

混合溶媒중의 指示藥 Phenol Red 의 解離定數

金 良 培

서울대학교 藥學大學

(Received December 18, 1975)

Yang Bae Kim (*College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151*): The Dissociation Constant of Phenol Red Indicator in Mixed Solvents

Abstract—The dissociation constant of phenol red indicator in mixed solvents was studied. Methanol and ethanol were employed as solvents and studied the changes of pK values of indicator according to the kind and concentration of organic solvent which is mixed into water solution. The effect of methanol solvent on pK is negligible at 40%, 60% and 80% mixing. While in the case of ethanol, the effect of above 40% mixing is not negligible.

中和滴定에서 가장 간편하고 많이 이용되고 있는 것은 指示藥을 使用하는 方法이다. 이 方法을 適用함에 있어서 指示藥의 선택은 滴定の 可能與否 및 正確度에 關하여 매우 重要하며 指示藥의 선택에는 溶媒중에서의 滴定反應 生成物의 解離 또는 加水分解에 의한 H_3O^+ 이온濃度와 指示藥의 酸—鹽基 解離定數에 따른다는 것은 잘 알려진 事實이다.

Methanol 이나 ethanol 中の 指示藥의 pK 에 대하여는 Kolthoff¹⁾의 研究가 발표되어 있으며 水—alcohol, 水—acetone 이 混在時 指示藥의 銳敏度에 關한 研究도 Kolthoff²⁾가 발표한 바 있다.

Mizutani³⁾는 희박 alcohol 中에서 弱電解質의 解離에 대하여 보고한 바 있고 Hall 等⁴⁾은 pK 와 alcohol 濃度와의 關係곡선을 발표한 바 있다. 또 Katoh⁵⁾는 有機合成中에 발생하는 酸의 量을 구하기 위하여 또는 石油中의 酸分을 定량하기 위하여 더욱 기초연구가 필요함을 강조하고 混合溶媒中 bromthymol blue, bromcresol green, dimethyl yellow, methyl red 에 關하여 pK 를 검토 발표하였다. 龍⁶⁾은 alcohol 類로서는 methanol 과 ethanol 을 사용하여, 또 指示藥으로서는 sulfophthalein 계통의 thymol blue, brom cresol purple 을, azo 계통으로서는 methyl yellow 를 사용하여, 수용액에 混入되는 有機溶媒의 濃度を 변화시켰을 때와 混入有機溶媒의 종류에 따라서 酸, 鹽基指示藥의 pK 의 變化를 검토한바 있다.

著者는 混合溶媒가 指示藥에 미치는 影響을 연구하여 그 응용을 확대할 목적으로 水混合溶媒로서 methanol 과 ethanol 에 대하여 실험을 실시하였다. 즉 水溶液에 混入되는 有機溶媒의 濃度を 변화시켰을 때와 混入有機溶媒의 종류에 따라 酸, 鹽基指示藥의 pK 가 어떻게 변하는가를 검토하였다.

實驗方法

試藥 및 機器—Phenol red (P.R.), ethanol 및 methanol은 和光社의 特級試藥을 使用하고 蒸溜水는 유리製 蒸溜器로 再蒸溜하여 使用하였다. 使用한 spectrophotometer는 Hitachi model EPS-3T recording spectrophotometer이고, pH meter는 Horiba pH meter M-7이고, titrator는 Fischer titrimeter, model 35를 使用하였다.

吸收 spectrum의 測定—측정하려고 하는 指示藥 $1 \times 10^{-5}M$ 混合溶液을 有機溶媒의 濃도가 40%, 60%, 80% (v/v)이 되도록 調製하여 이것을 8개의 시험관에 分取한다.

그중 1개는 黃酸으로 pH 1.0이하의 酸性으로 만들고 다른 1개는 NH_4OH 또는 $NaOH$ 로 pH 10이상의 알칼리성으로 하며 다른 6개는 색이 연속적으로 변화하도록 黃酸과 암모니아수로 調整하였다. 다음에 pH를 측정하고 1 cm cell을 사용하여 吸收 spectrum을 측정하였다. 이때 吸收의 最大값은 가능한 한 吸光度로서 1.0을 초과하지 않도록 調整하였다.

各 blank는 指示藥을 溶解시킨 그 溶媒를 사용하여 double beam spectrophotometer로 波長 340 nm에서 680 nm까지 slow scanning하였다.

結果 및 結論

Phenol red의 吸光度 값을 pH의 값과 함께 Table I에 표시하였다.

Table I—Absorbance of phenol red in various pH

Water	40% Mixture		60% Mixture		80% Mixture	
	Methanol	Ethanol	Methanol	Ethanol	Methanol	Ethanol
0.55(13.0)	0.63(11.5)	0.65(12.5)	0.56(13.8)	0.61(11.2)	0.62(11.1)	0.64(13.5)
0.52(11.6)	0.58(9.4)	0.65(10.7)	0.38(9.5)	0.41(9.9)	0.48(9.2)	0.57(10.5)
0.50(9.3)	0.54(9.2)	0.56(9.3)	0.30(9.3)	0.24(8.9)	0.36(9.1)	0.51(10.0)
0.45(8.7)	0.27(8.4)	0.40(8.6)	0.16(8.9)	0.20(8.8)	0.27(8.9)	0.35(9.9)
0.14(7.9)	0.24(8.1)	0.27(7.9)	0.10(8.5)	0.16(7.7)	0.18(8.6)	0.30(9.7)
0.10(7.6)	0.16(7.9)	0.19(7.6)	0.07(8.3)	0.02(5.9)	0.04(7.9)	0.23(9.0)
0.08(7.4)	0.06(7.3)	0.18(7.4)	0.05(7.2)	0.02(4.0)	0.01(4.2)	0.08(8.4)
0.07(7.2)	0.02(3.4)	0.01(4.6)	0.01(5.6)			0.01(7.0)
0.03(7.0)						0.01(0.2)
0.01(5.9)						

Numbers in parentheses indicate pH values.

Table I의 吸光度 값에 있어서 指示藥을 HI로 表示하고, 吸收 spectrum 중, 酸性點波長의 吸光度의 最大값을 D_{HI} , 最少값을 D_I 로 하고 그 중간에 있는 spectrum의 同一波長에서의 吸光度를 D 라 하면, 測定溶液의 指示藥의 濃度は 전부 같기 때문에 $pK = pH - \log \frac{(D_{HI} - D)}{(D - D_I)}$ 이 된다. 따라서, pH 및 $\log \frac{(D_{HI} - D)}{(D - D_I)}$ 를 plot하여, 그 直線상의 pH 측과의 交叉點으로 부터 pK를 구하였으며 그 plot한 結果를 Figs. 1 및 2에 표시하였다.

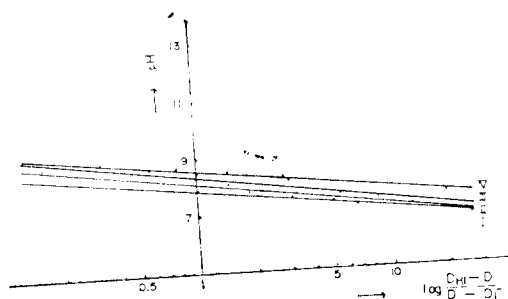


Fig. 1—Plot of $\log\left(\frac{D_{HI}-D}{D-D_{I^-}}\right)$ vs. pH

I; Water solution, II; 40% methanol solution, III; 60% methanol solution, IV; 80% methanol solution.

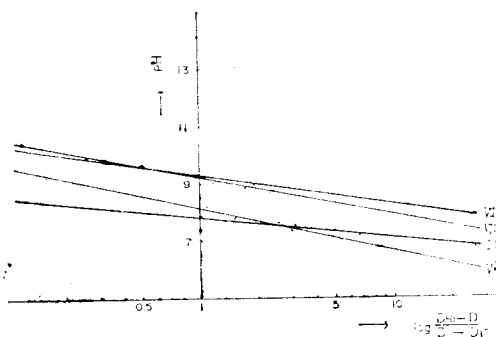


Fig. 2—Plot of $\log\left(\frac{D_{HI}-D}{D-D_{I^-}}\right)$ vs. pH

I; Water solution, V; 40% ethanol solution, VI; 60% ethanol solution, VII; 80% ethanol solution.

有機溶媒가 混入되지 않은 경우의 pK 값은 7.9이고 methanol이 40% 混入되었을 때는 8.15, 60%에서는 8.4, 80%에서는 8.6이며, ethanol의 40%, 混入時에는 8.10, 60%에서는 9.3, 그리고 80%에서는 9.5의 pK 값을 갖는다. 即, methanol의 경우에 있어서는 40%, 60% 및 80%가 混入되어도 phenol red의 pH interval은 6.8~8.4이므로 거의 영향이 없음을 알 수 있으며 ethanol의 경우에 있어서는 Fig. 2에서 보는 바와 같이, 40%정도 混入될 때에는 解離定數가 8.1로 영향이 없음을 알 수 있으나, 40%이상인 60% 및 80% 混入될 때에는 解離定數에 영향을 미치고 있다.

본 실험을 실시함에 있어서 많은 협조와 도움을 주신 金博光박사와 朱秀英석사께 깊은 감사를 드린다.

文 獻

1. I.M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.*, **35**, 2732 (1931).
2. I.M. Kolthoff, *Rec. Trau. Chim.*, **42**, 25 (1923).
3. M. Mizutani, *Z. Physik. Chem.*, **118**, 318, 327 (1925).
4. Hall and Sprinkle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 3469 (1932).
5. K. Katoh, *Japan Analyst*, **13**, 514 (1964).
6. 龍群鎬, 藥學會誌, **19**, 30 (1975).