

－ 初級者対象講座 －

化学反応と反応物質の量的関係

－ 初級者対象講座 －

野口 駿雄 ※2)

1. はじめに

前号まで硫酸電解溶液中の遊離硫酸及び溶存アルミニウムの存在量を求める方法として容量分析法について述べてきました。遊離硫酸の濃度を求める方法は、酸とアルカリの反応、即ち中和反応を利用して行う方法であります。また、溶存アルミニウムの濃度を求める方法としては、キレート滴定（錯滴定）法が用いられ、アルミニウムと EDTA、EDTA と亜鉛がキレート化合物を生じるのを利用して行う方法であります。反応するお互いの溶液の濃度と容積の関係をしておくことは、初心者にとって、容量分析を理解するためには必要なことです。ここでは、前号迄の纏めとして、以下に、反応式、量的関係、計算方法などについて簡単に解説します。

2. 化学反応

2.1 酸と塩基

2.1.1 酸と塩基の種類

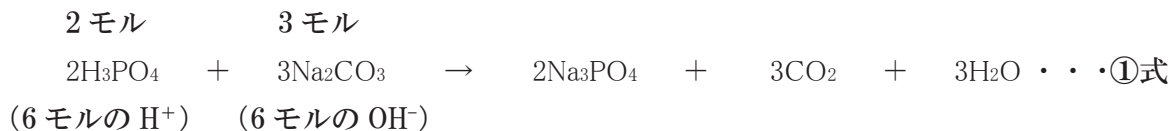
酸は、1分子から電離する水素イオン(H<sup>+</sup>)の数により一価の酸(一塩基酸・例HCl)、二価の酸(二塩基酸・例H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、三価の酸(三塩基酸・例りん酸[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>])のように分類されています。

また、塩基については、塩基一分子から電離する水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)の数により一価の塩基(一酸塩基・例NaOH)、二価の塩基(二酸塩基・例Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、三価の塩基(三酸塩基・例水酸化アルミニウム[Al(OH)<sub>3</sub>])のように分類されています。

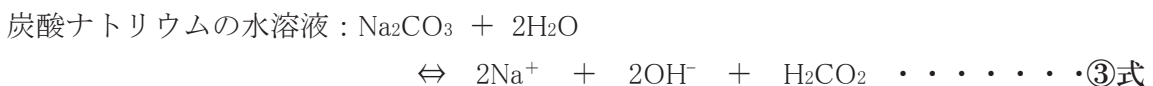
2.1.2 中和反応

酸(硫酸)と塩基(水酸化ナトリウム)との反応については既に述べてきましたので、研磨液などに使用されているりん酸と炭酸ナトリウムの反応について述べます。

りん酸(三塩基酸)と炭酸ナトリウム(二酸塩基)の反応



炭酸ナトリウムやアンモニアには水酸化物イオンが分子中に含まれていません。しかし、これらが水溶液中で塩基性を示すのは、次のように加水分解<sup>注1)</sup>するためです。



( ⇌ は両方向の矢印で、可逆反応を意味します。)

※2) 本会会長・元近畿大学

－ 初級者対象講座 －

注1) 加水分解には色々ありますが、この場合、水に溶解した時、水と反応して水素イオンや水酸化物イオンを生じて酸性や塩基性を示すことを言います。

即ち、1 モルアンモニアの水溶液から 1 モルの水酸化物イオンを、1 モル炭酸ナトリウムの水溶液からは 2 モルの水酸化物イオンを生じます。

## 2.2 酸化と還元

### 2.2.1 酸化剤と還元剤

アルミニウムの表面処理で電解液に使用されているしゅう酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 電解液中の全しゅう酸を過マンガン酸カリウム ( $\text{KMnO}_4$ ) 標準溶液を用いて定量する方法が用いられています。これは酸化還元反応を利用した方法です。

酸化剤としては、過マンガン酸カリウム ( $\text{KMnO}_4$ )

二クロム酸カリウム ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )

ヨウ素 ( $\text{I}_2$ ) など、

還元剤としては、硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4$ )

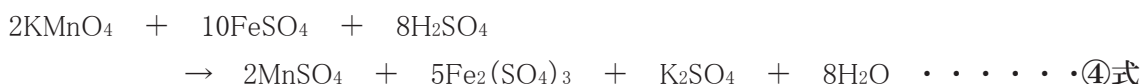
チオ硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )

しゅう酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) など、

他にも多数あります。

### 2.2.2 酸化・還元反応

一般に、容量分析では原子価の増減反応を利用した方法です。原子価の増減は、電子の授受になりますので、酸化と還元反応は同時に起こります。例えば、過マンガン酸カリウム ( $\text{KMnO}_4$ ・酸化剤) 標準溶液を用いて第一鉄 ( $\text{Fe}^{2+}$ ・還元剤) を定量する場合は、硫酸酸性で④式の反応が起こります。酸化剤である  $\text{KMnO}_4$  [ $\text{Mn}(\text{VII})$ ] は  $\text{Mn}(\text{II})$  還元され、還元剤である  $\text{Fe}(\text{II})$  は  $\text{Fe}(\text{III})$  酸化されます。



次にしゅう酸電解液のしゅう酸の定量の場合は、過マンガン酸カリウム標準溶液を用いて滴定をしますが、鉄 (II) の場合と同じように、過マンガン酸カリウムは酸化剤として働き、しゅう酸は還元剤として働きます。この反応を⑤式で示します。

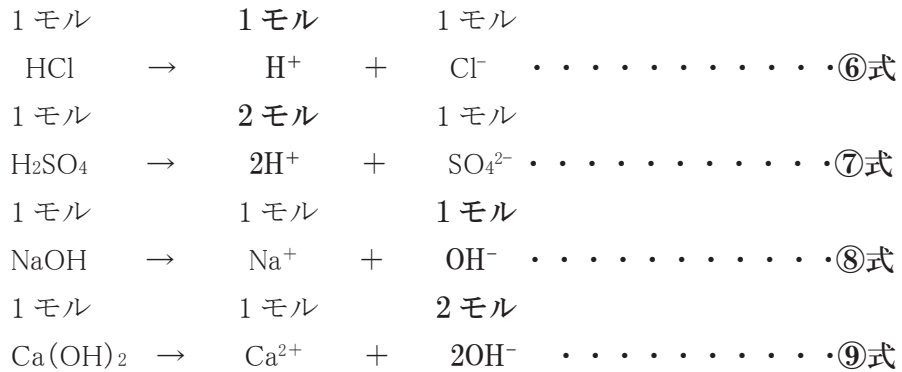


過マンガン酸カリウムが酸化剤として働きますので自らは還元され、しゅう酸 1 モルは 2 電子酸化されます。従って、過マンガン酸カリウム 2 モルとしゅう酸 5 モルとが過不足なく反応します。以上の反応は、いずれも硫酸酸性で行います。なお、詳細な個々の反応などについては専門書<sup>1)</sup>を参照して下さい。

－ 初級者対象講座 －

3. 酸と塩基の当量

当量とは、お互いに過不足なく反応する物質の量のことを言います。また、中和反応の場合、水溶液中では塩酸 1 モル溶液から水素イオン (H<sup>+</sup>) 1 モルを生じ (⑥式)、硫酸 1 モル溶液からは水素イオン 2 モルを生じます (⑦式)。塩基では、水酸化ナトリウム 1 モル溶液から水酸化物イオン (OH<sup>-</sup>) 1 モルを生じ (⑧式)、水酸化カルシウム 1 モル溶液からは水酸化物イオン 2 モル (⑨式) を生じます。



酸や塩基の量を表す方法として、酸から生じる水素イオン (H<sup>+</sup>) の数、塩基から生じる水酸化物イオン (OH<sup>-</sup>) の数を用いると便利です。水素イオンの 1 モルを生じる酸の量、水酸化物イオンの 1 モルを生じる塩基の量を 1 グラム当量と言ひ、この 1 グラム当量ずつを反応させた場合は過不足なく、完全に中和されます。

塩酸と水酸化ナトリウムを例にとり、それぞれの分子量を用いて説明します。

塩酸の分子量 : 36.4600 …… 36.4600 (g/L) {1 グラム当量}

水酸化ナトリウムの分子量 : 40.0000 …… 40.0000 (g/L) {1 グラム当量}

HCl 36.4600g と NaOH 40.0000g とは過不足なく反応します。

故に、1mol/L HCl 溶液 (36.4600g/L) 1ml ≡ 1mol/L NaOH 溶液 (40.0000g/L) 1ml  
( ≡ は反応するまたは相当するの意味)

の関係が成立し、1 グラム当量の酸と塩基の溶液は、必ず同じ容積で反応します。

4. 酸化剤と還元剤の当量

前記④式では、過マンガン酸カリウム (KMnO<sub>4</sub>) のマンガン (Mn) が 7 価から 2 価に還元され、鉄 (Fe) が 2 価から 3 価に酸化されます。1 モルのマンガンは 5 電子還元され、1 モルの鉄は 1 電子酸化されます。この場合、1 電子の還元または 1 電子の酸化が行われる酸化剤または還元剤の量を 1 グラム当量と言ひます。なお、④式では過マンガン酸カリウムと硫酸鉄 (Ⅱ) は 1 モルと 5 モルが反応しますが、硫酸カリウムの生成を考えてそれぞれを 2 倍して 2 モルと 10 モルにしてあります。

1 モル (1mol/L) KMnO<sub>4</sub> …… 5 電子の還元 …… 5 当量

1 モル (1mol/L) FeSO<sub>4</sub> …… 1 電子の酸化 …… 1 当量

－ 初級者対象講座 －

KMnO<sub>4</sub> 分子量：158.03 より

1 グラム当量は  $158.03 \div 5 = 31.6060$  (g/L)

FeSO<sub>4</sub> 分子量：151.92 (市販品は FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O : 278.01) より

1 グラム当量は 151.9200 (g/L) [FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O の場合 278.0100 (g/L)]

となります。また、蓚酸の場合は、KMnO<sub>4</sub> 溶液については上記と同じですが、しゅう酸は、上記⑤式より、1 当量は次のようになります。

1 モル (1mol/L) H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> . . . . . 2 電子の還元 . . . . . 2 当量

H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 分子量：90.03 より

1 グラム当量は  $90.03 \div 2 = 45.0150$  (g/L)

となります。

以上を纏めると、

$$\text{KMnO}_4 \quad 31.6060 \text{ (g/L)} \quad \equiv \quad \text{FeSO}_4 \quad 151.9200 \text{ (g/L)}$$

$$\text{KMnO}_4 \quad 31.6060 \text{ (g/L)} \quad \equiv \quad \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \quad 45.0150 \text{ (g/L)}$$

はそれぞれ過不足なく反応することになります。

5. 規定度

以上、中和反応では、1 モルの水素イオンを生じる酸や 1 モルの水酸化物イオンを生じる塩基の量を 1 グラム当量であることを述べてきました。この 1 グラム当量が 1L 中に含まれる溶液の濃度を表すのに規定度 (記号 N) を使用します。

中和反応における塩酸と水酸化ナトリウムの濃度 (規定度) と容積の関係を示しますと、次の関係式が得られます。従って、NaOH の規定度は、計算式②または④で求めることができます。

$$\begin{aligned} \text{HCl の規定度 (N)} \times \text{HCl の容積 (V)} \\ = \text{NaOH の規定度 (N')} \times \text{NaOH の容積 (V')} \dots\dots\dots \text{計算式①} \end{aligned}$$

$$\text{求める NaOH の規定度 } N' = (N \times V) \div V' \dots\dots\dots \text{計算式②}$$

また、ファクター (f) を加えた式では

$$N \times V \times f = N' \times V' \times f' \dots\dots\dots \text{計算式③}$$

$$\text{求める規定度 } N' = (N \times V \times f) \div (V' \times f') \dots\dots\dots \text{計算式④}$$

となります。

また、1 規定の溶液 1ml と反応する物質をを求める場合、水酸化ナトリウム標準溶液と未知濃度の硫酸との反応について述べますと、次の関係より計算することが出来ます。

水酸化ナトリウム 1 モルと硫酸 0.5 モルとが反応することより、下記のように硫酸の分子量の 1/2 と反応することになります。従って、この場合は 1N-NaOH 溶液も、1M/L-NaOH 溶液も同じ量の硫酸と反応します (次ページを参照)。

－ 初級者対象講座 －

$$1\text{N NaOH } 1\text{ml} \equiv 49.0350\text{mg H}_2\text{SO}_4$$

$$\underline{1\text{mol/L NaOH } 1\text{ml}} \equiv 49.0350\text{mg H}_2\text{SO}_4$$

( NaOH の f = 1.000 の場合。ファクターが 1.000 でない場合は、  
上記硫酸の量にファクターを乗じます。)

未知濃度の硫酸の採取量を 25ml とし、

硫酸に対する 1N NaOH の滴定量 : 24.33ml として計算しますと、

$$\text{求める硫酸の量} : 49.0350 \text{ (mg)} \times 24.33 \text{ (ml)} = 1193.0215\text{mg}/25\text{ml}$$

$$\equiv 477.2086\text{mg/ml}$$

$$\equiv 477.2086\text{g/L}$$

が得られます。この場合は、規定度で濃度を表した場合、被滴定溶液の規定度と容積（採取量）の積は、計算式①および③で示しましたように、常に標準溶液の規定度とその滴定量（容積）の積に等しい関係にあります。

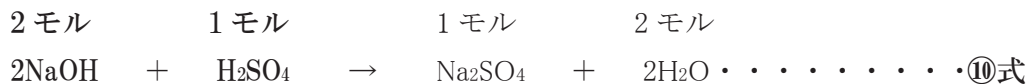
しかし、この規定度を用いる容量分析法は、現在では殆ど用いられていません。

6. モル濃度と物質量の関係

モル濃度とは、溶液 1L 中に溶解している溶質の分子量（化学式量）で表した濃度を言います。単位を表す記号には、mol/L を用います。

この方法は、前号迄述べてきました硫酸電解液中の遊離硫酸の定量での計算法になります。

つまり、水酸化ナトリウムと硫酸の反応は、それぞれ 2 モルと 1 モルとで反応します（⑩式）。



遊離硫酸の定量法では水酸化ナトリウム標準溶液を用いますので、水酸化ナトリウム標準溶液を調製<sup>注2)</sup>（この場合は 1mol/L 溶液とします。塩酸などの標準溶液を用いて標定）します。次に、硫酸の分子量から 1mol/L NaOH 標準溶液 1ml が何 mg の硫酸と反応するかを求めます。その方法を次に述べます。

NaOH 標準溶液 ; NaOH の分子量 : 40.0000

NaOH 40.0000g/L の溶液が 1 モル溶液になります。

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の場合 ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の分子量 : 98.0700<sup>注2)</sup>

$$1\text{mol/L NaOH } 1\text{L} \equiv 49.0350\text{g/L H}_2\text{SO}_4 \text{ (0.5mol/L H}_2\text{SO}_4 \text{ 1L)}$$

また、  $1\text{mol/L NaOH } 1\text{ml} \equiv 49.0350\text{mg H}_2\text{SO}_4$

の関係が得られます。

従って、硫酸電解液の一定量をホールピペットで正しく採取し、所定の操作を行った後に NaOH 標準溶液で滴定した結果より、次の計算により遊離硫酸の濃度を求めることが出来ます。計算例を示すために、硫酸電解液の採取量、NaOH 標準溶液の濃度およびファクター、滴定量を仮に次のように定めます。

硫酸電解液の採取量 : 5ml (ホールピペットで正しく採取)

－ 初級者対象講座 －

1mol/L NaOH 標準溶液のファクター : 1.038

1mol/L NaOH 標準溶液 滴定量 : 16.37ml

但し、 $f = 1.038$  であるため、

$$\begin{aligned} 1\text{mol/L NaOH } 1\text{ml} &\equiv 49.0350\text{mg} \times 1.038 = 50.89833 \cdot \cdot \\ &\equiv 50.9\text{mg}^{\text{注}2)} \end{aligned}$$

NaOH 標準溶液の滴定量が 16.37ml であるので、

$$\begin{aligned} 16.37\text{ml} \times 50.9\text{mg} &= 833.233\text{mg} \\ &\equiv 833.2\text{mg} \end{aligned}$$

この 833.2mg は、最初に採取した硫酸電解液 5ml 中に含まれている遊離硫酸の量になります。故に、1ml 中の量を求め、次に 1000 倍して単位を g に置き換えますと、以下のように 1L 中の遊離硫酸の量が得られます。

$$\begin{aligned} 833.2\text{mg} \div 5 &= 166.64 \equiv 166.6\text{mg/ml} \\ \text{1L 中の量に換算} &: 166.6\text{g/L} \end{aligned}$$

以上をまとめた計算式については既に前号までに述べましたので省略します。

元の硫酸電解液 1L 中の遊離硫酸の量は上記のように 166.6g/L になります。

前記当量を使用する場合は、標準溶液の一定容積に対して試料溶液の単位容積当たりの質量がいくらになるかを調べるのによい方法です。

注 2) 水酸化ナトリウムの結晶には、表面に炭酸ナトリウムが生じている為、標準物質として使用できません。1mol/L 溶液を調製する場合は、約 40g を上皿天秤で量り、溶解後メスシリンダーまたはビーカが目盛などを用いて 1L に希釈し、酸の標準溶液を用いて標定します。また、濃硫酸も高純度でないため、一定質量の硫酸を秤取り、一定容積に希釈して標準溶液を調製することは出来ません。

水酸化ナトリウムの分子量を 0.1mg の単位まで示したのは、1L 中の量に換算する時、0.1mg の単位まで有効数字になるからです。即ち、1mol/L NaOH 標準溶液中には、40.0000g の NaOH が含まれていることを示すために記載しました。

但し、遊離硫酸の濃度を求める場合は、0.1mg の単位まで求めても意味がありませんので、g 単位以下 2 桁目迄計算して 2 桁目を四捨五入し、0.1g の単位まで求めることになっています。

標準物質を用いて標準溶液を調製する場合は、化学天秤を用いて 0.1mg の単位まで秤取り溶解します。上記分子量の小数点は、質量を測定する場合、グラム (g) の単位になり、小数点以下 4 桁目は、0.1mg の単位になります。標準物質の場合、化学天秤では 0.1mg の単位まで正確に秤取ります。従って、計算上必要なため小数点以下 4 桁目迄示しました。

従って、上述のように硫酸 0.5 モルと水酸化ナトリウム 1 モルとが反応するように計算しますと、

－ 初級者対象講座 －

0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 ≡ 49.0350g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液

1mol/L NaOH 溶液 ≡ 40.0000g/L NaOH 溶液

0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 1ml と反応する 1mol/L NaOH 溶液の容積は必ず 1ml になります。

0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1ml ≡ 1mol/L NaOH 1ml . . . . . (a)

1mol/L NaOH 1ml ≡ 49.0350mg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . . . . . (b)

の関係が得られます。即ち、0.5mol/L (49.0350g/L) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液と 1mol/L (40.0000g/L) NaOH 溶液とは等量関係にあります。

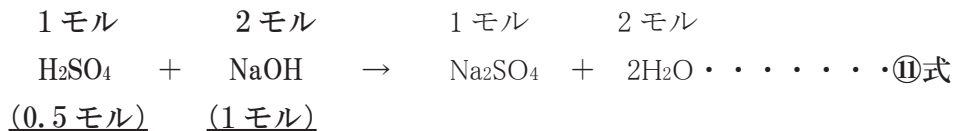
容量分析では、標準溶液 1ml と目的物質が何 mg と反応するのかを調べ、滴定量 (ml) から目的物質の量を求めることが出来ます。

重要なため繰り返しますが、先ず、反応式から標準溶液として使用する化学物質と、定量しようとする化学物質が、どの様なモル比で反応しているかを知る必要があります。

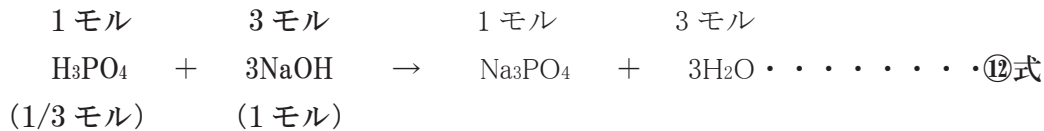
例えば、既に述べましたように硫酸と水酸化ナトリウムとの化学反応式 (⑩式) では、1 : 2 のモル比で、反応していることが分かります。

モル比が 1 : 1 の場合を除き、1 : 2 または 1 : 3 の場合は、反応上の量 (容積) 的關係を 1 : 1 になるように濃度を調製します。

硫酸と水酸化ナトリウムの場合、完全に中和するためには、硫酸 1 モルに対して水酸化ナトリウムは 2 モル必要になります。これは、両方を 1/2 にして反応させても同じことになりますので、硫酸 0.5 モルと水酸化ナトリウム 1 モルに置き換えることが出来ます。



このように多くのモル数が必要な場合は、モル数の多い方を 1 モルとして、それと反応する相手のモル数を 1/2 または 1/3 にして対応すれば、標準溶液等を調製するとき、化学薬品の節約が出来ますし、濃い溶液を調製する必要もありません。また、必ず反応する溶液の容積は、1:1 の関係になります。りん酸と水酸化ナトリウムの中和反応を例にとりますと、⑫式で示したようになります。



即ち、りん酸と水酸化ナトリウムの反応ではりん酸 1 モルを完全に中和するためには水酸化ナトリウム 3 モルが必要になります。従ってりん酸を 1/3 モルとして水酸化ナトリウムを 1 モルにすれば当量になります。

以上のことから、酸(または塩基)で塩基(または酸)を滴定する場合は、使用する酸(または塩基)の標準溶液 1ml が、被滴定物質である塩基 (または酸) の質量とどのような関係にあるかを求めておく必要があります。既に述べましたのでここでは省略します。

－ 初級者対象講座 －

7. 質量または容積百分率

溶液に溶解している溶質の割合を表す方法で、W/W%、W/V%、V/W%、V/V%などの表し方があります。但し、Wは質量、Vは容積。

計算方法として、古くよりよく用いられている方法があります。重量比で求める方法です。

50%硫酸と12%硫酸を混合して、中央に書いた15%硫酸を調製する場合の50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>と12% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の混合比を求める場合は、次のように計算します<sup>2)</sup>。

(A) : 使用する濃い硫酸・・・50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(B) : 混合する薄い硫酸・・・12% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(C) : 調整する硫酸の濃度・・・15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

と置きます。

(A) 50 — (C) 15 = (E) 35 (g)

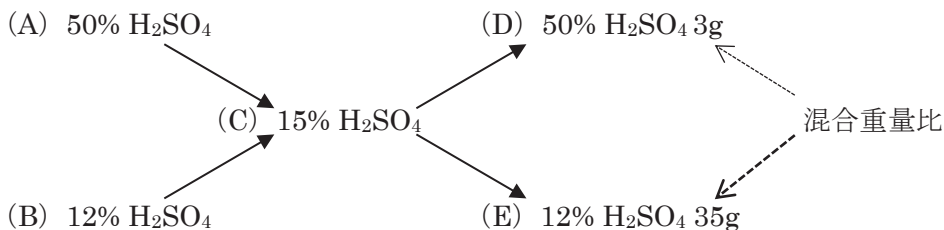
(C) 15 — (B) 12 = (D) 3 (g)

となります。濃い硫酸と薄い硫酸の割合を3gと35gの比率として、それぞれの倍数で混合すると15%の硫酸が得られます。

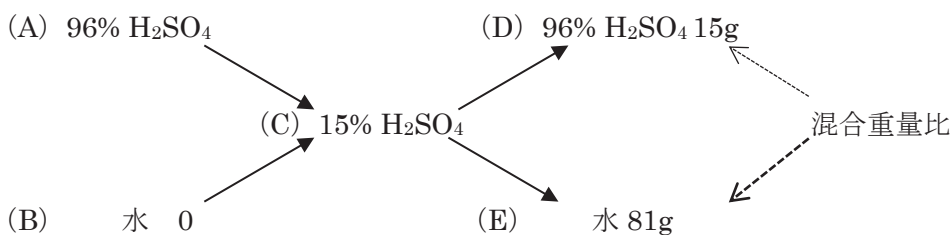
(D) : 使用する濃い硫酸の質量・・・50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3g

(E) : 混合する薄い硫酸の質量・・・12% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 35g

以上を図示しますと次のようになります。



96%の濃硫酸を水（硫酸含有量0）で希釈して15%硫酸を調製する場合は次のようにします。



濃硫酸と水の混合比は、濃硫酸：水 = 15 (g) : 81 (g) となり、この重量比で混合すると15%硫酸が得られます。必要とする15%硫酸の量により、この比率で採取する濃硫酸および水の質量を変えればよいでしょう。但し、96%濃硫酸の比重(1.836)を考慮して全容積を計算して下さい。

以上の計算方法は、あくまでも重量比で混合した場合で、少量を調製する場合には適していませんが、硫酸電解液など大量の調製には不適當かも知れません。



－ 初級者対象講座 －

(参考文献として、古い専門書を紹介しましたが、1)の文献では、新しい「定量分析」の専門書でも「酸化還元」に関する項目を見て頂くと掲載されていると思います。)

(以下続く)

参考文献

- 1) 高木誠司，定量分析の実験と計算，p270 昭和34年（共立出版株式会社）
- 2) 早川久雄，分析化学講座4-A，p1 昭和32年（共立出版株式会社）