

XIV-3 酸化還元滴定法各論

XIV-3-1 ヨウ素滴定法

ヨージメトリー (Iodimetry) : 直接法

還元性物質をヨウ素標準液 (I_2) により直接滴定する

ヨードメトリー (Iodometry) : 間接法

酸化性物質にヨウ素イオン (I^-) を作用させて I_2 を生成させ、これをチオ硫酸ナトリウム標準液で滴定する

特徴 : ①終点の判定が容易 : デンプン

②試薬の入手が容易

③個人差が少ない

④他法 (Ex. $KMnO_4$ 法等) と比べて廃液に環境問題が少ない

XIV-3-1-1 ヨージメトリー

ヨウ素の酸化力は中程度 $I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$ ($E^0 = 0.536$) : 2 当量

特徴

①中性付近で行なう (pH5~8.5)

×強アルカリ性 : $I_2 + 2OH^- \rightleftharpoons IO^- + I^- + H_2O$, $3IO^- \rightleftharpoons IO_3^- + 2I^-$

生成物も酸化剤であるが、当量関係が変わってしまう

IO^- : 2 当量 IO_3^- : 4, 5, 6 当量 (条件による)

×強酸性 : デンプンが加水分解、終点での色調が変わる恐れ

$4I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$ ⇌ I^- の空気酸化、復色現象

: チオ硫酸ナトリウムの分解、亜硫酸の生成 (当量の変化)

$Na_2S_2O_3 + 2H^+ \rightarrow H_2SO_3 + 2Na^+ + S \downarrow$

$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+ + 2I^-$

②強還元性物質に対する特異性が高い

∵ E^0 が小さいため弱還元性物質とは反応しない。従って、弱還元性物質の共存下で、強還元性物質を選択的に定量できる。

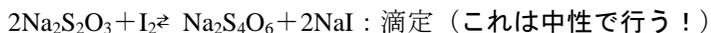
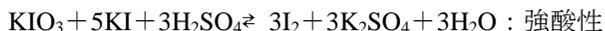
XIV-3-1-2 ヨードメトリー

特徴

①強酸性条件を用いる

多くの酸化剤（酸素酸）と I^- との反応には H^+ が関与する

Ex. チオ硫酸ナトリウムの標定（一次標準物質： KIO_3 ）



強酸性の被滴定液は水で希釈して pH0.5~7 とする。

酸性のまま滴定すると“**復色現象**”を起こす

* 終点で一旦無色（ I^- ）になったものが、空気酸化により I_2 を生じ、青色が再び現われる。

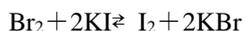


②強酸化性物質に対する特異性が高い

∵ KI は弱い還元性物質

③臭素滴定法 **Bromometry** もヨードメトリーに含める

* 臭素の不飽和結合への付加反応は遅いため、一定過剰量の臭素を加えて反応させ、過剰の臭素を逆滴定。



XIV-3-1-3 標準液の調製と標定

(1) **0.05mol/L ヨウ素液** (I_2 : 253.80) : **遮光保存!**

$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ より、 I_2 は 2 当量

【調製】

ヨウ素	13g
ヨウ化カリウム溶液 (2→5)	100mL
希塩酸	1mL (I_2 の IO^- などへの酸化防止)
水を加えて	1000mL

* I_2 は難溶性のため、 KI を用いて可溶化する $I_2 + KI \rightleftharpoons KI_3$

I_3^- : 同原子錯体 (三ヨウ素イオン)

* KI 溶液に I_2 を完全に可溶化してから水を加える!

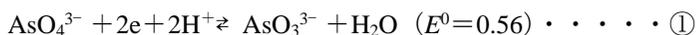
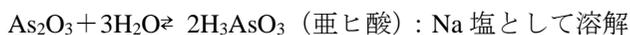
【標定】 **0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム液** を標準とする二次標定

調製したヨウ素液 15mL

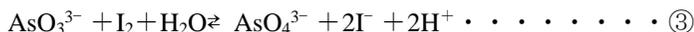
0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム液で滴定（指示薬法：デンプン試液、または電位差滴定法：白金電極）。

【参考】三酸化ヒ素（As₂O₃：197.84）を標準物質とし、炭酸水素アルカリ性で行う一次標定法も可能である。

三酸化ヒ素（水に難溶性）は水中で、



①、②より滴定の反応式は、



$$0.05\text{mol/L ヨウ素液 } 1\text{mL} \equiv 197.84 \times 0.05 \div 2 = 4.946\text{mg As}_2\text{O}_3$$

【問】③の平衡は、①、②の E⁰ 値を比較すると右には進まない。では、何故この標定は成立しているのか。

解 炭酸水素ナトリウムアルカリ性（pH8.3）における①の反応の E⁰ を求める

$$E = E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{AsO}_3^{3-}]}{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2} = E^0 - 0.059\text{pH} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{AsO}_3^{3-}]}{[\text{AsO}_4^{3-}]}$$

$$\therefore E^0 = E - 0.059\text{pH} = 0.56 - 0.059 \times 8.3 = 0.0703$$

よって、滴定条件では②の反応の E⁰ の方が大きいので I₂ が酸化剤として働く

(2) 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム液

2S₂O₃²⁻ ⇌ S₄O₆²⁻ + 2e より、Na₂S₂O₃·5H₂O (248.17) は 1 当量

【調製】

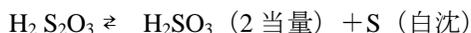
Na₂S₂O₃·5H₂O 25g

Na₂CO₃ 0.2g (安定剤：CO₂ を NaHCO₃ として捕集する)

煮沸冷却水を加えて 1000mL

*CO₂ による Na₂S₂O₃ の分解





* Na_2CO_3 による CO_2 の捕集



* Na_2CO_3 には、イオウバクテリア滅菌の効果ありともされている (高アルカリ性)

【標定】 ヨウ素酸カリウム (KIO_3 : 214.00) を標準物質とする一次標定

ヨウ素酸カリウム	約 0.05g (精秤) / 水 25mL (ヨウ素瓶)
ヨウ化カリウム	2g
希硫酸	10mL : ヨウ素の遊離
水	100mL : 酸の希釈

調製した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム液で滴定する (要空試験)。

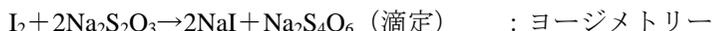
指示薬法 : デンプン試液 3mL (終点近くで加え、生じた青色が脱色するまで)

電位差滴定法 : 白金電極

ヨウ素酸カリウムは硫酸酸性では、



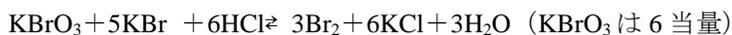
のように反応するため、**6 当量!**。KI と反応してヨウ素を発生する。



$$0.1\text{mol/L チオ硫酸ナトリウム液 } 1\text{mL} \equiv 214.00 \times 0.1 \div 6 = 3.567\text{mg KIO}_3$$

(3) 0.05mol/L 臭素液

臭素酸カリウム KBrO_3 (167.00) と過量の KBr の混液を用時強酸性にして Br_2 を遊離させる。



$$\text{(KBrO}_3 : 2.7833 \text{ g/1000mL)}$$

【調製】

臭素酸カリウム	2.8g
臭化カリウム	15g
水に溶かして	1000mL

【標定】 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム液を標準として用いる二次標定

調製した臭素液	25mL (正確)
水	120mL
塩酸	5mL
ヨウ化カリウム試液	5mL

遊離したヨウ素を 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム液で滴定する (要空試験)。

指示薬法：デンプン試液 3mL (終点近くで加え、生じた青色が脱色するまで)

【問 1】臭素標準液として何故臭素液 (Br₂ 液) を用いないのか。

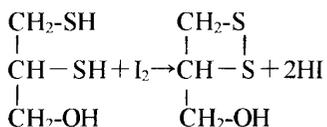
【問 2】臭素標準液の標定は何故二次標定で行われていると思うか。

XIV-3-1-4 ヨージメトリーの応用

A. 直接滴定

(1) ジメルカプロール C₃H₈OS₂ (124.23) : 解毒薬 (重金属)

ヨウ素で酸化され、分子内スルフィドを形成する

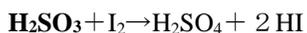
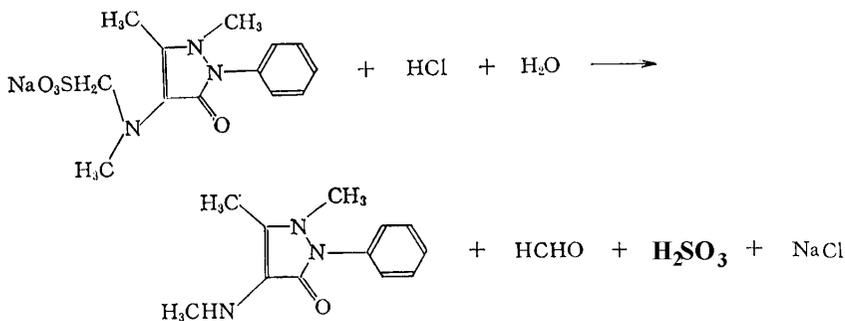


*メタノール溶液での滴定のため、デンプン試液は用いず、ヨウ素の着色(微黄色)で終点判定(要空試験)。

0.05mol/L ヨウ素液 1mL ≡ 6.211mg C₃H₈OS₂ (2 当量)

(2) スルピリン水和物 C₁₃H₁₆N₃NaO₄S · H₂O (333.34+18.02=351.35) : 解熱鎮痛薬

塩酸酸性で分解生成する亜硫酸をヨウ素滴定する



∴スルピリン 1 モルはヨウ素 1 モルに対応

0.05mol/L I₂液 1mL≡16.67mg C₁₃H₁₆N₃NaO₄S

特徴

①強酸性で行なう⇔通常のヨージメトリーとは異なり、中性～弱酸性ではない

②反応は 5～10°Cで行なう

∴高温では、SO₃²⁻→SO₂↑、SO₃²⁻+O→SO₄²⁻ / I₂とスルピリンが副反応をする

(3)三酸化ヒ素 As₂O₃ (197.84) : 歯科口腔薬

0.05mol/L ヨウ素液の標定法 (p.131) と全く同じ原理である。

0.05mol/L ヨウ素液 1mL≡4.946mgAs₂O₃

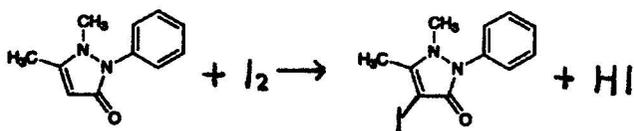
(4)その他

アスコルビン酸、チオ硫酸ナトリウム (注射液)

B. 逆滴定

ヨウ素との反応が遅いもの等。過量の I₂をチオ硫酸ナトリウム液で逆滴定する。

(1)アンチピリン (フェナゾン) AntipyrineC₁₁H₁₂N₂O (188.23) : 解熱鎮痛薬



0.05mol/L ヨウ素液 1mL≡9.411 mg C₁₁H₁₂N₂O

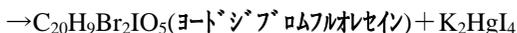
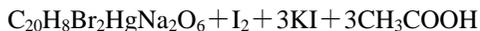
*微アルカリ性 (pH7.8～8.5、酢酸ナトリウム) で等モルのヨウ素と定量的に反応

*ヨウ素付加体は難溶性、クロロホルムを加えて溶かす

*過量のヨウ素を 0.1mol/L Na₂S₂O₃液で滴定 (要空試験)

(2) マーキュロクロム (メルブロミン) 中の水銀

Mercurochrome C₂₀H₈Br₂HgNa₂O₆ (750.66) : 局所殺菌薬

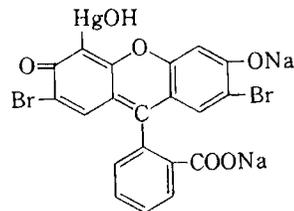


マーキュロクロムを水銀 (Hg : 200.59) の量として表わ

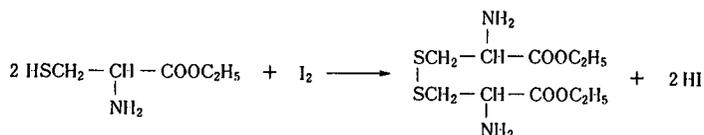
すと、

$$0.05\text{mol/L ヨウ素液 } 1\text{mL} \equiv 200.59 \times 0.05 = 10.03\text{mg Hg}$$

【参考】臭素は **Volhard** 法 (沈殿滴定法) で定量する。



(3) L-エチルシステイン塩酸塩 C₅H₁₁NO₂S · HCl (185.67) : 気道粘膜正常化薬、去痰薬



$$0.05\text{mol/L ヨウ素液 } 1\text{mL} \equiv 185.67 \times 0.05 \times 2 = 18.57\text{mg C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$$

* この定量は、反応、滴定とも窒素気流中、冷却 (5°C 以下) して行われる

∵ -SH が酸化を受け易い

* 要空試験

(4) ホルマリン中のホルムアルデヒド CH₂O (30.03) : 殺菌薬・消毒薬

定量法 秤量瓶に水 5mL を入れて質量を精密に量り、試料約 1g を加え、精秤する。

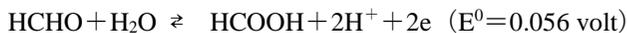
水を加えて 100mL とし、その 10mL を取り、0.05mol/L ヨウ素液 50mL、水酸化カリウム試液 20mL を加え、15 分間放置した後、希硫酸 15 mL を加え、過量のヨウ素を 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム液で滴定する (指示薬 : デンプン試液)。要空試験。

$$0.05\text{mol/L ヨウ素液 } 1\text{mL} \equiv 1.501 \text{ mg CH}_2\text{O}$$

特徴

① 強アルカリ性でのヨウ素滴定

ホルムアルデヒドはアルカリ性でより強い還元性を示す



アルカリ性ではヨウ素はより酸化性の強い次亜ヨウ素酸 IO⁻ となる



②水酸化カリウムアルカリ性では



①+②より



1モルのHCHOは1モルのI₂に対応する

③未反応のIO⁻は酸性にするとI₂に戻る



このI₂を0.1mol/Lチオ硫酸ナトリウム液で逆滴定する

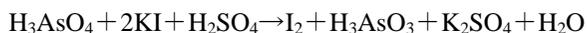
問 下線部のように秤量便に先に水を入れてから試料を加えているがその理由を述べよ。

XIV - 3 - 1 - 5 ヨードメトリーの応用

(1) 亜ヒ酸パスタ (Arsenical Paste) 中の三酸化ヒ素：歯髓失活薬

As ₂ O ₃ (197.84)	40g
プロカイン塩酸塩	10g
親水軟膏	30g
チョウジ油	適量
薬用炭	// (着色料：有毒性を示す)
全量	100g

共存成分を発煙硝酸+濃硫酸で酸化分解した後、硝酸をシュウ酸で分解。過剰のシュウ酸を加熱して分解。As(III)はAs(V)に酸化され、1モルのAs₂O₃から2モルのヒ酸H₃AsO₄を生ずる。ヒ酸は硫酸酸性でKIと反応し、その1モルから1モルのI₂を生成する。従って、1モルのAs₂O₃は2モルのI₂ (i.e. 4モルのNa₂S₂O₃)に対応する。



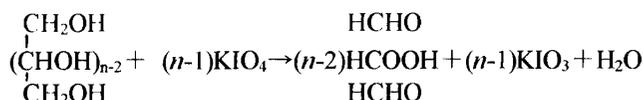
よって、

0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム液 1mL \equiv $197.84 \times 0.1 \div 4 = 4.946\text{mg As}_2\text{O}_3$

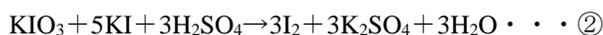
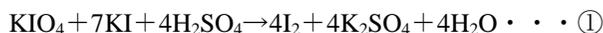
ヨージメトリーの逆である!

(2) 過ヨウ素酸酸化への応用 (D-ソルビトール D-Sorbitol の定量)

多価 (n 価) アルコールとヨウ素酸 (HIO_4) との一般反応式



過量の KIO_4 と生成した KIO_3 はいずれも KI と反応して I_2 を遊離する



①- ②より、

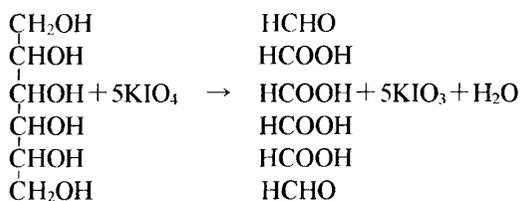


よって、 KIO_4 の 1 モルは、 I_2 の 1 モル に対応する

$\therefore n$ 価アルコールの 1 モルは $(n-1)$ モルの I_2 に対応 $\Leftrightarrow 2(n-1)$ モルの $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ に対応

Ex. D-ソルビトール ($n=6$, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$: 182.17) の定量 : 糖質補給薬、X 線造影促進薬

試料 0.2g を精秤し、水に溶かして 100mL とする。この液 10mL をヨウ素瓶に入れ、過ヨウ素酸カリウム試液 (約 0.012mol/L KIO_4 硫酸酸性溶液) 50mL を加え、15 分間加熱する。冷後、 KI を 2.5g 加え、密栓して反応させる。遊離した I_2 を 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム液で滴定 (指示薬 : デンプン試液)。空試験との差がソルビトールに対応。



ソルビトールの 1 モルは、10 モルの $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ に対応

0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム液 1mL \equiv 1.822mg $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$

【解説】ソルビトール x mol を取ったとする。

本試験及び空試験で加える KIO_4 : $(5x + \alpha)$ mol (α は過剰分)

本試験反応後の溶液中： $5x$ mol の $\text{KIO}_3 + \alpha$ mol の KIO_4

本試験で生成する I_2 ： $(5x \times 3 + \alpha \times 4)$ mol

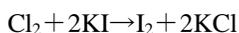
空試験で生成する I_2 ： $(5x \times 4 + \alpha \times 4)$ mol

空試験 - 本試験 = $(20x + 4\alpha) - (15x + 4\alpha) = 5x$ mol の $\text{I}_2 \equiv x$ mol のソルビトール

See also ⇒ キシリトール Xylitol($n=5$)、D-マンニトール Mannitol($n=6$)

(3) 歯科用アンチホルミン中の次亜塩素酸ナトリウム NaClO (74.44)：消毒薬（虫歯の穴）

アンチホルミンは酢酸酸性にすると、含まれている塩化ナトリウムと反応して当量の塩素を発生する。塩素はヨウ化カリウムを酸化してヨウ素を生成するので、これをチオ硫酸ナトリウムで滴定する（指示薬：デンプン試液）。



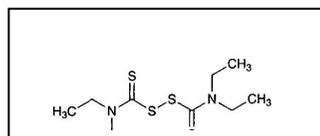
よって、 NaClO の 1 モルは 1 モルの I_2 (=2 モルの $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) に対応。

$$0.1\text{mol/L チオ硫酸ナトリウム液 } 1\text{mL} \equiv 74.44 \times 0.1 \times \frac{1}{2} = 3.722\text{mg NaClO}$$

(4) ジスルフィラム Disulfiram($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$ ：296.54)の定量（嫌酒薬）

アセトンに溶かし、水および KI を加え、塩酸酸性にして I_2 を発生させ、これをチオ硫酸ナトリウムで滴定する。

電位差滴定法、要空試験。



ジスルフィラムを RS-SR とすると、下記の反応で I_2 を発生。

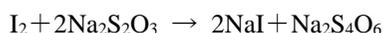
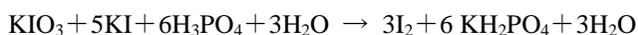
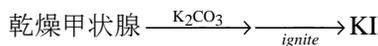
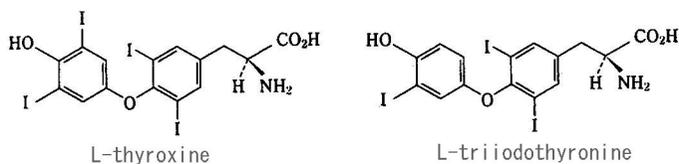


よって、ジスルフィラムの 1 モルはチオ硫酸ナトリウムの 2 モルに対応する。

$$0.1\text{mol/L チオ硫酸ナトリウム液 } 1\text{mL} \equiv 14.83\text{mg C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$$

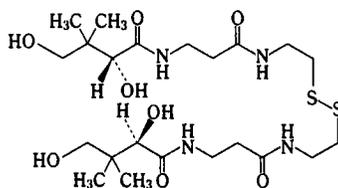
(5) 乾燥甲状腺中の総ヨウ素 (I ：126.90) の定量（甲状腺ホルモン）

食用獣（ウシ、ブタ、ヒツジ）の甲状腺の乾燥粉末に含まれる甲状腺ホルモン（L-thyroxine, L-triiodothyronine）中のヨウ素の定量。



$$0.1\text{mol/L チオ硫酸ナトリウム液 } 1\text{mL} \equiv 126.90 \times 0.01 \times \frac{1}{6} = 0.2115 \text{ mg I}$$

(6) パンテチン Pantethine($\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$: 554.72) の定量 (抗高脂血症薬)



RS- SR ただし、R=HOCH₂-C(CH₃)₂-CH(OH)-CO-NHCH₂CH₂-CO-NHCH₂CH₂-

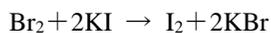
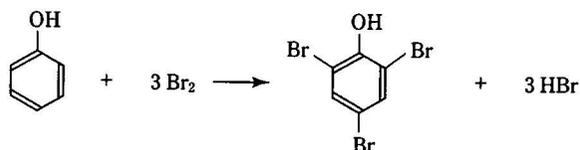


臭素法：過剰の Br₂ に KI を加えて I₂ を発生させ、これを Na₂S₂O₃ で滴定する。

$$0.05\text{mol/L 臭素液 } 1\text{mL} \equiv 554.72 \times 0.05 \div 5 = 5.547\text{mg } \text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$$

(7) フェノール (C₆H₆O : 94.11) の定量 (局所鎮痒薬、殺菌薬・消毒薬、保存剤)

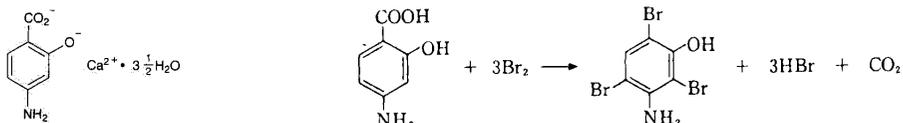
臭素法による。一定過剰量の臭素でフェノールを臭素化後、過量の臭素に KI を加えて I₂ を発生させ、これをチオ硫酸ナトリウム液で滴定する (要空試験)。



$$0.05\text{mol/L 臭素液 } 1\text{mL} \equiv 94.11 \times 0.05 \div 3 = 1.569 \text{ mg C}_6\text{H}_6\text{O}$$

(8) パラアミノサリチル酸カルシウム水和物(パスカル : PAS-Ca) ($C_7H_5CaNO_3 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$:

254.25) 中のパラアミノサリチル酸(PAS) ($C_7H_5CaNO_3$: 191.20) の定量 (抗結核薬)



* *p*-COOH は脱炭酸で外れるため、*p*-位も臭素化される

よって、

$$0.05\text{mol/L 臭素液 } 1\text{mL} \equiv 191.20 \times 0.05 \div 3 = 3.187\text{mg } C_7H_7NO_3$$

XIV-3-2 ヨウ素酸塩滴定法 Iodometry

ヨウ素酸カリウム (KIO_3 : 214.00)

* 安定な強酸化剤、純粋なものが得られるから **標定不要**、*i.e.* 精秤すればよい

Ex. 0.05mol/L ヨウ素酸カリウム液

KIO_3 標準試薬約 10.700g を精密に量り、水に溶かして 1000mL とする。

KIO_3 10.8177g を秤取したとすると、

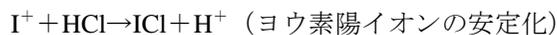
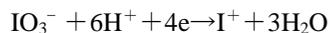
$$f = \frac{10.8177}{214.00 \times 0.05} = 1.011$$

* pH により反応形式が異なる (1 分子当たり電子 4~6 個が関与)

* **指示薬を用いない** $\therefore I_2$ 自身の色を利用

XIV - 3 - 2 - 1 ヨウ素酸塩滴定の原理

IO_3^- は、強酸性下で還元性試料と反応して I_2 (紫色 in $CHCl_3$ or CCl_4) を生ずる。 I_2 は更に Cl^- の存在下、過量の IO_3^- と反応して淡黄色~無色の I^+ となる。紫色の消えた点を終点とする。塩化ヨウ素滴定法ともいう。



XIV -3-2-2 ヨウ素酸塩滴定の応用

ヨウ化物およびヒドラジノ化合物の定量に用いられる

(1) ヨウ化カリウム (KI : 166.00) の定量

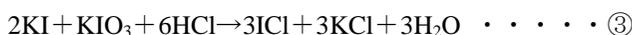
強酸性



更に KIO_3 を加える (HCl 濃度 12% 以上)



$$\textcircled{1} \times 2 + \textcircled{2} \times 3$$



よって、2 モルの KI が 1 モルの KIO_3 に対応するから、

$$0.05\text{mol/L KIO}_3 \text{ 1mL} \equiv 16.600\text{mg KI}$$

備考：

*①の反応の間は CHCl_3 層は紫色

*②の反応に移ると CHCl_3 層は脱色する

(2) ヨードチンキ Iodine Tincture の定量

I_2 : 5.7~6.3w/v% (70vol%エタノール溶液)

KI : 3.8~4.2 "

2-1) ヨウ素 (I : 126.90)

5mL を量り、KI 0.5g、水 20mL、 $d\text{HCl}$ 1mL を加え、0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定する。

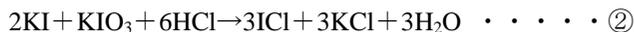
(滴定値 b mL とする)



$$0.1\text{mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 1mL} \equiv 12.690\text{mg I}$$

2-2) ヨウ化カリウム (KI : 166.00)

5mL を量り、HCl 酸性下、 CHCl_3 を加え、0.05mol/L KIO_3 で滴定する (滴定値 a mL)。



ヨウ素も KIO_3 を消費する。

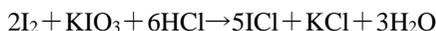
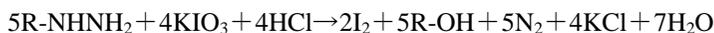


①、③より、 KIO_3 はヨウ素と、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の 4 倍モル (*i.e.*, $0.05 \times 4 = 0.2$) で反応しているこ

となる。従って、ヨウ素によって消費された KIO_3 は $b/2$ ml となり、 KI によって消費された分は $(a - b/2)$ ml となる。

$$\text{ヨウ化カリウム (KI) の量 (mg)} = 16.600 \times \left(a - \frac{b}{2}\right)$$

(3) ヒドラジノ化合物の定量：ヒドラジノ基の還元性を利用する



両式を合計してまとめると、

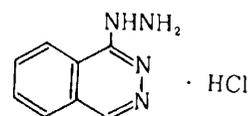


よって、ヒドラジノ基 1 モルと KIO_3 1 モルが対応

$$0.05\text{mol/L KIO}_3 \text{ 1mL} \equiv \text{分子量} \times 0.05(\text{mg}) \text{ R-NHNH}_2$$

Exs. ①ヒドララジン塩酸塩 ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$: 196.64) : 抗高血圧薬

上記反応式通り：ヒドララジン塩酸塩 1 モルに KIO_3 1 モルが対応するから、

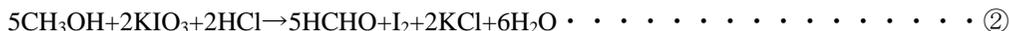


$$0.05\text{mol/L KIO}_3 \text{ 1mL} \equiv 9.832\text{mg C}_8\text{H}_8\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$$

②プロカルバジン塩酸塩 ($\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$: 257.76)



ヒドラジノ基の他に生成する CH_3OH が KIO_3 を消費するので複雑



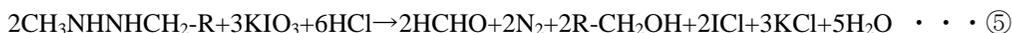
①+②



④×2+③×3



よって、



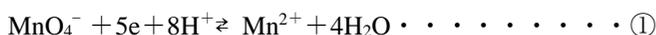
⑤より、塩酸プロカルバジン 1 モルは 1.5 モルの KIO_3 を消費する。

$$0.05\text{mol/L KIO}_3 \text{ 1mL} \equiv 8.592\text{mg C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$$

XIV-3-3 過マンガン酸塩滴定法 Permanganimetry

過マンガン酸カリウム KMnO_4 (158.03)

* 酸性で極めて強い酸化剤 ($E^0 = 1.51\text{volt}$)



酸性にするには硫酸を用いる (硫酸に限る!)

* 指示薬不要 (MnO_4^- : 赤紫色、 Mn^{2+} : 無色)

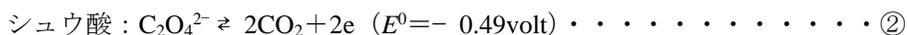
XIV - 3 - 3 - 1 標準液の調製と標定

(1) 0.02mol/L 過マンガン酸カリウム液

【調製】 KMnO_4 : $158.03 \times 0.02 = 3.1606\text{g/L}$: *遮光保存!*

KMnO_4 3.2g に水を加えて 1000mL とし、煮沸、暗所放置後生じた $\text{MnO}(\text{OH})_2$ の沈殿をガラスフィルターを用いてろ過する。

【標定】シュウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 134.00) を標準物質とする一次標定



①、②より



$$\therefore 0.02\text{mol/L KMnO}_4 \text{ 液 1mL} \equiv 134.00 \times 0.02 \times 5/2 = 6.700\text{mg Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

留意事項

* 硫酸酸性にするとき大量 (250mL) の希硫酸を用いる (保温性確保のため)。

* 標定の始めは液温を 30~35°C に保ち、終点近くでは 55~60°C に保つ (反応の促進)。

* 滴定量の約 80% (50 mL であれば 40 mL) を一気に滴下し (反応の促進、副反応の防止)、脱色後加温して通常の滴定を行う。

(2) 0.05mol/L シュウ酸液 : 過マンガン酸カリウムの定量 or 逆滴定に用いる

$$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad (126.07) \quad 6.303 \text{ g/1000mL}$$

* 0.02mol/L 過マンガン酸カリウム液を用いて二次標定する。

XIV - 3 - 3 - 2 過マンガン酸塩滴定法の応用

(1) 還元性試料：過マンガン酸カリウム液で直接滴定

Ex. ①硫酸鉄水和物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 278.01 $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$)



硫酸鉄試料 (精秤) 0.7g/水 20mL、硫酸 20mL : 溶解

リン酸 2mL : Fe^{3+} のマスクング*

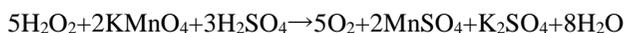
0.02mol/L 過マンガン酸カリウム液で滴定する。

0.02mol/L KMnO_4 液 1mL $\equiv 278.01 \times 0.02 \times 10/2 = 27.80\text{mg FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

* 滴定の進行と共に生ずる Fe^{3+} は、赤褐色をしているため終点が見難くなる。

リン酸は Fe^{3+} と安定な無色錯体 $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)(\text{OH}_2)_4]^+$ を生成する

Ex..②オキシドール Oxydol (H_2O_2 : 34.01 $\text{O}_2 + 2e + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$)



0.02mol/L KMnO_4 液 1mL $\equiv 34.01 \times 0.02 \times 5/2 = 1.701\text{mg H}_2\text{O}_2$

注：オキシドールには様々な安定剤（リン酸、バルビツール酸、尿酸、etc.）が含まれており、これらは KMnO_4 を消費することがある。このようなときには、ヨージメトリーで定量する方が正確である。

(2) 酸化性試料

一定過剰量の FeSO_4 溶液を加えて反応させ、過量の Fe^{2+} を KMnO_4 で逆滴定する

Ex. 塩素酸カリウム (KClO_3 : 122.55) の定量 $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$



0.02mol/L KMnO_4 液 1mL $\equiv 122.55 \times 0.02 \times 5/6 = 2.043\text{mg KClO}_3$

(3) カルシウム化合物

$\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$: シュウ酸の還元性を利用する

①一定過剰量のシュウ酸標準液を加え、生じた CaC_2O_4 をろ別し、ろ液中のシュウ酸を過マンガン酸カリウムで逆滴定する。

②ろ取した CaC_2O_4 を希硫酸に溶かし、過マンガン酸カリウムで滴定する。

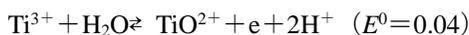
*カルシウム化合物の一般的定量法

XIV-3-4 第一チタン塩滴定法 Titanometry

塩化チタン(III) TiCl_3 (154.24) : 紫色 (Ti^{3+})

*強還元剤

*相手を還元すると、 Ti^{4+} (無色) となるが、加水分解されて TiO^{2+} (チタニルイオン) の形で存在



$$E = E^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{TiO}^{2+}][\text{H}^+]^2} = E^0 - 0.118 \text{pH} - 0.059 \log \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Ti}^{4+}]}$$

よって、

*pH が大きい程還元力が大きい

*溶液が微酸性～アルカリ性となると、溶液中の H^+ が還元されて H_2 ガスを発生し、 Ti^{3+} を消費するから、溶液は強酸性 (塩酸) とし、被滴定液も酸性とする

*空気酸化を避けるため、空気との接触を断って滴定する (CO_2 を通じながら煮沸し、熱時)

XIV - 3 - 4 - 1 標準液の調製と標定

(1) 0.1mol/L 塩化チタン(III)液

【調製】 20% TiCl_3 ($d=1.2$) 75mL

濃塩酸 75mL

水 (煮沸冷却水) を加えて 1000mL とし、**空気を H_2 で置換して保存**

【標定】 0.02mol/L 過マンガン酸カリウム液を第二標準とする二次標定

硫酸アンモニウム鉄(II) (モール塩) 3 g ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

水 50mL (CO_2 を通じながら)

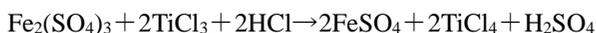
硫酸 (27→100) 25mL

0.02mol/L KMnO_4 40mL (正確に、 CO_2 を通じながら)

- ①0.1mol/L TiCl₃ を終点近くまで加える。
- ②NH₄SCN 5g (指示薬) を加える。赤色となる : FeSCN²⁺
- ③0.1mol/L TiCl₃ で滴定する。
- ④終点は赤色の消えた点
- ⑤空試験を要す

標定の原理

硫酸アンモニウム鉄(II)に硫酸酸性で過マンガン酸カリウムを加えると過マンガン酸カリウムと当量の鉄(III)塩を生ずる。これを TiCl₃ で滴定する。



モール塩には少量の鉄(III)塩が含まれているため、0.02mol/L KMnO₄ の代わりに水を用いて空試験を行なう。

$$f_{\text{TiCl}_3} = f_{\text{KMnO}_4} \times \frac{V}{A - B}$$

V : 0.02mol/L KMnO₄ の液量 (40mL)

A : 調製した 0.1mol/L TiCl₃ の消費量 (mL)

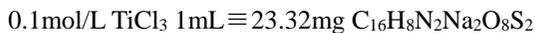
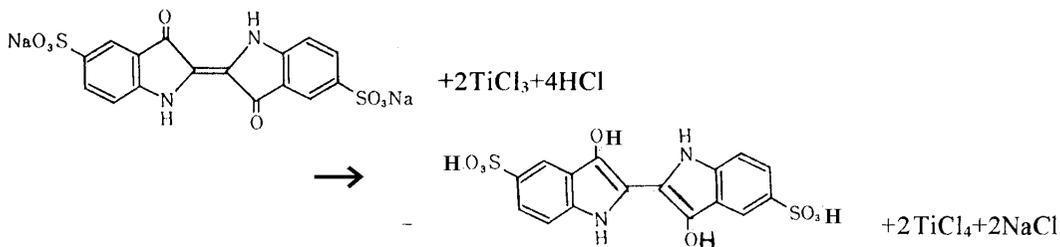
B : 空試験に要した 0.1mol/L TiCl₃ の消費量 (mL)

XIV - 3 - 4 - 2 第一チタン塩滴定の応用

Ex. インジゴカルミン (色素 : 腎機能診断薬) の定量 (教科書 p.206) : 直接滴定

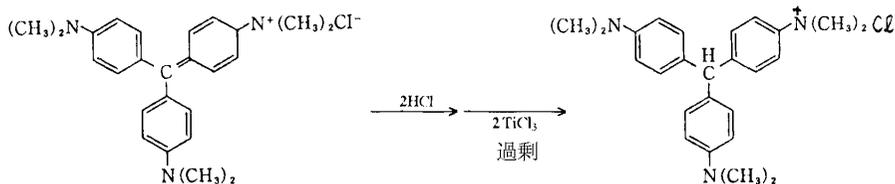


指示薬不要 ∵ インジゴカルミン自身の色の変化 (青→黄～橙色) を利用する



Ex. メチルロザニリン塩化物 (色素 : 殺菌薬) の定量 (教科書 p.206) : 逆滴定

C₂₅H₃₀N₃Cl (407.98)



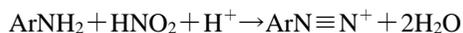
0.1mol/L TiCl₃ 1mL ≡ 20.40mg C₂₅H₃₀N₃Cl

* 過量の TiCl₃ を硫酸アンモニウム鉄(III)で滴定する。要空試験。

* 指示薬：チオシアン酸アンモニウム (終点は赤色を呈した点)

XIV-3-5 ジアゾ化滴定法 Diazotization Titration

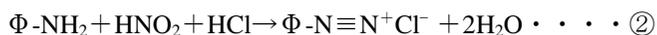
芳香族第一アミンは、酸性で亜硝酸と反応して定量的にジアゾニウム塩を生成する



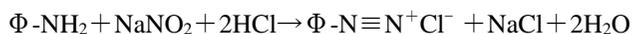
亜硝酸の発生



芳香族第一アミンとの反応 (**Ex.** アニリン)



①+②



留意事項

①反応は 5~10°Cで行なう

高温：ジアゾニウム塩、亜硝酸が分解

低温：反応が遅くなる

②HNO₂が揮散しないように NaNO₂液は徐々に加える

∵ジアゾ化反応は遅い

当量関係

①アミノ基 1 モルが亜硝酸 1 モルに対応

②亜硝酸の酸化剤/還元剤としての当量数はジアゾ化剤としてのものとは異なる

XIV - 3 - 5 - 1 終点指示法

(1) 電気滴定法- すべての応用例

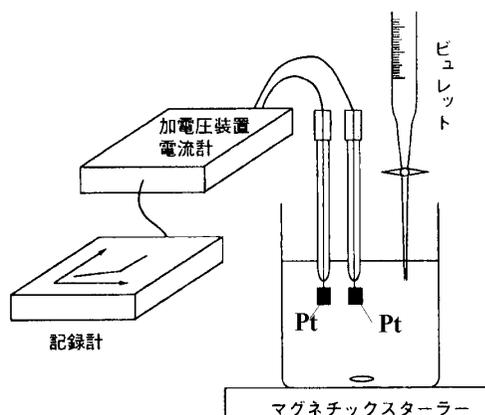
電位差滴定法

* 指示電極 : Pt 電極

* KBr を加える : Br⁻ がジアゾ化反応速度を大きくする?

電流滴定法

* 定電圧分極電流滴定装置 (右図)



定電圧分極電流滴定装置

(2) 外部指示薬法

ヨウ化亜鉛デンプン紙

* 局方では現在は使われていない

XIV - 3 - 5 - 2 標準液の調製と標定

【調製】 0.1mol/L 亜硝酸ナトリウム (NaNO₂ : 69.00) 液 : 6.900g/L

NaNO₂ 7.2g を水に溶かして 1000mL とする。遮光保存

【標定】 スルファニルアミド H₂NC₆H₄SO₂NH₂ (172.20) を用いる一次標定



$$0.1\text{mol/L NaNO}_2 \text{ 液 } 1\text{mL} \equiv 17.22\text{mg H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$$

* 臭化カリウムを加え電気滴定する。

XII-3-5-3 ジアゾ化滴定法の応用

医薬品中の芳香族第一アミン : 局所麻酔剤の一部、全てのサルファ剤

* 局方の医薬品は全てその 1 モルが NaNO₂ 1 モルに対応している

$$\therefore 0.1\text{mol/L NaNO}_2 \text{ 液 } 1\text{mL} \equiv (\text{分子量} \times 0.1) \text{ mg}$$

* 臭化カリウムを加え電気滴定

Exs. プロカイン塩酸塩、プロカインアミド塩酸塩、アミノ安息香酸エチル
スルファモノメトキシシン水和物、スルファメチゾール