

銅の定量に関する研究(第3報)* 内部電解分析法による Sn-base 合金中 Cu の定量

鈴木 正 巳**

Masami Suzuki: Studies on the Determination of Copper(III) Determination of Cu in Sn-base Alloys by means of Internal Electrolysis. In this paper, the simple, accurate and rapid method for the determination of Cu in Sn-base alloys, is explained.

Cu is determined from HNO₃-HF medium by the internal electrolysis, using a liquid Pb-Hg as an anode.

In this experiment, Sb⁺⁵, As⁺⁵, Sn⁺⁴ and Zn⁺² do not interfere. Sb and As should be oxidized prior to the electrolysis. Sn is changed into the state of Sn⁺⁴ when the sample is dissolved in a Pt-dish by the procedure given. If the sample contains Bi, it is deposited with Cu. In such a case, Bi is removed from the solution, obtained by dissolving the combined deposits with HNO₃ and Cu is replated from the filtrate as in the preceding procedure. Ag is also plated with Cu. After dissolving the combined deposits, the determination can be completed by determining Ag by the re-deposition from the solution, acidified by H₂SO₄ and getting Cu by difference.

(Received December 20, 1949)

I. 緒 言

Sn-base 合金中の Cu の定量方法としては、Cu を一旦硫化物又は、チオシアン化物として分離した後、それらについて沃素法、電解法等を適用するのが普通であろう。これ等の方法は操作が比較的複雑で、実験に時間を要する憾みがある。

著者は工業分析の立場から、操作の簡易化と共に、迅速性を求めんとし、内部電解を利用し、Sn-base 合金中 Cu の分析を試みた。

さきに、McCay⁽¹⁾は HF-HNO₃ 溶液より、普通の電解分析により、Cu を Sn および Sb から容易に分離し得

ることを報告した。著者は、この事實を液状 Pb-Hg を陽極とする内部電解に應用して Cu の電着を行わしめ良好なる結果を得た。HF-HNO₃ 溶液より内部電解を行わしむる例は Clarke⁽²⁾の研究に見られるが、未だ、Sn-base 合金に應用せるもの、就中液状アマルガムを應用せる研究は見られない。

II. 基礎實驗

HNO₃ 酸性溶液より、内部電解により Cu を定量することは、Collin⁽³⁾、Clarke⁽²⁾ 及び吉井⁽⁴⁾等の諸氏により試みられた。これらの中、外國のものは各れも、陽極とし

- (2) L. Clarke, L. A. Wooten, C. L. Luke, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **8** (1936), 411.
- (3) M. Collin, Analyst, **55** (1930), 312; Chem. Abstracts, **24** (1930), 3726.
- (4) 吉井, 日本化學會誌, **52** (1941), 485.

** 名古屋大學工學部工業分析化學教室

* 昭和24年11月本會名古屋大會に發表

(1) L. W. McCay, H. Furman, J. Am. Chem. Soc., **38** (1916), 644.

て棒狀金屬を、吉井氏は液狀アマルガムを使用している。HNO₃ 溶液より Pb-Hg によりて Cu を内部電解的に定量する場合、遊離 HNO₃ の量は極めて重要で過大なる場合には析出速度大なるも酸化の影響によつて一定値になり難い。著者の實驗によれば、溫度 50° で、遊離 HNO₃ 0.1N 程度の場合には一般に好結果が得られる。

この方法を Sn-base 合金中 Cu の定量に應用するため、先ず一般に Cu と共存すると想われる他の金屬の影響を調べるため、組立混合試料の實驗を行つた。

装置は從來廣く用いられているもの⁽⁶⁾により、陰極液は全容 180 ml; HNO₃ 酸度約 0.1N とし、更らに陽極には液狀 Pb-Hg (飽和) を、陽極液には微 HNO₃ 溶液 (H₂O 100 ml に HNO₃ 1~2 滴) を使用し、電解溫度は 50° を採擇した。

試料溶液には、Cu, Bi 及び Ag については夫々硝酸鹽を、Sb については、吐酒石をそれぞれ標定して用い、As は As₂O₃ を Na₂CO₃ 溶液に溶解し、使用直前に HNO₃ で中和し、また Sn については、金屬 Sn を白金皿中で HNO₃ 及び HF に溶解して使用した。

(1) Sb または As の影響 : Sb または As はそれぞれ 5 價で共存する場合、Pb 金屬を陽極とする内部電解により、Cu と共に析出しないことは Collin⁽⁷⁾等により報告せられたところである。この事實は陽極に液狀アマルガムを使用する場合にも亦應用して、Sb 又は As と Cu とは完全に分離せらるべきである。従つて 3 價として存在する

Sb または As は電解直前に酸化劑を以つて 5 價に酸化しておかねばならない。酸化劑としてはこの場合 KMnO₄ が適當である。結果を Table 1 No. 1~5 に示した。

(2) Sn の影響 : Sn は白金皿中で (HNO₃+HF) に溶解した場合、常に 4 價として存在し、Cu の分離定量に際し無影響である。尙採擇せる實驗條件下では、HF による器具の腐蝕の程度は輕く、通常の裝置をそのまま使用しうるも濾過坩堝としては底に定量濾紙をしいたグーチ坩堝⁽⁶⁾が適當である。

Table 1 No. 6~7 はこの結果である。

(3) Bi 又は Ag の影響 : Bi または Ag が共存すれば、これらは當然 Cu と共に析出する。従つて先ず (Cu+Bi) 又は、(Cu+Ag) を析出せしめ、次で、溶解し、Bi の場合には、これを鹽基性碳酸鹽として分離後、その濾液より Cu を再び析出せしめる。必要ならば、兩結果の差をとり、Bi を定量し得る。

Ag の場合には、兩電着物を HNO₃-H₂SO₄ に溶解後、硫酸白煙ならしめ、稀釋して H₂SO₄ 0.1N のもとに陽極にはアマルガムに代うるに Cu-線を濾過坩堝陽極液中に用い⁽⁷⁾、30° で析出せしめる。かくして得た Ag 値と (Cu+Ag) との差を Cu とする。結果を Table 2 に示した。

(4) その他の金屬の影響 : Table 3 に見る如く、Zn 共存の場合は何等の影響はない。更に、Pb の共存も影響なく、Fe の共存は尿素の添加により無影響である⁽⁴⁾。

Table 1

No	Cu Taken mg	Foreign Metals Added			Chemicals Added g	Time Required min	Cu Found mg	Diff. mg	Remarks
		Sb mg	As mg	Sn mg					
1	11.9	43.0	—	—	Tartaric acid 1	60	12.0	+0.1	Sb and As was oxidized to the pentavalent state with permanganate before the electrolysis.
2	"	86.0	—	—	"	120	12.0	+0.1	
3	"	147.6	—	—	"	90	11.8	-0.1	
4	11.7	—	33.7	—	"	90	11.6	-0.1	
5	"	—	67.4	—	"	80	11.6	-0.1	
6	11.7	—	—	1004.8	"	70	11.5	-0.2	
7	"	—		1030.4	"	90	11.6	-0.1	

Table 2

No	Cu Taken mg	Foreign Metals Added mg	Time Required min		Combined Weight		Cu		Foreign Metals	
			Cu+Bi	Cu	Found mg	Diff. mg	Found mg	Diff. mg	Found mg	Diff. mg
8	11.7	Bi : 6.7	Cu+Bi : 70	Cu : 60	Cu+Bi : 18.5	+0.1	11.6	-0.1	Bi : 6.9	+0.2
9	"	Bi : 13.4	Cu+Bi : 90	Cu : 60	Cu+Bi : 25.3	+0.2	11.8	+0.1	Bi : 13.5	+0.1
10	11.5	Ag : 10.6	Cu+Ag : 70	Ag : 40	Ag+Cu : 21.9	-0.2	11.4	-0.1	Ag : 10.5	-0.1
11	"	Ag : 21.2	Cu+Ag : 90	Ag : 60	Ag+Cu : 32.9	+0.2	11.6	+0.1	Ag : 21.3	+0.1

(5) 吉井, 桐原, 萩野, 佐藤, 日本化學會誌, 61 (1940), 904.

(6) 武者, 日本化學會誌, 68 (1947), 25.

(7) 岡, 角谷, 日本化學會誌, 62 (1941), 1104.

Table 3

No.	Cu Taken mg	Zn Added mg	Time Required min	Cu Found mg	Diff. mg
12	11.9	56.3	60	11.8	-0.1
13	"	"	"	11.9	±0.0

III. Sn-base 合金中の Cu の定量

以上の基礎実験の結果を基として、Sn-base 合金中 Cu の定量に次の指針を樹てた。

(1) バビットメタル又は同種の Sn-base 合金 指針 (その1)

{ 試料 }
{ 細粉 }
(0.5~1g)

HNO₃(6N)3 ml, HF(40%) 3.6ml 及び H₂O10ml を入れたる白金蒸發皿に秤取、湯煎上に静かに加熱して溶解、溶解後、暫く加熱を続け、H₂O100 ml を加え、電解ビーカーに移し、KMnO₄(1%) を滴下して微紅色を呈するに至らしめ、
酒石酸 0.5~1g 及び尿素 1g を加え、全容を約 180 ml に調節、これに重量既知のウェンクラー電極および Pb-Hg を入れたる受器を入れて電路を接続し、50°で内部電解を行う。
電解の略々終了せりと想わるゝ頃、陰極液の全容を増し、電極の新しき面に金屬の析出の有無を確か。
電解終了後、普通の如く、洗滌、乾燥及び秤量を行う。

↓
Cu

この指針による実験時間は、Cu 30 mg 程度で約 80 分である。実験結果を Table 4 に示した。

Table 4 Determination of Cu in Babbitt Metal Constituents of the Sample ; Sb 6.42%, Cu 4.74%, Sn Bal.

No.	Weight of Sample g	Cu Found		Condition of Electrolysis
		g	%	
1	0.5722	0.0270	4.71 ₉	Temp. of soln: 50°, Time of electrolysis required 80min.
2	0.5585	0.0266	4.76 ₃	
3	0.6140	0.0290	4.72 ₃	
4	0.4781	0.0227	4.74 ₈	
5	0.4937	0.0234	4.74 ₀	
			mean 4.73 ₉	

Table 5 Determination of Cu and Bi in Britannia Metal. Constituents of the Sample ; Sb 6.18, Cu 2.04% , Bi 2.15%, Sn Bal.

No.	Weight of Sample g	Combined Weight of Cu and Bi g	Cu Found		Bi Found		Condition of Electrolysis
			g	%	g	%	
6	0.5420	0.0230	0.0111	2.04 ₈	0.0119	2.19 ₆	Temp. of soln: 50° Time of electrolysis required: 120 min (for Cu+Bi) 50 min (for Cu).
7	0.5453	0.0234	0.0114	2.09 ₁	0.0120	2.20 ₁	
8	0.5529	0.0233	0.0113	2.04 ₄	0.0120	2.17 ₀	
				mean 2.06 ₁		mean 2.18 ₉	

(2) Bi を含有する合金 指針 (その2)

{ 試料 }
{ 細粉 }
(0.5~1g)

指針(その1)に倣つて Cu 及び Bi の合金を求めらる。

(電着)
(Cu+Bi)

秤量後、電極をビーカーに移し、HNO₃(1:4) 40 ml と共に静かに加熱して電着 Cu 及び Bi を溶解、溶解後、電極を洗つて除き、得た溶液に僅かに臭の残るまで NH₄OH を加え、(NH₄)₂CO₃ 0.5~1g を加え、加熱して沸騰するに至らしめ、暫くその状態に保ちたる後、
濾過、2%NH₄OH 水で洗滌、
沈澱は熱 HNO₃ に溶解して再沈澱を行い、
兩濾液を合し、
HNO₃ で酸性にし、更に HNO₃ を加え、溶液 180 ml に對し、酸度 0.1N 程度にならしめ、
再び、Pb-Hg を陽極として内部電解を行う、

↓
Cu

(Cu+Bi) の重量より Cu のみの重量を差引きて Bi の重量とする。

この指針による結果を Table 5 に示した。

(3) Ag を含有する合金 指針 (その3)

{ 試料 }
{ 細粉 }
(0.5~1g)

指針(その1)に倣つて Cu 及び Ag の合金を求めらる。

(電着)
(Cu+Ag)

秤量後、電極をビーカーに移し、H₂SO₄(6N) 3ml 及び HNO₃(濃) 2 ml を加え、加熱して電着金屬を溶解、電極を洗つて除き、加熱硫酸白煙の状態に至らしめ、
稀釋して H₂SO₄ 酸度約 0.1N ; 全容約 150 ml にならしめ、
迅速に攪拌しながら、陽極にはアマルガムに代うるに Cu-線を磁製濾過坩堝陽極液中に用い、30°で内部電解を行う。
(Cu+Ag) の重量より Ag のみの重量を差引きて Cu の重量とす。

↓
Ag

この指針による結果を Table 6 に示した.

しながら, 本法の種々なる特長に徴し Routine analysis

Table 6 Determination of Cu and Ag in Sn-base Alloy Containing Ag. Constituents of the Sample ; Cu 1.12%, Ag 3.30%, Zn 22.5%, Pb 0.5%, Sb 0.2%, Sn Bal.

No.	Weight of Sample g	Combined Weight of Cu and Ag g.	Ag Found		Cu Found		Condition of Electrolysis
			g	%	g	%	
9	0.4302	0.0185	0.0136	3.16	0.0049	1.13 ₉	Temp of soln: 50° (for Cu+Ag) 30° (for Ag) Time of electrolysis required: 90min (for Cu+Ag) 60min (for Ag)
10	0.5042	0.0219	0.0161	3.19 ₃	0.0058	1.15 ₀	
11	0.4658	0.0201	0.0148	3.17 ₇	0.0053	1.13 ₈	

(4) ハンダ ハンダ中の Cu を内部電解により定量することは既に試みられたが⁽²⁾, 指針(その 1) に従つて實驗を進めることが出来る. 尙, この場合には Sn の含有量に應じ, 適宜 HF の量を減少すべきである. Table 7 はその結果である.

Table 7 Determination of Cu in Solder. Constituents of the Sample : Pb 44.45%, Fe 0.76%, Cu 1.90%, Sn 53.80%,

No.	Weight of Sample g	Cu Found		Condition of Electrolysis
		g	%	
12	0.5992	0.0113	1.88 ₈	Temp. of soln : 50°. Time of electrolysis required : 90min
13	0.9868	0.0182	1.84 ₄	
14	1.0452	0.0196	1.87 ₅	

以上各種 Sn-base 合金中の Cu を内部電解に依つて定量せる結果を示した. これらの諸表に見る如く, 結果は一般に良好であると言えよう. 但し, Bi の定量値が BiOCl 法により得た値に比して多少の誤差を伴う憾みがある. 然

として極めて好適なるものと考えられる. 更らに言えば, 本法は尙比較的電解時間を要するも, 従來の方法に比し迅速に且簡單なる操作にて行い得るものである.

V. 總 括

(1) Pb-Hg を使用し, Cu を定量する場合, 共存金属の影響を見るに, (a) Sb 及び As は夫々 5 價の場合に影響なく, (b) Sn も指示せる条件下では 4 價として存在し無影響である. 尙この場合は HF-HNO₃ 溶液にて實驗を行う. (c) Bi 又は Ag は Cu と同時定量が可能である. (d) Zn の共存は影響しない. (2) 實際の Sn-base 合金に應用した場合, バビットメタルブリタニアメタル Ag 含有の Sn-base 合金及びハンダについて良好なる結果が得られた.

終りに, 著者は本研究に對する石丸教授の御指導を感謝する.

尙本實驗に供した, ブリタニアメタル, 及び Ag 含有 Sn-base 合金の作製に就ては, 本學部澤本教授研究室にその勞を煩はした. ここに記して御禮を申し上げたい.