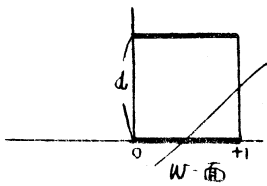
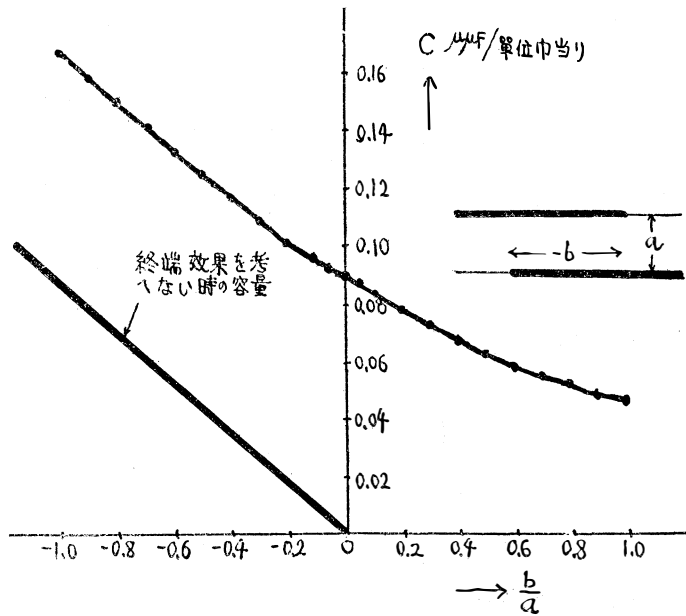


第 4 図



第 5 図



第 6 図

## ジメチルグリオキシム錯塩に関する研究

(第 1 報) シアン化カリとの作用について

大 井 信 一

Nobuichi Ōi : Study on the dimethylglyoxime inner complex salt.

(The First Report) On reaction with Potassium cyanide.

Nickel-dimethylglyoxime Complex salt is readily soluble in potassium cyanide, but the specific reaction and product in this Case are unknown.

Nickel-dioxime salt is soluble in KCN Solution, forming Cyano Complex  $K_2[Ni(CN)_4]$  and dimethylglyoxime-potassium salt. As evaporate the solution cyano complex salt is crystallized. By addition of alcohol white dimethylglyoxime-potassium is obtained from this filtrate.

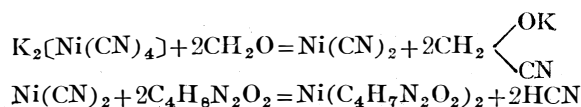
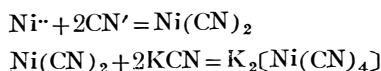
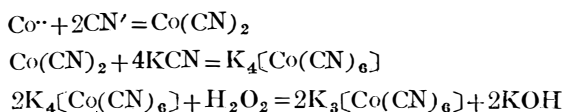
Since the specific reaction will be able to see that coordinated groups are substituted by  $CN^-$  in alkali solution, and dimethylglyoxime free out from the masking action.

Similary. copper, palladium, and Cobalt salts also dissolve in KCN solution, forming thire Cyano complex and potassium dimethylglyoxime.

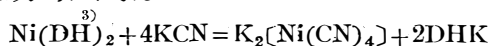
通常の赤色ニッケルデオキシム錯塩がシアン化カリウム溶液に溶解する事は既に知られていたが、其の反応過程については今日迄明らかでなかつた。筆者は此の特殊反応を追求するにあたり更に銅、パラジウム、コバルト等のデオキシム塩についても同様の考察を試みたが、近着の雑誌に依りパラジウムオキシム塩の此の特殊反応の機構について既に報告された事を知り全く同じ見解であつたが

敢えて此処に報告する。

コバルト塩中の微量のニッケルの検出において、コバルト及ニッケル塩溶液にシアン化カリ及過酸化水素水を用いて  $K_3[Co(CN)_6]$  及  $K_2[Ni(CN)_4]$  を作り、之にフォルムアルデヒドを用いて作用せしめると  $Co(CN)_6'''$  は作用を受けないが  $K_2[Ni(CN)_4]$  はグリコール酸ニトリルのカリウム塩及シアン化ニッケルとに分解せられシアン化ニッケルはデメチルグリオキシムと直ちに反応して通常の赤色デオキシム塩を形成する。

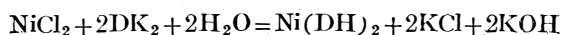
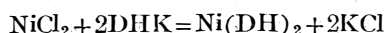


従つて中性乃至は弱酸性に於ける HCN の存在による微量の CN' には安定で結局此の特殊反応はシアン化カリウム水溶液のアルカリ性に於ける CN' の作用と考えるのが妥当であると思われる。即ちデオキシム塩はシアン化アルカリの水溶液との作用により一種の配位基の置換反応が行われてデメチルグリオキシムは陰蔽を解かれシアン基が原金属に配位してシアノ錯塩を形成する。従つてその反応過程は次の如く考えられる。

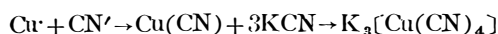
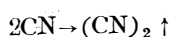
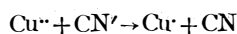


ニッケル、パラジウムについては全く同様であり夫々既知の黄色針状の  $K_2[Ni(CN)_4]$ ,  $K_2[Pd(CN)_4]$  を得た。濾液にアルコールを加えれば白色針状のデメチルグリオキシムカリウム塩を得る。

従つて陰蔽を解かれたデメチルグリオキシムは容易にカリウムの単塩になる事がわかる。デメチルグリオキシムを水に懸垂し計算量の苛性カリを加え加温すれば容易に溶解し淡黄色溶液となり之にアルコールを加えれば白色針状のカリウム塩を沈澱する事により確めた。水に可溶、アルコールに難溶でその水溶液にニッケル塩を加えれば通常の赤色ニッケル錯塩を形成する。



又ニッケルデオキシム塩にシアン化カリ水溶液の作用により得られた橙赤色溶液にフォルムアルデヒドを加へると上記の如く  $K_2[Ni(CN)_4]$  は還元せられて  $Ni(DH)_2$  を再成する。又硝酸銀溶液を加えれば  $K_2[Ni(CN)_4]$  の錯度はあまり大きくない爲に容易に  $AgCN$  の白沈と  $Ni(DH)_2$  の赤色塩を生じアモニアで処理することにより  $Ni(DH)_2$  のみを回収する事も可能であつた。銅塩についても同様の反応機構であるが唯銅の場合は最初陰蔽をとかれて分離した  $Cu^{++}$  イオンが  $CN'$  によつて  $Cu^+$  に還元され盛にシアン瓦斯を発生する。



コバルト塩については暗緑色の  $Co(DH_2)_2Cl_2$  と黄色の  $[Co(DH)_2(NH_3)_2]Cl$  について行つてみたが後者についてはそのシアン塩  $[Co(DH)_2(NH_3)_2]CN$  を得たのみでデメチルグリオキシムの配位は強固であつた。恐らく配位数6のコバルト(Ⅲ)塩の安定性に何等かの関連があると思はれる。

## 実験の部

(1) ニッケル塩 赤色ニッケルジメチルグリオキシム塩 2g をとり之にシアン化カリ 2g を約 10cc の水に溶解した濃溶液を加え攪拌し温浴上で加温すると完全に溶解した橙赤色透明溶液となる之を蒸発濃縮し冷却結晶せしめると橙黄色結晶の  $K_2[Ni(CN)_4]H_2O$  を得た。結晶を濾別し濾液にアルコールを加えて白色針状結晶のジオキシムカリウム塩を得た。分析は試料を濃硫酸で加熱分解して温水で抽出し Ni はジメチルグリオキシム塩とし、カリウムは亜硝酸コバトソーダカリとして過マンガン酸カリにて酸化滴定した。H<sub>2</sub>O は試料を減圧 110°C 1 時間乾燥の減量を以て定量した。

分析値	試料	0.1105g	H <sub>2</sub> O : 0.0076g	H <sub>2</sub> O : 6.88%	
			Ni(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : 0.1221g	Ni : 22.45%	
	試料	0.1033g	K <sub>2</sub> Na[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] : 0.1735g	K : 30.10%	
K <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]H <sub>2</sub> O としての理論値					
			Ni : 22.47%	K : 30.19%	H <sub>2</sub> O : 6.95%
分析値	試料	0.1250g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.0707g	K : 25.41%	
			(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )K としての理論値	K : 25.36%	

(2) 銅塩 殆んど黒色の三稜形結晶の Cu(DH)<sub>2</sub> 2g にシアン化カリ 2.8g の濃水溶液を加えた。液は最初緑色 (CuCN) を呈し直ちに淡黄色溶液となり、ドラフト中で注意して加温すれば透明溶液となる。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 上で減圧蒸発せしむれば K<sub>3</sub>[Cu(CN)<sub>4</sub>] の無色の結晶を得た。濾液から同様にしてジオキシムカリ塩を得た。試料を硫酸分解、温水抽出後銅はクツペロンで落とし灼熱して CuO として定量した。

分析値	試料	0.1058g	CuO : 0.0295g	Cu : 22.29%
	"	0.1125g	K <sub>2</sub> Na[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] : 0.2586g	K : 41.20%
K <sub>3</sub> [Cu(CN) <sub>4</sub> ] としての理論値				
			Cu : 22.30%	K : 41.16%

(3) パラジウム塩 黄色の Pd(DH)<sub>2</sub> 0.5g に KCN 0.5g の濃水溶液を作用せしめてニッケルの場合と同様にして黄色の K<sub>2</sub>[Pd(CN)<sub>4</sub>] を得た。硫酸分解、温水抽出後パラジウムはジメチルグリオキシム塩として重量法で定量した。

分析値	試料	0.0975g	Pd(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : 0.1139g	Pd : 37.01%
	試料	0.0995g	K <sub>2</sub> Na[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] : 0.1504g	K : 27.09%
K <sub>2</sub> [Pd(CN) <sub>4</sub> ] としての理論値 : Pd : 36.92% K : 27.06%				

(4) コバルト塩 (I) Co(DH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Co(DH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2g の褐色濃溶液 (約 10cc) に KCN 2.3g を加えれば直ちに黄色沈澱を生ずるが温浴上で温めれば、深紅色透明溶液となり之を硫酸乾燥器上に放置して紫色の結晶 K<sub>4</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>] を得、濾液からジオキシムカリ塩を得た。コバルトは上記と同様試料を硫酸分解水で抽出した後 α-ニトロソ-β-ナフトールで落し乾燥後灼熱して Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> として秤量した。

分析値	試料	0.1208g	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 0.0294g	Co : 15.88%
	"	0.1222g	K <sub>2</sub> Na[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] : 0.2878g	K : 42.22%
K <sub>4</sub> [Co(CN) <sub>6</sub> ] としての理論値 : Co : 15.86% K : 42.10%				

(II) [Co(DH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl

黄色板状結晶の [Co(DH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl 2g の水溶液にシアン化カリ 2g の水溶液を加えれば直ちに淡黄色結晶性の [Co(DH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]CN を沈澱したが之を温浴上で加温しても変化なく冷却すれば直ちに黄色沈澱を生じ分析の結果は上記のコバルト塩であつた。

## 結 語

ニツケルヂメチルグリオキシム内錯塩がシアン化カリウムの水溶液に溶解する反応過程は、アルカリ性溶液における  $CN^-$  イオンに依る特殊反応で一種の配位基置換が行はれる複分解と考えられ、その結果ヂメチルグリオキシムはその陰蔽作用 (masking) を解かれて水溶性のカリウム単塩となり一方原金属のシアノ錯塩を生ずる事が明かになった。全く同様の事がパラジウム、銅、コバルト (II) 錯塩についても考えられる事は明かである。

## 文 献

- 1) 田村：化学の領域 Vol. 4. No. 6. 9 (昭和25年6月)  
Feigl, Fritz, and Feigl, H.E. ; Anal. Chim. Acta. 3. 300. (1949)
- 2) F. Feigl, H.J. Kapulitzas, Mikrochemie, Eemich-Festshrift, 128 (1930); Z. anal. Chem, 82, 417 (1930).
- 3)  $D = \begin{array}{c} CH_3-C=NO- \\ | \\ CH_3-C=NO- \end{array}$

# 活性炭素の製造研究

## 粒状活性炭の予備乾燥について

(IV) 野 路 末 吉

On the Preparation of Briquetted Active Carbon Part (IV). preliminary drying of the briquetted active carbon. Sueyoshi NOZI.

In this paper I have reported on the preliminary drying of the briquetted active carbon. The sample carbon was treated in the following conditions; drying temperature is ordinary temp., 100°C, 130°C, 160°C, and 190°C. the duration of drying is 2 hrs, 4 hrs and 6 hrs. the air quantity is 15l/m. Thus dried carbon is activated in the electric furnace by heating at the proper temperature. Activated material is finished after washing and drying and researched the adsorption power and hardness.

The result is concluded as follows:—

- 1) the operation of preliminary drying has given a good effect to the properties of active carbon.
- 2) The condition of drying is that the temperature is, 130°C and the time is 4 hrs.

## 緒 論

前報 (I)<sup>1)</sup>にて粒状活性炭の製造工程中最後の段階である「仕上乾燥」が活性炭の性質に何等の影響も及ぼさぬ事を報告したが本報に於ては製造工程中第4番目に行われる工程、即ち造粒物の賦活焙焼直前に行われる「予備乾燥」について換言すれば此の工程が、ただ単なる乾燥操作のみの役割をするものであるか或は此の操作を行う事によつて活性炭の性質がよき効果を与えられか又は悪い影響を与えるか又若しよき効果があるとすれば如何なる条件が適當であるか、かかる点について調査した実験結果を報告した。