

酢酸およびアンモニアの電離平衡の移動に関するマイクロスケール実験で  
使用する酸塩基指示薬溶液の濃度に関する考察

— メチルオレンジ水溶液およびフェノールフタレイン溶液の有効濃度 —

中 川 徹 夫

Consideration of Concentrations of Acid-Base Indicators for Microscale Experiments  
on the Displacement of Ionization Equilibriums of Acetic Acid and Ammonia  
— Effective Concentrations of Methyl Orange and Phenolphthalein —

NAKAGAWA Tetsuo

## 要 旨

酢酸水溶液に少量の酢酸ナトリウムを添加すると電離平衡が移動する。これは、水溶液に添加したメチルオレンジの色調が赤色から橙色に変化することにより確認できる。また、アンモニア水に少量の塩化アンモニウムを添加しても、電離平衡が移動する。これは、水溶液に添加したフェノールフタレインの色調が赤色から無色または淡桃色に変化することにより確認できる。酢酸やアンモニアの電離平衡の移動に関するマイクロスケール実験では、使用する水溶液量が僅少のため、メチルオレンジやフェノールフタレインのような酸塩基指示薬の量を減少させる必要がある。そこで、市販の0.1 W/V% メチルオレンジ水溶液や1.0 W/V% フェノールフタレイン溶液およびそれらを5倍、10倍、20倍に希釈して調製した溶液を用いて、マイクロスケール実験の手法による電離平衡の移動を確認した。その結果、今回のマイクロスケール実験では、メチルオレンジ水溶液では10倍に希釈した0.01 W/V% 水溶液でも、フェノールフタレイン溶液では20倍に希釈した0.05 W/V% 溶液でも有効であった。

**キーワード：**マイクロスケール実験、電離平衡の移動、酸塩基指示薬、メチルオレンジ、フェノールフタレイン

## Abstract

Adding a little solid sodium acetate to an aqueous acetic acid solution causes the displacement of ionization equilibrium as confirmed by the color change of aqueous methyl orange solution from red to orange. Adding a little ammonium chloride to an aqueous ammonia solution also confirms the displacement of ionization equilibrium by the color change of phenolphthalein solution from red to colorless or pale pink. The amount of acid-base indicators such as methyl orange and phenolphthalein must be reduced in microscale experiments on the displacement of ionization because of the need to limit the amount of aqueous solution of acetic acid and ammonia. Therefore, commercial 0.1 W/V % aqueous methyl orange, 1.0 W/V % phenolphthalein solutions, and their diluted solutions by 5, 10, and 20 times using their solvents were used in this experiment on the displacement of ionization equilibrium. Even the 0.01 W/V % aqueous methyl orange solutions (diluted by 10 times) and 0.05 W/V % phenolphthalein solutions (diluted by 20 times) were effective for aqueous acetic acid and ammonia solutions respectively in this microscale experiment.

**Keywords:** microscale experiment, displacement of ionization equilibrium, acid-base indicator, methyl orange, phenolphthalein

## 1 はじめに

通常実験の規模を小さくしたマイクロスケール実験には、試薬の節減、実験廃棄物の削減、平易な実験操作、実験時間の短縮等、様々な長所がある<sup>1-2)</sup>。それゆえ、マイクロスケール実験の手法を、小学校・中学校理科や高等学校・大学化学の実験に導入することは極めて有意義である。これまでに著者は、主として科学研究費補助金(科研費)により、物質の水に対する溶解性(溶解度)<sup>3)</sup>、水溶液の液性(酸性、中性、アルカリ性)<sup>4)</sup>、電池(ボルタ電池、ダニエル電池、鉛蓄電池<sup>5-6)</sup>)、液体や水溶液の密度<sup>7-9)</sup>、液体の混合に伴う体積変化<sup>10-11)</sup>等に関連したマイクロスケール実験教材の開発・改良と、授業実践に従事した。

現行の文部科学省の学習指導要領<sup>12)</sup>によれば、ルシャトリエの原理(平衡移動の原理)は、高校化学(4単位)で扱われる。教科書<sup>13-15)</sup>には、二酸化窒素 $\text{NO}_2$ とこれの2分子会合により生じる四酸化二窒素 $\text{N}_2\text{O}_4$ との平衡の移動に関する記述が見られる。しかし、 $\text{NO}_2$ は有毒で、通常はドラフト内で取り扱う必要があるため、生徒実験として取り扱うには困難を伴う。

これに対して、水溶液中の酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )やアンモニア( $\text{NH}_3$ )の電離平衡の移動に関しては、化学実験室で生徒実験として手軽に扱える。電離平衡の移動に関しては、すでに東海林と荻野により、12ウェルプレート(組織培養用プレート)を利用したマイクロスケール実験教材が開発されている<sup>16)</sup>。そこで著者らはこの方法をもとに、水溶液中の $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{NH}_3$ の電離平衡の移動、および飽和塩化ナトリウム( $\text{NaCl}$ )水溶液中の $\text{NaCl}$ の溶解平衡の移動を、1枚の12ウェルプレート(組織培養用プレート)で実験でき、かつ実験廃液に重金属が含まれないように改良し、教材化を試みた<sup>17)</sup>。その際、マイクロスケール実験教材としての有用性は認められたが、添加する酸塩基指示薬の量に関して検討すべき事項が生じた。つまり、水溶液に対して加えた指示薬の量が過剰であった。

酢酸 $\text{CH}_3\text{COOH}$ の電離平衡の移動には、メチルオレンジ(MO)水溶液を酸塩基指示薬として用い、この色調変化により確認した。MOの変色域はpH 3.1-4.4で、3.1以下では赤色を、4.4以上では橙色を示す<sup>18)</sup>。 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 水溶液に市販の滴定用MO水溶液(0.1W/V%)を1滴加えると濃赤色を示した。 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 水溶液に少量の酢酸ナトリウム( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )を加え、滴定用MO水溶液を1滴加えると濃橙色を示した。しかし、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 水溶液の量に対して加えたMO水溶液の量が過剰であったため、赤色と橙色の色調変化は認められたものの、いずれの色調も濃厚で、MO水溶液量を減少させても、色調変化は十分認められるものと予想された。

一方、アンモニア $\text{NH}_3$ の電離平衡の移動には、フェノールフタレイン(PP)溶液を酸塩基指示薬として用い、この色調変化により、電離平衡の移動を確認した。PPの変色域はpH 8.0-10.0で、8.0以下では無色、10.0以上では赤色を示す<sup>18)</sup>。 $\text{NH}_3$ 水に市販の滴定用PP溶液(1.0W/V%)を1滴加えると濃赤色を示した。 $\text{NH}_3$ 水に少量の塩化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )を加え、さらにPP溶液を1滴加えるとやや白濁した薄桃色を示した。MO水溶液の場合と同

様に、 $\text{NH}_3$ の量に対するPP溶液の量が過剰であったため、赤色と薄桃色の色調変化は認められたものの、赤色が濃厚すぎるように思われた。より少量のPP溶液でも、色調変化は認められたはずである。

通常の実験で用いる酸塩基指示薬溶液の量は、20~30 mL程度の水溶液に対して1滴程度である。これに対して、マイクロスケール実験では、使用する水溶液の量のはるかに少量であるため、通常の実験と同量の指示薬溶液を用いたのでは明らかに過剰である。そこで、使用する指示薬量を減少させる必要があるが、2分の1滴（半滴）や3分の1滴などのような、指示薬溶液の液量の制御は困難である。

東海林らは、高校化学における生徒実験における試薬濃度適正化について検討し、従来よりもはるかに低濃度の溶液でも、生徒実験では十分活用できることを明らかにした<sup>19)</sup>。このように、通常の実験でも低濃度の溶液で実験ができるのであれば、規模の小さいマイクロスケール実験なら、より低濃度の溶液で実施可能である。すなわち、酸塩基指示薬溶液の液量ではなく、濃度を低下させることにより、指示薬の添加量を減少できる。これまでにマイクロスケール実験で使用する指示薬の濃度に関連した報告は見当たらず、検討する意義がある。

本研究では、東海林らの報告を参考に、指示薬溶液であるMO水溶液およびPP溶液を溶媒で希釈して種々の濃度の溶液を調製し、これらを用いて電離平衡の移動を確認した。そして、得られた結果に基づき、マイクロスケール実験で使用する酸塩基指示薬溶液の濃度の有効な条件について検討した。

本研究と並行して著者らは、高校生を対象に電離平衡の移動に関するマイクロスケール実験の授業実践を実施した<sup>19-22)</sup>。実践時には、酸塩基指示薬溶液の濃度に関しては検討中であったので、暫定的に市販の0.1 W/V % MO水溶液および1.0 W/V % PP溶液を、溶媒で5倍に希釈して使用した。

## 2 実験

### 2-1 試薬

水溶液として、0.1 mol/L 酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 水溶液と0.1 mol/L アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 水を使用した。いずれも、和光純薬製の1級試薬である17 mol/L 濃  $\text{CH}_3\text{COOH}$  と13 mol/L 濃  $\text{NH}_3$  水を、それぞれ蒸留水で希釈して調製した。調製後は、容積20 mL の点眼瓶に入れて保存した。また、これらの水溶液に溶解させる固体試薬として、和光純薬製の1級試薬である酢酸ナトリウム ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) と塩化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) を使用した。

酸塩基指示薬として、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  水溶液およびこれに  $\text{CH}_3\text{COONa}$  を溶解させた水溶液に対してはメチルオレンジ (MO) 水溶液を、 $\text{NH}_3$  水およびこれに  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を溶解させた水溶液に対してはフェノールフタレイン (PP) 溶液を使用した。

MO水溶液は、和光純薬製の0.1 W/V % 水溶液（中和滴定用で、通常20~30 mLの水溶液に対して1滴程度使用）と、これを蒸留水で5倍（0.02 W/V %）、10倍（0.01 W/V %）、20倍（0.005 W/V %）に希釈した水溶液を使用した。調製後は、容積10 mLの褐色点眼瓶に入れて保存した。

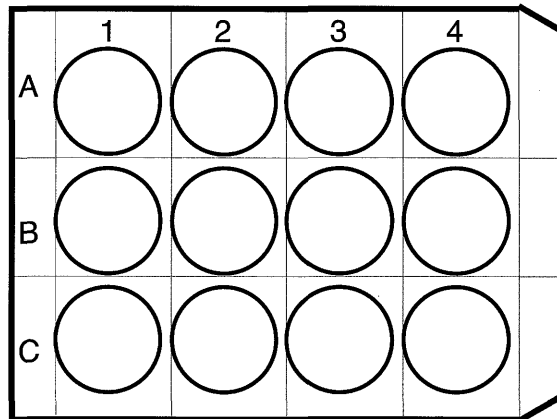


図1 12ウェルプレート（組織培養用プレート）

PP 溶液は、和光純薬製の1.0 W/V % 溶液（中和滴定用で、通常20～30 mL の水溶液に対して1 滴程度使用）と、これを和光純薬製の1 級試薬である99%エタノール  $C_2H_5OH$  で5 倍（0.2 W/V %）、10倍（0.1 W/V %）、20倍（0.05 W/V %）に希釈した溶液を使用した。調製後は、容積10 mL の褐色点眼瓶に入れて保存した。

## 2-2 器具

器具として、図1 に示す TPP 製の12ウェルプレート（組織培養用プレート）<sup>註1)</sup> を用いた。また、固体試料を加えるのにはスパチュラを用いた。

## 2-3 操作

### 2-3-1 酢酸 ( $CH_3COOH$ ) の電離平衡の移動

A 行および B 行に0.1 mol/L  $CH_3COOH$  水溶液を約10滴ずつ加えた。続いて B 行に  $CH_3COONa$  をスパチュラに1 杯ずつ加え、十分にかき混ぜて完全に溶解させた。さらに1列に0.1 W/V %、2列に0.02 W/V %、3列に0.01 W/V %、4列に0.005 W/V % MO 水溶液を1 滴ずつ加え、色調変化を観察した。

### 2-3-2 アンモニア ( $NH_3$ ) の電離平衡の移動

A 行および B 行に0.1 mol/L  $NH_3$  水を約10滴ずつ加えた。続いて B 行に  $NH_4Cl$  をスパチュラに1 杯ずつ加え、十分にかき混ぜて完全に溶解させた。さらに、1列に1.0 W/V %、2列に0.2 W/V %、3列に0.1 W/V %、4列に0.05 W/V % PP 溶液を1 滴ずつ加え、色調変化を観察した。

## 3 結果と考察

### 3-1 メチルオレンジ水溶液の色調変化

酢酸 ( $CH_3COOH$ ) の電離平衡の移動に伴うメチルオレンジ (MO) 水溶液の色調変化の実験結果を図2 に示す。A 行には  $CH_3COOH$  水溶液のみが入っており、酸塩基指示薬である

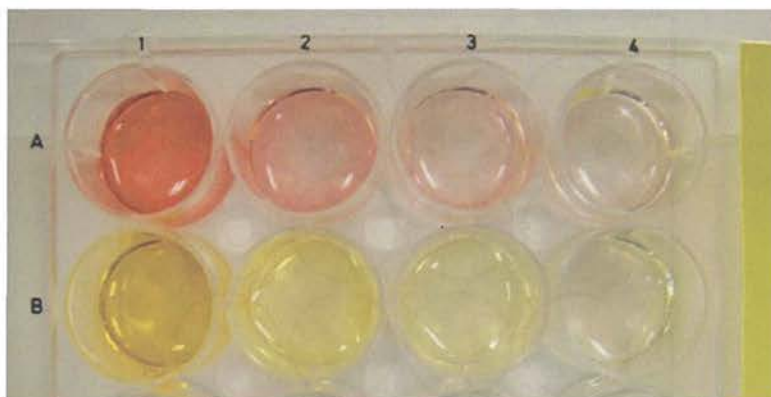
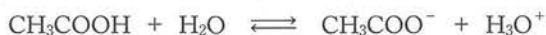


図2 メチルオレンジ (MO) 水溶液の色調変化

A行：0.1 mol/L CH<sub>3</sub>COOH 10滴+MO水溶液1滴、B行：0.1 mol/L CH<sub>3</sub>COOH 10滴+CH<sub>3</sub>COONa少量+MO水溶液1滴、1列：0.1 W/V % (原液)、2列：0.02 W/V % (5倍希釈)、3列：0.01 W/V % (10倍希釈)、4列：0.005 W/V % (20倍希釈) MO水溶液。

MO水溶液を加えると、いずれの場合も赤色を示した。一方、B行にはCH<sub>3</sub>COOH水溶液に酢酸ナトリウム(CH<sub>3</sub>COONa)が添加されており、MO水溶液を加えると、橙色(または黄色)を示した。これは、CH<sub>3</sub>COONaの添加により酢酸イオン(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)濃度が増大し、その結果、CH<sub>3</sub>COOHの電離平衡



が左へ移動し、オキソニウムイオン(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)濃度が減少して水溶液のpHが増大したことを示している。ただし、MOの原液(0.1 W/V %水溶液)を用いた場合は、MO水溶液の濃度が高すぎることは、図2からも自明である。そこで、これを5倍(0.02 W/V %水溶液)または10倍(0.01 W/V %水溶液)に希釈した水溶液を用いたところ、電離平衡の移動による色調の相違を認めることができた。しかし、20倍(0.005 W/V %水溶液)に希釈した水溶液を用いた場合には、MO水溶液の濃度が低すぎるために、電離平衡の移動による色調変化を認めるのが困難であった。

以上の結果より、CH<sub>3</sub>COOHの電離平衡の移動を調べるマイクロスケール実験では、市販のMO水溶液(0.1 W/V %水溶液)を10倍程度まで希釈した溶液でも、酸塩基指示薬として使用できることが判明した。

### 3-2 フェノールフタレイン溶液の色調変化

アンモニア(NH<sub>3</sub>)の電離平衡の移動に伴うフェノールフタレイン(PP)溶液の色調変化の実験結果を図3に示す。A行にはNH<sub>3</sub>水のみが入っており、PP溶液を加えると、赤色を示した。一方、B行にはNH<sub>3</sub>水に塩化アンモニウム(NH<sub>4</sub>Cl)が添加されており、PP溶液を加えると、薄桃色を示した。これは、NH<sub>4</sub>Clの添加によりアンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)濃度が増大し、その結果NH<sub>3</sub>の電離平衡



図3 フェノールフタレイン (PP) 溶液の色調変化

A 行：0.1 mol/L NH<sub>3</sub> 水10滴 + PP 溶液 1 滴、B 行：0.1 mol/L NH<sub>3</sub> 水10滴 + NH<sub>4</sub>Cl 少量 + PP 溶液 1 滴、1 列：1.0 W/V % (原液)、2 列：0.2 W/V % (5 倍希釈)、3 列：0.1 W/V % (10 倍希釈)、4 列：0.05 W/V % (20 倍希釈) PP 溶液。



が左へ移動し、水酸化物イオン (OH<sup>-</sup>) 濃度が減少、つまり H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 濃度が増加して水溶液の pH が減少したことを示している。ただし、図 3 から明らかなように、PP の原液 (1.0 W/V % 溶液) を用いた場合は、濃度が高すぎる。そこで、これを 5 倍 (0.2 W/V % 溶液)、10 倍 (0.1 W/V % 溶液) または 20 倍 (0.05 W/V % 溶液) にエタノールで希釈した溶液を用いた場合でも、電離平衡の移動による明確な色調の相違が認められた。

以上の結果より、NH<sub>3</sub> の電離平衡の移動を調べるマイクロスケール実験では、市販の PP 溶液 (1.0 W/V % 溶液) を 20 倍程度まで希釈した溶液でも、酸塩基指示薬として使用できることが判明した。やや薄くて色調変化を判別しにくい場合は、10 倍希釈の PP 溶液を用いてもよい。

#### 4 おわりに

水溶液中での酢酸 (CH<sub>3</sub>COOH) およびアンモニア (NH<sub>3</sub>) の電離平衡の移動に関するマイクロスケール実験で使用する酸塩基指示薬であるメチルオレンジ (MO) 水溶液およびフェノールフタレイン (PP) 溶液の濃度について、実験的な側面から検討した。

CH<sub>3</sub>COOH の電離平衡の移動に関する実験では、市販の MO 水溶液を 10 倍程度まで、NH<sub>3</sub> の電離平衡の移動に関する実験では、市販の PP 溶液を 20 倍程度まで希釈した溶液でも、酸塩基指示薬として使用できることが明らかになった。今回検討した指示薬量の削減は、経費の節減や廃液中の指示薬量の減少につながり、学校におけるグリーンケミストリーと呼ばれるマイクロスケール実験の思想に繋がるものである。

なお、前報<sup>23)</sup>で用いた酢酸カリウム (CH<sub>3</sub>COOK) には潮解性があり、空気中の湿気と反応する。試薬瓶からスクリュウ瓶に小出しして保存しても、暫く時間が経過すると潮解して液状

になり使用できなくなる。そこで、これに代わる試薬として酢酸アンモニウム ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) の使用を検討している。

高等学校における授業実践の場を提供いただいた、兵庫県立神戸高等学校教諭の中澤克行氏に深謝する。本研究は、JSPS 科研費 JP24501072 および JP17K00991 の助成を受けたものである。

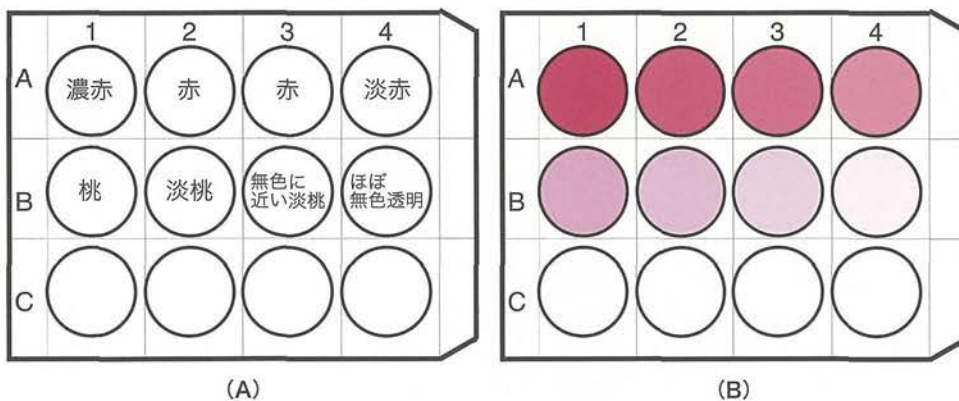
## 文献と註

- 1) 荻野和子, 「[マイクロスケール実験の広場] へのお誘い」, 化学と教育, **49**(2), 110 (2001).
- 2) 日本化学会編 (荻野和子代表), 「マイクロスケール化学実験」, 日本化学会 (2003).
- 3) 中川徹夫, 田野崎歩美, 須藤紫野, 吉国忠亜, 「小学校理科「ホウ酸・ミョウバン・食塩の水に対する溶解性」に関するマイクロスケール実験」, 理科の教育, **55**(9), 634-637 (2006).
- 4) 中川徹夫, 「中学校理科におけるマイクロスケール実験の実践—水溶液の液性(酸性, 中性, アルカリ性)の識別—」, 理科の教育, **55**(10), 698-701 (2006).
- 5) 中川徹夫, 「マイクロスケール実験による電池教材の開発・改良と授業実践」, 教材学研究, **26**, 69-76 (2015).
- 6) 中川徹夫, 「2015および2016年に神戸女学院大学で女子高校生を対象に実施したマイクロスケール実験の授業実践—12ウェルプレートを用いたボルタ, ダニエル, 鉛蓄電池の作製—」, 女性学評論, **31**, 87-105 (2017).
- 7) 中川徹夫, 「マイクロスケール実験によるエタノールと水の密度測定」, 神戸女学院大学論集, **58**(1), 113-122 (2011).
- 8) 中川徹夫, 「エタノール水溶液の密度測定に関するマイクロスケール実験」, 神戸女学院論集, **59**(1), 111-119 (2012).
- 9) T. Nakagawa, "Microscale Experiments on Determining Densities of Ethanol-Water Mixtures," *La Chimica nella Scuola*, **34**(3), 248-252 (2012).
- 10) 中川徹夫, 「アルカノール—水混合物の体積: 密度または過剰体積から算出した計算値とマイクロスケール実験による実測値との比較」, 神戸女学院大学論集, **57**(2), 99-107 (2010).
- 11) T. Nakagawa, "Microscale Experiment on Decreases in Volume When Forming Binary Liquid Mixtures: Four Alkanol Aqueous Solutions," *Chemistry Education and Sustainability in the Global Age*, Part VI. Microscale Lab Chemistry, M.-H. Chiu, H.-L. Tuan, H.-K. Wu, J.-W. Lin and C.-C. Chou (Editors), Springer, Dordrecht, 335-346 (2013).
- 12) 文部科学省, 「高等学校学習指導要領解説 理科編理数編」, 実教出版, 64-66 (2009).
- 13) 竹内敬人 他, 「化学」, 文部科学省検定済教科書 (2012年3月15日検定済), 2・東書・化学301, 東京書籍, 154-162 (2013).
- 14) 辰巳敬 他, 「化学」, 文部科学省検定済教科書 (2012年3月15日検定済), 104・数研・化学306, 数研出版, 161-167 (2013).
- 15) 山内薫 他, 「化学」, 文部科学省検定済教科書 (2012年3月15日検定済), 183・第一・化学307, 第一学習社, 119-124 (2013).
- 16) 東海林恵子, 荻野和子, 「ルシャトリエの法則を視覚的にとらえるいくつかのスマールスケール実験」, 化学と教育, **49**(10), 634-636 (2001).
- 17) 中川徹夫, 「電離・溶解平衡の移動に関するマイクロスケール実験」, 日本理科教育学会近畿支部大会発表論文集, **C5**, 21 (2011).
- 18) T. J. Bruno and P. D. N. Svoronos, "Indicators for Acids and Bases," *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 96<sup>th</sup> Edition, W. M. Haynes (Editor-in-Chief), CRC Press, Boca Raton, Section 8, 87 (2015).



文科省検定済の化学教科書では、メチルオレンジは pH が4.4以上で黄色を呈すると記されている（たとえば、文献13、p.465）。しかし、この文献では、“Orange”とあり、“Yellow”とは記されていない。そこで、この記述に従い、橙色とした。実際に図2の実験結果を参照しても、黄色というよりはむしろ橙色に近い。なお、この文献では、メチルイエローは pH が4.0以上で“Yellow”を示すとされている。

- 19) 東海林恵子, 櫻井公, 丸山雅雄, 山口勝三, 「生徒実験における試薬濃度適性化の研究」, 化学と教育, 37(4), 418-421 (1989).
  - 20) 中川徹夫, 中澤克行, 「スーパーサイエンスハイスクール (SSH) におけるマイクロスケール実験の授業実践—ルシャトリエの原理—」, 日本化学会第94春季年会講演予稿集II, 3D1-01, 233 (2014).
  - 21) 中川徹夫, 中澤克行, 「ルシャトリエの原理に関するマイクロスケール実験(1)教材開発と改良」, 第16回近畿地区化学教育研究発表会, 4, 頁無 (2014).
  - 22) 中澤克行, 中川徹夫, 「ルシャトリエの原理に関するマイクロスケール実験(2)授業実践」, 第16回近畿地区化学教育研究発表会, 5, 頁無 (2014).
  - 23) 中川徹夫, 中澤克行, 「ルシャトリエの原理に関するマイクロスケール実験—教材改良と授業実践—」, 神戸女学院大学論集, 63(1), 55-64 (2016).
- 註1) 上から A、B、C 行、左から 1、2、3、4 列と記号・数字が印刷されており、行と列でウェル（セル）の位置が決まるので、便利である。たとえば、「A 行 1 列（または単に A1）には 0.1 mol/L NH<sub>3</sub> 水を 10 滴入れ、さらに 1.0 W/V % PP 溶液を 1 滴加える」のような表現が可能であり、反応させる場所が明確で、混乱が少ない。実験時に、図1を実験シートに掲載するか、あるいは図1のみを印刷して配布すれば、結果を直接記録できる。今回のような色調変化を調べる実験の場合には、色鉛筆で実験結果を各ウェルを表す円内に彩色しても良い。たとえば、本文中の図3に示す実験結果なら、つぎの図4のようになる。



(A)

(B)

図4 実験結果の記録例

(A) 直接結果を記録 (B) 色鉛筆で彩色

(原稿受理日 2017年9月15日)