

Title	含水溶媒中における有機酸の電位差滴定に及ぼす有機溶媒の影響
Sub Title	The influence of water and the organic solvent to the acid-base potentiometric titration of some organic acid in the aqueous organic solution
Author	大脇, 久子(Owaki, Hisako) 谷原, 範子(Tanihara, Noriko) 鹿島, 哲(Kashima, Tetsu)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1981
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.26 (1981.) ,p.17- 24
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000026-0017

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.

含水溶媒中における有機酸の電位差滴定に及ぼす有機溶媒の影響*

大脇 久子, 谷原 範子, 鹿島 哲

The influence of water and the organic solvent to the acid-base potentiometric titration of some organic acid in the aqueous organic solution

Hisako OHWAKI, Noriko TANIHARA, and Tetsu KASHIMA

Maleic, malonic or fumaric acid in the mixture of water and methanol, ethanol, 2-propanol or acetone is individually titrated with 0.1 M sodium hydroxide using the titroprocessor. The influence of dielectric constant and acidity of the solvent on the acid-base potentiometric titration is discussed. As the portion of the organic solvent increases in the mixture, the acidity of the solvent increases, but the dielectric constant decreases. In the aqueous solvent, except the mixture of water and methanol, the pK_1 of the solvent increases according to the increase of the fraction of the organic solvent.

At the titration of maleic or malonic acid, according to the increase of the portion of organic solvent, the difference of e.m.f. between half-neutralization point and three-second point increases, but the difference between three-second and five-second neutralization point decreases.

1. まえがき

前報¹⁾では、2価の中性分子の有機酸としてマレイン酸、シュウ酸、マロン酸、*o*-フタル酸、コハク酸、フマル酸、酒石酸に関して報告したが、その中で、マレイン酸とシュウ酸、マロン酸と*o*-フタル酸、コハク酸とフマル酸及び酒石酸は各々含水溶媒中での pK_a と比誘電率との間で類似の相関関係¹⁾を示すことがわかった。今回、マレイン酸、マロン酸及びフマル酸に関して、含水溶媒中での挙動について検討したので報告する。

2. 実験

2.1. 試薬

1) 滴定試薬

水酸化ナトリウム：50 w/v % 溶液を 80°C で数時間加温し、炭酸ナトリウムを沈殿させ、標準液とする。その上澄液を希釈し、0.1 M 溶液を調製、フタル酸水素カリウムを用い標定し、炭酸ガスの吸収をさけるため、ソーダ石灰管を取りつけて保存した。

2) 試料

有機酸：特級試薬使用。

3) 溶媒

純水：用時、イオン交換法で精製したものを直ちに煮沸し炭酸ガス除いたものを使用。

エタノール：常法により蒸留。

メタノール、2-プロパノール、アセトン：分光分析用。

2.2. 装置

1) 大脇久子, 石川玲子, 倉本路子, 鹿島 哲：共立薬大年報, 25, 27~35 (1980).

- 1) 滴定記録装置: Metrohm 社製 Titroprocessor E 636 型に Metrohm 社製 Dosimat E 635 型接続。電動式ピストンビューレット, 5 ml 使用。最小単位 μl 。
- 2) 滴定容器: Metrohm 社製ウォータージャケット付滴定容器 EA 876-20, 20 ml 用。
- 3) 指示電極: Metrohm 社製, ガラス電極 EA 109。
- 4) 比較電極: Metrohm 社製 銀・塩化銀電極 EA 427。塩橋として 3 M 塩化リチウム 50 v/v % エタノール溶液使用。
- 5) 電子恒温槽: 池田科学株式会社製, 25.0°C。
- 6) 定電圧装置: 山菱電機株式会社製, 100 V。

2.3. 実験方法

約 0.1 m mol の有機酸の水・有機溶媒混合溶液を重量ビューレットを用いて重量で滴定セル中に採取し, N_2 ガスを通じ, 一定速度で攪拌しながら 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液で滴定した。

溶媒としては, 水とメタノール, エタノール, 2-プロパノール及びアセトンのモル比 3/1, 2/1, 1/1 混合溶媒を使用した。詳細は前報¹⁾ですでに述べた。

2.4. 結果

マレイン酸, マロン酸及びフマル酸を滴定した結果, マレイン酸, マロン酸に関しては第1段の解離に基づく電位変化は有機溶媒の増加にともない増し, 逆に第2段の解離に基づく電位変化は減少した。フマル酸の場合, 第1段の解離に基づく電位変化にはほとんど変動はみられなかった。(Table I, Fig. 1~3)

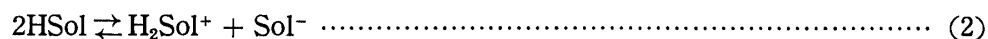
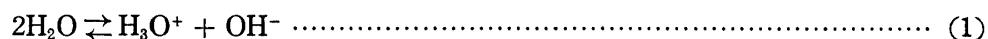
3. 考察

前報¹⁾では, 数種の有機酸に関して, 水とメタノール, エタノール及びアセトンの混合溶媒中で滴定し, 2 価の酸では第1終点での電位変化は有機溶媒の含量のますほど大きく, 逆に第2終点では小さくなることがわかった。そしてこれらの挙動を解釈する上で溶媒の比誘電率, 酸塩基性等からの検討を試みた。

今回, 更に2種の溶媒間の相互作用を検討する上で各溶媒のモル比による混合溶媒を用いその比率を有機溶媒を1として1/1, 1/2, 1/3 に関して検討した。また酸としては, マレイン酸, マロン酸, フマル酸を試料として滴定した。この3種の有機酸は混合溶媒の比誘電率と酸解離定数 pK_a との間で異った傾向を示した。¹⁾ それは解離反応における反応機構等の違いによるものと考えられる。

前報と同様に過塩素酸を試料として各混合溶媒中で滴定した。その結果, その電位変化は有機溶媒の含量のますほど増加の傾向を示した。(Fig. 4) ただしメタノールのモル比で1/2, 1/3 の含水溶媒においてはその電位変化は水溶液中より小さかった。

溶媒の自己解離は下式であらわされ, その



イオン積 K_1 が水ではよく知られているように 25.0°C で 10^{-14} , メタノール $10^{-16.7}$, エタノール $10^{-19.1}$, 2-プロパノール $10^{-20.8}$ となっている。その値から, 水は他の溶媒に比べ上式は右へ傾よっていると考えられる。水は水分子が水素結合によってクラスターを形成し, その間にばらば

2) G. Charlot, B. Tremillon, 藤永, 佐藤訳: “溶媒内の化学反応と平衡,” 1975, 丸善。

Table I. Potentiometric titration of acid with 0.1 M sodium hydroxide in the mixture of solvents at 25.0°C. Dielectric constants of solvents: calculated from the reference³ at 20.0°C* or 25.0°C.

		Perchloric acid		Maleic acid		Malonic acid		Fumaric acid	
		Found (%)	ΔE (mV)	Found (%)	ΔE (mV)	Found (%)	ΔE (mV)	Found (%)	ΔE (mV)
Water	$\epsilon = 78.3$	100.1	495.5	(1)100.2 (2)100.8	186.2 ^{a)} 295.3 ^{b)}	(1) 98.8 (2) 99.4	139.4 323.9	(1) — (2)100.2	68.9 397.4
Methanol/Water									
1/3	$\epsilon^* = 62.5$	100.5	480.8	(1) 97.9 (2)101.2	268.6 226.2	(1) 98.2 (2)100.1	176.8 274.1	(1) 94.7 (2)100.0	81.0 367.3
1/2	$\epsilon^* = 57.9$	99.8	491.5	(1) 98.8 (2) 99.2	292.7 198.3	(1) 99.7 (2)100.0	187.1 260.1	(1) 98.6 (2) 99.1	81.1 349.4
1/1	$\epsilon^* = 49.5$	99.9	509.2	(1) 98.7 (2)100.3	327.7 164.8	(1) 99.0 (2) 99.7	205.3 233.6	(1) 97.2 (2)100.3	88.4 322.1
Ethanol/Water									
1/3	$\epsilon^* = 52.8$	99.0	547.2	(1) 98.8 (2) 99.8	309.5 221.1	(1) 97.8 (2) 99.0	198.3 289.3	(1) 97.1 (2) 99.1	80.1 379.6
1/2	$\epsilon^* = 46.9$	100.4	546.3	(1) 99.3 (2)101.4	323.7 207.3	(1) 98.5 (2)100.2	211.3 274.8	(1) 97.2 (2)100.0	88.4 361.3
1/1	$\epsilon^* = 38.1$	99.6	565.5	(1) 98.9 (2)102.5	368.5 184.0	(1) 97.9 (2) 99.6	229.6 261.3	(1) 98.4 (2)100.3	94.1 345.1
2-Propanol/Water									
1/3	$\epsilon^* = 41.7$	99.7	550.7	(1) 99.3 (2) 99.8	318.5 235.9	(1) 98.9 (2) 99.6	204.0 297.7	(1) — (2)100.8	71.7 391.9
1/2	$\epsilon^* = 34.6$	100.0	582.3	(1) 99.8 (2)100.5	343.8 227.3	(1) 98.9 (2) 99.6	215.0 293.1	(1) — (2)100.0	75.3 382.5
1/1	$\epsilon^* = 26.0$	100.5	618.2	(1) 99.4 (2)100.2	361.1 228.6	(1) 99.1 (2) 99.9	228.3 291.5	(1) — (2)100.2	79.0 373.8
Acetone/Water									
1/3	$\epsilon = 47.0$	99.5	603.3	(1) 99.4 (2)100.0	352.3 232.6	(1) 99.1 (2) 99.6	221.6 299.4	(1) — (2) 99.7	77.2 404.1
1/2	$\epsilon = 40.8$	99.9	636.4	(1) 99.3 (2)100.0	364.3 230.8	(1) 99.3 (2)100.1	234.0 297.9	(1) — (2) 99.0	79.2 407.8
1/1	$\epsilon = 31.8$	100.7	668.6	(1) 99.7 (2)102.2	407.7 202.9	(1) 99.2 (2)100.0	249.6 291.2	(1) — (2)100.9	75.2 384.8
pK _s (H ₂ O)				(1) 1.92 (2) 6.23	4.31	(1) 2.86 (2) 5.70	2.84	(1) 3.02 (2) 4.38	1.36

a) $\Delta(E_{1/2e.p.} - E_{3/2e.p.})$ b) $\Delta(E_{3/2e.p.} - E_{5/2e.p.})$

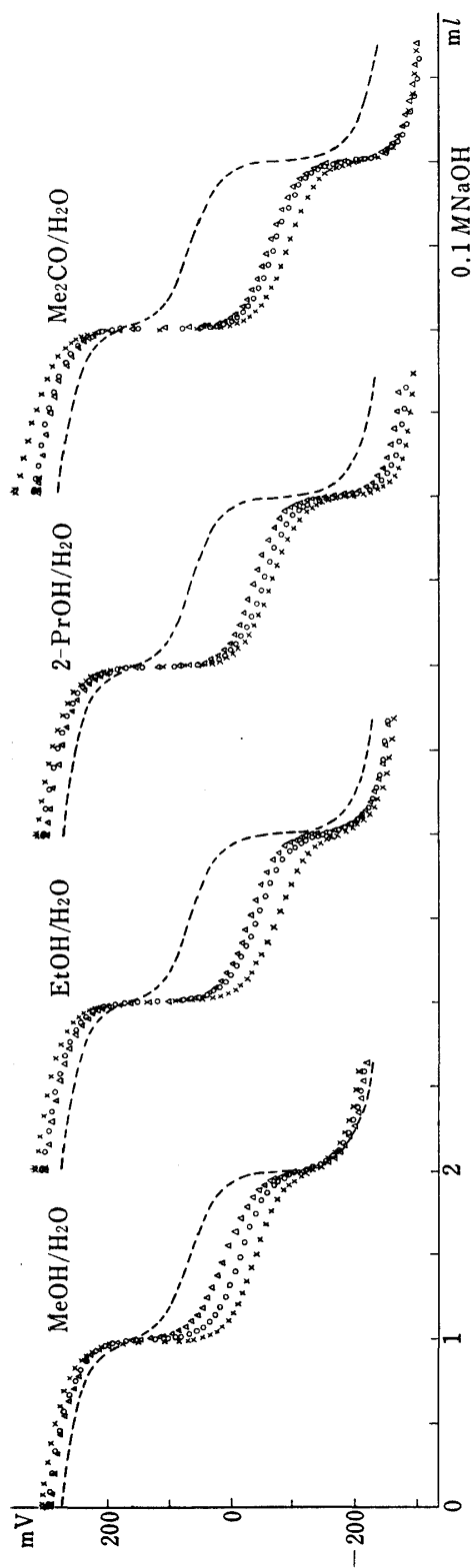


Fig. 1. Potentiometric titration curves of maleic acid with 0.1 M sodium hydroxide in the mixture of solvents at 25.0°C; in water (-----); in organic solvent/water, 1/3 (Δ - Δ), 1/2 (\bigcirc - \bigcirc), 1/1 (\times - \times).

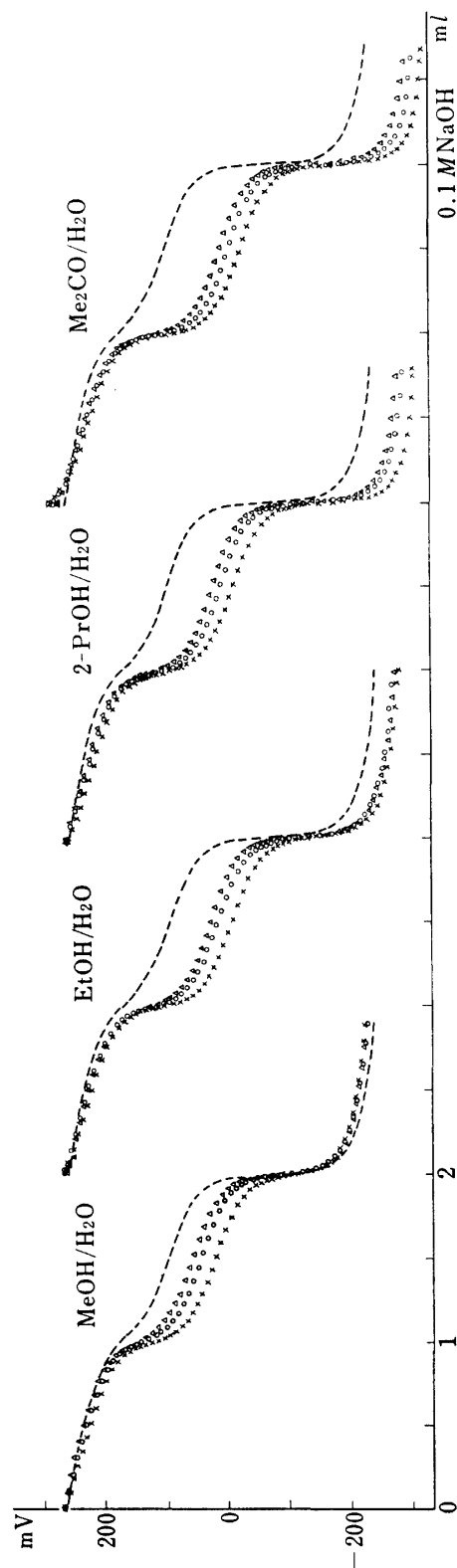


Fig. 2. Potentiometric titration curves of malonic acid with 0.1 M sodium hydroxide in the mixture of solvents at 25.0°C; in water (-----); in organic solvent/water, 1/3 (Δ - Δ), 1/2 (\bigcirc - \bigcirc), 1/1 (\times - \times).

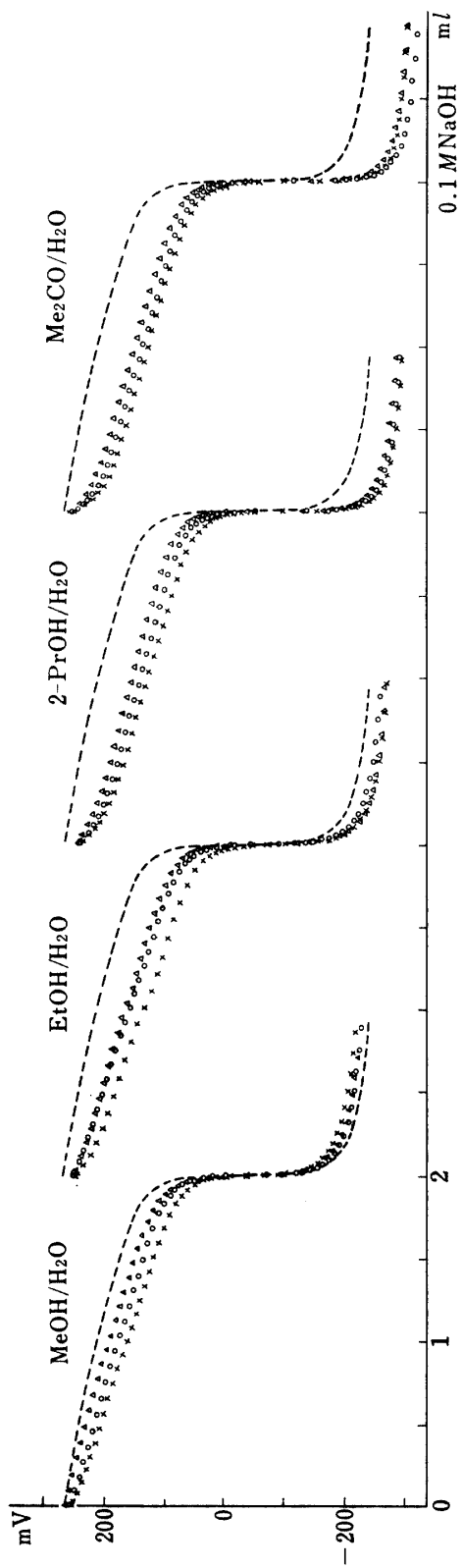


Fig. 3. Potentiometric titration curves of fumaric acid with 0.1 M sodium hydroxide in the mixture of solvents at 25.0°C; in water (—); in organic solvent/water, 1/3 (Δ - Δ), 1/2(O-O), 1/1 (x-x).

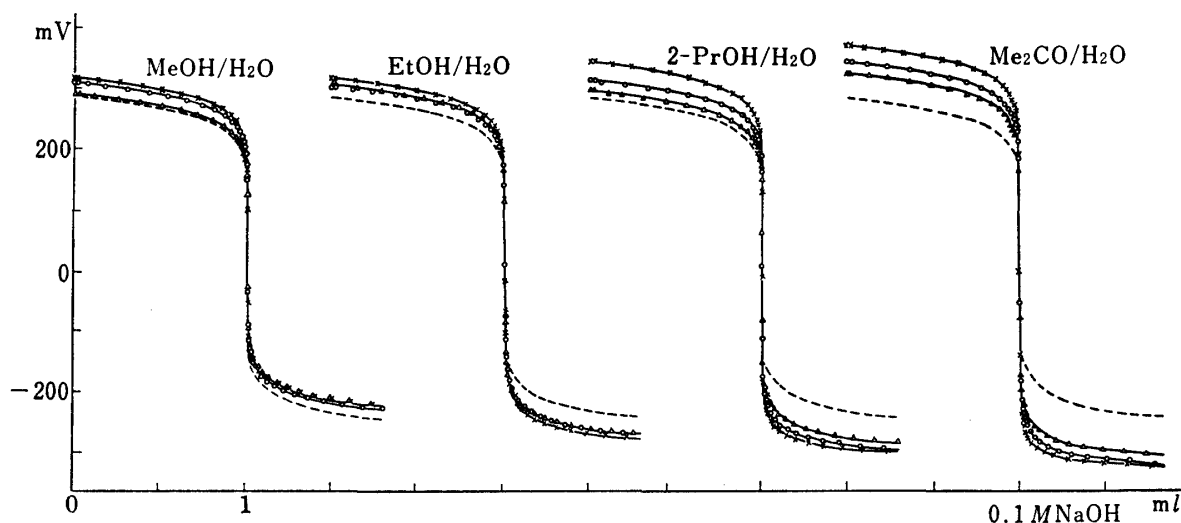


Fig. 4. Potentiometric titration curves of perchloric acid with 0.1 M sodium hydroxide in the mixture of solvents at 25.0°C; in water (—); in organic solvent/water, 1/3 (Δ - Δ), 1/2 (\circ - \circ), 1/1 (\times - \times).

らの水分子が存在しているといわれる。³⁾ そこにアルコール分子が入った場合、そのばらばらの水分子の中に入りこみ水の構造性が増すためエントロピーだと負値を示すであろう。その結果、上式の平衡は左よりとなり、 pK_1 は大きくなりそれは過塩素酸の滴定における電位変化の増加となってあらわれる。メタノールが加わった場合、他の溶媒と比べ pK_1 の減少をとまなうのはメタノールが他より分子が小さく、水と同様にプロトンジャンプ等の機構も考えられていることから、⁴⁾ メタノールが少量加わることによってイオン解離促進のなんらかの反応がおこると考えられる。

また図4より各混合溶媒の酸塩基性は、有機溶媒の含量がますます酸性がましていることがわかる。それによってこれら溶媒中における酸解離定数 K_a の減少となってあらわれる。

次に比誘電率の関係をみる上で前報と同様にグラフを書いてみると、直線からはずれるものはいくつかみられた。(Fig. 5) これは比誘電率が文献²⁾ から計算でえられたものであり、さらに酸の立体的因子等で、この酸塩基反応に関与している分子、イオンの近傍での比誘電率が単に溶媒中での比誘電率とは異なっているのであろうと考えられる。

また、文献上からほぼ等しい比誘電率をもつモル比 1/2 のエタノール/水、1/3 のアセトン/水の場合も溶媒の酸塩基性の違いの影響をうけている。

逆に図4からわかるようにモル比 1/3, 1/2 のエタノール/水の酸塩基性はほとんど等しいが、比誘電率の差が特に2段目の解離に影響をおよぼしている。

さらに混合溶媒における選択的溶媒和という問題がある。今回、2成分混合のうち1成分が水であるということは、水の高い選択性、優先性を常に考慮していなければならない。すなわち、溶媒分子の自己解離による(1)式の反応が、水分子の $H_3O^+_{aq}$, OH^-_{aq} の大きさが小さくそのため移動度が大きく、また溶媒和(水和)されやすく安定であること、プロトンジャンプによる反

3) 戸倉仁一郎：“溶媒和,” 1972, 化学同人。

4) E. Grunwald, C. F. Jumper, S. Meiboom, J. Amer. Chem. Soc., 84, 4664 (1964).

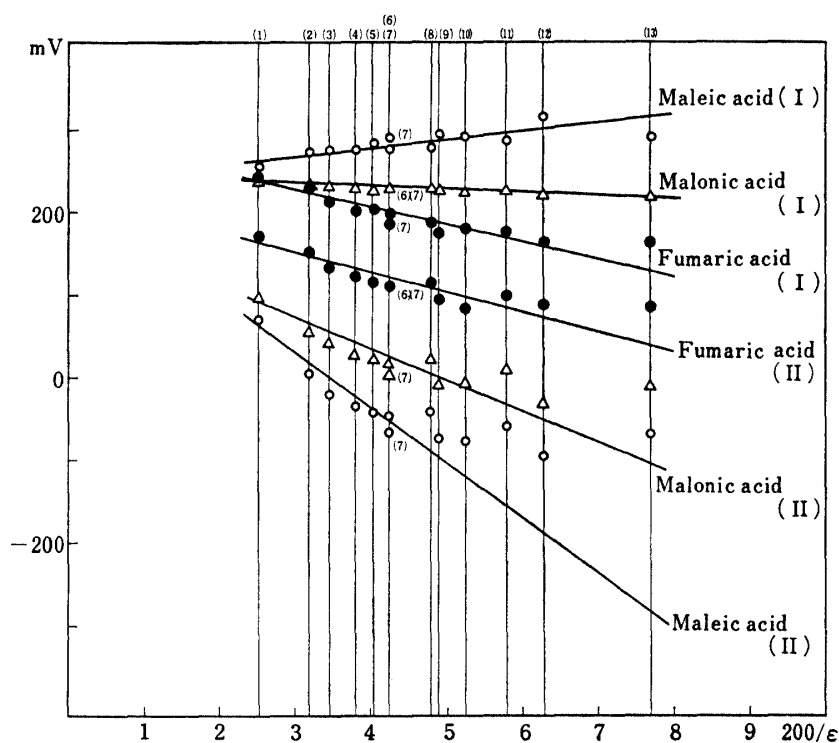


Fig. 5. Effect of the dielectric constant of solvents on the emf of the half-neutralization point ; (1) water; (2) Methanol/water=1/3; (3) Methanol/water=1/2; (4) Ethanol/water=1/3; (5) Methanol/water=1/1; (6) Ethanol/water=1/2; (7) Acetone/water=1/3; (8) 2-Propanol/water=1/3; (9) Acetone/water=1/2; (10) Ethanol/water=1/1; (11) 2-Propanol/water=1/2; (12) Acetone/water=1/1; (13) 2-Propanol/water=1/1.

応の速さといったことにより平衡が他の溶媒より右によっている。ここに有機溶媒が加わった場合、先に述べたように構造性の増加によるエントロピーの減少、イオンの大きさや官能基のため溶媒和されにくくなる。それらのことから (1) 式, (2) 式の反応が混合溶媒中ではどちらがより右へ傾よるか、それによって酸塩基反応に関与するイオンが $H_3O^+_{aq}$ であるか、 H_2Sol^+ であるかといったことが問題となってくる。また溶媒和といったことからみて溶媒自身の立体的影響も考えなくてはならない。それはまた対する酸についてもいえる。どういう状態で反応がおこるかということは重要な問題となってくる。

マレイン酸は前報でものべたように第1段階解離後の立体的構造の安定性により 1/2 中和した点における電位は有機溶媒がますます高くなっており、そのため第2の解離における電荷と溶媒の比誘電率の影響による 3/2 中和した点における電位の減少にともない第1の解離は他の酸と比べ有機溶媒の影響を強く受け明瞭となっている。(Fig. 1)

それに反してマレイン酸と立体異性体の関係にあるフマル酸はそのトランス構造のためカルボキシル基がはなれて存在する。その結果第2段階の解離も第1段と同じく無電荷型の酸の解離をして電荷による比誘電率の影響が同じようにおこると考えられ、その結果有機溶媒による第1の解離における電位変化の増加はみられなかった。(Fig. 3)

今回、試料の採取に重量ビューレットを用いた。使用するのが有機溶媒であるため特に温度に

よる体積変化が大きいためそれによる誤差をなくすために重量ではかりとることにした。重量ビューレットは従来のように天秤へぶるさげるものではなくビューレットの下にフラスコをつけたものを考案し電子上ざら天秤を使ってその重量をはかった。

4. 結 論

マレイン酸、マロン酸及びフマル酸を水・有機溶媒の混合溶媒中で $0.1 M$ 水酸化ナトリウム溶液で滴定した。有機溶媒として、メタノール、エタノール、2-プロパノール及びアセトンを用い、その混合比はモル比で 3/1, 2/1, 1/1 とし、その比誘電率、酸塩基性などから酸塩基反応に対する影響について検討した。

有機溶媒の含量がまずにつれ混合溶媒の酸性はまし、比誘電率は減少した。また水・メタノール混合溶媒以外では pK_1 は大きくなった。

その結果マレイン酸、マロン酸は第1終点での電位変化は有機溶媒の含量のまずほど大きく、逆に第2終点では減少した。

フマル酸は有機溶媒の影響による第1終点での電位変化の変動はみられなかった。