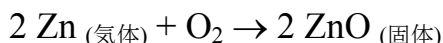




問題 33. 酸化亜鉛粉末(亜鉛華)中の亜鉛と鉛の定量

1. 導入

軟らかく、白色あるいはわずかに黄色みを帯びた白の酸化亜鉛粉末(亜鉛華)ZnOはゴムの加硫工程、セラミクス、塗料その他多くの製品に用いられている。酸化亜鉛は次のように金属亜鉛を空气中で燃焼させて生産されている。



原料亜鉛の純度が製品の亜鉛華の品質に影響する。不純物の含有量に対応して非常に多岐にわたる亜鉛華の製品規格が存在する。例えば、電熱プロセスで生産されるグレード2 (重量で60パーセント以上のZn含有)の亜鉛華はそれぞれ4%未満のCa、0.4%未満のFe、8%未満のPbしか含まれていない。

今回の課題は、市販の亜鉛華に含まれる亜鉛と鉛の含有率をEDTAと二クロム酸を用いて決定することである。

2. 化合物と試薬

- 酸化亜鉛粉末(亜鉛華)
- 4 M 希硫酸
- 6 M 希硝酸
- 4 M リン酸
- 0.025 M EDTA標準溶液($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ より調製)
- 0.02 Mチオ硫酸ナトリウム溶液($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ より調製)
- 0.025 M硫酸鉄(II)溶液($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ より調製)
- 塩酸一塩化ナトリウム混合溶液：320 gのNaClを200 mLの蒸留水に溶かし、100 mLの濃塩酸(37 wt%)を加えた後、全体を蒸留水で1.0 L にまで薄める。(訳注：320 gの



NaClは200 mLの水には溶けない。全量1.0 Lでほぼ飽和溶液。あるいは32.0 gの誤りか?)

- 5% (w/v)二クロム酸カリウム水溶液
- 10% w/vヨウ化カリウム—チオシアン酸カリウム混合溶液
- 2 M酢酸—1 M酢酸アンモニウム混合溶液
- 6 Mアンモニア水
- 200 mLのアンモニア—塩化アンモニウム緩衝液 (pH 10)
- エリオクロムブラックT (ET-00)指示薬、1 % (w/w)のNaCl混合粉末
- ジフェニルアミンスルホン酸指示薬、0.2 % (w/w)の水溶液
- 1 %デンプン指示薬。これは使用する当日に、0.5 gの水溶性デンプンを2-3 mLの蒸留水に懸濁したものを50 mLの沸騰した蒸留水中にかき混ぜながら注ぐことで調製する。デンプン溶液がほとんど透明になるまで加熱を続ける。使用前に溶液を室温まで放冷する。

3. 実験機器とガラス器具

- 分析天秤(± 0.0001 g)
- ホットプレート
- 250 mL三角フラスコ
- 100 mLメスフラスコ
- 10.00 mLホールピペット
- 25 mLビュレット
- 250 mLガラスビーカー
- ワットマンろ紙、グレード2V、直径110 mm

(注：グレード2Vは、ひだつきの紙状に既に折られている定性ろ紙。粒子保持能は



4. 実験方法

ステップ1

1. 100 mLのガラス製ビーカーに0.50 gの粉末試料を入れる。そのビーカーに4 M硫酸を10 mL加える。ビーカーをホットプレートに乗せ、フード内で混合物を加熱する。ホットプレートの加熱は中程度に設定する。固体の一部が溶けた結果、黄色みを帯びた残渣がビーカー中に残る。3 mLの硝酸溶液をゆっくりとビーカーに加え、白色沈殿が生じるまで溶液の加熱を続ける。ビーカーの溶液をSO₃の白煙が生じるまで蒸発させてから加熱を止める。溶液を室温まで放冷する(ヒント:フード内で行う)。

放冷した溶液を、ろ紙を用いて100 mL メスフラスコにろ過する。さらにビーカー内とろ紙を1 %硫酸で数回洗浄する。ろ液(と洗液を合わせた溶液)に蒸留水を標線まで加え、よく振って溶液Aとする。

2. 250 mLの三角フラスコに先ほどのろ紙を乗せた漏斗を取り付ける。ろ紙の白色沈殿の上から、加熱した20 mLの酢酸—酢酸アンモニウム混合溶液を沈殿が溶けきるようにゆっくり注ぐ。ろ紙を蒸留水ですすぎ溶液Bとする。

ステップ2

1. 10.00 mLの溶液Aと5 mLのアンモニア水をピペットを用いて250 mL三角フラスコに入れ、振り混ぜる。そして、その混合物に10 mLのアンモニア—塩化アンモニウム緩衝溶液(pH = 10)を加える。

ET-00(エリオクロムブラックT)指示薬とおよそ10 mLの脱イオン水を加える。EDTA標準溶液を用いて溶液の色がワインレッドから青に変わるまで注意深く滴定する。この滴定に用いたEDTA溶液の容量を記録する。(ヒント:必要であればZn²⁺の量が滴定可能な範囲に入るよう溶液の分取量を調整せよ。)

2. 溶液Bと10 % 酢酸ナトリウム溶液5 mLを250 mLビーカーに加える。この混合物をゆっくり(少なくとも10分かけて)、90 °Cまで加熱して、静かに10 mLの二クロム



酸カリウム溶液を加える。混合物を室温まで冷却し、1時間そのままの状態
保持する。析出物をワットマンろ紙でろ別する。温かい蒸留水で、ろ液がほと
んど無色になるまで沈殿を洗浄する。

ろ紙がついたままのろうとを250mL三角フラスコの上に移す。黄色の析出
物を温めた15mLの塩酸—塩化ナトリウム混合溶液で溶かし流す。ろ紙を蒸
留水ですすぎ溶液Cを得る。

溶液Cにおよそ5 mLの4 M硫酸、5 mLの4 Mリン酸、10 mLの蒸留水を加える。
さらに、溶液Cに8滴のジフェニルアミンスルホン酸指示薬を加える。鉄(II)イオン標
準溶液で色が紫から緑になるまで注意深く滴定する。使用した鉄(II)イオン溶液の容量
を記録する。(ヒント：溶液Cはヨウ素滴定法でも滴定できる。)

5. 課題とデータ解析

1. 下記の変化の際に生じた反応の釣り合いのとれた化学反応式を書け。

1.1 酸化亜鉛粉末が硫酸と硝酸に溶解して白色固体が生成したとき。

1.2 白色固体が酢酸—酢酸アンモニウム混合溶液に溶解して錯体生成物Xを生成した
とき。

1.3 生成物Xが二クロム酸カリウム水溶液と反応して黄色沈殿を生成したとき。

1.4 黄色沈殿が塩酸—塩化ナトリウム混合溶液に溶けたとき。

1.5 溶液CがFe(II)イオン滴定法またはヨウ素滴定法で滴定されたとき。

2. 粉末中の亜鉛と鉛の重量パーセントを計算せよ。

3. ヨウ素滴定では、二クロム酸をヨウ化物イオンで還元する際に生じたヨウ素を滴定す
るために、チオ硫酸イオンが用いられる。二クロム酸の滴定にチオ硫酸イオンが用い
られないのはなぜか。

4. クロム酸鉛は、pH 5以上の溶液(酢酸—酢酸ナトリウム緩衝液)中で完全に析出する。

4.1 クロム酸鉛の溶解度積 K_{sp} を 1.8×10^{-14} として、20 mLの 1.0×10^{-3} M クロム酸カリ



46th International Chemistry Olympiad
Hanoi, Vietnam - 2014

Preparatory Problems

ウム溶液に100 mLの 1.0×10^{-4} M 酢酸鉛溶液を加えると沈殿を生じるか?

4.2 クロム酸鉛が沈殿した後の、溶液に残っている鉛イオンの平衡濃度を求めよ。