定電位電解分析法の研究(第3~4報)

田 中 正 雄*

(第3報) 硫酸性溶液の電解

白金電極を用いて0.4*N*硫酸の電解液における金、水銀、銀、銅、ビスマス、アンチモン、カドミウムなどの電解分離定量を試みた。まずおのおのの金属イオンについてその析出電位を、陰極電位と電解電流の関係から求めた。各析出電位は次のとおりである。

金+0.70 V, 水銀+0.40 V, 銀+0.40 V, 銅 -0.05 V, ビスマス -0.08 V, アンチモン -0.33 V, カドミウム -0.80 V (vs. S. C. E.).

ついで陰極電位限定法により電解定量を行うための条件を求め、これを基礎として銅-カドミウム、ビスマス-カドミウム、銀-銅、ビスマス-アンチモン、銅-アンチモンの電解分離定量を行い好結果を得た。

1 緒 言

白金電極を用いる定電位電解に関する基礎的研究の一環として筆者は先に塩酸性溶液における電解について報告した¹⁾が、引きつづいて硫酸性溶液における定電位電解について実験を行った。硫酸性溶液における電解については古くより多くの研究がなされており、銅については F. Förster²⁾, A. Fischer³⁾, H. J. S. Sand⁴⁾ の報告があり、カドミウムについては F. F. Exner⁵⁾, Medway⁶⁾, Flora⁷⁾ の報告もある。アンチモン⁴⁾ 銀³⁾⁸⁾, 水銀³⁾, 亜鉛¹⁰⁾ についてもそれぞれ硫酸性で電解が行われている。ビスマスおよび金については硫酸性で電解を行った例が見当たらないが、筆者はこれらについても検討した。すなわち白金電極を用いて析出電位の測定を行い、その結果に基づいて陰極電位を適当な値に限定して電解定量を試みた。更に2種の金属イオンを含む溶液から両者の電解分離定量を行い、定電位電解分析法の基礎的実験を行った。以下それらの結果について報告する。

2 実験の部

2.1 試薬ならびに標準溶液

試薬はすべて試薬一級品を使用した。標準溶液は次の方法で調製した。

銅標準溶液：電気銅 (99.99%) 10 g を硝酸 (1:1) 80 ml に溶解し、硫酸 (1:1) 20 ml を加えて蒸発乾固した後水に溶解して 1 l とした。

ビスマス標準溶液：金属ビスマス (99.9%) 10 g を硝

酸 (1:1) 80 ml に加熱溶解し水で稀釈して 1 l とした。

カドミウム標準溶液：金属カドミウム (99.8%) 10 g を硝酸 (1:1) 80 ml に溶解し、硫酸 (1:1) 20 ml を加えて蒸発乾固した後水に溶解して 1 l とした。

アンチモン標準溶液：分析用保証付吐酒石を 27.423 g (Sb として 10 g 相当量) 秤取し、水に溶解して 1 l とした。

金標準溶液：純金 (99.99%) 1 g を王水に溶解後加熱濃縮し、濃塩酸 10 ml ずつを加えて加熱濃縮を数回繰返し、水を加えて 100 ml に稀釈した。

銀標準溶液：純銀 (99.98%) 10 g を硝酸 (1:1) 80 ml に溶解後蒸発乾固し、水に溶解して 1 l とした。

水銀標準溶液：精製した水銀 10 g を硝酸 (1:1) 50 ml に加熱溶解し、濃縮して水に溶解して 1 l とした。

亜鉛標準溶液：金属亜鉛 (99.99%) 10 g を硫酸 (1:1) 50 ml に溶解し、蒸発乾固後水に溶解して 1 l とした。

鉄標準溶液：純鉄 (99.9%) 10 g を硝酸 (1:1) 80 ml に溶解し、硫酸 (1:1) 20 ml を加えて蒸発乾固後水にとかして 1 l とした。

ニッケル標準溶液：モンドニッケル (99.95%) 10 g を硝酸 (1:1) 80 ml に溶解し、硫酸 (1:1) 20 ml を加えて蒸発乾固後水に溶解して 1 l とした。

コバルト標準溶液：金属コバルト (99.8%) 10 g を硝酸 (1:1) 80 ml に溶解し、硫酸 (1:1) 20 ml を加えて蒸発乾固後水に溶解して 1 l とした。

2.2 実験装置ならびに実験方法

手動式定電位電解装置 (自製) および電子管自動平衡方式定電位電解装置 (柳本製) を使用して電解を行った。

* 住友金属鉱山(株)別子鉱業所：愛媛県新居浜市

それらの詳細は既に第1報に述べたとおりである。また白金電極は JIS 規格の穴明き円筒状白金電極およびラセン状電極を使用した。

2.2.1 析出電位の測定 金属標準溶液 10 ml (金属 0.1 g 相当) を 300 ml 電解ビーカーに秤取し、硫酸 (1 : 1) 5 ml を加え、希釈して液量を 200 ml として電解を行い、飽和甘汞電極に対する陰極電位と電解電流、電解電圧の関係を測定し、Fig. 1~Fig. 7 の結果を得た。

Fig. 1~Fig. 7 からおのおのの金属の析出電位を求めると Tab.1 のとおりである。

なお白金電極を用いて、亜鉛、鉄、ニッケル、コバルトの電解を行ったが金属の析出は認められなかった。

Tab.1 析 出 電 位

金属	析出電位 (V vs. S. C. E.)	電解液組成
Au	$+0.70 \pm 0.03$	金属 0.1 g/200ml 0.4 N H_2SO_4
Hg	$+0.40 \pm 0.03$	
Ag	$+0.40 \pm 0.03$	
Cu	-0.05 ± 0.03	
Bi	-0.08 ± 0.03	
Sb	-0.33 ± 0.03	
Cd	-0.80 ± 0.03

Fig. 3 Ag の電解

Fig. 4 Cu の電解

Fig. 1 Au の電解

Fig. 5 Bi の電解

Fig. 2 Hg の電解

Fig. 6 Sb の電解

Fig.7 Cd の 電 解

2.2.2 電解定量 上記の析出電位の測定結果にもとづいて各種金属の電解定量を試みた。すなわち各金属の標準溶液の一定量を 300 ml 電解ビーカーに秤取し、硫酸 (1:1) を一定量加えた後希釈して液量を 200 ml とし、陰極電位を限定して電子管自動平衡方式定電位電解装置で電解を行い、Tab.2～Tab.8 の結果を得た。

表から明らかのようにいずれも満足すべき電解定量を行うことができた。ここで、特にアンチモンは硫酸濃度が 2 N 以上で電解を行う必要があることがわかった。

ビスマスはややもすると析出金属が海綿状となり、秤量などの際剥離しやすい傾向があるとされていたが、本

Tab.2 Au の 電 解 定 量

採取量 g	電 解 液 H ₂ SO ₄ (1:1)	容量 ml	温度 ℃	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電着量 g
0.1000	5 ml	200	20	300	+0.60	150~6	1.6~1.5	1.5	0.0998
0.1000	"	"	"	"	"	150~8	"	"	0.0998
0.1000	"	"	"	"	"	150~7	"	"	0.0997

Tab.3 Ag の 電 解 定 量

採取量 g	電 解 液 H ₂ SO ₄ (1:1)	容量 ml	温度 ℃	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電着量 g
0.1000	5 ml	200	18	300	+0.25	220~20	1.7~1.7	3	0.1004
0.1000	"	"	"	"	"	"	"	3	0.1002
0.1000	"	"	50	"	"	240~20	"	"	0.0999
0.1000	"	"	80	"	"	230~20	"	"	0.0998

Tab.4 Hg の 電 解 定 量

採取量 g	電 解 液 H ₂ SO ₄ (1:1)	容量 ml	温度 ℃	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電着量 g
0.1000	5 ml	200	20	300	0.0	120~10	1.7~1.6	1.5	0.0989
0.1000	"	"	"	"	"	"	"	"	0.0990
0.2000	"	"	"	"	"	"	"	"	0.1986

Tab.5 Cu の 電 解 定 量

採取量 g	電 解 液 H ₂ SO ₄ (1:1)	容量 ml	温度 ℃	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電着量 g
0.1000	5 ml	200	17	300	-0.15	100~6	1.9~1.8	3	0.0998
0.1000	"	"	"	"	"	110~8	1.9~1.8	"	0.0997
0.1000	"	"	"	"	"	110~7	1.9~1.8	"	0.0998
0.2000	"	"	"	"	"	120~7	1.9~1.9	"	0.1996
0.2000	"	"	"	"	"	120~8	1.95~1.9	"	0.1995

Tab.6 Bi の 電 解 定 量

採取量 g	電 解 液 H ₂ SO ₄ (1:1)	容量 ml	温度 ℃	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電着量 g
0.1000	5 ml	200	18	300	-0.15	140~40	2.0~1.9	4	0.0997
0.1000	"	"	"	"	"	150~40	2.0~1.9	"	0.0993
0.1000	"	"	"	"	"	150~40	2.1~1.9	"	0.0989
0.2000	"	"	"	"	"	155~40	2.2~1.9	6	0.1985
0.2000	"	"	"	"	"	153~40	2.15~1.9	"	0.1990

Tab.7 Sb の電 解 定 量

採取量 g	電 解 液 H ₂ SO ₄ (1:1)	容量 ml	温度 °C	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電着量 g
0.1000	5 ml	200	17	300	-0.40	450~40	2.7~1.7	5	0.0925
0.1000	"	"	"	"	"	430~40	2.8~1.7	3	0.0796
0.1000	10 ml	"	"	"	"	260~80	2.1~2.1	5	0.0975
0.1000	20 ml	"	"	"	"	240~42	2.1~2.1	5	0.0989
0.1000	"	"	"	"	"	320~30	2.1~1.7	4.5	0.1001

Tab.8 Cd の電 解 定 量

採取量 g	電 解 液 H ₂ SO ₄ (1:1)	容量 ml	温度 °C	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電着量 g
0.1000	5 ml	200	18	300	-0.80	400~130	3.0~2.6	3.5	0.0995
0.1000	"	"	"	"	"	390~130	3.0~2.6	3.5	0.0998
0.1000	"	"	"	"	"	450~140	3.1~2.6	3.0	0.0981
0.2000	"	"	"	"	"	460~120	3.1~2.6	5.0	0.1986
0.2000	"	"	"	"	"	470~130	3.2~2.7	5.0	0.1990

実験における電着状態は良好であった。また水銀の電着状態についても従来灰白色あるいは粒子状となり一定しないとされていたが、実験の結果陰極電位を限定することにより一定の状態に析出させ得ることがわかった。すなわち陰極電位 +0.25 V 付近では灰色、+0.10 V 付近では白色、-0.30 V 付近では粒子状の析出であることを知った。

2・2・3 陰極電位限定法による電解分離定量 各金属の硫酸性溶液における析出電位 (Tab.1) から銀-水銀および銅-ビスマスの電解分離は行えないが、他の金属相互の分離定量は可能であろうと推定される。ただアンチモンは Tab.7 に示したように硫酸濃度が 2N 程度でな

いと良好な電解が行われないので、銅-アンチモンの電解分離の場合には先ず稀薄な硫酸溶液で銅を析出させた後、残液に硫酸を添加して更に電解を行いアンチモンを析出させることは容易に行えるが、アンチモンより析出電位が負側にある金属との分離(たとえばアンチモン-カドミウム)の場合には、硫酸の濃度の調節が行いにくい。

筆者は、銅-カドミウム、ビスマス-カドミウム、銀-銅、ビスマス-アンチモン、銅-アンチモンの電解分離定量について実験を行った。

実験方法は第1報に詳細に記載した。

これらの結果は、Tab.9~Tab.13 に示したようにいずれも満足すべきものであった。

Tab.9 Cu-Cd の電 解 分 離 定 量

採取量 g	電 解 液 H ₂ SO ₄ (1:1)	容量 ml	温度 °C	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電着量 g
{Cu 0.1000	5 ml	200	17	300	-0.15	150~10	1.2~1.5	2	0.0989
{Cd 0.1000	"	"	"	"	-0.90	390~30	3 ~2.5	3	0.0993
{Cu 0.1000	"	"	"	"	-0.15	150~10	1.2~1.5	2	0.0990
{Cd 0.1000	"	"	"	"	-0.90	390~30	3 ~2.5	3.5	0.0994
{Cu 0.1000	"	"	"	"	-0.15	150~10	1.2~1.5	2.5	0.0992
{Cd 0.1000	"	"	"	"	-0.90	390~25	3 ~2.5	3	0.0993

Tab.10 Bi-Cd の電 解 分 離 定 量

採取量 g	電 解 液 H ₂ SO ₄ (1:1)	容量 ml	温度 °C	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電着量 g
{Bi 0.1000	5 ml	200	18	300	-0.15	140~50	2.0~1.9	2.5	0.0989
{Cd 0.1000	"	"	"	"	-0.90	420~130	3.2~2.3	3.5	0.0992
{Bi 0.1000	"	"	"	"	-0.15	140~50	2.0~1.9	2.5	0.0990
{Cd 0.1000	"	"	"	"	-0.90	420~130	3.2~2.3	3.5	0.0993
{Bi 0.1000	"	"	"	"	-0.15	140~50	2.0~1.9	2.5	0.0992
{Cd 0.1000	"	"	"	"	-0.90	420~130	3.2~1.9	3.5	0.0991

Tab. 11 Ag-Cu の電解分離定量

採取量 g	電 解 液 H ₂ SO ₄ (1:1)	容量 ml	温度 °C	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電着量 g
{Ag 0.1000	5 ml	200	20	300	+0.35	155~25	1.2~1.0	1.5	0.0999
{Cu 0.1000	"	"	"	"	-0.20	300~5	1.2~1.8	2.5	0.0999
{Ag 0.1000	"	"	"	"	+0.35	160~24	1.2~1.0	1.5	0.0999
{Cu 0.1000	"	"	"	"	-0.20	295~5	2.0~1.8	3	0.1000

Tab. 12 Bi-Sb の電解分離定量

採取量 g	電 解 液 H ₂ SO ₄ (1:1)	容量 ml	温度 °C	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電着量 g
{Bi 0.1000	5 ml	200	20	300	-0.10	300~24	1.3~1.7	2.5	0.0997
{Sb 0.1000	20 ml	"	"	"	-0.35	440~80	2.2~2.2	3	0.0991
{Bi 0.1000	5 ml	"	"	"	-0.10	310~20	1.8~1.7	2.5	0.0993
{Sb 0.1000	20 ml	"	"	"	-0.35	400~70	2.2~2.1	3	0.0992

Tab. 13 Cu-Sb の電解分離定量

採取量 g	電 解 液 H ₂ SO ₄ (1:1)	容量 ml	温度 °C	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電着量 g
{Cu 0.1000	5 ml	200	20	300	-0.15	220~3	2.0~1.8	2	0.0999
{Sb 0.1000	20 ml	"	"	"	-0.35	200~50	2.2~2.2	2.5	0.1000
{Cu 0.1000	5 ml	"	"	"	-0.15	230~5	2.0~1.8	2	0.0997
{Sb 0.1000	25 ml	"	"	"	-0.35	200~40	2.2~2.2	2.5	0.1001

3 総 括

(1) 白金電極を用いて金、水銀、銀、銅、ビスマス、アンチモン、カドミウムを含む硫酸性溶液についてそれぞれの金属の析出電位を測定し次の結果を得た。

金 +0.70 V, 水銀 +0.40 V, 銀 +0.40 V, 銅 -0.05 V, ビスマス -0.08 V, アンチモン -0.33 V, カドミウム -0.80 V, (V vs. S. C. E.)

(2) 各種金属について定電位電解を行い定量的に電解析出することを確めた。

(3) 定電位電解法により銅-カドミウム、ビスマス-カドミウム、銀-銅、ビスマス-アンチモン、銅-アンチモンの電解分離定量を試みいずれも定量的に電解分離することができた。

文 献

- 1) 田中正雄：本誌，6，341(1957)。
- 2) F. Förster：Elektrochem. Wässrige Lösung,

3 Aufl., S. 475 (1922)。

- 3) A. Fischer：Chem. Ztg., 31, 25 (1907)。
- 4) H. J. S. Sand：Trans. Chem. Soc., 93, 1572 (1922)。
- 5) F. F. Exner：J. Am. Chem. Soc., 25, 896 (1903)。
- 6) H. E. Medway：Chem. Zentralbl., 2, 809, 1019 (1904)。
- 7) C. P. Flora：Z. anorg. Chem., 47, 1, 13, 20 (1905)。
- 8) O. Brunck：ibid., 24, 1993 (1911)。
- 9) F. Fischer, E. Stecher：Z. f. Elektrochem., 18, 809 (1912)。
- 10) J. S. Price, G. H. B. Judge：Chem. News, 94, 18 (1906)；Chem. Zentralbl., 11, 630 (1906)。

(第4報) 硝 酸 性 溶 液 の 電 解

白金電極を用いて 0.4 N 硝酸の電解液における金、銀、水銀、銅、ビスマス、アンチモン、鉛などの電解分離定量を試みた。まずおのおのの金属イオンについてその析出電位を、陰極電位と電解電流の関係から求めた。各析出電位は次のとおりである。

金 +0.70 V, 銀 +0.40 V, 水銀 +0.40 V, 銅 -0.05 V, ビスマス -0.05 V, アンチモン -0.03 V, 鉛(陽極電位) +1.70 V (vs. S. C. E.)

ついで陰極電位限定法により電解定量を行うための条件を定め、これを基礎として銀-銅、銀-ビスマス、銀-鉛、銅-銀の電解分離定量を行い好結果を得た。

1 緒 言

既報¹⁰⁾の白金電極を用いる定電位電解分析法の研究に引きつづき筆者は硝酸性溶液の電解について種々実験を行った。

硝酸性溶液から銅の電解に関しては、C. Luckow¹⁾, F. L. Hahn²⁾, A. Fischer³⁾, W. C. Blasdale⁴⁾らの研究があり、銀についてはH. J. S. Sand⁵⁾, A. Fischer⁶⁾らの研究がある。水銀についてはF. F. Exner⁷⁾, A. Fischer, Boddaert⁸⁾, R. O. Smith⁹⁾らの研究がある。また、鉛については硝酸性溶液から陰極に金属鉛として析出させる方法¹⁰⁾, あるいは過酸化鉛として陽極に析出させる方法^{11) 14)}について種々研究されているが、1941年L. Hertelendi¹²⁾は後者の方法について詳細な実験を行っており、現在の鉛の電解定量方法¹³⁾の基礎となっている。

筆者はかゝる硝酸性溶液からの電解に関して、定電位電解の立場から実験を行った。すなわち各種金属の析出電位を測定し、その結果に基づいて陰(陽)極電位を限定して電解定量を行い、更に2種の金属を含む溶液からの電解分離定量を試みた。以下それらの結果について報告する。

2 実験の部

2.1 試薬ならびに標準溶液

試薬類はすべて試薬一級品を使用した。また標準溶液は次の方法で調製した。

銅標準液：電気銅(99.99%) 10gを硝酸(1:1) 80 mlに溶解し硫酸(1:1) 20 mlを加えて蒸発乾固して1 lに希釈した。

ビスマス標準液：金属ビスマス(99.9%) 10gを硝酸(1:1) 80 mlに加熱溶解し1 lに希釈した。

アンチモン標準溶液：分析用保証付吐酒石を27.423g(Sbとして10g相等量)秤取し、水に溶解して1 lとした。

金標準液：純金(99.99%) 1gを王水に溶解後加熱濃縮し濃塩酸10 mlずつを加えて、加熱濃縮を繰返して100 mlに希釈した。

銀標準液：純銀(99.98%) 10gを硝酸(1:1) 80 mlに溶解後蒸発乾固して、1 lに希釈した。

水銀標準液：精製水銀10gを硝酸(1:1) 80 mlに溶解し濃縮して、1 lに希釈した。

鉛標準溶液：電気鉛(99.99%) 10gを硝酸(1:1) 80 mlに溶解後蒸発乾固して、1 lに希釈した。

2.2 実験装置ならびに実験方法

手動式定電位電解装置(自製)および電子管式自動平衡方式定電位電解装置(柳本製)を使用して実験を行った。それらの詳細については既に第1報に述べたとおりである。また用いた白金電極はJIS規格の穴明き円筒状白金電極およびラセン状白金電極である。

2.2.1 析出電位の測定 金属の標準溶液 10 ml(金属 0.1 g 相当)を 300 ml 電解ビーカーに秤取し、硝酸(比重 1.4) 10 mlを加え、希釈して液量を 200 ml として電解を行い、飽和甘汞電極に対する陰(陽)極電位と電解電流、電解電圧との関係を測定し、Fig. 1~Fig. 7の結果を得た。Fig. 1~Fig. 7からおのおのの金属の析出電位を求めると Tab. 1 のとおりである。

Tab. 1 析 出 電 位

金属	析出電位(V vs. S. C. E.)	電解液組成
Au	+0.70 ± 0.03	金属 0.1 g/200 ml 0.4 N HNO ₃
Ag	+0.40 ± 0.03	
Hg	+0.40 ± 0.03	
Cu	-0.05 ± 0.03	
Bi	-0.05 ± 0.03	
Sb	-0.30 ± 0.03	
Pb†	+1.7 ± 0.03	

† 陽極電位

Fig. 1 Au の 電 解

Fig. 2 Ag の 電 解

Fig. 3 Hg の電解

Fig. 6 Sb の電解

Fig. 4 Cu の電解

Fig. 7 Pb の電解

Fig. 5 Bi の電解

2.2.2 電解定量 上記の析出電位の測定結果にもとづいて、各種金属の電解定量を試みた。すなわち各金属の標準溶液の一定量を 300 ml 電解ビーカーに秤取し、濃硝酸の一定量を添加した後希釈して液量を 200 ml とし、電子管自動平衡方式定電位電解装置を用いて陰極電位（鉛の場合は陽極電位）を限定して電解を行い、Tab. 2～Tab. 8 の結果を得た。

表からわかるようにアンチモン以外はほぼ満足すべき結果である。アンチモンの析出は黒色泥状を呈し、定量的でなかった。鉛の場合陽極に析出した PbO_2 から Pb を算出するときの Pb/ PbO_2 の乗数としては L. Hertel-

Tab. 2 Au の電解定量

採取量 g	電解液 conc HNO_3	容量 ml	温度 $^{\circ}\text{C}$	撹拌 rpm	陰極電位 V vs. S. C. E.	電流 mA	電圧 V	時間 hrs	電着量 g
0.1000	10 ml	200	20	300	+0.60	150~20	1.5~1.7	2	0.0999
0.1000	"	"	"	"	"	"	"	1.5	0.0998
0.2000	"	"	"	"	"	"	"	2.5	0.1997

Tab. 3 Ag の電解定量

採取量 g	電解液 conc HNO_3	容量 ml	温度 $^{\circ}\text{C}$	撹拌 rpm	陰極電位 V vs. S. C. E.	電流 mA	電圧 V	時間 hrs	電着量 g
0.1000	10 ml	200	17	300	+0.1	150~20	1.5~1.4	3.5	0.0998
0.1000	"	"	"	"	"	150~18	"	3	0.0997
0.1000	"	"	"	"	"	145~18	"	3.5	0.0997

Tab.4 Hg の 電 解 定 量

採取量 g	電 解 液 conc HNO ₃	容量 ml	温度 °C	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電着量 g
0.1000	10 ml	200	20	300	0.00	105~28	1.7~1.5	1.5	0.0994
0.1000	"	"	"	"	0.00	110~30	"	"	0.0990
0.1000	"	"	"	"	0.00	110~29	"	"	0.0996

Tab.5 Cu の 電 解 定 量

採取量 g	電 解 液 conc HNO ₃	容量 ml	温度 °C	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電着量 g
0.1000	10 ml	200	10	300	-0.10	180~40	2.0~1.8	3	0.0999
0.1000	"	"	"	"	"	190~35	1.9~1.8	"	0.0996
0.1000	"	"	"	"	"	185~30	1.9~1.8	"	0.0998

Tab.6 Bi の 電 解 定 量

採取量 g	電 解 液 conc HNO ₃	容量 ml	温度 °C	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電着量 g
0.1000	10 ml	200	18~20	300	-0.10	170~49	2.1~1.9	3	0.0956
0.1000	"	"	"	"	"	165~40	"	3.5	0.0980
0.1000	"	"	"	"	"	170~42	"	"	0.0985
0.1000	"	"	80	"	"	180~40	"	"	0.0997
0.1000	"	"	"	"	"	75~41	"	"	0.0995

Tab.7 Sb の 電 解 定 量

採取量 g	電 解 液 HNO ₃ (1:1)	容量 ml	温度 °C	攪 拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電着量 g
0.1000	20 ml	200	20	Magnetic Stirrer使用	-0.40	380~120	2.7~2.4	2	0.0693
0.1000	"	"	"	"	"	400~120	2.7~2.4	"	0.0721

Tab.8 Pb の 電 解 定 量

採取量 g	電 解 液 HNO ₃ (1.4)	容量 ml	温度 °C	攪拌 rpm	陽 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 圧 V	電 流 mA	時間 hrs	電着量 PbO ₂ g	Pb 計 算 値 (PbO ₂ × 0.8664)
0.1000	10 ml	200	18	300	+1.8	"	510~400	"	1.1484	0.0999
0.1000	"	"	"	"	"	"	"	"	1.1520	0.0998
0.1000	"	"	"	"	"	"	"	"	1.1519	0.0998

endi¹²⁾ に従って 0.8664 (析出過酸化鉛: 0.1~0.3 g, 電解温度 20°C の場合の値) を用いた。

また水銀の析出状態は硫酸性溶液の場合と同様に陰極電位が +0.20 V, 0.00 V あるいは -0.70 V (対飽和甘汞電極) 附近の場合それぞれ灰色, 白色あるいは粒子状となり, 陰極電位を適当な値に限定することによって, いずれの析出状態でも任意に得ることが可能であった。

ただし定量の目的を有する場合は粒子状析出は好ましくないと思われる。

2.3 陰(陽)極電位限定法による電解分離定量

Tab.1 から銀-銅, 銀-ビスマス, 銀-鉛, 銅-鉛などの電解分離は可能であることが予想されるので, 筆者は

これらの電解分離について実験を行った。

金属標準溶液をおのおの 10 ml (金属 0.1 g 相当) ずつ 300 ml 電解ビーカーに秤取し, 濃硝酸 10 ml を加えた後 200 ml に稀釈し, 電子管自動平衡方式定電位電解装置を用い陰極電位(鉛の場合は陽極電位)を適当に限定して電解を行った。実験操作の詳細は第 1 報に述べたとおりである。

これらの結果は Tab.9~Tab.12 に示したようにいずれも満足すべきものであった。

銅-鉛, 銀-鉛の電解分離の場合は, 最初銅 (あるいは銀) を電解しているときラセン状白金陽極に過酸化鉛が析出するが, 銅(あるいは銀)の電解終了後新しい穴明き

Tab.9 Ag-Cu の電解分離定量

採取量 g	電 解 液 HNO ₃ (1.4)	容量 ml	温度 °C	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電着量 g
{Ag 0.1000	10 ml	200	18	300	+0.30	144~20	1.45~1.65	2.5	0.0998
{Cu 0.1000	"	"	"	"	-0.15	170~40	1.95~1.8	3	0.0995
{Ag 0.1000	"	"	"	"	+0.30	150~20	1.4~1.6	2.5	0.0999
{Cu 0.1000	"	"	"	"	-0.15	160~35	1.9~1.9	3	0.0996
{Ag 0.1000	"	"	"	"	+0.30	145~25	1.42~1.51	3	0.0995
{Cu 0.1000	"	"	"	"	-0.15	180~30	1.9~1.94	3	0.0998

Tab.10 Ag-Bi の電解分離定量

採取量 g	電 解 液 HNO ₃ (1.4)	容量 ml	温度 °C	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電着量 g
{Ag 0.1000	10 ml	200	18	300	+0.30	140~20	1.4~1.7	3.5	0.0998
{Bi 0.1000	"	"	"	"	-0.15	200~50	2.1~2.0	3.0	0.0950
{Ag 0.1000	"	"	"	"	+0.30	150~25	1.45~1.7	3.5	0.0997
{Bi 0.1000	"	"	80	"	-0.15	220~50	2.1~2.0	3.5	0.0996
{Ag 0.1000	"	"	15	"	+0.30	145~20	1.4~1.6	3.5	0.1005
{Bi 0.1000	"	"	80	"	-0.15	200~40	2.1~2.0	3.5	0.0997

Tab.11 Cu-Pb の電解分離定量

採取量 g	電 解 液 HNO ₃ (1.4)	容量 ml	温度 °C	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 圧 V	電 流 mA	時間 hrs	電 着 量 g (PbO ₂ ×0.8662)
{Cu 0.1000	10 ml	200	15	300	-0.15	2.7	1000~100	3	0.0999
{Pb 0.1000	"	"	"	"	"	2.2	500~80	3.5	0.0992
{Cu 0.1000	"	"	16	"	"	2.6	800~80	3	0.1000
{Pb 0.1000	"	"	"	"	"	2.5	500~90	3.5	0.0994
{Cu 0.1000	"	"	"	"	"	2.7	850~80	3	0.0998
{Pb 0.1000	"	"	"	"	"	2.5	600~95	3.5	0.0995

Tab.12 Ag-Pb の電解分離定量

採取量 g	電 解 液 HNO ₃ (1.4)	容量 ml	温度 °C	攪拌 rpm	陰 極 電 位 V vs. S. C. E.	電 流 mA	電 圧 V	時間 hrs	電 着 量 g (PbO ₂ ×0.8664)
{Ag 0.1000	10 ml	200	10	300	+0.30	160~16	1.4~1.7	3	0.0998
{Pb 0.1000	"	"	"	"	"	200	2.0~1.8	4	0.0990
{Ag 0.1000	"	"	"	"	"	170~20	1.4~1.7	3.5	0.0998
{Pb 0.1000	"	"	"	"	"	250	2.2~1.9	4	0.0994
{Ag 0.1000	"	"	"	"	"	160~20	1.5~1.6	3	0.1000
{Pb 0.1000	"	"	"	"	"	250	2.2~1.9	4	0.0995

筒状白金電極を陽極として電解を再開すればラセン状白金極は陰極となるから、先に析出した過酸化鉛は再び溶解して鉛イオンとなり、陽極に過酸化鉛となって析出する。この点が他の電解と異なる点である。

3 総 括

(1) 白金電極を用い、金、銀、水銀、銅、ビスマス、アンチモン、鉛を含む硝酸性溶液について、それぞれの金属の析出電位を測定し、次の結果を得た。金：+0.70 V、銀：+0.40 V、水銀：+0.40 V、銅：-0.05 V、ビスマス：-0.05 V、アンチモン：-0.30 V、鉛：+1.7 V（陽極電位）（V vs. S. C. E.）。

(2) 各種金属について定電位電解を行い、アンチモン以外は定量的に電解析出することを確めた。

(3) 定電位電解法により銀-銅、銀-ビスマス、銀-鉛、銅-鉛の逐次電解分離を試み、いずれも定量的に電解分離することができた。

終りに本研究について御懇篤な御指導を賜った京都大学石橋雅義教授に深く感謝する。また本研究の発表を許可された所長岩沢武雄氏、ならびに実験を行うに当り種々便宜を取計らって頂いた分析課長横須賀繁氏に厚く感謝するとともに、実験に協力して頂いた岡田高文君に謝意を表する次第である。

文 献

- 1) C. Luckow : Z. anal. Chem., 8, 23 (1869).

- 2) F. L. Hahn : *Z. anorg. Chem.*, **99**, 242(1917).
- 3) A. Fischer : *Chem. Ztg.*, **36**, 25 (1907).
- 4) W. C. Blasdale : *J. Am. Chem. Soc.*, **32**, 1264 (1910).
- 5) H. J. S. Sand : *Proc. Chem. Soc. London*, **22**, 43 (1906).
- 6) A. Fischer, A. Schleicher : *Elektroanalytische Schnellmethoden*, 2 Aufl., 145(1926).
- 7) F. F. Exner : *J. Am. Chem. Soc.*, **25**, 896 (1903).
- 8) A. Fischer, Boddaert : *Z. Elektrochem.*, **10**, 945 (1904).
- 9) R. O. Smith : *J. Am. Chem. Soc.*, **27**, 1270 (1905).
- 10) H. J. S. Sand : *J. Chem. Soc. London*, **91**, 373 (1907).
- 11) G. Vortmann : *Ann. Chem.*, **351**, 283 (1907).
- 12) L. Hertelendi : *Z. anal. Chem.*, **122**, 30 (1941).
- 13) JIS H-1101 銅地金分析方法の鉛の定量方法.
- 14) A. Lassieur : *Compt. rend. Acad.*, **173**, 1081 (1921).
- 15) 田中正雄 : 本誌, **6**, 341(1957).

☆

Studies on controlled potential electroanalysis.

III. Electrolysis in a solution acidified with sulfuric acid. Masao TANAKA (Bessi Mine Office, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)

Electrolytic deposition of various metal ions from a solution acidified with sulfuric acid by the use of

a platinum electrode has been investigated. The deposition potentials of these metals for cathodic deposition against saturated calomel electrode were estimated with the following results: Au +0.70 V, Hg +0.40 V, Ag +0.40 V, Cu -0.05 V, Bi -0.08 V, Sb -0.33 V, and Cd -0.80 V (vs. S. C. E.). Also, electrolytic determinations of these metal ions by a controlled cathodic potential method were carried out; and after it was ascertained that quantitative electro deposition could be made, good results were obtained for electrolytic separations of Cu-Cd, Bi-Cd, Ag-Cu, Bi-Sb, and Cu-Sb.

(Received July 30, 1956)

☆

IV. Electrolysis in a solution acidified with nitric acid.

Fundamental studies on the electrolysis of various metal ions from a solution containing nitric acid with the use of a platinum electrode have been made.

The deposition potentials of these metal ions in 0.4 N HNO₃ were estimated with the following results: Au +0.70 V, Ag +0.40 V, Hg +0.40 V, Cu -0.05 V, Bi -0.05 V, Sb -0.30 V, and Pb +1.70 V (anodic potential) (vs. S. C. E.). Electrolysis of these metal ions under a definite potential was attempted, and it was found that, with the exception of Sb, quantitative electrolysis was possible.

This electrolysis was then applied for the separation and determination of Ag-Cu, Ag-Bi, Ag-Pb, and Cu-Ag, and good results were obtained.

(Received July 30, 1956)

鉄酸洗液の迅速作業分析法の研究 (第3報)

フッ硝酸々洗液中の硝酸第二鉄迅速定量法の研究, ならびに同溶液中の鉄の溶存状態についての考察

向江 協 公 雄*

著者は先に鉄酸洗液の管理を行うため、硫酸々洗液中の遊離酸、Fe²⁺、Fe³⁺の迅速作業分析法を、つぎにフッ硝酸々洗液中の遊離酸、Fe³⁺、Cr³⁺、HFの迅速作業分析法を報告したが、フッ硝酸々洗液の管理を進めて行くために酸洗液中の鉄の溶存状態を知る必要があったので、引きつづきフッ硝酸々洗液中の硝酸第二鉄の迅速作業分析法の研究を行った。酸洗液中のFe³⁺はKIと反応してI₂を遊離し、[FeF₆]³⁻はKIと反応しない点を用い、ヨウ素定量により硝酸第二鉄を迅速に定量できる分析法を確

* 日本特殊鋼管KK:板橋区舟渡3