

報告番号

※ 甲第832号

主論文の要旨

題名 *Studies on Thermometric Titration*

氏名 木羽 信敏

第一編 緒言

温度滴定は比較的新しい容量分析の終点判定法である。従来は温度測定を高感度で測定することができなかったが、最近サーミスタが使用でき、これにより微少の温度変化を測定することが可能となった。これにより従来より一層多くの滴定情報を得ることができ、さらにその時の温度変化から反応熱の概値を得ることができ、利点がある。

温度滴定をタンゲステン、バナジウム、クロム、特にモリブデンのポリアニオン生成反応の研究に応用し、電位差滴定からは求めることができなかった新しい事実を求めることができた。また、示差サーミスタを用いる温度滴定装置の適用によりモリブデン化合物の定量、および第一、第二、第三アミンの分別定量を行なうことができた。

第二編 モリブデン、タンゲステン、バナジウム、クロムのポリアニオン生成反応の温度

滴定による研究

モリブデン酸塩 (MoO_4^{2-})、タングステン酸塩 (WO_4^{2-})、バナジウム酸塩 (オルトバナジウム酸塩 VO_4^{3-} 、メタバナジウム酸塩 VO_3^-)、クロム酸塩 (CrO_4^{2-}) は低い pH でポリアニオンを生ずることが知られている。Twin-cell 温度滴定装置を用いて中和滴定を行ない、滴定の進行にともない、溶液中の組成の変化を追求した。

第一章 温度滴定曲線と pH 電位差曲線の比較

モリブデン酸塩の過塩素酸による温度滴定では 0.2 M モリブデン酸塩溶液で 3 個の屈曲点 (過塩素酸とモリブデンのモル比 1.14, 1.43, 2.00 の位置 (以下同様に記す。)) が現われた。0.04 M 溶液でも 3 個の屈曲点 (1.25, 1.40, 3.6) が現われたが、0.2 M 溶液の場合とは異なる位置に屈曲点が現われた。0.005 M 溶液では、上記とは異なる位置に 1 個の屈曲点 (1.50) のみが現われた。このことから、ポリアニオン生成反応はモリブデン濃度に関係すること

がわかった。一オ, pH 滴定では, 0.04 ~ 0.2 M 溶液で1個の屈曲点(1.5 ~ 1.2)が現われ, この場合にも屈曲点はモリブデン濃度に関係したが温度滴定に比し, 細かい溶液の組成変化を台跡することができなかつた。

タングステン酸塩の過塩素酸による温度滴定では 0.005 ~ 0.5 M 溶液で2個の屈曲点(1.17, 1.50)が現われた。pH 滴定では1個の屈曲点(1.2)しか現われなかつた。

オルトバナジン酸塩の過塩素酸による温度滴定では 0.2 M 溶液で3個の屈曲点(1.00, 1.50, 3.0)が, 0.02 M 溶液で1個の屈曲点(1.00)が現われた。pH 滴定では, 0.2 M, 0.08 M 溶液で2個の屈曲点(1.0, 1.4)が, 0.02 M 溶液で1個の屈曲点(1.0)しか現われなかつた。

メタバナジン酸塩の過塩素酸による温度滴定では, 0.1 M 溶液で3個の屈曲点(0.40, 1.00, 2.00)が, 0.02 M 溶液で1個の屈曲点(0.40)が現われた。pH 滴定では, 0.01 ~ 0.1 M 溶液で1個の屈曲点(0.4)しか現われなかつた。

クロム酸塩の過塩素酸による温度滴定および pH 滴定で、0.05~0.5M 溶液でいずれの場合も同じ位置に1個の屈曲点(1.0)が現われた。

以上の結果から、温度滴定では pH 滴定に比べてより多くの屈曲点が現われるから、ポリアニオン生成反応に関してより多くの知見を得ることができることがわかった。タンゲステン酸塩、バナジン酸塩、クロム酸塩は検討した濃度範囲で、 α 1 屈曲点が塩の濃度に関係なく一定であることをわかった。したがって、この点を利用してそれらの塩の温度滴定による定量が可能となった。

第二章 モリブデン酸塩のポリアニオン生成反応の研究

モリブデンのポリアニオン生成反応の過程がモリブデンの濃度に関係することを先に見出したが、更にこの研究を発展させるため次の研究を行なった。すなわち、溶液中のイオン強度を一定にするため 1M 塩化リチウムモリブデン酸塩溶液への塩酸による温度滴定

を行ない、その際、溶液のU.V.スペクトルの測定を行ない、溶液の組成変化を研究した。その結果から、モリブデン酸塩が0.1M以上では最初に生ずるポリアニオンはヘプタモリブデン酸塩($M_{07}O_{24}^{6-}$)であり、0.005M付近ではオクタモリブデン酸塩($M_{08}O_{26}^{4-}$)であり、0.005~0.1Mでは $M_{07}O_{24}^{6-}$ と $M_{08}O_{26}^{4-}$ が同時に生成することを、 $M_{07}O_{24}^{6-}$ について $H_2M_{07}O_{24}^{4-}$ が生じ、 $H_4M_{08}O_{26}$ となることを見い出した。塩酸酸性にした0.1M以上のモリブデン酸塩(1.0M塩化リチウム含有)を水酸化ナトリウムで滴定した場合、 $HM_{08}O_{26}^{3-}$ の存在を推定した。また、ポリアニオン生成反応は共存する陽イオンによって影響を受け、0.06Mモリブデン酸塩に対して、塩化ナトリウムは2M以上、また塩化カリウムは0.5M以上存在すると、最初に生ずるポリアニオンは $M_{07}O_{24}^{6-}$ のみであることを見い出した。また、3M過塩素酸ナトリウム中で、ポリアニオン生成反応の、1M塩化リチウム中で、その逆反応の反応熱を温

度滴定により測定した。

第三章 モリブデン酸の水酸化ナトリウムによる滴定

モリブデン酸ナトリウムを陽イオン交換して作ったモリブデン酸または過塩素酸酸性にしたモリブデン酸ナトリウム（添加した過塩素酸とモリブデンのモル比は2.00）と水酸化ナトリウムとの反応を温度滴定およびpH滴定を用いて研究した。モリブデン酸は酸性にしたモリブデン酸塩より大きな濃度依存を示した。これは滴定している崗のイオン強度のちがいたまると思われる。0.2M程度のモリブデン酸溶液では $H_4Mo_8O_{26} \rightarrow HMo_8O_{26}^{3-} \rightarrow H_2Mo_7O_{24}^{4-} \rightarrow Mo_7O_{24}^{6-} \rightarrow MoO_4^{2-}$ と変化し、0.005M程度の溶液では $H_4Mo_8O_{26} \rightarrow Mo_8O_{26}^{4-} \rightarrow MoO_4^{2-}$ と反応が進む。このことはU.V.スペクトルからも確認した。また、0.02Mモリブデン酸は3M以上の過塩素酸ナトリウムまたは4.4M以上の過塩素酸リチウムが共存すると $H_4Mo_8O_{26}$ は $H_6Mo_7O_{24}$ と変わり、 $H_6Mo_7O_{24} \rightarrow$

$\text{Mo}_9\text{O}_{24}^{6-} \rightarrow \text{MoO}_4^{2-}$ への反応が進むことを見い出した。

第四章 ポリアニオン生成反応および逆反応への塩の存在の影響

7種の塩化物 (LiCl , NaCl , KCl , RbCl , CsCl , NH_4Cl , MgCl_2) の存在の場合のポリモリブデン酸塩生成反応および逆反応へのそれぞれの影響を検討した。0.08 M モリブデン酸塩のポリアニオン生成反応において、第一屈曲点を塩酸とモリブデンのモル比 1.14 にするのに必要な塩化物の最少濃度は LiCl は 2.70 M, NaCl は 2.00 M, MgCl_2 は 1.80 M, NH_4Cl は 0.45 M, KCl は 0.38 M, RbCl は 0.22 M, CsCl は 0.19 M と有り、

$\text{Li} < \text{Na} < \text{Mg} < \text{NH}_4 < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ の順で塩効果が増すことを見い出した。他の濃度のモリブデン酸塩でも同様な順序となることが判明した。0.02 M モリブデン酸と水酸化ナトリウムとの反応で第一屈曲点を水酸化ナトリウムとモリブデンのモル比 0.857 にするのに必要な最少濃度は LiCl は 4.48 M, NaCl は 3.10 M,

$MgCl_2$ は 3.00M, NH_4Cl は 0.58M, KCl は 0.51M と
なり, モリブデン酸塩の場合と同様な順序が
あった。RbCl と CsCl は多量の沈殿を生じた
ので検討できなかった。

第三編 示差サーミスタを用いる温度滴定

第一章 モリブデン化合物の定量

モリブデン酸ナトリウム, モリブデン酸カリウム, モリブデン酸マグネシウム, モリブデン酸テトラメチルアンモニウム, モリブデン酸テトラエチルアンモニウムの 0.005~0.5 M 溶液に MoO_4^{2-} に対して 5 倍量 (モル) 以上の塩化カリウムを加え, 塩酸で滴定した。精度 1.0%, 正確度 1.8% 以内で定量できた。モリブデン酸アンモニウム $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ の 0.006~0.06M 溶液を水酸化ナトリウムで滴定し, 精度 1.5%, 正確度 2.4% 以内で定量できた。三酸化モリブデン, 三酸化モリブデン-水和物 ($MoO_3 \cdot H_2O$) は水に不溶のため, 滴定セルに秤量し, 水 20ml を加えて懸濁させ, 水酸化ナトリウムで滴定

した。0.0003モルの三酸化モリブデンは精度、正確度とも0.4%以内で定量できた。

第二章 脂肪族アミンおよび環状脂肪族アミンの分別定量

非水溶媒中の脂肪族と環状脂肪族アミンの定量および一，二，三アミンの3成分系混合物の分別定量を検討した。滴定剤として塩酸と過塩素酸とを検討した。溶媒はジオキサン，メチルイソブチルケトン(MIBK)，アセトニトリル，メチルセロソルブ，イソプロピルアルコール(IPA)，G-H溶媒(IPAとエチレンジアミン(1:1)の混合溶媒)，氷酢酸を検討した。アミン混合物の前処理として，サリチルアルデヒド-無水酢酸添加法を適用した。

0.004M, 0.02Mの単独アミンはいずれの溶媒でもそれぞれ精度0.5%, 0.4%以内で定量できた。アミン混合物の定量には溶媒としてジオキサンを，滴定剤として過塩素酸を用いるのが最もよい組合せであることを見い出し

た。この組合せで、アミン混合物中のホーアミン(濃度 $0.01M$)、ホーアミンとホニアミンの合量 ($0.02M$)、ホニアミンとホミアミンの合量 ($0.03M$)、ホミアミン ($0.02M$) は精度、正確度ともにそれぞれ 0.8% 、 0.8% 、 0.5% 、 0.5% で定量できた。サリチルアルデヒドの酸触媒によるアセチル生成反応(発熱)および無水酢酸の酸触媒による加水分解反応(発熱)の両者は温度滴定の終点指示に利用できることを見い出した。

第三章 芳香族アミンの分別定量

示差温度滴定により非水溶媒中の芳香族ホーアミン、ホニアミン、ホミアミンの混合物の分別定量を検討した。アミン混合物の前処理は脂肪族アミンと同様の方法で行なった。

アミン混合物の分別滴定には滴定剤として過塩素酸が、溶媒としては IPA、メチルセロソルブまたは G-H 溶媒のいずれも適当であることがわかった。アミン混合物中の全アミン(濃度 $0.04M$)、ホーアミン ($0.01M$)、ホニア

ミン ($0.01M$)、ホ三甲ミン ($0.02M$) およびホニとホ三甲ミンの合量 ($0.03M$) は精度、正確度ともにそれぞれ 0.7% 、 1.0% 、 1.0% 、 0.5% 、 0.9% 以内で定量できた。

フェレンジアミンの分別を行なうに適する溶媒を求めた。塩酸標準液を用いた場合：IPA < 氷酢酸、G-H 溶媒 < メチルセロソルブ < アセトニトリル、MIBK の順に良好であった。過塩素酸標準液を使用した場合：IPA < 氷酢酸 < メチルセロソルブ、G-H 溶媒 < ジオキサソ < アセトニトリル、MIBK の順に良好であった。