

## 問題P3. 有機酸の決定と同定

酸の濃度はヨウ素酸イオンとヨウ化物イオン( $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$ )の混合物を用いた反応によるヨウ素滴定により決定できる。反応によって一定の割合でヨウ素が生成し、その量はチオ硫酸塩を用いた滴定によって決定できる。反応の速度は $\text{H}^+$ の濃度に依存し、反応が進むにつれて低下する。強酸を用いて、反応混合物を15分程度放置して反応させると信頼できる結果が得られる。弱酸では反応の完遂には数時間を要する（あるいは恐らく高温ではより速く進行するだろう）が、生成したヨウ素の揮発性の為に不正確になる恐れがある。特別な場合では、酸の強さは変えられることがある。たとえば、弱酸であるシュウ酸は $\text{CaCl}_2$ によって当量の強酸である $\text{HCl}$ に変換することができ、シュウ酸カルシウムは沈殿する。かくしてこの反応は正方向に進行する。同様の酸性の増大はヒドロキシ置換されたカルボン酸で観察されるが、これはカルシウム錯体の形成によるものである。

### 使用する薬品

- **A,B** とラベルされた未知の酸の溶液サンプル  $150 \text{ cm}^3$ 。各溶液は次の酸のうち一つのみを含む：
  - 0.1 M 酢酸溶液
  - 0.1 M 塩酸溶液
  - ヒドロキシカルボン酸( $\text{R}(\text{OH})_x(\text{COOH})_y$ )溶液、すなわち：
    - 0.1 M 乳酸溶液
    - 0.05 M 酒石酸溶液 あるいは 0.05 M リンゴ酸溶液
    - 0.0333 M クエン酸溶液
- 約 0.1 M ヨウ化カリウム溶液中の 0.05 M 標準ヨウ素溶液  $200 \text{ cm}^3$
- 0.1 M 標準水酸化ナトリウム溶液  $25 \text{ cm}^3$
- 0.1 M チオ硫酸ナトリウム溶液  $500 \text{ cm}^3$
- 1 M ヨウ化カリウム溶液  $50 \text{ cm}^3$
- 3% (w/w) ヨウ素酸カリウム溶液  $50 \text{ cm}^3$
- 塩化カルシウム 20 g
- デンプン指示薬溶液

物質	名称	状態	GHS危険有害性情報
HCl	塩酸	水溶液	H314, H318
$\text{CH}_3\text{COOH}$	酢酸	水溶液	H226, H314
NaOH	水酸化ナトリウム	水溶液	H314
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	チオ硫酸ナトリウム	水溶液	H315, H319, H335
$\text{I}_2$	ヨウ素	水溶液	H312, H332, H400
KI	ヨウ化カリウム	水溶液	H302, H315, H317, H319, H334, H335
$\text{KIO}_3$	ヨウ素酸カリウム	水溶液	H272, H302, H315, H317, H319, H335
$\text{CaCl}_2$	塩化カルシウム	固体	H312, H319
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	クエン酸	水溶液	H315, H319, H335
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	乳酸	水溶液	H315, H318
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	リンゴ酸	水溶液	H302, H315, H318, H319, H335
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	酒石酸	水溶液	H315, H318, H319, H335

## 器具・装置

- ビュレットクランプ付きの実験用スタンド
- ビュレット 25 cm<sup>3</sup>
- ピペットフィルター付きのホールピペット 20, 25 cm<sup>3</sup>
- ヨウ素フラスコ(ストッパー付きの三角フラスコ), 250 cm<sup>3</sup>(2個)
- ビーカー 100 cm<sup>3</sup>(2個), 250 cm<sup>3</sup>(1個)
- メスシリンダー 25 cm<sup>3</sup>
- プラスチック製トランスファーピペット 3 cm<sup>3</sup>(2個), 5 cm<sup>3</sup>(2個)
- pHメーター, 精度 ±0.01

## 手順

### I. 溶液のチオ硫酸ナトリウム濃度の決定

標準ヨウ素溶液を20.00 cm<sup>3</sup> ホールピペットでとり(V<sub>1</sub>)三角フラスコへ入れ、蒸留水25 cm<sup>3</sup>を加えて溶液が薄い黄色に変化するのが観察されるまでチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。デンプン指示薬3 cm<sup>3</sup>を加えて青色になった溶液を色を消失するまで滴定する(V<sub>2</sub>)。必要に応じて滴定を繰り返す。

### II. サンプル溶液AとB中の未知の酸の同定とその濃度の決定

未知の酸のサンプルの分析には、次の手順a-cを行う。これらの滴定実験はどの順番で行ってもよい。必要に応じて滴定を繰り返す。

手順a: 未知の酸の溶液(サンプルAまたはB) 20.00 cm<sup>3</sup> (V<sub>11</sub>)をホールピペットでとりヨウ素フラスコへ入れ、プラスチック製のトランスファーピペットを用いて5 cm<sup>3</sup>のKI溶液と5 cm<sup>3</sup>のKIO<sub>3</sub>溶液を加える。フラスコに栓をして、暗い場所で15分間放置したのち生成したヨウ素をチオ硫酸溶液を用いて滴定する(順にV<sub>3</sub>, V<sub>4</sub>)。

手順b: 未知の酸の溶液(サンプルAまたはB) 20.00 cm<sup>3</sup> (V<sub>12</sub>)をホールピペットでとりヨウ素フラスコへ入れ、5 cm<sup>3</sup>のKI溶液と5 cm<sup>3</sup>のKIO<sub>3</sub>溶液を加える。4 gのCaCl<sub>2</sub>を加える。フラスコに栓をして、暗い場所で15分間放置したのち生成したヨウ素をチオ硫酸溶液を用いて滴定する(順にV<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>)。

手順c: 未知の酸の溶液(サンプルAまたはB) 20.00 cm<sup>3</sup> (V<sub>13</sub>)をホールピペットでとりヨウ素フラスコへ入れ、5 cm<sup>3</sup>のKI溶液と5 cm<sup>3</sup>のKIO<sub>3</sub>溶液、25.00 cm<sup>3</sup> (V<sub>23</sub>)のチオ硫酸溶液を加える。フラスコに栓をして、暗い場所で15分間放置する。20.00 cm<sup>3</sup> (V<sub>33</sub>)の標準ヨウ素溶液を加えてフラスコ中の過剰なヨウ素をチオ硫酸溶液を用いて滴定する(順にV<sub>5</sub>, V<sub>7</sub>)。

### III. サンプル中の未知のヒドロキシカルボン酸の同定

サンプルは上記のようなヨウ素滴定を用いて決定できる未知のヒドロキシカルボン酸を含む可能性がある。これらの酸塩基特性(表 P3)に基づいてヒドロキシカルボン酸を識別しなさい。

表 P3:一部のヒドロキシカルボン酸のpK<sub>a</sub>値

酸	pK <sub>a1</sub>	pK <sub>a2</sub>	pK <sub>a3</sub>
乳酸	3.86	-	-
リンゴ酸	3.46	5.10	-
酒石酸	3.04	4.37	-
クエン酸	3.13	4.76	6.40

未知の酸と水酸化ナトリウムから作られた緩衝液のpHを測定することにより酸を同定できる。ヒドロキシカルボン酸の正確な濃度はPart IIからわかる。例えば酸と塩基のモル比が1：1の緩衝液を作るのに必要なNaOH標準溶液の体積を計算してみよう。そのような溶液のpHは無料で入手可能なソフトウェアを使うことで決定できる。

(例えば [http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot\\_.html](http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot_.html))

ヒドロキシカルボン酸として同定されたサンプルAまたはBから上記のような緩衝液を作り、pHを測定しなさい。

## データ分析と問題

### I. 溶液中のチオ硫酸ナトリウム濃度の決定

P3.1 チオ硫酸溶液の標準化の平衡反応式を書きなさい。

P3.2 溶液中のチオ硫酸ナトリウムのモル濃度を求める計算式を書きなさい。

P3.3 溶液中のチオ硫酸ナトリウムのモル濃度を計算しなさい。

### II. サンプル溶液A,B中の未知の酸の同定とその濃度の決定

P3.4 Part IIで得られた結果に基づいて表を埋め、サンプル中の酸を同定しなさい。

手順a	ヨウ素フラスコに加えられたサンプル溶液AまたはBの体積 $V_{11} =$	
	ビュレットから読みとった体積 (同定に必要な結果のみ記載しなさい)	
	サンプル A $V_{3a} =$	$V_{3b} =$
	メモ:	
	サンプル B $V_{4a} =$	$V_{4b} =$
測定結果として求められる体積		$V_3 =$ $V_4 =$
手順b	ヨウ素フラスコに加えられたサンプル溶液AまたはBの体積 $V_{12} =$	
	ビュレットから読みとった体積 (同定に必要な結果のみ記載しなさい)	
	サンプル A $V_{5a} =$	$V_{5b} =$
	メモ:	
	サンプル B $V_{6a} =$	$V_{6b} =$
メモ:		

	測定結果として 求められる体積	$V_5 =$	$V_6 =$
手順c	ヨウ素フラスコに加えられたサンプル溶液 <b>A</b> または <b>B</b> の体積 $V_{13} =$		
	ビュレットから読みとった体積 (同定に必要な結果のみ記載しなさい)		
	サンプル <b>A</b>	$V_{7a} =$	$V_{7b} =$
	メモ:		
	サンプル <b>B</b>	$V_{8a} =$	$V_{8b} =$
メモ:			
	測定結果として 求められる体積	$V_7 =$	$V_8 =$
同定されたサンプル <b>A</b> の構成を✓で示せ			
HCl	CH <sub>3</sub> COOH	(R(OH) <sub>x</sub> (COOH) <sub>y</sub> )	
同定されたサンプル <b>B</b> の構成を✓で示せ			
HCl	CH <sub>3</sub> COOH	(R(OH) <sub>x</sub> (COOH) <sub>y</sub> )	

- P3.5 サンプル中の酸を同定した結果について、その根拠を示しなさい。
- P3.6 結果を計算するのに必要な反応の平衡反応式を書きなさい。
- P3.7 手順**a**における強酸の濃度を求める計算式を書きなさい。
- P3.8 手順**b**におけるヒドロキシ酸の濃度の計算式を書きなさい。
- P3.9 手順**c**の過剰のチオ硫酸の役割を説明しなさい。
- P3.10 酸性溶液中ではチオ硫酸は望ましくない副反応を起こす。この望ましくない副反応の平衡反応式を書きなさい。なぜ手順**c**では過剰のチオ硫酸を酸性のサンプルに加えることができるのか説明しなさい。
- P3.11 手順**c**における弱酸の濃度を求める計算式を書きなさい。
- P3.12 各サンプルの酸のモル濃度を計算しなさい。
- III. サンプル中の未知のヒドロキシカルボン酸の同定**
- P3.13 緩衝液のpH値の実測値と理論値を比較することにより (もし存在するならば) 未知のヒドロキシカルボン酸を同定しなさい。