

バリウム-スルホナゾ III キレートを示色薬とする

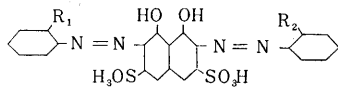
第四アンモニウム塩滴定法

Volumetric Titration with Quaternary Ammonium Salts using Barium-Sulfonazo III Chelate as an Indicator

武藤 義一・和田 芳裕・正岡 秀夫

1. ま え が き

最近金属発色用試薬としてクロモトローブ酸を母体としたビスアゾ色素が注目され、とくにアルセナゾ III¹⁾ (I) およびカルボキシアセナゾ²⁾ (II) があげられ、トリウムなどの多価原子価の金属イオンのすぐれた試薬として多くの研究がある。またこれらの色素はそれ以外の重金属と呈色するが pH 6 以上ではアルカリ土類金属イオンと反応し、その呈色の強度はカルシウム > バリウム > マグネシウムである。



R ₁	R ₂	
AsO ₃ H ₂	AsO ₃ H ₂	アルセナゾ III (I)
AsO ₃ H ₂	COOH	カルボキシアセナゾ (II)
SO ₃ H	SO ₃ H	スルホナゾ III (III)

筆者はこれらの色素がアルカリ土類金属に対する呈色を考えアルセナゾ III が塩化バリウム溶液による硫酸イオンの沈殿滴定における指示薬として、すぐれていることを認め³⁾、また pH 8~8.5 においてカルシウムイオンに呈色することからマグネシウムイオン共存中でマグネシウムをいんべいすることなく GEDTA によるキレート滴定により選択的に定量できることを見いだした⁴⁾。

筆者らはさらにアルセナゾ III の色素を容量分析における指示薬としての利用について検討を行なった結果、呈色した金属-アルセナゾ III キレートが第四アンモニウム塩溶液にいんべいされ、色素自身の赤色にもどる事実を認めた。これは第四アンモニウム塩と色素が安定な錯体を生成し、カルシウムが遊離され、もとの色素自体の色に変色するためであると考えられる。このキレートを指示薬として第四アンモニウム塩溶液を滴定剤とする容量分析法について検討を加えた結果、カルシウム-アルセナゾ III、鉛-アルセナゾ III キレートはこの指示薬の目的として好適であり、四フェニルホウ素、アニオン活性剤との沈殿滴定の指示薬として良好な結果が得られた⁵⁾。

最近この色素のアルソン酸基の代わりにスルホン酸基を導入したスルホナゾ III (III) がバリウムイオンに対し

て選択的に呈色することを知り⁶⁾、筆者らはこの色素を合成しアルセナゾ III の場合と同様にバリウム-スルホナゾ III キレートを指示薬とする方法について同様な検討を加えた結果、前二者キレートの場合より共存塩の影響による終点の不鋭敏なこともなく四フェニルホウ素イオンおよびアニオン活性剤を滴定することができ終点は明瞭で十分な実用性を有することが予想できた。

2. 装置および試薬

- (1) 吸収スペクトルの測定は島津分光光度計 (QR 50) を使用し、pH の測定は堀場 M-3 型を使用した。
- (2) スルホナゾ III [2, 7-ビス-(*o*-スルホフェニルアゾ)-クロモトローブ酸]
2.2 g の *o*-アニリンスルホン酸に 5 M 水酸化ナトリウム溶液 7 ml を加え水を加えて溶かす。これに 1.8 g の亜硝酸ナトリウムを加えてから Budesinsky の方法⁶⁾に従って合成した。

この溶液の 0.02% 水溶液を使用した。

- (3) 塩化バリウム溶液 (0.01 M)
- (4) 緩衝液 (pH 2.2~3.3) モノクロル酢酸 (10%) 溶液に酢酸ナトリウム溶液 (10%) を加え pH メーターで所定の pH にした
- (5) 第四アンモニウム塩標準溶液
セチルトリメチルアンモニウムブロマイド (以下 CT-MA と略記) 東京化成製品、ゼフィラミン (同仁薬化製) の 0.005~0.02 M 濃度の溶液を調製する。

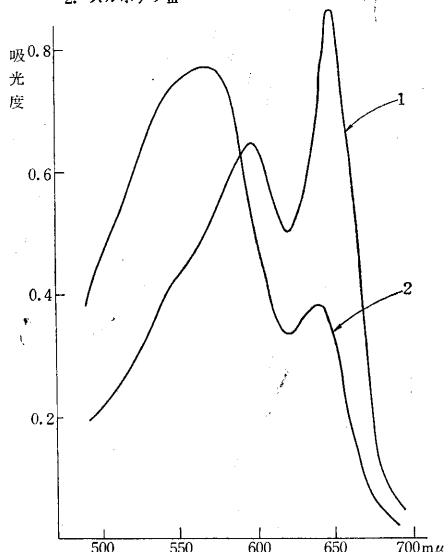
この溶液の濃度標定は濃度既知の TPB-溶液 5~10 ml をとしチタン黄 (0.1%) を指示薬とし水酸化ナトリウム (0.4%) を添加してアルカリ性とし第四アンモニウム塩溶液で滴定する。

- (6) 四フェニルホウ素ナトリウム標準溶液
0.005~0.02 M 濃度の水溶液を調製する。
四フェニルホウ素ナトリウムとして重量法で標定するかまたは塩化カリウム標準溶液 (K⁺ = 1 mg/ml) 5 ml をはかりとり NaTPB 溶液を過剰に加え過剰後、第四アンモニウム塩溶液で滴定して濃度を標定する。
- (7) バリウム-スルホナゾ III 指示薬

スルホナゾ III 溶液に過剰の塩化バリウム溶液を加える。この溶液は安定である。

研 究 速 報

0.02%スルホナゾ10ml+0.01M BaCl₂溶液 5ml/50
 1. バリウムスルホナゾIIIキレート
 2. スルホナゾIII



図・1 バリウムスルホナゾ III の
 吸収スペクトル pH 3.0

3. 実験および考察

(1) バリウムスルホナゾ III キレートの吸収スペクトル

操作, スルホナゾ III 溶液 (0.02%) 10 ml と塩化バリウム溶液 (0.01 M) 10 ml を加え緩衝溶液 (pH 3.0) 3 ml を加えて水で全容を 50 ml とし 1 cm のセルを使用可視部の吸収スペクトルを測定した。結果は図・1のごとくである。

バリウムスルホナゾ III キレートは 595 mμ, 640 mμ に二つの吸収極大をもつが, 呈色の青色は 640 mμ の吸収が関係する。ブランクの色素自身も 640 mμ に吸収をもつこの吸収は色素の合成課程において酸化カルシウムを加えて付加反応するため色素にカルシウムイオンが夾雑される。そのカルシウムのため色素が赤味を帯びず赤紫色を呈するものと考えられる。これは EDTA や第四アンモニウム塩溶液を加えても pH が低いいためいんべいされないでこの吸収帯が残る。バリウムとは 1:1 のモル比で反応し, 呈色の強度は pH 2.4 が最大である。モル吸光係数は 11,200 でカルシウムの 5, ランタンの 5,250 より高い⁶⁾。

バリウムスルホナゾ III 指示薬ではバリウムイオンは相当過剰にふくまれているが, 滴定には影響しない。実際の滴定にあたっては, 指示薬は約 0.5~1 ml を加えるプラグランクの場合, 第四アンモニウム塩溶液の 1 滴で赤紫色に変色するので空試験の必要はない。

(2) 第四アンモニウム塩標準溶液による四フェニル
 ホウ素イオン (以下 TPB⁻ と略記) の滴定

TPB⁻ はカリウムイオンの沈殿試薬としてすぐれているのは既知であり, TPB⁻ を滴定することにより, 間接的にカリウムイオンが定量できる。その基礎的実験としてこの滴定を行なった。

操作 TPB⁻ 溶液の一定量を採取し緩衝溶液 1 ml, バリウムスルホナゾ III 指示薬 0.5 ml を加え, 全容を水で 50 ml とし第四アンモニウム塩溶液で滴定した。終点の変色は青=赤紫に変色し明瞭である, この滴定例を表・1 に示した。

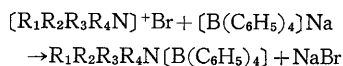
表・1 ゼフィラミン標準溶液 (約 0.01 M) による TPB の滴定

1	pH	TPB 採取 ml	ゼフィラミン (0.01M)		TPB/ ゼフィラミン	チタン黄指示薬 (アルカリ性)
			滴定値 ml	R ml		
1	2.2	2.00	1.83	0.03	1.09 ₈	—
2	"	5.00	4.62	0.02	1.08 ₂	—
3	"	10.00	9.10	0.03	1.09 ₈	9.12
4	2.6	"	9.10	0.02	1.09 ₈	9.11
5	3.3	2.00	1.84	0.03	1.08 ₈	—
6	"	5.00	4.60	0.02	1.08 ₈	—
7	"	10.00	9.11	0.03	1.09 ₈	9.12
8	"	"	9.14*	0.05	—	—

* Ca²⁺ 8 mg を含む。

表・1 のように pH 2.2~3.3 においてはほとんど一定値を示す。チタン黄を指示薬とする滴定値とほとんど一致した。チタン黄法は水酸化ナトリウム溶液 (0.4%) を滴下してアルカリ性としてから滴定する。

第四アンモニウム塩と TPB との反応は

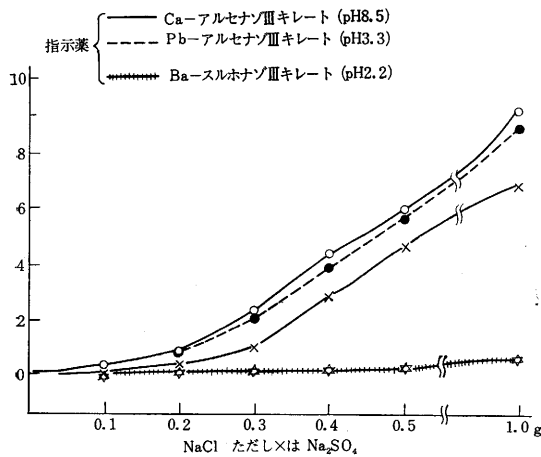


となり, 付加化合物を生成するため沈殿量が大きくなると指示薬の変色の感度が幾分落ちるが 0.01M 濃度で滴定量が 20 ml 以下であれば変色は明瞭である。

以上は TPB⁻のみをふくむ場合であるが, 食塩などの共存塩が多くふくまれる場合が一般的であり数種の共存

表・2 滴定における共存イオンの影響
 滴定剤セチルトリメチルアンモニウムプロマイド (0.01M)

No.	pH	TPB ⁻ 採取 ml	共存イオン				滴定値 CTMA(0.01M)	
			NaClg	Ca ²⁺ mg	Mg ²⁺ mg	SO ₄ mg	ml	R ml
1	3.2	5.00	—	—	—	—	3.75	—
2	2.2	"	1.0	8	—	—	3.76	0.02
3	3.2	"	"	"	—	—	3.77	0.02
4	"	"	0.5	—	4.8	—	3.76	0
5	2.2	"	"	2	"	—	3.75	0
6	3.2	"	1.0	4	—	—	3.76	—
7	"	"	1.0	—	—	4.8	3.77	0.02



図・2 共存塩類の影響

イオンを添加して滴定を行なった結果を表・2 に示す。

これらの共存イオンが含有されていても滴定値はまったく変化がないが、食塩 1g が混入されている場合は指示薬の青色が青紫色に変色し呈色の強さが若干落ちるが十分に鋭敏な変色が見られる。また硫酸イオンが共存してもバリウムイオンで BaSO₄ が生成してから指示薬を加える。バリウムイオンは防害しない。

つぎにカルシウム-アルセナゾ III または鉛-アルセナゾ III キレートを示し薬として同様の滴定を行なう場合食塩が 0.5g 以上共存すると、終点の変色が不明瞭となり滴定値が大きく過剰となるのに比べ、この点スルホナゾ III キレートは指示薬の方がすぐれていることを認めた。図・2 にアルセナゾ III を指示薬として滴定した場合と比較した。図・2 にアルセナゾ III 法との比較図を示す。

操作は TPB⁻ 溶液 5ml を採取して同様に滴定した。

図・2 で明らかのようにアルセナゾ III キレートを指示薬とする方法は共存塩がある場合には、むしろスルホナゾ III キレートをを用いた方法がよいことがわかる。

(4) 第四アンモニウム塩溶液による陰イオン界面活性剤溶液の滴定

表・3 ゼフィラミン標準溶液による SDS の滴定

SDS 採取 ml	セフィラミン (0.02M) 滴定 ml	ゼフィラミン/SDS
1 0.00	1 drop	—
2 2.00	2.73	1.365
3 5.00	6.87	1.37 ₄
4 10.00	13.53	1.35 ₃
5 7.35	10.00	1.36 ₁

操作 SDS (0.02M) 溶液の一定量を採取しバリウム-スルホナゾ III 指示薬、緩衝溶液 (pH 3) 1ml を加え

研究速報
水で全容を 50 ml としゼフィラミン (0.02M) で滴定した。

No.5 はゼフィラミンを SDS で滴定した。0.02M 溶液の滴定値が 10 ml 以上消費する場合には沈殿量が大きくなり、少し終点が見にくくなる。

第四アンモニウム塩溶液によるの滴定には Hartly-Runnicles 法⁷⁾ と呼ばれるブロムフェノールブルーを指示薬とする方法があるが終点の変色は本法の方が明瞭である。

4. む す び

1) バリウム-スルホナゾ III を指示薬として第四アンモニウム塩溶液による滴定は、操作がきわめて簡易で滴定の終点が明瞭で十分な実用性が考えられる。筆者などが同様のカルシウム-アルセナゾ III キレートも同様に用いられるが、その呈色は pH 6 以上であるため、滴定 pH は 6~8.5 であり共存イオンの影響が当然考えられる。この点バリウム-スルホナゾ III キレートは pH 2.2~3.2 の滴定であるので、すぐれている。

2) スルホナゾ III はバリウムイオン溶液による硫酸イオンの沈殿滴定の指示薬として用いられるが、実際の滴定における終点の変色は共存イオンやアルコールの添加による BaSO₄ の沈殿促進の影響により紫⇄青の変色となり、これはアルセナゾ III の方が明瞭ではないかと思われる。

3) TPB や SDS の滴定にあたり、その終点は非常に明瞭であり、この実験からカリウムイオンの間接定量法などが可能であることが予想できる。

(1965 年 11 月 20 日受理)

文 献

- 1) S. B. Savvin: Talanta 11, 7 (1964)
- 2) K. F. Novikova. et al. Anal. Abstr. 9, 175(1962)
- 3) 武藤, 和田, 日化 18 年会講演 (1965)
- 4) 武藤, 和田, 日本塩学会 10 年会講演 (1965)
- 5) 武藤, 和田, 日本分析化学会, 14 年会講演予定 (1965)
- 6) B. Budesinsky, D. Vrzalova: Z. anal. chem. 210, 161 (1965)
- 7) 西, 今井, 笠井共編, 界面活性剤便覧 3 版 p.824 産業図書 (1963)

