液中に混在

する SiO_2 も比色法による時は妨害しない。

前報⁽¹⁾において述べた如く、微量の Na の定量の際におよぼす共存イオンの影響は試薬添加後のイオン濃度に關係し、Na の存在量にはほとんど關係しない。Table 2 は Al および Mg の一定量の共存の下に、10~200 γ の Na を比色定量した場合の結果で、約 25 mg Al および多量の試薬を用いる時は 100~200 mg Mg は妨害しない。

3. 濃鹽酸による Al の沈澱除去

AlCl_3 の鹽酸に對する溶解度は Table 3 の如くであり⁽⁷⁾、鹽酸の濃度を高めると溶解度は著しく減少する。

Table 3 Solubility of Aluminium Chloride in Aqueous Solution of Hydrochloric Acid (at 25°).

Gms. per 100g Solution	Satulate AlCl_3	Solid Phase
HCl	AlCl_3	
0.0	34.08	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
11.21	18.10	"
19.43	10.11	"
30.17	2.49	"
40.98	0.98	"

を通じる時は泥狀となり、殊に液量の少なる場合は HCl を飽和させることが困難である。これらの缺點を除く目的で濃鹽酸を加えて溶液中の HCl 濃度を大とし、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を沈澱せしめることとしてその除去効果を検べた。

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の一定量を採り、水に溶解して一定量とした後 41% HCl (12.5N) の一定量を加え、氷冷して $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を晶出せしめ、ガラスフィルターにて吸引濾過、沈澱は HCl (41%) 3 mL 宛にて 3 回吸引洗滌する。濾液中の Al をオキシ法により重量分析を行つて求めた。結果は Table 4 に示す如くで、HCl 濃度が 30~35% となる時は濾液中には Al はほとんど含まれない。

Table 4 Removing of Al as $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ g	Volume of Sample mL	Volume of HCl (added) mL	Al Found (in the filt.) mg
1.0	2.0	2	77
"	"	4	29
"	"	6	13
"	"	10	11
5.0	~8.0	10	157
"	"	20	33
"	"	30	18
"	"	40	20

Ni- UO_2 -Ac により Na を比色定量する際、10 mL の試薬を用いる時は 25 mg Al の共存も差支えなく、従つて AlCl_3 の濃厚水溶液に濃鹽酸を添加して晶出した $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を濾別し、濾液について濃縮後再び $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を沈澱分離すればほとんど大部分の Al は除去されて Na の定量を妨害しない。

4. AlCl_3 の除去に伴う Na の吸着損失について

AlCl_3 溶液より多量の $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が晶出する際の Na

の吸着についてはほとんど問題がないようである⁽⁴⁾。

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 5.0g (0.56g Al) 採り、これに秤量ビレットを用いて Na をそれぞれの量添加して試料を合成し、濃厚な水溶液として濃鹽酸添加により $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を晶出せしめ濾過、濃鹽酸にて洗滌、再び濃縮後濃鹽酸にて沈澱、

Table 5 Recovery of Na from Synthetic Samples.

Sample		Na Found %
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ g	Na Present %	
5.00	0.002	0.003
"	0.006	0.006
"	0.013	0.015
"	0.020	0.019
"	0.032	0.028
"	0.038	0.036

Na was given in % to Al.

Na を正確に定量することが出来る。

シルミン (12.56% Si, 0.8% Fe) 約 1g を採り、HCl (2:1) を用いて溶解後それぞれの量の Na を添加した試料について上記に準じて Na を求めた。試料を溶解した時に遊離の Si を生じ、また HCl 添加により $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を晶出、濾別した濾液を濃縮する際に脱水された SiO_2 が析出する。これらの Si および SiO_2 の濾別に際しては Na の吸着による損失は Table 6 に示す如くほとんど問題がない。

Table 6 Recovery of Na from Al-Si Alloy.

Sample			Na Found %
Weight Sample	of g	Na Present %	
1.03	—	(0.0048)	0.0048
"	0.0035	0.0083	0.0083
1.04	0.0070	0.012	0.011
1.03	0.0114	0.016	0.013
1.02	0.0204	0.025	0.023

$\text{Na (Added)} + 0.0048 = \text{Na (Present)}$

Ni- UO_2 -Ac 試薬を添加する時、Na の溶液に若干の脱水 SiO_2 が混在しても妨害はない。 SiO_2 は吸引濾過の時にフィルターステッキの濾板につまる恐れがあるため、濾板は G3 を用いる。

5. Mg 中の Na の定量について

Mg は Na の定量に妨害を與えることが比較的少であり、かつ沈澱の生成条件を適當に選ぶことにより Table 2 の如く 200 mg 程度の共存も差支えない。Mg と Na の分離は Na が極微量の場合には困難である。従つて Mg 中の Na は試薬使用量を増加してその妨害を防ぐのが最も効果的である。

III. 分析操作

1. Al 地金および合金中の Na の定量

試料 0.5~1g を採り、HCl(2:1) にて溶解、蒸發濃縮後 H_2O にて稀釋し必要あれば濾過、稀鹽酸にて洗滌する。濾液はほとんど蒸發乾涸し、なるべく少量の H_2O に溶

* Al-Si 合金の場合に必要。

解し再び濃縮して表面に膜を生ずるに到つて濃鹽酸 (13N) 30~40 mL を加え、攪拌しつゝ氷冷する。晶出した $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ はガラスフィルター (IG3) にて吸引濾過する。沈澱は毎回 5 mL の濃鹽酸を用いて 3 回洗滌し、濾液は再び同様に蒸發乾涸後少量の水溶液となし濃鹽酸 30~40 mL を加え Al を除去する。通常 2 回の操作によつて大部分の Al は除かれ、Na は溶液中に存在する。

濾液は蒸發乾涸して後 0.5 mL 以下の H_2O および要すれば 1 滴の HCl(1:2) を用いて透明な[†] 溶液とする。Ni- UO_2 -Ac 試薬 10 mL を加え、暫時振盪して充分混和後室温で湿度 100% の容器中に 2~3 hr 放置する。沈澱完成後フィルターステッキを用いて母液と分離し、冷アルコールにて洗滌後温湯に溶解する。全容積 100 mL につ

Table 7 Typical Examples.

Sample	Na %
Industrial Al Ingot A	0.0033
" B	0.0035
Silumin	0.0048
Industrial Mg Ingot A	0.0091
" B	0.0073
Distilled Mg	0.0058

の過剰を用いて中和、ジメチルグリオキシム溶液 1 mL にて発色せしめ、比色定量する。

2. Mg 地金中の Na の定量

Mg 地金 0.1~0.2 g を採り必要量の HCl(1:1) にて溶解後はほとんど蒸發乾涸、過剰の HCl を驅逐し、0.5~1 mL の水および要すれば 1 滴の HCl(1:2) を用いて透明な溶液[†] とする。Ni- UO_2 -Ac 30~40 mL を加え、Al の場合と同様にして比色定量する。

本法により Al, Mg 地金および合金を分析した結果は Table 7 の如くで、Al は 0.003% Na, Mg は 0.005~0.01% Na 程度であつた。

V. 結 言

Ni- UO_2 -Ac を用いて微量 Na を比色定量する際の Al, Mg などの影響について検討し、適當な条件を選ぶことにより <30 mg Al, <200 mg Mg の共存は許容し得る。

Al 地金および合金については大部分の Al を除去する必要があり、濃鹽酸添加により $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ として効果的、かつ簡便に晶出分離した。この際吸着による Na の損失はほとんどなく、Al 中 $n \times 10^{-3}\%$ までの微量 Na は本法により定量可能である。

Mg 地金については Na と Mg との分離を行うことなく、沈澱条件を適當に選び、多量の試薬を用いることにより直接定量した。Mg 中 $n \times 10^{-3}\%$ までの微量 Na は本法により定量可能である。

終りに臨み本研究に終始御懇篤なる御指導をいただいた西村秀雄教授に謹みて感謝の意を表する。

[†] Ni- UO_2 -Ac 試薬は過飽和の状態であるため、或る種の不溶解性介在物を核として單鹽を析出する事がある。