

## XIV 酸化還元滴定 Redox Titration

酸化滴定 **Oxidimetry** : 酸化剤を滴定試薬として用いる

還元滴定 **Reductimetry** : 還元剤を滴定試薬として用いる

滴定標準液の選択

(1) 安定性の高いもの

**Exs.** 過マンガン酸イオン ( $E^0=1.51V$ )

二クロム酸イオン ( $E^0=1.33V$ )

ヨウ素 ( $E^0=0.53V$ )

**cf.** 次のものは水溶液中で不安定なため、滴定には使われない

過酸化水素 ( $E^0=1.78V$ )、塩素 ( $E^0=1.36V$ )

(2) 滴定終点の判定の容易なもの

**Exs.** 過マンガン酸イオン ( $E^0=1.51V$ )

酸化還元電位が高く、それ自身に変色する (指示薬不要)。

ヨウ素

酸化還元電位は低いが、ヨウ素-デンプン反応が鋭敏。また、ヨウ素自身の変色 ( $I_2 \rightleftharpoons 2I^-$ ) も利用できる。

### XIV-1 滴定曲線

滴定率 (滴定進行度) に対して溶液の電位をプロットしたもの / 指示電極 : 白金 Pt

**Ex.** 還元体(2)を酸化体(1)で滴定 :  $Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2$

$$E_{1(2)} = E_{1(2)}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Red_{1(2)}]}{[Ox_{1(2)}}$$

**Ex.**  $FeSO_4$  を  $Ce(SO_4)_2$  で滴定

$Ox_1 = Ce^{4+}$ 、 $Red_2 = Fe^{2+}$  ;  $E^0_1 = 1.61$ 、 $E^0_2 = 0.77$  ;  $n = 1$

$$E_1 = 1.61 - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \quad (1\text{mol/L 硫酸中}) \cdots \textcircled{1}$$

$$E_2 = 0.77 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (1\text{mol/L 硫酸中}) \dots \textcircled{2}$$

滴定の経過を順を追って考える (滴定率を  $x\%$  とする)

(1) 滴定前 ( $x=0$ )

溶液中には大部分が  $\text{Fe}^{2+}$  として存在。空気酸化で生じた極く少量の  $\text{Fe}^{3+}$  が共存する。

$\therefore$  ②より、 $E_2$  は負の大きな値となる  $\Rightarrow$  強い還元性

(2) 当量点以前 ( $0 < x < 100$ )

酸化体 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) が  $x\%$  生成し、還元体 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) が  $(100-x)\%$  残る。よって、②より、

$$\therefore E = 0.77 - 0.059 \log \frac{100-x}{x} \dots \textcircled{3}$$

(3) 当量点 ( $x=100$ 、当量点の電位を  $E_{\text{eq}}$  とする)

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{0.77 + 1.61}{2} = 1.19(\text{V}) \dots \textcircled{4}$$

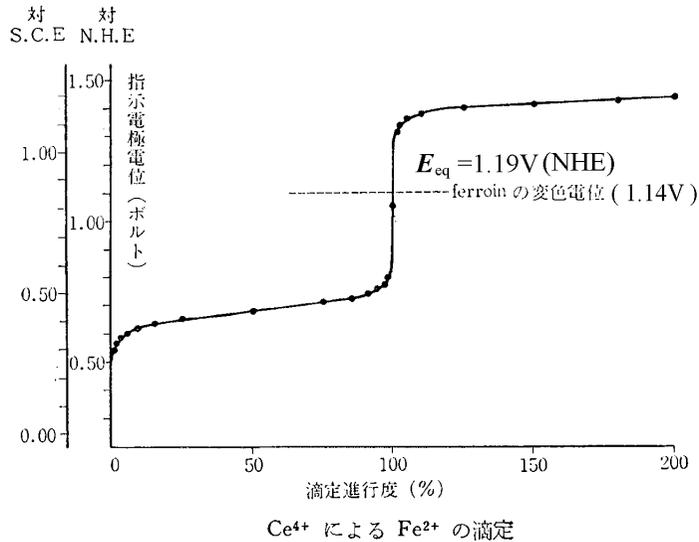
一般に、 $\text{Ox}_{1 \text{ or } 2} + n_1 \text{ or } 2 e^- \rightleftharpoons \text{Red}_{1 \text{ or } 2}$  に対し、 $E_{\text{eq}} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$

(4) 当量点以降 ( $x > 100$ )

$\text{Fe}^{2+}$  は酸化体 ( $\text{Ce}^{4+}$ ) により 100% 酸化されて全て  $\text{Fe}^{3+}$  となり、還元体  $\text{Ce}^{3+}$  を生じ、過剰の  $\text{Ce}^{4+}$  が  $(x-100)\%$  残る。よって、①より、

$$\therefore E = 1.61 - 0.059 \log \frac{100}{x-100} \dots \textcircled{5}$$

③、⑤の  $x$  に数値を代入すれば滴定曲線が描ける!



## XIV-2 終点指示法

### XIV-2-1 指示薬を用いる方法

#### (1) 酸化還元指示薬

酸化型と還元型で色調を異にする弱い酸化剤または還元剤であり、色調はその溶液の酸化状態に依存する (=溶液の電位を反映する)。

**Ex.** 指示薬を In とし、その酸化型と還元型を各 In<sub>Ox</sub>、In<sub>Red</sub> とすれば、



$$E_{\text{In}} = E_{\text{In}}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{Red}}]}{[\text{In}_{\text{Ox}}]} \quad \text{ここで、} E_{\text{In}} : \text{変色電位、} E_{\text{In}}^0 : \text{標準電位}$$

指示薬の酸化型と還元型の濃度比が 1 : 10 から 10 : 1 に変化したとき、色の変化が肉眼的に判別できるものとする、

$$E_{\text{In}_1} = E_{\text{In}}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{10} = E_{\text{In}}^0 + \frac{0.059}{n}$$

$$E_{\text{In}_2} = E_{\text{In}}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{10}{1} = E_{\text{In}}^0 - \frac{0.059}{n}$$

$$\therefore E_{\text{In}_1} - E_{\text{In}_2} = \frac{0.059}{n} \times 2 \quad : \quad \text{電位飛躍}$$

$$n=1 \text{ のとき } E_{\ln 1} - E_{\ln 2} = 0.118(\text{V})$$

$$n=2 \text{ のとき } E_{\ln 1} - E_{\ln 2} = 0.059(\text{V})$$

以上の電位飛躍があれば肉眼的に変色が認められる

#### \* 留意事項

指示薬の反応に  $\text{H}^+$  が関与するときは、条件付標準電位 ( $E^{\circ}_{\ln}$ ) を用いる。従って、反応条件の pH を記すことが重要。

#### 酸化還元指示薬

指示薬	変色電位 (V)	酸化型	還元型	溶媒
ニトロフェロイン	1.25	淡青	赤	1mol/L 硫酸
フェロイン	1.06	淡青	赤	1mol/L 硫酸
シアニン B	1.02	黄	橙	1mol/L 強酸
ジフェニルアミンスルホン酸	0.84	赤紫	無	1mol/L 強酸
ジフェニルアミン	0.76	紫	無	1mol/L 強酸
メチレンブルー	0.53	青	無	1mol/L 強酸
インジゴ四スルホン酸	0.34	青	無	1mol/L 強酸

#### 1-1) 指示薬の選択と滴定誤差

酸化還元指示薬を選択するときの基準：

- ① 当量点の電位に近い変色電位を持つこと
- ② 酸化型と還元型の色調の変化が見易いこと
- ③ その他の条件（溶媒など）が合うこと

#### Ex. $\text{FeSO}_4$ を $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ で滴定するとき

当量点の電位は 1.19V であるから、変色電位の近いニトロフェロイン (1.25V) かフェロイン (1.06V) を選ぶ。

この滴定の電位の変化は、負の大きな値から、正の値に増えて行くものである。従って、ニトロフェロインを選べば変色は当量点を超えてから起こるので正の誤差となり、フェロインを選べば当量点前に変色するから負の誤差となる。

#### 【計算例 1】ニトロフェロインのとき

1.25V は当量点過ぎであるから、 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  の系を考えればよい。滴定率を  $x\%$  とすると、

$$E = E^0 - 0.059 \log \frac{100}{x - 100} \text{ において、 } E = 1.25, E^0 = 1.61 \text{ を代入}$$

$$1.25 = 1.61 - 0.059 \log \frac{100}{x-100} \text{ より、} \log \frac{100}{x-100} = -\frac{1.25-1.61}{0.059} = 6.10$$

$$\frac{100}{x-100} = 1.26 \times 10^6 \quad \therefore x = 100.0000791 \dots \% \text{ (正誤差)}$$

**【計算例 2】** フェロインのとき

1.06V は当量点前であるから、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の系を考えればよい。例 1 と同様に、

$$E = E^0 - 0.059 \log \frac{100-x}{x} \text{ において、} E=1.06、E^0=0.77 \text{ を代入}$$

これを計算すると、 $x=99.99878 \dots \% \text{ (負誤差)}$

ただし、両例とも誤差は出るものの小さいのでどちらも選択できることになる。

**【計算例 3】** ジフェニルアミンのとき：誤った選択の例

0.76V は当量点前であるから、【計算例 2】の式に  $E=0.76$ 、 $E^0=0.77$  を代入して計算すると、

$$x = 40.365 \dots \%$$

$$\therefore 40.37 - 100 = -59.63 \% \text{ の誤差}$$

**(2) 酸化還元指示薬以外の指示薬**

過剰の滴定試薬の検出 ⇨ 電位には無関係

**a. デンプン**

～ $10^{-5} \text{ mol/L}$  の  $\text{I}_2$  と反応、青色を呈する。ヨウ素法で広く使われる。

**XIV-2-2 指示薬を用いない方法**

(1) 滴定標準液自身の色が当量点前後で変化するもの

**a. 過マンガン酸カリウム**：紫紅色 ( $\text{MnO}_4^-$ ) ～無色 ( $\text{Mn}^{2+}$ )

$[\text{MnO}_4^-] = \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$  で視認可能。

**b. ヨウ素**：赤褐色～黄色 ( $\text{I}_2$ ：溶液中) ～無色 ( $\text{I}^-$ )

\* ～ $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  以上あれば視認可能であるが、ヨウ素-デンプン反応の方が鋭敏であ

るから利用例は多くない。

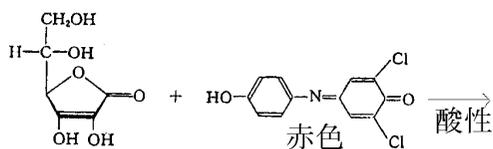
\* CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub> などを用いれば溶媒中に抽出濃縮されるのでより鋭敏となる。

### c. 2,6-Dichlorophenolindophenol

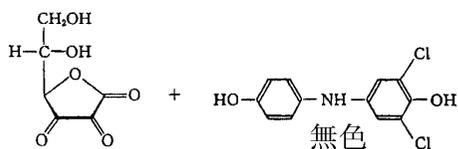
酸化型：赤（酸性）～青（アルカリ性）

還元型：無色（液性に無関係）

\* 終点は赤色の出現した点



夾雑物による影響が少ないため、アスコルビン酸製剤や食品中などのアスコルビン酸定量の滴定試薬として用いられる。



注 JP15 では、アスコルビン酸の確認試験に用いられている

### (2) 電位差滴定

指示電極：Pt

参照電極：SCE or NCE or Ag/AgCl