慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	中和滴定と酸塩基指示薬の可視吸収スペクトル
Sub Title	Neutralization titration and visible absorption spectra of acid-base indicators
Author	小畠, りか(Obata, Rika) 向井, 知大(Mukai, Tomohiro) 大場, 茂(Oba, Shigeru)
Publisher	慶應義塾大学日吉紀要刊行委員会
Publication year	2011
Jtitle	慶應義塾大学日吉紀要. 自然科学 (The Hiyoshi review of the natural science). No.50 (2011. 9) ,p.77- 102
JaLC DOI	
Abstract	慶應義塾大学日吉キャンパスにおける文系学生を対象とした化学実験のテーマの一つとして, 中和滴定の実験は古くから存在していた。その内容を今回大幅に改定し, 酸塩基指示薬のpHによる色の変化と関連させて, 可視吸収スペクトルの測定も行うことにした。このテーマを準備する過程で, 指示薬の選択および滴定結果を検証した。また, pHに伴う指示薬の色変化と分子構造との関係についても考察した。
Notes	50号記念号 研究ノート
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20110930-0077

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

Hiyoshi Review of Natural Science
Keio University No. 50, 77–102（2011）

中和滴定と酸塩基指示薬の可視吸収スペクトル

小畠りか・向井知大・大場　茂

Neutralization Titration and Visible Absorption Spectra of Acid-base Indicators

Rika Obata, Tomohiro Mukai and Shigeru Ohba

概要

慶應義塾大学日吉キャンパスにおける文系学生を対象とした化学実験のテーマの一つとして，中和滴定の実験は古くから存在していた。その内容を今回大幅に改定し，酸塩基指示薬の pH による色の変化と関連させて，可視吸収スペクトルの測定も行うことにした。このテーマを準備する過程で，指示薬の選択および滴定結果を検証した。また，pH に伴う指示薬の色変化と分子構造との関係についても考察した。

1．はじめに

物質が色をもつのは，一部の例外を除きその物体が可視部の光を吸収するためである。その吸収する光の色と物体の色とは補色の関係になっているが，このことは直観的にはなかなか理解しにくい。色の本質を理解するためには，可視吸収スペクトルの測定方法およびその見方を学ぶことが，重要である。これまでに，学生実験の中で色素を扱うテーマはいくつかあった。ペーパークロマトグラフィーでは色素の混合液を試料に用いているし，アゾ染料の合成も行っている。しかし，特定の色素の吸収スペクトルを測定するだけでは，誰が測定してもほぼ同じ結果となり，おもしろみがない。そこで，酸塩基指示薬が pH によって色が変ることに着目し，中和滴定の実験と組み合わせることにした。

古くから行われていた中和滴定の実験は，水酸化ナトリウム水溶液の濃度を標準シュウ酸溶

慶應義塾大学自然科学研究教育センター（〒 223–8521　横浜市港北区日吉 4–1–1）：Research and Education Center for Natural Sciences, Keio University, Hiyoshi 4–1–1, Kohoku-ku, Yokohama 223–8521, Japan. [Received May 9, 2011]

液で滴定した後，与えられた塩酸溶液の濃度を測定するという内容であった。[1]身近なものに関連させるために，我々は2004年に内容を変更し，塩酸のかわりに食酢を10倍に希釈して滴定することにした。今回は根本的に実験内容を組み立て直すことにした。机上試薬 3 M NaOH の濃度を滴定によって検査することを実験の目的として加え，また pH を調整して色を変化させた酸塩基指示薬の可視吸収スペクトルを測定することにした。新鮮味をもたせるためには，実験グループ毎に異なるスペクトルになるように，できるだけ多種類の指示薬を用意することが望まれる。

2．酸塩基指示薬

2−1．滴定実験に対する適合条件

これまでは，標準シュウ酸溶液（あるいは希釈した食酢）の一定量を三角フラスコに入れ，ビュレットから薄い NaOH 溶液を滴下して，指示薬のフェノールフタレインが無色から淡いピンク色になったときを中和点と判断した。今回は，机上試薬 NaOH の希釈液を三角フラスコに入れ，それに標準シュウ酸溶液を滴下することにした。この滴定の実験において，中和点付近で色変化する指示薬の選択が重要となる。色の変化が鋭敏で，しかも滴定量から目的としている NaOH の濃度が正しく求まることが要求される。その他に，今回は pH による指示薬の色の変化と吸収スペクトルの関係も実験の材題としているので，色変化のバリエーションが豊富な方がよい。そこで，既に他の実験テーマで色素として使用していたもの（メチルオレンジ，メチルレッド，ブロモクレゾールパープル）に加えて，一般によく使われる酸塩基指示薬のうちのいくつか（ブロモチモールブルー，コンゴーレッド，ニュートラルレッド，フェノールレッド）についても予備実験を行って，適合性を確認することにした。フェノールフタレインは変色域の片側が無色であるため，スペクトルの測定には不向きであるが，比較のために中和滴定の予備実験には含めた。

2−2．構造と色の関係

酸塩基指示薬は pH（つまり H^+の濃度）によって，色が変化する。色が連続的に変化する pH の範囲は，それぞれの指示薬ごとにきまっており，これを変色域という（表 1 ）。例えば，メチルオレンジ（Methyl Orange，MO）の変色域は3.1〜4.4であり，これより酸性側では赤，中性側では黄色を呈する。[2]これは，図 1 (a) に示すような分子構造の変化が起こるためである。[3, 4]強い酸性溶液中では，アゾ基（–N=N–）に H^+が付加して，一方のベンゼン環が部分的にキノイド型構造（ ）となるため，より長波長の光を吸収する。メチルレッドとコンゴーレッドもアゾ化合物であり，pH による分子構造の変化はメチルオレンジの場合と同様である。

ブロモクレゾールパープル（BCP）とブロモチモールブルー（BTB）は，スルホンフタレイン類に属し，その一番単純な分子がフェノールレッド（PR）である。図 1 (g) にはスルホンフタレインに共通な二段階の解離の様子を示してある。2 つの *p*-ヒドロキシフェニル基から

表 1．酸塩基指示薬の変色域および水溶液中の第 1，第 2 酸解離定数

分類	指示薬	略号	変色域（pH）とその両側の色[2]	pK_{a1}	pK_{a2}
(a)	メチルオレンジ	MO	赤 3.1 ～ 4.4 黄	— *)	3.5 [5]
	コンゴーレッド	CR	青 3.0 ～ 5.0 赤	— *)	4.9 [6]
(b)	メチルレッド	MR	赤 4.2 ～ 6.2 黄	2.3 [7]	5.0 [5]
	ブロモクレゾールパープル	BCP	黄 5.2 ～ 6.8 青紫	−0.8 [8]	6.3 [5]
	ブロモチモールブルー	BTB	黄 6.0 ～ 7.6 青	— *)	7.2 [5]
	ニュートラルレッド	NR	赤 6.8 ～ 8.0 黄	7.4 [7]	
	フェノールレッド	PR	黄 6.8 ～ 8.4 赤	1.0 [9]	7.9 [5]
(c)	フェノールフタレイン	PP	無色 8.2 ～ 9.8 赤	— *)	9.8 [10]

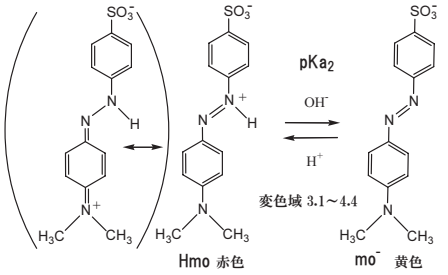
(a) 変色域が酸性側に偏より過ぎている，(b) 今回開発した実験テーマで使用する，(c) 変色域の片側が無色で吸収スペクトル測定に不向き。*)文献値不明。

2 つの H^+ が脱離した状態では，2 つのベンゼン環が両方ともキノイド型構造の性質を部分的にもつ。しかし，1 つの H^+ が脱離した状態では，キノイド型構造は片方のベンゼン環だけに限定される。このため分子は，より短波長の光を吸収するようになる。ニュートラルレッド（NR）は酸性溶液中で複素環の窒素原子に H^+ が付加することで，キノイド型構造が生じるため，より長波長の光を吸収する。フェノールフタレインは中性では無色である。これは図 1 (h) に示すように，3 つのベンゼン環がほとんど通常の共鳴構造をとっているためであり，吸収帯は紫外部にある。しかし，塩基性が強くなると，*p*-ヒドロキシフェニル基から H^+ がとれて，2 つのベンゼン環が両方ともキノイド型構造の性質を部分的にもつようになる。このため，より長波長（可視部）の光を吸収するようになるので，色が生じる。

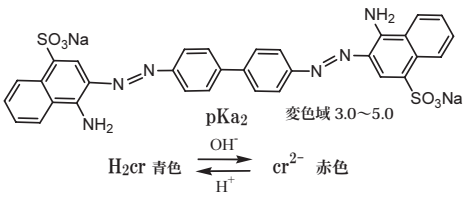
pH に伴う分子構造の変化は図 1 をみればわかるが，しかしこれは化合物全体を表しているわけではない。市販されている試薬としての化学式を，図 1 の説明文の中に示した。MO や CR はナトリウムイオンを含んでいるが，これはスルホナト SO_3^- と電荷がつりあっている。一方，NR は塩酸塩となっている。その他の指示薬（MR，BCP，BTB，PR，PP）の試薬は，解離する前の酸型の中性分子である。

2−3. 解離定数

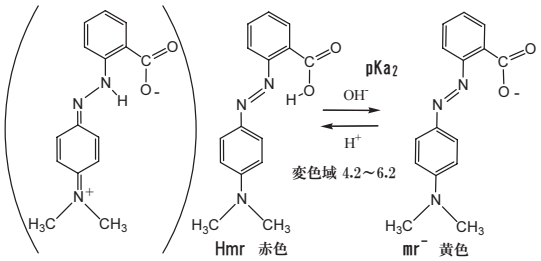
話を単純にするために，指示薬を一価の酸として HX と表し，その解離平衡定数を K*a* とすると，$HX \rightleftarrows H^+ + X^-$，$Ka = [H^+][X^-]/[HX]$ と書ける。よって，指示薬の酸型 HX とその塩基型 X^- との濃度比が 1 ： 1 になったときの pH が p*Ka* と一致することになる。ただし，p*Ka* は使用する溶媒によって大きく異なり，また温度によっても違ってくるため，ここでは室温（20℃付近）における水溶液を前提とする。また，イオン強度にも依存するため，平衡定数は濃度ではなくて活量を用いて計算すべきであるが，希釈液では活量は濃度に等しいとみなせる。[5]指示薬の p*Ka* は，主に酸型と塩基型との吸収スペクトルの違いをもとに測定する方法を用いて調べられているが，それを表 1 に示した。ただし，NR を除いて二段階の解離平衡があるため，


pKa2
OH⁻
H⁺
変色域 3.1～4.4
Hmo 赤色
mo⁻ 黄色

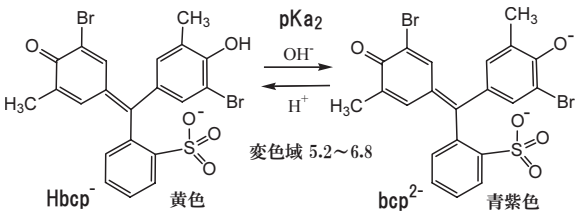
(a)


pKa2
変色域 3.0～5.0
OH⁻
H⁺
H2cr 青色
cr2− 赤色

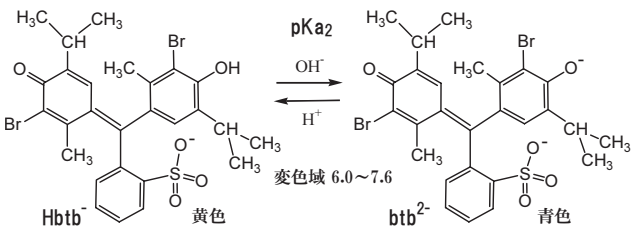
(b)


pKa2
OH⁻
H⁺
変色域 4.2～6.2
Hmr 赤色
mr⁻ 黄色

(c)

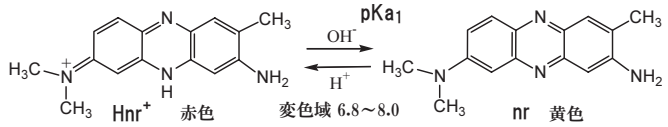

pKa2
OH⁻
H⁺
変色域 5.2～6.8
Hbcp⁻ 黄色
bcp2- 青紫色

(d)

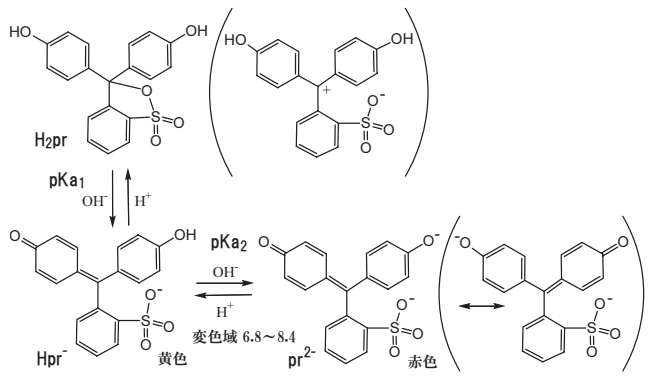

pKa2
OH⁻
H⁺
変色域 6.0～7.6
Hbtb⁻ 黄色
btb2- 青色

(e)

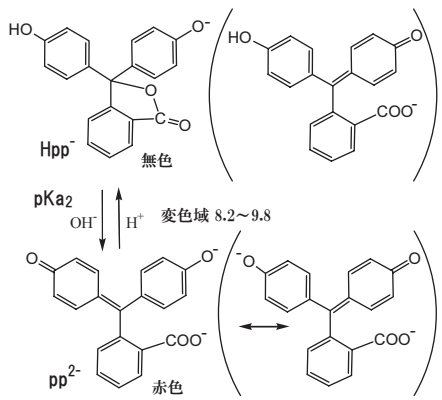
図１．（続く）



(f)



(g)



(h)

図１．酸塩基指示薬のpHによる構造の変化。その参考文献および市販されている試薬としての化学式は次の通りである。(a) メチルオレンジ[3,4], $(Na^+)(mo^-) = (Na^+)(C_{14}H_{14}N_3O_3S^-)$；(b) コンゴーレッド[6]，$(Na^+)_2(cr^{2-}) = (Na^+)_2(C_{32}H_{22}N_6O_6S_2^{2-})$；(c) メチルレッド[11]，$Hmr = C_{15}H_{15}N_3O_2$；(d) ブロモクレゾールパープル[8,12,13]，$H_2bcp = C_{21}H_{16}Br_2O_5S$；(e) ブロモチモールブルー[12,13]，$H_2btb = C_{27}H_{28}Br_2O_5S$；(f) ニュートラルレッド[14]，$(Hnr^+)(Cl^-) = (C_{15}H_{17}N_4^+)(Cl^-)$；(g) フェノールレッド[12,13]，$H_2pr = C_{19}H_{14}O_5S$；(h) フェノールフタレイン[10]，$H_2pp = C_{20}H_{14}O_4$。なお，図中においてフェノールレッドについては，二段階の解離をすべて示し，その他のものについては，変色域に対応する解離のみを示した。

表２．指示薬溶液（スペクトル測定用）のpHの測定値*

指示薬	MR	BCP	BTB	NR	PR
pH	5.0	5.1	4.4	5.0	4.0

*濃度はNRだけ（色がうすいので濃くするために）4×10^{-4} Mで，その他は10^{-5} M。

一段目および二段目の解離定数がKa_1とKa_2であり，pKa = – log Kaの関係にある。該当するpKaのデータがそれぞれ変色域のほぼ中間におさまることがわかる。

指示薬を蒸留水あるいは濃度の低いエタノール水溶液に溶かしたとき，指示薬自体の酸・塩基性のために，その希釈液が必ずしも中性であるとは限らない。実際に指示薬溶液を調製して，そのpHを測定したところ4.0〜5.1となった（表２）。二酸化炭素の溶解による弱酸性（5.6）よりもさらに酸性側に偏っていることがわかる。

３．実験条件の検討

3−1．標準シュウ酸溶液

これまでの中和滴定の実験では，約0.1 M NaOHを調製しておき，それをビュレットに入れ，標準シュウ酸溶液（濃度0.0541 M）の方を三角フラスコに入れ，また指示薬にはフェノールフタレインを使っていた。この標準シュウ酸溶液の濃度はこれまで0.0541 Mとしていたが，その特別な理由はないため，有効数字３桁を保ったまま，今回から0.0500 Mになるように調製することにした。

３－２．中和滴定曲線の計算

酸塩基中和反応の中和点付近のpH変化がどの程度かを調べるために，まず単純に一価の強塩基を一価の強酸で中和する場合を考えてみよう。[15] 二酸化炭素の溶解による影響を無視し，酸と塩基の解離を次のように仮定する。酸 $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$，塩基 $BOH \rightleftarrows B^+ + OH^-$。水のイオン積は，次のように表される。

$$K_w = [H^+][OH^-] \qquad (1)$$

塩基の初濃度をC_b（mol/l），体積をV_b（l）とし，加えた酸の濃度をC_a（mol/l），体積をV_a（l）とすると，滴定中の溶液全体の体積V（l）は，

$$V = V_a + V_b \qquad (2)$$

と表される。酸と塩基それぞれの物質量は，酸合計：$C_A = C_aV_a = [HA]\,V + [A^-]\,V$であるが，強酸なので完全に電離しているものとすると，

強酸合計：$C_A = C_aV_a = [A^-]\,V$　(3)

と近似できる。同様にして，

強塩基合計：$C_B = C_bV_b = [B^+]\,V$　(4)

より，$[A^-] = \dfrac{C_aV_a}{V}$　(3')

$[B^+] = \dfrac{C_bV_b}{V}$　(4')

と表される。溶液全体の電荷は 0 なので

$$[H^+] + [B^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (5)$$

(3')，(4') を (5) に代入すると，

$$[H^+] + \frac{C_bV_b}{V} = [OH^-] + \frac{C_aV_a}{V} = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{C_aV_a}{V} \quad (6)$$

となる。これを変形すると，$[H^+]$ について次のような二次方程式が得られる。

$$V[H^+]^2 + (C_bV_b - C_aV_a)[H^+] - VK_w = 0 \quad (7)$$

ここで，$[H^+] < 0$ の解は不適であることから，

$$[H^+] = \frac{C_aV_a - C_bV_b + \sqrt{(C_bV_b - C_aV_a)^2 + 4V^2K_w}}{2V} \quad (8)$$

と求まる。0.06 M の一価の強塩基5.0 ml を0.10 M の一価の強酸（0.05 M の二価の酸に対応する）で滴定する場合の酸滴下量とそれに伴う pH の変化の計算結果を図 2 に示す。中和点は酸滴下量 V_a = 3.0 ml のときで pH 7.0であり，その近傍で pH は10から 4 へと急激に変化し，等量を 0.1 ml 超えたときに pH が 2.9となることがわかる。

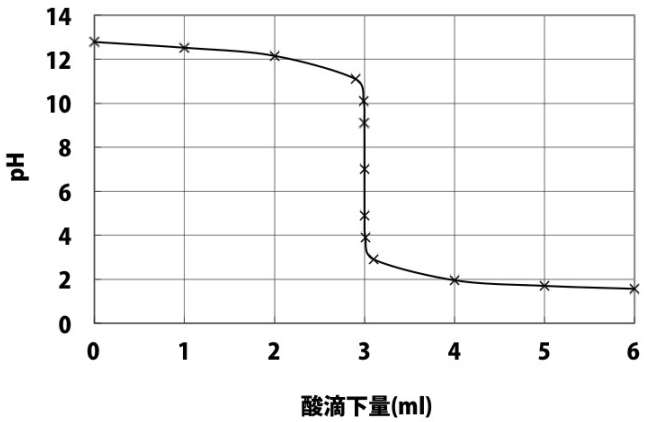
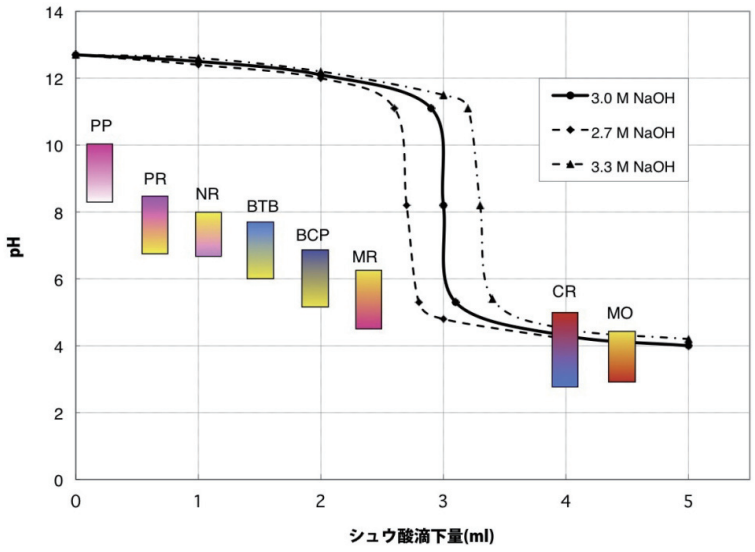
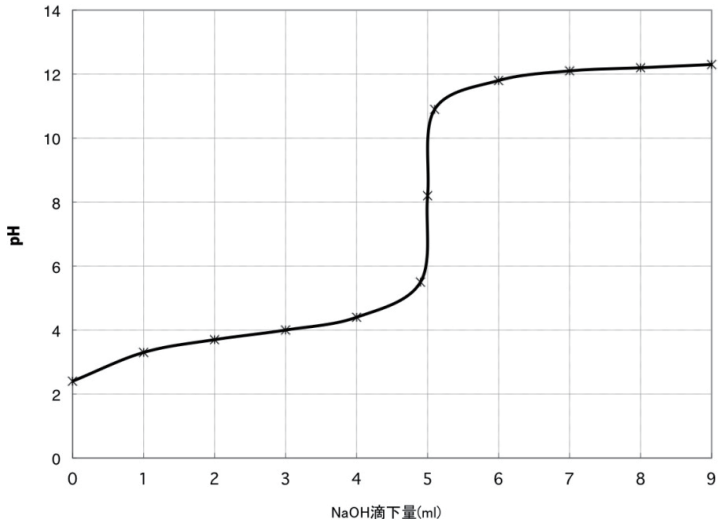


図 2．　0.06 M の一価の強塩基5.0 ml を0.10 M の一価の強酸で滴定する場合の滴定量と pH の計算値。



(a)



(b)

図３．（a）0.06 M NaOH 5 ml に0.05 M シュウ酸を加えた時の滴下量と pH の関係。机上試薬の NaOH 濃度（50倍希釈前）が2.7 M，3.0 M および3.3 M の場合を重ねて示してある。色の帯は指示薬の変色域の両側の色を示している。（b）0.05 M シュウ酸 3 ml に0.06 M NaOH を加えた時の滴下量と pH の関係。

二価の弱酸であるシュウ酸を用いて，一価の強塩基である NaOH を滴定する場合を次に考えてみよう。その結果は $[H^+]$ についての５次方程式となる（詳細は付録 1 を参照）。0.06 M NaOH 5.0 ml を0.05 M のシュウ酸溶液で滴定する場合の計算結果を図３（a）に示す。シュウ酸

が弱酸であるために（つまりシュウ酸ナトリウム水溶液が塩基性であるため），V_a = 3.0 ml の中和点における pH は8.3となり，等量の倍程度シュウ酸を加えても pH は 4 位までしか下がらない（後述するがこれは実験結果とよく対応する）。中和点近傍での pH の急激な変化は10から 6 の範囲であるため，変色域が酸性寄りの MO（変色域3.1〜4.4）や CR（3.0〜5.0）は，今回の実験の指示薬としては適切ではないといえる。以上のことから，酸塩基指示薬として MR, BCP，BTB，NR および PR の 5 種類を学生実験に用いる事にした。

図 3 (a) は NaOH（0.06 M，5 ml）に0.05 M シュウ酸を滴下した場合の滴定曲線であった。では，逆にシュウ酸（0.05 M，3 ml）に対して0.06 M NaOH を滴下した場合に，指示薬の適合性はどう違ってくるであろうか。付録 1 の 5 次方程式はそのまま使えるので，これで計算した滴定曲線を図 3 (b) に示す。中和点における pH の変化は図 3 (a) のときと同様に 6 〜10程度である。つまり，強塩基（NaOH）と弱酸（シュウ酸）の組み合わせの滴定では，どちらをビュレットに入れようが，適合する指示薬はほぼ共通であり，その条件は「変色域が 6 〜 9 」のものといえる。いずれにしても，MO や CR は適さず，MR は境界に近いので注意を要する。

3−3. 指示薬溶液の調製

中和滴定の際に指示薬は試料溶液に対して 1，2 滴しか加えないので，かなり希釈されることになる。よって色の変化を感知するには，ある程度濃い方が好ましい。10^{-3} M の濃度になるように指示薬溶液を調製して予備実験してみたところ，中和点の判別は可能ではあったが，さらに色が濃い方が判定しやすくなることがわかった。そこで，滴定用指示薬の濃度は10^{-2} M とすることにした。NR については，元々色が薄いので，市販の 1 %（65% EtOH）溶液をそのまま用いることにした。これはモル濃度に換算すると 4×10^{-2} M である。MR と BTB は水への溶解度が低いため，50% EtOH 溶液とし，BCP と PR は EtOH 溶液として，それぞれ10^{-2} M とすることにした。

上記の指示薬溶液をそのまま，可視吸収スペクトルの測定には使えない。なぜなら，濃い色の溶液は，吸光度が飽和してしまうからである。逆に水で希釈しすぎると，色がわかりにくくなる。そこで，目で見て色がわかり，かつ測定限界を超えない濃度の溶液を学生実験用に調製しておくことにした。予備実験の結果，10^{-4} M の濃度では吸光度が2.0以上となり飽和してしまうが，10^{-5} M では分光器の検出可能範囲に収まることがわかった。以上のことから，スペクトル測定用の指示薬濃度は 1×10^{-5} M とすることにした。ただし，NR は色が薄すぎるため 4×10^{-4} M とすることにした。

3−4. 溶液の pH の調整の計算

中和滴定の際の中和点の見極めと関連して，使用する指示薬の変色域前後の変化の見本（色見本）をつくり，そのスペクトルも測定することを実験操作に盛り込むことにした。しかし，そのためには，pH の調整をどう行えばよいか，ある程度予想を立てておく必要がある。

駒込ピペット（ 1 ml）を使って，1 ml が何滴になるか数えたところ，20滴であったとすると，

1 滴は約1/20 ml であることがわかる（あくまでも大まかに推定するための参考値である）。通常，水には空気中の CO_2が溶けているため，中性（pH= 7 ）ではなく，pH=5.6程度の弱酸性になっている。水溶液 3 ml を試験管に入れ，それに10^{-3} M 塩酸 HCl を n 滴加えるとすると，水素イオン濃度は，（3 ml に対して追加した液の体積はほぼ無視できるので），$[H^+] = 10^{-3} \times n\ (1/20) / 3 + 10^{-5.6}$。n= 1 のとき，$[H^+] = 1.918 \times 10^{-5}$ (mol/l)。$pH = -\log [H^+] = 5 - \log 1.918 = 4.72$。このようにして計算した pH の値を表 3 に示した。塩酸を 1 滴ずつ加えたときの，pH の変化は穏やかであることがわかる。

ただし，以上の計算は厳密には正しくない。なぜならば，$[H^+] = a$, $[OH^-] = 0$ という過渡的な状態を仮定しているわけで，平衡状態では次式が成り立っているはずである。$[H^+]\ [OH^-] = 10^{-14}$ (mol/l)^2。よって，過渡的な状態から平衡状態へ移行するのに，H_2O が x（mol/l）だけ解離したとすると，平衡後では，$[H^+] = a + x$, $[OH^-] = x$ となり，

$$(a + x)\ x = 10^{-14} \tag{9}$$

となる。

（イ）a が10^{-5}以上のときには x は10^{-9}以下なので，

$$a + x \fallingdotseq a \tag{10}$$

という近似がなりたつ。つまり，先に示した計算値で問題ないことがわかる。

（ロ）a が10^{-6}以下のときは，x は10^{-8}以上となるので，（10）式の近似は使えなくなる。つまり，(9) 式をきちんと解かなくてはならない。二次方程式の解の公式より，

$$x = \frac{-a \pm \sqrt{a^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2}$$

ここで，$x < 0$ の解は不適であることから，平衡後の水素イオン濃度は，

$$[H^+] = a + x = \frac{\sqrt{a^2 + 4 \times 10^{-14}} + a}{2} \tag{11}$$

なお，水の解離平衡における $[H^+]$ と $[OH^-]$ の役割は対称的なので，塩基性の溶液については（11）式を用いて，平衡後の水酸化物イオン濃度を計算することができる。

今度は水酸化ナトリウム NaOH を 1 滴ずつ加えたときの pH の推定値を計算してみよう。pH 5.6の水溶液 3 ml に10^{-3} M NaOH を n 滴加えると，$[OH^-] = 10^{-3} \times n\ (1/20) / 3 - 10^{-5.6}$。n= 1 のとき，$[OH^-] = 1.415 \times 10^{-5}$ (mol/l)。pOH = 4.85，pH=14 – pOH = 9.15。つまり，たった 1 滴で pH が5.6から9.2へと一気に跳ね上がることがわかる。スペクトル測定用指示薬溶液の pH は 4 〜 5 であるので（表 2），初めの水溶液が pH= 4 または 5 の場合についても NaOH 追加後の pH を計算して表 3 に示した。指示薬の変色域に対応させるためには，溶液の pH を 6 〜 9 付近にする必要があり，その pH の調整をどう行えばよいかを考える際に，表 3 は役立つはずである。

表３．酸性度の異なる水溶液３mlにHClまたはNaOHを滴下したときのpHの推定値

原液（３ml）	追加液	１滴	２滴	３滴	４滴
pH 5.6	10^{-3} M HCl	4.7	4.5	4.3	4.2
	10^{-3} M NaOH	9.2	9.5	9.7	9.8
	10^{-2} M NaOH	10.2	10.5	10.7	10.8
pH 5.0	10^{-3} M NaOH	8.8	9.4	9.6	9.8
	10^{-2} M NaOH	10.2	10.5	10.7	10.8
pH 4.0	10^{-3} M NaOH	4.1	4.2	4.3	4.5
	10^{-2} M NaOH	9.8	10.4	10.6	10.8

3–5. 指示薬のpHによる色変化と可視吸収スペクトル

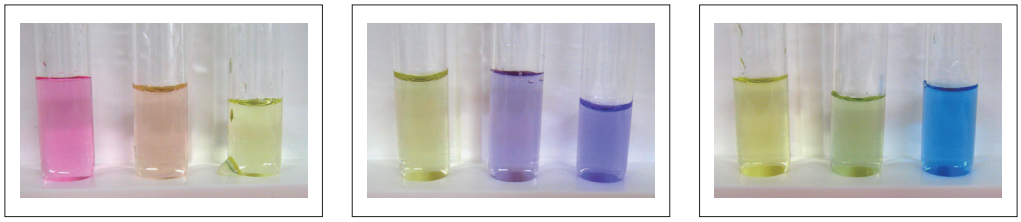
各指示薬について，その変色域の酸性側，塩基性側，そして中間領域の色見本を作成した（図４）。そのために，スペクトル測定用の薄い指示薬溶液を３本の試験管に３mlずつ入れ，10^{-2}M NaOH，10^{-3} M NaOH，あるいは10^{-3} M HClを適宜加え，色を確認しながらpHの調整を行った。図４の説明文中にそれぞれのpHも示した。なお，pHの測定には，HORIBA twin pHメータB-211を用いた。これらのサンプルの可視吸収スペクトルを図５に示す。分光計はALS社製SEC2000-UV/VIS（光源は重水素・タングステン・ハロゲンランプ）を用い，試料溶液は幅10 mmのガラスセルに入れて350〜700 nmの範囲の吸光度を測定した。

図５を見ると，変色域の酸性側（a）と塩基性側（c）とで基本的に吸収極大波長が異なる２つの吸収帯が存在し，中間領域の（b）はその２つのピークを両方もつ様子がうかがえる。つまり，図１に示すような平衡関係にある２つの化学種が，それぞれ違う波長の光を吸収するため，溶液中のそれらの濃度比がスペクトルに反映している。図５（２）のBCPにおいて，酸性側（a）のスペクトルが２つのピークをもっているが，溶液をもっと酸性にしてやると長波長側のピークが完全に消えることがわかっている。

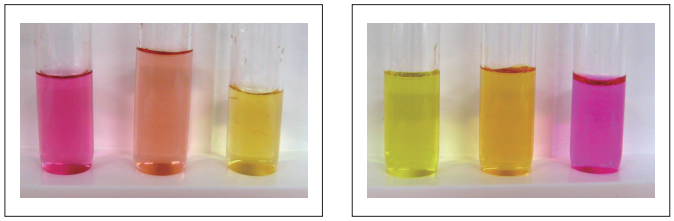
吸収極大が最も長波長側に現れているのは青色の塩基性側BTB溶液であった（λ max = 621 nm）。これは赤色の光を吸収し，溶液の色はその補色となっているからである（表４）。次いで紫色の塩基性BCP溶液のλ maxは590 nmであり，黄色の可視光を吸収している。ピンク色を示した酸性MR，酸性NRおよび塩基性PRの吸収極大はそれぞれ527，529および558 nmで，緑の可視光を主に吸収している。黄色の溶液は434〜450 nmの範囲に吸収極大をもつが，いずれも吸光度は比較的小さいことがわかる。

3–6. ミニ分光器の機種依存性

ALS社製のミニ分光器SEC2000には，UV/VISとVIS/NIRの二種類の型がある。しかも，同じVIS/NIRでも，最近（2010年）になって仕様が変更された。以前のものをVIS/NIR（1），仕様変更後のものをVIS/NIR（2）と呼ぶことにする。これらの標準での測定範囲は，VIS/NIR（1）



（1）MR　　（2）BCP　　（3）BTB

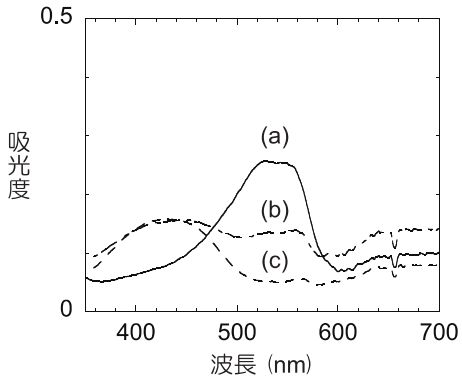


（4）NR　　（5）PR

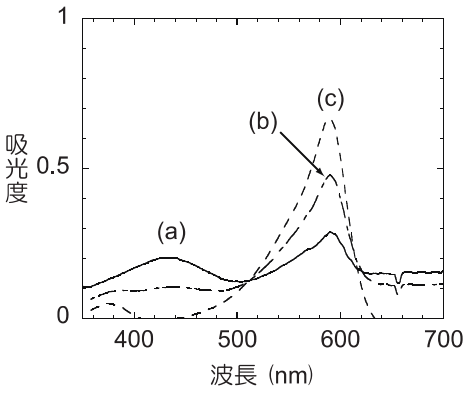
図４．５種の指示薬のpHによる色変化。それぞれの写真において，左（a）は変色域の酸性側，中央（b）は中間領域，右（c）は塩基性側のときの色である。各指示薬について，溶液の濃度とpHおよび色は次の通り。（1）MR，10^{-5} M（0.05% EtOH aq.），（a）4.7，ピンク，（b）5.8，薄いピンク，（c）6.7，淡黄色（原液）；（2）BCP，10^{-5} M（0.1% EtOH aq.），（a）6.0，淡黄色，（b）6.3，薄紫（原液），（c）9.6，紫；（3）BTB，10^{-5} M（0.05% EtOH aq.），（a）6.2，淡黄色，（b）6.7，薄い黄緑（原液），（c）9.7，青；（4）NR，4×10^{-4} M（0.65% EtOH aq.），（a）5.0，ピンク（原液），（b）7.1，オレンジ，（c）10.2，黄；（5）PR，10^{-5} M（0.1% EtOH aq.），（a）6.3，黄（原液），（b）6.7，オレンジ，（c）9.3，濃ピンク。

表４．可視光の波長と色および補色の関係

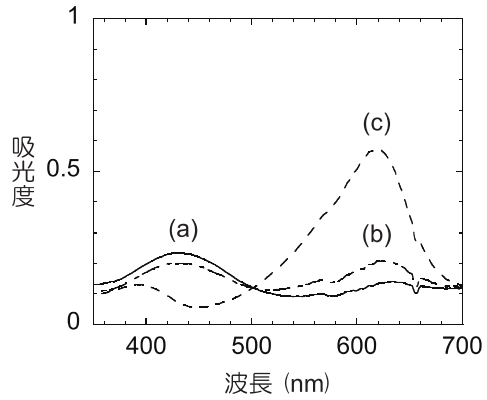
可視光		補色
色	波長（nm）	
紫	380〜435	黄緑
青	435〜480	黄
緑青	480〜490	橙
青緑	490〜500	赤
緑	500〜560	紫赤
黄緑	560〜580	紫
黄	580〜595	青
橙	595〜605	緑青
赤	605〜750	青緑
赤紫	750〜780	緑



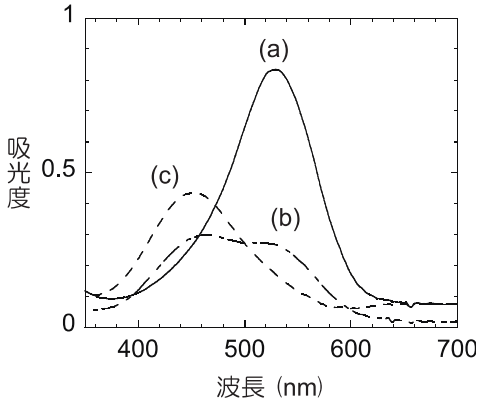
（1） MR*



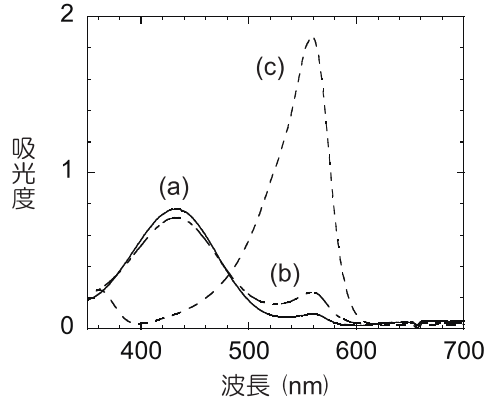
（2） BCP



（3） BTB



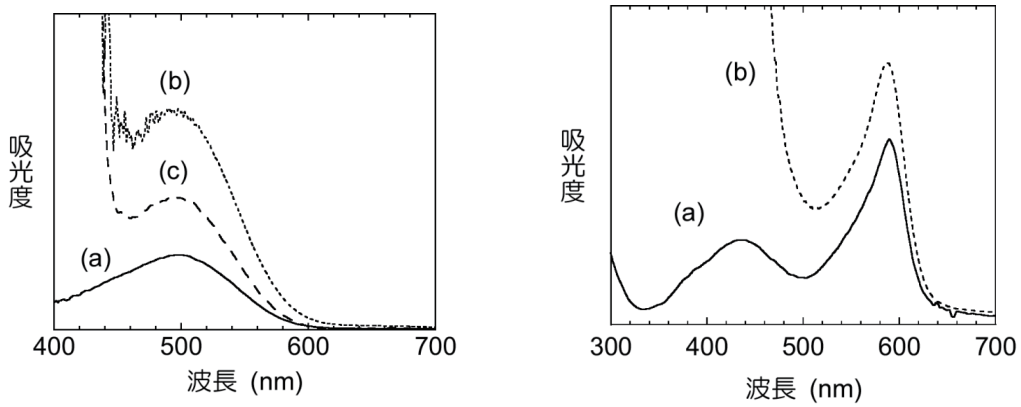
（4） NR*



（5） PR

図5．酸塩基指示薬の吸収スペクトル。それぞれの図中において，実線（a）は変色域の酸性側，一点鎖線（b）は中間領域，点線（c）は塩基性側のときのスペクトルである。図4のサンプルを用いてそれぞれ測定を行った。各指示薬について，吸収極大波長は次の通り。（1）MR，（a）527 nm，（b）と（c）434 nm；（2）BCP，（a）437，590 nm，（b）　と（c）590 nm;（3）BTB，（a）431 nm，（b）431, 621 nm，（c）621 nm;（4）NR，（a）529 nm，（b）462，518 nm，（c）450 nm;（5）PR，（a）433 nm，（b）433, 558 nm，（c）558 nm. 測定にはSEC-2000 UV/VISを使用した。

*MRとNRの吸収スペクトルは全体的に似ている。ただし，酸性側（a）の吸収ピークの形に注目すると，MRではダブルピークのようになっているが，NRでは単一のピークになっているという特徴の違いがある。



（1） CR　　（2） BCP

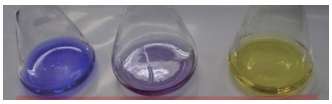
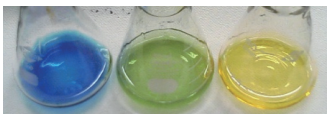
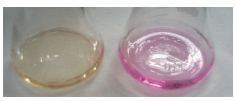
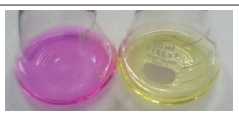
図 6．ミニ分光器の仕様の違いによる測定結果への影響。(1) CR（pH 6.2）の吸収スペクトルで，実線（a）はSEC-2000 VIS/NIR（1），点線（b）はVIS/NIR（2）を使用し，破線（c）はVIS/NIR（2）について光源部分だけ重水素･タングステン･ハロゲンランプに交換した場合。(2) BCP（pH 4.8）の吸収スペクトルで，実線（a）はUV/VIS，点線（b）はVIS/NIR（2）を使用した場合。縦軸は任意単位。

と（2）でそれぞれ450〜950 nm，500〜1000 nm となっており，可視部の短波長側の測定に不安があった（光源はタングステン・ハロゲンランプで共通)。そこで実際に VIS/NIR（1）および VIS/NIR（2）を用いて色素の吸収スペクトルを測定してみることにした。pH 6.2の CR 水溶液は500 nm 付近に吸収極大を示すが，これは両方の機種で観測できた（図 6 (1）の曲線（a)，(b))。しかし，VIS/NIR（2）では400〜500 nm のデータは使いものにならないことがわかる。光源部分を重水素・タングステン・ハロゲンランプに交換してみたところ，短波長成分の光量が増した効果でノイズは減ったが，450 nm 以下の部分は検出できていない（図 6 (1）の曲線(c))。よってこれは，分光器の性能による制約であることがはっきりした。このことは，pH 4.8の BCP 水溶液についても吸収スペクトルを測定して確認した。UV/VIS を使用すると，図 6 (2）の曲線（a）に示すように，440と590 nm の 2 つのピークが検出できる。しかし，VIS/NIR（2）を用いると，500 nm 以下の吸収帯は測定できていない。VIS/NIR（1）でも使えないことはないが，短波長領域における光量が比較的少ないためノイズが出やすい。以上のことから，学生実験には UV/VIS のタイプを使用することにした。

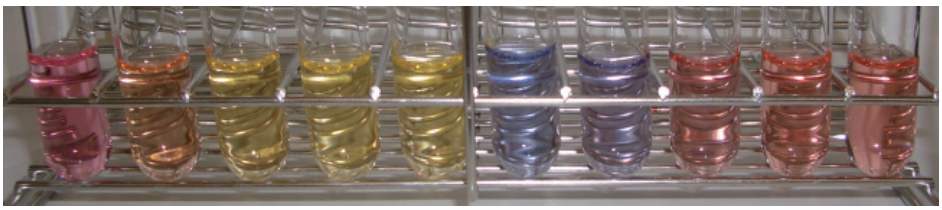
3−7. 滴定における指示薬選択の確認

0.06 M NaOH 5 ml を，0.0500 M 標準シュウ酸溶液で滴定した。選択した 5 種類の指示薬をそれぞれ用いた場合の滴定の結果を表 5 に示す。左端のフラスコが滴定前の色，その右側のフラスコは滴定直後の色である。BCP と BTB については中和点を超えて過剰にシュウ酸を加えたときの色も，一番右端のフラスコで示している。滴定は 2 〜 3 回行い，平均値を求めた。い

表５．MR，BCP，BTB，NRおよびPRを指示薬として用いた中和滴定の結果

指示薬の滴定前 pH と色	滴定後 pH と色，および中和滴定量*	過剰滴下 pH と色，および滴下量	左から順に，滴定前−滴定後（−過剰滴下）
MR pH 12.3， 黄色	pH 4.9，ピンク 2.94，2.95，3.05 ml， 平均3.00 ml	—	
BCP pH 12.8， 青紫色	pH 5.7，薄紫色 2.96，2.96 ml， 平均2.96 ml	pH 4.9，黄色 2.98 ml**	
BTB 深青色	pH 5.5，緑色 2.94，3.01 ml， 平均2.98 ml	pH 4.9，黄色 3.13 ml	
NR 黄色	pH 5.2，ピンク 2.86，3.14 ml， 平均3.00 ml	—	
PR 濃ピンク	pH 5.7，黄色 2.87，3.05 ml， 平均2.96 ml	—	

*滴定量の測定は２～３回行った。**中和点をわずかに越えたケース。



（1）　MO　　（2）　CR

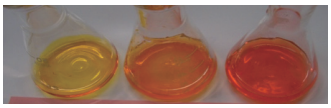
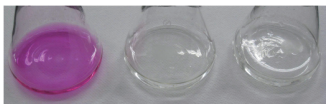
図７．メチルオレンジ（MO）と，コンゴーレッド（CR）のpHに伴う色の変化。左から順番に，(1) MO，pH=2.7，3.6，4.9，5.6，6.7（原液）；(2) CR，pH=2.8，3.8，4.9，5.4，6.3（原液）。

ずれの指示薬についても，計算値（3.00 ml）に近い滴定量が得られた。ただし，NR は少々色が薄めである。また BCP は紫色が濁った様な色に変化したときが中和点であり，黄色まで変化させると等量を超えるため，中和点の見極めはやや難しい。

変色域が不適切なため今回の学生実験には使わないことにした指示薬，MO と CR についての pH に伴う色変化を図７に示す。いずれも10^{-5} M の濃度の水溶液３ml に，希塩酸を滴下して pH を調整した。どちらも，pH３～５付近で色が変化している。

また，MO，CR およびフェノールフタレイン（PP）を用いて，同じ条件で滴定した結果を表６に示す。MO でも CR についても，色の変化が感知できたのは，中和点（3.0 ml）をあき

表６．MO，CRおよびPPを酸塩基指示薬として用いた中和滴定の結果

指示薬の滴定前 pH と色	滴定後 pH と色，および滴定量*	過剰滴下 pH と色，および滴下量	左から順に，滴定前–滴定後–過剰滴下
MO 黄色	pH 4.2，オレンジ，3.72 ml	pH 3.7，赤橙色，4.72 ml	
CR 赤橙色	pH 5.3，暗褐色，3.16 ml	pH 3.7，暗褐色，4.20 ml	
PP pH 12.4，ピンク	pH 7.0，極薄ピンク，2.71 ml	pH 6.1，無色，3.22 ml	

*滴定量の測定は１回のみ行った。

らかに超えてからであった。特にMOの色変化は，黄色からオレンジという同系色であるため，色変化の判定が難しい。CRはpH３で青色であるが，pH５程度では濁った暗褐色であり，やはり色変化はわかりにくい。中和滴定後の溶液に，さらにシュウ酸を１ml加えても，MOでもCRでもpHは3.7でとどまった。これは計算で求めた滴定曲線（図３）とよく対応している。つまり，これら２種類の指示薬は，今回の中和滴定の条件にはやはり適さないことが確認された。

PPの変色域はpH 8.2〜9.8で，酸性から塩基性への変化では無色の溶液がピンクに色づくために中和点を判定しやすいが，今回の実験のように塩基性から酸性への変化の場合には薄ピンクから無色になる点を判別する事になる。実際にPPを指示薬として中和滴定を試したところ，薄いピンクと無色のpHは7.0と6.1と１近く差があったが，色の判別は難しく正確には滴定できないことがわかった。

４．考察

4−1．色変化の質的違い

色を，それを見たときに目で受けるR（赤）G（緑）B（青）の刺激の強さの比率にもとづいて座標表示することが可能であり，その１つの方法が色度図（図８）である。[16] これは横軸に赤の刺激の割合を，縦軸には緑の刺激の割合を示しており，したがって原点近くの座標は青の刺激が多いことを意味する。色素溶液により吸収された光の色と，その溶液の色とは補色の関係にあるため，溶液の色を直接反映しているわけではないが，各色素の吸収帯の光の色に対応する位置を図８の中に示した。今回の学生実験で使用することにした５種類の指示薬について，いずれも変色域の片側において吸収極大波長は431〜450 nmとなっており，図８中の点Aに位置する（溶液は黄色）。変色域の反対側の吸収帯は広く分布しており，色のバリエーショ

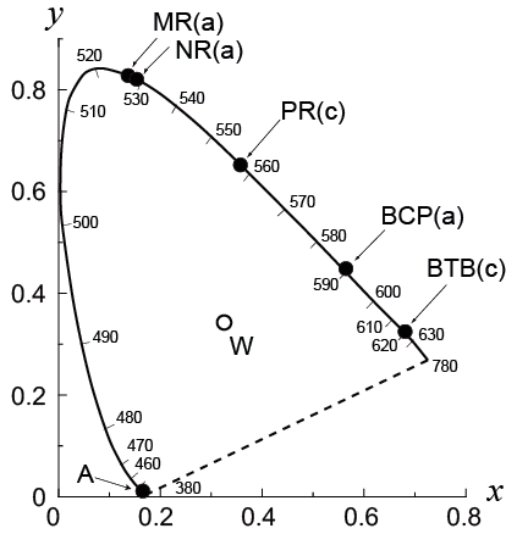


図８．色度図における吸収帯の位置関係。標準観測者が受ける赤，緑，青の刺激の強さをそれぞれX，Y，Zとしたとき，x = X/(X + Y + Z)，y = Y/(X + Y + Z)として直交座標で色が表示できる。図中の曲線は単色光の刺激を表す単色光軌跡であり，波長（nm単位）が示してある。その始点と終点を結ぶ直線が純紫軌跡と呼ばれ，すべての色はこれらの軌跡の内側の点として表示される。[16] Wは白色点（x=y=1/3）である。各指示薬が黄色を呈するBTB(a)，PR(a)，MR(c)，BCP(a)およびNR(c)の吸収極大は431〜450 nmであり、点Aのところに重なっている。

ンに富んでいる様子がわかる（溶液の色はピンク，青，紫）。MR と NR は全体的に色が近いといえる。中和点における色変化が質的にわかりやすい条件は，白色点（図８中の W）をまたいで，ある色からその補色へと変ることである。この点で，PR の色変化が質的に一番わかりやすいといえる。指示薬の色変化についての定量的な評価法が，色度図の他にも工夫されている。[17]

4−2. 指示薬の分子構造

指示薬の pH に伴う分子構造の変化は，図１のようになっていると推定されるが，詳しい構造情報を得るには X 線結晶構造解析例を調べるのがよい。そこで，ケンブリッジ構造データベース（CSD）[18] を用いて，検索してみることにした。まず，スルホンフタレイン類の構造についてであるが，閉環した構造が１例（ブロムフェノールブルー）[19]，開環した構造が２例あった（フェノールレッド[20]，チモールブルー水和物[21]）。つまり，図１(g) の H_2pr についての可能な２つの構造が，異なる誘導体の結晶中でどちらも存在しているわけである。開環してツビッターイオンとなっている構造では，中央のプラス電荷を帯びた炭素原子と，負電荷をもつスルホナトの１つの酸素原子が2.8〜2.9 Å と比較的近い距離にあり，静電的な相互作用が働いていると推定される。また，２つの *p*-ヒドロキシフェニル基にはキノイド型の変形が同程度みられる。よって，プラスの電荷が中央の炭素原子にだけ局在しているわけではないことがわ

かる。フェノールレッドが結晶中で部分的なキノイド型構造をもつことは，その粉末が赤い鮮やかな色（結晶も赤色）を呈していることとよく対応している。それに対して類似の化学構造をもつフェノールフタレインおよびそのジニトロ誘導体は，結晶中でいずれも閉環したラクトン形であり，カルボキシル基の酸性度が弱いことを反映している。[22)]

メチルオレンジは通常 Na 塩であるが，この結晶構造解析がなされている。水溶液から得られた結晶中では，Na^+イオンは水分子によって取り囲まれており，スルホナトは Na に結合していない。しかし，メタノール溶液から得られた結晶では，スルホナトの 3 つの酸素原子が複数の Na 原子に架橋しポリマー構造を形成している。[23)]また，グアニジン［$C(NH_2)_3$］塩水溶液に塩酸を加えると析出する，中性のメチルオレンジ Hmo の結晶も解析されているが，図 1 (a) に示してあるようなツビッターイオンとなっている。[24)] つまり，強酸下において，スルホナト SO_3^-よりもアゾ基 N=N にプロトンが優先的に付加することがわかる。メチルレッドの方は，アゾ基に隣接した位置にカルボキシル基があり，そこにプロトンが付加すると分子内水素結合が形成できるが，N=N–H…O あるいは N=N…H–O の 2 通りの可能性がある。メチルレッド単独の結晶中では，中性分子 Hmr（図 1 (c)）が N=N…H–O 型の水素結合となっているが，ジヒドロキシ安息香酸との共結晶中ではツビッターイオンとなっていて，N=N–H…O 型の水素結合となっている。[11)]いずれの構造においても，ジメチルアミノ基が結合した方のベンゼン環はややキノイド型に歪んでおり，水素結合を保ったままでプロトンが他方の N（または O）原子へ移動した状態の混在が考えられる。+ 1 価の状態のメチルレッド H_2mr^+では，カルボキシル基にプロトンが付加して COOH となっているが，プロトンが付加していない側の酸素原子を用いて，N=N–H…O 分子内水素結合が形成されている。[25)]

コンゴーレッドは分子中にアゾ基 N=N を 2 つもち，それらの両側のπ共役系がそれぞれトランス位でほぼ同一平面内にあることは容易に想像できるが，それでも可能な配座が 2 通りある。そこで構造データを検索したところ，Ca 塩についての報告例があり，その結晶中での配座は図 1 (b) のようになっていた。[26)] この配座は，アゾ基の 1 つの窒素原子とその隣接するオルト位のアミノ基により分子内 N–H…N 水素結合が無理なく形成されるため，より安定であると考えられる。

5．学生実験への対応

5－1．実験操作

実験条件を検討した結果，以下のような内容にすることにした。

（1）酸塩基指示薬の色変化

指示薬（スペクトル測定用希釈液）を 3 ml ずつ 3 本の試験管に分け取る（これを A，B，C とする）。表 2，3 を参考にして，A と C の試験管にそれぞれ必要に応じて適切な濃度および量の HCl（あるいは NaOH）を加えて撹拌し，A は変色域の酸性側，C は変色域の塩基性側になるようにする。B は変色域の中間になるように pH を調整し，先の 2 本とできるだけ違う色

にする（ただし，指示薬液は原液のまま，色見本の中の 1 つとして使用できる場合もある）。試験管立てに左から順番に A，B，C の試験管を並べ，デジタルカメラで溶液の色を撮影する。ガラスセルに液 A，B，C をそれぞれ入れ，分光器で可視吸収スペクトルを順に測定する。pH に伴う色の変化が，吸収スペクトル（特に吸収極大波長）にどのように現れているかを調べる。

（2）NaOH 共通溶液の濃度測定

0.0500 M 標準シュウ酸溶液 $(COOH)_2$を25 ml ビュレットに入れる。共通溶液として調製ずみの NaOH（約0.06 M）を，3 つの三角フラスコにホールピペットで正確に 5 ml ずつ入れ，先に選択した指示薬（滴びん中の濃い液）を，1 ～ 2 滴加える。ビュレット内のシュウ酸溶液の液面の目盛を読み記録しておく。三角フラスコ内の液を静かに振り混ぜながら，シュウ酸溶液を滴下する。溶液全体の色が変化したときを中和点とする。直ちにビュレットの目盛を読み，使用したシュウ酸溶液の体積を求める。以上の操作を 3 回繰り返して行う（滴定量が0.5 ml 以上異なるときは滴定を再度行い，信頼できるデータを 3 つ集める）。その平均値を $(COOH)_2$溶液の体積とし，NaOH 共通溶液の濃度を求める。

（3）NaOH 机上試薬の濃度測定

各実験台に置いてある NaOH 机上試薬（約 3 M）を，乾いた試験管に入れ，1 ml ホールピペットで測りとり，50 ml メスフラスコに入れて50倍に希釈する。これで濃度 は約0.06 M となる。3 つの三角フラスコに，この希釈した NaOH 溶液をホールピペットで正確に 5 ml ずつ入れ，また選択した指示薬（濃い液）を 1 ～ 2 滴加える。先と同様に，シュウ酸標準溶液を用いて滴定を 3 回行い，その平均値から NaOH 希釈溶液の濃度を求める。そして，最終的に机上試薬の濃度を求める。

5－2. 実験準備上の注意

指示薬は有毒なものが多いので，希釈する際に肌に触れないように注意する。pH 調整用の試薬として，10^{-2} M NaOH，10^{-3} M NaOH および10^{-3} M HCl の 3 種類を用意する。指示薬を入れるガラス製の滴びんは，たとえばアルカリ性の洗浄剤を使った場合，よくゆすいでもその影響が色に敏感に現れてしまうので注意する。これは，特に今回の実験で採用することにした 5 種類の指示薬は，中性付近で色変化を起すものが多く，微量の酸あるいは塩基の混入で影響を受けるからである。

5－3. 実験指導上の注意

指示薬の色見本を作成する際に，表 2 に載せた指示薬溶液の pH の値をうのみにせずに，びんに入っている実際の溶液の色から，変色域の酸性側か塩基性側か，あるいは中間領域なのかをまず判断する必要がある。また，表 3 の pH はあくまでも単純な推定値であり，実際は水溶液に HCl や NaOH を加えても，緩衝作用等によって pH の変化は推定したものよりも少なくなる（色見本の作成方法の詳細については付録 2 を参照）。

ビュレットにシュウ酸標準溶液を入れるとき，受け器を下におき，またコックが閉じている

ことを確認させる（コックはいくらでも回ることを知らない学生もいる）。また，その際に目の高さより下で作業し，またこぼしやすいので，保護メガネを必ずつけさせる。ビュレットは溶液を入れてからコックを全開にして，空気を抜く。滴定終了時に，液面がビュレットの目盛のないところまできてしまうことのないように，滴定前にビュレット内の液量を確認し，足りなくなりそうな場合には前もって追加するように指示する。

ピペッターにピペットを差し込むときに，無理な力をかけてガラスでけがをしないように注意する。ピペットは直接びんに突っ込んではいけない。また，ピペットが濡れているときは，共洗いが必要となる。メスフラスコで溶液を希釈する際は，よく振り混ぜて均一な濃度にすることが重要である。

謝辞

ここで報告した中和滴定実験の改良は，文部科学省「大学教育推進プログラム（平成22年度採択）科学的思考力を育む文系学生の実験の開発」からの助成金を用いて行われました。

付録１．二価の酸による一価の塩基の滴定曲線の計算

二価の酸と一価の塩基の解離定数，および水のイオン積はそれぞれ以下のように表される。

酸　$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^-$　$K_{a1}=\dfrac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$　…1）

$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-}$　$K_{a2}=\dfrac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$　…2）

塩基　$BOH \rightleftarrows B^+ + OH^-$　$K_b=\dfrac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$　…3）

水　$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$　$K_w=[H^+][OH^-]$　…4）

塩基の初濃度を C_b（mol/l），体積を V_b（l）とし，加えた酸の濃度を C_a（mol/l），体積を V_a（l）とすると，滴定中の溶液全体の体積 V（l）は，$V=V_a+V_b$と表される。酸と塩基それぞれの物質量は，

酸合計　：$C_A=C_aV_a=([H_2A]+[HA^-]+[A^{2-}])V$　…5）

塩基合計：$C_B=C_bV_b=([BOH]+[B^+])V$　…6）

溶液全体の電荷は 0 なので，

$$[H^+]+[B^+]=[OH^-]+[HA^-]+2[A^{2-}]$$　…7）

がなりたつ。2）を変形すると，

$$[HA^-]=\frac{[H^+][A^{2-}]}{K_{a2}}$$　…2’）

1）を変形すると　$$[H_2A]=\frac{[H^+][HA^-]}{K_{a1}}=\frac{[H^+]^2[A^{2-}]}{K_{a1}K_{a2}}$$　…1’）

1’）と2’）を5）に代入すると，

$$C_aV_a = \frac{[H^+]^2+K_{a1}[H^+]+K_{a1}K_{a2}}{K_{a1}K_{a2}}[A^{2-}]V$$　より，

$$[A^{2-}] = \frac{C_aV_aK_{a1}K_{a2}}{\left([H^+]^2+K_{a1}[H^+]+K_{a1}K_{a2}\right)V}$$　…8）

と表せる。8）を2’）に代入すると，

$$[HA^-] = \frac{C_aV_aK_{a1}[H^+]}{\left([H^+]^2+K_{a1}[H^+]+K_{a1}K_{a2}\right)V}$$　…2”）

となる。また，3）と4）を変形して6）に代入すると，

$$C_bV_b = \left(\frac{K_w}{K_b[H^+]}+1\right)[B^+]V = \frac{K_w+K_b[H^+]}{K_b[H^+]}[B^+]V \qquad \cdots 6')$$

よって，

$$[B^+] = \frac{C_bV_bK_b[H^+]}{(K_w+K_b[H^+])V} \qquad \cdots 6'')$$

と表せる。7）に6”），2”），8）を代入すると，

$$[H^+]+\frac{C_bV_bK_b[H^+]}{(K_w+K_b[H^+])V} = \frac{K_w}{[H^+]}+\frac{C_aV_aK_{a1}[H^+]}{([H^+]^2+K_{a1}[H^+]+K_{a1}K_{a2})V}+\frac{2C_aV_aK_{a1}K_{a2}}{([H^+]^2+K_{a1}[H^+]+K_{a1}K_{a2})V}$$

となる。これを $[H^+]$ のべき数に着目して整理すると，次のような5次方程式の形になる。

$$a[H^+]^5+b[H^+]^4+c[H^+]^3+d[H^+]^2+e[H^+]+f = 0 \qquad \cdots 9)$$

その係数は，$a = VK_b$，$b = VK_w + C_bV_bK_b + VK_{a1}K_b$，
$c = VK_{a1}K_w + C_bV_bK_{a1}K_b + VK_{a1}K_{a2}K_b - VK_bK_w - C_aV_aK_{a1}K_b$，$d = VK_{a1}K_{a2}K_w + C_bV_bK_{a1}K_{a2}K_b - VK_w^2 - VK_{a1}K_bK_w - C_aV_aK_{a1}K_w - 2C_aV_aK_{a1}K_{a2}K_b$，$e = -VK_{a1}K_w^2 - VK_{a1}K_{a2}K_bK_w - 2C_aV_aK_{a1}K_{a2}K_w$，$f = -VK_{a1}K_{a2}K_w^2$となる。

図3のグラフを作成するにあたって，NaOHの初濃度を $C_b = 0.06$ M，体積を $V_b = 0.005$ l，加えるシュウ酸の濃度を $C_a = 0.05$ M とした。また，水のイオン積は $K_w = 1.00\times10^{-14}$ (mol/l)^2，シュウ酸の解離定数は，$pK_{a1} = 1.04$，$pK_{a2} = 3.82$（$K_{a1} = 9.12\times10^{-2}$ mol/l，$K_{a2} = 1.51\times10^{-4}$ mol/l），[27] NaOHの解離定数は $pK_b = 0.2$（$K_b = 0.63$ mol/l）とした。例えば，中和量の3.0 mlシュウ酸を滴下した場合（$V_a = 0.003$ l），全体の体積 $V = 0.008$ l となる。これらより，上記係数はそれぞれ，$a = 5.05\times10^{-3}$，$b = 6.50\times10^{-4}$，$c = 1.73\times10^{-5}$，$d = -4.74\times10^{-18}$，$e = -7.38\times10^{-22}$，$f = -1.10\times10^{-35}$ となる。さて，式9）の5次方程式を解かなければならないが，ここでは数値的に解を求めた。すなわち，式9）を満たしそうな $[H^+]$ の値を推定して，その近辺で何回か計算し，その中から式9）の左辺の値が最も0に近くなる $[H^+]$ の値を解とみなした。具体的には，pH 8.2（$[H^+] = 6.31\times10^{-9}$ mol/l）を仮定すると，式9）の左辺は -3.04×10^{-31} となった。同様にして，pH 8.1および8.3についても計算したところ，式9）の左辺はそれぞれ 2.82×10^{-30} および -1.52×10^{-30} となった。これらの値の中で最も0に近いのはpH 8.2のときである。よって，中和点におけるpHの値は8.2とみなした。

滴定曲線を作図する際に，滴下量を1 mlきざみで変えてpHを計算した。ただし，等量点付近ではpHが急激に変化するため，図2については等量±0.001 ml，±0.01 ml，および±0.1 mlのとき，そして図3については等量±0.1 mlのときの計算も行った。

付録２．酸塩基指示薬の色見本の作成方法

指示薬溶液（スペクトル測定用）を３ml ずつ３本の試験管に分け取った後，原液（つまり何も加えていない状態）の色から，それが変色域のどちら側にあるのかをまず推定する必要がある。表２に原液の pH を与えてあるが，滴びん中の溶液が必ずしもそれと同じとは限らない。実際に予備実験の過程で，原液の pH を測定したところ，表２の値よりも１～２程度上昇している場合がみられた。これは滴びんを再利用する際にアルカリ洗浄剤を使用した影響と推定される。そこで，以下には原液の pH が異なる２通りの場合について，色見本の作り方を指示薬ごとに説明する（表７）。なお，10^{-3}M NaOH（あるいは HCl）を滴下して色変化を見ながら pH を調整することになるが，もし，行き過ぎたら同じ濃度の HCl（あるいは NaOH）を加えることで戻すことができる。

表７．指示薬溶液（スペクトル測定用）の pH の調整*

指示薬	試験管 A. 酸性側	B. 変色域の中間	C. 塩基性側
MR	pH 4.2以下 ピンク	赤 4.2～6.2 黄 薄いピンク	pH 6.2以上 淡黄色
	（10^{-3} M HCl 8～9 滴）	（10^{-3} M HCl 2～5 滴）	原液（6.7）
	（10^{-3} M HCl 3～4 滴）	原液（5.0）	（10^{-2} M NaOH 1 滴）
BCP	pH 5.2以下 淡黄色	黄 5.2～6.8 青紫 薄紫	pH 6.8以上 紫
	（10^{-3} M HCl 1～2 滴	原液（6.3）	（10^{-2} M NaOH 1 滴）
	原液（5.1）	（10^{-3} M NaOH 1～2 滴）	（10^{-2} M NaOH 1 滴）
BTB	pH 6.0以下 淡黄色	黄 6.0～7.6 青 薄い黄緑	pH 7.6以上 青
	（10^{-3} M HCl 1～2 滴）	原液（6.7）	（10^{-2} M NaOH 1 滴）
	原液（4.4）	（10^{-2} M NaOH 1 滴）	（10^{-2} M NaOH 2 滴）
NR	pH 6.8以下 ピンク	赤 6.8～8.0 黄 オレンジ	pH 8.0以上 黄
	原液（6.2）	（10^{-3} M NaOH 6～7 滴）	（10^{-2} M NaOH 1 滴）
	原液（5.0）	（10^{-3} M NaOH 9 滴）	（10^{-2} M NaOH 2 滴）
PR	pH 6.8以下 黄	黄 6.8～8.4 赤 オレンジ	pH 8.4以上 濃ピンク
	原液（6.3）	（10^{-3} M NaOH 2～3 滴）	（10^{-2} M NaOH 1 滴）
	原液（4.0）	（10^{-2} M NaOH 1～2 滴）	（10^{-2} M NaOH 2～3 滴）

*原液の pH が２種類あるが，pH の高い方はアルカリ洗浄剤で洗った後の滴びんに入れた影響である。

MR：原液の色が黄色ならば，それは塩基性側（C）と判断する。酸性側（A）を作るためには10^{-3} M HCl をピンクになるまで滴下する。その途中に赤みがかった黄色（オレンジ）を経由するのでその滴数を書きとめておき，その滴数で変色域の中間（B）を作る。原液の色がオレンジならば，そればB と判断する。C の試験管には，10^{-2} M NaOH を 1 滴加える。A には10^{-3} M HCl をピンクになるまで滴下する。

BCP：原液の色が薄紫色ならば，それはB と判断する。C の試験管には，10^{-2} M NaOH を 1 滴加える。A には，10^{-3} M HCl を黄色になるまで滴下する。原液の色が黄色なら，それはA と判断する。C の試験管には，10^{-2} M NaOH を 1 滴加える。B には，10^{-3}M NaOH を 1 滴ずつ加える。

BTB：原液の色が薄黄緑色ならば，それはB と判断する。C の試験管には，10^{-2} M NaOH を 1 滴加える。A には，10^{-3} M HCl を黄色になるまで滴下する。原液の色が黄色ならば，それはA と判断する。C の試験管には，色変化を見ながら10^{-2} M NaOH を 1 滴ずつ加える。おそらく10^{-2} M NaOH 2 滴以上で青になる。B には，10^{-2} M NaOH 1 滴，あるいは10^{-3} M NaOH を何滴が加えて黄緑色にする。

NR と PR：原液の色からA と判断する。C の試験管には，10^{-2} M NaOH を 1 〜 2 滴加え，塩基性側の色にする。もし 1 滴で塩基性の色となったら，B には10^{-3}M NaOH を 1 滴ずつ加え中間色を作る。塩基性に変化させるのに10^{-2} M NaOH が 2 滴必要であったときは，B には10^{-2} M NaOH 1 滴，または10^{-3}M NaOH を何滴か加える。

参考文献

（1）「大学課程　一般化学」（佐々木洋興，辻岡昭，膳昭之助，大矢徹著，オーム社，1968年）pp.267–268。

（2）「化学大辞典」（大木道則他編集，第1版，東京化学同人，1989年）。

（3）de Araujo, R.E., Gomes, A.S.L & de Araújo, Cid B. (2000). “Measurements of pKa of organic molecules using third-order nonlinear optics,” Chem. Phys. Lett. **330**, 347–353.

（4）Tawarah, K.M. & Abu-Shamleh, H.M. (1991). “A spectrophotometric study of the tautomeric and acid-base equilibria of methyl orange and methyl yellow in aqueous acidic solutions,” Dyes and Pigments **16**, 241–251.

（5）Kolthoff, I.M. (1930). “Indicator constants,” J. Phys. Chem. **34**, 1466–1483.

（6）Şişmanoğlu, T., Pura, S. & Baştuğ, A.S. (2006). “Binary and ternary metal complexes of congo red with amino acids,” Dyes and Pigments **70**, 136–142.

（7）Kolthoff, I.M. & Guss, L.S. (1938). “Ionization constants of acid-base indicators in methanol,” J. Am. Chem. Soc., **60**, 2516–2522 .

（8）Allain, L.R., Sorasaenee, K. & Xue, Z. (1997). “Doped thin-film sensors via a sol-gel process for high-acidity determination,” Anal. Chem. **69**, 3076–3080.

（9）Gupta, V.D. & Reed, J.B. (1970). “First pKa values of some acid-base indicators,” J. Pharm. Sci. **59**, 1683–1685.

（10）Lalanne, J.R. (1971). “Determination of pKa of phenolphthalein and its discoloration rate,” J. Chem. Educ. **48**, 266–268.

（11）Benedict, J.B., Cohen, D.E., Lovell, S., Rohl, A.L. & Kahr, B. (2006). “What is syncrystallization? States of the pH indicator methyl red in crystals of phthalic acid,” J. Am. Chem. Soc. **128**, 5548–5559.

（12）Aragoni, M.C., Arca, M., Crisponi, G., Nurchi, V.M. & Silvagni, R. (1995). “Characterization of the ionization and spectral properties of sulfonephthalein indicators. Correlation with substituent effects and structural featues. Part II,” Talanta **42**, 1157–1163.

（13）Machida, K., Lee, H. & Uno, T. (1979). “Resonance Raman spectra of sulfophthalein dyes in aqueous solutions,” J. Raman Spectrosc. **8**, 172–176.

（14）Alter, K.P., Molloy, J.L. & Niemeyer, E.D. (2005). “Spectrophotometric determination of the dissociation constant of an acid-base indicator using a mathematical deconvolution technique,” J. Chem. Educ. **82**, 1682–1685.

（15）「実験化学講座　続，第7巻 分析化学の反応と新技術」（日本化学会編，丸善，1966年）p.1–29。

（16）「理化学辞典」（長倉三郎他編集，第5版，岩波書店，1998年）。

（17）Sastry, C.S.P., Srinivas, K.R., Rao, D.N. & Prasad, K.M.M.K. (1995). “Screening and Specification of Colour Changes of Nitritometric Indicators,” Mikrochim. Acta **118**, 51–61.

（18）Cambridge Structural Database (CSD, Version 5.32); Allen, F.H. (2002). Acta Cryst. **B58**, 380–388.

（19）Veerapandian, B., Salunke, D.M. & Vijayan, M. (1984). "3, 3', 5, 5'-Tetrabromophenolsulfonphthalein," Acta Cryst. **C40**, 500–502.

（20）Yamaguchi, K., Tamura, Z. & Maeda, M. (1997). "Molecular structure of the zwitterionic form of phenolsulfonphthalein," Anal. Sci. **13**, 521–522.

（21）Santillan, R., Farfán, N., Castillo, D., Gutiérrez, A. & Höpfl, H. (1998). "^{13}C NMR and crystallographic study of thymolsulfonephthalein," Chem. Eur. J. **4**, 1904–1909.

（22）Fitzgerald, L.J. & Gerkin, R.E. (1998). "Phenolphthalein and 3', 3"-dinitrophenolphthalein," Acta Cryst. **C54**, 535–539.

（23）Kennedy, A.R., Kirkhouse, J.B.A., McCaney, K.M., Puissegur, O., Smith, W.E., Staunton, E., Teat, S.J., Cherryman, J.C. & James, R. (2004). "Supramolecular motifs in s-block metal-bound sulfonated monoazo dyes, Part 1" Chem. Eur. J. 4606–4615.

（24）Burke, N.J., Burrows, A.D., Mahon, M.F. & Teat, S.J. (2004). "Incorporation of sulfonate dyes into hydrogen-bonded networks," CrystEngComm **6**, 429–436.

（25）Cohen, D.E., Benedict, J.B., Morlan, B., Chiu, D.T. & Kahr, B. (2007). "Dyeing polymorphs：The MALDI host 2, 5-dihydroxybenzoic acid," Cryst. Growth Des. **7**, 492–495.

（26）Ojala, W.H., Ojala, C.R. & Gleason, W.B. (1995). "The X-ray crystal-structure of the sulfonated azo-dye condo-red, a nonpeptidic inhibitor of HIV-1 protease which also binds to reverse-transcriptase and amyloid proteins," Antiviral Chem. Chemother. **6**, 25–33.

（27）「化学便覧」改訂 5 版基礎編 II （丸善，2004年）p.340。