

Title	Titroprocessorを用いた含水溶媒中における有機酸の酸塩基滴定
Sub Title	Potentiometric titration of some organic acids in aqueous organic solvents using a titroprocessor
Author	大脇, 久子(Owaki, Hisako) 石川, 玲子(Ishikawa, Reiko) 倉本, 路子(Kuramoto, Michiko) 鹿島, 哲(Kashima, Tetsu)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1980
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.25 (1980.) ,p.27- 35
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000025-0027

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.

Titroprocessor を用いた含水溶媒中における有機酸の酸塩基滴定*

大脇 久子, 石川 玲子, 倉本 路子, 鹿島 哲

Potentiometric Titration of Some Organic Acids in Aqueous Organic Solvents Using a Titroprocessor

Hisako OHWAKI, Reiko ISHIKAWA, Michiko KURAMOTO and Tetsu KASHIMA

(Received October 1, 1980)

100 μ mol of acetic, benzoic or salicylic acid in the mixture of water and methanol, ethanol or acetone is titrated potentiometrically by 0.1 M NaOH using Metrohm titroprocessor with the glass indicator and silver-silver chloride reference electrodes, and a salt bridge of 3 M LiCl aqueous ethanol solution. (Figs. 1 and 2, Table I)

For the determination of monobasic organic acids, soluble in water, the titration in water is preferable to that in aqueous organic solvents, because the dielectric constant of the solvents is lower than that of water, and the strength of the acid is weaker in the mixture of solvents than in water.

100 μ mol of some dibasic acids of neutral molecule can be differentially titrated in aqueous organic solvents if the difference of pK_1 and pK_2 of the acid is larger than 1.4 using the titroprocessor. (Figs. 3—5, Table II)

According to increase of the portion of organic solvent, the difference of emf between half-neutralization point and three-second point $\left(\Delta E \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right] \right)$ increases, but the difference between three-second and five-second point $\left(\Delta E \left[\frac{5}{2} - \frac{3}{2} \right] \right)$ decreases.



The effect of the dielectric constant and the acidity of solvents on emf of the half-neutralization point is discussed. (Figs. 7 and 8)

1. ま え が き

水は、高い比誘電率のためイオン性のものに対しては、反応性、溶解性が大きいですが、共有性の高い有機化合物など水に難溶な物質または弱酸性あるいは弱塩基性の物質には種々の有機溶媒を用いて定量等が行なわれている。

ところが非水滴定では、湿気、塩橋部分の液間電位および主に指示電極として使われるガラス電極の不安定性に基づく測定の困難さが存在し、また有機化合物でも有機溶媒に難溶なものもあるので、水溶液と有機溶媒の両者の特性を考えて、水と有機溶媒との混合溶媒を使い、両者の混合比を変えたときの滴定曲線の変化を Titroprocessor で記録して有機酸の滴定の最適条件を検討したので報告する。

2. 実 験

2.1. 試 薬

1) 滴定試薬

* 日本薬学会, 第100年会(1980年4月)で発表。

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

塩酸：定沸点塩酸を秤量希釈して，0.1 M 保存溶液をつくり，用時 0.02 M に希釈した。

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，炭酸ガスを除いたものを使用。

エタノール：常法により蒸留。

メタノール，アセトン：分光分析用。

2.2. 装置

1) 滴定記録装置：Metrohm 社製 Titroprocessor E-636 型に Metrohm 社製 Dosimat E-635 型-Stirrer E-649 型を接続して使用。電動式ピストンビュレット，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 %エタノール溶液を使用。

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 100V。

2.3. 実験方法

2.3.1. 滴定

0.02 M の有機酸 5 ml (100 μmol) および溶媒を滴定セル中に加え，ガラスフィルター付ガス導入管から窒素ガスを通じ，マグネチックスターラーで攪拌しながら，0.1 M 水酸化ナトリウム溶液で滴定した。滴定容器の周囲には恒温水を循環させ，容器内を 25.0°C に保った。

Titroprocessor E 636 型で，電位差滴定曲線，一次微分曲線，滴定量とその起電力値とを記録させた。

溶媒としては，水および水とメタノール，エタノール，アセトンとの 35 w/w%，55 w/w% 混合溶媒をまず用いて測定した。

2.3.2. 電極

指示電極として，ガラス電極を用いた。水と有機溶媒の混合溶媒中で測定を行なったので，ガラス表面の脱水などによるその特性の劣化を防ぐため使用していないときには水につけておいた。

比較電極としては，銀・塩化銀電極を用いた。液間電位差を小さく，安定にするため比較電極内部液(塩橋)を水溶液ではなく含水溶媒を用いることにした。今回使用した有機溶媒はメタノール，エタノール，アセトンであるが，比誘電率などから考えてみて検討した結果，50 v/v% エタノール溶液を用いることにした。また塩化物として，溶解性および純粋なものの得られる塩化リチウムの 3 M 溶液を使用した。内部液と外部試料液との混合をさけるため，測定終了後，電極のコックをあけ，液間付近の内部液を廃棄してその部分の更新をはかった。

滴定試薬を滴下したとき一時的に生じる電位の変動をさけるため，攪拌方向なども考え，電極

の位置を決定した。

2.3.3. Titroprocessor の設定条件

今回、使用した Titroprocessor は、従来のポテンショグラフおよびタイトロプリントの機能にマイクロコンピュータを組み合わせたものである。

測定温度、滴定スピード (4mV/min), MPD (Measuring-point density の略. 測定点の濃度により滴下量変化), 滴定開始および終了 ml 数, 測定範囲 (mV あるいは pH) などの測定条件を選択したものをコンピュータのコントロールカードにマークして挿入すれば, そのプログラムに従って滴定が進行し, 滴定曲線, 一次微分曲線, 滴下量とその起電力値とが記録される。

滴定の終点は, $\Delta E/\Delta V$ の極大点として, 自動的に滴定曲線中にスター印(*)で記録され, かつそのときの ml 数と mV 値あるいは pH 値が 4 桁でプリントされる。それ故, 従来の S 字形曲線をもたない, また起電力変化があまりない弱酸などの滴定に対し, 作図では不可能であった終点の検出が可能となる場合が多かった。

今回は測定温度は 25.0°C, また含水溶媒を用いるため, pH ではなくて mV 単位を用いた。

また滴下速度は, 酸塩基滴定であるため, 平衡に達するのは速いが, 含水溶媒中での滴定ということもあり, また炭酸ガスの吸収を少なくするため, 適当な速度として 3.8 あるいは 7.5 mV/min のスピードで行なうことにした。

2.4. 実験結果

酢酸, 安息香酸, サリチル酸を滴定した結果溶媒を, 水, メタノール, エタノール, アセトンの順に変えたとき, $\frac{1}{2}$ 中和されたときの電位 $E_{1/2e.p.}$ と $\frac{3}{2}$ 中和されたときの電位 $E_{3/2e.p.}$ の差 $\Delta E\left[\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\right](=E_{1/2e.p.}-E_{3/2e.p.})$ はその順に大きくなった。(Fig. 1~2, Table I)

2 価の中性分子の有機酸, マレイン酸, シュウ酸, マロン酸, *o*-フタル酸, コハク酸, フマル酸および酒石酸について同様に滴定を行なった。 $\frac{1}{2}$ 中和されたときの電位 $E_{1/2e.p.}$ と $\frac{5}{2}$ 中和されたときの電位 $E_{5/2e.p.}$ の差 $\Delta E\left[\frac{5}{2}-\frac{1}{2}\right](=E_{1/2e.p.}-E_{5/2e.p.})$ は 1 価の酸と同様に水, メタノー

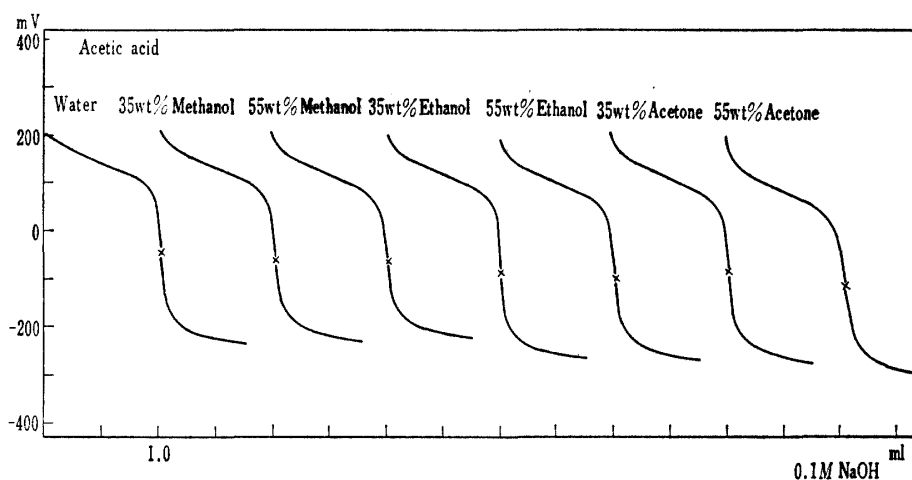


Fig. 1. Potentiometric titration curves of $4 \times 10^{-3} M$ acetic acid with $0.1 M$ sodium hydroxide in the mixture of solvents at 25.0 °C.

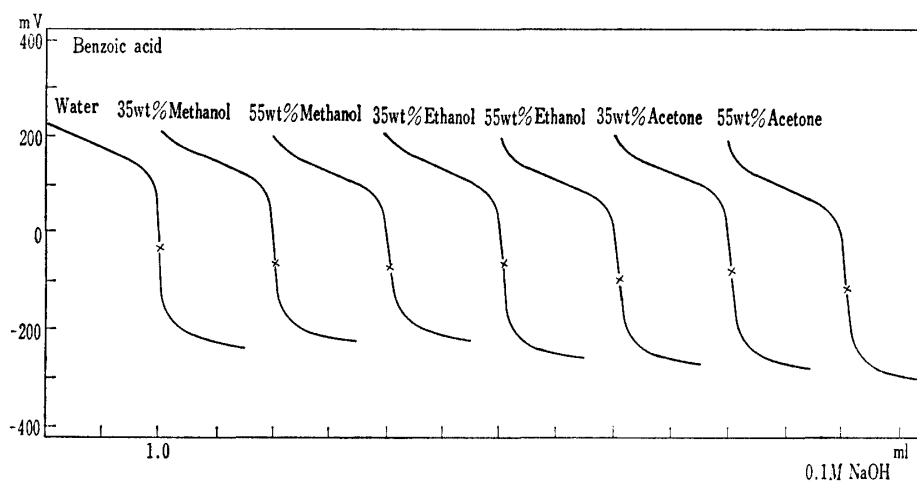


Fig. 2. Potentiometric titration curves of $4 \times 10^{-3} M$ benzoic acid with $0.1 M$ sodium hydroxide in the mixture of solvents at $25.0^\circ C$.

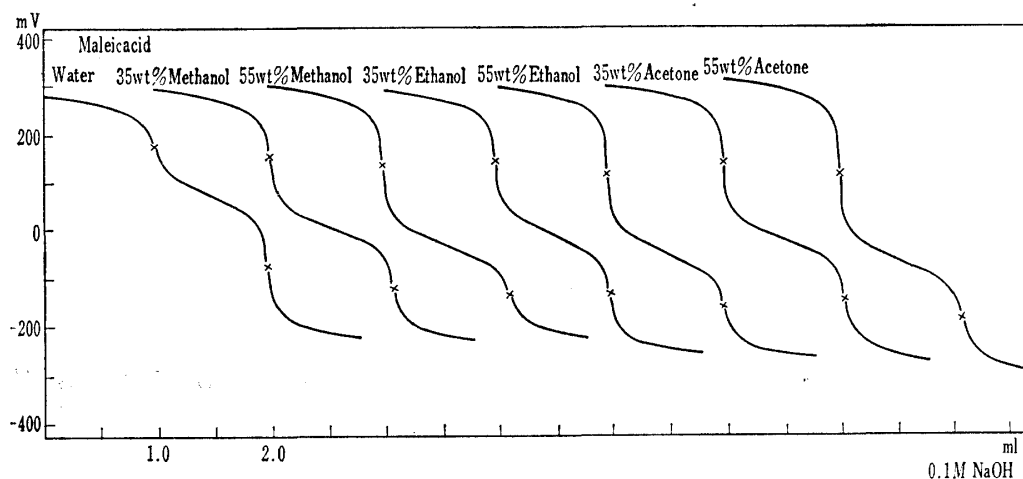


Fig. 3. Potentiometric titration curves of $4 \times 10^{-3} M$ maleic acid with $0.1 M$ sodium hydroxide in the mixture of solvents at $25.0^\circ C$.

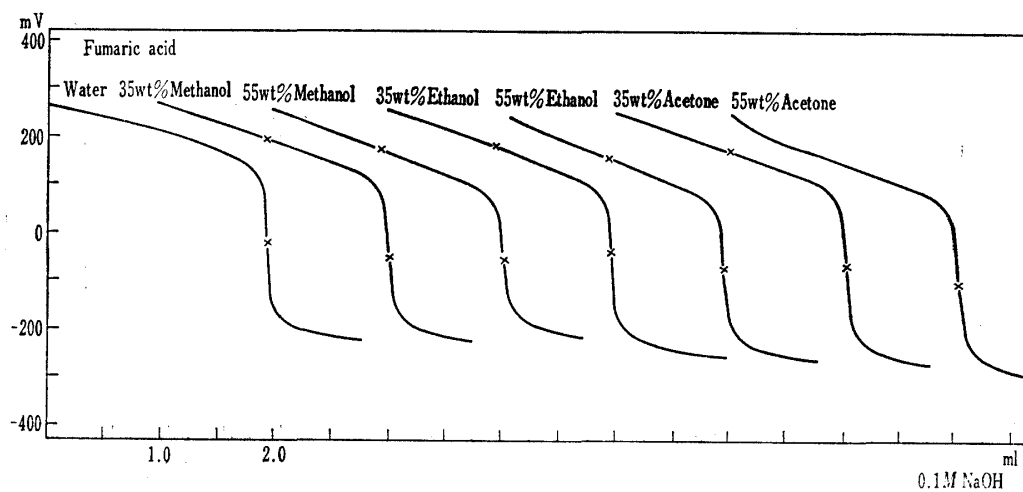


Fig. 4. Potentiometric titration curves of $4 \times 10^{-3} M$ fumaric acid with $0.1 M$ sodium hydroxide in the mixture of solvents at $25.0^\circ C$.

Table I Potentiometric titration of 4×10^{-3} M monobasic acid with 0.1 M sodium hydroxide in the mixture of solvents at 25.0 °C. Dielectric constants of solvents: calculated from the reference¹ at 20.0 °C* or 25.0 °C.

Solvents Acids	Water $\epsilon = 78.3$		35% Methanol $\epsilon^* = 63.6$		55% Methanol $\epsilon^* = 54.0$		35% Ethanol $\epsilon^* = 59.6$		55% Ethanol $\epsilon^* = 47.6$		35% Acetone $\epsilon = 57.8$		55% Acetone $\epsilon = 45.0$		pK_a (H ₂ O) (25.0 °C)
	Found (%)	ΔE (mV)	Found (%)	ΔE (mV)	Found (%)	ΔE (mV)	Found (%)	ΔE (mV)	Found (%)	ΔE (mV)	Found (%)	ΔE (mV)	Found (%)	ΔE (mV)	
Acetic acid	99.8	369.1	100.2	347.5	100.3	328.0	98.8	373.9	100.8	360.0	101.1	378.5	104.0	372.8	4.76
Benzoic acid	99.2	402.5	100.6	368.7	102.9	339.4	101.4	381.5	103.4	368.1	101.3	395.5	102.7	390.9	4.21
Salicylic acid	99.2	459.5	99.4	446.5	99.1	435.7	99.0	471.8	99.3	446.7	100.4	490.2	98.2	506.1	3.00

Table II Potentiometric titration of 4×10^{-3} M dibasic acid with 0.1 M sodium hydroxide in the mixture of solvents at 25.0 °C. Dielectric constants of solvents: calculated from the reference¹ at 20.0 °C* or 25.0 °C.

Solvents Acids	Water $\epsilon = 78.3$		35% Methanol $\epsilon^* = 63.6$		55% Methanol $\epsilon^* = 54.0$		35% Ethanol $\epsilon^* = 59.6$		55% Ethanol $\epsilon^* = 47.6$		35% Acetone $\epsilon = 57.8$		55% Acetone $\epsilon = 45.0$		pK_a (H ₂ O) (25.0 °C)
	Found (%)	ΔE (mV)	Found (%)	ΔE (mV)	Found (%)	ΔE (mV)	Found (%)	ΔE (mV)	Found (%)	ΔE (mV)	Found (%)	ΔE (mV)	Found (%)	ΔE (mV)	
Maleic acid	99.7 201.3	190.5 284.3	97.9 202.3	268.6 226.2	97.7 206.6	310.9 187.6	99.1 203.4	278.0 234.8	99.3 202.8	323.7 207.3	97.8 200.1	301.0 244.2	97.8 203.6	358.7 224.8	1.92 4.31 6.23
Oxalic acid	101.9 199.4	82.5 400.5	99.1 199.1	127.3 359.2	98.5 199.5	154.5 332.4	99.3 199.3	129.5 381.7	98.8 199.3	153.4 370.9	98.7 198.7	142.7 394.6	98.7 199.9	172.6 395.9	1.27 3.00 4.27
Malonic acid	98.6 199.3	140.2 321.1	98.2 200.2	176.8 274.1	98.4 200.6	197.5 243.8	98.3 199.8	185.6 294.8	98.5 200.3	211.3 274.8	98.6 200.2	197.2 303.4	98.5 200.4	227.6 293.4	2.86 2.84 5.70
<i>o</i> -Phthalic acid	98.3 197.7	121.0 332.0	97.9 198.4	160.2 277.6	97.8 199.2	189.2 237.6	97.8 197.7	181.4 284.4	98.0 198.9	218.1 258.5	97.8 198.0	193.2 294.5	98.3 198.9	237.6 272.0	2.95 2.46 5.41
Succinic acid	— 200.2	76.4 318.6	97.3 200.7	82.2 295.0	97.5 201.4	93.2 260.4	97.3 200.9	85.0 310.4	98.7 201.7	93.2 290.9	96.8 200.7	85.1 326.4	98.0 202.3	93.6 311.4	4.21 1.43 5.64
Fumaric acid	— 200.4	67.4 386.4	94.7 199.9	81.0 367.3	96.6 199.4	85.6 340.0	98.0 199.8	83.5 377.3	97.2 200.1	88.4 361.3	99.7 199.5	79.8 394.9	— 200.4	81.6 395.9	3.02 1.36 4.38
(+)- Tartaric acid	— 199.5	62.5 390.8	— 200.0	73.2 360.8	— 199.7	76.9 341.3	— 199.9	74.1 388.2	— 199.9	77.7 384.3	— 199.6	73.3 406.7	— 200.5	73.2 418.0	3.04 1.33 4.37

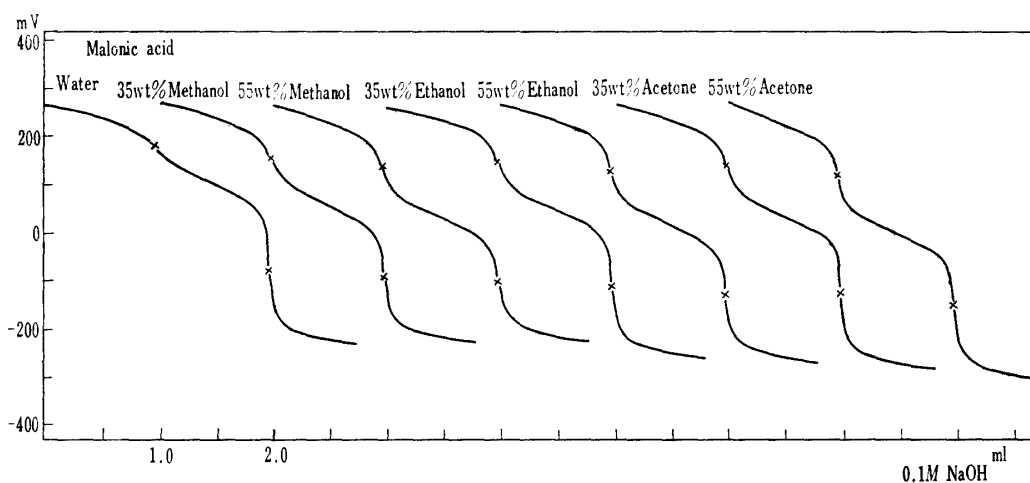


Fig. 5. Potentiometric titration curves of $4 \times 10^{-3} M$ malonic acid with $0.1 M$ sodium hydroxide in the mixture of solvents at $25.0^\circ C$.

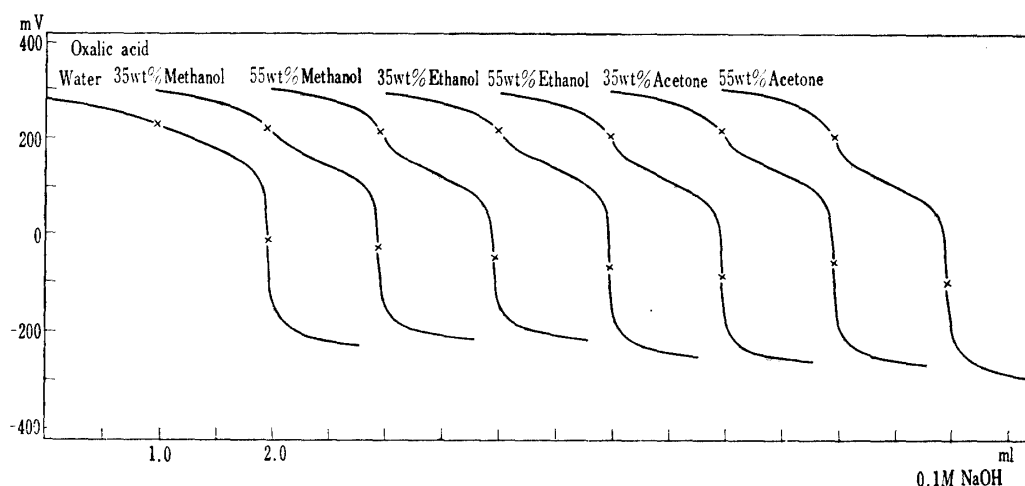


Fig. 6. Potentiometric titration curves of $4 \times 10^{-3} M$ oxalic acid with $0.1 M$ sodium hydroxide in the mixture of solvents at $25.0^\circ C$.

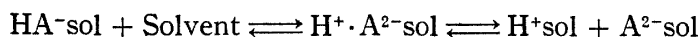
ル, エタノール, アセトンの順で大きくなった。また, 有機溶媒の含量まがすほど $\Delta E \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right]$ は大きく, $\Delta E \left[\frac{5}{2} - \frac{3}{2} \right]$ は小さくなる傾向を示した。

含水溶媒を用いることにより, $\Delta E \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right]$ が大きくなった結果, 水溶液中では不可能であったコハク酸, フマル酸の第1終点での定量が可能となった。すなわち, 水溶液中の酸解離定数 $pK_{a(CH_2O)}$ の差 $\Delta pK_{a(CH_2O)}$ が 1.4 以上あれば2段に滴定された。(Figs. 3~6, Table II)

3. 考 察

酸塩基反応においては, その酸本来の強さ K_a (数値的には酸解離定数 pK_a として) にプラスあるいは相乗されて, 溶媒の酸塩基性, 比誘電率, 溶媒-溶質間, 溶質間, 溶媒間の相互作用, 溶質である酸の立体的要素など複雑な問題がある。また, 今回は, 含水溶媒を用いたので, 異種の溶媒間の結合, 溶媒和の選択性など純溶媒とは違った要素も考えなければならない。

中性分子の2価の酸の場合、次のように解離する。



クーロンの式からわかるように比誘電率が減少するほどクーロン力がますますことから解離しにくくなり酸性が弱まる。つまり pK_a 値 ($E_{1/2e.p.}$ 値) が大きく(小さく)なる。また、荷電数が2の化学種を生じる第2の解離は、比誘電率の影響を荷電数1のみの化学種を生じる解離より大きくうける。すなわち、比誘電率 ϵ が小さくなるほどその第1の酸解離定数 pK_{a1} と第2の酸解離定数 pK_{a2} の差 $\Delta pK_a = pK_{a2} - pK_{a1}$ ($\Delta E = E_{1/2e.p.} - E_{3/2e.p.}$) は大きくなる。それ故、2価の酸の場合、含水溶媒中の有機溶媒の含量がますます、 ϵ が減少しその結果 $\Delta E \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right]$ がますますわけである。

(Figs. 3~6, Table II)

各溶媒中での、 $E_{1/2e.p.}$ あるいは $E_{3/2e.p.}$ と比誘電率 ϵ についてグラフを書いてみると¹⁾、 $E_{1/2e.p.}$ と $200/\epsilon$ に関してほぼ直線上にのることから比誘電率の影響が一見してわかる。(Fig. 7)

すでにのべたように、 ϵ が小さくなると、 $E_{1/2e.p.}$ 、 $E_{3/2e.p.}$ も小さくなるわけであるが、マレイン酸とシュウ酸の場合、第1の解離においてはしり上がりの直線が得られた。これは、 ϵ の減少による解離の減少よりも、解離後の酸の陰イオンの安定性によるものと思われる²⁾。

コハク酸、フマル酸および酒石酸は2つの直線はほぼ平行に近く、それ故溶媒による $\Delta E \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right]$ の大きな変化はみられなかった。

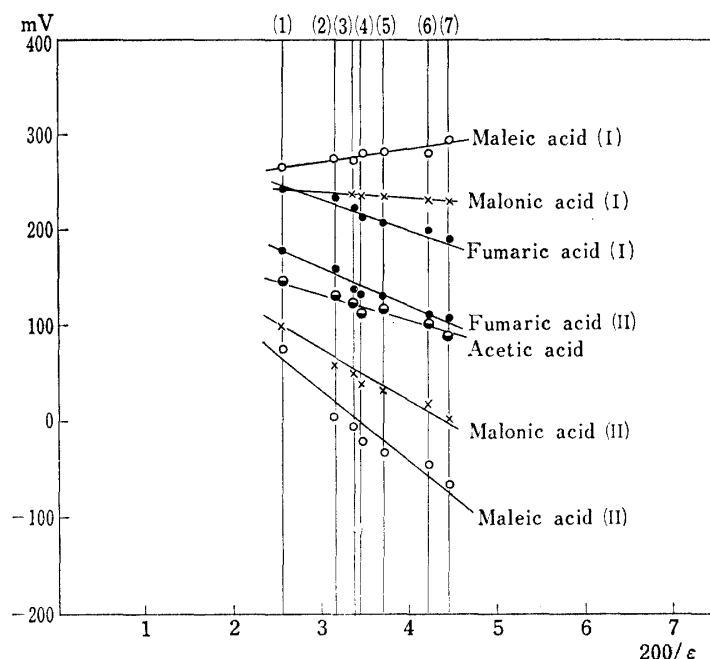


Fig. 7. Effect of the dielectric constant of solvents on emf of the half-neutralization point; (1) Water; (2) 35% Methanol; (3) 35% Ethanol; (4) 35% Acetone; (5) 55% Methanol; (6) 55% Ethanol; (7) 55% Acetone.

¹⁾ G. Charlot, B. Tremillon, 藤永, 佐藤訳: "溶媒内の化学反応と平衡" 1975, 丸善。

²⁾ 鹿島 哲, 大脇久子, 荻原和子, 松沼節子: 共立薬大年報, 22, 18~28 (1977)。

また、マロン酸と *o*-フタル酸は第1に比べ第2の解離における直線の傾きがかなり大きくなった。その結果第1終点が含水溶媒中ではかなり明瞭となった。

過塩素酸の各溶媒の滴定曲線を比較してみると、水、メタノール、エタノール、アセトンの順で、また有機溶媒の含量のますほど $\Delta E\left[\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\right]$ がましているのがわかる。(Fig. 8) これは最強酸としてほぼ全解離していると考え、これはこの順で溶媒の自己解離定数 pK_a が増加しているためと考えられる。

また、 $E_{1/2e.p.}$ 値が水、メタノール、エタノール、アセトンの順で、また有機溶媒の含量のますほど大きくなっていることから、この順で溶媒の酸性がましていることが推定される。すなわち、1価の酸の場合、溶媒の酸性が水よりもますることから、その酸の pK_a が大きくなり酸の強さが減少してしまう。このことはまたすでにのべたように、比誘電率の減少からも言える。つまり $E_{1/2e.p.}$ 値が小さくなる。

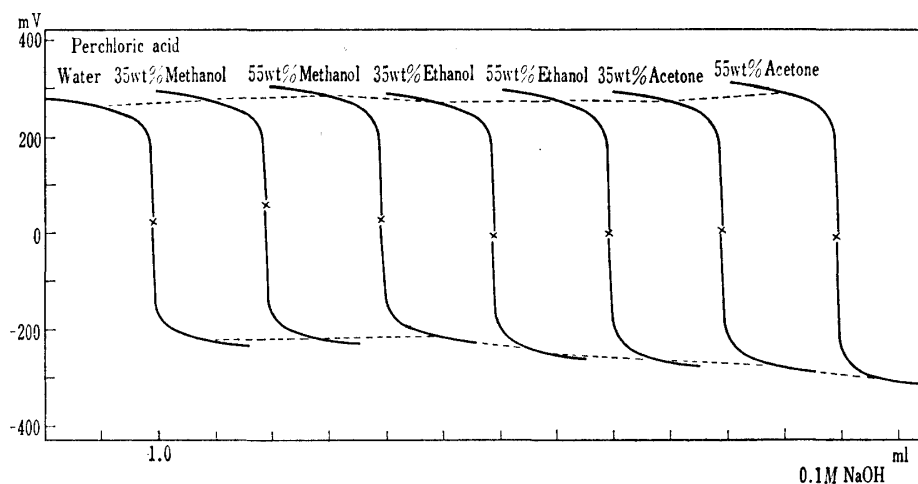
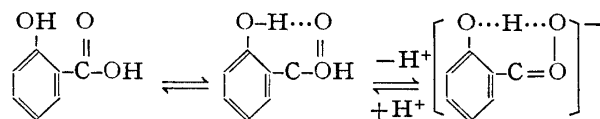


Fig. 8. Potentiometric titration curves of $4 \times 10^{-3} M$ Perchloric acid with $0.1 M$ Sodium Hydroxide in the mixture of solvents at $25.0^\circ C$.

ただし、サリチル酸の場合、アセトンの含量のますほど $\Delta E\left[\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\right]$ は増加している。これは、マレイン酸と同様に分子内水素結合を有し、解離後、環状構造で安定化するためと思われる。



アセトンは、水、メタノール、エタノールのような OH 基を有する溶媒とはちがひ、この溶媒自体の構造性に起因しているものと思われる。

以上のことから、今回行なった1価の3つの酸の滴定をするには水溶液で十分であった。それ故、水に易溶の中性分子の有機酸は水溶液で、難溶の有機酸は含水溶媒中での滴定が望ましいといえる。

2価の酸の場合、すでにのべたように有機溶媒の含量がますと $\Delta E\left[\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\right]$ は増加し、 $\Delta E\left[\frac{5}{2}-\frac{3}{2}\right]$ は逆に減少する。この含水溶媒を使った場合、 $\Delta pK_a(\text{H}_2\text{O})$ が約 1.4 以上あれば第1

終点が記録されるようになったのは Titroprocessor による精度の増加によるものである。

シュウ酸の場合、 $4pK_a(\text{H}_2\text{O})$ から予想されるよりもその $\Delta E\left[\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\right]$ が小さい。それはシュウ酸のカルボキシル基が隣接して互いに影響をおよぼしあうため、解離しにくくなるということ、また、その $pK_a(\text{H}_2\text{O})$ 値が $pK_{a1}(\text{H}_2\text{O})=1.27$, $pK_{a2}(\text{H}_2\text{O})=4.27$ とどちらも小さくて、水溶液の場合とくに $pK_a(\text{H}_2\text{O})=0$ の点からあまり差がないためとも考えられる。シュウ酸のカルボキシル基間に一つの炭素の入ったマロン酸と比較しても、そのカルボキシル基間の距離は解離に影響をおよぼしているのがわかる。含水溶媒にした場合、溶媒和の状態を考えると水よりもそれぞれ分子が大きいから、シュウ酸のカルボキシル基間の距離が大きくなり、解離が容易になるのではないかと考えられる。

今回、滴定試薬としては、 0.1 M 水酸化ナトリウムの水溶液を用いた。水溶液を用いたのは、水溶液中では水酸化ナトリウムが完全解離しているため、有機酸との反応速度が実用上測定できる程度早いことと、1種の標準液で多種の混合溶媒の試料を滴定するのに便利であるためである。

指示電極として、ガラス電極を用い、比較電極として、銀・塩化銀電極、塩橋に 3 M 塩化リチウム $50\text{ v/v}\%$ エタノール溶液を用いた。これは含水溶媒を用いているため通常の比較電極の塩橋に用いている塩化カリウム水溶液では溶媒組成の違いのため不安定な比較的大きな液間電位差が生じること、また塩化カリウムは有機溶媒に溶けにくいためである。

4. 結 論

$100\ \mu\text{mol}$ の有機酸を水および水とメタノール、エタノールまたはアセトンとの含水溶媒中で、 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。

1価の酸は、難溶性の場合は含水溶媒中で滴定するが、水に易溶ならば水溶液中で滴定したほうが好結果がえられることがわかった。

2価の中性分子の酸を滴定した場合有機溶媒の含量がますますその比誘電率が低下するため、 $\Delta E\left[\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\right]$ は増加し、 $\Delta E\left[\frac{5}{2}-\frac{3}{2}\right]$ は減少した。

Titroprocessor を使用することにより、水溶液中における第1の酸解離定数 pK_{a1} と第2の酸解離定数 pK_{a2} の差 $4pK_a$ が 1.6 以上あれば水溶液中でも、また含水溶媒中では 1.4 以上あれば第1終点での定量が可能となった。