ノ ー ト

弱酸（水溶媒）、弱塩基（非水溶媒）の

二刺激式光度滴定*

伊藤 三夫，武者宗一郎**

1 緒 言

さきに Reilley らは CIE 表色系とベールの法則とを関連づけた complementary tristimulus colorimetry を発表し各種の光度定量に応用したが¹⁾，著者らはその一方法である着色二成分系の同時定量に関する簡略法に基づいた二刺激式光度滴定なるものを考案し，前報²⁾において酸塩基滴定への応用，その滴定曲線の解析および指示薬の酸解離指数の測定などについて検討した。その特色として測定時常に透過パーセントについて 0% 合わせ，100% 合わせに相当する操作を行なうので，電子増幅器に潜在するゼロドリフトが補償できること，指示計に等間隔目盛の直流電流計を用いるので，吸光度目盛に存在するような読み取り誤差の不均一性がないこと^{3,4)}，吸光度の小さい滴定にかえて有用であることなどがあげられる。

前報では酸解離指数(pK)が 5.5 以下の酸について水溶媒滴定を試みたが，本報ではさらに弱い酸または塩基について検討を加え，二刺激式光度滴定曲線から直接終点を検知しにくい滴定に対しては Higuchi ら⁵⁾が発展させた直線記点による終点決定法を變形利用して良好な結果を得た。

2 装置および滴定操作

2.1 装 置

前報と同じものを使用した。

2.2 滴定操作

前報に同じ。ただし Higuchi plot を變形利用する滴定においては，滴定前に x_A を，終点をはるかに過ぎた時点では x_B を読み，方眼紙の縦軸に $(x_B - x')/(x' - x_A)$ を，横軸に $1/V$ または V をとって滴定曲線をプロット

* 二刺激式光度滴定(第2報)。第1報は伊藤三夫，武者宗一郎：本誌，13，971 (1964)

** 大阪府立大学工学部応用化学教室：大阪府堺市百舌鳥梅町4丁

する。 $(x_B - x')/(x' - x_A) = 0$ のところを外そうで求め，終点とする。なお x_A ， x_B ， x' および V は 4.1 において説明する。

3 試 薬

3.1 水溶媒滴定

0.1F 水酸化ナトリウム溶液：飽和溶液の一部をとり，煮沸した蒸留水で希釈して貯蔵した。ただし滴定に際しては被滴定液に加えた指示薬チモールブルーの濃度が，この標準液の滴加によって希釈されるから，この希釈による吸光度の減少を防ぐために標準液に同濃度の指示薬をあらかじめ加えた。標定は安息香酸標準液で行なった。

弱酸試料：0.05F クエン酸(和光純薬製)，0.05F リン酸二水素ナトリウム 12 水塩(キシダ化学製)，0.025F リン酸水素二ナトリウム(米山化学製)，0.05F ホウ酸(日本試薬製)および 0.05F 塩化アンモニウム(和光純薬製)の水溶液を用いたが，それぞれ特級品約 0.9g，3.5g，9.0g，0.8g および 0.7g を水 250ml に溶かして貯蔵した。

指示薬： $3 \times 10^{-4}F$ チモールブルー溶液 (pK 9.0)。

3.2 非水溶媒滴定

氷酢酸(溶媒)：精製法に二，三⁶⁾あるが，Eichelberger の triacetyl borate による脱水法⁷⁾が，最も容易で確実であった。

0.2F 過塩素酸標準液⁸⁾：無水酢酸で脱水する方法を用いた。標定はクリスタルバイオレットを指示薬として，フタル酸水素ナトリウム標準液で行なった。

0.1F *N,N*-ジメチルアニリン溶液：17 mmHg で減圧蒸留し，主留 (168°C) 3.0295g を氷酢酸 250ml に溶かした。

0.1F *N,N*-ジメチルアセトアミド溶液：蒸留したもの 2.1785g を氷酢酸 250ml に溶かした。

0.1F 尿素溶液：1.5012g を氷酢酸 250ml に溶かした。

指示薬：0.01% ナイルブルーA溶液。

4 結果と考察

4.1 終点決定のための Higuchi plot の適用

酸塩基を指示薬によって二刺激式光度滴定をした場合に指示される x 値は，(1)式で近似的に表現できる⁹⁾。

$$x = 0.5 - 0.58 \{ q(A_{ax} - A_{ay}) + (1-q)(A_{bx} - A_{by}) \} \dots\dots\dots (1)$$

ここで x ：刺激座標。

q ：指示薬酸型の分率。

A_a, A_b : 指示薬が完全に酸型または塩基型になったときのそれぞれの吸光度。

サフィックス X, Y: フィルターの設定波長。

指示薬の解離定数 K_I と酸 (または塩基) のそれ K_A (または K_B) との差が大きく離れているときは, 前報における滴定曲線の解析から x の飛躍の 1/2 を終点と定めることができる。しかしその差が接近している場合には, 次のような理由によって, Higuchi らによる巧妙な終点決定法が有用であった。

いま弱酸 HA と 指示薬 HI とを含む溶液を強塩基で滴定する際, $A^- + HI = HA + I^-$ の平衡が成り立ち, 当量点までに要する強塩基の量を $V_{eq} \text{ ml}$ とすると, 強塩基を $V \text{ ml}$ 加えたときには次の関係が得られる。

$$K = \frac{[HA][I^-]}{[A^-][HI]} = \frac{V_{eq} - V}{V} \cdot \frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{K_I}{K_A} \quad \dots\dots\dots (2)$$

当量点以前では

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{eq}} + \frac{K}{V_{eq}} \cdot \frac{[HI]}{[I^-]} \quad (\text{Type II plot}) \quad \dots\dots (3)$$

$K_I/K_A < 0.05$ のときは

$$V = V_{eq} + KV_{eq} \frac{[HI]}{[I^-]} \quad (\text{Type I plot}) \quad \dots\dots (4)$$

Higuchi plot は, この $1/V$ あるいは V に対して $[HI]/[I^-]$ をプロットして, 得られる直線が $[HI]/[I^-] = 0$ すなわち横軸と交わる点を終点と決定するところに特徴を有している。この際 $[HI]/[I^-]$ は, ある波長における (5) 式に示すようなそれぞれの吸光度の値から求められる。

$$\frac{[HI]}{[I^-]} = \frac{A_{sB} - A_s}{A_s - A_{sA}} = \frac{q}{1-q} \quad \dots\dots\dots (5)$$

A_{sB} : 指示薬が完全に塩基型となったときの吸光度。

A_{sA} : 指示薬が完全に酸型となったときの吸光度。

A_s : 滴定の際の吸光度。

一方 (1) 式から (6) 式の関係が得られる。

$$\frac{x_B - x'}{x' - x_A} = \frac{q}{1-q} \quad \dots\dots\dots (6)$$

x_B : 指示薬が完全に塩基型となったときの x 値。

x_A : 指示薬が完全に酸型となったときの x 値。

x' : 滴定の際の x 値。

したがって

$$\frac{[HI]}{[I^-]} = \frac{x_B - x'}{x' - x_A} \quad \dots\dots\dots (7)$$

となり, Higuchi plot に直接 x 値を適用してもじゅうぶん条件を満足していることがうかがわれる。

4.2 弱酸の水溶液滴定

クエン酸 (pK_3 6.4) よりさらに弱い種々の酸について滴定を試みた。指示薬にはチモルブルー溶液 1 ml を用いた。終点における x 値の飛躍を極力大きくするには (1) 式から明らかなように, 同程度の分子吸光係数を示す波長を酸型, 塩基型の吸収スペクトルから見いだすほうが良策と考えた。本滴定では 532m μ , 428m μ にそれぞれ透過極大を示すフィルターを選び, 二つの設定波長とした。

Fig. 1 a はリン酸二水素ナトリウムの滴定曲線を示す。これはクエン酸に比べ緩慢な滴定曲線となったが, 曲線の飛躍の 1/2 を終点とした滴定量と Higuchi plot Type I を適用した値とは同一値を示した。したがって, pK_3 , 7.2 以下の弱酸にあっては, 曲線の飛躍の 1/2 を終点とすることができる。

しかしながらこのリン酸二水素ナトリウムに, その共役塩基であるリン酸水素二ナトリウムを共存させた場合

Fig. 1 Distimulus titration-curves of sodium dihydrogen phosphate using thymol blue indicator

a: Disodium hydrogen phosphate is absent, b: Disodium hydrogen phosphate is present (2.55×10^{-3} equivalents)

は, 両者で構成する水素イオン緩衝能のため Fig. 1 b のような緩慢な曲線となり, もはや通常の終点決定法 (飛躍の 1/2) は事実上不可能であった。本法への Higuchi plot Type II の導入は, この困難性を克服することができた。Fig. 2 はその Type II plot を示しており, 終点前におけるプロットはきわめて良好な直線となり, 横軸との交点から終点を求めることができた。

Table I Aqueous titration of weak acids

Sample		Distimulus titration		Other method	
Acid	Taken (ml)	Found† equivalent $\times 10^4$	Coefficient of variation(%)	Found† equivalent $\times 10^4$	Coefficient of variation(%)
Citric acid	10.00	5.06	0.43	5.01 ^{a)}	0.34
	5.00	2.48	0.20	—	—
Sodium dihydrogen phosphate	10.00	5.16 ^{b) ††}	0.69	5.09 ^{c) †††}	0.33
	5.00	2.59 ^{b) ††}	2.79	—	—
Boric acid	10.00	4.75 ^{††}	0.83	5.00	—
	5.00	2.37 ^{††}	—	2.50	—
Ammonium chloride	10.00	5.68 ^{††}	1.63	5.75 ^{d)}	1.75
	5.00	2.93 ^{††}	1.18	—	—

† Mean of 5 determinations, †† Method of Type II plot, ††† Method of Type I plot, a) Glass electrode pH titration, b) Disodium hydrogen phosphate is present (2.55×10^{-3} equivalents), c) Disodium hydrogen phosphate is absent, d) Oxidation titration method

Fig. 2 Type II plots for distimulus titration of sodium dihydrogen phosphate in the presence of its conjugated base
 2.55×10^{-3} equivalent of disodium hydrogen phosphate is present.

Table I のうちリン酸二水素ナトリウム滴定における「他法」欄は、リン酸水素二ナトリウムが共存しない場合の Type I plot による結果である。一方「二刺激式滴定」欄は、それが共存する場合の Type II plot による値である。両者にいくらかの偏差の存在するのは次の理由によるものと考えられる。すなわち、当初リン酸水素二ナトリウムが V_B ml 共存すると仮定するなら(4)式から

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{eq}} - \frac{K\{1 + (V_B/V)\}}{V_{eq}} \cdot \frac{[HI]}{[I^-]} \quad \dots\dots(8)$$

となり右辺第 2 項のうち V_B/V は定数でなく、滴加ごとに変化する変数である。Type II plot からのこの離反が、結果に影響を与えているものと考えられる。

さらにチモブルーの pK に接近しているホウ酸(pK 9.1)、アンモニウムイオン(pK 9.2)についても滴定を

Fig. 3 Distimulus titration-curves of boric acid and ammonium chloride using thymol blue indicator

a : 10ml of 0.05F boric acid, b : 10ml of 0.05F ammonium chloride

Fig. 4 Type II plots for distimulus titration of boric acid and ammonium chloride

a : 10ml of 0.05F boric acid, b : 10ml of 0.05F ammonium chloride

行なったが、滴定曲線は Fig. 3 に示すように終点の判定がまったく困難であった。にもかかわらず Type II plot は Fig. 4 に示すように一応の終点を求めることが

できた。ちなみに、これらの直線のこう配から(3)式における K を求め、チモブルーの K_I の値を代入してホウ酸、アンモニウムイオンの pK を計算したが、その値はそれぞれ 9.15 および 9.25 であり文献値とよく一致した。これら弱酸の滴定結果と他法との比較を Table I に示す。ホウ酸は特級品を精ひょうして標準液としたものとの比較でややかたよりが大きい。塩化アンモニウムは、アルカリ性において臭素で酸化し、さらに酸性にしてヨウ化カリウムを加え、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定した結果との対比である⁹⁾。ばらつきは同程度であるが、操作の簡便さから本法のほうがすぐれている。

4.3 弱塩基の非水溶媒滴定

4.2 の手法に準じて二、三の弱塩基の酢酸溶媒中での滴定を試みた。指示薬 1 ml をとり、弱塩基のアリコート採取して滴定した結果を Table II に示す。

Table II Titration of weak bases with perchloric acid in glacial acetic acid

Base	Sample	Distimulus titration	
	Taken†† equivalent $\times 10^4$	Found† equivalent $\times 10^4$	Coefficient of variation (%)
N,N-Dimethylaniline	10.00	9.81	0.2
	5.00	4.88	0.3
N,N-Dimethylacetamide	10.00	9.72†††	0.6
	5.00	4.88†††	2.6
Urea	10.00	9.99	1.0
	5.00	4.99	2.6

† Mean of 5 determinations, †† Equivalents taken calculated assuming 100% purity, ††† Method of Type II plot

N, N-ジメチルアセトアミド、尿素の滴定における Type II plot は 4.2 の場合と同様に終点決定をすることができた。N, N-ジメチルアニリンは、Type II plot を行なわなくとも直接滴定曲線の飛躍の 1/2 を終点とすることができた。この場合滴定値が低いのは、試料が一部変質(酸化)したものである。

一般に Type II plot においては、プロットを結ぶ直線の外そうのしかたによって誤差を生ずるので、標準偏差パーセントが 2% 付近にあることはいえない。

(昭和 39 年 4 月、日本化学会第 17 年会において講演)

文 献

- 1) C. N. Reilly, E. S. Smith: *Anal. Chem.*, **32**, 1233 (1960).
- 2) 伊藤三夫, 武者宗一郎: 本誌, **13**, 971 (1964).
- 3) C. F. Hisky: *Anal. Chem.*, **22**, 1464 (1950).

- 4) S. Bruckenstein, M. M. T. K. Gractas: *ibid.*, **34**, 975 (1962).
- 5) T. Higuchi, C. Rehn, C. Barnstein: *ibid.*, **28**, 1506 (1956).
- 6) T. Kashima: *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **6**, 229 (1958).
- 7) W. C. Eichelberger: *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3633 (1933).
- 8) 鹿島 哲: “滴定と溶媒抽出”(化学の領域増刊, 30), p. 42 (1958), (南江堂).
- 9) 日本分析化学会編: “分析化学便覧”, p. 462 (1961), (丸善).

☆

Distimulus titrations of weak acids and weak bases in aqueous and nonaqueous media. (Photometric titration based on the distimulus colorimetry. II.) Mitsuo Itô and Sôichirô Mûsha (Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai-shi, Osaka)

Higuchi's method of plotting photometric-titration data was applied to the distimulus photometric titration by determining end points of indicators. Sodium dihydrogen phosphate in the presence of its conjugated base, boric acid and ammonium chloride were titrated with sodium hydroxide in aqueous media using thymol blue as an indicator. N, N-dimethylacetamide and urea were titrated with perchloric acid in glacial acetic acid using rile blue A as an indicator. Titrations were carried out in the concentration range of $2 \sim 6 \times 10^{-4}$ equivalent per 50 ml with a coefficient of variation of about 2%.

(Received Jan. 5, 1967)

溶媒抽出-有機相発色によるゲルマニウムの吸光光度定量

番匠 賢治, 梅崎 芳美*

1 緒 言

ゲルマニウムをフェニルフルオロン錯体として吸光光度定量する場合、生成錯体が水に難溶性なので分散剤を使用しなければならないが、なお呈色の経時変化に問題がある¹⁾。このため試薬への親水基の導入²⁾、フェニルフルオロン錯体の溶媒抽出³⁾、溶解⁴⁾などによる真溶液化、あるいはセチルトリメチルアンモニウムクロライドの添加による錯体生成速度、感度の増大⁵⁾などの方法が提出されている。しかし多くの場合、共存イオンの影響が大きいため、あらかじめゲルマニウムを予備的に分離しておかなければならない。塩酸溶液からの四塩化炭素によるゲルマニウムの抽出は選択性において塩酸蒸留法

* 工業技術院資源技術試験所：埼玉県川口市寿町