

氏名・(本籍)	かとうこういち 加藤 皓 一
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 1 5 7 号
学位授与年月日	昭和 4 2 年 7 月 1 9 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最 終 学 歴	昭和 3 5 年 3 月 東北大学大学院理学研究科 (修士課程) 化学専攻修了
学位論文題目	混合溶媒中における酸一塩基滴定に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 岡 好 良 教授 塩 川 孝 信 教授 田 中 信 行

## 論 文 目 次

第 1 章	緒 論
第 2 章	混合溶媒中の酸一塩基指示薬の挙動 (I) (単独指示薬)
第 3 章	混合溶媒中の酸一塩基指示薬の挙動 (II) (混合指示薬)
第 4 章	水-アルコール類混合溶液の酸度
第 5 章	水-ジオキサン混合溶液の指示薬に対する影響
第 6 章	酸一塩基ケイ光指示薬に対する混合有機溶媒の影響
第 7 章	混合溶媒中のアンモニウム塩のアルカリ滴定
第 8 章	酸一塩基滴定における有機溶媒の影響
結 語	

# 論 文 内 容 要 旨

## 第1章 緒 論

酸-塩基滴定および酸-塩基指示薬の研究は、水溶液中での研究から一足跳びに非水溶媒での研究へと発展したが、その中間に位する水と有機溶媒との混合溶媒中での研究は少ない。

指示薬が塩溶液や有機溶媒によってその変色点を変えることは古くから知られている。

本研究では混合溶媒として水によく混じる有機溶媒と水との混合溶液を用いたが、これらの混合溶液中における酸-塩基指示薬の挙動、混合溶液自身の性質、混合溶媒中での滴定などについて検討を行なった。

## 第2章 混合溶媒中の酸-塩基指示薬の挙動(I)

### (単独指示薬)

混合溶媒中での酸-塩基指示薬の挙動を調べるために、混合溶媒として水とアルコール類、水とアセトン混合溶媒について実験を行ない、有機溶媒の濃度および種類によって指示薬の見かけの  $pK_i$  がどのように変化するかについて調べた。指示薬としてはスルホフタレン型指示薬として、ブロムクレゾールグリーン、ブロムチモールブルー、アゾ型指示薬としてジメチルエロー、メチルレッドなどを用いた。スルホフタレン型指示薬は、有機溶媒の濃度が大きくなるとみかけの  $pK_i$  は大きくなり、アゾ型では逆の傾向を示した。混合溶媒中での酸-塩基滴定の状態を知るために指示薬を加えて、リン酸を水酸化カリウムで滴定し水溶液中での滴定と比較した。

## 第3章 混合溶媒中の酸-塩基指示薬の挙動(II)

### (混合指示薬)

指示薬の変色範囲を図式的に求めるために、指示薬の  $pH \sim$  吸光度曲線が、式  $Y = 2 - \log \{ (1-X)/X \}$ 、( $X=0 \quad Y=0 \quad X=1 \quad Y=4$ ) (但し、 $0.01 \leq X \leq 0.99$ ) に類似していることを利用して、指示薬の理想的な  $pH \sim$  吸光度曲線をえがき、水とアルコール類、水とアセトンなどの混合溶媒中の指示薬の変色範囲を求めた。

$pH = pK_i - \log \{ [In^-] / [HIn] \}$  において、 $pH$  を  $y$ 、 $\log \{ [In^-] / [HIn] \}$  を  $x$  とし、 $x$  と  $y$  との関係式を求めると、一般に  $y = -ax + b$  の式が得られるが、この式を用いて指示薬の変色範囲を求めると、変色範囲は  $b-a$  から  $b+a$  までとなる。

混合指示薬について、混合指示薬の成分指示薬の  $pH \sim$  吸光度曲線を重ね合わせ、肉眼の色感度で補正すると、その混合指示薬の変色点を求めることが出来る。さらに混合指示薬の混合比を変化させると、その変色点がある程度変えることができる。

#### 第4章 水 — アルコール類混合溶液の酸度

いろいろな濃度の水—メタノール混合溶液をつくり、これらの溶液の一定量に対して一定量の指示薬と一定量の酸またはアルカリを加え、その時の指示薬の変色の様子をその指示薬の酸性色またはアルカリ性色の極大波長の吸光度によって観察した。メタノール濃度が大きくなるとジメチルエローを指示薬としたときの酸性色極大波長の吸光度は減少するが、90容量%で最小値を示し、それ以上では吸光度は再び大きくなる。メタノールをエタノール、イソプロパノールに替えて同様の実験を行った。

$H^* \equiv \log \left( \frac{[BH^+]}{[B]} \right)$  (Bは指示薬) を考え、 $H^*$  を有機溶媒の濃度に対してプロットした。 $H^*$  はヒドロニウムイオンの活動度に応じて増減する性質があるので、有機溶媒濃度と $H^*$  のグラフから、この混合溶媒中におけるヒドロニウムイオンの活動度に対する有機溶媒濃度の影響の仕方がよくわかる。

#### 第5章 水 — ジオキサン混合溶液の指示薬に対する影響

水—ジオキサン混合溶媒について指示薬の挙動を調べてみると、指示薬は水—アルコール類などのときと同様な挙動を示す。

水とジオキサンだけの混合溶液にチモールブルーを加えると、90%ジオキサンの状態で赤色を示し、吸収スペクトルからみてチモールブルーの酸性色であることがわかる。水とジオキサンだけでこのような状態になることは特異なことであるが、クレゾールレッドでも同様に酸性色を示した。この様なことは、水—メタノール、水—エタノール、水—アセトン混合溶液では見られなかった。

#### 第6章 酸 — 塩基ケイ光指示薬に対する混合有機溶媒の影響

ウラニンとジクロロフルオレッセンとについて、第3章と同様な方法によって、水—メタノール、水—エタノール、水—アセトン混合溶液中のケイ光指示薬としての変色範囲を求めた。ウラニンの水溶液中での変色範囲はpH 3.0～5.0であるが40%エタノール中では5.2～7.5、80%エタノールでは6.7～8.4と変化する。ジクロロフルオレッセンについても同様な傾向がある。

高いpHにおいて両者ともケイ光強度が減少するとともに、極大波長が長波長側に移動する傾向があるが、この原因をさぐるために同一試料について吸収スペクトルをとり、その試料のケイ光スペクトルと比較して調べたところ、高いpHでは大きな吸収帯が生じることがわかったので、ケイ光強度の減少と極大波長のシフトはこの吸収帯によるのではないかと考えた。ケイ光スペクトルの測定には、通常の吸光スペクトルに測定装置の光源部に、特製のケイ光測定用具を設計装着し、連続的にケイ光スペクトルを測定した。

## 第7章 混合溶媒中のアンモニウム塩のアルカリ滴定

アンモニウム塩とカリウム塩について、その水溶液に有機溶媒を加えてゆくと両者ともみかけのpHは大きくなるが、アンモニウム塩にくらべてカリウム塩の方が大きく変化する。また、有機溶媒としてアセトンが最も効果が大きい。アンモニウム塩を60%アセトン溶液にとかし、これを水酸化カリウムで滴定すると通常の弱酸-強塩基滴定曲線に類似の滴定曲線が得られる。指示薬として、フェノールフタレインとブロムフェノールブルーの混合指示薬を用いると、遊離酸を含むアンモニウム塩を滴定したとき青変点で遊離酸の量を、紫変点でアンモニウムイオンの濃度を知ることができる。

## 第8章 酸-塩基滴定における有機溶媒の影響

一般に区別されている強酸と弱酸とについて、有機溶媒による滴定曲線上の影響の受け方を比較してみると強酸はほとんど変化はないが、弱酸では大いに影響を受ける。これらの点から考えて、試料としてリン酸、シュウ酸、酢酸をとりあげてみた。

シュウ酸に有機溶媒を加えて滴定すると、水溶液中では不明瞭である第一段解離の跳躍点が現われてくる。このことを利用してシュウ酸と強酸の混酸にメタノールを加えて滴定し、得られた滴定曲線を解析して混酸内の強酸とシュウ酸の存在比を求めることができる。

強酸とリン酸の混酸について、いろいろの割合の混酸をつくり、その滴定曲線と混合の割合との関係をあらかじめ調べた後、シュウ酸と強酸の滴定を行なった。

また、リン酸およびシュウ酸について、いろいろの混合溶媒中の電導度滴定を行なって滴定曲線と比較した。

酢酸を水酸化カリウムで滴定するとき、酢酸の80%メタノール溶液を、水酸化カリウム水溶液と水酸化カリウムの80%メタノール溶液で滴定した場合を比較すると前者は水溶液同士での滴定したときと滴定値が一致し、後者では滴定値が小さく出た。これは酸またはアルカリの活量に対する混合有機溶媒の影響の受け方の差に帰因するものと考えられる。

## 結 語

本研究は大別して、三つの部分に分けることができる。第一は指示薬に対する混合有機溶媒の影響、第二は混合溶液自身の性質、第三は混合溶媒中での酸-塩基滴定に関するものである。

第一の問題についてまとめてみると、指示薬は有機溶媒の混合によってその指示薬の $pK_i$ を変化させるとともに、その変色範囲を変化させる。スルホフタレン型指示薬は有機溶媒の濃度が大きくなるにしたがって、その変色範囲を高いpHに移し、アゾ型指示薬はこの逆の傾向を示す。ケイ光指示薬のウラニンやジクロロフルオレッセンについても、スルホフタレン型指示薬と同様な傾向を示した。

指示薬の変色範囲を図式的に求めるための試みを行なったが、 $pH$ と $-\log\left(\frac{[In^-]}{[HI_n]}\right)$

( $HIn$  は指示薬の酸型を示す) の関係から、 $pH$  を  $y$ 、対数の項を  $x$  とおくと、一般に  $y = -ax + b$  の式が得られ、この式によってその指示薬の変色範囲を求めると  $pH\ b - a$  から  $pH\ b + a$  までとなる。また、混合指示薬の成分指示薬について  $pH \sim$  吸光度曲線を求め、肉眼の色感度で補正して重ねて合わせると、その混合指示薬の変色点を求めることができる。

第二の問題については、混合溶媒中のヒドロニウムイオンの活動度が有機溶媒によってどのように変化するかをみるために、 $H^* \equiv \log([BH^+]/[B])$  ( $B$  は指示薬) とおいて、 $H^*$  を有機溶媒の濃度に対してプロットした。一般に水-アルコール類混合溶媒では有機溶媒濃度90%のとき、ヒドロニウムイオンの活動度が最小になるようにみえる。水-ジオキサン混合溶液については、酸を加えずに指示薬だけでその色の变化とジオキサン濃度との関係をみたが、90%ジオキサンのときチモールブルーとクレゾールレッドが酸性色を示したが、このようなことはほかの水-アルコール類混合溶媒ではみられなかった。

第三の滴定に関する問題では、水-アセトン混合溶媒中でのアンモニウム塩のアルカリ滴定が試みられ、この滴定によって得られる弱酸-強アルカリ型の滴定曲線からアンモニウムイオンの濃度が求められる。指示薬にはフェノールフタレインが良いが、アンモニウム塩中に含まれる遊離酸をともに求める場合にはフェノールフタレインとブロムフェノールブルーの混合指示薬を用いると良い。また、シュウ酸の水溶液中での滴定曲線では第一段解離の跳躍は不明瞭であるが、有機溶媒を加えて滴定すると明瞭に二段波を与えるようになる。

今後の課題としては、混合溶媒中または非水溶媒中での酸化-還元反応について研究してみる必要がある。

## 論文審査結果の要旨

本論文は8章からなり、第1章は緒論で本研究の目的を述べた。

第2章および第3章では水と有機溶媒の混合溶液中での酸-塩基指示薬の挙動を調べ、スルホフタレン型指示薬はメチルアルコール、エチルアルコールあるいはアセトンの濃度が大になるにしたがって見掛けの $pK_i$ が大きくなり、アゾ型の指示薬では逆に $pK_i$ が小さくなることを明らかにした。また混合指示薬では変色域が狭くなる。またBraudeの酸度関係の式を多少変形し、有機溶媒の濃度の変化に伴う酸度関数に相当する値の変化する様子を見るにメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールあるいはアセトン溶液で、その濃度が大になる程上記値が小さくなり、さらに有機溶媒の濃度が大になると逆に大きくなることを知った(第4章)。水とジオキサンの混合溶媒についても同様な挙動を示す(第5章)。ケイ光指示薬では水溶液の場合に比べ、アルコール濃度が大になる程変色域が中性よりになる(第6章)。有機溶媒添加の効果は強酸、強塩基に比べ、弱酸弱塩基に対し強く現われ、酢酸カリウムの水溶液では有機溶媒を加えた場合、見掛けの $pH$ は有機溶媒の濃度と共に大になる。アルコール類に比べアセトンの影響が最も大きい。これを利用すれば弱塩基の塩を強塩基で滴定することが出来、例えば60%アセトン溶液を使えばアンモニウム塩をカセイカリ溶液で滴定することができる。遊離酸と共存する場合も両者を分別定量することができる(第7章)。またシュウ酸を混合溶媒中で滴定すれば反応が二段に進行することを示す $pH$ 値の二段の飛躍がみられる。水溶液中では一段に進行する。

著者はこれを利用して強酸とシュウ酸の分別滴定を行ったリン酸についても同様に検討した。

以上は、混合溶媒を使用して中和滴定をする場合の基礎を明らかにしたもので化学分析上価値あるものである。参考論文もまた寄与する処少なくない。

7月7日 化学専攻の教官多数の出席の下に約30分に亘ってこれを発表させ、その後約30分間本論文の内容に関して試問し、その結果を総合して審査員一同は加藤皓一氏が提出した論文は理学博士の学位論文として合格と認める。