HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	カテコール-4-スルホン酸-アルミニウム錯体の生成平衡
Author(s)	四ツ柳, 隆夫; 工藤, 保男; 青村, 和夫
Citation	北海道大學工學部研究報告, 54, 341-359
Issue Date	1969-10-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40953
Type	departmental bulletin paper
File Information	54_341-360.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

カテコール-4-スルホン酸-アルミニウム錯体の生成平衡

四ツ柳隆夫*
工藤保男*
青村和夫*

(昭和44年4月30日受理)

A Spectrophotometric and Potentiometric Study of the Formation Equilibrium of Cathechol-4-Sulfonate-Aluminum Complexes

Takao YOTSUYANAGI
Yasuo KUDO
Kazuo AOMURA

(Received April 30, 1969)

Abstract

The formation equilibrium of cathechol-4-sulfonate (PCS)-aluminum complexes was investigated by spectrophotometric and potentiometric method. PCS is a useful reagent for the classification of the hydrolysis products of aluminum ions in an alcohol solution, into mononuclear and polynuclear species by the difference in their rate of formation of the colored complex.

PCS reacted with aluminum to form stable complexes, with a molar ratio of Al to PCS 1:1 in pH range from 4.5 to 6.5, 1:2 in pH range from 6.5 to 8.5 and 1:3 in pH range greater than 9.0. The stability constants of these complexes determined by potentiometric titration were $\log K_1=16.5$, $\log K_2=12.8$ and $\log K_3=8.19$, and acid dissociation constants of hydrogen complexes were $pK^{II}_{AlO(OH)Pc^+}=3.24$, $pK^{II}_{Al(O_2Pc)O(OH)Pc^{2-}}=4.94$ and $pK_{Al(O_2Pc)_2O(OH)Pc^{5-}}=7.53$ in 0.1N KNO_3 solution at 25.0±0.1°C.

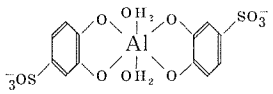
By a detailed comparison of an absorbance ~pH curve and an equilibrium diagram for the aluminum compexes evaluated from these constants, the following conclusions were obtained:

1) 1:1 and 1:2 complexes showed two absorption peaks at 255 mμ and 298 mμ, and 1:3 complex showed a peak at 305 mμ,

2) The molar absorptivity of the 1:2 complex was the largest among these complexes and it was 1.25×10^4 at 298 mμ,

3) The complex employed for the spectro-photometric determination of aluminum in our previous paper was found to be 1:2 compex.

* 工業分析化学第二講座



Detailed discussions were also made on the effect of the sulfonate group on the ability of the complex formation of cathechol-OH groups. The increase of the amount of acid complexes of PCS compared with that of tiron was observed and it was well explained by the pronounced electron-withdrawing effect at their para position in the benzen ring having only one sulfonate substituent.

1. 緒　　言

アルミナやシリカ・アルミナの製造を目的として，アルミニウム塩やアルミニウムアルコキシドを加水分解する場合，その条件によって，生成する沈澱の性質は大きく変動する。この原因は，主として，加水分解反応の過程で，μ-ジヒドロキソ橋（オール橋）によって重合した多核錯体を生成することにあると考えられる。したがって，加水分解条件と生成する沈澱の性質との関係を明らかにするためには，上記の多核アルミニウム錯体を含む系の平衡関係を明らかにしなければならない。

アルミニウム塩の加水分解反応に関する研究は，その歴史の非常に古いものであるが[1)~6)]，いまだに，多核錯体の溶存状態に関しては不明確な点が多い。この原因の一つは，多核錯体を含む溶液中の，各化学種の平衡濃度を直接的な方法によって測定することができなかったことにあった。

そこで著者らは，水溶液中のアルミニウム錯体と有機配位子との反応速度を測定することにより多核錯体と単核錯体とを速度論的に区別して定量する方法を研究し，チロン [$C_6H_2(OH_2)(SO_3Na)_2$] による紫外部吸光光度法[7)] と 8-キノリノール塩抽出吸光光度法とを確立した[8)~10)]。また，さらに，アルコール性溶媒中におけるアルミニウムイオンの加水分解反応の研究を目的として同様の定量法について検討した[11)]。その際，カテコール-4-スルホン酸が，速度論的方法により錯体の溶存状態を分析する試薬として，極めて有用な化合物であることを明らかにした。

以上の研究の一環として，本報においては，平衡論的な立場から，上記のカテコール-4-スルホン酸とアルミニウムイオンとの反応を，吸光光度法と電位差滴定法により，さらに詳細に検討し，種々の条件における錯体の組成，分子吸光係数およびその安定度定数を明らかにしようとするものである。0-ジヒドロキシベンゼン類とアルミニウムイオンとの錯形成反応に関しては，チロンについての著者ら[7)] および Nasanen[12)] の報告があるだけであり，カテコール-4-スルホン酸およびその他の試薬については研究が見当らない。本報においては，アルミニウム-チロン錯体に関する前報[7)] の結果と対比して，1, 2 位置のフェノール性水酸基のキレート環形成能力に対するスルホン酸基の影響についても考察する。

2. 実験方法

2·1 試薬および装置

2·1·1 試薬

a) カテコール-4-スルホン酸 (PCS) ナトリウム溶液 (0.01 mol/ℓ): Râyら[13]の方法により，カテコール ($C_6H_4(OH)_2$) をスルホン化し，中和して PCS-ナトリウム塩を合成して，これをエタノール溶液から二度再結晶し精製した。この PCS-ナトリウム塩 0.530 g を精秤し，蒸留水に溶解して 1 ℓ とした。合成した PCS-ナトリウム塩を元素分析した結果，C: 32.7%, H: 2.90%, Na: 10.67% であった。なお，理論値はそれぞれ，C: 34.0%, H: 2.36%, Na: 10.75% である。

b) アルミニウム標準溶液 (0.01 mol/ℓ): 吸光光度法による実験には，硫酸アルミニウムカリウム・12 水塩 4.744 g を精秤し，蒸留水に溶解して 1 ℓ とした。電位差滴定法による実験においては，硝酸アルミニウム・9 水塩 2.51 g を水 1 ℓ に溶解し，CDTA を用いるキレート滴定法[14]により標定した。

c) トリス-(ヒドロキシメチル)-アミノメタン緩衝溶液: トリス-(ヒドロキシメチル)-アミノメタン [$C(NH_2)(CH_2OH)_3$] 6.05 g を蒸留水を溶解して 1 ℓ とし (0.05 mol/ℓ), 濃塩酸を添加して pH を 7.0 に調節した。

上記の試薬およびその他，本研究に使用した試薬はすべて市販特級品である。

2·1·2 装置

a) 分光光度計: 日立製 124 型ダブルビーム自記分光光度計に光路長 1 cm の石英セルを使用した。測定は室温で行なった。

b) pH メーター: 日立-堀場製 M-5 型ガラス電極 pH メーターを使用した。

2·2 実験操作

2·2·1 吸光度の測定

25 mℓ のメスフラスコに，所定量の PCS 溶液 (0.01 mol/ℓ) を採取し，アルミニウムとして 0～1 μmol を含む溶液 20 mℓ を添加する。トリス-(ヒドロキシメチル)-アミノメタン緩衝溶液および 0.1 N 塩酸または 0.1 N 水酸化ナトリウム溶液を添加して所定の pH に調節し，全液量を蒸留水で 25 mℓ とする。同様にして調製したアルミニウムを添加しない試薬溶液を対照溶液として，所定の波長における吸光度を測定する。

なお，PCS によるアルミニウムの紫外部吸光光度定量の最適条件については，前報[11]を参照されたい。

2·2·2 電位差滴定曲線

アルミニウム濃度 ($[Al]_T$) 1.0×10^{-3} mol/ℓ, PCS 濃度 ($[O_2Pc]_T$) 3.0×10^{-3} mol/ℓ の溶液 100 mℓ を調製し，200 mℓ のトールビーカーに入れ，25.0±0.1°C の恒温槽中に浸す。窒素ガスを

通気しながらマグネチックスターラーにてかきまぜ，0.1 N 水酸化ナトリウム溶液で滴定する。pH メーターは，25°C において，フタル酸水素カリウム緩衝溶液およびリン酸緩衝溶液 (pH=6.86) で補正する。なお，溶液のイオン強度は硝酸カリウムを用いて 0.1 に調節する。また，同様にして，PCS だけの滴定曲線も測定し，これから，PCS の酸解離定数を計算する。

3. 実験結果

3·1 PCS および PCS-アルミニウム錯体の紫外部吸収曲線

種々の pH における PCS 溶液の吸収曲線を Fig. 1 に示す。PCS の吸収極大は，酸性側では波長 235 mμ および 282 mμ に存在し，アルカリ性側 (pH≈10) では，255 mμ および 295 mμ に存在する。

また，PCS-アルミニウム錯体の吸収曲線を Fig. 2 に示す。対照は試薬溶液である。pH 4～8 において，錯体は波長 255 mμ および 298 mμ に吸収極大を有する。pH 9 以上においては，255 mμ 付近の吸光度は減少し，298 mμ にあった吸収極大は 305 mμ に移動する。この結果は，アルカリ性側において，異種類の錯体が存在することを示すものである。

3·2 吸光度に対する pH の影響

PCS および PCS-アルミニウム錯体の吸光度に対する pH の影響について検討した。波長 298 mμ および 305 mμ における吸光度と pH との関係を Fig. 3 に示す。

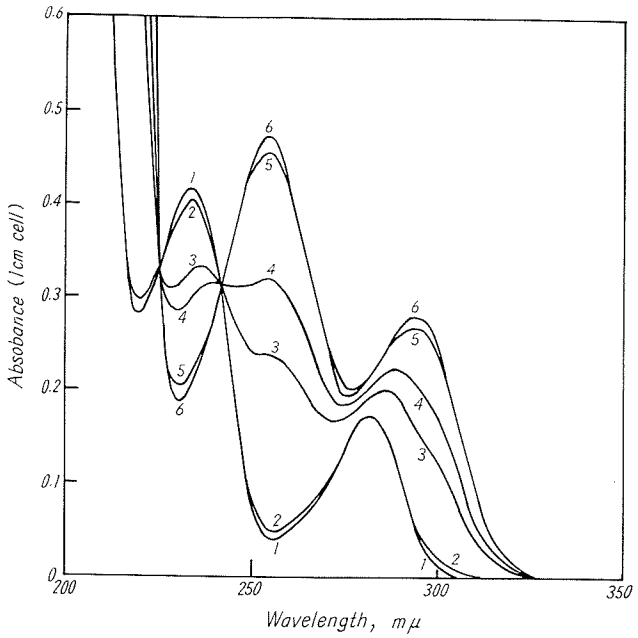


Fig. 1. Absorption spectra for PCS at various pH values.
pH=1 : 5.85. 2 : 7.08, 3 : 8.50, 4 : 8.90, 5 : 9.65, 6 : 10.00 ; $[O_2Pc^{3-}]_T = 8.0\times10^{-5}$ mol/ℓ.

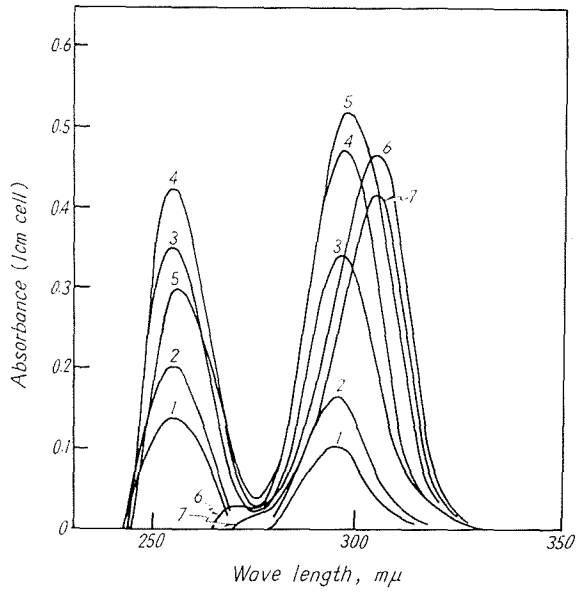


Fig. 2. Absorption spectra for the PCS-aluminum Complex at various pH values.

pH=1 : 4.35, 2 : 5.00, 3 : 5.85, 4 : 6.93, 5 : 7.98, 6 : 9.16, 7 : 10.35 ; $[Al]_T=4.0\times10^{-5}$ mol/ℓ, $[O_2Pc^{3-}]_T=4.0\times10^{-4}$ mol/ℓ ; $\mu=0.1$ ($NaClO_4$) ; Reference : PCS solution.

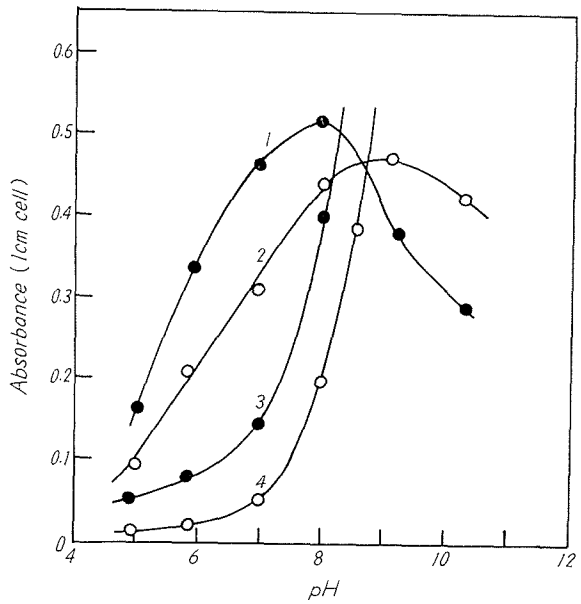


Fig. 3. Plots of absorbance of PCS-aluminum Complex (Curve 1 and 2) and PCS (Curve 3 and 4) against pH.

Wavelength : at 298 mμ (Curve 1 and 3) and at 305 mμ (Curve 2 and 4) ; $[Al]_T=4.0\times10^{-5}$ mol/ℓ, $[O_2Pc^{3-}]_T=4.0\times10^{-4}$ mol/ℓ ; $\mu=0.1$ ($NaClO_4$).

波長 298 mμ における PCS 錯体の吸光度は，pH 7.0～8.5 付近で極大値をとり (Fig. 3, 曲線 1)，この波長における分子吸光係数は 1.25×10^4 であった。これに対して，波長 298 mμ および 305 mμ における PCS の吸光度は，それぞれ，pH 7 および 8 付近から急激に増大する傾向を示した。これは，PCS が，次式に示す解離反応を起こし，295 mμ に吸収極大をもつアニオン，$C_6H_3SO_3\cdot O(OH)^{2-}$ の濃度が増大したことによるものである。

$$C_6H_3\cdot SO_3\cdot(OH)_2^- \rightleftharpoons C_6H_3\cdot SO_3\cdot O(OH)^{2-}+H^+ \qquad (1)$$

3·3 連続変化法による錯体組成の決定

Fig. 2 の結果から，PCS とアルミニウムとは，少なくとも 2 種類以上の錯体を形成することがわかった。そこで，これらの錯体の組成を明らかにするために，Job 連続変化法を用いて検討した。

アルミニウムと PCS のモル濃度の和を 4.0×10^{-4} mol/ℓ 一定とし，種々の pH 条件において，両者のモル分率を連続的に変化させて実験した。溶液の吸光度は，Fig. 2 の結果に基づき，吸収曲線の極大となる波長，すなわち，pH 4.0～8.0 では波長 298 mμ，pH 9.2～10.4 では 305 mμ において，それぞれ測定した。なお，この場合，溶液のイオン強度は過塩素酸ナトリウム

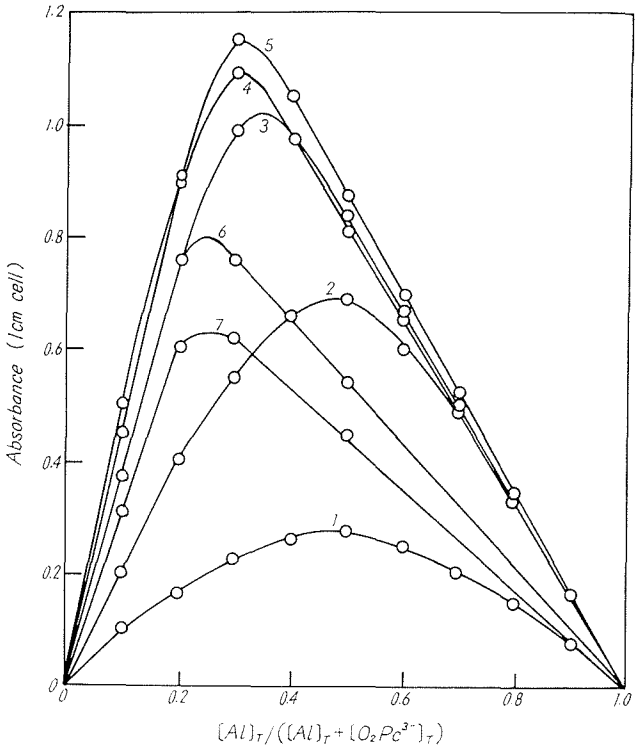


Fig. 4. Continuous variation plots of the PCS-aluminum complexes. pH=1 : 4.0, 2 : 5.5, 3 : 6.3, 4 : 7.0, 5 : 8.0, 6 : 9.2, 7 : 10.4; $[Al]_T+[O_2Pc^{3-}]_T=4.0\times10^{-4}$ mol/ℓ; $\mu=0.1$ ($NaClO_4$); at 298 mμ (1～5), at 305 mμ (6, 7).

溶液を用いて 0.1 に調節した。実験結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 における各曲線の極大点に対応するアルミニウムのモル分率 $m(=[Al]_T/([Al]_T+[O_2Pc^{3-}]_T))$ の値は，pH 4～5.5 で 0.5 (曲線 1, 2)，pH 6.3～8.0 で 0.33 (曲線 3～5)，pH 9.2 以上で 0.25 (曲線 6, 7) であった。m の値と，錯体 MX_n の配位子結合数 n との間には，つぎの関係がある。

$$m=\frac{1}{n+1} \qquad (2)$$

したがって，酸性領域ではアルミニウムと PCS とのモル比 1:1 の錯体が，中性付近では 1:2 錯体が，またアルカリ性領域では 1:3 錯体がそれぞれ生成するものと考えられる。この結果と，Fig. 2 の結果とから，1:1 および 1:2 錯体は両者とも 255 mμ と 298 mμ に吸収極大をもち，1:3 錯体は 305 mμ に吸収極大をもつことがわかった。

3·4　電位差滴定曲線

PCS 単独および $[O_2Pc^{3-}]_T/[Al]_T=3.0$ の場合の滴定曲線を Fig. 5 に示す。曲線 1 においては，pH 8～9 に一つの緩衝帯の存在が認められる。これは吸光度の測定結果 (Fig. 3) ともよく対応する結果であり，(1) 式の解離によるものと考えられる

Fig. 5 曲線 2 においては，第 I～第 III の三つの明確な緩衝帯が認められる。また，これらの緩衝帯におけるアルカリ消費量 ($\Delta[NaOH]_{add.}/[Al]_T$) は，いずれも 2.0 であり，アルミニウム

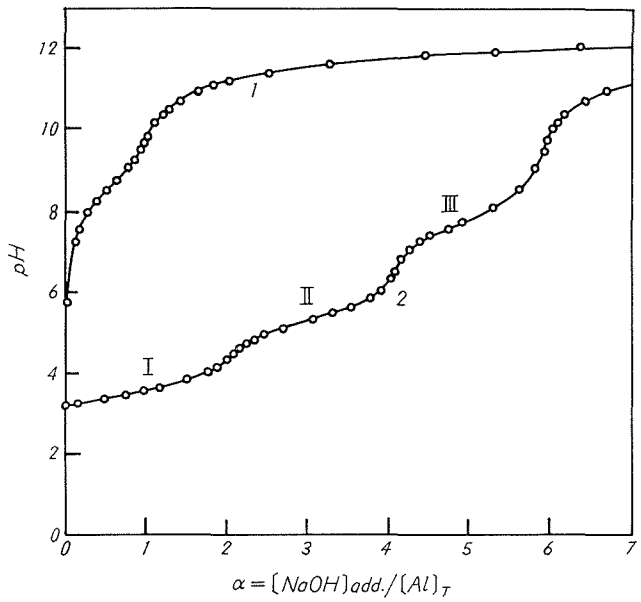
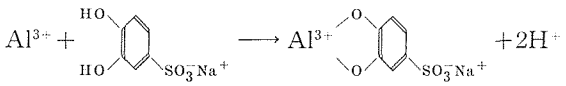


Fig. 5.　Potentiometric titration curves of PCS and PCS-aluminum complexes with NaOH solulion.

1: $[O_2Pc^{3-}]_T=1.0\times10^{-3}$ mol/ℓ; 2: $[O_2Pc^{3-}]_T=3.0\times10^{-3}$ mol/ℓ, $[Al]_T=1.0\times10^{-3}$ mol/ℓ; $\mu=0.1$ (KNO_3); at 25.0±0.1°C.

1原子当り2当量の H^+ イオンが放出されることを示す。この結果は，各緩衝帯における全反応が，それぞれ，1分子の PCS の結合に対応するものであることを示唆する。すなわち，



$$Al^{3+} + \text{(PCS)} \longrightarrow Al^{3+}\text{(PCS錯体)} + 2H^+ \qquad (3)$$

したがって，PCS とアルミニウムとは，溶液の pH 条件によって1:1，1:2 および1:3錯体を形成することがわかった。この結果は Fig. 4 の連続変化法の結果ともよく一致する。

なお，滴定中に沈澱の生成は認められず，pH の時間的変化もほとんどなかった。したがって，Fig. 5 の条件では，多核錯体を生ずる加水分解反応は起こらないものと考えられる。

4. 考　　察

4·1 PCS の酸解離定数

アルミニウムと PCS の錯体の安定度定数を決定するためには，PCS の酸解離定数が必要である。本実験の条件 (25°C，イオン強度 0.1) におけるデータが報告されていないので，以下

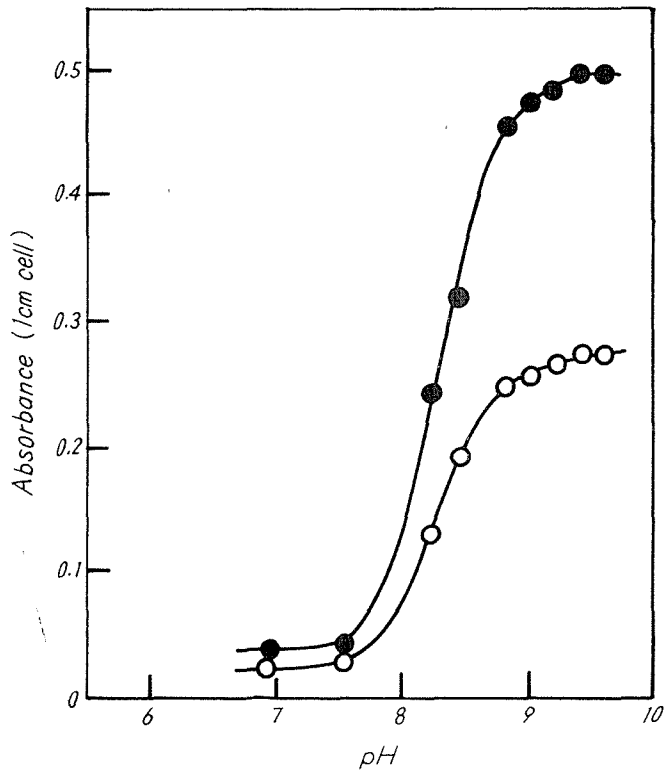


Fig. 6. Plots of absorbance of PCS against pH.
1 : at 298 mμ, 2 : 255 mμ ; $[O_2Pc^{3-}]_T = 8.0 \times 10^{-5}$ mol/ℓ

のようにして決定した*。

Fig. 1 から，吸光度と pH との関係を求め，Fig. 6 曲線 1 および 2 を得た。Fig. 6 図の結果と次式とから，(1) 式の解離定数 $K^{H}_{1,2}$ を計算した結果，$K^{H}_{1,2} \fallingdotseq 10^{-8.5}$ を得た。

$$pK^{H}_{1,2} = -\log \frac{[H^+]\,[O(OH)Pc^{2-}]}{[(OH)_2Pc^-]} = pH + \frac{As_{(OH)_2Pc^-}}{As_{O(OH)Pc^{2-}}} \qquad (4)$$

しかし，PCS の場合，第 2 の水酸基の解離反応，(5) 式も若干おこるため，この方法で

$$O(OH)Pc^{2-} \rightleftharpoons O_2Pc^{3-} + H^+ \qquad (5)$$

は正確な $K^{H}_{1,2}$ を決定できない。そこで，電位差滴定曲線 Fig. 5 曲線 1 を解析し，酸解離定数を決定した。

PCS と水素イオンとについて，(6) および (7) 式が成立する。

$$[O_2Pc^{3-}]_T = [O_2Pc^{3-}] + [O(OH)Pc^{2-}] + [(OH)_2Pc^-] \qquad (6)$$

$$\mathbf{H} = 2[O_2Pc^{3-}]_T - [NaOH] + K_W[H^+]^{-1}$$
$$= [H^+] + [O(OH)Pc^{2-}] + 2[(OH)_2Pc^-] \qquad (7)$$

(4), (6) および (7) 式から，

$$[O(OH)Pc^{2-}] = \frac{\mathbf{H}}{1 + \dfrac{2[H^+]}{K^{H}_{1,2}}} \qquad (8)$$

$$[O_2Pc^{3-}] = [O_2Pc^{3-}]_T - \mathbf{H}\left\{\frac{K^{H}_{1,2} + [H^+]}{K^{H}_{1,2} + 2[H^+]}\right\} \qquad (9)$$

ただし，[NaOH] は添加した水酸化ナトリウムの分析濃度を示す。また，K_W は水のイオン積である。PCS の第 2 解離反応 (5) 式の定数を K^{H}_1 とすれば，K^{H}_1 は次式で与えられる。

$$K^{H}_1 = \frac{[H^+]\left\{[O_2Pc^{3-}]_T - \mathbf{H}\left(\dfrac{K^{H}_{1,2} + [H^+]}{K^{H}_{1,2} + 2[H^+]}\right)\right\}}{\dfrac{\mathbf{H} \cdot K^{H}_{1,2}}{K^{H}_{1,2} + 2[H^+]}} \qquad (11)$$

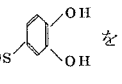
(10) 式を $K^{H}_{1,2}$ および K^{H}_1 について整理すると，次式を得る。

$$\frac{[H^+]^2(2[O_2Pc^{3-}]_T - H)}{\mathbf{H}} = K^{H}_{1,2} \cdot K^{H}_1 + \frac{(H - [O_2Pc^{3-}]_T)}{\mathbf{H}} \cdot K^{H}_1 \qquad (11)$$

したがって，(11) 式のプロットの傾斜と切片とから $K^{H}_{1,2}$ および K^{H}_1 を決定することができる。Fig. 5 曲線 1 の各点について計算した結果，つぎの値を得た (25.0±0.1°C，イオン強度 0.1；硝酸カリウム)。

$$K^{H}_{1,2} = \frac{[O(OH)Pc^{2-}]\,[H^+]}{[(OH)_2Pc^-]} = 10^{-8.3} \qquad (12)$$

---

* 以下，  を $(OH)_2Pc^-$ と略す。

$$K_1^H = \frac{[O_2Pc^{3-}][H^+]}{[O(OH)Pc^{2-}]} = 10^{-12.20} \quad (13)$$

なお，村上ら[16]は，30°C，イオン強度 0.1 (硝酸カリウム) の条件で，$K_{1,2}^H = 10^{-8.26}$，$K_1^H = 10^{-12.16}$ と報告しており，(12), (13) 式の結果は，彼らの結果とよく対応している。

4·2 アルミニウム-PCS 錯体の安定度定数

連続変化法による錯体組成に関する実験結果 (Fig. 4) および電位差滴定曲線 (Fig. 5) の各緩衝帯におけるアルカリ消費量とから，Fig. 5 曲線 2 の I～III の緩衝帯における全反応は，それぞれ，(14)～(16) で表わせることが明らかとなった。

$$Al^{3+} + (OH)_2Pc^- \longrightarrow Al(O_2Pc) + 2H^+ \quad (14)$$

$$Al(O_2Pc) + (OH)_2Pc^- \longrightarrow Al(O_2Pc)_2^{3-} + 2H^+ \quad (15)$$

$$Al(O_2Pc)_2^{3-} + (OH)_2Pc^- \longrightarrow Al(O_2Pc)_3^{6-} + 2H^+ \quad (16)$$

そこで，以下のような解析法によって，各緩衝帯において存在するアルミニウム-PCS 錯体の形およびその決定度定数を求めた。

4·2·1 滴定曲線の解析

a) 緩衝帯 I について

緩衝帯については，アルミニウムイオンの加水分解反応，

$$Al^{3+} + H_2O \longrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+ \quad (17)$$

$$K^{OH} = \frac{[Al(OH)^{2+}][H^+]}{[Al^{3+}]} = 10^{-5.0}\ ^{16)} \quad (18)$$

も同時に起ることを考慮すると，アルミニウムと PCS との間に，(14) 式の他に，次式の反応が考えられる。

$$Al(OH)^{2+} + (OH)_2Pc^- \longrightarrow Al(O_2Pc) + H^+ + H_2O \quad (19)$$

この条件において，アルミニウムイオン，解離できる水素イオンおよび PCS についてそれぞれ収支をとると，

$$[Al]_T = [Al^{3+}] + [Al(OH)^{2+}] + [Al(O_2Pc)] \quad (20)$$

$$[O_2Pc^{3-}]_T = [(OH)_2Pc^-] + [Al(O_2Pc)] \quad (21)$$

$$[H^+]_T = [HNO_3] + 2[O_2Pc^{3-}]_T - [NaOH]$$
$$= [H^+] + 2[(OH)_2Pc^-] + [Al(OH)^{2+}] \quad (22)$$

ただし，水の解離の項 ($K_W/[H^+]$)，PCS の解離の項 ($[O(OH)Pc^{2-}]$, $[O_2Pc^{3-}]$) およびアルミニウムイオンの高次の加水分解の項 ($Al(OH)_2^+$, $Al_n(OH)_m^{a+}$, $Al(OH)_3\downarrow$) は，すべて極めて小さいので，無視した。なお，$[HNO_3]$ は添加した硝酸の分析濃度を示す。

(20)～(22) 式および実験条件，$3[Al]_T = [O_2Pc^{3-}]_T$ とから，アルミニウム原子 1 個当りに結合している配位子の数の平均値，$\bar{n}$，を計算すると，

$$\bar{n}=\frac{[Al(O_2Pc)]}{[Al]_T}$$

$$=\frac{([H^+]+K^{OH})([H^+]+[NaOH]-[HNO_3])-K^{OH}[Al]_T}{(2[H^+]+K^{OH})[Al]_T} \tag{23}$$

また，$[Al^{3+}]$ および $[(OH)_2Pc^-]$ はそれぞれ，

$$[Al^{3+}]=(1-\bar{n})[Al]_T\cdot\left(1+\frac{K^{OH}}{[H^+]}\right)^{-1} \tag{24}$$

$$[(OH)_2Pc^-]=(3-\bar{n})[Al]_T \tag{25}$$

で与えられる。したがって，緩衝帯 I の平衡定数 K_I^0 は次式で表わされる。

$$K_I^0=\frac{[Al(O_2Pc)][H^+]^2}{[Al^{3+}][(OH)_2Pc^-]}=\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})(3-\bar{n})}\cdot\left(1+\frac{K^{OH}}{[H^+]}\right)\cdot\frac{[H^+]^2}{[Al]_T} \tag{26}$$

b) 緩衝帯 II について

緩衝帯 II においては，アルミニウムイオンの加水分解反応，PCS の解離反応および水の解離反応の項は無視できる。そこで，(15) 式で示される反応が起っているものと考え，緩衝帯 I の場合と同様に，各成分について収支をとり，$\bar{n}$ を計算する式を導びいた。

$$\bar{n}=\frac{[Al(O_2Pc)]+2[Al(O_2Pc)_2^{3-}]}{[Al]_T}=\frac{[O_2Pc^{3-}]_T-[(OH)_2Pc^-]}{[Al]_T}$$

$$=\frac{[H^+]+[NaOH]-[HNO_3]}{2[Al]} \tag{27}$$

ここで，実験条件により，$[O_2Pc^{3-}]_T=3[Al]_T$ であるから，(27) 式から，

$$[(OH)_2Pc^-]=(3-\bar{n})[Al]_T \tag{28}$$

また，$[Al]_T=[Al(O_2Pc)]+[Al(O_2Pc)_2^{3-}]$ であるから，この関係と (27) 式とから，

$$[Al(O_2Pc)_2^{3-}]=(\bar{n}-1)[Al]_T \tag{29}$$

$$[Al(O_2Pc)]=(2-\bar{n})[Al]_T$$

したがって，(15) 式の平衡定数は次式で与えられる。

$$K_{II}^0=\frac{[Al(O_2Pc)_2^{3-}][H^+]}{[Al(O_2Pc)][(OH)_2Pc^-]}=\frac{(\bar{n}-1)}{(2-\bar{n})(3-\bar{n})}\cdot\frac{[H^+]^2}{[Al]_T} \tag{31}$$

c) 緩衝帯 III について

緩衝帯 III においては，アルミニウムイオンの加水分解反応の項は無視できるが，水の解離の項と PCS の解離の項を無視することはできない。したがって，緩衝帯 III では，(16) 式とともに，次式の反応も起ると考えられる。

$$Al(O_2Pc)_2^{3-}+O(OH)Pc^{2-}\longrightarrow Al(O_2Pc)_3^{6-}+H^+ \tag{32}$$

緩衝帯 I の場合と同様に収支をとると，

$$[A]_T = \sum_2^3 [Al(O_2Pc)_n^{3-3n}] \tag{33}$$

$$[O_2Pc^{3-}]_T = [(OH)_2Pc^-] + [O(OH)Pc^{2-}] + \sum_2^3 n[Al(O_2Pc)^{3-3n}] \tag{34}$$

$$[H^+]_T = [HNO_3] + 2[O_2Pc^{3-}]_T - [NaOH] + \frac{K_W}{[H^+]}$$
$$= [H^+] + 2[(OH)_2Pc^-] + [O(OH)Pc^{2-}] \tag{35}$$

PCS の解離定数 $K^H_{1,2}$ ((12) 式) と (35) 式, (34) 式および実験条件, $[O_2Pc^{3-}]_T = 3[Al]_T$ とから, $\bar{n}$ を計算する式を導びくことができる。

$$\bar{n} = \frac{\sum_2^3 [Al(O_2Pc)_n^{3-3n}]}{[Al]_T} = 3 - \left(1 + \frac{K^H_{1,2}}{[H^+]}\right) \cdot \frac{[(OH)_2Pc^-]}{[Al]_T}$$
$$= 3 - \left\{\frac{2[H^+] + K^H_{1,2}}{[H^+]K^H_{1,2}}\right\} \cdot \frac{[HNO_3] + 2[O_2Pc^{3-}]_T - [H^+] - [NaOH] + K_W/[H^+]}{[Al]_T} \tag{36}$$

また, (33), (34) および (36) 式から,

$$[(OH)_2Pc^-] = (3-\bar{n}) \cdot [Al]_T \cdot \left(1 + \frac{K^H_{1,2}}{[H^+]}\right)^{-1} \tag{37}$$

$$[Al(O_2Pc)_2^{3-}] = (3-\bar{n}) \cdot [Al]_T \tag{38}$$

$$[Al(O_2Pc)_3^{6-}] = (\bar{n}-2) \cdot [Al]_T \tag{39}$$

を得る。したがって, (16) 式の平衡定数は次式で与えられる。

$$K^0_{III} = \frac{[Al(O_2Pc)_3^{6-}][H^+]^2}{[Al(O_2Pc)_2^{3-}][(OH)_2Pc^-]} = \frac{\bar{n}-2}{(3-\bar{n})^2} \cdot \frac{[H^+]^2}{[Al]_T}\left(1 + \frac{K^H_{1,2}}{[H^+]}\right) \tag{40}$$

以上の各緩衝帯について誘導した計算式と Fig. 5 曲線 2 の測定値とを用いて K^0_I, K^0_{II} および K^0_{III} を計算した。結果を Table 1～3 に示す。

4·2·2 安定度定数の決定

前項の解析法により計算した K^0_I, K^0_{II} および K^0_{III} は, Table 1～3 に示した数値からも明らかなように, pH の関数として規則的に変化し, 一定値とはなっていない。この結果は, 前

Table 1. Direct analysis of the buffer region (I) of curve 2 in Fig. 5.

pH	$[H^+]$ $\times 10^{-4}$ mol/ℓ	$[NaOH]_{added}$ $\times 10^{-4}$ mol/ℓ	$[Al]_T$ $\times 10^{-4}$ mol/ℓ	$\bar{n}$	K^0_I $\times 10^{-5}$
3.20	6.31	0.998	9.98	0.365	9.12
3.30	5.01	4.48	9.95	0.473	9.05
3.40	4.02	6.95	9.94	0.596	10.4
3.50	3.16	9.41	9.91	0.632	7.49
3.60	2.52	11.4	9.89	0.697	6.81
3.70	2.00	13.3	9.87	0.772	6.38
3.80	1.58	14.8	9.86	0.828	6.04

Table 2. Direct analysis of the buffer region (II) of curve 2 in Fig. 5.

pH	$[H^+]$ $\times10^{-6}$ mol/ℓ	$[NaOH]_{added}$ $\times10^{-3}$ mol/ℓ	$[Al]_T$ $\times10^{-4}$ mol/ℓ	$\bar{n}$	K^0_{II} $\times10^{-8}$
5.00	10.0	2.44	9.76	1.26	2.07
5.10	7.95	2.60	9.75	1.33	1.93
5.20	6.31	2.72	9.73	1.40	1.71
5.30	5.01	2.87	9.72	1.48	1.57
5.40	3.98	3.05	9.70	1.57	1.52
5.50	3.16	3.19	9.68	1.64	1.35
5.70	2.00	3.45	9.66	1.79	1.28
5.80	1.58	3.56	9.65	1.84	1.21

Table 3. Direct analysis of the buffer region (III) of curve 2 in Fig. 5.

pH	$[H^+]$ $\times10^{-8}$ mol/ℓ	$[NaOH]_{added}$ $\times10^{-4}$ mol/ℓ	$[Al]_T$ $\times10^{-4}$ mol/ℓ	$\bar{n}$	K^0_{III} $\times10^{-13}$
7.40	3.99	4.31	9.57	2.23	6.91
7.50	3.17	4.40	9.56	2.27	5.52
7.60	2.52	4.54	9.55	2.33	5.43
7.70	2.00	4.63	9.54	2.39	4.90
7.80	1.59	4.72	9.53	2.43	4.11
7.90	1.26	4.85	9.51	2.50	4.07
8.00	1.00	4.94	9.50	2.55	3.65
8.10	0.794	5.03	9.50	2.56	—

項の解析法において各緩衝帯に関して考慮した反応以外に，水素イオンの関与する反応が存在することを示すものである。そこで，この原因を，PCS の酸性錯体の存在によるものと考え，その解離反応および解離定数をつぎの式で表わす。

$$Al(O_2Pc)_{n-1}\cdot O(OH)Pc^{4-3n} \rightleftharpoons Al(O_2Pc)_n^{3-3n} + H^+ \tag{41}$$

$$K^H_{AlL_n} = \frac{[Al(O_2Pc)_n^{3-3n}]\,[H^+]}{[Al(O_2Pc)_{n-1}\cdot O(OH)Pc^{4-3n}]} \tag{42}$$

ただし，n は，緩衝帯 I, II および III について，それぞれ 1, 2, 3 である。酸性錯体の存在を考慮した場合の平衡定数を K_N (N = I, II, III) とすれば，K_N と K^0_N および $K^H_{AlL_n}$ との間には次式の関係が成立する。

$$K^0_N = K_N + \frac{K_N}{K^H_{AlL_n}}\cdot[H^+] \tag{43}$$

したがって，以上の推論が妥当であれば，K^0_N と $[H^+]$ との間に直線関係が成立し，直線直線の傾斜と切片とから，K_N と $K^H_{AlL_n}$ とを決定することができる。

Table 1～3 の数値を用いて作成した K^0_N～$[H^+]$ プロットを Fig. 7 (I)～(III) に示す。Fig. 7

から明らかなように，K_N^0～$[H^+]$ プロットはいずれの場合もよい直線関係を示した。そこで，(43) 式に従って，各直線から K_N と $K_{AlL_n}^H$ とを計算し，$K_I=10^{-4.35}$, $K_{II}=10^{-7.95}$, $K_{III}=10^{-12.54}$ および $K_{AlL}^H=10^{-3.32}$, $K_{AlL_2}^H=10^{-4.94}$, $K_{AlL_3}^H=10^{-7.52}$ を得た。

以上の解析により決定した K_N の値と，PCS の酸解離定数 ((12), (13) 式) とから，次式によって PCS-アルミニウム錯体の決定度定数 K_n ($n=1, 2, 3$) を計算した。

$$K_n=\frac{[Al(O_2Pc)_n^{3-3n}]}{[Al(O_2Pc)_{n-1}^{6-3n}][O_2Pc^{3-}]}=\frac{K_N}{K_{1,2}^H\cdot K_1^H} \tag{44}$$

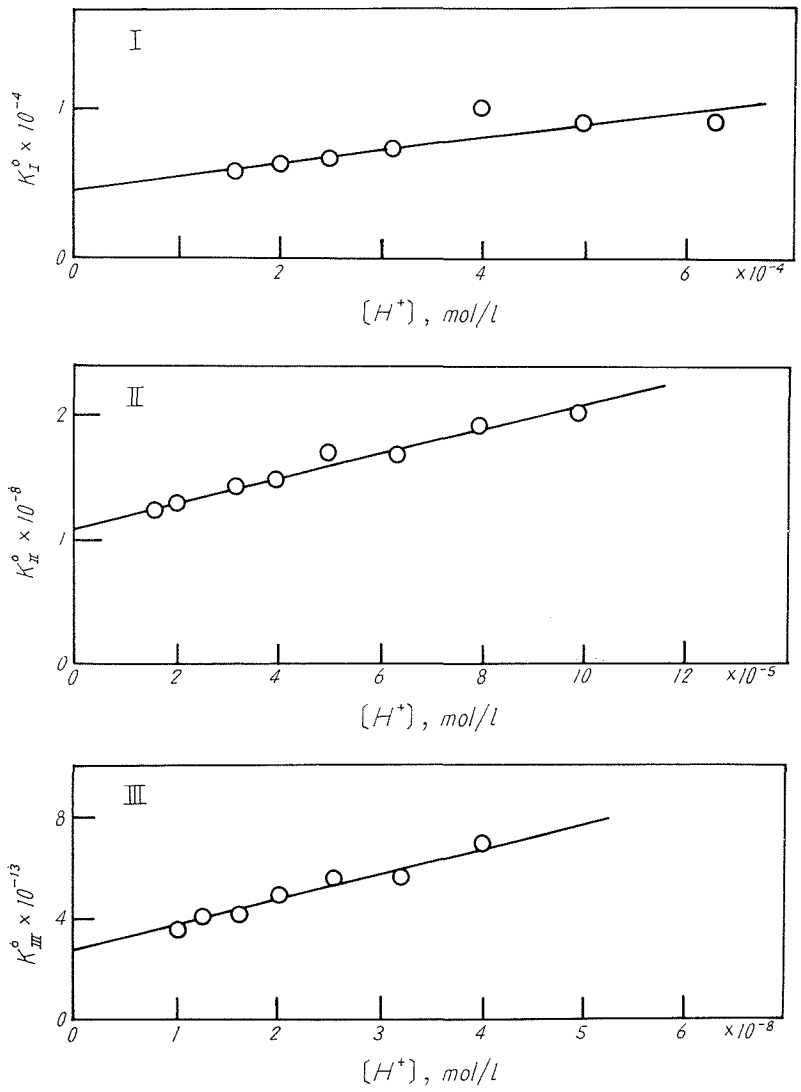


Fig. 7. Plots of equilibrium constants K_I^0, K_{II}^0 and K_{III}^0 evaluated by equation (26), (31) and (40) against hydrogenion concentrations for the buffer regions I, II, III shown in Fig. 5.

Table 4. Stabitity constants of aluminum chelates.

Ligand	pK of		Stability Constant			investigator
	H_2L	HL^-	log K_1	log K_2	log K_3	
Cathechol*	9.15	11.23	—	—	—	C. F. Timberlake[17]
Cathechol-4-Sulfonate (PCS)***	8.53	12.20	16.4	12.8	8.19	by this paper
Tiron**	7.61	12.48	17.3	13.6	9.88	T. Yotsuyanagi[7]

* at 25.0°C, $\mu \to 0.06$.
** at 20.0±0.1°C, $\mu=0.1$ (KNO_3).
*** at 25.0±0.1°C, $\mu=0.1$ (KNO_3).

計算結果を Table 4 に示す。PCS 錯体の安定度定数はチロン錯体に比べて若干小さいが，EDTA-Al 錯体の安定度定数 $10^{16.1}$ よりは大であり，PCS-Al 錯体はアルミニウム錯体の中でも最も安定な化合物に属することが明らかとなった。

4·3 各種 PCS-アルミニウム錯体の存在割合と pH との関係

各種 PCS-アルミニウム錯体の存在割合と pH との関係を明らかにし，併せて，電位差滴定法の結果と吸光光度法の結果とを比較し検討する。

全アルミニウム濃度 $[Al]_T$ は，前項において決定した安定度定数，酸性錯体の解離定数および PCS の酸解離定数を用いて，次式のように表わすことができる。

$$[Al]_T = [Al^{3+}]+[Al(OH)^{2+}]+\sum_1^3[Al(O_2Pc)_n^{3-3n}]+\sum_1^3[Al(O_2Pc)_{n-1}\cdot O(OH)Pc^{4-3n}]$$

$$= [Al^{3+}]\left\{1+\frac{K^{OH}}{[H^+]}+\sum_1^3\beta_n[O_2Pc^{3-}]^n+\sum_1^3\beta_n[O_2Pc^{3-}]^n\cdot\frac{[H^+]}{K^H_{AlL_n}}\right\} \qquad (45)$$

ただし，$\beta_1=K_1$, $\beta_2=K_1\cdot K_2$, $\beta_3=K_1\cdot K_2\cdot K_3$ である。また，アルミニウムイオンと結合していない PCS の全濃度を $[O_2Pc^{3-}]'_T$ とすれば，遊離の O_2Pc^{3-} イオンの濃度は，

$$[O_2Pc^{3-}]=\frac{[O_2Pc^{3-}]'_T}{1+K^H_{1,2}[H^+]+K^H_{1,2}\cdot K^H_1[H^+]^2} \qquad (46)$$

で与えられる。したがって，各種形態の PCS-アルミニウム錯体の存在割合（モル分率：f_n=[アルミニウム錯体]/$[Al]_T$）は，全アルミニウム濃度と全 PCS 濃度とを指定すれば，(45) および (46) 式から，水素イオン濃度だけの関数として計算することができる。全アルミニウム濃度と PCS の全濃度とを Fig. 3 の条件と同一とし，pH 3～10 における存在割合 f_n を計算した。f_n～pH プロットを Fig. 8 に示す。この結果は，Fig. 4 の連続変化法の結果と一致して，酸性，中性およびアルカリ性領域において，それぞれ，1:1, 1:2 および 1:3 錯体が主成分として存在することを示している。

さらに，溶液の吸光度の，pH による変化 (Fig. 3 曲線 1) の内容について検討した結果を Fig. 9 に示す。Fig. 8 からも明らかなように，pH 7.4 においては，溶液中のアルミニウムはすべて $Al(O_2Pc)_2^{3-}$ 錯体として存在する。そこで，Fig. 3 曲線 1 (Fig. 9 曲線 1) の pH 7.4 における

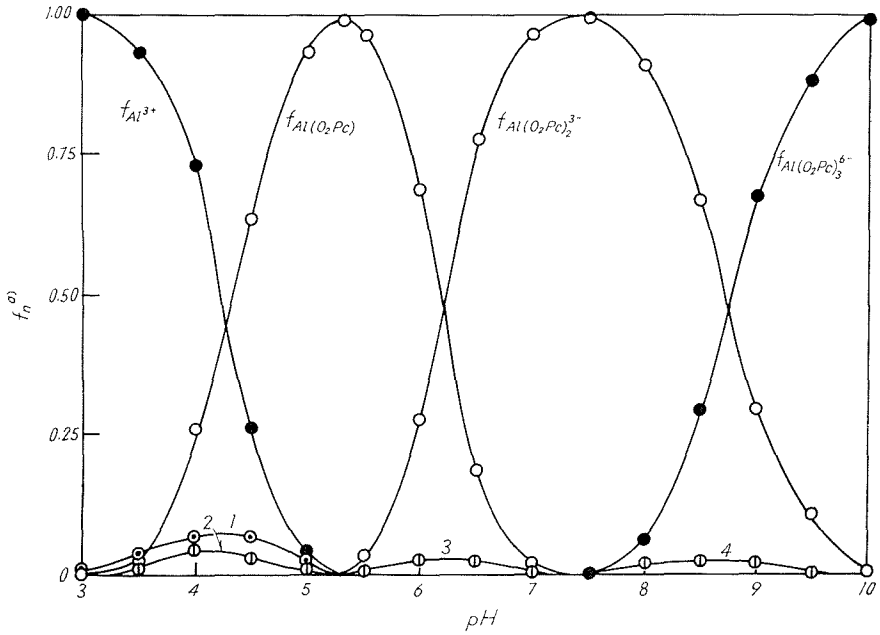


Fig. 8. Equilibrium diagram for the aluminum complexes in solution containing 4.0×10^{-5} mol/ℓ of Al, 4.0×10^{-4} mol/ℓ of PCS and 0.1 N KNO_3 at 25C°.

1 : $f_{Al(OH)^{2+}}$, 2 : $f_{AlO(OH)Pc^{+}}$, 3 : $f_{Al(O_2Pc)O(OH)Pc^{2-}}$, 4 : $f_{Al(O_2Pc)_2O(OH)Pc^{5-}}$;
a) Molar fraction of aluminum species in solution.

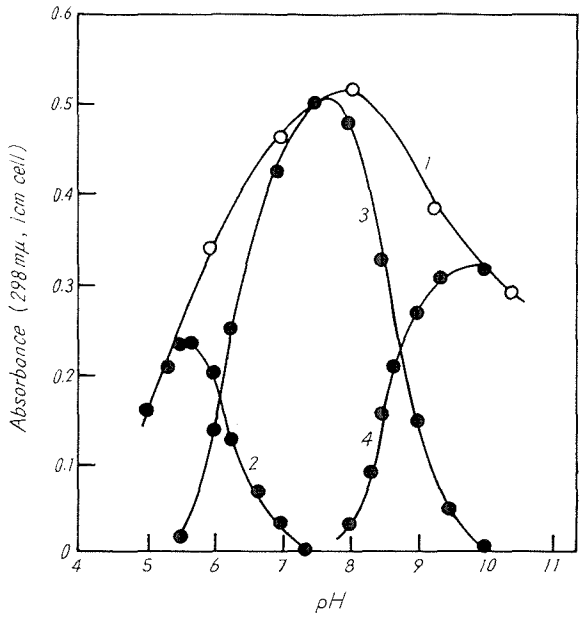
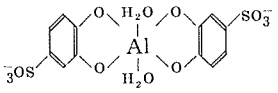


Fig. 9. Effect of pH on the absorbance of PCS-aluminum complexes.

1 : Total absorbance : As_T from (Fig. 3 curve 1); 2 : $As_1 = E_1[Al(O_2Pc)] \fallingdotseq As_T - As_3$ (at $pH < 7.4$); 3 : $As_2 = E_2[Al(O_2Pc)_2^{3-}] = As_T$ (at pH 7.4)$\times f_{Al(O_2Pc)_2^{3-}}$; 4 : $As_3 = E_3[Al(O_2Pc)_3^{6-}] \fallingdotseq As_T - As_2$ (at $pH > 7.4$); $[Al]_T = 4.0\times10^{-5}$ mol/ℓ ; $[O_2Pc^{3-}]_T = 4.0\times10^{-4}$ mol/ℓ.

吸光度を $Al(O_2Pc)_2^{3-}$ 錯体だけによるものとし，この吸光度の値と Fig. 8 の $f_{Al(O_2Pc)_2^{3-}}$ の値とから，ベールの法則に基づいて，各 pH における $Al(O_2Pc)_2^{3-}$ 錯体による吸光度を計算した (Fig. 9 曲線 3)。また，Fig. 9 曲線 1 と曲線 3 の差引きにより，曲線 2 および曲線 4 を得た。

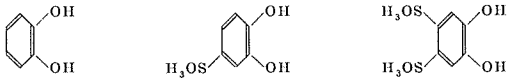
Fig. 8 曲線 1～4 から明らかなように，アルミニウムイオンの加水分解生成物および酸性錯体の存在割合は小さい。したがって，吸光度に対するこれらの錯体の寄与を無視できるものとすれば，Fig. 9 曲線 2 および 4 は，それぞれ，$Al(O_2Pc)$ 錯体および $Al(O_2Pc)_3^{6-}$ 錯体の吸光度と pH との関係を示すものである。Fig. 8 と Fig. 9 とを比較すると，両者の相当成分の挙動はよく対応している。したがって，波長 298 mμ における吸光度と pH との関係 (Fig. 9 曲線 1) は，pH の変化にともなう PCS-アルミニウム錯体の存在割合の変化によるものであるとして，定量的に説明することができる。以上の Fig. 8 および Fig. 9 の検討によって，前報[11] においてアルミニウム紫外部吸光光度定量に使用した錯体は，Al : PCS＝1 : 2 モル比の錯体 (分子吸光係数 1.25×10^4),



であることが確認された。

4·4　カテコールスルホン酸誘導体の錯形成能力に対するスルホン酸基の影響

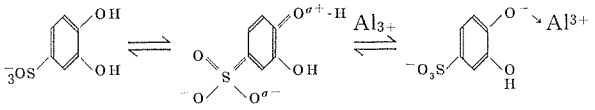
カテコール (I)，PCS (II) およびチロン (III) の 1，2 位置の 2 個の水酸基の錯形成能力に対するスルホン酸基の影響について考察する。



I.　　II.　　III.

酸位子の錯形成能力は配位子の塩基としての強さと密接な関係があることが知られている。この関係は，錯形成反応が配位子 (ルイス塩基) と金属イオン (ルイス酸) との反応であると言う見方からすれば，一般的傾向としては当然考えられることである。したがって，カテコールに，電子吸引用の置換基であるスルホン酸基を導入した場合には，フェノール性水酸基の電子密度の低下がおこり，その結果，その塩基としての強さの減少と錯形成能力の低下とが起こるものと予想される。カテコールおよびそのスルホン酸誘導体の酸解離定数およびそのアルミニウム錯体の安定度定数を Table 4 に示す。

各配位子の 1 個目の水酸基の解離に関しては，Table 4 の $pK_{1,2}^{H}$ の値は，カテコール＞PCS＞チロンの順に減少し，スルホン酸基の数の増につれて塩基としての強さは減少している。この結果は上述の一般的傾向によく一致する。スルホン基導入の効果をベンゼン核の共鳴構造から考えると，次式のようになり，スルホン酸基に対して P-位置の水酸基の電子密度を低下させ，その酸としての強さを増大させる。



(47)

カテコールおよび対称な位置に2個のスルホン基をもつチロンにおいては，二つのフェノール性水酸基の電子密度は等しい。これに対して，PCSの場合には，(47)式のように，2個の水酸基の間に電子密度の差を生ずると考えられる。チロン-アルミニウム錯体については，一方の水酸基だけが解離してアルミニウムと結合した酸性錯体は，酸性pH領域における1:1錯体にだけ存在したのに対し，PCS-アルミニウム錯体においては (Fig. 8)，1:1から1:2錯体までの総べての段階の酸性錯体の存在が確認された。この結果は，(47)式のモデルが妥当であることを示すものである。

一方，2個目の水酸基の解離に関しては，その定数 pK_1^H の値は，カテコール<PCS<チロンの順に増大し (Table 4)，先に述べた一般的傾向とは全く逆の順序となった。また，アルミニウム錯体の安定度定数の値もPCS<チロンであり，pK_1^H と同様，先の予想とは反対である。この種の現象は，二，三の遷移金属イオンとカテコール誘導体との間の錯形成反応に関する村上らの研究[16]においても見られ，本報の結果ともよく対応する。

pK_1^H の値と安定度定数の値とは平行的な関係にある (Table 4)。この結果からは，キレート環の安定性と関連して，分子内水素結合の安定性と安定度定数とがよく対応しそうに思われる。しかし，村上ら[15]の赤外線吸収スペクトル (分子内水素結合) のデータは，必らずしもこれと対応しない。

電子吸引性の基を導入することによって，他の官能基の錯形成能力が増大する現象は，以上の考察からも明らかなように，簡単なモデルによっては説明が困難である。今後さらに別の方法を用いて研究しなければならない。

5. 総　　括

カテコール-4-スルホン酸 (PCS)-アルミニウム錯体の生成平衡を，吸光光度法と電位差滴定法とによって研究した。PCSは，アルコール性溶媒中でのアルミニウムイオンの溶存状態 (単核錯体，多核錯体) を分析するための発色試薬として，極めて有用な化合物である[11]。

PCS錯体の組成は，pH 4.5～6.0で1:1，pH 6.5～8.5で1:2，pH 9以上では1:3であり，その安定度定数は，それぞれ，$\log K_1 = 16.5$, $\log K_2 = 12.8$, $\log K_3 = 8.19$ (25.0±0.1°C, 0.1 N 硝酸カリウム) である。また，酸性錯体も存在し，その酸解離定数は，$pK^H_{AlO(OH)Pc^+} = 3.24$, $pK^H_{Al(O_2Pc)O(OH)Pc^{2-}} = 4.94$, $pK^H_{Al(O_2Pc)_2O(OH)Pc^{5-}} = 7.53$ である。

以上の諸定数を用いて計算した各錯体の分布曲線 (モル分率～pH曲線) と吸光度～pHとを比較し，吸光光度法による結果と電位差法による結果とがよく一致することを確かめた。また，両者の結果の比較により，1) 1:1錯体および1:2錯体は，波長255 mμ と298 mμ とに吸

収極大をもち，1:3 錯体は 305 mμ に吸収極大をもつこと，2) これらの錯体の中で，1:2 錯体の分子吸光係数が最大であり，1.25×10^4 であること，3) 前報[11]においてアルミニウムイオンの吸光光度定量に利用した錯体は 1:2 錯体であることが明らかとなった。

カテコール誘導体のフェノール性水酸基の錯形成能力に対するスルホン酸基の影響について検討し，PCS を配位子とした場合に，高次錯体にまで酸性錯体が存在する原因について論じた。

文　献

1) G. Den K, L. Bauer: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **267**, 89 (1951).
2) C. Brosset, G. Biedermann, L. G. Sillén: *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1917 (1954).
3) 田部日出雄: 薬学誌, **74**, 866 (1954).
4) E. Matijevič, K. G. Mathai, R. H. Ottewill, M. Kerker: *J. Phys. Chem.*, **65**, 826 (1961).
5) C. R. Frink, M. Peech: *Inorg. Chem.*, **2**, 473 (1963).
6) J. Aveston: *J. Chem. Soc.*, 4438 (1965).
7) 四ツ柳隆夫・後藤克己・永山政一: 日化, **88**, 1282 (1967).
8) T. Okura, K. Goto, T. Yotsuyanagi: *Anal. Chem.*, **34**, 581 (1962).
9) 永山政一・後藤克己・四ツ柳隆夫: 北大工学部研究報告, No. 41, 495 (1964).
10) 後藤克己・四ツ柳隆夫: 日化, **89**, 49 (1968).
11) 四ツ柳隆夫・工藤保男・青村和夫: 分析化学, **18**, 619 (1969).
12) R. Nasanen: *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1308 (1957).
13) J. N. Rây, M. L. Dey: *J. Chem. Soc.*, 1407 (1920).
14) R. Pribil, V. Vesely: *Talanta*, **9**, 23 (1962).
15) Y. Murakami, K. Nakamura, M. Kokunaga: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 669 (1963).
16) R. K. Schofield, A. W. Taylor: *J. Chem. Soc.*, 4445 (1954).
17) C. F. Timberlake: *J. Chem. Soc.*, 4987 (1957).
18) G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg: *Helv. Chim. Acta.*, **51**, 1412 (1954).