

残滓より燐ウオルフラム酸の回収に就て

教授 農學博士 吉村清尙

助教授 農學得業士 足立彌八

通常アルカロイドの研究に當り燐ウオルフラム酸を以て有機鹽基類を沈澱せしめこれを苛性バリタを以て處理分解し遊離鹽基となすを法とす。而してこの際使用せる燐ウオルフラム酸の大部分はバリウム鹽類となりて殘留するが故に適當の方法を以てせばこの殘滓より高價なる燐ウオルフラム酸を回収するを得べきや必せり。然るにこれが回収法に就ては未だ詳細なる記載あるを知らず。仍て余輩は最初殘滓(燐ウオルフラム酸のバリウム鹽類の外に多量の水酸化バリウム・炭酸バリウム・硫酸バリウム等を混ず)を單に硫酸を以て處理してバリウムを除去するときは容易に燐ウオルフラム酸を得るならんと豫想し硫酸にて處理後の母液を低壓の下に蒸發濃厚ならしめたるに多少鹽基を沈澱せしむべき力ある溶液を得たれども其收量極めて少なかりき。これ蓋し右の操作中に遊離せられたる燐ウオルフラム酸が分解變化するに由るものなるべし。余輩は再三同様の試験を反覆施行したる後右の方法によりて燐ウオルフラム酸を直接分離回収する見込なきことを確め更に進んで先づ殘滓より三酸化ウオルフラム酸を製し次にこれを曹達鹽に轉化せしめ然る後ウインタースタイン(Winterstein)氏法に依り

て燐ウオルフラム酸を製することに成功せり。今左に其方法の概要を述べん。

(一)三酸化ウオルフラム酸(WO_3)の製法

供試残滓を良く粉碎しこれに無水炭酸曹達と無水炭酸加里との等量を混和せるもの約其半量を加へ良く混和せしめたる後素焼の鍋普通の蒸發皿を使用し得るも一回の使用によりて破損し再び用ふべからざるに至るを以て低廉なる素焼鍋を用ふるを便利なりとす)に入れマッフル爐中にて強熱するときは漸次熔融するに至るが故に直に火を去り漸次放冷せしむれば金屬光澤を有する灰色の固塊となる。茲に於て該固塊を容器と共に粉碎し(出來得る丈け素爐鍋の破片を除去するを可とす)熱湯を以て浸出すること數回にして全浸出液を集むれば藍色の液を得べし。但最後一兩回の浸出液は稀薄なるが故に蒸發濃厚ならしめたる後他液と混合すべし。次に其濾液を沸騰しつゝある強硝酸中に徐々に注入するときは黄色の沈澱を得べし。この際混合液藍色を呈するに至らば濾液の注入を止め更に新なる強硝酸を使用すべし。

斯くして得たる黄色の沈澱は數回稀薄の硝酸を以て傾瀉洗滌したる後濾紙上に集め更に粘土板に塗布し硝酸を吸收せしむべし。此際硝酸を全然除去すること難きが故に粘土板上の沈澱を蒸發皿に採り砂皿上にて徐々に乾燥するときは硝酸の大部分は逸散するを以て鮮黄色の三酸化ウオルフラム酸を得べし。

(二)ウオルフラム酸曹達(NH_4WO_4)の製法

前述の方法によりて得たる三酸化ウオルフラム酸を温湯を以て溶解しこれに計算當量の苛性

曹達(100瓦の WO_3 に對し三八・八七瓦の NH_4OH を要す)加へ加熱するときは透明の液となる。

前述の方法によりて得たる三酸化ウオルフラム酸を温湯を以て溶解しこれに計算當量の苛性

曹達(一〇〇瓦の MgO に對し三八八七瓦の NaOH を要す)加へ加熱するときは透明の液となる。其の際不純物を止むるときはこれを濾過し濾液を蒸發濃厚ならしめたる後放冷すべし。然るときは漸次白色の沈澱を折出すべし。該沈澱を濾紙上に集め酒精を以て洗滌したる後乾燥せば白色の重きウオルフラム酸曹達を得べし。

(三) 燐ウオルフラム酸の製法

ウインタースタイン氏法によりてウオルフラム酸曹達より燐ウオルフラム酸を調製すること左の如し。

四〇〇瓦のウオルフラム酸曹達を四〇〇瓦の温湯に溶解せしめ(濃厚なる乳白色の液を得べし)是に一〇〇瓦の良く粉末となせる結晶燐酸曹達を加へ沸騰せしめたるに透明なる液となりたり。該溶液の尙温くしてアルカリ反應を呈せる間に硫酸(等分容の水を以て稀薄せるもの)を注意して加へ微酸性となしたる後蒸發して液面に薄膜を形成するに至らしめ放冷せしに數時間の後に該皮膜は消失したり。斯くして廿四時間放置せしに硫酸曹達の結晶多量に析出して液面を被ふに至れり。仍て固結せる結晶を破壊して母液を濾過せしに比重二・〇以上の濾液を得たりしを以て水を加へて恰も二・〇の比重を有する如くに稀薄せしに約三〇〇瓦に達したり。この濃厚液を大形の分離濾斗に移し二倍容のエーテルを加へ良く振盪し冷却したる後約七〇%の硫酸を滴加したるに最初全液乳糜狀の液となりしも永く冷所に放置せしに漸次鮮黄色を呈せる燐ウオルフラム酸のエーテル溶液が油狀となりて沈降するを認めたり故にこの油滴を分離して更に硫酸の少量を加へて前の如く處理せるに再び油狀物を得た

り。更に同一の方法を反覆して油狀物の最早分離せざるに至るまでこの操作を行へり。余輩は上記の方法によりて四〇〇瓦のウォルフラム酸曹達より約三〇〇瓦の油狀液を得たり。この油狀液はエーテルを蒸發し去り水に溶解するときは鹽基の沈澱劑として使用し得べし。されど油狀液より結晶燐ウォルフラム酸を得んには油狀液を尙一回エーテルを以て振盪し湯浴上にて蒸氣を通じてエーテルを去りこれに鹽素瓦斯を通じて液が鮮黄色を呈するに至りたる後放冷すれば漸次燐ウォルフラム酸の結晶析出すべし。

アルカロイドの研究に際し燐ウォルフラム酸の沈澱の濾液中にも猶多量の燐ウォルフラム酸を含有せるが故にこの濾液より燐ウォルフラム酸を回收するを得べし。其法は濾液に苛性バリタの溶液を加へ燐ウォルフラム酸バリウムとして沈澱せしめ該沈澱を上叙の手續によりて處理すれば可なり。(大正四年十一月記)