

## 有機試薬による銅、コバルトの呈色反応\*

田 辺 良 久, 畑 圭 子  
(薬品分析学教室)

### Studies on the Color Reactions of Copper and Cobalt by Many Organic Reagents.

By Yoshihisa Tanabe and Keiko Hata.

吾々は無機金属イオンに対するより鋭敏度の高い有機定性試薬を検索し、更にそれによつて逆に有機化合物の定性反応をも発見する目的で数種の有機化合物に対し、先づ銅、コバルトを対照に試みた結果について報告する。

最初、バルビツール酸、チオバルビツール酸、アデニン及びその合成中間体の溶液を銅、コバルトの稀薄溶液に加え観察し、更にアンモニア水を加えた場合の呈色を検し、稍々顕著に着色する場合その確認限度を調べた。(第1表参照)

以上の実験によれば  $\text{NH}_4\text{OH}$  アルカリ性で  $\text{Cu}$  と青～青紫色を呈するもの多けれど  $\text{Cu}$  と  $\text{NH}_4\text{OH}$  でも同様の呈色 (50 $\gamma$ /cc 迄) を行うことより  $\text{Cu}$  の検出試薬としての意味は少なく、又汚い褐色系の呈色も実用的には好ましからず、 $\text{Co}$  の場合も青緑色の沈澱又は呈色はアンモニアと  $\text{Co}$  のみでも行うことより、同様同程度の沈澱又は呈色は意味なく、結局チオバルビツール酸と  $\text{Co}$  が  $\text{NH}_4\text{OH}$  アルカリ性で赤紫色を呈する反応 (10 $\gamma$ /cc) が稍々面白いと思われる。しかし他のピリミジン、アデニン等の呈色又は沈澱反応も逆にこれらの融点測定困難な有機化合物の定性反応の一助と為し得るものと思われる。又上記チオバルビツール酸の  $\text{Co}$  に対する反応も亦逆用すればチオバルビツール酸

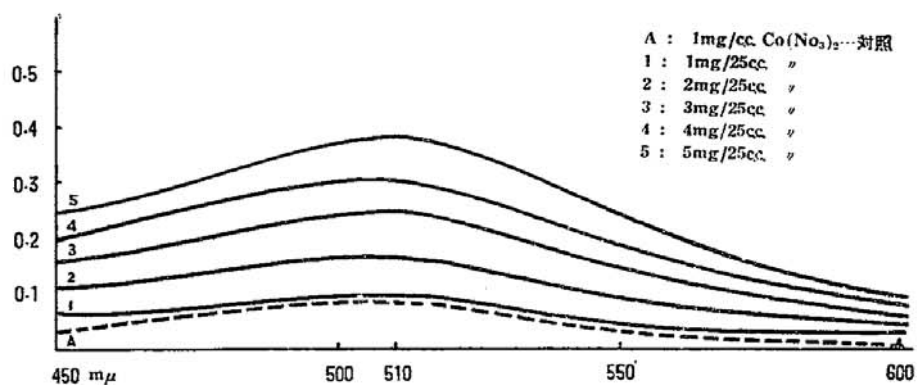
の定性反応として用いられ得ると思われる。更にこの反応を利用して  $\text{Co}$  の定量を行い得るや否やを検すべく、次の実験を行つた。即ち 1mg/cc の硝酸コバルト液 1cc にチオバルビツール酸飽和液 1～2 滴を加え、アンモニアを添加し、紫色沈澱生ずれば水浴上加熱し乍ら、アンモニアを追加し、完全に沈澱を溶かし、赤紫色液とし、水を加えて全量 25cc とし、その赤紫色液を Beckman の光電分光光度計で測定す。同様にして 1mg/cc 硝酸コバルト液 2cc, 3cc, 4cc, 5cc にチオバルビツール酸飽和液及びアンモニア水を加えて夫々全量 25cc とした液について吸収スペクトルを測り表にしたのが A 及び B 図で吸収極大は 510 $\text{m}\mu$  で  $\text{Co}$  のみの極大と一致するも吸光度は約 25 倍になつてゐる。510 $\text{m}\mu$  における  $\text{Co}$  の濃度と吸光度の関係は B 図の如く直線関係で Lambert-Beer の法則に適合する故、コバルトの定量に用いられ得ることが判つた。この呈色はコバルトとチオバルビツール酸とアンモニアとの一種の錯塩であろうと思われるも、未だ精査せず。この際アンモニアの代りに苛性ソーダを用いるに呈色せず、又  $\text{Co}$  とアンモニアによる呈色はアンモニアの過剰でも紫色を呈し赤紫色とならずチオバルビツール酸及びアンモニアの関与は明らかである。

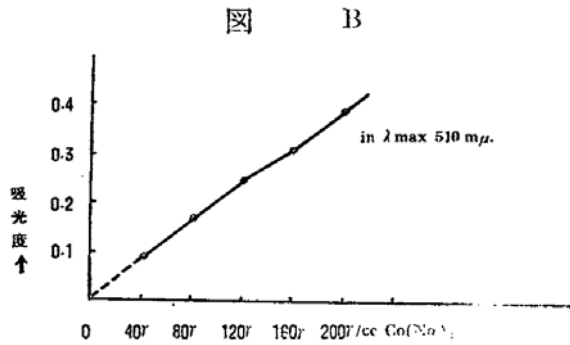
\* 昭和30年10月日本薬学会北陸支部創立総会発表

第 1 表

イオン 1mg/cc	試薬	試薬のみを加えた時の変化	更に $\text{NH}_4\text{OH}$ を加えた時の変化	限界	極めて薄い金属液との呈色
Cu		—	青 紫 色	50 $\gamma$	微 青 紫 色
Co		—	青 緑 色 ↓	100~70 $\gamma$	微 青 紫 色
Cu	Barbituric acid	—	青 紫 色		淡 青 紫 色
Co		—	淡 青 緑 色 ↓		淡 青 ↓
Cu	Thiobarbituric acid	青 ↓ 殆赤色消失	緑 色 $\text{NH}_3$ 過剰 赤紫色 ↓ → 帶紫白 ↓ → 赤紫色	10 $\gamma$	淡 緑 色 淡 紅 色
Cu	Nitro-thiobarbituric acid	—	緑 青 色		淡 緑 青 色
Co		紅色消失	青 緑 ↓		黄 ~ 橙 色
Cu	4,5,6-Triamino-Pyrimidine-2-thiol-Sulfate	灰 白 濁	茶褐 ↓ (上澄青色)	10 $\gamma$	淡 黒 褐 色 ↓
Co		赤色減退	淡褐 ↓ (上澄褐色)	20 $\gamma$	淡 褐 色 ↓
Cu	4,5,6-Triamino-Pyrimidine Sulfate	—	緑 ↓ → 黒褐 ↓ (上澄赤褐色)	8 $\gamma$	帶 藍 褐 色
Co		—	淡緑 ↓ → 灰色 → 青緑 ↓		400 $\gamma$ /cc 赤褐 ↓ 40 $\gamma$ /cc 以下 黄褐色
Cu	Adenine Sulfate	—	青 色		青 紫 色
Co		—	淡 紅 ↓	400 $\gamma$	淡 褐 色
Cu	4,6-Diamino Pyrimidine	淡青白濁	美 麗 青 紫 色 (上澄無色)		淡 青 色
Co		—	淡青緑 ↓ → 青緑 ↓		淡 緑 ~ 黄 褐 色
Cu	4,6-Diamino-Pyrimidine-2-thiol	黄 白 濁	褐 ↓ (上澄青紫色)		類 灰 色
Co		—	(上澄茶色) 黄緑 ↓ → 黄褐 → 茶褐 ↓		淡 黄 色
Cu	Thioadenine Sulfate	灰 白 濁	鼠 色 ↓ (上澄青紫)		微 鼠 白 濁
Co		紅色消失	帶赤鼠 ↓ → 鼠褐色 ↓	4 $\gamma$	淡 黄 褐 色

図 A





次に芳香族オキシカルボン酸類に Cü, Cö と呈色するものがあるのではないかと推察より、先ず定性的に Cü, Cö の極めて薄い溶液に芳香族オキシカルボン酸少量を水に浮遊させ、アンモニア水 1～2 滴を加えて溶かした液を加えて呈色を見るに第 2 表の如し。

Cü, Cö 共に赤色系の呈色を期待していたが、殆んど期待に副い得る呈色はなく、しかも一般

第 2 表

イオン	試 薬	試 薬 + NH <sub>4</sub> OH の場合の 変化	呈 色	イオン	試 薬	試 薬 + NH <sub>4</sub> OH の場合の 変化	呈 色
Cü	Salicylic acid	無 色	明 緑 色	Cü	m-Hydroxy- benzoic acid	無色～淡 黄色	淡 青 色
Cö			微 紅 色	Cö			微 橙 赤 色
Cü	p-Hydroxy benzoic acid	無 色	淡 青 紫 色	Cü	2,4-Dihydroxy- benzoic acid	無 色	緑→薄青→赤 紫→酒赤色
Cö			微 橙 赤 色	Cö			淡黄～淡橙赤 色
Cü	Protocatechuic acid	淡 橙 色	黄色～淡黄色	Cü	2,5-Dihydroxy- benzoic acid	淡緑黄色	赤褐色→黄色
Cö			赤紫～淡赤紫 色	Cö			赤褐色→淡褐 色
Cü	3,5-Dihydroxy- benzoic acid	淡黄褐色	褐 色	Cü	Gallic acid	オレンジ 橙～黄褐 色	褐色～黄褐色
Cö			淡(赤)褐色	Cö			褐色～緑黄褐 色(表面緑)
Cü	p-Amino- salicylic acid	微 褐 色	青 色	Cü	3-Amino- salicylic acid	黄 色	淡緑→青→紫 (帯黒)色
Cö			淡黄色～黄褐 色	Cö			淡褐色～褐色
Cü	p-Hydroxy- anthranilic acid	無 色	青色→汚紫→ 褐色	Cü	p-Nitro- salicylic acid	オレンジ 橙色	黄緑色(フロ レッセン)
Cö			微 橙 赤 色	Cö			黄 色
Cü	2-Nitro- salicylic acid	オレンジ 橙色	黄緑(草)色	Cü	2-Hydroxy-5- nitro-benzoic acid	黄 色	黄 緑 色
Cö			黄 色	Cö			黄 色
Cü	2-Nitro-4- hydroxybenzoic acid	橙 赤 色	黄 色				
Cö			橙 色				

に色調の変化多く実用的価値あるものを発見し得なかつたが、わずかに 2,4-Dihydroxybenzoic acid が Cü と反応して暫時の後酒赤色を呈すること及び 3-aminosalicylic acid が Cü と反応して黒紫色を呈する両呈色反応が顕著なものであった。そこでこの呈色反応を次の如き条件の下で行つて見た結果は第 3 表の如し。即ち有機検

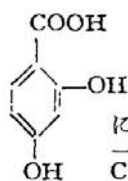
体 2～5mg を約 1cc の水に溶かし、28% NH<sub>4</sub>OH 2 滴を加え、1mg/cc の Cü, Cö 含有の硫酸銅及び硝酸コバルト液 0.5cc を加えて呈色を見る。この表により代表的芳香族オキシカルボン酸の定性が或る程度可能のように思われる。

この表より見ても 2,4-Dihydroxybenzoic acid の Cü による呈色は顕著で他の大部分が前表と

第 3 表

試 料 3~5mg	NH <sub>4</sub> OH 2 滴	Cu 1mg/cc 0.5cc	Co 1mg/cc 0.5cc
Salicylic acid	無 色	青 緑 色	微緑白濁→淡青↓
m-Hydroxybenzoic acid	殆 無 色	淡青色→汚緑色	淡青緑濁→青緑↓
p-Hydroxybenzoic acid	無 色	淡 青 色	淡青濁→青緑↓
2,4-Dihydroxybenzoic acid	無 色	緑色 <sup>2~3分</sup> →赤紫色	淡 緑 黄 濁
Protocatechuic acid	淡 黄 色	淡黄緑 → 黄色	黄 褐 → 褐 色
2,5-Dihydroxybenzoic acid	淡 黄 色	褐色→チョコレート色	放置 淡褐→チョコレート色
3,5-Dihydroxybenzoic acid	黄 褐 色	帯 赤 褐 色	淡緑黄濁→褐色
Gallic acid	橙 色	黄 褐 色	緑褐色→褐色(帯緑)
P-Amino-salicylic acid	無 色	青 緑 色	淡緑白濁→青緑↓
3-Amino-salicylic acid	淡黄褐色	淡緑→青→黒青色	黄緑濁→濃汚緑色
P-Hydroxy-anthranilic acid	無 色	淡青→淡紫→汚赤紫→褐 (チョコレート色)	微緑白→青緑↓ (上澄褐色)
3-Nitro-salicylic acid	橙 黄 色	緑 黄 → 黄 色	橙 赤 色
P-Nitro-salicylic acid	黄 色	緑 黄 色	橙 赤 色
2-Nitro-4-hydroxybenzoic acid	橙 黄 色	黄 色	黄→青緑↓ (上澄橙色)
2-Hydroxy-5-nitrobenzoic acid	黄 色	黄緑(フロレッセン)→黄↓	黄緑→黄→橙黄色

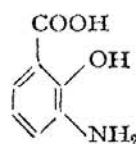
色調を異にするのは濃度により複雑な変化をするものの如し。又 3-Amino Salicylic acid の呈色も顕著であるが、色調が汚く鮮明でない憾みがある。これらの試薬による Cu の確認限界は次の如し。



による Cu の確認限界

Cu として 100γ/cc 液……………濃赤紫色  
…………… 50γ/cc 液……………淡赤紫色

…………… 10γ/cc 液……………淡 紅  
限界 50γ/cc~10γ/cc



による Cu の確認限界

Cu として 50γ/cc 液…微赤紫→褐  
→黒褐(2分位)  
…………… 5γ/cc 液…黄褐→橙褐  
→赤褐  
…………… 0.5γ/cc 液…橙黄(対照  
橙黄)  
限界 5γ/cc~1γ/cc

次に著者の一人が Legal 反応の研究中 Ben-  
zimidazole がよく同反応により呈色することを  
認め<sup>1)</sup>、興味をもっていたので、Cu、Co と Ben-  
zimidazole では如何かと思いついた処、アンモ  
ニア弱アルカリ性では Cu では金属銅の如き赤  
褐色の沈澱を生じ、Co では紫色の沈澱を生ず。  
文献<sup>2)</sup>によれば既に Feigl によつてこれらの塩  
が作られていて記載されているも、その色に関  
してはコバルト塩のみ青紫色とあり、銅塩に対  
しては何らその色について記載されていない  
が、共に特異な色の沈澱の生成反応は定性に使用  
出来ると思われる。この塩の確認限界は銅塩  
では 50γ/cc、コバルト塩では 5γ/cc、であつた。  
又 Ni 塩を作つて見るにアンモニアアルカリ性  
で白色沈澱を生じ暫時の後赤紫色沈澱に変わる。  
限界：50γ/cc。

Co と Ni<sup>++</sup> 共存の場合の Benzimidazole によ  
る Co の沈澱状況を検するに次の如し。

1000γ/cc Ni<sup>++</sup> + 500γ/cc Co 液 → 紫色沈澱

1000γ/cc Ni<sup>++</sup> + 200γ/cc Co 液 紫沈澱 →

赤紫沈澱

1000γ/cc Ni<sup>++</sup> 液 → 白沈澱 → 紫(赤)沈澱

故に Ni<sup>++</sup> の共存の場合でも Co の定性確認は  
或る程度迄出来る。限界：Ni<sup>++</sup> 1000γ/cc 含む場  
合 Co 200γ/cc 迄、

稀薄液では

100γ/cc Ni<sup>++</sup> + 100γ/cc Co 液

→ 紫色沈澱(浮游)

100γ/cc Ni<sup>++</sup> + 50γ/cc Co 液

→ 紫色沈澱(浮游)

100γ/cc Ni<sup>++</sup> + 30γ/cc Co 液

→ 赤紫沈澱(浮游)

限界：Ni<sup>++</sup> 100γ/cc 含む場合 Co 30γ/cc ~ 50γ/cc 迄

以上のように Ni<sup>++</sup> の量が Co の約 5 倍位含む  
液でも Co 塩の鮮明な紫色が認められることよ  
り、この範囲内では 50 γ/cc 程度迄のコバルト  
の検出は可能である。以上に述べた各呈色反応  
の興味あるものについては、機会を見てその反  
応機構及び化学構造に関して研究続行の予定で  
ある。

## 実 験 の 部

第1表の実験方法：Cu、Co 1mg/cc を含む  
硫酸銅溶液、硝酸コバルト溶液各々 1cc に有機  
検体試薬の飽和溶液 2 滴宛加え、次に 28% 濃ア  
ンモニア水 1 ~ 2 滴を加えた場合の呈色を検  
し、稍々 顕著に着色する場合にはその確認限度  
を稀釈法で調べた。

チオバルビツール酸の定性反応：チオバル  
ビツール酸の少量(約 5 ~ 10mg) を極めて少量  
の水に溶かしその上へ、稀薄な(殆んど紅色を  
認めぬ程度)の硝酸コバルト液(100γ/cc) 1cc

を加え、アンモニア水 1 ~ 2 滴を加えて水浴上  
暫時加熱すれば紅色 ~ 淡紅色を呈す。

2,4-Dihydroxybenzoic acid (パラオキシサ  
リチル酸)の定性反応：パラオキシサリチル  
酸 2 ~ 5mg を少量の水に溶かし、濃アンモニア  
水 2 滴を加え、更に 1mg/cc 程度 Cu 含有の硫  
酸銅液 0.5 ~ 1cc を加えるに初めは綠色を呈す  
るも 2 ~ 3 分放置(振盪すれば更によし)すれ  
ば赤紫色となる。この色は放置すれば益々濃く  
なるようである。

## 文 献

1) 田辺、紙谷：金沢大学薬研報，6，12 (1956)。

2) F. Feigl, H. Gleich : M. 49, 392.

## Summary

It was found that thiobarbituric acid could  
be used as qualitative and quantitative reagent  
of a little cobalt, and 2,4-dihydroxybenzoic acid  
was coloured in reddish-violet by copper ion,

and benzimidazole reacted with copper and cobalt  
ions and gave distinctive colour salts, therefore  
they might be used qualitatively for these  
metals.