

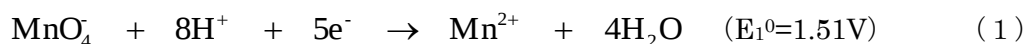
酸化還元滴定法¹⁾ (oxidation-reduction titration)

酸化性標準溶液、もしくは還元性標準溶液を用いて目的物質を酸化または還元することにより、目的物質を定量する方法である。ここでは最も代表的な過マンガン酸塩滴定法 (permanganometry) を利用して、合成したモール塩中の鉄 (II) の定量を行う。また、ヨウ素滴定法を利用して、硫酸銅の銅の定量を行う。

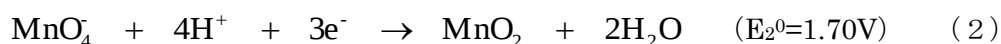
1 酸化還元平衡

過マンガン酸カリウム KMnO_4 は強い酸化剤であり、この標準溶液を用いて還元性物質を酸化還元滴定することにより定量する。溶液の液性により、過マンガン酸イオン MnO_4^- の反応は異なり、等量数も異なるので注意が必要である。

0.05M 以上の H_2SO_4 酸性

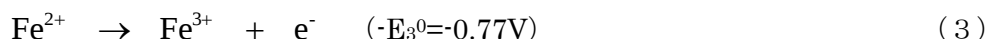


中性またはアルカリ性



一般には、酸性溶液中で滴定する場合が多く、この時用いる酸は H_2SO_4 が適している。また、滴定の終点は MnO_4^- の紅色が現れることにより確認できるので、特別の場合を除いて指示薬を用いる必要がない。

モール塩中の鉄 (II) の半反応式および過マンガン酸イオンとの酸化還元反応式はそれぞれ、



となる。

一般に、酸化還元系 (Ox : 酸化剤、Red : 還元剤)



の電位 E は、ネルンスト (H. W. Nernst) の式

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

で与えられる。ここで、 R は気体定数 ($8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)、 T は絶対温度 (K)、 F はファラデー定数 ($96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$)、 a は活量である。

従って、

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_3^0 + \frac{0.06}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

で、平衡時には $E_1=E_3$ であるから、

$$E_1^0 + \frac{0.06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_3^0 + \frac{0.06}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

$$\frac{5}{0.06} (E_1^0 - E_3^0) = \log \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8[\text{Fe}^{2+}]^5} = \log K$$

$$K = 10^{61.7}$$

となり、(4) 式の平衡は十分右側に寄っている。

表 1 酸化還元反応の標準電位と等量数²⁾

反応	標準電位： E_0 [V]	等量数：n
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+1.61	1
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51	5
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33	6
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.20	5
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.77	1
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0.68	2

2 実験

2.1 0.1N 過マンガン酸カリウム溶液の調製

KMnO_4 (式量 158.03) 結晶 0.8 g 前後を純水約 150mL に溶かし、50℃付近で 1 時間加熱した後、少量のガラスウールを固くつめた漏斗を用いて濾過し、その濾液を 250mL メスフラスコに受け純水で全量を正しく 250mL にして褐色びん中に保存する。

2.2 市販モール塩による過マンガン酸カリウム溶液の標定

市販モール塩 ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 392.14) の結晶 3.9 g 付近を精秤し、メスフラスコ中で約 2N 希硫酸に溶かして全量を 100mL とする。3.9214 g が精秤されていればこの溶液は 0.1000N となるので、各自精秤したグラム数に応じて濃度を決定しておく。この溶液の 20mL をホールピペットで三角フラスコに取り、1:4 (v/v) 希硫酸を約 20mL 加えて 60~70℃に加熱してから、この温溶液に 2.1 で調製した KMnO_4 溶液をかき混ぜながらビュレットから少しずつ滴下、滴定液が微桃色に数分間持続した点を終点とする。

この滴定が終わったらモール塩溶液の代わりに同容量の純水を用い、他は全く同じ条件、操作による空試験 (blank test) を行う。得られた結果について、滴定値の“ばらつき”や理論値との“ずれ”について検討せよ。

$$0.1000\text{N } \text{KMnO}_4 \text{ 標準溶液 } 1\text{mL} = 5.585\text{mg Fe}$$

2.3 自作モール塩中の鉄（Ⅱ）の定量

市販特級モール塩の代わりに各自が合成したモール塩を用いて、2.2 と全く同じ操作により滴定を行い、鉄（Ⅱ）含有量を求め自作モール塩の純度を検討せよ。

2.4 Cu の定量

約 3 g の硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ をビーカーに移して蒸留水で溶かしたのち、250 ml メスフラスコで希釈する。これから 10ml 採取し、250ml のコニカルビーカーに水 100ml 及び KI 2 g を添加する。ヨウ素が遊離し、 CuI が沈殿するが、そのまま 0.1N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。滴定の末期にでんぷん溶液 2ml を加え、ヨウ素でんぷんの紫色が初めて消えたところを終点とする。

3 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。

参考（標準法）

（1）0.1N 過マンガン酸カリウム溶液の調製

KMnO_4 （式量 158.03）結晶 0.8 g 前後を純水約 150mL に溶かし、50℃付近で 1 時間加熱した後、少量のガラスウールを固くつめた漏斗を用いて濾過し、その濾液を 250mL メスフラスコに受け純水で全量を正しく 250mL にして褐色びん中に保存する。

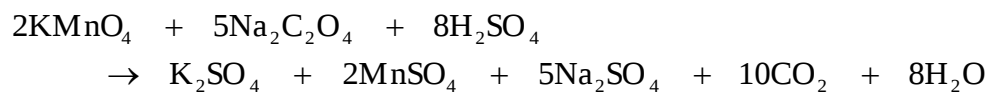
このようにして得られた KMnO_4 溶液の濃度はほぼ 0.1N に近いが、純粋な KMnO_4 が得にくいことや水中に存在する酸素や微量の有機物により変化するので、（2）の純粋なシュウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ などを用いて標定しなければならない。

（2）0.1N シュウ酸ナトリウム標準溶液の調製

シュウ酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、134.0）は純粋で安定な結晶が得られやすいので、酸化還元における 1 次標準試薬によく利用される。

市販特級シュウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の約 0.8 g を 110~120℃で約 1 時間、電気乾燥器中で乾燥する。デシケーター中で室温に放冷してから、0.67 g 付近を精秤、純水に溶かしメスフラスコを用いて全量を 100mL とする。この溶液は、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ が 0.6700 g 溶けているとき濃度 0.100N になるので、各自精秤したグラム数に応じて濃度を決定する。

(3) 過マンガン酸カリウム溶液の標定



各自調製した(2)の $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 20mL をホールピペットで三角フラスコに取り、1 : 4 (v/v) 希硫酸を約 20mL 加えて 60~70℃ に加熱する。この温溶液に(1)の KMnO_4 溶液をかき混ぜながらビュレットから少しずつ滴下し、滴定液が微桃色に数分間持続した点を滴定終点とする。滴定が終わったらシュウ酸ナトリウム溶液の代わりに同容量の純水を用い、他は全く同じ条件、操作による空試験 (blank test) を行う。