

輕金屬および合金中のナトリウムの定量法の研究(第1報)  
金屬カルシ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 (I). Determination of Sodium in Calcium Metal.

Gravimetric and colorimetric methods for the determination of a wide range of sodium in metallic calcium by means of uranyl-nickel-acetate reagent was studied. A gravimetric procedure

\*京都大學理學部 \*\*京都大學工學部

was utilized for the determination of industrial crude calcium containing up to 1 or 2 percent of sodium, and a colorimetric procedure was utilized for the determination of microquantities of sodium in distilled calcium.

(Received June 2, 1952)

## I. 緒 言

Ca, Mg および Al などの軽金属は通常微量の Na を含んでおり、また特別に添加する場合もある。これらの Na の分析においては比較的困難を伴うことが多く、また誤差も大である。著者等は先に 醋酸ウラニール-ニッケル試薬 (以下 Ni-UO<sub>2</sub>-Ac と略記す) を用いて 10 $\gamma$  程度の微量 Na をも Na-Ni-(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O として沈澱せしめ、該沈澱中の Ni をジメチルグリオキシム法により比色し、間接に Na を比色定量した<sup>(1)</sup>。この方法を應用して金属 Ca 中の Na の分析を行い、n $\times$ 10<sup>-3</sup>% 程度の微量 Na をも比較的簡単かつ正確に求め得た。

## II. 実験および考案

### 1. 試薬および試料

#### (a) Ni-UO<sub>2</sub>-Ac 試薬

Ni·Ac 4 H <sub>2</sub> O ...44g	} A	UO <sub>2</sub> Ac 2H <sub>2</sub> O... 22g	} B
98% HAc .....7g		98% HAc .....5g	
H <sub>2</sub> O .....120 mL		H <sub>2</sub> O.....80 mL	

A, B を加温溶解し、温時に充分混和し、48 時間以上放置して不純分として含まれる Na などによる沈澱を瀧別、一定温度に貯える。この温度は 10~20° が最も適当であり、分析の場合も貯蔵の時と同一温度で反応せしめる。また試薬が完全に Na を含まない純品である場合には約 1 mg の NaCl を添加して、試薬を Na の三重醋酸鹽で飽和させる。

(b) NaCl: メルク製最純品を 500° で乾燥して用いた。

(c) CaCO<sub>3</sub>: 純品を HCl に溶解し、NH<sub>3</sub> ガスおよび CO<sub>2</sub> ガスを用いて再沈澱を行い、分光分析的純品を用いた。その他本実験に用いた試薬はどれも精製し、分光分析的に Na を含まない純品を用いた。

(d) 容器: 石英または硬質ガラス製品をクロム酸混酸で 10 日以上処理したものを用いる。処理した硬質ガラス容器は Na が溶出することが少で、50mL の HCl を 2 回蒸發乾涸してその間に溶出する Na を求めてブランクテストを行つた結果、Na は數 $\gamma$  以下であつた。これに比べ、新品は Na の溶出量がやゝ多い。

(e) 比色計: デュボスク型および光電比色計を用いた。デュボスク型による時は白色螢光燈を用い、緑色フィルターを併用した。

### 2. Na の定量におよぼす Ca の影響について

Ni-UO<sub>2</sub>-Ac を用いて、Ca の共存下で Na を定量する場合について検討した。Table 1 は Na を含まない CaCl<sub>2</sub> をそれぞれの量採り、ほとんど飽和溶液として Ni-UO<sub>2</sub>-Ac を 5 および 10 mL 加え 2~3 hr 室温 (13°) に放置

し、生じた微量の沈澱をガラスフィルターを用いて吸引瀧過、洗滌、乾燥、秤量した結果を示す。Ca は單獨に存在する場合には 100 mg 以下ではほとんど沈澱しないが、200 mg 以上では若干沈澱を生ずる。

Table 1 Precipitation of Ca by Ni-UO<sub>2</sub>-Ac Reagent.

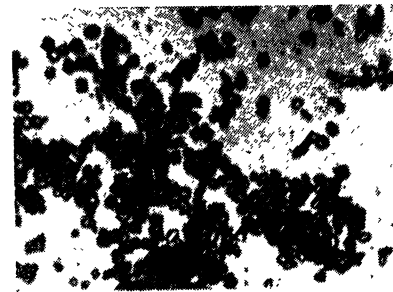
Na Present mg	Ca (as CaCl <sub>2</sub> ) Present mg	Volume of Reagent mL	Weight of Precipitation mg
0.000	10	5	0.2
"	20	"	0.2
"	40	"	0.3
"	70	"	0.6
"	100	"	0.6
"	126	"	3.3
"	360	"	9.8
"	126	10	0.8
"	360	"	2.6

Photo. 1 は Na(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·Ni(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3UO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, Photo. 2 は Na を含まない CaCl<sub>2</sub> より Ni-UO<sub>2</sub>-Ac により



( $\times$ 140)

Photo. 1 Crystal of Na-Ni-UO<sub>2</sub>-Ac.



( $\times$ 140)

Photo. 2 Precipitation from CaCl<sub>2</sub> by Ni-UO<sub>2</sub>-Ac Reagent.

これらの沈澱は Ca の増加に従つて沈澱量は増大するが、Ca 量と比例的關係は認められず、また同一の Ca 量において試薬の使用量を増加して反應時における試薬中の Ca 濃度を減少すれば沈澱の量は減少する。

次に NaCl 標準溶液を用いて Na 約 1 mg を採り、Ca をそれぞれの量共存せしめ、Ni-UO<sub>2</sub>-Ac を用いて重量分析を行つた。結果は Table 2 に示す如く、Ca は單獨の場合にはほとんど沈澱を生じない程度の量であつても Na

Ac により得られた沈澱の形状を示す。両者は異つた結晶型を有し、Ca よりの沈澱は非常に微細であつて、該沈澱中には Na はほとんど含まれず Ni, UO<sub>2</sub>, Ca などが検出され、Na Ni UO<sub>2</sub> の三重醋酸鹽とは全く異なる物質である。

(1) 重松, 木村, 日本化学會誌, 73 (1952), 117.

と共存する時は、Na の三重醋酸鹽と共沈して大なる正誤差を與える。同一の條件においては試薬の使用量を減少す

Table 2 Effect of Ca in the Gravimetric Procedure.

Na Present mg	Ca Present mg	Volume of Reagent mL	Weight of Precipitation mg	Na Found mg
0.993	10	10	67.9	0.992
"	20	"	67.9	0.992
"	36	"	68.1	0.995
"	72	"	68.2	0.996
"	108	"	70.2	1.011
"	216	"	71.2	1.039
"	360	"	92.5	1.351
"	108	5	74.9	1.093
"	216	"	81.5	1.190
"	360	"	116.0	1.694

れば、Ca の共沈による正誤差が大となる。Ni-UO<sub>2</sub>-Ac による重量分析法において Na のみ存在する時は、0.1~1 mgNa に対して 5 mL の試薬を用いれば充分であるが、Ca が共存する場合にはより多量の試薬を用いる必要がある。

以上の結果より 0.1% 以上の Na を含む Ca 金屬中の Na は、試料 20~40 mg を採り、10~20 mL の試薬を用いて Ca を分離することなく直接に重量法または比色法により定量し得る。

Table 3 は Table 1 と同様に Na を含まない CaCl<sub>2</sub>

Table 3 Precipitation of Ca Determined by Colorimetric Procedure.

Na Present γ	Ca (asCaCl <sub>2</sub> ) Present mg	Volume of Reagent mL	Development of Color as Na γ
0.0	10	5	2.6
"	20	"	2.5
"	40	"	4.8
"	70	"	10.2
"	100	"	8.3
"	216	"	15.4
"	360	"	57.9
"	216	10	9.7
"	360	"	17.1

溶液に Ni-UO<sub>2</sub>-Ac を加え、生じた沈澱を濾別、洗滌後水に溶解し、後述の操作に従つてジメチルグリオキシム法により比色定量してNa に換算した結果を示す。この時も重量法による場合と略々同様で、Ca が單獨の場合には 100 mg まではほとんど呈色しない。

Table 4 Effect of Ca in the Colorimetric Procedure.

Na Present γ	Ca Present mg	Volume of Reagent mL	Na Found γ
67.3	10	5	71.4
61.7	20	"	59.8
64.7	40	"	72.4
58.7	70	"	62.5
69.6	100	"	107.1
78.9	216	"	> 500
69.4	360	"	> 500

Table 4 は Na 約 50γ を秤量ピペットを用いて採り、Ca をそれぞれの量添加した試料について Na を求めた結

果を示す。Na と共存する Ca は單獨の場合に比べ沈澱を生じやすく、40 mg Ca においても共沈が認められ、100 mgCa 以上の場合には比色定量の際ジメチルグリオキシムにより沈澱を生じ比色不能となり、Na の定量を妨害する。

### 3. Na 定量の際の他のイオンの許容共存量について

従来ウラニール試薬を用いる Na の定量法において共存するイオンの許容限度は Na に對する倍率で示されているが<sup>(2)(3)</sup>、微量の Na を過剰の試薬を用いて沈澱せしめ比色定量する場合には、共存イオンの許容限度は主として試薬添加後の試薬中のイオンの濃度に關係し、Na の絶対量にはほとんど關係がない。

Table 5 は Ca の一定量に Na をそれぞれの量添加し

Table 5 Effect of Ca.

Na Present γ	Ca Present mg	Volume of Reagent mL	Na Found γ
24.1	20	5	28.6
49.3	"	"	49.7
61.7	"	"	59.8
107	"	"	110
204	"	"	221
321	"	"	314
16.9	40	5	32.3
39.9	"	"	52.1
54.8	"	"	76.3
105	"	"	118
181	"	"	221
260	"	"	294

た試料について Na を求めた結果で、20 mgCa の場合はほぼ満足すべき結果であるが、40mgCa の場合には一般にやゝ高い値を示している。従つて試薬 5mL を用いる場合の Ca の許容共存量は約 20 mg である。

種々のイオンについて Na の定量におよぼす影響を調べた結果、それらの共存許容限度は Table 6 に示す如くで

Table 6 Permissible Concentration of Diverse Ions.

Ion	Permissible Conc. in mg	Ion	Permissible Conc. in mg
Al <sup>+++</sup>	20	Mn <sup>++</sup>	4
Ba <sup>++</sup>	2	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.1
Ca <sup>++</sup>	20	Ni <sup>++</sup>	10
Cd <sup>++</sup>	10	Pb <sup>++</sup>	7
Co <sup>++</sup>	5	Rb <sup>+</sup>	4
Cs <sup>+</sup>	4	Sr <sup>+++</sup>	2
Cu <sup>++</sup>	10	UO <sub>2</sub> <sup>++</sup>	20
Fe <sup>+++</sup>	4	Zn <sup>++</sup>	10
K <sup>+</sup>	0.2	HCl (conc.)	0.1 mL
Li <sup>+</sup>	0.000	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (〃)	0.04 〃
Mg <sup>++</sup>	20	HNO <sub>3</sub> (〃)	0.04 〃

ある。これらの許容限度は沈澱條件に支配されるため、試料溶液量は 0.2~0.3 mL、試薬量は 5 mL に一定した。

Li は本試薬により Na と同様に沈澱を生じ、これを利用して定量分析<sup>(4)</sup>を行い得る故微量の存在も不可である。

(2) Barber and Kolthoff, J. A. C. S., 50(1928), 1625.

(3) 石橋, 岸, 日本化學會誌, 56(1935), 357.

(4) 重松, 木村, 日本化學會誌, 73(1952), 413.

HCl は 2~3 滴の場合は差支えないが、多量の場合には負誤差を興える故、一旦蒸発ほとんど乾涸して過剰の HCl を除く必要がある。

4. Na と Ca の分離について

金属 Ca は水と激して反応して水素を発生し、CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>などを生じ分解する。この溶液中に CO<sub>2</sub> ガスを通じる時はさらに大部分の Ca は炭酸鹽として沈澱し、溶液中の Na と分離し得る。CO<sub>2</sub> ガスの過剰によって生じた重炭酸鹽は煮沸によって分解し、炭酸鹽として沈澱する。金属 Ca を一定量採り、100 mL の水と反応せしめた後それぞれの時間 CO<sub>2</sub> ガスを通じ(400~500泡/分)大部分の Ca を CaCO<sub>3</sub> として沈澱せしめ、一部はさらに煮沸して重炭酸鹽を除いた。乾燥濾紙を通じて 1/4 を分液採取して溶液中の Ca を求めた結果は Table 7 に示す如く、CO<sub>2</sub> ガスを 10 分通じ後煮沸すればほとんど大部分の Ca は除き得、Na の定量には影響をおよぼさない。

Table 7 Removing of Ca as CaCO<sub>3</sub>.

Ca Taken g	Total Volume mL	Time of CO <sub>2</sub> Treatment min	Recovery of Ca from 25mL of the Soln.	
			not boiled mg	boiled mg
0.50	100	0	13.6	—
"	"	5	9.7	5.5
"	"	10	8.6	4.8
"	"	15	5.1	2.2
"	"	20	7.3	2.7
1.00	"	0	15.3	—
"	"	5	14.9	7.3
"	"	10	9.9	5.4
"	"	15	10.6	2.3
"	"	20	6.9	2.7

次に Na と共存する Ca を炭酸鹽として分離する時の Na の吸着について検討を加えた。Na 0.1~5 mg を含む水 100 mL を用いて 0.5 g の金属 Ca を反応分解し、前記により得た炭酸鹽などの沈澱について充分水洗後、分光分析により Na を検出したが、何れの場合も吸着は認められなかつた。

Ca を上記により分離する際の Na の損失の有無およびその他の条件による誤差の有無を進めるため、Na をそれぞれの量含んだ水を用いて金属 Ca を分解せしめ、CO<sub>2</sub> ガスを通じて大部分の Ca を除去した濾液について Na を求めた。結果は Table 8 に示す如くで、低値を示すもの

Table 8 Recovery of Na from Synthetic Samples.

Ca Present g	Sample		Na Found %
	Na Added %	Na Present %	
0.54	0	(0.0057)	0.0057
0.50	0.021	0.027	0.021
0.51	0.047	0.053	0.049
0.48	0.065	0.071	0.072
0.52	0.080	0.086	0.082
0.49	0.125	0.131	0.129
0.50	0.173	0.179	0.166

Na was given in % to Ca.

Na (Added)+0.0057%=Na (Present)

もあるが、ほぼ満足すべき結果を得た。

III. 分析操作

Ni-UO<sub>2</sub>-Ac 試薬を用いて Na を定量する際、10~20 mgCa の共存は差支えなく、Na が 0.1% 以上含まれている試料では Na と Ca を分離する必要はない。

1. Na > 0.1% の場合

金属 Ca 約 100 mg を採り少量の水を加え、激しい反応が終つた後、可及的少量の鹽酸にて溶解し、Na 含量に應じ適量を分液して小型ビーカーに採る。蒸発ほとんど乾涸した後数滴の水に溶解して Ni-UO<sub>2</sub>-Ac 試薬 5~10 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 保ち、沈澱を完成せしめる。

直接重量法による場合には、グラスフィルター(1G3 または 1G4)を用いて沈澱を吸引濾過し、冷アルコールを用いて洗滌、100~105° に約 30 分乾燥して秤量、次式により Na を求める。

$$\text{Na-Ni}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot n\text{H}_2\text{O} \times 0.0146 = \text{Na}$$

間接比色法による場合は、Na 量は 10~200γ が適當である。微量の沈澱は濾過棒または遠心分離などによつて母液より分け、毎回 2 mL の冷アルコールを用いて數回洗滌して完全に母液を除き後少量の温水に溶解する。比色時の全容積 100 mL につき HCl(1:1) 1~2 mL, Br<sub>2</sub>(飽和) 水 2~3 mL を加えて暫時加温後冷却し、液量を 70~10 mL とし NH<sub>4</sub>OH(1:1) を用いて Br<sub>2</sub> の黄色の消えるまで中和し、さらに過剰に 0.5~1 mL を加える。ジメチルグリオキシム溶液(1% アルコール溶液) 1 mL を加えて發色させ、メスフラスコにて 100 mL とし 5 分後に比色する。標準には Na-Ni·(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>9</sub>·nH<sub>2</sub>O の結晶を水に溶解して得た濃度既知の標準溶液を用いて同様に發色させたものを用いる。比色の際 Na について 1P.P.M. 程度の濃度が適當である。

2. Na < 0.1% の場合

金属 Ca 0.5~1 g を 70~80 mL の水中に加え分解し、要すれば加温して完全に分解させる。CO<sub>2</sub> ガスを 10~15 分(400~500泡/分) 通じ Ca を CaCO<sub>3</sub> として沈澱せし

Table 9 Typical Examples.

Sample	Na%
Crude Ca A	1.03
" B	2.64
Pure Ca Metal(on the market)	0.563
Distilled Ca A	0.023
" B	0.322
CaCO <sub>3</sub> (Chemical Pure) A	0.025
" B	0.014

めた後、重炭酸鹽を分解するために暫時煮沸し、冷却後メスフラスコを用いて沈澱を含んだまま 100 mL とする。暫時放置して上澄液を採るか、または乾燥濾紙を通じて溶液を 1/2~1/5 を分液採取し、數滴の HCl を加え蒸発ほとんど乾涸して、以下前記により Na を比色定量する。

これらの方法によつて金属 Ca を分析した結果は Table-

9 の如くで、電解 Ca は 1~2 % の Na を含んでおり、これらは <0.05 g の試料を用いて Ca の分離を行わずに直接重量法によるのが正確である。

蒸溜 Ca は比較的純粋なものが多く 0.2~0.02 % の Na を含んでいる。

#### IV. 結 言

Ni-UO<sub>2</sub>-Ac 試薬を用いる Na の分析法を應用して Ca 中の Na を求めた。

(1) Na > 0.1 % の試料についてはそれらを分離することなく、直接重量法によるかまたは間接比色法により、簡単かつ正確に求め得られる。

(2) Na < 0.1 % の試料については CO<sub>2</sub> ガスを用いて大部分の Ca を除去した濾液について、(1) の如くにして Na を求める。この際沈澱への Na の吸着は考慮する必要なく、0.001 % までの Na は定量し得る。

終りに臨み本研究に終始御懇篤なる御指導を賜つた西村秀雄教授に謹んで感謝の意を表する。