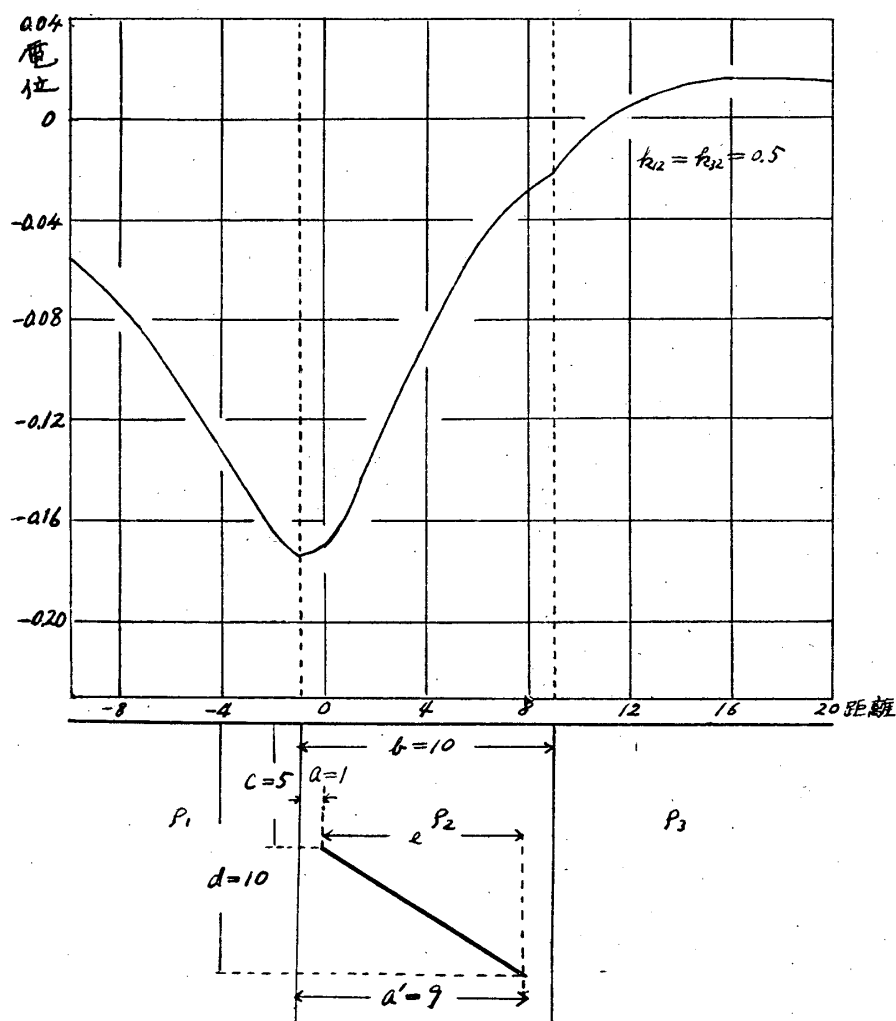


第三図



これ等の無限級数は収斂級数であるが、収斂速度は様々である。1, 2の数値計算例を示すと第2図、第3図の如くなる。これ等は無限級数の10項までを計算したものである。

3. 結 論

図より明かなる如く各境界面の電位-距離曲線は不連続曲線となる。即ち境界面上の点に於ては曲線は特異点を示す。又 ρ_2 の値に依つて示徴は増減するので示徴の最大値に依る鉍体の大小の判定は出来ない。

ペーパー・クロマトグラフ による 第5~6族金属の分析について

原 澤 四 郎

1. 緒 言

著者は本学報に、引き続きペーパー・クロマトグラフ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾による第1~4族金属の系統的分析法について述べた。その後全陽イオン系統的分析表の試案⁽⁴⁾を作成し、これを完成することに努めて来た。第5族及び第6族金属の分離に

関する文献は、その当時は殆んど無かつたが、第6族に関しては最近1~2の文献⁽⁶⁾が見られる。

2. 実験の方法

これ等金属の処理には特に上質の濾紙が望ましいので、東洋濾紙No. 5、定量用を用い、上昇

法及び下降法を併用した。濾紙片は上昇法には1.5cm×24cmのものを用い、下降法には展開距離を大きくする(約30cm)要ある時には2cm×40cmのものを用いた。

バリウム及びストロンチウム鹽は、ロジゾン酸ソーダ⁽¹⁾の飽和水溶液を噴霧した後、約2%の稀酢酸で処理する。この際前者は帯紫赤褐色に後者は橙赤褐色のやゝ安定な色調に定着されるので、充分識別、認知することができる。**カルシウム鹽**はアリザリンのアルコール溶液を噴霧した後、これをアンモニア・ガス中にさらすと、濃い堇色に顯色する。濾紙そのものも赤紫色を帯びるが、これとの境界は判然とする。この色は放置すると褪色するから、直後に軟い鉛筆でその位置をマークしておく。

マグネシウム鹽はオキシンの0.5%アルコール溶液噴霧後、アンモニア・ガス浴を施すと、淡黄色に着色し、肉眼でも認められるが、紫外線下では強い帯紫黄色の螢光を發するから、その極微量も認知できる。**カリウム鹽**は六ニトリトコバルチ酸鉛⁽²⁾ソーダの溶液を噴霧した後、充分に水洗すると、安定な黄色帯として定着される。ナトリウム鹽に対しては文献の示す所に従い、酢酸ウラニル亜鉛溶液を噴霧後、その螢光を検べる方法を採用しての試みの結果は、すべて否であつた。苦心の末、興味ある結果に到達した。即ちナトリウム鹽の吸着されている濾紙を乾燥後、一端から燃焼すると、その吸着帯の位置で燃焼速度が低下し、燃焼に先立つて鋭敏に炭化が起る事實を發見した。展開終了後乾燥した濾紙片を、電熱器の面に並行且つ適當の距離に保持して、輻射により徐熱する。ナトリウム鹽の吸着されている部分は急速に炭化されて淡褐色から褐色に変色する。これによつて頗る容易にナトリウム鹽の存在位置を知ることができ、この方法は本族の諸金屬にも適用できることが判明した。著者はこれを炭化法⁽³⁾Carbonization methode と命名した。本法の利点は操作が極めて容易であり、しかも他の方法によつては多大の経費及び煩瑣な方法を要する場合を、極めて経済的に簡易化し得て、安定なクロマトグラムを得られることに在る。炭化機構の研究

も興味がある、但し展開劑の組成⁽³⁾によつては、炭化が濾紙全体に起り、認知の目的を達し得ないから、本法の適用は相當の制約を受ける。

同様に処理した他の濾紙片を用い、カリウム及びマグネシウムを前記の方法で傍証できる。これと対照すれば、ナトリウム帯をチェックできるから、3金屬の同時処理に好都合である。

本定着法の鋭敏度に関する基礎的研究は今後に俟つが、次の実験例はその程度を示してくれる。市販の塩化リチウム⁽⁴⁾を試料として展開後、この方法で処理した所、微量不純物として含まれる虞のあるナトリウム及びカリウムの存在が、明かに認知された。この事實はこの定着法の鋭敏度を保証するに足りる。

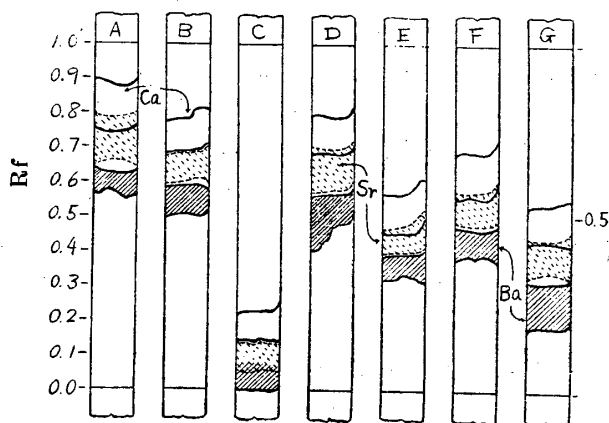
試料としてはアルカリ土類金屬は硝酸鹽、アルカリ金屬(マグネシウムを含む)は塩化物が適當であるから、後出の分析系統はこの条件で組織化し、基礎諸実験もこれ等を使用した。

3. 実験の結果、考察及び応用

A. 第5族金屬 (Ca, Sr, Ba)

(1) 分離に関する基礎實驗

(a) 飽和一價アルコール・酢酸系展開劑一



第1図 飽和一價アルコール・酢酸系展開劑

展開劑組成

	メタノール	エタノール	ブタノール	醋酸	水
A	150	--	--	20	40
B	--	150	--	20	40
C	--	--	150	20	40
D	100	--	50	20	40
E	50	--	100	30	40
F	--	100	50	20	40
G	--	50	100	40	40

本実験及びこれに伴つて酢酸の活性に関する検討を重ねた。その結果第5族金属硝酸塩の移動及び分離に関し、適量の水を伴う酢酸が活性を示すこと、低級飽和一価アルコール及びその適量混合溶液が、適当な展開剤主成分であることがわかつた。特にこれ等の適量配合が、諸塩の移動率の調整に役立つことが判明した。

(b) **ブタノール・ピリジン・ロダンアンモン系展開剤**—主成分にブタノール及びブタノール・ピリジン (100容:10~40容) を主成分とし、ロダンアンモンの20%水溶液を配合した展開剤による一連の実験を検討した結果を第1表に示した。ブタノールは主成分として適当であり、これに少量のピリジンを配合すること

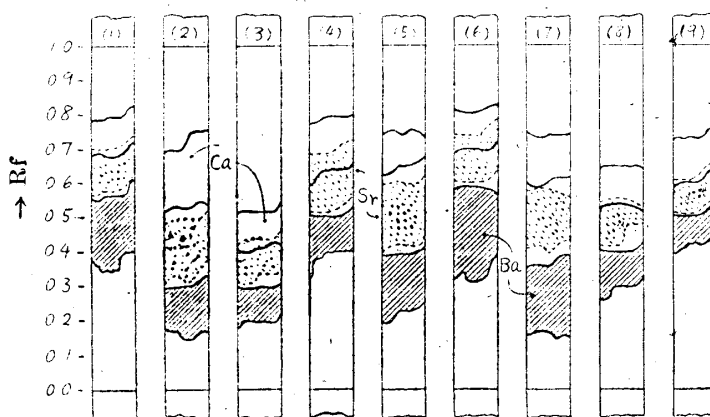
第 1 表

ブタノール・ピリジン・ロダンアンモン系展開剤												
列の番号	ピリジン容	20%NH ₄ NCSの容積及びこれに対応する Ba, Sr の Rf										ブタノール容
		10		20		30		40		50		
		Ba	Sr	Ba	Sr	Ba	Sr	Ba	Sr	Ba	Sr	
(1)	0	0.08	0.13	0.20	0.30	0.32 ●	0.45	0.35	0.43	0.38	0.40	100
(2)	10	0.10	0.24	0.25 ●	0.45	0.40 ●	0.54	0.44	0.58	0.50	0.64	〃
(3)	20	0.11	0.25	0.25 ○	0.45	0.39 ○	0.54	0.43	0.58	0.50	0.64	〃
(4)	30	0.11	0.25	0.24 ○	0.44	0.39 ○	0.55	0.43	0.58	0.50	0.65	〃
(5)	40	0.12	0.29	0.24 ○	0.45	0.36 ○	0.54	0.44 ○	0.61	0.50 ●	0.66	〃
(6)	50	0.15	0.32	0.25 ○	0.46	0.36 ○	0.55	0.47	0.60	0.50	0.65	〃

備考 (1) ゴチック体で表わしたものは、分離状態の可なるもの
 (2) Ba, Sr の Rf 値の中間上方に●印○印を附したものは分離状態優秀、○印のものが特によい
 (3) 帯の形状、幅その他の関係から分離状態の可否はRf 値の差だけで判断できない

により、その役割を助長することができること、及びロダンアンモン水溶液が活性成分として働き、これの配合割合が分離に鋭敏な影響を及ぼすことがわかつた。第1表に示したものは、バリウム及びストロンチウム塩についての実験結果である。この系の展開剤は第6族の分離に最適のもの一種であり、ブタノールの100容に対して、ピリジンを(5)を用いるならば10~20容で充分である。この両種の主成分100容に対して、20%ロダンアンモン溶液の配合範囲は、20~40容が適当である。

(c) **飽和一価アルコール・ロダンアンモン系展開剤**—前実験のブタノールをエタノール、及びメタノール或はこれ等の適量混合物を以て置き換え、活性成分には同じくロダンアンモン溶液を用いると、殆んど類似の効果

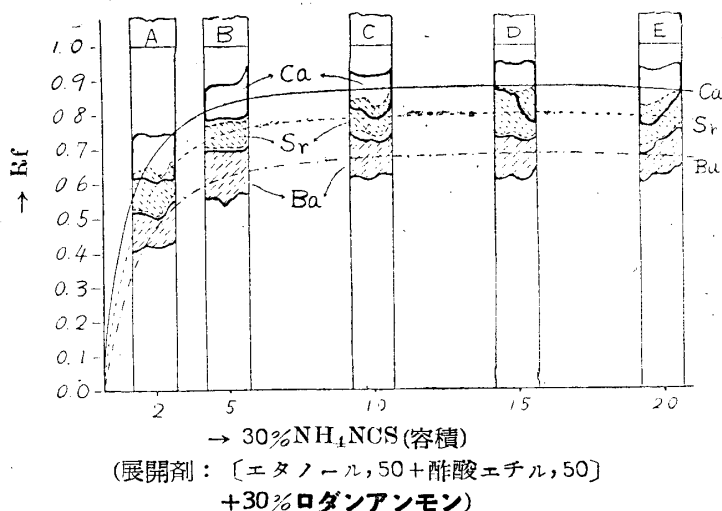


第2図 飽和一価アルコール・ロダンアンモン系展開剤

	展開剤組成						
	メタノール	エタノール	ブタノール	アセトン	ピリジン	醋酸エチル	30%ロダンアンモン
1	100	--	--	--	--	--	10
2	--	100	--	--	--	--	10
3	--	--	100	--	--	--	30
4	50	--	--	50	--	--	5
5	--	50	--	50	--	--	10
6	80	--	--	--	20	--	10
7	--	80	--	--	20	--	10
8	--	--	67	--	33	--	20
9	--	50	--	--	--	50	2

を挙げ、展開速度の増大その他の利点さえ与える事実がわかつた。特にエタノールは単独でも優秀な展開剤として役立つ。

(d) **エタノール・酢酸エチル・ロダンアンモン系展開剤** — 前述の実験その他から、若しエタノール・ロダンアンモン系の展開剤に、酢酸エチルを配合すれば、一般に Rf 値及び、展開速度を増すであろうと豫想して行つた実験結果が、第 3 図に示すもので、期待通りの結果を得た。



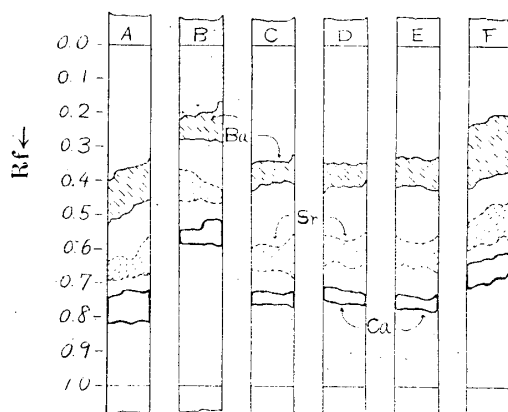
第 3 図 エタノール・酢酸エチル・ロダンアンモン系展開剤

エタノール・酢酸エチル (1:1) の 100 容に対し、30% ロダンアンモン 5~10 容の範囲が適当であり、展開が短時間で終了する。

(e) **下降法による一齋完全分離** — (b)、(c) 等で既述の適当な展開剤によれば、3 金属の分離が完全であることが実証されている。併し 3 金属塩の吸着帯が隣接し、特にカルシウム及びストロンチウム 2 塩の帯は、条件によつては一部重ることもある。

これまでの実験は全部上昇法で展開したが、これ等の中分離効果の優秀であつた展開剤を採用して、下降法による展開を試みた (距離、5—27cm、時間、3~8hr.)。

実例は第 4 図に示すように、3 者共充分に分離して、位置、対称共に優秀なクロマトグラムを得られた。換言すれば本族金属の分離には、既述の適当な展開剤を用いて、下降法によつて展開することが理想的であると結論される。



第 4 図 下降法による第 5 族金属の完全分解

	展開剤組成				
	ブタノール	エタノール	メタノール	ピリジン	30% ロダンアンモン
A	--	100	--	--	10
B	100	--	--	--	25
C	100	--	--	10	30
D	100	--	--	20	30
E	100	--	--	50	30
F	50	--	50	--	5

(2) 酢酸及びロダンアンモンの活性についての考察

(a) **酢酸** — 酢酸がこれ等の塩に対して、活性を示す理由を要約すれば酢酸錯塩 $Ba(CH_3CO_2)_2 \cdot 2CH_3CO_2H^{(11)}$ 、及び $mSr(CH_3CO_2)_2 \cdot nCH_3CO_2H$ (但し $m=1, 2, 3, n=1, 3, 4$) の生成が、これ等金属の移動に役立つものと考察される。

(b) **ロダンアンモン溶液** — これ等金属のロダン化合物は、透電率の低い溶媒に比較的溶け易く、これ等の分子性の大きいことを示す。たとえば $Ba(NCS)_2$ はメタノールに易溶で、これと $Ba(NCS)_2 \cdot 2CH_3OH$ なる錯化合物をつくり、エタノールも亦これに類する不安定な錯化合物をつくる。⁽¹³⁾ ストロンチウムについても $Sr(NCS)_2$ がメタノールに可溶な⁽¹⁴⁾ こと、その他が報告されている。イオン結合の硝酸塩が、試料として好適なことを併せ考えると、これ等のロダン塩の生成がロダンアンモン溶液の活性の原因になるものと考察される。

(3) 系統的分析法への應用

上述の結果を綜合して、第 5 族の分析表を作

製した。詳細の説明は省略するが、一旦炭酸塩として族分離を行った後、これを稀硝酸に溶かし、加熱して過剰の硝酸を駆出して、試料に供する。

第 2 表

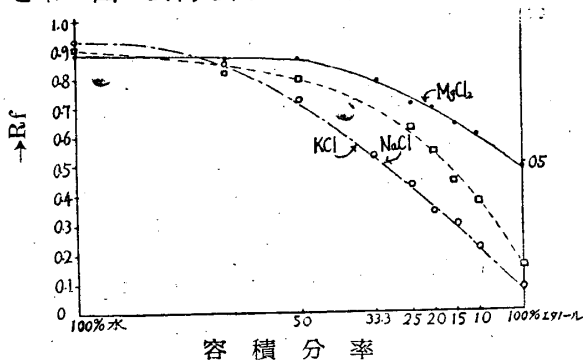
第 5 族 (アルカリ土類金属) 分析表	
第 4 族からの濾液は常法によつて、アンモニウム塩を分解駆出した後、稀HClに溶解し適量のNH ₄ Cl及びNH ₃ の存在において、(NH ₄) ₂ CO ₃ 溶液を加えて煮沸せぬ程度に数回加熱し、放冷濾別する。固相を水で洗滌する。	
〔固相1〕 BaCO ₃ 、SrCO ₃ 、CaCO ₃ (1) 一部を稀 HNO ₃ に溶解し、加熱して過剰の硝酸を駆出し、要あれば稀めて、 本法を適用し 3 金属を一齊に検出する。 (2) 大部分は稀 CH ₃ CO ₂ H に溶解し、常法によつて BaCrO ₄ を洗滌、濾別する	〔液相〕 第 6 族
〔固相2〕 BaCrO ₄ 常法による再洗滌又は焰色反応によつて確認する	〔液相2〕 Sr ²⁺ 、Ca ²⁺ アンモニアでアルカリ性にして(NH ₄) ₂ CO ₃ を加えて両者を再び炭酸塩として洗滌、濾別する。液相及び洗液はすてる。
〔固相3〕 SrCO ₃ 、CaCO ₃ (1) 一小部を〔固相1〕、(1)と全様に処理して 本法を適用して 2 金属を一齊に検出する。 (2) 常法によつて稀CH ₃ CO ₂ Hに溶解し、(NH ₄) ₂ SO ₄ を加えて、SrSO ₄ を洗滌、濾別する。(以下省略)	

B. 第 6 族金属 (NH₄⁺、Na、K、Mg、(Li))

(1) 分離に関する基礎実験

NH₄⁺な原試料から直接検出する。Li は普通金属ではないが、代表的のアルカリ金属であるから実験の対象に入れてある。

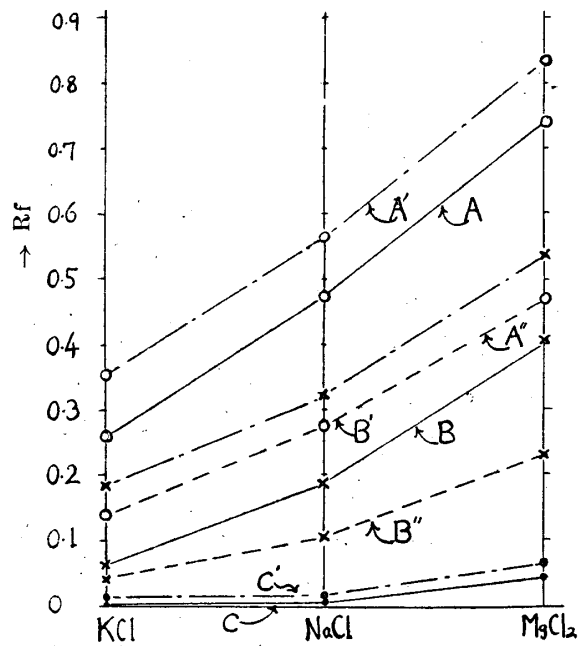
(a) エタノール・水系展開剤——実験結果を第 5 図に要約した。



第 5 図 エタノール・水系展開剤

水の容積分率 5 ~ 20% の範囲で、3 金属の分離は殆んど完全である。この際定着の順序が Rf 値の大きい方から、Mg、Na、K となつて、これ等のイオン半径の大小と反対で面白い。この関係から Li 塩の位置を推定して実験を進めた所、予期した位置にその定着帯を得た。(後出)

(b) 低級飽和一価アルコールのみの展開剤——結果を第 6 図に要約する。



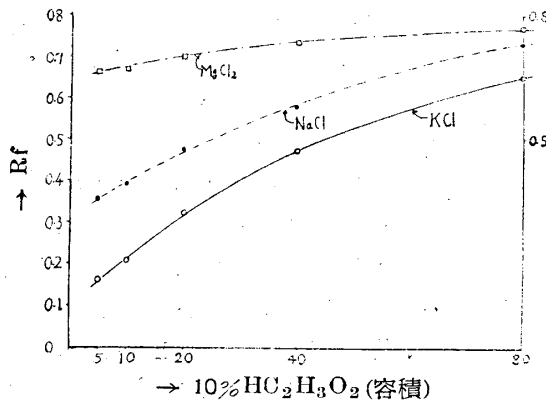
第 6 図 飽和一価アルコールによる展開

曲線 記号	展開剤組成				備考 〔方法〕
	ブタノ ール	エタノ ール	メタノ ール	10% 酢酸	
A	--	--	100	--	上昇法
A'	--	--	100	10	〃
A''	50	--	50	10	〃
B	--	100	--	--	〃
B'	--	100	--	10	〃
B''	50	50	--	10	〃
C	100	--	--	--	〃
C'	100	--	--	10	〃

ブタノールはこの際展開剤として不適當である(第6図、C及びC')。メタノール、エタノールは夫等自身のみでも、展開剤として役立つが(全上、A、B)、それ等の100容に、約10%の酢酸10容を配合したもの(全図、A'、B')も同程度或は以上に有効である。その1/2容をブタノールで置換した展開剤によると、全図A''、B''のように結果が悪くB''の如きは殆んど分離効果を示さない。即ち低級飽和一價アルコールの適當な配合によつて、諸塩のRf値を調整することができ、10%酢酸を適量配合すれば、Rf値を相当増大できる。この系の展開剤ならば、炭化法による定着が適用できる。

(c) 飽和一價アルコール・酢酸系展開剤—(b)の結果から適當組成と推定される混合溶媒は多数ある。2~3例を示すと、ブタノール・メタノール(3:7)、メタノール・エタノール(1:1)、メタノール・エタノール・ブタノール(2:2:1)等々である。

今ブタノール・メタノール(3:7)を主成分とし、これに10%酢酸を配合した展開剤を用いて得た結果が、第7図である。

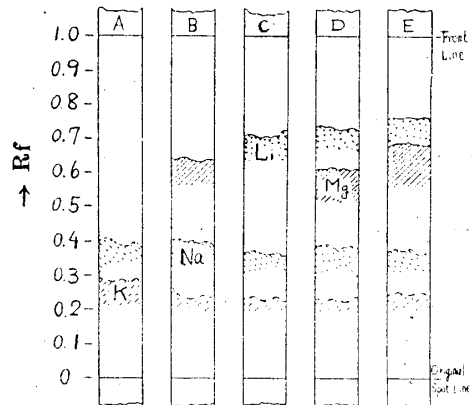


第7図 飽和一價アルコール・酢酸系展開剤

横軸の値5~20の範囲が、分離に最適の組成を示し、これは(a)の実験結果と似ている。10%酢酸は90%の水を含むから、この結果を直に酢酸の活性によるものと認めるのは不適當であり、水的作用を併せ考慮せねばならぬ。

(d) リチウム鹽の行動—(a)で予期した通り、リチウム鹽は最大の移動率を与え、従つてこれを含む4金属鹽一斉分離のクロマトグラ

ムは第8図、D、E)に示すようになる。



第8図 Li, Mg, Na, Kの分離

記号	展開剤組成					備考 (方法)
	ブタノール	エタノール	メタノール	酢酸 エチル	10% 酢酸	
A→D	25	25	25	25	10	下降法
E	30	--	70	--	10	〃

(2) 第6族金属分離機構の考察

上記諸実験を通じて、展開剤の透電率、配合する稀酢酸や水の表す活性、各のRf値とイオン半径との密接な関係等々を考えると、水溶液中では必ずイオンとして行動するアルカリ塩化物も、透電率の小さい溶媒中では、その分子性に應じて行動すると考察される。尙イオン半径との関係その他から、ルビジウム、セシウム塩等の吸着すべき位置も推測できる。

(3) 系統的分析法への應用

常法によつて完全にアンモニウム鹽を揮散除去した塩化物を、試料として展開に供する。

4. 結論

アルカリ土類及びアルカリ金属の分析に関して、次の諸点を強調する。(1)両族の金属共クロマトグラム上の位置が、週期表の配列と一致し、夫等のイオン半径の値とも密接な関係がある。(2)展開剤の主成分たる有機溶媒は、水と互に可溶性低級飽和一價アルコールが、最適であり、パーチン説の論拠を疑い得る一事實を提供している。(3)水の増減による展開剤の透電率の変化が、諸塩の移動率の変化に重要な役割を果す事実が証せられた。(4)斯法は分析技術上分離及び認知に、難点の多いアルカリ金属を極めて容易に処理し得る良法であると考え

第 3 表

第6族(アルカリ金属)分析表	
NH ₄ ⁺ : 常法により原試料から検出する。	第5族を分離した濾液については、Mg, K, Na, 3金属の検出を行う。先ず(NH ₄) ₂ SO ₄ 及び(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 溶液の各0.5mlを加えて加熱煮沸し、数分間放置してから濾別する。
〔固相1〕 MSO ₄ , MC ₂ O ₄ (M: 第5族金属)棄てる。	〔液相1〕 Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , :30ml迄蒸発濃縮する。溶液の三分の一(液相2A)をMgの検出(常法)にあてる。残りの三分の二〔液相2B〕を本法適用の試料とする。
〔液相2A〕 常法によりMgを検出する。	〔液相2B〕 蒸発皿で3~5mlまで蒸発し、10mlの(NH ₄) ₂ CO ₃ を加えて穏かに蒸発乾燥した後、強熱してNH ₄ 塩を分解揮散せしめる。 (1) 冷却後固相に3mlの水と1~2滴のHClを加えて、加熱溶解せしめる。この溶液の微量に 本法を適用し、3金属を一齊に検出する。 (2) 溶液の残部に常法を適用して、Na, Kを検出できる。(以下省略)

る。速かに定量化が達成されることを希うものである。

著者が無機ペーパー・クロマトグラフィの研究に着手してから既に4年、目標の一部である「普通金属の分析系統組織化」が、不十分ながら一応達成せられた。長期にわたり懇篤な指導を賜った大阪大学教授榎田龍太郎博士、並びに随時援助を与えられた本学教授松山英太郎博士に深謝し、熱心に助力された本学坂本隆君に謝意を表する。

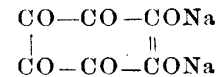
— 文 献 —

- (1) 原沢 四郎; 山口大学工学部学報, 1, 82 (1950)
- (2) 原沢, 坂本; 全 上, 2, 65 (1951)
- (3) 原沢 四郎; 全 上, 2, 70 (1951)
- (4) 原沢 四郎; 化学の領域, 5, 461 (1951)
- (5) 音在 清輝; 全 上, 4, 411 (1950)
- (6) Mellan; "Organic Reagents in Inorganic Analysis", 257 (1950)
- (7) 後藤 秀弘; 日 化, 59, 625 (1938)
- (8) Beerstecher; Anal. Chem. 22, 1200 (1950)
仲野 尚一; 日 化, 72, 963 (1951)
- (9) 原沢 四郎; 日 化, 73, 208 (1952)
- (10) 原沢四郎; 日 化, 73, 211 (1952)
- (11) "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie"; Nr. 30, Barium, 319 (1932)

- (12) // // ; Nr. 29 Strontium, 203 (1931)
- (13) // // ; Nr. 30 Barium, 329 (1932)
"Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie"; I, 2, 259 (1905)
- (14) "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie"; Nr. 29, Strontium, 198 (1931)
- (15) 原沢四郎; 日 化, 73, 611 (1952)
- (16) W. L. Bragg; "Atomic Structure of Minerals", Oxford Univ. Press. (1937)

脚 註

註(1) ジオキシジキノールのナトリウム塩



註(2) 所謂“炙り出し”である

註(3) たとえば HCl を成分とする展開剤は不適當である

註(4) 塩化リチウム LiCl; 大阪市、八洲薬品株式会社

註(5) アルコール類に比して、ピリヂンは甚しく高価であるから、使用量を節約することが望まれる

註(6) この2金属の場合若し一部重つても、認知には差支ない。

註(7) 展開距離を少々一定しても、所要時間は展開剤の組成によつて大いに異なる

註(8) アルカリ金属のイオン半径 (Ionic radii)

Li,	[Mg],	Na,	K,	Rb,	Cs
0.78	0.78	0.98	1.33	1.49	1.65