of zirconium, and Arsenazo III is added. The solution is made up to 25 ml and its absorbance is measured in a 1 cm cell at 665 m μ .

By this method 20 μ g of uranium can be determined

in the presence of 10 mg of thorium or 10 mg of zirconium. The effect of diverse ions has been studied.

(Received July 9, 1965)

テルル、セレン、クロムの薄層クロマトグラフィー

林 謙次郎，緒方 敏夫*

展開剤として、メチルイソブチルケトン (MIBK)、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、2*N* 塩酸飽和 *n*-ブタノール、アセトンを用い、酸化状態の異なるテルル、セレン、クロムの相互分離およびこれら元素間の分離、定性の可能性を検討した。MIBK、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチルにより酸化状態の異なるテルル、セレン、クロムの分離が可能であった。また、テルル (IV) の 6*N* 塩酸溶液およびテルル (IV) を 6*N* 塩酸溶液から MIBK に抽出したものを試料とし、MIBK またはアセトンで展開を試みた結果、2~3 の移動帯に分離された。塩酸溶液を水相に MIBK を有機相としたテルル (IV) の溶媒抽出系では、このことから少なくとも 2~3 のテルル (IV) の化学種が両相に存在していることを確かめた。

1 緒 言

薄層クロマトグラフ法は他の分離法に比較し、すぐれた点を多く有するところから、その応用範囲を広め、最近では無機物質にまでその方法が取り入れられ、多くの無機イオンの分離例が報告されている。有機溶媒として MIBK を用い、6*N* 塩酸溶液からテルル、セレン、クロムを抽出するとテルル (IV)、セレン (IV)、クロム (VI) はイオン会合錯体として高い抽出率^{1)~3)}を示すが、テルル (VI)、セレン (VI)、クロム (III) はまったく抽出されない。そこで、この MIBK その他の有機溶媒を展開剤として、薄層クロマトグラフ法ではまだ行なわれていないテルル、セレン、クロムの酸化状態の違いによる相互分離ならびにテルル (IV) とセレン (IV) の分離を試みた。

2 実 験

2.1 装 置

ヤマト科学製薄層クロマトグラフ装置。

2.2 展開剤および発色剤

展開剤には、MIBK、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、2*N* 塩酸飽和 *n*-ブタノール、アセトンを用いた。試薬

はすべて特級品を使用した。

呈色剤として、テルル、セレンには 6 価、4 価ともに塩化第一スズの 6*N* 塩酸溶液を用いた。テルルは焦げ茶色、セレンはだいたい色に呈色する。クロム (III) は 30% 過酸化水素水、5*N* 水酸化ナトリウム、ジフェニルカルバジドの 1% アルコール溶液、6*N* 塩酸の順に噴霧呈色させ、また、6 価クロムはジフェニルカルバジドの 1% アルコール溶液を直接噴霧する。

2.3 試料溶液

テルル (IV) 溶液：金属テルルを濃硝酸中で加熱溶解し、溶解後水浴上で蒸発乾固する。濃塩酸を加えてふたたび蒸発乾固、この操作を 3 回くり返し、硝酸イオンを完全に追い出したのち、その残さを 6*N* 塩酸に溶かした。濃度は還元重量法で規定した (0.32*F*)。

セレン (IV)、セレン (VI)、クロム (VI) の各溶液：亜セレン酸、セレン酸ナトリウム、クロム酸カリウムの一定量をひょう取、6*N* 塩酸に溶解し、0.1*F* 溶液を調製した。

クロム (III) 溶液：塩化第二クロムを 6*N* 塩酸に溶解、濃度はチオ硫酸ナトリウム滴定法によった (0.1*F*)。

セレン (VI)⁴⁾とクロム (VI) の溶液は塩酸濃度が高いために、保存中にその酸化状態が変化するので、実験のたびごとに新たに調製した。

* 北海道大学理学部化学科：札幌市北 10 条西 8 丁目

2.4 薄層プレートの作製

吸着剤はシリカゲルとし, ワコーゲル B-5, ワコーゲル B-0 (和光純薬製) の2種類を用いた. ワコーゲル B-0 は使用前に次のように精製した. すなわち, このシリカゲル 500 g に 6*N* 塩酸 1 l を加えて, ときどきかき混ぜる. 3~4 時間浸せきし, その上澄液を捨てたのち 6*N* 塩酸で3回, ついで蒸留水で洗浄した. ゲルと洗浄液の分離には速心分離法を用いた. 蒸留水による洗浄操作は洗浄液がメチルオレンジ中性になるまでくり返した. 洗浄後, ときどきかき混ぜ空気浴中で 120°C, 24 時間⁵⁾ 乾燥し, びん中に保存する.

これらのシリカゲルで2種類のプレートをつくった.

A: ワコーゲル B-5 20 g に蒸留水 35 ml を加えてよく練り, ガラス板に薄層を敷き, 10 分間風乾, さらに 120°C で1時間乾燥後, 乾燥箱中に移し, 室温まで冷却して使用する (以下, このプレートをプレートAとする).

B: ワコーゲル B-0 精製シリカゲル 20 g とギプス 1 g をよく混合し, 蒸留水 40 ml を加える. 以下, A と同様に操作する (プレートB).

2.5 展 開

試料は毛細管で, プレートの下から 3 cm のところに約 0.5 μ l 量をスポットし, あらかじめ展開剤蒸気で飽和させておいた展開 そうにたてかけ, 上昇法で展開する. 展開距離は 140 mm にした. 風乾後呈色操作を行なう.

3 結果および考察

3.1 プレート A による展開

Fig. 1 はプレート A を用いての各種展開剤による展開結果を示したもので, 各元素の動きは移動距離で表わした. Fig. 1 では各元素の移動帯を带状に統一してあるが, このプレートの場合は Fig. 3, (1), (3) に示されているような形態をもつものが多い. 展開剤が MIBK の場合, テルル (VI), セレン (VI), クロム (III) は原点から移動しないが, テルル (IV), セレン (IV), クロム (VI) では移動帯末端が原点より 5 mm 程度移動している. 移動距離は短い, 移動しないものとの差は非常に明りょうで, 両者の分離確認は容易である. 酢酸エチルの場合に, セレン (VI) が少し移動することを除いては, 酢酸エチル, 酢酸 *n*-ブチルを展開剤として, MIBK とほぼ似た傾向が得られる. これらの結果から, 上記展開剤を用いてテルル (IV)-テルル (VI), セレン (IV)-セレン (VI), クロム (III)-クロム (VI)

Fig. 1 Chromatograms of Te, Se and Cr ions on plate A

Developing solvents are, (a) MIBK, (b) Ethyl acetate, (c) *n*-Butyl acetate, (d) *n*-Butanol saturated with 2*N* HCl, (e) Acetone.

Plate A: Prepared with Wakogel B-5 (silica gel involved 5% gypsum for T.L.C.)

Plate B: Prepared with the mixture of 5% gypsum and 95% Wakogel B-0, treated with 6*N* HCl and dried in an oven at 120°C for 24 hrs.

の分離が予測され, また実際に, これら両者の混合試料について行なった実験結果では, それぞれの酸化状態では Fig. 1 と同様な移動距離を示し, 両者の分離確認ができた.

アセトンを展開剤に用いた場合はさきの三つの展開剤とはかなり異なる挙動を示している {Fig. 1, (e)}. この展開剤ではテルル (VI), セレン (VI), クロム (III) も動き, 全体に移動差があまりない. クロム (VI) の移動帯は非常に長くなっており, また移動帯の前端部ほど濃度が小さくなっている. アセトンでは各元素の移動差があまりないところから, 各元素の分離には不適当である.

2*N* 塩酸飽和 *n*-ブタノールでは, Fig. 1, (d) に示すように, テルル (IV), テルル (VI), セレン (IV), クロム (III) の移動距離が比較的大であるが, ペーパークロマトグラフ法の場合⁶⁾ (亜セレン酸および亜テルル酸として用いるので本法の化学種とは異なる) と同様, テルル (IV)-セレン (IV) の分離もできた. この場合, テルル (IV) は輪郭のぼやけた円形, セレン (IV) は三日月形の明りょうな輪郭の形態を示す. セレン (VI), クロム (VI) の呈色は認められなかった. セレン (VI) はどの展開剤でもなかなか判別しがたく, 呈色しても色

がうすかった。

各展開剤による展開時間は 40~70 分であるが、2*N* 塩酸飽和 *n*-ブタノールでは 3~4 時間を要し、薄層プレートをこう配 10° に傾斜させて展開しても 1 時間程度の短縮しかできなかった。

3.2 プレート B による展開

シリカゲルの精製は、シリカゲル中の不純物の影響を除去する目的もあるが、著者らは、精製の際の塩酸処理が薄層固定相の酸性度にかかりの影響を及ぼすと考え、この効果を確認する意味から行なった。

プレート B を用いた実験結果は Fig. 2 に示すとおりで、各元素の移動の状態は Fig. 1 の場合と類似している。しかしこの場合、各元素の移動距離が一般に長く、移動帯の形状も細長くなった。その結果、各移動帯の呈色はその中心部が濃く周辺部はどうすくなった。ただテルル (IV) のとき、MIBK 展開で得た移動帯は鮮明な輪郭を示した。また、アセトンではテルル (VI) の呈色は得られなかった。クロム (VI) については、Fig. 2, (b), (c), (d) の点線部に存在するクロムがジフェニルカルバジド溶液を噴霧するだけでは呈色せず、あらかじめ

Fig. 2 Chromatograms of Te, Se and Cr ions of plate B

Developing solvents are, (a) MIBK, (b) Ethyl acetate, (c) *n*-Butyl acetate, (d) *n*-Butanol saturated with 2*N* HCl, (e) Acetone.

× : No coloration. The broken lines show chromium which was reduced to trivalent state with developing solvent.

め酸化する必要があった。このことおよびクロム (III) とクロム (VI) の移動帯が一部分重なることから、展開中に展開剤によりクロム (VI) の一部またはすべてが還元されることがわかった。

プレート A ではテルル (IV)-セレン (IV) を 2*N* 塩酸飽和 *n*-ブタノールで分離できたが、プレート B ではほとんど移動差がなく、混合試料でも両者の分離はできず、展開時間も 2 倍以上を要した。

3.3 4 価テルルのいくつかの化学種の分離

展開時間の割合短いアセトンや MIBK を用いてテルル (IV) を展開すると、いずれのプレートを用いても二つの明確な移動帯に分かれることを確かめた (Fig. 3)。さらに 6*N* 塩酸溶液からテルル (IV) を MIBK に抽出したものを試料として、同様に操作したときのテルル (IV) の展開模様についても調べた {Fig. 3, (b)}。この場合にもテルル (IV) は 2~3 の移動帯に分かれた。これらの移動帯の分離は化学種の違いによるものと推察できるから、塩酸溶液からのテルル (IV) の MIBK による抽出では、水相および有機相に少なくとも 2~3 種のテルル (IV) の化学種が存在しているものと予想される。MIBK を用いた Fig. 3, (2), (b) の場合、三つの移動帯に分かれたこともあるが、その原因は現在不明である。

上記以外の展開溶媒を用いたときは、このようなテル

Fig. 3 Chromatograms of Te (IV) species using MIBK or acetone as developing solvent

(1) MIBK, plate A (2) MIBK, plate B
(3) Acetone, plate A (4) Acetone, plate B.

Samples are, a : Te(IV) in 6*N* HCl,
b : Te(IV) extracted into MIBK from 6*N* HCl.

ル (IV) の移動帯分離現象は認められなかった。

3.4 テルル, セレン, クロムの 移動距離に及ぼす 因子

シリカゲルを酸または塩基で前処理することにより, 固体の表面状態の酸性度が影響されると思われる。ワコーゲル B-5 20 g に 0.1N 塩酸または 0.1N 水酸化アンモニウム溶液 35 ml を加えて調製した薄層をさきと同様に乾燥し, テルル(IV), セレン(IV), クロム(VI) を MIBK を用いて展開したところ, 塩酸処理したものはプレート B と類似しており (プレート B に比べ移動距離やや小), 水酸化アンモニウム処理したものはプレート A と同じであった。プレート A を用いたとき, 展開剤の展開距離 100 mm 以上では, テルル (IV), セレン (IV), クロム (VI) の移動距離が, 展開距離を変化させても変化しないことを確かめた。

いっぽう, テルル (VI), セレン (IV), クロム (VI) の MIBK による抽出率は, 溶液の塩酸濃度の増加とともに増すことが知られている^{1)~3)}。これらのことより, 移動距離を支配する主要な原因は, 固定相表面の酸性度であると思われる。すなわち移動化学種が固定相への吸着, 脱着をくり返している過程で, しだいに有機溶媒に溶けない化学種に変化し, その変化の度合いは固定相の酸性度が低いものほど大であろう。したがって, 酸性度の低いと思われるプレート A ではその移動距離が小であり, また一定距離移動したのちは, 溶媒の展開距離をいくら大にしても, もはや移動しなくなるのであろう。

種々有益なご助言を賜りました神原富民, 西村雅吉両先生に感謝の意を表します。

(昭和40年3月, 日本化学会第18年会において発表)

文 献

- 1) 後藤秀弘, 柿田八千代: 日化, **79**, 1513 (1958).
- 2) 後藤秀弘, 柿田八千代: 同上, **79**, 1520 (1958).
- 3) Y. Uzumasa, K. Hayashi, S. Ito: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 301 (1963).
- 4) B. Blanko, P. Hudec, P. Mosna, I. Tougin: *Collection Czech. Chem. Commun.*, **28**, 3434 (1963).
- 5) 石川正幸, 原 昭二, 古谷 力, 中沢泰男編: “薄層クロマトグラフィー”, p. 207(1963), (南山堂).
- 6) 柴田村治: “ペーパークロマトグラフ法の実際”, p. 129 (1962), (共立出版).

☆

Thin-layer chromatography of tellurium, selenium, and chromium. Kenjiro HAYASHI and Toshio OGATA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo)

Separations and identifications of Te, Se, and Cr of different valencies were studied with two kinds of silica gel plates, using MIBK, ethylacetate, *n*-butylacetate, *n*-butanol saturated with 2N HCl, or acetone, as a developing solvent.

The use of MIBK, ethylacetate, and *n*-butylacetate resulted in good separations of Te(IV) from Te(VI), Se(IV) from Se(VI), and Cr(VI) from Cr(III) (Fig. 1 and 2), and Te(IV) was separated from Se(IV) by *n*-butanol (Fig. 1, d).

The chromatogram of Te(IV) in 6N HCl solution or in the MIBK extract from the 6N HCl solution appeared in two or three separated parts when it was developed by MIBK or acetone, and this fact suggests that two or more species of Te(IV) may exist in 6N HCl solution and in the MIBK extract from the 6N HCl solution.

(Received July 10, 1965)