

セルロース薄層クロマトグラフィーによる酸素酸イオン, ハロゲンイオンの分離に関する一考察*

奥村 保**, 平木 敬三, 西川 泰治***

(1977 年 2 月 22 日受理)

セルロース薄層クロマトグラフィー(セルロース TLC)により酸素酸イオン 14 種類とハロゲンイオン 4 種類の分離を行った。これらイオンの分離に関する諸因子と分離能との関係について次のような考察を行った。(1) 酸素酸イオン: 中心原子と酸素との核間距離が長いイオンほど hR_f 値はほぼ直線的に低下し, 中心原子の荷電と相関性があることを見いだした。すなわち中心荷電が大きいほど, hR_f 値は小になる結果を得た。これは塩基性移動相中におけるセルロース固定相の表面負電位と中心原子の電荷が hR_f 値を支配する大きな因子であると考えられる。(2) ハロゲンイオン: 電気陰性度の大きい(イオン半径の小さい)イオンほど hR_f 値は小さい。これは移動相中の水素供与性溶媒と溶媒和を起こしやすいイオンほど, 双極子相互作用の結果, hR_f 値を小さくし, 分離を大きく支配することを明らかにした。

1 緒 言

酸素酸イオン, 特にハロゲン, 硫黄, リン, ケイ素など非金属元素を中心原子とする単核酸素酸イオン及びハロゲンイオン相互の分離にセルロース TLC を用いると分離効率がよい。先にペーパークロマトグラフィー(PC)及びセルロース TLC を用いて, これら酸素酸イオン, ハロゲンイオン, シアノ鉄イオン, クロム酸イオンなど約 30 種類の陰イオンを分離し, 分離したイオンの検出にはアルミニウム-モリンけい光錯体の消光作用が有効に利用できることを明らかにした¹⁾。又その際, セルロース薄層クロマトプレートを用いると非金属元素の単核酸素酸イオン及びハロゲンイオンが能率よく分離できることを指摘した。一般にクロマトグラフィーによる物質の分離には固定された物質とその間を移動する物質の物理的, 化学的性質が分離能を大きく支配する。そこでセルロース TLC による非金属元素酸素酸イオン (ClO_4^- , ClO_3^- , ClO_2^- , BrO_3^- , IO_4^- , IO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , BO_3^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-}) 及びハロゲンイオンの分離挙動を検討

し, これらイオンの化学構造, 極性並びに固定相と展開溶媒系の特性などの諸因子と分離能との関係について考察した。

2 試薬及び装置

2.1 試薬及び TLC クロマトプレート

陰イオン原液は前報のそれと同じく, ナトリウム塩あるいはカリウム塩を用い, 陰イオン濃度 ($10 \mu\text{g}/\mu\text{l}$) の水溶液を調製した。既報の陰イオン以外にケイ素, ホウ素の酸素酸イオンについても検討したが, これらのイオンはオルトホウ酸, 四ホウ酸ナトリウム, メタケイ酸ナトリウム(いずれも試薬特級品あるいは 1 級品)を用いて調製した。陰イオンクロマトグラムの検出試薬としてアルミニウム-モリンけい光錯体溶液を用いたが, 調製法は既報に従った¹⁾。 BO_3^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, SiO_3^{2-} は本けい光錯体に対して消光作用を示さないことが分かったので, BO_3^{3-} と $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ の検出にはモリン-シュウ酸及びクルクミン-シュウ酸³⁾を, SiO_3^{2-} の検出にはモリブデンイエロー⁴⁾を用いた。TLC クロマトプレートとして, メルク社の TLC ガラスプレートセルロース(製品番号 5716, 5732)を用いた。

2.2 装 置

TLC の展開はふた付きの角形あるいは円筒形展開そうを用いて行った。セルロース薄層クロマトプレートの固定相担体として用いたセルロース粉末(メルク社製, 製品番号 2330)の界面動電電位(ζ -電位)の測定には米国 Zeta Meter Inc. 製のゼータメーターによった。

* 無機化合物のクロマトグラフィー(第2報)。前報は奥村 保, 西川泰治: 本誌, **25**, 419 (1976)

** 塩野義製薬株式会社研究所: 大阪府大阪市福島区鷺州 5-12-4

*** 近畿大学理工学部化学教室: 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

3 実験方法

各試料溶液 1 μ l を TERUMO MICRO SYRINGE MS-10 を用い, TLC クロマトプレートの原点 (下端より 2cm) にスポットし, 風乾後, 上昇法で展開距離 10 cm/90 min で展開した. 既報¹⁾の 4 種類の展開溶媒系を用いたが, 非金属単核酸素酸イオンの分離には, 28% アンモニア水-アセトン-*n*-ブタノール (60:130:30, v/v) が分離能が優れているので, この系のみを用いた. 展開の終わったクロマトグラムは展開溶媒を風乾あるいは必要に応じて (100~110)°C で (3~5) 分間加熱乾燥した. クロマトグラム上の各イオンのスポットの検出はアルミニウム-モリン試薬をクロマトグラムに均一になるようにスプレーし, けい光検査燈 (東京光学製 FI-3L 形, 紫外線 365nm) で検査した.

4 実験結果

4.1 酸素酸イオン及びハロゲンイオンのクロマトグラフィ

周期律 VII~III 族の非金属元素 (塩素, 臭素, ヨウ素, 硫黄, 窒素, リン, ケイ素, ホウ素) は安定な酸素酸イオン (ClO_4^- , ClO_3^- , ClO_2^- , BrO_3^- , IO_4^- , IO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , BO_3^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-} など) を形成し, 中心原子の酸化数を異にする一連の各種の酸素酸イオン {[ClO_4^- -(VII)],

ClO_3^- -(V), ClO_2^- -(III); [IO_4^- -(VII), IO_3^- -(V)], [NO_3^- -(V), NO_2^- -(III)]; [SO_4^{2-} -(VI), SO_3^{2-} -(IV)] など} を含む安定な塩として存在する. これらの酸素酸イオンのうち, 比較的化学的性質の類似したイオンの相互分離は容易ではない. そこでセルロース TLC クロマトプレートを用い, これらイオンの分離を試みた. 展開溶媒系として I 28% アンモニア水-アセトン-*n*-ブタノール (60:130:30, v/v), II 28% アンモニア水-アセトン (2:3, v/v), III ジオキサン-水 (3:2, v/v), IV アセトン-酢酸-水 (20:1:10, v/v) を用いたが, これら陰イオンの相互分離には I が最も優れていた.

Table 1 に展開溶媒系 I を用いたこれらイオンの TLC の hR_f ($R_f \times 100$) 値並びに比較のために展開溶媒系 I による PC (東洋クロマトグラフィー PC 用濾紙 No. 51A 使用) の hR_f 値を示した.

Table 1 より分かるように, これらイオンの hR_f 値の順位は次のとおりであった.

ClO_4^- , 80 > I^- , 77 > ClO_3^- , 63 > NO_3^- , 60 > Br^- , 58 > NO_2^- , 55 > BrO_3^- , 43 > Cl^- , 40 > ClO_2^- , 35 > SiO_3^{2-} , 16 > BO_3^{3-} , 15 > IO_3^- , 14 > IO_4^- , 12 > SO_4^{2-} · SO_3^{2-} · $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, 5 > PO_4^{3-} · F^- , 0

本実験下における hR_f 値の再現性は ± 3 の範囲内であり, hR_f 値の差が 5 以上のイオン相互分離は完全に遂行できる. 従って上記の酸素酸イオンのうち, 単核酸素酸イオンでは SiO_3^{2-} , BO_3^{3-} , IO_3^- , IO_4^- の相互分

Table 1 hR_f values, configurations, bond lengths and electronic charges of inorganic anions

Anion	Cation	hR_f value of anion		Configuration	Bond length [A-O] (Å)			Electronic charge of center atom ^{c)}
		TLC ^{a)}	PC ^{b)}		Actual value ^{c)}	Sum of radius ^{d)}	Difference	
ClO_4^-	Na^+	80	78	Tetrahedral	1.44	1.65	-0.21	-0.90
	K^+	78	70					
ClO_3^-	Na^+	63	70	Pyramidal	1.46			-0.73
ClO_2^-	Na^+	35	45	Angular	1.57			+0.38
BrO_3^-	K^+	43	57	Pyramidal	1.64			
IO_3^-	Na^+	13	16	Trigonal	1.80			
	K^+	14						
IO_4^-	Na^+	12	24	Tetrahedral	1.79	1.94	-0.15	
NO_3^-	Na^+	60	72	Plane trilateral	1.22			
NO_2^-	Na^+	55	62	Angular	1.24			
SO_4^{2-}	Na^+	5	4	Tetrahedral	1.44	1.70	-0.21	+0.29
SiO_3^{2-}	Na^+	16		(Tetrahedral) _n	1.62	1.83	-0.23	
BO_3^{3-}	H^+	15		Planer				
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	Na^+	5			1.36, 1.48			
PO_4^{3-}	Na^+	0	0	Tetrahedral	1.54	1.76	-0.23	+0.85
	K^+					Ionic radius ^{c)}		Electronegativity ^{c)}
F^-	Na^+	0	0			1.36		4.0
Cl^-	K^+	40	45			1.81		3.0
Br^-	K^+	58	57			1.96		2.8
	Na^+	60						
I^-	K^+	77	72			2.20		2.5

a) Solvent system: 28% NH_4OH -acetone-*n*-butanol (60:130:30, v/v), sample size: 10 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$, TLC: Merck precoated cellulose plate (90 min/10 cm); b) Toyo filter paper No. 51A (180 min/20 cm); c) L. Pauling: "The Nature of the Chemical Bond", (1960), Cornell University Press; d) L. Pauling, M. L. Higin: Z. Krist., 37, 205 (1934)

離は不完全であるが、その他の諸イオンの分離は完全であった。

本法は特に $[\text{ClO}_4^-]$, $[\text{ClO}_3^-]$, $[\text{ClO}_2^-]$ 混合溶液系, $[\text{ClO}_3^-]$, $[\text{BrO}_3^-]$, $[\text{IO}_3^-]$ 混合溶液系, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{PO}_4^{3-}]$ 混合溶液系における各イオンの相互分離並びにハロゲンイオン相互の分離に適している。

4.2 TLC 用セルロースの界面動電電位(ゼータ電位)

TLC において固定相表面の電位は物質の吸着, 分配, 移動を支配する大きな因子の一つであると考えられる。そこで本研究に使用した TLC ガラスプレートセルロース (メルク TLC 用セルロース, $10\mu\text{m}$) 粉末を塩酸又はアンモニア水で pH を調節した 100 mg/l の懸濁液についてゼータ電位を測定した。結果を Fig. 1 に示す。使用したセルロースの界面動電電位は pH 2~10 において、いずれも負の電位を示すことを確認した。又、本研究に用いた 28% アンモニア水-アセトン-*n*-ブタノール (60 : 130 : 30, v/v) 展開溶媒中でのセルロース粉末の界面動電電位は -18 mV であった。

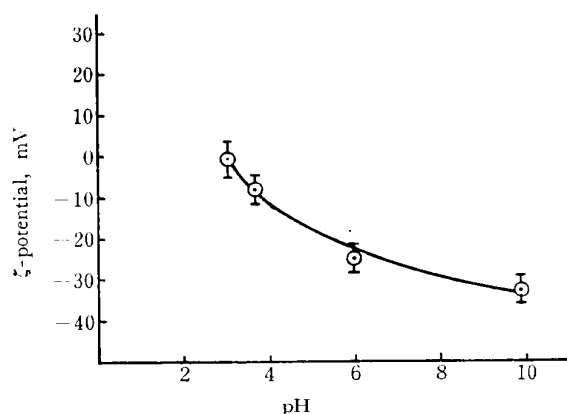


Fig. 1 Zeta-potential of cellulose powder for TLC use

Concentration : 100 mg of cellulose/l in H_2O ; pH was adjusted with dilute hydrochloric acid or ammonium hydroxide.

5 考 察

クロマトグラフィーでは固定相と移動相の間におかれた溶質の性質, 特に吸着, 分配, イオン交換, 分子ふるいの諸現象により物質の分離が行われるが、これらの現象はいずれも分離機構に同時に 関与している場合が多い。従って吸着クロマトグラフィー, 分配クロマトグラフィー, イオン交換クロマトグラフィーなどいずれの分離法においても固定相, 移動相, 溶質の立体配置あるいは空間配列などの化学構造, 有極性分子あるいはイオン

では双極子相互作用などの諸因子が分離を支配する。そこで TLC ガラスプレートセルロースを用いる酸素酸イオン及びハロゲンイオンの分離に関するこれら諸因子と分離能との関係について考察した。

5.1 酸素酸イオンの化学構造と hR_f 値の関係

各単核酸素酸イオンの化学構造並びに中心原子 (A) と酸素原子 (O) との核間距離を Table 1 に, 又 A-O の核間距離と hR_f 値との関係を Fig. 2 に示した。これらの関係より次のような事実が分かった。

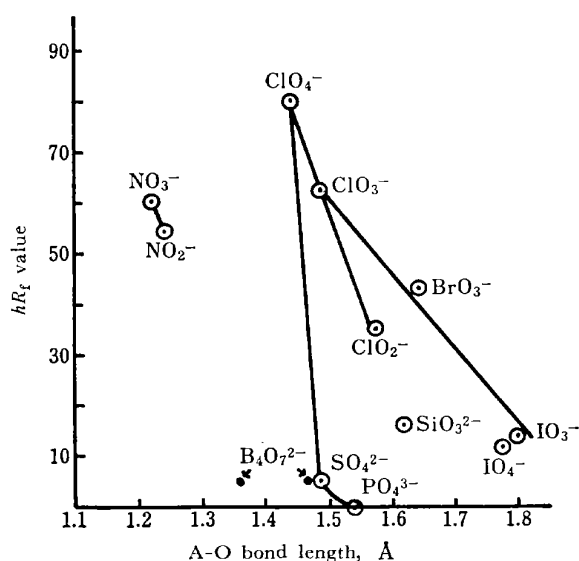
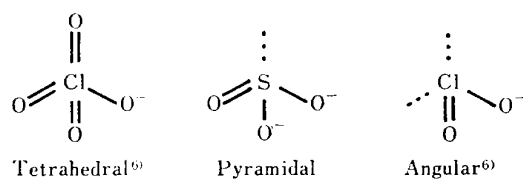


Fig. 2 Relationship between A-O bond lengths and TLC hR_f values

(1) 同一中心原子の 1 価の酸素酸イオン $\{\text{ClO}_4^-$ (四面体形イオン), ClO_3^- (三角すい形イオン), ClO_2^- (折線形イオン)}, $\{\text{NO}_3^-$ (正三角形イオン), NO_2^- (折線形イオン)} では中心原子の酸化数が小さくなり, A-O の核間距離が大きくなるほど hR_f 値はほぼ直線的に低下する。又同一化学構造を有し, 中心原子を異にする酸素酸イオン (三角すい形イオン ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^-) においても A-O の核間距離の増加とともに hR_f 値が低下している。これらの事実より溶質の化学構造, 特に A-O の核間距離が hR_f 値と相関性を有することを示唆する。

(2) 一般に塩素, 硫黄, リンなどの原子が酸素原子と結合し四面体形酸素酸イオンを形成するときは Table 1 に示したように sp^3 共有結合半径の和より短縮し, 若干二重結合性を帯びた結合構造をとると考えることができる (Fig. 3)⁵⁾。この際 Pauling の指摘したようにこの二重結合性は $\text{A}::\ddot{\text{O}}:$, $\text{A}^+::\ddot{\text{O}}:^-$, $\text{M}^{++}\text{O}^{--}$ の 3 種の

Molecular orbital method



Valence bond method

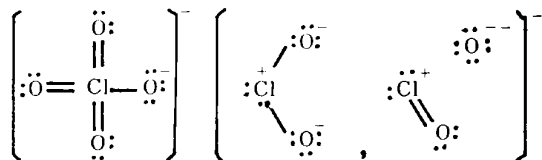


Fig. 3 Structures of oxyanions

電子構造間の共鳴に起因するとすれば, イオン構造の寄与する程度は中心原子と酸素間の電気陰性度の差で決まる. 又, 三角すい形酸素酸イオン, 折線形酸素酸イオンについても同様な二重結合性を含む共鳴構造の寄与が考えられる. その結果, 中心原子A及び酸素原子Oの電荷が変化する.

Table 1, 9 欄に Pauling が計算した中心原子Aに残る電荷⁽⁵⁾を示した. このように A-O の核間距離は酸素酸イオンの電荷, 極性に関する. Fig. 4 に中心原子Aの電荷と A-O 核間距離との関係を示した. Fig. 4 より分かるように, 塩素の酸素酸イオン (1 価陰イオン) は四面体形イオン→三角すい形イオン→折線形イオンの順に核間距離が増大するとともに塩素は正電荷を帯びる. 又, 四面体形イオンでは $\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ の順に中心原子は正電荷を帯びる.

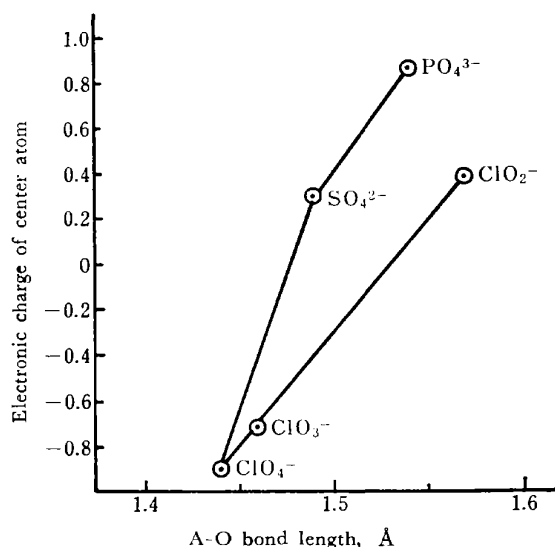


Fig. 4 Relationship between electronic charge of center atom and A-O bond length

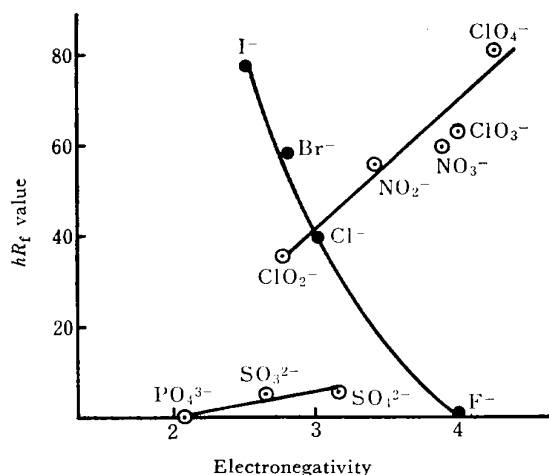
ここで Fig. 2 及び Fig. 4 の関係より分かるように, 単核酸素酸イオンの中心原子の正電荷が大きいほど, hR_f 値は小さく, 負電荷が大きいほど, hR_f 値が増大する結果を得た. この結果は Fig. 1 に示したセルロース表面のゼータ電位と合わせ考えると, セルロースの表面電位と酸素酸イオンの中心原子の電荷が hR_f 値を支配する大きい因子であると考えることができる.

更にこのような事実は中心原子の正電荷が最高である 3 価の陰イオン PO_4^{3-} (+0.85) では hR_f 値が 0 で原点より移動せず, 2 価の陰イオン SO_4^{2-} (+0.29) ではわずかに移動するに過ぎない事実ともよく一致した.

又, 単共有結合半径は周期律の同族列においては, 原子番号の増加とともに増大する ($\text{Cl} : 0.99 \text{ \AA}$, $\text{Br} : 1.11 \text{ \AA}$, $\text{I} : 1.28 \text{ \AA}$). 従ってハロゲン族の三角すい形酸素酸イオンでは, $\text{ClO}_3^- < \text{BrO}_3^- < \text{IO}_3^-$ の順に核間距離は増大し (Fig. 2), かつ負電荷の減少する酸素酸イオンほど hR_f 値が低下する傾向ともよく一致した (hR_f 値 $\text{ClO}_3^- > \text{BrO}_3^- > \text{IO}_3^-$).

このような事実は Fig. 2 と Fig. 4 が全く負の相関の関係にあることから肯定できる.

(3) 酸素酸イオンのような多原子イオンにおける電荷の分布を推定するには, イオンを構成している原子団に固有の電気陰性度をもって近似することもできる. そこで Fig. 5 に各酸素酸イオンの電気陰性度⁽⁷⁾と hR_f 値との関係を示した. Fig. 5 より分かるように 1 価の酸素酸陰イオンでは, 電気陰性度と hR_f 値との間には正の相関性があり, (2) で考察した結果を更に支持することができる. 又 2 価, 3 価の酸素酸陰イオンの hR_f 値は 1 価の陰イオンのそれよりは更に小さくかつ電気陰性度の小さい酸素酸イオンほど hR_f 値は小さい.

Fig. 5 Relationship between hR_f values and electronegativities of anions

5.2 ハロゲンイオンの hR_f 値

ハロゲンイオンの展開溶媒系 I によるセルロース TLC の hR_f 値と電気陰性度との関係を Fig. 5 に示した。ハロゲンイオンは先に示した単核酸素酸イオンの電気陰性度と hR_f 値 ($\text{ClO}_3^- > \text{BrO}_3^- > \text{IO}_3^-$) との関係と全く逆の結果を示した。すなわち、電気陰性度の大きいイオンほど展開しにくい。一般に F^- , Cl^- などでは小さい原子 (イオン半径 $\text{F}^- : 1.36 \text{ \AA}$, $\text{Cl}^- : 1.81 \text{ \AA}$)⁵⁾ 上に負電荷が局在しているので、水素結合供与性を持たない極性非プロトン溶媒中ではこれらアニオンは溶媒和しにくい、 F^- は本研究に用いたような極性溶媒中では溶媒和しやすい^{8)~10)}。一方、 ClO_4^- のように負電荷が局在したイオンや、 I^- のように負電荷が大きい原子 (イオン半径 $\text{I}^- : 2.20 \text{ \AA}$)⁵⁾ 上にあるときは、プロトン溶媒と極性非プロトン溶媒中とでの溶媒和の差は大きくない。しかもこれらのアニオンは水素結合の受容性が小さいので、極性溶媒と強い溶媒和をすることができない。Table 2 にこれらハロゲンイオンの水和数¹⁴⁾とセルロース TLC の hR_f 値との関係を示した。両者の間には負の相関性があり、Table 2 及び Fig. 5 に示したように電気陰性度の大きい F^- は展開溶媒と溶媒和し、双極子相互作用の結果、 hR_f 値が小さく、一方、セルロース固定相上の溶媒和しにくいハロゲンイオンほど、その負電荷のために hR_f 値が大きくなると考えるとこれらのイオンの hR_f 値の順位とよく一致する。

Table 2 Hydrations of halogen ions

Anion	No. of hydration†	TLC hR_f value††
F^-	4.7	0
Cl^-	2.9	40
Br^-	2.4	58
I^-	0	70

† H. Fukutomi: "Mukikagaku Kōzōron", p. 148(1972), (Gihōdō);

†† 28% NH_4OH -acetone-*n*-butanol (60:130:30), Merck pre-coated cellulose plate

5.3 酸素酸イオン、ハロゲンイオンの PC による分離との相関性

5.1 と 5.2 に示したような事実は単核酸素酸イオン、ハロゲンイオンを PC により分離する場合の hR_f 値についても同様に観察できた (Fig. 6)*。一般に固定相としてセルロース粉末やペーパーを用いるクロマトグラフィーにおいては、シリカゲルやアルミナを固定相とする

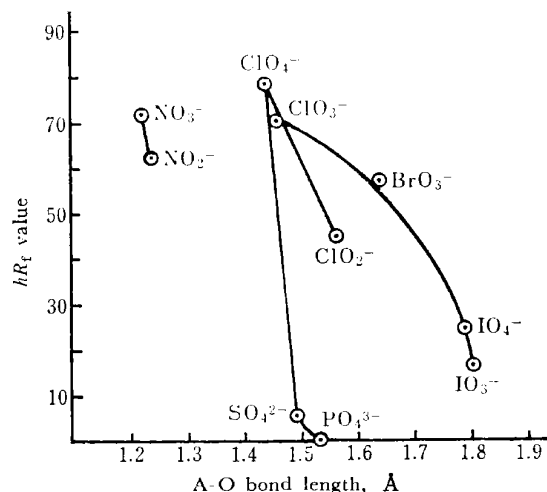


Fig. 6 Relationship between A-O bond lengths and PC hR_f values

場合より、固定相と溶質との吸着能力は弱く、分配、イオン交換の能力が強くなるとされているが¹¹⁾、セルロース TLC や PC による酸素酸イオン、ハロゲンイオンの分離因子としては 5.1 の 1~3 に示したような結果より推定して、双極子相互作用を含めたファンデルワールス吸着力と溶媒への溶出能力がかなり支配的であると考えることができる。従って固定相として TLC ガラスプレートセルロースや PC 用濾紙を用いてこれらイオンの有効な分離が可能となったが、著者らが先に開発したシリカゲル溶着プレート¹³⁾を用いて、これらイオンを含む化合物の分離も吸着力の増大と、その差を効果的に利用できると考える。

更に本研究で得られた無機単核酸素酸イオンの TLC 分離の原理は、有機化合物の硫酸塩、リン酸塩の分離について、生化学的研究に適用することが可能であり、これについては改めて報告する。

6 結 語

セルロース TLC を用いて単核酸素酸イオン、ハロゲンイオンを分離する方法を提出し、その分離能を支配する因子について考察した。その結果、TLC ガラスプレートセルロースの表面は塩基性溶媒中では負電位を有し、単核酸素酸陰イオン、ハロゲンイオンの構造、核間距離、中心原子の電荷及び溶媒和の寄与などの諸因子により、固定相との双極子相互作用が分離を大きく支配することを明らかにした。

(1977 年 4 月, 日本化学会第 36 春季年会において発表)

文 献

- 1) 奥村 保, 西川泰治: 本誌, **25**, 419 (1976).

* 先に濾紙 (東洋濾紙 No. 5A) の各 pH における界面動電位を測定し、塩基性の pH 領域では負の電位を示すことを認めた¹²⁾。

- 2) 村田 旭, 山内文雄: 日化, **79**, 231 (1958).
- 3) 宮本正俊: 本誌, **11**, 635 (1962).
- 4) 無機応用比色分析委員会編: “無機応用比色分析”
5, p. 34 (1973).
- 5) L. Pauling: “*The Nature of the Chemical Bond*”,
(1960), (Cornell University Press).
- 6) D. S. Urch: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 2304
(1963).
- 7) R. T. Sanderson: “*Inorganic Chemistry*”, (1966),
(Reinhold Pub. Corp). 藤原鎮男監訳: “サンダ
ーソン無機化学”, [上], p. 129 (1975), (広川
書店).
- 8) R. Alexander, A. J. Parker, J. H. Sharp, W.
E. Waghorne: *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1148
(1972).
- 9) A. J. Parker: *Chem. Rev.*, **69**, 1 (1969).
- 10) A. J. Parker: *Pure and Applied Chem.*, **25**, 345
(1971).
- 11) 露木孝彦, 青柳玲子: 日本化学会編 “新実験化学
講座基本操作”, [I], p. 344 (1975), (丸善).
- 12) 合田四郎, 西川泰治, 屋敷幹雄, 重松恒信: 近畿
大学原子力年報, **7**, 1 (1968).
- 13) 奥村 保, 上遠野哲郎: 本誌, **21**, 321 (1972).
- 14) 福富 博: “無機化学構造論”, p. 148 (1972),
(技報堂).

☆

Separation of oxyanions and halogen ions by cellulose thin-layer chromatography. (Chromatography of inorganic compounds. II.) Tamotsu OKUMURA*, Keizo HIRAKI and Yasuharu NISHIKAWA** (*Shionogi Research Laboratory, Shionogi & Co., Ltd., 5-12-4, Sagisu, Fukushima-ku, Osaka-shi, Osaka;** Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Kinki University, 3-4-1, Kowakae,

Higashiosaka-shi, Osaka)

Cellulose thin-layer chromatographic separation of inorganic oxyanions (ClO_4^- , ClO_3^- , ClO_2^- , BrO_3^- , IO_4^- , IO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, NO_3^- , NO_2^- and SiO_3^{2-}) and halogen ions (F^- , Cl^- , Br^- and I^-) was studied by using a basic and polar developing solvent system 28% NH_4OH -acetone-*n*-BuOH. The following results were obtained: (1) hR_f values of oxyanions became smaller as the bond lengths A-O (A is the center atom and O is the oxygen atom of the oxyanion) became larger, and also as the electronic charges of the center atom changed from minus to plus values. This observation led to the consideration that a dominant factor influencing the hR_f value of oxyanion might be the minus electrokinetic potential (ζ -potential) between the cellulose stationary phase and the basic and polar mobile phase. (2) As for the halogen ions, their hR_f values became smaller sharply as their electronegativities increased, namely, as their ionic radii became smaller. This suggested that the halogen ions, readily solvated by a proton-donating solvent in the mobile phase, gave smaller hR_f values owing to the dipole-dipole interactions.

(Received Feb. 22, 1977)

Keywords

Electronegativity

Halogen ion

Oxyanion

Thin-layer chromatography

Zeta-potential