

身近な物質を使って簡単にできる酸化還元滴定

肆矢 浩一
Koichi YOTSUYA

1. はじめに^{1) 2)}

酸と塩基の反応における量的関係を理解するために、中和滴定の実験は欠かせないテーマである。食酢中の酢酸の定量は、教科書で扱われる代表的な実験といえる。それに対して、酸化還元滴定は高校化学の実験で中和滴定ほど行われていないのが現状と思われる。その理由として代表的な酸化剤である過マンガン酸カリウムやニクロム酸カリウムが有害物質で、廃液の処理に配慮しなければならないことが考えられる。本稿では、酸化剤、還元剤として身近にありよく知られているヨウ素入りのうがい薬、ビタミンC入りの清涼飲料水、脱塩素剤のチオ硫酸ナトリウムを取り上げる（写真1）。これらは廃液に注意を払う必要がなく、生徒にとっても受け入れやすいものといえる。しかし、うがい薬のポピドンヨードには強い粘性があり、希釈したとしてもホールピペットでは一定量をとることが困難である。本稿では、ホールピペット、ビュレットを使わず、敢えて簡易的な実験としてスポイトを使った滴定とした。したがって、簡単にすぐできることを目的としたため、厳密な実験はといえないことを了解いただきたい。

2. 準備³⁾

A. 0.040mol/Lチオ硫酸ナトリウム水溶液の調整

【薬品】 チオ硫酸ナトリウム五水和物 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （式量248）

チオ硫酸ナトリウムは水道水中の塩素を除去するために使われ、五水和物の結晶で市販されている。この結晶は、俗にハイポとよばれ、写真の定着剤などに用いられる。

【器具】 電子天秤、ビーカー（500mL）、ガラス棒、純水

【操作】

- ① 電子天秤により $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 4.96g を500mLのビーカーにとる。



写真1 身近にある酸化剤と還元剤

② ①のビーカーに溶液の体積が500mLになるように純水を加え、ガラス棒を使って $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ をよく溶かす。

【留意事項】

- ・溶液の調整にはメスフラスコを使用すべきであるが、簡単に準備できることを考慮に入れ敢えてビーカーを用いた。
- ・チオ硫酸ナトリウム水溶液の調整は、生徒に準備させると時間がかかるので、先生が準備しておくとうい。
- ・チオ硫酸ナトリウムの結晶は、純粋なものではない。精密な滴定を行う場合は、一次物質であるヨウ素酸カリウムを使って、正確なチオ硫酸ナトリウム水溶液を評定する必要がある。評定方法は、正確な量のヨウ素酸カリウムと過剰なヨウ化カリウムから一定量のヨウ素を含む標準溶液をつくる。この水溶液を標準溶液として滴定をすることによって、正確なチオ硫酸ナトリウム水溶液のモル濃度を知ることができる。

B. 1%デンプン水溶液の調整

【薬品】 可溶性デンプン（片栗粉を使ってもよい）

【器具】 電子天秤、ビーカー（100mL）、ガラス棒、純水

【操作】 デンプン1.0gをビーカーにとり、沸騰水約100mLを加えてよく溶かす。

【留意事項】

片栗粉に熱湯を加えると、デンプン水溶液を簡単に調製することができる。ただし、液温が高いと、ヨウ素デンプン反応で青紫色を示さない。よって、使用するときは、常温で使うことに注意する。



写真2 目盛り付き試験管とスポイト瓶

C. 滴定の準備

【器具】 スポイト瓶（50mL）、目盛り付き試験管（写真2）

【操作】

- ① スポイト瓶を1班あたり4個用意し、それぞれにうがい薬、チオ硫酸ナトリウム水溶液、デンプン水溶液、清涼飲料水を入れておく。
- ② チオ硫酸ナトリウム水溶液を入れたスポイト瓶から目盛り付き試験管に1滴ずつ滴下し、2.0mLに達するまで何滴必要かを調べておく（写真3）。

※注意：スポイトによって1滴の体積が異なるため、各班で調べる必要がある。



写真3 スポイト瓶から目盛り付き試験管への滴下

(実験例) スポイトから38滴で2.0mLになる。

3. うがい薬中のヨウ素を定量する酸化還元滴定

うがい薬に使われるポピドンヨードは、ヨウ素の穏やかな酸化作用を利用した殺菌剤として知られている。ヨウ素は水に溶けにくいので、ポピドンヨードが水溶性の高分子であるポリビニルピロリドンとヨウ素の複合体として開発された。実際には三ヨウ化カリウム KI_3 とポリビニルピロリドンとを混合してつくられる。

ヨウ素はチオ硫酸ナトリウムと1 : 2の物質量の比で反応し、その反応は次式の通りである。



ヨウ素の定量は、(I)式をもとにして酸化還元滴定より行うことができる。

【操作】

- ① 目盛り付き試験管にスポイトでうがい薬を2 mLとる (写真5)。
- ② ①の目盛り付き試験管にスポイトからチオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下する (写真4)。
- ③ うがい薬の褐色が黄色になったところで、デンプン水溶液を1 mL加える。このとき、ヨウ素デンプン反応により青紫色となる (写真6, 7)。
- ④ 引き続きチオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下し、青紫色が無色となったところで終点とする (写真8, 9)。

【結果】

うがい薬中に含まれるヨウ素の含有量の計算

スポイトによるチオ硫酸ナトリウム水溶液の滴下量が45滴であるとする、滴定量は次式で求められる。

$$\frac{2.0 \times 45}{38} \text{ [mL]}$$

滴下した0.040 mol/Lチオ硫酸ナトリウム水溶液に含まれる $Na_2S_2O_3$ の物質量は

$$\frac{2.0 \times 45}{38} \times \frac{1}{1000} \times 0.040 \text{ [mol]}$$

一方、うがい薬のヨウ素濃度を x [mol/L] とおくと、2.0mL中に含まれるヨウ素の物質量は

$$\frac{2.0}{1000} \times x \text{ [mol]}$$

この反応における量的関係は、反応式 (I) よりヨウ素1molに対してチオ硫酸ナトリウム



写真4 チオ硫酸ナトリウム水溶液をうがい薬に滴下する操作

2 molが反応することがわかる。よって、次式が成り立つ。

$$\left(\frac{2.0 \times 45}{38} \times \frac{1}{1000} \times 0.040 \right) : \left(\frac{2.0}{1000} \times x \right) = 2 : 1$$

$$\therefore x = 0.0236 \approx 0.024 \text{ [mol/L]}$$

うがい薬 1 mL中に含まれるヨウ素の質量は、ヨウ素の分子量254より

$$0.0236 \times 254 = 5.99 \approx 6.0 \text{ [mg]}$$

この実験で使用したうがい薬の容器に、1 mL中に有効ヨウ素が7 mg含まれているという記載がある。実験結果と比較すると、必ずしも近い値が出ていると思われない。原因は、実験方法がスポイトと目盛り付き試験管を用いたことにある。この実験は、生徒に実験の原理を簡単に短時間に体験させること目的としたことからやむを得ないと考える。また、少量であると思われるが、空気中の酸素によってうがい薬中のヨウ素が還元されたと考えられる。

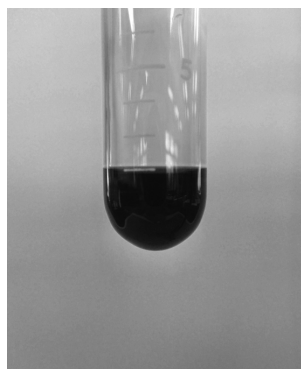


写真5 うがい薬

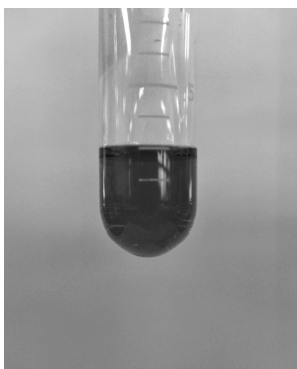


写真6 うがい薬にチオ硫酸ナトリウム水溶液を加えていくと黄色になる。

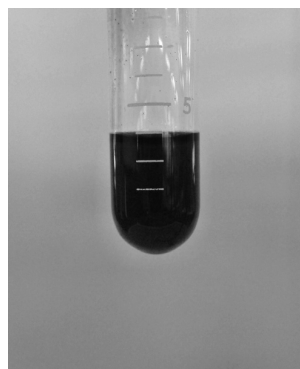


写真7 デンプン水溶液を加えると青紫色になる。

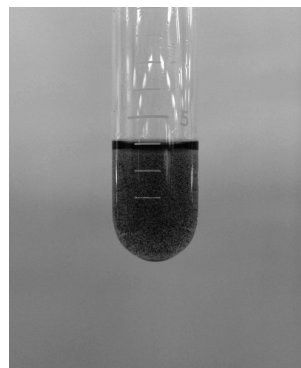


写真8 さらにチオ硫酸ナトリウム水溶液を加えると、青紫色がしだいに消えていく。

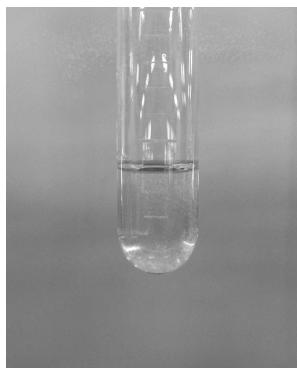


写真9 終点

【留意事項】

・ポピドンヨード水溶液中には、ヨウ素 I_2 、三ヨウ化物イオン I_3^- が存在する。三ヨウ化物イオンは還元剤に対しては平衡が左に移動してヨウ素の酸化作用を示す。



よって、うがい薬中に含まれるヨウ素の計算結果は、三ヨウ化物イオンを含めた値となる。

・ポピドンヨードは粘性があり、ホールピペットで吸い上げて量りとることができない。この実験では目盛り付き試験管に直接加えて試料として用意したため、正確な溶液の体積とはならない。

4. 清涼飲料水中のビタミンCを定量する酸化還元滴定⁴⁾

ビタミンCは水溶性ビタミンで、化学的にはアスコルビン酸で還元剤として働く。食品は空気中の酸素によって次第に酸化され、色や風味が悪くなる。これを防止するために、多くの食品に酸化防止剤として添加されている。

ビタミンC ($C_6H_8O_6$) はヨウ素により酸化され、このときビタミンCとヨウ素は1 : 1の物質量の比で反応する。



ビタミンCの定量は、(II) 式をもとにし酸化還元滴定により行うことができる。

【操作】

- ① 目盛り付き試験管にうがい薬を2 mL加える。
- ② 清涼飲料水をスポイトで1滴ずつ加える。終点になるまでに、何滴の清涼飲料水を加えたかを記録しておく。
- ③ うがい薬の褐色が黄色に変わったところで、1%デンプン水溶液を1 mL加える。このとき、目盛り付き試験管内の溶液が、青紫色に変わる。
- ④ 再び、清涼飲料水を1滴ずつ加え、無色になったところで終点とする。

【結果】

清涼飲料水中に含まれるビタミンCの含有量の計算

スポイトによる清涼飲料水の滴下量が61滴であるとする、滴定量は次式で求められる。

$$\frac{2.0 \times 61}{38} \quad [\text{mL}]$$

清涼飲料水中のビタミンCのモル濃度を y [mol/L] とおくと、滴下量中に含まれるビタミンCの物質量は

$$\frac{2.0 \times 61}{38} \times \frac{1}{1000} \times y \quad [\text{mol}]$$

一方、うがい薬のヨウ素濃度が0.0236 [mol/L] であるとする、2.0mL中に含まれるヨウ素の物質量は

$$0.0236 \times \frac{2.0}{1000} \text{ [mol]}$$

この反応における量的関係は、反応式(Ⅱ)よりヨウ素1 molに対してビタミンC 1 molが反応することがわかる。よって、次式が成り立つ。

$$\left(\frac{2.0 \times 61}{38} \times \frac{1}{1000} \times y \right) : \left(0.0236 \times \frac{2.0}{1000} \right) = 1 : 1$$

$$\therefore y = 0.0147 \approx 0.015 \text{ [mol/L]}$$

清涼飲料水500mL中に含まれるビタミンCの質量は、ビタミンCの分子量176より

$$0.0147 \times 176 \times \frac{500}{1000} = 1.29 \approx 1.3 \text{ [g]} = 1300 \text{ [mg]}$$

この実験で用いた清涼飲料水には、500mL中に1000mgのビタミンCが含まれるという記載がある。実験結果と比較すると、うがい薬中のヨウ素の定量と同じく、必ずしも近い値が出ていると思われない。原因もヨウ素の定量と同様である。

なお、この方法で清涼飲料水だけでなく、食品中に含まれるビタミンCの含有量を調べることができる。

5. おわりに

本稿では敢えて身近な物質を取り上げた。また、ホールピペット、ビュレットを使わない実験としたため、厳密さに欠ける実験となっている。しかし、準備が簡単で安全であるため、実験室でなくても普通教室で演示実験が可能である。高校化学の実験では、チオ硫酸ナトリウム、ポピドンヨードが教科書で扱われていないこと、溶液中での存在状態が明確でないことなどから、今までこれらの物質の使用が敬遠されていたと思われる。昨年から1学年で使っている教科書「化学基礎」の内容が盛りだくさんであり、実験する余裕がないといわれている。少しでも多くの実験を取り上げることができるような教材が必要ではないかと思われる。今後少しでも身の回りにある物質を取り入れ、生徒が化学に関心をもつような教材を提案していきたい。

【参考文献】

- 1) 小松寛、化学と教育、2008、46、388
- 2) 松岡雅忠、化学と教育、2009、57、199
- 3) Séamus P.J. Higson、分析化学、東京化学同人、43、2006
- 4) 野曾原友行、ビタミンCの化学、平成14年度東レ理科教育賞受賞作品集