

酸・塩基滴定

—とくに中和滴定における指示薬の選定について—

薄 政 夫

1 はじめに

いろいろな種類の反応のうちで、酸と塩基に関するものほど重要なものは、おそらくほかに類がないであろう。化学を学んでいくにつれて、酸・塩基反応と銘をうって分類されるものの中には、ばく大な数の化学変化が含まれている。したがってその原理や、応用はきわめて利用度が高い。

酸・塩基反応は、基本的な化学反応であるばかりでなく、日常生活においても身近な現象で、酸、アルカリ、塩、中和として、小学校理科、中学校理科第一分野の化学領域において学習されてきた。

高校化学では、小・中学校での履習した基礎の上にたって、さらに深く反応の本質まで追求させていくことにならなければならない。そしてその学習内容や取り扱い方は、現代の技術革新の時代にふさわしいものが要求される。本報告は、酸・塩基反応のうちで、もっとも基本的な中和滴定における指示薬の選び方に重点をおき、滴定の過程、PHの変化、および当量点におけるPHに注目させて、今までの中和＝中性という誤った概念の形式を正し、当量点において必ずしもPH=7にならないこと、そのときの指示薬は如何なるものを使用したらよいかについて報告する。

2 酸・塩基滴定

酸・塩基滴定は分析化学のテクニックで最も大切なものの一つである。その一般的な操作としては、酸に塩基を加え、また塩基に酸を加えて当量点を測定する。中和滴定はいわば、水素イオン濃度の変化すなわち、PHの変化をその基礎としているといつてよい。中和滴定の当量付近ではPHがどのように変化するかは、滴定曲線によく示される。実験を行なうにあたっては、当量点、またはそのごく近接した点で変色する指示薬を用いる必要がある。

(1) 指示薬の選定

中和滴定において、今までの学校における実験では、指示薬として普通リトマス、フェノールフタレインを使用してきたが、これは単にPHが7付近において変色するものが良いとの意味で、技術的操作に重点をおき、真の意味の当量点を理解させるための妨げとなっていたと思われる。当量点＝中性という誤まった概念を植えつけ、如何なる中和反応においても、この種の指示薬を用いれば良いという誤りをおかしてしまう結果となる。

現行の高等学校の化学の教科書では大半、中和反応は、食酢中の酢酸の定量を扱っている。このとき指示薬としてフェノールフタレインを使用している。これは誤りでないにしても、何故フェノールフタレインが使用されるかという問題については、強塩基と弱酸の反応においては、当量点がアルカリ側にあるという面にふれていない。中学校以来フェノールフタレインが、中和反応の指示薬として使用されているから、この反応にもフェノールフタレインを使うのであろうと生徒は受けとってしまう。

この問題は滴定曲線を書き、吟味することによって解決される。

(2) 滴定曲線

中和滴定の当量付近での pH がどのように変化するかは滴定曲線によく示される。中和滴定曲線は、ガラス電極 pH 計(中学校・高等学校理振基準)で酸に対する塩基の滴下量に対する pH を測定することによって容易に作成することができる。生徒実験には、万能指示薬を調整して比色による pH を測定し、中和滴定曲線をかけばよい。¹⁾

理論的に作成するには、つぎのような計算をする。

0.1N・HCl 100ml を 0.1N・NaOH で

1) 強酸と強塩基の場合

滴定するときの水素イオン濃度変化

強酸と強塩基であるから両者とも完全に電離して
いると考える。

加えた NaOH	全体の液量	$[H_3O^+]$	pH
0	100	0.1	1.0
10	110	8.2×10^{-2}	1.1
90	190	5.3×10^{-4}	2.3
99	199	5.0×10^{-4}	3.3
99.9	199.9	5.0×10^{-5}	4.3
100	200	10^{-7}	7.0
100.1	200.1	2.0×10^{-10}	9.7
101	201	2.0×10^{-11}	10.7
110	210	2.1×10^{-12}	11.7
120	220	1.1×10^{-12}	12.0
200	300	3.0×10^{-13}	12.5

滴定の進行状況を f とする。

$$f = \frac{\text{加えた塩基のグラム当量数}}{n_0}$$

n_0 : 最初にあった酸のグラム当量数

測定開始のときは $f = 0$, 酸が完全に滴定された
とき $f = 1$ となる。

$0 < f < 1$ に対する $[H_3O^+]$ は

酸も塩基も同じ濃度である場合

$$f = \frac{v}{V} \quad \begin{array}{l} V: \text{最初にとった酸の体積} \\ v: \text{加えた塩基の体積} \end{array}$$

滴定の途中の任意の段階で残っている酸の量は、

$$H_3O^+ = n_0(1-f) = n_0\left(1 - \frac{v}{V}\right)$$

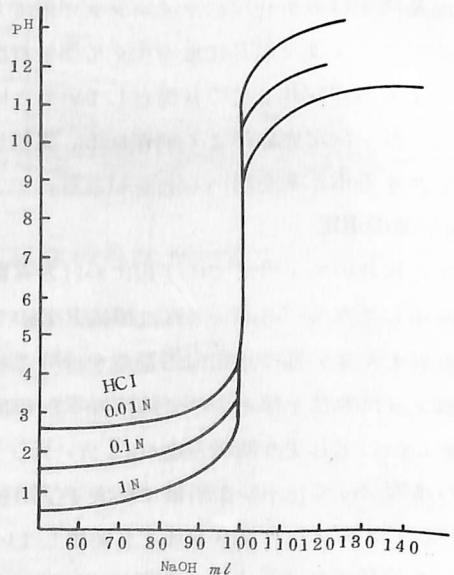
$$[H_3O^+] = n_0 \frac{(1-f)}{(V+v)} \times 1000$$

上式は H_3O^+ がすべて HCl の電離によって生成し、したがって当量点では $[H_3O^+] = 0$ と仮定して得られたものである。しかし実際には当量点の近くでは水の電離によって生じるごく少量の H_3O^+ が存在する。

したがって $[H_3O^+]$ に対する式は

$[H_3O^+] = [H_3O^+] (\text{酸から}) + [H_3O^+] (\text{水から})$ しかし、この場合、水からの $[H_3O^+]$ は無視して考えてよい。

当量点過ぎてからは、ある量の純水に OH^- を加えることと実質的に同じであるから、 OH^- の濃度は適当に計算できる。



(図-1) HCl の中和曲線

2) 弱酸と強塩基

実用面では弱酸を強塩基で滴定したり、弱塩基を強酸で滴定する場合は非常に多い。いま、0.1 Mの酢酸を0.1 MのNaOHで滴定する場合について計算してみる。

$$f = \frac{\text{加えた塩基のモル数}}{n_0}$$

最初は0.1 Mの酢酸溶液だけであるから $f = 0$

このときの水素イオン濃度 $[H_3O^+]$ は

酢酸の解離定数が 1.85×10^{-5} とすると

$$\frac{[H_3O^+]^2}{0.1} = 1.85 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = 1.36 \times 10^{-3}$$

$$pH = 2.87$$

滴定が進むにつれて $0 < f < 1$ となり、溶液中には酢酸と酢酸イオンが含まれていることになる。

$$[H_3O^+] = \frac{[HOAc]}{[OAc^-]} \times K_a$$

滴定がある点まで進んだときの OAc^- の量は

$$OAc^- = n_0 f$$

またその濃度は

$$[OAc^-] = \frac{n_0 f}{V + v}$$

V : 初めにとった酢酸溶液の体積

v : 加えたNaOHの体積

同様に酢酸の量は

$$HOAc = n_0 (1 - f)$$

$$[HOAc] = n_0 \frac{1-f}{V+v} \quad \therefore [H_3O^+] = \frac{1-f}{f} K_a \quad 0 < f < 1$$

したがって H_3O^+ の濃度は K_a と滴定される分率 f だけで表わされる。もとの酢酸の濃度には無関係となる。(注) $f = 1$ のとき成立しないのは、 OAc^- の加水分解を無視して作った式であるからである。

$f = 1$ のとき、酢酸は完全に0.05 MのNaOAcに変わっている。

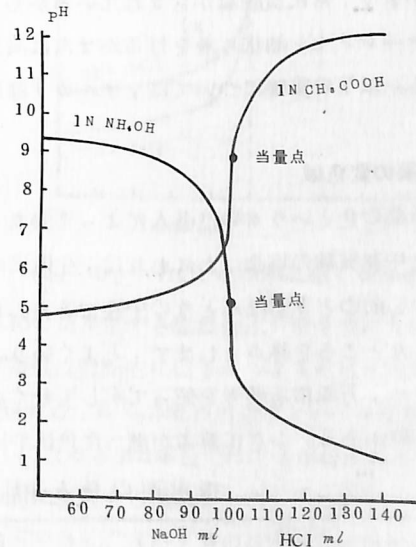
したがって次の加水分解が起る。 $OAc^- + H_2O = HOAc + OH^-$

このときの溶液のPHは

$$\frac{[OH^-][HOAc]}{[OAc^-]} = K_h = \frac{K_w}{K_a} = 5.54 \times 10^{-10}$$

0.1N・CH₃・COOH 100ml を 0.1N・NaOH
で中和する場合

NaOH ml	pH
0	2.87
10	3.79
50	4.74
90	5.69
99.0	6.74
99.9	7.74
100	8.72
100.1	9.7



(図-2) CH₃・COOH・NH₄OHの中和曲線

$$\begin{aligned}
 [\text{HOAC}] &= [\text{OH}^-] & [\text{OAC}^-] &= 0.05 \text{ M} \\
 [\text{OH}^-]^2 &= 5 \times 10^{-2} \times 5.54 \times 10^{-10} \\
 [\text{OH}^-] &= 5.5 \times 10^{-6} \\
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= 1.90 \times 10^{-9} & \text{pH} &= 8.72
 \end{aligned}$$

それ故、当量点では溶液が中性でないことがわかる。

3) 弱塩基と強酸

この場合についても 2) と同様に考えられる。

たとえば、 $0.1\text{N} \cdot \text{NH}_4\text{OH}$ を $0.1\text{N} \cdot \text{HCl}$ で滴定する場合、当量点において生ずる NH_4Cl は加水分解を受け酸性を呈する。そのときの水素イオン濃度は $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.5 \times 10^{-6}$ となり $\text{pH} = 5.13$ となる。

3 実 験

理論的に滴定曲線を計算してきたが、実際に実験を実施する場合、アルカリ標準液中には、除去法を講じないかぎり、常に炭酸塩が含まれているから、 CO_2 の影響による誤差は無視できない。この除去法には、セーレンセン油状液を作るかまたは滴定中に酸を煮沸して常に CO_2 を追いだして滴定する方法もある。以下の実験については、アルカリ標準液は、この様な除去を講じないで、調整直後の液を使用した。

(1) 指示薬の変色域

各種指示薬の色というものは各人によって異なって感じるものである。また、フェノールフタレインを使用した中和実験の場合、われわれは、生徒に赤くなったときはほんとうは溶液の中性ではなく、実際はその少し前のときがほんとうの中性である。しかし無色であると酸性との区別がつかないから、少し赤くなったところを終点とします、とよくいう。この場合、指示薬の色と pH の関係を、ガラス電極 pH メーター、万能指示薬等を使って示しておく必要があると思う。そして生徒の感じた色をノートさせておく必要がある。つぎに筆者が調べた色について記しておく。

指示薬の色と pH の関係

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
リトマス				赤		紫				青紫		
フェノールフタレイン							無		うすい赤		赤	
メチルレッド			赤		うすい赤					黄		
ブロムチモールブルー			橙			黄		うすい緑		青		
チモールブルー	紫味赤				黄				緑			青
ブロムフェノールブルー		黄		うすい青紫					青紫			
フェノールレッド					うす黄			黄				赤黄
グレンオールレッド					うす黄			黄 橙				橙
アリザリンイエロー				うす黄				赤 紫				濃青紫
チモールフタレイン								無		うすい紫 青		濃味青
メチルオレンジ		赤		うすい 橙								赤味青

(2) HCl を NaOH で滴定

この場合、NaOH を HCl で滴定すると CO₂ の影響が大であるので、この実験においては、HCl に NaOH を滴下して実施した。

- 1) 1N・HCl 20ml に 1N・NaOH を滴下
- 2) 0.1N HCl 20ml に 0.1N・NaOH を滴下

pH 計は日立一堀場 D-5 ガラス電極 pH メーターを使用

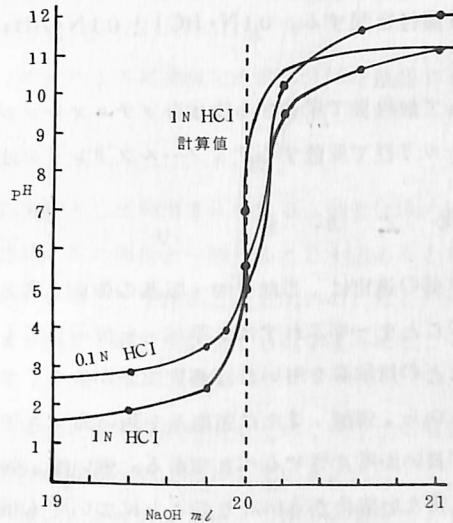
測定結果はつぎのとおりであった。

(HCl f = 1.006 NaOH f = 1.004

$\frac{1}{10}$ N は 10 倍希釈)

NaOH ml	0.0	5.0	10.0	15.0	17.0	18.0	19.0
1-NHCl (pH)	0.1	0.3	0.6	0.9	1.1	1.3	1.6
0.1-NHCl (pH)	1.1	1.3	1.6	1.9	2.2	2.4	2.7

19.6	19.9	20.0	20.2	20.6	21.0	22.0	23.0	25.0
2.1	2.7	5.0	10.3	11.7	12.1	12.5	12.6	12.9
3.1	3.9	5.6	9.6	10.7	11.2	11.6	11.7	11.9



(図-3) HCl の中和曲線 (実験値)

考 察

強酸と強塩基の滴定の場合、(HCl と NaOH) 中和の結果生ずる塩は加水分解を受けない。また受けてもごくわずかである。したがって中和点における液性は理論的には pH = 7 またはその付近である。

1-N・HCl を 1N・NaOH で滴定する場合、中和点付近、即ち当量点付近において pH 値は 4 ~ 10 の間に急変する。たとえば f = 0.999 から f = 1.001 になると pH 単位ではほぼ 8 単位変わり [H₃O⁺] は 1 千万分の 1 になってしまう。故に pH 4 ~ 10 の間に変色する指示薬、即ちメチルオレンジ、チモールフタレインなどその間に pH 幅がある指示薬が適当である。このときの適定誤差は無視されるほど小さいものである。しかし実験の結果でわかるとおり CO₂ を除去しないときは、pH = 5 ぐらいのときからカーブは一致せず、フェノールフタレインを指示薬としたときは、いくぶんの誤差がでる。

0.1N・HCl を 0.1N・NaOH で中和した場合、同様に pH は 4.5 ~ 9.5 で変色する指示薬、メチルオレンジ、フェノールフタレインなどと、その間に位する指示薬が適当である。この場合も実験が示すとおり、CO₂ の影響による誤差は無視できない。フェノールフタレインを使用するよりは、pH が 5 以下の指示薬メチルオレンジのようなものを用いて誤差を避けるようにする必要がある。

0.01 N 液と 0.01 N 液の場合も同様に pH 5.5 ~ 8.5 で変色する指示薬、即ちブロムチモールブルー、フェノールフタレイン、及びその間に位する指示薬が適当である。しかしこの場合 CO₂ の影響が、さらに大となるから、CO₂ の除去法を詳じて実験をしなければならない。

弱酸を強塩基によって中和する場合に生ずる塩は加水分解を受ける。このとき当量点まで滴定すればその pH はアルカリ性を呈し、7 以上になっている。即ち当量点まで滴定するには、そのアルカリ性の

ところまで滴定しなければならない。0.1NのNaOHと0.1Nの酢酸の場合は、その当量点は、 $\text{pH}=8.72$ のところである。もちろん、当量点の pH は酸の強弱によって異なってくる。大体において、この場合はアルカリ性側で変色する指示薬を使用する必要がある。フェノールフタレイン、チモールフタレイン等、弱アルカリ側で変色する指示薬を用いるとよい。酸性側で変色する指示薬を使用することは不可能である。

弱塩基と強酸の場合は、弱酸の滴定と同じように中和によって生ずる塩が加水分解を受ける。このとき塩は酸性を呈する。0.1N・HClと0.1N・ NH_4OH の中和のとき当量点における pH 値は5.13となる。

よって酸性側で変色する指示薬メチルオレンジ、メチルレッドのようなものを使用する必要がある。アルカリ性で変色するフェノールフタレインは不適當である。

4 あ と が き

指示薬の選定は、当然、酸・塩基の強弱を考えるべきである。また濃度と関連して判定されるべきで濃度のことを一切ふれずに、指示薬を提示しても意味がない。

またどの指示薬を用いれば適定誤差が少なくすむかを考えさせるべきである。標準液は選択が自由であるから、強酸、または強塩基を用いるべきであるが、これについても生徒に何故、強酸、強塩基を使えば良いか考えさせるべきである。強い酸、強い塩基であっても、希薄溶液になった場合、指示薬を利用し得ない場合が多い。このことについても指示薬自身の機能をよく知った上で判断させる必要があると同時に、希薄溶液における中和反応の pH 飛躍に注意をはらわせる必要がある。指示薬の色と pH との関係については、調整法、指示薬の純度等の違いにより、各種文庫の値と多少異なっているところもある。

文 献

- 1) 高橋惣蔵他： 科学の実験 Vol 20 No 1 (1969) 43~48
- 2) 高木誠司： 定量分析の実験と計算 II 188 共立出版 (1966)
- 3) 佐久間光一： 科学の実験 Vol 17 No 9 (1966) 20

長島弘三
富田 功： 基礎化学選書 2 分析化学 裳華房 (1969)

塩見賢吾他： メイアン大学の化学 I 広川書店 (1969)