研究ノート

ニトロベンゼン中における油性アルミニウム 染料の非水滴定

吉村 長蔵*, 宮本 清茂*

Nonaqueous Titrimetry of Oil Aluminum Dyes in Nitrobenzen

Chozo YOSHIMURA*, Kiyoshige MIYAMOTO*

1. 緒 言

一般にアルミニウム染料, 特に油溶性染料の濃度管理は困難で, 比色法を用いる場合が多いが, 高濃度の時には不適当である。本報は, 有機溶媒中において, 電気滴定法によりニトロベンゼンに溶解したアルミニウム染料の定量を行なった。染料の中には, 一般の中和滴定用の指示薬として使用されているものが多く, メチルレッド, メチレンブルー, チモールブルーなどは, 染料としてよりも指示薬としてよく知られている。本研究では, ニトロベンゼンがアルミニウム用染料の溶剤として使用されるので, ニトロベンゼン中の染料の水酸化ナトリウムのメチルアルコール溶液による中和滴定を検討するために, 通常使用されている染料で, アルミニウム染料と構造のよく似たものを二, 三選り滴定を行なった。

2. 試薬および装置

2-1 試薬

ニトロベンゼン, N, N-ジメチルホルムアミド (以下DMF と略記), メチルアルコールは, 市販品を使用した。染料 (メチルレッド, メチレンブルー, チモールブルー) は, 市販品を用いた。アルミニウム染料のアルミニウムオレンジ RL (以下 Al Orange RL と略記) は, サンド帛製を使用した。これら染料をニトロベンゼンに溶解させ, 0.01M~0.1M の溶液を調製し供試した。水酸化ナトリウムのメチルアルコール溶液は, 市販特級品の水酸化ナトリウムを用い, 0.1M の溶液を調製した。濃度は, 塩酸による中和滴定で決定した。使用時には, 適宜希釈して, 0.01~0.05M の溶液を調製し, これを滴

定標準溶液として供試した。

2. 装 置

電気伝導度測定装置: メトローム社製(E-518)

電位差滴定装置: 柳本製作所製(KY-5 型)

電極には, 白金-アルミニウム, 白金-銀, 白金-亜鉛, 白金-銅アマルガムの双金属電極を使用し, 滴定はゼロ電流滴定法で行なった。

3. 実験結果および考察

3-1 電位差滴定

図1には, メチルレッド, チモールブルー, メチレンブルーのニトロベンゼン溶液を水酸化ナトリウムのメチルアルコール溶液により, 電位差滴定を行なった場合の滴定曲線を示した。これらの染料は水に難溶性のものや水に溶解しても中和滴定のできないものである。電極は, 白金-アルミニウムの双金属電極を使用した。図1に示したように, 水酸化ナトリウムのメチルアルコール溶液で滴定すると, 水溶液中では終点の得られないメチルレッド, チモールブルー, メチレンブルーの三者が, 水酸化ナトリウムによりニトロベンゼン中で滴定できて, 1:1 の中和反応点を示す。メチルレッドの場合には, 白金-アルミニウム以外の双金属電極を使用しても, 終点が得られた。またチモールブルーの場合には, 白金-亜鉛白金-銅アマルガムを, メチレンブルーの場合には, 白金-亜鉛をそれぞれ使用して終点が得られた。

水溶液中で中和滴定のできないものが, ニトロベンゼン中でできるのは, 染料自体の酸性度が溶媒効果により強くなるためで, メチルレッドの場合の1:1の反応比は分子内のカルボキシル基と水酸化ナトリウムとの反応であり, メチレンブルーは分子内の塩素との反応で, チモールブルーは分子内のスルホン基と水酸化ナトリウ

* 近畿大学理工学部 (〒577 東大阪市小若江3-4-1)
Dep. of Applied Chemistry, Kinki Univ. (4-1,
Kowakae-3chome Higashiosaka-shi Osaka 577)

ムとの中和反応であろうと思われる。これらの結果より、染料の分子内に酸性を示すようなカルボキシル基、スルホン基あるいはハロゲンなどを有する染料は、本報により定量できるものと思われる。

次に滴定時における使用電極の種類と終点における電位飛躍については、白金-アルミニウム、白金-亜鉛の双金属電極が最も良好な結果を与えた。

3-2 伝導度滴定

DMF やジメチルスルホキシド(DMSO)などの非水溶媒中の伝導度滴定については、中和反応⁴⁾, EDTA によるキレート滴定²⁾,³⁾, 酸化還元反応⁴⁾,⁵⁾などに用いられている。伝導度滴定の場合には、電位差滴定のように使用する電極を選択する必要がない。本報では、電位差滴定結果と比較検討するために同じ試料について伝導度滴定を行なった。図2には、伝導度滴定結果を示した。結果は、電位差滴定の終点において、変曲点が得られ各染料の定量ができた。伝導度滴定の場合には、DMFとニトロベンゼンが3:7の混合溶媒を使用した。これはDMFを添加することで、ニトロベンゼンと水酸化ナトリウムのメチルアルコール溶液との混合が容易になるためである。そして、DMFを30%程度共存させることで、変曲点を明確にすることができた。

3-3 応用例

Fig. 2 Conductimetric titration curves of Methyl Red, Thymol Blue and Methylene Blue with NaOH in DMF-nitrobenzene mixture.
Sample : (1) Methyl Red $1 \times 10^{-2} \text{M}$...25ml (2) Thymol Blue $1 \times 10^{-2} \text{M}$...25ml (3) Methylene Blue $5 \times 10^{-3} \text{M}$...50ml
Titrant : NaOH in Methyl alcohol $5 \times 10^{-2} \text{M}$

Fig. 1 Potentiometric titration curves of Methyl Red, Methylene Blue and Thymol Blue with NaOH in Nitrobenzene.

Sample : (1) Thymol Blue $1 \times 10^{-2} \text{M}$...5ml (2) Methylene Blue $1 \times 10^{-2} \text{M}$...10ml (3) Methyl Red $1 \times 10^{-2} \text{M}$...10ml

Titrant : NaOH in Methyl alcohol $1 \times 10^{-2} \text{M}$
Electrodes : Pt-Al

Fig. 3 Conductimetric and potentiometric titration curves of Aluminum Orange RL with NaOH in DMF-nitrobenzene mixture.

Sample : Aluminum Orange RL (0.200g)
Titrant : NaOH in Methyl alcohol $5 \times 10^{-2} \text{M}$
Electrodes : Pt-Cu-Hg

本報の応用例として、アルミニウム染料の Al Orange RL の滴定結果を図 3 に示した。ニトロベンゼン：DMF が 7 : 3 の混合溶媒中に染料 0.200g を溶解させた後、水酸化ナトリウムのメチルアルコール溶液により、電位差滴定ならびに伝導度滴定を行なった。その結果、いずれの場合にも明確な終点が得られた。Al Orange RL の分子量が不明のため、水酸化ナトリウムとの反応比は明らかではないが、当量関係は実験結果より 0.0501M-水酸化ナトリウム 1ml $\approx$ Al Orange RL 51.8mg であったので、実験係数を算出して定量に用いた。

4. 結 論

数種類の染料について、ニトロベンゼン中での水酸化ナトリウムのメチルアルコール溶液による非水電気滴定を検討した結果、水に難溶性の染料や水に溶解しても滴定のできない染料の滴定が、ニトロベンゼン中や DMF との混合溶媒中でできた。そして、染料分子内に酸性を示すようなカルボキシル基やハロゲンなどを含む染料は、本報により定量できる。応用として市販のアルミニ

ウム染料の滴定に用いた結果、反応終点が明確に現われ、定量ができた。

(1981-10-19 受理)

文 献

- 1) 吉村長蔵, 田村邦彦, 宮口耀一郎; 液状アマルガムを使用する N, N-dimethylformamide 中の微量水分の定量法, 分析化学, **21**, 1096 (1972)
- 2) 吉村長蔵, 野口駿雄, 原 宏; 非水溶媒中におけるカルボン酸誘導体によるアルミニウムの直接滴定およびアルミニウム表面処理液中のアルミニウム定量への応用, 本誌, **18**, 333 (1967)
- 3) 吉村長蔵, 田村邦彦; 非水溶媒中におけるアンチモン(V)の直接キレート滴定ならびに EDTA 錯体, 日化誌, 625 (1966)
- 4) 吉村長蔵, 宮本清茂; 非水溶媒中におけるヨウ素によるスズ(II)の酸化還元伝導滴定, *ibid.*, 76 (1979)
- 5) 吉村長蔵, 宮本清茂; ジメチルホルムアミド中のルイス酸の EDTA 伝導度滴定における マスキング, 分析化学, **26**, 371 (1977)

次 号 予 告

<巻 頭 言>

会名について一考のとき

杉 山 幸 三 (名 大)

<研 究>

シュウ酸浴におけるクロムめっきの電流効率

江 口 晴一郎 (大阪府工技研)
ほか 1 名

塩化クロム(III)六水塩-n・プロパノール浴からのクロムの電析

津 留 寿 昭 (九州産業大)
ほか 3 名

振動バレル装置を用いる電気めっき

水 本 省 三 (甲 南 大)
ほか 2 名

二硫化炭素を用いた鋼のガス浸硫窒化

百 瀬 治 (東 海 大)
ほか 1 名

硫酸溶液中で生成したポーラス型アルミニウム
アノード酸化皮膜の構造と密度

海老原 健 (北 海 道 大)
ほか 2 名