

## 酸塩基指示薬

2006年8月7日

フェノールフタレインやメチルオレンジなど、中和滴定に於ける終点の判定に用いられる酸塩基指示薬 (acid-base indicator) は、水溶液の大凡の pH を知るためにも用いられるが、これらは一般に有機色素であり、いずれも指示薬自体が弱酸や弱塩基であり、これら指示薬 (分子 or イオン) とその共役塩基や共役酸の分子 or イオンの色が異なる為、ある pH の範囲 (これを変色域という) で色が変化するのである。

例えば、フェノールフタレインは、それ自体が弱酸であり、酸性～弱アルカリ性領域では、分子 (これを  $\text{HIn}$  と記述することにしよう) として存在するが、強アルカリ性領域では、プロトン  $\text{H}^+$  を失いイオン ( $\text{In}^-$ ) の形で存在することになる。そして、分子 ( $\text{HIn}$ ) は無色であるが、構造が変化した  $\text{In}^-$  は赤色を呈するのである。つまり、非常に弱い酸であるフェノールフタレイン ( $\text{HIn}$ ) は、水溶液中で



と電離するが、酸性～弱アルカリ性領域では、 $\text{HIn}$  分子として主に存在し、水溶液が強アルカリ性になると、この平衡が右に移動する為、 $\text{In}^-$  の濃度が大きくなり、その結果水溶液が紅色 (赤色) になるのである。

フェノールフタレインを 1 価弱酸 (酸解離定数  $=K_a$ ) とすると、フェノールフタレインが電離平衡状態にあるときは、質量作用の法則から

$$\frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = K_a \quad (1)$$

が成立する。フェノールフタレインの変色域は pH 8 ~ 10 である (正確には 8.2~10.0 である)。これより、フェノールフタレインの酸解離定数 (電離定数) を求めてみたい。

(1) 式を書き換えると

$$\text{pH} = -\log K_a - \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad (2)$$

となる。ここで、溶液中で  $[\text{In}^-]$  が  $[\text{HIn}]$  の 10 倍になったとき、溶液中では  $\text{In}^-$  の色 (紅色) が顕著になるとすれば、それは

$$\log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = -1$$

のときで、このときの pH は 10 である訳だから、結局、(2) 式より

$$10 = -\log K_a + 1$$

で、 $K_a = 1.0 \times 10^{-9}$  が得られる。

では、逆に、溶液中で  $[\text{HIn}]$  が  $[\text{In}^-]$  の 10 倍になったとき、溶液中では  $\text{In}^-$  の色 (紅色) がほぼ見られなくなるとすれば、この水溶液の pH は、やはり、(2) 式を使って

$$\text{pH} = -\log K_a - 1 = 8$$

となる。

以上より、フェノールフタレイン ( $\text{HIn}$ ) は酸解離定数  $K_a = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$  の弱酸であり、 $\text{HIn}$  の濃度が  $\text{In}^-$  の濃度の 10 倍量である pH 8 のとき、フェノールフタレインは水溶液中で無色であるが、pH が 8 以上になると、徐々に紅色が濃くなり、 $\text{In}^-$  の濃度が  $\text{HIn}$  の濃度の 10 倍量である pH 10 に至って、濃い紅色となると考えることができるのである。

フェノールフタレインの実際の変色域は、pH 8.2 ~ 10.0 であるから、以上の議論はかなり大雑把なものである。ここで、もし、溶液中で  $[\text{In}^-]$  が  $[\text{HIn}]$  の  $n$  倍になったとき、完全に  $\text{In}^-$  の色が発現し、

溶液中で  $[\text{HIn}]$  が  $[\text{In}^-]$  の  $n$  倍になったとき、完全に  $\text{In}^-$  の色が消失するとすれば (本来は、このような対称性はないであろうが)、(2) 式より

$$8.2 = -\log K_a - \log n$$

且つ

$$10.0 = -\log K_a + \log n$$

であるから、これより  $K_a = 7.9 \times 10^{-10} \text{ mol/l}$  及び  $n = 7.9$  とすることができる。