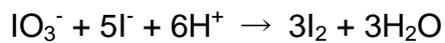


問題 2 9 滴定法による鉄の価数の決定 各設問の解答

第 2 章中の問題

1.



2.

メチルオレンジとチオ硫酸ナトリウム (過剰)

第 4 章中の問題

1.

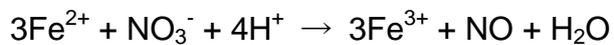


2.

アルカリ性溶液中

第 5 章中の問題

1.



2.

- 溶液の pH が大きいと鉄が $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として沈殿してしまうため
- 溶液の pH が小さいと鉄(III)がスルホサリチル酸錯体を形成しないため
- 溶液の pH が小さいと鉄(III)EDTA 錯体が生成しないため

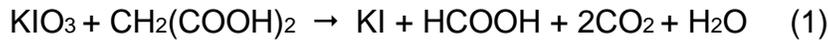
問題 30 不斉自己触媒作用—数値計算による実験

3. 初期のキラル不斉が大きいほど、より早い段階で反応速度曲線が互いに分離する。
4. 可逆過程はキラル不斉の増加に必要ではない。
5. これらの反応はキラル不斉の増加に必要ではない。
6. 閉鎖系ではキラル不斉の増加は生じない。開放系では、反応段階(3)-(5)が不可欠である。

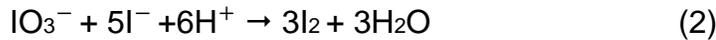
問題 31 振動反応

1.

反応機構は大変複雑で、多数のステップからなり、かつ同時に進行するものもある。
全体の反応は下記のように書ける。



各ステップの反応は以下の通り。



このように、複数のヨウ素が関連する化合物が振動プロセスの触媒となっている。

AgNO_3 を加えると、(AgI として) I^- イオンが取り除かれるので、振動はゆっくり進行するようになり、やがて停止する。

2.

BrO_3^- は IO_3^- より強い酸化剤なので、振動はより頻繁に起こるようになり、色の変化を観察するのは難しくなる。 H_2O_2 は I_2 を酸化して IO_3^- イオンを生成する。

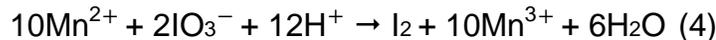
3.

I^- イオンは反応物の一つ (IO_3^-) と式(2)のように相互作用するので、 I^- イオンを加えると振動数は少なくなり、振動周期が広がる。

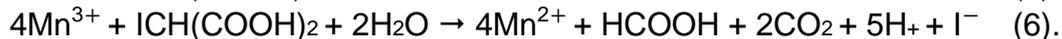
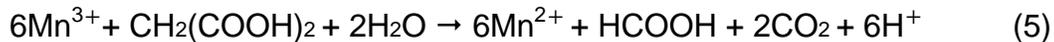
4.

遷移金属イオンは振動反応に関与できる。

Mn^{2+} の場合は、以下の(4)式で Mn^{3+} を生成する。



生成した Mn^{3+} は以下のいずれかのようにさらに反応する。



一方、 Co^{2+} イオンはヨウ素酸イオンでは酸化されず、また Fe^{3+} イオンは強い酸化剤ではないのでマロン酸を酸化できないので、これらを用いても振動反応は起きない。 $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ の還元反応は2電子の移動なので、電子移動は非常に遅い。

問題 3 2. ブロモクレゾールブルー (3',3'',5',5''-テトラブロモ-m-クレゾールスルホンフ
タレイン、BCB) の酸性度 (酸解離) 定数の測定

1.

$$A_{\text{HA}} = \varepsilon_{\text{HA}}lc \quad A_{\text{A}} = \varepsilon_{\text{A}}lc \quad A = (\varepsilon_{\text{HA}}[\text{HA}^-] + \varepsilon_{\text{A}}[\text{A}^{2-}])l$$

2.

$$[\text{HA}^-] = c \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a2}} \quad [\text{A}^{2-}] = c \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+] + K_{a2}}$$

故に (上記の式から)

$$A = A_{\text{HA}} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a2}} + A_{\text{A}} \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+] + K_{a2}}$$

3.

$$A - A_{\text{HA}} = (A_{\text{A}} - A_{\text{HA}}) \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+] + K_{a2}}$$

$$A_{\text{A}} - A = (A_{\text{A}} - A_{\text{HA}}) \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a2}}$$

従って,

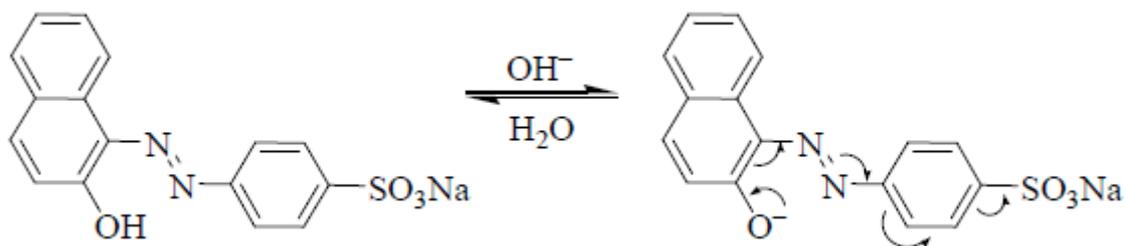
$$K_{a2} = [\text{H}^+] \frac{A - A_{\text{HA}}}{A_{\text{A}} - A}$$

4. a) できない。もし $\varepsilon_{\text{HA}} = \varepsilon_{\text{A}}$ ($= \varepsilon$) とすると, どの pH においても $(\varepsilon [\text{HA}^-] + \varepsilon [\text{A}^{2-}]) / c$
 $= \varepsilon / c = A_{\text{HA}} = A_{\text{A}}$ となり, K_{a2} の計算は不可能となる。

b) この色素の全濃度(c)

問題 3 3 アシッドオレンジ7の合成

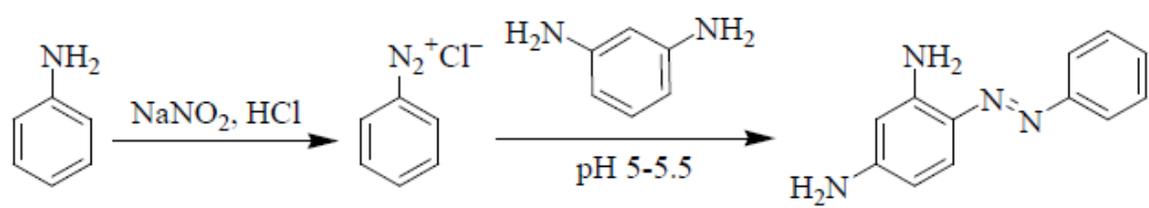
1-2. pH によって色が変化する色素分子では、ほとんどの場合フェノール性ヒドロキシル基が関与している。トロペオリン 000 は弱アルカリ性条件でも脱プロトン化する弱酸である。実際変化が起こる pH 領域は 7.5-8.5 の範囲である。フェノラートの酸素アニオンはヒドロキシル基の酸素原子より電子を強く供与できるため、塩基を加えるにつれて色が濃くなる（黄橙色から赤みを帯びてくる）。



しかし、アゾ色素なら強酸性下で、アゾ基の窒素原子にプロトン化が起こるのではないかと考えるかもしれない。実際にアミノ基を含むアゾ色素では酸性領域で指示薬として用いることができるし、フェノール性色素では pH1 以下ではプロトン化が起こるはずである。しかし、この変化は実用的とは言えない。したがって、あまりよい答えではない。

3-4. アゾ色素の合成法考えるとき、最も重要な点は、アミンやフェノラートのような電子豊富なベンゼン誘導体とのみ反応できるジアゾニウム塩の弱い求電子性である。したがって、クリソイジンの場合、ベンゼンジアゾニウムとm-フェニレンジアミンのカップリングの組み合わせにすることは明らかである。m-フェニレンジアミンが示すオルトパラ配向性から判断すると攻撃される位置は 2 位, 4 位, 6 位であるが、2 位は立体障害のため反応しない。それゆえ、反応は 4 位でのみ起こる。(原文では 6 位でのみ起こるとなっているが、4 位が正しい。) ~~注 1 : 6 位とするより、4 位とすべきである。~~

一般的に、アミンとのアゾカップリング反応は穏和な酸性条件下で進行する。



問題 34. ゲルろ過法によるタンパク質の分子量決定

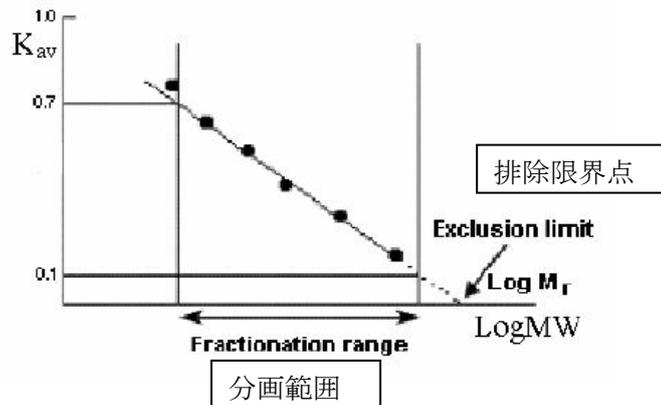
標準試料番号	ピークの番号(検出された順番に)		
	1	2	3
1	ブルーデキストラン	卵アルブミン	シトクローム C
2	ブルーデキストラン	牛血清アルブミン	キモトリプシノーゲン

2. いま考えているカラムのボイド容量 (空隙容量)はブルーデキストランの溶離容量に等しい。なぜなら、ブルーデキストラン分子は、その大きさのためにゲル粒子の細孔に入り込むことができず、したがってゲル粒子間を溶離液とともに移動するためである。

3. クロマトグラフィーカラムの容積は、カラムの内径と詰められたゲル充てん剤の高さより、円筒の体積として計算される。

5-7 典型的なプロットの例を下に示す。

5-7. A typical plot is given below.



8. 低分子量物質はすべてのゲル粒子細孔に入り込めるので、その物質に対する溶離容量はカラム容積にほぼ等しい。

(訳者注: 充てん剤ゲル自体の体積を無視している。)