

鐵鋼中コバルトの存在に於けるニッケルの定量に就て

(日本鐵鋼協會 第六回講演大會講演)

金子 吉雄

ON THE DETERMINATION OF NICKEL IN IRON AND STEEL IN
THE PRESENCE OF COBALT.by *Yoshio Kaneko*

SYNOPSIS. The ordinary process for the determination of nickel in iron and steel is precipitation by Dimethylglyoxime. This method is very accurate in the presence of all other elements except cobalt. When more than traces of cobalt are present, the method must be slightly modified. Of modifications, the one apparently in most general use is the Methods of U. S. Steel Corporation that is based upon the oxidation of cobalt by sodium or potassium chlorate in ammoniacal solution. By this method the author determined nickel in iron and steel in the presence of varying amounts of cobalt. And he found the fact that this is an excellent process giving good results when the amount of cobalt in the solution of the sample does not exceed about 0.02 grams but when it is in excess of this limit the precipitate of the nickel glyoxime obtained may not have its true scarlet color owing to the contamination with cobalt and iron and too high results are obtained. So any remedy for this effect of cobalt is necessary if the solution of the sample contains more than 0.02 grams of cobalt. Some experiments were made to study the methods applicable in such a case. and of these the following method proved most successful:-

Proceed as for nickel as in the Methods of U. S. Steel Corporation obtaining the impure nickel precipitate. The precipitate is dissolved off the filter with nitric acid allowing the solution to run into the beaker in which the precipitate of nickel was made. Heat and destroy any remnant of dimethylglyoxime. Cool and make the solution ammoniacal. Boil and filter the iron hydroxide. The precipitated iron hydroxide will carry out with it a small amount of nickel. This iron hydroxide is redissolved in hot 1:1 nitric acid and again precipitated with ammonia. From the combined filtrate the pure nickel precipitate can readily be obtained.

I. 緒 言

鐵及び鋼中のニッケルはデメチルグリオキシム法に依り迅速且正確に定量し得られる、然しコバルトの共存する場合は直ちにデメチルグリオキシム法を採用すると得られるニッケルデメチルグリオキシムの沈澱不純となり高結果を招來する。従つてコバルトの存在に於てニッケルを定量するにはコバルトを豫め酸化せしめて後デメチルグリオキシムを添加する方法即ち米國鋼組合分析方法 (Methods of the Chemists of the U. S. Steel

Corporation., Copyright 1921 by J. M. Camp. 合金鋼の部 56 頁) が一般に採用されて居る様である。しかし該分析方法に於て次の諸點が明瞭でないので著者は其等に就いて實驗を行つた結果を述べる。

- (イ)コバルトの存在量如何に關せず採用し得られるや否や
- (ロ)若しコバルト量に制限があるならば其限度何程か
- (ハ)其限度以上となれば如何なる分析方法を採

用すべきか

II. 實驗方法

純粹なるニッケル、コバルト及び鐵の各溶液を調製し之等を適當に配合して $Fe+Ni+Co$ の混合溶液となし、この溶液中のコバルト量を漸次増加せしめ以下述ぶる米國鋼組合分析方法によりニッケルを定量し其結果より該分析方法の適用範圍を求めた。

説明の便宜上米國鋼組合鐵鋼中ニッケル分析方法を摘録しよう。

鐵鋼中ニッケルの定量

1) コバルト存在せざる場合。鐵鋼を酸處理により溶液となし不溶解物を濾別し、濾液に酒石酸を加へ水を以て 35cc 程度に稀釋する、次いでアンモニヤを加へて弱アルカリ性となし沸點近く加熱してデメチルグリオキシム溶液 (10%) をニッケル 0.01g に付約 10cc の割合にて添加する、斯くして生じたニッケルグリオキシムを秤量しニッケルを定量する。

2) コバルト存在せる場合。前法(1)に於てアンモニヤにて中和後更に其 10cc 乃至 15cc を過剰に加へ次いで鹽素酸加里溶液 (10%) 約 10cc を添加し溶液を約 5 分間煮沸してコバルトを酸化せしめて後硝酸にて僅かにアンモニヤ臭を有する程度まで中和する、然る後溶液にデメチルグリオキシム溶液をニッケル及びコバルトの含量 0.01g に付約 100cc の割合に加へ約 15 分間沸點近く加熱した後ニッケルを完全に沈降せしめる以下 (1) と同様にしてニッケルを定量する。

使用試薬の精製

1) 鐵(鹽化第二鐵溶液)。純粹なるピアソ線を稀鹽酸に溶解し數滴の濃硝酸により酸化し鹽化第

二鐵の溶液となし使用した。

2) ニッケル(鹽化ニッケル溶液)。市販のニッケル鹽は不純物としてコバルトを含有せる故次の様な精製法を採用した。再結晶した硫酸ニッケルを水溶液となし醋酸酸性に於て亞硝酸加里によりコバルトを沈澱せしめ之をスエーデン濾紙 No. 0.0 にて濾別する、次いで濾液に硫酸を加へ蒸發して硫酸白煙を生ずるに至らしめ之を水にて稀釋し過剰のアンモニヤを加へ電解する、斯して得られた金屬ニッケルを硝酸に溶解し更に之を鹽化ニッケル溶液となし實驗に供した。

3) コバルト(鹽化コバルト溶液)。市販のコバルト鹽は殆ど常にニッケルを含有して居る故次の如くして之を除いた。再結晶した硫酸コバルトを蒸留水に溶解し醋酸酸性となし、この溶液に亞硝酸加里溶液を添加しコバルトを沈澱せしめ濾過し其濾液にニッケルが存在せざるに至るまで充分洗滌する、次いで沈澱を硫酸に溶解し蒸發して硫酸白煙を生ずるに至らしめ水にて稀釋し之に過剰のアンモニヤ水を加へて電解する、電着した金屬コバルトは之を硝酸に溶解し更に鹽化コバルト溶液となし實驗に供した。

III. 實驗の部

1) コバルト存在の場合豫めコバルトを酸化せずニッケルを定量した結果。

コバルトの存在量が極めて僅少である場合は豫めコバルトを酸化せずとも即ち前項(1)法を適用しても正確にニッケルを定量し得られるが其範圍を數量的に求める目的で次の様な實驗を行つた。試料としては前項に述べた精製鹽化第二鐵並に鹽化ニッケルの溶液を以て次の如き組成の溶液(A)、(B)を調製し、之に精製鹽化コバルト溶液(前出)

を種々の割合に添加し(1)法によりニッケルを定量した。其結果は次の通りである。

溶液 A { 金屬鐵として 0.25g
金屬ニッケルとして 0.0129g (鐵に對し約 5%)

第 1 表

實驗 番號	Co 添加量(g) (金屬 Co として)	Ni 定量 結果 (g)	沈澱の状態
1	なし	0.0129	良 好
2	0.0011	0.0130	良 好
3	0.0021	0.0129	良 好
4	0.0032	0.0146	褐色 不純
5	0.0042	0.0161	"

溶液 B { 金屬鐵として 0.1g [溶液(A)の1/2]
金屬ニッケルとして 0.0129 [溶液(A)と同量]

第 2 表

實驗 番號	Co 添加量(g) (金屬 Co として)	Ni 定量 結果 (g)	沈澱の状態
1	なし	0.0129	良 好
2	0.0032	0.0147	褐色 不純
3	0.0135	0.0334	"
4	0.0135	0.0345	"

上の結果(第1表、第2表)から次のことが云へると思ふ。溶液中コバルトの存在量が少量(約 0.003g 以下)である場合は(1)法によつて正確にニッケルを定量し得られる。又(A)、(B)を比較して見ると各其鐵量を異にして居るに拘らず両者とも(1)法のコバルト極量は約 0.003g で同一である、即ち此場合溶液中のコバルトの絶対量が重要な意味を有するものである。

2) コバルト存在の場合。之を酸化せしめてニッケルを定量した結果(米國鋼組合分析方法に對するコバルト量の限度の決定)

試料としては實驗(I)と同様にして次の様な組成の溶液(A)、(B)を調製し之に鹽化コバルト溶液を種々の割合に加へ前項(2)法によつてニッケルを定量した。其結果は第3表及び第4表に示す通りである。

溶液 A { 金屬鐵として 0.25g
金屬ニッケルとして 0.0129g

第 3 表

實驗 番號	Co 添加量(g) (金屬 Co として)	Ni 定量 結果 (g)	沈澱の状態
1	なし	0.0129	良 好
2	0.0053	0.0129	"
3	0.0106	0.0127	"
4	0.0106	0.0129	"
5	0.0159	0.0131	"
6	0.0159	0.0129	"
7	0.0212	0.0328	褐色 不純
8	0.0212	0.0250	"
9	0.0212	0.0217	"
10	0.0212	0.0343	"

溶液 B { 金屬鐵として 0.5g ((A)の5倍量)
金屬ニッケルとして 0.0129g ((A)と同量)

第 4 表

實驗 番號	Co 添加量(g) (金屬 Co として)	Ni 定量 結果 (g)	沈澱の状態
1	なし	0.0129	良 好
2	0.0159	0.0131	"
3	0.0212	0.034	褐色 不純
4	0.0212	0.0234	"

此實驗の結果(第3表、第4表)から次の様なことが分つた。Fe+Ni+Co の場合(A)及び(B)に於て溶液中のコバルト量 0.0159g までは正當なる結果を與ふるが、コバルト量 0.0212g に於てはニッケルの沈澱は夾雜物のため其本來の鮮紅色は認められず褐色を呈し定量結果は著しく過大で且不揃である。而して(A)、(B)は溶液中の鐵量を異にして居るのに拘らず共にコバルト量 0.0212g に於てニッケルの沈澱不純となり高結果を示して居る。惟ふに實驗(1)の場合と同様不純沈澱生成の因子としては溶液中に存在するコバルトの絶対量が重要なのでコバルトの鐵に對する比率は考慮するを要しない。従つてコバルトを含有する鐵鋼中のニッケルを定量するに當つて試料を酸に溶解せしめて得られる溶液中にコバルト(金屬コバルトとして)約 0.02g 以上存在する時は米

國鋼組合分析方法即ち(2)法其儘では正確な結果を得ることは出来ない。

3) 褐色不純沈澱の組成。

(1) 及び(2)の項に於ける褐色不純沈澱は如何なる夾雜物に起因するものであるかを知るため次の如き實驗を行ひ之を明かにした。

先づ下の様な組成の溶液を調製した。

溶液	{	鐵として……………0.25g
		ニッケルとして……………0.0110g
		コバルトとして……………0.0208g

此溶液に就いて米國鋼組合分析方法即ち前述の

(1)法並に(2)法に準據してニッケルデメチルグリオキシムの沈澱を生成せしめた、勿論この場合溶液中のコバルトの存在量は(2)法の極量以上である故(1)、(2)法何れの場合も得られるニッケルの沈澱は褐色不純のものである。この沈澱を濾過し充分温水を以て洗滌した後之を硝酸に溶解し加熱分解せしめた。此の溶液について先づ鐵の存否を検するため之に過剰のアンモニア水を加へ煮沸したところ水酸化鐵の沈澱を生じた、即ち鐵の存在を確認した。依つて此沈澱を濾過し濾液に就いて定性並に定量を行ひ不純沈澱の組成を決定した、其結果は第5表及び第6表に示す通りである。但しコバルトは電解によりニッケル、コバルトの含量を求めこれよりニッケル(0.0110g)を控除した値である。

第5表 (2)法に準據したときの不純沈澱の組成

實驗番號	鐵(金屬鐵として)(g)	コバルト(g)	ニッケル(g)
沈澱 (1)	0.0101	0.0055	0.0110
沈澱 (2)	0.0108	0.0075	0.0110
原溶液	(0.25)	(0.0208)	(0.0110)

第6表 (1)法に準據したときの不純沈澱の組成

實驗番號	鐵(金屬鐵として)(g)	コバルト(g)	ニッケル(g)
沈澱 1	0.0292	0.0176	0.0110
沈澱 2	0.0270	0.0177	0.0110
原溶液	(0.25)	(0.0208)	(0.0110)

即ち夾雜物は鐵並にコバルトの化合物であることが分つた。又第5表、第6表を比較して見ると(2)法に準據した場合は(1)法に比して夾雜物即ち鐵並にコバルトの量は遙に僅少である即ち、コバルトが多量存在する場合(1)法によるときは原溶液中のコバルトの大部分はニッケルと共に沈降してくることを知つた。

4) ニッケル存在せざる場合即ち Fe+Co の場合デメチルグリオキシムによる沈澱の生成並に其組成

ニッケル存在せざるとき即鐵並にコバルトのみの溶液に就いてニッケルが存在せるときと同様に(2)法に従つて操作したところ次の様な結果を得た。

溶液A	{	鐵……………0.5g
		コバルト……………0.0159g
		ニッケル……………なし

此様な液の組成の場合にはデメチルグリオキシムにより何等沈澱物を生じない。

溶液B	{	鐵……………0.5g
		コバルト……………0.0212g
		ニッケル……………なし

此場合にはデメチルグリオキシムにより褐色の沈澱物を生じた。即ち(2)法によつてニッケルを定量する場合には溶液がニッケルを含まないときにも液中のコバルト量が約0.02g以上になるとデメチルグリオキシムにより沈澱を生ずる。この沈澱は實驗(III)に於ける如くして檢したところ鐵並にコバルトを含有して居ることを知つた。

IV. 米國鋼組合分析方法の缺陷に對する對策

上述した様に該分析方法は供試溶液中のコバルト量に制限がある故當然此制限外のコバルト量に對しては直接この分析方法は採用せられない譯で

ある。恐らく之は鐵鋼中のコバルト含量は一般に僅少であることを前提として立案せられたものと考へられるが單にコバルト存在の場合とのみ記し其量的關係が明示されて居らなければ此制限外の試料を取扱ふ場合に支障を來すことになる、依つてコバルト量の多い場合の對策を講じて置く必要があり之に關して次に述べる様な諸方法が擧げられる。

1) 分液による方法。不純沈澱を生ずるのは溶液中のコバルトの絶對量に關する故供試原溶液中にコバルト 0.02g 以上存在するときは之を適當に分液することにより溶液中のコバルト量を 0.02g 以下とならしむれば可なり。

2) 米國鋼組合分析方法を少しく改變せる法。コバルトが存在しない場合はデメチルグリオキシムを添加するときの液温は高い程沈澱完成が速に行はれるから、溶液を殆ど煮沸する程度に加熱してデメチルグリオキシムを加へるのが常である。然るにコバルトが存在する場合にデメチルグリオキシムを沸點近くで添加すると不純沈澱が生成し易く且米國鋼組合分析方法の様にデメチルグリオキシム添加後更に 15 分間沸點近く加熱すると益々ニッケルグリオキシムの沈澱の不純化を促進するものである。然しコバルトの存在量が溶液中 0.02g 以下のときはこの加熱による影響は認められないが、コバルト存在量がこの限度を越すと此影響が著しくなる。従つて 0.02g 以上のコバルトが存在する場合は上述の様にデメチルグリオキシムを添加するときの液温を比較的低温度となし且其後の加熱は中止してニッケルの沈澱の不純化を防止するのである。斯様に米國鋼組合分析方法を改變した方法でニッケルを定量した結果によると

溶液中のコバルト存在量が 0.02g 即ち限度以上でも、一般に良好な結果を得られるがコバルト量が更に増加して約 0.06g に達すると液温 50° でデメチルグリオキシムを添加してもニッケルの沈澱は常に不純である。

又此改良方法の缺點はデメチルグリオキシム添加時の液温が低いため沈澱完成に長時間を要することである。

3) 再沈澱による法。不純沈澱の組成の項で述べた様に (2)法に依る不純沈澱中のコバルト量は原溶液中の夫より遙に僅少である、従つて此不純沈澱を酸に溶解して得られる溶液中のコバルト量をして 0.20g 以下となし得るときは此溶液に就いてニッケルの再沈澱を行はゞ良好な結果を得べき筈である。

此方法による實驗結果。試料としてニッケルクローム鋼 (ニッケル含量 3.23%、コバルトなし) 各 0.5g を採取し之を鹽酸で處理し溶液となし、之に精製鹽化コバルト溶液を夫々金屬コバルトとして 0.0311g に相當する量を添加し米國鋼組合分析方法即ち (2)法によつてニッケルを沈澱せしめた (勿論此際得られるニッケルグリオキシムの沈澱は褐色不純のものである) 次いで之を濾別し硝酸に溶解し再び (2)法を繰返しニッケルを定量した。其結果は次に示す通りである。

實驗回数	ニッケル%
1	3.18
2	3.22
	平均 3.20

4) 再沈澱法の別法。前項に於て述べた再沈澱法はコバルト量によつては尙充分でないと思はれる點があるので次の様に改むる方が優つて居る。先づ米國鋼組合分析方法即ち (2)法に従ひニッケルの不純沈澱を作らしめ濾過し之を酸 (硝酸又は

鹽酸)に溶解し尙遊離せるデメチルグリオキシムを充分加熱分解せしめた後溶液をアンモニヤにて中和し更に其過剰を加へ存在せる少量の鐵(不純沈澱の組成の項参照)を水酸化鐵として沈澱せしめ之を濾別するときは濾液は單にニッケル及コバルトのみを含有せる故以後は容易にデメチルグリオキシムにより美麗なニッケルの沈澱が得られる。但し此場合水酸化鐵の沈澱が比較的少量で洗滌が不充分なときは沈澱を鹽酸に溶解し再沈澱せしめ其濾液を主濾液に合して後ニッケルを定量する必要がある。

此方法によるニッケル定量結果。試料は前項同様ニッケルクローム鋼(ニッケル 3.23%)之を0.5g 採取しコバルト 0.0311g を添加す。

定量結果	回数	ニッケル%
}	1	3.20
	2	3.09
		平均 3.15

5) 最初に鐵を分離する方法。米國鋼組合分析方法によらず、最初に鐵をエーテル處理等によつて除去し殘部のニッケル及コバルトを含める溶液よりニッケルを定量する方法でコバルトの多量な場合に有利である。

V. 總 括

1) 鐵鋼中のニッケルをコバルトの存在に於て定量せんとする米國鋼組合(U. S. Steel Corporation) 分析方法はコバルトの存在量に無關係に常に採用せらるべき分析方法にあらざることを知つ

た、即ち該法を適用し得べき範圍は供試原溶液中にコバルトの存在量約 0.02g 以下なることを要する。

2) 此極量以上のコバルト存在する場合採用し得べき分析方法として次の諸法を研究した。

- (I) 米國鋼組合分析方法を改變せるもの
 - (イ) 分液により供試溶液中のコバルト量を 0.02g 以下となした後該法を適用する法
 - (ロ) デメチルグリオキシムの添加を比較的低温度にて行ふ法

- (ハ) 再沈澱法
 - 1. 鐵を除去せざるもの
 - 2. 鐵を除去せるもの

- (II) 米國鋼組合分析方法によらざるもの
 - (イ) 最初に鐵を除去せる法

以上諸方法のうち再沈澱法に於て鐵を除去する方法は最も簡單迅速且良好な結果を與ふることを知つた。

3) 上述の極量以上のコバルト存在するとき生ずる不純沈澱はニッケル以外に鐵並にコバルトを含有せることを確めた。

4) コバルト極めて少量(供試溶液中約 0.003g 以下) なるときは米國鋼組合ニッケル分析方法コバルトを含まざる場合に依り充分目的を達し得ることを知つた。

(終に臨み本研究の公表を許可せられた陸軍科學研究所諸賢に深謝の意を表す)