

## 酸化還元滴定の応用例

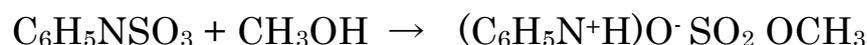
### カールフィッシャー法 (Karl Fischer's method)

微量の水分を滴定で求める方法

試料を無水メタノールなどと振って水を抽出し、これをカールフィッシャー試薬で滴定する。

カールフィッシャー試薬は、ヨウ素、二酸化イオウ、ピリジンを1 : 3 : 10 (モル比) の割合にメタノールに溶かしたものの。

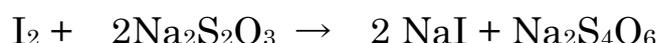
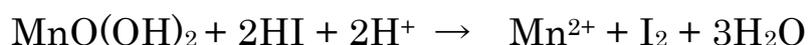
水の存在によってヨウ素が二酸化イオウによって定量的に還元され、この両者がピリジンと化合して明るい黄色に変わる。滴定の終点は、過剰のヨウ素による赤褐色の呈色あるいは電位差滴定、電流滴定などを利用して求める。



### ウィンクラー法 (Winkler's method)

溶存酸素を滴定で求める方法

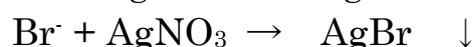
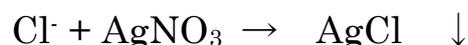
溶存酸素がアルカリ性条件下で水酸化マンガン(II) を酸化して  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  を生じ、この  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  が、塩酸酸性でヨウ化物イオンを酸化して遊離するヨウ素を、チオ硫酸ナトリウム標準液で滴定する。



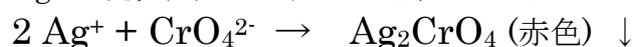
## 沈殿滴定

### モール法 (Mohr's method)

指示薬としてクロム酸カリウムを用い、 $\text{AgNO}_3$  標準液で塩化物イオンや臭化物イオンを滴定する方法



$\text{AgNO}_3$  標準液がわずかに過剰に加えられると、



の沈殿が生成し、終点を示す。

滴定の際の pH は 7 ~ 10 の間に保つ必要がある。

酸性では  $\text{HCrO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$  の反応が進行し、 $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  の溶解度は  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の溶解度よりも高いため、 $\text{Ag}$  が過剰に消費される。アルカリ性が強いと  $\text{Ag}_2\text{O}$  の沈殿が生成し、滴定できなくなる。

何故、 $\text{AgCl}$  の沈殿が先に生成し、 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の沈殿は  $\text{AgCl}$  が沈殿してから生成するか？

塩化銀の溶解度積  $K_{\text{sp, AgCl}} = 1.8 \times 10^{-10}$

クロム酸銀の溶解度積  $K_{\text{sp, Ag}_2\text{CrO}_4} = 4.1 \times 10^{-12}$

$[\text{Cl}^-]$  および  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  濃度がともに  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  であると仮定すると沈殿の生成に必要な  $[\text{Ag}^+]$  の濃度は

$$\begin{aligned} \text{AgCl の場合、} [\text{Ag}^+] &= 1.8 \times 10^{-10} / [\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10} / 1 \times 10^{-3} \\ &= 1.8 \times 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ の場合、} [\text{Ag}^+]^2 &= 4.1 \times 10^{-12} / [\text{CrO}_4^{2-}] = 4.1 \times 10^{-12} / 1 \times 10^{-3} \\ &= 4.1 \times 10^{-9} \text{ M} \end{aligned}$$

$$[\text{Ag}^+] = 6.4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

すなわち  $[\text{Ag}^+]$  が小さくてもまず  $\text{AgCl}$  の沈殿が生成し、後に  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の沈殿が生成する。

### ファヤンス法(Fajans method)

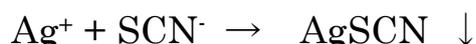
フルオレセインを指示薬とする銀滴定

フルオレセインは pH 7~10 の領域において-1 価のイオンとして存在し、黄緑色の蛍光を発する。 $\text{Cl}^-$  を  $\text{Ag}^+$  で滴定すると、当量点前までは  $\text{AgCl}$  の沈殿が生成するが、この沈殿のまわりは過剰の  $\text{Cl}^-$  イオンでとり囲まれている。従って沈殿粒子とフルオレセインは相互作用せず、色素の蛍光性は維持される。しかし、当量点を過ぎると粒子の周りを  $\text{Ag}^+$  が取り囲むため、沈殿粒子はプラスの荷電を帯びる。その結果、陰イオンのフルオレセインは  $\text{AgCl}$  沈殿の表面に吸着され、蛍光を失って赤色に変色する。滴定は Mohr's method の場合と同様に pH 7~10 の間で行う。

### フォルハルト法 (Volhard's method)

$\text{Ag}^+$  を  $\text{NH}_4\text{SCN}$  標準溶液で滴定し、 $\text{Fe}^{3+}$  を指示薬として終点を決定する方法。

塩化物イオンを滴定する場合は、一定過剰の  $\text{AgNO}_3$  をサンプルに加えて、過剰の  $\text{Ag}^+$  をこの方法で滴定する。→ 逆滴定



当量点を過ぎると



$$K = [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}] [\text{SCN}^-] = 10^{23} \quad (\text{反応は右へ進む})$$

この滴定は硝酸酸性で行う。pH が 2 よりも高いと、 $\text{Fe}(\text{III})$  イオンは  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  や  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  などのヒドロキソ錯体を生成するので、 $\text{SCN}^-$  との反応が困難になる。

## 濃度計算問題

### 例題 1

密度 1.84, 95.6% (w/w)の濃硫酸がある。

- (1) 10.0%(w/w)硫酸溶液 500g を調製するには、95.6%硫酸と水を何 g ずつ混合すればよいかを計算せよ。
- (2) 95.6% (w/w)の濃硫酸のモル濃度と規定度を求めよ。

### 例題 2

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の 2.52g を含む溶液が 1000mL ある。

- (1) この溶液のモル濃度と規定度を求めよ。
- (2) この溶液の 75.0 mL に水 25.0mL を加えたときの規定度を求めよ。

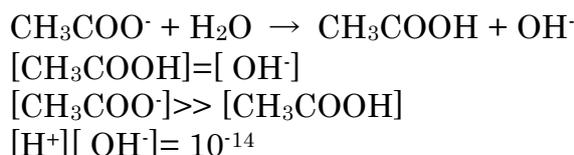
練習問題 (次回の筒木の講義担当日までに提出すること。)

- (1) 1g の  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  を加熱して水を全て除去したところ、0.636g となった。このことから  $n$  の値を求めよ。ただし、 $\text{CuSO}_4$  および  $\text{H}_2\text{O}$  の分子量は 160 および 18 とする。
- (2) 10% (w/w)  $\text{HNO}_3$  水溶液の質量モル濃度 ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) を求めよ。ただし、水素、窒素、酸素の原子量は、それぞれ 1, 14, 16 とする。
- (3) 質量モル濃度  $2.0 \text{ mol kg}^{-1}$  の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液の容量モル濃度 ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) を求めなさい。ただし、質量モル濃度とは、溶質のモル数を溶質を含まない溶媒の質量で割った濃度である。S=32、O=16 とする。なお、この水溶液の密度は 1.1 である。
- (4)  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  のアンモニア水溶液の水素イオン濃度を求めよ。ただし、アンモニアの塩基解離定数は  $2 \times 10^{-5}$  とする。

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 2 \times 10^{-5}$$

- (5)  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  の酢酸ナトリウム水溶液の水素イオン濃度を求めよ。ただし、酢酸ナトリウムの酸解離定数は  $2 \times 10^{-5}$  とする。
- $$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 2 \times 10^{-5}$$

Hint:



- (6) 容量分析用標準物質 (JIS K 8005) にはどのような化合物があるか？  
また、これらの物質は、どのような定量分析における標準物質として用いられているか？ 5 種類を選んで述べなさい。  
これらの物質が標準物質に採用された理由は何か？

\*標準物質

濃度決定、検量線作成、機器校正などに用いられ、分析値、測定値の基準となるものである。

標準物質の定義 (ISO Guide 30)

「測定装置の校正、測定方法の評価又は材料に値を付与するために用いるために、一つ以上の特性が十分に均一で、適切に確定されている材料または物質」

容量分析では、酸・アルカリ滴定、酸化還元滴定、キレート滴定用などの滴定用溶液(規定液)が用いられるが、これら滴定用溶液の正確な濃度値の決定(標定)に容量分析用標準物質が用いられる。この物質は、容量分析におけるいわば物差しの役を果たしており、表示されている純度値をもとにして物質量、含有量などの数値がきめられることになる。

JIS では、JIS K 8005 容量分析用標準物質として下の表に示す 11 品目が規定されている。

容量分析用標準物質の種類とその乾燥条件、用途

品 目	純 度	乾燥条件、用途
亜鉛(Zn)	99.99%以上	塩酸(1+3)、水、エタノール(99.5)(JIS K 8101)、ジエチルエーテル(JIS K 8103)で順次洗い、直ちにデシケーターに入れて、約 12 時間保つ
アミド硫酸 (HOSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )	99.90%以上	めのう乳鉢で軽く砕いた後、減圧デシケーターに入れ、デシケーター内圧を 2.0kPa 以下にして約 48 時間保つ。中和滴定用
塩化ナトリウム (NaCl)	99.98%以上	600℃で約 60 分間加熱した後、デシケーターに入れて放冷する。沈殿滴定用
酸化ひ素(III) (As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	99.98%以上	105℃で約 2 時間加熱した後、デシケーターに入れて放冷する。酸化還元滴定用
しゅう酸ナトリウム (NaOCOCOONa)	99.95%以上	200℃で約 60 分間加熱した後、デシケーターに入れて放冷する。酸化還元滴定用
炭酸ナトリウム (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	99.97%以上	600℃で約 60 分間加熱した後、デシケーターに入れて放冷する。中和滴定用
銅(Cu)	99.98%以上	塩酸(1+3)、水、エタノール(99.5)(JIS K8101)、ジエチルエーテル(JIS K8103)で順次洗い、直ちにデシケーターに入れて、約 12 時間保つ
二クロム酸カリウム (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	99.98%以上	めのう乳鉢で軽く砕いた後、150℃で約 60 分間加熱した後、デシケーターに入れて放冷する。酸化還元滴定用
フタル酸水素カリウム [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOK)(COOH)]	99.95～ 100.05%	めのう乳鉢で軽く砕いた後、120℃で約 60 分間加熱した後、デシケーターに入れて放冷する。中和滴定用、pH 標準液
ふっ化ナトリウム (NaF)	99.90%以上	500℃で約 60 分間加熱した後、デシケーターに入れて放冷する。沈殿滴定用
よう素酸カリウム (KIO <sub>3</sub> )	99.95%以上	めのう乳鉢で軽く砕いた後、130℃で約 120 分間加熱した後、デシケーターに入れて放冷する。酸化還元滴定用

注:

1. 乾燥時に用いるデシケーターの乾燥剤は、JIS Z 0701 に規定するシリカゲル A 形 1 種を

用いる。

2.容量分析用標準物質は、常に乾燥剤を入れないデシケーター中に保存する。

これらの容量分析用標準物質は、独立行政法人製品評価技術基盤機構が一元的に JIS による品質試験を行い、その純度値の値付けを行っている。この純度値(特性値)を表示したものが試薬製造業者等から販売されている。

なお、表中の純度は JIS に規定された規格値であるが、市販品には独立行政法人製品評価技術基盤機構が値付けした値が小数点以下 2 けたまで表示されている。「乾燥条件」は、使用者が使用時に行う必要がある乾燥の条件を示している。この条件を順守して、初めて前述の正しい純度値が得られる。

標準物質に求められる特性

酸・塩基滴定、酸化還元滴定、キレート滴定、沈殿滴定などの容量分析に使用可能なこと。

環境影響（日光、水分、酸素、二酸化炭素など）を受けにくいこと。

溶解しやすいこと。

再結晶により精製しやすいこと（金属を除く）

練習問題の解答

(1) 1g の  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  を加熱して水を全て除去したところ、0.636g となった。  
このことから  $n$  の値を求めよ。ただし、 $\text{CuSO}_4$  および  $\text{H}_2\text{O}$  の分子量は 160 および 18 とする。

636g の  $\text{CuSO}_4$  は、3.975 モル

364g の水は、20.22 モル

従って  $\text{CuSO}_4$  1 モルに対し、5 モルの水が結合していた。

$N = 5$

(2) 10% (w/w)  $\text{HNO}_3$  水溶液の質量モル濃度 ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) を求めよ。ただし、水素、窒素、酸素の原子量は、それぞれ 1, 14, 16 とする。

$\text{HNO}_3$  の分子量は 63

溶液 100 g 中に 10g の  $\text{HNO}_3$  が溶けている。

溶液 100 g は、90 g の水と 10g の硝酸から構成される。

すなわち 10g の硝酸を 90g の水に溶かしている。

これは 1000g の水に 111.11g の硝酸を溶かしたことと同じ。

111.11g の硝酸は、1.76 モルだから

重量モル濃度は

1.76 ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) となる。

(3) 質量モル濃度  $2.0 \text{ mol kg}^{-1}$  の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液の容量モル濃度 ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) を求めなさい。ただし、質量モル濃度とは、溶質のモル数を溶質を含まない溶媒の質量で割った濃度である。S=32、O=16 とする。

硫酸の分子量は  $2+32+64=98$  である。

質量モル濃度  $2.0 \text{ mol kg}^{-1}$  の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液は、196g の硫酸が 1000g の水に溶けている。

これは 196g の硫酸が 1196g の硫酸水溶液中に溶けていることになる。

この水溶液の密度は 1.1 であることから、1.087L に相当する。

従って、 $2 \text{ mol} / 1.087 \text{ L}$  となり、 $1.84 \text{ mol} / \text{dm}^3$  となる。

(4)  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  のアンモニア水溶液の水素イオン濃度を求めよ。ただし、アンモニアの塩基解離定数は  $2 \times 10^{-5}$  とする。

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 2 \times 10^{-5}$$



$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \alpha \quad \text{とすると}$$

$$\alpha^2 / ([\text{NH}_4\text{OH}] - \alpha) = 2 \times 10^{-5}$$

$\alpha$  は  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  よりはるかに小さいので、

$$\alpha^2 / [\text{NH}_4\text{OH}] \doteq 2 \times 10^{-5}$$

$$\alpha^2 \doteq 2 \times 10^{-5} \times [\text{NH}_4\text{OH}]$$

$$\alpha^2 \doteq 2 \times 10^{-6}$$

$$\alpha = 1.414 \times 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-14} / [\text{OH}^-]$$

$$= 1/1.414 \times 10^{-11}$$

$$= 0.7071 \times 10^{-11}$$

$$= 7.071 \times 10^{-12}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 0.150 + 11 = -0.8495 + 12$$

$$= 11.15$$

- (5)  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  の酢酸ナトリウム水溶液の水素イオン濃度を求めよ。ただし、酢酸ナトリウムの酸解離定数は  $2 \times 10^{-5}$  とする。

$$K_a = ([\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]) / [\text{CH}_3\text{COOH}] = 2 \times 10^{-5}$$

Hint:



$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \gg [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$[\text{OH}^-] = \alpha$  とすると、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \alpha$  だから

$$K_a = 0.1 \times (10^{-14} / \alpha) / \alpha = 2 \times 10^{-5}$$

$$= 1 \times 10^{-15} / \alpha^2 = 2 \times 10^{-5}$$

$$\alpha^2 = 1 \times 10^{-15} / (2 \times 10^{-5})$$

$$= 0.5 \times 10^{-10}$$

$$\alpha = 0.707 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-]$$

$$= 10^{-14} / (0.707 \times 10^{-5})$$

$$= 1.414 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$= -0.150 + 9$$

$$= 8.85$$