



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	テルルの製錬並にその性質に関する研究
Author(s)	幸田, 成康; Koda, Shigeyasu; 和田, 良澄 他
Citation	北海道大學工學部彙報, 7, 269-290
Issue Date	1952-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40507
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_269-290.pdf



テルルの製錬並にその性質に関する研究

幸 田 成 康

和 田 良 澄

藤 田 徹

藤 田 治 英

(May 19, 1952)

On the extraction and the properties of Tellurium.

Shigeyasu KODA. Ryocho WADA.

Toru FUJITA. Haruhide FUJITA.

Extraction of Tellurium from Petzite for the preliminary treatment of Gold metallurgy was studied. Raped analysis of Tellurium by potentiometric titlation in sulphuric acid solution was studied and good results were obtained even when Zinc, Iron, Mangan, Arsenic, Cupper, and Bismuth sulphate coexisted with Tellurium, but presence of only few percents of Antimony in solutions disturbed the determinations.

Tellurium in Petzite were completely oxidized to Tellurium dioxide by roasting in air at about 400°C to 500°C but roasting curves were very different with kinds of ores. Dilute hydrochloric acid was excellent for leaching solution of Tellurium dioxide. Purification of Tellurium by vacuum evaporation and chemical methods were discussed by use of spectro-analysis. High purity Tsslurium was obtained by repeated vacuum evaporations after chemical purification of nitric acid method.

Further electric conductivities of these samples were measured in -150°C to 200°C. By the mesurments of the relation between temperature and electric conductivity, the results were obtained, that the all samples showed the charactor of semi-conductor but in the cause from differs of the kinds, quantities and etc. of impurities, the temperature which the specific resistance turned into decrease with increased temperature, were greatful change so that at room temperature a few samples showed the charactor of semi-conductor and others were not.

I 緒 言

最近テルルはその半導體としての特性により又鑄鐵への添加による影響等¹⁾により注目されて來た。所でテルルは金銀鑛にともなつて産出されることが多く本邦に於ても例えば静岡縣河津鑛山の如くこの種テルル金銀鑛を産出する所が多く^{2) 3)}特に北海道に於ては手稻鑛山その他多くの鑛山よりテルル金銀鑛を産出し、従つてその製鍊及びその利用の途を明らかにする事が要望されている。現在その金銀鑛中のテルルは金銀の製鍊に際してむしろ有害成分と考えられ殆んどすべてその製鍊の過程に於て捨てている現状である。テルルの製鍊に關しては若干の報告^{4) 5)}はあるが工業の見地より此等の諸法を検討すると難點が多い。それ故これを適當に處理して金屬テルルを有利に回収し且つ金銀鑛の製鍊を容易にする目的で本研究を行つた。又テルルは半導體であり不純物により、非常に大きくその物理的性質特に電氣傳導度を變化する故純粹なるテルルを作りその性質を調べてその新しい用途を見出す資料を提供する目的で本研究を行つた。

II 電壓滴定に依るテルルの迅速分析法

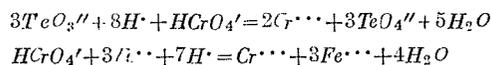
§ 1. 定量法 [I]

テルルの分析は従來専ら重量分析法によつていたが分析を迅速ならしめる目的で電壓滴定法による容量分析につき研究を行つた。

即ち普通の重量分析⁷⁾の如く亞テルル酸の鹽酸酸性溶液より亞硫酸ガス及は亞硫酸ソーダ⁴⁾によりテルルを沈澱せしめこれを濾紙にて濾別し充分洗滌後溫硝酸 (1:1) を濾紙上より注ぎてテルルを溶解しこれに濃硫酸を少量添加し加熱後白煙を生ぜしめ完全に硝酸を追出す。冷後これを水にて稀釋しクロム酸規定液を添加し硫酸第一鐵アンモニウム規定液にて滴定を行う。指示電極は白金極を用いた。この反應⁸⁾による電位の變化は極めて大きく明瞭にその終點を求め得られる。反應式及び分析結果は第 1 表に示す。

第 1 表

反 應



分析結果

Te (gr)	Te 分析値 (gr)	誤差 (gr)
0.1000	0.0999	-0.0001
0.1002	0.1005	+0.0003
0.1003	0.1001	-0.0002

§ 2. 定量法 [II]

第 I 法による時は金属テルルの沈澱を作りこれを濾過する操作に時間がかかるのでこの操作を省略した。即ち H_2TeO_3 の鹽酸酸性溶液より亜硫酸ソーダにより Te を沈澱せしめる事なく直に硫酸を添加し鹽酸を完全に追出し、既述の如く定量する方法である。

この方法による結果を第 2 表に示す。

第 2 表

分析結果		
Te (gr)	Te 分析値 (gr)	誤差 (gr)
0.1011	0.1011	0.0000
0.1002	0.1001	-0.0001

所で第 II 法によりテルル金銀鑛中の Te を分析する際は鑛石を王水又は過酸素酸ソーダ-鹽酸等により溶解しその後鹽酸溶液となしこの鹽酸濃度を調整して加熱し H_2TeO_3 溶液を得るものにして、従つて鑛石中に含まれる他の金属も又殆んど溶液中に來る。故にその可能性のある Cu , Bi , Zn , Fe , Mn , As , Sb につきその影響を調べた。その結果は第 3 表に示す如く Sb を除けば Te と同量共存するも分析値に影響なく、 Sb は數パーセント共存しても正確な値を得られぬ事が明らかとなつた。

第 3 表

添加物 (gr)	Te (gr)	Te 分析値 (gr)	誤差 (gr)
Cu : 0.101	0.1006	0.1011	+0.0005
Cu : 0.101	0.1001	0.1001	0.0000
Bi : 0.103	0.1035	0.1036	+0.0001
Bi : 0.104	0.1032	0.1032	0.0000
Zn : 0.101	0.1009	0.1012	+0.0003
Zn : 0.101	0.1016	0.1012	-0.0004
Fe : 0.103	0.1026	0.1027	+0.0001
Fe : 0.102	0.1023	0.1023	0.0000
Mn : 0.102	0.1015	0.1014	-0.0001
Mn : 0.101	0.1004	0.1005	+0.0001
As : 0.101	0.1004	0.1005	+0.0001
As : 0.101	0.1006	0.1005	-0.0001
Sb : 0.100	0.1000	0.0549	-0.0451
Sb : 0.100	0.1017	0.0571	-0.0429
Sb : 0.050	0.1006	0.0794	-0.0212
Sb : 0.010	0.1001	0.0940	-0.0061

以下テルルの分析は上記の方法により行つた。

III 焙 燒 及 び 浸 出

§ 1. 緒 云

テルル金銀鑛の處理についてはソーダ又はその他の鹽を用いる焙燒, 眞空蒸溜, 酸化焙燒等種々の方法が考えられる。これらのうち種々豫備實際を行つた結果酸化焙燒によりテルルを酸化テルルとし酸により浸出して回収する方法が最も經濟的且合理的方法であると考えこの方法について研究を進めた。

テルルの酸化物には TeO_2 , TeO , TeO_3 , 等がある事が知られているが TeO_2 が後の浸出に際して最も都合がよく且安定なる故, テルルを TeO_2 に酸化焙燒するための條件を求めるためにこの研究を行つた。

§ 2. 實驗方法及び焙燒結果

-60mesh に粉碎したテルル金銀鑛を石英焙燒皿に薄く擴げ充分空気を導入しつつ電氣爐にて加熱した。先づ試料を $100^{\circ}C$ に1時間焙燒後冷却秤量し, 此れを更に $200^{\circ}C$ に1時間焙燒し以下同様に各温度につき焙燒後の重量を測定した。

試料は手稻鑛山産テルル金銀鑛, 試料I, 試料II及び河津鑛山産テルル金銀鑛, 試料IIIを用いた。尙各試料の成分次の如し。

試料 I …… Te 21.68% Bi , Sb , Cu を含まず

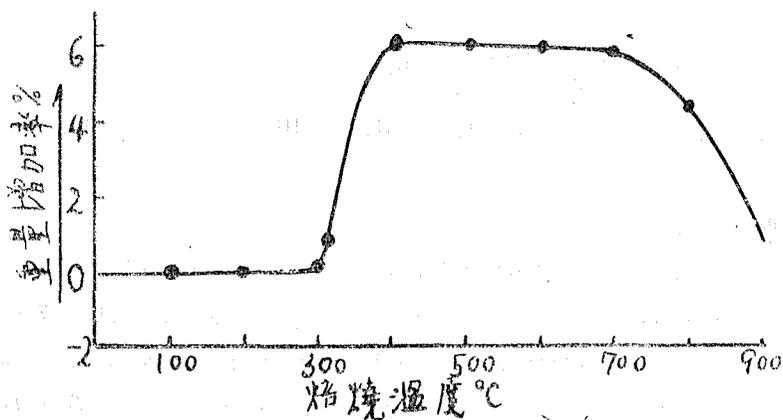
試料 II …… Te 5.34%, Bi 1.18%, Sb 2.92%, Cu 3.15%

試料 III …… Te 0.97%, Bi 0.04%, Fe 2.41%, Sb , As , Pb , Cu , Zn , Mn , を含まず

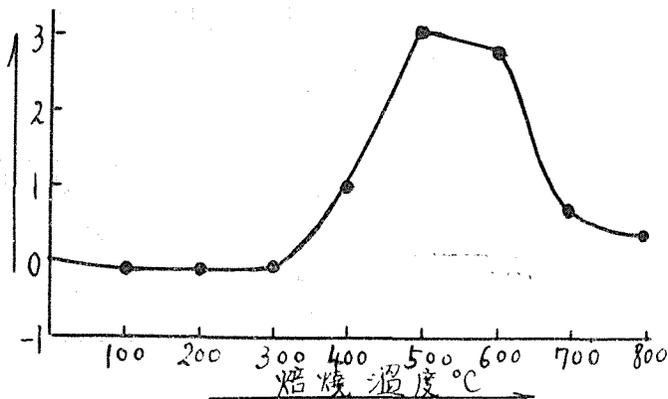
焙燒結果は第4表に示す。

第 4 表

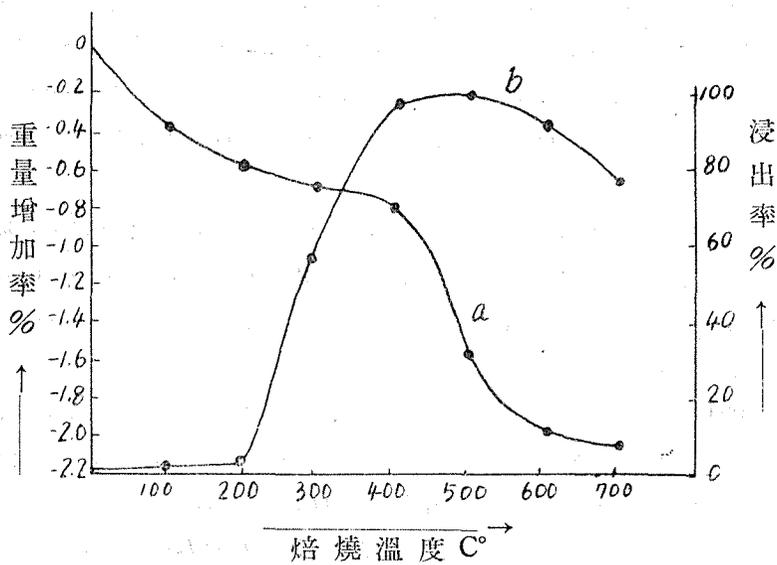
焙燒後の試料重量 (gr)		I	I	II	III
焙燒前重量		2.0004gr	2.0000gr	1.9994gr	5.0000gr
焙 燒 温 度	100°C	1.9998gr	—	1.9975gr	4.9816gr
	200°	2.0001	—	1.9966	4.9700
	300°	2.0052	—	1.9966	4.9651
	400°	2.1190	2.1242gr	2.0190	4.9605
	500°		2.1241	2.0577	4.9211
	600°		2.1241	2.0541	4.9011
	700°		2.1204	2.0114	4.8970
	750°		—	1.9930	
	800°		2.0939		
900°		2.0204			



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

また

$$\text{重量増加率} = \frac{\text{焙焼後重量} - \text{焙焼前重量}}{\text{焙焼前重量}} \times 100$$

とし重量増加率と温度との関係を試料 I, 試料 II, 試料 III について圖示すれば各々第 1 圖, 第 2 圖, 第 3 圖の a の如し。

§ 3. 焙焼曲線の考察

(A) 試料 I, 試料 II に対しては 100°C に於ける重量の減少は鑛石中の水分の蒸發によるものと考えられる。700~800°C の重量の減少は Joly⁸⁾ の研究にもある如く主として TeO_2 の飛散によるものと考えられる。800~900°C 重量の減少は九大伊藤博士⁹⁾ の研究にもある如く主として Ag の飛散によるものと考えられる。400°C~500°C の重量増加は鑛石中の Te が TeO_2 に酸化された爲であると考えれば第 5 表に示す如く測定値と理論値と略一致することより Te が TeO_2 に酸化されたためであると考えて差支えない。試料 II は試料 I に比して測定値と理論値との差が大きいのは Bi, Sb の影響によるものと思われる。

第 5 表

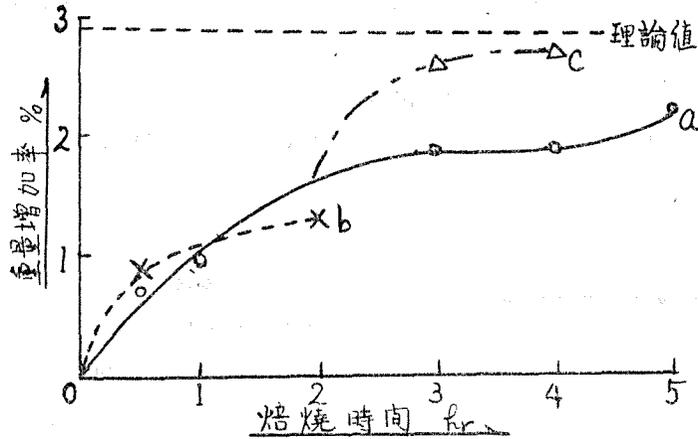
試料番號	試料 (gr)	試料中の Te の重量 (gr)	焙焼後試料重量 (gr)	
			計算値	測定値
I	2.0000	0.4336	2.1087	2.1190
II	1.9994	0.1064	2.0254	2.0577

(B) 試料 III に対しては焙焼曲線は試料 I, 試料 II と全く傾向を異にしている。よつて第 3 圖の a より直に試料 I, 試料 II と同様の見解を下す事は出来ない。然るに Te は鹽酸に對して殆んど溶解しないが TeO_2 は極めて易く溶解する。従つて實驗方法に於て述べたと同様の要領にて焙焼した鑛石をそれぞれ鹽酸浸出をなし Te の浸出率を求めた。その結果は第 3 圖の b に示す如く 400~500°C 焙焼で浸出率は殆んど 100% に近い。此れは鑛石中の Te が殆んど完全に TeO_2 に酸化されたためであると考え得る。

尙浸出條件は、浸出温度 80°C, 浸出時間 1 時間, 浸出液の濃度 (1:4 容積) の鹽酸 300cc である。

(C) 焙焼を完全ならしめる温度と時間の関係を試料 II に就て調べた。先づあらかじめ爐温を 400°C, 500°C となしこの中に試料を直に入れて焙焼し時間と共に此に對する重量變化を求めた。その結果は第 4 圖に示す。

此によると 400°C 焙焼の場合は第 4 圖-a で示す如く 5 時間焙焼するも尙不完全であり又 500°C 焙焼の場合は第 4 圖-b で示す如く表面が焼結するため酸化焙焼の目的を達し得ず尙更結果は悪い。次に試料を 400°C 2 時間焙焼しその後引續いて 500°C 焙焼を行つた。その結果は第 4 圖-c に示す如く 500°C 焙焼 1 時間即ち焙焼時間 3 時間でほぼ完全に Te を TeO_2 に酸化する事が出来た。



第 4 圖

§ 4. 浸 出

TeO_2 は種々の酸及びアルカリに溶解する事が知られているが實際に鑛石中の TeO_2 を浸出する場合何がよいかを求めため本實驗を行つた。即ち試料 I の焙焼鑛を用い HCl , H_2SO_4 , $NaOH$ に就て浸出實驗を行つた。その結果は第 6 表に示す。

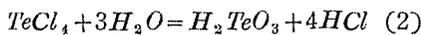
第 6 表

試 料 : 試料 I の焙焼鑛 (Te 21.80%) 0.500gr
 浸出温度 80°C
 浸出液量 50cc
 浸出時間 1 時間

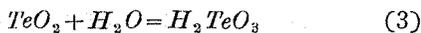
浸 出 液	浸出した Te (gr)	Te 浸出率 %
HCl 1:5	0.109	100
" 1:10	0.108	90
" 1:20	0.095	87
H_2SO_4 1:5	0.069	63
$NaOH$ 20%	0.094	82

これによつて鹽酸浸出が最も良好なる事がわかつた。

尙 TeO_2 を鹽酸により浸出すれば



となり結果的には

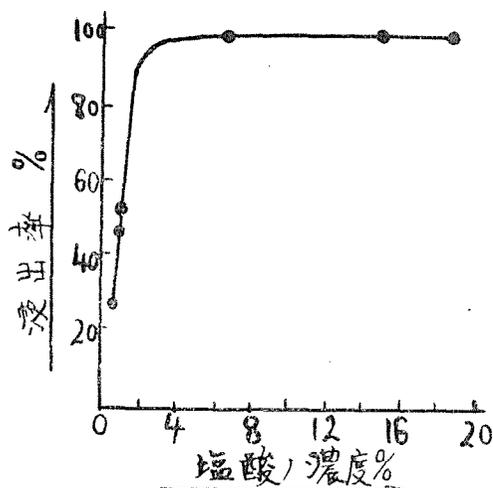


(3) の如く亞テルル酸となりこれより Te を採る際に鹽酸は消費されずに再び使用し得る可能性のあるわけで、この點から考えても鹽酸浸出は非常に良い方法であると考えられる。ただ後の

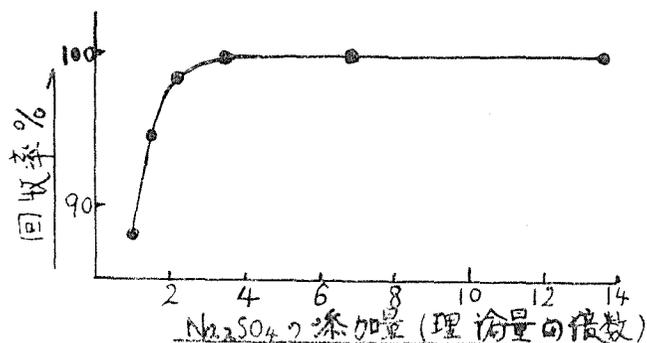
金銀製錬に對して酸が残つていては悪い影響があるからテルル浸出後の鑛石は充分洗滌, 脱酸の必要がある。

更に鹽酸の浸出液量を一定とし濃度を變化した場合の浸出率は第5圖に示す。

これは試料は試料 I の焙焼鑛各0.5gr, 浸出液量50cc, 浸出温度80°C, 浸出時間1時間, 第5圖に見る如く鹽酸濃度は4%以上の場合は非常に浸出率がよいが2%以下になると急激に浸出率は悪くなる。



第 5 圖



第 6 圖

§ 5. Teの沈澱

TeO_2 の鹽酸溶液より金属 Te を沈澱せしめるには SO_2 又は Na_2SO_3 を用いる。 Na_2SO_3 を使用する場合は添加した亞硫酸ソーダと此れと反應する鹽酸が工業的に見て大なる損失となる。よつて Te の沈澱をできるだけ完全ならしめる Na_2SO_3 の最少添加量を決定する必要がある。

この目的で TeO_2 の鹽酸溶液 (Te 1.520gr/l) を各 50.00cc 採取しそれに亞硫酸ソーダを添加し Te の回収率を求めた。その結果は第6圖に示す。

亞硫酸ソーダの添加量が理論量の場合には Te の回収率 88.0% であるが浸出液を繰返し浸出に使用することを考慮に入れば實際上亞硫酸ソーダの添加量は理論値で十分である。

IV テルルの精製

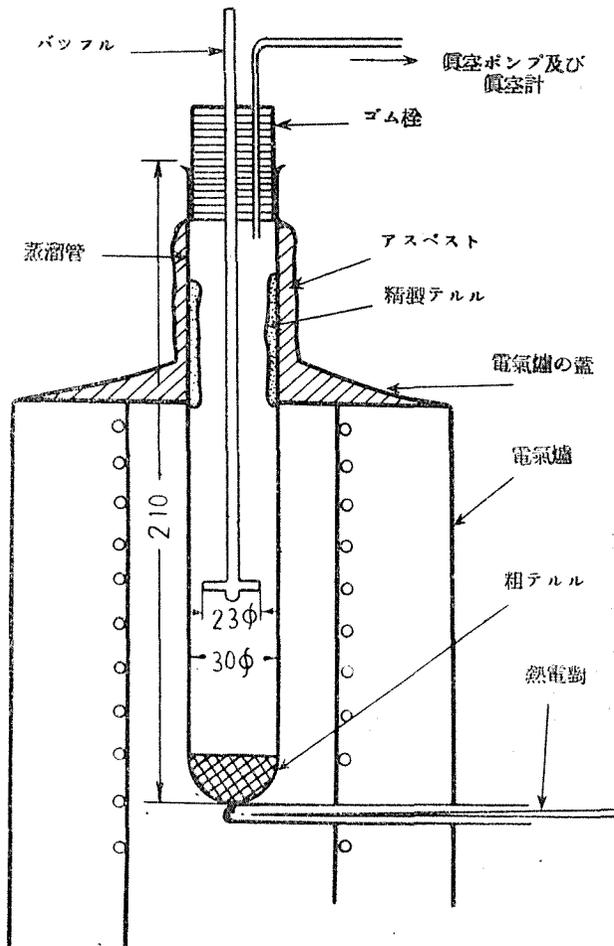
§ 1. 緒 言

テルルはこれに含まれる不純物により物理的性質特に電気傳導度等に大きな影響をうけることが知られており, 従つてテルルの物理的性質を測定するためにはできる限り純粹なるテルルを作りこれを試料として行う必要がある。

又テルルの半導體としての特性の利用に際しては先ず純粹なるテルルを確實に得ることが不可缺であつて換言すれば如何によい特性をもつたものが得られてもその基礎となる純テルルが得難ければ工業上殆んど價值のないものになつてしまう。更に醫學的方面への用途も種々報告されているがこの方面への利用に對しても不純物をできる限り少くする必要があり、テルルの精製という問題は非常に重要な問題といふことができる。テルルの精製に關しては古くより幾多の研究がなされているがこれらを検討した結果眞空蒸溜精製と化學精製の二つを用いて行つた。又精製の結果は理學部西村研究室において分光分析にかけて検討した。試料としては太平鑛業大阪製錬所のものと日本鑛業佐賀製錬所のものを用いた。

§ 2. 眞空蒸溜装置

眞空蒸溜精製に使用した装置の概要は第7圖に示す。



第 7 圖

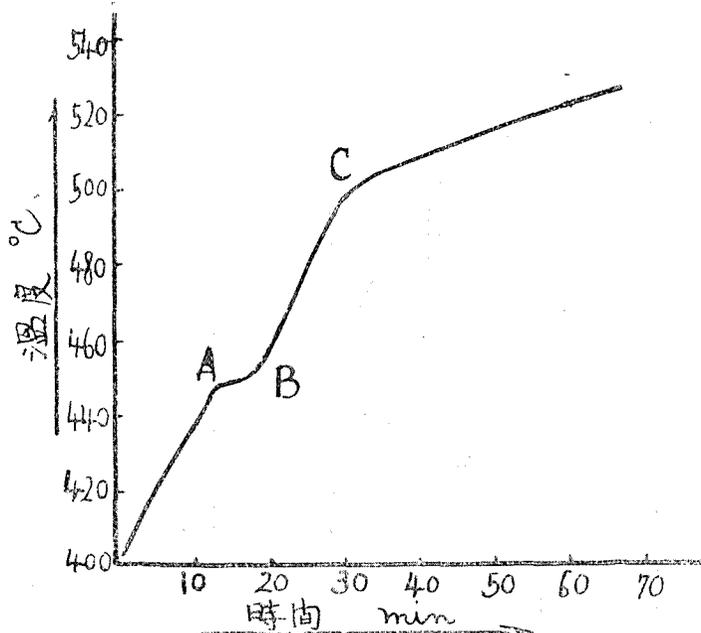
即ち管状電気爐中に蒸溜管を入れて加熱した。蒸溜管は径3 cm, 長さ21cmの硬質ガラス試験管の上部にゴム栓をはめて用いた。蒸溜管の上部にはアスベストをまいて凝固物即ち金属テルルを廣い範囲に分布させることによりテルルの結晶が生長して蒸溜管を閉塞することを防ぎ容量を増加させた。バツフル¹⁰⁾は

1. 熔融テルルの輻射熱が直接凝固テルルに至るのを防いで凝固率を高める。
2. 凝固テルルの分布を均等にして容量を高める。
3. 微少な泡立ちが起つた場合細かいテルルのしぶきが飛び散りこれとともに不純物がテルルとともに凝固するのを防ぐ。

という目的で用いた。バツフルの位置は凝固に影響を及ぼすが本装置では管底より約7 cmのところが良い結果を示した。真空度は真空計により實驗中1 mm Hg 以下に保つた。しかし蒸發中においては熔融テルルと凝固物との間の残留ガスの分壓は真空計の指示よりは余程低くなつてゐると考えられる。

§ 3. 真空蒸溜

真空蒸溜には先ず蒸溜管及びバツフルに純ベンゾールの煤を附着せしめる。これは凝固物の剝離を容易ならしめるためである。次に粗テルルを装入しバツフル, 排氣管を装置したゴム栓をつけ真空ポンプで排氣しつつ温度を高め蒸溜操作に入る。電気爐の入力を一定にしたとき(この場合470 watt)の温度と時間の關係は第8圖に示す。



第 8 圖

即ち時間とともに上昇して来た温度はAに至りその上昇速度を低下する。これはAが溶解温度であり熱が溶解のために使用されるからである。

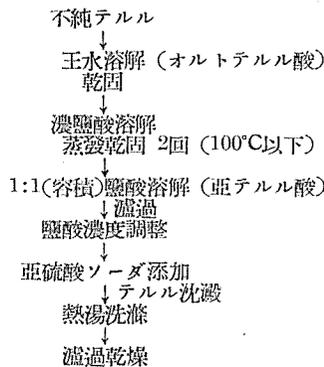
なおテルルの溶解熱は S. umino によると 33.5cal/mol である。Bに至つて溶解が完了すると又温度は再び急激に上昇しCにおいて折れ曲る。このCは蒸溜開始温度でありCを過ぎると温度が時間とともに余り變化しないのは供給された熱が蒸溜に消費されるためである。更に時間がたつにつれて次第に温度が高まると蒸発もそれにつれて盛んになり遂に温度は平衡状態(この場合550°C)に達した。このときのテルルの蒸発速度は0.19gr/min cm²であつた。なおテルルの蒸発熱は J. R. Partnigton⁹⁾によると 488~578°Cにおいて 28.2cal/mol であり又 F. Krafft and L Merz によると 58mmHg の壓力の下での Boiling pt は 478°Cであるという。このようにあまり入力が大きくない限り温度計の指示は蒸溜管内の状態を知るのに大いに役立つ。蒸溜が進むにつれてテルルよりも蒸気壓の小なる金屬又は不純物は次第に濃縮されて来ると考えられるので蒸溜はなお若干量のテルルが残留している状態でこれを打切つた。蒸溜終了後は爐冷して酸化の恐れのない温度即ち 100°C以下に冷却してから真空ポンプを停止し、空気を注入してから蒸溜管を装置より脱して純テルルを得た。この装置による1回の最大蒸溜テルル量は50grであつた。

§ 4. 化學精製

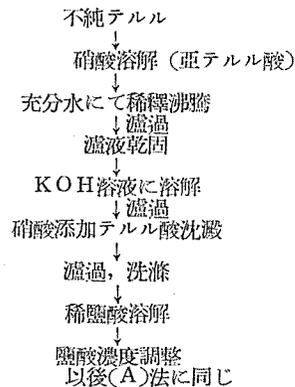
テルルの化學精製は真空蒸溜精製を行う前に豫備精製として行つた。蒸溜によつて除去できない元素を豫め除去し、又蒸溜可能の元素に對しても豫備處理によつてできるだけその量を減らしてテルルの純度を高めるのが目的である。精製は不純テルルを王水に溶解してテルルをオルトテルル酸にして出發する王水法とテルルを硝酸に溶解して亜テルル酸にして出發する硝酸法の二法によつて行つた。その概要は第7表に示す。

第 7 表

(A) 王水法



(B) 硝酸法



王水法において最初の濾過によつて Ag が AgCl となつて除去され、亞硫酸ソーダの添加により 3.7~4.8N HCl 溶液よりテルルを洗滌せしめると鐵屬、亞鉛屬、アルカリ土金屬、アルカ

第 8 表

元 素	太 平 鑛 業				日 本 鑛 業			
	未 精 製	眞 空 蒸 溜	王 水 法	硝 酸 法	未 精 製	眞 空 蒸 溜	王 水 法	硝 酸 法
Al	ナシ	ナシ	S	MS	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Ag	SS	ナシ	ナシ	F	SS	ナシ	ナシ	ナシ
As	F	F	F	F	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Be	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Bi	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	MF	ナシ	ナツ	ナシ
Ba	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Ca	F	MS	ナシ	S	MS	MF	F	F
Co	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Cr	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Cu	SSS	F	ナシ	ナシ	SS	MS	MF	FF
Fe	FFF	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Li	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Mg	ナシ	ナシ	S	S	F	M	FF	FF
Mn	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Mo	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Na	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Ni	MS	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
P	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Pb	S	ナシ	F	FF	MS	S	ナシ	ナシ
Sb	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
V	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
K	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Hg	FFF	M	MF	FFF	MS	ナシ	ナシ	ナシ
Cd	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナツ	ナシ
B	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
W	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Ga	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Zr	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Zn	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Si	ナシ	ナシ	S	M	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Sn	ナシ	F	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Ti	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Sr	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Ge	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Pt	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
Au	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ

眞空蒸溜—眞空蒸溜精製を 3回繰返したもの
 王 水 法—王水法に依り精製後眞空蒸溜精製を 3回繰返したもの
 硝 酸 法—硝酸法に依り精製後眞空蒸溜精製を 3回繰返したもの
 符 號 S→M→Fの順に弱くなる。

リ金属、銅、カドミウム、アンチモン、錫、砒素その他が濾液中に残つてテルルのみが沈澱する。この際セレンも沈澱して来るがこのセレンは蒸溜に際して1回の蒸溜で除去可能であり又セレンは濃鹽酸溶液で加熱する場合鹽化セレンとして揮發する。

硝酸法においてテルルを硝酸に溶解加熱すれば錫は硝酸錫を構成して分解し、稀釋して煮沸すれば異性錫酸となつて沈澱するので第1回の濾過によつて除去ができる。次に水酸化カリウム溶液よりテルル酸を沈澱するとき及び亞硫酸ソーダによつて亞テルル酸を還元してテルルを沈澱せしめるときに不純物を除去減少せしめることができる。錫は蒸溜によつて除去できない元素であつてこれは錫はSn-Teの化合物を作りこれが蒸溜に際して分解することなしに容易に蒸溜¹²⁾されるためであるという。

§ 5. 分光分析

分光分析器はヒルガー製石英分光器で發光は火花スペクトルによる方法を用い露出はテルルに對しては60秒、標準スペクトルとしての鐵に對しては弧光發光を用いて直流100voltで60秒の露出で行つた。使用した乾板は富士のプロセスである。試料としてはテルルを直徑4mmのガラス管に溶解、凝固せしめて棒状としこれを電極として使用した。なお分光分析は定性分析である。分析は第8表に示した36元素に對してその有無を檢した。

先ずテルルの精製蒸溜を1回、2回、3回と繰返して各蒸溜ごとに分光分析用の試料を採取して分光分析を未精製テルルとともに比較して行つた。その一例として太平鑛業のテルルについて行つたものを第9表及び寫眞1に示す。

第 9 表

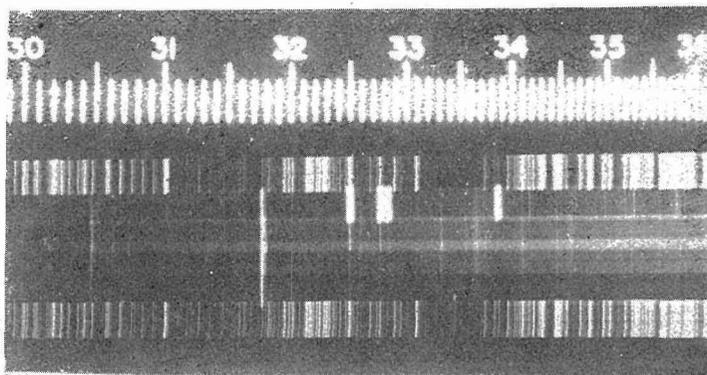
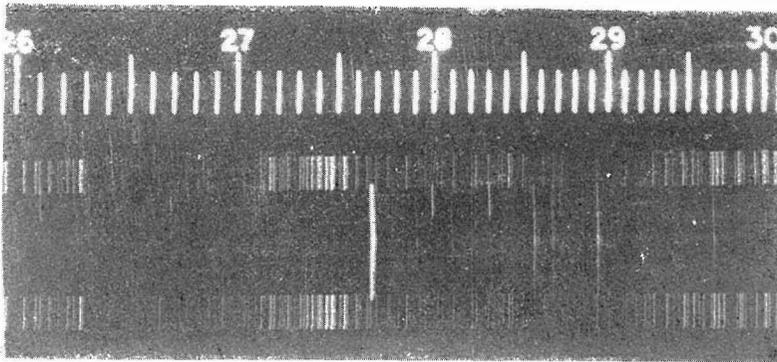
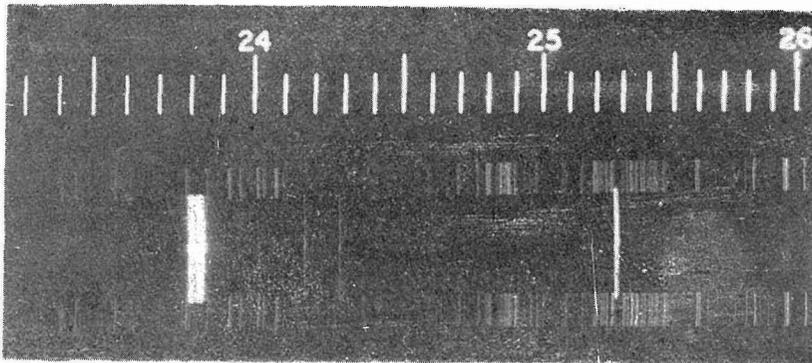
元 素	波長(Å)	未 精 製	1 回蒸溜	2 回蒸溜	3 回蒸溜	備 考
Sn	2839.99	ナシ	ナシ	ナシ	F	3175.11テルル
	2863.32	ナシ	ナシ	ナシ	FF	
	3175.64	S	S	S	S	
	3262.33	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	
Hg	2536.52	FFF	F	FF	M	
Cu	3247.54	SSS	S	M	F	
	3273.96	SSS	S	M	F	
Ag	3280.68	SS	MS	ナシ	ナシ	
	3362.69	SS	F	ナシ	ナシ	
Fe	2483.23	FFF	ナシ	ナシ	ナシ	
	2488.15	FFF	ナシ	ナシ	ナシ	
	2599.39	FF	ナシ	ナシ	FFF	
Pb	2614.18	S	FFF	ナシ	ナシ	
	2833.07	S	F	F	ナシ	

Ni	3050.83	MS	ナシ	ナシ	ナシ
	3134.11	FFF	ナシ	ナシ	ナシ
	3380.89	不明	ナシ	ナシ	ナシ
	3414.77	MS	ナシ	ナシ	ナシ
Ca	2933.67	F	MS	MS	MS
	2968.47	FF	F	F	F
	4226.73	不明	不明	不明	FFF
As	2349.84	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ
	2860.45	F	F	F	F

寫 眞 1.

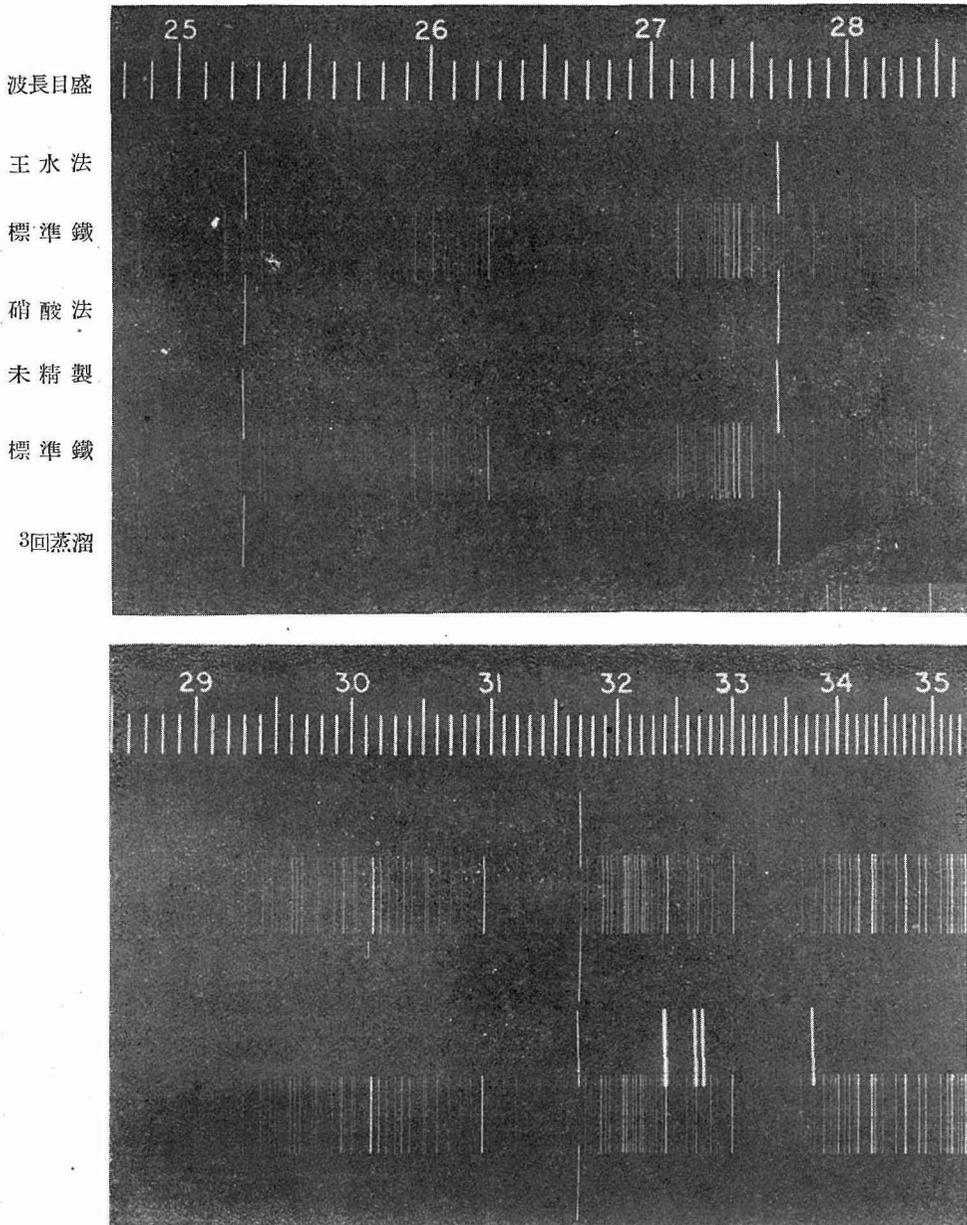
波長目盛

標準鐵
未精製
1回蒸溜
2回蒸溜
3回蒸溜
標準鐵



その結果3回蒸溜によつて除去される元素は、ニッケル、鉛、銀であることが観察され銅、鐵は各蒸溜ごとに減少して行くが3回蒸溜によつては未だ完全に除去されず蒸溜回数を増すことによつて除く可能性のある元素である。なお砒素は2860Åより2349Åの方が感度がよいので疑問である。蒸溜によつて除去できないのがカルシウム及び水銀で特に水銀は増加する傾向をみせているがこれは水銀真空計からは入つたものであると考えられる。

次に3回精製蒸溜を行つたもの、王水精製後3回蒸溜精製を行つたもの、硝酸精製後3回精



製蒸溜を行つたもの, と未精製テルルとを比較して分光分析により判定した結果を第 8 表にまとめた。なお写真 2 には日本鑛業のテルルについて行つた結果を示した。

この結果化學精製を行うとアルミニウム, マグネシウムが現われて来るが精製の進むに従ひ他の不純物は除去されて行く傾向を示す。この中硝酸法が最もよいように思われる。

しかし前にも述べた如く定性分析であつて元素の存否は明瞭に區別できるが露出の條件を一定にし分光器も條件を同一に揃えて撮影したのであるが乾板に入るスペクトルの強弱は一定でなく従つて嚴密に言えばこれより量の大小を論ずることはできない。

V 電 氣 傳 導 度

§ 1. 目 的

テルルの電気傳導度についてはいろいろの人々により測定がなされているが不純物の混入により非常にその値を異にする故に測定結果は非常にまちまちである。従つてわれわれは各種の精製により不純物の混入量の異つた試料について電気傳導度を測定し分光分析の結果と比較しながらこれらの不純物による影響を考察した。なおテルルは結晶方向により電気傳導度が異なることが豫想されるが本實驗においてはこれらの平均値を求めると云う意味で多結晶の試料を用いた。又電気傳導度の溫度による變化を調べ且つ熱電効果を間接に推定する目的で本研究を行つた。

§ 2. 試料の作成, 實驗方法

テルルの電気傳導度の値そのものを求める目的から氣泡等のない表面の美しいしかも形の正しい試料を得るために色々の方法により試料を作つて見た結果次の方法によることにした。最初は水素ガス中でガラス管内にテルルを溶解し, 溶解し終つたならば眞空ポンプにて眞空にして出て來た氣泡を振動を興えることにより上昇せしめる。この時氣泡の上昇がガラス管壁を清淨にするのでこうすると表面状態が非常に良くなる。次にコックを再び切り替えて水素の壓力を加えて小氣泡を消失せしめこれを徐冷して凝固せしめ, 後弗酸にてガラス管を溶解してテルルの棒狀の試料を作つた。試料の寸法は直徑約 4 mm, 長さ約 30mm, 標點間距離は約 20mm にした。電流端子及び電壓端子は 30 番銅線を赤熱してテルルに押込んで接着して用いた。白金線を用いる時は接着部附近が脆くなつて良くなく銅線の場合は接着部をこわして銅線を調べたが全く侵されている様子はなかつた。電流は直流 0.10~0.20Amp, 電壓はポテンシヨメーターにより測定した。電気傳導度の測定に先立ち電流量の影響, 電流方向の影響, 光の影響等を調べたが別に影響はなかつた。次に半導體の電気傳導度を測定するとき問題となるのは半導體は溫度の變化によつて抵抗が著しく變化するのでこれに電流を通ずると電流による發熱によつて試料の溫度が上つて抵抗が變化する。このために抵抗を測定する際には出来るだけの小電流で極めて短時間電流を流して測定するか, テルルが定常状態になつてから測定しなければな

らない。この実験では前者の方法によつて測定を行つた。

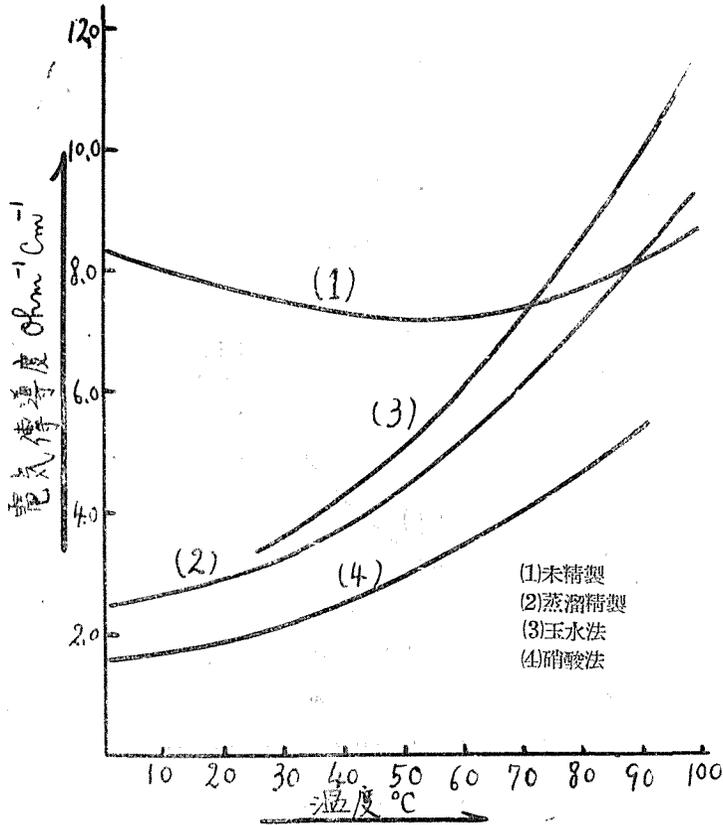
§ 3. 実験結果及び考察

1) 20°Cにおける比抵抗

20°Cにおけるテルルの比抵抗の測定値を第10表に示す。測定値は試料により相當大きなばらつきが出たので各3本の試料の測定値の平均をとつて値を出した。

第 10 表

		20°C に於ける比抵抗 ohm cm
太平 鑛業	未精製	0.1666
	眞空蒸溜	0.3326
	王水法	0.3239
	硝酸法	0.5955
日本 鑛業	未精製	0.5610
	眞空蒸溜	0.2520
	王水法	0.0595
	硝酸法	0.0326

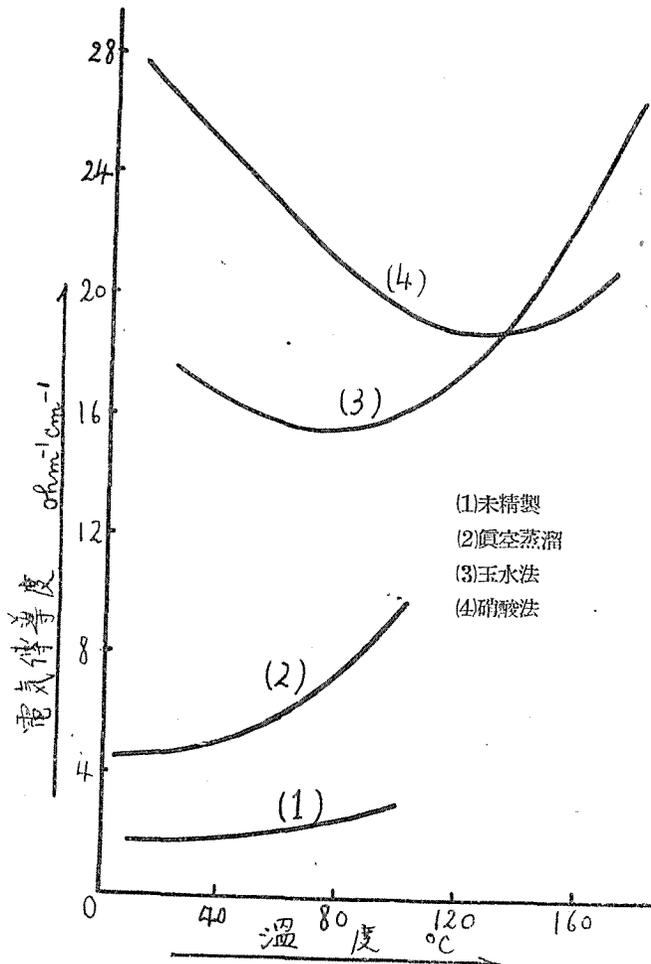


第 9 圖

太平鑛業のテルルの比抵抗を見ると精製を行うことによつて比抵抗の増加が見られる、即ち真空蒸溜、王水法により精製したものは不純テルルの約2倍であり硝酸法によつて精製したものは不純テルルの約4倍となつている。テルルはP型の半導體であり一般的性質としてその純度を高めることにより比抵抗は増大すると考えられるから、これより見て硝酸法による精製法は純度を高めるに最も効果的な方法であると考えられる。所が日本鑛業のテルルは不純テルルより分光分析的に明らかに純度が上つていていると考えられる精製テルルの方が比抵抗が小であり、且つその上精製の度が高いと思われるもの程比抵抗が減少してあたかも金屬的性質を示している如くであり、この點についてはなお後にもふれる。

2) 電気傳導度と温度との關係

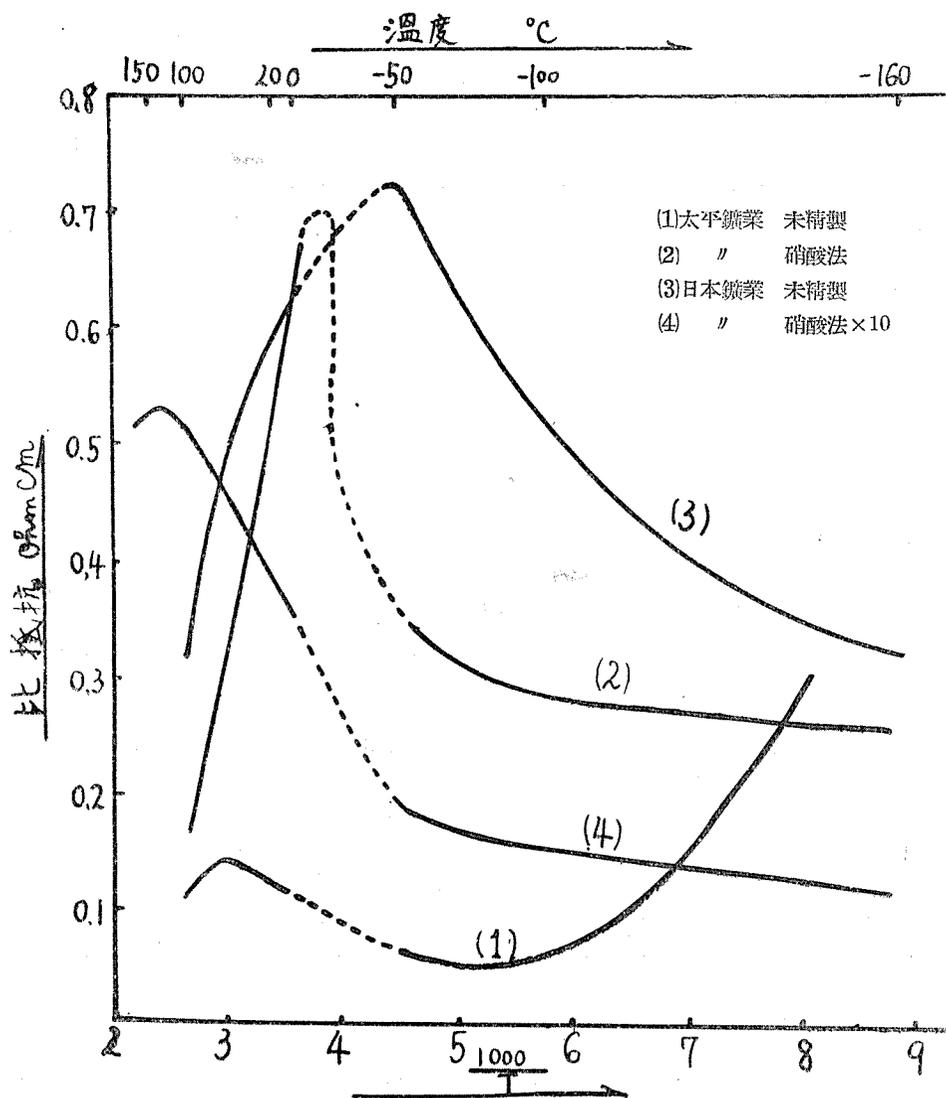
0~180°Cの除近における電気傳導度と温度との關係は第9圖及び第10圖に示す。



第 10 圖

第9圖は太平鑛業のテルルにつき測定した結果で常溫附近では不純テルルのみ金屬型の電氣傳導度—溫度の關係を示し精製を行つたものはすべて半導體型の關係を示す。ただ不純テルルにおいて60°C附近に電氣傳導度最小の點がありこれより溫度が高まると逆に半導體型となる。第10圖は日本鑛業のテルルにつき測定した結果であり、これで見ると如く常溫附近では不純テルル及び眞空蒸溜(2)は半導體型、王水法(3)及び硝酸法(4)は金屬型となりこれは更に溫度が上昇すると丁度太平鑛業の不純テルルに見られた如き半導體型への變化が王水法(3)については約80°Cに又硝酸法(4)については約 120°Cに明らかに認められる。

斯の如く精製純度と電氣傳導度との關係及び低溫で金屬型であつたものが高溫で半導體型の電氣傳導度の溫度係數を示す理由を明らかにする目的で液體空氣による -150°C附近までの低



第 11 圖

$$\theta = \left(\frac{5k}{4e} + \frac{\Delta W}{2eT} \right) \dots \dots \dots (2)$$

θ = 熱起電力 volt/°C

e = 電荷の絶対値

今Tとして323°K (50°C) を代入して計算した。

VI 結 論

1. 電圧滴定によるテルルの迅速分析に際しては $H_2Cr_2O_4$, $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ を用い H_2TeO_3 の硫酸溶液より Te を分析する方法が良いことを見出した。
2. H_2TeO_3 の鹽酸溶液より Te を沈澱せしめず直ちに硫酸溶液に置換して電圧滴定を行う場合には Cu , Bi , Zn , Fe , Mn , As は Te と同量共存するも影響はない。 Sb は数パーセント共存しても正確な値は得られない。 Sb に対しては Te を一度沈澱分離せしめる必要がある。
3. テルル金銀鍍中のテルルを酸化焙焼する際、鍍石の種類により焙焼曲線は異なるがいずれの場合にも 400~500°C の焙焼にて鍍石中の Te とほとんど完全に TeO_2 に酸化せしめ得る。
4. 浸出液は HCl (1:5~1:10vol) が適當である。浸出液中の鹽酸は理論上損失が無く従つて繰返し使用することが可能であり、この点においても鹽酸浸出は優れている。
5. Te の沈澱を生成せしめるために亞硫酸ソーダを使用する場合には亞硫酸ソーダの添加量は理論値で回収率88.0%であり、浸出液の繰返し使用を考慮すればこの量で充分である。
6. テルルの精製に對しては真空蒸溜法は非常に良い方法でこれを數回繰返すことにより Ni , Pb , Ag , Cu , Fe 等を完全に除去することが出来る。又装置を 1 mm Hg 程度の真空にして温度を 550°C に保つときは蒸溜速度は 0.19g Te /min cm^2 である。
7. 真空蒸溜法と化學精製を組合せることによりほとんど不純物を含まない極めて高純度のテルルを得ることが出来る。特に硝酸法による化學精製後、真空蒸溜精製を 3 回繰返すと純度の高いものが得られる。
8. テルルに各種の精製を行つたものにわき 20°C における比抵抗、電氣傳導度と温度の關係を求めた。テルルの電氣傳導度はその持つて産れた特性を精製の程度を高めることによつては中々消すことが出来ない。即ち産地によつて異しく異つた値及び傾向を示す。
9. 電氣傳導度と温度との關係は -150°C~180°C の範圍において測定した結果いずれの試料も半導體としての特性を示しているが、不純物の種類、量等の相違により比抵抗が温度の高まると共に減少に轉ずる温度が著しく異り従つて常温附近の温度で半導體的特性を示すものも然らするものがある。
10. 半導體原子から粒子を熱的に勵起して傳導を行わしむるに要する活性化エネルギー及び熱起電力を測定値より計算した。

終りに臨み分光分析に對して種々御指導を賜つた理學部分析化學教室西村助教授, 低温の電氣傳導度測定に際してお世話になつた坂本氏に感謝致します。又手稻鑛山の鑛石を下され製鍊に對して貴重なる御助言を賜つた工學部福富教授, テルル資源及び鑛石の鑛物學的方面の御教示を賜つた理學部原田教授, 日本鑛業河津鑛山の鑛石をお世話下さつた札幌通産局眞田部長, 瓜生課長, 及び鑛石を御寄贈下さつた河津鑛業所長, 又金屬テルルを御寄贈下さつた日本鑛業石塚氏に衷心より感謝致します。

なお本研究は昭和26年度科學研究費「テルルの製鍊並びにその性質に關する研究」により行つたものであることを記し謝意を表す。

文 献

- 1) A. P. Alexander. *Materials and Methods* 50, 1949, 58.
J. O. Vadeboncur. *J. A.S.M.*, 37 (1946) 503.
- 2) 渡邊万次郎 テルル金銀鑛の研究 新光社 昭和14年
- 3) 日本學術振興會 特殊鑛物資源 第一卷 丸善 昭和22年
- 4) 伊藤 尙 九州鑛山學會誌 第14卷 第14號 昭和18年4月
- 5) 澤谷次男 特公 昭和25—18 25—1—11
- 6) W. Hiltner. *ausführung potentionetrischer analysen*. Berlin Springer, 1935.
- 7) 木村健二 實驗化學講座 分析化學實驗法 6. B. 共立社
- 8) J. Joly *phil Mag* (6) 27 1. 1914.
- 9) J. J. Doolan, J. R Partington. *Trans. Faraday. soc.* 20, 1924, 342.
- 10) M. J. Spendlove H. W. Clair. *J. of metals* 185 1949, 555.
- 11) Fukuroi. *Sci. Rep. A—1* 4, 1949, 374.
- 12) M. A. Ditte. *C. R. Acad. Scipario* 96, 1893, 1792 その他
- 13) B. D. Cullitg, M. Telko. *J. of metals.* V 188, 1950, 47.