する方法を提案した。此の方法は P. V. C. の分解過程における脱塩酸の定量に簡便に適用することができ、従って熱安定性試験分解状況の研究等に用いて適当であると考えられると共に、P. V. C. 中の全塩素の定量にも一貫して用いることができる。特殊な試薬器具実験設備を要せず、同時に多数の試料を簡単正確に分析出来るので、工場における品質管理等にも用い得ると考える。

終りに本研究に当り、懇切な御指導を賜った京都大学教授石橋雅義先生、大日電線研究部長山田哲三氏、及び本研究の一部につき熱心に協力された本学化学教室助手

松本延造君に厚く感謝する。

文 献

- 1) 井本：化学，8，214 (1953).
- 2) 吉田：“続・塩化ビニル樹脂の諸問題” 1, (1952).
- 3) A. S. T. M. D 793—44 T.
- 4) 水谷，小林，藤井：高分子化学，8，175 (1951).
- 5) 井本，大津：工化，56，615 (1953).
- 6) 山田，山本：ゴム協会誌，24，40 (1951).
- 7) A. Tribot, R. Simson: C. A., 4091 (1948).

(日本女子大学*) (昭和29年5月8日受理)

電 気 ク ロ マ ト グ ラ フ 法 (第5報)

錯イオン形成による無機陽イオンの分離

牧 正 文

Electrochromatography. V.

MASAFUMI MAKI

(Japan Women's University)

Separation of Inorganic Cations by the Formation of Complex Ions.

1. Complex ions by using the Solution of Ethylenediamine-NH₄ tartrate.
2. Complex ions by using the Solution of Triethanolamine-NH₄ tartrate.
3. Complex ions by using the Solution of Na₄P₂O₇.

In part IV separation of cations were reported by complex forming with NH₄OH-NH₄ tartrate solution, some ions (seemed to form ammine complex ions) migrated to the anode side and others (seemed to form tartrate complex ions) to the cathode side, in this way mixed ions were separated in two ways from original point.

In the same way, results were reported where ethylenediamine and triethanolamine were used instead of NH₄OH in this part.

Another method of separation of cations to be reported in the same time is the one which using the change of stability of complex ions prepared by Na₄P₂O₇ solution with pH of the solution varies according to the ion. That is, in acidic side some ions forming complex ions with Na₄P₂O₇ migrated to the anode side and others which unable to form complex ions to the cathode side, in this way mixed ions were separated in two ways as the first method. (Received, May 8, 1954)

1. Ethylenediamine-NH₄ tartrate 溶液による錯イオン形成による分離
2. Triethanolamine-NH₄ tartrate 溶液による錯イオン形成による分離

さきに電気クロマトグラフ法第4報¹⁾として、NH₄OH-NH₄ tartrate 溶液によって混合陽イオンの錯塩を形成せしめると、錯基が正に帯電する錯塩(アミン錯塩と推定)と錯基が負に帯電する錯塩(酒石酸錯塩と推定)とが生じ、混合陽イオンを濾紙の原点を中心として、陽陰両極に分離し得、極めて分離能が増大して、いわゆる電気クロマトグラフ法の特徴を発揮することができることをのべた。本報においては、これと同じ目的でNH₄OHの代りにEthylenediamineおよびTriethanolamineを用いて陽イオンの分離をおこない、それぞれ異った分離状況を得たので報告する。

実験方法

* 東京都文京区高田豊川町

第4報の場合とはほぼ同じである。両極液にはそれぞれ0.11 M Ethylenediamine—0.1 M NH₄ tartrateあるいは0.1 M Triethanolamine—0.1 M NH₄ tartrate水溶液 150 cc 宛を用いる。

試料としては、各イオン1個当たりについて、0.05 Mの試料陽イオン溶液 0.25 cc に上記の溶液 1cc を加えて錯塩を形成せしめ、これより0.01 cc をとって上記同溶液を飽和せしめた濾紙の原点に附着せしめ、200 Volt で4時間移動させる。

0.11 M Ethylenediamine—0.1 M NH₄ tartrate 溶液による分離

通常の定性分析の属ごとに第1～第5属のイオンの分離をおこなった。そのうちの数例について、濾紙上での分離状況をしめすと第1～3図の如くである。各単独イオンの移動度を全イオンについてまとめて図示すると第4図の如くなる。

図の解説

第 1 図 No. 123 実験温度 9.2~10.5°C 電流 6.0~9.0mA 顕色 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

第 2 図 No. 117 実験温度 16.2~16.5°C 電流 4.3~7.0mA 顕色 Ni Dimethylglyoxime NH_3 ; Co $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
Mn Diphenylcarbazide, NH_3 ; Zn Dithizon

第 3 図 No. 124 実験温度 7.0~11.8°C, 電流 6.0~9.8mA 顕色 Ca, Mg Alizarin in Alcohol, NH_3
Ba, Sr Na-Rhodizonate

第 4 図

0.11 M Ethylenediamine-0.1 M NH_4 tartrate による各単独イオンの移動度 (各属の平均実験温度 $13 \pm 3.5^\circ\text{C}$)

第 4 報¹⁾ では NH_4OH に対して NH_4 tartrate のモル比を変えた場合に各イオンの分離状況を変化し得るこ

この場合は錯基が正に帯電する Ethylenediamine の錯塩と、負に帯電する酒石酸錯塩とが形成されると考えられるが、第 4 報¹⁾ の $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4$ tartrate の場合と比較して、第 1 属の Ag^+ , Hg^{2+} の順序が逆になっており、第 2 属では、本報では Cu^{2+} が正に帯電する錯イオンとなって陰極に向って大きく移動し、第 4 属の Ni^{2+} も同じく陰極に大きく移動している点等が特に著しく異っている。この方法は各属のイオンの分離法としては、特に第 1 属、第 5 属の分離に適している。

Ethylenediamine と NH_4 tartrate のモル比を変化させた場合のイオンの移動度に対する影響

とをのべたが、Ethylenediamine- NH_4 tartrate の場合においても相互にその一方の成分を変化させて、イオンの移動度に及ぼす影響を調べた。すなわち Ethylenediamine を 0.22 M で一定とし、 NH_4 -tartrate を変化させた場合と、 NH_4 -tartrate を 0.1 M で一定にして

第 5 図

Ethylenediamine/ NH_4 tartrate の Mol 比を変えたときのイオンの移動度の変化 (200V, 4hr; 平均実験温度 $15 \pm 1.5^\circ\text{C}$)

○印 Ethylenediamine を 0.22 M に一定

●印 NH_4 tartrate を 0.1 M に一定

Ethylenediamine 量を変化させた場合について、 Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} の移動度変化を調べた。Ethy-

* 第 4 報の場合と同じ意味で Hg_2^{2+} の代りに使用

③ ① ② ④ ⑤ ⑦

第 6 図 No. 133

④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧

第 7 図 No. 129

② ③ ① ⑦ ⑤

図 8 図 No. 132

③ ② ① ⑥ ⑦

第 9 図 No. 130

No133 実験温度 16.7~15.9°C, 電流 8.8~12.3mA

No129 実験温度 11.6~17.5°C 電流 7.4~12.5mA

No132 実験温度 17.2~16.5°C 電流 8.8~12.3mA

No130 実験温度 11.5~16.5°C 電流 6.0~11.0mA

顯色 (NH₄)₂S

顯色 ④~⑦ (NH₄)₂S; ⑧ Diphenylcarbazide, NH₃

顯色 As, Sb (NH₄)₂S Sn AlizarinS, NH₃

顯色 Al, Fe AlizarinS, NH₃; CrO₄ そのままで着色

lendiamine と NH₄ tartrate のモル比の変化に対するイオンの移動度の変化は第5図の如くである。(図中モル比0の点は 0.1 M NH₄ tartrate のみ, ∞ の点は Ethylenediamine のみの場合をしめす) 概してEthylenediamine 量を変化させた方が, イオン相互の移動度の変化が大きいように見受けられる。すなわちイオンの分離状況を変化させるには Ethylenediamine の方を変えた方が効果的と考える。

0.1 M Triethanolamine—0.1M NH₄ tartrate 溶液による分離

Ethylenediamine-NH₄ tartrate の場合と同じように各属のイオンについて分離をおこなった。例として, 第1属, 第2属, 第3属の濾紙上の分離状況を第6~9図にしめす。なお各単独イオンの移動度をまとめて第10図にしめす。第10図からわかるように負に帯電する錯イオンが Ethylenediamine-NH₄ tartrate の場合より多くなっていることがわかる。

第 10 図

0.1 M-Triethanolamine-0.1 M NH₄ tartrate による各単独イオンの移動度 (各属の平均実験温度 15.5±1.5°C)

この方法は特に第1属, 第2属および第3属のイオンの分離に適している。

総 括

Ethylenediamine-NH₄ tartrate, Triethanolamine-NH₄ tartrate による陽イオンの分離をおこない, 各

属のイオンの分離には, 第4報¹⁾の場合に比較して, 第5属の分離には, Ethylenediamine-NH₄ tartrate による方法が As⁺⁺⁺, Sb⁺⁺⁺, Sn⁺⁺ 及び第3属の分離には Triethanolamine-NH₄ tartrate による方法の方がすぐれている。しかしながら第4属のイオンの分離には第4報¹⁾の NH₄OH-NH₄ tartrate による方法の方がよい。

なお本報の2つの方法は第4報¹⁾の方法とはそれぞれ異なる分離状況を得ているから, 任意の混合イオンの分離に対してこれらの方法の内から最も適当な方法を見出すことができよう。

Ethylenediamine と NH₄ tartrate の比即ち 2成分の比を変えることによって分離状況を変化し得ることは第4報¹⁾の場合と同様である。

3. 磷酸溶液による錯イオン形成による分離 Na₄P₂O₇ による分離

第4報¹⁾及び本報において前述 1, 2 の方法は, いずれも混合陽イオンについて, あるものは錯基が正に帯電するアムミン錯塩を, 他のものは錯基が負に帯電する酒石酸錯塩を形成せしめて, 混合イオンを濾紙の原点を中心として陽, 陰両極に分離したが, ここにのべる方法はつぎのような考え方から出発した新しい方法である。すなわち混合陽イオンについて, その1部のものを錯基が負に帯電する錯塩を形成せしめ, 他は陽イオンのまま残して, イオンを陽, 陰両極に大きく分離せんとするものである。

この目的のためには, 中性乃至酸性で錯塩をつくる試薬が適当と考えた。なおその錯塩はあまり安定すぎると顯色が困難になるから, 顯色可能な程度の適当なる安定度をもった錯塩でなければならない。この目的のために1例として Na₄P₂O₇ を考えた。Na₄P₂O₇ 水溶液単独で用いるときはアルカリ土類に属するイオン迄錯塩をつくるが, その錯イオンの移動距離がイオンによって相互に余り異ならぬため分離目的には適さない。しかしながらこれに酸を加えて pH を下げてゆくと, 各イオンの錯塩の安定性が, イオンが異ると変化するであらうと考えた。これを調べるために, Ni⁺⁺, Co⁺⁺, Zn⁺⁺, Cd⁺⁺,

Cu^{++} の5イオンを試験用試料として、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ に対して塩酸を種々の割合に添加してつくった pH の異なる種々の溶液をそれぞれ飽和させた濾紙に附着せしめて溶液の pH 変化によるイオンの移動度の変化を測定した。

実験方法

第4報¹⁾ の場合とはほぼ同様であるが、各イオン1個当りにつき、0.05 M の各試料イオン溶液 0.5 cc に 0.0375 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 400 cc に 2N HCl を種々の割合に添加して pH を 1.6₀~10.7 の間で5種類に変化させた各種の pH の溶液をそれぞれ 1 cc 宛加え、その中から、0.02 cc をとって、同溶液で飽和させた濾紙の中央部にある原点に附着せしめ 200 Volt で4時間移動させた。なお極液には同溶液 150 cc 宛用い、電極として白金線を用いた。

実験結果および考察

極液の pH 変化によるイオンの移動状況の変化は第11図の如くで、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液のみ (pH 10.7) の場合には各イオンはほとんど同じ移動度をしめし分離し難いが、pH が下るにつれて予想の如く各イオンは次第に分離されてくることわかる。図におけるイオンでは pH 2.5~pH 5 の間でもっとも分離度が大きくなっている。

この例にみる如く、pH を変化させることによって、そのイオンの分離にもつとも適当な点を求め得ると考える。

この方法を用いて普通の定性分析の属について、イオンの分離をおこなった例を第12図、 As^{+++} , Sb^{+++} , Sn^{++} の分離 (pH 2.4)、第13図 Al^{+++} , Fe^{+++} , CrO_4^{--} の分離 (pH 2.4)、第14図 Ca^{++} , Ba^{++} , Sr^{++} , Mg^{++} の分離 (pH 3.2) にしめす。かくの如く普通のクロマトグラフでは分離困難なる Sb^{+++} , Sn^{++} ; Al^{+++} , Fe^{+++} , CrO_4^{--} が容易にこの方法で分離された。

第11図

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ に対する HCl 添加量により pH を変化させたときのイオンの移動度の変化平均実験温度
No 157 26.5°C; No 15, 155 15619±2°C;
No 4145 24.9°C

第12図 No. 160

第13図 No. 160

第14図 No. 159

第15図 No. 162

No 160	pH 2.4	実験温度	18.0°C (開始時)	電流	10~19 mA
		顕色	As, Sb $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; Sn Alizarin S, NH_3		
No 160	pH 2.4	実験温度	18.0°C (開始時)	電流	10~19 mA
		顕色	Al, Fe Alizarin S, NH_3 ; CrO_4 そのままで着色		
No 159	pH 3.2	実験温度	18.5~27.2°C	電流	6.5~31 mA
		顕色	Ca Alizarin S, NH_3 ; Ba, Sr Na-Rhodizonate		
No 162	pH 2.5	実験温度	20.6~26.0°C	電流	22~29 mA
		顕色	Ba Na-Rhodizonate; Bi, Fe, As, Sb, Cd $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; Al Alizarin S, NH_3 ; Cu ルベアン水素水, NH_3		

また定性分析の間属にまたがる任意の混合イオンの分離例を第 15 図 (pH 2.5) にしめす。以上イオンの分離例でみられるように、混合してもイオンの移動度は単独の場合と余り異ならぬから、一般に単独イオンの移動度の異なるものは、その pH において分離し得ると考えられる。

総 括

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液に塩酸を添加した種々の pH の溶液を極液とし、同液で飽和せられた濾紙上に、試験用の試料として Ni^{++} , Co^{++} , Zn^{++} , Cu^{++} , Cd^{++} を附着せしめて極液の pH 変化による各イオンの移動度変化を調べた。 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液単独では、各イオン相互の移動度は変らないが、塩酸を加えて pH をさげるに従ってイオン毎に錯塩の安定性が変化して、あるイオンは錯イオンを形成して陽極側に移動し、他は錯イオンを形成しなくなって（厳密には錯イオンの安定度が小となる）陰極側に移動し、イオン群を陽陰両極に分離し得て、分離度が極めて大きくなる。酸性度が更に大きくなると、すべてのイオンは陰極側に移動する。

したがって一般にある混合イオンを分離するには、その分離にもつとも適当な pH を求めればよい。1 例として、pH 2.4 において As^{+++} , Sb^{+++} , Sn^{++} ; Al^{+++} , Fe^{+++} , CrO_4^{--} 及び pH 3.2 において Ca^{++} , Ba^{++} (Sr^{++}), Mg^{++} が極めて良く分離された。

本法は $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ はアルカリ土類に属するイオンまで錯塩形成能力があるから、アルカリ土類のイオンを含めた広範囲のイオンの移動状況を変化せしめ得る興味ある分離法と考える。

第 4 報¹⁾ 及び本報に錯塩形成による多種多様の分離法をあげたが、 Ba^{++} , Sr^{++} の相互の分離を除いては主なる陽イオン 20 余種 (CrO_4^{--} は例外) 相互の分離が可能になった。(昭 29. 4. 3 日本化学会年会講演)

本研究に御指導、御助言を載いた東京工業大学教授植村琢生先生、同岩崎岩次先生、金沢大学助教授柴田村治氏に厚く感謝致します。

文 献

- 1) 牧：分析化学，3，393 (1954)。

(東京薬科大学女子部*) (昭和 29 年 5 月 25 日受理)

臭素酸塩のマンガン塩による確認法について

深間内 久雄・小幡 幸子

Detection of Bromate Ion by Use of Manganese Salts

HISAO FUKAMAUCHI and SACHIKO OBATA

(Women's Division, Tokyo College of Pharmacy)

It is generally described that the reaction of manganese salts with bromic acid is a confirming test for bromate ion in the presence of chlorate. This is based on the reports of Vitali¹⁾ and Monnier²⁾, according to which manganous salts are oxidized to manganic salts or manganese dioxide by bromic acid, but not by chloric acid. In order to examine the above statement, experiments have been carried out and found that manganese salts are also oxidized by chloric acid; as a result, for identification of bromate ion by the reaction of manganese salts, it is necessary to detect the bromine produced by this reaction. The limit of detection of bromate ion by this method is 13 γ /0.25 cc, and the limit of concentration is 1/20000; the sensitivity is better than that given by Feigl³⁾.

(Received May 25, 1954)

I 緒 言

臭素酸とマンガン塩の反応は、塩素酸イオンの共存における臭素酸イオンの検出反応として一般に記載されている。これは Vitali¹⁾ 及び Monnier²⁾ により、第一マンガンは臭素酸により酸化されて第二マンガン乃至二酸化マンガンとなるが、塩素酸によってはこの反応が行われずと報告されていることに基く。筆者等はこの記載に疑問を持ち次の実験を行い、第一マンガンが塩素酸によっても酸化されることを確め、臭素酸塩をマンガン塩の反応によって塩素酸塩と判別して確認するには、反応によって生ずる臭素の検出を必要とすることを明かにした。

II マンガン塩による臭素酸の確認限度

Feigl³⁾ によれば、硫酸・性硫酸マンガン溶液に臭素酸塩を加えて加熱した後、ベンジジン及び酢酸ソーダを加

える方法により、確認限度： KBrO_3 40 γ ，限界濃度： KBrO_3 1/2500 である。マイクロ試験管を用い、精製した臭素酸ナトリウム溶液についてこの確認法を再検討すると次の結果を得る。なお硝酸・性硝酸マンガン溶液を試薬とする方法についても検べた。

NaBrO_3 5 滴 + 10% H_2SO_4 1 滴 + 10% MnSO_4 1 滴 →
加熱 → 黒褐色，+ ベンジジン酢酸溶液 + 酢酸
ナトリウム固体小粒 → 青色

確認限度： BrO_3^- 13 γ /0.25 cc

限界濃度： BrO_3^- 1/20000

NaBrO_3 5 滴 + 25% HNO_3 1 滴 + 10% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 1 滴 →
加熱 → 黒褐色，+ ベンジジン酢酸溶液 + 酢酸
ナトリウム固体小粒 → 青色

確認限度： BrO_3^- 13 γ /0.25 cc

* 東京都台東区上野桜木町