68. 木下彌兵衛：有機アンチモン酸の合成に関する分光化学的研究（第2報*）

有機アンチモン化合物中のアンチモンの微量比色定量法

Yahyoe Kinoshita : Spectrophotometric Studies for Synthesis of Organostibinic Acids. II. Microcolorimetric Determination of Antimony in Organic Antimony Compounds.

(Pharmaceutical School, Nagoya City University**)

A rapid and simplified method for the determination of a micro-quantity of antimony was devised. A part of the decomposition of organic antimony compounds was modified to lessen its effect on later colorimetric procedure and simplified. Examination of the optimal acidity at which Sb^{5+} is stable in the decomposition solution indicated it to be 6M hydrochloric acid. The decomposition solution is extracted with isopropyl ether, which has been saturated with 6M hydrochloric acid, by which about 98% of Sb^{5+} is extracted by one procedure. The coloration reagent is the usual rhodamine B but not the ordinary aqueous solution but a solution in 1M hydrochloric acid since the aqueous solution would be affected by the acid present in the extract and excess of the reagent not bound with Sb^{5+} would color by itself, interfering in the coloration of the compound of Sb^{5+} and rhodamine B. Such colorimetric procedures in strong acidity, avoiding drastic change of reaction after decomposition, was found to give a satisfactory result.

(Received August 3, 1957)

有機アンチモン化合物中のアンチモンは一般に酸化溶解法によつて Sb^{5+} としている^{1,2)}。この Sb^{5+} は塩酸酸性でローダミン B によつて発色させ、その発色物質を、ベンゼンまたはイソプロピルエーテルで抽出して、抽出液を比色する方法がよく用いられて、これに関する報告は多数発表せられている³⁻⁶⁾。そして抽出時の塩酸の濃度は Edwards, Voigt⁷⁾ の報告によると、イソプロピルエーテルを用いて 1.5~2 M では Sb^{5+} は 90%, 3~9 M では 98% 抽出せられると云つている。また White, Rose⁸⁾ は抽出溶媒に酢酸エチルを使用して好結果を得たと云つている。これらの定量法は Sb^{5+} が極めて微量でない限り有用なもので、正確な結果を得ることが出来るが、極めて微量または痕跡程度の場合には正確を期し難い。Webster, Fairhall の方法⁹⁾ は微量定量の目的で考案されたもので、ベンゼンを抽出剤としている。しかし追試したところによると一般に結果が低く出る傾向があつた。Ward, Lakin¹⁰⁾ は 1.5 M 塩酸酸性で、イソプロピルエーテルを抽出剤として、岩石や土壌中の痕跡のアンチモンを Sb^{5+} として測定したといつているが、この程度の酸性では Sb^{5+} が充分に抽出し尽されないことを実験によつて知つた。著者はまず、有機アンチモン化合物の分解法を検討し、その操作を簡略化し、また分解後発色に影響を与えない変法を考案し、さらに Sb^{5+} の比色定量の各種条件を追試し、これも改良法を考案した、これによつて前報**のスチボン酸テトラクロリドおよび有機アンチモン酸のアンチモンの微量比色定量を行うことが出来た。

* 第1報：本誌 78, 41(1958)。

** Tanabe-dori, Mizuho-ku, Nagoya.

1) D. L. Tabern, E. F. Shelderg : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 4, 401(1932).

2) W. Schmitz : Analyst 1912, 64. 3) E. Eegriwe : Z. anal. Chem. 70, 400(1927).

4) W. G. Frederick : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 922(1941).

5) I. H. Maren : Anal. Chem. 19, 487(1947).

6) L. D. Freedman : Ibid., 19, 502(1947).

7) F. C. Edwards, A. F. Voigt : Ibid., 21, 1204(1949).

8) C. E. White, H. J. Rose : Ibid., 25, 351(1953).

9) F. H. Webster, L. T. Fairhall : J. Ind. Hyg. Toxicol. 28, 183(1945).

10) F. N. Ward, H. W. Lakin : Anal. Chem. 26, 1168(1954).

有機アンチモン化合物の分解 一般の酸化溶解剤が用いられるが硫酸でも、王水でも NO_3^- の存在は、生成する物質は不明ではあるが、イソプロピルエーテルに着色して移行するローダミン B の化合物が生成して、正の誤差を与える。濃硫酸だけでは特に大過剰を使用しないかぎり呈色に影響はないが分解に長時間を要する。硫酸カリウムを添加すると分解時間はかなり短縮させることが出来る。これら酸化溶解剤で処理しただけではアンチモンは完全に Sb^{5+} になつていないので、分解後さらに適当な酸化剤で酸化する必要がある。酸化剤に硫酸セリウムを使用する⁹⁾ と、酸化後、ヒドラジンまたはヒドロキシルアミン等の還元剤で、その過剰を取り除かねばならない。酸化剤にオキシドールを使用すれば、その過剰はただ煮沸するだけで除去することが出来るので、操作が簡易となり、その後の液性調節、発色、抽出等の操作にも障害となる物質が残らない。著者の試みた変法は、アンチモン含有量 2~3 mg に相当する有機アンチモン化合物に濃硫酸 2 cc を加え、0.2 g の硫酸カリウムを添加し、直火で加熱、沸とうさせ、分解液が無色となつてからもなお、1 時間加熱した後、一旦、冷却して、さらに、30%オキシドール 2 滴を加え、再び 1 時間弱く加熱、沸とうさせる。この分解法が適しているかどうかを調べるのに、 Sb^{3+} は隣モリブデン酸とアミルアルコールによつて検出反応を試みたが、アミルアルコールに転溶する青色を認めなかつたので、アンチモンの酸化分解は完全に行われたものとし、また比色の操作の適否については分解後の溶液に、後述の一定条件による比色操作を行い、その吸光度を測定した。 Sb^{5+} の呈色が Lambert-Beer の法則に従うものとすれば、ここに得られた測定値は分解法が適正であればその濃度に対して直線的関係を示すこととなる。著者の方法はそれによると Fig. 1. に示すようになり、適正であることが判つた。(ただし Fig. 1 の II, III の値の出る原因についてはわからない)。

比色定量に関する諸条件の検討 アンチモンの定量について、ことに比色定量では Sb^{3+} よりも Sb^{5+} の方がイオンとして安定であるので、 Sb^{5+} の状態で、ローダミン B による呈色を利用することとしたが、この試薬による定量は前に述べたように、抽出時の酸の濃度、抽出剤の種類、アンチモン含有の試料の相異等によつても多数の報告があり、いずれも一長一短がある。有機アンチモン化合物中のアンチモンはこれまでの報告にある試料中のアンチモンとはまた少し状態が異つたもので、従来の報告そのままの方法では一般に微量のアンチモンを正確に定量することが困難である。著者はこれも Lambert-Beer の法則が、 Sb^{5+} とローダミン B との化合物で成立するものとして、吸光度の測定によつて定量条件を選択した。

1). 抽出について

a) 溶媒の選択: イソプロピルエーテルを用いると、 Sb^{5+} とローダミン B の化合物は、塩酸の濃度が 2~5 M では 1 回のふりまぜで 60~90%を、6 M では 98%抽出することが出来たが、ベンゼンでは 6 M でも 26%しか抽出されなかつたので、抽出剤として、イソプロピルエーテルを用いることとした (Table I).

Table I. Extractive Quantity of Sb^{5+} by Different Solvents

Solvent	Tartar emetic	Determined extinction*	Calculated Sb^{5+} (%)
Isopropyl ether	5.9 mg.	0.42	98
Benzene	5.9 mg.	0.12	26

* The mean number of several tests.

b) 溶媒に飽和した酸の影響: イソプロピルエーテルは酸性溶液と接触するため、その酸で飽和される。またローダミン B の発色は酸の影響を受けることが多いので、溶媒に飽和した酸の濃度とローダミン B の発色による吸光度との関係を測定し、6 M 附近の塩酸で飽和したとき、呈色が最高で、また一定となる (Table II).

Table II. Effect on Extinction by Varied Concentrations of Saturated Acid in Solvents

Sample.....4.9 mg. as tartar emetic						
Concentration of hydrochloric acid	1 M	4 M	6 M	8 M	10 M	12 M
Extinction	0.312	0.330	0.350	0.295	—	—

c) 溶媒の量: Sb^{5+} 40 γ /cc までの分解液に対しては、6 M 塩酸酸性でその 1 cc について、溶媒 10 cc 1 回の抽出で 98%は溶媒に移行した。(Table I).

2) 発色試薬ローダミン B について

a) 酸の影響: ローダミン B はイソプロピルエーテル中で Sb^{5+} と結合して、酸性で紫赤色の化合物を生成するが、未反応の試薬もそれと同じ波長附近で吸収される色をもっているので、抽出剤に入つた過剰の試薬を除去

するか、または呈色しないようにする必要がある。これには酸の濃度が関係していることを知つたので、試薬は従来のような水溶液でなく、1M 塩酸の溶液とした。こうして抽出、試薬溶液とふりまぜで呈色と云う操作の間、常に塩酸酸性を保つことが出来、酸性と中性の溶液が接触して、どちらの溶液にも液性の急変がおこることを防ぎ、未反応の試薬がイソプロピルエーテル中で発色しないようにすることが出来た。

b) 試薬の量： Sb^{5+} として 20~30 γ/cc では、0.02% 1M 塩酸溶液 2 cc で充分であつた。

3) ローダミン B とアンチモンの化合物の呈色の安定度について

試液と、発色したアンチモン化合物を溶存しているイソプロピルエーテル層とを接触させておくと、その呈色

Fig. 1. Effect of Desorganization Method on Extinction

- 1...Conc. H_2SO_4 2 cc. + K_2SO_4 0.1 g. + H_2O_2 2 drops
- 2...Conc. H_2SO_4 4 cc. + K_2SO_4 0.1 g. + H_2O_2 2 drops
- 3...Conc. H_2SO_4 2 cc. + K_2SO_4 0.1 g. + H_2O_2 0 drops
- 4...Conc. H_2SO_4 2 cc. + K_2SO_4 0.1 g. + H_2O_2 3 drops
- 5...Conc. H_2SO_4 2 cc. + K_2SO_4 0.2 g. + H_2O_2 2 drops

Fig. 2. Effect of Time on Extinction (diluted by 1M HCl)

- Tartar emetic I...7.0 mg. II...2.6
- III...3.9 IV...8.6
- V...5.4

Fig. 3. Effect of Dilution with 1M or 5M HCl on Sb^{5+} in Decomposed Solution.

Fig. 4.
Transmission for Rhodamine B with Sb^{5+}

は分離したときよりも速かに変化し、褪色する(Fig. 2)。したがって、エーテル層と試液は遠心分離し、発色より測定までの時間は5分間以内に行う必要がある。

4) 分解液の酸性の変化およびその後の時間の経過にともなう吸光度の変動について

有機物を前に述べた方法で分解したままの溶液は長時間を経ても、吸光度の測定に影響はないが、これをさらに塩酸で希めると、その濃度が低いほど時間の経過とともに吸光度は低くなる。これは Sb^{5+} が加水分解して、オキニ化合物を生成し、試薬と着色化合物をつくらないためと考えられる。それ故、比色の操作をするときは、分解液を5~6 M 塩酸で希めてから15分間以内に発色の処理を施さねばならない(Fig. 3)。

5) ローダミン B とアンチモンの化合物の比色に最適な波長について。

測定波長の選択は日立 EPB-U 型分光光度計を使用し、550 mμ の値を得た(Fig. 4)。

比色定量の操作 Sb^{5+} として2~3 mg 含有している試料を前に述べた方法で分解し、6 M 塩酸でそれを100 cc に希め、その1 cc をとり、あらかじめ6 M 塩酸とよくふりまぜて飽和したイソプロピルエーテル10 cc で1回抽出し、水層を分離し去り、そのエーテル層に0.02% ローダミン B の1 M 塩酸溶液2 cc を加え、よくふりまぜてから、エーテル層を乾燥沈殿管に移し、遠心分離(3000~4000 回転で30秒)し、エーテル層をとって、その吸光度を測定する。別に6 M 塩酸で飽和したイソプロピルエーテルによつて盲験を行う。なお検量線の作製は吐酒石を使用すると良い。この方法によると、抽出した Sb^{5+} はイソプロピルエーテル1 cc 中2γ程度の濃度が適しており、0.2γまでは正確な測定値を得ることが出来る。

終りに臨み御指導と御鞭撻を賜りました京都大学教授高木誠司博士に謹謝致します。なお費用の一部は文部省科学研究助成金および科学研究費をもつて充てた、ここに感謝する。

実 験 の 部

分解法の検討 金属アンチモン(E. Merck 製)27.34 mg を一次基本物質として秤取し、常法により王水処理し、乾涸後、10% HCl にとかし、亜硝酸で酸化し、亜硝酸を完全に除き、5 M HCl で希めて1000 cc とし、その1 cc を基とし、また吐酒石の試薬特級の市販品を、水から二回再結晶し、注意して風乾し恒量としたものを二次基本物質とし、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7\text{SbK} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ の集成として実験を行つた。吸光度の測定はコタキ光電管比色計5 D 型を使用し、測定条件は感度1.0、フィルター No. 4 (530 mμ) 測定槽1×3 cm とした。分解後の比色操作は著者の改良法による。

ローダミン B 試液に対する酸の影響 試薬それ自体が酸の濃度によつてその色調に変化がおこるので、未反応の試薬の発色は誤差の原因となる。故に、試薬と抽出用イソプロピルエーテルのおのおのの包含する酸をいろいろの濃度で比べた。色の判定は肉眼により、ふりまぜの操作は内容50 cc の倒卵形分液漏斗を用い、強く30回ふりまぜて5分間後に観察した。

1) 0.02% ローダミン B 水溶液とイソプロピルエーテルでは、エーテル層は無色、しかしこれと6 M HCl とふりまぜると赤色となる。

2) 試薬の0.02%の1 M HCl 溶液とイソプロピルエーテルでは、エーテル層は無色、6 M HCl とふりまぜても、さらに希めても変化なし。

3) 上記試液と1, 2, 3, 4, および6 M HCl をそれぞれ飽和したイソプロピルエーテルとふりまぜるとエーテル層は無色であつた。

4) 1) の試液と3) の酸で飽和したエーテルのおのおのとは、1 および2 M HCl 飽和エーテル層は着色しないが、他は着色した。

5) 0.02% ローダミン B の6 M HCl 溶液は黄色となり、使用することが出来ない。

上記の結果より、試液はローダミン B を0.02%で1 M HCl に溶かしたものを使用し、抽出用イソプロピル

エーテルは 6 M HCl と飽和したものを使用する。

分解液の酸性の変化、およびその後の時間の経過に伴う吸光度の変動 吐酒石を前に記した方法で分解し、分解液のおのおのにすべて H_2SO_4 を加えて、一様に 2.5 cc とした後、それぞれの濃度の HCl を加えて 100 cc として比色した。

名古屋市立大学薬学部

UDC 545.84 : 615.772

69. 溝淵一：毛管分析法によるタンニン生薬試験法の研究（第1報）

没食子酸とメチレンブルウの反応

Kan-ichi Mizobuchi : Studies of Testing Method for Tannic Crude Drugs by
Capillary Analysis. I.

Reaction between Gallic Acid and Methylene Blue.

(Pharmaceutical Faculty, Tokushima University*)

It has already been revealed that tannin in crude drugs could be determined by the utilization of the fact that tannic acid undergoes reaction with methylene blue to form water-insoluble product (D-fying of methylene blue) in capillary analysis. The important point in this principle is that the reaction of tannic acid and methylene blue should be quantitative. In order to clarify this point, studies were carried out on the reaction of methylene blue with gallic acid, a componental part of the tannic acid molecule and which is considered to be responsible for its reaction with methylene blue. It was found that the phenolic hydroxyls in the gallic acid were responsible for the reaction of gallic acid and methylene blue, and that the molar ratio of the reaction was 1 : 1, by preparing capillary image and by determination of sulfur in the reaction product.

(Received August 26, 1957)

毛管分析法によつてタンニン酸がメチレンブルウ（以下 MB）と反応して水に不溶物を生成する（MB を D 化する）ことを利用して生薬中のタンニンの定量が可能であることは既に明らかにされたり、本法を利用して日本薬局方収載生薬ゲンノシヨウコ試験法の研究を行い、ゲンノシヨウコ試験法に関する一新検査法を提案することが出来た²⁾。しかしながら本法の基礎的原理として重要な点はタンニンと MB の結合が定量的であることであるがこの点に関しては未だ明らかにされていないので没食子酸が MB-D 化力を有する事実からタンニン酸と MB の結合はタンニン酸分子中の没食子酸が原因と考えられるので更にすすんで没食子酸分子中カルボキシル基とフェノール性水酸基のうちいずれが MB と結合するかを明らかにする目的で没食子酸と MB の関係について研究を行い結合反応に関与する没食子酸の基はカルボキシル基ではなくフェノール性水酸基であること並びに没食子酸と MB の反応 mol 比は 1 : 1 であること等を明らかにすることが出来た。

結合反応に関与する没食子酸の基について 没食子酸メチルエステル、トリアセチル没食子酸、トリメチル没食子酸等を合成して MB-D 化力の有無を験すると前者は Fig. 1 で示されるように D 化力を有するのに対し後二者は Fig. 2, Fig. 3 で示されるように D 化力を有しないこと、更にピロガロールが Fig. 4 で示されるように D 化力を有することから MB と結合するのはフェノール性水酸基であることを知り得た。

没食子酸と MB の反応 mol 比について ここで没食子酸と MB の結合反応には専らフェノール性水酸基が関与するとすれば、没食子酸には水酸基が 3 個あるので両者の結合 mol 比は 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1 等が考えら

* Sho-machi, Tokushima.

1) 伊東, 溝淵 : Ann. Reprts. Faculty Tokushima Univ., **1**, 69(1952).

2) 溝淵 : 本誌 **74**, 1357(1954).