

タリウム、ベリリウムクロマトグラフ的行動と 希有金属を含む系統分析法への應用

原 沢 四 郎 ・ 坂 本 隆

タリウム、ベリリウムは系統分析法⁽¹⁾においては鉄族、アルミニウム族に含まれる。著者等はすでに鉄族の中コバルト、ニッケル、亜鉛⁽²⁾および鉄、チタン、ジルコニウム⁽³⁾について報告した。更にアルミニウム族ではクロム、ウラン、バナジウム⁽⁴⁾およびアルミニウム⁽⁵⁾について報告した。これ等の金属にタリウムを加えれば、著者等の目標とする希有金属を含む系統分析法は完成する。タリウム^(6,7)及びベリリウム^(8,9)については、若干の報告が見られる。著者等はタリウム、鉄、チタン、ジルコニウムの分離と、アルミニウム、亜鉛、ベリリウムの分離に関しクロマトグラフによる実験を行い、これ等金属のクロマトグラフ的行動を検討し、その系統分析法への応用について良好な結果を得ることができた。

実験の方法、装置、使用口紙、展開剤用有機溶媒等、すべて既報の通りである。

実験 I タリウム、鉄、チタンおよびジルコニウムに関する実験。

試料 タリウムの試料は、金属タリウムを希硝酸、希硫酸に溶解して、硝酸第一タリウム及び硫酸第一タリウムを造つた。硝酸第二タリウム、硫酸第二タリウムは不安定で加水分解し易いから試料塩として不適當である。塩化第一タリウムは白色の固体であるが、これに過酸化水素水を加えると、酸化されて塩酸に可溶性の塩化第二タリウムとなる。これを試料に供した。鉄、チタン、ジルコニウムの試料については既報の通りである。

定着法 タリウムは10%ヨウ化カリウム溶液をスプレーして、黄色のヨウ化第一タリウムとして定着する。黄血カリで鉄を青色に、チタンを黄褐色に、又はアリザリンSの0.1%アルコール溶液で、ジルコニウムを紅色に、チタンはスプレーの後でアンモニア浴にさらして紫赤色

に定着して認知した。

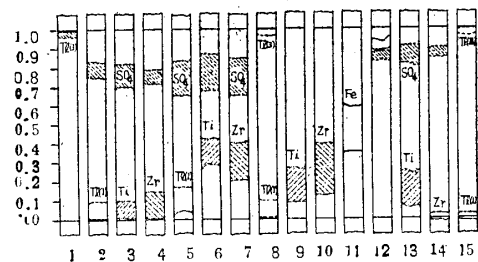
A 単一溶媒を展開剤とする実験

タリウム(III)はアセトン、メタノール、ブタノール等の有機溶媒によく溶けて大きく移動し、そのR_f値も大きい。タリウム(I)はこれに反して原置線に当り、殆んど移動しない。これはタリウム(III)塩が、塩酸酸性溶液においては、クロロ錯酸H₃TiCl₆になつているためと考察される。鉄、チタンも同様にHFeCl₄、H₂TiCl₆等として行動すると考えられる。水のみで展開すると、ジルコニウムは加水分解して原置線に当り、他の金属はよく移動する。30%酢酸を使用する場合も水の場合と殆んど同様な行動を示す。

B 各種混合展開剤による実験

30%酢酸、15%硝酸、6N塩酸、6N硫酸の各30容をアセトンに配合した展開剤によるクロマトグラムを第1図に示す。酢酸の場合、タリウム(III)及び鉄が大きく移動する。しかしタリウムの対イオンであるClイオンは炭化法により検出できないことから、タリウムはH₃TiCl₆の形で行動すると考えられる。鉄は赤褐色を示しながら移動することが肉眼で観察され、かつ

第 1 図



1~4 アセトン100+(1:1)酢酸30
5~7 アセトン100+15%硝酸30
8~11 アセトン100+6N硫酸30
12~15 アセトン100+塩酸30

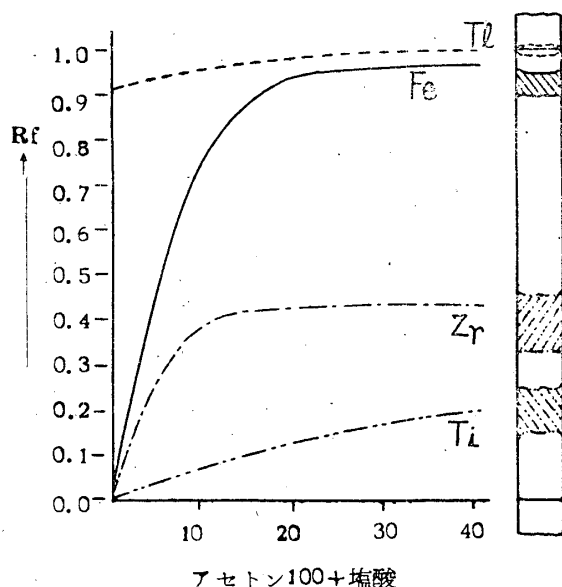
SO₄イオン、Clイオンの帯を他の位置に認知で

きること等から $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ として行動すると推論される。ジルコニウムは殆んど移動せず原置線に留る。15%硝酸、6 N塩酸を活性成分として展開するときもClイオン、 SO_4 イオンの追跡により、いずれも活性成分であるそれ等の酸の塩として移動することがわかった。事実上4金属の分離実験においては、6 N塩酸を活性成分とする展開剤が適当であると認められた。

C 濃鹽酸、6 N鹽酸を活性成分とする展開剤による実験

塩酸を活性成分に用いる時、タリウム(I)は塩化第一タリウムの白色沈澱を生じ、原置線に固定され、タリウム(III)はRf値1.0を示し、展開前線に進む。次いで鉄、ジルコニウム、チタンの順に展開、移動する。塩酸の量を遷増した場合を第2図に示す。

第 2 図



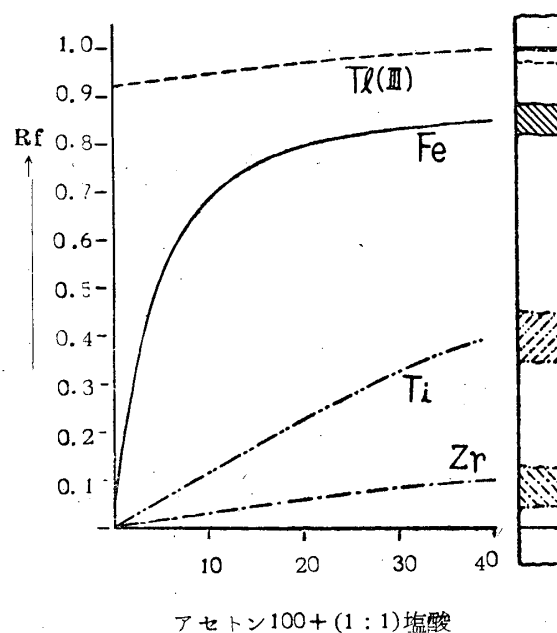
タリウム(III)、鉄は塩酸容が小さい場合でもRf値は大きく、チタンは塩酸容に比例してRf値を増大する。ジルコニウムもチタンほどではないがRf値がその方向に増大してゆくことがわかる。

分離のための展開剤としては、アセトン 100容に塩酸40容程度が適当で、タリウムは1価、3価のいずれの場合でも分離に支障はない。すなわち3価の場合には展開前線に、1価のときは原置線にいずれにしても他の3者とは明らか

に分離される。

次に6 N塩酸を活性成分として用いる時は、濃塩酸の場合と異つてチタンとジルコニウムの帯の位置が逆になる。ジルコニウムが非常に加水分解され易いために、その移動が抑制されるものと考えられる。この事実はアセトン・塩酸系展開剤に水を順次通増、配合して行つた実験によつてはつきりと裏書される。

第 3 図



メタノール・塩酸及びエタノール・塩酸系展開剤によつては、鉄の一部が還元されて、帯が長くなりチタンは2ヶの帯を生ずるので展開剤としてやや不適當である。硫酸を活性成分とする場合には、チタン、ジルコニウムの分離が不十分で酢酸、硝酸等も亦適當な活性成分でないことがわかつた。

実験 I アルミニウム、ベリリウム、亜鉛について

試料 塩化亜鉛、硫酸亜鉛、塩化アルミニウム及び硫酸アルミニウムの10 mg/ml 水溶液を調製し、ベリリウムは硝酸ベリリウムをアンモニア水で処理して得られる水酸化ベリリウムを十分水洗した後6 N塩酸、6 N硫酸等に溶解してそれぞれの試料に供した。

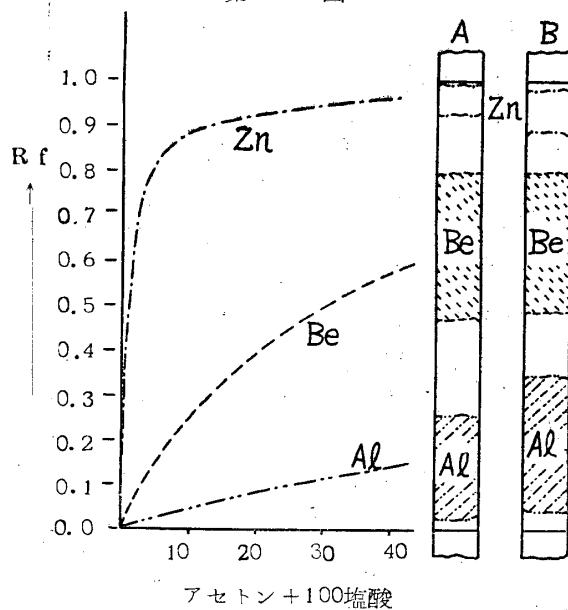
定着法 単一試料の場合、亜鉛はジチゾンの飽和四塩化炭素溶液をスプレーして、アンモニ

ア浴にさらすと紅色を呈し、アルミニウムはアリザリンSの0.1%水溶液を、ベリリウムはキナリザリンの飽和アルコール溶液を、それぞれスプレーしてアンモニア浴にさらすと、前者は橙色に後者は青紫色になる。3金属混合試料の同時処理は次のようにする。すなわちモーリンの0.5%メタノール溶液をスプレーした後アンモニア浴にさらせば3金属とも黄色のバンドを生じ肉眼で識別できる。更に紫外線を照射すれば鮮明な黄色蛍光を発して明瞭に認知できる。あるいはキナリザリン法によれば、亜鉛は青色に、ベリリウム、アルミニウムは紫赤色にいずれも呈色する。本実験に於いては両法を併用して定着、認知を行った。

A. 鹽酸を活性成分とする展開剤による実験

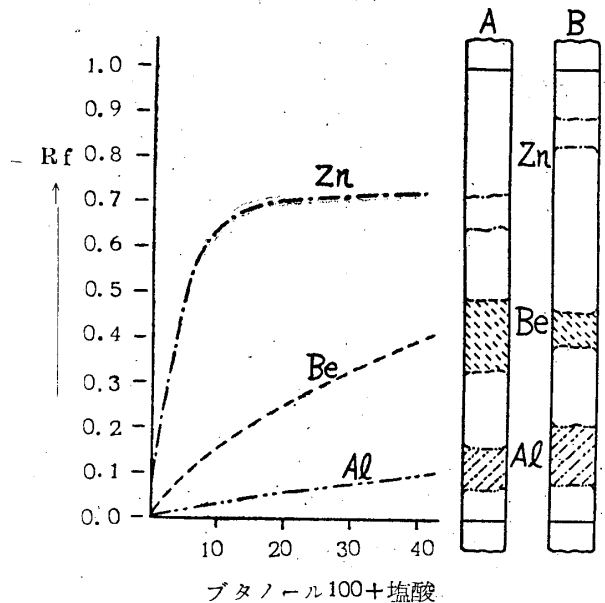
アセトン、エタノール、プロピルアルコール、ブタノール、アミルアルコール等に活性成分として塩酸を配合して展開すれば、3金属ともよく移動し、Rf値の大きい方から亜鉛、ベリリウム、アルミニウムの順に帯が定着される。第4、5図に示したように各金属とも塩酸の添加量の通増に比例して、おのおのRf値

第4図



が次第に増大している。亜鉛だけは初め塩酸容10辺までに急激にRf値を増し、それ以後は余り変化がない。これは $ZnCl_2$ の分子性によるもので試料塩が塩化物、硫酸塩、硝酸塩いずれで

第5図



も同じ傾向を示している。図の中で2本のクロマトグラムAは濃塩酸、B塩酸(1:1)を活性成分にした場合であるが、両者の間には殆んど著しい差異は認められない。

B. 6N硫酸を活性成分とした展開剤による実験

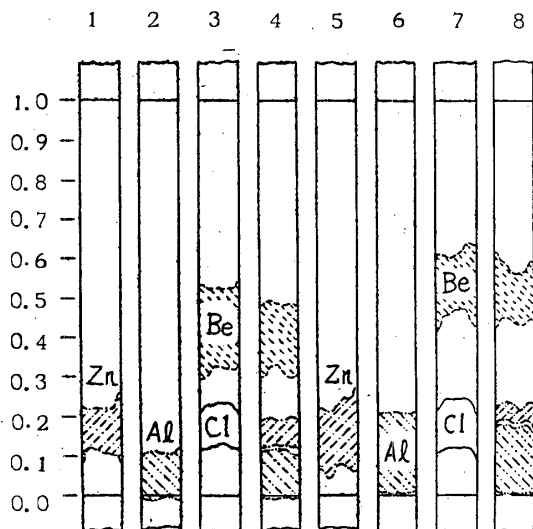
6N硫酸を用いるとき、塩酸の場合とはZn、Beの帯の位置が逆になり、Be→Zn→Alの順になる。なおZnとAlのRf値が近接しているから分離が十分に行われぬ。キナザリンで定着すると、亜鉛は青色、アルミニウムは紫赤色を呈するから、色相の差によつて帯の位置のずれをある程度識別することができる。従つて硫酸の場合はベリリウムと亜鉛、ベリリウムとアルミニウムの分離は完全であるが、3金属の同時分離は殆んど不可能である。

C. 酢酸(1:1)を活性成分とする展開剤による実験

酢酸を活性成分にする時、各金属とも硫酸を活性成分に用いた場合と類似の行動をとる。即ちこの場合帯の位置はRf値の大なる方からBe→Zn→Alの順である。第6図はRf値の変化を示す。

酢酸の量と共にRf値を増大するが、亜鉛とアルミニウムのRf値が殆んど近接しているので分離の状態は劣る。試料が塩化物、硝酸塩、

第 6 図



1~4 ブタノール+酢酸(1:1)20

1~5 ブタノール50+「プロピルアルコール50」
+酢酸(1:1)20

硫酸塩のいずれかによりそれぞれの帯の Rf 値

が異り、あるいは二重帯ができてたりして、展開剤として適当でない。

Ⅱ 系統的分析法への適用について

以上の実験結果より、表中固相4に於いて液の一部をとり、本法によりタリウム、鉄、チタン、ジルコニウムの4金属を同時に分離、検出し、あるいはタリウムと鉄、及びジルコニウムとチタンの二部に分けて、おのおのに本法を適用してもよい。常法に従えば鉄、タリウムの分離については、ヨウ化カリウムと亜硫酸ナトリウムを用いて、還元する操作が加わるので、それ以前に本法を適用すればよい。チタンとジルコニウムの場合に於いても過酸化水素、酸性リン酸ナトリウムで処理するから、その前にクロマトグラフを適用すればよい。アルミニウム、亜鉛、ベリリウムについては次のようにする。即ち固相5に於いて塩酸を活性成分とす

希有金属を含む鉄族、アルミニウム族の分析

試料 ; アンモニア水を加え、アルカリ性とし硫化水素を通ずる。洗滌は別、洗浄する。	
固相1 ; Al, Cr, Be, Ti, Zr, 及びV(一部)の水酸化物、Fe, Zn, Co, Ni, Mn, U, Tiの硫化物。HCl+HNO ₃ に溶解して、蒸発、NaOH+Na ₂ O ₂ +Na ₂ CO ₃ で処理する。	液相1, アルカリ土類金属 ⁽¹⁰⁾ アルカリ金属塩(リン酸塩不存)
固相2 ; MnO(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ , Ti(OH) ₃ , ZrO(OH) ₂ , TiO(OH) ₂ , Co(OH) ₃ , Ni(OH) ₂ , Zn(OH) ₂ 塩酸に溶解して蒸発し、HNO ₃ +KClO ₃ と共に熱する。	液相2 ; Na ₂ UO ₅ , NaVO ₄ , Na ₂ CrO ₄ , Na ₂ ZnO ₂ , NaAlO ₂ , NaBeO ₂ 硝酸を加えて10mlに希釈し200ml容の加圧瓶に入れ、適量のNaHCO ₃ を加えて、温湯に入れ、おだやかに煮沸しながら、20~30分加熱する約50°Cに冷却後速かにろ過、洗浄する。
固相3 ; MnO ₂ 常法により検出する	液相3 ; Fe, Co, Ni, Ti, Zr, TiおよびZnの硝酸塩 アンモニア水を加えろ過する。
固相4 ; Fe(OH) ₃ , TiO(OH) ₂ , ZrO(OH) ₂ , Ti(OH) ₃ 塩酸に溶解する。	液相4 ; Co, Ni, Znのアンモニア錯塩 ⁽¹¹⁾ (以下略)
イ、液の一部をとり、濃縮し過剰の塩酸を駆出し、適当に希釈して本法を適用し4金属を一斉に検出する。 ロ、液の大部分にエーテルを加え、十分かきまぜて二層に分ける。	固相5 ; Al(OH) ₃ 塩基性のBeCO ₃ , ZnCO ₃ 塩酸に溶解して本法を適用し、3金属を一斉に分離検出する。 液相5 ; Na ₄ UO ₂ (CO ₃) ₃ , NaHCrO ₄ , NaHVO ₄ 硝酸を加えて本法を ⁽⁴⁾ 適用し分離検出する。 (以下略)
エーテル層 ; FeCl ₃ , TiCl ₃ エーテルを蒸発し希硫酸に溶かし、本法により2金属を検出する。	水層 ; TiCl ₄ , ZrCl ₄ 硫酸を加え本法を適用し2金属を検出する。
	固相6 ; Al(OH) ₃ , Be(OH) ₂ 塩酸に溶解して本法を適用し分離検出する。 液相6 ; Zn(NH ₃) ₄ Cl 常法により検出する。

る展開剤により、3金属を分離、検出できる。あるいは固相6において塩酸、酢酸、硫酸のいずれを活性成分とする展開剤によつても、アルミニウムとベリリウムの分離、検出は可能である。

結 論

(1) タリウム(I)は硝酸、硫酸のおのおのを活性成分とする展開剤によつて十分移動し、タリウム(III)は多種類の組成の展開剤により極めてよく移動する。

(2) チタン、ジルコニウムは濃塩酸の場合と6N塩酸の場合とで帯の位置が逆転する。

(3) アセトン・塩酸系展開剤によつて、タリウム(III)、鉄、ジルコニウム、チタン、タリウム(I)の順に移動し、分離状態は良好である。

(4) 亜鉛、ベリリウム、アルミニウムの分離も十分に行われ、アルミニウムとベリリウムおよび亜鉛とベリリウムの分離も数種の展開剤によつて可能である。

(5) 上述の結果を適用して、分析系統をまと

めたが、本報においてクロマトグラフによる希有金属を含む鉄族およびアルミニウム族の系統分析法が一応完成されたことになる。

本研究に当り御指導を賜つた、大阪大学教授槌田龍太郎博士に感謝し、実験に協力された東俊男、金子昌治両君に感謝する。

参 考 文 献

- (1) A. A. Noyes and Bray; J. Am. Chem. Soc., **30**, 481 (1908)
- (2) 原沢四郎; 日化, **72**, 776 (1951)
- (3) 全 上; 日化, **73**, 59 (1952)
- (4) 原沢, 坂本; 日化, **74**, 285 (1953)
- (5) 全 上; 日化, **72**, 897, 1033 (1951)
- (6) A. Lacourt; Nature, **163**, 999 (1949)
- (7) M. Lederer; Anal. Chim. Acta, **4**, 629 (1950)
- (8) Osborn, G. H.; , and Jeusbury A; Nature **164**, 443 (1949)
- (9) M. Lederer; Anal. Chim. Acta; **5**, 185 (1951)
- (10) 原沢四郎; 日化, **73**, 207, 210 (1952), **74**, 614 (1952)
- (11) 全 上; 日化, **72**, 897 (1951)

高周波電流に依るセメント凝固反応の研究

矢 田 部 俊

1. 緒 言

セメント凝固反応を電気的方法に依り研究するためにセメントペーストの凝固過程に於ける電気容量電気抵抗の変化を微小電気容量測定器を用いて測定した。

今迄セメント凝固過程に於ける電気伝導の変化は色々測定されたが⁽¹⁾⁽²⁾、何れも極板をセメントペースト中に入れて測定を行つている。しかしこの方法はセメント凝固過程と共に極板が侵され、また化学変化を受け正確な値が得がたいと思われる。また白金板を用いれば化学的に安定かも知れないが実験毎にセメントに凝固され測定に不便である。之等の見地から極板をセメントペースト中に入れず、セメントペーストの容器の外側に置く事を試みた。極板を容器の

外側に置くため通常の電流ではこの極板の間を流れないから高周波電流を用いる事にした。

2. 実験装置

上記のように極板をセメントペースト中に入れずに容器の外側に置く事にしたから高周波電流を用いる必要がある。このために微小電気容量測定器を用いた。これには種々あるが⁽³⁾図(1)

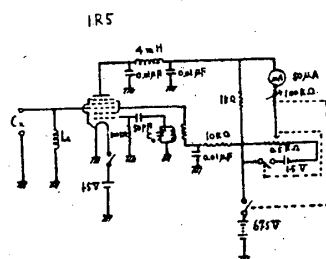


Fig 1
Circuit Diagram.



Fig 2
Measurement Vessel