Fp 182° と混融，降下なし．糖液は常法によりシロップ状とし PPC (PhOH : H₂O = 3 : 1, 18 Stdn 21°) Rf Rhamnose と共に 0.615, 呈色 (前記) → 黄褐色, Osazon を生成し希メタノールより再結晶, 黄色針晶 Fp 176° で Rhamnosazon Fp 179° と混融, 降下なし.

富山大学薬学部

U. D. C. 546.623.131 : 545.3

10. 田部日出雄：アルミニウム化合物の研究 (第4報*)

沪紙電気泳動による塩基性塩化アルミニウム溶液の組成の検討

Hideo Tanabe : Studies on Aluminum Compounds. IV. Studies of the Composition of Basic Aluminum Chloride Solutions by Paper Electrophoresis.

(Research Laboratory, Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd.**)

It had been shown earlier that hydroxoaluminum ions are present in various ratios in the solution of basic aluminum chloride ($Al_{2+n}(OH)_{3n}Cl_6$) and, in order to confirm this point, paper electrophoresis was carried out and following facts were observed.

1) Electrophoresis carried out with buffer solutions of pH 3~7 indicated that ion migrates better in a solution with larger n at above pH 5, and *vice versa* in a solution below pH 5.

2) Electrophoresis of the solution with n above 4 is not affected in migration velocity if carried out for a long period at above pH 5 but the solution with $n=1$ becomes harder to migrate. This fact indicates the presence of aluminum ion with higher basicity in the solution with n above 4, as described in Part II of this series.

3) The migration value of the ion is affected by endosmosis by the electrolyte present.

4) The migration band is elongated but more closely collected in the peak portion. This indicates that various basic aluminum ions are present in equilibrium.

5) Migration distance is affected by temperature and solutions of different basicity show the same tendency.

(Received October 31, 1956)

塩基性塩化アルミニウム溶液の製法は既述¹⁾したように3種類あるが、今後の報告では繁雑さを除くためにここに改めてその製法を略記し、それぞれの製法をA, B, Cの記号で表わすことにした。またこれ等の方法によつて得られた溶液の一般組成式を便宜上 $Al_{2+n}(OH)_{3n}Cl_6$ で示し、basicity を $n/(2+n)$ で表現するかわりに単に n で示すことにした。

A: $Al : HCl = 1 : 3$ の比率よりも多量の金属アルミニウムと塩酸とを直火で加熱反応せしめる。この反応では一応 $AlCl_3$ を生じ、さらに多量の金属アルミニウムが反応するから、反応式は次のように表わされる。

B: $Al(OH)_3 : HCl = 1 : 3$ の比率よりも多量の水酸化アルミニウムを塩酸と加熱または加熱せずして反応させる。

C: 濃厚な塩化アルミニウム水溶液にアルカリを当量以下加えて、生成する水酸化物を溶解せしめる。

以上の反応において高塩基度の溶液はA法によつてのみ完全に生成する。さて塩基度 n , 温度および時間の経

* 第3報: 本誌 75, 954 (1955).

** Juso-nishino-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka.

1) 第2報: 田部: 本誌 74, 866 (1954).

過等によつて組成を異にする種々の塩基性塩化アルミニウム溶液について電気泳動を行えば、イオンの移動はその組成に応じてそれぞれ差のあることが予想される。 n がちがえばイオンの電荷が異なるから、この場合は当然差を示す筈であるが、ヒドロクソ・アルミニウムイオン $[Al_x(OH)_y(OH_2)_z]^{(3x-y)+}$ の縮合度すなわち X の大小による影響も無視することはできないであろう。

著者は上述の事柄を検討したが、A 法による溶液ではイオンは充分縮合しているから、溶液の塩基度 n とその移動値との関係を検討するには都合がよい。さきに第2報の Fig. 8 に示したように、塩基性アルミニウム塩溶液をアルカリで滴定し、その pH 曲線を求めると pH 5~6 において特異な飛躍点が存在し、またこの飛躍位置は n が大となる程早く出現することを認めた。故にこの pH 附近では電気泳動値にもある変化がおきることが予想されるが、これは実験結果から明らかに認めることができた。

本研究に当り終始御鞭撻を賜つた研究所長桑田 智博士、部長渡辺 厚博士に深甚なる謝意を表す。また実験に協力された岡田氏に感謝する。

実験方法

条 件 東洋汙紙 No. 3, 12×50 cm のものを使用。電極 炭素棒、電圧 350 V、検液の量 Al 0.1%の溶液 0.005 cc.

緩衝液 酸性では 0.1N 酢酸と 0.1N 酢酸ナトリウムを、中性では 0.2N NaOH, 0.2N H_3BO_3 及び 0.2 N KCl を使用。

操 作 汙紙を該当の緩衝液に浸し、乾燥汙紙にはさんで余分の液を吸いとつた後、手早く汙紙の中央の一線に試料を点じる。この汙紙片を泳動槽内のクロルベンゼールに一定の深さに没し、ガラス棒の棒で水平に保つた後、紙片の両端を炭素電極と緩衝液を入れた容器内に浸し、350 V の直流を通す。この際クロルベンゼール浴内に温度計を挿入し、実験前後の温度を読む。通電時間は1時間とし、とり出した紙片はクロルベンゼールが蒸発した後アリザリン S エタノール溶液で顕色する。移動距離は中央の試料点滴部から移動像の端までの長さとした。この方法により次の実験を行った。

pH 3~7 における移動距離の変化: 1) A 法により $n=10, 7, 4, 1$ の塩基度に相当する溶液をつくり、これ等の溶液および対照として塩化アルミニウム溶液とを pH 7.12, 6.30, 5.25, 4.32, 3.25 の緩衝液を用いて電気泳動を行った。

2) B, C 法により $n=4, 1$ の塩基度に相当する溶液をつくり、Al の濃度を $n=4$ では 3%, $n=1$ では 1%とした後 100°, 水浴内で 1 hr 加熱し、冷後これを所定の濃度として泳動を行った。

pH 6 および 4 における反応性: 上記の実験結果から、移動距離が逆転する両液性のうち pH 6.10 と 4.10 との2種類の緩衝液を用いて、これ等の pH を示す溶液内のイオンの挙動を観察した。そのためには実験条件を同一にして 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 時間それぞれ泳動を行い、移動距離の時間的変化を測定した。

移動距離と溶液内の NaCl の濃度との関係: C 法によつて得た溶液内には反応生成物として NaCl が存在するから、この塩の影響を検討するためには B 法により生成する溶液を用いた。Al 1 mol に対して NaCl を 1, 2, 4, 8, 12, 16 mol の割合に溶解させた後、泳動を行った。

温度と移動距離との関係: 検液は A 法によつて得た $n=1, 4, 7, 10$ の塩基度を示す溶液を使用した。30°, 40° では泳動装置を一部恒温槽中に没し、20°, 10° では氷片を入れたビーカーをクロルベンゼール浴内に置いて、それぞれ温度を一定に保つて通電した。の

実験結果および考察

pH 3~8 における移動度の変化 (Fig. 1, 2): 図を一見して判ることは pH 5 附近を境界として pH の高い方と低い方ではその泳動距離が逆転していることであり、すなわち pH の高い液では n の大なる溶液のイオンがよく動き、低い方では逆となる。この事実は第2報 Fig. 8 の飛躍点においてその存在を推定した高塩基性のアルミニウムイオンに関係あるものと考えられる。pH 6 附近において $n=4$ 以上の溶液中のイオンは $n=1, 0$ の溶液中のそれよりも遙かによく移動するが、これはこの種のイオンの生成によるものであろう。pH 5 以下では溶液にそれぞれの状態で存在する元の塩基性アルミニウムイオンそのものによる移動が行われ、 n が小になると移動し易く、これはイオンの電荷が大となるからであらう。この関係は B 法, C 法で得た溶液についても同様である。

pH 6 および 4 における溶液の反応性 (Fig. 3, 4): 上の実験において pH 5 以上では高塩基性アルミニウムイオンがその移動に参加することを推論したが、これを更に証明するために pH 6 および 4 において時間の経過にともなうその移動状態の変化を観察した。その結果この事柄を証明するような実験事実を得た。すなわち pH 6 の緩衝液を使用した場合には、イオンの組成に変化がおきたことが認められる。それは $n=1, 0$ の溶液で

Fig. 1. Relation between Migration Distance of Band and pH

Preparative method of solns. A

350 V, 1 hr, 20~23°

Fig. 2. Relation between Migration Distance of Band and pH

350 V, 1 hr, 25~31°

n Preparative method of solns.

Fig. 3. Relation between Migration Distance of Band and Time

Preparative method of solns. A

200 V., pH 6, 24~26°

Fig. 4. Relation between Migration Distance of Band and Time

Preparative method of solns. A

200 V., pH 4.10, 20~20.5°

は次第に水酸化物を生成し、やがてその移動変化は極めて僅かになるが、 $n=4$ 以上では高塩基性アルミニウムイオンの生成によつて時間を経過しても殆んど影響を受けることなく移動を続ける。しかしその移動度は n の大なるもの程大であり、また 0.5 hr. を少し経過したところで逆転している。これ等の事実は第2報 Fig. 8 の事実を照合すれば或る程度了解される。一方 pH 4 附近では本来の溶液の示す pH がほぼ近接しているので、荷電の大きいイオンを有する溶液すなわち n が小である程よく動くから、殆んど化学変化を受けていないことがうな

ずかれる。しかし n が小となるに従い多少の影響はまぬがれない。

共存電解質の移動度に及ぼす影響 (Fig. 5) : n が同一の場合に、C 法による溶液が B 法の溶液よりも移動が少ないことが認められたが、これは C 法の反応により生成した NaCl が電気浸透に影響を及ぼすものと考えられる。したがって NaCl の量に関係がある。実験結果はこれを証明し、NaCl の濃度が大である程泳動距離が小となる。故に n が同一であれば元来 B, C 法ではイオンは同じ泳動距離を示すものと考えられる。なおこの共存する電解質が泳動に影響を及ぼすことについては安永²⁾ が有機物について報告している。

温度と移動度との関係 : 温度の低い場合には動き難い。温度が高くなればイオンの縮合のことも或る程度考えねばならぬが、この影響は少ないようである (Fig. 6)。

Fig. 5. Effect of NaCl on the Migration Distance of Band

Preparative method of solns. B
350 V., pH 3.3, 1 hr., $n=4$

Fig. 6. Relation between Migration Distance of Band and Temperature

Preparative method of solns. A
350 V, 1 hr., pH 3.3

n
● 10 □ 4
△ 7 × 1

以上塩基性化アルミニウム溶液の沓紙電気泳動を試みることによつて、溶液の塩基度と移動度との関係が明らかとなり、 $n=4$ 以上では pH 5 以上の条件において第 2 報 Fig. 8 に示した実験結果と相関連した事実が認められた。この事柄は pH 5~6 の溶液では高塩基度イオンすなわち $[Al_x(OH)_y(OH_2)_z]^{(3x-y)+}$ において Y が著しく増大し、しかも安定なイオンの存在を示唆するものである。またこれ等イオンの移動像を見ると、スポットとして現われることなく連続した像となり、先端近くにおいて濃度が大となる (Fig. 7)。この事柄は溶液内では単一のイオンが存在するものでなく、種々のヒドロクソ・アルミニウムイオンが平衡関係にあることを示す。

Fig. 7.

Migration Band
Preparative method of solns. A

武田薬品工業株式会社研究所

2) 安永, 下村: 本誌 74, 988 (1954)