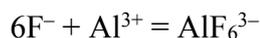


### 問題 15. 無機イオンの定量分析における錯形成反応

錯体を形成する反応は様々な無機イオンの滴定による定量分析でよく利用される。例えば、フッ化物イオンはアルミニウム(III)イオンと安定な錯体を形成する:



この錯体の水溶液は中性を示す。この反応はフッ化物イオンの直接滴定、および他の化学種の間接的な定量分析に利用できる。

1 番目の実験では、フッ化物イオンを含む試料溶液を中和し(メチルレッドで確認)、固体 NaCl を飽和するまで加え、この溶液を 70-80 °C まで加熱した。この溶液を 0.15 M  $\text{AlCl}_3$  溶液で滴定し、黄色の指示薬が桃色に変化したところを終点とした。

1. 終点で起こった反応はどのようなものか?
2. 加熱により終点が鋭敏になるのはなぜか?
3. 塩化ナトリウムを加える目的は何か?

2 番目の実験では、試料中のカルシウムの含有量を次の手順で決定する。試料に過剰量の NaCl および 0.500 g の NaF を加え、この溶液をメチルレッド存在下 0.1000 M  $\text{AlCl}_3$  標準溶液で滴定した。終点までの滴下量は 10.25 mL であった。

4. この手順に欠けている操作(正しい定量のために絶対必要である!)は何か? 1 番目の実験と比較してみよ。
5. 一連の操作の中で起こった反応(複数ある)を書け。

6. 試料中のカルシウムの量を計算せよ。

似たような原理がケイ酸の定量分析において用いられる。中和した試料のコロイド溶液に KF を 0.5 g 加え、それに続いて明らかに過剰の塩酸(0.0994 M 溶液を 10.00 mL)を加えた。この混合物をフェニルレッド存在下でアルカリ標準溶液により滴定したところ、0.1000 M NaOH が 5.50 mL 消費された。

7. この定量分析はどのような化学反応(複数かもしれない)に基づいているか? ケイ酸の化学式は  $\text{Si}(\text{OH})_4$  とせよ。

8. 滴定前にケイ酸試料を中和するにあたって、どの指示薬を用いるべきか? 各指示薬の  $\text{p}K_a$  の値を以下に示す: メチルレッド, 5.1; フェノールレッド, 8.0; チモールフタレイン, 9.9。

9. 試料溶液中のケイ酸の量を求めよ。