

頁岩 (重石)	2	5.4	25	67.5	202	30	$E = 25.1W^{0.745}$
	3	6	31	93	240	26	
	4	6.9	27	93.5	270	29	
	5	7	35	122	320	25	
	6	8.4	37.5	157	325	21	
	7	9.2	42	183	350	18	
	2	11.4	43	245	320	13	
頁岩 (袴腰)	3	17	54	460	380	8	$E = 182W^{0.727}$
	4	19	58	550	462	8	
	5	20.5	57	585	550	9	
	6	22	65	715	580	8	
	7	23	68	725	620	9	

稼行度計による仕事量と最小抵抗線の長さは対数クラブで大體直線になるようだから対数関係にあるとして、 $E = \alpha W^n$ とし、 α 及 n を求めると大略次の如くなる、深2~3m附近は乱が多く4cm以上になると安定する石炭砂岩は n が1.4以上だが頁岩は1以下である。(岩石によつて n は異なる) 静圧破壊は1附近である。衝撃破壊は2附近になるが、Hauser式の如く全部3とみなすことはどうかと思う。又破壊は深くなると能率が低下するので採掘は深くするより浅く数多くした方が能率がよい。

ペーパー・クロマトグラフィによる 第3族金属の分析について

原 澤 四 郎 ・ 坂 本 隆

1. 緒 言

著者の一人は本学報第1号に、ペーパー・クロマトグラフィについての基礎実験の一部と、これの定性分析への応用、特に第1族及び第2族金属塩の系統的処理法について述べた。著者等は爾来引き続いて、無機化学的の立場からの理論的研究と、その応用として、本法による陽イオン分析の系統化に努めてきた。本報においては、第3族金属、鉄、アルミニウム、クロム及び一部が本族に混入するマンガン塩の行動に関する多角的な検討の一部と、それ等を従来の分析系統に適用して得られた、本法による分析系統について報告する。

2. 研究の方法

a. 装置 — 展開剤成分に低沸点、揮発性の有機溶媒を多く用いたので、経済的その他の理由から、細長いガラス円筒による上昇法を採用した。

アルミニウム塩の認知に、⁽³⁾⁽⁴⁾ 螢光現象を利用したので、装置として長岡式常圧水銀燈を用い、フィルターは、マツダ UVD-1、特大型12cm×12cmを使用した。濾紙の必要部分の観察が一度にできるので便利である。

b. 展開剤 — 従来の分配説に従えば、ブタノール等の水と極めて僅かに溶け合う有機溶媒

の必要が強調されてきたが、著者等は水溶性有機溶媒の重要性を認め、これ等を活用して、効果を挙げる事ができた。

c. 濾紙 — ⁽⁶⁾ 前報までの研究には東洋濾紙定性用 No. 2 を用いたが、このものは多量の鉄分を含んでいて、鉄を含む試料に対してはもちろんであるが、その他の試料にも適当でない。そこで東洋濾紙定量用の No. 3 及び No. 5 を採用した。両者共に優秀だが、なおクロマトグラフィ的に認知できる程度の鉄分を含んでいる。現在これ以上の濾紙は望み得ない。

d. 定着剤 — 螢光反応に利用できる有機試薬は入手難のものが多し。オキシシ(8-ヒドロオキシキノリン)は入手可能の上、稀薄溶液で充分に役立つから、経済的でもある。さてアルミニウム、鉄両者のバンドにオキシシの0.5%アルコール溶液及び0.5%の醋酸・醋酸ソーダ緩衝液を順次噴霧すると、前者は淡い帯緑黄色に、後者は灰黒色に定着される。前者は紫外線下に特有の緑黄色螢光を發し、処理後はバンドが冴えて肉眼で日光下に充分認知できるようになる。反応は何れも鋭敏で微量の検出に役立つ。クロムは3價のまま適当な定着法がないので、稀苛性ソーダ液を噴霧した後、臭素気流中で酸化してクロム(VI)に変じ、醋酸鉛液を噴

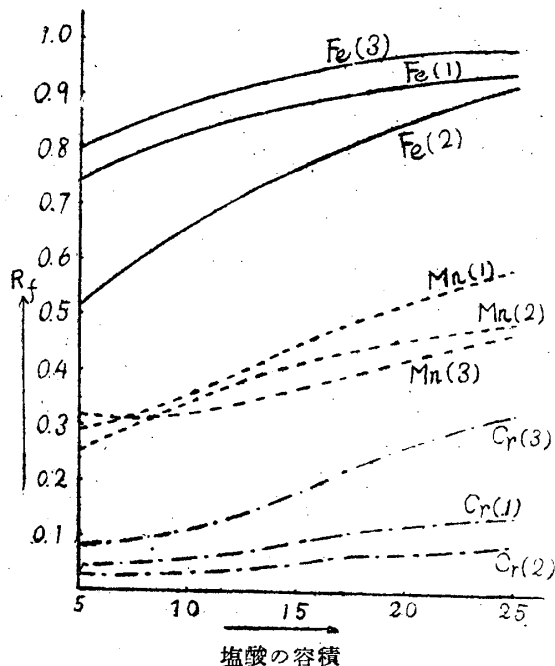
霧して、クロム酸鉛の黄色帯として固定する。

一般に条件の調節が制限される濾紙上で、鋭敏な反応を利用するには、相当の難点に伴い、優秀な有機試薬等もその効果を減殺されたり、全然役立たぬ場合も少くないのである。定性分析の立場からいえば、完全な認知法が、分離法以上に重要な場合もある。例えば2金属の分離が不十分な場合でも、一方の存在を無視して、他の一方を処理すると、前者に妨げられることなく、後者を認知し得ることがある。もし両者が相互にこの条件を満足すれば、2枚のストリップを使用するだけの手数で、分離不十分な2物質の認知、検出を完全に果すことができる。本法の理想的目標は分離も完全で、認知も充分に行われるに在るはいうまでもない。

e. **結果の保存**—分析の目的からいえば、正確な結果を得ることは肝要だが、これを保存する必要はない。併しペーパー・クロマトグラムの場合には保存したいという欲がおきる。大多数のクロマトグラムは、注意深い後処理をすれば保存できるが、蛍光現象による認知のように、一定条件下で限られた期間だけ、目的を達し得る場合もある。

3. 研究の結果、考察及び應用

實驗、(1)、鐵、クロム、マンガン鹽の行動に



第1図 鐵、クロム(III)、マンガンの展開曲線 (その1)

展開劑 (1)[アセトン、100]+鹽酸
 (2)[アセトン、67+醋酸エチル、33]+鹽酸
 (3)[アセトン、67+ブタノール、33]+鹽酸

⁽⁷⁾
關する實驗—これ等諸鹽の行動をあらゆる角度から検討した結果、3者の分離には主成分、アセトン、活性成分塩酸からなる展開劑が適當であることがわかつた。

第1図、曲線、(1)はアセトン・塩酸系展開劑による、3金属鹽分離の状態を示すものであり、主成分100容に対し、塩酸の15~25容、或はそれ以上の範囲にわたつても、優秀な分離効果を示している。

さて一方アセトンの様な揮發性溶媒を主成分とした場合、これに配合する活性成分の量によつて、甚しく展開劑の前進速度が異なる。これに關して第1表に示したような實驗を行つた。

第一表 アセトン・塩酸系展開劑の組成と展開速度の關係

番号	展開劑組成		所要時間(分)	展開劑前進距離(mm)
	アセトン	塩酸		
(1)	100	0	70	175
(2)	"	10	110	168
(3)	"	20	"	108
(4)	"	30	"	80
(5)	"	40	"	67

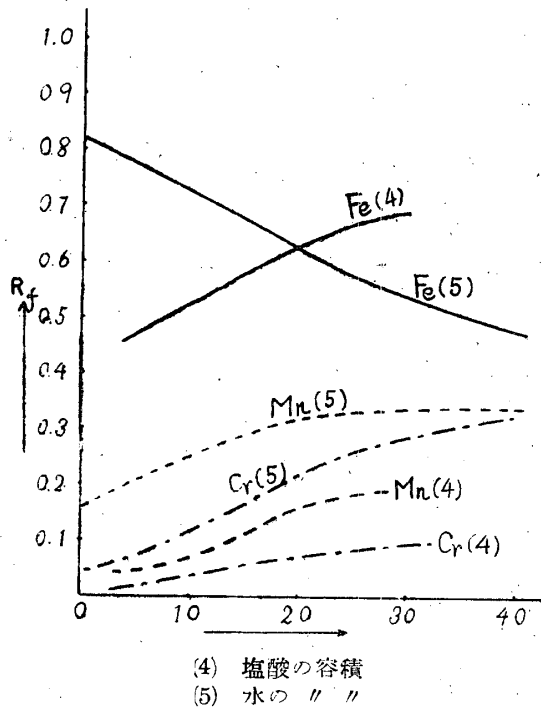
濾紙……定量用No.3 温度……7°C

即ちアセトンに配合する塩酸の量の少い程展開の時間が短く、短時間で操作を終了することができる。アセトン・塩酸系展開劑は極めて展開速度が大きいため、塩酸の少い範囲では1hr内外でも相当距離前進する。得られるクロマトグラムの許す限り、展開時間の短くてすむような組成が採用されるべきである。これらの諸条件を考慮して上記3金属鹽の分離に適切な展開劑の組成は、アセトンの100容に、塩酸20~40容の範囲である。

次に第1図の曲線、(2)及び(3)は、曲線、(1)の展開劑のアセトンの1/3容を、それぞれ醋酸エチル及びブタノールで置換したもので、展開した實驗結果を表わしたもので、曲線(2)の分離状態は明かに良好だが、曲線(3)においてはマンガンのバンドが接近することがわかる。實際のクロマトグラムでは、バンドの幅が相当に廣いから、両者は一部重つている。前者は展開劑として適當であるが、後者は

やや劣ることとなる。

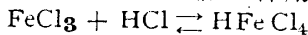
次にこれ等の塩の行動をさらに解明するため第2図のような実験を行つた。即ちブタノール



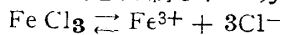
第2図 鉄、マンガン、クロム[III]の展開曲線
展開剤 (4) [ブタノール、50容+醋酸エチル、50容]
+ 鹽酸
(5) [ブタノール、100容+塩酸、30容]+水

の100容に対し、塩酸30容を配合したものを基体とし、これに水を遞増的に配合して得られる諸種の展開剤を用い、諸塩の Rf 値を点綴したものが、第2図(5)の3曲線である。鉄塩の Rf 値は配合する水量の増加に伴い、連続的に減少し、クロム及びマンガンの Rf 曲線は反対に上昇する。本図に表わしてないが塩酸50容附近で、3者のバンドがほとんど重つて了う。第1図及び第2図を通じて、次の考察が行われる。

第3図、第5図を参照すれば、鉄塩は塩酸を含まない中性有機溶媒のみの展開では、全然移動しない。塩酸が加わると急激に、Rf 値を増大し、塩酸の存在がこのものの移動に役立つことを示している。さて塩酸の作用によつて



なる反応が進行し、錯酸分子を生じ、このものが誘電恒数の小さいブタノールに溶解されて移動すると考察される。さてかかる展開剤に水を配合した場合、水による HCl の濃度低下が、 HFeCl_4 の生成を抑制し、一方は於ては、



なる解離が起り、その何れもが Rf 値の減少を結果することになる。

反対にマンガン及びクロム塩は、それぞれ加

水イオン、 $\text{Mn}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ として行動するから、極性の小さい溶媒中ではほとんど移動せず、塩酸を添加した展開剤によつても、その Rf 値の増大は鉄塩の場合と異つて著しくない。第2図(5)の曲線の示すように、水の遞増による、これ等の塩の Rf 値は連続的に増大する。第1図、第2図等を総合考察して、これ等3塩の分離には、アセトンに濃塩酸を適量配合したものがよろしく、特に水を配合することは、むしろ結果を悪くすることが知られる。

実験 (II), アルミニウムをまず分離する、第3族の系統的分析——第4族のマンガンが一部第3族に混入する。認知に紫外線装置を必要とするアルミニウムをまず分離して、残る3金属塩に本法を適用する実験を進めに、第2表の分析系統を編んだ。

第2表

第3族 (鉄族) の系統的処理法 (その1)	
0.3 n HCl 酸性で第2族硫化物を分離した濾液は As[V] 及び第3族以下を含む。常法によつて As[V] を As_2S_3 として沈澱せしめて濾過する。	
固相1 : As_2S_3 常法により、或は 本法を適用して確認する。	液相1 : 第3~6族 常法によつて H_2S を駆出し、 Fe^{2+} を酸化して、 NH_3 水による処理を行い煮沸して吸引濾別する。沈澱は NH_4Cl 溶液で洗滌する。
固相2 : $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $[\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ (1) 温稀 HCl に溶解、 HNO_3 と KClO_3 で処理し、Cr[III] の酸化及 Mn の分離を行つた後 本法を適用し金属を一齊に検出する (註2) (2) 常法により大部分を処理して AlO_2^- を分離する。	液相2 : 第4~6族 第3族員を含めぬことを確めて保存する
固相3 : $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $[\text{Mn}(\text{OH})_3]$ (1) NH_4Cl を含む温湯で充分洗いその少量を HCl に溶解する。溶液を濃縮して 本法を適用する 。〔註3〕 (2) 固相3 の大部分を少量の稀 HNO_3 に溶かし、常法によつて処理する (以下省略)	液相3 : AlO_2^- 常法により、或は 本法を適用確認する。

〔註1〕 As[V] は従来2族として取扱つていたが、強いて第2族に入れる必要もないので本系統では第2族と第3族の中間においた。

〔註2〕 Al, Fe, Cr の3金属分離は第3表参照のこと

〔註3〕 Mn 塩の大部分は第4族に進むべきでここで検出されぬ場合もある。

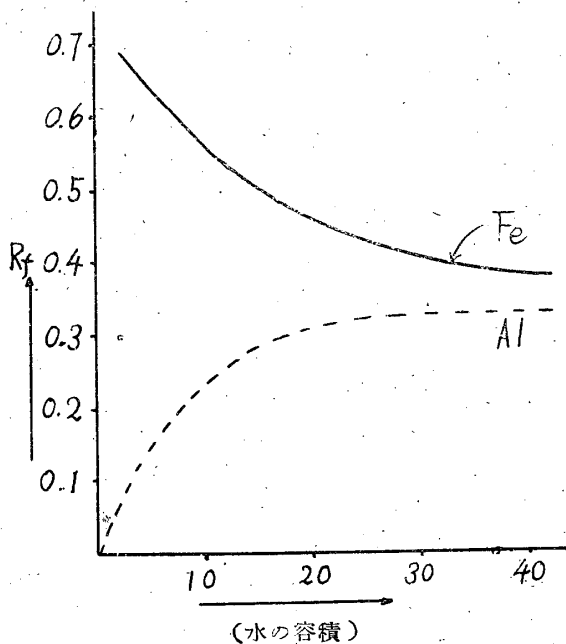
第2表固相2から AlO_2^- を除去した、固相3は、上記3金属の水酸化物であるから、これを稀塩酸に溶かして、本法を適用するのが骨子である。液相3のアルミニウムはアルミノンその他による常法で処理できるから、紫外線設備を欠く実験室では、この系統による方法がよい。

実験(II) アルミニウム鹽の行動と、これと鐵鹽との分離—アルミニウム鹽に関する外国の文献は⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾2~3あるが、我国では著者等の発表だけである。⁽¹¹⁾アルミニウム鹽のクロマトグラフ的行動と、濕式分析で問題となるアルミニウムと鐵の分離に重点をおいて検討を重ねた。メタノール、エタノールはアルミニウム鹽を移動させる展開劑主成分としては役立つが、鐵鹽との分離には不適當である。

アセトン或はアセトン・醋酸エチル(1:1)を主成分とし、塩酸を活性成分とする展開劑は兩者の完全分離に、最も優秀である。

ブタノール・塩酸系の展開劑は兩者の分離に有効だが、ブタノールの還元性によつて、鐵(III)の一部が、鐵(II)に還元され、兩態の鐵鹽のバンドにわたる廣い定着帯を得るのがおもしろくない。

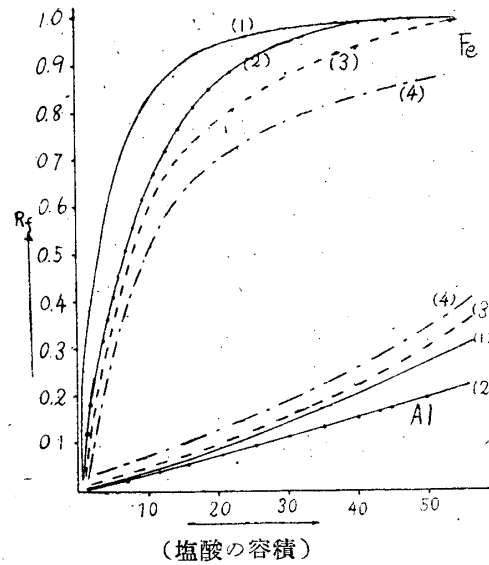
さてブタノール・塩酸系の組成を一定して、これに水を遞増的に配合した展開劑による兩者の R_f 値を点綴して第3図を得た。



第3図 鐵、アルミニウムの展開曲線
(展開劑組成の水量による影響)
展開劑:[ブタノール、100容+塩酸、30容]+水

本図は実験(1)、第2図(5)の曲線とほとんど同型のものである。これからアルミニウムが加水イオン $Al(OH_2)^{3+}$ として行動することや、その行動がクロム(III)の夫と近似すること、ひいてはアルミニウム、クロムの分離が、クロム(III)の形ではほとんど不可能に近いことを豫想せしめ、実験の結果も豫想と殆んど一致した。

次にアルミニウム、鐵の分離に有効な展開劑による R_f 曲線を第4図に示した。



第4図 鐵、アルミニウムの展開曲線。
(各種展開劑中の塩酸量による影響)
展開劑:(1).(1')[アセトン、100容]+鹽酸
(2).(2')[アセトン、50容+醋酸エチル、50容]+鹽酸
(3).(3')[ブタノール、100容]+鹽酸
(4).(4')ブタノール、50容+醋酸エチル、50容]+鹽酸

曲線(1)、(1')はアセトン・塩酸系、(2)、(2')はアセトン・醋酸エチル・塩酸系、(3)、(3')はブタノール・塩酸系、(4)、(4')はブタノール・醋酸エチル・塩酸系で処理した、兩鹽の R_f 値の連続的变化を点綴したものである。バンドの中心を連ねる図上では、塩酸容1.0以上では何れも優れた分離効果を表わすように見えるが、鐵鹽の還元による影響その他を考慮すると、(1)、(2)、(4)、(3)、の順序に優劣が判定される。即ちアセトン・塩酸系、アセトン・醋酸エチル・塩酸系等が最も優秀な分離効果を示している。

実験(III) クロム(III)の形で、アルミニウム、鐵等第3族金属の分離—第3表、固相1、

第 3 表

第三族（鉄族）の系統的処理法（その2）	
第2族及びAs〔V〕からの濾液は常法に従つて、予備処理した後、アンモニア水で処理し煮沸後濾別し、固相はNH ₄ Clを含む温湯で洗滌する。	
固相1 : Al(OH) ₃ , Cr(OH) ₃ , Fe(OH) ₃ , [Mn ₂ O ₃ · nH ₂ O] (1) 固相1の一部を稀HNO ₃ に溶かし、要あれば濃縮し、 本法を適用して3金属を検出 する。但し紙片2枚からAl ³⁺ , Cr ³⁺ を別々に検出する。 (2) 固相1の大部分をとり、稀HClを加え温めて溶解する。溶液を2分して、次の何れかの操作を行う。	液相2 : 第4~6族 第3族員を含まぬことを確認して保存する。
A 固相1, (2)の溶液一部をとり、濃HNO ₃ とKClO ₃ で処理し、Cr ³⁺ をCr ₂ O ₇ ²⁻ に酸化する。若しMnO ₂ を沈澱したら濾別する。	B 溶液の残部を用い、常法により処理し、AlO ₂ ⁻ を分離する。固相はNH ₄ Clを含む温湯で充分洗滌する（以下第2表により進める）
固相2 : MnO ₂ (1) 常法により、又は 本法を適用してMnを確認 する。 (2) 稀HNO ₃ とH ₂ O ₂ で溶解した後これを第4族に合併処理する。	液相2 : Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ . (a), (b), (c), の何れか又併用して3者を確認する (a) 濃縮して過剰の酸化剤を分解驅出し、少量の水で稀め 本法を適用して上記3金属を一齊に分離検出 する。※ (b) NH ₃ 水によつてFe ³⁺ , Al ³⁺ を沈澱分離し、少量の稀HClに溶解して 本法を適用して2金属を同時に確認 する。 (c) NaOHを用いてAl ³⁺ , CrO ₄ ²⁻ を分離し、稀HClを用いて酸性に變じ、要あれば濃縮し 本法を適用して、2金属を同時に確認 する。

※必要あれば別のストリップを使用してCr〔III〕による二重帯の有無を検し得る。

(1)に示した段階で本法を適用すると、前述した通り、アルミニウムとクロム〔III〕の分離は不充分であり、且つ両者の定着法が互に他を妨害するので、両者の認知も不充分になる。そこで第2節、dに既述の手法を採用し、2枚のストリップを使用して、一方で鉄とアルミニウムを、他の1枚で鉄とクロムを定着すると、3者を完全に認知することができ、この操作は分離法としては不充分だが、分析法としては充分である。後出の第6図、A、Bはこの2枚のクロマトグラムを例示したものである。

実験 (V) クロム (VI) として第3族金属の系統的分析法——クロム(VI)塩のクロマトグラフィ的行動については充分検討して既に報告⁽¹²⁾した。さて第3表、固相1、(2)に従い、続いて(A)によつて、クロム〔III〕をクロム(VI)に酸化する。もしこの際二酸化マンガンを沈澱したら分離する。得られた液相については、(a)に従つて処理して、ここに本法を適用し、クロム(VI)、鉄、アルミニウムの3者を一齊に検出する。この際展開途中においてのクロム(VI)の一部の還元によるクロムの二重帯の問題その他相当の難点はあるが、クロム〔III〕としての分離と異つて3者を一枚のストリップ上に定着するこ

とができる。クロムの二重帯を確めるには、他の一枚のストリップを用いて、クロム〔III〕の定着を試みればよい。アルミニウムの存在がこれを妨害しないことは既述の通りである。

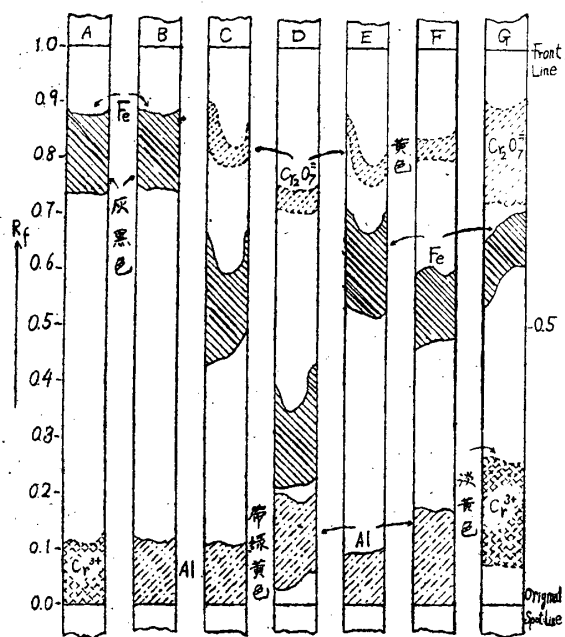
分離に適当な展開剤としては次の組成のものが挙げられる。アセトン・醋酸エチル(1:1)の100容に対し、塩酸3~5、水5容の範囲がよい。この際適量の水の配合がクロム(VI)塩のバンドの状態を改善し、且つこれと鉄塩のバンドとの分離、定着に好影響を及ぼすことは、第5図C、D、E、Fを検討することによつて明らかである。

第5図、Gはアルミニウムの犠牲において、クロムの二重帯を定着したクロマトグラムで理想からいえば、下方Rf 0.1~0.2の範囲にわたるクロム〔III〕の定着帯が、全然現われないことが望ましい。

上記組成の展開剤に微量のオキシフルを加えておくと、進行中の展開剤先端附近に過クロム酸の青色帯を生ずるので、クロム(VI)の存在を操作中に認知することができておもしろい。

4. 結 論

(1) アルミニウムの認知には、そのオキシ塩の螢光による観察が、鋭敏であり且つ信頼で



第5図 第3族(鉄族)3金属塩のペーパー・クロマトグラフィによる分離実例

展 開 劑

	アセトン	酢酸 エチル	鹽酸	水	過酸化 水素水
A	100	—	10	—	—
B	〃	—	〃	—	—
C	50	50	3	—	—
D	〃	〃	〃	5	—
E	〃	〃	〃	5	—
F	〃	〃	〃	5	—
G	〃	〃	2.5	10	10

きる。(2) アルミニウムを除いた、鉄、クロム、マンガンの一斉分離を主体とした分析系統

と、(3) マンガンを除いた、アルミニウム、鉄、クロム三者の一斉分離に基づく分析系統の両者が考えられ、兩者共合理的に編むことができた。前者は紫外線設備を欠く実験室に適當と考えられる。

本研究に対して、終始懇篤な御指導を賜った大阪大学教授樋田龍太郎博士、ならびに御援助を賜った本学教授松山英太郎博士に深謝の意を表する。(8, 10, 1951報告)

一文 獻

- (1) 原沢四郎；化学の領域、5, 461 (1951)
- (2) 樋田、原沢；定性分析化学実験、(1949) 増進堂
- (3) F. H. Pollard, J. F. W. Mcomie; Nature 163, 292 (1949)
- (4) 後藤、柿田；日化. 63, 120 (1942)
- (5) 原沢四郎；日化. 72, 660 (1951)
- (6) 原沢四郎；本学報. 1, 82 (1950)
- (7) 原沢四郎；日化. 72, 614 (1951)
- 〃 原沢四郎；日化. 72, 660 (1951)
- (8) Gmeline；Handbuch der anorganischen Chemie, System No. 59, Fe[B], 309 (1929)
- (9) A. Lacourt, G. Sommereyns, E. Degeyndt, J. Baruck and J. Gillard; Nature, 163, 999 (1949)
- (10) G. H. Osborn, A. Jewsbury; Nature, 164, 443 (1949)
- (11) 原沢、坂本；日化中四支部第4常会講演、(昭和26年5月26日) 日化誌投稿中
- (12) 原沢、坂本；全上 日化誌投稿中 (第12報)

※本法とは無機ペーパークロマトグラフィを指す。(P.65)
 ※※ブタノール…ノルマルブタノールを指す(P.65)
 ※塩酸…単に塩酸という場合12n-HClを指す(P.66)

ペーパー・クロマトグラフィによる
 第4族金属の分析

原 澤 四 郎

1. 緒 言

六族分族法による第4族には、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛の4金属が数えられる。併し五族分族法ではこれを第3族に包含させてこれに鉄を加えた5金属を、第3族、鉄属として取扱っている。著者はこの何れにも通用でき

るように研究を進めた。これ等の金属に関しての散発的な報告はあるが、本族をまとめた充分な報告はない。著者はまづ性質が特に類似して、分離が最も困難と予想された、ニッケル及びコバルトの両金属について充分実験を進め、順次に亜鉛、マンガン、鉄を加えた5金属の一