

問題 29. 合金中の鉄、クロムおよび亜鉛の錯形成による定量

フェロクロムは鉄とクロムで構成される合金であり、ステンレス鋼の生産の大部分を占めている（世界消費の 80%以上を占める）。鉄鋼の耐腐食性を向上させるために亜鉛によるコーティングがよく行われており、この工程のことを亜鉛メッキと呼んでいる。亜鉛、鉄、クロムの含有量を正確にコントロールすることは亜鉛メッキ鋼において極めて重要である。一般的には鉄鋼試料を濃硝酸で溶解し、その溶液中の主成分の含有量をそれぞれ異なる方法で決定する。

多成分系の分析は、成分間の作用によって阻害されることが多い。そのような影響を避けるために様々な分離方法（析出、抽出）あるいはマスキングなどの手法が通常用いられている。現在においても、分離操作を行わずに、同一の溶液から連続的に成分の定量を可能にする分析手法が研究されている。これらの手法は一般的に、pH の変更などの簡単な操作に基づいている。

この実験では、同一系内での連続的な定量の一つとして、水溶液中の鉄 (III)、クロム (III)、亜鉛 (II)イオンを続けて定量する。

化学物質と試薬：

- 亜鉛メッキ鋼の溶液を想定した試験溶液（鉄(III)、クロム(III)、亜鉛(II)イオンを 0.1–0.3 M 含んだ標準溶液）
- 塩酸, 1 M
- Na₂H₂EDTA 標準溶液, 0.025 M
- 酢酸塩緩衝液, pH 5.5–6.0, 0.1 M 酢酸
- 硫酸銅(II)標準溶液, 0.025 M
- 蒸留水
- 指示薬:
 - 5-スルホサリチル酸水溶液, 5% (w/w)
 - 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (PAN) エタノール溶液, 0.1% (w/w)
 - pH 試験紙

物質	化合物名	状態	GHS 危険有害性情報
----	------	----	-------------

$C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \times 2H_2O$	エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物, $Na_2H_2EDTA \times 2H_2O$	水溶液	H302, H315, H319, H335
HCl	塩酸	水溶液	H314, H318
$C_2H_3NaO_2$	酢酸ナトリウム	水溶液	H303, H316, H320, H333
$CuSO_4$	硫酸銅(II)	水溶液	H301, H400, H410
$C_7H_6O_6S$	5-スルホサリチル酸	水溶液	H315, H319
$C_{15}H_{11}N_3O$	1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (PAN)	エタノール溶液	区分外

実験器具およびガラス器具:

- ホットプレート
- 漏斗 (ビュレットに溶液を入れるために用いる)
- 濾紙
- メスフラスコ, 100 mL
- メスピペット, 1 と 10 mL
- ビュレット, 25 もしくは 50 mL (2 本)
- 三角フラスコ, 200 mL (3 個)
- メスシリンダー, 10 mL (2 本)
- ガラス滴瓶

実験操作

A. 試料調製

与えられた試験溶液を 10 倍希釈し、100 mL の実験用溶液を調製する。100 mL のメスフラスコと蒸留水を使用する。実験用溶液中の鉄 (III)、亜鉛 (II)、クロム(III)イオンの含有量は 0.01—0.03 M の範囲である。

B. 鉄 (III)イオンの定量

10.00 mL の実験用溶液を 200 mL の三角フラスコに移し、約 20 mL の蒸留水を加える。1 M 塩酸を約 5 mL 加え、pH を 1 に調整する(pH 試験紙で pH を確認する)。最後に 5% のスルホサリチル酸 (指示薬) 水溶液 1 mL を加え、よく攪拌する。

フラスコ内の溶液が紫色から黄緑色になるまで、0.025 M EDTA 標準溶液により滴定する。滴定で消費した EDTA 標準溶液の体積(V_1 , mL)を記録する。必要に応じて滴定を繰り返す。

C. 亜鉛 (II)イオンの定量

ステップ B での塩酸を加えた pH 調整にかえ、5—6 mL の酢酸塩緩衝液を加えて pH を 5—6 とする。続いて 3—5 滴の PAN 溶液（指示薬）を加えてよく攪拌する。

0.025 M EDTA 標準溶液を用いて、フラスコ内の色が桃色から黄緑色に変化するまで滴定する。滴定で消費した EDTA 標準溶液の体積(V_2 , mL) を記録する。必要に応じて滴定を繰り返す。

D. クロム(III)イオンの定量

EDTA 溶液によるクロム (III)イオンの直接滴定は、錯形成の速度が遅いため不可能である。その代わりとして逆滴定を用いる：過剰量の EDTA 標準溶液を添加し、未反応の EDTA を Cu(II)イオンで滴定する。

ステップ C と同様にして pH を 5-6 に調整した溶液に過剰量の 0.025 M EDTA 標準溶液 (20 mL)を加えてよく攪拌し、5 分間沸騰させる。冷却した後に 3—5 滴の PAN 溶液を加えてよく攪拌する。

0.025 M 硫酸銅標準溶液を用いて、フラスコ内の溶液が赤ワイン色から青紫色に変化するまで滴定する。硫酸銅標準溶液の体積(V_2 , mL)を記録する。必要に応じて滴定を繰り返す。

問題とデータ解析

1. それぞれの反応について、化学反応式を記述せよ:

- 合金試料を濃硝酸に溶解した時
- 実験用溶液を $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ で滴定した時

2. 実験溶液中の鉄 (III)、亜鉛 (II)、クロム (III)イオンの濃度を計算する計算式を導出せよ。それぞれのイオンの濃度を計算せよ。

3. pH 1 における $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ のモル分率を計算せよ。EDTA は弱酸であり、次に示す酸解離定数を有する： $K_1 = 1.0 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2.1 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 6.9 \cdot 10^{-7}$, $K_4 = 5.5 \cdot 10^{-11}$.