and it was found that electric current did not influence the mobility of the ions as much as voltage. A metallic thermostatic vat, coated with insulating paint, was devised and the mobility of ions at various temperatures was examined and it was found that the mobility generally increased with the increase of temperature and this influence was found to be greater the larger the mobility of the ion. Influence of evaporation by the warming of the filter paper was quantitatively examined, using the Durrum apparatus, with either direct or alternative current as the electric source, from the relationship between the position of the sample placed and the distance of ionic mobility. It was thereby unexpectedly found that a great deal of effect was caused by evaporation.

(Received November 6, 1953)

20. 安永峻五, 下村 脩: 無機クロマトグラフに関する研究 (第5報)

濾紙通電クロマトグラフの基礎的研究 その2

Shungo Yasunaga and Osamu Shimomura: Studies on Inorganic Chromatography. V. Fundamental Studies on Paper Electrochromatography. (2).

(Pharmaceutical Faculty, University of Nagasaki)

前報に於ては電圧, 時間, 電流及び温度と泳動度の関係を報告したが今回は電解質溶液の pH と泳動度の関係をしらべた. McDonald¹⁾ はアミノ酸について電解質の pH と泳動度の関係を報告した. それによるとアミノ酸は両性電解質であるため pH が等電点より小さい場合はカチオンとして $\ominus$ 極へ, 大きい時はアニオンとして $\oplus$ 極へ泳動し (等電点では全く泳動しない) 且つ泳動度は pH の函数であると述べている. また Consden & Stanier²⁾ は糖類の硼酸錯塩につき緩衝液の pH と泳動度の関係を報告した. しかし無機イオンにつき之等の関係を詳細にしらべた報告はまだない.

著者等は無機の陰陽両イオンについて電解質溶液の pH と泳動度の関係をしらべてみた. 無機イオンの場合でも両性電解質の性質を有するものはアミノ酸の場合と同様な行動をとる. 一般に無機イオンの場合には極端な強酸性域及び強アルカリ性域は別として陰陽イオンを通じて pH の影響は割合に少いという事ができる. 然し金属イオンの場合は錯塩形成の甚だしい電解質を用うとき程 pH の影響が大なる事を知った. 例えば $\text{HNO}_3\text{-NaNO}_3$ 電解質の様に錯塩を形成しない電解質のときは pH の影響が小さいが酒石酸電解質の様に錯塩を形成し易い電解質のときは pH の影響が大きい.

本実験では NaNO_3 系, KCNS 系, 酒石酸系の三種の電解質を用い, 可検イオンとして陰陽イオンの中から数種を選んで実施した. pH 以外の条件は成べく一定にする必要があるので, 通電時に於ける各 pH 値, 電解質溶液の電流をなるべく一定にして実験した. この事は通電中に於ける発熱の影響を一定にするためでもある. 然し本実験で電流を完全に一致させる事はできなかったが, 前報で報告した様にこの程度の電流不一致が泳動度に及ぼす影響は他の影響に比べると割合に小さいからこの場合は無視しても差支えないと考える.

本研究に際し御指導御鞭撻を賜った京大薬学科高木誠司教授並びに鈴木友二教授に深甚の謝意を表す. 尚種々の御援助下さった京大薬学科前川学士に厚く感謝する.

実 験 の 部

NaNO_3 系電解質における pH と泳動距離 本実験ではなるべく錯塩を形成しない電解質として NaNO_3 を

1) McDonald: J. Colloid Science **6**, 236 (1951).

2) Consden & Stanier: Nature **169**, 783 (1952).

Fig. 1. NaNO_3 系電解質における pH と泳動距離
10 V/cm, 60 min.

Fig. 2. KCNS 系電解質における pH と泳動距離
10 V/cm, 60 min.

用いた。流れる電流をなるべく一定に保ち、しかも pH 値の異なる溶液を得るために 0.1 N NaNO_3 に 0.025 N HNO_3 或いは 0.05 N NaOH を種々の比に混和し、これを用いて pH 1.9~11.4 にわたって実験した。電圧勾配 10 V/cm において電流は大体 1.3~1.7 mA/cm に保たれた。可検イオンとしては Ba^{++} , Pb^{++} , Cu^{++} , Zn^{++} , Ni^{++} , Fe^{+++} , Br^- , CNS^- , AsO_4^{---} , CrO_4^{---} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}$, NO_2^- , BO_3^{---} を用いた。本実験の結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 から pH 2 以下の強酸性域では金属イオンは皆大きく泳動し極限に於ては皆、ほぼ同程度の泳動値を示す事が予想される。即ちイオン本来の易動度に近づくものと考えられる。pH 3~9 の間では各イオン共 pH の影響が極めて小さいが pH 9 以上になると沈澱析出の為に泳動距離が低下している。 Fe^{+++} が pH 3 以下で急激に泳動距離の低下を来しているのも沈澱析出の為であろう。また Zn の如き両性金属は pH 11 以上ではアニオンとして行動しアミノ酸の場合に類似している。陰イオンにおいては CrO_4^{---} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}$ が酸性域で、泳動距離が低下しているが他のイオンは割合に pH の影響が小さい。 Br^- の如きは殆んど pH に関係なく泳動すると思われる。また pH 11 附近でいくらか泳動度の低下を来しているが、これはアルカリによる濾紙の変質であろうと考えている。なお pH の測定にはガラス電極 pH 計を用いた。

KCNS 系電解質における pH と泳動距離 ロダン錯塩に対する pH の影響をしらべる為に電解質として KCNS を含むものを用いた。即ち 0.1 N KCNS と、0.1 N NaNO_3 に 0.025 N HNO_3 或いは 0.05 N NaOH を混和した液とを同容づつ混和したものを電解質溶液として通電した。即ち KCNS の濃度は一定で、0.1 N NaNO_3 と 0.025 N HNO_3 或いは 0.05 N NaOH とを種々の比に混和する事により、数種の pH 値の異なる電解質溶液を得て、これを用いて pH と泳動距離の関係をしらべた。 Pb^{++} , Zn^{++} , Cd^{++} , Cu^{++} , Hg^{+++} Fe^{+++} の各イオンについて実験した結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から判る様に Hg^{+++} のみが酸性域においてもアニオンとして行動しアルカリ性域では少し泳動度が低下している。この事は Hg^{+++} のロダン錯塩が酸性で極めて安定である事を示す。其の他の金属はいずれも前の NaNO_3 系における行動と類似しており、 Fe^{+++} をのぞいてはいずれも pH 3~9 の範囲では pH による泳動度の変化は見られない。

酒石酸系電解質における pH と泳動距離 酒石酸電解質を用いて酒石酸錯塩に対する pH の影響をしらべた。即ち 0.05 mol 酒石酸に同容の 0.043 N HNO_3 ・0.1 N NaOH 混液を加え、0.043 N HNO_3 と 0.1 N NaOH との混合比を変える事により種々の pH 値の電解質溶液をつくり pH 1.5~5.6 の範囲で Ba^{++} , Pb^{++} , Cu^{++} , Zn^{++} , Ni^{++} , Fe^{+++} の各イオンにつき実験した。この結果は Fig. 3 に示す様にイオンの泳動距離は pH に大い

Fig. 3. 酒石酸系電解質における pH と泳動距離
10 V/cm, 60 min.

Fig. 4. NaNO_3 系電解質を用いイオン強度一定時の pH と泳動距離
1.5 V/cm, 420 min.

に影響される。 Ba^{++} , Zn^{++} , Ni^{++} , Pb^{++} , Cu^{++} は pH の小さい酸性域ではカチオンとして行動し、其の中 Ba^{++} , Zn^{++} , Ni^{++} は pH 1~2 のような強酸性域では殆んど泳動距離が一定している。この様な状態は NaNO_3 電解質の場合と類似しており、錯塩として行動するよりむしろ単なる Ba^{++} , Zn^{++} , Ni^{++} として行動すると考える事ができる。又 pH が大となると泳動度が急激に低下し、一定の pH 値で泳動距離が零（等電点に相当）となり更に pH が大きくなると今度はアニオンとして行動し、pH の増大に応じて泳動距離も大となつてゐるが、又ある一定の pH 域に達すると泳動度が幾分低下している。Fig. 3 において曲線が左側によつてゐるもの程錯塩形成能が大きいと考えられるが、事実 Fe^{+++} の如きは相当強い酸性域でもアニオンとして行動している。またこの実験における各イオンの等電点の pH 値は Fig. 3 より Cu で約 2.7, Pb で約 3.3, Ni で約 3.5, Zn で約 4.3, Ba で約 4.9 附近にある事が判る。そこで電解質の pH をこの等電点に一致させておくと当然その金属のみを原点に止め他の金属を泳動させて分離できるわけである。以上の事から金属イオンの分離に用うる電解質としては、なるべくそれらの金属と錯塩を作る様な電解質を選んだ方が分離には適當だと考えられる。又金属の錯塩形成電解質中における pH と泳動度の関係を検討する事は単に通電クロマトグラフに於ける金属の泳動状態をしらべる目的のみならず、金属錯塩の錯解離度並びにその性質を究めるのに大いに好都合であると考えられるので今後各種の電解質中における pH と泳動度の関係を検討するつもりである。

NaNO_3 系電解質においてイオン強度を一定にした場合の pH と泳動距離 前には温度の影響を成る可く一定にしたい目的の下に流れる電流をほぼ一定にして実験した。今度はイオン強度を一定に保ち発熱の影響をさけるために電圧を下げて時間を長くかけ且つ亦 pH 範囲を広げて強酸性域及び強アルカリ性域の泳動距離をしらべてみた。大体 0.85~11.7 の範囲に互つて実験した。試料としては Ba^{++} , Ni^{++} , Fe^{+++} , Br^- , CrO_4^{--} の 5 種を用い電解質として 0.2 N HNO_3 , 0.2 N NaNO_3 , 及び 0.2 N NaOH の各々を適当に混合した溶液を用いた。この場合電流は各溶液において大いに異り pH 0.85 溶液では 2.7 mA/cm, pH 11.7 溶液では 0.52 mA/cm 流れた。

Fig. 4 から強酸性域では Fe の泳動度が急激に増大し且つ極限においてはほぼ一定の泳動度を示している。 Br^- も亦強酸性域では少しく泳動度が大きくなつてゐる。其の他のイオンについては前の電流を一定にして行つた実験と大差はない。

長崎大学薬学部

Summary

Relationship between the pH of the electrolyte solution and the degree of mobility was examined with inorganic ions. Electrolyte used were sodium nitrate, potassium thiocyanate, and tartaric acid series, and the ions detected were Ba^{++} , Pb^{++} , Cu^{++} , Zn^{++} , Ni^{++} , Fe^{+++} , Br^- , CNS^- , AsO_4^{---} , CrO_4^{--} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}$, NO_2^- , and BO_3^{---} . Except in the case of extremely acid or alkaline range, the effect of pH was found to be rather small in inorganic ions in general, both in cations and anions. However, in the case of amphoteric metals, such as zinc, they behave similar to amino acids. Use of complex salt-forming electrolyte in the case of metallic ions, the effect of pH was found to be extremely great. In the case of tartaric acid electrolyte, metals were found to move as a cation in the acid range of lower pH while they behaved as anions in a higher pH range, and there is a certain pH (isoelectric point) at which each metal does not move at all. From these facts, it was found that the complex salt-forming electrolyte was suitable for the separation of metals.

(Received November 6, 1953)