

特殊鉄源中のタリウムの産状と分析について

森 棟 隆 弘*・島 崎 利 治**・広 羽 忠 夫***

Study on the Occurrence of Thallium Compounds in Special Iron Resources and their Chemical Analyses

Takahiro MORIMUNE・Toshiharu SHIMAZAKI
Tadao HIROHA

Synopsis: Thallium compounds can be found in the ore of pyrite, galena, and in cinder or dust of sulphuric acid manufacturing practice. We tried to analyse them with thiourea perchlorate method and get a result of 0.015 to 0.006 % Tl in our iron resources.

I 緒 言

微量元素を含む特殊鉄源を1~5%の硫酸で浸出した残液を12時間以上放置すると、針状結晶が出たが、その本体について普通の定性分析を行なってもその元素が長期間確かめられなかった。然しその後独乙の工業塩を使うラーメン工場では、Tlを研究しているとの事を知り、それを確認することが出来た。

元来タリウムは硫化鉄鉱、方鉛鉱、雲母中¹⁾に存在し、その主原料となるものはTlの高い硫化鉄鉱、煙灰、煙室泥、ヘルシヨフ炉の煙灰、グローバー塔泥²⁾、cd残渣³⁾、鉛溶鉱炉の煙灰や黒鉱⁴⁾等である。わが国に於いては硫酸製造時の焼鉱即ち特殊鉄源より抽出の研究なく、煙灰中よりタリウム回収について松原、桑原両氏⁵⁾が発表している。金属便覧⁶⁾によると某鉱山で昭和20年1月より8月迄の間約25kg生産したと記されているが、わが国で盛んに抽出している元素ではない様である。

此の用途は化合物としては殺鼠剤、外科用医薬、脱毛剤等に使われ、特に殺鼠剤としては世界で広く用いられている。金属としてはHgと合金させて-60°C迄の低温寒暖計⁷⁾、光学用ガラス、光電管、鉛の耐蝕性増加、鉛軸受の強度増加等に用いられる。

従って著者等は焼鉱についてこの研究の必要を感じ着手したのである。

II 一般の抽出法

鉛室泥を中和して温水で抽出し、塩酸で沈澱するも

の⁸⁾又Na₂CO₃を水に加えて煮沸し黒色沈澱を除去し、KCNとH₂Sで処理し、後に硫酸塩とし亜鉛末で沈澱するもの⁹⁾、煙灰を硫酸処理してZnで沈澱するもの¹⁰⁾、塩化物に溶け易いことを利用する抽出法¹¹⁾、又金属はKCNとNa₂CO₃の存在で塩化物を熔融すると出来ること¹²⁾、松原、桑原両氏は650°Cで硫酸化焙焼して水或は稀酸で浸出し、途中アルカリ性として不純物を除き、H₂SでTISとしてTlを沈澱せしめHClO₄にとかし電解した¹³⁾。独乙のラーメン工場ではCu、Coを除いた残液からZnでNi、Cd、Tlを沈澱させてから硫酸タリウムを造っている¹⁴⁾。

III 分 析 法

(1) 予 備 操 作

(イ) 試料の分解

焼鉱の分解は粉状にすりつぶしたものを10gに対し王硫酸20ccを用いて加熱分解する¹⁵⁾。王硫酸は濃硫酸250cc、濃硝酸500cc、濃塩酸250cc、水1000ccを混じて作る。

単に試料を灼熱することはタリウムの一部を揮散させるから注意せねばならぬ。

即ち王硫酸分解によりTiCl₃の一部が揮発するからである。又王硫酸の代わりに硫酸—硫酸加里を用いてもよい。粉末試料1gに対し硫酸加里2g、濃硫酸10ccの割合を取る¹⁶⁾。

(ロ) タリウムの検出

タリウムの検出には焰色反応、分光分析、斑点反応、

*富山大学工学部教授 **富山大学工学部助手 ***ホクセイアルミニウム株式会社技師
日本学術振興会報告54委291号を修正再録

チオ尿素過塩素酸法等がある。

焰色反応はタリウムが酸化焰中できれいな緑色を呈する反応を利用したものが含有量の少ない試料ではあまり効果がない。

分光分析法は試料を粉末とし火花スペクトルを撮影した場合で、微弱に検出される程度である。

斑点反応は Tl^+ が I^- イオンにより難溶性の黄色沈澱 TlI を作ることを利用した。此の場合には Ag , Pb も黄色沈澱を作るからチオ硫酸ナトリウムを加え Ag , Pb を可溶性錯化合物にする。

方法は検液を弱酸性にし一滴を黒紙上の時計皿の上に落し次に 10% 沃化加里溶液の一滴を触れさず。黄色沈澱が生ずれば 2N チオ硫酸ナトリウム溶液の一滴を加える。

黄色沈澱が残ればタリウムの存在を示す。

此の反応は極めて鋭敏であるが¹⁷⁾、夾雑物を除去し検液の酸性度が低い場合である。

酸性度が高いとチオ硫酸ナトリウムが分解され硫黄を遊離し沃化タリウムと誤認する様な事がある。

(2) 定量分析

分析法としてはチオ尿素過塩素酸法、ルーテオ塩法、チオナリド法、過マンガン酸カリ法、電気分析法¹⁸⁾等があり、チオナリド法が良いが、試薬の入手が後れたのでチオ尿素法を使った。

(イ) チオ尿素過塩素酸法

中性又は酸性溶液に濃度が 2% になる様に過塩素酸を加え次にチオ尿素溶液を加えるとタリウムは難溶性の $TlClO_4 \cdot 4(NH_2)_2CS$ となり沈澱し、 Ag , Hg , Pb , Fe , Mn , Ni , Co , Cr , Zn , Ba , Sr , Ca , As 等と殆んど定量的に分離する。

王水分解後の試料を温水で数回抽出する。

汚液を煮沸し残っている硝酸を駆逐する。

次に SO_2 で還元した後 100 cc とし冷却後必要なら汚過する。検液 4 ml を取りそれに 10% 過塩素酸 1 ml と 10% チオ尿素溶液 5 ml を加え混じて氷水中で冷却する。

タリウムが存在すれば約 30 分後絹糸状の針状結晶が出来る。この時全検液の 1/4 容の 10% 過塩素酸溶液及び 5/4 容の 10% チオ尿素溶液を加えよく混合し氷水中に冷却する。約 30~40 分後硝子フィルター No. 3 で吸引汚過し沈澱を少量の過塩素酸を含む 5% チオ尿素溶液で洗滌した後温蒸留水を少しづつ注ぎ溶解汚過する。次に含有量の大きい場合は重量分析、少ない場合は容量分析を行なう。

著者等はこれらの内で次の様な沃素滴定法を行なったが、之に先立ってエーテルで妨害元素である Ag , Pb , Zn , Cu を除去した。

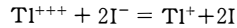
コード法とは次の様な操作をする。

検液 50 ml に濃塩酸 1 ml 臭素 0.5 ml を加え臭素の色の消滅する迄煮沸する。

冷却後臭素水数滴を加え攪拌し臭素の色が消滅するときは更に臭素を加え加熱する。

酸化が完了したら過剰の臭素を 5% 石炭酸水溶液 1~2 滴を加え除去する。

少量の重炭酸ナトリウムを加えフラスコ中の空気を炭酸ガスで置換した後結晶沃化加里 0.2~0.5 g を溶解し遊離した沃素を澱粉を指示薬として 0.01N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。



$$1ml(0.01N)Na_2S_2O_3 = 0.001022gTl$$

加えた結晶沃化カリは分析用のものを使用し約 0.2~0.5 g を使う。

チオ尿素が残っていると完全に酸化させるに多量の臭素を要する。 Tl^{+++} は Cl^- の濃度の高い溶液中で安定であるが濃度低ければ長時間放置又は加熱により水を酸化して Tl^+ となる。

(ロ) 硫酸焼鉍中のタリウムの定量

チオ尿素過塩素酸法ではタリウムと銅の分離がよく出来ないのでタリウムは絹糸状の白色結晶にならぬ。硫酸滓中の銅は 0.3~0.5% 含まれその中にごく微量のタリウムが含まれているのでチオ尿素過塩素酸法では銅の妨

第1表 焼鉍分析結果

試料名	No	Tl %	No	Tl %
日立	1	0.015	5	0.018
	2	0.020	6	0.015
	3	0.013	7	0.011
	4	0.018	平均	0.057
柵原	1	0.020	5	0.014
	2	0.014	6	0.011
	3	0.011	7	0.015
	4	0.013	平均	0.414
日産	1	0.016	5	0.010
	2	0.021	6	0.013
	3	0.014	7	0.015
	4	0.018	平均	0.0153
東洋高圧	1	0.007	5	0.011
	2	0.009	6	0.007
	3	0.009	7	0.004
	4	0.006	平均	0.00757
別府	1	0.006	3	0.008
	2	0.008	4	0.005
			平均	0.0067

害作用は完全に除かれぬ。それでエーテルでタリウムを抽出し銅と分離させた。永海佐一郎博士の分析化学の研究によれば $TiCl_3$, $FeCl_3$, $HAuCl_4$ の 7N-HCl 溶液 20 cc にエーテル 30cc を加え数分振盪し静置し水層を分析してタリウムが良くエーテル中に入ることを確めた。従ってエーテル抽出を数回繰返すとエーテル中にタリウム、コバルト、鉄、金等が集り、銅、鉛、カドミウム等と分離出来る。エーテル層をカセロールに移しエーテルを揮発させチオ尿素過塩素酸法、ヨード法で定量した。

IV 結 論

5種の鉄源について T1 の分析を行なって次の結論を得た。

1. チオ尿素過塩素酸法—ヨード法で容量分析した。
2. Cu, Pb, Cd の除去にはエーテルを使った。
3. 日立、日産、及び柵原のものは 0.014 ~ 0.015 %、東洋高圧のものは 0.007 %、別府化学のものは 0.006 %であった。
4. 極めて微量であり、操作が多いので分析誤差を少くするよう努力した。
5. タリウムの硫酸塩は殺鼠剤として日本を除き全世界に使われる薬品である。

謝辞、本研究は文部省研究費によった。同部に対し厚く謝意を表する。

引用文献

- (1) 渡辺, 木村健二郎, 植村琢編 稀元素の化学分析. -63頁
- (2) Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical chemistry, vol V 408頁
- (3) Liddell; Handbook of nonferrous Metallurgy vol II. 696頁
- (4) 金属便覧; 日本金属学会 466頁
- (5) 松原繁次, 桑原武雄; 日本鉱業会誌 20年1月 7~10頁
- (6) 金属便覧 467頁
- (7) 同上 467頁
- (8) A. Lamy; Mellor vol V 409p
- (9) R. Bottger; Mellor vol V 409p
- (10) W. Crooks; Mellor vol V 409p
- (11)(12) Liddell; Handbook of nonferrous Metallurgy, vol II 696頁
- (13) 松原, 桑原; 日本鉱業会誌 20年1月 8頁
- (14) 宗原博士; 学振製鉄部会 28年4月
- (15) 木村健二郎, 植村琢著; 稀元素の化学分析 66頁
- (16) W.F. Hildebrand and G.E.F. Lndell: Applied Inorganic Analysis, 374
- (17) F. Feigl; Qualitative Analyse mitTiipfelreaktionen, (1938) 236
- (18) 力藤虎郎; 定量分析法 732頁