



Title	口紙電気泳動に関する研究 (第3報) 難溶性塩および錯イオンの生成時における濃度-泳動度曲線について
Author(s)	下村, 脩
Citation	日本化学雑誌, 76(9), pp.973-977; 1955
Issue Date	1955-09
URL	http://hdl.handle.net/10069/20881
Right	

This document is downloaded at: 2019-01-23T01:22:47Z

(長崎大学薬学部, 長崎市) (昭和 30 年 2 月 21 日受理)

口紙電気泳動に関する研究 (第3報)

難溶性塩および錯イオンの生成時における濃度-泳動度曲線について

下 村 脩

緒 言

第2報¹⁾において弱酸および弱塩基の泳動度と電解液の pH との関係について検討し, それらの解離定数から分離に適切な pH 条件を推定できることを知り得た。

試料イオンの泳動度に大きな影響をおよぼす電解液組成としては, 前報の水素イオンのほかに難溶性塩または錯イオンを生成するようなイオンが考えられる。錯イオンの生成は効果的な金属イオンの分離法としてすでに多数の報告²⁾をみることができ, それらにおける分離条件は経験的に求められたものが多く, 一般的な分離条件の選定法に関する報告はまだないようである。また著者はさきに Cl⁻, Br⁻, I⁻ を鉛塩電解液を用いて明瞭に分離検出できることを知った*。これは溶解度の異なったハロゲン化鉛の生成によると考えられるが, この種の分離法についてもまだ報告をみないようである。

著者は難溶性塩および錯イオン生成の場合について, それらがいかなる場合に分離に利用できるか, また分離に利用できる場合にはいかなる条件を選ぶべきかを知るために試料イオンの泳動度と電解液濃度との関係を求めて溶解度, 錯解離定数等との比較を試みた。

またさらに難溶性塩または錯イオン生成時の泳動度に対する pH の影響を知るために, 種々の pH において泳動度と電解液濃度との関係を探り, 分離に好都合な濃度条件および pH 条件について検討した。

実 験

A. 実験方法

装置および実験操作法は前報と同様であるので省略し, 他の二, 三の点について述べる。

(a) 濃度-泳動度曲線を求める実験における電解液: 第1表中のA液とB液を種々の比に混じて使用した。A

液は試料イオンの泳動度の影響を与えると考えられるを含み, B液は試料イオンの泳動度に関係なく, かつ液との混合によってA液成分の濃度以外の影響 (pH, イオン強度, 電流値等) があるべく生じないように選んだ。

第1表 電解液の組成 (1)

電解液の種類		A (mole)	B (mole)
鉛	塩	Pb(NO ₃) ₂ 0.03	NaNO ₃ 0.05
銀	塩	AgNO ₃ 0.04	{ NaNO ₃ 0.05 KNO ₃ 0.05
鉄	塩	Fe(NO ₃) ₃ 1/60	{ NaNO ₃ 0.05 HNO ₃ 0.05
食	塩	{ NaCl 0.03 HCl 0.01	{ NaNO ₃ 0.05 HCl 0.05
ヨウ化カリウム		{ KI 0.04 HNO ₃ 0.01	{ KNO ₃ 0.05 HNO ₃ 0.05
シアン化カリウム		KCN 0.05	{ KNO ₃ 0.05 KOH 0.05
シュウ酸		シュウ酸 0.05	酢酸 0.1

しかしシュウ酸電解液においては電流値が各濃度によって大きな変化を示した。多くの実験においては有効な濃度を 0.03, 0.01, 0.003, 0.001, 0.0003, 0.0001 mole の6種を用いて実験した。

(b) 濃度-泳動度曲線に対する pH の影響を知るための電解液: 第2表のA, Bを混じて製した種々の濃度の液と, B, Cを混じて製した種々の pH の液とを種々の組合せでそれぞれ同容ずつ混合して用いた。この場合, 鉛塩, ヨウ化カリウムについては各電解液の pH は Aの含量によってほとんど変化しないが, クエン酸ではその相違が大きいので各電解液についてそれぞれ pH を測定した。pH の測定は前報にならい口紙吸収後の溶液について行った。

なお第1表 B 欄中に 2種記入してあるのは共存であり, 第2表 C 欄中のものは各々別の溶液を示す。

1) 下村, 本誌 76, 562 (1955).

2) H. H. Strain, *Anal. Chem.* 24, 357 (1952); 牧, *分析化学* 3, 393 (1954) 等。

* 未発表; 0.05 mole Pb(NO₃)₂ を用い 10 V/cm, 1時間 で Cl⁻: -9.0 cm, Br⁻: -7.5 cm, I⁻: -5.0 cm (19°C).

第 2 表 電解液の組成 (2)

電解液の種類	A (mole)	B (mole)	C (mole)
鉛 塩	$Pb(NO_3)_2 \cdot 0.05$	$KNO_3 \cdot 0.05$	$HNO_3 \cdot 0.05$
ヨウ化カリウム	$KI \cdot 0.06$	$KNO_3 \cdot 0.06$	$\left\{ \begin{array}{l} KOH \cdot 0.06 \\ HNO_3 \cdot 0.06 \end{array} \right.$
クエン酸	$クエン酸 \cdot 0.02$	$NaNO_3 \cdot 0.06$	$\left\{ \begin{array}{l} NaOH \cdot 0.06 \\ HNO_3 \cdot 0.06 \end{array} \right.$

* 水酸化カリウムを加えて自沈の生じない程度に中和したもの (pH 5.7).

(c) 口紙: 東洋口紙 No. 131, 1×60 cm のものを用いた。食塩電解液を用いる実験のみに対しては、あらかじめ脱塩処理をほどこしたのものを用いた。すなわち、1/100 mole 水酸化アンモニウムで潤して 12 V/cm で 5 時間通電後、15 分間蒸留水の流れて洗い風乾して用いたが、実験の結果より脱塩が不完全であったかもしれないと考えられる。

(d) 顕色: 本実験では顕色法の鋭敏度がその結果に相当影響すると考えられるが、鋭敏度を同一にすることは困難であるので第 3 表の試薬で普通の方法によった。

B. 実験結果

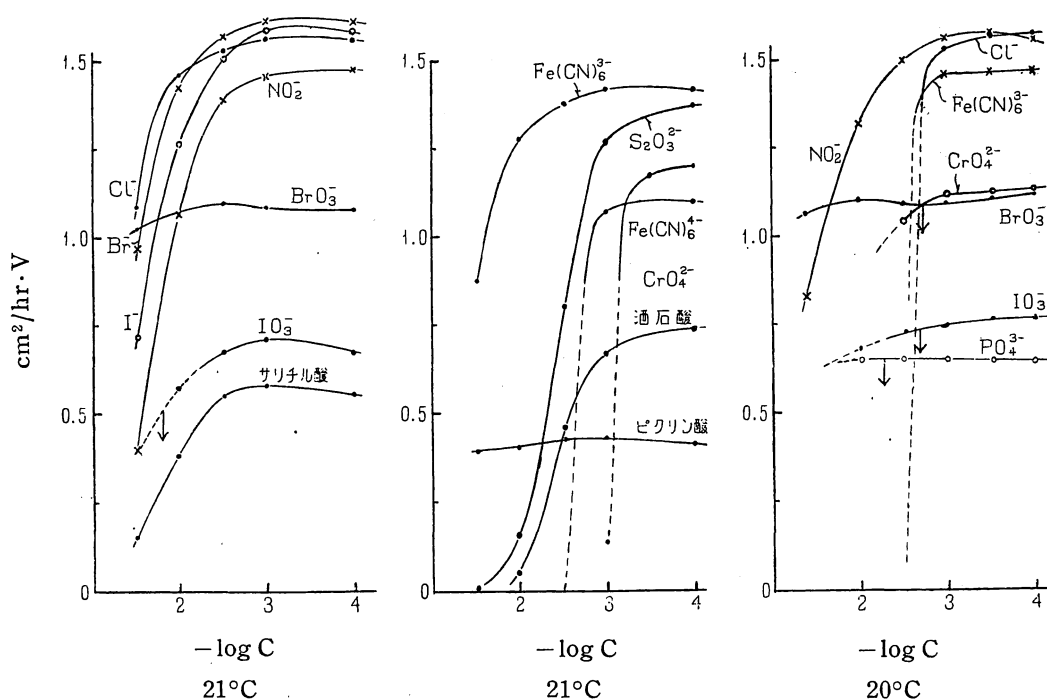
難溶性塩および錯イオン生成時における有効塩の濃度と泳動度との関係を第 1~6 図に、また pH の影響につ

第 3 表 顕色法

試料イオン	顕色試薬
$Cl^-, Br^-, I^-, CrO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}$, 酒石酸	5% $AgNO_3$, 紫外線
BrO_3^-, IO_3^-, NO_2^-	5% KI , 5% H_2SO_4
$Fe(CN)_6^{4-}$, CNS^- , サリチル酸	5% 鉄明バン
$Fe(CN)_6^{3-}$	5% $FeSO_4$
$Ag^+, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, CO_3^{2+}$	5% Na_2S
Al^{3+}	キナリザリン
PO_4^{3-}	モリブデン酸アンモニウム- $SnCl_2$

いては第 7~9 図に示した。図は縦軸に泳動度、横軸に有効塩濃度の逆数の対数を取り、実験温度は水温で表わした。図の曲線中第 1~3 図、第 5 図 (コバルト, ニッケル), 第 6 図 (鉛, 銀), 第 7 図, 第 8 図 (鉛) は難溶性塩生成の場合で、その他は錯イオン生成と考えられるが明確に区別できないものもある。曲線中の点線は顕色した色帯の不鮮明, ぼけ, あるいは尾を引くことを示し、矢印は試料イオンが一部原線に留るか、あるいは極端な尾を引きはじめる濃度を示すが、このような部分は分離に利用するには不適当だと考えられる。

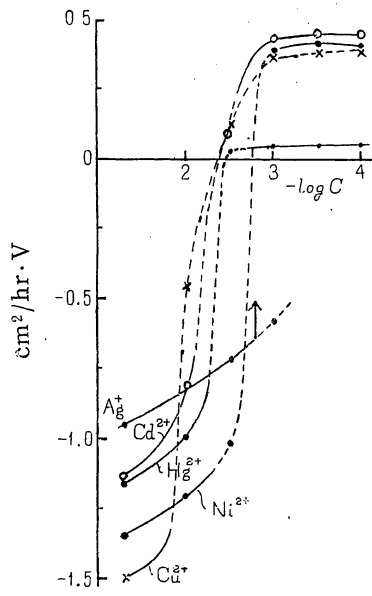
本実験に用いた試料イオン間の分離に対する最適濃度および pH 条件は図よりただちに知ることができる。たとえば、第 1 図より Cl^-, Br^-, I^- は鉛イオンの濃度



第 1 図 鉛塩電解液 (1)

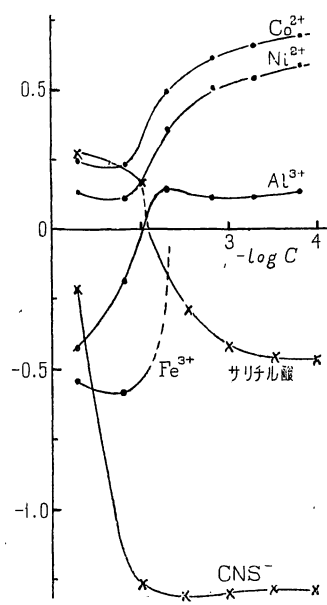
第 2 図 鉛塩電解液 (2)

第 3 図 銀塩電解液



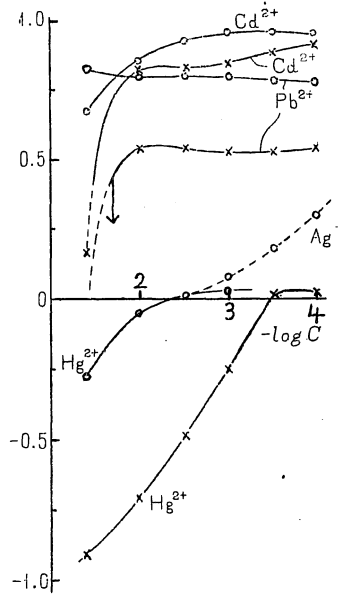
19°C

第4図 シアン化カリウム電解液



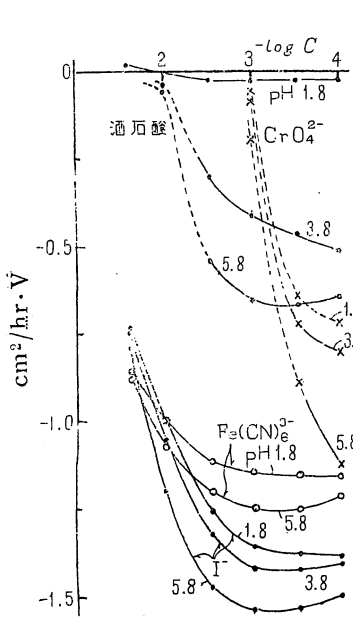
シュウ酸 18°C, 鉄塩 21°C

第5図 シュウ酸電解液(●印) および鉄塩電解液(×印)



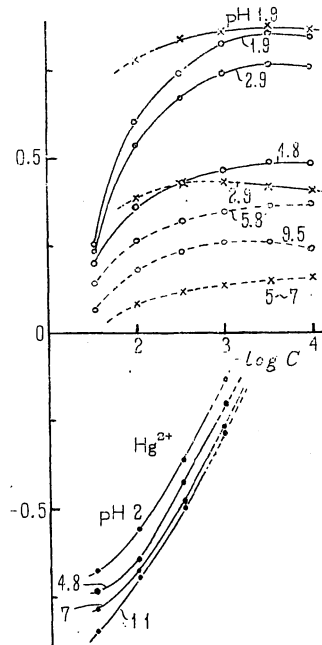
食塩 20°C, ヨウ化カリウム 21°C

第6図 食塩電解液(○印) およびヨウ化カリウム電解液(×印)



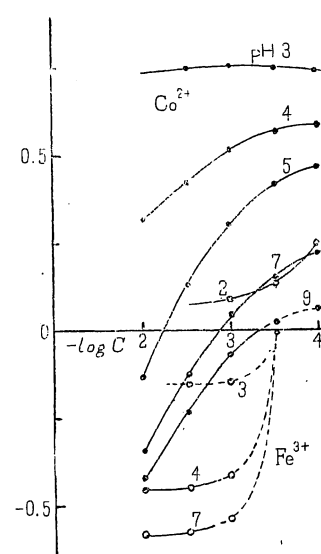
15°C

第7図 鉛塩電解液における pH の影響



12°C

第8図 ヨウ化カリウム電解液における pH の影響



11°C

(種々の濃度における pH-泳動度曲線より二次的に得た) 第9図 クエン酸電解液における pH の影響

がかなり大きな電解液で完全に分離できることがわかる。その他図より種々のことを知り得るが、これらについては次項で述べる。

なお第7~9図における泳動度は電気浸透の影響を報と同様の方法で補正してあるが、第1~6図においては補正を行わなかった。

考 察

A. 難溶性塩が生成する場合の濃度-泳動度曲線

試料イオンと電解液成分とが難溶性塩を生成するような場合で、第 1~3 図、第 5 図のコバルト、ニッケル、第 6 図の鉛、銀等がこの場合に相当する。難溶性塩の飽和濃度付近の濃度における電離に関しては解離定数のようなものが与えられていないので、前報における pH のようにその曲線の推定を試みることはできない。以下各曲線の一般的性質および溶解度、溶解積と比較して得た二、三の知見を記す。

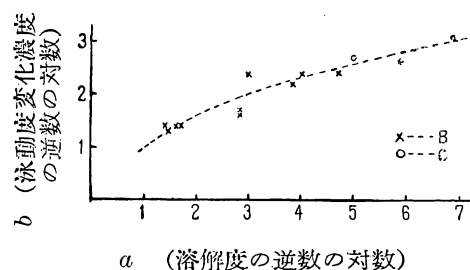
(a) 曲線の一般的性質：一般にその物質が難溶性であると考えられる場合ほど曲線の傾斜部が図の右の方にあり、かつ傾斜が急である。また有機酸の場合は傾斜が比較的緩やかであるが、無機酸でしかも難溶性の場合はほとんど垂直（鉛塩中の CrO_4^{2-} 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、銀塩中の Cl^- 等）になるか、ある濃度以上で長く尾を引く（銀塩中の CrO_4^{2-} 、 IO_3^- 等）ことが多く、このような場合には濃度で泳動度を調節することができないから分離には利用できない。

また図より一般に約 0.0003 mole 以下の濃度ではほとんど泳動度に影響しないことを知り得る。

(b) 溶解度との比較：第 4 表に口紙上で生成すると考えられる難溶性塩の溶解度と³⁾、各曲線の泳動度変化濃度とを色帯の性状により A・B・C・D に分けて表示した。A は溶解度がかなり大で、実験した濃度範囲ではほとんど泳動度が変化しないもの、B は色帯が比較的鮮明でその泳動度変化が分離に利用できるもの、C は色帯が幾分ぼけて変化が非常に急なもの、D は著しく尾をひくかあるいは一部原線に留るもので、泳動度変化濃度としては泳動度が大体 1/2 になる点の濃度をとった。第 4 表より B の場合の泳動度変化濃度は大体 $10^{-2.5}$ mole より大で、その場合の溶解度は無機塩で 10^{-3} mole 以上、有機塩の場合はやや小で 10^{-5} mole 以上、また泳動度変化を起すに必要な最大溶解度は BrO_3^- （銀塩中）のごとき例外もあるが、大体 $10^{-1.5}$ mole 位であると推定される。すなわち溶解度が大体 $10^{-1.5} \sim 10^{-3}$ mole（無機塩）、 10^{-5} mole（有機塩）の範囲にあれば濃度による泳動度の変化を分離に利用できると考えられる。また試料イオンと電解液イオンが反対の組合せの場合は、第 4 表の Pb-Cl、Pb-I および Ag-Cl の例から、両者の泳

第 4 表 溶解度と泳動度変化濃度との関係

	試料イオン	電 解 液	溶 解 度 10^{-a} mole	変 化 濃 度 10^{-b} mole
A	BrO_3^-	鉛 塩	$a = 1.47$	$b < 1$
	同 上	銀 塩	$a = 2.25$	〃
	Pb^{2+}	食 塩	$a = 1.46$	〃
	ピクリン酸	鉛 塩		〃
B	Cl^-	鉛 塩	$a = 1.46$	$b = 1.3$
	Br^-	〃	$a = 1.64$	$b = 1.4$
	I^-	〃	$a = 2.85$	$b = 1.6$
	NO_2^-	〃		$b = 1.9$
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	〃	$a = 3.02$	$b = 2.4$
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	〃	$a = 1.4$	$b = 1.4$
	酒石酸	〃	$a = 4.04$	$b = 2.4$
	サリチル酸	〃		$b = 1.8$
	Pb^{2+}	ヨウ化カリウム	$a = 2.85$	$b = 1.7$
	Co^{2+}	シュウ酸	$a = 3.84$	$b = 2.2$
Ni^{2+}	〃	$a = 4.69$	$b = 2.3$	
NO_2^-	銀 塩	$a = 1.71$	$b = 1.4$	
C	CrO_4^{2-}	鉛 塩	$a = 6.89$	$b = 3.1$
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	〃		$b = 2.7$
	Cl^-	銀 塩	$a = 5.0$	$b = 2.7$
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	〃	$a = 5.92$	$b = 2.6$
D	CrO_4^{2-}	銀 塩	$a = 4.1$	
	IO_3^-	〃	$a = 3.81$	
	〃	鉛 塩	$a = 4.45$	
	PO_4^{3-}	銀 塩	$a = 4.81$	
	Ag^+	食 塩	$a = 5.0$	$b > 3.5$



第 10 図 溶解度と泳動度変化濃度との関係

動度変化濃度は必ずしも一致しないことを知り得る。B および C の場合における溶解度と泳動度変化濃度との関係を図示すれば、第 10 図のごとく同一線上にはないが、大体の泳動度変化濃度は溶解度より推定できると考えられる。

(C) 溶解積との比較：溶解積を知り得た塩約 10 種について溶解度の場合と同様にして比較したが、溶解度の場合以上のことを知り得なかった。なお溶解積より理

3) 本報中の溶解度および錯解離定数は下記文献によった。
日本化学会“化学便覧”(1952); 電気化学協会“電気化学便覧”(1953); A. Seidell, “Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds”(1940).

論的に泳動度変化濃度を知るために、口紙の吸着による電解液中のイオン濃度の減少の測定を試みているが、まだ結論を得ない。

B. 錯イオンが生成する場合の濃度-泳動度曲線

(a) 曲線の一般的性質：第4図、第5図(Al^{3+} , Fe^{3+} , サリチル酸等), 第6図(Cd^{2+} , Hg^{2+})等は錯イオン生成の場合と考えられるが、それらの曲線は一般に両性化合物のpH-泳動度曲線との類似を示している。また同一種の錯イオンの曲線は互に似た形を示しているが、異種の錯イオンはそれぞれ特徴ある形を示している。シアン錯イオン(第4図)における泳動度の急変部は変化が急なためにその部分を分離に利用するには不適當であるが、 $Hg(CN)_4^{2-}$ と同形の HgI_4^{2-} は変化が緩やかで、濃度によって泳動度を調節することが容易である。またシアン錯イオンにおいて Ag^+ の泳動度変化は他に比べ緩やかであるが、これは他の金属イオンは CN^- 4個を配位するのに対して Ag^+ は2個であるから、 CN^- の濃度変化に対する影響が他より小さいためであると考えられる。

錯イオン生成の場合も、難溶性塩生成の場合と同様、 0.0003 mole 以下の濃度ではほとんど泳動度に影響がない。

(b) 錯解離定数との関係：実験状態の電解液中における有効イオンの真のイオン濃度を知ることが容易でないので、錯解離定数による濃度-泳動度曲線の推定はまだ試みていない。例数が少ないために錯解離定数と泳動度急変濃度との比較においてもなんら結論をうることができなかった。しかし本実験のような条件で錯イオン生成による泳動度の変化を生ぜしめるには錯解離定数が大よ 10^{-5} 以下であることが必要だと推察される(第6図 CdI_4^{2-} , $HgCl_4^{2-}$ の錯解離定数はそれぞれ $10^{-6.3}$, 10^{-6})。

C. 濃度-泳動度曲線に対する pH の影響

数種の難溶性塩生成系および錯イオン生成系における種々の pH に対する濃度-泳動度曲線を第7~9図に示したが、これよりつぎのような傾向が見出される。

(1) 酸性が強い場合ほど、その曲線は上方にある。

(2) 濃度が十分小なる部分では、その泳動度は pH に左右される。

(3) 濃度が十分大なる部分では、pH による泳動度

の差が小なるものが多い。

(4) 泳動イオンが強電解質であると考えられる場合には pH による影響は小である。

これらの曲線群は濃度の影響の大小、および pH の影響の大小の組合せによって生じたものと考えられることができるが、濃度、pH ともにその影響が大なる時には、さらに「泳動イオンの電離度が大なる pH の時ほど、曲線における傾斜が急である」と考えられる。このことは電離度が十分大なる pH 範囲では上記(4)と同じこととなる。

第8図の Pb^{2+} は pH の影響大、濃度の影響小なる場合で、同図の Hg^{2+} は濃度の影響大、pH の影響小で(4)に相当し、その泳動イオン HgI_4^{2-} は強く電離しているものと考えられる。また第7図 I^- および $Fe(CN)_6^{3-}$ も(4)に該当するが、他の例はいずれも濃度、pH 両方の影響が大なる場合であると考えられる。

濃度の影響を分離に利用しようとする時には、以上のような考えのもとに適当な pH 条件を知ることができる。

総 括

試料イオンと電解液イオンとが難溶性塩あるいは錯イオンを生成するような場合について濃度-泳動度曲線を求め、またさらに数種のものについては pH との関係も求めて、分離への利用について検討し、主としてつぎのような結論を得た。

(1) 難溶性無機塩の場合には溶解度が $10^{-1.5} \sim 10^{-3}$ mole, また難溶性有機塩の場合には $10^{-1.5} \sim 10^{-5}$ mole なら一般に分離に利用できる。錯塩の場合錯解離定数は大よ 10^{-5} mole 以下でなければならない。

(2) 電解液中の有効塩の濃度が $10^{-3.5}$ mole 以下の時は影響が全くない。分離には一般に $10^{-2.5}$ mole 以上の濃度が必要である。

(3) 泳動イオンの電離度が大となる pH の時ほど、濃度-泳動度曲線における泳動度変化部の傾斜は急である。

終りにのぞみ終始懇切なる御指導をたまわった安永峻五教授に厚く感謝する。