

U 553.6
中國科學院冶金陶瓷研究所專刊

乙 種 第 1 號

鑄鐵中鎂的重量測定法

汪 厚 基 著

中國科學院冶金陶瓷研究所編輯

中 國 科 學 院 出 版

鑄鐵中鎂的重量測定法

汪厚基

中國科學院冶金陶瓷研究所

過去鑄鐵分析中，從未將鎂列入，故其測定方法文獻記載甚略，但自改進鑄鐵品質至研究球墨鑄鐵後，鎂的測定認為重要，因為鎂在鑄鐵中的多寡和球狀石墨的生成有關，影響於鑄鐵品質的優劣頗巨。本所冶金組從一九五〇年七月起即從事於球墨鑄鐵的研究，化驗組為配合其研究的需要起見，乃同時試驗其中鎂的測定法。茲將其初步試驗的結果，敘述如下，藉供試製球墨鑄鐵者的參考。

鎂在分析中沒有特殊的分離方法，通常是用磷酸鹽法，即鎂先沉澱為磷酸銨鎂 ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，再灼熱為焦性磷酸鎂 ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$)，而稱其重量。其法將多種干擾元素先後分離，始能將鎂沉澱。同時因鎂在鑄鐵中含量不多，為減低差誤起見，每次測定應取樣甚多，然其結果欲分離干擾元素中佔百分數極大的鐵元素，即發生困難；如加檸檬酸根或酒石酸根與鐵成絡鹽，使其在沉澱磷酸鎂時不受影響^[9]，然鐵量過多時仍易發生阻礙作用，故需先將鐵分離似為不可避免的手續。我們試用了兩種分離法：一是乙醚提取法，一是汞陰極電解法，至於繼鐵之後，再分離其他金屬的方法，二法各有出入，茲將二法分別敘述如次：

一、乙醚提取法：

由於氯化鐵極易溶於乙醚，所以用乙醚提取，則鐵可與多數金屬分離^[12]。用特殊器皿，如羅氏提取器 (Rothe Pipette)，或白倫漢司彼林 (Branhamsperling) 型連續提取器^[1]分離可達完全。漢格 (Hague) 與蕭茲 (Shultz)^[6]曾用後一種裝置以測定鑄鐵中的鎂。我們為簡化起見，採用普通梨形分液漏斗進行，提去後，原來溶液中雖尚留少量的鐵，然其後還需用硫化銨分離其他金屬，故這種剩餘的鐵尚有機會可以除去。乙醚提取效率以在比重 1.1—1.115 的鹽酸溶液中最為適合，20 毫升溶液中含鐵 1 克，用 30 毫升乙醚即可提出鐵量，惟提取時需注意下列各點：(1) 鐵在溶液中須在氧化狀態，但亦不能有游離氯或硝酸存在，以免乙醚分

解；(2)其他酸類如硫酸，亦能減低提取效率，故亦宜避免；(3)溶液需要冷卻，藉以防止氯化亞鐵的生成。經乙醚提取分離後剩下來的少量鐵和錳以及其他金屬，則用硫化銨除去，而後以草酸銨分離鈣，再以磷酸銨沉澱鎂，稱 $Mg_2P_2O_7$ 的重量。錳用硫化銨分離後，尚有 0.1 毫克以下的錳，可能留於溶液中，故在 $Mg_2P_2O_7$ 中必須校正 $Mn_2P_2O_7$ 的滲入量。氧化矽未經脫水作用不易除盡，為縮短時間起見，亦在最後 $Mg_2P_2O_7$ 中加以校正。

手續： 稱取試樣 5 克於 400 毫升的燒杯中，蓋以表面玻璃，注入 40 毫升稀鹽酸 (1:1)，加熱，待作用完全，徐徐加入 20 毫升稀硝酸 (1:1) 以氧化亞鐵。煮沸數分鐘後，過濾，再用熱稀鹽酸 (5:95) 洗滌數次，將濾液蒸發至近乾時，加 15 毫升鹽酸，煮沸數分鐘，然後移入 300 毫升的梨形分液漏斗中，用 50 毫升比重 1.12 的稀鹽酸洗刷原用燒杯數次，洗液併入漏斗中，冷卻至 $5^{\circ}C$ 時，再加 100 毫升的乙醚；小心蓋緊，搖動一二分鐘後，靜置數分鐘，然後放流下部澄清溶液於 200 毫升的錐形燒瓶內，將燒瓶置於熱水浴中驅除溶解的乙醚後，(離開火焰!) 再蒸濃至 30 毫升，於是加氫氧化銨使成鹼性，再加過量的 2 毫升，用水稀釋至 100 毫升。待冷後，通入硫化氫到飽和狀態，再加 2 毫升的氫氧化銨，又用水稀釋至燒瓶頸部，蓋好後靜置數小時或過夜。過濾，以含有少許 $(NH_4)_2S$ 的 2 % 氯化銨溶液洗滌之，其濾液用鹽酸回復酸性，煮沸十分鐘。(如有鎳存在，可用醋酸代替鹽酸，再加醋酸鈉 1 克。)過濾，用水洗淨之。

將濾液蒸濃至 100 毫升，加 20 毫升的 4 % 草酸銨，以甲基紅為指示劑，加過量的氫氧化銨使呈鹼性，溫熱半小時，冷卻，靜置 4 小時或過夜。過濾後，用 0.1 % 草酸銨溶液洗滌數次。(如無鈣元素存在，這步驟可以省略。) 濾液用鹽酸中和，使呈酸性，徐徐加入 10 毫升的 25 % 磷酸氫二銨溶液，攪拌之，再加氫氧化銨回復鹼性，並依照每 100 毫升溶液加入 10 毫升氫氧化銨，攪拌之。過夜後，用緊密濾紙過濾，以稀 NH_4OH (5:95) 洗滌數次，然後將沉澱移於已知重量的鉑坩堝內以小火燒去濾紙的碳，再強熱至重量不變為止，稱得重量即為不純的 $Mg_2P_2O_7$ 。

校正不純的 $Mg_2P_2O_7$ ： 加 10 毫升稀硫酸 (1:9) 於鉑坩堝內溫熱之，待其可溶者全部溶解後，過濾於小濾紙上，用水洗淨，放回原坩堝中灼熱後稱之，即為 SiO_2 的重量。其濾液移入 100 毫升的量瓶內，加 10 毫升 0.2 % 硝酸銀溶液和 1 克過硫酸銨，置於沸水浴中加熱十分鐘，俟至過錳酸根顏色完全顯出。冷卻後，用水稀釋至標刻。取一部份和標準溶液的顏色相比較，所得結果，計算為 $Mn_2P_2O_7$ ，併入

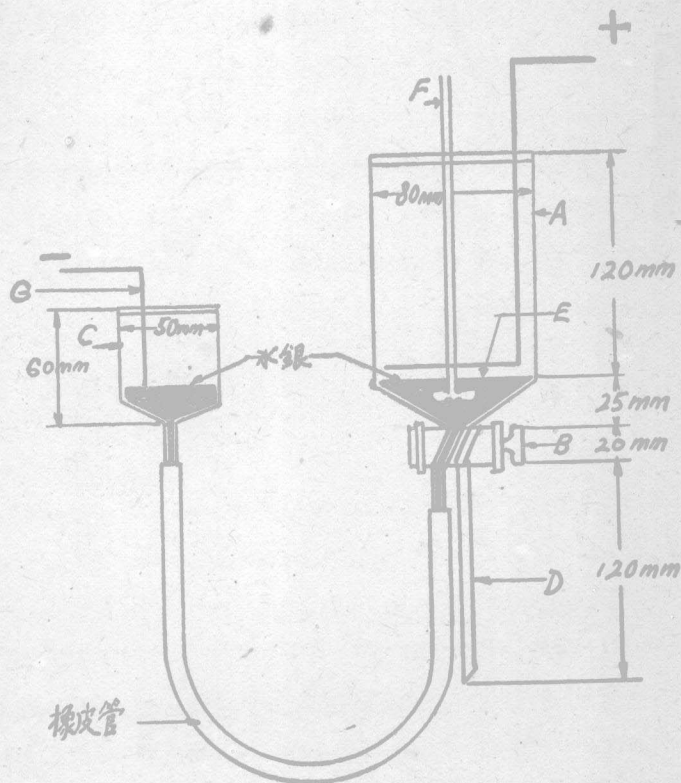
SiO₂ 的重量,以校正上面所得的焦性磷酸鎂的重量。百分率的計算如下式:

$$\% \text{Mg} = \text{校正後的 } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0.2184 \times 20$$

二、汞陰極電解法:

在冶金分析中,常用電解法。如以鉑為電極,因氫的超電壓關係,往往分離有些金屬受到限制。然汞有極高的氫超電壓,保脫格 (Bottger)^[2] 用為陰極經過詳細研究才補救這個缺點,同時汞能與分離的金屬成汞齊,分離後的金屬回復溶液的趨勢就比純淨時為低,所以利用汞為陰極,在低氫離子濃度的溶液中可以進行電解,把陽性較高的金屬析出。如: 鐵,鉻,鋅,鎳,鈷,銅,錫,鉬,鉍,銀等金屬的稀硫酸溶液,用汞陰極電解,在較短時間內即能與鋁,鈦,鈳,磷,砷,鈾,鈾,鎂等金屬分離^{[8] [12] [5] [4]}。

以汞陰極電解法所用的電解池很多^{[11] [3] [13] [15] [10] [14]}, 我們認為比較合用的是曼拉芬 (Melaven) 式,如圖所示: A 為玻璃圓筒,底部成錐形,利於液體流出; B 為雙路活塞; C 為水平球; D 為玻璃管形狀似漏斗尖端; E 為鉑盤香式電極; (用 16



號鉑絲 50 厘米盤成直徑約 7 厘米。) E 為電動攪拌器, 轉動時可使汞面轉動; G 為導電絲, 電極與汞面的距離以 5—10 毫米最為適合。

用汞陰極電解以分離鐵質, 其條件如下: 電流密度用 0.16 安培/毫米² [12], 用稀硫酸為電解液, 其濃度以每 100 毫升不超過 0.3 毫升為限, 鐵的含量不超過 0.2—0.5 克為佳, 如不受時間限制, 10 克鐵也能應用, 不過每隔一間段時期, 應中和游離的酸, 但亦有比此濃度更高者 [5]。作者為求得更適當的配合起見, 先對酸的濃度作了以下的試驗:

稱取硫酸亞鐵銨 70.2 克, 溶於水中, 稀釋成 500 毫升, 使每 50 毫升溶液中含鐵 1 克; 每次用 50 毫升的溶液, 分別加入數量不同的硫酸造成各種酸的濃度, 置於上述電解池中以 5 安培電流電解半小時, 剩餘電解液照平常方法以標準過錳酸鉀溶液滴定之。其結果如表 1 所示:

表1: 應用不同濃度的硫酸溶液為電解液所分離鐵質的結果

稀硫酸(1:1)加入量(毫升)	0	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0
相當於 pH 值	3.2	2.5	2.0	1.5			
0.1N KMnO ₄ 滴定量(毫升)	0.5	0.7	0.7	1.15	1.7	1.7	1.9
剩餘的鐵量(毫克)	2.8	3.9	3.9	6.4	7.3	9.5	10.6

由此結果, 可知 50 毫升硫酸溶液中含鐵 1 克時, 酸的濃度在 pH 2.5—3.2 為最適合。

然後對於電解所需時間, 依照鐵的濃度再作以下試驗: 稱取若干份約當 5 克鐵的硫酸亞鐵銨 35.1 克, 分別溶於水中, 使成各種濃淡的溶液, 其中酸的濃度以甲異丙酚藍 (pH 1.2—2.8) 為指示劑, 使它適在紅變黃的階段, 亦即 pH 2.5 至 3.2 之間; 以 10 弗 5 安培的電流分別電解之, 最後以一滴電解液, 不使新配的鐵氰化鉀溶液 ($K_3Fe(CN)_6$) 變成藍色為止。其所需時間如表 2 所示:

表2: 電解不同濃度鐵溶液所需時間的比較

5 克鐵的溶液量	100 毫升	150 毫升	200 毫升	250 毫升
電解所需的時間	$6\frac{3}{4} - 7\frac{1}{2}$ 小時	$5\frac{1}{2} - 6$ 小時	$3\frac{1}{2} - 4$ 小時	$2\frac{1}{2} - 3$ 小時

由此結果可知應用汞陰極電解法以分離鐵元素為縮短時間起見，5 克鐵溶液可用 250 毫升。250 毫升以上因容積過大不切實用，故未試驗。

電解池內所用的水銀，至少每克鐵質需要水銀 100 克，如此比例既可使汞齊易於流動，又有利於鐵的分離。上面試驗所需水銀為 100 毫升，約重 1.3 公斤，可以連續應用兩次。

此法不能將錳全部除淨，僅一部分氧化為氧化錳沉澱於陽極，所以經電解後的電解液中，仍留剩一部分的錳，尚需用另外方法分離之。本文是用過硫酸銨為沉澱劑，但仍不免有微量留於濾液中，最後亦需校正。加氫氧化銨於電解液亦可使溶解之矽析出，但不能完全，在磷酸鎂的沉澱中，可能亦有出現，故亦需作最後校正。至於鈣的分離和鎂的沉澱手續，均與前法相同。

手續： 稱取試樣 5 克置於 400 毫升燒杯內，加 60 毫升稀硫酸(1:9)，徐徐熱之，使它完全溶解。於是用鬆孔濾紙過濾於另一 400 毫升燒杯中，以除去鐵中之石墨碳質及一部分氧化矽，並以 1% 稀硫酸洗滌燒杯和濾紙。將濾液移入於有水銀 100 毫升的電解池內，滴入甲異丙酚藍指示劑，用氫氧化銨使呈灰黃色，然後稀釋至 250 毫升，以有孔的兩半形鍍面玻璃小心蓋於電解池上，以免電解時溶液濺出，開動電攪拌器，使陰極汞面不停轉動，調節電流為 5—6 安培，約隔二小時半後，溶液轉呈無色或紫紅色，鉑陽極面上有棕黑色氧化錳出現時，取出電解液一滴與新配的 1% $K_3Fe(CN)_6$ 溶液一滴相混，如不呈藍色反應，電解即達完全。乃將水平球移下，使電解池中水銀流向水平球。此時勿使電流停止，俟水銀到活塞下部，關閉活塞，旋轉 180°，使電解液流回原用 400 毫升燒杯內，用水洗滌電解池數次，將電解液蒸發至 150 毫升，以甲基紅為指示劑，用氫氧化銨使呈中性，多加 3—5 毫升為過量。再加 2 克過硫酸銨煮沸十分鐘，如溶液回復酸性，再加少許氫氧化銨。過濾，用 2% 氯化銨溶液洗淨之。

濾液中有鈣存在時，可用草酸銨沉澱。如證明其不存在，可以省略。至於鎂的沉澱與焦性磷酸鎂的校正手續均同第一法。

試驗結果與討論

根據上述所擬方法曾用綜合鐵樣試驗，即取普通鐵樣 5 克，加入不同已知量的硫酸鎂溶液，同時又做空白試驗三四次，空白試驗中所得的磷酸鎂間接由鉬藍比色法測定。並校正 $Mn_2P_2O_7$ 的含量，再計算為鎂的重量。至於標準硫酸鎂溶液

的配製，係用 1.014 克含水硫酸鎂 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (本文係用英國 B. D. H. 藥廠出品分析純藥品。)溶於水稀釋成 1000 毫升，使每 1 毫升含鎂 0.0001 克。

表3：應用乙醚提取法測定綜合鐵樣的結果

已知鎂量(克)	在 5 克鐵樣中相當的百分數	測定所得的鎂量(克)	空白試驗所得	校正後所得的百分數	百分數的差
0.0001	0.010%	0.00068	0.00013	0.011%	+0.001
0.0010*	0.020%	0.00114	0.00013	0.020%	+0.000
0.0015**	0.030%	0.00168	0.00013	0.031%	+0.001
0.0020*	0.040%	0.00225	0.00013	0.042%	+0.002
0.0025	0.050%	0.00273	0.00013	0.052%	+0.002
0.0035	0.070%	0.00376	0.00013	0.072%	+0.002
0.0045†	0.090%	0.00472	0.00013	0.092%	+0.002

* 並加 0.01 克 Ni 和 0.001 克 Ca

** 並加 0.001 克 Ca

† 並加 0.002 克 Ca

表4：應用汞陰極電解法測定綜合鐵樣的結果

已知鎂量(克)	在 5 克鐵樣中相當的百分數	測定所得的鎂量(克)	空白試驗所得	校正後所得的百分數	百分數的差
0.0010	0.020%	0.00116	0.00013	0.021%	+0.001
0.0020	0.040%	0.00217	0.00013	0.041%	+0.001
0.0025	0.050%	0.00282	0.00013	0.054%	+0.004
0.0025	0.050%	0.00260	0.00013	0.049%	-0.001
0.0050	0.100%	0.00518	0.00013	0.101%	+0.001

此外又將本所試製的球墨鑄鐵，分別應用以上兩種方法測定的結果，如下列表 5 所示：

表5: 兩種方法測定結果的比較

試樣號數	第一法測定的結果	第二法測定的結果	第一法所得結果的平均數	第二法所得結果的平均數	百分數的差
051	0.025 0.027	0.024 0.025	0.026	0.025	0.001
062	0.046 0.050	0.051 0.048	0.048	0.050	0.002
176	0.078 0.073	0.076 0.082	0.076	0.079	0.003
222	0.069 0.072	0.069 0.069	0.071	0.069	0.002
224	0.087 0.083 0.087	0.087 0.083 0.090 0.070	0.086	0.085	0.001

由上列三表所列結果看來，第一第二兩法的差數最高者為 0.004%，最低者為 0.001%。又由應用該兩法測定本所試製樣品所得結果的比較，差數最高者為 0.003%，最低者為 0.001%。故該兩法用於測定鑄鐵中的鎂是最適合的。第一法用乙醚提取鐵質，設備較為簡單，但手續較繁，所費時間較長；第二法用汞陰極電解，設備較為複雜，但手續簡便。按目前我國工業情況，汞陰極設備尚能做到，故生產機構採用尚不至十分困難。此外尚有數點值得提及，以供採用者的參考：(1)該兩法分離錳時皆不能達到最完全的階段，通常尚留有 0.0001 克以下的錳，如在分離時不太注意情況，可能到達 0.001 克以上，不過這種情形很少。所以在焦性磷酸鎂中，兩法均應作一次校正。至於氧化矽，在第一法中不一定要在 $Mg_2P_2O_7$ 中校正，而在第二法中有時可能達到 0.002 克以上，必須校正。(2)試樣用酸溶解後，第一次除去石墨碳和矽時，如將此濾紙燒灰，再用 $HF-H_2SO_4$ 處理，殘渣用碳酸鈉熔解併入原液中所得結果，和不作這種處理者比較亦無顯著的差別。上表 5 中試樣 222 號和 176 號，第一法係用 $HF-H_2SO_4$ 處理的結果，第二法未作這種處理，看不出差別。(3)電解法所用電源係自 12 弗 10 安培整流器所得者，用時可在線路中接一可以移變的電阻器，以調節電流。其他直流電源亦可應用。電解池每次加 100 毫升水銀，每次如用 5 克試樣可作兩次，僅後一次電解時生成汞齊較多，電解所費時間亦加長半小時。水銀用過後經硝酸亞汞^[7]或減壓蒸餾^[16]純淨後仍可再用。

参 攷 文 献

- [1] Ashley, S. E. Q., and Murray, W. M., 1938, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **10**, 367.
- [2] Battger, W., 1909, *Ber.* **42**, 1824.
- [3] Cain, J. **3**, 1911, *Ind. Eng. Chem.* **3**, 476.
- [4] Craighead, C. M., 1930, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **2**, 189.
- [5] Furman, Scott's, 1949, *Standard Methods of Chemical Analysis*, p. 1483.
- [6] Hague, J. L., and Shultz, J. I., 1951, *The Foundry*, **78**, 92.
- [7] Hildebrand, J. H., 1909, *J. Am. Chem. Soc.* **31**, 933.
- [8] Hildebrand and Lundell, 1929, *Applied Inorganic Analysis*, p. 105.
- [9] Hoffman, J. I., and Lundell, G. E. F., 1936, *Journal of Research*, NBS, Vol. 20, 618.
- [10] Johnson, H. O., Weaven, J. R., and Lykken, L., 1947, *Anal. Chem.* **19**, 481.
- [11] Kollock, L. G., and Smith, E. F., 1905, *Am. Chem. Soc. J.* **27**, 1255.
- [12] Lundell, Hoffman and Bright, 1931, *Chemical Analysis of Iron & Steel*, pp. 41-49.
- [13] Melaven, A. D., 1930, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **2**, 180.
- [14] Rynasiewicz, J., 1949, *Anal. Chem.* **21**, 756.
- [15] Steinmetz, M. E., 1942, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **14**, 109.
- [16] Treadwell, E. P., and Hall, W. T., 1948, *Analytical Chemistry*, Vol. II, p. 682.

鑄鐵中鎂的重量測定法

編著者	中國科學院冶金陶瓷研究所
出版者	中國科學院
印刷者	藝文書局鑄字印刷廠
總經售	中國圖書發行公司

書號：53020(冶)01
(滬)2,001—4,500
字數：8,680

1953年6月初版
1953年7月二版
定價1,800元