

1-Isonicotinyl-2-furfurylidene Hydrazine-Cd(II)

錯化合物에 관한 分析化學的研究

白 南 豪 · 朴 萬 基*

(Received March 31, 69)

Nam Ho Pack, Man Ki Park: Spectrophotometric Study of the Cadmium (II) Complex of 1-Isonicotinyl-2- furfurylidene Hydrazine

A new organic reagent, 1-isonicotinyl-2-furfurylidene hydrazine synthesized from isonicotinic acid hydrazid and furfural, gives yellow liquid with cadmium (II).

Cadmium complex of the reagent is soluble in water with yellow coloration. The complex has a maximum absorption at 363 $m\mu$ and molar ratio of cadmium to reagent was estimated as 1 : 1 by continuous variation method and slope method. Molecular extinction coefficient and apparent formation constant of this complex was spectrophotometrically determined.

$K = 4.48 \times 10^8$ (Babko's method)

$K = 1.33 \times 10^8$ (Anderson's method)

Pyridine 의 para 置換體인 isonicotinic acid hydrazide 와 furfural 로 부터 合成한 1-isonicotinyl-2-furfurylidene hydrazine(IFH)에 관한 有機試藥으로서의 應用範圍를 檢討코져 IFH-Cu(II) 錯體에 關하여 기보한바 있으며 今般 著者는 比較的 水溶性이 크고 特異한 吸收曲線을 갖는 IFH-Cd(II) 錯體에 관한 實驗結果를 보고코져 한다. 本錯體는 물에 易溶性이나 IFH 는 물에 難溶性이므로 50% alcohol 水溶液中에서 IFH-Cd(II) 錯體를 生成하게 하였다. 50% alcohol 水溶液中의 錯化合物의 吸收極大波長을 測定하였고 其錯化合物에 對한 pH, 溫度 및 經時變化等이 吸光度에 미치는 影響을 檢討하였으며 pH 4, 50% ethanol 水溶液中에서 生成되는 錯化合物의 組成比를 傾斜比法¹⁾, Job 氏의 變化法²⁾ 등을 利用하여 決定하였고 Beer 氏의 法則과 Ostwald 의 稀釋率과의 關係式을 利用한 Babko 氏의 方法^{3,4)}과 Anderson 氏가 使用한 Job 氏의 變法^{5,6)}으로 IFH-Cd(II) 錯化合物의 安定度定數를 測定하였으며 本試藥으로 微量의 Cadmium 定量을 시도하였던 바 5~20p.p.m. 범위내에서 Beer 의 法則이 成立함을 알았

College of Pharmacy, Seoul National University

음으로 이에 結果를 보고하다.

藥試 및 裝置

蒸溜水는 glass 製 蒸溜器로 再蒸溜하여 使用 했으며 IFH 는 alcohol 에 2回以上 再結晶, 精製한 後, Cadmium 은 E-Merck G.R. 品 $Cd(NO_3)_2$ 를 其他 試藥은 모두 特級試藥을 使用하였음, 器機로는 Spectrophotometer(Beckmann Model DU), pH meter(Beckmann G-type), micro buret 등을 使用함.

實驗結果 및 考察

(I) 吸收曲線의 作成

IFH 의 吸收曲線—IFH 가 물에 難用性이므로 50% ethanol 水溶液으로 하고 50% alcohol 水溶液을 對照液으로 吸光度를 測定하였다. IFH 의 吸收極大 波長은 $315m\mu$ 이었다. $Cd(NO_3)_2$ 도 같은 方法으로 測定한 結果 그림 1 과 같았다.

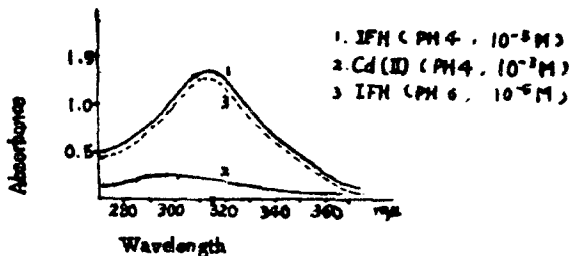


Fig. 1. Absorption

(II) 錯化合物의 吸收曲線 (IFH-Cd(II))

$1 \times 10^{-3}M$ IFH 溶液 (50% alcohol 水溶液)과 $10^{-4}M$ $Cd(NO_3)_2$ 溶液을 各 5ml 씩 取하고 pH4 로 Buffer Soln 을 10ml 加하고 $60^\circ C$ 로 加溫한 後 室溫으로 冷却하여 吸光度를 測定하여 다음 그림과 같은 曲線을 얻었으며 吸收極大波長은 $363m\mu$ 이었다.

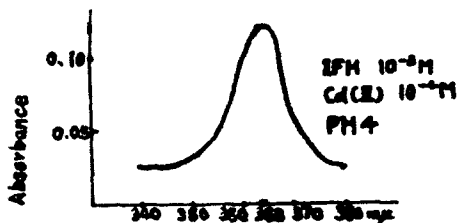


Fig. 2. Absorption spectra of complex

(III) IFH-Cd(NO₃)₂ 溶液

5ml 와 $1 \times 10^{-3}M$ IFH 의 ethanol 水溶液 5ml 를 各種 pH buffer 로 50ml measuring flask 에

넣고 標線까지 채우고 液을 取하여 吸光度를 測定한 結果 pH 2~6의 範圍內에서는 同一한 吸光度를 얻었으므로 pH 7 以上에서는 吸光度가 漸次 증가 함을 알았다. 따라서 實驗은 pH 3~5 범위內에서 실시하였다.

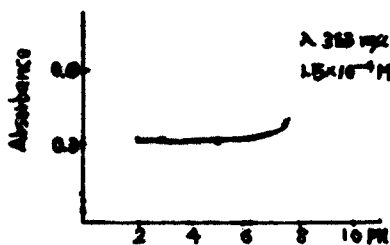


Fig. 3. Effect of pH

(IV) 吸光度에 미치는 經時變化

室溫 20~25°C 吸光度에 測定을 5 分間격으로 실시한 結果 反應 직후 10 分까지는 약간 증가하다가 그 이후는 一定함.

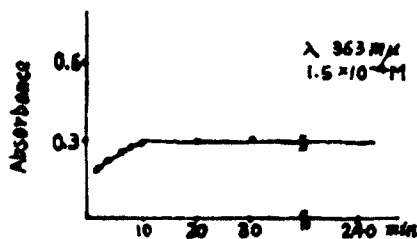


Fig. 4. Stability of colored soln.

(V) 吸光度에 미치는 ethanol 濃度에 依한 影響

IFH $1 \times 10^{-3}M$ 5ml 와 $Cd(NO_3)_2$ $1 \times 10^{-3}M$ 5ml 를 50 ml measuring flask 에서 물과 ethanol 로 調整하여 20%~95% alcohol 水溶液으로 하고 吸光度를 測定하였던 바 아무 影響이 없었음.

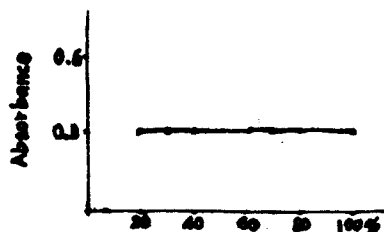


Fig. 5. Effect of EtOH concentration

(VI) IFH-Cd(II) 錯化合物의 組成決定

① 傾斜比法

Cd(II)의 濃度를 $5 \times 10^{-4} M$ 로 一定하게 固定하고 IFH의 濃度를 變化시켜서 그 吸光度를 測定하고 또 IFH를 $5 \times 10^{-4} M$ 로 固定하고 Cd(II)의 濃度를 變化시켜서 吸光度를 測定한 結果 그림 6번과 같이 IFH-Cd(II) 錯化合物이 1:1의 組成比를 가짐을 알았다.

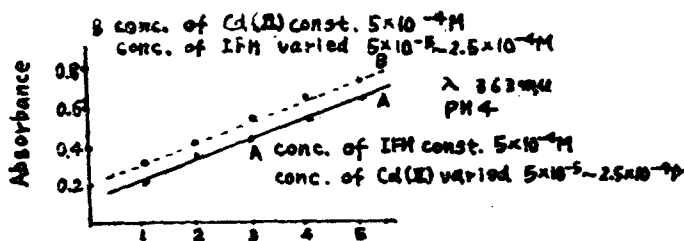


Fig. 6. Slope method

② 連續變化法

Cd(II)와 IFH와의 全濃度를 $1 \times 10^{-4} M$ 로 固定하고 이 두 성분 的 比를 變化시켜서 其 吸光度를 測定結果 그림 7과 同一하게 1:1의 組成比를 가짐을 알았다.

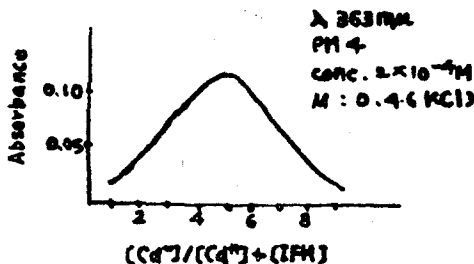


Fig. 7 Continuous variation method

(VII) IFH-Cd(II) 錯化合物의 安定度定數 測定

IFH-Cd(II) 錯化合物의 安定度定數를 測定하기 爲하여 buffer soln., KCl soln 및 蒸溜水를 加하여 pH4, μ 0.4가 되도록 調節하고 다음과 같은 方法으로 測定하였다.

① Babko 法^{3,4)}

Ostwald의 稀釋率과 Beer의 法則으로부터 求한 解離定數와 光學密度와의 關係式을 利用하여 ion 強度 및 pH를 一定하게 維持하면서 稀釋시켜서 其 吸光度를 測定하여 安定度定數를 算出한 結果 $K = 4.48 \times 10^{-3}$ 을 얻었다.

② Job 氏의 變法^{5,6)}

吸光度가 같고 Cd(II)와 IFH의 濃度가 서로 다른 2種의 溶液으로부터 生成된 錯化合物의 濃度를 方程式으로 求하고 其 安定度定數를 算出하였으며 이때 同一한 吸光度를 求하는 方法으로 continuous variation method를 適用하였다.

$$K = 1.33 \times 10^3$$

(VIII) IFH 에 의한 Cd(II) 檢量線作成

IFH-Cd(II) 錯化合物은 上述한 바와 같이 pH 3~5 의 범위내에서 1:1 의 一定한 組成을 가지며 安定度定數가 2×10^3 程度의 錯化合物이나 extinction coefficient 가 약 2,100 으로 약간 過量이 가능하리라고 생각하며 cadmium 檢量線을 作成하였다.

5.3 p.p.m 의 Cd(II)를 含有하는 標準溶液을 10ml measuring flask 에 넣고 0.1% IFH soln. 1ml 를 加한후 ethanol 및 buffer 를 加하여 pH4 ethanol soln. 이 되도록 標線까지 채운다음 波長 363m μ 에서 吸光度를 測定하여 檢量線을 作成하였다.

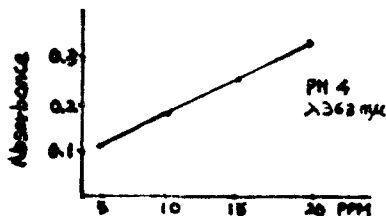


Fig. 8. Calibration line

References

1. Vosburgh, W.C. and Cooper G.R; *J. Am. Chem. Soc.* 63, 437 (1941)
2. P. Job; *Anal. Chem.* 11 6, 97 (1963)
3. A.K. Babko; *Zabodskaya lab.* 23, 9 (1947) C.A. 41 7175 (1947)
4. A.E. Martell and M. Calvin; 金屬キレート化合物 3rd. ed. p. 80 (1962)
5. Jurner, S.E. An'derson, R.C.; *J. Am. Chem. Soc.* 71 912 (1949)
6. 坂口 武一, 上野景平; 金屬キレート(I) 1st. ed. 287 (1965)
7. 武藤; 比色分析法 4th. ed. 203 (1959)
8. W.G. Berl; *Physical Method in Chemical Anal.* Vol. I. (1951)
9. 杉井; *Japan Analyst* 4, 368 (1963)
10. Walpole; *Biochem. J.* 105 (1914) 2501. 2521