UDC 553.78 : 541.132 : 615.833.6

甘露寺泰雄：温泉中の錯イオンに関する研究（第2報^{*1}） 硫酸第二鉄錯イオン
および塩化第二鉄錯イオンの安定度定数について

Yasuo Kanroji: Studies on the Complex Ions in Mineral Springs. II.
Stability Constants of Iron(III) Sulfate and Chloride Complexes.

(Chemical Institute, Hot Spring Research Center^{*2})

Stability constants of iron(III) sulfate and chloride complexes (FeSO_4^+ , FeCl^{2+}) at 20° were calculated by the analyses of absorption spectra of the mixed solutions of iron(III) perchlorate, perchloric acid, and sulfuric acid or sodium chloride. For this measurement, mixed solutions are prepared with constant ionic strength, constant total iron concentration, constant hydrogen ion concentration, and varying concentrations of sulfate or chloride ion. Dissociation constant of sulfuric acid (k_2) is deduced by the same operation.

Stability constants $K_{\text{FeSO}_4^+}$ and k_2 are shown in Table I, and $K_{\text{FeCl}^{2+}}$ are 11.7, 6.5, and 5.2 under the ionic strength of 0.05, 0.20, and 1.0, respectively. These results are in good agreement with the value obtained by Kumai,³⁾ and by Rabinowitch and Stockmyer.⁴⁾

(Received September 3, 1962)

前報^{*1}において、酸性鉄泉の吸収スペクトルは第二鉄の錯イオン (Fe^{3+}aq , FeSO_4^+ , FeCl^{2+} , FeOH^{2+} など) に基づくことを報告した。本報告では FeSO_4^+ および FeCl^{2+} の安定度定数と硫酸の第2解離定数を吸収スペクトルの測定により求めた結果を報告する。

FeSO_4^+ については、すでに Sykes,¹⁾ Whiteker および Davidson,²⁾ 能井³⁾ などによって、主として吸収スペクトル法を用いて安定度定数が求められている。本報告で著者は FeSO_4^+ の安定度定数と同時に硫酸の第2解離定数を求める計算を試みた。 FeCl^{2+} については、すでに Rabinowitch および Stockmyer⁴⁾ らによって行なわれた方法について再吟味を行なった。

実 験 の 部

試薬 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$: $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (試薬1級) を熱 HClO_4 溶液より再結晶したものを用い、約 0.1M 溶液を作り、重量法で濃度を決定した。本溶液を使用にあたって適宜希釈して用いた。

NaClO_4 , H_2SO_4 , HClO_4 , NaCl などはいずれも特級品を使用した。

吸収スペクトルの測定装置 島津製 Q-B 50 型分光光度計を使用した。

実験操作 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 溶液に種々の濃度の H_2SO_4 あるいは NaCl を共存させた溶液の吸収スペクトルを測定^{*3} した。試料溶液は総 Fe^{3+} 濃度、 H^+ 濃度、イオン強度が一定で H_2SO_4 あるいは Cl^- 濃度のみ変化するように調製した。なお、イオン強度および H^+ 濃度は、 NaClO_4 および HClO_4 によって一定とした。

吸収スペクトルの解析 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ および FeCl_3 溶液の吸収スペクトルについては、すでに前報で報告したように、それぞれ 300 および 330 mμ 付近に極大吸収があり、酸性が強い範囲では FeOH^{2+} の吸収は無視し得る。

総 Fe^{3+} 濃度を一定として SO_4^{2-} あるいは Cl^- 濃度を変えた時の吸光度 (層長 10 mm.) の変化を Fig. 1, 2 に示す。

*1 第1報：本誌，82，238 (1962)。

*2 Takadaminami-cho, Toshima-ku, Tokyo.

*3 測定温度 20°。

1) K. W. Sykes: J. Chem. Soc., 124 (1952).

2) R. A. Whiteker, N. Davidson: J. Am. Chem. Soc., 75, 3081 (1953).

3) 能井：日化，81，1688 (1960).

4) E. Rabinowitch, W. H. Stockmyer: J. Am. Chem. Soc., 64, 334 (1942).

Fig. 1. Change of Absorbance (at 300 mμ) of Ferric Solution with Concentration of Sulfate Ion

Fig. 2. Change of Absorbance of Ferric Solution with Concentration of Chloride Ion

1', 3', 5' : 330 mμ; 2', 4', 6' : 340 mμ.

Fe₂(SO₄)₃ 溶液の場合、溶液中の錯イオンは Fe³⁺ aq.*⁴ と FeSO₄⁺ であるとし、他を無視*⁵ すれば、吸光度 D は

$$D = \varepsilon_0[\text{Fe}^{3+}] + \varepsilon_1[\text{FeSO}_4^+] \quad (1)$$

($\varepsilon_0, \varepsilon_1$ は Fe³⁺ および FeSO₄⁺ の吸光係数)

また

$$\frac{[\text{FeSO}_4^+]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}]} = K_{\text{FeSO}_4^+} \quad (2)$$

また総 Fe³⁺ 濃度 $C_{\text{Fe}^{3+}}$ は

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeSO}_4^+] \quad (3)$$

(1), (2), (3) より D は

$$D = \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}(\varepsilon_1 \cdot K_{\text{FeSO}_4^+} \cdot \text{SO}_4^{2-} + \varepsilon_0)}{(1 + K_{\text{FeSO}_4^+} \cdot \text{SO}_4^{2-})} \quad (4)$$

いま SO₄²⁻ の濃度が 0 の時の吸光度を D_0 とすれば

$$D_0 = \varepsilon_0 \cdot C_{\text{Fe}^{3+}}$$

したがって (4) 式は

$$D = \varepsilon_1 \cdot C_{\text{Fe}^{3+}} - \frac{(D - D_0)}{K_{\text{FeSO}_4^+} \cdot \text{SO}_4^{2-}} \quad (5)$$

また総 H₂SO₄ 濃度を $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ とすれば

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] \quad (6)$$

*⁴ 以下 Fe³⁺ と記す。

*⁵ Fe(SO₄)₂²⁻ は硫酸濃度が少ない場合(本実験では 0.08 mole 以下)は無視し得る。また HClO₄ 液中で Fe³⁺ と ClO₄⁻ が Fe(ClO₄)₂⁺ を形成することが知られているがこれも無視し得る。これらは先に述べた能井の報告を参照した。

$$\frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = k_2 \quad (7)$$

ゆえに

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{k_2 \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}}{[\text{H}^+] + k_2} \quad (8)$$

(8) 式を (5) 式に入れて

$$D = \varepsilon_1 \cdot C_{\text{Fe}^{3+}} - \frac{([\text{H}^+] + k_2)(D - D_0)}{K_{\text{FeSO}_4^+} \cdot k_2 \cdot C_{\text{S}}^{2-}} \quad (9)$$

(9) 式で, $K_{\text{FeSO}_4^+}$, ε_1 , k_2 は定数で, H^+ と $C_{\text{Fe}^{3+}}$ は実験中一定である. したがって $(D - D_0)/C_{\text{SO}_4^{2-}}$ と D との関係は直線となり (Fig. 3), その傾斜より $([\text{H}^+] + k_2)/K_{\text{FeSO}_4^+} \cdot k_2$ を求めることができる. さらに H^+ を変えて同様のことを行なえば, $K_{\text{FeSO}_4^+}$, k_2 を計算することができる.

FeCl_3 溶液の場合は, 溶液中の錯イオンが Fe^{3+} と FeCl^{2+} であるとし, 他を無視すれば, 吸光度 D は

$$D = \varepsilon_0 \cdot [\text{Fe}^{3+}] + \varepsilon_2 \cdot [\text{FeCl}^{2+}] \quad (10)$$

(ε_2 は FeCl^{2+} の吸光係数)

また

$$\frac{[\text{FeCl}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^-]} = K_{\text{FeCl}^{2+}} \quad (11)$$

総 Fe^{3+} 濃度 $C_{\text{Fe}^{3+}}$ は

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = \text{Fe}^{3+} + \text{FeCl}^{2+} \quad (12)$$

(10), (11), (12) 式より

$$D = \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}(\varepsilon_2 \cdot K_{\text{FeCl}^{2+}} \cdot \text{Cl}^- + \varepsilon_0)}{(1 + K_{\text{FeCl}^{2+}} \cdot \text{Cl}^-)} \quad (13)$$

 $D_0 = \varepsilon_0 \cdot C_{\text{Fe}^{3+}}$ であるゆえ

$$D = \varepsilon_2 \cdot C_{\text{Fe}^{3+}} - \frac{(D - D_0)}{K_{\text{FeCl}^{2+}} \cdot \text{Cl}^-} \quad (14)$$

したがって $(D - D_0)/\text{Cl}^-$ と D との関係は直線となり (Fig. 4), $K_{\text{FeCl}^{2+}}$ を計算し得る.

Fig. 3. Relationship between D and $(D - D_0)/C_{\text{SO}_4^{2-}}$

Fig. 4. Relationship between D and $(D - D_0)/\text{Cl}^-$

実験結果および考察

$(D - D_0)/C_{\text{SO}_4^{2-}}$ と D との関係を, イオン強度 0.13, 0.3, 1.0 各場合について求めれば, Fig. 3 に示すように直線となり, これより $K_{\text{FeSO}_4^+}$, k_2 を計算した結果は Table I に示される.

Table I.

No.	Ionic strength	$[\text{H}^+]$	$\frac{[\text{H}^+] + k_2}{K_{\text{FeSO}_4^+} \cdot k_2}$	$K_{\text{FeSO}_4^+}$	k_2
1	0.13	0.10	8.12×10^{-3}	366	5.06×10^{-2}
2	0.13	0.042	5.00×10^{-3}		
3	0.30	0.10	1.38×10^{-2}	164	7.86×10^{-2}
4	0.30	0.050	1.00×10^{-2}		
5	1.0	0.12	3.10×10^{-2}	71.6	9.87×10^{-2}
6	1.0	0.025	1.74×10^{-2}		

先に述べたように, K_{FeSO_4} についてはすでに二, 三の報告がある. Sykes¹⁾ は, Fe^{3+} と I との反応速度測定から, イオン強度 0.066, 18° で $K_{FeSO_4} = 1.04 \times 10^3$ を得た. また Whiteker, Davidson²⁾ はイオン交換法と吸収スペクトルの測定から, イオン強度 1.0, 27° で $K_{FeSO_4} = 107 \pm 20$ を得た. 能井³⁾ は吸収スペクトル法で, 20°, イオン強度 1.0, 0.69, 0.40, 0.20, 0.10 各場合について, 67.7 ± 1 , 94.5 ± 1 , 131 ± 2 , 243 ± 4 , 417 ± 8 を報告した. したがって, Table I の結果は能井の実験値と最もよく一致している.

k_2 については多くの報告があるが, 測定温度, 実験法などが異なるので, 正確な比較はできないが, たとえば Bray, Liebhafsky⁵⁾ は 25°, イオン強度 0.0025~0.49 の範囲で $1.43 \sim 7.28 \times 10^{-2}$ の値を得た. また Zebroski, Alter, Heumann⁶⁾ は 25°, イオン強度 2.0 で 0.084 ± 0.020 , Eicheler, Rabideau⁷⁾ は 25°, イオン強度 1.0 で $8.4 \sim 30 \times 10^{-2}$ を報告した. なお, 鉱泉分析法指針⁸⁾ で使われている値は 3.0×10^{-2} である. したがって, 今回の測定値はこれら文献の記載値と大差はないものと云えよう.

$K_{FeCl_2^{2+}}$ については, $(D-D_0)/Cl$ と D との関係 (Fig. 4) よりイオン強度 0.05, 0.2, 1.0 においてそれぞれ 11.7, 6.5, 5.2 の値が得られた. これらの結果は Rabinowitch⁴⁾ などによって求められた値^{*6)} とよく一致した.

本研究に当たり終始御指導と御校閲を賜った当研究所化学部長 益子 安博士に感謝致します. また終始御鞭撻を賜った東大名誉教授 石館守三博士, 当研究所長 服部安蔵博士に深謝致します.

中央温泉研究所

5) W. C. Bray, H. A. Liebhafsky: J. Am. Chem. Soc., **75**, 2449 (1953).

6) E. L. Zebroski, H. W. Alter, F. K. Heumann: *Ibid.*, **73**, 5646 (1951).

7) E. Eicheler, S. Rabideau: *Ibid.*, **77**, 5501 (1955).

8) 厚生省編纂, 衛生検査指針 VI, 鉱泉分析法指針 (1957).

*6) Rabinowitch 等は $FeCl_2^{2+}$ の極大波長 330 m μ 付近で計算を行わずに, これよりも長波長側の波長を使用した.

UDC 547.92:582.892

村上孝夫, 糸川秀治, 松島敦子,*¹ 池川信夫*²: タラノキ根皮の成分ならびに通常 β -Sitosterol として分離されるステロールについての考察

Takao Murakami, Hideji Itokawa, Atsuko Matsushima, and Nobuo Ikekawa:

Studies on the Constituents of the Root Bark of *Aralia elata* (Miq.)

SEEMAN (Araliaceae) and on " β -Sitosterol."

(Department of Pharmacy, Tokyo College of Science*¹, and Institute of Physical and Chemical Research*²)

From the *Aralia elata* root bark mixed crystals of stigmaterol and β -sitosterol were obtained besides oleanolic acid. Also, from the *Melia azedarach* var. *Japonica*, *Vitex cannabifolia*, and *Pinellia ternata* a sterol whose physical constants were consistent with β -sitosterol was obtained. But gas chromatographic results showed the sterol to exist as mixed crystals of β -sitosterol, stigmaterol and another component probably campesterol. It follows from the above results, therefore, that pure β -sitosterol is difficult to isolate from the natural sources.

(Received September 17, 1962)

タラノキの樹皮は古くから民間において糖尿病の治療に使われている。¹⁾ またタラノキの根皮は胃ガンに有効であるといわれている。

*¹ Funakawara, Shinjuku-ku, Tokyo.

*² Komagome, Bunkyo-ku, Tokyo.

1) 近藤, 岡田: 本誌, **394**, 1366.