ような割合に2の基礎液と混合し、予め陽極水銀を入れた電解瓶に移し、 N_2 gas、(または H_2 gas) を30分間通じ溶存する O_2 を除き、常法により 0~-1.8 Volts 間のポーラログラムを撮り、作図は最大曲率法にて行う。

5. 試料の分析

試料 100 mg を 1. a の緩衝液に溶解、50 cc に fill up し其の 1.0 cc に2の基礎液 9.0 cc を加え、予め陽極水銀を入れた電解瓶に移し、以下は Calibration curve の作製と同じ様にしてポーラログラムを求め、其の波高より Calibration curve を使用して純度を求める。

VII 正確度および精度

前述の分析法* にて純品(100%)および粗製品を夫々 13 日, 11 日間にわたって繰返し実験を行った結果第7表に示すような値が得られた。其のデータに基いて正確度を統計的に検討した結果此の分析法には偏りがあるとは考えられない、此の分析法の精度は(純品 100%, 粗製品 90%前後のもの) 2 シグマ限界(約95%限界)について見ると両者共に大体 $\pm 3.4\%$ と考えられる。

* 電解温度は 25°C で行った。

VIII 工場製品中間体の分析例

工業的に合成されたものの分析結果の1例を第8表に示す。

結 論

醋酸フェニール水銀の純度をポーラログラフ法によって迅速簡単に測定する方法を研究し、基礎的な条件を検べ、工業分析法として満足すべき結果を得た。すなわち此の報文で述べたポーラログラムの還元機構は

の如く二段に還元されるものと推定される。

pH 10 Sørensen Buffer Solution, ; KNO_3 0.05Mol, ;

gelatin 0.01% の電解液組成中の醋酸フェニール水銀の $\pi^{1/2}$ は -0.19 V (vs. S. C. E.) と -1.14 V (vs. S. C. E.) である。

濃度と波高の関係は $1 \times 10^{-4}\text{ M} \sim 10 \times 10^{-4}\text{ M}$ の間において波高は濃度に完全に比例し、最大曲率法にて求めた波高の1波と2波の関係は 48 : 52 であった。

添加電解質を KCl, NaCl, 等によれば、塩化フェニール水銀の難溶性の為に $5 \times 10^{-4}\text{ Mol}$ 以上においては波高は濃度に比例しない。

電解温度と波高の関係は 25°C における波高を基準にして温度 1°C に対する波高の変化は 1.8 % であった。

本分析法は醋酸フェニール水銀の純度を直接的に大体 $\pm 3.4\%$ の精度 (95 % 限界) をもって測定する事が出来る。なおこの結果として合成法研究の一助となり、鋭意研究を進めているので追って報告する。

終りに本実験に対し種々御協力して戴いた課員一同に感謝する。

文 献

- 1) Whilmore : *Organic compounds of Mercury*, The chemical catalog co., p, 365 ; *J. Assoc. Official Agr. Chem.*, **13**, 156 (1930) ; *ibid*, **15**, 67 (1932).
- 2) 南江堂 : 日本薬局方法解(第6改正) : p 25, p 64 (1951),
- 3) 内藤多喜夫 : 有機試薬に依る分析法, 152, (1948).
- 4) 吉村寿人 : pH の理論と測定法, 214~226, 256 (1950).
- 5) *Chem. Abst.*, **45**, 8940 (1951) ; *Anal. Chem.*, **24**, 37 (1952) ; *J. A. C. S.* **73**, 3391 (1951).

(日本女子大学*) (昭和 29 年 6 月 27 日受理)

電 気 ク ロ マ ト グ ラ フ 法 (第7報)

有 機 溶 媒 使 用 に よ る イ オ ン の 分 離

牧 正 文

Electrochromatography. VII. Separation of Ions by Using Organic Solvent

MASAFUMI MAKI

(Japan Women's University)

Migration of ions through filter paper saturated with organic solvent gives different ionic separations than those obtained by use of aqueous solution, since the mobility of ions and their adsorption to the paper are different. For example, the test on the separation of various ions in NH_4Cl-CH_3OH indicated that the ions of Group II in qualitative analysis and especially that of Zn^{++} , gave smaller mobility through the paper than that of using aqueous solution. In the test of separation of ions in solutions composed of various ratio of CH_3OH : $(CH_3)_2CO$ acidified with HCl indicated that the conditions of separation of ions are changeable by changing the ratio of these two solvents. Ions which are difficult to be separated each other, such as Sr^{++} and Ba^{++} , or Ni^{++} , Co^{++} and Mn^{++} from Zn^{++} in aqueous solution as described in the third report³⁾ of this series, is possible by use of this solvent.

(Received June 27, 1954)

緒 言

電気クロマトグラフ法において、濾紙に飽和させる溶媒が水以外の場合には、その溶媒中のイオンの移動度およびイオンの濾紙への吸着等が水の場合とは異ってくるから、かかる溶媒を使用した場合のイオンの分離は、水溶液の場合と異ると考えられる。

従来この方面の報告が見当らなかったで、基本的な問題から始めた。 CH_3OH 、Aceton 中ではイオンの移動度が水中と同程度乃至それ以上で比較的大きく、かつ水溶液の場合と各イオンの移動度の順位が異っている¹⁾、この2つの溶媒を用いた場合のイオンの濾紙上の移動状況を調べた。同溶媒中に溶解せしめる電気伝導用の電解質としては、 NH_4Cl 、 HCl 等を用いた。塩酸の場合には溶媒 100 cc 中に 1 N HCl 5 cc の割合で添加した場合にもっとも良好なイオンの斑点が得られたが、2 N HCl 5 cc 添加した場合には斑点が流れる。また 1 N HCl 5 cc または 2 N HCl 5 cc に相当する HCl ガスを吹込んだ無水の場合も斑点が著しく流れて結果が芳しくなかった。それで、ここでは結果のよかった、溶媒 100 cc につき NH_4Cl 0.005 M または 1 N HCl 5 cc を電解質として加えた溶液を使用した場合について報告する。

実験方法

第1図の実験装置図に示すように、電解質を含む有機溶媒で飽和された濾紙を2枚のガラス板の間にはさみ、両端を同じ溶媒中に浸し、その中に白金電極をいれて、それぞれ陽、陰両極とする。他の操作法は第2報²⁾のクロールベンゾール浴を用いた時と大差ない。

第1図 実験装置

実験結果

(1) 0.005 M NH_4Cl -100 cc CH_3OH 使用の場合

無水の CH_3OH 100 cc に 0.005 M の NH_4Cl を溶解した溶液を 50 cc 宛両極液とし、濾紙は上記の如く同じ液に飽和させる。0.038 M の試料水溶液をイオン1個当り 0.0025 cc 宛、濾紙をはさんだ硝子板の陽極側の端から 50~80 mm にえらんだ原点にスポットする。400 Volt (濾紙上の電位傾度約 12 Volt/cm) で3時間移動させた。通常の定性分析の属毎のイオンについて分離をおこなった結果をまとめて、各イオンの移動度の値で第2図に示す。

第3報³⁾の水溶液の場合と比較して、第2属のイオンおよび Zn^{++} の移動度が小さくなっている点が特に異っている。

また文献の CH_3OH 中の移動度¹⁾の値よりも濾紙上の移動度は遙かに小さく、 CH_3OH 使用の場合に、イオ

* 東京都文京区高田豊川町

第2図 0.05 M NH_4Cl -100 cc CH_3OH 中における各イオンの移動度 (イオンの順序は左から定性分析の第2属から第5属に至る)

ンの濾紙への吸着がかなり大きいことが推察される。(各種の混合イオンについても第2図に示される移動度の順序で分離されたが実験例を省略する。)

(2) CH_3OH 、Aceton の混合溶媒 100 cc に 1 N HCl 5 cc を溶解した溶液を用いた場合

最初 CH_3OH あるいは Aceton の単独溶媒 100 cc に 1 N HCl 5 cc を溶解した溶液 50 cc 宛を両極液とし、なお同液を濾紙に飽和せしめ、(1)と同じ濃度の試料を附着せしめて、400 Volt で3時間移動をおこなった。Ni⁺⁺、Co⁺⁺、Cu⁺⁺、Pb⁺⁺、Cd⁺⁺、Bi³⁺ および Hg⁺⁺ の7イオンを対照として、その移動状況をみると第3図の両側にしめす如き移動度が得られ、Aceton 中の方がイオンの移動度が大きく、かつ CH_3OH 中とは分離順位も異っている。したがって CH_3OH と Aceton の混合比を変化させると、分離状況が変化することが考えられる。よって上と同じ7種のイオンを対象として、 CH_3OH と Aceton の容積比を 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75 と変化させて分離状況をしらべると同

第3図 CH_3OH -Aceton- HCl aq 中のイオンの移動度

じく第3図の如くなる。混合比が 100 : 0 から 75 : 25 に移る間で各イオンの移動度、分離順位が大きく変化している。

ここにしめした例の如く、一般に 2 溶媒の混合比をかえることによって、各種イオンの分離状況を変化せしめる分離法が考えられる。

以上 CH_3OH , Aceton を使用する方法により、水溶液の場合と異った分離状況が得られたが、特に水溶液の第3報⁹⁾の場合では分離困難であった、 Sr^{++} と Ba^{++} および Ni^{++} , Co^{++} , Mn^{++} 等と Zn^{++} の分離が可能であった。

総 括

有機溶媒使用の例として、 CH_3OH および Aceton の場合について一応の知見を得た。すなわち

(1) 0.005 M NH_4Cl -100 cc CH_3OH 中においての分離は本文にしめす如くで、各イオンの斑点はまとまった形で得られ、各イオンは濾紙上で、ほぼ一定の移動度を持ち、混合した場合はその移動度の順位で分離される。

(2) CH_3OH あるいは Aceton 100 cc に 1 N HCl 5 cc 添加の場合も上と同じくまとまった斑点が得られ、本文にしめしたイオンの例では Aceton 中の方が CH_3OH 中よりも移動度が一般に大きく、Aceton 中と CH_3OH 中

では移動順位が異なる。

(3) CH_3OH と Aceton の容量比をかえると、イオンの分離状況が変化する。特に $\text{CH}_3\text{OH} : \text{Aceton}$ 100 : 0 から 75 : 25 の範囲で大きく変化する。

(4) CH_3OH あるいは Aceton 100 cc に 2 N HCl 5 cc, または HCl ガスを吹込んで無水の状態でおこなった場合はいずれも、斑点が流れるので分離の目的には適さないことを認めた。

(5) CH_3OH , Aceton 両液の場合共、その溶媒中の移動度より、濾紙上の移動度はかなり小さく、イオンの濾紙への吸着が大きいたことが推察された。

研究に当り御指導御助言を戴いた東京工業大学教授植村琢先生、同岩崎岩次先生、金沢大学柴田村治氏に厚く感謝いたします。なお熱心に実験を援助された園山礼子氏に深謝致します。(昭和 29. 4. 3 日本化学会第 7 年会講演)

文 献

- 1) たとえば 電気化学便覧 昭 28 版; Landolt, Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen Eg. II, 2064.
- 2) 牧: 分析化学, 3, 311 (1954).
- 3) 牧: 分析化学, 3, 314 (1954).

(東京農工大学農芸化学教室*) (昭和 29 年 7 月 16 日受理)

電気クロマトグラフによるクロム錯イオンの電荷分布分析(第1報)

定性分析 (その1)

川 村 亮・岡 村 浩・金 子 尙 徳

Analysis of Chromium Complex Ions by Electrochromatography. I. Qualitative Analysis. (I)

AKIRA KAMAMURA, HIROSHI OKAMURA, and NAONORI KANEKO

(Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology)

Inorganic electrochromatography heretofore has been directed on the mutual separation of inorganic ions derived from different elements. In this investigation, the above method is applied on the separation of two or more of complex ions consist of the same element, Cr (III), in which first, chromium oxalate complex compounds carrying the different electric charge are synthesized, next the conditions for separation by electrochromatography are determined, then the changes of a complex salt of $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]$ $[\text{Cr}(\text{Ox})_3]$ with aging are observed, and confirmed the formation of a compound, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})]$ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ox})_2]$, in which $\text{Ox} = -\text{OOC}\text{COO}-$. (Received July 16, 1954)

無機電気クロマトグラフに関する報告は Mc Donald¹⁾, Lederer²⁾, Strain³⁾, 安永・下村⁴⁾⁵⁾, 中野⁶⁾, 牧⁷⁾ 等によって行われているが何れも相異なる無機イオン相互間の分離を目的としたものである。著者等は同一金属より成る二種以上の電荷を異にする錯イオンをそれぞれ区分する目的にこの方法を応用した。電気クロマトグラフによる金属イオンの分離に關し溶媒にあらかじめ特定な酸根等を加えておくと、その錯塩形成作用にもとずきカチ

オン相互間の分離能を増大する事が知られている。例えば、Strain³⁾等は2価、多価のカチオンから1価のカチオンを分離するのにエチレンジアミンが有効である事を述べ、また安永等⁴⁾⁵⁾はカチオンの移動度に対する pH の影響を研究した結果、溶媒に酒石酸を加えたものが特定の pH 下で各カチオンを相互に良く分離する事を認めている。同様な根拠から牧等⁸⁾もエチレンジアミン酒石酸溶液を金属イオン混合溶液に添加して従来分離の難しかったアルカリ土金属、Bi, Pb 等の相互分離が可能なる

* 東京都北多摩郡府中市