



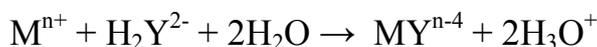
問題 32. 水溶液中の鉄、アルミニウムおよびマグネシウムイオンの錯滴定

(訳注：原文”magnetism”は”magnesium”の誤り)

(20140304 修正：ピンク色の部分)

1. 序論

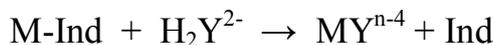
錯滴定は化学分野の研究室における容量分析の最も一般的な手法の一つである。この手法で最も広く用いられている錯形成試薬はエチレンジアミン四酢酸(EDTA)の二ナトリウム塩である。EDTAはポリプロトン酸(H_4Y)である。 Na_2H_2Y の溶液は金属イオン(M^{n+})滴定の標準溶液として用いられる：



MY^{n-4} の錯生成定数(K_f)は、金属イオンの種類に依存する。例えば：

金属イオン	K_f	滴定時のpH
Fe^{3+}	$10^{25.1}$	2.0
$Al^{3+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}$	$10^{16.13}$	4.0 – 5.0
Mg^{2+}	$10^{8.69}$	9.0 – 10.0

金属イオンは、適切なpH条件下で条件生成定数に基づき MY^{n-4} 錯イオンを形成させることで、それぞれ別々に滴定できる。実験においては、終点の検出に普通は金属指示薬が用いられる。金属指示薬は金属イオンと錯形成して呈色する試薬である。金属指示薬の色は、金属イオンの錯体とは異なっており、金属指示薬(Ind)と金属イオン(M)の錯体(M-Ind)は、金属-EDTA錯体よりもずっと不安定である。そのようなわけで、金属イオン溶液の滴定は、与えられた指示薬に適切な溶液のpHにおいて実施される。



この課題の目的は、参加者が金属イオンの同定に容量分析の手法を用いることに習熟することである。

2. 化学物質と試薬

- 0.050 M EDTA標準溶液($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ から調製)



46th International Chemistry Olympiad Hanoi, Vietnam - 2014

Preparatory Problems

- 0.050 M硝酸亜鉛溶液
- 1 M酢酸—1 M酢酸ナトリウム緩衝液 (pH = 4.7)
- 2 Mアンモニア—2 M塩化アンモニウム溶液 (pH = 9.2)
- 1 M塩酸
- 1 M水酸化ナトリウム溶液
- 蒸留水
- 指示薬：キシレノールオレンジ(1%含有、KCl粉末中)
- エリオクロムブラックT(ET - 00) (1%含有、KCl粉末中)、コンゴレッド試験紙(pH 指示薬)、ユニバーサルpH試験紙、5%スルホサリチル酸溶液

3. 実験機器とガラス器具

- ビュレット：50 mL
- ホールピペット：25 mL
- 三角フラスコ：250 mL
- メスシリンダー：10 mL
- ビーカー：250 mL
- 漏斗と濾紙
- 滴下ビンもしくはスポイト (訳注：指示薬を滴下する際に用いる)
- ホットプレート

4. 実験方法

ステップ 1. サンプル調製



三種のイオン Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} を0.01 Mから0.1 Mの濃度範囲内に含む一つのサンプル溶液を調製しなさい。

ステップ2. 鉄、アルミニウム、マグネシウムイオンの滴定

1. Fe^{3+} イオンの滴定

三角フラスコに25.00 mLのサンプル溶液を入れる。コンゴレッド試験紙を利用し、NaOHまたはHCl溶液を用いてサンプル溶液のpHを2に調整する。(訳注：コンゴレッドの変色域は3.0-5.2であるので、pH 3以下の紫色を示すようにする。ユニバーサル試験紙があればそれを用いてもよい。) ホットプレート上で溶液を80–90°Cに加熱してから、指示薬として0.5 mLのスルホサリチル酸を加える。この溶液をEDTA溶液で、無色から黄色に変わったところを終点として滴定する。使用した標準溶液の体積(V_1 mL)を記録する。

2. Fe^{3+} と Al^{3+} の総量の滴定

試料溶液の25.00 mLを三角フラスコに移す。そのフラスコに50 mLのEDTA標準溶液を加える。溶液を80–90°Cに加熱して、10-15 mLの酢酸—酢酸ナトリウム緩衝溶液と少量のキシレノールオレンジ指示薬を加える。過剰量のEDTAを Zn^{2+} 標準溶液を用いて終点で溶液が赤色から黄色になるまで滴定する。用いた標準溶液の体積(V_2 mL)を記録する。

3. Mg^{2+} の滴定

試料溶液の25.00 mLをガラスビーカーに取る。アンモニア—塩化アンモニウム緩衝液を、溶液をかき混ぜながらゆっくり加える。沈殿の析出が完了したら、緩衝溶液5 mLを加えてさらに振り混ぜる。漏斗を用い、ろ紙を通して溶液をろ過し、三角フラスコに移す。温水を用いて沈殿を3~4回洗浄する。(訳注： $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ のゲル状沈殿が生成するはず。十分に洗浄しないとMgイオンが沈殿に残る。) 最後に、エリオクロムブラックT指示薬を用い、EDTA標準溶液で溶液が赤白色から青色に変わるまで滴定する。用いた標準溶液の体積(V_3 mL)を記録する。

5. 課題とデータ解析



46th International Chemistry Olympiad
Hanoi, Vietnam - 2014

Preparatory Problems

1. 滴定の個々のステップそれぞれの化学反応式を書け。(訳注：出題意図が不明確。錯
滴定反応のみを書くのか、前処理の反応も書くのかが判断できない)
2. 試料溶液中の Fe^{3+} 、 Al^{3+} および Mg^{2+} 各イオンの濃度を計算する式を導け。
3. 試料溶液中の各イオンの濃度を計算せよ。