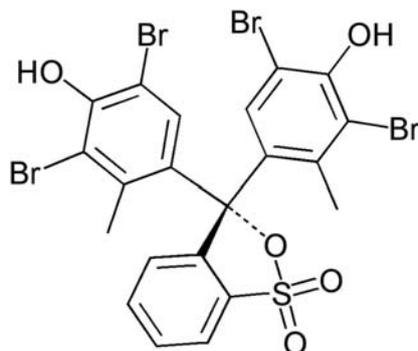


問題 32 ブロモクレゾールブルー (3',3'',5',5''-テトラブロモ-m-クレゾールスルホンフタレイン、BCB) の酸性度 (酸解離) 定数の測定

ブロモクレゾールブルー(BCB)



は酸塩基滴定の指示薬に用いられる有機色素で、弱酸の二塩基酸( $H_2A$ )である。BCB の第 2 酸性度定数  $pK_{a2}$  に対応して pH 3-6 の領域で水溶液は黄色から青色に変色する。



BCB 溶液の吸光度を pH の関数として測定することにより、BCB の第 2 酸性度定数  $pK_{a2}$  を計算することができる。

### 用いる試薬と溶液

0.25%ブロモクレゾールブルー溶液(溶媒は 50%エタノール水溶液) ( R11, S2, S7, S16)。

緩衝溶液調整のために用いる以下の酸の混合溶液 : 0.04 M  $H_3PO_4$  水溶液(R34, S1/2, S26, S45)、0.04 M  $CH_3COOH$  水溶液(R10, R35, S1/2, S23, S26, S45)、0.04 M  $H_3BO_3$  水溶液(S22, S26, S36/37, S38, S45)。

0.2 M および 2 M NaOH 水溶液(R35, S1/2, S26, S37/39, S45)。

2 M 塩酸(R34, R37, S26, S36, S45)。

## 1. $K_{a2}$ を求めるための波長の選択

1.1. 2つの 50.0 mL メスフラスコに、それぞれ 1.00 mL の BCB 溶液と 10.00 mL の酸混合溶液（試薬リスト参照）を入れる。次に第 1 のフラスコに 0.2 M NaOH を 1.00 mL 加え、第 2 のフラスコに 2 M NaOH を 6.00 mL 加える。標線まで水を加えて希釈し、よく混ぜる。

1.2. 用意した溶液の pH を測定する。第 1 のフラスコの pH は 2-3 の範囲、第 2 のフラスコは pH 7-8 の範囲のはずである。そのような条件下ではすべての BCB はそれぞれ、 $HA^-$  または  $A^{2-}$  の形である。もしどちらかの pH がこれと違っていたら、数滴の 2 M HCl か 2 M NaOH を加えて pH 調整を行う。

1.3. 400-700 nm の範囲で、各溶液の吸収スペクトルを測定する。5-10 点の測定を行えば十分である。

1.4. 2つの溶液の吸光度が最も異なる波長を選択する。通常、一方の化学種の吸収極大波長か、その近くの波長となるはずである。今後、その波長を用いてすべての測定を行う。

## 2. 一連の BCB 溶液の調製とその吸光度と pH の測定

2.1. 12 個の 50 mL メスフラスコのそれぞれに 1.00 mL ずつの BCB 溶液と 10.00 mL の酸の混合溶液を加える。次に下表に記した量の 0.2 M NaOH を各フラスコに加える。

フラスコ番号	0.2 M NaOH, mL
1	0.75
2	1.50
3	2.50
4	2.75
5	3.00

6	3.25
7	3.50
8	3.75
9	4.00
10	4.25
11	5.25
12	6.25

標線まで水を加えて希釈し、よく混ぜる。

**注意。**すべての溶液中の **BCB** 濃度は厳密に同じであることが極めて重要である。溶液を調製する時、そのことに特に注意すること。

2.2. 各溶液について pH と選んだ波長での吸光度を測定する。

2.3. それぞれの溶液から得られたデータを用いて、 $\log K_{a2}$  を計算する。ただし、酸塩基平衡に関与する化学種のいずれかの割合が無視できるものは除く。

2.4.  $\log K_{a2}$  の値の平均値を計算する。

## 問題

以下のように定義する：

$[HA^-]$ ,  $[A^{2-}]$ ,  $c$ — それぞれの **BCB** の化学形の平衡濃度とその全濃度

$l$ —セルの光路長

$K_{a2}$ —  $HA^-$  の酸性度（酸解離）定数

$\epsilon_{HA}$ ,  $\epsilon_A$ —ある波長におけるそれぞれの化学形の吸光係数

$A_{HA}$ ,  $A_A$ ,  $A$ — それぞれ、 $HA^-$  のみ、 $A^{2-}$  のみ、両者を含む場合の **BCB** 溶液の吸光度

1.  $A_{HA}$ ,  $A_A$ ,  $A$  を  $[HA^-]$ ,  $[A^{2-}]$ ,  $c$  の関数の式として書き表せ。

2.  $A$  を  $A_{\text{HA}}$ ,  $A_{\text{A}}$ ,  $[\text{H}^+]$  の関数として書き表せ。

3.  $K_{\text{a}2}$  の計算式を  $A_{\text{HA}}$ ,  $A_{\text{A}}$ ,  $A$ ,  $[\text{H}^+]$  を用いて書き表せ。

4.  $\epsilon_{\text{HA}} = \epsilon_{\text{A}}$  となる波長を考える。これは等吸収点と呼ばれる。

a) 等吸収点の吸光度を測定することにより、色素の  $K_{\text{a}}$  を求めることはできるか。

b) そのような測定から、分析化学的にはどのような情報が得られるか。