

8-Hydroxyquinoline 誘導體에 관한 研究 (第 2 報)

Fe(II)-7-Nitroso-8-Hydroxyquinoline-5-Sulfonate 에 關하여

金屬·燃料綜合研究所

李 東 炯*

(1964. 12. 4 受理)

Studies of 8-Hydroxyquinoline Derivatives (Part II)

Fe(II)-7-Nitroso-8-Hydroxyquinoline-5-Sulfonate.

by

Dong Hyung Lee

Research Institute of Mining and Metallurgy, Seoul

(Received Dec. 4, 1964)

Abstract

The properties of Fe(II)-7-nitroso-8-hydroxyquinoline-5-sulfonate have been studied spectrophotometrically at 700 m μ , 26°C. The absorbance of the complex shows a maximum at pH 6.0 and good thermal stability. Excess of the ligand and the reducing agent do not interfere the formation of the complex. The composition of the complex is found to be 3:1 ligand to metal species by molar ratio and continuous variation methods. Calibration curve follows Beer's law over the range of concentration studied.

要 約

7-Nitroso-8-hydroxyquinoline-5-sulfonate의 Fe(II)錯鹽의 性質을 700 m μ , 26°C에서 分光光度法으로 調査하였다. 이 錯鹽은 pH 6.0에서 가장 큰 吸光度를 나타내며 熱安定度も 大端히 좋다. Ligand나 Fe(II)의 還元에 使用한 hydroxylamine이 過剩으로 存在할 때에도 錯鹽의 生成에 影響을 주지 않는다.

錯鹽의 組成을 몰比法과 連續變化法으로 調査한 結果, 金屬과 ligand의 몰比는 1:3이었다. 檢量線은 實驗한 濃度範圍內에서 Beer의 法則에 따른다.

1. 緒 言

7-Nitroso-8-hydroxyquinoline-5-sulfonate (NHQS)는 여러 金屬이온과의 反應을 試驗한 結果 大體로 褐色系統의 棕色反應을 나타내나 Fe(II) 및 Co(II)이온과는

銳敏하게 作用하여 前者와는 鮮명한 綠色, 後者와는 赤色の 水溶性 complex를 形成함을 알았다. Fe(II)이온과도 淡綠色의 棕色反應을 보였으나 Fe(II)이온의 경우보다 銳敏하지 않았으므로 爲先 Fe(II)-NHQS complex에 關하여 몇가지 基本的인 性質과 組成等을 檢

* 全南大學校 文理科大學 化學科

討하였다.

2. 試藥 및 裝置

NHQS : 前報¹⁾와 같은 방법으로 合成하여 使用하였다.

Fe(III) 溶液 : 和光製 特級 黃酸第 2 鐵 亞 鐵 1 N 醋 酸 에 溶 解 시 켜 hydroxylamine 으로 還 元 시 켜 使 用 하 되²⁾ 그 농도는 o-phenanthroline 으로 發 色 시 켜 吸 光 光 度 法 으 로 標 定 하 였 다.³⁾

Spectrophotometer : Beckman Model DB 및 1 cm quartz cell.

pH meter : Beckman Model G.

3. 基本的 條件의 檢討

3.1. NHQS 및 그 Fe(III) Complex 의 吸 光 曲 線

$1.82 \times 10^{-3} M$ Fe(III) 溶液 1 ml. 를 비커에 取하여 여기에 25% hydroxylamine hydrochloride 水 溶 液 을 1 ml. 加한 다음 約 10 分間 放 置 하여 Fe(III) 를 還 元 시 켜 다. 其 後 $1.928 \times 10^{-3} M$ 의 NHQS 溶 液 5 ml. 와 若 干 의 물 을 넣 고 草 酸 亞 鐵 溶 液 으 로 pH 를 6 으로 調 節 하여 다음 50 ml. 의 measuring flask 에 옮겨 少 量 의 물 로 서 全 容 이 50 ml. 가 되 게 하 였 다. 다시 約 30 分間 放 置 後 各 波 長 에 對 한 吸 光 度 를 測 定 하여 吸 光 曲 線 을 求 한 것 이 Fig. 1 의 a 이 다. Fig. 1 의 b 는 Fe(III) 만 이 除 外 되 고

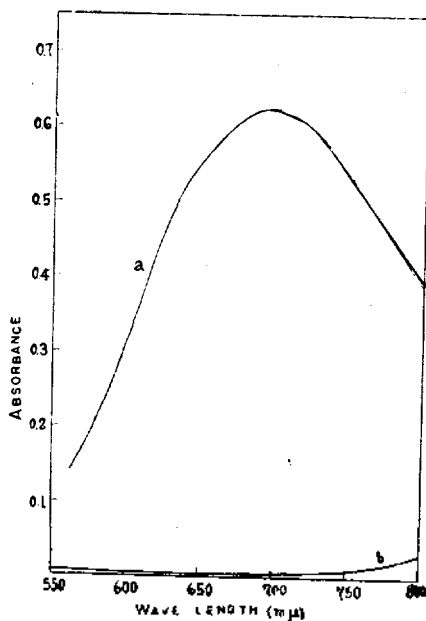


Fig. 1 Absorption spectra of Fe(III)/NHQS complex and NHQS

a: Fe(III) complex b: NHQS

他 條 件 은 同 一 한 NHQS 溶 液 의 吸 光 曲 線 이 다. Fig. 1 을 보 면 Fe(III)-NHQS complex 가 最 大 吸 光 度 를 나 타 내 는 $\lambda = 700 m\mu$ 에 서 NHQS 溶 液 의 吸 光 度 는 無 視 할 수 있 는 程 度 이 다.

Fe(III)-NHQS complex 는 $\lambda = 550 m\mu$ 이 下 의 可 視 部 의 波 長 에 서 도 큰 吸 光 度 를 나 타 내 나 NHQS 의 吸 收 와 重 複 됨 으 로 測 定 波 長 의 選 定 對 象 으 로 는 不 適 當 하 다. 따 라 서 本 實 驗 에 서 는 $\lambda = 700 m\mu$ 을 吸 光 度 測 定 波 長 으 로 定 하 였 으 며 測 定 時 에 는 물 또 는 NHQS 溶 液 을 blank 로 使 用 하 였 다.

3.2. Complex 生 成 에 對 한 pH 의 影 響

NHQS 는 弱 酸 인 配 位 座 를 갖 고 있 으 므 로 complex 의 生 成 은 pH 에 많 은 影 響 을 받 을 것 으 로 檢 察 된 다.

(3.1) 에 서 와 같 이 調 製 한 溶 液 의 pH 를 調 節 하여 約 30 分間 放 置 後 26°C 에 서 吸 光 度 를 測 定 한 結 果 는 Table 1 과 같 다.

Table 1 Absorbance of Fe(III)-NHQS complex at various pH ($\lambda = 700 m\mu$).

pH	3.5	4.0	5.0	6.0	6.5	7.4	10.3
Abs.	0.444	0.585	0.611	0.620	0.614	0.611	0.602

pH 의 調 節 에 는 草 酸 - 草 酸 나 트 륨 buffer 溶 液, 醋 酸 亞 鐵 溶 液 및 0.1 N 水 酸 化 나 트 륨 을 使 用 하 였 다. 吸 光 度 는 pH=6.0 에 서 最 大 值 를 나 타 내 며 pH 가 이 보 다 낮 을 때 는 勿 論 이 고 높 을 때 에 도 若 干 減 少 하 는 傾 向 을 나 타 낸 다. 또 한 pH=6.0 에 서 의 吸 光 度 는 10 餘 時 間 經 過 後 에 도 變 化 이 없 었 다. 따 라 서 이 때 에 生 成 된 complex 는 大 端 이 安 定 하 다 는 것 을 알 수 있 다. 또 한 Fe(III)-NHQS complex 를 water bath 에 서 熱 湯 으 로 30 分間 加 熱 後 26°C 로 冷 却 하여 加 溫 前 後 의 吸 光 度 를 比 較 한 結 果 는 Table 2 와 같 다. 곧 加 熱 前 後 를 通 하여 吸 光 度 에 는 變 化 가 없 으 므 로 溫 度 에 對 하여 도 安 定 하 다 는 것 을 알 수 있 다.

Table 2 Effect of temperature on the absorbance of Fe(III)-NHQS complex ($\lambda = 700 m\mu$, 26°C).

Heating (water bath)	Before	After
Absorbance	0.620	0.620

3.3. Hydroxylamine 添 加 量 의 影 響

Fe(III) 의 還 元 에 使 用 한 hydroxylamine 의 添 加 量 의 影 響 을 調 査 하 기 爲 하여 $1.82 \times 10^{-3} M$ 의 Fe(III) 溶 液 1 ml. 를 取 하여 여 기 에 25% hydroxylamine 0.1~2 ml.

를 加한後 前項에서와 같이 NHQS 로 發色시켜 吸光度를 測定한 結果는 Table 3 과 같다.

Table 3 Effect of hydroxylamine.

Hydroxylamine (25%) ml.	0	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0
Absorbance	0.229	0.620	0.620	0.620	0.620	0.620

試料로 取한 量의 Fe(III)를 還元시키는데 1.0 ml. 의 hydroxylamine(25%)은 充分한 量이며 過剩의 hydroxylamine도 吸光度에 影響을 미치지 않는다.

4. Fe(II)-NHQS Complex 의 組成

위에서 決定된 最適의 實驗條件下에서 몰比法과 連續變化法에 依하여 Fe(II)-NHQS complex 의 組成을 檢討하였다.

4.1. 몰比法

$1.82 \times 10^{-3}M$ Fe(III)溶液 0.5 및 1.0 ml. 를 取하여 hydroxylamine(25%)水溶液 0.1 ml. 로 還元시킨後 여기에 $1.928 \times 10^{-3}M$ NHQS 溶液을 少量씩 加하여 NHQS/Fe(II)의 몰比를 變化시키고 초酸암모늄으로 pH 를 6.0, 過鹽素酸나트륨을 最終溶液의 離子強度가 約 0.1 이 될만큼 加하고 少量물로 全容을 50 ml. 로하여 26°C

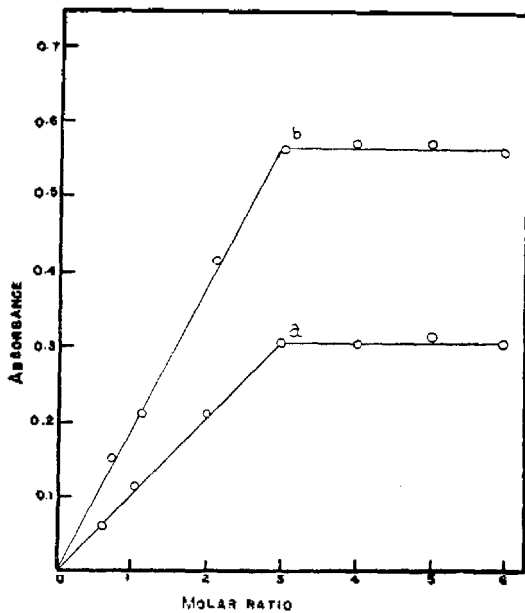


Fig. 2 Molar ratio test. NHQS/Fe(II) at pH=6
 a: Fe(II) $5 \times 1.82 \times 10^{-4}M$.
 b: Fe(II) $1.82 \times 10^{-3}M$.

에서 吸光度를 測定한 結果는 Fig. 2 와 같다. 吸光曲線의 折點은 어느경우에서나 NHQS 와 Fe(II)의 몰比가 3:1인 點이며 따라서 이 complex 의 組成은 몰比로서 3:1[NHQS:Fe(II)]임을 알 수 있다. 또한 過剩의 NHQS 는 complex 의 生成에 影響을 미치지 않는다.

4.2. 連續變化法

[NHQS]+[Fe(II)]의 全濃度를 $5.568 \times 10^{-4}M$ 및 $1.0 \times 10^{-3}M$ 로 一定하게 維持하여 NHQS 와 Fe(II)의 溶液을 여러 比로 混合하여 分率을 變化시키고 pH 및 離子強度를 (4.1)에서와 같이 調節한 다음 물로 全容을 100 ml. 로 하여 26°C 에서 吸光度를 測定하였다. 吸光度와 [NHQS]/[NHQS]+[Fe(II)]와의 關係를 나타내던 Fig. 3 과 같다. 두가지 全濃度에서 다같이 [NHQS]/[NHQS]+[Fe(II)]의 값이 0.75 일때 最大吸光度를 나타내고 있으므로 complex 의 組成比 ([NHQS]:[Fe(II)])는 3:1 이라고 結論할 수 있다.

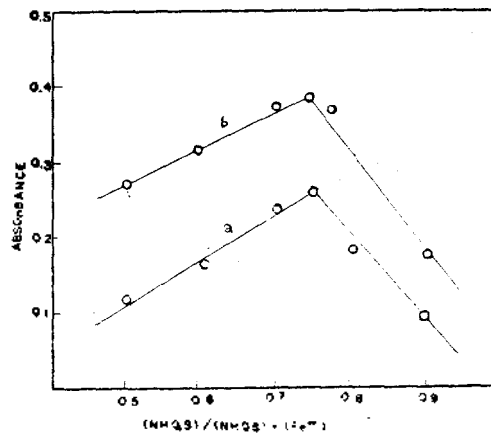


Fig. 3 Continuous variation test.
 a: (NHQS+Fe²⁺) = $5.57 \times 10^{-4}M$.
 b: (NHQS+Fe²⁺) = $1.0 \times 10^{-3}M$.

5. 檢量線

$1.82 \times 10^{-4}M$ Fe(III)溶液 2~12 ml. 를 取하여 hydroxylamine 으로 還元시킨後 $1.928 \times 10^{-3}M$ 의 NHQS 溶液 5~10 ml. 를 加하고 pH 를 前記한 바와 같이 調節하여 全容을 50 ml. 로 만들었다. Fe(III)만이 除外되고 他條件이 같은 NHQS 溶液을 blank 로 使用하여 檢量線을 求한 結果는 Fig. 4 와 같다. 實驗한 濃度範圍內에서 Beer의 法則이 成立한다. 檢量線으로부터 計算된 分子吸光係數는 1.89×10^4 이며 다른 比色定量試藥의 그것에 比해 적은 값이다.

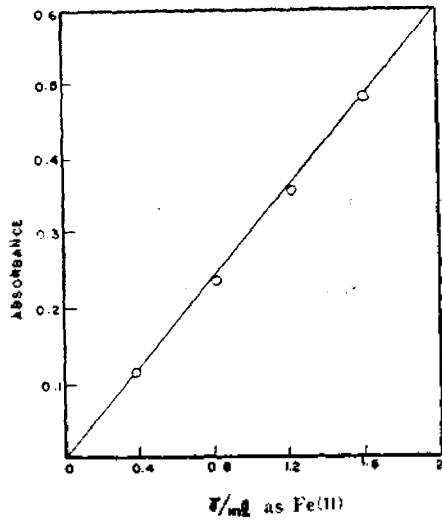


Fig. 4 The calibration curve.

6. 結 論

NHQS 는 Fe(II)와 鮮명한 綠色의 complex 를 形成

하여 그 absorption spectra 는 700 m μ 에서 吸收極大를 나타낸다. Complex 의 形成度는 pH 6.0에서 最大值에 達하여 過剩의 ligand 나 hydroxylamine 의 存在도 complex 의 形成을 妨害하지 않는다. 100°C 近傍까지에서 이 complex 의 熱安定度는 大端히 좋다. Complex 의 組成을 몰比法과 連續變化法으로 檢討한 結果 몰比로서 3:1[NHQS:Fe(II)]이었다. 檢量線은 實驗한 濃度範圍內에서 [Fe(II)~1.6 γ /ml] Beer 의 法則에 따른다.

끝으로 本研究遂行에 있어서 여러가지로 指導 助言을 해주신 서울大學校 崔圭源博士와 吳浚錫博士 그리고 實驗에 協助해준 趙榮子嬢에게 感謝를 드린다.

參 考 文 獻

- 1) 李東炯, 本誌 9, 37(1965)
- 2) 小松, *Nippon Kagaku Zasshi* 82, 869 (1961)
- 3) E. B. Sandall, *Colorimetric Metal Analysis*, (Interscience Publishers Inc., New York, 1959), p. 537