

# 中和滴定

■実験1はやらなくてもよい。2. の(1)からはじめる。

2. の(2)について

$$\frac{0.630}{\frac{126}{100} \frac{\text{mol}}{\ell}} \times \frac{10}{1000} \ell \times 2 = C \frac{\text{mol}}{\ell} \times \frac{V}{1000} \ell \times 1$$

水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度  
 このCを求めるのが目的である！  
 滴定でこれを測定する。  
 シュウ酸の価数  
 ℓ 単位の体積  
 シュウ酸水溶液のモル濃度  
 シュウ酸(COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O シュウ酸二水和物の分子量は126  
 水酸化ナトリウムの価数

滴定は3回行うが、値を比べて±0.30 以上の差があるものあれば、もう一回あるいは二回、滴定を追加する。適切なデータと考えられる3つのデータの平均値を求める。この平均値が、3で用いる水酸化ナトリウムのモル濃度Cである。シュウ酸標準溶液のモル濃度は、0.0500 (mol/ℓ)である。(有効数字3桁)

3 水酸化ナトリウム水溶液の滴定後、食酢中の酢酸の滴定を行う。

$$\frac{\frac{x \text{ g}}{60 \text{ g/mol}}}{\frac{100}{1000} \ell} \times \frac{10}{1000} \ell \times 1 = C \frac{\text{mol}}{\ell} \times \frac{V'}{1000} \ell \times 1$$

水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度は  
 2より求まっている。  
 3回の滴定の平均値  
 酢酸の価数  
 ℓ 単位の体積  
 薄めた食酢(酢酸水溶液)のモル濃度  
 水酸化ナトリウムの価数

x g は、10に倍に薄めた食酢100 ℓ 中のCH<sub>3</sub>COOHの質量である。  
 10倍に薄めた食酢100 g 中に x g の酢酸が存在するから、薄めた食酢中の酢酸濃度は x %  
 よって、原液の酢の中での酢酸の%濃度は、10x (%)である。

正確には、10倍に薄めると水溶液の比重(密度)が小さくなるので、原液は10x (%)にはならない。

正確には、次のように考える。

薄めた食酢のモル濃度をC' (mol/ℓ)とすると

$$C' \times \frac{10}{1000} \ell \times 1 = C \frac{\text{mol}}{\ell} \times \frac{V'}{1000} \ell \times 1$$

水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度  
 2より求まっている。  
 3回の滴定の平均値  
 薄めた食酢(酢酸水溶液)のモル濃度  
 $\therefore C' = C \times \frac{V'}{10} \text{ (mol/ℓ)}$

原液の食酢のモル濃度は、C' の10倍だから

$$\text{食酢のモル濃度} = 10C' = CV'$$

よって、食酢の%濃度は、下記の式より

$$\begin{aligned} \text{食酢のモル濃度} &= \frac{1000 \times \text{比重} \times \frac{\% \text{濃度}}{100}}{60} \\ \therefore \% \text{濃度} &= \frac{\text{食酢のモル濃度} \times 60}{10 \times \text{比重}} \\ &= \frac{CV' \times 60}{10 \times 1} = 6CV' \quad (\%) \end{aligned}$$

酢酸CH<sub>3</sub>COOH の分子量は60、酸の価数は1価である。  
 また、食酢の比重は1とする。

シュウ酸 (oxalic acid)

2個のカルボキシル基 - COOHが直接結合した構造をもつジカルボン酸

で、ジカルボン酸としてはもっとも簡単な化合物。

カタバミ、スイバをはじめ、広く植物界にカリウム塩またはカルシウム塩の形で分布している。

英語名はカタバミの学名Oxalis corniculataが語源である。

日本語名のシュウ (蓼) 酸はスイバの漢名による。

木片をアルカリで処理後、抽出して得るか、水酸化ナトリウムと一酸化炭素を反応させるとギ酸ナトリウムが得られるので、この化合物を熱してシュウ酸ナトリウムに変換し、さらにカルシウム塩に変えてから、硫酸を反応させると得られる。

カルボン酸としては非常に酸性が強く、第一のカルボキシル基の解離は、酢酸に比べて3000倍もおこりやすい。

結晶水をもたない無水のシュウ酸の結晶は吸湿性で、放置すると二水和物になる。

二水和物は101.5度Cで融解するが、融点付近の温度で結晶水を失って、無水の酸の結晶となる。

冷水やエタノール (エチルアルコール) にかかり溶解し、熱水には非常によく溶けるが、エーテルなどの有機溶媒には比較的溶けにくい。

180~190度Cに加熱すると分解して一酸化炭素、二酸化炭素、ギ酸を生ずる。染料の原料、麦藁(むぎわら)、木綿などの漂白剤として用いられるほか、二水和物の結晶が純粋に得られることを利用し、酸アルカリ滴定および酸化還元滴定の標準物質に使われる。

有毒なので、取扱いには注意を要する。シュウ酸は塩類の形で非常に広く植物類の中に含まれている。植物によりシュウ酸の含量の多少があり、とくに多いものとしては、野菜のなかではタケノコ、ホウレンソウなどがあげられる。これらは多いときには約1%程度の含量となることもある。そのほか野菜中に含まれているシュウ酸は、あくの成分として食味にマイナスの味を与えることもあるが、トマトなどのように酸味の一つとして味の成分にプラスになるものもある。

シュウ酸は水に溶けやすいので、ゆでるなどの操作で半分くらいのシュウ酸はゆで汁に溶け出る。

栄養的には、シュウ酸はカルシウムと結合し、カルシウムの吸収に対し阻害的に働くとみられるが、通常は、それほどカルシウムの吸収を妨害しない。それは、胃液でカルシウム塩も溶解されるため、吸収時には溶解している場合が多いと考えられる。多量のシュウ酸は結石 (腎臓(じんぞう)) などの原因となるが、普通食べられる量ではまったく影響のないことがわかっている。尿中にも体内でつくられたシュウ酸がいくらか含まれている。 (日本大百科)



蓼酸。(COOH)<sub>2</sub> エタン二酸にあたる。対応するアシル基をオキサロ (1価) およびオキサリル (2価) という。二水和物の融点は99.8~100.7℃。急熱すると100℃で無水物となる。

無水物の融点は187℃(分解)。P<sub>Ka1</sub>=1.04, P<sub>Ka2</sub>=3.82 (25℃)。水およびアルコールに可溶。二水和物の溶解度は100gの飽和水溶液中、無水物として3.416 (0℃), 8.69 (20℃), 17.71 (40℃), 30.71g (60℃)。エーテルに難溶。

強熱すれば二酸化炭素とギ酸に、濃硫酸を加えて熱すると二酸化炭素、一酸化炭素、水に分解する。硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液を還元脱色する。

シュウ酸は植物界に広く存在し、その水素カリウム塩C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>KHはカタバミ (Oxalis) やスイバなどの細胞中にあり、またカルシウム塩C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ca・H<sub>2</sub>Oはコケや藻類などの植物細胞中に発見される。

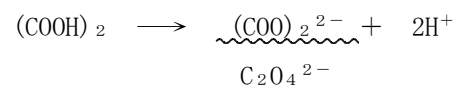
ヒトの尿にも少量あり、カルシウム塩は尿路結石の原因となる。

シュウ酸を製造するにはギ酸ナトリウムを熱するかまたは鋸屑に水酸化アルカリを加えて熱し、生ずる塩を水に溶かし、カルシウム塩としての沈殿を希硫酸で分解し、その溶液を蒸発晶出させる。

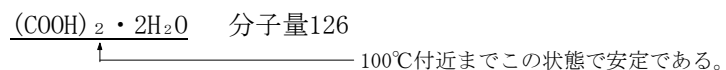
シュウ酸塩のうち、アルカリ金属の正塩は水に溶けやすい(例:シュウ酸カリウムK<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>Oの溶解度35.9g/100g水 (20℃))が、水素塩は正塩より難溶。アルカリ土類金属塩はほとんど不溶である。

シュウ酸の配位した錯塩も知られている。シュウ酸のモノアミドをオキサミン酸、ジアミドをオキサミドという。無水シュウ酸(CO)<sub>2</sub>Oは存在しない。 (理化学辞典第5版)

・ 2 価の酸である。



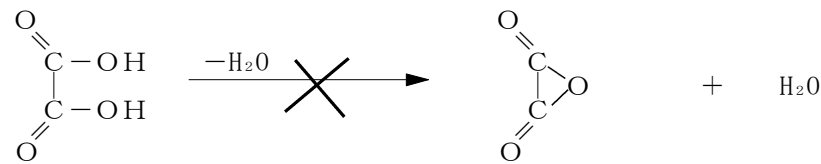
・ ~~二水和物の結晶が純粋に得られることから、中和滴定および酸化還元滴定の標準物質に使われる。~~



・ 急熱 (100℃) するとシュウ酸無水物になる。



・ 無水シュウ酸は存在しない。



(COOH)<sub>2</sub>    無水シュウ酸は存在しない

シュウ酸無水物と 無水シュウ酸を混同しないこと！！