

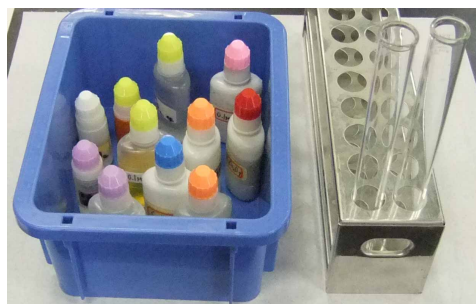
## 酸化還元 (マイクロスケールケミストリー)

哲猫

2012 年 2 月 27 日

【目的】 酸化剤と還元剤を反応させ、生成物を確認することで酸化還元反応を理解する。

【準備】 0.10mol/L 過マンガン酸カリウム  $\text{KMnO}_4$  水溶液 (点眼ビン)、1mol/L 硫酸 (点眼ビン)、5% 過酸化水素水 (点眼ビン)、銅の細線、0.10mol/L 硝酸鉄 (III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  水溶液 (点眼ビン)、0.10mol/L 塩化スズ (II)  $\text{SnCl}_2$  水溶液 (点眼ビン)、0.10mol/L ヘキサシアノ鉄 (III) 酸カリウム  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  水溶液 (点眼ビン)、臭素水 (点眼ビン)、 $5.0 \times 10^{-2}$  mol/L シュウ酸  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  水溶液 (点眼ビン)、1% デンプン水溶液 (点眼ビン)、0.10mol/L ニクロム酸カリウム  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  水溶液 (点眼ビン)、0.1mol/L ヨウ化カリウム水溶液 (点眼ビン)、無水亜硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、エタノール  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、濃硝酸、銅片 ⇒ いずれも皮膚に付けないように取り扱いには充分注意する。

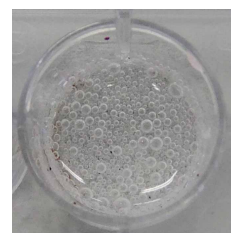
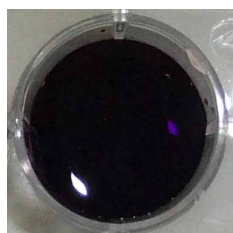


【補足】 ヘキサシアノ鉄 (III) 酸カリウム水溶液を、 $\text{Fe}^{2+}$  を含む水溶液に加えると濃青色の沈殿ができるので、この水溶液は  $\text{Fe}^{2+}$  の検出に用いる。

安全ゴーグル、12 穴セルプレート、試験管 3 本 (内 1 本は濃硝酸用)、試験管立て、ガスバーナー、ガスマッチ、薬包紙、マドラースプーン (非常に小さな匙)、駒込ピペット、純水入り洗瓶

【操作・結果】 安全ゴーグルを装着する。

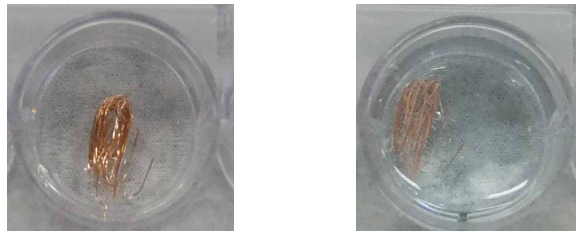
- (1) セルプレートの 1 つのセルに過マンガン酸カリウム水溶液を少量 (セルの 10 分の 1 程度) 入れる。これに同程度の量の希硫酸を加えた後、過酸化水素水を少しずつ加える。



⇒ 過マンガン酸カリウムは赤紫色 (上図の左) をしているが、過酸化水素水を 1 滴ずつ加えていくと、途中、褐色の状態 (上図の中央) が一時的に出現するが、最終的には無色になり気体 (酸素) が発生することが分かる (上図の右)。尚、褐色は  $\text{MnO}_4^-$  が還元され途中で  $\text{MnO}_2$  ができた為である。

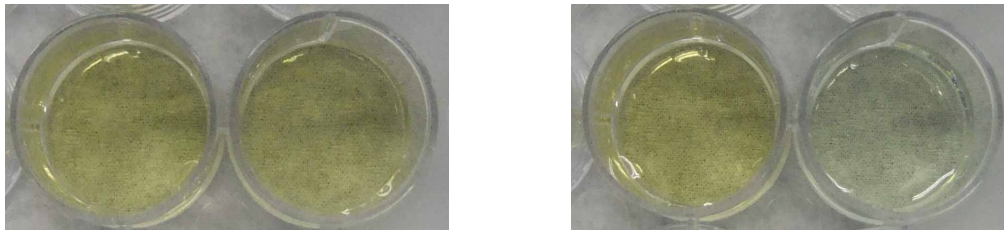
- (2) セルプレートの 1 つのセルに希硫酸を少量 (セルの 10 分の 1 程度) 入れる。この中に少量の銅の細線を入れる。

更に、希硫酸と同程度の量の過酸化水素水を加え、暫く置いて変化の様子を調べる。



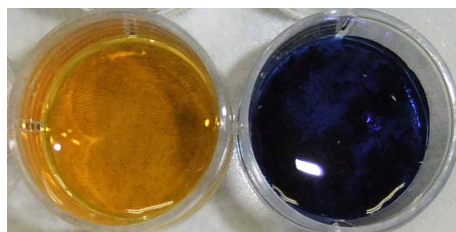
⇒ 銅は水素よりもイオン化傾向が小さいので希硫酸には溶けない(上図の左)。しかし、過酸化水素水を加えると、水溶液は淡青色 ( $\text{Cu}^{2+}$  の水和イオンの色) になっていくので(上図の右)、銅は硫酸酸性の過酸化水素水には溶けることが分かる。尚、このとき気泡が発生するが、この気泡は酸素であり、これは過酸化水素が銅を触媒として分解されて生成する酸素である。というのは、過酸化水素が還元されると水になるからである(酸化されると酸素が生成するが)。

- (3) セルプレートの2つのセルに硝酸鉄(III)水溶液をそれぞれ少量(セルの10分の1程度)入れる。一方のセルだけに塩化スズ(II)水溶液を少しずつ加えて変化の様子を調べる。



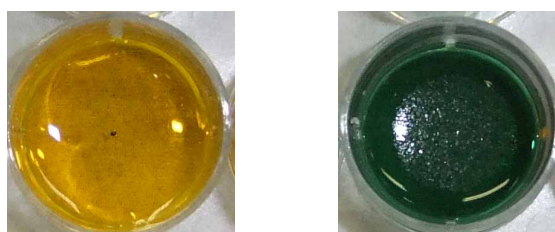
⇒ 硝酸鉄(III)水溶液は、 $\text{Fe}^{3+}$  の水和イオンにより薄い黄褐色である(上図の左)。塩化スズ(II)水溶液を加えた方(右側のセル)は、黄色みが薄くなり少し淡い緑色も混ざったようになる(上図の右)。水溶液の色が少し緑がかるのは、 $\text{Fe}^{2+}$  の水和イオンが淡緑色であるためである。 $\text{Fe}^{3+}$  は  $\text{Sn}^{2+}$  で還元されて  $\text{Fe}^{2+}$  になると思われる。

その後、両方のセルにヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム水溶液をそれぞれ数滴加える。



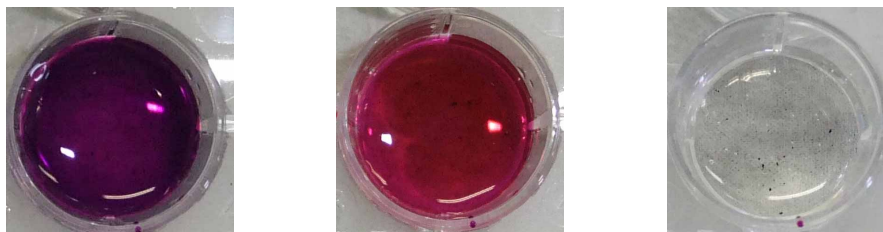
⇒ 塩化スズ(II)水溶液を加えた方は濃青色の沈澱が確認できる。ヘキサシアノ鉄(III)酸イオンで濃青色の沈澱ができるのは、水溶液中に  $\text{Fe}^{2+}$  がある証拠である。よって、 $\text{Fe}^{3+}$  は  $\text{Sn}^{2+}$  で還元されて  $\text{Fe}^{2+}$  になることが、この実験により確認される。

- (4) セルプレートの1つのセルに二クロム酸カリウム水溶液を少量(セルの10分の1程度)入れる。これに同程度の量の希硫酸を加えた後、亜硫酸ナトリウムをマドラスプーンで1杯程度加える(教卓上で、薬包紙にマドラスプーン1杯分を取る)。



⇒ ニクロム酸カリウム水溶液は赤橙色 ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  の色) をしているが (上図の左)、これに亜硫酸ナトリウムを加えると緑色に変化する。これはニクロム酸イオンが還元されて、 $\text{Cr}^{3+}$  になった為である。

- (5) セルプレートの中の1つのセルに過マンガン酸カリウム水溶液を2滴入れる。これに希硫酸を10滴加えた後、シュウ酸水溶液を20滴程度加え、暫く様子を観察する (室温が低いと反応は起こりにくい or 褐色の二酸化マンガンまでしか変化しない)。



⇒ 過マンガン酸カリウム水溶液は赤紫色である (上図の左)。水溶液を硫酸酸性にして、更にシュウ酸水溶液を加えると、温度が低いと反応が起こりにくいが、ゆっくり退色していき (上図の真ん中)、最終的には無色透明になる (上図の右)。これは、 $\text{MnO}_4^-$  がシュウ酸により還元されて  $\text{Mn}^{2+}$  になる為である。この反応では理論上は二酸化炭素が発生する筈であるが、量が少ない為と反応速度が遅い為、気体の発生は顕著には確認できない。

- (6) 試験管にヨウ化カリウム水溶液を底から5mm程度の高さまで取る。これにデンプン水溶液を1~2滴加える。更に臭素水を変化が起こるまで少しずつ慎重に滴下する。



⇒ ヨウ化カリウム水溶液は無色透明であり、これにデンプン水溶液を加えても水溶液は無色透明のままである (上図の左)。これに臭素水を1滴加えると水溶液は紫色に変化する (上図の真ん中、図の右にあるのが希薄な臭素水溶液)。水溶液が濃くて紫色が不明瞭なので、水を希釈すると紫色に呈色していることがはっきりする (上図の右)。

$\text{I}^-$  の水溶液にヨウ素よりも酸化力の大きな臭素を加えると  $\text{I}^-$  は酸化され  $\text{I}_2$  ができる。そして溶液中に  $\text{I}_2$  ができていることをヨウ素デンプン反応で確認するのである。

- (7) 試験管にニクロム酸カリウム水溶液を底から5mm程度の高さまで取る。これに同程度の量の希硫酸を加えた後、同程度量のエタノールを加える。もし、変化が見られない場合は試験管をガスバーナーで少しだけ温める (注意: 沸騰するほど加熱しない)。



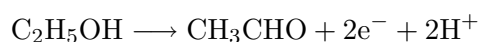
⇒ 上の図のように、水溶液は赤橙色から反応後に緑色に変化する。これは  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (赤橙色) が硫酸酸性下で、エタノールを酸化し、その結果自らは還元され  $\text{Cr}^{3+}$  (緑色) になったのである。反応後の水溶液の臭いを嗅ぐとエタノール臭ではない不快な臭いがするが、これはアセトアルデヒド  $\text{CH}_3\text{CHO}$  が生成した為である。つまり、エタノールは硫酸酸性の二クロム酸カリウムによりアセトアルデヒドに酸化されたのである。

- (8) 試験管に濃硝酸を駒込ピペットで 1mL 取る。これに銅片を入れて、暫く様子を見る。発生する気体 (空気より重い猛毒ガス) が試験管から溢れそうになったらドラフト内に持っていき、ガスを吸引排気する。



⇒ 濃硝酸に銅片を入れると、直ちに上図の一番左の図のように、銅が濃硝酸に少し溶ける。そのまま放置すると次第に反応が激しくなり褐色の気体が盛んに発生して、銅は濃硝酸に溶けて水溶液は青緑色になる (二酸化窒素が溶解している為青色にはならない)。硝酸銅 (II) の水溶液となるのである。硝酸銅 (II) 水溶液を水で希釈すると青色になる (上図の一番右の図) のは、水溶液中に  $\text{Cu}^{2+}$  の水和イオンが見られる為である。

- 【考察】 (1) 硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液と過酸化水素水との反応を化学反応式で記せ。
- (2) 銅が希硫酸に溶けないのは何故か。
- (3) 銅と硫酸酸性の過酸化水素水との反応を化学反応式で記せ。
- (4) 硝酸鉄 (III) 水溶液と塩化スズ (II) 水溶液との反応を化学反応式で記せ。
- (5) 硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液と亜硫酸ナトリウムとの反応を化学反応式で記せ。
- (6) 硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液とシュウ酸水溶液との反応を化学反応式で記せ。
- (7) ヨウ化カリウム水溶液と臭素水との反応を化学反応式で記せ。
- (8) 硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液とエタノールとの反応を化学反応式で記せ。ただし、エタノールが酸化されるとアセトアルデヒド  $\text{CH}_3\text{CHO}$  ができるが、これを半反応式で記すと、次のようになる。



- (9) 銅と濃硝酸との反応を化学反応式で記せ。

#### 後書き

- ヨウ素はスチロール容器 (セルプレート) に吸着されるので、試験管で実験したが、試験管の代わりにガラスの小瓶 or 小さな時計皿があれば尚良い。
- 硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液とエタノールの反応は加熱を要するので、試験管で実験したが、密閉できる小さなプラスチック容器かガラス小瓶を使って実験すれば、ホットプレート上で工夫して加熱することは可能であろう。

- ◎ 銅と濃硝酸との反応も試験管を使わず、発生する二酸化窒素も封じ込める形で実験できれば良いと思う。
- ◎ 過マンガン酸カリウム水溶液は密閉されたガラスビンに保管し、小容器に個別に保管しない。プラスチック容器には絶対に保管しない。
- ◎ 塩化鉄(III)水溶液をプラスチック容器に入れておくと容器に吸着される。また、加水分解を起こして、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の濁りができるので、実験する直前に調製する。今回は3価の鉄の為に硝酸鉄(III)水溶液を使った。
- ◎ 過酸化水素水は常温で長期保管すると徐々に分解していくので、反応が起こるかどうか確認する。
- ◎ デンブロン水溶液も腐敗するので長期保存はしない。
- ◎ シュウ酸水溶液も長期保存すると酸化されるので、実験する直前に調製するか、保存しておいたシュウ酸水溶液の還元力を生徒実験前に確認しておく。
- ◎  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液はプラスチックを侵すので、プラスチックビンへの長期保存には向かない。
- ◎ ヘキサシアノ鉄(III)イオン  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  は置換活性で分解しやすい(分解により  $\text{CN}^-$  が生成し、 $\text{HCN}$  が発生する)ので、長期保存には向かない。
- ◎ 塩化スズ(II)水溶液は、6M塩酸を数滴加え、空気酸化を防ぐため、粒状スズを加えておく。
- ◎ ヨウ化カリウム水溶液も空気で酸化され、ヨウ素が生成するので、プラスチック容器で長期保存すると、水溶液は黄色に変色する。
- ◎ ヘキサシアノ鉄(III)酸鉄(II)カリウムがセルプレートに吸着され、洗浄しても青色が残る(キムワイプで拭い取ると大分落ちる)が、EDTAのNa塩水溶液で洗えば、無色透明になる。
- ◎  $\text{MnO}_2$ が残るとセルプレートに吸着され褐色が残るが、希硫酸と亜硫酸ナトリウムなどの還元剤で洗浄すれば無色透明になる。