

ペーパー・クロマトグラフィによる 稀有金属の分析法

原 沢 四 郎、坂 本 隆

1 Ti, Zr, U, V等の分離及び認知について 2 系統的分析法への應用について

緒 論

著者等はペーパー・クロマトグラフィによる普通金属の系統的分析法について、引き続き本学報⁽¹⁾に報告して来た。普通金属の鉄族及びアルミニウム族⁽²⁾及び稀有金属 Ti, Zr, を含む鉄族、⁽³⁾ 同様に U, V を含むアルミニウム族⁽⁴⁾等に就いても詳細に報告してある。ここに上記4金属を含む鉄族及びアルミニウム族のペーパー・クロマトグラフィによる分析法を Noyes⁽⁵⁾の分析系統に従つて、一部 (Ti 及び Be) を除き総括系統化し得たので、その大要を報告する。

上記諸稀有金属に関するクロマトグラフィ的研究は、外国においても2~3^{(6), (7)}見られる。

1. [A]. Fe, Ti, Cr, Zr に関する実験

試料 チタン塩は二酸化チタンをピロ硫酸カリで熔融後、稀硫酸で抽出し、硫酸塩とした。Zr, Fe, Cr のいずれも硫酸塩を使用し、分析表作成に際しての必要により、塩化物を対象としての実験をも行つた。

定着法 チタン塩の定着にはオキシンとアリザリンを用いた。前者によりチタンは黄色のオキシン塩となり、アルミニウムの場合とは肉眼でも識別される。特に紫外線下では明瞭に区別される。この場合鉄塩との同時処理が出来るのが好都合である。アリザリン法によるジルコニウムとの同時処理が可能で、チタンは淡紅色の帯となり、ジルコニウムは帯紫紅色(苺紅)になるから Rf との差と併せて、容易に識別することができる。本試薬の噴霧と後処理はクロムの定着を妨害しない。

展開法 東洋濾紙定量用 No. 5 を使用し、上昇法によつた。

実験 [1] チタン及びジルコニウム鹽のクロマトグラフィ的行動

単一溶媒メタノール、エタノール、ブタノール、アセトン、ピリジン、水等による実験の結果、メタノール及び水が Ti 塩の移動には有効

であり、反対にこれ等によつて Zr 塩は殆んど移動しないことが判つた。第1表に明かなように

第 1 表

実験番号	展 開 剤				移 動 率			
	アセトン	メタノール	硫酸	塩酸	水	Ti(SO ₄) ₂	TiCl ₄	Zr(SO ₄) ₂
1	100	—	—	—	—	0.00	0.00	殆んど 0.0
2	—	100	—	0	—	0.00	0.80	〃 0.0
3	—	〃	—	5	—	0.75	—	〃 0.0
4	—	〃	—	15	—	0.82	—	〃 0.0
5	—	〃	5	—	5	0.64	0.74	〃 0.0
6	—	—	—	—	100	0.92	0.92	—
7	—	—	—	10	〃	0.91	0.92	—

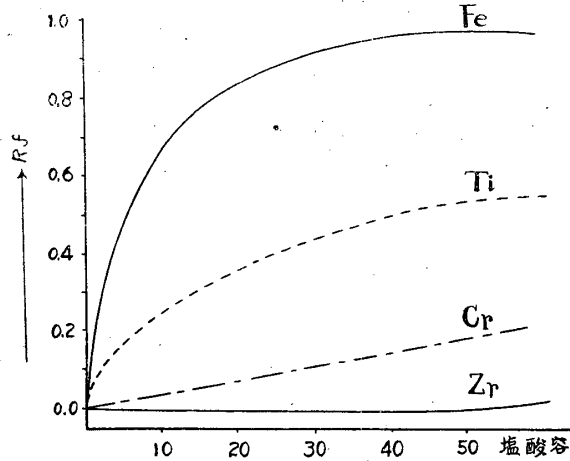
水の場合とメタノールの場合を比較すると、Ti(SO₄)₂ と TiCl₄ との行動に著しい差異が認められる。一般に TiCl₄ の方が移動し易く、有機溶媒を如何に混用しても Ti(SO₄)₂ は殆んど移動しない。併し塩酸(又は硫酸)を配合すると、これ等の活性によつて、Ti(SO₄)₂ も充分に移動する。表示してないが酢酸は何等の活性を示さない。

塩酸を活性成分とする時、Ti は TiCl₄ 分子として、或は H₂TiCl₆ なる錯酸分子として行動するものと考察される。完全に分離するためには Ti の Rf 値が相当大きいことが要求されるから、塩酸が適当な活性成分であることが予想された。Zr 塩はこれ等の展開剤によつて、殆んど移動しないか、或はその Rf 値が極めて小さいから Cr, Ti 塩等との分離に好都合である。

実験 [2] ブタノール・鹽酸系及びブタノール・アセトン・鹽酸系展開剤による実験

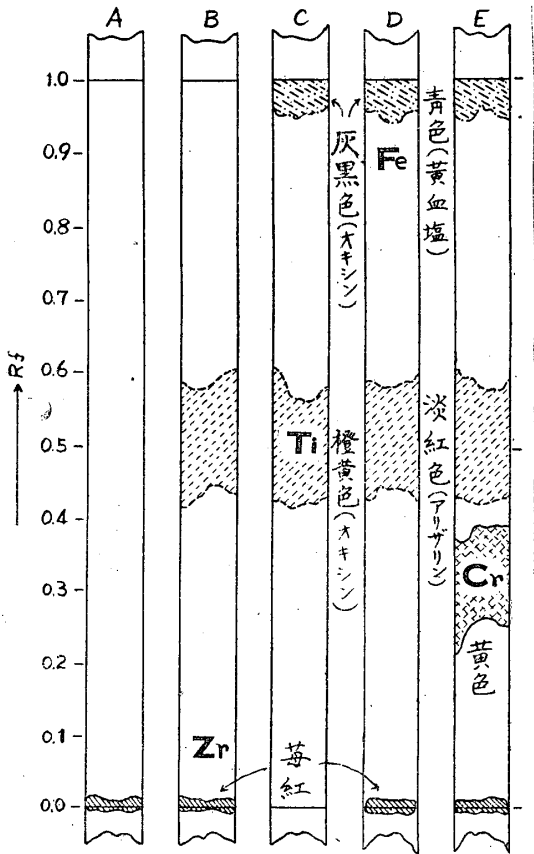
鉄、クロム塩⁽⁸⁾に関する既報の実験結果と、チタン、ジルコニウム塩に関する上記の結果とを対照検討の上、ブタノール・鹽酸系の展開剤がこれ等4金属の一斉分離に適當であることを推定した。一定容のブタノールに配合する塩酸

の量を過増すると、Fe, Ti, Crの順に順次そのRf値を増大し、ブタノール100容に対し塩酸60容附近が最良の結果を示している。併し展開中にFe(III)がFe(II)に還元されて鉄の二重帯を生



第1図 展開剤：ブタノール100+塩酸

じTiとの識別に支障はないが、鉄の定着帯が広がる傾向がある。そこでブタノールの半量をアセトンで置き換えてみると、結果が改善される。第1図はブタノール・塩酸系展開剤による



第2図

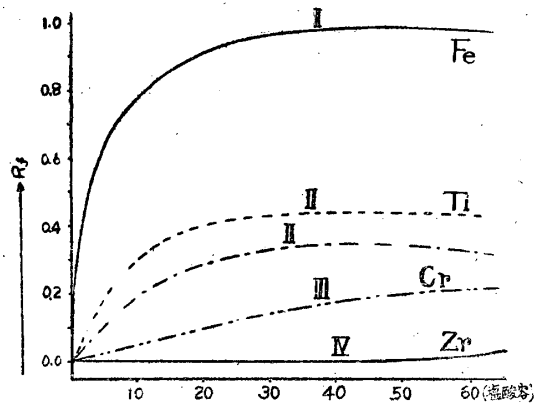
展開剤 { ブタノール・アセトン (1:1), 100
塩酸 60

4 金属塩化物のクロマトグラムのRf曲線で塩酸容60附近が最良のことが判る。

第2図はブタノール・アセトン(1:1)・塩酸系の展開剤によるクロマトグラムの例で、結果は前者よりも勝っている。

実験〔3〕 アセトン・鹽酸、アセトン・酢酸・酢酸エチル・鹽酸系展開剤による実験

第3図曲線II'に示したものは、アセトン・鹽酸系によるチタン塩のRf値曲線で、一般にRf値が小さく塩酸容の増加に伴う、Rf値の変化も少い。この条件ではクロムとチタン(IV)との分離は不十分である。アセトンの半量を酢酸エチルで置換した展開剤で処理した結果が、第3図〔I〕,〔II〕,〔III〕,〔IV〕の曲線である。この展開剤で塩酸50~60容の範囲では、クロムを除く3者の分離は極めて完全で、定着処理も容易である。



第3図

展開剤 { I II, アセトン・酢酸エチル・鹽酸
II' アセトン・鹽酸

1.〔B〕 ウラン、ヴァナデン、クロムに関する実験

試料 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, V_2O_5 , $Cr(NO_3)_3$ 等を使用、Noyesの方法に従い、 $Na_4UO_2(CO_3)_3$, Na_2UO_5 , Na_3VO_4 , Na_2CrO_4 等の溶液として使用した。

定着法 濾紙に2N黄血塩を噴霧し、次に稀塩酸で処理すると、ウランは褐色のフェロシアン化ウラニルに、ヴァナデンは黄緑色のフェロシアン化ヴァナデンとして定着認知される。

実験〔1〕 単一展開剤による実験

水を展開剤として処理すると、 $UO_2(NO_3)_2$ は殆んど移動しないが、一方 $Na_4UO_2(CO_3)_3$

Na_2UO_5 , Na_3VO_4 , Na_2CrO_4 の各々はよく移動し、Rf 値は何れも0.9内外に達する。アセトンのみで展開すると、何れも移動しない。メタノールによつてはヴァナヂン酸塩の Rf 値が0.2で他は殆んど移動しない。エタノール、ブタノールは何等移動に効果がない。氷酢酸で展開すると、ヴァナヂン酸塩は原置線に固定され、ウラン化合物は大きく移動する。この際ヴァナヂン酸塩は緑色を呈して、移動中に認知されるが、これはヴァナヂル塩又は V(III) 塩として行動するためと思われる。(第2表(1), (4), (7), (10) 参照)

第 2 表

実験番号	展開剤		移動率			
	メタノール	水	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$	Na_3VO_4	Na_2CrO_4
1	100	0	0.02	0.01	0.20	0.01
2	〃	50	0.04	0.08	0.54	0.34
3	〃	100	0.05	0.75	0.65	0.54
4	メタノール	0	0.0	0.0	0.02	0.0
5	〃	50	0.02	0.06	0.29	0.22
6	〃	100	0.04	0.71	0.56	0.42
7	アセトン	0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	〃	50	0.02	0.08	0.37	0.25
9	〃	100	0.02	0.80	0.59	0.60
10	氷酢酸	0	0.89	0.89	0.0	0.52
11	〃	50	0.96	0.96	0.13	0.69
12	〃	100	0.97	0.97	0.35	0.74

実験〔2〕有機溶媒に水を配合した展開剤による実験

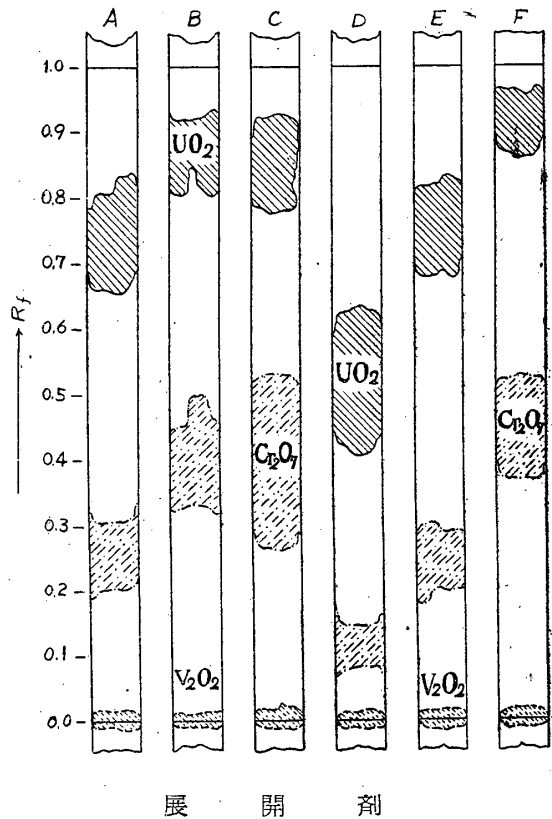
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の場合は有機溶媒に水を配合しても殆んど移動しないが、これ以外の塩は著しく Rf 値を増し、酢酸を除く他の有機溶媒 100 容について、水 50~100 容の間で $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ の帯と Na_3VO_4 の帯の位置が逆転するから、前者の方が水に溶解易く、水の増加により Rf 値が増すものと考えられる。 $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 及び Na_3VO_4 の微アルカリ性溶液を硝酸で中和すると、前者は $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ に変るが後者はヴァナヂン酸のまま存在するから、第2表に明らかなように分離は可能である。氷酢酸に水を加えると(11),

(12) に示すように緑色の 少々幅広い帯として移動し、ウラン塩は $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}_3\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 共に酢酸のみでも、或は酢酸・水でも充分移動するから、ウラン塩とヴァナヂン酸塩の分離はできる。

実験〔3〕酢酸を活性成分とする実験

飽和一価アルコールに氷酢酸又は酢酸(1:1)を適量配合すると、ウラン塩の Rf 値が飛躍的に増大し、これにクロムが続きヴァナヂン塩は移動しない。併しクロムが還元されるのでウラン塩とヴァナヂン塩の分離には適当である。次にアセトン・酢酸系展開剤を用いれば3

第 4 図

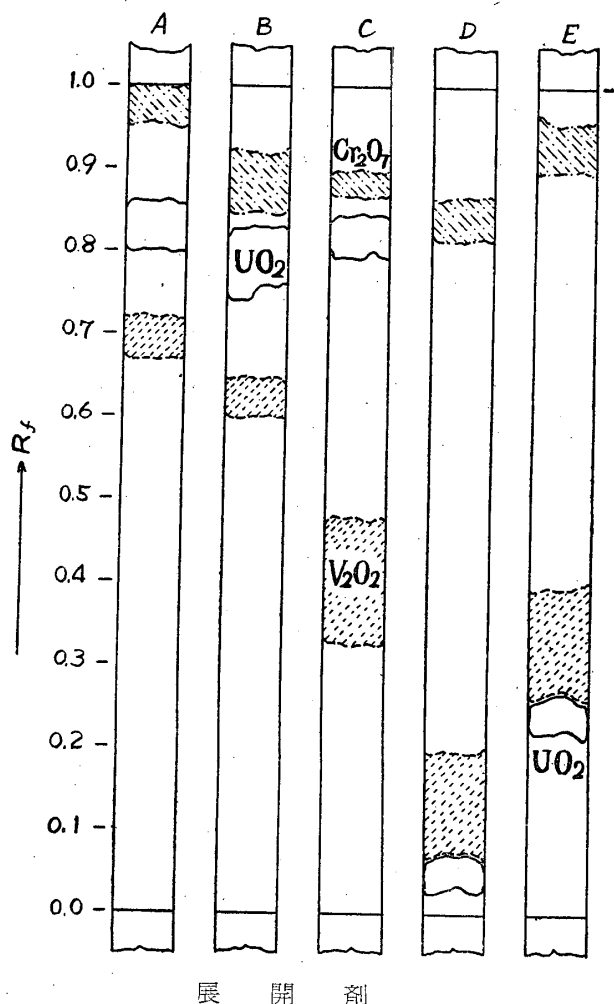


	A	B	C	D	E	F
アセトン	100	〃	100	〃	100	〃
酢酸	10	〃	20	〃	30	〃
水	10	〃	20	〃	30	〃
				酢酸	10	〃
				水	10	〃
					50	〃
					50	〃
					20	〃
					20	〃

金属の一斉分離は良好である。第4図A, B, Cに示したものはアセトン・酢酸・水、D, E, Fは

アセトン・酢酸エチル・酢酸・水系展開剤によるクロマトグラムで何れも優秀である。この際ヴァナヂンは其の色の変化から、ヴァナヂ

第 5 図



	A	B	C	D	E
アセトン	100	100	100	100	100
塩酸	10	5	硝酸(2N)	硫酸(1:10)	硫酸(1:10)
水		5			

第 3 表 普通金属及び稀元素を含むAl族、Fe族の分析表

〔試料〕 NH ₃ 水溶液を加えて、H ₂ Sを通ずる。沈殿は濫別洗滌する。	
〔固相1〕 Al, Cr, Be, Ti, Zr. 及びV (一部) の水酸化物 Fe, Zn, Co, Ni, Mn, U及びTlの硫化物 HCl+HNO ₃ にて溶解して蒸発、NaOH+Na ₂ O ₂ +Na ₂ CO ₃ で処理	〔液相1〕 アルカリ及びアルカリ土族 (燐酸塩不存の時)

イル塩又は V(III) 塩の何れかの形で行動する。UO₂ (NO₃)₂, Na₄UO₂(CO₃)₃ の両塩とも同一の Rf 値を示すことからこれらは UO₂ (CH₃COO)₂ として移動する。

実験 [4] 鹽酸、硝酸、硫酸を活性成分とする実験

アセトン・無機酸系の展開剤は、展開先端からクロム、ウラン、ヴァナヂンの順序に定着され、酢酸の時とはウラン、クロムの帯の位置が反対になる。第5図A, Bはアセトン・塩酸系、Cはアセトン・硝酸系、D, Eはアセトン・硫酸系でA, Bの場合3金属の分離も完全で、認知も充分である。D, Eはアセトン・硫酸系によるもので、ウランとヴァナヂンの帯が近接するが、定着後の色相の差異により認知できる。

II. 系統的分析への應用

さて稀有金属を含む広義の鉄族、アルミニウム族は普通金属の外に、本報で検討した Ti, Zr, V, Uと Be, Tlを含む。若し何れの操作に於ても鉍酸が適量存在して、その加水分解を防いでくれれば、Tiは必ず硫化アンモニウム族に来る。A. A. Noyes⁽⁵⁾氏等は、銀族が不存か又は予めそれらが除去されている仮定のもとに、これらの系統分析法を発表している。著者等はこの系統に本法を適用するため、第3表を作成した。固相3の MnO₂は溶解して、液相4に加えて4金属の一斉分離に適用すればよい。液相3' 5' に於て適用できるが後者は強いて行う必要はない。固相4のタリウム、固相3'のベリリウムに関する研究を終れば本表は完成される予定である。

