



Title	メチルオレンジの電離定数の測定について。熱力学的諸量の分光化学的研究 (第4報)
Author(s)	当真, 嗣徳
Citation	琉球大学理工学部紀要. 理学編 = Bulletin of Science & Engineering Division, University of Ryukyus. Mathematics & natural sciences(11): 45-50
Issue Date	1968-05
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/23227
Rights	

メチルオレンジの電離定数の測定について。
熱力学的諸量の分光化学的研究（第4報）

当真 嗣 徳

Study on the Degree of Electric Dissociation in Aqueous Solution of Methylorange.

Study on Stoichiometry in Thermodynamics by the Method of Spectra- (4)

Shitoku TōMA

Summary

Visible absorption spectra were taken between 320 and 440 millimicrons, and between 500 and 600 millimicrons in various pH with the aqueous solutions (2.5×10^{-4} mol/l) of methylorange. A dissociation constant K of monobasic acid is determined as follows:

where
$$pK = pH - \log \frac{\epsilon_{HA} - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{A^-}}$$

ϵ_{HA} is molecular absorption coefficient in far acid solution (PH=1.90). ϵ_{A^-} is in far basic solution (PH=11.70) and ϵ is in medial. As the concentrations of these solutions are identical, ϵ_{HA} , ϵ_{A^-} and ϵ are substituted by the optical densities, respectively. The electric dissociation constant of methylorange has been measured as $pK = 3.20$.

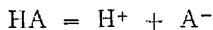
緒 言

メチルオレンジ $(CH_3)_2 \cdot NC_6H_4 - N = N - C_6H_4SO_3H - p$ -Dimethyl Aminoazobenzol- p -Sulfonic acid の水溶液は酸性側で赤色アルカリ性側で黄色を呈し変色領域が pH_{1), 2)} 3.0 ~ 4.4 の間にあって中和の指示薬として特に弱塩基を強酸で中和滴定するのに広く用いられる。

これは一塩基酸でそのナトリウム塩が指示薬として用いられる。そのナトリウム塩の水溶液を種々のpHで、可視部吸収を測定し酸解離定数、 $pK=3.20$ と測定された。

理 論

酸及び塩基の解離に伴って起る吸収スペクトルの変化を利用して解離定数を求める方法は Flexer; Hammett; Dingwall らによって始められた。^{3), 4)}



活量係数を1とすれば各成分の濃度と解離定数 K について次式が成立つ。

$$K = \frac{C_{H^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}}$$

$$- \log K = - \log C_{H^+} - \log \frac{C_{A^-}}{C_{HA}}$$

$$pK = pH - \log C_{A^-} / C_{HA}$$

酸の最初の全濃度を $C \text{ mol. / l}$ とすると、ある波長について吸光度 d と見かけの分子吸光係数 ϵ 及び液層の厚さ $l \text{ cm}$ の間には次の関係が成り立つ。

$$d = \log I_0 / I = \epsilon c l = (\epsilon_{HA} C_{HA} + \epsilon_{A^-} C_{A^-}) l \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 ϵ_{HA} 及び ϵ_{A^-} は夫々酸 HA 及び共役塩基 A^- の分子吸光係数で夫々酸性または塩基性の十分に強い溶液の吸収スペクトルの測定から求められる。 ϵ は中間 pH における吸収測定から求められる。酸の最初の全濃度 C は C_{HA} と C_{A^-} の和となる

$$C = C_{HA} + C_{A^-} \dots\dots\dots(2)$$

(1)と(2)より C を消去すると

$$C_{A^-} / C_{HA} = (\epsilon_{HA} - \epsilon) / (\epsilon - \epsilon_{A^-})$$

これを上の式に代入して

$$pK = pH - \log (\epsilon_{HA} - \epsilon) / (\epsilon - \epsilon_{A^-})$$

右辺を測定して解離定数が求められる。

セルの厚さ $l = 1 \text{ cm}$ のものを用い、各 pH における溶液の濃度を一定になるようにすれば分子吸光係数 ϵ は吸光度 d で置換えてよい。

実 験

1 ; 装 置

吸収スペクトルの測定は日立 EPU-2 A 型光電分光光度計。1 cm 硝子セルを用いた。測定温度は 27°C で気温そのままとし thermospacer を用いなかった。

pH 測定は堀場 M-5 型 pH 計を用いた。

2 ; 操 作

メチルオレンジのナトリウム塩 1.6367g を 1 l に溶かして $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ の水溶液を作りこれを 10 倍に希釈して用いた。

$5 \times 10^{-4} \text{ M}$ メチルオレンジの水溶液 50c.c に 2/10N. Hcl ; 2/100N. Hcl ; 水 ; 2/100N. NaOH を適当に加え 100c.c. に希釈し種々の pH の溶液をつくりその吸収測定と pH 測定をした。溶液の調製法とその pH を Table 1 に示す。

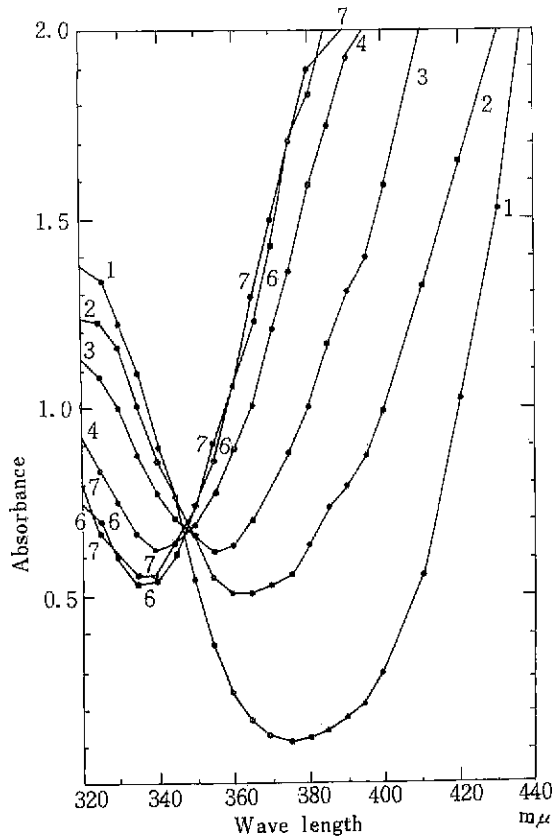
Table 1. Manufacture and pH of the solutions.

Number of the Solution,	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
$5 \cdot 10^{-4} \text{ M. methyl orange}$	50c.c.	50	50	50	50	50	50
2/10 N. Hcl.	10	—	—	—	—	—	—
2/100 N. Hcl.	—	7	3	1	0.5	—	—
2/100 N. NaOH	—	—	—	—	—	—	40
Water	40	43	47	49	49.5	50	10
PH	1.90	2.83	3.01	3.48	3.62	4.22	11.70

320~440 $m\mu$ 間の吸収測定結果を Fig 1 に示す。

347.5 $m\mu$ 付近に等吸収点 Isobestic Point が現われる。その付近の吸収は接近する故この波長領域では解離定数の測定を行なわなかった。

Fig 1



Visible absorption spectra of the solutions, between 320 and 440 millimicrons. Number of the curve corresponds to the number of the solution in Table I, respectively

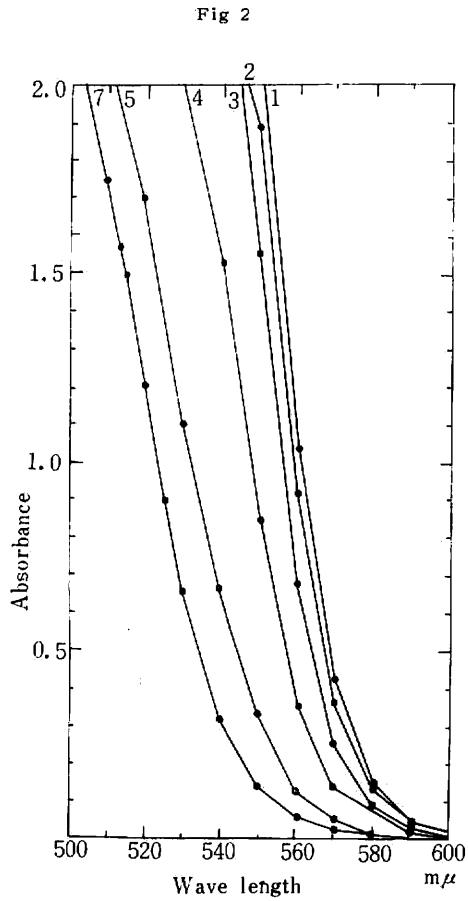
No. 6 (PH=4.22) と No. 7 (PH=11.70) が殆んど同じ吸収を示す故 No. 7 は充分アルカリ性側と見られる。No. 4 と No. 6 の吸収線も接近しているので、その中間に入る No. 5 の吸収線は描かなかった。

尙この物質の吸収は500~600mμの間でも測定可能となる故、その結果を Fig 2 に示す。

No. 2 (PH=2.83) と No. 1 (PH=1.90) が殆んど同じ吸収を示す故、No. 1 は充分酸性側と見られる。No. 6 の吸収線は No. 7 と殆んど一致する故描かなかった。

考 察

解離定数の算出は、 $pK = pH - \log \frac{(d_1 - d)}{(d - d_7)}$ を用いる。



Visible absorption spectra of the solutions, between 500 and 600 millimicrons.

茲に d_1, d_7 は No. 1, No. 7 の吸光度を表す。 d は No. 2, No. 3, No. 4 についての吸光度で夫々の溶液の pH を代入して計算される。Fig 1 で No. 6 の吸収は No. 7 の吸収に接近するので No. 6 の吸収は解離定数の算出に不適當である。Fig 2 で No. 1 は 550 mμ より長波側で測定可能となるがこの波長領域で No. 5, No. 6 の吸収は小さく不適當であ。No. 2, No. 3, No. 4 についての吸光度の測定値及び計算された pK の値を夫々 Table 2, Table 3, Table 4 に示す。

Table 2.

wave length m μ	d ₁	d	d ₇	pK
330	1.3768	1.2366	0.7905	3.33
325	1.3372	1.2218	0.6675	3.51
330	1.2218	1.1549	0.5986	3.75
335	1.0862	1.0000	0.5406	3.56
340	0.8861	0.8539	0.5498	3.81
355	0.3778	0.5436	0.9031	3.17
360	0.2441	0.5031	1.0555	3.16
365	0.1739	0.5058	1.2840	3.20
370	0.1391	0.5258	1.4949	3.23
375	0.1192	0.5528	1.6969	3.25
560	1.0362	0.9136	0.0605	3.67
570	0.4295	0.3665	0.0269	3.56

Av. 3.43

Optical densities and determined pK of the solutions in various wave length.

The d₁ denotes a optical density of the solution 1 in far acid (PH=1.90), d₇ denotes a optical density of the solution 7 in far basic (PH=11.70) and d denotes a optical density of the solution 2. The pH of the solution 2 is 2.83.

Table 3.

wave length m μ	d ₁	d	d ₇	pK
320	1.3768	1.1308	0.7905	3.15
325	1.3372	1.0757	0.6675	3.20
330	1.2218	1.0000	0.5986	3.27
335	1.0862	0.8665	0.5406	3.18
340	0.8861	0.7645	0.5498	3.26
355	0.3778	0.6198	0.9031	3.08
360	0.2441	0.6383	1.0555	3.03
365	0.1739	0.6990	1.2840	3.06
370	0.1391	0.7852	1.4949	3.05
375	0.1192	0.8794	1.6969	3.04

550	2.0000	1.5528	0.1427	3.51
560	1.0362	0.6778	0.0605	3.25
570	0.4295	0.2604	0.0269	3.15

Av. 3.17

Optical densities and determined pK of the solutions in various wave length.

The d denotes a optical density of the solution 3. The pH of the solution 3 is 3.01.

Table 4.

Wave length m μ	d ₁	d	d ₇	pK
320	1.3768	0.9281	0.7905	2.96
325	1.3372	0.8297	0.6675	2.98
330	1.2218	0.7399	0.5986	2.95
335	1.0862	0.6576	0.5406	2.92
340	0.8861	0.6198	0.5498	2.90
355	0.3778	0.7645	0.9031	3.03
360	0.2441	0.8861	1.0555	2.80
365	0.1739	1.0000	1.2840	3.02
370	0.1391	1.2007	1.4949	2.92
375	0.1192	1.3565	1.6969	2.92
550	2.0000	0.8477	0.1427	3.27
560	1.0362	0.3565	0.0605	3.12
570	0.4295	0.1427	0.0269	3.09

Av. 2.99

Optical densities and determined pK of the solutions in various wave length. The d denotes a optical density of the solution 4. The pH of the solution 4 is 3.48.

この3つの表の平均として PK=3.20 が得られた。

文 献

- 1) 松井元興：分析化学（下巻），裳華房，P. 149
- 2) Hamilton and Simpson. "Calculations of Analytical Chemistry" 5th Ed., Mc Graw Hill Book comp p. 178
- 3) Flexer. L. A. ; Hammett. L. P. ; Dingwall. A. J. Am. Chem. Soc. 57 2103 (1935)
- 4) 日本化学会編：実験化学講座 5：熱的測定及び平衡：丸善書店，P. 470