

通電ペーパー・クロマトグラフィー

原 沢 四 郎 坂 本 隆

通電ペーパー・クロマトグラフ、或は濾紙イオン電気泳動法については、既に多数の綜説、研究報告等が発表されている。一般に電氣的に試料が電解し、各イオンは電圧勾配、移動時間、電解液、温度、イオン易動度によりそれぞれ陰陽両極に向つて移動する。著者等は炭化法をにより大部分の陰陽両イオンを定着認知できることから、一枚の濾紙片上に同時に両イオンを検出し、容易にその相互関係を検討することができた。各種電解液による銀塩の行動、アルカリ金属の分離、及び陰イオンの検出、更に第一族銀、水銀、鉛の分離にわたつて報告する。

実験方法 濾紙片を水平に挟む箱型の枠を透明な合成樹脂板で作り、予め電解液を浸潤した濾紙片を、上下の枠に挟み、濾紙を中空に引張られた状態におく。濾紙の両端は黒鉛電極を挿入したガラス容器に満された同じ電解液中に浸されるようにする。

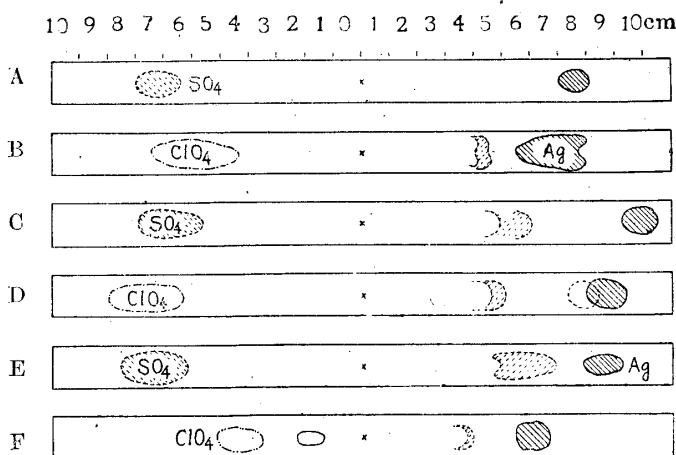
濾紙は東洋濾紙No. 3を用い3 cm×28 cm又は5 cm×23 cmに切断して用いた。枠の上面中央に穿つた小孔から毛細管により、予めマークした濾紙上の試料点に試料をスポットし、定電圧装置を用い225 V, 500 Vの電圧を加えた。

電解液としては種々の混合液が使用されるが著者等は単一電解液、即ち3Nアンモニア水、0.5M義酸、0.5M酢酸等を用いた。

実験1. 銀鹽の行動及び第一族金属の分離¹⁾

試料としては AgClO_4 , Ag_2SO_4 , AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液、 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ の硝酸酸性溶液を用いた。Ag, Pb, Hg (I) は硫化水素により、硝酸塩以外の陰イオンは炭化法により定着認知した。銀イオンは、電解液としてアンモニア水或は有機酸を用いる場合では、明瞭に行動が異つて来る。即ちアンモニアの場合は銀アンモニア錯イオンとして鮮明なスポットを与え

る。又有機酸の場合はスポットが二つに分れてる。第一図に示すものは各種電解液を使用した



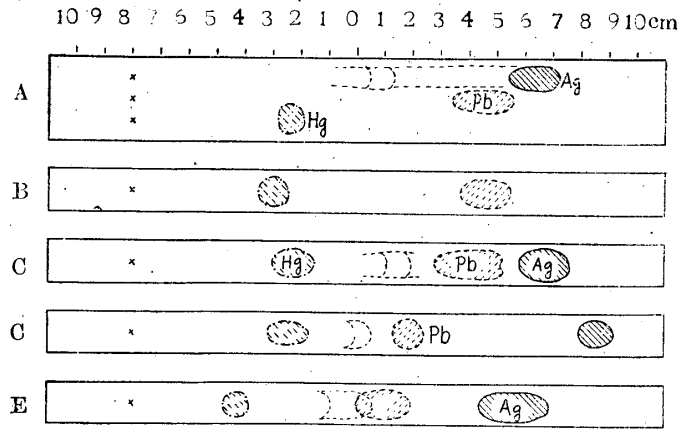
第 1 図

A.	3V NH ₃ 水	500 V	2.3~3.3mA	15min.
B.	3%義酸	ク	3.5~4.2mA	15min.
C.	0.5モルクエン酸	ク	3.4~3.8mA	20min.
D.	0.5モル乳酸	ク	4.0~4.5mA	30min.
E.	0.5モル酢酸	ク	1.1~1.3mA	20min.
F.	0.5モル酒石酸	ク	8.5~11.5mA	30min.

場合の例である。アンモニア水以外の場合には何れも Ag^+ のスポットが二つ認知される。破線のスポットも硫化水素処理により明瞭に暗灰色に定着され、硫化銀のスポットであることが判る。又陽イオンの行動をとることから一部の Ag^+ が有機酸の分子と結合して錯陽イオンとなり、易動度が低下し、おくれ移動するものと思われる。Fは酒石酸の場合であるが、 ClO_4^- によるスポットが二つ現はれる。炭化法で認知する際黄緑色に変色し、加熱を続ければ消えて褐色に炭化したスポットが得られ、次いで中心点近くに更らにもう一つのスポットが得られる。これは ClO_3^- の場合にも見られるので通電過程に於て、一部還元され生成した ClO_2^- によると考えられる。

第一族金属 Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} の分離実験では Ag^+ が二重スポットを与えることが完全分離を妨げ、クロマトグラムを不鮮明にするから、相互に重ならないように充分条件を規整した。

この場合アンモニア水は Pb^{2+} と Hg_2^{2+} を試料点に沈澱せしめるので不都合である。第2図Aは



第 2 図

A	3% 義酸	500V	7mA	30min.
B	〃	〃	4.5~5.5mA	30min.
C	〃	〃	〃	〃
D	0.5モル乳酸	500V	3.5~4.3mA	30min.
E	0.1モルクエン酸	〃	3.0~5.0mA	30min.

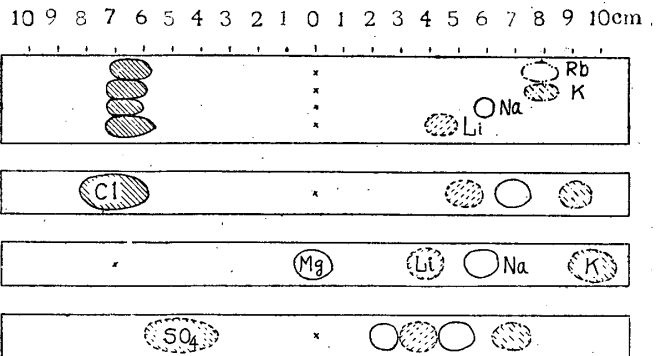
比較実験であり、Bは Hg_2^{2+} と Pb^{2+} の分離で、これは Ag^+ がないので完全である。Cが3金属の分離実験で Pb^{2+} のスポットは Ag^+ の二重スポットの中間に移動し好都合である。特に図に示していないが $Hg(I)$ と $Hg(II)$ が殆んど同様な結果を与えるので、移動中の酸化は考える必要はないと思われる。各有機酸電解液により、殆んど同様な結果を得ることができる。

実験Ⅱ アルカリ金属及びマグネシウムの分離について²⁾

試料は $RbCl$, KCl , $NaCl$, $LiCl$ 及び $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 等の $N/2$ 水溶液を用い、マグネシウム以外の定着はすべて炭化法によつた。マグネシウムはオキシンの0.5%アルコール溶液と稀アンモニア水を順次噴霧した後、緑黄色のスポットとして認知し、更に紫外線による螢光現象により確認した。オキシンの噴霧が、炭化法による他イオンの定着を妨げないのが好都合である。

第3図 A, B, C は3Nアンモニア水を電解液としたもので、Aは Rb , K , Na , Li の塩化物の比較実験である。 Rb^+ , K^+ は殆んど同じ位置に移動し、 Na^+ , Li^+ の順に続く。従つてB

に見られるように混合試料を処理するとき、 Rb^+ と K^+ は重なり (分離不能)、 Na^+ , Li^+ の順に分離される。即ち K , Na , Li 及び Rb , Na , Li の3金属は、それぞれ完全に分離される。さて普通のペーパー・クロマトグラフで上記の諸金属を分離すると、移動率の大きい方から Li , (Mg), Na , K の順序になるが、電気泳動法によるとその反対で、イオン移動度の大小の順と一致し、前記の結果を示すことは興味がある。この場合イオン易動度はイオン半径の大小とも一致する。これらに Mg を加えた場合、Cに示すように Li^+ より後れて移動する。Aによつて Cl^- は原点から陽極側に等速度で移動することが明らかであり、Cでは対陰イオンは SO_4^{2-} である。

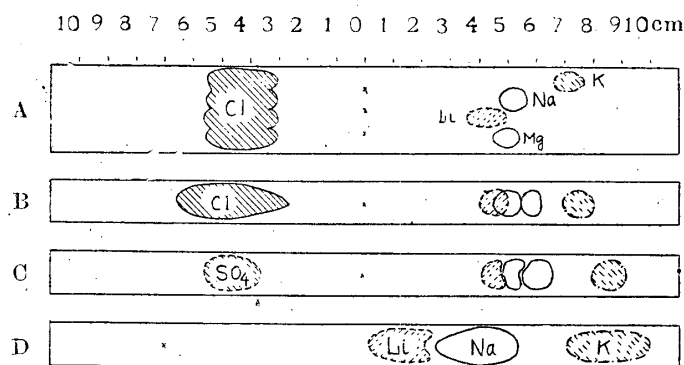


第 3 図

A	3N NH_3 水	500V	5.5~7.5mA	15min.
B	〃	〃	3.8~5.2mA	15min.
C	〃	〃	4.0~4.5mA	30min.
D	〃	225V	1.7~1.9mA	45min.

0.5M 義酸、酢酸を使用する場合、アンモニア水のと看と同様に、 K^+ , Na^+ , Li^+ の順序に移動するが、 Mg^{2+} だけはこの際 Na^+ と Li^+ の中間に移動、定着される。義酸を用いるとき Cl^- は稍細長に鮮明を欠いたスポットに定着され、原点に近い部分が濃く定着される。これは他の電解液では見られない現象である。硫酸塩処理の際の SO_4^{2-} の移動や、定着後のスポットは変りはない。 Mg^{2+} は Na^+ と Li^+ との間に移動して、これらと一部重なることがあるが、オキシンのよる定着と炭化法とが相互の干渉なしに利用さ

れるから、充分に認知できる。



第 4 図

A	0.5モル 義酸	225V	4.0~4.7mA	45min.
B	〃	〃	2.9~3.3mA	〃
C	〃	〃	2.4~3.0mA	〃
D	0.5モル 酢酸	500V	1.0mA	30min.

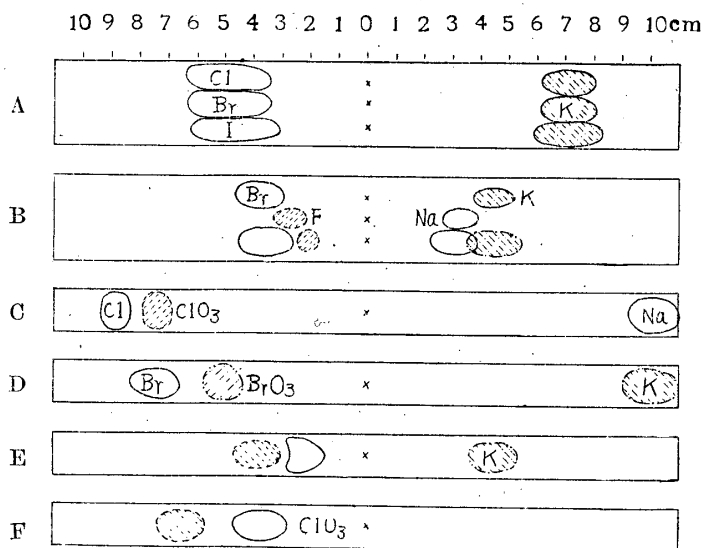
第4図 A, B, C は義酸によるもので、Aは比較実験、Bは塩化物の混合試料、Cは硫酸塩の混合試料を処理したときの分離図である。これらを通じ分離は完全に行われているが、アンモニア水を用いたときの結果より劣るとが判つた。Dは酢酸を用いた場合であつて、金属イオンの方が細長い形に移動、定着されている。

実験 III 陰イオンの行動について

炭化法による定着法が各種陰イオンに適用できるかどうかを検討するために、Na, K 塩を用いて行つた。ハロゲン及びハロゲン、燐、硫黄等の酸素酸（但し亜硫酸は不能）砒素、硼素の酸素酸等いづれも炭化法による認知が可能で、 CH_3CO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_3^- はアンモニア電解液の場合のみ稍可能であつた。

Cl^- , Br^- , I^- は殆んど移動が同じで、各の分離は不可能である。F⁻ だけ他のハロゲンより後れて移動するから各ハロゲンとの分離は可能である。第5図(A, B参照(Cl^- と ClO_3^- , 或は Br^- と BrO_3^- とを比較するとき、酸素酸の方が当然イオン半径が大きくなるので、易動度が減じ移動が後れる。図C, Dはこれを示したものであ

る。 ClO_3^- は酒石酸を用いる場合スポットが二つ認知される。炭化の初期に原点より遠い位置に黄緑色のスポットを生じ、次いで消失し褐色のスポットになる。そして更に原点近くにスポットが現れる。これは通電時間を延長すれば、そのスポットが両方とも移動していることから、通電により ClO_2^- と ClO_4^- に分解し、それぞれが定着認知されるものと考えられる。この黄緑色は ClO_2^- のためで、加熱により分解し Cl^- が残留し褐色のスポットが得られる。(E, F参照)



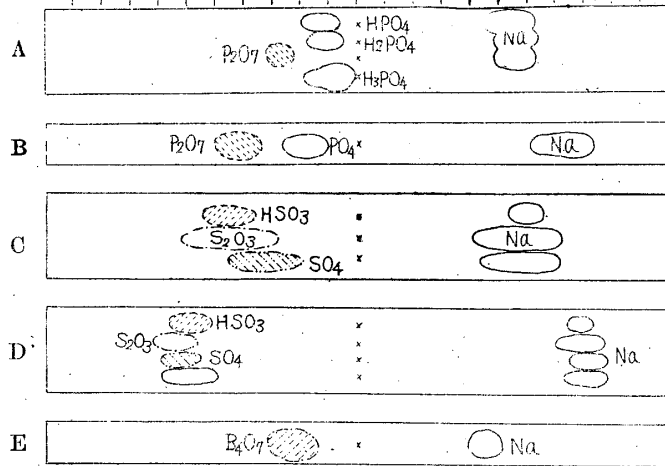
第 5 図

A	3V NH_3 水	500V	1.4~2.7mA	30min.
B	〃	〃	2.3~2.8mA	〃
C	〃	〃	2.4~3.0mA	90min.
D	〃	〃	2.5~3.5mA	〃
E	0.5モル 酒石酸	〃	4.2~5.0mA	30min.
F	〃	〃	3.8~4.6mA	60min.

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を比較実験してみると、アンモニア水を電解液にするときは、各殆んどが同じような移動を示す。第6図Aに見られるように義酸を用いるときは $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ のみ大きく移動し他より分離される。Bに混合試料の分離を示した。C, Dは NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 を義酸及びアンモニア水を用いて比較したもの

である。Eは $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を試料にしたものである。

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10cm



第 6 図

A	0.5モル 義酸	500V	1.4~1.6mA	60min.
B	〃	〃	1mA	90min.
C	〃	〃	1.4~1.6mA	60min.
D	3N NH_3 水	〃	1.1~3.4mA	90min.
E	〃	〃	2.4~3.6mA	30min.

結 語

1. $[\text{Ag}^+$ は $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$]として行動するとき完全に一団となつて移動する。

2. $\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$ の定量的分離は不可能と思われるが、有機酸電解液を用いる定性的認知には支障ない。

3. アルカリ金属の移動はイオン半径の逆で、イオン易動度と一致する。

4. ハロゲンの分離は困難であり、 F^- のみ例外である。

5. 陰イオンの処理に際して、電解液の性質、通電過程中の化学変化等を考慮せねばならないことがある。

6. 大部分の陰イオンは炭化法により、定着、認知することができる。従つて陽イオンと同時に容易に同一濾紙片上に定着可能である。

終りに本研究について御指導を賜つた大阪大学教授樋田龍太郎博士に謝意を表し、装置の作成に尽力された本学吉野隆氏及び実験に協力された村上光寛君に感謝する。

文 献

1). 原沢, 坂本 : 日化, 75, 229 (1954).
2) 〃 〃 : 〃 74, 102 (1953)

常数係数線型微分方程式を満す一連の實測値より
係数を求めるための一試案

眞 野 孝 義

p, q, r を未定常数として

$$\frac{d^2y}{dt^2} + 2p \frac{dy}{dt} + pq + r = 0 \quad (1)$$

を満足するy(t)の幾つかの實測値から p, q, r を推定する問題を考えよう。

$$z = y + \frac{r}{q} \quad (q \neq 0) \quad (2)$$

と変数変換を行えば(1)は

$$\frac{d^2z}{dt^2} + 2p \frac{dz}{dt} + qz = 0 \quad (3)$$

となる。(3)の解は実常数だけを使つて書けば

$$\left\{ \begin{array}{l} p^2 > q \text{ の時は } a_1 e^{m_1 t} + a_2 e^{m_2 t} \quad (4) \\ b_2 = q \text{ の時は } (\beta_1 + \beta_2 t) e^{m t} \quad (5) \\ p^2 < q \text{ の時は } (r_1 \cos \beta t + r_2 \sin \beta t) e^{m t} \quad (6) \end{array} \right.$$

今 $p^2 < q$ の場合について考えよう。

hを固定して y(t), y(t+h), y(t+2h), …… 実測したものとする。これらを(1)に代入した式をから

$$\frac{d^2}{dt^2} \Delta y(t) + 2b \frac{d}{dt} \Delta y(t) + q \Delta y(t) = 0 \quad (7)$$

が得られる。yは(2)(6)から

$$y(t) = -\frac{r}{q} + (r_1 \cdot \cos \beta t + r_2 \cdot \sin \beta t) e^{m t} \quad (8)$$

従つて

$$y(t+h) = -\frac{r}{q} + [r_1 \cdot \cos \beta(t+h) + r_2 \cdot \sin \beta(t+h)] e^{m(t+h)} \quad (9)$$

$$y(t+2h) = -\frac{r}{q} + [r_1 \cdot \cos \beta(t+2h) + r_2 \cdot \sin \beta(t+2h)] e^{m(t+2h)} \quad (10)$$