

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

齊分離にまで進めた。鉄、マンガンについては、既に研究を充分重ねているので、その結果を利用し得た。これ等を適用して二つの分析系統を作製したので、これを報告する。

2. 実験の方法

装置、方法等は既述の通りである。ニッケル及びコバルト塩の定着、認知法は次のようにした。まずデメチル・グリオキシムのアルコール溶液を噴霧して、アンモニア・ガス中にさらすと、ニッケルはデメチル・グリオキシム塩の紅色に定着され、コバルトは帯褐黄色に呈色する。次に黄色硫化アンモンを噴霧すると、ニッケルのバンドは変色せず、コバルトのそれは茶褐色に強調され、その微量の認知も鋭敏になる。この方法で市販の硝酸コバルト中に含有される微量のニッケルが充分に検出できる。マンガンは後述する良好な展開条件でニッケルとコバルトの中間に落つくので、技術上の問題から上記の定着法を適用すると、前段の処理で暗褐色のバンドに定着される。恐らくは $MnO(OH)_2$ の生成によると考察される。このマンガン帯は黄色硫化アンモン噴霧で、完全に褪色するから、結果保存のためにはこの操作から遮蔽する必要がある。鉄塩は全じ条件下で、コバルトと亜鉛の中間に位置するから、この際はコバルトと同時に黄色硫化アンモンを噴霧するのが、手順がよい。この際鉄のバンドは明瞭な帯青黒色に定着され、微量も検出できる。ただこの色は放置により急速に褐色に変じ、色も淡くなる。亜鉛は上記4者に先んじて、最前線に進むから、他の4者の定着操作から、容易に遮蔽される。このものはデチゾンの四塩化炭素溶液処理によつて、紅色に定着される。この色はニッケル帯のそれと、ほとんど識別し難い程似ているが、定着の位置が5者の両端になるので、極めて都合がよい。この関係は第2図に明示されている。

さて上記5金属はその一斉分離も後述のように、相当デリケートな機構が考えられておもしろいが、定着法も銅族5金属の硫化水素による一斉定着とは反対に、有機試薬類の使い分け、処理の順序や定着の技巧等に細心の注意を要するので興味がある。且つ得られるクロマトグラムは、その名にふさわしい多彩、鮮明な色相に染め分けられる。

3. 実験の結果及び考察

実験〔1〕ニッケル、コバルト 両金属塩の分離に関する諸実験——各種の展開剤を用いて、両金属塩の移動率を調べた。両金属の性質の類似は、ほとんど大部分の展開剤に対して、近似した移動率を示す結果となり、換言すればほとんど分離に役立たない。数値的の記載を省略して、これ等の概略を第1表に示した。

第1表

番号	展開剤の種類	移動の状態	
		Ni 塩	Co 塩
1	ブタノール・塩酸系	僅かに動く	ニッケルと近似
2	ブタノール・硝酸系	全上	全上
3	酢酸エチル・塩酸系	全上	全上
4	メタノール・塩酸系	大きく移動する	ニッケルと近似
5	エタノール・塩酸系	移動するが(4)の場合より小さい	全上
6	醋酸	相当移動する	全上
7	醋酸・塩酸系	全上	全上
8	ピリジン又は同族の塩基	充分大きく移動	全上
9	アセトン・塩酸系	殆んど移動しない	相当大きく動く

(1) から (8) までの展開剤によつては、両金属塩の分離はほとんど見込みない。ただ (8) のピリジン又はピリジン同族塩基については、デメチル・グリオキシムと共用することによつて、後述のような結果を得た。

(9) のアセトン・塩酸系の展開剤は、最有望の見透しから、充分に検討を重ねることとした。

実験 (2) ピリジン又はその同族塩基と

デメチル・グリオキシムによる分離——ピリジン又はその同族は塩基であり、この環境で、ニッケルもコバルトもデメチル・グリオキシム塩をつくる。デメチル・グリオキシムはピリジン又はその同族塩基に溶解、ニッケルのデメチル・グリオキシム塩はほとんどこれに溶解せず、コバルトのそれはよく溶ける。

さてピリジン又はピリジン系塩基にあらかじめデメチルグリオキシムを溶かしたものを展開剤とし、両塩の混合試料を処理すると、ニッケルは特有の紅色に、コバルトは帯褐黄色に染め分けられ、前者は大部分固定し、一部移動するが、一端は原置線を離れない。後者は溶解して移動するので、展開過程中に各の存在を知ることが

できる。展開終了後既述の通り、黄色硫化アンモンで処理すると、コバルト塩の色は暗褐色に強調されるので、認知に好都合である。ピリジン塩基とジメチル・グリオキシムの性質とを巧妙に利用した方法で、両金属塩の検出はやゝ鋭敏に行われる。兩者共はつきりした帯状をなさず「流れる」という形容のふさわしい、乱れた模様を画くことと、ニッケル塩の極微量がコバルト塩の移動に伴われる恐れのあるのが欠点である。

もし試料に鉄が混在すると、このものは原置線に黄褐色の塩基性ピリジン塩として固定される。ニッケル塩は少し移動するので、その紅色によつて識別される。なお展開終了後の硫化アンモン処理によつて、鉄塩ははつきり黒変するから、ニッケル塩の紅色と識別は容易である。

この方法も興味はあるが、ニッケル、コバルト両金属塩の分離法としても、アセトン・塩酸系の展開剤を用いる方法に劣る。まして他金属の加つた場合は問題にならない。

実験 (3) アセトン・塩酸系展開剤による

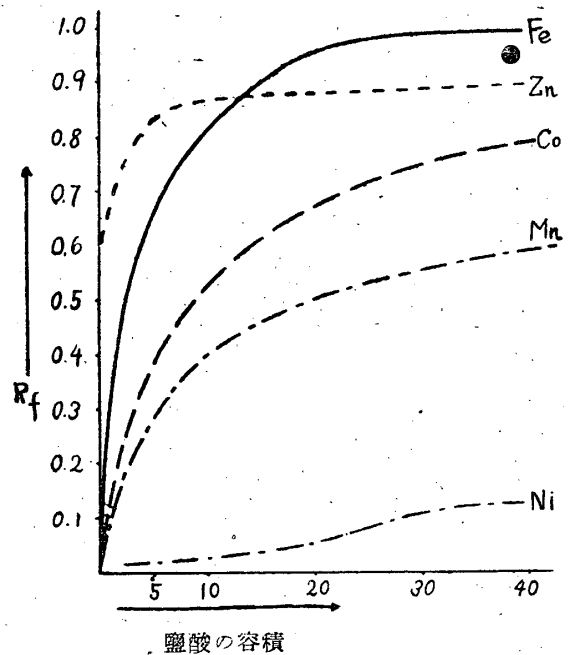
分離—アセトン・塩酸系の展開剤によるニッケル及びコバルトの分離は展開剤組成のかなり広い範囲にわたつて、急速に且つ容易に達せられる見透しがあつたので、詳細な検討を省略した。即ち主成分、アセトンに対する、活性成分、塩酸の容積比が、100:20~40程度ならばよい。

さて上記5金属の分離条件を決定するために実験した結果の総合が第1図である。縦軸に R_f 値を、横軸にアセトン100容に対する塩酸容を採つた。塩酸量の変化に伴う金属塩の R_f 値の変化を点綴したものである。

さて、鉄、コバルト、亜鉛の三金属塩は、それぞれ、塩酸錯塩、 $\text{HFeCl}_4^{(5)}$ 、 $\text{HCoCl}_5^{(6)}$ 、 $\text{HZnCl}_6^{(7)}$ 等の形で、アセトンにより移動され、マンガン塩は、加水イオン、 $\text{Mn}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ 、として移動すると考察される。ニッケルは殆んど移動しないが、塩酸容40辺で、 R_f 値が約0.1に近くなる。

次に展開剤の組成と5塩分離の関係を検討すると、塩酸容の相当広い範囲に分離適の点があるように見える。併し中心を点綴した形の曲線では、その上下に相当のバンドの拡りを考えね

ばならないし、組成によつて展開時間にも大差がある。実際のクロマトグラムと対照して、なるべく短時間に配置のよい、クロマトグラムを得るためには、図上の組成は次のように選ばれる、即ち鉄と亜鉛の曲線が交る点より左方で、5者の曲線に、充分なる間隔のある点、主成分100に対して、塩酸5~6(容積比)の附近が最適組成である。

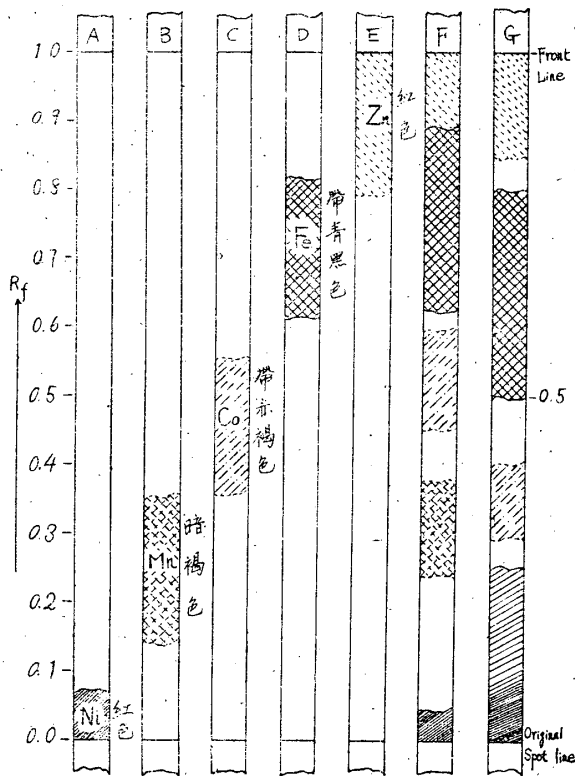


第1図 鉄、亜鉛等5金属塩の展開曲線
展開剤：〔アセトン、100容〕+鹽酸

鉄、亜鉛塩の曲線間に微妙な関係があるので、前報に於ける、鉄、マンガン、クロム三塩分離の場合と異つて、適切な組成範囲が限定され、細密な調整を必要とすることになる。

さて上記の展開剤で処理した、クロマトグラムの例を第2図に示した。A、B、C、D、Eはそれぞれ単一試料を、展開させた結果で、Fは塩化物混合試料に、一斉分離、及び定着を行つたものである。上方から亜鉛、鉄、コバルト、マンガン、ニッケルの順に並び、定着帯の色は、上から淡紅、帯青黒、帯赤褐、暗褐、紅の順序に類するクロマトグラフ的で対照が美しい。定着法はやゝ複雑だが、手順よくやると、相互の妨害もほとんど避けられる。

Gはマンガンを除いた4金属の硝酸塩の一斉分離で、ニッケルだけが原置線から引き続いた巾の広いバンドをつくつて、塩化物の場合と相



第2図 亜鉛、鉄等5金属塩のペーパー・クロマトグラフィによる分離実例

展開剤：アセトン100+鹽酸5~6 (容量比)
 A, B, C, D, E...塩化物を用いた比較試験
 F.....Zn, Mn, Co, Fe, Niの塩化物の一斉分離
 G.....Zn, Co, Fe, Niの硝酸塩の一斉分離

第2表

五族分族法、第三族(鉄族、アルミニウム族)の系統的処理法	
第2族金属の硫化物(砒素の硫化物を含む)を完全に濾別した濾液を煮沸して完全に H_2S を駆出し、過剰のアンモニア水を加え、生ずる水酸化物の沈澱は濾別することなく、充分に H_2S を通じ煮沸後2~3分間静置し、吸引濾別する。沈澱は1%の $(NH_4)_2S$ を含む水と純水で洗う。	
固相1 : $Al(OH)_3, Cr(OH)_3, ZnS, MnS, FeS, NiS, CoS$ 5~10mlのHClを加えて煮沸し黒色残渣があれば沸騰をとめて適量の $KClO_3$ を少しづつ投入してこれを溶解する。 5~10mlの水を加えて濾別し、更に溶液を10~20mlに稀め、 $NaOH$ を加えてアルカリ性となし、要あれば水で稀め、乾燥した Na_2O_2 を少量づつ注意して加える。2~3分間煮沸した後5~60mlにうすめて硬質濾紙を用いて吸引濾別する。	液相1 : 第4族以下を含む。 アルカリ土類及びアルカリ金属の分析に使用する。
固相2 : $MnO(OH)_2, Fe(OH)_3, Ni(OH)_2, Co(OH)_3, Zn(OH)_2$ (a) 沈澱を少量のHClに溶かし、溶液の微量を用いて 本法を適用し、5金属を一斉に分離検出 する。 (b) 殆んど蒸発乾涸に近く処理してHClを除き、少量の濃 HNO_3 に溶かし、適量の $KClO_3$ を投入処理し沈澱ができたら、アスベスト層で濾過する。	液相2 : $NaAlO_2, Na_2ZnO_2, NaCrO_4$ 現在研究中。
固相3 : MnO_2 常法又は 本法を適用確認 する。	液相3 : $FeCl_3, NiCl_2, CoCl_3, ZnCl_2$ 、 (a) 蒸発濃縮し、 本法を適用し4金属鹽を一斉に検出 する。 (b) 常法により分離確認する。

員は鉄以外の4金属と一致する。硫化物として分離されたものを、第3表、固相1、(1)に

当に異なるが、他塩のバンドは、そのRf値が塩化物のそれよりも、やゝ小さいだけである。これは展開剤中の活性成分である塩酸の割合が前述のように少いために考察される。

実験 (4) 本分離法を系統化するための試み

A. 五族分族法⁽¹⁾への適用について——第3族鉄族の一斉分離の基礎を実験的に充分検討して、第2表の分析系統を作製した。

第2表固相1を処理して、固相2に分離されたものが、第3族鉄族でちょうど上記の5金属と一致する。これ等は何れも溶解し易い水酸化物の形であるから、(a)に示すように簡単に取扱える。得られるクロマトグラムは第2図、Fのようになるはずである。

尚結果を確実にするためには、(b)に従つて二酸化マンガンを分離した後、液相3に本法を適用すれば、第2図、Gに近似したクロマトグラムを得て、マンガンを除く4者が一斉分離されて、(a)の結果を追試できる。前記の組成の展開剤は前進速度が大きいため、繰返しによる時間の損失は少なくてすむ。

B. 六族分族法⁽²⁾への適用について——第4族

従つて処理し、本法を適用4金属を一斉に分離検出する。

第 3 表

第4族(亜鉛族)の系統的処理	
第3族を分離した濾液は常法に従つて、アンモニア、アルカリ性で H_2S を通じ硫化物を沈澱せしめて濾過する。沈澱は $(NH_4)_2S$ を含む5% NH_4Cl で洗う。	
固相1 : NiS , CoS , MnS , $ZnS(I)$ 又は(2)による (1) 固相の一小部分を取り、王水又は HCl 及 $KClO_3$ で処理し、ほとんど蒸発乾涸せしめて、少量の水で稀める。硫黄を遊離したら濾過して棄てる。溶液の微量に対して 本法を適用し4金属を一齊に検出する。 (2) 固相の残部を $n-HCl$ で処理し、吸引濾別する。 $(NH_4)_2S$ と NH_4Cl を含む水で洗う。	液相1 : 第5~6族、醋酸酸性として蒸発濃縮し、 H_2S を駆出して第5族以下の検出に供する。
固相2 : NiS , CoS (1) 固相1の(1)と全様に処理して、 本法を適用し、2金属を全時に検出する。 (2) 残液に対し常法を適用できる。 (以下省略)	液相2 : Mn^{2+} , Zn^{2+} (1) 必要あれば濃縮して 本法を適用し両者を全時に検出する。 (2) 残液を常法により処理し、 MnO_2 を分離し、両者を別々に検出してもよい。 (以下省略)

さらに確実を欲する場合は、固相1、(2)に従つて、ニッケル、コバルト及びマンガン、亜鉛の二組に分け、各に本法を適用すれば、容易に4者一齊分離の結果を追試することができる。

※ 前報第3表でアルミニウム、鉄、クロムの一齊分離のため分離した二酸化マンガンは、溶解後、本表、固相1、(1)の溶液と合併処理すれば好都合である。本表に採用する展開剤組成も既述の通りでよい。

4. 結 論

(1) 組成範囲はかなりに厳密な調整を要するが、上記5金属の一齊分離は、アセトン・塩酸系展開剤によつて行われる。(2) 適当な組成は、アセトン：塩酸が100：5~6(容積比)である。(3) この組成は六族分族法の第4族、及び五族分族法の第3族、鉄族の操作に共通に適用される。

本研究に関して、終始懇篤なる指導を賜つた大阪大学教授樋田龍太郎博士に深謝し、坂本隆君の助力に謝意を表す。

※ マンガン塩を鋭敏に検出するには、アンモニア性硝酸銀溶液の噴霧による黒色帯の生成を利用するのがよい (P.71)

※ $FeCl_3 \cdot 4Py$, $2FeCl_3 \cdot 3Py$, $FeCl_2 \cdot OH \cdot 2Py$ 等? (P.72)

※※ 前報とは原沢、坂本、本学報、2, 65 (1951) を指すこととする。(P.72)

※※ 原沢、坂本; 本学報、2, 第3表(1951) 参照

— 文 献 —

- (1) A. A. Noyes; A Course of Introduction in the Qualitative Analysis of Inorganic Substances.
- (2) M. Lederer; Nature, 163, 598 (1949)
- (3) 原澤四郎; 日化, 72, 660 (1951)
原澤、坂本; 本学報, 2, 65 (1951)
- (4) 原澤四郎; 日化, 72, 236 (1951)
- (5) R. Abegg; Handbuch der Anorganischen Chemie. 2, Teil. B. 196 (1935)
- (6) 全上 3, Teil, 259 (1935)
- (7) Gmelin; Handbuch der Anorganischen Chemie, System No. 32, Zn, 175 (1924)
- (8) 原澤四郎; 日化, 72, 110 (1951)
- (9) 樋田、原澤; 定性分析化学実験 (1949) 増進堂