

B. 中和滴定

概要

1. 容量分析について

(1) 容量分析の条件と手順

容量分析とは、あらかじめ正確に濃度の定められた標準（溶）液を用意し、これを目的成分を含む試料（溶）液中に徐々に滴下し反応させ、その当量点を適当な方法で決定し、使用した標準液の容積から目的成分の量を算出する方法である。容量分析法が成立するためには次の三つ条件が必要である。

- ① 反応が定量的に進行し、副反応を伴わないこと。
- ② 反応速度が大であること。
- ③ 反応の当量点を明確に外部から認める手段があること。

容量分析は普通次の順序で行われる。

- ① 標準液の調製と標定。
- ② 試料液の調製。
- ③ 滴定。

(2) 容量分析法の種類

滴定反応の種類から中和、沈殿、キレート、酸化還元滴定などに分けられる。

(3) 一次標準物質

標準液の濃度決定の基準となる物質。一定の組成をもち、純粋な物が得やすく、精製、乾燥、保存などが容易で、吸湿、揮発その他変質しにくい物質が選ばれる。中和滴定では Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などを用いる。

2. 測容器の使い方

容量分析で最もよく使われる測容器にはビュレット、ピペット、メスフラスコ、メスシリンダーなどある。ビュレット、ピペット、

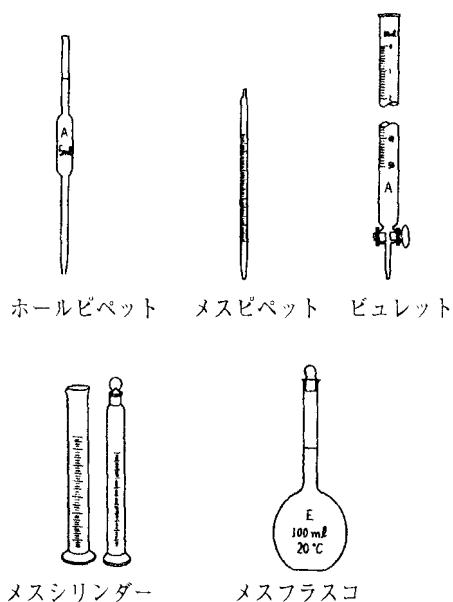


図1 容量分析用ガラス器具

メスシリンダーは出用（ダシヨウ）量器で、標線まで液を入れ受器に流し出したときの液の体積を表示してある。したがって内容積は器壁をぬらして流出しない分の液量だけ表示値より大きい。メスフラスコは受用（ウケヨウ）量器で、標線までの内容積が表示値に等しい。したがってこれを受器に流し出すと液量は表示値よりわずかに少なくなる

(1) ピペットおよびピペッター

排出全量のための標線をつけたホールピペットとメスピペットがある。

ピペットは洗浄後、全容の 1/5 ~ 1/4 の使用する試薬で 3 回以上洗う。液を吸い上げるときには、ピペットの先端が液面から出ないように注意する。

ピペッターを使用して液を吸い上げ、余分な液を流出させて標線に合わせる。受器に液を流し出すときは、ピペットの先を受器の壁に付け自然流下にまかせる。先端部に残った液は、次に示す適当な方法で流出させる。

- ① ピペットを空中に保ったまま流出させ、流下しない液はとらない。
- ② ピペット先端を内壁にふれて 15 秒おく。
- ③ 排出後先端を壁に当て吸い口を食指でおさえ、左手で球部をにぎって体温による内部空気の膨張で押し出す。

- ④ 先端を壁にふれ吸い口から吹いて出す。いずれによってもよいが常に同じ方法で 1 回だけおこなう。同一条件で行わないと重大な誤差の原因になる。

メスピペットの使用方法はホールピペットとほぼ同じであるが、上端の目盛りから下端の目盛りまでが全量を示すものと、ホールピペットと同様ピペット内の液を全部流し出したときが全量になるものがあるから、下部の目盛りのうちかたを調べてから使用する。

ピペッターの使用方法は次のとおりである。ピペッターの ㊦ 部にピペットの上端を差し込む（このとき必ずピペットの上端を持ち無理に奥まで差し込まず、抜けない程度でよい）。㊦ をつまみながら球を押さえて球中の空気を出す。㊧ をつまむと液が吸い上げられる。液を流出させるには ㊨ をつまむ。

(2) メスフラスコ

受用量器である。精秤した試薬は必ずビーカーの中で純水に溶かしてから

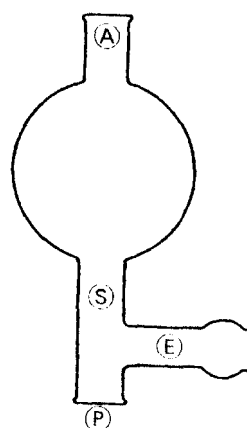


図 2 ピペッター

メスフラスコに流し入れる。溶けにくいときはビーカー中で加熱するが、室温まで冷却してからフラスコ中に移す。

このメスフラスコに純水を8分目ほど入れたところで軽く振って一様に溶かし、再び水を標線下1 cm位まで入れる。後流のなくなるのを待ってから、静かに標線に合わせる。

(3) ビュレット

全容 50 ml または 25 ml が普通で、100 ml やマイクロ用のものもある。また、酸用（ガラス製コックのついたもの、テフロン製は両用）とアルカリ用（ゴム管のついたもの）がある。

試薬の数 ml で2~3回内部を洗った後、試薬を0目盛りより2~3 ml 上まで入れる。ビュレット台に垂直に立て、下に受器をおいてコックを開放し、勢いよく少量の液を流出させノズル中の気泡を完全に除く。ノズルの先端についた液滴はガラス棒をふれるか、ろ紙片で吸い取る。

滴定は図3のようにコックは左手で扱い右手で容器をかきまわすのがよい。滴定中にときどき受器の壁についた飛沫を洗ピンで洗い落とす。終点近くでは少なくとも1滴ずつ、できればビュレット先端で1滴になりきらない時点でコックをしめ、ガラス棒または図4のように滴定フラスコ（受器）の内壁につけて滴定溶液をとり、よくかき混ぜる。1滴はビュレットの先端の管の太さにもよるが、一般に0.02~0.04 ml であり、この操作により液量の誤差を0.01 ml 程度にすることができる。

終点に達したら約1分間、後流を待ってから目盛りを読む。液面は普通一番低いところを読む。KMnO₄ など液が濃色のものでは上縁で読むこともある。ビュレットを正しく垂直にし、目をこれに直角にして水平位置で読む（図5）。

ビュレットの最小目盛り 0.1 ml

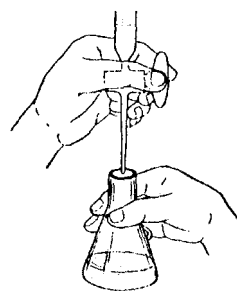


図3 滴定の仕方

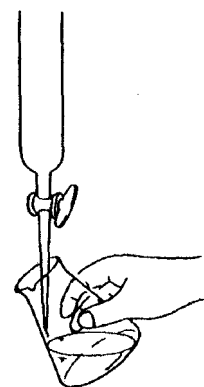


図4 1滴以下の少量の取り方

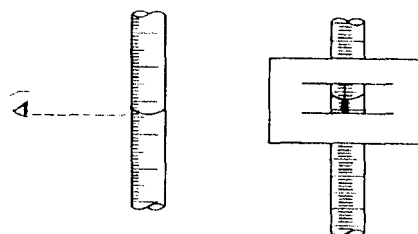


図5 ビュレット読み方

の間を目測で 10 等分して 0.01 ml のオーダーまで読み、目盛りの重なる場合は 13.00 ml, 13.10 ml のように正確に記載する。滴定は許容誤差の範囲内で一致した結果が得られるまで繰り返す。少なくとも 3 回分のほぼ一致したデータを採用して平均する。

なお、加える指示薬の量は 1~2 滴で充分であるが、毎回加える量を一定にした方が誤差が少ない。また滴定の途中でビュレットに滴定液を加えることは誤差の原因になるので避けるべきである。

<注意>

1. 当量点と終点

試料液中の目的成分にちょうど当量の標準液が加えられた点を当量点 equivalence point, 実験上得られた反応終結点を終点 end point という。終点が出来ただけ当量点に近くなるように反応条件を選ばなければいけない。

2. 濃度は M (mol dm^{-3}) で表し、以後全てこのように記す。

実験

1. 目的

中和滴定の標準液として 0.1 M-HCl および 0.1 M-NaOH 溶液をつくる。それぞれおおよその濃度の溶液をつくり、0.1 M-HCl は Na_2CO_3 で標定し、0.1 M-NaOH はシュウ酸で標定する。0.1 M-HCl, 0.1 M-NaOH どうしも滴定してその濃度をチェックする。

2. 器具

メスシリンダー	20 ml	1	ホールピペット	10 ml	2
メスフラスコ	500 ml	1	ビュレット酸用	25 ml	1
メスフラスコ	250 ml	1	アルカリ用	25 ml	1
ビーカー	300 ml	2	秤量ビン (乾燥器の中)		2
ビーカー	100 ml	2	バーナー 一式		1
三角フラスコ	100 ml	3	ピペッター		1
ロート (小)		1			

3. 試薬

6 M-HCl 2 M-NaOH

シュウ酸 ($(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (天秤室) 炭酸ナトリウム (天秤室)

フェノールフタレイン指示薬 メチルオレンジ指示薬

4. 操作

(1) 0.1 M-HCl および 0.1 M-NaOH 溶液の調製

約 6 M-HCl 約 8 ml を 20 ml メスシリンダーでとって、500 ml メスフラスコに入れ、蒸留水で 500 ml の標線に合わせ、栓をして十分に振り混ぜる。

同様に、約 2 M-NaOH 約 25 ml を 20 ml メスシリンダーでとって、500 ml メスフラスコに入れ、蒸留水で 500 ml の標線に合わせ、栓をして十分に振り混ぜる。

(2) 0.05 M-Na₂CO₃ 溶液の調製

一次標準液としての Na₂CO₃ 溶液をつくる。電子天秤により秤量瓶を用いて、Na₂CO₃ 約 1.5 g を精秤し、ビーカー (100 ml) に入れる。蒸留水の適当量で溶かし、250 ml メスフラスコに入れる。蒸留水で 250 ml の標線に合わせ、栓をして十分に振り混ぜる。

次式に従って正確な規定度を計算する。(規定度は 2.2 濃度の表示法 (p. 28) を参照)

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} (\text{meq/ml}) = S(\text{g}) \times 1000 (\text{mg/g}) \times \frac{2 (\text{meq/m mole})}{105.99 (\text{mg/m mole})} \times \frac{1}{250 (\text{ml})}$$

(3) 0.05 M-Na₂CO₃ による 0.1 M-HCl 溶液の標定

100 ml 三角フラスコに 0.05 M-Na₂CO₃ 10 ml (ホールピペット) をとり、メチルオレンジ指示薬 1 滴を加える。ビュレットに (1) の 0.1 M-HCl を入れてこれを滴定する。終点近くで液がごくわずかにダイダイ色を帯びたら滴定を中断し、フラスコの内壁上部についた飛まつを洗ビンで洗い落とし、バーナーの上で軽く 1~2 分間加熱して飽和している CO₂ を完全に追い出す (液は黄色にもどる)。冷却して再び注意して終点 (ダイダイ色を帯びる) まで滴定する。

次式に従って正確な規定度を計算する。

$$N V = N' V'$$

(4) 0.05 M-シュウ酸溶液の調製

一次標準液としての 0.05 M-シュウ酸溶液をつくる。電子天秤により秤量瓶を用いて、シュウ酸約 1.6 g を精秤し、ビーカー (100 ml) に入れる。蒸留

水の適当量で溶かし、250 ml メスフラスコに入れる。蒸留水で 250 ml の標線に合わせ、栓をして十分に振り混ぜる。

次式に従って正確な規定度を計算する。

$$N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} (\text{meq/ml}) = S(\text{g}) \times 1000 (\text{mg/g}) \times \frac{2 (\text{meq/m mole})}{126.07 (\text{mg/m mole})} \times \frac{1}{250 (\text{ml})}$$

(5) シュウ酸による 0.1 M-NaOH の標定

100 ml 三角フラスコに 0.05 M-シュウ酸 10 ml (ホールピペット) をとり、フェノールフタレイン指示薬 1 滴を加える。ビュレットに (1) の 0.1 M-NaOH を入れてこれを滴定する。

なお、フェノールフタレインを指示薬とした場合の終点は淡いピンク色を帯びる点である。

正確な規定度は、 $NV = N'V'$ に従って計算する。

(6) 0.1 M-HCl と 0.1 M-NaOH の濃度のチェック

(3) および (5) ではそれぞれ異なった標準物質を用いているので、得られた HCl および NaOH 溶液の濃度を相互にチェックする必要がある。

実用分析の場合には (2) と (3), または (4) と (5) のいずれかを省いて、先に標定した酸またはアルカリ溶液を二次標準液として、他の溶液を (6) にしたがって標定すればよい。

0.1 M-NaOH 10 ml をとり、フェノールフタレインを指示薬として 0.1 M-HCl で滴定し、HCl の正確な濃度を決定する。

(3) で求められた HCl 濃度を理論値として (6) で得られた HCl 濃度の相対誤差を求めよ。

設問

1. 操作 (3) で使用する指示薬はメチルオレンジで操作 (5) で使用する指示薬はフェノールフタレインである。なぜ指示薬を使い分けるのか理由を述べよ。
2. フェノールフタレインは酸性溶液で無色 (分子), 塩基性溶液で赤色 (イオン) である。またメチルオレンジは酸性溶液で桃色, 塩基性溶液で黄色である。対応する全ての構造式を書け。