

見極めて 100°C 近くに加熱し更に沸騰水中に入れ、攪拌、濾過、乾燥した。

白色粉末であつて、熱に対しては 250°C 位まで安定である。凡ての有機酸に溶解し難いが唯一つマレイン酸には容易に溶解する。元素分析の結果は第1表の如く中性塩である。

第1表 マレイン酸鉛の元素分析

	C	H	Pb
計算値 (C ₄ O ₂ O ₄ Pb)	14.95	0.63	64.50
分析値	14.76	0.79	64.48

鉛の分析はクローム酸鉛としてヨードメトリで行つた。

(2) 酸性マレイン酸鉛

中性マレイン酸鉛一定量をいろいろの濃度のマレイン酸水溶液に加熱溶解させ、氷冷しかなりの時間放置後、生じた沈澱(結晶)を吸引、濾過して取出し、濾紙で附着している母液を充分吸取つた後 50°C で2時間乾燥した。夫々についての分析の結果、マレイン酸の比較的低い濃度ではマレイン酸鉛の結晶がそのまま得られた。比較的高い濃度では非常にかさ高の針状結晶が得られた。之は分析の結果第2表の様にマレイン酸鉛に一分子のマレイン酸が結合した酸性マレイン酸鉛であつた。

第2表 酸性マレイン酸鉛の元素分析

	C	H	Pb
計算値 [Pb (HM) ₂ = C ⁸ H ₆ O ₈ Pb]	21.97	1.38	47.38
分析値	22.22	1.50	47.37

(Mはマレイン酸基)

酸性マレイン酸鉛の存在は文献に記載されているものがなく従つてその生成条件なども不明であるから以下之に就て少しく検討した。その結果を第3~4表に示した。

一定量のマレイン酸鉛に対しマレイン酸水溶液の濃度をかえて反応させた結果は第3表の如くである。

第4表 マレイン酸水溶液の濃度、モル比と生成物

第3表 マレイン酸水溶液の濃度と生成物

マレイン酸鉛 (g)	マレイン酸水溶液		生成物の鉛百分率
	濃度 (規定)	量(cc)	
8.03	1.0	500	47.40
8.03	0.90	500	47.35
8.03	0.78	500	47.37
8.03	0.60	500	47.39
8.03	0.49	500	47.38
8.03	0.38	500	47.37
8.03	0.30	500	47.38
8.03	0.20	500	64.49
8.03	0.15	500	64.50
8.03	0.10	500	64.48
8.03	0.05	500	64.51

No.	マレイン酸鉛 (g)	マレイン酸水溶液		マレイン酸鉛とマレイン酸のモル比	生成物の鉛百分率
		濃度 (規定)	量(cc)		
1	5.35	0.30	500	1 : 4.4	47.40 a
2	8.03	0.30	500	1 : 3	47.39 a
3	13.86	0.30	500	1 : 1.72	64.51 n
4	16.06	0.15	1000	1 : 1.5	64.51 n
5	16.06	0.25	1000	1 : 2.5	64.50 n
6	24.09	0.30	1000	1 : 2	64.52 n
7	24.09	0.375	1000	1 : 2.5	47.41 a
8	32.12	0.40	1000	1 : 2	64.48 n
9	8.03	0.15	100	1 : 2.3	47.40 a
10	8.03	0.26	1000	1 : 2.6	47.38 a
11	3.21	0.20	500	1 : 5	沈澱無し a
12	3.21	0.20	300	1 : 3	" a
13	3.21	0.24	250	1 : 3	" a
14	3.21	0.13	300	1 : 2	64.51 n

即ち上の条件ではマレイン酸の濃度0.20規定と0.3規定の間で生成物が中性塩と酸性塩とはつきり別れている。そして濃度を 1.0 規定まであげても生成物の組成は変わらない。

次にマレイン酸の濃度と共にマレイン酸鉛の量を変化してマレイン酸とのモル比に注目して反応せしめ第4表に示す結果を得た。

a = 酸性塩, n = 中性塩

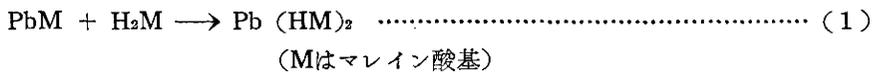
マレイン酸鉛をマレイン酸溶液に加熱溶解せしめて後氷冷して生ずる結晶は酸性塩であれば非

常にかさ高でビーカー一杯に拡がるが中性塩であれば急速に析出した結晶が沈澱する。之によつて両者の区別はつくけれども更に鉛の分析によつて酸性鉛、中性塩を確めた。第4表から次の結論を得ることができる。即ち低温に於て析出する結晶の組成はマレイン酸の濃度と共にマレイン酸鉛のモル比によつて決定する。此のモル比2.5の近傍が臨界点であつて之より小なれば中性塩を沈澱する。但しこの値は大約な数字であつて、マレイン酸の濃度が低い時は上昇し（第4表No. 5）高い時は低下する。（同表No. 9）傾向がある。

マレイン酸鉛をマレイン酸に加熱溶解した当初の様に液の温度が高い時はモル比の如何に拘らず溶液状態にあるのであるから酸性鉛として存在する。更に第4表 No. 11 ~ 13 に見る様に溶液が稀薄であつて氷冷しても結晶を生じない場合も酸性鉛と見ることが出来る。

3. 考 察

第3表及び第4表に示された結果に基づき、マレイン酸鉛のマレイン酸溶液から冷却によつて酸性マレイン酸鉛或は中性のマレイン酸鉛を生ずる理由について考察を行うと、先ずマレイン酸鉛の加熱溶解は次の様にすゝむ。



反応後の溶液中では酸性マレイン酸鉛が(2)式の



様に質量作用の法則に従つて解離していると仮定する。同時に未反応のマレイン酸も次の様に解離する。



更に(2)式、(3)式で生じた HM^{-} も次の様に解離する。



今酸性塩を沈澱する条件、即ち(1)式でマレイン酸のモル数がマレイン酸鉛の夫の2.5倍以上及びマレイン酸の初濃度が0.30規定以上に於ては、未反応のマレイン酸が相当量反応液中に存在するから(3)式によつて生じる酸性マレイン酸イオン (HM^{-}) 量も或る程度に上り、共通イオンの影響によつて(2)式の平衡は左辺に移動する。之によつて(2)式の Pb^{++} は減じ分子状の $\text{Pb}(\text{HM})_2$ は増加するから温度の低下により結晶として析出する。又(3)式右辺の H^{+} の影響によつて(4)式の右辺への進行が妨げられるから HM^{-} として存在する量が多くなり、之も(2)式を左辺へ移動させる事になる。一方マレイン酸イオン (M^{-}) は少なくなり之は(2)式に於ける Pb^{++} の減少と相俟つて



の反応を起りがたくする。即ちこの場合には酸性塩を沈澱し中性塩を生じない。之に反し未反応のマレイン酸が少なく従つて(3)式右辺の HM^{-} 及び H^{+} が少ない時は(2)式及び(4)式の右辺への解離が進行し Pb^{++} 及び M^{-} の濃度がその溶解積をこえた時(5)式に従つて PbM が沈澱する。 PbM が沈澱する条件に於てはその水に対する溶解度は $\text{Pb}(\text{HM})_2$ より遙かに低いから

Pb (HM)² は沈澱する事はない。

以上によつて Pb (HM)₂ 又は PbM が沈澱する経路を定性的に説明したのであるが酸性マレイン酸鉛が前記の仮定の様に (2) 式の解離をしているかどうかには就ては第2報で述べる。

4. 総 括

酸化鉛とマレイン酸水溶液とよりマレイン酸鉛を作り、それをマレイン酸水溶液に加熱溶解して酸性マレイン酸鉛の生成を確認した。その生成条件を明かにし溶液中での解離平衡を仮定して生成の機構を考察した。

本研究費の一部は文部省科学研究助成金によつた。茲に謝意を表する。(昭和28年4月、日本化学会第6年会講演)

文 献

- (1) J. Pelouze ; Ann. 11 263 (1834)
- (2) R. Otto ; Ann 127 178 (1863)
- (3) J. M. Weiss, C. R. Downs ; J. Am. Chem. Soc. 45 2341 (1923)
- (4) J. G. Hendricks, E. L. White ; Ind. Eng. Chem. 43 2335 (1951)