(日本化学会誌, 1979, (4), p. 502~508)

水溶液における種々の銅(II)サリチル酸錯体の結晶化条件

(1978年10月24日受理)

吉村 芳武*・沖 久也**・土屋 亮吉***

すでに水溶液内反応でサリチル酸銅(II)の淡青色単量体錯体 $\text{Cu}(\text{Hsal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1] ($\text{sal} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{COO})$) および淡緑色錯体 $\text{Cu}(\text{sal})\text{H}_2\text{O}$ [3] は知られているが、その結晶化の条件はこれまで知られていなかった。本報では出発物質の混合溶液中における各濃度およびモル比、温度ならびに pH を変化させ、各錯体の水溶液中での結晶化の条件を明らかにした。このうちモル比の影響はみられなかったため、硫酸銅(II)とサリチル酸ナトリウムのモル比は 1:2 と固定し、pH は 3.6 において、硫酸銅(II)の各初濃度と各温度において結晶化する錯体種の種類を調べた。

まず 50°C 以下では硫酸銅(II)の濃度に関係なく錯体 [1] が析出し、50°C 以上、硫酸銅(II)の濃度 $0.13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上の濃度では [3] が得られた。また 50°C 以上、 $0.15 \sim 0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の高濃度においては、いまだ水溶液中から合成されていない青緑色二量体錯体 $\text{Cu}_2(\text{Hsal})_4$ [2] が [3] と混合析出した。さらに 50°C 以上、 $0.13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下の濃度では [3] と組成式は同じで色の異なる黄褐色錯体 [4] が得られた。錯体 [2] は水溶液から新しく合成されたものであり、[4] は新化合物である。

1 緒 言

さきに著者はフタル酸銅(II)錯体在水溶液中において結晶させる温度の違いにより異なる組成の錯体を得られることを報告している¹⁾。すなわち 60°C 以下では $\text{Cu}(\text{Hph})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{ph} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$) の単量体、60~79°C では $\text{Cu}(\text{ph})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の単量体が合成され、79°C 以上では無水和物の Cu_2ph_2 二量体が結晶してくることを見いだしている。

サリチル酸銅(II)錯体については水溶液内反応で淡青色単量体錯体 [1] および淡緑色錯体 [3] に関して以前から知られており^{2,3)}、またエタノール-水混合溶媒から得られた青緑色二量体錯体 $\text{Cu}_2(\text{Hsal})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が報告されている³⁾。

この研究では上述のフタル酸銅(II)錯体におけるように、サリチル酸銅(II)錯体を結晶化させるときの水溶液の温度、出発物質の混合溶液中における濃度およびモル比、ならびに pH を変え、どのような錯体種が析出してくるか、その生成条件を明らかにするとともに、とくに高温水溶液中において無水和物の二量体の合成の可能性を検討することを目的とした。さらにフタル酸銅(II)錯体と今回のサリチル酸銅(II)錯体における結晶化の条件の比較検討を行なった。

2 実 験

2.1 サリチル酸銅(II)錯体の合成

サリチル酸水素銅(II)四水和物 $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1] は

* 福井工業高等専門学校工業化学科, 916 鯖江市下町

** 福井大学教育学部化学教室, 910 福井市文京

*** 金沢大学理学部化学教室, 920 金沢市丸の内

1) I. Shimizu, R. Tsuchiya, E. Kyuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40, 1162 (1967).

2) F. Hanic, J. Michalov, *Acta Cryst.*, 13, 299 (1960).

3) M. Inoue, M. Kishita, M. Kubo, *ibid.*, 16, 699 (1963).

Hanic と Michalov の方法²⁾によって合成された。

分析値 Cu 15.25%, C 40.88%, H 4.42%

$\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ としての

計算値 Cu 15.51%, C 41.03%, H 4.40%

サリチル酸水素銅(II) $\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_4$ [2] は硫酸銅(II)五水和物 10g を 100 ml の水に溶解した溶液 ($0.4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) とサリチル酸ナトリウム 12.8g を 100 ml の水に溶解した溶液 ($0.8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) をそれぞれ 70°C にして混合し、70°C の恒温槽中に放置した。1時間後淡緑色結晶 [3] と青緑色結晶 [2] との混合物が析出してくるが、これとは別に水溶液の表面には錯体 [2] のみが膜状となり析出してくる。この結晶を集め、水で洗浄し乾燥した。

分析値 Cu 18.46%, C 49.76%, H 3.16%

$\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_4$ としての

計算値 Cu 18.81%, C 49.78%, H 2.96%

サリチル酸銅(II)一水和物 $\text{CuC}_7\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3] は上記の条件下では錯体 [2] と混合析出するが、同一条件下で容器を密閉し、2~3 時間放置すると錯体 [3] のみが得られる。得られた淡緑色結晶を水で洗浄し乾燥した。

分析値 Cu 28.59%, C 38.69%, H 2.83%

$\text{CuC}_7\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ としての

計算値 Cu 29.20%, C 38.62%, H 2.76%

サリチル酸銅(II)一水和物 $\text{CuC}_7\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [4] は硫酸銅(II)五水和物 5g を 100 ml の水に溶解した溶液 ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) とサリチル酸ナトリウム 6.4g を 100 ml の水に溶解した溶液 ($0.4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) をそれぞれ 70°C にして混合し、70°C の恒温槽中に放置する。2~3 時間後、化学組成は [3] と共通であるが、それとは別種の黄褐色結晶を得、水で洗浄し乾燥した。

分析値 Cu 28.36%, C 38.41%, H 2.84%

$\text{CuC}_7\text{H}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ としての

計算値 Cu 29.20%, C 38.62%, H 2.76%

2.2 測定方法

磁化率は室温において Gouy の方法を用い測定した。紫外、可視吸収スペクトルの測定は日立 EPV-2A 分光光度計を使用した。粉末状固体試料の拡散反射スペクトルは日立 P-1 型分光光度計に反射付属装置をつけることにより測定した。赤外吸収スペクトルは日本分光 DS-301 型赤外分光光度計により nujol 中において測定した。粉末 X 線回折には理学電機製 X 線回折装置を使用した。溶解度は Cu-PAN 指示薬による銅の直接滴定から求めた。

3 結果および考察

3.1 サリチル酸銅(II)錯体の結晶化条件

Hanic らによる錯体 [1] の合成は硫酸銅(II)とサリチル酸ナトリウムのモル比 1:2、室温においてなされている²⁾。

著者らはまず室温において、硫酸銅(II)とサリチル酸ナトリウムのモル比を 1:1~1:4 と変えてもすべて錯体 [1] のみが得られたので、以後、モル比はすべて 1:2 とした。室温において硫酸銅(II)溶液 ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) とサリチル酸ナトリウム溶液 ($0.4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) を混合した溶液 (pH 3.6) に希硫酸および水酸化ナトリウムを加えて pH を変化させその影響を調べた結果、pH 3.2~4.3 の範囲において [1] 錯体を得られたので、以下の実験は pH 3.6 において行なった。

温度と濃度の影響をみるために、各種濃度の硫酸銅(II)溶液とサリチル酸ナトリウム溶液をあらかじめ所定の温度に保持したものを混合した。得られた結果を図 1 に示す。図 1 からわかるように錯体 [1] は 50°C 以下では各濃度において得られたが、低温、高濃度では粘稠となり結晶化は不可能、また $45\sim 50^\circ\text{C}$ の範囲においては、低濃度では [4] との、高濃度では [3] との混合物として析出する。2 種の $\text{Cu}(\text{sal}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3] と [4] は 45°C 以上の水溶液から得られたが、混合溶液中の硫酸銅(II)の濃度

$0.13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上では淡緑色錯体 [3] が、それ以下では黄褐色錯体 [4] が得られ、濃度により異なる錯体が生成することがわかった。また、いままでも水溶液から合成されていない異常磁気モーメントをもつ二量体錯体 [2] は 50°C 以上の高温水溶液において、硫酸銅(II)の濃度 $0.15\sim 0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の範囲で錯体 [3] との混合物として得られた。

フタル酸銅(II)錯体の場合には、二量体 Cu_2ph_2 は 79°C 以上の水溶液中から得られているのに対し、サリチル酸銅(II)における二量体 $\text{Cu}_2(\text{sal})_2$ はそれよりも少し低温の 50°C から得られている。この違いは、サリチル酸銅(II)錯体が Cu_2A_4 型であるのに対し、フタル酸銅(II)錯体は Cu_2A_2 型である組成の違いに基づくと考えられる。

3.2 溶解度と溶解熱

錯体 [1] の溶解度は溶液の温度 $20\sim 80^\circ\text{C}$ の範囲で 2 分、1 時間、2 時間後において溶液を取り出し測定した。溶解度曲線(無水和物として計算)を図 2 に示す。図 2 において 1 時間後の溶解度 $\log S$ は $20\sim 47^\circ\text{C}$ では T^{-1} と直線関係にあるが、 47°C 以上の温度では直線からはずれ、2 時間後の値はさらに減少しランダムな値をとる。これは高温において不溶性分解物 [3] が沈殿してくるためと思われる。分解物が沈殿してこない状態での 2 分後の溶解度は、図 2 のように $20\sim 47^\circ\text{C}$ において 1 時間後の値と一致し、また 47°C 以上での値は直線関係が得られることから、2 分後における値を錯体の溶解度とみなした。2 分後における T^{-1} と $\log S$ との関係は 47°C を転移点として折れ線となっていることと図 1 から、それらの直線は 47°C 以下では錯体 [1]、 47°C 以上では錯体 [2] の溶解度を表わすものと考えられる。このことは錯体 [2] の溶液から 47°C 以下において錯体 [1] が得られるという事実からもいえる。また 20°C および 70°C における溶液の吸収スペクトルが同じであり、 400 nm に肩が認められることから、これらの吸収スペクトルは二量錯体 [2] の吸

Fig. 1 The crystallization ranges of various complex species depending upon the temperature and concentration

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOONa} = 1:2$, pH=3.6
non.: Macous substance

- [1] : $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Light blue)
- [2] : $\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2$ (Bluish green)
- [3] : $\text{CuC}_7\text{H}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Light green)
- [4] : $\text{CuC}_7\text{H}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Yellowish brown)

Fig. 2 Solubility curve of $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
S: g of anhydrate/100g H_2O
△: After 2 min, ●: After 2 hour,
○: After 1 hour, □: Transition point (47°C)

Conditions for Crystallization of Various Copper(II) Complexes of Salicylic Acid in Aqueous Solution

Yoshitake YOSHIMURA*, Hisaya OKI** and Ryokichi TSUCHIYA***

* *Department of Industrial Chemistry, Fukui Technical College ;
Geshi-cho, Sabae-shi 916 Japan*

** *Department of Chemistry, Faculty of Education, Fukui University ;
Bunkyo, Fukui-shi 910 Japan*

*** *Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanasawa University ;
Marunouchi, Kanasawa-shi 920 Japan*

Among copper(II) complexes with salicylic acid, a monomeric, light blue complex, $\text{Cu}(\text{Hsal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1] ($\text{sal} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO}$), and a light green one, $\text{Cu}(\text{sal}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3], have already been obtained in an aqueous solution, but conditions for the crystallization of these complexes have not been made clear. The present work was undertaken to clarify what complex species are crystallized out depending upon an initial concentration of copper(II) sulfate and temperature at pH 3.6 and a mole ratio of copper(II) sulfate to sodium salicylate 1 : 2, since the condition for the crystallization was not affected by the mole ratio. Below 50°C, the complex [1] was crystallized irrespective of the concentration range of copper(II), whereas above 50°C the complex [3] was obtained in the concentration of copper(II) above $0.13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. In the higher concentrations ranging $0.15 \sim 0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{II})$ (<50°C), a bluish green complex $\text{Cu}_2(\text{Hsal})_4$ [2] was crystallized together with [3]. [2] has never been prepared up to date in an aqueous solution and was found to have a subnormal magnetic moment. Above 50°C a yellowish brown complex $\text{Cu}(\text{sal}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [4] was obtained for $<0.13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{II})$. [4] had the same formula as that of the complex [3] but was different in color. [4] was a new compound.

~~~~~