

薄层色层在无机分析中的应用

III. 铈和钼及贵金属的分离*

胡之德 刘成立

(兰州大学化学系)

Seiler 曾作阳离子三、四组,碱金属,卤素,各种磷酸根,以及铜、钴、镍、铀和镓的分离及检定^[1]。作者亦曾研究钽、锆、钼、钨、铈和铀的分离^[2],吴孟炎曾作金、银、硒和碲的分离^[3],均获良好效果。本文报告用反相两种方式研究铈和钼及贵金属的薄层层析行为。铈和钼及贵金属分离良好。铈和钼分离后经光谱检查铈中无钼,钼中无铈。此外,还比较铈、钼的薄层与纸层析。

实 验 部 份

一、用具、试剂和方法

层析玻璃板: 2.5 (或 5) × 20 厘米。

硅胶的纯化和层析薄板的制备: 按前文^[2]进行。用作反相薄层层析的薄板以 20% (V/V) 磷酸三丁酯 (TBP) 苯溶液按前文^[4]处理。硅胶层厚度为 0.5 毫米。

离子试液: 除钼用 99% 金属钼粉配制外,余均用分析纯试剂配制。其浓度除钼为每毫升 2 毫克外,余均为每毫升 5 毫克。准确浓度按常法标定。铈、钼为饱和草酸溶液;贵金属为 2N 盐酸溶液。

显色剂: 铈、钼用新配的 20% 单宁酸显色;贵金属(除钼用硫脲饱和的浓盐酸显色外)用 10% 氯化亚锡显色。

固定相和展开剂: TBP 苯溶液及不同比例的 $\text{NH}_4\text{CNS}:\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{HCl}$ (W/V/V), 和不同浓度的盐酸。

层析方法: 在空气中用上行法或近水平法层析(用培养皿盛展开剂,旁边以任何实物以支撑层析板)。

二、实验结果及讨论

甲、铈、钼的反相薄层层析与反相纸层析的比较。层析的结果和条件见表 1 和 2。

由表 1 及 2 比较可见(1)铈、钼在薄层层析上的比移值几乎不受酸度的影响(在所实验的酸度条件下),而反相纸层析因酸度增高促使铈产生拖尾现象,这是因酸度增高致使部分的铈形成铈酸沉淀,但二者均能使铈、钼分离;(2)钼的色斑在薄层上比在纸上更为集中,这可能是由于硅胶的吸附所致;(3)铈在薄层上的比移值随草酸浓度的增大而有增加的趋势,但钼的比移值维持恒定。纸层析中则无显著差异;(4)薄层层析时间较纸层析为

* 一九六四年八月十七日收到。前篇见科学通报 1103 (1964)。光谱检查承地质部兰州中心实验室代作,特此致谢。

表 1 铌、钽的反相薄层层析*

温度 20—23℃; 薄板用 20% TBP 处理; 上行法;

展开剂移动距离约 13 厘米; 展开时间为二小时

展开剂组成** NH ₄ CNS(克):H ₃ C ₉ O ₄ (%):HCl(N) (W/V/V)	单独存在 R _f 值		混合时 R _f 值		分离后光谱 检查结果
	Nb	Ta	Nb	Ta	
1.5:15(10%):15(4)	0.64	0.01	0.64	0.02	铌中无钽, 钽中无铌 同 上 同 上
1.5:15(10%):15(8)	0.63	0.01	0.66	0.02	
1.5:15(10%):15(6)	0.80	0.01	0.82	0.02	
1.5:15(7.5%):15(6)	0.83	0.01	0.85	0.02	
1.5:15(5.0%):15(6)	0.66	0.01	0.66	0.02	
1.5:15(2.5%):15(6)	0.64	0.01	0.64	0.02	

表 2 铌、钽反相纸层析*

滤纸: 以 20% TBP 处理; 展开时间为三小时; 其余条件与表 1 同

展开剂组成** NH ₄ CNS(克):H ₃ C ₉ O ₄ (%):HCl(N) (W/V/V)	单独存在 R _f 值		混合时 R _f 值		分离后光谱 检查结果
	Nb	Ta	Nb	Ta	
1.5:15(10%):15(4)	0.84	0.0— 0.32	0.82	0.15	—
1.5:15(10%):15(6)	0.82	0.0— 0.15	0.84	0.13	铌中无钽, 钽中无铌
1.5:15(10%):15(8)	0.16— 0.77	0.0— 0.13	0.78	0.08	—
1.5:15(5%):15(6)	0.82	0.0— 0.15	0.84	0.13	铌中无钽, 钽中无铌

* 展开前已用 20% TBP 苯处理好的薄板和纸条, 应预先于原点附近 (长度约 3 厘米) 浸涂新配的 20% 单宁酸水溶液, 然后置试液于原点, 进行层析。

** 括号中的数字表示浓度或单位。

短; (5) 经光谱检查薄层层析与纸层析分离的结果均铌中无钽, 钽中无铌, 表明分离均良好; (6) 在我们的实验条件下, 薄层层析与纸层析的比移值虽有差异, 但其顺序和层析行为相似, 这可能是由于铌、钽分离的机构相似所致。

乙、贵金属的反相薄层层析分离——TBP-HCl 体系的结果见表 3。

表 3 贵金属的反相薄层层析†

条件与表 1 同

展开剂组成	单独存在 R _f 值							某些离子的混合分离			
	Rh	Ru	Pd	Os	Pt	Ir	Au	Rh	Ru	Pd	Au
1NHCl	0.76— 1.0	0.0— 0.58	0.0— 0.91	0.0— 0.18	0.0— 0.77	0.20; 0.97	0.00	—	—	—	—
2NHCl	0.88— 1.0	0.07— 0.33	0.45— 0.65	0.0— 0.41	0.0— 0.30	0.20; 1.0	0.00	0.95— 1.0	0.18— 0.43	0.70— 0.84	0.00

† 薄板用 20% TBP 苯溶液处理、干后, 于原点放试液之前以 1 滴相同浓度的展开剂润湿后, 再加试液进行层析。

由表 3 可见, 1N 盐酸作展开剂不好, 仅铑、钌 (或金) 能分离, 其他离子多有拖尾现象, 钽出现双斑。2N 盐酸作展开剂分离较好, 可使铑、钌、钽和金分离, 色斑亦较 1N 盐酸

集中。

参 考 文 献

- [1] H. Seiler, *et al.*, *Helv. Chim. Acta* **43**, 1939 (1960); **44**, 939, 941, 1282, 1753 (1961); **45**, 381 (1962).
- [2] 胡之德, 科学通报 No. 9, 63 (1963); 兰州大学学报(自然科学版) No. 1, 44 (1964).
- [3] 吴孟炎, 兰州大学学报(自然科学版) No. 1, 57 (1964).
- [4] 胡之德、谢秀君, 化学通报 No. 5, 56 (1963).

APPLICATION OF THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY IN INORGANIC ANALYSIS

III. SEPARATION OF NIOBIUM AND TANTALUM, AND NOBLE METALS

HU ZHI-TEI AND LIU CHENG-LI

(Department of Chemistry, Lanchow University)

ABSTRACT

The separation of niobium and tantalum and of noble metals by reversed-phase thin-layer chromatography has been studied. It is carried out on silica gel layers of 0.5 mm thickness supported by glass plates. Before chromatography, the silica gel layer as well as the paper strips are treated with 20 per cent tributyl phosphate benzene solution.

Niobium can be separated from tantalum by reversed-phase paper chromatography and thin-layer chromatography both with ammonium thiocyanate: 10% oxalic acid: 6 *N* hydrochloric acid (1.5:15:15; *W/V/V*) as the mobile phase. The R_f value for niobium and tantalum is 0.84 and 0.13 respectively with the former technique, and 0.82 and 0.02, by the latter.

Rhodium-ruthenium-palladium-gold mixtures can be separated from one another also by reversed-phase thin-layer chromatography with 2 *N* hydrochloric acid as eluent. The R_f value for the metals mentioned is 0.95—1.0, 0.18—0.43, 0.70—0.84, and 0.00 respectively.