N-(2-ベンゾチアゾリル)-*N'*-(4-フェニルスルホン酸)- *C*-フェニルホルマザンと金属イオンとの反応*

松島 忠久, 川瀬 晃**

(1971 年 5 月 31 日受理)

標記の水溶性ホルマザンを合成し, これの水溶液中での酸解離定数, 種々の金属イオンとの呈色反応, 金属錯体の安定度定数などをさきに報告した水溶性ホルマザン PPFS およびその他のホルマザン化合物の諸性質と比較しながら検討した. 酸解離定数は $pK_{a2}=1.63$, $pK_{a3}=8.25$ (30°C) であった.

錯体の組成は金属イオン過剰, 試薬過剰いずれの場合も亜鉛, 銀, カドミウムおよび水銀に対しては 1:1, コバルト, ニッケルに対しては 1:2 であった. 銅のみは試薬過剰でかつ $\text{pH}>8.5$ のときに 1:2 その他の条件の場合は 1:1 であった. コバルト錯体には 2 価のコバルトによるものと 3 価のコバルトによるものの 2 種類が存在し 2 価コバルト錯体は時間の経過とともに 3 価コバルト錯体に変化する. これらの錯体の安定度定数は $\log K_{\text{NiA}_2}^{\text{A}}=18.04$, $\log K_{\text{CuA}}^{\text{A}}=9.33$, $\log K_{\text{CuA}_2}^{\text{A}}=9.05$, $\log K_{\text{ZnA}}^{\text{A}}=5.20$, $\log K_{\text{AgA}}^{\text{A}}=9.27$, $\log K_{\text{CdA}}^{\text{A}}=4.04$, $\log K_{\text{HgA}}^{\text{A}}=9.26$, $\log K_{\text{Co(II)A}_2}^{\text{A}}=23.22$, $\log K_{\text{Co(III)A}_2}^{\text{A}}=18.26$ (30°C , $\mu=0.1$) であった.

また銅を EDTA で滴定する際の金属指示薬としての応用について検討を行なった.

1 緒 言

水溶性ホルマザン化合物に関する研究の一環として *N*-(2-ベンゾチアゾリル)-*N'*-(4-フェニルスルホン酸)-*C*-フェニルホルマザン (以下 BTPFS と略記) を合成した. この BTPFS の諸性質をスルホン酸基のない水に不溶性の BTPF^{1,2)} および前報の PPFS³⁾ との構造的な差, すなわちスルホン酸基の有無とヘテロ環の相違に注目しながら比較検討を行なった.

2 試薬および装置

試薬溶液: 3 の方法で合成した BTPFS を水に溶解して 10^{-3} または 10^{-4}M とした.

標準金属溶液: 前報³⁾で述べたそれぞれの金属の過塩素酸塩を用いた. 銀イオン溶液のみは硝酸銀 (小宗化学製, 特級) を用いて調製した.

緩衝溶液: $\text{pH}<2$ では塩酸または過塩素酸, $\text{pH} 2\sim 7$ では 0.4M 酢酸- 0.4M 酢酸ナトリウム溶液, $\text{pH} 7\sim 12$ では 0.2M ホウ酸ナトリウム- 0.2M 水酸化ナトリウム溶液あるいは 0.2M アンモニア- 0.2M 塩化アンモニウム溶液を用いた.

光度計: ケリー 14 型分光光度計.

pH メーター: 電気化学計器製 HG-1 型.

なお水はいずれも脱イオン水を石英製の 2 段蒸留装置で蒸留したものを使用した.

諸定数の計算には小型電子計算機 (NEAC-3100) を用いた.

3 BTPFS の合成

2-ヒドラジノベンゾチアゾール 3.4 g とベンズアルデ

* ホルマザンの分析化学的研究 (第 3 報). 前報は松島忠久, 川瀬 晃: 本誌, **20**, 156 (1971)

** 金属材料技術研究所: 東京都目黒区中目黒 2 丁目

ヒド 2.2 g をそれぞれジオキサンに溶解し, 混合するとベンズアルデヒド-2-ヒドラジノベンゾチアゾールが析出する. 精製せずこれをエタノールに溶解する. 一方スルファニル酸 3.5 g を常法によりジアゾ化し, これを強アルカリ性を保つようにして 5°C 以下で上記溶液とカップリング反応を行なわせる. 1 夜冷所に保存したのち, 酢酸で微酸性とし塩化ナトリウムで塩析を行なう. 暗緑色の微細結晶が析出する. ろ別し熱メタノール溶液より精製する. 収量 1.6 g (収率 19%). BTPFS は黒紫色の針状結晶である. 銅を用いての光度滴定によるとナトリウム塩として 98.7% の純度を示した. この化合物はスルホン酸基を持つため融点の測定は行なわなかった.

4 BTPFS の性質

BTPFS は PPFS 同様, 水, エタノールおよびジオキサンには可溶であるが, 水に対する溶解度は PPFS よりかなり小さく, ほぼ $10^{-4}M$ と思われる. ベンゼン, クロロホルム, 四塩化炭素には難溶である.

さきに報告した PPFS は水中の溶存酸素により徐々に分解され, それを防ぐためには窒素ガスを吹き込むなどして脱酸素をした水を用いなければならなかったが, この BTPFS はそのようなことはなく, 通常の脱イオン水中で少なくとも 1 か月は安定である. BTPFS の水溶液は酸性で黄色, 中性付近でかっ色, アルカリ性で赤紫色であり 2 段に解離していることがわかる. 種々の pH で測定した吸収スペクトルを Fig. 1 に示す.

Fig. 1 Absorption spectra of BTPFS in water
1: pH < 1.4; 2: pH 3.1~6.9; 3: pH > 9.0; [BTPFS]
= $5 \times 10^{-4}M$; 5 cm cell

また Table I に吸収極大波長とモル吸光係数とを示す.

Table I Absorption characteristics of BTPFS in water

pH	<1.4	3.1~6.9	9.0<
$\lambda_{\max}$ (nm)	390	450	524
log ϵ	4.06	4.13	4.59

水溶液中での酸解離定数を吸光光度法により求めた. 硝酸カリウムでイオン強度を 0.1 とし, 温度は 30°C で測定した. その結果, $pK_{a2} = 1.63 \pm 0.07$ (450 nm), $pK_{a3} = 8.25 \pm 0.24$ (524 nm) であった. なお $-SO_3Na \rightleftharpoons -SO_3^- + Na^+$ の解離定数を K_{a1} とした. これらの値は BTPF の水-ジオキサン混合溶媒中での酸解離定数から水 100% の場合に外そうした値, $pK_{a1} = 1.55$ および $pK_{a2} = 8.59$ とほぼ同じであり, 一方 PPFS の $pK_{a2} = 4.48$, $pK_{a3} = 11.83$ と比較するとそれぞれ pK_a 単位で 3~4 小さくなっており, 生成定数が小さくなることが予想される.

5 金属イオンとの反応

5.1 呈色反応

BTPFS 水溶液に各種の金属イオン溶液をほぼ等モル量加え呈色反応の様子を観察した. この際反応のおそいもの, 鋭敏でないものについては酢酸ナトリウム溶液を少量加えて反応を促進させた. この結果 BTPFS と著しい呈色反応を示したのは Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} であったので, これらのものについて検討を進めた. 反応はコバルトを除きいずれも常温で 5~15 分で完結し, 生成した錯体はすべて水溶性であり, 少なくとも 1 日は安定である. コバルトは後述するように $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$ へ変化し, それに対応して錯体生成に時間がかかっている. ここで BTPFS が銀, 水銀イオンと著しい呈色反応を示すことは PPFS には見られなかったことであるが, ホルマザンの一般的性質として銀イオンと反応するという報告もある.

5.2 錯体の吸収スペクトルと生成する pH 範囲

錯体の吸収スペクトルおよびその生成する pH 範囲を金属イオンが BTPFS の 100 倍量および BTPFS が金属イオンの 10 倍量存在する条件で調べた. なお pH 測定の際, 銀および水銀イオンを含む溶液では比較電極よりの塩化カリウムの流出により塩化物が生成してしまう. このような場合そのような反応を避けるためにダブ

ルジャンクション型などを用いるべきであるが、水-ジ
オキサン混合溶媒などに使用したときにトラブルが少ない
こと、応答性が良好であることなどからスリーブ型を用
いているが、この比較電極は 30 分までは毎分約 1.07×10^{-2} mg の塩素イオンが流出する。pH の測定は錯体
の吸光度測定のものに行なったが、表示は電極そう入後
1~2 分でいずれも安定し、時間をかけても変化しなかつたので pH 測定にこの程度の塩素イオン流出量は影響
を与えないものと判断した。

金属イオン過剰の場合のスペクトル、生成する pH 範
囲はそれぞれ Fig. 2, 3 のとおりである。

これらの吸収スペクトルは pH を変化させても変わら
ず、錯体の組成が同一であることを示している。BTPFS
過剰の場合もさきに報告した方法⁵⁾で調べたが、銅錯体
以外は金属イオン過剰の場合と同じスペクトルを示し
た。銅錯体は pH が高くなると後述するように、1:2
錯体が生成するため吸収極大波長は変わらず吸光度が増
加している。

コバルトは 2 価イオンで加えてあるが、Fig. 4 に示す
ように最初は吸収極大波長が 660 nm にあるが、時間の
経過とともに 660 nm の吸収が減り 725 nm に新たな吸
収が現われはじめ、約 80 分後には 725 nm の吸収のみ
となる。この 725 nm にある吸収は他の金属錯体と同様
少なくとも 1 日は安定である。使用する諸溶液からあ
らかじめ酸素を除いておけば 660 nm に現われる吸収は
3~4 時間変化しないが、密せんにしておいても 1 夜放置
すると 725 nm の吸収のみとなってしまう。過ヨウ素酸

Fig. 2 Absorption spectra of chelates in water

1: Ni-BTPFS; 2: Cu-; 3: Zn-; 4: Ag-; 5: Cd-;
6: Hg-; $[M] = 4 \times 10^{-3} M$; $[BTPFS] = 4 \times 10^{-5} M$;
1 cm cell; Concentration of Ni-chelate is half of
others

Fig. 3 pH~absorbance of chelates in water

1: Co(III)-BTPFS; 2: Ni-; 3: Cu-; 4: Zn-; 5:
Ag-; 6: Cd-; 7: Hg-; Condition of experiment:
Same as in Fig. 2

Fig. 4 Change in spectrum of cobalt-chelate

を加えて反応させると 660 nm には吸収が現われずに最
初から 725 nm にのみ吸収が現われる。このことから
660 nm の吸収はコバルト(II) 錯体によるもの、725 nm
にある吸収はコバルト(III) 錯体によるものと考えられ
る。コバルト-BTPFS 錯体が存在する pH 範囲は Table
II に示すように金属イオン過剰、BTPFS 過剰いずれの
場合もほとんど変わらない。

5.3 錯体の組成

金属イオン過剰、BTPFS 過剰それぞれの場合の 錯体

の組成をモル比法, 連続変化法および複製法により検討した. 亜鉛, 銀, カドミウム, 水銀錯体は金属イオン過剰, リガンド過剰いずれの場合も pH に関係せず 1:1 (金属:リガンド) であり, コバルト, ニッケル 錯体は常に 1:2 であった. 銅錯体はリガンド過剰でかつ pH > 8.5 で 1:2, その他の条件のときは 1:1 であった.

これらの錯体の存在 pH 範囲, 組成, 吸収極大波長およびそのモル吸光係数を Table II に示した. 錯体生成により吸収極大波長が少ないものでも 60 nm, 多いものでは 270 nm もシフトしていることがわかる.

Table II Characteristics of chelates

	pH range of existence†	Ratio (M:A)	$\lambda_{\max}$ (nm)	log ϵ
Co ²⁺	$\begin{cases} 2 \sim 8.5 \\ 2 \sim 11.5 \end{cases}$	1:2	660	4.34
Co ³⁺	$\begin{cases} 3 \sim 8.5 \\ 3 \sim 11.5 \end{cases}$	1:2	725	4.17
Ni ²⁺	$\begin{cases} 2 \sim 9 \\ 2 \sim 10 \end{cases}$	1:2	630	1.62
Cu ²⁺	$\begin{cases} 1 \sim 7.5 \\ 2 \sim 8 \end{cases}$	1:1	650	4.35
	$\begin{cases} 8.5 \sim 12 \end{cases}$	1:2	650	4.95
Zn ²⁺	$\begin{cases} 4 \sim 7.5 \\ 4 \sim 9 \end{cases}$	1:1	610	3.89
Ag ⁺	$\begin{cases} 2 \sim 12 \\ 3 \sim 9 \end{cases}$	1:1	510	4.24
Cd ²⁺	$\begin{cases} 5 \sim 9 \\ 5 \sim 10 \end{cases}$	1:1	660	3.97
Hg ²⁺	$\begin{cases} 1.5 \sim 4 \\ 2.5 \sim 4 \end{cases}$	1:1	510	4.34

† Upper column: [M] = $4 \times 10^{-3} M$, [A] = $4 \times 10^{-5} M$; Lower column: [A] = $4 \times 10^{-5} M$, [M] = $4 \times 10^{-5} M$

5.4 錯体の安定度定数

これらの錯体の安定度定数を吸光光度法で求め, Table III に示すような結果を得た.

Table III Stability constants of chelates

	log K_{MA}^A	log $K_{MA_2}^A$	log $K_{MA_2}^{2A}$
Ni ²⁺	—	—	18.04 ± 0.18
Cu ²⁺	9.33 ± 0.04	9.05 ± 0.17	18.38 ± 0.18
Zn ²⁺	5.20 ± 0.04	—	—
Ag ⁺	9.27 ± 0.21	—	—
Cd ²⁺	4.04 ± 0.12	—	—
Hg ²⁺	9.26 ± 0.11	—	—

30°C; $\mu = 0.1$ (KNO₃); Cu-BTPF log $K_{MA}^A = 10.51$; Cu-PPFS log $K_{MA}^A = 15.50$; Ni-BTPF log $K_{MA}^A = 9.10$; Ni-PPFS log $K_{MA}^A = 11.75$

コバルト錯体については log $K_{MA_2}^{2A} = 23.22 \pm 0.65$ {コバルト(II)}, log $K_{MA_2}^{2A} = 18.26 \pm 0.34$ {コバルト(III)}を得たが 5.2 に述べたようにコバルト(II) 錯体はコバルト(III) 錯体へ変化するため誤差が大きいのみでな

く, 定数値そのものも大きすぎ疑問を残している.

BTPF のニッケル, 銅錯体はいずれも水に不溶性で, かつともに 1:1 錯体であるが, その安定度定数をききに BTPF の酸解離定数の際と同様に水 100% の場合に外そうした値 (Table III の欄外) と BTPFS-金属錯体の安定度定数とを比較すると (BTPFS ニッケル錯体は 1:2 の結合比であるが $K_{MA}^A \geq K_{MA_2}^A$ より log $K_{MA}^A = 10$ とあらい推定をして) いずれの場合も BTPFS 錯体は BTPS 錯体とほぼ同じくらい, 一方 PPFS 錯体と比較すると BTPFS 錯体はいずれもかなり低くなっていることがわかる.

6 金属指示薬としての応用

ヘテロ環の異なる PPFS との比較のため BTPFS の光度滴定の際の金属指示薬としての挙動を調べた. 中川ら⁹⁾の方法により銅を EDTA で滴定する場合について, 各 pH での滴定曲線および指示薬の変色率 ϕ の関係をみると Fig. 5 のようになり pH=8 では最初から変色してしまうことが予想される.

また滴定率 α と変色率との関係は Fig. 6 (a) のようになり, これからも同じことが予想される. 実際には Fig. 6 (b) のようになり pH 4~7 で青から黄への明りような変色が認められた. pH 3 および 8 では変色するが, 変色率 0.5 での誤差が数%に達してしまう. なおこ

Fig. 5 Titration curves and indicator transition

[Cu] = $10^{-3} M$; [BTPFS] = $10^{-5} M$; [EDTA] = $10^{-2} M$; [CH₃COOH] + [CH₃COONa] = 0.4 M or [NH₃] + [NH₄Cl] = 0.2 M

Fig. 6 Indicator transition of the titration of copper using BTPFS as indicator

(a) Calculated; (b) Observed; 1: pH 3.16; 2: pH 4.20; 3: pH 5.06; 4: pH 5.91; 5: pH 6.67; 6: pH 8.07

の計算では銅のアセタート錯体、アンミン錯体およびヒドロキソ錯体についても考慮してある。pH=8での実験結果が予想と異なり変色率が小さくなっているのは $pK_{a3}=8.25$ に近いので BTPFS 自身が変色し 650 nm では見かけ上の変色が小さく観測されるものと考えられる。

このように BTPFS も PPFS 同様、光度滴定の際の指示薬として応用が可能であるが、PPFS と比較して酸解離定数が低いほうへずれていること、およびこの実験

例の銅錯体からもわかるように安定度定数が小さいことなどからやや使いにくいものと考えられる。

7 結 言

水に不溶性のホルマザンにスルホン酸基を導入して水溶性にした場合、その酸解離定数、金属イオンとの反応性および錯体の安定度定数などはもとの不溶性のホルマザンとほとんど変わらない。一方、スルホン酸基を導入した水溶性のホルマザンもヘテロ環が違えば上記の諸性質は大きな影響を受ける。しかしいずれの場合も金属イオンに対する選択性、高感度というホルマザン化合物の特性は保たれているので、合成の際に水溶性であるがため分離、精製がやや困難で収率の低下をまねいていること、あるいは高感度であるため水中の溶存酸素などを含めた不純物をかなり注意して除かねばならない、などの取り扱い上の不利を考慮に入れてもそれぞれ特定の金属イオンに対しての利用価値の高い化合物であると考えている。

(1970 年 10 月、本会第 19 年会において発表)

文 献

- 1) 川瀬 晃：本誌，**16**，1364 (1967)。
- 2) 清川政義，川瀬 晃：本会第 19 年会講演要旨集，p. B253 (1970)。
- 3) 松島忠久，川瀬 晃：本誌，**20**，156 (1971)。
- 4) A. W. Nineham: *Chem. Revs.*, **55**, 355 (1955)。
- 5) 川瀬 晃：本誌，**12**，714 (1963)。
- 6) 日本化学会編：“実験化学講座”，続 7 巻，p. 20, 86 (1966)，(丸善)。
和田弘子，中川元吉：日化，**85**，549 (1964)。

☆

Reactions of *N*-(2-benzothiazolyl)-*N'*-(4-phenyl-sulfonic acid)-*C*-phenylformazan with metal ions.

Tadahisa MATSUSHIMA and Akira KAWASE (National Research Institute for Metals, Meguro-ku, Tokyo)

A formazan containing sulfonic acid which increases the solubility in water was synthesized. The chemical properties of this compound such as the reactivity with protons of metal ions and the stability of complexes were determined and the results were compared with those of other previously reported formazans which are water soluble or insoluble.

This compound can be synthesized rather easily as follows. Dioxan solution of 2-hydrazinobenzothiazole and benzaldehyde are mixed and the resulted crude product is coupled with diazotized sulfanilic acid and crystals of dark violet needles are obtained from hot methanol. The yield is, however, somewhat lower on account of the relatively high solubility of this compound in water.

This compound was stable in water at least for one month. The acid dissociation constants were determined to be $pK_{a2}=1.63\pm0.07$, $pK_{a3}=8.25\pm0.24$

at 30°C.

This compound reacts with copper, zinc, cadmium, cobalt, nickel, mercury and silver. The composition of the complexes were investigated by the continuous variation method, the molar ratio method and the duplicate method. The composition found was 1 to 1 in the copper, zinc, cadmium, mercury and silver complexes and 1 to 2 in the cobalt and nickel complexes on either conditions, in an excess of metal ions or in an excess of formazan. Copper also formed 1 to 2 complex at $\text{pH} > 8.5$ in an excess of formazan. Two kinds of cobalt complexes were found; an unstable complex of bivalent cobalt altered completely after about 80 minutes to another stable complex in which the cobalt is trivalent (Fig. 4).

The properties of the complexes were shown in Table II. The stability constants were determined by spectrophotometry and given in Table III.

From the results of previous work and present work, it was concluded on the properties of formazans and their metal complexes that even when a sulfonic acid is introduced into water insoluble formazan in order to increase the solubility in water, no remarkable changes in the properties are caused. On the other hand, when the heterocyclic ring is replaced with other ones, the properties are changed remarkably.

This compound was applied as a metal indicator for the photometric titration of copper with EDTA.

(Received May 31, 1971)

2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒドチオセミカルバゾン によるガリウムのけい光定量

加藤 春美, 坂 憲和, 河合 聡, 大野 武男*

(1971 年 5 月 31 日受理)

2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒドチオセミカルバゾンはガリウムイオンと 特異的なけい光性 キレート を形成し, キレートの励起およびけい光スペクトルの中心波長はそれぞれ 412 $\text{m}\mu$ および 472 $\text{m}\mu$ にある. 溶媒は 35% ジメチルホルムアミド溶液が最もよく, また緩衝液としては pH 3.2 の 0.2M 酢酸-酢酸ナトリウム溶液を選んだ. 検量線は 0.1 μmol 以下のガリウムに対して直線を示す. 本法はアルミニウムの影響を受けない点ですぐれているが, 銅, クロム, ニッケル, スズは負の誤差を示し, これらはあらかじめ分離しておく必要がある.

1 緒 言

ガリウムのけい光定量法として, すでに種々の方法が報告されているが^{1)~14)}, ガリウムと 特異的に 反応するけい光性試薬は 知られていない. 著者らは 2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒドチオセミカルバゾン (I, HNT と略記) がガリウムと特異的にけい光性キレート を形成することを見いだしたので, その定量条件の検討を行った.

2 試薬および装置

2.1 試 薬

ガリウム 標準溶液: 硝酸ガリウム $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 800 mg を水に溶解し, 硝酸 1 滴を加えて 100 ml とし, さらに水で 100 倍に希釈した ($2 \times 10^{-4}M$).

HNT 溶液: HNT 24.5 mg を *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) に溶解して 25 ml とした ($4 \times 10^{-3}M$).

HNT の合成: 2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒドとチオセミカルバジド塩酸塩のメタノール溶液を 1:1 のモル比で加え 1 時間還流加熱し, 冷後エタノールから再結晶, mp 245°C, anal. calcd. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{S}$: C, 58.75; H, 4.52. found: C, 58.94; H, 4.62.

緩衝液: pH 3.2 の 0.2M 酢酸-酢酸ナトリウム溶液.

2.2 装 置

けい光スペクトルの測定には 島津 Spectrofluoropho-

* 岐阜薬科大学: 岐阜市三田洞