Chem., 9, 224 ('53); Anal. Chem., 29, 611 ('57); 58) R. A. Grant: J. Biochem. (London), 59, No. 2, 13 ('55); Anal. Chem., 29, 611 ('57); 59) H. F. Chamberlain, B. W. Thomas, J. B. Beach, P. B. Land: I. E. C., 48, 1990 ('56); 60) M. F. Beavers, E. J. Shimanski: Communication & Electronics (AIEE), 361 ('55)

61) R. M. Johnson, W. H. Hunt, M. H. Neustadt, L. Zeleny: J. Amer. Oil Chem. Soc., 33, 314 ('56); 62) 石館守三, 嘉村祐一, 薬学誌, 75, 260 ('55); 63) 大阪瓦斯株式会

社中央研究所: 瓦斯協., 特集 (3), 27 ('55); 64) 斎藤幸男, 松下昭, 芹沢竜之介: 材料試験, 5, 423 ('56); 65) F. J. Schmidt: Anal. Chem., 29, 1060 ('57); 66) E. G. Sandels, I. E. E. Grad: J. S. I., 23, 424 ('56); 67) 武者宗一郎, 宗森信, 伊藤三夫, 武田正己, 中村昌一郎, 井上悦夫, 川本強雄, 北村弘行: 日化, 77, 140 ('56); 68) 武者宗一郎, 武田正己, 和田健, 井上悦夫: 工化, 58, 486 ('55); 69) 斎藤健一, 妹尾義文: 日. 特., No. 5199, 31. 6. 29 ('56)

12 電 解 分 析

早 川 久 雄*

電解分析および電解分離などに関連して 1955~1956 年に発表された研究報告について紹介する。

12.1 一 般 的 問 題

電解分析一般についての総説的記述が数編出ている^{1)~3)}。Grahame は電極反応と電気的二重層について興味のある問題に関して考察および紹介をしている⁴⁾。Vielstich 等は単イオンおよび錯イオンよりの金属の析出について理論的考察を加え、亜鉛アマルガム/亜鉛イオン(単イオン), 銀/銀アンミン錯イオン ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$), 銀/銀シアン錯イオン ($\text{Ag}(\text{CN})_2^-$) について実験的研究を行っている^{5)~6)}。また非常にうすい溶液よりの電解析出についての総説も出ているが, 内容の詳細は分らない⁷⁾。陽イオンより金属の析出の速度に対する温度の影響を調べ, 電解電流 (I) と絶対温度 (T) の間に $\log I = A - \frac{B}{T}$ (A, B は定数) という関係式が成立つことが認められた⁸⁾。アマルガム電極よりの溶出を利用する逆ポーログラフ法についての理論的考察並びに応用の実験的研究も多数行われている(3. 水銀陰極電解法参照)^{9)~11)}。たとえば Hickling はカドミウム, 亜鉛, タリウムおよび鉛のアマルガムの性質については $1 \sim 0.0005$ 原子数% の濃度にわたって調べ, 銅およびマンガンについては約 $0.01 \sim 0.0005$ 原子数% の濃度にわたって調べて, 速度を決定する過程, アマルガムの表面積, 温度の影響などについて研究している¹¹⁾。Rosie 等¹²⁾ は攪拌溶液中で大きな水銀プール陰極を用いてポーログラフ分析を行い普通の滴水銀電極を用いるのと同じ形の波を得たが感度はそれよりも約 300 倍も高くなることを認めた。このとき, 電解セルの大きさ, 攪拌速度などが電流値に影

響を与えるので一定にしなければならない。平均偏差は 10^{-5} M α -ニトロトルエンでは 2.4%, 10^{-5} M カドミウムイオンについては 3.1% であった。Goldberg は合金分析に用いる電解装置について述べている¹³⁾。

12.2 定 電 位 電 解 法

装置, 理論および応用に関する説明は数編あり^{14)~16)}, 電子管自動平衡方式を用いる新しい自動定電位装置が報告されており¹⁷⁾, 定電位で数種の溶液を同時に電解する自動装置を用いて鉛中の少量のビスマスの定量が行われ¹⁸⁾, 応答の速い定電位装置も記述されている⁹⁾。

応用例を以下に述べる。アンモニア性溶液で陰極電位を -0.73 V (対 S. C. E., 以下も同じ) に保ち, 酸素を除いた溶液を電解してカドミウムから銅の分離¹⁹⁾, 硫酸および亜硫酸ソーダを含むアンモニア性溶液を $80 \sim 90^\circ \text{ C}$ でニッケルまたは銅網を陰極として -0.95 V で電解して亜鉛よりニッケルの分離²⁰⁾が行われ, また多量のビスマス共存時の銅の分離を EDTA および硝酸アンモニウム, 塩酸ヒドロキシルアミンを含む pH 約 3.1 の溶液で, 陰極電位 -0.41 V , $60 \sim 70^\circ \text{ C}$ で行つた²¹⁾。亜鉛よりアンチモン (-0.65 V), スズ ($-0.85 \sim -0.95 \text{ V}$) の分離も行われた²²⁾。白金族金属の分析で, 白金は分離後, 電解定量し, パラジウムを $+0.050 \text{ V}$ で, ロジウムを $-0.25 \sim -0.275 \text{ V}$ で分離した²³⁾。ビスマス地金の分析で, ビスマスの除去に硝酸溶液を白金陰極で -0.15 V で電解し, カドミウム地金の分析では, 水銀陰極で, -0.85 V で電解してカドミウムを除去し, 以下ポーログラフ分析をしている²⁴⁾。硝酸トリウムより ThC および ThB を 0.5 N 塩酸溶液で, 陰極電位の白金またはニッケル極において分離することも行われ²⁵⁾, 放射性物質の電着物の研究のための Joliot の装置の改良に

* Hisao Hayakawa: Chemistry Institute, Faculty of Education, Kobe University. (神戸大学教育学部化学教室)

関する報告で、定電位装置が用いられている²⁶⁾。タリウム(I)は銀イオン共存時にアンモニア性硝酸アンモニウム溶液より定電位電解により定量的に分離することができ、析出物は恐らく Tl_2O_3 の水和物であろうと考えられている²⁷⁾。銀中のビスマスを比色定量するときに、硝酸タ性で $+0.23V$ (対 S. C. E., $-0.2V$ 対硫酸水銀電極) に保った水銀陰極を用いて銀を電解除去し²⁸⁾、ポーラログラフ分析のとき、鉛定量の前に銅を、亜鉛定量の前に鉛を定電位電解除去した²⁹⁾。

12.3 水銀陰極電解法

硫酸イオンを含む溶液より3時間でマンガンを定量的に分離できる電解槽が³⁰⁾、また硫酸イオンおよび過塩素酸イオンを含む溶液より水銀プールに水銀を滴下させる陰極を用いて痕跡のマンガンを定量的に分離できる条件³¹⁾が報告されている。試料を水銀中に溶解し、硫酸溶液へ亜鉛を定量的に電解溶出する方法を用いてカドミウム中の痕跡の亜鉛を定量することが可能である³²⁾。バナジウム塩中より、水銀陰極へ $10\mu g$ の銅、鉛、カドミウム、亜鉛、コバルト、ニッケル、鉄を電着分離させることができ、始めの4つは定電位で電解溶出して定量でき、終りの3つは水銀陰極より水銀を蒸留した後定量することができる³³⁾。水銀プールを定電位としてアマルガムを作った後、定電位陽極溶出を行って亜鉛合金中の鉛とカドミウムをポーラログラフ分析する³⁴⁾。銅中の不純物の分析において、試料の銅を陽極とし、水銀プールを陰極として電解して採取試料を溶解させた後、陽極を白金とかえて更に電解して水銀中に電着させ、このアマルガムをうすい銅溶液で振りまぜて、鉛、スズ、ビスマスを抽出して定量する。ニッケル、アンチモン、鉄は完全には抽出されないので、別に試料をとって白金両極を用いて電解し、銅の残ったものを硫化銅として除き、濾液で鉄とニッケルを定量する³⁵⁾。鉄、鉄鋼、鉄合金の分析に水銀陰極電解法を用いると、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、銅、マンガンなどが除かれ、微量成分のアルミニウム、チタン、バナジウム、ジルコニウムなどの定量に好適であるので推奨されている³⁶⁾。水銀陰極電解で、白金陽極の代りに線状鉛を用いることにより、陽極の表面積を大きくし、電解時間を短縮し得た³⁷⁾。この水銀陰極電解法を事前処理に用いて、鉄、鉄鋼、鉄合金中のアルミニウムの分析^{38)~41)}、熔融亜鉛メッキ浴並びに亜鉛メッキ鋼板附着亜鉛中のアルミニウムの分析⁴²⁾、鉄鋼中のバナジウムの分析⁴³⁾、クロム-ニッケル合金中のアルミニウムの分析⁴⁴⁾、鉄鋼中のケイ素の比色分析⁴⁵⁾、鉄および鉄合金中のウランの分析⁴⁶⁾など²⁴⁾²⁸⁾が行われている。

銅およびその塩中の痕跡のニッケルおよび亜鉛をポーラログラフ分析するのに、水銀陰極の電位を $-0.85V$ (対 S. C. E.) に保って、溶液中より酸素を除いて電解して銅を除き⁴⁷⁾、コバルト合金ステライトの分析で鉄を水銀陰極電解で除去し⁴⁸⁾、金属ニッケルの分析法の研究において、マグネシウム、アルミニウム、カルシウムなどの定量に先立つてこの方法が用いられた^{49)~51)}。石油および石油残渣の分析において、バナジウムは妨害元素を水銀陰極に電着させた後その溶液で定量し、クロムは水銀陰極電解後、水銀を蒸留し去った残渣において定量した⁵²⁾。またポーラログラフ分析において支持電解質として用いた塩の濃溶液から重金属イオンの痕跡を除去するのに、水銀陰極の電位を一定に保ち、窒素により、酸素を除去して電解した。たとえば $2M$ カセイソーダより亜鉛を $-1.8V$ (対 S. C. E.) で除去できる。この方法は他の多くの場合においても試薬より重金属の痕跡を除去するのに有効であると思われる⁵³⁾。

12.4 内部電解

硫酸ウラニル溶液中の銅 ($1\sim40\text{ mg}/25\text{ ml}$) をアランダムな環の間にいた白金陰極とカドミウム陽極を用いて定量した⁵⁴⁾。アンチモンを含んだ鉛中のビスマスを、クエン酸または酒石酸を含む $pH\ 1\sim4.5$ の溶液より白金網陰極と鉛陽極で電解した。少量のアンチモンも一緒に電着するので、電着物を溶出した後、ビスマスを比色定量する⁵⁵⁾。アンチモン、スズ、鉛を含むタイプ合金 ($20\sim40\text{ mg}$) を完全分析するのに、陰極には円筒状白金極を用い、支持電解質を順にかえ、陽極に板状のスズまたは鉛、ついで円筒状のアルミニウムなどを用いて電解した⁵⁶⁾。コバルトおよび鉄のステライト合金中の銅を内部電解した⁴⁸⁾。白金(陰極) $|0.1M\text{ カセイソーダ}|銀(陽極)$ のセルを用い、 $0.1M$ カセイソーダと同体積のシアンイオン溶液 ($0\sim14\gamma$) を加えた溶液を内部電解して30秒後電流を読んでシアンイオンを定量し、白金(陰極) $|0.2M\text{ 酢酸}|99.99\%\text{ アルミニウム}(陽極)$ のセルを用い、電流を読むことによりフツ素イオンを内部電解で定量し、 5γ 以下のフツ素イオンの場合は $0.017M$ 安息香酸を支持電解質として用いるとよいことを認めた⁵⁷⁾。多量のアルミニウム並びに少量のマグネシウム、ケイ素、チタン共存時に銅、鉛、カドミウムおよび鉄を定量するのに陽極液を流して陽極電位を一定にした真の定電位内部電解法を用いた⁵⁸⁾⁵⁹⁾。

12.5 その他の電解法

銅の電解分析において 42 サイクル/秒の振動数、約

3mm の振幅を持った振動を与えて陰極を振動させれば電解時間を短縮できる。たとえば 100ml の硫酸溶液より 0.2g の銅を 2.4V の浴電圧で電解すると 3.5 分で終了する⁶⁰⁾。ステライト中の銅の分析に微量電解法を用い⁴⁸⁾、還元性の糖の定量でフェーリング溶液の還元で生じた酸化第一銅を定量するのに電解する方法を他法と比較している⁶¹⁾。電解銅の純度の電解による決定のとき、ばらつきの大きい原因を調べ、試料を溶解するときの飛散に基づくことを認め、それを防ぐ方法を考案した⁶²⁾。硫酸溶液でビスマス電解するのに、アルコールを加えた後、70°C で浴電圧 2.0V で行うと定量的な結果が得られ⁶³⁾、この方法を用いてスズよりビスマスを電解分離し、重量法で 99.91%、容量法で 99.72% の純度と認められた試料について 99.84% という結果を得、ついで同じ溶液でスズを電解定量した⁶⁴⁾。銅共存時のビスマスを定量するのに、銅と一緒に電着させ、これを硝酸で溶出し、鉄とともにビスマスを沈殿させた⁶⁵⁾。酸化ニッケル共存時における金属ニッケルの定量で、金属ニッケルだけを昇汞または昇汞とシアン化カリウムとで溶解し、水銀および他の妨害元素を除去後ニッケルを電解した⁶⁶⁾。アンチモンとスズの両金属を濃硫酸に溶かし、硫酸酸性溶液で 2~2.1V の浴電圧で電解すれば、アンチモンを定量的にしつかりした電着物として分離定量でき、ついでスズも電解定量する⁶⁷⁾。アルミニウム、アルミニウム合金、ボーキサイト、アルミナなどの中の亜鉛の定量における前処理で、0.3% 以上の銅と鉛を電解で分離した⁶⁸⁾。ステライト中のコバルトを、硫酸イオンを含むアンモニア性溶液で電解定量した⁶⁹⁾。コバルト、亜鉛、鉄の放射性同位元素を回収するとき、5~10mg の放射能のない担体を加えて電解して 99% 以上の回収率を得た。所要時間はコバルトでは用いる電解質により 1.25~3.5 時間、鉄 2.25 時間、亜鉛 3.5 時間であつた⁷⁰⁾。鉛を電解により過酸化鉛として定量する方法について種々の報告がある。迅速法としては金属を硝酸と過塩素酸の混液に溶解後、60°C、2.2V、1.3A で 30 分間電解し、120°C で乾燥秤量する。係数は 0.8614、硫酸共存のときの係数は 0.856 で、29 種のイオンの影響を検討した⁷¹⁾。鉛中のカドミウムのポーラログラフ定量において、電解酸化で鉛を除去並びに定量し⁷²⁾、鉄鋼中の鉛⁷³⁾、スズおよび鉛合金中の鉛⁷⁴⁾の定量にも応用された。

リチウムアマルガム電極を用いて、クエン酸錯塩溶液を電解してユーロピウムをサマリウムより分離した。たとえば 1.6% の酸化ユーロピウムを含む酸化サマリウムより一回の電解でユーロピウムをアマルガム電極中に除き⁷⁵⁾、同じくリチウムアマルガム電極を用いてクエン酸

塩溶液、もしくはクエン酸を含まない pH 5 の酸性溶液を電解してガドリニウムからサマリウムを分離し、ナトリウムアマルガム電極よりすぐれていることを見出した⁷⁶⁾。陰極に不銹鋼板、白金板または銅板、陽極に白金棒を用い、これを回転してギ酸およびギ酸アンモニウムを含むアメリカシウム溶液を 80~100mA で 1~2 時間電解し、水酸化物としてアメリカシウムをおとす方法を検討した⁷⁷⁾。イオニウムの定量において、トリウムの同位元素を除去後、N-硝酸酸性溶液を 2.1V で 9 時間電解して、RaD、RaE、ポロニウムを除いた⁷⁸⁾。

青銅中のクロムを EDTA で比色分析する前に銅を電解除去した⁷⁹⁾。硫化物鉱石を白金陽極と接触させ、白金陰極を用いて、5~15V で電解する。そのとき電解溶液に昇汞および硫シアン化アンモニウムを加えておくと、銅は黄緑色の $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$ となつて沈殿し、鉄は陽極付近で血赤色に着色するので、これを利用して銅と鉄を迅速定量した⁸⁰⁾。ルテニウムの分析で、陽極酸化により四酸化ルテニウムにする方法と、90~100°C で 0.5~2mA/cm² で電解して析出させることを検討した⁸¹⁾。コバルトを電解酸化して水和酸化コバルトとしておとす方法を ⁶⁰Co を既知量加えて検討し、電解後、析出物を秤量し、ガイガー管とスケーラーで調べた⁸²⁾。

ウランの分離において、電解して酸化ウラン(IV)として落す方法⁸³⁾とクペロン共存時に定陰極電位で電解還元して生成したクペロン塩を有機溶剤中に抽出する方法⁸⁴⁾などがあり、このウランは比色するか、または白金板につけて α 線を測定して定量する⁸⁴⁾。白金陰極を用いる電解還元でモリブデンとバナジウムを検出した。前者の検出では 5~6V で電解すると黄色となり、これは橙赤色に変化する。後者の検出では 3~4V で電解すると空色になる。この感度、共存物の影響などを調べ、また両者が共存するときについても検討した⁸⁵⁾。アルミニウム金属を用いて銅を除いた後、コバルト、ニッケルなどを定量 (たとえば電解) したり⁸⁶⁾、カドミウムの検出などを行っている⁸⁷⁾。有機物の定量に対する新しい方法として、水銀または適当な陰極と白金陽極を用いて電解し、陰極で有機物を還元すると同時に陽極に当量のヨウ素を析出させ、これを滴定する方法を提案し、N-硫酸溶液におけるマレイン酸、ニトロベンゼン、2,5-ジニトロフェノール、ピクリン酸などの定量に適用した⁸⁸⁾。

溶融電解酸化法でネオジウムを含むプラセオジウムの分別部より一回の分別分離操作で、簡単に一度に相当高純度のプラセオジウムの酸化物が得られ、その純度は 95% 以上である。本法を 2~3 回繰返せば 98% 程度の純度になる⁸⁹⁾。亜鉛の電解回収でモリブデンは析出亜

鉛中に入らず、析出カドミウム中に入ることが認められた⁹⁰⁾。

電解分離法を用いてアルミニウム合金⁹¹⁾、チタン合金⁹²⁾などの相の研究および鉄鋼、特殊鋼などの中の炭化物の研究が行われている^{93)~96)}。

終りに、御指導頂いた京大石橋教授、藤永助教教授に深謝の意を表します。

文 献*

- 1) S. Smelik: Prakt. Chem., **6**, 91, 120, 129 ('55) (review);
- 2) D. D. De Ford: Anal. Chem., **28**, 660 ('56); 3) 武藤義一: 電気化学, **24**, 605 ('56); 4) D. C. Grahame: Annual Review of Physical Chemistry, **6**, 337 ('55); 5) H. Gerischer, W. Vielstich: Z. physik. Chem. (Frankfurt), **3**, 16 ('55); 6) W. Vielstich, H. Gerischer: ibid., **4**, 10 ('55); 7) L. B. Rogers: Record Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Lib.), **16**, 197 ('55); C. A., **50**, 1495 ('56) (review); 8) V. A. Karnitskiĭ: Zhur. Anal. Khim., **11**, 447 ('56); C. A., **51**, 14465 ('57); 9) A. Hickling, J. Maxwell, J. V. Shennan: Anal. Chim. Acta, **14**, 287 ('56); 10) J. T. Porter, I. W. D. Cooke: J. Am. Chem. Soc., **77**, 1481 ('55).
- 11) A. Hickling, J. Maxwell: Trans. Faraday Soc., **51**, 44 ('55); 12) D. J. Rosie, W. D. Cooke: Anal. Chem., **27**, 1360 ('55); 13) C. Goldberg: Metallurgia, **51**, 160 ('55); A. A., **2**, 2038 ('55); 14) 藤永太郎, 武藤義一: 分化, **4**, 321 ('55); 15) 石橋雅義, 藤永太郎: “ポーログラフ分析法,” 358 ('56), (丸善, 東京); 16) L. Meites: “Polarographic Techniques,” ('55), (Interscience Publishers Inc., New York); 17) M. Ishibashi, T. Fujinaga: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **33**, 103 ('55); 18) P. N. Kovalenko: Zavod. Lab., **22**, 602 ('56); A. A., **3**, 3816 ('56); 19) H. Diehl, R. Craig: Analyst, **80**, 599 ('55); 20) 石橋雅義, 藤永太郎, 辰巳隆, 広瀬清: 分化, **4**, 365 ('55).
- 21) 早川久雄, 石橋雅義, 藤永太郎: 分化, **4**, 610 ('55); Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **34**, 295 ('56); 22) K. N. Bagdasarov: Soobshch. Nauch. Rabotakh Chlenov. Vses. Khim. o-va. im. Mendeleeva, **1955**, 15; A. A., **4**, 444 ('57); 23) J. Bubernak: Dissert. Abstr., **15**, 955 ('55); C. A., **49**, 12155 ('55); 24) 森本良雄, 齋加実彦, 長尾三省, 鈴木福之輔: ポーログラフイ, **3**, 64 ('55); 25) A. D. R. Harrison, A. J. Lindsey, R. Phillips: Anal. Chim. Acta, **13**, 459 ('55); 26) W. H. Power, J. W. Heyd: Anal. Chem., **28**, 523 ('56); 27) W. T. Foley, R. F. Pottier: Anal. Chem., **28**, 1101 ('56); 28) 石橋雅義, 藤永太郎, 佐藤昌彦: 分化, **5**, 77 ('56); 29) H. Funk, H. Schäfer: Chem. Tech. (Berlin), **8**, 718 ('56); C. A., **51**, 11919 ('57); 30) D. P. Lazarević: Anal. Chim. Acta, **12**, 363 ('55).
- 31) H. Coriou, J. Dirian, J. Huré: Anal. Chim. Acta, **12**, 368 ('55); 32) G. Scacciati, A. D'Este: Chimica et industria (Milan), **37**, 270 ('55); C. A., **49**, 11489 ('55); 33) W. E. Schmidt, C. E. Bricker: J. Electrochem. Soc., **102**, 623 ('55); 34) J. K. Taylor, S. W. Smith: J. Res. Nat. Bur. Stand., **56**, 301 ('56); A. A., **4**, 1168 ('57); 35) A. K. Babko, P. V. Marchenko, T. N. Nazarchuk: Zavod. Lab., **21**, 662 ('55); A. A., **3**, 932 ('56); 36) British Standards Institution: B. S. 1121c: **1955**, 12pp.; A. A., **3**, 712 ('56); 37) S. V. Bleshinskiĭ, V. F. Abramova, A. G. Nagaeva: Trudy Inst. Khim., Akad. Nauk Kirgiz. S. S. R., **7**, 19 ('56); C. A., **51**, 12743 ('57); 38) C. E. A. Shanahan: Metallurgia, **51**, 255 ('55); A. A., **2**, 3287 ('55); 39) British Standards Institution: B. S. 1121: Part 35: **1955**,

8 pp.; A. A., **3**, 711 ('56); 40) W. Werz, A. Neuberger: Arch. Eisenhüttenw., **26**, 205 ('55); C. A., **49**, 8737 ('55).

41) R. Rosotte: Chim. anal., **38**, 250 ('56); A. A., **3**, 3641 ('56); 42) 美浦義明: 金属誌, **19**, 310 ('55); 43) J. Eeckhout, A. Weynauts: Anal. Chim. Acta, **15**, 145 ('56); 44) V. I. Kuznetsov, R. B. Golubtsova: Zavod. Lab., **22**, 161 ('56); A. A., **3**, 2670 ('56); 45) 成田貴一: 日化, **77**, 270 ('56); 46) L. Koste: J. Stefan Inst. (Ljubljana) Rep., **2**, 7 ('55); A. A., **3**, 1345 ('56); **4**, 486 ('57); 47) L. Meites: Anal. Chem., **27**, 977 ('55); 48) Z. I. Kardakova: Priklad. Khim., v Mashinostroenii, Sbornik Staei Mosk. Vyssh. Tekhn. Uch., **36**, 30 ('55); C. A., **51**, 7944 ('57); 49) 横須賀繁: 分化, **4**, 141 ('55); 50) ibid., **5**, 71 ('56).

51) 横須賀繁: 分化, **5**, 74 ('56); 52) R. M. Sherwood, F. W. Chapman: Anal. Chem., **27**, 88 ('55); 53) L. Meites: Anal. Chem., **27**, 416 ('55); 54) O. Menis, D. L. Manning, R. G. Ball: U. S. Atomic Energy Comm. ORNL-2153, 11pp. ('56); C. A., **51**, 2459 ('57); 55) A. S. Andreev, N. P. Kopets: Zavod. Lab., **20**, 538 ('56); C. A., **51**, 2457 ('57); 56) P. Ippoliti, E. Scarano: Ann. Chim., Roma, **45**, 492 ('55); A. A., **3**, 91 ('56); 57) B. B. Baker, J. D. Morrison: Anal. Chem., **27**, 1306 ('55); 58) M. Giordani, P. Ippoliti, E. Scarano: Ricerca sci., **24**, 316 ('54); C. A., **49**, 9434 ('55); 59) P. Ippoliti, A. Buratti: Alluminio, **25**, 231 ('56); C. A., **51**, 129 ('57); 60) Gh. Facsko: Acad. rep. populare Romine, Baza cercetari stunt. Timisoara, studii cercetari stunt., Ser. 1, **2**, 143 ('55); C. A., **50**, 15330 ('56).

61) P. Klantschigg: Ann. sper. agrar., **10**, 1405 ('56); C. A., **51**, 4870 ('57); 62) 阿部渡: 分化, **5**, 103 ('56); 63) M. S. Jovanović, S. Dj. Janković: Bull. Soc. Chim., Belgrade, **20**, 119 ('55); A. A., **3**, 92 ('56); 64) ibid., **20**, 125 ('55); A. A., **3**, 92 ('56); 65) V. J. Moore: Analyst, **81**, 555 ('56); 66) C. Ek: Anal. Chim. Acta, **14**, 311 ('56); 67) M. S. Javanović: Bull. Soc. Chim., Belgrade, **20**, 39 ('55); A. A., **3**, 383 ('56); 68) E. Stener: Aluminium, Berlin, **32**, 205 ('56); A. A., **4**, 1459 ('57); 69) A. M. Vovsi, F. M. Dobrovol'skaya: Trudy Leningr. Metal. Zavod., **1955**, 116; A. A., **4**, 2618 ('57); 70) C. J. Meletskos, J. W. Irvine, jun.: Nucleonics, **14**, 84 ('56); A. A., **4**, 1556 ('57).

71) S. L. Jovanović, V. J. Vajgand: Bull. Soc. Chim., Belgrade, **20**, 335 ('55); A. A., **3**, 969 ('56); 72) P. N. Kovalenko, T. S. Dolzhenko: Uch. Zap. Rostovsk. n/D. Univ., **25**, 57 ('55); A. A., **4**, 1145 ('57); 73) 後藤秀弘, 柿田八千代: 金属誌, **20**, 210 ('56); 74) C. Cimerman, M. Ariel: Anal. Chim. Acta, **15**, 207 ('56); 75) E. I. Onstott: J. Am. Chem. Soc., **77**, 2129 ('55); 76) ibid., **77**, 2070 ('56); 77) R. Ko: Nucleonics, **14**, 74 ('56); A. A., **4**, 1479 ('57); 78) I. E. Starik, A. S. Starik, G. S. Lozhkina, L. V. Talitskaya: Byull. Komiss. Oprede. Absolyut. Vozrast. Geol. Formats., Akad. Nauk, SSSR, **1955**, 47; A. A., **4**, 2972 ('57); 79) V. G. Goryushina, E. Ya Gailis: Zavod. Lab., **21**, 642 ('55); A. A., **3**, 993 ('56); 80) M. Stěmprok: Zapiski Vsesoyuz. Mineralog. Obshchestva, **85**, 100 ('56); C. A., **50**, 16542 ('56).

81) M. A. El Guebelly: Anal. Chim. Acta, **15**, 580 ('56); 82) S. Salyer, T. R. Sweet: Anal. Chem., **28**, 61 ('56); 83) 松浦二郎: Sci. P. Coll. Educ. Univ. Tokyo, **5**, 115 ('55); 日化誌, **30**, 2323 ('56); 84) C. L. Ruffs, A. K. De, P. J. Elving: Anal. Chem., **28**, 1139 ('56); 85) G. T. Galfayan, M. A. Indzhikyan: Izv. Akad. Nauk Arm SSR, Ser. Fiz. Matem., Estestv. i Tekhn. N., **8**, 51 ('55); A. A., **4**, 1183 ('57); 86) R. S. Young: Chemist Analyst, **44**, 98 ('55); A. A., **3**, 926 ('56); 87) A. D. Despillier, M. A. Gurinovich, Yu. N. Anisimova: Zhur. Anal. Khim., **11**, 505 ('56); C. A., **51**, 14474 ('57); 88) E. G. Tur'yan: Zavod. Lab., **21**, 17 ('55); C. A., **49**, 14577 ('55); 89) 三角省三: 分化, **4**, 549 ('55); 90) G. Scacciati: Chimica e industria (Milan), **38**,

* A. A. は Analytical Abstracts を示し、巻数の次の数字は抄録番号を示す。

393 ('56); C. A., 50, 11853 ('56).

91) N. I. Blok, O. A. Dubovikova-Khromova, N. F. Lashko: Zavod. Lab., 21, 894 ('55); C. A., 50, 3952 ('56);

92) N. I. Blok, A. I. Glazova, N. F. Lashko: Zavod. Lab.,

22, 35 ('56); C. A., 50, 8429 ('56); 39) 佐藤知雄, 西沢恭二:

金属誌, 19, 385 ('55); 94) 佐藤知雄, 本田裕, 西沢恭二: 鉄鋼,

41, 1188 ('55); 95) 佐藤知雄, 西沢恭二: 電鋼, 26, 53 ('55);

96) 佐藤知雄, 西沢恭二: 金属誌, 20, 51 ('56).

13 電 量 分 析

宗 森 信*

電量分析(クーロメトリー)を定電位電量分析と定電流電量分析に分ける。電量滴定またはクーロン滴定という術語がクーロメトリーと同義に使われることもあるが¹⁾²⁾, このうちでは定電流電量分析のみを電量滴定とよぶことにする。

13.1 総 説

電量分析全般の総説¹⁾と, 特に電量滴定に重点をおいた総説²⁾とがあり, 定電位電量分析も定電位電解法の総説³⁾に含まれている。いずれも原理から応用までを明快に解説している。進歩総説では1954~5年のもの²⁾と, 56年の前半までのもの²⁾とがある。また電量分析の歴史と, 計装化に関連して将来の展望にふれた簡潔な紹介⁴⁾がある。

13.2 定電位電量分析

定電位電量分析法による研究は比較的少かつたが, 本法の特色を生かした幾つかの研究が行われた。

13.2.1 応用例 アンモニア性支持電解質を用い $-0.9\text{ V vs. S. C. E.}$ で電解することによつて, トリクロル酢酸がジクロル酢酸から分離, 定量された⁵⁾。ニッケルとコバルトの混合物をピリジンを含む媒質中で電解し, $-0.95\text{ V vs. S. C. E.}$ でニッケルが⁶⁾, $-1.20\text{ V vs. S. C. E.}$ でコバルトがそれぞれ分離, 定量された⁸⁾のは特に注目される。また二物質を直接分離することなく計算によつてそれぞれの量を求める方法が提出された: 二物質を一定電位で同時に電解し, これに要した電気量と電解生成物の重量とから, 計算によつてそれぞれの量を求める Coulgravimetric 法が亜鉛とカドミウムの混合物の分析に応用された⁹⁾。これに似た手法で, 半波電位がほとんど同じであつて拡散係数の異なる二物質を一定電位で電解し, これに要した電気量と, 同じ電

位で測定した両者の拡散電流の和とから計算によつてそれぞれの量を求める方法が提出され, タリウムと鉛の混合物の分析に応用された¹⁰⁾。

1M 塩酸中で 1mM 以下の濃度のピクリン酸を $-0.40\text{ V vs. S. C. E.}$ で電解し定量する方法が報告された¹¹⁾。従来の報告の 17 電子還元とは異り, このような条件ではピクリン酸が 18 当量の還元を受け, 2,4,6-トリアミノフェノールを生成することが明らかにされた点興味深い。

13.2.2 装 置 サーボモーターと速度計を組み合わせて電量を計数的に直読できる装置と, セルの工夫が報告された¹²⁾。通電によつて変色を起させ, これを光度法で測定し微量の電量を測るクーロメーター¹³⁾, 水素イオン濃度の変化を利用する特殊な目的のクーロメーター¹⁴⁾等が報告された。またブロッキング発振回路を用いる微量電量計が作られ, 銅, 鉛, カドミウムの電量分析¹⁵⁾および ω -ニトロスチレンの電解生成物の推定¹⁶⁾に利用された。電極過程の機作を研究するための装置が作られた¹⁷⁾。

13.3 電 量 滴 定

従来の研究が基礎的な面で, あるいは応用面で一そう進展されるとともに, 新しい発生試薬も二・三報告された。それらの中で EDTA が発生試薬として新しく登場してきて, 錯滴定への応用が拓けてきたことが特に注目される。以下若干の研究を中心にして2ケ年間の歩みを回顧する。

13.3.1 応用例 還元滴定 Ti^{3+} を発生試薬とする滴定法は既に報告されていたが, これが色素の定量に応用された¹⁸⁾。ただし Ti^{3+} と色素の反応は沸点近くまで加熱する必要があるので, 発生極の部分の加熱をさけて滴定槽のみを加熱するに都合のよい外部発生法がとられた点に特色がある。また Ti^{3+} はウラン(V)の定量に用いられた (85°C)¹⁹⁾。この実験は極めて精密に行わ

* Makoto Munemori: Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture. (大阪府立大学工学部応用化学教室)