

中和滴定に関する一考察

— フェノールフタレインの退色の原因について —

谷川直也
岐阜聖徳学園大学教育学部

田口賢人
下呂市立下呂中学校

A Study on Neutralization Titration : The Causes of Discoloration of Phenolphthalein

Naoya TANIKAWA, Kento TAGUCHI

Abstract

Phenolphthalein solution is colorless in acidic and neutral states, but begins to turn red when it becomes slightly base, so it is often used as an indicator in neutralization titration operations using weak acids and therefore bases. The neutralization point is when the color turns light red, but after awhile the light red fades and becomes colorless. The reason for this is often explained as the dissolution of carbon dioxide in the air, but this is not mentioned in textbooks.

We experimentally verified that the discoloration of phenolphthalein is caused by the dissolution of carbon dioxide in the air.

Key words: Neutralization of weak acids and strong bases, Phenolphthalein as an indicator,
Fading of phenolphthalein, Dissolution of carbon dioxide in the air

I. 化学ゼミの研究方針と問題の所在

日本の化学教育の先駆者と言われている津田栄（1961年没）は「化学はいろいろの分科に分かれておりまして、物理化学、無機化学、有機化学というように純粋な化学もありますが、また、工業化学、薬化学、生化学、農芸化学などの応用化学もいろいろあります。これらの分科のひとつとして教育に関する化学というものがあってもよい、またなければならない、そして、独立させる必要がある。こう考えるのであります。化学工業に対して工業化学というものがあるのと同じように、化学教育に対して教育化学が当然成り立つと思うのです。」と述べている¹⁾。さらに「ウソとゴマカシの化学教育」という言葉を用い、ウソをまじえないで教えることは、なかなか難しい。しかし、せめてゴマカシだけはしたくないものである。研究者は専門の領域のことは、詳しく通じていなければならないが、教師のように広く知っていなくてもよい。ところが、教師は広く知っていなければならないとともに、ウソを言わないためには深く知らなければならないと述べている²⁾。そのため、津田の主張を教科内容学として引き継ぐべく、著者らのゼミは教育化学ゼミと呼び、研究を行っている。今回の研究は津田の主張するゴマカシが潜在している点がある実験系について行った。問題の所在について、次に述べる。

食酢の中に含まれる酢酸の濃度 [%] を求める中和滴定の実験は、現行の全ての高校化学基礎³⁾に掲載されている定番の実験である。本実験は、滴定に用いる水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度 [mol/L] をシュウ酸の一次標準溶液で求める中和滴定、10倍に希釈した食酢を二次標準溶液の水酸化ナトリウム水溶液で求める中和滴定の操作の組み合わせからなる。中和点を決定するのに、フェノールフタレイン溶液が用いられる。これは、弱酸を強塩基で中和するとき、pH跳躍の領域に変色域 (pH = 8.0 ~ 9.8) をもつためである。数滴のフェノールフタレイン溶液を滴下した弱酸に、強塩基の水酸化ナトリウム水溶液をビュレットから加え、うすい赤色が消えなくなったところを中和点とする。

しかし、うすい赤色は次第に退色して無色になる。この原因について現行の教科書には記述されていない。

藤岡 (2001) は強塩基性での退色が起きない程度の薄いアルカリ溶液中に入れたフェノールフタレインの赤色溶液を、空气中に数か月以上も放置すると退色する。これは不可逆的かつ永久的な退色であり、空气中の酸素による酸化が原因であるとされ、生成物も明らかにされていると述べている⁴⁾。

中和点付近でのフェノールフタレインの退色の原因について、埼玉県高等学校理化研究会化学研究委員会 (1990) 「生徒や教師が抱く意外な疑問」アサヒ印刷には、中和点ではフェノールフタレインの赤紫色が少し時間がたつと薄くなるのはなぜか。の回答として、分析試薬であるフェノールフタレインは、高校実験において主として酸塩基指示薬として用いられる。変色域は pH 8.2 ~ 10.0 である。酸性色は無色、塩基性色は赤色である。中和点でやや塩基性 (pH 8.2 以上) に傾いた溶液は赤紫色に発色する。しかし、この溶液を空气中に放置すると、空气中の二酸化炭素が溶解込み、しだいに酸性側に傾いていく。そのために溶液の色が薄まるのである。と記されている。

著者が高校現場に勤務していた頃、同様の説明を行っていた。

大学に赴任し、化学熱力学を教える中で中和点付近でのフェノールフタレインの退色の原因として、中和点の水溶液を空气中に放置すると空气中の二酸化炭素が溶解込み、酸性側に傾くためであるという説明には次の問題があると考えた。

- (1) この実験は開放系での実験であるため、二酸化炭素は常に水溶液に溶解込みる状態にある。これまでの説明だと、中和点に達してから、二酸化炭素が溶解込むという誤解を生徒に与える。
- (2) 何らかの要因でフェノールフタレイン自身の構造が変化しているのではないかと考える生徒もいることも考えられ、そのような生徒の考えを述べる機会を奪ってきた。

II. 本研究の目的

弱酸-強塩基の中和滴定の系で、指示薬としてフェノールフタレイン溶液を用いたとき、中和点のうすい赤色が、空气中に放置すると退色して無色になる原因として、空气中の二酸化炭素が溶解込むことで酸性側になること、空气中の酸素が溶解込むことで起こる酸化、フェノールフタレイン自身の構造の変化が考えられる。本研究はこれらについて平衡論と速度論の観点からとらえ直すとともに、実験的に検証することを目的として行った。

III. 実験内容

本研究では弱酸として、シュウ酸二水和物^{*} 0.6304 g (5.00×10^{-3} mol) を分析電子てんびん (HR-202i) で量り取り、蒸留水を加え 100mL メスフラスコで調製した 5.00×10^{-2} mol/L の水溶液を用いた。
※純度 99.6 % 1 級 製造元 関東化学株式会社

強塩基には、水酸化ナトリウム^{**} 1g を電子てんびん (HL-200i) で量り取り、蒸留水を 250 mL 加えた 500 mL ビーカーに加え、調製した約 0.1 mol/L の水溶液を用いた。※純度 94 % 1 級 製造元: 米山薬品工業株式会社

これらの水溶液をすべての実験系において使用した。

図 1 は今回の実験系を示す。

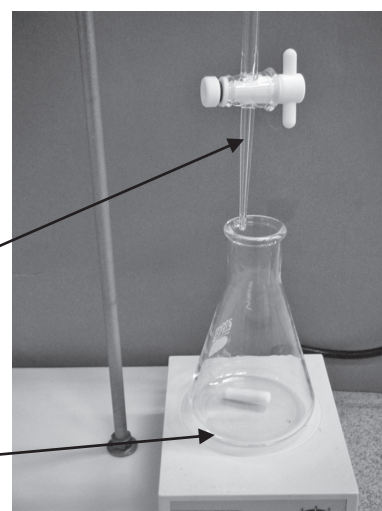
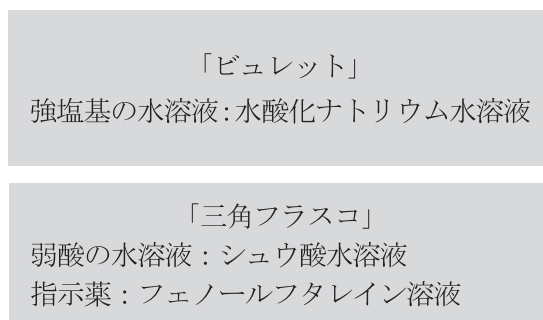


図 1 中和滴定の実験系

図1では、現行の高校化学基礎の教科書に掲載させているように、「ビュレット」に強塩基の水溶液である水酸化ナトリウム水溶液、「三角フラスコ」に弱酸の水溶液であるシュウ酸水溶液を用いて実験を行った。

図1の本実験系ではゴム栓で蓋をする必要があるため、ビーカーの代わりに口の狭い三角フラスコを用いて実験を行った。

図1の実験系を用いて、フェノールフタレインの退色の原因が空気中の二酸化炭素の溶解であるかどうかを確かめるため、滴定前の水溶液、中和滴定終了後の水溶液を、できるだけ空気に触れさせないようにするため、次の3つの実験方法で、水溶液の色の経時変化を目視で観察する方法で行った。

・実験方法Ⅰ

中和点の水溶液に窒素ガスを十分に吹き込み、ゴム栓で密閉した。三角フラスコ内の気体をほぼ窒素だけの状態にして観察した。

・実験方法Ⅱ

中和点の水溶液にシクロヘキサンを数滴加え、水溶液表面にシクロヘキサン層をつくり空気との接触を遮断して観察した。

・実験方法Ⅲ

塩基を滴定する前に、三角フラスコ内の酸の水溶液にシクロヘキサンを加え、シクロヘキサン層をつくった状態で中和滴定を行い観察した。

実験方法Ⅱ、Ⅲでは、図2のように約1mmのシクロヘキサン層を調製した。

・実験方法Ⅳ

2つの三角フラスコの中和点の水溶液にそれぞれ、二酸化炭素ガス及び酸素ガスを吹き込んだ。



図2 シクロヘキサン層

IV. 結果

図3は現行の高校化学基礎の教科書に掲載されている手順で中和滴定を行い、中和点の水溶液をそのまま放置した結果である。図3の左が滴定終了後の中和点の水溶液の様子、図3の右が5時間放置した水溶液の様子を示す。約30分放置するとフェノールフタレイン溶液がうすい赤色から無色に退色した。

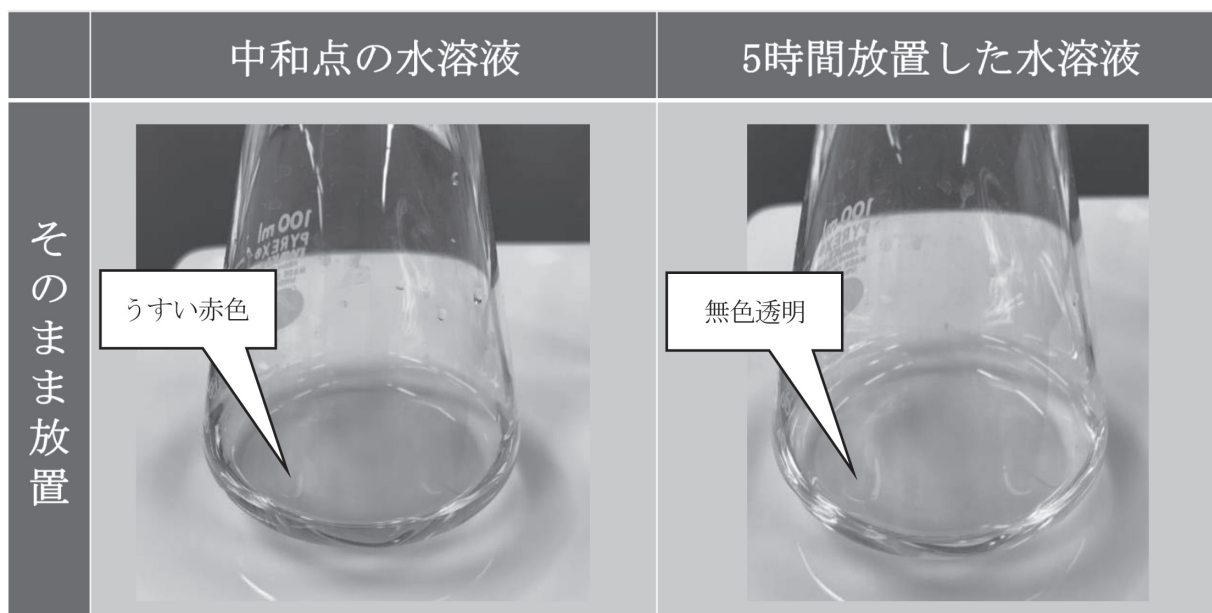


図3 中和点の水溶液をそのまま放置した結果（教科書に掲載されている実験）

図4は中和点の水溶液の容器に窒素ガスを吹き込み、ゴム栓で密閉して観察した実験方法Ⅰの結果である。5時間放置してもフェノールフタレイン溶液はうすい赤色のままで退色は見られなかった。

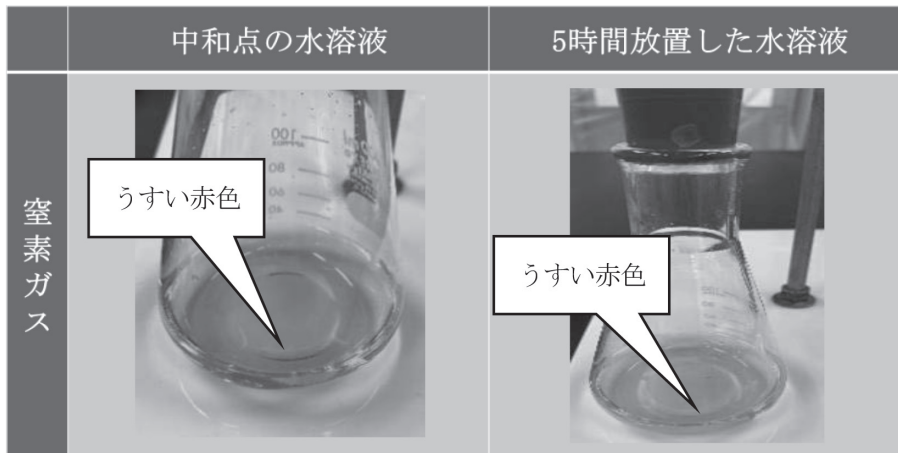


図4 実験方法Ⅰの結果

図5は中和点の水溶液にシクロヘキサンを加え、水溶液表面にシクロヘキサン層をつくり空気との接触を遮断して観察した観察し実験方法Ⅱの結果である。

実験方法Ⅱではゴム栓での密閉はせず放置した。5時間放置してもフェノールフタレイン溶液はうすい赤色のままで退色は見られなかった。

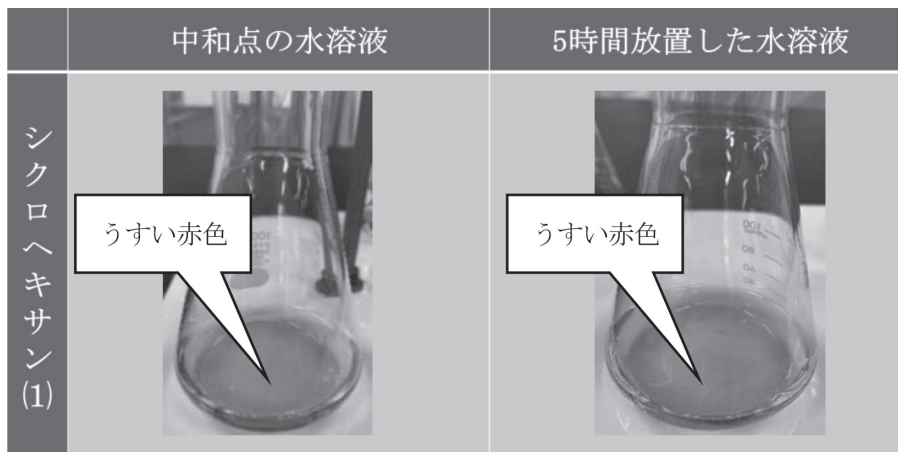


図5 実験方法Ⅱの結果

図6は塩基の滴定前にシクロヘキサン層を作った状態で滴定を行った実験方法Ⅲの結果である。5時間放置してもフェノールフタレイン溶液はうすい赤色のままで退色は見られなかった。



図6 実験方法Ⅲの結果

中和滴定後そのまま放置した水溶液は 30 分程度でフェノールフタレインの退色が見られたが、窒素ガスを充満させゴム栓で密閉したものとシクロヘキサンを加えたものは、フェノールフタレインの退色が見られなかった。

また、1 日放置したところ窒素ガスを加えゴム栓で密閉したものはフェノールフタレインの退色は見られなかったが、シクロヘキサンを加えたものはフェノールフタレインの退色が見られた。

実験方法Ⅳを行ったところ、二酸化炭素ガスを吹き込んだときは赤色の水溶液はすぐに無色透明になったが、酸素ガスを吹き込んだときはうすい赤色のままであった。

V. 考察

実験方法Ⅰ、Ⅱ、Ⅲの結果から、空気中の二酸化炭素の溶解によりフェノールフタレインの退色が起きていることが推定される。実験Ⅳの結果から空気中の酸素による酸化は考えにくい⁴⁾。しかし、時間経過によりフェノールフタレイン自身の構造が変化することで退色する可能性も考えられる。

そこで、退色したフェノールフタレイン水溶液に塩基を加えて色の変化を確かめた結果、退色した水溶液が赤色に変化した。よって、フェノールフタレイン自身の構造の変化はないと考えられる。

図 7 にフェノールフタレインの水酸化ナトリウムによる変色と構造を示す。

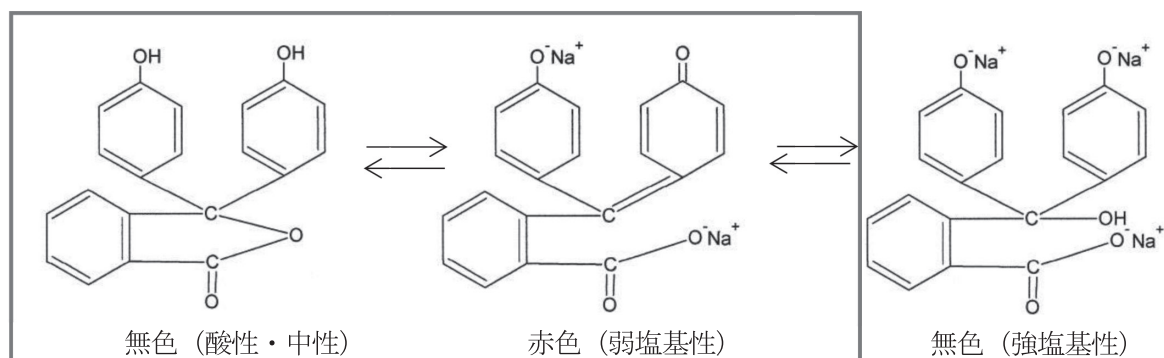


図 7 フェノールフタレインの水酸化ナトリウムによる変色と構造⁵⁾

フェノールフタレインの変色域は pH = 8.0 ~ 9.8 である。

フェノールフタレインは pH = 13.4 以上の強塩基性では無色に変化するため⁶⁾、中和点付近（図 7 の赤枠）ではフェノールフタレイン自身の分解は起こらないと考えられる。

また、シクロヘキサンを加えた水溶液を 1 日放置した際、フェノールフタレインが退色した理由は、空気中の二酸化炭素（無極性分子）がシクロヘキサン（無極性分子）に溶け込んだためだと考えられる。

通常の中和滴定の実験では、空気中の二酸化炭素は水溶液に接している開放系なので、二酸化炭素は常に溶け込める状態にある。

文献⁷⁾では、水溶液中における可逆な酸塩基反応の 298 K の速度定数が次のように掲載されている。



①の正反応の速度定数と②の逆反応の速度定数から、明らかに反応速度の違いがあることが分かる。

中和反応の速度が二酸化炭素の溶解速度より、かなり速いため、中和が完了した後、二酸化炭素が溶け込み、電離する一定時間経過後に中和点のフェノールフタレインのうすい赤色が退色するのだと考えられる。

図 8 に高速液体クロマトグラフ用蒸留水（和光純薬工業）を三角フラスコに加え 30 分間煮沸した後、ゴム栓をして自然放冷後の水の pH の経時変化を示す。約 2 分後に、pH は 5.9 付近の値になっていることが分かる。

酸性雨は、pH = 5.6 以下の雨を指す。これは、空気中の二酸化炭素濃度が 356 ppm のとき、雨の pH は 5.6

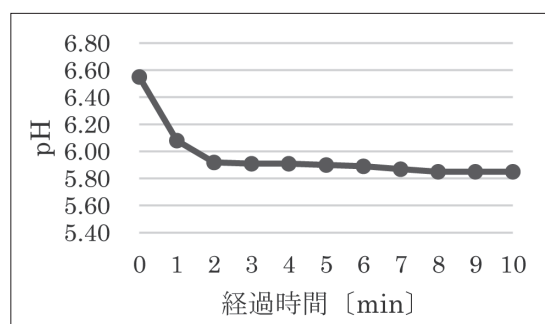
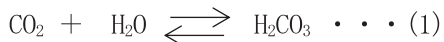


図 8

になるため、酸性雨は二酸化炭素以外の気体（二酸化窒素など）が溶け込んだときの雨を指すことによる。このことは、次のように計算によって求めることができる 8)。



空気中では、電離平衡 (3) はまず起こらないため、電離平衡 (1) (2) のみ考える。

他の酸が共存しないかぎり、電離平衡 (2) でできるイオンの濃度は同じで、 $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$ だから、電離平衡の式 (2) の平衡定数 K' は次のように書ける。

$$K' = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \cdots (4)$$

また、(1) の溶解平衡定数 $K_{\text{H}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P(\text{CO}_2)}$ を式 (4) に代入すると、

$$K' = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{H}} P(\text{CO}_2)} \quad \text{となる。整理すると、} [\text{H}^+]^2 = \{K_{\text{H}} K' P(\text{CO}_2)\}^{1/2} \quad \text{となる。}$$

平衡定数 $K_{\text{H}} = 0.04 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{atm})$ 、 $K' = 4.0 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{L}$ 、空気中の CO_2 の分圧 $3.6 \times 10^{-4} \text{ atm}$ を代入すると、 $[\text{H}^+] = 2.4 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{L}$ が得られる。∴ $\text{pH} = 5.6$ となる。

VI. 結論

中和点付近でのフェノールフタレインの時間経過による退色は、空気中の酸素による酸化やフェノールフタレイン自身の分解によるものではなく、空気中の二酸化炭素が水溶液に溶け込み、電離し、水溶液が酸性 ($5.6 < \text{pH} < 8.0$) になり、フェノールフタレインの変色域 $\text{pH} = 8.0 \sim 9.8$ から外れることが原因で起こると考えられる。

中和反応の速度が二酸化炭素の溶解速度より、かなり速い (約 3×10^{12} 倍) ため、中和点のうすい赤色が中和完了後、二酸化炭素が溶け込み、電離する一定時間経過後にフェノールフタレインが退色するのだと考えられる。

VII. 今後の課題

中和反応の速度と空気中の二酸化炭素が水溶液に溶け込む速度の反応速度論の視点から、時間的なずれを定量的に検証する必要がある。また、長時間経過したときの空気中の酸素の溶け込みによる溶存酸素の影響についても実験的に検証する必要がある。

注・文献

- 1) 津田栄 (1982) : 「私の歩んできた理科教育の道」, 大日本図書, 70-72.
- 2) 津田栄 (1982) : 「私の歩んできた理科教育の道」, 大日本図書, 154-156.
- 3) 藤岡和男 (2001) : フェノールフタレインの過酸化水素による退色—反応速度の研究, 化学と教育, 49 (9), 574-577.
- 4) たとえば, 竹内敬人ほか (平成 29 年度改訂) : 「改訂 化学基礎」(東京書籍) など.
- 5) 永廻登 (1974) : 「図解式化学入門」, 評論社, 109. を参考に筆者が作成.
- 6) 野口大介 (2021) : フェノールフタレインの構造研究の歩み J. Technology and Education, 28 (2), 65-75.
- 7) 慶伊富長 (2010) : 「反応速度論 第 3 版」, 東京化学同人, 76.
- 8) 渡辺正訳 (2001) : 「地球化学入門」, シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社, 58.