

No. 50

地質調査所化学分析法

地球科学的試料の
化学分析法 1

地質調査所

昭和51年9月

542 : 543 : 55

地質調査所化学分析法

所長 小林 勇

地球科学的試料の化学分析法 1

地質調査所技術部化学課

まえがき

地質調査所の化学部門は、歴史的にはその内容に大きな変遷を経て今日に至っているが、ただ一貫して変わっていないのは、岩石、鉱物、その他当所の調査研究業務に関連のある地球科学的試料を対象とした化学分析と、これに関連した分析化学の研究である。この間90有余年、人が変わり、時代が変わったが、迅速性と正確性に重点をおいた方法の研究は、引継がれ、受け継がれて絶えず成果が積み重ねられてきた。

本書は、地質調査所技術部化学課で研究業務に携わっている者一同が、それぞれ専門別に対象分野を分担して、長年にわたって蓄積された研究成果と自ら体験した豊富な経験をもとに、どこの実験室でも実施できるような分析方法を重点として書き上げたものである。また、広く地球科学の研究に携わる者の参考となるように各元素の地球化学的な性質や地殻における分布、存在状態などについても記載した。

本所では、けい光X線分析装置などの大型機器によるルーチン分析も行っているが、本書の元素および系統分析の部では湿式分析法に重点をおいて記述した。これは、近年機器分析法が盛んに用いられ、ややもすると湿式分析法が軽視される傾向があるが、湿式分析法の重要性は少しも減少していないからである。例えば、地球化学的研究を行う場合、取扱う試料が一般に化学組成の複雑な岩石、土壌などであり、機器分析法を利用するには、湿式分析法でその正確さを十分検討しておく必要があるからである。

なお、最近の分析化学の進歩は目ざましいものがあり、今後新しい分析方法が完成すれば、本書に記載された方法も当然改訂する必要が生じてくる。この場合には従来通り地質調査所化学分析法によって改訂していく予定である。

本書利用上の参考として構成内容について述べる。

第I部には、本書全体に共通した取り決め事項について記載したほか、有害な試薬を使用した廃液の処理法などについても記載した。

第II部には、主な元素42種についてその存在と資源、化学的性質、分析方法概論および第III部に取り上げていない単成分の分析方法について記載した。

第III部には、岩石、鉱物の系統分析方法を記載した。ここで取り上げた対象は、けい酸塩岩石（粘土などを含む）、石灰石、ドロマイト、鉄鉱石、マンガン鉱石（マンガンノジュールを含む）、チタン鉱石、クロム鉱石、硫化鉱石、りん鉱石、ほたる石、石こう、ボーキサイト鉱などである。特に、けい酸塩岩石については迅速分析方法も記載した。また、ある種の鉱石については、産地による含有成分（微量成分）の特徴、用途の上からみた有害成分の問題にも触れて説明を加えた。

なお、第II部および第III部において用いられる原子吸光法は、第VII部にまとめて記載し、個々には触れないこととした。

第IV部には、一般鉱石類を対象とした現地における品位分析、岩石・土壌・自然水などを対象とした微量成分の野外分析方法などを記載したが、ここでは分析化学を専門とする者でなくても容易に操作ができるような配慮を払った。したがって、鉱床調査や地化学探査などに携わ

る研究者には利用価値が高いものとする。なおこのほか、堆積物および天然ガスの試料採取法について記載した。

第Ⅴ部には、表流水、地下水、海水、温泉水、鉱山廃水、コア間げき水、ガス付随水などを対象とした水質分析方法を記載した。ここでは分析操作ばかりでなく、試料の採取方法、各分析項目についての説明、水質解析法などについても詳述した。

第Ⅵ部には、燃料資源としての石炭と天然ガスのほか、堆積岩中の有機物（抽出性有機物、アミノ酸、アミノ糖など）の分析方法を記載した。

第Ⅶ部には、地球化学的試料の分析によく用いられる機器分析法として原子吸光分析法、発光分光分析法、けい光X線分析法を選び、原子吸光法によるけい酸塩岩石、石灰石、りん鉱石、鉄鉱石などの少量ないし微量成分の定量法、発光分光分析法による岩石・鉱石中の少量ないし微量成分の検出、定量法、けい光X線分析法によるけい酸塩岩石中の主成分・微量成分の定量法、鉱石・鉱物の定量法について記載した。

付録には、滴定用および検量線用各種標準溶液の調製法と標定法、指示薬の調製法、標準溶液の各成分に対する滴定濃度、元素と化合物および化合物相互間の換算係数表、有機試薬の説明、一般的な無機・有機試薬溶液の調製法などを集録して記載した。また、各元素の地殻における平均存在量、海水中の各元素の平均含有量、国際原子量表も表示した。

なお、本書は都合により3分冊として出版する予定である。

本書の執筆にあたり、鉱床部五十嵐俊雄技官および技術部倉沢一技官から、存在と資源の項で多くの御協力と貴重な助言をいただいた。資料室花岡芳枝事務官には編集などで多大な御協力をいただいた。また、山井勝次事務官、金子京子事務官、栗山新二門事務官には、原稿の整理その他で手を煩わすことが多かった。ここに厚く感謝の意を表する。

1976年 化学分析法編集委員会

執筆者 (50音順)

阿部喜久男	寺島滋
○池田喜代治	寺島美南子
大場信雄	○東野徳夫
大森えい	○永井茂
○大森貞子	○永田松三
○加藤甲壬	西村富子
川野昌樹	○藤貫正
○貴志晴雄	前田憲二郎※
後藤隼次	三田直樹
○関根節郎※	望月常一
○竹田栄蔵※	五十嵐俊雄 (鉱床部)

○印 編集委員

※印 元所員

目 次

まえがき

第I部 分析実施上の注意

1. 本書分析方法の共通とりきめ事項	竹田 栄蔵	1
1.1 分析試料の調製		1
1.2 はかりおよび量器		1
1.3 その他		2
2. 試 薬	竹田 栄蔵	2
2.1 試薬の濃度表示方法		2
2.1.1 一般試薬		2
2.1.2 標準溶液		3
2.1.3 検量線用標準溶液		4
3. 有害薬品廃液の処理法	藤貫 正	4
3.1 シアン化合物		5
3.2 水銀化合物		5
3.3 クロム化合物		6

第II部 元 素

1. アルミニウム	貴志 晴雄	7
1.1 存在と資源*		7
1.2 化学的性質		8
1.3 分析方法概論		9
1.3.1 分解方法		9
1.3.2 分離方法		10
1.3.3 定量方法		11
2. ひ 素	東野 徳夫	12
2.1 存在と資源*		12
2.2 化学的性質		13
2.3 分析方法概論		14
2.3.1 分解方法		14
2.3.2 分離方法		14
2.3.3 定量方法		15
2.4 鉱石中のひ素定量方法		16
2.5 岩石中のひ素定量方法		17
3. 金 ・ 銀	貴志 晴雄・川野 昌樹	19
3.1 存在と資源*		19

* 五十嵐俊雄(鉱床部)執筆

3.2	化学的性質	21
3.3	分析方法概論	23
3.3.1	分解方法	23
3.3.2	分離方法	24
3.3.3	定量方法	24
3.3.4	乾式分析法	26
4.	ほう素	寺島美南子・藤貫 正 27
4.1	存在と資源*	27
4.2	化学的性質	29
4.3	分析方法概論	30
4.3.1	分解方法	30
4.3.2	分離方法	30
4.3.3	定量方法	31
4.4	岩石中のほう素定量方法	33
4.4.1	よう素滴定法	33
4.4.2	メチレンブルー吸光光度法	34
5.	バリウム	寺島 滋 35
5.1	存在と資源*	35
5.2	化学的性質	37
5.3	分析方法概論	38
5.3.1	分解方法	38
5.3.2	分離方法	38
5.3.3	定量方法	39
5.4	鉱石中のバリウム定量方法	40
5.5	岩石中のバリウム定量方法	40
6.	ベリリウム	関根 節郎 41
6.1	存在と資源*	42
6.2	化学的性質	42
6.3	分析方法概論	43
6.3.1	分解方法	43
6.3.2	分離方法	43
6.3.3	定量方法	45
6.4	鉱石中のベリリウム定量方法	46
6.5	岩石中のベリリウム定量方法	46
7.	ビスマス	貴志 晴雄・加藤 甲壬 48
7.1	存在と資源*	48
7.2	化学的性質	49
7.3	分析方法概論	50
7.3.1	分解方法	50
7.3.2	分離方法	50

7.3.3	定量方法	52
7.4	鉍石中のビスマス定量方法	53
7.4.1	EDTA滴定法	54
7.4.2	DDTC吸光光度法	55
8.	カルシウム	藤貫 正 57
8.1	存在と資源*	57
8.2	化学的性質	58
8.3	分析方法概論	59
8.3.1	分解方法	59
8.3.2	分離方法	60
8.3.3	定量方法	61
9.	カドミウム	関根 節郎 62
9.1	存在と資源*	62
9.2	化学的性質	63
9.3	分析方法概論	63
9.3.1	分解方法	63
9.3.2	分離方法	64
9.3.3	定量方法	65
9.4	鉍石中のカドミウム定量方法	66
9.5	岩石中のカドミウム定量方法	67
10.	コバルト	東野 徳夫 68
10.1	存在と資源*	68
10.2	化学的性質	69
10.3	分析方法概論	71
10.3.1	分解方法	71
10.3.2	分離方法	71
10.3.3	定量方法	71
10.4	鉍石中のコバルト定量方法	72
10.4.1	酸化物重量法	72
10.4.2	ニトロソR塩吸光光度法	73
10.5	岩石中のコバルト定量方法	74
11.	クロム	貴志 晴雄 75
11.1	存在と資源*	75
11.2	化学的性質	76
11.3	分析方法概論	78
11.3.1	分解方法	78
11.3.2	分離方法	78
11.3.3	定量方法	79
11.4	鉍石中のクロム定量方法	81
11.5	岩石中のクロム定量方法	81

11.5.1	クロム酸吸光光度法	81
11.5.2	ジフェニルカルバジド吸光光度法	81
12.	銅	貴志 晴雄・加藤 甲壬 83
12.1	存在と資源*	83
12.2	化学的性質	85
12.3	分析方法概論	87
12.3.1	分解方法	87
12.3.2	分離方法	87
12.3.3	定量方法	88
12.4	鉱石中の銅定量方法	90
12.4.1	チオ硫酸ナトリウム滴定法	90
12.4.2	アンモニア吸光光度法	92
12.5	岩石中の銅定量方法	93
13.	ふっ素	永井 茂 94
13.1	存在と資源*	94
13.2	化学的性質	95
13.3	分析方法概論	96
13.3.1	分解および分離方法	96
13.3.2	定量方法	97
13.4	岩石中のふっ素定量方法	98
14.	鉄	後藤 隼次 100
14.1	存在と資源*	100
14.2	化学的性質	101
14.3	分析方法概論	102
14.3.1	分解方法	102
14.3.2	分離方法	103
14.3.3	定量方法	104
15.	ゲルマニウム	竹田 栄蔵 105
15.1	存在と資源*	105
15.2	化学的性質	107
15.3	分析方法概論	108
15.3.1	分解方法	108
15.3.2	分離方法	109
15.3.3	定量方法	110
15.4	鉱石中のゲルマニウム定量方法	110
15.5	石炭・亜炭中のゲルマニウム定量方法	112
16.	ハロゲン	池田喜代治 115
16.1	存在と資源*	115
16.2	化学的性質	116
16.3	分析方法概論	118

16.3.1	分解方法	118
16.3.2	分離方法	118
16.3.3	定量方法	119
16.4	水溶性ハロゲン定量方法	120
16.4.1	ハロゲン化銀重量法	121
16.4.2	硝酸銀-チオシアン酸塩逆滴定法	121
16.4.3	チオシアン酸第二水銀吸光光度法	122
16.5	岩石中の塩素定量方法	122
17.	水 銀	加藤 甲壬・東野 徳夫…123
17.1	存在と資源*	123
17.2	化学的性質	125
17.3	分析方法概論	126
17.3.1	分解方法	126
17.3.2	分離方法	127
17.3.3	定量方法	127
17.4	鉱石中の水銀定量方法	128
17.4.1	金板アマルガム重量法	129
17.4.2	チオシアン酸塩滴定法	130
17.5	土壌・岩石中の水銀定量方法	131
17.5.1	ジチゾン比色法	131
17.5.2	無炭原子吸光法	132
18.	カリウム	大森 江い…134
18.1	存在と資源*	134
18.2	化学的性質	136
18.3	分析方法概論	137
18.3.1	分解方法	137
18.3.2	分離方法	137
18.3.3	定量方法	138
19.	マグネシウム	藤貫 正…139
19.1	存在と資源*	139
19.2	化学的性質	141
19.3	分析方法概論	142
19.3.1	分解方法	142
19.3.2	分離方法	142
19.3.3	定量方法	143
20.	マンガン	永井 茂…144
20.1	存在と資源*	144
20.2	化学的性質	145
20.3	分析方法概論	146
20.3.1	分解方法	146

20.3.2	分離方法	146
20.3.3	定量方法	147
21.	モリブデン	東野 徳夫…148
21.1	存在と資源*	148
21.2	化学的性質	149
21.3	分析方法概論	150
21.3.1	分解方法	150
21.3.2	分離方法	150
21.3.3	定量方法	151
21.4	鉱石中のモリブデン定量方法	152
21.4.1	モリブデン酸鉛重量法	152
21.4.2	チオシアン酸塩吸光光度法	153
21.5	岩石中のモリブデン定量方法	154
21.5.1	チオシアン酸塩吸光光度法	154
21.5.2	ジチオール吸光光度法	155
22.	ナトリウム	大森 江い…156
22.1	存在と資源*	156
22.2	化学的性質	158
22.3	分析方法概論	159
22.3.1	分解方法	159
22.3.2	分離方法	159
22.3.3	定量方法	160
23.	ニッケル	貴志 晴雄…160
23.1	存在と資源*	160
23.2	化学的性質	162
23.3	分析方法概論	163
23.3.1	分解方法	163
23.3.2	分離方法	163
23.3.3	定量方法	164
23.4	鉱石中のニッケル定量方法	165
23.4.1	EDTA滴定法	165
23.4.2	ジメチルグリオキシム吸光光度法	167
23.5	岩石中のニッケル定量方法	167
24.	りん	竹田 栄藏…168
24.1	存在と資源*	168
24.2	化学的性質	170
24.3	分析方法概論	172
24.3.1	分解方法	172
24.3.2	分離方法	172

24.3.3	定量方法	173
25.	鉛永井 茂	175
25.1	存在と資源*	175
25.2	化学的性質	176
25.3	分析方法概論	177
25.3.1	分解方法	177
25.3.2	分離方法	177
25.3.3	定量方法	178
25.4	鉱石中の鉛定量方法	179
25.4.1	EDTA滴定法	179
25.4.2	チオ硫酸ナトリウム滴定法	179
25.5	岩石中の鉛定量方法	180
26.	いおう貴志 晴雄	181
26.1	存在と資源*	181
26.2	化学的性質	182
26.3	分析方法概論	184
26.3.1	分解方法	184
26.3.2	分離方法	185
26.3.3	定量方法	186
26.4	鉱石中のいおう定量方法	187
27.	アンチモン東野 徳夫	188
27.1	存在と資源*	188
27.2	化学的性質	189
27.3	分析方法概論	190
27.3.1	分解方法	190
27.3.2	分離方法	191
27.3.3	定量方法	191
27.4	鉱石中のアンチモン定量方法	192
27.5	岩石中のアンチモン定量方法	193
28.	セレン・テルル貴志 晴雄・前田憲二郎	195
28.1	存在と資源*	195
28.2	化学的性質	196
28.3	分析方法概論	198
28.3.1	分解方法	198
28.3.2	分離方法	198
28.3.3	定量方法	199
28.4	鉱石中のセレン定量方法	200
28.4.1	還元重量法	200
28.4.2	DAB吸光光度法	201

28.5	鉍石中のテルル定量方法	201
29.	けい素	大森 江い 202
29.1	存在と資源*	202
29.2	化学的性質	206
29.3	分析方法概論	207
29.3.1	分解方法	207
29.3.2	分離方法	208
29.3.3	定量方法	209
30.	すず	藤貫 正 210
30.1	存在と資源*	210
30.2	化学的性質	211
30.3	分析方法概論	212
30.3.1	分解方法	212
30.3.2	分離方法	212
30.3.3	定量方法	213
30.4	鉍石中のすず定量方法	214
30.5	岩石中のすず定量方法	217
31.	トリウム	関根 節郎・望月 常一 218
31.1	存在と資源*	218
31.2	化学的性質	220
31.3	分析方法概論	220
31.3.1	分解方法	220
31.3.2	分離方法	221
31.3.3	定量方法	222
31.4	鉍石中のトリウム定量方法	223
31.4.1	酸化物重量法	224
31.4.2	EDTA滴定法	224
31.5	岩石中のトリウム定量方法	225
32.	チタン	後藤 隼次 226
32.1	存在と資源*	226
32.2	化学的性質	227
32.3	分析方法概論	228
32.3.1	分解方法	228
32.3.2	分離方法	228
32.3.3	定量方法	228
33.	ウラン	望月 常一・関根 節郎 229
33.1	存在と資源*	229
33.2	化学的性質	230
33.3	分析方法概論	232
33.3.1	分解方法	232

33.3.2	分離方法	232
33.3.3	定量方法	233
33.4	鉍石中のウラン定量方法	235
33.4.1	第二セリウム塩滴定法	235
33.4.2	過酸化水素吸光光度法	236
33.5	岩石中のウラン定量方法	237
34.	バナジウム	貴志 晴雄…238
34.1	存在と資源*	238
34.2	化学的性質	239
34.3	分析方法概論	241
34.3.1	分解方法	241
34.3.2	分離方法	241
34.3.3	定量方法	242
34.4	鉍石中のバナジウム定量方法	243
34.5	岩石中のバナジウム定量方法	244
35.	タングステン	貴志 晴雄…245
35.1	存在と資源*	245
35.2	化学的性質	247
35.3	分析方法概論	248
35.3.1	分解方法	248
35.3.2	分離方法	249
35.3.3	定量方法	250
35.4	鉍石中のタングステン定量方法	250
35.4.1	融解重量法	251
35.4.2	酸分解重量法	252
35.5	岩石中のタングステン定量方法	252
36.	亜鉛	加藤 甲壬・貴志 晴雄…254
36.1	存在と資源*	254
36.2	化学的性質	255
36.3	分析方法概論	256
36.3.1	分解方法	256
36.3.2	分離方法	256
36.3.3	定量方法	257
36.4	鉍石中の亜鉛定量方法	258
36.5	岩石中の亜鉛定量方法	259
37.	ジルコニウム(付ハフニウム)	貴志 晴雄…261
37.1	存在と資源*	261
37.2	化学的性質	262
37.3	分析方法概論	263
37.3.1	分解方法	263

37.3.2	分離方法	264
37.3.3	定量方法	265
37.4	鉱石中のジルコニウム定量方法	266
37.5	岩石中のジルコニウム定量方法	267
付	ハフニウムの定量	268

凡 例

1. 化学用語については主として日本標準規格の分析化学用語 および 化学大辞典（共立出版，昭和35～38年）の用語を使用した，慣用語を使用したところもある．地学用語は主として地学事典（平凡社，昭和46年）によった．

2. 元素・化合物の物理性・化学性などの数値は化学便覧（丸善，昭和41年）によった．また，元素の存在量の数値は主としてつぎの文献によった．

TAYLOR, S. R. (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 28, p. 1273 ~ 1285.

TUREKIAN, K. H. and WEDEPOHL, K. H. (1961) Distribution of the elements in major units of the earth crust. *Bull. Geol. Soc. America*, vol. 72, p. 175 ~ 192.

WEDEPOHL, K. H. ed. (1969, 1970) *Handbook of Geochemistry*, vol. II/1, II/2. Springer-Verlag, Berlin.

HAWKES, H. E. and WEBB, S. (1962) *Geochemistry in Mineral Exploration*. Harper and Row, New York.

RILEY, J. P. and SKIRROW, G. (1965) *Chemical Oceanography*, vol. 1, Academic Press, London, p. 163 ~ 165.

3. 化学的性質の項では，つぎの図書を参考とした．

高木誠司（1970）新訂定性分析化学中巻．第23版，南江堂，東京．

TREADWELL, F. P. and HALL, W. T. (1937) *Analytical Chemistry*. vol. 1, John Wiley, New York, 597 p.

4. 引用文献については各章ごとにまとめたが，参考文献については大部分を付録にまとめた．

第 I 部 分析実施上の注意

1. 本書分析方法の共通とりきめ事項

1.1 分析試料の調製

本書で取扱う試料は固体、液体、気体の 3 種にわたるが、ここでは固体試料の調製について述べる。なお、液体試料については第 V 部を、気体試料については第 IV 部 5、6 および第 VI 部 2 をそれぞれ参照されたい。

固体試料には岩石、鉱石、土壌などがある。試料調製の上で最も重要なことは、一回の分析に供する試料が、試料全体を代表するものでなければならないということである。このため、粉碎、縮分の段階での混合を十分に行う必要がある。また異物の混入を防ぐよう特に注意しなければならない。

岩石、鉱石などの試料はまず、特殊鋼製乳ばちで粉碎するが、大き過ぎる場合は清潔な布製の袋に入れ、鋼鉄製の鉄板上で打ち砕いたのち、袋の内容物を特殊鋼製の乳ばちに移し^{注1)} 飛散させないように注意しながら径 5 mm 程度になるまで粉碎する^{注2)}。これを清浄な硫酸紙の上に移し、繰り返しまんべんなく混合したのち、円錐状に積み上げる。これを上から押しつぶして平らな円形とし、そのほぼ中心を通る 2 本のすじを入れて円を 4 つの扇形に分ける。これらの相対する 2 つを残して他を捨てる。残した分を再びよく混合し、前と全く同じ操作を繰り返して試料の分量を減らしてゆき、約 120 g とする。これを特殊鋼製乳ばちで再び粉碎して砂粒程度としたのち、前記円錐四分法で約 30 g とする。つぎにこれをめのう乳ばちで粒径 0.074 ~ 0.149 mm にすりつぶし、広口びん (30 ~ 50 ml) に入れて分析試料とする。

土壌は紙袋に入れたまま風通しのよいところで風乾状態とし、紙袋の外側から木片などで軽くたたき、団塊を細かく砕く。つぎに前記の円錐四分法を行い試料を縮分して約 30 g としたのち、めのう乳ばちで粒径 0.149 mm 以下にすりつぶして分析試料とする。

注 1) 一度に全部入れず数回に分けて粉碎したほうが能率的である。

2) この段階までに試料は全く損失してはならない。

1.2 はかりおよび量器

化学分析で用いられるはかりは、化学はかりと上ざらはかりである。化学はかりは、ひょう量 100 g または 200 g、感量 0.1 mg 以下のものを用いる。ひょう量とはそのはかりで正確には

かることのできる最大重量をいい、感量とは最大荷重、すなわちその化学はかりに示されているひょう量で釣合っているとき、このはかりで感ずる最小の重量差をいうのである。

上ざらばかりは試料の調製や試薬類の調製などのように、とくに精密を要しないものに用いる。いろいろ種類があるが、一般の実験室ではひょう量 2 kg で感量 1 g のもの、ひょう量 500 g で感量 500 mg のものおよびひょう量 100 g で感量 100 mg のものの 3 種類位用意しておけば十分であろう。

その他の計量器としては、温度計、ピペット、ビュレット、メスフラスコおよびメスシリンダーなどがあるが、これらはいずれも検定を受けたものを使用する。

なお本書では、固体または液体の試料、試薬などをはかる場合、10 g とあるときは上ざらばかり、正しく 10 g とあるときは化学はかりを使用し、また約 10 ml とあるときは目分量、10 ml とあるときはスポイト付ピペットまたはメスシリンダー、正しく 10 ml とあるときはピペット、ビュレットあるいはメスフラスコを使用する。

1.3 その他

- 1) 分析は同一試料について 2 回以上行うことを原則とする。
- 2) 分析に際しては、全操作を通じて空試験を行い、分析値を補正することを原則とする。
- 3) 分析結果は、求める値より一けた下まで求めて、最後のけたを四捨六入する。最後のけたが 5 の場合、上のけたの数値が偶数のときは切捨て、奇数のときは切上げる。通常は % で示すが、ppm, ppb, ppm, mg/l などでも示すこともある。
- 4) 温度は 20°C を標準温度とし、15~20°C を常温とする。1~15°C の場所を冷所とする。また、水については 60~70°C を温水、約 100°C を熱水、10°C 以下を冷水とする。
- 5) 単に水とあるときは蒸留水または脱塩水とする。
- 6) 分析用ガラス器具、陶磁器類は特に規定のない限り、JIS R 3503 (1958) などに規定されているものを用いる。
- 7) 濾紙類は JIS P 3801 (1956) に規定されているものを用いる。

2. 試 薬

試薬は純良なものを使用し、特に規定のない限り、JIS K の規格による最上級品位のものを使用する。また単に塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、ふっ化水素酸、りん酸、酢酸およびアンモニア水とあるときは JIS K 8002 (1961) などで規定されている試薬試験溶液類とその調製法によるもので、これを第 I-1 表に示す。なお、有機試薬については付録にまとめて記述した。

2.1 試薬の濃度表示方法

2.1.1 一般試薬

第 I-1 表

名 称	比 重 (d)	濃 度 (%)	規 定 度 (N)	沸 点(760 mmHg)
塩 酸	1.19	約 35	約 12	108.6° (20.4%)
硫 酸	1.84	" 95	" 36	330° (98.3%)
硝 酸	1.42	" 60	" 14.5	120.5° (68%)
過 塩 素 酸	1.55	" 60	" 9	203° (72%)
ふ っ 化 水 素 酸	1.14	" 46	" 27	120° (34%)
り ん 酸	1.7	" 85	" 15	—
酢 酸	1.05	" 99.5	" 17	—
ア ン モ ニ ア 水	0.90	" 28 (NH ₃)	" 15	—

酸類などの濃度表示に、塩酸 (1 + 2) とあるのは塩酸 (第 I-1 表) 1 ml に水 2 ml を加えたものである。

固体試薬溶液の濃度は通常、溶液 100 ml 中の溶質 (無水物) の g 数で示すが、本書では特にことわっているもの以外は、結晶水を含んだままの溶質の w/v% でもよいこととし、単に % で表わす。分析試薬の中には結晶水を含んだものがかなり多く、一々無水物に換算することはきわめて繁雑であり、実際問題として、これが分析結果に影響を及ぼすような例は少ないからである。

液体試薬溶液の濃度は、溶液 100 ml 中の溶質の ml 数、すなわち v/v% で示し vol% で表わす。

2.1.2 標準溶液

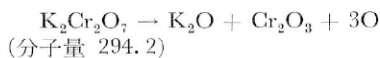
標準溶液の濃度は一般に規定度 (Normality)、モル濃度 (Molarity)、滴定濃度 (Titer) など で示す。

1) 規定度 規定度は通常 N で表示する。1 N 溶液というのは、溶液 1 l 中に 1 g 当量の溶質が溶けている溶液であり、xN 溶液というのは、溶液 1 l 中に xg 当量の溶質が溶けている溶液である。物質の 1 g 当量というのは水素 1 g 原子 (1.008 g) を含むか、またはそれに対応する量である。規定度を用いる利点は、規定度の同じ溶液は反応にあたってそのおのおのの等容積が互いに当量となることである。例えば、N/10 塩酸 10 ml と N/10 水酸化ナトリウム溶液 10 ml は互いに当量であり、これらを混合すると完全に中和する。

2) モル濃度 モル濃度は通常 M で表示する。1 M 溶液というのは、溶液 1 l 中に 1 モルの溶質が溶けている溶液であり、xM 溶液というのは溶液 1 l 中に x モルの溶質が溶けている溶液である。

3) 規定度とモル濃度との関係 規定度とモル濃度は 1 塩基酸、1 酸塩基の場合は相等しい。すなわち 1 N 溶液はそのまま 1 M 溶液であるが、多塩基酸および多酸塩基の場合はモル濃度は規定度よりも常に大きい。普通の中和滴定や沈殿滴定の場合は両者の換算は簡単であるが、酸化還元滴定の場合は必ずしも簡単ではない。例えば、重クロム酸カリウム溶液を酸化還元滴定に使用する場合について考えてみよう。

重クロム酸カリウムが酸化剤として働くのは



の式からわかるように1分子の重クロム酸カリウムから3原子の酸素を生じ、この酸素が酸化にあずかるのであって、これは6原子の水素に相当する。したがってこの場合の重クロム酸カリウムの1 N溶液は式量294.22の1/6すなわち、 $294.22/6=49.037$ gを水に溶解して1 lとしたものである。

一方同じ重クロム酸カリウム溶液を沈殿滴定に使用する場合、例えば酢酸ナトリウムの存在においてクロム酸バリウムを沈殿させる場合を考えると



の式からわかるように、1分子の重クロム酸カリウムから2分子のクロム酸バリウムが沈殿し、これは水素4原子に相当する。したがってこの場合の重クロム酸カリウムの1 N溶液は式量の1/4すなわち、 $294.22/4=73.555$ gを水に溶解したものである。

このように重クロム酸カリウムは同じ1 N溶液でも、使用目的によってそのモル濃度がちがう。すなわち前者の場合は1/6M溶液であり、後者の場合は1/4M溶液であって、換言すると重クロム酸カリウムの1 M溶液は酸化還元滴定に使用する場合は6 N溶液であり、沈殿滴定に使用する場合は4 N溶液である。同様の例はよう素酸カリウムや過マンガン酸カリウムでも見られる。

4) 滴定濃度 滴定に使用する標準溶液の1 mlが、目的とする成分の何 mgに相当するかを示した値を、その成分に対する標準溶液の滴定濃度またはタイターという。例えば N/10 重クロム酸カリウム標準溶液の酸化第二鉄 (Fe_2O_3) に対する滴定濃度は7.985 mgである。本書では各種標準溶液の各成分に対する滴定濃度を一括して付録に記載した。

2.1.3 検量線用標準溶液

吸光度分析や原子吸光分析では、あらかじめ目的とする元素について既知濃度の標準系列を作り、それぞれの吸光度を測定して濃度と吸光度との関係を作図し、いわゆる検量線を作成する。この目的に使用する標準溶液は、1 ml中のその元素の相当量が端数のつかない数値(通常1.0 mg)のものを作り、これを原液として適当にうすめて使用するものとする。そしてこの標準溶液は、例えば標準ナトリウム溶液(1.0 mg Na/ml)のように表示し、滴定用標準溶液と区別した。すなわち、滴定用標準溶液の場合は、例えば **N/10 塩化ナトリウム標準溶液** のように表示している。

なお、各種標準溶液の調製方法や標定法などについては一括して付録に記載した。

3. 有害薬品廃液の処理法

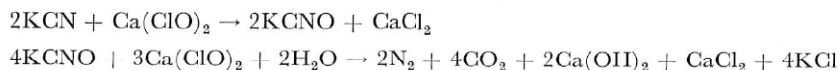
環境汚染の問題が大きな社会問題となっている現情勢下で、化学実験室からその原因をかもし出すようなことは極力避けなければならない。ドラフトチャンパーからの有害ガスは洗浄して排気しなければならないし、また強酸性または強アルカリ性の廃液や有害物質含有廃液は処理してから廃棄しなければならないことは勿論である。また必要量以上の試薬は添加しないと

いう心構えも大切である。

最近、電解法や鉄粉法など比較的操作も簡単でコンパクトな排水処理装置が市販されており、総合的にはこれらの装置を用いなければ所期の目的を達成することは困難であるが、ここでは水質汚濁防止法によって規制されている有害物質のうち、シアン、水銀およびクロム化合物含有廃液をバッチ方式で処理する場合の概略を述べる。

3.1 シアン化合物

シアン化合物は重金属イオンのマスキングに用いられることが多い。シアン化合物はアルカリ性で次亜塩素酸塩によって酸化され、窒素と二酸化炭素に分解する。例えば、次亜塩素酸カルシウムを用いると



のように反応して分解する。ただし、この反応が完全に行われるための条件は、pH が10~12、シアン濃度が 500 ppm以下でなければならない。分解が完全に行われたか否かの判定は、よう化カリウムでんぷん試験紙で行う。

実際には、シアン化合物を含む廃液をほうろくタンクなどに集めておき、pH を 10~12に調節し適当量の次亜塩素酸塩を加えてかき混ぜる。分解反応によって発生する窒素と二酸化炭素の発ぼうが止んだのち、よう化カリウムでんぷん試験紙を浸して、もし青紫色を呈すれば完全に分解しているので、pH を中性付近に調節したのち廃棄する。もし青紫色を呈さない場合は次亜塩素酸塩を更に少量追加し、発ぼうが停止したときよう化カリウムでんぷん試験紙でテストし、青紫色を呈するまで次亜塩素酸塩を追加する。また、もし次亜塩素酸塩を追加しても発ぼうしないときは、次亜塩素酸塩が大過剰なためよう化カリウムでんぷん試験紙が変色しないので、直ちに中和して廃棄する。

シアン化合物処理用の次亜塩素酸塩は“シアントール”(次亜塩素酸カルシウム) などという名称で市販されている。

3.2 水銀化合物

水銀化合物は、鉄の酸化還元滴定を行う際に添加する塩化第二水銀が使用ひん度および量的に最も多いと思われるので、主にこの操作の際の処理法について述べる。もっとも ISO 規格では、多少操作の時間は長くなってもアルミニウム板または硫化水素による還元を行い、水銀化合物を用いない方法を採用しているように、今後は累積していくような有害試薬の使用は努めて避け、別法を考えていくことが必要であろう。

水銀化合物は硫化物やアマルガムとして、また活性炭で吸着して回収する方法もあるが、最近では水銀吸着樹脂による分離法が効果的といわれている。

水銀吸着樹脂には、水銀のみを選択的に吸着するものと、他の元素特に親銅元素を若干吸着するものがある。吸着される水銀の形態は、無機態、有機態のいずれでもよく、コロイド状の

場合は粒径によって吸着のされ方が異なることもある。金属水銀は吸着されない。吸着時の酸濃度は、pH 3～5で吸着させる樹脂が多いが、最近では強酸性（例えば10%硫酸溶液）で吸着させる樹脂もある。

実際には水銀吸着樹脂をプラスチック円筒に詰め（径5 cmの円筒に樹脂を50 cm以上の長さに詰める）、流下方式で処理する溶液を流す。すなわち、鉄滴定後の溶液は樹脂の種類によってそのまま、またはpHを3～5に調節したのち、ゆっくりと樹脂柱を通す。樹脂の種類や使用量、流速、溶液の組成、水銀濃度などで異なるが、樹脂1 lで40～100 gの水銀を吸着する。

これらの樹脂は“選択性水銀吸着剤”“水銀吸着用樹脂”などの名称で市販されている。なお、水銀を吸着した樹脂は、販売先または水銀回収業者が引取ってくれる。

3.3 クロム化合物

クロム化合物は重クロム酸カリウムによる酸化還元滴定のほか、クロム酸混液としてガラス器具の洗浄によく用いられる。

クロム化合物の処理は、クロム(VI)に還元剤を加えてクロム(III)にしたのち、アルカリ性とし水酸化物として沈殿させる方法、溶液をアルカリ性としたのちカルシウムまたはバリウム塩を加えてクロム酸カルシウムまたはクロム酸バリウムとして沈殿させる方法とがある。前者の方法では、溶液のpHを3付近とし、亜硫酸ナトリウムなどの還元剤を加えてクロムを完全に還元したのち、ソーダ灰、消石灰などを加えてクロムを沈殿させて除去する。後者の方法は、水酸化ナトリウム溶液を加えてpH 9.0～9.5に調節したのちカルシウム塩（バリウム塩）を加えてかき混ぜ、クロム(VI)をクロム酸カルシウム（バリウム）として、クロム(III)を水酸化クロムとして、硫酸イオンを硫酸カルシウム（バリウム）としてそれぞれ沈殿させて除去する。

鉄滴定後の溶液は、ほとんどクロム(III)として存在するので、水銀を分離したのち直ちにアルカリ性としてクロムを沈殿させて除去する。

クロム酸混液を使用した器具類の洗浄水は、一部はクロム(III)も含むが大部分はクロム(VI)なので、ほうろろタンクなどに集め、水酸化ナトリウム溶液（約20%）をやや過剰に加えてpHを9.0～9.5にする。これに塩化カルシウム濃厚溶液を加えてかき混ぜる。上澄み液の一部を試験管に取り、硫酸（1+3）を滴加して微酸性とし、これにジフェニルカルバジドエチルアルコール溶液（0.1%）を加えて、桃色を呈さなくなるまで塩化カルシウム溶液を加える。クロム酸混液洗浄水中の硫酸イオンもカルシウムと反応して硫酸カルシウム・2水塩（石こう）を生じて沈殿するので、沈殿量はかなり多くなる。沈殿が生成したのち適当な高分子凝集剤を加えると沈殿が凝集して汚過が非常に早い。塩化カルシウムの代わりに塩化バリウムを用いてもよい。

クロム処理剤は、“デルタクロム”“クロムトール”などの名称で市販されている。

第II部 元 素

1. アルミニウム

Al; 原子番号 13; 原子量 26.9815; 比重 2.70; 融点 660°C; 沸点 2270°C; イオン半径 0.51Å; 酸化数 +3

1.1 存在と資源

アルミニウムは親石元素で地殻中に多く存在し、その平均存在量は8.23%である。天然には金属や硫化物として存在せず、主として酸化物(含水塩、複合酸化物を含む)か、アルミノけい酸塩として存在し、一部分は硫酸塩、ふっ化物などのアルミニウム塩の鉱物として存在する。

アルミニウムはいん鉄およびいん石中の単硫鉄鉱中にはほとんど存在せず、石質いん石中に平均1.86%含まれている。

火成岩中のアルミニウムの平均含有量は超苦鉄質岩2.0%、玄武岩8.76%、花こう岩7.70%である。火成岩中ではアルミニウムは長石類 feldspar——正長石 orthoclase $(K, Na)AlSi_3O_8$ 、斜長石 plagioclase $x(NaAlSi_3O_8) \cdot y(CaAlSi_3O_8)$ 、微斜長石 microcline $(K, Na)AlSi_3O_8$ など——準長石類 feldspathoid——白りゅう石 leucite $KAlSi_2O_6$ 、霞石 nepheline $(Na, K)AlSi_3O_8$ など——、雲母類 mica——黒雲母 biotite $xK_2(Mg, Fe)_6Si_6Al_2O_{20}(OH, F)_4 \cdot yK_2(Mg, Fe)_5AlSi_5Al_3O_{20}(OH, F)_4$ など——、輝石族 pyroxene——普通輝石 augite $(Ca, Mg, Fe^{II}, Fe^{III}, Ti, Al)_2(Si, Al)_2O_6$ など——、角せん石族 amphibole——普通角せん石 hornblende $(Ca, Na, K)_{2-3}(Mg, Fe^{II}, Al)_5(Si, Al)_2Si_6O_{22}(OH)_2$ など——のアルミノけい酸塩として存在する。

堆積岩中のアルミニウムの平均含有量はけつ岩6.0%、砂岩2.5%、炭酸塩岩0.42%で、アルミニウムはカオリナイト kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 、モンモリロナイト montmorillonite $MI_{0.67/2} \cdot Al_2(Si_{7.33/2}Al_{0.67/2})O_{10}(OH)_2$ (MI は +1 価の交換性イオン) などの粘土鉱物としても含まれている。

変成岩中にはけい線石 sillimanite、紅柱石 andalusite、らん(藍)晶石 kyanite が存在するが、これらはいずれも Al_2SiO_5 の化学式をもつ同質異像として有名である。コランダム corundum $\alpha-Al_2O_3$ の赤色種はルビー ruby、青色種はサファイア sapphire とよばれ、宝石として珍重されており、主として砂鉱床中に産する。

またせん晶石 spinel $(Mg, Fe, Zn, Mn)Al_2O_4$ は変成岩、火成岩の副成分鉱物として存在する。

みょうばん石 alunite $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, アルミナイト aluminite $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, アルノーゲン alunogen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 鉄みょうばん halotrichite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ などは変質岩石中に存在する。

氷晶石 cryolite Na_3AlF_6 がグリーンランドのペグマタイト中に産出する。

一般に陸水中にはアルミニウムは 0.5 ppm 以下しか存在しないが、温泉、鉱泉、坑内水など酸性の水には数 ppm ~ 数 10 ppm 含まれることもある。海水中のアルミニウムの平均濃度は 10ppb 程度である。水の中のアルミニウムは、大部分懸濁物またはコロイドとして存在する。

アルミニウムは生物体に直接必要な元素ではない。しかし、ほとんどすべての動植物がアルミニウムを含み、中には 30% (灰分中) の酸化アルミニウムを含む植物もある。また石炭灰中にも相当量存在する。

金属アルミニウムの原料となる鉱石はボーキサイト bauxite で、これはギブサイト gibbsite $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, ベーサイト boemite $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ を主要鉱物とし、一部にはダイアスポア diaspore $\text{AlO}(\text{OH})$ が含まれている (III. 7. 1 参照)。

ボーキサイト以外のアルミニウム原料としては、ソ連では霞石せん長岩の風化した高アルミニウム粘土 (ベーサイトが主成分) が、中国では堆積性のばん土けつ岩 aluminous shale が用いられている。わが国でも北上市 (岩手県), 八女市 (福岡県) のばん土質粘土, 南大東島 (沖縄県) のばん土質りん鉱, 伊豆 (静岡県) のみょうばん石, 福江島 (長崎県) のダイアスポアが小規模に利用された。

現在開発されつつあるばん土質粘土からアルミニウムを回収する技術が経済的に成立つ暁には、世界のアルミニウム資源は無尽蔵と言えるだろう。

このほか、紅柱石, らん晶石, けい線石 (みな理論的には Al 33.5% を含む), 灰長石 (最もアルミニウム含有率の高い長石, Al 19.4%) もアルミニウム原料の鉱石となる可能性はある。

アルミニウムを主成分とするけい酸塩鉱物 (長石, 準長石, けい線石, らん晶石など) や含水けい酸塩 (カオリナイト, ろう石, セリサイトなどの粘土鉱物) は耐火物, ガラス, 陶磁器, 製紙用充てん剤など多方面に大量に使用されている。

ボーキサイトについては III. 7. 1 ボーキサイト鉱を, アルミノけい酸塩鉱物と含水アルミニウムけい酸塩鉱物については 29. 1 けい素を参照されたい。

1.2 化学的性質

アルミニウムは III 族 B に属する元素で、原子価は正の 3 価である。金属元素であるが、両性元素の性質を示す。

アルミニウムは銀白色の光沢のある柔らかい軽金属で、展性・延性がある。乾燥空気中では酸化しない。湿った空気中では表面に酸化物の薄膜を生じ、光沢を失う。空気中で加熱すると激しく燃焼して白色の酸化アルミニウム Al_2O_3 を生ずる。常温では純粋な水には侵されないが、空気を含んでいる水には徐々に侵される。塩酸、硫酸および酢酸には容易に溶解し、無色のアルミニウムイオン Al^{3+} を生ずる。希硝酸とは常温では反応が遅い。水酸化アルカリ溶液には水素を発生して溶解し、無色のアルミン酸イオン AlO_2^{3-} を生ずる。また金属アルミニウムは銅、銀、ニッケルなどのイオンを還元して金属を析出する。

酸化アルミニウムは無色または白色の結晶で、水に不溶、酸、アルカリに難溶である。水酸

化アルカリ，炭酸アルカリまたはピロ硫酸アルカリで融解すると可溶性塩となる。

アルミニウムは定性分析の第3属に属し，アンモニア水で水酸化物を沈殿する。つぎに主なイオン反応について述べる。

水酸化アルカリは，白色ゲル状の水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ を沈殿する。この沈殿は試薬の過剰に溶解し，また鉍酸にも溶解するが，放置すると難溶性となる。

アンモニア水も水酸化アルミニウムを沈殿する。この沈殿は試薬の過剰にわずかに溶解する。

炭酸アルカリまたは炭酸アンモニウムは，水酸化アルミニウムを沈殿し，硫化アルカリまたは硫化アンモニウムも水酸化アルミニウムを沈殿する。

チオ硫酸ナトリウムは，加熱により水酸化アルミニウムといおうを沈殿する。

酢酸アルカリまたは酢酸アンモニウムは，微酸性溶液からは冷時は沈殿を生じないが，加熱すると白色の塩基性酢酸アルミニウム $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{OH})_4$ を沈殿する。この沈殿は冷却すると再び溶解する。

りん酸アルカリまたはりん酸アンモニウムは，弱酸性溶液から白色ゲル状のりん酸アルミニウム AlPO_4 を沈殿し，この沈殿は希鉍酸，水酸化アルカリに可溶である。

アルミニウムイオンはふっ素イオンと錯イオンを生成し，また酒石酸，くえん酸，しゅう酸などの有機オキシ酸，EDTA，トリエタノールアミンなどとも水溶性錯塩またはキレートを形成し，前述の諸反応を示さないことがある。

オキシンは，酢酸酸性溶液または酒石酸を含むアンモニア弱アルカリ性溶液から黄色のアルミニウムオキシ塩を沈殿し，この沈殿はクロロホルムなどの有機溶媒に溶解し，このクロロホルム溶液は紫外線により緑色のけい光を発する。

アリザリンスルホン酸ナトリウム（アリザリンS）は，アンモニア性またはアルカリ性溶液では紫色を呈するが，アルミニウムが存在すると赤色の沈殿を生ずる。

オーリントリカルボン酸アンモニウム（アルミノン）は，微酸性溶液から赤～赤紫色のコロイド性沈殿を生ずる。

モーリンメチルアルコール溶液は，酢酸酸性～中性溶液で緑色のけい光を発する。

1.3 分析方法概論

1.3.1 分解方法

一般にアルミニウムけい酸塩鉱物，けい酸塩岩石，酸化アルミニウム鉱物などは無水炭酸ナトリウム，融解合剤（無水炭酸ナトリウム1＋無水炭酸カリウム1），無水炭酸ナトリウムと四ほう酸ナトリウムの合剤，過酸化ナトリウム，水酸化カリウムなどと融解して分解する。

ギブサイトを主とするボーキサイトは混酸（塩酸，硝酸，硫酸）で分解する（Ⅲ・7・4参照）。ただしダイアスポアは分解しない。

酸化アルミニウム鉱物，鉄鉍石などは，ピロ硫酸カリウムで融解して希硫酸に溶解することもある。

けい酸塩岩石は，ふっ化水素酸と硫酸を加えて加熱し，白煙を発生させて分解することもある。

1.3.2 分離方法

沈殿法 一般に水酸化物として沈殿して分離する方法が行われる。このほか、塩基性酢酸塩、オキシシアン塩として沈殿し分離する方法も行われる。

水酸化物として沈殿させるには、塩化アンモニウムを含む塩酸または硝酸酸性試料溶液に、アンモニア水を加えて弱アルカリ性として煮沸する。アルミニウムは鉄(III)、チタン、クロム(III)などととも水酸化物として沈殿する。この沈殿を濾紙(5種A)で濾過し、温塩化アンモニウム溶液(2%)または温硝酸アンモニウム溶液(2%)で洗浄する。りん酸およびひ酸は、それぞれの塩として沈殿し、またマンガンの一部も共沈する。この場合アルカリ土類金属、アルカリ金属、銅、ニッケルなどは沈殿しない。

また酸性溶液に水酸化ナトリウム溶液(10%)を加えて加熱すると、鉄(III)、チタン、クロム(III)、銅、ビスマス、マンガン、ニッケルなどは水酸化物として沈殿し、りん、ひ素などは一部分沈殿し、アルミニウム、クロム(VI)などは溶液中に入る。アルミニウムを含む水酸化物の沈殿を塩酸に溶解してこの分離を行うと、アルミニウム以外の成分をほとんど分離できる。なお試料を直接水酸化アルカリ、または過酸化ナトリウムと融解して温水で抽出しても同じ分離が行われる。

塩基性酢酸塩として沈殿させるには、酸性溶液を水酸化ナトリウム溶液で微アルカリ性とし、酢酸で酸性とし、酢酸ナトリウムまたは酢酸アンモニウム3~5gを加え、液量を200~300mlとし、5~10分間煮沸する。沈殿は熱時濾過して温水で洗浄する。アルミニウム、鉄(III)は沈殿し、マンガン、亜鉛、りんなどは沈殿しない。

オキシシアン塩として沈殿させるには^{D)}、酸性試料溶液(A1約10mgを含む)100mlを水浴上で加温して65~70°Cとし、オキシシアン溶液(オキシシアン2gを酢酸5mlと水95mlに溶かす)12~15mlを加え、アンモニア水(1+1)を黄色のアルミニウムオキシシアン塩の沈殿が生じはじめるまで徐々に滴加する。つぎに酢酸アンモニウム溶液(15%)5mlを加えるとpHは5.0~5.5となる。水浴上で約30分間加温して沈殿を熟成させる。鉄、チタン、バナジウム、モリブデンなどはアルミニウムとともに沈殿するが、アルカリ金属、アルカリ土類金属は沈殿しない。アルミニウムとともに沈殿する元素のうち、鉄、チタンなどは後述のクペロン抽出法で分離しておくといよい。

溶媒抽出法 オキシシアンによる抽出のほかクペロンによる妨害元素の抽出除去、塩化鉄(III)の抽出除去などが行われる。

アルミニウムオキシシアン塩はpH4.5~10.7で定量的にクロロホルムに抽出され、微量のアルミニウムの分離に利用されるが、妨害元素も多い(1.3.3 3)参照)。

クペロンによる妨害元素の抽出は、冷硫酸酸性試料溶液(1+9)、冷過塩素酸酸性試料溶液(1+9)または冷塩酸酸性試料溶液(1+9)にクペロン溶液(6%)を加え、クロロホルムで抽出し、鉄、チタン、ジルコニウムなどを除去する(III.2.3.2参照)。マンガン、ニッケル、りんなどは分離できない。

鉄が多量に存在するときは塩酸酸性溶液(6~8N)からMIBKで抽出すると、大部分の鉄(III)が除去できる(14.3.2, III.8.6参照)。

イオン交換法 アルミニウム塩酸酸性溶液(9N)でCl形強塩基性陰イオン交換樹脂カラムを通して吸着されないのを、吸着される鉄(III)、銅、亜鉛、カドミウム、コバルト、すず、アンチモン、バナジウム、モリブデン^(IV)、タングステン^(IV)、クロム^(IV)、マンガン(II)

から分離できる。ニッケル、鉛、アルカリ土類金属などとは分離できない。

1.3.3 定量方法

1) 重量法 アルミニウムは通常希アンモニア水で水酸化物として鉄などととも沈殿分離し、強熱して酸化物としてその含量を求めたのち、鉄、チタン、りんなどを差引いて求める(Ⅲ. 1. 5 参照)。

クベロン分離などで妨害成分を除去した試料溶液からアルミニウムを定量する方法には、りん酸アルミニウムとして重量をはかる方法、アルミニウムオキシシ塩として重量をはかる方法などがある。

りん酸アルミニウム法：この方法では、りん酸、少量の鉄は妨害しない。鉄が存在するときはアスコルビン酸などで還元したのち、試料溶液を水酸化アルカリまたは酢酸で中和し、酢酸ナトリウムを添加し、酢酸で微酸性とする。りん酸二水素アンモニウムを加え煮沸し、沈殿を生成させて濾過し、熱水で洗浄する。1000°Cで1時間強熱して AlPO_4 とし、冷後その重量をはかる。

オキシシ法^D：アルミニウムオキシシ塩の沈殿を生成させ(1. 3. 2 参照)、ガラス濾過器(G 4)で濾過し、温水約 50 ml で洗浄し、130~140°Cで約40分間乾燥し、放冷後、沈殿 $[\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3]$ の重量をはかる。

2) 容量法 一般に EDTA 滴定法が用いられ、そのほかオキシシ分離チオ硫酸ナトリウム滴定法が行われる。

EDTA 滴定法^D：試料溶液を pH 3 に調節し、Cu-PAN 指示薬を用い、煮沸しながら EDTA 標準溶液で直接滴定する方法(Ⅲ. 3. 7 参照)と、試料溶液を pH 3 に調節し、過剰の EDTA 標準溶液を加えて煮沸し、pH を 5~6 に再調節し、XO 指示薬を用いて亜鉛標準溶液で逆滴定する方法(Ⅲ. 2. 3. 1 参照)がある。

オキシシ分離チオ硫酸ナトリウム滴定法^D：重量法で分離したアルミニウムオキシシ塩を塩酸に溶解し、臭素酸カリウム標準溶液の少過剰とよう化カリウムを加え、放置後遊離したよう素をでんぶん指示薬を用いてチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。

3) 吸光度法 オキシシ法^D、アルミノン法^D、アリザリン S 法^Dなどがある。アルミノン法、アリザリン S 法はレーキ生成反応を利用するので、反応条件を一定にする必要がある。

オキシシ法：鉄などの妨害元素を除去したのち、アルミニウムオキシシ塩を pH 4.8~5.4 の溶液からクロロホルムで抽出し、390 nm 付近の吸光度を測定する。なお、鉄を同時に抽出し、鉄の 470 nm 付近の吸光度を測定して、390 nm 付近の吸光度を補正する方法もある(Ⅲ. 6. 6. 2 参照)。

4) けい光法 アルミニウム-オキシシ錯塩をクロロホルムで抽出した溶液を用い、365 nm の水銀燈の光線を照射して生ずるけい光を 410 nm 付近で測定する。微量のアルミニウム(0.2 μgAl 程度)の定量に適用される。そのほか、ポンタクロムブルーブラック R などによる定量も行われる。

文 献

- 1) 日本分析化学会編(1959) 有機試薬による分離分析法(下). 新分析化学講座, vol. 6,

共立出版, 東京, p. 28 ~ 34.

- 2) 上野景平(1972) キレート滴定法 (改訂14版). 南江堂, 東京, p. 245 ~ 252.
- 3) SANDELL, E. B. (1959) *Colorimetric determination of traces of metals* (3rd ed.). Interscience, New York, p. 219 ~ 253.

2. ひ 素

As; 原子番号 33; 原子量 74.9216; 比重 5.73; 融点 615°Cで昇華; 沸点——, イオン半径 0.58Å (+3), 0.335Å(+5); 酸化数 +3, +5, -3

2.1 存在と資源

ひ素は, 親銅元素に属し, 地殻においては主に硫化鉱物に濃集している.
地殻中の平均存在量は 1.8 ppmである.

種々の岩石中のひ素の平均含有量は, 火成岩では超苦鉄質岩 1 ppm, 玄武岩 2 ppm, 花こう岩 1.5 ppmであり, 堆積岩では, けつ岩 13 ppm, 砂岩 1 ppm, 炭酸塩岩 1 ppm である. また深海堆積物の炭酸塩には 1 ppm, 粘土には 13 ppm 含まれる.

土壌中のひ素の平均含有量は 5 ppmであるが, 金, 銀, 亜鉛, 銅, 鉛, 鉄などの鉱床地域では, 鉱床からの二次分散により, 土壌中のひ素含有量が数10~数100 ppm の値を示すことがある.

自然水中のひ素の含有量は 1 ~ 30 ppb, 海水中では 2 ppb である.

石炭中のひ素平均含有量は灰分中 130 ppmである.

ひ素の主な鉱物は, 自然ひ素 native arsenic As, ひ華 arsenolite As_2O_3 , けい冠石 realgar AsS , 石黄(雄黄) orpiment As_2S_3 , 硫ひ鉄鉱 arsenopyrite $FeAsS$, ひ鉄鉱 loellingite $FeAs_2$, 輝コバルト鉱 cobaltite $CoAsS$, 硫ひ銅鉱 enargite Cu_3AsS_4 , ルズナイト luzonite Cu_3AsS_4 , ひ四面銅鉱 tennantite $(Cu, Fe)_{12}(AsS_3)_4S_{0-1}$, スコロダイト scorodite $Fe^{\text{III}}AsO_4 \cdot 2H_2O$ などがある.

ひ素資源として利用される鉱石鉱物の大部分は硫ひ鉄鉱であるが, ひ鉄鉱(遠ヶ根鉱山), 石黄(文字鉱山)やスコロダイト(北海道喜茂別鉱山)から回収された例もある.

ひ素の鉱床には, 中~深熱水性またはエンドサーマル硫ひ鉄鉱脈(ソ連のザパクロウスコエ zapakrovskoe 鉱床)と浅熱水性または遠熱水性のけい冠石・石黄鉱脈[ソ連のルクーミ lukhumi 鉱床, 文字鉱山(宮城県)]などがあり, 純粋なひ素鉱床として知られているが, このような例はごくまれで, 一般にひ素鉱物は多種類の鉱床の随伴鉱物として産出する. すなわち, 高温熱水性鉱床(金, 銅, すず, タングステンなどに伴うもの), 中温熱水性鉱床(鉛, 亜鉛, ひ四面銅鉱鉱床), 低温熱水性鉱床(けい冠石, 石黄, 輝安鉱鉱床), 接触交代鉱床, 火山噴気昇華鉱床(いおう, スコロダイト)などに伴って産出する.

主要な産出国は, スウェーデン, フランス, メキシコ, ソ連である.

わが国で戦後稼行され亜硫酸原料を供給した主な鉱山としては, 銅鉱床に伴うものとして三

菱尾平（大分県）、足尾（栃木県）、生野、琢美（兵庫県）、笹ヶ谷、都野津（島根県）、興北、徳仙丈（宮城県）、すず鉱床に伴うものとして新木浦（大分県）、土呂久、見立（宮城県）、金鉱床に伴うものとして松尾（宮城県）、六黒見（岩手県）、タングステン鉱床に伴うものとして遠ヶ根（岐阜県）などがあげられる。

2.2 化学的性質

ひ素はV族Bに属し、灰色ひ素および黄色ひ素の二つの同素体がある。

このうち灰色ひ素（金属ひ素）は約 100℃から昇華を始める。加熱によって生ずる蒸気は淡黄色でにんにく臭があり有毒である。空気中で約 400℃に熱すると青白色炎をあげて燃える。

黄色ひ素は灰色ひ素の蒸気を急冷するときを生じ、にんにく臭を発する。不安定で熱または光によって灰色ひ素に変わる。

酸化物としては三酸化二ひ素 As_2O_3 、五酸化二ひ素 As_2O_5 がある。

ひ素は正の3価および5価のイオンとして存在することはまれで、通常亜ひ酸イオン AsO_3^{3-} とひ酸イオン AsO_4^{3-} の形で存在する。定性分析第2属に属し、強酸性溶液から硫化水素で沈殿する。

つぎに主なイオン反応を示す。

亜ひ酸イオン 硫化水素は、酸性溶液から黄色の三硫化二ひ素 As_2S_3 を沈殿する。この沈殿は、6 N以下の塩酸には溶けないが、硝酸、王水、酸化性の酸には溶ける。また水酸化アルカリ、炭酸アンモニウム、硫化アンモニウム、硫化ナトリウム、アンモニア水などのアルカリ性溶液にも溶けるが、溶液を酸性にすると再び硫化物が沈殿する。

硫化ナトリウム、硫化アンモニウムは、中性またはアルカリ性溶液で沈殿を生じないが、酸性にすると黄色の三硫化二ひ素を沈殿する。

チオ硫酸ナトリウムは、酸性溶液から黄色の三硫化二ひ素を沈殿する。

硝酸銀は、中性溶液から黄色の亜ひ酸銀 Ag_3AsO_3 を沈殿するが、酸性またはアンモニアアルカリ性からは沈殿しない。亜ひ酸銀は硝酸、アンモニア水によく溶ける。

硫酸銅は、弱水酸化アルカリ溶液から黄緑色の亜ひ酸銅 $CuHAsO_3$ を生じ、この沈殿は過剰の水酸化アルカリに溶けて青色溶液となる。

銅板を塩酸酸性溶液につけると、銅板上に灰色のひ化銅 Cu_3As_2 が生成する（ラインシュ試験法）。

塩化第一すずは、強塩酸酸性溶液から黒色のひ素を析出する（ベッテンドルフ試験法）。

塩酸と亜鉛から生ずる発生期の水素は、酸性溶液からひ化水素（アルシン） AsH_3 を発生する。ひ化水素は、硝酸銀溶液に浸した汚紙と接触すると黒色の斑点、同じく塩化第二水銀の場合は黄～かっ色の斑点、臭化第二水銀の場合は黄～黄かっ色の斑点を生ずる（グートツァイト試験法）。この反応で妨害となるのはアンチモン化水素、りん化水素、硫化水素などである。

グートツァイト試験法を水酸化アルカリ溶液で行うとひ化水素のみ発生し、アンチモン化水素は発生しない（フライトマン試験法）。

マグネシア混液は、中性溶液から沈殿を生じない（ひ酸と相違）。ただし、アンモニア水の濃度が高くなると白色沈殿 $Mg(AsO_2)_2$ を生ずる。

ひ酸イオン 硫化水素は、弱酸性溶液から徐々に黄色の三硫化二ひ素を沈殿する。塩酸酸

性溶液を加温して硫化水素を通すと、三硫化二ひ素と五硫化二ひ素 As_2S_5 の混合物を沈殿する。

硫化ナトリウムまたは硫化アンモニウムは、中性あるいはアルカリ性溶液からチオひ酸イオン AsS_4^{3-} を生成する。この溶液を酸性にすると黄色の五硫化二ひ素を沈殿する。

硝酸銀は、中性溶液からチョコレート色のひ酸銀 Ag_3AsO_4 を沈殿する（亜ひ酸との相違）。

硫酸銅は、中性溶液から青色のひ酸水素銅 $CuHAsO_4$ を沈殿する。この沈殿は酸、アンモニア水に溶けるが、水酸化アルカリには溶けない（亜ひ酸との相違）。

モリブデン酸アンモニウムの過剰は、硝酸酸性溶液から温時（60～70℃）黄色結晶性のひモリブデン酸アンモニウム $(NH_4)_3AsO_4 \cdot 12MoO_3$ を沈殿する。この沈殿は希硝酸には溶けないがアンモニア水、水酸化アルカリには溶ける。

モリブデン酸アンモニウムの少量は、酸性溶液で黄色のひモリブデン酸イオンを生成し、これに塩化すず(Ⅱ)を加えると安定な青色が現われ、アミルアルコールに抽出される。ひ酸イオンが存在しなければ、一時青色を呈しても加温すると黄～かっ色に変わる。

ベッテンドルフ、マルシュ試験法などは、亜ひ酸イオンと同様に反応する。

グートツァイト、フライトマン試験法などは、あらかじめ亜ひ酸に還元してから行う。

ひ素化合物は強い毒性をもっている。中毒をおこす化合物としては、ひ酸、亜ひ酸およびこれらの塩類、酸化ひ素、硫化ひ素、ひ化水素、ひ素を含む有機物、金属ひ素などがある。

中毒症状は、おう吐、下痢、頭痛、手足の痛み、胃腸炎、結膜炎、皮ふの発しん、知覚障害、骨ずい障害のための貧血や白血球減少症などをおこす。したがって、ひ素を用いる場合、その酸化や溶解に対しては十分注意する必要がある。

水質汚濁防止法では人の健康の保護に関する環境基準として、ひ素は 0.05 ppm 以下と規定されている。

2.3 分析方法概論

2.3.1 分解方法

ひ素の3価の塩化物は揮散しやすいので、試料の分解は酸化剤を用いるのが通例となっている。

鉍石の分解は、王水あるいは臭素水と硝酸で分解する方法、硝酸カリウムと炭酸アルカリの合剤で融解する方法なども用いられる。

岩石試料の分解は、過酸化ナトリウムと水酸化ナトリウムによる融解が用いられる。

2.3.2 分離方法

沈殿法　ひ素は酸性溶液に硫化水素を通じて硫化物として沈殿させ、濾過することにより定性分析第3属以下の元素との分離ができる。

この沈殿にはひ素、すず、アンチモン、銅、ピスマス、カドミウム、鉛、水銀などを含むが、硫化ナトリウムまたは硫化アンモニウム溶液で温浸すると、ひ素、すず、アンチモンはそれぞれのチオ酸塩となって溶解する。

ひ素をすず、アンチモンから分離するには強塩酸酸性溶液に硫化水素を通じるとひ素のみが

沈殿する。

微量のひ素を分離するには、水酸化鉄(Ⅲ)の沈殿に共沈させて捕集する方法もある。

溶媒抽出法　ひ素を他元素から抽出分離するには、つぎのような方法がある。

塩化ひ素法：ひ素を硫酸ヒドラジンで3価に還元し、塩酸酸性溶液(10.5~11N)としてクロホルムと振混ぜ、ひ素を有機相に抽出したのち、有機相を分離して水と振混ぜるとひ素は水相に移る。

ひ・モリブデン黄法：試料溶液をpH5~9に調節し、モリブデン酸ナトリウム塩酸溶液を加えてひ・モリブデン酸を生成させ、ブチルアルコールで抽出する。

そのほか、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、キサントゲン酸カリウムなどによる方法があるが、いずれもひ素と有機試薬との化合物を有機溶媒に抽出することができる。

蒸留法　ひ素を他元素から分離する方法で最もよい方法は蒸留法である。この方法はひ素を塩化銅(Ⅰ)あるいは塩化鉄(Ⅱ)で3価に還元し、塩酸を加えて蒸留する。この操作で留出するのはひ素とゲルマニウムである。

ひ化水素法　この方法は塩酸溶液による化カリウムおよび塩化すず(Ⅱ)溶液を加えてひ素を3価に還元したのち、亜鉛末(無ひ素)を加えて発生期の水素を発生させ、ひ素をひ化水素として気化させる。同様の反応を示す元素はアンチモン、セレン、りんがある。

2.3.3 定量方法

1) 重量法　硫化物法とひ酸マグネシウム法がある。

硫化物法では試料を分解して強酸性溶液とし、硫化水素により三硫化二ひ素を沈殿させ、この沈殿を105℃で乾燥してその重量をはかる。

ひ酸マグネシウム法ではひ素を5価に酸化して、中性あるいはアンモニアアルカリ性としてマグネシア混液を加えると白色結晶性のひ酸マグネシウムアンモニウムを沈殿する。この沈殿を400~500℃で熱し、アンモニアの臭気がなくなったのち、800~900℃で強熱する。冷後、ピロひ酸マグネシウム $Mg_2As_2O_7$ としてその重量をはかる。

2) 容量法　金属ひ素分離亜ひ酸滴定法、蒸留分離よう素滴定法、硫化水素分離よう素滴定法、ひ酸銀分離チオシアン酸アンモニウム滴定法などがある。

金属ひ素分離亜ひ酸滴定法：塩酸酸性試料溶液に塩化第一すず溶液を加えて還元し、金属ひ素を析出させて汙別する。沈殿をよう素標準溶液に溶解したのち過剰のよう素を亜ひ酸標準溶液で逆滴定する。

蒸留分離よう素滴定法：強塩酸酸性試料溶液に塩化第一鉄を加えてひ素を蒸留する。留出液は水酸化アルカリ溶液で中和したのち、硫酸で微酸性とし、これに炭酸水素ナトリウム溶液とよう化カリウム溶液、でんぷん指示薬を加えてよう素標準溶液で滴定する。

硫化水素分離よう素滴定法：酸性試料溶液に硫化水素を通じ三硫化二ひ素を沈殿させ、分離後、水酸化ナトリウム溶液に溶解したのち硫酸で微酸性とし、よう素標準溶液で滴定する(2.4参照)。

ひ酸銀分離チオシアン酸アンモニウム滴定法：酢酸酸性試料溶液に硝酸銀溶液を加え、ひ素をひ酸銀として沈殿させ、汙別後、沈殿を硝酸に溶解して銀をチオシアン酸アンモニウム標準溶液で滴定する。

3) 吸光度法　この方法は微量あるいは少量(0.1%以下)のひ素の定量に適している。

微量の場合は、酸性試料溶液による化カリウムと塩化第一すずを加えてひ素を還元し、これに亜鉛粒（無ひ素）を加え発生するひ化水素を吸収液（よう素-よう化カリウムと炭酸水素ナトリウムの混合溶液）に吸収させたのち、モリブデン酸アンモニウム・硫酸ヒドラジン溶液と亜硫酸水素ナトリウム溶液を加えてモリブデン青を呈色させ、波長 840 nm 付近の吸光度を測定する（2.5参照）。

本操作のひ化水素の吸収液には、ジエチルジチオカルバミン酸銀ピリジン溶液を用いる方法もある。すなわち、発生したひ化水素をジエチルジチオカルバミン酸銀ピリジン溶液に吸収させ、呈色した赤色溶液の吸光度を波長 530 nm 付近で測定する（2.5備考参照）。

少量の場合は、塩酸酸性試料溶液に三塩化チタン溶液を加えて鉄を還元したのち、よう化ナトリウム、ベンゼンを加えて激しく振混ぜ、ひ素をベンゼン相に抽出する。ベンゼン相を分離し、水を加えて振混ぜひ素を水相に逆抽出する。これに過マンガン酸カリウムを加えひ素を酸化し、モリブデン酸アンモニウムおよび硫酸ヒドラジンを加えてモリブデン青を呈色させ、840 nm 付近の吸光度を測定する。

2.4 鉱石中のひ素定量方法

鉱石中のひ素の公定分析法として日本工業規格に JIS M 8132-1962「鉱石中のひ素の分析方法」、JIS M 8226-1971「鉄鉱石中のひ素定量方法」がある。

前者には蒸留分離容量法、硫化水素分離容量法、ひ酸銀分離容量法が規定されている。後者にはよう化物分離モリブデン青吸光度法、金属ひ素分離亜ひ酸滴定法が規定されている。

ここでは硫化水素分離容量法¹⁾について述べる。

試料 0.5 ~ 1.0 g (Wg) をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、臭素水 10 ml を加え時計ざらで覆い、硝酸 20 ml を注意しながら加える。激しい反応が終わったのち、砂浴上で加熱溶解する。これに硫酸 (1 + 1) 10 ml を加え硫酸白煙を十分に発生させる。これに汙紙片 (径 9 cm の汙紙の1/8程度) を入れ、加熱を続けて溶液を無色にする。

放冷後、水 50 ml²⁾を用いて注意しながら時計ざらおよびビーカーの内壁を洗い、塩酸 100 ml を加えて可溶性塩を溶解したのち、硫化水素を激しく通じてひ素を完全に沈殿させる。熟成後じょうぶな汙紙を用いてこしわけ、硫化水素を飽和した塩酸 (1 + 1) を用いて数回洗浄、更に温水で十分に洗浄する³⁾。

汙紙上の沈殿は少量の温水でもとのビーカーに移し入れ、水酸化ナトリウム溶液 (5%) の適当量³⁾を加え加温して溶解し、もとの汙紙を用いて汙過する。水酸化ナトリウム溶液 (1%) を用いて数回洗浄後、温水で十分に洗浄する。

汙・洗液に硫酸 10 ml と汙紙の小片 (径 9 cm の汙紙の1/8程度) を加え、加熱して硫酸白煙を十分に発生させ、更に加熱を続けて溶液を無色とし、ひ素を完全に還元する⁴⁾。

放冷後、水 50 ml を注意しながら加え、フェノールフタレイン指示薬数滴を加え、冷却しながら水酸化ナトリウム溶液 (50%) を用いて中和したのち、硫酸 (1 + 10) を滴加して微酸性とする。これに炭酸水素ナトリウム約 10 g を加えよく振混ぜて溶解し、よう化カリウム溶液 (10%) 3 ml とでんぷん指示薬 (0.2%) 10 ml を加え、N/10 よう素標準溶液を用いて赤紫色を呈するまで滴定 (v ml) する。次式により試料中のひ素含有率 (As%) を求める。

$$\text{ひ素}(\%) = \frac{0.003746 \times v}{W} \times 100$$

- 注 1) アンチモンを含む試料の場合は、酒石酸溶液(20%) 20 ml を加えたのち水 30 ml を用いて洗浄する。
- 2) この汙液および洗液は、アンチモンの定量に用いることができる。
- 3) 水酸化ナトリウム溶液の添加量は、ひ素の沈殿を完全に溶解する程度とする。多量の硫化銅などを含む場合は少し過剰に水酸化ナトリウム溶液を加え、静かに煮沸するまで加熱して完全にひ素を溶解する。
- 4) 比較的多量のひ素を含有するために還元が不十分な場合は、更に硫酸(1+1) 5 ml を加え、汙紙の小片を加えて還元操作を繰り返す。

2.5 岩石中のひ素定量方法²⁾

岩石中のひ素の定量方法には吸光光度法、原子吸光法などが適用されるが、ここではひ素をひ化水素の形で分離し、モリブデン青を呈色させ吸光光度法で定量する方法を述べる。

あらかじめ水酸化ナトリウム 5 g を入れて融解してあるニッケルつぼ(30 ml)に試料 1 g (Wg)を正しくはかり取り、過酸化ナトリウム 0.5 g を加えて混ぜ合わせ、徐熱したのち数分間融解する。

放冷後、水 10 ml を加えて水浴上で溶解し、三角フラスコ(100 ml)に汙紙(5種B)を用いて汙過する。沈殿は水酸化ナトリウム溶液(0.1%)でよく洗浄する。

汙・洗液は約 25 ml とし、塩酸 22 ml、よう化カリウム溶液(15%) 2 ml、塩化第一すず溶液(塩化第一すず・2水塩40 gを温塩酸 100 mlに溶解する) 1 mlを順次振混ぜながら加え、30分間放置する。

一方第II-1図に示すような吸尿管によう素-よう化カリウム混合溶液^{註5)} 1 mlと炭酸水素ナトリウム溶液(4.2%) 0.2 mlを加える。

三角フラスコ中に亜鉛粒(無ひ素) 2 gを加え、すばやく連結管^{註6)}をつけたテフロンせんをし、連結管の先端は吸収液中につける。約30分間放置する。このとき吸収液は水素の発生が止ってもよう素の色が保たれていなければならない。

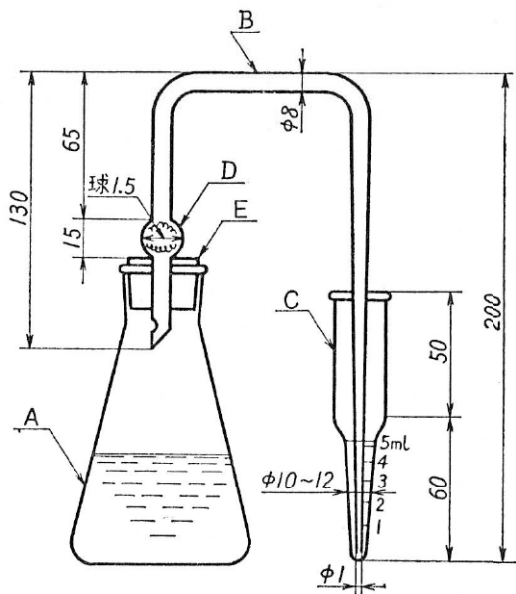
吸尿管にモリブデン酸アンモニウム-ヒドラジン溶液^{註7)} 5 mlと亜硫酸水素ナトリウム溶液(5%, そのつど調製) 1滴を加えてよう素を脱色する。

水浴中で95 ~ 100°Cに保ち15分間加温したのち室温まで冷却する。

メスフラスコ(10 ml)に移し入れ、水で定容とする。

溶液の一部を吸収セル(1 cm)に移し、840 nm付近で水を対照として吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線^{註8)}からひ素量(a μg)を求め、次式により試料中のひ素含有量(As ppm)を算出する。

$$\text{ひ素}(\text{ppm}) = \frac{a}{W}$$



- A : ひ化水素発生びん (80 ml)
 B : 連結管
 C : ひ化水素吸収管
 D : 酢酸鉛溶液 (10%) に浸し乾燥したガラスウールを詰める
 E : テフロンせん

第II-1図 ひ化水素発生器および吸収管
 (単位 mm)

- 注 5) よう化カリウム 0.4 g とよう素 0.25 g を水に溶かして 100 ml とする。
 6) この連結管の中の三角フラスコ側に酢酸鉛溶液に浸したのち乾燥させたガラスウールを詰める (硫化水素の吸収)。
 7) モリブデン酸アンモニウム・24水塩 1 g を水 10 ml に溶かしたのち、硫酸 (1+5) 90 ml を加えA液とする。硫酸ヒドラジン 0.15 g を水 100 ml に溶かしB液とする。使用のつど 10 ml ずつを混合し水で 100 ml とする。
 8) 標準ひ素溶液 [0.01 mgAs/ml, 標準ひ素原液 (1.0 mgAs/ml) を正しく 100 倍にうすめる] 0 ~ 1.0 ml (As として 0~10 μ g) を段階的にメスフラスコ (10 ml) に正しく取り、よう素-よう化カリウム混合溶液 1 ml と炭酸水素ナトリウム溶液 (4.2%) 0.2 ml, モリブデン酸アンモニウム-ヒドラジン溶液 5 ml, 亜硫酸水素ナトリウム溶液 (5%) 1 滴を順次加え、水浴中で 95 ~ 100°C に15分間加温したのち室温まで冷却し水で定容とする。
 溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、波長 840 nm 付近で水を対照として吸光度を測定し、ひ素量と吸光度との関係線を作成し検量線とする。

備考 吸収管によう素-よう化カリウム混合溶液と炭酸水素ナトリウム溶液の吸収液を入れる代わりに、ジエチルジチオカルバミン酸銀ピリジン溶液を用いる方法^{3,4)}もある。

この方法は吸収管にジエチルジチオカルバミン酸銀ピリジン溶液 (ジエチルジチオカルバミン酸銀 0.5 g をピリジン 100 ml に溶解する) 5.0 ml を入れ、連結管よりひ化水素を導入する操作を約 1 時間行う。

吸収液の一部を吸収セル (1 cm) に移し、ジエチルジチオカルバミン酸銀ピリジン溶液を対

照として波長 530 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線から試料中のひ素含有量を求める。

この方法の定量範囲は 2 ~ 10 $\mu\text{g As}$ である。

文 献

- 1) JIS M 8132 (1962) 鉱石中のひ素の分析方法。
- 2) 浜口 博編 (1970) 超微量成分分析 1—地球化学的試料—。産業図書, 東京, p. 369 ~ 370.
- 3) LIEDERMAN, D., BOWEN, J. E. and MILNER, O. I. (1959) Determination of arsenic in petroleum stocks and catalysts by evolution as arsine. *Anal. Chem.*, vol. 31, p. 2052 ~ 2055.
- 4) JIS M 0202 (1974) 坑水・廃水試験方法。

3. 金・銀

Au; 原子番号 79; 原子量 196.967; 比重 19.3; 融点 1063°C; 沸点 2600°C; イオン半径 1.37 Å (+1); 酸化数 +1 または +3

Ag; 原子番号 47; 原子量 107.868; 比重 10.49; 融点 960.5°C; 沸点 1980°C; イオン半径 1.26 Å; 酸化数 +1

3.1 存在と資源

金は親鉄元素であるが、地殻では親銅性を示す。銀は親銅元素である。地殻中の平均存在量は金 0.004 ppm, 銀 0.07 ppm である。

岩石中の金の分析データは少なく、火成岩中の平均含有量は 0.004 ppm, 堆積岩中の平均含有量は 0.00n ppm である。

火成岩中の銀の平均含有量は、玄武岩 0.1 ppm, 花こう岩 0.04 ppm である。堆積岩中の銀の平均含有量は、けつ岩 0.07 ppm, 砂岩, 炭酸塩岩はともに 0.0n ppm である。なお、銀は土壤中に平均 0.1 ppm 存在する。

天然水中には、金も銀もほとんど検出されない。ただ、銀は温泉水、坑内水中に微量に存在することがある。海水中には金は 0.01 ppb, 銀は 0.3 ppb 含まれている。

金は、天然には主として自然金 native gold Au として存在する。普通 15~60% の銀と固溶体を作り、エレクトラム electrum Au-Ag と呼ばれる。金は銀のほか、銅, ロジウム, パラジウム, ビスマスとも固溶体を作る。すなわち、自然金のなかには、少なくとも 20% の銅を含有するものや、34~43% のロジウムが含有されるものが知られており、5~10% のパラジウムを含有するものは、ポルペツァイト porpctzite と呼ばれている。ビスマスとは、マルドナイト mal-

donite Au_2Bi という鉱物を作るほか、固溶体として数%のビスマスを含む自然金の存在が知られている。このほか、カラベライト calaverite AuTe_2 、クレネライト krennerite AuTe_2 、針状テルル金鉱 sylvanite AuAgTe_4 、テルル金銀鉱 petzite Ag_3AuTe_2 、葉状テルル鉱 nagyagite $\text{Au}(\text{Pb}, \text{Sb}, \text{Fe})_8(\text{S}, \text{Te})$ などのテルル化合物がある。

銀には、自然銀 native silver Ag 、輝銀鉱 argentite Ag_2S 、硫銀鉱 acanthite Ag_2S 、マチルダイト matildite AgBiS_2 、輝銅銀鉱 stromeyerite CuAgS 、ぜい安銀鉱 stephanite Ag_5SbS_4 、輝安銀鉱 miagyrite AgSbS_2 、ダイアフォライト diaphorite $\text{Pb}_2\text{Ag}_3\text{Sb}_3\text{S}_8$ 、輝安銅銀鉱 polybasite $(\text{Ag}, \text{Cu})_{10}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ 、淡紅銀鉱 proustite Ag_3AsS_3 、濃紅銀鉱 pyrargyrite Ag_3SbS_3 、安銀鉱 dyscrasite Ag_3Sb 、銀ゆう銅鉱 freibergite [四面銅鉱 tetrahedrite $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}(\text{SbS}_3)_4\text{Sb}_{0-1}$ 中に銀を含む]、フィツェリアイト fizelyite $\text{AgPbSb}_3\text{S}_8$ 、ナウマン鉱 naumannite Ag_2Se 、ヘッサイト hessite Ag_2Te 、角銀鉱 cerargyrite AgCl 、臭銀鉱 bromyrite AgBr 、よう銀鉱 iodyrite AgI などの鉱物がある。

自然銀には、金、水銀、アンチモンを含む種が知られているが、自然金とは異なり銅を含むものは報告されていない。水銀とはモスチェランドスパーージェイト moschellandsbergite Ag_2Hg_3 を作るほか、 $\text{Hg}:\text{Ag} = 1:4.2$ までの範囲で水銀が銀を置換している例がある。アンチモンは、約5モル%までの範囲で銀を置換している例が報告されている。

金はマグマ分化鉱床から低温性熱水鉱床にわたるほとんどすべてのマグマ性鉱床に産出し、またこれらの鉱床を源とする堆積性鉱床中にも濃集している。鉱床中の金の含有量は極めて少なく、通常金鉱石として取扱われるのは含有量が4g/t程度以上のものであるが、100g/tの含有量を越える鉱石は非常にまれである。一般的には苦鉄質の岩石に伴われるものは少なく、けい酸質の火成岩に関連する鉱床が多い。また金鉱石は99.99%以上が金以外の鉱物で構成されるので、共存する鉱石鉱物や脈石鉱物の種類により、いろいろに分類されている。したがって金鉱床および金鉱石の分類は複雑であるが、ここでは比較的著名な鉱床と鉱床型を概説する。

マグマ分化鉱床と考えられているものは比較的少ないが、Wadikral (南アフリカ共和国)、Sudbury (カナダ) が有名である。

高温交代鉱床に属するものとしては Nickel Plate (カナダ)、Dalcloth (米国モンタナ州) がある。

高温性熱水鉱床はプレカンブリア系に多く見られ、Sovietsky Kochkar (ソ連)、Morro Velho (ブラジル)、Homestake (米国)、Porcupine (カナダ)、Kalgoorlie (オーストラリア)、Kolar (インド) などがある。

中温性熱水鉱床に属するものは Mother Lode (米国カリフォルニア州)、Bendigo、Ballarat (オーストラリア) などが代表的で、わが国の北上山地の金鉱床群、大谷 (宮城県)、大萱生 (岩手県) などもこの型に属する。

低温性熱水鉱床は、第三紀の火山活動と密接に関連しており、Cripple Creek (米国コロラド州)、Comstock、Goldfield (米国ネバダ州)、Waihi、Thames (ニュージーランド)、El Oro (メキシコ)、金瓜石 (台湾)、Transylvania (ルーマニア) をはじめとして多くの金鉱床が知られている。わが国の代表的な金鉱床である鴻ノ舞、千歳 (北海道)、高玉 (福島県)、佐渡 (新潟県)、土肥、持越、河津 (静岡県)、鯛生 (大分県)、串木野、山ケ野 (鹿児島県) などもこの型に属する。

ポーフィリクッパー型鉱床もまた金を伴っており、Utah Copper (米国ユタ州) などがその例

である。

金の砂鉱床には古い時代の化石砂鉱床と第四紀の砂鉱床がある。世界最大の金産地（世界の生産額の60%以上）となっている南アフリカ共和国の Witwatersrand 地方の金鉱床はプレカンブリア時代のれき岩中に金粒を含有する化石砂鉱床とされている。しかし、この鉱床については熱水性鉱染鉱床とする説もある。若い時代の砂鉱床は数多く知られ、Klondike（米国アラスカ州）、Yuba Unit（米国カリフォルニア州）、Yakut 地区（ソ連シベリア）などが大産地であった。砂金として産する金は極めて純度が高く、また大塊を産することがある。わが国では北上山地（岩手県一宮城県）、北海道地方で採取された。

金は世界の多くの国で生産されているが、南アフリカ共和国（68%）、ソ連（13%）が2大生産国で、ついでカナダ、米国、オーストラリアが多く、この5カ国で全生産量の90%を越える。

銀は、金鉱床、銅鉱床や鉛・亜鉛鉱床に共存して産出する。銀鉱石を主として産出する鉱山は少なく、また砂鉱床は知られていない。銀鉱床は、ほとんどが熱水性のもので、特に中温-低温性熱水鉱床に多産する。最近では、ポーフィリー銅型銅鉱床から副産物として回収される銀の生産量もきわめて多く、米国における銀の生産のほぼ20%はこの種の鉱床に依存している。

Freiberg（東ドイツ）、世界最大の銀鉱床といわれる Potosi（ボリビア）、Comstock, Tonopah, Sunshine, Tintic（米国）、Fresnilo, El Potosi, Pachuca（メキシコ）などが銀を多産する鉱床として著名である。わが国では鴻ノ舞、佐渡、持越などの著名金鉱床が銀を多産するほか、豊羽（北海道）、院内（秋田県）、半田（福島県）、神岡（岐阜県）、生野・多田（兵庫県）、大森（島根県）、対州（長崎県）などが銀を多産した。

またわが国では黒鉱鉱床が銀の主要鉱床となっており、小坂、^{ほつせい}発盛（秋田県）などが古くから銀鉱山として開発された。

銀の主要生産国はメキシコ、米国、カナダ、ペルーでこれらの国から50%以上を生産し、ついでソ連、オーストラリアなどでの産出が多い。

3.2 化学的性質

1) 金 金はI族Bに属する元素で、原子価は正の1価と3価で、3価のほうが安定である。金色の柔らかい金属で、展性・延性がある。空气中で安定で、強熱しても酸化せずに溶融する。水や酸に侵されないが、臭素水、王水、または過酸化水素水などの酸化剤と共存する塩酸には溶解する。水酸化アルカリと溶融しても侵されない。空気存在でシアン化アルカリは金を徐々に溶解し、また水銀は金とアマルガムを作って金を溶解する。この二つの性質は金の製錬に利用される。

金の酸化物にはかっ紫色の酸化金(I) Au_2O と黒かっ色の酸化金(III) Au_2O_3 とがある。両者とも不安定で、強熱すると酸素を放出して金になる。酸化金(I)を塩酸に溶解すると、一部分は黄色の塩化金(III)酸イオン $AuCl_4^-$ となって溶解するが、残りは金となって析出する。酸化金(III)は塩酸に塩化金(III)酸イオンとなって溶解し、また水酸化アルカリにも溶解して、赤かっ色のメタ金酸イオン AuO_3^- を生ずる。

金は酸性溶液から硫化水素で沈殿を生ずるが、通常定性分属中には含まれない。金イオンは黄色の金(III)イオン Au^{3+} が安定で、金(I)イオン Au^+ はほとんど存在しないので、金(III)

イオンの主な反応をつぎに示す。

金(Ⅲ)イオンは硝酸、硫酸酸性溶液から、希釈などによって酸性が弱くなると赤かっ色の水酸化金(Ⅲ) $\text{Au}(\text{OH})_3$ を沈殿する。塩酸溶液中では塩化金(Ⅲ)酸イオンとなり、臭化水素酸溶液中では黄色の臭化金(Ⅲ)酸イオン AuBr_4^- となり、ともに相当安定である。

水酸化アルカリは、赤かっ色の水酸化金(Ⅲ)を沈殿し、この沈殿は試薬の過剰に溶解して赤かっ色のメタ金(Ⅲ)酸イオンを生成する。

アンモニア水は、組成不定の黄～かっ色の沈殿を生ずる。この沈殿は乾燥すると爆発性となる。

硫化水素は、熱時はかっ色粉末状の金を析出するが、冷時は組成不定の硫化金の黒色沈殿を生成する。この沈殿は鉍酸には不溶だが、王水には溶解する。硫化アルカリ、硫化アンモニウムにもチオ金(Ⅲ)酸イオン AuS_2^- を生成して溶解する。この溶液は酸により黄色の硫化金を沈殿し、この沈殿は試薬の過剰に溶解する。

よう化アルカリは、酸性～中性溶液から灰緑色のよう化金(Ⅲ) AuI_3 を沈殿するが、この沈殿は過剰の試薬と反応して遊離のよう素を生ずるとともに、よう化金(Ⅰ)酸イオン AuI_2^- とよう化金(Ⅲ)酸イオン AuI_4^- を生じて溶解する。微アルカリ性溶液ではよう素を生ずるとともに赤色の金の沈殿を生ずるか、赤～紫色の金のコロイドを生ずる。

シアン化アルカリは、四シアン金(Ⅲ)酸イオン $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ を生ずる。

硫酸第一鉄、二酸化いおう、しゅう酸などの還元剤は、かっ色粉末状の金を沈殿する。塩化第一すずは、強酸性溶液からかっ色の金を沈殿するが、弱酸性の希薄溶液からは紫～赤かっ色を呈するか、同色の沈殿(カシウス紫)を生ずる。この沈殿は、アンモニア水または希水酸化アルカリ溶液に溶解して赤色を呈する。

p-ジメチルアミノベンジリデンローダニン、弱酸性～中性溶液から赤紫色の沈殿を生ずる。ローダミンBは、塩酸酸性溶液から赤紫色の沈殿を生じ、この沈殿はベンゼンに溶解して赤色を呈し、紫外線により黄色のけい光を発する。

2) 銀 銀はⅠ族Bに属する元素で原子価は正の1価である。銀白色の光沢のある金属で、展性・延性がある。空気中では安定であり、強熱しても酸化しない。空気中に放置すると微量の硫化水素により表面に黒色を生ずることがある。塩酸、希硫酸には溶解しないが、硝酸、硫酸、過塩素酸に溶解して無色の銀イオン Ag^+ を生ずる。水酸化アルカリには侵されないが、シアン化アルカリには空気中の酸素の作用で溶解する。

銀の酸化物には黒かっ色の酸化銀 Ag_2O と黒色の過酸化銀 Ag_2O_2 などがある。酸化銀は水に難溶で、希硝酸、アンモニア水には溶解する。過酸化銀は不安定で放置すると分解し、酸化性を示す。

銀は定性分析の第1属に属し、希塩酸により塩化物を沈殿する。つぎに主なイオン反応を示す。

水酸化アルカリおよびアンモニア水は、黒かっ色の酸化銀を沈殿する。この沈殿は水酸化アルカリには溶解しないが、アンモニア水に溶解する。この溶液を放置すると黒色の爆発性窒化物を沈殿する。

炭酸アルカリは、淡黄色の炭酸銀 Ag_2CO_3 を沈殿する。この沈殿は硝酸、酢酸、アンモニア水、アンモニウム塩に溶解する。またこの沈殿を煮沸すると酸化銀となる。炭酸アンモニウムも炭酸銀を沈殿するが、この沈殿は試薬の過剰に溶解する。

希塩酸および塩化アルカリは、白色の塩化銀 AgCl を沈殿する。この沈殿は感光して紫～黒色となり、硝酸などの酸には溶解しないが、アンモニア水、シアン化アルカリ、チオ硫酸ナトリウムなどに溶解する。アンモニア水に溶解した溶液に酸を加えて酸性とすると塩化銀を再沈殿する。なお塩化銀は塩酸に微量溶解する。塩化銀を発生期の水素で還元するか、無水炭酸アルカリと融解すると金属銀を生ずる。

臭化アルカリは、淡黄色の臭化銀 AgBr を沈殿する。この沈殿も感光して紫～黒色となる。この沈殿も硝酸に不溶で、アンモニア水、シアン化アルカリ、チオ硫酸ナトリウムに溶解する。

よう化アルカリは、黄色のよう化銀 AgI を沈殿する。この沈殿も感光性があり、硝酸に不溶、アンモニア水にはほとんど溶解せず、シアン化アルカリ、チオ硫酸ナトリウムに溶解する。

シアン化アルカリは、白色のシアン化銀 AgCN を沈殿するが、この沈殿は試薬の過剰に溶解する。

硫化水素は、弱酸性、中性またはアンモニアアルカリ性溶液から黒色の硫化銀 Ag_2S を沈殿する。この沈殿は硫化アルカリ、硫化アンモニウム、アンモニア水、希シアン化アルカリ溶液、希塩酸に不溶であるが、熱希硝酸、硝酸に溶解する。硫化アルカリおよび硫化アンモニウムは、中性～アンモニアアルカリ性溶液から硫化銀を沈殿する。

チオ硫酸ナトリウムは、中性冷溶液から白色のチオ硫酸銀 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を沈殿するが、この沈殿は試薬の過剰に溶解する。またこの沈殿は加熱により硫化銀に変わる。

りん酸アルカリおよびりん酸アンモニウムは、中性溶液から黄色のりん酸銀 Ag_3PO_4 を沈殿する。この沈殿は希硝酸、アンモニア水に溶解する。

ひ酸ナトリウムは、中性溶液から赤色のひ酸銀 Ag_3AsO_4 を沈殿し、この沈殿は希硝酸、アンモニア水に溶解する。

クロム酸アルカリは、赤かっ色のクロム酸銀 Ag_2CrO_4 を、重クロム酸アルカリはクロム酸銀、または赤かっ色の重クロム酸銀 $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を沈殿する。この二つの沈殿はともに硝酸、アンモニア水に溶解する。

銅、鉛、すず、鉄、亜鉛などの金属は、酸性または中性の溶液から灰色海綿状の金属銀を析出し、アルデヒド類などの還元剤も金属銀を析出する。

α-ジメチルアミノベンジルローダニン^①は、希硝酸酸性溶液から赤紫色の沈殿を生じる。ジチゾン^②は、希酸性溶液からは有機溶媒に可溶の黄色の沈殿を生ずるが、中性または含酒石酸アルカリ性溶液からは有機溶媒にも不溶の赤紫色沈殿を生ずる。

3.3 分析方法概論

金および銀の分析方法には通常湿式分析法よりは乾式分析法が行われ、日本工業規格でも乾式分析法が規定されている。乾式分析法では試料の分解、分離、定量の操作を一貫して行うので、**3.3.4** 乾式分析法にまとめて記述した。

3.3.1 分解方法

1) 金 鉍石中の金は王水で加熱分解するか、臭素水と密閉容器中で長時間作用させて溶解する。これらの溶液に塩酸を加え、水浴上で蒸発乾固を繰返し、希塩酸に溶解する。

シアン化カリウム溶液を長時間作用させて溶解することもある。

2) 銀 鉱石中の銀は、通常、硝酸で分解して溶解する。塩素イオンは溶解作用を妨害する。角銀鉱などのハロゲン化銀を含むときは無水炭酸アルカリと融解し、温浸後濾過し、残さを硝酸に溶解する。

岩石はふっ化水素酸と硫酸、またはふっ化水素酸と過塩素酸の混酸を加えて加熱し、白煙を発生させて分解する。

3.3.2 分離方法

1) 金

沈殿法 酸化剤を含まない弱塩酸酸性溶液に、還元剤を作用させて金を析出させる方法がある。還元剤としては二酸化いおう (3.3.3参照), しゅう酸 (3.3.3参照), 硫酸第一鉄, アスコルビン酸などが用いられる。微量の金はテルルを捕集剤として加え、二酸化いおうで共沈させる。またシアン化カリウム溶液に金属亜鉛を添加して金を析出させる方法もある。

抽出法 塩酸酸性溶液からエチルエーテル, 酢酸エチル, MIBK などの有機溶媒で抽出する。鉄(III)も同時に抽出される。エチルエーテル抽出では、塩酸の濃度は 1.5N が適当である。

臭化水素酸溶液から、エチルエーテル, クロロホルムなどで抽出するが、2.5~3Nの酸濃度溶液からイソプロピルエーテルで抽出するのがよい。このとき、鉄はほとんど抽出されない。

塩酸酸性溶液 (0.1N) からジチゾン四塩化炭素溶液で抽出すると、黄かっ色錯塩として抽出される。

2) 銀

沈殿法 弱硝酸酸性溶液に希塩酸または塩化ナトリウム溶液を滴加して、塩化銀を沈殿させる。水銀(I), 鉛, タリウムが沈殿し、また酸性が弱いとビスマス, アンチモンが沈殿する。沈殿を温水で洗浄すると塩化鉛の沈殿は溶解する。微量の銀は硝酸第一水銀を捕集剤として、塩化物の沈殿を作り共沈させる。また弱酸性溶液に二酸化いおう, 硫酸第一鉄などの還元剤を加え、銀を析出させる。

抽出法 DDTc, ジチゾンなどにより抽出できる。

DDTC で抽出を行うには、試料溶液に EDTA 溶液を加え、pH を 11 に調節し、DDTC 溶液 (0.5%) 1 ml, 四塩化炭素 10 ml を加え、1 分間激しく振混ぜる。銅, 水銀, ビスマスも抽出される。

ジチゾンで抽出を行うには、塩素イオンが共存しなければ酸性溶液 (2N) にジチゾン四塩化炭素溶液 (0.005%) を加えて抽出する¹⁾。塩素イオンの存在が 1% 以下のときは pH を 3.5 にすると抽出できる。pH 5 では塩化アンモニウムの濃度が 20% の溶液からでも抽出できる。これらの抽出では銀は水銀, 銅とともに抽出される。抽出操作は抽出溶液の色が黄色でなくなり、緑または赤~紫色を呈するまで行えば完全である。抽出した溶液を塩化ナトリウム溶液 (20%) と塩酸 (0.03N) の等量混合溶液と振混ぜれば、銀は逆抽出されて水銀, 銅と分離できる。

3.3.3 定量方法

1) 金

重量法²⁾ 金が相当量存在するときは、二酸化いおう、しゅう酸などで還元し、析出した金の重量をはかる方法が行われる。

二酸化いおう法³⁾：希塩酸酸性溶液を水浴上で加熱しながら二酸化いおうを通じ、ときどきかき混ぜる。亜硫酸ナトリウム溶液（飽和）を加えてもよいが、常に二酸化いおうのにおいがしなければならぬ。沈殿が凝集し、溶液が透明になったならば濾紙（6種）で濾過し、はじめ塩酸（1+50）で、つぎに温水で洗浄する。析出した金を濾紙ごと磁器のつぼに移し、灰化後強熱（800°C）してその重量をはかる。

しゅう酸法³⁾：希塩酸酸性溶液にしゅう酸を加え、温所に2日間放置する。煮沸してはならない。水銀は共沈し、多量の銅、ニッケル、亜鉛、コバルトが共存すると、しゅう酸塩を沈殿する。濾過し、温塩酸（1+50）で洗浄するとしゅう酸塩は溶解する。温水で洗浄し、沈殿を濾紙ごと磁器のつぼに入れて灰化強熱（800°C）し、その重量をはかる。この際、水銀は揮散する。

比色法および吸光度法 塩化第一すずで金を析出する方法、*p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニン（以下ローダニンと略記）による方法などが行われる。

塩化第一すず法^{3,4)}：微塩酸酸性溶液に塩化第一すずを加えて生ずる金のコロイドを標準色列法などで比色する方法で、塩酸の濃度が0.1N以下では黄色、0.5N付近では紫色、更に酸性が強いと青色を呈する。酸濃度の低いほうが呈色速度も速く、安定である。セレン、テルル、銀、水銀などが妨害する。

金（10～200 μg）を他元素から分離して王水に再溶解し、水浴上で乾固し、塩酸（1+11）2 ml に溶解する。この溶液をメスフラスコ（25 ml）に移し、水で約20 ml とし、塩化第一すず溶液（塩化第一すず・2水塩10 gを温塩酸10 ml に溶解し、水で100 ml とする）2 ml を一度に加え、水で定容とする。この呈色を標準色列法で比色する。

ローダニン法^{3,4)}：金はローダニンと赤紫色の沈殿を生ずるが、量が少ないとコロイド溶液になる。塩酸酸性試料溶液（2 N、金1～15 μgを含む）にテルル溶液〔金属テルル100 mgを硝酸2 ml に溶解し、塩酸を加えて蒸発乾固を繰返す。塩酸（1+1）2 ml に溶解し、水で100 ml とする〕1 ml、塩化第一すず溶液2 ml を加え、水浴上で10～20分間加温する。ガラス濾過器で濾過し、塩酸（1+1）で数回洗浄後、沈殿を王水に溶解し、水浴上で乾固し、塩酸を加えて再び乾固する。塩酸（1+150）5 ml と臭素水（飽和）2、3滴を加えて加熱し、穏やかに煮沸し、冷却後メスフラスコ（25 ml）に塩酸（1+150）で移し、約20 ml とする。ローダニンエチルアルコール溶液（0.01%）1 ml を加え、振混ぜたのち、塩酸（1+150）で定容とする。10分間放置後、試薬ブランクを対照として、530 nm 付近で吸光度を測定する。

2) 銀

重量法 塩化銀として沈殿させる方法がある。希硝酸酸性試料溶液（1+99）を約80°Cに加熱し、かき混ぜながら塩酸（1+5）を白濁が生じなくなるまで滴加し、水浴上に沈殿が沈降するまで放置し、以後暗所で放冷する。ガラス濾過器（G4）で濾過し、温硝酸（1+99）で2回以上洗浄し、130～150°Cで乾燥し、銀をAgClとして重量をはかる。

容量法 塩化ナトリウム標準溶液で滴定する方法、チオシアン酸カリウム標準溶液で滴定する方法、ジチゾン四塩化炭素溶液で滴定する方法がある。

チオシアン酸カリウム滴定法（ボールハート法）⁵⁾：希硝酸酸性溶液（銀10～100 mgを含む）100 ml に硫酸第二鉄指示薬2 ml を加え、N/10チオシアン酸カリウム標準溶液で滴定し、溶液

が微赤色となり、もとに戻らない点を終点とする。塩素および多量の銅、ニッケル、コバルトは妨害するが、鉛、鉄などは妨害しない。

ジチゾン法：希硝酸酸性溶液 (0.1~0.2N, 銀として 5 ~ 100 μg を含む) 25ml を分液漏斗 (50 ml) に正しく分取し、ジチゾン四塩化炭素溶液 (0.001%) を少量加え、振混せて有機相が黄色になれば除去し、この操作を繰返し、有機相が緑で残るか、赤~紫色となる点を終点とする。ジチゾン溶液の標定は濃度既知の銀溶液をとって同様に行う。

吸光光度法　ジチゾン法、ジベンジルジチオカルバミン酸銅法、ローダニン法などがある。

ジチゾン法⁶⁾：分離法で述べたようにジチゾン四塩化炭素溶液で銀を抽出し、この抽出溶液を塩酸-塩化ナトリウム溶液 (0.015N, 10%) で逆抽出する。この塩酸溶液相にアンモニア水 (1 + 9) を滴加して pH を約 5 に調節する。この溶液を分液漏斗に移し、ジチゾン四塩化炭素溶液 (0.001%) を一定量加え、よく振混せて静置し、有機相の一部を脱脂綿を通したのち、吸収セル (1 cm) に移し、四塩化炭素を対照として 430 nm 付近で吸光度を測定する。

ジベンジルジチオカルバミン酸銅 (以下 DBDTC-Cu と略記) 法：DBDTC-Cu の四塩化炭素溶液を銀を含む微酸性溶液と振混ぜると DBDTC-Ag を生成し、DBDTC-Cu の吸光度は減少する。この反応により銀を定量する。水銀、ピスマス、塩素の各イオンが妨害する。

希硝酸酸性溶液 (0.2~0.5 N, 銀 10~100 μg を含む) 約 25 ml を分液漏斗 (50 ml) に移し入れる。DBDTC-Cu 四塩化炭素溶液 [ジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウム 0.02 g を少量の水に溶解し、標準銅溶液 (1.0 mg Cu/ml) 5 ml を加えて沈殿を生成させ、この沈殿を四塩化炭素 500 ml に溶解し、四塩化炭素相を水で洗浄する] 10 ml を正しく加え、1 分間激しく振混ぜる。静置後、四塩化炭素相をかわいた濾紙で濾過し、吸収セル (1 cm) に取り、四塩化炭素を対照として 430 nm 付近の吸光度を測定する。

3.3.4 乾式分析法

鉱石中の金銀分析法としては日本工業規格に JIS M 8111-1963「鉱石中の金および銀の分析方法」があり、乾式分析法が規定されている。

しかし、乾式分析法は溶解炉、マッフル炉など特殊の設備と熟練を必要とするので、ここではその概略だけを述べる。

乾式分析法の特徴は多量の試料を使用できるので、金、銀など偏析しやすい成分をよい精度で試料採取ができること、特殊の化学はかり (試金てんびん) で感度よく (1 ~ 2 μg) 重量がはかれ、微量成分が重量分析できることである。

乾式分析法の原理はつぎの通りである。試料に適当な融剤 (酸化鉛と還元剤を含む) を加えて融解し、還元された鉛中に金、銀を濃縮させて分離する。分離した鉛を骨灰で作った灰ざら上で熔融し、鉛を酸化鉛として灰ざらに吸収させるか、気化して揮散させると、灰ざら上に金、銀の合粒が残るので、その重量をはかる。更に合粒から銀だけを硫酸または希硝酸に溶解して金だけを残し、その重量をはかる。二つの重量の差が銀である。

主としてけい酸鉱を対象としたるつばによる溶融法をつぎに述べる。酸化鉱、ばい焼鉱に対しては文献²⁾, 7), 8) のいずれかを参照されたい。

試料 30 g (金として 0.02 ~ 30 mg, 銀として 0.5 ~ 50 mg を含むのを標準とする) にソーダ灰 45 g, ほう砂ガラス粉末 8 g, 試金用酸化鉛 (金、銀含有量の微量のもの) 45 g, 小麦粉

3 g をよく混合して粘土るつぼ (300 ml) に入れ、その上を食塩で約 12 mm の厚さに覆い、溶解炉に入れ、徐々に加熱して 600°C に保ち、ほとんど融解したのち、再び 950°C に約 10 分間保ち、更に 1100°C 以上に 10 分間保って試料を完全に融解する。るつぼを炉から取出し、ゆっくり廻転して混合したのち、べんがらを表面に塗布して十分乾燥した鋳型に、溶融している内容物を流し込む。放冷後、鋳型の底部に固化した金属鉛 (約 30 g) を取り出し、鉄つちで打って立方体に整形し、同時にからみを除去する。

鉛を骨灰で製造した灰ざらに入れてマッフル炉に入れ、空気を流入しながら約 820°C に強熱する。鉛は溶融して光を生ずるとともに少しずつ酸化されて灰ざらに吸収され、最後に強く光を発したのち、弱い光となる。この強く光を発したとき、灰ざらを取り出して放冷する。金、銀は固化して残る。この金、銀の合粒の重量を試金天びん (合粒用) ではかる。

金、銀の合粒を鉄つちで打って薄片とし、濃硫酸 5 ~ 15 ml を入れた分金用試験管 (25 ml) に投入し、水浴中で 5 ~ 10 分間加熱し銀を溶解したのち放冷する。はじめは温硫酸 (1 + 5) を用いて傾斜法で洗浄し、つぎに温水で 2, 3 回洗浄し、残留した金を磁器るつぼ (30 ml) に少量の水とともに移し、水浴上で蒸発乾固したのち、バーナーで強熱する。金粒の重量は試金用天びん (金粒用) ではかる。

文 献

- 1) SANDELL, E. B. (1959) *Colorimetric determination of traces of metals* (3rd ed.). Interscience, New York, p. 494 ~ 509.
- 2) 加藤虎郎 (1932) 標準定量分析法. 丸善, p. 244 ~ 274.
- 3) 日本分析化学会編 (1956) 比色分析法-Ⅱ. 分析化学講座, 3-A, 共立出版, 東京, p. 90 ~ 91.
- 4) SANDELL, E. B. (1959) *op. cit.*, p. 802 ~ 820.
- 5) 加藤虎郎 (1932) 標準定量分析法. 丸善, p. 691 ~ 699.
- 6) 日本分析化学会編 (1956) 比色分析法-Ⅱ. 分析化学講座, 3-A, 共立出版, 東京, p. 85 ~ 87.
- 7) JIS M 8111 (1963) 鋇石中の金および銀分析方法.
- 8) 木村健二郎 (1949) 無機定量分析. 丸善, p. 383 ~ 426.

4. ほ う 素

B; 原子番号 5; 原子量 10.811; 比重 2.34; 融点 約 2300°C; 沸点 2550°C; イオン半径 0.23 Å; 酸化数 +3

4.1 存在と資源

ほう素は親石元素で、いん石中には 0.4 ~ 1.5 ppm, 地殻中には平均 10 ppm 存在する。

けい酸塩鉱物中では、主にベリリウムを置換しているが、けい素やアルミニウムを置換していることもあり、特に雲母構造の鉱物に入りやすい。玄武岩質岩中には 3~6.5 ppm、花こう岩質岩中にはおおよそ 10 ppm 含まれるがばらつきが見られる。特に電気石や絹雲母化した斜長石を含む花こう岩中に多く存在する。ほう素はマグマの分化過程で大部分は残液中に濃縮する。気成期にはほう素を含む揮発性物質が周囲の岩石と反応して種々の鉱物を生成する。例えば石灰岩の場合は斧石 axinite $(Ca, Mn, Fe^{II})_3Al_2BO_3(Si_4O_{12})OH$ 、ダトライト datolite $CaB(SiO_4)OH$ 、ダンビュライト danburite $CaB_2(SiO_4)_2$ など、またドロマイトの場合は小藤石 kotoite $Mg_3(BO_3)_2$ 、遂安石 suanite $Mg_2B_2O_5$ 、ルドウィジャイト ludwigite $(Mg, Fe^{II})_2Fe^{III}BO_5$ などである。また熱水期には含金銅電気石石英脈や鉱染鉱床中に濃集する。更に末期にはほう素鉱物として晶出する。例えばペグマタイト中に含まれる電気石 tourmaline $(Na, Ca)(Li, Al)_3(Al, Fe^{III}, Mn)_6(OH, F)_4(BO_3)_3(Si_6O_{18})$ 、デュモルチェライト dumortierite $(Al, Fe)_7O_3(BO_3)(SiO_4)_3$ などである。火山の噴気口の周囲にはほう酸石 sassolite $B(OH)_3$ が生成することがあり、日本では昭和新山、浅間山などにみられる。

堆積岩は一般にほう素を著しく濃縮し、平均含有量は 85 ppm である。陸成堆積岩よりも海成堆積岩に多く、砂岩よりも粘土質岩特に雲母質粘土（イライト）の部分に多く含まれる。粘土質岩中のほう素含有量は平均 170 ppm であるが、鉱物の粒度や組成（カオリン、モンモリロナイトには少ない）、環境水の塩分濃度に支配される傾向がある。炭酸塩岩には平均 20 ppm 含まれている。

土壌中のほう素は、岩石の風化や火山活動によって供給されたもので、2~100 ppm 含まれる。植物の生育には不可欠な元素で、灰分中には三酸化ほう素として 100~5000 ppm 含まれている。

陸水中のほう素は 0.2~1.2 ppm であるが、乾燥地帯の塩湖、内海では 200~700 ppm、油田地帯の塩水中には 10~250 ppm、温泉、鉱泉中にはメタほう酸として 100~500 ppm 程度含むことがある。米国カリフォルニア州の Searles lake は特異な化学組成を有する塩水湖で、湖水面に近いところでは $Na_2B_4O_7$ として 1.63%、深いところでは 1.96% を示し、この塩水からほう砂が生産されている。

海水中にはほう素として 4~5 ppm 含まれるが存在状態は明らかでない。深海底のマンガンノジュール中には 70~600 ppm、平均 290 ppm 含まれている。

資源的にみた場合、最も重要なものは蒸発岩の一種に濃集する鉱床である。ここでは主要鉱石鉱物は、ほう砂 borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 、ケルナイト（カーン石）kernite $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 、灰ほう石 colemanite $Ca_2B_2O_{11} \cdot 5H_2O$ 、そう灰ほう石 ulexite $H_2NaCaB_5O_{10} \cdot 7H_2O$ の 4 種で、自由世界におけるほう酸原料の 90~95% はこの種の鉱床から産する。特に米国カリフォルニア州は最大の産地で、カーン郡のボロン付近のカーン石と、ほう砂で構成されている特異な層状鉱床が最も有名である。同種のものは、トルコの灰ほう石鉱床が大規模なものとして知られている。同国では 1950 年まで Sultancayiri 鉱山が開発され、石こう層中のプライス鉱 priceite $Ca_5B_{12}O_{23} \cdot 9H_2O$ 団塊が採掘された。その後 Bigadig 鉱山（灰ほう石-そう灰ほう石鉱床）をはじめ各地に新鉱床が発見され開発された。Emet 鉱山（灰ほう石鉱床）もその一つで、規模が大きく、現在トルコのほう素生産のほぼ半量を産出している。東ドイツの Stussfurt を中心に分布する海成蒸発岩の岩塩、カリ塩中には、ほう素が 90~160 ppm 含まれ、方ほう石 boracite $Mg_3B_7O_{13}Cl$ 、リュネブルグ石 lüncburgite $Mg_3B_2(OH)_6(PO_4)_2 \cdot 5 \sim 6H_2O$ 、ザイベリアイト saibe-

lyite $H_2(Mg, Mn, Zn)_2B_2O_6$ などのほう酸塩鉱物を産する。また南米チリ、アルゼンチン、ボリビアの砂漠地域には陸成蒸発岩の石こう、岩塩とともにそう灰ほう石、水ほう酸石 hydroboracite $CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$ 、ほう砂などを産する。

ソ連では Inder 地方が主産地となっている。この地方のほう素鉱床は岩塩ドームの南と北の縁辺部にあり、石こう層や粘土層、一部は岩塩鉱床を交代して形成されたと考えられ、水ほう酸石、ザイペリアイトを主要鉱物としている。

世界におけるほう素化合物の生産国は、大部分が米国で、ついでトルコ、ソ連、チリ、アルゼンチンなどである。わが国には採掘価値のあるものはまだ知られていない。

4.2 化学的性質

ほう素はⅢ族 B (アルミニウム族) に属しているが、化学的性質はⅣ族の炭素、けい素などと似ている。単体のほう素の物理的性質はやや金属に似ているが、化学的性質は非金属的である。ほう素は結晶質のものと同定形のものがある。結晶質ほう素は比重 2.34 で硬く (モース硬度 9~10) 金属光沢を持っている。常温では電導性は低いが高温度の上昇に伴い急激に電導性を増すので半導体として用いられている。無定形ほう素は比重 1.73 でかっ色の粉末である。

ほう素の化学的性質については、高純度のほう素が多量に得られないのでまだ不明の点が多い。結晶質ほう素は常温で安定であるが、約 300°C で酸化しはじめる。水には 100°C まで不溶であるが、臭素水とは常温で徐々に反応し三臭化ほう素 BBr_3 を生ずる。硝酸と加温するとほう酸 H_3BO_3 、酸化窒素、窒素を生成する。熱濃硫酸には約 250°C 以上で反応して二酸化いおうを発生しつつほう酸を生成する。水酸化アルカリと加温するとほう酸塩 (例えば四ほう酸カリウム) と水素を生成する。

ほう素は結合形は異なるが、炭化水素に相当する水素化物を生成することが知られている。すなわちジボラン B_2H_6 、テトラボラン B_4H_{10} などである。このほか水素化ほう素金属、例えば水素化ほう素リチウム $LiBH_4$ 、水素化ほう素アルミニウム $Al(BH_4)_3$ などが還元剤として用いられる。

酸化物としては酸化ほう素 B_2O_3 があり、ほう酸を脱水することによって得られる。水、酸、アルカリに溶ける。

ほう酸 H_3BO_3 は、無色のりん片状結晶で、冷水にはあまり溶けないが (10°C で 3.52) 熱水には比較的よく溶ける (100°C で 27.6)。水溶液中では電離するがその解離定数はきわめて小さく ($K_1 = 5.9 \times 10^{-10}$)、リトマス試験紙は変色しない。酸味はないが強い殺菌作用がある。ほう酸にマンニット、グリセリンなど多価アルコールを加えると錯塩を生成して電離度を増し、酸性となる。また OH 基をもった有機溶媒によく溶ける。

ほう酸はふっ化水素酸と作用し、トリフルオロヒドロキシほう酸 $HBFB_3OH$ を経てテトラフルオロほう酸 $HBFB_4$ を生ずる。この反応はふっ素イオンのマスクングに用いられる。また低級アルコールのエステル、例えばほう酸トリメチル $B(CH_3O)_3$ は非常に揮発性でほう素の分離に用いられる。

ほう酸を 100°C に熱するとメタほう酸 HBO_2 を生じ、140°C に熱するとテトラほう酸 $H_2B_4O_7$ となり、更に強熱すると酸化ほう素 (無水ほう酸) になる。

ほう酸塩類で最も重要な塩は、テトラほう酸塩の四ほう酸ナトリウム $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ で普

通ほう砂と呼ばれている。加熱すると無水塩の透明なガラス状物質となる。これを金属酸化物とともに融解すると、金属によって特有の呈色がみられ、ほう砂球試験として金属元素の定性分析に用いられる。

ほう酸およびほう酸アルカリをけい酸塩とともに強熱するとほうけい酸塩を生じ、これは塩酸に溶けやすいためけい酸塩などの難溶性試料の融解剤として用いられる。

4.3 分析方法概論

4.3.1 分解方法

通常、試料は無水炭酸ナトリウムで融解する。この場合、硝酸ナトリウム、過酸化ナトリウムなどの酸化剤を加えることもある。酸可溶性の試料は、酸で分解を行ってもよいが、この際ほう素がかなり揮散する。特に塩酸、硝酸などの揮発性の酸性溶液を乾固したり、過塩素酸酸性溶液を蒸発して白煙を発生させたりすると著しく揮散するので、還流冷却器を取り付けて加熱分解を行わなければならない。乾固によるほう素の損失を防ぐには、マンニット、グリセリンなどを加えておけばよい。りん酸が共存するとほう素は揮散しないといわれている¹⁾。3N以上の硫酸の場合は、白煙発生前までの濃縮ならば差支えない。

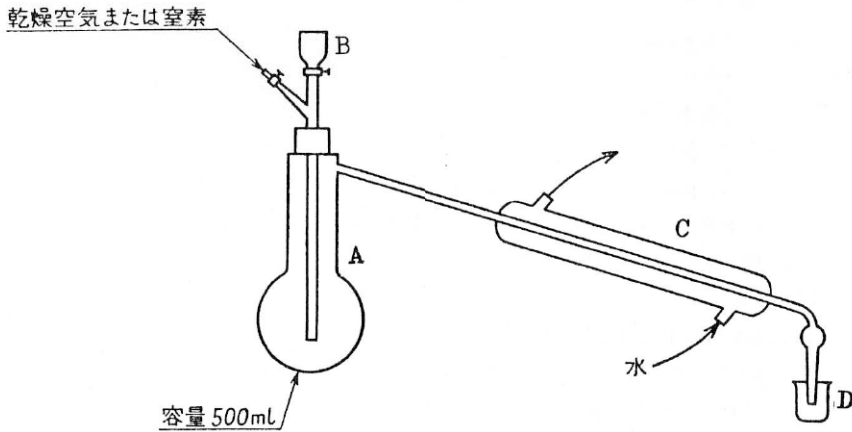
岩石試料は、硫酸(1+35)とふっ化水素酸(1+9)の混酸で分解を行う場合もあるが、これらの混酸で完全に分解できない場合はアルカリ融解を行う必要がある。

4.3.2 分離方法

溶媒抽出法 ほう酸またはほう酸塩は、メチルアルコールなどのアルコール類、アルコール・エーテル混合溶媒で抽出される。ほう酸はふっ素イオンの存在でテトラフェニルホスホニウムあるいはテトラフェニルアルソニウムと錯体を作り、クロロホルムに抽出される。試料溶液(Bとして0.01~0.1 μg)にふっ化水素酸またはふっ化アンモニウムを加えてふっ素イオン濃度を0.8 Mとし、pH 3.2以下で18時間放置後塩化テトラフェニルアルソニウムクロロホルム溶液(0.02 M) 5 mlを加えて振混ぜ、ほう素を抽出する²⁾。またメチレンブルー溶液を加えて、1,2-ジクロロエタンで抽出する方法もある(4.4.2参照)。

蒸留法 ほう素を含む溶液をメチルアルコールまたはエチルアルコールとともに蒸留フラスコに入れ、脱水剤(硫酸あるいは塩化カルシウムなど)とともに加熱すると、ほう酸エステルを生じアルコールとともに留出する。これをアルカリ溶液に導き、けん化反応を行わせてほう酸アルカリとして分離する。この方法では、ほとんどすべての元素からほう素を分離することができる。

蒸留装置はすべて石英製のものを用いる。最も一般的な装置³⁾は第II-2図のように反応フラスコA(200~500 ml、アルコール蒸気発生フラスコを連結する場合もある)、試薬注入管B、冷却器C、受器Dからなる。試料溶液を反応フラスコAに入れ、硫酸(1+1) 5 ml およびりん酸(1+1) 15 mlを加え、加熱して硫酸白煙を発生させる。放冷後、蒸留装置をすべて連結し、受器Dには水酸化ナトリウム溶液(0.2~2 N、ほう素量により調節する) 5 mlを加える。冷却器Cの流出口先端が水酸化ナトリウム溶液中に浸るようにする。試薬注入管Bからメチルアルコール40 mlを加えて振混ぜる。反応フラスコA内に水酸化ナトリウム溶液が逆流し



第II-2図 蒸 留 装 置

ない程度に少量ずつ乾燥空気または窒素を送りながら、反応フラスコAを赤外線ランプまたは電熱器により加熱して蒸留する。ほう素含有量が多いときは、いったん放冷したのちメチルアルコール20 mlを追加して再び蒸留する。留出液はアルコール添加1回のときは25~30 ml、2回のときは約50 mlとする。留出液は水浴上で加熱し、メチルアルコールを揮散させる。

イオン交換法 ほう酸を多くの陽イオンから分離するには強酸性陽イオン交換樹脂、陰イオンと分離するには強塩基性陰イオン交換樹脂を通過させるとよい。陽イオン交換樹脂をH形にして用いる。カラム容器は径1.5 cm、長さ35~40 cmのプラスチック製のものを用い、樹脂約35 mlを流し込み、試料溶液(酸濃度0.1~0.4 N)を毎分3~5 mlの割合で流す。陽イオンは完全に吸着され、ほう酸は吸着されない。この分離法ではりん酸およびけい酸イオンは除去されないで、この溶出液をOH形塩基性イオン交換樹脂に通してりん酸などを吸着させる。

4.3.3 定量方法

ほう素の定量を行うには、ガラス器具などからのほう素の混入を防ぐ注意をしなければならない。試料の分解にあたって加熱を行う場合には、白金または石英製器具を用い、一般実験にはできるだけプラスチック製器具を用いる。

1) 重量法 酸化カルシウム吸収法とほう素酒石酸バリウム沈殿法があるが、どちらもほう素をアルコールで蒸留したのちに行うが、あまり用いられない。

酸化カルシウム吸収法は、4.3.2蒸留法で蒸留の際に受器D中に水酸化ナトリウム溶液の代りにあらかじめ重量をはかった一定量の酸化カルシウムを入れておき、留出液を集める。加熱乾燥してアルコールを揮散させて重量をはかり、増量から酸化ほう素を求める。

ほう素酒石酸バリウム沈殿法は、4.3.2蒸留法で蒸留した留出液のアルコールを揮散させたのち水に溶かす。塩酸(1+1)で中和し、過剰に0.5 ml加える。塩化アンモニウム溶液(20%) 10 ml、酒石酸溶液(10%) 5 mlおよび塩化バリウム溶液(10%) 5 mlを加え、更にアンモニア水(1+1)を滴加してpH 8.6~9.2(あまり高いと酒石酸バリウムが共沈する)に調節し、よくかき混ぜて20℃以下に冷却し約30分間放置する。沈殿は濾紙(5種B)で濾過し、20℃以下の水で1回約15 mlを使用して5回洗浄する。沈殿を濾紙ごと重量既知の磁器つぼに

入れて乾燥後、700~800℃で恒量になるまで強熱して沈殿 (Ba_2BO_6)* の重量をはかる。

2) 容量法 試料溶液にマンニットを加える。解離した水素イオンを直ちにアルカリ滴定するか、またはよう素酸塩を加えて解離した水素イオンに相当するよう素を遊離させ、これをチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する方法がある。

アルカリ滴定法は、試料溶液を硫酸酸性として煮沸するか、あるいは窒素を通じて二酸化炭素を追い出したのち、pH メーターを用い水酸化ナトリウム溶液を滴加して pH 6.0~6.5 とする。つぎに希水酸化ナトリウム溶液を滴加して pH 6.80 に調節したのち、マンニット 5~10 g を加えてかき混ぜ、N/20 ~ N/100 水酸化ナトリウム標準溶液で pH 6.80 になるまで滴定する (V.3.24 参照)。

この滴定法において、終点判定に pH メーターを用いる代りに pH 指示薬を用いてもよい。最初の中和には *p*-ニトロフェノール、メチルレッドなど、最終滴定にはフェノールフタレイン、 α -ナフトフタレインなどが使われる。この場合は N/20~N/100 水酸化ナトリウム標準溶液の標定も同じ指示薬を用いて行う。また pH メーターを用い、pH を読みながら pH 9 付近までの滴定曲線を作成し、これから終点を求めてもよい。

チオ硫酸ナトリウム滴定法は、試料溶液を前述と同様に操作して pH 6.80 に調節したのちマンニットを加えてかき混ぜ、よう化カリウムおよびよう素酸カリウム溶液を加えてしばらく放置後、N/20 ~ N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液の過剰量を加え、でんぷん指示薬を加えて N/20 ~ N/100 よう素標準溶液で逆滴定する (4.4.1 参照)。

これらの滴定法において妨害となる成分は、それぞれつぎの処理を行って影響を除く。アンモニウムイオンはアルカリ性溶液を煮沸して除き、りん酸イオンはカルシウム、アルミニウム、鉄(III)イオンなどを加えてアルカリ性として沈殿除去する。鉄(III)、クロム(III)、アルミニウム、ニッケルなどは少量の場合は EDTA を加えてマスキングする。多量の場合は水酸化アルカリを加えて沈殿除去するか、イオン交換法によって除去する。ふっ素イオンは微アルカリ性溶液にカルシウムイオンを添加して煮沸し、ふっ化カルシウムとして沈殿除去する。

3) 吸光度法 ほう素の吸光度法は呈色操作の方法によって4つに大別される。①濃硫酸溶液中で呈色させるもの：カーミン、キナリザリン、アリザリンなど、②蒸発乾固して呈色させ有機溶媒で溶解するもの：クルクミン、モーリン、ケルセチンなど、③イオン対を有機溶媒で抽出するもの：メチレンブルー、メチルバイオレット、ブリリアントグリーンなど、④水溶液中で呈色させるもの：ヘマトキシリン、クロモトロープ-2B、ビクトリアバイオレットなど。

これらのうち、現在よく用いられている幾つかの方法について述べる。なおメチレンブルー法を除いて妨害成分が多いので、蒸留法、イオン交換法などで他成分を分離したのち定量することが望ましい。

カーミン酸法：濃硫酸酸性試料溶液にカーミン酸溶液 (カーミン酸 0.05 g を熱硫酸 100 ml に溶かす) 1.5 ml を加え、70±0.5℃で10分間加温後、冷水で冷却するか、あるいは加温せずに45分間放置後、赤色の吸光度を 610 nm 付近で測定する。

キナリザリン法：濃硫酸酸性試料溶液にキナリザリン溶液 [キナリザリン 0.01 g を硫酸 (9+1) 100 ml に溶かす] 1 ml を加えて30分間放置後、青色の吸光度を 610 nm 付近で測定する。

クルクミン法：試料溶液を白金ざらまたは石英ピーカーに取り、クルクミン溶液 (植物製クルクミン 0.04 g としゅう酸 5 g をエチルアルコール 100 ml に溶かす。プラスチックびんに保存

* 実験式

する) 4 mlを加える。55±3℃に調節した水浴中に浸して蒸発し、溶液が認められなくなつてから30~40分間の一定時間を同じ温度に保つて乾燥させる。冷後エチルアルコール25 mlを正確に加えて溶解し、赤色を550 nm付近で吸光度を測定する。なおクルクミン溶液は調製直後は呈色感度が低いので、石英フラスコに石英製還流冷却器をつけて4~5時間煮沸するか、約1週間冷暗所に放置したものを用いるとよい⁴⁾。

メチレンブルー法：試料溶液にふつ化水素酸を加えて四ふつ化ほう素イオンとしたのち、メチレンブルー溶液を加え、生成する錯体をジクロロエタンで抽出し、青色の吸光度を660 nm付近で測定する(4.4.2参照)。この方法は前記3法と異なり妨害成分は少なく、ニオブ、タンタル、多量のバナジウム、過塩素酸塩、チオ硫酸塩、硝酸塩、過マンガン酸塩が妨害するに過ぎない。しかしふつ化水素酸を添加するため、すべてプラスチック製器具を用いなければならないこと、再現性が悪く検量線をそのつど作らなければならないことなど、操作に熟練を要する欠点もある。

4.4 岩石中のほう素定量方法

ほう酸塩鉱物の場合、還流冷却器をつけた石英フラスコを用い、鉍酸を加えて加熱して分解し、重量法またはアルカリ滴定法で定量するが、このような試料を分析することはまれなので、岩石中に含まれる微量ほう素を対象とした分析方法を記述する。

岩石中のほう素定量方法としては、種々の方法が提唱されているが、0.1%以上の場合はよう素滴定法、0.1%未満の場合はメチレンブルー吸光度法が適している。なおよう素滴定法が適用できる試料は、アルカリ滴定法でも定量することができる。

4.4.1 よう素滴定法⁵⁾

試料0.5~1 g (Wg)を白金るつぽ(30 ml)に正しくはかり取り、融解合剤(無水炭酸ナトリウム2+酸化亜鉛) 3~5 gを加えて混ぜ合わせ、徐々に温度を高めて900℃で約10分間強熱する。放冷後、温水約75 mlを入れた石英ビーカー(300 ml)に白金るつぽを浸し、水浴上で加温して温浸後白金るつぽを水洗して取除く。濾紙(5種B)で濾過し、温水で十分に洗浄する。濾・洗液は石英ビーカー(300 ml)に受け、メチルレッド指示薬2, 3滴を加え、塩酸(1+5)を滴加して微酸性とし、時計ざらで覆って静かに煮沸し、二酸化炭素を除く^{注1)}。冷後、時計ざらを水洗して除き、pHメーターを用い、水酸化ナトリウム溶液(0.01N)を滴加してpH 6.80に調節する。よう化カリウム3 gおよびよう素酸カリウム溶液(4%) 10 mlを加えたのちマンニット5~7 gを加えてかき混ぜる。N/50チオ硫酸ナトリウム標準溶液^{注2)}の一定量(A ml)を過剰に正しく加えて約5分間放置する。でんぷん指示薬を加え、N/50よう素標準溶液^{注2)}で滴定し青紫色を呈する点を終点(v_1 ml)とする。別にN/50チオ硫酸ナトリウム標準溶液の一定量(A ml)をビーカー(300 ml)に正しく取り、でんぷん指示薬を加え、N/50よう素標準溶液で滴定し(v_2 ml)、次式により試料中の酸化ほう素含有率($B_2O_3\%$)を求める。

$$\text{酸化ほう素(\%)} = \frac{0.000696 \times (v_2 - v_1)}{W} \times 100$$

注 1) 窒素ガスを通じてもよい。

2) ほう素含有量の多い場合は、N/20~N/30の標準溶液を用いる。

4.4.2 メチレンブルー吸光度法⁶⁾

試料0.1 g (Wg)をポリプロピレンビーカー (100 ml) に正しくはかり取り, 硫酸 (1+35) 5 ml, ふっ化水素酸 (1+9) 5 ml および過酸化水素水 (1+30) 1 ml を加え, プラスチック棒でかき混ぜながら水浴上で約20分間加熱して分解する³⁾. 冷後, 酸化ほう素含有量 30 ppm 未満のときは液量を20 ml とし, ポリエチレン製分液漏斗 (100 ml) に移し, 30 ppm以上のときはプラスチック製メスフラスコ⁴⁾ (200 ml) に入れて定容とし, これから20 ml をポリエチレン製分液漏斗 (100 ml) に正しく分取する. メチレンブルー溶液 (0.032%) 3 ml を加えて振混ぜ, 1,2-ジクロロエタン10 ml を正しく加えて1分間激しく振混ぜる. 2層に分離後, 硫酸銀溶液(0.25%) 5 mlを入れてある別のポリエチレン製分液漏斗(100 ml) に1,2-ジクロロエタン相を移し, 1分間振混ぜて洗浄する. 2層に分離後, 分液漏斗の脚部に脱脂綿を詰め, 1,2-ジクロロエタン相を吸収セル (1 cm) に移し入れ, 波長 658 nm 付近で1,2-ジクロロエタンを対照として吸光度を測定し, 同時に操作して得た検量線⁵⁾から酸化ほう素量 ($a \mu\text{g}$) を求め, 次式により試料中の酸化ほう素含有率 ($\text{B}_2\text{O}_3\%$) を算出する.

$$\text{酸化ほう素}(\%) = \frac{a/10^6}{W} \times 100$$

分液した場合は

$$\text{酸化ほう素}(\%) = \frac{a/10^6}{W} \times \frac{200}{20} \times 100$$

注 3) 酸で分解しない試料の場合は, 0.1 g を白金るつぼ (30 ml) に正しくはかり取り, 無水炭酸ナトリウム 0.5 g を加えて融解し, 硫酸 (1+17) 7 ml を加えて溶解したのち, ポリプロピレンビーカー (100 ml) に移す. ふっ化水素酸 (1+9) 5 ml および過酸化水素水 (1+30) 1 ml を加え, 以下本文と同様に操作する.

4) 必ず検定を行ってから用いる.

5) 標準酸化ほう素溶液 [$5 \mu\text{gB}_2\text{O}_3/\text{ml}$, 標準酸化ほう素原液 ($1.0 \text{ mgB}_2\text{O}_3/\text{ml}$) を水で正しく200倍にうすめる] $0 \sim 6 \text{ ml}$ (B_2O_3 として $0 \sim 30 \mu\text{g}$) を数個のポリエチレン製分液漏斗 (100 ml) に段階的に正しく取り, 硫酸 (1+35) 5 ml およびふっ化水素酸 (1+9) 5 ml を加え水で 20 ml にうすめる. メチレンブルー溶液 (0.032%) 3 ml を加え, 以下本文と同様に操作して, 酸化ほう素量と吸光度との関係線を作成して検量線とする. この検量線は試料測定のもので作成する.

文 献

- 1) 宮本正俊(1963) ホウ素の蒸留分離. 分化, vol. 12, p. 120 ~ 125.
- 2) COURSIER, J., HURÉ, J. et PLATZER, R. (1955) Séparation des traces de bore par extraction du fluoborate de tetraphenylarsonium. *Anal. Chim. Acta*, vol. 13, p. 379 ~ 386.
- 3) JIS G 1227 (1969) 鉄および鋼のほう素定量方法.
- 4) 学振第124委員会(1972) マグネシアクリンカー中のほう素定量方法.
- 5) 原 重雄(1961) ケイ酸塩中ホウ酸のヨウ素滴定. 大工試季報, vol. 12, p. 182 ~ 189.

- 6) 磯崎昭徳・内海 喩(1967) 岩石中のホウ素のメチレンブルーテトラフルオロホウ酸
錯塩による抽出吸光光度定量. 日化, vol. 88, p. 741 ~ 744.

5. バリウム

Ba; 原子番号 56; 原子量 137.34; 比重 3.5; 融点 850°C; 沸点 1638°C; イオン半径
1.34 Å; 酸化数 +2

5.1 存在と資源

バリウムは、カルシウム、ストロンチウムなどとともに親石元素に分類される。地殻中の平均存在量は 425 ppm である。

バリウムは、空気中でたやすく酸化されて酸化物に変わり、また、水と反応して水酸化物に変わるため、遊離の状態で存在することはほとんどない。バリウムイオンは有毒であり、生物体内に存在することはまれである。種々の物質中のバリウム平均含有量をストロンチウムと比較して第II-1表に示した。

バリウムは、火成岩中では玄武岩質岩に比べて花こう岩質岩に多く含まれ、堆積岩ではけつ岩に多く含有される。ストロンチウムは、化学的性質とイオン半径 (Ca^{2+} 0.99 Å, Sr^{2+} 1.12 Å, K^+ 1.33 Å, Ba^{2+} 1.34 Å)の類似から主としてカルシウムとともに行動する。これに対してバリウムは、ほとんど等しいイオン半径をもつカリウムとともに行動し、黒雲母およびカリ長石に多く含有される。一般にバリウムは、カリウム鉱物のうち初期に生成したものの中に多い

第II-1表 バリウムおよびストロンチウム含有量 (ppm)

	Ba	Sr
コンドライト質いん石	3.4	11
火成岩		
超苦鉄質岩	0.4	1
玄武岩質岩	330	465
花こう岩質岩 (高カルシウム)	420	440
" (低カルシウム)	840	100
せん長岩	1600	200
堆積岩		
けつ岩	580	300
砂岩	n×10	20
炭酸塩岩類	10	610
深海堆積物		
炭酸塩	190	2000
粘土	2300	180
海水	0.03	8

ことが知られている。

バリウムは、陸水中に 0.001 ~ 0.1 ppm, 海水中に平均 0.03 ppm 程度含まれる。海水中のバリウム含有量は深さとともに増加し、また、一部は不溶性の硫酸バリウムとして存在する¹⁾。

主なバリウム鉱物は、重晶石 barite BaSO_4 、毒重石 witherite BaCO_3 、石灰毒重石 alstonite $\text{CaBa}(\text{CO}_3)_2$ などである。天然に産するバリウム鉱物のうち、現在採掘されているのは重晶石と毒重石である。毒重石はイギリスのイングランド北西部に分布する方鉛鉱脈に伴うもの、東ドイツ Saxony の Freiberg の鉱脈鉱床、米国カリフォルニア州の El Portal の重晶石鉱床に伴うものなどが知られ、採掘されたことがあるが、バリウム資源としては重晶石がもっぱら用いられている。

重晶石鉱床は、世界各地に分布し1971年には39カ国で生産されている。主な鉱床はつぎの3つの鉱床型に分類される。1) 鉱脈鉱床、2) 層状鉱床、3) 風化残留鉱床。

鉱脈鉱床はプレカンブリア時代から第三系にいたる岩層中にみられ、特に石灰岩層やドロマイト層を母岩としているものが多い。重晶石が単独で脈を構成する場合もあるが、多くの場合ほたる石、方解石、アンケライト、ドロマイト、石英と黄銅鉱、方鉛鉱、せん亜鉛鉱、黄鉄鉱などの硫化鉱物を伴い、一部のものは金、銀、希土類鉱物を伴うことがある。有用金属元素が多く含まれる鉱床の場合には重晶石は副産物として回収される。

層状鉱床は堆積岩累層中のある限定された層準の地層中に層状ないしレンズ状で産出する。多くの場合石灰岩、ドロマイトまたはチャートが関連し、特定の火成活動が付近ではみられない特徴をもっている。この種の鉱床の成因は明らかでなく、初生堆積説と鉱液による交代説とがある。鉱石中には、石英、炭酸塩鉱物（方解石、ドロマイト、りょう鉄鉱、ストロンチアナイト、毒重石）、黄鉄鉱などが随伴鉱物としてみられる。

風化残留鉱床はバリウムに富む石灰岩やドロマイトが風化作用をうけて形成されるもので米国にみられる。米国のカンブリア紀とオルドビス紀の石灰岩、ドロマイトを原岩とするものが多く、少量の黄鉄鉱、方鉛鉱、せん亜鉛鉱を伴う。また不変質残留物としてチャート、石英、粘土鉱物が認められる。

1971年における世界の重晶石主要生産国は、米国（世界の20%）を筆頭に、西ドイツ、ソ連、メキシコ、イタリアの順となっている。

米国では、層状のものと風化残留鉱床が主力重晶石鉱床で、代表的産地は層状鉱床の Magnet Cove 地区（アーカンソー州）、Battle Mountain 地区（ネバダ州）、El Portal（カリフォルニア州）、風化残留鉱床の Washington County（ミズリー州）、Cartersville 地方（ジョージア州）、Sweetwater 地方（テネシー州）、鉱脈鉱床の Mountain Pass 地方（カリフォルニア州）などである。

西ドイツは、ヨーロッパ最大の生産地である。海成堆積岩中の層状鉱床である Meggen 鉱山が主力鉱床となっている。同鉱山の鉱石は、せん亜鉛鉱、黄鉄鉱、方鉛鉱を伴い1853年以来現在まで約700万トンの重晶石を生産した。

ソ連は世界第二の石油産出国で、大量の重晶石を消費している。Achisaiの鉛鉱床には10~15%の重晶石が含有され、回収されている。

メキシコでは Nuevo Leon 州が中心で Chihuahua と Coahuila 両州でも生産されている。

イタリアでは、本土よりサルジニア島における生産が活発で多数の小鉱床が開発されているほか、ほたる石鉱床からの副産物として回収されている。イタリア本土では、Mastricarroで小鉱床群が採掘されている。

わが国の重晶石鉱床は、黒鉱あるいは黒鉱式鉱床に伴うもの、鉱脈および網状鉱床がある。黒鉱鉱床に伴うものとしては、小樽松倉、南白老（北海道）、上北（青森県）、小坂、花岡、釈迦内、田子内（秋田県）、吉野（山形県）、横田（福島県）、鉱脈および網状鉱床に属するものは、勝山、茂賀利（北海道）、尾崎（青森県）および笠取（京都府）である。

重晶石の用途は、その大半は試験錐用（米国の場合77%）である。そのほかには、ガラス、ペンキ、ゴム、化学工業用などに用いられている。したがって、石油、ガス等の開発活動と重晶石の消費量とは関連する。世界的には米国が最大の消費国でもあり、海外のペルー、アイルランド、メキシコ、カナダなどから輸入している。

5.2 化学的性質

バリウムは、II族Aアルカリ土類金属に属する銀白色のやわらかい金属である。空気中でたやすく酸化されて酸化物を生ずる。常温で酸および水酸化アルカリに易溶であり、溶液中では無色である。

酸化バリウム BaO は、白色粉末であって、水と反応して水酸化バリウム $Ba(OH)_2$ に変わり、また酸に溶ける。過酸化バリウム BaO_2 は、灰白色の粉末であり、水に不溶、酸に溶ける。

バリウムイオン Ba^{2+} は、定性分析第5属に属し、アルカリ性溶液から炭酸アンモニウムで沈殿する。バリウムイオンの主な反応をつぎに示す。

水酸化ナトリウムは、希薄溶液では沈殿を生じない。濃厚溶液からは白色の水酸化バリウムを沈殿する。

炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウムは、白色の炭酸バリウム $BaCO_3$ を沈殿する。しかし、多量のアンモニウムイオンの共存で沈殿の析出が不完全となる。炭酸バリウムは、希酸に易溶である。

アンモニア水は、沈殿を生じない。

りん酸ナトリウムは、中性溶液から白色のりん酸水素バリウム $BaHPO_4$ を沈殿し、アルカリ性溶液からりん酸三バリウム $Ba_3(PO_4)_2$ 、りん酸水素バリウム $BaHPO_4$ を沈殿する。これらの沈殿は、希酸、酢酸に溶ける。

硫化水素、硫化アンモニウム、硫化ナトリウムは、硫化物を沈殿しない。

クロム酸カリウムは、中性または酢酸酸性溶液から黄色のクロム酸バリウム $BaCrO_4$ を沈殿する。クロム酸バリウムは、水、酢酸に難溶であるが、希鉱酸には易溶である。

しゅう酸アンモニウムは、中性またはアルカリ性のかなり濃い溶液から白色結晶性のしゅう酸バリウム $BaC_2O_4 \cdot H_2O$ を沈殿する。酢酸など弱酸性の希薄溶液からは沈殿しない。しゅう酸バリウムは、水に少し溶け、希酸に易溶、酢酸に温時易溶、アルカリに不溶である。

硫酸、硫酸アンモニウム、硫酸カルシウムは、白色の硫酸バリウム $BaSO_4$ を沈殿する。硫酸バリウムは、水、希酸およびアルカリに不溶である。熱濃硫酸には溶けるが、これに水を加えると再び沈殿する。硫酸バリウムは、加温したアンモニア性 EDTA 溶液には、錯イオンを生成して溶ける。硫酸バリウムを無水炭酸ナトリウムで融解すると、炭酸バリウムと硫酸ナトリウムに複分解する。

難溶性バリウム塩の溶解度を第Ⅱ-2表に示した。

第Ⅱ-2表 バリウム塩の溶解度

塩	溶解度	温度(℃)
BaCO ₃	0.0022	18
BaSO ₄	0.000115	0
BaSO ₄	0.00041	100
BaCrO ₄	0.00037	20
BaC ₂ O ₄ ・2H ₂ O	0.009	18

ロジゾン酸ナトリウムは、中性または微酸性溶液からロジゾン酸バリウムの赤かっ色沈殿を生ずる。ストロンチウムも同様に反応するが、希塩酸を添加するとストロンチウムの沈殿は溶けるが、バリウムは、赤色の微細沈殿に変化する。

EDTA は、安定な錯イオンを作るが、その安定性は他のアルカリ土類金属に比べて小さい。したがって、バリウムのクロム酸塩、硫酸塩の沈殿を作る際に他のアルカリ土類金属のマスク剤として、EDTA を用いることがある。

5.3 分析方法概論

5.3.1 分解方法

重晶石が主成分の試料は、無水炭酸ナトリウムで融解することが多い。その他の鉍石試料は、酸分解したのち残さを無水炭酸アルカリで融解する。多量の硫酸カルシウム、硫酸鉛を含むせん亜鉛鉍などと共存している重晶石の分析では、試料を濃厚炭酸アルカリ溶液で処理してカルシウム、鉛などを炭酸塩に変え、過剰の硫酸イオンを除去する方法もある³⁾。鉛を含む重晶石の簡単な分解法として、ステンレスのケースにおさめたテフロン容器を用いて、よう化水素酸で分解する方法もある³⁾。

岩石試料は、ふっ化水素酸と硫酸または過塩素酸で分解する。残さが認められる場合は、炭酸アルカリで融解する。酸処理を行うことなく炭酸アルカリで融解する方法もある。

5.3.2 分離方法

沈殿法 硫酸バリウム沈殿法がよく用いられる。特殊な試薬を必要とせず、ほとんどの成分から分離できる。ストロンチウムおよび多量のカルシウムが共存すると一部共沈し、また、硫酸バリウムに他の成分が吸着されて沈殿することもある。この場合は、沈殿を炭酸アルカリで融解し、温水で抽出、硫酸バリウム^{として}沈殿させる操作を繰り返すことによって除去できる。

溶液の pH を変化させて硫酸バリウムを沈殿させると、pH が高くなるにしたがって粗大な沈殿が得られるが、この沈殿は碎けやすく、汙紙の目づまりの原因になる⁴⁾。中性溶液から沈殿させると他成分の共沈、吸着が増大する。一般には、微酸性の溶液を沸騰近くまで加温し、かき混ぜながら加温した希硫酸をゆっくりと滴加してバリウムを沈殿させ、硫酸イオン過剰の状態^{として}で静置し、沈殿を完成させる。

硫酸による直接沈殿法では、共沈、吸着などによる他成分の影響を受けやすいので、硫酸エ

ステルの加水分解を利用して精度を向上させ、分析時間を短縮した方法がある⁵⁾。この方法は、バリウムを含むメチルアルコール冷溶液 (20 vol%) にジメチル硫酸を加え、水浴上で加温し、硫酸バリウムを沈殿させ、熟成したのち濾別する。カルシウム、その他の成分との分離は良好であるが、ストロンチウムとの分離は完全でない。

硫酸塩について多く用いられるのは、クロム酸塩による分離である。クロム酸バリウムの溶解度 (20°C, 0.00037) は硫酸バリウムの溶解度 (0°C, 0.00012, 100°C, 0.00041) について小さく、また、カルシウム、ストロンチウムのクロム酸塩の溶解度が大きいため、これらの成分からバリウムを分離する際有利である。しかし、バリウムのほかに、銀、水銀、亜鉛などが難溶性のクロム酸塩を生ずるので、これらを含む試料からの分離では、EDTAによるマスキングを必要とする。

過剰のクロム酸イオンが共存したり、アルカリ性溶液では、ストロンチウムも共沈する。クロム酸バリウムは酸に溶ける。

イオン交換法 強酸性陽イオン交換樹脂をH形として使用する。希塩酸でアルカリ金属、マグネシウムなどを溶離し、塩酸濃度を高めてカルシウム、ストロンチウムを溶離したのち、塩酸 (4 ~ 6 N) でバリウムを溶離する。その他の溶離液として、EDTA、乳酸アンモニウム、くえん酸アンモニウム、ぎ酸アンモニウム溶液なども用いられる。

陰イオン交換樹脂には、希塩酸溶液から希土類などは吸着されるが、バリウムは吸着されない。

5.3.3 定量方法

1) 重量法 一般に、硫酸バリウム法が最も広く用いられている。試料溶液に直接硫酸イオンを滴加して沈殿させると、他成分の共沈、吸着が多い。このため、炭酸塩、クロム酸塩などにして他成分を分離したのち、硫酸バリウムを沈殿させる方法がすぐれている。得られた沈殿は、700 ~ 800°Cで強熱して恒量とし、重量をはかる (5.4, 5.5参照)。クロム酸バリウム (100 ~ 300°Cで乾燥)、炭酸バリウム (600 ~ 1000°Cで強熱) として重量をはかることもある。

2) 容量法 EDTA による滴定法が最も多く行われる。この方法では、指示薬としてBT、PCなどが用いられ、マスキング剤としてシアン化カリウムなどが用いられる。カルシウム、ストロンチウムを有効にマスキングできる試薬は知られていない。

他の成分を分離した試料溶液 (バリウム量 0.5 ~ 10 mg) 約 100 ml を水酸化ナトリウム溶液とアンモニア水で pH 約 11 にし、PC 指示薬数滴を加え、直ちに、M/100 EDTA 標準溶液で試料溶液の赤色が無色に変化するまで滴定し、バリウム量を求める。

重量法の操作で得たクロム酸バリウムの沈殿を既知量の硫酸第一鉄溶液に溶解し、過剰の硫酸第一鉄を過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する方法もある。

3) 吸光光度法 バリウムをクロム酸塩として分離し、これを塩酸 (1 + 19) に溶解し、黄色のクロム酸の吸光度を 440 nm 付近で測定してバリウムを間接定量する。

ロジゾン酸ナトリウム法⁶⁾ は、80 ~ 300 μg のバリウム塩化物を含む中性溶液約 5 ml を目盛付試験管 (20 ml) に取り、塩酸 (1 + 100) 0.5 ml を加えたのち水で 10 ml にする。これにクロロホルム 2 ml を加えたのち、ロジゾン酸ナトリウム溶液 (飽和) 0.5 ml を加えて密せんをして振混ぜ、静置したのちクロロホルム相の赤色をバリウム標準溶液系列と比較して定量する。1 mg 程度のカルシウム、ストロンチウムはほとんど妨害しない。

4) 炎光光度法 分析線は 515, 553, 873 nm などが用いられ, 空気-水素フレーム, 亜酸化窒素-アセチレンフレームが使用される. 海水中のバリウムとストロンチウムをイオン交換分離したのち炎光分析で定量した報告がある²⁾.

5.4 鉱石中のバリウム定量方法

酸可溶性の成分を主とする鉱石は, 酸分解を行ったのち濾別し, 残さを炭酸アルカリで融解して主液に合わせる方法がよい. ここでは重晶石を主成分とする鉱石試料について述べる.

試料 0.5 g (Wg) を白金のつぼ (30 ml) に正しくはかり取り, 8~10 g の炭酸アルカリ合剤 (無水炭酸ナトリウム 1 + 無水炭酸カリウム 1) と混ぜて融解する. 冷後, 温水 200 ml で抽出し, 濾紙 (5 種 B) を用いて濾過する. 炭酸ナトリウム溶液 (0.2%) で洗浄する^{注1)}.

沈殿をビーカー (200 ml) に洗い移し, 塩酸 (1 + 1) を加えて溶解, 中和し, わずかに酸性にする. もとの濾紙で濾過し, 濾液はビーカー (1000 ml) に受ける^{注2)}. 濾液を約 400 ml に希釈し, メチルオレンジを指示薬としてアンモニア水 (1 + 1) で中和する. これに塩酸 (1 + 1) 2 ml を加え, 煮沸し, かき混ぜながらあらかじめ 60~70°C に加温した硫酸アンモニウム溶液 (10%) 30 ml を徐々に滴加し, 硫酸バリウムを沈殿させる.

水浴上で 1~2 時間加温し, 常温で一週間放置したのち濾紙 (6 種) を用いて濾過し, 水洗する. 沈殿を濾紙とともに重量既知 (w_1 g) の磁器のつぼ (15 ml) に入れ, 濾紙を灰化したのち 700~800°C で 20~30 分間強熱する. デシケーター中で放冷し, 重量 (w_2 g) をはかり, 次式により試料中のバリウム含有率 (Ba%) を求める.

$$\text{バリウム (\%)} = \frac{0.5884 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

注 1) 濾液に塩化バリウム溶液 (10%) を滴加しても白濁が生じなくなるまで洗浄する.

2) 試料中に多量の鉛を含むときは, この濾液に硫化水素を通じて硫化鉛を沈殿させたのち, 濾別し, 除去する. 硫化鉛の沈殿中に微量のバリウムが含まれることがあるので, 沈殿を硝酸に溶かし, 数滴の硫酸を加え, 乾固近くまで濃縮する. 冷却したのち水で希釈し, 濾過する. 沈殿を温酢酸アンモニウム溶液で抽出し, 白色残さがあれば濾別して硫酸バリウムの主沈殿に加える.

5.5 岩石中のバリウム定量方法

試料約 2.0 g (Wg) を白金ざら (75 ml) に正しくはかり取り, 硝酸 1 ml と硫酸 (1 + 1) 15 ml, ふっ化水素酸 25 ml を加えて加熱し, 硫酸白煙が発生するまで濃縮する. 冷却したのち, 少量の水を加え, 内壁を水洗し, 再び蒸発する. 残液が 2~3 ml になったとき熱源から降ろし, 冷却する. 内容物をビーカー (200 ml) に移し, 水を加えて約 100 ml にする. 水浴上で加温し, かき混ぜて可溶性硫酸塩を溶解したのち放冷する.

沈殿を濾紙 (6 種, 9 cm) で濾過し, 水洗する. 沈殿を濾紙とともに白金のつぼ (30 ml) に入れ, 加熱, 灰化したのち無水炭酸ナトリウム約 0.5 g を加え, 約 30 分間強熱して融解する. 放冷後, 温水を加えて抽出し, 融成物をビーカー (100 ml) に移し, 全量を約 30 ml にする. 沈

殿を沓紙（6種，9 cm）を用いて沓過し，温炭酸ナトリウム溶液（2%）で洗淨する。沓紙上の沈殿をもとのビーカーに洗い移し，塩酸（1+1）を加えて溶解し，微酸性にする。もとの沓紙で沓過し，少量の水で洗淨する。沓・洗液はビーカー（100 ml）に受け，全量を約 30 mlにする。加熱し，硫酸（1+1）約 1 ml を加え，かき混ぜたのち一週間放置する。沈殿を沓紙（6種，9 cm）で沓過し，希硫酸（1+300）で洗淨したのち，少量の水で洗淨する。沈殿を沓紙とともに重量既知（ w_1 g）の白金るつぼ（30 ml）に入れ，灰化したのち700~800°Cで20~30分間強熱する。デシケーター中で放冷後，重量（ w_2 g）をはかる^{注3）}。次式により，試料中のバリウム含有率（Ba%）を求める。

$$\text{バリウム (\%)} = \frac{0.5884 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

注 3) 沈殿中にストロンチウムが含まれるおそれのある場合は，つぎのようにして精製する。白金るつぼ中の沈殿に硫酸（1+1）約 2.5 ml を加え，加熱して沈殿を溶解する。冷却したのち，水約 25 ml を加えて一週間放置し，以下上記と同様に沓過，強熱して再び硫酸バリウムの重量をはかる。

文 献

- 1) CHOW, T. J. and GOLDBERG, E. D. (1960) On the marine geochemistry of barium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 20, p. 192 ~ 198.
- 2) 木村健二郎(1949) 無機定量分析. 丸善, p. 110, 222 ~ 224.
- 3) 高野穆一郎・綿抜邦彦(1972) ヨウ化水素酸による含鉛重晶石の分解法. 分化, vol. 21, p. 1376 ~ 1379.
- 4) FISCHER, R. B. and RHINEHAMMER, T. B. (1953) Rapid precipitation of barium sulfate. *Anal. Chem.*, vol. 25, p. 1544 ~ 1548.
- 5) ELVING, P. J. and VAN ATTA, R. E. (1950) Precipitation in homogeneous solution. *Anal. Chem.*, vol. 22, p. 1375 ~ 1378.
- 6) 石森富太郎(1951) ロジジン酸ナトリウムによるバリウムの比色分析. 日化, vol. 72, p. 988 ~ 990.
- 7) ANDERSEN, N. R. and HUME, D. N. (1968) Determination of barium and strontium in sea water. *Anal. Chim. Acta*, vol. 40, p. 207 ~ 220.

6. ベリリウム

Be; 原子番号 4; 原子量 9.0122; 比重 1.85; 融点 1280°C; 沸点 2970°C; イオン半径 0.35Å; 酸化数 +2

6.1 存在と資源

ベリリウムは親石元素で、微量ではあるが天然に広く存在している。地殻中の平均存在量は 2.8 ppm である。火成岩中の平均含有量は、花こう岩質岩 2 ~ 3 ppm, 玄武岩質岩 0.5 ~ 1 ppm, 超苦鉄質岩 0.1 ppm である。堆積岩中の平均含有量は、けつ岩 3 ppm, 砂岩, 炭酸塩岩 0.1 ppm である。海中には 0.002 ppb 程度含まれている。

ベリリウムを主成分とする主要な鉱物は、緑柱石 beryl $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, ベルトランダイト bertrandite $\text{Be}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 金緑石 chrysoberyl BeAl_2O_4 , フェナサイト phenacite $\text{Be}_2(\text{SiO}_4)$ などである。緑柱石, 金緑石のうち, 化学組成が純粋に近く, 結晶の美しいものは宝石として貴重なものである。エメラルドは緑色の緑柱石, アクアマリンは青緑色の緑柱石, アレキサンドル石, ねこ目石はともに金緑石である。

工業的に最も重要な鉱物は緑柱石である。緑柱石は, ガラス光沢~樹脂光沢をもつ淡青色~緑色の柱状結晶で, ときには無色, 白色, 黄色, かつ色などのこともある。比重は 2.6 ~ 2.8 で非常に軽く, 硬度は 7.5 ~ 8 で非常に硬い。緑柱石鉱石として取引の対象となるものは, 10 ~ 11% BeO のものが多い。

緑柱石は, モナズ石, ジルコンなどと同様ペグマタイトと密接に関連する鉱床中に多く含まれている。しかし, 緑柱石はモナズ石, ジルコンのように二次的に堆積してできた漂砂鉱床として濃集することはないようである。

このほかベルトランダイトもベリリウム含有量が多く, 比較的多く分布しているので知られている。最近, 米国ユタ州の凝灰岩中にベルトランダイトの鉱床が発見された。この鉱床の粗鉱品位は酸化ベリリウム 1% 以下で, モンモリロナイトを伴い, 低品位ではあるが, その規模はきわめて大きいといわれる。

緑柱石の世界の主要な産出国は, ブラジル (世界の 37%), インド (23%), ソ連 (22%) で, このほかアルゼンチン, ウガンダ, 米国, モザンビーク, 南アフリカ共和国, 南ローデシア, マルガシュ共和国 (マダガスカル島) などにも分布する。

日本では, 福岡鉱山 (岐阜県) で戦時中に採掘された。この鉱床はグライゼンを伴うタングステン, すず鉱床であるが, 緑柱石は鉱脈上部の晶洞中に濃集していた。このほかには福島県石川地方, 岐阜県苗木地方をはじめ 2, 3 のペグマタイト中に標本的に産出する。

6.2 化学的性質

ベリリウムはⅡ族Aに属する元素で, アルカリ土類元素と亜鉛族元素の中間の性質をもち, またアルミニウムとも似ている。

金属ベリリウムは, 常温では非常に安定で酸化されないが, 700°Cではかなり酸化される。ふっ素とは常温で反応する。濃硫酸, 濃塩酸, ふっ化水素酸, 希硝酸とは激しく反応するが濃硝酸とはあまり反応しない。濃アルカリ溶液とも激しく反応する。

酸化ベリリウム BeO は白色の安定な化合物で, 融点が高く 2570°C である。水には溶解しないが濃硫酸には溶解する。しかし強熱したものは酸に溶解しにくい。

ベリリウムイオン Be^{2+} は, 無色で定性分析第 3 属に入り, アンモニア水によって水酸化物を

沈殿する。主な反応をつぎに述べる。

水酸化ナトリウムは、白色の水酸化ベリリウム $\text{Be}(\text{OH})_2$ を沈殿する。この沈殿は、試薬の過剰にベリリウム酸ナトリウム Na_2BeO_2 となって溶解する。煮沸すれば再び水酸化ベリリウムを沈殿する。

アンモニア水は、白色の水酸化ベリリウムを沈殿する。

炭酸ナトリウムあるいは炭酸アンモニウムは、白色の沈殿を生じる。この沈殿は試薬の過剰に溶解するが、煮沸すれば再び沈殿を生じる。特に炭酸アンモニウム溶液を煮沸したときには、重量分析にも利用できるくらい純粋な沈殿が得られる。

りん酸水素二アンモニウムは、中性またはアルカリ性溶液から白色のりん酸塩を沈殿する。

硫化水素は、中性～酸性溶液から沈殿を生じない。

硫化アンモニウムは、加水分解のため水酸化ベリリウムを沈殿する。

硫化ナトリウムは、加水分解のため水酸化ベリリウムを沈殿する。この沈殿は試薬の過剰に溶解する。

しゅう酸またはしゅう酸アンモニウムは、沈殿を生じない。

アセチルアセトン は、中性溶液でキレートを作り、これはクロロホルム、ベンゼンなどで抽出できる。

モリンは、アルカリ性溶液で黄緑色のけい光を発する。

オキシンは、中性～アンモニアアルカリ性溶液からオキシシン塩を沈殿する。

EDTA とは安定なキレートを作らない。

ベリリウムおよびその化合物は、激しい毒性をもち、ベリリウム障害を起こす。ベリリウムおよびその化合物に触れると、発しん、むくみ、水ほうなどができ、傷口から皮膚に入るとかいようとなって治りにくい。眼に入った場合もかしよう、むくみなどの症候が現われる。ベリリウムの可溶性塩や酸化ベリリウムを吸入すると、肺炎、肺結核に似た症状が起こり、また、これらに付随した内臓疾患が起こる。急性の場合、手遅れになると危険で、慢性になると進行を押さえることはできても完全に治すことはむずかしい¹⁾。

6.3 分析方法概論

6.3.1 分解方法

鉍石の場合は、試料を数倍量のふっ化ナトリウム、ふっ化水素カリウムあるいは無水炭酸ナトリウムなどで融解したのち、硫酸を加えて白煙が発生するまで加熱するか、あるいは無水炭酸ナトリウム3＋無水四ほう酸ナトリウム1の混合物で融解したのち、冷希塩酸に溶解する。

岩石の場合は、鉍石と同様な方法が用いられるが、試料をふっ化水素酸と硫酸、ふっ化水素酸と過塩素酸で加熱し、白煙を発生させて分解することもできる。しかし、酸分解の場合は微量の不溶解物中にベリリウムが含まれていることがある。この場合は残さを水酸化ナトリウムで融解する。

6.3.2 分離方法

沈殿法 ベリリウムの総括的分離には、アルミニウムと同様にアンモニア水で沈殿させるか、鉄、アルミニウムなどを EDTA でマスキングしたのち、アンモニア水で沈殿させる方法が用いられている。鉄、銅などの重金属を分離するためには、オキシソ、クペロンなどがよく用いられている。

アンモニア水：酸性溶液に EDTA 溶液 (2.5%) 20 ml を加えて水で 200ml にうすめる。アンモニア水 (1 + 3) を加えてベリリウムの沈殿を生じさせ、更に少過剰を加えて pH を 8.5 にする。2 ~ 3 時間室温に放置したのち濾過し、硝酸アンモニウム溶液 (1%, pH 8.5) で洗浄する。

オキシソ：酸性溶液にアンモニア水を加えて、わずかに沈殿が生じる程度に中和したのち、加熱しながら酢酸を滴加して沈殿を溶解する (pH 4.8 ~ 5.0)。溶液の温度を 55 ~ 60°C に保ちながらオキシソ溶液 (オキシソ 1 g を酢酸 2 ml に溶解し、水で 100ml とする) を加え、つぎに酢酸アンモニウム溶液 (2 N, pH 7) をかき混ぜながら少量ずつ加えて pH 5.7 にする。2 時間以上放置したのち濾過する。

この方法でベリリウムは沈殿せず、モリブデン、タングステン、ウラン、銅、ニッケル、コバルト、亜鉛、カドミウム、水銀、ビスマスなどと分離できるが、マンガン、バナジウム、クロムなどとの分離は不完全である。

溶媒抽出法 微量のベリリウムを抽出するためにはアセチルアセトンが、mg 量のベリリウムを抽出するためには酪酸が用いられている。

アセチルアセトン²⁾：酸性溶液 50 ml に EDTA 溶液 (10%) 2 ml を加え、水酸化ナトリウム溶液 (0.4%) で pH 7 ~ 8 に調節する。アセチルアセトン溶液 (5%) 5 ml を加え、再び pH を 7 ~ 8 に調節して 5 分間放置後、クロロホルム 10 ml ずつで 3 回抽出する。クロロホルム相を合わせ、水 15 ml、硝酸 2 ml、過塩素酸 2 ml を加えて水浴上で蒸発し、クロロホルムが揮散すれば砂浴上で蒸発乾固する。

この方法は、EDTA を加えて他の元素の抽出されるのを防いでいるが、アセチルアセトンが非常に多くの金属とキレートを作るため、ベリリウムだけを選択的に抽出することはできない。微量のアルミニウム、鉄などは抽出される。

酪酸³⁾：ベリリウム 25 mg 以上を含む塩酸酸性溶液 20 ml に EDTA 溶液 (10%) 2 ml を加えたのち、酪酸 10 ~ 15 ml および塩化カリウム 3 g を加え、アンモニア水で pH を 9.3 ~ 9.5 に調節する。液量を 50 ml にうすめ、クロロホルム 50 ml ずつで 4 回抽出する。

イオン交換法 陽イオン交換樹脂による場合は、試料溶液 150 ~ 200 ml に EDTA 溶液 (10%) 20 ml を加えたのち、水で 400 ml にうすめ、水酸化ナトリウム溶液 (10%) で pH 3.5 に調節する。過酸化水素水 1 ml を加えて Na 形陽イオン交換カラムに通し、EDTA 溶液 (0.5%, pH 3.5) 150 ml、水 200 ml で洗浄する。つぎに塩酸 (3 N) 150 ml でベリリウムを溶離する⁴⁾。

陰イオン交換樹脂による場合は、試料溶液を 9 N 塩酸溶液としたのち、Cl 形陰イオン交換カラムに通し、塩酸 (9 N) で洗浄する。

ベリリウム、アルミニウムは吸着されずに流出し、コバルト、銅、カドミウム、クロム、鉄、マンガン、モリブデン、ウラン、亜鉛、ジルコニウムなどは吸着される⁵⁾。

6.3.3 定量方法

1) 重量法 この方法は、ベリリウムが他の元素を共沈しやすいため、妨害元素を完全に分離する必要があり、また分離操作でベリリウムを失う危険が多い。しかしベリリウムが多い場合は、水酸化ベリリウムとして沈殿させる酸化ベリリウム法または、りん酸ベリリウムアンモニウムとして沈殿させるピロリン酸ベリリウム法(6.4参照)が広く用いられている。

酸化ベリリウム重量法：試料溶液に EDTA-NH₄ 溶液 [エチレンジアミン四酢酸 2.5 g に水 30 ml を加え、メチルレッド指示薬を用いアンモニア水 (1 + 1) で中和、加温して溶解後、水で 100 ml とする] 20 ml を加えて水で 200 ml にうすめ、アンモニア水 (1 + 3) を加えてベリリウムの沈殿を生じさせ、更に少過剰に加えて pH を 8.5 にする。2 ~ 3 時間室温に放置したのち濾過し、硝酸アンモニウム溶液 (1%, pH 8.5) で洗浄する。沈殿および濾紙は乾燥後約 1000°C で 1 時間強熱して酸化ベリリウムとし、冷却後、速やかにその重量をはかる。

2) 吸光光度法 アセチルアセトン²⁷⁾、2-メチルオキシシン⁶⁾、アルミノン⁸⁾、ベリロン⁹⁾、ベリロン III¹⁰⁾ など多くの試薬が用いられている。これらのうち、アセチルアセトンは 2-メチルオキシシン、アルミノンの約 20 倍の感度を持ち、微量のベリリウムの定量によく用いられている。

アセチルアセトン²⁷⁾：試料溶液からベリリウムをアセチルアセトンによる溶媒抽出法(6.3.2 参照)で一度分離したのち、硝酸 (0.1 N) 15 ml に溶解して分液漏斗に移す。BTB 指示薬数滴および EDTA 溶液 (2%) 1 ml を加えたのち、水酸化ナトリウム溶液 (0.1 N) で pH を約 7 に調節する。アセチルアセトン溶液 (1%) 2 ml を加え、再び pH を 7 に調節する。5 分間放置後クロロホルム 8 ml ずつで 3 回抽出し、有機相をメスフラスコ (25 ml) に移し、クロロホルムで定容にする。このクロロホルムを水酸化ナトリウム溶液 (0.1 N) 50 ml で 2 回洗浄したのち、クロロホルム相の一部をかわいた濾紙で石英吸収セル (1 cm) に濾過する。同様に処理した空試験液を対照として 295 nm 付近で吸光度を測定する。

この方法では 1 mg 程度のウラン、鉛、銀、銅、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、モリブデン、亜鉛、クロムなどは妨害しない。

3) けい光光度法 モリンによるけい光光度法が岩石、天然水、生物中のベリリウム定量法として広く用いられている。この方法はモリンが水酸化アルカリ性溶液でベリリウムと反応して強い黄緑色のけい光を発することを利用したものである。トリウム、イットリウム、カルシウム、亜鉛などもモリンと反応して弱いけい光を発するが、EDTA が共存すればこの反応はかなり抑制される。

モリンによるベリリウムの定量は、モリン-ベリリウムのけい光がモリン濃度、pH、共存塩類、温度などによって大きく影響されるため、標準溶液、試料溶液ともに全く同様な方法で処理しなければならない。またこの場合は、430 nm 付近の励起光を用い、ベリリウムのけい光は、520 nm 付近で測定するのがよい(6.5参照)。

なおモリンはクロム酸、過マンガン酸、セリウム(IV)などの酸化性イオンで分解される。銅イオンなどが存在すれば空気酸化をうける。

4) 光中性子法 この方法は、ベリリウムを γ 線で照射すると、光核反応 [⁹Be (γ, n)⁸Be] によって中性子を生じることを利用したものである。

ベリリウムを含む試料を ¹²⁴Sb 約 100 mc の γ 線で照射し、生じた中性子をパラフィンなどで

減速したのち、中性子計数管で計数する方法を用いている。この方法によれば数分間でベリリウムを定量することができる。

米国ではベリロメーターという名称で ^{124}Sb の線源と計数装置を一体として携帯できるようにしたものを出している。これはウラン探鉱のときのガイガー計数器のように、ベリリウム鉱床の探査に広く利用されている。

6.4 鉱石中のベリリウム定量方法¹¹⁾

試料 1 g (Wg) を白金るつぼ (30 ml) に正しくはかり取り、無水ふっ化カリウム 6 g を加えて融解する。冷却後、硫酸 5 ml を加えて砂浴上で低温で蒸発し、硫酸白煙を発生させる。冷却後、白金るつぼをビーカー (300 ml) に入れ、水 50 ~ 75 ml を加えて水浴上で加熱して内容物を溶解する。るつぼを水洗して除き^{注1)}、pH が 2 になるまで (pH メーター使用) アンモニア水を滴加する。EDTA-NH₄ 溶液^{注2)} (水 100 ml にエチレンジアミン四酢酸 10 g を加え、よく振混ぜながらアンモニア水を滴加して溶解する) 15 ml を加えて 2 ~ 3 分間煮沸する。冷却後、りん酸水素二アンモニウム溶液 (20%) 5 ml を加え、酢酸アンモニウム溶液 (飽和) を滴加して pH を 5.2 に調節する (pH メーター使用)。2 分間沸騰させたのち、水浴上で沈殿が沈降するまで加温する。室温まで冷却後更に 1 時間放置する。沈殿を濾紙 (5 種 B) で濾過し、酢酸アンモニウム洗浄溶液^{注3)} 約 100 ml で洗浄する^{注4)}。沈殿を塩酸 (1 + 2) 約 100 ml に溶解し、EDTA-NH₄ 溶液 7.5 ml を加えたのち、アンモニア水を滴加して pH を 2 に調節し、2 ~ 3 分間煮沸する。冷却後、りん酸水素二アンモニウム溶液 (20%) 1 ml を加え、再び酢酸アンモニウム溶液 (飽和) を滴加して pH を 5.2 に調節し 2 分間煮沸する。2 時間水浴上で加温したのち、4 時間 ~ 一時間放置する。沈殿を濾紙 (5 種 B) で濾過し、酢酸アンモニウム洗浄溶液^{注3)} で数回洗浄する。沈殿を濾紙ごと重量既知 (w_1 g) の白金るつぼ (30 ml) に移して乾燥し灰化する。1000°C で 1 時間強熱してピロりん酸ベリリウム $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ とし、デシケーター中で冷却後その重量 (w_2 g) をはかる。次式によって試料中のベリリウム含有率 (Be%) を求める。

$$\text{ベリリウム (\%)} = \frac{0.0939 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

- 注 1) 不溶解物があれば濾別する。
2) EDTA 二ナトリウム塩を用いてはならない。ナトリウムはベリリウムの沈殿に含まれて誤差を生じる。
3) 酢酸アンモニウム 2 g を水に溶解し、酢酸 3 ml を加え、水で 1 l とする。アンモニア水を滴加して pH を 5.2 に調節する (pH メーター使用)。
4) このときの濾液には微量のベリリウムが含まれているが、普通は無視できる。

6.5 岩石中のベリリウム定量方法¹²⁾

試料 0.5 g (Wg) を白金るつぼ (30 ml) に正しくはかり取り、融解合剤 (無水炭酸ナトリウム 3 + 無水四ほう酸ナトリウム 1) 3 g を加えて融解する。冷却後、るつぼをビーカー (100

ml)に移し、塩酸(3+7) 50 ml, エチルアルコール数滴を加えて加温溶解する。ろつぽを水洗して除き、室温まで冷却する。試料溶液をメスフラスコ(100 ml)に移して水で定容にする^{注6)}。

試料用、空試験用、規準用として3個のメスフラスコ(25 ml)にEDTA溶液^{注9)} 2.5 ml, 水15 mlを入れ、試料用には試料溶液1 ml^{注7), 8)}, 空試験用には塩酸(0.13N) 1 ml, 規準用には標準ベリリウム溶液(0.005 μg Be/ml)^{注9)} 1 mlを加えて振混ぜる。それぞれのメスフラスコに水酸化ナトリウム溶液(1M) 1 ml, モリンエチルアルコール溶液(0.005%) 0.5 ml^{注10)}を加え、水で定容とする。これらの溶液の一部を無けい光セルに取り、430nm付近の励起光を用い、規準液を標準として520 nm付近で試料溶液および空試験液のけい光強度を測定する。

規準液、試料溶液、空試験液に対するけい光光度計の読みを f_1, f_2, f_3 とすれば、次式によって試料中のベリリウム含有量(Be ppm)が求められる。

$$\text{ベリリウム (ppm)} = 0.005 \times \frac{f_2 - f_3}{f_1 - f_3} \times \frac{100}{W}$$

注 5) このときの酸度は約0.13 Nである。

6) エチレンジアミン四酢酸 25 g に水酸化ナトリウム溶液(1 N) 5.2 ml, 水 200 mlを加えて溶解し、水で500 mlにうすめる。

7) 1 ml中につきの量の元素が存在すれば、±0.003 μg Beの誤差を生じる。トリウム 1 μg, イットリウム 0.7 μg, セリウム 2 μg, ジルコニウム 5 μg, ランタン 8 μg, チタン 125 μg, 鉄 150 μg など。

酸化物として1 mg存在しても妨害が認められなかった元素はつぎのとおりである。アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、銅、鉛、亜鉛など。

8) 試料中のベリリウム含有量が200 ppm以上のときは、1 ml中0.1 μg Be以下となるように塩酸(0.13 N)でうすめて、この溶液1 mlを取る。

9) 標準ベリリウム原液(0.1 mg Be/ml)を塩酸(0.13 N)で100倍にうすめ、これを更に塩酸(0.13 N)で200倍にうすめる。

試料中のベリリウム含有量が10 ppm以上のときは、0.1 μg Be/mlの標準溶液を用いる。

10) 使用するときモリンエチルアルコール溶液(0.05%)を水で10倍にうすめる。試料中のベリリウム含有量が10 ppm以上のときは1 mlを加える。

文 献

- 1) 原子力金属懇話会ベリリウム部会編(1951) ベリリウム。原子力金属懇話会、東京、p. 125 ~ 130.
- 2) ADAM, J. A., BOOTH, E. and STRICKLAND, J. D. H. (1952) The determination of microgram amounts of beryllium using acetylacetone. *Anal. Chim. Acta*, vol. 6, p. 462 ~ 471.
- 3) SUNDARAM, A. K. and BANERJEE, S. (1954) Extraction of cations as salts of fatty acids: I, Beryllium as butyrate. *Anal. Chim. Acta*, vol. 8, p. 526 ~ 529.
- 4) NADKALNI, M. N., VERDE, M. S. and ATHAVALA, V. T. (1957) The separation of

- beryllium from iron, aluminium and titanium by ion exchange and its application to the analysis of beryl. *Anal. Chim. Acta*, vol. 20, p. 472 ~ 476.
- 5) FLORENCE, T. M. (1959) A rapid routine method for the determination of submicrogram and microgram amounts of beryllium in filter paper. *Anal. Chim. Acta*, vol. 20, p. 472 ~ 476.
 - 6) JIS H 1261 (1960) ベリリウム銅分析方法. JIS H 1553 (1963) ベリリウム地金分析方法.
 - 7) 重松恒信・田代正之・磯島文雄(1962) 生物, 天然水中のベリリウムの定量. 分化, vol. 11, p. 752 ~ 755.
 - 8) 土屋陽平(1960) アルミニウムによるベリリウムの迅速吸光光度定量. 分化, vol. 9, p. 934 ~ 939.
 - 9) 国田加津子・柴田正三 (1963) ベリロンⅡ (8-ヒドロキシナフタレン-3-6-ジスルホン酸-1-アゾ-2-クロモトローブ酸) によるベリリウムの比色定量. 名工試報, vol. 12, p. 344 ~ 347.
 - 10) PAKALNS, P. and FLYNN, W. W. (1965) Spectrophotometric determination of beryllium with beryllon III. *Analyst*, vol. 90, p. 300 ~ 303.
 - 11) JEFFERY, P. G. (1970) *Chemical methods of rock analysis*. Pergamon Press. Oxford, p. 135 ~ 137.
 - 12) MAY, I. and GRIMALDI, F. S. (1961) Determination of beryllium in ores and rocks by a dilution-fluorometric method with morin. *Anal. Chem.*, vol. 33, p. 1251 ~ 1253.

7. ビスマス

Bi; 原子番号 83; 原子量 208.980; 比重 9.80; 融点 271°C; 沸点 1560°C; イオン半径 0.96 Å (+3); 酸化数 +3, ときに+5

7.1 存在と資源

ビスマスは親銅元素で硫化物中に濃集している。地殻中の平均存在量は 0.17 ppm とされているが、現在岩石中のビスマスの定量値は少なく、またばらついていて信頼性に乏しい。

火成岩中のビスマスの平均含有量は玄武岩 0.15 ppm, 花こう岩 0.18 ppm であるが、これらの値も概略の値であり、堆積岩の平均含有量は求められていない。

ただある種の堆積性鉱床、例えば含鉄ボーキサイト鉱床、鉄鉱床、マンガン鉱床などにビスマスを含む鉱石を産出するものがある。

ビスマスは通常の陸水中にはほとんど含まれない。海水中には 0.02 ~ 0.04 ppb 存在する。

ビスマスを含有する鉱物が多いが、最も広く産出するのは自然そう鉛 native bismuth Bi と輝そう鉛鉱 bismuthinite Bi_2S_3 で、このほか硫化鉱物、セレン・テルル化鉱物としてテトラデ

イマイト tetradymite Bi_2TeS , テルロビスマタイト tellurobismuthite Bi_2Te_3 , セレン輝そう鉛鉱 guanajite $\text{Bi}_2(\text{Se}, \text{S})_3$, 生野鉱 ikunolite $\text{Bi}(\text{S}, \text{Se})_3$, せん(閃)そう鉛銅鉱 wittichenite Cu_3BiS_3 , クラプロサイト klaprothite $\text{Cu}_6\text{Bi}_4\text{S}_9$, マチルダ鉱 matildite AgBiS_2 , エンプレクト鉱 emplectite CuBiS_2 などがある。またビスマイト bismite Bi_2O_3 , ほう(泡)そう鉛 bismutite $(\text{BiO})_2(\text{CO}_3)_2$, ビスモクライト bismoclite BiOCl などの二次鉱物やタンタルそう鉛鉱 bismutotantalite $\text{Bi}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_4$ などのペグマタイト鉱物として産出する。

ビスマスの鉱床は気成鉱床, 高温交代鉱床, 熱水性鉱床が主で, 多くはすず, タングステン, 銅, 金などと共生している。主要な鉱石鉱物である自然そう鉛と輝そう鉛鉱は比較的高温の鉱床に産出する。わが国では神岡(岐阜県), 大張(山形県), 生野(兵庫県), 恵比寿(岐阜県), 佐々並(山口県)などの諸鉱山に多くのビスマス鉱物が認められている。ビスマスの主な生産国は米国, ペルー, メキシコ, ボリビア, カナダなどである。

なおビスマスは他種の鉱石中に少量含まれているので, 金属製錬の副産物, 特に電解製錬の陽極泥や煙灰から回収される。

7.2 化学的性質

ビスマスはV族Bに属する金属元素で, 化学的性質はひ素, アンチモンに似ている。原子価は通常は正の3価であるが5価もある。

金属ビスマスは銀白色でわずかに桃色を帯びており, もろい。常温では湿度の高い空気中でも安定である。水と接触すると酸化されて表面が変色する。空気中で強熱すると青色の炎を上げて燃焼し, 黄色の酸化ビスマス(III) Bi_2O_3 を生じる。また金属ビスマスは硝酸, 希硝酸, 王水, 過酸化水素を含む塩酸, 熱硫酸など酸化性の酸には溶解するが, 希塩酸, 希硫酸には溶解しにくく, 水酸化アルカリには溶解しない。金属ビスマスは弱い還元力があって, 水銀イオン, 銀イオンを還元して金属として析出させる。

ビスマスの酸化物には黄色の酸化ビスマス(III), 赤かっ色の酸化ビスマス(III, V) $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, かっ色の酸化ビスマス(V) Bi_2O_5 がある。いずれも水に溶けないが, 酸に溶解し, 酸化ビスマス(III)以外は酸化作用を示す。

ビスマスの化合物は3価のものが主である。ビスマス酸ナトリウム NaBiO_3 など5価の化合物も存在するが, 不安定で酸化性が強い。

ビスマスは定性分析の第2属に属し, ビスマスイオン Bi^{3+} は無色で, 酸性溶液から硫化水素により硫化物を沈殿する。つぎに主なイオン反応を述べる。

多量の水を加えると共存する陰イオンと結合して酸化塩化ビスマス BiOCl 酸化硝酸ビスマス $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ などの白色塩基性塩を沈殿する。これらの沈殿は水に不溶で, 酒石酸に難溶である。この性質はアンチモンの沈殿が酒石酸に可溶性である点と異なっている。この沈殿は水酸化アルカリ, アンモニア水, 炭酸アルカリに溶けない。酸化硝酸ビスマスは 300°C 以上で, 酸化塩化ビスマスは約 800°C 以上で, 酸化ビスマス(III)になる。

アンモニア水, 水酸化アルカリは, 前述の塩基性塩を沈殿するが, 多量の試薬を加えると白色の水酸化ビスマス $\text{Bi}(\text{OH})_3$ を沈殿する。この溶液を加熱すると, 沈殿は淡黄白色の水酸化酸化ビスマス $\text{BiO}(\text{OH})$ の沈殿になる。これらの沈殿はいずれも鉱酸に溶解し, 水酸化アルカリ, アンモニア水に溶解しない。強熱すると酸化ビスマス(III)になる。

炭酸アンモニウム、炭酸アルカリは、白色の酸化炭酸ビスマス $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ を主とした沈殿を生じる。この沈殿も鉍酸に溶解し、水酸化アルカリに不溶で、 400°C 以上に強熱すると酸化ビスマス(III)になる。

硫化水素は、酸性溶液から暗かっ色の硫化ビスマス Bi_2S_3 を沈殿するが、酸性が強いと沈殿しない。硫化アンモニウム、硫化アルカリも同じ反応を示す。この沈殿は希酸に溶けにくい。熱希硝酸、熱希塩酸に溶解する。水酸化アルカリ、シアン化アルカリには溶けないが、硫化アルカリ、硫化アンモニウムにはわずかに溶解する。

チオ硫酸ナトリウムは、中性冷溶液では錯塩を生成して黄色を呈するが、煮沸すると分解して硫化ビスマスを生じる。

りん酸アルカリおよびりん酸アンモニウムは、白色のりん酸ビスマス BiPO_4 を沈殿する。この沈殿は希硝酸に不溶、塩酸に難溶である。

よう化アルカリの少量は、黒色のよう化ビスマス BiI_3 を沈殿する。この沈殿は試薬の過剰に溶解して、黄～だいたい色の四よう化ビスマスイオン BiI_4^- を生成する。この溶液を水で薄めると、再びよう化ビスマスを生じ、更に多量の水を加えて加温するか、または酢酸ナトリウムを加えたりして酸性を弱くすると、だいたい色の酸化よう化ビスマス BiOI を沈殿する。よう化ビスマス、四よう化ビスマスイオンは、ともにイソアミルアルコール、MIBK などの有機溶媒で抽出される。

チオシアン酸アルカリの多量を希酸性溶液に加えると黄色の錯塩を生じて呈色し、これを水で希釈すると白色の酸化チオシアン酸ビスマス $\text{BiO}(\text{SCN})$ を沈殿する。

マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、鉄、銅などの金属、次亜りん酸などの還元剤は、ビスマスイオンを還元して金属ビスマスを析出する。

ビスマスイオンは、ハロゲン、チオシアン酸などのイオンと錯イオンを形成し、またくえん酸、酒石酸などの有機オキシン酸や EDTA などと水溶性の錯イオンを生成する。

チオ尿素は、酸性溶液で黄色を呈するか、黄色沈殿を生ずる。クペロン、DDTCなどは沈殿を生じ、これらの沈殿はクロロホルムなどの有機溶媒に溶解する。

7.3 分析方法概論

7.3.1 分解方法

ビスマス鉍石およびビスマス少量含む鉍石は、通常硝酸と少量の塩酸で分解したのち、硫酸を加えて白煙を発生させ、水またはくえん酸溶液で溶解する。不溶解残さは主として二酸化けい素と硫酸鉛である。

けい酸塩岩石は通常ふっ化水素酸と過塩素酸で加熱して分解し、蒸発乾固後塩酸に溶解する。地化学探査などの場合には、岩石・土壌などをピロ硫酸カリウムで融解後、希硝酸に溶解することもある¹⁾。

7.3.2 分離方法

通常硫化物として沈殿させ、硫化カリウムとシアン化カリウムで温浸し、残さとして分離す

る方法が行われる。

沈殿法 硫化物として沈殿させる方法、塩基性塩として沈殿させる方法、りん酸塩として沈殿させる方法などがある。

硫化物として沈殿させるには、塩酸酸性試料溶液 (0.6~0.8N)、または硫酸酸性試料溶液 (0.6~1.0N) を加温して十分に硫化水素を通す。試料溶液にはビスマスの加水分解を防ぐためにくえん酸を添加しておくといよい。この操作でビスマスは水銀(Ⅱ)、銅、鉛、カドミウム、ひ素、アンチモン、すず、モリブデンなどと硫化物として沈殿する (7.4.1 参照)。前述の試料溶液に、チオアセトアミド溶液 (2%) またはチオ硫酸ナトリウム溶液 (5%) を加えて加熱しても、同様に硫化物を沈殿する。

これらの硫化物の沈殿を硫化ナトリウム溶液 (10%) で温浸すると、ひ素、アンチモン、すずなどの硫化物は溶解し、ビスマス、銅、鉛、カドミウムの硫化物は溶解しない。また硫化物の沈殿をシアン化カリウム (20%) - 硫化カリウム (10%) 溶液で温浸すると、前記の溶解する元素のほかに、銅、水銀(Ⅱ) が溶解し、ビスマス、鉛、カドミウムが溶解しないで残る (7.4.1 参照)。なお、硫化物の沈殿を温希硝酸に溶解すると水銀以外の元素は溶解する。

塩基性塩として分離する方法には、酸化塩化ビスマスとして沈殿させる方法、酸化炭酸ビスマスとして沈殿させる方法などがある。

酸化塩化ビスマスとして沈殿させる方法は重量分析としても用いられるので、操作は後に述べた (7.3.3 1) 参照)。この操作でビスマスは銅、カドミウム、鉛などと分離できる。すず、アンチモン、チタン、ジルコニウムはビスマスと同様に塩基性塩として沈殿し、また硫酸、ひ酸もこの分離を妨害する。あらかじめ、前述の硫化物沈殿、シアン化カリウム-硫化カリウム溶液温浸の操作でビスマスをすずなどから分離しておくといよい。なお、銀、水銀(Ⅰ)、タリウムはこの酸化塩化物の分離操作で塩化物として沈殿するので、あらかじめ塩化物として沈殿させ、除去しておく。

酸化炭酸ビスマスとして沈殿させるには、硝酸酸性試料溶液にアンモニア水 (1+1) をわずかに濁りが生ずるまで加え、炭酸アンモニウム溶液 (40%) を加えて煮沸する。ビスマスは鉛などと沈殿し、銅、カドミウムなどと分離できる。

りん酸ビスマスとして沈殿させる方法は重量分析法としても用いられるので操作は後に述べた (7.3.3 1) 参照)。この操作で鉛、鉄、アルミニウムなどと分離できる。チタン、ジルコニウムなども沈殿する。

前述の方法以外に鉛は硫酸鉛として沈殿分離し、銅はアンモニア水でビスマスを沈殿させて分離することがある。なお、二酸化けい素を塩酸酸性試料溶液を蒸発乾固して析出させるとき、ビスマスが混入することがあるので、ビスマスが存在するときは硫酸または過塩素酸白煙を発生させて二酸化けい素を析出させる。

微量のビスマスは、銅を捕集剤として硫化水素で共沈させる方法、鉄(Ⅲ) を捕集剤としてアンモニア水で共沈させる方法があるが、二酸化マンガ水和物の沈殿にビスマスを共沈させる方法が多く用いられる (7.4.2 備考 2 参照)。

溶媒抽出法 微量のビスマスはよう化物、DDTC、ジベンジルジチオカルバミン酸 (DBDTC-H)、ジチゾンなどによる抽出分離が行われる。

よう化物としての抽出は、硫酸酸性溶液によう化カリウムを加え、次亜りん酸で遊離したよう素を還元し、よう化ビスマスをアミルアルコールなどの有機溶媒で抽出する。

DDTCで抽出するには、弱酸性試料溶液またはくえん酸か酒石酸を含む中性～弱アルカリ性試料溶液に DDTC 溶液(1%)を加え、四塩化炭素またはクロロホルムで抽出する。ビスマスは銅、鉛、水銀、すず、鉄、マンガン、亜鉛などと抽出される。この抽出溶媒相をシアン化カリウム-EDTA 溶液と振混ぜると、ビスマスだけが溶媒相中に残る。またくえん酸か酒石酸を含む中性～弱アルカリ性試料溶液に EDTA とシアン化カリウム、DDTC を加えて抽出を行うと多くの元素はマスクングされ、ビスマスだけが抽出される(7.4.2参照)。

ジベンジルジチオカルバミン酸四塩化炭素溶液も酸性溶液(1N)、中性溶液、酒石酸またはくえん酸を含む弱アルカリ性溶液からビスマスを抽出する。特に1N酸性溶液からは銀、水銀、ビスマス、銅、テルルが抽出されるだけで、更に溶媒相をシアン化カリウム溶液と振混ぜると溶媒相にはビスマスとテルルが残る。あるいは酒石酸かくえん酸を含む弱アルカリ性溶液に、シアン化カリウムと EDTA を加えて抽出すると、ビスマスだけが抽出される。

ジチゾンの四塩化炭素またはクロロホルム溶液は、弱酸性溶液からビスマスをだいたい色の、銀を黄色の、水銀(II)を黄色の、銅(II)を赤色のジチゾン錯塩として抽出する。抽出した溶媒相をシアン化カリウム溶液と振混ぜるとビスマスだけが溶媒相に残る。またくえん酸を含む弱アルカリ性試料溶液に、シアン化カリウムを添加してジチゾン溶液で抽出すると、ビスマス、鉛、タリウムだけが抽出される²⁾。

電解法²⁾ ビスマスはあらかじめ銀、銅などの金属を電解除去したのち、電解析出を行い、他元素と分離できる。特に酒石酸塩と硫酸ピドラジンを含む溶液を定電位電解すると白金陰極上にビスマス、鉛、すずの順に析出し、分離と定量が同時に行われる。

イオン交換法 塩素錯イオンによる陰イオン交換分離がよく行われる。Cl⁻形強塩基性陰イオン交換樹脂に塩酸酸性試料溶液(0.25N)を通すと、ビスマスは亜鉛、カドミウム、鉛、すずなどと吸着し、アルミニウム、ひ素(III)、銅、鉄(II, III)は吸着せず、分離できる。ビスマスなどは硫酸(2N)で溶離する。

7.3.3 定量方法

1) 重量法 5 mg 以下のビスマスには酸化塩化ビスマス法が、5 ~ 250 mg のビスマスの定量にはりん酸ビスマス法が用いられる。

酸化塩化ビスマス法：ビスマスを硫化物として沈殿し、シアン化カリウム-硫化カリウム溶液で温浸した沈殿を硝酸と臭素水(飽和)で溶解する(7.4.1参照)。この溶液に塩酸数滴を加えて煮沸し、放冷後生じた沈殿を濾紙(5種B)で濾過し、硝酸(1+50)で洗浄する。濾・洗液はビーカー(500 ml)に受け、加熱蒸発して約 50 ml とし、アンモニア水(1+2)を加えて微アンモニア性とし、わずかに白濁を生じさせる。塩酸(1+1)を滴加して沈殿を溶解したのち、かき混ぜながら温水を加えて約 300 ml にうすめ、水浴上で約1時間加温して酸化塩化ビスマスを沈殿させる。一週間放置後、沈殿を重量既知のガラス濾過器(G4)で濾過し、温水で洗浄したのち、110°Cで1~2時間乾燥し、ビスマスを BiOCl としてその重量をはかる。

りん酸ビスマス法：ビスマスを硫化物として沈殿させ、シアン化カリウム-硫化カリウム溶液で温浸した沈殿を硝酸と臭素水(飽和)で溶解し、煮沸する(7.4.1参照)。生じたいおうを濾紙(5種B)で濾過し、温硝酸(1+50)で洗浄する。濾・洗液はビーカー(500 ml)に受け、アンモニア水(1+1)を加えてわずかに白濁を生じさせる。つぎに硝酸(1+1)を滴加して溶液を透明とし、沸点近くまで加熱し、かき混ぜながらりん酸水素二アンモニウム溶液(10%)20

～30 ml を加えたのち、煮沸する。熱水を加えて液量を約 400 ml とし、80°C で約 30 分間静置する。沈殿を濾紙(5種C)で濾過し、硝酸アンモニウム洗浄液(硝酸アンモニウム30gに硝酸3mlを加え、水で1lとする)で十分に洗浄する。沈殿を濾紙ごと重量既知の磁器つぼに入れ、乾燥後濾紙を灰化し、800°Cで強熱してビスマス₂をBiPO₄としたのち、デシケーター中で放冷して、その重量をはかる。

2) 容量法 EDTA 滴定法³⁾ が最もよく用いられる。ビスマスの EDTA 錯塩は非常に安定で pH 1 付近でも滴定できる。この pH で EDTA と反応する金属は鉄(III)、トリウム、ジルコニウム、チタン、すず(IV)、バナジウム(IV)などで銅、鉛、亜鉛などは反応しない。鉄(III)はアスコルビン酸で還元して滴定すれば妨害しない。陰イオンではしゅう酸、りん酸は妨害するが、塩酸、硝酸、過塩素酸、硫酸、ふっ化水素酸、酒石酸は妨害しない。硫化物分離-硫化ナトリウム・シアン化カリウム処理を行って分離した溶液を滴定すれば、妨害する元素はない。ビスマスは pH が高くなると加水分解するおそれがあるので過剰の EDTA を加え、ビスマスまたはトリウム標準溶液で逆滴定することもある。指示薬は XO, MTB, PV, チオ尿素などが用いられる。XO 指示薬は pH 1～3 の範囲で用いられ、終点で赤から黄のはっきりした変色を示し、M/100～M/1000 EDTA 標準溶液で滴定でき、最適である(7.4.1参照)。PV 指示薬は pH 2～3 の範囲で用いられ、pH 3 付近で青-紫-黄の変色を示し、終点で黄色となる。硫化物分離を行い、ビスマス 20～30 mg を含む微硝酸酸性溶液に指示薬数滴を加えると溶液は青色となる。もし紫が赤を呈したときは、アンモニア水(1+5)を滴加して溶液を青紫色とし、水を加えて青色とする。M/100 EDTA 標準溶液で溶液が黄色になるまで滴定する。

3) 吸光光度法 よう化カリウム, DDTC, ジチゾン, チオ尿素などによる方法がある。

よう化カリウム法: ビスマスを含む酸性試料溶液によう化カリウムを加え、生じた四よう化ビスマスイオンの黄色の吸光度を直接、またはアミルアルコールなどで抽出して測定する。測定波長は 460 nm 付近を用いる。すず、アンチモンはよう素イオンと反応して呈色し、また鉛、タリウム(I)、水銀(I)はよう化物を沈殿してビスマスを共沈するのであらかじめ除去する必要がある。鉄(III)、銅(II)はよう素を遊離するので次亜りん酸などで還元する(7.4.2備考2参照)。

DDTC 法: 7.3.2 で述べたように DDTC は一定の条件でビスマスとだけ黄色の錯塩を沈殿する。有機溶媒で抽出し、波長 370 または 420 nm 付近で吸光度を測定する(7.4.2参照)。

ジチゾン法: この方法は感度がよく微量のビスマスの定量に適している。7.3.2 で述べたアンモニアアルカリ性溶液からの抽出が利用される。鉛、タリウムが妨害する。鉛が存在するときは pH 3.5～4.5 の溶液からビスマスを抽出する。また DDTC でビスマスだけを抽出分離したのち、ジチゾンで定量してもよい。だいたい色溶液の吸光度を、四塩化炭素溶液では波長 490 nm 付近で、クロロホルム溶液では 505 nm 付近で測定する。

チオ尿素法: 酸性溶液から生成する黄色の錯塩の吸光度を波長 430 nm 付近で測定する。

7.4 鉱石中のビスマス定量方法

鉱石中のビスマスの定量には日本工業規格に JIS M 8133-1961「鉱石中のビスマス分析方法」があり、重量法と容量法が規定されている。重量法はビスマス含有率 0.5% 以上の試料に用いられ、りん酸ビスマス重量法が、また備考として酸化塩化ビスマス法が述べられている。

容量法は主としてビスマス含有率0.02%以上の試料に用いられ、P V指示薬を用いるEDTA滴定法が述べられている。

また鉄鉱石には JIS M 8230-1971「鉄鉱石中のビスマス定量方法」があり、ビスマス含有率0.001~0.10%の試料に適用され、二酸化マンガンを共沈分離よう化カリウム吸光光度法が、備考として MIBK 抽出分離よう化カリウム吸光光度法が述べられている。

ここには JIS 法を一部変更し、X O 指示薬を用いた EDTA 滴定法⁴⁾、および一般鉱石に適用できる DDTC 吸光光度法⁴⁾を述べた。なお備考 2 に鉄鉱石などに適用できる二酸化マンガンを共沈分離-よう化カリウム吸光光度法を述べた。

7.4.1 EDTA 滴定法

試料0.5 g (Wg, Bi として 50 mg 以下)をビーカー(300 ml)に正しくはかり取る。硝酸 20 ml を加え、徐々に加熱して分解し、更に塩酸10 ml を加え、加熱して溶解後、硫酸(1+1)30 ml を加え、強熱して硫酸白煙を十分に発生させる^{注1)}。冷後くえん酸溶液(2%)100 ml を加え、加熱して溶解し、放冷後^{注2)}、濾紙(5種B)を用いて濾過し、くえん酸洗浄液^{注3)}で洗浄する。濾・洗液はビーカー(500 ml)に受け、水で約 250 ml とし、約 70°C に加温して十分硫化水素を通じる。温所に静置後、沈殿を濾紙(5種C)を用いて濾別し、硫化水素で飽和した温硫酸(1+50)で十分洗浄する。沈殿をもとのビーカーに水で洗い落とし、硫化カリウム溶液^{注4)}10ml、シアニ化カリウム約 2 g を加えてかき混ぜたのち、水で約 100 ml とし、温所に静置する。もとの濾紙を用いて濾別し、温硫化カリウム洗浄液(硫化カリウム溶液^{注4)}を水で10倍にうすめる)で洗浄する^{注5)}。沈殿を水でもとのビーカーに洗い落とし、濾紙に付着した沈殿は臭素水(飽和)と少量の硝酸で溶解し、温水で洗浄する。硝酸 10 ml を加えて煮沸し、いおうが析出すれば濾紙(5種B)で濾過し、温硝酸(1+50)で洗浄する^{注5)}。濾・洗液^{注6)}はビーカー(200 ml)に受け、蒸発乾固し、放冷後硝酸(1+2)10 ml を正しく加えて加熱溶解する。冷却後メスフラスコ(50 ml)に移し、水で定容とする。この溶液 20 ml をビーカー(300 ml)に正しく分取し、水で約 150 ml とし^{注7)}、アスコルビン酸約0.1 g およびX O 指示薬数滴を加え、M/100 EDTA 標準溶液で滴定し^{注8)}、赤色から完全に黄色となった点を終点(vml)とする。次式によって試料中のビスマス含有率(Bi%)を求める。

$$\text{ビスマス}(\%) = \frac{0.002090 \times v}{W} \times \frac{50}{20} \times 100$$

- 注 1) 試料中にアンチモン、ひ素などを多量に含む場合は、硫酸白煙発生後放冷し、臭化水素酸 10 ml を加え、再び硫酸白煙を十分に発生させる。
- 2) 鉛を含まないときは放冷しないで直ちに濾過する。
- 3) くえん酸 1 g を硫酸(1+50)100 ml に溶解する。
- 4) 水酸化カリウム 50 g を水に溶解し、500 ml とする。この 250 ml を別のビーカーに入れ、冷却し、硫化水素を通じて飽和する。残りの 250 ml を混合して一夜間放置したのち、濾過する。
- 5) 濾・洗液に約 10 g の硫酸アンモニウムを加え、加熱溶解して温所に静置し、もし沈殿を生じれば濾紙(5種C)で濾別し、温硫化カリウム洗浄液^{注4)}で洗浄して主沈殿に加える。
- 6) この濾・洗液にりん酸ビスマス重量法(7.3.3 1)参照)、または酸化塩化ビスマス重量法(7.3.3 1)参照)を適用してもよい。

7) このときの pH は約10である。

8) 滴定にはセミマイクロビュレット (容量 10 ml, 0.02 ml 目盛付) を使用するとよい。

備考 1 試料が酸化鉍または焼鉍の場合は、はじめに塩酸 20 ml, つぎに硝酸 10 ml を加え、加熱分解する。試料がタングステンを含む場合は、はじめにりん酸 5 ml を加え、つぎに硝酸と塩酸を加え、分解する。鉛を多量(100 mg 以上) に含む場合は硝酸(1 + 2) 50 ml を加え、除熱して分解し、温水約100 ml を加え、加熱溶解してかき混ぜながら硫酸(1 + 1) 30 ml を加える。静かに煮沸して冷却後、硫酸鉛などの沈殿を汱別し、硫酸(1 + 20)で洗浄する。汱・洗液は加熱して硫酸白煙を発生させ冷後くえん酸溶液添加以降の操作を本文に準じて行う。

7.4.2 DDTc 吸光光度法

試料 0.2 ~ 1.0 g (Wg)^{注9)} をビーカー(200 ml)に正しくはかり取り、硝酸 20 ml を加え、7.4.1 に準じて分解後、硫酸(1 + 1) 10 ml を加えて強熱し、硫酸白煙を十分に発生させる。冷却後水約 30 ml を加え、加温して可溶性塩を溶解して^{注10)} 冷却する。この溶液を直ちにメスフラスコ(100 ml)に移し入れ、水で定容とする。静置後、一定量(*v* ml)^{注11)} を分液漏斗(100 ml)に正しく分取し、酒石酸溶液(50 w/v%) 10 ml^{注12)} と水を加えて約 50 ml とし、*m*-クレゾールブルー指示薬 2, 3 滴を加えアンモニア水(1 + 1)を溶液がかすかに紫色になるまで振混ぜながら滴加する^{注13)}。つぎにマスキング溶液(シアン化カリウム 25 g, EDTA 25 g を水に溶解し、アンモニア水 25 ml を加え、水で 500 ml とする。プラスチックびんに保存する) 10 ml, DDTc 溶液(0.2%) 5 ~ 10 ml^{注14)} と四塩化炭素を正しく 20 ml 加えて激しく 2 分間振混ぜる。静置後、四塩化炭素相を分液漏斗脚部に詰めた脱脂綿を通して流出させ、初めの数 ml を捨てたのち、一部を吸収セル(1 cm)に取る。四塩化炭素を対照として 420 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注15)} からビスマス量 (*a* mg) を求め、次式によって試料中のビスマス含有率(Bi%)を求める。

$$\text{ビスマス(\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{100}{v} \times 100$$

注 9) 試料中のビスマス含有率が 0.2% 未満ならば 1 g, 0.2~2.0% ならば 0.5 g, 2.0~10% ならば 0.2 g を取る。

10) 残さ中にビスマスを含むおそれのある場合は、残さを酢酸アンモニウムで処理して、鉛を溶解し、汱過洗浄後、硫酸-ふっ化水素酸処理を行い、主液に合わせる。

11) ビスマス含有率が 0.2% 未満なら 50 ml, 0.2% 以上ならば 10 ml を分取する。

12) 検液中、鉄 25 mg に付き 10 ml の割合で適当に液量を増減する。

13) pH は 8~9 である。

14) ビスマス 0.2 mg に対し溶液 1 ml で十分である。

15) 標準ビスマス溶液 [0.2 mg Bi/ml, 標準ビスマス原液 (1.0 mg Bi/ml) を水で正しく 5 倍にうすめる] 0~6.0 ml (Bi として 0~1.2 mg) を段階的に分液漏斗 (100 ml) に正しく取り、水を加えて約 50 ml とし、本文に従って操作して吸光度を測定し、吸光度とビスマス量との関係線を作成して検量線とする。この検量線はわずかに曲がる。

備考 2 鉄鉍石の場合はつぎのように行う。試料 1 g (Wg)をビーカー(200 ml)に正しくはかり取り、塩酸 20 ml を加え、はじめは穏やかに 1 時間程度加熱分解し、つぎに硝酸 5 ml,

過塩素酸 20 ml を加え、引続き加熱し、白煙を十分に発生させる。冷後、温水 50 ml を加えて可溶性塩を溶解し、沝紙(5種B)で沝過し、温過塩素酸(1+50)で数回、つぎに温水で洗液が酸性でなくなるまで洗浄する。沝・洗液はピーカー(300 ml)に受け、主液とする。残さは沝紙とともに白金るつぼ(30 ml)に移し、乾燥後灰化し、冷却する。硫酸(1+1)で湿し、ふっ化水素酸 5 ml を加え、加熱して白煙を発生させ、乾固する。冷後、ピロ硫酸ナトリウム約 3 g を加えて融解し、冷却する。白金るつぼをそのまま温水約 50 ml を入れたピーカー(200 ml)に入れ、融成物を溶解し、るつぼは温水で洗って取り除く。この溶液を主液と合わせ、水で液量を約 150 ml とする。硫酸マンガン溶液(硫酸マンガン・4~6水塩50 g を水に溶解して 100 ml とする) 10 ml を加え、穏やかに煮沸しながら過マンガン酸カリウム溶液(3%)を滴加し、過マンガン酸の微紅色が消えなくなつてから 3 ml を過剰に加えてよくかき混ぜる。二酸化マンガンの沈殿が出はじめたとき、更に 2 ml を加えて煮沸を続け、過マンガン酸を完全に分解する。直ちに沝紙(5種B)で沝別し、熱水で 3、4回洗浄してから沈殿をもとのピーカーに洗い落とす。このピーカーを漏斗の下に置き、温硫酸(1+2) 25 ml に過酸化水素水数滴を加えた溶液で沝紙上に付着している沈殿を溶解し、沝紙を熱水で洗浄する。この溶液を加熱して沈殿を溶解し、過剰の過酸化水素を分解する。冷後、溶液をメスフラスコ(50 ml)に移し、水で定容とする。この溶液 25 ml を分液漏斗(100ml)に正しく分取し、よう化カリウム溶液(10%) 2 ml、次亜りん酸ナトリウム溶液(25%) 10 ml を加えて振混ぜ、約20分間放置して遊離よう素を消失させる。アミルアルコール10または 20 ml を正しく加え、約1分間激しく振混ぜる。静置後、水相は捨て、アミルアルコール相をかいた沝紙(5種A)で沝過し、その一部を吸収セル(1 cm)に取り、アミルアルコールを対照として460 nm 付近の吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線^{注16)}からビスマス量(a mg)を求め、次式により試料中のビスマス含有率(Bi%)を求める。

$$\text{ビスマス}(\%) = \frac{a/1000}{W} \times \frac{50}{25} \times 100$$

注 16) 標準ビスマス溶液 [0.005 mg Bi/ml, 標準ビスマス原液 (1.0 mg Bi/ml) を塩酸 (1+100) で正しく 200 倍にうすめる] 0~4 ml (Bi として 0~0.02 mg) を分液漏斗 (100 ml) に段階的に正しく分取し、塩酸 (1+1) 15 ml を加え、水で約 25 ml とし、よう化カリウム溶液 (10%) 添加以降の操作を本文と同様に行つて吸光度を測定し、吸光度とビスマス量との関係線を求めて検量線とする。

文 献

- 1) WARD, F. N. and CROWE, H. E. (1956) Colorimetric determinations of traces of bismuth in rocks. *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1036-I, p. 173 ~ 180.
- 2) KOLTHOFF, I. M. and ELVING, P. J. (eds.) (1963) *Treatise on analytical chemistry*. part II, vol. 8, Interscience, New York, p. 147 ~ 175.
- 3) 上野景平(1972) キレート滴定法(改訂14版). 南江堂, 東京, p. 262 ~ 266.
- 4) 加藤甲壬(1967) 鉍石中のビスマス分析法. 16p., 地質調査所化学分析法, no. 37.
- 5) JIS M 8230 (1971) 鉄鉍石中のビスマス定量方法.

8. カルシウム

Ca; 原子番号 20; 原子量 40.08; 比重 1.55; 融点 850°C; 沸点 1200±30°C; イオン半径 0.99Å (+2); 酸化数 +2

8.1 存在と資源

カルシウムは親石元素で、地殻中に多く存在し、平均存在量は4.15%である。天然には炭酸塩、硫酸塩、けい酸塩、りん酸塩、ふっ化物などの形で存在し、一部はタングステン酸塩としても存在するが、金属や硫化物としては存在しない。

コンドライト質いん石中には平均1.27%のカルシウムが含まれている。

火成岩中のカルシウム含有量は、酸化カルシウムとして玄武岩、はんれい岩では6～10%、安山岩、せん緑岩では5～9%、流紋岩、花こう岩では1～3%である。

カルシウムはけい酸塩として、火成岩中の造岩鉱物である長石類、輝石類、角せん石類中に存在する。これらの造岩鉱物中のカルシウムは、長石類では斜長石 plagioclase、固溶体中の灰長石 anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 成分として含まれる。輝石類では CaSiO_3 として45～50モル%を含む透輝石 diopside $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ 、ヘデンベルグ輝石 hedenbergite $\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$ などがあり、それらの中間組成に相当するものとして普通輝石 augite がある。角せん石類では角せん石 hornblende $\text{CaNa}_{0-1}(\text{Mg, Fe, Al})_5[(\text{Al, Si})_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})$ にそれぞれ含まれている。このほか変成作用を受けた岩石中には、ざくろ石 garnet $(\text{Mg, Fe}^{\text{II}}, \text{Mn, Ca})_3(\text{Al, Fe}^{\text{III}}, \text{Ti, Cr})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 、けい灰石 wollastonite CaSiO_3 などのけい酸塩鉱物が存在する。

カルシウムの炭酸塩は、大部分は方解石 calcite CaCO_3 として、一部はドロマイト dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ として主に堆積岩中に存在する。構成物質の50%以上が方解石やあられ石 aragonite CaCO_3 で占められている堆積岩を石灰岩 limestone という。石灰岩は地殻の全堆積岩の10～15%を占める重要な構成物であり、われわれに最もよく知られ、利用されてきた岩石の一つである。石灰岩で良質なものは、炭酸カルシウムとして98～99%（酸化カルシウムとして55～55.5%）に達するが、砂岩では酸化カルシウムとして3.1%程度である。火成起源の方解石またはドロマイトもカーボナタイト carbonatite として知られているが、わが国には存在しない。

カルシウムの硫酸塩としては、石こう gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と硬石こう anhydrite CaSO_4 の存在が知られている。一般に石こうは化学的堆積岩の一種である蒸発岩（エバポライト evaporite）として岩塩などとともに堆積したものが世界的に広くみられるが、わが国の石こうは黒鉄式鉱床に伴う溶液から沈殿したもので、この種の石こうは存在しない。

カルシウムのりん酸塩は、りん灰石 apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{X})$ として存在し、XはOH, F, Clなどで、OHを含むものをヒドロキシルりん灰石、Fを含むものをふっ素りん灰石、Clを含むものを塩素りん灰石と称する。りん灰石はアルカリ複合深成岩体に伴う火成起源のものと、堆積性のものとに分けられるが、堆積性のものには赤道付近の海底に無機的に沈殿したものと、

海鳥の排泄物による有機的成因のものがある。

天然の生体についてみると、せきつい動物の骨格はほとんどがりん酸カルシウムからなっているが、無せきつい動物は主に炭酸カルシウムからなっている点は興味ある問題である。また近年研究が活発に行われているコノドント（示準化石となっている微化石）も、りん灰石からなっている。

カルシウムのふっ化物は、ほたる石 fluorite CaF_2 として存在する。ほたる石についてはⅡ・13ふっ素およびⅢ・5 ほたる石の章を参照されたい。

また灰重石 scheelite CaWO_4 、灰チタン石 perovskite CaTiO_3 、チタン石 titanite $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)$ (O, OH, F) なども存在する。このほか海水の蒸発に伴って生成する蒸発岩には、前述の石こう、硬石こうのほかにはグラウベライト glauberite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ 、雑ろ石 polyhalite $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、クロロカルサイト chlorocalcite KCaCl_3 などのカルシウムを含んだ複塩の存在が知られている。

土壌中におけるカルシウムは、方解石、長石として、または粘土鉱物に交換性陽イオンとして存在する。このほかコロイドに吸着されているものもある。通常酸化カルシウムとして 0.1～5.0%含まれている。吸着性のカルシウムイオンが溶脱すると土壌は酸性になる。

水中におけるカルシウムはイオンとして存在し、マグネシウムとともに水の硬度を支配する。わが国の河川水のカルシウム含有量は平均 12.5 ppm で、世界の平均 20.4 ppm に比べてかなり少ない。これはわが国の山岳地帯の岩質が火山岩が多く石灰岩が少ないことも一つの原因である。

海水中にカルシウムは平均 400 ppm含まれており、そのうちおよそ91%が単一イオンで、8%が硫酸イオンと、1%が重炭酸イオンと、0.2%が炭酸イオンとそれぞれイオン対をなして存在していると言われる。海水中のカルシウムは炭酸カルシウムとして空気中の二酸化炭素、海水中の炭酸とともに海水の pH を決める重要な因子である。また海底堆積物中には石灰質軟泥があり、炭酸カルシウムとして55%前後含まれている。

カルシウムの資源として最も規模の大きいものは炭酸カルシウムからなる石灰岩である。ドロマイトも利用されているが、これらについては、Ⅲ・3.1を参照されたい。

石こうは、第三紀中新世に堆積したいわゆるグリーンタフ地域に限られて産出する(Ⅲ・4.1参照)。

ほたる石は、国内消費量のほとんどを海外からの輸入に頼っており、国内における産地は平岩(岐阜県)が全体の95%を産出している(Ⅲ・5.1参照)。

りん灰石は、かつて七尾(石川県)、ラサ島、北大東島で採掘されたが、現在ではフロリダ(米国)、エジプト、南モロッコなどからの輸入に頼っている(Ⅲ・6.1参照)。

8.2 化学的性質

カルシウムはⅡ族Aアルカリ土類金属に属する元素で、原子価は正の2価である。

金属カルシウムは銀白色でやわらかく、空気中で速やかに表面に酸化物や窒化物の皮膜を生ずる。水とは低温でも反応して水素を発生し、水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生ずる。また水素と直接化合して水素化物 CaH_2 を生ずる。

酸化カルシウム CaO は生石灰とも言われ、炭酸塩やしゅう酸塩(400°C前後で炭酸塩にな

る)を強熱すると得られる。酸化カルシウムは常温で徐々に二酸化炭素や水分を吸収する。水とは激しく反応して水酸化カルシウムを生じ、同時に多量の熱を出す。

水酸化カルシウムは消石灰とも言われ、水に難溶であるが水溶液は強いアルカリ性を示す。

炭酸カルシウム CaCO_3 は酸で分解される。また二酸化炭素を含む水に炭酸水素カルシウム $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ として溶け、二酸化炭素が逸失すると再び炭酸カルシウムを沈殿する。炭酸カルシウムの解離圧は 900°C で 7.93 mmHg であるから、炭酸カルシウムの熱分解には 900°C 以上に強熱しなければならない。

硫酸カルシウム・2水塩 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は石こうと呼ばれ、熱希塩酸、濃硫酸アンモニウム溶液に溶ける。硫酸カルシウム・2水塩は $120 \sim 140^\circ\text{C}$ で結晶水を失い $1/2$ 水塩(焼石こう)となるが、水を加えると再びもとの2水塩にもどる。しかし 200°C 以上に加熱すると無水塩となって、水を加えてももとにもどらない。

カルシウムイオン Ca^{2+} は無色で定性分析第5属に属し、アルカリ性溶液から炭酸アンモニウムで沈殿する。カルシウムイオンの主な反応をつぎに示す。

希水酸化アルカリまたはアンモニア水は、沈殿を生じないが、水酸化アルカリの濃度を 1 N 以上にすると水酸化カルシウムを沈殿する。

中性溶液から炭酸アンモニウムは、炭酸カルシウムを、しゅう酸アンモニウムは、しゅう酸カルシウム $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を沈殿する。

りん酸アンモニウム塩を加えるとりん酸水素カルシウム CaHPO_4 を生ずるが、りん酸はりん酸カルシウム $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を沈殿する。

ふっ化水素酸は、ふっ化カルシウム CaF_2 を沈殿する。

これらの沈殿は、いずれも白色である。

このほか、カルシウムイオンは EDTA などのキレート試薬と水溶性のキレートを作る。

8.3 分析方法概論

8.3.1 分解方法

石灰石・ドロマイトのような炭酸塩は、塩酸、硝酸、過塩素酸などで分解することができる。石灰石は酢酸でも分解する。硫酸でも分解するが生成する硫酸カルシウムが難溶性のため用いられない。またアルカリ性で EDTA などのキレート試薬によっても溶解する。

石こうのような硫酸塩は、塩酸(1+1)で加熱すると溶解する。融解合剤(無水炭酸ナトリウム1+無水炭酸カリウム1)で融解すると炭酸カルシウムとなるので、汔別後、これを塩酸に溶解してもよい。

ほたる石のようなふっ化物は、硫酸を加え加熱すると分解する。無水炭酸ナトリウムで融解する場合は、二酸化けい素を試料と同量加えて融解すると完全に分解する。

りん灰石のようなりん酸塩は、塩酸、王水などで加熱し分解する。

けい酸塩の場合は、ふっ化水素酸と過塩素酸(または硝酸、塩酸)の混酸で分解するか、炭酸アルカリで融解して分解する。

けい灰石、灰重石は塩酸、硝酸で加熱することによって分解する。

8.3.2 分離方法

沈殿法 鉄(Ⅲ), アルミニウム, チタン, クロム(Ⅲ)などは塩化アンモニウムの存在でアンモニア水でカルシウムと分離することができる。この際多量のりんが存在するときは、五酸化りん約10倍量の鉄(Ⅲ)またはアルミニウムを溶液として加え、アンモニア水を加えて沈殿させて除くことができる。しかしあまり沈殿量が多いとカルシウムが吸着されるおそれがあるので、このような場合には塩基性酢酸法によるか、モリブデン酸アンモニウム処理を行う。塩基性酢酸法は、酸性溶液を炭酸ナトリウム溶液(15%)でほぼ中和し、酢酸3~5滴を加える。酢酸ナトリウム・3水塩1~2gを加え約1分間煮沸して鉄(Ⅲ), アルミニウム, チタンなどを沈殿させる。モリブデン酸アンモニウム処理は、硝酸酸性溶液に硝酸アンモニウム約5gを加え、モリブデン酸アンモニウム溶液(10%)を加えてりんを沈殿させるか、または硝酸酸性溶液にモリブデン酸アンモニウム溶液を加えて、*n*-ブチルアルコール-クロロホルム混合溶媒でりんを抽出除去したのち、アンモニア水を加えて鉄などを沈殿させる。

マンガンとの分離は、微アンモニア性溶液に臭素水(飽和)を加え、水浴上で微アンモニア性に保ちながら加温してマンガン沈殿させて除く。

有機試薬による沈殿分離法は、少量含まれる元素を分離する場合に用いられる。すなわち、冷塩酸酸性溶液(1.5N)にクペロン溶液(6%)を加えて、鉄(Ⅲ), チタン, ジルコニウム, バナジウム(V), すず(Ⅳ), 水銀などを、微酸性ないし中性溶液にDDTC溶液(1%)を加えて、鉄(Ⅲ), ニッケル, コバルト, 鉛, ビスマス, 亜鉛, カドミウム, マンガン, 水銀などを、酢酸酸性溶液に安息香酸アンモニウム溶液を加えて、鉄(Ⅲ), アルミニウム, クロム(Ⅲ), ジルコニウム, トリウム, チタン, ビスマス, すず(Ⅳ)などを、それぞれ沈殿させて分離する。

以上のように各種元素を除いた溶液からカルシウムを沈殿分離するには、中性ないし微アルカリ性溶液にしゅう酸アンモニウム溶液を加えて、しゅう酸カルシウムとして沈殿させる。この場合、均一沈殿法としてアルカリ性溶液をいったん微酸性とし、これに尿素としゅう酸アンモニウムを加えてアルカリ性になるまで煮沸し、しゅう酸カルシウムを沈殿させる方法もある¹⁾。一般にアルカリ性溶液からしゅう酸カルシウムを沈殿させる際、マグネシウムが共存すると共沈しやすいので、再沈殿操作を行う。

ストロンチウム, バリウムとカルシウムの分離は、微塩酸酸性溶液を加温し、これに希硫酸または大過剰の硫酸アンモニウム溶液を加えて水浴上で5~6時間加温すると、バリウムと大部分のストロンチウムは硫酸塩となって沈殿するが、カルシウムは沈殿しない。また硝酸塩として乾固後、水10mlを加え、硝酸(100%)または発煙硝酸(比重1.52)26mlを30~60分間でゆっくり滴加し、激しくかき混ぜる。滴加速度が速いとカルシウムの共沈量が多くなる。30分間放置後ガラス濾過器で濾過し、沈殿生成時と同濃度の硝酸で洗浄するとカルシウムは溶解するがバリウム, ストロンチウムは沈殿する。

溶媒抽出法 水酸化ナトリウム溶液でpH13に調節した溶液にブチルセロソルブ5mlを加え、オキシソルクロロホルム溶液(8%)でカルシウムを抽出することができる²⁾。また微酸性ないし中性溶液にグリオキザルピス(2-ヒドロキシルアニル)エチルアルコール溶液, 炭酸ナトリウム溶液および水酸化ナトリウム溶液を加えてクロロホルムで抽出する方法もある³⁾。

ストロンチウム, バリウムとの分離は、硝酸酸性溶液を蒸発乾固し、150~160℃で加熱して

完全に水分を除去したのち、無水エチルアルコール数 ml を加えて密せんしてときどき振混ぜながら 2 時間放置後、更に無水エチルエーテル数 ml を加えて密せんしてときどき振混ぜて約 20 時間放置したのち、無水エチルアルコール、エチルエーテル等量混合溶液で浸した濾紙で濾過するとストロンチウム、バリウムは溶けずに濾紙上に残る。

イオン交換法 酸性溶液を H 形強酸性陽イオン交換樹脂に通し陽イオンを吸着させ、塩酸 (1+23) でカルシウムとマグネシウムを溶離する。また酢酸-酢酸アンモニウム溶液あるいはくえん酸アンモニウム溶液で溶離すると、希土類元素および鉄、アルミニウムなどの 3 価金属元素が溶出し、アルカリ土類元素はカラムに残る。アルカリ土類元素相互の分離は、NH₄ 形陽イオン交換樹脂を用いて吸着させ、酢酸アンモニウム溶液 (1 N) でマグネシウムを、同じく (1.5 N) でカルシウムを、同じく (2 N) でストロンチウムを順次溶離させ、最後に EDTA 溶液 (0.01 M) 5 ml、酢酸アンモニウム溶液 (2 N) 5 ml、アンモニア水 (1+1) 2 ml の混合溶液でバリウムを溶離する⁴⁾。また H 形陽イオン交換樹脂を用い、ぎ酸-ぎ酸アンモニウム溶液の混合比を変えて、pH 4.0 の溶離液でマグネシウムを、pH 4.1 でカルシウムを、pH 4.4 でストロンチウムを順次溶離させ、最後にぎ酸アンモニウム溶液 (2 N) でバリウムを溶離する方法もある⁵⁾。

8.3.3 定量方法

1) 重量法 しゅう酸カルシウムとして沈殿させ、強熱して酸化カルシウムとして重量をはかる方法がある。しかしこの酸化カルシウムは吸湿性でかつ二酸化炭素を吸収しやすいので、ひょう量には注意を要する。このほか、微アンモニア性溶液にタングステン酸ナトリウム溶液の過剰を加えてタングステン酸カルシウムとして沈殿させて、重量をはかる方法もある。

2) 容量法 従来はしゅう酸カルシウムとして沈殿させて濾過し、この沈殿を硫酸に溶解して遊離するしゅう酸を過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する間接滴定法が用いられていた。しかし最近では、キレート滴定法が常用されている。これは妨害元素をマスキングし、pH を調節するだけで直接滴定できるため、操作が簡単で誤差を生ずる機会の少ない点が長所であるが、終点の判定に若干の熟練を要する欠点を持つ。キレート試薬としては EDTA が最も一般的であるが、EGTA や CyDTA も用いられる。指示薬としては NN, BT, カルコン, カルセインなどが用いられる。また終点の判定を光度滴定で求める方法もある。このほかに、微酸性~中性カルシウム溶液をしゅう酸またはしゅう酸アンモニウム標準溶液で電導度滴定する方法もある。

3) 吸光光度法 クロラニル酸, カルシクロム, ムレキシド, BT, クレゾールフタレイン, グリオキザルピス (2-ヒドロキシルアニル) などを用いる方法が提唱されているが、推奨されるべき方法はない。

4) 蛍光光度法 酸素-水素フレイムまたは酸素-アセチレンフレイムで 423 nm の波長を用いる。感度は 554, 622 nm の方がすぐれているが、ナトリウムイオンの影響を受けやすい。試料溶液の酸の種類は、塩酸, 硝酸, 硫酸の順に輝度が低下する。ランタン塩, ストロンチウム塩の添加は、りん酸, 硫酸, アルミニウム, クロムなどによる妨害を除去する。

5) イオン電極法 カルシウム電極を用い、pH 5.5 ~ 11 の範囲で 10⁻⁵ ~ 数 M の濃度のカルシウムイオンが測定できる。

文 献

- 1) INGOLS, R. S. and MURRAY, P. E. (1949) Urea hydrolysis for precipitating calcium oxalate. *Anal. Chem.*, vol. 21, p. 525 ~ 527.
- 2) MORRISON, G. H. and FREISER, H. (1957) *Solvent extraction in analytical chemistry*. 269 p., John Wiley & Sons, Inc., New York.
- 3) WILLIAMS, K. T. and WILSON, J. R. (1961) Colorimetric determination of ultramicro quantities of calcium using glyoxal bis (2-hydroxyanil). *Anal. Chem.*, vol. 33, p. 244 ~ 245.
- 4) 本田雅健(1954) イオン交換樹脂によるアルカリ土類金属の分離. 分化, vol. 3, p. 132 ~ 133.
- 5) TSUBOTA, H. and KITANO, Y. (1960) A rapid method for determining alkali and alkaline earth elements using an ion-exchanger. *Bull. Chem. Soc. Japan*, vol. 33, p. 770 ~ 775.

9. カドミウム

Cd; 原子番号 48; 原子量 112.40; 比重 8.64; 融点 320.9°C; 沸点 767°C; イオン半径 0.97 Å; 酸化数 +2

9.1 存在と資源

カドミウムは、親銅元素であるが亜鉛鉱中にある程度まとまって発見されるだけで、このほかには非常に少ない。地殻中の平均存在量は0.2 ppm である。

火成岩中の平均含有量は、花こう岩質岩 0.1 ~ 0.2 ppm, 玄武岩質岩 0.2 ppm, 超苦鉄質岩 0.0 n ~ 0.00 n ppm ぐらいの値が報告されている。

堆積岩中の平均含有量は、けつ岩 0.3 ppm, 砂岩, 炭酸塩岩 0.0 n ppm である。

土壌中の平均含有量は0.1 ppm ぐらいであろう。

海水中のカドミウム含有量は 0.1 ppb 前後で、陸水でも 1 ppb 以下である。

カドミウムを主成分とする鉱物は、硫カドミウム鉱 greenockite CdS とオタバイト otavite $CdCO_3$ で、硫カドミウム鉱は、亜鉛鉱床の酸化帯中のせん亜鉛鉱の表面に黄色の粉状あるいは皮殻状に付着して産出し、オタバイトは南西アフリカ (ナミビア) の Tsumeb 鉱山で2次鉱物として菱亜鉛鉱などに伴われて産出するにすぎない。このほかにカドミウムを多く含むものは、含カドミウムせん亜鉛鉱で0.1~0.5%のカドミウムを含んでいる。まれには5%以上に達するものもあり、カドミウム含有量の多いせん亜鉛鉱はプリブラマイト pribramite とも呼ばれる。

カドミウムは、特にカドミウムを濃縮している鉱石がないので、亜鉛製錬の副産物として生産されている。わが国のカドミウム生産量の約半量は海外に輸出されている。

9.2 化学的性質

カドミウムはⅡ族Bに属する元素で、原子価は正の2価である。

金属カドミウムは、銀白色で常温では亜鉛よりも安定で、空気中では表面がわずかに酸化されるだけである。強熱すれば酸化カドミウムになる。硝酸にはよく溶解し、希塩酸には徐々に溶解する。熱硫酸には溶解する。水酸化アルカリには溶解しない。硝酸アンモニウム溶液にはよく溶解する。

酸化カドミウム CdO は、金属または水酸化物などを強熱して作られるが、その色は、加熱温度によって緑黄色～青黒色に変化する。酸およびアンモニア水に溶解する。水および水酸化アルカリには溶解しない。

カドミウムイオン Cd^{2+} は無色で定性分析第2属の部に入り、酸性溶液から硫化水素で硫化物を沈殿する。主な反応をつぎに示す。

水酸化アルカリは、白色の水酸化カドミウム $\text{Cd}(\text{OH})_2$ を沈殿する。

アンモニア水は、水酸化カドミウムを沈殿するが、この沈殿は試薬の過剰にアンモニア錯塩を作って溶解する。

炭酸アルカリまたは炭酸アンモニウムは、白色の炭酸カドミウムと一部水酸化カドミウムを沈殿する。この沈殿は試薬の過剰に不溶である。

シアン化カリウムは、白色のシアン化カドミウム $\text{Cd}(\text{CN})_2$ を沈殿する。この沈殿は試薬の過剰に溶解する。この溶液に硫化水素を通じれば硫化カドミウム CdS を沈殿する。

硫化水素は、硫化カドミウムを沈殿する。沈殿の組成はこの沈殿を作るときの状態によって一定せず、色も黄色～赤色に変わる。ただし、硫化カドミウムは、強酸に溶解するので、酸性が強ければ沈殿しない。

硫化アンモニウムまたは硫化ナトリウムは、硫化カドミウムを沈殿する。

マグネシウム、アルミニウム、亜鉛などカドミウムよりイオン化傾向の大きい金属は、金属カドミウムを遊離する。

オキシンは、黄色のカドミウムオキシソルミン塩 $\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を沈殿する。

ジチゾンは、酒石酸塩を含む強アルカリ性溶液で反応して赤色を呈する。

EDTAは、直接滴定、間接滴定のできる安定したキレート化合物を作る。

カドミウムは水銀、ひ素と同様、生体に蓄積されて激しい毒性を現わす。公害防止のために定められた環境基準その他の基準値はつぎの通りである¹⁾。

飲料水 0.01 ppm 以下、玄米 0.4 ppm 以下、排水 0.1 ppm 以下、大気 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、1日摂取量 0.3 mg 以下。

9.3 分析方法概論

9.3.1 分解方法

鉱石の場合は、初め塩酸で続いて硝酸を加えて加熱するか、あるいは、直ちに王水を加えて

加熱分解する。つぎに硫酸を加えて白煙が生じるまで加熱したのち水に溶解する。

岩石の場合は、ふっ化水素酸と過塩素酸を加えて蒸発乾固したのち、少量の塩酸に溶解する。カドミウムの汚染を調べる目的で、土壌などを分析する場合は、王水で分解して蒸発乾固したのち硝酸に溶解する。

9.3.2 分離方法

沈殿法 カドミウムは、硫酸あるいは塩酸酸性溶液に硫化水素を通じれば、硫化カドミウムとして沈殿するので、鉄、アルミニウムなど第3属以下の金属から分離できる。したがって、酸性溶液から硫化水素で沈殿する金属、特に銅、亜鉛、鉛とカドミウムの分離が問題になることが多い。これらの分離には、普通硫化水素が用いられているが、2-(*o*-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾール、 β -ナフトキノリン、アントラニール酸などの有機試薬も用いられている。

銅と分離する場合：硫酸(1+4)溶液を煮沸しながら硫化水素を通じ、あたたかい間に汙過し熱水で洗浄する。カドミウムが多いときは、沈殿を硝酸に溶解し硫酸を加えて蒸発乾固したのち、硫酸(1+4)に溶解して再沈殿を行う。あるいは、銅が安定なシアン錯塩を作ることを利用して、試料溶液を水酸化ナトリウムで中和したのち、シアン化カリウム溶液(30%) 15 mlを加えて水で300 mlにうすめる。約40°Cに加熱し硫化ナトリウム溶液[水酸化ナトリウム溶液(5%)に硫化水素を飽和し、同量の水酸化ナトリウム溶液を加える] 5 mlを滴加してカドミウムを沈殿させ、約2時間放置したのち汙過する。

亜鉛と分離する場合：塩酸(1+33)または硫酸(1+33)溶液をあたため、硫化水素を十分通じて汙過する。硫化水素を飽和した塩酸(または硫酸)(1+100)で洗浄する。亜鉛の多い場合は、沈殿を温塩酸に溶解して再沈殿を行う。

溶媒抽出法 ジチゾンが最もよく用いられている。原子吸光法による場合はAPDC、DDTCがよく用いられているが、この場合は分離および濃縮の手段として用いられている。このほかオキシ塩としてクロロホルムで、よう化水素酸溶液からエーテルまたはMIBKで抽出する方法もある。

ジチゾン：酒石酸塩を含むシアン化カリウム(0.16%)–水酸化ナトリウム溶液(8%)にジチゾン四塩化炭素溶液を加えて振混ぜ、カドミウムを紅色のジチゾン塩として抽出する。水銀、タリウム、少量の亜鉛、鉛は抽出されるが、ビスマス、ニッケル、コバルト、銀、銅、すずなどからは分離される。酒石酸溶液(2%)でカドミウムを逆抽出すれば水銀と分離できる(9.5参照)。

イオン交換法 カドミウムは陽イオンとして陽イオン交換樹脂に吸着されるが、ハロゲンなどと結合して錯陰イオンを作るため陰イオン交換樹脂にも吸着される。

陽イオン交換樹脂による場合は、カドミウムを塩酸(0.1N)または硝酸(0.5N以下)溶液としてH形樹脂に吸着させ、塩酸(0.5N)で溶離する。カドミウムは銅、亜鉛より早く溶離される。この方法で銅地金、亜鉛地金中のカドミウム、カドミウム地金中の亜鉛も分離できる²⁾。

陰イオン交換樹脂による場合は、カドミウムを塩酸(1N)溶液としてCl⁻樹脂に吸着させ、塩化ナトリウム(2%)を含む水酸化ナトリウム溶液(2N)で亜鉛を溶離し、つぎに硝酸(1N)でカドミウムを溶離する。鉄、銅、マンガン、アルミニウム、ベリリウム、ニッケル、コバルト、クロム、チタン、希土類元素、アルカリ土類は吸着されない³⁾。

電解法 この方法は銅、鉛、亜鉛などからカドミウムを分離する方法として、非鉄金属地金の分析では広く用いられている。硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、ぎ酸、しゅう酸、酒石酸アルカリ、シアン化カリウム、塩化アンモニウムなどいろいろな溶液からカドミウムを電解析出することができるため、カドミウムを電解析出させて共存元素から分離する方法と共存元素を電解除去したのちカドミウムを電解析出させる方法の両方が用いられている。定電位電解法は、電位を適当に調節できるために適用範囲が広く、普通の電解法では分離できないものにも適用され、また、銅、鉛、亜鉛、ビスマスなど数種の金属をつぎつぎに分離定量することもできる。

9.3.3 定量方法

日本工業規格としては、JIS M 8135-1970「鋳石中のカドミウム定量方法」、JIS M 8124-1965「鋳石中の亜鉛分析方法」、JIS K 0101-1966「工業用水試験方法」、JIS K 0102-1974「工場排水試験方法」、JIS M 0202-1974「坑水・廃水試験方法」がある。このほか JIS H 1201-1967「銅製品分析方法」、JIS H 1161-1976「カドミウム地金分析方法」など非鉄金属類の分析方法中にも規定がある。これらの規定では対象となる試料が多種にわたることと制定された年月が違うためにいろいろな方法が用いられている。鋳石類では EDTA 滴定法、ポーログラフ法、水関係ではジチゾン吸光光度法、原子吸光法、ポーログラフ法、非鉄金属関係では重量法、ポーログラフ法、発光分光法などが用いられている。

1) 重量法 この方法は、妨害元素の分離が面倒なため、現在ではあまり用いられない。沈殿剤としては硫化水素が最も普通で、オキシソ、2-(*o*-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾールなどの有機試薬も用いられている。

硫化水素： 9.3.2 の分離法によって妨害元素を除いたのち、硫化水素で硫化カドミウムを沈殿させる。沈殿を重量既知の磁器のつぼに移し、濾紙に付着している沈殿を熱塩酸 (1+1) で溶解してつぼに加える。水浴上で蒸発濃縮したのち、少過剰の硫酸を加えて再び蒸発乾固し、500°C で加熱して硫酸カドミウム CdSO_4 として重量をはかる。

2-(*o*-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾール⁴⁾：試料溶液 (1 ~ 80 mg Cd) に酒石酸アンモニウム 3 g を加え 60°C に加温する (酒石酸カルシウムが沈殿すれば濾過し、酒石酸アンモニウム 1 g を加える)。pH 3.5 になるまで酢酸を加えて再び 60°C に加温し、2-(*o*-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾールエチルアルコール溶液 (1%) を加え、銅、コバルト、ニッケルを沈殿させ、更に少過剰を加える。酢酸ナトリウム溶液 (3 N) を加えて pH を 4 に調節し、60°C で 15 分間加温したのち冷却する。ガラス濾過器で濾過し水で数回洗浄する。濾液に水酸化ナトリウム溶液 (1 N) を加えて pH を 9 にし、再び 60°C に加温してこの試薬を加えカドミウムを沈殿させ、更に添加量の 5 ~ 10% 過剰を加える。水酸化ナトリウム溶液 (1 N) を加えて pH を 11 にし、60°C で 15 分間加温したのち室温まで冷却する。ガラス濾過器で濾過し、微アンモニア性アルコール (50 vol %) で数回洗浄する。130 ~ 140°C で 2 時間乾燥し $\text{Cd}(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N})_2$ として重量をはかる。

2) 容量法 亜鉛と同様な方法が用いられ、カドミウムの無機化合物をフェロシアン化カリウムで、または硫化カドミウムをよう素で滴定する方法と、カドミウムのオキシソ塩などの有機化合物を酸化滴定する方法などがある。しかし、現在は EDTA 滴定法が最もよく用いられている。

EDTA 滴定法は、カドミウムが EDTA と pH 7 ~ 10 で安定なキレートを生成し、また BT

指示薬がカドミウム、亜鉛に対して鋭敏に変色することを利用したものである。BT 指示薬の変色は、アルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル、マンガンなどが微量に存在しても妨害される。このため、鉱石中のカドミウムを定量する場合は、Cl形陰イオン交換樹脂によってカドミウム、亜鉛を分離したのち、BT 指示薬を加えて EDTA標準溶液で滴定してその含量を求め、つぎに DDTC を加えてカドミウムと当量の EDTA を遊離させ、これを亜鉛標準溶液で逆滴定する方法が用いられている(9.4参照)。このほか、3 価金属イオンを水酸化物として沈殿分離し、つぎにカドミウム、亜鉛、銅、コバルト、ニッケルなどをシアン錯塩としたのち、あまり安定でないカドミウム、亜鉛のシアン錯塩をホルマリンなどで分解して滴定する方法も用いられている⁵⁾。

3) 吸光光度法 この方法は普通100 μg以下のカドミウムを定量するのに適している。代表的な呈色試薬としては、ジチゾン、ジ-β-ナフチルチオカルバゾン、DDTCなどがある。これらのうちジチゾンが最もよく研究され、いろいろの方面で広く用いられている。

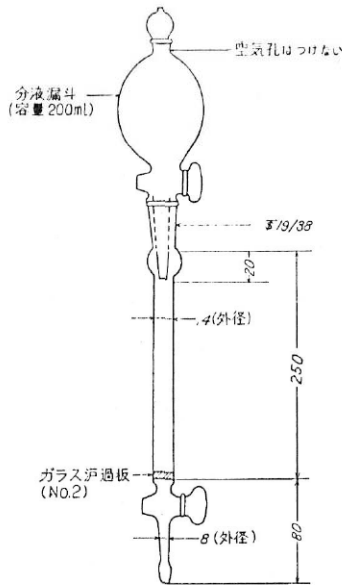
ジチゾンによるカドミウム定量法にも多くの方法があるが、岩石、土壌などを対象とする場合には、SALTZMANの方法⁶⁾が最もすぐれている。この方法は、試料溶液に酒石酸塩、シアン化カリウムをマスキング剤として加えたのち、ジチゾンクロロホルム溶液でカドミウムを抽出するもので、0.1 μg程度の微量も定量できる。この方法によれば、カドミウムとともに水銀、タリウムが抽出されるが、銅、ニッケル、銀、コバルト、鉛、亜鉛、ビスマスなどは抽出されない。なお、抽出したカドミウムなどのジチゾンクロロホルム溶液をうすい酸と振混ぜると、カドミウム、タリウムは水相に移り、水銀と簡単に分離できる(9.5参照)。タリウムを含む試料の場合は特別な分離操作が必要である⁷⁾。

9.4 鉱石中のカドミウム定量方法⁸⁾

試料0.5 g (Wg)をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、塩酸20~30 ml を加えて低温で加熱し、硫化水素を揮散させたのち、硝酸10 ml を加えて加熱を続け完全に分解する。つぎに硫酸(1+1) 10 ml を加えて加熱し、白煙を発生させる。冷却後、水50 ml を加えて加熱し、可溶性塩を溶解したのち冷却する。沈殿を濾紙(5種B)で濾過し、硫酸(1+10)で数回洗浄する。濾・洗液を約60 ml にしたのち、塩酸16 ml と水を加えて100 mlにうすめる。この溶液をCl形陰イオン交換カラム^{注1)}(第II-3図参照)に毎分約6 mlの流速で通過させる。塩酸(1+5) 100 ml、新しく作ったアスコルビン酸-塩酸溶液[塩酸(1+5) 100 ml にアスコルビン酸0.25 gを溶解する] 100 ml、最後に塩酸(1+5) 100 mlでカラムを洗浄する。アンモニア性溶離液[塩化アンモニウム20 gをアンモニア水(7+100) 1 l に溶解する] 180 mlを通して流出液をビーカー(500 ml)に受ける。この溶液を約50℃に加温し、BT 指示薬数滴を加えて M/20 EDTA 標準溶液で滴定し、溶液が紫色から青色となる点を終点とする。つぎに DDTC 0.3 g を加えてかき混ぜ、遊離した EDTA を M/20 亜鉛標準溶液で逆滴定し、溶液がわずかに紫色を帯びた点を終点(v ml)とする。次式によって試料中のカドミウム含有率(Cd%)を求める。

$$\text{カドミウム}(\%) = \frac{0.005620 \times v}{W} \times 100$$

注 1) 強塩基性樹脂(粒径0.149~0.210 mm)の直径12×200 mmの樹脂柱を標準とし、これにアンモニア水(7+100) 100 mlを通したのち、水約50 mlで洗浄し、塩酸(1+5) 100 mlを流す。



第II-3図 イオン交換カラム
(単位 mm)

9.5 岩石中のカドミウム定量方法

試料0.5 g (Wg) を白金ざら (75 ml) に正しくはかり取り, 少量の水で湿したのち, 硝酸 1 ml, ふっ化水素酸 10 ml, 過塩素酸 2 ml を加えて砂浴上で加熱して蒸発乾固する. 塩酸 (1 + 1) 9 ml, 水少量を加えて溶解する. 残さを沓紙 (5 種 B) で沓過し, 少量の水で洗浄し, 液量を水で 50 ml にうすめる. これを Cl 形陰イオン交換カラム^{注2)}に通す. 塩酸 (1 N) 50 ml で 2 回洗浄する. つぎに硝酸 (1 N) 40 ml を通してカドミウムを溶離する. 溶出液をビーカー (50 ml) に受け, 過塩素酸 1 ml を加えて砂浴上で白煙の発生するまで加熱する. 冷却後, 少量の水でうすめ, これを分液漏斗 (100 ml) に移し, 液量を約 25 ml にうすめる. アスコルビン酸溶液 (10%) 1 滴, 酒石酸カリウムナトリウム溶液 (25%) 5 ml を加えたのち, フェノールフタレイン指示薬 1 滴を加え, 水酸化ナトリウム溶液 (40 w/v%) で中和する. 過剰に 5 ml を加え, シアン化カリウム溶液 (1%) 0.1 ml を加える. ジチゾン四塩化炭素溶液 (0.002%) 5 ml を加えて約 30 秒間振混ぜる. 四塩化炭素相を別の分液漏斗 (100 ml) に移し, 水酸化ナトリウム溶液 (2%) 5.0 ml を正しく加えて振混ぜる. 静置後四塩化炭素相を脱脂綿を通して吸収セル (1 cm) に取り, 波長 520 nm 付近で四塩化炭素を対照として吸光度を測定する. あらかじめ作成してある検量線^{注3)}からカドミウム量 ($a \mu\text{g}$) を求め, 次式によって試料中のカドミウム含有量 (Cd ppm) を求める.

$$\text{カドミウム (ppm)} = \frac{a}{W}$$

注 2) 強塩基性樹脂 (粒径 0.074~0.149 mm) の直径 12×50 mm の樹脂柱を標準とし, これを注1)

と同様に処理して Cl 形とする。

- 注 3) 標準カドミウム溶液 [$1 \mu\text{g Cd/ml}$, 標準カドミウム原液 (1.0 mg Cd/ml) を水で正しく 1000 倍にうすめたもの] $0 \sim 10 \text{ ml}$ (Cd として $0 \sim 10 \mu\text{g}$) を段階的に分液漏斗 (100 ml) に正しく取り, 全量を約 25 ml にうすめる。以下本文と同様に操作して吸光度を測定し, 吸光度とカドミウム量との関係線を作成して検量線とする。

文 献

- 1) 厚生省公害課(1969) カドミウムによる環境汚染暫定対策要領。
- 2) 吉野諭吉・小島益生(1955) 銅・亜鉛中のカドミウムおよびカドミウム中の亜鉛・鉛の定量. 分化, vol. 4, p. 311 ~ 315.
- 3) KALLMANN, S., STEELE, C. G. and CHU, N. Y. (1956) Determination of cadmium and zinc. *Anal. Chem.*, vol. 28, p. 230 ~ 233.
- 4) WALTER, J. L. and FREISER, H. (1952) 2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzoxazoles as a reagent for gravimetric determination of cadmium. *Anal. Chem.*, vol. 24, p. 984 ~ 986.
- 5) 上野景平(1972) キレート滴定法 (改訂14版). 南江堂, 東京, p. 287 ~ 289.
- 6) SALTZMAN, B. E. (1953) Colorimetric microdetermination of cadmium with dithizone. *Anal. Chem.*, vol. 25, p. 493 ~ 496.
- 7) SANDELL, E. B. (1959) *Colorimetric determination of traces of metals* (3rd ed.). Interscience, New York, p. 356.
- 8) JIS M 8124 (1965) 鉱石中の亜鉛分析方法。

10. コバルト

Co; 原子番号 27; 原子量 58.9332; 比重 8.9; 融点 1492°C ; 沸点 約 3100°C ; イオン半径 0.72 \AA (+2), 0.63 \AA (+3); 酸化数 +2, +3, ときに+1, +4

10.1 存在と資源

コバルトは親鉄元素および親銅元素の性格を有し, ニッケルと似ている。地殻中の平均存在量は 25 ppm である。

種々の岩石中のコバルトの平均含有量は, 火成岩では超苦鉄質岩 150 ppm , 玄武岩 48 ppm , 花こう岩 1 ppm であり, 堆積岩では, けつ岩 19 ppm , 砂岩 0.3 ppm , 炭酸塩岩 0.1 ppm である。また深海堆積物のうち, 炭酸塩の平均含有量は 7 ppm , 粘土は 74 ppm である。

土壌中のコバルト含有量は $1 \sim 40 \text{ ppm}$ で平均 8 ppm である。

自然水中のコバルト含有量は $0.03 \sim 10 \text{ ppb}$, 海水中では 0.3 ppb である。

植物中のコバルト含有量は, 灰分中 7 ppm であるが, 鉱床地域では数 $10 \sim$ 数 100 ppm の値を示すことがある。

石炭中のコバルト含有量は、灰分中 90 ppm 程度である。

そのほか、コバルトはビタミン B₁₂ に含まれ、このビタミンは悪性貧血に有効な薬として知られている。

コバルトの主な鉱物は、輝コバルト鉱 cobaltite CoAsS 、グローコードト glaucodot $(\text{Co, Fe})\text{AsS}$ 、方コバルト鉱 skutterudite $(\text{Co, Ni})\text{As}_3$ (ひコバルト鉱 smaltite も現在では方コバルト鉱と同一鉱物とみなされている)、硫コバルト鉱 linnaecite Co_3S_4 、カロライト carrollite Co_2CuS_4 、コバルト華 erythrite $(\text{Co, Ni})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ などである。そのほか、黄鉄鉱中には通常数 ppm～数 10 ppm 含まれているが、キースラガー鉱床の鉱石中には数 100～数 1000 ppm のコバルトが濃集している例もある。

また、マンガン土の一種で古くから知られているアスポライト (呉須土) asbolite はコバルトを含み (CoO として 1～5%)、陶磁器用の顔料として用いられた。

コバルトは地域的な偏在性の著しい資源の一つである。

コバルト鉱床として最も重要なものは、いわゆる銅コバルト型鉱床である。この型の鉱床は、プレカンブリア時代や古生代の堆積岩中の層状銅鉱床に伴われるもので、硫コバルト鉱とカロライトの形でコバルトが含有されており、ザイールとザンビアのものが著名である。ついで Sudbury型鉱床 (II・23.1 参照) とラテライト型鉱床が重要である。前者は苦鉄質～超苦鉄質岩体に伴うマグマ分化鉱床で銅、ニッケルの硫化物を主体とし、少量のコバルトを含有する。カナダ、ソ連、南アフリカ共和国に大規模鉱床が存在する。後者は超苦鉄質岩の風化残留鉱床の一種で、ラテライト化帯の下限付近にニッケル鉱物とともにコバルト鉱物が濃集している。この型のものはキューバ、ニューカレドニア、ニューギニア (ブーゲンビル) などに分布する。

このほか、中温熱水性鉱床に属するコバルト、ニッケル、ビスマス、銀、ウランなどを伴う鉱床が数多く知られている。

主要コバルト産出国は、コンゴ (世界の約60%)、フィンランド、モロッコ、カナダ、ソ連、ザンビア、キューバなどである。

わが国ではきわめて貧弱なコバルト産地しか知られていない。主なものに長登、金ヶ峠 (山口県)、千代ヶ原 (岩手県)、三陽 (和歌山県)、堂ヶ谷 (奈良県) の各鉱山があり、その一部は戦時中に開発が企てられた。このほか、別子 (愛媛県)、下川 (北海道) などのキースラガー鉱床のものについては製錬の際回収されたことがある。

ラテライト型鉱床としては、大江山 (京都府)、大島半島 (福井県) に小規模なものが知られており、幌満 (北海道) などの含ニッケル磁硫鉄鉱床中にも少量含まれている。

なお、深海底に堆積しているマンガン団塊は、コバルト 0.3%、銅 0.43%、ニッケル 0.66% ぐらいを含むので将来の資源として注目されている。

10.2 化学的性質

コバルトはⅧ族の鉄属に属し、鉄、ニッケルと似ている。

コバルトは銀白色の金属で磁性を有し、空気中で常温では安定である。

希硫酸、希塩酸には徐々に溶解桃色のコバルト(Ⅱ)イオン Co^{2+} を生成する。濃硝酸には溶けない。

酸化物としては酸化コバルト(Ⅱ) CoO 、酸化コバルト(Ⅲ) Co_2O_3 、酸化コバルト(Ⅱ, Ⅲ) Co_3O_4 があり鉍酸に溶解する。

コバルトは通常 2 価イオンとして存在し、定性分析第 4 属に属し、アンモニア性溶液から硫化水素で硫化物を沈殿する。

つぎにコバルトイオンの主な反応を示す。

水酸化アルカリは、冷時青色の塩基性塩を沈殿するが、放置すると淡紅色に変わる。また熱時作用すると淡紅色の水酸化コバルト(Ⅱ) $\text{Co}(\text{OH})_2$ を沈殿する。この沈殿は空气中に放置すると酸化を受けてかっ色に変わる。

水酸化アルカリ溶液に臭素水あるいは過酸化水素水などの酸化剤が共存すると、黒かっ色の水酸化コバルト(Ⅲ) $\text{Co}(\text{OH})_3$ を生ずる。この沈殿はアンモニア水とアンモニウム塩の混液に不溶である。また、シアン化カリウム溶液に不溶であるが、水酸化ニッケル(Ⅲ) が共存すると溶ける。

アンモニア水は、青色の塩基性塩を沈殿するが、アンモニウム塩が十分に共存するとあい色のヘキサアンミンコバルト(Ⅱ)イオン $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ を生じ沈殿しない。空气中に放置すると黄～赤色のヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)イオン $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ に変わる。

炭酸アルカリは、紅色の塩基性塩を沈殿する。

炭酸アンモニウムは、炭酸アルカリと同様に紅色の塩基性塩を沈殿するが、試薬の過剰に溶け紅紫色となる。

硫化水素は、強酸性溶液からは沈殿しないが、酢酸アンモニウムあるいは酢酸ナトリウムの共存で弱酢酸酸性または中性溶液から黒色の硫化コバルト CoS を沈殿する。

硫化アンモニウムは、中性またはアルカリ性溶液から黒色の硫化コバルトを沈殿する。硫化コバルトはアンモニア水、水酸化アルカリ、硫化アンモニウムなどの溶液には溶けない(ニッケルとの相違)。また、希塩酸、希硫酸にも溶けないが、硝酸および王水には溶解する。

シアン化カリウムは、赤かっ色のシアン化コバルト(Ⅱ) $\text{Co}(\text{CN})_2$ を沈殿する。この沈殿は試薬の過剰に溶け、かっ色のヘキサシアノコバルト(Ⅱ)イオン $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ を生ずる。この溶液を加温すれば淡黄色のヘキサシアノコバルト(Ⅲ)イオン $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ に変わる。

フェロシアン化カリウムは、灰緑色ゲル状のフェロシアン化コバルト(Ⅱ) $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を、フェリシアン化カリウムは、赤かっ色のフェリシアン化コバルト(Ⅲ) $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ を沈殿する。これらの沈殿は希酸には溶けないがアンモニア水には溶解する。

チオシアン酸アルカリの濃溶液は、中性～弱酸性溶液で青色の水溶性テトラダノコバルト(Ⅱ)酸コバルト $\text{Co}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ を生ずる。

α -ニトロソ- β -ナフトールの酢酸溶液は、酢酸酸性、中性、アンモニアアルカリ性溶液から赤かっ色の沈殿を生ずる。コバルトが微量であれば赤色の溶液となる。 β -ニトロソ- α -ナフトールも同様の反応を示す。

ニトロソ R 塩(1-ニトロソ-2-ナフトール 3,6-ジスルホン酸二ナトリウム)溶液は、弱酸性(pH 2.5 以上)あるいは中性溶液から水溶性の赤色錯塩を生成する。

ジチゾン四塩化炭素溶液は、アンモニアアルカリ性からコバルトとジチゾンのキレート(紫色)を生成し、四塩化炭素に抽出される。

そのほか、ルベアン酸、フォルムアルドキシム、オキシシンなども沈殿を生成する。

EDTA とは、安定な赤色の水溶性キレートを生成する。

10.3 分析方法概論

10.3.1 分解方法

コバルトを含む鉱石は通常硝酸、塩酸および硫酸で分解する。もし残さがある場合には無水炭酸アルカリまたはピロ硫酸カリウムによる融解を行ったのち、酸で溶解して主液に合わせる。

岩石の分解には、ふっ化水素酸および硫酸または過塩素酸などによる方法が用いられる。残さがある場合は無水炭酸アルカリ融解を行い、酸で溶解して主液に合わせる。

10.3.2 分離方法

コバルトはニッケルと同様の化学的挙動をすることから分離方法もニッケルと類似する。

沈殿法 コバルトを含む溶液をアンモニアアルカリ性とし、硫化水素を通じるとコバルトはニッケル、亜鉛、マンガンなどとともに硫化物として沈殿する。この沈殿に希酸を加えると亜鉛、マンガンの硫化物は溶解しニッケル、コバルトの硫化物と分離できる。ニッケルとコバルトの分離は、それぞれの特異反応を利用する。すなわち、ニッケルはジメチルグリオキシムによる沈殿分離を、コバルトは α -ニトロソ- β -ナフトールによる沈殿分離を行う。なおニッケルが多量に含まれる場合は、 α -ニトロソ- β -ナフトールとコバルトのキレート沈殿にニッケルが混入する恐れがあるので、沈殿を灰化したのち酸に溶解して再沈殿の操作を行う。

コバルトを鉄、銅、アルミニウム、クロムなどから分離するには、溶液をアンモニア水で沈殿が生ずる直前まで中和し、酸化亜鉛乳を加えて鉄などを沈殿させる(10.4.1参照)。

多量のひ素との分離は、酸性溶液に硫酸ヒドラジンを加えて加熱してひ素を還元する。更に塩酸酸性にして硫化水素を通じてひ素を硫化物として沈殿させることにより分離ができる。

溶媒抽出法 コバルトを他元素から抽出分離する方法としては、チオシアン酸塩とコバルトの化合物を pH 1 ~ 4 の範囲でエチルエーテルとアミルアルコール、酢酸エチルとアミルアルコール、酢酸エチルとベンゼンなどの混合溶媒を用いて抽出する方法などがある。

また有機試薬とコバルトの錯塩を有機溶媒で抽出する方法もある。例えば、オキシシンによる場合は、pH 7 およびそれ以上の水溶液から抽出される。pH 3.5 以下ではコバルト(II)は全く抽出されないから、他の金属をこの pH で抽出除去しておくことができる。

ジチゾンによる抽出は、試料溶液にくえん酸ナトリウム溶液(10%)を加え、アンモニア水で pH 8 にしてジチゾン四塩化炭素溶液によりコバルトなどを抽出する(10.5参照)。

そのほか、 α -ニトロソ- β -ナフトール、 β -ニトロソ- α -ナフトール(10.5参照)、アセチルアセトンなどによる抽出法がある。

10.3.3 定量方法

1) 重量法 酸性試料溶液に α -ニトロソ- β -ナフトール溶液を加え、コバルトを沈殿させて濾過し、800°Cで強熱して四三酸化コバルトとして重量をはかる(10.4.1参照)。

2) 容量法 容量法としては通常 EDTA 滴定法が用いられる。試料溶液に酢酸または酢酸ナトリウム溶液を加えて pH 3 ~ 4 に調節し、アスコルビン酸、Cu-PANを加えて煮沸しながら滴定する。変色は赤紫色から黄色である。ニッケル、鉄、アルミニウムなどが妨害する。

3) 吸光光度法 吸光光度法にはニトロソR塩法、 α -ニトロソ- β -ナフトール法、 β -ニトロソ- α -ナフトール法 (IV. 3. 4. 6 参照), チオシアン酸塩法などがある。

ニトロソR塩法は試料溶液に酢酸ナトリウムおよびニトロソR塩溶液を加え、コバルトを呈色させたのち、硝酸を加えて鉄などの妨害を除去して、波長 530 nm 付近の吸光度を測定する (10. 4. 2参照)。

10. 4 鉱石中のコバルト定量方法

鉱石中のコバルトの公定分析法として、日本工業規格 JIS M 8129-1962 「鉱石中のコバルトの分析方法」がある。これには重量法、電位差滴定法、ポーログラフ法および吸光光度法が規定されている。

ここでは重量法と吸光光度法について述べる。重量法はコバルト含有率が0.5%以上、吸光光度法は0.5%未満の試料に適用する。

10. 4. 1 酸化物重量法¹⁾

試料 0.5 ~ 1 g^{注1)} (Wg) をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、硝酸 10 ~ 15 ml を加えて時計ざらで覆い砂浴上で分解し、液量が約 5 ml になったとき塩酸 10 ml, 硫酸 (1 + 1) 10 ml を加えて加熱分解して硫酸白煙を十分に発生させる^{注2)}。

放冷後、水 150 ml と塩酸 20 ml を加えて加温し、可溶性塩を溶解したのち、液温約 80°C で硫化水素を十分通じてひ素などを沈殿させて濾紙 (5 種 B) で濾別する。沈殿は硫化水素を飽和させた塩酸 (1 + 20) でよく洗浄する。

濾・洗液をビーカー (500 ml) に受け煮沸して硫化水素を追い出したのち、硝酸 5ml を加えて鉄などを酸化する。かき混ぜながらアンモニア水 (1 + 1) を滴加して鉄などの沈殿が生ずる直前まで中和する。液量を約 300 ml とし、酸化亜鉛乳を少量ずつかき混ぜながら加えて鉄などを完全に沈殿させ溶液が白濁する程度とする。数分間放置後、濾紙 (5 種 A) で濾過し沈殿を水で数回洗浄する。沈殿は温水でもとのビーカーに洗い落とし、少量の温塩酸 (1 + 1) を加えて加温溶解し、水で約 100ml としたのち酸化亜鉛乳による沈殿操作を繰返す。

濾・洗液を合わせ約 300 ml まで蒸発し、塩酸 5ml を加えて酸性とする。沸騰近くまで加熱したのち、かき混ぜながら α -ニトロソ- β -ナフトール溶液^{注3)}の適量^{注4)}を加えてコバルトを沈殿させる。70 ~ 80°C の温所に 2 時間以上静置して沈殿を熟成させたのち濾紙 (5 種 B) で濾過する^{注5)}。沈殿は水で数回、塩酸 (1 + 1) と水とを交互に用いて数回洗浄したのち、温水で塩素イオンの反応がなくなるまで十分に洗浄する。

沈殿は濾紙ごと重量既知 (w_1 g) の磁器るつぼ (30 ml) に入れ乾燥する。ついで徐熱して灰化したのち約 800°C で強熱する。デシケータ中で放冷したのち重量 (w_2 g) をはかる。

次式により試料中のコバルト含有率 (Co%) を算出する。

$$\text{コバルト (\%)} = \frac{0.7342 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

注 1) コバルト量が 10 ~ 30 mg 程度とする。

2) ひ素を多量に含む試料の場合は、水約 10 ml で時計ざらおよびビーカーの内壁を洗い落したのち加温溶解し、硫酸ヒドラジン約 0.5 g を加えて加熱し、再び硫酸白煙を発生させてひ素などを

還元する。

- 注 3) α -ニトロソ- β -ナフトール 1 g を酢酸 25 ml に加温して溶かし、水 25 ml を加える。1時間静置後かわいた濾紙で濾過する。使用のつど調製する。
- 4) 使用量はコバルト 10 mg につき約 20 ml とする。
- 5) 試料中に多量のニッケルを含む場合は、コバルトの沈殿中にニッケルが混入する恐れがあるので、強熱して灰化後、なるべく少量の硝酸と硫酸で溶解したのち硫酸白煙を発生させ、 α -ニトロソ- β -ナフトールによる再沈殿操作を行う。

10.4.2 ニトロソ R 塩吸光度法¹⁾

本法は採取試料中に鉄 500 mg、銅 200 mg およびニッケル 200 mg 以上を単独に含むか、または鉄 500 mg、銅 100 mg およびニッケル 100 mg 以上が共存するときは適用できない。

試料 0.5 ~ 2 g^{註6)} (Wg) をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、硝酸 15 ml を加えて砂浴上で徐熱分解し、液量が約 5 ml になったとき塩酸 10 ml、硫酸 (1 + 1) 10 ml を加え加熱を続けて完全に乾固する。

これに混酸 (硫酸 3 + りん酸 5 + 水 12) 10 ml および水 50 ml を加え可溶性塩を溶解し、二酸化けい素などを濾別して温水で十分に洗浄する。

冷却後、濾・洗液をメスフラスコ (200 ml) に移し入れ水で定容とする。

この溶液 20 ml をビーカー (200 ml) A および B に正しく分取し、A については酢酸ナトリウム溶液 (30%) 20 ml、ニトロソ R 塩溶液 (0.5%) 10 ml を加え、1 ~ 2 分間煮沸してコバルトを完全に呈色させる。これに硝酸 10 ml を加え、再び 1 ~ 2 分間煮沸して鉄などの錯塩を分解する。室温まで冷却したのちメスフラスコ (100 ml) に移し入れ水で定容とする。

B については上記操作のうちニトロソ R 塩溶液の添加を省略した操作を行い、水で正しく 100 ml とする。

A 溶液の一部を吸収セル (1 cm) に移し、B 溶液を対照として波長 530 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線^{註7)}から試料中のコバルト量 (a mg) を求め、次式により試料中のコバルト含有率 (Co%) を算出する。

$$\text{コバルト (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{200}{20} \times 100$$

注 6) コバルト量が 1 ~ 2.5 mg 程度となるようにはかり取る。

- 7) 標準コバルト溶液 [0.02 mg Co/ml、標準コバルト原液 (1.0 mg Co/ml) を水で正しく 50 倍にうすめる] から 0 ~ 15 ml (Co として 0 ~ 0.3 mg) をビーカー (100 ml) に段階的に正しくはかり取り、混酸 (硫酸 3 + りん酸 5 + 水 12) 1 ml および酢酸ナトリウム溶液 (30%) 20 ml を加え水で 50 ml とし、ニトロソ R 塩溶液 (0.5%) 10 ml を加え以下本文に準じてコバルトを呈色させ、空試験液を対照として波長 530 nm 付近の吸光度を測定し、コバルト量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。

10.5 岩石中のコバルト定量方法

岩石中のコバルトの定量方法としては、 α -ニトロソ- β -ナフトール、ニトロソR塩、 β -ニトロソ- α -ナフトール、チオシアン酸塩などによる吸光光度法がある。

ここではジチゾン四塩化炭素抽出と β -ニトロソ- α -ナフトール法を組合せた方法³⁾について述べる。

試料 1 g (Wg) を白金ざら (75 ml) に正しくはかり取り、水で湿し過塩素酸 5 ml、硝酸 2 ml、ふっ化水素酸 20 ml を加え、砂浴上で加熱分解して乾固する。冷後、過塩素酸 2 ml と水 4 ml を加え加熱し乾固させたのち塩酸 (1 + 1) 5 ml と水 10 ml を加えて加温溶解する。

これにくえん酸ナトリウム溶液 (10%) 10 ml を加え、室温まで冷却したのちアンモニア水で pH を 8.5 ~ 9 にする。沈殿があれば汙別し、くえん酸ナトリウム溶液 (1%, 溶液 100 ml) に対してアンモニア水を 1 滴加える) で数回洗浄する。

沈殿は汙紙ごと白金るつぼ (30 ml) に移し入れ、低温で汙紙を灰化したのち、無水炭酸ナトリウム 1 g で融解し、水 10 ml を加えて温浸を行って汙別する。汙液にくえん酸ナトリウム溶液 (10%) 10 ml を加えたのち塩酸 (1 + 4) を滴加して酸性とする。フェノールレッド指示薬を加えアンモニア水で pH を 8.5 ~ 9.0 に調節して主液に合わせる。

この溶液を分液漏斗 A (100 ml) に移し入れ、ジチゾン四塩化炭素溶液 (0.01%) 5 ml を加えて激しく 2 分間振混ぜコバルト、ニッケル、亜鉛、鉛などを抽出する。もし、この操作でジチゾン四塩化炭素相が赤色を呈する場合は四塩化炭素相を別の分液漏斗 B (100 ml) に移し、分液漏斗 A に更にジチゾン四塩化炭素溶液 2 ml を加え激しく 2 分間振混ぜる。

ジチゾン四塩化炭素相が赤色を呈しなくなるまでこの操作を繰返し、最後に四塩化炭素 5 ml を加えて 20 秒間振混ぜ四塩化炭素相を分液漏斗 B に移す。

分液漏斗 B のジチゾン四塩化炭素相をピーカー (200 ml) に移し、水浴上で四塩化炭素を蒸発 (ドラフト内で行う) させたのち、過塩素酸 2 ml と硝酸 5 ml を加え砂浴上で加熱してジチゾンを完全に分解し乾固する。

残留物に塩酸 (1 + 1) 5 ml を加え加温して溶かし、乾固直前まで加熱を続ける。冷後、水 5 ml を加えて分液漏斗 (100 ml) に移し入れ、くえん酸ナトリウム溶液 (10%) 1 ml、りん酸水素二ナトリウム溶液 (2.2%) 4 ml、チモールブルー指示薬 2 滴を加えて振混ぜる。

アンモニア水 (1 + 1) を滴加して溶液を青色としたのち、塩酸 (1 + 11) を加えて黄緑色 (pH \approx 6.5) とする。ついで β -ニトロソ- α -ナフトール溶液 (0.01%)^{註9)} 3 ml を加えて振混ぜたのち、四塩化炭素 5.0 ml を正しく加え激しく 1 分間振混ぜる。

2 層に分離後、四塩化炭素相をあらかじめシアン化カリウム溶液 (0.05%) 10 ml を入れた分液漏斗 (50 ml) に移し、激しく 10 秒間振混ぜる^{註9)}。

分離後、四塩化炭素相をかwaitした汙紙 (5 種 A) を通して吸収セル (1 cm) に移し、四塩化炭素を対照として波長 530 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線^{註10)} からコバルト量 (a μ g) を求め、次式により試料中のコバルト含有量 (Co ppm) を算出する。

$$\text{コバルト (ppm)} = \frac{a}{W}$$

- 注 8) β -ニトロソ- α -ナフトール 0.05 g を水酸化ナトリウム溶液 (2 N) 1 ml に溶かし、水で 500 ml とする。
- 9) この操作で不安定なニッケル、亜鉛などの錯塩は水相に移る。
- 10) 標準コバルト溶液 [0.01 mg Co/ml, 標準コバルト原液 (1.0 mg Co/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0~2.5 ml (Co として 0~25 μ g) を分液漏斗 (100 ml) に段階的に正しく取り、くえん酸ナトリウム溶液 (10%) 1 ml とりん酸水素二ナトリウム溶液 (2.2%) 4 ml を加え、以下本文操作に準じてコバルトを呈色させ、四塩化炭素を対照として波長 530 nm 付近の吸光度を測定し、コバルト量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

文 献

- 1) JIS M 8129 (1962) 鉱石中のコバルトの分析方法.
- 2) SANDELL, E. B. (1959) *Colorimetric determination of traces of metals* (3rd ed.). Interscience, New York, p. 409 ~ 436.
- 3) ALMOND, HY (1953) Determination of traces of cobalt in soils. *Anal. Chem.*, vol. 25, p. 166 ~ 167.

11. クロム

Cr; 原子番号 24; 原子量 51.996; 比重 7.19; 融点 1905°C; 沸点 約2200°C; イオン半径 0.82 Å (+2), 0.63 Å (+3), 0.52 Å (+6); 酸化数 +2, +3, +6, まれに +4, +5

11.1 存在と資源

クロムは親石元素で地殻中の平均存在量は 100 ppm である。しかし、クロムはいん鉄の金属相中に 300 ppm, 単硫鉄鉱 troilite FeS 中に 2%, 石質いん石の単硫鉄鉱に 1000 ppm, けい酸塩相に 3900 ppm 含まれている。これはクロムが遊離の酸素が存在しない状態では強い親銅性があることを示す。単硫鉄鉱中では、クロムは硫化鉄クロム鉱(ドープレライト)daubreilite FeCr_2S_3 として存在する。

火成岩中のクロムの平均含有量は超苦鉄質岩 1600 ppm, 玄武岩 200 ppm, 花こう岩 4 ppm, せん長岩 2 ppm で、苦鉄質岩特に超苦鉄質岩に濃集し、かんらん岩中には平均 3400 ppm 含まれている。クロムは火成岩中では通常正の 3 価で存在し、クロム鉄鉱 chromite FeCr_2O_4 およびピコタイト picotite $(\text{Mg, Fe})(\text{Al, Fe, Cr})_2\text{O}_4$ として存在する。クロムの多い火成岩, 変成岩にはウバロバイト(クロムざくろ石) uvarovite $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, クロム透輝石 chromian diopside $\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Cr})\text{Si}_2\text{O}_6$, きん泥石(クロム緑泥石) kammererite $(\text{Mg, Cr, Fe, Al})_{12}[(\text{Si, Cr, Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_{16}$, クロム雲母 fuchsite などが含まれており、これらの鉱物中のクロムは、鉄(II), (III), アルミニウム, マグネシウムなどの一部を置換して存在する。このほか、輝石, 黒雲母, かんらん石, 磁鉄鉱, 含チタン鉄鉱などの鉄マグネシウム鉱物中に存在している。マグマ

の分化過程でクロムはクロム鉄鉱として初期に晶出し、特に火成岩起源の鉄鉱床に濃集する。後期の晶出物には少ない。また地殻では硫化鉱物を形成しない。

堆積岩中のクロムの平均含有量はけつ岩90 ppm、砂岩35 ppm、炭酸塩岩11 ppmである。クロムは水にほとんど溶解しないため風化残留岩中にも濃集し、ラテライト、ボーキサイトにクロムを多く含むことがある。

このほか、クロムはチリ硝石の鉱床中にディーゼアイト $\text{Ca}_2(\text{IO}_3)_2(\text{CrO}_4)$ として、蒸発岩質石灰岩・石灰土（マール）中にクロマタイト CaCrO_4 として産出することがある。また金属鉱床の酸化帯に二次鉱物の紅鉛鉱 PbCrO_4 として産出することもある。

土壌中のクロム含有量は5～1000 ppmで、その平均値は200 ppmである。

クロムは天然水中にはほとんど存在しない。海水中には平均0.5 ppb存在する。

クロムの資源についてはⅢ.10.1を参照されたい。

11.2 化学的性質

クロムはVI族Aに属する金属で、原子価は通常正の2価、3価および6価である。2価の化合物は還元性が強く、3価の化合物は安定であり、6価の化合物は、通常酸化物、クロム酸塩および重クロム酸塩として存在する。

金属クロムは白色で光沢があり、硬くてもろい。空气中、水中で安定である。塩酸、その他のハロゲン化水素酸、希硫酸に溶解し、青色のクロム(Ⅱ)イオン Cr^{2+} となる。硝酸、過塩素酸、王水には不動態となって溶解しない。ふっ化水素酸には溶解する。アルカリ溶液には侵されないが、水酸化アルカリと融解すればクロム酸塩を生成して可溶性となる。

クロムの酸化物には黒色の酸化クロム(Ⅱ) CrO 、暗緑色の酸化クロム(Ⅲ) Cr_2O_3 、暗赤色の酸化クロム(Ⅵ) CrO_3 などがある。

酸化クロム(Ⅱ)は酸化されやすく、空气中で加熱すると酸化クロム(Ⅲ)となる。水、希硝酸、希硫酸に不溶で塩酸に溶解する。

酸化クロム(Ⅲ)は水、希酸、水酸化アルカリに難溶である。水酸化アルカリまたは炭酸アルカリと融解すると可溶性のクロム酸塩となる。

酸化クロム(Ⅵ)は吸湿性で水に溶解し、また酸およびアルカリに溶解する。中性の希溶液ではクロム酸イオン CrO_4^{2-} に、濃溶液では重クロム酸イオン $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ になり、黄色～赤だいたい色を呈する。なお、この酸化物を加熱すると197℃で融解して黒色液となり、約250℃で分解して酸素を放出して酸化クロム(Ⅲ)となる。

クロムは定性分析第3属に属し、クロム(Ⅲ)イオン Cr^{3+} はアンモニア水で水酸化物の沈殿を生ずる。つぎに各イオンとその主な反応について述べる。

クロム(Ⅱ)イオン Cr^{2+} ：青色で空気中から酸素を吸収し、紫色または緑色のクロム(Ⅲ)イオン Cr^{3+} となる。酸化剤も同様に反応する。

水酸化アルカリおよびアンモニア水は、黄かっ色の水酸化クロム(Ⅱ) $\text{Cr}(\text{OH})_2$ を沈殿する。

クロム(Ⅲ)イオン Cr^{3+} ：複雑な含水錯イオンを生成するので、溶液の色は非常に変わりやすい。例えば希塩酸溶液では紫色だが、塩酸が濃くなったり、加熱したりすると緑色に変化する。

水酸化アルカリは、灰緑色ゲル状の水酸化クロム(Ⅲ) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ を沈殿する。この沈殿は試薬の過剰に溶解して緑色を呈する。またこの沈殿は鉍酸に溶解する。

アンモニア水は、水酸化クロム(Ⅲ) を沈殿する。この沈殿はアンモニウム塩の存在で試薬の過剰に少し溶解して紫色を呈するが、煮沸して過剰のアンモニアを除去すると完全に沈殿する。

炭酸アルカリ、炭酸アンモニウム、硫化アルカリは、いずれも水酸化クロム(Ⅲ) を沈殿する。

酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウムを加えて加熱しても沈殿を生じないが、共存する鉄(Ⅲ)、アルミニウムが沈殿すると共沈しやすい。

チオ硫酸ナトリウムを加えて煮沸すると、水酸化クロム(Ⅲ) といおうを沈殿する。

硫化水素は沈殿を生じない。

りん酸アルカリは、緑色のりん酸クロム(Ⅲ) CrPO_4 を沈殿する。

金属亜鉛は、酸性溶液でクロム(Ⅲ) イオンをクロム(Ⅱ) イオンに還元する。また過マンガン酸カリウム、過硫酸アンモニウム、臭素水は、酸性溶液でクロム(Ⅲ) イオンを重クロム酸イオンにゆっくり酸化する。アルカリ性溶液では過酸化水素、過酸化ナトリウム、過硫酸アンモニウム、塩素水、臭素水などが、クロム(Ⅲ) イオンを比較的速やかにクロム酸イオンに酸化する。

塩素、硫酸、チオシアン酸、酒石酸、しゅう酸などのイオン、アンモニアなどは、水溶性錯イオンを形成する。EDTA は、弱酸性～中性溶液で煮沸すると紫色の水溶性キレートを生成する。

クロム酸イオン CrO_4^{2-} と重クロム酸イオン $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: 酸性溶液では赤だいたい色の重クロム酸イオンとして、アルカリ性溶液では黄色のクロム酸イオンとして存在し、ともに酸化性のイオンである。

中性溶液から、塩化バリウムは黄色のクロム酸バリウム BaCrO_4 を、酢酸鉛は黄色のクロム酸鉛 PbCrO_4 を、硝酸銀は赤かっ色のクロム酸銀 Ag_2CrO_4 を沈殿する。これらの沈殿は鉍酸に溶解して重クロム酸イオンを生ずる。

クロム酸アルカリ塩または重クロム酸アルカリ塩の濃溶液に塩酸または塩化ナトリウムを加え、更に硫酸または過塩素酸を加えて加熱すると、沸点 115.8°C の塩化クロミル CrO_2Cl_2 の赤色蒸気を発生する。

硫化水素、二酸化いおう、よう化物などの還元剤は、酸性溶液で重クロム酸イオンを還元して緑色のクロム(Ⅲ) イオンを生成する。また酸性溶液を塩酸、または塩酸・エチルアルコール混合溶液と加熱すると、重クロム酸イオンはクロム(Ⅲ) イオンに還元される。

過酸化水素は、硫酸または硝酸酸性溶液で青色の過酸化クロムを生成する。この過酸化物はエチルエーテル、酢酸エチルなどに抽出される。

ジフェニルカルバジドは、酸性溶液で紫色を呈する。またクロモトロープ酸は、弱酸性～中性溶液で赤色沈殿を生ずる。

なお6価のクロムイオンおよびその化合物は有毒であり、使用に注意するとともに廃棄するとき、特別に処理する。水質汚濁防止法ではクロム(VI)の人の健康の保護に関する環境基準は 0.05 ppm 以下と規制されている。

11.3 分析方法概論

11.3.1 分解方法

クロム鉄鉍は酸に難溶であり、酸分解は場合によってクロムの一部が揮散するおそれがあるので、あまり行わない。

鉍石は通常過酸化ナトリウム、または過酸化ナトリウムと無水炭酸ナトリウムの混合物で融解し、冷後融成物を熱水で浸出する。クロムはクロム酸となって溶解する。冷水で抽出すると、クロムの一部は還元されて沈殿するおそれがある。なお、ピロ硫酸カリウムで融解する方法もある。

岩石は無水炭酸アルカリで融解し、融成物を温水で浸出し、クロムをクロム酸として溶解する。苦鉄質岩石、特に超苦鉄質岩石はクロム鉄鉍などを含み、分解しにくいので、長時間融解するか、または硝酸ナトリウムか塩素酸カリウムを少量添加して融解する。過酸化ナトリウムを用いてニッケルをつぼで融解することもある。このほか、融成物を浸出した溶液を酸性にするとき、二酸化けい素が析出するのを防ぐため、無水炭酸ナトリウムとその1/4量の酸化マグネシウムの混合融剤で950℃で融解することもある(11.5.2参照)。

これらの方法で分解した残さを鉍酸に溶解したとき、着色の未分解残さがあれば再融解してクロムを回収する必要がある。

11.3.2 分離方法

クロムは、クロム(Ⅲ)イオンおよびクロム酸イオン、または重クロム酸イオンとしての分離方法がある。

沈殿法 クロムを水酸化クロム(Ⅲ)として沈殿させる方法、クロム酸イオンとして鉄、チタンなどの水酸化物の沈殿から分離する方法、クロム酸バリウムとして沈殿させる方法などがある。

酸化性アルカリ融解剤で融解し、融成物を熱水で温浸すると、クロムはクロム酸としてけい素、アルミニウム、りん、ひ素、モリブデン、タングステンなどとともに溶解する。鉄(Ⅲ)、チタン、ジルコニウム、ニッケル、コバルト、銅などは残さとなる。

微硫酸酸性または中性試料溶液に過酸化ナトリウムを加え、クロムをクロム酸イオンとし、鉄(Ⅲ)、チタン、マンガン、銅などを沈殿させる。引続き煮沸して過酸化水素を分解する。アルミニウム、バナジウム、モリブデンなどは溶液中に残る。バリウム、鉛が存在するとそれぞれのクロム酸塩が沈殿して、分離を妨害する。

クロム(Ⅲ)を水酸化物として沈殿させるには、塩酸酸性または硫酸酸性試料溶液にアンモニア水を加えて微アルカリ性とし、煮沸する。クロム(Ⅲ)は、鉄(Ⅲ)、チタン、アルミニウム、りん酸などと沈殿する。マンガン、亜鉛、ニッケルなどは溶液に残る。また、アンモニア水のかわりに水酸化ナトリウム溶液(10%)を用い、少し過剰に加えると、クロム(Ⅲ)、鉄(Ⅲ)、チタン、マンガン、銅、ニッケル、コバルトなどが沈殿し、アルミニウム、バナジウム(V)、亜鉛、モリブデンなどは溶液に残る。クロム酸、重クロム酸は酸性または中性溶液に硫酸ヒドラジンなどの還元剤を加えてクロム(Ⅲ)に還元して沈殿させる。

クロム酸、重クロム酸をクロム酸バリウムとして沈殿させるには硝酸酸性（約1N）、または過塩素酸酸性（約1N）溶液に硝酸バリウム溶液（10%）を加える。酢酸鉛溶液（10%）を用いればクロム酸鉛が沈殿する。硫酸が妨害するほかにほとんど妨害はない。

共存元素を硫化物として沈殿させ除去するには、弱硫酸酸性溶液または弱塩酸酸性溶液に硫化水素を通す。銅、鉛、水銀、ビスマス、ひ素、アンチモン、すずなどが沈殿し、クロム、鉄(III)、チタンは沈殿しない。また酒石酸を含むアンモニア性溶液に硫化アンモニウム溶液を加えると、クロムは沈殿しないが、鉄(III)、ニッケル、コバルト、亜鉛、マンガンの硫化物は沈殿し、分離できる。

微量のクロムはクロム(III)に還元し、鉄(III)、アルミニウムの水酸化物に共沈させて濃縮する。

溶媒抽出法 クロム酸を直接抽出する方法、アセチルアセトンによる抽出法、ジフェニルカルバジドによる抽出法（11.3.3参照）が行われる。

クロム酸を直接抽出するには、塩酸酸性試料溶液（4～6N）にMIBKを加え、振混ぜて抽出する¹⁾²⁾。この際、鉄(III)が存在すると同時に抽出される。

クロム(III)をアセチルアセトンで抽出するには³⁾、試料溶液のpHを2.0に調節してアセチルアセトン-クロロホルム混合液（1+1）を加えて抽出を行い、鉄(III)、アルミニウム、チタン、バナジウムを除去する。つぎに分離した水相に少量のアセチルアセトンを加え、アンモニア水をアルカリ性になるまで加え、還流冷却器を付けたフラスコで1時間加熱し、冷却後、塩酸酸性（1～3N）にしてアセチルアセトン-クロロホルム混合液（1+1）で抽出する。赤紫色のクロム(III)アセチルアセトン塩が抽出される。

クペロンで妨害元素を除去するには、冷硫酸酸性試料溶液（1+9）または冷塩酸酸性試料溶液（1+9）にクペロン溶液（6%）を加え、振混ぜて沈殿を生成させ、クロロホルムで抽出する。鉄(III)、チタン、ジルコニウム、ニオブ、バナジウム、銅などは抽出され、クロム、マンガン、アルミニウムは水相中に残る。

オキシシで妨害元素を除去するには、弱酸性試料溶液にオキシシ酢酸溶液を加えて沈殿を生成させ、クロロホルムで抽出して、鉄(III)、バナジウム(V)などを除去し、クロムを水相に残す（11.5.2参照）。

イオン交換法 クロム酸イオンを含む溶液を陽イオン交換樹脂に通して妨害する陽イオンを除去する。また陰イオン交換樹脂に通してクロム酸イオンとして吸着させ、塩酸（1N）で分離する方法もある。

またクロム(III)イオンは、塩素錯イオンを形成しないので、塩酸溶液（9N）をCl型強塩基性陰イオン交換樹脂に通して、鉄(III)、銅(II)、亜鉛などを吸着させ、クロムと分離する。

11.3.3 定量方法

常量のクロムは容量法で、微量・少量のクロムは吸光光度法で定量する。クロムの定量、特に微量クロムの定量には以下の諸点に注意する必要がある。すなわち、ニクロム鋼製品、例えば粉砕のときのふるい、融解のときのろつぼばさみなどについて、他の材質のものを使用するか、特に注意して使用せねばならない。またガラス製品の洗浄液にクロム硫酸をよく使用するが、この場合は使用をさけ、もし使用したときは水洗後鉍酸で洗浄して使用する。クロム酸イオンは微酸性でガラスに吸着しやすいので、プラスチック製のピーカー、漏斗の使用が望まし

い。

1) 重量法 クロム(Ⅲ)イオンをアンモニア水で水酸化物として沈殿させ、強熱して酸化クロム(Ⅲ) Cr_2O_3 として重量をはかる方法があるが、鉄(Ⅲ)、チタン、アルミニウムなどが同じように反応するので分離する必要があり、あまり用いられない。一般にはクロム酸イオンをクロム酸バリウム、またはクロム酸鉛として沈殿させて重量をはかる方法が用いられる。

クロム酸鉛法：試料を過酸化ナトリウムなどで融解し、クロムをクロム酸とし、鉄などを分離したのち溶液を中和し、微アルカリ性で加温し、沈殿を生じたならば汙別する。酢酸でわずかに酸性とし、酢酸鉛溶液をやや過剰に加えて加温し放置する。ガラス汙過器(G4)で汙過し、少量の酢酸を含む冷水で傾斜法により洗浄し、洗液に鉛の反応が認められなくなつてから沈殿を汙過器に洗い移し、 $100 \sim 105^\circ\text{C}$ に乾燥して重量をはかる。

2) 容量法 通常酸化還元滴定法が行われ、EDTA滴定法は行われない。

酸化還元滴定法：過マンガン酸カリウムか、または硝酸銀存在で過硫酸アンモニウムでクロムを酸化して重クロム酸とし、硫酸第一鉄標準溶液で滴定するか、硫酸第一鉄標準溶液を過剰に加えて、過マンガン酸カリウム標準溶液か、あるいは重クロム酸カリウム標準溶液で逆滴定する(Ⅲ.10.3.1参照)。過硫酸アンモニウムを酸化剤として用いるときは、硝酸銀を触媒として加え、沈殿を生ずれば汙過し、温水で洗浄し、煮沸して酸化を行い、塩化ナトリウムを加え、引き続き煮沸して過剰の過硫酸アンモニウムと生成した過マンガン酸を分解し、妨害を除去する。

また重クロム酸を含む硫酸酸性溶液(1+19)による化カリウムを加え、遊離するよう素でんぶん指示薬を用い、チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する方法もある。

3) 吸光光度法 一般に行われる吸光光度法にはクロム酸吸光光度法、EDTA吸光光度法、ジフェニルカルバジド吸光光度法がある。

クロム酸吸光光度法：クロムの吸光光度法として最も簡単な方法である。pH8以上のアルカリ性溶液での黄色のクロム酸イオンの吸光度を水を対照として400nm付近で測定する方法である(11.5.2, IV.2.5.2参照)。クロムとして $0 \sim 1.0 \text{ mg}/100 \text{ ml}$ の定量ができる。

EDTA吸光光度法¹⁾：EDTAはクロム(Ⅲ)と数分間煮沸すると紫色のキレートを生成する。540nm付近の吸光度を測定すれば $0 \sim 20 \text{ mg}/100 \text{ ml}$ のクロムの定量ができる。クロム酸イオンはpH4~5で、亜硫酸ナトリウム溶液(1%)またはアスコルビン酸で還元してこの方法を適用する。鉄、コバルトは共存すると定量を妨害する。アルカリ融解でクロム酸を生成させた溶液を汙過し、炭酸ナトリウム溶液(1%)で洗浄し、汙・洗液を75~80mlとし、pHメーターを使い、塩酸(1+1)でpHを4~5に調節する。酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液(酢酸ナトリウム・3水塩10.5g, 酢酸10mlを水に溶解して100mlとする)5ml, 亜硫酸ナトリウム溶液(1%)5ml, EDTA溶液(1%)5mlを加え、時計ざらで覆って約30分間静かに煮沸し、冷後、水で100mlとして吸光度を測定する。

ジフェニルカルバジド法：弱硫酸酸性溶液にジフェニルカルバジドアセトン溶液を加えると重クロム酸イオンは赤紫色に呈色する。540nmで吸光度を測定してクロムを定量する(11.5.2参照)。鉄、バナジウムなどは妨害する。バナジウムの場合はクロムの数倍以上であれば分離する必要があるが、同程度ならば必要ない。また呈色溶液(H_2SO_4 , 0.2N)10~15mlに塩化ナトリウム溶液(飽和)15mlを塩析剤として加えると呈色化合物をイソアミルアルコールで抽出できる。水溶液で $0 \sim 80 \mu\text{g Cr}/50 \text{ ml}$ の定量ができる。

11.4 鉍石中のクロム定量方法

日本工業規格には JIS M 8262-1969「クロム鉍石中の酸化クロム定量方法」JIS R 2901-1971「耐火物用クロム鉍石の化学分析方法」がある。また JIS M 8224-1971「鉄鉍石中のクロム定量方法」、JIS M 8316-1967「チタン鉍石類中のクロム分析方法」もある。前の二方法は硫酸第一鉄還元過マンガン酸カリウム逆滴定法、あとの二方法はジフェニルカルバジド吸光光度法である。

クロム鉍石のクロムの分析法についてはⅢ.10を、鉄鉍石、チタン鉍石中のクロム定量については、それぞれⅢ.8.14、Ⅲ.11.9を参照されたい。

なお野外分析法中にクロム鉍石中のクロム(Ⅳ.2.5.2参照)、ラテライト中のクロム(Ⅳ.2.6.4参照)の分析法が述べられている。

11.5 岩石中のクロム定量方法

一般にクロム含有量100 ppm以上の試料にはクロム酸吸光光度法が、100 ppm未満の試料にはジフェニルカルバジド吸光光度法が適用される。

11.5.1 クロム酸吸光光度法

試料1g(Wg)をアルミナるつぼ(30ml)に正しくはかり取り、融解合剤(無水炭酸ナトリウム1+過酸化ナトリウム2)5gを加えてよく混ぜ、更に表面を融解合剤1gで覆う。徐々に加熱して融解し、やや暗赤色の状態で約10分間保つ。冷後、熱水約60mlを入れたビーカー(200ml)にるつぼを入れ、時計ざらで覆い、融成物を溶解する。反応が終われば時計ざらを水洗して除き、アルミナるつぼを水洗して取出し、るつぼの内壁を少量の硫酸(1+5)で洗浄後水洗し、洗液をビーカーに加える。エチルアルコール数滴を加えて数分間煮沸し、濾紙(5種B)で濾過し、熱炭酸ナトリウム溶液(2%)で数回洗浄する。濾・洗液はビーカー(200ml)に受け、冷後メスフラスコ(100ml)に移し入れ、水で定容とする。溶液の一部を吸収セル(1cm)に取り、水を対照として400nm付近で吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注1)}からクロム量(a mg)を求め、次式により試料中のクロム含有量(Cr ppm)を求める。

$$\text{クロム (ppm)} = \frac{a \times 1000}{W}$$

注 1) 標準クロム(W)溶液 [0.02 mg Cr/ml, 標準クロム(W)原液 (1.0 mg Cr/ml) を水で正しく50倍にうすめる] 0~50 ml (Crとして0~1.0 ng) をメスフラスコ (100 ml) に段階的に正しく分取し、無水炭酸ナトリウム5gを加え、水で定容とする。以下本文と同様の操作を行って吸光度を測定し、吸光度とクロム量の関係線を作成して検量線とする。

11.5.2 ジフェニルカルバジド吸光光度法⁴⁾

試料0.2g(Wg)を白金るつぼ(30ml)に正しくはかり取り、融解合剤(無水炭酸ナトリウム

4 + 酸化マグネシウム 1) 1.2 g を加えてよく混合する。徐熱したのち、95°C で約 45 分間強熱する。冷後、熱水約 50 ml を入れたビーカー (200 ml) に入れたろ紙を入れて融成物を溶解し、ろ紙を水洗して取出し、エチルアルコール数滴を加えて数分間煮沸する。ろ紙 (5 種 B) でろ過し、沈殿を熱炭酸ナトリウム溶液 (2%) で数回洗浄する。ろ・洗液はビーカー (200 ml) に受ける。冷後、溶液を分液漏斗 (200 ml) に移し入れ、メチルオレンジ指示薬数滴を加えて硫酸 (1 + 15) で中和する。静かに振混ぜて二酸化炭素を追出し、オキシシン溶液 (オキシシン 2.5 g に酢酸 15 ml を加えて溶解し、水で 100 ml とする) 0.2 ml を加え、更にクロロホルム (1/4 量の水と数回振混ぜて洗浄したもの) 5 ml を加え、1 分間よく振混ぜてバナジウムを抽出分離し、クロロホルム 3 ml で水相を洗浄する。更にオキシシン溶液とクロロホルムの抽出・洗浄の操作を最後の抽出液が無色となるまで繰返す^{註2)}。水相をろ紙 (5 種 A) でろ過し、水で洗浄し、ろ・洗液はビーカー (200 ml) に受ける。硫酸 (1 + 10) 5 ml を加えて約 30 ml に濃縮し、硝酸銀溶液 (1%) 2 ml、過硫酸アンモニウム 0.5 g を加えて数分間煮沸し、過マンガン酸イオンの桃色を発色させる。沈殿を生ずればろ紙 (5 種 A) でろ過し、水で洗浄する。ろ・洗液をビーカー (100 ml) に受け、冷却後メスフラスコ (50 ml) に移し入れる。EDTA 溶液 (0.1%) をビュレットから、メスフラスコを振混ぜながら滴加し、過マンガン酸イオンの桃色がかすかに残るまで加える。直ちにジフェニルカルバジドアセトン溶液 (0.2%) 2 ml を加え、水で定容とする。約 10 分間放置後、溶液の一部を吸収セル (1 cm)^{註3)} に取り、水を対照として 540 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{註4)} からクロム量 ($a \mu\text{g}$) を求め、次式によって試料中のクロム含有量 (Cr ppm) を求める。

$$\text{クロム (ppm)} = \frac{a}{W}$$

注 2) これらのクロロホルム抽出液を合わせるとバナジウムの定量に利用できる(34.3.3参照)。

3) 2 cm または 5 cm の吸収セルを使用してもよい。

4) 標準クロム(W)溶液 [5 μg Cr/ml、標準クロム(W)原液 (1.0 mg Cr/ml) を水で正しく 200 倍にうすめる] 0 ~ 16 ml (Cr として 0 ~ 80 μg) をメスフラスコ (50 ml) に段階的に正しく取り、硫酸 (1 + 15) 5 ml を加え、水で約 40 ml とし、ジフェニルカルバジドアセトン溶液 (0.2%) 2 ml 添加以降の操作を行って吸光度を測定し、吸光度とクロム量との関係線を作成して検量線とする。

備考 バナジウムの含有量がクロム含有量に比べて同程度以下の試料では、オキシシンクロロホルムによるバナジウムの分離を行う必要がなく、つぎのように操作する。

融解後熱水で抽出し、ろ過したろ・洗液をメチルオレンジ指示薬を加えて硫酸 (1 + 10) で中和し、更に 5 ml 過剰に加えて静かに加熱して二酸化炭素を追出し、約 30 ml に濃縮する。硝酸銀溶液 (1%) 2 ml 添加以降の操作を行う。

文 献

- 1) DEAN, J. A. and BEVERLY, M. L. (1958) Extraction and colorimetric determination of chromium with 1,5-diphenyl carbohydrazide. *Anal. Chem.*, vol. 30, p. 977 ~ 980.

- 2) 後藤秀弘・柿田八千代(1958) メチルイソブチルケトンによる金属塩の抽出および定量の研究(第2報) クロム, バナジウム, モリブデンおよびマンガンの塩酸または他の酸溶液からの抽出. 日化, vol. 79, p. 1520 ~ 1524.
- 3) McKAVENY, J. P. and FREISER, H. (1958) Solvent extraction of chromium with acetylacetone. *Anal. Chem.*, vol. 30, p. 1965 ~ 1968.
- 4) JEFFERY, P. G. (1970) *Chemical methods of rock analysis*. Pergamon Press, Oxford, p. 191 ~ 205.

12. 銅

Cu; 原子番号 29; 原子量 63.546; 比重 8.92; 融点 1083°C; 沸点 2595°C; イオン半径 0.96Å (+1), 0.73Å (+2); 酸化数 +1, +2

12.1 存在と資源

銅は親銅元素で, また親鉄性・親石性もある. 地殻中の銅の平均存在量は 55 ppm である. 火成岩中の銅の平均含有量は超苦鉄質岩 10 ppm, 玄武岩 100 ppm, 花こう岩 10 ppm で, 一般に苦鉄質岩石に多い. 銅の一部分は岩石中に微小な結晶として存在する黄銅鉱として, また同様に存在する黄鉄鉱 pyrite FeS_2 の微量成分として存在している.

堆積岩中の銅の平均含有量は, けつ岩 45 ppm, 砂岩 数 ppm, 炭酸塩岩 4 ppm であり, 深海堆積物の粘土に平均 250 ppm 含まれている.

銅は土壤中に 2 ~ 100 ppm 存在し, その平均値は 20 ppm である.

天然水中には 0.2 ~ 30 ppb 存在し, 海水中には約 2 ppb 存在する. 温泉水中には銅が多く存在するものがあり, 特に酸性泉には数 100 ppb 以上存在するものがある.

銅はまた親生元素で, 微量に動植物中に含まれており, 植物の成長に必要な微量成分である. 豆類やしだ類には銅を濃集するものがある. 動物でも, かきは銅を濃集し, また甲殻類や軟体動物の血液色素のヘモシアニンは, 銅が金属成分である. 石炭の灰分中にも濃集している.

銅の鉱物には, 自然銅 native copper Cu , 黄銅鉱 chalcopyrite CuFeS_2 , 斑銅鉱 bornite Cu_5FeS_4 , 輝銅鉱 chalcocite Cu_2S , キューバ鉱 cubanite CuFe_2S_3 , 銅らん(藍) covellite CuS , 硫ひ銅鉱 enargite Cu_3AsS_4 , ひ四面銅鉱(黒ゆう銅鉱) tennantite $(\text{Cu, Fe})_{12}(\text{AsS}_3)_4\text{S}_{0-1}$, 四面銅鉱 tetrahedrite $(\text{Cu, Fe})_{12}(\text{SbS}_3)_4\text{S}_{0-1}$, 赤銅鉱 cuprite Cu_2O , 黒銅鉱 tenorite CuO , くじゃく石 malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$, らん(藍)銅鉱 azurite $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, けいくじゃく石 chrysocolla $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ブロシヤン銅鉱(水たんぼん) brochantite $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, 緑塩銅鉱 atacamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ などがある. これらの中で, 黄銅鉱が最も重要な初生銅鉱物となっている.

銅は古代から全世界で採掘され, 利用されてきた金属の一つである. 長い間銅鉱床としては

小規模・高品位の鉱床が主として採掘され、銅の品位は10%以上、少なくとも3%以上の鉱石が採掘されてきたが、今世紀初めに米国ユタ州 Binghamのポーフィリー銅型鉱床が採掘され、低品位・大鉱床が生産の主流を占めるようになり、現在では採掘品位も0.5%になっている。

現在、ポーフィリー銅型鉱床からの産銅量は全世界生産量の50~60%を占めている。この型の鉱床は、けい長質貫入岩体に黄銅鉱が均質に存在する中温熱水性鉱床で、高品位の二次富化帯の発達しているものもある。銅のほか、少量の金、銀、モリブデン鉱物を伴う。この種の鉱床はカナダ、米国、メキシコ、ペルー、チリ、フィリピン、ニューギニア（ブーゲンビル）、イラン、トルコ、ソ連、ユーゴスラビアに分布する。有名な鉱床には Chuquicamata, El Salvador (チリ), Bethlehem (カナダ), Kounradsky (ソ連), Bingham, Morenci, San Manuel, New Cornelia, Santa Rita (米国), Toquepala, Cerro de Pasco (ペルー), Toredó (フィリピン) などがある。

2番目に重要な鉱床型は層状銅鉱床で、特定の地層中に存在し、堆積性と考えられており、世界の銅生産量の25%を産出する。層状銅鉱床に属するものには数種のものがあり、各大陸に分布している。中でもザンビアとザイールにまたがる特に高品位の鉱床帯が有名で、銅型銅鉱床（含銅砂岩鉱床）と呼ばれるものが代表的である。銅鉱物のほか、ニッケル、コバルト、ウラン、金、銀の鉱物も含まれ、これらの金属資源の供給源としても重要な地位を占めている。中央ヨーロッパ、特に東ドイツとポーランドに多く見られる含銅けつ岩（Kupferschiefer）も典型的な層状銅鉱床で、Mansfeld 鉱山（東ドイツ）が有名であり、Rio Tinto（スペイン）、Outokumpu（フィンランド）、Boliden（スウェーデン）、Bor（ユーゴスラビア）、Ergani Maden（トルコ）、Skouriotissa（キプロス）、Dzhezhazgan-Karsakpay 地区の鉱床と Udokan（ソ連）、White Pine（米国ミシガン州）などもこの種の鉱床に属する。

わが国の黒銅鉱床と層状含銅硫化銅鉱床は、ともに海底の噴気堆積性鉱床と考えられている。黒銅鉱床は新第三紀中新世の地層中に層状ないし塊状に産し、鉛・亜鉛鉱、石こう、重晶石などを伴う密な鉱石で構成されている。海外にはこの種の鉱床は知られていないが、カナダやフィリピンに類似の鉱床がある。黒銅型の代表的な銅鉱床には小坂、花岡、釈迦内（秋田県）、土畑（岩手県）の諸鉱山がある。わが国の層状含銅硫化銅鉱床には、変成岩中と弱変成岩中の層状~レンズ状銅鉱床とがあり、わが国産銅の重要な地位を占めている。古生層中に胚胎するものとしては日立（茨城県）、久根（静岡県）、柵原（岡山県）、河山（山口県）、別子、佐々連、大久喜（愛媛県）、飯盛（和歌山県）があり、中生層中に存在するものとして下川（北海道）、田老（岩手県）、五条（奈良県）、槇峰（宮崎県）などがある。

マグマ分化銅鉱床（サドベリー型銅鉱床）は、苦鉄質~超苦鉄質岩に伴われる銅、ニッケルの硫化銅物の銅鉱床で、一部に白金を伴う。Sudbury（カナダ）、Insizwa, Merensky（南アフリカ共和国）、Norilsk, Monchegorsk（ソ連）がこの型に属し、ニッケル銅鉱床としても重要である。わが国にも北海道に小規模な銅鉱床がある。

接触交代銅鉱床としては Bisbee, Morenci（米国アリゾナ州）、Cananea（メキシコ）などポーフィリー銅型銅鉱床の周辺部、Turinsky（ソ連）などのほか、世界各地に分布しており、わが国では釜石、赤金（岩手県）、八釜（福島県）、笹ヶ谷（島根県）が有名である。

鉱脈型銅鉱床もまた世界各地に分布し、銅鉱物のほかに各種の銅石鉱物を伴うのが普通で、Butte（米国モンタナ州）が代表的な銅山として知られている。わが国の足尾（栃木県）、尾去

沢, 阿仁, 不老倉 (秋田県), 北陸 (石川県), 紀州 (和歌山県), 生野, 明延 (兵庫県) の各鉱山は, いずれも鉱脈型鉱床で, かつて多量の銅を産出した主力鉱床であった。

銅は世界各地の鉱床から産出するが, 世界の銅資源の大部分はつぎの5地区, (1)ザンビア-ザイール (銅ベルト型鉱床), (2)チリー-ペルー (ポーフイリー-銅型鉱床), (3)北アメリカ西部 (ポーフイリー-銅型鉱床), (4)カナダのオンタリオ-ケベック地区 (マグマ分化鉱床), (5)ソ連カザフ地方 (層状鉱床) に偏在している。

なお, 深海底に堆積しているマンガン団塊は, 平均銅を0.42%, ニッケルを0.66%, コバルトを0.31%含み, 将来の資源として注目されている。

12.2 化学的性質

銅はI族Bに属する元素で, 原子価は正の1価と2価が主である。

銅は赤色の金属で, 展性・延性がある。湿気のない空気中では安定であるが, 湿気のある空気に接触すると徐々に緑色の塩基性炭酸銅 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ に変わる。空気中で強熱すると赤色の酸化銅(I) Cu_2O , 黒色の酸化銅(II) CuO を生じる。金属銅は一般に酸化性の酸か, 酸化剤の共存する酸でないと溶解しない。すなわち塩酸のみには溶解しないが, 過酸化水素水などの酸化剤が共存すると溶解する。希硫酸には溶解しないが, 熱硫酸, 熱過塩素酸, 希硝酸, 硝酸に溶解する。臭化水素酸, よう化水素酸には加熱すると溶解する。酢酸にも徐々に溶解するが, 過酸化水素水を加えると迅速に溶解する。また濃シアン化カリウム溶液にも溶解する。

金属銅は, 金 (I, III), 水銀 (I, II), 銀の各イオンを金属に還元する。

銅の酸化物には酸化銅(I), 酸化銅(II)があり, どちらも水に不溶だが, 鉱酸には溶解する。銅は定性分析の第2属に属し, 硫化水素で硫化物を沈殿する。つぎに銅(I)イオン, 銅(II)イオンの主な反応を述べる。

銅(I)イオン Cu^+ : 無色で不安定であり, 空気中に放置すると徐々に青色の銅(II)イオン Cu^{2+} に変化する。

水酸化アルカリは, 常温で黄~だいたい色の水酸化銅(I) CuOH を沈殿し, この沈殿は加熱すると分解して赤だいたい色の酸化銅(I)の沈殿となる。これらの沈殿は試薬の過剰に溶解しないが, 鉱酸に溶解する。

アンモニア水および炭酸アンモニウムは, 水酸化銅(I)を沈殿するが, この沈殿は試薬の過剰に無色の銅(I)アンミン錯イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ を生成して溶解する。この錯イオンは空気中で酸化されて青色の銅(II)アンミン錯イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ となる。

硫化水素は, 黒色の硫化銅(I) Cu_2S を沈殿する。この沈殿は希酸に不溶であるが温希硝酸に溶解して銅(II)イオンとなる。

シアン化アルカリは, 白色のシアン化銅(I) $\text{Cu}(\text{CN})$ を沈殿するが, この沈殿は試薬の過剰に無色の銅(I)シアノ錯イオン $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ を生成して溶解する。この錯イオンは安定で, 硫化水素でも銅を沈殿しない。硫酸またはホルムアルデヒドでこの錯イオンは分解する。

マグネシウム, アルミニウム, 亜鉛, 鉄などは, 還元によって金属銅を析出する。

バイキノリンは, 酸性溶液から赤紫色の沈殿を生ずるが, この沈殿はアミルアルコールなどの有機溶媒に溶解する。

銅(Ⅱ)イオン Cu^{2+} : 通常青色を呈する.

水酸化アルカリは、常温で青色の水酸化銅(Ⅱ) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ を沈殿する. この沈殿を加熱するか、長く放置すると黒色の酸化銅(Ⅱ)に変化する. 水酸化銅(Ⅱ)は鉱酸に溶解し、また水酸化アルカリの濃溶液に微量溶解して淡青色を呈するが希溶液には溶解しない. 水酸化アルカリの存在で酒石酸、くえん酸などに溶解して濃青色を呈する.

アンモニア水は、アンモニウム塩が多量に存在しない溶液から青緑色の塩基性塩を沈殿するが、アンモニウム塩が多量に存在すると沈殿しない. この沈殿は試薬の過剰、またはアンモニウム塩に濃青色の銅(Ⅱ)アンミン錯イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ を生成し、溶解する. このアンモニア性溶液にシアン化アルカリを加えると銅(Ⅰ)シアノ錯イオンを生成して無色の溶液となる.

炭酸アルカリも、青緑色の塩基性炭酸銅を沈殿する. この沈殿は鉱酸、アンモニア水に溶解する. 炭酸アンモニウムも同様に青緑色の塩基性炭酸銅を沈殿するが、この沈殿は試薬の過剰に溶解する.

よう化アルカリは、よう素を遊離して白色のよう化銅(Ⅰ) CuI を沈殿する. この沈殿はよう素のために黄～黄赤色に見える. またこの沈殿はよう化アルカリの濃溶液に溶解する.

シアン化カリウムは、中性溶液から黄色のシアン化銅(Ⅱ) $\text{Cu}(\text{CN})_2$ を沈殿するが、この沈殿は徐々に淡緑色～白色のシアン化銅(Ⅰ)の沈殿に変化する.

硫化水素は、酸性～アルカリ性の溶液から黒色の硫化銅(Ⅱ) CuS を沈殿し、同時に少量の硫化銅(Ⅰ)といおうを沈殿する. 弱酸性溶液から冷時に沈殿させるとコロイド性の沈殿を生じやすい. これらの沈殿は冷時希酸に不溶で、熱希硫酸にも不溶であるが、熱希硝酸には溶解する. 沈殿はアンモニア水と硫化アンモニウムに微量溶解するが、硫化ナトリウムには不溶である. シアン化アルカリには溶解する. この沈殿を空気に接触させると酸化されて一部は硫酸銅(Ⅱ) CuSO_4 を生成し、水に溶解する.

硫化アンモニウムは、中性～アンモニア性溶液から黒色硫化銅を沈殿し、硫化アルカリも同様な沈殿を生ずる. チオ硫酸ナトリウムは、酸性溶液から加熱により硫化銅(Ⅰ)といおうを沈殿する.

フェロシアン化カリウムは、酸性～中性溶液から赤色のフェロシアン化銅(Ⅱ) $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ を沈殿する. この沈殿は酢酸、希塩酸に難溶である.

チオシアン酸アルカリは、黒色のチオシアン酸銅 $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ を沈殿するが、微量の銅では黒色を呈するだけである. この沈殿は放置するか、還元すると白色のチオシアン酸銅(Ⅰ)の沈殿となる.

銅(Ⅱ)イオンは、アンモニア、ハロゲン、しゅう酸、酒石酸、EDTAなどと水に可溶性の錯イオンを生成する.

クペロンは、灰白色沈殿を、DDTC は黄色沈殿を、オキシンは、黄緑色沈殿を生成し、これらの沈殿はいずれもクロロホルムなどの有機溶媒で抽出される. キュプリゾン(BOCD)は、青色の可溶性錯イオンを生成する.

銅は弱い毒性があり、多量に摂取すると中毒を起こす. 水中の銅の濃度は低ければ問題はないが、高くなると動物にも植物にも有害となる. 水質汚濁防止法に基づく総理府令による排水規準では、銅は 3 mg/l である.

12.3 分析方法概論

12.3.1 分解方法

銅鉱石は一般に王水、硝酸と塩素酸カリウムなどで分解し、更に硫酸または過塩素酸を加えて加熱し、白煙を十分に発生させる。冷後、水または鉱酸に溶解する。

けい酸塩岩石や土壌は主として、ふっ化水素酸・硝酸・過塩素酸、またはふっ化水素酸・硝酸・硫酸の混酸と加熱して十分白煙を発生させる。冷後、通常は塩酸に溶解する。なお、試料をピロ硫酸カリウムで融解したのち、希塩酸に溶解することもあり、地化学探査の土壌の分解などに用いられる。

12.3.2 分離方法

沈殿法 硫化銅（ⅠまたはⅡ）として沈殿させる方法、チオシアン化銅（Ⅰ）として沈殿させる方法、金属銅として析出させる方法、水酸化銅として沈殿させる方法などがあるが、硫化銅または金属銅として分離する方法が多く行われる。

硫化銅を沈殿させるには硫化水素による方法とチオ硫酸ナトリウムによる方法がある。

硫化水素：塩酸または硫酸酸性試料溶液（約0.3N）200～300 ml を加温したのち、硫化水素を激しく10～15分間通じ、銅を水銀、鉛、ビスマス、カドミウム、ひ素、アンチモン、すずなどととも沈殿させ、鉄、アルミニウム、亜鉛、マンガンなどと分離する。沈殿は濾紙（6種）で濾過し、硫化水素で飽和した塩酸（1+50）で速やかに洗浄する（Ⅲ.12.6 参照）。この沈殿は空気により酸化され、銅を再び溶出するおそれがある。

チオ硫酸ナトリウム：希硫酸酸性試料溶液約 200 ml を加温し、かき混ぜながらチオ硫酸ナトリウム溶液（飽和）を加えて煮沸すると、銅は硫化銅（Ⅰ）として完全に沈殿する。鉛、ビスマス、カドミウム、すずなどがいおうとともに沈殿し、鉄、アルミニウム、亜鉛などと分離できる。沈殿は濾紙（5種A）で濾過し、温水で洗浄する（12.4.1参照）。硫化銅（Ⅰ）の沈殿は、硫化銅（Ⅱ）の沈殿に比べて空気中に放置しても酸化されにくい特長がある。

これらの硫化物の沈殿を硫化ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合溶液で温浸すれば、ひ素、アンチモン、すず、モリブデン、水銀は溶解し、銅、ビスマス、カドミウム、鉛は残さとなる。また、硫化物の沈殿に硝酸（1+6）を加えて加熱すると、銅は鉛、ビスマス、カドミウムとともに溶解し、水銀、すずは残さとなる。

チオシアン酸銅として沈殿し、分離するにはつぎのように行う。硫酸酸性または塩酸酸性試料溶液（約0.5N）200～300 ml を60～80℃に加温し、チオシアン酸カリウム-亜硫酸水素ナトリウム混合溶液（チオシアン酸カリウム5gと亜硫酸水素ナトリウム5gを水に溶解し、100 ml とする）を白色の沈殿が生成しなくなるまで、やや過剰に加える。静置して冷後濾過し、冷水でチオシアン酸イオンの反応〔鉄（Ⅲ）イオンによる赤い呈色〕が洗液に認められなくなるまで洗浄する。この方法では、鉄、アルミニウム、ビスマス、カドミウム、ひ素、アンチモン、すずと分離できるが、鉛、銀、セレンは銅とともに沈殿する。鉛は硫酸鉛として分離し、銀、セレンは微酸性試料溶液に二酸化いおうを通じて析出させ、分離しておくといよい。

金属銅として析出させ分離するにはつぎのように行う。硫酸酸性または塩酸酸性試料溶液（1～1.5N）100～150 ml にアルミニウム板（幅25 mm、長さ50～80 mm）を入れ、静かに煮

沸して銅を析出させる。溶液が無色になったのち約5分間煮沸し、硫化水素水を加えて残存している銅を完全に沈殿させる。濾紙(5種A)で濾過し、温水で洗浄する。鉄、モリブデンとは分離できるが、水銀、ビスマス、アンチモン、すず、カドミウムの全部、または一部は析出する。なお、金属マグネシウムまたは金属亜鉛を用いてもよい。

水酸化銅として沈殿し、分離するにはつぎのように行う。酸性試料溶液に水酸化ナトリウム溶液(20%)を加え、加温する。銅は鉄、チタン、ビスマスなどと水酸化物として沈殿し、アルミニウム、ひ素、モリブデンなどと分離できる。

アンモニウム塩の存在で試料溶液にアンモニア水(1+1)を加え、弱アルカリ性として煮沸し、鉄(III)、アルミニウムなどを水酸化物として沈殿させ、溶液中の銅と分離する方法もあるが、銅が吸着するおそれもあり、通常再沈殿を行う。ひ素、ビスマス、りんも沈殿するので分離できる。

そのほか、鉛を硫酸鉛として、銀、水銀(I)を塩化物として、ビスマス、アンチモンを塩基性塩として沈殿し、除去することもある。なお、ビスマス、カドミウムは弱アルカリ性酒石酸塩溶液に硫化水素を通じて硫化物として沈殿させ、銅と分離できる。

微量の銅は水銀、鉛などを捕集剤として、酸性溶液から硫化物として沈殿させ、濃縮する。

電解法 定量法としても利用されている(12.3.3 1)参照)。銀、ビスマス、ひ素、水銀、アンチモン、すずなどは銅とともに陰極に析出するので分離しておく必要があり、多量の鉄の存在は銅の析出を妨害する。鉄、マンガン、アルミニウム、チタンなどが分離される。

溶媒抽出法 ジチオカルバミン酸類(DDTC、ジベンジルジチオカルバミン酸塩、APDCなど)、バイキノリンなどのフェナントロリン誘導体、ジチゾンなどによる溶媒抽出が行われるが、これらはむしろ吸光光度法に利用されている(12.3.3 3)参照)。APDCによる抽出は原子吸光法に利用されている(V.1.37.2参照)。

このほか、冷硫酸酸性試料溶液(1+9)にクペロン溶液(6%)を加え、クロロホルムで銅、鉄、チタンなどを抽出し、アルミニウム、マンガン、亜鉛、りんなどと分離できる。

イオン交換法¹⁾ 塩酸酸性試料溶液(9N)をCl⁻形強塩基性陰イオン交換樹脂カラムに通して銅(II)イオンを吸着させ、塩酸(4N)で洗浄すると、ニッケル、マンガン(II)、コバルトの順に溶離する。つぎに塩酸(2.5N)を通すと銅(II)が溶離する。鉄(III)、亜鉛、カドミウムは溶離せず、銅が分離できる。流速は速くなく、樹脂柱は長いほうがよい。

12.3.3 定量方法

銅含有率の高い試料をよい精度で定量するには電解重量法が、常量の銅の定量にはチオ硫酸ナトリウム滴定法が、少量または微量の銅の定量には吸光光度法か、原子吸光法が多く用いられる。

微量の銅を定量するときは、粉碎の際のしんちゅうのふるい、試薬および蒸留水などからの銅の混入に注意する。水はイオン交換水を使用するほうがよい。

1) 重量法 電解重量法がよく用いられ、ほかにチオシアン酸銅(I)法などがある。

電解重量法²⁾：あらかじめ妨害元素を除いた硫酸約5ml、硝酸約5mlを含む試料溶液150mlをビーカー(300ml)に入れ、円筒状白金陰極、らせん状白金陽極を用い、半円状時計ざら2個で覆い、液温を15~30℃とし、電圧2V、電流密度約0.25A/dm²で一週間電解する。電解終了後、陰極を水、エチルアルコールで洗浄し、約80℃で乾燥、デシケーター中で放

冷後、その重量をはかる。

2) 容量法　チオ硫酸ナトリウム滴定法、EDTA 滴定法などがある。

チオ硫酸ナトリウム滴定法：銅(II)イオンをよう化カリウムと反応させて遊離したよう素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する方法である(12.4.1参照)。銀、ビスマス、水銀、鉛は反応を妨害しないが、有色よう化物の沈殿を生成して終点を見にくくする。鉄(III)、モリブデン(VI)、セレン(VI)はよう化カリウムと反応してよう素を遊離して妨害する。ひ素(III)、アンチモン(III)は妨害するが、5価に酸化しておくとは妨害しない。よう化カリウムはよう化銅(I)の解離を防ぐため、5倍以上の過剰を加える。

EDTA 滴定法³⁾：銅は pH 2.5 ~ 10 の範囲で EDTA と定量的に反応して、酸性溶液で深青色、アンモニアアルカリ性で青色を呈するがその色は銅アンミンイオンほど濃くはない。多くの元素が EDTA と反応し、妨害元素が多い。

試料溶液 (Cu 30 mg 以下) 約 75 ml に酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液を加えて pH を 3 ~ 4 に調節し、つぎにメチルアルコール 25 ml, PAN 指示薬数滴を加えて、M/100 EDTA 標準溶液で滴定する。通常終点の変色は赤色から黄色であるが、銅の含有量の多いときは赤色から黄緑色となる。PV 指示薬を用いると pH 5.5 ~ 6.5 の範囲で滴定できる。このときの指示薬の変色は青色から黄色である。

また酢酸塩緩衝溶液で pH を 4 ~ 5 に調節した試料溶液に、チオ硫酸ナトリウム溶液(10%)を、銅(II)イオンの着色が無色になるまで加えて銅をマスクングする。EDTA 標準溶液で Cu-PAN を指示薬として溶液が黄色になるまで滴定し、鉛、亜鉛、カドミウムなどを EDTA 錯塩とする。つぎに過酸化水素水数滴を加えると銅(II)はデマスクされるので、引続いて EDTA 標準溶液で、溶液が再び黄色になるまで滴定し、銅を定量する。

3) 吸光光度法　一般には銅アンミン法が広く行われている。微量の銅の定量にはバイキノリン法、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (以下 DDTC と略記) 法、ジベンジルジチオカルバミン酸塩 (以下 DBDTC と略記) 法、キューペラゾン法、ジチゾン法などがある。

銅アンミン法：銅 40 ~ 500 ppm の範囲で適用できる。銅アンミン錯塩の極大吸収の波長はアンモニウムイオン濃度の影響を受けて変化するので、580 nm の等吸収点の吸光度を測定することが多い (12.4.2参照)。ニッケルおよびコバルトは多量に存在すると妨害する。またマンガも多量に存在すれば妨害するので、過酸化水素水を加え、煮沸してマンガンを沈殿させたのち、吸光度を測定する。

バイキノリン法：銅(II)イオンを還元し、バイキノリンアミルアルコール溶液を加え、振混ぜて銅を抽出し、545 nm 付近の吸光度を測定する (IV.3.4.3参照)。シアン、チオシアン両イオンが妨害する。ビスマス、鉄、ニッケル、コバルト、バナジウムなどは銅の25倍量までは妨害しない。

DDTC 法⁴⁾：微酸性または弱アンモニアアルカリ性溶液に DDTC 溶液を加えると黄金色のコロイド沈殿を生ずる。通常はこの沈殿を四塩化炭素またはクロロホルムで抽出し、435 nm 付近の吸光度を測定する (12.4.2備考および V.4.19.1参照)。抽出を行うときはくえん酸、EDTA で鉄、ニッケル、コバルトをマスクングして妨害を除去する。鉄がきめて多量でマスクングしきれずに抽出されたおそれのあるときは抽出溶液中の鉄量を波長 350 nm 付近の吸光度を測定して求め、鉄の影響を補正できる。この分析操作で妨害するのは銅量の2倍以上に存在するビスマスだけである。ビスマス量も DDTC 法で求めることができ (7.4.2参照)、補正することが

できる。マンガンは抽出された直後は桃色を呈するが放置すると影響はない。

銅量が 30 ~ 500 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ のときは、アラビアゴム溶液 (1%) 5 ml またはポリビニルアルコール溶液を加えた試料溶液に DDTc 溶液を加えて呈色させ、波長 435 nm 付近の吸光度を測定してもよい。

DBDTC 法⁴⁾：ジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウム (DBDTC-Na) 溶液に硫酸亜鉛溶液を加えて生成するジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛 (DBDTC-Zn) の白色沈殿を四塩化炭素に溶解して用いる DBDTC-Zn 法と、DBDTC-Na 溶液に酢酸 (1 + 4) を加えて生成するジベンジルジチオカルバミン酸 (DBDTC-H) の白色沈殿を四塩化炭素に溶解して用いる DBDTC-H 法があるが両者ともほとんど同じである。酸性試料溶液 (1 N) に試薬の四塩化炭素溶液を加え、よく振混ぜて銅 (II) を黄色溶液として抽出する。酸濃度はうすくてもよいが濃いほうが妨害が少ない。銅量の 2 倍以上の量のビスマスが存在すると妨害する。感度は DDTc 法よりもよい (12.5 参照)。

ジチゾン法⁴⁾：くえん酸塩を含んだアンモニア性試料溶液 (pH 8.5 ~ 9.0) からジチゾン四塩化炭素溶液で重金属を抽出し、この抽出液を塩酸 (1 + 500) と振混ぜて、亜鉛、鉛などを水相に逆抽出する (36.5 参照)。残った四塩化炭素溶液を硝酸 10 ml、過塩素酸 5 ml と蒸発乾固し、塩酸 (1 + 2) 1 ml と水 20 ml で溶解し、水で約 50 ml とする。分液漏斗 (100 ml) に移し (銅量が多いときは正しく 50 ml とし、分液する)、ジチゾン四塩化炭素溶液 (0.002%) を一定量 (5 ~ 10 ml) 加えて激しく振混ぜ、ジチゾン溶液の着色を緑~赤紫色とする。赤色のときは更にジチゾン溶液を一定量追加して振混ぜる。四塩化炭素相の水分を脱脂綿などで除去し、四塩化炭素を対照として 535 nm 付近の吸光度を測定する。0.5 μg 以上の銅が定量できる。銅に比べて多量の銀、水銀、ビスマスが妨害する。

キュペラゾン法⁵⁾：弱アンモニア性溶液にキュペラゾン-エチルアルコール溶液を加え、生ずる青色の吸光度を 600 nm 付近で測定する。ニッケル、コバルト、タングステン、クロムが多く存在すると妨害する (III. 8.15 参照)。

12.4 鉱石中の銅定量方法

鉱石中の銅の公定分析法としては、日本工業規格 JIS M 8121-1976 「鉱石中の銅定量方法」があり、電解重量法、チオ硫酸ナトリウム滴定法、アンモニア吸光光度法、原子吸光法が規定されている。電解重量法は銅含有率 20% 以上、チオ硫酸ナトリウム滴定法は 0.1 ~ 40%、アンモニア吸光光度法は 0.5 ~ 10%、原子吸光法は 0.01 ~ 3% の試料の分析に用いられる。

鉄鉱石には JIS M 8218-1971 「鉄鉱石中の銅定量方法」があり、銅含有率 0.01% 以上の試料に適用されるチオ硫酸ナトリウム滴定法と、銅含有率 1% 未満の試料に適用されるキュペラゾン吸光光度法が規定されている (III. 8.15 参照)。

ここには、JIS M 8121-1976 にほぼ準拠したチオ硫酸ナトリウム滴定法およびアンモニア吸光光度法を述べる。なお、通常分析の対象となる鉱石試料中の銅鉱物は、ここに述べる試料分解方法を用いるとほとんど完全に分解するので、残さ処理の必要はない。

12.4.1 チオ硫酸ナトリウム滴定法

試料 0.5 ~ 2 g (Wg)^{注D)} をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、少量の水で湿し、硫酸

(1 + 1) 10 ml, 硝酸 20 ml を加え, 時計ざらで覆い徐々に加熱して分解する^{注2)}。時計ざら
 を水洗して取除き, 更に加熱を続け硫酸白煙を十分に発生させて硝酸を完全に除去する^{注3), 4)}。
 放冷後, 水約 50 ml を加え, 加温して可溶性塩を溶解し, 沓紙 (5 種 B) で沓過し, 温水で十
 分に洗淨する。沓・洗液はビーカー (300 ml) に受け, 水を加えて約 200 ml とし, かき混ぜな
 がらチオ硫酸ナトリウム溶液 (飽和) を徐々に加えて黄かっ色乳液とし^{注5)}, 静かに煮沸する。
 溶液が透明になったのち直ちに沓紙 (5 種 A) で沓過し, 温水で十分に洗淨する。沈殿は元の
 ビーカーに洗い落とし, 沓紙に付着した沈殿は沓紙上から臭素水 (飽和) と硝酸 (1 + 1) を交
 互に滴加して溶解し, 主沈殿に合わせる。硫酸 (1 + 1) 2 ml, 硝酸 5 ~ 10 ml を加え, 蒸発
 乾固し, 更に強熱して遊離いおうを燃焼または揮散させる。放冷後, 硫酸 (1 + 1) 数滴と硝
 酸 5 ~ 10 ml を加え, 再び加熱して蒸発乾固する。放冷後, 水約 30 ml を加えて加熱して硫酸
 銅を溶解し^{注6)} 冷却する。炭酸ナトリウム溶液 (2%) を淡青色の沈殿が生成するまで滴加した
 のち, 酢酸 (1 + 3) を滴加して溶解し, 水で 50 ~ 150 ml^{注7)} にうすめる。よう化カリウム
 2 ~ 10 g^{注8)} を加え^{注9)}, 直ちに N/10 チオ硫酸ナトリウム標準溶液^{注10)} で滴定し, 溶液の色が淡
 黄色となったとき, でんぶん指示薬 5 ml を加えて滴定を続け, 最後の 1 滴で青紫色が消失す
 る点を終点 (v ml) とする。次式によって試料中の銅含有率 (Cu %) を求める。

$$\text{銅}(\%) = \frac{0.006355 \times v}{W} \times 100$$

- 注 1) 銅含有率が 0.1% 以上 5% 未満のときは 2 g, 5% 以上 15% 未満のときは 1 g, 15% 以上 40%
 以下のときは 0.5 g とする。
- 2) 硫化鉍の場合は, 析出したいおうの分解が不十分なときは少量の臭素水 (飽和) を加える。酸
 化鉍の場合は, 塩酸 20 ~ 30 ml と硫酸 (1+1) 10 ml を加え, 徐々に加熱して分解し液量を約 15
 ml まで濃縮したのち, 硝酸 10 ~ 20 ml を加え, 引続き加熱分解する。
- 3) 試料中に多量のひ素, アンチモンまたはわずが存在する場合は, 放冷後水約 5 ml と臭化水素
 酸 10 ml を加え, 加熱して硫酸白煙を十分に発生させる。少し放冷後, 硫酸 (1+1) 5 ~ 10 ml と
 臭化水素酸 10 ml を加え, 再び加熱して硫酸白煙を十分に発生させる。ただし, この操作は飛
 散しやすいので, 十分注意して行う。
- 4) 加熱によって硫酸量が 5 ml 以下になった場合には, 引続き加熱して大部分の硫酸を蒸発させ,
 放冷後, 硫酸 (1+1) 10 ml を加える。
- 5) 銅量が少ない場合は, 白色沈殿が黄色を帯びたとき注加を止め, 多い場合は黄かっ色に変わった
 のち, 更に 5 ~ 10 ml を加える。
- 6) ひ素または微量のアンチモンを含む場合は, 臭素水 (飽和) を溶液が着色するまで滴加し, 煮
 沸して過剰の臭素を追い出す。
- 7) 銅量が 100 mg 未満のときは 50 ml, 100 mg 以上 150 mg 未満のときは 100 ml, 150 mg 以
 上のときは 150 ml が適当である。
- 8) 銅量が 100 mg 未満のときは 2 ~ 5 g, 100 mg 以上 150 mg 未満のときは 3 ~ 7 g, 150 mg 以
 上のときは 5 ~ 10 g を加える。
- 9) 銅量が少ないときは反応が遅いので十分に振混ぜる。銅量が多いときは反応が早く, 遊離した
 よう素が揮散しやすいので速やかに滴定する。特に夏期の高温時には, 溶液を冷却したのち, よ
 う化カリウムを加える。

注 10) 銅量が 50 mg 以下の場合は、N/20~N/50 の濃度のものを用いる。

備考 1 チオ硫酸ナトリウム溶液の代わりに硫化水素水を用いる場合は、つぎのように操作する。

試料を本文と同様に操作して分解し、不溶解残さを濾過した濾・洗液を煮沸し、硫化水素水（飽和）約 80 ml を加え、十分にかき混ぜる。静置後、上澄み液に硫化水素水（飽和）10 ~ 20 ml を静かに加え、硫化銅の沈殿が生じないことを確認する。もし沈殿が生じた場合には、更に硫化水素水（飽和）を加え十分にかき混ぜる。約 50°C 以下になるまで放置後、濾紙（5 種 A）を用いて濾過し、硫化水素水（飽和）で数回洗浄する。沈殿は元のビーカーに洗い落とし、以下本文と同様に操作する。

12.4.2 アンモニア吸光度法

試料 0.5 ~ 2 g (Wg) ^{注11)} をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、少量の水で湿し、硫酸 (1 + 1) 10 ml、硝酸 10 ~ 15 ml を加え、時計ざらで覆い、徐熱して分解する ^{注2)}。時計ざらを手洗して取除き、引続き加熱して乾固近くまで蒸発する。放冷後、塩化アンモニウム溶液 (25%) 20 ml を加え、加熱して可溶性塩を溶解し、アンモニア水を滴加してよく振混ぜ、鉄の沈殿がわずかに認められるまで中和する ^{注12)}。常温に冷却後、メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、アンモニア水 20 ml を加え、水で定容とする。上澄み液をかわいた濾紙 (5 種 A) で濾過し、初めの濾液を捨てたのち一部を吸収セル (1 cm) に取り、水を対照として波長 580 nm ^{注13)} の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線 ^{注14, 15)} から銅量 (a mg) を求め、次式により試料中の銅含有率 (Cu%) を求める。

$$\text{銅(\%)} = \frac{a/1000}{W} \times 100$$

注 11) 銅量は 5 ~ 50 mg の範囲にあるようにはかり取る。ただし、試料中のニッケルおよびコバルトの総量は 3 mg 以下でなければならない。

12) 試料中にマンガンを 10 mg 以上を含むときは、微アンモニア性としたのち過酸化水素水 (1+9) 5 ml を加え、約 5 分間煮沸してマンガンを沈殿させる。この操作を行った場合の検量線は注 15) による。

13) 銅アンミン錯塩の等吸収点は 580 nm にあり、この波長で測定するとアンモニウムイオンの濃度差による影響は最小である。610 ~ 630 nm の波長でも測定できるが、このときは塩化アンモニウム溶液、アンモニア水の添加量は正確でなければならない。

14) 標準銅原液 (1.0 mg Cu/ml) 0 ~ 50 ml (Cu として 0 ~ 50 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、塩化アンモニウム溶液 (25%)、アンモニア水各 20 ml をそれぞれに加え、水で定容とする。以下本文と同様に操作して吸光度と銅量の関係線を作成して検量線とする。

15) 標準銅原液 (1.0 mg Cu/ml) を注 14) と同様にメスフラスコ (100 ml) に取り、硫酸第二鉄アンモニウム溶液を鉄として約 200 mg 加える。塩化アンモニウム溶液 (25%) 20 ml を加え、以下本文と同様に操作して吸光度と銅量の関係線を作成して検量線とする。

備考2 銅含有量が少なくて銅アンミン錯塩の青色がかわいた濾紙で濾過した溶液に認めにくいときは、簡便法としてつぎのように操作してもよい。

濾液の一定量 (2 ~ 5 ml) を分液漏斗 (100 ml) に正しく取り、水で約 50 ml とし、EDTA 溶液 (1%) 1 ml, DDTC 溶液 (1%) 1 ml を加え振混ぜたのち、四塩化炭素を正しく 20 ml 加えて 2 分間激しく振混ぜる。分液漏斗の脚部に脱脂綿を詰め、分離した四塩化炭素相を吸収セル (1cm) に取り、四塩化炭素を対照として 435 nm 付近で吸光度を測定する。

検量線は標準銅溶液 [0.01 mgCu/ml, 標準銅原液 (1.0 mgCu/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0 ~ 10 ml (Cu として 0 ~ 0.10 mg) を段階的に分液漏斗 (100 ml) に正しく取り、水で約 50 ml とし、以下試料と同様に操作して吸光度と銅量との関係線を作成して検量線とする。

12.5 岩石中の銅定量方法

岩石中の銅はジチゾン法¹⁶⁾、バイキノリン法 (IV. 3. 4. 3 参照)、DDTC 法¹⁷⁾ などでも定量されるが、ここでは DBDTC-H による吸光度法を述べる。

試料 0.2 ~ 0.5 g (Wg)¹⁶⁾ を白金ざら (75 ml) に正しくはかり取る。水¹⁷⁾ で湿し、硝酸 2 ml, 過塩素酸 5 ml, ふっ化水素酸 10 ml を加え、加熱して白煙を発生させる。冷後、過塩素酸 2 ml, ふっ化水素酸 5 ml を加えて加熱し、再び白煙を発生させ、ほとんど乾固する。冷後塩酸 (1+1) 10 ml, 水 10 ml を加え、加温して溶解する。冷後分液漏斗 (100 ml) に移し、水を加えて約 60 ml とする¹⁸⁾。DBDTC-H 四塩化炭素溶液¹⁹⁾ 10 ml を正しく加え、2 分間激しく振混ぜる。分液漏斗の脚部に脱脂綿を詰め、四塩化炭素相を流出させて、その一部を吸収セル (1 cm) に移し、四塩化炭素を対照として波長 435 nm 付近で吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線²⁰⁾ から銅量 ($a \mu\text{g}$) を求め、次式により銅含有量 (Cu ppm) を求める。

$$\text{銅 (ppm)} = \frac{a}{W}$$

注 16) 銅量が 5~40 μg となるように試料を取る。または、分解後定容として分液する。

17) イオン交換水で銅を含まないものを用いる。試薬の作成も同じ水を用いる。

18) 酸濃度は約 1N となる。

19) ジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウム 0.04 g を水約 100 ml に溶解し、分液漏斗 (200 ml) に移し入れ、酢酸 (1+3) 5 ml を加え、振混ぜたのち、生じた沈殿を四塩化炭素 100 ml ずつで 2 回抽出する。四塩化炭素相を合併し、別の分液漏斗 (300 ml) を使い、水で数回洗浄する。冷暗所に保存する。

20) 標準銅溶液 [5 μg Cu/ml, 標準銅原液 (1.0 mg Cu/ml) を水で正しく 200 倍にうすめる] 0~8 ml (Cu として 0~40 μg) を段階的に分液漏斗 (100 ml) に正しく取り、塩酸 (1+1) 10 ml を加え、水で約 60 ml とし、DBDTC-H 溶液添加以降の操作を行い、吸光度と銅量の関係線求めて検量線とする。

文 献

- 1) 柳原 正・俣野宣久・川瀬 晃(1960) 高純度クロム中の鉄・銅・亜鉛・コバルトの定量, 分化, vol. 9, p. 439 ~ 443.
- 2) JIS M 8121 (1976) 鉄石中の銅定量方法.
- 3) 上野景平(1972) キレート滴定法 (改訂14版). 南江堂, 東京, p. 299 ~ 306.
- 4) SANDELL, E. B. (1959) *Colorimetric determination of traces of metals* (3rd ed.). Interscience, New York, p. 437 ~ 470.
- 5) JIS M 8218 (1971) 鉄鉄石中の銅定量方法.

13. ふ っ 素

F ; 原子番号 9 ; 原子量 18.9984 ; 比重 1.11(-187°C) ; 融点 -217.9°C ; 沸点 -188°C ; イオン半径 1.33Å ; 酸化数 -1

13.1 存在と資源

ふっ素は親石元素である。地殻中のふっ素の平均存在量は 625 ppm である。火成岩中の平均含有量は玄武岩 400 ppm, 花こう岩 850 ppm であり, 堆積岩中の平均含有量はけつ岩 740 ppm, 砂岩 270 ppm, 炭酸塩岩 330 ppm, 深海堆積物の粘土中には平均 1300 ppm 含まれる。土壌中には平均 200 ppm, 陸水中には 0.05 ~ 1 ppm, 海水中には平均 1.3 ppm 存在する。

岩石中に含まれるふっ素は岩石の風化にともなって一度溶出するが, 水中に含まれるカルシウムと反応して難溶性のふっ化カルシウムとして沈殿し, 海に運ばれない。そのため地殻中および海水中におけるふっ素と塩素の比は1/75, 1/25000と非常に異なる。

ふっ素は他のハロゲン元素と異なり, マグマ分化における末期ないし最終溶液に濃集するだけでなく, リン灰石などの鉱物の形で火成岩中に微量造岩鉱物として含まれ, ペグマタイト中には多量のふっ素が含まれる。この際, ふっ素鉱物として出現しない場合には, 雲母中の水酸基を置換して含有されることがある。更にふっ素はマグマ分化の最終溶液から析出した気成~熱水性鉱床, 例えばすず鉱脈にはひんぱんにほたる石として現われる。また岩石の割れ目には気成鉱物, 熱水鉱物と共にほたる石がよく現われ, 同時に共存する雲母も常にふっ素を含有する。このようにマグマからの揮発分にふっ素化合物の含有量が多く, 同様の理由で火山ガス中には揮発性ふっ素化合物, 特にふっ化水素が多量に含まれる。

天然水中のふっ素含有量は一般に 0. n ppm 以下であるが, 温泉水, 火山周辺地下水 (例えば阿蘇山ろく), 花こう岩地帯の地下水 (例えば六甲山周辺) はふっ素含有量が高く, 数 ppm に達することがある。

ふっ素を含む鉱物には, ほたる石 fluorite CaF_2 をはじめ, 多数の鉱物が知られている。

水晶石 cryolite Na_3AlF_6 , リン灰石の一種であるふっ素りん灰石 fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

は資源として利用されている。そのほか、けいふっ化物としてヒータイト K_2SiF_6 、クリプトハライト kryptohalite $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ が、ふっ化けい酸としては雲母類、黄玉 topaz $\text{Al}_2\text{F}_2\text{SiO}_4$ などがある。

鉱物としてのほたる石はあらゆる地質時代のほとんどあらゆる種類のマグマ性鉱床に見出され、湧泉に現在析出しているものも知られている。しかし資源として価値の認められるほたる石鉱床の大規模なものはつぎの二つの型に限られている。すなわち、石灰岩やドロマイト中の交代鉱床および鉱脈鉱床と、花こう岩中またはその周辺部に発達する鉱脈鉱床である。

ここで言うほたる石の交代鉱床は、石灰岩やドロマイト中に層状ないし塊状で産出するもので、スカルン鉱物や他の高温鉱物を全く伴わず、熱水性交代鉱床と見なされてきたが、最近では堆積性とする研究者が多い。鉱石は一般に不純分として炭酸カルシウムが多く二酸化けい素は少ない。ときに重晶石やせん亜鉛鉱、方鉛鉱を含有することもある。米国はかつて世界最大のほたる石を産出したイリノイ州 Hardin County を中心に、イリノイ、ケンタッキー両州に多数のほたる石鉱床があり、いずれも炭酸塩岩中の鉱脈型鉱床で、付近には火成岩の活動は見られない特徴をもつ。

現在の世界のほたる石鉱床開発の主体はむしろ交代鉱床にある。大規模な交代鉱床は世界各地に見出されており、いずれも 100 万トン以上の高品位ほたる石鉱床から成り、鉱脈型鉱床に比べると著しく鉱量が大きい。

花こう岩に関係するものは多数ある。ペグマタイト、高温鉱脈鉱床（オザ-タングステン鉱脈が代表的）、接触交代鉱床が一般にほたる石を産するが、ほたる石鉱床として採掘されることは少ない。

世界のほたる石の生産はメキシコが第 1 位（全世界の 30%）で、 San Luis Potosi 州の Las Cuevas 鉱山、 Consentida 鉱山をはじめ多数の鉱床が知られている。ついでソ連、スペイン、中国、タイ、米国、イタリア、南アフリカ共和国が主な生産国となっている。

わが国では平岩鉱山とこれに隣接する笹洞鉱山（岐阜県）が例外的に規模の大きなほたる石鉱床で、花こうはん岩中のほたる石-玉ずい質石英脈からなる。このほか五十島鉱山（新潟県、ドロマイト中の交代鉱床）、螢鉱山（福島県、グリーンタフ中のほたる石-石英脈）および神武鉱山、三原鉱山（広島県）、豊栄鉱山（大分県、いずれも接触交代鉱床）などが小規模に開発された。

ふっ素はりん鉱石に 3 ~ 4 % 含有され、潜在的な大資源として注目される。ほたる石の全世界の埋蔵量が 87×10^6 トンであるのに対し、りん鉱床に含有されるふっ素は CaF_2 に換算して 900×10^6 トンと概算されている。

13.2 化学的性質

ふっ素は VII 族 B、ハロゲン族に属し、原子価は負の 1 価である。常温では黄緑色の気体で冷却すると微黄色の液体（ -187°C ）、白色の固体（ -223°C ）になる。

ふっ素は非常に反応性に富み、窒素と不活性気体を除くほとんどすべての元素と反応してふっ化物を作る。ふっ素は水素と化合してふっ化水素 HF を生ずる。これは常温では無色の液体で 19°C で沸騰する。水に溶けてふっ化水素酸を生ずるが、他のハロゲン元素の水素酸と異なり弱酸である。

ふっ化水素酸は二酸化けい素やガラスを溶かし、無色の気体の四ふっ化けい素 SiF_4 を生じるが、直ちに水と反応し、無色のけいふっ化水素酸 H_2SiF_6 と含水二酸化けい素 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のコロイドを生ずる。けいふっ化水素酸は水蒸気蒸留ができる。この性質はけい酸塩岩石の分解および他元素からのふっ素の分離法として重要である。ふっ化水素酸はまた、金属チタンや金属ジルコニウムなどを溶解する性質がある。

金属元素のふっ化物は難溶性のものが多く、アルカリ金属、銀、アルミニウム、すずおよび水銀のふっ化物は可溶性である。また非金属元素のふっ化物は一般に揮発性で、常温では気体のものが多い。

ふっ化水素やアルカリ金属のふっ化物は水に溶けて無色のふっ素イオン F^- を生ずる。ふっ素イオンの主な反応をつぎに示す。

硝酸バリウムまたは塩化バリウムは、酢酸酸性または中性溶液から白色のふっ化バリウム BaF_2 を沈殿する。この沈殿は酢酸に難溶で希塩酸、希硝酸に溶ける。なお多量のアンモニウム塩を含む溶液に溶けるので、アンモニア性溶液からは沈殿しない。

硝酸カルシウムまたは塩化カルシウムは、弱酸性または中性溶液から白色のふっ化カルシウム CaF_2 を沈殿する。この沈殿はふっ化バリウムより難溶性であり、酢酸にはほとんど溶けず、希塩酸または希硝酸にやや難溶、アンモニウム塩溶液に可溶である。

酢酸鉛は、白色のふっ化鉛 PbF_2 を沈殿する。この沈殿は酸または水酸化アルカリに可溶である。

硝酸銀は、他のハロゲン元素と異なり沈殿を生じない。

ふっ素イオンは多くの錯化合物を作るが、特に酸化数 +3, +4, +6 の金属との錯化合物が多い。最も安定なものはアルミニウム(Ⅲ)、鉄(Ⅲ)、ベリリウム(Ⅱ)、すず(Ⅳ)、ジルコニウム(Ⅳ)、トリウム(Ⅳ)、ほう素(Ⅲ)、チタン(Ⅳ)の錯化合物である。

ふっ化水素酸は腐食性が強く、少量が皮膚に触れても激しい痛みを感じ、白くはれあがり、局部的に神経系統を冒し、感覚をまひさせる。蒸気を吸入すれば呼吸器官の障害を起こすので、取扱いは十分注意を要する。

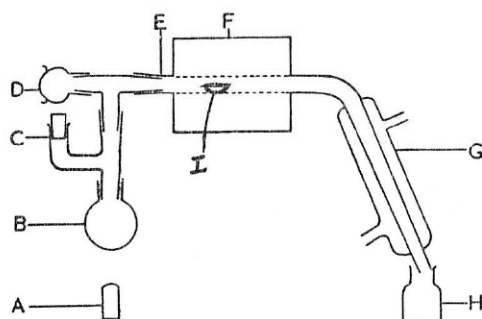
13.3 分析方法概論

13.3.1 分解および分離方法

ふっ素の定量はどの方法を用いても種々の陽イオン、陰イオンが妨害するので、あらかじめふっ素イオンだけを分離しなければならない。ふっ素の分解-分離法としては蒸留法が最も一般的であるが、近年は熱加水分解法(パイロヒドロリシス法)も用いられている。

蒸留法 硫酸あるいは過塩素酸に容易に分解する試料は、直接ふっ素蒸留装置を用い、試料に石英粉末を混ぜ、これに硫酸あるいは過塩素酸を加えて蒸留し、ふっ素をけいふっ化水素酸として蒸留分離する。留出液にアルカリを加えて加水分解し、これを試料溶液とする。

けい酸塩など酸に分解しにくい試料は白金のつぼに取り、炭酸アルカリ合剤を加えてできるだけ低温で融解し、これを温水で抽出したのち汙別すると、ふっ素はふっ化アルカリとなって汙液中に集まる。これに硫酸あるいは過塩素酸を加えて蒸留し、ふっ素を分離する(13.4 参



第II-4図 熱加水分解装置の一例

照).

熱加水分解法^D この方法は試料を溶解する必要のないこと、迅速(20~30分)である点
 がすぐれている。概略だけを説明すると、装置は第II-4図がその一例である。この方法は試
 料と五酸化バナジウムをよく混ぜ合わせ、白金ボートIに取り、試料そう入口Dから石英反応
 管Eに入れ、あらかじめ800°Cに加熱した電気炉Fの中央部に置く。バーナーAで水蒸気発生
 フラスコBを加熱し、水蒸気を発生させながら850°Cで加熱すると、試料は熱加水分解し、ふっ
 素はけいふっ化水素となって揮発する。このけいふっ化水素を冷却管Gを通してポリエチレン
 受器Hに集める。なお連続して操作するときにはCから水を補給する。

イオン交換法 OH型の強塩基性陰イオン交換樹脂柱に中性試料溶液を通し、水で洗浄
 後、水酸化ナトリウム溶液(0.1N)で溶離する。ふっ素イオンは陽イオンだけでなく、りん酸
 イオン、硫酸イオン、炭酸イオンからも分離できる。

13.3.2 定量方法

ふっ素の定量方法としては重量法、容量法、吸光光度法、イオン電極法などが用いられる
 が、精度、操作の点で吸光光度法、イオン電極法がすぐれており、重量法、容量法はあまり用
 いられない。

1) 重量法 アルカリ土類金属、希土類元素のふっ化物が水に難溶であるので、ふっ素を
 ふっ化カルシウム CaF_2 、塩化ふっ化鉛 PbClF 、ふっ化ランタン LaF_3 などとして沈殿させる方
 法が用いられる。しかし汙過洗浄が困難であること、溶解度が大きいこと、他イオンが混入す
 るなどの欠点があり、あまり用いられない。

2) 容量法 中和滴定法と沈殿・錯塩生成を利用した直接および間接滴定法がある。

中和滴定法は他のハロゲン元素など酸を生成するものがない場合、ふっ化水素またはけいふ
 っ化水素酸として分離したふっ素を水酸化ナトリウム標準溶液に吸収させ、過剰の水酸化ナト
 リウムをフェノールフタレインを指示薬として塩酸標準溶液で滴定する方法である。

直接滴定法はトリウム、ジルコニウム、鉄、希土類元素など、ふっ素と安定な錯化合物を生
 成する金属塩を滴定剤とし、その過剰と反応して呈色するアリザリンS、エリオクロムシアニ
 ンR、SPADNSなどを指示薬として滴定する方法である。

間接滴定法は塩化ふっ化鉛を沈殿させ、沈殿中の塩素イオンを硝酸銀標準溶液で滴定、ある
 いは鉛をEDTA標準溶液で滴定して、間接的にふっ素を求める方法である。また中性あるいは

は弱アルカリ性試料溶液に塩化カルシウム標準溶液を加えてふっ化カルシウムを沈殿させ、過剰のカルシウムを EDTA 標準溶液で滴定する方法もある。

3) 吸光度法 ふっ素の定量方法として最も広く用いられる。この方法にはふっ素量に比例して吸光度が減少するものと、逆に吸光度が増加するものとある。

前者は古くから広く用いられてきた方法で、金属-有機試薬の呈色溶液にふっ素を含む試料溶液を加えると、ふっ素と金属が安定な錯塩を生成し、ふっ素量に比例して有機試薬が遊離し退色するので、その吸光度を測定してふっ素量を求める。この方法で用いる金属-有機試薬はトリウム-アリザリンS、トリウム-ネオトリン、ジルコニウム-アリザリンS、ジルコニウム-エリオクロムシアニンR、ジルコニウム-SPADNS などがある (13.4 参照)。

後者は最近利用が盛んになった方法で、ランタンとアリザリンコンプレクソンの錯体がふっ素イオンと反応し、青色の複合錯体を生成するので、その吸光度を測定してふっ素量を求める方法である (V. 1.30 参照)。

なお吸光度法に種々の陽イオン、陰イオンが妨害するので、蒸留などによってふっ素を分離してから行うことが多い。

4) イオン電極法 他の方法に比べはるかに妨害が少ないこと、定量操作が簡便なこと、定量範囲が大きいことなどで最近急速に広まった方法である。

ふっ素イオン電極はプラスチック管の先端にユーロピウムイオンを少量含ませたふっ化ランタンの単結晶膜を埋め込んだもので、内部液はふっ化ナトリウム-塩化ナトリウム (ともに 0.1N) を用いている。

イオン電極を試料溶液に入れ、飽和カロメル電極を比較電極として電位差を測定すれば、pH 測定と全く同様にふっ素イオン濃度を測定できる。この方法では塩素、臭素、よう素、硫酸、炭酸水素、りん酸、酢酸の各イオンは1000倍量までは妨害しない。水酸イオンはふっ素イオンと同濃度位まで妨害しないので、普通 pH 5 ~ 6 で測定する。ふっ素量の少ない試料では平衡に達するのに1~5分間必要である。

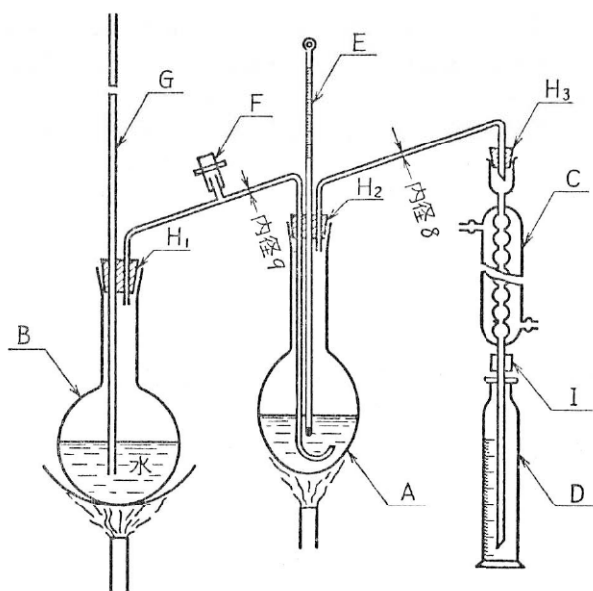
ふっ素イオンは一部錯塩を形成しているので、全ふっ素を定量するにはふっ素錯塩をデマスクし、またイオン強度と pH を調整するためにイオン強度調整緩衝溶液 [例えば酢酸 57 ml, 塩化ナトリウム 58 g, CyDTA 4g を水 500 ml に溶かし、水酸化ナトリウム溶液 (20%) で pH を 5.0~5.5 に調節し、冷後水で 1 l とする] を試料溶液と等量加える。

検量線は標準ふっ素溶液 (0.01 ~ 100 ppm) を用い、イオン強度調整緩衝溶液を等量加えて電位を測定し、電位とふっ素イオン濃度の対数との関係線を作成する。

13.4 岩石中のふっ素定量方法

試料 0.5~1 g (W g) を白金るつぼ (30 ml) に正しくはかり取り、融解合剤 (無水炭酸ナトリウム 1 + 無水炭酸カリウム 1) 3 g を加えてよくかき混ぜ、更にその上に 1 g を加える。るつぼをできるだけ低温で加熱し、十分に融解する。冷却後、融成物をるつぼごと温水を入れたビーカー (300 ml) に入れて抽出し、加温して可溶性塩を完全に溶解し、るつぼを水洗して取出したのち、濾紙 (5 種 B) で濾過し、温水で十分洗浄する。濾・洗液はビーカー (300 ml) に受け、水浴上で加熱蒸発して約 30 ml とする。これに硫酸 (1 + 1) を加えて酸性とする。

つぎにこの溶液を水 5 ~ 10 ml を用いて分解フラスコ A (第 II - 5 図) に洗い入れ、ガラス玉



- A : ケルダールフラスコ
300~500 ml
- B : 水蒸気発生用フラスコ
1 l
- C : 冷却器
- D : 受器
- E : 温度計
- F : ピンチコック付ゴム
管
- G : ガラス管
- H₁~H₃ : ゴムせん
- I : ゴム管

第II-5図 ふっ素蒸留装置
(単位 mm)

10個および溶液中の塩素イオンを沈殿させるに十分な量の硫酸銀(粉末)を加え、ついで硫酸(1+1) 30~40 mlを加える。蒸留装置を第II-5図のようにすべて連結して蒸留を始め、留出液は受器D(300 ml)に受ける。フラスコ内の温度が130°Cになったとき、Bから水蒸気をAに通し始め、同時にフラスコ内の溶液の温度を140±5°Cに保つように調節する。この温度に達したのちの留出液の量が約100 ml(はじめからの留出液と合わせて150 ml)になったとき蒸留を止める。この間の留出速度は毎分約3 mlとする。留出液はメスフラスコ(200 ml)に移し入れ、水で定容とし試料溶液とする。

試料溶液の一定量(V ml)^{注1)}をメスフラスコ(50 ml)に正しく分取し、これにジルコニウム-エリオクロムシアニンR溶液^{注2)}10 mlを正しく加え、水で定容としたのち室温で10分間放置する。この溶液の一部を吸収セル(1 cm)に移し、エリオクロムシアニンR溶液^{注3)}を対照として波長530 nm付近で吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線^{注4)}からふっ素量(a mg)を求め、次式によって試料中のふっ素含有率(F%)を求める。

$$\text{ふっ素(\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{200}{V} \times 100$$

- 注 1) ふっ素イオン量として0.04 mg以下になるよう分取する。
- 2) エリオクロムシアニンR溶液(0.9%) 20 mlをメスフラスコ(1 l)に正しく取り、水約500 mlを加える。これを振混ぜながら、オキシ塩化ジルコニウム溶液[オキシ硝酸ジルコニウム・2水塩0.5 gを塩酸100 ml中に加え、水浴上で加熱溶解する。冷後、メスフラスコ(500 ml)に移し、塩酸150 mlを加え、水で定容とする] 200 mlを正しく加え、更に塩酸40 mlと水を加えて定容とし、数日間放置後、上澄み液を使用する。

- 注 3) エリオクロムシアニンR溶液 (0.9%) 10 ml をメスフラスコ (500 ml) に正しく取り, 水約 300 ml を加えて振混ぜ, これに塩酸 25 ml と水を加えて定容とする. この溶液 10 ml をメスフラスコ (50 ml) に正しく分取し, 水で定容とする.
- 4) 標準ふっ素溶液 [0.02 mg F/ml, 標準ふっ素原液 (1.0 mg F/ml) を水で正しく 50 倍にうすめる] 0~2 ml (F として 0~0.04 mg) をメスフラスコ (50 ml) に段階的に正しく分取し, これにジルコニウム-エリオクロムシアニンR溶液 10 ml を正しく加え, 以下本文に従って操作し, ふっ素量と吸光度の関係線を作成して検量線とする.

文 献

- 1) BENNETT, H. and HAWLEY, W. G. (1965) *Methods of silicate analysis* (2nd ed.). Academic Press, London, p. 288 ~ 291.
- 2) 橋谷 博・吉田秀世・武藤 博(1967) アリザリンコンプレクソンを用いるこん跡ふっ素の簡易光度定量法. 分化, vol. 16, p. 44 ~ 46.

14. 鉄

Fe; 原子番号 26; 原子量 55.847; 比重 7.86; 融点 1535°C; 沸点 約3000°C; イオン半径 0.74 Å (+2), 0.64 Å (+3); 酸化数 +2, +3, +4, +6

14.1 存在と資源

鉄は親鉄元素であるが, 親銅性, 親石性もあり, 地球の中心では金属として存在している. 地殻中の平均存在量は5.63%で, 金属元素としてはアルミニウムについて第2位である. いん石にも鉄は多く, 特にいん鉄は鉄・ニッケル合金で, 鉄を80~90%含んでいる.

火成岩中の平均含有量は, 超苦鉄質岩9.43%, 玄武岩8.56%, 花こう岩2.70%で, 苦鉄質岩石になるほど多い.

堆積岩中の平均含有量は, けつ岩4.72%, 砂岩0.98%, 炭酸塩岩0.38%である.

土壌中には主に含水酸化物として存在し, 含有量は鉄として1.4~4.0%である.

陸水中には, 鉄(II)・鉄(III)イオン, コロイド性水酸化鉄(III)や有機酸鉄などとして存在するが, 濃度は一般に0.1 ppm以下である. 特殊な環境, 例えば泥炭地帯の水や, 温泉水, 鉱泉水などには数10~数100 ppmの鉄を含む場合がある.

海水中にはヒドロキソ錯体として0.01 ppm含まれている.

深海底に存在する赤色粘土は6.5%, マンガン団塊は11~17%含んでいる.

鉄の鉱物は, 酸化物, 硫化物, けい酸塩, 炭酸塩など非常に数が多い. 天然にはまれに自然鉄 native iron Fe として産出することもある.

酸化物としては赤鉄鉱 hematite α -Fe₂O₃, 針鉄鉱 goethite γ -FeO(OH), 磁鉄鉱 magnetite Fe₃O₄ が主なものである. 磁赤鉄鉱 maghemite γ -Fe₂O₃ は赤鉄鉱の同質異像で, 275°C で赤

鉄鉱に変わる。鏡鉄鉱 specularite も赤鉄鉱の一種である。またりん織石 lepidochrochite γ -FeO(OH) は針鉄鉱と同質異像である。磁鉄鉱は、鉄の一部をマグネシウム、マンガン、チタン、クロム、バナジウムなどと置換していることがある。またクロム鉄鉱 chromite FeCr_2O_4 、チタン鉄鉱 ilmenite FeTiO_3 、鉄重石 ferberite FeWO_4 なども鉄を構成成分とする鉱物である。

硫化物としては、黄鉄鉱 pyrite FeS_2 、磁硫鉄鉱 pyrrhotite Fe_{1-x}S が主なものである。白鉄鉱 marcasite FeS_2 は黄鉄鉱の同質異像で、同構造のフェロセライト ferroselite FeSe_2 と固溶体を作る。黄鉄鉱中の鉄の一部がニッケル、コバルトなどで置換されることがあり、ニッケルの多いものは黄鉄ニッケル鉱 bravoite $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}_2$ と呼ばれる。磁硫鉄鉱の化学組成は、 $\text{Fe}_7\text{S}_8 \sim \text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ の範囲のものが普通であるが、ほとんど FeS に近いものは単硫鉄鉱 troilite FeS と呼ばれ、隕石中にしばしばその存在が報告されている。このほかの主要な含鉄硫化物として黄銅鉱 chalcopyrite CuFeS_2 、キューバ鉱 cubanite CuFe_2S_3 、鉄せん亜鉛鉱 marmatite $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$ 、硫鉄ニッケル鉱 pentlandite $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ などがあげられる。鉄の硫化物としては、硫ひ鉄鉱 arsenopyrite FeAsS 、レーリンジャイト (ひ鉄鉱) loellingite FeAs_{2-x} が代表的な鉱物である。

けい酸塩としては、鉄かんらん石 fayalite Fe_2SiO_4 、鉄けい輝石 ferrosilite FeSiO_3 を端成分として各系列の各種けい酸塩と固溶体を形成して存在する。また粘土鉱物などの含水けい酸塩中にも存在する。

炭酸塩としては、りょう鉄鉱 siderite FeCO_3 があり、りょうマンガン鉱、マグネサイトと固溶体を形成する。

硫酸塩としては緑ばん melanterite $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、ジャロサイト jarosite $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ など、りん酸塩としてはらん鉄鉱 vivianite $\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、ストレンジャイト strengite $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、カコクセナイト cacoxenite $\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ などが知られている。

これらのうちで鉄鉱石として利用されているものは数種に過ぎない。鉄の資源については III. 8. 1 を参照されたい。

14.2 化学的性質

鉄はⅧ族の鉄族に属する元素で、原子価は通常正の 2 価と 3 価である。鉄は灰白色の金属で展性・延性があり、磁性を有する。酸素に対する親和力が大きく、かわいた空気中では比較的安定であるが、湿った空気中では次第に酸化されて表面から赤色の酸化鉄(Ⅲ) 含水塩 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を生ずる。

鉄は希塩酸によく溶解して淡緑色の鉄(Ⅱ)イオンを生成するが、これは酸化されて鉄(Ⅲ)イオンとなる。また鉄は王水にも溶ける。冷硫酸には溶けにくく、冷硝酸には不動態となって溶けない。アルカリ溶液にも溶解しない。金属鉄は銀、水銀、銅、ビスマスの各イオンを含む溶液中につけると、それぞれの金属を還元して析出する。

鉄の酸化物には黒色の酸化鉄(Ⅱ) FeO 、赤かっ色～黒色の酸化鉄(Ⅲ) Fe_2O_3 、黒色の四三酸化鉄 Fe_3O_4 (磁性酸化鉄) の 3 種がある。酸化鉄(Ⅱ)、(Ⅲ)は塩酸、王水に溶ける。四三酸化鉄は常温では鉱酸に溶けにくい。

鉄イオンには、淡緑色の鉄(Ⅱ)イオン Fe^{2+} と無色または淡紅紫色の鉄(Ⅲ)イオン Fe^{3+} が存在するが、鉄(Ⅱ)イオンは不安定で空気中で酸化され、鉄(Ⅲ)イオンとなる。

鉄は定性分析の第3属に属し、鉄(III)イオンはアンモニア水で水酸化物を沈殿する。鉄イオンの主な反応をつぎに示す。

鉄(II)イオン 水酸化アルカリ、炭酸アルカリは、白色の水酸化鉄(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を沈殿し、これは空气中で次第に酸化されて赤かっ色の水酸化鉄(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿となる。アンモニア水も、水酸化鉄(II)を沈殿するが完全ではなく、アンモニウム塩が多量に存在すると沈殿しない。

硫化水素は、酸性溶液から硫化鉄を沈殿しないが、弱酸性、中性、アルカリ性溶液からは不完全であるが、黒色の硫化鉄(II) FeS を沈殿する。また、中性、アンモニア性溶液に硫化アルカリ、硫化アンモニウムを作用させると同じく硫化鉄(II)の沈殿を生成する。この沈殿は酸に溶けていおうを遊離する。また水酸化ナトリウム、アンモニア水などには不溶であるが、空气中で酸化されて徐々に塩基性硫酸鉄(III) $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ と水酸化鉄(III)を生じ、赤かっ色に変化する。

シアン化カリウムは、黄かっ色のシアン化鉄(II) $\text{Fe}(\text{CN})_2$ を沈殿し、この沈殿は試薬の過剰に溶けて黄色のフェロシアン化イオン $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ を生成する。

塩素、臭素、過マンガン酸塩、クロム酸塩などの酸化剤は、鉄(III)イオンを生成する。

鉄(III)イオン 水酸化アルカリ、炭酸アルカリ、アンモニア水は、赤かっ色の水酸化鉄(III)を沈殿し、この沈殿は希酸に溶ける。

酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウムは、中性溶液で暗赤色を呈し、この溶液を煮沸すると塩基性酢酸鉄(III)を沈殿する。

シアン化カリウムは、赤かっ色の水酸化鉄(III)を沈殿し、シアン化鉄(III)を生成しないが、少量のフェリシアン化イオン $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を生じ、淡赤色を呈する。

鉄イオンは多くの錯イオンを形成する。無機錯イオンには前記のフェロシアンイオン、フェリシアンイオンのほか、無色の鉄(III)フルオロ錯イオン、黄色の鉄(III)クロロ錯イオン、淡黄色の鉄(III)硫酸錯イオン、赤色の鉄(III)チオシアン酸錯イオンなどがある。また有機錯塩には、しゅう酸、酒石酸、トリエタノールアミン、EDTA、クペロン、フェロン、タイロン、*o*-フェナントロリン、ジピリジル、チオグリコール酸などの錯塩があり、一般に鉄(III)イオンの錯塩が安定である。

14.3 分析方法概論

14.3.1 分解方法

鉄鉱石は、一般に塩酸または王水で分解する。しかし、塩酸だけで乾固すると低温でも塩化鉄(III)が揮散しやすいので、強熱するときは過塩素酸または硫酸を加える。磁鉄鉱は、酸に溶解しにくいので、塩酸に塩酸ヒドロキシルアミンか塩化第一すずなどの還元剤を加えて加熱し、分解する。磁硫鉄鉱は、塩酸で分解するが、一般に硫化鉄鉱は塩酸に硝酸を添加して分解する。

けい酸塩岩石は、ふっ化水素酸に硫酸または過塩素酸を添加した混酸を加え、加熱して分解する。通常は白煙を発生させたのち、塩酸に溶解する。

鉄を主成分とする鉱物は一般に着色しているので、残さが白色であれば鉄は完全に溶解した

と考えてよい。残さが着色している場合は、無水炭酸アルカリまたはピロ硫酸アルカリと融解して酸に溶解する。

14.3.2 分離方法

沈殿法 鉄を水酸化物として沈殿させる方法が最もよく行われるが、塩基性酢酸塩として沈殿させる方法、硫化物として沈殿させる方法も行われる。水酸化物として鉄を沈殿させるには、アンモニア水による方法と水酸化ナトリウム溶液による方法がある。

アンモニア水による方法では、塩化アンモニウムなどのアンモニウム塩を含む酸性溶液を加温し、アンモニア水を加えて弱アルカリ性とし、数分間煮沸して冷却する。鉄(III)、アルミニウム、クロム(III)、チタン、ジルコニウムなどは完全に沈殿し、りん酸、ひ酸もりん酸塩、ひ酸塩として沈殿する。鉄(II)は完全に沈殿しないので、存在するときはあらかじめ、硝酸を加えて煮沸するか、過酸化水素水を加えて酸化する。マンガンは通常沈殿しないが、多量に存在すると一部は共沈する。過酸化水素水または臭素水を加えて煮沸すると、二酸化マンガン水和物として沈殿する。亜鉛、ニッケル、アルカリ土類金属は溶液中に残る。

水酸化ナトリウム溶液による方法では、酸性溶液に水酸化ナトリウム溶液(10%)を過剰に加えて弱アルカリ性とし、加熱する。鉄(III)はチタン、クロム(III)、ジルコニウム、銅などととも沈殿し、マンガン、りん酸なども大部分が沈殿する。アルミニウム、亜鉛などは溶液に入る。この沈殿を含む溶液に過酸化ナトリウムを加えて加熱すると、水酸化クロム(III)の沈殿はクロム酸イオンとなって溶解する。

鉄の沈殿が多量のときは、銅、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛などが共沈するので、塩基性酢酸塩として沈殿させて分離するか、溶媒抽出法で分離するほうがよい。

なお粉末試料を水酸化アルカリまたは過酸化ナトリウムと融解し、熱水で抽出しても、水酸化ナトリウム溶液による方法とほぼ同様に、鉄は水酸化鉄(III)として沈殿し、他の元素から分離される。

塩基性酢酸塩として沈殿させるには、硫酸または塩酸酸性試料溶液に水酸化ナトリウム溶液(5%)を滴加して、水酸化物の沈殿がわずかに生ずる程度とし、酢酸を加えて微酸性とし、酢酸ナトリウム・3水塩3~5gを加え、溶液を300~400mlとして、数分間煮沸する。沈殿を熱い間に汙過し、温水で洗浄する。この操作で鉄(III)、アルミニウム、チタン、クロム、りんは沈殿し、マンガン、亜鉛、ニッケル、コバルトは溶液に残り、分離できる(III.9.9参照)。

硫化物として沈殿させるには、酒石酸2gを含む弱アルカリ性溶液約200mlに硫化水素を通じて飽和させる。鉄、銅、ビスマスなどは沈殿し、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、りんなどは溶液に残るので分離できる。

なお、希硫酸酸性または希塩酸酸性溶液に硫化水素を通じて、銅、鉛、ビスマス、カドミウム、水銀、ひ素、アンチモン、すずなどを硫化物として沈殿させ、鉄と分離することもある。

溶媒抽出法 塩化鉄(III)の抽出、チオシアン酸鉄(III)の抽出、クペロンなどの有機試薬による鉄の抽出が行われる。

塩化鉄(III)の抽出は、塩酸酸性溶液にMIBK、酢酸エチルまたはエチルエーテルを加え、振混ぜて抽出する。塩酸の最適濃度は抽出溶媒によって異なり、MIBKは7~8N、エチルエーテルは6Nである。この抽出操作でアンチモン(V)、ひ素(III)、クロム(VI)、ガリウム、ゲルマニウム、モリブデン(VI)、金(III)も抽出される。アルミニウム、チタンなどとの分離に利用

される。

チオシアン酸鉄(Ⅲ)の抽出は、塩酸酸性溶液 (0.5 ~ 1.2N) にチオシアン酸カリウム溶液 (10%) を加えるとチオシアン酸鉄(Ⅲ)イオンが赤色を呈する。この着色錯イオンをイソブチルアルコール、エチルエーテルなどで抽出する。

クペロンで抽出するには、冷硫酸酸性 (1 + 9) または冷塩酸酸性 (1 + 9) 試料溶液にクペロン溶液 (6%) を加えて沈殿を生成させ、クロロホルムで抽出する。鉄、チタン、ジルコニウム、銅などが抽出され、アルミニウム、マンガン、クロム、りんなどと分離される (Ⅲ. 2. 3. 2参照)。

イオン交換法 CI 形陰イオン交換樹脂による分離が最もよく行われる。塩酸酸性試料溶液 (6 N以上) を CI 形強塩基性陰イオン交換樹脂に通すと鉄(Ⅲ)は吸着される。つぎに塩酸 (1 ~ 2 N) を通すと鉄(Ⅲ)は溶離される。また、アスコルビン酸を含む塩酸 (1 ~ 2 N) により速やかに溶離される (36. 3. 2参照)。

14. 3. 3 定量方法

1) 重量法 鉄を酸化して鉄(Ⅲ)にしたのち、水酸化物、クペロン塩、 α -ニトロソ- β -ナフトール塩、塩基性酢酸塩または安息香酸塩などとして沈殿させ、これらの沈殿を強熱して酸化鉄(Ⅲ)として重量をはかる方法、オキシソル塩として沈殿させて乾燥して重量をはかる方法などがある。

これらの重量法は、鉄と他の金属との分離がむずかしいので、ほとんど用いられない。しかし、鉄を水酸化物として沈殿させる方法だけは、けい酸塩の系統分析の場合によく利用されている。この場合、アンモニア水で、鉄をアルミニウム、チタンなどととも水酸化物として沈殿させ、強熱して酸化物として重量をはかり、これらの含量を求めている。

2) 容量法 酸化滴定法、還元滴定法、よう素滴定法およびキレート滴定法があるが、普通酸化滴定法がキレート滴定法が用いられる。

酸化滴定法 鉄(Ⅱ)ならばそのまま、鉄(Ⅲ)ならば塩化第一すず、亜鉛アマルガム、硫化水素などの還元剤で鉄(Ⅱ)に還元したのち、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、硫酸第二セリウムなどの標準溶液で滴定する方法である。

過マンガン酸カリウムで滴定する方法は塩化第一すずで鉄を還元し、過剰の第一すずを塩化第二水銀で酸化したのち、硫酸マンガンを加えて滴定する。この方法は操作が簡単で正確な結果が得られるので古くから用いられている。妨害元素は金、白金、バナジウム、タングステンなどである (Ⅲ. 1. 7参照)。

重クロム酸カリウムで滴定する方法は、塩酸酸性溶液、硫酸酸性溶液のいずれでもよく、ジフェニルアミンスルホン酸塩を指示薬とすれば重クロム酸カリウム滴定法より終点が鋭敏である。また重クロム酸カリウムは標準試薬があるため、正確に一定量をはかり取れば、標定の必要がないという利点がある。これらの理由から過マンガン酸カリウムに代わってこの方法が広く用いられてきている。また日本工業規格でも過マンガン酸カリウムに代わってかなりの部分で採用されている (Ⅲ. 8. 3参照)。

硫酸第二セリウムで滴定する方法は、硫酸 (0.5 ~ 8 M) または塩酸 (0.5 ~ 3 M) 酸性であればよく、フェロインを指示薬とすれば重クロム酸カリウム滴定法より終点が鋭敏である。しかし、硫酸第二セリウムは純粋な試薬が少なく、標定が簡単ではない。

キレート滴定法 鉄(Ⅲ)の酸性溶液をサリチル酸、タイロン、バリアミンブルー-Bなどを指示薬として EDTA 標準溶液で滴定する方法である。この方法は、鉄(Ⅱ)が滴定されないことを利用してまず鉄(Ⅲ)を滴定し、つぎに酸化剤を加えて鉄(Ⅱ)を鉄(Ⅲ)に酸化して滴定し、鉄(Ⅱ)、鉄(Ⅲ)を分別定量することができる。また pH 2.0 ~ 2.5 で鉄を滴定したのち、pH を 3.0 ~ 3.3 とし、アルミニウムを滴定することもできる (Ⅲ. 2. 7 参照)。サリチル酸を指示薬とする方法は、100 ml 中に 15 ~ 70 mg の鉄(Ⅲ)を含む塩酸酸性溶液に酢酸アンモニウム溶液を加えて pH を 2.5 ± 0.2 に調節したのち冷却し、サリチル酸指示薬を加えて EDTA 標準溶液で滴定する。妨害元素はチタン、ジルコニウム、トリウム、アンチモン、ビスマスなどで、2 価の金属、希土類元素、アルミニウムなどは共存しても差しつかえない。

3) 吸光度法 非常に多くの方法があるが、少量から微量の鉄を定量するのに適している。代表的な呈色試薬としてはチオシアン酸塩、*o*-フェナントロリン、バソフェナントロリン、 α, α' -ジピリジル、オキシシン、チオグリコール酸、EDTA-過酸化水素などがある。これらのうち、*o*-フェナントロリンが各方面で広く用いられている。古くから用いられていたチオシアン酸塩は、現在あまり用いられない。

o-フェナントロリン法 鉄を鉄(Ⅱ)に還元したのち、pH を約 4.5 に調節し、*o*-フェナントロリンを加えて生成する錯塩の赤だいたい色の吸光度を 480 ~ 520 nm で測定する方法である。この錯塩は非常に安定で数か月間変色しない。銅、ニッケル、コバルトの妨害は大きい。他のイオンの妨害は少ない (Ⅲ. 2. 4. 2 参照)。

バソフェナントロリン法 試料溶液に塩酸 (1 N) 2 ml を加えて酸性とし、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 1 ml を加えたのち、酢酸ナトリウム溶液 (20%) 2 ml を加えて、pH を 4 に調節し (pH メーター使用)、エチルアルコール 10 ml、バソフェナントロリン溶液 (0.002 M) 1.5 ml を加え、水で 100 ml とする。533 nm 付近の吸光度を測定する。銅、コバルト、シアン、しゅう酸の各イオンは妨害する。

オキシシン法 酸化鉄(Ⅲ) 150 μg 以下、酸化アルミニウム 100 μg 以下を含む微酸性溶液にオキシシンを加え、酢酸アンモニウムで pH を 5.2 ~ 5.5 とし、液量を 50 ml とする。クロロホルム 10 ml で、鉄・アルミニウムのオキシシン塩を抽出し、395 および 470 nm 付近の吸光度をはかり、計算によって鉄およびアルミニウムを求める (Ⅲ. 6. 6 参照)。

EDTA-過酸化水素法 試料溶液の一定量 (Fe_2O_3 として 15 mg 以下) をメスフラスコ (100 ml) に分取し、EDTA を加え、アンモニア水で pH を約 10.5 とする。過酸化水素水を加えて呈色させ、水で定容とする。515 nm 付近の吸光度を示差法で測定する。この方法は、ほかの方法と違って数パーセント程度の鉄の定量に適している (Ⅲ. 7. 7 参照)。

15. ゲルマニウム

Ge ; 原子番号 32; 原子量 72.59; 比重 5.325; 融点 958.5°C; 沸点 2700°C; イオン半径 0.53 Å (+4); 酸化数 +2, +4

15.1 存在と資源

ゲルマニウムはMENDELEJEFFが1869年元素の周期表を発表した当時はまだ発見されていなかったが、彼がこれを発表するにあたって、「エカけい素」という名称でその存在と若干の性質まで予言した。そしてそれから17年後の1886年 CL.WINKLER によって発見されたのであるが、その実測されたいくつかの性質を MENDELEJEFF が予言したものと比較すると¹⁾、原子量は予言値72に対して実測値72.59、比重は予言値5.5に対して実測値5.47、その他酸化物やハロゲン化合物の存在とその性質などの点で驚くほどの一致を示し、元素の周期律の信頼性を一層動かないものにしたことは有名である。

当時はゲルマニウムは硫化鋳物に含まれている例しか知られていなかったもので、地殻中の存在量も非常に少ない元素の一つとされていた。1927年 GOLDSCHMIDTがイオン半径を測定し、その値がけい素のそれに近いことから、ゲルマニウムは多くのけい酸塩鋳物の結晶格子の中で、けい素の一部を置換して存在していると提唱し、この事実が実際に確認されるに至って、地殻における存在量は必ずしも少なくないと考えられるようになった。すなわちゲルマニウムは親銅元素であるばかりでなく、親石元素でもあることが明らかにされ、現在では地殻中の平均存在量は 1.5 ppm²⁾ とされている。また最近の研究では³⁾、火成岩中のゲルマニウムの平均含有量は、花こう岩質岩 1.1ppm、玄武岩質岩 1.3 ppm、はんれい岩 1.1 ppm で全体の平均は 1.1 ppm である。また堆積岩中のゲルマニウム平均含有量は、けつ岩 1.6 ppm、砂岩 0.8 ppm、炭酸塩岩 0.2 ppm である。

このようにゲルマニウムは岩石中にきわめて広く分布していることがわかってきたが、資源の対象となるようなものは非常に少ない。

ゲルマニウムは各種の硫化鋳物に含まれ、ゲルマニウムを主成分とする鋳物には、硫銀ゲルマニウム鋳 *argyrodite* Ag_8GeS_6 、ゲルマナイト *germanite* $\text{Cu}_3(\text{Ge, Fe})\text{S}_4$ 、レニエライト *renierite* $\text{Cu}_3(\text{Fe, Ge})\text{S}_4$ 、フライシャライト *fleischnerite* $\text{Pb}_3\text{Ge}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、伊藤石 *itorite* $\text{Pb}_3[\text{GeO}_2(\text{OH})_2](\text{SO}_4)_2$ などがある。このほか、ゲルマニウムを微量に含む硫化鋳物としては、せん亜鉛鋳、四面銅鋳、硫ひ銅鋳、白鉄鋳などがあげられる。ゲルマナイトとレニエライトは、南西アフリカ（ナミビア）の著名な銅、鉛、亜鉛鋳山である Tsumeb 鋳山に、レニエライトはシャバ州（ザイール）の Prince Leopold 銅鋳山に産し、ともにゲルマニウム鋳石として採掘利用され、その製品は現在世界の総需要の約半量を占めている。また硫銀ゲルマニウム鋳は、最も広く見出され、ドイツのザクセン地方、ボリビアのポトシ地方の銅鋳床中に各種の銀鋳物と共生している。せん亜鉛鋳に伴うゲルマニウム資源としては米国のミシシッピバレー型鉛・亜鉛鋳床が著名である。日本産の硫化鋳物の中で比較的ゲルマニウム含量の多いものは、九州中央部の尾平、土呂久鋳山の白鉄鋳で、純粋に分離した鋳物および白鉄鋳に富む鋳石中に 0.1~0.01%のゲルマニウムを含むことが報告されている。また増富（山梨県）、安部城（青森県）、花岡（秋田県）などの硫ひ銅鋳がゲルマニウムに富んでいる。なお、硫化鋳物中のゲルマニウムは、一般的には低温で生成したものに濃集している傾向が認められている。

このほか、日本ではスカルン鋳物であるけい灰鉄鋳 *lievrite* $\text{CaFe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})\text{Si}_2\text{O}_8$ に濃集している例が多く、竜王（長野県）、神岡（岐阜県）^{ながのぼり}、長登、蔵目喜^{ぞめき}、喜多平（山口県）、蔵内尾平（大分県）などの鋳石に0.001~0.1%のゲルマニウムを含むことが明らかにされている。

またゲルマニウムは微量であるが石炭の中にも含まれている⁴⁾。ゲルマニウムが半導体材料として脚光を浴びるようになった1950年頃を契機として、日本でも資源を目的としたゲルマニ

ウムの調査研究がきわめて活発に行われた⁵⁾。前述の硫化鉍物やスカルン鉍物中のゲルマニウムについても主としてこの時期に調査されたものである。石炭中のゲルマニウムについても全国的な規模で調査されたが、その結果明らかにされた点を総合すると、ゲルマニウムは時代の古いれき青炭よりも、時代の新しい亜炭に多く含まれていること、炭層中におけるゲルマニウムの垂直的な分布をみると、上盤際および下盤際から10 cm 位の厚さのところに濃集しており、炭層の中央部には、きわめて微量しか検出されないこと、炭層から少し離れたところに埋没している炭質物の小片（俗に飛炭と呼ばれている）に著しく濃集している例が多いことなどである。東北地方の亜炭田について調査された結果によると、炭層の中央部を除いた上下盤際で、無水ベース原炭中 5 ~ 40 ppm で平均 10 ~ 15 ppm である。炭層の中央部も含めればおそらく 0. n ppm 台であろう。なおイギリスの Hartley 炭、米国の Allegheny 層の石炭（いずれも石炭紀）、コロンビアのかつ炭（白亜紀末）がゲルマニウムを比較的多く含有することで知られている。

上述のようにゲルマニウムは地殻に比較的広く分布しているが、鉍石と呼ばれるような高品位のものは種類も産出量もきわめて少なく、したがって資源としては低品位のものからの回収が今後最も注目される状況にある。近年南西アフリカで、質的にすぐれたゲルマニウム鉍石が開発される以前は、ゲルマニウム資源として、最も大きな対象となっていたものは亜鉛、銅などの硫化鉍物でこれらを大量に使用する製錬所の鉍さいが主要な原料となっていた。

世界で金属ゲルマニウムの生産の最も多いのは、ベルギーと米国である。なお、少量ではあるが、イギリス、日本、西ドイツなどでも生産されている。日本では1955年頃石炭ガス液、製錬所の鉍さいなどを原料として試験的に回収が行われたが、現在はスクラップおよび輸入酸化ゲルマニウムを原料として金属ゲルマニウムの精製が行われている。

15.2 化学的性質

ゲルマニウムは銀白色のもろい金属で切断面は銀灰色の光沢を有する。

ゲルマニウムはIV族Aに属する元素で、正の2価と4価の原子価をもつが2価のゲルマニウムは非常に不安定で還元力が強く、容易に強化されて4価となる。金属ゲルマニウムは強アルカリと非酸化性の酸、すなわち水酸化ナトリウム溶液（50%）、塩酸、希硫酸などには侵されないが、うすいアルカリや酸化性の酸、すなわち水酸化ナトリウム溶液（10%）や硝酸、硫酸などにはわずかに侵される。また過酸化水素水（1 + 9）に溶ける。

ゲルマニウムの化合物には酸化物、ハロゲン化物、硫化物、ゲルマニウム酸塩、有機化合物などがある。

一酸化ゲルマニウム GeO は二酸化ゲルマニウム GeO_2 の酸性溶液を次亜りん酸または亜鉛で還元すると、黄色または赤色の沈殿として得られる。乾燥すると黒かつ色の粉末となり、窒素気流中で 710°C で昇華しはじめ、同時にゲルマニウムと二酸化ゲルマニウムに分解する。乾燥空気中では 550°C から酸化がはじまり、また塩素とは 250°C で反応して四塩化ゲルマニウム GeCl_4 と二酸化ゲルマニウムを生ずる。

二酸化ゲルマニウムは一酸化ゲルマニウムの分解、四塩化ゲルマニウム、二硫化ゲルマニウム GeS_2 の加水分解、二硫化ゲルマニウムを硫酸または硝酸と加熱することなどによって生成する。二酸化ゲルマニウムには、正方晶系（ルチル形）、六方晶系（低温石英形）および無定

形の三つの形態がある。これらのうち、正方晶系のものはきわめて不活性で水には溶けないばかりでなく、塩酸、ふっ化水素酸とも反応しない。これらの関係は第II-3表⁹⁾の通りである。

第II-3表 二酸化ゲルマニウムの三態

	正 方 晶 系	六 方 晶 系	無 定 形
溶解度 (g/100 g 水)	0.00023	0.453 (25°C)	0.572 (20°C)
ふっ化水素酸の作用	な し	H ₂ GeF ₆ を生ずる	H ₂ GeF ₆ を生ずる
他のハロゲン化水素酸の作用	な し	GeX ₄ を生ずる	GeX ₄ を生ずる
水酸化ナトリウム(5 N)の作用 (100°C)	非常に徐々に溶	速やかに溶	速やかに溶

二酸化ゲルマニウムは水に溶けにくいとその溶液は酸性を示す。酸を加えると酸の濃度の増大とともに溶解度は減少する。ただし塩酸の場合にはヘキサクロロゲルマニウム酸 H₂GeCl₆ を生成するらしく、酸の濃度 5.3Nまでは溶解度を減少するが、それ以上ではまた溶解度を増す。水酸化アルカリには非常によく溶け、濃度とともに溶解度を増す。

二酸化ゲルマニウムの水溶液にモリブデン酸またはタングステン酸塩を加える水溶性のゲルマノモリブデン酸またはゲルマノタングステン酸を生ずる。

4 価のゲルマニウムのハロゲン化物は四ふっ化物を除いて、金属ゲルマニウムに単体ハロゲンの蒸気を通ずることにより、または二酸化ゲルマニウムにハロゲン化水素を通ずることによって得られる。ハロゲンの原子量が大きくなるにしたがって融点、沸点が高くなり、また反応性が減ずる。すなわち、常温で四ふっ化ゲルマニウム GeF₄ は無色の気体であり、四塩化ゲルマニウムは無色の液体で83.1°Cで気化し、四臭化ゲルマニウム GeBr₄は常温で固体または液体であり、四よう化ゲルマニウム GeI₄ は完全な固体である。四塩化ゲルマニウムと四臭化ゲルマニウムは空気に接触すると発煙し、また水中に入れると発熱して速やかに加水分解して二酸化ゲルマニウムを生ずる。これに対して四よう化ゲルマニウムは空気中では安定で、水中ではきわめて徐々に加水分解する。

ゲルマニウムは陽イオンとしては存在しないが、4 価のゲルマニウムは酸性溶液から硫化水素により白色の二硫化ゲルマニウムを沈殿する。これは強酸には溶けないが熱水酸化アルカリ溶液、アンモニア水、硫化アンモニウム溶液などには容易に溶ける。

15.3 分析方法概論

15.3.1 分解方法

一般鉱石や煙道じん、石炭灰などの分解にはアルカリによる融解法が最もすぐれている。融解剤としては水酸化ナトリウム、無水炭酸ナトリウム、過酸化ナトリウム、水酸化ナトリウム+過酸化ナトリウム、無水炭酸ナトリウム+いおうなどが用いられる。

酸による分解法も行われるが、ゲルマニウムのハロゲン化物は揮散しやすいので、ふっ化水素酸、塩酸、過塩素酸、臭化水素酸などを用いて開放状態で加熱分解することはできない。したがって酸分解法を行う場合には硝酸、硫酸またはこれらの混酸などを用いなければならない。ただ含ゲルマニウム酸化亜鉛などのように塩酸で容易に分解しやすい試料は、はじめから

蒸留装置内で塩酸で分解してもよい。

二酸化けい素を多く含む試料では塩酸溶液からゲルマニウムを蒸留分離するとき、留出が妨げられる⁷⁾。したがってこのような試料ではふっ化水素酸の使用は避けられないが、硫酸白煙を生じない程度に徐々に加熱すればゲルマニウムの揮散を防ぐことができる^{8,9)}。

石炭や亜炭などの場合はまず試料を灰化しなければならないが、灰化条件によってはゲルマニウムの揮散を招きやすいから注意を要する。石炭を燃料として使用する場合のように激しく燃焼すれば数10%のゲルマニウムが失われる。また石炭を400°Cで灰化した場合はゲルマニウムの揮散はほとんど認められないが、900°Cに加熱した電気炉で急速に燃焼した場合にはゲルマニウムの10~20%は揮散し、また温度を徐々に上げた場合は900°Cでもほとんど揮散しないという報告もある¹⁰⁾。また岡ら⁷⁾は亜炭の場合は920°Cに加熱した電気炉に入れて燃焼してもほとんどゲルマニウムの揮散は認められないが、石炭の場合はかなり失われると報告し、無水炭酸ナトリウムと混和して灰化したのち融解する方法を推奨している。いずれにしても高温で急激に燃焼することは避けるべきであろう。

このようにして得られた灰を鉱石の場合のようにアルカリ融解法または酸分解法によって処理する。一般的には水酸化ナトリウムで融解する方法が広く用いられる。

なお、あらかじめ灰化することなく、重クロム酸カリウムと硫酸を用いて湿式分解する方法もある¹¹⁾。

15.3.2 分離方法

ゲルマニウムを分離するには、硫化物として沈殿させる方法、塩化物として蒸留する方法、溶媒抽出法、イオン交換法などがある。

沈殿法 ゲルマニウムの強酸性溶液(約6N)に硫化水素を通ずると二硫化ゲルマニウムを沈殿するが、これを定量的に沈殿させるには硫化水素を飽和させて24~48時間放置しなければならない。したがって非常に長時間を要し、また銅、銀、金、水銀、すず、ひ素、アンチモン、ピスマス、セレン、テルル、白金、パラジウムなどとの分離ができないのであまり推奨できる方法ではない。ただ、あらかじめしゅう酸を加えておけば、ゲルマニウムおよびすずは沈殿しないので、すず以外の上記元素と分離することができる。

蒸留法 塩酸の濃度を6~7Nにして蒸留すれば、留出液20~40mlで完全に四塩化ゲルマニウムとして留出する⁷⁾。ひ素とアンチモンを含有するときは金属銅または沈殿銅を加えておけば、それらの留出を防ぐことができる。また分解法の項で述べたように、多量の二酸化けい素の存在はゲルマニウムの留出を妨げるから、あらかじめふっ化水素酸処理をして除去しなければならない。しかもゲルマニウムの揮散を防ぐために時間をかけてなるべく温度を上げないように留意しなければならないが、一方このような条件下での加熱はゲルマニウムを難溶性のルチル形酸化物に変える恐れがある。この酸化物は硫化ナトリウムを少量含むうすい温アルカリ溶液に容易に溶けるので、酸分解後アルカリ処理を行って溶解してから酸性にして蒸留すればよい。

溶媒抽出法およびイオン交換法 ゲルマニウムは塩酸酸性溶液(9~10N)から四塩化炭素またはクロロホルムで抽出される。この際抽出される他の元素はひ素(III)だけである。

陽イオン交換樹脂ではバナジウム、モリブデン、タングステンなどとの分離が不可能なので、あとで述べるフェニルフルオロン吸光度法を適用することができない。強酸性陽イオン

交換樹脂と弱塩基性陰イオン交換樹脂を混合して使用してもゲルマニウムは吸着されないという報告¹²⁾がある。

15.3.3 定量方法

1) 重量法 天然試料中に含まれるゲルマニウムは、特殊な例を除いてきわめて微量であるため、重量法が適用されることはまれである。

ゲルマニウムの重量分析法としては、硫化物として沈殿分離したのち酸化して二酸化ゲルマニウムとしてはかる方法、タンニンによってゲルマニウム-タンニン錯体として沈殿分離したのち、加熱して二酸化ゲルマニウムとしてはかる方法などがある。

二硫化ゲルマニウムをそのまま加熱すると揮発性の低級硫化物に還元されて揮散する恐れがあるので、硝酸で繰返し酸化する方法が用いられる。しかし二硫化ゲルマニウムと硝酸の反応は非常に激しいので飛散による損失を招きやすく、うすい硝酸を使用するといおうを分離するなど問題があり、信頼性に乏しい。

二硫化ゲルマニウムをアンモニア水に溶かし、過酸化水素水を加えて酸化し、蒸発乾固したのち強熱してはかる方法もある。

タンニン錯体として分離した沈殿は、700°C以下の温度ならそのまま加熱してはかってもよいが、硫酸と硝酸を加えて加熱し有機物を分解してから強熱すればなお安全である。タンニン溶液は、あらかじめ陽イオン交換樹脂に通して不純物を除去する⁷⁾。

2) 容量法 二酸化ゲルマニウムの水溶液はマンニット、果糖、ピロカテコールなどのポリヒドロキシ化合物と反応して錯塩を作り、この錯塩は一塩基酸として解離するので、これによって生じた水素イオンを測定することによってゲルマニウムを定量することができる。マンニットの存在でフェノールフタレイン指示薬を用い水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する方法、よう化カリウム-よう素酸カリウムを加えて水素イオンと当量のよう素を遊離させ、これをチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する方法などがある。

またゲルマニウムの酢酸塩緩衝溶液に硫化水素を通ずると、ゲルマニウムは定量的にチオゲルマン酸 $H_2Ge_2S_5$ になるので、過剰の硫化水素を二酸化炭素で除去したのち、よう素標準溶液の一定量を少過剰に加えチオ硫酸ナトリウム標準溶液で逆滴定する方法もある。

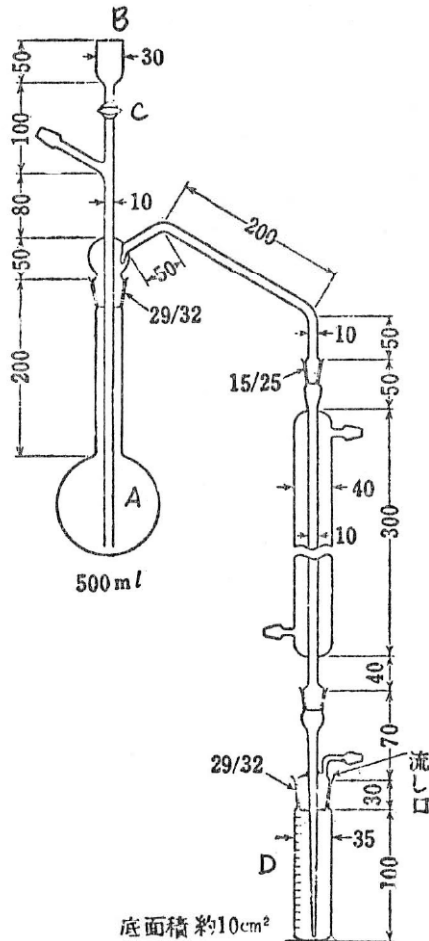
3) 吸光光度法 天然試料中のゲルマニウムの分析には吸光光度法が最も広く用いられている。呈色試薬としては、ガロシアニン、モダンバイオレット、トリヒドロキシオーリン、ブルガリン、ヘマトキシリン、フェニルフルオロンなどその数はきわめて多いが¹³⁾、これらの錯体はいずれも難溶性であることが欠点とされている。フェニルフルオロンによるゲルマニウムの錯体も例外ではないが、アラビアゴムを分散剤とした定量法¹⁴⁾が提案され、この反応は1.2 N前後の塩酸酸性溶液で行われるので、ゲルマニウムを塩化物として蒸留分離したのち適用するには非常に好都合であり、最も広く用いられている。その後、分散剤としてアラビアゴムよりもポリビニルアルコールが一層すぐれていることが研究されてますますその信頼性を増大した。また最近の研究では、セチルトリメチルアンモニウムクロライドを添加するとゲルマニウム-フェニルフルオロン錯体の生成速度と吸光度が著しく増大することが報告されている¹⁵⁾。

15.4 鉱石中のゲルマニウム定量方法¹⁶⁾

試料 1 g (Wg) をニッケルるつぼ (50 ml) に正しくはかり取り、水酸化ナトリウム^{注1)} 5 ~ 10 g を加えて混合する。はじめは弱く徐々に温度を高め、約 500 ~ 600°C で融解する。放冷後、過酸化ナトリウム 1 ~ 2 g を加え再び融解する。冷却後、るつぼをビーカー (300 ml) に入れ温水約 50 ml を加えて内容物を溶出したのち、るつぼを水洗して取除く。煮沸して過剰の過酸化ナトリウムを分解し、硫酸 (1 + 1) を加えて中和する。

また酸分解法を適用する場合には、試料 1 g (Wg) をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、混酸 (硝酸 2 + 硫酸 1) 10 ~ 15 ml を加え時計ざらで覆い、激しい反応が終るのをまって砂浴上で加熱分解する。時計ざらを水洗して除き加熱を続けて硫酸白煙を発生させる。放冷後、水 20 ~ 40 ml を加え加温溶解する^{注2)}。

このようにして得られた試料溶液をゲルマニウム蒸留装置 (第 II-6 図) に移す。まず試料溶液を蒸留フラスコ A に洗い移し、液量を 75 ~ 100 ml ^{注3)} とする。受器 D には水 20 ml を入れ外部から氷冷する^{注4)}。装置を連結して試薬注入口 B から塩酸 75 ~ 100 ml を加える^{注5)}。フラ



第 II-6 図 ゲルマニウム蒸留装置 (標準形)
(単位 mm)

スコを加熱し、逆流を防ぐ程度に弱く吸引しながら煮沸状態を保ち、20～30分間かかって留出液50 mlを集める。

留出液をメスフラスコ (100 ml) に洗い移し水で定容とする。この中から1～20 ml^{注6)} (v ml) をメスフラスコ (50 ml) に正しく分取し、計算量の塩酸^{注7)}と水を加えて液量を約25 mlとする。ポリビニルアルコール溶液^{注8)} 5 ml を正しく加えて振混ぜたのち、フェニルフルオロン溶液^{注9)} 15 ml を正しく加え水で定容とし30分間放置する。別にメスフラスコ (50 ml) に水20 ml、塩酸 5 ml、ポリビニルアルコール溶液 5 ml、フェニルフルオロン溶液15 ml を正しく加え水で定容として空試験液とする。試料溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、空試験液を対照として波長 505 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注10)} から溶液中のゲルマニウムの含有量 (a μg) を求め、次式によって試料中のゲルマニウム含有量 (Gc ppm) を求める。

$$\text{ゲルマニウム (ppm)} = \frac{a}{W} \times \frac{100}{v}$$

注1) 水酸化ナトリウムの代りに無水炭酸ナトリウムまたは混合融剤 (無水炭酸ナトリウム1+無水炭酸カリウム1) を用いてもよい。この場合は融解温度を 900～1000°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くともよい。

2) このとき不溶解残さが多く認められる試料の場合は、アルカリ融解法を用いるべきである。なお析出した遊離いおうが残存する場合は汙別して水で洗浄する。

3) このときの液量が少ないほど塩酸量も留出液量も少なくてすむが、この程度の方が操作しやすい。

4) 通気をしないか、あるいは通気量が非常に少ない場合は水冷しなくともよい。

5) 蒸留の際の塩酸濃度は 6～7 N が適当である。

6) ゲルマニウムが 5～50 μg になるように分取量を選ぶ。

7) 吸光度測定の際の塩酸濃度は約 1.2 N (1.0～1.5 N) が適当である。試料溶液の塩酸濃度は約 3 N になっているから分取量によって加えるべき塩酸の量が計算できる。正確を要する場合には試料溶液 5 ml を分取し水酸化ナトリウム標準溶液 (1 N) で滴定して塩酸濃度を求めるとよい。

8) ポリビニルアルコール (重合度 1600～1700) 0.5 g をビーカー (300 ml) にはかり取り、温水 200 ml を加え水浴上で加熱溶解する。汙紙粉末を加えてよくかき混ぜ冷後汙紙 (6種) で汙過する。

9) フェニルフルオロン 0.04 g にエチルアルコール 70～80 ml と硫酸 (1+6) 5 ml を加えわずかに加温して溶解する。冷後エチルアルコールを加えて 100 ml とする。なるべく新鮮な溶液を用いる。

10) 標準ゲルマニウム溶液 [10 μgGe/ml, 標準ゲルマニウム原液 (1.0 mgGe/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0～5 ml (Ge として 0～50 μg) をメスフラスコ (50 ml) に段階的に正しく取り、水で約 20 ml とし、塩酸 5 ml を加え以下本文と同様に操作してゲルマニウム量と吸光度との関係線を作り検量線とする。

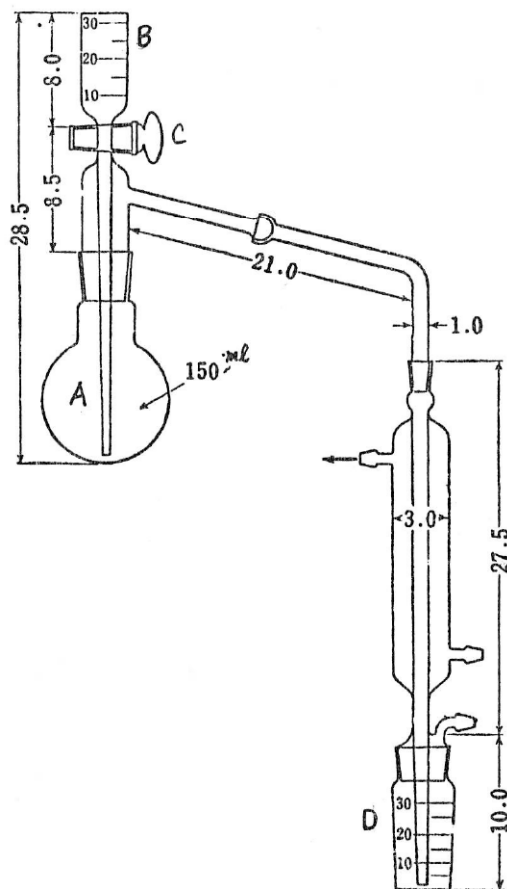
15.5 石炭・亜炭中のゲルマニウム定量方法¹⁶⁾

試料^{注11)} 1 g (Wg) を大形磁器つぼ (50 ml) に正しくはかり取り、全体を湿す程度の硝酸

を加えてしばらく放置したのち、水浴上で蒸発乾固する^{注12)}。これをガスバーナーまたは電気炉中で、初めは弱く、徐々に温度を高めて500~600°Cで灰化する。灰分をニッケルるつぼ(50 ml)に移し、水酸化ナトリウム約3 gを加え500~600°Cで融解する。冷後、融成物を温水約25 mlでビーカー(100 ml)に洗い移し、硫酸(1+1)で中和する。

この溶液を蒸留フラスコA(第II-6図)に洗い移し液量を30~50 mlとする。受器Dには水約10 mlを入れ外部から氷冷する^{注4)}。蒸留装置を連結したのち、試薬注入口Bから塩酸30~50 mlを加え、以下鉱石の場合と同様に操作して留出液25 mlを集める。留出液をメスフラスコ(50 ml)に洗い移し、二酸化いおう水(飽和)^{注13)}を二酸化いおう臭を発するまで加え水で定容する。この中から1~20 ml^{注6)}(v ml)をメスフラスコ(50 ml)に正しく分取し、以下鉱石の場合と同様に操作して吸光度を測定し、次式によって試料中のゲルマニウム含有量(Ge ppm)を求める。

$$\text{ゲルマニウム (ppm)} = \frac{a}{W} \times \frac{50}{v}$$



II-7 図 ゲルマニウム蒸留装置(小形)
(単位 cm)

- 注 11) 試料は粒径 0.25 mm 程度に粉砕したのち、105 ~ 110°C で重量変化が 1 %以内になるまで乾燥する。一般に石炭の場合は亜炭より乾燥時間が短くてよい。
- 12) 炭化度の進んだ石炭の場合は硝酸処理を 4, 5 回繰返す必要がある。亜炭の場合は乾固しないので電熱板上で加熱して自然燃焼させてもよい。
- 13) マンガンなどが存在すると塩素を留出している恐れがあるのでこれを還元するために加える。二酸化いおうの少過剰の存在は呈色に影響ない。

備考 石炭・亜炭中のゲルマニウムの定量はアルカリ融解以降の操作を第 II-7 図のような小形蒸留装置を使用してつぎのように簡略化してもよい¹⁷⁾。

試料を本文と同様に操作して分解したのち、水約 10 ml を加え加温して融成物を浸解し、水約 20 ml で蒸留フラスコ A に洗い移す。受器 D には水約 5 ml を入れ装置を連結する。試薬注入口 B から塩酸 30 ml を加え、直ちにコック C を閉じフラスコを加熱^{注 14)}して留出液 15 ml を集める^{注 15)}。留出液をメスフラスコ (50 ml) に水で洗い移し、二酸化いおう水 (飽和) を二酸化いおう臭を発するまで滴加する。これにポリビニルアルコール溶液 5 ml, フェニルフルオロン溶液 15 ml をそれぞれ正しく加え水で定容とし、30 分間放置する。以下鉍石の場合と同様に操作して吸光度を測定し、次式によって試料中のゲルマニウム含有量 (Ge ppm) を求める。

$$\text{ゲルマニウム (ppm)} = \frac{a}{W}$$

- 注 14) 加熱は直火でもよいが、塩化カルシウム浴を用いると突沸を防ぐことができる。
- 15) 石炭、亜炭では含有量が少ないので特殊な場合を除き、分液の必要はない。本法の条件で操作すれば、塩酸の最終濃度が 1.2 ± 0.2 N 程度になるので塩酸濃度の調節はしなくてもよい。

文 献

- 1) 斎藤一夫編(1965) ゲルマニウム, 無機化学全書 X-2, 丸善, p. 355.
- 2) 松井義人・一國雅巳訳(1970) メースン著一般地球化学, 岩波書店, p. 54.
- 3) 斎藤一夫編(1965) ゲルマニウム, 無機化学全書 X-2, 丸善, p. 360.
- 4) GOLDSCHMIDT, V. M. (1954) *Geochemistry*. Oxford Press, Oxford, p. 389.
- 5) ゲルマニウム研究委員会編(1956) ゲルマニウム, 404p, 朝倉書店, 東京.
- 6) 斎藤一夫編(1965) ゲルマニウム, 無機化学全書 X-2, 丸善, p. 451.
- 7) 岡 好良・菅野卓治・志波 馨(1954) ゲルマニウムの定量について, 分化, vol. 3, p. 389 ~ 393.
- 8) AITKENHEAD, W. C. and MIDDLETON, A. R. (1938) Determination of germanium in minerals and solutions. *Ind. Eng. Chem., Anal. ed.*, vol. 10, p. 633 ~ 635.
- 9) WESSLER, A. (1944) Determination of germanium in steel. *ibid.*, vol. 16, p. 311 ~ 313.
- 10) AUBREY, K. V. and PAYNE, K. W. (1954) Volatilization of germanium during the ashing of coal. *Fuel*, vol. 33, p. 20 ~ 25.
- 11) ゲルマニウム研究委員会編(1956) ゲルマニウム, 朝倉書店, 東京, p. 163 ~ 165.
- 12) CABELL, T. R., ORR, A. A. and HAYES, J. R. (1960) Ion exchange separation of

germanium. *Anal. Chem.*, vol. 32, p. 1602 ~ 1603.

- 13) 斎藤一夫編(1965) ゲルマニウム. 無機化学全書X-2, 丸善, p. 377.
- 14) CLULEY, H. J. (1951) The determination of germanium. Part II, Absorptiometric determination with phenylfluorone. *Analyst*, vol. 76, p. 523 ~ 530.
- 15) 四條好雄・武内次夫(1967) フェニルフルオロンによるゲルマニウムの吸光光度定量法の改良. 分化, vol. 16, p. 51 ~ 53.
- 16) ゲルマニウム研究委員会編(1956) ゲルマニウム. 朝倉書店, 東京, p. 138 ~ 142.
- 17) 竹田栄蔵・永田松三・池田喜代治・藤谷吉三(1965) 最上炭田における炭層中のゲルマニウムについて, 地質調月, vol. 16, p. 687 ~ 715.

16. ハロゲン

	塩素 Cl	臭素 Br	よう素 I
原子番号	17	35	53
原子量	35.453	79.904	126.9044
比重	3.214 g/l (気体0°C) 1.557 (液体-34°C)	3.10 (液体25°C) 5.480 g/l (気体87.7°C)	4.93 (固体25°C)
融点	-100.98°C	-7.3°C	113.6°C
沸点	-34.1°C	58.8°C	184.4°C
イオン半径	1.8Å (-1)	1.96Å (-1)	2.2Å (-1)
酸化数	-1, 0, +1, +3, +5, +7	-1, 0, +1, +3, +4, +5	-1, 0, +1, +3, +5, +7

ふっ素については13に述べているので, ここでは塩素, 臭素およびよう素のみについて述べる.

16.1 存在と資源

塩素および臭素は主として水圏に存在するが, よう素は海水中にも微量しか存在せず, 海生生物に濃集している.

塩素 塩素は親石元素で地球表面に広く分布し, 地殻中の平均存在量は約 130 ppm である. 火成岩中の平均含有量は花こう岩 200 ppm, 玄武岩 60 ppm である. 堆積岩中の平均含有量はけつ岩 180 ppm, 砂岩 10 ppm, 炭酸塩岩 150 ppm である. また深海堆積物の炭酸塩や粘土は, いずれも約 21000 ppm 含んでいる.

塩素はマグマ分化の末期に濃集し, 末期溶液またはマグマ揮発分中に比較的多く含まれ, 特に塩化水素として火山噴気中に多く含まれている. 塩素は水に溶解し, アルカリ金属の塩として海洋塩の大部分を形成する. 海水中には約 19000 ppm 存在する. 海水以外の天然水も塩素イオンを含まないものはないといってよい. わが国の河川水の平均含有量は 5.8 ppm である. 温泉水, 鉱泉水, 塩水などはやや多く含み, なかには海水以上の塩素イオンを含むものがある.

乾燥地帯で蒸発岩として産出する鉱物は、岩塩 rock salt NaCl 、カリ岩塩 sylvite KCl 、光ろ石 carnallite $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ などである。蒸発岩鉱床は古生代から現世までの地質時代にわたり、世界各地に分布しており、主要産出国は米国、中国、ソ連、イギリス、西ドイツの順となっている。わが国にはこの種の鉱床は存在しない。

臭素 塩素と大体において行動をともし、地殻中に広く分布し、平均存在量は 2.5 ppm である。花こう岩には平均 1.3 ppm、玄武岩には平均 3.6 ppm 含まれている。堆積岩中の平均含有量は、けつ岩 4 ppm、砂岩 1 ppm、炭酸塩岩 6.2 ppm である。また深海堆積物の炭酸塩と粘土はいずれも 70 ppm 含んでいる。火山ガス中にまれに検出される。海水中には約 65 ppm 含まれている。かん水、鉱泉水、動植物体（特に海草類）中にやや多く含まれる。

蒸発岩鉱床の種々の塩化物に伴って存在し、岩塩中に 0.027~0.052%、カリ岩塩中に 0.12~0.30% 含まれる。一般に塩化マグネシウムを含むものに臭素が多く、ビショファイト bischofite $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中には 0.5% 含まれる。

臭素を多く含有する塩水の例として、パレスチナの死海と米国カリフォルニア州の Searles Lake があげられる。前者では深さ 20m の塩水（塩分濃度 20.71%）では Br として 1.55%、深さ 300m（塩分濃度 26.00%）では 2.72% と海水（塩分濃度 3.484%）の 0.19%（いずれも固形分中の含有量）に比べて著しく含有量が多く、臭素の原料として用いられている。

世界の主な生産国は米国で世界の 4 分の 3 を占める。Searles Lake の塩水を用いる 1 工場を除けば他はミシガンの 5 工場、アーカンソーの 5 工場とともに深井戸による塩水から回収している。Searles Lake の塩水中の臭素含有量は約 850 ppm、他の深井戸による塩水中には 1000 ppm 以上含有されている。ミシガンの深井戸の代表的例では 1300 ~ 2900 ppm 含有されている。現在米国では海水からは製造していない。その他の生産国はイスラエル、日本、西ドイツ、フランスである。

よう素 よう素は親石元素で、地殻中の存在量は非常に少なく 0.5 ppm である。海水中には約 0.05 ppm 含まれている。

よう素の存在は生物の生活機能と密接な関係があり、生物の生活を通じてよう素の輪ねが行われる。

よう素の三大資源は、よう素を含む油田塩水または天然ガス付随水、海草類、チリ硝石である。このうちチリ硝石鉱床にはよう素鉱物としてディーゼアイト dietzeite $\text{Ca}_2(\text{IO}_3)_2(\text{CrO}_4)$ 、ブリュージェナイト brüggenite $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、ラウタライト Lautarite $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ を含み、代表的なチリ硝石の原鉱（砂、泥を約 50% 含む）では NaIO_3 として 0.11% であるが、まれに 1% に達するものもある。わが国では天然ガス付随水がよう素資源となっており、その大部分は大多喜、茂原（千葉県）、一部は新潟県、宮崎県の地下塩水から回収されている。わが国はチリとならんで世界の二大生産国となっている。

16.2 化学的性質

ハロゲンは VII 族 B に属し、原子価は通常負の 1 価である。天然には遊離した状態でほとんど存在しないが、ハロゲン化合物としては負の 1 から正の 7 までの範囲にわたる酸化数をもつものが存在する。

塩素 緑黄色の気体で毒性があり、強い刺激性のにおいを持つ。非常に反応性が強く、常

温またはわずかに加温するだけでたいいの物質と反応して塩化物を作る。水素とは爆発的に反応して塩化水素となる。塩素は完全に乾燥していると金属に作用しないが、少量の水が存在するとアルカリ金属、銅、亜鉛、水銀、すず、ビスマスなどと光を発して反応する。金、銀、ベリリウム、鉛、鉄、ニッケル、コバルト、マンガンなどとは常温で反応する。マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、クロム、モリブデン、タングステンとは加熱すると反応する。塩素は水に少し溶けて（溶解度20°Cで0.73 g）塩素水となり、酸化剤としてよく用いられる。塩化水素は水によく溶け塩酸となる。15°Cで飽和させた塩酸は42.7%の塩化水素を含む。

塩素イオンは、銀、鉛、水銀(I)の各イオンと定量的に反応し、塩化銀 AgCl 、塩化鉛 PbCl_2 、塩化水銀(I) Hg_2Cl_2 の白色沈殿を作る。塩化鉛は温度を上げると溶解度が増加し、熱水にかなり溶ける。塩化銀は紫外線で紫黒色に変わり、硝酸には溶けないが、シアン化カリウム、チオ硫酸ナトリウム、アンモニア水などによく溶ける。塩化水銀(I)はアンモニア水およびシアン化カリウムに溶けず、黒色の沈殿に変わる。

塩素イオンは、銅(II)、水銀(II)、カドミウム(II)、鉄(III)、すず(IV)、白金(IV)、金(III)などの金属イオンと塩素錯イオンを作る。

遊離塩素を含む水溶液は、 σ -トリジン溶液で黄色を呈する。

塩素には次亜塩素酸 HClO 、亜塩素酸 HClO_2 、塩素酸 HClO_3 および過塩素酸 HClO_4 の酸素酸が存在する。これらの塩のうち塩素酸カリウム KClO_3 、過塩素酸カリウム KClO_4 などが酸化剤としてよく用いられる。

臭素 蒸発しやすい暗かつ色の液体で、刺激臭を持ち、皮膚に付着すると激しく冒す。臭化物を塩素などの酸化剤で酸化すると得られる。塩素に類似した性質を持つが塩素より活性は劣り、臭素と水素の混合気体は直射日光の中でも徐々に化合するに過ぎない。いおう、セレン、テルルとは直ちに反応して臭化物を生ずる。りん、ひ素、アンチモン、ビスマス、アルミニウムなどとは激しく反応する。白金とは全く反応しない。過酸化水素とは反応して酸素を発生し、臭化水素を生成する。水にはあまり溶けないが（溶解度20°Cで3.6 g）、クロロホルム、二硫化炭素のような有機溶媒にはよく溶ける。臭素水は酸化剤としてよく用いられる。

臭素イオンは、塩素イオンと同様に臭化銀 AgBr 、臭化鉛 PbBr_2 、臭化水銀 Hg_2Br_2 を生ずる。これらの沈殿はシアン化カリウム、チオ硫酸ナトリウムによく溶けるが、アンモニア水には溶けにくく、硝酸には溶けない。臭素イオンは塩素水などの酸化剤で遊離の臭素となる。

臭素イオンは塩素錯イオンによく似た臭素錯イオンを作る。

臭素には次亜臭素酸 HBrO 、臭素酸 HBrO_3 の酸素酸が存在し、これらの酸素酸塩のなかで臭素酸カリウム KBrO_3 は化学分析で臭素滴定の標準溶液として用いられる。

よう素 常温で黒灰色の固体で、融点は113.6°Cであるが融点付近における蒸気圧が大きいので、徐熱すると融解せずに昇華する。よう素の蒸気は紫色で有毒である。

塩素、臭素に比べると反応性ははるかに弱い。いおう、りん、鉄、水銀などとは激しく反応する。水素とは触媒のもとで反応する程度である。水にはわずかししか溶けない（溶解度0°Cで0.018 g）が、多くの有機溶媒に溶け、それぞれ特有の色を呈する。またよう化カリウムの溶液には非常によく溶ける。よう素を含む溶液にでんぷん溶液を加えると、よう素とでんぷんの間に一種の付加化合物を生じて深青色を呈する。この反応はよう素でんぷん反応といわれる。

よう素は塩素、臭素より弱い酸化剤であるが、硫化水素をいおうに酸化する。アルカリ性では硫化物を硫酸まで酸化する。チオ硫酸塩を中性または酸性で四チオン酸 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ に酸化する。

よう素イオンは、塩素イオンと同様、よう化銀 AgI 、よう化鉛 PbI_2 、よう化水銀 Hg_2I_2 を沈殿する。

塩素水、臭素水で遊離のよう素に酸化される。

塩化第二水銀は、赤色のよう化第二水銀 HgI_2 を沈殿するが、過剰のよう素イオンで溶解する。これはよう素イオンの特異反応である。

よう素には次亜よう素酸 HIO 、よう素酸 HIO_3 、過よう素酸 H_5IO_6 、メタ過よう素酸 HIO_4 などの酸素酸が存在する。これらの酸素酸が作る塩のなかで、よう素酸カリウム KIO_3 、過よう素酸カリウム KIO_4 などは酸化剤としてよく用いられる。

16.3 分析方法概論

16.3.1 分解方法

一般にハロゲン化物は水に溶解する。岩石中、植物体中の不溶性ハロゲンにはつぎのような分解法を用いる。

岩石中のハロゲンは、白金るつぼ中で炭酸アルカリで融解し、水で抽出後硝酸酸性にして定量する。植物組織中のハロゲンは、植物体をそのまま強熱灰化するとハロゲンの一部が揮発して失われるので、少量の炭酸ナトリウム溶液を加えて蒸発乾固後、 500°C で5～8時間で灰化する。これでもよう素は損失することがあるので、植物体中のよう素を定量するときは、燃焼管を用いた閉鎖系の中で灰化する。灰化試料は水に溶かし、不溶のものは硝酸で溶かす。なお植物体中のよう素には硫酸、重クロム酸塩による湿式分解法も用いられる。

16.3.2 分離方法

硝酸酸性溶液から硝酸銀で沈殿する陰イオンとの分離、特にハロゲン相互の分離が重要である。また塩化銀として塩素を分離するときに沈殿の生成を妨害するクロム(Ⅲ)イオン、水銀(Ⅱ)イオンを分離する必要がある。

沈殿法 ハロゲンを含む溶液に硝酸銀とアンモニア水を加え、0.5Nアンモニア性溶液として、よう化銀を、つぎに硝酸を滴加して0.03Nアンモニア性溶液とし臭化銀を沈殿させる。よう素、臭素の分離後、硝酸酸性溶液として塩化銀を沈殿分離する。しかしこの方法では完全には分離できない¹⁾。

塩素イオンを塩化銀として分離させるとき、すず(Ⅱ、Ⅳ)、アンチモン(Ⅲ)およびビスマス(Ⅲ)の各イオンは加水分解して沈殿物中に混入する。またクロム(Ⅲ)、水銀(Ⅱ)イオンの存在は、塩化銀の沈殿の生成を妨害するので、これらの金属が共存するときは、アンモニア水か硫酸化水素で沈殿させて除去する。

酸化-抽出法 塩素、臭素およびよう素の各イオンが共存する場合は、過酸化水素水、亜硝酸カリウムまたは硫酸第二鉄などでよう素イオンを遊離のよう素に酸化し、四塩化炭素、クロロホルムなどの有機溶媒で抽出分離する。臭素イオンは硫酸酸性で重クロム酸カリウムまたは過マンガン酸カリウムで酸化して遊離の臭素とし、これを煮沸して追い出すか有機溶媒で抽出して分離する²⁾。

塩素イオンの定量で妨害となるシアン、チオシアン、いおうおよびチオ硫酸の各イオンは、

微アルカリ性で過酸化水素水を加え、加熱して酸化分解して除去する³⁾。

多量の塩素イオン、微量のよう素イオンから微量の臭素イオンの分離は、試料溶液に硫酸(1+1)、過マンガン酸カリウム溶液(0.3%)を加えて臭素イオンを遊離臭素に酸化し四塩化炭素で抽出分離する。このとき塩素イオンは酸化されず、よう素イオンは過よう素酸イオンにまで酸化される。

イオン交換法 強塩基性陰イオン交換樹脂をNO₃形とする。これにハロゲンを含む硝酸ナトリウム溶液(0.5M)を通して吸着させたのち、0.5M硝酸ナトリウム溶液を溶離液として塩素イオンを溶出し、2M硝酸ナトリウム溶液を溶離液として臭素イオンおよびよう素イオンの順に溶出し、分離する方法⁴⁾がある。

16.3.3 定量方法

1) 重量法 ハロゲンを含む溶液に硝酸銀溶液を加えてハロゲン化銀として沈殿させ、冷暗所に2~3時間放置して沈降させたのち、ガラス濾過器(G4)で濾過する。硝酸(1+100)で沈殿を洗浄後エチルアルコールで1、2回洗浄し、130°Cで恒量としたのちその重量をはかる。この方法では塩化銀、臭化銀の沈殿は希硝酸酸性で作るが、よう化銀の沈殿は希アンモニア性でうすい硝酸銀溶液(約0.8%)を加えて作り、沈殿生成後硝酸酸性とする。

塩素、臭素両イオン共存下のよう素の重量法として、希塩酸酸性溶液中にパラジウム(II)溶液を加えてよう化パラジウムとして沈殿させ、その重量をはかる方法がある。

2) 容量法 一般にハロゲンイオンを硝酸銀標準溶液で滴定する方法が用いられる。中性溶液に指示薬としてクロム酸カリウム溶液(5%)を加える(モール法)か、吸着指示薬を加えて(ファヤンス法)硝酸銀標準溶液で滴定する。モール法はクロム酸銀のかっ色が消えなくなった点を終点とし、塩素、臭素、よう素の各イオンが共存すれば含量が求められる。ファヤンス法の吸着指示薬は、塩素イオンのときはフルオレセイン、臭素およびよう素イオンのときはエオシンが主として用いられる。これらの吸着指示薬は、終点でけい光が消えるとともに紅色または赤紫色を呈する。なお2-メチルよう素フルオレセインを指示薬として銀滴定すると、塩素イオン共存のよう素イオンの定量ができる。

他のハロゲンが共存しているときの臭素またはよう素イオンの容量法として、次亜塩素酸酸化法がある。これは微アルカリ性試料溶液(pH 7.6~8.3)に次亜塩素酸ナトリウム溶液を加えて加熱し、臭素酸、よう素酸イオンに酸化後、過剰の次亜塩素酸をぎ酸で分解する。この溶液による化カリウム溶液と塩酸を加えて、チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定して含量(Br⁻+I⁻)を求める。別に塩酸酸性試料溶液(pH 1.5~1.7)に次亜塩素酸ナトリウム溶液を加え、前記と同様による素量だけを求め、含量との差から臭素量を求める(Ⅴ.1.31および32参照)。

ボルハード法は、ハロゲンイオンをハロゲン化銀として沈殿させたときの過剰の銀を、硫酸第二鉄アンモニウム溶液を指示薬としてチオシアン酸カリウム標準溶液で逆滴定する方法で、高い精度の分析ができる。

このほか塩素イオンの定量法には、ジフェニルカルバゾン指示薬として硝酸第二水銀標準溶液で滴定する方法がある。この方法は天然水中の2~50 ppmの定量に用いられる⁵⁾。

3) 吸光光度法 ハロゲンの各イオンに対してチオシアン酸第二水銀法、ジフェニルカルバゾン法が用いられる。塩素イオンに対してはクロム酸銀法、よう素酸銀法およびオルトリン酸銀法などが用いられ、臭素イオンに対しては有機溶媒抽出法、接触反応法、フルオレセイン

法、フェノールレッド法など、よう素イオンに対しては有機溶媒抽出法、よう素-でんぷん法、接触反応法などが用いられる。

チオシアン酸第二水銀法：硝酸酸性溶液にチオシアン酸第二水銀溶液と硫酸第二鉄アンモニウム溶液を加え、水銀と反応したハロゲンに相当する遊離チオシアン酸イオンをチオシアン酸第二鉄として呈色させ測定するが、お互いにハロゲンイオンが共存すると妨害する。このほかシアン、チオシアン、いおう、チオ硫酸、水銀(Ⅱ)および銀の各イオンが妨害する。

ジフェニルカルバゾン法：塩素イオン 1 ppm 以下を定量するときには、中性試料溶液 10 ml をかつ色分液漏斗(50 ml)に取り、硝酸(0.025N) 1 ml、混合試薬($5.5 \times 10^{-4}M$ 硝酸第二水銀と $5.5 \times 10^{-4}M$ 臭化カリウムの両溶液を等容積混合) 1 ml、ベンゼン 10 ml、ジフェニルカルバゾンエチルアルコール溶液(0.02%) 1 ml を加えて振混ぜ、ベンゼン相の吸光度を 560nm 付近で測定する。

多量の塩素イオン、微量のよう素イオン共存時の臭素イオン(0.1 ~ 2.5 ppm)を定量するときは、試料溶液 10 ml を分液漏斗に取り、よう化カリウム溶液(0.1%) 0.2 ml、硫酸(1+1) 0.3 ml、過マンガン酸カリウム溶液(0.3%) 0.7 ml を加えて10分間放置後、四塩化炭素 5 ml ずつで2回抽出する。硫酸(1+35) 5 ml で洗浄した四塩化炭素相をかつ色分液漏斗に移し、これに水 10 ml、硝酸(0.05N) 1 ml、混合試薬 [$5 \times 10^{-4}M$ 硝酸第二水銀と $5 \times 10^{-4}M$ よう化カリウムの等容積混合溶液 100 ml にチオシアン酸第二水銀メチルアルコール溶液(0.3%) 2.5 ml を加えてつくる] 1 ml、ジフェニルカルバゾンメチルアルコール溶液(0.05%) 1 ml を加えて5分間振混ぜる。四塩化炭素相の吸光度を 460 nm 付近で測定する。銀、チオシアンおよびシアンの各イオンは妨害する。

よう素(0.1 ~ 3 ppm)を定量するときは、試料溶液 10 ml をかつ色分液漏斗に取り、りん酸塩緩衝溶液(pH 7.0) 1 ml、混合試薬($5.5 \times 10^{-4}M$ 硝酸第二水銀と $5.5 \times 10^{-4}M$ よう化カリウムの両溶液を等容積混合) 1 ml を加える。これにベンゼン 10 ml、ジフェニルカルバゾンメチルアルコール溶液(0.05%) 1 ml を加え、1分間振混ぜたのち、ベンゼン相の吸光度を 460 nm 付近で測定する。塩素イオン 100 ppm、臭素イオン 2 ppm までは妨害しない。

接触反応法：微量の臭素、よう素イオンの定量に用いられる。チオシアン酸鉄の退色を利用する方法である。よう素イオンの定量では温度を高くして(60°C)、反応速度を早くした場合 0.0005 ~ 0.01 ppm が定量できる。温度、試薬濃度、反応時間などの実験条件の影響が大きいので精度の高い恒温水槽(±0.1°C)が必要である(V. 1.31および32参照)。

4) イオン電極法 塩素、臭素およびよう素の各イオン電極を用いて定量する方法で、塩化銀、臭化銀およびよう化銀のそれぞれを薄膜中に含ませたイオン電極を、飽和カロメル電極などと組合わせて用いる。

塩素イオンの場合は $10^{-1} \sim 10^{-6.5}M$ の定量に適する。臭素イオンの場合は $10^{-1} \sim 10^{-7}M$ が定量できる。1000倍の塩素イオンの共存は妨害しないが、よう素イオンは妨害する。よう素イオンの場合は $10^{-1} \sim 10^{-9}M$ が定量できる。塩素、臭素、硫酸の各イオンは 1M 程度共存しても補正できる。カリウム、シアンイオンは妨害する。

16.4 水溶性ハロゲン定量方法

以下に述べる重量法および容量法は、いずれも塩素、臭素およびよう素の各イオンが単独に

存在する場合の定量方法である。

16.4.1 ハロゲン化銀重量法⁶⁾

硝酸銀溶液を加えてハロゲン化銀として沈殿させる方法について詳述する。この方法は非常に精度の高い方法であるが、ハロゲン化銀は光によって遊離の銀を生じて黒変しやすい。特に臭化銀は黒変しやすいので、この定量操作はできるだけしゃ光して行う必要がある。

試料の一定量(Wg)^{注1)}をビーカー(300 ml)に正しくはかり取り、水約 100 ml を加えて加熱溶解する。懸濁物があれば濾紙(5種B)で濾過し、温水で十分洗浄する。濾・洗液はビーカー(300 ml)に受け、水で約 200 ml にうすめる。これに硝酸(1+1)を加えて微酸性とする。硝酸銀溶液[硝酸銀 5 gを硝酸(1+100) 100 ml に溶かす]を、かき混ぜながら少しずつ加え、沈殿を生じなくなるまで^{注2)}滴加する。溶液を60℃に加温して沈殿を凝集させ、重量既知(w_1 g)のガラス濾過器(G 4)に硝酸銀溶液(0.005%)を用いて傾斜法で洗浄し濾過する。沈殿は硝酸銀溶液(0.005%)で洗浄し、更に硝酸(1+100)で、つぎに水で最後にエチルアルコールで1, 2回洗浄する。ガラス濾過器を100℃の空気浴中で乾燥後、130℃まで昇温して恒量になるまで加熱を繰返したのち、デシケーター中で放冷後その重量(w_2 g)をはかる。次式によって試料中のハロゲン含有率(ハロゲン%)を求める。ただし a は、塩素: 0.2474, 臭素: 0.4255, よう素: 0.5405を用いる。

$$\text{ハロゲン}(\%) = \frac{a \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

注 1) ハロゲンとして約 0.1 g になるようにはかり取る。

2) 溶液を振混ぜ、沈殿を底の方に沈めて透明な上澄みを作り、この上澄みに硝酸銀溶液を加えて沈殿が生じないのを確かめる。

備考1 よう素を定量するときは、試料溶液をわずかにアンモニアアルカリ性にして硝酸銀溶液(0.05N)で沈殿を作る。完全に沈殿してから硝酸を加え硝酸酸性(硝酸1%を含む程度)とし、濾過操作を行う。

16.4.2 硝酸-チオシアン酸塩逆滴定法⁷⁾

ボルハード法で定量する方法について詳述する。モール法による塩素イオンの定量方法、多量の塩素イオン共存中の少量の臭素、よう素イオンの定量方法(次亜塩素酸塩酸化法)についてはV. 1. 32を参照されたい。

試料の一定量(Wg)^{注1)}をビーカー(300 ml)に正しくはかり取り、水約 50 ml を加え加熱して溶解し、濾紙(5種B)で濾過し、温水で十分洗浄する。濾・洗液はビーカー(300 ml)に受け、液量を約 100 ml とし、硝酸(1+3) 5 ml を加える。N/10硝酸銀標準溶液を沈殿が生じなくなるまで^{注2)}加え、更に 2~3 ml 過剰に加える(v_1 ml)。溶液は煮沸し、沈殿を凝集させたのち20℃以下まで冷却し、濾紙(6種)で濾過する。沈殿は硝酸(1+100)で十分洗浄する。濾・洗液はビーカー(300 ml)に受け、これに硫酸第二鉄アンモニウム溶液(20%) 1 ml を指示薬として加え、過剰の銀イオンをN/10チオシアン酸アンモニウム標準溶液で逆滴定する。最後の1滴で赤色を呈する点を終点(v_2 ml)とする。次式によって試料中のハロゲン含有率(ハロ

ゲン%) を求める。ただし b は、塩素：0.003545，臭素：0.007991，よう素：0.012690を用いる。

$$\text{ハロゲン}(\%) = \frac{b \times (v_1 - v_2)}{W} \times 100$$

16.4.3 チオシアン酸第二水銀吸光光度法

塩素イオン 0.1 mg 以下を対象としたチオシアン酸第二水銀法 (V. 1.21参照), 多量の塩素イオン, よう素イオン共存中の微量の臭素イオンの定量方法 (V. 1.31.2参照), 多量の塩素イオン共存中の微量よう素イオンの定量方法 (V. 1.32参照) などがある。

16.5 岩石中の塩素定量方法³⁾

岩石中の塩素の定量方法としては、加熱追出し法と融解法がある。ここでは比較的短時間で精度よくできる融解法について詳述する。

試料0.5 g (Wg)^{注3)} を白金るつぼ (30 ml) に正しくはかり取り、試料の 5 ~ 8 倍量の無水炭酸ナトリウムを 0.01 g まで正しくはかって加え、約30分間加熱融解する。放冷後、水約 15 ml を加えて加熱し、融成物をめのう乳鉢に移して飛散しないように注意しながらよく砕き、ピーカー (100 ml) に移し、加温して塩素を溶解する。マンガンの呈色 (緑色) のあるときには過酸化水素水 (1 + 9) 1, 2 滴を加えて還元する。放冷後ガラス汙過器 (G 4) で吸引汙過する。白金るつぼに附着している残さはポリスマンでこすって完全にガラス汙過器に移し、温水で洗浄する。汙・洗液に硝酸 (6 N) を計算量^{注4)} 加えて中和したのち、メスフラスコ (50 ml) に移し水で定容とする。この中から共せん付ガラス比色管 (30 ml) に 20 ml を正しく分取し、硫酸第二鉄アンモニウム溶液 [硫酸第二鉄アンモニウム・24 水塩 60 g を硝酸 (6N) 1 l に溶かす] 4 ml, チオシアン酸第二水銀アルコール溶液 [チオシアン酸第二水銀 1.5 g をエチルアルコール (95 vol %) 500 ml に溶かす] 2 ml を加えよく振混ぜる。約15分間放置して完全に呈色させたのちこの溶液の一部を吸収セル (2 cm) に取り、水を対照として波長 460 nm 付近で吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注5)} から塩素量 (a mg) を求め、次式によって試料中の塩素含有率 (Cl%) を求める。

$$\text{塩素}(\%) = \frac{a/1000}{W} \times \frac{50}{20} \times 100$$

注 3 塩素として 0.25 mg 以下となるようにはかり取る。

4) 無水炭酸ナトリウム 1 g に対しての硝酸 (6 N) の中和量は 3.15 ml である。

5) 標準塩素イオン溶液 [0.01 mgCl/ml, 標準塩素イオン原液 (1.0 mgCl/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0 ~ 10 ml (Cl として 0 ~ 0.10 mg) を共せん付ガラス比色管 (30 ml) に段階的に正しく分取し、水で正しく 20 ml にうすめる。硫酸第二鉄アンモニウム溶液 4 ml, チオシアン酸第二水銀アルコール溶液 2 ml を加え、以下本文と同様に操作して、塩素量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

文 献

- 1) 日本化学会編(1957) 分析化学(上). 実験化学講座, vol. 15(上), 丸善, p. 257.
- 2) 石橋雅義・佐原良太郎(1940) 海洋に関する化学的研究(第6報). 日化, vol. 61, p. 513 ~ 517.
- 3) 内海 喩(1953) 共存する微量塩化物, 硫化物およびチオ硫酸塩の新比色定量法. 日化, vol. 74, p. 608 ~ 611.
- 4) DE GEISO, R. C., RIEMAN III, W. and LINDENBAUM, S. (1954) Analysis of halide mixtures by ion-exchange chromatography. *Anal. Chem.*, vol. 26, p. 1840 ~ 1841.
- 5) CLARKE, F. E. (1950) Determination of chloride in water. *Anal. Chem.*, vol. 22, p. 553 ~ 555.
- 6) KOLTHOFF, I. M. and ELVING, P. J. (eds.) (1961) *Treatise on analytical chemistry*. part II, vol. 7, Interscience, New York, p. 398 ~ 399.
- 7) KOLTHOFF, I. M. and ELVING, P. J. (eds.) (1961) *op. cit.*, p. 401.
- 8) 岩崎岩次・桂 敬・坂戸直行(1955) 火山岩中の塩素の定量法. 日化, vol. 76, p. 1116 ~ 1119.

17. 水 銀

Hg; 原子番号 80; 原子量 200.59; 比重 13.59; 融点 -38.87°C ; 沸点 356.58°C ; イオン半径 $0.97\text{A}(+1)$, $1.10\text{A}(+2)$; 酸化数 $+1$, $+2$

17.1 存在と資源

水銀は親銅元素に属し, 地殻中の平均存在量は 0.08 ppm である.

種々の岩石中の水銀の平均含有量は, 火成岩では超苦鉄質岩 0.0 n ppm , 玄武岩 0.09 ppm , 花こう岩 0.08 ppm である. 堆積岩では, けつ岩 0.4 ppm , 砂岩 0.03 ppm , 炭酸塩岩 0.04 ppm である. また深海堆積物のうち, 炭酸塩は 0.0 n ppm , 粘土は 0.0 n ppm である.

土壌中の水銀含有量は $0.03 \sim 0.3\text{ ppm}$ であるが, 硫化鉱床地域では数 ppm を示すことがある.

自然水中の水銀含有量は $0.01 \sim 0.1\text{ ppb}$, 海水中では $0.03 \sim 1.2\text{ ppb}$ である.

大気中の水銀含有量は太平洋上で $0.6 \sim 0.7\text{ ng/m}^3$ であるが, 地域あるいは季節による差異が大きい. 例えば, ポーフィリー銅-鉱床上部では $12 \sim 53\text{ ng/m}^3$, 水銀鉱床上部では $12 \sim 1200\text{ ng/m}^3$, カリフォルニアでは冬季 $1 \sim 25\text{ ng/m}^3$, 夏季 $1.5 \sim 50\text{ ng/m}^3$ などである.

そのほか, 火山ガス, 温泉ガスなどにもかなりの量の水銀が含まれている.

自然界における水銀の存在量については1970年に米国地質調査所で総括されたが, そのデータの一部分を第II-4表に示す¹⁾.

第II-4表 自然界における水銀の含有量

試料	水銀量 ppb	試料	水銀量 ppb
岩石 花こう岩G-1標準試料	155	土壌(ブリティッシュコロンビア)	10~50
" G-2 "	55	" (鉱床付近)	50~2500
輝緑岩 W-1 "	231	自然水(ドイツ, ソ連)	0.7~4.2
玄武岩 BCR-1 "	9	海水(世界各地)	0.03~1.2
安山岩 AGV-1 "	17	" (水俣湾)	1.6~3.6
石灰岩(ドイツ)	66	雨水	0.2
" (ソ連)	31	大気(太平洋上)	0.6~0.7 ng/m ³
砂岩(")	39	" (カリフォルニア冬期)	1~25 ng/m ³
" (")	97	" (" 夏期)	1.5~50 ng/m ³
けつ岩(ドイツ)	300	" (ポーフィリーカッパー)	12~53 ng/m ³
" (")	510	" (鉱床上部)	12~1200 ng/m ³
" (")		" (水銀鉱床上部)	12~1200 ng/m ³
オイルけつ岩(ソ連)	170~1500	火山ガス(ソ連)	300~4000 ng/m ³
海底赤粘土(大西洋)	1000	温泉ガス(ソ連)	10000~18000 ng/m ³
" (太平洋)	200	火山ガス凝縮水(ソ連)	0.2~72
" (黒海)	1200	温泉水(ソ連)	0.5~4
マンガンジュール(大西洋)	<1~ 810	植物 はんの木幹部 (水銀鉱床地域)	1000
" (太平洋)	<1~ 775	" えぞ松幹・葉部(")	1000~1500
土壌(カリフォルニア)	20~ 200	" 白樺幹部(")	500~2000
		" (非鉱床地域)	<500

元素のサイクルの過程において、水銀は生物圏に濃集する元素のうちの一つである。例えば、水銀の多い地域の土壌に生育するはこべのさやのなかに水銀粒子ができていた例があり²⁾、また、公害問題で水俣あるいは阿賀野川などの水銀中毒にみられるように、人間、魚類などの体内への水銀の濃集などがある。

水銀の鉱物は約25種類あるが、そのうち重要なものは自然水銀 native mercury Hg, しん砂 cinnabar HgS, メタしん砂 metacinnabar HgS, 角水銀鉱 calomel Hg₂Cl₂, モントロイダイト montroydite HgO, リビングストーン石 livingstonite Hg Sb₄S₇, シュバルツ石 schwarzite 4(Cu₂Hg₂)S·Sb₂S₃ などがある。

水銀はそのほとんどが低温熱水性鉱床に産し、一部は噴気鉱床、砂鉱床が採掘対象となっている。

主要鉱床は、世界的には環太平洋地域と地中海-ヒマラヤ地域の二つの大きな造山地帯にほとんど集中しており、Almaden (スペイン), Monte Amiata 地区 (イタリア), ウクライナ地方 (ソ連), New Almaden, New Idria, Oat Hill (米国), 貴州省銅仁 (中国), Idria (ユーゴスラビア), Huancavelica (ペルー), Huitzuco (メキシコ) が主な産地となっている。

わが国の水銀鉱床は、低温熱水性で地表の浅い部分に鉱脈ないし鉱染形で、新生代の火山岩に伴うものと、西南日本の中央構造線の両側に分布するものがあり、後者の一部は蛇紋岩に伴うものもある。前者の代表的なものは、イトムカ、竜昇殿鉱山 (北海道) が有名であり、後者の例としては大和鉱山 (奈良県) がある。砂鉱床の例としては幌加内、北見鉱山 (北海道), 蛭子館鉱山 (岩手県) などの一部にみられる。

採掘の主鉱石は、わが国の場合は自然水銀、しん砂であるが、海外ではこれらのほかにシュ

バルツ石、リビングストーン石などで、一部には四面銅鉱中に少量含まれているのが回収されている例がある。

水銀は低温の浅熱水性硫化鉱物にも濃集する傾向がある。一例として熱水性の鉱床のせん亜鉛鉱中の水銀含有量を各ステージについてみると、浅熱水性の場合は1000 ppm、中熱水性は10~100 ppm、ペグマタイトあるいは深熱水性は10 ppm 以下である³⁾。また黒鉱鉱床の黒鉱中にも数10 ~ 数1000 ppm の水銀を含む。

なお、世界における水銀の既知埋蔵量は少なく、利用できる資源を使いつくす最初の金属になる可能性が高いとあやぶまれている。

なお水銀の単位はフラスコが用いられ、1 フラスコは76ポンド (約34.5kg) である。

17.2 化学的性質

水銀はⅡ族Bに属するが、同族の亜鉛、カドミウムとは性質を異にする。

水銀は銀白色の常温では液相を示すただ一つの金属で、非常に高い揮発性を有する。

湿った空気中では常温でも酸化され、表面に酸化皮膜を生じる。

硝酸、王水、熱硫酸にはよく溶けるが、塩酸、希硫酸には溶けない。金、銀、銅、亜鉛などとアマルガムを作る。

酸化物としては、酸化水銀(Ⅰ) Hg_2O (黒色) と酸化水銀(Ⅱ) HgO (黄色または赤色) がある。いずれも酸に溶ける。300°C以上に熱すれば水銀と酸素に分解する。

原子価は正の1価および2価であるが1価は形式上考えられるに過ぎない。化合物には水銀(Ⅰ)化合物と水銀(Ⅱ)化合物があり、前者のイオンは水銀(Ⅰ)イオン Hg_2^{2+} 、後者のイオンは水銀(Ⅱ)イオン Hg^{2+} で表わす。

定性分析第Ⅰ属に属し、水銀(Ⅰ)イオンは塩酸で塩化物を沈殿する。

つぎに主なイオン反応を示す。

水銀(Ⅰ)イオン：水酸化アルカリは灰黒色の沈殿 (黄色の酸化水銀(Ⅱ)と黒色微粒子の金属水銀の混合物) を生ずる。この沈殿は試薬の過剰に溶けない。

アンモニア水は黒色のアミノ水銀(Ⅰ)塩、例えば硝酸水銀(Ⅰ)溶液からアミノ水銀(Ⅰ)の硝酸塩 $\text{Hg}_2(\text{NH}_2)\text{NO}_3$ を沈殿するが不安定である。

塩酸は塩化水銀(Ⅰ) Hg_2Cl_2 を沈殿する。この沈殿は水、塩酸には溶けないが硝酸、王水に溶ける。

炭酸アルカリは黄白色の炭酸水銀(Ⅰ) Hg_2CO_3 を沈殿するが、この沈殿は分解して金属水銀と酸化水銀(Ⅱ)の混合物 (灰黒色) になる。

硫化水素は硫化水銀(Ⅰ) Hg_2S を生成するが沈殿せず、直ちに黒色の硫化水銀(Ⅱ) HgS と金属水銀の沈殿となる。

シアン化カリウムは灰黒色の金属水銀を析出しながら同時に水溶性のシアン化水銀(Ⅱ) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ を生成する。

クロム酸カリウムは冷時かっ色の塩基性クロム酸水銀(Ⅰ) $3\text{Hg}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Hg}_2\text{O}$ を沈殿する。

銅板を水銀塩(Ⅰ)の中性溶液に浸すと灰色のはん点を生ずる。これは金属水銀とのアマルガムの生成による。銅板を加熱すると水銀は揮散する。

水銀(Ⅰ)イオンは錯イオンの形成能はほとんどない。

水銀(Ⅱ)イオン：水酸化アルカリは黄色の酸化水銀(Ⅱ)を沈殿する。

アンモニア水は硝酸水銀(Ⅱ)溶液から白色の塩基性アミノ水銀(Ⅱ)、別名オキシアミノ水銀(Ⅱ)の硝酸塩 $[\text{OHg}_3\text{NH}_2] \text{NO}_3$ を沈殿する。塩化水銀(Ⅱ)溶液からはアミノ塩化水銀(Ⅱ) $\text{Hg}(\text{NH}_3)\text{Cl}$ の白色沈殿を生成する。

塩酸または塩化物は沈殿を生じない(水銀(Ⅰ)イオンとの相違)。

炭酸ナトリウムは硝酸水銀(Ⅱ)溶液から冷時赤かっ色の塩基性炭酸水銀(Ⅱ) $\text{Hg}(\text{HgO})_3\text{CO}_3$ を沈殿するが煮沸すると黄色の酸化水銀(Ⅱ)に変わる。塩化水銀(Ⅱ)溶液からは冷・熱時とも赤かっ色の塩基性塩化水銀(Ⅱ) $\text{Hg}(\text{HgO})\text{Cl}_2$ を沈殿し、この沈殿は煮沸しても酸化水銀(Ⅱ)にはならない。

シアン化カリウムは可溶性のシアン化水銀(Ⅱ)を生成する。

硫化水素は酸性～アンモニアアルカリ性から黒色の硫化水銀(Ⅱ)を沈殿する。また水酸化アルカリ溶液からは沈殿しないか、あるいはしても不完全である。これは水溶性のチオ水銀酸イオン $[\text{HgS}_2]^{2-}$ を生成することによる。

塩化第一すずは灰黒色の金属水銀を生成する。

銅板を水銀(Ⅱ)溶液に浸すとアマルガムとなり灰色のはん点が生ずる。銅板を加熱すると水銀は揮散する。

よう化カリウム溶液の少量を滴加すると赤色のよう化水銀(Ⅱ) HgI_2 を沈殿し、この沈殿は試薬の過剰に溶け無色となる。これは水溶性の四よう素水銀酸カリウム K_2HgI_4 の生成による。四よう素水銀酸カリウムの水酸化アルカリ性溶液はネスラー試薬と呼ばれアンモニウムイオンの検出に用いられる。

水銀(Ⅱ)イオンは錯塩の形成能が強く、安定な錯塩である四よう素水銀イオン $(\text{HgI}_4)^{2-}$ 、四シアノ水銀イオン $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、四ロダノ水銀イオン $[\text{Hg}(\text{NCS})_4]^{2-}$ 、ジチオ水銀イオン HgS_2^{2-} 、四クロロ水銀イオン HgCl_4^{2-} 、などを形成する。またEDTA、ジチゾン、ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾンなどの有機試薬とも錯塩を作る。

水銀およびその化合物は大別して無機水銀と有機水銀に分けられ、前者は金属水銀と水銀イオン化合物、後者はアリル水銀化合物とアルキル水銀化合物がある。

水質汚濁防止法では人の健康の保護に関する環境基準として、総水銀は0.0005 ppm 以下、アルキル水銀は検出されないことと規定されている。

17.3 分析方法概論

17.3.1 分解方法

試料の調製に際しては水銀は加熱によって揮散するので乾燥器での乾燥は避け、自然乾燥させる。

試料の分解は酸化性の酸による分解が多く用いられる。

鉍石試料の分解には王水、硫酸と硝酸カリウムによる方法などが用いられる。

土壌、岩石試料の分解には王水による方法がよく用いられる。また土壌の場合は分解フラスコに還流冷却器をつけ硫酸-過マンガン酸カリウムの共存で分解する方法もある。

金板上にアマルガムとして重量法で定量する場合、あるいは無炭原子吸光分析などの場合は、試料を加熱することにより水銀を一度気化する方法が用いられる。

炭酸アルカリによる融解法は水銀が揮発するので用いられない。

17.3.2 分離方法

沈殿法 硫化水素法：水銀を定性分析第3属以下の元素と分離するには、塩酸酸性溶液に硫化水素を通じて第2属の元素と一緒に硫化物として沈殿させる。この操作により、鉄、アルミニウム、クロム、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、アルカリ土類金属、アルカリ金属などから分離される。

水銀を第2属および銀から分離するには、上記の硫化物沈殿を硫化アルカリに水酸化アルカリを添加した溶液を加えて加温すると、水銀はひ素、アンチモン、すずなどと同様に溶解する。

水銀をひ素、アンチモン、すずから分離するには、上記硫化アルカリに溶解した溶液を塩酸で微酸性とし、硫化水素を通じて硫化物として沈殿させたのち分別し、沈殿に硫化アンチモニウム溶液を加えて加温すると硫化ひ素および硫化すずは溶解し水銀と分離される。

水銀を銀から分離するには、銀を塩化銀として沈殿させる。

溶媒抽出法 よう化水銀(Ⅱ)法：試料溶液によう化カリウム溶液(1%) 3 ml、次亜りん酸ナトリウム溶液(10%) 10 ml、塩酸(1+1) 6 mlを加え全量の水で35 mlとし、イソアミルアルコール5 mlと振混ぜるとよう化水銀(Ⅱ)として有機相に抽出される。

チオシアン酸塩法：試料溶液にチオシアン酸カリウム溶液を過剰に加え、pHを3.6~6.5に調節したのち、酢酸エチル、ブチルアルコール、イソアミルアルコールなどの有機溶媒と振混ぜると有機相にチオシアン酸水銀として抽出される。

ジチゾン法：試料溶液にくえん酸ナトリウム溶液(40 w/v%)を加え、pHを緩衝溶液で5前後に調節したのち、EDTA(またはCyDTA)溶液、亜硫酸水素ナトリウム溶液、ジチゾン四塩化炭素溶液を順次加えて振混ぜると水銀ジチゾン錯塩は四塩化炭素相に抽出される。

そのほか、ジエチルジチオカルバミン酸塩による水銀錯塩を有機溶媒に抽出する方法もある。

気化法 固体試料を約500°C前後に加熱すると、水銀は気化して他の元素から分離する。これを金板上にアマルガムとして固定するか、あるいは過マンガン酸カリウム溶液に捕集する。

17.3.3 定量方法

1) 重量法 アマルガム法：固体試料と鉄粉(還元鉄)の混合物を磁器のつぼに取り、試料の表面を鉄粉で覆いその上に金板をすき間のないように乗せ、金板を冷却しながらつぼを加熱して水銀を気化させ金板上にアマルガムを生成させたのち、冷後金板の重量をはかって水銀量を求める(17.4.1参照)。

塩化水銀法：硝酸酸性試料溶液を炭酸ナトリウムで中和し、塩酸(1+100)を滴加し、亜りん酸塩溶液(50%)を加えて水銀(Ⅱ)を水銀(Ⅰ)に還元し、つねに振混ぜながら55±5°Cの水浴上で沈殿を熟成させる。12時間後にガラス濾過器で濾過し、110±10°Cで乾燥し塩化水銀(Ⅰ)Hg₂Cl₂として重量をはかる。

硫化水銀法：試料溶液に過マンガン酸カリウム溶液を加えて水銀を酸化したのち、硫化アン

モニウム溶液を加えて硫化水銀を一度沈殿させる。ついで水酸化ナトリウム溶液（8%）を溶液の黒色がうすくなるまで加え、煮沸して更に水酸化ナトリウム溶液を滴加し硫化水銀(II)を溶解し濾過する。濾液に硝酸アンモニウム溶液（15%）を滴加して加熱し硫化水銀(II)を沈殿させる。沈殿はガラス濾過器で濾過し105℃で乾燥して硫化水銀 HgS の重量をはかる。

2) 容量法 チオシアン酸塩滴定法：試料溶液に過マンガン酸カリウム溶液を加えて酸化したのち、硫酸第二鉄アンモニウム溶液（10%）を指示薬として加え N/10 チオシアン酸アンモニウム標準溶液で滴定する（17.4.2参照）。本法は銀、塩素、亜硝酸、多量の鉛、銅などが妨害になる。

EDTA 滴定法⁴⁾：試料溶液にマグネシウム-EDTA 溶液を加え置換されたマグネシウムを EDTA 標準溶液で滴定する。本法はマンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、鉛、インジウムなどが共存する場合は含量が求められる。水銀のみを定量するときは、滴定後よう化カリウムを加え EDTA と結合している水銀をよう素錯塩とし、遊離した EDTA を亜鉛標準溶液で滴定する。

ジチゾン滴定法：試料溶液の pH を 1～2 とし、EDTA または CyDTA の共存でジチゾン四塩化炭素標準溶液で緑色になるまで抽出を繰返し、使用したジチゾン四塩化炭素標準溶液の含量から水銀量を求める。銀は妨害するのであらかじめ塩化ナトリウム溶液を加え、塩化銀として沈殿させておく。

3) 比色分析法 ジチゾン法：試料溶液にくえん酸ナトリウム溶液(40 w/v%) 2 ml, メチルオレンジ指示薬を順次加えたのち、アンモニア水で中和し、酢酸ナトリウム緩衝溶液で pH を 5 に調節、ついで EDTA あるいは CyDTA 溶液(5%) 2 ml と亜硫酸水素ナトリウム溶液 1 ml, ジチゾン四塩化炭素標準溶液 0.5 ml を順次加え激しく振混ぜ、2 層に分離後有機相の黄緑色を標準系列と比色する（17.5.1参照）。

4) 原子吸光法 本法には直接噴霧法、還元気化循環法および加熱気化吸引法がある。

直接噴霧法は試料溶液を直接フレーム中に噴霧して波長 253.7 nm における水銀の吸光度を測定して定量する。

還元気化循環法は試料水に塩化第一すず溶液を加えて金属水銀に還元したのち、一定量の空気を通して水銀を気化させ吸収セルに導き波長 253.7 nm における水銀の吸光度を測定して定量する。

加熱気化吸引法には固体試料を直接加熱して水銀を気化させ、それを金線によりアマルガムとして一度捕集して他元素との分離を行ったのち、アマルガムを加熱して水銀を気化させて吸収セルに導き波長 253.7 nm における水銀の吸光度を測定して定量する方法（17.5.2参照）と試料溶液にジチゾン溶液を加えて振混ぜ、水銀ジチゾン錯塩を有機溶媒で抽出分離したのち、有機溶媒を揮発させ、残分を加熱して発生した水銀蒸気を吸収セルに導き、その吸光度を測定して定量する方法がある。

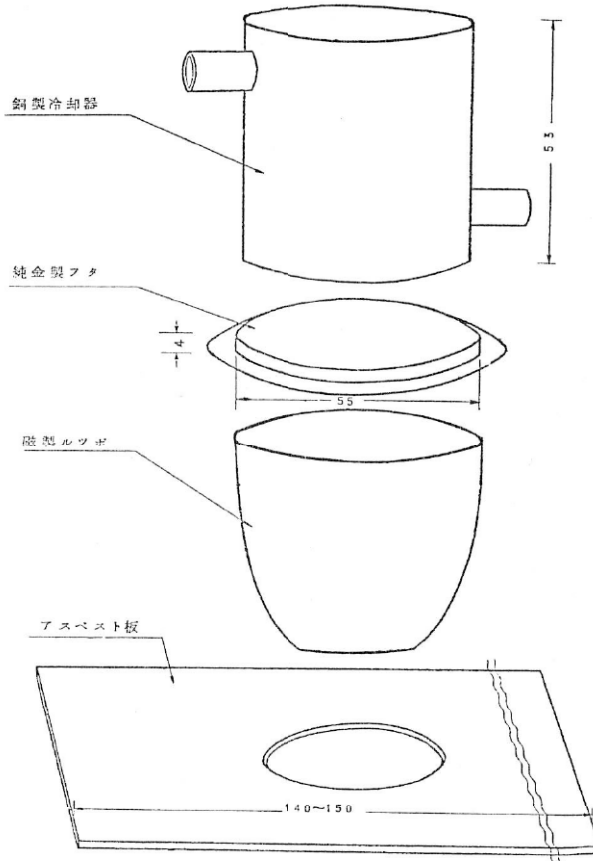
17.4 鉱石中の水銀定量方法

鉱石中の水銀の定量方法は日本工業規格として制定されていない。

ここでは金板アマルガム法による重量法およびチオシアン酸アンモニウムによる容量法について述べる。

17.4.1 金板アマルガム重量法⁵⁾

試料 (Wg)^{注1)}を磁器るつぼ (50 ~ 60 ml, 第II-8 図参照) に正しくはかり取り, 試料量と等量の鉄粉 (還元鉄)^{注2)}を加えてよく混ぜ合わせる. その上部に更に鉄粉を約 5 mm の厚さに散布, ついで酸化亜鉛 (あらかじめ700 ~ 800°C で強熱しデシケーター中で放冷したもの) を 3 mm 程度^{注3)}の厚さに散布する. つぎにあらかじめひょう量した金板 (w_1g , 第II-8 図参照) をるつぼにかぶせて密閉する.



第II-8 図 金板アマルガム法装置
(単位 mm)

このるつぼをアスベスト板 (第II-8 図参照) の穴にはめ込み, るつぼの底部のみ加熱できるようにする.

金板上に冷却器 (第II-8 図参照)をおき, 水を通じて冷却しながらるつぼの底部をごく弱い火で徐々に約 5 分間加熱したのち, 弱火で 15 ~ 20 分間加熱する^{注4)}.

約 20 分間放冷したのち, 冷却水をとめ金板を静かに取りはずす^{注5)}.

るつぼの上部とふちをルーペで観察し水銀が付着していないかを確認する. もし付着してい

る場合は水で湿した濾紙片でその水銀をふき取り、金板上に水銀をこすりつける。

金板はペトリーざらに入れた水の中で静かに洗淨する。ついで水分を除くためエチルアルコール (99.5 vol%) 中に浸し、更にもう一度別のエチルアルコール (99.5 vol%) 中に浸す。金板を取り出して十分にエチルアルコールを除き、60°Cに調節した電気乾燥器に入れて3分間^{注6)}乾燥させたのち、デシケーター中で放冷後、その重量 (w_2g) をはかり、次式により試料中の水銀含有率 (Hg %) を算出する。

$$\text{水銀(\%)} = \frac{w_2 - w_1}{W} \times 100$$

定量後の金板は硝酸 (1 + 1) に浸して水銀を溶かし、水洗したのち加熱して完全に水銀を除く。なお、加熱はドラフト中で電熱器を用いて行う。

注 1) 試料はつぎの表を標準としてはかり取る。

水銀含有率(%)	はかり取り量(g)
1未満	10
1以上8未満	5
8以上15未満	2
15以上30未満	1
30以上	0.5

- 2) 水銀含有率1%以上の高品位銦または硫化物を多量に含有するときは、試料はかり取り量の倍量あるいはそれ以上加える。
- 3) 有機物またはひ素化合物を含む試料のときは5~10 mmの厚さとする。
- 4) この際るつぼの上半分が加熱されないように注意し、るつぼの底がわずかに赤熱する程度とする。特に金板は常温に冷却されていなければならない。強熱は低値の原因となる。
- 5) 水分の多い試料の場合、金板に水分が凝縮して水銀の捕集を妨害したり、水滴が落ちてるつぼの内容物を飛散させたりするので、このような試料には加熱前にエチルアルコール(99.5 vol%)を4, 5滴加えるとよい。
- 6) 時間が長くなると水銀が揮散し、低値の原因となる。

17.4.2 チオシアン酸塩滴定法^{6,7)}

試料0.5 g (Wg) をコニカルビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、硝酸カリウム1.5 gと硫酸10 mlを加えて加熱し硫酸白煙を発生させる^{注7)}。

冷後、水約100 mlを注意しながら加え、静かに煮沸して溶解する。過マンガン酸カリウム溶液(3%)を滴加して微紅色とする。放冷後、過マンガン酸イオンの紅色が消えるまで硫酸第一鉄溶液(5%)を滴加する。

15°C以下に冷却し、硫酸第二鉄アンモニウム溶液(10%)を指示薬として2 mlを加え、N/10チオシアン酸アンモニウム標準溶液で滴定し、最後の1滴で赤かっ色になった点を終点(v ml)とする。

次式により試料中の水銀含有率 (Hg %) を算出する。

$$\text{水銀(\%)} = \frac{0.01003 \times v}{W} \times 100$$

注 7) 試料中にハロゲンが含まれる場合は弱火で硫酸が乾固するまで加熱してハロゲンを除く。

17.5 土壌・岩石中の水銀定量方法

土壌および岩石中の水銀の定量法としてはジチゾンによる比色法、無炎原子吸光法、発光分光分析法などがあるが、微量の水銀の定量には前二法が適している。

ここではジチゾン比色法⁹⁾と無炎原子吸光法について述べる。

17.5.1 ジチゾン比色法

試料0.5～1 g (Wg) をビーカー (50 ml) に正しくはかり取り、王水 2 ml を加えて1時間以上放置後砂浴上で低温で加熱分解する。液面が皮膜状を呈したならば^{注8)}加熱をやめ水 5 ml を加えて可溶性塩を溶かす。

これを比色管 (30 ml, ポリエチレンせん付, 5 ml ごとの目盛り付) に漏斗 (径 4 cm) と濾紙 (5種B, 7 cm) を用いて濾過し、熱水で3回洗浄する^{注9)}。

つぎにくえん酸ナトリウム溶液 (40w/v%) 2 ml, メチルオレンジ指示薬 2 滴を加えたのち、アンモニア水 (1+1) を黄変するまで滴加する^{注10)}。

更に酢酸ナトリウム緩衝溶液 (50%, 酢酸ナトリウム・3水塩 500 g を水に溶解して 1 l とし、酢酸を用いて pH を 5 に調節する) 2 ml, EDTA 溶液 (5%) 2 ml^{注11)}, 亜硫酸水素ナトリウム溶液 (5%) 1 ml を順次加えてよく振混ぜる。

つぎにジチゾン四塩化炭素溶液 (0.0005%) 0.25 ml を加えて激しく3分間振混ぜる。

同様操作を空試験液についても行い、有機相の分離をまって試料の有機相と比較し緑色の一致する試料の水銀量を 0 とする。

つぎに空試験液 (これから比色用水銀標準溶液となる) に標準水銀溶液 [2 μg Hg/ml, 標準水銀原液 (1.0 mg Hg/ml) を水で正しく 500 倍にうすめる] 0.1 ml を加え激しく3分間振混ぜ、有機相の分離をまって試料の有機相と比較し、黄緑色の一致する試料の水銀量を 0.2 μg と決める。更に順次、標準水銀溶液 0.1 ml ずつ加え上記と同様操作を行って試料中の水銀量 (a μg) を求め^{注12)}、次式により試料中の水銀含有量 (Hg ppm) を算出する。

$$\text{水銀 (ppm)} = \frac{a}{W}$$

注 8) 過熱は水銀の揮散を招き、また可溶性塩が溶けにくくなる。

9) 液量の増加は好ましくないので少量で洗浄する。

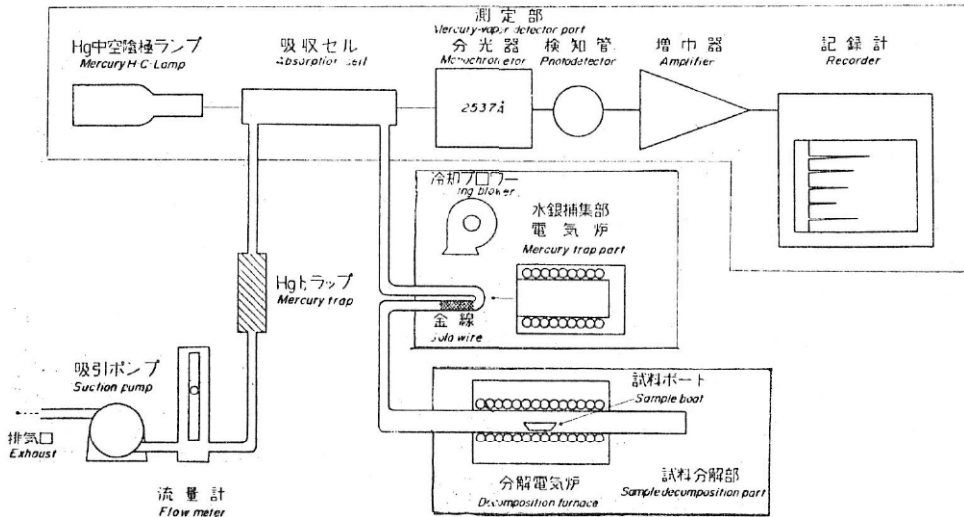
10) アンモニア水 (1+1) を過剰に加えるとつぎに加える緩衝溶液の規定量で pH 5 にならない。中和後長時間放置すると低値を招くので速やかに操作を行う。

11) EDTA 溶液で妨害元素のマスキングが不十分の場合は、四塩化炭素相が赤紫色を呈し定量できない。このような場合は EDTA 溶液とともに CyDTA 溶液 (2%) を 0.5～1 ml 加えるとよい。

注 12) 水銀量が多いと濃赤かっ色になる。この場合はジチゾン四塩化炭素溶液を試料および比色用標準溶液に同量ずつ加えてから操作を行う。

17.5.2 無炎原子吸光法⁸⁾

本法は試料を加熱して気化した水銀を一度金線にアマルガムとして捕集したのち、この金線を加熱して再度水銀を気化させ、吸収セルに導き吸光度を測定して水銀量を求める方法である。測定装置の概要を第II-9図に示す。



第II-9図 無炎原子吸光装置

試料0.1 ~ 1 g^{注13)} (Wg) を磁器試料ポート (長さ70 mm, 幅12 mm, 深さ7 mm) に正しくはかり取り, あらかじめ一定流量 (1 l/min) の空気を流通させ, 一定温度 (500°C) に保たれた分解炉に試料ポートごとそう入し, 3分間加熱する^{注14)}。

加熱によって気化した水銀は, あらかじめブローで冷却された水銀捕集部を通過するとき金線^{注15)}と接触してアマルガムを作り捕集される。試料そう入から3分後に磁器ポートを取出し, なお30秒経過したとき吸引ポンプをとめ空気の流通をとめる。

水銀捕集部のU字部をあらかじめ一定温度 (500°C) に保たれた電気炉で加熱しアマルガムの水銀を再び気化させる。

加熱開始から1分間経過後^{注16)}に再び空気を流通 (1 l/min) させ, 気化した水銀を吸収セルに導き, 波長253.7 nm における吸光度を測定し, あらかじめ作成した検量線^{注17)} から水銀量 (a ng) を求め, 次式により試料中の水銀含有量 (Hg ppb) を算出する。

$$\text{水銀 (ppb)} = \frac{a}{W}$$

注 13) 総水銀量として 1 ~ 100 ng になるようにはかり取る。

14) 3分間の加熱で水銀化合物から水銀はほぼ 100% 気化する。

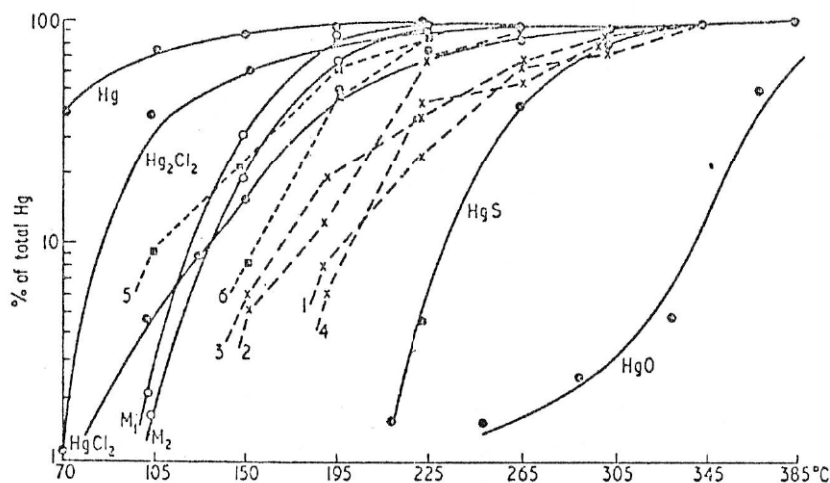
注15) 金線 (径 0.05~0.1 mm) は 1.5 g を使用し, U字管のなかにすき間なくはいるように円柱形に細長くまるめて詰める. アマルガム作成能力が低下したときは硝酸 (1 + 1) で金線を洗浄したのち電熱器上で加熱して再び使用する.

16) 装置の温度表示と水銀捕集部の温度とのずれが生ずるので, 熱電対で水銀捕集部の正確な温度を測定し, 360~370°Cになったとき吸引ポンプを作動させる必要がある.

17) 標準水銀試料 [100 ng Hg/g, 塩化第二水銀 27.0 mg とけい砂 (SiO_2 98 % 以上, あらかじめ 1000°Cに強熱したもの) 19.973 g を正しくはかり取り, めのう製遠心式ボールミルで約40分間摩砕混合する. この 0.100 g にけい砂 9.900 g を加え, 別の遠心式ボールミルで約40分間摩砕混合する. 更にこれから, 0.500 g とけい砂 49.50 g を別のめのう乳鉢に入れ約40分間摩砕混合する] 0~1 g (Hg として 0~100 ng) を磁器ボートに段階的に正しくはかり取り, 以下本文と同様の操作を行い水銀量と吸光度の関係線を作成して検量線とする.

備考 水銀化合物から水銀を気化させるための温度について検討した結果を第II-10図に示す⁹⁾.

水銀化合物は400°Cで130秒, 500°Cで80秒, そして600°Cでは50秒までにほぼ 100% 気化する.



第II-10図 水銀および水銀化合物の温度による気化率について
 M_1 : 雲母, M_2 : 灰曹長石, 1~6: 土壌
 (KOKSOY, M. and BRADSHAW, P. M. D., 1969 による)

文 献

- 1) U. S. GEOLOGICAL SURVEY (1970) Mercury in the environment. 69 p., *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 713.
- 2) RANKAMA, K. and SAHAMA, TH. G. (1950) *Geochemistry*. Univ. Chicago Press, Chicago, p. 334.
- 3) GOLDSCHMIDT, V. M. (1954) *Geochemistry*, Oxford Press, Oxford, p. 277.

- 4) 上野景平(1972) キレート滴定法 (改訂14版). 南江堂, 東京, p. 324 ~ 329.
- 5) 加藤甲壬(1962) 鉱石中の水銀分析法. 15p., 地質調査所化学課資料, no. 23.
- 6) 日本化学会編(1970) 有害物分析法, II-1 水銀. 化学と工業, vol. 23, p. 360 ~ 371.
- 7) 木村健二郎(1949) 無機定量分析. 丸善, p. 93 ~ 100.
- 8) 加藤甲壬・安藤 厚・岸本俊彦(1972) フレームレス原子吸光分析法による岩石, 土
じょう試料中の微量水銀の定量. 分化, vol. 21, p. 1057 ~ 1064.
- 9) KOKSOY, M. and BRADSHAW, P. M. D. (1969) Secondary dispersion of mercury from
cinnabar and stibnite deposits, west Turkey. *Quarterly of Colorado School of Mines,*
International Geochemical Exploration Symposium. vol. 64, p. 353.

18. カリウム

K ; 原子番号 19; 原子量 39.102; 比重 0.86; 融点 63.5°C; 沸点 760°C; イオン半
径 1.33A (+1); 酸化数 +1

18.1 存在と資源

カリウムは親石元素で, ナトリウムその他のアルカリ金属と同様にけい酸塩相に集まる. 石
質いん石中には酸化物として0.25%含まれる.

マグマの分化過程では最終液相に濃集され, 例えば花こう岩のようなけい長質岩中にカリ長
石として晶出する. これはカリウムイオンの半径が他元素に比べて大きく, 分化過程でのけい
酸の格子に入りにくいいためと考えられている.

地殻中ではナトリウムについて多量に存在するが, 反応性が大きいため遊離のまま産出する
ことはない. 平均存在量はカリウムとして2.09%, 火成岩中の平均含有量は花こう岩3.34%,
玄武岩0.83%であり, 堆積岩中の平均含有量は砂岩1.07%, けつ岩2.66%, 炭酸塩岩0.27%,
土壌中には1.36%存在する. 天然の河川水中には世界河川の平均値として 2.3 ppm, 日本の河
川平均値は 1.19 ppm, 海水中には 380 ppm 含まれている. 陸生植物には多く含まれていて,
その灰分中に炭酸カリウムとして約30%存在する. 生物の細胞内ではナトリウムとともに生命
の維持に必要な陽イオンで, 血液には 150 ~ 250 mg/100ml 含まれる.

カリウムを含む主なけい酸塩鉱物としてはカリ長石 potassium feldspar KAlSi_3O_8 が最も重
要で, サニディン, 正長石, 微斜長石, アデュラリア, など多くの多形が知られており, 重要
な造岩鉱物の一つである. 白雲母 muscovite $\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_4$ も含カリウム鉱物であ
るが, 広義には絹雲母 sericite, イライト illite, 加水白雲母 hydromuscovite も白雲母と同じ鉱
物とみなされている. 黒雲母 biotite は四つの端成分鉱物の固溶体であり, いずれもカリウムを
含有するが代表的なものは金雲母 phlogopite $\text{K}_2\text{Mg}_6(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_4$, アンナイト annite
 $\text{K}_2\text{Fe}_6\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_4$ である. このほか準長石に属する白りゅう石 leucite KAlSi_2O_6 , かす
み石 nepheline $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$, カリオフィライト kaliophilite KAlSiO_4 が知られており, 輝
沸石 heulandite も通常多少のカリウムを含む.

浅海性堆積物に産出する海緑石 glauconite $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{-1}(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$

(OH)₂ は通常 6 ~ 7% の K₂O を含有する。

火山岩と火山砕屑物中に変質鉱物として産出するセラドナイト celadonite (K, H₂O)(Mg, Fe)₂Si₄O₁₀(OH)₂ は含カリウム雲母族の一つである。

硫酸塩鉱物としては明ばん石 alunite KAl₃(SO₄)₂(OH)₆ などが代表的なもので、このほか蒸発岩鉱床中に多くのカリウム塩が産出するがこれらは資源の項で述べる。

二次ウラン鉱物として重要なカルノー鉱 carnotite K₂(UO₂)₂(VO₄)₂・3H₂O もカリウムを含んでいる。

天然に存在するカリウムは ³⁹K: 93.08%, ⁴⁰K: 0.0119%, ⁴¹K: 6.91% の同位体組成をもっていて、このうち ⁴⁰K は壊変して ⁴⁰Ca と ⁴⁰Ar を生成する。含カリウム鉱物中の ⁴⁰K 量と ⁴⁰Ar 量とを測定することにより100万年~10億年代の岩石鉱物の年代測定ができる。

カリ資源は肥料として不可欠のものである。カリウムそのものは豊富にある元素で、上に述べたような各種鉱物に含まれているが、資源として要求されているものは可溶性カリウムである。そのため古くは植物の灰からこれを求めていたので、イギリス、ドイツでは多くの森林が失われたといわれる。その後ドイツ、フランス、スペインおよび米国などに蒸発岩鉱床が発見され、開発利用されるようになった。

海水を蒸発して1/25に濃縮すると、マグネシウム、カリウムを含む雑ろ石 polyhalite K₂Ca₂Mg(SO₄)₄・2H₂O が析出しはじめる。この蒸発作用で末期に析出するカリ岩塩(シルビン) sylvite KCl と光ろ石 carnallite KMgCl₃・6H₂O は最も資源的に重要なカリウム鉱物となっている。硫酸カリウムの原料となるカイナイト kainite KMg(SO₄)Cl・3H₂O、ラングバイナイト langbeinite K₂Mg₂(SO₄)₃ も蒸発作用の末期に析出する。

酸化カリウムとしての含有量は、ドイツのカリ岩塩は12 ~ 22%、光ろ石は8 ~ 15%、米国ニューメキシコ州のカルズバッドのカリ岩塩は20 ~ 21%といわれている。

また乾燥地帯の凝華物(毛細管現象によって生成する蒸発沈殿物)として産するチリ硝石原鉱には硝石 niter KNO₃ が含まれている。

もう一つの重要なカリウム資源は内陸盆地の塩水である。パレスチナの死海と米国カリフォルニアの Searles Lake はカリ塩を多量に生産した実績がある。死海の塩水の全固形分中のカリウム含有量は1.70%であるが、通常の海水では全固形分中のカリウム含有量は1.10% (全固形分中のナトリウム含有量は海水は30.61%で死海の塩水は6.33%である)で相対的にカリウムに富んでいる。内陸の塩水湖の場合、その化学組成はそれぞれの湖で大きく変化している。

現在カリウムを多産している国は米国、ソ連、西ドイツ、カナダ、東ドイツ、フランスで、世界の90%以上をこの6カ国が生産している。このほか、イタリア、スペイン、イスラエル、イギリスなどにもその存在が知られている。全世界における埋蔵量は膨大であり、今日の生産速度をはるかに上回る生産が、今後何世紀にもわたって可能であるといわれている。

しかし、わが国では乏しい資源である。わが国には蒸発岩は存在せず、中生代末または第三紀の火山岩や火山砕屑岩が変質交代された明ばん石を主体とする鉱床(兵庫県の栲原鉱山などのろう石鉱床や、静岡県伊豆鉱山など)、火山地帯のジャロサイト、静岡県伊豆下田の万蔵山、福島県滝谷などにみられるカリ質石英粗面岩、宮城県福岡村の海緑石などが小規模に利用され、このほか絹雲母やひる石の一種である加水黒雲母が研究に供されたことがある。

このほかカリ長石およびカリ長石を主体とする岩石が窯業原料として用いられる。

18.2 化学的性質

カリウムはI族A（アルカリ金属）に属している。金属カリウムは銀白色のやわらかい金属で、金属ナトリウムよりはややかたい。低温でもろくなる。電氣的陽性が強く、空気中では酸化されて速やかに光沢を失う。ときには発火することもある。水とは -100°C においても反応して水素を発生し水酸化カリウムを生じ、常温では反応熱のため生じた水素が発火する。ハロゲンと激しく反応し、ふっ素とは白熱して化合する。ハロゲン化水素とは常温では徐々に、加熱すると激しく反応する。他の金属のけい酸塩、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、りん酸塩、酸化物および水素化物を還元して、その金属を遊離することがある。ナトリウムとの合金は常温で液体である。

酸化物としてはつぎの4種、酸化カリウム K_2O 、過酸化カリウム K_2O_2 、三酸化二カリウム K_2O_3 、超酸化カリウム KO_2 が知られているが、酸化カリウムが一般的である。

酸化カリウムは、白色粉末で加熱すると淡黄色となり、冷やせば白色になる。収湿性で、水と激しく反応して水酸化カリウムを生ずる。エチルアルコール、エーテルに溶ける。

そのほかの酸化物は、黄～だいたい色の粉末で、水と反応して酸素を発生して水酸化カリウムとなる。

水酸化カリウム KOH は、か性カリとも呼ばれ白色不透明の塊である。水に溶けやすく、水溶液は強いアルカリ性を示す。水酸化ナトリウムより腐食性が強く、水分および二酸化炭素を吸収する性質も強い。

炭酸カリウム K_2CO_3 は無水塩のほか、 $1\frac{1}{2}$ 水塩、2水塩がある。無水塩は白色粉末で潮解性がある。エチルアルコールに溶けない。

陰イオンが無色のときカリウム塩は無色である。ほとんどすべて水溶性であって、難溶性の塩は数種に過ぎない。強酸のカリウム塩の水溶液は中性を示すが、弱酸の塩の水溶液は加水分解してアルカリ性を呈する。

カリウムイオン K^+ は、定性分析第6属に属する。つぎに主なイオン反応を示す。

過塩素酸は、白色結晶性の過塩素酸カリウム KClO_4 を沈殿する。過塩素酸カリウムは、水に難溶（溶解度は 0°C で0.75、 100°C で21.8）、エチルアルコールには更に難溶（ 21°C で0.008）であり、無水ブチルアルコール・酢酸エチル等量混液に溶けない。ルビジウム、セシウムなどのイオンはカリウムと同じように沈殿する。過塩素酸カリウムを有機物とともに加熱すると、爆発することがある。

酒石酸と酢酸ナトリウムは、中性の濃厚溶液から白色結晶性の酒石酸水素カリウム（酒石） $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ を沈殿する。この沈殿は水および酢酸に難溶であるが、希鉍酸、水酸化アルカリ、炭酸アルカリに易溶である。

塩化第二白金酸は、酸性または中性の溶液から黄色八面体の結晶、塩化第二白金酸カリウム $\text{K}_2(\text{PtCl}_6)$ を沈殿する。エチルアルコール（75 vol%）にほとんど不溶、希酸に難溶である。アンモニウム、ルビジウム、セシウム、タリウム(I)などのイオンはカリウムと同じ沈殿を生じる。

ヘキサニトロコバルト(III)酸ナトリウム（亜硝酸コバルトナトリウム）は、弱酸性または中性溶液から黄色結晶性のヘキサニトロコバルト(III)酸二カリウム・ナトリウム K_2Na

[Co(NO₂)₆]・H₂O を沈殿する。カリウムイオンが過剰のときはヘキサニトロコバルト(Ⅲ)酸カリウム K₃[Co(NO₂)₆] を沈殿する。これらの沈殿は水または希酢酸に難溶である。アンモニウム、セシウム、ルビジウム、リチウムなどのイオンはカリウムと同じ黄色沈殿を生じる(重硝酸コバルトナトリウムはカリ長石の染色判別にも用いられる)。

テトラフェニルほう素ナトリウムは、酸性、中性または水酸化ナトリウムによるアルカリ性溶液からテトラフェニルほう素カリウム K[B(C₆H₅)₄] の白色沈殿を生じる。アンモニウム、セシウム、ルビジウム、タリウム、銀、水銀などのイオン、有機塩基も沈殿を生じる。

ジピクリルアミンナトリウムは、中性溶液から赤色結晶性のジピクリルアミンカリウムを沈殿する。この沈殿は希薄の強酸に難溶である。アンモニウム、タリウム、ルビジウム、セシウムなどのイオンはカリウムと同じ沈殿を生じる。

18.3 分析方法概論

18.3.1 分解方法

一般のけい酸塩岩石にはふっ化水素酸と他の鉱酸で分解する方法と、塩化アンモニウムおよび炭酸カルシウムと混合し半融解するローレンススミス法とがある。

白りゅう石、金雲母などは塩酸などで溶解する。カリ岩塩のようなカリウムのハロゲン化合物、硫酸塩などの鉱物は水に溶解する。

18.3.2 分離方法

沈殿法 試料溶液から直接テトラフェニルほう素ナトリウムでカリウムを沈殿分離する方法と、他の元素を除去しアルカリ塩類のみの溶液とし、この溶液から塩化第二白金酸または過塩素酸でカリウムを分離する方法がある。

他元素を沈殿除去するには、試料溶液に少過剰のアンモニア水を加えたのち、炭酸アンモニウム溶液を加えて汙過する。

テトラフェニルほう素ナトリウム溶液は、酸性、中性または水酸化ナトリウム性溶液から、テトラフェニルほう素カリウムを沈殿する。リチウム、ナトリウムは沈殿しない。EDTAを添加することにより、ビスマス、アルミニウム、鉄(Ⅲ)、クロム(Ⅲ)、銅(Ⅱ)、カドミウム、鉛、亜鉛、ニッケル、マンガン(Ⅱ)、コバルト(Ⅱ)、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウムなどの 100 ~ 200 μg の共存は妨害しないといわれる。

過塩素酸は、アルカリ金属のみを含む中性またはアルカリ性溶液から、過塩素酸カリウムを沈殿する。この沈殿を無水ブチルアルコール・酢酸エチル等量混合溶液で洗浄すればナトリウム、リチウムは溶解し、カリウムと分離できる。

塩化第二白金酸は、アルカリ金属のみを含む弱塩酸性溶液から、塩化第二白金酸カリウムを沈殿する。この沈殿をエチルアルコール (75 vol%) で洗浄すれば、ナトリウム塩は溶解しカリウムと分離できる。

イオン交換法¹⁾ 塩酸性試料溶液 (10 ~ 10.5 N) を Cl 形強塩基性イオン交換樹脂に通し、流出液を乾固に近く濃縮したのち水でうすめ 0.1 ~ 0.2 N 塩酸溶液とする。これを H 形強酸性イオン交換樹脂に通し、水洗したのち、メチルアルコール 10% を含む塩酸 (0.2 N) でナト

リウムを溶離する。

18.3.3 定量方法

1) 重量法 塩化第二白金酸カリウム、過塩素酸カリウムおよびテトラフェニルほう素カリウムとして重量をはかる方法がある。前2法は、アルカリ金属以外の成分を除去する必要があるが、ナトリウムも同時に定量できる利点がある。テトラフェニルほう素カリウムとして定量する方法は、ほとんどの成分を分離する必要がないので、カリウムのみを定量する場合にはすぐれた方法である。

塩化第二白金酸法：カリウムおよびナトリウムの塩化物の含量をはかったのち、少量の水で溶かし、塩化第二白金酸溶液を加え、水浴上で加熱し、ほとんど蒸発したのちエチルアルコール (75 vol%) で数回傾斜法で洗浄し、ナトリウム塩を溶解除去する。沈殿を130°Cで乾燥し、塩化第二白金酸カリウムとしてその重量をはかる。塩化物の含量から塩化カリウムに換算した値を差引いて間接的にナトリウムを求めることができる (III.1.11参照)。

過塩素酸法：カリウムおよびナトリウムの塩化物の含量をはかったのち、水を加えて溶かし、過塩素酸を加え、過塩素酸カリウムを沈殿させる。ガラス濾過器で濾過し、過塩素酸を含むエチルアルコールで洗浄し、沈殿を130°Cで乾燥し過塩素酸カリウムとして重量をはかる。有機物の共存で加熱すると爆発し危険なので濾紙は使用しない。

テトラフェニルほう素ナトリウム法：アンモニウム、ルビジウム、セシウム、銀、タリウム (I)、水銀などのイオンも沈殿するが、一般の岩石、鉱物の場合これらはほとんど存在しないので、あらかじめ共存物質を分離する必要はない。カリウムを含む弱酸性溶液にテトラフェニルほう素ナトリウムを加え、テトラフェニルほう素カリウムを沈殿させ、これを濾別して乾燥し重量をはかる (III.2.9.2参照)。

2) 容量法²⁾ カリウムを含む溶液に過剰のテトラフェニルほう素ナトリウムを加え、生じた沈殿を濾別し、濾液中の試薬の過剰をチタン黄を指示薬として塩化ベンザルコニウム (局方名) などの第4級アンモニウム塩で逆滴定する。

3) 炎光法 塩酸性溶液を空気-アセチレンまたは酸素-水素フレイム中に噴霧して、波長 769 nm または 766 nm の輝度を標準溶液と比較して定量する。カリウムの定量にはナトリウムが共存すると影響することがある。また共存元素の影響を防ぐために、試料溶液をうすめて共存量を少なくするのも一方法である (III.2.9.1参照)。

文 献

- 1) 今井次郎・吉田信雄(1972) ナトリウムテトラフェニルほう素による肥料中の加里の定量法について(II)容量法。農林省農業技術研究所、農技研肥料化学科資料、no. 69, p. 1 ~ 43.
- 2) 吉村 恂・脇 博彦(1957) イオン交換樹脂を用いた珪酸塩分析法。分化, vol. 6, p. 362 ~ 369.

19. マグネシウム

Mg ; 原子番号 12; 原子量 24.312; 比重 1.74; 融点 650°C; 沸点 1107°C; イオン半径 0.66Å; 酸化数 +2

19.1 存在と資源

マグネシウムは親石元素で、地殻中には平均2.33%存在する。コンドライト質いん石中には平均14.3%のマグネシウムが含まれている。

天然には炭酸塩、けい酸塩の形で多く存在し、わずかに硫酸塩、酸化物、水酸化物、ほう酸塩、ふっ化物などの存在も知られている。しかし、カルシウムのようなりん酸塩の存在は知られていない。

火成岩中のマグネシウムは、マグマ分化過程の初期に鉄とともに晶出し、塩基性岩、超塩基性岩に多く存在する。これらを苦鉄質岩 mafic rock と称している。すなわち、かんらん岩中には酸化マグネシウムとして20～40%含まれているが、安山岩では3～5%、花こう岩では1～3%で、二酸化けい素量が増すほど含有量は減少する。火成岩の全平均含有量は3.5%である。

堆積岩のうち、けつ岩には酸化マグネシウムとして平均2.44%、砂岩には同じく1.16%含まれている。

土壌中におけるマグネシウムは、雲母、角せん石、ドロマイト、じゃ紋石、粘土鉱物などの形で存在する。このほか粘土鉱物に交換性陽イオンとして、またはコロイドに吸着されて存在するものもある。通常土壌中には酸化マグネシウムとして0.2～2.5%含まれている。吸着されたマグネシウムは、カルシウムよりも溶脱しやすい。

水中におけるマグネシウムは、イオンとして存在し、カルシウムとともに水の硬度を支配する。わが国の河川水のマグネシウム含有量は平均1.9 ppmである。

海水中には約1350 ppm含まれており、そのうちおよそ87%が単一イオンで、11%が硫酸イオンと、1%が重炭酸イオンと、0.3%が炭酸イオンとそれぞれイオン対をなして存在しているといわれる。

海底堆積物中のマグネシウムは、大部分がモンモリロナイト、緑でい石などの粘土鉱物として存在する。

マグネシウムの鉱物について述べる。

炭酸塩としては、主にマグネサイト magnesite $MgCO_3$ とドロマイト dolomite $CaMg(CO_3)_2$ で、前者は変成岩中に、後者は堆積岩中に存在することが多い。方解石 calcite $CaCO_3$ 中にも方解石とドロマイトの固溶体としてのマグネシウムを含むものがあり、高マグネシウム方解石 high magnesian calcite と呼ばれている。この高マグネシウム方解石を主組成とする海生無せきつい動物中のある種のもの（例えば有孔虫）では、生息する海水の温度が高いほどマグネシウム量は増加し、 $^{18}O/^{16}O$ とマグネシウム量が正相関を示すので、これらの生物種においてマグネシウム量は温度計の役割を果たしている。

マグネシウムのけい酸塩鉱物には、つぎのようなものが存在する。苦鉄質～超苦鉄質岩の造岩鉱物として、かんらん石 olivine $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ (苦土かんらん石 forsterite Mg_2SiO_4 と鉄かんらん石 fayalite Fe_2SiO_4 の固溶体), かん火輝石 enstatite $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ (マグネシウム88～100モル%の斜方輝石), しそ輝石 hypersthene $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ (マグネシウム30～50モル%)など, 変成岩の構成鉱物として, 透角せん石 toremolite $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_5\text{O}_{22}(\text{OH, F})_2$, 透輝石 diopside $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$, ジャ紋石 serpentine $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, 滑石 talc $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, 金雲母 phlogopite $\text{K}_2\text{Mg}_6(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH, F})_4$ など, 粘土鉱物として緑でい石 chlorite $(\text{Mg, Fe}^{\text{II}}, \text{Al})_{12}(\text{SiAl})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$, 海緑石 glauconite $(\text{K, Na, Ca})_{-1}(\text{Al, Fe}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg})_2(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, サポナイト saponite $\text{M}^{\text{I}}_{0.67/2}\text{Mg}_3(\text{Si}_{7.33/2}\text{Al}_{0.67/2})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (モンモリロナイトの一種, M^{I} は交換性イオン), ジュエライト deweylite $4\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ひる石 vermiculite $(\text{Mg, Ca})_{0.7}(\text{Mg, Fe}^{\text{II}}, \text{Al})_{5.0}[(\text{Al, Si})_{5.0}\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ などである。なお, アスベスト asbestos は繊維状クリソタイル (ジャ紋石の一種) である。

マグネシウムの硫酸塩は, キーゼライト kieserite $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, しやり塩 epsomite $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, カイナイト kainite $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ などであるが, いずれも海成蒸発岩中にみられる鉱物で, わが国には産出しない。

酸化物は, ペリクレス periclase MgO で, ドロマイトの変成鉱物として粗晶質石灰岩中の接触帯などに産出する。

水酸化物は, ブルーサイト brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ で, ジャ紋岩や緑でい片岩の変質鉱物として産出する。

ほう酸塩としては, 接触変成鉱床中の高温鉱物であるルドウィジャイト ludwigite $(\text{Mg, Fe}^{\text{II}})_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{BO}_5$, 海成蒸発岩にみられる方ほう石 boracite $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ のほか, 小藤石 kotoite $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ が知られている。

ふっ化物としては, セラアイト sellaite MgF_2 が氷河堆積物, 海成蒸発岩, 火山噴出物中にまれに存在することがある。

このほか, スピネル spinel MgAl_2O_4 が変成岩中にしばしば存在する。

またマグネシウムは, 植物体の葉緑素 chlorophyll 中のピロール基の窒素と結合して存在し, 葉緑素の色の要因となっている。

マグネシウム原料としての鉱物資源の中では, その大部分がマグネサイトの一部ブルーサイトが利用されている。マグネサイト鉱床の産状には, つぎの4つのタイプがある。①堆積性マグネサイト鉱床, ②ジャ紋岩の変質鉱床, ③炭酸塩岩石の交代鉱床, ④鉱脈, このうち, 最も重要な資源となっているのは, 炭酸塩岩石の交代鉱床である。

堆積性マグネサイト鉱床とされている例は, 米国ネバダ州の St. Thomas 付近の Muddy River, Overton, カリフォルニア州 Needles のものが知られている。ここでは細粒のマグネサイト層が存在する。成因についてはまだ定説はないが, マグネシウムは第三紀の火山に関連した水(温泉)に由来すると考えられている。鉱石は二酸化けい素と炭酸カルシウムの含有量が多い。

ジャ紋岩中のマグネサイト鉱床は, ギリシャ, 米国カリフォルニア州, カナダのブリテイッシュコロロンビア州の Bridge River 地方をはじめとして多くの地方に存在する。わが国の東防地方(山口県), 野津(大分県)のマグネサイトもこのタイプに属する。

炭酸塩岩石を交代したマグネサイト鉱床は大鉱床を形成する。米国ネバダ州の Gabbs 地方の

鉱床は三疊系のドロマイト層の上部にあり、花こうせん緑岩体の近くに位置する。マグネサイト鉱床とブルーサイト鉱床があり、ともに採掘されている。不純物としては透角せん石、その他けい酸塩が含まれる。ワシントン州の Stevens County では上部プレカンブリア時代のドロマイト中に不規則な形のマグネサイト鉱床が多数存在する。個々の鉱体の規模はまちまちで、数トンから 100 万トン以上のものまでである。この種のマグネサイト鉱床とみなされるものは、第一次世界大戦時に最も重要な役割を果たしたオーストリア、チェコスロバキア、大石橋^{だいせつきょう}（中国東北地方、50 億トンの鉱量を有するといわれる）、カナダのケベック州の Grenville 地方、北朝鮮の南咸鏡省（30 億トンの鉱量）と北咸鏡省などに大規模なものが知られる。

鉱脈としては、じゃ紋岩中にみられるものが多く、じゃ紋岩中の変質鉱床と関連するものが多い。

現在、世界のマグネサイトの生産は、ソ連（コーカサス Orenburg 地方と Kuban 地方）、米国、チェコスロバキア、オーストリア、北朝鮮、中国が主要な国となっている。

ブルーサイト鉱床は、ドロマイト中に交代鉱床として産し、多くの場合マグネサイトを伴う。前記のネバダ州 Gabbs 地方のほかワシントン州 Chewelah、カナダのオンタリオ州 Beryson、Wakefield に商業的な鉱床の存在が知られている。

天然の塩基性マグネシウム炭酸塩であるヒドロマグネサイト hydromagnesite $Mg_4(OH)_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$ も、まれに鉱床を形成することがある。カナダのブリティッシュコロンビア州 Clinton 地方、スペインの Santander 地方の Reinsona でかつて採掘された。ヒドロマグネサイト鉱床はドロマイトから変質作用によって形成されることが多く、一部にはじゃ紋岩を原岩とするものもある。一般に鉱石はドロマイトやマグネサイト、一部にブルーサイトを含有する。

わが国にはじゃ紋岩中に低品位のマグネサイトが存在するだけで利用できず、ドロマイト（理論値は酸化マグネシウム 21.86%）が用いられている。ドロマイトについては III. 3. 1 を参照されたい。

近年、海水からマグネシウムを採取する技術が開発され、現在年間約 60 万トンのマグネシアクリンカーが製造されている。じゃ紋岩は 30 ~ 40% の酸化マグネシウムを含むので、マグネシウム資源としての開発研究が行われたこともあったが、実用化はされていない。しかし肥料や建材には用いられている。このほか、苦土かんらん石が特殊な鑄物砂、塩基性耐火れんがとして利用されているほかは、わが国において資源的な価値を持つものはない。

19.2 化学的性質

マグネシウムは II 族 A アルカリ土類金属に属する元素であるが、化学的性質は同じアルカリ土類金属のカルシウム、ストロンチウム、バリウムよりも同族 B の亜鉛や I 族 A のリチウムに似た点が多い。原子価は正の 2 価である。

金属マグネシウムは銀白色で光沢があり、比較的やわらかい。加熱すると発火して酸化物と少量の窒化物となる。水とはきわめて徐々に反応し、水素を発生して水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ を生ずる。鉱酸に溶解し、水素を発生して無色のマグネシウムイオンとなる。アルカリには溶解しない。

酸化マグネシウム MgO は、白色の粉末で水にはほとんど溶けないが、酸およびアルミニウ

ム塩溶液には溶ける。空気中の水および二酸化炭素を吸収してヒドロオキシ炭酸マグネシウム $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ に徐々に変化する。

マグネシウムイオン Mg^{2+} は、定性分析第6属に属するが、アルカリ性溶液から炭酸アンモニウムで沈殿する。マグネシウムイオンの主な反応をつぎに示す。

水酸化アルカリ、アンモニア水は、pH 11 以上で白色の水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を沈殿する。この沈殿は塩化アンモニウムを加えると溶解する。水酸化マグネシウムの沈殿は、生成時による素や他の色素を吸着する。例えば、ニトロベンゼン-アゾ-レゾルシン（マグネソン）は水酸化マグネシウムに吸着されて青色を呈する。この性質はマグネシウムイオンの検出や吸光光度法に应用されている。

炭酸アルカリは、種々の組成をもった白色の塩基性炭酸塩 $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2$ を生ずる。これは炭酸マグネシウムが水中で加水分解するためである。したがって炭酸マグネシウムは過剰の炭酸イオンが存在するときのみ安定に存在しうる。

りん酸二アンモニウムは、白色のりん酸マグネシウムアンモニウム $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を沈殿する。

オキシンは、中性ないし微アルカリ性溶液から淡黄色のマグネシウムオキシン塩を生成する。この沈殿は、酸およびクロロホルムのような有機溶媒に溶解する。

EDTA などのキレート試薬とは、水溶性のキレートを作る。

19.3 分析方法概論

19.3.1 分解方法

マグネサイト、ドロマイトのような炭酸塩は、塩酸、硝酸、過塩素酸などを加えて加熱すれば分解する。硫酸、りん酸でも分解するが過剰の酸やその塩類がマグネシウムの定量に妨害となることが多いので、特殊な場合以外には用いられない。

けい酸塩の場合は、ふっ化水素酸と過塩素酸または硫酸で加熱すれば分解する。炭酸アルカリまたは炭酸アルカリとほう酸の合剤で融解して温浸し、塩基性炭酸マグネシウムとして汙過したのち酸に溶解してもよい。

19.3.2 分離方法

鉄、アルミニウム、チタンなどの大部分の金属とは、8.3.2 のカルシウムの場合と同様にし、分離することができる。ここではアルカリ土類金属相互の分離、特にカルシウムとの分離方法について述べる。

沈殿法 鉄などを分離した溶液を微アンモニア性とし、タングステン酸またはモリブデン酸塩を加えてそれぞれのカルシウム塩を沈殿させて分離する方法もあるが、一般にはしゅう酸アンモニウムによる分離が行われる。すなわち、鉄などを除いた溶液を微酸性とし、酸化マグネシウム量の約10倍量の塩化アンモニウムを加えたのち、しゅう酸アンモニウム溶液（飽和）の過剰を加え、アンモニア水で微アルカリ性として数時間温所に放置後汙過する。アンモニア水で微アルカリ性としたしゅう酸アンモニウム溶液（1%）で洗浄する。カルシウムはしゅう酸カルシウムとして沈殿し（バリウム、ストロンチウムも含む）、マグネシウムは汙液中に残存する。カルシウムなどの沈殿量が多い場合は再沈殿操作を行う。

このほか、妨害元素をすべて除いた中性ないし微アンモニアアルカリ性溶液にオキシ酢酸溶液（5%）を加えて60～80°Cに加熱しマグネシウムオキシ塩を沈殿させてカルシウムと分離することができる。この際、酒石酸を加えておくと少量の鉄(III)、アルミニウムはマスクングできる。

溶媒抽出法 前述のマグネシウムオキシ塩をブチルセロソルブおよびクロロホルムで抽出する方法¹⁾がある。

イオン交換法 8.3.2のイオン交換法参照。

19.3.3 定量方法

1) 重量法 リン酸マグネシウムアンモニウムとして沈殿させ、強熱してピロリン酸マグネシウム $Mg_2P_2O_7$ として重量をはかる方法(III.1.9参照)と、オキシ塩 $Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$ として沈殿させ、150°Cで乾燥して無水物として重量をはかる方法がある。前者の方法で注意すべき点は、リン酸マグネシウムアンモニウムの沈殿を強熱してピロリン酸マグネシウムにする場合、初めは低温で加熱して濾紙を完全に灰化させておかないと、濾紙の炭素質物質が沈殿中に溶け込んで強熱しても白色にならず、正の誤差を与える原因となりやすいことである。

2) 容量法 リン酸マグネシウムアンモニウムの沈殿を濾過し、エチルアルコールで遊離アルカリを洗浄したのち、酸標準溶液の過剰を加えて沈殿を溶解し、過剰の酸をメチルオレンジを指示薬としてアルカリ標準溶液で逆滴定する方法もあるが、現在ではEDTA滴定法が賞用されている。EDTA滴定法では、マグネシウムは他のアルカリ土類金属と分離しない限り、これらの含量として求められる。したがってマグネシウムと他のアルカリ土類元素との含量を求めておき、別に水酸化アルカリでマグネシウムを沈殿させて他のアルカリ土類元素量を求め、これを含量から差引いて間接的にマグネシウム量を求める場合が多い(III.3.4および3.5参照)。しかしEGTAを用いると、直接マグネシウムを滴定することも可能である(III.3.5.2参照)。指示薬としては、BT、MTB、PVなどが用いられる。このほかEDTAによる分光光度滴定²⁾、高周波滴定³⁾もあるがあまり実用的でない。

3) 吸光度法 マグネシウムの吸光度法は、一般にチタン黄法⁴⁾が用いられる。

中性試料溶液に塩酸ヒドロキシルアミン溶液、塩化カルシウム溶液(試料溶液中にCa/Mg=1/5以上ならば必要ない)、でんぷん溶液(安定剤)、グリセリン、シアン化カリウム溶液を加える。チタン黄溶液を加え、水酸化ナトリウム溶液を加えてアルカリ性とし、生ずる赤色レーキを波長550nm付近で吸光度を測定する。マンガ、ニッケル、チタンは8ppm以上、鉄は1ppm以上、アンモニウム塩は2000ppm以上存在すると妨害する。また酒石酸も妨害する。

このほか、BT、キシリジルブルー、チアゾールイエロー、ソクロムシアニンRなどで呈色させる方法もあるが、いずれも妨害元素が多く、岩石、鉱物、水などの定量には適さない。またりん酸マグネシウムアンモニウムとして沈殿分離し、酸に溶解して含まれるりん酸イオンをモリブデン黄吸光度法で定量し、間接的に求める方法もある。

文 献

- 1) LUKE, C. L. and CAMPBELL, M. E. (1954) Photometric determination of magnesium in electronic nickel. *Anal. Chem.*, vol. 26, p. 1778 ~ 1780.

- 2) KARSTEN, P., KIES, H. L., VAN ENGELEN, H. TH. J. and DE HOOG, P. (1955) Spectrophotometric titration of calcium and magnesium with complexon-III and metal-specific indicators. *Anal. Chim. Acta*, vol. 12, p. 64 ~ 71.
- 3) BLAEDEL, W. J. and KNIGHT, H. T. (1954) Stoichiometry of titration of metal ions with disodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid using high frequency technique. *Anal. Chem.*, vol. 26, p. 743 ~ 746.
- 4) SANDELL, E. B. (1959) *Colorimetric determination of traces of metals* (3rd ed.). Interscience, New York, p. 591 ~ 598.

20. マンガン

Mn ; 原子番号 25; 原子量 54.9380; 比重 7.44; 融点 1247°C; 沸点 2090°C; イオン半径 0.80 Å (+2); 0.60 Å (+4); 酸化数 +2, +4, +7, ときに+1, +3, +5, +6

20.1 存在と資源

マンガンは親石元素でまた親銅性もある。重金属としては鉄について多量に地殻中に存在し、平均存在量は 950 ppmである。

火成岩中では鉄(II)を置換しており、マグマ後期の生成物は Mn/Fe 比が大きい。平均含有量は玄武岩 1500 ppm, 花こう岩 400 ppm である。堆積岩中の平均含有量はけつ岩 850 ppm, 砂岩数10 ppm, 炭酸塩岩 1100 ppm であり、深海堆積物の粘土中には平均6700 ppm 含まれている。また土壌中の平均含有量は 850 ppm である。なおマンガンは天然には単体では存在せず、主に酸化物、けい酸塩、炭酸塩の形で存在している。

水中におけるマンガンは不安定で、pH と Eh (酸化還元電位) に大きく左右される。すなわち、還元環境 (Ehが負) においては、酸性溶液中ではマンガンイオン Mn^{2+} として存在するが、pH が 8 を越えると水酸化マンガン $Mn(OH)_2$ として沈殿する。酸化環境 (Ehが正) においては、マンガンイオンの安定域は酸性側に移行し、アルカリ性側では酸化の程度に従ってハウスマン鉱 Mn_3O_4 , 水マンガン鉱 $MnOOH$, パイロルーサイト MnO_2 に変わってゆく。そして高度な酸化環境においては全領域でパイロルーサイトが安定相になる。このような関係から水中のマンガンは酸化堆積物として主に水和二酸化マンガンの形で沈積し、マンガン鉱石の重要な資源となる。

なお陸水中のマンガン含有量は 0.3~300 ppb, 海水中の平均含有量は 2 ppb である。

マンガンを含む鉱物は 100 種に近いが鉱物として重要なものは、緑マンガン鉱 manganosite MnO , パイロルーサイト Pyrolucite MnO_2 , 水マンガン鉱 manganite $MnOOH$, サイロメレーン鉱 psilomelane $(Mn, Ba, Ca, Mg, Co)_2-Mn_8(OH)_4$, ハウスマン鉱 hausmannite Mn_3O_4 , ブラウン鉱 braunite $(Mn, Si)_2O_3$, 硫マンガン鉱 alabandite MnS , りょうマンガン鉱 rhodochrosite $MnCO_3$, ばら輝石 rhodonite $MnSiO_3$, マンガン土 manganese wad など

ある。

また太平洋などの深海底には岩石片や化石を核とし、球型あるいは卵型に沈殿、固結したマンガン団塊 manganese nodule が存在し、平均 24% のマンガンを含み、ニッケル、コバルト、銅などの重金属も含んでいることから、新しい鉱物資源として注目されている。

なおマンガン鉱床については、Ⅲ. 9. 1 を参照されたい。

20. 2 化学的性質

マンガンはⅦ族 A、マンガン族に属し、原子価は正の 1 価から 7 価まで知られているが、2 価、3 価、4 価、7 価が重要である。

金属マンガンは純粋なものは銀白色であるが、空气中で酸化されて赤みを帯びる。酸には容易に溶け、非酸化性の塩酸には水素を、酸化性の硝酸、硫酸には酸化窒素、二酸化いおうを発生してマンガン(Ⅱ)塩を生ずる。

マンガンの酸化物は一酸化マンガン MnO 、三二酸化マンガン Mn_2O_3 、四三酸化マンガン Mn_3O_4 、二酸化マンガン MnO_2 、七二酸化マンガン Mn_2O_7 があり、2 価よりも 3 価、4 価が安定で天然にも産出する。一酸化マンガンは灰緑色の粉末で、水に溶けず、塩基性で酸に溶けて淡紅色のマンガン(Ⅱ)イオンを生ずる。空气中で熱すれば四三酸化マンガンに変わる。三二酸化マンガンは黒色の粉末で弱塩基性であり、塩酸または硫酸に熱時溶けてマンガン(Ⅱ)イオンを生ずる。四三酸化マンガンは黒かっ色の粉末で、熱時、酸に溶けてマンガン(Ⅱ)イオンを生ずる。二酸化マンガンは黒かっ色の結晶または粉末で、塩酸または硫酸に熱時溶けてマンガン(Ⅱ)イオンを生ずる。

過マンガン酸カリウムはマンガン(Ⅶ)の塩で、水に溶け、酸性では過マンガン酸イオン MnO_4^- 、アルカリ性ではマンガン酸イオン MnO_4^{2-} を生ずる。酸化剤として用いられる。

マンガンは定性分析第 4 属に属し、硫化水素を通ずるとアルカリ性溶液から硫化物を沈殿する。つぎにマンガンイオンの主な反応を示す。

マンガン(Ⅱ)イオン Mn^{2+} : 水酸化アルカリは、白色の水酸化マンガン(Ⅱ) $Mn(OH)_2$ を沈殿し、これは空气中で酸化されて黒かっ色の重マンガン酸 $MnO(OH)_2$ になる。アンモニア水では、水酸化マンガンの沈殿は不完全であり、アンモニウム塩の存在下では沈殿しないので、鉄、アルミニウムとの分離が可能である。しかし臭素水、過酸化水素水などの酸化剤を共存させると、重マンガン酸が沈殿する。

炭酸ナトリウムは、白色の炭酸マンガン(Ⅱ) $MnCO_3$ および組成不明の塩基性炭酸マンガン(Ⅱ)を生ずる。これらの沈殿は酸に溶けるが、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムには溶けない。水と熱すれば徐々に一酸化マンガンと二酸化炭素に分解する。また二酸化炭素を含む水に溶けて炭酸水素マンガン $Mn(HCO_3)_2$ を生成する。

りん酸二ナトリウムは、白色のりん酸マンガン(Ⅱ) $Mn_3(PO_4)_2$ を沈殿する。アンモニウム塩の共存でアンモニア水を加え、長時間熱すると淡紅色のりん酸マンガン(Ⅱ)アンモニウム $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ を沈殿し、これは強熱するとピロりん酸マンガン(Ⅱ) $Mn_2P_2O_7$ に変わる。

硫化水素は、酸性溶液または中性溶液からは沈殿を生じないが、弱アルカリ性溶液からは肉紅色の硫化マンガン(Ⅱ) MnS を沈殿する。硫化アンモニウム、硫化ナトリウムは、中性あるいはアルカリ性溶液から冷時に、はじめは淡黄白色、のちに肉紅色の硫化マンガン MnS を沈

殿する。

ピスマス酸ナトリウムは、硝酸または硫酸酸性溶液で冷時速やかに、過硫酸アンモニウムは硝酸または硫酸酸性で銀イオンの共存下で熱時に、また過よ素酸カリウムは、酸性において温時に、それぞれ過マンガン酸イオンを生成し、紫紅色を呈する。

シアン化カリウムは、中性あるいはアルカリ性溶液から少量では黄かっ色のシアン化マンガン(Ⅱ) $Mn(CN)_2$ を沈殿するが、過剰には溶けてかっ色のヘキサシアノ錯イオン $[Mn(CN)_6]^{4-}$ を生成する。

ホルムアルドキシムは、アルカリ性溶液からだいたい色の沈殿を生ずる。

マンガン酸イオン MnO_4^{2-} : 緑色でアルカリ性溶液中でのみ安定である。酸性にすると過マンガン酸イオンを生じ、一部亜マンガン酸が沈殿する。

過マンガン酸イオン MnO_4^- : 紫紅色で酸化剤として作用し、酸性溶液ではマンガン(Ⅱ)まで還元され、アルカリ性溶液では緑色のマンガン酸イオンを経て亜マンガン酸まで還元される。

20.3 分析方法概論

20.3.1 分解方法

一般のマンガン鉱石は、塩酸あるいは混酸(塩酸、硝酸、硫酸)、または塩酸と過酸化水素水を加え加熱して分解する。不溶解物のあるときは、汙別後ふっ化水素酸処理を行ったのち、ピロ硫酸カリウムまたは無水炭酸アルカリで融解し、酸に溶解して主液に合わせる。けい酸マンガン鉱石は無水炭酸アルカリで融解し、酸に溶解する。

岩石試料はふっ化水素酸と硫酸で加熱分解する。

20.3.2 分離方法

マンガンのみを定量する場合には分離操作はあまり必要でない。しかし重量法や EDTA 滴定法では妨害元素を除くため、またマンガン鉱石中のカルシウムなどを定量する場合、大部分のマンガンを除去する必要がある。マンガンの分離が行われる。分離法としては二酸化マンガ法、塩基性酢酸法、硫化水素法などが多く用いられる。

二酸化マンガ法は、硝酸酸性溶液に塩素酸カリウムなどの酸化剤を加えて煮沸し、マンガン(Ⅱ)を亜マンガン酸(二酸化マンガ・1水塩)として沈殿させる。この方法では二酸化けい素、タングステン酸などが同条件で沈殿し、また鉄、コバルト、バナジウムなども多量に存在すると共沈する。

塩基性酢酸法は、マンガン(Ⅱ)がアンモニウム塩の存在でアンモニア水によって沈殿しないため、多量の酢酸アンモニウムを加え、アンモニア水を加えて煮沸し、まず鉄、アルミニウムを沈殿分離し、汙液に臭素水または過酸化水素水を加えて煮沸し、マンガン(Ⅱ)のみを亜マンガン酸として沈殿させる。

硫化水素法は、塩酸酸性で硫化水素を通じてまず水銀、鉛、銅などの硫化物を沈殿させ、汙別後、汙液に硝酸を加えて鉄を酸化し、塩化アンモニウムとアンモニア水を加えて鉄、アルミニウムなどを水酸化物として沈殿分離する。この汙液に硫化水素を通ずるか、硫化アンモニウムを加えると、マンガンはニッケル、コバルト、亜鉛とともに硫化物として沈殿し、アルカリ

上類金属，アルカリ金属と分離できる。

20.3.3 定量方法

一般に，マンガン鉱など多量のマンガンを定量する場合には容量法が，岩石，土壌，水など，少量あるいは微量のマンガンを定量する場合には吸光光度法が多く用いられ，重量法はほとんど用いられない。

1) 重量法 ピロりん酸マンガン法と酸化マンガン法があるが，前者が良好な方法とされている。この方法は，0.1～0.2 gのマンガンを含む溶液に多量の塩化アンモニウムを加え，アンモニア水で弱アルカリ性とし，りん酸水素二アンモニウム1～2 gを加えてりん酸マンガンアンモニウムの沈殿を生成させる。汙別後，これを強熱してピロりん酸マンガンとして重量をはかる。この方法ではマグネシウム，亜鉛が妨害する。また溶解度がやや大きいため，汙液中のマンガンは吸光光度法で定量し，補正しなければならない。

酸化マンガン法は，試料溶液にアンモニア水と臭素水を加えて亜マンガン酸を沈殿させて汙別し，これを強熱して四三酸化マンガンとして重量をはかる方法であるが，あまり正確ではない。

2) 容量法 酸化還元法，直接酸化滴定法，EDTA滴定法がある。酸化還元法は，マンガン(II)をマンガン(VII)に酸化し，これを還元剤で滴定するか，または還元剤を過剰に加えてマンガン(VII)をマンガン(II)に還元し，過剰の還元剤を過マンガン酸カリウム標準溶液で逆滴定する。酸化剤としては，ビスマス酸ナトリウム，過硫酸アンモニウムなど，還元剤としては硫酸第一鉄アンモニウム，しゅう酸ナトリウム，亜ひ酸などが用いられる。

ビスマス酸ナトリウム酸化法は，硝酸酸性溶液にビスマス酸ナトリウムを加えてマンガン(VII)に酸化し，汙過後，汙液に硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液を少過剰加えてマンガン(II)に還元し，過剰の硫酸第一鉄アンモニウムを過マンガン酸カリウム標準溶液で逆滴定する(III.9.5.1 参照)。

しゅう酸ナトリウム滴定法¹⁾は，硫酸酸性溶液にりん酸，硝酸銀および過硫酸アンモニウムを加え，煮沸してマンガン(VII)に酸化するとともに，過剰の過硫酸アンモニウムを分解する。加熱をやめ，硫酸マンガン溶液〔硫酸マンガン・4水塩10 gを水に溶かし，硫酸(1+1)20 mlを加える。冷却後N/10過マンガン酸カリウム標準溶液をマンガン(VII)の紫紅色が30秒間消えない点まで滴加し，水で1 lとする〕を加えてしゅう酸ナトリウム標準溶液で滴定する。

直接酸化滴定法は，ボルハード法といわれて古くから行われている方法である。この方法は，マンガン(II)の硫酸酸性溶液に過剰の酸化亜鉛を加えて煮沸し，鉄，アルミニウムなどを水酸化物として沈殿させ，汙過し，汙液を過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。終点の判定がむずかしいが，簡便，迅速である(III.9.5.2参照)。

EDTA 滴定法²⁾は，マンガン(II)をpH 10でTPCまたはBT指示薬を用いEDTA標準溶液で滴定する。TPC指示薬を用いる場合，試料溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを加えてマンガン(II)の酸化を防ぎ，トリエタノールアミンおよびアンモニア水を加えてpHを調節し，EDTA標準溶液で滴定する。終点の変色は青色から無色で鋭敏である。なおこの方法ではニッケル，コバルト，亜鉛，マグネシウムも同時に滴定されるので，あらかじめマンガンのみを分離するか，ニッケル，コバルト，亜鉛の場合はシアン化カリウムでマスクングする。

BT指示薬での滴定は，マンガン(II)が水酸化物として沈殿するので酒石酸などで沈殿を抑

制し、酒石酸によるマンガン(II)の酸化はアスコルビン酸で抑制する。終点の変色は赤色から青色である。この方法はアルカリ土類金属なども同時に滴定され、またニッケル、銅、亜鉛その他妨害元素が多いので、マンガンのみをあらかじめ分離してから行う必要がある。

二酸化マンガン(活性酸素)はすべて容量法で定量される。試料に硫酸と一定量の還元剤を加えて十分反応させ、完全に二酸化マンガンを溶解してから、残留する過剰の還元剤を適当な標準溶液を用いて滴定する。還元剤としてはしゅう酸ナトリウム、亜ひ酸、硫酸第一鉄アンモニウムなどを用い、過マンガン酸カリウム標準溶液などで滴定する(III. 9. 6参照)。

3) 吸光度法 過マンガン酸法が最もよく用いられる。感度はやや低いが妨害元素は少ない。マンガン(VII)への酸化は、過よう素酸カリウムか銀イオン共存での過硫酸アンモニウムを用いる。過マンガン酸イオンは、過よう素酸イオンの少過剰か、りん酸の存在で安定になる。吸光度測定は波長 520 nm 付近を用いる(III. 1. 13, III. 6. 10参照)。

文 献

- 1) JIS M 8232 (1969) マンガン鉱石中のマンガン定量方法。
- 2) 上野景平(1972) キレート滴定法(改訂14版)。南江堂、東京、p. 342 ~ 344。

21. モリブデン

Mo ; 原子番号 42; 原子量 95.94; 比重 10.23; 融点 2620°C; 沸点 約4600°C; イオン半径 0.70Å (+4), 0.62 Å (+6); 酸化数 +2, +3, +4, +5, +6

21.1 存在と資源

モリブデンは親銅元素に属し、地殻中の平均存在量は1.5 ppm である。

岩石中のモリブデンの平均含有量は、超苦鉄質岩石 0.3 ppm, 玄武岩 1 ppm, 花こう岩 2 ppm であり、堆積岩では、けつ岩 2.6 ppm, 砂岩 0.2 ppm, 炭酸塩岩 0.4 ppm である。また深海堆積物の炭酸塩は 3 ppm, 粘土は 27 ppm である。

土壌中のモリブデン含有量は 0.2 ~ 0.5 ppm である。

水中のモリブデン含有量は、天然水 0.05 ~ 3 ppb, 海水10 ppb 程度である。

植物中のモリブデン含有量は灰分中13 ppm, 石炭中では同じく灰分中110 ppmである。

モリブデンを主成分とする鉱物としては、輝水鉛鉱 molybdenite MoS_2 が最も普通にみられ、鉱床の酸化帯中にはつぎのような鉱物もみられる。モリブデン鉛鉱 wulfenite PbMoO_4 , パウエライト powellite $\text{Ca}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$, 鉄水鉛鉱 ferrimolybdate $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (この鉱物は以前 molybdate MoO_3 と考えられていた), イルスマンナイト ilsemannite $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}?$, ジオルジサイト jordisite (非晶質の MoS_2) などである。

輝水鉛鉱を主とするモリブデン鉱床は酸性深成岩に関連するものが多い。鉱床の分類上からはペグマタイトから熱水性鉱床までいろいろの産状を示しているが、共生鉱物は比較的単純

で、鉄マンガン重石、黄鉄鉱、黄銅鉱、せん亜鉛鉱床を伴う場合が多い。

現在の世界の産額の約25%はポーフィリー銅型銅鉱床から副産物として回収されている。この鉱石中のモリブデン含有量は0.01～0.04%と低い。選鉱が比較的容易なので、今後モリブデンの主要な供給源としてポーフィリー銅型銅鉱床がますます主要となるものと考えられる。

この代表的なものとしては、メキシコと米国の国境付近を中心として、南北アメリカ大陸の西部に連なる Cordillera 山脈西部に発達する大金属鉱床区があげられ、この鉱床区のみでモリブデンの世界の埋蔵量の4分の3を占めるといわれている。ここでは、ポーフィリーモリブデンまたは鉱染状モリブデン鉱と呼ばれ、岩石中に輝水鉛鉱が分散している鉱床が形成されている。米国の Bingham, Climax, Urad-Henderson, Robinson, Santa Rita, Morenci などの著名な鉱山は、すべてこの型の鉱床に属する。また、鉱脈・鉱染状鉱床としては Questa 鉱山 (米国)、Endako 鉱山 (カナダ) が有名である。この種の鉱床は環太平洋に広く分布し、またいわゆるアルプス造山帯にもみられる。

わが国では、熱水性鉱脈鉱床が数多く知られ、大東、清久、小真木、東山、山佐の諸鉱山 (島根県)、平瀬鉱山 (岐阜県)、北頭鉱山 (岩手県) などがある。接触交代鉱床としては大川目鉱山 (岩手県) があり、ポーフィリーモリブデン鉱床は田子倉鉱山 (福島県)、神岡鉱山 (岐阜県) などにその可能性が考えられている。

21.2 化学的性質

モリブデンはVI族Aに属し、タングステンと似ている。

モリブデンは、製錬したものは灰白色の粉末であるが、鍛延したものは銀白色の光沢を有する。

金属モリブデンは、非酸化性の酸に冷時ほとんど溶けないが、硝酸、硫酸、王水、硫酸とふっ化水素酸の混酸には溶ける。

酸化物としては、酸化モリブデン(IV) MoO_2 、酸化モリブデン(VI) MoO_3 などがある。酸化モリブデン(IV)は、かっ色粉末で非酸化性の酸、水酸化アルカリに溶けない。酸化モリブデン(VI)は、白色粉末で熱すると淡黄色を帯び、795°Cで融解してかっ色の液体となり、融点付近で昇華する。水には難溶、アンモニア水、水酸化アルカリには溶けてモリブデン酸塩に変わる。ふっ化水素酸および濃硫酸にも溶けるが、通常の酸には溶けない。

塩類としては分析上よく使用されるモリブデン酸アンモニウム・4水塩 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ がある。これは酸化モリブデン(VI)をアンモニア水に溶かしたのち蒸発させると析出する。

モリブデンはいくつかの正の原子価をとるが、一番安定なのは6価で溶液中ではモリブデン酸イオン MoO_4^{2-} として存在する。定性分析第2属に属し酸性溶液から硫化水素 (十分少量) で沈殿するが定量的ではない。

つぎにモリブデン酸イオンの主な反応を示す。

水酸化アルカリおよびアンモニア水は、沈殿を生じない。

希酸 (塩酸、硝酸、硫酸など) の少量は、白色のコロイド状モリブデン酸 H_2MoO_4 の沈殿を生ずる。この沈殿は試薬の過剰に溶解する。

硫化水素は、酸性溶液からはじめは青色を呈し、十分通じると黒かっ色の硫化モリブデン MoS_3 を徐々に沈殿するが定量的ではない。加圧びん中で熱すれば定量的に沈殿する。

硫化ナトリウムまたは硫化アンモニウムは、中性またはアルカリ性溶液からはチオモリブデン酸イオン MoS_4^{2-} を生成し、沈殿とはならず黄色～かっ色を呈する。これを強酸性にして加温するとかっ色の硫化モリブデンが沈殿する。硫化モリブデンは塩酸には難溶、硝酸にはよく溶ける。

フェロシアン化カリウムは、強酸性で赤かっ色ゲル状沈殿（組成不明）を生ずる。この沈殿は水酸化アルカリ、アンモニア水には溶けない。塩酸には溶けるが水でうすめると再び沈殿する。

硫酸第一鉄は、硫酸酸性で安定なモリブデン青を生ずる。

塩化第一すずは、青色を呈するが過量では還元が進みすぎて青色は消える。

チオシアン酸カリウムと塩化第一すずは、モリブデンを3価に還元し、赤色水溶性のヘキサロダノモリブデン(Ⅲ)酸 $\text{H}_3[\text{Mo}(\text{CNS})_6]$ を生じエーテル、クロロホルム、イソアミルアルコール、酢酸エチルなどに抽出される。

ジチオールは、強酸性で深緑色を呈する。この緑色錯塩は酢酸ブチル、四塩化炭素などの有機溶媒に抽出される。

タンニン は、微酸性～アルカリ性溶液でだいたい色～赤色を呈するが沈殿しない。

α -ベンズインオキシムは、強酸性で白色の錯体を沈殿する。これはクロロホルムに抽出される。

そのほか、 α, α' ジピリジル、キサントゲン酸カリウム、フェニルヒドラジンなどとも錯体を生成し、斑点分析などに利用される。

21.3 分析方法概論

21.3.1 分解方法

鉍石の分解には酸分解法と融解法とが用いられる。酸分解法は、硝酸、王水などで分解したのち硫酸を加えて加熱を続け、硫酸白煙を発生させたのち水で溶解する。融解法は無水炭酸ナトリウムと硝酸カリウムあるいは過酸化ナトリウムと水酸化ナトリウムなどで融解したのち、水で温浸する方法などがある。

岩石は過酸化ナトリウムと水酸化ナトリウムによる融解、無水炭酸ナトリウム融解あるいはふっ化水素酸と過塩素酸による酸分解法などが用いられる。

21.3.2 分離方法

沈殿法 硫化水素法：酸性溶液に硫化水素を通じ、加圧びん中で熱すると、硫化モリブデンとして沈殿し鉄、アルミニウム、クロム、ニッケル、コバルト、亜鉛、マンガン、アルカリ土類、アルカリ金属などと分離される。バナジウムとは再沈殿によって分離する。硫化水素で沈殿する元素との分離は、上記硫化物沈殿を強アルカリ溶液に溶解し硫化水素を通じると鉛、銅、カドミウム、ビスマスは沈殿し、モリブデンと分離できる。

鉄共沈法：酸性溶液に鉄(Ⅲ)イオンを加えアンモニア水で水酸化鉄(Ⅲ)を沈殿させると、クロム(Ⅲ)、りん、アンチモン、ひ素、チタン、バナジウムなどは鉄と共沈し、溶液中にはモリ

ブデンのほかタングステンおよびバナジウムの一部が残る。鉄の沈殿を濾過し、濾液に酒石酸を加え硫化水素を飽和させて煮沸したのち、硫酸酸性として水浴上で加温するとモリブデンの硫化物が沈殿する。

溶媒抽出法　モリブデンを他元素から抽出分離するにはつぎのような方法がある。

チオシアン酸-塩化第一すず法：塩酸酸性溶液に硫酸第一鉄溶液、チオシアン酸カリウム溶液および塩化第一すず溶液を加えると、ヘキサロダノモリブデン(Ⅲ)酸(かっ色)を生成し、イソアミルアルコールと激しく振混ぜると有機相に抽出される。

α -ベンゾインオキシム法：塩酸酸性溶液に α -ベンゾインオキシムアルコール溶液を加えると白色沈殿を生じる。この沈殿はクロロホルムに抽出される。同様の反応を示すものにタングステンがある。

ジチオール法：強酸性溶液にくえん酸溶液、ジチオール-水酸化アルカリ溶液を加えると深緑色の錯塩を生じ、この錯塩は四塩化炭素あるいは酢酸ブチルに抽出される。すず(Ⅱ)が妨害する。

イオン交換法　pH 1～2で陽イオン交換樹脂に完全に吸着される。水酸化ナトリウム溶液(3～9%)で溶離するとモリブデンが溶出し、重金属と分離できる。また、くえん酸溶液で溶離すると銅(Ⅱ)、クロム(Ⅲ)、ニッケル(Ⅱ)、鉄(Ⅲ)、バナジウム(V)などと分離できる。

21.3.3 定量方法

1) 重量法　モリブデン酸鉛法と α -ベンゾインオキシム法などがある。

モリブデン酸鉛法：試料を酸あるいは融解剤で分解後、アンモニアアルカリ性として他元素との沈殿分離を行ったのち、濾液を硫酸酸性とし硫化水素を十分に通じて硫化モリブデンを沈殿させる。沈殿は分離後塩酸に溶解し、酢酸アンモニウム溶液、酢酸鉛溶液を加えてモリブデン酸鉛を沈殿させ、この沈殿を約600°Cで熱したのち PbMoO_4 として重量をはかる(21.4.1参照)。

α -ベンゾインオキシム法：硫酸酸性溶液を5～10°Cに保ち、 α -ベンゾインオキシム溶液(2%)を加え、モリブデン-ベンゾインオキシムの錯化合物を沈殿させて濾過し、この沈殿を500～525°Cで熱し MoO_3 として重量をはかる。

2) 容量法　亜鉛アマルガム還元-過マンガン酸カリウム滴定法、EDTA 滴定法などがある。

過マンガン酸カリウム滴定法¹⁾：試料を分解後、アンモニアアルカリ性として共存元素を沈殿分離し、濾液を硫酸酸性として液状亜鉛アマルガム還元器(Ⅲ.11.3参照)を用いてモリブデンを還元したのち、硫酸第二鉄溶液を加えるとモリブデン(Ⅲ)が鉄(Ⅲ)イオンを鉄(Ⅱ)イオンに還元する。この還元された鉄(Ⅱ)イオンを過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。

EDTA 滴定法：試料溶液にアンモニア水を加えてpH 8～9に調節し、塩化カルシウム溶液を加えてモリブデン酸カルシウム CaMoO_4 の沈殿を生成させる。沈殿を濾過したのち塩酸に溶解し蒸発乾固したのち、更に砂浴上で加熱する。つぎに水で塩化カルシウムを抽出溶解しカルシウムをEDTA 標準溶液で滴定し、間接的にモリブデン量を求める。

3) 吸光度法　チオシアン酸法、ジチオール法をはじめ多くの有機試薬との呈色反応が利用される。

チオシアン酸-塩化第一すず法：塩酸酸性試料溶液に硫酸第二鉄溶液、チオシアン酸ナトリ

ウム溶液，塩化第一すず溶液を加えて呈色したかっ色の吸光度を波長 460 nm 付近で直接測定するか，あるいはイソプロピルエーテルなどの有機溶媒に抽出したのち測定する (21.4.2, 21.5.1参照)。

ジチオール法：硫酸酸性試料溶液にくえん酸溶液，ジチオール溶液を加え呈色した深緑色を四塩化炭素に抽出し，四塩化炭素を対照として波長 680 nm 付近で吸光度を測定する (21.5.2参照)。

21.4 鉍石中のモリブデン定量方法

鉍石中のモリブデンの公定分析法として，日本工業規格 JIS M 8131-1962「鉍石中のモリブデンの分析方法」があり，重量法，容量法，ポーラログラフ法および吸光光度法が規定されている。

ここでは重量法および吸光光度法について述べる。

21.4.1 モリブデン酸鉛重量法¹⁾

試料0.5～1 g (Wg)^{注1)}をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り，硝酸20 ml を加えてかっ色の蒸気が発生しなくなるまで加熱したのち，塩酸10 ml を加えて加熱を続け乾固直前のシラップ状とする。放冷後，水を加えて加熱し可溶性塩を溶解し，沓紙 (5種B) で沓過し温水で洗淨する^{注2)}。沓・洗液はビーカー (200 ml) に受け硫酸第二鉄溶液 (10%) の適量^{注3)}を加えたのち，アンモニア水 (1+1) を鉄 (III) イオンの黄色が赤色を帯びない程度 (pH≒2) まで加え沸騰寸前まで加熱する。別にアンモニア水 (1+1) 75 ml をビーカー (300 ml) に取り，かき混ぜながら試料溶液を少量ずつ注入して水酸化鉄 (III) などを沈殿させ，数分間静かに煮沸したのち沓紙 (5種A) で沓過する。沈殿は温アンモニア水 (1+10) で十分洗淨する。

沈殿を少量の温硫酸 (1+4) に溶解後，アンモニア水による沈殿操作を繰返してひ素などを除去する。

前後2回の沓・洗液はビーカー (500 ml) に受け加熱して液量を200 ml以下としたのち，加圧びん (塩酸500 ml入のガラス製空びんでねじぶたのついたものでもよい) に移し，硫酸 (1+1) で中和し更に2～3 ml 過剰に加える。

冷後，硫化水素を十分に通じて飽和させたのち，密せんして60～80℃に保ち数時間静置して硫化モリブデンの沈殿を熟成させる。沈殿は少量の沓紙粉末を加えて沓紙 (5種C) を用いて沓過し，硫化水素を飽和した硫酸 (1+50) で十分洗淨する。

沈殿はもとのビーカーに移し，塩酸10 ml と塩素酸カリウム1 gを加え，加温して溶解後，もとの沓紙を用いて沓過し温水で十分に洗淨する。

沓・洗液はビーカー (500 ml) に受け加熱して約50 ml にし，アンモニア水 (1+1) を加えてアルカリ性として数分間煮沸する^{注4)}。塩酸 (1+1) で中和し，更に15 ml を過剰に加えて温水を用いて約250 ml とし，酢酸アンモニウム溶液 (50 w/v%) 50 ml を加えて煮沸し^{注4)}，かき混ぜながら酢酸鉛溶液 (酢酸鉛・3水塩20 gを酢酸2 ml および水1 lを加えて加温溶解したのち沓過する) を滴加してモリブデン酸鉛を完全に沈殿させる^{注5)}。

静かに煮沸したのち，数時間静置して沈殿を熟成させる。沈殿は沓紙 (5種C) で沓過し，温硝酸アンモニウム溶液 (3%) を用いて十分に洗淨する。

沈殿は濾紙ごと重量既知 (w_1 g) の磁器ろつぼ (15 ml) に移し、乾燥後できるだけ低温で濾紙を灰化し、十分空気に接触させながら約600°Cで15分間強熱したのち、デシケーター中で放冷し PbMoO_4 として重量 (w_2 g) をはかる。

次式により試料中のモリブデン含有率 (Mo%) を算出する。

$$\text{モリブデン(\%)} = \frac{0.2613 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

- 注 1) 試料がりん片状のモリブデン鉱物の場合は、めのう乳鉢で摩砕して酸分解を容易にする。
2) 不溶解残さ中にモリブデンが残留する恐れのある場合は、鉛を酢酸アンモニウム抽出法により、二酸化けい素をふっ化水素酸処理法によって除去したのち、少量のアルカリ合剤を用いて融解し、温浸後濾過して濾液を主液に合わせる。
3) 試料中のひ素の約10倍量の鉄を入れる。通常溶液 10~15 ml (鉄として 0.2~0.3 g)。
4) このとき沈殿が生じた場合は濾紙 (5種C) で濾過し温水で十分洗浄する。
5) この際モリブデン酸鉛の沈殿が結晶状となって沈降後、更に 3~5 ml 過剰に加える。

21.4.2 チオシアン酸塩吸光光度法¹⁾

本法はタングステン 2.5 mg 以上を含む試料には適用できない。

試料の一定量 (Wg)^{注9)} をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、硝酸 20 ml、塩酸 10 ml を加えて加熱分解したのち、硫酸 (1+1) 10 ml を加えて硫酸白煙を十分に発生させる。

放冷後、水 40 ml を注意しながら加え、加熱して可溶性塩を溶解したのち濾紙 (5種C) を用いて濾過し、温硫酸 (1+100) で十分洗浄する^{注7)}。

濾・洗液はビーカー (300 ml) に受け、煮沸しながら過マンガン酸カリウム溶液 (3%) をわずかに過マンガン酸イオンの色を呈するまで滴加し、引続き 2 分間煮沸する。これに過酸化水素水 (1+9) を滴加してマンガンの酸化物を分解し、加熱を続け過酸化水素を分解する。冷却後、メスフラスコ (200 ml)^{注8)} に移し入れ水で定容とする。

これから正確に 20 ml ずつを 2 個のメスフラスコ (100 ml)^{注9)} A, B に分取し、A については硫酸 (1+3) 40 ml、過塩素酸 4 ml および硫酸第一鉄アンモニウム溶液^{注10)} 2 ml^{注11)} をそのつど振混ぜながら加え、更にチオシアン酸ナトリウム溶液 (10%) 20 ml を加え振混ぜる^{注12)}。これに塩化第一すず溶液^{注13)} 10 ml^{注14)} を加え、更に水で定容として振混ぜる。

B については上記操作のうちチオシアン酸ナトリウム溶液の添加を省略した操作を行う。

20~25°C に約 20 分間放置したのち、溶液の一部を吸収セル (1 cm) に移し、B 液を対照として波長 460 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線^{注15)} からモリブデン量 (a mg) を求め、次式により試料中のモリブデン含有率 (Mo%) を算出する。

$$\text{モリブデン(\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{200^*}{20} \times 100$$

* 注 8) で操作した場合は $\frac{100}{20}$ とする。

- 注 6) 試料中のモリブデン含有率が 0.3% 以上のときは、モリブデンとして 2~8 mg となるように、0.3% 未満のときは 0.2~2 mg となるようにはかり取る。

- 注 7) 不溶解残さ中にモリブデンが含まれる恐れのあるときは、これを沓紙ごと磁器のつぼに入れ、400℃以下で灰化したのち白金のつぼに移し、硫酸(1+1)数滴と硝酸およびふっ化水素酸の少量を加え加熱して二酸化けい素を除去したのち、無水炭酸ナトリウム2gを加えて融解する。冷後、温水で抽出しききの沓液に加える。また鉛を含むときは、あらかじめ鉛を酢酸アンモニウム溶液で抽出除去したのち上記操作を行う。
- 8) モリブデン含有率が0.3%未満のときはメスフラスコ(100 ml)を用いる。
- 9) モリブデン含有率が0.3%未満のときはメスフラスコ(50 ml)を用いる。
- 10) 硫酸第一鉄アンモニウム・6水塩7gをビーカー(300 ml)にはかり取り、水80 mlと硫酸(1+3)10 mlに溶解し水で100 mlとする。
- 11) 鉄が20 mg以上存在する場合は添加を省略してよい。
- 12) 注8, 9)に従って操作した場合は、試薬の添加量を硫酸(1+1)8 ml, 過塩素酸2 ml, 硫酸第一鉄アンモニウム溶液1 mlおよびチオシアン酸ナトリウム溶液(10%)10 mlとする。
- 13) 塩化第一すず・2水塩50gをビーカー(1 l)に取り、塩酸(1+1)200 mlを加えて加温して溶解し、冷後水で500 mlとする。金属すず3, 4粒を加えかっ色びんに保存する。
- 14) 注8, 9)に従って操作したときは添加量を5 mlとする。
- 15) 試料中のモリブデン含有率が0.3%以上の場合は、標準モリブデン原液(1.0 mg Mo/ml)0~8 ml(Moとして0~8.0 mg)をビーカー(200 ml)に段階的に取り、硫酸(1+1)10 mlを加え水で約70 mlとしたのち、過マンガン酸カリウム溶液滴加以降の操作を本文と同様に行い、モリブデン量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。モリブデン含有率が0.3%未満の場合は、標準モリブデン原液(1.0 mg Mo/ml)0~2 ml(Moとして0~2.0 mg)を段階的に正しく取り、上記と同様の操作を行う。

21.5 岩石中のモリブデン定量方法

岩石中の微量モリブデンの定量は、チオシアン酸塩、ジチオール、エチルキサントゲン酸カリウムなどとの錯塩を有機溶媒で抽出する吸光光度法が用いられる。

ここではチオシアン酸塩法およびジチオール法について述べる。

21.5.1 チオシアン酸塩吸光光度法²⁾

試料0.5 g(Wg)を白金のつぼ(30 ml)に正しくはかり取り、無水炭酸ナトリウム3gを加えて混ぜ合わせ融解する。放冷後、水約20 mlを加え水浴上で加温し融成物を溶解する。エチルアルコール1, 2滴を加え加温を続けマンガン酸塩を還元したのち沓紙(5種B)で沓過し、熱炭酸ナトリウム溶液(1%)でよく洗浄する。

沓・洗液はビーカー(300 ml)に受け、液量を約50 mlとし、注意して塩酸10 mlを少量ずつ加え十分振混ぜる。約20℃に冷却後、溶液を分液漏斗(200 ml)に移し入れ、硫酸第一鉄アンモニウム溶液[1%, 硫酸第一鉄アンモニウム・6水塩1gに硫酸(1+1)1 mlを加え水で100 mlとする]1 ml, チオシアン酸カリウム溶液(10%)3 mlを加えて振混ぜる。更に塩化第一すず溶液^{注13)}2 mlを加えて振混ぜ、30~45秒間放置後イソプロピルエーテル(あらかじめ塩化第一すず溶液と振混ぜておく)5 mlを正しく加え1分間激しく振混ぜる。

2層に分離後水相を捨てイソプロピルエーテル相の一部をかかわいた沓紙(5種A)を通して吸収セル(1 cm)に移し、イソプロピルエーテルを対照として波長460 nm付近で吸光度を測

定する。あらかじめ作成した検量線^{注16)}からモリブデン量 ($a \mu\text{g}$)を求め、次式により試料中のモリブデン含有量 (Mo ppm) を算出する。

$$\text{モリブデン (ppm)} = \frac{a}{W}$$

注 16) 数個のビーカー (200 ml) にそれぞれ無水炭酸ナトリウム 3 g を取り、水 30~40 ml を加えて溶かし、塩酸 10 ml を注意しながら加え煮沸して二酸化炭素を追い出す。冷後、分液漏斗 (100 ml) に移し入れ、これに標準モリブデン溶液 [$1 \mu\text{g Mo/ml}$, 標準モリブデン原液 (1.0 mg Mo/ml) を水で正しく 1000 倍にうすめる] 0~10 ml (Mo として 0~10 μg) を段階的に正しく取り、硫酸第一鉄アンモニウム溶液 (1%) 1 ml 添加以降の操作を本文と同様に行い、モリブデン量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

21.5.2 ジチオール吸光光度法⁹⁾

試料 1 g (Wg) を白金ざら (75 ml) に正しくはかり取り、水で湿したのち硝酸 1 ml, 硫酸 (1+1) 3 ml, ふっ化水素酸 10 ml を加えて加熱分解し硫酸白煙を発生させる。

冷却後、水で内壁を洗い、更にふっ化水素酸 5 ml を加え、再び加熱して硫酸白煙を発生させる。冷後、内壁を少量の水で洗い加熱を続けて乾固する。

つぎにピロ硫酸カリウム 2 g を加えて残さを融解する。冷後、塩酸 (1+11) 30 ml を加えて加温して融成物を溶解する^{注17)}。

分液漏斗 (250 ml) に移し入れ、塩酸 (1+11) 70 ml を加え、 α -ベンゾインオキシムアルコール溶液 (2%) 2 ml を加えて振混ぜ、更にクロロホルム 10 ml を加えて激しく 2 分間振混ぜ、モリブデンとタングステンを抽出する。

2 層に分離後、有機相を白金るつぼ (30 ml) に移し、水相にクロロホルム 5 ml を加え 2 分間激しく振混ぜ、2 層に分離後、有機相を白金るつぼに移す。更にもう一度この操作を繰り返す。

白金るつぼを水浴上で加温し、クロロホルムを揮発させたのち、無水炭酸ナトリウム 50 mg を加え融解する。冷後、水 10 ml を加えて溶解し溶液を分液漏斗 (100 ml) に移し入れ、くえん酸溶液 (25%) 1 ml, 硫酸 (1+1) を溶液とほぼ同量加え、ジチオール溶液^{注18)} 5 ml を加えて振混ぜ 30 分間放置する。

つぎに四塩化炭素 5.0 ml を正しく加え、激しく 1 分間振混ぜ緑色のモリブデン-ジチオール錯塩を抽出する。

2 層に分離後、四塩化炭素相をかかわいた濾紙 (5 種 A) を通して吸収セル (1 cm) に移し、波長 680 nm 付近で吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線^{注19)}からモリブデン量 ($a \mu\text{g}$) を求め、次式により試料中のモリブデン含有量 (Mo ppm) を算出する。

$$\text{モリブデン (ppm)} = \frac{a}{W}$$

注 17) もし不溶解物がある場合は濾紙 (5 種 G) で濾過し、十分に温水で洗浄したのち、濾紙を白金るつぼに移し入れ、乾燥後 400°C 以下で灰化する。これに無水炭酸ナトリウム 0.5 g を加えて融

解し、塩酸に溶解して主液に合わせる。

- 注 18) ジチオール 1 g を水酸化ナトリウム溶液 (1%) 500 ml に溶解し、チオグリコール酸 5 ml を加え暗所で保存する (2 週間安定)。
- 19) 標準モリブデン溶液 (1 μg Mo/ml, 注16)参照) 0~10 ml (Mo として 0~10 μg) を段階的に分液漏斗 (100 ml) に正しく取り、液量を 10 ml としたのち、くえん酸溶液 (25%) 1 ml 添加以降の操作を本文と同様に行い、モリブデン量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

文 献

- 1) JIS M 8131 (1962) 鉱石中のモリブデンの分析方法。
- 2) SANDELL, E. B. (1959) *Colorimetric determination of traces of metals* (3rd ed.). Interscience, New York, p. 640 ~ 664.
- 3) JEFFERY, P. G. (1970) *Chemical methods of rock analysis*. Pergamon Press, Oxford, p. 325 ~ 333.

22. ナトリウム

Na ; 原子番号 11; 原子量 22.9898; 比重 0.97; 融点 97.9°C; 沸点 883°C; イオン半径 0.97 Å; 酸化数 +1

22.1 存在と資源

ナトリウムは親石元素で、地球化学的性質がカリウム、リチウムに似ている。

いん石中のけい酸塩相と金属鉄相との間の元素分配で、ナトリウムは実際上ほとんど完全にけい酸塩相に濃集している。石質いん石中では酸化ナトリウムとして1.10%を含んでいる。

マグマの分化過程では酸素に対する親和力がきわめて大きな元素として、けい酸塩相に集まるものと考えられている。反応性が大きいため遊離した状態で産出することはないが、化合物としては広く存在する。地球上ではカルシウムに次いで6番目に多量に存在し、ナトリウムの地殻中の平均存在量は2.36%である。

岩石中の平均含有量は玄武岩 1.94%、花こう岩 2.77%、けつ岩 0.96%、砂岩 0.33%であり、土壌中には0.63%含まれる。

天然の河川水中には世界河川の平均値として 6.3 ppm, 日本の河川平均値は 6.7 ppm, 海水 中10500 ppm 含まれている。そのほか広く生物中にも含まれていて動物体では細胞活動の源として、人体ではおよそ体重 1 kg に 1 g の割合で存在する。

マグマの分化過程ではナトリウムはカリウムとともに花こう岩質液相に濃集し主としてけい酸塩鉱物として晶出する。

ナトリウムのけい酸塩は非常に多く、斜長石 plagioclase (そう長石 albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ と灰長石 anorthite $\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$ を両端成分とする固溶体)、かすみ石 nepheline $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$,

ひすい(硬玉) jadeite (jade) $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ などとその代表的な鉱物としてあげられる。更にナトリウムはペグマタイトに産する氷晶石 cryolite Na_3AlF_6 や塩水の蒸発作用で析出した岩塩 halite NaCl , チリ硝石 soda-niter NaNO_3 , ぼう硝石 thenardite Na_2SO_4 , ほう砂 borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 重炭酸ソーダ石 trona $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などの主要構成元素となっている。

ナトリウムは岩石の風化過程で、最も溶脱しやすい元素の一つで、この過程で水に溶解する。地殻中に含まれるカリウム、ナトリウムの量はほぼ同じであるが、海水中にはナトリウムの方がカリウムの約30倍も多く含まれている。

カリウムなど他のアルカリ金属は土壌中に保持されるが、ナトリウムは水との親和力が大きいため溶液中に残り、海洋、湖沼に集まる結果となる。更に特殊の環境では水分の蒸発によって、各種の塩類とともに多量のナトリウム塩が析出する。

このようにしてできたと考えられるものが蒸発鉱床であるが、普通の状態での海水の完全蒸発では、地中海の深さ(平均 1350m)があってもわずか23mの岩塩層と、1.4mの石こう層しかできないので、天然にみられる数 100mにもおよぶ岩塩層ができるためには種々な地質学的環境が考えられている。岩塩鉱床の典型的な例となっているドイツの Stassfurt 鉱床の場合の層序は、最下部から石灰岩、硬石こう、雑ろ石 polyhalite $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 塩化カリウムおよび光ろ石 carnallite $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 粘土(岩塩を含む), 硬石こう, 岩塩, 赤色粘土(岩塩を含む), 硬石こう, 岩塩の順に堆積している。

蒸発鉱床は内陸湖で生成する例も数多く知られているが、この場合には、標準的な海洋水とは塩分の組成が異なるので、生成される鉱物も異なった組合せになる。内陸蒸発鉱床の例としてつぎの二つをあげておく。

チリ硝石と呼ばれる鉱物は、天然硝酸ナトリウムで、チリの北部砂ばく地帯にあり、他の元素の硝酸塩、石こう、しゃり塩、硫そう鉱 mirabilite $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 岩塩などを随伴する。また、ほう砂やよう化ナトリウムを含んでいるが、臭化物やりん酸塩を含んでいない。

特殊な例として重炭酸ソーダ石鉱床が、米国ワイオミング州の Green River 層中にあり、採掘された。湖成蒸発岩とみなされており、重炭酸ソーダとして 2.5億トンの鉱量を有する。鉱石は重炭酸ソーダ石のほか、つぎのような特異なナトリウム鉱物が含まれている。ノルスーパイト northupite $\text{Na}_3\text{MgCl}(\text{CO}_3)_2$, ピルソナイト pirssonite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ゲーリュサック石 gaylussite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ショータイト shortite $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$, ブラッドレイアイト bradleyite $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{PO}_4)\text{CO}_3$ 。

ナトリウム資源としては、これらの膨大な析出塩および海水から作られた塩が利用される。ドイツでは18世紀に Stassfurt を中心に岩塩鉱床が大々的に開発され、同時にカリウム塩も発見された。米国、中国、アフリカの大陸でもこのような析出塩が利用され99カ国が食塩を定常的に生産している。米国では地中のドーム状の岩塩の大塊に水を注ぎ、溶出した塩水を濃縮して塩を製造している。なおこの方法でポーランドの Wieliczka 岩塩鉱床が再生した例がある。現在の最大生産国である米国では塩水55%、岩塩31%、天日製塩14%の割合で塩が生産され、化学工業用に60%以上が消費されている。その他の中国、ソ連、イギリス、西独、フランス、カナダ、メキシコ、オーストラリアが米国について世界の大生産国となっており、岩塩を主とし、一部は塩水および海水から生産されている。

日本では塩の大部分を海水から濃縮して作るが、需要量に比してごくわずかであり、大部分

の塩は輸入している。おもな供給地はメキシコ、中国、オーストラリア、インドである。

22.2 化学的性質

ナトリウムはI族A（アルカリ金属）に属し、化学的性質は同族のカリウムに似ている。金属ナトリウムは銀白色のやわらかい、展性および延性をもつ金属であって、電気的陽性がきわめて強い。水とは -98°C においても反応して水素を発生し、常温では反応熱のために融解して銀色の玉となって水面を走り回り、水酸化ナトリウム NaOH となって水に溶ける。湿った空気中においても同様である。そのため天然には単体としては存在しない。金属は石油系溶媒中に保存する。保存中に金属表面に黄白色の被膜を生ずるのは石油中に含まれる酸化物または水分などの不純物の作用によるものである。

ナトリウムは水素中で熱すると水素化ナトリウム NaH となる。このとき水素は陰イオンとして働く。水銀と激しく反応してナトリウムアマルガムを作る。乾燥した塩素、ふっ素とは常温で反応しない。液体塩化水素には気体を発生せず溶ける。しかし塩酸とは爆発的に反応する。臭素、よう素、いおう、セレンとは激しく反応する。硫化水素とは常温で作用し、熱すればこの気体中で燃焼する。二酸化いおうはナトリウムに一部吸収され、一部は硫化物に還元される。濃硫酸とは硫化ナトリウム Na_2S を生じ、希硫酸とは爆発的に反応する。窒素とは通常の条件では反応しない。りん、ひ素およびアンチモンとは直接化合する。一酸化二窒素とは低温で反応して酸化ナトリウム Na_2O を、窒素のほかの酸化物とは亜硝酸ナトリウム NaNO_2 、硝酸ナトリウム NaNO_3 との混合物を作る。濃硝酸と接触すれば自然発火する。多くの金属酸化物や塩を還元して金属を遊離する。

ナトリウムの酸化物は空気中で不安定で、水分を吸収して水酸化物となる。酸化物には酸化ナトリウム Na_2O と過酸化ナトリウム Na_2O_2 とがある。過酸化ナトリウムは粉末でやや黄色を帯びており、強力な酸化剤として知られ有機物の漂白、分析試薬などに使われる。

ナトリウム塩は水に溶けやすく、強酸のナトリウム塩は中性を、弱酸のナトリウム塩はアルカリ性を示す。塩化ナトリウム NaCl は食塩といわれ、最も重要な化合物で、結晶は正立方体で複屈折を行わない。赤外線に対し、きわめて透明であるという特徴があるので、岩塩から得られる大形の結晶は赤外線のプリズムに利用される。化学的に純粋な塩化ナトリウムは潮解性ではないが水によく溶け、その溶解度は温度によってあまり変化しない (0°C で 35.7, 100°C で 39.8)。エチルアルコールに難溶、塩酸に不溶、グリセリンに可溶である。22.4%の塩化ナトリウムを含む水溶液は -21.2°C で初めて結晶を析出するので起寒剤に利用される。塩化ナトリウムで飽和した水溶液は 109.7°C で沸騰し、このときの溶解度は40.4である。

水酸化ナトリウムは、か性ソーダともいわれ、白色不透明の塊である。融点は 328°C で、強熱すると揮発する。水にはよく溶け、その際多量の熱を発生する。水溶液はきわめて強いアルカリ性を示す。固体および水溶液は二酸化炭素を吸収し炭酸塩となる。水酸化ナトリウムはエチルアルコールによく溶ける。

炭酸塩には炭酸ナトリウム Na_2CO_3 と炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 とがある。無水の炭酸ナトリウムはソーダ灰と呼ばれ、吸湿性であり、無色の粉末で融点 851°C 、溶解度は 0°C 7.1, 104°C 48.5で水溶液はアルカリ性を示す。エチルアルコール、エチルエーテルに不溶である。含水塩には1, 7, 10水塩があり、10水塩は洗たくソーダまたは結晶ソーダともいわれる。炭

酸水素ナトリウムは重そうとも呼ばれ、加熱すれば二酸化炭素と水蒸気を放出して分解し、炭酸ナトリウムに変わる。水には比較的溶けにくい (20°C 9.68) が、その溶液は弱アルカリ性を示す。

ナトリウムイオン Na^+ は、定性分析第 6 属に分類され、カリウムイオンと同様に沈殿させる試薬は少ない。

酢酸ウラニル亜鉛の酢酸溶液は、ナトリウムイオンを含む酢酸酸性または中性溶液から酢酸ウラニル亜鉛ナトリウム $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の黄色結晶を沈殿する。カリウム、アンモニウム、リチウム、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、マンガン(II)、ニッケル、コバルト、カドミウム、銅(II)、水銀(II)イオンの共存は濃厚でない限り妨害しない。

酢酸ウラニル・マグネシウムの酢酸溶液は、徐々に酢酸ウラニル・マグネシウム・ナトリウムの黄色結晶 $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を沈殿する。銀、水銀(II)、アンチモン、リチウム、りん酸、ひ酸、しゅう酸、フェロシアン、けいふっ化イオンは妨害する。

アンチモン酸カリウムは、中性または弱アルカリ性溶液から徐々に重い白色結晶性沈殿、アンチモン酸ナトリウム $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を析出する。カリウム、ルビジウム、セシウムイオンは妨害しないが、他の金属イオンは多くの場合に本試薬によって沈殿を生ずるので、あらかじめアルカリ金属のみを含む溶液にしておく必要がある。

ボール試薬(亜硝酸カリウム溶液に硝酸ビスマスの硝酸溶液を加え、硝酸セシウム溶液と混ぜ合わせる)は、酸性または中性のナトリウムの濃厚溶液から黄色沈殿 $6\text{NaNO}_2 \cdot 9\text{CsNO}_2 \cdot 5\text{Bi}(\text{NO}_2)_3$ を生じる。ルビジウム、セシウムは同様に沈殿する。

22.3 分析方法概論

22.3.1 分解方法

一般のけい酸塩岩石にはふっ化水素酸と他の鉱酸で分解する方法と、塩化アンモニウムおよび炭酸カルシウムと混合し半融解するローレンススミス法がある。ノゼアン $\text{noscan } \text{Na}_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$ 、らん方石 $\text{haüynite } (\text{Na}, \text{Ca})_{4-8}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{S})_{1-20}$ 、方沸石 $\text{analcite } \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などは塩酸などで溶解し、その際ゼリー状のけい酸を生じる。岩塩のようなナトリウムのハロゲン化物、硫酸塩などの鉱物は水に溶解する。

22.3.2 分離方法

沈殿法 直接にナトリウムだけを分離するには、酢酸酸性または中性試料溶液に酢酸ウラニル亜鉛を加え酢酸ウラニル亜鉛ナトリウム $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の黄色結晶を沈殿させ分離する方法と、あらかじめアルカリ金属のみを含む溶液とし、酢酸ウラニルマグネシウムを加えナトリウム塩として沈殿させる方法とがある。またアルカリ金属だけの溶液を塩化物として乾固させ、塩化第二白金酸を加え白金酸塩を作りエチルアルコールなどでナトリウムだけを溶液として分離する方法もある。

イオン交換法 H形強酸性陽イオン交換カラムに、アルカリ金属イオンを中性または塩酸性 (0.1N) の塩化物溶液から吸着させ、塩酸 (0.2N) とメチルアルコール (10%) の混合

液でナトリウムを溶離する¹⁾。

22.3.3 定量方法

1) 重量法 直接法と間接法がある。

直接法は試料をふっ化水素酸と硫酸で分解し、塩酸酸性溶液とする。この溶液に酢酸ウラニル亜鉛を添加し酢酸ウラニル亜鉛ナトリウムとして沈殿させる。ガラス濾過器で濾過し、エチルアルコールおよびエチルエーテルで洗浄しそのまま乾燥して重量をはかる(Ⅲ.2.8.2参照)。

間接法は試料を塩化アンモニウムおよび炭酸カルシウムと混合して半融解する。融成物を温浸し濾過する。濾液にはアルカリ金属と試薬からのカルシウムが存在するが、炭酸アンモニウム溶液でアルカリ金属以外の共存元素を除去し、塩酸酸性で乾固し塩化物として重量をはかり含量とする。塩化物を少量の水で溶かし塩化第二白金酸を加え軽く乾固する。エチルアルコールでナトリウム塩を溶かし塩化第二白金酸カリウムの沈殿を濾別して重量をはかる。含量から差引いてナトリウム量を求める(Ⅲ.1.11参照)。塩化第二白金酸の代りに過塩素酸を使用する方法もある。

2) 容量法 ナトリウムを酢酸ウラニル亜鉛ナトリウムとして沈殿分離後、沈殿を熱水または酸に溶かし、亜鉛をEDTA標準溶液で滴定して間接的にナトリウムを求める。この方法は少量のナトリウムの定量に適している。

3) 炎光法 塩酸酸性溶液を空気-アセチレンまたは酸素-水素フレーム中に噴霧して、波長 589 nm の輝度を標準溶液と比較して定量する(Ⅲ.2.8.1参照)。

文 献

- 1) 柴田秀賢・大木靖衛・榊原雄太郎(1960) イオン交換樹脂とキレート滴定による岩石の分析(1). 地質学雑誌, vol. 66, p. 197 ~ 198.

23. ニ ッ ケ ル

Ni ; 原子番号 28; 原子量 58.71; 比重 8.85; 融点 1455°C; 沸点 3055°C; イオン半径 0.69Å(+2); 酸化数 +2 ときに+3

23.1 存在と資源

ニッケルは、親鉄元素で親銅性もあり、地球化学的性質が鉄、コバルトと似ている。地殻中の平均存在量は75ppmである。

ニッケルは、主に鉄の合金として鉄中に平均8.49%存在しており、地球内部・中心の鉄相に同程度存在していると考えられている。ニッケルは、硫化物を形成しやすいが、いん石中の単硫鉄鉱 troilite FeS 中には0.01%しか含まれていず、石質いん石中に0.33%含まれている。

火成岩中のニッケルの平均含有量は超苦鉄質岩石 2000 ppm, 玄武岩 150 ppm, 花こう岩 0.5 ppm であり, 一般に苦鉄質岩石, 特に超苦鉄質岩石に濃集している. ニッケルは岩石中に通常正の 2 価の化合物として存在するが, 自然ニッケル鉄 native nickeliron (Ni, Fe) として超苦鉄質岩石, 変成岩, またはそれらの岩石の風化したれきや砂などの中に存在する. 火成岩中ではニッケルは鉄やコバルトよりもマグネシウムと置換しやすく, マグネシウムのけい酸塩鉱物やマグネシウムの多い岩石に多く存在する傾向がある.

堆積岩中のニッケルの平均含有量は, けつ岩 68 ppm, 砂岩 2 ppm, 炭酸塩岩 20 ppm であり, 深海堆積物では炭酸塩 30 ppm, 粘土 225 ppm である.

ニッケルは岩石の風化過程では水に溶解しにくく, 風化残留岩中に濃縮しやすい. しかし, 溶液となったニッケルは沈殿しにくく, 堆積物中のニッケルは吸着により濃縮したと考えられる.

土壌中のニッケルの平均含有量は 40 ppm であるが, ニッケル鉱床付近では 1000 ppm 以上を示すものがある.

水中のニッケルは通常イオンの形で存在し, 天然水中には ppb 程度存在し, 海水中の平均濃度は 5 ppb である.

ニッケルはまた微量に動植物中に存在し, 石炭や石油中にも存在する.

ニッケルの主要な鉱物は, 硫鉄ニッケル鉱 pentlandite $(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$, $\text{Fe}:\text{Ni}=5:1 \sim 6:7$, および含ニッケル磁硫鉄鉱である. また硫化物鉱床中にはコバルト, 鉄とともに, いおう, ひ素, アンチモンなどと化合して産出し, ポリディマイト polydymite Ni_3S_4 , 針ニッケル鉱 millerite NiS , 紅ひニッケル鉱 niccolite NiAs , ひニッケル鉱 chloanthite $(\text{Ni, Co})\text{As}_{3-2}$, ひコバルト鉱 smaltite $(\text{Co, Ni})\text{As}_{3-2}$, 硫ひニッケル鉱 gersdorffite NiAsS などの鉱物がある. このほか, 黄鉄鉱などの硫化物にも少量含まれ, また, これらの鉱物の風化によってニッケル華 annabergite $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ などの二次鉱物を産する. なお, かんらん岩, じゃ紋岩などの風化で生成したけいニッケル鉱 garnierite $\text{H}_4(\text{Mg, Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_6$ は資源的に重要な鉱石鉱物となっている.

ニッケルの鉱床にはマグマ分化鉱床, 風化残留鉱床, 含ニッケル硫化鉱床があるが前二者が重要である.

マグマ分化鉱床の代表は Sudbury (カナダオンタリオ州) で, この型の鉱床は, はんれい岩質マグマの貫入に際し, ニッケルと銅の硫化物の融体が分離して形成されたと考えられる. Sudbury ではニッケル鉱床は, 石英せん緑岩中の鉱染鉱体, 断層や破碎帯に沿う塊状硫化鉱体, 角れき化帯中の鉱体があり, いずれも鉱石中には磁硫鉄鉱, 黄銅鉱, 硫鉄ニッケル鉱と少量のキューバ鉱, 複雑なひ化鉱物, パークライト parkerite (ニッケル, ビスマスの硫化物), 金・銀のテルル化鉱物, ひ白金鉱 sperrylite PtAs_2 , 白金鉱物が含まれ, かなりの量のセレンも存在する. 副成分鉱物として磁鉄鉱, ポリディマイト, 鉱化作用の末期には石英と方解石を伴い, せん亜鉛鉱, 白鉄鉱, 紫ニッケル鉱 violarite Ni_2FeS_4 と銀鉱物が晶出している. 鉱石中でのニッケルと銅の比は, 鉱染鉱ではほぼ 1:1 であるが, 塊状鉱では銅が高くなる. 年間生産量は, ニッケルと銅がそれぞれ 13 万トン, 白金 20 万オンス, 金 5 万オンス, 銀 150 万オンス, セレン 15 万ポンド, テルル 1 万ポンドとなっている.

Sudbury と同型とみなされる鉱山は, Thompson (カナダマニトバ州), Hope (同コロンビア州), Norilsk, Monchegolsk, Pechenga (ソ連), Insizwa, Bushveld (南アフリカ共和国), Gap (米

国ペンシルバニア州) が有名で、世界の生産量の80~90%はこの型の鉱床に依存している。

つぎに重要なニッケル鉱床型は風化残留鉱床で熱帯地域の超苦鉄質岩を原岩とし、原岩は通常0.1~0.5%のニッケルを含む。風化作用でニッケルを濃集し、典型的にはけいニッケル鉱として再沈殿する。代表的な鉱床はニューカレドニアで、表土の下に赤色のラテライト (Ni 1%程度)、更に下部に黄色のラテライト (Ni 2.5~3.5%) が存在する。この種の低品位の含ニッケルラテライトはキューバ、フィリピン、ギリシャ、インドネシア、ソ連の諸地域に発見され、その量は数億トンに達すると言われる。なお、ラテライトについては **IV. 2. 6** を参照されたい。

含ニッケル硫化鉱床には中熱水性のコバルト-ニッケル-ビスマス-銀-ウラン鉱床に代表される熱水性鉱床と、堆積性とみなされる銅-ペルト型鉱床に伴うものの二種があり、いずれの鉱床型でもニッケルは副産物として製錬所で回収される。

深海底のマンガン団塊にもニッケルが含有され、将来の資源として注目される。

わが国には大規模なニッケル鉱床は存在しないが、マグマ分化鉱床とみなされるものとして天竜 (長野県)、幌満 (北海道)、鬼石、大倉 (群馬県) の諸鉱山が、風化残留鉱床としては大江山 (京都府)、嶺岡 (千葉県)、上川 (北海道) などが、熱水性鉱床としては夏梅 (兵庫県) があげられる。

世界の主要産出国はカナダで総生産量の約50%を占め、ついでソ連、ニューカレドニア、キューバが主産国となっている。

23.2 化学的性質

ニッケルは、Ⅷ族の鉄族に属する元素で、原子価は通常正の2価である。

ニッケルは銀白色の金属で展性、延性があり、強磁性がある。空気中では常温で安定である。希鉱酸には常温で徐々に溶解するが、濃硝酸には不動態を生じ溶解しない。アルカリ溶液には溶解しない。

酸化物には緑色の酸化ニッケル(Ⅱ) NiO と黒かっ色の酸化ニッケル(Ⅲ) Ni_2O_3 および黒色の酸化ニッケル(Ⅱ, Ⅲ) Ni_3O_4 がある。酸化ニッケル(Ⅱ)の不定形のものは鉱酸に溶解するが、結晶性のものは鉱酸に難溶である。酸化ニッケル(Ⅲ)は水と徐々に反応して酸素を発生し、酸化ニッケル(Ⅱ, Ⅲ)に変化する。また酸に溶解する。

ニッケルは定性分析第4属に属し、アンモニアアルカリ性溶液に硫化水素を通すと硫化物の沈殿を生ずる。つぎに主なイオン反応を述べる。

ニッケルイオン Ni^{2+} は緑色のイオンである。

水酸化アルカリは、淡緑色の水酸化ニッケル(Ⅱ) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を沈殿する。この沈殿は試薬の過剰に不溶であるが、鉱酸、アンモニア水、アンモニウム塩、シアン化アルカリに溶解する。また水酸化ニッケル(Ⅱ)の沈殿にアルカリ性溶液で臭素水、過硫酸塩などの酸化剤を加えると黒色の沈殿に変化する。

アンモニア水は、水酸化ニッケル(Ⅱ)を沈殿するが、この沈殿は試薬の過剰に青色のヘキサアンミンニッケルイオン $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ を生成して溶解する。あらかじめアンモニウム塩が存在する溶液からはニッケルは沈殿しない。

炭酸アルカリ、炭酸アンモニウムは、淡緑色の塩基性炭酸塩を沈殿する。これらの沈殿は炭

酸アンモニウムに溶解する。

硫化水素は、酸性溶液からは沈殿を生じないが、弱酢酸酸性～中性溶液、またはアンモニアアルカリ性溶液からは黒色の硫化ニッケル NiS を沈殿する。この沈殿は塩酸、アンモニア水には不溶であるが、熱硝酸、王水に溶解する。

りん酸アルカリおよびりん酸アンモニウムは、淡緑色のりん酸ニッケル $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ を沈殿し、この沈殿は鉱酸、酢酸に溶解する。

ニッケルイオンは、アンミン錯塩、シアノ錯塩、ニトрат錯塩を生成し、くえん酸、酒石酸などの有機オキシ酸や EDTA などとも錯塩を生成する。

ジメチルグリオキシムなどのジオキシム類は、酢酸酸性～中性溶液、またはアンモニアアルカリ性溶液から紅色の沈殿を生じる。

DDTC、ジチゾン、オキシムなども、中性溶液から沈殿を生じ、これらの沈殿はクロロホルムなどの有機溶媒に溶解する。

23.3 分析方法概論

23.3.1 分解方法

ニッケル鉱石は通常硝酸と塩酸で分解する。鉱石がけいニッケル鉱などのように酸に不溶の場合は、酸処理後の残さを炭酸アルカリ融解、またはピロ硫酸アルカリ融解して完全に分解し、それぞれ希塩酸、または希硫酸に溶解して主液に合わせる。あるいは酸処理後の残さを白金のつぼ中で灰化強熱後、ふっ化水素酸と硫酸を加えて加熱し、白煙を発生させ、ほとんど乾固する。ピロ硫酸カリウムを加え融解し、希硫酸に溶解して主液に加えてもよい。

ニッケルが硫化物またはヒ化物として存在する鉱石は、硝酸と塩素酸カリウムでも容易に分解できる。

岩石は、ふっ化水素酸と硫酸、またはふっ化水素酸と過塩素酸の混酸を加えて加熱し、白煙を発生させて分解後、希塩酸または希硫酸を加えて溶解する。残さに着色物が存在するときは、残さをピロ硫酸カリウムで融解し、希硫酸に溶解し、主液に合わせる。

23.3.2 分離方法

通常ジメチルグリオキシムで沈殿させて分離する。微量のニッケルはジメチルグリオキシムとクロロホルムで抽出して分離する。

沈殿法 ジメチルグリオキシムによる沈殿分離、硫化物沈殿による分離などが行われる。

ジメチルグリオキシムにより沈殿させるには、塩酸酸性または硫酸酸性試料溶液に酒石酸塩またはくえん酸塩を加え、アンモニア水を加えて微アルカリ性として加温し、ジメチルグリオキシムエチルアルコール溶液(1%)を加えて水浴上に約30分間放置する(23.4.1参照)。沈殿を汙過し温水で洗浄する。この操作でニッケル、パラジウムが沈殿し、他の元素はほとんど妨害しない。金、白金、多量の銅、ひ素、モリブデンは一部分共沈する。コバルト、マンガン、亜鉛が相当量存在するときは、弱アルカリ性とした試料溶液に酢酸を加えて微酸性とし、ジメチルグリオキシムエチルアルコール溶液(1%)を加えて沈殿させる。コバルト、クロムなどは臭素酸カリウムを加えて加熱し、酸化しておくとも妨害は減少する。銅、コバルト、マンガンを

多量に存在するときは、銅は酸性溶液に硫化水素を通して硫化物として沈殿させ、コバルトは中性～弱アルカリ性溶液から α -ニトロソ- β -ナフトールで沈殿させ、マンガンは弱アルカリ性溶液に臭素水を加えて煮沸し、重マンガン酸水和物として沈殿させて分離し、そののちニッケルを沈殿させる。

ニッケルジメチルグリオキシムの沈殿の色がかった色を帯びているときは、沈殿を塩酸に溶解し、ジメチルグリオキシムを添加後、アンモニア水を加えて再沈するとよい。

ジメチルグリオキシムのほか、1,2-シクロヘキサジオンジオキシム、 α -フリルジオキシムなどジオキシム類の試薬もニッケルに対する特異反応により、ニッケルの分離、重量分析、吸光光度分析などに利用されている¹⁾。

硫化物として沈殿させるには、アンモニア弱アルカリ性試料溶液を加温して硫化水素を通ずる。ニッケルはコバルト、マンガン、亜鉛とともに沈殿し、この沈殿を温希塩酸で処理すると、亜鉛、マンガンは溶解する。ニッケル、コバルトは残さとなるので王水に溶解し、他の元素から分離できる。

溶媒抽出法 ニッケルジメチルグリオキシムの沈殿はクロロホルムにより抽出される(23.4.2参照)。

α -フリルジオキシムによるニッケルの沈殿もクロロホルム、ベンゼンで抽出され、吸光光度法として利用される(IV.2.3参照)。

このほか、DDTC、APDC、ジチゾン、オキシシなどによる沈殿はクロロホルム、四塩化炭素などの有機溶媒で抽出されるが、鉄、銅などの金属元素も抽出されるので、他元素との分離よりも微量ニッケルの濃縮に利用される。

イオン交換法 塩酸酸性試料溶液(9N)をCl⁻形強塩基性陰イオン交換樹脂に通すとニッケルは吸着されずに流出し、鉄、コバルト、亜鉛、カドミウム、マンガン(II)、銅などは吸着される。鉛、アルミニウム、アルカリ土類金属などは吸着されないので分離できない。

23.3.3 定量方法

1) 重量法 ジメチルグリオキシムによる重量法が広く使用されている(23.4.1備考参照)。この方法では沈殿の容積が大きいので、定量の最適範囲はニッケルとして20～50mgである。通常酒石酸を含むアンモニア弱アルカリ性溶液にジメチルグリオキシムエチルアルコール溶液を添加して沈殿を生成させるが、この際試薬の一部を析出する。沈殿をガラス濾過器(G4)で濾過し、温エチルアルコール(1+9)で洗浄し、析出した試薬を除くが、この洗浄液は沈殿を微量溶解するのでなるべく少量で洗浄する。濾過器を110～150℃で乾燥し、その重量をはかる。

またこの沈殿を濾紙で濾過し、磁器るつぼに入れ、低温で灰化し、700℃以上に強熱して重量をはかる方法もあるが、ジメチルグリオキシム-ニッケル錯塩は揮発性があるので沈殿にしゅう酸を加えて加熱灰化する必要がある。

そのほか沈殿試薬として α -ベンジルジオキシムなども用いられる。

ニッケルを硫酸酸性溶液から白金電極上に電解析出して、その重量をはかる方法も行われたが、正の誤差を生じやすく、現在は行われない。

2) 容量法 EDTA滴定法とシアン化カリウム滴定法がある。

EDTA滴定法²⁾：ニッケルをジメチルグリオキシムで沈殿分離し、沈殿を硝酸で溶解し、煮

沸してジメチルグリオキシムを分解したのち、Cu-PAN を指示薬とし pH を 3 以上に調節し、煮沸しながら EDTA 標準溶液で滴定し、溶液が赤紫色から黄色になる点を終点とする方法、pH を 9.3 に調節し P V を指示薬として、EDTA 標準溶液で滴定し、溶液が青緑色から赤紫色になる点を終点とする方法がある。EDTA 溶液の滴定では pH の低いほど妨害元素の影響が少ないので Cu-PAN を指示薬とするほうがよい (23.4.1 参照)。なお pH 10 で過剰の EDTA を加え、B T を指示薬として亜鉛標準溶液で逆滴定し、溶液が青色から紫色に変わった点を終点とする方法などもあるが、逆滴定法はあまり用いられない。

シアン化カリウム滴定法³⁾：アンモニア弱アルカリ性溶液中で、ニッケルイオンがシアンイオンと可溶性錯塩を形成する反応を利用し、硝酸銀を含むシアン化カリウム標準溶液で滴定する。滴定の終点は一定量加えておいたよう化カリウムと、銀イオンの反応したよう化銀の沈殿が、過剰のシアン化カリウムに溶解して、溶液が透明になった点である。ニッケルのほか、銅、コバルトも同様に反応するのであらかじめ除去するか、別に定量して補正する。分離を行わずに試料分解後直接滴定し、コバルトの補正を行うことが多い。

3) 吸光光度法⁴⁾ ニッケルを含む溶液に臭素、よう素などの酸化剤を加え、弱アルカリ性にしてジメチルグリオキシム水酸化ナトリウム溶液を加えると赤色 (極大吸収 450 nm) を呈する。しかし長く放置するとかっ色 (極大吸収 500 nm) に変化する。両方の吸収とも利用できる感度はほとんど同じであるが、一般には 450 nm の吸光度を測定する方法が用いられている (23.4.2 参照)。

なお、 α -フリルジオキシムはニッケルと錯塩を生成し、クロロホルムで抽出され、黄色を呈する。この溶液を用いクロロホルムを対照として波長 435 nm 付近の吸光度を測定する方法もある (IV.2.3 参照)。

23.4 鉍石中のニッケル定量方法

鉍石中のニッケルの公定分析法には、日本工業規格 JIS M 8126-1971 「鉍石中のニッケル定量方法」があり、ジメチルグリオキシム分離重量法、ジメチルグリオキシム分離 EDTA 滴定法、シアン化カリウム直接滴定法、ジメチルグリオキシム吸光光度法 (ジメチルグリオキシム抽出分離) が規定されている。また、JIS M 8223-1971 「鉄鉍石中のニッケル定量方法」があり、ジメチルグリオキシム吸光光度法 (水酸化鉄過直接法) とジメチルグリオキシム分離 EDTA 滴定法が規定されている。ここでは EDTA 滴定法と吸光光度法について述べる。

23.4.1 EDTA 滴定法

試料 0.3 ~ 2.0 g (Wg)^{註1)} をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、塩酸 10 ~ 40 ml を加えて加熱し、液量が 5 ~ 10 ml になったとき、硝酸 5 ~ 10 ml、硫酸 (1 + 1) 15 ~ 20 ml を加え、引続き加熱分解し、硫酸白煙を十分に発生させる。放冷後、水約 50 ml を加え、加熱して可溶性塩を溶解し、濾紙 (5 種 B) で濾過し、温水で十分に洗浄する^{註2,3)}。濾・洗液はビーカー (500 ml) に受け^{註4)}、酒石酸溶液 (50 w/v%) 10 ml を加え^{註5)}、アンモニア水 (1 + 2) で中和し、つぎに酢酸 (1 + 2) を滴加して微酸性とし、臭素酸カリウム約 1 g^{註6)} を加え、約 10 分間 50 ~ 80°C に加温する。アンモニア水 (1 + 1) を滴加して微アルカリ性とし、温水で約 300 ml とし、ジメチルグリオキシムエチルアルコール溶液 (1%) の適量^{註7)} をかき混ぜながら加え、

約30分間水浴上で加温する^{注8)}。沈殿を濾紙(5種A)で濾過し、温水で十分に洗浄する^{注9)}。濾紙上の沈殿をもとのピーカーに洗い落とし、硝酸(1+2) 30 mlを加え、加熱して沈殿を溶解したのち、もとの濾紙を通して濾過し、温水で十分洗浄する。濾・洗液はピーカー(500 ml)に受け、数分間煮沸する。水を加えて液量を約 250 ml としたのち常温まで冷却し、Cu-PAN 指示薬約 5 滴を加え、かき混ぜながら酢酸アンモニウム溶液(50 w/v%)を徐々に加え、溶液が黄色から赤紫色に変わってから更に 10 ml 過剰に加える^{注10)}。溶液を煮沸直前まで加熱し、直ちにM/50 EDTA 標準溶液で滴定し、赤紫色から黄色に変わり、1 分間煮沸しても黄色を保つ点を終点(v ml)とする。次式により試料中のニッケル含有率(Ni%)を求める。

$$\text{ニッケル}(\%) = \frac{0.001174 \times v}{W} \times 100$$

- 注 1) ニッケル含有率が 0.5 以上 1 %未満のときは 2 g, 1 以上 5 %未満のときは 1 g, 5 以上 10 %未満のときは 0.5 g, 10 %以上のときは 0.3 g とする。
- 2) 不溶解残さ中にニッケルが含まれるときは、残さを白金のつぼで濾紙とともに灰化し、放冷後ふっ化水素酸適量と硫酸(1+1) 数滴を加えて加熱し、ほとんど乾固する。冷後ピロ硫酸カリウム少量を加えて融解する。放冷後融成物を硫酸(1+1) 少量と温水に溶解し、主液に加える。
- 3) 多量の鉛が存在するときは残さ中に硫酸鉛が含まれるので、残さを温酢酸-酢酸アンモニウム混合溶液で処理し、硫酸鉛を溶解後、注2)の操作を行う。
- 4) 多量の銅が存在するときは水で溶液を約 100 ml とし、硫化水素を通じて銅を沈殿させ濾過する。沈殿は硝酸(1+1) 10 ml と臭素水(飽和) 10 ml で溶解し、硫酸(1+1) 10 ml を加えて加熱し、白煙を発生させる。温水に溶解し、水で約 100 ml とし、硫化水素により銅を再沈殿する。濾・洗液全部を合併して以下の操作を行う。
- 5) 多量の亜鉛またはマンガンが存在するときは塩化アンモニウム 1 ~ 2 g を加える。
- 6) 多量のコバルト、クロムなどが鉄と共存するときは、臭素酸カリウムの添加量を増加する。
- 7) ニッケル 10 mg に対し、ジメチルグリオキシムエチルアルコール溶液を 10 ml の割合で加える。なお、多量のコバルト、亜鉛、マンガンなどを含むときは、ジメチルグリオキシム溶液の添加量を増加する。
- 8) ニッケル含有量の少ないときは一週間放置する。
- 9) 沈殿が鮮紅色でないときは、沈殿を濾過後温塩酸(1+3) 20 ml で溶解し、水を加え、アンモニア水(1+1) とジメチルグリオキシムエチルアルコール溶液で再沈殿する。
- 10) このとき溶液の pH は 4 ~ 5 がよく、この操作で pH はほぼこの範囲になる。

備考 つぎの操作でニッケルを重量分析してもよい。ジメチルグリオキシムによるニッケルの沈殿を重量既知(w_1 g)のガラス濾過器(G 4)で濾別し、温エチルアルコール(10 vol%)で2回、つぎに温水で十分に洗浄する^{注9)}。110~120°Cで恒量になるまで乾燥し、ニッケルを $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ としてその重量(w_2 g)をはかる。次式により試料中のニッケル含有率(Ni%)を求める。

$$\text{ニッケル}(\%) = \frac{0.2032 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

23.4.2 ジメチルグリオキシム吸光光度法

試料 0.5 ~ 2 g (W g)^{注11)} をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、23.4.1 の操作に従って分解し、不溶解残さを汱別する^{注2,3)}。汱・洗液をメスフラスコ (250 ml) に移し、水で定容とする。この溶液 25 ml を分液漏斗 (100 ml) に正しく分取し、くえん酸二アンモニウム溶液 (20%) 5 ml を加え、リトマス試験紙の小片を入れ、アンモニア水 (1 + 1) で中和し、更に過剰に 1 ml 加えて放冷する。ジメチルグリオキシムエチルアルコール溶液 (1%) 2 ml およびクロロホルム 5 ml を加え、約 1 分間激しく振混ぜ、しばらく静置してクロロホルム相を別の分液漏斗 (100 ml) に移し、クロロホルム 5 ml ずつで試料溶液からの抽出を 2 回行う^{注12)}。クロロホルム相は分液漏斗に合併し、アンモニア水 (1 + 50) 10 ~ 20 ml を加えて振混ぜて洗浄し、クロロホルム相を別の分液漏斗 (100 ml) に移す。この分液漏斗に塩酸 (1 + 20) 10 ml を加え、約 30 秒間激しく振混ぜたのち静置し、クロロホルム相を別の分液漏斗 (100 ml) に移し、これに再び塩酸 (1 + 20) 5 ml を加えて同様に操作し、クロロホルム相は捨てる。塩酸相をビーカー (100 ml) に集め、水浴上で加温してクロロホルムを揮散させたのち、冷却してメスフラスコ (100 ml) に洗い移す。水で約 80 ml とし、塩化アンモニウム溶液 (20%) 10 ml、臭素水 (飽和) 2 ml を加えて振混ぜたのち、約 1 分間放置する。アンモニア水 (1 + 1) を黄色が消えるまで滴加したのち、更に 2 ml 過剰に加え、室温まで冷却する。これにジメチルグリオキシム-水酸化ナトリウム溶液 [ジメチルグリオキシム 1 g を水酸化ナトリウム (1%) 溶液 100 ml に溶解する] 2 ml を加え、水で定容とする。5 ~ 15 分の間にこの溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、水を対照として 450 nm 付近で吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線^{注13)} を用いてニッケル量 (a mg) を求め、次式により試料中のニッケル含有率 (Ni%) を求める。

$$\text{ニッケル (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{250}{25} \times 100$$

注 11) 普通 0.5 g をはかり取るがニッケル量になるべく 0.1 ~ 2.5 mg になるようにする。またあとの操作で分液量を変えてもよい。

12) 抽出したクロロホルム相が黄色に着色していれば、新しく抽出した相が無色になるまで抽出を行う。

13) 標準ニッケル溶液 [0.02 mg Ni/ml, 標準ニッケル原液 (1.0 mg Ni/ml) を水で正しく 50 倍にうすめる] 0 ~ 15 ml (Ni として 0 ~ 0.30 mg) をメスフラスコ (100 ml) に段階的に正しく分取し、水で約 80 ml とし、塩化アンモニウム溶液 (20%) 添加以降の操作を本文と同様に行い、ニッケル量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

23.5 岩石中のニッケル定量方法

ジメチルグリオキシム吸光光度法を述べるが、 α -フリルジオキシム吸光光度法も行われる (IV. 2. 3 参照)。

試料 0.2 ~ 1.0 g (W g)^{注14)} を白金ざら (75 ml) に正しくはかり取る。過塩素酸 1 ~ 5 ml、硝酸 1 ~ 2 ml、ふっ化水素酸 5 ~ 15 ml を加えて加熱し、白煙を発生させる。放冷後、過塩素酸 2 ml を加えて再び白煙を発生させ、残留物を塩酸 (1 + 1) 5 ml、水約 10 ml を加えて加温溶解する^{注15)}。放冷後、この溶液を分液漏斗 (50 ml) に移し入れ、くえん酸二アンモニウム溶

液(20%) 5 ml を加え、リトマス試験紙の小片を入れ、アンモニア水(1+1)で中和し、更に過剰に数滴加える。以下23. 4. 2と同様に操作して塩酸相をビーカー(50 ml)に入れ、水浴上で加温してクロロホルムを揮散させ、冷却後メスフラスコ(25 ml)に移し入れる。液量は20 ml以下でなければならない。臭素水(飽和) 1 mlを加え、1分間放置してからアンモニア水を滴加して溶液を無色とし、更に1 ml過剰に加える。冷却後、ジメチルグリオキシム-水酸化ナトリウム溶液(前出) 1 mlを加え、水で定容とする。5~15分間以内に、この溶液の一部を吸収セル(1 cm)に取り、水を対照として450 nm付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注16)}からニッケル量($a \mu\text{g}$)を求め、次式により試料中のニッケル含有量(Ni ppm)を求める。

$$\text{ニッケル (ppm)} = \frac{a}{W}$$

注 14) 苦鉄質岩石は 0.2 g, けい長質岩石は 0.5~1 g をはかり取る。添加する酸の量も試料の量に従って増減する。

15) 不溶解残さが着色していたり、ニッケルを含む恐れがあるときは、汙過し、残さを汙紙とともに白金るつぼに入れ、灰化後無水炭酸ナトリウム 1 g で融解して塩酸(1+1) 5 ml に溶解し、主液に加える。

16) 標準ニッケル溶液^{注13)}(0.02 mg Ni/ml) 0~5 ml (Ni として 0~100 μg) をメスフラスコ(25 ml)に段階的に正しく分取し、水で約 20 ml とし、臭素水(飽和) 1 ml を加え、1分間放置し、アンモニア水中和以降の操作を行い、ニッケル量と吸光度との関係線を作成し、検量線とする。

文 献

- 1) 日本分析化学会編(1959) 有機試薬による分離分析法(下). 新分析化学講座, vol. 6, 共立出版, 東京, p. 178 ~ 199.
- 2) 上野景平(1972) キレート滴定法(改訂14版). 南江堂, 東京, p. 354 ~ 362.
- 3) JIS M 8126 (1971) 鉱石中のニッケル定量方法.
- 4) SANDELL, E. B. (1959) *Colorimetric determination of traces of metals* (3rd ed.). Interscience, New York, p. 665 ~ 681.

24. り ん

P ; 原子番号 15; 原子量 30.9738; 比重 白りん 1.82, 赤りん 2.05 ~ 2.34; 融点 白りん 44.1°C, 赤りん 589.5°C; イオン半径 0.35A (+5); 酸化数 -3, +1, +2, +3, +4, +5, +6

24.1 存在と資源

りんは親石的傾向を持った親鉄元素で、地殻には比較的豊富にしかも広く分布している。りんはけい酸塩岩の完全分析では、チタンやマンガンなどとともに欠くことのできない分析成分の一つである。したがってその分析データも多く、存在状態などについての研究も多いが、地球化学的な起源や行動などについては未だに不明の点が多い。

地殻中のりんの平均存在量は 1050 ppm で、火成岩中の平均含有量は玄武岩 1400 ppm、花こう岩 700 ppm、堆積岩ではけつ岩 700 ppm、砂岩 170 ppm、炭酸塩岩 400 ppm、深海底堆積物の炭酸塩 350 ppm、粘土 1500 ppm などである。

りんはかすみ岩やかすみ石せん長岩などアルカリ岩に多く含まれている傾向があり、塊状ないし岩床状にりん灰石の濃集体を形成したり、金紅石やチタン鉄鉱などのチタン鉱物とりん灰石で構成されているネルソン岩 nelsonite を形成することがある。したがってマグマの分化過程では初期の段階に濃縮する傾向が強いと考えられているが、しかしダナイト dunite では約 220 ppm で比較的その含有量は少ない。

火成岩中のりんは、大部分はりん灰石 apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ の形で含まれている。この中でふっ素、塩素および水酸基は互いに置換が可能で、これらのいずれが優勢であるかによって、ふっ素りん灰石 fluorapatite、塩素りん灰石 chlorapatite、水酸りん灰石 hydroxylapatite などの名称で呼ばれているが、ふっ素りん灰石が最も多い。

また、りんはまれにはマグマの分化過程で後期に生成した花こう岩やペグマタイトなどの中に希土類元素のりん酸塩として含まれることがある。例えばモナズ石 monazite (Ce, La, Nd) $(\text{PO}_4)_3$ には 26~30%、りん酸イツトリウム鉱 xenotime YPO_4 には 29~35% の五酸化りん P_2O_5 が含まれる。このほかベリリウム、リチウム、アルミニウムおよびマンガンなどのりん酸塩としてそれぞれベリロナイト berillonite $\text{Na} \cdot \text{Be}(\text{PO}_4)$ 、トリファイライト triphylite $\text{Li}(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}})\text{PO}_4$ 、トリプライト triplite $(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}})_2\text{PO}_4 \cdot \text{F}$ 、アンブリゴナイト amblygonite $\text{LiAl}(\text{F}, \text{OH})\text{PO}_4$ などがあり、特にアンブリゴナイトはリチウムの鉱石としても重要であり、りんの含有率は五酸化りんとして 46~49% にも及んでいる。

更にまた、りんは岩石中の SiO_4^{4-} の一部を置換して含まれていることも知られている。例えば、ある種のざくろ石では 4% 以上の五酸化りんが SiO_4^{4-} の一部を置換して含まれており、これは多くの合成実験の結果からも認められている。

つぎに重要なのは生物圏におけるりんの存在である。りんは生物体の細胞質の重要な構成成分の一つで、すべての生物の生命活動を維持する上に不可欠の元素である。したがって、りんは地球上に生息するあらゆる生物に含まれ、その含有量は高等動物ほど多い。動物中のりんはその大部分は骨格、歯、つめなどにりん酸カルシウムの形で含まれているほか、組織や細胞などにも含まれ、エネルギーの移動作用などに重要な役目を果たしている。また、りん脂質や核酸、たんぱく質などの重要な構成成分でもある。

陸上においては土壤中に含まれるりんが、植物によって吸収同化され、これを動物が摂取してその過剰分は排せつ物として土壤に還元される。なお動植物の遺骸はそのまま土壤に還元されることはない。

海中の動植物はりんの大部分を水溶性のりん酸塩として海水から摂取するほか、一部はプランクトンを媒体として有機りん化合物の形で取り入れる。

りんは地殻表面の風化帯から可溶性のりん酸塩として常に海水中に供給されていると考えられるにもかかわらず、海水中のりんの含有量は意外に少なく、最高 0.1 ppm、平均 0.07 ppm

程度である。このことはりんは絶えず海水から取り除かれていることを示唆するもので、その一部は海の生物が関与していることは明らかであるが、更にりん酸塩として海底に沈殿することも予想され、海水性りん鉱床とみなされるものが米国のアイダホ、ユタ、ワイオミングおよびモンタナの諸州をおおう広大な面積（26万 km²）にわたって二疊紀の地層中に発達している。ここではりん酸塩含有層の厚さは 90cm 以下であるが量的にはばく大なものである。このような堆積物は、海洋水が常にりん灰石に関して飽和状態にあり、特に酸素の少ない海洋水では過飽和になることから、砕屑性物質のあまりない特殊な環境下で海洋水から直接沈殿して生成したと信じられているが、現在の海では同じような現象が発見されておらず、成因的にはまだ問題を残している。これほどの規模ではないが、りん酸塩団塊 phosphate noduleとして海底に産出する例が多数報告されている。その化学組成は南カリホルニア沿岸で採取されたものの分析データによると、りん酸三カルシウム $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ として約67%、ふっ素2.47 ~ 3.36% と報告されている¹⁾。なおこれらのりん酸塩団塊の特徴は亜鉛、カドミウム、インジウム、ビスマスなどの微量成分を伴うことである。

またりんは、含りん炭酸塩堆積物やりんを多く含む石灰岩などから、炭酸塩が溶脱されて再濃縮する例がしばしばある。それらの多くは小塊状の団塊として産出するが、ときには鉱床と呼べるような規模のものもある。りん灰石としての純度はあまりよくなくて、鉄やアルミニウムなどのりん酸塩が混入している場合が多い。

またりんの資源として見逃すことのできないのはグアノ guano である。これは海鳥の排泄物やその遺がいからできたもので、新鮮なグアノは各種の形態をしたりん、窒素に富んだ有機物などから生成した硝酸塩、りん酸塩、しゅう酸塩などの混合物である。これが長い年月の間に、風雨やバクテリアなどの作用で分解して可溶性のものは溶脱され、不溶性のりん酸カルシウムが残って現在見られるようなグアノ鉱床ができたのである。グアノの鉱物組成はりん灰石の形のものが多いが、その他モネタイト monctite CaHPO_4 、ストルバイト struvite $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、スタコライト stercorite $(\text{NH}_4)\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ などが含まれる。雨の多い地域ではグアノの可溶性りん酸塩がさんご礁を交代してグアノ質りん灰土 guanophosphorite を生成することがある。

その他、りんの資源についてはⅢ・6・1を参照されたい。

24.2 化学的性質

りんはV族B、窒素族元素に属し、主な二つの同素体、すなわち白りんおよび赤りんがある。

白りんは黄りんとも呼ばれ、淡黄色ろう状の固体で悪臭を發しきわめて有毒である。湿った空气中で自然に酸化され、その反応熱で自然に燃えはじめ五酸化二りんとなる（発火点約60°C）。

赤りんは暗赤色の粉末で、白りんを空気を断って約200°Cで長く加熱すると得られる。空気中でも安定で毒性はない。なおりんの同素体にはこのほかに黒りん、紫りんなどもある。

主要な酸化物には三酸化二りん P_2O_3 と五酸化二りん（五酸化りん） P_2O_5 があり、前者は冷水に徐々に溶けて亜りん酸 H_3PO_3 を生ずる。亜りん酸は三塩基酸であるが、実際的には2段階の解離しかない。これは1個の水素原子は直接りん原子に結合しているからである。したがっ

て亜りん酸の塩には二水素塩と一水素塩の二つしかない。

五酸化りんには変態があり、低温で生成した場合には六方晶系で、これを更に 400 ~ 500°C に熱すると斜方晶系となり、更に高温では正方晶系となる。五酸化りんは吸湿性が強く乾燥剤として用いられる。また水と容易に反応してはじめメタりん酸 HPO_3 となり、水の量を増すにつれてピロりん酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ となり最後に正りん酸 H_3PO_4 となる。正りん酸は無色柱状の結晶で融点 42.4°C である。加熱すると約 215°C でピロりん酸、316°C でメタりん酸となる。強りん酸といわれているものは五酸化りんを 72.4% 以上含むものであるが分析化学で利用される面が多いのでその性質などについてはあとで述べる。正りん酸の水溶液は 3 段階に電離し、三塩基酸で相当する塩類は三つとも存在する。

りんのイオンとしてはりん酸イオン PO_4^{3-} 、メタりん酸イオン PO_3^- 、ピロりん酸イオン $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、亜りん酸イオン HPO_3^{2-} 、次亜りん酸イオン H_2PO_2^- などがあるがここではりん酸イオンの主な反応を述べる。

塩化バリウムは、中性溶液から白色のりん酸バリウム $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ とりん酸水素バリウム BaHPO_4 を沈殿する。これらは酢酸に容易に溶ける。

酢酸鉛は、白色のりん酸鉛 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ を沈殿する。これは酢酸にはほとんど溶けない。

硝酸銀は、中性溶液から黄色のりん酸銀 Ag_3PO_4 を沈殿する。この沈殿は酢酸およびアンモニア水に溶ける。

鉄およびアルミニウムの微酸性溶液は、淡黄色のりん酸鉄(III) FePO_4 および白色のりん酸アルミニウム AlPO_4 を沈殿する。これらの沈殿は酢酸には難溶であるが無機酸には溶ける。

マグネシア混液*は、アンモニア性溶液から白色のりん酸マグネシウムアンモニウム $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を沈殿する。

モリブデン酸アンモニウムは、少量のアンモニウム塩を含む硝酸酸性溶液から黄色のりんモリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を沈殿する。この沈殿は水酸化アルカリ、アンモニア水に溶ける。アンモニウム塩を含まず、りん酸イオン量が少ない酸性溶液の場合は黄色のりんモリブデン酸錯塩を生じ、これを塩化第一すずなどで還元するとモリブデン青を生ずる。

前に述べた強りん酸は、正りん酸のほかピロりん酸、トリポリりん酸、テトラポリりん酸などの縮合りん酸の混合物で、正りん酸を発生する水蒸気を吸引しながら約 300°C まで加熱し、以後加熱をやめ、冷却するまで吸引を続けると水あめ状の流動体として得られる。常温では化学作用は全くないが、加熱するとねばりを失い、いろいろな物質に対して著しい分解作用を示す。特に固体の酸化剤または還元剤を加えて加熱溶解したものは一層強力な分解作用を示し、分析化学の面で利用されることが多い。例えば強りん酸による素酸カリウムや重クロム酸カリウムを加えて加熱すると、きわめて強力な酸化剤となり、単体炭素、有機化合物や金属中の炭素、有機化合物中の窒素、いおうなどの定量に利用される。また強りん酸に塩化第一すずを加え二酸化炭素を通じながら約 300°C に加熱すると、きわめて強力な還元剤が得られ、これは熱時硫酸塩を硫化水素まで還元するので無機、有機化合物中のいおうの定量に利用されるほか、セレン化合物中のセレン、水銀化合物中の水銀の定量などにも利用されている。上記のように強りん酸を媒体とした試料の分解法はそれぞれ、よう素酸-強りん酸分解法、クロム酸-強りん

* 塩化マグネシウム・6水塩 100g と塩化アンモニウム 100g を水に溶かし、アンモニア水 50ml を加え、水で 1l にうすめる。

酸分解法，すず-強りん酸分解法などと呼ばれているが，これらは岩石，鉍石などの分析にも利用し得る面が多い²⁾。

24.3 分析方法概論

24.3.1 分解方法

りん灰石のようなりん酸塩鉍物は王水で加熱分解する。またけい酸塩岩石の場合は硫酸や過塩素酸などとふっ化水素酸の混酸で処理して二酸化けい素を除去したのち酸に溶解する。有機物を含む土壌などの場合は硝酸マグネシウム溶液を加えて蒸発乾固し，強熱したのち酸に溶解するか，あるいは試料を分解フラスコで少量の硝酸カリウムまたは硝酸ナトリウムと硫酸を加え溶液が無色となるまで加熱分解する。植物などの場合は約600℃で灰化したのち，少量の硝酸で湿し，水浴上で蒸発乾固を2，3回繰返したのち強熱し，塩酸に溶解する。

24.3.2 分離方法

これから述べるりんの分離方法に関連する反応はすべてりん酸イオンの反応である。したがってりん酸イオン以外の形で存在する試料は，酸を加えて加熱してりん酸イオンとする。

沈殿法 沈殿法として最も多く用いられる方法は硝酸酸性試料溶液にモリブデン酸アンモニウム溶液を加えて黄色のりんモリブデン酸アンモニウムとして沈殿分離する方法である。この方法はつぎに述べるりん酸マグネシウムアンモニウムとして沈殿分離する場合の前段階の分離法としてしばしば用いられる。これはりん酸マグネシウムアンモニウムとして定量的に沈殿分離する場合に妨害となる多くの元素をこの方法で除去することができるからである。りんモリブデン酸アンモニウムの沈殿生成条件は，硝酸濃度は約2 N，温度は50～60℃が適当で高温に過ぎると酸化モリブデンの沈殿を生ずるおそれがある。

沈殿法として一般的に広く用いられる他の一つはアンモニアアルカリ性試料溶液にマグネシア混液を加えてりん酸マグネシウムアンモニウムとして沈殿分離する方法である。この沈殿はかなり高いpH(約10.5)で生成するので他のりん酸塩や水酸化物などの溶解度積を大きくするなどの欠点も挙げられているが，沈殿を酸に溶かし再沈殿をすることによってほとんど組成の一定した沈殿を得ることができる。なお，チタン，バナジウム，鉄，アルミニウム，すずなどの妨害イオンは，あらかじめくえん酸を加えてマスキングする。

溶媒抽出法 りんモリブデン酸を有機溶媒で抽出分離する方法で，溶媒としては酸素を含んだ有機化合物，例えばアルコール，エステル，ケトン，アルデヒド，エーテルなどがよい。よく用いられる溶媒の例としてイソブチルアルコール20%，クロロホルム80%の混合液は，けい素，ひ素の存在でりんモリブデン酸を選択的に抽出する。クロロホルムは塩化鉄(Ⅲ)のような有色無機化合物の抽出を抑制する役目をする。

イオン交換法 試料溶液を微酸性にしてH形陽イオン交換樹脂を通すと，りんと共存する大部分の金属イオンは樹脂に吸着される。ただ多量の鉄(Ⅲ)イオンが存在するときは，二酸化いおうなどで鉄(Ⅲ)を還元しておけばよい。また陰イオン交換樹脂に吸着させて硝酸(1 N)で溶離することもできる。

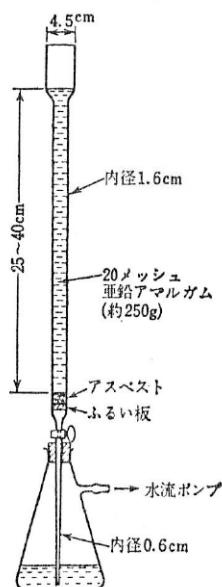
24.3.3 定量方法

1) 重量法 重量法にはりんモリブデン酸アンモニウム重量法、ピロりん酸マグネシウム重量法、有機試薬による重量法などがある。

りんモリブデン酸アンモニウム重量法 これは試料溶液を硝酸酸性とし、モリブデン酸アンモニウム溶液を加えてりんをりんモリブデン酸アンモニウムとして沈殿させ、110°Cで乾燥して、その重量をはかる方法である。この方法は酸の濃度を約2N、温度を50～60°Cで行えば、定量的に純粋な沈殿が得られ、しかも分子量が非常に大きいことが特長である。なおこの沈殿は吸湿性であるから重量は迅速にはかる必要がある。またこの沈殿を400～500°Cで加熱してりんモリブデン酸 $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ としてはかることもできる。

ピロりん酸マグネシウム重量法 この方法は試料溶液をアンモニアアルカリ性としてマグネシア混液を加えてりんをりん酸マグネシウムアンモニウムとして沈殿させ、これを強熱してピロりん酸マグネシウム $Mg_2P_2O_7$ として重量をはかる方法である。この方法では沈殿生成時の溶液のpHをほぼ10.5に調節する必要がある。pHが低すぎるとりんの一部がりん酸水素マグネシウム $MgHPO_4$ となり、また高すぎるとりんの一部がりん酸マグネシウム $Mg_3(PO_4)_2$ となるほか、水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ も沈殿するおそれがある。これらの沈殿は、りん酸水素マグネシウムを除いて、強熱してもピロりん酸マグネシウムとはならない。

有機試薬による重量法 この方法にはオキシシン法、キノリン法³⁾などがある。前者はりんをりんモリブデン酸トリオキシシン $(C_9H_7ON)_3H_7(PMo_{12}O_{12})$ として、後者はりんモリブデン酸キノリウム $(C_9H_7NH_3)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ としてそれぞれ沈殿させ、乾燥してその重量をはかる方法である(III.6.4.1参照)。これらはりんモリブデン酸アンモニウムより更に分子量が大きいので、少量のりんの定量にも適している。



第II-11図 ジョーンズ還元器

2) 容量法 容量法にはアルカリ滴定法、還元法、EDTA 滴定法などがある。

アルカリ滴定法 これは最も広く用いられている方法で、りんモリブデン酸アンモニウムの沈殿に水酸化ナトリウム標準溶液の過剰を加えて溶解し、酸標準溶液で逆滴定する方法である (Ⅲ.6.4.2参照)。

還元法⁴⁾ これはりんモリブデン酸アンモニウムの硫酸酸性溶液をジョーンズ還元器(第Ⅱ-11図参照)を通して硫酸第二鉄アンモニウム溶液に導き入れ、還元された鉄を過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する方法である。

この方法はりんモリブデン酸アンモニウムのモリブデン(VI)が亜鉛アマルガムによってモリブデン(Ⅲ)に還元され、これが鉄(Ⅲ)を鉄(Ⅱ)に還元する反応を利用したものである。N/10過マンガン酸カリウム標準溶液 1 ml は 0.086 mgP に相当する。

EDTA 滴定法 これはアンモニアアルカリ性試料溶液にマグネシウム標準溶液の過剰を加えてりん酸マグネシウムアンモニウムの沈殿を生成させ、過剰のマグネシウムを EDTA 標準溶液で滴定する方法である。またりん酸マグネシウムアンモニウムの沈殿を塩酸に溶解し、EDTA 標準溶液の過剰を加え、水酸化ナトリウム溶液で中和し、緩衝溶液(pH 10)を加え、硫酸マグネシウム標準溶液で逆滴定する方法もある。なお、これらの滴定には B T 指示薬を用いる。

3) 吸光光度法 よく用いられる方法としてはモリブデン青法、りんバナドモリブデン酸法などがある。

モリブデン青法 これは黄色のりんモリブデン酸塩を還元して得られる青色の吸光度を測定する方法で、古くからきわめて広く用いられているが、色の安定度や妨害元素などに関連のある還元剤の選択などについては議論が多い。還元剤として推奨されているものはヒドロキノン、1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸、塩化第一すず、硫酸第一鉄アンモニウム、アスコルビン酸、硫酸ヒドラジン、亜硫酸ナトリウムなどである。

また還元剤を用いない方法として原子価の異なった 2 種類のモリブデン溶液を別々に調製して使用する方法⁵⁾もある。

モリブデン青法は呈色が鋭敏で感度が高いことを特長とするが、わずかな実験条件の違いで色の安定性や色調などに微妙な変化を生ずることがあるので、十分注意して操作する必要がある。

りんバナドモリブデン酸法 これは酸性溶液で正りん酸塩、バナジン酸塩、モリブデン酸塩の三者の結合によって呈色する黄色の吸光度を測定してりんを定量する方法で広く用いられている。

試料溶液には硝酸が一般に用いられるが、塩酸、過塩素酸、硫酸なども用いられる。呈色時の酸の濃度は 0.05 ~ 1 N で適用範囲はかなり広いが、あまり酸濃度が高過ぎると呈色が不完全となり、低過ぎると沈殿を生じたり、所期の錯塩の生成が不完全となったりするおそれがある。また呈色時の試薬の濃度はモリブデン酸塩 $1.6 \times 10^{-3} \sim 5.7 \times 10^{-2} M$ 、バナジン酸塩 $8.0 \times 10^{-5} \sim 2.2 \times 10^{-3} M$ の範囲が適当である。

測定時の溶液の条件を、過塩素酸 0.4 N、モリブデン酸塩の濃度 0.04 M、バナジン酸塩の濃度 $2 \times 10^{-3} M$ 、測定波長 400 nm とするのが最もよいという報告⁶⁾がある。また試薬は、バナジン酸塩、モリブデン酸塩の順序に加えるのがよく、この順序を変えると違った錯塩ができたり、また沈殿を生ずることもあるが、徐々に所期の形の錯塩となる。以上の条件で操作すればきわ

めて迅速に最大呈色に達し少なくとも2時間は安定である(Ⅲ.2.10, Ⅲ.3.9参照)。

文 献

- 1) RANKAMA, K. and SAHAMA, TH. G. (1950) *Geochemistry*. Univ. Chicago Press, Chicago, p. 581.
- 2) 木羽敏泰(1960) 強りん酸法による化学分析. 分化, vol. 9, p. 651 ~ 658.
- 3) 農林省農業技術研究所編(1972) 肥料分析法. p. 21 ~ 25.
- 4) FURMAN, N. H. (ed.) (1939) *Standard methods of chemical analysis* (5th ed.). vol. 1, D. Van Nostrand, Princeton, N. J., p. 699 ~ 701.
- 5) KOLTHOFF, I. M. and ELVING, P. J. (eds.). (1964) *Treatise on analytical chemistry*. Part II, vol. 5, Interscience, New York, p. 349 ~ 351.
- 6) QUINLAN, K. P. and DE SESA, M. A. (1955) Spectrophotometric determination of phosphorus as molybdo-vanado-phosphoric acid. *Anal. Chem.*, vol. 27, p. 1626 ~ 1629.

25. 鉛

Pb ; 原子番号 82; 原子量 207.19; 比重 11.34; 融点 327.4°C; 沸点 1750°C; イオン半径 1.20Å (+2); 酸化物 +2, +4, ときに+1, +3

25.1 存在と資源

鉛は親銅元素である。地殻中の平均存在量は12.5 ppmである。火成岩中の鉛の平均含有量は玄武岩5 ppm, 花こう岩20 ppmである。堆積岩中の平均含有量はけつ岩20 ppm, 砂岩7 ppm, 炭酸塩岩9 ppmであり, 深海堆積物の粘土中には平均80 ppm含まれている。土壌中には5~500 ppm, 陸水中には0.3~3 ppb, 海水中には平均1 ppb含まれる。

鉛はマグマ分化の気成および熱水時に, いろいろ, セレン, テルルなどと結合して晶出し, 特におおむねの化合物が最も多い。また天然放射性元素の崩壊系列の最終生成物としての鉛は, 微量ではあるが天然に広く分布する。

鉛は天然には主に硫化物として存在し, 方鉛鉱 galena PbS が最も多く存在するが, 単独で産出することは少なく, ほかの親銅元素の硫化物, 特にせん亜鉛鉱 sphalerite ZnS とともに産出することが多い。鉛の鉱物としてはこのほか白鉛鉱 cerussite PbCO_3 , 硫酸鉛鉱 anglesite PbSO_4 , 紅鉛鉱 crocoite PbCrO_4 , 緑鉛鉱 pyromorphite $\text{Pb}_5(\text{PO}_4, \text{AsO}_4)_3\text{Cl}$, 車骨鉱 bournonite PbCuSbS_3 , 毛鉱 jamesonite $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$, ブーランジェライト boulangerite $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ などがある。

鉛は亜鉛と同一鉱床に産出し, 単一の鉱体を形成することはないので, まとめて記述する。鉛, 亜鉛の鉱床には, 銅と同様二つの産状がある。一つは熱水性あるいは接触交代鉱床であ

り、他の一つは堆積性鉛床である。

熱水性鉛床は、高温型から低温型まで広い範囲にわたって鉛・亜鉛鉛物を晶出し、鉛脈・鉛染・接触交代鉛床などさまざまな鉛床を形成し、ひ素、すず、銅、銀、金、マンガン、モリブデンなどの諸鉛物を随伴しているのが普通である。

鉛脈型鉛床としては、すでにローマ時代に採掘されたといわれるスペインの Los Ginodos を始めとして、米国アイダホ州の Coeur d'Alene, チェコスロバキアの Příbram, わが国では細倉（宮城県）、豊羽（北海道）、対州（長崎県）、生野（兵庫県）、尾太（青森県）などが代表的な鉛山としてあげられる。

鉛染・交代鉛床としては、メキシコの Fresnillo, El Potosi, ビルマの Bawdwin があげられる。わが国では飯豊（新潟県）がドロマイト中の熱水性交代鉛床である。

接触交代鉛床としては、米国の Franklin（フランクリン鉛、紅亜鉛鉛を産する）、ソ連の Tetykhe, スウェーデンの Sala, わが国の神岡（岐阜県）が有名である。わが国ではこのほか、秩父（埼玉県）、中竜（福井県）がこの型に属する代表的な鉛産出鉛山である。

一方、堆積性鉛床とみなされる鉛床は、銅の場合と同様産出量が增大している。堆積性鉛床には、炭酸塩岩中の鉛床と含銅けつ岩鉛床がある。

米国は世界でも鉛・亜鉛を多産する国の一つであるが、その大部分はオクラホマ州、ミズーリ州そしてウィスコンシン州南部にかけて分布するミシシッピ・パレー型といわれる鉛床から産出している。この鉛床はドロマイトを交代置換して形成されたものであるが、火成活動との関連がうすく、150℃以下で塩水と密接に関係して鉛・亜鉛鉛物が沈殿しており、マグマ性の熱水溶液によるものとは異なった性質をもっている。

ミズーリ州東南部の Viburnum, Federal, Fletcher, Indian Creek, テネシー州 Mascot-Jefferson City 地区、ペンシルバニア州 Friedensville, かつての主産地であった Tri-State 地区、Upper mississippi 地区などがその代表的な産地である。

同様の産状の鉛床はヨーロッパなどにも存在し、アルプス型鉛床と呼ばれる。スイス・オーストリアのアルプス地帯に存在する鉛・亜鉛鉛床、スウェーデンの Laisvall, 西ドイツの Mechervich-maubach 地区、ポーランドの Silesia-Cracow, ソ連カザフ地方の Mirgalimsai, モロッコの Touissit-Bon Beker 地区のほか、スペイン、フランス、ベルギー、イタリア、チュニジアなどに知られている。

含銅けつ岩（12.1参照）は、多くの場所で鉛・亜鉛鉛床としても採掘されている。プレカンブリア時代のもので、変成作用を受けたためその起源がはっきりとしないものとして、オーストラリアのクインズランド州の Mount Isa, カナダの Sullivan があげられる。これらはしばしば熱水性交代鉛床とされており、高温型鉛物を伴うが、堆積性鉛床の外型を保っていることで知られている。わが国では層状含銅硫化鉄鉛床（キースラーガー）に属する田老（岩手県）が鉛鉛石も産した。同様に海底噴気堆積性鉛床とされている黒鉛鉛床は銅の項で述べたように、高品位の鉛・亜鉛を含有し、わが国の主力鉛床となっている。小坂、花岡、釈迦内（秋田県）などがその代表的鉛産出鉛床であるが、一般には鉛より亜鉛を多産している。

25.2 化学的性質

鉛はIV族Bに属する元素で、原子価は正の2価と4価である。

鉛は灰青色の軟らかい金属で展・延性に富む。空气中で直ちに酸化して薄い膜を生じ灰色を呈する。空气中で熱すると一酸化鉛 PbO を生ずる。イオン化傾向が小さいので希塩酸や希硫酸には溶けにくい。酸化性の酸、例えば希硝酸には溶ける。酸に溶けた鉛は無色の鉛(II)イオン Pb^{2+} を生ずる。

鉛の酸化物には亜酸化鉛 Pb_2O (黒色)、一酸化鉛 PbO (黄色)、四三酸化鉛 Pb_3O_4 (赤色)、三酸化鉛 Pb_2O_3 (黄だいたい色)、二酸化鉛 PbO_2 (かっ色)がある。一酸化鉛は水にわずかに溶けるだけであるが、酢酸、硝酸に溶けて酢酸鉛 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 、硝酸鉛 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ を生ずる。二酸化鉛は両性酸化物で、酸と作用して不安定な鉛(IV)塩を生じ、アルカリと作用すると鉛酸塩を生ずる。また酸化作用が強く、塩酸から塩素を遊離し、マンガン(II)イオンをマンガン(VII)イオンに酸化する。

鉛の4価の化合物は数が少なく不安定なため、2価の化合物だけが分析上重要である。

鉛イオン Pb^{2+} は定性分析第1属に属し、塩酸で塩化物として沈殿する。つぎに主なイオン反応について述べる。

塩酸は、白色の塩化鉛 PbCl_2 を沈殿し、この沈殿は加熱すると溶解する。

硫酸は、白色の硫酸鉛 PbSO_4 を沈殿し、この沈殿は酢酸-酢酸アンモニウムに溶ける。

水酸化アルカリは、白色の水酸化鉛 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ を沈殿し、この沈殿は試薬の過剰 (pH13以上)には溶解する。

硫化水素は、黒色の硫化鉛 PbS を沈殿し、この沈殿は水酸化ナトリウム、アンモニア水、酢酸には不溶で、希塩酸、希硝酸には溶解する。

クロム酸カリウムは、黄色のクロム酸鉛 PbCrO_4 を沈殿し、この沈殿は硝酸、水酸化ナトリウムには溶けるが、酢酸、希硝酸には難溶である。

よう化カリウムは、黄色のよう化鉛 PbI_2 を、りん酸二ナトリウムは白色のりん酸鉛 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ を沈殿する。

鉛はくえん酸、酒石酸、シアン、EDTAなどと錯イオンを生成するが、このうちシアン錯塩、EDTA錯塩が安定である。

鉛は有毒であり、経口的にも経皮的にも、また呼吸によっても体内に吸収され、鉛中毒を生ずるので、鉛塩の取扱いは十分に注意しなければならない。

水質汚濁防止法では人の健康の保護に関する環境基準として、鉛は0.1 ppm以下と規定されている。

25.3 分析方法概論

25.3.1 分解方法

硫化物、酸化物、炭酸塩試料は硝酸(1+1)と加熱すれば分解する。岩石試料は硝酸または過塩素酸とふっ化水素酸で加熱し、白煙を発生させれば分解する。

25.3.2 分離方法

沈殿法 硫酸鉛として沈殿分離する方法が多く用いられる。通常試料溶液に硫酸を加えて

加熱し、ほとんど乾固する。冷後水を加えて可溶性塩を溶解する。硫酸鉛の沈殿生成の最適条件は pH 4, エチルアルコール濃度約 30 vol%, 常温で約30分間熟成することである。酸性が強いと結晶が大きくなり滷過しやすいが、溶解度が大きくなる。また pH 6 以上になると水酸化鉛の沈殿を生じ、アルコール濃度 15 vol% 以下では沈殿生成が不完全になる。この際、二酸化けい素、タングステン酸、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムが共沈する。しかし沈殿を酢酸-酢酸アンモニウム溶液で処理すると硫酸鉛だけが溶解するので他の元素と分離できる。

硫化物として分離する方法は、微塩酸酸性溶液に硫化水素を通じ、鉛をビスマス、銅、カドミウム、ひ素、アンチモン、すず、モリブデン、セレン、テルルなどとともに硫化物として沈殿させる。この沈殿を滷過し、硫化ナトリウムで処理すると、ひ素、アンチモン、すず、モリブデン、セレン、テルルは溶解する。残さを硝酸(1+6)に溶解し、硫酸を加えて白煙を発生させると、鉛だけが硫酸鉛として沈殿し、分離できる。

溶媒抽出法 微量鉛の分離には鉛のキレート化合物を有機溶媒で抽出する方法が用いられる。pH 8.5 ~ 11 でシアン化カリウムなどのマスキング剤を加え、ジチゾン四塩化炭素溶液あるいはジチゾンクロホルム溶液を用いると鉛は定量的に抽出される。この際、ビスマス、タリウムも同時に抽出される。

25.3.3 定量方法

1) 重量法 硫酸鉛法とクロム酸鉛法があるが、どちらもあまり用いられない。

硫酸鉛法はつぎのように行う。試料溶液に希硫酸の過剰を加え、数分間加熱してから一夜間放置し、硫酸鉛を沈殿させる。バリウムや二酸化けい素のように共沈するものがない場合には約 30 vol% になるようにエチルアルコールを加えると約30分間位の熟成で十分である。沈殿をグーチるつぽで滷過し、エチルアルコールで洗浄し、560~800°C に強熱し、冷後その重量をはかる。共沈成分がある場合には沈殿を酢酸-酢酸アンモニウム溶液に溶かし、滷過分離後、滷液を蒸発乾固し、水に溶かし、希硫酸を加え、以下上記と同様に操作して硫酸鉛 $PbSO_4$ の重量をはかる。

クロム酸鉛法は、硝酸酸性試料溶液に加水分解を防ぐために酒石酸を加え、アンモニア水でアルカリ性とし、加温したのちクロム酸カリウム溶液を加えて冷却し、クロム酸鉛 $PbCrO_4$ を沈殿させる。沈殿を滷過洗浄し、600~700°C で強熱し、冷後その重量をはかる。

なお重量法としては、ほかにモリブデン酸鉛法、りん酸鉛法、オキシシ法などがある。

2) 容量法 古典的な方法としてクロム酸鉛-チオ硫酸ナトリウム滴定法が用いられていたが、最近では EDTA 滴定法が多く用いられている。

チオ硫酸ナトリウム滴定法は、鉛を硫酸鉛として沈殿分離したのち、酢酸アンモニウム抽出液に溶解し、これに重クロム酸カリウム溶液を加えてクロム酸鉛を沈殿させ、滷過洗浄後、塩酸混和液を加えて再び溶解し、これによう化カリウム溶液を加えてよう素を遊離させ、このよう素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する (25.4.2 参照)。

EDTA 滴定法は、チオ硫酸ナトリウム滴定法と同様に硫酸鉛の沈殿を酢酸アンモニウム抽出液に溶解し、Cu-PAN 指示薬を加え、煮沸しながら EDTA 標準溶液で滴定する (25.4.1 参照)。この方法はチオ硫酸ナトリウム滴定法に比べ、操作は簡便、迅速である。

3) 吸光度法 ジチゾン法が微量鉛の定量法としてよく用いられる。試料溶液をアンモ

ニア水でアルカリ性 (pH 8.5 ~ 11) とし、くえん酸アンモニウム溶液、シアン化カリウム溶液、塩酸ヒドロキシルアミン溶液を加えて妨害イオンをマスキングする。これにジチズン四塩化炭素溶液を少量ずつ加えて振混ぜ、分離・抽出を繰返す。四塩化炭素相を集め、シアン化カリウム溶液で洗浄し、四塩化炭素相の赤色の吸光度を波長 520 nm 付近で測定する (25.5 参照)。

25.4 鉍石中の鉛定量方法

鉍石中の鉛定量方法には日本工業規格 JIS M 8123-1962「鉍石中の鉛の分析方法」があり、EDTA 滴定法を本法とし、チオ硫酸ナトリウム滴定法が備考として規定されている。ここでは EDTA 滴定法とチオ硫酸ナトリウム滴定法について述べる。

25.4.1 EDTA 滴定法

試料 0.5 ~ 1 g (Wg) をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、硝酸 20 ml を加えて加熱溶解する^{注1)}。硫酸 (1 + 1) 10 ml を加えて強熱し、硫酸白煙を十分に発生させる。放冷後、水 50 ml を加え、静かに煮沸して可溶性塩を溶解し、室温に冷却する。エチルアルコール (95vol %) 約 10 ml を加え、冷水で冷却し、1 ~ 2 時間放置後^{注2)} 濾紙 (5 種 C) で濾過し、冷硫酸洗液 [硫酸 (1 + 1) 100 + エチルアルコール 10] で十分に洗浄する。沈殿は温水を用いてもとのビーカーに洗い落とし、温抽出液 (酢酸アンモニウム 250 g を水 1 l に溶かし、酢酸 25 ml を加える) 50 ml を加え、静かに煮沸して硫酸鉛を溶解し、もとの濾紙で濾過する^{注3)}。濾紙および残さは温抽出液と温水を交互に用いて十分に洗浄する。濾・洗液はビーカー (300 ml) に受け、水を加えて液量を 100 ~ 150 ml とし、XO 指示薬 5 滴を加え、煮沸したのち直ちに M/50 EDTA 標準溶液で滴定する。終点の変色は赤紫色から黄色で、最後の 1 滴で黄色になった点を終点 (v ml) とする。次式により試料中の鉛含有率 (Pb%) を求める。

$$\text{鉛}(\%) = \frac{0.004144 \times v}{W} \times 100$$

- 注 1) 不溶解物が多く、鉛含有量の少ない場合には硝酸で分解後、水で希釈し、不溶解物を濾過してからつぎの操作に移った方がよい。
- 2) 鉛の含有量の少ない場合は、硫酸鉛の沈殿析出を完全にするため、エチルアルコール添加後、室温で一時間放置して濾過する。
- 3) 試料中にバリウムが存在すると硫酸バリウムとして沈殿し、これは抽出液には溶解しない。バリウムが多い場合には硫酸鉛の抽出が不完全になるため低い結果を与える。このようなときには濾紙上の沈殿を温水でもとのビーカーに洗い落とし、塩酸 10 ml を加えて煮沸し、ほとんど蒸発乾固したのち、抽出液 25 ~ 30 ml を加えて煮沸する。これをもとの濾紙でビーカー (300 ml) に濾過し、温水で十分に洗浄する。以下本文に従って操作する。なお溶解しない硫酸鉛が存在する場合には、再び塩酸 10 ml を加えて煮沸し、上記操作を繰返す¹⁾。

25.4.2 チオ硫酸ナトリウム滴定法

試料 0.5 ~ 1 g (Wg) をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、以下 25.4.1 に準じて操作

し、硫酸鉛を分離し、抽出液に溶解し、不溶解物を濾過する。この濾・洗液に水を加えて液量を約200 ml とし、加温して静かに煮沸する程度とし、重クロム酸カリウム溶液（飽和）^{注4}10～15 ml を徐々に加え、加温を続けて10～15分間静かに煮沸し、黄色のクロム酸鉛の沈殿を熟成させる。沈殿は濾紙（6種）で濾過し、温抽出洗液（抽出液を水で10倍にうすめる）で十分に洗浄する。温水でもとのビーカーに洗い落とし、塩酸混和液（塩化ナトリウムの飽和溶液を煮沸して濾過し、その1 lにつき塩酸100 ml、水150 mlを加える）50～70 mlを加えて溶解し、もとの濾紙で濾過し、冷水で十分に洗浄する。濾・洗液はビーカー（300 ml）に受けその1/3容量を三角フラスコ（300 ml）に移し、よう化カリウム溶液（50 w/v%）約2 mlを加え、N/10チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。かっ色から淡黄色になったときに、残りの1/2容量を加えて滴定を続け、最後に残り溶液全部を加えて更に滴定を続ける。淡黄色になったとき、でんぷん溶液^{注5}2～3 mlを指示薬として加え、更に滴定を続け、最後の1滴で青紫色から淡緑色になった点を終点（v ml）とする。次式によって試料中の鉛含有率（Pb%）を求める。

$$\text{鉛(\%)} = \frac{0.006906 \times v}{W} \times 100$$

注 4) 試料中に5%以上のピスマスを含むときは、重クロム酸カリウムによりピスマスが沈殿する恐れがあるので、くえん酸溶液（くえん酸2 gをなるべく少量の温水に溶かす）を加えた重クロム酸カリウム溶液を加える。

5) でんぷん溶液の調製：冷塩化ナトリウム溶液（飽和）500 mlに水100 mlとでんぷん3 gを加えて十分に振混ぜ、約2分間煮沸して清澄な溶液とし、冷後煮沸によって失われた水約25 mlを補充する。

25.5 岩石中の鉛定量方法⁹⁾

試料0.5 g (Wg)を白金ざら（75 ml）に正しくはかり取り、水1～2 ml、過塩素酸1 ml、ふっ化水素酸6 mlを加えて加熱し、蒸発乾固する。冷後、ふっ化水素酸4 mlを加えて再び蒸発乾固する。ついで温度をあげ、過塩素酸を追い出す。冷却後、塩酸（1+1）4 mlと水10 mlを加え、加温溶解する。ついでくえん酸アンモニウム溶液（10%）10 mlを加え、室温に冷却し、リトマス試験紙が青色となるまでアンモニア水を加え、更に過剰に0.5 ml加える。

この溶液を分液漏斗（50 ml）に移し、塩酸ヒドロキシルアミン溶液（20%）2 mlを加えて振混ぜ、しばらく放置する。ついでシアン化カリウム溶液（5%）2 mlとジチゾン四塩化炭素溶液（0.005%）5 mlを加えて1分間振混ぜる。静置後、有機相は目盛付共せん比色管（30 ml）に移し、水相には再びジチゾン四塩化炭素溶液（0.005%）3 mlを加えて抽出操作を繰り返す。有機相は前の有機相に合わせ、精製四塩化炭素を加えて全量を10 mlまたは20 mlの一定量とする。これを分液漏斗（50 ml）に移し入れ、シアン化カリウム溶液（0.5%）5 mlを加え、1分間振混ぜて静置する。有機相を別の分液漏斗（50 ml）に移し、シアン化カリウム溶液（0.5%）による洗浄を繰り返す、ついで水5 mlを加えて振混ぜて洗浄する。分液漏斗の脚部に脱脂綿を詰め、有機相の一部を吸収セル（1cm）に移し、四塩化炭素を対照として波長520 nm付近で吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注9}から鉛量（a μg）を求め、次式によって試料中の鉛含有量（Pb ppm）を求める。

$$\text{Pb}(\text{ppm}) = \frac{a}{W}$$

注 6) 鉛標準溶液 [10 $\mu\text{g Pb/ml}$, 標準鉛原液 (1.0 mg Pb/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0~4 ml (Pb として 0 ~ 40 μg) を段階的に分液漏斗 (50 ml) に正しく取り, 水を加えて液量を約 10 ml とする. くえん酸アンモニウム溶液 (10%) 10 ml を加え, アンモニア水で中和し, 過剰に 0.5 ml 加える. 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (20%) 2 ml の添加以降の操作を本文と同様に行い, 鉛量と吸光度の関係線を作成して検量線とする.

文 献

- 1) 加藤虎郎(1944) 標準定量分析法. 丸善, p. 393.
- 2) 浜口 博編(1970) 超微量成分分析 I—地球化学的試料—. 産業図書, 東京, p. 359 ~ 360.

26. い お う

S ; 原子番号 16; 原子量 32.064; 比重 2.07 (α 形); 融点 112.8°C (α 形); 沸点 444.6°C; イオン半径 1.84 Å (-2), 0.37 Å (+4), 0.30 Å (+6); 酸化数 -2, +4, +6

26.1 存在と資源

いおうは親銅元素で, 地殻中の平均存在量は 260 ppm である.

いおうはいん石中に単硫鉄鉱 troilite FeS として存在し, コンドライト中に平均1.93%含まれている.

火成岩中のいおうの平均含有量は玄武岩 250 ppm, 花こう岩 270 ppm である. いおうは火成岩中には黄鉄鉱 pyrite FeS_2 , 磁硫鉄鉱 pyrrhotite Fe_{1-x}S , 黄銅鉱 chalcopyrite CuFeS_2 , はん銅鉱 bornite Cu_5FeS_4 などの硫化鉱物として存在するが, アルカリ岩中にはノゼアン nosean $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$, らん方石 haiyynite $(\text{Na}, \text{Ca})_{4-8}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{S})_{1-2}$ などの硫酸塩鉱物として存在することがある.

堆積岩中のいおうの平均含有量はけつ岩 2400 ppm, 砂岩 240 ppm, 炭酸塩岩 1200 ppm である. 黄鉄鉱などの硫化物や, 石こう gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などの硫酸塩鉱物, 含いおう有機化合物などとして存在する. 蒸発岩中には石こう, 硬石こう anhydrite CaSO_4 , しゃり塩 epsomite $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, カイナイト kainite $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ などの鉱物として存在する.

いおうは土壤中に 100 ~ 1500 ppm 存在し, その平均値は 850 ppm である.

天然水中にいおうは主として硫酸イオンとして存在し, 河川水中にはいおうに換算して平均 3.7 ppm, 海水中には 885 ppm 存在する. 還元性の中では, 硫化水素 H_2S またはいおうイオ

ン S^{2-} として存在することもある。温泉水中には亜硫酸イオン SO_3^{2-} 、チオ硫酸イオン $S_2O_3^{2-}$ 、ポリチオン酸イオン $S_nO_6^{2-}$ ($n=3 \sim 6$)、コロイドいおうなどとして存在することが知られている。

火山の噴気中には、二酸化いおう SO_2 、硫化水素の存在が知られている。なお天然ガス中には硫化水素が存在することもある。

いおうは親生元素で動植物中に存在しており、含いおうアミノ酸の存在が知られている。また石炭、石油中にも相当量存在する。

いおうの鉱物には自然いおう native sulfur Sをはじめ、黄鉄鉱、磁硫鉄鉱、黄銅鉱、方鉛鉱 galena PbS 、せん亜鉛鉱 sphalerite ZnS 、しん砂 cinnabar HgS 、石黄 orpiment As_2S_3 、けい冠石 realgar AsS などの硫化物や多硫化物がある。また石こう、硬石こう、しゃり塩、ジャロサイト jarosite $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ 、みょうばん石 alunite $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ 、重晶石 barite $BaSO_4$ 、硫酸鉛鉱 anglesite $PbSO_4$ などの硫酸塩鉱物もある。

いおうを含む資源としては、自然いおう鉱床、硫化物鉱床のほか、石こう鉱床、重晶石鉱床がある。硫化鉄を含む硫化物鉱床についてはⅢ・12.1を、石こう鉱床についてはⅢ・4.1を、重晶石鉱床については 5.1を参照されたい。ここには自然いおう鉱床などについて述べる。

自然いおう鉱床には火山性の鉱床と堆積性の鉱床がある。

火山性鉱床は第三紀末から現世にわたる火山帯に産し、溶流鉱床、昇華鉱床、鉱染交代鉱床、沈殿鉱床に分類される。溶流鉱床は硫気孔から溶融したいおうが流出したもので、きわめて純粋ないおうを産する。知床（北海道）が知られている。昇華鉱床は火口、硫気孔から噴出する火山ガス中のいおうを昇華析出させたもので、きわめて純度が高く、99.5% S に達する。那須（栃木県）、九重山（大分県）、硫黄島（鹿児島県）などがある。鉱染交代鉱床は地表下ある程度の深さのところ、母岩にいおうが鉱染交代したもので、一般に安山岩や火山砕屑岩を母岩とし、岩石のように硬いために岩鉱とも呼ばれ、かつてわが国のいおうの80%はこの種の鉱床から産出された。幌別（北海道）、松尾（岩手県）、沼尻（福島県）、小串、吾妻、白根（群馬県）などが有名であり、コロンビアの Purace 鉱山などが知られている。沈殿鉱床は火口湖底にいおうと火山灰が沈殿堆積したものとわれ、鉱石中のいおうの品位は比較的高く、50% S に達することがある。鶯沢（岩手県）、草津、万座（群馬県）などがある。

堆積性鉱床は米国ルイジアナ州およびテキサス州に存在する鉱床とシシリー島（イタリア）の鉱床が大きく、前者は岩塩ドームに伴われ、後者は石こう層を伴っている。いずれの鉱床の成因も、石こうまたは硬石こうが有機物やバクテリアにより還元作用を受け、いおうと方解石になったとする説が有力である。

このほか、硫化水素を1~1.5%含む天然ガスからいおうを回収している例が、カナダのアルバータ州、フランスの Lacq で知られている。近年、原油中に0.5~4%含まれているいおうを回収することが一般化され、わが国の需要の大半を供給している。

26.2 化学的性質

いおうはVI属Bに属する非金属元素で、その原子価は-2, +4, +6である。

いおうにはいくつかの形態があり、結晶態の α -いおうと β -いおうおよび無定形のいおうがあり、いずれも水に不溶だがピリジンには溶解する。 α -いおうは黄色の斜方晶系結晶で比重

2.07, 融点 112.8°C, 二硫化炭素, ベンゼンに溶解し, 四塩化炭素に少し溶解する. β -いおうは淡黄色単斜晶系の結晶で, 比重1.96, 融点 119°C, 二硫化炭素, ベンゼンに溶解し, 95.5°C以上で安定であり, 常温では α -いおうに徐々に変化する. 無定形いおうには, 黄色で二硫化炭素に溶解する λ -いおうと赤かっ色で二硫化炭素に不溶の μ -いおうがある. 通常は両者の混合物として存在し, ゴム状, 微細粉末, コロイド状などの形状を示す.

いおうは空気中で加熱すると約360°Cで発火し (いおう蒸気は約290°Cで発火する), 淡青色の炎を上げて燃焼し, 悪臭のある二酸化いおう SO_2 を生ずる. いおうを金属粉末と加熱すると一般に硫化物を生成し, 特に銀, 水銀, 銅とは湿気存在では常温でも硫化物を徐々に生成する. いおうを硝酸, 王水, 塩酸と塩素, 塩酸と塩素酸アルカリなどと加熱すると, 徐々に硫酸 H_2SO_4 にまで変化する. 水酸化アルカリと加熱すると融解して, 硫化物, チオ硫酸塩および多硫化物を生成する. 亜硫酸ナトリウム溶液には冷時徐々に, 加温すると速やかに溶解してチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を生成する. 硫化アルカリと加熱すると融解して多硫化アルカリを生成する. パラフィンと加熱すると硫化水素 H_2S を生成する.

いおうの化合物の主なものには負の2価のものに硫化水素と硫化物が, 正の4価のものに二酸化いおうと亜硫酸塩 M_2ISO_3 が, 正の6価のものに三酸化いおう SO_3 , 硫酸, 硫酸塩がある.

硫化水素 H_2S 悪臭のある無色の気体で有毒である. 空気中で燃焼して二酸化いおうを生成する. 水によく溶解して弱い酸性を呈し, 水素いおうイオン HS^- を生ずる. またアルカリ性溶液によく溶解して, いおうイオン S^{2-} を生ずる. つぎにいおうイオンの主な反応を述べる.

希硫酸は, 硫化水素を発生する. 硫酸は, 加熱すると二酸化いおうを発生し, いおうを析出する.

硝酸銀は, 弱酸性溶液から黒色の硫化銀 Ag_2S を, 酢酸鉛は, 黒色の硫化鉛 PbS を, 硫酸カドミウムは, 黄色の硫化カドミウム CdS を沈殿する.

酢酸亜鉛は, 微酸性溶液から白色の硫化亜鉛 ZnS を沈殿する.

空気中に放置すると, 徐々に酸化されていおうを析出する.

塩素, 二酸化いおう, 過マンガン酸カリウムなどの酸化剤は, 酸性溶液からいおうを析出する.

二酸化いおう SO_2 悪臭のある無色の気体で有毒であり, 還元作用がある. 水によく溶解して酸性を呈し, 無色の亜硫酸イオン SO_3^{2-} を生ずる. つぎに亜硫酸イオンの主な反応について述べる.

希硫酸を加えて加熱すると二酸化いおうを発生する.

硝酸バリウムは, 中性~アルカリ性溶液から白色の亜硫酸バリウム BaSO_3 を, 硝酸ストロンチウムは, 白色の亜硫酸ストロンチウム SrSO_3 を, 酢酸鉛は, 中性溶液から白色の亜硫酸鉛 PbSO_3 を沈殿する. これらの沈殿は鉍酸に溶解して二酸化いおうを発生する. ただし, 硫酸は二酸化いおうを発生するが, 同時に不溶性の硫酸塩を沈殿する. またこれらの亜硫酸塩の沈殿を空气中に放置すると不溶性の硫酸塩に変化する.

過酸化水素, 塩素, 臭素などは, 硫酸を生成するが副反応もある.

硫化水素は, いおうを析出する.

発生期の水素は, 硫化水素を発生する.

三酸化いおう SO_3 無色~白色の結晶で水分を吸収しやすい. よく水に溶解して硫酸とな

り、強酸性を示す。

硫酸 H_2SO_4 は常温で無色粘ちよりの液体で比重が大きく ($d \div 1.84$)、加熱により酸化作用を示す。水を加えると発熱し、水溶液では無色の硫酸イオン SO_4^{2-} となり、強酸性を示す。

つぎに硫酸イオンの主な反応を示す。

塩化バリウムは、白色の硫酸バリウム BaSO_4 を沈殿し、ストロンチウムは、白色の硫酸ストロンチウム SrSO_4 を沈殿する。これらの沈殿は水、酸、水酸化アルカリに不溶である。

酢酸鉛は、白色の硫酸鉛 PbSO_4 を沈殿する。この沈殿は水、希鉱酸に難溶であり、硝酸、熱塩酸にはかなり、硫酸にも少し溶解するが、水で希釈するとまた沈殿する。この沈殿は酢酸アンモニウム、くえん酸アンモニウム、アンモニア性 EDTA 溶液などに溶解する。炭酸アルカリ溶液と煮沸するとたやすく複分解して、硫酸イオンと希鉱酸に可溶性の炭酸鉛の沈殿になる。

いおうを含む酸素酸には上述のほか、チオ硫酸 (塩のみ安定) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、二チオン酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ などのチオン酸類がある。

チオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は、よう素を還元する滴定試薬として使用される。

なお、いおうを含む酸にはチオシアン酸 HSCN があり、そのアルカリ塩は試薬として用いられる。

二酸化いおう、三酸化いおう、硫化水素は大気中に存在すると有害である。大気汚染防止法では、いおう酸化物 (SO_3 換算) として、0.2 ppm 以上を緊急時 (人の健康または生活環境に被害を生ずるおそれのある濃度)、0.5 ppm を重大緊急時 (人の健康または生活環境に重大な被害を生ずる濃度) とし、緊急時処置が発令される。

26.3 分析方法概論

いおうは単体、硫化物、硫酸塩など、種々の化学種として存在するので、分析する対象によって試料の処理、分解方法、定量方法が異なっている。

また試料の種類もいおう鉱、硫化物、石こう、重晶石などいおうを多く含むものから、岩石、鉄鉱石、石炭など少量のいおうを含む試料、更に水、ガスなどもあり、実際の分析操作は系統別分析、水、ガスなどの分析の部に述べられている。

26.3.1 分解方法

硫化鉱石、硫化鉱物の全いおうを定量するには、塩酸と硝酸の混酸 (1 + 3)、硝酸と塩素酸カリウム、塩酸と臭素水 (飽和) などを加え、加熱して分解する。いおうは硫化水素として揮散せず、硫酸を生成する。磁硫鉄鉱や黄銅鉱など分解の過程で遊離いおうを生成しやすい鉱物を含むときは、前記の分解剤を加えて常温に約 2 時間放置後、加熱して分解する (Ⅲ. 12. 8 参照)。

遊離のいおうを含む鉱石は、つぎのようにして分解する。試料 1 g に臭素 - 四塩化炭素混合溶液 (2 + 3) 10 ml を加え、時計ざらで覆い、ときどき振混ぜ、15 分間放置する。硝酸 15 ml を加え、再び 15 分間放置し、更に水浴上で約 70°C に加温し、激しい反応が終ったのち、時計ざらを除去し、水浴上でほとんど乾固し、塩酸 10 ml を加えて加熱溶解する。

鉛またはバリウムを含む試料の場合は、前述の分解法では不溶性の硫酸塩を生成する。また

はじめから不溶性の重晶石，硫酸鉛鉱を含む試料もある．これらの試料の場合には酸分解法の不溶解残さをつぎのように処理する．不溶解残さをニッケルるつぼに入れ，融解合剤（無水炭酸ナトリウム 1 + 無水炭酸カリウム 1）と融解し，融成物を温水で浸出し，硫酸イオンを溶液とし，妨害イオンを炭酸塩として沈殿分離する¹⁾．

また，タングステンを多量に含む鉱石は，つぎのようにして分解する．試料 0.5 g をニッケルるつぼに取り，酸化性アルカリ合剤（無水炭酸ナトリウム 4 + 硝酸カリウム 1）5 g を加えて混合し，合剤 1 ~ 2 g を上に覆って融解する．融成物を温水 100 ml で浸出し，汙過後，無水炭酸ナトリウム溶液（2%）で洗浄する．汙・洗液に塩酸を加えて蒸発乾固後，塩酸に溶解し，汙過する²⁾．

いおう鉱および残さの融解には，普通ニッケルるつぼを使用し，白金るつぼは使用しない．また，融解・加熱には電気炉・電熱器を使用し，ガスは使用しない．

そのほか，硫化鉱を磁器ボートに取り，電気炉の燃焼管に入れ，酸素または空気の気流中で，1250 ~ 1300°C に加熱して燃焼させ，生成したいおうの酸化物を水溶液に吸収させ，いおうを定量する方法もある³⁾．試料中に石こうや硫酸バリウムが存在しても，二酸化けい素を添加するか，または 1450°C 以上で酸素気流中で燃焼させれば，硫酸塩は分解して，いおうの酸化物を発生する．

なお，試料を塩化第一すずを含む強りん酸で分解し，生成した硫化水素を水溶液に吸収させていおうを定量する方法もある²⁾．この方法では，いおう，硫化物，硫酸塩などの全いおうが定量され，またどんな試料にも適用できるが，通常は微量 ~ 少量のいおうの定量に利用されている．

硫化物を含む岩石などの試料をよう化水素酸で分解し，硫化物から硫化水素を生成させて分離する方法もある．このとき黄銅鉱，黄鉄鉱を分解するのに少量の水銀を添加しておくとい³⁾．

岩石は通常アルカリ合剤（無水炭酸ナトリウム 1 + 無水炭酸カリウム 1）と融解し，温水で浸出し，いおうを硫酸イオンとして定量する．

26.3.2 分離方法

硫酸イオン，亜硫酸イオン，いおうイオン，遊離いおうの分離方法について述べる．

硫酸イオンは，硫酸バリウムとして沈殿する方法が主として行われ，つぎのように操作する．弱塩酸性溶液を煮沸近くまで加熱し，かき混ぜながら熱塩化バリウム溶液（10%）を滴加し，少し過剰に加える．水浴上で数時間加熱後，一時間放置し，汙紙（5種C）で汙過し，温水で洗浄する．

この操作で鉄(III)，アルミニウムの一部は共沈するので，アンモニア水で水酸化物として除去したのち，前述の分離操作を行う．水酸化物の沈殿が多いときは再沈殿を行う．鉄が少量存在するときは塩酸ヒドロキシルアミンなどで鉄を還元しておき，大容積の熱溶液から硫酸バリウムを沈殿させると鉄と共沈を防げる．

また弱酸性の試料溶液を H 形強酸性イオン交換カラムで陽イオンを除去して妨害を防ぐこともある．

亜硫酸イオンおよび二酸化いおうは，酸性溶液中から揮散したり，酸化されたりしやすいので，分離，定量には注意が必要である．酸化を防ぐために溶液にグリセリンを添加することも

ある。通常は溶液に過塩素酸または硫酸を加えて酸性とし、加熱しながら通気し、二酸化いおうを追出してアルカリ性溶液などに吸収させる。

いおうイオンおよび硫化水素も不安定で空気酸化を受けやすく、また酸性溶液から揮散しやすい。通常はつぎのように操作して分離する。試料溶液にカドミウム塩溶液を加えて硫化カドミウムを沈殿させるか、微酸性溶液に亜鉛塩溶液を加えて硫化亜鉛として沈殿させる。また、中性試料溶液に炭酸カドミウムか炭酸亜鉛の乳状液を加え、試料溶液と振混ぜて、硫化物を含む沈殿を生成させる。あるいは、硫酸などを加えて酸性とした溶液に通気して硫化水素を追出し、水酸化アルカリ溶液またはカドミウム塩を含む溶液に吸収させて分離する。

遊離いおうは、二硫化炭素やベンゼンなどを用い、ソックスレー抽出器で水浴上で加温して抽出分離する。無定形いおうには抽出されない形態のものがあるので、あらかじめ 105°C で 8 時間加熱して、抽出できる形態に変化させたのちに抽出を行うほうがよい²⁾。

26.3.3 定量方法

硫酸塩、二酸化いおう、硫化水素、遊離いおうの定量法について述べる。

硫酸塩、いおうは通常硫酸塩の形で定量されることが多く、重量法、容量法、吸光光度法がある。

重量法 硫酸イオンを硫酸バリウムとして沈殿分離し、その重量をはかる方法が最もよく行われる(Ⅲ.8.9またはⅢ.12.8参照)。沈殿は微細なので、熱溶液から生成させ、十分に熟成し、濾紙(5種C)で濾過する。

容量法 EDTAによる逆滴定法があり⁴⁾、つぎのように行う。H形陽イオン交換樹脂カラムを通して妨害イオンを除去した溶液(SO_4^{2-} として 20 ~ 50 mg を含む)に、塩酸(1+1)またはアンモニア水(1+1)を加えて pH を 1 ~ 2 に調節し、加熱して M/100 塩化バリウム標準溶液を滴加し、硫酸バリウムの沈殿生成が終ってから更に少過剰を加える。水浴上でしばらく加熱し、冷後水酸化ナトリウム溶液(10%)で中和し、水で約 100 ml とし、PC 指示薬数滴、アンモニア水 5 ~ 10 ml、メチルアルコール約 100 ml を加え、M/100 EDTA 標準溶液で滴定し、赤色がほとんど無色になった点を終点とする。この逆滴定は迅速に行う必要がある。妨害イオンを除去しない溶液を試料として滴定を行うこともできる。このときは別の試料溶液を塩化バリウム標準溶液を加えずに EDTA 標準溶液で滴定した値を空試験値として差引く必要がある。なお、りん酸はどちらの方法でも定量を妨害する。

吸光光度法 クロム酸バリウム吸光光度法がよく用いられ、この方法の概要はつぎのとおりである。硫酸イオンを含む試料溶液に、クロム酸バリウム-酸懸濁液を加えて硫酸バリウムを沈殿させ、遊離のクロム酸イオンを生成させる。過剰のクロム酸バリウムを濾過したのち、クロム酸イオンの黄色の吸光度を波長 370 nm 付近で測定するか、またはジフェニルカルバジドによるクロム酸イオンの紫色の呈色の吸光度を波長 545 nm 付近で測定する(V.1.22参照)。

このほか硫酸バリウムの比濁による方法(Ⅲ.4.3.7参照)もある。

二酸化いおう 分離法により発生させた二酸化いおうを過酸化水素水(1%, メチルレッド-メチレンブルー混合指示薬を加え、水酸化ナトリウム溶液で中和しておく)に吸収させ、水酸化ナトリウム標準溶液で中和滴定を行って定量する。

また、二酸化いおうを水酸化アルカリ溶液に吸収させ、塩酸で酸性としてよう素標準溶液を過剰に一定量加え、でんぷん指示薬を用いてチオ硫酸ナトリウム標準溶液で逆滴定する方法も

ある。

硫化水素 カドミウム塩を含む溶液に吸収させて硫化カドミウムを沈殿させ、沈殿に塩酸と過剰のよう素標準溶液を加え反応させ、でんぷん指示薬を用いて、過剰のよう素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で逆滴定する (IV. 5. 4. 1参照)。

また水酸化アルカリ溶液に吸収させ、塩酸と過剰のよう素標準溶液を加え、でんぷん指示薬を用いて過剰のよう素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で逆滴定する。この方法では酸化性、還元性気体が妨害する。

このほか、吸光光度法にメチレンブルー法がある。p-アミノジメチルアニリンの塩酸酸性溶液に鉄(III)イオンの存在で硫化水素を作用させると、メチレンブルーを生成し青色を呈し、数時間安定である。710 nm 付近の吸光度を測定すると硫化水素 0.2 ~ 4 $\mu\text{g/ml}$ の定量ができる⁶⁾。

遊離いおう 二硫化炭素で抽出分離したいおうを80°Cで乾燥し、その重量をはかる方法が行われるが、試料中に有機物が存在すると抽出されるので、硫酸にして重量分析したほうがよい。このほか、容量分析法も行われる。分離した遊離いおうをアセトンで溶解し、アセトンの容積の1/5容の水を加え、沸騰直前まで加熱する。BCP指示薬数滴を加え、シアン化ナトリウム-イソプロピルアルコール標準溶液で紫色を呈するまで滴定する (VI. 3. 4. 3参照)。

10 mg 程度の遊離いおうを含む試料に亜硫酸ナトリウム溶液 (15%) 100 ml を加え、水を補給しながら激しく沸騰させる。冷後、ホルムアルデヒド溶液 (37%) 15 ml を加えてから、塩酸(1+1) 10 ml を加え、N/10よう素酸カリウム標準溶液を滴加して過剰に加え、生成した過剰のよう素をでんぷん指示薬を用い、N/100チオ硫酸ナトリウム標準溶液で逆滴定する⁶⁾。

そのほか、最近いおうイオンを硫化銀電極を用いたイオン電極法で、 10^{-1} ~ 10^{-9} M の範囲で定量できるようになった。

26.4 鉍石中のいおう定量方法

いおうの公定分析法には日本工業規格に JIS M 8122-1959「鉍石中のいおう分析方法」があり、重量法と燃焼法が規定されている。

ほかに、JIS M 8217-1971「鉄鉍石中のいおう定量方法」、M 8237-1969「マンガン鉍石中のいおう定量方法」、M 8268-1969「クロム鉍石中のいおう定量方法」があり、いずれも重量法が規定されている。

硫化鉍石中のいおう (III. 12. 8)、鉄鉍石中のいおう (III. 8. 9) などについてはそれぞれの項を参照されたい。

文 献

- 1) JIS M 8122 (1959) 鉍石中のいおう分析方法。
- 2) 日本化学会編(1958) 分析化学(下). 実験化学講座, vol. 15(下), 丸善, p. 412.
- 3) JEFFERY, P. G. (1970) *Chemical methods of rock analysis*. Pergamon Press, Oxford, p. 415.
- 4) 上野景平(1972) キレート滴定法(改訂14版). 南江堂, 東京, p. 424 ~ 425.
- 5) BOLTZ, D. F. (ed.) (1958) *Colorimetric determination of nonmetals*. Interscience, New York,

p. 274 ~ 300.

6) 日本化学会編(1958) 地球化学. 実験化学講座, vol. 14, 丸善, p. 373 ~ 374.

27. アンチモン

Sb ; 原子番号 51; 原子量 121.75; 比重 6.69; 融点 630.5°C; 沸点 1640°C; イオン半径 0.76 Å (+3), 0.62 Å (+5); 酸化数 +3, +5, -3

27.1 存在と資源

アンチモンは親銅元素で主に硫化鉱物中に濃集している。

地殻中の平均存在量は 0.2 ppm である。種々の岩石中のアンチモンの平均含有量は、火成岩では超苦鉄質岩 0.1 ppm, 玄武岩 0.2 ppm, 花こう岩 0.2 ppm であり、堆積岩では、けつ岩 1.5 ppm, 砂岩 0.0n ppm, 炭酸塩岩 0.2 ppm である。また深海堆積物のうち、炭酸塩 0.15 ppm, 粘土 1.0 ppm である。

土壌中のアンチモン含有量は 1 ~ 2 ppm である。

海水中のアンチモン含有量は 0.3 ppb である。

石炭中のアンチモン含有量は灰分中 40 ppm 以下である。

アンチモンは硫化鉱床においては、多くの場合いおう、ひ素、銀、銅、ニッケルなどと化合して存在する。

アンチモンを含む鉱物としては、輝安鉱 stibnite Sb_2S_3 , 毛鉱 jamesonite $Pb_4FeSb_6S_{14}$, パーシエル鉱 berthierite $FeSb_2S_4$, 輝安鉛鉱 zinkenite $Pb_6Sb_{14}S_{27}$, 輝安銀鉱 miargyrite $AgSbS_2$, 輝安銅鉱 chalcostibite $CuSbS_2$, 四面銅鉱(ゆう銅鉱) tetrahedrite $(Cu, Fe)_{12}(SbS_3)_4S_{6-11}$, 車骨鉱 bourmonite $PbCuSbS_3$, 濃紅銀鉱 pyrargyrite Ag_3SbS_3 , リビングストナイト livingstonite $HgSb_4S_7$, アンニッケル鉱 breithauptite $NiSb$, ほう安鉱 senarmontite Sb_2O_3 , セルバンタイト cervantite Sb_2O_4 , アンチモン華 valentinite Sb_2O_3 , 黄アンチモン華 stibiconite $Sb_3O_6(OH)$ などがある。これらのうち、市の川鉱山(愛媛県)から産出した輝安鉱の巨大な結晶は世界的にも有名である。

世界的にみてアンチモン鉱床はほとんどの場合、低温熱水性鉱床に属し、石英-はたる石-輝安鉱の組合わせの鉱床が最も重要で、世界の主要な鉱床はほとんどこの型に限られる。ついで石英-金-輝安鉱鉱床が重要で、ときにパーシエル鉱を含む。アンチモンの主要産出国は南アフリカ共和国、中国、ボリビア、ソ連、メキシコなどで、中国湖南省新化付近には世界最大といわれるアンチモン鉱床がある。メキシコの Hidalgo 鉱山は石灰岩中の毛鉱の交代鉱床で、Huitzaco 鉱山はリビングストナイトを主成分鉱物とするアンチモン鉱床である。

わが国のアンチモン鉱床は、主に西南日本の外帯に分布する。鉱床形態は二つに分けられ、一つは単純鉱脈(輝安鉱-石英脈)、他の一つは複成鉱脈(金を含み銀、銅、鉛、亜鉛、水銀、ひ素などの硫化鉱と輝安鉱を伴う)である。

アンチモン鉱石を産出した鉱山としては、中瀬(兵庫県)、市の川(愛媛県)、四家(宮崎県)、

日吉（高知県）、妙法（福岡県）、金武（沖縄県）などがあるが、一般に規模が小さく、かつ品位も低く生産量は需要量の0.2%にも満たなかった。

27.2 化学的性質

アンチモンはV族Bに属し、銀白色の光沢を有する金属アンチモンのほかに黒色アンチモン、黄色アンチモンおよび爆発性アンチモンの同素体がある。

金属アンチモンは乾燥空気中ではほとんど変化しないが、湿気中では徐々に光沢を失う。

空気中で熱すると淡青色の炎をあげて燃焼し、酸化アンチモン(III) Sb_2O_3 となり、温度が1300°C以上では揮発する。

純粋なアンチモンは、塩酸、希硫酸と熱してもほとんど反応しないが、硫酸には二酸化いおうを発生しながら溶解する。硝酸にはほとんど溶けないが、酒石酸の共存では水溶性の錯塩を生成して溶解する。王水、塩酸（臭素を含む）、希硝酸とふっ化水素酸の混酸にはよく溶ける。

アンチモンは多くの金属と固溶体を作る。その性質を利用して活字合金、軸受合金、水道鉛管、ダイカスト用合金、ろう合金などが作られる。

酸化物としては、白色の酸化アンチモン(III) Sb_2O_3 、白色の酸化アンチモン(III, V) SbO_2 および黄白色の酸化アンチモン(V) Sb_2O_5 の3種類がある。

アンチモンイオンは定性分析第2属に属し、酸性溶液から硫化水素で硫化物として沈殿する。

つぎに主なイオン反応を示す。

アンチモン(III)イオン アンチモン(III)イオンは無色である。アンチモン(III)塩は水によって加水分解するので普通は塩酸酸性溶液とする。

水は、白色の酸化塩化アンチモン $SbOCl$ を沈殿する。この沈殿は塩酸に溶解し塩化アンチモン(III) $SbCl_3$ となる。また酒石酸カリウム溶液に溶けて水溶性の吐酒石（酒石酸アンチモニルカリウム） $C_4H_4O_6KSbO \cdot 1/2 H_2O$ を生ずる。水酸化アルカリ溶液を加えてpHを10以上にすると溶解し、亜アンチモン酸イオン(SbO_2)⁻あるいは $[Sb(OH)_4]$ ⁻を生ずる。

水酸化アルカリの少量は、白色の水酸化アンチモン(III) $Sb(OH)_3$ を沈殿するが、試薬の過剰に溶ける。

アンモニア水と炭酸アンモニウムは、水酸化アンチモン(III)を沈殿するが、試薬の過剰には溶けない。

炭酸ナトリウムは、水酸化アンチモン(III)を沈殿するが、熱時試薬の過剰に溶ける。

硫化水素は、酸性溶液から赤だいたい色の硫化アンチモン(III) Sb_2S_3 を沈殿する。酸濃度が3.7N以下のときは完全に沈殿するが、6N以上の場合は沈殿しない。この沈殿は水酸化アルカリ、硫化アンモニウム、多硫化ナトリウムによく溶ける。炭酸アンモニウムにはほとんど溶けない（ひ素との相違）。

硫化アンモニウム、硫化ナトリウムは、硫化アンチモン(III)を沈殿するが試薬の過剰に溶ける。

チオ硫酸ナトリウムは、弱酸性溶液から熱時赤色のアンチモン朱 (Sb_2S_3 と少量の Sb_2O_3 とSとの混合物) を沈殿する。

すず、亜鉛、鉄、鉛などの金属は、弱酸性溶液から黒色の金属アンチモンを析出する。亜鉛

の場合は同時に多少のアンチモン化水素（スチビン） SbH_3 を発生する。

発生期の水素はアンチモン化水素を発生する。これに点火すると青緑色の炎をあげて燃え、酸化アンチモン(III)に変わる。また硝酸銀溶液に通じるとアンチモン化銀 Ag_3Sb および銀の黒色沈殿を生ずる。

硝酸銀は、アルカリ性溶液から黒色の金属銀を析出する [アンチモン(V)との相違]。

ピロガロールは、中性または弱酸性溶液から結晶性の白色沈殿を生ずる。

ローダミンBは、反応しない [アンチモン(V)との相違]。

有機試薬、例えばピロガロール、アミノピリジン、クペロンなどとは、反応して錯塩を作り有機溶媒に抽出される。

アンチモン(V)イオン 多量の水で白色の酸化塩化アンチモン(V) SbO_2Cl を沈殿する。この沈殿は更に多量の水の存在下で熱すると白色不溶性のアンチモン酸 $Sb(OH)_5 \cdot xH_2O$ に変わる。

水酸化アルカリ、アンモニア水は、白色の水酸化アンチモン(V)を沈殿するが、試薬の過剰に溶ける。

硫化水素は、酸性溶液から赤だいたい色の硫化アンチモン(V) Sb_2S_5 を沈殿し、この沈殿は塩酸、水酸化アルカリ、硫化アンモニウム、硫化ナトリウム、多硫化アンモニウムなどに溶けるが、炭酸アンモニウムには溶けない（ひ素との相違）。また、アンモニア水には溶ける [硫化アンチモン(III)との相違]。

硫化ナトリウム、硫化アンモニウムの少量は、硫化アンチモン(V)を沈殿するが、試薬の過剰に溶ける。

よう化カリウムは、酸性溶液からよう素を遊離する [アンチモン(III)との相違]。

亜鉛、鉄、すずなどの金属は、弱酸性溶液から黒色の金属アンチモンを析出するとともにアンチモン化水素を発生する。

ローダミンB溶液は、強塩酸酸性溶液から暗赤色の沈殿を生ずる。この沈殿はベンゼンなどの有機溶媒に抽出される。

アンチモン化合物は人体に対して肝臓、毛細管などに中毒症状を起こす。急性の場合には口こうや胃粘膜の炎症、おう吐、下痢、たん白尿など、慢性の場合はひんぱんにおう吐、全身筋肉すい弱、たん白尿などの症状を起こす。

27.3 分析方法概論

27.3.1 分解方法

鉍石試料の酸分解法は硝酸で分解後、硫酸と沔紙の小片を加えて加熱分解し、更に酒石酸溶液を加えてアンチモンの加水分解を防ぎながら溶解する方法。硫酸カリウム、硫酸および沔紙片を加えて加熱して分解する方法、塩素酸カリウムと塩酸で温浸する方法（この場合煮沸するとアンチモンが損失するおそれがある）などがある。

融解法としては、硝酸カリウムと無水炭酸カリウムの合剤で融解する方法、水酸化ナトリウムあるいは過酸化ナトリウムで融解する方法（酸化鉍の場合）などがある。

岩石試料は硫酸およびふっ化水素酸で分解し、酒石酸を加えて溶解する。もし不溶解残さがあればこれを分離後過酸化ナトリウムによる融解を行って完全に溶解する。

27.3.2 分離方法

沈殿法 硫化水素法：弱酸性溶液に硫化水素を通じるとアンチモンは硫化物となって沈殿する。この沈殿を硫化ナトリウム溶液で浸出するとひ素、アンチモン、すずは溶解し、銅、カドミウム、ビスマス、水銀、鉛などから分離される。

ひ素を分離するには、塩酸酸性溶液(10N)に硫化水素を通じるとひ素のみが沈殿する。

すずを分離するには、弱酸性しゅう酸溶液に硫化水素を通じるとアンチモンは沈殿し、すずは溶液に残る。

あるいは、前記操作中に硫化ナトリウム溶液でひ素、アンチモン、すずを溶解した溶液を酸性にし再び3元素の硫化物とし、この硫化物沈殿を塩酸に溶解したのち亜鉛を加え発生する発生期の水素によりひ化水素およびアンチモン化水素を発生させる。これを硝酸銀溶液に通じるとアンチモン化銀および銀の沈殿が生じ、ひ素は溶液に残る。この沈殿を酒石酸に溶かすと、アンチモンは溶解して銀と分離される。

溶媒抽出法 アンチモン(V)は塩酸酸性溶液(6.5~8.5N)からイソプロピルエーテルによく抽出されるが、アンチモン(III)は抽出されない。したがってアンチモンを3価にしておき、鉄(III)、ガリウムを初めに抽出し、つぎにアンチモンを硫酸セリウム(IV)で5価に酸化してイソプロピルエーテルで抽出する。

アンチモン(III)は硫酸(7N以上)-よう化カリウム(0.01M)、硫酸(5N以上)-よう化カリウム(0.05M)などの溶液からよう化物 SbI_3 としてベンゼンに抽出される。

アンチモン(V)は、塩酸酸性溶液にローダミンB溶液を加えると赤紫色の錯塩を生成し、ベンゼンあるいはイソプロピルエーテルに抽出される。

27.3.3 定量方法

1) 重量法 硫化物法：試料溶液に酒石酸溶液と塩酸を加えて強酸性溶液とし、硫化水素を通じてひ素を沈殿させる。沈殿を汙別後、汙液に温水を加えて酸濃度をさげ70~80℃に加温して硫化水素を通じて硫化アンチモンを沈殿させる。グーチるつぽで汙過したのち二酸化炭素気流中で200~300℃に加熱し、硫化アンチモン(III) Sb_2S_3 として重量をはかる(27.4の操作の前半参照)。

オキシシ法：塩酸酸性試料溶液にオキシシ酢酸溶液を加え、60~70℃に加温しアンモニア水(1+2)で中和し、アンモニアの臭気を感じる程度とし、2時間放置後グーチるつぽで汙過し、105~110℃で乾燥して $(C_9H_6ON)_3Sb$ として重量をはかる。

2) 容量法 アンチモンを硫化物として沈殿させ、その沈殿を酸に溶解し、過マンガン酸カリウム、臭素酸カリウム、よう素、EDTAなどの標準溶液で滴定する。

過マンガン酸カリウム滴定法：試料中のアンチモンを3価に還元し、塩酸酸性溶液としたのち、10~12℃に冷却し直ちに過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する(27.4参照)。

臭素酸カリウム滴定法：塩酸酸性溶液に亜硫酸ナトリウム溶液(飽和)を加えてアンチモンを3価に還元し、煮沸して過剰の二酸化いおうおよび塩化ひ素(III)を追出し、熱時メチルオレンジを指示薬として臭素酸カリウム標準溶液で滴定する。

よう素滴定法：塩酸酸性溶液に酒石酸を加えてアンチモンの加水分解を防ぎ、アンモニア水で中和し、微酸性の状態に酸化アンチモン(Ⅲ) 0.1 g に対して炭酸水素ナトリウム溶液(飽和) 10 ml の割合で加えたのち、でんぷん指示薬を加え、よう素標準溶液で滴定する。

EDTA 滴定法：試料溶液中のアンチモンに対して過剰の EDTA 標準溶液の一定量を加えたのち、酢酸アンモニウム溶液を加えて pH 3.5 に調節し、チオシアン酸カリウム溶液 4 ml, アセトン 20 ml を加え、塩化コバルト標準溶液で逆滴定を行う。終点付近で紫色、終点を越えると濃青色を呈する。2 価、3 価の金属イオンは妨害するので分離する。

3) 吸光度法 アンチモン(Ⅲ) がりんモリブデン酸と反応してモリブデン青を呈する反応、よう化カリウムと反応してよう化アンチモン酸イオン SbI_4^- の黄色を呈する反応、アンチモン(V) がローダミン B と反応して赤紫色の錯塩を生成する反応などが利用されるが、特にローダミン B 法はよく用いられる。

ローダミン B 法：塩酸酸性試料溶液に硫酸第二セリウム溶液を加えてアンチモンを 5 価に酸化したのち、ローダミン B 溶液 (0.2%) を加えて生成した赤紫色の錯塩をベンゼンに抽出し、波長 560 nm 付近の吸光度を測定する (27.5 参照)。

27.4 鉍石中のアンチモン定量方法

鉍石中のアンチモンの公定分析法としては日本工業規格 JIS M 8130-1962 「鉍石中のアンチモンの分析方法」がある。

これには試料を酸で分解後、硫化水素により硫化アンチモンを沈殿させ、分離したのち酸性溶液として過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する方法が規定されている。

アンチモンの定量方法には、27.3.3 で述べたように種々の方法があるが、ここでは過マンガン酸カリウム滴定法について述べる¹⁾。

試料 0.5 ~ 1 g (Wg) をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、硝酸 15 ml を加え時計ざらで覆い砂浴上でゆっくり加温して分解する。激しい反応が終ったならば硫酸 (1 + 1) 20 ml を加え、硫酸白煙を十分に発生させる。

これに濾紙片²⁾ を入れ時計ざらで覆って加熱を続け、溶液が無色となるまで強熱してひ素およびアンチモンを還元する。

放冷後、酒石酸溶液 (20%) 20 ml を注意して加え、水 10 ml を用いて時計ざら、ビーカーの内壁を洗い、塩酸³⁾ 50 ml を加えて可溶性塩を溶解したのち硫化水素を通じてひ素を沈殿させる。

沈殿は濾紙 (5 種 C) で濾過し、濾紙上の沈殿⁴⁾ を塩酸 (1 + 1) で十分洗浄する。

濾・洗液はビーカー (1 l) に受け温水で約 600 ml⁵⁾ にうすめ、70 ~ 80°C に保ちながら硫化水素を激しく通じて硫化アンチモンを沈殿させる。約 1 時間温所に放置したのち濾紙 (5 種 B) で濾過し、沈殿は温硫化水素水で十分洗浄する。

濾紙上の沈殿は少量の温水でビーカー (300 ml) に洗い落とし、濾紙およびもとのビーカーに付着した沈殿は少量の水酸化ナトリウム溶液 (1%) で溶解し、温水を用いて主液に加える⁶⁾。

これに硫酸 10 ~ 20 ml と濾紙の小片⁷⁾ を加えて加熱し、硫酸白煙を発生させ、時計ざらで覆い更に溶液が無色になるまで強熱する。

放冷後、塩酸 (1 + 1) 約 40 ml を注意して加え、静かに振混ぜたのち、温水で三角フラス

コ (500 ml) に移し、液量を約 200 ml とする。2～3 分間煮沸したのち流水で冷却し (10～12℃)、直ちに N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し溶液が微紅色になった点を終点 (v_1 ml) とする。

なお、空試験を行って N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液使用量 (v_2 ml) を求め、次式により試料中のアンチモン含有率 (Sb%) を求める。

$$\text{アンチモン}(\%) = \frac{0.006088 \times (v_1 - v_2)}{W} \times 100$$

- 注 1) 沓紙の薄片はひ素とアンチモンなどを還元させるために加える。通常は 9 cm の沓紙の約 1/8 (2×4 cm) 程度を用いる。
- 2) 硫化水素によるひ素とアンチモンの分離は酸濃度を調節する必要がある。通常塩酸と水との容量比は 3 : 2 程度である。
- 3) これはひ素の定量に用いることができる。
- 4) 温水の添加は沓液および洗液の約 4 倍とする。
- 5) ひ素の沈殿分離の際に銅などが多量に存在して除去が不完全な場合、または比較的多量のカドミウムを含む場合は、温硫化ナトリウム溶液 [硫化水素を飽和させた温水 250 ml に水酸化ナトリウム溶液 (20%) 50 ml を加えたもの] の適量をビーカーに加え加温してアンチモンを溶解し、これを沓紙 (5 種 B) で沓過し、温硫化ナトリウム洗淨液 (1+9) で十分洗淨する。
沓・洗液になるべく少量の塩酸を加えて弱酸性にしたのち、温硫化水素水を用いて十分にうすめ、更に硫化水素を飽和させ温所にしばらく放置後こしおける。
- 6) 径 9 cm の沓紙の約 1/32 (1×2 cm) を用いる。

27.5 岩石中のアンチモン定量方法

岩石中のアンチモン含有量は微量なので有機試薬による吸光光度法がよく用いられる。

ここではローダミン B 法²⁴⁾ について述べる。

試料 1 g (W g) を白金ざら (75 ml) に正しくはかり取り、水で湿し硫酸 (1+1) 5 ml とふっ化水素酸 15 ml を加えて砂浴上で加熱分解し、硫酸白煙を十分に発生させる。冷後、硫酸 (1+1) 1 ml と水 3 ml を加え再び白煙を発生させる。冷後、水 3 ml を加え蒸発乾固する。冷後、酒石酸 2 g、硫酸 (1+2) 2.5 ml および水 25 ml を加え、加温して溶解し不溶解物を沓紙 (6 種) で沓過する。残さは硫酸 (1+360) でよく洗淨する。

沓・洗液はビーカー (200 ml) に受け約 60 ml (硫酸濃度 0.5 N 程度になる) とし、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 3 ml を加え、5～10 分間煮沸する。

冷後、硫酸銅溶液 (0.4%) 1 ml を加え、硫化水素を激しく 10 分間通じ、ついで 70～80℃ に保って更に 5 分間通じる。加熱をやめ、更に 10 分間通じる。

一夜間放置後、硫化物をグーチるつぼ (小型) で沓過し、硫化水素を飽和した硫酸 (1+75) 2 ml ずつで 3, 4 回洗淨する。

るつぼに塩酸 3 ml および硝酸 1 ml を加えて硫化アンチモンを溶解し、数分後に吸引沓過し、硝酸 (1+1) 5 ml で洗淨し、更に水で数回洗淨する。

沓・洗液をビーカー (100 ml) に受け、水浴上で 1 ml 以下になるまで濃縮したのち、砂浴

上に移し硫酸(1+2) 0.5 ml を加え硫酸白煙を発生させる。

冷後、二酸化いおう水(飽和、そのつど調製) 5 ml を加え⁷⁾、ビーカーを時計ざらで覆い約10分間静かに煮沸し液量を約3.5 ml とする。冷後、溶液の塩酸濃度を7 Nにしたのち分液漏斗(50 ml)に移し、イソプロピルエーテル⁸⁾ 5 ml を加えて30秒間振混ぜる。

水相を別の分液漏斗(50 ml)に移し、イソプロピルエーテル 5 ml を加え振混ぜる。水相を別の分液漏斗(50 ml)に移す。

イソプロピルエーテル相を合わせ塩酸(1+1) 1 ml を加えて振混ぜ、塩酸溶液を水相に加える。

塩酸酸性溶液が黄色になるまで硫酸第二セリウムアンモニウム溶液[硫酸第二セリウムアンモニウム・2水塩 32 g を硫酸(1 N) 500 ml に溶かす。必要があれば⁹⁾過する]を振混ぜながら加える。

正しく1分後、数秒間空気を吹き込み塩素を除いたのち、すばやく塩酸ヒドロキシルアミン溶液(1%) 5滴を加え分液漏斗のせんをして振混ぜる⁹⁾。再び分液漏斗内に空気を20秒間吹き込み、直ちにりん酸(85%) 3 ml を加えて振混ぜ、ついでローダミンB溶液(0.2%) 1.0 ml を加えて振混ぜる。更にベンゼン 5.0 ml を正しく加えたのち、激しく1分間振混ぜる。

2層に分離したのち水相を捨て、有機相をかかわいた¹⁰⁾濾紙(5種A)を通して吸収セル(1 cm)に移し、空試験のベンゼン相を対照として波長 560 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線¹⁰⁾からアンチモン量(a μ g)を求め、次式により試料中のアンチモン含有量(Sb ppm)を算出する。

$$\text{アンチモン(ppm)} = \frac{a}{W}$$

注 7) ローダミンBと反応する金イオンを還元する。

8) 分液漏斗(200 ml)にイソプロピルエーテル 100 ml を入れ、過マンガン酸カリウム溶液(2%, 硫酸2 N溶液) 10 ml ずつで3回、二酸化いおう飽和水 10 ml で1回、水で3回、最後に塩酸 50 ml で順次振混ぜ、ガリウムを除去する。

9) このときセリウム(IV)イオンの黄色は消失しなければならない。

10) 標準アンチモン溶液 [0.01 mg Sb/ml, 標準アンチモン原液(1.0 mg Sb/ml)を塩酸(1+1)で正しく100倍にうすめる] 0~1.0 ml (Sbとして0~10 μ g)を段階的に分液漏斗(100 ml)に正しく取り、塩酸(1+1) 10 ml, 硫酸第二セリウムアンモニウム溶液 0.5 ml を加え、正確に1分後分液漏斗内に空気を吹き込む操作以降を本文と同様に行い、吸光度とアンチモン量との関係線を作成して検量線とする。

文 献

- 1) JIS M 8130 (1962) 鉱石中のアンチモンの分析方法。
- 2) ONISHI, H. and SANDELL, E. B. (1954) Photometric determination of traces of antimony with rhodamine B after sulfide precipitation. *Anal. Chim. Acta*, vol. 11, p. 444 ~ 450.
- 3) WARD, F. N. and LAKIN, H. W. (1954) Determination of traces of antimony in soils and rocks. *Anal. Chem.*, vol. 26, p. 1168 ~ 1173.

- 4) 浜口 博編(1970) 超微量成分分析 1—地球化学的試料—. 産業図書, 東京, p. 375
~377.

28. セレン・テルル

Se ; 原子番号 34; 原子量 78.96; 比重 4.79(金属); 融点 217°C(金属); 沸点 約 680°C;
イオン半径 1.98A(-2), 0.50A(+4), 0.42A(+6); 酸化数 -2, +4, +6

Te ; 原子番号 52; 原子量 127.60; 比重 6.24(α形); 融点 450°C; 沸点 1390°C; イオン
半径 2.21A(-2), 0.70A(+4), 0.56A(+6); 酸化数 -2, +4, +6

28.1 存在と資源

セレンとテルルはいおうと地球化学的性質がよく似ており, いずれも親銅元素である. 地殻中の平均存在量はセレン0.05 ppm, テルル0.002 ppmである. 岩石中のセレンの分析データは少なく, テルルのデータはほとんどない. 前記テルルの平均存在量は推定値である.

セレンは火成岩中にほぼ0.0n ppm 程度含まれ, 堆積岩ではけつ岩に多く, 平均0.6 ppm程度含まれている. 土壌中には0.01 ~ 2 ppm 含まれている. 海水中には0.3 ppb 含まれているが, 他の天然水にはほとんど含まれていない. また植物には, 硫化鉍山付近の風化土, または含セレン堆積岩の土壌からセレンを吸収し, 濃集するものがある. まめ科の植物などに濃集するが, 小麦, とうもろこし, 牧草などにも含まれる.

セレンは通常天然いおうに含まれるか, 金属のセレン化物として硫化鉍と共存して存在する. 火山性いおうには特にセレンを多く含み(0.0n%Se), だいたい色を帯びたセレンいおう selen sulfur がある. セレンを主成分とする鉍物には自然セレン native selen Se, ナウマン鉍 naumannite Ag_2Se , アギラライト agularite Ag_4SeS , クルークサイト crookesite $(Cu, Tl, Ag)_2Se$, テトラディオマイト tetradymite Bi_2Te_2S , ヘッサイト hessite Ag_2Te , クレネライト krenerite $AuTe_2$, テルル金銀鉍 petzite Ag_3AuTe_2 , コロラドアイト coloradoite $HgTe$, セレン鉛鉍 clausthalite $PbSe$, セレン銅鉍 berzelianite Cu_2Se , セレン水銀鉍 tiemannite $HgSe$, 生野鉍 ikunolite $Bi_4(S, Se)_3$, フェロセライト ferroselite $FeSe_2$ などがある. また亜セレン酸塩鉍物として, 含水セレン銅鉍 chalcomenite $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$ などがある. なお, セレンは硫化鉍物中にも少量存在する.

テルルもいおう, セレンと共存して, 天然いおう, 硫化鉍中にも含まれるとともに, 自然テルル native tellur Te および針状テルル金鉍 sylvanite $AuAgTe_4$, カラベライト calaverite $AuTe_2$, テルル鉛鉍 altaite $PbTe$, リッカーダイト rickardite Cu_4Te_3 などのテルル化鉍物として存在する. また酸化テルル鉍 tellurite TeO_2 や, エモンサイト emmonsite $Fe_2(TeO_3)_3 \cdot 2H_2O$, 手稲石 teineite $CuTeO_3 \cdot 2H_2O$ などの亜テルル酸鉍物も存在する.

セレンとテルルの鉍物は世界の各地に知られているが, 単独でセレンあるいはテルルを主目的に開発できる鉍床はまだ発見されていない. 両元素とも製錬所の副産物として生産されている.

セレンはマグマ分化性銅・ニッケル鉱床の Sudbury (カナダ)、高温型熱水性銅硫化鉄鉱床の Noranda (カナダ)、同じ銅-亜鉛-硫化鉄鉱床の Flin Flon (カナダ)をはじめとして、各種の熱水性鉱床に含有されるものが主に回収されている。

特殊な例としては Pacajace 鉱山 (ボリビア) があげられる。ここではりょう鉄鉱とペンローズ鉱 penroseite (Ni, Cu, Co)Se₂ とセレン鉛鉱を産し、露頭部では含水セレン銅鉱と自然セレンが発見されている。またこの鉱石は白金族も伴っている。そのほか、米国コロラド州に分布する堆積性のウラン-バナジウム鉱床にもセレンが含有されている。1968年の調査では、セレン生産国は11カ国で、カナダ、米国、日本、スウェーデンがその主要国となっている。

テルルおよびテルル鉱物を含む鉱床は多いが平均含有量が低いため、テルルのみを回収している例はなく、金、銀、銅鉱を主体とする鉱石から副次的に生産している。Cripple Creek 金山 (米国)、Kirkland Lake 鉱山 (カナダ)、わが国では手稲 (北海道)、大谷 (宮城県)、河津 (静岡県) の各鉱山が、種々のテルル鉱物を産出したことで有名である。

テルルは、米国、カナダ、日本、ペルーが主要産出国となっている。米国と日本では各地の銅製錬所から回収されているが、カナダではマニトバ、オンタリオ、ケベック各州のプレカンブリア時代の銅鉱床からのものが大部分であり、ペルーでは Cerro de Pasco 銅鉱床から回収されている。

28.2 化学的性質

セレンとテルルはVI族Bに属し、原子価はともに負の2価、正の4価、6価を示す。

1) セレン セレンはいおうに似て幾つかの形態がある。無定形セレンは赤色の粉末で二硫化炭素に溶解し、ガラス状セレンは赤かっ色～灰色の塊状でもろく、二硫化炭素にわずかに溶解する。ともに約50℃で軟化する。赤色セレンは単斜晶系で融点170～180℃であり、二硫化炭素に溶解する。金属状セレンは六方晶系で金属光沢があり、灰黒色を呈し、最も安定で融点は217℃、二硫化炭素にほとんど溶解しない。

セレンは空气中で強熱すると青色の炎を上げ、悪臭を発生して燃焼し、白色の二酸化セレン SeO₂ を生成する。

セレンは水には溶解しないが、冷硫酸に溶解して緑色を呈する。これに水を加えると赤色セレンを沈殿するが、水を加えず加熱すると二酸化セレンを生成し、二酸化いおうを発生する。硝酸または王水は、セレンを酸化して二酸化セレンを生成し、これに水を加えると亜セレン酸 H₂SeO₃ を生成する。

温亜硫酸ナトリウム溶液 (10%) は、いおうを溶解するのと同様にセレンを溶解し、セレン硫酸イオン SSeO₃²⁻ を生成する。この溶液にホルムアルデヒドを加えて加熱すると、赤色セレンを析出するか、赤色を呈する。

セレンを金属と加熱するとセレン化物を生成する。また水酸化アルカリと加熱するとセレン化アルカリを、硫化アルカリと加熱するとセレン硫化アルカリを生成する。

セレン化水素 H₂Se は無色の気体で悪臭があり、有毒である。空气中で酸化されやすく、酸化されると赤色セレンを析出する。セレン化水素は水に溶解してセレンイオン Se²⁻ を生じ、弱酸性を呈する。銅、鉛などの重金属イオンは、この溶液によって着色したセレン化物を沈殿する。セレン化物は塩酸、硫酸により分解してセレン化水素を発生する。

セレンの酸化物には白色の二酸化セレン SeO_2 と三酸化セレン SeO_3 がある。二酸化セレンは昇華性があり、水分を吸収して無色潮解性の亜セレン酸 H_2SeO_3 を生ずる。亜セレン酸は水に溶解して無色の亜セレン酸イオン SeO_3^{2-} を生じ、弱酸性を呈する。三酸化セレンは 118°C で溶融し、 180°C 以上で二酸化セレンとなる。三酸化セレンは水分を吸収して無色潮解性のセレン酸 H_2SeO_4 を生ずる。セレン酸は水に溶解してセレン酸イオン SeO_4^{2-} を生じ、強い酸性と酸化性を示す。

つぎに亜セレン酸イオン、セレン酸イオンの主な反応について述べる。

亜セレン酸イオン $\text{Se}_2\text{O}_3^{2-}$ 無色で、塩酸性溶液から硫化水素により赤色セレンと黄色のおおうの混合物を沈殿する。この沈殿は、硫化アルカリまたは硫化アンモニウムに溶解する。

塩化バリウムは、中性溶液から白色の亜セレン酸バリウム BaSeO_3 を、硫酸銅は、中性溶液から熱時青緑色の沈殿を生じる。これらの沈殿は酸に溶解する。

よう化アルカリは、酸性溶液から赤色セレンとよう素を析出し、二酸化いおうは、 2N 以上の酸性溶液から赤色セレンを析出する。塩化第一すず、硫酸第一鉄、次亜りん酸などの還元剤は酸性溶液から赤色セレンを析出し、金属亜鉛などは、酸性溶液から金属上に赤色セレンを析出する。

塩素は、亜セレン酸イオンをセレン酸イオンに酸化する。

セレン酸イオン SeO_4^{2-} 硫化水素で沈殿を生じない。濃塩酸性で長く煮沸すると亜セレン酸イオンに還元される。

塩化バリウムは、白色のセレン酸バリウム BaSeO_4 を、硝酸鉛は、白色のセレン酸鉛 PbSeO_4 を沈殿する。この二つの沈殿は水、希酸に不溶である。

セレンは有毒な元素で、穀物や牧草などに含まれ、人間や家畜に害を及ぼすことがあるが、わが国ではまれである。

2) テルル テルルは銀白色の金属光沢のある結晶でもろい。無定形のかっ色粉末の形態もある。空气中で熱すると青色の炎を上げて燃焼し、白色の二酸化テルル TcO_2 を生ずる。テルルは水、塩酸には溶解しないが、硝酸、王水、熱硫酸には酸化されて溶解する。

テルル化水素 H_2Tc は悪臭のある気体で有毒である。不安定で湿気と酸素で分解し、テルルを析出する。

テルルの酸化物には二酸化テルル TcO_2 と三酸化テルル TcO_3 がある。

二酸化テルルは無色の結晶で水に溶けにくい。水溶液は弱酸性を示す。硝酸、硫酸、塩酸には溶解するが、溶液を水でうすめると白色の亜テルル酸 H_2TcO_3 か、二酸化テルルを析出する。水酸化アルカリには溶解し、無色の亜テルル酸イオン TcO_3^{2-} を生ずる。

三酸化テルルは黄色の粉末で、水、硝酸に不溶、熱塩酸にもほとんど溶けないが、熱濃アルカリには溶解し、無色のテルル酸 TcO_4^{2-} を生ずる。

つぎに亜テルル酸イオン、テルル酸イオンの主な反応について述べる。

亜テルル酸イオン TcO_3^{2-} 硫化水素は微酸性～中性溶液からかっ色の硫化テルル Tc_2S を沈殿するが、これは不安定でテルルといおうに分解する。硫化テルルは、硫化アルカリまたは硫化アンモニウムに溶解する。

よう化カリウムは、酸性溶液から灰色～黒色の四よう化テルル TcI_4 を沈殿するが、これは試薬の過剰に溶解し、赤色のヘキサよう素テルルイオン TcI_6^{2-} を生じる。このイオンは、四塩

化炭素などの有機溶媒に抽出される。

二酸化いおうは、塩酸溶液から黒色のテルルを析出するが、6 N以上の酸性溶液からは析出しない。塩化第一すず、金属亜鉛などの還元剤は、酸性溶液から黒色のテルルを析出し、次亜りん酸は、温酸性溶液からテルルを析出する。ただし、硫酸第一鉄はテルルを析出しない。

テルル酸イオン TeO_4^{2-} 塩酸を加えて煮沸すると亜テルル酸を生じ、これに水を加えると白色沈殿を生ずる。硫化水素は、希酸性溶液から冷時に沈殿を生じないが、加熱によりテルルといおうを沈殿する。塩化バリウムは、中性溶液から白色のテルル酸バリウム BaTeO_4 を、酢酸鉛は、白色のテルル酸鉛 PbTeO_4 を沈殿する。

テルルも有毒元素であるが、存在量が少ないため、一般に影響はない。

28.3 分析方法概論

28.3.1 分解方法

鉱石は一般に無水炭酸アルカリと硝酸アルカリ、あるいは水酸化ナトリウムと過酸化ナトリウムの合剤など、酸化性のアルカリ融剤で融解する。セレンおよびテルルはセレン酸塩、テルル酸塩となって温水に抽出される。この融解は白金るつぼで行ってはならない。

岩石・土壤も同様に分解される。

硫化鉱は、硝酸、王水または塩酸と塩素酸カリウムを加えて、砂浴上で徐々に分解する。

28.3.2 分離方法

1) セレン 通常セレンとして析出させて分離するか、蒸留法で分離する。微量のときは溶媒で抽出する。

沈殿法 セレンとして析出させる方法と硫化水素で硫化物として分離する方法がある。セレンとして析出させるには二酸化いおうを用いる方法と金属亜鉛を用いる方法がある。

二酸化いおう：塩酸酸性試料溶液（8 N以下）に塩化ナトリウムを添加し、100℃以下で蒸発乾固し、塩酸に溶解して二酸化いおうを通す。溶液中の塩酸濃度が4 N以上ではセレンとテルルは完全に析出する。塩酸濃度が9 N以上だとセレンをテルルから完全に分離して析出できる。セレンとテルルの沈殿と共沈するおそれのある元素は金、パラジウムおよび微量のアンチモン、ビスマス、銅である。沈殿を硝酸に溶解すると、金は残さとして分離できる（28.4.1参照）。

金属亜鉛：硝酸を含まない塩酸酸性試料溶液（約3 N）に金属亜鉛を加えて加温し、放置すると、セレン、テルル、金、銀、銅、ビスマスなどが析出する（28.4.1参照）。

硫化水素：塩酸酸性試料溶液に硫化水素を通し、セレン・テルルなどを硫化物として沈殿させる。この沈殿を温硫化ナトリウム溶液で温浸すると、セレン、テルルは溶解し、銅、ビスマスなどと分離できる。あらかじめ二酸化いおうによる分離を行っておけば、セレンとテルルだけが分離できる。

なお微量のセレンは、水酸化鉄(III)または硫化ヒ素と共沈させて濃縮する。

蒸留法 セレン(VI)は臭素の存在で、臭化水素酸溶液から蒸留される。通常この方法で、

ゲルマニウム、ひ素も留出する。この方法は、ガラス蒸留器（全部ガラスすり合わせ）を使用し、土壌、けつ岩などの試料10～50 gを直接蒸留フラスコ（500 ml）に取り、臭素-臭化水素酸（1+10）約10 mlを加えて分解し、更に少量ずつ加えて液量を75～100 mlとして蒸留し、30～50 mlの留出液を取る^{1,2)}。硫化鉍は5～10 gを30～100 mlの硝酸で穏やかに分解し、水浴上でシロップ状に濃縮し、硫酸を加え、砂浴上で硫酸白煙の発生するまで加熱し、硝酸を追出す。冷後、水15 mlを加えて蒸留フラスコ（500 ml）に移し入れ、臭素-臭化水素酸（1+10）80 mlを加えて蒸留する^{1,2)}。なお塩素-塩酸で蒸留する方法もあるが蒸留温度が高くあまり利用されない。

溶媒抽出法 pH 5～6の試料溶液にEDTAとDDTCを加え、四塩化炭素を用いてセレンを抽出できるが、同時に抽出される元素も多い。

また、ぎ酸酸性溶液に3, 3'-ジアミノベンジジン（以下DABと略記）を加え、トルエンまたはベンゼンを用いてセレン(IV)を抽出する。EDTAの添加で妨害元素をマスキングできる。

2) テルル 通常テルルとして析出させて分離する。微量のテルルは溶媒抽出法で分離する。

沈殿法 テルルを析出させるには二酸化いおうを用いる方法と金属亜鉛を用いる方法があるが、金属亜鉛を用いる方法はセレンの場合と全く同じである。

二酸化いおう：セレン(IV)を二酸化いおうで分離したのちの塩酸酸性溶液（9 N）を水ですすめて、酸濃度を2～4 Nとし、二酸化いおうを通じてテルルを析出させる（28.5参照）。

酸性溶液に硫化水素を通じてテルルを沈殿させる方法は、セレンの場合と同じである。

微量のテルルは、鉄またはアルミニウムの水酸化物と共沈させて濃縮する。

溶媒抽出法 pH 8～9の試料溶液に、EDTA、シアン化カリウムを加え、DDTCと四塩化炭素でテルル(IV)が抽出される。ビスマス、アンチモン(III)も抽出されるがセレンは抽出されない。

pH 1の試料溶液からジチゾン四塩化炭素溶液で、テルル(IV)は抽出される。

28.3.3 定量方法

1) セレン

重量法 セレンを塩酸酸性溶液から二酸化いおう、塩酸ヒドロキシルアミンなどで還元して沈殿させる。沈殿はガラス濾過器で濾過し、洗浄、乾燥後、重量をはかる（28.4.1参照）。

容量法 セレン(IV)をよう化カリウムで還元し、遊離したよう素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する方法およびチオ硫酸ナトリウム標準溶液の過剰を加えてよう素標準溶液で逆滴定する方法などがある。

はじめの方法は、重量法と同様に分離したセレン（20～100 mg）を硝酸50 mlに溶解し、蒸発して液量を10～15 mlとする。もとの濾過器で濾過し、冷水で数回洗浄し、アンモニア水を加えて弱アルカリ性とする。もし沈殿を生ずれば濾過して温水で洗浄する。硝酸で中和し、過剰に10 mlを加え、水で400 mlとし、60℃に加温する。尿素約3 gを加え、2～3分間かき混ぜ、冷却する。よう化カリウム溶液（30%）10 mlを加え、完全によう素が遊離するまで（約2～3分間）放置し、でんぷん指示薬5 mlを加え、N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。

吸光光度法 塩酸酸性溶液から塩化第一すずなどの還元剤でコロイド状の赤色セレンを析

出させる比色法²⁾とDABとセレンの錯塩による黄色の吸光度を測定する方法(28.4.2参照)などが用いられる。DAB法は感度がよく、妨害もほとんどない。

2) テルル

重量法 セレンを分離した溶液を水でうすめ、塩酸濃度を2~4Nとし、二酸化いおうを通じてテルルを析出させ、セレンと同様に操作して重量をはかる方法が用いられる(28.5参照)。

吸光光度法 分離法で述べたDDTC法がある。EDTAを共存させたpH8.5の溶液からDDTCの錯塩を四塩化炭素で抽出し、428nm付近の吸光度を測定する。呈色が退色しやすい欠点がある。このほかにビスムチオールを用いる吸光光度法³⁾、微量(0.1ppm以上)のテルルの分析には接触分析法⁴⁾が行われる。

28.4 鉱石中のセレン定量方法

公定分析法としては、日本工業規格にJIS M 8134-1961「鉱石中のセレンの分析方法」があり、DAB吸光光度法が規定されている。ここでは、セレン、テルルを同一試料から定量する重量法とJIS法を述べる。

28.4.1 還元重量法

試料5g(Wg)^{注1)}をビーカー(1l)に正しくはかり取り、塩素酸カリウム30g、塩酸(1+3)500~700mlを加えてかき混ぜ、砂浴上で加熱し、徐々に分解する。加熱を続けて塩素を追い出したのち、濾紙(5種B)2枚を重ねて、ビーカー(1l)に濾過し、温水で洗浄する。濾・洗液に金属亜鉛³⁰~50gを加えて一週間放置し、セレン、テルルを還元して沈殿させる。これを濾紙(5種C)で濾過し、ビーカーに付着した沈殿はポリスマンでこすり取り、濾紙上に洗い移す。はじめに塩酸(1+10)で、つぎに水で洗浄する。沈殿をビーカー(300ml)に洗い落とし、濾紙に付着した沈殿は温硝酸(1+2)で洗い、ビーカーに入れる。硝酸10~20mlを加え、水浴上で加温溶解し、これをもとの濾紙で濾過し、温水で十分に洗浄する。濾・洗液はビーカー(300ml)に受け、水浴上で蒸発乾固する。塩酸(9+1)100mlを加え、少し加温して^{注2)}溶解し、二酸化いおうを通じてセレンを沈殿させる。重量既知のガラス濾過器(G4, w_1 g)^{注3)}を用いて濾過びん(250ml)に吸引濾過し、ビーカーに付着した沈殿はポリスマンでこすり、塩酸(9+1)で洗い移す。塩酸(9+1)で沈殿を2,3回洗浄したのち、水で洗浄し、最後にエチルアルコール(95vol%)で2,3回洗浄する^{注4)}。沈殿をガラス濾過器とともに105~110°Cで30分間乾燥し、デシケーター中に放冷後、その重量(w_2 g)をはかる。次式により試料中のセレン含有率(Se%)を求める。

$$\text{セレン(\%)} = \frac{w_2 - w_1}{W} \times 100$$

注 1) 硫化鉄鉱、硫化銅鉱などセレンが微量の場合は、10~20gを採取する。この場合、1つのビーカーで処理しては分解しにくいので約5gずつに分けて処理すると分解しやすい。

2) 煮沸するとセレンが揮散するから注意しなければならない。

注 3) ガラス濾過器を塩酸で煮沸したのち、はじめ水で、つぎにエチルアルコールで洗浄し、105～110°C で30分間乾燥し、デシケーター中で放冷後、その重量をはかる。

4) 濾過びん中の濾・洗液はテルルの定量に用いることができる。

28.4.2 DAB 吸光光度法⁵⁾

試料0.5～1.0 g (Wg) をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、時計ざらで覆い、硝酸30～40 ml^{注5)} を徐々に加え、砂浴上で低温で分解する。分解後、時計ざらを取除き、約5 ml になるまで濃縮する^{注6)}。少量の水を加え、濾紙 (5種C) でメスフラスコ (100 ml) に濾過し、水で洗浄したのち^{注7)}、水で定容とする。この溶液の一定量 (V ml)^{注8)} をビーカー (200 ml) に分取し、EDTA 溶液 (0.1 M) 15 ml^{注9)} および水を加えて30～40 ml^{注10)} とし、アンモニア水およびぎ酸 (85%) を用いて pH を正しく2.5^{注11)} に調節する。この溶液に DAB・4 塩酸塩溶液 (0.5%、使用のつど調製する) 2 ml を加え、振混せて40分間放置する。つぎにアンモニア水を加えて pH を約6.0^{注12)} に調節し、分液漏斗 (150 ml) に移し入れ、水を加えて液量を約50 ml とする。これにトルエン^{注13)} を正しく10 ml 加え、30秒間激しく振混ぜたのち静置する。水相を捨て、トルエン相を分液漏斗の脚部に詰めた脱脂綿を通して濾過し、その一部を吸収セル (1 cm) に移し入れ、トルエンを対照として、波長420 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注13)} からセレン量 (a mg) を求め、次式により試料中のセレン含有率 (Sc%) を求める。

$$\text{セレン (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{100}{V} \times 100$$

注 5) 試料が酸化物で溶解しにくい場合は塩酸を添加する。

6) 遊離したいおうをできるだけ溶解する。溶解しにくいときは更に硝酸を加える。

7) 銀 500 μg 以上を含むときは塩酸数滴を加える。

8) セレンとして 5～20 μg となるように分取する。分取量が 25 ml 以上の場合、蒸発して 25 ml 以下とする。また、注7) の処理をしたときは上澄み液を分取する。

9) 鉄などが多量に存在するときは添加量を増加する。

10) この際、硫酸イオンが 150 mg 以上存在するときは、塩化アンモニウム約 5 g を加える。

11) pH メーターを使用する。

12) トルエンの代わりにベンゼンを用いてもよい。

13) 標準セレン溶液 [0.01 mg Se/ml、標準セレン原液 (1.0 mg Se/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0～3 ml (Se として 0～0.03 mg) をビーカー (200 ml) に段階的に正しく分取し、EDTA 溶液 15 ml 添加以降の操作を本文に準じて行って吸光度を測定し、セレン量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

28.5 鉱石中のテルル定量方法

試料 5 g (Wg)^{注14)} をビーカー (1 l) に正しくはかり取り、28.4.1 に従って操作し、セレンを濾別する。濾過びん中の濾・洗液をビーカー (500 ml) に移し、塩酸濃度が約 4 N になるように水でうすめ、二酸化いおうを通じながら砂浴上で静かに煮沸してテルルを沈殿させる。放

冷後、二酸化いおう水（飽和）約50 ml を加え、一夜間放置する。重量既知のガラス濾過器（G4, w_1 g）^{注39} を用いて濾過し、ビーカーに付着した沈殿はポリスマンでこすり取り、塩酸（1+1）で濾過器上に洗い落とす。沈殿を塩酸（1+5）で2, 3回洗浄したのち、水で数回、更にエチルアルコール（95 vol %）で2, 3回洗浄する。沈殿をガラス濾過器とともに105～110℃で30分間乾燥し、デシケーター中で放冷後その重量（ w_2 g）をはかる。次式により試料中のテルル含有量（Te %）を求める。

$$\text{テルル}(\%) = \frac{w_2 - w_1}{W} \times 100$$

注 14) 硫化鉄鉱、硫化銅鉱などテルルが微量のときは10～20 g を採取する。この場合、試料を約5 g ずつに分けて処理し、分解する。

文 献

- 1) ROBINSON, W. O., DUDLEY, H. C., WILLIAM, K. T. and BYERS, H. G. (1934) Determination of selenium and arsenic by distillation. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, vol. 6, p. 274 ~ 276.
- 2) 日本化学会編(1958) 地球化学. 実験化学講座, vol. 14, 丸善, p. 336 ~ 338.
- 3) YOSHIDA, H., TAGA, M. and HIKIME, S. (1966) Spectrophotometric determination of tellurium with bismuthiol II. *Talanta*, vol. 13, p. 185 ~ 190.
- 4) LAKIN, H. W. and THOMPSON, C. E. (1963) Tellurium: A new sensitive test. *Science*, vol. 141, p. 41 ~ 42.
- 5) JIS M 8134 (1961) 鉱石中のセレン分析方法.

29. けい素

Si ; 原子番号 14; 原子量 28.086; 比重 2.0～2.5; 融点 1400～1414℃; 沸点 2335～2600℃; イオン半径 0.42Å; 酸化数 +4

29.1 存在と資源

けい素は地球化学的に親石元素で、天然に遊離して産出することはないが、酸化物（二酸化けい素）やけい酸塩として地球上および宇宙間に広く存在する。地殻中の平均存在量は、けい素として28.15%で酸素について第2位である。石質いん石中には平均21.61%含まれている。

一般に火成岩を構成する造岩鉱物の主なものは、石英、長石類、角せん石類、かんらん石などのけい酸またはけい酸塩鉱物である。これらの鉱物はマグマと呼ばれているけい酸塩溶融体

(または部分的な溶融体)から晶出したものである。火成岩には、けい酸量が比較的少なく、鉄、マグネシウム質鉱物を多量に含む超苦鉄質岩(超塩基性岩)、苦鉄質岩 mafic rock (または塩基性岩)と、けい酸が多く、鉄、マグネシウム質鉱物の少ないけい長質岩 felsic rock (または酸性岩)とがあり、これらの化学成分の変化は、マグマの冷却過程で造岩鉱物の系統的な結晶分化作用に由来するものと考えられている。つまり初期の高温期にはかんらん石、輝石類、角閃石類およびカルシウム分に富む斜長石が晶出し、後期の液相にはカリウムや二酸化けい素が濃集されて最終期には、アルカリ長石、雲母類、石英などが晶出する。

けい酸は風化の過程で、移動性の小さい元素の一つで、残留物中に濃集する傾向がある。また火山ガスを含む溶液または二酸化炭素を含む水によって溶出して、イオンまたはけい酸のゾルやゲルとなって移動する。日本の河川中の平均溶存けい酸量の 19 ppm は、世界の河川の平均量 13.1 ppm に比べて多い。これはわが国が火山岩によって占められる地域の多いことに原因があるものと思われる。

溶液中のけい酸は pH、温度などの環境の変化によって再沈殿する。たん白石、玉髓などの含水けい酸の形で沈殿するものと、カオリン鉱物、イライトなどのアルミノけい酸塩、あるいは緑泥石、海緑石などの鉄けい酸塩の形で沈殿するものがある。これらは土壤中および海底や湖底などの堆積物中などに自生鉱物として生成されるもので、堆積岩中に見られる。

各種の岩石中のけい素の平均含有量を比べるとつぎのようになる。すなわち、超苦鉄質岩 20.5%、玄武岩質岩石 23.0%、花こう岩質岩石 34.7%、けつ岩 7.3%、砂岩 36.8% などである。

けい素は生物体中にも存在し、あらゆる植物中に含まれており、特に竹などにその含有量が高い。また、ある種の微生物、例えばけい藻などは水中に溶けているけい酸から骨格を作る。人間の体の中にも少量含まれている。

二酸化けい素を主体とする鉱物資源はきわめて多いが、結晶質のものと、非晶質のものとの二つがある。けい石、けい砂は前者に、けい藻土、けい酸白土は後者に属する。

一般に、石英 quartz SiO_2 を主成分とする鉱石はけい石とけい砂で、わが国ではその用途によりつぎのような名称が用いられている。すなわち、白けい石(光学ガラス、高級ガラス、石英ガラス、炭化けい素、けい素鉄、製錬融剤原料)、炉材けい石(けい石れんが、けい素鉄原料)、軟けい石(セメント混合、けい石れんが原料)、特殊けい石(ボールミル用玉石、張石)、けい砂(ガラス、陶磁器、鋳物用砂、研磨材)である。

けい石やけい砂は工業先進国で大量に採掘され、消費されている。けい石はペグマタイト、鉍脈(石英脈)、けい岩(チャート)、砂岩から採取されていることが多い。このほか、わが国では火山岩が変質してけい化したもの(静岡県)、赤白、青白けい石(京都府、兵庫県、福井県など)といわれる特殊な産状のものが利用されている。

けい砂は含石英粘土層(いわゆるがいろめ粘土層など)、海岸砂、段丘堆積物などから採取されている。世界的に良質なけい砂はベトナムの Cam Ranh 湾のもので、風化花こう岩中の石英が浅海に堆積し、有機酸などで純化されたものと考えられている。オーストラリアの Flattery Cape の海岸けい砂は日本に輸入されている。

けい藻土(diatomite)は、けい藻(diatom)と呼ばれるほとんど二酸化けい素からなる単細胞藻類の遺骸が水中に堆積して生成された岩石である。少量の粘土鉱物を伴うことがあり、ある種のものには酸化カルシウムの含有量が多い。酸には溶けないが、アルカリ溶液に容易に溶ける。

けい藻土は世界各地にみられるが、米国カリフォルニア州 Lompoc のものが最も有名であ

る。わが国でも^{ひるぜん}蒜山（岡山県）、能登（石川県）をはじめとして各地で採掘され利用されている。

けい酸白土は、いわゆるたん白石 opal $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を主成分とする白土で、後火山作用などにより生成される例が多い。すなわち、火山岩が、酸性の熱水作用により変質を受けて、原岩から K, Na, Ca, Mg, Fe, Al などの成分が溶脱され形成されたと考えられている。その代表的なものは、別府白土（大分県）にみられる。

けい酸塩鉱物や岩石は、資源として種々の用途に使用されている。

長石は石英と同様に普通の造岩鉱物であり、アルカリ岩に含まれる準長石とともに、ガラスや陶磁器の原料に用いられている。長石にはカリウム、ナトリウム、あるいはカルシウムを主成分として含むものがあるが、実際に用いられている長石鉱物として、微斜長石 microcline-パーサイト perthite-曹長石 albite-灰曹長石 oligoclase の成分範囲の化学組成をもつものに限られる。長石は一般にペグマタイトから産出されるが、一部は風化花こう岩や長石に富む砂丘砂（米国カリフォルニア州 Monterey 半島）からも採取されている。

わが国では金丸（新潟県）、城山（島根県）、阿武隈山地（福島県）、^{ございり}御座入（群馬県）などが主な産地である。アプライト（半花こう岩）やアラスカイト alaskite（正長石、微斜長石、石英からなる花こう岩質岩石）も代用長石として利用される。前者の例としてはわが国の釜戸（岐阜県）、^{しがらき}信楽（滋賀県）などで、また後者の例としては米国ノースカロライナ州で採掘されている。

準長石の一つである霞石 nepheline $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ と、これを主成分鉱物とする霞石せん長岩 nepheline syenite がガラス原料として広く用いられている。この岩石および鉱物は、ナトリウムに富むアルカリ岩質マグマから形成されたもので、けい酸分は低く、石英は伴わない。霞石せん長岩は、わが国では知られていないが、世界的には比較的広く分布がみられ、各地で利用されている。最も代表的なものとしてはカナダオンタリオ州の Blue Mountain で、ソ連のコラ半島では、霞石せん長岩中のりん鉱床を採掘しているが、副産物として霞石が回収されている。

けい灰石 wollastonite CaSiO_3 はメタけい酸塩鉱物で、カルシウムの一部が鉄やマンガンで置換されるスカルン鉱物の一つで、接触変成作用を受けた石灰岩中に、層状、レンズ状、塊状で産出する。けい灰石は特殊な磁器、タイル原料に利用される。大規模な鉱床は、米国ニューヨーク州 Essex County の Willsboro、カリフォルニア州 Kern County の Code Siding、ケニアの Kajiado などに存在する。わが国では春日（岐阜県）、於福（山口県）などの鉱山に産する。一般に少量の石英、方解石、ざくろ石、緑れん石などを伴う。

商業的にシリマナイトグループと呼ばれる三つの鉱物、すなわちけい線石 sillimanite、らん晶石 kyanite、紅柱石 andalusite は、いずれも Al_2SiO_5 の化学式をもつ同質多形の関係にある一群の鉱物で、耐火物原料として利用される。これらの鉱物は、いずれも高度の変成作用によって生成された変成岩中に存在し、一部は砂鉱床を形成する。シリマナイトの大規模な鉱床としては、インドの Singhbhum 地方、Assam 地方、南アフリカ共和国の Namaqualand 地方、オーストラリアの Broken Hill などに知られる。らん晶石鉱床はインドカルカッタ西方の Lapso Baru、米国南カロライナ州の Henry Knob、バージニア州 Baker Mountain と Willis Mountain などが代表的である。紅柱石鉱床はソ連カザクスタンに、また砂鉱床は南アフリカ共和国 Transvaal 地方や東シベリアなどにある。わが国ではこれらの鉱物は変成岩中やペグマタイト

に標本的に産するだけである。

粘土は窯業，工業，農業などの分野で広く利用されている。粘土の主成分鉱物となっている粘土鉱物は，含水アルミナけい酸塩である。多量に利用される粘土資源は，粘土鉱物の種類により用途が異なり，主なものはつぎの5種である。

- 1) カオリン鉱物を主成分とするもの……耐火粘土，カオリン質ろう石などで，耐火物，陶磁器用。
- 2) モンモリロナイト montmorillonite $M^{I}_{0.67/2}Al_2(Si_{7.33/2}Al_{0.67/2})O_{10}(OH)_2$ (M^{I} は交換性陽イオン) を主成分とするもの……ベントナイト，酸性白土などで，ボーリング泥水，石油精製用。
- 3) 絹雲母 sericite を主成分とするもの……陶石，絹雲母質ろう石などで耐火物，陶磁器用および粉剤。
- 4) 葉ろう石 pyrophyllite $Al_4(Si_8O_{20})(OH)_4$ を主成分とするもの……ろう石で，耐火物，陶磁器用および粉剤。
- 5) 滑石 talc $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ……農業用および粉剤。

カオリン鉱物を主成分とする粘土のうち，耐火度が高いもの（一般には SK 26以上，鉍業法では SK 31以上）を耐火粘土と呼び，耐火物原料に多く使用される。わが国の例では，堆積性のものとして，けつ岩粘土，あるいは硬質粘土と呼ばれ，夾炭層に伴われて産出する 岩手（岩手県），筑豊（福岡県），常磐（福島県）などと，木節粘土およびがいろめ粘土と呼ばれ瀬戸-多治見地区（愛知県-岐阜県）などに産出するものがある。いずれもカオリナイト kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ と石英が主要構成鉱物である。

熱水性とみなされるカオリン鉱床は一般に規模が小さく，均質性などに難点があるが，大村粘土（長崎県）は例外的に良質で耐火粘土として利用されている。この粘土鉱床は安山岩溶岩の熱水変質作用によって生成されたもので，ハロイサイト halloysite $Al_2Si_2O_{10}(OH)_4 \cdot 2H_2O$ と α -クリストバル石 α -cristobalite SiO_2 からできている。

一方，カオリン鉱物を主成分とする粘土の中で，白色度が高く，白色磁器原料，製紙および紡績用粉剤に用いられるものを「カオリン」と呼んでいる。「カオリン」は熱水変質作用で生成された鉱床に多く産し，対州（長崎県），関白（栃木県），板谷（山形県），勢多（北海道）などが主な産地である。カオリン鉱物は鉱床によって異なり，カオリナイトを主要鉱物とするものと，ハロイサイトを主要鉱物とするものがあり，これらに石英，クリストバル石，絹雲母などを伴って産する。堆積性鉱床に属する「カオリン」は，火山ガラスや凝灰岩が続成作用の過程で変質生成されたものと考えられ，ハロイサイトを主要鉱物としている。神明，苗木（岐阜県）などが代表的である。

花こう岩の風化作用による「カオリン」鉱床はわが国には例が少ないが海外に多くみられ，香港カオリン，Zettlitzカオリン（チェコスロバキア）が著名である。

モンモリロナイトを主成分粘土鉱物とするものに，酸性白土，ベントナイトがある。酸性白土は交換性陽イオンが H^+ ，ベントナイトは Na^+ ， Ca^{2+} で前者は吸着剤や触媒に，後者はボーリング用泥水調整剤，鑄型粘結剤などに用いられる。これらの鉱床は，層状または塊状を示すことが多く，凝灰岩が熱水変質作用あるいは続成作用を受けて生成したものとされている。酸性白土の産地としては糸魚川（新潟県），ベントナイトは磯部-松井田（群馬県），月布鉱山（山形県）である。

絹雲母を主要鉱物とするものとして、絹雲母粘土と絹雲母質陶石がある。

絹雲母粘土は、熱水性金属鉱床の変質母岩、黒鉱鉱床の周辺母岩に多くみられる。陶石は流紋岩や安山岩などが熱水変質作用を受けて生成したものが多く、陶石にはカオリン質、長石質、ろう石質のものもあるが、わが国では絹雲母質陶石が最も多く利用されている。服部（石川県）、泉山（佐賀県）をはじめ、わが国の磁器生産地付近に有名な陶石産地が多い。一般に、この種の陶石は石英、絹雲母を主要鉱物とし、少量のカオリン鉱物、ダイアスポア、葉ろう石、長石などを伴う。

ろう石は、葉ろう石を主要鉱物とする粘土の総称であったが、最近では耐火物やクレー原料に使用されるカオリン質粘土、絹雲母質粘土もこれに含めている。わが国は世界的なろう石産地であり、三石（岡山県）、勝光山（広島県）をはじめ全国に産地があり、流紋岩、安山岩などを母岩にしている。

滑石は理論的には63.5%の SiO_2 を含有し、陶磁器のうわぐすり、ステアタイト磁器、粉剤として用いられる。滑石は他のマグネシウムを含むけい酸塩や炭酸塩から変質作用で生成される。中国東北地方の大石橋は、マグネサイト・ドロマイトの産地として著名であるが、大規模な滑石鉱床も発達している。この滑石鉱床は、マグネサイト層とドロマイト層との境界に近いドロマイト中にある。米国は世界第1の滑石生産国であり、その中心はニューヨーク州 Gouverneur 地方である。この地方は、プレカンブリア時代のけい質ドロマイト片岩を主体とする変質性堆積岩累層中の、透角せん石-直せん石-じゃ紋石-滑石片岩が滑石鉱床として採掘されている。米国第2の産地であるカリフォルニア州には、プレカンブリア時代のものと、オルドビス、シルル紀のものがあり、いずれも変質ドロマイト層を母岩としている。わが国の滑石は、これらのものとは異なり、じゃ紋岩に伴うものが採掘対象となっており、したがって滑石の産地はじゃ紋岩分布地帯に限られている。松前（北海道）、宮守（岩手県）、秩父（埼玉県）、多野（群馬県）、日立（茨城県）、別子（愛媛県）、白滝（高知県）、兵庫県下などで採掘されている。

滑石は微粉になりやすいことや脂感のあることが特徴となっているが、「滑石」として利用されているものの中には鉱物学的には他鉱物（例えば、マグネシウム緑泥石）のものがある。

29.2 化学的性質

けい素はIV族Bの炭素族に属し、かっ色無定形（比重2.35、融点1414℃）のものと、灰色金属光沢をもつ結晶性（比重2.33、融点1400℃）のものがある。無定形のは粉末である。結晶性のは硬くて、もろい。半導体としてすぐれた性質をもち、化学的に非常に安定である。

空気中では常温で安定であるが、400℃以上で酸素と、1000℃以上では窒素と反応して、酸化物、窒化物を生ずる。ハロゲンとは反応しやすく、四ふっ化けい素 SiF_4 、四塩化けい素 SiCl_4 、四臭化けい素 SiBr_4 を生じる。通常の無機酸に対しては安定であるが、王水には徐々に侵される。ふっ化水素酸と硝酸の混合溶液には容易に侵され、水酸化アルカリ溶液には水素を発生してメタけい酸イオン SiO_3^{2-} を生じる。

二酸化けい素 SiO_2 は水および酸には溶けないが、アルカリ融解、炭酸塩融解すれば可溶性となる。ふっ化水素酸には溶解する。結晶性のは低温では石英、高温ではクリストバル石 cristobalite、りんけい石 tridymiteが安定である。水晶は石英の単結晶である。非結晶質のものに石英ガラスが知られており、軟化点が高く（1650℃）、膨張係数が小さい。しかし石英ガラス

を長く熱していると、クリストパライトに変わって行く。これを失透と云い、少量のアルカリが加わっていると促進される。含水二酸化けい素は無定形で天然にはけい藻土、水溶液から沈殿脱水させたシリカゲルなどがある。シリカゲルは空気中の水分やある種の気体(ラドンなど)を吸収する。

また金属ナトリウムおよびハロゲン化アルキルを作用させると、けい素-酸素間の鎖状結合をもった有機けい素化合物を生じこれはシリコン、シロキサンなどと呼ばれている。

けい酸塩は、二酸化けい素を種々な金属の酸化物、または炭酸塩などと共融すると、両者が化合して、それぞれの金属のけい酸塩を生じる。金属の酸化物 M_2O と二酸化けい素 SiO_2 との割合は $xSiO_2 \cdot yM_2O$ の一般式で示され、最も簡単なものとしてメタけい酸塩 M_2SiO_3 、オルトけい酸塩 M_4SiO_4 、二けい酸塩 $M_2Si_2O_5$ 、三けい酸塩 $M_2Si_3O_7$ が知られている。アルカリ金属のけい酸塩は水に溶けてアルカリ性を示す。最も知られているものにはけい酸ナトリウムがあり、水ガラスはその一種類である。けい酸ナトリウムには、メタけい酸ナトリウム Na_2SiO_3 、オルトけい酸ナトリウム Na_4SiO_4 、二けい酸ナトリウム $Na_2Si_2O_5$ 、四けい酸ナトリウム $Na_8Si_4O_{20}$ などの種類があり、いずれも水に溶け、酸と加熱すると二酸化けい素を析出する。

長石、沸石、粘土、雲母などのように、けい素の一部をアルミニウムが置換しているものをアルミノけい酸塩という。アルミノけい酸塩は酸に難溶のものが多く、風化を受けたものや、ある種の陽イオンを含むものは鉍酸で分解してけい酸を沈殿するものもある。

つぎにメタけい酸イオン SiO_3^{2-} の主な反応を示す。

希硫酸、希塩酸は、白色のゾルまたはゲル状の含水メタけい酸 $SiO_2 \cdot nH_2O$ を生ずる。試料溶液が濃いときは全体がゼリー状に固まる。これは吸着力が強く、メチレンブルーまたはフクシン溶液によってよく染色されるので水酸化アルミニウムとの判別に利用される。

塩化アンモニウムなどのアンモニウム塩を加えると白色ゲル状のメタけい酸を析出する。

硝酸銀は黄色のメタけい酸銀 Ag_2SiO_3 を沈殿する。この沈殿は硝酸で分解され、またアンモニア水に溶ける。ただし試料溶液がアルカリ性のときはメタけい酸銀が分解してかっ色の酸化銀 Ag_2O となる。

硝酸バリウムまたは塩化バリウムは、白色のメタけい酸バリウム $BaSiO_3$ を沈殿する。この沈殿は酸で分解されてメタけい酸を析出する。

酢酸亜鉛にアンモニア水を添加して透明にしたものを加えたのちアンモニアを駆逐すると、メタけい酸亜鉛 $ZnSiO_3$ が酸化亜鉛とともに沈殿する。

モリブデン酸アンモニウムは、水溶性の錯化合物、けいモリブデン酸 $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$ を生じ黄色を呈する。これは酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどの有機溶媒に抽出される。けいモリブデン酸は還元剤を加えると青色を呈する。

ふっ素イオンが存在すれば安定なけいふっ化水素酸 H_2SiF_6 を生じ、これを加熱すると揮散する。

29.3 分析方法概論

29.3.1 分解方法

酸で溶解できるものと、融解剤で融解を必要とするものがある。一般にけい酸塩鉍物は融

解を必要とするものが多い。また試料をよく粉砕して微粉としたものを使用する。酸分解方法には二酸化けい素以外の成分を溶かし出す方法と二酸化けい素を溶解させる方法とがある。

前者は、試料に塩酸、硝酸、硫酸、過塩素酸、りん酸などが、またはこれらの混酸を添加して加熱、分解する方法で、つぎのような鉱物が分解される。かつれん石 allanite $(\text{Ca}, \text{Mn})_2(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Al})_3\text{O} \cdot \text{OH} \cdot \text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{SiO}_4$, アロフェン石 allophane $1 \sim 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 方沸石 analcite $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 異極 鈹 calamine $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, すい銅 鈹 diopside $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, けい灰鉄鈹 ilvaite $\text{CaFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})\text{Si}_2\text{O}_8$.

後者は白金ざら、テフロンビーカー、プラスチック容器を用いふっ化水素酸を加え、けいふっ化水素酸として溶解する方法と、この溶液を加熱して二酸化けい素を揮散させて分解する方法とがある。

融解法は、試料と融剤を混ぜ合わせ、加熱して融解し、融成物を水または酸で溶解する。融剤の種類、目的によりつぼは白金つぼ、アルミナつぼ、ニッケルつぼなどを使用する。一般的な融剤として無水炭酸ナトリウム、または無水炭酸ナトリウムと無水炭酸カリウムを混合したものを使用する。カリウム塩の存在があとの操作の妨げになる場合は炭酸カリウムは使用しない。

また難溶性鈹物の場合は無水炭酸ナトリウムに無水ほう酸、またはほう酸ナトリウムを混合して融解する方法もある (III. 2. 2. 1参照)。

29. 3. 2 分離方法

沈殿法 試料溶液にふっ化水素酸、塩化カリウムを加え、ふっ化けい素カリウム K_2SiF_6 の沈殿を作り汙別する (III. 2. 2. 2参照)。

また試料溶液に、塩化アンモニウムまたは炭酸アンモニウムを加え加熱すると、白色ゲル状のメタけい酸が沈殿する。炭酸アンモニウムは塩化アンモニウムよりも析出が不完全であるが、ふっ素が共存するときは分離に好都合である。

脱水法 試料溶液に塩酸、硝酸、過塩素酸などを加えて蒸発乾固し、塩酸に溶解し、けい酸を汙別する方法がある。通常塩酸で乾固するが、水浴上では脱水が不十分で一部溶出し、また汙過に時間がかかり、洗浄中にも溶出しやすいので砂浴上で加熱し脱水を完全にする必要がある。硫酸または過塩素酸で十分に白煙を発生させれば完全に脱水が行われるが、汙液から他の成分を定量する場合には使用を考慮する必要がある。

また溶液中にふっ素を含むときは、ふっ化けい素となり揮散するので、白金ざらを用いアルカリ性で蒸発乾固する。一般の岩石中の二酸化けい素定量では2%以下のふっ素の存在は影響がないといわれている¹⁾。

ほう素の影響を除くには蒸発乾固の際に、エチルアルコールを加え、ほう素を揮散させる。

凝集法 試料溶液にポリエチレンオキシド、ゼラチンなどの溶液を加え凝集させる方法で乾固、焼付けの操作を必要としない利点がある (III. 2. 2. 1参照)。

揮散法 けい石のように大部分が二酸化けい素からなる試料や、分離した二酸化けい素などは、これにふっ化水素酸を加えて加熱し、二酸化けい素を揮散させる (IV. 2. 7. 1参照)。

二酸化けい素と共沈する成分の分離 蒸発乾固に使用する酸により種々な元素が共沈する。

塩酸ではタングステン酸，塩化銀，塩化水銀(I)，酸化塩化ビスマス，酸化塩化アンチモンが沈殿する。硝酸ではタングステン酸，メタスズ酸，アンチモン酸，モリブデン酸が沈殿する。硫酸では鉛，バリウム，ストロンチウム，カルシウムなどの硫酸塩が沈殿する。

チタン，ニオブ，タンタルなどはすべての酸で一部分または完全に沈殿する。

タングステン酸はぬれたままの混合沈殿を硝酸アンモニウムとアンモニア水の混合液で温浸するかまたは沈殿を灰化したのち，ピロ硫酸塩で融解し温浸して溶解する。塩化銀は過剰のアンモニア水，シアン化カリウムまたはチオ硫酸ナトリウムなどの溶液で加温すれば溶解する。塩化水銀(I)は強熱すれば揮散し，また温硫酸に硫酸水銀となって溶解する。酸化塩化アンチモンは塩酸および酒石酸を加え加温するか，あるいは硫酸を加え加熱すれば溶解する。希釈する場合は酒石酸を加える。酸化塩化ビスマスは過剰の鉍酸を加えれば溶解する。チタン酸，ニオブ酸，タンタル酸はふっ化水素酸で加熱して二酸化けい素を除去する。メタスズ酸，アンチモン酸はぬれたままの混合沈殿に硫酸を加えて白煙を発生させ，冷水でうすめ直ちに汙過し硫酸(3+100)および温水で洗浄する。または塩酸と塩素酸カリウムを加え蒸発乾固し，希塩酸に溶解し汉過する。硫酸鉛は酢酸アンモニウム溶液と少量の酢酸を加え温浸すると溶解する。

29.3.3 定量方法

1) 重量法

(i) 直接法 塩酸酸性試料溶液を蒸発乾固し，加熱脱水したのち塩酸を加え，可溶性塩を溶解して汉過する。沈殿を強熱して重量をはかり，ふっ化水素酸を加えて二酸化けい素を揮散させたのち，再び強熱して重量をはかり，その減量から二酸化けい素量を求める(Ⅲ.1.4参照)。

上記の方法は蒸発乾固および汉過に長時間を要するので，迅速法として凝集剤を使用する方法が行われている。塩酸酸性試料溶液を蒸発濃縮し，凝集剤としてポリエチレンオキシド溶液を少量加えて含水二酸化けい素を凝集沈殿させる。この沈殿を脱水法と同様に処理して大部分の二酸化けい素を定量し，溶液中の二酸化けい素を吸光光度法(Ⅲ.2.2.1参照)，または原子吸光度法(VII.1.5.5参照)で定量する。

(ii) 間接法 けい石のように，ほとんどが二酸化けい素からなる試料は，試料を強熱して重量をはかったのち，ふっ化水素酸および硫酸を加え，加熱して二酸化けい素を揮散させてはかり，その減量から二酸化けい素量を求める(IV.2.7.1参照)。

2) 容量法 試料溶液に，ふっ化水素酸および塩化カリウムを加え，けいふっ化カリウムを沈殿させ，汉過し，沈殿を温水に溶かし，水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する(Ⅲ.2.2.2参照)。

3) 吸光光度法 試料溶液にモリブデン酸アンモニウム溶液を加えると，けいモリブデン酸となり黄色を呈する。この吸光度を測定するモリブデン黄法(IV.2.7.1参照)と，二酸化けい素量が少なく黄色の呈色が弱いとき，還元剤を加えて生ずる青色の吸光度を測定するモリブデン青法(Ⅲ.2.2.1参照)がある。コロイド状の二酸化けい素はモリブデン酸と反応しないので，水酸化ナトリウムまたはふっ化水素酸を加えてイオン化させておく必要がある。

文 献

- 1) PECK, L. C. (1964) Systematic analysis of silicates. *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1170, p. 25 ~ 26.

30. す ず

Sn ; 原子番号 50; 原子量 118.69; 比重 7.28 (β); 融点 231.9°C; 沸点 2270°C; イオン半径 0.93 Å (+2), 0.69 Å (+4); 酸化数 +2, +4

30.1 存在と資源

すずは最も古くから知られた金属の一つで、青銅時代と呼ばれる太古から用いられていた。地殻中では親銅性と親石性の両方に属する元素であるが、存在量は非常に少なく 2 ppm である。

火成岩中には花こう岩-ペグマタイトに多く含まれる。これはすずがマグマ分化過程で主にハロゲンと化合して挙動し、火成岩の造岩鉱物の結晶格子内に入れずに残液に濃縮するためである。したがって平均含有量は、超苦鉄質岩 0.5 ppm, 玄武岩質岩 1.5 ppm, 花こう岩質岩 1.5 ~ 3.0 ppm である。

堆積岩中の平均含有量は、けつ岩 6 ppm, 砂岩および炭酸塩岩は 0. n ppm である。

土壌や陸水中にはほとんど存在せず、河川水中には 0.04 ppb という値が報告されている。海水中には 0.8 ppb 含まれ、主にヒドロキソ錯体の形で存在する。沿岸堆積物では 21 ppm, 遠洋性深海粘土中には 20 ppm, マンガン団塊のあるものは 200 ppm 程度含んでいる。

最も重要なすず鉱物は、すず石 cassiterite SnO_2 とおうしゃく(黄錫) 鉱 stannite $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ である。すず石の晶相は鉱床の生成温度により変化するといわれ、ペグマタイトに産する粒状八面体のものから、浅熱水性低温鉱床にみられる針状のもの (needle tin) やゲル状沈殿による針状集合体 (wood tin) などいろいろの形態で産する。またおうしゃく鉱は風化すると含水すず石 hydrocassiterite (ゲル状の H_2SnO_3) に変質する。

このほか、すずはカンフィールドイト canfieldite Ag_8SnS_6 , テーライト teallite PbSnS_2 , フランケイト franckeite $\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$, シリンドライト cylindrite $\text{Pb}_3\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{14}$ などの硫化鉱物としても産するが、まれである。また四面銅鉱がすずを含む場合もある。

資源としてのすずの産状は「山すず」鉱床と「砂すず」鉱床に大別される。量的には後者が全生産の約75%を占めるが、成因的には「山すず」の風化残留濃集作用により形成されたものである。

いわゆる「山すず」鉱床は種々の形式に分類されている。すなわち、含すず花こう岩、含すずペグマタイト、接触交代すず鉱床、含すず気成鉱床、熱水性鉱床 (深熱水性~浅熱水性、一部ははん岩すず鉱 porphyry tin), 噴気孔形すず鉱床などである。

すず鉱床の分布は地域偏在性が大きい。東南アジア (中国南部, ビルマ, タイ, マレーシア, インドネシア) の中生代の花こう岩地帯は世界最大のすず鉱床濃集地帯で、主として気成

-高温熱水性鉛床に由来する砂鉛床が採掘されている。

その他、ポリビア、ナイジェリア、ザイール、ウガンダなどが著名な産地であり、イギリスの Cornwall 地方、東ドイツの Erzgebirge は歴史的に古い産地である。

わが国でも各地で小規模に採掘されてきたが、生野、明延鉛山（兵庫県）、見立、豊栄鉛山（大分-宮崎県境）が特に有名である。いわゆる「砂すず」鉛床としては苗木地方（岐阜県）で採掘されたことがある。

現在わが国の場合は、ほとんどが輸入に頼っているが、輸入精鉛の品位は、すずとして70%以上、不純分としては鉄および三酸化タングステンがそれぞれ5%以下、いおう1%以下、ひ素0.1%以下、銅、鉛、ビスマス、アンチモンの含量で0.1%以下が基準となっている。

30.2 化学的性質

すずはIV族Bに属し、両性元素である。

金属すずは、13.2~161°Cの間では正方晶系で白色すず（正方すずまたはβ-すず）と呼ばれており、銀白色光沢があり展・延性に富み、すずはくを作ることもできる。13°C以下では立方晶系の灰色すず（α-すず）、161°C以上では斜方晶系の斜方すず（γ-すず）に変化し、非常にもろくなり容易に粉末にすることができる。マイナス数10度に長く放置すると急速に灰色すずに転移し、粉末化してしまう。この現象をすずペストと称している。なお1200°C以上ではかなり揮発性である。すずは他の金属に比べて融点が低く、種々の金属と合金を作る。銅との合金は青銅、鉛との合金はハンダ、鉛、アンチモンとの合金は活字金として、また鉄板の表面をすずで覆ったものはブリキとして利用されている。

金属すずは、空気中および水中では安定であり、希鉛酸に対しても比較的安定である。濃塩酸には水素を発生しながら溶解し、塩化すず(II) SnCl_2 を生成する。冷希硝酸には徐々に溶解し、硝酸すず(II) $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ と硝酸アンモニウムを生ずるが、濃硝酸には激しく侵されてメタすず酸 $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を沈殿する。熱濃硫酸には二酸化いおうを発生しつつ徐々に溶ける。熱アルカリ溶液には水素を発生しつつすず酸イオン $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ を生成して溶解する。

すざイオンは定性分析第2属に属し、酸性溶液に硫化水素を通ずると硫化物として沈殿する。

つぎにすず(II)および(IV)イオンの主な反応を示す。

すず(II)イオン 通常 Sn^{2+} として表現しているが、実際には $\text{Sn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnOH}^+ + \text{H}^+$ として存在し、酸性硫酸イオンに匹敵する酸の強さを与える。硝酸、過塩素酸酸性でpHが0.5以上になると加水分解する。水酸化アルカリ、炭酸アルカリ溶液またはアンモニア水を加えると、水酸化すず(II) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ が沈殿する。この沈殿は酸に可溶であるが、水酸化アルカリの過剰にも溶解し、亜すず酸イオン $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ となる。亜すず酸イオンを含む溶液を煮沸すると、自己酸化還元反応が起って、金属すずとすず酸イオンを生ずる。

硫化水素を通ずると、酸濃度が低いとき（約0.3N以下）では黒かっ色の硫化すず(II) SnS が定量的に沈殿する。この際、多量のしゅう酸または塩化アンモニウムの存在は沈殿の生成を妨害する。硫化すず(II)の沈殿は濃酸（5N以上）、水酸化アルカリおよび多硫化アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ に溶解する。

弱酸性または中性溶液にしゅう酸を加えると白色結晶性のしゅう酸すず(II) SnC_2O_4 を沈殿

するが、試薬の過剰に溶ける。またフェリシアンイオンを加えるとフェロシアン化すず(II) $\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の沈殿を生ずる。この沈殿は塩酸に溶解する。

すず(II)イオンは還元性 ($E_0 = -0.15 \text{ V}$) があり、塩化第一すず溶液が分析上しばしば用いられる。これは鉄(III)イオンを鉄(II)イオンに、水銀(II)イオンを水銀(I)イオンまたは水銀に、金(III)イオンを金(カシウス紫金)に、ひ素(V)イオンをひ素(III)イオンまたはひ素にそれぞれ還元する。塩化すず(II) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は水を加えると加水分解し、水酸化塩化すず(II) $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ を沈殿するので、通常塩酸(6 N以上)で加温溶解したのち水でうすめる。塩化すず(II)はエチルアルコールにも溶解する。

すず(IV)イオン 水酸化アルカリ、炭酸アルカリ溶液またはアンモニア水を加えると、白色ゲル状沈殿のオルトすず酸(α -すず酸) $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を生ずる。この沈殿は酸およびアルカリの過剰に溶けるが、放置すると次第に酸にもアルカリにも溶けなくなり、金属すずが硝酸と反応して生ずるものと同じ形のメタすず酸(β -すず酸)に変化する。

硫化水素を通ずると黄色の硫化すず(IV) SnS_2 を沈殿する。この沈殿は水酸化アルカリ、多硫化アンモニウム溶液に溶解する。硫化すず(IV)は、すずはくといおう粉末および塩化アンモニウムを融解しても得られるが、このようにして作った硫化すず(IV)は、希塩酸および希硝酸にも溶けず、ぎ金(偽金)として金ばくの代用となる。

しゅう酸を加えるとトリオクサラトすず酸イオン $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ を生ずる。EDTAとは酸性溶液(pH 1~6)で1:1の水溶性キレートを生成するが、酒石酸、しゅう酸、ふっ化水素酸などが存在すると反応を妨害する。アルカリ性では反応しない。

30.3 分析方法概論

30.3.1 分解方法

すず石の場合はすべてアルカリ融解を行う。融解剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、過酸化ナトリウムなどをそれぞれ単独で用いる場合と、無水炭酸ナトリウムと過酸化ナトリウム、いおう粉末、ほう酸などの混合物を用いる場合がある。またよう化アンモニウムとともに強熱し、塩酸で抽出する方法がけい酸塩岩石や地化学探査試料の分解に適していると言われる¹⁾。

硫化物として含まれる試料の場合は、硝酸、王水などで分解する。ただし、王水で分解する際そのまま乾固すると塩化すず(II)(沸点114°C)として揮散する恐れがあるので、硫酸を加えて蒸発しなければならない。

岩石試料の場合は、ふっ化水素酸、硝酸、硫酸、過塩素酸などの混酸で加熱して分解する。

30.3.2 分離方法

沈殿法 すずは、硝酸、硫酸、過塩素酸などとともに強熱すると、メタすず酸となって沈殿するので、これらの酸に溶解する多くの元素と分離することができる。

塩酸酸性(0.2~1 N)または硫酸酸性(0.5~6 N)溶液に硫化水素を通ずると、すずは銅、鉛、ビスマス、カドミウムとともに定量的に沈殿する。これらの沈殿を多硫化アンモニウムで処理すると銅、鉛、ビスマス、カドミウムなどは溶解せず、すず、アンチモン、ひ素は溶

解する。

すず(IV)、銅(II)、アンチモン(III)、ひ素(III)の各イオンを含む塩酸酸性溶液(0.2N)にふっ化水素酸を加え濃度を0.45Nとするか、またはしゅう酸を多量に加え硫化水素を通ずると銅、アンチモン、ひ素は沈殿するが、すずは沈殿しない。

アンモニウム塩の存在で強アンモニア性になると、すずは沈殿するが銅、ニッケル、コバルトはそれぞれ錯イオンを生成して沈殿しない。

微量のすずの場合は、硝酸酸性溶液に硫酸マンガンを加え、過マンガン酸カリウム溶液を滴加して煮沸し、二酸化マンガンの沈殿を作り、これにすずを共沈させてクロム、モリブデン、バナジウム、タングステン、コバルト、銅、鉛、鉄などと分離することができる。ビスマス、ひ素、アンチモンはすずと共沈する(III.8.17参照)。

溶媒抽出法　すず(II)イオンを含む溶液による化カリウムおよび硫酸をとともに、1.5Mになるように加え、エチルエーテル、クロロホルムなどで抽出するとモリブデン、タングステン、アルミニウムと分離できる²⁾。すず(IV)イオンはふっ化水素酸酸性(4.6N)でエチルエーテルによりひ素、アンチモン、セレン、モリブデンとともに抽出されるが、マンガン、ニッケル、クロム、コバルト、ガリウム、ビスマス、テルルなどは抽出されない³⁾。また微酸性溶液(pH 2.5 ~ 6.0)から、オキシソールクロロホルムで、塩酸酸性溶液(1.5 ~ 3N)からクペロンクロロホルム、クペロン酢酸エチルでそれぞれ定量的に抽出される⁴⁾。このほか、塩酸酸性溶液(8N)からMIBKで抽出する方法もある⁵⁾。

蒸留法　ハロゲン化すず(IV)が揮発性であることを利用して、蒸留分離法も行われ、タングステン、チタン、銅、バナジウム、クロム、アンチモン、モリブデンなどからすずを分離するのに用いられる。すなわち、硫酸の存在下で臭化水素酸を加え200~220℃で、過塩素酸の存在で塩酸または臭化水素酸を加え200~220℃で蒸留する⁶⁾。

イオン交換法　すずは塩酸酸性溶液(7N)でクロロ錯塩を生成し、陰イオン交換樹脂に吸着され、鉛、ニッケル、アルミニウム、クロム(III)、ひ素(V)などと分離できる⁷⁾。また、トリオクサラトすず酸塩を生成させ、陽イオン交換樹脂を通すと大部分の金属イオンは吸着されるが、すずは吸着されない。またアンチモンとは強酸性陽イオン交換樹脂で分離する方法がある。

30.3.3 定量方法

1) 重量法　メタすず酸として沈殿させ、硝酸(1+19)で洗浄後強熱し、 SnO_2 として重量をはかる。不純物の多いときは強熱したのちに無水炭酸ナトリウムといおう粉末を加えて融解し、温水で溶解後濾過し、濾液を酢酸酸性とし、硫化水素を通じ、硫化物として沈殿させて濾過する。沈殿を強熱して SnO_2 として重量をはかる。このほか、直接硫化物(SnS_2)として沈殿させ、濾過して強熱後重量をはかる方法もあるが、現在ではほとんど用いられることはない。

2) 容量法　一般には、塩酸酸性溶液に金属ニッケル、アンチモン、鉛などを入れてすず(IV)イオンをすず(II)イオンに還元し、でんぷん指示薬を加えてよう素標準溶液で滴定する。この方法では銅は3%まで影響しないが、ひ素およびアンチモンが存在する場合は滴定時の塩酸濃度が3N以上でなければならない。硝酸、タングステン、モリブデン、バナジウムの存在は妨害するので、メタすず酸として沈殿させたのちアルカリ融解し、塩酸酸性としてから還元

し、滴定する (30.4参照)。

EDTAは酸性ですず(IV)イオンとキレートを生成するが、反応速度が遅いことと適当な金属指示薬がないため直接滴定はできない。すず(IV)イオンを含む溶液 (pH 5 ~ 6) に過剰の EDTA 標準溶液を加え、XO指示薬を用いて鉛標準溶液で逆滴定する。つぎにふっ化ナトリウムを加えると、すず(IV)イオンはふっ素と錯イオンを生成し、当量の EDTA を遊離するので、これを再び鉛標準溶液で滴定して間接的に定量する。このほか pH 2 でXOを指示薬として硝酸トリウム標準溶液で逆滴定する方法もある。

3) 吸光光度法 すず(II)イオンに対しては、モリブデン青法、カコテリン法、ジチオール法、すず(IV)イオンに対しては、ヘマトキシリン法、フェニルフルオロン法などが用いられる。

モリブデン青法は、モリブデン酸アンモニウムを加え、すず(II)イオンによって還元されて生ずる青色の吸光度を 700 nm 付近で測定するが、酸濃度、温度などの影響を受けやすい。カコテリン法⁹⁾は酸性溶液でカコテリンと反応して生ずる紫色の吸光度を 550 nm 付近で測定する。感度はよいが、試薬の純度がよくないと呈色が悪い。また妨害元素 (アンチモン、チタン、モリブデン、タングステン、いおうイオンなど) が多いため、二酸化マンガンを吸着分離したり、溶媒抽出分離したのち用いられる。ジチオール法⁹⁾は酸性溶液中で生ずる不溶性化合物の赤色の吸光度を分散剤を入れて 530 nm 付近で測定する。妨害元素 (ひ素、アンチモン、モリブデン、鉄、銅、鉛、タングステン、りん酸、ふっ素イオンなど) が多いため、蒸留分離したのち用いられる。ヘマトキシリン法¹⁰⁾は、再現性はよいが感度が悪いので、ヘマトキシリンを過酸化水素で酸化した「酸化ヘマトキシリン」を用い、pH 8 で赤色の吸光度を 550 nm 付近で測定する。鉄、アンチモン、チタン、ビスマスなどが妨害するので、二酸化マンガンを吸着分離したのち用いられる。フェニルフルオロン法¹¹⁾は pH 3 で生ずる赤色の吸光度を分散剤を加えて 510 nm 付近で測定する。ゲルマニウム、鉄、りん酸などが妨害する。

このほか、すず(II)イオンは6-ニトロ-2-ナフチルアミン-8-スルホン酸によって青色のけい光を発するので、けい光定量が可能である。

30.4 鉱石中のすず定量方法

すず鉱石は、原鉱は酸化すず(IV)として 1%前後の場合が多いが、精鉱では50%以上のものが普通である。微量の場合については、30.5 岩石中のすず定量方法で吸光光度法を述べるので、ここではすずを多量に含む試料を対象としたよう素滴定法を詳述する。すず鉱石のよう素滴定法は、日本工業規格 JIS M 8127-1962「鉱石中のすずの分析方法」にも規定されている方法である。

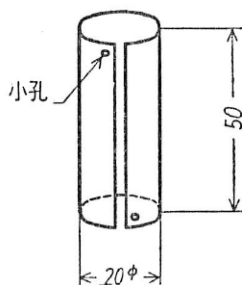
試料 0.5 ~ 1.0 g (Wg)^{註1)} をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、硝酸 10 ml を加え砂浴上で加熱し蒸発乾固する。約10分間加熱を続けたのち放冷し、硝酸 (1 + 1) 約 10 ml および熱水 30 ~ 40 ml を加え、加温して可溶性塩を溶解する。濾紙 (5種C) で濾過し、ビーカーに附着している沈殿は完全に濾紙上に移す。濾紙は温硝酸 (1 + 50) で十分洗浄する (濾液は不要)。沈殿はもとのビーカーに洗い移し、硝酸アンモニウム溶液 (硝酸アンモニウム約 20 g をアンモニア水 (1 + 1) 100 ml に溶かす) 約 20 ml を加えて煮沸したのち、再びもとの濾紙で濾過し、アンモニア水 (1 + 50) で数回洗浄する (濾・洗液は不要)^{註2)}。沈殿を濾紙ごとニ

ッケルるつぼ (30 ml) に移し入れ、乾燥後濾紙を低温で灰化する。過酸化ナトリウム約 5 g を加えてよくかき混ぜたのち、更に約 1 g で覆う。初めは低温で加熱し、次第に温度を上げて暗赤熱程度とし、完全に融解する^{注3)}。放冷後、ニッケルるつぼをビーカー (300 ml) 中に置き、温水約 100 ml を加えて直ちに時計ざらで覆う。激しい反応が終わったならば時計ざらを水洗して除き、ガラス棒でニッケルるつぼを取出し温水で洗浄する。つぎに塩酸 70 ml を徐々に加えたのち、三角フラスコ (500 ml) に洗い移し、水で約 250 ml とする。これにニッケルシリンダー^{注4)}を入れ、還元用キャップ^{注5)}をつけ、キャップに水約 50 ml を入れ、徐々に加熱して溶液中の鉄(III)イオンの色が消失するまで還元する。少し放冷してキャップ内の水を三角フラスコ内に逆流させたのち、キャップ内に炭酸水素ナトリウム溶液 (飽和) 50 ml を入れ、再び約30分間加熱してすず(IV)イオンをすず(II)イオンに完全に還元する。放冷後、流水で三角フラスコを冷却し^{注6)}キャップをはずし、ニッケルシリンダーを水洗して取出す。よう化カリウム 2 ~ 3 g およびでんぶん指示薬約 5 ml を加えて、N/10 よう素標準溶液で滴定し、最後の 1 滴で青紫色を呈する点を終点 (v ml) とする。

つぎの式から、試料中のすず含有率 (Sn%) を求める。

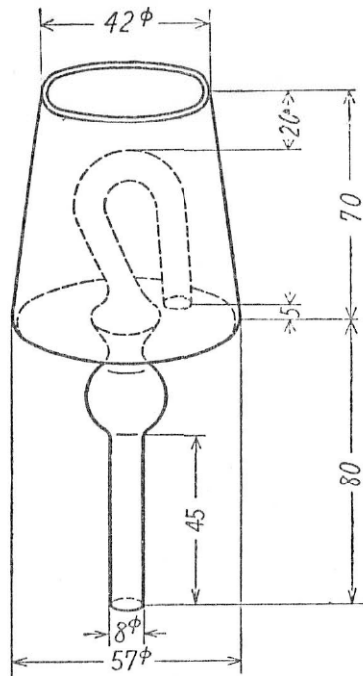
$$\text{すず(\%)} = \frac{0.005935 \times v}{W} \times 100$$

- 注 1) すずとして 0.03~0.30 g になるようにはかり取る。
 2) 試料中にタングステンを含まない場合は、この操作を省略してよい。
 3) 融解時間は、通常 5 ~ 6 分間とする。
 4) ニッケルシリンダーは厚さ約 1.5 mm の純ニッケル板で、第 II-12 図のようなものを用いる。ニッケルるつぼのふたを丸めて用いてもよい。



第 II-12 図 ニッケルシリンダー
(単位 mm)

- 5) 還元用キャップは、厚さ 1~1.5 mm の硬質ガラスを用い、原則として第 II-13 図のようなものを用いる。三角フラスコとの接合にはゴムせんを用いてもよいが、三角フラスコとの共通摺り合せとしておくとう便利である。



第II-13図 還元用キャップ
(単位 mm)

注 6) この間、キャップ内の溶液が不足しないように、ときどき炭酸水素ナトリウム溶液（飽和）を追加する。

備考 試料中にタングステンを多量に含む場合は、試料を本文と同様に操作して分解、濾過したのち、残さを硝酸アンモニウム溶液処理を行うことなく過酸化ナトリウムで融解して冷却後、ビーカー（500 ml）中に置き、酒石酸溶液（10%）約 100 ml を加えて融成物を溶解する。ろつぼを水洗して取除き、塩酸（1 + 1）を少量ずつ加えて中和し、2 ~ 3 ml 過剰に加える。水約 250 ml にうすめ、硫化水素を通じて硫化すずを完全に沈殿させる。約 1 時間静置後^{注7)} 濾紙（5 種 B）で濾過し、洗浄液 [酒石酸溶液（2%）に硫化水素を飽和させたもの] で十分に洗浄する。沈殿は少量の水でもとのビーカーに洗い落とし、濾紙に付着した沈殿は塩素酸カリウム塩酸溶液 [塩素酸カリウム 5 g を塩酸（1 + 1）100 ml に溶解する] 約 30 ml を少量ずつ滴加して溶解し、温塩酸（2 + 100）で十分に洗浄し、主沈殿に合わせる。水浴上で加温して沈殿を完全に溶解したのち、二酸化炭素を通じて遊離の塩素ガスを追い出したのち^{注8)}、三角フラスコ（500 ml）に洗い移し、塩酸 50 ml を加えて水で約 250 ml とする。以下本文と同様に操作して N/10 よう素標準溶液で滴定する。

注 7) 沈殿が少量の場合は、室温で約 3 時間以上静置して完全に沈殿を熟成させる。

8) 二酸化炭素を通ずるかわりに、静かに加温して遊離塩素を追い出してもよい。

30.5 岩石中のすず定量方法¹²⁾

試料 1 ~ 3 g (Wg)^{注9)} を白金ざら(75 ml) に正しくはかり取り, 水で湿し, 硫酸 (1 + 1) 2 ml, 硝酸 2 ml およびふっ化水素酸 10 ~ 20 ml を加えて加熱する. 硫酸の白煙が発生し始めたらいったん放冷し, 白金ざらの内壁を水洗したのち蒸発乾固する^{注10)}. これにピロ硫酸カリウム 2 ~ 3 g を加え, 熱板上で水分を揮散させたのち内容物が飛散しないように注意して融解する. 放冷後, 温硫酸 (1 + 10) 約 10 ml を加えて加温し, 融成物を溶解する. 冷却後, 分液漏斗(100 ml) に洗い移し, 硫酸 (1 + 1) を約 9 N となるように加え, よう化カリウム溶液 (83 w/v%, 使用のつど作る) 2.5 ml を加えて振混ぜる. トルエン 10 ml を加えて 2 ~ 3 分間激しく振混ぜて静置する. 水相を捨て, トルエン相による化カリウム洗浄溶液 [硫酸 (1 + 3) 25 ml とよう化カリウム溶液 (前出) 2.5 ml を混ぜ合わせる] 5 ml を加えて振混ぜ, 静置後水相を捨てる. つぎに水 5 ml を加え, 水酸化ナトリウム溶液 (20%) をトルエン相の桃色が消えるまで滴加し, 更に 2 滴過剰に加える. 約 30 秒間激しく振混ぜ, 静置後水相をビーカー (100 ml) に移す. トルエン相に水酸化ナトリウム溶液 (0.4%) 3 ml を加えて振混ぜ, 水相をビーカー (100 ml) に集める. 分液漏斗中のトルエン相は保存しておく. ビーカー (100 ml) 中の溶液に塩酸 (5 + 7) 2.5 ml を加え, 遊離したよう素の黄色が消えるまでアスコルビン酸溶液 (5%, 使用のつど作る) を滴加する. ピペットでピロカテコールバイオレット溶液 (0.5%, 使用のつど作る) 2 ml を加えて振混ぜる. 分液漏斗中のトルエン相に酢酸ナトリウム溶液 (20%) 5 ml を加え, 振混ぜることなく水相をビーカー (100 ml) 中の溶液と合わせる. pH メーターを用い, アンモニア水 (1 + 3) を滴加して pH 3.8 ± 0.1 に調節したのち, メスフラスコ (50 ml) に洗い移し, 水で定容とする. 約 30 分間放置後, この溶液の一部を吸収セル (1 cm)^{注11)} に取り, 空試験液を対照として波長 552 nm 付近で吸光度を測定し, あらかじめ作成してある検量線^{注12)} からすず量 ($a \mu\text{g}$) を求め, 次式により試料中のすず含有量 (Sn ppm) を求める.

$$\text{すず (ppm)} = \frac{a}{W}$$

注 9) すずとして 20 μg 以下となるようにはかり取る.

10) ピロ硫酸カリウムで融解しない試料の場合は, 硫酸白煙を発生させて乾固したのち, 硫酸 (1 + 4) 1 ml および水約 5 ml を加えて加温し, 濾紙 (5 種 C, 7 cm) で濾過する. 温水で数回洗浄したのち, 濾紙ごとニッケルるつぼ (30 ml) に移し入れ, 低温で濾紙を灰化する. 水酸化ナトリウム 1 ~ 2 g を加えて融解し, 融成物を温水に溶解し, さきの濾液と合わせる. この溶液を分液漏斗 (100 ml) に移し, 硫酸濃度を約 9 N として以下本文と同様に操作する.

11) 吸光度の低い場合は, 2 ~ 5 cm の吸収セルを用いる.

12) 標準すず溶液 [2 μg Sn/ml, 標準すず原液 (1.0 mg Sn/ml) を硫酸 (1 + 5) で正しく 50 倍にうすめ, 更に水で正しく 10 倍にうすめる] 0 ~ 10 ml (Sn として 0 ~ 20 μg) をビーカー (50 ml) に段階的に正しく分取し, 水 10 ml および水酸化ナトリウム溶液 (20%) 1 ml を加えて振混ぜる. 塩酸 (5 + 7) 2.5 ml を加え, ピペットでピロカテコールバイオレット溶液 (0.5%) 2 ml および酢酸ナトリウム溶液 (20%) 5 ml を加える. アンモニア水 (1 + 3) で pH を 3.8 ± 0.1 に調節したのちメスフラスコ (50 ml) に洗い移し, 水で定容とする. 以下本文と同様に操作してすず量と吸光

度との関係線を作成して検量線とする。

文 献

- 1) JEFFERY, P. G. (1970) *Chemical methods of rock analysis*. Pergamon Press, Oxford, p. 437.
- 2) IRVING, H. M. and ROSSOTTI, F. J. C. (1952) The solvent extraction of group III B metal halides. *Analyst*, vol. 77, p. 801 ~ 812.
- 3) 北原三郎 (1949) 種々なる元素の弗化物或は弗酸溶液のエーテル抽出について. 科研報告, vol. 25, p. 165 ~ 167.
- 4) GENTRY, C. H. R. and SHERRINGTON, L. G. (1950) Extraction and photometric determination of some metals with 8-hydroxyquinoline. *Analyst*, vol. 75, p. 17 ~ 21.
- 5) 後藤秀弘・柿田八千代・古川 洸 (1958) メチルイソブチルケトンによる金属塩の抽出および定量の研究 (第1報) 鉄, アンチモン, スズ, ヒ素, セレン, テルルおよびゲルマニウムの主として塩酸溶液からの抽出について. 日化, vol. 79, p. 1513 ~ 1520.
- 6) KOLTHOFF, I. M. and ELVING, P. J. (eds.) (1961) *Treatise on analytical chemistry*. Part II, vol. 3, Interscience, New York, p. 340.
- 7) ARIEL, M. and KIROWA, E. (1961) The anion-exchange separation of tin, antimony, lead and copper. *Talanta*, vol. 8, p. 214 ~ 222.
- 8) 後藤秀弘・柿田八千代 (1952) 諸種地金中の微量アンチモンの新しき定量法. 金属誌, vol. 16, p. 560 ~ 563.
- 9) SANDELL, E. B. (1959) *Colorimetric determination of traces of metals* (3rd ed.). Interscience, New York, p. 854 ~ 862.
- 10) 小島益生 (1957) Oxidized Hematoxylin による非鉄金属中のスズの比色定量法 (第1報) 金属亜鉛中のスズの比色定量法. 分化, vol. 6, p. 139 ~ 142. (第2報) 金属鉛中のスズの比色定量法. 分化, vol. 6, p. 142 ~ 146.
- 11) SANDELL, E. B. (1959) *op. cit.*, p. 862 ~ 865.
- 12) JEFFERY, P. G. (1970) *op. cit.*, p. 441 ~ 444.

31. トリウム

Th; 原子番号 90; 原子量 232.03; 比重 約11.5; 融点 約1800°C; 沸点 約3000°C; イオン半径 1.02 Å; 酸化数 +4

31.1 存在と資源

トリウムは、親石元素でウランと同様に、地球の比較的表面に近い地殻の部分に濃集している。そしてトリウムは、地殻に薄く広く分散し、すべての天然物に微量ながら含まれている。

地殻中の平均存在量は9.6 ppmで、ウランよりも3倍ぐらい多い。

火成岩中の平均含有量は、花こう岩質岩17 ppm、玄武岩質岩4 ppm、超苦鉄質岩0.004 ppmで、ウランと同様に二酸化けい素が増す程多くなる傾向がみられる。

堆積岩中の平均含有量は、けつ岩12 ppm、砂岩、炭酸塩岩1.7 ppmである。

海水中のトリウム含有量は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ ppb ぐらいの値が得られている。岩石中ではウランよりもトリウムが多いが、海水中ではトリウムが少なくなっている。これは海洋に運搬されたトリウムが鉄その他のものと共沈し、あるいは吸着されるためである。

トリウムを主成分として含む鉱物には方トリウム石 thorianite ThO_2 、トール石 thorite ThSiO_4 がある。また、希土類の原料鉱物として用いられるモナズ石 monazite $(\text{Ce, La, Th})\text{PO}_4$ 、ガドリノ石 gadolinite $\text{Be}_2\text{Fe}_2\text{Y}_2\text{O}_2(\text{SiO}_4)_2$ 、りん酸イットリウム鉱 xenotime $(\text{Y, U, Th})\text{PO}_4$ 、サマルスカイト samarskite $(\text{Y, Er, Ce, U, Ca, Fe, Pb, Th})(\text{Nb, Ta, Ti, Sn})_2\text{O}_6$ なども数%程度のトリウムを含んでいる。

トリウムの原料鉱物としてはモナズ石が主に用いられている。方トリウム石、トール石はトリウムを多量に含んでおり、産出量が限られているが利用開発された例がある。なおカナダでは、Blind River 地域のウラン鉱石に含まれるトリウムを鉱石処理の際回収しており、大きなトリウム資源となっている。

モナズ石は、主に河岸、海岸の砂鉱床として存在し、金紅石、チタン鉄鉱、ジルコンなどの重鉱物とともに産出するのが普通であるが、特異な産状として脈状鉱床として産出するもの、カーボナタイトに関連するものが知られている。

世界におけるモナズ石の産出はインド、オーストラリアが特に多く、その鉱床はいずれも砂鉱床である。インドでは世界最大のモナズ石埋蔵量を持つとみられており、主要な鉱床は西海岸南部の Kerala 州にあり、Cape Comorin から北西約150 km にわたって発達している。特に Travancore は有名で120万トンの埋蔵量が推定されている。オーストラリアでは、東海岸と西海岸に鉱床があり、東海岸の鉱床は New South Wales 州から Queensland州にわたって発達している。

鉱脈鉱床は、南アフリカ共和国のCape Province、その他に存在する。Cape Province の鉱床はプレカンブリア時代の花こう片麻岩中にあり、モナズ石はりん灰石と共生しており銅鉱を伴う。

カーボナタイトに伴う鉱床は、マラウイ、南アフリカ共和国その他に存在している。マラウイ Kangankunda Hill のカーボナタイト中にモナズ石鉱脈があり、鉱脈は36~60%のモナズ石を含んでいる。なお、この鉱石は10~70%のストロンチアナイトを含み、ストロンチウムの資源としても注目されている。また、ノルウェーの Fen 鉱山はカーボナタイトと赤鉄鉱質岩石中の希土類元素鉱床であるが、ここのカーボナタイト、赤鉄鉱には少量ずつトリウムが含まれており、この鉱床全体のトリウムは膨大な量になると推定されている。

モナズ石の主要な産出国は、オーストラリア、インド、ブラジル、マレーシア、タイ、韓国などで、ソ連のウラル地方もよく知られている。わが国では、岐阜県苗木地区、福島県石川地区に含トリウム鉱物を産するペグマタイトとこれを起源とする小規模な砂鉱床が知られているが、トリウム資源として利用されたことはない。

わが国にモナズ石として輸入される精鉱は ThO_2 5~10%、全希土60%ぐらいで特にセリウムを多く含んでいる。

31.2 化学的性質

トリウムはⅢ族Aでアクチノイドに属する元素で、原子価は正の4価である。

天然に存在するトリウムは、 α 放射性元素でウランと異なり、 ^{232}Th だけの単核種元素である。

金属トリウムは銀白色で常温では安定であるが、高温では容易に酸化トリウムになる。水、希酸には溶解し難いが、塩酸、王水には溶解する。硫酸には徐々に溶解する。硝酸には不動態となって溶解しない。アルカリとはほとんど反応しない。

酸化トリウム ThO_2 は白色無定形の粉末で酸に溶解する。天然品および高温で加熱したものは、酸、アルカリに溶解しない。

トリウムイオン Th^{4+} は、無色で定性分析第3属の部に入り、アンモニア水で鉄、アルミニウムとともに水酸化物として沈殿する。トリウムイオンの主な反応をつぎに示す。

水酸化アルカリ、アンモニア水は、白色の水酸化トリウム $\text{Th}(\text{OH})_4$ を沈殿する。この沈殿は酸に溶解する。

炭酸アルカリ、炭酸アンモニウムは、少量ならば塩基性炭酸トリウムを沈殿する。試薬の過剰は沈殿を溶解する。

硫化水素は、酸性溶液から沈殿を生じない。硫化アンモニウムは水酸化トリウムを沈殿する。

しゅう酸は、白色のしゅう酸トリウム $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を沈殿する。酸性溶液から熱時沈殿させて数時間放置すれば、汙過しやすい沈殿となる。この沈殿を発煙硝酸または硝酸と過酸化水素水で処理すれば、硝酸塩に変わる。また強熱すれば酸化トリウムになる。

しゅう酸アンモニウムは、微酸性溶液からしゅう酸トリウムを沈殿するが、過剰は沈殿を溶解する。この溶液に希塩酸を加えれば、再びしゅう酸塩を沈殿する。

ふっ化水素酸は、白色のふっ化トリウム ThF_4 を沈殿する。

過酸化水素水は、微酸性～中性溶液を60～80℃に加熱したとき白色の沈殿を生じる。

よう素酸カリウムは、硝酸(1+1)溶液から白色のよう素酸トリウム $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ を沈殿する。チタン、ジルコニウムも同様に沈殿する。

フェロシアン化カリウムは、微酸性～中性溶液から白色のフェロシアン化トリウム $\text{Th}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を沈殿する。

りん酸水素二ナトリウムは、白色のりん酸トリウム $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を沈殿する。

ピロりん酸ナトリウムは、弱酸性溶液から白色のピロりん酸トリウム $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を沈殿する。

クペロンは、酸性溶液から沈殿を生じる。この沈殿は有機溶媒に溶解する。

EDTA は直接滴定、間接滴定のできる安定したキレート化合物を生成する。

31.3 分析方法概論

31.3.1 分解方法

鉍石の場合は、過酸化ナトリウムかふっ化水素カリウムで融解するのが最も確実である。この方法によれば、ほとんどのトリウム鉍石を分解することができる。しかし、モナズ石などのりん酸塩鉍物を分解する場合は、硫酸と長時間加熱する方法が一般によく行われている。ふっ化水素カリウムで融解する方法は、融成物をふっ化水素酸で処理すれば、トリウム、希土類元素のふっ化物だけが沈殿し、りん、鉄、チタン、ニオブ、タンタルなどは溶解するので、分離も同時に行われるという利点がある。しかし、ふっ化物の沈殿は濾紙を通りやすく、けい酸塩鉍物の多い鉍石では、あらかじめ大部分の二酸化けい素を除去しておかなければならないという欠点もある。過酸化ナトリウムで融解する方法は、チタンなど加水分解しやすい成分が多い鉍石には適さない。これは加水分解した沈殿がトリウムを共沈し、沈殿を再融解しなければトリウムを回収できないからである。

岩石の場合は、硝酸とふっ化水素酸、硫酸とふっ化水素で加熱する方法、過酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムで融解する方法などいろいろの方法が用いられている。

ふっ化水素カリウム融解：31.4.1参照

過酸化ナトリウム融解：試料をアルミナるつぼに取り、過酸化ナトリウムを加えて混合し、低温で融解する。冷却後、るつぼをピーカーに移し、水 100 ml を加えて融成物を溶解する。

31.3.2 分離方法

トリウムを主成分、副成分として含む鉍物は、難溶性でしかも分析的に問題のある元素を含むことが多い。トリウムを分離する場合、岩石中に普通存在する元素ばかりでなく、希土類元素、すず、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、ウランなどについても考えなければならない。このため、共存元素によっていろいろな方法が考えられている。

沈殿法 トリウムの総括的分離には水酸化アルカリ、しゅう酸、ふっ化水素酸が用いられる。トリウムと希土類元素の分離には過酸化水素、よう素酸塩などにより再沈殿を繰返す方法がある。しかし、トリウムが微量の場合は定量的にトリウムを希土類元素と分離することはできない。

しゅう酸：酸性溶液 (pH 1 ~ 2) にしゅう酸を加えてしゅう酸トリウムを沈殿させる。この方法は、最も標準的な方法として広く用いられており、希土類元素を除くほとんどの元素を分離することができる。しかし、カルシウム、鉛、銅、ストロンチウムなどは共沈しやすいので、トリウムを水酸化物として一度沈殿させて、これらを分離しておくほうがよい (31.4.1参照)。

ふっ化水素酸：トリウムをアンモニア水で水酸化物として沈殿させ、この沈殿をふっ化水素酸に溶解して放置しトリウム、希土類元素を沈殿させる。この方法でチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、すず、タングステンなどを分離することができる。アルカリ、アルカリ土類が存在する場合は、鉄、ジルコニウム、チタンの一部がふっ化トリウムとともに沈殿する (31.4.1参照)。

アンモニア水：トリウムは酸性溶液 (pH 5) から水酸化トリウムとして沈殿する。したがってトリウムの微酸性溶液に pH 5.0 になるまでうすいアンモニア水 (水酸化ナトリウム溶液でもよい) を加え、トリウムを沈殿させる。この方法でカルシウムなどのアルカリ土類および大部分の希土類元素を分離することができる。

溶媒抽出法 トリウムの溶媒抽出法では、りん酸トリブチル (以下 TBP と略記) および

メジチルオキシドが最もよく用いられている。このほか抽出試薬としてはテノイルトリフルオルアセトン、トリオクチルホスフィンオキシド、オキシシン、高分子アミンなどがある。

TBP：トリウムと希土類元素をともに抽出する場合は、硝酸濃度を0.1~0.3Nとし、塩析剤として硝酸塩（硝酸ナトリウムまたは硝酸カルシウム）を6Mになるように加えて、TBPで抽出する。トリウムだけを抽出する場合は、硝酸濃度を5~6Nとして塩析剤を加えずTBP-クロシン溶液（50~100%）で抽出する。希土類元素は抽出されない。TBPによるトリウムの抽出は硝酸濃度、TBPの濃度、塩析剤の有無などによって変化する。したがって、目的に応じて抽出条件を選ぶ必要がある。

メジチルオキシド：トリウムを含む水酸化物の沈殿を少量の硝酸に溶解したのち、アンモニア水で中和し、EDTAと硝酸1.5 mlを加えて全容を10 mlにうすめる。硝酸アルミニウムを加えて加温溶解する。冷却後、メジチルオキシドで2回トリウムを抽出する。有機相を硝酸アルミニウム洗浄溶液で2、3回洗浄したのち、水でトリウムを逆抽出する(31.4.2参照)。この方法でトリウムとウランは完全に抽出されるが、アルミニウム、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、モリブデン、すず、鉛、希土類元素などは抽出されない。従来¹⁾の方法ではEDTAを加えなかったため、ジルコニウムが抽出される欠点があったが、この方法ではEDTAを加えてジルコニウムなどをマスキングしてこの欠点を除いた。なおこの場合、トリウムの抽出は、酸性が強いためEDTAによって影響されない。

イオン交換法 この方法は、溶媒抽出法と同様によく用いられ、他の元素はもちろん希土類元素も完全に分離できる。

トリウムは、陽イオンとして陽イオン交換樹脂に吸着されるが、硫酸または硝酸酸性溶液から陰イオンとして陰イオン交換樹脂にも吸着される。トリウムを多くの元素から分離するためには陰イオン交換樹脂がよく用いられる。

陰イオン交換樹脂による場合は、トリウムを硫酸酸性溶液(pH 2.0 ~ 2.3)としてSO₄形樹脂に吸着させ、塩酸(6M)で溶離する。あるいは硝酸酸性溶液(8M以上)としてNO₃形樹脂に吸着させ、水で溶離する。 μg 量のトリウムを溶離する場合は、水で溶離するとトリウムの一部がイオン交換カラムのガラス壁に吸着されるので、硝酸(0.1M)で溶離しなければならない。

31.3.3 定量方法

1) 重量法 この方法は、トリウムの定量法として古くから用いられているが、不純物を分離するため再沈殿を繰返す必要がある。トリウムだけを定量する場合は、容量法によるほうが共存元素の影響が少なく便利である。

重量法は、31.3.2の分離方法によって妨害イオンを除いたのち、適当な沈殿剤でトリウムを沈殿させ、この沈殿を強熱して酸化トリウムとしてはかるのが普通である。しかし、有機試薬を使ってトリウムを沈殿させ、そのまま乾燥してはかる方法もある。沈殿剤としては、しゅう酸、過酸化水素水、よう素酸塩、ヘキサメチレンテトラミン、安息香酸その他いろいろの有機試薬がある。最も一般的な方法はしゅう酸を用いる方法である。

しゅう酸：31.4.1参照

ヘキサメチレンテトラミン²⁾：塩酸酸性溶液100 mlにわずかに沈殿の生じるまでアンモニア水を加え、直ちに塩酸(1+1)を加えて沈殿を溶解する。温水で200 mlにうすめ、塩化アン

モニウム 5 g を加えて 60~70°C に加熱し、かき混ぜながらヘキサメチレンテトラミン溶液 (10%) を少過剰になるまで滴加する (pH 5.8 をこえてはならない)。少量の汚紙粉末を加えて静置したのち、汙過し、温塩化アンモニウム溶液 (5%) で洗浄する。沈殿を塩酸 (1+3) 約 20 ml に溶解して再沈殿を 2 回行う。最後の沈殿を約 900°C に強熱して冷却後、酸化トリウムとして重量をはかる。

安息香酸³⁾：塩酸酸性溶液を 200 ml にうすめ、安息香酸 2 g を加えて沸騰するまで加熱する。クレゾールレッド指示薬を加え、アンモニア水で指示薬が黄色に変わる点まで中和する。溶液を再び煮沸して直ちに汉過する。熱安息香酸溶液 (1%) で洗浄したのち、沈殿を 900~1000°C に強熱し、冷却後、酸化トリウムとして重量をはかる。

2) 容量法 この方法は数 mg 以上のトリウムを定量するのに適している。EDTA によるキレート滴定法が主に用いられ、このほかには幾つかの電氣的滴定法があるだけである。

キレート滴定法は、トリウムが EDTA と酸性でも安定な錯化合物を生成することを利用したもので、XO を指示薬として EDTA で滴定する方法が最もよく用いられている (31.4.2 参照)。

指示薬としては、XO、トロン、P V などいろいろの試薬があるが、一般にこれらはジルコニウムとも反応するので、ジルコニウムを完全に分離しておかなければならない。

3) 吸光度法 この方法は普通 μg ~ mg 程度のトリウムを定量するのに適している。代表的な呈色試薬としてはアルセナゾⅢ、ネオトロン、トリンなどがある。これらのうち、アルセナゾⅢは、最も感度が高く、強酸性でもトリウムと安定な錯塩を作り、硫酸塩、りん酸塩、しゅう酸塩が存在しても妨害されないため、 μg 程度のトリウムの定量に広く用いられている。また、アルセナゾⅢは、他の呈色試薬がジルコニウムと反応するためジルコニウムの分離またはマスキングに問題があったのに、しゅう酸でジルコニウムをマスキングできるため、分離操作を簡単にできる利点がある。

アルセナゾⅢ：塩酸酸性溶液 (0~20 μg Th) をメスフラスコ (50 ml) に取り、50 ml にうすめたとき 3 N になるように塩酸を加え、しゅう酸溶液 (4%) 10 ml、アルセナゾⅢ溶液 (0.1%) 2 ml を加えたのち、水で定容とする。吸収セル (5 cm) を用い、波長 665 nm 付近で吸光度を測定する (31.5 参照)。この条件でチタン、ウラン (VI)、希土類元素も反応するが、これらは、トリウムの感度に比べて 1/100 ~ 1/1000 の感度しかない。ただ注意しなければならないのはチタンである。チタンは、アルセナゾⅢと反応して呈色するが、トリウムと共存する場合はトリウムの濃度によって正負両方の誤差を生じる。例えば、トリウムが 50 ml 中 4 μg 以下のときは正の誤差を生じ、50 ml 中 16 μg 以上のときは負の誤差を生じる。

31.4 鉍石中のトリウム定量方法

日本工業規格としては JIS M 8403-1962 「鉍石中のトリウムの分析方法」がある。この規格では、一般鉍石、主としてモナズ石を対象として、トリウムをふっ化物沈殿法と陰イオン交換法で分離したのち、しゅう酸で沈殿させる重量法と、トリウムをふっ化物沈殿法とメジチルオキシド抽出法で分離したのち、EDTA で滴定する容量法が規定されている。以下に述べる方法はほぼ JIS 法によった。

31.4.1 酸化物重量法¹⁾

試料0.5 g(Wg)を白金ざら(100 ml)に正しくはかり取り、ふっ化水素カリウム5 gを加えて低温で加熱し、揮発分を追い出したのち透明な融成物が得られるまで強熱する。冷却後、ふっ化水素酸約5 ml、水約70 mlを加え、融成物をつぶしながら水浴上で約20分間温浸する。プラスチック漏斗および濾紙(5種B)を用いて沈殿を濾別し、ふっ化水素酸(2+100)で洗浄する。沈殿を少量の水で白金ざらに戻し、濾紙はビーカー(100 ml)に移し保存する。沈殿に硫酸(1+1)3 mlを加えて白煙の発生するまで加熱し、冷却後、水約50 mlに溶解してビーカー(300 ml)に移す。保存した濾紙に硝酸15 ml および硫酸5 mlを加えてふたをして白煙が発生するまで加熱する。有機物の分解が不十分のときは、冷却後硝酸3 mlを加えて再び白煙を発生させる。冷却後、水約10 mlを加えて溶解し主液と合わせる。約150 mlにうすめ、水酸化ナトリウム20 gを加えて約5分間煮沸し、全容を約200 mlにうすめたのち濾紙(5種A)で濾過し、温水で洗浄する。温硫酸(1+9)(60°C以下)10 mlを濾紙上から注ぎ、濾液を数回濾紙上に戻して沈殿を溶解し、最後に水で洗浄する。この溶液に亜硫酸ナトリウム溶液(10%)0.5 mlを加えてセリウムを還元したのち、アンモニア水を加えてpH 2.0~2.3に調節する。このときの液量は50~60 mlが適当である。この溶液をSO₄形陰イオン交換カラム^{注1)}に毎分1~2 mlの流速で通し、硫酸(0.01 N)5 mlずつで5、6回ビーカーを洗浄してカラムに注ぐ。更に、硫酸(0.01 N)150 mlを流す。つぎに塩酸(1+1)30 mlを毎分2~3 mlの流速で通し、更に塩酸(1+10)100 mlを通す^{注2)}。溶出液をアンモニア水で微アルカリ性とし2~3分間煮沸する。沈殿は濾紙(5種B)で濾別し、温アンモニア水(1+100)で洗浄する。もとのビーカーに塩酸(1+2)30 mlを加えて加温し、濾紙上に注いで沈殿を溶解し、温水で洗浄する。全容を80 mlにうすめ、しゅう酸5 gを加え1~2時間加温し、一時間放置したのち、濾紙(5種C)で濾過し、しゅう酸溶液(250 ml中しゅう酸5 g、塩酸10 mlを含む)で数回洗浄する。沈殿を約1時間強熱して、冷却後、酸化トリウムの重量(wg)をはかる。次式によって試料中の酸化トリウム含有率(ThO₂%)を求める。

$$\text{酸化トリウム}(\%) = \frac{w}{W} \times 100$$

注 1) 強塩基性イオン交換樹脂(粒径0.147~0.074 mm)は直径18×100 mmの樹脂柱を標準とし、これに硫酸ナトリウム溶液(5%, 硫酸でpHを2.0~2.5にする)150 mlを通したのち、更に硫酸(0.01 N)100 mlを流す。

2) 溶出液を全希土の定量に使うことができる。

31.4.2 EDTA 滴定法¹⁾

試料0.5 g(Wg)を白金ざら(100 ml)に正しくはかり取り、31.4.1に準じて試料を処理し、水酸化ナトリウムを加えて得た沈殿に熱硝酸(1+1)約10 mlを注いで溶解し、濾紙を少量の温水で洗浄する。濾液に過酸化水素水(1+10)1 mlを加えて水浴上でほとんど乾固する。硝酸1.5 mlおよび水を加えて加熱溶解し、全容を10 mlとする。硝酸アルミニウム・9水塩19 gおよびEDTA溶液(10%)1 mlを加えて加熱溶解する。冷却後、分液漏斗(100 ml)に移し、ビーカーをメジカルオキシド20 mlで洗浄して分液漏斗に加える。約20秒間振混

せてトリウムを抽出し、水相を別の分液漏斗 (100 ml) に移す。水相にメジチルオキシド 10 ml を加えて再びトリウムを抽出する。有機相を合わせ、硝酸アルミニウム洗浄溶液 [硝酸アルミニウム・9 水塩 190 g を硝酸 (15+85) 100 ml に溶解する] 20 ml ずつで 2 回洗浄する。つぎに水 20 ml を加えて振混ぜ、トリウムを水相に逆抽出する。この操作を更に 1 回繰返す。2 回の水相を合わせて全容を約 100 ml とする。この溶液の pH をアンモニア水 (1+1) で 2.0 ± 0.1 とし、XO 指示薬 3 滴を加え、M/100 EDTA 標準溶液で滴定する。溶液の色が赤色から黄色に変わる点を終点 (v ml) とする。次式によって試料中の酸化トリウム含有率 (ThO₂ %) を求める。

$$\text{酸化トリウム (\%)} = \frac{0.002640 \times v}{W} \times 100$$

31.5 岩石中のトリウム定量方法

試料 0.5 g (Wg) をアルミナるつぽに正しくはかり取り、過酸化ナトリウム 4 g を加えてかき混ぜ、初め低温で加熱し、次第に温度を上げて数分間融解する。冷却後、るつぽをビーカー (300 ml) に入れ、約 100 ml の温水を加えて融成物を溶解する。るつぽを水洗して除き、るつぽに固着している沈殿を少量の塩酸に溶解してビーカーに加える。水酸化ナトリウム 5 g を加えて約 5 分間沸騰させる。冷却後、ビーカーの内容を沈殿管 (100 ml) に移し、遠心分離する。沈殿を水酸化ナトリウム溶液 (1%) 約 50 ml ずつで 2 回洗浄する。沈殿に少量の硝酸および亜硫酸ナトリウム溶液 (10%) を加えて溶解し、濾紙 (5 種 B, 7 cm) で濾過し水で洗浄する^{注3)}。濾液に同容の硝酸を加えて NO₃ 形イオン交換カラム^{注4)} に注ぐ。少量の硝酸 (1+1) でビーカーを洗浄してカラムに注ぐ。つぎに硝酸 (1+1) 60 ml を流して洗浄する。硝酸 (0.1N) 30 ml を通してトリウムを溶離し、溶出液をビーカー (100 ml) に受ける。過塩素酸 2 ml を加えて砂浴上で加熱し白煙を発生させる。冷却後、少量の水を加えて溶解し、フェノールフタレイン指示薬を加えてアンモニア水で中和する。塩酸 12.5 ml、しゅう酸 (4%) 10 ml、アルセナゾⅢ溶液 (0.1%) 2 ml を加え、メスフラスコ (50 ml) に移し、水で定容とする。この溶液の一部を吸収セル (5 cm) に取り、試薬溶液 [塩酸 12.5 ml、しゅう酸 (4%) 10 ml、アルセナゾⅢ溶液 (0.1%) 2 ml をメスフラスコ (50 ml) に取り、水で定容とする] を対照として、波長 665 nm 付近で吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線^{注5)} からトリウム量 (a μg) を求め、次式からトリウム含有量 (Th ppm) を求める。

$$\text{トリウム (ppm)} = \frac{a}{W}$$

注 3) 必要があれば、残さを無水炭酸ナトリウムで融解し、水に溶解して主液に加える。残さによってはピロ硫酸カリウムで融解して硝酸に溶解し、塩化第二鉄溶液 (20 mg Fe₂O₃ 相当量) を加えたのち、アンモニア水で鉄とともにトリウムを沈殿させる。沈殿を硝酸に溶解して主液に加える。

- 注 4) 分析用強塩基性イオン交換樹脂 (粒径 0.147~0.074 mm) は直径 9×50 mm の樹脂柱を用い、これに硝酸 (1+1) 30 ml を流す。
- 5) 標準トリウム溶液 [10 μg Th/ml, 標準トリウム原液 (1.0 mg Th/ml) を水で正しく 100 倍にうすめたもの] 0~2 ml (Th として 0~20 μg) を段階的にビーカー (100 ml) に正しく取り、フェノールフタレインを指示薬としてアンモニア水で中和する。以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度とトリウム量との関係線を作成して検量線とする。

文 献

- 1) LEVINE, H. and GRIMALDI, F. S. (1954) Mesityl oxide extraction method for thorium analysis. *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1006, p. 177 ~ 184.
- 2) 廃止 JIS M 8401 (1956) モナズ鉱の分析方法。
- 3) CLINGH, J. and SIMPSON, E. A. (1957) The determination of thorium and lanthanons in monazites. *Analyst*, vol. 82, p. 258 ~ 269.
- 4) JIS M 8403 (1962) 鉱石中のトリウムの分析方法。

32. チ タ ン

Ti ; 原子番号 22; 原子量 47.90; 比重 4.50; 融点 1800°C; 沸点 3000°C以上; イオン半径 0.68 Å (+4); 酸化数 +4, ときに+2, +3

32.1 存在と資源

チタンは親石元素で、地殻中の平均存在量は0.57%である。天然には金属や硫化物は存在せず、主に酸化物として存在する。岩石中では、けい長質岩よりも苦鉄質岩に多く濃集し、平均含有量は花こう岩0.23%、玄武岩0.90%である。堆積岩中にはけつ岩に最も多く含まれ0.46%、砂岩0.15%、炭酸塩岩0.04%などである。

チタンを含む鉱物は60種以上知られているが、資源的に最も重要な鉱物は、チタン鉄鉱 ilmenite FeTiO_3 と金紅石 rutile TiO_2 であり、ついでアリゾナ石 arizonite、はくチタン石 leucocoxene などがある。アリゾナ石は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ の化学式で示されてきたが、チタン鉄鉱、赤鉄鉱、鋭すい石および金紅石の混合物であるとみなされるにいたっている。はくチタン石はチタン鉄鉱などが風化を受け変質してできたものでおそらく超顕微鏡的な金紅石の微粒集合体であろうと考えられている。品位は TiO_2 70 ~ 72% である。なおこのほか、チタン鉱石や火成岩中には、チタン石 titanite (sphene) $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$ 、金紅石と同質多形の鋭すい石 anatase TiO_2 と板チタン石 brookite TiO_2 、ウルボスピネル ulvospinel $\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{TiO}_4$ 、ぎ板チタン石 pseudobrookite Fe_2TiO_5 、灰チタン石 perovskite CaTiO_3 、チタン輝石 titanaugite (Ca, Na, Mg, Fe^{II}, Fe^{III}, Al, Ti)[(Si, Al)₂O₆]などがみられる。資源についての詳細は III. 11.1 を参照されたい。

32.2 化学的性質

チタンはIV族Aに属する元素で原子価は正の2価、3価および4価があり、なかでも4価が最も安定である。チタンは銀灰色の金属で、その特徴は軽くて強度、耐食性、耐熱性がすぐれ、膨張係数、熱伝導率が小さいことである。金属チタンおよび合金は航空機、宇宙衛星などの部品や、化学工業の耐食材料などに使われている。低温では化学的に安定であるが、赤熱以上の高温では酸化されて二酸化チタン TiO_2 となる。窒素とは 800°C 以上で化合して青銅色の窒化チタン TiN を、塩素とは 300°C 以上で塩化チタン(IV) TiCl_4 を生ずる。水素とは組成の一定した化合物を作らないが、粉末の無定形チタン1gは常温において407ml、 1000°C においても66mlの水素を吸収する。金属チタンは常温では硝酸、王水、塩酸、硫酸には溶けず、水酸化アルカリには熱時にも侵されない。また海水にも腐食されない。熱希塩酸、冷希硫酸に溶け、それぞれ紫色の塩化チタン(III) TiCl_3 、硫酸チタン(III) $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ となるが酸化されると塩化チタン(IV) TiCl_4 と硫酸チタン(IV) $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ となる。また熱硫酸にも溶けて硫酸チタン(IV)と二酸化チタンを生ずる。ふっ化水素酸には常温でよく溶ける。またピロ硫酸カリウムで融解すると溶解する。

チタンの酸化物には、黒色の酸化チタン(II) TiO 、黒紫色の酸化チタン(III) Ti_2O_3 および白色の酸化チタン(IV) TiO_2 がある。酸化チタン(II)および(III)は硫酸に溶ける。酸化チタン(IV)は水および鉱酸に溶けない。濃硫酸には溶け、またピロ硫酸塩で融解すると溶ける。

チタンは定性分析第3属に属し、チタン(IV)イオンはアンモニア水で水酸化物として沈殿する。チタンイオンとしては紫色のチタン(III)イオン Ti^{3+} 、無色のチタン(IV)イオン Ti^{4+} がある。チタン(III)イオンは空气中で酸化されてチタン(IV)イオンとなる。ここではチタン(IV)イオンの主な反応について述べる。

硝酸および過塩素酸を加えて加熱すると、加水分解する。

水酸化アルカリおよびアンモニア水は、白色ゲル状のチタン酸 H_4TiO_4 を沈殿するが、酒石酸、くえん酸などの存在は反応を妨害する。チタン酸を加熱すると、濃酸にも溶けにくいメタチタン酸 H_2TiO_3 になる。チタン酸およびメタチタン酸を強熱すると酸化チタン(IV)になる。

多量の水または酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウムなどを加えると、加水分解してメタチタン酸の沈殿を生ずる。しかし過酸化水素、酒石酸、くえん酸などが存在すると水溶性錯塩を形成して加水分解しない。

チオ硫酸ナトリウムは、熱時メタチタン酸を沈殿する。

りん酸アルカリは、弱酸性溶液から白色のりん酸塩を沈殿する。

過酸化水素水は、硫酸酸性溶液からだいたい色の錯イオンを生成する。ふっ素イオンはこの反応を妨害する。

亜鉛、すず、マグネシウムなどは、不活性ふん囲気中の酸性溶液でチタン(III)イオンに還元する。

クロモトローブ酸、タイロン、ジアンチピリルメタン(DAM)、サリチル酸、スルホサリチル酸、モーリンなどは、酸性で有色錯イオンを形成し、タンニン、クペロン、オキシンは錯化合物を沈殿する。EDTAとは、酸性で水溶性のキレートを生成するが反応速度はおそい。

32.3 分析方法概論

32.3.1 分解方法

チタン鉱石は、一般に酸に溶け難いので融解法による。融剤としては無水炭酸ナトリウムと過酸化ナトリウム、水酸化ナトリウムと過酸化ナトリウム、あるいは水酸化ナトリウムなどのアルカリ合剤を用いる。融成物を温水で浸出したのち、残さを希硫酸または塩酸に溶解する。ただし、合剤にカリウム塩を用いると、チタン酸カリウムを生じ、温浸の際若干溶解するのでカリウム塩を用いてはならない。またピロ硫酸カリウムで融解し、冷希硫酸で溶解する方法もある。

岩石は、ふっ化水素酸と硫酸を加えて加熱し白煙を発生させたのち、ピロ硫酸カリウムを加えて融解し、融成物を希硫酸に溶かす。また無水炭酸ナトリウムで融解し、大部分の二酸化けい素を浮別したのち、チタンを含む残さをピロ硫酸カリウムで融解し、融成物を希硫酸で溶解する方法もある。いずれにしてもチタン鉱石を分解する場合には、試料を特に微粉碎しておく必要がある。

32.3.2 分離方法

沈殿法 チタンは、アンモニア水で鉄(III)イオン、アルミニウムイオンなどと沈殿し、第4属以下のイオンと分離される。水酸化アルカリ溶液によって鉄(III)イオンとともに沈殿し、アルミニウムと分離される。酒石酸またはくえん酸を含むアンモニア性溶液に硫化水素を通ずると鉄、銅、ビスマス、ニッケル、コバルト、亜鉛などが沈殿し、チタンはアルミニウム、クロムとともに溶液中に残る。チタンは過剰の酸を炭酸ナトリウムで中和したのち、チオ硫酸ナトリウム溶液を加え煮沸すると、メタチタン酸としてジルコニウム、アルミニウム、トリウムとともに沈殿し、ベリリウム、希土類、ウランおよび亜鉛と大部分の鉄などから分離される。また塩基性酢酸法によってもチタンは鉄、アルミニウムなどとともに沈殿し、マンガン、亜鉛、ニッケル、コバルト、銅、マグネシウム、カルシウムなどと分離される。塩化アンモニウムとEDTAの存在でアンモニアアルカリ性とし、マグネシウム塩を加えると、チタンは一部のマグネシウムとともに水酸化物として沈殿し、鉄、アルミニウム、銅、鉛、水銀、ビスマス、カドミウム、ニッケルなどと分離される。

試料を無水炭酸ナトリウムで融解し（炭酸カリウムは使用しない）、融成物を熱水で溶解すると、チタンはチタン酸ナトリウムとして残さに含まれる。この操作を繰返し、チタンをタングステン、バナジウム、モリブデン、クロムおよびりん酸から分離できる。過酸化水素を含む酢酸性溶液にオキシンを加えると、チタンは沈殿せず多くの金属と分離できる。

溶媒抽出法 塩酸または硫酸酸性溶液（1～3 N）にクペロン溶液（6%）を加えると、チタン(IV)は鉄(III)、アンチモン、すず(IV)、ウラン(IV)、バナジウム(V)、ガリウム(III)、ジルコニウムなどとともに沈殿する。この沈殿はクロロホルムまたはMIBKで抽出される。この方法はアルミニウムとチタンの分離に有効である。

32.3.3 定量方法

1) 重量法 これはチタンを水酸化物、メタチタン酸またはクペロン塩などの形で沈殿させて濾過し、強熱して酸化チタン(IV)として重量をはかる方法である。重量法は最近あまり使用されない。

水酸化物として沈殿させるには、酸性溶液を煮沸したのち、アンモニア水を過剰に加えて加熱することなく放置する。メタチタン酸として沈殿させるには、鉄の多い場合は酸性溶液を炭酸ナトリウム溶液で中和し、チオ硫酸ナトリウム溶液を加えて煮沸する。またアルミニウムの多い場合は酸性溶液を炭酸ナトリウム溶液またはアンモニア水で中和し、酢酸ナトリウムおよび酢酸の大過剰を加えて煮沸する。クペロン塩として沈殿させるには硫酸または塩酸酸性溶液(1~3 N)にクペロン溶液を加える。

2) 容量法 主にチタン(IV)をチタン(III)に還元して酸化滴定する方法が用いられている。還元剤としては亜鉛アマルガム、金属アルミニウムなど、酸化剤としては重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウム、硫酸第二鉄アンモニウムなどが用いられる。

チタン(III)イオンをチオシアン酸カリウム溶液を指示薬として硫酸第二鉄アンモニウム標準溶液で滴定する方法(III.11.3参照)と、硫酸第二鉄アンモニウム標準溶液を加え、チタン(III)イオンによって還元された鉄(II)イオンを重クロム酸カリウムまたは過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する方法がある。これらの方法では鉄、クロム、バナジウム、モリブデン、タングステン、ひ素、アンチモン、すず、ウランなども還元されるので、あらかじめ除いておく必要がある。

EDTA 滴定法は、試料溶液に過剰の EDTA 標準溶液を加えて煮沸し、pH を5.5に調節したのち、XO 指示薬を加え亜鉛標準溶液で逆滴定する。この方法では鉄、アルミニウムも同時に定量される。チタンは EDTA とのキレート生成定数が大きい、キレート生成速度がおそく、また加水分解しやすいために EDTA による直接滴定はできない。

3) 吸光光度法 過酸化水素、DAM、タイロン、クロモトローブ酸、スルホサリチル酸などが用いられる。一般には過酸化水素法が用いられているが、最近では感度の高い DAM (過酸化水素の約20倍)も用いられることが多い。過酸化水素法は鉄のマスキングにりん酸を用いるが、DAM 法はアスコルビン酸で鉄を還元して影響を除く。

過酸化水素法は、硫酸酸性溶液に過酸化水素水(1+9)を加えて生ずるだいたい色の吸光度を波長 400 nm 付近で測定する(III.2.5.1参照)。

DAM 法は、塩酸濃度を0.6~1.0Nとして DAM 溶液を加えて約1時間放置する。生じた黄色の吸光度を波長 390 nm 付近で測定する(III.2.5.2参照)。過塩素酸の存在は妨害する。

33. ウ ラ ン

U ; 原子番号 92; 原子量 238.03; 比重 19.05; 融点 1133°C; 沸点 約3500°C; イオン半径 0.97 Å (+4), 0.73 Å (+6); 酸化数 +3, +4, +5, +6

33.1 存在と資源

ウランは、親石元素で地球の比較的表面に近い地殻の部分に集中し、地殻内部に比べ数10倍以上に濃集されている。そして岩石、土壌、天然水、生物などすべての天然物に微量ながら含まれていて、地殻に薄く広く分散して存在する。地殻中の平均存在量は2.7 ppmである。

火成岩中の平均含有量は、花こう岩質岩 3.0 ppm、玄武岩質岩 1 ppm、超苦鉄質岩 0.001 ppm で二酸化けい素が増加する程多くなる傾向がみられる。

堆積岩中の平均含有量は、当然火成岩中の平均含有量に近くなるはずであるが、変化する範囲が非常に広い。例えば泥岩の場合には 0.1 ppm のように少ないものから鉍石として採掘されるものまである。

天然水中にも微量のウランが存在している。これは $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の錯イオンとして安定した状態で存在すると考えられている。海水では 3 ppb くらいの値を示すが、わが国の陸水では 0.0 n ppb 程度で、海水は陸水に比べて 100倍近くウランを濃集している。

ウランを主成分として含む鉍物は、非常に多く、酸化物、複合酸化物、炭酸塩、硫酸塩、モリブデン酸塩、りん酸およびひ酸塩、バナジン酸塩、けい酸塩などである¹⁾。しかし、鉍石として用いられるものは、つぎの各種のものを主成分鉍物としている。すなわち、せんウラン鉍 uraninite UO_2 、れき青ウラン鉍 pitchblende UO_2 、デービッド鉍 davidite $(\text{Fe}, \text{U}, \text{Ca}, \text{Zr}, \text{Th}, \text{R})(\text{Ti}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{V}, \text{Ca})_3(\text{O}, \text{OH})_7$ 、ブラネライト brannerite $(\text{U}, \text{Ca}, \text{Th}, \text{Y})(\text{Ti}, \text{Fe})_2\text{O}_6$ 、人形石 ningyoite $\text{Ca}_{1-x}\text{U}_{1-x}\text{R}_{2x}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (R: 希土類, $x \cong 0.1, n = 1 \sim 2$)、りん灰ウラン石 autunite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10 \sim 12\text{H}_2\text{O}$ 、トルバナイト torbernite $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、カルノー鉍 carnotite $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、チューヤムナイト tyuyamunite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、コフィンイト coffinite $\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ 、ウラントーライト uranorthite $(\text{Th}, \text{U})(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ 、フランスピライト francevillite $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ などである。

ウラン鉍床は堆積型鉍床、鉍脈鉍床、ペグマタイト鉍床などに分類される。これらのうち堆積型鉍床は地下水型と同時生成型に分けられるが、鉍石はれき岩、砂岩、けつ岩など堆積物そのものである。このため堆積型鉍床は品位こそ低いが、その鉍量は他の型の鉍床に比べて非常に多い。現在、世界で実際に採掘価値のある鉍床の大部分は、堆積型鉍床に属するものである。日本の重要な鉍床は、人形峠地区(岡山県、鳥取県)、東濃地区(岐阜県)でいずれも堆積型鉍床に属しているが、本格的な採掘はまだ行われていない。

ウラン鉍の主な産出国は米国、カナダ、南アフリカ共和国、フランスなどで、自由世界総生産量の95%を占めている。

33.2 化学的性質

ウランはⅢ族Aアクチノイドに属する元素で、原子価は正の3価、4価、5価および6価がある。

天然に存在するウランは、 α 放射性元素で3種の同位体 ^{238}U (99.27%)、 ^{235}U (0.72%)、 ^{234}U (0.0056%) の混合物である。

金属ウランは、銀白色で展性、延性があり、空气中に放置すると表面が徐々に酸化されて八三酸化ウラン U_3O_8 になり灰黒色～黒色に変わる。粉末状では水と常温で反応し水素を発生する。硝酸を除くうすい酸にはほとんど溶解しないが、酸化剤が存在すれば希塩酸、希硫酸、希過塩素酸に溶解する。また塩酸、硝酸、熱濃硫酸にも溶解する。水酸化アルカリ溶液には侵さ

れない。

二酸化ウラン UO_2 は黒かっ色で水、希酸には溶解しないが、硝酸に溶解すればウラノ、塩になる。三酸化ウラン UO_3 は黄赤色で酸に溶解する。水と煮沸すれば水酸化ウラニル $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ になる。八三酸化ウランは緑黒色の安定な化合物で、酸に溶解すればウラニル塩になる。

ウランのイオンにはウラン(III)イオン、ウラン(IV)イオン、酸素を含んだ陽イオンとしてウラニルイオン UO_2^{2+} 、陰イオンとしてウラン酸イオン UO_4^{2-} 、二ウラン酸イオン $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$ がある。しかしウラン(V)イオン、ウラン(VI)イオンは存在しない。

ウラン(III)イオン U^{3+} は、赤紫色で空気中では速やかに酸化される。

ウラン(IV)イオン U^{4+} は、緑色で空気中ではかなり安定であるが、酸性溶液では強い還元力を持ち、酸化剤で容易にウラニルイオンにまで酸化される。

ウラニルイオンは、黄色で水溶液中で安定に存在し、酸性溶液で種々の還元剤によって U^{4+} に還元される。

ウランは、普通ウラニル塩として分析が行われるので、ウラニルイオンの主な反応をつぎに示す。

ウラニルイオンは、定性分析第3属の部に入り、アンモニア水で鉄、アルミニウムとともに沈殿する。

水酸化ナトリウムは、黄色の二ウラン酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ を沈殿する。アンモニア水は、二ウラン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ を沈殿する。これらの沈殿は炭酸アルカリ、炭酸アンモニウムに溶解する。炭酸塩、酒石酸、くえん酸など有機オキシ酸が共存すれば沈殿を生じない。

炭酸アンモニウムは、炭酸ウラニル錯イオン $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ を作り沈殿を生じない。

硫化水素は、酸性溶液から沈殿を生じない。硫化アンモニウムは、かっ色の硫化ウラニル UO_2S を沈殿する。この沈殿は酸および炭酸アンモニウムに溶解する。炭酸塩、有機オキシ酸が共存すれば沈殿を生じない。硫化ナトリウムは、だいだい色の沈殿を生じる。

フェロシアン化カリウムは、微酸性～中性溶液から赤かっ色の沈殿 $\text{K}_4(\text{UO}_2)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ を生じる。ウランの濃度がうすければ、溶液が赤かっ色を呈するだけである。この沈殿は水酸化アルカリ、炭酸アンモニウムに溶解する。

りん酸水素ナトリウムは、酸性溶液 (pH 1 ~ 2) から黄白色のりん酸水素ウラニル UO_2HPO_4 を沈殿する。酸度が弱く、アルカリ金属が存在すれば UO_2MPO_4 (M: NH_4 , K, Na) を沈殿する。

チオシアン酸アンモニウムは、pH 0 ~ 3 で黄色を呈する。

過酸化水素は、希硝酸または酢酸酸性溶液から pH 0.5 ~ 3.5 で黄白色の沈殿を生じる。アルカリ性溶液からは沈殿を作らず濃い黄色を呈する。

金属亜鉛は、硫酸酸性溶液で UO_2^{2+} を還元して U^{4+} 、 U^{3+} を生じる。金属マグネシウム、アルミウム、鉄、ニッケル、すず、鉛、水銀も同様に還元する。

しゅう酸は、沈殿を生じない。しかし U^{4+} は硫酸酸性溶液から沈殿を生じる。

クペロンは、微酸性～中性溶液から沈殿を生じるが、酸性溶液からは沈殿を生じない。しかし U^{4+} は酸性溶液から沈殿する。この沈殿は有機溶媒に溶解する。

オキシンは pH 4 ~ 13 で赤かっ色のオキシニ塩 $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_9\text{NOH}$ を沈殿する。大量のふっ素イオン、しゅう酸イオン、炭酸イオンは妨害する。この沈殿はクロロホルムに溶解す

る。

33.3 分析方法概論

33.3.1 分解方法

鉍石の場合は、王水を加えて加熱し、つぎに硫酸を加えて白煙が生じるまで加熱する。

岩石の場合は、水酸化カリウムを加えて数分間融解するか、硫酸とふっ化水素酸を加えて白煙を激しく発生させる。以上の方法でウランはほとんど溶解し、残さ中のウランは無視できる程度である。必要があれば残さを炭酸ナトリウムまたはピロ硫酸カリウムで融解して分解する。

33.3.2 分離方法

沈殿法 この方法はウランと他の金属との概略の分離に用いられる。

硫化水素：ウランイオンは定性分析第3属に入るので、酸性溶液に硫化水素を通じれば、多くの金属と分離できる。チオアセトアミドを用いれば、ひ素などの分離も簡単にできる。

炭酸アンモニウム：アンモニア水を加えて大部分の酸を中和したのち、沈殿がわずかに生じるまで炭酸アンモニウムを加え、更に過剰に2～3 gを加える。つぎにアンモニア水5 mlを加えて加温し沍過する。この方法でウランは沈殿せず、アルミニウム、クロム、チタンなどは沈殿する。

炭酸ナトリウム：溶液100 mlを炭酸ナトリウムで中和したのち過剰に1 gを加え、煮沸したのち沍過する。この方法でウランは沈殿せず、カルシウム、マグネシウム、鉄、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、トリウムなどは沈殿する。

クペロン：硫酸酸性溶液（2～4 N）を分液漏斗に取り、クペロン溶液（5%）を加えて振混ぜたのち、生じた沈殿をクロロホルムで抽出除去する。この方法でウランは溶液中に残り、ビスマス、アンチモン（Ⅲ）、ガリウム、ジルコニウム、鉄、モリブデン、ニオブ、タンタル、すず、チタン、バナジウムなどと分離できる。

オキシシ：EDTAをマスク剤として加えたのち、アンモニア水で過剰の酸を中和し、酢酸、酢酸アンモニウムでpHを5～9に調節する。70℃に加温してオキシシ溶液を加え、ウランを沈殿させたのち沍過する。この方法でアルミニウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、鉛、ビスマス、トリウム、希土類元素は沈殿せず分離できる。

溶媒抽出法 この方法は、わずかな前処理をすればほとんど完全にウランを分離できるため、最もよく用いられている。試薬および抽出溶媒としてはTBP、オキシシ、酢酸エチル、クペロン、MIBK、トリオクチルホスフィンオキサイド（以下TOPOと略記）、テノイルトリフルオルアセトン（以下TTAと略記）、高分子量アミンなどが用いられる。これらは試料の性質、分離すべき元素によって適当なものを選ぶ必要がある。ウラン鉍石の場合はオキシシ、TBPがよく用いられる。

オキシシ：33.3.3 3)参照

TBP²⁾：試料溶液にアンモニア水を加えて鉄などの水酸化物とともにウランを沈殿させて沍過し、沈殿を硝酸（1+1）20 mlに溶解し約10 mlまで濃縮する。冷却後、水酸化ナトリウ

ム溶液 (30%) で中和し、硝酸 (1 + 1) 4 ml を加えて分液漏斗に移し、液量を約 25 ml とする。TBP ケロシン溶液 (3 + 7) 25 ml を加えて 1 分間振混ぜる。水相を分離後、有機相を硝酸-硝酸ナトリウム溶液 (硝酸ナトリウム 500 g に硝酸 70 ml と水を加えて 1 l とする) 10 ml で 2 回洗浄する。つぎに炭酸ナトリウム溶液 (10%) 10 ml と水酸化ナトリウム溶液 (10%) 3 ml の混合液を加えて振混ぜ、ウランを水相に逆抽出する。更に炭酸ナトリウム溶液 (10%) 5 ml ずつで 2 回逆抽出する。逆抽出した水相を合わせる。

イオン交換法 この方法は、溶媒抽出法と同様によく用いられ、特に μg 程度のウランでも他の元素とよく分離できる特長がある。ウランイオンは陽イオンとして陽イオン交換樹脂に吸着されるが、塩素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオンなどと容易に錯イオンを作るため陰イオン交換樹脂にも吸着される。特に陰イオン交換樹脂は多くの元素からウランを分離するのによく用いられる。

陰イオン交換樹脂による場合は、ウランを硫酸酸性溶液 (pH 1 ~ 1.5) として SO_4 形樹脂に吸着させ、うすい過塩素酸で溶離する。あるいは塩酸酸性溶液 (8 M) として Cl 形樹脂に吸着させ、うすい塩酸で溶離する。

陽イオン交換樹脂による場合は、ウランを吸着させるとき EDTA など加えて妨害イオンの錯塩を作り、樹脂への吸着を防ぐか、一度ウランを樹脂に吸着させたのち、ウランと錯塩を作る溶液で溶離するか、いずれかの方法を用いる。

ウラン鉱石の分析には SO_4 形樹脂が用いられる。この場合、ウランのほかにはトリウム、ジルコニウム、モリブデンなどが吸着されるだけでほとんどの金属と分離できる (33.4.2 参照)。

33.3.3 定量方法

1) 重量法 ウランを選択的に沈殿させる試薬がないため、ウランの沈殿は不純になりやすい。したがって、重量法は試料がよほど純粋でない限り用いられない。ウランの沈殿試薬としてはアンモニア水、過酸化水素水、オキシシン、クペロン、りん酸塩などが用いられる。

アンモニア水：硝酸酸性溶液を煮沸して二酸化炭素を除き、硝酸アンモニウム 5 ~ 10 g を加えたのち、少過剰のアンモニア水 (1 + 1) (炭酸塩を含まぬもの) を加えて沸騰させる。沈殿が沈降するまで放置後濾過し、温硝酸アンモニウム溶液 (2%) で洗浄する。乾燥後 850 ~ 900 °C に強熱し、 U_3O_8 として重量をはかる。必要ならば不純物について補正する。

オキシシン³⁾：試料溶液に EDTA を加えたのちアンモニア水で中和し、酢酸 (1 + 1) 1 ml を加えて酸性にする。酢酸アンモニウム溶液 (20%) 25 ml および水を加えて液量を 150 ~ 175 ml にうすめる。70 °C に加温してウランの 6 倍量のオキシシンエチルアルコール溶液 (4%) を少量ずつ加えたのち冷却する。ガラス濾過器で濾過し、オキシシン溶液 (0.01%、上記オキシシン溶液を水でうすめる) で洗浄し、110 °C で 1 時間乾燥し、 $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ として重量をはかる。この方法でアルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、鉛、ピスマス、トリウム、希土類元素と分離定量できる。

クペロン⁴⁾：試料溶液に共存イオンの 10 ~ 15 倍量の EDTA を加えたのち、酢酸アンモニウム溶液 (20%) 25 ml を加え、アンモニア水 (1 + 1) で pH を 6 ~ 7 に調節する。液量を 250 ~ 300 ml にうすめ、10 °C に冷却し、激しくかき混ぜながら少量ずつクペロン溶液 (5%) を加える。沈殿を濾過し、少量のクペロンを含む冷水で洗浄後 800 ~ 900 °C に強熱し、 U_3O_8 として重量をはかる。この方法によれば、アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッ

ル、バナジウム、銅、亜鉛、モリブデン、カドミウム、タンゲステン、鉛、ビスマス、トリウム、希土類元素などと分離定量できる。ただし、チタン、ベリリウム、ひ素、すず、アンチモン、りんは妨害する。

2) 容量法 この方法は適用範囲が広く(0.1 mg 以上)、精度もよいので広く用いられている。重クロム酸カリウム、硫酸第二セリウムによる酸化滴定、硫酸第一クロム、三塩化チタンによる還元滴定、クペロンなどによる沈殿滴定などがある。最も一般的な方法は、ウラン(VI)をウラン(IV)に還元したのち、重クロム酸カリウムか硫酸第二セリウムで酸化滴定する方法である(33.4.1参照)。

ウランの還元には亜鉛アマルガム、金属鉛のほか液状アマルガム、金属アルミニウム、マグネシウムなどが用いられる。

ジョーンズ還元器を用いる場合、注意しなければならない点は、ウラン(VI)がウラン(IV)、ウラン(III)に還元されるため、還元した溶液に空気を通じてウラン(IV)に揃える必要があり、しかもこの際微量の銅、鉄、クロムなどが存在するとウラン(IV)が酸化されてウラン(VI)になり、負の誤差を生じることである。また、ジョーンズ還元器の亜鉛アマルガムは、0.5~5%の水銀を含むものが普通使われているが、ウランの還元には10%のものがよい。水銀含量の少ないものは繰返し使っていると還元力がおちる。

鉛還元器は径1~2 cm、長さ約25 cmのジョーンズ還元器に亜鉛アマルガムの代わりに粒状鉛を詰めたものである。これは、還元力が弱くウラン(VI)をウラン(IV)に還元するだけでウラン(III)を生じないため、空気酸化の必要がなくジョーンズ還元器より妨害元素の影響も少ない。また、塩酸酸性で使用でき少量の硫酸、過塩素酸も妨害にならないので、ウランの還元には亜鉛アマルガムよりすぐれている。

重クロム酸カリウム滴定法は、ウラン(IV)を直接滴定するのは終点の判定がやや困難であるため、ウラン(IV)を塩化鉄(III)と反応させ、生成した鉄(II)を滴定する間接法である。

硫酸セリウム(IV)滴定法は、フェロイン指示薬を用いれば、重クロム酸カリウム滴定法より終点がりょうで、マイクロビュレットを使用すれば0.01 mgのウランも滴定できる利点がある。しかし、標準溶液の滴定がやや面倒である。

3) 吸光度法 この方法は普通0.01~数 mg程度のウランを定量するのに適している。代表的な呈色試薬としては過酸化水素、オキシシ、アルセナゾIII、ジベンゾイルメタンなどがある。最も感度の高いのはアルセナゾIIIで μg 程度のウランも定量できるので最近使われ始めた。しかし、過酸化水素またはオキシシによる方法は感度こそ低い妨害元素が少なく操作も簡単であるので広く用いられている。

過酸化水素：(33.4.2参照)

オキシシ²⁾：TBP抽出法で抽出したウラン溶液に塩酸(1+4)を加えて弱酸性とし、二酸化炭素を追い出し冷却する。この溶液(10 mg U_3O_8 以下)を約70 mlとし、オキシシ溶液[オキシシ2 gを硫酸(1+2)3 mlに溶解し、水で100 mlにうすめる]3 mlを加え、アンモニア水でpH 7.8~9.0とし、分液漏斗に移し、液量を水で約100 mlとする。クロロホルム20 mlを正確に加え、約1分間振混せてウランを抽出する。抽出液を二分し、一方は無水硫酸ナトリウム1 gを入れた共せん付小形びん(30 ml)に移し、軽く振って水分を除く(A液)。他の半分は炭酸アンモニウム溶液^{注1)}約20 mlを入れた分液漏斗(100 ml)に移し、約30秒間振混せてウランを逆抽出する。有機相を前と同様に無水硫酸ナトリウムで脱水する(B液)。380 nm付

近の波長でB液を対照としてA液の吸光度を測定する。

注 1) 炭酸アンモニウム溶液 (20%) 250 ml, 塩化アンモニウム溶液 (10%) 250 ml を分液漏斗に入れ, オキシソル溶液 (2%) 5 ml を加え水で 1 l とし, クロロホルム 10 ml を加えて金属を抽出する。クロロホルム抽出を数回繰返したのち濾過する。使用のたびに調製する。

4) 固体けい光法 この方法は、ウランとふッ化ナトリウムとの融塊が紫外線で黄緑色のけい光を発するという事を利用してのもので、 μg 以下のウランを定量するのに適している。しかし、数%の誤差が許されれば、少量の試料を分取して 0.1% ぐらいのウランも定量できる。ウランのけい光を測定するため特別に設計された透過型けい光光度計を使用すれば、0.001 μg のウランも容易に検出できる感度をもち、操作も簡単なので広く用いられている (33.5参照)。

33.4 鉱石中のウラン定量方法

日本工業規格としては JIS M 8402-1962「鉱石中のウランの分析方法」がある。この規格では、一般鉱石およびモナズ石を対象として、過酸化水素法、オキシソル法による吸光光度法、重クロム酸カリウム法、硫酸第二セリウム法による定量法が規定されている。以下に述べる方法のうち、容量法はほぼ JIS法によった。

33.4.1 第二セリウム塩滴定法²⁾

試料 1 g (Wg) をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、王水 20 ml を加えて加熱分解し、つぎに硫酸 (1 + 1) 20 ml を加え、加熱して白煙を激しく発生させる。冷却後、塩酸 (1 + 4) 50 ml を加えて沸騰するまで加熱し、不溶解物を濾紙 (5種A) で濾別し温水で洗浄する。濾液を水で約 200 ml とし、塩化アンモニウム 5 g を加え、アンモニア水をわずかに過剰に加えて沸騰させる。沈殿を濾紙 (5種A) で濾別し温水で洗浄する。沈殿をもとのビーカーにもどし過塩素酸 15 ml と水 50 ml を加えて加熱し、更に亜硫酸ナトリウム 0.2 g を加えて沸騰させ、沈殿を溶解する。沸騰を続けて二酸化いおうを追い出したのち、チオアセトアミド溶液 (2%) 4 ml を加えて 1 分間煮沸する。濾紙粉末を加えて濾紙 (5種A) で濾過し、冷水で洗浄する。濾・洗液をビーカー (300 ml) に受け数分間煮沸して硫化水素を除去したのち、過酸化水素水を色の変化がなくなるまで滴加する。再び、加熱して液量を約 75 ml になるまで濃縮する。冷却後、分液漏斗 (250 ml) に移し、クペロン溶液 (6%) を振混ぜながら少過剰に加える。つぎにクロロホルム 20, 10, 5 ml で沈殿を溶解抽出する。更にクペロン溶液 (6%) 5 ml とクロロホルム 5 ml による抽出操作を 2 回繰返す。最後にクロロホルム 5 ml ずつを加えて、クロロホルム相が無色になるまで抽出操作を繰返す。抽出を完了した水相をビーカー (300 ml) に移し、砂浴上で乾固に近く蒸発しつぎのいずれかの方法でウランを還元する。

(a) 亜鉛アマルガム還元法 冷却後、硫酸 15 ml を加えて 10 分間白煙を発生させる。冷却後、水を加えて約 70 ml とし、ジョーンズ還元器^{註2)} (第II-11図, 24.3参照) を毎分 30 ml 以下の速度で通過させる。硫酸 (1 + 5) 5 ml で 1 回、硫酸 (1 + 19) 5 ml で 5 回、水 5 ml で 3 回洗浄する。受器中の溶液に水洗した空気を 5 分間激しく通じる。

(b) 鉛還元法 冷却後、塩酸 5 ~ 10 ml を加えて砂浴上で加熱溶解する。更に塩酸 20 ml、

水約60 ml を加え、約1分間煮沸したのち冷却する。鉛還元器^{注2)} [ジョーンズ還元器に粒状鉛(粒径0.833~0.175 mm)を詰める]を毎分60~80 ml の流速で通過させ、塩酸(1+11) 80 ml で洗淨する。

上記の方法で還元した溶液をつぎのいずれかの方法で滴定する。

(i) 硫酸第二セリウム法 フェロイン溶液(硫酸第二鉄・7水塩 0.139 gを硫酸1滴を加えた水500 mlに溶解し、*o*-フェナントロリン・1水塩0.279 gを加えて溶解する) 1 ml, リン酸1滴を加え、N/100 硫酸第二セリウム標準溶液で滴定する。色が薄くなったとき、リン酸2 mlを加え、更に滴定を続け、無色~淡青色となる点を終点とする(*v* ml)。次式によって試料中の八三酸化ウラン含有率($U_3O_8\%$)を求める。

$$\text{八三酸化ウラン}(\%) = \frac{0.001405 \times v}{W} \times 100$$

(ii) 重クロム酸カリウム法 リン酸5 ml, 塩化第二鉄溶液(2%) 10 mlを加え、つぎにジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬0.5 mlを加え、N/100 重クロム酸カリウム標準溶液で滴定し、溶液が紫色となる点を終点(*v* ml)とする。つぎの式によって試料中の八三酸化ウラン含有率($U_3O_8\%$)を求める。

$$\text{八三酸化ウラン}(\%) = \frac{0.001405 \times v}{W} \times 100$$

注 2) 還元器は空試験値が一定値となることを確かめてから使用する。

33.4.2 過酸化水素吸光光度法³⁾

試料0.5 g (Wg)をニッケルのつぼ(30ml)に正しくはかり取り、水酸化カリウム4 gを加え、低温で加熱して水分を除いたのち、数分間融解する。冷却後、るつぼを100 mlの水を入れたビーカー(300 ml)に入れ、融成物を溶解する。硫酸(1+1) 6 mlを加え、るつぼを水洗して除き、約1分間煮沸する。少量の沱紙粉末を加えて沱紙(5種A)で沱過し^{注3)}、水で洗淨し沱・洗液をビーカー(300 ml)に受け冷却する。液量を約200 mlにうすめアスコルビン酸溶液(10%) 1 mlを加える。この溶液をSO₄形陰イオン交換カラム^{注4)}に毎分5 ml以下の流速で通過させる。水50 mlずつで2回洗淨したのち、過塩素酸(108 mlを水で1 lとする) 50 mlを通してウランを溶離し、溶出液をメスフラスコ(100 ml)に受ける。水酸化ナトリウム溶液(24%) 25 ml, 過酸化水素水0.5 mlを加え、水で定容とする。かわいた沱紙(5種A)で沱過し、沱液の一部を吸収セル(1 cm)に移し、波長380 nm付近で水を対照として吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線^{注5)}から八三酸化ウラン量(*a* mg)を求め、つぎの式によって試料中の八三酸化ウラン含有率($U_3O_8\%$)を求める。

$$\text{八三酸化ウラン}(\%) = \frac{a/1000}{W} \times 100$$

注 3) 溶解しているけい酸を脱水除去する必要はない。

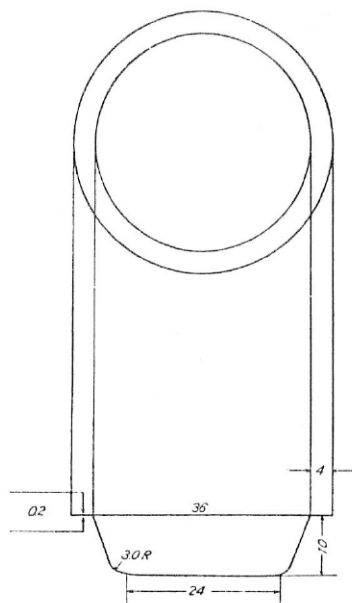
4) 強塩基性イオン交換樹脂(粒径0.147~0.074 mm, 分析用)は直径12×50 mm ぐらいの樹脂

柱を用い、硫酸 (1+10) 50 ml を流したのち、水で洗淨する。

- 5) 標準八三酸化ウラン原液 (1.0 mg U_3O_8 /ml) 0~20 ml (U_3O_8 として 0~20 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正確に取り、液量の水で約 50 ml にうすめる。水酸化ナトリウム溶液 (24%) 25 ml、過酸化水素水 0.5 ml を加え、以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度と八三酸化ウラン量との関係線を作成して検量線とする。

33.5 岩石中のウラン定量方法⁹⁾

試料 0.5g (Wg) をニッケルるつぼ (30 ml) に正しくはかり取り、33.4.2と同様に処理してウランを SO_4 形陰イオン交換カラムに吸着させる。つぎに水 50 ml、塩酸 (1+1) 50 ml で洗淨したのち、塩酸 (1 N) 45 ml でウランを溶離する。溶出液をメスフラスコ (50 ml) に受け、水で定容にする。この 0.5 ml を正確に白金ざら (第II-14図) に取り、水浴上で蒸発乾固する。標準ウラン溶液^{註9)} 0.5 ml (U として 0.1 μ g) を3個の白金ざらに取り、水浴上で蒸発乾固する。融剤^{註7)} 2 \pm 0.01 g を白金ざらに加え、全開燃焼中のメッセルバーナー上に粘土三角を置き、この上に白金ざらをのせる。融剤が全部溶融すれば、白金ざらを直ちに炎の中から取り出し、数秒間融解物を揺り混ぜ、再び粘土三角にのせる。白金ざら周縁の固化した融剤が全部溶融すれば、直ちに冷却する。融成物をデシケーター中で30分間冷却する。0.1 μ gのウランを含む3個の融成物のけい光強度を測り、これらの平均値を求める。この平均値に最も近いけい光強度をもつ融成物を標準として、試料および空試験の融成物のけい光強度を測定する。標準、試料、空試験それぞれの融成物に対するけい光光度計の読みを f_1, f_2, f_3 とすれば、つぎの式によって試料中のウラン含有量 (U ppm) が求められる。



第II-14図 白金ざら
(単位 mm)

$$\text{ウラン (ppm)} = 0.1 \times \frac{f_2 - f_3}{f_1 - f_3} \times \frac{50}{0.5} \times \frac{1}{W}$$

- 注 6) 標準八三酸化ウラン原液 (1.0 mg $\text{U}_3\text{O}_8/\text{ml}$) 1.18 ml をメスフラスコ (1 l) に正しく取り、水で定容とする。この一定量を取り水で正しく 5 倍にうすめる。
- 7) 無水炭酸ナトリウム 91 g, 無水炭酸カリウム 91 g, ふっ化ナトリウム 18 g をよく混合したのち、白金ざら (200 ml) に入れ、電気炉で 700~800°C に加熱し、状態をみながら試薬が全部溶解すれば直ちに冷却する。融成物を粒径 0.495 mm 以下に粉砕して密せんで保存する。ここで用いる試薬はすべて特級でなければならない。

文 献

- 1) ウラン・トリウム鉱物研究委員会編(1961) ウラン—その資源と鉱物。朝倉書店、東京、p. 283 ~ 348.
- 2) JIS M 8402 (1962) 鉱石中のウランの分析方法.
- 3) SEN SARMA, R. N. and MALLIK, A. K. (1955) A selective procedure for the gravimetric estimation of uranium as oxinate using complexone as masking agent. *Anal. Chim. Acta*, vol. 12, p. 329 ~ 334.
- 4) MAJUMDAR, M. K. and RAY CHOWDHURY, J. B. (1958) Determination of uranium by cupferon with complexone III as the masking agent. *Anal. Chim. Acta*, vol. 19, p. 576 ~ 577.
- 5) 関根節郎・望月常一・阿部智彦(1963) 陰イオン交換樹脂によるモナズ鉱石中のウラン分析方法. 地質調月, vol. 14, p. 893 ~ 897.
- 6) 望月常一・大場きみじ(1970) 岩石中のウラン分析法. 7p., 地質調査所化学分析法, no. 46.

34. バナジウム

V; 原子番号 23; 原子量 50.942; 比重 5.98; 融点 1726°C; 沸点 3000°C; イオン半径 0.74Å(+3), 0.59Å(+5); 酸化数 +5, ときに+2, +3, +4

34.1 存在と資源

バナジウムは親石元素だが、多少は親銅性もある。地殻中の平均存在量は 135 ppm である。火成岩中のバナジウムの平均含有量は、超苦鉄質岩 40 ppm, 玄武岩 250 ppm, 花こう岩 20 ppm である。バナジウムは一般に苦鉄質岩に多く存在し、鉄-マグネシウム鉱物、例えば角せん石、輝石、雲母、磁鉄鉱などに含まれ、特に含チタン磁鉄鉱 titaniferous magnetite, チタン鉄鉱 ilmenite FeTiO_3 に多いが、通常独立した鉱物としては存在しない。堆積岩中の平均含

有量は、けつ岩 130 ppm, 砂岩 20 ppm, 炭酸塩岩 20 ppm である。

土壌中には 20 ~ 500 ppm 存在し、その平均値は 100 ppm である。

天然水中には $0. n \sim n \times 10$ ppb 程度含まれており、海水中の平均濃度は 2 ppb である。

バナジウムは親生元素で、植物中に濃集し、かつ炭中にも濃集している。また動物中にも存在し、特に海生動物のほや、なまこなどの血液中には血液色素として含まれている。このほか石油中にもポルフィリン化合物として含まれている。

バナジウムの鉱物にはヘウエッタイト hewettite $\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, メタヘウエッタイト meta-hewettite $\text{NaCa}_{0.5}\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, かつ鉛鉱 vanadinite $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, カルノー鉱 carnotite $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, チューヤムナイト tyuyamunite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ロスコ石 roscoelite (含バナジウム白雲母), パトロナイト patronite VS_4 , デクルワゾー石 descliozite $\text{PbZn}(\text{OH})\text{VO}_4$ などがある。これらの鉱物は堆積岩中や、金属鉱床の酸化帯などに存在する。

世界のバナジウム生産の大部分は砂岩型鉱床、鉛-亜鉛鉱床の酸化帯、アスファルト鉱床の三つの鉱床型に限られている。

砂岩型バナジウム鉱床は世界の生産量のほぼ半量を占めている。カルノー鉱を主成分鉱物とするもの(米国コロラド州とユタ州, ソ連 Tyuyamuyan, 西オーストラリアなど)とロスコ石を主体とするもの(米国コロラド州 Rifle, Place Ville など)があり、ウラン生産の副産物として回収されている。

石灰岩やドロマイト中の鉛、亜鉛の交代鉱床の酸化帯にバナジウムが濃集し、資源として全世界のほぼ 1/4 の生産をあげている。代表的鉱山にはザンビアの Broken Hill (デクルワゾー石とかつ鉛鉱), 南西アフリカ (ナミビア) の Tsumeb [15.1 参照, デクルワゾー石, かつ鉛鉱, モットラマイト motttramite $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Pb}(\text{VO}_4)(\text{OH})$ を産する] がある。

アスファルト型バナジウム鉱床には世界最大のバナジウム鉱山といわれるペルーの Minas Ragra がある。この鉱石はけつ岩中に塊状で存在するパトロナイトで、アスファルトに伴われる。高品位鉱は V_2O_5 として 11% あり、低品位鉱の場合でもばい焼し、灰状としたものは V_2O_5 22% を含む。

このほか、含銀-鉛-モリブデン鉱床の酸化帯(米国アリゾナ州), 堆積性りん鉱床(米国アイダホ州, ワイオミング州, V_2O_5 0.8 ~ 1.0%), 含バナジウム磁鉄鉱 (V_2O_5 0.3 ~ 0.5%) などから回収される。

わが国では砂鉄中に少量含まれるほか、神ノ倉ウラン鉱床(鳥取県)に伴うカルノー鉱が発見されているが量的には問題にならない。また諏訪鉄山(長野県), 群馬鉄山(群馬県)の鉱石に V_2O_5 1% の品位のものを産したという。

34.2 化学的性質

バナジウムはV族Aに属する元素で、原子価は正の2価, 3価, 4価および5価であるが、前三者は還元性が強く不安定である。

バナジウムは灰色光沢の金属で、かたいがもろくない。空気中で安定であるが、強熱すると酸化物を生じ、最後に赤だいたい色の酸化バナジウム(V) V_2O_5 となる。バナジウムは希酸にはほとんど溶解しないが、硝酸, 熱硫酸, 王水または過塩素酸に溶解し、無色のバナジン酸イ

オンとなる。ふっ化水素酸には徐々に溶解する。水酸化アルカリ溶液には溶解しないが、水酸化アルカリまたは炭酸アルカリと融解すると、水または鉍酸に可溶性のパナジン酸塩を生成する。

バナジウムの酸化物には灰色の酸化バナジウム(Ⅱ)VO、黒色の酸化バナジウム(Ⅲ)V₂O₃、暗青色の酸化バナジウム(Ⅳ)VO₂、赤だいたい色の酸化バナジウム(Ⅴ)V₂O₅がある。水には酸化バナジウム(Ⅴ)がわずかに溶解するだけだが、鉍酸には酸化バナジウム(Ⅱ)、(Ⅳ)、(Ⅴ)が溶解する。酸化バナジウム(Ⅲ)は塩酸、硫酸には溶解せず、硝酸、ふっ化水素酸には溶解する。酸化バナジウム(Ⅳ)、(Ⅴ)は水酸化アルカリに溶解する。

バナジウムは種々のイオンが存在する。

バナジウム(Ⅱ)イオン V²⁺ 紫色で強い還元力があり、空气中で酸化されてバナジウム(Ⅲ)イオンから(Ⅳ)イオンになる。

バナジウム(Ⅲ)イオン V³⁺ 緑色で、空气中で酸化され、また塩素、臭素、過マンガン酸カリウムなどでバナジル(V)イオンか、パナジン酸イオンにまで酸化される。

バナジウム(Ⅳ)イオン V⁴⁺ 普通青色のバナジル(Ⅳ)イオン VO²⁺ の形で存在し、空气中で安定である。塩素、臭素、過酸化水素などでパナジン酸イオンに酸化される。また酸性溶液では金属亜鉛などでバナジウム(Ⅱ)イオンにまで還元される。

バナジウム(Ⅴ)のイオン 通常無色のオルソパナジン酸イオン VO₄³⁻、または無色のメタパナジン酸イオン VO₃⁻ などのパナジン酸イオンの形で、強酸性溶液では黄～黄だいたい色のバナジル(V)イオン VO³⁺ などの形で存在する。これらのイオンは弱い還元剤ではバナジウム(Ⅳ)のイオンに、強い還元剤ではバナジウム(Ⅱ)イオンにまで還元される。

バナジウムは溶液中では通常パナジン酸イオン、あるいはバナジル(V)イオンの形で存在しているので、その主なイオン反応について述べる。

塩酸などの鉍酸で強酸性にすると黄～黄だいたい色を呈する。多量の塩酸を加えて煮沸すると、還元されて青色のバナジル(Ⅳ)イオンを生ずる。

水酸化アルカリ、アンモニア水とは反応しない。しかし、鉄(Ⅲ)、アルミニウム、マンガンなどが存在すると、バナジウムの一部が共沈する。

塩化アンモニウムなど固体のアンモニウム塩を中性溶液に加えると、白色のメタパナジン酸アンモニウム NH₄VO₃ を徐々に析出する。

硫化水素は、酸性溶液ではバナジル(Ⅳ)イオンを生じて青色を呈し、いおうを析出する。弱アンモニア性溶液では、はじめ黄だいたい色を呈し、のちに赤紫色を呈する。

硫化ナトリウムはアルカリ性溶液で黄色を呈する。この溶液に希鉍酸を加えて煮沸すると、かっ～黒色の硫化バナジウム(Ⅳ、Ⅴの混合物)を沈殿し、同時にバナジル(Ⅳ)イオンを生ずる。

硝酸水銀(Ⅰ)は中性溶液から、白～黄色のパナジン酸水銀 Hg₃VO₄ を、酢酸鉛は微酢酸酸性～中性溶液から、黄色のパナジン酸鉛 Pb₃(VO₄)₂ を、硝酸銀は中性溶液から赤だいたい色のパナジン酸銀 Ag₃VO₄ を、硫酸銅(Ⅱ)は中性溶液から青緑色のパナジン酸銅を沈殿する。これらの沈殿は硝酸に溶解する。

硝酸バリウムは、中性～弱アルカリ性溶液から黄色の沈殿を生じ、放置するか、加熱すると白色の沈殿となる。これらの沈殿は硝酸に溶解する。

過酸化水素は、硫酸酸性溶液では赤かっ色を呈する。

クペロンは、希硫酸溶液から白色沈殿を、オキシンは微酢酸酸性から黒かっ色の沈殿を生じ、これらの沈殿はクロロホルムなどの有機溶媒で抽出される。

34.3 分析方法概論

34.3.1 分解方法

カルノー鉱、チューヤムナイト、かつ鉛鉱、パトロナイトなどの鉱石は鉱酸で分解できる。通常は塩酸、硝酸の順に加えて加熱分解し、乾固後鉱酸に溶解する。不溶解残さは硫酸とふっ化水素酸を加え、加熱してほとんど乾固後硫酸に溶解し、もとの溶液に合わせる。

チタン鉄鉱、含チタン磁鉄鉱などバナジウムを少量含み酸分解しにくい鉱石は、過酸化ナトリウムと無水炭酸ナトリウム、または無水炭酸ナトリウムと硝酸カリウムなどの酸化性の融解剤で融解する。融成物を水で浸出するとバナジウムは溶解する。

岩石は無水炭酸アルカリ剤で融解し、融成物を温水で浸出する。またふっ化水素酸と過塩素酸、あるいはふっ化水素酸と硫酸で分解する。残さはピロ硫酸カリウムで融解し、希硫酸に溶解し、もとの溶液に合わせることもある。

34.3.2 分離方法

バナジウムは通常バナジウム(V)として存在するので、その分離方法を述べる。

沈殿法 バナジウムを沈殿として分離する方法は通常行われぬ。妨害元素を沈殿させて除去することが多い。バナジウムをクペロン塩として沈殿する方法があるが、通常溶媒抽出法を行うので、抽出法の項で述べる。つぎに妨害元素の沈殿分離法を述べる。

酸化性のアルカリ融解を行った融成物を熱水で浸出すると、バナジウムはバナジン酸となって、クロム酸、モリブデン酸、タングステン酸、アルミニウム、けい素など溶液中に入り、鉄(III)、チタン、希土類元素、ニッケル、コバルトなどは残さとなり分離できる。マンガンは一部は沈殿し、一部は溶解する。

また、酸分解で得た微硫酸酸性溶液に過酸化水素水を加えて加熱し、更に熱水酸化ナトリウム溶液(10%)を徐々に加えて数分間煮沸後、沈殿を沈降させ、沬紙(5種A)で沬過し、熱水酸化ナトリウム溶液(5%)で洗浄する。バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、りん、けい素、アルミニウムなどは沬液に入り、鉄、チタン、マンガンは沈殿する。

硫化水素で妨害元素を除去するときは、バナジウムの共沈を防ぐため、弱硫酸酸性試料溶液に酒石酸を加えて硫化水素を通じる。銅、ひ素などは沈殿し、バナジウムと分離できる。

微量のバナジウムは酸性試料溶液に、鉄(III)またはアルミニウムを捕集剤として加え、アンモニア水を加えて煮沸し、水酸化物の沈殿に共沈させる。

溶媒抽出法 バナジウムをオキシんで抽出する方法、クペロンで抽出する方法および鉄を塩酸溶液から抽出して分離する方法を述べる。

オキシニ：微酸性試料溶液(pH 3.5 ~ 4.5)からオキシニ-クロロホルム溶液(1%)で抽出する。バナジウムとともに鉄(III)が抽出されるが、クロム酸、過マンガン酸などと分離できる。またこの抽出した溶液を塩化アンモニウム-アンモニア水溶液(pH 9.2, 0.1 M 塩化アンモニウム溶液 2 と 0.1 M アンモニア水 1 の混合溶液)と混ぜると、バナジウムは逆抽出され

るが鉄(III)は抽出されない。この操作でバナジウムはほとんど純粋に分離できる。

クペロン：硫酸酸性(1+9)または塩酸酸性(1+9)の冷試料溶液にクペロン溶液を加え、振混ぜる。バナジウム(V)、鉄(III)、チタン、モリブデン(VI)、タングステン(VI)は沈殿し、クロム、アルミニウム、りん、マンガン、ニッケルなどは沈殿しない。この沈殿をクロロホルムで抽出して分離する。通常、鉄(III)、チタンなどを水酸化物として沈殿分離したのち、この分離方法を行う。

塩化鉄(III)の抽出：多量の鉄(III)を塩酸酸性試料溶液(6~8N)からMIBKによって抽出する方法は、バナジウム(V)の一部分を抽出する可能性がある。したがって試料溶液を煮沸してバナジウム(V)をバナジル(IV)イオンに還元し、冷後前述の抽出操作を行って鉄(III)を除去する。

イオン交換法　バナジン酸イオンはOH形などの陰イオン交換樹脂に弱アルカリ性試料溶液(pH 8)から吸着され、弱酸性溶液(pH 2)により溶離される。

またバナジウムは塩素イオンと鉛イオンを生成しないので、塩酸酸性試料溶液をCl⁻形強塩基性イオン交換樹脂に通すと、鉄(III)、銅(II)、亜鉛などは吸着されるがバナジウムは吸着されない。

34.3.3 定量方法

1) 重量法　硝酸水銀(I)によりバナジン酸水銀(I)として沈殿させ、強熱して酸化バナジウム(V) V_2O_5 として重量をはかる方法¹⁾、酢酸鉛によりバナジン酸鉛 $Pb_3(VO_4)_2$ として沈殿させ、重量をはかる方法¹⁾があるがあまり一般的でない。

2) 容量法　主として酸化還元滴定法が行われ、還元滴定法には硫酸第一鉄法が、酸化滴定法には過マンガン酸カリウム法が用いられる。またEDTA滴定法も用いられる。

硫酸第一鉄法：硫酸酸性試料溶液を硫酸第一鉄アンモニウム溶液で還元して、クロムは3価、マンガンは2価、バナジウムは3価とし、過マンガン酸カリウム溶液でバナジウムだけを5価に酸化する。過剰の過マンガン酸イオンを尿素と亜硝酸ナトリウムで分解する。硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液でジフェニルアミンなどを指示薬とし、バナジウムを5価から4価まで還元滴定する(34.4参照)。

過マンガン酸カリウム法¹⁾：硫酸酸性試料溶液(1+9)にりん酸を加えて鉄(III)の着色を無色とし、微紅色の着色が残るまで過マンガン酸カリウム溶液(0.1N)を滴加する。硫酸酸性(1~5%)の硫酸第一鉄アンモニウム溶液(0.1N)を少し過剰に滴加する。これは溶液1滴を取り出し、フェリシアン化カリウムを外部指示薬として求める。更にこの溶液5mlを加え、1分間振混ぜる。過硫酸アンモニウム溶液(10%)10mlを加え、1分間激しく振混ぜ、N/10~N/100過マンガン酸カリウム標準溶液でバナジウムを4価から5価まで酸化滴定する。銀イオン、塩素イオンは反応を妨害するので除去する。タングステンも妨害するので除去する必要があるが多量のタングステンはバナジウムを共沈するので吸光光度法でバナジウムを求める。クロムは少量なら妨害しないが、多量のときは過塩素酸と塩化ナトリウムで加熱処理して除去する。

EDTA滴定法²⁾：バナジウム10mg以下を含む試料溶液に、酢酸または酢酸ナトリウム溶液を加えてpHを3.5~4.5に調節する。アスコルビン酸を加えて溶液を青色とし、加熱沸騰させる。溶液は淡青緑色に変わるが、変色しないときはアスコルビン酸を追加して沸騰させる。

Cu-PAN 指示薬 2, 3 滴を加え、沸騰させながら、M/100 EDTA 標準溶液で滴定し、赤紫色から緑色になった点を終点とする。

3) 吸光光度法 りんバナドタングステン酸法、N-ベンズイルフェニルヒドロキシルアミン (以下 BPHA と略記) 法、オキシシ法、接触分析法などがある。

りんバナドタングステン酸法：りん酸、バナジン酸、タングステン酸のヘテロポリ酸イオンであるりんバナドタングステン酸の黄色の吸光度を 430 nm 付近で測定する。呈色溶液を直接測定するか、またはブチルアルコールなどの有機溶媒で抽出して測定する³⁾ (III. 8. 13 参照)。

BPHA 法：BPHA が弱酸性溶液でバナジウム(V) とだいたい色の錯塩を生成し、クロロホルムで抽出されるのを利用する。クロム酸、過マンガン酸などの酸化性イオンは妨害するので還元しておく。チタン、ジルコニウム、すずが妨害するが、銅溶液を添加して妨害を除去する方法⁴⁾ と、ふっ化ナトリウムの添加で妨害を除去する方法⁵⁾ とがある (34. 5 参照)。

オキシシ法：バナジウムのオキシシ錯塩がクロロホルム、ベンゼンなどで抽出されて黒色を呈するのを利用した方法で、550 nm 付近で吸光度を測定する。鉄が妨害するが、これはバナジウムを逆抽出し、再度オキシシ抽出を行って測定すればよい (34. 3. 2 参照)。

接触分析法：海水⁶⁾ や河川水⁷⁾ 中の微量のバナジウムの定量に利用される。

34. 4 鉍石中のバナジウム定量方法

日本工業規格には JIS M 8225-1971「鉄鉍石中のバナジウム定量方法」があり、バナジウム含有率 1% 未満の試料に適用する BPHA 吸光光度法とバナジウム含有率 0.01~1.0% の試料に適用するりんバナドタングステン酸吸光光度法が規定されている (III. 8. 13 参照)。また JIS M 8315-1967「チタン鉍石類中のバナジウム分析方法」があり、バナジウム含有率 0.1% 以上の試料に適用する硫酸第一鉄滴定法とバナジウム含有率 0.8% 以下の試料に適用するりんバナドタングステン酸吸光光度法 (III. 11. 8 参照) が規定されている。

ここでは JIS M 8315-1967 を多少変更した方法を記述した。

試料 2 g (Wg)^{註1)} をニッケルるつぼ (50 ml) に正しくはかり取り、融解剤 (過酸化ナトリウム 2 + 無水炭酸ナトリウム 1) 20 g を加えてよくかき混ぜ、無水炭酸ナトリウム約 3 g でその上を覆い、徐々に加熱して内容物が溶融してから更に少し温度を高め、約 10 分間るつぼの底部を暗赤色の状態に保って融解する。冷後、るつぼをビーカー (500 ml) に入れ、温水^{註2)} 約 150 ml を注意して加え、加温して内容物を抽出し、るつぼを温水で洗って取り出す。過酸化ナトリウム約 1 g をよくかき混ぜながら少量ずつ加え、約 10 分間煮沸して過酸化物を分解する。冷却後、沈殿を含んだままメスフラスコ (500 ml) に移し、水で定容とする。かわいた濾紙 (5 種 A) で濾過し、初めの約 50 ml を捨て、残りの溶液から 250 ml を正しく三角フラスコ (500 ml) に取る。硫酸 (1 + 3) で中和し^{註3)}、更にりん酸 (1 + 1) 10 ml、硫酸 (1 + 3) 5 ml を加える^{註4)}。硫酸第一鉄アンモニウム溶液 (硫酸第一鉄アンモニウム・6 水塩 4 g を水に溶解して 100 ml とする、使用のつど調製する) 10 ml を加え、溶液を振混ぜながら、過マンガン酸カリウム溶液 (3%) を微紅色を呈するまで滴加し、更に 10~15 滴を過剰に加え、数分間放置する。つぎに尿素約 5 g を加えてから、亜硝酸ナトリウム溶液 (3%、使用のつど調製する) を 1 滴ずつよく振混ぜながら注意して滴加し、過マンガン酸イオンの微紅色を消失させる。よく振混ぜて気ほうの発生が減ったのち、亜硝酸溶液^{註5)} (0.1%) 5 ml を加えて振混ぜ、

約 3 分間放置する。つぎにジフェニルアミンりん酸指示薬^{注8)} 3 滴を加えて振混ぜ、溶液が紫色を呈するのを待って^{注7)}、N/30 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液で滴定し、紫色が消える点を終点 (v ml) とする。次式によって試料中のバナジウム含有率 (V%) を求める。

$$\text{バナジウム (\%)} = \frac{0.001698 \times v}{W} \times \frac{500}{250} \times 100$$

- 注 1) バナジウム含有率が 5% 以上のときは 1 g とする。
 2) 温水で抽出すればバナジウムは沈殿にほとんど吸着されない。
 3) リトマス紙で中和を判定する。
 4) 酸濃度を 0.4~0.5 N とすればよい。
 5) 三酸化二ひ素 1 g を水酸化ナトリウム溶液 (5%) 5 ml に溶解し、水約 50 ml を加えたのち、硫酸 (1+3) で中和し、炭酸水素ナトリウム 3 g を加え、水で 1 l にする。
 6) ジフェニルアミン 1 g をりん酸 100 ml に溶解する。
 7) 通常 2~3 分を必要とする。

備考 1 タングステンが存在するときは滴定を妨害するので、本文の分液した溶液に硝酸を加えて蒸発濃縮し、酸化タングステン(IV)を析出させて濾過する。濾液は加熱して硫酸白煙を発生させる。冷後水を加えて約 250 ml としたのち、水酸化ナトリウム溶液で中和し、りん酸 (1+1) 10 ml、硫酸 (1+3) 5 ml を加え、以下本文に従って操作する。

34.5 岩石中のバナジウム定量方法

りんバナドタングステン酸吸光光度法³⁾、BPHA 吸光光度法⁴⁾などが用いられる。ここでは BPHA 吸光光度法を述べる。

試料 0.2 g (Wg) を白金るつぼ (30 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、硫酸 (1+1) 2 ml、ふっ化水素酸 2 ml、硝酸数滴を加えて加熱分解し、硫酸白煙を発生させる。冷却後水 5 ml を加えて加熱溶解し、分液漏斗 (100 ml) に移し入れる。ふっ化ナトリウム溶液 (2%) 3 ml を加え、過マンガン酸カリウム溶液 (0.5%) を着色するまで滴加し、1~2 分間静置する。塩酸 12 ml を加え、水で 30 ml とする。直ちに BPHA クロロホルム溶液 (0.067%) 15 ml を正しく加え、30 秒間振混ぜる。静置して分液漏斗の脚部に詰めた脱脂綿を通してクロロホルム相を流し出し、その一部を吸収セル (1 cm) に移し入れる。クロロホルムを対照として波長 530 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注9)}からバナジウム量 (a μ g) を求め、次式により試料中のバナジウム含有量 (V ppm) を求める。

$$\text{バナジウム (ppm)} = \frac{a}{W}$$

- 注 8) 標準バナジウム溶液 [10 μ g V/ml、標準バナジウム原液 (1.0 mg V/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0~10 ml (V として 0~100 μ g) を段階的に分液漏斗 (100 ml) に正しく取り、水を加えて 10 ml とし、ふっ化ナトリウム溶液を添加し、以下本文に従って操作し、吸光度を測定する。吸光度とバナジウム量との関係線を作成して検量線とする。

備考2 試料がクロム鉄鉱を含む場合は、試料 0.2 g (Wg) をアルミナるつぼ (30 ml) に正しくはかり取り、過酸化ナトリウム 2 g を加え、よく混合して徐熱し10分間溶融状態に保ち融解する。冷却後るつぼをビーカー (200 ml) に入れ、水を加え時計ざらでふたをして加熱し、融成物を溶解する。硫酸 (1 + 2) 8 ml を加えたのち、るつぼを水洗して取除き、硫酸第一鉄溶液 [硫酸第一鉄・7水塩 25 g を硫酸 (1 + 35) 100 ml に溶解する] を重クロム酸イオンのだいたい色が消失するまで少しずつ加え、更にやや過剰に加える。加熱濃縮して液量が約 10 ml になったならば硝酸を滴加して鉄(II)を酸化してしばらく加熱し、白金ざら (75 ml) に移す。ふっ化水素酸 2 ml を加えて加熱し、硫酸白煙を発生させる。冷却後水約 5 ml を加えて溶解し、分液漏斗 (100 ml) に移し入れ、液量を約 20 ml とし、ふっ化ナトリウム溶液 (2%) 3 ml を添加し、以下本文に従って操作する。

文 献

- 1) FURMAN, N. H. (ed.) (1962) *Standard methods of chemical analysis*. vol. 1 (6th ed.), D. Van Nostrand, Princeton, N. J. p. 1210 ~ 1213.
- 2) 上野景平(1972) キレート滴定法(改訂14版). 南江堂, 東京, p. 402 ~ 405.
- 3) SANDELL, E. B. (1959) *Colorimetric determination of traces of metals* (3rd ed.). Interscience, New York, p. 926 ~ 936.
- 4) JIS M 8225 (1971) 鉄鉱石中のバナジウム定量方法.
- 5) 岩崎岩次・小沢竹二郎・吉田征子(1968) 磁鉄鉱, チタン鉄鉱, クロム鉄鉱および火成岩中のバナジウムの吸光光度定量. 分化, vol. 17, p. 986 ~ 990.
- 6) TANAKA, M. (1967) Catalytic determination of submicrogram amount of vanadium by means of the oxidative coupling reaction of phenylhydrazine *p*-sulfonic acid with α -naphthylamine. *Anal. Chim. Acta*, vol. 39, p. 485 ~ 490.
- 7) FISHMAN, M. J. and SKOUGSTAD, M. W. (1964) Catalytic determination of vanadium in water. *Anal. Chem.*, vol. 36, p. 1643 ~ 1645.

35. タングステン

W ; 原子番号 74; 原子量 183.85; 比重 19.3; 融点 3370°C; 沸点 5700°C; イオン半径 0.70 Å (+4), 0.62 Å (+6); 酸化数 +2, +3, +4, +5, +6

35.1 存在と資源

タングstenは親石元素で多少親鉄性もある。地殻中の平均存在量は1.5 ppmである。天然には主としてタングsten酸として塩を形成して存在し、一部は酸化物として存在する。まれに二次鉱物の硫化タングsten鉱 tungstenite WS_2 としても存在する。岩石中のタングstenの分析値の報告は少なく、また1945年以前のデータは信用できないも

のが多いので注意を要する。火成岩中のタングステンの平均含有量は玄武岩 1 ppm, 花こう岩 2 ppm で花こう岩質岩石中にやや多い。堆積岩中のタングステンの平均含有量はけつ岩 1.8 ppm, 砂岩 1.6 ppm, 炭酸塩岩 0.6 ppm である。

タングステンを含む鉱物は風化により分解し、タングステンは水にわずかに溶解する。しかし、天然水中のタングステン濃度は非常に低く、海水中には 0.1 ppb 程度存在するにすぎない。ただ坑内水、温泉水などには n ppb 程度存在することもある。

タングステンを含む鉱物は 10 数種あるが、鉄重石 ferberite FeWO_4 , 鉄マンガン重石 wolframite $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, マンガン重石 huebnerite MnWO_4 , 灰重石 scheelite CaWO_4 , 銅タングステン鉱 cuprotungstite $\text{Cu}_2(\text{WO}_4)(\text{OH})_2$, 鉛重石 stolzite PbWO_4 が主な初生鉱物で、特に鉄マンガン重石と灰重石がごく普通にタングステン鉱床に産出する。このほか、黄色ないしかつ色の酸化タングステン鉱 tungstite $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ や、鉄酸化タングステン鉱 ferritungstite $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ など天然に存在する。

タングステン鉱はけい長質火成岩（花こう岩、花こうせん緑岩）と密接に関連し、ペグマタイト鉱床、接触交代鉱床、中～高温熱水鉱脈鉱床に主として産出する。砂鉱として濃集することもある。

ペグマタイト鉱床に属するものとしては、米国ネバダ州の Oreana の灰重石鉱床をあげることができる。ここではペグマタイトはポストジュラ紀の花こう岩に伴われ、いくつかのレンズ状灰重石鉱床を形成している。ペグマタイトは緑柱石、灰そう長石、ほたる石、石英などの諸鉱物からなり、灰重石鉱体は主に灰重石と灰そう長石で、このほか、正長石、そう長石、金紅石、電気石と多少の黄鉄鉱と磁硫鉄鉱を伴っている。

接触交代鉱床としては、米国ネバダ州の Mill City, 韓国の Sangdong (蒼洞) などの灰重石鉱床が代表的である。特に後者はタングステン鉱床として世界有数の規模をもつとともにビスマスに富み、ビスマス鉱床としても最大級の評価を受けている。主な随伴鉱物は輝そう鉛鉱、輝水鉛鉱をはじめとする各種の硫化鉱物と石英、ほたる石、りん灰石などである。

鉱脈鉱床は最も重要なタングステン鉱床型で、世界のタングステンの 70% を産出すると言われる。中国広西省が最も有名で、17 地区に 80 鉱山が分布している。花こう岩中や、花こう岩に近い所にあり、鉄マンガン重石を主要鉱石鉱物とし、少量の灰重石を伴い、このほか、すず石、輝そう鉛鉱、輝水鉛鉱、石英、白雲母、黄玉、ほたる石などが副成分鉱石鉱物および脈石鉱物として存在する。

このほか、規模の大きいこの種の鉱床はソ連の Bukuka, Dzhida, ビルマの Mawchi, Tavoy, 米国ノースカロライナ州の Bolivia などが知られている。

タングステンの砂鉱床は前に述べたような大鉱山の流域に発達し、中国やビルマで採掘された。

わが国ではタングステン鉱山は少ないが、鉱脈鉱床では大谷、鐘打（京都府）をはじめとし、高取（茨城県）、恵比寿（岐阜県）、生野、明延（兵庫県）などが、接触交代鉱床では玖珂、藤ヶ谷（山口県）などが有力鉱山である。

現在、世界のタングステンの主な産出国は中国、ソ連、米国、韓国、北朝鮮、カナダ、ポルトガル、ボリビアとなっている。

35.2 化学的性質

タングステンはVI族Aに属する元素でクロム、モリブデンに化学性が似ている。原子価は正の2価、3価、4価、5価、6価があり、6価が最も安定で、2価、3価は溶液中で不安定、4価、5価はやや安定である。

タングステンは銀白色のもろい金属か、または灰白色粉末である。金属タングステンは空気中で酸化せず、水とも反応しない。希酸には侵されず、熱硫酸、王水などで表面が侵される程度である。ふっ化水素酸と硝酸の混酸には溶解する。水酸化アルカリ溶液にはほとんど侵されない。水酸化アルカリ、炭酸アルカリ、特に過酸化ナトリウムまたは炭酸ナトリウム・硝酸カリウムの合剤と加熱すると激しく反応し、水に可溶性のタングステン酸アルカリ M_2WO_4 (Mはアルカリ金属) を生ずる。

タングステンの酸化物には、かっ色の酸化タングステン(IV) WO_2 と黄色の酸化タングステン(VI) WO_3 があり、通常酸化タングステン(VI)が安定で、その含水物は黄色のタングステン酸 H_2WO_4 である。

タングステン酸の塩は種々あるが、アルカリ金属塩およびアンモニウム塩だけが水に溶解し、他の塩は水に不溶である。これらの塩に鉍酸を加えると白色の含水タングステン酸 $H_2WO_4 \cdot nH_2O$ を生ずる。

水に溶解したタングステン酸塩は無色のタングステン酸イオン WO_4^{2-} を生成し、このイオンはアルカリ性溶液で安定である。つぎにタングステン酸イオンの主な反応を述べる。

希塩酸、希硝酸は、常温で含水タングステン酸を沈殿し、煮沸すると徐々に黄色のタングステン酸の沈殿に変化する。これらの沈殿は希酸には溶解しないが、塩酸にはかなり溶解し、水酸化アルカリ、炭酸アルカリ、アンモニア水、炭酸アンモニウムに溶解する。また水を加えるとこの沈殿はコロイドになる。

りん酸、ふっ化水素酸は、それぞれりんタングステン酸、ふっ素タングステン酸の錯イオンを生成するので沈殿を生成せず、逆にタングステン酸の沈殿を溶解する。くえん酸、しゅう酸なども錯イオンを生成するので共存すると沈殿を生じない。

硫化水素は、酸性溶液からは沈殿を生じないが、徐々にタングステンを還元して青色を呈する。硫化アルカリ、硫化アンモニウムは、沈殿を生じないが、溶液を酸性にするとかっ色の三硫化タングステン WS_3 を析出する。この沈殿は水酸化アルカリ、炭酸アルカリに溶解し、水を加えるとコロイドになる。三硫化タングステンを強熱すると酸化タングステン(VI)になる。

塩化第一すず、次亜りん酸、亜硫酸ナトリウムなどは、酸性溶液でタングステン(VI)をタングステン(V)に還元し、青色、緑色またはかっ色を呈する。亜鉛、すず、アルミニウムなどの金属も同様に反応する。

硝酸銀は、白色のタングステン酸銀 Ag_2WO_4 、酢酸鉛は、白色のタングステン酸鉛 $PbWO_4$ 、塩化バリウムは、白色のタングステン酸バリウム $BaWO_4$ を沈殿する。

硝酸水銀(I)は、黄白色のタングステン酸水銀(I) Hg_2WO_4 を沈殿し、この沈殿は強熱すると酸化タングステン(VI)となる。

シンコニン、ベンチジンなどの有機塩基は、酸性溶液からタングステン酸を沈殿する。モリブデン酸も一部共沈する。

塩化第一すずは、タングステン酸イオンをタングステン(V)イオンに還元する。この溶液にチオシアン酸カリウムを加えると黄色のチオシアン酸タングステン(V)イオン $[W(SCN)_6]^-$ を形成して、エチルエーテルなどの有機溶媒に抽出される。

ジチオール、 α -ベンゾインオキシムなども沈殿を生成し、これらの沈殿は有機溶媒に抽出される。

タングステンは多重酸を作る性質があり、メタタングステン酸 $H_2W_4O_{13}$ とパラタングステン酸 $H_{10}W_{12}O_{41}$ およびこれらの塩が知られている。メタタングステン酸アルカリを水に溶解するとメタタングステン酸イオン $W_4O_{13}^{2-}$ を生じ、このイオンは希酸により沈殿を生じないが、煮沸するとタングステン酸を沈殿する。

またタングステン酸はヘテロ多重酸を作りやすく、けいタングステン酸 $H_4Si(W_3O_{10})_4$ 、りんタングステン酸 $H_3P(W_3O_{10})_4$ 、ほうタングステン酸 $H_5B(W_3O_{10})_4$ 、りんバナドタングステン酸などが知られている。これらのヘテロ多重酸のなかには黄色のけいタングステン酸、だいたい色のりんバナドタングステン酸のように着色しているイオンもあり、またヘテロ多重酸中のタングステン(VI)は塩化第一すずなどによって還元され、タングステン青の呈色を生ずる。

これらのヘテロ多重酸およびタングステン青は、エチルエーテル、MIBKなどにより抽出される。

35.3 分析方法概論

35.3.1 分解方法

鉍石を塩酸と硝酸の混酸で分解すると、タングステンは白色の含水タングステン酸となって析出し、加熱を続けると黄色のタングステン酸となる。灰重石、マンガン重石は容易に分解するが、鉄重石、鉄マンガン重石は分解しにくく、粒径 0.074 mm より細かく粉砕し、長時間加熱して分解する必要がある。この分解方法は一般の鉍石にはあまり使用されない。

鉍石を硫酸、りん酸、塩酸の混酸と加熱し、十分硫酸白煙を発生させれば完全に分解してタングステンが溶解する。ただし、この溶液はりん酸が共存するので、タングステン酸の析出は行えない。なお、これらの酸分解のさい、ふっ化水素酸を添加してタングステンの溶解をはやめ、二酸化けい素を揮散させて除去することもある。

一般の鉍石は通常水酸化アルカリ、無水炭酸アルカリ、または無水炭酸アルカリに過酸化ナトリウムか硝酸カリウムを添加した混合融剤で融解する。過酸化ナトリウムで融解することもある。

硫化物を含む試料は、硝酸で分解して残さを無水炭酸アルカリで融解するか、加熱して硫化物を燃焼後無水炭酸アルカリで融解する。また無水炭酸アルカリに過酸化ナトリウムか硝酸カリウムを添加した融剤で融解してもよい。

すずを含む鉍石は、亜硫酸ナトリウムを加えて磁器のつぼで融解する方法¹⁾がある。融成物を温水で浸出して鉍酸を少過剰に加えるとすずは沈殿し、タングステンが沈殿しない。

鉍石をピロ硫酸カリウムで融解し、硫酸(5+95)で処理するとタングステンは溶解する。このとき、加水分解を防ぐために酒石酸を加えてもよい。

岩石の分解は、硫酸とふっ化水素酸で処理し乾固する。これを硫酸(1+1)に溶解するこ

ともあるが、ピロ硫酸カリウムで融解し、鉍酸に溶解するほうがよい。また水酸化ナトリウムに少量の硝酸ナトリウムを加えて融解し、温水で抽出する方法もある。

35.3.2 分離方法

通常タングステン酸として沈殿させ分離する。微量のタングステンは溶媒抽出法で分離するが、モリブデンとの分離が問題となる。

沈殿法 タングステン酸として沈殿させる方法が行われる。沈殿方法は分解方法によって多少異なる。

鉍石の分解をアルカリ融解によって行った場合、融成物を温水で浸出すると、タングステン(VI)はモリブデン(VI)、バナジウム(V)、クロム(VI)、けい素、アルミニウム、いおう、りんなどと抽出され、アンチモン、ニオブ、タンタルなどの一部も抽出される。鉄、マンガン、チタン、ジルコニウムなどは残さとなって分離される。

この温浸溶液に硝酸または塩酸を加えて、加熱濃縮したのちにシンコニンなどの有機塩基の溶液を加えて沈殿を熟成させ、タングステン酸を沈殿させる(35.4.1参照)。この沈殿には二酸化けい素、モリブデン酸などが共沈し、更に塩酸酸性試料溶液からの沈殿には塩化銀が、硝酸酸性試料溶液からの沈殿には酸化すず(IV)が沈殿として混入することがある。なお試料中にりん酸、ふっ素が存在するときはタングステンの沈殿は不完全である。

鉍石の分解を鉍酸で行った場合は蒸発してシロップ状とし、塩酸(1+50)を加えたのち、シンコニン溶液を加えて沈殿させる(35.4.2参照)。

前記の操作で得られたタングステン酸の沈殿は不純なので、不純物を除去する必要があるが、これには沈殿を加熱して不純酸化タングステン(VI)としたのち分離する方法と、沈殿を溶解して分離する方法がある。

不純酸化タングステン(VI)としたのち分離する方法では、不純タングステン酸の沈殿を700~750℃に加熱して酸化タングステン(VI)とし、二酸化けい素は過塩素酸とふっ化水素酸で処理して揮散させ、残さをピロ硫酸カリウムと融解して融成物を温炭酸アンモニウム溶液で温浸し、不純物の鉄、アルミニウム、すずなどを不溶解残さとして分離し、タングステン、モリブデンを溶解する(35.4.1参照)。

不純タングステン酸を溶解して分離を行う方法は、生成直後の沈殿をアンモニア水(1+4)または水酸化ナトリウム溶液(10%)少量を加え加温して溶解し、炭酸アンモニウム溶液(15%)を加えて、鉄、チタン、すずなどを沈殿として分離する。ひ素はアンモニア水(1+4)に溶解した溶液に酒石酸溶液とマグネシア混液(24.2参照)を加えてマグネシウム塩として沈殿させ分離する。これらの分離操作では、沈殿は洗浄せずに再沈殿を行って分離を完全にする。モリブデン、アンチモン、ひ素、すずはアンモニア水(1+4)に溶解した溶液に酒石酸2~5gを加え、硫化水素を通じて飽和させたのち、硫酸を加えて酸性として沈殿させて分離する。または酒石酸を添加後、硫酸で酸性として硫化水素を通じ沈殿させてもよい。モリブデンが微量だと沈殿は不完全なので塩化アンチモン(V)を捕集剤として加え、共沈させる。この際微量のタングステンは共沈するので再沈殿を行ったほうがよい。

なお、すずは不純タングステン酸または不純酸化タングステン(VI)に相当量の塩化アンモニウムを加え、よく混合したのち600℃に加熱して塩化すず(IV)として揮散させて分離できる。

35.3.3 定量方法

一般にタングステンが10 mg 以上存在するときは酸化タングステン(VI)重量法で、10 mg 未満のときはチオシアン酸塩吸光光度法で、微量のときはチオシアン酸塩またはジチオール吸光光度法で定量する。なお微量のタングステンを定量するときは、試料の粉碎にタングステンカーバイド製の乳ばちやボールミルなどを使用してはならない。

1) 重量法 酸化タングステン(VI)として定量する方法が行われる(35.4.1参照)。シンコニン沈殿法などで分離した不純タングステン酸を700 ~ 750°C に加熱したのち、過塩素酸とふっ化水素酸で処理し、再び700 ~ 750°C に加熱し、冷後不純酸化タングステン(VI)として重量をはかる。これをピロ硫酸カリウムで融解したのち、温炭酸アンモニウム溶液(15%)で浸出し、タングステン酸、モリブデン酸などを溶解する。不純物の鉄、チタン、アルミニウムなどを汙別して強熱し、酸化物としてその重量をはかる。汙・洗液からチオシアン酸塩吸光光度法で酸化モリブデン(VI)の量を求める。不純酸化タングステン量から不純酸化物量と酸化モリブデン量を差引いて酸化タングステン(VI)量とする。

2) 容量法 酸化還元滴定法があるがあまり行われぬ。この方法は濃塩酸酸性溶液中のタングステンを、鉛または重鉛の液状アマルガムを用い、50°C で激しく振混ぜ、タングステンを正の6価から正の3価に還元し、N/10過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する方法である。

3) 吸光光度法 チオシアン酸塩吸光光度法がよく用いられる^{2,3)}(IV.2.4参照)。強塩酸酸性試料溶液を塩化第一すずで還元し、チオシアン酸カリウム溶液を加えて生成するチオシアン酸タングステン(V)の波長400 nm 付近の吸光度を測定する方法である。

酸濃度が9 N以下では還元によりタングステン青を生じ、チオシアン酸塩と反応しない。またタングステン酸がコロイドとなると呈色しないので、りん酸を添加したり、加熱して硫酸白煙を発生させたりしてコロイド化を防ぐ。なおモリブデン、バナジウムの酸化物がタングステンの酸化物以上に存在すると誤差を生じる。銅は沈殿を生成するので、呈色溶液を汙過して吸光度を測定するが誤差を生じやすい。

微量のタングステンの吸光光度法としてジチオール法が用いられる。ジチオールとタングステン酸の錯塩は四塩化炭素、石油エーテルなどに抽出され、緑色を呈する(35.5参照)。モリブデンが妨害するので分離する必要がある。またこの試薬は不安定で分解しやすいので注意を要する。

ほかにタングステンイオンは、マラカイトグリーンが塩化チタン(III)溶液で還元されて緑色から無色になる反応を促進することを利用して接触分析が行われ、0.1 μg程度の定量が可能である⁴⁾。

35.4 鉍石中のタングステン定量方法

鉍石中のタングステンの公定分析法には、日本工業規格にJIS M 8128-1962「鉍石中のタングステンの分析方法」があり、融解法、酸分解法の二つの方法が規定されている。融解法は一般のタングステン鉍石に、酸分解法は灰重石のような酸に分解されやすい鉍石に適用される。

なお酸化タングステン(VI)含有率が1%未満のときはチオシアン酸塩吸光光度法(IV.2.4参

照)が適している。

35.4.1 融解重量法

試料0.5～1 g (Wg)をニッケルるつぼ(30～50 ml)に正しくはかり取り、無水炭酸カリウム3～5 gと過酸化ナトリウム3～5 gを加え、よくかき混ぜたのち、更に少量の過酸化ナトリウムで表面を覆う。徐熱して融解し、放冷後るつぼを水約150 mlを入れたビーカー(300 ml)中に移し入れ、直ちに時計ざらで覆い、加温して浸出したのち、るつぼを水洗して取去る。メチルオレンジ指示薬数滴を加え、塩酸を溶液が赤色になるまで徐々に加え、更に過剰に10 ml加え、過酸化水素水(1+9)約5 mlを加える。加熱して蒸発^{注1)}、塩化ナトリウムの結晶が析出しはじめたとき、シンコニン溶液^{注2)}約5 mlを加え、よくかき混ぜる。つぎにシンコニン希溶液^{注3)}を加えて300 mlとし、3～4時間温所に放置したのち放冷して沈殿を熟成させる。

濾紙(5種C)で上澄み液を濾過し、沈殿はなるべく少量のシンコニン希溶液で2、3回傾斜法で洗浄したのち濾紙上に移す。ビーカーに付着した沈殿は^{注4)}ポリスマンでこすり落とし、シンコニン希溶液で濾紙上に洗い入れ、同じ溶液で十分に洗浄する。沈殿を濾紙ごと重量既知(wg)の白金るつぼ(30 ml)に入れる。ビーカーの壁に固着している沈殿はアンモニア水で湿した濾紙片でふき取り、白金るつぼに加える^{注5)}。るつぼを約100°Cに加熱して沈殿を乾燥後、できるだけ低温で濾紙を灰化し、しだいに温度を上げ十分に空気と接触させ、750°C以下で強熱したのち放冷する。過塩素酸(1+1)数滴とふっ化水素酸1～2 mlを加え、加熱して過塩素酸白煙を発生させて二酸化けい素を除去する^{注6)}。700～750°Cで30分間強熱し、デシケーター中で放冷後、その重量(w₁g)をはかる。るつぼ中の不純酸化タングステン(VI)にその量(w₁g-w₂g)の約10倍量のピロ硫酸カリウムを加えて徐々に加熱して融解する。放冷後、温炭酸アンモニウム溶液(15%)約100 mlを入れたビーカー(200 ml)にるつぼごと入れて、沈殿を温浸する。るつぼを水洗して取除き、鉄などの残さを濾紙(5種B)で濾別し、温水で十分に洗浄し、濾・洗液はビーカー(300 ml)に受け、保存する^{注7)}。残さを濾紙ごともの白金るつぼに入れ、乾燥後加熱して灰化し、700～750°Cに30分間強熱し、デシケーター中に放冷して重量(w₂g)をはかる。

保存した濾・洗液を分液漏斗(250 ml)に入れ、酒石酸1 gを加え、振混せて溶解し、メチルオレンジ指示薬数滴を加え、硫酸(1+1)で中和したのち、微酸性とする。硫酸第二鉄溶液^{注8)}25 ml、チオシアン酸カリウム溶液(5%)5 mlを順次加えて振混ぜ、塩化第一ナズ溶液^{注9)}20～30 mlを加えて十分に振混ぜ、モリブデンの黄色を呈色させる^{注10)}。溶液を15°Cに冷却し、イソプロピルエーテルを正しく50 ml加え、約1分間振混せてモリブデンを抽出する。水相は捨て、有機相を分液漏斗の脚部に詰めた脱脂綿を通して流出させる。はじめの数 mlを捨てたのち、溶液を吸収セル(1 cm)に入れ、イソプロピルエーテルを対照として波長460 nm付近の吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線^{注11)}から酸化モリブデン(VI)量(a mg)を求める。

次式によって試料中の酸化タングステン(VI)含有率(WO₃%)を求める。

$$\text{酸化タングステン(\%)} = \frac{(w_1 - w_2) - a/1000}{W} \times 100$$

- 注 1) 試料中に二酸化けい素が比較的多く存在するときは、コロイド状となって汙過しにくくなるので、注意して蒸発乾固し、二酸化けい素を析出させる。冷後、塩酸 10 ml と熱水を加えて可溶性塩類を溶解したのち、加熱蒸発し、塩化ナトリウムの結晶が析出し始めたとき、シンコニン溶液約 5 ml を加え、以下本文に従って操作する。
- 2) シンコニンまたは塩酸シンコニン 125 g を塩酸 (1+1) 1 l に溶解する。
 - 3) シンコニン溶液 30 ml に塩酸 30 ml を加え、水で 1 l とする。
 - 4) 付着物が多量の場合はアンモニア水 (1+1) 2 ml を加え、ピーカーを傾むけ、回しながら沈殿を溶解する。溶液を重量既知 (wg) の白金るつぼに移し入れ、ピーカー内壁を少量の水で洗浄して加える。水浴上で溶液を蒸発乾固する。
 - 5) 注4)の操作を行ったときは省略してよい。
 - 6) 沈殿が多いときは、沈殿を水で湿し、ガラス棒でよくすりつぶしたのち、硫酸 (1+1) 2 滴、ふっ化水素酸 3~5 ml を加えて蒸発乾固し、完全に二酸化けい素を除去する。
 - 7) 試料中にモリブデンが存在しないときは捨てる。
 - 8) 硫酸第二鉄・9水塩 80 g を硫酸 (1+4) 1 l に溶解する。
 - 9) 塩化第 1 すず・2水塩 350 g を塩酸 (1+1) 200 ml に加温溶解し、水で 1 l とする。金属すず微粒を加え、かっ色びんにに入れて保存する。
 - 10) はじめ鉄(III)イオンにより赤色を呈するが、放置すると消失する。
 - 11) 酒石酸 10 g と硫酸第二鉄・9水塩 20 g を硫酸 (1+4) 500 ml に溶解し、この溶液を数個の分液漏斗 (100 ml) に 50 ml ずつ分取する。標準酸化モリブデン(V)溶液 [0.1 mg MoO₃/ml, 標準酸化モリブデン(V)原液 (1.0 mg MoO₃/ml) を水で正しく10倍にうすめる] 0~4 ml (MoO₃として 0~0.4 mg) を段階的に正しく取り、さきの分液漏斗に加え、本文に準じてチオシアン酸カリウム溶液 (5%) 添化以降の操作を行い、吸光度を測定する。吸光度と酸化モリブデン(V)量との関係線を作成して検量線とする。

35.4.2 酸分解重量法

試料 0.5 ~ 1 g (Wg) をピーカー (300 ml) に正しくはかり取り、時計ざらで覆い、塩酸約 30 ml を加え、砂浴上で加温して分解する。つぎに硝酸約 10 ml を加え、激しい反応が終了のち、時計ざらを水洗して除き、蒸発してシロップ状とする。温塩酸 (1+50) 150 ml を加えてうすめ、シンコニン溶液^{注2)}約 5 ml を加えてよくかき混ぜ、3 ~ 4 時間温所に放置したのち放冷して沈殿を熟成させて汙過する。以下 35.4.1 と同様に操作して、試料中の酸化タングステン(VI)含有率 (WO₃%) を求める。

35.5 岩石中のタングステン定量方法

チオシアン酸塩吸光光度法⁴⁾ またはジチオール吸光光度法⁵⁾ で定量する。ここではジチオール吸光光度法について述べる。

試料 1 g (Wg) を白金ざら (75 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、硝酸 1 ml, 硫酸 (1+1) 10 ml, ふっ化水素酸 10 ml を加えて加熱分解する。硫酸白煙発生後冷却し、ふっ化水素酸 5 ml を加え、再び硫酸白煙を発生させる。冷後内壁を少量の水で洗い、蒸発乾固し、ピロ硫酸カリウム 2 g を加えて完全に融解する。冷後塩酸 (1+1) 40 ml を加え、加温して融成物を溶解し、放冷する^{注12)}。溶液を分液漏斗 (100 ml) に移し入れ、 α -ベンズインオキシムエチルア

ルコール溶液(2%) 2 ml を加えて振混ぜる。クロロホルム 10 ml を加えて約 2 分間振混ぜ、タングステンとモリブデンをクロロホルムで抽出する。クロロホルム相を分離後、更にクロロホルム 5 ml ずつで 2 回抽出を行う。クロロホルム相を合わせて白金るつぼ (30 ml) に入れ、水浴上で蒸発乾固し、無水炭酸ナトリウム約 0.5 g を加えて徐々に融解する。冷後水 10 ml を加えて溶解し^{注13)}、溶液を分液漏斗 (100 ml) に移し入れ、くえん酸溶液 (25%) 1 ml を加えたのち、硫酸(1+1)を加えて約10Nとして冷却する。ジチオール溶液^{注14)} 5 ml を加えて振混ぜ、約30分間放置する。四塩化炭素 5 ml を正しく加え、1分間振混ぜてモリブデンを抽出する。静置して四塩化炭素相を分離する^{注15)}。水相に四塩化炭素 2 ml を加えて振混ぜ、四塩化炭素相を分離する。水相をビーカー(100 ml)に移し入れ、硝酸 3 ml、過塩素酸 2 ml を加えて蒸発乾固する。残さが白色でないときは硫酸(1+1) 1 ml、硝酸 3 ml、過塩素酸 2 ml を加えて再び蒸発乾固し、残さが白色になるまで繰り返す。

残さを水 50 ml に溶解し、pH メーターを用い、硫酸(1+9)およびアンモニア水(1+4)で pH を 2.0 に調節する。溶液を三角フラスコ (100 ml) に移し入れ、ジチオール溶液^{注14)} 3 ml を加え、熱板上で約 90°C で 30 分間加熱する。冷後分液漏斗 (100 ml) に移し、四塩化炭素 5 ml を正しく加えて 1 分間振混ぜる。四塩化炭素相を分液漏斗の脚部に詰めた脱脂綿を通して流出させ、吸収セル (1 cm) に移す。波長 630 nm 付近で四塩化炭素を対照として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注16)} からタングステン量 ($a \mu\text{g}$) を求め、次式により試料中のタングステン含有量 ($W \text{ ppm}$) を求める。

$$\text{タングステン (ppm)} = \frac{a}{W}$$

注 12) 不溶解残さがあれば濾過して水で洗浄後、残さを少量の無水炭酸ナトリウムで融解し、水で温浸後塩酸(1+1)で酸性とし、主液に加える。

13) タングステン、モリブデンとも 0~5 μg 程度まで定量できるが、含有量の多いときは分液する。

14) ジチオールまたは亜鉛ジチオール 1 g と水酸化ナトリウム 5 g を水に溶解して 50 ml とする。完全に溶解後チオグリコール酸 5 ml を混合する。冷蔵庫内で保存すれば 2 週間は安定である。

15) この緑色溶液を分液漏斗の脚部に詰めた脱脂綿を通して吸収セル (1 cm) に移し、波長 630 nm 付近の吸光度を四塩化炭素を対照として測定すると、モリブデンの 0~5 μg 範囲の定量ができる。

16) 標準タングステン溶液 [1 $\mu\text{g W/ml}$ 、標準タングステン原液 (1.0 mg W/ml) を水で正しく 1000 倍にうすめる] 0~5 ml (W として 0~5 μg) をビーカー (100 ml) に段階的に正しく取り、水で 50 ml とし、pH メーターを用い、硫酸(1+9)およびアンモニア水(1+4)で pH を 2.0 に調節し、以下本文と同様に操作して吸光度を測定する。吸光度とタングステン量の関係線を作成して検量線とする。

文 献

- 1) HILLEBRAND, W. F. and LUNDELL, G. E. F. (1953) *Applied inorganic analysis* (2nd ed.). John Wiley & Sons, New York, p. 683 ~ 684.

- 2) FURMAN, N. H. (ed.) (1962) *Standard methods of chemical analysis*. vol. I, (6th ed.), D. Van Nostrand, Princeton, N. J., p. 371 ~ 376.
- 3) 西田 宏(1954) タングステンの光電比色定量法. 分化, vol. 3, p. 25 ~ 29.
- 4) ———(1957) 鉍石中のタンングステンの光度定量法. 分化, vol. 6, p. 299 ~ 303.
- 5) SANDELL, E. B. (1959) *Colorimetric determination of traces of metals* (3rd ed.), Interscience, New York, p. 891 ~ 895.
- 6) JEFFERY, P. G. (1970) *Chemical methods of rock analysis*. Pergamon Press, Oxford, p. 330 ~ 333.

36. 亜鉛

Zn ; 原子番号 30; 原子量 65.37; 比重 7.14; 融点 419°C; 沸点 907°C; イオン半径 0.74Å; 酸化数 +2

36.1 存在と資源

亜鉛は親銅元素で親石性も示す。地殻中の平均存在量は 70 ppm である。

火成岩中の平均含有量は超苦鉄質岩 50 ppm, 玄武岩 100 ppm, 花こう岩 40 ppm で、苦鉄質岩に多い。火成岩中の亜鉛は主として鉄(II), マグネシウムと交代して、磁鉄鉍, チタン鉄鉍, セン晶石などに存在し, また角せん石, 輝石, 黒雲母に存在していることもある。

堆積岩中の平均含有量は、けつ岩 95 ppm, 砂岩 16 ppm, 炭酸塩岩 20 ppm である。

土壌中の亜鉛含有量は 10 ~ 300 ppm で、平均値は 50 ppm である。

亜鉛は天然水中には通常 1 ~ 200 ppb, 海中には平均 3 ppb 存在している。温泉水中には数 100 ppb 程度存在しているものが多い。なお金属鉍床に關係のある沢水にも亜鉛が多く含まれる傾向があり、地化学探査に利用されている。

亜鉛はまた親生元素で広く生物体内に存在し、植物やある種の細菌の生成に必要な微量成分となっている。

亜鉛鉍物の主なものはせん亜鉛鉍 sphalerite ZnS , 鉄せん亜鉛鉍 murmatite (せん亜鉛鉍の一種で鉄を多く含む), ウルツ鉍 wurtzite ZnS , 紅亜鉛鉍 zincite ZnO , りょう亜鉛鉍 smithsonite $ZnCO_3$, けい酸亜鉛鉍 willemite Zn_2SiO_4 , 異極鉍 hemimorphite $Zn_4(OH)_2Si_2O_7 \cdot H_2O$, 亜鉛せん晶石 gahnite $ZnAl_2O_4$, フランクリン石 franklinite $ZnFe_2O_4$ などであり、このうち、せん亜鉛鉍, ウルツ鉍, 異極鉍が広く存在する。

せん亜鉛鉍は方鉛鉍と共存して産出することが多く、資源としては鉛・亜鉛鉍床として扱われる(25.1参照)。

わが国の代表的な亜鉛産出鉍山は接触交代鉍床の神岡(岐阜県), 中電(福井県), 秩父(埼玉県), 熱水鉍脈鉍床の細倉(宮城県), 豊羽(北海道), 対州(長崎県), 生野(兵庫県), 尾太(青森県), 黒鉍鉍床の小坂, 花岡(秋田県), 層状含銅硫化鉍床の田老(岩手県)などである。

亜鉛は日本では比較的多く産し、自給率は約40%である。世界における亜鉛鉍の主な産出国

はカナダ，米国，ソ連，オーストラリア，ペルー，メキシコなどである。

36.2 化学的性質

亜鉛はⅡ族Bに属する元素で原子価は正の2価である。

亜鉛は銀白色の金属で，常温でややもろい。かわいた空気中では安定であるが湿った空気中では徐々に侵される。空気中で加熱すると青緑色の炎を出して燃焼し，酸化亜鉛 ZnO を生ずる。金属亜鉛は鉱酸に溶解して無色の亜鉛イオン Zn^{2+} を生ずる。酢酸にも溶解する。水酸化アルカリに溶解して無色の亜鉛酸イオン ZnO_2^{2-} となる。

金属亜鉛は酸性またはアルカリ性の溶液で強い還元性を示し，カドミウム，すず，アンチモン，鉛，銅，鉄，ニッケル，銀などのイオンを還元して金属を析出させる。

亜鉛の酸化物には，酸化亜鉛 ZnO と過酸化亜鉛 ZnO_2 がある。酸化亜鉛は白色粉末で熱時は黄色となる。水に不溶であるが，酸および水酸化アルカリに溶解する。酸性溶液に過剰の酸化亜鉛を加えると溶液の pH は 5.3 となり，鉄(Ⅲ)，アルミニウムなどは沈殿するが，マンガ(Ⅱ)，コバルトは沈殿しないので分離法として利用される。

亜鉛は定性分析の第4属に属し，アンモニア性溶液に硫化水素を通じると硫化物を沈殿する。つぎに主なイオン反応を述べる。

水酸化アルカリは，白色ゲル状の水酸化亜鉛 $Zn(OH)_2$ を沈殿する。この沈殿は試薬の過剰にも鉱酸にも溶解する。

アンモニア水は，アンモニウム塩が存在しなければ水酸化亜鉛を沈殿し，この沈殿は試薬の過剰に無色の亜鉛アンミン錯イオン $[Zn(NH_3)_n]^{2+}$ ($n = 4, 6$) を生じて溶解する。

炭酸アルカリ，炭酸アンモニウムは，組成不定の白色の塩基性炭酸亜鉛を沈殿する。

りん酸水素二アルカリ塩は，中性溶液から白色のりん酸亜鉛 $Zn_3(PO_4)_2$ を沈殿する。この沈殿は放置するとゲル状から結晶になる。酸およびアンモニア水に溶解する。アンモニア水が共存する溶液からは白色のりん酸アンモニウム亜鉛 $ZnNH_4PO_4$ を沈殿する。この沈殿も酸およびアンモニア水に溶解し，また加熱によりピロりん酸亜鉛 $Zn_2P_2O_7$ になる。

硫化水素は，微酸性～中性溶液から白色の硫化亜鉛 ZnS を沈殿するが定量的ではない。この沈殿は希鉱酸に溶解するが酢酸に難溶で，またアンモニア水，硫化アンモニウム，硫化アルカリに不溶である。この沈殿は共存イオンのない溶液中ではコロイドになりやすい。

硫化アルカリ，硫化アンモニウムも中性～アルカリ性溶液から硫化亜鉛を沈殿する。チオ硫酸ナトリウムは，中性～アルカリ性溶液から常温では沈殿を生じないが，加熱により硫化亜鉛を沈殿する。

シアン化アルカリは，中性溶液から白色のシアン化亜鉛 $Zn(CN)_2$ を沈殿する。この沈殿は試薬の過剰に溶解し，酸，水酸化アルカリ，アンモニア水にも溶解する。

フェロシアン化カリウムは，微酸性～中性溶液から白色のフェロシアン化亜鉛 $Zn_2Fe(CN)_6$ を沈殿し，これは試薬の過剰で白色のフェロシアン化亜鉛カリウム $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$ の沈殿となる。これらの沈殿は希酸，アンモニア水に難溶であるが，水酸化ナトリウムに溶解する。

フェリシアン化カリウムは，中性溶液から黄かっ色のフェリシアン化亜鉛 $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ を沈殿し，この沈殿は希鉱酸およびアンモニア水に溶解する。

金属マグネシウムは，酢酸酸性溶液から金属亜鉛を析出する。

亜鉛イオンは塩素、シアンなどのイオンやアンモニア、酒石酸、くえん酸などと水溶性錯イオンを、EDTAなどと水溶性キレートを生成する。

オキシンは、アンモニア性溶液から淡黄緑色沈殿を、キナルジンは、酢酸酸性溶液から白色沈殿を生成する。ジチゾンは、酢酸酸性～中性～弱アルカリ性溶液からクロロホルムなどの有機溶媒に可溶の赤色キレートを沈殿する。

36.3 分析方法概論

36.3.1 分解方法

亜鉛の鉱石は鉱酸で分解できる。通常塩酸、硝酸の順に添加して加熱分解し、硫酸を加えて白煙を発生させ、硫酸塩にすることが多い。塩酸だけで強熱すると亜鉛が揮散するおそれがある。

岩石および土壌はふっ化水素酸、硝酸、過塩素酸の混酸を加え、加熱して白煙を発生させて分解する。ピロ硫酸カリウムで融解して塩酸に溶解することもある (IV.3.4.1参照)。

36.3.2 分離方法

通常硫化物として沈殿させて分離するか、陰イオン交換法によって分離する。

沈殿法 硫化物として沈殿させる方法と妨害イオンを塩基性酢酸塩として沈殿除去する方法がある。

硫化物として沈殿させるには、微硫酸酸性溶液、ぎ酸-ぎ酸塩緩衝溶液 (pH 2～3)、モノクロール酢酸-モノクロール酢酸塩緩衝溶液 (pH 約2.5) のいずれかに硫化水素を通す。

微硫酸酸性溶液から沈殿させるには、塩酸、硝酸、アンモニウム塩を含まない硫酸酸性試料溶液をメチルオレンジ指示薬を用い、水酸化ナトリウム溶液で中和し、液量を 250 ml 以上とし (亜鉛を 100 ml に 0.1 g 以上含まないようにする)、硫酸 (1 N) を加えて硫酸濃度を正しく 0.01 N とし、常温で硫化水素を 40～45 分間激しく通す。約 30 分間放置後滷過し、冷水で洗浄する。硫酸濃度の調節は亜鉛の損失や鉄の混入を防ぐために重要である。

ぎ酸-ぎ酸塩緩衝溶液を用いる方法はつぎのように行う。塩酸酸性試料溶液を約 125 ml とし、三角フラスコ (500 ml) に入れ、アンモニア水を沈殿がわずかに生ずるまで滴加し、くえん酸溶液 (20%) 25 ml を加え、メチルオレンジ指示薬を用いてアンモニア水で中和し、ぎ酸-ぎ酸塩緩衝溶液 (ぎ酸 200 ml, 硫酸アンモニウム 250 g, アンモニア水 30 ml を水に溶かし、1 l とする) 25 ml を加え、全容を 200 ml とする。加熱し、初め約 60℃ から硫化水素を通じ、90～100℃ に加熱し、三角フラスコに硫化水素導入管を付けたせんをして硫化水素をやや加圧させ、冷却する。20～40 分間放置後滷過し、ぎ酸洗浄液 (ぎ酸 4 ml を水で 1 l にする) で洗浄する。沈殿がフラスコに固着しているときは希硫酸に溶解し、アンモニア水で中和し、ぎ酸少量を加え、加圧して硫化水素で飽和し、のち煮沸する。もし、亜鉛量が 0.2 g 以上のときは、硫化水素を通す溶液中の亜鉛濃度が 0.1 g/100 ml 以下になるようにすすめる。なお、鉄、コバルト、マンガンが存在するときはぎ酸混合溶液中のぎ酸量を 220 ml とする。

以上の方法で亜鉛は鉄、マンガン、ニッケル、コバルトなどから分離できるが、銅、鉛、カドミウムなど酸性溶液から硫化水素で沈殿する元素はあらかじめ分離しておかねばならない

(12.3.2など参照). 通常は硫酸酸性試料溶液 (3+100), または塩酸酸性試料溶液 (3+100) を加温して硫化水素を通し, 妨害元素を沈殿し, 除去しておく.

亜鉛を鉄, アルミニウム, マンガンなどから分離するのに, アンモニア水と臭素水などで後者を水酸化物などとして沈殿させる方法は亜鉛が共沈しやすいので再沈殿を行う. また, 鉄, アルミニウムなどをつぎの塩基性酢酸法で沈殿させて分離してもよい. すなわち, 試料溶液を水酸化ナトリウムで中和後酢酸で微酸性とし, 溶液を水で 200 ~ 300 ml とし, 酢酸ナトリウム・3水塩 3 ~ 5 g を加え, 煮沸して沈殿を生成させ, 熱い間に汙過し, 温水で洗淨する. 亜鉛はマンガンとともに汙・洗液中に入る.

溶媒抽出法 塩酸酸性試料溶液 (2 ~ 3 N) から高分子アミンを四塩化炭素またはベンゼンなどと混合した溶媒で亜鉛を抽出し, 更に希硝酸 (0.05 N) または希塩酸 (0.05 N) で逆抽出する. 鉄, ニッケル, コバルト, マンガンなどと分離できるがカドミウムとは分離できない¹⁾.

また, 中性またはくえん酸を含む弱アルカリ性試料溶液からジチゾン四塩化炭素溶液で抽出すると, 亜鉛, 銅, 鉛, ビスマス, カドミウム, ニッケル, コバルトなどが抽出される. この抽出液を塩酸 (0.02 N) で逆抽出すると亜鉛, カドミウム, 鉛は塩酸相に移り, 銅などは有機相に残る. またくえん酸を含む弱アルカリ性溶液にチオ硫酸ナトリウムと少量のシアン化カリウムを添加して, 銅, 鉛などをマスキングしたのち, ジチゾン四塩化炭素溶液で抽出すると, 亜鉛とすず(II)だけが抽出される. このほか DDTc, APDC など適当な条件で亜鉛を抽出する.

イオン交換法 塩酸酸性試料溶液 (1 ~ 2 N) を Cl 形強塩基性陰イオン交換樹脂に通すと, 亜鉛, カドミウムおよび銅(I)が吸着され, ニッケル, アルミニウム, コバルト, マンガン(II), クロム(III), 鉄(II), 銅(II), チタン, ジルコニウムなどから分離できる. 鉄(III)の一部は吸着するが, アスכולビン酸を含んだ塩酸 (2 N) で洗淨すれば溶出する. 亜鉛は塩化アンモニウム-アンモニア水混合溶液または硝酸 (0.1 N) で溶離される (36.4参照). カドミウムとは分離できない.

36.3.3 定量方法

常量の亜鉛は通常容量法で, 微量の亜鉛は吸光光度法または原子吸光法で定量する.

岩石, 土壌など微量の亜鉛を含む試料では粉碎のとき, しんちゅうのふるいなどから亜鉛が混入するおそれがあるので, ステンレス鋼またはナイロンのふるいを使用する.

微量の亜鉛を分析するには良質のガラス器具を用いる. ゴムせん, ゴム管は亜鉛を溶出するので使用しないほうがよい. また水道水は通常 10 ppb 以上の亜鉛を含むのでガラス器具はイオン交換水で再洗淨する. 通常の蒸留水も亜鉛を含むのでイオン交換水を用いるほうがよい. 固体試薬から調製した溶液も亜鉛を除去して用いる (36.5注10)参照).

1) 重量法 酸化亜鉛, ピロリン酸亜鉛, 亜鉛オキシ塩などとして重量をはかる方法があるが, あまり行われない.

酸化亜鉛法: 試料溶液から硫化亜鉛を沈殿させて分離し (36.3.2参照), 沈殿を汙紙ごとるつぼに入れ, 950°C以上に加熱し, 酸化亜鉛 ZnO として重量をはかる.

2) 容量法 フェロシアン化カリウム滴定法と EDTA 滴定法が行われる.

フェロシアン化カリウム滴定法²⁾: 試料溶液中の亜鉛をフェロシアン化カリウム標準溶液で

フェロシアン化亜鉛として沈殿滴定する方法である。

塩化アンモニウム10 g、塩酸(1+1) 5~7 mlを含む試料溶液 200 mlを40~80℃に加温し、よくかき混ぜながらN/10 フェロシアン化カリウム標準溶液で滴定する。液外指示薬としてウラニル塩溶液(10%)を用いる(Ⅲ.12.7参照)。また液内指示薬としてジフェニルアミン濃硫酸溶液(1%)とフェリシアン化カリウム溶液(1%)各2, 3滴を加え、フェロシアン化カリウム標準溶液を過剰に加え、硫酸亜鉛標準溶液で逆滴定し、黄色から紫青色に変わる点を終点とする方法もある。

EDTA 滴定法³⁾：試料溶液のpH適用範囲も広く、BT、Cu-PANなど多くの指示薬が用いられるが、妨害元素も多いので、陰イオン交換分離または硫化物沈殿分離を行う必要がある(36.4参照)。カドミウムが共存すると亜鉛と同様に滴定されるが、滴定終了後DDTCを添加すると、カドミウム-EDTA錯塩からEDTAが遊離するので、亜鉛標準溶液で逆滴定してカドミウムの量を求め、亜鉛量を補正する。

3) 吸光光度法 ジチゾン法、ジンコン法がある。

ジチゾン法⁴⁾：pH 5~5.5の試料溶液にくえん酸アンモニウム溶液、チオ硫酸ナトリウム溶液と少量のシアン化カリウム溶液を加え、ジチゾン四塩化炭素溶液(0.001%)10 mlを正しく加え、よく振混ぜて亜鉛を抽出する。緑色~紫色の色調を肉眼で比色するか、四塩化炭素を対照として535 nmの吸光度を測定し、同様にして得た検量線を用いて定量する。また抽出した四塩化炭素相を硫化ナトリウム溶液で洗浄して過剰のジチゾンを除去することもあるが、このときは亜鉛の一部を損失するので操作を規定し、検量線も同一の方法で作成する⁵⁾(36.5参照)。

ジンコン法⁶⁾：ジンコン(2-カルボキシ、2'-ハイドロキシ、5'-スルホホルマジルベンゼン)はpH 8.5~9で亜鉛と1:1の錯塩を生成する。試薬はだいたい色であるが、錯塩の色は青色である。亜鉛をジチゾン四塩化炭素溶液で抽出したのち塩酸で逆抽出する。この溶液約20 mlをメスフラスコ(50 ml)に入れる。ニュートラルレッド指示薬2, 3滴を加え、水酸化ナトリウム溶液(1%)を滴加して桃色から黄色にし、シアンアセトアミド溶液(2%) 5 ml、緩衝溶液(pH 9) 5 ml、ジンコン溶液[ジンコン0.13 gを水酸化ナトリウム溶液(1%) 8 mlに溶解し、水で100 mlとし、冷暗所に保存する。1週間使用できる]を正しく5 ml加え、水で定容とする。水を対照として、波長620 nm付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線(Zn 0~0.15 mg)で亜鉛を定量する。

36.4 鉱石中の亜鉛定量方法

日本工業規格にはJIS M 8124-1965「鉱石中の亜鉛定量法」があり、フェロシアン化カリウム滴定法、イオン交換分離 EDTA 滴定法およびポーラログラフ法が規定されている。またJIS M 8228-1971「鉄鉱石中の亜鉛定量方法」があり、EDTA 滴定法、ジチゾン抽出ジンコン吸光光度法およびポーラログラフ法が規定されている。なお、JIS M 8204-1971「鉄鉱石の原子吸光分析方法」にも原子吸光法による亜鉛の定量方法が述べられている。

鉱石の分析法で、イオン交換分離 EDTA滴定法は亜鉛含有率0.1%以上の鉱石に適用され、カドミウム以外の妨害元素は容易に分離が行われ、亜鉛だけを定量するには簡便で精度のよい方法である。フェロシアン化カリウム滴定法は亜鉛含有率2%以上の鉱石、主として硫化鉄に適用され、系統的に鉛、銅などを定量できるが操作が複雑である(Ⅲ.12.7参照)。

ここではイオン交換分離 EDTA 滴定法について述べる。

試料 0.2 ~ 1.0 g (Wg)^{註1)}をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、時計ざらで覆い、塩酸 20 ~ 30 ml を加え、砂浴上で徐熱する。激しい反応が終ったのち、硝酸 (1 + 1) 5 ~ 10ml を加えて加熱を続け、完全に分解する。時計ざらを水洗して除き、硫酸 (1 + 1) 10 ml を加え、加熱して白煙を発生させる。冷後水 50 ml を加え、加熱して可溶性塩を溶解したのち冷却し、不溶解残さ、硫酸鉛の沈殿などを濾紙 (5種B) で濾過し、冷硫酸 (1 + 10) で数回洗浄する。濾・洗液はビーカー (200 ml) に受ける^{註2)}。溶液の塩酸濃度が (1 + 5) になるように塩酸を加えてかき混ぜ、Cl 形強塩基性陰イオン交換樹脂カラム^{註3)} (第II-3図, 9.4参照) 上部容器 (100 ml) に移し入れ、少量の塩酸 (1 + 5) でビーカーを洗い洗液を上部容器に加える。毎分 5 ~ 6 ml の流速で溶液をカラム内に通して亜鉛を吸着させる。つぎに塩酸 (1 + 5) 100 ml^{註4)}、アスコルビン酸-塩酸溶液 [アスコルビン酸 0.25 g を塩酸 (1 + 5) 100 ml に溶解する] 100 ml、最後に塩酸 (1 + 5) 100 ml を毎分約 7 ml の流速で通してカラムを洗浄する。アンモニア性溶離液 [塩化アンモニウム 20 g をアンモニア水 (7 + 100) 1 l に溶解する] 200 ml を毎分約 6 ml の流速で通して亜鉛を溶離させ、ビーカー (300 ml) に受ける。

この溶液に塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 約 5 ml とトリエタノールアミン (1 + 2) 約 5 ml を加えたのち、約 50°C に加温する^{註5)}。BT 指示薬 2, 3 滴を加え、よくかき混ぜながら M/50 EDTA 標準溶液^{註6)}で滴定し、紫色から完全に青変した点を終点 (v_1 ml) とする。つぎに DDTC 0.3 g を加え、かき混ぜて溶解し、M/50 亜鉛標準溶液で遊離した EDTA を滴定する。わずかに紫色を帯びて 40 ~ 60 秒間青色に戻らない点を終点 (v_2 ml) とする^{註7), 8)}。次式によって試料中の亜鉛含有率 (Zn%) を求める。

$$\text{亜鉛(\%)} = \frac{0.001307 \times (v_1 - v_2)}{W} \times 100$$

- 注 1) 亜鉛量が 1 ~ 50 mg になるようにはかり取る。
- 2) 液量はなるべく 100 ml 以下になるようにする。
- 3) 強塩基性陰イオン交換樹脂 (粒径 0.417 ~ 0.246 mm) をカラム容器に流し入れ、沈降した樹脂柱の長さを約 20 cm とする。これにアンモニア水 (7 + 100) 100 ml を毎分約 5 ml の流速で通したのち、水約 50 ml、塩酸 (1 + 5) 10 ml を順次同じ流速で通す。最初にカラムを使用するときはこの操作を 2 回繰返して行すが、以後は 1 回行えばよい。
- 4) 銅量が非常に多いときは更に 100 ml を流す。
- 5) カドミウムの共存量が 1 mg 以下のときは DDTC 0.1 g を加え、カドミウムをマスキングして以後の操作を行う。
- 6) 亜鉛量が 5 mg 未満のときは M/100 EDTA 標準溶液を用い、セミマイクロビュレット (容量 10 ml, 0.02 ml 目盛付) で滴定する。
- 7) 亜鉛標準溶液の最初の 1, 2 滴を滴加したとき紫色を帯び、1 分間を経過しても紫色のままならカドミウムを含まない。
- 8) 試料中のカドミウムの量が多く、終点の変色が不明りようのときは DDTC を 0.2 ~ 0.3 g 追加する。

36.5 岩石中の亜鉛定量方法⁴⁾

岩石中の亜鉛は主としてジチゾン吸光光度法で定量されるが、イオン交換ジコン吸光光度法、原子吸光法も行われる。ここではジチゾン吸光光度法について述べる。

試料 0.5 g (Wg) を白金ざら (75 ml) に正しくはかり取り、水^{注9)}で湿し、過塩素酸 5 ml、硝酸 2 ml、ふっ化水素酸 10 ml を加え、加熱して白煙を発生させる。冷後、過塩素酸 2 ml、ふっ化水素酸 5 ml を加えて再び白煙を発生させ、ほとんど乾固する。冷後塩酸 (1 + 1) 5 ml、水 10 ml を加え、加温して溶解し、ビーカー (200 ml) に移す。水で約 40 ml とし、くえん酸アンモニウム溶液 (10%)^{注10)} 10 ml、塩酸ヒドロシルアミン溶液 (10%)^{注10)} 2 ml を加えて数分間放置し、フェノールレッド指示薬数滴を加えて、アンモニア水 (1 + 1) で中和し、更に過剰に 1 ml を加える。溶液を分液漏斗 (100 ml) に移し、ジチゾン四塩化炭素溶液 (0.02%) 5 ml を加えて 1 分間激しく振混ぜ、静置して四塩化炭素相を別の分液漏斗 (100 ml) に移す。更にジチゾン四塩化炭素溶液 (0.02%) を加えて抽出を繰返し、四塩化炭素相が無色か緑色になるまで行う。四塩化炭素相を 1 つの分液漏斗にあわせ、水 20 ml と振混ぜて洗浄し、四塩化炭素相をほかの分液漏斗 (100 ml) に移し、塩酸 (1 + 500) 10 ml と 1 分間振混ぜる。四塩化炭素相を更にほかの分液漏斗 (100 ml) に移し、塩酸 (1 + 500) 10 ml を加え、1 分間振混ぜ、塩酸抽出液を前の分液漏斗の塩酸抽出液と合わせ、四塩化炭素 2 ml を加え、振混ぜて四塩化炭素相を除去する。塩酸抽出液をメスフラスコ (50 ml) に移し、塩酸 (1 + 500) で定容とする。この溶液の一定量 (Vml)^{注11)} を分液漏斗 (50 ml) に正しく分取し、緩衝溶液 (pH 4.8)^{注12)} 5 ml、チオ硫酸ナトリウム溶液 (25%)^{注10)} 5 ml を加え、更にジチゾン四塩化炭素溶液 (0.001%) 5 ml を正しく加えて、2 分間激しく振混ぜ、かわいた濾紙 (6 種) で四塩化炭素相を濾過して吸収セル (1 cm) に移し入れ、四塩化炭素を対照として 535 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注13)} から亜鉛量 ($a \mu\text{g}$) を求める。次式によって試料中の亜鉛含有量 (Zn ppm) を求める。

$$\text{亜鉛 (ppm)} = \frac{a}{W} \times \frac{50}{V}$$

注 9) 本操作では亜鉛を含まないイオン交換水を用いる。

10) ジチゾン四塩化炭素溶液 (0.02%) と振混ぜて重金属を除いたのち四塩化炭素と振混ぜて分離する。

11) 亜鉛含有率が 0.01% 未満のときは 5 ml、以上のときは 2 ml とする。

12) 酢酸ナトリウム・3 水塩 136 g と酢酸 57 ml を水に溶かし 1 l とし、注10) に従って重金属を除去する。

13) 標準亜鉛溶液 [$1 \mu\text{g Zn/ml}$ 、標準亜鉛原液 (1.0 mg Zn/ml) を水で正しく 1000 倍にうすめる] 0~5 ml (Zn として 0~5 μg) を分液漏斗 (50 ml) に取り、水で 5 ml とする。緩衝溶液 (pH 4.8) 5 ml 添加以降の操作を行って吸光度を測定し、吸光度と亜鉛量の関係線を求めて検量線とする。

文 献

- 1) MAHLMAN, H. A., LEDDICOTTE, G. W. and MOORE, F. L. (1954) Separation of cobalt and zinc by liquid-liquid extraction. *Anal. Chem.*, vol. 26, p. 1939 ~ 1943.

- 2) JIS M 8124 (1965) 鉍石中の亜鉛分析方法.
- 3) 上野景平(1972) キレート滴定法(改訂14版). 南江堂, 東京, p. 277 ~ 289.
- 4) SANDELL, E. B. (1959) *Colorimetric determination of traces of metals* (3rd ed.). Interscience, New York, p. 941 ~ 965.
- 5) JIS K 0101 (1966) 工業用水試験方法.
- 6) JIS M 8228 (1971) 鉄鉍石中の亜鉛定量方法.
- 7) 日本分析化学会編(1959) 微量光分析法. 新分析化学講座, vol. 3, 共立出版, 東京, p. 124 ~ 127.

37. ジルコニウム (付 ハフニウム)

Zr ; 原子番号 40; 原子量 91.22; 比重 6.52; 融点 約1900°C; 沸点 2900°C以上; イオン半径 0.79 Å; 酸化数 +4

Hf ; 原子番号 72; 原子量 178.49; 比重 13.08; 融点 2207°C; 沸点 3200°C以上; イオン半径 0.78 Å; 酸化数 +4

37.1 存在と資源

ジルコニウムとハフニウムはともに親石元素で、ハフニウムはジルコニウムに伴って存在する。地殻中のジルコニウムの平均存在量は 165 ppm, ハフニウムの平均存在量は 3 ppm で、量比(Hf/Zr)は0.02以下と考えられる。

火成岩中のジルコニウムの平均含有量は超苦鉄質岩 45 ppm, 玄武岩 150 ppm, 花こう岩 180 ppm, せん長岩 500 ppm で、ハフニウムの平均含有量は超苦鉄質岩 0.6 ppm, 玄武岩 2 ppm, 花こう岩 4 ppm, せん長岩 11 ppm である。両元素ともアルカリ岩類に多く、花こう岩質岩にやや多い。

堆積岩中のジルコニウムの平均含有量は、けつ岩 160 ppm, 砂岩 220 ppm, 炭酸塩岩 0.3 ppm である。なお深海堆積粘土にジルコニウムは平均 150 ppm, ハフニウムは平均 4.1 ppm 含まれている。

これらのうち、ハフニウムの値は直接定量されたものもあるが、同種類の岩石の Hf/Zr の値を一定と考えて、ジルコニウムの存在量から計算した値も相当ある。なお、ハフニウムは独立した鉍物を形成せず、つねにジルコニウム鉍物に含まれるため、上記の方法で大差はないと考えられる。

土壌中のジルコニウムの存在範囲は 50 ~ 100 ppm である。

ジルコニウムは水に溶解せず、陸水中にはほとんど存在しない。海水中のジルコニウム含有量は 0.02 ppb の値が報告されている。

ジルコニウムを主成分とする鉍物はジルコン zircon $ZrSiO_4$ とバデレイイト baddeleyite ZrO_2 である。ジルコンはほとんどの岩石中に存在し、特に花こう岩質ペグマタイトに多い。岩石中のジルコニウムはほとんどこの形で存在すると考えられ、非常に風化しにくい。ジルコ

ン中で結晶が大きく、透明で美しい色をしているものはヒヤシンス hyacinth と呼ばれ、宝石として珍重されている。また希土類元素、ウラン、トリウム、りんなどを含む変種ジルコンの存在が知られ、山口石（長野県産）、苗木石（岐阜県産）などはその一例である¹⁾。そのほか、モナズ石 monazite (Ce, La) PO₄ をはじめ希土類元素鉱物や、ニオブ・タンタル酸塩鉱物はジルコニウムを含む。

非常にまれな鉱物であるソートベイト thortveitite (Sc, Y)₂SiO₇ はジルコニウムに比べてハフニウムを多く含み、HfO₂/ZrO₂ の比が0.5のものまである²⁾。

資源としてのジルコンの産出は砂鉱床に限られる。例外としてペグマタイト鉱床が採掘されたこともあるがまれである。ジルコン砂鉱はチタン鉄鉱、金紅石、モナズ石などを伴うのが普通である。オーストラリア東部の New South Wales の海岸と段丘、米国のフロリダ沿岸が代表的な鉱床地帯で、世界の生産の大半をこの両地方で産している。わが国では新治（群馬県）の砂鉄鉱床に伴うものが知られているが量的に規模が小さい。

バデレアイトはその大部分をブラジルの Caldas 地方の河川堆積物として産する。この鉱石の原岩は Jacupiranga に分布する ジャクピランジャイト jacupirangite と普通輝石、せん長岩のような特殊な岩石に限られているので他地方での産出はきわめて少ない。

ハフニウムはそれ自身主成分となる鉱石鉱物はなく、ジルコンおよびバデレアイトから回収している。ハフニウムは原子炉用ジルコニウム製造の副産物として生産されるものが大部分であるが、ナイジェリアのすず鉱の尾鉱から得られる鉱石はハフニウム含有量が異常に高いため、主原料となっている。通常のジルコンは HfO₂ として平均1%を、バデレアイトは平均1.2%を含有している。

37.2 化学的性質

ジルコニウムとハフニウムはIV族Aに属し、その原子価はともに正の4価である。ハフニウムの化学性はジルコニウムに比べてやや塩基性が強いくらいで非常によく似ているのでここには述べない。

ジルコニウムは白色の金属であるが、無定形黒色粉末としても存在する。常温では安定であるが、高温では酸素、窒素と化合して酸化物、窒化物となり、更に高温では炭素と化合して炭化物となる。

金属ジルコニウムは常温では塩酸、硝酸、硫酸にはほとんど溶解しない。熱塩酸、熱硫酸、熱りん酸、王水には溶解する。ふっ化水素酸とは常温で激しく反応して溶解する。水酸化アルカリ溶液には侵されない。

酸化ジルコニウム ZrO₂ は白色粉末で、水、塩酸、硝酸に溶解しない。硫酸、りん酸と加熱すると溶解し、ふっ化水素酸にも溶解する。水酸化アルカリ、炭酸化アルカリと融解すれば鉱酸に可溶性となる。

ジルコニウムの塩には4価のジルコニウムの正塩、酸化塩化ジルコニウム ZrOCl₂ のようにジルコニル基 ZrO を含む塩、ジルコン酸 H₄ZrO₄ の塩およびメタジルコン酸 H₂ZrO₃ の塩の4種類があり、白色の塩が多い。けい酸ジルコニウム ZrSiO₄ は透明でかたく、化学的に抵抗力が強く、水、酸に溶解しない。炭酸アルカリ、水酸化アルカリ、ふっ化水素カリウムなどと融解すれば分解する。

ジルコニウムは定性分析の第3属に属し、アンモニア水で水酸化物を沈殿する。ジルコニウムは酸性溶液では無色のジルコニウムイオン Zr^{4+} 、または無色のジルコニルイオン ZrO^{2+} として存在し、pHにより相互に変化する。つぎにジルコニウムの主なイオン反応について述べる。

ジルコニウムイオンは酸性で安定であるが、酸性が弱くなると加水分解して白色の塩基性塩を沈殿する。この沈殿は酸に溶解しやすいが、加熱すると希酸に難溶な白色のメタジルコン酸に変わる。

水酸化アルカリまたはアンモニア水は、白色ゲル状の水酸化ジルコニウム $Zr(OH)_4$ を沈殿する。この沈殿は試薬の過剰に不溶であるが希酸には溶解する。この沈殿を加熱すると、希ふっ化水素酸以外の希酸に難溶のメタジルコン酸となる。

チオ硫酸ナトリウムは、加熱によりいおうを析出してメタジルコン酸を沈殿する。

硫化アルカリまたは硫化アンモニウムは、水酸化ジルコニウムを沈殿する。

炭酸アルカリおよび炭酸アンモニウムは、白色の塩基性炭酸ジルコニウムを沈殿する。この沈殿は過剰の炭酸アンモニウム、または炭酸水素カリウムに溶解し、炭酸アルカリの濃溶液にも溶解する。これらの溶液を煮沸すると再び前記の沈殿を生ずる。

酢酸アルカリおよび酢酸アンモニウムは、塩基性酢酸ジルコニウムを沈殿する。

よう素酸アルカリは、弱酸性～中性溶液から白色のよう素酸ジルコニウム $Zr(IO_3)_4$ を沈殿する。

過酸化水素は、微酸性溶液から白色の過ジルコン酸 $ZrO_3 \cdot 2H_2O$ を沈殿する。

りん酸アルカリは、硫酸(1+4)などの酸性溶液から白色のりん酸水素ジルコニウム $Zr(HPO_4)_2$ 、または白色のりん酸水素ジルコニル $(ZrO)HPO_4$ を沈殿する。チタンも沈殿するが過酸化水素が存在すれば沈殿しない。

ひ酸アルカリ塩は、酸性溶液から白色のひ酸水素ジルコニウム $Zr(HAsO_4)_2$ を沈殿する。

ふっ素イオンは、安定な錯イオンを生成し、酒石酸、しゅう酸などの有機酸も安定な錯イオンを生成するので前記の反応を妨害する。また硫酸イオンは、相当安定な錯イオンを、ハロゲンイオンは、安定性の弱い錯イオンを生成する。EDTAは、安定な水溶性キレートを加熱により生成する。

クペロン、マンデル酸は、弱酸性溶液からそれぞれ白色沈殿を、タンニンは、微酸性溶液から白色沈殿を生ずる。フェニルアルソン酸も白色沈殿を生ずる。

アリザリン、アリザリンSは、微酸性溶液を煮沸すると赤～紫色の沈殿を生ずる。

ピロカテコールバイオレット、XO、アルセナゾ色素などは錯塩を生成して呈色し、モーリンは黄緑色のけい光を呈する錯塩を、フラボノールは青色のけい光を呈する錯塩を生成する。

37.3 分析方法概論

37.3.1 分解方法

ジルコニウム鉱石、特にジルコンは硬度が高いので、特殊鋼乳ばちで打砕後、ボロンカーバイド、またはタングステンカーバイド製の乳ばちか、ボールミルを使って粉碎する。焼成アルミナの乳ばちを使用してもよいが、めのう製の乳ばちは傷がつくので使用できない。

ジルコニウム鉱石は水酸化カリウム、無水炭酸アルカリ、過酸化ナトリウムなどのアルカリ性融解剤、または四ほう酸ナトリウム、ふっ化水素カリウムなどで融解する。

試料をアルカリ性融解剤で融解した場合は、融成物を水で浸出したのち、残さを硫酸、塩酸などに溶解するか、ピロ硫酸カリウムで融解し、温水に溶解する。

四ほう酸ナトリウムで融解した場合は、融成物を希塩酸に溶解する (37.4参照)。

ふっ化水素カリウムで融解した場合は、融成物を水に溶解し、硫酸を加え、白金ざら中で加熱して白煙を発生させて溶解するか、または融成物に直接硫酸を加え、加熱して白煙を発生させ、冷後水に溶解する。

いずれの場合も残さがあれば汙別し、再び融解して完全に分解させる。

ピロ硫酸カリウムで融解した場合は温希硫酸に溶解し、残さは硫酸とふっ化水素酸を加え、加熱して白煙を発生させて溶解する。

ジルコンはピロ硫酸カリウムとふっ化水素カリウムの混合融解剤で、パデレアイトはピロ硫酸カリウムで融解することもある。融成物は前述の方法に準じて処理する。

岩石は通常融解剤 (無水炭酸ナトリウム1 + 無水炭酸カリウム1) で融解し、融成物を水で浸出後、残さを塩酸に溶解する。または試料に硫酸とふっ化水素酸を加え、加熱して白煙を発生させて溶解し、残さを無水炭酸ナトリウムで融解して塩酸に溶解し、主液に加える。

37.3.2 分離方法

ジルコニウムはハフニウムと通常の化学的方法では分離できない。ここではジルコニウムとハフニウムを他の元素から分離する方法を述べる。

ジルコニウムは通常りん酸塩として沈殿させるか、マンデル酸塩として沈殿させて分離する。

沈殿法 水酸化物として沈殿させる方法、りん酸塩またはひ酸塩として沈殿させる方法、マンデル酸塩として沈殿させる方法が主に行われる。このほか、タンニン、クペロンなども沈殿剤として用いられる。

水酸化物として沈殿させるには、酸性溶液に塩化アンモニウムを加え、アンモニア水を加えて煮沸し、ジルコニウムを鉄(III)、アルミニウム、チタン、トリウム、クロム(III)などと沈殿させ、亜鉛、マンガン、銅などと分離する。沈殿は硝酸アンモニウム溶液(2%)で洗浄する。また、酸性溶液に水酸化ナトリウム溶液(20%)を加えて加熱し、ジルコニウムを鉄(III)、マンガン、チタン、トリウム、銅などと沈殿させ、アルミニウム、亜鉛、すずなどと分離する。沈殿は温水で洗浄する。

りん酸塩として沈殿させるには³⁹⁾、硫酸酸性溶液に過酸化水素水(1+9)10 mlを加え、液量をジルコニウム量に応じて調節し(Zrが約0.1 gなら約200 ml, 約0.5 mgなら約25 ml)、硫酸の濃度が(1+9)になるように硫酸を加え、りん酸二アンモニウム溶液(10%)20 ml(ジルコニウム相当量の10~100倍)を加え、40~50°Cに加温し、ときどき過酸化水素水(1+9)を加えながら約2時間放置する。沈殿に汙紙粉末を加えて静置し、汙紙(5種A)で汙過し、冷硝酸アンモニウム溶液(5%)で洗液にりん酸イオンのなくなるまで洗浄する。微量のジルコニウムの場合には溶液を試葉添加後、過酸化水素水(1+9)を過剰に加え、一週間常温に放置して沈殿を熟成させる。これらの操作でジルコニウムは鉄、アルミニウム、チタンなどと分離できるが、トリウム、すず、ビスマスは沈殿する。すず、ビスマスは酸性溶液から硫

化水素で沈殿させ（7.3.2参照）、トリウムはしゅう酸で沈殿させ（31.3.2参照）、分離しておくとい。

ひ酸塩として沈殿させる方法は³⁾、塩酸酸性溶液（1+4）、または硝酸酸性溶液（1+3）300 ml にひ酸溶液（10%）30 ml を加えて30分間煮沸する。沈殿は汙過後、塩酸（1+20、ひ酸0.2%を含む）で洗浄し、最後に硝酸アンモニウム溶液で洗浄する。この操作でジルコニウムはアルミニウム、鉄（Ⅲ）、クロム（Ⅲ）、バナジウム（Ⅴ）、モリブデン（Ⅵ）から分離できる。ベリリウム、ビスマス、すず、トリウムは一部共沈するが再沈すれば完全に分離できる。タングステンは妨害する。チタンも沈殿するが、試料溶液に過酸化水素を加えておけば沈殿しない。

マンデル酸塩として沈殿させるには、塩酸酸性溶液（1+3）200～300 ml にマンデル酸溶液（15%）50 ml を加え、80～90℃に30分間加熱する（37.4参照）^{3,4)}。この方法でジルコニウムはほとんど共沈元素なしに沈殿する。なお、3,4-ジブロモマンデル酸を使用する方法もある。

タンニンにより沈殿させるには塩化アンモニウムを含む塩酸酸性溶液（0.25N）にタンニン溶液（5%）を加え、加温して沈殿を生成させる。ジルコニウムは沈殿し、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、ベリリウム、希土類元素、ウランなどと分離できる。ただし、ジルコニウムの一部は汙液中に残るので、アンモニア水（1+1）を加えて酸濃度を0.05Nとするとジルコニウムは全部沈殿する。この際チタンは一部共沈する。

クペロンにより沈殿させるには、冷硫酸酸性溶液（1+9）にクペロン溶液（6%）を加える。ジルコニウムは、鉄、チタン、トリウムなどと沈殿し、アルミニウム、マンガン、りんなどと分離される。

トリウムはジルコニウムと同様に沈殿するので、しゅう酸トリウムとして沈殿させて分離する（31.3.2参照）か、または希土類元素とトリウムをふっ化物として沈殿させて分離する（31.3.2参照）。いずれの操作でもジルコニウムは沈殿しない。

溶媒抽出法 塩酸酸性溶液にテノイルトリフルオロアセトン（TTA）-キシレン溶液（0.5M）を加え、10分間振混ぜて抽出すると、ジルコニウムは抽出され、鉄、アルミニウム、希土類、トリウム、ウランから分離される⁵⁾。

なおクペロンによる沈殿をクロロホルムで抽出する分離も行われる。

イオン交換法 H形強酸性陽イオン交換樹脂に塩酸酸性溶液（0.2N）を通すと、ジルコニウム、鉄（Ⅲ）、チタン、アルミニウムをはじめ多くの元素が吸着される。塩酸（1～2N）を通すと、鉄（Ⅲ）、チタン、アルミニウムなどは溶離する。このうち、塩酸（4N）を通すとジルコニウム、希土類元素が溶離する⁶⁾。

また過酸化水素水を0.1%含む硫酸酸性溶液（1.25N）をSO₄形強塩基性イオン交換樹脂に通すとジルコニウムは吸着する。過酸化水素水を0.1%含む硫酸（1.25N）でトリウムなどを溶離洗浄したのち、過酸化水素水を0.1%含む硫酸（2N）を通すとジルコニウムは溶離する⁶⁾。

37.3.3 定量方法

ジルコニウムはハフニウムを含んで定量される。ハフニウムの定量については37.付を参照されたい。

常量のジルコニウムの定量には重量法と容量法が、微量のジルコニウムの定量には吸光光度法とけい光光度法が用いられる。

1) 重量法 ジルコニウムをマンデル酸塩として沈殿分離し、沈殿を強熱 (1000°C) して、その重量をはかる方法 (37.4参照) と、りん酸塩として沈殿分離し、強熱してピロりん酸ジルコニウム $Zr_2O_3 \cdot P_2O_5$ として、その重量をはかる方法が行われる。りん酸塩として沈殿させる方法ではりん酸塩の沈殿が多量のときは、強熱した沈殿を無水炭酸ナトリウムで融解し、熱水で浸出したのち、残さをピロ硫酸ナトリウムで融解後、希硫酸に溶解し、アンモニア水で水酸化物として沈殿させる。沈殿を強熱 (1000°C) して、酸化物とし、その重量をはかる⁴⁾。

2) 容量法 EDTA滴定法が一般に行われている。塩酸酸性溶液 (約1.2N) にXO指示薬を加え、煮沸しながら M/50 EDTA 標準溶液で赤色が黄色になるまで滴定する。トリウムは妨害しない。鉄 (III) が存在するときは塩酸ヒドロキシルアミンで還元しておく⁹⁾。

3) 吸光光度法 アリザリンレッド S、アルセナゾ III^{7,8)}、XOなどによる吸光光度法が行われる。アリザリンレッド S は古くから使われている。アリザリンレッド S は、鉄、アルミニウムなどとも着色錯塩を生成するが、pH 1 付近ではジルコニウム錯塩だけが安定である。多量の鉄があるときはチオグリコール酸で還元しておく。1時間放置するか、沸騰水中に3分間浸して発色させ、525 nm 付近の吸光度を測定する。硫酸イオン、りん酸イオン、ふっ素イオンは妨害する。

XOによる方法では塩酸酸性溶液 (0.8N) で発色させる。鉄 (III) はアスコルビン酸で還元しておく。硫酸、りん酸、ふっ素、すずが妨害する (37.5参照)。

4) けい光光度法 モーリン、フラボノールとの錯塩のけい光光度を測定する方法が行われる。特にモーリンを用いる方法は感度が非常に高く、0.001 ppm の濃度のジルコニウムの検出、定量に用いられる。モーリンによるけい光は、波長 365 nm の水銀の輝線により、常温で波長 450 ~ 600 nm (中心波長 508 nm) に現われる。

塩酸酸性溶液 (37.5の定容とした溶液、約1.2N) 2 ml (ジルコニウムとして 0 ~ 2 μ g) をメスフラスコ (25 ml) に正しく取り、チオグリコール酸 (1 + 9、使用のつど調製する) 0.2 ml を加え、水で約 10 ml として振混ぜ、約 5 分間放置する。塩酸 4.0 ml を加え、モーリン-エチルアルコール溶液 (0.03%) 0.90 ml を加え、水で定容とする (塩酸濃度は 2 N となる)。

15分以後、1時間以内はけい光強度が安定である。けい光光度計で 508 nm 付近のけい光強度を測定する。つぎに測定溶液に EDTA 粉末約 10 mg を加え、振混ぜて溶解し、ジルコニウムによるけい光を消失させて、けい光強度を測定する。けい光強度の差からジルコニウム量を求める。

37.4 鉱石中のジルコニウム定量方法

ほう酸ナトリウム・12水塩 10 g を白金るつぼ (30 ml) に取り、加熱して脱水、熔融する。冷却後、るつぼに試料 0.3 ~ 0.5 g (W g) を正しくはかり取る。ときどき振混ぜながら 1 時間以上融解し、完全に透明とする。冷却し、融解物が固化する前にるつぼを回転し、融成物をるつぼ壁に広く分散させる。冷却後、るつぼを塩酸 (1 + 3) 120 ml を入れたピーカー (300 ml) に移し、時計ざらでふたをして融成物が完全に溶解するまで加温する。時計ざらおよびるつぼを水洗して取除く。不溶解残さがあれば沓紙 (5 種 B) で沓過し、温水で十分に洗浄する。沓・洗液はピーカー (300 ml) に受け、主液とする。残さを沓紙ごと白金るつぼに入れ、灰化強熱後、少量の無水炭酸ナトリウムで融解し、温水に溶解して主液に合わせる。この溶液にマン

デル酸溶液(15%) 50 ml を加え、80~90°Cで30分間以上、ときどきかき混ぜながら加熱を続ける。加熱を止め、15~30分間放置する^{注1)}。濾紙(6種)で濾過し、洗浄液[マンデル酸2gを塩酸(1+9)100 mlに溶解する]50~100 mlで洗浄する^{注2)}。沈殿を濾紙ごと重量既知(w_1 g)の白金るつぼ(30 ml)に入れ、800~1000°Cに強熱して恒量(w_2 g)を求める。次式により試料中の酸化ジルコニウム含有率(ZrO₂%)を求める。

$$\text{酸化ジルコニウム(\%)} = \frac{w_2 - w_1}{W} \times 100$$

- 注 1) ジルコニウム量が10 mg 以下の場合、1~2時間加熱後、4~5時間放置するか、あるいは加熱せずに一夜間放置する。
- 2) チタン、アンチモン、ビスマスなど加水分解しやすい元素が多量に存在するときはつぎのように操作する。洗浄した沈殿をもとのピーカーに水で洗い落とす。濾紙上の沈殿をアンモニア水(1+5)20~25 mlで洗ってピーカーに加え、アンモニア水3~4 mlを加えて振混ぜる。濾紙(6種)で濾過し、アンモニア水(1+5)で4、5回洗浄する。濾・洗液をピーカー(300 ml)に入れ、塩酸で中和し、過剰に20 mlを加え、水で液量を150 mlとする。マンデル酸溶液(15%)50 mlを加え、以下本文と同様に操作する。

37.5 岩石中のジルコニウム定量方法

試料0.25g(W g)を白金るつぼ(30 ml)に正しくはかり取り、無水炭酸ナトリウム2.5gを加えてよく混ぜ合わせ、加熱して30分間以上融解する。冷後、水20 mlを加えて水浴上で数時間加熱し、かたまりはガラス棒で砕く。一夜間放置してもよい。濾紙(5種A)で濾過し、残さを温水で洗浄する(濾・洗液は不要)。残さをピーカー(100 ml)に水で移し入れ、塩酸(1+1)10 mlを加え、加熱して溶解し、もとの濾紙を通して濾過し、温塩酸(1+50)で洗浄する。濾・洗液はピーカー(100 ml)に受け、主液とする。不溶解物は濾紙ごと白金るつぼ(30 ml)に入れ、乾燥灰化し、少量の無水炭酸ナトリウムを加えて融解する。冷後、水と塩酸少量に溶解し、主液と合わせ、メスフラスコ(50 ml)に移し、水で定容とする。この溶液の塩酸濃度は約1.2Nである。

溶液の一定量(V ml、ジルコニウムとして40 µg以下)をメスフラスコ(50 ml)に正しく分取し、塩酸(1+1)を加えて最終の塩酸濃度が約0.8Nとなるようにする。アスコルビン酸溶液(5%)5 mlを加え、つぎにXO溶液(0.005%)2 mlを正しく加え、水で定容する。この溶液の一部を吸収セル(1 cm)に移し、空試験液を対照として、波長525 nm付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注3)}からジルコニウム量(a µg)を求める。

次式により、試料中のジルコニウム含有量(Zr ppm)を求める。

$$\text{ジルコニウム(ppm)} = \frac{a}{W} \times \frac{50}{V}$$

- 注 3) 標準ジルコニウム溶液[5.0 µg Zr/ml、標準ジルコニウム原液(1.0 mg Zr/ml)を塩酸(1+9)で正しく200倍にうすめる。塩酸濃度は約1.2Nである]0~8 ml(Zrとして0~40 µg)をメスフラスコ(50 ml)に段階的に正しく取り、以下本文に従って塩酸添加以降の操作を行って吸光度を測定し、吸光度とジルコニウム量の関係線を作成して検量線とする。

付 ハフニウムの定量^{4,5)}

ハフニウムの存在は通常ジルコニウムの1～2%程度であるため、通常は重量分析で得た酸化ジルコニウム、またはりん酸ジルコニウムの沈殿中のハフニウム量を、発光分光分析か、またはけい光X線分析によって求める。

ジルコン中のハフニウムを、直接発光分光分析か、またはけい光X線分析で求めることもある。

文 献

- 1) 木村健二郎・植村 琢編(1949) 希元素の化学分析. 山海堂, 東京, p. 210 ~ 213.
- 2) GOLDSCHMIDT, V. M. (1954) *Geochemistry*. Oxford Press, Oxford, p. 424.
- 3) WILSON, C. L. and WILSON, D. W. (eds.) (1962) *Comprehensive analytical chemistry*, vol. IC, Elsevier, Amsterdam, p. 507 ~ 512.
- 4) FURMAN, N. H. (ed.) (1962) *Standard methods of chemical analysis*. vol. I, (6th ed.), D. Van Nostrand, Princeton, N. J., p. 1267 ~ 1280.
- 5) KOLTHOFF, I. M. and ELVING, P. J. (eds.) (1961) *Treatise on analytical chemistry*. Part II, vol. 5, Interscience, New York, p. 82 ~ 84.
- 6) 上野景平(1972) キレート滴定法(改訂14版). 南江堂, 東京, p. 405 ~ 410.
- 7) 大西 寛(1963) アルセナゾIIIによるトリウムおよびジルコニウムの光度定量. 分化, vol. 12, p. 1153 ~ 1157.
- 8) —————・樋田行雄(1964) トリウムからジルコニウムの抽出分離およびアルセナゾIIIによるジルコニウムの光度定量. 分化, vol. 13, p. 1271 ~ 1273.

地質調査所化学課資料として、分析法の集録を昭和34年から行っており、発行順に番号を付けるとともに、3けたの数字をもってこれを分類し、その最初の1けたは次の項目を示すことにする。地質調査所化学分析法もこれに従う。

最初の1けた

- 0 通則，分光分析，地化学探鉱など一般的な項目
- 1 金属元素
- 2 非金属元素
- 3 けい酸塩，よう業原料
- 4 鉱物
- 5 水（工業用水，温泉，ガス水など）
- 6 石炭，ガス

地質調査所化学分析法

Methods of Chemical Analysis in Geological Survey of Japan.

No. 36 (001(3)), 1967: 通則

General Rules.

No. 37 (108), 1967: 鉱石中のビスマス分析法—加藤甲壬

Chemical Analysis of Bismuth in Ores.

No. 38 (137-1), 1967: 二酸化マンガン分析法—磯野 清

Chemical Analysis of Manganese Dioxide in Ores.

No. 39 (311), 1968: 岩石中の水分，炭素および二酸化炭素分析法—藤谷吉三

Chemical Analysis of Total Water, Carbon and Carbon Dioxide in Rocks.

No. 40 (201(3)), 1968: 石灰石，ドロマイト完全分析法—磯野 清・藤貫 正・永井 茂・金子博祐

Total Analysis of Limestone and Dolomite.

No. 41 (041), 1969: ガスクロマトグラフ分析法—永田松三・米谷 宏・大場信雄

Gas Chromatography.

No. 42 (301(3)), 1969: けい酸塩岩石の完全分析法—前田憲二郎・大森江い・大森貞子

Total Analysis of Silicate Rocks.

No. 43 (051(2)), 1969: 金属鉱床の地化学探査分析法 (1)—東野徳夫

Analytical Methods used in Geochemical Exploration for Metal Ores.

No. 44 (102(3)), 1970: 鉱石中の銅分析法—加藤甲壬

Chemical Analysis of Copper in Ores.

No. 45 (104(2)), 1970: 鉱石中の亜鉛分析法—加藤甲壬

Chemical Analysis of Zinc in Ores.

No. 46 (151(4)), 1970: 岩石中のウラン分析法—望月常一・大場きみじ

Chemical Analysis of Uranium in Rocks.

No. 47 (141(2)), 1972: 鉱石・岩石中のニッケル分析法—貴志晴雄・大場きみじ
Chemical Analysis of Nickel in Ores and Rocks.

No. 48 (501(3)), 1973: 表流水, 地下水の水質分析法—池田喜代治・永井 茂
Methods of Chemical Analysis for Surface and Underground Water
Samples.

No. 49 (391), 1975: ノルム計算の簡略法—大森貞子
Simplified Method of the Norm Calculation.

地球科学的試料の化学分析法 1

地質調査所技術部化学課

地質調査所化学分析法, no. 50, p. 1—268, 1976

14 illus., 5 tab.

岩石・鉱石・鉱物・水・石炭・ガスなど地球科学の研究試料を対象として、地質調査所化学課で行われている化学分析法を集録した。各元素の単成分分析、系統分析、野外分析、水および有機物の分析、機器分析などを記載し、3分冊として出版する予定である。

第1分冊には、第I部として分析実施上の通則的な事項と、有害試薬を使用した際の廃液処理方法を記載した。また、第II部には、アルミニウムをはじめ42元素について、存在と資源、化学的性質、分析方法概論を記載した。なお、系統分析などで取り上げていない元素については、鉱石・岩石中の定量方法を詳述した。

542 : 543 : 55

GEOCHEMISTRY and
TECHNICAL SERVICE
DEPARTMENT, CHE-
MISTRY SECTION

昭和51年9月9日印刷

昭和51年9月14日発行

工業技術院地質調査所

川崎市高津区久本 135

印刷者 小宮山 一 雄

印刷所 小宮山印刷工業株式会社
東京都新宿区天神町78

METHODS OF
CHEMICAL ANALYSIS IN
GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Isamu KOBAYASHI, Director

**ANALYTICAL METHODS OF
GEOLOGICAL MATERIALS**

Volume 1

By

Geological Survey of Japan

Geochemistry and Technical Service Department, Chemistry Section

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Hisamoto, Takatsu-ku, Kawasaki-shi, Japan

1976

地質調化学分析
Chem. Anal. Geol. Surv.
J., No. 50, 1976