

論	文
---	---

比誘電率, 比導電率および pH の同時測定による 酸, 塩基の中和および希釈の検討

小倉 勲, 藪 尚子, 田中 浩史

Investigation on Dilution and Neutralization of Acids and Bases by Simultaneous Measurement of Specific Dielectric Constant, Specific Electric Conductivity and pH

Isao OGURA, Naoko YABU and Hiroshi TANAKA

(Received September 30, 1988)

For the observation of the mutual relation among DK, κ and pH, those values come from the mixing of 0.01 N acids and bases or water were simultaneously measured. The DK and κ curves obtained from the measurement resembled mutually in various ways, further from Avogadro number, in hydrochloric and nitric acids perfectly and in sulfuric acid two step dissociation were observed.

KEYWORDS

specific dielectric constant, specific electric conductivity, pH, neutralization, hydrochloric acid, nitric acid, sulfuric acid.

酸と塩基, 酢酸とアニリンあるいはカルボン酸と水を混合し, 混合物の誘電率 (DK) を測定¹⁾して, イオンの解離度やその数の減少は DK 値を低下させることを知ったが, DK 値と導電率 (κ), あるいは pH との関係がどのような状態になるかを観察する目的をもって, 酸および塩基の希釈あるいは両者の中和などの実験を試みた。

実験の部

測定装置 DK測定は現在までに使用した装置を, 導電度計および pH 計は東亜電波工業KK製の CM40S および HM40S を使用した。容器として4口 200 ml 細長フラスコを用い, フラスコ内の液を東京理化工械

KK製のマイクロチューブポンプ (MP-3 型) ですい上げ, シリコンチューブで DK 測定用のU字管に送り, さらにこれを導電度計および pH メーターの電極の入った径 3 cm 高さ 10 cm のガラス円筒に導いて測定した。液は円筒内に 35 ml 蓄積されたらポンプで吸い上げられ, フラスコ内に還流するようにした。液はフラスコからU字管に到達するまでに21秒, そこよりガラス円筒に至るまでに21秒, フラスコに戻るまでに20秒を要して循環した。

試料 酸および塩基は DK 値の測定の関係から 0.01 N 溶液を使用し, それら各々の係数は次に示した通りであった。DK, κ および pH の三者測定の場合は試料の 50 ml を, κ および pH の測定には 30 ml を使用し, 一方をフラスコに入れ, 他方をビュレ

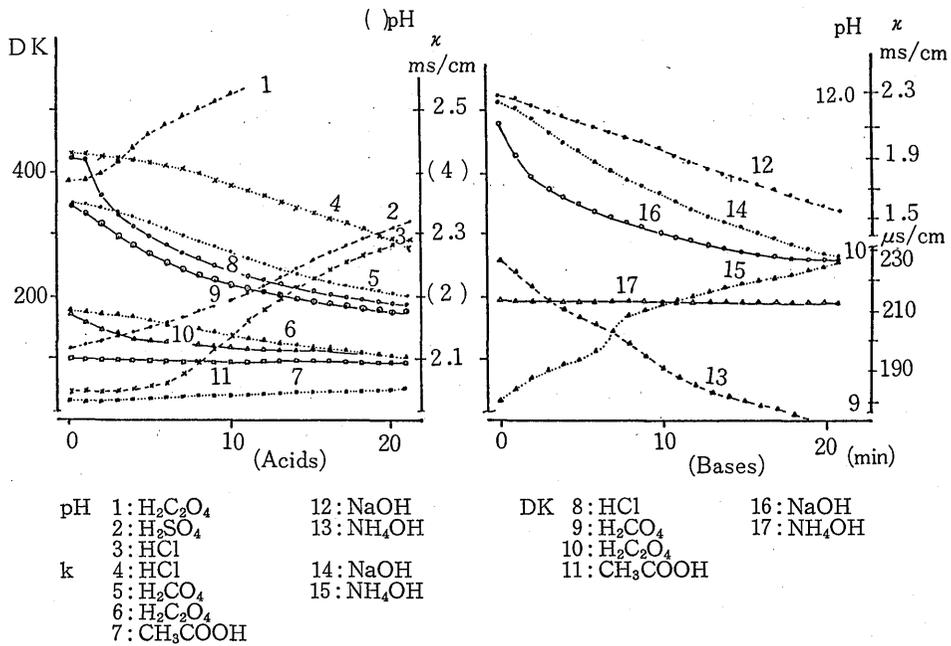


Fig. 1 DK, κ and pH Curves obtained by Dropping of Water (50ml, divided into 20 parts) into Acids (50 ml) or Bases (50 ml)

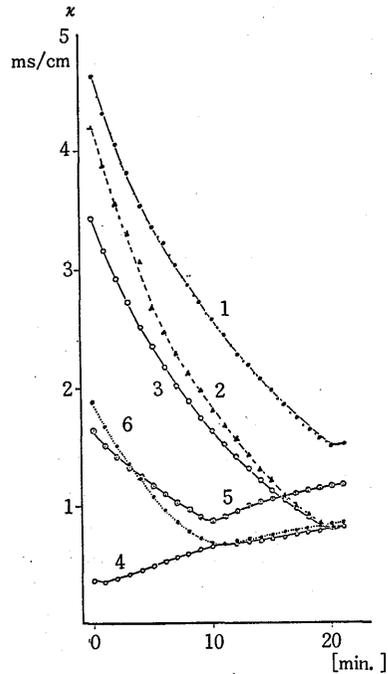
ットより20回に分け，1分毎に加えた。DK 値は1分間に6回測定してパソコンが記録し， κ および pH は1分毎のほぼ平均になる値を読み取って記録した。

HCl: 1.0040 HNO₃: 1.0044 H₂SO₄: 1.0028 H₂C₂O₄: 1/0037 CH₃COOH: 1.0012 NaOH: 1.0064 KOH: 1.0012 H₃PO₄: 1.0036 NH₄OH: 1.0420

結果と考察

酸および塩基と水の混合 酢酸と水，とくに酢酸を水に滴加した場合¹⁾，酢酸の解離に起因すると思われる DK 曲線の著しい上昇をみた。本実験で使用した 0.01N の酢酸では Fig. 1-11 に示したように，ほとんど変化のない直線に近い曲線を得たに過ぎなかった。この時の κ 曲線は DK 曲線とほぼ同様な形状を示したが，DK がやや下降の傾向を示したのに対し，やや上昇の傾向を示した。DK はこの濃度では一定容積中のイオン数の減少がその低下につながるが， κ ではこの濃度でもなおその値の上昇することが認められた。同様の結果は弱塩基のアンモニア水についてもみられた。強酸および強塩基では希釈されるに従って DK, κ ともその値はかなり小さくなった。

酸と強塩基の混合 強弱種々の酸に水酸化カリウムを混合して得た κ 曲線を Fig. 2 に示した。強



1 —●— HNO₃ 4 —○— H₂ C₂ O₄
 2 —▲— HCl 5 —⊙— H₃ PO₄
 3 —○— H₂ SO₄ 6 —●— CH₃ COOH

Fig. 2 κ Curves obtained by Dropping of 0.0 1N KOH (30 ml, divided into 20 parts) into Acids (30 ml)

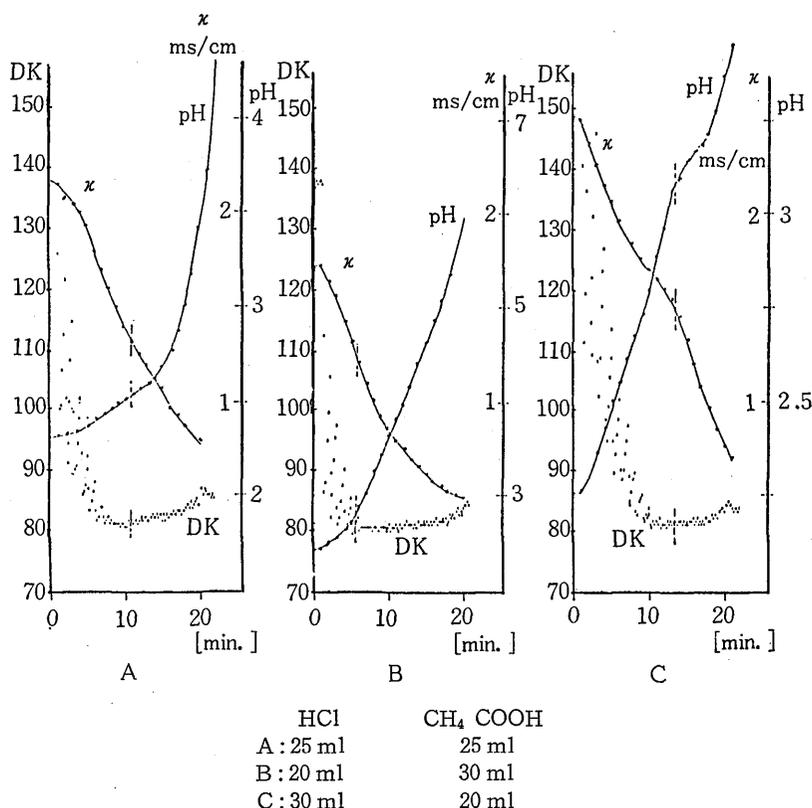


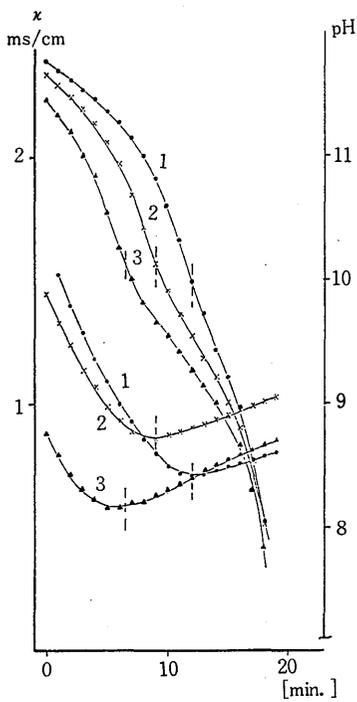
Fig. 3 DK, κ and pH Curves obtained by Dropping of 0.01N NaOH (50 ml, divided into 20 parts) into Mixture (50 ml) of 0.01N HCl and 0.01N CH₃COOH

酸では DK と類似の曲線であったが、弱酸ではそのほぼ半量が混合されたあと、強塩基のアルカリ性の大きな値が表示されるような、徐々に上昇する曲線となった。

強弱の塩基あるいは強弱の酸の混合物に強酸あるいは強塩基の混合 塩酸と酢酸の1:1(A), 2:3(B)および3:2(C)の割合の混合物を、水酸化ナトリウムと混合して得た DK, κ および pH 曲線を Fig. 3 に示した。Fig. 2 で示したように、酢酸の混合量にほぼ相応するところで各曲線に節がみられた。これは、その時点で存在するプロトンの量に応じての変化と考えられる。DK と κ 曲線は、その節より形状を異にする曲線になった。強弱両塩基の混合物についても同様な曲線が得られ、それらの κ と pH 曲線を Fig. 4 に示した。

解離度の推定 使用した強弱各酸の水酸化ナトリウムによる中和で得た曲線より、プロトン数の変化を

示す曲線の設定と、混合時におけるプロトン数の算定を試みた。アボガドロ数を利用し、1N 溶液 1 l 中に 6.02×10^{23} 個のプロトンが存在するとすれば、0.01N 液 30 ml 中には 1.812×10^{20} 個のプロトンが存在し、30 ml を 20 回に分けて混合したので、1 回の混合で 0.090×10^{20} 個のプロトンが消費される計算になる。プロトン数を縦軸に、横軸に pH 値をとると Fig. 5 のような曲線が得られた。この値を混合回数、すなわち 20 回に分けてプロットして得た曲線を Fig. 6 に示した。塩酸と硝酸においてはこれが直線になった。すなわち、この濃度で両者は完全に解離していることを示している。しかし、他の酸においては両者より低い、すなわち解離度の小さい曲線となり、とくに硫酸の曲線に示される屈曲部は、二塩基酸の二段階解離に相当するものと思われる結果を得た。

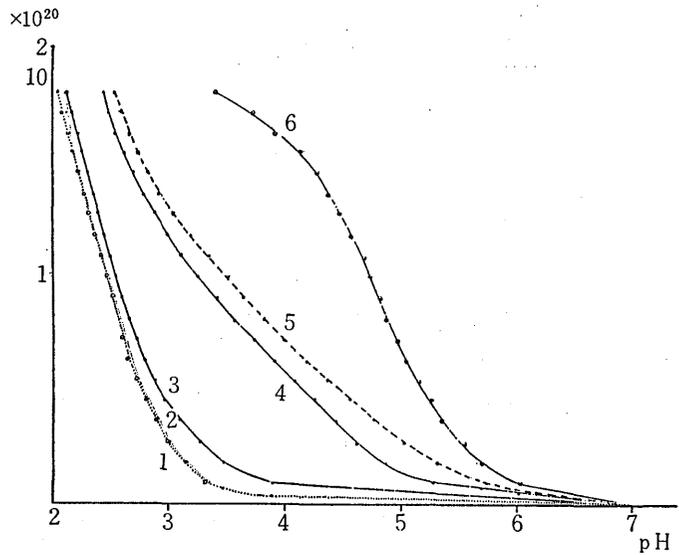


KOH	NH ₄ OH
1: 15 ml	15 ml
2: 20 ml	10 ml
3: 10 ml	20 ml

Fig. 4 κ and pH Curves obtained by Dropping of 0.01N HCl (30 ml, divided into 20 parts) into Mixture of 0.01N KOH and 0.01N NH₄ OH

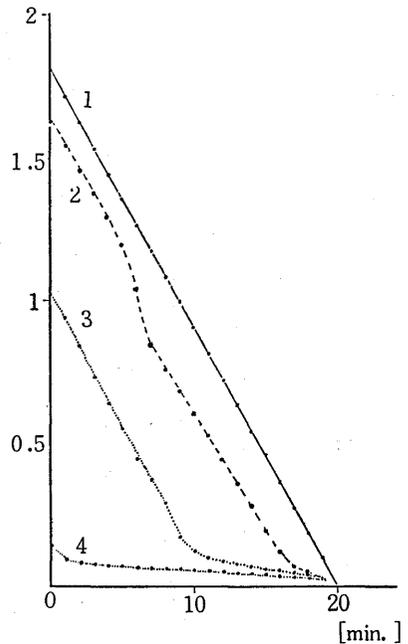
文 献

- 1) 小倉 勲, 田中浩史, 岸沢 一, 川西三千世, 山口正雄, 近大原研年報, **23**, 45 (1986).
- 2) 小倉 勲, 田中浩史, 鎌原伸博, Chem. Express **2**, 393 (1987).
田中浩史, 鎌原伸博, 籾 尚子, 小倉 勲, 近大原研年報, **24**, 1 (1987).
- 3) 小倉 勲, 田中浩史, 中村勝一, 池田安吉, 冲野昌雄, 木下商策, 山口正雄, 近大原研年報, **19**, 37 (1982).



- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1: HCl | 4: H ₂ C ₂ O ₄ |
| 2: HNO ₃ | 5: H ₃ PO ₄ |
| 3: H ₂ SO ₄ | 6: CH ₃ COOH |

Fig. 5 Hypothetical Proton Number correspond to pH 0.01N NaOH (30 ml, divided into 20 parts) dropped into 0.01N Acids (30 ml)



- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1: HCl, HNO ₃ | 3: H ₂ C ₂ O ₄ |
| 2: H ₂ SO ₄ | 4: CH ₃ COOH |

Fig. 6 Proton Number correspond to dropping amount 0.01N NaOH (30 ml) dropped into 0.01N Acid (30 ml)