

化学課資料 10

33.3.22

ゲルマニウムの分析方法

竹田 崇蔵

池田 喜代治

昭和 34

目 次

1. 飯石中のゲルマニウム	1
1.1 総論	1
1.2 分析手法	1
2. 石炭, 亜炭中のゲルマニウム	5
2.1 総論	5
2.2 分析手法	5
2.2.1 乾式酸化分解法	5
2.2.2 湿式酸化分解法	6
3. ゲルマニウム中間品等, 高含量のゲルマニウム	8
3.1 総論	8
3.2 分析手法	8

1. 鉱石中のゲルマニウム

1.1 総論

一般鉱石中のゲルマニウムは千分台以上のものは稀で大部分百分台以下のものが多いため、次に述べる比色法が適用される。硫化物鉱石の場合は多量に存在する硫黄を分解の過程で完全に酸化することが重要である。

1.2 分析方法

1.2.1 要旨

試料をアルカリ融解若しくは酸分解法のいずれかを用いて分解し、得られた溶液を蒸留フラスコに移し、6~7Nの塩酸酸性として蒸留し、試料中のゲルマニウムを塩化ゲルマニウムとして留出させる。この留出液の塩酸濃度を調節した後ポリビニルアルコール溶液とフェニルフルオロン溶液を加えて発色せしめ一定量に稀釈して比色する。

1.2.2 試薬及び装置

(A) フェニルフルオロン溶液(0.04%)：フェニルフルオロン0.040gにアルコール70~80mlと硫酸(1+6)5mlとを加え、僅かに加熱して溶解し、冷却後アルコールを加えて100mlにうすめる。なるべく新鮮な溶液を用いる。

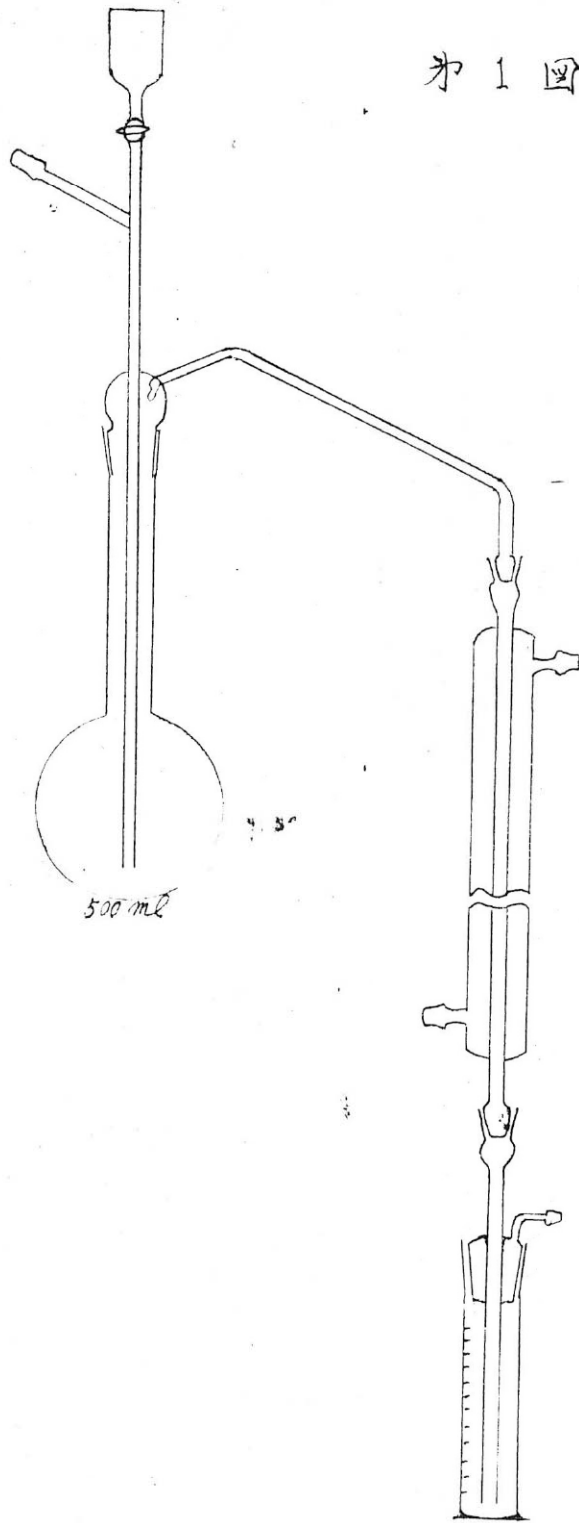
(B) ポリビニルアルコール溶液(0.25%)：ポリビニルアルコール(重合度1600~1700)0.5gを温水200mlに湯浴上で加熱溶解する。ロゼットを加えてよくかき混ぜ、冷却後ろ紙でろ過する。

(C) ゲルマニウム標準溶液(貯蔵用)：酸化ゲルマニウム約0.1441gを白金坩堝にはかりとり、900~1000°Cで約1時間加熱し、冷却後正確にはかり、これに無水炭酸ナトリウム2gを加えて融解する。融解物を蒸水に溶解し、硫酸(1+1)で中和して微酸性とし、蒸留して炭酸ガスを追出す。冷却後メスフラスコ100mlに洗い移し、水で標線迄うすめる。水に可溶性の酸化ゲルマニウムの場合には0.1441gをはかりとり、水約90mlで加熱溶解し、冷却後メスフラスコ100mlに移し、水で標線迄うすめる。この25mlを白金皿に分取して蒸発乾固したのち、900°Cで約1時間加熱し冷却後はかり、ゲルマニウムの含有量を求める。

(D) 蒸留器(右1回)

(E) 比色計 平岡理化研究所製光電比色計

第 1 圖



500 ml

4.5°

縮尺 $\frac{1}{5}$

0 5 10 cm

1.2.3 操作

(注2) 試料の分解：試料の分解には次の二つの方法のいずれかを用いる。

(1) アルカリ融解法、

試料又は、ニッケル坩堝に水酸化ナトリウム^(注3) 5~10gを入れ、これに試料1gをほかりとり混合する。最初弱熱して脱水したのち、徐々に温度を高め500~600℃で融解する。暫時冷却後、過酸化ナトリウム^(注4) 1~2gを加え、さらに融解を続ける。冷却後坩堝をビーカーに入れ、過水約50mlを加えて融解物を溶解したのち、坩堝を洗い出す。煮沸して過剰の過酸化ナトリウムを分解したのち、硫酸(1+1)を加えて中和する。マンガン、鉛などが存在する場合には、硫酸第一鉄溶液(20%)を滴加して溶解する。^(注5)

(2) 酸分解法

試料1gをビーカーにほかりとり、時計皿でフタをして硝酸(硝酸2、硫酸1)^(注6) 10~15mlを加え、激しい反応が終るのを待って熱板上で加熱分解した後、さらに加熱を続け硫酸の白煙を発生させる。冷却後水20~40mlを加えて加熱溶解する。^(注7)

(3) 塩化ゲルマニウムの蒸留

(1)で得られた溶液は蒸留フラスコに移し、少量の水でビーカーを洗い、主液に合^(注8)る。この液量は75~100mlにする。受器には水20mlを入れ、外部から水冷する。装置を連結したのち、試料は入口から塩酸45~100mlを加えてよく混合する。フラスコを加熱し、空気または炭酸ガスを通じながら、蒸溜状態に保ち、20~30分間かけて留出液50mlを集める。^(注9)^(注10)

(4) フェニルフルオロンによる比色。

受器中の溶液はメスフラスコ300mlに洗い移し、水を加えて標線までうすめてふりま^(注11)せる。この中から1~20mlをメスフラスコ50mlに分取し、計量量の塩酸と水を加えて25mlとする。ポリビニルアルコール溶液5mlをピペットから加えよくふりま^(注12)せる。静置後フェニルフルオロン溶液15mlをピペットから器壁をつたわらせて静かに加えてよくふりませ30分間放置する。別のメスフラスコ50mlに水20mlと塩酸5mlを入れて置き、これにポリビニルアルコール溶液5ml、フェニルフルオロン溶液15mlを加えて前と同様に処理する。これらの溶液の一部を10mlの液槽に移し、後者を対比液として、前者の500^(注13)µg又は505^(注14)µgにおける吸光度をはかり、あらかじめ保つてある検量線によってゲルマニウム量を算出する。^(注15)

(注1) ポリビニルアルコールの重合度による影響については、十分に検討されてい^(注16)ない。重合度1600~1800のものでは好結果が得られている。

(注2) 試料はメノウ乳鉢で完全に細粉としたものを用いる。試料の量は1gを原則とするが、ゲルマニウムの含有量に応じて適当に増減してよい。

〔注3〕 水酸化ナトリウムの代わりに炭酸ナトリウム、又はこれと炭酸カリウムとの混合融剤を用いてもよい。この場合には融解温度は $900^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ とする。水酸化ナトリウムはあらかじめ加熱脱水しておいてもよい。

〔注4〕 過酸化ナトリウムは最初から加えておいてもよい。

〔注5〕 後で塩酸酸性溶液を蒸留する際に、塩素を生じるのを避けるためである。

塩素の存在はフェニルフルオロンによる発色に影響する。なお後〔注11〕を参照。

〔注6〕 この外に試料を過硫酸アンモニウム粉末と混合しておき、硫酸を加えて加熱分解する手法、ピロ硫酸カリウム融解法などがある。

〔注7〕 この時未分解残分が多量に認められる試料では H_2O の D のアルカリ融解法を用いるべきである。なお析出した遊離イオンが残存している場合には口裂して、水で洗浄する。

〔注8〕 この時の液量の少ないほど塩酸量も留出液量も少なくてすむわけであるが、この程度にした方が操作が楽である。塩酸を加えたものの重量が $50\sim 70\text{ml}$ であると留出液は $10\sim 20\text{ml}$ でよい。

〔注9〕 通気を行う関係で容器にはあらかじめ水を入瓶しておくことにしている。水が少なくてもよいという結果もある。

〔注10〕 蒸留の際の塩酸濃度は $6\sim 7\text{N}$ が適当である。

〔注11〕 通気を行うことによって蒸留フラスコの内容物が空気に触れ、容器内の溶液が逆流するのを防ぐことが出来る。ガスは適当な清浄装置を通すことが望ましい。なお、通気速度を大きくすると(毎秒 $5\sim 6$ 泡)塩素ガスが発生するので、過酸ヒナトリウム、マンガン、銅などの還元は不要であるという結果もある。

〔注12〕 ガルマニウムの濃度範囲が $5\sim 50\mu\text{g}/50\text{ml}$ になるように分取量を選ぶ。

〔注13〕 比色のさいの塩酸濃度は約 1.2N ($1.0\sim 1.5\text{N}$)が適当である。正確を要求する場合は、試料溶液 5ml を分取り、水酸化ナトリウム溶液(1N)で滴定して正確な塩酸濃度を求めるとよい。

〔注14〕 フェニルフルオロン溶液はそれ自身が着色しているので、これによる吸光度を差引く必要がある。

〔注15〕 当所では平間理化研究所製光電比色計口板 $517\text{m}\mu$ を用いている。

〔注16〕 検量線の作成法

Ga 標準溶液(貯蔵用)を100倍にうすめる。この溶液 1ml は Ga $1\mu\text{g}$ を含む。メスフラスコ 50ml にこの溶液 $1, 2, 3, 4, 5\text{ml}$ をとり、水を加えて 3ml にうすめ塩酸 5ml を加える。以下本文と同様にして発色させ、対比液を用いて、吸光度をはかり、 Ga 量に対しプロットする。

備考

この分析法はアルマニウム調査委員会分析小委員会が纏められた方法である。

2. 石炭、亜炭中のゲルマニウム

2.1 総論

石炭、亜炭中の分析法として、乾式酸化分解法と湿式酸化分解法がある。前者は試料を焙焼して分解し、後者は分解と蒸留をかねた同一の反応器を用いて分解する方法であるが、いずれの方法を適用してよい。

2.2 分析法

2.2.1 乾式酸化分解法

a) 要旨

試料を硝酸で処理したのち、500~600°Cで灰化し、水酸化ナトリウムで溶解する。融解物を温水で溶解し蒸留フラスコに移し、6~7Mの塩酸酸性で蒸留する。留出液の塩酸濃度を調節し、ポリビニルアルコール溶液とフェニルフルオロン溶液の一定量を加えて発色させ一定量に希釈したのち比色し、ゲルマニウムを定量する。

b) 試薬及び装置

(硫化物鉱石中のゲルマニウムの分析法 1.22 と同じ)

c) 操作

粉末試料1gを大型磁器ルツホに取り、全体を潤らす程度の硝酸(比重1.4)を加えてしばらく放置したのち湯浴上で蒸発乾固する。つぎにこれをガスバーナーまたは電気炉中ではじめ、弱熱し500~600°Cに強熱して灰化する。灰分はメッセルルツホに移し、水酸化ナトリウム約3gを加えて混合する。はじめは弱熱して脱水したのち、500~600°Cで融解する。冷却後ルツホをビーカーに入れ、温水25mlを加えて溶解し、^{<注3>} 塩酸(1+1)を加えて中和する。この溶液を蒸留フラスコに移し、少量の水でビーカーを洗い、主溶液に加える。このときの液量は30~50mlとする。受器に水約10mlを入れ、外部から冷却する。蒸留装置を連結したのち、試料注入口から塩酸30~50mlを加える。以下硫化物鉱石中のゲルマニウム分析法の場合と同様に蒸留を行い、留出液25mlを集める。留出液は50mlメスフラスコに移し、亜硫酸銨和溶液を加えたのち、水を加えて標線までうすめる。硫化物鉱石の場合と同様に操作して吸光度の測定を行い、ゲルマニウム量を求める。

<注1> 試料は60メッシュのフルイを通過する程度に粉碎したのち105~110°Cで1~2時間乾燥して恒量とする。重量の変化が10mg以内ならば恒量とみなしてよい。

<注2> 試料の採取量は1gを原則とするが、精密を要する場合には2~3gとするのが良い。

<注3> 蒸留フラスコは300ml容量のもので良い。

2.2.2. 湿式酸化分解法

① 要 旨

試料を重クロム酸カリウム粉末と混合し、分解と蒸留をかねた反応器に入れ、強リン酸と濃硫酸で試料を分解する。分解が完了したら過剰の酸化剤を亜硫酸ナトリウムの水溶液を入れて分解し、濃塩酸を加えて蒸留し、留出液にフェニルフルオリン、ポリビニルアルコールの両液を加えて発色させたのち比色定量する。

② 装 置

第2図参照。この方法では蒸留装置は分解のさいに^も用いる。加熱装置は珪素エレンカに蒸留フラスコの底部が埋まる程度にくぼみをつけ、渦巻形に巻いた薄に200ワのニクロム線コイルを埋める。スワイアックにより電圧を調節し加熱温度を変化させる。

③ 試 薬

強リン酸、リン酸(比重1.7)を取替ガラス製フラスコに入れ、厚質ガラス管で保護した温度計(360°C)を挿入し、水流ポンプにより発生した水蒸気を除きながら加熱する。300°Cになったら加熱をやめ冷却する。

④ 操 作

粉末試料^(注4)1gをはかりとり、重クロム酸カリウム粉末約20gを混合し、分解フラスコに入れ、次に強リン酸25mlを加える。温度計(200°C)を挿入し、内容物をよく混合する。分液ロートに硫酸(比重1.84)30mlを入れる。受器には水10mlを入れ装置を連絡する。フラスコを加熱し、液温が120°Cになったら^(注5)硫酸を滴下しはじめ、その速度と加熱装置の電圧を調整して分解温度を^(注6)±60°Cに保つ、分解が終わらば加熱装置を下してフラスコの液温が100°C以下となるまで冷却する。分液ロートからフラスコ内に亜硫酸ナトリウム溶液(4%)70mlを除々に加え、^(注6)通気によりガラス栓をかきまぜる。次に塩酸(比重1.18)25mlを加え、差沸状態に保ちながら留出液30mlを^(注7)集める。留出液は50mlメスフラスコに移し、水を加えて検線できるようにする。以下硫化鉱石の場合と同様に操作して吸光度の測定を行い、ケルマ・ウム量を求める。

④4> 60メッシュのフルイを通過した試料をさらにメノウ乳鉢で粉砕し、これを75°Cで1~2時間乾燥する。

④5> 170°C以上になると重クロム酸カリウムが分解する。

④6> 重クロム酸カリウムが残っていると塩素ガスが発生するから、これを分解するために加える。

④7> 留出液が亜硫酸ガス臭を^も発している^も差^も受^もる^もが^も。もし塩素ガス臭があると

これは亜硫酸ガス臭を絶するまで亜硫酸ナトリウムの小片を加える。

〈備考〉

この分荷法はケルマニウム研究委員会分荷小委員会でもとめられた方法である。

図 2

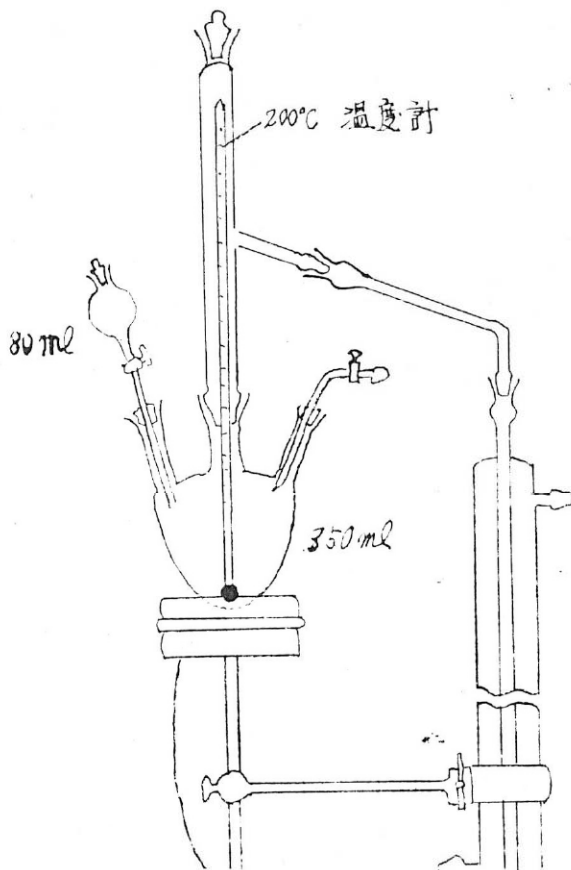
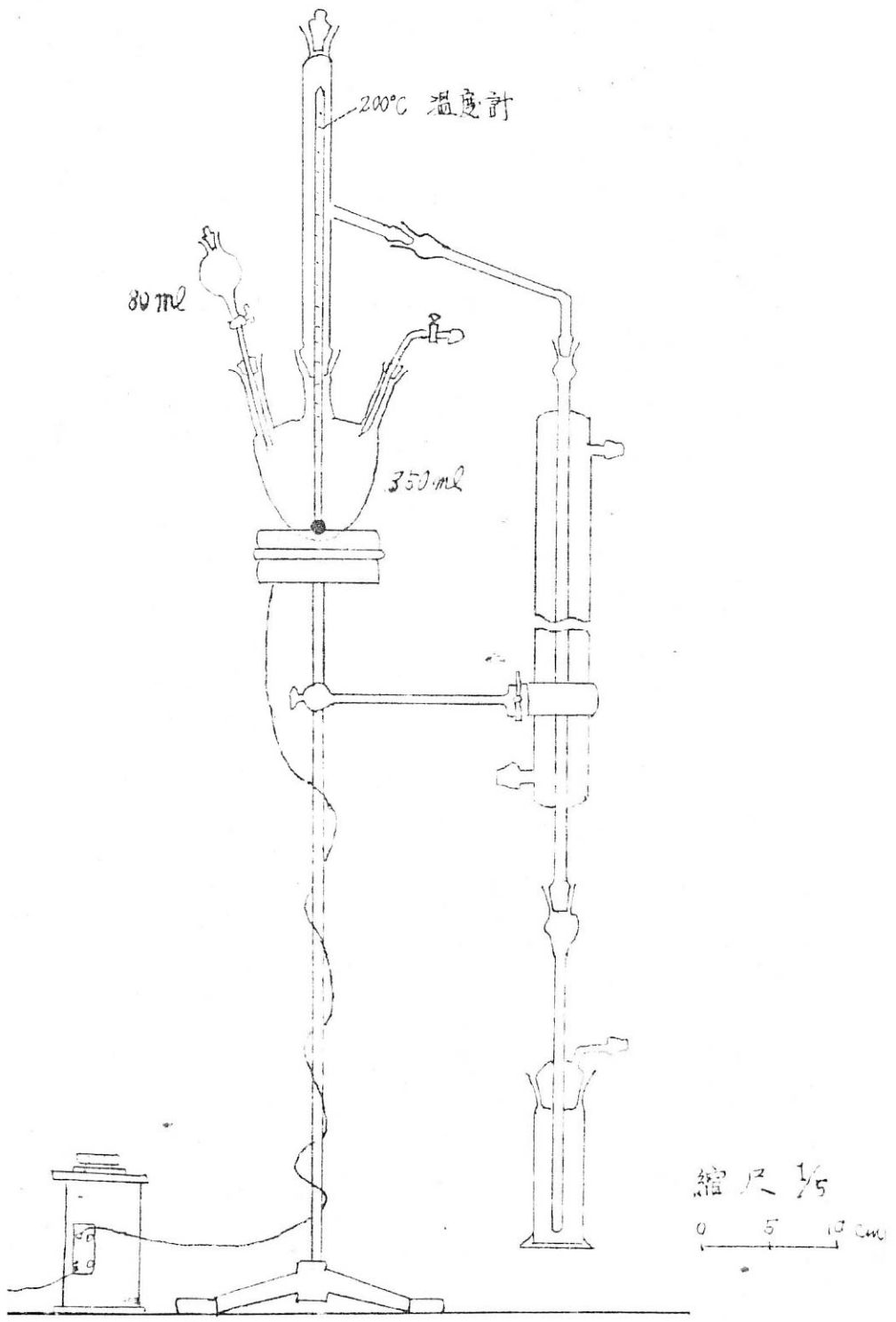


图 2 号



〈解説〉

石炭、亜炭中のゲルマニウムを分析する場合、乾式法ではゲルマニウムの一部が揮発する恐れがあるといわれている。湿式分解法はこの点に関しては全く安全であるが、分解操作中、装置のそばを融れることも出来ない為、同時に多数の試料の処理が不可能である。乾式法ではゲルマニウムの一部が揮発するといわれているが、^{〈注〉} 当所の研究では700°C以下で灰化した場合は殆んど、そのようなことが認められない結果が得られている。

〈注〉 「ゲルマニウム」ゲルマニウム委員会編 P168 石炭、亜炭中のゲルマニウムの比色分析において灰化条件が分析結果に及ぼす影響について

3. ゲルマニウム中間品等高含量のゲルマニウム ^(石田栄蔵、池田茂代治)

3.1 総論

ゲルマニウムの製造工程における中間品のように、比較的多量に存在するゲルマニウムの分析は、比色法ではかなり大きな誤差が予想されるので、重量法又は容量法によらなければならぬが、当所で各種の手法について種々検討した結果、タンニンによる重量分析法が、最も適当であるように認められたので本稿では、本法について述べる。

3.2 分析手法

3.2.1 要旨

試料をアルカリ融解法を用いて分解し、得られた溶液を蒸留フラスコに移し、7Nの塩酸酸性として蒸留し、塩化ゲルマニウムとして留出させる。この留出液に塩酸ヒドロキシルアミン2号とタンニン溶液を加えてからアコモニア水で中和し、硫酸を期々約1N酸性として、タンニンゲルマニウムとして沈殿させる。この沈殿は硫酸で処理して800~1000°Cで加熱して、二酸化ゲルマニウムとして秤量する。

3.2.2 試薬及び装置

1) 5%タンニン融液 ^{〈注1〉}

タンニン酸5gを水100mlに溶解して口述したものを酸性樹脂となしたアンバーライトIR-120 ^{〈注2〉}を通過し、その濾液を常に口温する。

2) 装置

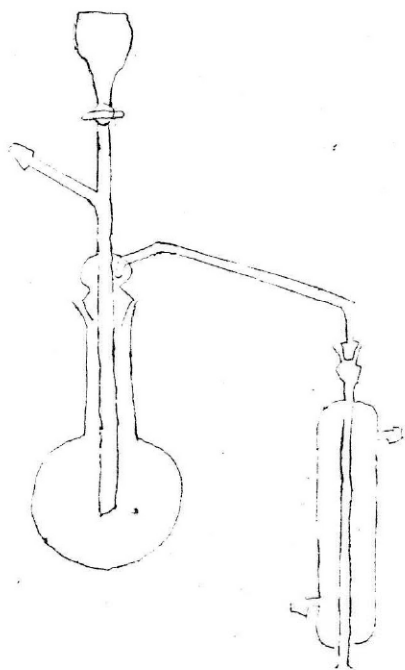
塩化物結石中のゲルマニウム分析法(3.2.1)の(1)蒸留器と同じ、又は3図参照

3) 操作 ^{〈注3〉}

ゲルマニウム50mg以下になる様に試料をほかりとり、ニッゲルロウの中であらかじめ脱水した2号の米炭比アトリウムで弱熱して溶解する。少しく冷却後、塩酸化ナトリウム1~2号を加え、さらに融解を続ける。冷却後ロウをピーカー

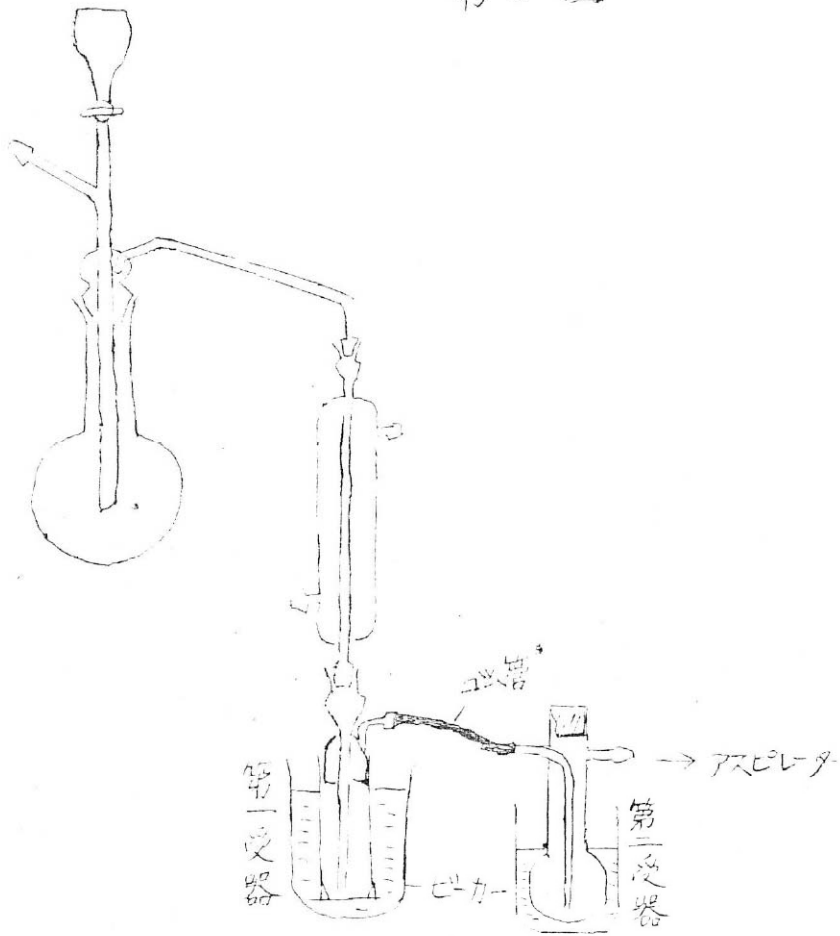
に入水、過水約 50 ml を加えて溶解物を溶解したのち、ルッ
 て過剰の過酸化ナトリウムを分解したのち、炭酸(1+1)を加

第 3 図



に入水、過水約 50 ml を加えて溶解物を溶解したのち、ルッ
 て過剰の過酸化ナトリウムを分解したのち、炭酸(1+1)を加えて中和する。この液
 は試験管アスコに移し、比重は 1.00 とする。第 1 試管には水 50 ml、第 2 試管
 には水 10 ml を入れ、溶液を逐次移したのち、炭酸 50~60 ml を加えてよく混合する。
 アスピレーターで、空気を通わすから加熱し、蒸発状態に保ち、20~30 分間で留
 液 50 ml を蒸らす。留液を(第 1 試管液と第 2 試管液)は 300 ml のビーカーに
 移し、主液、副液を合して約 150 ml をしたのち、五酸化プロピルアミン 5 g を加
 えて蒸発、炭の如く酸化を物質を過剰する。熱に保った 5% タンニン溶液 30 ml
 をかりまじりおろし、炭に加えメチルレッドを指示薬としてアンモニア水で中和した
 後、炭酸 10 滴を加える。次にこの溶液を蒸発し始めるとまで加熱し、沈殿を沈降

第3図



ちしめる。これを通過し、1 l 中に硝酸アモニウム 50g、タンニン酸と身おまが
1.5g 含む溶液を、塩素イオンの多くなるまで充分洗浄する。次殿を 110°C
で乾燥したのち、秤量したルツボ中に移し 600°C^{<注5>}で 1 時間焼く、これを冷却し、硫
酸と身おまが硝酸 3ml を加えて、皿上で注意して蒸発乾固し、炭素を完全に燃焼
したら更に 800~1000°C^{<注6>}に 30 分間加熱して冷却し、二酸化ケルマニウムとして秤量
する。

<注1> タンニン酸の中に含まれる無残物がすべてケルマニウムの中に混入するとは
考えられないが、出来るだけ純度のよいものを得るため精製した。当所で一級タン
ニン酸中の灰分を測定した結果 1.78% が得られたが、精製後は 0.026% の灰分とな
った。

<注2> 樹脂柱は直径 8mm、高さ 22cm のものを用了。

<注3> ノノリ乳鉢を十分に細粉したものを用了。

<注4> この場合硫酸酸液 1N までは差支えないとされている。

<注5> 100°C 以上では炭素により還元されて出来る一酸化ケルマニウム CeO が揮発
するといわれる。

<注6> このさい、900°C 以下では高い結果を示し、1000°C 以上では低い結果を示す。

<備考>

この分析法は、前 朝倉、花尾茂利、東光久 遊研報 46 巻 2 号 タンニンによ
るケルマニウムの定量について¹⁾ を参考としたものである。

ゲルマニウム分析方正誤表

頁	行	誤	正
1	10-11	調節した後ポリビニール溶液とフェニールアルコール溶液	調節し、沈殿抑制剤としてポリビニールアルコール溶液を加えた後フェニールアルコール溶液 (注13)
3	下 12	計算量の塩酸	計算量の塩酸
3	下 5	検量線	検量線 (注16)
5	5	石炭、活性炭中の分析法として	石炭、活性炭中のゲルマニウムの分析法として
5	13	調節し、ポリビニールアルコール溶液とフェニールアルコール溶液の一定量を	調節し、沈殿抑制剤としてポリビニールアルコール溶液を加えた後、フェニールアルコール溶液を
6	6~7	留液にフェニールアルコール、ポリビニールアルコールの両液を加えて発色させた後比色定量する。	留液に沈殿抑制剤としてポリビニールアルコール溶液を加えた後、フェニールアルコール溶液を加えて発色せしめ一定量に希釈し比色する
6	下 14	なつたらうは	なつたらうは
6	下 10~11	通気栓	通気栓
9	1		全部消す
9	2		全部消す
9	5	液量は70 ml とする。	液量を70 ml とする
10	4	炭素を	炭素が