

Title	温度滴定法によるアミンの中和熱測定
Sub Title	Determination of neutralization heat of aliphatic and aromatic amines with thermometric titration
Author	小川, 真知子(Ogawa, Machiko) 森下, 裕世( Morishita, Yasuyo) 藤江, 忠雄( Fujie, Tadao)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1972
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.17 (1972. ) ,p.9- 27
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000017-0009">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000017-0009</a>

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

## 温度滴定法によるアミンの中和熱測定\*

小川真知子, 森下裕世, 藤江忠雄

### Determination of Neutralization Heat of Aliphatic and Aromatic Amines with Thermometric Titration\*

Machiko OGAWA, Yasuyo MORISHITA and Tadao FUJIE

(Received September 30, 1972)

An attempt was made to determine the neutralization heat of amines with the thermometric titration method as the acid-base reactions with hydrochloric acid.

In this study, two apparatus (Cobble automatic thermoanalyser, Takara differential temperature detector) were employed, and titrations have been carried out at room temperature. The latter was available to eliminate the effects of heats of dilution and mixing. Ethanol-water was used as solvent in case of weak bases.

It was found that the heats of neutralization of aliphatic, aromatic and hydroxy amines was 13.2, 6.9~9.5, and 8.3~12 kcal/mole respectively.

#### まえがき

温度滴定法<sup>1-6)</sup>は化学変化に伴う反応熱を温度変化として精密に検出する方法であり、熱変化を伴う反応にはすべてこの方法を用いて定量を行なうことが可能である。定量の手段としては濃度変化に対する温度変化 ( $\Delta T$ ) または滴定液変化 ( $\Delta V$ ) のいずれも用いることができる。前報<sup>7)</sup>においてはコブル自動熱分析器 201 型を用い、温度滴定法で脂肪族アミン、混合溶媒系での芳香族アミン、複素環式化合物および局方医薬品の中和滴定を行ない、得られた温度—滴定液容積曲線から滴定終点までの滴定液の体積  $\Delta V$  に関して報告した。コブル自動熱分析器のブリッジでは温度と抵抗値との関係において不正確な点があり、反応における温度変化  $\Delta T$  を求めるのに難点があった。今回コブルラボラトリーに温度校正を依頼し、15~30°C の範囲で温度抵抗値間に精密な関係が得られたので、この温度—抵抗値の関係のグラフを用い上記各試料の中和滴定における  $\Delta T$  を求め、さらにエンタルピー変化  $\Delta H^{8,9)}$  について検討した。また温度差電圧変換器 L-2 型を用いて、脂肪族アミンならびに芳香族アミンの中和滴定を行ない、両者を比較した結果を報告する。

#### 実験材料

塩酸 国産化学製、試薬特級。22.4% で共沸混合物をつくることを利用して蒸留、108°C での留分採取、炭酸水素カリウムで標定。

塩酸ジエチルアミン 東京化成製、試薬特級。

塩酸トリエチルアミン 東京化成製、試薬特級。

\* この報文の一部は日本薬学会第 90 年会 (1970 年 7 月) で発表した。

No. 17 (1972)

- プロピルアミン 東京化成製，試薬特級。  
*iso*-プロピルアミン 東京化成製，試薬特級。  
*n*-ジプロピルアミン 東京化成製，試薬特級。  
*n*-ブチルアミン 東京化成製，試薬特級。  
*iso*-ブチルアミン 東京化成製，試薬特級。  
*sec*-ブチルアミン 東京化成製，試薬特級。  
*tert*-ブチルアミン 東京化成製，試薬特級。  
アニリン 国産化学製，試薬特級。  
メチルアニリン 東京化成製。  
ジエチルアニリン 東京化成製。  
*p*-トルイジン 東京化成製。  
ピリジン 第一化学薬品工業製，試薬特級。  
 $\alpha$ -ピコリン 東京化成製，E.P.  
ペペリジン 第一化学薬品工業製，試薬特級。  
ピロリジン 東京化成製，E.P.  
アミノピリン 局方品。  
エタノールアミン 東京化成製。  
ジエタノールアミン 和光純薬工業 K.K. 製。  
トリエタノールアミン 和光純薬工業 K.K. 製。  
ベンジルアミン 東京化成製。  
 $\alpha$ -ナフチルアミン 和光純薬工業 K.K. 製。  
水酸化ナトリウム 小宗化学薬品，試薬特級。バリット法で精製。フタル酸水素カリウムで標定。  
エタノール 試薬特級。

実験装置

- 1) コブル自動熱分析器 201 型 (CATA 201 型) コブルラボラトリー製。  
a) ダイアル型可変抵抗器 (DVR: Decade Variable Resistans)  
サーミスタ温度計の抵抗値はダイアル型可変抵抗器に置き換えることができる。また逆に各温度におけるサーミスタ温度計の抵抗値も測ることができる。  
(0.1~111,111  $\Omega$ )  
b) バイアス電源装置 (BPS: Bias Power Source)  
バイアス電源装置とダイアル可変抵抗器を用い，任意の温度において記録計のフルスケール

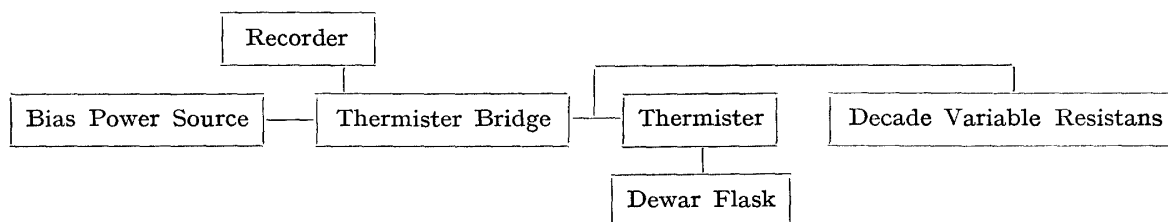


Fig. 1 Diagram of Cobble Automatic Thermoanalyzer

を約 10 deg. (記録計出力 DC 1 mV) あるいは 1 deg. (記録計出力 DC 100 mV), 「BIAS 2」幅に拡大記録できる。

2) DOSIMAT (自動微量ビュレット) E 412  
Metrohm Herisau 製。

3) 攪拌装置  
柳本製作所製。Metrohm Herisau 製。

4) QPD 54 形卓上記録計  
日立製作所製。

5) 温度差電圧変換器 L-2  
宝工業製。

2点間の微小温度差をブリッジの対辺に挿入した2本のサーミスタにより検出し、自動平衡記録計で連続的に測定できる。

温度範囲 +17~+27°C

感 度 1/1000 deg./div. フルスケール 0.1 deg.

5/1000 deg./div. フルスケール 0.5 deg.

2/1000 deg./div. フルスケール 2.0 deg.

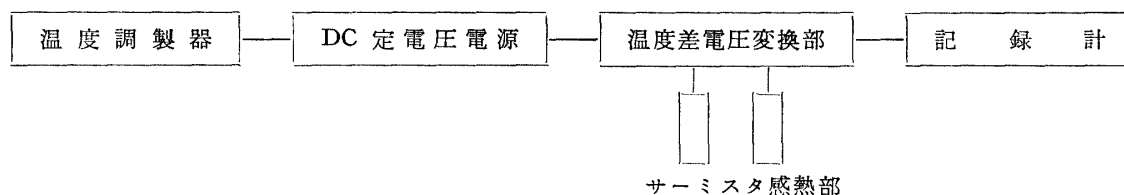


Fig. 2. Diagram of Takara Differential Temperature Detector

この装置はサーミスタの一方を空試験用に他方は試料の入った容器に挿入し、同条件で滴定を行なう。容器間に生じた温度差が2本のサーミスタの温度差として測定される。すなわち測定された温度差は溶媒の影響、希釈熱等をキャンセルした真の反応熱の値とみなすことができる。

6) 卓上記録計 R 130-O-A  
北辰電機製作所製。

#### 実験方法とデータ処理

1) コブル自動熱分析器 201 型温度校正

電子低温槽中の水を攪拌し、その中に水を入れた太目の試験管を浸し、さらにその中に基準温度計 (工業技術院計量研究所検定済, 白金抵抗温度計 NBS-pt: National Bureau of Standard) および校正対象温度計 (CATA 201 型サーミスタ No. VM 1113 -5~+200°C) を挿入した状態で温度設定を行なう。CATA 201 型の測定は Meter SW を Recorder に置き、100 倍拡大 (BIAS 2) の状態で行なう。

a) Table 1 のデータの温度は NBS-pt により測定したもので  $\pm 0.01^\circ\text{C}$  の正確さである。

b) Table 1 のデータの DVR 値は Table 1 (1) 項の温度におけるサーミスタの測定出力と同じ出力の得られる DVR 値である。Table 1 から各温度における DVR 値より約  $1^\circ\text{C}$  の温度変化に伴う DVR 値の変化をチャート上でペンの振れ幅としてとらえ、プロットし

Table 1 Relation between temperature and DVR

Point	NBS-pt [°C]	Diff. (A) [°C]	DVR 值 [Ω]	Diff. (B) [Ω]	(B)/(A) [Ω/°C]	Point	NBS-pt [°C]	Diff. (A) [°C]	DVR 值 [Ω]	Diff. (B) [Ω]	(B)/(A) [Ω/°C]
15	14.99	1.01	17378.0	708.0	701.0	23	23.01	1.01	12570.3	485.5	480.7
16	16.00	1.00	16670.0	667.7	667.7	24	24.02	1.01	12084.8	469.5	464.9
17	17.00	0.99	16002.3	633.7	640.1	25	25.03	0.97	11615.3	432.0	445.4
18	17.99	1.02	15368.6	620.7	608.5	26	26.00	1.01	11183.3	429.4	425.1
19	19.01	1.00	14747.9	583.7	583.7	27	27.01	0.99	10753.9	402.6	410.8
20	20.01	0.98	14164.2	548.0	559.2	28	28.00	1.01	10351.3	380.3	372.8
21	20.99	1.01	13616.2	535.1	529.8	29	29.01	0.99	9971.0	369.8	373.5
22	22.00	1.01	13081.1	510.8	505.7	30	30.00		9601.2		

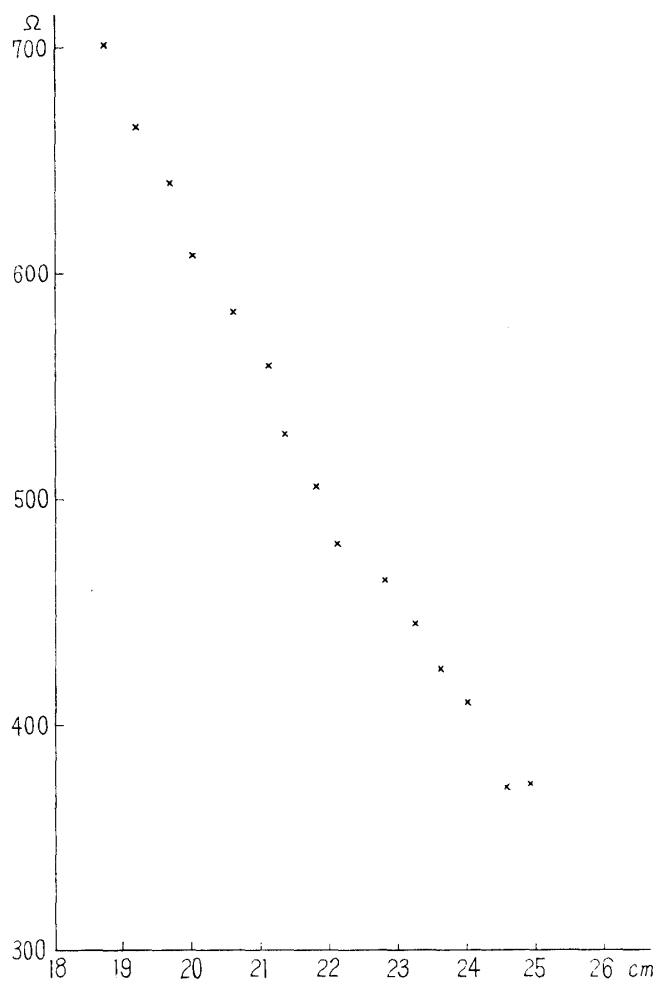


Fig. 3. Differential DVR value and chart width

たものを Fig. 3 に示した。

c) Fig. 3 は「温度—抵抗値の関係」を拡大した形でプロットを行なっているため、測定誤差に基づくプロットの不規則性が現われる。

d) 測定誤差には ① 温度精度, ② DVR の誤差, ③ 記録計の振れ幅の再現性と寸法測定誤差の以上3点が考えられる。

① 温度精度

NBS-pt の測定限界で補正の方法がない。

② DVR の誤差

基準器の誤差として避けられないものである。抵抗測定器（横河電機製 L-3 型組試験器）により DVR を測定した値から DVR 値をそのままサーミスタのその温度における抵抗値とは見なせないがほぼ近似（温度に換算して 0.02°C）している。

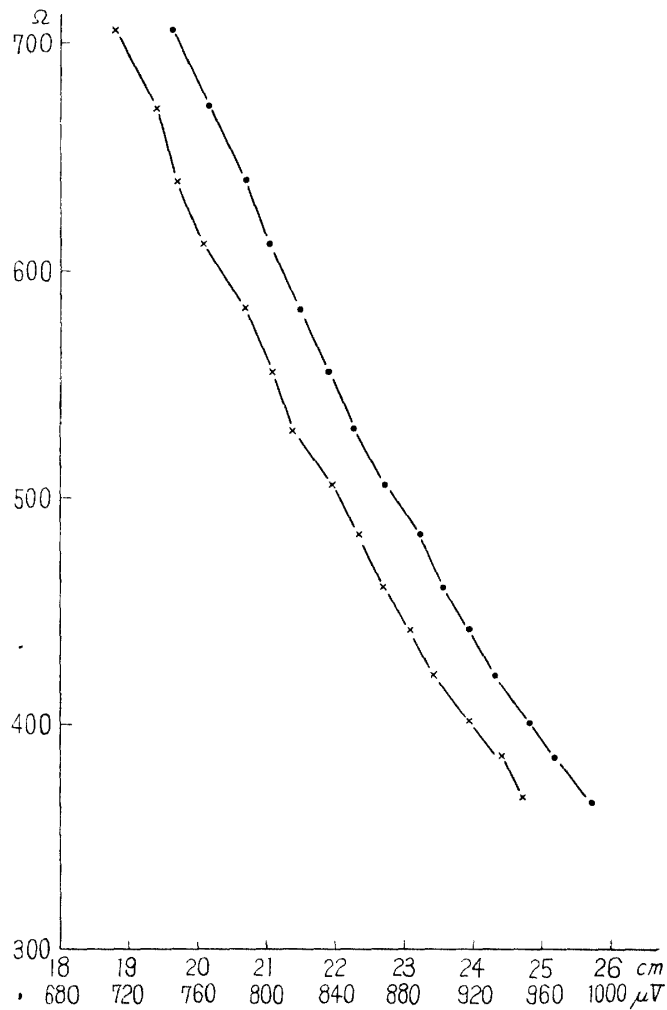


Fig. 4. Differential resistance and chart width

—●— μV    —x— chart width

③ 記録計の振れ幅の再現性と寸法測定誤差

記録計には機械的エラー（再現性，不感帯等）が介在し，振れ幅の寸法測定についても使用する物指および個人差等がプロットに対して影響する．これを確認するためにサーミスタの B 定数より各測定温度の抵抗値を計算により算出した．がこの計算値をそのまま DVR に置くと DVR の誤差が入るので実質抵抗値が計算値となるように DVR をセットし，その時の出力をデジタルボルトメータと記録計の双方で測定したものをそれぞれ横軸とし，縦軸は計算値にもとづく値を用いてプロットしたのが Fig. 4 である．振れ幅の測定によるプロットには不規則性がみられる．同一抵抗値による「振れ幅」と「 $\mu V$  出力」のラインのレベルの差は記録計とデジタルボルトメータのインピーダンスの差にもとづく．

e) 校正データについても同様な手法でグラフの縦軸に DVR の測定値を用い，記録計の振れ幅を用いずにデジタルボルトメータによる測定出力 ( $\mu V$ ) を横軸に用いることにより

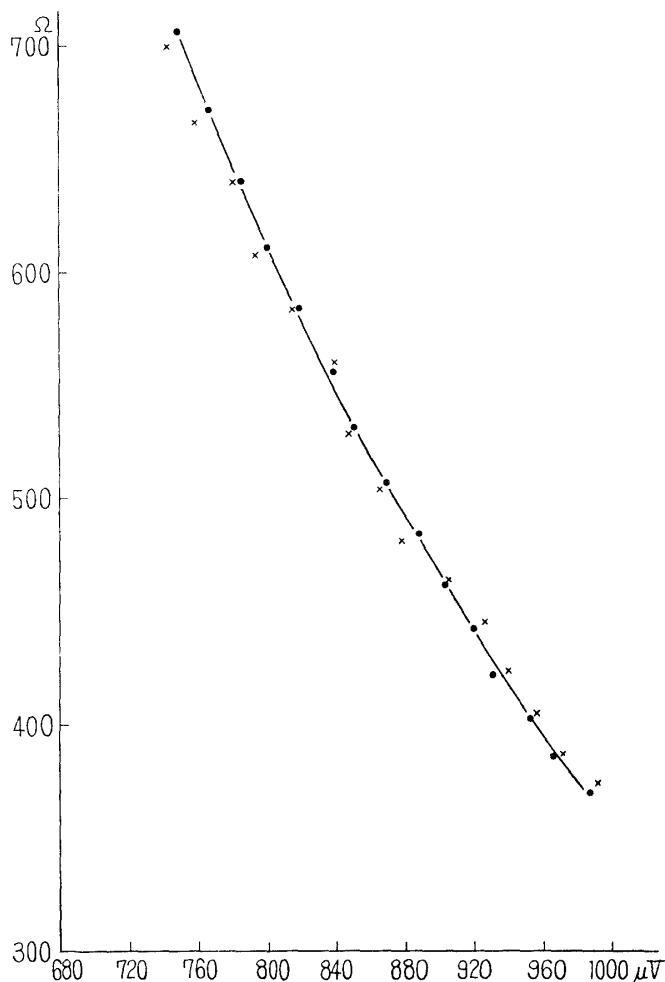


Fig. 5. Comparison observed values with calculated values of differential resistances and DVR values

—●— calculated values  
 × observed values

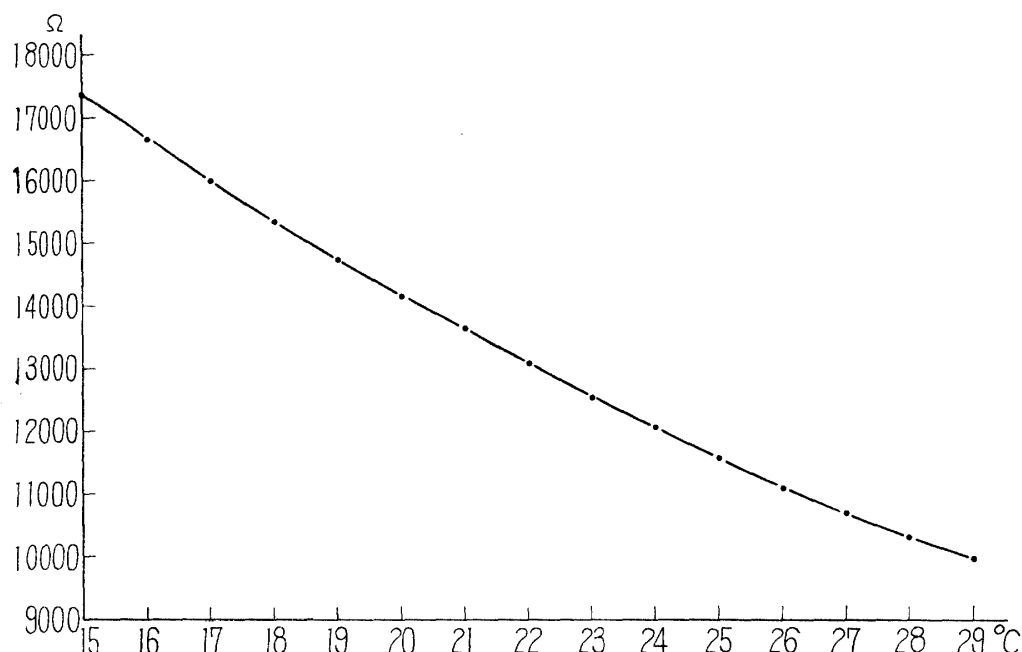


Fig. 6. Relation between temperature and DVR

d) の②③の原因を除去しプロットを行なった。これが Fig. 5 ×印である。このプロットの不規則性はほぼ温度精度のみに基因すると考えられるが、計算値のライン●印と比較しても  $0.01^{\circ}\text{C}$  となっており良好な結果と判断される。

f) 結論として DVR 値から温度を算出する場合 Fig. 6 を使用すれば  $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$  の正確さで読みとることができる。

## 2) $\Delta T$ 測定

### a) コブル自動熱分析器 201 型

コブル自動熱分析器 201 型ブリッジを使用、付属のデュワービンに被滴定液 30 ml を入れスターラで十分攪拌する。次に基準抵抗値（温度—滴定液容積曲線が記録計のフルスケール  $1^{\circ}\text{C}$  範囲内で描けるよう被滴定液の液温付近の温度 point の抵抗値）を定める。Metrohm 製 DOSIMAT E 412 (全量 1 ml) から定速で滴定液を滴下する。温度検出にはサーミスタを用い、日立製 QPD 54 形記録計 (full scale  $1^{\circ}\text{C}$ ) で記録する。温度—滴定液容積曲線 Fig. 7 が得られる。Fig. 7 の BB' 各点における抵抗値を求め Fig. 6 より  $\Delta T$  を測定する。なお滴定液、被滴定液とも室温に放置し同温とする。

### b) 温度差電圧変換器 L-2 型

温度差電圧変換器 L-2 型ブリッジを用い、一方のデュワービンは空試験として被滴定液の溶媒のみを入れ、他方のデュワービンには被滴定液を各各 30 ml 入れる。十分攪拌し、Metrohm 製 DOSIMAT E 412 から同時に両方のデュワービンに定速で滴定液を滴下する。温度検出には 2 本のサーミスタを各デュワービンに挿入して置く。北辰電機製 R-130 記録計 (full scale  $0.5^{\circ}\text{C}$ ) で記録する。得られた温度—滴定液容積曲線 Fig. 7 の BB' の長さをノギスで測り  $\Delta T$  を求める。



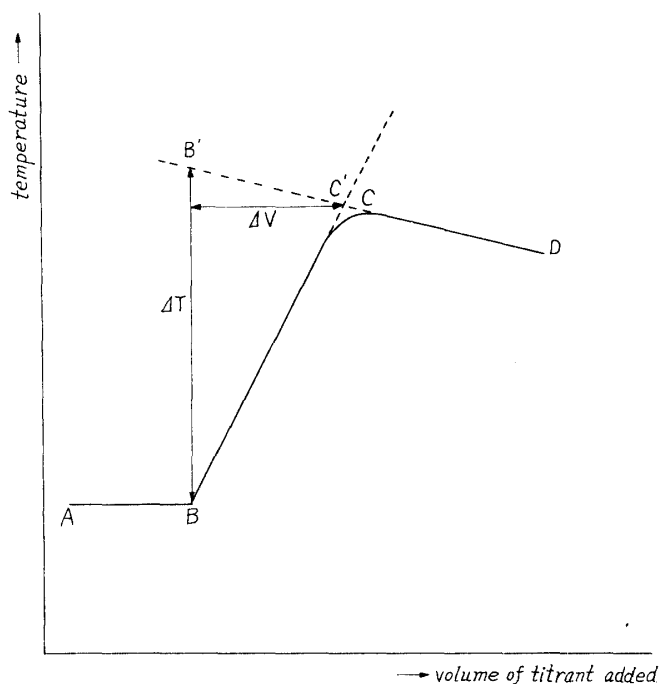


Fig. 7. Thermometric titration curve

3)  $\Delta H$  計算法

滴定される未知物質のモル数を  $N_m$  とすると

$$N_m = \Delta V C_t \quad \text{①}$$

$\Delta V$  は滴定液の容積,  $C_t$  はその反応試薬の濃度, また ① 式は

$$N_m = -\frac{0.001 g}{\Delta H} \quad \text{②}$$

とも表わされる.  $g$  は反応によって生ずる熱量 (カロリー) で  $\Delta H$  は kcal/mole で表わした反応実効エンタルピー変化である. もしセル定数  $Q$  が知られていれば反応熱は次式によって計算できる.

$$\Delta H = -\frac{Q \cdot \Delta T}{N_m} \quad \text{③}$$

a) 水溶媒におけるカロリメータ定数  $Q$  の決定

温度差電圧変換器 L-2 型を用い一方のデュワービンには純水 30 ml を, 他方のデュワービンには 0.02M 水酸化ナトリウム 30 ml を入れる. 各各にサーミスタを挿入, 十分攪拌しながら DOSIMAT E 412 から 1M 塩酸を定速で同時に滴下する. なお水酸化ナトリウム, 純水とも恒温槽に浸し室温 (26.5°C) に保っておく. フルスケール 0.5°C で温度一滴定液容積曲線を記録する.

被 滴 定 液	0.02M 水酸化ナトリウム ( $f=1.026$ )
滴 定 液	1M 塩酸 ( $f=1.048$ )
滴 下 速 度	1.258 ml/min
チャート速度	180 mm/min
sensitivity	$5 \times 10^{-3}$ deg./div

$\Delta V$ calc. 0.587 ml	$\Delta V$ obs. 0.591±0.000 ml	error +0.68%	$\Delta T$ obs. 0.240±0.000°C
------------------------------	-----------------------------------	-----------------	----------------------------------

文献値<sup>10)</sup>

水酸化ナトリウム—塩酸中和熱

$$\Delta H = -13443.7 \text{ cal/mole (26.5°C)}$$

③ 式に  $\Delta T=0.240$ ,  $\Delta H=-13443.7$  を代入する.

$$Q = -\frac{\Delta H \cdot N_m}{\Delta T} = -\frac{(-13443.7) \times 0.02 \times 30}{0.240 \times 1000} = 34.48 \text{ cal/deg}$$

実験に使用したカロリメータ定数  $Q$  を 34.5 cal/deg とし, 各試料の  $\Delta H$  を求めた.b) 混合溶媒におけるカロリメータ定数  $Q'$  の決定

実験に用いた混合溶媒はエタノール—水系である. 有機溶媒は水溶媒に比べて比熱が小さく, またその含有量が増すにつれ一般に比熱も小さくなる. a) により得たカロリメータ定数  $Q$  から水溶媒の熱容量を差し引くことにより装置のみの熱容量が求められる.

$$\text{純水の比熱 } 0.9983 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{deg}^{-1} (26.5^\circ\text{C}) \Rightarrow 1.00 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{deg}^{-1}$$

$$\text{密度 } 0.997 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} (26.5^\circ\text{C})$$

$$(\text{装置} + \text{水溶媒}) - (\text{純水の比熱} \times \text{体積} \times \text{密度}) = 34.5 - (1.00 \times 30 \times 0.997) = 4.6 \text{ cal/deg}$$

装置のみの熱容量は 4.6 cal/deg である. 装置とエタノール—水混合溶媒の熱容量, すなわち混合溶媒系でのカロリメータ定数  $Q'$  は Table 2 に示すようになる.

Table 2 Heat capacity and cell constants ( $Q'$ ) of mixed solution of ethanol-water system

volume percent of ethanol	specific heat cal·g <sup>-1</sup> ·deg <sup>-1</sup> (23°C±0.5%)	ethanol+water heat capacity cal/deg	$Q'$ cal/deg
20 V/V %	1.033	30.3	34.9
25 V/V %	1.033	30.1	34.7
28 V/V %	1.027	29.8	34.4
56 V/V %	0.917	25.4	30.0

例: 被滴定液 0.01M ベンジルアミン (25 V/V % エタノール) 30 ml

滴定液 1M 塩酸

$$\Delta T = 0.115^\circ\text{C}$$

$$\Delta H = -\frac{34.7 \times 0.115 \times 1000}{30 \times 0.01} = -13301.66 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta H = -13.3 \text{ kcal/mole}$$

(コプル自動熱分析器の場合も上記のカロリメータ定数を用いた.)

## 結果および考察

測定条件

滴定液 1M 塩酸 (f=1.001, 1.022, 1.031, 1.048, 1.074, 1.075)

2M 塩酸 (f=1.023, 0.997)

被滴定液 各アミン溶液 30 ml

Table 3 Results of titrations

Chemicals	Cobble Automatic Thermoanalyzer				
	mole/l	$\Delta V$ calc. (ml)	$\Delta V$ obs. (ml)	error (%)	$\Delta T$ (°C)
Diethylamine hydrochloride	0.0050	0.147	0.145	-1.36	0.05
	0.0067	0.197	0.200	+1.52	0.07
	0.0100	0.294	0.299	+1.70	0.10
	0.0133	0.390	0.404	+3.59	0.13
	0.0167	0.490	0.510	+4.08	0.18
Triethylamine hydrochloride	0.0050	0.147	0.144	-2.04	0.04
	0.0067	0.197	0.194	-1.52	0.06
	0.0100	0.294	0.283	-3.74	0.09
	0.0133	0.390	0.407	+4.36	0.12
	0.0167	0.490	0.502	+2.45	0.15

Table 4 Results of titrations

Chemicals	mole/l	Cobble Automatic Thermoanalyzer				Takara Differential Temperature Detector			
		$\Delta V$ calc. (ml)	$\Delta V$ obs. (ml)	error (%)	$\Delta T$ (°C)	$\Delta V$ calc. (ml)	$\Delta V$ obs. (ml)	error (%)	$\Delta T$ (°C)
Propylamine	0.0075	—	—	—	—	0.218	0.211	-3.21	0.084
	0.010	0.294	0.282	-4.08	0.10	0.291	0.269	-7.56	0.109
	0.015	0.440	0.412	-6.36	0.15	0.450	0.416	-7.56	0.169
	0.020	0.587	0.557	-5.11	0.18	0.599	0.569	-5.01	0.231
	0.025	0.734	0.688	-6.27	0.25	0.749	0.737	-1.60	0.291
Isopropylamine	0.0075	0.220	0.209	-5.00	0.08	0.218	0.221	+1.38	0.085
	0.010	0.294	0.294	0	0.11	0.291	0.289	-0.69	0.111
	0.015	0.440	0.440	0	0.16	0.437	0.429	-1.83	0.173
	0.020	0.587	0.587	0	0.22	0.582	0.574	-1.37	0.230
	0.025	0.734	0.740	+0.82	0.28	0.749	0.745	-0.53	0.291
Dipropylamine	0.0075	0.220	0.225	+2.27	0.08				
	0.010	0.294	0.290	-1.36	0.11				
	0.015	0.440	0.437	-0.68	0.16	—	—	—	—
	0.020	0.587	0.602	+2.56	0.22				
	0.025	0.734	0.737	+0.41	0.28				

滴下速度 0.306 ml/min~1.620 ml/min

チャート速度 60 mm/min~240 mm/min

各試料の濃度と  $\Delta T$  との関係を Table 3~8 と Fig. 8~13 に表示した。濃度と  $\Delta T$  との間に比例関係が得られる。また  $\Delta H$  に関しては Table 9~11 に表示した。

Table 5 Results of titrations

Chemicals	mole/l	Cobble Automatic Thermoanalyzer				Takara Differential Temperature Detector			
		$\Delta V$ calc. (ml)	$\Delta V$ obs. (ml)	error (%)	$\Delta T$ (°C)	$\Delta V$ calc. (ml)	$\Delta V$ obs. (ml)	error (%)	$\Delta T$ (°C)
<i>n</i> -Butylamine	0.0075	0.220	0.219	-0.45	0.08	0.218	0.205	-5.96	0.085
	0.010	0.294	0.295	+0.34	0.10	0.291	0.285	-2.06	0.114
	0.015	0.440	0.444	+0.91	0.17	0.450	0.442	-1.78	0.176
	0.020	0.587	0.563	-4.09	0.19	0.582	0.575	-1.20	0.236
	0.025	0.734	0.734	0	0.28	0.728	0.706	-3.02	0.293
	0.030	—	—	—	—	0.899	0.879	-2.22	0.361
Isobutylamine	0.0075	0.220	0.219	-0.45	0.07	0.218	0.199	-8.72	0.073
	0.010	0.294	0.290	-1.36	0.11	0.291	0.287	-1.37	0.116
	0.0125	0.367	0.364	-0.82	0.13	—	—	—	—
	0.015	0.440	0.434	-1.36	0.16	0.437	0.434	-0.69	0.174
	0.020	0.587	0.576	-0.87	0.21	0.599	0.557	-7.01	0.224
	0.025	—	—	—	—	0.749	0.695	-7.21	0.285
	0.030	—	—	—	—	0.899	0.884	-1.67	0.335
<i>sec</i> -Butylamine	0.0075	0.220	0.213	-3.18	0.08	0.225	0.218	-3.11	0.087
	0.010	0.294	0.294	0	0.10	0.300	0.295	-1.67	0.116
	0.015	0.440	0.427	-2.95	0.15	0.450	0.431	-4.22	0.177
	0.020	0.587	0.578	-1.53	0.21	0.599	0.589	-1.67	0.232
	0.025	0.734	0.727	-0.95	0.26	0.749	0.747	-0.27	0.295
<i>tert</i> -Butylamine	0.0075	0.220	0.217	-1.36	0.07	0.218	0.207	-5.05	0.084
	0.010	0.294	0.286	-2.72	0.11	0.291	0.283	-2.75	0.110
	0.015	0.440	0.434	-1.36	0.17	0.437	0.417	-4.58	0.171
	0.020	0.587	0.582	-0.85	0.22	0.582	0.575	-1.20	0.245
	0.025	0.734	0.728	-0.82	0.27	0.749	0.745	-0.53	0.293

Table 6 Results of titrations

Chemicals	Takara Differential Temperature Detector				
	mole/l	$\Delta V$ calc. (ml)	$\Delta V$ obs. (ml)	error (%)	$\Delta T$ (°C)
Ethanolamine	0.005	0.143	0.140	-2.10	0.051
	0.0075	0.215	0.208	-3.26	0.077
	0.010	0.286	0.279	-2.45	0.105
	0.015	0.429	0.428	-0.23	0.154
	0.020	0.573	0.576	+0.52	0.203
	0.025	0.716	0.706	-1.40	0.261
	0.030	0.859	0.838	-3.61	0.309
Diethanolamine	0.005	0.140	0.141	+0.71	0.043
	0.0075	0.209	0.208	-0.48	0.064
	0.010	0.279	0.277	-0.72	0.086
	0.015	0.419	0.419	0	0.132
	0.020	0.558	0.563	+0.90	0.174
	0.025	0.698	0.701	+0.43	0.214

Chemicals	Takara Differential Temperature Detector				
	mole/l	$\Delta V$ calc. (ml)	$\Delta V$ obs. (ml)	error (%)	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
Triethanolamine	0.005	0.140	0.145	+3.57	0.037
	0.0075	0.209	0.208	-0.48	0.054
	0.010	0.279	0.287	+2.87	0.074
	0.015	0.419	0.435	+3.82	0.109
	0.020	0.558	0.578	+3.58	0.140
	0.025	0.698	0.729	+4.44	0.181

Table 7 Results of titrations

Chemicals	Cobble Automatic Thermoanalyzer					Takara Differential Temperature Detector				
	mole/l	$\Delta V$ calc. (ml)	$\Delta V$ obs. (ml)	error (%)	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	mole/l	$\Delta V$ calc. (ml)	$\Delta V$ obs. (ml)	error (%)	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
<i>p</i> -Toluidine	0.0075	—	—	—	—	0.0075	0.225	0.225	0	0.052
	0.010	0.288	0.290	+0.7	0.07	0.010	0.300	0.301	+0.33	0.075
	0.015	—	—	—	—	0.015	0.450	0.451	+0.22	0.107
	0.020	—	—	—	—	0.020	0.599	0.615	+2.67	0.137
	0.025	—	—	—	—	0.025	0.749	0.748	-0.13	0.176
	0.030	—	—	—	—	0.030	0.899	0.896	-0.33	0.209
	0.050	0.745	0.753	+1.1	0.35	0.050	—	—	—	—
Aniline* (20 V/V % ethanol)	0.0075	—	—	—	—	0.0075	0.225	0.223	-0.89	0.050
	0.010	0.288	0.289	+0.3	0.07	0.010	0.300	0.304	+1.33	0.068
	0.015	—	—	—	—	0.015	0.450	0.452	+0.44	0.103
	0.020	—	—	—	—	0.020	0.599	0.594	-0.83	0.136
	0.025	0.720	0.730	+1.4	0.17	0.025	0.749	0.741	-1.07	0.170
	0.050	0.726	0.735	+1.2	0.32	0.050	—	—	—	—
Methylaniline (28 V/V % ethanol)	0.010	0.285	0.285	0	0.06					
	0.025	0.713	0.714	+0.1	0.15					
	0.050	0.718	0.732	+2.0	0.30					
Diethylaniline (56 V/V % ethanol)	0.010	0.288	0.285	-1.0	0.09					
	0.025	0.720	0.707	-1.8	0.25					
	0.050	0.745	0.750	+0.8	0.47					
Benzylamine (25 V/V % ethanol)						0.010	0.278	0.270	-2.88	0.115
						0.015	0.417	0.416	-0.36	0.174
						0.020	0.556	0.542	-2.52	0.235
						0.025	0.695	0.654	-5.90	0.280
$\alpha$ -Naphthylamine (25 V/V % ethanol)						0.010	0.279	0.272	-2.51	0.057
						0.015	0.419	0.423	+0.95	0.101
						0.020	0.559	0.549	-1.79	0.134
						0.025	0.698	0.672	-3.72	0.162

\* water solvent for data by Takara Detector

Table 8 Results of titrations

Chemicals	Cobble Automatic Thermoanalyzer				
	mole/l	$\Delta V$ calc. (ml)	$\Delta V$ obs. (ml)	error (%)	$\Delta T$ (°C)
Pyridine	0.01	0.291	0.296	+1.7	0.05
	0.05	0.733	0.740	+1.0	0.22
$\alpha$ -Picoline	0.01	0.291	0.289	-0.7	0.06
	0.05	0.733	0.727	-0.8	0.28
Piperidine	0.01	0.291	0.293	+0.7	0.11
	0.05	0.733	0.734	+0.1	0.54
Pyrrolidine	0.01	0.291	0.288	-1.0	0.11
	0.05	0.752	0.755	+0.4	0.54
Aminopyrine	0.005	0.073	0.071	-2.7	0.02
	0.01	0.147	0.150	+2.0	0.04
	0.02	0.293	0.301	+2.7	0.07

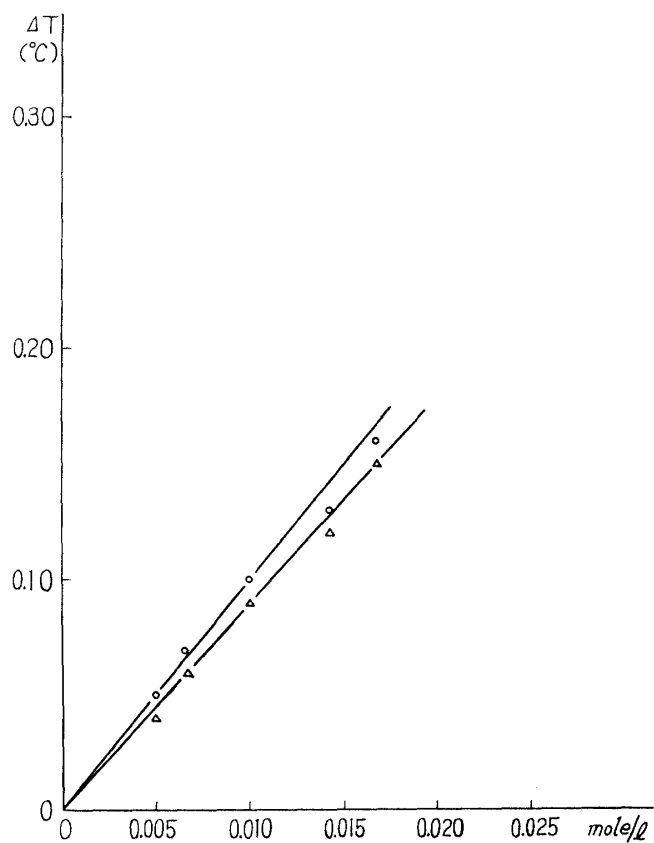


Fig. 8. Relation between differential temperature and titrated concentration

Cobble Automatic Thermoanalyzer

—○— Diethylamine hydrochloride

—△— Triethylamine hydrochloride

Table 9 Neutralization heat of aliphatic amines

Chemicals	Cobble Automatic Thermoanalyzer $\Delta H$ kcal/mole	Takara Differential Temperature Detector $\Delta H$ kcal/mole
Diethylamine hydrochloride	$-11.7 \pm 0.4$ (21°C)	—
Triethylamine hydrochloride	$-10.1 \pm 0.5$ (22°C)	—
Propylamine	$-11.2 \pm 0.5$ (23°C)	$-13.0 \pm 0.3$ (22°C)
Isopropylamine	$-12.5 \pm 0.2$ (17°C)	$-13.1 \pm 0.2$ (22°C)
Dipropylamine	$-12.5 \pm 0.2$ (21°C)	—
<i>n</i> -Butylamine	$-12.1 \pm 0.8$ (20°C)	$-13.4 \pm 0.3$ (18°C)
Isobutylamine	$-11.9 \pm 0.6$ (18°C)	$-13.1 \pm 0.2$ (20°C)
<i>sec</i> -Butylamine	$-11.9 \pm 0.3$ (21°C)	$-13.4 \pm 0.1$ (22°C)
<i>tert</i> -Butylamine	$-12.3 \pm 0.8$ (22°C)	$-13.2 \pm 0.5$ (22°C)
Ethanolamine <sup>11)</sup>	—	$-11.8 \pm 0.1$ (23°C)
Diethanolamine	—	$-9.9 \pm 0.1$ (23°C)
Triethanolamine	—	$-8.3 \pm 0.2$ (23°C)

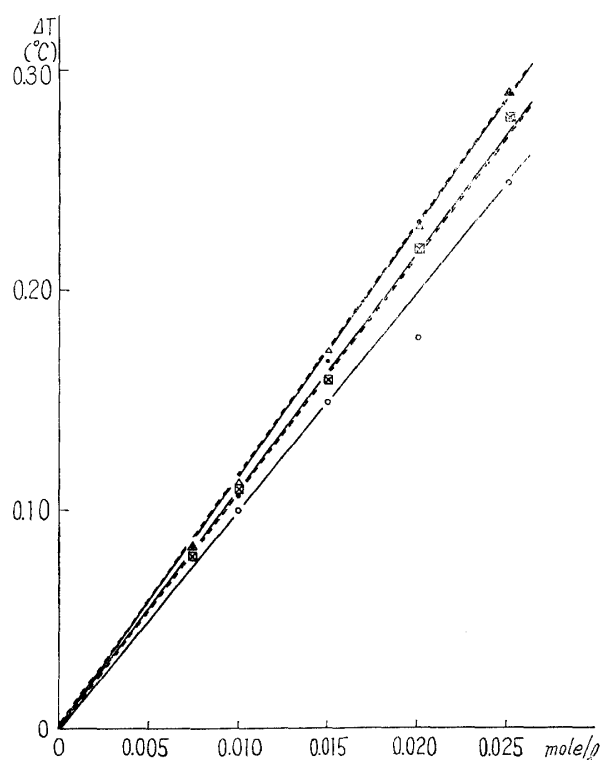


Fig. 9. Relation between differential temperature and titrated concentration

Cobble Automatic Thermoanalyzer

—○— Propylamine    ---×--- Isopropylamine  
 —□— Dipropylamine

Takara Differential Temperature Detector

—●— Propylamine    ---△--- Isopropylamine

Table 10 Neutralization heat of aromatic amines

Chemicals	Cobble Automatic Thermoanalyzer $\Delta H$ kcal/mole	Takara Differential Temperature Detector $\Delta H$ kcal/mole
<i>p</i> -Toluidine	$-8.1 \pm 0.0$ (28°C)	$-8.1 \pm 0.2$ (23°C)
Aniline	—	$-7.8 \pm 0.1$ (22°C)
Aniline (20 V/V% ethanol)	$-7.8 \pm 0.3$ (27°C)	—
Methylaniline (28 V/V% ethanol)	$-6.9 \pm 0.0$ (27°C)	—
Diethylaniline (56 V/V% ethanol)	$-9.5 \pm 0.4$ (27°C)	—
Benzylamine (25 V/V% ethanol)	—	$-13.3 \pm 0.2$ (24°C)
$\alpha$ -Naphthylamine (25 V/V% ethanol)	—	$-7.7 \pm 0.1$ (22°C)

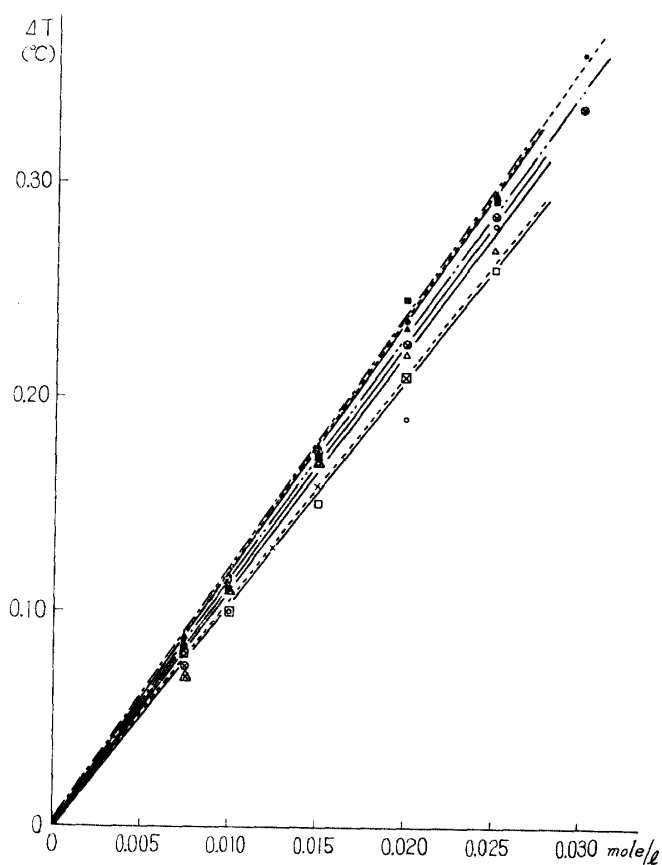


Fig. 10. Relation between differential temperature and titrated concentration

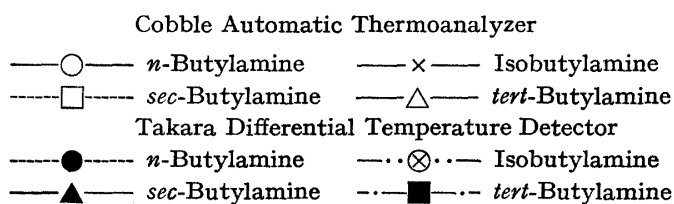




Table 11 Neutralization heat of hydroxy amines

Chemicals	Cobble Automatic Thermoanalyzer $\Delta H$ kcal/mole	Chemicals	Cobble Automatic Thermoanalyzer $\Delta H$ kcal/mole
Pyridine	$-5.4 \pm 0.3$ (21°C)	Pyrrolidine	$-12.5 \pm 0.1$ (28°C)
$\alpha$ -Picoline	$-6.7 \pm 0.2$ (27°C)	Aminopyrine	$-4.4 \pm 0.3$ (21°C)
Piperidine	$-12.5 \pm 0.1$ (28°C)		

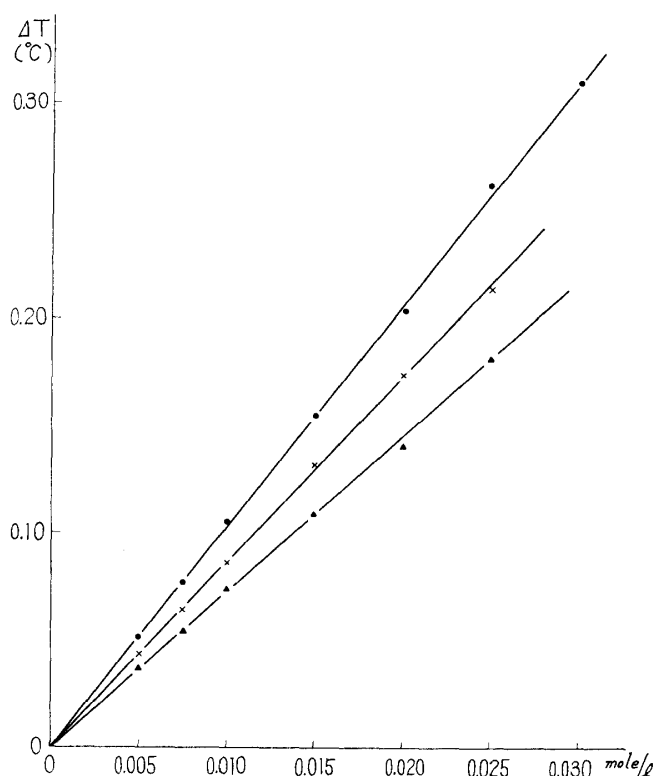


Fig. 11. Relation between differential temperature and titrated concentration

Takara Differential Temperature Detector

●— Ethanolamine    —×— Diethanolamine  
 ▲— Triethanolamine

脂肪族アミンの Propylamine, Isopropylamine の  $\Delta H$  は約  $-13.1$  kcal/mole, *n*-, *iso*-, *sec*-, *tert*-Butylamine では  $-13.1 \sim -13.4$  kcal/mole という値が得られた。中和反応の場合  $\Delta H$  には構造ならびに側鎖の影響はほとんどみられない。Ethanolamine, Diethanolamine, Triethanolamine では  $\Delta H$  は  $-11.8$  kcal/mole,  $-9.9$  kcal/mole,  $-8.3$  kcal/mole と側鎖  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$  (分子量 44.0) が増えるにしたがい  $\Delta H$  が約 2 kcal/mole ずつ小さくなる。

芳香族アミンの *p*-Toluidine, Aniline は  $\Delta H$   $-8.1$  kcal/mole,  $-7.8$  kcal/mole と脂肪族アミンより 38% ほど小さい。また Aniline, Methylaniline, Diethylaniline は水に難溶性なため各各 20 V/V% エタノール, 28 V/V% エタノール, 56 V/V% エタノールとエタノール—水混合溶媒系で行なった場合には,  $\Delta H$  は  $-7.8$  kcal/mole,  $-6.9$  kcal/mole,  $-9.5$  kcal/mole であった。ethanolamine 類では側鎖が増すにつれ  $\Delta H$  は小さくなったが, aniline 類では逆に

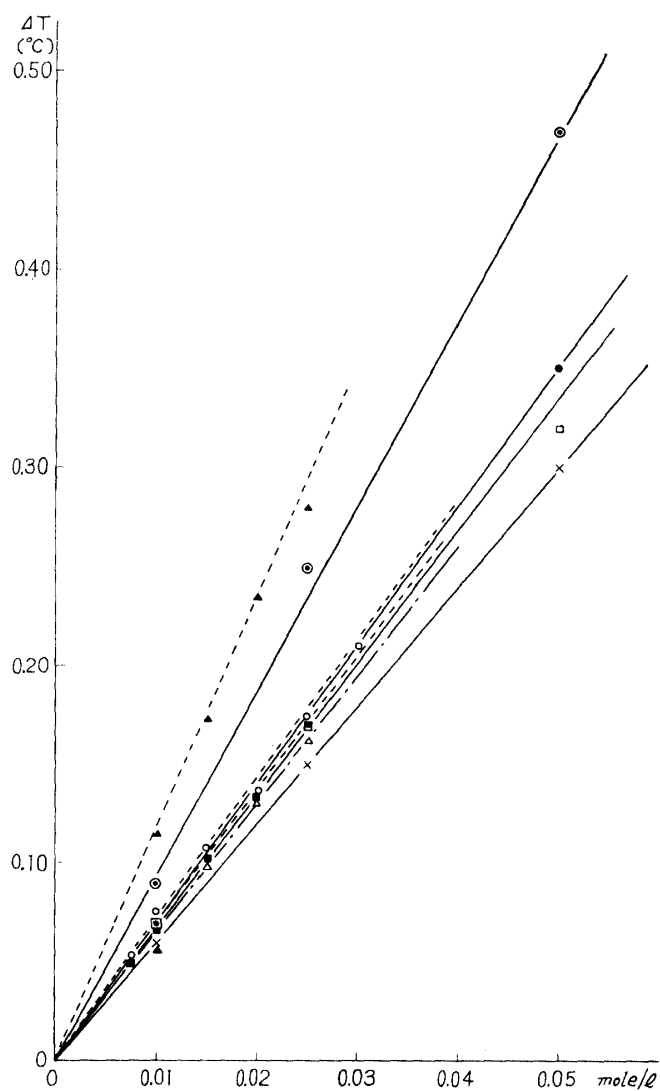


Fig. 12. Relation between differential temperature and titrated concentration

Cobble Automatic Thermoanalyzer

- *p*-Toluidine
- Aniline (20 V/V% ethanol)
- ×— Methylaniline (28 V/V% ethanol)
- ⊙— Diethylaniline (56 V/V% ethanol)

Takara Differential Temperature Detector

- *p*-Toluidine
- Aniline
- ▲--- Benzylamine (25 V/V% ethanol)
- △---  $\alpha$ -Naphthylamine (25 V/V% ethanol)

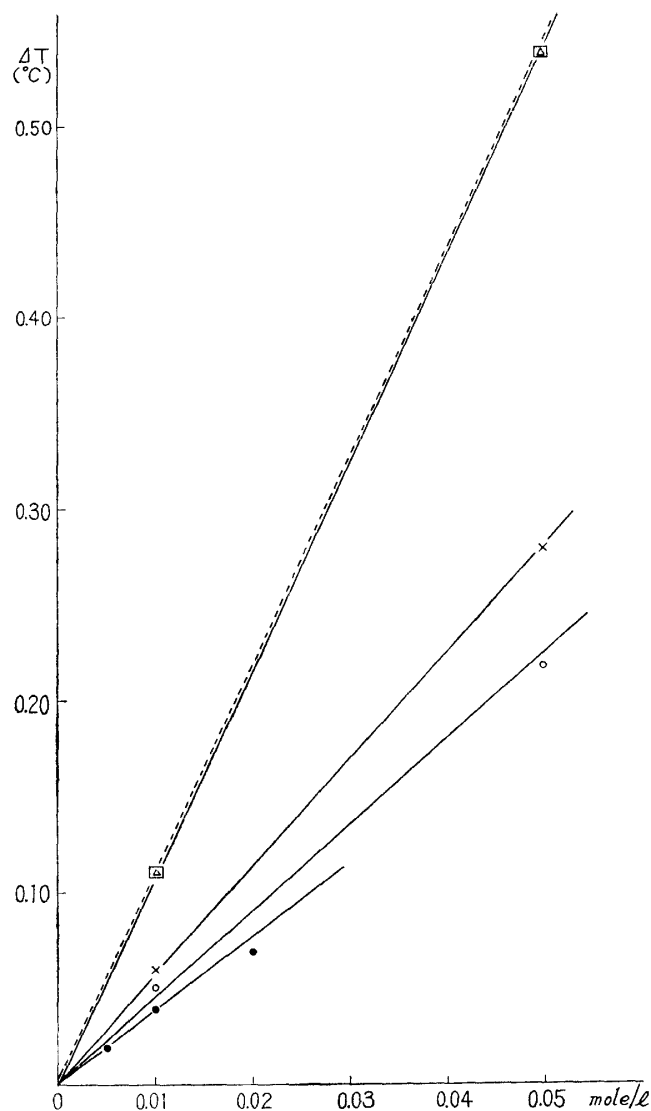


Fig. 13. Relation between differential temperature and titrated concentration

Cobble Automatic Thermoanalyzer

- Pyridine
- △— Piperidine
- Aminopyrine
- ×— α-Picoline
- Pyrrolidine

Diethylaniline より Methylaniline の方が  $\Delta H$  は約  $-3$  kcal/mole 小さい値が得られた. Benzylamine,  $\alpha$ -Naphthylamine は 25 V/V% エタノールとエタノール-水混合溶媒系で  $\Delta H$  は  $-13.3$  kcal/mole,  $-7.7$  kcal/mole であった.

複素環式化合物では Pyridine は  $\Delta H$   $-5.4$  kcal/mole,  $\alpha$  位に  $\text{CH}_3$  基が付いた  $\alpha$ -Picoline は Pyridine より 20% ほど大きい  $\Delta H$   $-6.7$  kcal/mole であった. 二重結合のあるこれらのものは, 脂肪族アミンの約半分の値を示している. Piperidine, Pyrrolidine, と二重結合のないものは脂肪族アミンと同程度の  $\Delta H$   $-12.5$  kcal/mole であった.

局方医薬品のアミノピリンでは  $\Delta H$   $-4.4$  kcal/mole と非常に小さい値を示した.

一般的にコブル自動熱分析器で測定した中和熱  $\Delta T$  は温度差電圧変換器で測定した値より低い値が得られる。温度差電圧変換器を用いた場合は温度—滴定液容積曲線 Fig. 7 の線 AB, 線 CD はほぼ平行となるが, これは断熱容器を用いる, 滴定液, 被滴定液の温度を等しくする, また外的影響を無視できるよう短時間で反応を終了させる等留意して実験を行なったが, 温度—滴定液容積曲線を描くと Fig. 7 における線 CD—試薬過剰曲線—がやや発熱方向に傾きをもつ。このため多少  $\Delta T$  の値が小さくなるのではないかと考える。恒温槽を使用し, 滴定液, 被滴定液の温度を一定にしているが, 各試料の  $\Delta H$  を比較するにはやはり恒温室で実験を行なうのが望ましい。

構造と  $\Delta H$  との関係は今後多くの試料について検討を行なう必要がある。が濃度と  $\Delta T$  との間に直線関係が得られることから  $\Delta T$  から定量が可能である。

### 結 論

以上の結果から脂肪族アミン, 塩基性の弱い芳香族アミン, ならびに複素環式化合物等温度滴定法を用いて中和熱を測定した。  $\Delta T$  の測定から未知試料の濃度および  $\Delta H$  が求められるので定量分析が可能である。

謝辞 コブル自動熱分析器 201 型のサーミスタについて, 温度校正実験および考察はコブルラボラトリーの石井公児, 牛込昌子, 岸道子諸氏をわずらわせました。ここに厚く感謝いたします。

### 文 献

- 1) J. Jordan, W. H. Dumbaugh, *Anal. Chem.*, **31**, 210 (1959).
- 2) J. Jordan, *J. Chem. Educ.*, **40**, A5 (1963).
- 3) H. W. Linde, L. B. Rogers, D. N. Hume, *Anal. Chem.*, **25**, 404 (1953).
- 4) Wesley Wm. Wendlandt, 苗木和雄等訳, “熱的分析法”, 産業図書株式会社 (1967).
- 5) J. Jordan, “*Treatise on Analytical Chemistry*,” I. M. Kolthoff et al ed., Part I, Vol. 8, Chapter 91. Interscience (1968).
- 6) 吉田仁志, 多賀光彦, *Japan Analyst*, **20**, 615 (1971).
- 7) 小川真知子, 森下裕世, 鹿島 哲, 藤江忠雄: 共立薬大年報, **15**, 21 (1970).
- 8) Keily, H. J., and D. N. Hume, *Anal. Chem.*, **28**, 1294 (1956).
- 9) J. J. Christensen, R. M. Izatt, L. D. Hansen, and J. A. Partridge, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2003 (1966).
- 10) Landolf-Börnstein Zahlenwerte, II, 4 teil, p. 851, 6 Auf Springer-Verlag, Berlin, (1961).
- 11) Tyson, B. C., W. H. McCurdy, and C. E. Bricker, *Anal. Chem.*, **33**, 1640 (1961).