The Japan Society for Analytical Chemistry

酸化還元滴定法を利用した金属銅，酸化銅(I) 及び酸化銅(II) の分別定量法

坂本　剛史®，樋口　秀臣，河口　敏雄*

(1988 年 12 月 21 日受理)

酸化銅(I)，酸化銅(II) 及び金属銅から成る試料中の各々の量を 3 種類の異なった酸化還元滴定法により定量することができた．まず，試料を脱気したアセトニトリル，塩酸の混合溶液に溶解，沪過し，金属銅を含まない沪液を過マンガン酸塩溶液で滴定して酸化銅(I) を定量した．次に試料を塩化鉄(III) 溶液に溶解し，生成する Fe^{2+} を過マンガン酸塩溶液で滴定して酸化銅(I) と金属銅の合量を定量し，計算により金属銅を求めた．最後に，試料を硝酸に加熱溶解しすべての銅を二価とした後ヨウ素滴定法により全銅量を得，計算により酸化銅(II) を求めた．

1 緒　　言

金属銅，酸化銅(I)，酸化銅(II) を分離，定量するための物理的，化学的手法は，古くから数多く提案され研究されてきている．化学的手法としては，金属銅，酸化銅を種々の酸に溶解した後，その銅量を酸化還元滴定法により定量する方法が主であるが，酸化銅(I) を選択的にかつ安定に溶解することは困難で[1)2)]，特別な沪過装置や複雑な操作法が報告されている[3)4)]．

著者らは金属銅と酸化銅(I)，(II) を簡易迅速に分別定量するために特に酸化銅(I) の溶剤への溶解性及び溶解後の安定性について検討し，酸化銅(I) はアセトニトリルを添加した塩酸に Cu^{+} の酸化状態のままで溶解し分析時間の範囲内で安定に存在するが，金属銅はわずかしか溶解せず酸化銅(I) を選択的に定量できることを見いだした．

これをもとに他の酸化還元滴定法と組み合わせて金属銅，酸化銅(I) 及び酸化銅(II) の分別定量が可能になったので報告する．

2 実　　験

2・1 試　薬

酸化銅(I)：林純薬一級品，60～80 メッシュを用い，純度は JIS K 8416 (1961) 記載の方法により求めた (純度：97.5%)．

酸化銅(II)：林純薬一級品，60～80 メッシュを用い，純度は JIS K 8422 (1961) 記載の方法により求めた (純度：97.6%)．

金属銅粉末：純度 99.9%，福田金属箔粉工業製電解銅粉，200～300 メッシュを用いた．

水：ミリポア純水装置で得た水をその都度超音波洗浄器で 5 分間脱気して用いた．

塩化鉄(III) 溶液：塩酸 (1＋3) 約 400 ml に塩化鉄 (III) 六水和物 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 75 g を加えて溶かし，水で 2 倍に希釈し，その都度超音波洗浄器で 5 分間脱気して用いた．

硫酸マンガン溶液：JIS K 8002 (1961) 記載の方法で調製した．

アセトニトリル：林純薬特級品をその都度超音波洗浄器で 5 分間脱気して用いた．

塩酸 (1＋1)：水 500 ml に塩酸 500 ml を加えて混合し，その都度超音波洗浄器で 5 分間脱気して用いた．

0.02 M 過マンガン酸カリウム溶液：林純薬品を用い，標定は JIS K 8006 (1961) 記載の方法により行った．

0.1 M チオ硫酸ナトリウム溶液：林純薬品を用い，標定は JIS K 8006 (1961) 記載の方法により行った．

2・2 装　置

滴定装置：メトローム製の Mult-Dosimat，E-415 を用いた．

沪過装置：フィルターホルダーは東洋濾紙製の 47

* 住友化学工業(株)大阪研究所：554　大阪府大阪市此花区春日出中 3-1-98

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

mm 径のものを用い，沪過器は市販のウィット沪過器を用いた．

2・3 分析操作

2・3・1 酸化銅(I) 試料 0.1 g をビーカーに採り，アセトニトリル 60 ml を加え磁気かき混ぜ機でかき混ぜ後，塩酸（1＋1）20 ml を素早く加え 20 秒間かき混ぜた．直ちに吸引沪過し，抽出液に水 80 ml を加え Cu^{+} を 0.02 M 過マンガン酸カリウム溶液で滴定した．0.02 M 過マンガン酸カリウム溶液 1 ml は酸化銅(I) 0.007154 g に相当する．

2・3・2 金属銅 試料 0.1 g をビーカーに採り，塩化鉄(III) 溶液 50 ml を加え約 10 分間かき混ぜる．このとき Cu^{0}, Cu^{+} によって塩化鉄(III) 溶液の Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元される．硫酸マンガン溶液 20 ml，水 100 ml を加え 0.02 M 過マンガン酸カリウム溶液で Fe^{2+} を滴定し，この結果から，金属銅と酸化銅(I) の合量を求め酸化銅(I) として算出する．2・3・1 で求めた酸化銅(I) の結果を差し引き 0.444 を乗じて金属銅を算出した．0.02 M 過マンガン酸カリウム溶液 1 ml は酸化銅(I) 0.007154 g に相当する．

2・3・3 全銅及び酸化銅(II) 試料 0.1 g を硝酸（1＋1）10 ml に溶解し，蒸発乾固した後，水 20 ml を加え 28% アンモニア水で中和する．酢酸 10 ml を加え加熱して銅塩を溶解するヨウ化カリウム粉末 3 g を加え，遊離した I_2 を 0.1 M チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した．0.1 M チオ硫酸ナトリウム溶液 1 ml は銅 0.006354 g に相当する．酸化銅(II) は全銅から金属銅と酸化銅(I) の金属銅に換算した合量を差し引き 1.252 を乗じて算出した．

3 結果と考察

3・1 酸化銅(I) の定量

価数の異なる銅を各々の価数を保ったまま選択的に溶解する溶剤を見いだすために金属銅，酸化銅(I) 及び酸化銅(II) それぞれ 100 mg を Table 1 に示す種々の有機溶剤を添加した塩酸溶液に浸漬し，それぞれの溶解性を観察した．

これらのうちアセトニトリルを添加した塩酸（1＋1）は酸化銅(I) を速やかに溶解するが，金属銅はほとんど溶解しないことを見いだした．

次に，有機溶剤の添加によって酸化銅(I) が価数を保ったまま安定に溶解していることを確認するために酸化銅(I) を種々の有機溶剤 60 ml と塩酸（1＋1）20 ml の混合液に溶解し，過マンガン酸塩滴定法によって溶解量を定量した．Table 1 に示すように有機溶剤としては，アセトニトリルが最も理論値と一致し，かつ金属銅は酸化銅(I) 換算量で 1% 程度の溶解であったため，これを選択した．

Table 1 Titrimetric results for cuprous oxide in various aqueous solutions of organic solvents

Organic solvent	Cu_2O/mg	
	Added	Found
Acetonitrile	100	100
2-Propanol	100	138
Dioxane	100	116
N,N-Dimethylformamide	100	105
Acetone	100	93
Acetic Acid	100	82

Table 2 Analytical results for cuprous oxide with increasing amounts of acetonitrile

Acetonitrile added/ml	Cu_2O/mg	
	Added	Found
0	100	91
20	100	98
40	100	100
60	100	100
80	100	100
100	100	100

なお，Table 1 に示す有機溶剤について，から試験での過マンガン酸塩溶液の消費はないことは確認しており，アセトニトリル以外の溶剤で理論量と実測値で差が生ずる原因については不明である．

次に，塩酸（1＋1）20 ml に，アセトニトリル添加量 0～100 ml と変化させ同様の実験を行った．

Table 2 に示すように添加量 40 ml 以下では理論値以下であり Cu(I) の一部が酸化され Cu(II) となるためと考えられたため，添加量は 60 ml とした．

次に，浸漬時間による影響を見るため，アセトニトリル添加量 60 ml で浸漬時間を変えて同様に溶液中の Cu^{+} 量を測定した．Table 3 に示すように浸漬時間と共に Cu^{+} が徐々に酸化され酸化銅(I) の含量が下がることが分かる．

以上の結果から，酸化銅(I) を Cu(I) の酸化状態で定量するためには塩酸（1＋1）20 ml にアセトニトリル 60 ml を添加した混合液を用いることにした．又，浸漬時間は可能なかぎり短時間で行う必要があるが，金属銅

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 3 Effect of dissolution times on analytical results for cuprous oxide

Dissolution time/s	Cu_2O/mg	
	Added	Found
15	100	100
30	100	99
40	100	99
50	100	99
60	100	98
120	100	98
180	100	97

Table 4 Time required for complete dissolution of metallic copper and cuprous oxide in $FeCl_3$ solution

Sample	Dissolution time/min	Cu/mg	
		Added	Found
Cu (powder)	*ca.* 5	104.0	103.9
	ca. 10	103.3	103.2
	ca. 15	103.5	103.4
Cu_2O	*ca.* 5	103.0	102.6
	ca. 10	94.7	94.3
	ca. 15	98.2	97.1

との分別に約 1.5 分間程度要するため，浸漬時間は 20 秒とした．

3・2 金属銅の定量

金属銅及び酸化銅(I) の還元性を利用してその合量を酸化銅(I) として定量するために，塩化鉄(III) 溶液に試料を溶解し生成する Fe^{2+} を過マンガン酸塩滴定法により定量する条件を検討した．Table 4 に金属銅及び酸化銅(I) の塩化鉄(III) 溶液への溶解時間と過マンガン酸塩による滴定値から求めた各成分の溶解量との関係を示す．

この結果，いずれの成分の溶解量も溶解時間 5～10 分の間で理論量とほぼ一致することが分かったため，溶解時間は 10 分とした．

3・3 全銅及び酸化銅(II)

酸化銅(II) は全銅量から金属銅及び酸化銅(I) を差し引き，計算により求めた．なお，全銅量は試料を硝酸に溶解，加熱しすべての銅を二価の銅塩とした後，ヨウ化カリウムと反応して生成するヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定して得たが，この方法については常法であるため，特に検討は行わなかった．

Table 5 Analytical results for mixed samples

Mixing ratio, % Cu_2O : Cu : CuO	Found, %			
	Cu_2O	Cu	CuO	Total Cu
80 : 10 : 10	79.9	10.4	9.5	89.0
	79.8	10.6	9.4	89.0
10 : 10 : 80	13.1	8.8	77.1	82.0
	13.1	8.9	77.2	82.2
10 : 80 : 10	12.4	79.2	7.4	96.1
	12.7	79.2	7.4	96.4

4 混合試料の分析

Table 5 に金属銅，酸化銅(I)，酸化銅(II) の混合比を種々変化させて調製した試料 0.1 g を用い，2・3 に従って操作して得られた分析結果を示す．

Table 5 に示すように理論値と実測値に一部差が認められる．特に酸化銅(I) の検出率は金属銅又は酸化銅(II) の共存量が多い場合，20～30% 高い値となっている．このことは，金属銅表面酸化物の溶解，溶解した酸化銅(II) の金属銅による還元などが考えられる．

しかし，本法は特別な沪過装置な複雑な操作をしないで金属銅，酸化銅(I)，酸化銅(II) を簡易迅速に分別定量できることに意味がある．

(1988 年 6 月，日本分析化学会第 49 年会において一部発表)

文　献

1) R. B. Heslop, P. L. Robinson : "無機化学(下)", 斉藤喜彦訳, p. 565 (1968), (東京化学同人).
2) G. シャルロー："定性分析化学" I，曽根興三，田中元治訳，p. 168, 169 (1985), (共立全書).
3) 並木美智子，広川吉之助：分析化学，**28**, 213 (1979).
4) B. W. Budesinsky : *Analyst* (London), **102**, 819 (1977).

☆

Stepwise determination of metallic copper, cuprous oxide and cupric oxide using redox-titrimetric methods. Takeshi SAKAMOTO, Hideomi HIGUCHI and Toshio KAWAGUCHI (Osaka Laboratory, Sumitomo Chemical Industry Co., Ltd., 3-1-98, Kasugade-Naka, Konohana-ku, Osaka-shi, Osaka 554)

Each component of a mixture containing Cu_2O, CuO and metallic copper could be determined sequentially using three different redox-titrimetric methods. First, the

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

sample was dissolved in a solution of acetonitrile and hydrochloric acid (1/1) and filtered. The filtrate was titrated by permanganate solution to obtain Cu_2O. Next, the sample was dissolved in an aqueous solution of ferric chloride and the Fe^{2+} formed was titrated by permanganate solution to obtain the amount of Cu_2O and metallic copper from which the amount of metallic copper was calculated. Finally the total amount of copper was obtained by dissolving the sample in nitric acid and doing an iodometric titration, and the amount of CuO was calulated.

(Received December 21, 1988)

Keyword phrases

copper; cupric oxide; cuprous oxide; redox-titrimetric method.

NII-Electronic Library Service