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関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

* 東京都北多摩郡府中市

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

る事を報告している。しかしこれらの研究はたとえ錯イオンの形成を応用した場合でも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同一元素より成る二種以上の錯イオンの電荷の大小、種類を相互に区分するためのものではない。従ってその目的の性質上、分離を志すイオン例えばカチオンに錯根を形成し易い化合物を混合して通電を行い、特定な錯化合物を合成して用いたものではない。著者等はクロムイオンについて新たに各種電荷の硫酸クロム錯化合物を合成しこのものをクロムと錯イオンを作り難いと認められている過塩素酸等を溶媒として通電クロマトグラフの研究を行い、次に示すような結果を得たのでここに報告する。

実 験

1. 使用クロム液の合成および分析

電荷の異なるクロム錯化合物としては次の8種類を使用した。

錯化合物としての電荷が陽3価となるCr(III)は(略号[Cr錯]³⁺)

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] (\text{ClO}_4)_3^*$
 同じく陽1価となるCr(III)は(略号[Cr錯]¹⁺)
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})]\text{ClO}_4^*$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})]_2\text{SO}_4^*$,
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})] (\text{CH}_3\text{COO})^*$

同じく非解離となるCr(III)は(略号[Cr錯]⁰)

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{Ox})(\text{CH}_3\text{COO})]^*$

同じく陰1価となるCr(III)は(略号[Cr錯]¹⁻)

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ox})_2] \cdot \text{K} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

同じく陰3価となるCr(III)は(略号[Cr錯]³⁻)

$[\text{Cr}(\text{Ox})_3]\text{K} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

(ただしOxは硫酸根を示す)

これらの化合物のうち $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ はWeinland等の用いた方法⁹⁾でクロム明礬から調製し、エタノールおよびエーテルで充分に洗滌し20°C以下の低温で乾燥した。試料は易溶、潮解性の紫色鱗片状結晶でベックマン分光光度計で測定した吸収極大の位置は、405~410, 570~574 mμに存在し、ベンチジン塩酸塩を用いて硫酸根を測定したところCrに対する割合は次の如くであった。

実測値 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ としての計算値

Cr %	SO ₄ %	H ₂ O %
14.46	42.00	43.53
14.89	41.27	43.85

405~410 mμにおける吸収帯は $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ なるイオンに特有なものとして認められているので¹⁰⁾¹¹⁾、生じた結晶は $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と考えられる。また $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ox})_2]\text{K} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{Ox})_3]\text{K} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の2種類は先にクロム錯イオンのイオン交換樹脂による分析第1報¹²⁾に述べた方法で調製、検定した結晶で、それぞれのクロムに対する硫酸の比率ならびに吸収極大は次の如きものであった。

* 号は水溶液として調製したため結晶水不明。また錯根内の水分子の量は製造時の原料および経過よりの推定による。

Ox/Cr 吸収極大の位置(mμ)

$\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ox})_2]3\text{H}_2\text{O}$ 1.98 560~568, 415

$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{Ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 3.01 570, 420

他の化合物はこれら3種を原料として以下に述べる方法で調製、検定した結晶にはならなかった。従って結晶水は不明である。

(1) 錯化合物として3価陽イオンの形のCr(III)化合物

(i) 6アクオ・クロム(III)過塩素酸塩

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] (\text{ClO}_4)_3$

この化合物は先の $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ より調製した。この経過を示すと次の如くである。

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{HClO}_4 + 3\text{Ba}(\text{OH})_2$

$\rightarrow 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] (\text{ClO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{BaSO}_4 \downarrow$

すなわち正確なる既知量の紫色硫酸クロムに当量の過塩素酸を加え、この両者の混合液に計算量のバリタ水を徐々に加えて正確に硫酸根を硫酸バリウムの沈澱として除去した。得られた液は紫青色の二色性があり0.1% (Cr_2O_3) 水溶液でpH 2.92 (硝子電極にて測定)、ベックマン分光光度計による吸収極大の位置は405~412, 571~576 mμの2ヶ所に存在し、先の $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ に特有な吸収帯ともほぼ一致している。なおこの液はベンチジン塩酸塩による硫酸根の沈澱も、逆に硫酸根添加による BaSO_4 の沈澱も、認められずかつ加熱を行っても冷後の色調、pH共に不変でクロムはすべて $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] (\text{ClO}_4)_3$ なる型で存在する事を認めた。なお得られた液はバリタ水の濃度の関係上0.5% (Cr_2O_3) 内外の稀薄なものであったので凍結濃縮を反復して6~7%の濃度とした。

(2) 錯化合物として1価陽イオンの形のCr(III)化合物

核内にアムونياやエチレンジアミン等の中性部分を有する1価陽錯イオンの形のCr(III)化合物は現在迄に得られているが、1オキザラト・4アクオ・クロム(III)化合物は未だに溶液中のその存在が証明されているだけである¹³⁾。M. Abensternは各種のクロム原料から $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})]\text{X}$ なる化合物(ただしXは酸根を示す)を作っているが¹³⁾、この際は他の錯結合し易い中性塩を共存する事も多く、またその単離結晶化も成功しなかった。

著者等は次に述べるイオン交換樹脂を使用した新しい経過で2~3の酸の $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})]\text{X}$ なる形の塩を合成した。このものは検定の結果殆んど1価の錯陽イオンであると認められたがやはりその結晶化は成功せず、得られたものは潮解性を有する無定形固体であった。

(i) オキザラト・4アクオ・クロム(III)過塩素酸塩 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})]\text{ClO}_4$

この化合物の調製経過を示すと次の如くである。

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ox})_2] \text{K} \xrightarrow{\text{H形IR-120}}$

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ox})_2] \text{H} \cdots \cdots \cdots 1$

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 + 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ox})_2] \text{H}$
 $+ 4\text{HClO}_4 + 3\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2$
 $(\text{Ox})_2] (\text{ClO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{BaSO}_4 \cdots \cdots \cdots 2$

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ox})_2] (\text{ClO}_4)_2 \xrightarrow{\text{老化}}$

$2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})]\text{ClO}_4 \cdots \cdots \cdots 3$

すなわち $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ox})_2]$ K の 5.0 % (Cr_2O_3) 程度の水溶液を Amberlite IR-120 の H 型のもを通過し K を H で置換し、得られた酸のクロム濃度を定量し、このものに 2 式に従って硫酸クロムおよび過塩素酸を加え、更に計算量のバリタ水を徐々に添加して硫酸根を完全に除去した。得られた液は前同様にして過剰の硫酸根やバリウムイオンの存在しない事を確かめ、次いで 6 ヶ月間 30°C にて 3 式に相当する老化を行った。この間分析の目的で約 0.1 % (Cr_2O_3) 液 40 cc (41.6 mg Cr_2O_3) を 2, 7, 14, 120, 180 日目においてそれぞれ陰イオン交換体 Amberlite IR-4B-醋酸塩 5.0 g を充したカラム (内径 8.0 mm, 長さ 150.0 mm) に 40°C にて通過し¹²⁾¹⁴⁾、漏出するクロム量およびその際の $\text{C}_2\text{O}_4/\text{Cr}$ を測定し第 1 表の如き結果を得た。

第 1 表 時間に伴う $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ox})_2](\text{ClO}_4)_2$ の変化

	原	液	2 日後	1 週 間 後	2 週 間 後	4 カ 月 後	6 カ 月 後
錯イオンとして陽 電荷を持つ Cr (III) 量	mg	21.07	22.67	30.31	31.55	39.69	40.66
	全 Cr に対 する %	50.66	54.50	72.85	75.85	95.40	97.73
上 記 錯 イ オ ン 中 の $\text{C}_2\text{O}_4/\text{Cr}$	0.00		0.41	0.63	0.73	0.99	1.02

また漏出クロムは陽イオン交換体 Amberlite IR-120 に 100 % 結合し、また漏出液の色調は 2 式の反応直後に紫青色であったものが 6 カ月老化後には紫紅色に変わった。そしてこの際の吸収極大の位置は $416\sim 420, 554\sim 560\text{m}\mu$ に存在した。以上の 6 カ月老化試料は使用バリタ水の関係上稀薄な濃度 0.5~0.6 % (Cr_2O_3) たる事を免れなかったので変性を避けるために凍結濃縮法を採用して 8~10 % (Cr_2O_3) 程度までクロム濃度を上昇し、次いで室温 ($18\sim 25^\circ\text{C}$) で真空塩化カルシウムデシケーター中に 20 日間放置した。得られた物質は濃い青紅色の二色性ある潮解性の無定形 (飴状) 固体であった。以上の経過から 6 カ月熟成後の試料は殆んど $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})]\text{ClO}_4$ より成るものと認められる。

(ii) オキザラト・4 アクオ・クロム (III) 硫酸塩
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})]_2\text{SO}_4$

この化合物は (i) によって合成、検定した $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})]\text{ClO}_4$ 5 % (Cr_2O_3) 10 cc を陰イオン交換体 Amberlite IR A-410 20 g をあらかじめ硫酸にて飽和し十分に水洗したものに通過し、過塩素酸根を硫酸根に変えた。得られた液のクロムは陽イオン交換体 IR-120 に 100 % 結合し、その色調並びに吸収極大は (i) の場合と全く同じであった。またクロムに対する蓚酸根および核外硫酸根の割合 (それぞれセリウム法およびベンチジン塩酸塩法で測定) は次の如くで、試料は全部 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})]_2\text{SO}_4$ に変わった事を認めた。

$\text{Cr} : \text{Ox} : \text{SO}_4 = 1.00 : 1.02 : 0.49$

(iii) オキザラト・4 アクオ・クロム (III) 醋酸塩
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})](\text{CH}_3\text{COO})$

この化合物も前同様 (i) によって合成した $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})]\text{ClO}_4$ 5 % (Cr_2O_3) 10 cc を IRA-410 20 g をあらかじめ醋酸にて飽和し水洗したものに通過し、過塩素酸根を醋酸根に置換した。得られた液のクロムは陽イオン交換

体 IR-120 に 100 % 結合し、その色調、吸収極大ともに (i) (ii) と変りなく、クロムに対する蓚酸、醋酸根の割合は次の如くで試料はすべて $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})](\text{CH}_3\text{COO})$ なる形で存在する事を認めた。

$\text{Cr} : \text{Ox} : \text{CH}_3\text{COO} = 1.00 : 1.02 : 0.96$

末田¹⁰⁾によればクロム核内に酸根が入れば一般に最大吸収は長波長の方に移動し $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ なる 1 価の錯陽イオンの吸収極大の位置は $443\text{m}\mu$ であるというから (i) (ii) (iii) における $416\sim 420\text{m}\mu$ の吸収は $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})]^+$ なる錯イオン特有なものと思われる。

(3) 錯化合物として非解離形の Cr (III) 化合物

(i) オキザラト・アセタト・3 アクオ・クロム (III)

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Ox})(\text{CH}_3\text{COO})]$

この化合物は (iii) によって合成した $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})](\text{CH}_3\text{COO})$ を 60 分間加熱して醋酸根の核内移動を促進すると同時に濃縮を行った。この変化の経過を示して見ると次の如くである。

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})](\text{CH}_3\text{COO}) \xrightarrow{\text{加熱}} [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Ox})(\text{CH}_3\text{COO})]$

冷却後アニオン交換体 IRA-410 の RCIO_4 形およびカチオン交換体 IR-120 の HR 形を通過して未変化の $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})]^+$ および CH_3COO^- を除去した。得られた液は 1 週間放置しても陰陽何れのイオン交換樹脂にも結合せず、全部が非解離形のクロムなる事を認めた。

2. 実験方法

東洋濾紙 No. 50 を巾 5 mm, 長さ 380 mm の短冊形に切り中央部を最高として山形に折り、密閉ガラス鐘中に懸垂し両端を 10 mm ずつ展開溶媒を充した槽の中に浸漬し、後濾紙の全体を溶媒でうるおした。実験に当っては溶媒槽中に挿入した炭素電極を通じ一定電圧で 5 分間通電を行い、展開剤の安定した後あらかじめ印を附した濾紙中央 (原点) に一定濃度の試料をマイクロ・ピペットを以て添加しその後更に 1.0 時間通電を行い試料の移動状況を観察した。なお通電のための直流発生装置は出力電圧 0~1000 V, 同電流 0~20 mA のもの (東洋濾紙電気泳動装置 II 号) を使用した。試料の添加量は一定濃度のクロム液が乾燥濾紙上で常に 5.0 mm のスポットとなるが如き量を取り、通電後は濾紙を風乾して 5.0 % NaOH, 次いで 5.0 % H_2O_2 を噴霧してクロムの酸化を行い、更に乾燥後醋酸鉛を噴霧して濾紙上に PbCrO_4 の黄色沈澱を生成せしめて呈色を行った。

3. 純粋クロム化合物を用いた通電条件決定

(1) 展開剤の種類

展開剤としては最初に次の 5 種類を使用した。

① 醋酸、醋酸ソーダ緩衝液 (pH 3.6)

② N/30 HClO_4 水溶液

③ ブタノール飽和 N/30 HClO_4 水溶液

④ N/30 NaClO_4 水溶液

⑤ N/30 HClO_4 , ブタノール, エタノール (2 : 1 : 1) 混液

CH₃COOH, CH₃COONaによる緩衝溶液 (pH3.6)

第1図 展開溶媒を変えた際の硫酸クロムの通電移動 (200V, 1時間)

第2図 濃度変化に伴う硫酸クロムの通電移動 (200V, 1時間)

以上の展開溶媒と先の [Cr(H₂O)₆] (ClO₄)₃, [Cr(H₂O)₄(Ox)]ClO₄, [Cr(H₂O)₂(Ox)₂]K, [Cr(Ox)₃]K₃ の4種類の試料とを用いて濃度 0.5% (Cr₂O₃) 200V 定電圧, 1.0 時間, 上法による通電を行った。この場合1回の実験, すなわち1種類の展開剤について8種類の試料を同時に平行に懸垂した。溶媒として特に過塩素酸を多く用いたのは, このものがクロムと最も錯イオンを作り難い事を考慮したもので, また展開剤の濃度として N/10 を選んだのは通電量の関係 (2~10 mA) からである。実験中のガラス鐘中の温度は 18°~21°C で濾紙上には抵抗による温度上昇が当然存在するが溶媒の蒸発が同時に行われるので余り大きな影響はない。ただ時間の経過と共に濾紙下端より溶媒の上昇が盛んになり, 通電時間を延長しても余り大きなイオンの動きが得られない欠点があり, この点は安永等²⁰⁾も認めている。なお著者等も Consden¹⁹⁾が用いたクロールベンゾール中に展開溶媒でうすおした濾紙を浸漬する方法, また2枚のガラス板の間に濾紙をはさんで冷却する方法などを試みたが何れも特に良好な結果は得られなかった。

上記操作によって得られたスポットの移動を図示して見ると第1図の如くである。

すなわち溶媒1以外は何れの場合も殆んど差異なく電荷の異なる4種の錯イオンを分離展開し得る事を認めた。

(2) 試料の量的関係

展開溶媒として N/30-HClO₄ を用い, 試料としては(1)に使用した4種のクロム化合物の 1.0% (Cr₂O₃) のものをそれぞれ 1/1, 1/2, 1/4, 1/8 の濃度に希釈し同種希釈試料について同時に 200V, 1.0 時間の条件で通電を行い第2図の如き結果を得た。

すなわち試料の量が変化してもその前段にはほぼ一致する。しかしクロム量が増加して来るとスポットが長くなり個々の分離が不可能となる。また量的に少くなければスポットは小さくなるが呈色は弱くなる。以上の結果から一般に 1/4 % 程度のものが定性的に分離呈色共に良好なる事を認めた。

(3) 電圧, 時間の影響

電圧, 時間を変化した際のクロムの移動状況を検するため先の4種の化合物の他, 更に試料として [Cr(H₂O)₆](SO₄)₃,

第3図 電圧、時間の変化に伴うクロム錯イオンの移動

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Ox})_2\text{SO}_4$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Ox})(\text{CH}_3\text{COO})$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Ox})(\text{CH}_3\text{COO})$ を加え、濃度 1/4% (Cr_2O_3) 展開剤 N/30 HClO_4 , 300V, 30 分および 500 V, 1 時間の条件で実験を行ったところ第3図の如き結果を得た。

次に約 1.2% (Cr_2O_3) の $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Ox})_2\text{SO}_4$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Ox})(\text{CH}_3\text{COO})$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Ox})_2\text{K}$, $[\text{Cr}(\text{Ox})_3]\text{K}_3$ なる 5 種類の試料を等量ずつ混合して 500 V, 1 時間の条件で通電を行ったところ、同図 (a) の如きスポットを得た。この場合 2 時間、3 時間と通電時間を延長してもスポットの位置、長さ共に殆ど 1 時間の場合と差がなかった。すなわち硫酸クロム錯イオンの混合物はこの程度の通電条件では破壊を起す事もまた互いに反応する事もなく、単独の場合と全く同様に相互を分離する事ができる。以上の実験結果からクロム錯イオンの分離には電気クロマトグラフを応用する事ができ、かつ次の通電条件が適当と認められる。

溶媒 N/30 HClO_4 ; 電圧 500 V (電流は 2.0~10.0mA); 通電時間 1.0 時間; 濾紙巾 5 mm, 長さ 380 mm 8 枚程度同時懸垂; 試料 0.25~1.20% (Cr_2O_3) 程度のものを 5 mm スポット量使用 (通電展開後の 1 つのスポットの濃度が 1/4% Cr_2O_3 程度が最適)

4. 実験例

著者等は先にクロム錯の研究第2報¹⁶⁾において $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ と $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{Ox})_3]$ から $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{Ox})_3]$ なる化合物を合成し、このものを熟成した場合

(1) 直後 (2) 一週間後 (3) 一ヵ月後
第4図 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{Ox})_3]$ の老化に伴う電荷の変化

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ox})_2]$ なるいわゆる配位異性体を生成する事を推定した。本実験例においてはこの現象を上記電気クロマトグラフを以て追求した。すなわち $[\text{Cr}(\text{Ox})_3]\text{K}_3$ 水溶液を陽イオン交換体 Amberlite IR 120-H を通じて $[\text{Cr}(\text{Ox})_3]\text{H}_3$ となし、このものに当量の $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ を加え、次いで $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液で正確に SO_4 を除去し、その老化 (15°C) に伴うスポットの変化を所定の条件で観察し第4図の如き結果を得た。

すなわち試料の合成直後には $[\text{Cr}(\text{錯})]^{3+}$ と $[\text{Cr}(\text{錯})]^{3-}$ の部分に見られたスポットが 1 週間後には $[\text{Cr}(\text{錯})]^{1+}$ と $[\text{Cr}(\text{錯})]^{1-}$ のスポットを加え、更に 1 ヶ月後には完全に $[\text{Cr}(\text{錯})]^{1+}$ と $[\text{Cr}(\text{錯})]^{1-}$ のみになった。従ってこの実験においても明らかに

なる変化の起る事を推定する事ができた。

要 約

同一金属より成る 2 種以上の電荷を異にする錯イオンのそれぞれを区分する目的で電気クロマトグラフを使用した。この場合、電荷の判明した各種の硫酸クロム錯化合物を合成し、このものの通電時の濾紙上の変化移動を観察した。その結果各クロム錯イオンは分解する事なく、陰陽両錯イオン共に個々の電荷の大きさに従って順次遠いところにスポットとなって展開する事を認め、かつこの分離に適当なる実験条件を定めた。次いでこの条件に従って $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{Ox})_3]$ なる錯塩の老化に伴う変化を観察し $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ox})_2]$ なるイオンを生ずる事を認めた。

本研究に当り終始御指導を頂いた京都大学農学部井上吉之先生に深謝する。

文 献

- 1) H. J. McDonald, M. C. Urbain, M. B. Williamson: *Science*, **112**, 227 (1950).
- 2) M. Lederer: *Nature* **167**, 864 (1951); *Australian J. Sci.* **13**, 114 (1951).
- 3) H. Strain, J. C. Sullivan: *Anal. Chem.*, **23**, 816 (1951).
- 4) 安永峻五, 下村脩: 薬誌, **74**, 1, 62 (1954).
- 5) " " : 薬誌, **74**, 1, 66 (1954).
- 6) 仲野尙一: 日化, **73**, 912 (1952).
- 7) 牧正文: 分化, **3**, 1, 39 (1954).
- 8) " 稲荷田万里子: 日本化学会第7年会講演 (1954. 4).
- 9) R. F. Weinland, R. Krebs: *Z. Anorg. Chem.* **49**, 165 (1906).
- 10) 末田秀夫: 東工大報, **6**, 333 (1937).
- 11) E. L. King, E. B. Dismukes:

- J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1674 (1952). 14) 井上, 川村, 和田, 岡村: 分化, **2**, 121 (1953)
12) 井上, 川村, 和田, 岡村: 分化, **2**, 21 (1953). 15) R. Consden, W. M. Stanier: *Nature*, **170**,
13) M. Abendstern: *H. der Gerbereichemie und Lederfabrikation*, II Band, 2 Teil, 158 (1939). 1069 (1952).
16) 川村, 和田, 山口: 農化, **26**, 650 (1952).

(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2～3報)

川 村 亮・岡 村 浩

Analysis of Chromium Complex Ions by Electrochromatography. II.~III.

AKIRA KAWAMURA and HIROSHI OKAMURA

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

II. Qualitative Analysis. (II)

The analytical method in order to estimate the distribution of electrical charges of chromium complex ions by electrochromatography as established in the preceeding report on chromium oxalate, could be applied on chromium perchlorate and chromium sulfate. This method was also applied on a solution of chromium perchlorate treated with various neutral salts and on a solution of dichromates reduced with glucose, methanol, glycerin, ethylene glycol and sodium thiosulfate, etc. and found that charge distribution of the chromium complexes were much different depending on the kind of neutral salts added, and the kind of reducing agent used; reduced solution, prepared by using glucose and methanol gave a special ion, corresponding to $[\text{Cr}(\text{complex})]^+$, which was not found in those by using other reducing agents.

III. Quantitative Analysis

As a method of analysis of chromium complex ion, an attempt has been made on the quantitative estimation by use of electrochromatography. Ions after electromigration are dissolved and estimated by usual method. Previous to the experiments, the condition to the electrical migration are established by pure chromium complexes, then the studies are carried out on alkali treated or heated, pure, positive Cr (III) complex ions and various Cr (III) solutions from dichromate, and the distributions of the charge of chromium complexes in these solutions are analyzed. The result showed that (1) the formation of non-positively charged chromium complex ions from positively charged chromium was not possible by a mere addition of alkali and this was possible only after heating; (2) non-positively charged chromium was not formed by heating of chromium perchlorate; (3) solution of a pure, positively charged chromium complex compounds did not form nondissociated chrome in the solution by heating, but the reduced solution from dichromate contained always some non dissociated chromes.

(Received July 16, 1954)

第2報 定性分析 (その2)

著者等は先に電荷の異なる硫酸クロム錯イオンの電気クロマトグラフによる分離について報告した¹⁾。本報告はこの分析方法がクロム核内の酸根の種類を変えた場合、またアルカリ添加によってある程度オール化を起した場合等にも適用し得るや否やを検討し、以下述べる様な結果を得たのでここに報告する。

実 験

試料としては第1報¹⁾に合成した次の7種類のクロム化合物を使用した。

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})]_2\text{SO}_4$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Ox})(\text{CH}_3\text{COO})]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ox})_2]\text{K}$, $[\text{Cr}(\text{Ox})_3]\text{K}_3$

なお実験方法及び条件はすべて前報に準じた。

* 東京都北多摩郡府中市

1. アルカリ添加の影響

3価のクロム液は加熱やアルカリ添加によって膠質化を伴うのが普通である。従って電気クロマトグラフを一般クロム液の電荷分析に応用するためにはこの問題の検討が必要と考えられる。クロム錯イオンのうち陰電荷のものは余り明確な膠質化が見られない。従ってアルカリ添加によって膠質化するのには主に陽電荷のクロムである。著者等は陽電荷クロム錯イオンとして $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})]_2\text{SO}_4$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ox})]\text{ClO}_4$ の4種を選びこれらにそれぞれ適当のアルカリを加えたものを試料として所定の通電を行った。アルカリの添加量は次の如くして定めた。すなわち先にクロム酸の研究第3報²⁾に述べたように先ず0.1% (Cr_2O_3)のクロム液200 ccに $N/10$ -NaOH を一定量添