

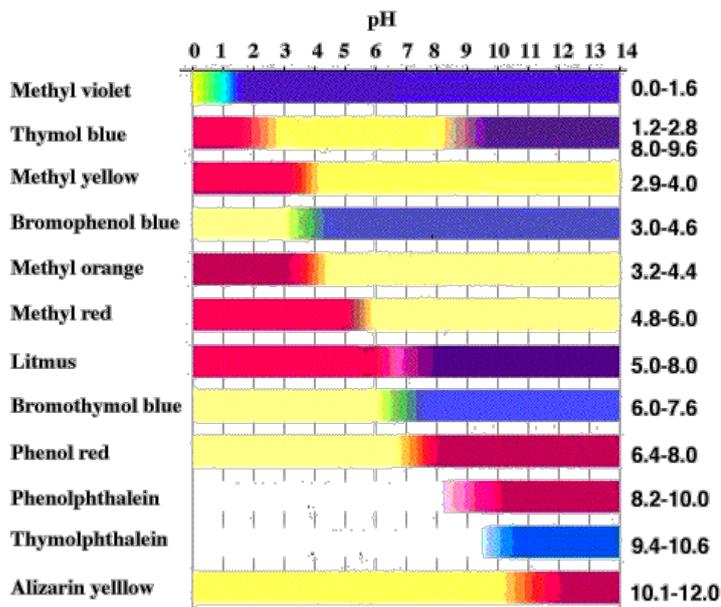


## Q43

### 指示薬はどうして色が変わりますか？

指示薬とは溶液の pH により色が変わるもので、酸-塩基指示薬 (acid-base indicators) といいます。フェノールフタレインやリトマス試験紙などよく知られたものがありますが、天然の紫キャベツなどのアントシアニン系色素(Q7 参照)も使えます。

色が変わる pH は、指示薬によって異なりますので、どの pH 変化を見たいかによって指示薬を選びます。一般的な指示薬と色の変わる pH を次の表にまとめてあります。

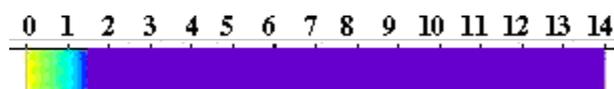


指示薬と変色する pH

それぞれの指示薬について、化学構造と pH による変化を示します。色が変わるのは、酸性では H<sup>+</sup>、ア

ルカリ性では OH<sup>-</sup>により色素が反応して構造が変わるためです。以下、pH による順に説明しますが、補足説明では、構造による分類を示しています。

#### メチルバイオレット (Methyl violet)



性質：グリーン粉末

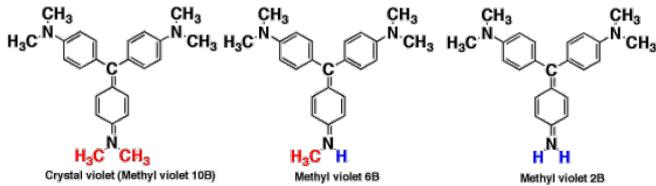
溶解性；水 (25°C) 50 g/l、アルコール 60 g/l

融点；137°C (分解)

Merck Index 11, 4287

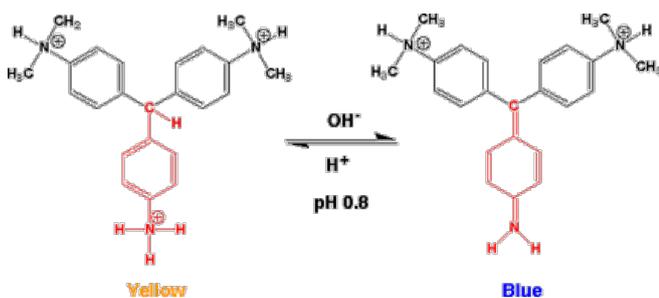
UV: λ max. ABS in C2H5OH 50% 583-587 nm

ベンゼン環にアミン (NH<sub>2</sub>) が付いたものはアニリンですが、そのアミノ基にメチル基 (CH<sub>3</sub>-) が2つ付いたものはジメチルアニリンです。このジメチルアニリン3つが1つの炭素 (C) に付くと紫色の色素であるクリスタルバイオレット (crystal violet) になります。クリスタルバイオレットにはメチル基が6つありますが、メチル基が5つ、4つのものがメチルバイオレットで指示薬に使われます。メチル基4つのものはメチルバイオレット 2B、5つのものはメチルバイオレット 6B、クリスタルバイオレットはメチルバイオレット 10Bともいいます。メチルバイオレットは5メチル置換体が主成分で、4置換体と6置換体が混じっています。



メチルバイオレットの水溶液に塩酸（HCl）を加えると、窒素（N）に塩酸のプロトンが付いてカチオン（プラスイオン）になります。この液に苛性ソーダ（水酸化ナトリウム、NaOH）を加えていくと、Nに付いたH<sup>+</sup>とNaOHのOH<sup>-</sup>が反応して水（H<sub>2</sub>O）になり、メチルバイオレットは中性の（電荷を持たない）ものになります。Nに付いていたHがはずれたので解離といいます。この反応は平衡反応なので、再び塩酸を加えると元のNにHが付いたカチオン型になります。この平衡定数を解離定数（K<sub>b</sub>）といい、pHと同じく逆対数でpK<sub>b</sub>で表します。また、逆にNにHが付く逆反応は結合定数（K<sub>a</sub>）で、pK<sub>a</sub>で表します。

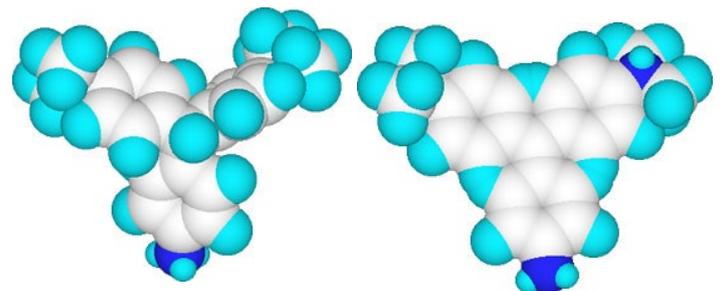
メチルバイオレットのpK<sub>a</sub>は0.8で、pHが0.8でNにHが半分付いた状態です。メチルバイオレットの色が変わるpHは、このpK<sub>a</sub>のpHの時なのです。メチルバイオレットはpHが0.0-1.6で色が変わりますが、その中間がpK<sub>a</sub>のpH 0.8なのです。-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>に付いたHがはずれるのは、もっとアルカリ側でpH 9.5付近です。



メチルバイオレットはpH 0では黄色ですが、pH 1.6では青になります。どうして色がかわるのかを考えてみます。強い酸性ではH<sup>+</sup>が窒素（N）に付き3つのベンゼン環が自由に回転することができ、1つのベンゼン環の電子が他のベンゼン環に移動できないので共役が短くなります。したがって、ジメチルアニリンのいるの黄色になるのです。

pHが1.6よりも高くなると、窒素に付いていたプロトンがはずれ、電子が3つのベンゼン環で自由に動き回り、共役が延びるので、波長の長い青になります。N、ベンゼン環、Cの間が二重結合になり、ベンゼン環の二重結合の位置も変化しています。電子が動き回れる二重結合が長くなると、吸収する光の波長が長くなることは以前のQ&Aで述べました。しかし、この構造では赤を吸収するほどは二重結合は長くないので、青なのです。

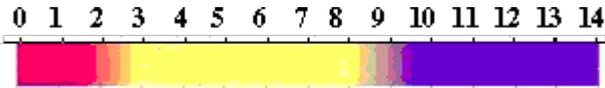
2つの構造でベンゼン環の位置が異なっているのは3Dの分子モデルで見るとよく分かります。酸性ではベンゼン環は直交していますが、中性では3つのベンゼン環は水平に並んでいます。



pH 0.8 以下での 3D モデル

pH 0.8 以上での 3D モデル

## チモールブルー (Thymol Blue)



性質：ダークグリーン粉末

溶解性；水 (20°C) 0.6 g/l、アルコール 70 g/l

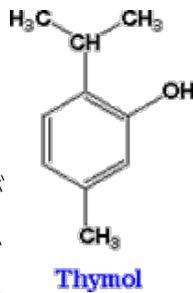
融点；224°C (分解)

Merck Index 12, 9541

UV; λ max. ABS in NaOH 0.1 mol/l 593-597 nm

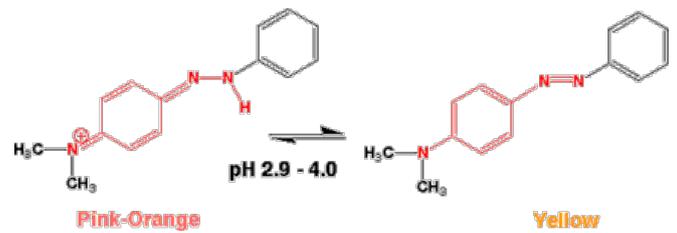
pK 1.5, 8.9

チモール (Thymol) とはハッカの仲間  
のタイム (Thyme) から取れる油で  
す。チモールブルーにはこのチモールが 2  
つ含まれています。チモールブルーは色が  
変わる pH が 2 つあり、pH 1.2 - 2.8 で  
赤から黄色に、pH 7.8 - 9.5 で黄色から  
青に変わります。チモールブルーには N は含まれず、  
その代わりに -OH がありますので、メチルバイオレット  
とは異なった色の変化があるのです。

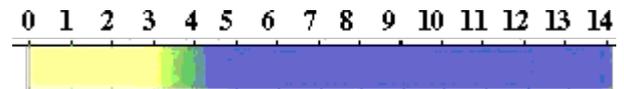


ジアゾ基 (-N=N-) を含む化合物で、2つのベンゼン環はつながっているように見えますが、-C=C-ではないので切れています。したがって、中性ではジメチルアニリンに由来する黄色です。

酸性 (pH 2.9 以下) になると、ベンゼン環と N の間に二重結合ができて、長波長の光を吸収しピンク-オレンジになります。pH 4.0 では、黄色になります。



## ブロモフェノールブルー (Bromophenol blue)



性質：淡いオレンジ粉末

溶解性；水 (20°C) 3 g/l、アルコール 9 g/l

融点；273°C

Merck Index 12, 1468

UV; λ1 of max. ABS at pH 3.0 434-439 nm, λ2 of max.

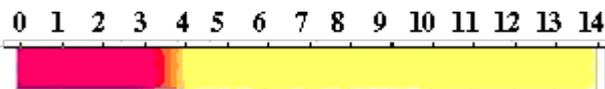
ABS at pH 4.6 590-593 nm

pK 4.0

酸性ではグリーンがかった黄色で、pH 3.0 から 4.6 にかけて変色し、中性、アルカリでは青である。

酸性側では環状スルホンになっていて、3つのベンゼン環に電子の流れはなく、長波長の吸収はありません。中性ではスルホン環が開き、フェノールはキノン型となって、青くなります。

## メチルイエロー (Methyl yellow)



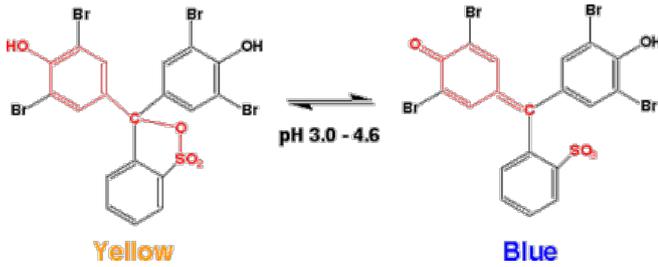
性質：オレンジからブラウンの結晶

溶解性；アルコール、ベンゼン

融点；117°C

Merck Index 12, 3279

UV; λ max. ABS in HCl 0.1 mol/l 508-512 nm



溶解性；ベンゼン可溶、水（20°C） 0.1 g/l、アルコール 2 g/l

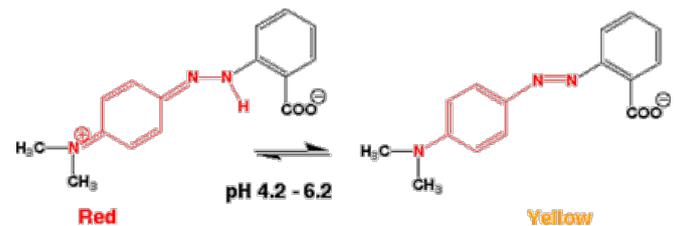
融点；179°C

Merck Index 12 , 6199

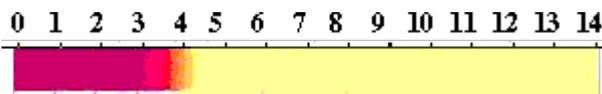
UV;  $\lambda_1$  of max. ABS at pH 4.2 525-528 nm、 $\lambda_2$  of max. ABS at pH 6.2 430-434 nm.

酸性で赤、pH 4.2 から 6.2 で変色し、中性、アルカリ性では黄色になります。

メチルレッドの構造は上のメチルオレンジとよく似ていて、 $-\text{SO}_3\text{H}$  が  $-\text{COOH}$  に変わっただけです。色が変わる領域は、pH 4.2 - 6.2 ですが、ベンゼン環に付いている  $-\text{COOH}$  の影響でプロトンが付きにくくなっています。また、色もさらに波長の長い赤になります。



## メチルオレンジ (Methyl orange)



性質：オレンジの粉末

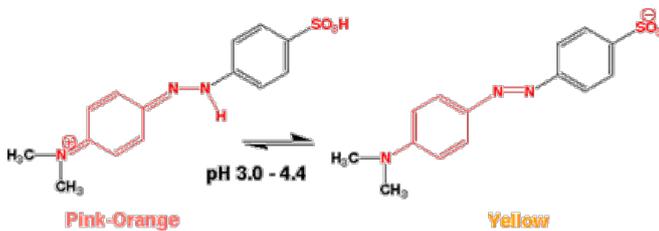
溶解性；水（20°C） 5.2 g/l、アルコール 0.8 g/l

Merck Index 12 , 6180

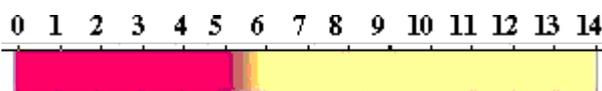
UV;  $\lambda$  of max. ABS in HCl 0.005 mol/l 505-508 nm

酸性ではピンク-オレンジで、pH 3.2 から 4.4 にかけて変色し、中性、アルカリでは黄色になります。

メチルイエローと同じくジアゾ基 ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) を含む化合物で、片方のベンゼン環にスルホン基が付いています。酸性 (pH 3.2 以下) になると、ベンゼン環と N の間に二重結合ができて、長波長の光を吸収しピンク-オレンジになります。

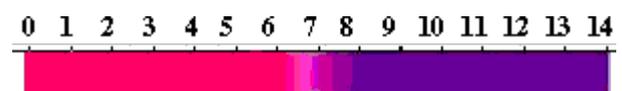


## メチルレッド (Methyl red)



性質：赤または紫の結晶

## リトマス (Litmus)



性質：ダークブルーの粉末

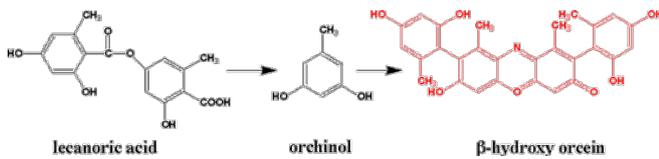
溶解性；水（20°C） 50 g/l、アルコール 3 g/l

Merck Index 12 , 5574

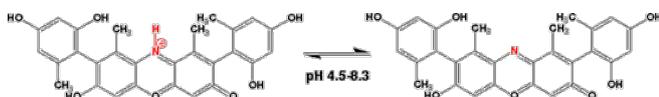
UV;  $\lambda_1$  of max. ABS at pH 5.0 498-504 nm、 $\lambda_2$  of max. ABS at pH 8.0 580-585 nm

リトマスは地衣類の色素で、何種類かの混合物です。コケに含まれる成分（何種類かがありますが、たとえばレカノリン酸、lecanoric acid）を加水分解してオルシノール (orcinol) にします。これをアンモニア存在下で空気酸化してフェノキサン

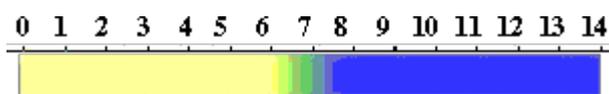
(phenoxanone) 誘導体であるオルセイン (orcein) にします。オルセインにはいろんな誘導体がありますが、β-ヒドロキソールセイン (β-hydroxy orcein) もその一つです。ちょうど、お茶のカテキンが重合してタンニンができるのと似ています。さらにアルカリ条件で酸化すると重合が起こりリトマスになります。



リトマスは16世紀にオランダで作られましたが、今はイタリア、フランス、イギリスでもいろんなコケから作られています。しかし、リトマスの作り方は企業秘密で、詳しいことは分かっていません。青リトマス紙はリトマスの濃い液に紙を浸して作ります。酸性で赤くなり、アルカリ性では青のままです。赤リトマス紙は青リトマス紙を希薄な塩酸や酢酸に浸けて作ります。アルカリ性で青くなります。酸性では赤で、pH 4.5 から 8.3 にかけて変色し、アルカリ性では青になります。酸性ではフェノキサン環の N にプロトンが付いていると考えられます。



### プロモチモールブルー (BromoThymol Blue, BTB)



性質：クリーミーな白い結晶

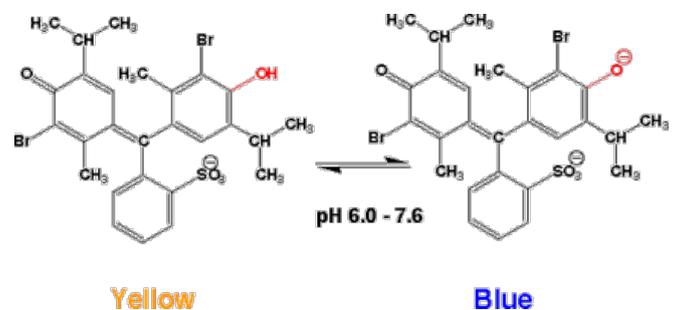
溶解性；水 (20°C) 1g/l、アルコール 20 g/l

融点；200-202°C (分解)

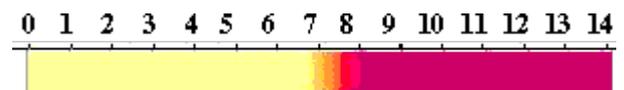
Merck Index 12, 1469

UV; λ<sub>1</sub> of max. ABS at pH 5.8 430-435 nm、λ<sub>2</sub> of max. ABS at pH 7.6 615-618 nm  
pK 7.0

酸性では黄色で、中性領域 (pH 6.0-7.6) で変色し、アルカリでは青くなる。チモールブルー (pH 7.8 - 9.5) と構造は似ていますが、チモール基に臭素 (Br) が付いています。色が変わる構造の変化はチモールブルーと同じですが、変化は pH 6.0 - 7.6 で起こります。やはり、臭素が付いたためフェノールの pKa が変わったためです。



### フェノールレッド (Phenol red)



性質：ブラウンレッドの粉末

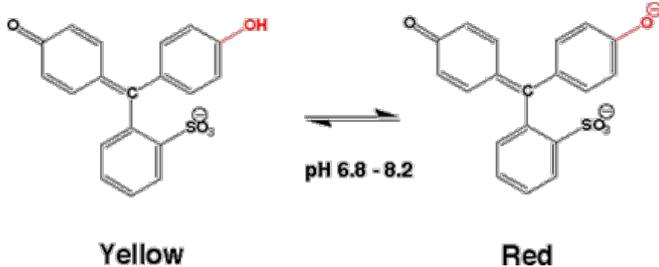
溶解性；水 (20°C) 0.8 g/l、アルコール 4 g/l

Merck Index 12, 7397

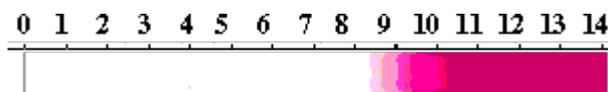
UV; λ<sub>1</sub> of max. ABS at pH 1.2 503-506 nm、λ<sub>2</sub> of max. ABS at pH 3.0 430-435 nm、λ<sub>3</sub> of max. ABS at pH 6.5 430-435 nm、λ<sub>4</sub> of max. ABS at pH 8.0 557-560 nm  
pK 7.9

酸性から中性にかけて黄色ですが、pH 6.8 から 8.2 で変色し、アルカリでは赤色になります。酸性ではキノ型構造ですが、置換基が無いので長波長での吸収が無く黄色です。アルカリでは、もう一方のフェノ

ールがアニオンとなり、長波長に吸収があって赤色になります。



### フェノールフタレイン (Phenolphthalein)



性質：小さな白い結晶

溶解性；水に不溶、アルコールに可溶

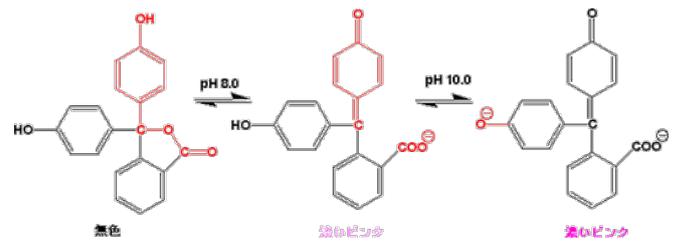
融点：258-263°C

Merck Index 12, 7392. UV;  $\lambda$  of max. ABS at pH 9.8 551-554 nm

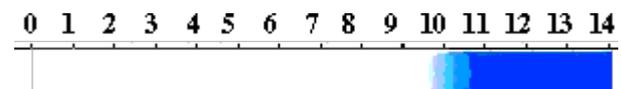
pKa 9.7

中性では無色で、pH 8 以上では淡いピンクになるが、さらにアルカリになると強いピンクになります。

pH 8.0 でラクトン環が開いて、1つのフェノールがキノン型になり、淡いピンクとなる。さらにアルカリ側で pH 10.0 になると、もう一つのフェノールがアニオンとなって、濃いピンクとなります。（指示薬の濃度が濃いと酸性で白濁します。また、アルカリの濃度が濃い pH >14 では色が消えて透明になりますが、これは酸・塩基平衡反応ではなく、フェノールフタレインとアルカリの(OH<sup>-</sup>)が反応したためです。→[補足説明](#))



### チモールフタレイン (Thymolphthalein)



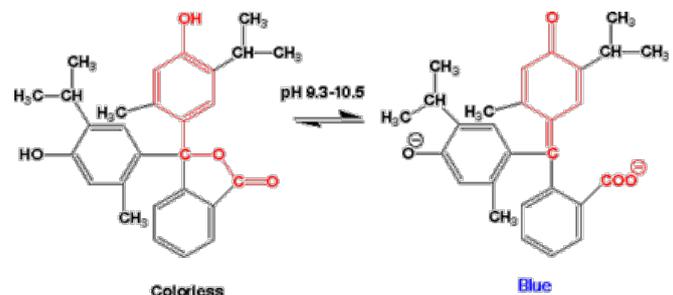
性質：白い粉末

溶解性；水 (20°C) 1g/l、アルコール 70 g/l

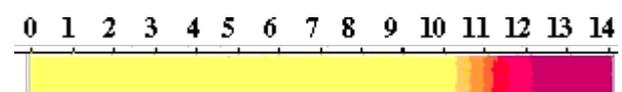
融点：251-253 °C

Merck Index 12, 9542

チモールブルーとフェノールフタレインが一緒になったような構造です。pH による構造の変化は、フェノールフタレインと同じです。pH 9.3 - 10.5 で、無色から青になります。



### アリザリンイエロー-R (Alizarin Yellow R)



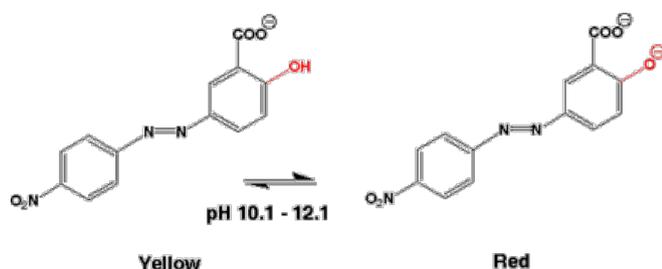
性質：ブラウンの粉末

溶解性；水に可溶

Merck Index 12, 251

UV;  $\lambda$  of max. ABS in NaOH 0.1 mol/l 490-496 nm

ジアゾ基を含むメチルオレンジやメチルレッドと同じような構造です。中性では黄色、アルカリ性（pH 10.1-12.1）では赤になります。強いアルカリで変色する指示薬が少ないので、この指示薬が使われます。



### 万能試験紙 (universal indicator)

酸性からアルカリ性にかけて pH がわかる万能試験紙（広域試験紙）があり、溶液の pH を簡単に知ることができます。もちろん、1 種類の指示薬に比べて精度は高くないですが、簡単さがいいですね。

これは、何種類かの指示薬を混合して、紙に吸収させたものです。たとえば、Thymol blue、Methyl red、Bromothymol blue、Phenolphthalein などをエタノールに溶かし、NaOH で中性にした液に浸します。

万能試験紙の変色は次のようになります。



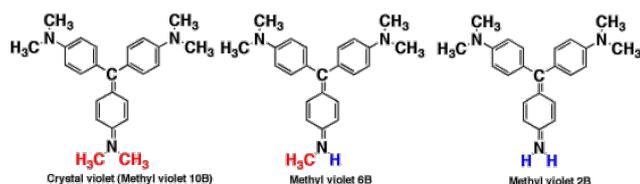
万能試験紙の色と pH

補足：指示薬の構造

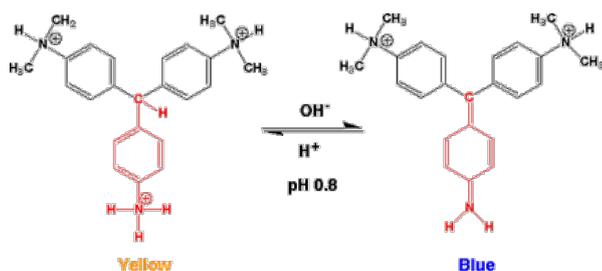
指示薬が溶液の pH によって色が変わるのは、酸性では  $H^+$ 、アルカリ性では  $OH^-$  により色素が反応して構造が変わるためです。Q 43 では、変色する pH の順序で並べましたが、ここでは構造により分類して補足説明します。

### トリフェニルメタン系

3 個のベンゼン環が 1 つの炭素に結合している化合物がトリフェニルメタンです。代表的な指示薬はメチルバイオレットです。



メチルバイオレットの pH による構造変化は [Q 43](#) で詳しく説明しましたが、もう一度示しておきます。



### ラクトン系

ラクトンとは環状のエステルです。フェノールフタレイン (Q 43 参照) が代表的な指示薬です。中性では無色で、pH 8 以上では淡いピンクになりますが、さらにアルカリになると強いピンクになります。

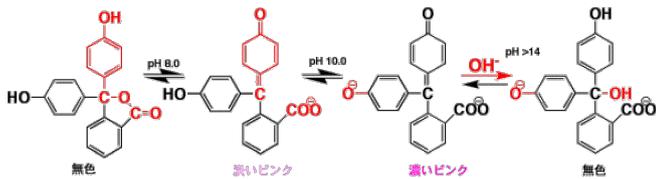
pH 8.0 でラクトン環が開いて、1 つのフェノールがキノ

ン型になり、淡いピンクとなります。ラクトン環が開くことによってベンゼン環と炭素の間が二重結合になり、二つのベンゼン環が共役するようになります。ラクトン環ではベンゼン環の共役は無く、波長の短い紫外線しか吸収しないので無色でしたが、ラクトンが開くと長い波長の赤色を吸収するようになります。ラクトンの状態では水に溶けにくいのですが、ラクトン環が開くとイオン ( $-COO^-$ ) になるので、水に溶けやすくなります。

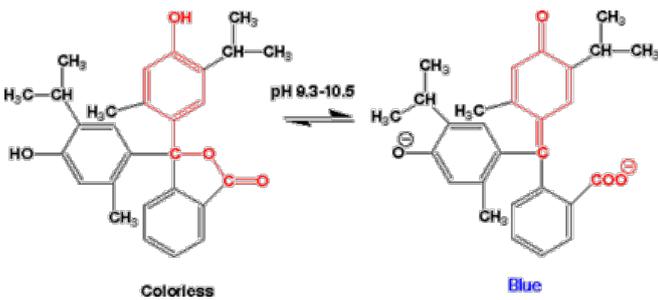
さらにアルカリ側で pH 10.0 になると、もう一つのフェノールがアニオンとなって、濃いピンクとなります。構造にもよりますが、一般にラクトン環は酸性で生成し、アルカリ性で開環します。ただし、酸性で閉環すると、ラクトン環は水に溶けにくいので、高濃度では不溶化して沈殿になります。沈殿はアルコールを加えると溶けてしましますが、あまり多くのアルコールを入れると、変色域が変わってしまいます。水の解離平衡が変わってしまうからです。

フェノールフタレインは pH 10 付近で使う指示薬ですが、NaOH などの濃度が高いとピンクが再び無色になってしまいます。普通の滴定に使う濃度ではこのようなことは起こりませんが、濃度が高いと  $OH^-$  が中心の炭素に結合して、トリフェニルメチルカルビノールが生成します。この化合物はベンゼン環どうしの共役が無いので無色になります。pH14 以下の呈色反応は平衡反応で速いですが、pH14 以上の無色になる反応は、フェノールフタレインと  $OH^-$  との 2 分子反応ですから、ゆっくり進みます。高濃度の NaOH 水溶液にフェノールフタレイン溶液を加えると、最初はピンクになり、徐々に色が消えていくのが観察されます。トリフ

エニルメチルカルビノールは不安定ですので、溶液を薄めていくと、分解して再びピンクになっていきます。

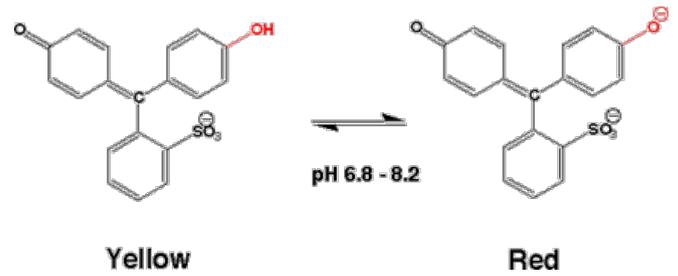


チモールフタレイン(Q 43 参照)もラクトン環があります。チモールフタレインはフェノールフタレインに比べて、ベンゼン環にメチル基とイソプロピル基が付いているので、環が開きにくく pH9 以上のアルカリ性が必要です。

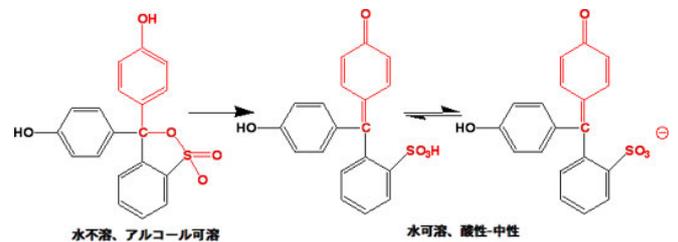


### サルトン系

ラク톤はカルボン酸 (-COOH)の環状エステルですが、サルトン(sultone)はスルホン酸(-SO<sub>3</sub>H)の環状エステルです。フェノールレッド(Q 43 参照)はサルトン系の例です。酸性から中性にかけて黄色ですが、pH 6.8から 8.2 で変色し、アルカリでは赤色になります。ラク톤のフェノールフタレインよりもやや酸性で開環します。カルボン酸とスルホン酸の酸性の違いです。酸性ではキノン型構造ですが、置換基が無いので長波長での吸収が無く黄色です。アルカリでは、もう一方のフェノールがアニオンとなり、長波長に吸収があって赤色になります。



ここで問題なのは、フェノールフタレインのような閉環したサルトンの構造があるかどうかです。フェノールフタレインの結晶は白または薄い黄色ですが、フェノールレッドの結晶は赤です。閉環したサルトンは無色または薄い黄色だと思われるので、結晶では開環した構造と思われます。フェノールフタレイン、フェノールレッドのいずれも水への溶解性は低く、アルコール溶液として指示薬に使います。したがって、フェノールフタレインやフェノールレッドでは、水に溶けた状態では開環して、酸が部分的に解離していると考えられます。

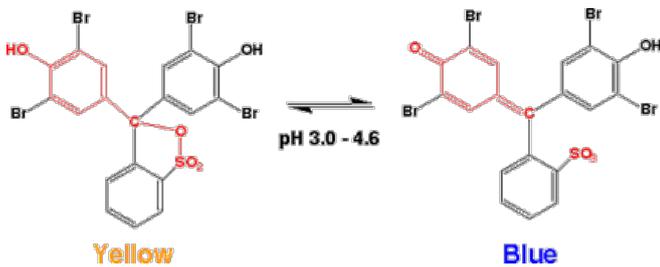


チモールブルー(Q 43 参照)もサルトン系ですが、色が変わる pH が 2 つあり、pH 1.2 - 2.8 で赤から黄色に、pH 7.8 - 9.5 で黄色から青に変わります。酸性での赤についても開環した構造は考えにくいので、フェノールがプロトン化 (H<sup>+</sup>が-OHに付いたもの) した構造が考えられています。



プロモフェノールブルー(Q 43 参照)は、酸性ではグリーンがかった黄色で、pH 3.0 から 4.6 にかけて変色し、中性、アルカリでは青です。

プロモフェノールブルーは水への溶解性があるので、酸性側では環状スルホンになっていると考えられます。3つのベンゼン環に電子の流れはなく、長波長の吸収はありません。中性ではスルホン環が開き、フェノールはキノン型となって、青くなります。



プロモクレゾールグリーン (Bromocresol Green) は、プロモフェノールブルーのベンゼン環にメチル基が付いたものです。

性質: クリーム色の結晶性粉末

溶解性: 水 (20°C) 6 g/l, アルコール 40 g/l

融点; 225°C

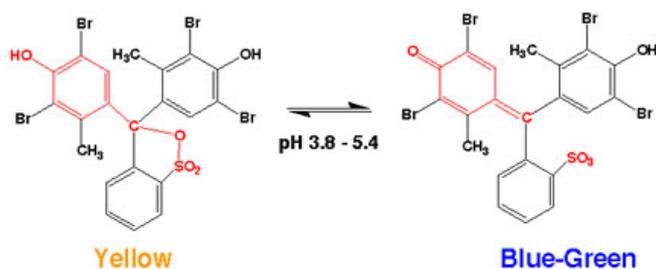
Merck Index 12, 1407

UV;  $\lambda_1$  of max. ABS at pH 3.8 438-443 nm,  $\lambda_2$  of max.

ABS at pH 5.4 615-618 nm

pK 4.7

pH indicator 3.8 yellow; 5.4 blue.



プロモクレゾールパープル (bromocresol purple)は、プロモフェノールブルーのベンゼン環にある1個のBrがメチル基になったものです。

性質: 紫色の粉末

溶解性; 水 (20°C) 20 g/l、アルコール 80 g/l

融点; 240°C

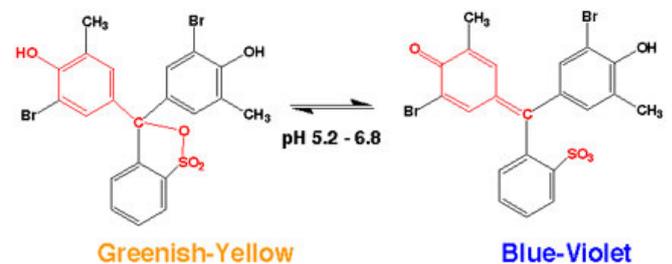
Merck Index 12, 1408

UV;  $\lambda_1$  of max. ABS at pH 5.2 427-433 nm,  $\lambda_2$  of max. ABS

at pH 6.8 588-590 nm

pK 6.3

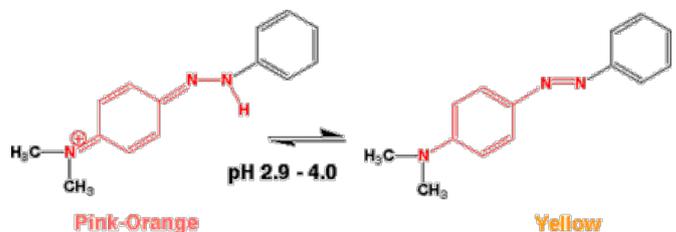
pH indicator: 5.2 greenish yellow; 6.8 bluish purple



## ジアゾ系

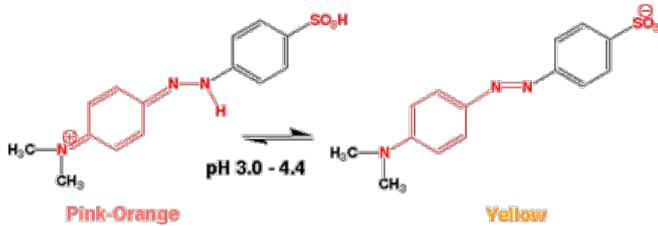
ジアゾ基 (-N=N-) を含む指示薬です。

メチルイエロー(Q 43 参照)は代表的なジアゾ系指示薬ですが、中性ではジメチルアニリンに由来する黄色です。酸性 (pH 2.9 以下) になると、ベンゼン環とNの間に二重結合ができて、長波長の光を吸収しピンク-オレンジになります。pH 4.0 では、黄色になります。

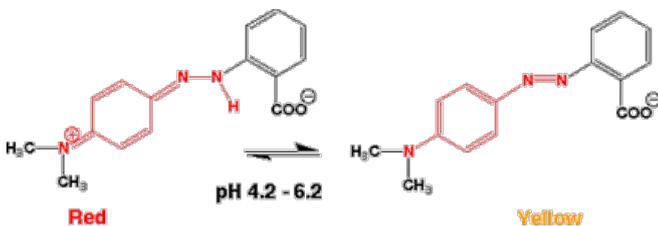


メチルオレンジ(Q 43 参照)は酸性ではピンク-オレンジで、pH 3.2 から 4.4 にかけて変色し、中性、アルカリでは黄色になるジアゾ系指示薬です。メチルイエロー

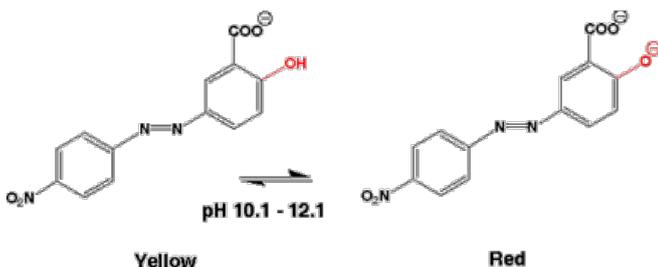
一方のベンゼン環にスルホン基が付いているので、変色域が変化しています。



メチルレッド(Q 43 参照)は、酸性で赤、pH 4.2 から 6.2 で変色し、中性、アルカリ性では黄色になります。メチルレッドの構造は上のメチルオレンジとよく似ていて、 $-SO_3H$  が  $-COOH$  に変わっただけです。色の変わる領域は、pH 4.2 - 6.2 ですが、ベンゼン環に付いている  $-COOH$  の影響でプロトンが付きにくくなっています。



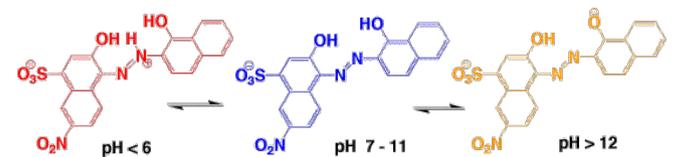
アリザリンイエロー-R(Q 43 参照)はジアゾ基を含むメチルオレンジやメチルレッドと同じような構造ですが、中性では黄色、アルカリ性 (pH 10.1-12.1) では赤になります。



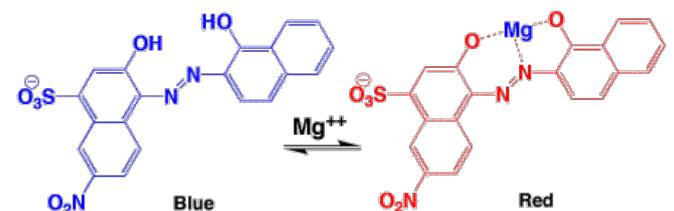
エリオクロムブラック T (Eriochrome Black T) は、EBT または BT といわれている金属指示薬で、水の硬度を測定するために、EDTA(EthyleneDiamine TetraAcetic Acid)と共に用いられる。

Eriochrome Black T: CAS [1787-61-7], Merck Index 12, 3709  
 $\lambda_{max}$ . ABS in H<sub>2</sub>O : 620-630 nm.

中性では青色であるが、pH 6 以下の酸性では赤色の沈殿を生成する。これは、アミノ酸と同じく分子内にプラスとマイナスが存在するためです。pH 12 以上ではオレンジ色になる。



カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)などが存在すると、キレートを作って赤色になります。これに EDTA を加えると、BET よりも EDTA の方が強いので、EDTA が  $Ca^{2+}$  や  $Mg^{2+}$  とキレートを作ってしまい、BET は赤から青に変わってしまいます。これで、水中の Mg イオンなどの量を定めることができます。



●著作権について

キリヤ色と化学の Q&A の文書、画像、デザインなどの著作権は、キリヤ化学株式会社に帰属します。このサイトの内容を転載される場合は、弊社までご一報下さり了解をお取り下さい。なお、提供者が記載されている写真・絵に関しましては、著作権は提供者に属しますので、恐れ入りますがそちらの方へ直接お問い合わせ下さい。

●内容について

できるだけ科学的に間違いの無いようにしていますが、わかりやすく説明するために実際とは異なる記述もあります。また、科学的に証明がされていないことも述べていますので、ご自身でご確認されますようお願いいたします。

キリヤ色と化学の Q&A 内の情報のご利用により、万一何らかの損害が発生したとしても、当社は一切の責任を負いません。

<https://www.kiriya-chem.co.jp>