N-8-キノリル-5-ブロモサリチリデンイミンによる 銅の吸光光度定量

甲木 和子, 飯盛 喜代春*

(1973 年 6 月 11 日受理)

本試薬は 8-アミノキノリンと 5-プロモサリチルアルデヒドから簡単に合成され、水には難溶であるが、銅(II)とは鋭敏に反応して、黄緑色水溶性の錯体を生成する。従来の試薬よりすぐれた点は、生成した錯体が水溶性であるため、操作が簡単で、精度よく迅速に銅を定量できることである。銅(II)の試料溶液の pH を 1.5~2.1 に調整したのち、本試薬のアルコール溶液を加え、室温でときどきかき混ぜながら 20~30 分放置すると銅錯体が定量的に生成する。水で一定量にして、波長 435 nm における銅錯体の吸光度を測定し、銅の量を求めることができる。検量線は銅として 0.65~1.30 mg/l の範囲で原点を通る直線となる。

1 緒 言

銅(II)の分離定量試薬として、種々の Schiff 塩基を合成して検討してきたが、多くの場合銅錯体が水や有機溶媒に難溶なため、特異性はあっても定量操作が複雑で、時間もかかる。これらの欠点を解消するため種々検討し、その結果についてはすでに報告¹⁾した。本報では新しく合成した N-8-キノリル-5-プロモサリチリデンイミンを用いる銅(II)の定量法について検討したところ、満足な結果が得られた。本試薬は水に難溶であるが、アルコール溶液は淡とう色であり、銅錯体は 435 nm で極大吸収を示し安定であることを認めた。共存イオンのなかでニッケル、コバルト(II)は妨害するが、銅(II)の 1/10 量以下であればよい。また、鉄(III)の妨害は大きいのであらかじめ除去して定量すればよい。

2 試薬および装置

2.1 試薬の合成とその使用法

8-アミノキノリンの 2.8 g を 25 ml のアルコールに溶解させたものと、5-プロモサリチルアルデヒドの 2.1 g を 25 ml のアルコールに溶解させたものを混ぜ合わせてじゅうぶんかき混ぜ、温浴上で 5~10 分間加熱したのち、急激に冷却すれば、赤とう色針状の結晶が析出する。アルコールより再結晶して精製する。mp 111.2°C。本試薬は、

のような構造をしているものと考えられ、分子式として $C_{16}H_{11}ON_2Br$ と推定される。これについて元素分析して得られた結果は次のとおりであった。

	炭素 %	水素 %	窒素 %
理論値	58.74	3.39	8.56
実測値 (1)	58.69	3.33	8.53
(2)	58.89	3.31	8.53

本試薬は水に難溶であるが、アルコールには可溶である。実際定量操作で試薬を使用するときは $10^{-3}M$ のアルコール溶液とした。本試薬は水に溶けないが、本試薬のアルコール溶液を銅(II)の試料溶液に加えた場合、試薬の析出は認められない。これは試薬の濃度がきわめて低く、アルコール混合溶液となるためと思われる。

2.2 銅標準溶液

特級の硝酸銅(II)の結晶を水に溶かして、 $10^{-3}M$ の溶液とした。標定には EDTA 標準溶液を用い、キレート滴定法で行なった。

2.3 緩衝溶液

pH 1.0 以下は塩酸を用い、pH 1.0~4.0 までは 1N 塩酸と 1M 酢酸ナトリウムを混合して調製し、pH 3.5~7.0 までは 0.1M 酢酸と 0.1M 酢酸ナトリウムを混合して調製した緩衝溶液を用いた。

2.4 装置

日立分光光度計 101 型を使用し、吸光セルは角型の光路長 10 mm の水晶製を用いた。

3 分析方法

3.1 定量操作

50 ml のメスフラスコに、銅(II)試料溶液を銅とし

* 佐賀大学理工学部：佐賀県佐賀市本庄町 1

て 0.03~0.30 mg を含むように調製し, これに緩衝溶液 10 ml を加えて pH 1.5~2.1 とし, これに銅(II) の 2~5 倍量の本試薬のアルコール溶液 (2.1 に述べた調製法で得られた) を加えて, じゅうぶんかき混ぜて, 水を加えて 50 ml とした. 室温で 20~30 分間ときどきよく混合し放置したのち, 波長 435 nm における吸光度を測定し, これより銅の量を求めた. 対照液としては, 銅(II) を含まない水に, 上記とまったく同様な操作を行なったものを用いた.

3.2 検量線

銅(II) の試料溶液の種々の濃度のものを取り, 3.1 の定量操作に従って, おのおのの銅の量に対する吸光度を測定したところ, 検量線は, 銅(II) として 0.65~13.0 mg/l の範囲で原点を通る直線となった. また, この検量線から得られたモル吸光係数は 1×10^4 であった. 著者らが今までに報告²⁾ した Schiff 塩基の銅錯体の最も大きいモル吸光係数が 7.9×10^3 であるので, 本試薬の銅錯体はそれよりも大きな値である.

4 吸収曲線

銅(II), コバルト(II), ニッケルの各イオンを単独に含む試料溶液に, 本試薬のアルコール溶液を加えて, それぞれの金属錯体を生成させ, 発色した溶液の吸収曲線を測定した. また, 純水に本試薬のアルコール溶液を加えて同様な処理をした溶液についても吸収曲線を求め, Fig. 1 の結果を得た. ここで対照液としては上記の処理で加えられたアルコールと同量のアルコールを含む水を用いた.

Fig. 1 Absorption spectra of reagent and its metal complexes

A: Cu-complex; B: Ni-complex; C: Reagent; D: Co-complex; $[M] = 3 \times 10^{-5}$ mol; pH=6.0

Fig. 1 からわかるように, 極大吸収の波長は, 銅, コバルト, ニッケルの各錯体について, それぞれ, 435, 460, 450 nm であった. 試薬のみを含む溶液の吸収は 400~700 nm の範囲では非常に小さく, ほとんど認められないので, 銅錯体の吸光度測定には試薬の影響はないことがわかった.

5 実験条件の検討

5.1 錯体生成の時間による影響

銅(II) の試料溶液に, 本試薬を加えるとただちに発色し, Fig. 2 に示すとおり, 10 分後に発色は最大となり, 以後 5 時間は安定である. 実際定量にあたっては, 20~30 分後に測定を行なえばよい.

Fig. 2 Effect of standing time on Cu(II)-complex formation (Measured at 435 nm)

$[M] = 4 \times 10^{-5}$ mol; pH=2.0

5.2 錯体生成の反応温度による影響

銅(II) の試料溶液 および 本試薬のアルコール溶液をそれぞれ三角フラスコにとり, これらを 10~50°C の範囲の種々の温度に調整したのち, 混合し, さらにその温度に保ち, 約 30 分後に急冷し, 水を加えて一定量とした. それぞれの溶液の吸光度は測定した結果は, 反応温度を種々変えていっても, この範囲では一定の吸光度を示した. したがって, 温度により影響はなく, 定量にあたっては室温で行なった.

5.3 錯体生成の pH による影響

予備実験として, 種々の金属イオン, すなわち銅(II) と類似の反応をすると考えられるもの, 主として遷移金

Table I Reaction of metal ions and the reagent

Ion	Just after added		After 30 min		After 1 h		pH
	Precipitation	Color	Precipitation	Color	Precipitation	Color	
Co(II)	—	reddish orange	±	deeply a little	±	no change	5.4
Ni(II)	—	yellow	—	"	—	"	5.4
Fe(III)	+	brown	±	"	—	"	3.0
Mg(II)	—	non	—	"	—	"	5.8
Ba(II)	—	"	—	"	—	"	5.6
Mn(II)	—	yellowish brown	—	"	—	"	5.4
Cd(II)	—	yellow	—	"	—	"	5.4
Zn(II)	—	"	—	"	—	"	5.6
Hg(II)	—	non	+	"	+	"	5.6
Al(III)	—	yellow	—	"	—	"	3.4
Ca(II)	—	non	—	"	—	"	5.8
Cu(II)	—	yellowish green	—	"	—	"	4.0

属の各イオンについて、本試薬との反応を定性的に調べた。その結果を Table I に示した。ニッケル、コバルト(II)、アルミニウム、亜鉛、マンガン、カドミウム、鉄(III)の各イオンは本試薬と反応して発色し、水銀(II)は沈殿となった。カルシウム、バリウム、マンガンなどは反応しないことがわかった。

Table I の結果発色したコバルト、ニッケル、鉄(III)、亜鉛、マンガン、カドミウム、アルミニウムの各イオンを単独に含む試料に緩衝溶液を加えて、種々の pH に調整し、本試薬を加えて発色させ、おのおのの溶液について 435 nm の波長における吸光度を、種々の pH において測定して得られた結果を Fig. 3 に示した。

Fig. 3 Effect of pH on the complex formation (Measured at 435 nm)

—○— Cu-complex; —△— Co-complex; —●— Fe-complex; —□— Reagent; $[M] = 4 \times 10^{-5}$ mol; $[R] = 1 \times 10^{-3}$ mol

Fig. 3 より、銅(II)の場合には pH 0.5 から錯体の生成が認められ、pH 1.5 で発色は最大となり、pH 6.4 まではほぼ一定の吸光度が得られた。他の金属について

は pH 2.1 まではわずかに生成されるだけで、この pH の付近では銅(II)の定量に与える影響が最も少ないので、実際の測定にあたっては pH 1.5~2.1 の範囲で行なった。

5.4 試薬の添加量による影響

銅錯体を定量的に生成させるための試薬の添加量について検討した。銅(II)を一定量とり、試薬の添加量を種々変化させてそれぞれの場合の吸光度を測定し、Fig. 4 の結果を得た。

Fig. 4 Effect of the amounts of the reagent on the complex formation and determination of molar ratio of Cu-complex (Measured at 435 nm)

$[Cu] = 4 \times 10^{-5}$ mol; pH = 2.0

これから、試薬の添加量をモル比で銅の2倍量を加えると、銅錯体は定量的に生成することがわかった。さらに試薬の添加量を増していっても、吸光度は変わらず

定であり, 試薬を過剰加えても影響はないことがわかった。

6 錯体の組成

6.1 モル比法

Fig. 5 からわかるように, 試薬と銅のモル比は 2 : 1 である。

6.2 連続変化法

モル比法で得られた結果を確認するために, 連続変化法により, 生成した銅錯体の組成を検討した結果を Fig. 5 に示した。

Fig. 5 Determination of molar ratio of Cu-complex by the continuous variation (Measured at 435 nm)

pH=2.0; [Cu]+[R]= 3.6×10^{-4} mol

生成した銅錯体の組成はやはり, 試薬と銅とがモル比で 2 : 1 の組成であることが確認された。

7 共存イオンの影響

Table I で定性的に調べた結果, 本試薬と反応して, 銅(II) と共存した場合, 影響を与えると考えられるイオン, ニッケル, コバルト, アルミニウム, 亜鉛, マンガン, カドミウム, 鉄(III) について検討した結果を Table II に示した。

Table II からわかるように, ニッケル, コバルトはかなりの妨害をするが, 銅の 1/10 量までは, 約 4% の誤差で定量できる。カドミウムとマンガンは妨害が少なく, カドミウムは銅(II) と同量, マンガンでは銅(II) の 1/2 量までは, まったく妨害しない。亜鉛は銅(II)

Table II Effect of foreign ions (at pH 1.5~2.1, 435 nm)

Ion	Added as	Amount of ion added (mg/l)	Cu(II) taken (mg/l)	Cu(II) found (mg/l)	Error (mg)
Ni(II)	Nitrate	2.30	2.60	2.86	+0.26
		0.23	"	2.70	+0.10
Co(II)	"	2.40	"	2.86	+0.26
		0.24	"	2.68	+0.08
Al(III)	"	1.08	"	2.82	+0.22
		0.11	"	2.60	0.00
Zn(II)	"	2.61	"	2.83	+0.23
		0.26	"	2.60	0.00
Cd(II)	"	4.52	"	2.86	+0.26
		2.26	"	2.60	0.00
Mn(II)	"	2.20	"	2.94	+0.34
		1.10	"	2.60	0.00

の 1/10 の量, アルミニウムは銅(II) の 1/10 まではまったく妨害しない。鉄(III) は Fig. 3 からわかるように, 測定 pH の範囲では非常に大きく影響するので, あらかじめ除去しなければならない。

(1971 年 10 月, 分析化学創立
20 周年記念大会において講演)

文 献

- 1) 飯盛喜代春: 日化, **83**, 450 (1962).
飯盛喜代春: 同上, **87**, 570 (1966).
- 2) 飯盛喜代春, 飯盛和代: 同上, **88**, 1292 (1967).
飯盛喜代春, 飯盛和代: 本誌, **17**, 171 (1968).
飯盛喜代春: 同上, **19**, 344 (1970).

☆

The spectrophotometric determination of copper(II) by using *N*-8-quinolyl-5-bromosalicylideneimine. Kazuko KATUKI and Kiyoharu ISAGAI (Chemical Institute, Faculty of Science and Engineering, Saga University, 1, Honjo-machi, Saga-shi, Saga)

In an earlier paper dealing with the determination of copper(II) by using salicylaldehyde derivatives, it was shown that the reagent formed a chelate with copper(II) and its chelating reaction was completed quickly. Being insoluble in water, the copper complex was decomposed with heated hydrochloric acid and the absorbance of the decomposed compound was measured. Thus the copper(II) was indirectly determined. This method is very intricate and requires a long time.

N-8-quinolyl-5-bromosalicylideneimine is a condensation product of 5-bromosalicylaldehyde with 8-aminoquinoline. The reagent has a tridentate ligand and has been employed for the determination of copper(II) as its chelating reaction proceeded to completion rapidly. The complex is soluble in water and its solution is yellow-green. The absorption maximum of the reagent is different from that of the complex. The complex has shown an absorption maximum at 435 nm. The reagent solution did not show an absorbance in the range 350 nm~600 nm. The absorbance of a mixed solution of copper(II) and the reagent showed

a maximum after 20 min and its absorbance did not change at all for at least 5 h. The copper complex was hardly formed at pH 0.5, but the formation was completed at pH 1.5. Its absorbance showed a constant in the pH range 1.5~6.5. At pH 1.5 the absorbance of the nickel and cobalt(II) complexes showed inconsiderable value. Therefore, the effect of these ions are ignored.

The absorbance of the mixture solution of the copper(II) and the reagent was constant on adding the reagent as much as 2~5 times of copper(II) in molar ratio. The molar ratio of the copper(II) to the reagent is found to be 1:2 by the continuous variation.

The copper(II) was determined as follows: it was formed by adding alcoholic solution of the reagent

2~5 times as much as copper(II) in the sample solution adjusted to pH 1.5~2.1. After the mixture had stood for 20 to 30 min at room temperature, the absorbance of the solution was measured at 435 nm.

Beer's law was obeyed over the range from 0.65 mg/l to 13.0 mg/l of copper(II). The apparent molar absorption coefficient of the complex at 435 nm was $1 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

The effect of 6 diverse cations were examined. Among them, aluminum, nickel and cobalt(II) more than one-tenth of copper(II) and cadmium more than copper(II) interfered with the determination of copper(II)

(Received June 11, 1973)

スカンジウムと 5-オキシクロモンおよびその誘導体 とのけい光反応*

中村 基, 村田 旭**

(1973 年 6 月 28 日受理)

スカンジウムは 5-オキシクロモンおよびその誘導体と、各種有機溶媒に抽出可能な錯体を生成し、溶媒中で黄緑色の強いけい光を発する。5-オキシクロモンおよびその誘導体 11 種のスカンジウム錯体について、試薬の置換基の種類および位置が錯体のけい光特性に与える影響について検討した。その結果、2, 3 位にアルキル基を置換するとけい光強度が非常に大きくなるなど、既報のベリリウム錯体¹⁾の場合と同様の結果が得られた。スカンジウムのけい光光度定量用試薬としては 2-エチル-3-メチル誘導体がすぐれており、種々の定量条件を検討した結果、0.1~4.0 $\mu\text{g}/10 \text{ ml}$ のスカンジウムの定量が可能であった。なお、共存イオンの影響についても検討した。

1 緒 言

さきに、5-オキシクロモンおよびその誘導体とベリリウムとのけい光反応を検討し、試薬の置換基の種類と位置とが錯体のけい光特性に与える影響を明らかにするとともに、最適の試薬と考えられる 2-エチル-3-メチル誘導体によるベリリウムのけい光光度定量法についても報告した²⁾。これらの試薬はスカンジウムとも有機溶媒に抽出可能な錯体を生成し、ベリリウム錯体と同様に黄

緑色の強いけい光を発する。そこで、スカンジウムについて、5-オキシクロモンおよびその誘導体 11 種とのけい光反応を検討し、ベリリウム錯体の場合と比較するとともに、スカンジウムのけい光光度定量を試みた。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

スカンジウム溶液：酸化スカンジウム (99.9%, 小宗化学) 383.5 mg を過塩素酸に溶解し、水で 500 ml にうすめた。この溶液は 1 ml 中 0.5 mg のスカンジウムを含む。過塩素酸の濃度は 0.1M とした。使用のつど適当にうすめた。

クロモン溶液：実験に使用した 12 種のクロモンを Table I に一括表示した。これらは既報^{3)~5)}の方法で合

* オキシクロモン系化合物の分析用試薬としての検討 (第 11 報)。前報は伊東琢史, 村田 旭: 本誌, 20, 1422 (1971)

** 静岡大学工学部: 静岡県浜松市城北 3-5-1