

## 中和滴定指示薬の選択に関する実験的検討

熊 井 俊 彦・勝 山 哲 雄

工 学 部 共 通 講 座

### 1. 緒 言

中和滴定でどのような指示薬を選ぶかは、滴定曲線によって説明される。このことは、化学を学ぶ者がくり返し教えられていることである。しかし、それらの説明に用いられている滴定曲線は、多くの場合概略の推定によるもののように思われる。もちろん、できるだけ精密に滴定曲線を計算しようという試みもあるが<sup>(1)</sup>、実際の溶液は理想溶液ではなく、また空気中で滴定を行なうかぎり二酸化炭素の影響は避けることはできないので、事実によく合う滴定曲線の計算のみで求めることは極めて困難なことである。それゆえ、現実に即して考察を行なうには、実際の滴定と同様な条件で滴定曲線を実験的に求めてみる必要がある。

しかるに、このような問題は多くの著書があまり取り上げてはおらず、わずかに一、二の著書で簡単に触れているだけである<sup>(2)</sup>。さらに、指示薬は変色域が適当な pH 範囲にあるだけではなく、中和点付近における色の変化ができるだけ急激で、色の判断に基づく誤差がなるべく小さいことが必要である。しかし、このような点に関しても十分な検討がなされているとはいえないようである。

著者らは、ガラス電極 pH 計を用いて実験的に滴定曲線を求め、また指示薬の違いによる滴定値の違い、指示薬の色の判断に基づく個人誤差等を検討してみた。

### 2. 滴 定 曲 線

#### 2・1 実 験

##### 2・1・1 薬品および器具

0.1N 水酸化ナトリウム溶液：市販特級品を少量の水に溶かして飽和に近い溶液をつくり、しばらく放置した後上澄液の必要量を取り、二酸化炭素を含まぬ空気を長時間通した水で希釈した。これを標準試薬スルファミン酸溶液で標定し、ポリエチレンびんに密栓して貯えた。

0.1N 塩酸溶液：特級塩酸を希釈してつくり、上記の水酸化ナトリウム溶液で滴定して濃度を求めた。

0.1N 炭酸ナトリウム溶液：特級品を水に溶かしてつくり、上記の塩酸溶液で滴定して濃度を求めた。

各物質の 0.01N 溶液は、それぞれ上記の 0.1N 溶液を 10 倍に希釈してつくった。なお、以下簡単のためにこれらの溶液を 0.1N HCl 等と化学式を用いて略記することとする。

ガラス電極 pH 計：東亜電波 HM-5A 型を使用した。測定の際は、一回の実験ごとに実験直前に中性リン酸塩標準液（pH 6.86, 25°C），シュウ酸塩標準液（pH 1.68, 25°C）で二点調整を行ない，さらに炭酸塩標準液（pH 10.02, 25°C）で指示値が  $\pm 0.01$  以内で合っていることを確かめた。また，その実験終了後再び上記の三種の標準液で，実験前後で指示値が  $\pm 0.01$  の範囲で一致していることを確かめた。

### 2・1・2 実験方法

ビーカーに HCl 20ml を取り，ガラス電極および比較電極を浸し，マグネチックスターラーでゆるやかにかきまぜる。これにビュレットより NaOH を少量ずつ加え，加えるたびにしばらく待って pH 計の指示が落ち着いてから pH 値を読んだ。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と HCl の場合は，ビーカーに Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を取り，ビュレットより HCl を加えた。なおこの場合，後述のように第一当量点付近で溶液中より二酸化炭素が逃げ出すことに基因すると思われる pH の上昇があるので，HCl 滴加後30秒で pH 値を読んだ。

### 2.2 結果と考察

図1に HCl を NaOH で滴定した時の滴定曲線を示す。横軸にはモル比すなわち加えた NaOH のモル数とはじめ取った HCl のモル数の比をとってある。図2は当量点付近を拡大して画いたもので，図中の点線は理想溶液，完全電離として計算した滴定曲線である。0.1N の場合は，実測値はほぼ計算された滴定曲線上に乗っている。当量点以後の実測値がやや低いのは pH 計の誤差，理想溶液からのずれ等によるものと考えられる。この結果から，0.1N HCl と 0.1N NaOH の滴定では，メチルレッド（以下 M.R. と略記）のアルカリ性色となる点，フェノールフタレイン（以下 P.P. と略記）のわずかに着色する点は事実上正しい当量点を与えるが，メチルオレンジ（以下 M.O. と略記）を用いるとアルカリ性色では約 0.1%，中間色では約 0.4%，酸性色では約 1% アルカリ不足となる

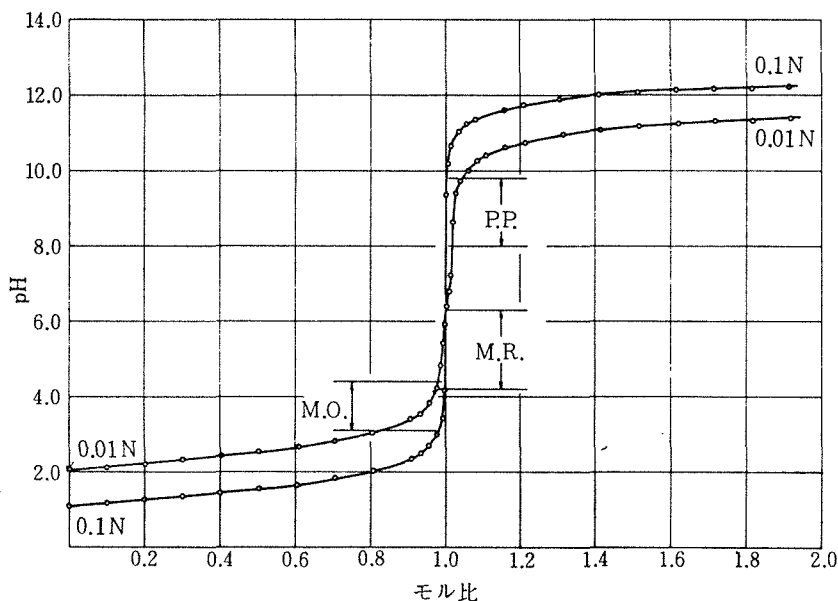


図1 HCl-NaOH の滴定曲線

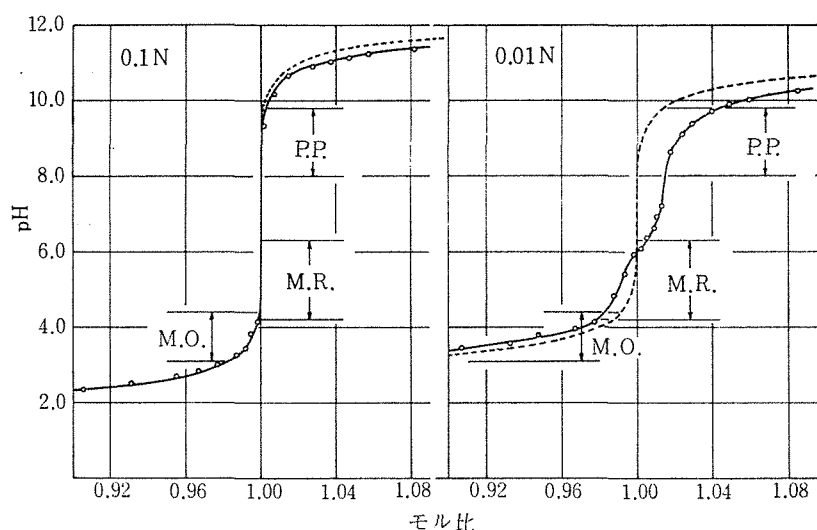


図 2 HCl-NaOH の当量点附近の滴定曲線

ことがわかる。

これに対して、0.01N HCl と 0.01N NaOH の場合は、計算上も M.O. の変色域は当量点を完全にはずれているばかりでなく、実測値は pH 5 付近と pH 8 付近に pH の急変部が見られる複雑な変化を示している。これは NaOH 溶液中に含まれる炭酸塩の影響と思われる。この時どの点を当量点と考えるかは種々問題があるが、仮に NaOH の濃度とは溶液中の全アルカリ濃度を意味すると考えれば、pH 8 付近の急変点すなわち P.P. の着色点がちょうどそれに該当すると思われる。そこで、この点を基準とすれば、M.R. のアルカリ性色では約 1%，M.O. のアルカリ性色では約 3.5% アルカリ不足となる。

以上のことから、HCl を NaOH で滴定する場合、0.1N の時は変色域が pH 5～8.5 の指示薬でほとんど問題なく正しい当量点を求められるが、0.01N の時は指示薬によって滴定値がかなり異なり、当量点の解釈によって指示薬を使い分けなければならないことがわかる。したがって、滴定に用いる溶液は濃い方が正しい滴定値をえやすく、一般にしばしば実験されるように被滴定液を希釈して滴定することは注意すべきである。

図 3、4 は、練習実験の課題としてよく採用されている  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を HCl で滴定する時の滴定曲線である。横軸はモル比すなわち加えた HCl のモル数とはじめ取った  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  のモル数の比を示す。0.1N の場合は、第一当量点は P.P.、第二当量点は M.O. の変色域とよく一致し、またおのおの pH 急変部の中点を正しい当量点と見れば、第一、第二当量点における HCl のモル数の比はほぼ 1:2 となっている。しかし、第一当量点付近では pH の変化はかなりゆるやかで、P.P. を指示薬として用いた場合ばらつきの少ない滴定値を得ることはほとんど期待できないようである。また、第二当量点付近では pH が比較的急激に変化しているが、急変範囲が狭いので、M.O. を指示薬として用いた場合、正しい当量点を求めることは相当困難が伴うものと思われる。

0.01N の場合は、第一当量点の pH は 0.1N の場合と大差はないが、第二当量点は明らかに M.O. の変色域からはずれていて、しかも pH の変化がゆるやかであるから、M.O.

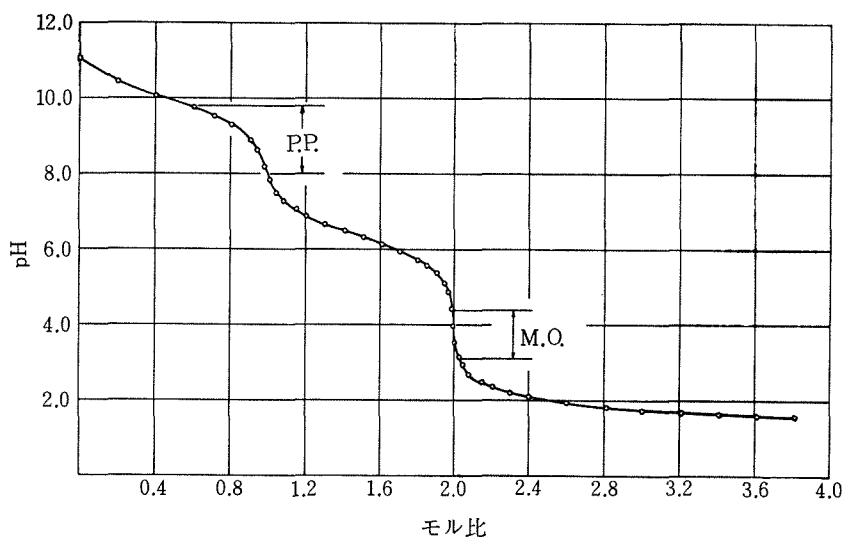


図 3  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-HCl}$  の滴定曲線 (0.1N)

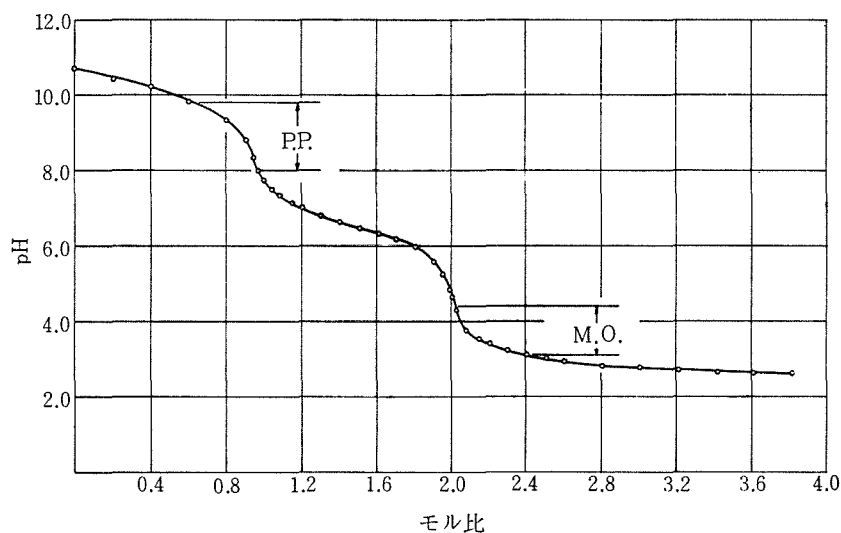


図 4  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-HCl}$  の滴定曲線 (0.01N)

によって正しい当量点を求めることは極めて困難なことと思われる。またこの場合、滴定曲線上の第一当量点はかなり酸不足、第二当量点はやや酸過剰となっている。したがって、それぞれの点における  $\text{HCl}$  のモル数の比は、1:2 よりも明らかに大きな値となる。第一当量点が著しく酸不足の側に寄っているのは、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液が空気中の二酸化炭素を吸収して、滴定開始前に既に  $\text{CO}_3^{2-}$  が幾分  $\text{HCO}_3^-$  に変っているためと考えられる。

このように、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を  $\text{HCl}$  で滴定する場合は、溶液が比較的濃い場合は  $\text{M.O.}$  を用いて第二当量点を正しく知ることができる可能性はあるが、溶液が薄い場合はもちろん、かなり濃い場合でも第一当量点を指示薬で正しく知るのはほとんど不可能であると考えられる。

### 3. 指示薬と滴定誤差の実験的検討

#### 3・1 実験

##### 3・1・1 薬品

0.1N NaOH：前項のものと同様である。

0.1N HCl：前項と同様のものを、メチルレッド-メチレンブルー-混合指示薬を用い、上記の NaOH で標定した。

各 0.01N 溶液は、上記の溶液を10倍に希釈し、同じ指示薬を用いて再び滴定を行ない、両者間の濃度の比が変化していないことを確かめた。

0.1N および 0.01N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ：前項のものと同様である。指示薬には M.O. を用いた。

このようにして求めた各溶液の濃度を、以下濃度の標準値と考えることにする。

P.P.：0.1%エタノール溶液

M.O.：0.1%水溶液

メチルレッド-メチレンブルー混合指示薬：市販メチルレッド 0.1g，メチレンブルー 0.05g をエタノール 100ml に溶かした<sup>(3)</sup>。以下 M.R.-M.B. と略記する。

##### 3・1・2 実験方法

酸-アルカリ-指示薬の種々の組合せについて、各組合せごとに 5 人の実験者がそれぞれ 5 回ずつ滴定を行なった。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -HCl の場合は、常法にしたがってまず P.P. を指示薬として HCl を滴加して第一当量点を求め、直ちに M.O. を加えて滴定を続け、第二当量点を求めた。

なお、実験者のうち、A は熟練者、B は中級程度の熟練者、C～P は初心者（全員滴定の経験は持っている）とみなされる者である。

#### 3・2 結果および考察

えられた結果およびそれらを統計的に検定した結果を表 1～5 に示す。表中の記号の意味は次のとおりである。

$\bar{n}$ ：当量点のモル比の平均値

$\bar{r}$ ： $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -HCl 滴定における第二当量点と第一当量点の HCl のモル数の比の平均値

s：標準偏差

V：不偏分散

検定(1)： $\bar{n}$ 、 $\bar{r}$  と標準値との差。F 検定による。

検定(2)：一組の実験における 5 人の実験者の測定値の分散の差。Hartley 法による。

\*, \*\*, \*\*\*：それぞれ危険率 5, 1, 0.1% で有意差が認められることを表わす。

これらの表から、熟練者と初心者との間にばらつきに大きな差があり、測定値自体も一般に熟練者の方が標準値に近い傾向のあることが認められる。

0.1N HCl - 0.1N NaOH - P.P. の場合は熟練者はほぼ満足すべき結果を示し、初心者もかなり良好な値を示している。同じ濃度で M.O. の場合は熟練者は比較的ばらつきが少ないが、初心者はかなりばらつきが大きい。また、全般的にアルカリ不足の点を中和点と判断していて、初心者ほどこの傾向が著しい。これは、滴定曲線からわかるように、M.O. の変色がそれほど急激ではなく、初心者ほど変色しはじめの点を中和点と見ていることに

表 1 0.1N HCl-0.1N NaOH 滴定

指示薬	実験者	$\bar{n}$	$s \times 10^4$	$V \times 10^6$	検 定	
					(1)	(2)
P.P.	A	0.9996	2.5	0.075	*	
	B	1.0002	9.7	1.175		
	C	0.9975	5.4	0.362	***	
	D	0.9989	3.7	0.175	**	
	E	0.9995	6.0	0.450		
M.O.	A	0.9977	3.7	0.175	***	
	B	0.9966	9.2	1.058	**	
	C	0.9963	10.6	1.397	**	
	D	0.9910	11.9	1.782	***	
	E	0.9889	10.3	1.325	***	

表 2 0.01N HCl-0.01N NaOH 滴定

指示薬	実験者	$\bar{n}$	$s \times 10^4$	$V \times 10^6$	検 定	
					(1)	(2)
P.P.	A	1.0129	4.1	0.207	***	
	B	1.0170	8.6	0.925	***	
	F	1.0279	22.5	6.347	***	*
	G	1.0254	31.2	12.155	***	
	H	1.0272	22.1	6.105	***	
M.O.	A	0.9975	4.9	0.303	***	
	B	0.9972	5.3	0.347	***	
	F	0.9852	6.8	0.575	***	*
	G	0.9822	27.6	9.523	***	
	H	0.9832	14.4	2.575	***	

表 3 0.1N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.1N HCl 滴定

指示薬	実験者	$\bar{n}$	$s \times 10^4$	$V \times 10^6$	検 定	
					(1)	(2)
P.P.	A	1.0460	11.7	1.700	***	
	B	1.0442	86.7	93.95	***	
	I	1.0646	81.6	83.30	***	**
	J	1.0460	99.4	123.50	***	
	K	1.0678	25.8	8.300	***	
M.O.	A	1.9993	10.2	1.300		
	B	2.0015	11.7	1.700		
	I	2.0811	598.5	4477.4		**
	J	2.0334	142.5	253.89	**	
	K	2.1032	68.6	58.76	***	

表 4 0.01N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -0.01N HCl 滴定

指示薬	実験者	$\bar{n}$	$s \times 10^4$	$V \times 10^6$	検 定	
					(1)	(2)
P.P.	A	0.9864	41.5	21.50	**	
	B	0.9706	56.1	39.29	***	
	L	1.0263	153.1	292.90	*	**
	M	1.0127	295.1	1088.7		
	N	1.0193	331.9	1377.2		
M.O.	A	2.0398	7.5	0.700	***	
	B	2.0558	55.3	38.16	***	
	L	2.0669	183.9	422.81	**	**
	M	2.0777	155.5	302.21	***	
	N	2.0791	223.9	626.70	**	

表 5  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -HCl 滴定の  $r$  の値

濃 度	実験者	$\bar{r}$	$s \times 10^4$	$V \times 10^6$	検 定	
					(1)	(2)
0.1N	A	1.9113	19.5	4.733	***	
	B	1.9168	154.2	297.41	***	
	I	1.9548	532.0	3538.2		**
	J	1.9440	100.8	126.90	***	
	K	1.9698	99.2	122.91	**	
0.01N	A	2.0680	86.2	92.89	***	
	B	2.1180	89.4	99.81	***	
	L	2.0145	390.6	1906.9		**
	M	2.0538	740.4	6852.2		
	N	2.0413	511.0	3263.4		

因原があるようである。

0.01N HCl-0.01N NaOH の場合は、P.P. では明らかにアルカリ過剰、M.O. ではアルカリ不足の結果がえられていて、また一般にばらつきも大きい。P.P. では空気中の二酸化炭素の影響で中和点付近の微赤色が徐々に消失して行く傾向があり、M.O. では変色域が当量点からはずれているうえに、色の変化がゆるやかであるため、共に終点の色の判断が適確に行ないえないことに原因があると思われる。

0.1N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -0.1N HCl の場合は、P.P. では全員著しく酸過剰の結果を示している。このことは、第一当量点で一度ほとんど消えた赤色が間もなく再び現われる傾向があるため、この原因はこの付近の pH では、溶液中の遊離の二酸化炭素が無視できない程度の濃度になり、これが徐々に空气中に逃げて行くためと考えられる。同じ濃度で M.O. の場合は熟練者は十分満足できる値をえているのに対し、初心者は酸過剰でしかもばらつきの非常に大きな結果を与えている。これは指示薬の色の判断に原因があると同時に、第一当量点付近で滴定に時間をかけ過ぎるため、前述のようになんかの量の二酸化炭素が逃げ去ったことも原因になっているのではないかと推定される。以上のような事実から、 $r$

の値も明らかに2よりも小さくなっている。

0.01N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -0.01N HCl の場合は、熟練者が M.O. でやや良好な結果をえているが、それ以外はばらつきもかたよりも非常に大きな結果がえられているだけで、 $r$  の値も2より著しく大きくなっている。

以上のことから、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -HCl の滴定では熟練者が M.O. を用いればほぼ正しい滴定が行なわれるが、0.01N 程度では満足な滴定はほとんど期待できない。特に P.P. で第一当量点を求めることには不可能に近いと言ってよく、したがって、よく練習実験に採用されている NaOH と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の混合溶液の示差滴定は良好な結果がえられることは期待できない。

なお、0.1N HCl-0.1N NaOH および 0.01N HCl-0.01N NaOH の全測定値について、それぞれ二元配置として分散分析を行なうと、次のようになる。

実験者数：5，指示薬数：2，くり返し数：5

$$0.1\text{N} \begin{cases} \text{実験者間} : F_0 = 49.88 \text{ ***} \\ \text{指示薬間} : F_0 = 397.7 \text{ ***} \end{cases} \quad \left( \begin{array}{l} F_{10}^*(0.001) = 5.70 \\ F_{10}^*(0.001) = 12.61 \end{array} \right)$$

$$0.01\text{N} \begin{cases} \text{実験者間} : F_0 = 4.57 \text{ **} \\ \text{指示薬間} : F_0 = 3525 \text{ ***} \end{cases}$$

これよりどの場合も実験者間、指示薬間で滴定値に非常な有意差があることがわかる。

以上のように、HCl-NaOH の滴定では、P.P. も M.O. も共に特に初心者に対しては必ずしも適当な指示薬とは言えないことがわかったので、次に変色域が適当で、しかも中和点付近の色の変化ができるだけ急激で、終点を判断しやすい指示薬の一例として、M.R.-M.B. を用いて再度実験を行なってみた。その結果を表6に示す。さらに各濃度について分散分析を行なうと次のようになる。

実験者数：4，くり返し数：5

$$\text{実験者間} : \begin{cases} 0.1\text{N} : F_0 = 2.53 \\ 0.01\text{N} : F_0 = 4.36 \text{ *} \end{cases} \quad \left( \begin{array}{l} F_{10}^*(0.01) = 5.29 \\ F_{10}^*(0.05) = 3.24 \end{array} \right)$$

これより、この指示薬は HCl-NaOH の滴定では、0.1N ではもちろん、0.01N でも

表 6 M.R.-M.B. を指示薬とする HCl-NaOH 滴定

濃 度	実 験 者	$\bar{n}$	$s \times 10^4$	$V \times 10^6$	検 定	
					(1)	(2)
0.1N	A	1.0011	3.7	0.175	**	
	B	0.9994	10.2	1.300		
	O	1.0000	11.0	1.530		
	P	1.0000	8.9	1.000		
0.01N	A	1.0000	4.5	0.250	*	
	B	1.0012	6.8	0.575		
	O	0.9993	10.8	1.450		
	P	0.9998	7.5	0.700		



ばらつき，かたより，個人差の少ない良好な滴定値を与えることがわかる。

#### 4. 結 語

塩酸-水酸化ナトリウムおよび炭酸ナトリウム-塩酸の滴定曲線をガラス電極 pH 計で測定し，また多数の実験者による指示薬を用いた滴定結果を統計的に処理してみた。濃度が 0.1 N 程度では炭酸ナトリウム-塩酸の第一当量点以外は，ほぼ正しい当量点を実験的に求めることができる。これに反して，0.01 N 程度では，滴定曲線の当量点付近の pH の変化が急激ではなく，また二酸化炭素の影響が顕著に現われるので，指示薬で当量点を正しく知ることはかなり困難である。また，塩酸-水酸化ナトリウムの滴定では，メチルレッド-メチレンブルー混合指示薬が，初心者でもばらつき，かたより，個人差の少ない良好な滴定結果を与えることを明らかにした。

終りに，実験の一部を担当された内田恭子嬢に厚く感謝する。また，本学部応用化学科，化学工学科の学生諸君の協力をえたことに謝意を表する。

#### 文 献

- (1) たとえば黒谷寿雄，化学，8，1000(1953)，9，56，144，216(1954)
- (2) たとえば高木誠司，“定量分析の実験と計算（第2巻）”，共立出版(1966) p.141
- (3) 日本化学会編，“化学便覧（基礎編Ⅱ）”，丸善(1966) p.1307

## Experimental Study on the Selection of Indicator for the Neutralization Titration

Toshihiko KUMAI and Tetsuo KATSUYAMA

Department of Basic Technology, Faculty of Engineering

The measurements of the titration curves were carried out on the several neutralization titrations, and a large number of experimental data of titration obtained under the various conditions were statistically analyzed.

When the concentration of the solutions is 0.1N, almost accurate results are obtained by the use of suitable indicator. However, in the case of more dilute solutions, it is difficult to obtain a proper result because of a slow change of pH at the equivalent point and of the influence of carbon dioxide in the atmosphere.

It was found that the mixed indicator of methyl red and methylene blue is very suitable for the titration between strong acid and base.