

Title	温度滴定法によるサルファ剤と銅の錯形成熱について
Sub Title	Heat of complex formation of sulfanilamides and copper ion by thermometric titrations
Author	福島, 紀子(Fukushima, Noriko) 藤江, 忠雄(Fujie, Tadao)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1988
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.33 (1988.) ,p.123- 127
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000033-0123

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.

温度滴定法によるサルファ剤と銅の錯形成熱について

福島紀子, 藤江忠雄

Heat of Complex formation of Sulfanilamides and Copper ion by Thermometric Titrations.

Noriko FUKUSHIMA and Tadao FUJIE

Examination was carried out by using the thermometric titration method about the formation of the copper complex with sulfamides. Butylamine was necessary to the formation of complex. It did not react quantitatively in a short time in other amine. Heat of complex formation was calculated.

温度滴定法¹⁾は測定系の温度変化を時間または滴定液の容積の関数として測定する方法で、定量分析では分光法や電位差滴定では測定困難な反応系においても反応熱を伴うものについては原理的に測定可能であり、また反応熱を求め得る利点がある。

著者らは脂肪族低級アミンについて温度滴定を試み²⁾、条件によっては精度のよい定量結果を得た。また通常はジアゾ化法では冷却しながら酸性条件で亜硝酸ナトリウムでサルファ剤を定量する必要があるが、温度滴定法で短時間に常温で定量可能なことも見出した。³⁾

本報告ではサルファ剤と銅とが有機アミンの存在下で錯体を形成する薬局方の確認反応を定量的に反応させ、その熱量測定を行ったのでここに報告する。

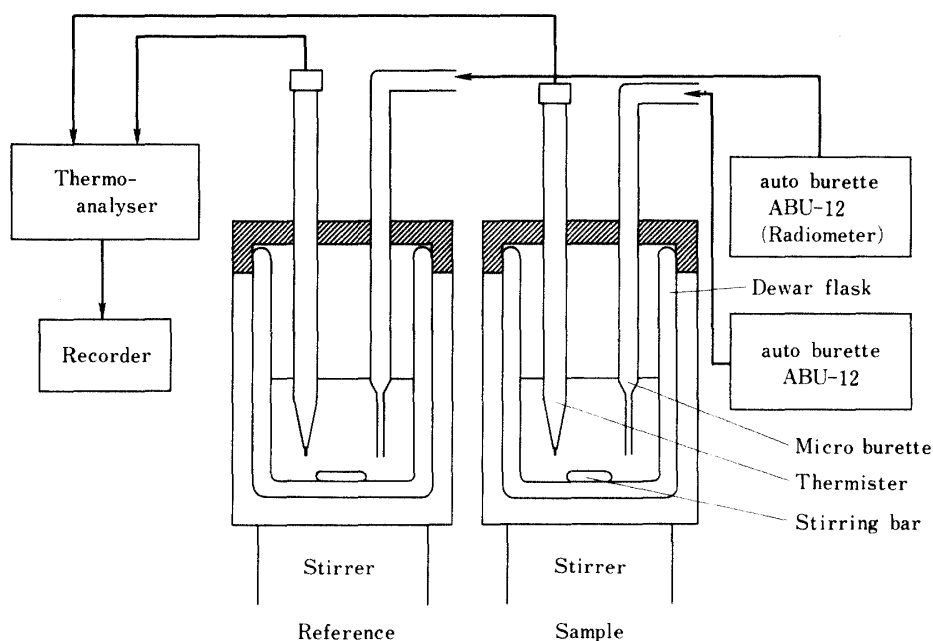


Fig. 1 Apparatus

実験の部

実験材料, スルファジアジン, スルフィソミジン, スルフィソメゾール, スルファジメトキシ
ン, スルファモノメトキシ, スルファメトミジン (東京化成製局方品) 以上 105°, 4 時間乾
燥して用いた。

n-ブチルアミン, iso-ブチルアミン, n-プロピルアミン, エタノールアミン (東京化成製試薬
特級)

実験装置 Fig. 1 に示すように 2 個のデュワー瓶に同じ特性のサーミスターを挿入し, 一方を
ブランクとし他方を試料用とする双子型温度滴定装置を用い, 前報²⁾の実験装置を改善した。双
子型では両デュワー瓶内の温度差以外の条件を等しくすることによって滴定の精度を高めること
ができた。また Radiometer 社製自動ビュレット ABU-2 を用いて, 低速滴定を行えるように改
めた。

実験方法

試料用および対照用デュワー瓶に 2%アルキルアミン水溶液 30 ml をそれぞれ入れ, 試料用には
サルファ剤が 0.08 ~ 0.12 モル濃度になるようにし, 自動ビュレットから同時に同速度 (0.142
ml/min) で 1 M 硫酸銅溶液を滴下し, 両者の温度差を記録計で記録させる。

結果および考察

サルファ剤の濃度を 0.08, 0.10, 0.12 の 3 種類の範囲で, 2% n-ブチアミン水溶液を溶媒と
して滴定した結果を Table 1 と Fig. 2 に示す。

Table 1 n-Butylamine solution

Chemicals	C mole·l ⁻¹	Δ Vobs. ml	Δ Vcal. ml	Error %	Δ T °C	Δ H kcal·mole ⁻¹
Sulfadiazine	0.08	1.196	1.200	-0.33	0.511	7.1
	0.10	1.524	1.500	+1.60	0.626	
	0.12	1.782	1.800	-1.00	0.707	
Sulfisomidine	0.08	1.217	1.200	+1.41	0.274	4.1
	0.10	1.494	1.500	-0.40	0.365	
	0.12	1.771	1.800	-1.61	0.420	
Sulfisomezol	0.08	1.203	1.200	+0.25	0.370	5.5
	0.10	1.494	1.500	-0.53	0.504	
	0.12	1.805	1.800	+0.27	0.547	
Sulfadimethoxine	0.08	1.202	1.200	+0.16	0.599	8.6
	0.10	1.488	1.500	-0.13	0.728	
	0.12	1.796	1.800	-0.22	0.916	
Sulfamonomethoxine	0.08	1.205	1.200	+0.41	0.496	7.5
	0.10	1.494	1.500	-0.40	0.660	
	0.12	1.820	1.800	+1.11	0.825	
Sulfametomidine	0.08	1.185	1.200	-1.25	0.339	5.0
	0.10	1.481	1.500	-1.26	0.462	
	0.12	1.807	1.800	+0.38	0.515	

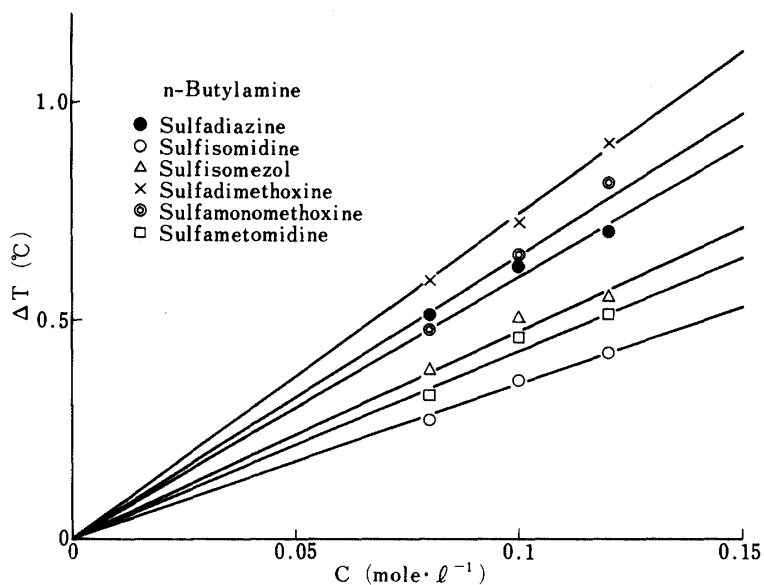


Fig. 2 Relation between differential Temperatures and titrated Concentrations

Fig. 2 に示すように温度変化はサルファ剤濃度に比例しているのので、これから錯体生成熱を求めることができた。またこの反応は、すでにサルファ剤の定量³⁾でのべたようになんかなり低速度であり、本報告においても $0.142 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で行われた。Table 1 の滴定値 (ΔV_{cal}) は銅イオン 1 に対してサルファ剤 2 で終点となったときの計算値を示し、それに対して、測定値 (ΔV_{obs}) は実際の温度滴定の終点における値を示している。滴定誤差は $\pm 1.2\%$ におさまっているのので、得られた熱量もかなり信頼しうると思われる。なお ΔH は得られた温度差を、予め反応熱既知の中和熱測定で得られた装置に由来する定数 (比熱) から換算することによって求めることができる。³⁾ iso-ブチルアミン水溶液を溶媒とした結果は Table 2 と Fig. 3 に示される。

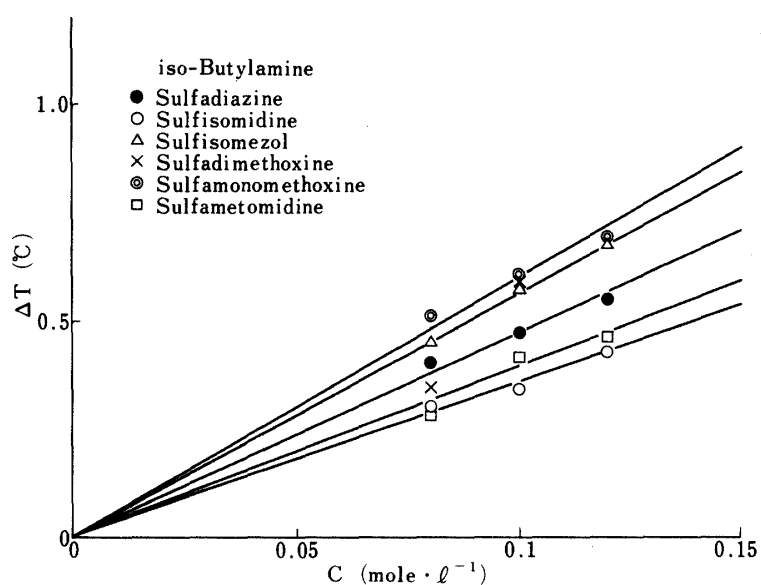


Fig. 3 Relation between differential Temperatures and titrated Concentrations

Table 2 iso-Butylamine solution

Chemicals	C mole·l ⁻¹	Δ Vobs. ml	Δ Vcal. ml	Error %	Δ T °C	Δ H kcal·mole ⁻¹
Sulfadiazine	0.08	1.200	1.200	0	0.408	5.5
	0.10	1.497	1.500	-0.20	0.473	
	0.12	1.816	1.800	+0.88	0.554	
Sulfisomidine	0.08	1.213	1.200	+1.08	0.305	4.1
	0.10	1.519	1.500	+1.26	0.336	
	0.12	1.793	1.800	-0.38	0.431	
Sulfisomezol	0.08	1.209	1.200	+0.75	0.454	6.6
	0.10	1.508	1.500	+0.53	0.585	
	0.12	1.793	1.800	-0.38	0.681	
Sulfadimethoxine	0.08	1.193	1.200	-0.58	0.351	5.1
	0.10	1.481	1.500	-1.26	0.591	
	0.12	—	—	—	—	
Sulfamonomethoxine	0.08	1.217	1.200	+1.41	0.503	6.9
	0.10	1.496	1.500	-0.26	0.600	
	0.12	1.820	1.800	+1.11	0.688	
Sulfametomidine	0.08	1.213	1.200	+1.08	0.298	4.5
	0.10	1.482	1.500	-1.20	0.426	
	0.12	1.796	1.800	-0.22	0.460	

n-ブチルアミンとほぼ同様の結果が得られた。温度滴定の信頼性も同様と考えられる。両者の生成熱ΔHを比較すると、スルフィソミジン以外はn-ブチルアミン—水系溶媒の方がΔHが大きいのが特徴である。

さらにn-プロピルアミン水溶液を溶媒とした結果をTable 3に示す。

Table 3 n-Propylamine solution

Chemicals	C mole·l ⁻¹	Δ Vobs. ml	Δ Vcal. ml	Error %	Δ T °C
Sulfadiazine	0.08	1.215	1.200	+1.25	0.289
	0.10	1.491	1.500	-0.60	0.485
	0.12	1.802	1.800	+1.11	0.576
Sulfisomidine	0.08	1.193	1.200	-0.58	0.284
	0.10	1.513	1.500	+0.86	0.409
	0.12	1.796	1.800	-0.22	0.526
Sulfisomezol	0.08	1.193	1.200	-0.58	0.208
	0.10	1.418	1.500	-5.46	0.348
	0.12	1.721	1.800	-4.38	0.436
Sulfadimethoxine	0.08	1.283	1.200	+6.91	0.241
	0.10	1.495	1.500	-0.33	0.457
	0.12	1.772	1.800	-1.55	0.506
Sulfametomidine	0.08	1.230	1.200	+2.50	0.510
	0.10	1.490	1.500	-0.66	0.731
	0.12	1.773	1.800	-1.50	0.959

n-プロピルアミンではブチルアミンに比べ滴定の誤差が大となり、またサルファ剤濃度と温度変化との間に比例関係が成立しなくなった。

他のアミン類たとえばイソプロピルアミン, sec-ブチルアミン, n-アミルアミンなども錯体生成が定量的におこりにくく, 芳香族アミンについても良い結果が得られず, サルファ剤との錯体形成には n および iso-ブチルアミンに限定されることが判明した。またアミン水溶液の濃度は数種について試みたが濃度が高すぎても低すぎても良い結果が得られず, 2% 濃度が好ましいことが判明した。この錯体も, 結晶は得られているが, 構造もはっきりしていないので, その解明を検討する必要があると思われる。

最後に, サルファ剤の pKa 値と生成熱 ΔH との関係は Fig. 4 に示した。

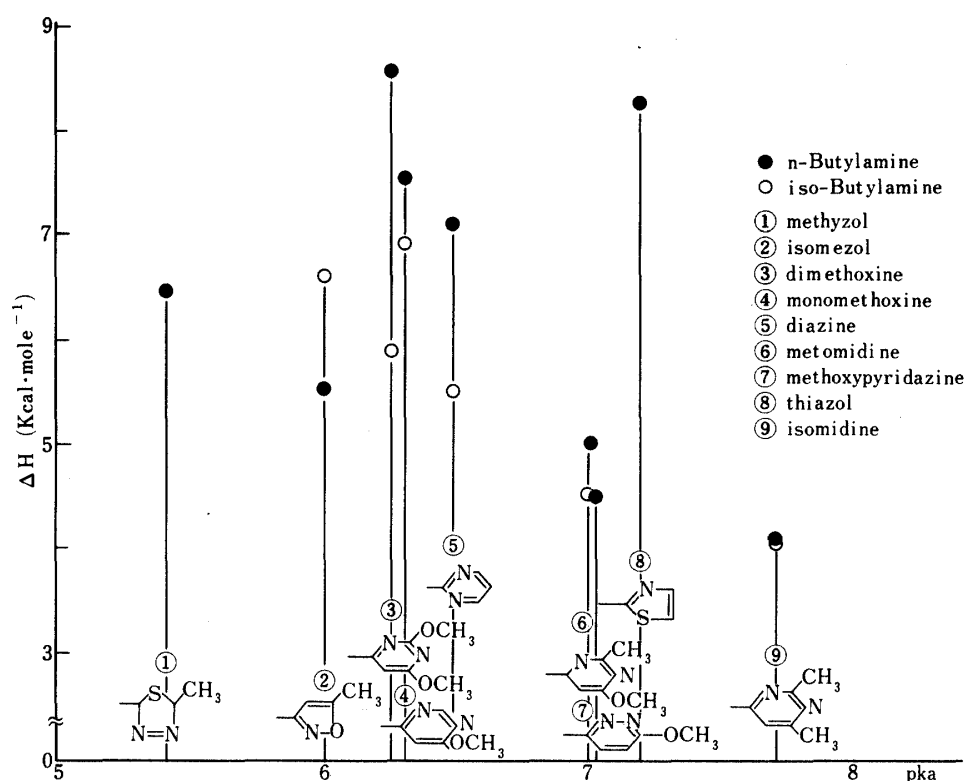


Fig. 4 Relation between pKa of Sulfanilamides and Complex formation Enthalpies.

生成熱は pKa の増加と共に減少する傾向が見られるが, 本報告の結果だけではその相関性について議論できない。また溶媒が n-ブチルアミンのときの方が概して大きな ΔH が得られた。

文 献

- 1) J. Jordan, W. H. Dumbaugh, *Anal. Chem.*, **31**, 210 (1959); J. Jordan, *J. Chem. Educ.* **40**, A5 (1963); H. W. Linde, L. B. Rogers, D. N. Hume, *Anal. Chem.*, **25**, 404 (1953); J. Jordan, T. G. Alleman, *Anal. Chem.*, **29**, 9 (1957)
- 2) 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)
小川真知子, 森下裕世, 藤江忠雄: 共立薬大年報 **17**, 9 (1972)
- 3) 藤江忠雄, 小川真知子: 薬誌 **94**, 593 (1974)