UDC 547.233.4:547.532-127-133

31. 宇野豊三, 宮島孝一郎, 塚谷博昭: テトラフェニルホウ素ナトリウムによる
四級アンモニウム塩基の定量法について^{*1}

Toyozo Uno, Koichiro Miyajima, and Hiroaki Tsukatani: Determination of
Quaternary Ammonium Salts by Sodium Tetraphenylborate.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto^{*2})

A new convenient volumetric method was established for the determination of quaternary ammonium salts using sodium tetraphenylborate, with Methyl Orange as the indicator. This method can be applied for quaternary ammonium salts with a long chain of alkyl group, such as cetyltrimethylammonium bromide, laurylbenzyl-dimethylammonium bromide, etc. It was found that Methyl Orange combined with the quaternary ammonium salts and did not show its acid color even in acid solution but the color appeared at the end point when titrated with sodium tetraphenylborate. Based on these facts, a procedure was established after examination of various conditions, such as the effect of pH, selection of an indicator, and concentration of the titrant and the indicator. In this procedure, 10~20 cc. of $M/20$ to $M/1000$ sample solution is adjusted to the suitable pH with hydrochloric acid after addition of a drop of $M/200$ Methyl Orange solution and titrated with $M/20$ to $M/50$ sodium tetraphenylborate solution until the acid color appears. Results obtained with this procedure on various kinds of quaternary ammonium salts agreed with those obtained by the potassium cadmium iodide method.

(Received June 18, 1959)

四級アンモニウム塩基は殺菌剤, 洗浄剤, 界面活性剤として広く用いられておりその定量法もかなり知られているが, 特異性のある定量法はあまり知られていない。また近年テトラフェニルホウ素ナトリウム (以下 STB と略) が四級アンモニウム塩基の定量に用いられるようになり, その方法としては結合物の沈殿を沝取りアセトンに溶解させた後エオジンを示色薬として硝酸銀で滴定するもの¹⁾, 過剰の STB を硝酸銀を用いて沈殿させ, 沝別後沝液の一定量を Volhard 法で滴定するもの²⁾, 電位差滴定によるもの³⁾ 等がある。最近著者とは全く別個に Nebbia はメチルオレンジ (以下 MO と略) と四級アンモニウム塩の結合物がクロロホルムに溶解することを利用して比色定量を行なっている⁴⁾。著者等は STB を用い容量法によりさらに簡便に定量を行なわんとし MO 等アゾスルホン酸系色素が長鎖を有する四級アンモニウム塩基と結合し, 酸性溶液においても酸性色を呈せず, STB で滴定する際終末点においてはじめて酸性色を呈することを見出しこれを利用して簡易な四級アンモニウム塩の定量法を考案した。四級アンモニウム塩の水溶液に $M/200$ MO 水溶液 1 滴を加えると最初沈殿を生

*1 日本薬学会近畿支部総会にて発表 (昭和33年10月)。

*2 Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) W. Rudorff, H. Zannier: Z. anal. Chem. **137**, 1(1952).

2) A. F. Jevins, E. J. Gudriniece: *Ibid.* **158**, 226(1957).

3) W. J. Kirsten, A. Berggren, K. Nilsson: Anal. Chem. **30**, 237(1958).

4) G. Nebbia: Chim. e ind. (Sao Paulo) **40**, 638(1958).

じ、振盪すると直ちに溶消する。この溶液の可視部の吸収スペクトルを測定したところ 440 m μ に最大吸収がありこの溶液に塩酸を加えて pH 3 としても変わらない。同量の蒸留水に MO 水溶液 1 滴を加えたものは 470 m μ に最大吸収を有し、塩酸で pH 3 にすると 515 m μ に移る (Fig. 1)。

また四級アンモニウム塩例えば塩化ベンゼトニウム (N,N-dimethyl-N-2-[2-(*p*-(1,1,3,3,-tetramethylbutyl)-phenoxy)ethoxy]ethyl-benzylammonium bromide) と MO の等 mol 混合溶液からは融点 153.5~154° の黄色沈殿を生じ元素分析の結果 1:1 の比で両者が結合していることがわかった。この沈殿は水に難溶で四級アンモニウム塩水溶液に易溶である。四級アンモニウム塩水溶液に MO 水溶液 1 滴を加えた黄色溶液は塩酸で pH 3 にしても酸性色を呈しないし、また MO と四級アンモニウム塩基との 1:1 結合物を四級アンモニウム塩水溶液に加えたものも同様の挙動をとるが、1:1 結合物を水に懸濁したものに M/10 塩酸 1 滴を加えると MO の酸性色を直ちに現わす。この現象は一般に炭素数 8 以上の長鎖アルキルをもちミセル生成能を有する四級アンモニウム塩において認められるが、極めて薄い濃度ではこの現象は現われず、かつミセル生成能を有しない四級アンモニウム塩はこの反応を示さない。長鎖アルキルを有する四級アンモニウム塩水溶液に STB 溶液を加えて行くと、当量点において MO の酸性色が現われる。これは先ず MO と結合していない四級アンモニウム塩と STB とが結合し、つづいてミセル中に包まれる MO と四級アンモニウム塩基の結合物中の四級アンモニウム塩基と STB とが結合し、MO と四級アンモニウム塩基の結合がはずれ酸性色を発するのではないかと考えられる。以上の事実に基づき四級アンモニウム塩の定量法を考案し多数の四級アンモニウム塩に適用したところ Table I に示すように満足すべき結果を得た。また Marmé 試薬を用いる Buděšinsky 等の方法⁵⁾ と比較検討したところ定量値がよく一致した。この際滴定に用いた四級アンモニウム塩は塩化ベンゼトニウムを除いて著者等が合成し精製したものである。

Table I. Determination of Quaternary Ammonium Compounds

Quaternary ammonium compounds	Sodium tetraphenyl-borate method			Potassium cadmium iodide method	
	Added mg./cc.	Found		mg./cc.	Recovery (%)
		mg./cc.	Recovery (%)		
1. Benzethonium chloride	9.365	9.220	98.44	9.226	98.45
2. N,N,N-Trimethyl-dodecylammonium bromide	7.634	7.640	100.08	7.600	99.55
3. N,N,N-Trimethyl-tetradecylammonium bromide	6.865	6.756	98.39	6.733	98.08
4. N,N,N-Trimethyl-hexadecylammonium bromide	7.591	7.430	97.88	7.426	97.82
5. N,N-Dimethyl-N-benzyl-octylammonium bromide	7.196	7.162	99.63	7.186	99.82
6. N,N-Dimethyl-N-benzyl-dodecylammonium bromide	8.071	8.061	99.87	8.014	99.29
7. N,N-Dimethyl-N-benzyl-tetradecylammonium bromide	9.733	9.713	99.79	9.721	99.88
8. N,N-Dimethyl-N-benzyl-hexadecylammonium bromide	10.490	10.378	98.93	10.317	98.39

定量法 操作法: M/20~M/1000 試料溶液 10~20 cc を正確にとり M/200 MO 水溶液 1 滴を加え HCl で pH 3 とした後、M/20~M/50 STB 溶液で滴定し MO の酸性色が現われた点を終末点とする。

STB 標準液: 一定量の STB をとり水を加えて M/20~M/50 溶液とする。この液 1 L につき 2 g の Al(OH)₃ を加え振盪し別し澄明な溶液とする。この溶液の pH は 6.2~6.7 を示す。

STB 溶液の力価決定: 上記 STB 溶液 20 cc をとり、これに 0.2N AlCl₃ 溶液 3 滴を加え⁶⁾、これに 50 cc の 0.02N KCl (1.5 倍量) を振盪しつつ加え攪拌後 20 min 放置、あらかじめ乾燥精秤した 4 号ガラスフィルターで沈殿を濾別、沈殿をテトラフェニルホウ素カリウム飽和水溶液および少量の蒸留水で洗浄後 120°, 3 hr 加熱乾燥後精秤し力価を決定。なおこの溶液は冷時暗所に保存すれば 1 週間は安定で殆んど力価は変化しないが、長く放置したものは滴定前に力価を決定すべきである。

MO 溶液: MO 0.1637 g をとかりて 100 cc とする。

定量法の検討 i) pH の検討: 滴定前の溶液の pH が 3.4 以上では滴定は不可能であり、Table II に見られるように 2.5 以下では定量値は低くなる。したがって滴定の際 pH は 3.4~2.6 の間が適当である。

5) B. Buděšinsky, E. Vaníčková: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **22**, 236(1957).

6) H. Flaschka, A. M. Amin, A. Holasek: Z. anal. Chem. **138**, 241(1953).

Table II. Influence of pH Values of the Solution (Benzethonium chloride)

pH value		Added mg./cc.	Found	
Before titration	After titration		mg./cc.	Recovery (%)
3.4	4.0	9.365	9.220	98.44
3.2	3.8	9.365	9.220	98.44
3.0	3.3	9.365	9.220	98.44
2.8	3.0	9.365	9.220	98.44
2.6	2.7	9.365	9.220	98.44
2.5	2.6	9.365	9.096	97.01
2.3	2.3	9.365	9.067	96.70
2.1	2.2	9.365	9.038	96.40

ii) MO以外の色素を指示薬とすることの可否: 各種の色素を用いて検討した結果 Table III に示すような5種の色素を滴定に使用し得ることがわかった. pH は滴定前に HCl で各々の pH 変色範囲の酸性限界近くになるように調節した. 上記色素中 MO, CR, Tropaeolin 等アゾスルホン酸系色素を用いた場合と BPB, TB 等のカルボフタレイン系色素を用いた場合と結果に相違は認められなかったが, CR を用いるとわずかに高い定量値が得られた. このほか HCl を用いるかわりに NaOH を用いて pH を 12~13 とし, Tropaeolin O を用いる滴定も可能で, この際の変色は桃色から黄色で明瞭である. なおアゾスルホン酸系色素を四級アンモニウム塩基水溶液に加えると最初黄色沈殿を生ずるが, カルボフタレイン系色素では沈殿の生成は見られなかった. また BPB, TB は 10 mg を 95% EtOH にとかして 10 cc としたものをを用い, CR, Tropaeolin OO は 10 mg を蒸留水にとかして 10 cc としたものをを用いた.

Table III. Results Obtained when Different Indicators were Used

Indicator	pH range	Color change	Quaternary ammonium compounds					
			Benzethonium chloride			N,N,N-Trimethyl-hexadecylammonium bromide		
			Added mg./cc.	Found		Added mg./cc.	Found	
				mg./cc.	Recovery (%)		mg./cc.	Recovery (%)
Methyl Orange	3.1~4.0	yellow to pink	9.365	9.220	98.44	7.591	7.430	97.88
Congo Red	3.2~5.2	red to blue	9.365	9.268	98.95	7.591	7.445	98.07
Tropaeolin OO	1.3~3.0	yellow to red	9.365	9.220	98.44	7.591	7.445	98.07
Bromophenol Blue	3.0~4.6	blue to white yellow	9.365	9.220	98.44	7.591	7.416	97.70
Thymol Blue	1.2~2.8	orange to pink	9.365	9.206	98.30	7.591	7.430	97.88

iii) 試料の濃度および指示薬量: Tabel IV に示すごとく $M/20 \sim M/1000$ 迄は正確に定量し得るが, $M/2000 \sim M/4000$ 溶液においては 1~2% 低い定量値を示し $M/10000$ 溶液では 0.1M HCl 1 滴で MO の酸性色が現われるから滴定は不可能となる. これは上記のアンモニウム塩基の CMC と相関関係にあるように思われる. 指示薬量は 0.05~0.1 cc がよく, 多くなると呈色が濃くなり過ぎて変色が識別しにくくなる.

Table IV. Effect of Concentration of the Solution (Benzethonium chloride)

Molar concn.	Added mg./cc.	Found	
		mg./cc.	Recovery (%)
$M/20$	23.400	23.029	98.42
$M/50$	9.341	9.192	98.44
$M/100$	4.671	4.587	98.44
$M/200$	2.336	2.999	98.44
$M/500$	0.934	0.919	98.44
$M/1000$	0.467	0.459	98.44

塩化ベンゼトニウム-MO, 等 mol 混合溶液より得た 1:1 結合物は CHCl_3 , Et_2O より再沈精製した. 元素分析値 計算値 C 68.68, H 7.873, N 7.815, 実験値 C 68.83, H 8.068, N 8.020.

終りに臨み塩化ベンゼトニウムを提供頂いた三共株式会社に感謝する. また有益な御助言を頂いた京大田中久助教授ならびに元素分析センターの諸氏に深謝する.