

Aluminon の 錯 塩 につ いて *

金 庭 延 慶

(薬 剂 学 教 室)

About Metal Chelate Compounds of Aluminon.

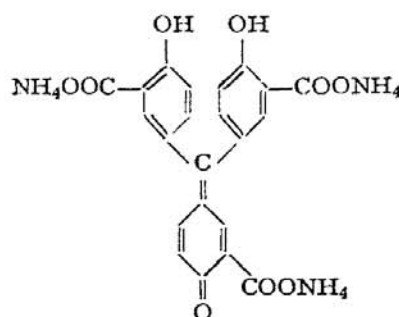
By Nobuyoshi Kaneniwa.

緒 言

Aluminon は既にアルミニウムの定性、定量試薬として使用されている¹⁾。この化合物の構造からサルチル酸と同様カルボキシル基のオルソ位に水酸基を持ち chelate を形成しその水素は或種の金属イオンと置換して metal chelate compounds を形成する。それらの metal chelate compounds の二、三種について検討したので報告する。

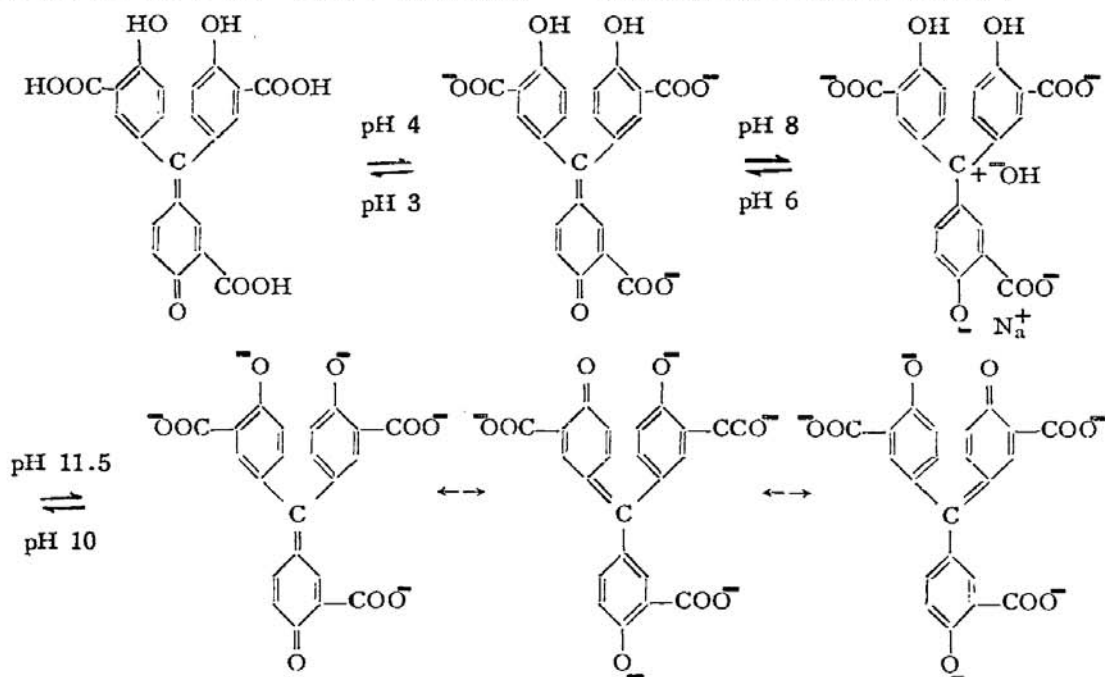
Aluminon の構造。 Aluminon はアウリントリカルボン酸アンモニウム (ammonium aurintricarboxylate) としてその構造中にヒノン型の部分を持ち赤褐色を呈している。この化合物の水溶液は赤色を呈するも pH により可成の変色

を示す。即ち pH 11.5 以上は phenolphthalein



様の赤紫色を呈し pH 8~10 においては褪色して稀薄溶液では無色となる。所が pH 7 近辺から酸性側に行くに

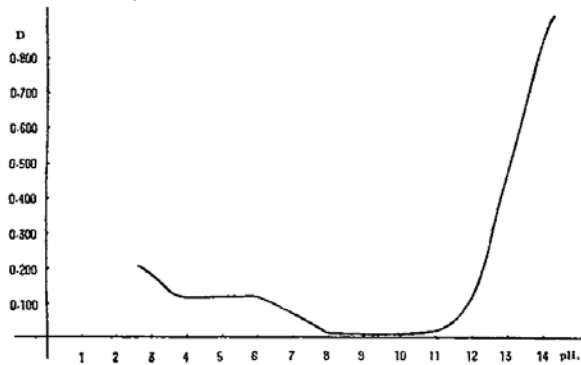
従つて再び呈色して来るが、その色は強アルカリ性の場合よりも赤味を帯びる (短波長側) pH 3.5 以下では色素が析出して来る。これらの変化は次式で示されるものと思う。



* 本研究は第9回日本薬学会において発表予定のもので同大会「講演要旨」に若干の修正を加えた。

pH 3.5 以下で析出するのはカルボン酸の解離が行われなくなるためであろう。pH 4~6の間はカルボン酸の解離が行われて水溶性となり且つヒノン型が保たれるために赤色を呈するものであり、pH 8~10の間はヒノン型の一部がアルカリにより障害を受けるためであろう。又 pH 11.5 以上ではフェノール性水酸基の二つが解離し且つ三つのベンゼン核の間でヒノン型の共鳴が行われるためである。これらの関係を $530\text{m}\mu$ において吸光度を測定しそれを縦軸に pH を横軸に取つて図示すれば Fig. 1 の如くなる。

Fig. I. Absorption of Aluminon at $530\text{m}\mu$. Aluminon at $1/10000$ Mol.



Aluminon の錯塩. Aluminon と Cu, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Al, Cr, Mg, Ca, Ba, Sr 等

のイオンとの錯塩の成否を pH 9.75, pH 6.05, pH 3.70 等の 3 種で検討した所有色の錯塩を生成したものは Cu, Al⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ と Cr⁺⁺⁺ の 4 種であつたが Cr⁺⁺⁺ の呈色は微弱であつた。

アルミニウム錯塩. Aluminon のアルミニウム錯塩は pH 5.6 で測定して $\lambda_{\text{max}} 522\text{m}\mu \sim 525\text{m}\mu$ を示した。この場合 Aluminon 及びアルミイオンのいずれかが過剰に存在すれば $1/150,000$ Mol 程度においても沈澱となる。

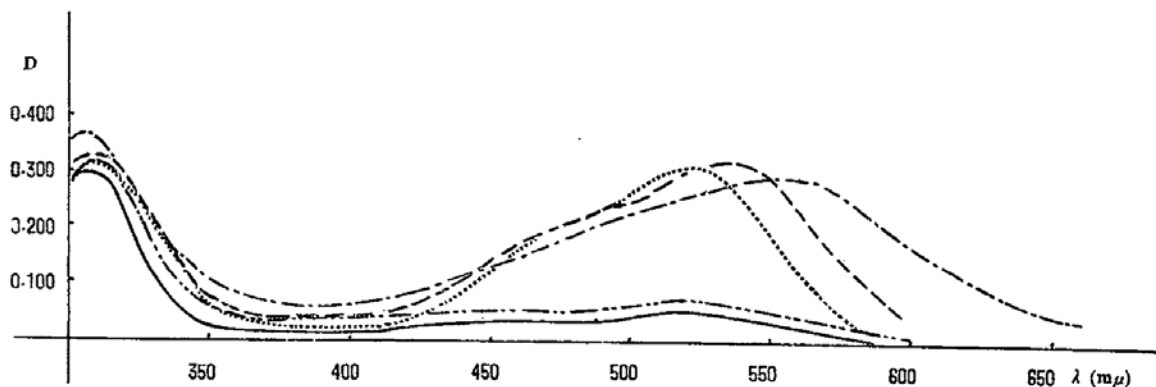
銅錯塩. 銅錯塩は $\lambda_{\text{max}} 534 \sim 535\text{m}\mu$ を示し、銅イオン 或いは Aluminon の一方が過剰になつてもアルミニウム錯塩程沈澱を生じ易くないために spectrophotometer による研究が一番容易であつた。

鉄錯塩. これは $\lambda_{\text{max}} 555 \sim 560\text{m}\mu$ を示し前二者に比し可成紫色を帯びている。この場合も一方の過剰はアルミニウムの場合同様沈澱となる。

又 aluminon による Al⁺⁺⁺ の定性において障害となりやすい Cr⁺⁺⁺ は沈澱となりやすい上に吸収が極めて微弱のため精査せず。

以上 4 種の金属イオンの $1/10,000$ mol 溶液、aluminon の $1/10,000$ mol 溶液及び buffer (pH 5.6) の等量混合溶液の吸収曲線を Fig. II に示す。

Fig. II. Complex formation of aurintricarboxylic acid (—) with Cu⁺⁺ (---), Fe⁺⁺⁺ (- - -) Al⁺⁺⁺ (.....) and Cr⁺⁺⁺ (- · - ·) at pH 5.6



次に aluminon の Al⁺⁺⁺, Cu⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Cr⁺⁺⁺ 等との錯塩が溶液の pH と如何なる関係を示すか

を検討した所 Fig. III の如くなつた。

Fig. III. Variation of cupric-, ferric-, aluminium-, and chromic-aurintricarboxylic acid chelate absorption with pH cupric at 530m μ (---), ferric at 560m μ (---), Aluminium at 520 m μ (.....), chromic at 520m μ (----), aurintricarboxylic acid (—).

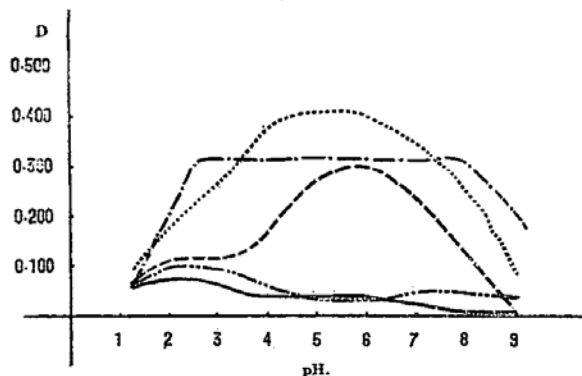


Fig. IV. Ratio (Aluminon)cc/ (Cu)cc + (Aluminon)cc
(Aluminon) : 1/10000 mol.
(Cu) : 1/10000 mol.

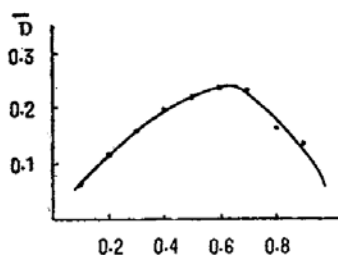


Fig. V. Ratio (Aluminon)cc/ (Al)cc + (Aluminon)cc
(Aluminon) : 1/20000 mol.
(Al) : 1/10000 mol.

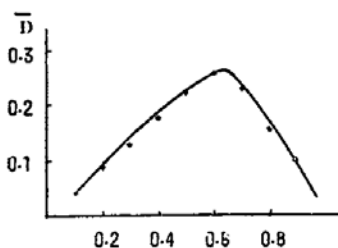
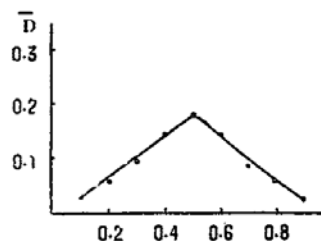


Fig. VI. Ratio (Aluminon)cc / (Fe)cc + (Aluminon)cc
(Aluminon) : 1/20000 mol.
(Fe) : 1/10000 mol.



実験の部

実験に使用した試薬類 alumion, FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 等は特級品を使用した。pH は硝子電極 pH メーター、吸光度は DU 型 Beckmann Spectrophotometer にて測定。緩衝液の pH 3.6~5.6 は acetate buffer, pH 8~10 は NH_4Cl , NH_5OH buffer, pH 11~12 は Na_2HPO_4 buffer を使用した。又 pH 14 は N-NaOH 。

Fig. I は alumion 1/10,000 mol 濃度にお

これによれば Fe^{+++} が最も広範の pH 領域において錯塩を生ずることを示し pH 2.5~8 においてよく錯塩を生成している。次に Al^{+++} が生成能のよいことを示し Cu の錯塩は生成範囲が可成狭い。 Cr^{+++} は吸収が微弱のため不明。又これはいずれも同濃度で測定しているので Al^{+++} の錯塩の呈色が最も強力であることを示している。

Aluminon 錯塩の組成. Jop 法で aluminon と Cu , Al^{+++} , Fe^{+++} の 3 種の錯塩の組成を決定した。銅は aluminon と 1mol 対 2mol, アルミは 1mol 対 1mol, 鉄は aluminon と 2mol 対 1mol の比で結合することがわかった。(Fig. IV), (Fig. V), (Fig. VI)。

いて測定。

塩化鉄は 1/100 mol 程度のものは可成長時間使用にたえる模様であるが 1/10,000 mol に稀釈した再蒸留水溶液は加水物を生成し易い。且つその加水の速度は常温附近においても温度に可成鋭敏でしかも加水物は錯塩形成を困難にする。従つて実験には 1/100 mol 塩化鉄溶液を予製しこれを 1/10,000 mol に稀釈して直ちに使用するよう注意した。

文 献

- 1) 武藤 : 比色分析法, p. 138, (1954).
Hammett, Sottery : J. Am. Chem. Soc. 47, 142 (1925).

- P. S. Roller : J. Am. Chem. Soc. 55, 2437(1933).

Summary

Spectrophotometric studies were made on aluminon and on the complex formation of aluminon with Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} in various pH solutions. The structures of aluminon in various pH solutions were discussed. Absorption spectra of cupric-, and ferric-aurinetricarboxylic acid were measured at pH 5.6. It was found that the absorptions of such complexes have the

maximum values, at pH 2.5 to 8.0 for ferric complex, at pH 4.5 to 5.5 for aluminium complex and at pH ca 5 for cupric complex. The composition of such complex salts were found to be in 2:1 molar ratio of Cu, 1:1 molar ratio of Al, 1:2 molar ratio of Fe with aluminon.

昭和31年6月30日受理