(岩手県工業指導所*) (昭和30年7月30日受理)

微量のゲルマニウム分析における珪酸の影響について

西 田 宏

The Effect of Silicic Acid on the Analysis of a
Small Amount of Germanium

HIROSHI NISHIDA

(Industrial Training Institute, Iwate Pref.)

Quantitative determination of about 10 ppm Ge in sulfite ore by acid decomposition method gives very low value. In order to find the cause of this result, Ge^{4+} in HNO_3 or H_2SO_4 is heated on a water bath or sand bath with the addition of Na_2SiO_3 . SiO_2 prepared from Na_2SiO_3 and -250 mesh quartzite and the Ge is distilled in HCl acidity. In this case, 20 γ of Ge added to 0.1 g of the SiO_2 was found to be absorbed to the extent of 20 γ , 17.5 γ and 1.5~13 γ , respectively. The absorption of Ge was greater with an increase of the temperature of digestion or by increasing the amount or fineness of the SiO_2 . The effect of SiO_2 was examined on sulfite ore with Ge and the decomposition of the SiO_2 with HF gave good result; also, an experimental result of separation of Ge from Fe^{3+} by use of SiO_2 as a carrier is shown. Quantitative determination is made on 50 cc sample solution containing 5 cc of 0.04 % -phenylfluorone and 9 cc of HCl. After the solution is allowed to stand from 4 hours to over night to develop the color and the intensity of the color is measured by use of S 50 light filter plate. The method followed Beer's Law very well within the limit of 1~40 γ . (Received July 30, 1955)

天然産硫化鉱中の Ge は多くは 10 ppm 以下であり、その分析法殊更試料分解法が確立されておらず、正確な分析値を得る事は困難なようである¹⁾。すなわち硫化鉱を HNO_3 , H_2SO_4 等で分解し、HCl を加えて蒸留して GeCl_4 を留出せしめ比色定量する一連の分析法では、浮選精鉱のような脈石等の夾雑物の少い鉱物に対しては概ね好結果を与えたが、天然産鉱物は著しい低値を得た。すでに酸分解法では Ge は残渣に幾分留るとの報告もあり²⁾、また SiO_2 は GeCl_4 の留出を妨げる事も明かにされている所から³⁾、脈石として夾雑する珪酸等による影響が先ず誤差の一因として考える事が出来る。著者はこれ等の観点から珪酸の影響を実験したが、 Ge^{4+} および SiO_2 を含む溶液に HNO_3 や H_2SO_4 を加えて加熱すると、Ge が SiO_2 に著く吸着または結合する事を認め誤差の主因になっている事を見出し、またフェニールフルオロンによる比色法をとったが、能率は悪いが濾光板光度計による正確な方法を確立したので以下その要点を述べる。

試 薬

シカ印特報 フェニールフルオロン (以下 PF とする) をエチルアルコールに HCl 1~2 滴を加えて溶解し、0.032~0.040 % のものを 50~100 cc づつ調製して用いた。酸類は 1 級品を用い、一部 HCl は蒸留精製したものを用いた。Ge 標準液は GeO_2 を少量の $N/10$ NaOH に溶解したのち、 $N/10$ H_2SO_4 で中和しそのやゝ過剰を加え水でうすめて Ge 1.00 mg/cc のものを作り、適宜これより分取希釈して実際分析に用いた。

装置は AKA 光電管比色計、3 cm 液槽を用いた。蒸留装置は 200 cc 丸底フラスコ、小型球管冷却器、100cc 受器 2 個の順に連結したもので、連結部は総て摺合せの

ものを用いた。

実 験

1. 比色法の検討、比色に適当な濾光板は S 50 S 53 とだけなのでこの両方で検討した。S 53 を用いると感度が低く直線関係から離反した。S 50 では常法³⁾によると試薬自体の吸光度が大きく、また濾光板を通った光は暗いので比色計の最大感度で測定せねばならず、また吸光度 0 を基点する事が不可能等不安定で実用上不便で正確な値も得られなかった。そこで PF を少量加える手法を用いた。すなわち全溶 50 cc の時 PF 0.04 % 溶液 5cc を加えた時は、HCl 濃度 1.1~2.4 N の間で発色は徐々に増加し、約 2~4 hr で最高値に達し、それから約 24~28 hr は一定値を保ち、それより徐々に吸光度を減じ 30 40 hr で約 10~20 % の低下を示し、48 hr で沈澱の凝集が認められ、70~80 hr で完全に沈澱した。時間の経過による発色の状況は一定の型を示さなかったが 4 hr 迄で総ての場合最高の一定値に達した。一般に Ge 濃度が濃い程、また PF の濃度が高いものすなわち添加量を多くした時程発色が早く、沈澱の凝集沈降が速かで吸光度の低下が早かった。

すなわち PF 溶液を加える前の検液容積の多少によっても、発色速度の状況が異った PF を加えてから直ちに 50 cc にうすめた時と、可成放置してからうすめた時では後者が発色が早かった。したがって PF を 10 cc 加えた時は更にこの条件が微妙にひびくと見られ、発色は早いデータのバラツキは大きく、より沈澱凝集が速かで直線関係を示さなかった。PF 15 cc を加えた時発色は 30 min. 以内に一定となるがバラツキが大きかった。また HCl 濃度 1 N 以下の場合には高値を与えた時もあり、低値を与えた時もある。前者は試薬の析出、後者は沈澱

* 岩手県盛岡市内丸69

第 1 図

A, 検量線

B, 放置時間と吸光度の関係, 発色の速さが異なることを示した. 上の曲線より留出液 10 cc に PF を加え 15 分放置後 50 cc に希釈, 20 cc の留出液へ PF を加え直ちにうすめたもの.

の凝集が認められる等バラツキが大きかった. PF 5 cc 加えた時の状況の一例を第 1 図に示した.

2. 検量線の作製 前項の結果にしたがって検量線を作った. Ge 1~40 γ にわたって 50 cc メスフラスコにとり, これに HCl 9 cc, 水 15 cc, 0.4 %アラビアゴム水溶液 5 cc, 0.04 % PF 溶液をピペットで 5 cc 加えた後直ちに水で標線迄うすめ, 4 hr~1 夜放置した後, Ge を加えないで同時に同条件で製した溶液を吸光度 0 として S50 および S53, 3 cm 液槽で測定した. S50 の場合はよく Beer の法則にしたがった. 第 1 図にそれを示した.

3. 蒸留について, Ge を 6 N HCl 40~50 cc とともに前記蒸留器に入れ, アスベスト付金網上で直火で煮沸蒸留した. ガス吹込式は現場向きでないこの方法で検討した. この方法では受器は 1 コでよく, 蒸留して来た HCl 溶液を集めるのみで, 蒸留器の硝子管の先端を予め氷冷した水に入れる等の操作をしないでも 2 mg 以下の Ge を完全に留出せしめ得た. このような微量の Ge については, HCl 中の GeCl_4 の分圧は室温で微少でその逸出は無視出来るものと推察され, 第 1 受器に室温で完全に集める事が出来た. 1 cc/min の割合で蒸留した例を次に示す.

4. 珪酸の影響について, 珪酸は微量の GeCl_4 の留出を妨げ誤差の因と云われるが, 実際の酸分解の場合はより大きな誤差を与えた. それは珪酸が Ge の留出を妨

試料の量 Ge γ	6N HCl 容量 cc	蒸留した 容積 cc	第 1 受器中 の Ge γ	同第 2 受 器 Ge γ
20	40	20	20.0	—
200	100	40	200.	0.
2.00mg	"	"	2.00mg	0.

げる以外に誤差の原因を与える個所が存在しているものと考えられる. そこで実際の酸分解法の操作にしたがって次の実験を行った. すなわち珪酸を一定量秤取し, a) 20 γ の Ge を加え HNO_3 または H_2SO_4 を加えて加熱蒸発し乾涸または白煙が僅かに生ずる程度に至らしめ, 冷後 (1:1) HCl 約 40~50 cc に溶解して蒸留器に移し蒸留し, 留出液より前述の操作にしたがって Ge を定量した. また b) 酸処理したものに水を加えて溶解した後小型濾紙で濾過し, 濾液を蒸発して 5 cc 以下とし, これに (1:1) HCl を加え蒸留し Ge を定量した. c) b 項で濾過した残渣を濾紙とともに白金皿に入れ, HNO_3 をかけつつ注意して低温で灰化し, HF, 1 cc の H_2SO_4 および 2 cc の HNO_3 と砂浴上でガスの小炎で徐々に加熱して完全に分解させ, 白煙が僅かに発するに至らしめ, 更に少量を加えて蒸発し HF を除去し, 冷却し (1:1) HCl に溶かし蒸留し Ge を定量した. その結果を第 1 表に例示した. 使用した珪酸の種類は, A. NaSiO_3 水溶液, B. Na_2SiO_3 に HNO_3 を加えて蒸発乾固し, 濾過水洗した

第 1 表

番号	加えた SiO_2 の種類とその 量 (g)	操 作 概 要	検出し た Ge (γ)	差 (γ)
1.	A 2.0	HCl で中和後 6 N HCl 酸性とし直ちに蒸留.	21.0 + 1.0	
2.	A 1.0	HNO_3 5 cc, (1:1) H_2SO_4 10 cc を加え白煙迄加熱後 a 操作に従う.	2.5 - 17.5	
3.	A 1.0	(1:1) H_2SO_4 10 cc を加え 10°C に 10 hr 放置後蒸留.	12.5 - 7.5	
4.	A 1.0	HNO_3 10 cc を加え約 80°C で蒸発乾固後 b 操作に従う.	0 - 20.0	
5.	A 1.00	(1:1) H_2SO_4 5 cc を加え 80°C で蒸発乾固状態にした後 b 操作.	0 - 20.0	
6.	C 1.00	(1:1) H_2SO_4 10 cc を加え 80°C で 2 hr 加熱後 b 操作.	10.5 - 9.5	
7.	E 1.00	同上操作	9.5 - 10.5	
8.	D 1.00	"	10.5 - 9.5	
9.	F 1.00	"	14.0 - 6.0	
10.	D 0.300	"	10.0 - 10.0	
11.	D 0.103	"	18.5 - 1.5	
12.	D 0.0975	H_2O 2 cc に H_2SO_4 2 cc を加え加熱白煙 30 min (170±20°C) 後 b 操作.	7.0 - 13.0	
13.	D 0.0406	同上操作	14.0 - 6.0	
14.	D 0.0195	"	17.6 - 3.0	
15.	D 0.1034	H_2O 2 cc に H_2SO_4 2 cc を加え 100 ± 20°C に加熱後 {b 操作 16.8, c 操作 3.0}	— 0.2	
16.	B 0.1045	同上条件 {b 操作 2.5, c 操作 17.5}	— 0	
17.	B 0.500	6 N HCl を加え直ちに蒸留.	16.0 - 4.0	
18.	B 0.100	H_2O 2 cc に H_2SO_4 2 cc を加え蒸発白煙約 150°C に 30 min 加熱後 a 操作.	2.5 - 17.5	

いずれも Ge 標準液 20 γ/cc を 1.00 cc 加え, 表中 H_2O 2 cc とあるのは更に H_2O 1 cc 加え稀釈後酸を加え蒸留したものである. 又単に HNO_3 , H_2SO_4 とあるのは市販のそれぞれ比重 1.40, 1.84 のものである.

後 100°C 位で乾燥したもの、C. 粉碎した珪石(98.91%) -250 mesh のもの、D. C 項のものを HF で洗滌し附着した微粉の SiO_2 を除去したもの、E 珪石 -30~+60 mesh のもの、F 前 E を HF で洗滌したもの、を使用した。

上の実験例では珪酸の粒度を一定におさえた訳でなく、また温度も精密に一定に保ったわけでないので一概に結論は危険であるが、実用上の基そは十分表現しているものと思う。すなわち珪酸の粒度が粗い程、 Na_2SiO_3 から生じた $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SiO_3 から作った SiO_2 、-250 mesh の天然珪石、-30~+60 mesh の珪石の順に Ge の吸着量が減少し、珪酸の表面反応と見る事が出来、温度が高い程吸着量が増大した。酸分解の際の少量の珪酸の存在は無視し得ない誤差を与える事が解った。また A 珪酸共存で蒸留する際は少例を挙げたに過ぎなかったが、酸で中和するとき温度上昇を避け、放置する事なしに直ちに蒸留を行うと好結果が得られた。

5. 合成試料についての実験 酸分解において珪酸と Ge の挙動が解ったので、2~3 の合成試料について更にその関係をしらべて見た。珪酸の影響を除く手段として常道の方法として次の実験で行って見た。すなわち A、細粉試料を HNO_3 10~20 cc で分解し、 H_2SO_4 2~5 cc を加えて砂皿上に小炎で加熱し硫酸白煙の状態に至らしめ、この状態を 5~20 min 位保って HNO_3 を除去した後冷却し、水 20~30 cc を加えて塩類を溶かした後小型濾紙で濾過し、濾紙を十分水洗し、濾液は蒸発して 5 cc 位迄にし、別に残渣を白金皿に移し、 HNO_3 をかけながら低温で濾紙を灰化し、 H_2SO_4 (1:1) 3 cc、 HNO_3 1cc、HF 少量を加えて砂皿上小炎で徐々に分解を行い、数度この操作を繰返して完全に分解し、白煙が僅に発する状態に至って 10~20 min 続け HF を除去する。冷後水 2 cc 位を加え発熱するので冷却し、次に (1:1) HCl に溶解して前の濾液と合し全容 40~50 cc にして蒸留器にうつし、その 15~20 cc を蒸留し前述の操作にしたがい、Ge を定量した。B、試料を (1:1) H_2SO_4 3~5 cc、HF 若干と白金皿に入れて珪酸分を完全に分解揮散させ僅かな硫酸白煙の発するに至り冷却し、残った硫化鉍物を HNO_3 を加えて溶解し、白煙迄蒸発後 (1:1) HCl に溶解蒸留し Ge を前のように定量した。前の A 操作で酸溶解したものを濾過する時、珪酸が濾紙を一部通過漏えいして誤差を生じた事があり*、また鉛の多いものは残渣の HF 分解のとき PbSO_4 が多量共存して不便なので一応この操作を検討した。C、試料を HNO_3 、 H_2SO_4 分解したものを蒸発し HNO_3 を除去した後、そのまま HCl に溶解蒸留した。以上三操作で合成試料で夾雑不純物の影響をしらべた結果を第 2 表に示した。

表中=は灰化を行ったものである。A 法は濾液に珪酸を漏らさないよう密濾紙を使用すると正確に行い得た。B は若干低い値が出た。フッ化物の逸散と推察した。

A, B 法は能率が多少悪いので次に D 法として、含水珪酸が酸性でよく Ge を吸着する性質が第 1 表より明かなのでこれを利用して、鉍等と Ge を分離した後蒸留する方法と試みて見た。すなわち試料を HNO_3 で溶解した後、直ちに小型濾紙で濾過し少量の水で洗滌し、残渣を

濾紙とともに白金坩堝に入れ、 HNO_3 を加えながら低温で灰化し、残渣に NaKCO_3 を加えて熔融し完全に分解したならば冷後温水中で融塊を浸出して、前の濾液と合し蒸発乾固した後、水を加えて塩類を溶分し析出した珪酸を濾別水洗する。珪酸は濾紙と共に白金皿に入れ低温で灰化し、HF、 H_2SO_4 を少量加え加熱分解し硫酸白煙の僅

第 2 表

イ. 輝銀鉍 珪石主成分, Ag 2.152 %, 岩手県紫波郡産 Ge 1.6 ppm. (A 法平均値)
ロ. 硫化鉍 Ge 0.1 ppm, Pb 26.94%, Cu 2.15 %, Zn 3.66 %, Au 1.7 ppm, Ag 45 ppm, SiO_2 10.81 %, 山形県最上郡産
ハ. 硫化鉍 Ge 2.9 ppm, Pb 3.34 %, Cu 0.79 %, Zn 0.73 %, SiO_2 70.65 %, Au 1.3 ppm, Ag 23.0 ppm, 低質亜炭 灰分 46.91 %, Ge 3.4 ppm, 岩手県和賀郡

試料の重量 (g)	加えた Ge の量 (γ)	操作の種類	吸光度	検出した Ge γ	差 γ
イ. 5.124	—	C	0.120	2.7	-5.3
" 1.001	—	C	0.018	0.5 位	-1.1
" 1.005	20.	C	0.090	2.0	-19.6
" 1.079	20.	C	0.090	2.0	-19.6
" 5.044	—	A	0.350	8.0	0
" 1.000	20.	A	0.930	21.5	-0.1
ロ. 0.9966	—	A	0	0	—
" 1.0006	20.	A*	0.150	3.5	-16.5
" 1.0051	20.	A	0.880	20.0	0
" 1.0032	20.	A	0.880	20.0	0
" 1.0098	20.	B	0.800	18.0	-2.0
" 1.0056	200.	B	0.780	177.	-23.
" 0.9995	200.	A	0.870	198.	-2.
" 1.0001	200.	A	0.880	200.	0
" 1.0051	200.	B	0.790	180.	-20.
ハ. 1.9998	—	C	0.075	1.5	-4.3
" 1.8050	—	A	0.235	5.3	0
" 0.9963	20.	A	0.980	22.3	-0.5
ニ. 5.0087	—	A	0.750	17.0	0
" 1.0116	20.	A	1.00	22.5	-0.9

第 3 表

試料およびその量と加えた Ge (γ)	吸光度	検出した Ge (γ)	差 (γ)
ホ. Na_2SiO_3 を SiO_2 として 0.20 g, Fe^{3+} 2 g (鉄明パンとして) に Ge 20. γ を加える.	0.900	20.3	+0.3
ヘ. Na_2SiO_3 (0.20 g SiO_2) および Fe^{3+} 2 g に Ge 200 γ 加え蒸発濾過する.			
{一回めの蒸発から得た SiO_2 0.1900 g からの Ge 0.770, 175. γ			
{その濾液から得た SiO_2 0.0075 g からの Ge, 1.100 25.2 γ 誤差計 +0.2 γ			
ト. 磁硫鉄鉍 Ge 2. ppm A 法, Cu 0.50 %, Ni 0.01 %, Co 0.26 %, Pb 0.20 %, 酸不溶解残渣(緑色) 24.89 %, 内 SiO_2 17.70 %, 他 Fe, S. 岩手県下閉伊郡産			
0.9950 + Ge 20 γ	吸光度 0.960	22. γ	Ge 0.
1.9957	—	" 0.180	4.0 " 0.

に出る迄蒸発し、冷後水少量、(1:1) HCl を加えて溶解蒸留し、Ge を定量した。結果を第3表に示した。

D法で 20 γ の Ge を正確に定量し得た。A法では珪酸分解に相当時間を要するが、D法での珪酸は簡単に分解するのでその分能率的であった。またD法で珪酸に Ge を吸着させて分離する故、Fe, Cu, Zn 等と完全に微量の Ge を分離出来たが、Pb は PbSO₄ として沈澱に共存して分離する事が出来ない。この珪酸を HF, H₂SO₄ 分解した後水でうすめて濾過すると、Ge のみ含有する溶液が得られる。WO₃ 等酸で沈澱するものは矢張り Pb と同様の行動をとった。このように多量の Fe 等から珪酸と Ge の吸着共沈を利用すると、担体のない状態で Ge を分離する事が出来た。

以上鉍石中の Ge 定量の際 SiO₂ の影響を除くため、最も普通に考えられる方法である HF 分解法と、アルカリ熔融を併用した酸分解法を若干の例に適用して更に珪酸の影響する事を確めた。これ等の方法は多少能率のよ

くない方法である故、珪酸と Ge の反応を更に究明してよりよい分析法を生み出すべきと考えられる。

結 語

硫化鉍中の微量の Ge の定量に際し、HNO₃, H₂SO₄ で分解溶解する際の SiO₂ の影響について実験を行った。20 γ Ge を加えて酸性で加熱すると、SiO₂ と Ge が結合して誤差の原因になっている事を明かにした。

また SiO₂ を担体として微量の Ge を他元素と分離し得る可能性を例を以て示した。

終りに多くの試資料を提供して下さいった志賀融氏、橋正衛氏に深甚な感謝の意を表する。

文 献

- 1) 地質調査所報告特別号 (C), Ge 資源について、昭和 30 年 8 月、等。
- 2) 木村、斎藤、佐野：分析化学討論会、28 年 5 月。
- 3) 岡、菅野、松尾、志波：東北大選研彙法、9, 199 (1953) 等。

(広島大学理学部化学教室*) (昭和 30 年 8 月 24 日受理)

分析化学におけるオニウム化合物の適用に関する研究 (第 7 報)

テトラフェニル・フォスフォニウム・クロライドの蒼鉛イオンに対するポーラログラフ的挙動

品 川 睦 明・松 尾 博・根 津 弘 幸

Studies on the Analytical Application of Onium Compounds. VII. Polarographic Behaviors of Tetraphenylphosphonium Chloride for Bismuth Ion

MUTSUAKI SHINAGAWA, HIROSHI MATSUO and HIROYUKI NEZU

(Chem. Institute, Faculty of Science, Hiroshima University)

In this experiment, tetraphenylphosphonium chloride, (C₆H₅)₄PCl, is synthesized and its polarographic behaviors have been investigated. The reagent shows one-step reducing wave having a maximum wave at about -1.85 V (vs. S. C. E.) which is difficult to be suppressed. The reagent, with the use of suitable complex ion-forming agents, showed to give precipitation reaction with the following metal ions; Hg²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Bi³⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, Sb³⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ etc., and anions such as I₃⁻, SCN⁻, ClO₄⁻, IO₄⁻, BE₄⁻, MnO₄⁻, S₂O₈²⁻, WO₄²⁻, MoO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻, VO₄³⁻, Fe(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻, and Fe(C₂O₄)₃³⁻, also it reacts to form precipitates with various heteropoly acids. The reaction with Bi³⁺ among above metal ions is especially sensitive and gives a complete precipitation polarographically. A successful result is obtained for amperometric titration of Bi³⁺ by use of the reagent and the determination is carried out within the error of $\pm 1\%$.

(Received August 24, 1955)

緒 言

本研究は先に報告したアンモニウム¹⁾, セレノニウム²⁾ テルロニウム³⁾ 化合物の研究に引続くオニウム化合物の有機試薬的効用に関する一環をなすものである。周期表上第 V 族の窒素の次に位置する隣をオニウム・イオンの中心原子とするフォスフォニウム化合物が有機試薬として如何なる効用があるかを検討するに先立ち、我々は沈澱試薬の size 並びに weighting effect⁴⁾ を考慮して隣原子に配位する基をフェニル基として、テトラフェニル・

フォスフォニウム・クロライド (C₆H₅)₄PCl を合成した。然るのちこの試薬のポーラログラフ的挙動および各種陰イオン並びに金属錯イオンに対する反応を調べ、次いで蒼鉛イオンの電流滴定を試みた。

今日までに報告せられたフォスフォニウム化合物についての研究は極めて多いけれども⁵⁾, この化合物を分析化学に応用した研究は少い⁶⁾。

実験および結果

[I] 合成法⁷⁾

テトラフェニル・フォスフォニウム・クロライドの

* 広島市東千田町