高コバルト合金及びコバルト地金中のニッケルの定量*

後 藤 秀 弘** 大 高 治 代**

Hidehiro Gotô and Chiyo Ôtaka: Determination of Nickel in High Cobalt Alloy and Cobalt Metal. The determination of nickel in high cobalt alloy and cobalt metal was studied. Nickel less than 10% must be precipitated and estimated with dimethylglyoxime by means of cyanide-aldehyde method, and that less than 0.3% in cobalt metal must be estimated colorimetrically with dimethylglyoxime. 0.001% nickel in cobalt is determinable by this colorimetric method.

(Received September 30, 1949)

緒 言

鐵鋼中の Ni は酒石酸により Fe その他を溶液に保つことにより容易にして正確に定量することが出来るが高 Co 合金及び Co 地金中の Ni の定量は Co の影響により困難となる。即ち Co^{2+} , Co^{+++} 等のイオンにより可溶性錯鹽を作りてデメチルグリオキシムを消費し、この褐色液には Ni のデメチルグリオキシム鹽が溶解し、加温によりその反應は顯著となる。されば従來は多量の Co の存在において Ni を沈澱せしむる場合は多量のデメチルグリオキシムを添加して沈澱せしむる方法或は Co がデメチルグリオキシムと作用しない錯鹽になして Ni を沈澱する方法が採られる。然し Co 地金中の Ni のごとき少量の場合は比色法が採用される。さればこれ等の方法を検討して諸法の適用される範圍を決定したので此處に報告する。

I. 直接沈澱法

Co をデメチルグリオキシムと作用しない強き結合力を有する錯鹽にせず普通 Fe 等の中の Ni を定量する方法を直接多量の Co の共存する溶液に應用する方法を先づ検討した。即ち種々の量の Co 鹽に Ni を混合し酒石酸の存在にてアンモニア性にし試薬デメチルグリオキシムを加へて Ni 鹽を沈澱せしめてその沈澱状況を研究した。

實驗及び結果

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 10 cc (Ni; 10.3 mg) を採り種々の量の CoSO_4 溶液 (Co 10~100 mg) を加へ、酒石酸 5 g, 1% デメチルグリオキシムアルコール溶液 15 cc を加へたる後 NH_4OH 5 cc にてアルカリ性になす。全量約 250 cc にて水浴上にて 1 時間加温濾過して 110° 乾燥秤量する。結果を Table 1 左半に示す。次に Co が多くなり Ni の沈澱が加温により少くなる場合室温で放置したる場合の結果を

Table 1 (Precipitate of Ni:50.8 mg).

Precipitate by warming			Precipitate without warming		
Ni:Co	Precipitate obtained mg	Difference mg	Ni:Co	Precipitate obtained mg	Difference mg
1:1	51.0 50.8	+0.2 0.0	1:6	51.1 50.8	+0.3 0.0
1:3	50.7 50.9	-0.1 +0.1	1:9	49.9 51.0	-0.9 +0.2
1:5	50.8 50.7	0.0 -0.1	1:10	50.5 51.0	-0.3 +0.2
1:6	48.4 47.4	-2.4 -3.4	1:20	42.9 44.0	-7.9 -6.8
1:7	49.1 47.3	-1.7 -3.5	—	—	—
1:8	45.4 46.6	-5.4 -4.2	—	—	—

Table 1 右半に示す。

Table 1 に示さるゝ様に Ni: Co=1:5 迄は溶液を加温しても生成した Ni-デメチルグリオキシム鹽は溶解することなく、一定の値を與へるが Ni: Co=1:6 以上になると溶解する傾向のあることが認められる。そこで加温せず室温で沈澱せしめてその濾過湯にて充分洗滌乾燥秤量したる結果は Table 1 に示されたる様に Ni: Co=1:10 迄完全に沈澱する。然し Ni: Co=1:20 では極めて低値を與へる。次にデメチルグリオキシムの添加量を増加して實驗を試みた。添加するデメチルグリオキシムは 1 N NaOH 溶液に溶解したる 3% 溶液を使用した。又添加する Co 鹽は Co の増加によりその Co 1 g に對し 3.2 mg の Ni を含有したる故これを補正した。勿論この Ni 含有量は後述の比色法で定量した。

最初 CoSO_4 溶液を取り Ni 鹽及び酒石酸を加へ NH_4OH にてアルカリ性にして室温にてデメチルグリオキシム溶液を加へて沈澱を生成せしめて室温にて放置濾過して再沈澱を行ひ乾燥秤量する。得られたる結果を Table 2 に示す。

Ni 10 mg で Co 0.5 g の場合 0.6 g のデメチルグリオキ

* 東北大學金屬材料研究所

(1) 昭和 24 年 4 月本會東京大會に發表

Table 2

Metals added		Reagent added		Ni obtained mg	Difference mg
Ni mg	Co g	Tartaric acid g	[3%Dimethylglyoxime solution ml]		
11.45	0.5475	5	20	11.38 11.48	-0.07 +0.03
13.05	1.0950	5	20	13.00 12.60	-0.05 -0.45
16.25	2.1900	10	30	11.89 4.37	- 4.36 -11.88
2.88	0.9595	5	20 50 60	No. ppt No. ppt No. ppt	- - -

シムで完全沈殿するがこれより Co を増加すれば不完全となる。最下段に示されるごとく Ni 少量なれば沈殿せず完全に溶解される。故にこの方法によるときは Ni が大約 2%迄定量的に沈殿し得たりと云へども Co を少くせしむることが必要で Co 多量存在するときは良き方法でなきことが示された。

II. シアンカリ-フォルマリン法

Co に対して Ni が數%以下となれば Co が試薬と作用しない形になして定量することが必要である。そこで Co 及び Ni をシアン錯鹽にして過剰の KCN を AgNO_3 又は HCHO にて反應系外に除きたる後 Ni をデメチルグリオキシムで沈殿せしむる方法が從來取られている。然しこの兩方法の内 KCN- AgNO_3 法は AgNO_3 の添加その他に困難を伴ひ良き結果が得難いことあり KCN- HCHO 法の方が容易なる故に實驗を試みた。殊に少く Ni を含む場合即 Co 地金中の Ni の定量のごとき場合に就いて實驗した。地金に行ふ操作の概略を記す。試料 1 g をとり HNO_3 に溶解す。蒸發乾固して過剰の酸を除去する。次に水を加へて加熱溶解する(試料が Co 鹽ならば Co が 0.5~1 g 前後となる様に取り少量の水に溶解する)。KCN 飽和溶液を沈殿が生成し、それが丁度再び溶解する迄加へて緑黄色の溶液とす。攪拌しつつ加熱して Co を酸化する(酸化が進まぬときは H_2O_2 を少量加へ充分に煮沸する。)濾過して不純物を除去して全容 150~200 cc になす。60°~80° に加温し攪拌しつつデメチルグリオキシム溶液を加へ加温を止めてホルマリンを過剰に加へその臭氣を保たしめる。1 時間室温に放置する。(餘り加熱すると Ni の沈殿が溶解する)濾過し必要ならば再沈殿して定量する。

Table 3

Sample taken g	Precipitate of Ni mg	Ni content obtained %	Ni content with colorimetry %
Monson Co 0.9595	14.2 13.5	0.300 0.286	0.293 0.295
Electrolyte Co 1.000	18.0 17.5	0.365 0.355	0.360 0.380
CoSO_4 (1g as Co)	213. 21.0	0.434 0.427	0.430

2~3 の地金に就いて實驗したる結果を Table 3 に示す。

市販の Co 地金のごとき 0.3%以上の Ni 含有量の定量

には甚だ適當なる方法であるが更に少量の Ni の定量には KCN 溶液へ Ni 沈殿の可溶性等の爲め一定値が得難い。

III. 比色法

アルカリ性溶液で酸化された Ni がデメチルグリオキシムと鋭敏なる呈色反應を示すことを利用して定量する Rollet⁽²⁾により提案された方法をプルフリッヒの光度計を用ひてその好適なる條件を研究した。

發色條件

(1) 濾光板 Ni (NO_3)₂ 溶液 (Ni 0.015 mg 含有)を取り飽和臭素水を加へて Br_2 の黄色を附し NH_4OH を加へて Br_2 の色を消してデメチルグリオキシムのアルコール溶液を添加して發色せしめて 1 cm の液槽に入れて光度計の種々の濾光板を用ひて吸光度を測定す。結果は Table 4 に示されるように濾光板 S_{43} を使用するとき吸光度大で測定に適する。

Table 4

Filter	Extinction degree
1. S_{43}	0.55
2. S_{47}	0.50
3. S_{50}	0.36
4. S_{53}	0.30
5. S_{57}	0.18
6. S_{61}	0.06
7. S_{66}	0.10
8. S_{72}	0.00
9. S_{75}	0.00

(2) 臭素量 Ni 溶液 (Ni 0.1 mg/cc) 0.3 cc を取り臭素水の種々の量で酸化して NH_4OH で消色後 1%デメチルグリオキシムのアルコール溶液 1 cc を加へ全容 15 cc とし吸光度を測定したるに 1 cc 以上の Br_2 水を用ふるときは充分にして 10 cc 使用しても影響なし。

(3) デメチルグリオキシム量 (2)の場合と同様になしデメチルグリオキシムは 0.1%アルコール溶液を使用して吸光度を測定した。結果はデメチルグリオキシム 1 cc (1mg) 以上を使用すると充分な吸光度を示した。

(4) アンモニア量 NH_4OH の添加量の影響について實驗を行つた。Ni 0.03 mg デメチルグリオキシム (1%) 1 cc, 飽和臭素水 5 cc, 添加する NH_4OH の量を加減して全容 15 cc にて S_{43} を用ひて測定した。 NH_4OH は 1 cc 添加では吸光度が一定値を得難いが 2 cc 以上を添加すると吸光度は一定を示す。多くとも影響は認められないが肉眼的には黄色味を帯びて来る。

(5) シアンカリの量 KCN にて錯鹽を作るときに存在する過剰の KCN の呈色に及ぼす影響を實驗した。 NH_4OH の量の實驗と同一條件にて唯デメチルグリオキシム溶液を 2 cc 及び NH_4OH も 2 cc 用ひ 3% KCN 溶液の種々の量を全容 15 cc 中に加へて吸光度を測定したるに 2 cc 迄影響を認めず、實際の場合は出来るだけ過剰を

(2) Rollet, A. P. Compt. rend., 183(1926), 212.

避けるが少過剰は影響なきことが示された。

(6) **Co 地金についての實驗** 以上の實驗により大約の實驗條件が定められたので Co 地金の定量を試みた。Co が多量共存すると Co の錯鹽の色の爲め S_{43} には左右同調になり難い爲め S_{50} を使用した。

操作 モンソンコバルト約 0.8 g を HNO_3 に溶解過剰の酸を蒸發して除去する。KCN の過剰が入らない様にして錯鹽となし 250 cc とす。5 cc を分液し Br_2 水を加へて着色せしめ NH_4OH 2 cc, デメチルグリオキシム 3 cc を加へ全容 15 cc とす。1 cm の液槽を用ひ S_{50} を用ひて測定す。この場合 Co の存在の爲め黄色味を増して来る故に純 Ni の場合と異なり S_{43}, S_{47} では左右同色調になすことは困難なる爲め S_{50} を用ふ。この場合割合に色の強さの變化が認められる爲め發色後時間を異にして吸光度を測定した。結果は Table 5 に示す。

Table 5

No. of Experiments	Extinction degree				
	At once after coloration	10 min	30 min	60 min	90 min
1	0.472	—	0.478	—	0.480
2	0.471	—	0.474	—	0.375
3	0.444	0.470	0.470	0.471	0.288
4	0.437	0.440	0.455	—	0.510
5	0.465	0.470	—	0.490	0.330
6	0.459	0.480	0.340	0.200	—
7	—	0.472	—	0.470	—
8	—	0.475	0.365	—	—
9	—	0.470	0.289	—	—

得られた結果は 10 分後に測定したる吸光度は一定値を與へるが 30 分後の値はばらついて来る。これは呈色が不安定なる爲めである。然し 10 分後の呈色を測定することによりて吸光度と Ni 量とは直線關係を得られ定量は可能なることが示されたが結果については省略する。

(7) **呈色の安定度と發色速度** 前記呈色を安定になす爲め種々實驗を試みたる結果デメチルグリオキシムの溶媒のアルコールの爲め褪色することが實證された。そこでデメチルグリオキシムは NaOH 水溶液に溶解して使用すると褪色せず安定である。添加するデメチルグリオキシムは少いと呈色に相當時間を必要とするが、全容 15 cc において

Table 6

Dimethylglyoxime alkali solution added	Extinction degree 10				
	10 min	30 min	1 hour	2 hours	3 hours
0.5% 1ml.	—	0.720 0.712	—	0.908 0.903	1.08 1.08
1% 1ml.	—	1.06 0.85	1.06 1.02	1.12 1.11	1.12 1.09
1% 2ml.	—	1.10 1.07	1.11 1.11	1.11 1.11	1.11 1.11
1% 3ml.	—	1.08 1.10	1.11 1.11	1.11 1.11	1.11 1.12
2% 2ml.	1.09 1.09	1.10 1.10	1.10 1.10	1.10 1.10	1.11 1.10
3% 2ml.	1.10 1.10	1.10 1.00	1.10 1.09	1.10 1.10	—

2~3% 溶液 2 cc を加へると 10 分にて完全に呈色する。これ等の結果を Table 6 に示す。

全容 15 cc にて 3% NaOH 水溶液にデメチルグリオキシムを溶解して使用した結果である。この場合デメチルグリオキシムを多くすると NaOH も多く入る場合もあるので NaOH の量のみの影響をみたが結果には影響がなかつた。然し餘りデメチルグリオキシムが多い場合は一夜後褪色色が認められる。

(8) **Co 中の Ni の定量** Kahlbaum 製 Ni 不含 CoS O_2 (Co として 1g) を取り KCN 錯鹽溶液となし 250 cc とす。この溶液 5 cc 宛取り (Co; 0.02 g) 種々の量の Ni を加へて飽和臭素水 5 cc, NH_4OH 2 cc, 3% デメチルグリオキシム 2 cc を添加全容 15 cc となし 20 分後に 1 cm の液槽を用ひ S_{50} を使用して吸光度を測定する。結果は Fig. 1 に示す。

Fig. 1

Ni を添加しなくとも 0.135 の吸光度を示し又肉眼的にも Ni の呈色が認められこの吸光度がすべて Ni とすれば Co に對し約 0.05% の Ni を含有していることとなる。これを考へにいれれば吸光度と Ni 量とは Fig. 1 のごとく明瞭なる直線となり定量可能である。

次に極めて純粋なる Co を得んとして市販の CoCl_2 より精製した。即ち KCN-HCHO 法と同様にデメチルグリオキシムを粉末の儘大過剰に加へる等の操作により Ni を除去するのである。かくして得たる Co は前記方法で Ni の呈色をせず Ni を殆んど含有せざることが知られる。

この得られた精製 CoSO_4 を用ひ種々の量の Co を取り KCN 錯鹽となし、それに Ni の異なる量を添加して吸光度を測定した。これ等の結果を Table 7 に示す。

實驗條件は Co の KCN 溶液 (10 cc 中 Co 0.16 mg 含有) 0~10 cc を取り Ni 0~0.10 mg を加へ飽和 Br_2 水を着色する迄加へ NH_4OH 2 cc, 3% デメチルグリオキシム溶液 2 cc を添加全容 15 cc にて發色せしめ 1 cm の液槽を用ひ濾光板 S_{50} を使用した。縦軸に吸光度を取り横軸に Ni 量を取りてグラフを作ると Fig. 2 となる。Ni なき場合は吸光度は異なるが Ni 存在すれば Co の量に關係なく Ni の量一定なれば一致した吸光度を與へ Ni 量と吸光度の關係は直線となる。更に Ni 含有量少き Co の場合を考へ Co 量を多く取れば過剰の KCN の消費に多くの Br_2 水を使用する故に全容 15 cc では處理困難なる場合は

Table 7

Ni added mg	Extinction degree			
	Co None	Co 20 mg	Co 80 mg	Co 160 mg
0.00	—	$\left. \begin{array}{l} 0.042 \\ 0.052 \\ 0.055 \end{array} \right\} 0.050$	$\left. \begin{array}{l} 0.072 \\ 0.065 \\ 0.062 \end{array} \right\} 0.066$	$\left. \begin{array}{l} 0.075 \\ 0.070 \end{array} \right\} 0.073$
0.01	$\left. \begin{array}{l} 0.202 \\ 0.210 \\ 0.200 \end{array} \right\} 0.204$	$\left. \begin{array}{l} 0.210 \\ 0.205 \\ 0.205 \end{array} \right\} 0.207$	$\left. \begin{array}{l} 0.200 \\ 0.208 \\ 0.225 \end{array} \right\} 0.211$	$\left. \begin{array}{l} 0.220 \\ 0.240 \end{array} \right\} 0.230$
0.03	$\left. \begin{array}{l} 0.485 \\ 0.490 \\ 0.495 \end{array} \right\} 0.490$	$\left. \begin{array}{l} 0.500 \\ 0.490 \\ 0.492 \end{array} \right\} 0.494$	$\left. \begin{array}{l} 0.490 \\ 0.493 \\ 0.500 \end{array} \right\} 0.494$	$\left. \begin{array}{l} 0.500 \\ 0.510 \end{array} \right\} 0.505$
0.05	$\left. \begin{array}{l} 0.740 \\ 0.725 \\ 0.735 \end{array} \right\} 0.733$	$\left. \begin{array}{l} 0.730 \\ 0.740 \\ 0.743 \end{array} \right\} 0.738$	$\left. \begin{array}{l} 0.735 \\ 0.745 \\ 0.740 \end{array} \right\} 0.740$	$\left. \begin{array}{l} 0.750 \\ 0.740 \end{array} \right\} 0.745$
0.07	$\left. \begin{array}{l} 1.05 \\ 1.07 \\ 1.07 \end{array} \right\} 1.06$	— —	$\left. \begin{array}{l} 1.07 \\ 1.06 \\ 1.06 \end{array} \right\} 1.06$	— —
0.10	$\left. \begin{array}{l} 1.47 \\ 1.45 \end{array} \right\} 1.46$	$\left. \begin{array}{l} 1.45 \\ 1.47 \\ 1.46 \end{array} \right\} 1.47$	$\left. \begin{array}{l} 1.46 \\ 1.47 \\ 1.46 \end{array} \right\} 1.46$	— —

Fig. 2

全容 30 cc となす。Ni 量少き時は呈色も弱きため 5cm の液槽を用ふ。全容 30 cc 5cm 液槽使用以外はすべて Table 7 の場合と同一条件で實驗し得たる結果は Table 8 に示す。Ni 少く 0.002 mg 度では Co の存在量により吸光は一定値を示さないが 0.006 mg にては一致した値を與へ

Fig. 3

Table 8

Ni mg	Extinction degree		
	Co 0.04g added	Co 0.08g added	Co 0.16 g added
0.002	0.335	0.285	0.360
0.006	0.410	0.400	0.430
0.010	0.590	0.580	0.590
0.015	0.750	0.750	0.751

Ni 量と吸光度は Fig. 3 に示すごとく直線関係となる。以上により Co 0.16 g にて Ni 0.002 mg 含有する場合 (Ni=0.0012%) 迄定量が可能となつた。

概 括

高 Co 合金、Co 地金及び Co 鹽中の Ni の定量法に就いて研究を行つた。高 Co 合金中の Ni に就いては約 Ni 10% 以上の場合にはデメチルグリオキシムを多く使用することにより Co の影響を避けて定量が可能である。更に Co の量が多くなると Co を錯鹽となしてその影響をおさへて定量する方法に依ることが必要でありこの方法では KCN-HCHO 法が良く 0.3% 程度の Ni 迄定量可能である。更に少量の Ni は酸化された Ni のデメチルグリオキシムによる比色定量法に依るのが良くこの方法により Co 中の 0.001% Ni の定量が可能である。殊にこの比色法の良き條件を研究しデメチルグリオキシムは NaOH 水溶液に溶解し多量加へることが必要であること等を指摘した。