

## 問題 2 9 滴定法による鉄の価数の決定

問題 1 2 では、鉄の価数 (+2 あるいは+3) を決定する方法について検討した。この方法について、もうひとつ紹介するので実験してみよう。

### 準備する試薬と溶液

ヨウ素酸カリウム(R9, R22, R36/37/38, S35), 試薬グレード, 固体

アスコルビン酸, 固体

ヨウ化カリウム(R36/38, R42-43, R61; S26, S36/37/39, S45), 5%水溶液

濃塩酸(R34, R37, S26, S36, S45)および 2M 塩酸

濃硝酸(R8, R35, S1/2, S23, S26, S36, S45)

スルホサリチル酸, 25%水溶液

アンモニア水(R10, R23, R34, R50, S1/2, S16, S36/37/39, S45, S61), 10%水溶液

EDTA (エチレンジアミン四酢酸) (R36, S26)標準溶液, 約 0.05M (正確な濃度が既知なもの)

### 1. ヨウ素酸カリウム標準溶液の調製

1.1. 0.01000M のヨウ素酸カリウム水溶液を 200mL 調製するのに必要なヨウ素酸カリウムを, 0.0001g の位まで算出せよ。

1.2. 天秤を用いて, 必要なヨウ素酸カリウムを精秤せよ。計算値との差を 0.05g 内に抑え, 0.0001g の正確さで計測すること。

1.3. 精秤したヨウ素酸カリウムを 200mL のメスフラスコに移し, 水で溶解し, 標線まで水を注いで混合せよ。

1.4. 得られた溶液濃度を mol/L で正確に算出せよ。

### 2. アスコルビン酸を用いた滴定溶液の調製

2.1. 0.1M のアスコルビン酸水溶液 200mL を調製するのに必要なアスコルビン酸を 0.01g の単位まで正確に算出せよ。

2.2. 必要なアスコルビン酸を精秤せよ。上で計算した値よりも 0.05g 以内に収めること。

2.3. 200mL 程度の水で溶解し、よく攪拌し、ビーカーに移した後密栓のこと。

### 3. アスコルビン酸溶液の濃度測定

3.1. アスコルビン酸溶液をビュレットへ入れよ。

3.2. ピペットを使ってヨウ素酸カリウム標準溶液 10.00mL を 100mL の三角フラスコ (エルレンマイヤーフラスコ) に移し、5%ヨウ化カリウム溶液 20mL と 2M 塩酸 5mL を加えよ。

3.3. 用意した混合溶液にアスコルビン酸溶液を滴下しヨウ素の色が消える点を滴定せよ。

注意：ヨウ素を還元性試薬の水溶液で滴定する際、でんぷんを指示薬としてよく加えたりする。しかしでんぷんが共存すると反応速度が著しく減少するため、ここではそれは推奨しない。

3.4. 3回の計測滴下量が 0.10mL の誤差範囲に収まるまで、滴定を繰り返せ。

3.5. 滴下量の平均値を算出せよ。

3.6. アスコルビン酸溶液濃度を mol/L で算出せよ。

### 問題

1. アスコルビン酸溶液の濃度測定時に起こる反応全てを化学量論式で表せ。アスコルビン酸 ( $C_6H_8O_6$ ) は酸化されてデヒドロアスコルビン酸 ( $C_6H_6O_6$ ) となる。

2. ヨウ化カリウム過剰共存下におけるヨウ素酸カリウムは塩酸の定量にも使える。その方法は、塩酸を滴定溶液に加えないだけで他は上記同様である。この滴定には次のうち何が指示薬として使えるだろうか。

- でんぷん
- スルホサリチル酸
- メチルオレンジ
- メチルオレンジとチオ硫酸ナトリウム (過剰)

4. アルコルビン酸溶液滴定による鉄(III)の定量

- 4.1. 実験指導者から鉄(II)と鉄(III)が含まれているサンプル (100.0mL メスフラスコ) をもらい、標線まで水を入れよく混合せよ。
- 4.2. アスコルビン酸標準溶液をビュレットに満たせ。
- 4.3. ピペットを使って 10.00mL のサンプル溶液を 100mL の三角フラスコに入れ、40mL の水を加えて沸騰するくらいまで加熱せよ。
- 4.4. 加熱した溶液中に 25%スルホサリチル酸溶液を指示薬として 4,5 滴加えよ。
- 4.5. その溶液を、紫色の呈色が消えるまでアスコルビン酸溶液を滴下し滴定せよ。
- 4.6. 3回の計測が 0.10mL の誤差範囲に入るまで滴定を繰り返せ。
- 4.7. 滴下量の平均値を計算せよ。
- 4.8. サンプル溶液中の鉄(III)量を算出せよ。

注意：アスコルビン酸は、特に水溶液中では不安定で、空気中の酸素で簡単に酸化されてしまう。したがって、アスコルビン酸溶液の定量と鉄(III)のアスコルビン酸滴定は1日以内に行うこと。

#### 問題

1. 鉄(III)の滴定中の反応全てを化学両論式で表せ。前にも述べたとおり、アスコルビン酸 $C_6H_8O_6$ は酸化されてデヒドロアスコルビン酸 $C_6H_6O_6$ と変化する。
2. アスコルビン酸がもっともよく還元性を示すのはどの溶媒中か。
  - 酸性溶液中
  - 中性溶液中
  - アルカリ性溶液中
  - アスコルビン酸の還元性能は溶液の pH に依らない

#### 5. 錯滴定による全鉄量の決定

- 5.1. ビュレットに EDTA 標準溶液を加えよ。
- 5.2. ピペットを使ってサンプル溶液 10.00mL を 100mL の三角フラスコへ移し、濃塩酸 5mL と濃硝酸 2mL を加えてサンプル溶液中の鉄(II)を鉄(III)へ酸化せよ。時計皿でフラスコに蓋をし、沸騰させ、突沸を避けながら 3~5 分加熱せよ。
- 5.3. その溶液を放冷し、10%アンモニア水を滴下して、レモンイエローから黄色味がかかった茶色に変色するまで、多少濁るが注意深く中和せよ。

- 5.4. 濁りを消すため、2M 塩酸を 1,2 滴加え、さらに 2M 塩酸 0.5mL を加え 50mL まで蒸留水をつかって希釈し沸騰しそうなところまで加熱せよ。
- 5.5. 加熱した溶液に 25%スルホサリチル酸溶液を指示薬として 4,5 滴加えよ。
- 5.6. 呈色が紫から透明な黄色に変化するまで溶液を滴定せよ。滴定中、特に滴定点近くでは溶液は高温である必要があり、必要に応じて加熱せよ。滴定点近くでは EDTA 溶液をゆっくり加えよ。
- 5.7. 3 回の滴下量誤差が 0.10mL となるまで滴定を繰り返せ。
- 5.8. 滴下量の平均値を算出せよ。
- 5.9. サンプル溶液中の鉄総量を算出せよ。
- 5.10. 5.9 と 4.8 の結果の差に相当する鉄(II)量を計算せよ。

#### 問題

1. 鉄総量を定量する際に起こる反応全てを化学量論式で表せ。
2. 錯滴定法による鉄(III)の定量に欠かせない点は、溶液の酸性をしっかりと一定範囲に保つところにある。なぜか。
  - 溶液の酸性が小さすぎると鉄が $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として沈殿してしまうため
  - 溶液の酸性が大きすぎると鉄(III)がスルホサリチル酸錯体を形成しないため
  - 溶液の酸性が大きすぎると鉄(III)EDTA 錯体が生成しないため
  - 溶液の酸性が大きすぎる、あるいは小さすぎると、滴定剤が分解するため