

ペーパー・クロマトグラフによる水銀、鉄、銅の酸化、還元態兩鹽の行動

坂 本 隆

1. 緒 言

同一金属の原子價を異にする2塩のクロマトグラフ的行動に関して、すでに著者等の研究によりHg (I), Hg (II), Sb (III), Sb (V), Fe (II), Fe (III), 及びCr (III), Cr (VI)の範囲にわたり指摘している。著者は本報告に於いてHg (I), Hg (II), Fe (II), Fe (III)及びCu (I), Cu (II)等のクロマトグラフ的行動の検討と、それらの分離についての実験結果を綜合報告する。

2. 実験の方法

イ、装置—ガラス円筒による上昇法を採用した。還元態の対象物質が展開操作中に装置内の空気によつて酸化されるおそれがあるから、COやO₂を除去、精製した石炭ガスを予め装置内に満たした上、展開中も少量宛通じて、環境ガスの不活性を保つように努めた。

ロ、濾紙—東洋濾紙 No. 3, 1.5cm × 15cm を使用し、展開時間及び展開距離も短縮して実験を進めた。

ハ、展開剤—展開剤の成分によつては、対象物質を酸化、還元することがあるから、この点を考慮して、選択、配合を行い、結果の検討についてもこのことを考慮した。

ニ、試料—水銀塩は Hg₂(NO₃)₂·2H₂O, 及び Hg(NO₃)₂·H₂O の市販品を再結晶したものの水溶液、第一鉄塩は FeCl₂·xH₂O を充分還元したものの塩酸溶液に、純鉄を投入したものの、第二鉄塩は FeCl₃·6H₂O の市販品を酸化して用いた。第一銅塩は市販の塩化第一銅を精製し、その濃塩酸溶液に純銅片を投入した無色溶液を、塩化第二銅は CuCl₂ の水溶液を用いた。

ホ、定着剤—Hg (I) は塩酸を活性成分とする時は、アンモニヤガス中に曝し、これ以外の場合は、Hg (II) と全様に硫化アンモン溶液により、黒褐色乃至黒色に定着される。Fe (II) は赤血塩、Fe (III) は黄血塩によつて、夫々青色に

定着される。Cu (I) に赤血塩、Cu (II) に黄血塩を噴霧すると、夫々褐赤色、赤褐色に定着される。何れも安定で定着後充分水洗すれば、保存出来る。

A. Hg (I) 及び Hg (II) 鹽について。

実験(I) 鹽酸を活性成分とする実験。

主成分が低級飽和一價アルコールであると、Hg (I) は原置線に留り、Hg (II) は充分に前進する。第一表に結果を示した。

第 1 表

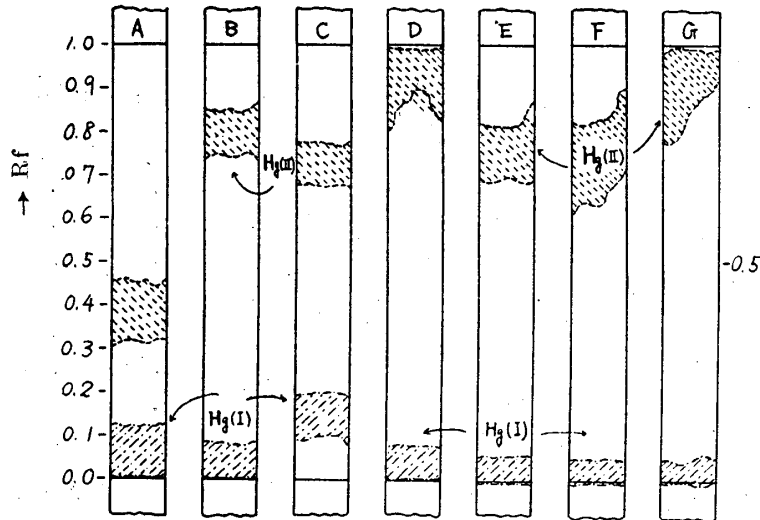
実験番号	展 開 剤 組 成					対象物質の移動率	
	ブタノール	エタノール	メタノール	エーテル	塩酸	Hg ₂ (NO ₃) ₂	Hg(NO ₃) ₂
1	100	—	—	—	10	0.03	0.68
2	〃	—	—	—	20	0.03	0.88
3	—	100	—	—	10	0.04	0.85
4	—	〃	—	—	20	0.06	0.94
5	—	—	100	—	10	0.10	0.89
6	—	—	〃	—	30	0.10	0.90
7	—	50	—	50	10	0.10	0.88
8	—	〃	—	〃	20	0.10	0.91

実験 (7), (8) に示したものは、エタノールの半量をエーテルで置換したものであるが、R_F値は殆んど近似して居るが、帯の状態、その他から見てより優秀な結果を得る。ブタノール・塩酸系については、一部既報されている。アセトン・塩酸系展開剤では、Hg (II) は R_F値が0.9内外まで進むが、Hg (I) は操作のはじめ、原置線に白色固状に定着し、時間と共に灰黒色に変わって行く。乾燥後の定着処理によつても、黒色帯の外面的変化は起らない。これは最初に Hg₂Cl₂ になつた、Hg (I) がアセトンと塩酸により、一部還元されて金属水銀を遊離すると考えられる。次に Hg (I) の帯から Hg (II) の帯の方向え、流れると云う形に硫化水銀が定着される事から、結局 Hg (I) の一部が Hg₂Cl₂ に酸化されて移動することを示す。比較的少量の塩酸を含むアセトンにより、Hg₂Cl₂ が Hg + HgCl₂ なる

酸化・還元を受け、 $Hg + Hg_2Cl_2$ の混合物が原置線に留り、少しづつ $HgCl_2$ に変化した部分が、連続的に移動する結果と考察される。この現象は塩酸の量が増すと減少し、これ等の一方だけで処理した場合には起らない。これ等の実験を通じて、 $Hg(II)$ の R_f 値の大きいこと、及びエーテル系の展開剤が優秀な結果を与えること等が $HgCl_2$ が分子である事を裏書している。

実験Ⅱ) 醋酸を活性成分とする実験

第1図 A, B, C, D に示した様に、 $Hg(II)$ は上に、 $Hg(I)$ は前置線附近に定着される。醋酸の増加によつて、 $Hg(II)$ は R_f 値を増すがエーテル・醋酸系展開剤による結果が最も良い。



第1図 展開剤組成

A	ブタノール100+醋酸40	E	メタノール100+飽和ロダンアンモン溶液20
B	アセトン100+醋酸40	F	エタノール100+飽和ロダンアンモン溶液20
C	エタノール100+醋酸(1:1)40	G	アセトン100+飽和ロダンアンモン溶液20
D	エーテル100+醋酸40		

実験Ⅲ) ロダンアンモンを活性成分とする実験

第1図 E, F, G に示した様に、 $Hg(II)$ は大きく移動し、 $Hg(I)$ は動かない。 NH_4NCS により $Hg(II)$ は $(NH_4)_2[Hg(NCS)_4]$ なる錯化合物を生じ、このものの R_f 値が大きい。 $Hg(I)$ は一部が酸化されて、 $Hg(II)$ となり、そのため $Hg(I)$ のみの試料から、 $Hg(I)$ 及び $Hg(II)$

の吸着される位置に二重帯を生じる。

B. 第一及び第二鐵鹽の行動について。

実験Ⅰ) 鹽酸を活性成分にする実験。

アセトン・鹽酸系展開剤では、揮発性のため、装置内の不活性ガス置換が困難であり、アセトンの存在が $Fe(II)$ の酸化を促進するので、分離結果は良くない。

第2表

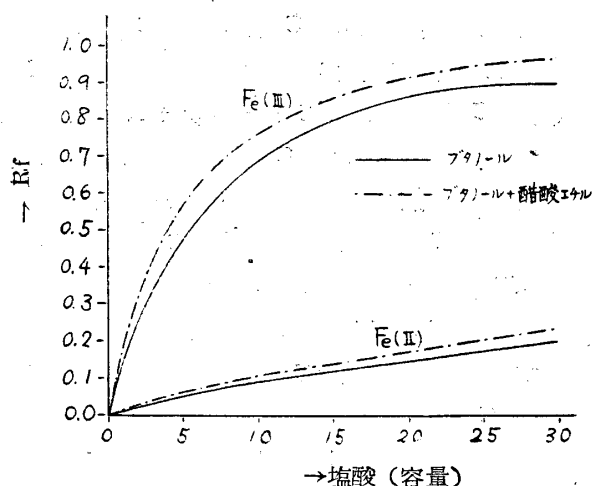
実験番号	展開剤組成			対象物質の移動率	
	アセトン	エタノール	鹽酸	$FeCl_2$	$FeCl_3$
1	100	—	5	0.40	0.75
2	〃	—	10	0.58	0.96
3	—	100	10	0.44	0.72
4	—	〃	20	0.48	0.73

エタノール又はメタノール・鹽酸系でも、 $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$, 或は $Fe(III) \rightarrow Fe(II)$ なる酸化、還元を起し、このために反応が混乱して、帯の幅が大きくなり、分離が不明瞭になる。環境ガスと異り、エタノール自身の還元性は簡単に防げない。ブタノールを用いる時、幾分改善され、半量を醋酸エチルで置換すると、優秀な結果が得られる。(第2図参照)

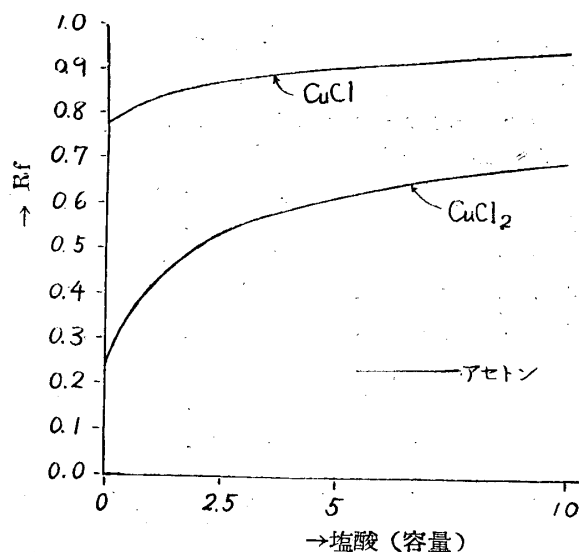
実験Ⅱ) ブタノール・ロダンアンモン系展開剤による実験。

ロダンアンモンの結晶を、ブタノールに溶かし飽和せしめる。之に鹽酸を少量宛加えて用いる。此の時鹽酸の量に応じて、白色の沈澱を生ずるが、その上澄液をそのまま使用する。第3図 A, B, C, D はこれを示す。E, F, G はロダンアンモンの飽和溶液をブタノールに加えたもの

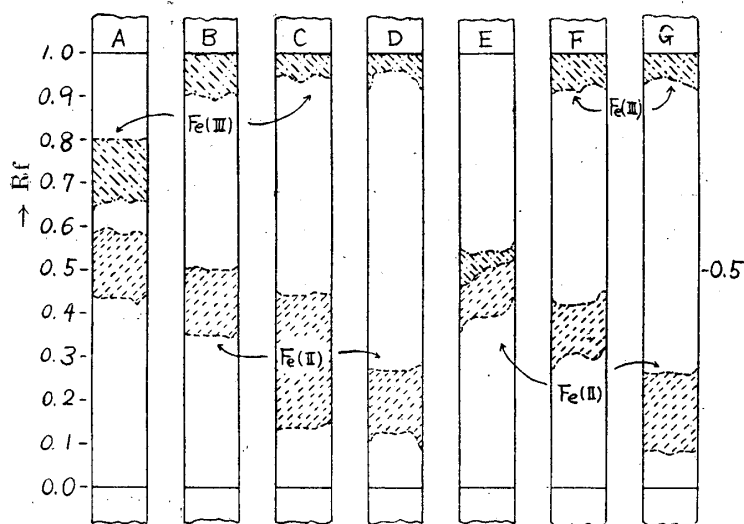
である。鹽酸の量が0でも分離が行はれるが、鹽酸の増加につれて、 $Fe(III)$ は R_f 値を増し、 $Fe(II)$ は減少する。それは $Fe(III)$ が $[Fe(NCS)_3(OH)_2]$ なる錯分子として移動し、 $Fe(II)$ も $Fe(NCS)_2$ として行動すると考えられるが、後者の方が不安定で、鹽酸の増大に伴う水の増加により、解離して Fe^{2+} を生じるので移動し難くなる。なほ $[Fe(NCS)_3(OH)_2]$ は赤色を呈するの



第 2 図



第 4 図



第 3 図

展開剤組成

A	ブタノール (ロダンアンモン飽和) 100	E	ブタノール 100+ロダンアンモン飽和溶液 10
B	ブタノール (ロダンアンモン飽和)+塩酸 1.25	F	ブタノール 100+ロダンアンモン飽和溶液+塩酸 2.5
C	ブタノール (ロダンアンモン飽和)+塩酸 10	G	ブタノール 100+ロダンアンモン飽和溶液+塩酸 20
D	ブタノール (ロダンアンモン飽和)+塩酸 12.5		

で、肉眼で展開状態を知ることができる。Fe(NCS)₂は無色であるが、環境空気により、幾分酸化されて、淡い赤色を呈するので、展開中に上下二つの濃淡の赤色帯を認知できる。

C. 第一銅及び第二銅の行動について。

実験〔I〕アセトン・鹽酸系展開剤による実験 Cu(I) はアセトンのみでも充分移動し、R_f値

0.8内外に達し、Cu(II) はあまり移動しない。第4図に見られる様に、塩酸の増加につれて、Cu(II) は急速に R_f 値を増加する。これは CuCl と塩酸による錯酸^{*}、CuCl₂ と塩酸による、クロロ錯酸 (HCuCl₃, H₂CuCl₄, H₃CuCl₅等) がアセトンに対する溶解度の大きなることから、考察される。塩酸の少ない範囲の展開剤が適当である。

実験〔II〕飽和一價アルコール又は飽和一價アルコール・鹽酸系展開剤による実験

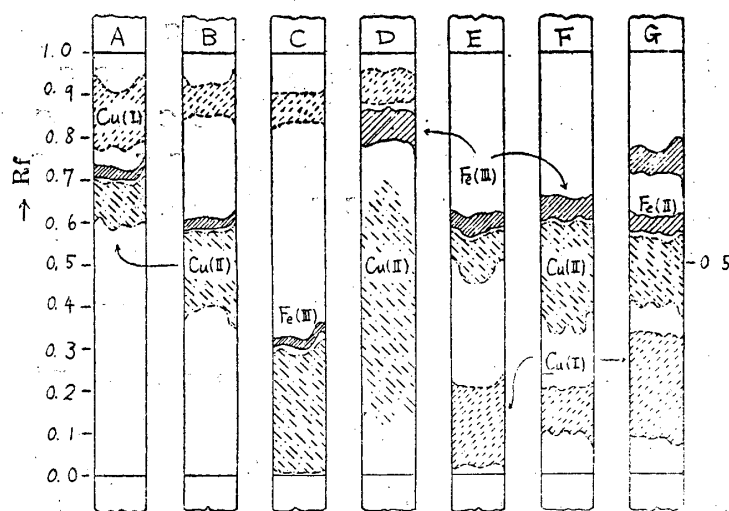
第4表並びに第5図A, B, Cにて明らかな如く、Cu(I), Cu(II) の R_f 値の差の比較的小さい事であるが、両塩の帯が幅狭く、且中間に Fe(III) の帯が定着されるので、分離、識別には都合がいゝ。実験〔I〕の考察の如く、CuCl₂ はエタノール、メタノール等の低級飽和一價アルコールによく溶け、且つ CuCl₂ 分子として溶存することが報告されている。第4表記載の結果から、CuCl₂ の R_f 値は塩酸の増加に対して、殆ど支配されないことがわかる。之が CuCl₂ の分子としての行動を裏書している。たゞ 30°C 附近でメタノールと作用して、CuCl₂ · 2CH₃OH なる錯分子をつくるが、これも亦 Cu(II) 塩の R_f 値を増大する一原因となるものと考察される。

ブタノールのみによる分離結果が良いことから、塩酸添加による Cu(II) 塩の R_f 値の増加の

第 3 表

実験番号	展開剤組成				対象物質の移動率		展開距離
	メタノール	エタノール	ブタノール	塩酸	CuCl	CuCl ₂	
1	100	—	—	0	0.88	0.67	10cm
2	//	—	—	5	0.89	0.67	//
3	//	—	—	10	0.93	0.69	//
4	—	100	—	0	0.88	0.45	8cm
5	—	//	—	5	0.89	0.47	//
6	—	//	—	10	0.94	0.50	//
7	—	—	100	0	0.83	0.05	5cm
8	—	—	//	5	0.83	0.10	//

比率は、メタノールに於いては小さく、ブタノールに於いては大きい。これはクロロ錯酸 H_2CuCl_4 の生成が $CuCl_2$ として、溶解度の最も低いブタノールの場合に、最も効果的であるが故と考えられる。

第 5 図
展開剤組成

A	メタノール100	D	アセトン100+醋酸20
B	エタノール100	E, F	ブタノール(ロダンアンモン飽和)100+塩酸0.2
C	ブタノール100	G	ブタノール100+ロダンアンモン飽和溶液10+塩酸0.5

実験(III) 酢酸、ロダンアンモンを活性成分とする実験。

酢酸を用いる時は、上から $Cu(I) \rightarrow Fe(III) \rightarrow Cu(II)$ の順序に定着され、実験(II)と同じ様な結果を示す。たゞ $Cu(II)$ が幅広い帯になることが目立つ。(第5図D参照)

Bの実験(II)に使用した、ブタノール・ロダンアンモン系展開剤を用い、第5図E, F, Gの

如き結果を得た。Eは $Cu(I)$, Fは $Cu(II)$ を試料としたもので、何れも上から $Fe(III) \rightarrow Cu(I) \rightarrow Cu(II)$ の順にクロマトグラムが得られる。Eの場合、試料 $Cu(I)$ の一部が先ず酸化されて、然る後両塩ともロダン塩として行動する。 $Cu(II)$ は先ず NH_4NCS により $Cu(NCS)_2$ になり、これが還元され易い特性から、一部 $CuNCS$ に変じ、その結果二重帯を生ずるのであろう。 $Cu(II)$ 塩の試料から $Cu(II)$, $Cu(I)$ の2帯を生ずるのはこの場合だけである。展開中 $Cu(NCS)_2$ は黒色、 $Cu(I)$ は白色を示すので、肉眼で認知できる。 NH_4NCS の飽和溶液と塩酸を加えた展開剤によると、上から $Fe(III) \rightarrow Fe(II) \rightarrow Cu(II) \rightarrow Cu(I)$ の四つの帯の美しいクロマトグラムが得られる(G)、併しこの条件は必ずしも一定しない。

3. 結 語

(1) 適当組成の展開剤により、 $Hg(I)$, $Hg(II)$, $Fe(II)$, $Fe(III)$ 及び $Cu(I)$, $Cu(II)$ の各々は、ペーパー・クロマトグラフで分離可能である。

(2) 不安定な化合物は注意深い展開操作によつても、その一部が酸化、還元を受けるので、原試料中の両態の塩をそのままクロマトグラムに移すことは定量的には勿論、定性的に困難な場合が多い。一方これ等の金属の塩の行動を検討するために、極めて有効且つ興味ある示唆を与えてくれる。

終りに本実験に当り、懇篤な御指導を賜つた大阪大学教授樋田龍太郎博士、並びに御指導、御援助を賜つた本学教授原沢四郎博士に感謝の意を表する次第である。

— 文 献 —

- 1) 原沢 四郎; 日化 72, 353 (1951)
- 2) 原沢 四郎; 日化 72, 425 (1951)
- 3) 原沢 坂本; 日化 72, 897 (1951)
- 4) 原沢 坂本; 日化 72, 1033 (1951)
- 5) 原沢 坂本; 日化 73, 240, 300 (1952)
- 6) 原沢 四郎; 日化 72, 286 (1951)
- 7) 井上 敏; 無機化学製造実験, 599 (1946)
- 8) "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nr. 59, Eisen, [B] I, 212, 213, 293~295 (1929)
- 9) "Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie I", 1, 591 (1908)