

Title	ホウ酸を電位差滴定するときのポリオールの影響について
Sub Title	
Author	鹿島, 哲 (Kashima, Tetsu) 和田, 典子 (Wada, Noriko)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1982
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.27 (1982.) ,p.105- 106
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	学会講演要旨
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000027-0108

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.

誘電率，塩酸性および pK_s の影響について検討する。

〔方法〕 Metrohm 社製 Titroprocessor E635 に接続したガラス電極 EA109 および銀・塩化銀電極 EA427 (塩橋: 3 M-LiCl 50% エタノール溶液) を試料溶液に挿入し, 25°C で窒素ガスを導入して一定速度で攪拌しながら 1 M-NaOH 水溶液で滴定した。試料溶液は温度による変化を避けるために重量ビュレットを用いて採取した。溶媒には, メタノール, エタノール, 2-プロパノール, アセトン, 1,4-ジオキサンを用い, 有機溶媒/水のモル比が1/8, 1/4 および 1/2 の含水溶媒について行った。滴定曲線, 1/2 当量点, 3/2 当量点および 5/2 当量点の電位および電位変化量 $\Delta E_1 (=E_{1/2e.p.} - E_{3/2e.p.})$ mV, $\Delta E_2 (=E_{3/2e.p.} - E_{5/2e.p.})$ mV を用いて溶媒の種類および混合モル比の違いに基づくカルボン酸の pK_1 および pK_2 におよぼす影響について検討する。

〔結果〕 滴定試薬の添加による溶媒組成の変化を避けるため, 試料として 0.01 M 溶液 50 g を採取し, 滴定試薬は 1 M 水溶液を用いて希釈誤差等の影響を 2% 以内で測定した。 pK_s は水 14.0, メタノール 16.7, エタノール 19.1, および 2-プロパノール 20.8 であるので, 有機溶媒の割り合いが多くなる程全体の電位変化量 ($\Delta E_1 + \Delta E_2$ mV) が増加し, 有機溶媒の含量が増すほど比誘電率が低下し, カルボン酸 (H_2A) の第1段の解離は僅か抑えられるだけだが, 第2段の解離はかなり減少した。なお, 溶媒の比誘電率からいうと, 2-プロパノール中ではエタノール中よりカルボン酸の第2段の解離は弱まるはずであるが, 2-プロパノールとエタノールの酸性尺度相互の関係からエタノール中と同じ程度になった。含水アルコール溶媒において, 含水エタノールおよび含水 2-プロパノール中では溶媒のアルコール含量が増すほど酸性領域が狭まり塩基性領域は拡大された。アセトンおよび 1,4-ジオキサンでの pK_s は理論上無限とされているが, 含水溶媒とした場合には含水アルコール類よりも少し大きい程度で, 比誘電率が小さいためこれらの溶媒中では酸性がさらに弱められた。

ホウ酸を電位差滴定するときのポリオールの影響について

鹿島 哲, 和田典子

〔日本薬学会 第102年会 (1982年4月) で発表〕

〔目的〕 ホウ酸にポリオールを加えて NaOH で滴定するときのポリオールの構造および混合モル比の影響について検討する。

〔方法〕 ホウ酸 62 mg (1 ミリモル) にポリオールをモル比で 1, 2, 5, 10, ……倍添加し, 水を加えて 20 ml (0.05 M) にした試料溶液を, メトローム社のタイトロプロセッサー (E 636) にガラス電極 (EA 109) および 3 M LiCl 50% エタノール溶液を用いた銀・塩化銀電極 (EA 441/5) をつけて測定した, 25°C で窒素ガスを通じながら 10~30 分間かけてゆっくり攪拌滴定した。

〔結果〕 ホウ酸に 10 倍モル量のポリオールを加えて滴定した成績を比較すると, D-ソルビトール, D-マニトールおよび D-フルクトースを添加した場合, 2分の1 当量点と2分の3 当量点における pH の差 ΔpH は, それぞれ 7.1, 6.8 および 5.9 で, いずれの場合にも正確に定量することができた。なお, ソルビトールおよびフルクトースの水に対する溶解度は高いが, マニトールの溶解度は劣っていた。

D-マンノース, D-グルコースおよびグリセリンを 10 倍モル量加えたときの滴定による pH 変化, ΔpH は 3.6, 3.5 および 4.1 であった。エチレングリコールを加えたときの pH 変化は 3.0 であったが, 水より溶解性がよいので, ホウ酸を含水エチレングリコールに溶かし, 10 倍量のソルビトールを加えて滴定したところ, ソルビトールのみを添加した場合と殆んど同じ結果を得たので, 試料のホウ酸は含水エチレングリコールに溶かすのが実用上便利である。

微量の有機酸の含水溶媒中におけるクーロン滴定

鹿島 哲, 大脇久子, 鶴巻寛子, 名執葉子

〔日本薬学会 第 102 年会 (1982年 4 月) で発表〕

〔目的〕 水溶液および含水溶媒中で発生電極を白金網, 対極を銀線として電解質に LiCl を使って電解発生させた OH^- による有機酸のクーロン滴定について検討する。

〔方法〕 25.0°C の恒温水を周りに循環するようにしたセルに塩化リチウム電解液および試料を入れ, デジタル pH メーター (E 605) を接続した Metrohm 社製クーロスタット (E 533) を用いて 10~50 mA の定電流でクーロン滴定した。指示電極としてのガラス電極 (EA 209) と, 内部液として 3 M 塩化リチウム含水エタノール溶液を用いた銀・塩化銀参照電極 (EA 427) との間の起電力値および発生した OH^- のマイクロ当量数を記録し, $\Delta\text{mV}/\Delta\mu\text{eq}$ の極大値をもって終点とした。滴定曲線の形および 1/2e.p., 3/2e.p., および 5/2e.p. の電位の値から酸の滴定におよぼす溶媒などの影響について検討した。

〔結果〕 対極として銀線を使用した結果, 白金を用いた場合の対極反応で発生する H^+ の拡散漏出による誤差をなくすことができた。また, 塩化リチウム電解液の濃度を 1 M~0.01 M と変えて測定したところ, 1 M および 0.5 M のときが, 電解により生じた塩化銀が銀線に固着するため, 良好な再現性をもった成績が得られた。

有機酸としてマロン酸, マレイン酸およびフマル酸などを用い, また溶媒に水および水・エタノール, 2-プロパノール, 1,4-ジオキサンの混合溶媒を使用したところ, 1% 以内の再現性で滴定できた。また, 含水量の減少に伴い有機酸の第 2 段目の解離がかなり弱った。それは主として含水溶媒の誘電率が低下したためである。