分析 $C_{26}H_{32}O_3$

Ber.

C: 79,53

H: 8,22

Gef.

C: 79,81

H: 8,52

(稿於京都薬専生薬学教室)

焦性没食子酸蒼鉛の構造研究

高 木 誠 司

長 瀬 雄 三

(東京帝國大學薬学科高木研究室)

(昭和 11 年 3 月 10 日受理)

Seisi Takagi und Yuzo Nagase: Über die
Konstitution des Wismutpyrogallats.

焦性没食子酸即ち Pyrogallol の Bi 化合物に關しては古くは Causse¹⁾ の研究あり。同氏は本物質に $C_6H_3O_3Bi$ なる組成を宛て Bi-Phenolat なりとせり。又新薬として Helcosol なる名稱の下に發賣されたるものは $HO-Bi<\overset{O}{\underset{O}{\parallel}}>C_6H_3-OH$ なる組成を有すと云はる。更に近年 Feigl und Ordelt²⁾ は Pyrogallol が Bi の沈澱試薬として有用なる旨を述べ其沈澱に次の構造式を與へたり。即ち同氏等に據れば其沈澱は黄色微細結晶性にして 110° に於て恒量となる迄乾燥

したるものは $C_6H_3O_3Bi$ なる組成を有し、且つ本物質が黄色なるは Bi の副原子價とベンゾール核の殘餘原子價との間に結合を生じ所謂分子内錯鹽を形成せるに因ると説明したり。

余等は本誌前月號³⁾に於て Dermatol の構造に關して報告したるが、所謂焦性没食子酸蒼鉛は之と近縁の關係にあるべきが故に余等も其構造を、Dermatol の研究方法に準據して検討せり。其結果新知見を得たるを以て以下に報告せんとす。

余等は $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$ を醋酸に溶解したるものに Pyrogallol を作用せしめて黄色結晶性沈澱を得たり。之を素焼陶板上常溫に於て風乾せしめたるものに就て結晶水の測定並に元素分析を施行したるに $C_6H_3O_3Bi + 2H_2O$ なる組成に適合するを知りたり。因に此組成は未だ文獻に記載なき所なり。

次いで此物質を 110° に於て恒量を示す迄乾燥したる後分析に附したるに結晶水 1 分子を失ひたる $C_6H_3O_3Bi + H_2O$ に適合するを知れり。即ち之は Helcosol の組成に一致すれども、Feigl 等の組成よりも結晶水 1 分子多し。

更に之を $160-165^{\circ}$ に於て恒量となる迄乾燥を行ひたる後分析せるに結晶水の測定結果は水 1 分子の減失を示せども C, H, Bi の分析結果に於て少しく大なる誤差を伴ひ, 以て此乾燥温度に於ては有機性部分の分解開始するを思はしむ. 斯くの如く此脱水は稍々困難なるが故に強固に結合せる結晶水即ち配位座を占むる水なるか或は $\text{HO-Bi}<$ 型結合即ち水酸化物の HO- 基の脱離によつて生成する水なるを想像せしむ. 然れども焦性没食子酸蒼鉛が後に述ぶる如く酸としての機能を發揮せんには水酸基として存在するに非らざれば組成上に於て不合理あり.

次に焦性没食子酸蒼鉛はアルカリ 滴液に澄明に溶解し, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ を沈澱せず. 従て單なる Bi-Phenolat に非らざることは明白にして其 Bi は Pyrogallol と錯鹽的結合をなせるを推定せしむ.

又本物質は之に FeCl_3 を濕すも又其グリセリン溶液に FeCl_3 を滴加するも呈色反應を行はず. 只或る量以上の無機酸の共存に於て初めて呈色する事實は元來フェノール性水酸基は陰蔽せられ居り, 無機酸によりて Bi と水酸基との結合が解離せるを示すものと思惟せらる. 尙ほ有力なる實驗には非らざれども窒素氣流中に於て本物質のアルカリ性溶液に過剰のジメチル硫酸を作用せしめたるに Pyrogallol の Trimethyläther の少量を得たるに止まり, 其 Mono-或は Di-methyläther を捕捉し得ざりしは 3 箇の水酸基が同等に陰蔽せられあるを示すものと考察せらる. 但し Trimethyläther は檢體の 1 部分解によりて生じたるものと説明せざるを得ず.

本物質は Dermatol と同様に, アルカリ性溶液に於て Ba 鹽を沈澱す. 其 Ba 及び Bi の分析結果は $(\text{BiC}_6\text{H}_4\text{O}_4)_2\text{Ba}$ なる組成に適合するを示す. 即ち本物質は一鹽基酸にして且つ Bi と Pyrogallol との結合がアルカリ性溶液に於て強固なるを示す.

他方に於て柴田雄次教授等⁴⁾の吸収スペクトル法による錯鹽證明法を, Dermatol の研究に於けると同様に利用して好結果を得たり. 即ち本法に依りて作成せる吸収端の波長曲線は Bi 對 Pyrogallol が 1:1 のとき極大を示し此比率の錯鹽が成立するを示せり. 其曲線圖は實驗之部にあり.

以上の根據により余等は所謂焦性没食子酸蒼鉛が分子内錯アニオンを有する錯鹽なりと結論に達し之に次の構造式を與へんとす. 兩式は異形なれども意義は同一なり.

即ち其化學名を Pyrogallo-monohydroxo-bismutisäure と稱し得べく, Dermatol と類型にして只異なるはカルボキシ基の有無により酸の鹽基度増減する點にあり.

此式に據れば本物質が有色なること, FeCl_3 によつて呈色せざること, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{Bi}$ なる組成迄脱水すること稍々困難なること, アルカリ 滴液に溶解して $\text{Bi}(\text{OH})_3$ を沈澱せざること, Ba

鹽を形成すること, 吸収スペクトル法の波長曲線に極大存すること等の事實を凡べて容易に説明し得べし.

扱へ既に述べたる Feigl 等の物質 $C_6H_3O_3Bi$ は余等が $160-165^\circ$ に於て乾燥して得たる物質に相當する筈なり. 余等の物質も黄色を呈し且つアルカリ滷液に溶解す. 但し其溶解速度は含水物に比して徐々なり. 此アルカリに澄清するは水を取りて再び前記の構造に戻るものと説明し得べく又速かに溶解せざるは吸水に相當の時間を要するに因るものと判斷し得べし. 然れども此組成のものが黄色を呈する理由に至りては, Feigl の唱へしベンゾール核の殘餘原子價説を以て説明せざるべからず. 猶ほ脱水前の物質に與へたる余等の構造式は既に錯鹽式なるが故に Feigl 説の適用は全く不必要なり.

尙ほ Pyrogallol を以て Bi を沈澱し, 之を秤量して Bi を定量する方法として Feigl 等のマクロ法及び Strebing, Flaschner⁵⁾ のマイクロ法あり. 何れも其沈澱の組成を再檢する必要ありと信ず. 之に關しては將來報告することあるべし.

最後に余等は本研究に關係ある次の物質に對し平行實驗を施行せる結果を茲に附記すべし. 即ち没食子酸メチルエステル, 没食子酸アミド及び没食子酸アニリドの各 Bi 化合物を製し, 孰れもナトリウム滷液に溶解するも $Bi(OH)_3$ を析出せざる事實を確めたるを以て之等の風乾物質に對し次の類型構造式を與へんとす.

之等の内第一物質に就ては Bietrix⁶⁾ 第三物質に就ては Cazeneuve⁷⁾ の記載あれども何れも錯鹽の觀念を用ゐず單に Phenolat なりとせり. 茲に參考の爲め記すに止む.

實 驗 之 部

焦性没食子酸蒼鉛の製造及び性質

結晶硝酸蒼鉛 ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) 5g を氷醋酸 10g に溶解せしめ水を以て 100 cc に稀釋せる溫溶液に, 焦性没食子酸 1.5g を水約 50 cc に溶解せしめたる溶液を激しく攪拌しつつ徐々に注入し, 茲に生成したる黄色の沈澱を約 60° の溫湯をもつて數回傾瀉し, 更に吸引濾過し充分洗滌し洗液酸性を呈せず且つ洗液が NO_3^- 及び焦性没食子酸の反應を呈せざるに至り乾燥す. 但し NO_3^- はデフェニールアミンを以て, 又焦性没食子酸は鹽化第二鐵を以て檢索せり.

焦性没食子酸蒼鉛は黄色結晶性沈澱にして, 水, アルコール, エーテル等中性の溶媒に不溶,

グリセリン或は醋酸には僅微に溶解す。強酸或はアルカリ鹼液には速に溶解す。其アルカリ性溶液は直ちに空氣酸化を受け褐色を呈するに至る。

本物質は之に鹽化第二鐵溶液を濕すも呈色せず、又其グリセリン溶液も同様に呈色せず、可及的少量の鍍酸に溶解したるものは暗綠色を呈す。

結晶水の測定 素焼陶板上に常溫に於て乾燥せる物質を減壓下 110° に於て恒量となる迄乾燥せり。

物質 1.7514 g 乾燥後の重量 1.6722 g 減量 0.0792 g H₂O% 4.52

理論値 $\left[\text{HO}-\text{Bi} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \right] \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ として „ 4.89

次に之を 160-165° にて恒量となる迄乾燥せり

乾燥後の重量 1.5812 g 總減量 0.1702 g H₂O% 9.71

理論値 $\text{Bi} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ として „ 9.79

元素分析 素焼陶板上に常溫に於て乾燥せるものに就て:

物質	CO ₂	H ₂ O	Bi ₂ O ₃	C%	H%	Bi%
0.2799 g	0.2026 g	0.0430 g	0.1791 g	19.74	1.72	57.40
0.2923	0.2131	0.0446	0.1860	19.88	1.71	57.08

理論値 $\left[\text{HO}-\text{Bi} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \right] \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ として 19.56 1.92 56.78

或は $\text{Bi} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

110° に於て恒量とせるものに就て:

物質	CO ₂	H ₂ O	Bi ₂ O ₃	C%	H%	Bi%
0.3243 g	0.2443 g	0.0399 g	0.2172 g	20.55	1.38	60.07
0.3503	0.2648	0.0432	0.2341	20.62	1.38	59.95
0.2516	0.1908	0.0319	0.1686	20.68	1.42	60.12

理論値 $\left[\text{HO}-\text{Bi} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \right] \text{H}$ として 20.57 1.44 59.71

或は $\text{Bi} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$

160-165° に於て恒量とせるものに就て:

物質	CO ₂	H ₂ O	Bi ₂ O ₃	C%	H%	Bi%
0.2858 g	0.2028 g	0.0221 g	0.2032 g	19.36	0.87	63.78
0.2099	0.1464	0.0158	0.1493	19.02	0.84	63.80

念の爲め更に乾燥を繰り返したるものに就て:

0.2492	0.1887	0.0194	0.1752	20.65	0.87	63.06
0.2326	0.1701	0.0190	0.1634	19.94	0.91	63.01

理論値 $\text{Bi} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ として 21.69 0.91 62.95

即ち前記温度に於て有機性残基の分解開始するものと認む。而して之等乾燥物質は類黄色を呈しアルカリ滲液に少々徐々に溶解す。

焦性没食子酸蒼鉛のバリウム鹽

純鹽化バリウム 1 mol を成る可く少量の水に溶解せしめ、之に焦性没食子酸蒼鉛 2 mol を少量の水に浮遊せしめたる液を加へ加熱しつつ且つ強く攪拌しつつ徐々にナトロン滲液（炭酸鹽不含のもの）を注加し、強アルカリ性を呈するに至らしめたる後、生ずる沈澱を傾瀉法に由りて一回洗滌し次に吸引濾過洗滌す。凡ての操作は N_2 氣流中に於て行ふ。

茲に得たる沈澱は黄色粉末にして空氣中に放置する時は少々褐色を帯ぶるに至る。鏷酸には易溶、アルカリ滲液に不溶、又アルコール、エーテル及び水に不溶なり。

Ba の定量（重量分析法により $BaSO_4$ として定量す）。

精密に秤取せる物質を坩堝中に入れ小火焰にて熱灼分解す。この時少量の木炭及び蒼鉛、酸化蒼鉛、バリウム等の混合残渣を得。其充分冷却せるを待ち之に成るべく少量の濃鹽酸を加へて溶解し次に少々多量の水を以て稀釋す。此溶液を注意して煮沸し、稀硫酸（1:9）の熱溶液を徐々に滴加し $BaSO_4$ の沈澱増加せざるに至らしめ、更に約 5 cc の過剰の稀硫酸を注加す。然る後之を沸騰水浴中に約 10 分間浸漬したる後、靜置冷却せしむ。ここに得たる白色沈澱を最初傾瀉法により稀硫酸含有の熱湯にて洗滌し、次で濾過し充分洗滌して、濾液酸性を呈せず且つ硫酸イオンの存在を認めざるに至り、濾紙と共に乾燥したる後、沈澱を白金坩堝中に移し、濾紙は灰化して沈澱と合一し充分熱灼して恒量を得るに至らしむ。

物質	0.2666 g	$BaSO_4$	0.0753 g	Ba	0.0443 g	Ba%	16.62
	0.7486		0.2091		0.1231		16.43
理論値	$\left[\text{HO}-\text{Bi} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right]_2 \text{Ba として}$						16.44

Bi の定量（重量分析法により Bi_2O_3 として定量す）。

Ba の定量の場合の如く、物質を坩堝中に入れ小火焰にて分解せしめたる後、残渣を濃鹽酸に溶解せしめ少々多量の水を以て稀釋し上記の方法により Ba^{++} を $BaSO_4$ として沈澱せしめ濾過して得たる濾液に就て Bi を定量す。即ち濾液を約 60° に溫め之に過剰の没食子酸の水溶液を注加し、次にナトロン滲液を以て徐々に中和し、更に極微アルカリ性となしたる後直ちに醋酸を加へて弱酸性となす。この時蒼鉛はデルマトールとして沈澱す。ここに得たる沈澱を約 1 時間靜置したる後、濾過洗滌す。洗液没食子酸の反應を呈せず且酸性を呈せざるに至りて、沈澱を濾紙と共に乾燥す。其乾燥沈澱を濾紙と共に磁製坩堝中に入れ、小火焰をもつて熱灼分解せしめ、冷後成るべく少量の硝酸を加へて残渣を溶解し、重湯煎上に蒸發して乾涸するに至らしめ蓋閉して恒量を得るに至るまで暗紅熱灼せしむ。ここに得たる残渣は全く黄色にして酸化蒼鉛なり。

物質	0.2666 g	Bi ₂ O ₃	0.1489 g	Bi	0.1335 g	Bi%	50.10
	0.7486		0.4168		0.3739		49.94
理論値	$\left[\text{HO}-\text{Bi} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \right]_2 \text{Ba} \text{ として}$						50.03

焦性没食子酸蒼鉛のメチル化試験

焦性没食子酸蒼鉛 15 g を窒素氣流中にて 40% NaOH 14 cc に溶解せしめ、之にジメチル硫酸 12 cc を徐々に加へて振盪し、高熱をさくため時々氷及び鹽にて冷却しつつ徐々に反應せしむ。約 1 時間振盪を續けたるに Bi(OH)₃ 様の沈澱を析出す。次で内容物を硫酸酸性となしエーテルをもつて浸出し、エーテル分を溜去す。ここに得たる白色結晶性殘渣中には少量の CH₃O- を含有し且つ又フェノール性を有し還元作用を呈す。この殘渣を再びエーテルに溶解せしめナトロン濾液をもつて振盪す。エーテル溶液よりエーテルを溜去すれば少量のトリメトキシベンゾール Fp. 44° を得。又前記ナトロン濾液は之を稀硫酸中に注加し、再び稀硫酸溶液をエーテルで振盪し、エーテル分を蒸溜除去すれば白色針狀結晶を殘留す。本物質は FeCl₃ により暗綠色を呈し又その Fp. は 131° を示し、焦性没食子酸なるを確定す。その收得量は計算値の約 20% なり。

没食子酸メチルエステル蒼鉛

没食子酸メチルエステルの製出 Kern u. Sandoz (DRP. 45786) に従ひ、濃硫酸 1 分とメチルアルコール 20 分とに結晶没食子酸 10 分を混じて還流冷却器を附して 12 時間煮沸したる後、メチルアルコールを溜去し其殘渣に多量の冷水を混じたる後濾取す。ここに得たる粗製の結晶を水より再結晶して純粹の没食子酸メチルエステルを得。本物質は針狀結晶にして Fp. 199° なり。

蒼鉛鹽の製出 没食子酸メチルエステル 5 g をアルコールに溶解し、之を Bi(NO₃)₃·5H₂O 12 g を氷醋酸 25 cc に溶解し水にて 80 cc に稀釋し濾過して得たる溶液に攪拌しつつ徐々に注加す。この時黃色粉末狀沈澱の生成を見る。茲に生じたる黃色沈澱を約 60° の溫湯を以て 2 回傾瀉法により、更に濾過して充分洗滌し、洗液酸性を呈せず且つ NO₃' の存在を認めざるに至らしめ、次にアルコールを以て洗滌しアルコール可溶分を認めざるに至り、素焼陶板上に乾燥せしむ。

本物質は水、アルコール、エーテルに殆んど全く不溶の黃色沈澱にして、ナトロン濾液に溶解し黃色を呈す。其際 Bi(OH)₃ を沈澱せず。このアルカリ性溶液は空氣中に於て速に酸化せられ褐色となる。

Biétrix⁴⁾ は既に本物質に就て記載し之に $\text{Bi} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{COOCH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ なる構造式を與へたり。

結晶水の測定 35° に乾燥せるものに就て:

1) 110° に乾燥せる場合

物質	1.8359 g	乾燥後	1.7475 g	減量	0.0884 g	H ₂ O %	4.82
理論値	$\left[\text{HO}-\text{Bi} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOCH}_3 \right] \text{H} + \text{H}_2\text{O} \text{ として}$						4.23

2) 145° に乾燥せる場合

物質	1.7066 g	乾燥後	1.5664 g	減量	0.1402 g	H ₂ O %	8.26
理論値	$\text{Bi} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} \cdot \text{CH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \text{ として}$						8.47

元素分析 1) 35° に乾燥せるものに就て: 分析燃焼残渣は黄色を呈し、之を Bi₂O₃ として Bi の含量を計算する時は、重量分析法に由りて算出せる Bi の含量と一致するを以て、以下全部燃焼残渣より Bi の含量を算出す。

物質	0.1308g	CO ₂	0.1099g	H ₂ O	0.0262g	Bi ₂ O ₃	0.0717g	C%	22.92	H%	2.27	Bi%	49.17
	0.0908		0.0762		0.0186		0.0497		22.88		2.29		49.10
理論値	C ₈ H ₇ O ₆ Bi + H ₂ O として								22.53		2.13		49.05

重量分析法に由りて Bi の含量を算出せる場合

物質	0.9535 g	Bi ₂ O ₃	0.4683 g	Bi %	49.12
理論値	C ₈ H ₇ O ₆ Bi + H ₂ O として				49.05

2) 110° に乾燥せるものに就て:

物質	0.0950g	CO ₂	0.0847g	H ₂ O	0.0150g	Bi ₂ O ₃	0.0553g	C%	24.32	H%	1.77	Bi%	52.22
	0.0928		0.0828		0.0170		0.0540		24.33		2.05		52.20
理論値	C ₈ H ₇ O ₆ Bi として								24.52		1.73		51.21

3) 145° に乾燥せるものに就て:

物質	0.2268g	CO ₂	0.2060g	H ₂ O	0.0275g	Bi ₂ O ₃	0.1324g	C%	24.77	H%	1.36	Bi%	52.37
	0.1707		0.1549		0.0223		0.1001		24.75		1.46		52.60
理論値	C ₈ H ₅ O ₅ Bi として								24.62		1.29		53.59

没食子酸アミドの蒼鉛鹽

没食子酸アミド 2 g を少量のアルコールに溶解せしめ之を、結晶硝酸蒼鉛 5 g を氷醋酸 10 cc に溶解し水にて 50 cc に稀釋して得たる溶液中に攪拌しつつ徐々に注加す。この時黄色粉末狀沈澱生成す。この沈澱を水にて 2, 3 回傾瀉法により、更に吸引濾過して充分洗滌し、最後にアルコールを以て洗滌し洗液酸性を呈せず、又 FeCl₃ に由り著色せず且つ NO₃' の反應を呈せざるに至りて乾燥せしむ。

茲に得たる没食子酸アミド蒼鉛は黄色粉末にして、ナトロソ鹼液に透明に溶解し、即ち Bi(OH)₃ を析出せず、空氣中にて酸化され黄色より漸時褐色を帯ぶるに至る。又鹽酸によりて分解さる。

Bi の定量 (重量分析法に由り Bi_2O_3 として秤量す.)

没食子酸アニリド蒼鉛の場合と全く同一に操作す.

物質	0.3960 g	Bi_2O_3	0.2245 g	Bi%	51.08
理論値	$\left[\text{HO}-\text{Bi} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}\cdot\text{NH}_2 \right] \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ として				50.84

減壓下 110° に於て乾燥せしめたるものに就て:

物質	0.4703 g	Bi_2O_3	0.2840 g	Bi%	54.17
理論値	$\left[\text{HO}-\text{Bi} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}\cdot\text{NH}_2 \right] \text{H}$ として				54.33

没食子酸アニリドの蒼鉛鹽

没食子酸アニリド 3g を少量のアルコールに溶解せしめ之を, 結晶硝酸蒼鉛 5g を氷醋酸 10 cc に溶解し水 30 cc を加へ稀釋して得たる溶液中に強く攪拌しつつ少量づつ注加す. この時黄色粉末状沈澱を生成す. 茲に得たる黄色沈澱を 2, 3 回傾瀉法により, 更にアルコールを以て, 充分洗滌し, 洗液酸性を呈せず, FeCl_3 に由り呈色せず, 且つ NO_3^- の反應を認めざるに至り乾燥せしむ.

茲に得たる没食子酸アニリド蒼鉛は黄色の粉末にして, 過剰のナトロン 濾液に殆んど溶解し $\text{Bi}(\text{OH})_3$ を析出せず. (溶解完全ならざるは有機性不純物を含むに因ると思はる). 又酸によつて分解せらる.

Bi の定量 (重量分析法により Bi_2O_3 として秤量す).

精密に秤取せる檢體を坩堝中にて小火焰をもつて熱し有機物を分解し, 残渣を少量の濃硝酸に溶解せしめ蒸發乾涸し, 更に弱く熱灼して恒量を得るに至らしむ.

物質	0.3303 g	Bi_2O_3	0.1585 g	Bi%	43.05
	0.7705		0.3647		42.46
理論値	$\left[\text{HO}-\text{Bi} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ として				42.91

因に Cazeneuve⁷⁾ は古く本物質に就て記載し $\text{Bi} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ なる構造式を與へたり.

吸収スペクトル法による錯鹽生成の證明

Dermatol の構造研究に於て述べたと同様に操作せり. 即ち石英分光器 (Adam Hilger 製 E 31) 及び 10 cm の觀測管を使用せり. 檢液としては $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ の 0.01 Mol グリセリン溶液及び Pyrogallol の 0.01 Mol グリセリン溶液を下記容量比に配合したり. 其曲線圖次の如し.

0.01 Mol. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 0.01$ Mol.
Pyrogallol 混液の吸収スペクトル
(溶媒: グリセリン)

混合の割合		波長の
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	Pyrogallol	吸収端
100%	0%	3180
90	10	3288
80	20	3525
75	25	3600
70	30	3665
65	35	3716
60	40	3830
55	45	4010
50	50	4150
45	55	"
40	60	4067
35	65	4050
30	70	"
25	75	"
20	80	"
10	90	"
0	100	3400

文 献

- 1) Causse: Bl. [3] 9, 705 (1893) 2) Feigl u. Ordelt: Fr. 65, 449 (1924) 3) 本誌: 56, 92 (昭和 11 年 2 月號) 4) 柴田雄次, 井上敏, 中塚佑一: 化 42, 983 (大正 10 年); 日本化学輯報 1, 1; 木村健次郎: 化 54, 1 (昭和 8 年) 5) Strebing u. Flaschner: Mikrochemie 5, 168; Fr. 73, 235 (1928) 6) Biérix: Bl. [3] 9, 692 (1893) 7) Cazeneuve: Bl. [3] 9, 852 (1893)