

無機ペーパー・クロマトグラフィーの 定性分析への应用到について

原 澤 四 郎

1. 緒 言

クロマトグラフィーがはじめて分析化学に応用されたのは、1906年^{*}からだと伝えられている。始めは主として有色物質の分別にだけ利用されたが、やがて無色物質であるテルペンやビタミンなどの分析に用いられるようになり、更に進んで無機化合物に応用の道も開かれた。

然るに1941年に、Martin⁽¹⁾等は吸着体として濾紙を使用する、ペーパー・クロマトグラフィーを発見し、これを用いてアミノ酸の分離に成功した。爾来これがクロマトグラフィーの新分野となつて、各種有機化合物の分離に適用され、その重要性が認められた。本法の特長は次の諸点である。即ち微量の試料の分別が完全で、分離検出の限界は特に微量である。普通のクロマトグラフィーに比して、その装置材料共に簡単で、展開剤の組成を変更すれば、同質の濾紙で種々の物質を取扱うことができる。この様な長所を具えているから、有機化合物に対して、広範囲に利用されるに至つた。

ペーパー・クロマトグラフィーが無機化学に応用されたのは極めて最近、即ち1948年からで爾来多くの学者が研究し且つ発表している。M. Lederer⁽²⁾、R. P. Linstead & F. H. Burstall⁽³⁾、F. H. Pollard⁽⁴⁾、及 G. H. Osborn⁽⁵⁾の諸氏とその共同研究者である。報告は多く Nature に掲載され、速報的で詳細を知り得ぬものが多い。

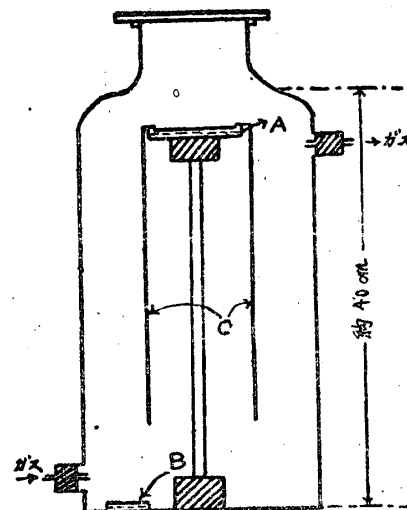
我が国でも1949年から、之に関する研究が各所で行われている。結果の発表も相当あつたが、研究の成果は今後にまつものが多いと考

られる。

著者は無機ペーパー・クロマトグラフィーの定性分析への応用を研究しようと考えて、1949年から着手している。まだ十分な結果は得られていないが、研究の概要を報告する次第である。

2. 実験の方法

特に難しい装置を要しないのが、本法の特長であるから、成るべく実験室に有合せの材料で間に合う簡易な装置を用いて、この長所を活かすようにつとめた。下降法には広口のガラス瓶を用い、上昇法には硝子シリンダーを使つた。下降法に用いた装置を第1図に示した。大型ガラス鐘の上口付きのものがあれば、場合によつては尙好都合である。展開中空気による酸



第 1 図

A; 展開剤容器 B; 同上 C; 懸垂した濾紙片

化を防ぐ必要のある場合は不活性ガスで置換する必要があるので、その設備のあるものも望ましい。

特に精密な試験を要する場合には、特殊な設

備を必要とするはいうまでもない。使用濾紙は少くとも同一種の試験には同一種

* ロシアの生化学者 Twett の発見と云う。

(1) Martin. *Coldon*: *Biochem. J.*, **88**, 224 (1944)

(2) M. Lederer: *Analytica Chimica Acta.*, **2**, 261 (1948) M. Lederer: *Nature*, **162**, 776 (1948)
M. Lederer: *Nature*, **163**, 598 (1949)

(3) J. V. Arden, F. H. Burstall, G. D. Davis, J. A. Lewis, R. P. Linstead: *Nature*, **162**, 691 (1948)

F. H. Burstall, G. R. Davis, R. P. Linstead, R. A. Wells: *Nature*, **163**, 64 (1949).

(4) F. H. Pollard, J. F. W. McOmie, I. I. M. Elbech, *Nature*, **163**, 292 (1949)

(5) G. H. Osborn, A. Jewsbury; *Nature*, **164**, 493 (1949)

の品を使用すべきである。著者は東洋濾紙 No. 2 機械抄を使用した。特別な場合は品質のよい定量濾紙を用いる。

切斷の形は勿論一定しないが、大体は 2 cm × 40 cm 又は 2 cm × 30 cm とし、時としては幅を 1.5 cm と狭くした事もある。長時間を費して多数の目的物質を分離する場合には、長い濾紙片を要するが、長さ 30 cm で充分のことが多い。二次元的な展開は未だ実施していない。

上記濾紙の一端から 5 cm 位のところに、点状又は線状に微量 (0.001 ~ 0.005 ml) の試料を置いて、下降法による時はこの方を上にして懸垂し、展開剤を上方から浸潤させる。上昇法によるならばこの方を下にして、下方から展開剤を毛管現象によつて上昇させる。濾紙片に試料を置いたものは、大体乾燥してから容器中に入れて、暫く放置する。容器内部の状態と釣合せてから必要な展開剤を加えて操作を始める。展開終了までの時間は、展開剤の種類、分離の目的物質その他によつて一定しないが、通常数時間以上 (8 ~ 9 時乃至 17 ~ 18 時) 短い時は 2 ~ 3 時間で充分の事もある。目的によつて適宜定める事ができる。

試料の濃度については色々の形式で表現されているが、要するに 1 回の処理溶液に 100 γ 以下 10 γ 内外の目的物質を含む程の濃度が適當である。著者は通常目的金属を 50 mg/ml の濃度に含むように調製して用いた。

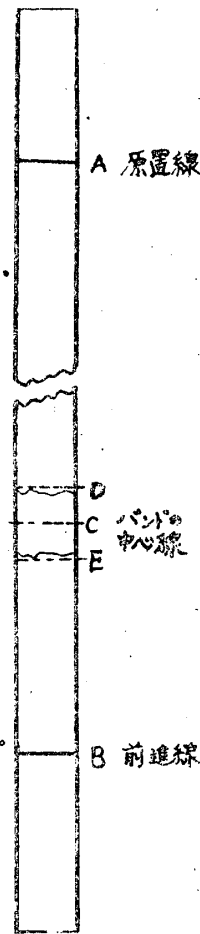
展開剤の成分に用いる有機溶剤はすべて一応再蒸溜によつて沸点を檢定して使用した。酸その他は市販の分析用程度のもをそのまま用いた。展開剤の調合は使用直前に必要量だけ調製する様にした。

さて一定時間展開を終つた紙片は之を装置から取出して、空气中で自然乾燥するが必要によつては加温して溶剤を完全に追い出す。この時乾燥が充分でないと、次の操作定着に支障を来す。定着には色々の方法があるが、硫化水素で硫化物として定着するか、無機及有機の試薬溶

液を噴霧して定着する。この際色相の変化が伴うと極めて便利である。之等が適用できない時は紫外線照射による蛍光現象を利用し、特殊の試薬を噴霧してから後に蛍光を検して、定着帯の位置を定める。

かくして定着又は認知出来た定着帯の中心線を定め、次のようにして移動率即ち R_f を定める。

$$R_f = \frac{\text{対象物質の移動距離}}{\text{展開剤先端の前進距離}} = \frac{AC}{AB}$$



この表現では、定着帯の幅があらわれないので、必要によつては、その上下両端 D, E をとつて、 R_f の上下の限界を定めることとした。

(第2図参照)

3. 展開の理論

Martin等はクロマトグラム生成の理論をパーティション説で説明し、一物質の示す R_f の値は、一定条件 (温度、濾紙の規格、乾燥度、展開剤の種類) 下で、一定値をとると説明している。

一般にクロマトグラムの斑点又はバンドの位置が、固有の色相で示されれば、 R_f の値が必ずしも一定でなくともよろしい筈である。一方同一試薬による類似した呈色で、その位置だけで判別する場合には R_f の値だけが重要にな

第2図

つて来る。さて無機化合物の行動を従来パーティション説のみで考察又は推定しようとしても、不充分である。そこで之を否定する譯ではないが、更に突込んで物質の構造、その変化、時としてはその分子の形までも考えて、それ等の行動を解

$$\ast R_f = \frac{AC}{AB} \dots \left(\frac{AD}{AB} \sim \frac{AE}{AB} \right)$$

$$\ast R_f = \frac{1}{1 + \frac{a_w}{a_L} K} = \text{const.}$$

a_w : 濾紙単位面積内の固定相 (水) cc数
 a_L : " " " 移動相 (展開剤) の cc数
 K : 目的物質の上記 2 相に対する分配係数

明しようとして試みた譯である。

展開剤についても従来文献を見ると盲目探しに、多くの溶剤を試みているように思われるので、展開剤成分の物理的、化学的の性質を研究して、その選択を合理的にすると同時に、入手し易いものに重点をおいて使用した。

展開剤の成分に、活性成分と主成分の2者を考えた。前者は目的物質に対して化学的に作用して、そのもの、構造を変化させるものであり、量的には少量でよい。後者は量的に主体をなすもので、主として目的物質の溶剤となつて、之の移動に役立つもので、量的の立場から主成分と名づけた。前者には酸、塩基、塩等が用いられ、後者には有機溶媒が用いられる。勿論同一物質でも両者の働きを兼ねる場合もある

4. 基礎的実験

カドミウム塩の数種を選んで、之等を対象として、各種展開剤による実験を行い、各塩の行動と展開剤の作用等に就いて考察した。

第2図に之等の実験の一部を抜萃したが、まづ塩酸・ブタノール系の展開剤による系統的实验の一部を曲線〔2〕と〔1〕に示した。ブタノール及び水の一定量に対して、添加する濃塩酸の量(v/v)を順次変化させることによつて曲線〔2〕～〔1〕に代表させるような変化が見られた。塩酸の割合の少い時(曲線〔2〕)硫酸カドミウム、塩化カドミウム等の移動率は小さく、沃化カドミウムのみよく移動し、臭化カドミウム、醋酸カドミウム等が之に続いている。然るに塩酸の量を増すに連れて、すべての塩の移動率が增大して、沃化カドミウムのそれに近ずき、曲線〔1〕に於てはその傾向がはつきりしている。更に塩酸量を増すと全般的に R_f の値が増して、曲線は更に上昇して水平に近づいて来る。

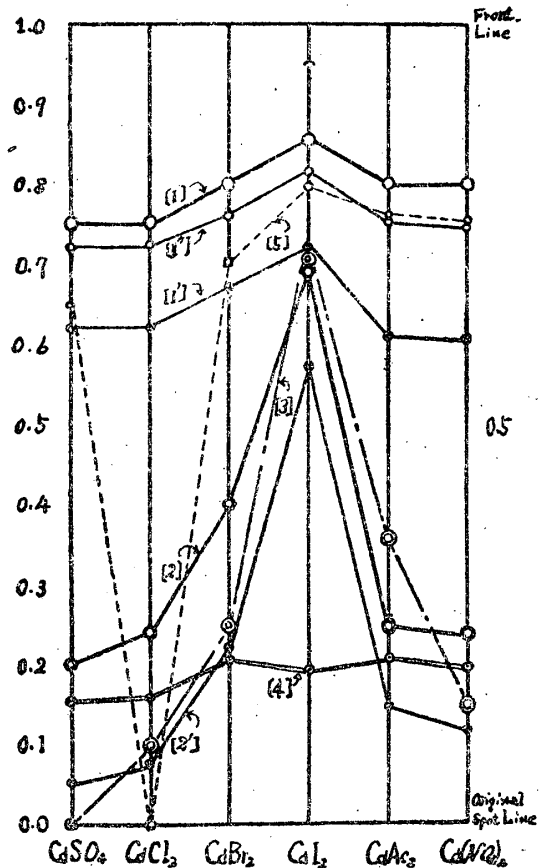
之等の結果を考察する必要から、上例のブタノールに代りに、イソ・アミル・アルコールを用いて実験を重ねた。その一部を曲線〔1'〕及び〔2'〕に示す。曲線〔2'〕は曲線〔2〕の展開剤のブタノールをアミルアルコールで置換したもので、その形は曲線〔2〕と殆んどお相似形をして

おり、たゞ曲線の位置が低くなつてゐる。曲線〔1'〕は曲線〔1〕の展開剤のブタノールをアミルアルコールの等容で置換した展開剤を用いたもので、その位置が低い丈で、曲線〔1〕とやや相似形をなしている。次に曲線〔1''〕は曲線〔1〕の展開剤のブタノールの2/5容をキシロールで置きかえた展開剤を使用したもので、曲線〔1〕より低められているが、同じように相似形の曲線である。

之等の結果から判断すると、活性成分(この場合塩酸)が一定ならば、主成分たる有機の溶媒を変えても、各塩の移動率は相対的には変化せず 全般的に上下する事がわかつた。

換言すれば、曲線〔2〕と曲線〔1〕、又は曲線〔2'〕と曲線〔1'〕のように、諸塩の R_f の値が相対的に甚しく変化するのは、活性成分なる塩酸の働きによると考えられる。そこで塩酸の作用を検討するために、他の展開剤による実験を行った。

本図には採録しなかつたが、塩酸の代りに中



第2図

- ※ 単にブタノールと書くが n-ブタノールの意味である。
- ※ 展開剤の組成は全部容量で表示してある。
- ※※ 単にアミル・アルコールと書く時はイソ・アミルアルコールの意

曲線番号	ブタノール	アアルコール	キシロール	塩酸	醋酸	硝酸	ピリジン	水
(1)	10	--	--	1	--	--	--	1
(2)	10	--	--	0.06	--	--	--	1
(1')	--	10	--	1	--	--	--	1
(2')	--	10	--	0.06	--	--	--	1
(1'')	6	--	4	1	--	--	--	1
(3)	10	--	--	--	2.5	--	--	1
(4)	10	--	--	--	--	2	--	1
(5)	10	--	--	--	--	--	10	--

(註)ブタノール…n-ブタノール 硝酸…61.27
%アアルコール…iso-アアルコール
塩酸…35% 醋酸…氷醋酸
ピリジン…Bpt. 115~116°C

性の有機溶剤（アセトン等）数種を用いて、実験の結果は本図の曲線〔3〕に示した、醋酸を用いた場合と同形の曲線を得た。この場合目立つた事は、硫酸カドミウムが全然移動しないこと、沃化カドミウムがよく移動し、他の塩は R_f の値が極めて小さいことである。

次に塩酸の代りに諸種の有機酸を用い同様の実験を重ねたが、醋酸の場合の1例を曲線〔3〕に示した。この際醋酸カドミウムが少しよく移動するだけで、他は中性溶剤の場合と同形である。これ等の形は塩酸の割合の少かつた曲線〔2〕や〔2'〕に類似している。

さて H^+ が増大したならば、曲線〔2〕が曲線〔1〕のように変化するものとすれば、塩酸と同程度の強酸である硝酸を同程度に用いたならば同じような結果を興えてよい筈である。その結果の1例を曲線〔4〕に記載した。曲線〔4〕に用いた展開剤中の硝酸の割合は、曲線〔1〕に於ける展開剤中の塩酸の濃度より甚しく高いが、各塩共 R_f の値は 0.15~0.2 の間を上下し極めて小さい。此の事実はカドミウム塩の移動率を増大するに役立つものが、 H^+ ではないことを示して居り、結果として硝酸はの場合良好な活性成分となり得ないことがわかつた。沃化カドミウムの一部が R_f 0.9 以上の位置に吸着帯を作るだけで、他塩も大部分が硝酸カドミウムとして同じように行動しているものと考察される。換言すれば活性成分に強酸を用いると、すべての塩がその酸の塩として行動するらしい事実が曲線〔4〕に表れている。硝酸の酸化力を有する

事や繊維に対して強い腐蝕力を持つことなど何れも、この酸が展開剤の成分として不適当なことを示している。

さて上記の諸実験を総括して次のように結論した。曲線〔2〕から〔1〕へ、曲線〔2'〕から〔1'〕への変化に與つたものは、活性成分 HCl である。但し H^+ の作用よりもむしろ Cl^- や HCl 分子の働きと考察される。即ち試料中の金属塩の微量に対して、作用する展開剤中の塩酸の濃度はかなり大きいので、塩酸の濃度の増大するに連れて、之等諸塩は塩化物としての行動をとり、従つて前記のように曲線は殆んど水平になる。特に塩酸の濃度によつて H_2CaCl_4 なる醋酸分子を生じ、このものがブタノールによく溶解し、塩酸の前進線先端まで進行する。（塩酸ブタノール展開剤に於て、ブタノールは必ず最前線まで進むが、水及び之に溶解する HCl は少々おぐれて、結果として展開剤に2個の前進線を生ずることになる。）沃化カドミウムは分子であるからブタノールによく溶け、塩酸の前進線に先んじて、ブタノールに運れる。一般に分子はブタノールの様な誘電恒数の小さい溶媒によくとけて、塩酸の前進線より先に移動する。活性成分と作用して錯分子を作るものは、活性成分に伴われて移動するから、その成分の前進線の先端移以上に移動することは出来ない。

錯分子の生成が移動率の増大に役立つとすれば、ピリジンのような塩基で無機の塩と錯分子を作り易いものは、活性成分として役立つと考えた。そこで、ピリジン・ブタノール系の展開剤で処理したところ、塩化カドミウムだけは固定されたが、他の5種のカドミウム塩は何れもよく移動した。ピリジンはこれ等のカドミウム塩と錯塩を作る為移動率が大きくなると考えられる。たゞ塩化カドミウムはピリジンと結合して、巨大分子を生ずる為移動しないものである。之等の事実から我々が目的成分を移動させる一つの方法として、その活性成分に対象物質と錯分子を作り易い物質を選択することが考えられる。

次に多くの実験を通じて、次の事を知つた。使用する有機溶剤は水と相当混和するもので、

沸点 $80^{\circ}\sim 130^{\circ}$ 位、活性成分と相互に作用することなく、又加水分解を受けたり、容易に酸化や還元を受けぬものが望ましい。但し、水と任意によく混和し沸点も低いアセトン、メタノール、エタノール等も良好な展開剤成分として用いられることがある。

5. 系統的定性分析法への應用

ペーパー・クロマトグラフィーを分析に適用するに就いて、二つの考え方がある。(1)は今までの系統的分析法に従つて、その一部の分離や確認の手段として、これを採用するものであり、(2)は全然新しく本法を主体とする系統を作ろうという考え方である。理想としては後者が望ましいが、極めて困難である。著者は(1)の考え方に従つて 在来の分析系統に対し、適当な位置に、適切な方法でペーパー・クロマトグラフィーを織りこんで利用するという考えで進んでいる。

(1) 第一族金属分析への應用

第一族即ち銀族の金属の分離に際し、まづ塩化物として他族と分離するのが常法であるが、かく分離した塩化物の混合物に対して、本法を利用すべき良法はまだ見当らない。従つてこの時は従来の分析操作に従うことがいと考へる。

まづ硝酸塩としての銀と鉛の分離に関し、種々の立場から研究し、更に第一水銀の硝酸塩を

加えた硝酸塩としての第一族全員の分離を研究した。詳細の記載は省略するが、結局ブタノール…100容に対し、20～40容のピリジン及びピリジンと同容の水を用いた展開剤が、上記3金属塩の分離に適當と考えられる。ピリジンの組成範囲は理論的には之以上広くても差支ない。

さて未知試料を取扱う時に、塩化物として分離しては前述のように工合が悪いし、硝酸塩の形では他族と分離する事が出来ない。そこで次のような処理法を考案した。

先づ未知試料に対して、第一族を含有するや否やを検した後、若し第一族を含むならば、その中の第一水銀を第二水銀に酸化して塩化物沈澱に落ちぬようにして、次に塩酸処理を行い、沈澱を分離する。此の沈澱から塩化鉛を熱水で抽出して、抽出液を濾液(第2族以下)に加える。かくすることによつて、第一族中の水銀と鉛を全部第二族員として取扱い得る訳である。濾紙上に残存する塩化銀に対してのみ在来の試験法が適用される。(但し熱水抽出液に対し、直に鉛の確認を行つて何等差支えない)塩化鉛の熱水抽出液を濾液に加えて若し、塩化鉛が析出しても、之は0.3規定塩酸酸性で加温して硫化水素を通ずると、全部硫化鉛に変化する。この操作の概要を第1表に示した。

第一表

第1族 (銀族) の系統的処理法 (1)			
(2)			
〔A〕 第1族塩のみの試料(水溶液又は硝酸溶液)——ピリジン・ブタノール展開剤で処理する。			
〔B〕 第1族塩を塩化物として分離した時——————現在のところ従来の分析法に従う。			
〔C〕 全操作に出来るだけ系統的に本法を適用するには、次のようにする。			
〔試料〕: 水溶液又は硝酸溶液 一小部分をとつて、稀 HCl で検し、若し塩化物を沈澱したら、次のように処理する。 残りの試料に適量の濃 HNO_3 と3% H_2O_2 を加え、加熱して $\text{Hg}^{(1)}$ を $\text{Hg}^{(2)}$ に酸化し、然る後稀 HCl で処理する。若し沈澱を生じたら濾別洗滌する。			
固相 1 : AgCl , PbCl_2 . 常法によつて PbCl_2 を溶解分離する。 之を用いて直ちに鉛を検出するか、又は之を液相 1 に加える。	液相 1 : 第2族以下を含む。 このまま、又は固相 1 の熱水抽出液を加えて液性を 0.3N-HCl に調節し、充分に H_2S を通じ生ずる沈澱を分離する。		
固相 2 : AgCl アンモニアに溶解し常法に従つて銀を確認する。	液相 2 : PbCl_2 之を液相 1 に加えるか又は直接鉛を検出する。	固相 3 : 第2族硫化物処理法は別表(3)に記載の通り。	液相 2 : 第3族以下を含む。

〔注意〕 (1) 分析操作はかなり省略してあるから、通常分析書を参照する必要がある。

本論文に採用した分析操作は次の書による。

樋田、原沢、「定性分析化学実験」増進堂(1949)

(2) ピリデン・ブタノール展開剤組成

ブタノール…100容、ピリデン…20～40容 水……20～40容

(3) 第2表。第2族銅族の系統的処理法

第1表[C]によることは、従来の分析法に於る第1族なるものを殆んど解消して、その過半

を第2族員として処理するものである。

次に第4図に分離に関する具体的の図表を示す。A, B は共に第1族の硝酸塩混合物を附表記載の展開剤で処理したもので、A はクロム酸カリ液の噴霧でBは硫化水素气流で定着したものである。Cはピリデンの含有量を前2者の倍量に増したもので、銀塩の R_f の値が増大し、同時に定着帯の幅が狭くなるが目立つ。鉛塩の原置線からの流れは長くなる。

(ii) 第二族金属分析への應用

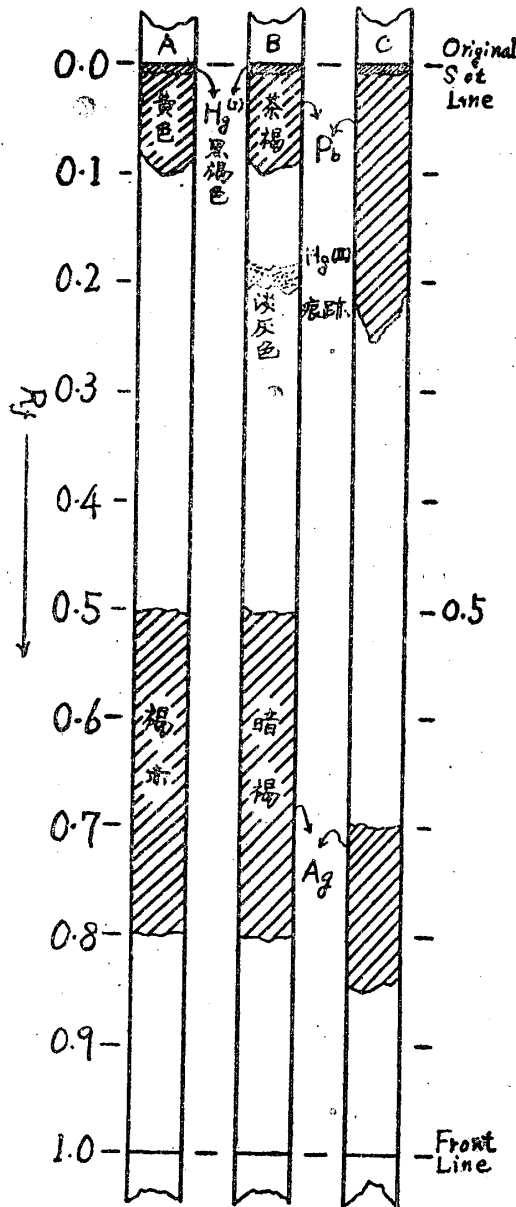
0.3 規定塩酸 α 性で、硫化水素を通じて得られる第二族の硫化物を、そのまま直に溶液として、同時にペーパー・クロマトグラフィーで処理することは、無理があるので、従来の方法に従つて銅族と錫族に分離した。分族には黄色硫化アンモンを利用した。

(ii) a. 銅族金属の分析への應用

銅族金属だけを硝酸塩又は塩化物の形で得た場合は、共に直に本法を適用することができる。一応硫化物として分離した場合は常法通り稀硝酸で処理して、硝酸塩溶液とするから、この際硫化第二水銀だけは分離され、他の4金属だけが処理されることになる。

銅族金属の分離を基礎的に、且つ理論的に研究する目的で、銅、カドミウム、蒼鉛の3金属塩に就いて実験を重ね、適当な展開剤の組成を定めた。同時に相当濃度の塩酸・ブタノール展開剤を用いると、これ等金属の塩化物、硝酸塩硫酸塩の何れもが、殆んど同じように行動することがわかつた。この事實は本法を銅族金属の分離確認に活用する上に極めて好都合なことである。

上記3金属に鉛と水銀を加えた銅族の5金属の分離に関し、種々の条件下に検討を重ね第2表に示すような処理法を考案した。



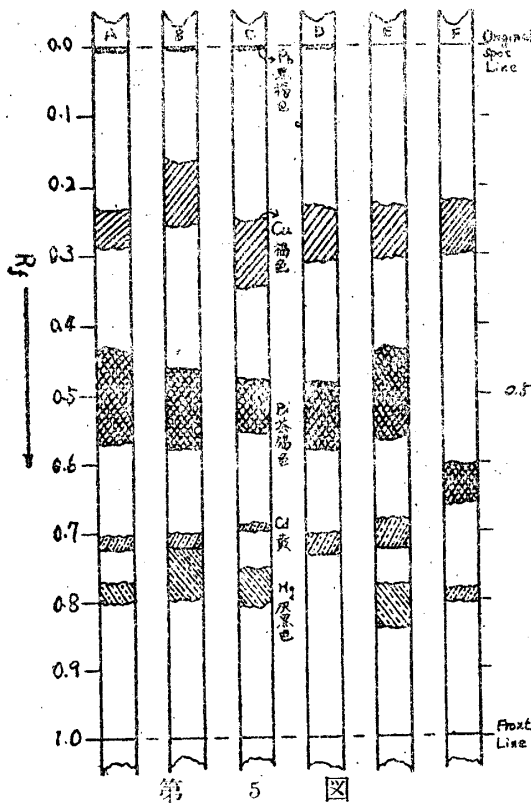
第 4 図

	A	B	C
展 開 剤	ブタノール 100 ピリデン 20 水 20	同左 " "	100 40 飽和
定 着 剤	K_2CrO_4	H ₂ S	K_2CrO_4

第2表

第2族 銅族の系統的処理法 (1)	
[A] 第2族銅族のみの試料を硝酸塩として得る時——そのまま直ちに本法を適用する。 [B] 第2族銅族のみの試料を塩化物として得る時——そのまま直ちに本法を適用する。 [C] 分析の系統に従つて第2族金属を硫化物として分離した場合は次の如く処理する。(2)	
固相 1 : HgS, PbS, Bi ₂ S ₃ , CdS, CuS, SnS, SnS ₂ , As ₂ S ₃ , As ₂ S ₅ , Sb ₂ S ₃ , Sd ₂ S ₃ 常法に従い黄色硫化アンモンで処理する。	液相 1 : 第3族以下を含む。
固相 2 : HgS, PbS, Bi ₂ S ₃ , CdS, CuS. 常法に従い少量の 2N-HNO ₃ で処理する。	液相 2 : 第2族錫族硫化物の黄色硫化アンモン溶液
固相 3 : Hg ₂ S(NO ₃) ₂ 常法によつて水銀を検出する。	液相 3 : Pb(NO ₃) ₂ , Bi(NO ₃) ₃ , Cu(NO ₃) ₂ , Cd(NO ₃) ₂ . 液を濃縮しその微量を用い一本法を適用して4金属塩を同時に検出する。 液の大部分を使用して——常法に従い水酸化蒼鉛を分離する。
固相 4 : PbSO ₄ 常法によつて鉛を検出する。	液相 4 : Bi ₂ (SO ₄) ₃ , CuSO ₄ , CdSO ₄ 液の微量を使用して——本法を適用して3金属塩を同時に検出する。 液の大部分を使用して——常法によつて水酸化蒼鉛を分離する。
固相 5 : Bi(OH) ₃ 常法によつて蒼鉛を検出する。	液相 5 : [Cu(NH ₃) ₄](OH) ₂ , [Cd(NH ₃) ₄](OH) ₂ 液を出るだけ濃縮してその微量を用い——本法を適用する。 液の大部分を使用し、常法によつて銅、カドミウムを検出する。

[注意] (1) 第2表[A], [B]の場合は共に試料を適当に濃縮するだけでよい。
 (2) 第2表[C]については次の点に注意を要する。できるならば液相(3)で本法を適用して、一挙に4金属を検出する。硫化物を溶解する為の稀硝酸は少量用いてあるから濃縮は容易である。又鉛が微量で検出不能の虞があれば、液相3に濃硫酸を作用せしめて、硫酸鉛を分離する方法に従つて鉛を検出する方がよい。何れにしても本法を適用する為に消費する試料は微量であるから、その為には試料を失つて、分析の本道を混乱する虞はない。



A; 銅族金属硝酸塩混合試料分離 (下降法)
 B; " (上昇法)
 C; 同試料 (展開剤に氷醋酸添加) 分離 (下降法)
 D; Hg(II) を含まぬ銅族硝酸試料分離 (下降法)
 E; 銅族金属塩化物混合試料分離 (下降法)
 F; " 硫酸塩混合試料分離 (下降法)
 展開剤組成: ブタノール100容, 濃硫酸20容, 水30容。

さて第5図は何れも銅族試料を分離したものゝ実例である。たとえば、Aは前掲第3表の[A]を下降法で、Bは同じく上昇法で、Cは醋酸を少量添加した展開剤で処理した場合の実例になつている。くどくどしい説明は省略するが、第5図と第2表は対照せらるべきものである。

銅族の分離に使用する展開剤の組成は、かなりの広い範囲にわたつて、優秀な分離効果を示すものである。著者が多くの分離に際し活用し且つ基礎的な実験に於ても優秀な成績を示した組成は次の通りである。

ブタノール.....100容
 濃塩酸 (比重1.19) 20容
 水..... 30容

温度やその他の条件が、甚しく変化した場合
 は多少の変更を要すると思う。上述の実験はす
 べて 10°C 内外の温度の時に行つたものであ
 る。

(ii) b. 錫属金属の分析への應用

順序として Sb(3), As(3), Sn(2) の状態の
 混合物の分離を研究した。詳細は省略するが、
 結果は第6図[A]に表わした通りで、砒素のバ
 ンドははつきり離れるが、アンチモンと錫のバ
 ンドは近接して分離されない。たゞ両者の硫化
 物の色相が稍異なるので、鑑識することはでき
 るこの際の展開剤の組成範囲は、100容のブタ
 ノールに対して、濃塩酸の4容~5容、水の20
 容である。

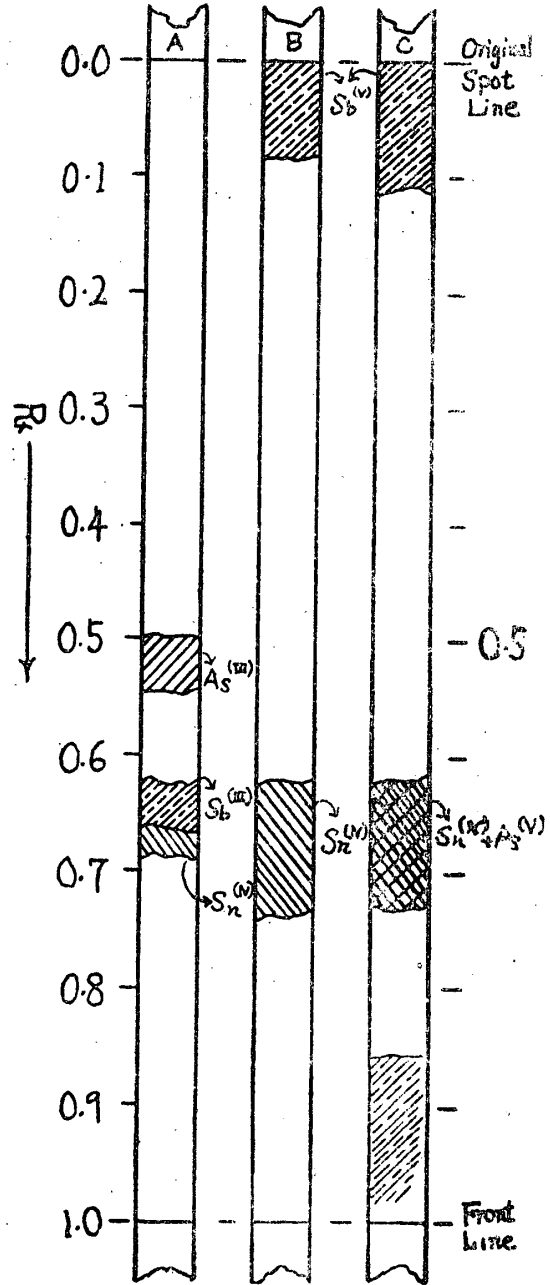
さてSb₂S₃, As₂S₃, SnS₂ の混合物を12N-H
 Clで処理して、アンチモンと錫だけを溶かし、
 As₂S₃を分離するのが常法であるから、アンチ
 モンと錫の分離について更に研究を要するので
 、次の方法を考案した。即ち Sb₂S₃ は之を濃塩
 酸に溶解すると (若し Sn₂S₃ を含んでいたとし
 ても) SbCl₃ 即ち [SbCl₆] H₂ の形で溶ける。
 錫は [SnCl₆] H₂ の形で共存することになる。
 そこで両者の混合物を適当な酸化剤を用いて酸
 化すると、アンチモンが酸化されて [SbCl₆] H
 となり、錫は変化しない。

この両者の混合物を試料として、附表の組成
 の展開剤で処理した結果が第6図(B)に示すも
 のである。この時展開の途中に還元のおこるよう
 なことがあると Sb(3)のバンドができて Sn(4)
 のバンドと混ざる虞があるので、展開剤にオキ
 シフルを調合して 之を防止するようにした。

さてこの両者に若し As(5)を混じた時はどう
 かと云うに、Sn(4)とAs(5)のバンドは、殆
 んど同じ位置にできるので分離はできないが、
 両者が混在すると、硫化水素の作用によつて、
 硫化錫とも硫化砒素とも全然異なる褐色のバン
 ドが出来るので、之を識別することは出来る。第
 6図の(C)はこの状態を表わしたものであ
 る。この際塩酸の前進線を超えて微量のアンチ

モン化合物が前進する事があるが、これは5價
 のアンチモンの分子化合物である SbO₂Cl と考
 察される。

砒素は無理に他の2者と同時に処理する必要
 もないので、第3表のような分離表を作成し
 た。



第 6 図

	A	B	C
ブタノール	100	100	100
濃 塩 酸	4	4	4
オキシフル	--	20	20
水	20	--	--
定 着 剤	H ₂ S	H ₂ S	H ₂ S

※ 陽イオンや他の妨害物質を導入する虞のないものがよい。

第3表

第2族 錫族の系統的処理法		
錫族硫化物の黄色硫化アンモン溶液: $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, $(\text{NH}_4)_4\text{SnS}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$, 常法に依つて硫化物を再生せしめて吸引濾過する。		
固相 1 : As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS_2 , S よく水洗し 12N-HCl で処理して濾別する。	強いて3者を同時検するには固相1を発煙硝酸、王水等に溶し溶液に本法を適用する。(第6図B,C参照)展開剤組成は注意2に記載と同様である。	液相 1 棄却する。
固相 2 : As_2S_3 常法によつて砒素を検出するか、或は HCl+ KClO_3 , 発煙硝酸、王水等に溶解して本法を適用してもよろしい。	液相 2 : $(\text{SbCl}_5)_2\text{H}_2$, $(\text{SnCl}_6)_2\text{H}_2$. H_2S を完全に駆出し遊離した硫黄は除去し適量の濃 HNO_3 を加えて、加熱酸化せしめる。 $(\text{SbCl}_5)_2\text{H}$, $(\text{SnCl}_6)_2$ 濃縮液の微量をとつて本法を適用する。 残溶液を用いて常法による検出も出来る。	

〔注意〕 (1) この場合濃塩酸の溶液になつてゐるから、濃硝酸を加えて熱すると、王水処理をした事になる。あらかじめ硫化水素を充分逐い出し、酸化を完全にすることが必要である。試料中に過剰の硝酸が残存しても差支えない。

(2) 展開剤にはこの際次の組成のものが適當である。

ブタノール…………… 100容
濃塩酸(比重1.19) ……4~5容
オキシフル…………… 20容

5. 結 語

ペーパー・クロマトグラフィーの定性分析への応用といつても、全操作を容易にこれでおきかえられるものではない。又苦心して見出した方法も在来の分析法にあらゆる点で必ず勝るといふものでもない。併し在来の分析法に見られぬ特長と面白味のあるものである。實際的の用

途云々のみでなく、學問上の興味からもこの研究を行つた次第である。短日月の間にまとめたので、幾多遺漏のあることと思う。

終りに本研究に際し、終始懇篤な指導を賜つた大阪大学教授植田龍太郎博士に謝意を表する次第である。

〔1950. 7. 1報告〕

本論文は日本化学雑誌に投稿中のものの抄録で、論文としての資料を欠いてゐると思う。細部にわたつては、次のように日化誌に掲載される予定である。

〔主題目〕無機ペーパー、クロマトグラフィーに関する研究

第一報 日化, 71, 12 (1950)

第二報 } 日化, 72, 1 (1951)

第三報 }

第四報 日化, 72, 2 (1951)

第五報、第六報、第七報もすでに投稿してあるので引き続き掲載と決定されたがその時期は未定である。

尙本研究の結果については日本化学会近畿支部常会(2回)日本化学会第3年会、近畿化学工業会主催ペーパー・クロマトグラフィー討論会等で数度にわたり講演したものである。