Analysis of copper alloys by controlled potential electrolysis. (Studies on controlled potential electroanalysis. IX.) Masao TANAKA (Bessi Mine Office, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)

The principal components of copper-zinc alloy have been investigated by means of a successive electrolytic analysis by the limited cathode potential method. Copper alloys containing few impurities were dissolved in nitric acid, and the solution was evaporated to dryness after the addition of sulfuric acid. It was found that the electrolytic determination was possible by using this limited cathode potential method with a platinum electrode and one of the following supporting electrolytes:

(1) The cathode potential is limited to -0.20 V *vs.* S. C. E. with the use of $0.4N$ sulfuric acid for electrolytic determination of copper. The residual electrolyte is neutralized with ammonia; then ammonia is added in excess to $1.2N$, in which electrolytic determination of zinc is made by using a copper-plated platinum electrode at a limited cathode potential of -1.40 V *vs.* S. C. E..

(2) The copper is determined in a solution containing $0.4M$ sodium tartrate and $0.1M$ sodium acid tartrate at a limited cathode potential of -0.50 V *vs.* S. C. E., then electrolytic determination of zinc is carried out at a limited cathode potential of -1.20 V *vs.* S. C. E..

(3) The copper is determined in a solution containing $1.2N$ ammonia and $0.46M$ ammonium chloride at a limited cathode potential of -0.60 V *vs.* S. C. E.; then the zinc is determined under a limited cathode potential of -1.50 V *vs.* S. C. E..

In the case of nickel-copper alloy, the sample is dissolved in nitric acid, evaporated to dryness after addition of sulfuric acid; and the residue is dissolved in water, and the copper is determined in an electrolyte containing $1.2N$ ammonia and $0.2M$ ammonium sulfate under a limited cathode potential of -0.60 V *vs.* S. C. E.. Then the nickel is determined under a limited cathode potential of -1.15 V *vs.* S. C. E. at 60°C . Good results were obtained.

(Received Jan. 29, 1959)

過塩素酸によるビスマスの紫外分光光度定量法

山 本 勇 麓*

ビスマスの分光光度定量法として過塩素酸を試薬に用いる方法についての基礎的研究を行った。種々の過塩素酸濃度におけるビスマスの吸収スペクトルを測定し、ビスマスの水和イオンは $222\text{ m}\mu$ を極大とする吸収帯を示すこと、微酸性 ($\text{pH } 1\sim 3$) では水和イオンよりヒドロキソ錯イオンへ移行することなどを考察した。

光度定量の基礎検討を行い、試薬としての過塩素酸濃度は $1\sim 5N$ の範囲で一定にするのが最適であること、吸光度の温度係数は $0.0009/^{\circ}\text{C}$ 、常法では $\sim 15\text{ ppm}$ まで、また示差法によれば $\sim 70\text{ ppm}$ まで吸収則が成立すること、この方法の誤差は $0.10\sim 0.18\%$ であることなどの結果を得た。また妨害イオンについても検討し、とくにアルミニウムが共存する場合、特異な吸収スペクトルを示すことを発見し、種々考察した。

本法は特殊の発色試薬を必要としない点に特長があり、操作簡便、精度もきわめて良好である。しかし妨害イオンが多いので、示差法により高濃度の試料に適用する方が有効である。

1 緒 言

ビスマスの光度定量法としてはジチゾン法¹⁾、ヨード法²⁾および尿素法³⁾などが通常用いられている。また、最近では塩酸⁴⁾あるいは臭化カリウム⁵⁾を試薬とし、ビスマスと塩素イオンあるいは臭素イオンとが反応して生成する錯イオンの紫外外部における特異な吸収を利用して、ビスマスを光度定量する方法も報告されている。しか

し、過塩素酸酸性における吸収スペクトルについても、また過塩素酸を試薬として用いビスマスを光度定量する方法についても、まだなんら報告されていないようである。著者はまず種々濃度の過塩素酸酸性における過塩素酸ビスマス溶液の紫外外部における吸収スペクトルについて詳細に検討したのち、過塩素酸を試薬としてビスマスを光度定量する場合の諸条件を検討した。その結果、ビスマスに対する新しい光度定量法として、過塩素酸を試薬に用いれば、きわめて簡便な操作でしかも精度よくビス

* 京都大学理学部化学教室：京都市左京区吉田本町

マスを定量することが可能であることを見出した。さらに示差法を検討して比較的高濃度の試料にも適用し得ることを認めた。また、アルミニウムイオンが共存する場合、特異な吸収スペクトルを示し、したがってビスマスイオンとアルミニウムイオンとが、過塩素酸酸性において特異的な相互作用を起すことを予想せざるを得ないような結果を得た。以上の詳細について報告する次第である。

2 実 験

2.1 装 置

吸収スペクトルの測定装置としてはベックマン DU 型光電分光光度計を使用し、光源は水素放電管、吸収セルは光路長 1 cm の石英製のものをそれぞれ用いた。

pH の測定にはベックマン H-2 型硝子電極 pH メーターを使用した。

2.2 試 薬

過塩素酸ビスマスの標準溶液はつぎのようにして調製した。

メルク社製分析用最純金属ビスマスの 0.5000 g を秤取し、約 6N の純硝酸を用いて溶解したのち、純過塩素酸 (1:1) の適量を添加して、砂皿上で静かに加温しつつ白煙の生ずるまで濃縮する。この過塩素酸添加および加熱濃縮の操作をくりかえして過剰の硝酸を駆除する。さらに、ほとんど乾固近くまで蒸発させて過剰の過塩素酸を除いたのち、0.1N の稀過塩素酸を用いて、残サを溶解するとともに正確に 500 ml に稀釈する。このようにして得られた 1000 ppm のビスマス溶液を保存溶液として実験に使用した。なお、使用した酸類および得られた溶液については、鉄、塩素および硫酸などの各イオンが含まれていないことを確めた。

その他の試薬類はすべて最純のものを使用した。

2.3 吸光度測定

吸収スペクトルの測定は、すべて標準溶液を目的濃度の過塩素酸で稀釈して調製した 10.0 ppm のビスマス溶液について行った。対照としてはそれぞれ対応する濃度の過塩素酸溶液を使用した。pH 1.0 以上の場合には蒸留水を用いた。波長は 5 mμ ごとの間隔で測定した。ただし、極大近傍および等吸収点近傍においては必要に応じて 1 mμ ごとに測定した。

2.4 pH の調節

本実験においては過塩素酸イオン以外のアニオンは、

該領域に吸収を示したり、あるいはビスマスイオンと反応して錯イオンを生成するおそれがあるので、その存在は避けなければならない。したがって pH の調節には緩衝溶液を使用することができないので、純苛性ソーダの稀薄溶液を使用した。

3 結 果

3.1 吸収スペクトル

種々濃度の過塩素酸酸性における過塩素酸ビスマス溶液の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。過塩素酸濃度 1~9.5N の範囲において 222-221 mμ を極大とする一つの吸収帯が存在するが、酸濃度の変化とともに吸収スペクトルはわずかながら変化している。すなわち、極大近傍においては Fig. 1 に見られるように、酸濃度の増加とともに極大波長はやや短波長へ移動するとともに、吸光度もかなり減少する傾向が観察される。

Fig. 2 に微酸性溶液における吸収スペクトルを示す。pH の上昇とともに吸収帯の吸光度はいちじるしく減少するが、同時に吸収帯の両外側における吸光度が増大し、210 mμ および 234 mμ に等吸収点が存在する。また、この場合極大波長は全然移動しなかった。

なお、以上の吸収スペクトルは 1N 以上の酸性度では、数日間放置してもほとんど変化しない。しかし、溶

Fig. 1 Absorption spectra of bismuth perchlorate in the perchloric acid solution

Bi³⁺: 10.0 ppm
Reference: Acid
Temperature: 20°C
—— 1N HClO₄
--- 5N HClO₄
..... 7N HClO₄
- · - · 9.5N HClO₄

Fig. 2 Absorption spectra of bismuth perchlorate at various pH's

Bi³⁺: 10.0 ppm Reference: H₂O
Temperature: 20°C

液の pH が高くなるにつれて吸光度は時間的に不安定となる傾向を示し、とくに pH 2.95 以上ではその変化は激しく、吸収スペクトル測定中にも吸光度が増加し等吸収点が乱れるような現象を観察した。

3-2 酸性度と吸光度との関係

Fig. 3 Correlation of absorbance to pH or acidity

Bi³⁺: 10.0 ppm Temperature: 20°C
Reference: Acid or H₂O Wave length: 222 mμ

一定波長 (222 mμ) における吸光度と pH および酸濃度との関係を詳しく検討した結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より明らかなように、酸濃度の変化が吸光度に

およぼす影響は 1~5N の範囲においてもっとも僅少であり、かつ酸濃度 1N のときに吸光度がもっとも大きい。したがって、過塩素酸を試薬としてビスマスを定量するためには、酸濃度を 1N に保ち、吸光度はその場合の極大波長 222 mμ において測定するのがもっとも好都合である。以後の結果はすべてこのような条件において得られたものである。

3-3 検量線

2.5~15 ppm のビスマス溶液について検量線を作成した (Fig. 4)。上記の範囲で Beer の法則が成立する。この場合、各測定点における方向係数の平均を算出した結果、0.0527 であり、かつこの方法の誤差は 0.10% 以下であった。

Fig. 4 Calibration curve

Acidity: 1N HClO₄ Reference: Acid
Wave length: 222 mμ Temperature: 20°C

3-4 示差法

より高濃度のビスマス溶液に適用するために示差法を試みた。対照として用いるビスマス溶液の濃度および測定波長について種々検討した結果、たとえば 40.0 ppm のビスマス溶液を対照に用いる場合には、232 mμ が装置の最高感度、スリット全開の場合の限界である。この場合、45~70 ppm のビスマス溶液について検量線を作成した結果は Fig. 5 に示され、上記の範囲内で Beer の法則が成立することは明らかである。40 ppm より低濃度のビスマス溶液を対照とする場合には、より短波長で測定できるから、さらに感度のよい条件で示差法を実施し得るが、より高濃度の溶液を対照とすれば、感度を

Fig. 5 Calibration curve (Differential method)

Acidity: 1N HClO₄Reference: 40 ppm Bi³⁺ in 1N HClO₄

Wave length: 232 mμ Temperature: 20°C

落してさらに長波長において測定しなければならない。いずれにしても、示差法によれば、70 ppm 位までのビスマス定量することが可能である。Fig. 5 における検量線の方角係数の各測定点における平均は 0.0213 であり、またこの方法の誤差は 0.18% であった。

3.5 温度の影響

温度の変化が吸光度におよぼす影響を検討した結果を Table I に示す。Table I より明らかなように、温度が上昇するにしたがい、吸光度は減少する傾向を示し、吸光度に対する温度係数は 0.0009/°C であった。

Table I Effect of the temperature

Temperature (°C)	Absorbance at 222 mμ (Bi ³⁺ : 10 ppm)
30	0.518
25	0.522
23	0.524
22	0.525
21	0.527
20	0.527

3.6 共存時の影響

ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウムおよび鉄 (III) の過塩素酸塩およびスズ、アンチモンの塩化物がそれぞれ共存する場合の影響を検討した。その結果を Table II に示す。ニッケル、コバルトおよびマンガンの影響は少ないが、鉄 (III) は大きな正誤差をあたえる。スズおよびアンチモンは負の誤差をあたえる。その他、カリウム、ナトリウム、カルシウムおよびマグネシ

ウムなどの過塩素酸塩は 222 mμ 付近においてはほとんど吸収を示さないから、妨害しないと思われる。塩素イオンおよび硫酸イオンはそれぞれビスマスと反応して錯イオンを生成し、また硝酸イオンは紫外部にいちじるしい吸収を示すのでそれらの共存は許されない。しかし、試料溶液調製の際、過塩素酸を添加して濃縮すれば、これらアニオンのうち塩素イオンおよび硝酸イオンは容易に除去される。

Table II Effect of diverse ions

Ion	Concentration (ppm)	Absorbance at 222 mμ (with 10.0 ppm of Bi ³⁺)
—	—	0.527
Mn ²⁺	100	0.530
"	500	0.535
Ni ²⁺	100	0.527
"	500	0.537
Co ³⁺	100	0.527
"	500	0.528
Al ³⁺	100	0.522
"	400	0.525
Fe ³⁺	1	0.578
Sn ⁴⁺	10	0.475
"	100	0.283
Sb ⁵⁺	10	0.470
"	100	> 2

3.7 アルミニウムイオンが共存する場合の吸収スペクトル

Table II においてスズおよびアンチモンが存在するとき、負の誤差をあたえるのは、これらが塩化物として添加されたためにビスマスイオンの一部がクロロ錯イオンに移行するためではないかと考えられる。しかし、アルミニウムの場合には過塩素酸塩として添加したにもかかわらず、ビスマスに対し 10 倍量共存する場合に負誤差をあたえるのは異常な現象と考えられる。この現象をさらに詳しく検討するために、過塩素酸アルミニウム溶液およびビスマスに対し、40 倍量のアルミニウムが共存する溶液について、1~6N の種々の過塩素酸酸性における吸収スペクトルを測定した。その結果は Fig. 6 に示される。Fig. 6 より明らかなように、アルミニウムは 222 mμ においてかなりの吸光度を示すにもかかわらず、ビスマスが共存する場合にはその吸収が加減されず、むしろビスマス自体の吸光度を減少させていることは明らかである。二者の混合溶液の吸収スペクトルは、ビスマスおよびアルミニウムの吸収スペクトルおよびそれらの加減されたものとは完全に異なった吸収スペクトルを示している。

Fig. 6 Absorption spectra of the mixtures of Bi^{3+} and Al^{3+}

- 1: Bi^{3+} 10 ppm, Al^{3+} 400 ppm, 6N HClO_4
- 2: Bi^{3+} 10 ppm, Al^{3+} 400 ppm, 5N HClO_4
- 3: Bi^{3+} 10 ppm, Al^{3+} 400 ppm, 2.5N HClO_4
- 4: Bi^{3+} 10 ppm, Al^{3+} 400 ppm, 1.5N HClO_4
- 5: Bi^{3+} 10 ppm, Al^{3+} 400 ppm, 1.0N HClO_4
- 6: Bi^{3+} 10 ppm, 1.0N HClO_4
- 7: Al^{3+} 400 ppm, 1.0N HClO_4

また、過塩素酸の濃度が増加するほど混合溶液の極大波長が長波長部へ移動するとともに、吸光度が減少する傾向が観察される。

4 考 察

4.1 吸収スペクトル

過塩素酸酸性においては、金属イオンは一般に水和イオンとして存在するとされている。したがって、Fig. 1 に示される 222-221 $\text{m}\mu$ を極大とする吸収帯は、ビスマスの水和イオン $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ に属するものと考えても差支えないであろう。過塩素酸濃度の増大とともに吸収スペクトルがわずかながら変動していることの原因はハッキリとはわからない。しかし、極大がわずかに短波長へ移動する傾向などより考察すれば、過塩素酸アニオン濃度の増大によって、ビスマス水和イオンと過塩素酸アニオンとの間にイオン対が生成し、このために吸収スペクトルがわずかながら変動するのではないと思われる。

Fig. 2 において、pH の増加とともに $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の吸収帯の吸光度が減少し、同時に長波長側の吸光度が増大して二つの等吸収点が現れる現象は、著者らがさきに報告した過塩素酸鉄の場合⁶⁾と全く類似している。したがって、過塩素酸ビスマスの溶液においても、鉄(III)

の場合と同様に、pH の増加とともに水和イオンからヒドロキソ錯イオンへ移行する過程が吸収スペクトルに反映していると考えられる。

4.2 定量法

この方法は操作がきわめて簡単であり、精度も非常によい点に特長がある。また、示差法を用いれば、比較的高濃度の溶液についても適用し得る。本実験においては、試料溶液の過塩素酸濃度を 1N に規定したが、これは先述のように 1N のときに吸光度が最大を示すからである。しかし、Fig. 3 より明らかなように、1~5N の範囲の過塩素酸濃度であれば吸光度の減少はわずかに過ぎないから、上記の範囲内で過塩素酸濃度を一定に規定すれば、ビスマスに対する感度はほとんど変らない。したがって、たとえば 3N あるいは 5N の過塩素酸濃度を選んでも、検量線を酸の同濃度のもとで作成しておけば、1N の場合と全く同様に本法を実施し得る。このような試薬としての過塩素酸濃度の適用範囲がひろいことも本法の一つの利点であろう。

4.3 アルミニウム共存の場合について

Fig. 6 に示されるようにアルミニウムイオンが共存する場合に特異な吸収スペクトルを示すが、これはアルミニウムイオンとビスマスイオンとが反応していることを示唆するものであろう。この場合の生成体がどのようなものであるかを本実験から断定することはできないが、おそらく水酸基橋を有する複核錯イオン、たとえば

$$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{Bi} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Al} \\ \text{H} \end{array} \right]^{4+}$$

あるいはなんらかの会合イオンを生成しているのではないかと想像される。いずれにしても過塩素酸酸性溶液において、金属イオン間の反応を予想せざるを得ないような現象はきわめて特異なものであろう。

本研究を行うに当たって、御指導を賜った石橋雅義教授に深く感謝する。また、実験に協力された日色和夫氏に謝意を表する。

文 献

- 1) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 213 (1950).
- 2) *ibid.*, 213.
- 3) *ibid.*, 217.
- 4) C. Merrit, H. M. Hershenson, L. B. Rogers: *Anal. Chem.*, 25, 572 (1953).
- 5) I. A. Stolyarova: *Zhur. Anal. Khim.*, 8, 270 (1953).
- 6) M. Ishibashi, T. Shigematsu, Y. Yamamoto, M. Tabushi, T. Kitagawa: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 57 (1956).

Ultraviolet spectrophotometric determination of bismuth by perchloric acid. Yuroku YAMAMOTO (Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kyoto)

This report deals with the results of an investigation of the ultraviolet spectrophotometric determination of bismuth using perchloric acid as a reagent.

Absorption spectra of bismuth perchlorate under various concentrations of perchloric acid were obtained, and it was observed that the bismuth ion (hydrated) showed the maximum absorbance at $222\text{ m}\mu$ (Fig. 1). Absorption spectra of bismuth salts in weak acidic medium (pH 1~3) were also measured, and it was observed that two isosbestic points exist; and it was presumed that the change of spectra with pH may be attributed to the change of equilibrium between bismuth aquo ion and hydroxo complex ion (Fig. 2 and 3). In the spectrophotometric determination, the calibration curves were made by the usual and by the differential method; and then the effects of the temperature and diverse ions were investigated. The following

results were obtained:

1. The use of a wave length of $222\text{ m}\mu$ and a $1.0N$ perchloric acid was chosen as the working conditions.
2. Beer's law is followed up to 15 ppm by the usual method, and up to 70 ppm by the differential method. The errors in these were found to be 0.11~0.18% (Fig. 4 and 5).
3. The temperature coefficient of absorbance was $0.0009/^{\circ}\text{C}$.
4. The presence of iron(III) gave a considerable positive error.
5. It was found that the specific absorption spectrum appeared when aluminum ion was present with bismuth, and it was presumed that a specific interaction occurs between the two ions in the perchloric acid medium (Fig. 6).

Thus, the proposed method has the features of not requiring a special coloring reagent as in the organic one, besides having the merits of simplicity of operation and of giving good accuracy of results.

(Received Feb. 17, 1959)

アルミニウム-銅合金およびアルミニウム-銀合金の蛍光 X 線分析法*

後藤 秀弘, 池田 重良, 須藤 恵美子**

蛍光 X 線分析法は試料の形態にとらわれず, また試料を破壊することなく同時に数種の元素の定量が可能である点などの長を有している反面, 共存元素の種類, 量によって被検元素の二次 X 線の強度がいちじるしく影響をうけることがしばしばおこるなどの欠点がある. 本研究においては General Electric 社製蛍光 X 線発生装置を用い, Machrett AEG 50 T タングステン対陰極封入管を一次 X 線源として用いて, アルミニウム-銅合金中の銅およびアルミニウム-銀合金中の銀の蛍光 X 線強度測定を行い, 管球電圧, 電流変化の影響, アルミニウム含有量変化の影響などをしらべ, 両合金の場合, いずれもそれぞれの $K\alpha$ 線あるいは $K\beta$ 線の強度は銅または銀の含有量と直線関係を示し, アルミニウムによる影響は全くないことがわかった. 銅の場合アルミニウム合金が粉末試料の場合は粒度と強度との関係をしらべた結果, 200 メッシュ以上の粒度では板状試料と同じ強度を得, 再現性ある結果を得た. この方法でアルミニウム中銅 0.01% 以上の定量を行い, アルミニウム-銅鑄込み筒中の銅の偏析の分析を試みた.

1 ま え が き

蛍光 X 線は Hevesy¹⁾ らによって深く研究され化学分析に応用されているが, 当時は真空中で操作する方法であった. その後最近にいたり封入管球の製造が発達し. また X 線強度測定器としてガイガー計数管, シンチレー

ション計数管などが用いられるようになって操作が簡便で感度も増大してきたため, いちじるしく化学分析への利用および研究が行われるようになってきた. しかし元素の特性 X 線は一次 X 線の性質, 電圧電流の強度変化や試料中に共存する他の元素の影響などによっていちじるしくその強さに変化を生ずる^{2)~4)}ので, これらの条件を決定し補正その他の方法を考えないと, これによる元素の定量分析は不可能である.

蛍光 X 線分析法による金属分析の研究にあたり, まず

* G. E. の蛍光 X 線装置による 2, 3 の金属の定量 (その 1)

** 東北大学金属材料研究所: 仙台市片平丁