

2. 酸化還元滴定

酸化還元滴定は、酸化剤または還元剤の標準溶液を用いて、試料を完全に酸化または還元するのに要する量を測定し、その物質を定量する方法である。

酸化剤として用いられるのは、過マンガン酸カリウム KMnO_4 、ヨウ素 I_2 などで、還元剤として用いられるのは、チオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、硫酸第一鉄 FeSO_4 などである。

酸化還元滴定の当量を求めるには、次の2方法のいずれかを用いる。

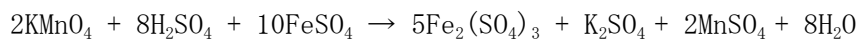
(1) 中和反応と同じように、水素 1 グラム原子または酸素 1/2 グラム原子を基本として定める。

(2) 化学反応に察し、変化する原子価から当量を算出する。それには、分子量をその原子の原子価の変化する数で割ればよい。

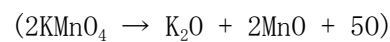
2. 1 過マンガン酸カリウム滴定

当量の計算

FeSO_4 の H_2SO_4 酸性溶液に過マンガン酸カリウム溶液を加えると、次の酸化反応が起こる。



今この反応を2段に考えると、次のようになる。



すなわち2分子の KMnO_4 から5原子の酸素が発生し、これが10原子の Fe^{2+} を酸化して Fe^{3+} としたのであるから、2分子の KMnO_4 は10原子の水素に相当する。つまり KMnO_4 1分子は5原子の水素を酸化できるので、頭領は1/5分子量である。

$$\text{KMnO}_4 \text{ の } 1 \text{ g 当量} = \frac{\text{KMnO}_4}{5} = 31.608 \text{ g}$$

またこの反応における原子価の変化を見ると、Mn は7価から2価となって、5価だけの変化があるので1 g 当量は

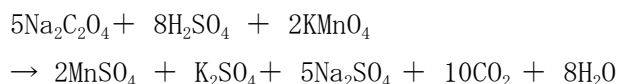
$$\frac{\text{KMnO}_4}{5} = 31.608 \text{ g となる。}$$

この反応の終点は MnO_4 自身の淡紅色によって示される。過マンガン酸カリウムを滴下していくと、上の反応により淡紅色の MnO_4 は、ほとんど無色の Mn^{2+} となるが、終点に達すればきわめて少量の過剰の MnO_4 により淡紅色となり、終点を知ることができる。

2.1.1 0.02 M 過マンガン酸カリウム溶液の標定

[要点]

過マンガン酸カリウム溶液の濃度を標定するのに、シュウ酸ナトリウムを標準物質として、次の反応によって行う。



この反応から明らかなように、 $KMnO_4$ の 2 グラム分子が $Na_2C_2O_4$ 5 グラム分子と当量であるから次のようになる。

$$1M KMnO_4 \ 1000ml = \frac{Na_2C_2O_4 \times 5}{2} = \frac{134.00 \times 5}{2} = 335.00 \text{ (g) } Na_2C_2O_4$$

$$0.02M KMnO_4 \ 1ml = 335.00 \times 0.02 \times \frac{1}{1000} = 0.006700 \text{ (g) } Na_2C_2O_4$$

[操作]

1. 0.02M 過マンガン酸カリウム溶液は用意してある。(一人 250ml)
 2. シュウ酸ナトリウム (105~110°C で 2 時間乾燥済み) 約 0.15g を精秤し、約 50ml の熱湯 (80~90°C) に溶解する。これに硫酸 (1:1) 約 10ml を加え 60~70°C に熱する。
 3. ビュレットから過マンガン酸カリウム溶液を滴下する¹⁾。初めの数滴では、 MnO_4 の淡紅色が消えるのに時間を要するが、一度反応が開始されればその後の反応は円滑に進行する。過マンガン酸カリウムの滴下量は 1 度に 0.5~1ml 以上加えないようにし、溶液の温度は 60~70°C²⁾ の間に保つようにする。
 4. 終点が近づくと色が消えにくくなるので、一滴ずつ前の色が消えてから加え、最後の一滴の淡紅色が 15 秒以上続くときを終点とする。
 5. シュウ酸ナトリウムの採取量と滴定値より過マンガン酸カリウム標準溶液の濃度を求める。
 6. シュウ酸ナトリウム約 1.7g を精秤し、メスフラスコで 250ml とする。
 7. この溶液 20ml をホールピペットでコニカルビーカーにとり、熱湯約 50ml、硫酸 (1:1) 約 10ml を加え、上記 (3~4) に従い滴定を行う。
 8. 3 回の滴定値の差が 0.05ml になるまで繰り返し、その平均値より過マンガン酸カリウム標準溶液の濃度を求める。
- 1) 過マンガン酸カリウム標準溶液の色は濃いので、ビュレットに入れた場合メニスカスの下端が見にくく、目盛りが読みづらいので図 2.1 のように、水ぎわの BB' の線を読むことになっている。

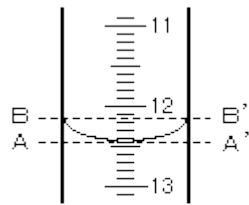
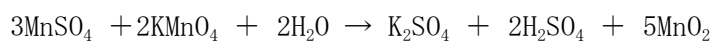
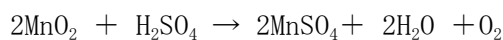


図 2.1 ビュレットの読み

2) 滴定温度が 60°C 以下になれば反応速度がおそく、80°C 以上になると次の反応が繰り返され、 KMnO_4 が限りなく消費される結果となる。



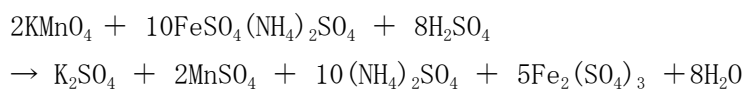
この式は、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と KMnO_4 との反応で生じた MnSO_4 が、新たに加えられる KMnO_4 と作用する反応式である。上の式の反応で生じた MnO_2 が H_2SO_4 と作用して生ずる MnSO_4 が、加えられる KMnO_4 と作用する。



2.1.2 硫酸アンモニウム鉄 (II) (モール塩) 中の鉄の定量

[要点]

この滴定はつぎの反応により行われる。



この滴定反応では $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は酸化反応には関係ないので、直接関係のある FeSO_4 だけを残して表わすと次式になる。



この反応式から明らかのように、 KMnO_4 の 1 グラム分子は 5 原子の Fe^{2+} を酸化して Fe^{3+} とするから 1 M 過マンガン酸カリウム 1000ml は $55.85 \times 5 \text{ g}$ の Fe を酸化する。よって

$$0.02\text{M KMnO}_4 \text{ 1ml} = 55.85 \times 5 \times 0.02 \times \frac{1}{1000} = 0.005585(\text{g})\text{Fe}$$

となる。

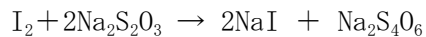
[操作]

1. 硫酸アンモニウム鉄 (II) $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 約 1 g を精秤する。
2. これを硫酸 (1 : 1) 5 ml を加えた水約 100ml 中に入れて溶解し、これをメスフラスコで 250ml とする。
3. この溶液 20ml をホールピペットでコニカルビーカーにとり、水を加えて約 100ml とし、0.02M 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定を行い、淡紅色に着色したときを終点とする。

4. 滴定結果より、硫酸アンモニウム鉄（Ⅱ）の純度及び硫酸アンモニウム鉄（Ⅱ）中の鉄の含有率（%）を求めよ。

2.2 ヨウ素滴定

ヨウ化カリウム溶液に酸化作用のある化合物を加えると、容易に酸化されてヨウ素を遊離する。ここに遊離されたヨウ素を濃度既知の還元剤を用いて定量すると、間接に酸化剤の量を知ることができる。そしてこの遊離ヨウ素の滴定にはチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準溶液を用いる。ヨウ素とチオ硫酸ナトリウムとの間に起こる反応は次のようである。

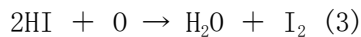
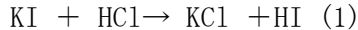


この反応の終点はヨウ素自身の色の消失によって知られるが、でんぷん溶液を加えて濃青色を生じさせ、これが消えるときを終点とすれば明瞭に確認することができる。この方法は遊離ヨウ素を定量するだけでなく、ヨウ化物を酸化して遊離ヨウ素を生成する物質も定量できる。

2.2.1 0.1Mチオ硫酸ナトリウム標準溶液の調製

[要点]

塩酸で酸性とした二クロム酸カリウム溶液にヨウ化カリウムを加えたとき起こる反応は、次のとおりである。

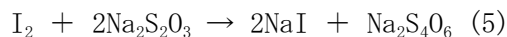


(3)のヨウ素がでんぷんを暗青色に着色する。

(1)(2)(3)式をまとめると、二クロム酸カリウムと塩酸とヨウ化カリウムとを混ぜたときに起こる反応を表わす式(4)を作ることができる。

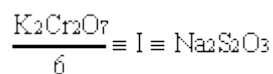


この反応が起こっている溶液にチオ硫酸ナトリウム溶液を加えると、(4)の反応で生じたヨウ素とチオ硫酸ナトリウムとが次のように反応する。



滴定においてこの反応が完結すれば、ヨウ素が溶液内に存在しなくなり、それによってヨウ素でんぷんの青色が消える。

式(4)(5)から次のような当量関係になる。



[操作]

1. 二クロム酸カリウム約 1.2 g を精秤する。

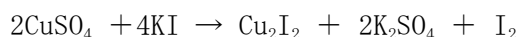
2. この粉末をビーカーに入れ、50ml~100mlの水を加えて溶解し、メスフラスコで250mlとする。
3. チオ硫酸ナトリウム約13gを水に溶解して500mlとする。
4. 二クロム酸カリウム標準溶液20mlをホールピペットでコニカルビーカーにとり、濃塩酸約5mlを加えて酸性にした後、ヨウ化カリウム約1gを加えて溶解する。
5. この溶液を0.1Mチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。溶液の色がうすくなったならば(褐色→淡黄色)でんぷん溶液¹⁾0.5mlを指示薬として加える。
6. 加えるチオ硫酸ナトリウム溶液の1滴で、でんぷんの青紫色が消えるときを反応の終点とする。
7. 滴定結果より、チオ硫酸ナトリウム標準溶液の濃度を求める。

1) でんぷんの作り方

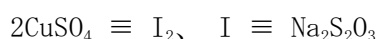
可溶性でんぷん約0.5gに少量の水を加えてよく練り混ぜ、これを沸騰水約50ml中に少量ずつ加え、透明になるまで煮沸する。この溶液は腐敗しやすいので、新たに調製したものを使用するほうがよい。

2.2.2 硫酸銅中の銅の定量

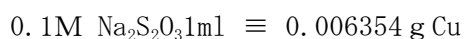
硫酸銅溶液中にヨウ化カリウムを加えると、次の反応により定量的にヨウ化第一銅Cu₂I₂を沈殿し、ヨウ素を遊離するから、このヨウ素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。



この反応式より明らかなように、2グラム分子のCuSO₄は1グラム分子のI₂と当量であるから、当量関係は次のようになる。



よって



となる。

[操作]

1. 硫酸銅 3g 精秤する。
2. これをビーカーで少量の水に溶解し、6 M酢酸 10mlを加え、メスフラスコで250mlとする。
3. この溶液20mlをホールピペットでコニカルビーカーにとり、ヨウ化カリウム約1gを加え、0.1Mチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。
4. でんぷん溶液は、ヨウ素の褐色がうすくなったとき加える。終点の色は乳白色である。
5. 滴定結果より、硫酸銅中の銅の重量及び含有率(%)を求める。