

テトラフェニルホウ酸ナトリウム標準溶液による 第4級オニウムイオンの表面張力滴定

片岡 正光, 近藤 征弘, 神原 富民*[Ⓔ]

(1979年10月1日受理)

テトラフェニルホウ酸イオンは, 第4級オニウムイオン及びカリウムイオンなど種々の1価金属イオンと, 水相で白色沈殿を生成する. 表面張力滴定法により, テトラフェニルホウ酸ナトリウム標準溶液を用いて, 第4級オニウムイオン及びカリウムイオンを定量した. 表面張力は, つり板法による表面張力測定装置を用いて測定した. 表面活性の大きな第4級アンモニウムイオンは, 直接滴定によって終点を求めたが, 表面活性の小さい第4級オニウムイオンやカリウムイオンは逆滴定によって定量した. 被滴定溶液の濃度が 1 mM ($M=1 \text{ mol dm}^{-3}$) 以上の場合, 終点後の表面張力の低下が大きく, 明りょうな終点が得られた. 種々の第4級オニウムイオンの定量結果を標準法の一つである銀滴定法と比較した結果, 両法間に有意差は認められなかった.

1 緒 言

被滴定溶液の界面張力の変化を測定して滴定終点を決定する方法を界面張力滴定法と呼ぶ. 界面張力測定法としては, 測定溶液中で毛細管から落下する水銀滴の滴下時間を測定する液滴法^{1)~4)}, 白金環を液面から引き上げる力を測定するデュヌーイ法⁵⁾⁶⁾, ガラス板が表面張力により液中に引き込まれる変位を測定するつり板法などがある. 液滴法を用いて, 陰イオン性界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸及びテトラフェニルホウ酸イオンを陽イオン性界面活性剤であるゼフィラミンで滴定した例¹⁾²⁾や, 界面活性指示薬を用いて $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$ を銅(II)で滴定したり³⁾, 硫酸イオンを塩化バリウム標準液で滴定した例⁴⁾などが報告されている. 一方, 第4級アンモニウムイオンの定量法には, フェリシアン化カリウム法⁷⁾⁸⁾, コロイド滴定法⁹⁾, 銀滴定法¹⁰⁾, 比色法^{11)~13)}, イオン選択性電極法¹⁴⁾などがある.

著者らは, つり板法による表面張力測定装置を用いて, 被滴定溶液の表面張力を直接測定することによって, 種々の第4級オニウムイオンの定量を試みた. テトラフェニルホウ酸イオン(ドータイト・カリボール, Na^+TPB^-)は表面活性を持ち, 陽イオン性の表面活性

剤である塩化ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウム(ドータイト・ゼフィラミン, Zeph^+Cl^-)などの第4級オニウムイオンと1:1のイオン対を形成し, 白色沈殿を生成する. 又, TPB^- はカリウムなどの種々の1価金属陽イオンと沈殿することが知られている¹⁵⁾. 高純度の試薬が得られる Na^+TPB^- を標準溶液として用い, これらの陽イオンを表面張力滴定法を利用して定量した.

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

10 mM テトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液: 同仁薬化学研究所製, 特級ドータイト・TPB(純度99.7%以上)0.6845 gを精ひょうし, 脱イオン水に溶解して200 ml ($1 \text{ ml}=1 \text{ cm}^3$)とした. 分解を抑制するため, 溶液は水酸化ナトリウムを加えて弱塩基性として冷蔵庫内に保存し, 2週間ごとに調製した¹⁵⁾.

50 mM 硝酸銀溶液: 0.1 M 塩化ナトリウム標準溶液を用い, その濃度は電位差滴定によって決定した.

10 mM フタル酸水素カリウム標準溶液: 和光純薬特級フタル酸水素カリウム0.4085 gを精ひょうし, 脱イオン水200 mlに溶解して, カリウム標準溶液として使用した. 第4級オニウム塩は, 和光純薬及び東京化成製の試薬をそのまま用い, その他の試薬は, すべて特級品を使用した.

* 北海道大学理学部化学科: 北海道札幌市北区北10条西8丁目

2.2 装置

表面張力は、島津表面張力測定装置 ST-1 形を用い、つり板法 (Wilhelmy 法) によって測定し、日立レコーダー 056 型で記録した。

電位差滴定には、平沼自動滴定装置 RAT-11 に、東亜電波製銀電極 HA-101 と同社製ダブルジャンクション型 SCE HG-205C を接続して使用した。

3 実験及び結果

3.1 表面張力の濃度依存性

まず Na^+TPB^- 、 Zeph^+Cl^- 及び塩化ベンジルトリエチルアンモニウム (BEA^+Cl^-) 溶液の表面張力の濃度依存性を Fig. 1 に示す。三者はともに濃度の増大とともに表面張力は低下し、表面活性を示しているが、 Zeph^+ が最も大きな表面活性を示した。

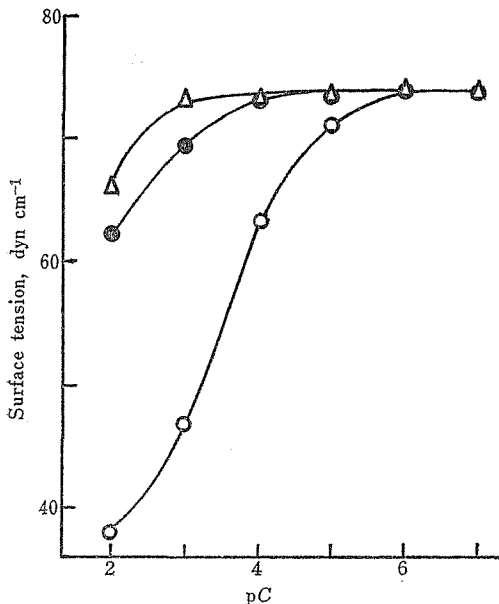


Fig. 1 Variation of surface tension of aqueous solutions with the concentration C of surface-active substances

$pC = -\log(C/\text{mol dm}^{-3})$; \bullet — Na^+TPB^- ; \circ — Zeph^+Cl^- ; \triangle — BEA^+Cl^- ; Temp.: 18.5°C

3.2 滴定の操作手順

濃度既知の NaTPB 標準溶液を 50 ml ビーカーに一定量採る。この被滴定溶液に Zeph^+Cl^- 溶液を滴下、かくはんした後、溶液が完全に静止してから表面張力を測定する。測定は 3 回行い、その平均値を表面張力とした。滴定にはマイクロビュレットを用い、終点付近では 0.01 ml ずつ滴下した。

3.3 指示薬滴定法との比較

ゼフィラミン溶液を滴定剤とした NaTPB の滴定曲線と、 NaTPB 溶液を滴定剤としたゼフィラミンの滴定曲線を Fig. 2 に示す。ゼフィラミン溶液を滴定剤とした滴定曲線は、終点における表面張力の変化が大きく明りょうである。一方、 NaTPB 溶液を滴定剤とした場合には、終点が当量点よりも前に現れるため不適当であった。よって、すべての直接滴定は NaTPB 標準溶液をビーカーに採り、第 4 級アンモニウムイオン溶液をビュレットから滴下して行った。

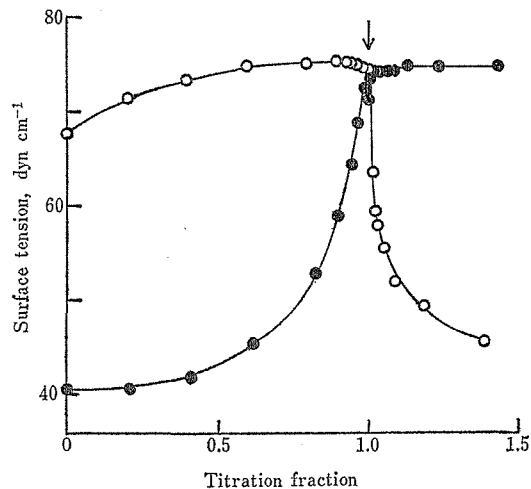


Fig. 2 Surface tension titration of Na^+TPB^- with Zeph^+Cl^-

\circ — A 5.0-ml portion of 10.00 mM Na^+TPB^- was titrated with 9.809 mM Zeph^+Cl^- . \bullet — A 5.0-ml portion of 9.809 mM Zeph^+Cl^- was titrated with 10.00 mM Na^+TPB^- .

ゼフィラミン溶液による 10.00 mM NaTPB 標準溶液の滴定において、終点までは加えたゼフィラミンイオンはほぼ定量的に TPB^- と沈殿するため、表面張力は TPB^- の減少に伴い急激に増大する。終点で、水の表面張力値である $73.05 \text{ dyn cm}^{-1}$ (18°C) とほぼ等しい値を示した後、更に滴定を続けると、過剰の Zeph^+ により被滴定溶液の表面張力は急激に低下する。Fig. 2 中の矢印は、チタンエローを吸着指示薬として用いたときの変色点であり、黄色からとう赤色への変色点は、本法における終点とよい一致を示した。

3.4 滴定可能な濃度範囲の検討

本法で滴定可能な滴定剤及び被滴定剤の濃度範囲について検討を行った結果を Fig. 3 に示す。ビーカーに 0.1 mM, 1 mM 及び 10 mM の NaTPB 溶液 5.0 ml を採り、水を加えて全量を 50 ml とした溶液を、それぞ

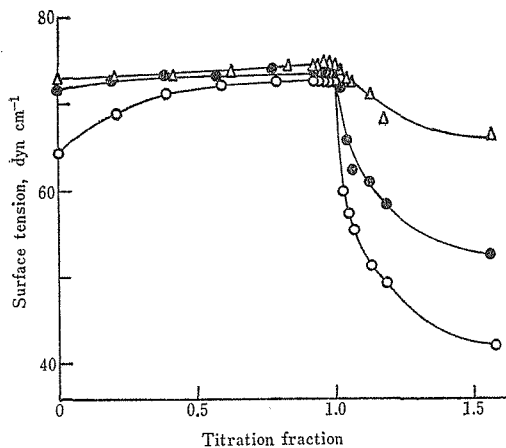


Fig. 3 Surface tension titration of the standard Na^+TPB^- solutions with zephiramine solutions of the same concentrations
5.0-ml portions of $\text{---}\circ\text{---}$ 10 mM, $\text{---}\bullet\text{---}$ 1 mM and $\text{---}\triangle\text{---}$ 0.1 mM Na^+TPB^- were titrated with Zeph^+Cl^- solutions.

れ NaTPB 溶液と同濃度の Zeph^+Cl^- 溶液で滴定した。被滴定溶液の濃度が 1 mM 及び 10 mM の場合には、終点後の表面張力の低下は大きく明りょうな終点が得られたが、0.1 mM の場合には終点後の表面張力の低下が小さく、終点の認知は困難であった。

3.5 表面活性の大きい第4級アンモニウム塩の定量

この場合には、 NaTPB を基準物質として、ゼフィラミンその他の第4級アンモニウムイオン溶液の濃度を直接滴定によって求めることができた。直接滴定による第4級アンモニウムイオンの定量結果を、第4級アンモニウム塩の定量の標準法の一つである銀滴定法¹⁰⁾による結果とともに Table 1 に示す。銀滴定法では、第4級アンモニウムイオン濃度を、その対イオンであるハロゲン化物イオンを硝酸銀標準溶液を滴定剤として、平沼自動滴定装置 RAT-11 を用い、電位差滴定によって決定した。有意水準 5% で F 及び t 検定を行った結果、本法と銀滴定法の間には、ばらつき及び平均値に有意差は認められなかった。又、Table 1 には、チタンエローを吸着指示薬として用いた指示薬滴定法の結果も併せて示した。

3.6 表面活性の小さいイオンの定量

塩化ベンジルトリエチルアンモニウム溶液は Fig. 1 に示したように、ゼフィラミンに比べはるかに表面活性が小さく、又、カリウムイオンはほとんど表面活性がないため、直接滴定で明確な終点が得られず、次に示す操作の逆滴定によって定量を行った。

約 10 mM の試料溶液 10.0 ml を 50 ml ビーカーに採り、10.00 mM の NaTPB 標準溶液 20.0 ml を添加

Table 1 Comparison of the direct surface tension titration method with argentimetric titration and indicator titration methods

Quaternary ammonium cation	Concentration of quaternary ammonium cation/mM, mean and 95% confidence limits			F_0	t_0
	Surface tension titration ^{a)}	Argentimetric titration ^{b)}	Indicator titration ^{c)}		
Zephiramine	9.829±0.017 (4) ^{d)}	9.809±0.021 (7)	9.807±0.020 (6)	3.62	2.118
Cetylpyridinium	9.492±0.019 (5)	9.488±0.027 (5)	9.472±0.006 (5)	1.71	0.649
Dodecyltrimethylammonium	9.301±0.019 (5)	9.322±0.024 (5)	—	2.33	1.819
Cetyltrimethylammonium	10.04±0.011 (6)	10.02±0.022 (5)	—	5.50	1.382
Benzylcetyldimethylammonium	9.510±0.037 (4)	9.552±0.068 (5)	9.484±0.029 (5)	2.35	1.662

a), c) A 5.0-ml portion of 10.00 mM Na^+TPB^- was titrated. b) Titrant: 50 mM AgNO_3 . c) Indicator: Titanium yellow. d) No. in parentheses shows number of titrations.

Table 2 Comparison of present back titration method with argentimetric titration method

Sample solution	Concentration of the sample solution/mM, mean and 95% confidence limits		F_0	t_0
	Surface tension titration	Argentimetric titration ^{a)}		
Benzyltrimethylammonium	10.07±0.020 (5) ^{c)}	10.06±0.022 (5)	1.71	0.580
Benzyltriethylammonium	9.792±0.034 (5)	9.751±0.052 (5)	4.85	1.451
Benzyltrimethylphenylammonium	9.445±0.030 (5)	9.455±0.026 (4)	1.31	0.837
Tetraphenylphosphonium	9.518±0.074 (5)	9.525±0.035 (4)	2.78	0.280
Tetraphenylarsonium	9.399±0.028 (5)	9.405±0.026 (5)	1.13	0.441
Potassium ^{b)}	9.960±0.063 (5)	—	—	—

a) Titrant: 50 mM AgNO_3 . b) 10.00 mM hydrogen potassium phthalate. c) No. in parentheses shows number of titrations.

し、約3分間かくはんする。30分間放置して沈殿を熟成した後、乾燥したガラスフィルターで沈殿を濾別し、濾液15.0mlを正確に採り、これに水10mlを加えて、過剰のTPB⁻を濃度既知のZeph⁺Cl⁻溶液で逆滴定した。

逆滴定法及び銀滴定法によって求めた第4級オニウムイオンの濃度の比較をTable 2に示す。有意水準5%でF及びt検定を行った結果、本法と銀滴定法の間には、ばらつき及び平均値に有意差は認められなかった。又、容量分析用標準試薬であるフタル酸水素カリウムを試料としてカリウムの定量を5回行ったところ、誤差は-0.4%で、良好な結果であった。この外、銀、タリウム、セシウム、ルビジウムなどの1価金属イオンも同様に滴定することが可能である。

4 結 語

表面活性の大きい第4級アンモニウムイオンはNa-TPB標準溶液を用いて、直接滴定による定量が可能である。表面活性の小さいイオンは、試料溶液に過剰のTPB⁻溶液を加え、TPB⁻との沈殿を濾別した後、濾液中の過剰のTPB⁻をゼフィラミン標準溶液で逆滴定することにより定量できる。本法と銀滴定法の比較を行ったところ、両法の間には有意差は認められなかった。滴定終点は、チタンエローを吸着指示薬として用いたときの変色点とよく一致した。

(1979年2月2日、本会及び日本化学会北海道支部共催冬季研究発表会において一部発表)

文 献

- 1) 神原富民, 木場知恵, 斎藤紘一, 大島昌行: 分化, **20**, 365 (1971).
- 2) T. Kambara, T. Kiba: *Talanta*, **19**, 399 (1972).
- 3) 木場知恵, 奥山悦男, 神原富民: 分化, **23**, 81 (1974).
- 4) 奥山悦男, 神原富民: 分化, **24**, 125 (1975).
- 5) P. Lecomte du Noüy: *J. Gen. Physiol.*, **1**, 521 (1919).
- 6) 菅原正雄, 砂沢恵子, 神原富民: 分化, **27**, 737 (1978).
- 7) 西 一郎, 今井恰知朗, 笠井正威: “界面活性剤便覧”, p. 829 (1960), (産業図書).
- 8) M. Kataoka, H. Tanaka, T. Kambara: *Denki Kagaku*, **47**, 21 (1979).

- 9) 桐柴恭二, 河田 清: 分化, **21**, 1510 (1972).
- 10) W. Horwitz (Editor): “Official Methods of Analysis-A. O. A. C.”, 11th Ed., p. 98 (1970), (A. O. A. C., Washington, DC).
- 11) M. E. Auerbach: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 492 (1943).
- 12) S. R. Epton: *Nature*, **160**, 796 (1947).
- 13) S. R. Epton: *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 226 (1948).
- 14) M. Kataoka, M. Kudoh, T. Kambara: *Denki Kagaku*, **46**, 548 (1978).
- 15) 上野景平, 斎藤幹彦, 玉奥克己: 分化, **17**, 1548 (1968).

☆

Surface tension titration of quaternary onium ions with the standard solution of sodium tetraphenylborate. Masamitsu KATAOKA, Yukihiro KONDOH and Tomihito KAMBARA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Kita 10, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

The surface tension titration methods of potassium ion and some quaternary onium cations with tetraphenylborate anion {B(C₆H₅)₄⁻, TPB⁻} were described. TPB is widely used as a precipitant of potassium and some monovalent metal ions and is known as an anionic surfactant. Surface tension was measured by the Shimadzu surface tensometer ST-1, which is based on the Wilhelmy method. Some quaternary ammonium cations which have strong surface activity were titrated directly with standard TPB solution. Potassium ion and some quaternary onium cations having small surface activity were back titrated as follows. To the sample solution was added an excess constant amount of TPB solution, the precipitate was removed by filtration, and then the excess TPB was titrated with a standard zephiramine (benzyltrimethyltetradecylammonium chloride) solution. The end point showed good agreement with the color change of the titanium yellow adsorption indicator. This method is compared with argentimetric titration of the chloride ion in the quaternary onium salts. The F- and t-tests showed that there are no significant differences between the variances and means of the present and argentimetric titration methods.

(Received Oct. 1, 1979)

Keywords

Potassium ion
Quaternary onium ions
Surface tension titration
Tetraphenylborate