

### 問題 35: アスコルビン酸による酸化還元滴定

アスコルビン酸 ( $C_6H_8O_6$ ) は、かなりよい還元剤 (標準還元電位  $E^0 = + 0.39 V$ ) である。この性質のため、アスコルビン酸は容量分析に広く使われ、様々な陽イオン (例:  $Au^{3+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ) や陰イオン (例:  $ClO_3^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $Fe(CN)_6^{3-}$ ) の定量に用いられる。滴定によりアスコルビン酸は 2 電子を失い、前問で示したとおりデヒドロアスコルビン酸を生成する。

#### 0.05 mol/dm<sup>3</sup> のアスコルビン酸溶液の調製

約 8.9 g のアスコルビン酸を秤量し少量の水に溶解する。金属性の容器やさじを使ってはいけない。その溶液をメスフラスコに移し、つくりたての冷たい蒸留水で 1.000 dm<sup>3</sup> に希釈する。

#### 0.00833 mol/dm<sup>3</sup> のヨウ素酸水素カリウム溶液の調製

50 cm<sup>3</sup> のビーカーに  $KH(IO_3)_2$  3.2492 g を精確に量りとり、50 cm<sup>3</sup> の蒸留水に溶解する。その溶液をメスフラスコに移し、つくりたての冷たい蒸留水で 1000 cm<sup>3</sup> に希釈する。

#### 0.05 mol/dm<sup>3</sup> のアスコルビン酸溶液の標定

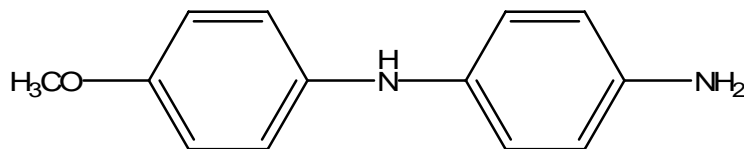
きれいなコニカルビーカーに 0.00833 mol/dm<sup>3</sup> の  $KH(IO_3)_2$  溶液 20.00 cm<sup>3</sup> をピペットでとる。約 1 g の KI と 5 cm<sup>3</sup> の 2 mol/dm<sup>3</sup> 塩酸を加える。遊離したヨウ素を 0.05 mol/dm<sup>3</sup> のアスコルビン酸溶液で滴定する。色が退色して淡黄色になったら、バリアミンブルー指示薬 (硫酸水素塩、0.2 重量%水溶液) を 10 滴加える。指示薬の深紫色が現れるまで 20% の酢酸ナトリウム溶液をゆっくり加え、さらに 2 cm<sup>3</sup> 加える。その溶液をその深紫色が消えるまで 0.05 mol/dm<sup>3</sup> のアスコルビン酸溶液で滴定する。必要に応じて、上記の操作を繰り返す。

#### 未知試料中の銀濃度の決定

与えられた試料をメスフラスコを用いて蒸留水で 100 cm<sup>3</sup> に希釈する。きれいなコニカルビーカーに未知試料 10.00 cm<sup>3</sup> をピペットでとる。その試料を蒸留水で 50-70 cm<sup>3</sup> に希釈する。その溶液を 60°C に温める。バリアミンブルー指示薬を 1 cm<sup>3</sup> 加え、0.05 mol/dm<sup>3</sup> のアスコルビン酸溶液で手早く滴定する。試料溶液は滴定の間じゅう十分に攪拌しておかねばならない。もし温度が 40°C 以下まで下がったら、再度 60°C

に温める。指示薬の青色ないし紫色が消え、沈殿した金属銀の灰白色が明瞭になったら、20%酢酸ナトリウム溶液を加えて、指示薬の色を再度呈色させる。そして指示薬の色が消えるまで、滴定液を一滴ずつ加えながらゆっくり滴定する。必要に応じて、上記の操作を繰り返す。

バリアミンブルーは以下に示すような構造を持っている。



- 操作2について、ヨウ素の生成とアスコルビン酸溶液によるヨウ素の滴定に関する化学反応式を書け。
- 調製したアスコルビン酸溶液の濃度を計算せよ。
- バリアミンブルーの化学式は還元型で示されている。バリアミンブルーは2電子を失って酸化されとした場合の酸化型の構造を書け。青-紫色を呈するのは還元型と酸化型のどちらであるか？
- アスコルビン酸と銀イオンの化学反応式を書け。
- 未知試料中の銀濃度を求めよ。

Reagent	Concentration	R phrases	S phrases
Unknown sample (containing Ag <sup>+</sup> ions)		34-51/53	26-36/37/39-45-61
Ascorbic acid	0.05 mol/dm <sup>3</sup>		
Potassium iodate	Solid	63-36/38-42/43	26-36/37/39-45
Potassium iodide	Solid	63-36/38-42/43	26-36/37/39-45
Hydrochloric acid	2 mol/dm <sup>3</sup>	34	26-36/37/39-45
Sodium acetate	20 %		22-24-25
Variamine Blue	0.2 % in water	23/24/25	36/37/39-45

試薬	濃度	R phrases	S phrases
未知試料 (Ag <sup>+</sup> イオンを含む)		34-51/53	26-36/37/39-45-61
アスコルビン酸	0.05 mol/dm <sup>3</sup>		
ヨウ素酸カリウム	固体	63-36/38-42/43	26-36/37/39-45
ヨウ化カリウム	固体	63-36/38-42/43	26-36/37/39-45
塩酸	2 mol/dm <sup>3</sup>	34	26-36/37/39-45
酢酸ナトリウム	20 %		22-24-25
バリアミンブルー	0.2 % 水溶液	23/24/25	36/37/39-45