各 5~25 mg 採り、全量 20 cc の水溶液とし試料とした。

イオン交換樹脂の予備処理 市販 Duolite CS-101 をボールミルで粉碎し、200~250メッシュのものを集め、水で数回傾瀉して微粒子のものを除き、conc HCl および 5% NaOH で交互に 3~4 回処理した後、7% HCl で R-H 形として水中に保存する。

カラムの調製 0.2M H_3BO_3 、0.2M LiCl 混合液に 0.2M LiOH を加えて pH 8.0 の緩衝液をつくり、この 200 cc を前記 R-H 形交換体約 13 cc に添加し、30 min 放置してから 9×200 mm のカラムに充填する。ついで約 100 cc の水を通す。

分離操作 試料をカラムに流入、交換吸着させた後、溶離液として 0.2M LiCl を通しスコボラミンまたはホマトロピンを溶離させ、ついで 1M KCl あるいは 1M AcONa でカラムに残留しているアトロピンを溶離させる。流出液は 1 フラクション=10 cc のフラクション・コレクターに分取し、各フラクションの 1 cc ずつを取りケイタングステン酸を加えてアルカロイドの検出を行ない、残りの 9 cc ずつを定量に用いる。

定量 スコボラミンは Durick 等⁵⁾の報告した比色定量法によつた。pH 5.3 のリン酸緩衝液 (19 g の $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ と 1.0 g の Na_2HPO_4 を水に溶解し全量 500 cc とする) を 5 cc と、Bromcresol Purple 液 (0.200 g の Bromcresol Purple を 15 cc の水に溶解、0.1N NaOH 3.2 cc を加えた後、全量 250 cc とする) 5 cc とに、流出液の 10 cc を混合する。これを 50 cc のベンゼンで 2 回抽出し、遠心分離によりベンゼン層の水分を除き、0.05N NaOH 10 cc で 2 回抽出し 580 m μ の吸光度を測定する。

アトロピンは前記比色定量法の外に、ヨード滴定法⁶⁾を用いた。

終りに実験に協力された松下 勝、橋田 勲の両君に謝意を表する。

大阪市立工業研究所

5) F. Durick, J. K. King, Jr., P. A. Ware, G. Cronheim: J. Am. Pharm. Assoc. Sci. ed. 39, 680(1950).

6) H. M. Gordin, A. B. Prescott: J. Am. Chem. Soc. 29, 334(1898).

UDC 541.132:543.54

藤田 光：電解質の毛管分析的研究(第1報) 金属カチオンの毛管像の解析

Akira Fujita: Studies on Capillary Analysis of Electrolytes. I. Analysis on the Capillary Images from Aqueous Solution of the Salts.

(Tokushima Agricultural School^{*1})

Earlier, Ito¹⁾ classified capillary images of various substances into four fundamental types, A, B, C, and D. Capillary images of soluble salts of metals were prepared. Each ion produced by dissociation of the salt were separated, cations as B-type and anions as A-type. Further, B-type metal cations were divided into two kinds by the type of the front of absorption bands. The normal B-type was those with dented front to which belonged bivalent ions such as Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Zn, and Cu^+ and Ag^+ . The hetero B-type was those with onvex front and included Cu^{2+} , Al^{3+} , and Fe^{3+} . The normal B-type agrees well with Ito's formula and determination of the concentration can be made from the height, h , to the absorption band but the hetero B-type does not agree by the appearance of a secondary striped structure. For determination, it is more convenient to use a modification of Ito's formula,

$$\log h = \frac{p-1}{p} \log [M]_0 - \log k_0.$$

(Received October 20, 1958)

種々の物質の水溶液に帯状沝紙の一端を浸して放置すれば、溶液は沝紙に吸い上げられるが、その際溶質は沝紙上に毛管像と称するバンドを作る。伊東¹⁾はこの毛管像を A, B, C, D の四つの基本型に分離した。A 型は沝紙と親和力を持たない溶質が溶媒と共に上昇し、溶媒の蒸発によつてその前端付近に集積する型であり、B 型は沝紙と親和力を持つ溶質が下端から一定の高さ迄の間に、ほぼ一様に吸着分布し、溶媒と分離してしまう型である。C, D 型は本稿に関係がない。伊東はさらに B 型物質の溶液を順次倍数に希釈し、その各々について同一条件で上記のように作像したとき、溶質の吸着された部分 (これを β 帯と称した) の高さ h についてつぎの実験式を提出した。

*1 2-chome, Akui-cho, Tokushima-shi.

1) 伊東：徳大薬研 1, 101 総説 (1952).

$$\log_2 h = m - n'x$$

ここに x は原液を 1 としての希釈回数で、原液濃度を希釈液濃度で除した値の 2 を底とする対数に相当する (故に濃度指数と名づけられた)。 m , n' はいずれも一定作像条件の下に一定となる定数である。この式を伊東の式と呼ぶことにする。

金属の可溶性塩類 (主として塩化物, 硝酸塩) の水溶液について前述の方法により作像したところ, つぎの事実が明らかになった。

1. 塩の電離によつてできる各イオンは分かれて, カチオンは伊東の分類による B 型に, アニオンは A 型に現われ, カチオンの分布している β 帯の高さは溶液の mol 濃度が同一であれば (もちろん他の作像条件も同一) 塩化物でも, 硝酸塩でも同じである。さきに強酸について, その電離により生じた H_3O^+ が B 型で対応酸基が何であつても β 帯の高さは変わらないことを報告したが²⁾, 塩類の場合も全く同様である。

2. 金属カチオンは B 型に現われるが, その吸着部分たる β 帯の先端の型によつて明らかに 2 種類に分類される。これは再現性が高くカチオンの一属性と考えられるので, B 型中の二つの亜型として分類することを提案する。

a) β 帯の先端が凹型に現われるもの (normal-B-type)

Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} のアルカリ土類, 遷移元素中の Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+ , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} など希ガス型電子構造をもつイオンがこれに属する。これらは伊東の式によく適合するので, 標準溶液について m , n' を求め, 被検液の h を測定することにより, その濃度を求めることができる。

b) β 帯の先端が凸型に現われるもの (hetero-B-type)

Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} のようにその電子配置には種々のものが含まれる。とくに水溶液で加水分解 (または ligandolysis) をうけやすいものが多い。これらの β 帯は先端が凸型であるばかりでなく, 縞状の二次的な構造が現われる。これは normal-B-type のように単一な水和イオンのみでなく, 種々の組成のイオン種を含む複雑な溶液であるからであろう。また伊東の式への適合はよくない。Fig. 1 にその一例を示す。

この型を hetero-B-type と命名することを提唱する^{*2}。したがつて a) の型を normal-B-type と称しておく。

ただし H_3O^+ もこの型に入るが, これは二次構造を示さず, 伊東の式にもよく適合し定量もできる。このことについてはすでに報告した²⁾。

Fig. 1.
Capillary Images of Hetero-B-type
Cations

- (A) $Pb(NO_3)_2$
(B) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
(C) $AlCl_3 \cdot 6H_2O$

2) 藤田: 科学 26, 143(1956); 同誌 27, 36(1957).

*2 横山は本誌 63, 493(1943) で色素の毛管分析の際, AB 型を設定し, 上辺凸型をその特徴の一つにかぞえた。しかし筆者はこのような像型を与える物質は本質的には B 型の性質をもつと考えるので, 新たに hetero-B-type の名称を提案する。

Fig. 2. $w[M]_{\sigma}/h$ vs. $[M]_{\sigma}$ Curve of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Fig. 3. $([M]_{\sigma}/h)^p$ vs. $[M]_{\sigma}$ Line of $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fig. 4.
 $\log [M]_{\sigma}$ vs. $\log ([M]_{\sigma}/h)$ Line of
Various Cations

つぎに normal-B-type 毛管像生成の機構について考察してみたい。

沱紙のセルロース分子中には何らかの理由で電子密度が高くなっている部分があり、この部分は電気的に陰性であるので、電解質溶液が上昇してゆくとき、電気的に陽性のカチオンはここで引きとめられて β 帯を作ると考えられる。

このような場合、沱紙のカチオン吸着部位は絶えず新しく上昇してくる溶液に触れてこれと平衡の状態にある。そこで吸着帯各部のカチオン量はほぼ等しく、先端において急激に減少することはクロマトグラフィーにおける吸着帯の現われ方に似ている。このような場合、溶液の濃度を $[M]_{\sigma}$ (単位 mol) とし、沱紙を上昇した溶液の量を w (単位 L) とすれば、 $w[M]_{\sigma}$ は沱紙に吸着されたカチオンの総量で、 β 帯の高さを h とすれば、近似的に $w[M]_{\sigma}/h$ を単位長さの沱紙の吸着したカチオン量と考えてよい。

今、ある溶液を順次希釈して、そのおのおのについて同一条件で作像したときの各毛管像について $w[M]_{\sigma}/h$ の実測値を $[M]_{\sigma}$ についてプロットすれば Fig. 2 のような曲線が得られる。

この曲線の型より考えてつぎのような実験式を得た。

$$(w[M]_{\sigma}/h)^p = k[M]_{\sigma}$$

ただし p, k はそれぞれの作像条件内での定数。

同一条件で作像したときの沱紙の吸い上げる溶液の量 w は同一時間には同一とみなされるから(極めて希薄な溶液を用いるから各溶液間に粘度等物理的性質の差は無視できる)。これを定数 k 中に含めて次式を得る。

$$([M]_{\sigma}/h)^p = k_0[M]_{\sigma} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{あるいは} \quad \log [M]_{\sigma} = p \log ([M]_{\sigma}/h) - \log k_0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

上式は多数の実験値によく適合する。Fig. 3, 4 にその数例を示す。また $\log ([M]_{\sigma}/h)$ vs $\log [M]_{\sigma}$ 直線の傾斜から p を、截片から $\log k_0$ を知ることができるから、標準溶液について p, k_0 を知っておけば、未知濃度の溶液の h を測定して定量に利用することができる。なお定量には (2) 式を変形した

$$\log h = \frac{p-1}{p} \log [M]_{\sigma} - \log k_0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

を用いるのが便利である。

上式は前出の伊東の式と同じ内容を持つ。伊東の式は溶液を順次倍数に希釈した場合で、最初の溶液を 1 としたとき、各像に用いられた溶液は $1/2^x$ となつている。そこで (1) 式の $[M]_{\sigma}$ を $1/2^x$ で置き換えて整理すると $h^p(2^x)^{p-1} = \frac{1}{k_0}$ となり、両辺の 2 を底とする対数をとつて整理すると $\log_2 h = \frac{1}{p} \log_2 \frac{1}{k_0} - \frac{p-1}{p} x$ となる。右辺の第一項を m , $p-1/p$ を n' と置けば $\log_2 h = m - n'x$ なる伊東の式を得る。

伊東の式は倍数希釈系に適用される式として作られているが、(1), (2), (3) 式は倍数希釈系以外の希釈系にも、また等間隔でない希釈系でもそのまま使用することができて場合により便利である。

実 験 の 部

試 料 (1) 各金属カチオンの溶液は、それぞれ硝酸塩または塩化物 (場合により硫酸塩、酢酸塩も使用) の約 0.01M 溶液を作りキレート滴定により標定した後、1~0.4 mM にうすめたものを原液とし、作像時倍数希釈する。

(2) 塩類は試薬一級以上の品質のものを用いた。

(3) 水はイオン交換樹脂柱を通して作った純水を用いた。

(4) 試料塩溶液および純水はポリエチレン製試薬瓶に貯えた。

用 紙 製造時酸洗浄脱灰したと称せられるもの、主として東洋用紙 No. 3 および No. 5B を使用した。

作 像 恒温恒湿箱内で作像した。箱内の温度の振れは 2° 以内、湿度の振れは 5% 程度。溶液が全部用紙に吸い上げられ、用紙が自然に乾燥する迄放置した (23° , 85% 付近で約一晚)。

現 像 各カチオンごとに適当な呈色試薬を噴霧した。使用した呈色試薬は Table I の通りである。Li, Na, K は適当な呈色試薬が見当らず、 β 帯の検出が不能に終わった。ペーパークロマトグラフィーに使用されている種々の方法、例えば原沢の炭化法³⁾、オキシソ 0.5g, kojic acid 0.1g を 60% EtOH 100 cc にとかした試薬を噴霧し、紫外線下に観察する方法⁴⁾、酢酸ウラニル亜鉛を噴霧し、紫外線蛍光を観察する方法、亜硝酸コバルトナトリウムを噴霧する K^{+} の呈色反応はいずれも不成功に終わった。

Table I. Color Reagents of Cations

NH ₃ -gas, Dithizone	Co ²⁺ , Cu ⁺ , Cu ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Hg ²⁺ , Cd ²⁺
Oxine, NH ₃ -gas	Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Mg ²⁺ , Cd ²⁺ , Ca ²⁺
Benzidine	Au ³⁺
Dimethylglyoxime	Ni ²⁺ , Co ²⁺
Na rhodizonate	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺
p-Dimethylaminobenzalrhodanine	Ag ⁺ , Cu ⁺
H ₂ S-gas	Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Au ³⁺ , Hg ²⁺
Aluminone	Al ³⁺ , Fe ³⁺
Alyzarine, NH ₃ -gas	Mg ²⁺ , Ca ²⁺
Eriochrom black T, NH ₃ -gas	Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Ca ²⁺

本研究は昭和 32 年度文部省科学研究助成補助金によつた。また本稿を御校閲、種々御指導、御助言を賜つた徳島大学伊東半次郎博士に厚く感謝の意を表する。

徳島県立徳島農業高等学校

3) 植田, 原沢: “分析化学実験法 I” 243(1956) 共立全書。

4) 田村: “無機クロマトグラフィー” 43(1957) 分析化学講座。