UDC 547-172.267-986:544.81(547.495.9)

109. 大熊誠一：ペンタシアノ鉄錯塩による有機化合物の呈色反応に関する研究(第8報^{*1})

ニトロプルシッドナトリウムとフェリシアン化カリウムによるグアニジン塩基の呈色反応

その1 ニトロプルシッドナトリウムとフェリシアン化カリウムの反応について

Seichi Ohkuma: Color Reaction of Organic Compounds with Pentacyano-iron Complex Salts. VIII. Color Reaction of Guanidine Bases with Sodium Nitroprusside and Potassium Ferricyanide. (1). The Reaction between Sodium Nitroprusside and Potassium Ferricyanide.

(Faculty of Pharmacy, University of Kyoto^{*2})

The reaction of sodium nitroprusside and potassium ferricyanide was followed by absorption spectrum and paper electrophoresis, using 0.5% KCl as the electrolyte solution, at 10 V/cm., for 60 minutes. The nitroprusside and potassium ferricyanide react in caustic alkali solution to form pentacyanoaquoferroate and ferrocyanide (II). The chemical reaction of sodium nitroprusside in this reaction may be represented as sequential change from the nitroprusside through pentacyanonitritoferroate and pentacyanoaquoferroate, to pentacyanoaquoferriate (III) (Chart 1). Potassium ferricyanide effects oxidation of the pentacyanoaquoferroate to (III) while (II) itself is reduced and accelerate the reaction of the nitroprusside to the aquo complex.

(Received August 25, 1959)

ニトロプルシッドナトリウム (NP) とフェリシアン化カリウム (FC) の混合溶液はグアニジン塩基と反応し、橙色ないし赤色を呈するので、それら塩基の検出定量に広く利用されているが¹⁻⁴⁾、その呈色反応機構については全く研究されていない。著者はその反応機構を解明するに先立ち、まず、試薬溶液中の NP と FC の間に反応が行なわれるか否かを明らかにする必要があると考え、吸収スペクトル、沝紙電気泳動で検討した結果、NP と FC は反応してペンタシアノアクオフェロエート (PAQF)、フェロシアン (FC (II)) などを生成することが確認できたので、以下これについて報告する。

日光が照射された NP は canavanine⁵⁾、グアニジン⁶⁾、尿素⁷⁾などと反応して赤色を呈し、またペンタシアノアンミンフェロエート (PAF) は多くのアミジン類⁸⁾と反応し、赤色、赤紫色を呈する。したがって、著者は NP と FC によるグアニジン塩基の呈色反応が赤色であることより、この呈色反応は NP と FC の混合により生成したある種の鉄錯塩、恐らく PAQF とグアニジン塩基の反応によつて起こるのではないかと予想した。そこで NP および予想される分解鉄錯塩と FC の反応を検討した。すなわち、NP-FC、ペンタシアノニトリットフェロエート (PNF)-FC、PAQF-FC、PAF-FC などの混合溶液の吸収スペクトルを FC 溶液をブランクとして測定した (Fig. 1)。これらの吸収スペクトルは NP、PNF、PAQF、PAF などの吸収スペクトル (Fig. 2) とは異なるので、別種の鉄錯塩が生成したことは明らかである。つぎに如何なる鉄錯塩が生成しているかを沝紙電気泳動によつて検討した。鉄錯塩と FC の反応生成物を沝紙電気泳動で分離確認するに先立ち、まず PAF、PAQF、PNF、NP、FC (II)、FC などの呈色試薬を検索し Table I の結果を得た。これによると塩化第二鉄で PAF、PAQF、FC (II) などと PNF、NP、FC などの判別ができ、硫酸第一鉄で FC を、チオセミカルバジド (TSC) で PAF および PAQF を、硫化ナトリウムで PNF および NP を確認できることが判明した。また、これらの鉄錯塩の

*1 第7報：本誌 80, 499(1960).

*2 Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) C. J. Weber: J. Biol. Chem. 78, 465(1928).

2) F. Monastero: J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed. 41, 322(1952).

3) 牧角: 日化 73, 737(1952).

4) 宇野: 分析化学 6, 798(1957).

5) M. Kitagawa: J. Biochem. (Tokyo) 25, 23(1937).

6) O. W. Tiegs: Aust. J. Exptl. Biol. Med. Sci. 1, 93(1924).

7) W. Ramsden: Nature 127, 403(1931).

8) W. R. Fearon, E. A. Bell: Biochem. J. 59, 221(1955).

Fig. 1.

Absorption Spectra of the Reaction between Pentacyanoiron Complex Salts and Potassium Ferricyanide in Sodium Hydroxide Alkaline Solution

- 1: NP-FC (1 mM soln.) $\lambda_{\max}$ 382 mμ
 2: PNF-FC (1 mM soln.) $\lambda_{\max}$ 382 mμ
 3: PAqF-FC (1 mM soln.) $\lambda_{\max}$ 385 mμ
 4: PAF-FC (1 mM soln.) $\lambda_{\max}$ 383 mμ

Fig. 2.

Absorption Spectra of Pentacyanoiron Complex Salts in Sodium Hydroxide Alkaline Solution

- 1: NP (1 mM soln.) $\lambda_{\max}$ 400 mμ
 2: PNF (1 mM soln.) $\lambda_{\max}$ 425 mμ
 3: PAqF (1 mM soln.) $\lambda_{\max}$ 394 mμ
 4: PAF (1 mM soln.) $\lambda_{\max}$ 395 mμ

Table I. Color Reaction of some Cyanoiron Complex Salts

Complex	Color reagent			
	1% FeCl ₃	1% FeSO ₄	1% TSC	1% Na ₂ S
PAF	GB	YG	VR	Y
PAqF	dk-B	l-GB	VR	l-dk-O
PNF	ft-B	dk-Y	l-Y → l-pink	RV
NP	ft-OY	ft-OY	ft-O	RV
FC (II)	B	l-B	colorless	colorless
FC	Y	B~GB	Y	white-turd

dk: dark, ft: faint, l: light, turd: turbid, B: blue, Br: brown, G: green,

O: orange, R: red, V: violet, Y: yellow, TSC: thiosemicarbazide,

FC (II): K₄[Fe(CN)₆], FC: K₃[Fe(CN)₆], PAF: Na₃[Fe(CN)₅NH₂],

PAqF: Na₃[Fe(CN)₅H₂O], PNF: Na₄[Fe(CN)₅NO₂], NP: Na₂[Fe(CN)₅NO]

沝紙電気泳動用の電解液を種々の無機塩類について検討したところ、沝紙上の呈色反応、各鉄錯塩の分離能、電極の腐蝕などの諸条件を考えると 0.5%塩化カリウム溶液が優れているので、これを使用して NP-FC、PNF-FC、PAqF-FC、PAF-FC などの反応溶液の沝紙電気泳動を行ない、Table II~V の結果を得た。

NP (Table II): NP-H₂O-NaOH (No. 1) から PAqF および NP が検出され、NP-FC-NaOH (No. 2) から PAqF, FC (II), FC, NP および塩化第二鉄反応陽性のスポット 1 個が検出された。No. 1 および 2 における PAqF のスポットの大きさ、およびその呈色 (塩化第二鉄反応) の濃さは No. 2 > No. 1 であり、TSC 反応は No. 2 が陽性で No. 1 は陰性である。したがって、以上の実験結果は NP からの PAqF の生成が FC の共存により促進されたことを示すものと判断される。No. 2, PAqF-H₂O-NaOH (No. 3) および FC-H₂O-NaOH (No. 4) における FC (II) のスポットの大きさ、およびその呈色 (塩化第二鉄反応) の濃さは No. 2 > No. 3, No. 2 > No. 4 なので、FC からの FC (II) の生成が NP の共存により促進されたことは明らかである。

PNF (Table III) : PNF-H₂O-NaOH (No. 1) から PAqF, PNF および微量の FC (II), FC が検出され, PNF-FC-NaOH (No. 2) から PAqF, PNF, FC (II), FC および塩化第二鉄反応陽性のスポット 1 種が検出された. PAqF のスポットの大きさおよび呈色の濃さは塩化第二鉄, TSC 反応のいずれも No. 2>No. 1 なので, PNF からの PAqF の生成が FC の共存により促進されたことは明らかである. また, No. 1, 2, 3, および 4 における FC (II) 量は No. 2>No. 1, No. 2>No. 3, No. 2>No. 4 なので, FC からの FC (II) の生成が PNF の共存により促進されたことは明らかである.

PAqF (Table IV) : PAqF-H₂O-NaOH (No. 1) から PAqF および微量の FC が検出され, PAqF-FC-NaOH (No. 2) から PAqF, FC (II), および FC が検出された. FC (II) 量は No. 2>No. 4 なので FC からの FC (II)

Table II. Reaction between Sodium Nitroprusside and Potassium Ferricyanide in Sodium Hydroxide Alkaline Solution
(Paper electrophoresis : 0.5% KCl, 10 V/cm., 0.8→1.4 mA/cm., 60 min., horizontal open strip method) MD : migrated distance as anionoid

No.	Color reagent		FeCl ₃		FeSO ₄		TSC		Na ₂ S	
	Sample (cc.)	Spot	Color	MD (cm.)	Color	MD (cm.)	Color	MD (cm.)	Color	MD (cm.)
1	0.1M NP	0.1								
	H ₂ O	0.1	1-B	10.5	1-dk-B	10.0	—		RV	11.5
	0.25N NaOH	0.1								
2	0.1M NP	0.1	dk-B	10.5	1-dk-GB	10.0				
	0.1M FC	0.1	intense-B	11.9			RV	10.0	RV	11.7
	0.25N NaOH	0.1	Y	13.2	intense-B	12.8				
3	0.1M PAqF	0.1	G~GB	13.7						
	H ₂ O	0.1	intense-GB	10.7	intense-GB	10.4	1-RV	10.0	—	
	0.25N NaOH	0.1	1-B	11.9						
4	0.1M FC	0.1	ft-GY	13.1	B	12.5				
	H ₂ O	0.1	1-B	11.7						
	0.25N NaOH	0.1	Y	13.5	intense-B	12.8	—		—	
5	0.1M FC (II)	0.1								
	H ₂ O	0.1	intense-B	12.1	1-B	11.6	—		—	
	0.25N NaOH	0.1								
6	0.1M PNF	0.1								
	H ₂ O	0.1	B	10.5	1-dk-B	10.0			RV	11.5
	0.25N NaOH	0.1	1-B	11.9	ft-B	11.8	—			

Table III. Reaction between Sodium Pentacyanonitroferroate and Potassium Ferricyanide in Sodium Hydroxide Alkaline Solution
(Paper electrophoresis : 0.5% KCl, 10 V/cm. 0.8→1.4 mA/cm., 60 min., horizontal open strip method) MD : migrated distance as anionoid

No.	Color reagent		FeCl ₃		FeSO ₄		TSC		Na ₂ S	
	Sample (cc.)	Spot	Color	MD (cm.)	Color	MD (cm.)	Color	MD (cm.)	Color	MD (cm.)
1	0.1M PNF	0.1	GB	9.8	ft-GB	9.3				
	H ₂ O	0.1					1-RV	10.9	RV	11.7
	0.25N NaOH	0.1	ft-B	11.0	ft-B	11.0				
2	0.1M PNF	0.1	BG	9.7	1-dk-GB	9.2				
	0.1M FC	0.1	intense-B	11.5			RV	11.2	RV	11.9
	0.25N NaOH	0.1	Y	12.6	intense-B	11.2				
3	0.1M PAqF	0.1	B	13.3						
	H ₂ O	0.1	BG	9.9	dk-GB	9.3	RV	11.1	—	
	0.25N NaOH	0.1	1-B	11.2	1-B	11.0				
4	0.1M FC	0.1	Y	12.4						
	H ₂ O	0.1	1-B	10.8						
	0.25N NaOH	0.1	intense-B	11.2	intense-B	11.2	—		—	
5	0.1M FC (II)	0.1								
	H ₂ O	0.1	intense-B	11.2	1-B	10.6	—		—	
	0.25N NaOH	0.1								
6	0.1M NP	0.1								
	H ₂ O	0.1	1-B	9.7	ft-BG	9.2			RV	11.7
	0.25N NaOH	0.1								

の生成が PAqF の存在により促進されたことは明らかである。PAqF-Br₂ 水-NaOH は塩化第二鉄反応が紫色を示し、硫酸第一鉄、TSC 反応が強陽性のスポットが分離されているのでペンタシアノアクオフェリエート (PAqF (Ⅲ)) の生成が予想される。

PAF (Table V) : PAF-H₂O-NaOH (No. 1) から PAF および微量の FC (Ⅱ), FC が検出され、PAF-FC-NaOH (No. 2) から PAF, FC (Ⅱ) および FC が検出された。呈色状況とスポットの大きさなどからみて PAF と FC は互いに著しい影響を与えないものと判断される。

以上の沝紙電気泳動実験から FC の共存により NP および PNF の aquo 化反応の促進されることが定性的に明らかとなつたので、NP-FC, PNF-FC 反応を定量的に検討した。PAqF の定量法はいまだに報告されていないので、まず、PAqF に特異的な TSC 反応を定量化しようと試みたが、呈色が不安定のため不可能であつた。PAqF の $\lambda_{\text{max}}^{0.5\% \text{ KCl}}$ 395 mμ (Fig. 3) を使用する方法は反応溶液そのものについては共存する化合物のため誤差が大きく実用性がないので、一旦前記沝紙電気泳動法により PAqF を分離し PAqF 部分を切り取り 0.5% 塩化カ

Table IV. Reaction between Sodium Pentacyanoaquoferroate and Potassium Ferricyanide in Sodium Hydroxide Alkaline Solution

(Paper electrophoresis : 0.5% KCl, 10 V/cm., 0.8→1.4 mA/cm., 60 min., horizontal open-strip method) MD : migrated distance as anionoid

No.	Color reagent		FeCl ₃		FeSO ₄		TSC		Na ₂ S	
	Sample (cc.)	Spot	Color	MD (cm.)	Color	MD (cm.)	Color	MD (cm.)	Color	MD (cm.)
1	0.1M PAqF	0.1								
	H ₂ O	0.1	1-dk-GB	10.5	dk-B	10.2	RV	10.8	—	
	0.25N NaOH	0.1			1-B	12.3				
2	0.1M PAqF	0.1	dk-GB	10.6	dk-B	10.1				
	0.1M FC	0.1	intense-B	12.1			RV	10.7	—	
	0.25N NaOH	0.1	Y	13.7	intense-B	12.9				
3	0.1M PAqF	0.1								
	Br ₂ -water	1 drop	ft-dk-V	10.6	dk-B	10.1	intense-RV	10.7	—	
	0.25N NaOH	0.1								
4	0.1M FC	0.1	ft-B	11.7						
	H ₂ O	0.1			intense-B	12.8	—		—	
	0.25N NaOH	0.1	Y	13.5						
5	0.1M FC (Ⅱ)	0.1								
	H ₂ O	0.1	intense-B ₁	12.0	1-B	11.9	—		—	
	0.25N NaOH	0.1								

Table V. Reaction between Sodium Pentacyanoammineferroate and Potassium Ferricyanide in Sodium Hydroxide Alkaline Solution

(paper electrophoresis : 0.5% KCl, 10 V/cm., 0.8→1.4 mA/cm., 60 min., horizontal open-strip method) MD : migrated distance as anionoid

No.	Color reagent		FeCl ₃		FeSO ₄		TSC		Na ₂ S	
	Sample (cc.)	Spot	Color	MD (cm.)	Color	MD (cm.)	Color	MD (cm.)	Color	MD (cm.)
1	0.1M PAF	0.1	dk-GB	10.6	dk-GB	11.5				
	H ₂ O	0.1					1-RV	11.3	—	
	0.25N NaOH	0.1	1-B	12.2	ft-B	13.6				
2	0.1M PAF	0.1	dk-GB	10.3	dk-GB	11.4				
	0.1M FC	0.1	B	12.2			1-RV	11.3	—	
	0.25N NaOH	0.1	Y	13.4	intense-B	14.5				
3	0.1M PAF	0.1								
	Br ₂ -water	1 drop	1-dk-G	10.3	dk-GB	11.3	RV	11.3	—	
	0.25N NaOH	0.1								
4	0.1M FC	0.1	B	11.9						
	H ₂ O	0.1			intense-B	14.4	—		—	
	0.25N NaOH	0.1	Y	13.6						
5	0.1M FC (Ⅱ)	0.1								
	H ₂ O	0.1	intense-B	12.2	1-B	12.4	—		—	
	0.25N NaOH	0.1								
6	0.1M PAqF	0.1	dk-BG	10.0	dk-GB	11.4				
	H ₂ O	0.1					1-RV	11.6	—	
	0.25N NaOH	0.1	ft-B	11.6	1-B	14.3				

リウム溶液で抽出して 395 $m\mu$ で比色する方法を試みたところ、吸光度と PAqF 量が比例し、Fig. 4 のように検量曲線が直線となり、PAqF を定量できることが判明した。この方法で NP-H₂O-NaOH, NP-FC-NaOH, PNF-H₂O-NaOH, PNF-FC-NaOH, および FC-H₂O-NaOH などの反応溶液中の PAqF を分離定量し Table VI の結果が得られた。これによると NP-FC-NaOH は NP-H₂O-NaOH に比較し PAqF の生成が 30 分間で 7.6 倍, 60 分間で 10.2 倍, 90 分間で 9.5 倍となり、また、PNF-FC-NaOH は PNF-H₂O-NaOH に比較し PAqF の生成が 30 分間で 3 倍, 60 分間で 3.7 倍, 90 分間で 3.4 倍となり、いずれも 60 分間で最高となることが判明した。FC は PAqF と同様の方法で分離定量ができるので (Fig. 3, 4), 上記反応溶液中の FC を定

Fig. 3.

Absorption Spectra of PAqF, FC, and
FC (II) in 0.5% KCl Solution

- 1 : PAqF (0.4 mg./cc. in 0.5% KCl) $\lambda_{\max}$ 395 $m\mu$
 2 : FC (0.2 mg./cc. in 0.5% KCl) $\lambda_{\max}$ 420 $m\mu$
 3 : FC (II) (0.4 mg./cc. in 0.5% KCl)

Fig. 4.

Calibration Curves of Sodium Pentacyano-
aquoferroate (PAqF) and Potassium
Ferricyanide (FC)

Table VI. Potassium Ferricyanide and Sodium Pentacyanoaquoferroate formed
in the Reaction between Potassium Ferricyanide and Sodium
Nitroprusside and Sodium Pentacyanonitroferroate
in Sodium Hydroxide Alkaline Solution
(see Chart 1.)

(Paper electrophoresis : 0.5% KCl, 10 V/cm., 0.8→1.4 mA/cm., 60 min.,
horizontal open strip method)

No.	Reaction mixture (cc.)	PAqF (%) formed in reaction mixture	FC (%) in reaction mixture		
			30 min.	60 min.	90 min.
1	0.5M NP	0.15			
	H ₂ O	0.15	6.6	6.6	6.6
	0.5N NaOH	0.15			
2	0.5M NP	0.15			
	0.5M FC	0.15	49.9	67.3	62.5
	0.5N NaOH	0.15			
3	0.5N PNF	0.15			
	H ₂ O	0.15	21.8	21.8	23.2
	0.5N NaOH	0.15			
4	0.5M PNF	0.15			
	0.5M FC	0.15	65.6	80.7	78.8
	0.5N NaOH	0.15			
5	0.5M FC	0.15			
	H ₂ O	0.15	0	0	0
	0.5N NaOH	0.15			

量し Table VI の結果が得られた。これによると NP-H₂O-NaOH および PNF-H₂O-NaOH では、この方法で定量できる程の FC は生成されなかつたが、NP-FC-NaOH および PNF-FC-NaOH の FC は対照の FC-H₂O-NaOH に比較して著しく減少するのが認められた。以上の実験で明らかのように NP-FC-NaOH および PNF-FC-NaOH における PAqF は時間に比例してその生成量が増加し、FC は逆に減少しているので、PAqF の生成、すなわち、NP の aquo 化反応は FC の減少に直接関係があるものと推定される。

NP が水酸化ナトリウムアルカリ性溶液中でその大部分が PNF に変化し、かつ、PNF と NP が平衡関係を保つことは、すでに Hofmann⁹⁾, Hölzl, Rokitsansky¹⁰⁾, 新良, 増田¹¹⁾ らによつて明らかとされている。したがつて、NP-FC-NaOH 中の NP の可成りの量が PNF へ変化することが考えられる。また、前記実験によると NP-FC-NaOH, PNF-FC-NaOH の両反応溶液中には PAqF が著しく生成されているので、PAqF は NP→PNF→PAqF の反応経路にしたがつて生成したことは明らかである。PAqF が酸化剤によつて PAqF (III) へ酸化されることは Hofmann⁹⁾, Fearon, Bell⁹⁾, Archibald¹²⁾ らによつて明らかとされており、また前記実験により反応溶液中から FC (II) が確認され、PAqF の生成に反比例して FC の減少することが明らかとなつていて、生成した PAqF と FC が酸化還元反応を起こし、PAqF (III) および FC (II) を生成したものと判断される。

Chart 1.

したがつて、以上の諸反応を一括して表現すると NP と FC の反応は Chart 1 の平衡反応で示すことができる。すなわち、NP はアルカリにより分子内酸化還元反応⁹⁾を起こし PNF に変化したのち、さらにその一部が PAqF へ変化する。FC の共存により PAqF の一部は PAqF (III) へ酸化されると同時に FC は FC (II) へ還元され、(1), (2) および (3) 式の反応は右辺に傾き NP, FC 量は減少し、PAqF, PAqF (III), FC (II) 量は増加する。

実 験 の 部

鉄錯塩と FC の混合溶液の吸収スペクトル 10 mM の鉄錯塩 (NP, PNF, PAqF, PAF) 溶液 5 cc に 10 mM の FC 溶液 5 cc および水 20 cc を加えて振りまぜたのち、0.25N NaOH 0.5 cc および水を加えて 50 cc とし、30° で 1 hr 放置後、吸収スペクトルを測定した。ブランクは 5 mM の FC 溶液 10 cc に水 20 cc を加えて振りまぜたのち、0.25N NaOH 0.5 cc および水を加えて 50 cc とし、30° で 1 hr 放置したものを用いた。日立分光光電光度計 EPU-2 型、セルは 1 cm を使用した。

鉄錯塩溶液の吸収スペクトル 前項の実験で FC を加えず、水 20 cc の代わりに 25 cc を加える他は全く同一条件で測定した。ブランクは 0.25N NaOH 0.5 cc に水を加えて 50 cc とし、30° で 1 hr 放置したものを用いた。

鉄錯塩の呈色反応 0.2% 鉄錯塩溶液 0.5 cc に FeCl₃, FeSO₄, TSC, Na₂S の各 1% 溶液 2~3 滴を加え、その呈色を観察した。

戸紙電気泳動法 東洋戸紙 No. 51 (12.5×26 cm) を使用し、1 回の実験に試料 6 種類をスポットし定電圧泳動後 (0.5% KCl をもつて電解液、電極液を兼用させた。したがつて、寒天橋は不用。容器はバッテリーを使用)、風乾して 1% 濃度の呈色試薬を噴霧し (または呈色試薬液中に手早く浸し取り出す)、発色したスポットの泳動値を測定した。各スポットの泳動値は同一条件で実験を行なつても多少変動するので、各実験ごとに対照を泳動させその泳動値を測定し同定を行なつた。試料は Table II~V (sample) に記載した混合溶液を明り室内 (直射日光および晴天時の窓際は試料を分解し Fe(OH)₃ を生成するため避けた) に 60 min 放置したもの 0.0075 cc を戸紙にスポットし泳動させた。その他の泳動条件は Table II~V および第 2, 4 報を参照。

PAqF, FC, FC (II) の吸収スペクトル PAqF および FC (II) は 0.4 mg/cc, FC は 0.2 mg/cc になるように 0.5% KCl に溶解し、0.5% KCl をブランクとして測定した。

PAqF および FC の検量曲線 PAqF または FC を 0.5% KCl にとかし、その 0.0075 cc (定量用ミクロ

9) K. A. Hofmann: Ann. **312**, 1(1900).

10) F. Hölzl, K. Rokitsansky: Monats. **56**, 82(1930).

11) 新良, 増田: 日化 **75**, 1214(1954).

12) R. M. Archibald: J. Biol. Chem. **156**, 169(1946).

ピペット使用)を正確に沝紙にスポットし沝紙電気泳動を行ない、泳動後、PAqF(淡褐黄色~淡暗黄色)またはFC(黄色)のスポットを切り取り細片とし、0.5% KCl 6 ccを加えときどき硝子棒でかきまぜ 15 min 抽出、乾燥沝紙で沝過、その沝液を 395 mμ (PAqF)、または 420 mμ (FC)で直ちに比色する。

反応溶液中の PAqF および FC の分離定量法 Table VI の反応液 0.0075 cc を正確に沝紙にスポットし、前項の実験 (Table VI も参照) に準じて PAqF および FC を定量した。

本研究にあたり終始御懇篤なる御指導ならびに御校閲を賜わつた宇野豊三教授、千葉大学宮木高明教授、御鞭撻を賜わつた高木誠司先生に深謝する。

京都大学薬学部

UDC 547-172.267-986:544.81[547.495.9]

110. 大熊誠一：ペンタシアノ鉄錯塩による有機化合物の呈色反応に関する研究(第9報^{*1})

ニトロプルシッドナトリウムとフェリシアン化カリウムによるグアニジン塩基の

呈色反応 その2 ペンタシアノアクオフェロエートと
グアニジン塩基の反応について

Seiichi Ohkuma: Color Reaction of Organic Compounds with Pentacyano-iron Complex Salts. IX. Color Reaction of Guanidine Bases with Sodium Nitroprusside and Potassium Ferricyanide. (2). The Reaction between Sodium Pentacyanoaquoferroate and Guanidine Bases.

(Faculty of Pharmacy, University of Kyoto^{*2})

Coloration reaction of guanidine bases by sodium nitroprusside and potassium ferricyanide was examined through absorption spectrum. This coloration reaction is a formation of colored pentacyano-iron complex salts between guanidine bases and pentacyanoaquoferroate formed by hydration of sodium nitroprusside. It was revealed that in this reaction, potassium ferricyanide accelerates both the hydration of sodium nitroprusside and formation of the colored pentacyano-iron complex salts at the same time. A mixed reagent of sodium pentacyanoammineferroate and potassium ferricyanide is a far better colorimetric reagent for guanidine bases than the mixed reagent of sodium nitroprusside and potassium ferricyanide with respect to the stability and intensity of the coloration.

(Received August 25, 1959)

前報^{*1}で著者はニトロプルシッドナトリウム(NP)とフェリシアン化カリウム(FC)によるグアニジン塩基の呈色反応機構を解明するため、試薬溶液中のNPとFC間の反応を検討し、この反応でペンタシアノアクオフェロエート(PAqF)とフェロシアン(FC(II))の生成することを確認した。その後、このグアニジン塩基の呈色反応を追求し、この反応がNPとFCの反応によつて生成したPAqFとグアニジン塩基による有色ペンタシアノ鉄錯塩(有色鉄錯塩)形成反応であり、さらにその際、FCが有色鉄錯塩形成反応を促進することが明らかとなつたので以下これについて報告する。

NPがFCによりペンタシアノニトリットフェロエート(PNF)をへてPAqFへ変化することは前報^{*1}の研究で明らかとなつているので、これら鉄錯塩のうち、呈色反応にいずれが関与するかを知るため、グアニジン(G)、ジヒドロストレプトマイシン(DS)、アルギニン(A)などのグアニジン塩基にNP、PNF、PAqFおよび対照の

*1 第8報：本誌 80, 493(1960).

*2 Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) C. J. Weber: J. Biol. Chem. 78, 465(1928); W. R. Fearon: Analyst 71, 562(1946); F. Monastero: J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed. 41, 322(1952); 牧角：日化 73, 737(1952); 宇野：分析化学6, 798(1957).