

中和滴定の指導法

—— 学生実験への教案 ——

那 須 高 之 助

緒 言

酸とアルカリの中和の実験は大学に来ている学生は既に小学校、中学校、高等学校等に於いて学んでいるので経験している。

しかし中和したかどうかを指示薬を用いて認知することが、中和した溶液の pH の値に基づくことであることを適確に把握しているかどうかということは高校卒業生でもあやしいものである。それで炭酸ソーダ水溶液（約 1/10 Mol 溶液）を塩酸（約 1/5～1/10 N）を用いて中和するに当って、指示薬としてメチルオレンジ* を使用する時とフェノールフタレン** を使用するときとは滴定値を異にすることを確実に体験させると共に、食酢中の酢酸を定量する方法を学ばしめる教案を製って見た。

化学実験設備のない普通教室に於いて実施可能な手順であって、多人数の学生を相手として大きい普通教室での実験の一つの方法の参考になれば幸である。

教室で実験するには学生数 40 人～50 人が適当である。教室が大きければ 120 人～150 人位まではこの方法で行なえる。200 人前後の多数学生を同時に一勢実験に駆りたてても、拱手傍観する学生のみが増して、実験に真面目に取り組むものは半数位である。

多人数学生を普通の大教室で実験指導するには準備を充分しておくならば 90 分間（1 校時の授業）の授業に於いてかなりのことが行なえる。しかしお膳立てされた実験をただ機械的にするのでなく、お膳立てをする方法を会得（体験）することも教育的に大いに意義があるので矢鱈に実験の多くを無意識に行なうことよりもお膳立てを会得することにこの教案は力を入れた。大学卒業生は他日自分が主動的に教える場をつくったり、研究する所をつくることが要求されることも多かろうと思われるのでその参考に資した。

多人数学生指導に於いては次の諸点に特に留意したいものである。

(1) 用いる化学薬品、試料類は濃度を出来る限り稀釈したものをを用い、かつ危険のないものであること、もしあやまって口中に吸い込んだり、皮膚、衣類に付着するとしても直ちに応急処置がとれて無害のものたること。

(2) 日常ありふれた普通薬品、器具を使用して出来る実験であること。

* メチルオレンジ Dimethylaminoazobenzene sodium sulfonate.

0.1 g を水 100 c. c. に溶解。M.O. と略記す。

** フェノールフタレン Phenolphthalein.

0.1 g を 90% アルコール 100 c. c. に溶解。ph - ph と略記す。

- (3) 価格低廉のもの。多量を使用すると費用の多額を必要としないもの。
- (4) 使用する器具は定量的に役立つものであって数値が実験結果を量的に表示出来て今後の研究意欲の培養の端緒となること。
- (5) 計量器具の正しい使用法を会得せしむること。

第1 題目：苛性ソーダ溶液の標定と食酢中の酢酸の定量
(一单元 90分間を使用して)

実 験 準 備

1. 臨時実験台：長 135cm，高さ 75cm，幅 35cm，筆記用机を 2 個をよせ合わせて実験台としてそれを 1 組とす。一教室に 10 組～20 組をつくる。

2. 実験用器具：各組毎に次の用器具を配置する。

- | | |
|--------------------------------------|---|
| (1) 25 cc ビューレット 架台付 | 1 |
| (2) 100 cc ビーカー (ポリビニール製又はガラス製) | 2 |
| (3) 350 cc～500 cc ビーカー (ポリビニール製) | 1 |
| (4) 廃水又は洗滌した水をうける適当な容器，何でもよい適当なもので代用 | |
| (5) フェノールフタレン 小滴瓶 (ポリビニール製) | 1 |
| (6) メチルオレンジ 小滴瓶入 | 1 |

3. 共通試薬：教卓 (大きい教授実験用台があれば一番よい) 又は共同用の机を成る可く教室教壇の前に設け，その机を，机上の薬品が混同しないように離れて 4 箇所をつくり，その机に〔水〕，〔酸〕，〔アルカリ〕，〔試料〕の札を見やすくつけておく。

(1) アルカリの机：($\frac{1}{10}$ N・NaOH 甲溶液) 上皿天秤と苛性ソーダ (粒状)，水牛匙を置く。ある組の代表者 2 人を来させ上皿天秤で 4.1 g の苛性ソーダを秤量せしめ，水 100 cc の小ビーカー中で溶解 1 ℓ の刻度フラスコに入れる。更に水を用いて，その小ビーカーに何回もよく水を入れ洗い，その水を前の 1 ℓ 刻度フラスコに追加せしめ，刻度フラスコの標線迄に水を満たさしめる。

教師と一緒に共同して学生に製らせる。他の組の学生は之を見ている。

同じことを又別の組より学生を来させてさせる。1 ℓ 入り刻度フラスコ 2 本をつくる。

ポリビニール製大瓶にこの 2 本の苛性ソーダ溶液を合わせ入れよく振りまぜ苛性ソーダ溶液のレットルを貼らす。あとに記す実験 1 の方法でこの濃度を決定することを記憶せしめる。これを標定 (Standardization) と言う。

(2) 酸の机：($\frac{1}{10}$ N・HCl 溶液，これを乙標準液とす)

市販 1 N 塩酸溶液を規準として，これを稀釈して $\frac{1}{10}$ N 塩酸溶液をつくる。

100 cc の刻度フラスコに 1 N HCl を標線迄採り，これを 1 ℓ 刻度フラスコに移さしめる。水をもとの 100 cc 刻度フラスコに何回も入れてその洗いを又 1 ℓ 刻度フラスコに移し，数回これを繰り返す，1 ℓ 刻度フラスコの標線迄にする。

前と同様 1 ℓ 入りのものを 2 本つくらしめこの 2 本を 2 ℓ 入りポリビニール製大瓶にてまぜる。

レッテルを貼り $\frac{1}{10}N \cdot HCl$ $f=1.00$ 製作月日を記入せしむ。

これを規準にして甲溶液の標定を行なうことをよく記憶せしむる。

(3) 試料の机：食酢の 5 倍希釈溶液，（丙溶液とす）

市販ミッカン酢を 100 cc 刻度フラスコの標準迄に採取し，これを 1 ℓ 入り刻度フラスコに移し，今一回 100 cc を採り，数回水で洗滌して 1 ℓ フラスコに移す。次に水をよく切り又改めて同じ食酢 100 cc を採りこれを又さきの 1 ℓ 刻度フラスコに追加し更に水にて，三回よく洗い，洗い水も前のフラスコに入れ，残りの水も更に加えて標線迄に満たす。結局 200 cc のミッカン酢を 1 ℓ に希釈したことになる。

これも教師は学生と共同で注意しつつ試料をつくる。

500 cc 刻度フラスコを 2 ケ準備しておき 500 cc 入り刻度フラスコ 2 本分をつくり，次にこの二つをよく混合して，1 ℓ の試料溶液をつくってもよい。要するに教師と学生が一緒になって 5 倍に希釈すればよい。この薬品のうすめ方は何でもないのであるが実験にならないものが往々にしてとまどうところである。

(4) 水の机：2 ℓ 入りポリビニール製大瓶に水を入れ机上に 2 本を置く。溶解する水の給水所とする。活栓付又はコック付の大瓶ならば申し分ないけれども，適當の給水設備代用であるから適宜何を使ってもよい。アルミニウム製の湯わかし，やかんでもよい。空き瓶をよく洗滌して何本も水を入れたものを設置してもよい。

水道設備，ながしが教室に設備されて居れば申し分なし。

以上が準備であって，くどくどしく書いたが，これがうまく出来ていないと実験中薬品が混乱して実験間違いすること甚しく，過誤をまねくことが多い。これがよく行きとどき薬品試料の採取の間違い混乱のないようにしておけばあとは面白い程スムーズに学生は実験をエンジョイすることが出来る。

実験（進行順序）と板書記入

〔表1〕 苛性ソーダ 10 cc を $\frac{1}{10}N \cdot HCl$ で滴定

組	滴 定 値 (乙)	
	M. O. の 時	ph - ph の 時
1		
2		
3		
⋮		
⋮		
平均	a cc	a' cc

1. 甲苛性ソーダ溶液の濃度決定（標定）

甲溶液を採取するために 10 cc のホールピペットを用いて，各組の代表者が来て自分のビーカーに 10 cc をとって帰る。二つのビーカーに 10 cc ずつ。

一つのビーカーには M. O. の 2 滴，他のビーカーには ph - ph 2 滴を滴下し，ビューレットより $\frac{1}{10}N \cdot HCl$ を滴下して滴定する。

黒板に教師は左の如く板書し，学生

をしてその組のした実験値を記入させる。

2. 試料溶液 (丙) を苛性ソーダ液 (甲) で滴定

先きに滴定したビーカーの液を捨てさせよく洗滌させる。この洗滌を充分にすることをよく注意する。

各組の代表は丙の試料液を正確に 10cc をホールピペットを用いて二つのビーカーに採取して持ち帰らしめる。

〔表2〕 稀釈した酢を標定された苛性ソーダ液 (甲) で滴定

組	滴 定 値 (甲)
1	
2	
3	
⋮	
⋮	
平均	$b \text{ cc}$

1の実験で用いた塩酸をすてさせ (適当な容器にこれを集めてもよい) よく洗滌し、今度は甲溶液の 2~3cc を入れてビュレットの内面を苛性ソーダ液で洗い、次にこれに正確に一番上の標準線 0 のところまで苛性ソーダ溶液を入れる。試料溶液をその下におき ph-ph を 2 滴入れて後 $\frac{1}{10}\text{N}$ 苛性ソーダ (甲) を滴下して滴定値を求める。左の如く板書して各組の滴定値を記入させる。

計 算

1. 苛性ソーダ溶液の濃度

酸	アルカリ
濃度 (N) $\frac{1}{10} \times f$	濃度 (N') $\frac{1}{10} \times f'$
$f = 1.00$	f' を求める。
容積 (V) $a \text{ cc}$	容積 (V') 10 cc
$\frac{1}{10} \times f \times a = \frac{1}{10} \times f' \times 10 \quad f' = \frac{a}{10}$	

2. 試料 (5 倍に稀釈したミッカン酢溶液丙) 中の酢酸濃度

酸	アルカリ
濃度 (n)	濃度 N'
容積 (v) 10 cc	容積 $b \text{ cc}$
$n \times 10 = N' \times b$	
$n = \frac{N' \times b}{10}$	

3. 原「ミッカン」酢の酢酸含有%の計算

上に記した n の 5 倍である、もとのミッカン酢中に含有される酸を全部酢酸 CH_3COOH と見なすと $\text{CH}_3\text{COOH} = 60$

ミッカン酢の比重が表示されていない時には正確のところは分明しない。仮に 1.00 とするならば 1000 cc 中の CH_3COOH の含有量は $60 \times 5n$, 酢酸の含有%は $60 \times 5n \times \frac{1}{1000} \times 100\%$ となる。

整理と補説

1. 強酸と強塩基（アルカリ）との中和の場合

$\frac{1}{10}N \cdot HCl$ 10 cc と $\frac{1}{10}N \cdot NaOH$ 10 cc とが中和して20ccの中和溶液が出来た。この時 $\frac{1}{10}N \cdot HCl$ を滴下したとき0.05ccの過剰の塩酸が滴下されて酸性になったとして、この溶液のpHを計算させて実験1（標定するとき）の指示薬は何が用いられるかを考えさせる。

説明：0.1 N HCl 0.05 cc が20 ccの溶液中に存在するのであるからその酸性度は

$$\frac{0.1}{1000} \times 0.05 \times 1 \times \frac{1000}{20} = 0.00025 \text{ mol}$$

$$pH = -[\log 0.00025] = -(\bar{4}.3979)$$

$$= -(-3.6021) = 3.6021$$

pH = 3.6なることを知らしめる。それ故M.O.でもph-phでも変色する。

且中和して出来たNaClは加水分解しないから、上の計算が滴点の終点におけるpHである。

2. 酢酸を苛性ソーダで中和した第2の実験の終点におけるpHの計算

酢酸の解離恒数をKaとすると

$$Ka = 1.7 \times 10^{-5}$$

$$\text{水の解離恒数 } Kw = 10^{-14}$$

中和で生成した酢酸ソーダの濃度をCとすると、実験2の滴定の結果から酸の濃度は大凡0.15 Nとなったとすると（仮りに）

$$C = 0.075$$

と見なしてよいかから次の如くして計算出来る。

参考：弱酸と強塩基との塩が加水分解したときのpHの計算式を利用する。

$$\text{水素イオンの濃度 } [H^+] = \sqrt{\frac{KaKw}{C}}$$

$$[\log H^+] = \frac{1}{2} \log Ka + \frac{1}{2} \log Kw - \frac{1}{2} \log C$$

$$-[\log H^+] = -\frac{1}{2} \log Ka - \frac{1}{2} \log Kw + \frac{1}{2} \log C$$

$$pH = -\log [H^+]$$

$$p_a = \log \frac{1}{Ka} = -\log Ka$$

$$p_w = \log \frac{1}{Kw} = -\log Kw = 14$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} p_a + \frac{1}{2} \log C$$

$$\begin{aligned}
 \text{とすると } \text{pH} &= \frac{-1}{2} \log K_a + \frac{-1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log C \\
 &= \frac{-1}{2} \log (1.7 \times 10^{-5}) + \frac{-1}{2} \log (10^{-14}) + \frac{1}{2} \log 0.075 \\
 &\doteq 8.8
 \end{aligned}$$

それ故 ph-ph を指示薬として使用して当量点を求めることが出来ることを知る。

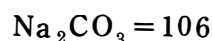
第2 題目：次の一单元（90分間を使用して）炭酸ソーダ水溶液を塩酸で中和滴定する。
（指示薬をM.O.の時と， ph-ph の時）

実験準備：

1. 炭酸ソーダの $\frac{1}{10}$ M 溶液の製法（甲）

これは正確なる天秤にて教師が秤量して1ℓフラスコに製作しておく。

10.6 g 炭酸ソーダ粉末を水1ℓに溶解



2. 重炭酸ソーダの $\frac{1}{10}$ M 溶液の製法（乙）

これも正確なる天秤にて教師が秤量して1ℓフラスコに製作しておく。



8.4 g 重炭酸ソーダ粉末を水1ℓに溶解

3. $\frac{1}{5}$ N . HCl 溶液の製作（丙）

これはさきに記した如く酸の机の所に於いて学生をして製作せしめる。

実験順序：

1. $\frac{1}{10}$ M Na_2CO_3 溶液 20 cc をビーカーに採取し， ph-ph 2滴を滴下して紅色に着色したものを，ビューレットに $\frac{1}{5}$ N HCl を入れたものにて滴定する。無色になった時の滴下容積を記録する。

これにM.O. を2滴入れる。すると色は黄色になる。

更に塩酸を滴下して黄色の色が赤くなったところを読みとらせる。

最初のフェノールフタレンの無色になった時の滴下値と次にこれにM.O. を滴下して更に滴定をつづけ，第2回目の黄色が変じて赤くなった時の読みの差を読みます。この差はM.O. の指示薬とした時には ph-ph のときよりも2倍の滴定値となったことを充分に把握せしめる。

次の板書に記入させる。滴定したときの読み取り数をそのまま記録せしめることが大切である。

甲液（ $\frac{1}{10}$ M Na_2CO_3 ）20 cc を $\frac{1}{5}$ N HCl（丙液）で滴定するときの実験記録次の如く記録せしめる。

〔表3〕 $\frac{1}{10}$ M Na_2CO_3 液 20 cc を $\frac{1}{5}$ N HCl で滴定 (はじめ ph-ph, 次に M.O.)

	ph-ph の 時 の 読			M.O. 変色の時の読		
	最初 (A)	色の消えた時 (B)	差 (B-A)	最 初	変 色 時	差
1						
2						
⋮						
			平均			平均

2. 甲液 ($\frac{1}{10}$ M Na_2CO_3) 20 cc をビーカーに採り, これを丙液 ($\frac{1}{5}$ N HCl) で滴定する。

指示薬として, M.O. を 2 滴入れる。

〔表4〕 $\frac{1}{10}$ M Na_2CO_3 液 20 cc を $\frac{1}{5}$ N HCl で滴定 (はじめから M.O.)

M.O. 指 示 薬 の 時			
組	最 初 (A)	変色の時 (B)	差 (B-A)
1			
2			
3			
⋮			
			平均

3. 乙液 ($\frac{1}{10}$ M NaHCO_3) 20 cc をビーカーに採り, M.O. 2 滴を入れる。これを $\frac{1}{5}$ N HCl で滴定する。

〔表5〕 $\frac{1}{10}$ M NaHCO_3 液 20 cc を $\frac{1}{5}$ N HCl で滴定 (M.O.)

組	最 初 (A)	変色の時 (B)	差 (B-A)
			平均

4. 乙液 ($\frac{1}{10}$ M NaHCO_3) 20 cc を採り, ph-ph 2 滴を加える。これ丙液 ($\frac{1}{5}$ N HCl) で滴定。

微量の Na_2CO_3 が混在するために些かに微紅色が見られる。それを消すために必要な

$\frac{1}{5}N$ HCl を滴下して、 $\frac{1}{5}N$ HCl の容積を求める。

矢張り、次の如き表を作らせる。

[表6] $\frac{1}{10}M$ NaHCO₃ 液 20cc を $\frac{1}{5}N$ HCl で滴定 (ph-ph)

組	最 初 (A)	消色の時 (B)	差 (B-A)
			平均

整理と補説：

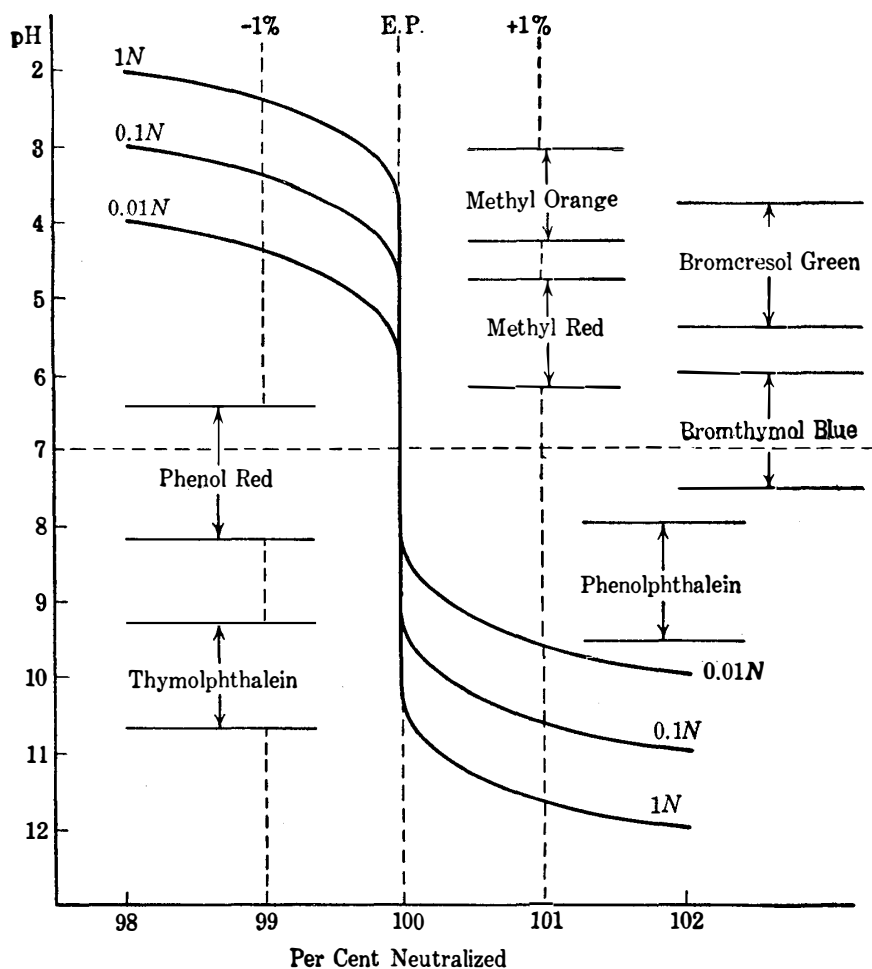
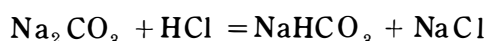


図 1 Neutralization curves of 1 N, 0.1 N, and 0.01 N hydrochloric acid with 1 N, 0.1 N, and 0.01 N sodium hydroxide from 2% before to 2% after the equivalence point.

*I. M. Kolthoff and E. B. Sandell 共著
Textbook of Quantitative Inorganic Analysis 3rd Ed., 1952,
(Macmillan Co. New York) 434p.

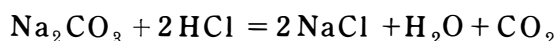
(1) これらの実験結果の表をよく比較検討し、炭酸ソーダの半分量が中和したとき



に pH は 8~10 であって $\text{pH} - \text{pH}$ を用いて当量点を求めることが出来る。

(2) [表 3, 4, 5] の値を比較すれば上のことがよくわかる。

(3) M.O. を指示薬としたときは Na_2CO_3 はその全量が中和されたときの当量点を示す。



(4) Na_2CO_3 と NaHCO_3 の混合している溶液中の Na_2CO_3 と NaHCO_3 とを滴定によって定量する方法が考え出せることを暗示させるも面白い。

NaHCO_3 (乙液) 10 cc と炭酸ソーダ (甲液) 10 cc との混合液を作り、今考案して出来た方法により分別定量して果して混合した通りの結果が得られるか否かを確認させる。その結果が一致することを発見すると学生の興味は弥が上にも増すことがわかる。

(5) 酸の濃度、アルカリの濃度により互に滴定した時に中和の進行状況と中和液の pH との関係、および指示薬の変色区域を示す 図1 は中和滴定を考えるとき利用範囲の広い大変有益な図面であるので敢えてここに掲載する。*これは脚註に示すごとく有名なるコルトッフ氏の著書より転載したものである。

結 論

普通の大教室で酸とアルカリとの中和実験を多人数学生に行なわせる準備方法、実験順序および考察を行なった。

少々冗漫に過ぎたところが多いが学生が実際に実験を行なうときの便と、その時の注意事項をも併記したためであって了解をいただきたい次第である。学生の化学実験にご関心を持たれる先生方のご叱正とご批判をいただくことを得れば幸甚の至りであり、より良い指導方法を考案する資に供したい次第である。

なおこの方法は数回実際に行なって見た結果から作ったものであることを附記させていただきます。

(昭和 51 年 2 月)