

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 系統的分析法への適用について

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⁾同じく 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。こゝに上記4金属を含む鉄族及びアルミニューム族のペーパー・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 のいづ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、チタンは淡紅色の帶となり、ジルコニウムは帶紫紅色(莓紅)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塩のクロマトグラフ的行動

単一溶媒メタノール、エタノール、ブタノール、アセトン、ピリヂン、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		
	アセメタノ トル	硫酸 塩酸	水	Ti(SO ₄) ₂	TiCl ₄	Zr(SO ₄) ₂
1	100	—	—	—	0.00	0.00
2	—	100	0	—	0.00	0.80
3	—	ク	5	—	0.75	—
4	—	ク	15	—	0.82	—
5	—	ク	5	5	0.64	0.74
6	—	—	—	100	0.92	0.92
7	—	—	10	ク	0.91	0.92

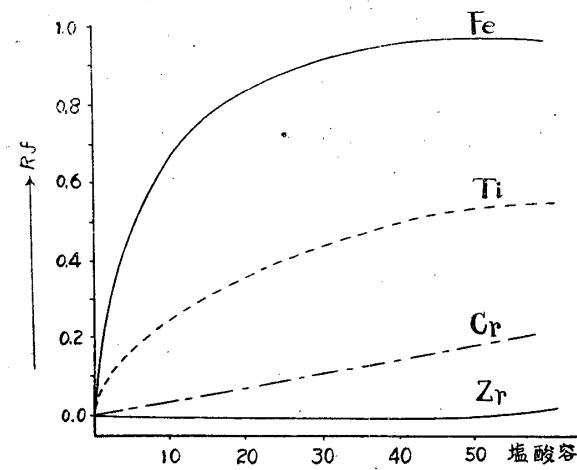
水の場合とメタノールの場合を比較すると、Ti(SO₄)₂ と TiCl₄ との行動に著しい差異が認められる。一般に TiCl₄ の方が移動し易く、有機溶媒を如何に混用しても Ti(SO₄)₂ は殆んど移動しない。併し塩酸(又は硫酸)を配合すると、これ等の活性によつて、Ti(SO₄)₂ も充分に移動する。表示していないが酢酸は何等の活性を示さない。

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 Ti の Rf 値が相当大きいことが要求されるから、塩酸が適當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・塩酸系及びブタノール・アセトン・塩酸系展開剤による実験

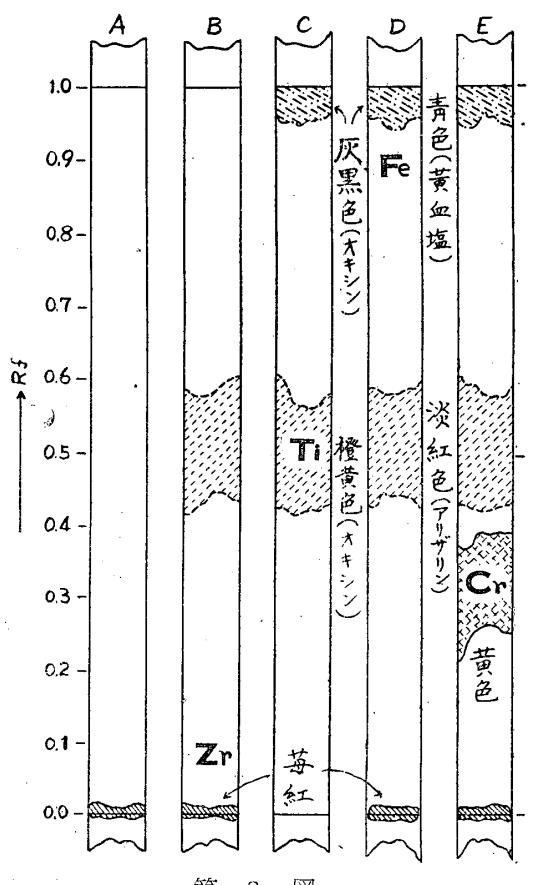
鉄、クロム塩⁽⁸⁾に関する既報の実験結果と、チタン、ジルコニウム塩に関する上記の結果とを対照検討の上、ブタノール・塩酸系の展開剤がこれ等4金属の一齊分離に適當であることを推定した。一定容のブタノールに配合する塩酸

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帶を生



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、鉄の定着帯が広くなる傾向がある。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



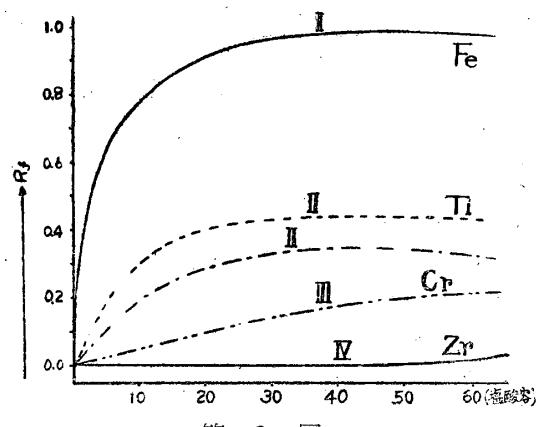
展開剤：ブタノール・アセトン(1:1), 100
塩酸 60

4金属塩化物のクロマトグラムのRf曲線で塩酸60容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つている。

実験〔3〕アセトン・塩酸、アセトン・酢酸・酢酸エチル・塩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・塩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)との分離は不充分である。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・塩酸
〔III〕、〔IV〕、アセトン・塩酸

1. [B] ウラン、ヴァナデイン、クロムに関する実験

試料 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 等を使用、Noyesの方法に従い、 $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, 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ニ化ウラニイルに、ヴァナデインは黄緑色のフェロシアニ化ヴァナデイ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、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ は殆んど移動しないが、一方 $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$,

Na_2UO_5 , Na_3VO_4 , Na_2CrO_4 の各々はよく移動し、 R_f 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デイン酸塩の R_f 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。冰酢酸で展開すると、ヴァナデイ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。この際ヴァナデイン酸塩は緑色を呈して、移動中に認知されるが、これはヴァナデイル塩又は V(IV) 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	ク	50	0.04	0.08	0.54	0.34
3	ク	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	ク	50	0.02	0.06	0.29	0.22
6	ク	100	0.04	0.71	0.56	0.42
7	アセトン	0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	ク	50	0.02	0.08	0.37	0.25
9	ク	100	0.02	0.80	0.59	0.60
10	冰酢酸	0	0.89	0.89	0.0	0.52
11	ク	50	0.96	0.96	0.13	0.69
12	ク	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

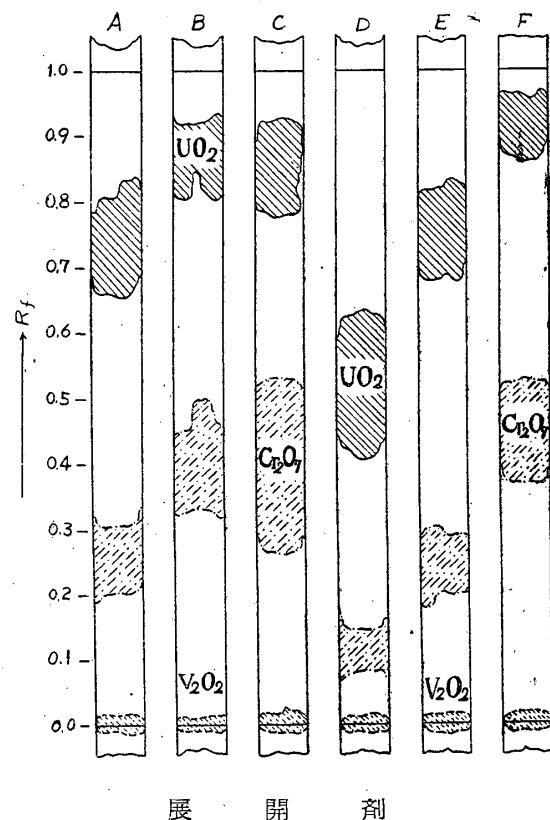
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の場合は有機溶媒に水を配合しても殆んど移動しないが、これ以外の塩は著しく R_f 値を増し、酢酸を除く他の有機溶媒 100 容について、水 50~100 容の間で $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ の帶と Na_3VO_4 の帶の位置が逆転するから、前者の方が水に溶け易く、水の増加により R_f 値が増すものと考えられる。 $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 及び Na_3VO_4 の微アルカリ性溶液を硝酸で中和すると、前者は $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$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

(12) に示すように緑色の稍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、ウラン塩とヴァナデイン酸塩の分離ができる。

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冰酢酸又は酢酸 (1:1) を適量配合すると、ウラン塩の R_f 値が飛躍的に増大し、これにクロムが続きヴァナデイン塩は移動しない。併しクロムが還元されるのでウラン塩とヴァナデイ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



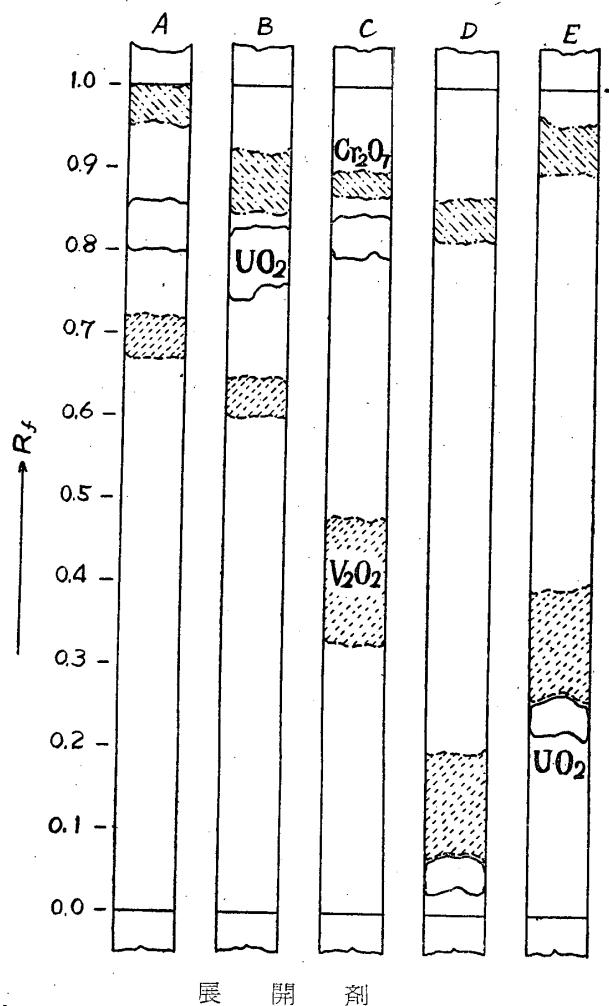
展開剤

A	B	C	D	E	F
アセトン 100	ク 100	ク 100	アセトン 50	ク 50	ク 50
酢酸 10	ク 20	ク 30	酢酸エチル 50	ク 50	ク 50
水 10	ク 20	ク 30	酢酸 10	ク 20	ク 30

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の例で何れも優秀である。この際ヴァナデインは其の色の変化から、ヴァナデ

第 5 図



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

イル塩又は V(III) 塩の何れかの形で行動する。 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ の両塩とも同一の R_f 値を示すことからこれらは $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 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、ヴァナデインの順序に定着され、酢酸の時とはウラン、クロムの帶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、ウランとヴァナデイ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いても鉱酸が適量存在して、その加水分解を防いでくれれば、Tl 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 MnO_2 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。

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_2S を通ずる。沈殿は濾別洗滌する。

〔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

$\text{HCl} + \text{HNO}_3$ にて溶解して蒸発、 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ で処理

〔液相1〕 アルカリ及びアルカリ土族 (磷酸塩不存の時)

<p>〔固相2〕 (Fe族) Fe, Co, Ni, Tl, Zr, Ti及びZn (一部) の水酸化物 HClにて溶解し、蒸発して $\text{NNO}_3 + \text{KClO}_3$ で処理する。</p>		<p>〔液相2〕 (Al族) Zn, Cr, Al, V及びU等の酸素酸のNa塩。 HNO_3を加えて10mlに稀釈し、200ml容の加圧瓶に入れ、適量の NaHCO_3 を加えて、温湯に入れ穂かに煮沸しながら、20~30分加熱する。約50°Cに冷却後速に濾過洗滌する。</p>	
〔固相3〕 MnO_2 (1)常法又は本法により確認する。 (2)溶解後液相4に合併して処理してもよい。	〔液相3〕 Fe, Co, Ni, Tl, Zr, Ti, Znの硝酸塩 NH_3 水溶液で処理して濾過する。	〔固相[3']〕 Al(OH)_3 塙基性の BeCO_3 , ZnCO_3 (以下省略)	〔液相3'〕 $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, NaHCrO_4 , NaHVO_4 (1)本法を適用して、
<p>〔固相4〕 Fe, Ti, Zr, 及びTlの水酸化物、HCl (比重1.12)にて溶解する (1)液の一部をとり濃縮して過剰のHClを駆出し、稀めて本法を適用し、上記4金属又はFe, Ti, Zrを一齊に検出する。 (2)液の大部分をエーテルで抽出し、エーテル層の蒸発残渣を稀硫酸に落し、$\text{KI} + \text{Na}_2\text{SO}_3$によりTlを検出する。水層から本法又は常法によりZr, Tiを検出する。</p>		〔液相4〕 Co, Ni, Znのアンモニア錯塩 (1)液の一部を酸性に変え(固相3の溶液を加えてもよい)本法により3金属(固相3のMnを加えたら4金属)を一齊に検出する。 (2)液の大部分を用いて常法により分離、確認する。	3 金属を一齊に検出する。 (2) HNO_3 を加えて微酸性に変じ本法を適用する。 (3)液の残部をNaOHで中和し、更に HNO_3 (1.20) 2mlを加え、20% $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の約20mlを加え、15~20分放置して濾過する。
〔固相4〕 PbCrO_4 棄却する	〔液相4〕 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, NaVO_4 , $\text{VO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液に H_2S を飽和させ、生じた沈殿を濾別する。	〔固相5〕 PbS 棄却する	〔液相5〕 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, NaVO_4 , $\text{VO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を2~3分間煮沸して H_2S を駆出し、若し S が遊離したら Br_2 水を加え、2~3分間放置して、液が不变の赤色を帯びるようにする。煮沸して過剰の Br_2 を駆出する。 (1)本法を用いて2金属を一齊に検出する。 (2)液の残部は常法により処理できる。

結論

本研究を通じて(1)チタン塩の移動に寄与する活性成分は塩酸であり、これは同時に鉄、クロム、ジルコニウム等の分離に最適である。(2)ウラン塩(ウラニル塩、ウラニル炭酸錯酸)に対しては酢酸、塩酸が活性成分として適当である。(3)Ti, Zr, Fe, Crはアセトン・ブタノール(1:1)又はアセトン・酢酸エチル(1:1)100容に対して、50~60容の塩酸で、U, V, Crにはアセトン・酢酸・水系及びアセトン・塩酸・水系展開剤それぞれの分離に最適である。

本研究に当り終始懇意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。

文献

- (1) 原沢 四郎; 本学報 1, 82 (1950), 2, 70 (1951) ク 3, 52 (1952)
- 原沢、坂本; ク 2, 65 (1951)
- 坂本 隆; ク 3, 59 (1952)
- (2) 原沢 四郎; 日化 72, 614, 776 (1951)
- 原沢、坂本; 同 72, 897, 1033 (1951)
- (3) 原沢 四郎; 日化 73, 59 (1952)
- (4) 原沢、坂本; 日化 74, 285 (1953)
- (5) Noyes, Bray Spyar; J. Am. Chem. Soc., 30, 481 (1908)
- (6) A. Lacourt, Gh. Sommereyns, and G. Wantier; Analyst, 77, 943 (1951).
- (7) M. Lederer; Anal. Chim. Acta, 7, 458 (1952)
- (8) 原沢 四郎; 日化 72, 614, 660, (1951)
- (9) 原沢 四郎; 日化 72, 776 (1951)