

電気泳動法による VIb 族 オキソ酸イオンの酸解離定数の測定

山崎秀夫，辻本憲一，合田四郎[Ⓔ]，平木敬三，西川泰治*

(1979 年 2 月 1 日受理)

セルロースアセテート膜を用いる電気泳動法によって各種 pH におけるクロム酸イオン，モリブデン酸イオン，タングステン酸イオンの泳動挙動を解析し，泳動距離-pH 曲線より，これら陰イオンの酸解離定数を決定した。クロム(VI)：190 V，25 分間，モリブデン(VI)：190 V，30 分間，タングステン(VI)：300 V，45 分間の通電条件で各溶存化学種に対応する泳動スポットを得た。泳動距離-pH 曲線より，クロム(VI)，モリブデン(VI) 及びタングステン(VI) の酸解離平衡 $\text{HMO}_4^- \rightleftharpoons \text{MO}_4^{2-} + \text{H}^+$ の $\text{p}K_a$ 値としてそれぞれ 6.5, 5.1, 10.1 という値を得た。

1 緒 言

水溶液中における微量元素の溶存化学種を明らかにすることは分析化学及び地球化学において興味ある問題である。特にオキソ酸イオンの水溶液中における溶存状態については分析化学的，錯体化学的に多数の研究が行われている^{1)~6)}。

一般に，周期律 VIb 族のオキソ酸イオンはアルカリ性水溶液中では単核四面体型イオン MO_4^{2-} として安定に存在するが，酸性溶液中では一水素オキソ酸陰イオン HMO_4^- や種々の多核オキソ酸イオンを生成する。従来，これらイオンの溶存状態並びにその酸解離平衡に関する研究は主として pH 滴定^{1)~3)}，分光光度法⁴⁾ あるいは流動電位滴定法⁵⁾ などを用いて行われてきたが，その解析は必ずしも容易ではない。本研究ではセルロースアセテート膜を用いる電気泳動法で VIb 族オキソ酸イオン(HMO_4^-) の酸解離定数をその移動距離より求め，その化学種を判別する簡便な方法を確立した。本法は比較的低電圧で，しかも均一なセルロースアセテート膜を用いるため再現性，保存性のよい泳動スポットが得られ，容易に平衡定数を求めることができる点で優れている。

2 実 験

2.1 試 薬

クロム酸カリウム，モリブデン酸ナトリウム，タングステン酸ナトリウムは試薬特級品を水に溶解して再結晶法により精製し， 0.1 mol dm^{-3} 水溶液を調製して使用した。

クエン酸ナトリウム緩衝溶液 (0.05 mol dm^{-3})：ク

* 近畿大学理工学部：大阪府東大阪市小若江 3-4-1

エン酸ナトリウム 14.7 g を水に溶解して 1 dm^3 としたものを使用した。この緩衝溶液に過塩素酸又は水酸化ナトリウムを加え所定の pH に調節して使用した。

コチニール溶液：コチニール 5 g をエタノール中ですりつぶし，エタノールで全容 0.1 dm^3 とし，3 日後に濾過し，過塩素酸を添加して pH 5.0 に調整し，かっ色びんに保存した。

2.2 装 置

電気泳動装置：東洋科学産業製多そう式沝紙電気泳動装置 MC-10 K 型を使用した。泳動用セルロースアセテート膜は半井化学薬品 EPI-9 SELECTA ($60 \times 200 \text{ mm}^2$) を $30 \times 150 \text{ mm}^2$ に切断して使用した。pH の測定には日立-堀場 pH メーター F-5 型を使用した。

2.3 泳動操作

Edwards⁶⁾ のヒ素化合物の分離法に準じ，通常のセルロースアセテート膜電気泳動法の操作に従って実験した。すなわち， $30 \times 150 \text{ mm}^2$ のセルロースアセテート膜を所定の pH に調節した 0.05 mol dm^{-3} クエン酸ナトリウム水溶液に 20 分間浸した後，表面の緩衝溶液滴を沝紙で軽くふき取る。試料は膜の中央部に 10^{-5} dm^3 を点状に塗付した。両端 3 cm (モリブデン酸ナトリウム，クロム酸カリウム)，又は 2.5 cm (タングステン酸ナトリウム) を陽極室，陰極室の等しい pH に調節したクエン酸ナトリウム水溶液に浸し， $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ に保ちながら一定時間，一定電圧で泳動を行った。

セルロースアセテート膜上の各イオンの検出は，i) クロム酸イオンはその黄色を，ii) モリブデン酸イオンは硫化水素によって硫化モリブデンとしてその黄とう色ないしはかっ色を，iii) タングステン酸イオンはコチニール

ル溶液を噴霧し, 紫外線けい光燈(東京光学製 FI-3L 型, 波長 365 nm) により桃色けい光 (けい光極大波長 385 nm) を検出した. pH が 2.0 から 3.5 の緩衝溶液を用いて得た泳動スポットのタングステンを検出する場合には, 膜をアンモニアガスにさらしてからコチニール溶液を噴霧した.

3 結果及び考察

3.1 通電時間及び加電圧の検討

モリブデン(VI) 150 μg を膜の中央部に塗付し, pH 7.0 における通電時間及び加電圧の泳動距離に及ぼす影響を検討した. その結果を Fig. 1 に示した. 加電圧が増大すれば泳動距離も大きくなる. 陽極及び陰極の緩衝溶液の温度を $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ に保ったとき, 加電圧 190V における通電時間と泳動距離との間には直線関係が得られた. 同様な関係はクロム(VI), タングステン(VI) についても得られた. 一般にセルロースアセテート膜を使用する電気泳動法では, 加電圧及び通電時間を大きくすると熱の発生によって膜が乾燥して不都合を起こす. 各オキソ酸イオンは次の条件で電気泳動すると良好な泳動スポットを得ることができる. クロム(VI): 190 V, 25 分間, モリブデン(VI): 190 V, 30 分間, タングステン(VI): 300V, 45 分間.

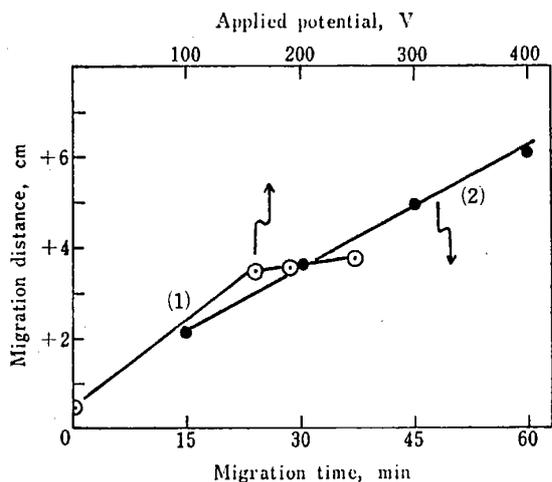


Fig. 1 Relation between migration time, migration distance and applied potential

(1) Mo(VI) 150 μg , pH 7, migration time 30 min, $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$; (2) Mo(VI) 150 μg , pH 7, intensity of field 190 V/9 cm, current 4.2 mA, $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$

3.2 pH の影響

VIb 族オキソ酸イオンは溶液の濃度や pH により水溶液中での化学種が変化する. そこでオキソ酸イオンの

濃度を前記の検出に十分なだけの量としてクロム(VI): 50 μg , モリブデン(VI): 150 μg , タングステン(VI): 70 μg を用い, 各種の pH で電気泳動を行った. 得られた泳動スポットの例を Fig. 2 に示した. これより分かるように, いずれのオキソ酸イオンも 3.1 に示した泳動条件で明りょうなスポットを示す. 各種 pH に調節した各オキソ酸イオンの泳動距離と pH の関係を Fig. 3 に示した. pH 2 から 10 の領域において, クロム(VI) の泳動距離-pH 曲線は明りょうな 1 段の変曲線を, モリブデン(VI) 及びタングステン(VI) は 3 段の変曲線を

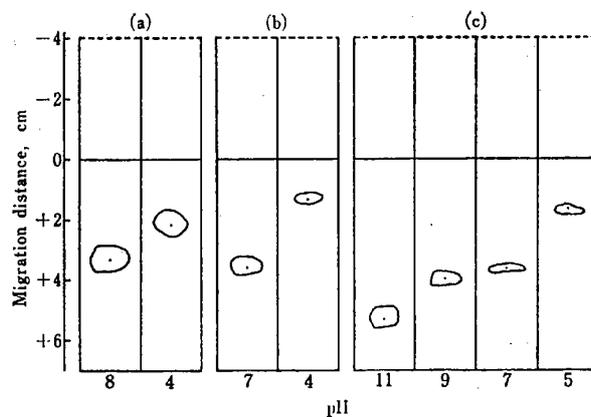


Fig. 2 Spots of group VIb oxoacid by electrophoresis with cellulose acetate film

(a) Cr(VI): 50 μg , 190 V, 25 min; (b) Mo(VI): 150 μg , 190 V, 30 min; (c) W(VI): 70 μg , 300 V, 45 min

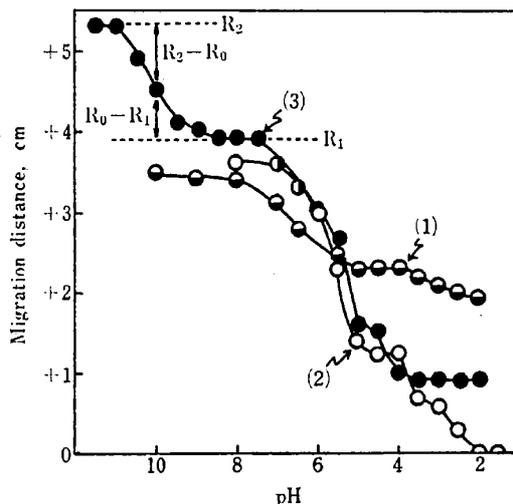


Fig. 3 Relation between pH and migration distance on electrophoresis of group VIb oxoacids

(1) Cr(VI) 50 μg , intensity of field 190 V/9 cm, migration time 25 min; (2) Mo(VI) 150 μg , intensity of field 190 V/9 cm, migration time 30 min; (3) W(VI) 70 μg , intensity of field 300 V/10 cm, migration time 45 min

Table 1 Migration properties and optimal conditions of group VIb oxoacids on electrophoresis

Oxoacid	Intensity of field (V/cm)	Migration time (min)	Max. migration distance (cm)	Deviation of migration distance $n=3$ (cm)	Supporting electrolyte
Cr(VI)	190/9	25	+ 3.5 (pH 10)	± 0.1	0.05 M sodium citrate
Mo(VI)	190/9	30	+ 3.6 ₅ (pH 8)	± 0.1	"
W(VI)	300/10	45	+ 5.3 (pH 11)	± 0.2	"
Cr(VI)†	1000/30	15	+10.5 (pH 9)	± 0.6	0.01 M NaClO ₄

† Paper electrophoresis, Supporting medium: Toyo filter paper No. 50 (20×300 mm²), Coolant: CCl₄, 10°C

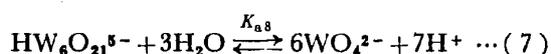
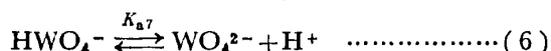
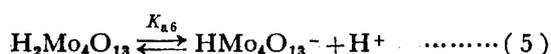
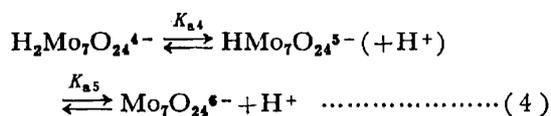
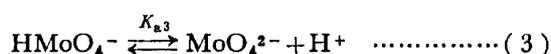
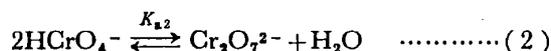
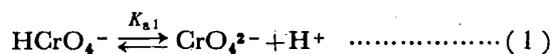
示し、pH の変化により種々の化学種が生成することが示唆される。

3.3 泳動スポットの特性

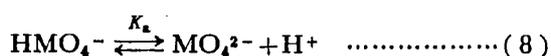
VIb 族オキソ酸イオンを 3.1 に記した最適条件で泳動した泳動スポットの特性を Table 1 に示した。又、比較のために Table 1 に 20×300 mm² の沓紙を支持体とし、四塩化炭素を冷却剤とした場合のクロム酸イオンの泳動分離条件を示した。Table 1 より分かるように、沓紙泳動法に比べ均質ち密な材質のセルロースアセテート膜を用いる本法は (21~30) V/cm の電圧負荷で泳動が可能であり、支持体の温度の変動が少なく、泳動前後の緩衝後溶液の pH 変化も 0.08 以下と小さかった。又、一定条件下での泳動距離の再現性が極めて優れている。従って、以下に記すように本法を用いて VIb 族オキソ酸イオンの酸解離平衡と溶存化学種の解析を簡便かつ迅速に行うことができる。

3.4 酸解離平衡と溶存化学種

VIb 族オキソ酸イオンの酸解離平衡に関しては多数の研究があるが、条件により生成する化学種が異なり複雑である {式 (1)~(7) 参照} ¹⁾²⁾⁷⁾。



式 (1), (3), (6) で示した酸解離式をまとめて式 (8) で示すと、式 (9), (10) の関係式を得る。



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{MO}_4^{2-}]}{[\text{HMO}_4^-]} \quad \dots\dots (9)$$

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log \left\{ \frac{[\text{HMO}_4^-]}{[\text{MO}_4^{2-}]} \right\} \quad \dots (10)$$

従って、Fig. 3 に示した泳動距離-pH 曲線の高 pH 側より低 pH 側に至る第 1 段の変曲線が式 (8) で示される式 (1), (3), (6) に相当する酸解離平衡に基づくものとすれば、 $\text{p}K_a$ の値は式 (10) により $\log \{[\text{HMO}_4^-]/[\text{MO}_4^{2-}]\} = 0$ の点における pH の値として示すことができる。一方、Fig. 3 に示した R_1 , R_2 , R_0 をそれぞれ HMO_4^- , MO_4^{2-} 及び両者の任意混合物の泳動距離とすると、 R_0 は HMO_4^- - MO_4^{2-} 混合系における両イオンの平均荷電数を持つイオン種の泳動距離とみなすことができる。従って、 (R_2-R_0) , (R_0-R_1) はそれぞれ HMO_4^- - MO_4^{2-} 混合系における HMO_4^- 、 MO_4^{2-} の優勢度を示すパラメーターとみることができる。従って、式 (10) を式 (11) と表すことができる。

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log \left\{ \frac{(R_2-R_0)}{(R_0-R_1)} \right\} \quad \dots\dots (11)$$

すなわち、式 (11) において $\log \{(R_2-R_0)/(R_0-R_1)\} = 0$ を示す pH を求めることにより $\text{p}K_a$ を求めることができる。又第 2 段、第 3 段の変曲線より後続の酸解離定数 $\text{p}K_a$ を求めることもできる。VIb 族オキソ酸イオンの泳動距離-pH 曲線 (Fig. 3) について式 (11) の関係をプロットし、酸解離定数 $\text{p}K_a$ を求めた結果を Fig. 4 に示した。

3.4.1 クロム(VI) の平衡 Fig. 4 曲線 (1) より $\text{p}K_{a1} : 6.5$ という値を得た。一般にクロム(VI) の水溶液には式 (1), (2) に示した二つの平衡が考えられる。この平衡定数についてはそれぞれ $\text{p}K_{a1} = 6.13 \sim 6.57$, $\text{p}K_{a2} = 1.5 \sim 2.2$ という値が与えられている^{8)~11)}。Bailey ら⁴⁾ は分光光度法的にクロム(VI) の溶存状態を研究し、374 nm の吸収極大における吸光度が pH とともに変化することにより式 (1) の平衡を論じている。著者らも Bailey らの方法を用いて式 (1) の $\text{p}K_{a1}$ をクロム(VI) 濃度 $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 溶液について求めたところ 6.5_3 (22°C) という値を得、Fig. 4 曲線 (1) より求めた $\text{p}K_{a1}$ 値 6.5 とよく一致した。これより本電気泳動法により得た泳動距離-pH 曲線の変曲線は式 (1) の平衡を

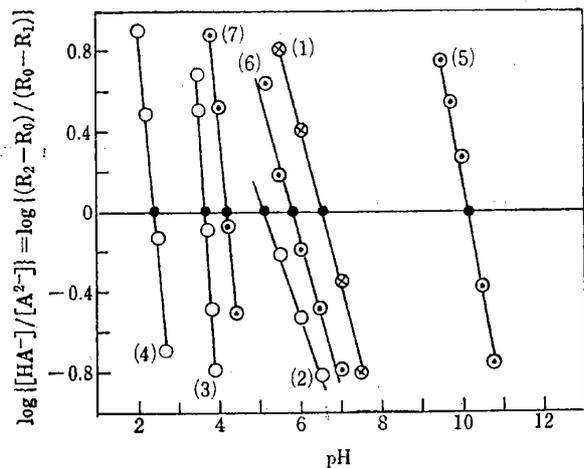


Fig. 4 Change in $\log\{(R_2-R_0)/(R_0-R_1)\}$ with pH

$[A^{2-}]$ Concentration of conjugate base; $[HA^-]$ Concentration of acid; R_1 : Migration distance of HA^- ; R_2 : Migration distance of A^{2-} ; R_0 : Migration distance of mixture of HA^- and A^{2-} ; (1) Cr(VI) $pK_a=6.5$; (2), (3), (4) Mo(VI) $pK_a=5.1, 3.6, 2.4$; (5), (6), (7) W(VI) $pK_a=10.1, 5.85, 4.15$

表すものと解釈され, 酸解離定数 $pK_a: 6.5$ より, pH 6.5 以上では CrO_4^{2-} が, 又 pH 2~6.5 では $HCrO_4^-$ が優勢であると考えられる.

3.4.2 モリブデン(VI)の平衡 Fig. 3 及び Fig. 4 の結果より, モリブデン(VI)の平衡定数として 5.1,

3.6, 2.4 を得た. 佐々木らは式(3)の pK_{a3} として 4.08 ± 0.15 (3 mol dm^{-3} 過塩素酸ナトリウム, 25°C) を提出している²⁾. Fig. 5 にモリブデン酸ナトリウム-塩酸の滴定曲線及びそれより pK_{a3} を求めた結果を示した. すなわち, $pK_{a3}: 5.2$ (0.05 mol dm^{-3} 過塩素酸ナトリウム, 20°C), 5.0 (1 mol dm^{-3} 過塩素酸ナトリウム, 20°C) という値を示し, 電気泳動法で得た値 5.1 とよく一致している.

従って, モリブデン(VI)は pH 5.1 以上で MoO_4^{2-} が, pH 3.6~5.1 付近で $HMoO_4^-$ が優勢であると考えられる. 又, 平衡定数として 3.6, 2.4 を与えることから, pH 3.6 以下では式(4), (5)の平衡に基づく $HMo_7O_{24}^{6-}$, $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$, $HMo_4O_{13}^-$, $Mo_7O_{24}^{6-}$ など縮合型モリブデン酸イオンが優勢に存在することが推定される.

3.4.3 タングステン(VI)の平衡 タングステン(VI)の pH と溶存化学種の関係はクロム(VI)やモリブデン(VI)と異なり複雑である. タングステン(VI)の泳動距離-pH 曲線は Fig. 3 に示したように3段の変曲線を示し, これより平衡定数として 10.1, 5.85, 4.15 を得た. $pK_a: 10.1$ は比較的タングステン(VI)濃度の低い溶液 $\{(10^{-3} \sim 10^{-2}) \text{ mol dm}^{-3}\}$ では式(6)で示す酸解離平衡の pK_{a7} に相当し, pH 10 以上では WO_4^{2-} が,

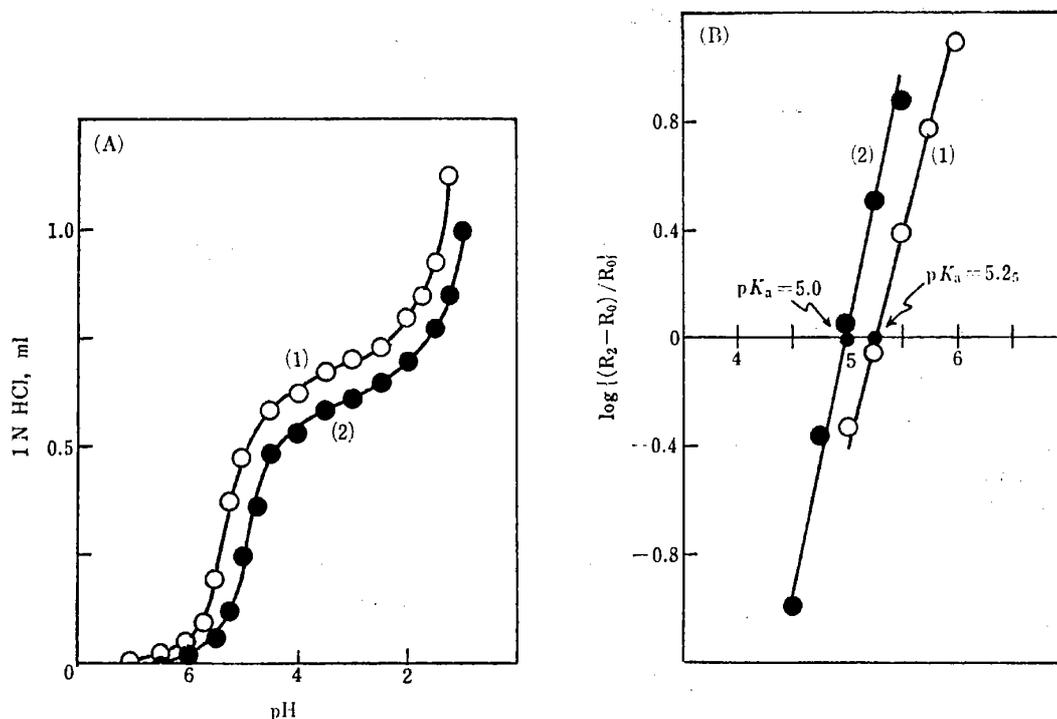


Fig. 5 Titration curves of molybdate ion with hydrochloric acid and $\log\{(R_2-R_0)/R_0\}$ plots of titration curves

(A) Titration curve; (B) $\log\{(R_2-R_0)/R_0\}$ plot; $0.1 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$, 10 ml taken; Curve (1) $I=0.1$ (NaClO_4); Curve (2) $I=1.0$ (NaClO_4)

pH<10 では HWO_4^- の存在が支持できる. タングステン(VI) 濃度の高い溶液では式(7)で示すように pH が6から8ではパラタングステン酸-A($\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$)が優勢である³⁾⁵⁾¹²⁾. 又, Fig. 4 に示す pH 4から6 ($\text{p}K_a$: 4.1, 5.8) はパラタングステン酸-Z($\text{W}_{12}\text{O}_{46}^{20-}$)などが安定に存在する領域に相当する¹³⁾.

4 結 語

セルロースアセテート膜 ($30 \times 150 \text{ mm}^2$) と 0.05 mol dm^{-3} クエン酸ナトリウム緩衝溶液を用いて, VIb 族オキソ酸イオンの電気泳動の基礎的条件を検討した. その結果, 良好な泳動スポットを与える泳動条件は次のとおりであった. クロム(VI): 加電圧 21 V/cm , 泳動時間 25 分間, モリブデン(VI): 21 V/cm , 30 分間, タングステン(VI): 30 V/cm , 45 分間. 本法はこのような比較的低電圧, 短時間の泳動でクロマトグラムが得られるため発熱と水分の蒸発が無視でき再現性が優れている. 従って, 本法を用いて VIb 族オキソ酸イオンの泳動距離-pH 曲線を正確に求めることができた. 又, これよりこれらオキソ酸イオンの水溶液中における酸解離定数 $\text{p}K_a$ {クロム(VI): 6.5, モリブデン(VI): 5.1, タングステン(VI): 10.1} を迅速, 簡便に測定することができ, 更にその化学種を推定することができた.

終わりに, 本研究は文部省科学研究費並びに近畿大学研究助成費の援助によるものであり, ここに謝意を表します.

(1978年10月, 日本分析化学会
第27年会において一部発表)

文 献

- 1) G. Schwarzenbach, J. Meier: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 302 (1958).
- 2) Y. Sasaki, I. Lindqvist, L. G. Sillén: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 93 (1959).
- 3) Y. Sasaki: *Acta Chemica Scand.*, **15**, 175 (1961).
- 4) N. Bailey, A. Carrington, K. A. K. Lott, M. C. R. Symons: *J. Chem. Soc.*, **1960**, 290.
- 5) G. Jander, D. Mojert, T. Aden: *Z. anorg. allgem. Chem.*, **180**, 129 (1929).
- 6) T. Edwards, L. Merilees, C. McBride: *J. Chromatogr.*, **106**, 210 (1975).
- 7) G. Jander, U. Krücker: *Z. anorg. allgem. Chem.*, **265**, 244 (1951).
- 8) J. D. Neuss, W. Riemann: *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2238 (1934).
- 9) J. Y. Tong, E. L. King: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**,

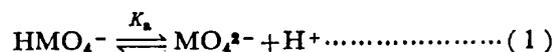
6180 (1953).

- 10) J. R. Howard, V. S. K. Nair, G. H. Nancallas: *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1034 (1958).
- 11) W. G. Davies, J. E. Pure: *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1045 (1955).
- 12) G. Jander, W. Henkeshover: *Z. anorg. allgem. Chem.*, **187**, 60 (1930).
- 13) 内海誓一郎: “無機化学各論”, 前編 p. 297 (1970), (技報堂).

☆

Electrophoretic determination of dissociation constant of the group VI b oxoacids. Hideo YAMAZAKI, Kenichi TSUJIMOTO, Shiro GOHDA, Keizō HIRAKI and Yasuharu NISHIKAWA (Faculty of Science and Technology, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka)

The dissociation constant, $\text{p}K_a$, of the first step of the dissociation of the group VI b oxoacids were determined by electrophoretic method with cellulose acetate film and 0.05 mol dm^{-3} -sodium citrate supporting electrolyte. The cellulose acetate film ($30 \times 150 \text{ mm}^2$) was uniformly dipped in the supporting electrolyte solution, and a definite amount of sample solution was spotted on the center of the moist film. After the cellulose acetate film had been set into the migration cell, the stabilized voltage ranging from 190 to 300 V was applied for 25 to 45 min. Equation of the dissociation of the group VI b oxoacids can be expressed as follows;



and the $\text{p}K_a$ is given by equation (2),

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log \{ [\text{HMO}_4^-] / [\text{MO}_4^{2-}] \} \dots (2)$$

Equation (2) can be represented as equation (3),

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log \{ (R_2 - R_0) / (R_0 - R_1) \} \dots \dots (3)$$

where R_1 , R_2 and R_0 are migration distance of HMO_4^- , MO_4^{2-} , and the mixture of HMO_4^- and MO_4^{2-} , respectively. The $\text{p}K_a$ values of chromium(VI), molybdenum(VI), and tungsten(VI) could be estimated as 6.5, 5.1, and 10.1, respectively, which were in good agreement with the many published values. The electrophoretic determination of $\text{p}K_a$ values are reproducible and the method is useful because the procedure is simple, rapid, and the equipment inexpensive.

(Received Feb. 1, 1979)

Keywords

Cellulose acetate film
Dissociation constant
Electrophoresis
Group VI b oxoacids