

問題 28. 混合物中における鉛と銀の滴定による定量

鉛と銀は、錫—鉛—銀合金、鉛—銀合金など、合金中に同時に存在する事が頻繁にあり、ベアリング部品、船舶などの重り、鑄造、ステップソルダリング（はんだ付け）や放射線の遮蔽に用いられている。これらの合金は、通常 30–90%の鉛と 1–5%の銀を含んでいる。酸化還元滴定は、標準試料を用いずにこれらの金属を正確に定量できる手法である。この実験では、溶液中の鉛と銀の定量を酸化還元滴定により行う。

化学物質および試薬

- 鉛と銀を含む合金試料もしくは合金を溶解したとみなした試験溶液（0.1 L中に鉛約 500–1000 mg、銀約 70–190 mgを含む標準溶液）
- アンモニア水溶液 (25%アンモニア溶液と水, 1:1 v/v)
- シュウ酸（室温での飽和溶液）
- 過マンガン酸カリウム、0.0100 M標準溶液
- 硫酸、1 M溶液
- 硝酸、4 M溶液
- 硫酸アンモニウム鉄(III)飽和溶液
- チオシアン酸アンモニウム、0.0100 M標準溶液

物質	化合物名	状態	GHS 危険有害性情報
NH ₃	アンモニア	水溶液	H314, H400
C ₂ H ₂ O ₄	シュウ酸	水溶液	H314, H318
KMnO ₄	過マンガン酸カリウム	水溶液	H272, H302, H400, H410
H ₂ SO ₄	硫酸	水溶液	H314, H290
HNO ₃	硝酸	水溶液	H290, H314, H318
NH ₄ Fe(SO ₄) ₂	硫酸アンモニウム鉄(III)	水溶液	H315, H319
NH ₄ SCN	チオシアン酸アンモニウム	水溶液	H332, H412

使用装置とガラス器具:

- 化学天秤(± 0.0001 g)
- ホットプレート
- 濾紙もしくはガラス濾過器
- ビュレット, 25 mL (2 本)
- 漏斗(ビュレットに溶液を入れるために用いる)
- メスピペット, 10.00 mL
- ピペッター

- 三角フラスコ, 100 mL
- メスフラスコ, 100 mL
- ガラスビーカー, 100 mL, 250 mL
- メスシリンダー
- シュウ酸溶液用の廃液ビン

実験操作

A. 合金試料の分解

(この操作は任意なので省略できる。省略する場合は、金属塩のモデル溶液を調製する。溶液組成は「化学物質と試薬」の欄を参照すること。)

金属(~250mg)を正確に測り取りビーカーの中に入れる。濃硝酸を注意して 5 mL 入れる(NO_2 ガスが発生するためドラフトチャンバーの中で行うこと)。効率良く溶解させるため、ホットプレート上でビーカーを少し加熱する。金属が全て溶解したら、大部分の酸を除去するためにほぼ乾固するまで溶液を蒸発させる(加水分解が起こるため、完全に乾固するまで加熱しないこと。もし乾固させてしまった場合は、少量の硝酸を加えて溶解させる)。ビーカーを室温まで冷やす。

注意! 硝酸は非常に腐食性が高い! 上記と下記の操作で熱した溶液として使用しなければならない。蒸気には注意しなさい。

B1. 鉛の分離

ホットプレートを用いて、ステップAで得た溶液を乾固するまで蒸発させ、余分な酸を除去する。次に残渣を水に溶解させる(試験溶液を用いる場合はこの段階を省略する)。溶液を沸騰させたら約10 mLの飽和シュウ酸水溶液を加え、沈殿の析出を観察する。シュウ酸を大量に使用しないこと。アンモニア水溶液(1:1 v/v)を滴下し、沈殿の一部を溶解させる。

注意! アンモニア溶液は腐食性があり、強い刺激臭がある。使用しない時は栓をしておく。

C. 鉛の定量

過剰のアンモニアを除去するためホットプレート上でBの溶液を加熱し、次に水道水の流水で素早く冷却する。ガラス濾過器を用いてスラリーを濾過する。次の実験で濾液を用いるので保存しておく。濾過した固形物を冷水で洗浄し、少量の1 M熱硫酸を加えて溶解さ

せる。100 mLのメスフラスコに溶液を入れ、水で規定量まで希釈する。溶液を10.00 mL取り、溶液中のシュウ酸を0.0100 Mの過マンガン酸カリウム溶液で滴定する。

注意！シュウ酸溶液は毒性がある。シュウ酸溶液は流しに捨てず、専用の廃液ビンに入れること。

D. 銀の定量

4 Mの硝酸溶液 10 mLと 1--2mLの飽和硫酸アンモニウム鉄(III)溶液をステップCの濾液に加える。ビュレットを用いて、赤茶色が消えるまでチオシアン酸アンモニウム標準溶液を加える。色が安定するまでフラスコを振りながら滴下を続ける。

問題とデータ解析

- それぞれの反応における正しい化学式を記述せよ。
 - 沈殿の生成 (ステップB)
 - アンモニアによる部分的な沈殿の溶解 (ステップB)
 - シュウ酸鉛の溶解 (ステップC)
 - 過マンガン酸カリウムによるシュウ酸の滴定 (ステップC)
- ステップDでの鉄(III)イオンの役割を説明せよ。
- 合金試料中 (あるいは試験溶液) の鉛と銀の含有量を計算せよ。