

型試験の模様も前回と全く同様最初は良くなり、後はHは減じてNの増加と共に悪化してゐる。

この熔鋼を約 13mm 放置した後では、N は放散されて、0.0873% 迄減少してゐるが、H は 0.00042% 迄増加してゐる。

次に脱窒剤として 27% Fe-Ti を 600g 宛 3 回に亘つて投入した所、N は 0.0817, 0.0498, 0.0297% と逐次著しく減少したが、H は 0.00057, 0.00061, 0.00062% と増加したに過ぎなかつた。砂型試験もこれらの變化の模様をよく示してゐる。

O は今回も前回同様 Cl<sub>2</sub> ガスの場合に比し、N<sub>2</sub> ガスの吹込みによつて著しく増加して居り、然もその程度は前回に比して遙かに大である。然し Fe-Ti の投入によつて、又激しく脱酸され、僅少乍ら、Si, Mn さへも還元されてゐる様である。C, Cr には前同様殆ど變化がない。

本熔鋼を鑄型に鑄込んだものは、健全な鋼塊であつた。

上述の如く N 含有量が激しく變動するにつれて、砂型試料の破断面の初晶組織も、N 含有量多ければ細かく、又少なければ粗く、全く N の含有量に左右されてゐる。

上記 2 實驗の結果より次のことが解る。即ち N<sub>2</sub> ガスを

吹込むことに依つて熔鋼中の H 含有量は低下せしめ得ても、熔鋼は H<sub>2</sub> ガス以外の原因に依つて反つて又噴き易くなる。その原因は 2 實驗共 N の富化と共に O 含有量が多くなり、又 N が減ずれば、O も減じてゐる故に明かにすることは出来ない。何れにしても N<sub>2</sub> ガスに依る H の驅逐は餘り好ましくない。

## V 結 言

一般に高 Cr 鋼熔鋼はその性質上、又は精鍊方法の性質上 H 含有量が多くなり、爲に鑄込みに際して噴き易くなるが、この H は Cl<sub>2</sub> ガスを吹込むことに依つて、驅逐することが可能である。熔鋼中の H 含有量が高い爲に起る種々の問題の解決にもこの Cl<sub>2</sub> ガスを吹込むことを一つの方法として考へてよいと思ふ。真空熔解の様に複雑な設備や操作も必要としない利點もある。

尚 N<sub>2</sub> ガスの吹込みに依ることは餘り好ましくない。

本實驗は住友金屬製鋼所柳澤所長、室井研究部長の御指導と電気爐係菅田係長及び宮内氏の御協力とによつて行つたものである。又 Cl 等の分析は試験課細田氏に御願ひした。ここに記して皆様に厚く御禮申上げる。

# デメチルグリオキシムを用ふるニッケルの 新迅速容量分析法

栗 田 常 雄\*

## A NEW RAPID VOLUMETRIC ANALYSIS OF NICKEL BY DIMETHYLGLYOXIME

Tuneo Kurita

**SYNOPSIS:**—A new operation called a "spot analysis" was proposed as a way of rapid determination of nickel with dimethylglyoxime solution. The method consists in titrating the weak acid solution (pH 6.7~6.8) of nickel solution with dimethylglyoxime standard solution at the ordinary temperature, the discrimination of the final point being made by the following method: The Ni<sup>++</sup> diffused out from the red Ni precipitate on the filter paper and the aforementioned standard solution cause a spotted line which is eliminated by the last one drop of the standard solution. This method was applied to Fe and Cu, which were turned out to the colourless complex salts inactive to dimethylglyoxime. Therefore the new rapid, simple and exact method may be applied to the determination of Ni contained in iron and steel, light alloys and copper alloys within about 10 min. including the time of the sample dissolution.

## I 緒 言

鐵鋼中の Ni 定量法として一般に用ひられてゐるものに

は、デメチルグリオキシムを用ふる重量法、KCN を用ふる容量法及びこの兩者を合したる方法、即ち先づデメチルグリオキシムにて Ni を Fe 等より分離濾別したる後、これを酸に溶解し、次で靑化法を用ふる方法がある。

\* 日立航空機大森工場化學分析室

デメチルグリオキシムを用ふる Ni の容量分析法として従来発表せられたるものも數種類あるが<sup>1)2)3)4)</sup>、これ等の方法は鐵鋼中の Ni の定量には餘り利用されてゐない様である。その理由としては、これ等方法の操作が、前記重量法、青化法或はその合併法に比し簡便でないか、又は長時間を要するためと考へられる。

筆者はデメチルグリオキシムを用ふる容量分析法の一新方法を創案し得た<sup>5)</sup>。この方法は筆者が、斑點定量 (die Tüpfertestimmung) と稱するもので、Ni 以外の他の元素にも用ひ得べき 1 群の定量法によるものである。即ち定量せんとする成分と、これを滴定する規定液とをして、外部指示薬の作用をなさせ、その呈色を検せし後、その試験に用ひたる濾紙片の定量を行ふフラスコ中に投入する操作によるものである。

この操作に於ては、試料を 250 cc 位の圓錐形フラスコにて加熱溶解後、冷水にて稀釋し、類種の試薬注加後、常溫にて直に滴定を行ふもので、容器としてもフラスコ 1 個のみで済み、濾過等も行ふ必要なきため極て迅速簡易に定量可能である。今一例を示せば、次記の如き成分を有する鋼 (イ 211)\* に於ては、HNO<sub>3</sub> 溶解法 (後記) によれば、約 6~7mn 間位にて定量することが出来る。

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	W	Mo
0.18	0.25	0.42	0.016	0.017	0.18	3.94	1.45	1.11	0.29

試料秤取	.....	1.00mn
溶解	.....	1~2
試薬注加	.....	1~1.5
滴定	.....	2~3.0
計		5~7.5

本法は鐵鋼中の Ni のみならず、輕合金及び銅合金等の中の Ni をも、試料溶解の時間を含み、約 10mn 内外の短時間に極めて簡單且正確に定量することが出来る。

かくしてこの方法により、鐵鋼、輕合金及び銅合金等の日常の作業分析を行ひつゝ、ここに滿一ヶ年を經過した。そして目下の處では、最迅速法であり日本標準規格法に比し遜色なき正確さを有することが分つたので、この間に行つた二三の實驗結果と共に以下、これに就て述べることにする。

## II 本分析法中の新操作

本分析法に於ては、妨害成分を適當なる錯鹽に變化せし

\* 航空機材規格略號

ためる後、弱酸性溶液 (pH 6.7~6.8) 中にデメチルグリオキシムの標準溶液を滴加して Ni を定量する。反應の終點を知るには、試料液中に小濾紙片を浸して取出すとき、Ni の赤色沈澱は、濾紙の浸漬したる部分に吸着して留まり、その外方に Ni<sup>++</sup> を含む溶液が滲透擴散して來るので、更にこの外方にデメチルグリオキシム標準液の少量を添加する。反應完結せざるうちは兩液の接觸する部分に、Ni の赤色沈澱が線狀に出現する、この赤色斑點線が標準液の最後の 1 滴にて消滅するに至る所を以つて終點とする、終點近くにてはこの試験片をピンセットにて挟み僅に加温する。

濾紙片上に於ける毛管分析作用を利用して斑點反應を行ひ、これを以つて一時外部指示薬の代りに利用することが出来、この反應進行程度を検せし濾紙片は、その都度滴定フラスコ中に戻し、振盪するので標準液及び試料液を失ふことはない。この操作では従來の外部指示薬の如く、第 3 の試薬を必要としない。

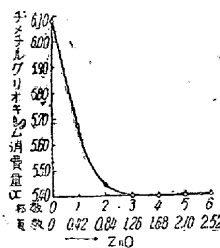
この滴定を pH 6.7~6.8 の弱酸性溶液にて行ふのは、この點に於て Ni の赤色沈澱生成の速度が最も迅速であることを認めたのと、Fe, Al, Cu 等の合金中に於ける Ni を定量するに、後記する如き種々の點で好都合なる爲である。

デメチルグリオキシム標準液の力價は、Ni 含有量既知の鐵鋼標準試料又は Ni 鹽に對し、後記する定量と同様に行つて檢定する。デメチルグリオキシムはアルコール溶液或は水とアルコールとの混合溶液を用ふる。

## III 實驗の部

實驗 1. 作業分析法を作る關係上、外部より容易に觀察することが出来、且自動的に pH を一定に保ち、その停止點を得られる如き操作を得んとして次の實驗を行つた。

1cc が Ni 1.964mg を含有する NiSO<sub>4</sub> 溶液の 10cc を、250cc の圓錐形フラスコに採り、これに H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:9) の 5cc を加へ、次いで水 35cc を加へ、更に ZnO の量を種種變へて加へ振盪後、更に醋酸ソーダ (NaAc) 約 5g を加



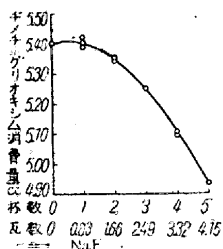
第 1 圖 ZnO の影響

ZnO は作業分析上の便宜を顧慮して、寫眞用のアミドール匙を用ひ、水平に秤つた。

へて溶解したる後、1.5% のデメチルグリオキシムアルコール溶液にて、常溫に於て滴定し、濾紙小片にて終點を求め、その消費量を調べた。その結果を第 1 圖に示す。

第1圖の整数はこれを示す。その2杯迄の添加では、試料溶液は沈澱なく透明であり、滴定の終點は僅に不明瞭であるが、3杯以上添加すれば終點は明瞭となる。又3杯以上 ZnO を添加した場合は、デメチルグリオキシム溶液の消費量 (cc) は一定となる。ZnO は3杯以上の添加で乳濁し、過剰なることを示した。この點に於ける溶液の pH は、東洋 H p 試験紙にて H<sub>p</sub> 6.7~6.8 である。

**實驗 2.** 鋼鋼中の Ni を定量する目的に、Fe<sup>+++</sup> の妨害を除去する必要がある、このために Fe<sup>+++</sup> を無色の錯鹽 Na<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub> にする方法を選んだので、NaF の添加の影響



第2圖 NaF の影響

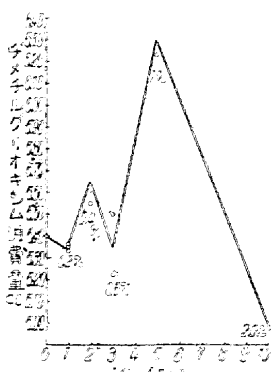
を調べた。即ち實驗1の如く、1cc 中 Ni 1.964mg を含有する NiSO<sub>4</sub> 溶液 10cc に H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:9) 5cc 及び水 35cc を加へこれに NaF をアミドール匙にて異なる量を加へ、次で ZnO 1.68g (4杯) 更に NaAc 5g を加へて振盪溶解後、常溫にて滴定した。デメチルグリオキシム溶液は實驗1に用いたものを用いた。その所要 cc 数は第2圖の通りである。

NaF は 0.83g (1杯) 迄は滴定量に影響はない。

この實驗の際、ZnO は實驗1とは異り1杯 (0.42g) の添加にて乳濁する。これは比較的難溶性なる ZnF の生成によるものである。

**實驗 3.** デメチルグリオキシムを用ふる Ni の重量分析に於ては、Cu<sup>++</sup> はデメチルグリオキシムと可溶性鹽を生成するので、多量を Ni<sup>++</sup> と共存せざる場合、Cu<sup>++</sup> の少量との共存は殆ど影響はない。然るに本班點定量に於ては Cu<sup>++</sup> の少量と雖も、デメチルグリオキシムを消費するので、結果に影響する筈である。よつて次の實驗を行つた。

實驗2の如く Ni 鹽 10cc (19.64mg), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:9) 5cc, 水 35cc の溶液中に、1cc 中 Cu 1mg を含有する CuSO<sub>4</sub> 溶液の種々異なる量を加へて、ZnO 1.68g (4杯) NaAc 5g を加へ、前記のデメチルグリオキシム溶液にて滴定した。その結果は第3圖の通りである。



第3圖 Cu の影響

Cu の存在は ZnO を用ふるも、Ni 定量の結果を不問にし、Cu 稍多量の場合は全く定量を

不能にする。今試料 0.5g を採取せる場合、1mg の Cu の存在は 0.2% に相當し、この際の Ni 値は僅かに低位を示し、2mg (0.4%) 以上は Ni の定量不能となる。

**實驗 4.** 鐵鋼中に必ず不純物として含有する微量の Cu、輕合金中の1成分たる數%の Cu、及び銅合金中の Cu、等の妨害を全く除去する方法に就て種々工夫實驗した結果、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に 2Cu<sup>++</sup> を還元し、且次の如き錯鹽 ([Cu<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>)<sup>0</sup>) となすことによつて、デメチルグリオキシムと作用せざることを認めたので、これが應用を企て次の實驗を行つた。

前記 Ni 溶液 10cc (Ni 含量 19.64mg), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:9) 5cc 水 35cc 及びこれに 1cc 中 Cu 1mg を含有する CuSO<sub>4</sub> 溶液の 2.5cc 及び 10cc を加へたるものに、ZnO 1.68g (4杯) NaAc 5g を加へ、最後に Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 4.4g (4杯) を加へて振盪溶解し、Cu<sup>++</sup> の青色を無色となしたる後、前記のデメチルグリオキシム溶液にて滴定した。その結果は第1表の通りである。

第1表 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の存在と Cu の滴定量結果

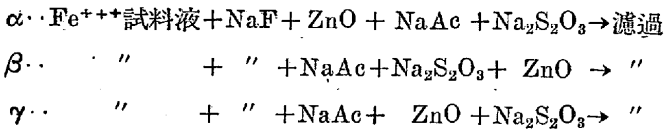
實驗番號	標準溶液質量 cc		
	Cu ナシ	Cu 2.5mg	Cu 10mg
1	5.40	5.42	5.40
2	5.41	5.40	5.40
3	5.40	5.40	5.41

Cu<sup>++</sup> の妨害は Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加にて完全に除くことが出來、満足すべき結果が得られる。Cu 500mg を含有する場合には Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8~10g を加ふればよく、即ち Cu 合金の場合にも試料 0.5g を採取すれば、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 約 10g の添加で Cu を分離する必要は無い。

**實驗 5.** Cu<sup>++</sup> の妨害を除去するために Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用ひるに際し、pH 6.7~6.8 に於て共存する Fe<sup>+++</sup> が Fe<sup>++</sup> に還元されることなきや否やを實驗した。若し Fe<sup>++</sup> を生ずることあれば、弱酸性にてこのものはデメチルグリオキシムと作用して、黄色乃至赤褐色を呈し、デメチルグリオキシムを消費し、Ni の定量を不能にする惧があるからである。

Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 溶液 30cc (Fe 含有量 206.7mg) に H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:9) 5cc を加へ、これに NaF 1.25g (1.5杯) を加へて溶解後、ZnO 1.68g (4杯) を加へて振盪し、次いで NaAc 5g を加へて振盪、更に Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.4g (4杯) を加へて溶解後、濾過したもの、及び別に同様の試料溶液を作り、同様に FNa の添加後、NaAc を加へ、次いで Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加へ最後に ZnO を加へ濾過したもの、及びこれと最初は全く同

量を採り、同様に処理し、ZnO 添加後、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加へたるものを濾過したもの、以上3方法は試薬注加の順序だけを變更したもので、今その順序を略記すれば下記の通りである。

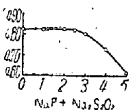


これ等濾液の各約 10cc を試験管に採り、デメチルグリオキシム (1.5% アルコール溶液) 約 1cc 位を加へたるに、α, β, γ 共に何れも全く無色である。即ちこの条件にては、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が Fe<sup>+++</sup> を Fe<sup>++</sup> に全く還元しないことを示した。

(註) Fe<sup>+++</sup> 約 0.2g 及び Fe<sup>++</sup> 約 0.05g の硫酸鹽混合溶液を上記 α 法の如く処理し、その濾液の約 5cc を採り、これにデメチルグリオキシム溶液約 0.5cc 位を加ふるに褐赤色を呈する。尙他の濾液 5cc に酒石酸の少量を加へ、これにデメチルグリオキシム溶液を加へ NH<sub>4</sub>OH 水にて弱アルカリ性にするとき濃赤色を呈する。

**實驗 6.** NaF, ZnO, NaAc 及び Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 4 種の試薬注加、即ち前記 3 種の試薬に更に Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の追加が、NaF の量に對しデメチルグリオキシム標準液に依る Ni の滴定に如何に影響するかに就て實驗した。

試料注加の順序及びその量は下記の通りであり、その滴定結果は第 4 圖の通りである。



第 4 圖 NaF 及び Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の影響

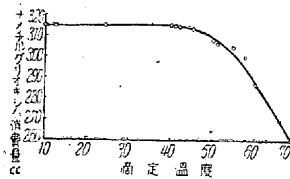
- Ni 溶液 ..... 15cc (Ni 16.5mg を含有する)
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1:9) ..... 5cc
- 水 ..... 30cc
- NaF ..... 0~5 杯 (0~4.05g)
- ZnO ..... 4 杯 (1.68g)
- NaAc ..... 5g
- Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 4 杯 (4.4g)

NaF + ZnO + NaAc に比し、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を追加したものは NaF の妨害が少くなる。Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加へざるとき、Ni 19mg に對し NaF 0.83g 位であつたものが、加ふるとき約 2.5 倍位、2.00g 位迄は Ni の滴定値に影響しないことになる。このことは實際の分析に於て、NaF にて Fe を錯

鹽となし、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> にて Cu の妨害を除去するに際し極めて好都合である。尙生成せる Na<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub> 及び [Cu<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] Na<sub>2</sub> なる錯鹽は、Ni の定量値に妨害をしない。

**實驗 7.** 滴定時の試料液の温度の影響に就て實驗を行つた。試薬添加の順序及びその量は下記の通りである、

- Ni 溶液 ..... 10cc (Ni 含有量 11.0mg)
- 水 ..... 40cc
- ZnO ..... 1 杯 (0.42g)
- NaAc ..... 5g
- Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 1 杯 (1.1g)



第 5 圖 温度の影響

この滴定結果は第 5 圖の通りである。

この滴定に於ては、實際に分析を行ふ場合と同様の条件にて滴定を行つ

てみる關係上、實驗は室温 20±1°C で行つた。第 5 圖に於ては、温定を始めたときの温度を示してある。滴定終了後の温度は、圖の 10~45°C 間に於て 3~5°C の昇降があり、50~70°C 間に於ては 6~12°C の降下があつた。

本實驗により、温度は 10°C より 41°C 間に於ては影響は無い。41°C 以上になるとデメチルグリオキシム標準液の消費量は減少して来る。70°C に於ては終點は稍々不明瞭になる。

ZnO, NaAc, 及び Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加にて、操作する本法に於て Al の鹽基性錯酸鹽、Mo 及び Cu の硫化物等の析出も起らない點で、かく常温にて滴定を行ひ得ることは極めて都合がよい。

**實驗 8.** 滴定時の試料液の容積の影響に就て實驗を行つた。試薬添加の順序及びその量は下記の通りである。

- Ni 溶液 ..... 10cc (Ni 含有量 11.0mg)
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1:9) ..... 5cc
- 水 ..... 10~85cc
- ZnO ..... 3 杯 (1.3g)
- NaAc ..... 5g
- Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 3 杯 (3.3g)

その滴定結果は第 2 表の通りである。

本滴定は室温及び標準液温 20°C 試料液温 20.5°C で行つた。

滴定時、試料液の容積は 30~100cc 間に於て標準液消費量に影響がない。但し 100cc の場合、終點が稍々不明瞭になり、反應が心持ち徐々になる如く感ぜられた。25cc の場

第 2 表 滴 定 容 積 の 影 響

滴 定 容 積 cc	標 準 液 消 費 量 cc	滴 定 容 積 cc	標 準 液 消 費 量 cc
25	3.15	40	3.15
	3.17		3.15
	3.20		3.15
	3.23	50	3.15
3.15	3.15		
3.15	3.15		
30	3.16	100	3.15
			3.15

合は時として異なる値が出るものの様である。

以上の事より、振盪し易い點その他から 40~60cc の間に於て滴定を行ふのが、最も條件がよいと考へられる。

實驗 9. 以上實驗 1 より 8 迄の實驗結果を基礎として直接鐵鋼試料に就き Ni の定量を行つた。普通この種の研究には、Fe<sup>+++</sup> 鹽溶液に種々の鹽類溶液を加へたる合成試料にて行はるべきであるが、鐵鋼中の常成分たる C, Si, Mn, P, S, Cu 及び特殊成分 W, Mo, V 等の影響は、先づ起らないに違ひないと考へられた事と、且は作業分析に本法の應用可否を迅速に知り得るためである。

試料としては次の組成を有する日本鐵鋼標準試料第 10 號 Ni-Cr 鋼を用ひた。

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni
0.41	0.17	0.39	0.042	0.038	0.22	0.84	3.21

ヂメチルグリオキシムは 96% アルコール中にその約 1.5% を溶存するものを用ひた。

分析操作 試料 0.5g を 250cc の圓錐形フラスコに採り、これに H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1:9) 15cc を加へて熱板上に加熱溶解し、水素ガスの發生やむに至れば、HNO<sub>3</sub>(比重 1.42) を滴加して、Fe<sup>++</sup> を酸化し、煮沸して NO<sub>2</sub> ガスを除去し、熱源より去り冷水約 35cc を加へ、これに NaF をアミドール匙水平に 3 杯 (2.5g) を加へて軽く振盪後、ZnO 4 杯 (1.6g) を加へて振盪する。次いで NaAc 約 5g を加へて溶解せしめ、更に Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 2 杯 (2.2g) を加へて振盪溶解する。これを常溫に冷却し、前記の力價未知のヂメチルグリオキシム 1.5% アルコール標準液にて滴定する。この際室溫並にヂメチルグリオキシム標準液の溫度を記録しておく。

この滴定結果は第 3 表の通りである。

第 3 表			
實驗番號	1	2	3
標準液消費量cc	4.70	4.70	4.71
室溫 20.5°C 標準液溫 20°C			

このヂメチルグリオキシム標準液 1cc の Ni 相當量は 0.003415g であり、試料 0.5g を採取せる場合その 1cc は

Ni 0.683% に相當する。

實驗 10. 實驗 9 によりその力價を検定せるヂメチルグリオキシム標準液を用ひ、Ni 含有量既知の Ni 標準液を加へたる炭素鋼に對して實驗を行つた。試料は日本標準鐵鋼試料炭素鋼第 3 號 a で下記の組成を有する。

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni
0.42	0.12	0.67	0.019	0.022	0.10	0.033

この試料 0.5g を 250cc の圓錐形フラスコに採り、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1:9) 15cc を加へて加熱溶解後、HNO<sub>3</sub>(比重 1.42) を滴加して酸化し、これにその 10cc 中 Ni 11.0mg を含有する Ni 標準溶液を加へ、冷後水を加へて約 50cc に稀釋し、實驗 9 の如く NaF, ZnO, NaAc 及び Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を同様に加へたる後滴定した。その滴定結果は第 4 表の通りである。

第 4 表

實驗番號	1	2	3
標準液消費量cc	3.27	3.28	3.27
平均	3.27	3.27	3.27
標準液溫 20.5°C			

實驗 9 よりこのヂメチルグリオキシム標準液の Ni 相當量は、1cc が 0.683% である。よつて第 4 表より

$$0.683 \times 3.27 = 2.233\%$$

この第 3 號 a 中の Ni 含有量は 0.033%、故にこれを控除すれば

$$2.233\% - 0.033\% = 2.20\%$$

即ち Ni の加へたる量 0.0110g と全く等しい。

實驗 11. 鐵鋼試料の種類によつては、稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に溶解するに長時間を要するものがあり、又銅合金の場合には稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> には直接溶解し難い。かかるとき迅速に試料分解を行ふために HNO<sub>3</sub> を用ふるものなれば、これが影響に就て實驗を行つた。

實驗には實驗 10 の標準炭素鋼試料にその Ni 標準液の同量を加へたものを用ひ、これに HNO<sub>3</sub>(比重 1.42) 5cc 及び 10cc を加へて試料分解 NaF, ZnO, NaAc 及び Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加へ、20°C に於て滴定した。その結果は第 5 表に示す通りである。

第 5 表 HNO<sub>3</sub> の影響

試 料	標準液消費量 cc	試 料	標準液消費量 cc
5cc	3.27	10cc	3.27
	3.26		3.27

實驗 10 とは異なり、この試料液は滴定前に於て微かに淡黄色に着色する。これは鋼中の Fe<sub>3</sub>C と HNO<sub>3</sub> とより生ずる C の有機化合物 [C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>25</sub>] の生成による

ものであるが、この着色は濾紙片上にて完全に吸着分離し、Ni 滴定の終點に毫も妨害はない。

HNO<sub>3</sub>を用ふるも炭素鋼の場合 Ni の定量値に影響は全く起らないことを知つた。

実験 12. 実験 11 の場合の如く、Fe<sub>3</sub>C による或は他の有機物を分解する目的にて、屢々 KClO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 等の酸化剤<sup>7)</sup>を使用することが有るので、この影響に就て実験した。

実験 10, 11 の時と同様の炭素鋼と Ni 溶液の合成試料を作り、HNO<sub>3</sub>(1.42) 5cc を加へて溶解後、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 1.5g(2 杯)を加へて 1~2mn 間煮沸後、冷水にて約 50cc 位に稀釋し、以下実験 10, 11 と同様に處理して滴定を行つた (20.5°C) 滴定前の溶液は実験 11 とは異り無色である。この滴定結果を第 6 表に示す。

第 6 表 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の影響

實驗番號	1	2	3
標準液消費量cc	3.27	3.28	3.27

即ちこの条件下に於て、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> は Ni 値に妨害しないことを示してゐる。然し實際の分析作業上、特に高炭素鋼でない限り HNO<sub>3</sub> で分解した場合にも、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> を用ふる必要は無いと考へられる。

実験 13. 下記の成分を有する鋼材 (I-211) を用ひて、種々の溶解酸の影響を實驗した。下記成分中の Ni 含有量は、日本標準規格法にて定量した。尙この鋼材はベスレーム製鋼所の製品であり、Ni % は同所分析値と全く一致してゐる。

C	Si	Mn	P	S	Cu	Mo	W	Cr	Ni
0.22	0.20	0.33	0.015	0.015	0.12	0.21	1.03	1.40	3.84

試料 0.5g を採り、酸を下記の如くに用ひ溶解した。α 及び β は単一に用ひ、γ 及び δ は混酸を用ひ、且 δ では 5~10mn 間蒸發して發煙せしめた。

α H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1:9)+HNO<sub>3</sub>(1.42)  
15cc 20 滴

β HNO<sub>3</sub>(1:2)  
15cc

γ  $\overbrace{\text{HCl}(1:1)+\text{HNO}_3(1.42)}$   
5cc 5cc

δ  $\overbrace{\text{HCl}(1:1)+\text{HClO}_4(60\%)}$   
1 容 5 容  
15cc

試料分解後水にて約 50cc に稀釋し、これに NaF, ZnO NaAc 及び Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> を実験 10~12 の如くに加へて、1cc

が、Ni 0.00348g に相當するデメチルグリオキシム標準溶液にて滴定した。その分析結果は第 7 表の通りである。

第 7 表 酸 の 影 響

酸の種類	標準液消費量 cc	Ni 含有量 %	酸の種類	標準液消費量 cc	Ni 含有量 %
α	5.52	3.84	γ	5.53	3.85
	5.52	3.84		5.52	3.84
β	5.52	3.84	δ	5.52	3.84
	5.53	3.85		5.52	3.84

試料溶解に用ふる上記 α, β, γ, δ の各酸は Ni の定量値に相違がないことが分つた。

尙本試料には Cr 1.40% を含有するので δ 法に於て HClO<sub>4</sub> を發煙せしめた場合、全 Cr は Cr<sup>+6</sup> となつてゐるが、矢張この物も前実験 12 に示せる如く、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> と同様、この酸化剤も Ni 定量値に影響しないことは面白い。

実験 14. 鐵鋼試料 0.5g を用ひ、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1:9) に溶解後、HNO<sub>3</sub> にて酸化し、水にて 50cc に稀釋後、NaF, ZnO, NaAc 及び Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> を加へたるものにて、Ni を定量し得る最低含有量を調べた。

實驗には Ni 0.033% を含有する日本標準鐵鋼試料 (實驗 10~12 に用ひたもの) 溶液を上記の如く 50cc に調製し、その 1cc が Ni 0.00348g に相當するデメチルグリオキシム標準液にて斑點反應を行つたが、實驗回数 4 回とも檢出し得なかつた。よつてこれに Ni 標準液を加へて Ni 含有量 0.043% となしたるものを作り、滴定を行つた。1 滴毎に濾紙片試験を行つた。その結果は次の通りである。

(+) 印は斑點反應で赤色を示し (-) 印は示さないことを現はす。

1	滴目	(+)
2	"	(+)
3	"	(+)
4	"	(-)

即ち 4 滴にて終點となつた。デメチルグリオキシム標準液 65 滴は 1cc であるので、1 滴は 0.696/65=0.0107% の Ni に相當する。よつてこの滴定の結果は

$$0.0107 \times 4 = 0.0428\%$$

となる。即ち本分析法の如く試料 0.5g にて前記の通り操作するとき、Ni 0.040~0.043% 位が最低定量限度であると認められる。

実験 15. 本分析法による最低量限度 0.04% 以下の Ni を、本法にて定量し得る方法として、著者の「二分法」による微量 Ni の比色法<sup>8)</sup> 及び実験 10 の如く、Ni 含有量既知の Ni 標準液を添加する法以外、更に簡便なる方法

に就て種々工夫した結果次の方法にて、實際の分析上に應用可能なる一方法を得た。

即ち濾紙試験片を試料液に浸漬し、これを殆ど乾燥し、この試験片を再度同一試料液に浸漬し、デメチルグリオキシム液にて斑點試験を前述せる常法にて行ふとき、Niは試験紙上にて約2倍に濃度を有することになる。かくして浸漬2回目に斑點線を生ずるとき、その試料はNi約0.02~0.04%を含有すべく、2回目に斑點生ぜずして、3回目に生ずるときは、Ni含有量約0.013~0.02%の間にあるであらう。

この豫想のもとに次の實驗を行つた。實驗10~14に用ひた日本標準鐵鋼試料第3號b及びNiの標準値(平均値)0.016%の同試料第4號aを、實驗13のα及びβ法にて滴定液を作り、これにて試験片を浸漬して、斑點反應を行つた。その結果はα、β法共に同一であり、第8表の通りである。表中(+)は斑點を生ぜる場合、(-)は生ぜざる場合を示す。

第8表 浸漬回数とNi含有量

浸漬回数	3號b Ni 0.033%	4號a Ni 0.016%
1	(-) (-) (-)	(-) (-) (-)
2	(+) (+) (+)	(-) (-) (-)
3		(+) (+) (+)

豫想は本實驗にてその正しき事が證明された。

デメチルグリオキシムを滴加し、且この浸漬反覆法を合併して、Ni 0.01~0.04%間を精密に定量せんとする方法は、かく不足に且微量の標準液のもとにては、反應が完全に進行せず、目下の所では満足すべき結果が得られなかつた。

(註) 標準試料第3號bのNi分析値は、本邦有名分析所10個所の最高値0.039%、最低値0.025%であり、第4號aの10個所の分析値は下記の通りである。

痕跡	4個所	0.013%	1個所
0.016%	3 "	0.017%	1 "
0.019%	1 "		

Ni含有量微量の場合、規格法によるも分析結果の開きは明かに大きいことを示してゐる。然し乍ら試料10g以上を採り、エーテル分離を行つて、Feの大部分を除去したる後分析する方法<sup>1)</sup>は煩雜である。本法にては0.5gの試料にて短時間に、熟練するとき相當正確に分析し得ることは便利である。

實驗16. 銅の試料0.5gには高Ni銅、高Ni-Cr銅を定量してみた。多量の沈澱の析出がNi<sup>++</sup>を吸着するこ

となきか、又標準液の消費量が多くなる結果、試料液中のアルコール濃度を増し、これが爲にNiの沈澱がこれに溶解して如何に影響するか等に就て實驗を行つた。實驗には次の2種の試料を用ひた。(1)日立研究所分析法調査委員會にて作製せる(安來製)18-8 Ni-Cr不銹鋼に就て行つた。この試料は日立系14社が日本標準規格法に行つた分析結果の平均値を次の如く示すものである。(2)更に航空機材イ303として次表の如き成分を有するNi-Mn-Cr耐熱鋼を用ひ、NiはJES法にて定量した。

銅種	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni
18-8 銅	0.17	0.27	0.40	0.019	0.016	0.13	17.46	7.92
イ303	0.51	0.18	4.62	0.012	0.016	0.09	3.51	12.10

この試料をH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1:9)に溶解後HNO<sub>3</sub>(1.42)にて酸化し、前記常法にて滴定した。デメチルグリオキシム標準液はその1ccがNiの0.00348gに相當するもの(試料0.5gにては0.696%)を用ひた。その分析結果は第9表の通りである。

第9表 高Niの滴定

銅種	標準液消費量 cc	Ni含有量 %	平均値 Ni%
18-8 銅	11.36	7.91	7.91
	11.35	7.90	
	11.37	7.92	
イ303	17.37	12.09	12.08
	17.35	12.07	
	17.35	12.07	

18-8 銅の滴定後の全容積は約62ccとなり、この場合アルコール濃度は約18%、イ303の場合は約72ccとなり、アルコール濃度は約24%となつた。Niのデメチルグリオキシム赤色沈澱の稀アルコールへの溶解度、前者に於て約0.06mg後者の場合約0.11mgであるが、本實驗によれば、本分析法に於ては、この溶解度は影響してゐないと認められる。イ303に於て、この實驗平均値が規格法の結果に比し、0.02%だけ低値を示してゐることは、アルコールのみの影響と速断は出来ない。但しかく高Ni銅の場合は、滴定前の液量を60~80ccに保てば、アルコールへの溶解度の懸念は減少するであらうことが考へられる。

第10表 試料採取その他

試料採取の状況	滴定時の容積 cc	標準溶液消費量 cc	Ni含有量 %
50 cc 0.1g分取	50	10.84	37.72
	100	10.84	"
25 0.05分取	50	5.43	37.79
	50	5.42	37.72
0.1g 直接秤取	50	10.84	"
	50	10.84	"
0.05 直接秤取	50	5.43	37.79
	50	5.42	37.72

アンバー、エリンバー等の超高 Ni 含有鋼 (Ni 36%) に於ては、試料 0.5g を秤取して処理し、その 1/5~1/10 分取するか、或は最初より 0.05~0.1g 位を秤量して分位析を行へばよい。

今或る磁否合金中の Ni に就ての實驗結果を示せば、第 10 表の通りである。

この滴定時 100cc に稀釋したものは、終點が稍鈍く感ぜられた。分取するものと、直接秤量のものに於て、その差は殆ど認められない、0.1g を秤取したものの方が、0.05g のものより一致した分析が得られるもの様である。

#### IV 本分析法實施上の注意事項

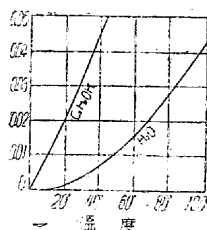
種々實驗の結果から本分析法實施上注意すべき事項として下記數項を擧げることとする。

1. 終點判定用試験紙として東洋濾紙 No. 5A 11cm が最も適當してゐるので、これを用ふることに定めた。これを 4 分圓、8 分圓等と次第に細分して、最後に 32 分圓としたものの 1 片を用ふる。この濾紙片の幅廣の方を試料液中に約 1~1.5 cm 位浸漬して直に取り出すとき、Ni の赤色沈澱は浸漬したる部分に吸着して留まり、Ni<sup>++</sup> を含む殆ど無色液は、その上方に速かに擴散して來るので、擴散速度の稍鈍つた頃、その前方約 1cm 位の所に、ビュレット先端に残存するジメチルグリオキシム標準液の少量を塗布し、擴散せしめ、兩液の合する點に赤色斑點線を生ぜしめる、接觸によつて生ずる赤線の速さ、及び赤沈の濃度から終點迄への滴定量の推定がつく。常溫にて赤色斑點の生成が徐々になつた頃、ピンセットにて挟み、アスベスト金網、熱板上の遠火にて僅に加溫し反應を促進せしめる。常溫にて赤線の生成が認められなくなつてから、更に數滴で終點が來る。最後の 1 滴にて赤色の認めざるに至るときは終點とする。

液中に濾紙片を浸漬する深さ、加溫する時間等を Ni の力價檢定のときと同様に行ふことが必要である。濾紙片を 5mm 位浸漬したときと 30mm 以上も浸漬したときとでは Ni 赤線の出現に少しく相違が起る。

Ni<sup>++</sup> 溶液の滲透して濡れる部分にビュレット先端を附着するときは、ビュレット先端に於ても Ni の赤沈を生ずるから、濾紙の乾ける部分で、且兩液が滲透し歩み寄り接觸する位の部分に標準液を塗布することが肝要で、かくするとき反應が最も明瞭に生ずる。

2. 規定液はアルコール溶液であり、その蒸發量及び膨脹係数が水より大きい。従つてビュレットは使用後、上部にコルク栓を密栓し、且下方のコツクは閉ぢておく。尚ビュレットに標準液を注加するに用ひた漏斗は、その都度別の乾燥せるものを用ひ、漏斗面に蒸發して生ぜる結晶のビュレット中に混合することなき様注意が肝要である。



第 6 圖

アルコールと水の膨脹

アルコール及び水の膨脹の状態は第 6 圖の通りである。

従つて試料滴定時の溫度は、標準液の力價檢定時の溫度に比較して補正を行ふか、又は標準液を力價檢定の溫度にするか、近づけるかして行ふがよい。標準液の瓶に

は Ni 相當量と共にその力價檢定時の溫度を記入しておくことを忘れてはならない。

3. 2g のジメチルグリオキシムを水 500cc、アルコール (96%) 550cc に僅に加溫 (45°C 位) して溶解せるものは、10°C 以上の室溫にて使用し得る。本溶液大體の力價は、その 1cc が Ni の 0.0009g 位に相當し、0.5g の試料を用ふるとき 0.18% 位である。この溶液はアルコールの節約となり、且微量 Ni を含有する試料の分析に適する。

4. 滴定時は標準液を注加後、10~15s 振盪し、これに濾紙片を浸漬して、斑點試験を行ふに 5~7s を要するから、結局 15~22s で 1 操作を終る。終點を加溫して、檢出時間も 30s 以内でよい。終點以外の濾紙片はフラスコに必ず投入して振盪し、更にビュレットより標準液の滴加を續行し滴定を行ふ。

5. 鐵鋼試料の場合、0.5g の試料を H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1:9)15cc にて溶解後、HNO<sub>3</sub> にて酸化するに、若し H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1:19) の 15cc を用ふるとすれば、NaF 3 杯、ZnO 4 杯を用ふるも、後者に於て Fe(OH)<sub>3</sub> の少量を生じ、沈澱は微に黄褐色を呈する。かゝる場合 Ni の分析値は僅に低位を示すから、酸の濃度は稀薄すぎることなく、後記する如く守ることが必要である。

6. 本法は Co を含有する試料には用ふることが出來ない。

#### V 分析操作の選定

以上の實驗結果より、本分析操作法を決定すれば、合金の種類によつて次記の如くに行へばよいことになる。

鐵鋼 鐵鋼 0.5g を 250cc の圓錐形フラスコに採り、



Cr を含有し、 $\text{HNO}_3$  に溶解し難い試料の場合は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:9) 15cc を加へて加熱溶解後、 $\text{HNO}_3$  (1.42) を滴加して酸化、煮沸して  $\text{NO}_2$  を除去する。或は  $\text{HNO}_3$  (1:2) 15cc 又は王水  $\text{HCl}$  (1:1) 5cc 及び  $\text{HNO}_3$  (1.42) 5cc にて溶解する。次いで熱源より去り冷水を加へて約 50cc 位に稀釋し、 $\text{NaF}$  の計算量即ち約 2.5g を加へ、 $\text{ZnO}$  を徐々に加へて振盪し、フラスコの底より見てその過剰を殘存するに至らしめ、次いで  $\text{NaAc}$  約 5g を加へて溶解する。これに  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  約 2g を加へて振盪溶解後、デメチルグリオキシムの約 1.5% 標準液にて濾紙片を用ひ滴定を行ふ。

**アルミニウム合金** 試料 0.5g を  $\text{HCl}$  (1:1) 15cc 位に溶解後、 $\text{HNO}_3$  (1.42) を滴加して酸化し、約 50cc 位に稀釋する。これに  $\text{NaF}$  1杯 (0.8g) を加へて溶解し  $\text{NaAc}$  約 5g を加へて溶解後、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  約 4~5 杯 (4.4~5.5g) を加へて  $\text{Cu}^{++}$  の色を振盪して無色となし、最後に  $\text{ZnO}$  を加へて振盪し、滴定する。

**銅合金** 試料 0.5g を  $\text{HNO}_3$  (1:1) 10cc 位に溶解し冷水にて約 50cc 位に冷却し、以下アルミニウム合金の如く行ひ定量する。但し  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  の量を 8~10g に増加する。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  不足するとき終點附近にて濾紙片の加温に際し、黄斑を生ずることがある。

## VI 總 括

### 1. デメチルグリオキシムを用ふる Ni の新容量分析法

**窒化による方法變化に就て** 濱住松二郎、岡崎正臣、大平五郎金  
屬學會 7 の 7 2. 直徑と長さ、窒化温度、焼戻温度鈔種 (表 1)  
3. マイクロメータで測り、窒化し、再び測る。4. 直徑の變化 (表  
2) 長さの變化 (表 3)、窒化温度の高い程大きい、前焼戻の影響。  
表 1. 試料番號及び成分% C-al-Cr-Mo-Ni-V-W-Ti の順、11  
番 0.25, 1.00, 1.05, 0.16, 0.26, 0, 0, 0; 12 番 0.27, 1.23, 0.32,  
0, 1.72 0, 0, 0; 13 番 0.29, 0.96, 1.04, 0.15, 0, 0, 0, 0; 14  
番 0.24, 1.38, 1.43 0, 0, 0, 0; 15 番 0.130, 1.46, 0, 0, 0.17,  
0, 0; 16 番 0.21, 0, 1.42, 0.20, 0, 0, 0, 0; 17 番 0.25, 0,  
0.67, 0 0, 0, 3.49, 0; 18 番 0.28, 3.70, 1.59, 0, 0, 0, 0, 1.41;  
19 番 0.17, 0, 0, 3.84, 0, 0, 0, 0; 20 番 0.26, 0.97, 1.00, 0,

として斑點定量なる操作法を提案した。

2. これを鐵鋼、アルミ合金及び銅合金等中の Ni の迅速定量法に應用するために、 $\text{NaF}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶解酸類、温度、容積等の影響に就て實驗した。

3. 分析結果例、分析法操作の注意すべき事項、及び分析法操作の選定等に就て述べた。

4. 而して本法が現在の所、鐵鋼、輕合金及び銅合金中の Ni 迅速分析法として最も迅速簡易、且正確なる方法なることを示した。

終りに本研究の發表を許可せられたる古林工場長兼技研部長に厚く御禮申上げる。

## 文 献

- 1) S. W. Parr, J. M. Lindgren: Brit. Chem. Abst. A 6 (1912), 1579  
Scott: Standard Methods of Chemical Analysis. Vol. 1 (1925), 336
- 2) 石丸三郎: 化學會誌 54 (昭 8), 367
- 3) " : " 56 (昭 10), 19
- 4) 石橋雅義, 鐵本惇: " " 1221  
石橋雅義: 容量分析實驗指針 (昭 16), 219
- 5) 栗田常雄: 鐵鋼迅速分析法 (昭 18), 215
- 6) G. Vortmann: Z. anal. chem., 1881, 20, 416. 21, 215
- 7) F. Feigl: Ber., 57 (1924), 785; A. P. Rollet: Compt. rend., 183, (1926), 212
- 8) 栗田常雄: 鐵鋼迅速分析法 (昭 18), 218
- 9) Chemists U. S. Steel Corp: Sampling and Analysis of Carbon and Alloy Steels, (1938), 137

0, 0.08, 0, 0.

表 2.

始めの直徑	窒化後の直徑
20.032	20.049
15.033	15.050
10.041	10.057
7.029	7.045
5.080	5.096
4.040	4.055
3.029	3.043
1.092	1.102

表 3

始めの長さ	窒化後の長さ
95.110	95.156
95.427	95.481
95.255	95.313
95.397	95.460
95.229	95.305
95.308	95.413
95.491	95.654
95.344	95.880

## 會 告

下記研究會報告を御希望の方に御送金次第お送り致します。

	定價
平爐熱測定研究會報告 (V), (VI) 合本	1.50
熔鑄爐熱測定研究會報告 (IV)	.80
電氣製鋼研究會報告 (V)	2.00

日本鐵鋼協會