

沈殿滴定法¹⁾ (precipitation titration) : ハロゲンイオンの定量

沈殿生成反応を利用して、目的物質を定量する方法である。ハロゲン化物イオンやチオシアン酸イオンのような陰イオンと銀イオンとの沈殿生成反応を利用したものが代表的である(銀滴定)。終点の判定には、指示薬もしくは電気化学的な方法が用いられるが、ここでは二つの指示薬法について学ぶ。

1 原理

滴定により沈殿生成が定量的に完結する反応を利用した分析法で、その代表的なものが硝酸銀 (AgNO_3) 水溶液でハロゲン化物イオン (X^-) やチオシアン酸イオン (SCN^-) を滴定する銀滴定法 (argentometry) である。

金属イオン M^{m+} と陰イオン A^{n-} の沈殿生成平衡



$$K = \frac{[\text{M}^{m+}]^n [\text{A}^{n-}]^m}{[\text{M}_n\text{A}_m]} \quad (2)$$

において、液相中に沈殿 $\text{M}_n\text{A}_m(\text{s})$ が共存しているかぎり、液相中の M_nA_m の濃度 $[\text{M}_n\text{A}_m]$ は一定とみなせるので、

$$K[\text{M}_n\text{A}_m] = K_{sp} = [\text{M}^{m+}]^n [\text{A}^{n-}]^m \quad (3)$$

は定数となり、これを溶解度積 (solubility product) とよぶ。 K_{sp} の値は沈殿の種類と温度によって決まる。

一般に、 K_{sp} の値が小さいほど沈殿の溶解度は小さく、より定量的に沈殿生成反応が進むことになる。事実上この反応が 100% 進む場合、反応の完結を示してくれる適当な指示薬があれば、 A^{n-} に対して加えた M^{m+} の量から A^{n-} が定量できることになる。

表 1 難溶性塩の溶解度積の例²⁾ (25°C)

化合物: M_nA_m	溶解度積: $[\text{M}^{m+}]^n [\text{A}^{n-}]^m$	溶解度積定数: K_{sp}
AgCl	$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$	1.78×10^{-10}
AgBr	$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$	5.2×10^{-13}
AgI	$[\text{Ag}^+][\text{I}^-]$	1.5×10^{-16}
AgSCN	$[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]$	1.2×10^{-12}
Ag_2CrO_4	$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$	4.1×10^{-12}
BaSO_4	$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$	1.1×10^{-10}

2 銀滴定の終点指示法

2.1 吸着指示薬：ファヤンス (Fajans) 法

色素が沈殿粒子に吸着されると分子構造に変化が起こり、遊離状態の時に比べて著しく色調が変化することがある。このような有機化合物を“吸着指示薬”と呼ぶ。例えば、塩化ナトリウム溶液に硝酸銀を加えた場合、生じた塩化銀の微粒子は溶液中に過剰に存在する塩化物イオン Cl^- を引きつけているので負に帯電することになる (図 1 A)。銀イオンが過剰になるまで硝酸銀を加えると、塩化物 Cl^- は銀イオン Ag^+ に置き換えられて正に帯電することになる (図 1 B)。

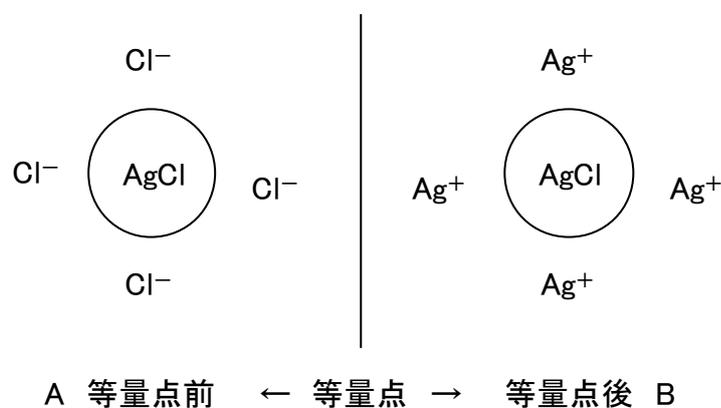
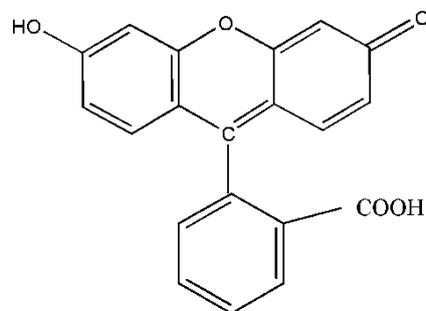


図 1 塩化銀粒子の液中での様子

フルオレセイン ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_6$ 、Fluorescein、以下 HF1 と略す、図 2) は弱酸性色素なので、水溶液中では解離して陰イオンとして存在している。従って、等量点前ではマイナス荷電の沈殿粒子には吸着されず、遊離色素状態の黄緑色の蛍光を発している。一方、等量点を過ぎて Ag^+ が過剰になると沈殿粒子がプラスに帯電するので色素が吸着されて鮮紅色に変色、蛍光も消失して沈殿するので滴定終点の判定ができる。



fluorescein

図 2 フルオレセイン

2.2 有色沈殿の生成：モール（Mohr）法

クロム酸イオン（ CrO_4^{2-} ）共存下で塩化物イオンを硝酸銀で滴定すると、まず溶解度（溶解度積ではない）の小さな塩化銀の沈殿が生成、さらに硝酸銀を滴下し続けると Ag^+ 濃度が上昇し、クロム酸銀の溶解度積（溶解度ではない）に対応する濃度より高くなりついには Ag_2CrO_4 の赤色沈殿を生じるようになる。

滴定終点まで



滴定終了後



モール法は酸性ではクロム酸銀の沈殿が溶けてしまう恐れがあり、またアルカリ性が強いと酸化銀が沈殿してくるので、 $\text{pH}6.5\sim 10.5$ の範囲で滴定を行う必要がある。

2.3 有色錯体の生成：フォルハルト（Volhard）法

銀イオンをチオシアン酸イオン（ SCN^- ）で滴定する場合、指示薬としてあらかじめ硫酸アンモニウム鉄（Ⅲ）（鉄ミョウバンともいう） $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を加えておき、銀イオンよりも過剰のチオシアン酸イオンが加わったところで鉄（Ⅲ）イオンと反応して赤橙色の錯体 FeSCN^{2+} が生成する点を終点とする方法である。



3 実験

3.1 試薬の調製

(1) 0.1M 硝酸銀溶液の調製

予め重量を量っておいた秤量びんに、硝酸銀（ $\text{AgNO}_3=169.87$ ）の結晶約 1.7 g を量り取り、乾燥器中で乾燥させる（ 110°C で約 30 分間）。乾燥後デシケーター中で室温まで冷却し、その重量を精秤する。これを純水に溶かして、100mL 褐色メスフラスコで全量を 100mL とし、褐色びん中に保存する。

(2) 0.1M 塩化ナトリウム溶液の調製

（市販特級）塩化ナトリウム（ $\text{NaCl}=58.44$ ）の結晶約 0.58 g を上記（1）と同様の方法で量り取る。 110°C で約 1 時間乾燥した後、精秤し、100mL メスフラスコ中で純水に溶かして全量を 100mL とする。

3.2 ファヤンス (Fajans) 法による 0.1M 硝酸銀溶液の標定

銀滴定に使用する 0.1M 硝酸銀溶液の評定を、1 次標準として 0.1M 塩化ナトリウム溶液、指示薬として吸着蛍光指示薬フルオレセインを用いた沈殿滴定により行う。

標準 0.1M 塩化ナトリウム溶液 10mL をホールピペットで三角フラスコに取り、これに 0.2%フルオレセイン 1~2 滴を加え、振り混ぜながら褐色ビュレットから 0.1M 硝酸銀水溶液を滴下する。滴定終点近くなったら一滴一滴注意深く滴下し、指示薬の緑色蛍光が消失して溶液が鮮やかな紅色に変色した点を終点とする。この変化は非常に鋭敏で、白紙を三角フラスコの底に敷くなどすると判別しやすくなる。

(取扱注意!) 硝酸銀の固体や溶液が目や口に入らないように注意する。もし万一眼に入ったら水道水で十分洗眼する。また飲み込んだ場合は塩化ナトリウム溶液(海水でも可)を飲むか牛乳を飲んで、できるかぎり吐き出す。いずれにしても量と症状によっては保健管理センターか病院へいくこと。

3.3 ファヤンス (Fajans) 法によるヨウ化物イオンの定量

未知濃度のヨウ化カリウム溶液 10mL をホールピペットで三角フラスコに取り、これに 0.2%フルオレセイン 1~2 滴を加え、振り混ぜながら褐色ビュレットから 0.1M 硝酸銀水溶液を滴下する。滴定終点近くなったら一滴一滴注意深く滴下し、指示薬の緑色蛍光が消失して溶液が鮮やかな紅色に変色した点を終点とする。

3.4 未知試料のハロゲン化物イオンの定量⁴⁾

未知試料 10mL をホールピペットで三角フラスコに取り、これに 0.2%フルオレセイン 1~2 滴を加え、振り混ぜながら褐色ビュレットから 0.1M 硝酸銀水溶液を滴下する。滴定終点近くなったら一滴一滴注意深く滴下し、指示薬の緑色蛍光が消失して溶液が鮮やかな紅色に変色した点を終点とする。

3.4 モール法による塩化物イオンの定量

(1) 海水中の塩化物イオンの定量

メスフラスコとホールピペットを使用して 10 倍に希釈した海水 20mL をホールピペットで三角フラスコにとり、8~10%クロム酸カリウム水溶液 1mL を加えて、よく振り混ぜながらビュレットから硝酸銀溶液を滴下する。よく振り混ぜて赤褐色のクロム酸銀の沈殿が消失しなくなる点を滴定の終点とする。

別の三角フラスコにメスシリンダーで純水 20mL をとり、これに塩化物を含まない純炭酸カルシウム 0.5 g と 8~10%クロム酸カリウム水溶液 1mL を加えて³⁾、よく振り混ぜながら硝酸銀溶液を滴下、海水の場合と同じ色調の沈殿が生じるまでに要した mL 数を空試験 (blank test) の値とする。

(2) 水道水、池の水に含まれる塩化物イオンの定量

0.1M 硝酸銀水溶液を 10 倍に希釈した溶液 (0.01M) を用いて、(1) と同じ方法で水道水やろ過した池の水 (各々 60mL) を滴定して、それぞれに含まれる塩化物イオンの定量を試みる。また、時間があればこの他にも身の回りの水について滴定を試みよ。

以上、得られた結果について文献値などと比較検討せよ。また、(1) と (2) の結果における滴定値のばらつき (再現性) や誤差などを比較し、塩化物イオンの定量法としてのモール法の精度、限界などについて他の方法と比較考察せよ。

4 参考文献

1) 鳥居泰男、康智三訳、「定量分析化学 (改訂版)」、培風館、1982 年。

R.A.Day,Jr. and A.L.Underwood, "Quantitative Analysis", 4th Ed, Prentice-Hall, New Jersey, U.S.A., 1980.

2) 日本分析化学会編、「分析化学データブック」、丸善株式会社、1983 年。

3) 斎藤信房編、「大学演習分析化学」、裳華房、1961 年、p167.

4) 吉田直紀、「これならわかる分析化学」、三共出版、2007 年、p 105