



問題 33:

EDTA 滴定による亜鉛—アルミニウム合金の分析

主元素としてアルミニウムと亜鉛を含む合金は工業利用のために日本で開発された。もつとも有名な例は、超々ジュラルミン“7075”である。これは最も強い合金で、航空機の製造に使用される。最近、興味深い力学的特性を示すいまままでにない亜鉛—アルミニウム合金も開発された。この合金は室温では固体として存在するが、適当な機械的に張力を与えると、水飴のように簡単に伸びる。この性質は「超塑性」として知られており、地震から建物を守る高性能な半永久的な地震緩衝装置としての利用など、合金の工業利用を促進している。

組成はこれらのような合金を開発するにあたっての基礎的なパラメータである。この実験では、この種の合金の組成分析を仮定し、合金を溶解した液を模した検液が与えられる。この検液は、30–50mgの亜鉛と10–15mgのアルミニウムを含む50mLの溶液で、塩酸でpH1に調製されている。この試料溶液中の Zn^{2+} と Al^{3+} の濃度をキレート試薬としてエチレンジアミン四酢酸(EDTA)をもちいた滴定により定量することが要求される。マスキングや逆滴定の技術も必要である。

試薬

- ・検液(上記のように調製されている)
- ・ 0.1 mol L^{-1} 酢酸溶液
- ・フッ化アンモニウム
- ・ 0.01 mol L^{-1} エチレンジアミン-*N,N,N',N'*-四酢酸二ナトリウム二水和物(EDTA $2Na \cdot 2H_2O$)標準溶液(調製済み)
- ・10% (重量/体積) ヘキサメチレンテトラミン(ヘキサミン)溶液
- ・0.1% メチルオレンジ(MO) 溶液
- ・0.1% キシレノールオレンジ(xo) エタノール (20/80) 溶液
- ・ $0.01 \text{ mol L}^{-1} Zn^{2+}$ 標準溶液 ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ を用いて調製済み)

装置とガラス器具

- ・ビュレット(25 mL, 1式)
- ・三角フラスコ (200 mL × 5)
- ・ホットプレート ×1
- ・スターラー ×1
- ・パストゥールピペット ×4
- ・ホールピペット (10 mL × 2, 30 mL × 1)
- ・安全ピペッター ×1
- ・攪拌子 (テフロン被覆) × 4



手順

(1-1) 試料溶液 10 mL をホールピペットで 200mL の三角フラスコにとり、フラスコに攪拌子をいれる。スターラーの上で溶液の攪拌を始め、数滴の MO 指示薬を加える。0.01 molL⁻¹ EDTA 標準溶液を 30 mL 加える。混合溶液の pH を約 3.5 に調製するために、MO 指示薬の色がわずかに変わる(赤からオレンジ)まで、10%のヘキサミン溶液をフラスコに滴下する。ホットプレートの上にフラスコを置き、数分間混合溶液を煮沸したら、氷浴にフラスコを移して混合溶液を冷やす。冷却後、フラスコをスターラーの上に移し、XO 指示薬を数滴混合溶液に加える。

(1-2) 次のように pH を約 5.5 に調製する: ゆっくり混合溶液を攪拌し、XO 指示薬の色が黄色からわずかに紫色になるまで、フラスコに 10%のヘキサミン溶液を滴下し、今度は、再びはっきりした黄色になるまで、0.1 molL⁻¹ 酢酸溶液を滴下する。次に、色が紫に変わるまで、0.01 molL⁻¹ Zn²⁺標準溶液で混合溶液を滴定する。ステップ 1-2 で使用した滴定液の体積を A mL とする(注意: 滴定した混合溶液を捨てないこと。ステップ 2-1 でひきつづきこの溶液を滴定する。)

注意:

終点を決めるのは多少難しい。終点が近づくにつれ、色はだんだんと黄色から紫色に変わるからである。色が紫色に近くなったら、ビュレットを読み、そして滴定液をもう一滴加える。もし、色の変化を感じたならば、再びビュレットを読み、もう一滴加える。滴定液を加えても色に変化しなくなるまで、この操作を繰り返し、前のビュレットの読みを記録する。もし、EDTA がまだ残っていると、黄色に戻ってしまう。少なくとも 1 分間紫色が保たれるまで、さらに滴定液を加えよ。

(2-1) 約 1.0 g の NH₄F をステップ 1-1 の滴定した混合溶液に加え、ホットプレート上で混合溶液が沸騰するまで、加熱する。加熱すると混合溶液の色が黄色に戻ることに注意せよ。フラスコを氷浴へ移して冷やした後、フラスコをスターラーの上に置く。冷却後はっきりした黄色が消えていたならば、色が再び現れるまで 0.1 molL⁻¹ 酢酸溶液を滴下せよ。次に、混合溶液を 0.01 molL⁻¹ Zn²⁺標準溶液でもう一度滴定する。ステップ 2-1 で使用した滴定液の体積を B mL とする。



問題:

1. ステップ 1-1 と 1-2 において, 段階的に pH を約 3.5 と約 5.5 に調製したのはどうしてか. 金属-EDTA 錯体と金属-水酸基錯体の安定性の差を考えて, その理由を説明せよ.
2. ステップ 2-1 で混合溶液に加えたフッ化アンモニウムの役割は何か.
3. 各滴定の結果(A と B)を使って試料溶液中の Al^{3+} イオンと Zn^{2+} イオンの濃度を計算する式を示せ.
4. 試料溶液中の Al^{3+} イオンと Zn^{2+} イオン濃度を計算し, mol L^{-1} で答えよ.
5. 合金は Al と Zn のみを含むとする. 合金の組成を計算し, 重量パーセントで答えよ.

物質		危険性	安全性
酢酸	0.1mol L^{-1} 水溶液	10-35	23-26-45
フッ化アンモニウム		23/24/25	26-45
無水エチレンジアミン四酢酸2ナトリウム塩	0.01mol L^{-1} 水溶液	未登録	未登録
ヘキサメチレンテトラミン	10% 水溶液	11-42/43	16-22-24-37
メチルオレンジ	0.1% 水溶液	25	45
エタノール	液体	11	7-16
キシレノールオレンジ	0.1% エタノール (20%) / 水溶液	未登録	未登録
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.01mol L^{-1} 水溶液	22-41-50/53	22-26-39-46-60-61