

文 献

- 1) 吉村長蔵, 田村邦彦: 日化, **87**, 625 (1966).
- 2) 吉村長蔵, 田村邦彦, 原 宏: 本誌, **18**, 689 (1969).
- 3) 吉村長蔵, 田村邦彦: 同上, **20**, 3 (1971).
- 4) 吉村長蔵, 田村邦彦: 同上, **20**, 953 (1971).
- 5) 吉村長蔵, 田村邦彦: 同上, **20**, 957 (1971).
- 6) G. Schwarzenbach, H. Ackermann: *Helv. Chim. Acta*, **32**, 1682 (1949).
- 7) R. Pribil: *Collection Czechoslov. Chem., Commun.*, **20**, 162 (1955).

☆

Masking effects on conductimetric titration of Lewis acid with EDTA in dimethylformamide.

Chozo YOSHIMURA and Kiyoshige MIYAMOTO (Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka-shi, Osaka)

This paper discusses the masking action on conductimetric titration of metal chloride with EDTA in DMF. It has been previously reported that several inflection points were observed in conductimetric titration of Lewis acids with EDTA in DMF as a result of chelating and replacement reaction. Then, it was investigated to mask

and to decrease the number of inflection points by the addition of proper masking agents. Ammonium perchlorate, oxalic acid, nitric acid and lithium nitrate were used as the above masking agents. In the case of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) the inflection points due to replacement reaction (metal:EDTA=2:1) was disappeared by the addition of the above agents, while the other inflection point corresponding to chelating reaction (metal:EDTA=1:1) was obtained. However, magnesium and strontium chloride titration curves could not be simplified. Proper ratios of additives to metal ions were as follows; 1:1 for nitric acid or lithium nitrate and 1:2 for oxalic acid. Differential titration of mixed solution of metal chlorides which were masked or unmasked by the above agents was carried out and gave satisfactory results. Less than 10% of water gave no influence on the results.

(Received July 28, 1976)

Keywords

Carboxylic acids
Conductimetry
Metal chloride
Non-aqueous titrimetry

ジメチルスルホキシド中におけるアミン類の EDTA による伝導度滴定*

吉村 長蔵, 市原 春生**

(1976 年 10 月 1 日受理)

ジメチルスルホキシド (DMSO) 中におけるアミン類 (脂肪族アミン, 芳香族アミン, アミノ酸) と EDTA との反応を伝導度滴定により検討した。

滴定の結果, 脂肪族アミン:EDTA=4:1 に明確な変曲点が得られたが, 芳香族アミンについては変曲点が得られないことから両者混合溶液中の脂肪族アミンの定量が可能である。又, アミノ酸については, DMSO に溶解するアミノ酸 (DL-セリン, DL-スレオニン, DL-メチオニン), DMSO+塩酸に溶解するアミノ酸 (L-シスチン, グリシン, L-アスパラギン酸) について滴定した結果, アミノ酸:EDTA=4:1 の点が得られ各アミノ酸の定量ができた。又, アミノ酸の二者混合 (アミノ酸塩酸塩二者混合) における同時定量も可能であった。

1 緒 言

ジメチルホルムアミド (DMF) を溶媒として, EDTA

によりルイス酸, 非金属塩化物, 二酸化硫黄, 硫化水素, 有機硫黄化合物などの定量については既に報告した^{1)~7)}。

本報はジメチルスルホキシド (DMSO) を溶媒としてアミン類の EDTA による非水電導度滴定を検討した。DMSO はカチオンと溶媒和してイオン種をつくり,

* カルボン酸類による非水滴定の研究

** 近畿大学理工学部応用化学科: 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

電解質の電離を促進する。DMSO を [D] で表すと EDTA $[H_4Y]$ は $[D] + H_4Y \rightarrow [D]H^+ + H_3Y^-$ となり、この $[D]H^+$ がアミンと反応して、 $RNH_2 + [D]H^+ \rightleftharpoons R \cdot NH_3^+ + [D]^-$ となることが考えられ、EDTA とアミンとの伝導度滴定における 1:1 の変曲点は $[D] + H_4Y + RNH_2 \rightarrow [D]H^+ + H_3Y^- + RNH_2 \rightarrow [D]^- + H_3Y^- + RNH_3^+$ という反応によるものと推察できる。1:4, 1:2 のそれぞれの点も EDTA のカルボキシル基の H に対する置換反応の結果によるものと思われる。

2 試薬及び装置

2.1 試薬

EDTA: ドータイト製エチレンジアミン四酢酸

DMSO: 市販特級品を無水硫酸ナトリウムで脱水蒸留して用いた。

エチルアミン, ジエチルアミン, ジメチルアミン, アニリン, *p*-アミノ安息香酸, ジフェニルアミン, *N,N*-ジメチルアニリン, 塩酸, いずれも市販特級品を用いた。

アミノ酸 (グリシン, DL-セリン, DL-スレオニン, DL-メチオニン, L-グルタミン酸, L-アスパラギン酸, L-シスチン): 味の素(株)製のペーパークロマトグラフ用標準試薬を用いた。

2.2 装置

電気伝導度測定装置: CM-2A 型 (東亜電波製)

3 実験及び結果

3.1 EDTA の DMSO に対する溶解性

DMSO は、大きな極性 {誘電率=48.9 (20°C), 溶解パラメーター=13, 双極子モーメント=4.3D} のため反応物質を良く分極し、溶解性を増すことは知られており、EDTA も DMSO に良く溶解する。その溶解度の測定を行った結果、2.92 g の値を得たために、およそ $1 \times 10^{-1} M$ の溶液を調製することができる。

3.2 アミン類の伝導度滴定

3.2.1 脂肪族アミンの定量 脂肪族アミンとして、ジメチルアミン, エチルアミン, ジエチルアミンを用いた。これらのアミン中揮発性のものは、ひょう量ビュレットを使用し一定量の DMSO に溶解して計算量から濃度を算出した。この一定量を採取し、EDTA 標準溶液 ($1 \times 10^{-2} M$ DMSO 溶液) により伝導度滴定を行った結果、Fig. 1 に示すようにジメチルアミン, エチルアミン, ジエチルアミン: EDTA=4:1, 2:1, 1:1 にそれぞれ変曲点が得られたが、4:1 が最も明りょうであるので、これを用いて脂肪族アミンの定量を行った。

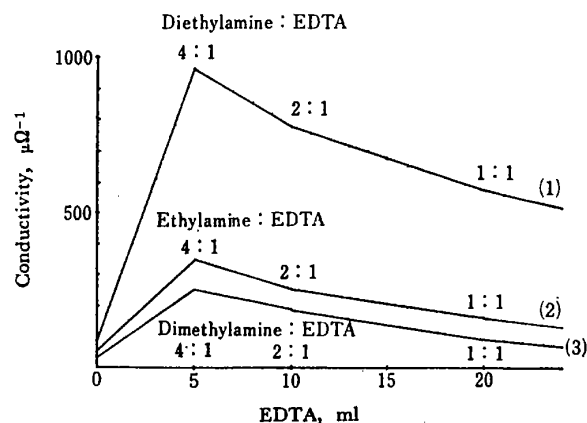


Fig. 1 Conductimetric titration curves of aliphatic amines

Sample: (1) Diethylamine $1 \times 10^{-2} M$ (20 ml), (2) Ethylamine $1 \times 10^{-2} M$ (20 ml), (3) Dimethylamine $1 \times 10^{-2} M$ (20 ml); Titrant: EDTA $1 \times 10^{-2} M$

Fig. 1 中 EDTA の滴定量が 4:1 の当量点を過ぎると伝導度が低下していくのは滴定液による液量の増加による影響とも考えられるが原因は未だ不明である。実験の 1 例を Table 1 に示す。

Table 1 Determination of aliphatic amines

Sample	Taken (mg)	Found (mg)
Dimethylamine	4.51	4.5 ₈
	6.76	6.8 ₂
	9.02	9.0 ₅
Ethylamine	4.51	4.5 ₈
	6.76	6.8 ₂
	9.01	9.0 ₅
Diethylamine	7.31	7.4 ₀
	10.97	11.0 ₆
	14.36	14.6 ₇

3.2.2 芳香族アミンの定量 芳香族アミンとして、アニリン, *p*-アミノ安息香酸, ジフェニルアミン, *N,N*-ジメチルアニリンを用いた。これらのうちで固体のものは、精ひょうして一定量の DMSO に溶解した。この一定量を採取し、EDTA 標準溶液 ($1 \times 10^{-2} M$ DMSO 溶液) により伝導度滴定を行った結果、伝導度の変化が緩やかで変曲点が得られなかった。

3.2.3 脂肪族アミンと芳香族アミン混合の示差定量 伝導度滴定できる脂肪族アミンの代表としてジメチルアミンを用い、それに滴定できない芳香族アミン (アニリン, *p*-アミノ安息香酸) を添加して EDTA で滴定しジメチルアミン単独の場合と比較した。混合比を変えて定量した結果を Table 2 に示す。ジメチルアミン: EDTA=4:1 の変曲点は影響を受けず、脂肪族アミン中に芳香族アミンが共存しても、脂肪族アミンの定量が可能であった。すなわち、脂肪族アミンの塩基性が、芳香族ア

Table 2 Differential titration of mixed aliphatic and aromatic amines

Diethylamine taken (mg)	Sample		Found (mg)
	Aniline taken (mg)	p-Aminobenzoic acid taken (mg)	
9.02			9.0 ₅
	18.62		—
9.02	18.62		9.0 ₉
9.02	18.62		9.0 ₇
9.02	18.62		9.0 ₇
		27.43	—
9.02		27.43	9.0 ₉
9.02		27.43	9.0 ₅
9.02		27.43	9.0 ₇

ミンの塩基性に比べて非常に強いためであると考えられる。

3.3 アミノ酸の定量

3.3.1 アミノ酸の伝導度滴定 アミノ酸は両性物質であるが, DMSO 中においては塩基として働き, アミノ基と EDTA との間に酸, 塩基の中和反応が起こり伝導度滴定により定量ができると考えられるため, これについて検討した. アミノ酸としては, DL-セリン, DL-スレオニン, DL-メチオニン, L-グルタミン酸を用いた. これらのアミノ酸は他のアミノ酸に比べて, 比較的 DMSO に溶解しやすいが常温では溶解しにくく, (60~70)°C で数分間加温することにより溶解した. これらのアミノ酸の既知濃度の DMSO 溶液一定量を EDTA により伝導度滴定を行った結果, Fig. 2 に示すように反応比, DL-スレオニン, DL-メチオニン, DL-セリンいずれも: EDTA=4:1 に明りょうな変曲点が認められ定量

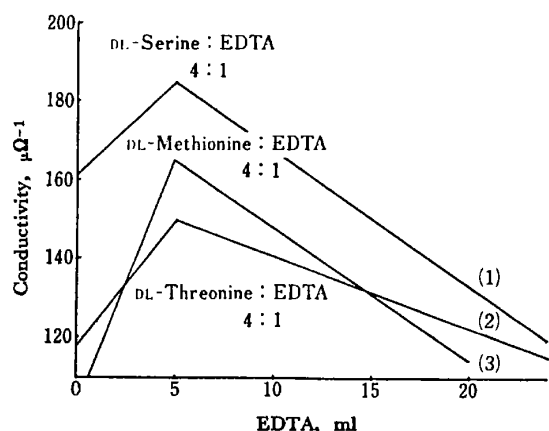


Fig. 2 Conductimetric titration curves of amino acids

Sample: (1) DL-Serine 1×10^{-2} M (20 ml), (2) DL-Threonine 1×10^{-2} M (20 ml), (3) DL-Methionine 1×10^{-2} M (20 ml); Titrant: EDTA 1×10^{-2} M

が可能となった. L-グルタミン酸については変曲点が認められなかった.

3.3.2 アミノ酸を塩酸塩としての定量 DMSO に溶解しないアミノ酸 (L-シスチン, L-アスパラギン酸, グリシン) は, 塩酸塩とした後に DMSO 溶液とした. これを試料とし, 1×10^{-2} M EDTA で伝導度滴定を行った結果, L-シスチン: EDTA=4:1 の点に変曲点が認められ, 又, L-アスパラギン酸, グリシンについても 4:1 の点に変曲点を得た. この変曲点 (4:1) を用いて前記のアミノ酸を定量した. 3.3.1 で定量できなかった L-グルタミン酸も 塩酸塩にすることにより, L-グルタミン酸: EDTA=4:1 の点に明りょうな変曲点が認められ, 定量できることが判明した.

3.4 混合の場合の伝導度滴定

3.4.1 アミノ酸と脂肪族アミンの場合の示差定量

アミノ酸と脂肪族アミンを混合した場合の同時定量の可否について検討を行った. その結果を Fig. 3 に示す.

同濃度の脂肪族アミン (ジメチルアミン) とアミノ酸 (DL-セリン) とを同量混合した場合, 又, 同濃度でジメチルアミンの 2 倍容量の DL-セリンを混合した場合, EDTA 伝導度滴定を行った結果, とともに脂肪族アミン (ジメチルアミン): EDTA=4:1 の点のみに変曲点が認められ, DL-セリンについての変曲点は得られず, 同時定量はできなかった. これは, アミノ酸 (DL-セリン) に比べて脂肪族アミン (ジメチルアミン) のほうが塩基性が強いためであると思われる.

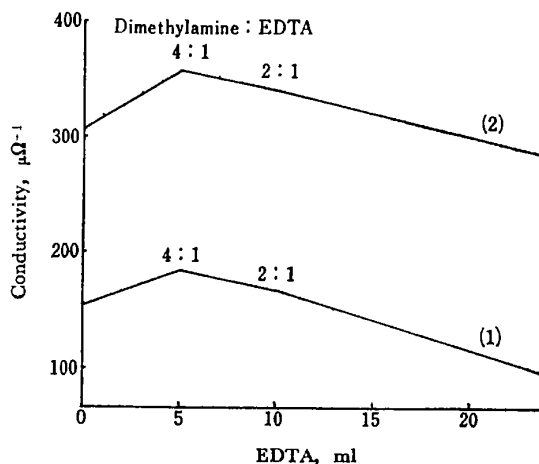


Fig. 3 Conductimetric titration curves of mixed aliphatic amine and amino acids

Sample: (1) Dimethylamine 1×10^{-2} M (20 ml), DL-Serine 1×10^{-2} M (20 ml), (2) Dimethylamine 1×10^{-2} M (20 ml), DL-Serine 1×10^{-2} M (40 ml); Titrant: EDTA 1×10^{-2} M

3.4.2 混合アミノ酸の定量 3.3.1 により、定量できたアミノ酸 (DL-セリン, DL-スレオニン, DL-メチオニン) を, 各二者混合した場合につき定量の可否を検討した. 結果を Table 3 に示す. DL-セリン+DL-スレオニン: EDTA=4:1, DL-スレオニン+DL-メチオニン: EDTA=4:1 の点に 変曲点が明りょうに認められ, これらアミノ酸混合試料の含量が定量できた.

Table 3 Determination of mixed amino acids

Sample			Total taken (mg)	Found (mg)
DL-Serine taken (mg)	DL-Threonine taken (mg)	DL-Methionine taken (mg)		
10.51	11.91		22.42	22.6 ₄
10.51		14.92	25.43	25.5 ₈
	11.91	14.92	26.83	27.1 ₆

3.4.3 混合アミノ酸の定量 DMSO に溶解しなかったアミノ酸 (グリシン, L-シスチン, L-アスパラギン酸) 及び DMSO に溶解するが定量できなかったアミノ酸 (L-グルタミン酸) を塩酸で溶解し, 塩酸塩にすることによって定量できることは 3.3.2 で述べたが, これらのアミノ酸の塩酸塩を二者混合し, 同時定量の可否につき検討した. すなわち, L-シスチンと L-グルタミン酸の塩酸塩を一定量ずつ混合し, EDTA により伝導度滴定を行った結果, L-シスチン+L-グルタミン酸: EDTA=4:1 の点に 変曲点が認められ L-シスチンと L-グルタミン酸との含量が定量できた. 又, L-シスチンとグリシンと L-アスパラギン酸においても, 混合アミノ酸塩酸塩: EDTA=4:1 に 変曲点が得られ, 含量が定量されることが明らかになった. 1 例を Table 4 に示す.

Table 4 Determination of mixed amino acids hydrochloride

Sample				Found (mg)
L-Glutamic acid taken (mg)	L-Cystine taken (mg)	Glycine taken (mg)	L-Aspartic acid taken (mg)	
14.71	24.03			39.0 ₂
	24.03	7.51		31.7 ₉
		7.51	13.31	21.1 ₁
	24.03		13.31	37.6 ₃
14.71			13.31	28.3 ₀

4 結 論

脂肪族アミン (ジメチルアミン, エチルアミン, ジエチルアミン) とアミノ酸 (DL-セリン, DL-メチオニン, DL-スレオニン) を, DMSO に溶解し, 滴定標準試薬

EDTA により, 伝導度滴定を行った結果, 前記の脂肪族アミン, アミノ酸: EDTA=4:1 の変曲点を用いてそれぞれを定量することができた. 又, DMSO に溶解しないアミノ酸 (L-シスチン, グリシン, L-アスパラギン酸) 及び, DMSO に溶解するが滴定曲線上に明確な変曲点の得られないアミノ酸 (L-グルタミン酸) を塩酸塩とすることによって, L-グルタミン酸: EDTA=4:1 の変曲点を用いて 定量できることが明らかになった. 又, 前記のアミノ酸や脂肪族アミン, 芳香族アミンを各二者混合し 定量の 可否を 検討した. その結果, EDTA により滴定できなかった芳香族アミン (アニリン) と滴定できる脂肪族アミン (ジメチルアミン) との混合において, 脂肪族アミン (ジメチルアミン): EDTA=4:1 の結合比に影響を受けず, 芳香族アミンの共存下においても 定量可能であったことより脂肪族アミンの示差定量ができた. アミノ酸 (DL-セリン, DL-メチオニン, DL-スレオニン) の各二者混合アミノ酸の同時定量, アミノ酸塩酸塩 (L-シスチン, グリシン, L-アスパラギン酸) の各二者混合の同時定量, アミノ酸 (DL-セリン) と脂肪族アミン (ジメチルアミン) との混合においても EDTA による示差定量が可能であった.

文 献

- 1) 吉村長蔵, 田村邦彦: 日化, **87**, 625 (1966).
- 2) 吉村長蔵, 原 宏, 田村邦彦: 本誌, **18**, 689 (1969).
- 3) 吉村長蔵, 田村邦彦: 同上, **20**, 3 (1971).
- 4) 吉村長蔵, 田村邦彦: 同上, **20**, 953 (1971).
- 5) 吉村長蔵, 田村邦彦: 同上, **20**, 957 (1971).
- 6) 吉村長蔵, 田村邦彦: 同上, **20**, 1075 (1971).
- 7) 吉村長蔵, 田村邦彦: 同上, **21**, 929 (1972).



Conductimetric titration of amines with EDTA in dimethylsulfoxide. Chozo YOSHIMURA and Haruo ICHIHARA (Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka-shi, Osaka)

Aliphatic amines (dimethylamine, ethylamine, and diethylamine) and aromatic amines (aniline, *N,N*-dimethylaniline, diphenylamine and *p*-aminobenzoic acid) were titrated conductimetrically with ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) in dimethylsulfoxide (DMSO). EDTA was very soluble in DMSO and its solution was used as standard. A sharp inflection point was observed for the titration of aliphatic amines with EDTA at the mole ratio of 4:1. On the other hand, no inflection point was observed for aromatic amines with EDTA. The titration of aliphatic amines is possible in the presence of aromatic amines DL-serine, DL-methionine, and DL-threonine and hydrochloric acid salts of L-glutamic acid, glycine, L-cystine and L-aspartic

acid were also titrated with EDTA and the observed inflection points was also 4 : 1. In the mixture of amino acid and aliphatic amine, the end point corresponding to the amount of aliphatic amine was observed.

(Received Oct. 1, 1976)

Keywords

Amines

Carboxylic acids

Dimethylsulfoxide (DMSO)

Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)

Non-aqueous titrimetry

鉛(II) イオンとクロム(III) イオンの系統的定性分析における沈殿の状態分析*

深 沢 力, 岩 附 正明**

(1976 年 10 月 26 日受理)

従来, 単に黄色沈殿又は白色沈殿としてのみ記述され, 巨視的に扱われていたクロム酸鉛(II) 又は硫酸鉛(II) の沈殿を顕微鏡観察や X 線回折分析で調べた結果, 次のように興味ある現象があることが分かった. 鉛(II) イオンとクロム酸イオンとの反応では, 安定形の単斜晶系クロム酸鉛(II) の外, 条件によっては他の結晶が生成する. すなわち, 酢酸アンモニウムを多量用い, 中性付近で液温が高いときには未知結晶(クロム酸-鉛系化合物)が, その他の中性付近では斜方晶系クロム酸鉛(II) が同じように微粒状で生成しやすい. これらは溶液中で長く放置すると, 針状の単斜晶系クロム酸鉛(II) に変わる. 硫酸鉛(II) 結晶の外形は生成する際の硫酸濃度や共存イオンによって様々に変化する.

1 緒 言

従来一般の教科書に出ている系統的湿式定性分析を結晶化学的な立場から見直し, 新しい知見を得ることを目的として, 前報¹⁾に引き続き実験を行った. 今回は第 I 属又は第 II 属 A に属する鉛(II) イオン, 及びこのクロム酸鉛(II) 法による検出反応に関連して第 III 属のクロム(III) イオンを取り上げ, これらのセミマイクロ又はマクロの系統分析で得られる沈殿の状態を光学顕微鏡で観察し, 更に X 線回折分析により調べた. その結果, 特に硫酸鉛(II) とクロム酸鉛(II) の沈殿について幾つかの興味ある知見を得た.

2 実 験

試料溶液には Table 1 及び 2 に示した組成及び濃度の溶液を次のように調製して用いた. すなわち, 各金属

硝酸塩を 6 M 硝酸 {水銀(I), 水銀(II) 及びビスマス(III) の場合} 又は水に溶解して作製した各金属原液(金属 50 又は 100 mg/ml) を一定量とり, 必要に応じて塩酸を加え, 水でうすめて記載濃度とした.

第 I 属及び第 II 属 A の系統分析の操作手順(Table 1) は主に Treadwell の書物²⁾に従ったが, 個々の単位操作はセミマイクロ法の場合, 東京大学教養学部化学教室編の書物³⁾によった. 第 III 属の実験(セミマイクロ法)では操作手順(Table 2), 単位操作とも東京大学の書物³⁾によった. ただし, X 線回折分析する沈殿の戸別には主にミリポアフィルター(GSWP, 孔径 0.22 μ m, 25 mm ϕ)を用いた. 各段階で得られた沈殿又は残さ(以下, Table 1 及び 2 に示した記号 1E, 2C などと呼ぶ)をニコンス-PO 型偏光顕微鏡と理学電機製 X 線回折計(銅管球装着)を用いて調べた.

3 結果及び考察

3.1 硫酸鉛(II) 沈殿

得られた沈殿の写真を実験条件と対比させて Fig. 1 に示した. これによると, 硫酸鉛(II) 沈殿は実験条件

* 系統的定性分析における沈殿の状態分析(第 2 報). 前報は深沢 力, 岩附正明, 平出正孝: 本誌, 25, 634 (1976)

** 山梨大学工学部: 山梨県甲府市武田 4-3-11