

## 問題 17 クロムグリーンの分析

2013/3/6 更新 (問題 5 の下、数字変更), 2013/3/19 再更新 (問題 7)

クロムグリーンはクロム酸鉛(II)とヘキサシアノ鉄(III)酸鉄(II)を混合することにより得られる顔料である。滴定法によるクロムグリーンの分析は次のステップを含む。正確に量り取った顔料サンプルを炭酸ナトリウム溶液で加熱処理し濾過する。

1. 炭酸塩によるクロムグリーンの処理で起こる反応を書き下せ。濾紙上に残る物質は何か？

クロム酸塩の量を決定するため、ヨードメトリー法を使う。酸性にした溶液に過剰量の KI を加え、放出されるヨウ素をでんぷん存在下に  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  標準溶液で滴定する。

2. この方法により、クロム酸の量が決定される際に起こる反応を書き下せ。なぜ二クロム酸塩を直接チオ硫酸塩で滴定するのは良くないのか。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液は滴定剤として使用する前に標定しておかなければならない。標定は  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  標準溶液に対して上述したクロム酸塩の定量と同じ方法で行う。もし溶液の酸性度が 0.4 M を大きく超えると、二クロム酸イオンとヨウ化物イオンの反応により、空气中の酸素によるヨウ化物イオンの酸化が起こる。

3. この二クロム酸イオンとヨウ化物イオンの反応を書き下せ。また、ヨウ化物イオンの酸化についても説明せよ。これらのことは、チオ硫酸塩の定量結果にどのように影響するか？

濾過したクロムグリーン溶液 50.0 mL (全量) から 10.00 mL を取り、上述の方法に従い、ヨードメトリー法によってクロム酸塩を定量した。このとき、0.0485 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液 5.01 mL を要した。

4. 試料中のクロム酸鉛  $\text{PbCrO}_4$  の量(mg)を計算せよ。

酸を加えると、クロム(VI)と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ との反応が起こる可能性がある。

5. この副反応により分析に誤差が生じる可能性があるか推定せよ。

前述のクロムグリーン溶液 50.0 mL (全量) から別に 10.00 mL を取り、0.0300 M  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液 10.00 mL と混合し、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  を加えて $[\text{H}^+] \cong 1 \text{ M}$  とし、0.00500 M  $\text{KMnO}_4$  溶液で滴定したところ、2.85 mL を要した。

6. 試料を酸性にしたときにどのような反応が起こったか。また、過マンガン酸塩による滴定で起きている反応を書き下せ。

7. 試料中のターンベルブルー  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  の量(mg)を計算せよ。